

# 橡胶工业手册

HANDBOOK OF RUBBER INDUSTRY

修订版

第一分册

生胶与骨架材料

化学工业出版社

TQ33  
1/1:2

# 橡胶工业手册

修订版

第一分册

生胶与骨架材料

谢遂志 刘登祥 周鸣岱 主编

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书共二十五章。主要介绍了橡胶工业用生胶和骨架材料。

书中详细阐述了天然橡胶、合成橡胶、胶乳、粉末橡胶、液体橡胶、再生胶、热塑性弹性体、塑料、新开发的橡胶及金属与纤维骨架材料的品种、性能、检验方法、国内外商品牌号以及配合、加工和应用等。“天然橡胶”一章详述了天然橡胶的栽培、割胶及制胶方法。

本书主要供橡胶工业及从事天然橡胶栽培的农垦部门有一定生产经验的工人、工程技术人员和管理干部使用，也可供有关部门工作人员和高等院校师生参考。

### 橡胶工业手册

修 订 版

第 一 分 册

### 橡胶骨架材料

谢遂志 刘登祥 周鸣密 主编

责任编辑：周伟斌 宋向雁

封面设计：季玉芳

封面题字：张玉崑

化学工业出版社出版发行  
(北京和平里七区十六号楼)

人民交通出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>，印张81<sup>3</sup>/<sub>4</sub>，字数2,055千字  
1989年9月第1版 1989年9月北京第1次印刷

印 数 1—10,000

ISBN 7-5025-0476-1/TQ·293

定 价 38.00元

## 《橡胶工业手册》修订工作委员会

主任委员：于清溪

副主任委员：吕百龄 董庭辉 杨银初

秘书长：周国樞

副秘书长：刘植榕 谢遂志 单既宝

秘书组：汤华远 姜志悌 刘登祥 薛广智

委员（按姓氏笔划排列）：

丁邦曾	于清溪	王迪钧	王明仁	王梦蛟	叶可舒	白仲元	刘植榕	刘登祥
朱馨镛	汤华远	李廷林	吕百龄	杨顺根	杨银初	吴庆云	吴宇方	张丹秋
张玉崑	张启耀	单既宝	林孔勇	林宝善	周木英	周国樞	周鸣峦	周俊伟
金晟娟	郑亚丽	赵光贤	钟廷璵	姜志悌	涂毓贤	龚怀耀	梁守智	梁星宇
董庭辉	谢遂志	翟祥国	薛广智	魏邦柱				

各分册的委员分工如下：

分 册	主 编	副主编
第 一 分册	谢遂志	刘登祥 周鸣峦
第 二 分册	王梦蛟	龚怀耀 薛广智
第 三 分册	梁星宇	周木英
第 四 分册	梁守智	钟廷璵 张丹秋
第 五 分册	李廷林	吴宇方 翟祥国
第 六 分册	林孔勇	金晟娟 梁星宇
第 七 分册	赵光贤	王迪钧 魏邦柱
第 八 分册	刘植榕	汤华远 郑亚丽
第 九 分册	杨顺根	白仲元
第 十 分册	涂毓贤	林宝善 朱馨镛
第十一分册	王明仁	叶可舒 吴庆云
第十二分册	周俊伟	丁邦曾 张启耀

编辑：张玉崑 周伟斌 宋向摩

## 本分册编写人员

第一章	邓平阳	曾泽新	第十三章	林瑞敏	周鸣奎	
第二章	刘润琪		第十四章	汪岳新		
第三章	杨俊平		第十五章	郭济中		
第四章	林裔珍		第十六章	林孔勇		
第五章	谢遂志		第十七章	韩寿松	周尧芳	李惠如
第六章	刘登祥		第十八章	刘登祥		
第七章	刘登祥		第十九章	姜志梯	董诚春	刘登祥
第八章	曾泽新		第二十章	曹振纲		
第九章	邵本延	李星兰	第二十一章	王金石	吴社龙	
	赵菊芳	周鸣奎	第二十二章	陈绮梅		
第十章	曹龙根		第二十三章	陈振宝		
第十一章	汤华远		第二十四章	王同英		
第十二章	刘登祥		第二十五章	袁世珍		

## 修订版前言

《橡胶工业手册》自1973年问世以来，深受广大读者的欢迎，在传播和积累橡胶工业科学技术知识、交流和总结技术经验，促进生产发展及提高技术水平等方面，在生产、科研、教学各个领域均发挥了重要的作用，曾多次重印，并在1983年被评为化学工业部优秀图书。随着橡胶工业科学技术的迅速发展，原手册的内容已不能满足读者的要求和适应橡胶工业进一步发展的需要，急需组织力量进行全面修订。为此，于1984年成立了《橡胶工业手册》修订工作委员会，负责手册的全面修订工作。

修订工作委员会在化学工业部橡胶司和化学工业出版社的指导下，邀请化学工业部北京橡胶工业研究设计院、化学工业部桂林橡胶工业设计研究院、上海橡胶制品研究所、天津市橡胶工业研究所、上海市胶鞋研究所、化学工业部沈阳橡胶工业制品研究所等单位推荐一批有实践经验的专家分别担任各分册的主编工作，并具体组织国内70多个单位的300余名各方面专家和工程技术人员分头执笔，从当代科学技术水平着眼，对原书进行了全面修订。为集思广益、确保质量，在初稿写就后采取各种不同方式邀请有关专家比较扎实地进行了审查，以求切实保证质量。《橡胶工业手册》修订版力图保持原书实用性、简明性、全面性的特点，并努力提高内容的科学性、先进性和系统性。手册体现了技术工具书的特点，力求简明扼要，编排合理，检索方便。

本书修订中，在注意全套书连贯性的同时，又保持了各分册的相对独立性和完整性。每个分册都有自己的特点，自成体系。考虑到当今技术工作中技术经济和管理科学的日趋重要，此次修订特增加了第十二分册，专门介绍技术管理的内容。全书采用了我国1984年2月公布的法定计量单位，并附有原计量单位和法定计量单位之间的换算关系。在专业名词术语方面也尽量做到统一，力求符合标准化、通用化的原则。对于目前尚无定论的某些化合物命名问题，考虑到行业习惯的这一客观情况，有一些仍采纳行业习惯叫法，待有定论后再行订正。

为方便广大读者使用，手册修订后，由原来九个分册增订为十二个分册。划分如下：

- |       |             |
|-------|-------------|
| 第一分册  | 生胶与骨架材料     |
| 第二分册  | 配合剂         |
| 第三分册  | 配方与基本工艺     |
| 第四分册  | 轮胎          |
| 第五分册  | 胶带、胶管与胶布    |
| 第六分册  | 工业橡胶制品      |
| 第七分册  | 生活橡胶制品和胶乳制品 |
| 第八分册  | 试验方法        |
| 第九分册  | 橡胶机械（上、下册）  |
| 第十分册  | 工厂设计        |
| 第十一分册 | 标准与文献       |

## 第十二分册 技术经济

在本书修订过程中得到了化学工业部北京橡胶工业研究设计院、原上海市橡胶工业公司和天津市橡胶工业公司等单位的的大力支持，还得到了中国橡胶工业协会、中国化工学会橡胶学会、化学工业部北京橡胶工业研究设计院、常熟橡胶制品厂、天津橡胶工业研究所、威海轮胎厂、北京橡胶制品设计研究院、哈尔滨北方橡胶厂等单位以及薛广智、严鸿光等同志的赞助，在此一并表示感谢。

本书修订工作始自1984年，时间跨度大，涉及单位多，整个工作的组织、书稿的具体编写和审查、以及编辑出版等，工作量甚大。其间，原副主任委员胡又牧、苗润生和张绍祖同志在任职期间都曾做过诸多有益工作，为日后工作的进一步开展创造了条件。谨此说明并致谢。

《橡胶工业手册》系橡胶专业的技术工具书，主要供橡胶行业的工程技术人员、管理干部和具有一定生产经验的技术工人使用，也可供有关部门工作人员和高等院校师生参考。

我们期望本书能够对读者有所帮助，如果读者从中得到有益的知识和信息，并在生产、科研和管理工作中发挥作用，修订工作委员会和所有执笔者都将感到高兴和欣慰！

修订工作虽然尽了很大努力，但由于时间和水平有限，缺点和错误之处在所难免，希望广大读者予以指正。

《橡胶工业手册》修订工作委员会

1987年

# 目 录

## 第一章 天然橡胶

第一节 概述	1
一、天然橡胶的发现和栽培业的兴起	1
二、世界天然橡胶的现状	2
(一)巴西橡胶树的地理分布	2
(二)植胶面积	2
(三)产胶量	3
(四)耗胶量	3
(五)天然橡胶的发展前景	3
三、我国天然橡胶的发展	3
第二节 天然橡胶的生物合成	6
一、天然橡胶的生物合成	6
二、天然橡胶的分子量和结构	6
(一)分子量和分子量分布	6
(二)分子排列方式	8
三、天然胶乳的组分和性状	9
(一)组分	9
(二)性状	9
(三)胶态化学结构	10
(四)胶乳特性变异	11
四、橡胶贮存硬化和醛基	11
第三节 固体天然橡胶的基本特性	12
一、固体天然橡胶的化学组分	12
二、固体天然橡胶的物理性能	13
(一)普通特性	13
(二)气密性	15
(三)吸水性	15
(四)化学性质	16
(五)耐介质性质	17
第四节 通用固体天然橡胶	18
一、产品种类和名称	18
二、原料和产品的关系	18
三、制胶	19
(一)鲜胶乳的保存	19
(二)烟胶片和风干胶片	22

(三)绉胶片	29
(四)颗粒胶	36
第五节 通用固体天然橡胶分级	43
一、我国天然橡胶分级法	43
(一)天然橡胶 烟胶片	44
(二)天然生胶 白绉胶和浅色绉胶片	45
(三)天然生胶 标准橡胶	46
二、国际和国外天然橡胶分级法	46
(一)国际标准天然橡胶分级法	46
(二)天然橡胶等级质量和包装国际 标准《绿皮书》	46
(三)国外天然橡胶分级法	56
第六节 特制固体天然橡胶	59
一、粘度固定橡胶	59
二、易操作橡胶	60
三、纯化天然橡胶	62
四、散粒天然橡胶	63
五、轮胎橡胶	64
六、充油天然橡胶	65
七、炭黑共沉胶	66
八、粘土共沉胶	67
九、胶清橡胶	68
第七节 天然橡胶改性和衍生物	69
一、难结晶天然橡胶	70
二、接枝天然橡胶	70
三、热塑天然橡胶	71
四、环化天然橡胶	72
五、环氧化天然橡胶	73
六、液体天然橡胶	73
七、氯化橡胶	75
八、氢氯化橡胶	76
第八节 银菊胶	76
一、银菊胶的产胶量	77
二、银菊胶的提取	77
三、银菊胶的特性	77
四、银菊胶的应用	78
第九节 杜仲橡胶和其它野生橡胶	79

一、杜仲橡胶和古塔波橡胶	79
二、野生橡胶	81
(一)印度榕橡胶	81
(二)木薯橡胶	81
(三)三叶橡胶类橡胶	81
(四)美洲橡胶	81
(五)绢丝橡胶	81
(六)科奇藤橡胶	81
(七)花皮藤橡胶	81
(八)杜仲藤橡胶	81
(九)米浓液橡胶	82
(十)半橡胶类橡胶	82
(十一)蒲公英橡胶	82
第十节 配合	82
一、硫化体系	82
(一)硫黄硫化体系	82
(二)硫黄给予体硫化体系	85
(三)氨基甲酸酯交联体系	87
(四)马来酰亚胺硫化体系	89
(五)过氧化物硫化体系	89
(六)三嗪类硫化体系	89
二、促进剂	91
三、防焦剂	93
四、防护体系	93
(一)胺类防老剂	93
(二)酚类防老剂	94
(三)键合型防老剂	94
(四)蜡类防护	95
五、补强填充体系	95
(一)炭黑	95
(二)非炭黑填料	95
六、塑解剂	99
七、粘体系	101
(一)钴盐粘体系	101
(二)间甲体系	101
(三)间甲白体系	103
(四)间甲白与钴盐并用体系	103
(五)三嗪粘体系	103
第十一节 加工	103
一、塑炼	103
二、混炼	104
三、压延	105
四、压出	105
五、硫化	105

第十二节 应用	106
一、轮胎	106
二、胶带	107
三、胶管	108
四、工业制品	108
主要参考文献	

## 第二章 丁苯橡胶

第一节 概述	111
一、发展简介	111
二、丁苯橡胶的种类	111
(一)乳聚丁苯橡胶	111
(二)溶聚丁苯橡胶	112
(三)羧基丁苯橡胶	112
三、乳聚丁苯橡胶的制法	112
(一)原料	112
(二)制造方法	112
第二节 乳聚丁苯橡胶的结构、性能与品种	113
一、结构与性能	113
(一)丁苯橡胶的结构	113
(二)丁苯橡胶的性能	115
二、乳聚丁苯橡胶的系列分类和品种	116
三、国产乳聚丁苯橡胶	134
四、生胶质量鉴定	134
(一)我国有关标准摘要	134
(二)国际标准(ISO)和美国ASTM有关标准摘要	135
(三)苏联标准摘要	138
第三节 丁苯橡胶的配合与加工	139
一、丁苯橡胶的配合	139
(一)硫化体系	139
(二)补强与填充体系	140
(三)防护体系	142
(四)增塑剂	143
(五)加工助剂	144
(六)其它配合剂	144
二、加工工艺	145
(一)塑炼	145
(二)混炼	146
(三)压出	146
(四)压延	146
(五)成型	146

(六)硫化	147
三、并用	147
第四节 丁苯橡胶的应用	148
(一)轮胎	149
(二)胶管、胶带	149
(三)鞋类	152
第五节 溶液聚合丁苯橡胶	153
一、概述	153
二、无规溶聚丁苯橡胶	157
(一)基本特性	157
(二)配合特性	160
(三)加工特性	161
(四)应用	162
三、锡偶联溶聚丁苯橡胶	166
四、高反式-1, 4-丁苯橡胶	169
第六节 高苯乙烯丁苯橡胶	170
一、概述	170
二、配合与加工方法	173
三、应用	173
主要参考文献	

### 第三章 丁二烯橡胶

第一节 概述	175
一、发展简史	175
二、种类和制法	176
(一)溶聚丁二烯橡胶	176
(二)乳聚丁二烯橡胶	177
(三)丁钠橡胶	177
三、基本性能	177
第二节 溶聚丁二烯橡胶	178
一、基本特性	178
(一)高顺式丁二烯橡胶的基本特性	178
(二)低顺式丁二烯橡胶的基本特性	179
(三)硫化胶的物理机械性能	179
二、国外生产丁二烯橡胶的种类、牌号及制造单位	181
三、质量鉴定配方和质量控制指标	181
(一)国内	181
(二)国外	187
四、贮存与运输	189
五、配合与加工	189
(一)高顺式丁二烯橡胶的配合与加工	189

(二)低顺式丁二烯橡胶的配合与加工	196
(三)并用	198
六、应用	199
(一)轮胎	199
(二)自行车外胎	202
(三)鞋底	202
(四)输送带覆盖胶	203
(五)电线绝缘胶料	204
(六)胶管	205
(七)体育用品	205
(八)胶布	205
(九)其它	206
七、反式-1, 4-聚丁二烯橡胶	206
第三节 乳聚丁二烯橡胶	206
第四节 丁钠橡胶	208
第五节 丁二烯橡胶新品种介绍	209
一、低反式和低乙烯基丁二烯橡胶	209
二、高乙烯基丁二烯橡胶	210
三、超高顺式丁二烯橡胶	211
四、带支链的丁二烯橡胶	211
五、以叔丁氧基氢氧化钡和丁基锂为催化体系聚合的反式-1, 4-聚丁二烯橡胶	211
主要参考文献	

### 第四章 异戊橡胶

第一节 概述	213
一、发展简史	213
二、制造方法	216
(一)异戊二烯单体的制造	216
(二)催化剂体系	217
(三)聚合工艺	217
(四)异戊橡胶种类	217
第二节 异戊橡胶的性能和特征	217
一、聚合物的分子结构及物理常数	217
二、硫化胶的特性	219
第三节 配合	222
一、硫化体系	222
二、补强填充体系	224
三、防护体系	225
四、其它配合剂	225
第四节 加工工艺	225

一、塑炼	225
二、混炼	226
三、压延、压出	226
第五节 异戊橡胶改性	227
一、混炼阶段加改性剂	227
二、聚合阶段引入官能基团	230
第六节 应用	231
第七节 其它异戊橡胶	235
一、充油异戊橡胶	235
二、反式1-, 4-聚异戊二烯橡胶	237
第八节 聚戊烯橡胶	238
一、聚戊烯橡胶	238
二、高反式聚戊烯橡胶	239
主要参考文献	

## 第五章 乙 丙 橡 胶

第一节 概述	240
一、发展简史	240
二、制造方法简介	240
（一）共聚反应	240
（二）催化剂	241
（三）第三单体	241
三、品种及分类	241
（一）乙丙橡胶品种及分类	241
（二）乙丙橡胶的商品牌号	241
第二节 乙丙橡胶的结构与性能	254
一、化学结构与基本性能	254
（一）乙丙橡胶的化学结构式	254
（二）乙丙橡胶的基本性质	254
二、结构与性能的关系	256
（一）乙烯与丙烯的比例及其单体单元分布	256
（二）分子量及分子量分布	256
（三）第三单体	257
三、乙丙橡胶的特性	258
（一）耐老化性能	258
（二）耐化学药品性	258
（三）电绝缘性	260
（四）冲击弹性和低温性能	260
（五）低密度和高填充特性	260
（六）耐热水和耐水蒸汽性	260
第三节 三元乙丙橡胶	263
一、基本配合和质量检验方法	263

（一）ISO 和 ASTM 三元乙丙橡胶硫化胶性能检验方法摘要	263
（二）企业检验标准摘要	265
二、配合	268
（一）硫化体系	268
（二）补强剂和填充剂	279
（三）增塑剂	284
（四）增粘剂	285
（五）防老剂	285
三、加工	286
（一）塑炼	286
（二）混炼	286
（三）压出	287
（四）压延	287
（五）模压	287
（六）粘贴成型	288
（七）硫化	288
四、并用	290
（一）并用原则	290
（二）并用体系	292
五、应用及配方举例	299
（一）乙丙橡胶的应用	299
（二）乙丙橡胶实用配方与性能举例	300
第四节 二元乙丙橡胶	307
一、基本性能	307
二、二元乙丙橡胶检验标准	307
三、配合	309
（一）硫化体系	309
（二）增塑剂	310
（三）防老剂	310
四、加工	310
（一）混炼	310
（二）注压、压出和压延	310
（三）硫化	312
五、应用	312
第五节 改性乙丙橡胶	312
一、溴化乙丙橡胶	312
二、氯化乙丙橡胶	312
三、氯磺化乙丙橡胶	313
四、丙烯腈改性乙丙橡胶	314
五、丙烯酸酯改性乙丙橡胶	315
主要参考文献	

## 第六章 氯丁橡胶

第一节 概述	317
一、发展简史	317
二、制法	318
(一)氯丁二烯单体的制造	318
(二)聚合	320
第二节 品种、结构与性能	321
一、种类	321
(一)通用型	321
(二)专用型	327
二、结构	327
三、性能	328
第三节 配合	332
一、硫黄调节型氯丁橡胶	332
(一)生胶质量及鉴定配方	332
(二)配合	332
二、非硫黄调节型氯丁橡胶	338
(一)生胶质量及鉴定配方	338
(二)配合	339
第四节 加工	344
一、生胶贮存	344
二、塑炼	344
三、混炼	344
(一)开炼机混炼	345
(二)密炼机混炼	345
四、压出	345
五、压延	347
六、硫化	349
第五节 并用	351
一、氯丁橡胶之间并用	351
二、与天然橡胶并用	351
三、与丁苯橡胶并用	352
四、与丁腈橡胶并用	353
五、与顺丁橡胶并用	354
六、与乙丙橡胶并用	354
第六节 应用	355
一、耐候性胶料	355
二、耐臭氧性胶料	356
三、耐热性胶料	357
四、耐压缩永久变形胶料	358
五、耐屈挠龟裂性胶料	359
六、耐寒性胶料	359

七、耐燃性胶料	360
八、耐油、耐化学腐蚀性胶料	360
九、耐水性胶料	361
十、电绝缘性胶料	362
十一、其它胶料	363
十二、应用实例	364
(一)建筑用密封条	364
(二)公路填缝材料	365
(三)桥梁支座	366
第七节 氯丁橡胶胶粘剂	367
一、粘接型氯丁橡胶	367
二、配合剂	368
三、溶剂	370
四、胶粘剂制法	372
五、改进胶粘剂特性的方法	373
(一)改进耐热性	373
(二)改进腐蚀及污染性	373
(三)改进粘着保持性	374
(四)调节粘度	374
(五)改进涂层粘合恢复性	374
(六)防止分层	374
六、实用配方举例	375
第八节 氯丁橡胶的特殊品种及新 品种	377
一、耐油氯丁橡胶	378
(一)配合	378
(二)加工	378
二、凝胶型氯丁橡胶	379
(一)S型氯丁橡胶	379
(二)AG型氯丁橡胶	380
三、软型氯丁橡胶	380
四、古塔波式氯丁橡胶	381
五、膏状氯丁橡胶	381
六、液体氯丁橡胶	383
(一)结构、特性和种参	383
(二)应用	383
七、羧基氯丁橡胶	384
(一)氯丁橡胶AF	384
(二)氯丁橡胶AJ	385
八、最近研制的新品种	386
(一)改良的硫黄调节型氯丁橡胶	386
(二)加工改良型氯丁橡胶	386
(三)耐热性氯丁橡胶	386

主要参考文献

## 第七章 丁腈橡胶

### 第一节 概述.....387

#### 一、发展简史.....387

#### 二、制法.....388

##### (一)原料.....388

##### (二)聚合.....388

### 第二节 种类、结构与性能.....389

#### 一、种类.....389

#### 二、结构及其与性能的关系.....396

#### 三、性能.....399

##### (一)基本特征.....399

##### (二)未硫化胶特性.....399

##### (三)硫化胶特性.....401

### 第三节 配合.....410

#### 一、生胶的质量及鉴定方法.....410

##### (一)丁腈橡胶的技术指标.....410

##### (二)丁腈橡胶的鉴定配方.....411

#### 二、配合.....411

##### (一)硫化体系.....411

##### (二)防护体系.....416

##### (三)补强填充体系.....417

##### (四)加工助剂.....419

#### 三、配方设计要点与特性配方.....420

##### (一)配方设计要点.....420

##### (二)特性配方.....422

#### 四、制品的防抽出对策.....426

### 第四节 加工.....427

#### 一、塑炼.....427

#### 二、混炼.....428

##### (一)开炼机混炼.....428

##### (二)密炼机混炼.....429

#### 三、压出.....429

#### 四、压延.....430

##### (一)压片.....430

##### (二)贴胶.....431

##### (三)擦胶.....431

#### 五、硫化.....432

##### (一)模压法.....432

##### (二)移模法.....434

##### (三)注压法.....435

##### (四)连续硫化.....437

### 第五节 并用.....440

#### 一、与聚氯乙烯并用.....440

#### 二、与酚醛树脂并用.....440

#### 三、与聚酰胺树脂并用.....441

#### 四、与ABS树脂并用.....441

#### 五、与天然橡胶并用.....442

#### 六、与丁苯橡胶并用.....442

#### 七、与顺丁橡胶并用.....444

#### 八、与氯丁橡胶并用.....444

#### 九、与三元乙丙橡胶并用.....445

#### 十、与氯化丁基橡胶并用.....445

#### 十一、与氯磺化聚乙烯橡胶并用.....446

#### 十二、与氯醚橡胶并用.....447

### 第六节 粘 合.....448

#### 一、丁腈橡胶选择.....448

#### 二、配合剂.....449

#### 三、溶剂的选择.....450

#### 四、胶粘剂的制备.....451

#### 五、胶粘剂的应用.....451

##### (一)与金属粘合.....451

##### (二)皮革与皮革、皮革与丁腈橡胶、 皮革或聚氯乙烯鞋帮与海绵底粘 合.....453

##### (三)与木材粘合.....454

##### (四)塑料与塑料粘合.....454

### 第七节 特种丁腈橡胶.....454

#### 一、羧基丁腈橡胶.....454

##### (一)制法及品种.....454

##### (二)配合.....455

#### 二、部分交联型丁腈橡胶.....456

#### 三、耐热丁腈橡胶.....457

#### 四、耐溶剂龟裂扩展性丁腈橡胶.....458

#### 五、腈透气性丁腈橡胶.....459

#### 六、粉末丁腈橡胶.....460

#### 七、颗粒丁腈橡胶.....460

#### 八、含增塑剂丁腈橡胶.....461

#### 九、液体丁腈橡胶.....461

#### 十、交替丁腈橡胶.....461

##### (一)特性.....462

##### (二)硫化胶性能.....462

##### (三)用途.....465

##### (四)经济评价.....466

#### 十一、高饱和丁腈橡胶.....466

##### (一)基本性能.....466

##### (二)硫化胶性能.....467

(三)用途	469
第八节 应用及再生	470
一、用途	470
二、应用配方举例	471
三、防止模型污染	474
四、丁腈橡胶的再生	476

#### 主要参考文献

### 第八章 丁基橡胶

第一节 概述	477
一、发展简史	477
二、制造简介	477
第二节 性质和分类	478
一、一般性质	478
(一)丁基橡胶的优点	478
(二)丁基橡胶的缺点	480
二、性能	481
(一)基本物理性能	481
(二)检验配方	483
三、分类和用途	483
第三节 配合	484
一、胶化体系	484
(一)硫黄硫化体系	485
(二)树脂硫化体系	487
(三)醌肟硫化体系	490
二、补强填充体系	491
(一)炭黑	492
(二)浅色填充剂	492
三、增塑剂	494
四、加工助剂	495
五、防护体系	496
第四节 加工	496
一、塑炼	496
二、混炼	497
三、热处理	498
四、压出	498
五、压延	499
六、模压	499
七、粘贴	499
八、硫化	499
第五节 应用	499
一、在轮胎中的应用	499
二、在电线、电缆中的应用	502

三、在工业制品中应用	503
四、在建筑材料中的应用	504
第六节 改性	504
一、氯化丁基橡胶	505
(一)制备方法	505
(二)品种	505
(三)检验	506
(四)物理性能	506
(五)配合	510
(六)加工	513
(七)并用	513
(八)应用	516
二、溴化丁基橡胶	525
(一)制备方法	525
(二)品种	525
(三)检验	525
(四)物理性能	525
(五)配合	526
(六)加工	529
(七)并用	530
(八)应用	532
三、交联丁基橡胶	534

#### 主要参考文献

### 第九章 硅橡胶

第一节 绪论	538
一、概述	538
二、分类及发展	538
第二节 热硫化型硅橡胶	539
一、品种牌号及其特性	540
二、配合	545
(一)生胶的选择	545
(二)硫化剂和硫化机理	545
(三)补强剂及相关的机理	548
(四)助剂	556
三、加工	558
(一)混炼	558
(二)压出	560
(三)压延	561
(四)涂胶	562
(五)粘合	563
(六)硫化	564
(七)发泡	568

第三节 室温硫化型硅橡胶 .....	569
一、品种牌号及其特性和用途 .....	569
(一)单组分室温硫化硅橡胶 .....	569
(二)双组分室温硫化硅橡胶 .....	571
二、配合 .....	574
(一)硫化剂及硫化机理 .....	574
(二)补强填充剂、着色剂及其它助 剂 .....	576
三、加工 .....	575
(一)单组分室温硫化硅橡胶 .....	575
(二)双组分室温硫化硅橡胶 .....	575
第四节 加成硫化型硅橡胶 .....	577
一、简介 .....	577
二、特点 .....	577
三、牌号和性能 .....	578
四、配合和加工 .....	580
(一)配合 .....	580
(二)加工 .....	581
第五节 硅橡胶的再生 .....	584
(一)机械轧炼裂解 .....	584
(二)直接蒸气热裂解 .....	584
第六节 性能 .....	585
一、硅橡胶的特性 .....	585
二、硅橡胶的物理机械性能 .....	587
(一)热硫化型硅橡胶的物理机械性 能 .....	587
(二)室温硫化型硅橡胶的物理机械 性能 .....	590
三、生物医学性能 .....	592
第七节 应用 .....	595
主要参考文献 .....	

## 第十章 氟橡胶

第一节 概述 .....	598
第二节 氟橡胶的品种与结构特性 .....	601
一、氟元素本身的特点 .....	601
二、氟原子对其它原子或基团的影响 .....	602
三、大分子的分子结构 .....	602
第三节 含氟烯烃类氟橡胶 .....	603
一、品种 .....	603
(一)26型氟橡胶 .....	603
(二)246型氟橡胶 .....	606
(三)23型氟橡胶 .....	606

(四)改进的 G 型系列氟橡胶 .....	606
(五)四丙氟橡胶 .....	608
二、性能 .....	608
三、配合 .....	620
(一)硫化机理及硫化体系 .....	620
(二)补强填充体系 .....	631
(三)增塑剂 .....	632
(四)其它配合剂 .....	633
(五)配方举例 .....	634
四、加工工艺 .....	634
(一)混炼 .....	634
(二)压出和压延 .....	635
(三)胶浆和涂胶 .....	636
(四)硫化 .....	637
(五)粘合 .....	640
(六)密封剂(俗称腻子)的制造 .....	643
(七)再生 .....	645
五、氟橡胶与其它橡胶并用 .....	646
(一)与丁腈橡胶并用 .....	647
(二)与丙烯酸酯橡胶并用 .....	647
(三)与乙丙橡胶并用 .....	647
(四)与硅橡胶并用 .....	648
(五)与硅氟橡胶并用 .....	648

第四节 亚硝基氟橡胶 .....	649
一、品种和性能 .....	649
(一)品种 .....	649
(二)性能 .....	649
二、配合 .....	652
三、加工工艺 .....	653
第五节 全氟醚橡胶 .....	654
一、品种 .....	654
二、配合和加工 .....	655
三、性能 .....	655

第六节 氟化磷酸酯橡胶 .....	657
一、品种与性能 .....	658
二、配合和加工 .....	660
第七节 氟橡胶的应用 .....	661
主要参考文献 .....	

## 第十一章 聚氨酯橡胶

概述 .....	663
第一节 聚氨酯的组成及原料 .....	663
一、聚氨酯的组成 .....	663

二、聚氨酯橡胶的各种原料.....	663
(一)二元醇.....	663
(二)二异氰酸酯.....	664
(三)其它助剂.....	664
第二节 聚氨酯橡胶的性能和分类 .....	666
一、聚氨酯橡胶大分子组成的特性.....	667
二、柔性链段对聚氨酯橡胶性能的影响.....	668
三、异氰酸酯组成对性能的影响.....	669
四、扩链剂对聚氨酯橡胶性能的影响.....	669
五、聚氨酯橡胶和其它橡胶性能对比.....	672
六、聚氨酯橡胶的分类.....	672
第三节 浇注型聚氨酯橡胶 .....	672
一、浇注型聚氨酯橡胶的制备.....	672
(一)预聚体的合成.....	672
(二)预聚体的扩链.....	674
(三)配方选择.....	675
二、浇注型聚氨酯橡胶的注模工艺.....	675
(一)手工浇注法.....	676
(二)注压法.....	676
(三)离心浇注法.....	676
三、反应注射成型.....	676
第四节 混炼型聚氨酯橡胶 .....	677
一、混炼型聚氨酯橡胶的合成.....	677
二、混炼型聚氨酯橡胶的配合.....	677
(一)硫化体系.....	677
(二)补强体系.....	679
(三)增塑剂.....	679
三、混炼型聚氨酯橡胶的加工.....	681
(一)混炼.....	681
(二)压出、压延.....	681
(三)成型与硫化.....	681
第五节 热塑性聚氨酯橡胶 .....	681
一、热塑性聚氨酯橡胶的合成.....	681
二、热塑性聚氨酯橡胶的配合.....	681
(一)耐热性的配合.....	681
(二)耐低温性能的配合.....	681
(三)与其它聚合物共混.....	683
三、热塑性聚氨酯橡胶的加工.....	684
第六节 聚氨酯橡胶的应用 .....	684
第七节 聚氨酯工业卫生与防护 .....	686
附录一 预聚体游离氰酸根含量的测定 .....	687

附录二 国内外主要聚氨酯橡胶牌号 .....	688
------------------------	-----

## 第十二章 氯醚橡胶

第一节 概述 .....	689
一、发展简史.....	689
二、制法.....	689
三、结构与特性.....	691
(一)耐热性.....	691
(二)耐油性和耐寒性.....	694
(三)耐臭氧性.....	696
(四)耐气透性.....	697
(五)耐燃性.....	697
(六)动态性能.....	697
(七)物理性能对温度的依赖关系.....	699
(八)焦烧性.....	700
(九)压缩永久变形.....	700
(十)耐水性、导电性.....	701
(十一)与树脂的共混性.....	703
第二节 配合 .....	703
一、生胶技术指标及鉴定配方.....	703
二、配合.....	703
(一)硫化体系.....	703
(二)补强填充体系.....	708
(三)防护体系.....	712
(四)加工助剂.....	713
第三节 加工 .....	715
一、塑炼.....	715
二、混炼.....	715
三、压出.....	716
四、压延.....	717
五、硫化.....	717
六、粘合.....	718
第四节 并用 .....	720
一、与橡胶并用.....	720
二、与树脂并用.....	722
第五节 应用 .....	725
主要参考文献 .....	

## 第十三章 聚硫橡胶

第一节 概述 .....	730
--------------	-----

第二节 生胶	730
一、液态聚硫橡胶	730
二、固态聚硫橡胶	732
三、聚硫橡胶胶乳	733
第三节 液态聚硫橡胶的配合、工艺、性能和应用	733
一、硫化体系	733
(一)固化剂	733
(二)硫化促进剂和硫化阻滞剂	737
二、增塑剂	737
三、增粘剂	737
(一)涂底漆	739
(二)加入增粘树脂	739
四、补强填充剂	740
五、加工工艺	741
(一)混合工艺	741
(二)影响固化速度的因素	741
六、性能	741
(一)交联程度对物理机械性能的影响	741
(二)耐热性	741
(三)低温性	744
(四)耐溶剂及化学试剂的稳定性	745
(五)电性能	747
(六)粘合性	747
(七)其它性能	747
七、应用	749
(一)固体燃料火箭推进剂弹性体燃料胶粘剂	749
(二)密封材料	749
(三)防腐蚀材料和涂层	749
(四)用于树脂改性	750
(五)其它用途	750
八、多硫聚合物作硫化剂	751
第四节 固态聚硫橡胶的配合、工艺、性能和应用	752
一、硫化和硫化剂	752
二、其它的配合和加工	753
三、性能	753
(一)物理机械性能	753
(二)耐溶剂性	754
(三)耐大气、氧、臭氧老化性及气透性和电性能	754

四、应用	754
(一)不干性密封腻子	754
(二)其它用途	754
第五节 发展	756
一、新型液态聚硫橡胶的发展	756
二、新型固态聚硫橡胶的发展	756
主要参考文献	

## 第十四章 氯磺化聚乙烯

第一节 概述	757
第二节 氯磺化聚乙烯的性能和品种	758
第三节 氯磺化聚乙烯的配合	762
一、交联体系和机理	762
(一)金属氧化物交联体系	762
(二)多元醇交联体系	763
(三)有机氮化物交联体系	764
(四)环氧树脂交联体系	764
(五)氯磺化聚乙烯的交联机理	764
二、补强填充体系	766
(一)补强填充剂种类和用量对金属氧化物硫化胶性能的影响	766
(二)补强填充剂种类和用量对环氧树脂硫化胶性能的影响	766
三、其它配合剂及配合	767
(一)增塑剂	767
(二)防老剂	767
(三)增容剂	768
(四)润滑剂	768
(五)着色剂	768
四、氯磺化聚乙烯与其它弹性体的并用	769
五、氯磺化聚乙烯硫化胶特性及配合注意事项	770
第四节 氯磺化聚乙烯的加工	773
一、混炼	774
二、压延工艺	775
三、压出工艺	776
四、成型和硫化	776
五、胶浆制备方法	777
六、粘合工艺	778
第五节 氯磺化聚乙烯的应用	779
一、白胎侧	779

二、工业制品	779
三、电线、电缆和电气零件	784
四、胶布制品	785
五、建筑材料	786
主要参考文献	

## 第十五章 丙烯酸酯橡胶

第一节 制造方法	787
一、丙烯酸酯单体的合成	787
二、丙烯酸酯橡胶的制备	788
第二节 组成和品种	789
一、组成	789
(一)丙烯酸酯	789
(二)交联单体	790
(三)其它组分	790
二、丙烯酸酯橡胶的品种与牌号	791
第三节 丙烯酸酯橡胶的特性	793
一、耐热氧化和耐油性能	794
二、耐寒、耐水、耐化学药品性能	795
三、物理机械性能	797
四、其它性能	797
第四节 配合与工艺	797
一、配方设计	797
(一)硫化剂	797
(二)补强剂	800
(三)操作助剂	801
(四)防老剂	801
(五)软化剂	801
(六)丙烯酸酯橡胶与其它橡胶的并用	801
二、加工工艺特性	802
(一)混炼	803
(二)压出与压延	803
(三)混炼胶的贮存	803
(四)硫化工艺	803
第五节 应用	803
主要参考文献	

## 第十六章 氯化聚乙烯

第一节 概述	806
一、氯化聚乙烯的制造方法	806
(一)溶液法	807

(二)气相法	807
(三)水相悬浮法	807
二、影响氯化聚乙烯性能的主要因素	807
(一)原料聚乙烯的品种	808
(二)含氯量	809
(三)氯的分布状态及结晶性	809
三、氯化聚乙烯的商品牌号	810
第二节 配合	812
一、硫化体系	812
(一)硫黄-超速促进剂硫化体系	812
(二)胺类硫化体系	813
(三)硫脲硫化体系	814
(四)有机过氧化物硫化体系	817
(五)噻二唑衍生物硫化体系	821
二、补强剂及填充剂	823
三、增塑剂	824
四、稳定剂和防老剂	828
第三节 氯化聚乙烯与其它橡胶并用	828
一、氯化聚乙烯与天然橡胶的并用	828
二、氯化聚乙烯与丁苯橡胶并用	829
三、氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用	832
四、氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶并用	833
五、氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯并用	834
六、氯化聚乙烯与氯丁橡胶并用	834
第四节 氯化聚乙烯的特性	835
一、氯化聚乙烯的耐热老化性	835
二、氯化聚乙烯的耐臭氧及耐候老化性能	836
三、氯化聚乙烯耐溶剂及耐油性能	837
四、氯化聚乙烯的电性能	838
五、氯化聚乙烯的阻燃性	840
第五节 氯化聚乙烯的加工工艺	840
一、炼胶	840
二、压出	841
三、压延及擦胶	841
四、胶浆制造及涂胶	842
五、模压硫化	842
第六节 氯化聚乙烯的应用	842
一、电缆护套	842
二、耐热输送带	842
三、工业用胶管	842
四、胶辊	844

五、模型橡胶制品	844
六、窗用嵌条	845
七、海绵	845
八、磁性橡胶	846
九、塑料改性	846
十、作为共聚体的单元组分	848

## 主要参考文献

## 第十七章 胶 乳

第一节 概述	850
第二节 天然胶乳	850
一、天然胶乳的浓缩和保存	850
(一)离心浓缩胶乳的制备	852
(二)离心浓缩胶乳的制备	852
(三)蒸发浓缩胶乳的制备	854
(四)电筛法浓缩胶乳的制备	854
(五)各种浓缩胶乳的比较	854
(六)浓缩胶乳保存系统和贮存	854
(七)天然橡胶浓缩胶乳标准	855
二、天然胶乳的品种	857
三、天然胶乳的组分	858
(一)橡胶烃	858
(二)蛋白质	858
(三)类脂化合物	858
(四)水溶物	858
(五)无机盐类	859
四、天然胶乳的基本性质	859
(一)天然胶乳的物理性质	859
(二)天然胶乳的化学性质	859
(三)胶乳的胶凝及成膜	862
五、胶乳的配合与硫化	865
(一)胶乳的配合	865
(二)胶乳的硫化	867
六、天然胶乳的应用	869
(一)浸渍制品	869
(二)海绵制品	869
(三)压出制品	370
(四)模型制品	370
第三节 合成胶乳	370
一、丁苯胶乳	872
二、氯丁胶乳	888
三、丁腈胶乳	393
四、丁苯吡胶乳	903

五、残基胶乳	907
六、丁二烯胶乳	911
七、异戊胶乳	912
八、丁基胶乳	912
九、乙丙胶乳	913
十、氟胶乳	914
十一、硅胶乳	914
十二、聚氨酯胶乳	914
十三、聚硫胶乳	915
十四、丙烯酸类胶乳	915
十五、聚氯乙烯胶乳	916
十六、聚乙酸乙烯胶乳	916
十七、乙烯-乙酸乙烯胶乳	917
十八、聚苯乙烯胶乳	917
十九、高苯乙烯胶乳	917
二十、其它胶乳	917

## 主要参考文献

## 第十八章 液体橡胶

第一节 概述	919
一、发展简史	919
二、种类	919
第二节 液体橡胶的特征及应用	922
一、特征	922
二、用途	922
第三节 二烯类液体橡胶的结构特 性、配合和加工	926
一、结构特性	926
二、配合	929
(一)固化剂	929
(二)补强填充体系	929
(三)其它添加剂	931
三、加工	931
第四节 羟端基聚丁二烯液体橡胶 的配合和应用	933
一、配合和物理性能	933
二、应用	936
(一)反应性注塑(RIM)制品	937
(二)作电器封装制品的绝缘材料	938
(三)用作胶粘剂	939
(四)用于沥青改性	939
(五)用作通用橡胶的加工助剂	942
第五节 液体氯丁橡胶的特性及应	

用 .....	942
一、特性 .....	942
二、应用 .....	942
(一)作为基本聚合物应用 .....	942
(二)用作高分子材料的改性剂 .....	947
主要参考文献 .....	

## 第十九章 粉末橡胶与硫化胶粉

第一节 粉末橡胶 .....	953
一、概述 .....	953
二、粉末橡胶的制造 .....	953
三、粉末橡胶品种 .....	955
四、配合、加工与应用 .....	956
(一)配合 .....	956
(二)加工 .....	957
(三)应用与改进 .....	962
第二节 胶粉 .....	964
一、概述 .....	964
二、胶粉的制造方法 .....	965
(一)常温粉碎法 .....	965
(二)低温粉碎法 .....	967
(三)超微细粉碎法(RAPRA法) .....	968
三、胶粉的分类和性质 .....	969
(一)胶粉的分类 .....	969
(二)胶粉的性质 .....	969
四、胶粉对胶料物理机械性能的影响 .....	971
(一)胶粉粒径对胶料性能的影响 .....	971
(二)胶粉用量对胶料性能的影响 .....	972
(三)不同原料的胶粉对胶料性能的影响 .....	974
五、胶粉对塑料物理机械性能的影响 .....	975
六、改进含胶粉聚合物物理机械性能的方法 .....	975
(一)机械方法 .....	975
(二)改进基础聚合物的配方 .....	976
七、应用实例 .....	978
(一)胶粉应用于轮胎 .....	978
(二)胶粉应用于胶管 .....	978
(三)胶粉应用于胶鞋 .....	980
(四)胶粉应用于建筑材料 .....	982

主要参考文献 .....

## 第二十章 热塑性弹性体

第一节 概述 .....	984
一、一般概念 .....	984
二、发展简史 .....	984
三、结构特征 .....	985
四、分类及各大类的典型性能 .....	986
五、主要用途 .....	987
第二节 聚烯烃热塑性弹性体 .....	988
一、热塑性乙丙橡胶的合成 .....	988
(一)部分结晶型热塑性乙丙橡胶 .....	988
(二)部分硫化型热塑性乙丙橡胶 .....	989
二、热塑性乙丙橡胶的结构特征和性能 .....	989
(一)结构特征 .....	989
(二)性能 .....	990
三、热塑性乙丙橡胶的配合及加工工艺 .....	995
(一)配合 .....	995
(二)加工工艺 .....	995
四、热塑性乙丙橡胶的应用 .....	998
五、丁基橡胶和聚乙烯接枝的聚烯烃热塑性弹性体 .....	999
第三节 苯乙烯类热塑性弹性体 .....	1004
一、合成 .....	1004
(一)线型三嵌段苯乙烯热塑性弹性体 .....	1004
(二)星形苯乙烯类热塑性弹性体 .....	1004
二、结构特征和性能 .....	1004
(一)结构特征 .....	1004
(二)纯聚合物性能 .....	1006
(三)氢化改性 .....	1007
三、配合及混合料加工 .....	1008
(一)混合料制备的一般方法 .....	1008
(二)增塑剂 .....	1009
(三)填充剂 .....	1009
(四)与其它聚合物并用 .....	1009
(五)稳定剂 .....	1010
(六)其它添加剂 .....	1011
四、成型加工 .....	1011
(一)注射成型 .....	1011
(二)模压成型 .....	1011
(三)挤出成型 .....	1011
(四)吹塑成型 .....	1011
五、应用 .....	1012

(一)塑料改性和橡胶改性.....	1012
(二)沥青改性.....	1012
(三)胶粘剂.....	1012
(四)制鞋工业.....	1013
第四节 聚酯型热塑性弹性体.....	1015
一、合成.....	1016
二、结构特征.....	1017
三、性能.....	1018
四、加工.....	1027
(一)注射成型.....	1028
(二)挤出成型.....	1029
(三)其它成型工艺.....	1029
五、应用.....	1029
第五节 其它热塑性弹性体.....	1031
一、热塑性天然橡胶.....	1031
(一)共混型热塑性天然橡胶.....	1031
(二)接枝型热塑性天然橡胶.....	1031
二、热塑性1,2-聚丁二烯.....	1035
三、聚硅氧烷为基础的热塑性弹性体.....	1037
(一)聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌 段共聚物.....	1037
(二)聚双酚 A 碳酸酯-聚二甲基硅 氧烷嵌段共聚物.....	1038
(三)聚砜-二甲基硅氧烷嵌段共聚物.....	1038
四、离子型聚合物.....	1039
五、热塑性氟弹性体.....	1039
主要参考文献	

## 第二十一章 再生胶及新开发的橡胶

第一节 概述.....	1044
一、再生胶概念.....	1044
二、再生胶发展简史.....	1044
第二节 废橡胶再生配合剂及脱硫 配方.....	1045
一、软化剂.....	1045
(一)软化剂作用.....	1045
(二)软化剂分类.....	1045
(三)常用软化剂的成分和性能.....	1045
二、活化剂.....	1047
(一)活化剂作用.....	1047
(二)活化剂分类.....	1047
三、脱硫配方及实例.....	1047
(一)脱硫配方.....	1047

(二)脱硫配方实例.....	1048
第三节 再生胶生产工艺.....	1049
一、再生胶生产方法.....	1049
(一)蒸汽法.....	1049
(二)蒸煮法.....	1049
(三)机械法.....	1049
(四)化学法.....	1049
(五)物理法.....	1051
二、再生胶生产工艺.....	1051
(一)粉碎工段.....	1051
(二)脱硫工段.....	1052
(三)精炼工段.....	1053
第四节 再生胶质量检验.....	1055
一、检验标准.....	1055
(一)产品种类.....	1055
(二)产品性能指标.....	1057
二、外观检验.....	1058
三、检验方法.....	1058
(一)可塑性测定.....	1059
(二)拉伸强度和扯断伸长率测定.....	1059
第五节 再生胶新工艺.....	1060
一、快速脱硫工艺.....	1060
二、低温塑化工艺.....	1060
三、高温连续脱硫工艺.....	1061
四、螺杆压出工艺.....	1062
第六节 再生胶应用.....	1062
一、再生胶优缺点.....	1062
(一)再生胶优点.....	1062
(二)再生胶缺点.....	1062
二、再生胶橡胶烃含量.....	1063
三、再生胶应用.....	1063
(一)应用形式及范围.....	1063
(二)应用实例.....	1063
第七节 新开发的橡胶.....	1064
一、丙烯-丁二烯交替共聚橡胶.....	1064
(一)性能.....	1065
(二)用途.....	1067
(三)经济评价.....	1068
二、反式聚辛烯橡胶.....	1068
主要参考文献	

## 第二十二章 常用塑料

第一节 概述.....	1074
-------------	------

第二节 聚氯乙烯 .....	1074
一、分子结构 .....	1074
二、品种型号 .....	1074
三、基本性能 .....	1076
四、橡胶与聚氯乙烯并用 .....	1076
(一) 丁腈橡胶与聚氯乙烯并用 .....	1076
(二) 粉末丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶 与聚氯乙烯并用 .....	1083
(三) 氯丁橡胶与聚氯乙烯并用 .....	1083
(四) 其它橡胶与聚氯乙烯并用 .....	1083
第三节 聚乙烯 .....	1083
一、分子结构 .....	1083
二、品种型号 .....	1083
三、基本性能 .....	1085
四、橡胶与聚乙烯并用 .....	1087
(一) 聚乙烯的选择 .....	1087
(二) 橡胶与聚乙烯并用的配合体系 .....	1088
(三) 橡胶与聚乙烯并用工艺 .....	1088
(四) 橡胶与聚乙烯树脂并用胶胶料的 性能 .....	1088
(五) 橡胶与聚乙烯树脂并用胶胶料 的应用 .....	1091
第四节 聚丙烯 .....	1091
一、分子结构 .....	1091
二、品种型号 .....	1092
(一) 等规聚丙烯、无规聚丙烯和间 规聚丙烯 .....	1092
(二) 氯化聚丙烯 .....	1092
(三) 增强聚丙烯 .....	1092
(四) 接枝聚丙烯 .....	1092
三、基本性能 .....	1092
四、橡胶与聚丙烯并用 .....	1094
(一) 橡胶与等规聚丙烯并用 .....	1094
(二) 橡胶与无规聚丙烯并用 .....	1094
第五节 高苯乙烯树脂 .....	1095
一、分子结构 .....	1095
二、基本性能 .....	1095
三、橡胶与高苯乙烯树脂并用 .....	1095
(一) 橡胶与高苯乙烯树脂并用的配 合体系 .....	1095
四、并用胶的应用 .....	1097
(一) 制造各种鞋用胶料 .....	1097
(二) 电缆胶料 .....	1098
(三) 砗米胶辊胶 .....	1098

第六节 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 .....	1098
一、分子结构 .....	1098
二、品种型号 .....	1098
三、基本性能 .....	1099
四、橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯树脂并用 .....	1100
(一) 橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯并用 的配合体系 .....	1100
(二) 橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯树脂 并用的工艺 .....	1101
(三) 并用胶的性能 .....	1101
(四) 并用胶的应用 .....	1101
第七节 聚酰胺 .....	1102
一、分子结构 .....	1102
二、品种型号 .....	1102
三、基本性能 .....	1103
四、丁腈橡胶与尼龙并用 .....	1103
(一) 并用的配合体系 .....	1103
(二) 并用工艺 .....	1104
(三) 并用胶的性能 .....	1104
(四) 并用胶的应用 .....	1104

## 主要参考文献

## 第二十三章 骨架材料的 结构与性能

第一节 概述 .....	1106
第二节 骨架材料的分类及基本性能 .....	1107
一、天然纤维 .....	1107
二、化学纤维 .....	1109
(一) 人造纤维 .....	1109
(二) 合成纤维 .....	1110
三、玻璃纤维 .....	1130
四、石棉纤维 .....	1132
第三节 基本概念 .....	1132
一、强度 .....	1132
二、细度 .....	1133
三、初始模量 .....	1134
四、断裂伸长率 .....	1135
五、断裂功 .....	1135
六、回弹性 .....	1135
七、吸湿性 .....	1136
八、热收缩与热定形 .....	1138
九、蠕变和松弛 .....	1139

十、耐热性	1139
十一、燃烧性	1140
十二、耐候性	1141
第四节 骨架材料的鉴别方法	1142
一、燃烧鉴别法	1142
二、显微镜鉴别法	1143
三、密度法	1145
四、溶解法	1146
五、熔点法	1146
六、试剂着色法	1146
七、红外光谱法	1147
主要参考文献	

## 第二十四章 纤维骨架材料应用

第一节 织物结构的基本概念	1150
一、帘线结构	1150
(一)帘线规格	1150
(二)帘线细度	1150
(三)捻度与捻系数	1151
二、帆布编织结构	1153
第二节 帘线动态力学性能	1155
一、动态模量	1155
二、往复拉伸性能	1157
三、帘线弯曲疲劳性能	1159
(一)抗弯刚度	1159
(二)弯曲疲劳	1160
四、帘线的扭转性能	1161
五、帘线的压缩性能	1163
六、管状帘线-橡胶复合材料动态疲劳性能	1163
第三节 轮胎帘布	1166
一、棉帘布	1166
二、粘胶帘布	1168
(一)粘胶帘线的结构与性能	1168
(二)帘布浸渍处理体系	1170
(三)浸渍处理工艺	1172
(四)粘胶帘布应用注意事项	1173
二、锦纶帘布	1174
(一)锦纶帘布结构与性能	1174
(二)帘线浸渍处理体系	1176
(三)热伸张工艺	1176
(四)锦纶帘布应用注意事项	1181
三、聚酯帘布	1183

(一)聚酯帘布结构与性能	1183
(二)聚酯帘布浸渍处理体系	1184
(三)聚酯帘布浸渍热伸张工艺	1185
(四)聚酯帘线在应用中注意事项	1185
四、芳纶帘线	1188
(一)芳纶帘线结构与性能	1188
(二)芳纶帘线的浸渍处理	1188
五、玻璃纤维帘布	1188
(一)帘布结构与性能	1188
(二)帘布浸渍处理	1189
六、轮胎子口布	1190
第四节 力车胎帘布	1191
一、棉帘布	1191
二、粘胶帘布	1193
三、维纶帘布	1193
四、锦纶帘布	1193
第五节 胶带和胶管制品用织物	1194
一、棉织物	1195
二、麻织物	1197
三、维纶帆布	1197
四、粘胶纤维织物	1199
五、锦纶帆布	1201
六、聚酯织物	1204
七、芳纶织物	1208
第六节 胶鞋用织物	1208
第七节 橡胶工业用垫布	1213
主要参考文献	

## 第二十五章 金属骨架材料

第一节 金属骨架材料的分类及组成	1216
一、金属骨架材料的分类	1216
(一)轮胎用钢丝	1216
(二)胶管用钢丝	1216
(三)胶带用钢丝	1217
(四)船舶护舷用金属板	1217
(五)异形橡胶制品用的金属骨架	1217
二、金属骨架材料的一般概念	1217
三、金属骨架材料的组成	1220
(一)金属骨架材料所用原料的选择	1220
(二)钢丝镀层特性	1221
第二节 金属骨架材料的结构和应用	1223
一、轮胎用金属骨架材料的结构和性	

能.....	1223
(一)轮胎用钢丝帘线的结构和性能.....	1224
(二)轮胎胎圈钢丝的规格和性能.....	1231
(三)轮胎用切割短钢丝的规格和性能.....	1234
(四)轮胎用钢丝帘线织物的规格.....	1234
二、胶管用金属骨架材料的结构和性能.....	1234
(一)胶管用钢丝的规格和性能.....	1234
(二)胶管用钢丝帘线的结构和性能.....	1235
(三)胶管用扁平钢丝的规格.....	1236
三、胶带用钢丝的结构和性能.....	1236
(一)胶带用钢丝帘线的结构和性能.....	1236
(二)胶带用钢丝织物的结构.....	1237
第三节 钢丝与橡胶的粘合性能 .....	1240
一、钢丝帘线镀层特性对粘合性能的影响.....	1240
(一)镀层厚度的选择.....	1240
(二)镀层组分对粘合性能的影响.....	1241
二、改进粘合胶料对粘合性能的影响.....	1244
(一)橡胶类型的选择.....	1244
(二)硫化体系的应用.....	1245

(三)补强体系的选择.....	1245
(四)软化剂的选择.....	1246
(五)粘合增进剂的应用.....	1246
第四节 钢丝帘线性能的测试.....	1251
一、钢丝帘线一般性能的测定.....	1251
(一)钢丝帘线直径的测定.....	1251
(二)线密度的测定.....	1251
(三)钢丝帘线捻度的测定.....	1251
(四)拉伸强度和断裂伸长的测定.....	1252
(五)残余扭力的测定.....	1252
(六)帘线平直度观测.....	1252
(七)帘线端部松散的分析.....	1252
(八)帘线的刚性试验.....	1252
(九)钢丝帘线疲劳试验.....	1253
二、黄铜镀层的质量和成分的测定.....	1254
三、橡胶与钢丝粘合性能试验.....	1255
(一)静态抽出试验.....	1255
(二)动态粘合试验.....	1256
主要参考文献	
中文商品牌号索引 .....	1259
外文索引 .....	1260

# 第一章 天然橡胶

## 第一节 概 述

### 一、天然橡胶的发现和栽培业的兴起

天然橡胶 (natural rubber) 远在哥伦布发现美洲(1492年)以前, 中美洲和南美洲的当地居民即已开始了利用。最早到美洲的欧洲探险家, 看到当地居民用实心胶球玩投石环的游戏, 也有用胶制成的鞋子、瓶子和其它用品。他们发现这些胶球和胶鞋等, 是从某些树木的树皮割取得的胶乳经干燥处理而制成的。这些树在墨西哥和中美洲称为“ulli”或“ule”, 在南美洲称为“hêvé”或“Cau-ucbu”, 意思是“流泪的树”。这些树的学名为巴西橡胶树 (*Hevea brasiliensis*)。

西班牙人曾试用过从巴西橡胶树割出来的胶乳(Latex)制防雨斗篷, 但是橡胶一经日晒就变软和发粘。他们未进行深入研究, 仅仅搜集一些当地的橡胶制品带回欧洲作为纪念品。他们虽然最早接触橡胶, 却未能认识到橡胶的真正价值。

直到 1736 年, 法国科学院派往南美洲测定子午线的C.H. Condamine, 从秘鲁把几卷橡胶运回法国科学院, 并报道了有关橡胶树的产地、采集胶乳的方法和橡胶在当地利用的情况的传闻资料。1747年, 法国工程师 C.F. Fresneau 在圭亚那的森林中发现包括巴西橡胶树在内的几种橡胶树, 他在致 C.M. Condamine 的信中除了详述有关橡胶树的情况外, 并指出橡胶的可能用途。这信件于1751年在法国科学院宣读, 使欧洲人开始认识天然橡胶, 并进一步研究它的利用价值。

1791年英国的S. Peal取得了用松节油的橡胶溶液制造防水材料的专利权。六年之后, H. Johnson取得用等量的松节油和酒精制造橡胶防雨布的专利权。1823年英国的C. Macintosh取得用橡胶的苯溶液制造雨衣的专利权, 并设厂生产雨衣, 至今英国人仍然把橡胶布和橡胶布雨衣称为“macintosh”。

在这个时期中, 还有许多人研究橡胶的用途, 如制造胶管、人造革和胶鞋等。但是, 这些产品凡遇到气温高和经太阳曝晒后就变软和发粘, 在气温低时就变硬和脆裂, 制品不能经久耐用。当时全世界每年的耗胶量最多为300吨。

美国人固特异(C. Goodyear)从事橡胶制品生产, 长期考虑如何解决橡胶制品在阳光曝晒后发粘、在热天时变软, 在冷天时变硬脆裂的问题。一次工厂领班人N. Hayward说到, 当把湿的胶块放在晒场晒干时, 若在胶块上撒上硫磺粉, 就可以避免或减少在晒干过程中胶块互相粘结成团, 而且胶块与硫磺粉接触的部位, 表面不发粘而变得平滑又有良好的弹性。固特异经过一年多的实验, 证明在橡胶中加入硫磺和碱式碳酸铅, 经共同加热熔化后, 所制出的橡胶制品受热或在阳光下曝晒, 不但不易变软和发粘, 而且仍然保持良好的弹性。固特异终于在1839年发现了橡胶硫化。从此, 天然橡胶才真正被确定具有特殊的使用价值, 成为一种极其重要的工业原料。

1888年英国人邓录普 (J.B. Dunlop) 发明充气轮胎, 促使了汽车轮胎工业的飞跃发展,

因而橡胶的消耗量急剧增加，到1890年仅英、美两国的年总耗胶量就达到28528吨。

由于天然橡胶的用途日益扩大，用量剧增，英国人J. Collins早在1860年就认为，野生天然橡胶资源毕竟有限，应该把美洲野生橡胶引种到东南亚，发展栽培橡胶业。他于1873年和1875年先后两次从美洲采集巴西橡胶种子，但都未能成功。

1876年，英国人H. Wickham从巴西亚马逊河口附近采集到7万粒橡胶种子，运回英国皇家植物园播种，在锡兰（现称斯里兰卡）、印度尼西亚、新加坡试种均取得成功，此即为巴西橡胶树在远东落户的开端。从此，栽培橡胶业发展非常迅速，到1900年，全世界的天然橡胶产量已达到45000吨。

我国在1904年开始引种巴西橡胶树。云南省盈江县土司刀印生在1904年由日本归国途经新加坡时，购买橡胶苗木8000株，运回并种植在盈江县新城凤凰山南坡，至1950年仅存活两株；1905年日本人将橡胶树引入台湾省嘉义县种植成功；1906年广东华侨何麟书由马来亚（即现马来西亚，下同）引种橡胶苗木4000株，种植在海南岛乐会琼安垦殖公司胶园；1920年广东茂名农校从马来亚引种橡胶苗木数株，在该校园内试种成功；1927年林育仁从泰国带回一批橡胶树种子，在雷州半岛徐闻县试种成功。到1950年为止，我国天然橡胶种植面积约2800ha（公顷），有巴西橡胶树106万余株，其中开割树约为64万株，年产干胶约200吨。

## 二、世界天然橡胶的现状

### （一）巴西橡胶树的地理分布

巴西橡胶树广泛分布于亚洲、非洲和拉丁美洲的40多个国家和地区。

在亚洲有马来西亚、印度尼西亚、泰国、中国、印度、斯里兰卡、越南、柬埔寨、菲律宾、缅甸、孟加拉国、文莱和新加坡。

在非洲有尼日利亚、利比里亚、扎伊尔、刚果、象牙海岸、喀麦隆、乌干达、加纳和中非。

在北美洲有墨西哥、危地马拉、洪都拉斯、尼加拉瓜、哥斯达黎加、巴拿马、瓜德罗普岛、特立尼达和多巴哥。

在南美洲有巴西、厄瓜多尔、哥伦比亚、委内瑞拉、秘鲁、圭亚那、玻利维亚、苏里南、法属圭亚那、乌拉圭和巴拉圭。

在大洋洲有澳大利亚。

### （二）植胶面积

据国际橡胶研究小组在1984年12月公布的橡胶统计公报报道，世界植胶面积为 $7.5 \times 10^6$ ha。其主要天然橡胶生产国的植胶面积见表1-1。

表1-1 世界主要天然橡胶产胶国的植胶面积

国 别	面积, $10^3 \cdot \text{ha}$ (统计年份)	占世界总数, %	国 别	面积, $10^3 \cdot \text{ha}$ (统计年份)	占世界总数, %
印度尼西亚	2328(1977)	31.0	中 国	453 (1982)	6.0
马 来 西 亚	2006(1981)	26.7	印 度	242 (1980)	3.2
泰 国	1518(1976)	20.2	斯 里 兰 卡	227 (1975)	3.0
世界总数	7517				

巴西是巴西橡胶树的原产地，但由于南美叶疫病危害及劳动力缺乏，植胶面积很小，仅有2万ha。目前巴西橡胶树种植地区主要集中于东南亚，占世界植胶面积80%以上。中国的植胶地区遍布于广东、云南、广西、福建和台湾，主要集中于广东的海南岛、雷州半岛和云南的西双版纳地区。据1982年统计，全国植胶面积为45.3万ha，为世界植胶总面积的6%，占世界第四位。

### (三)产胶量

1984年世界天然橡胶的总产量为418万吨，其中马来西亚产量最多，达到156.2万吨，占世界总产量的38.8%；其次是印度尼西亚，为99.7万吨，占世界总产量的24.7%；中国的产量为17.2万吨，为世界总产量的4.3%，占世界第四位。各主要天然橡胶生产国的产胶量见表1-2。

表1-2 1984年世界主要天然橡胶生产国的产胶量

国 别	产胶量, 10 <sup>4</sup> -t	占世界总量, %	国 别	产胶量, 10 <sup>4</sup> -t	占世界总量, %
马来西亚	156.2	38.8	中 国	17.2	4.3
印度尼西亚	99.7	24.7	印 度	16.8	4.2
泰 国	58.7	14.6	斯里兰卡	14.0	3.4
世界总量	418		.....	.....	.....

### (四)耗胶量

60年代世界天然橡胶耗胶量平均年增长率为3.3%，70年代产销基本平衡，耗胶量平均年增长率为3%，一般预测80年代年增长率在3%以下。耗胶量受工业增长的制约，过去多年的统计表明，钢产量与橡胶的需求量比例是100:(1~1.5)。

不同国家或地区的人均年耗胶量差异很大，见表1-3。

表1-3 1983年一些国家人均年耗胶量(天然橡胶+合成橡胶)

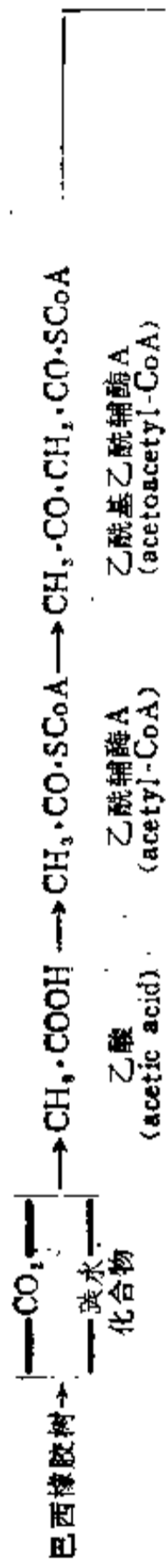
名 称	美 国	日 本	联邦德国	法 国	英 国	意大利	中 国	全世界
人均年耗胶量, kg	15	9.6	9.3	9	7.9	6.9	0.66	3.2

### (五)天然橡胶的发展前景

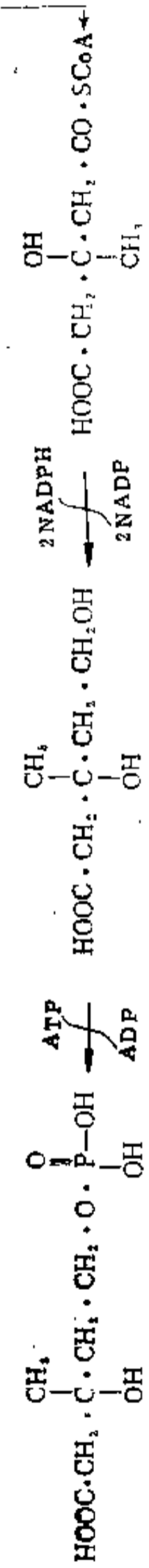
随着世界经济的发展，天然橡胶的需求量进一步上升，通用等级的橡胶供应紧缺，世界银行和联合国粮农组织的联合报告指出，随着世界对天然橡胶的需求日益增加，到1990年天然橡胶的供应将短缺50万吨，因此迫切要求天然橡胶生产国制订增产计划，其中包括扩大植胶面积，种植高产抗害性品种胶树，对老胶园更多地使用化学刺激剂以增加产量等措施。

## 三、我国天然橡胶的发展

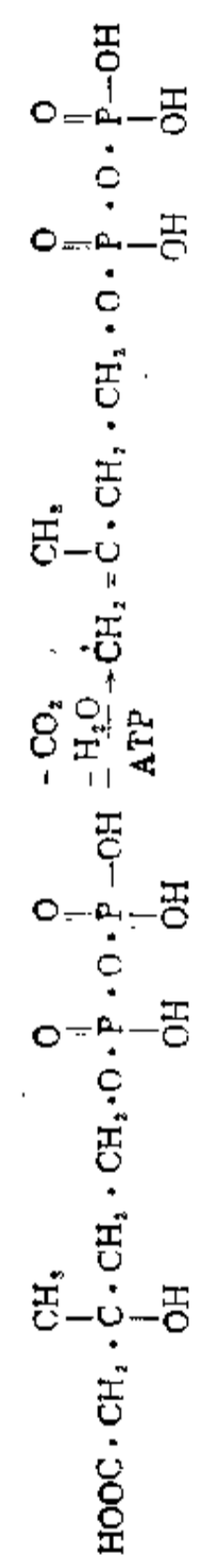
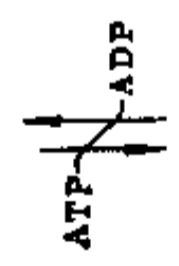
我国北纬18~24°的辽阔地区，热量高，雨量多，适宜于种植热带作物。但是，这个纬度范围远远超出世界公认的植胶地理极限，其气候条件与巴西橡胶树原产地的亚马逊河流域有很大差异，一般认为是植胶禁区。新中国成立后，农垦工作者通过科学实践，打破了国外近百年来所谓北纬15°以北是巴西橡胶树的植胶“禁区”的定论，成功地在北纬18°以北至北



乙酸 (acetic acid)      乙酰辅酶A (acetyl-CoA)      乙酰乙酰辅酶A (acetoacetyl-CoA)



3,3-羟基甲基戊酸-5-磷酸酯 (mevalonic acid-5-phosphate)      3,3-羟基甲基戊酸 (mevalonic acid)      3,3-羟基甲基戊二酰辅酶A (3,3-hydroxy-methylglutaryl-CoA)



3,3-羟基甲基戊酸-5-焦磷酸酯 (mevalonic acid-5-pyrophosphate)      异戊烯基焦磷酸酯 (isopentenyl pyrophosphate)

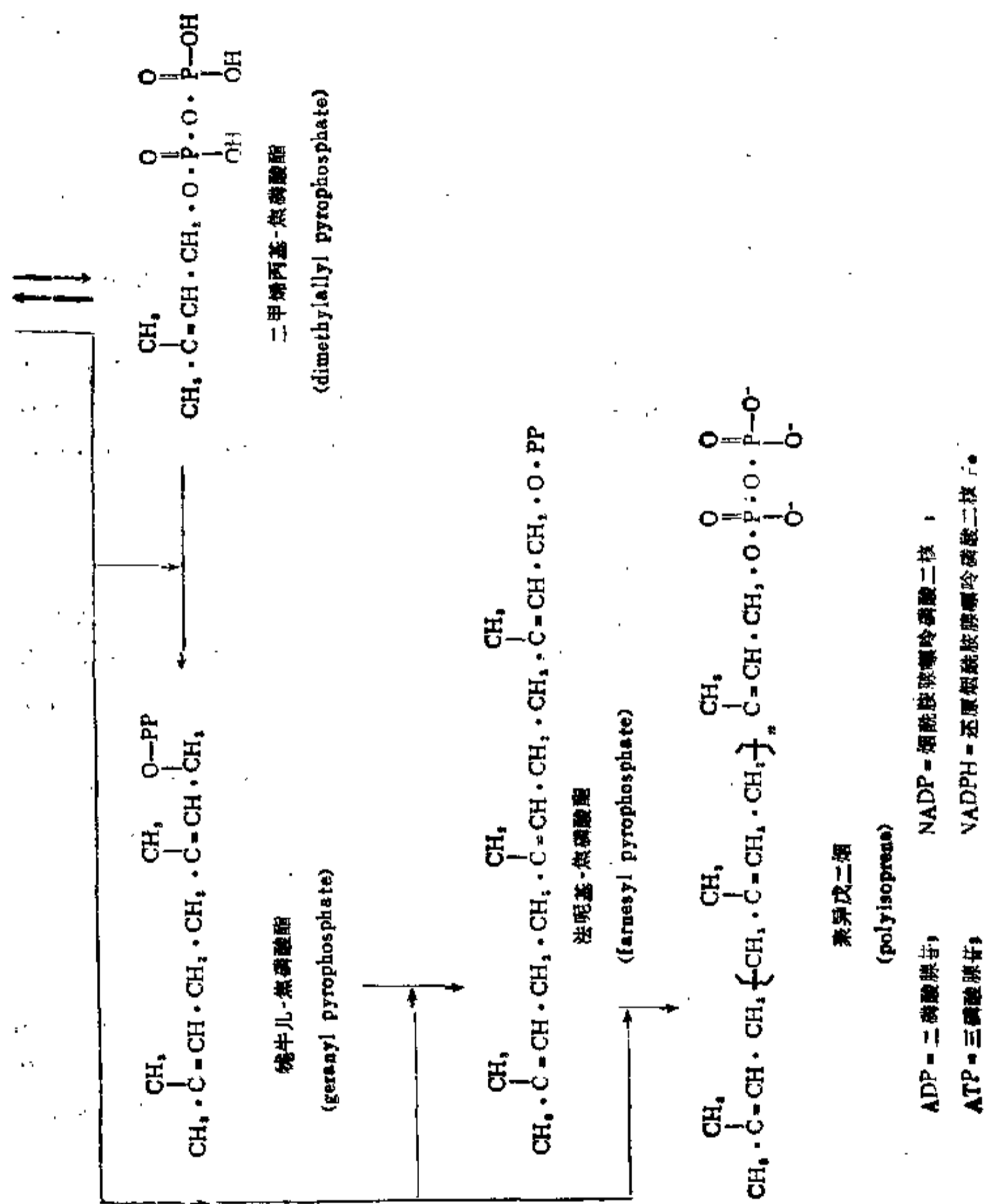


图1-1 天然橡胶生物合成全部历程

纬24°的广大地区种植巴西橡胶树，并获得较高的产量。到1990年，我国天然橡胶的年产量估计为30万吨，到本世纪末年产量约为45万吨。

## 第二节 天然橡胶的生物合成

巴西橡胶树的根、茎、叶、花、果以及种子等器官中均有乳管分布。当根和茎的皮层被刺伤或割破，叶片和花枝被折断时，胶乳即从伤口流出。割胶就是用锋利的割胶刀将树皮中的乳管割断而收集流出的胶乳。乳管分布在橡胶各种器官中的数量差异很大，在树干的皮层中最多。一般是在树干的树皮上割胶，既方便割胶工人操作，又可获得最多的胶乳。

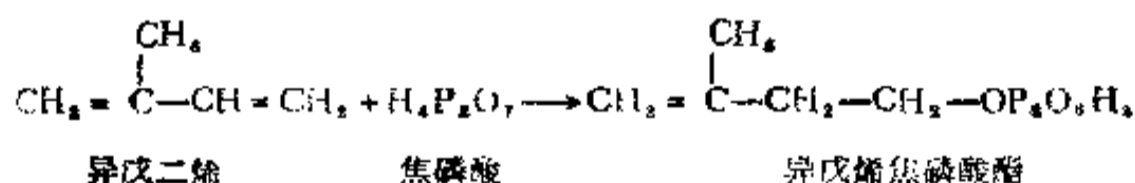
割胶的时间选择在早上日出前后，这段时间胶林内的空气湿度最高，胶树的蒸腾作用极其缓慢，乳管内膨压升高至1.0~1.3MPa(10~13atm)，当胶树树皮被割开时，胶乳受到强大的内压力作用，从乳管的割口迅速排出。排胶1~2小时后，由于胶树内膨压下降，胶乳排出的速度减慢，流量逐渐减少，胶乳变稠而滞留在割口上。当胶乳中部分水分蒸发以及胶乳凝固酶的作用，胶乳产生自然凝固，形成一条胶线，自动封闭乳管割口，这时胶树的排胶就完全停止。

橡胶树苗木在定植5~8年后，在离地面高为50cm处的树干，其围径到达50cm时，这些胶树就可以开始割胶。目前多采用半树周(半螺旋线)隔日割一次的割胶制度。我国垦区每年每株胶树割胶100~130次，少数地区可达140次。东南亚地区气温高，胶树越冬时间较短，每年每株胶树可割至150~160次。

### 一、天然橡胶的生物合成

天然橡胶在植物体内合成的过程，过去虽然进行了许多测定和试验，但只有在最近20多年中通过采用液体培养、组织培养、示踪原子以及其它的先进的实验和测试手段，研究青胶蒲公英、银胶菊和巴西橡胶的生物合成试验才有所进展，阐明了橡胶生物合成的机理，在实验室内用生物合成的方法已经制出极小量的橡胶。

天然橡胶生物合成的过程十分复杂。概要地说，糖是形成橡胶的原料，糖的代谢物乙酸、乙醛、丙酮酸在酶的参与作用下生成甲羟戊酸的中间产物，进一步反应生成活性异戊二烯焦磷酸酯，即异戊烯焦磷酸酯，这是异戊二烯和焦磷酸的简单加成产物：



异戊烯焦磷酸酯是许多天然产物的共同母体。虽然是同一母体，但在生物合成过程中由于不同的酶参与作用，可生成单萜烯、多萜烯、胆固醇、胆汁酸、类胡萝卜素、萜酮和生活细胞的主要成分——维生素A、E和K<sub>2</sub>等。1969年，天然橡胶生物合成专家F. Lynen明确地论述了天然橡胶生物合成的全部历程，见图1-1。

### 二、天然橡胶的分子量和结构

#### (一)分子量和分子量分布

天然橡胶是一种以异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物，其分子式是(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>，n值约为10000左右，分子量分布范围是很宽的，国外文献报道的分子量绝大多数是在3~3000万之间。分子量分布指数(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)在2.8~10之间。

国产实生树的橡胶，其 $M_w$ 为183万， $M_n$ 为26.7万，分子量分布指数为7；国产PB86无性系胶树的橡胶，其 $M_w$ 为164万， $M_n$ 为21.6万，分子量分布指数为7.59；实生树和无性系胶树共混合的胶乳制成的橡胶，其 $M_w$ 为129万， $M_n$ 为22.4万，分子量分布指数为8。

天然橡胶的分子量分布，一般认为具有双峰分布规律。在低分子量区域20~100万之间出现一个峰或“肩”，在分子量区域100~250万之间出现一个峰。所有无性系橡胶树的橡胶，其分子量分布都可以用三种曲线类型来分类，如图1-2。

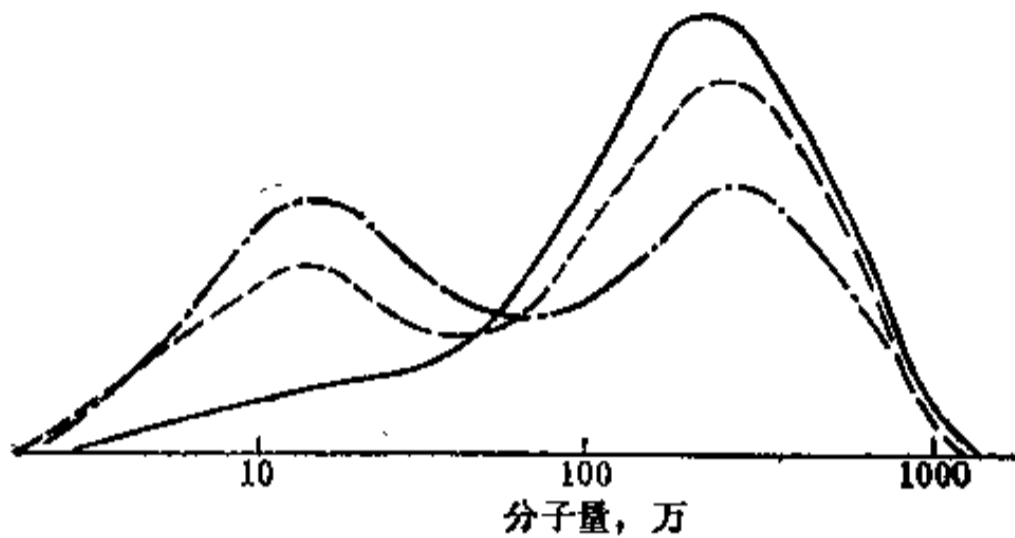


图1-2 天然橡胶分子量分布曲线类型

--- 1型  
- - - 2型  
—— 3型

图1-2中1型曲线是清晰的双峰分布，两峰高度几乎相等；2型曲线也是清晰的双峰分布，但其在低分子量区域内的峰较低；3型曲线是一个斜的单峰分布，在低分子量区域中形成一个“肩”或“小山丘”。

从分子量分布曲线的类型可以直接判断这种橡胶的操作特性和应用性能。因为低分子量的橡胶具有良好的操作特性，高分子量的橡胶具有较好的物理机械性能。所以双峰分布，两峰高度几乎相等的橡胶，低分子量与高分子量的橡胶几乎相等，就兼有良好的操作特性和应用性能。

不同品系的无性系胶树所产的橡胶，其平均分子量较高的属于3型曲线单峰分布；其平均分子量较低的属于1型曲线双峰分布，见表1-4。

表1-4 无性系橡胶的低分子量橡胶分数和分子量分布类型

无性系橡胶名称 <sup>①</sup>	低于 $5 \times 10^5$ 分子量的橡胶重量, %	分子量分布曲线类型	无性系橡胶名称 <sup>①</sup>	低于 $5 \times 10^5$ 分子量的橡胶重量, %	分子量分布曲线类型
RRIM 501	40	1型或2型	PB 5/51	18	3型
RRIM 513	34	2型	PB 86	27	2型
RRIM 600	33	2型	PR 107	28	2型
RRIM 605	36	1型或2型	GT 1	30	2型
RRIM 701	30	2型	RRIC 36	23	3型
RRIM 703	39	1型或2型	Tj 1	20	3型

①RRIM 系列，是马来西亚橡胶研究院选育出的品系编号。  
PB 系列，是马来西亚普兰伯沙胶园选育出的品系编号。  
PR 系列，是印尼橡胶试验站选育出的品系编号。  
GT 系列，是印尼公达太平胶园选育出的品系编号。  
RRIC 系列，是锡兰橡胶研究所选育出的品系编号。  
Tj 系列，是印尼雅兰芝胶园选育出的品系编号。

测定国产的PB86无性系橡胶也呈双峰分布，两峰最大值分别在10~20万以及230~300万的位置；实生树的橡胶呈单峰分布，但在低分子量区域内仍有一个“肩”形扁平的峰；混合

胶乳制成的橡胶，在低分子量区域内有一个较低峰的双峰分布，两峰最大值分别在9~15万以及200~250万的位置。

无性系胶树所产的橡胶，其分子量分布曲线呈双峰分布，不能忽视的是橡胶树体内有两种酶系统参与天然橡胶的生物合成，各自担负一个范围内分子量的橡胶合成任务。

## (二)分子排列方式

天然橡胶是在橡胶树体内生物合成的聚异戊二烯。但是，单体异戊二烯分子之间的排列是有不同方式的，将异戊二烯分子中碳原子位置顺序编号，见图1-3。天然橡胶的聚合基本上是一个异戊二烯的(1)位碳原子与另一个异戊二烯的(4)位碳原子连接起来的线状聚合物，所以称为1,4加成结构。然而在一个接一个的排列上有同方向的连接和反方向的连接两种方式，即顺式-1,4加成结构和反式-1,4加成结构，而反式加成结构又分 $\alpha$ 型和 $\beta$ 型两种，如图1-4。

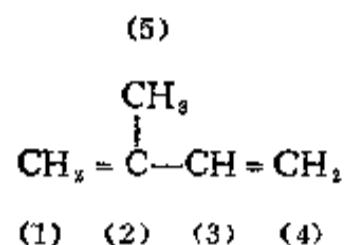


图1-3 异戊二烯分子碳原子编号

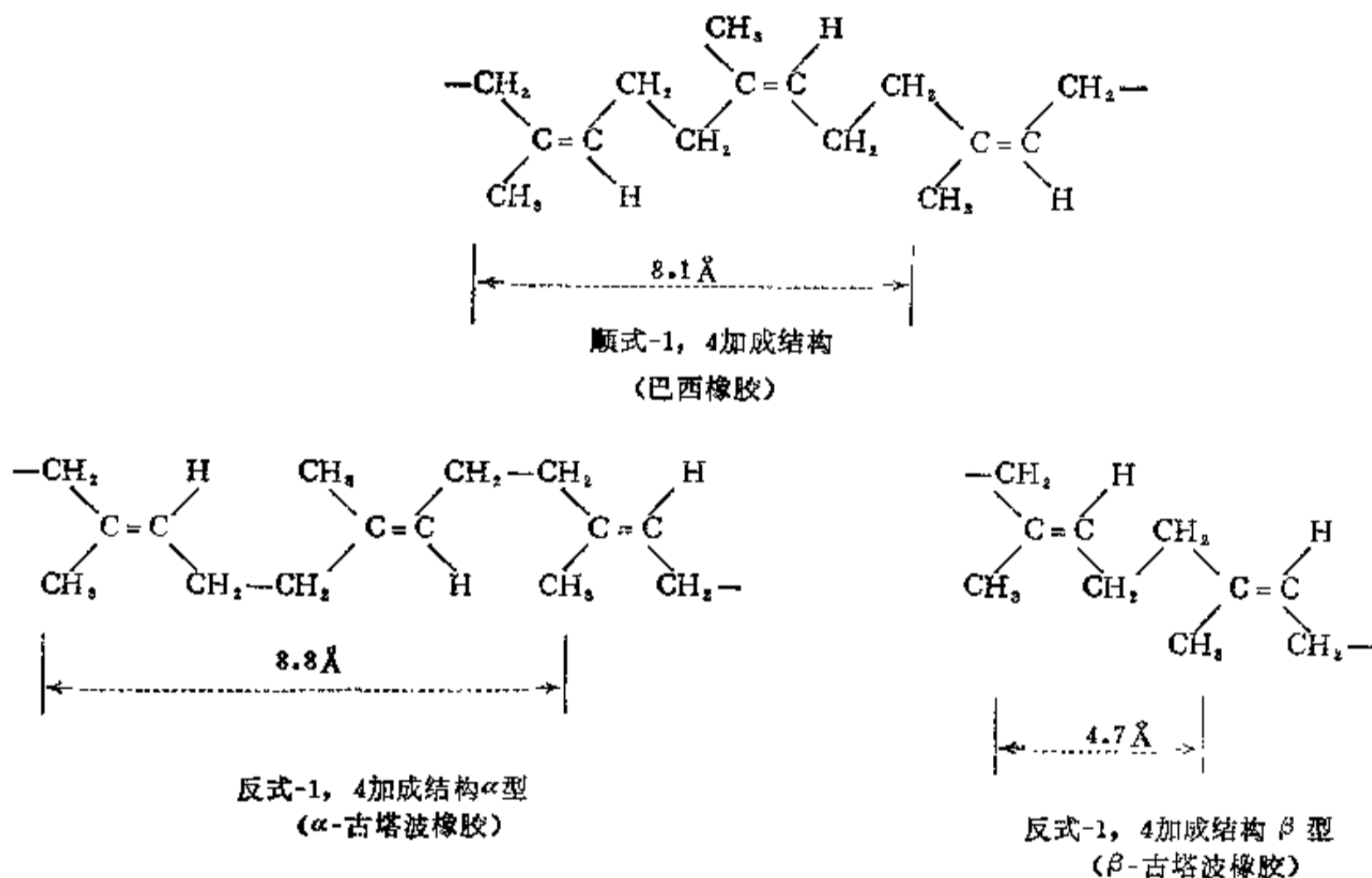


图1-4 天然橡胶顺、反式-1,4加成结构

巴西橡胶树体内合成的橡胶，至少有97%以上是顺式-1,4加成结构，没有1,2加成结构，但在红外光谱 $866\text{cm}^{-1}$ 波段出现有弱吸收带，可以认为可能存在3,4加成结构。聚异戊二烯顺式-1,4加成结构的结晶熔融温度为 $28^\circ\text{C}$ ，所以巴西橡胶在室温下具有弹性和柔软性，是名符其实的弹性橡胶。而反式-1,4加成结构的 $\alpha$ 、 $\beta$ 型，其结晶熔融温度分别为 $56^\circ\text{C}$ 和 $65^\circ\text{C}$ ，所以古塔波橡胶在室温下呈硬固体状态，实际上是具有塑料性质的橡胶。

现代橡胶工业使用的天然橡胶，几乎全部是从巴西橡胶树采集的，仅有极少量从银胶菊抽提出的顺式-1,4加成结构的银菊胶。而古塔波橡胶、巴拉塔橡胶和杜仲橡胶都是反式-1,4加成结构橡胶，产量极少。

### 三、天然胶乳的组分和性状

#### (一) 组分

在鲜胶乳中，除了绝大部分是水和橡胶之外，还有许多有机物和无机物，其中最多的是蛋白质、类脂物、白桦木皮醇和无机盐类。在鲜胶乳和氨保存胶乳中分析出的非橡胶组分列于表1-5和表1-6。

表1-5 新鲜胶乳的非橡胶组分（括号内为%）

新鲜胶乳、未加保存剂干胶含量(37)、总固体含量(40.5)

橡胶相(37)	<div>蛋白质(0.5)</div> <div>类脂物(0.9)</div> <div>金属：钙、镁、铜</div>	—	<div>脂肪和蜡</div> <div>磷脂(0.6)</div> <div>固醇和固醇酯</div>	—	<div>卵磷脂(0.48)</div> <div>脑磷脂(0.02)</div> <div>金属磷脂酸盐(0.1)</div>
---------	---	---	--	---	--

弗莱—威斯林粒子：类脂物、类胡萝卜素

乳清 (53)	<div>肌醇：白桦木皮醇(1~1.9)、不旋肌醇</div> <div>糖类：葡萄糖、半乳糖、果糖、蔗糖、戊糖</div> <div>蛋白质(0.5)：碱性蛋白质、橡胶蛋白、<math>\alpha</math>-球蛋白、酶、糖蛋白</div> <div>谷胱甘肽(0.01)</div>
	<div>游离氨基酸(0.08)</div> <div><div>丙氨酸、酪氨酸、谷氨酸、甘氨酸、亮氨酸、胱氨酸</div><div>半胱氨酸、苯基丙氨酸、<math>\gamma</math>-氨基丁酸、脯氨酸</div></div>
	<div>有机酸</div>
	<div>含氮碱(0.04)</div> <div><div>甲胺、水苏碱、葫芦巴碱、</div><div>丁二胺、戊二胺、生物碱</div></div>
	<div>核酸(0.004)</div> <div>焦磷酸核苷(0.003)：腺、胞嘧啶核、尿核</div> <div>无机酸根：碳酸根、磷酸根</div> <div>金属：钾、镁、铜、铁、钠、钙、钼</div>

底层部分 (10)	<div>氮化合物(0.2)：核酸、核苷酸、不溶性蛋白、其它金属氮化合物</div>
	<div>磷脂</div>
	<div>金属：钾、镁、钼、铜</div>
	<div>类胡萝卜素</div>
	<div>可溶性蛋白质(0.2)</div> <div><div>碱性蛋白质</div><div>橡胶蛋白其</div><div>它蛋白质酶</div></div> <div><div>丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、亮氨酸、赖氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、甲亮氨酸、苯丙氨酸</div></div>

表1-5中的组分为典型鲜胶乳的一般组分含量。分列为橡胶相、Frey-Wyssling粒子(这种粒子是由Frey-Wyssling于1929年发现并命名，简称为FW粒子)、乳清和底层部分四个大组分。每个大组分内所包含的小组分有些会在两个大组分中同时存在。表1-6所示系胶乳用氨保存，其化学组分发生了相当的变化，有些组分消失或增加，与鲜胶乳相比有很大的差异。

#### (二) 性状

天然胶乳的物理性质和胶体化学结构非常复杂，而且很不稳定，所以变异性很大。胶乳从胶树排出后，其成分、性质和结构都迅速地发生变化。

(1) 颜色 从胶树排出的胶乳，一般呈白色，但也有呈灰、紫、黄色的，甚至呈红色的。

表1-6 氨保存胶乳的非橡胶组分 (括号内为%)

普通氨保存胶乳 (含氮量 0.7%)	橡胶	蛋白质(0.36)
		类脂物: 蜡和脂肪(0.17)、磷脂、固醇和固醇酯
		高级脂肪酸(0.36)
		含氮碱 金属 类胡萝卜素
	乳清	胆碱(0.06)
		白桦木皮醇
		游离磷酸盐(0.01)
		甘油磷酸盐(0.4)
		脂肪酸(0.04) {
		高级脂肪酸(0.4) { 棕榈酸、硬脂酸、油酸
		花生酸、亚油酸
		挥发脂肪酸(0.02)、甲酸、乙酸、丙酸
		含氮碱(0.04)
		其它有机酸 { 草酸、柠檬酸、苹果酸、丙二酸、琥珀酸、 丁烯二酸、水合乙醛酸、丙酮酸、酒石酸、 氧代戊二酸
		蛋白质(0.25): 碱性蛋白质、 $\alpha$ -球蛋白
		游离氨基酸(0.14) { 丙氨酸、天氨酸、精氨酸、组氨酸、谷氨酸、酪氨酸、二羟 苯基丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸、 $\beta$ -基脯氨酸、蛋氨酸、苯基 丙氨酸、亮氨酸、鸟氨酸、脯氨酸、色氨酸、 $\gamma$ -氨氨酸、胱氨酸
		多肽金属
		磷酸镁铵
	淤渣	固醇苷

(2) 相对密度 胶乳的相对密度取决于橡胶含量的多少, 由于纯橡胶的相对密度为0.91, 当胶乳中橡胶含量越高时, 则其相对密度就越小。一般胶乳的相对密度范围在0.92~0.98之间。

3. 酸度 鲜胶乳呈酸性, pH 值变化不大, 一般在6.1~6.3之间。如果酸度超过这个范围, 则主要是掺杂了从胶树筛管中流出的物质所致。

4. 粘度 胶乳的粘度随橡胶含量的增加而增大, 当橡胶含量较低时对粘度的影响不大显著。橡胶含量为35%时, 粘度为4~15 mPa·s, 当含量升至60%时, 粘度升高至30~120 mPa·s。

### (三) 胶态化学结构

鲜胶乳是一种胶体水分散体系, 水和水溶性物质构成胶乳的连续相; 非水溶性的各种粒子构成胶乳的分散相。

#### 1. 连续相

胶乳的连续相中, 除了水之外, 还包括各种水溶性物质, 如蛋白质、糖、有机酸、脂肪酸和无机盐等。

#### 2. 分散相

胶乳的分散相包括有几种特殊的粒子。当胶乳在59000g(重力加速度)的高速离心1小时

后，能分开为4个区带，见图1-5。图中最上层是橡胶粒子；其次是FW粒子；然后是清澈的乳清；最下的是底层部分，主要是黄色体，也可能发现有些FW粒子正好在底层的上面或夹在底层之中。当胶乳在5℃以下收集与离心时，还可能清晰地看到11个区带。

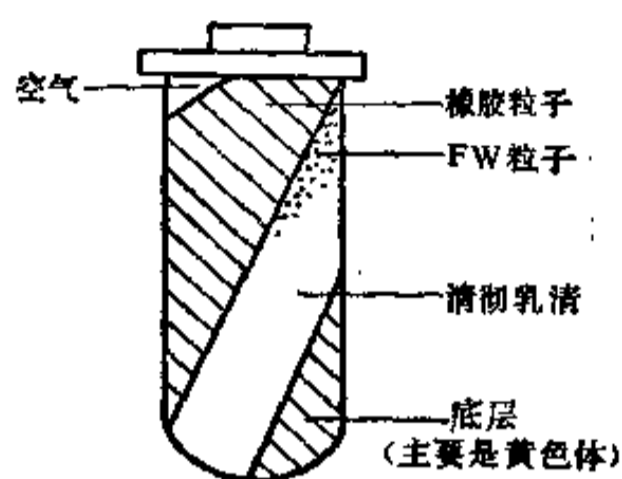


图1-5 鲜胶乳经离心后在离心管中  
主要区带的分布

(1) 橡胶粒子 在鲜胶乳中橡胶粒子约占胶乳体积的20~50%，粒子被一层由蛋白质和类脂物所组成的薄膜保护，粒子中的橡胶是非水溶性的，而且是分子的集合体，例如一个直径为 $0.1\mu\text{m}$ 的橡胶粒子中含有橡胶分子483个，其分子量为60万。橡胶粒子一般是 $0.02\sim 3\mu\text{m}$ 的球形粒子，但在一些无性系的成龄胶树所产的胶乳中，较大的粒子可能呈梨形。一种值得注意而有趣的现象，是直径大于 $0.4\mu\text{m}$ 的粒子不到4%，但却占胶乳中橡胶重量的85%左右。离心浓缩分出的胶清中，橡胶粒子的直径没有超过 $0.45\mu\text{m}$ 的。1g含橡胶40%的鲜胶乳，其中的橡胶粒子数约为 $4.7\times 10^{13}$ 个。

橡胶粒子外面吸附层由蛋白质和脂肪酸皂构成，并带负电荷，在胶乳中呈布朗运动。将胶乳置于电场中，粒子向阳极移动而沉积在阳极上。在胶乳中加入带正电荷的氢离子（如酸类）或金属离子（如盐类）时，就会引起胶乳凝固。如加入带负电荷的氢氧离子时，可使胶乳稳定，起抗凝固作用。

(2) 黄色体 非橡胶粒子中最多的黄色体，它是由薄膜包裹而成的球体，粒子直径为 $2\sim 5\mu\text{m}$ ，比橡胶粒子重，底层部分主要由黄色体组成。黄色体内部是一种水溶液，含有酸、无机盐、蛋白质、糖类和多酚氧化酶等。用淀粉凝胶电泳法测定，证明有8种蛋白质，在幼龄树的胶乳中，有些蛋白质是定向的原纤维。胶乳凝块暴露在空气或氧气中，颜色变深发暗，这是由于存在多酚氧化酶所引起的。鲜胶乳中黄色体的数量，对胶乳的粘度和胶体性质产生显著的影响。

(3) FW粒子 这是一种亮黄色并有很高的折射率的球形粒子，含有相当数量的类胡萝卜素。胶乳的颜色不仅取决于FW粒子的多少，还取决于FW粒子的着色程度。用氨保存的浓缩胶乳没有FW粒子，显然是在离心浓缩时被分离出去或在胶乳加氨时溶解于乳清中。

#### (四) 胶乳特性变异

胶乳的物理性质、化学组分和胶态化学结构常因胶树的品系、树龄、割胶部位、物候期、土壤和环境的不同而有不同程度的变异。幼树或老树的幼嫩枝条部分所产的胶乳，干胶含量比较低，乳黄比较多，橡胶粒子比较小，树脂和蛋白质含量比较高，无机物质也比较多。茎皮内层新生乳管的胶乳、发新芽和长新叶时期胶树产的胶乳、停割后再开割时期的胶乳、种在贫瘠土壤的胶树产的胶乳、强度割胶以及在干旱时期胶树产的胶乳，都会出现一些与幼龄树产的胶乳特性相同的情况。

#### 四、橡胶贮存硬化和醛基

巴西橡胶在制胶过程中和贮存期间，其粘度会自然增加，特别是在高温和低湿的条件下更为显著，这种现象是巴西橡胶特有的，称之为贮存硬化。B.C.Sekhar指出，造成巴西橡胶贮存硬化的原因，是聚异戊二烯分子中有醛基的存在，当橡胶在贮存时，醛基会发生缩合

作用，可能在一个橡胶分子内醛基发生缩合，或者一个橡胶分子与另一个橡胶分子中的醛基互相缩合，而使橡胶的粘度增加，直至全部醛基缩合作用完成后，橡胶的粘度才能稳定下来。使用一元羟胺试剂加入橡胶中，使之与橡胶中的醛基反应生成肟，以测定每个橡胶分子中的醛基数目，估算出每个巴西橡胶分子中有醛基数为9~35个。后来，A. Subramanian作了深入研究，并进行精确测定，计算出每个橡胶分子中只有一个醛基。

一元胺或二元胺类都能抑制巴西橡胶的硬化，其效果见表1-7。

表1-7 胺类化合物对橡胶贮存硬化的影响

处 理 (加入量占胶乳重0.5%)	门尼粘度 (小转子)		门尼粘度的增加		处 理 (加入量占胶乳重0.5%)	门尼粘度 (小转子)		门尼粘度的增加	
	贮存前	加速贮存后	处理前后粘度的变化	加速贮存后和贮存前的变化		贮存前	加速贮存后	处理前后粘度的变化	加速贮存后和贮存前的变化
未经处理 (对照)	38	83	—	45	一元胺				
二元胺					乙醇胺	40	44	2	4
对苯二胺	72	88	34	16	环己胺	40	45	2	5
联苯胺	70	85	32	15	羟胺	38	39	0	1
己二胺	50	84	12	34	氨基脲	38	40	0	2

提出巴西橡胶的醛缩理论以及醛基数的测定，解决了巴西橡胶贮存硬化的问题。在制胶生产上使用胺类化合物加入胶乳中，可以控制巴西橡胶的粘度，制成恒粘 (CV) 橡胶和低粘 (LV) 橡胶。

### 第三节 固体天然橡胶的基本特性

从胶园收集的胶乳或自然凝固的杂胶，制胶厂通过加工凝固、洗涤、压片、压炼、造粒和干燥，制成各种片状或颗粒状的固体天然橡胶。

#### 一、固体天然橡胶的化学组分

由于制胶工艺或方法不同，几种商品的天然橡胶的橡胶烃和它的化学组分略有差异，见表1-8和表1-9。

表1-8 不同等级天然橡胶的橡胶烃含量

橡 胶	橡胶烃, %	非橡胶成分 %	橡 胶	橡胶烃, %	非橡胶成分 %
薄白绉胶片	94.6	5.4	风干胶片	92.4	7.6
标准橡胶 5 号	94.0	6.0	纯烟毡绉胶片	93.6	6.4
特级烟胶片	92.8	7.2	褐绉胶片	93.6	6.4
三级烟胶片	92.6	7.4	厚毡绉胶片	93.6	6.4

表1-9 烟胶片、风干胶片和颗粒橡胶的化学组分

组 分	烟 胶 片	风干胶片	颗粒橡胶	组 分	烟 胶 片	风干胶片	颗粒橡胶
橡胶烃, %	92.8	92.4	94.0	水溶物, %	0.2	0.2	0.2
蛋白质, %	3.0	3.3	3.1	灰分, %	0.2	0.5	0.2
丙酮抽出物, %	3.5	3.2	2.2	水分, %	0.3	0.4	0.3

## 二、固体天然橡胶的物理性能

## (一)普通特性

天然橡胶无一定熔点, 加热后慢慢软化, 到130~140℃时则完全软化以至呈熔融状态, 到200℃左右开始分解, 到270℃时则急剧分解。在常温下稍带塑性, 温度降低则逐渐变硬, 0℃时弹性大幅度下降, 冷到-70℃时则变成脆性物质。受冷冻的生胶加热到常温, 可恢复原状。天然橡胶的普通特性见表1-10。

表1-10 巴西橡胶性能

性 能	生 胶	纯胶硫化胶	约50份炭黑硫化胶	硬 质 胶
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.913 (0.906~0.915)	0.970 (0.920~1.000)	1.120 (1.120~1.180)	1.170 (1.130~1.180)
体积膨胀系数 $\beta = (1/V)(\partial V/\partial T), K^{-1}$	$670 \times 10^{-6}$	$660 \times 10^{-6}$	$530 \times 10^{-6}$ (450~550) $\times 10^{-6}$	$190 \times 10^{-6}$
热性能				
玻璃化温度, K	201 (199~204)	210 (201~212)	208	353
比热容 ( $C_p$ ), kJ/(kg·K)	1.905	1.828	1.494	1.385
$\partial C_p/\partial T$ , kJ/(kg·K <sup>2</sup> )	$3.54 \times 10^{-3}$	—	—	—
导热率, W/(m·K)	0.134	0.153	0.280	0.163
燃烧热, MJ/kg	-45	-44.4	—	-33.0
平衡熔融温度, K	301 (303~312)	—	—	—
结晶熔融热, kJ/kg	64.0	—	—	—
光性能				
折射率( $n_D$ )	1.5191	1.5264	—	1.6
$dn_D/dT$ , K <sup>-1</sup>	$-37 \times 10^{-6}$	$-37 \times 10^{-6}$	—	—
电性能				
介电常数(1kHz)	2.37~2.45	2.68 (2.5~3.0)	—	2.82 (2.8~2.9)
消散常数(1kHz)	0.001~0.003	0.002~0.04	—	0.0043~0.009
电导率(60s), fS/m	2~57	2~100	—	2~3000
机械性能				
压缩性				
$B = -(1/V_0)(\partial V/\partial P), MPa^{-1}$	$515 \times 10^{-6}$	$514 \times 10^{-6}$	$410 \times 10^{-6}$	$240 \times 10^{-6}$
$\partial B/\partial P, MPa^{-2}$	$-2.1 \times 10^{-6}$	$-2.4 \times 10^{-6}$	$-1.8 \times 10^{-6}$	$-0.41 \times 10^{-6}$
$\partial B/\partial T, (MPa \cdot K)^{-1}$	$+2.3 \times 10^{-6}$	$+2.1 \times 10^{-6}$	$-1.8 \times 10^{-6}$	$+1.1 \times 10^{-6}$
热压力系数				

性能	生 胶	纯胶硫化胶	约50份炭黑硫化胶	硬 质 胶
$r = B/\beta, \text{MPa/K}$	—	1.22	—	—
$\partial r / \partial T, \text{MPa/K}^2$	—	-0.0052	—	—
体积弹性模量 (等温), GPa	1.94	1.95	2.44	4.17
体积弹性模量 (绝热), GPa	2.27	2.26	—	—
体积波速( $v_b$ ) (纵向波) km/s	1.58	1.58	1.49	—
$\partial v_b / \partial T, \text{m/(s} \cdot \text{K)}$	-3	-3	—	—
条形(纵向)波速 $v_1(1\text{kHz}), \text{m/s}$	—	45 (35~51)	141	1540
$\partial v_1 / \partial T, \text{m/(s} \cdot \text{K)}$	—	-0.2	—	6
扯断伸长率, %	—	750~850	550~650	(3~8)
拉伸强度, MPa	—	17~25	25~35	60~80
应力-应变曲线初始斜率	—	1.3	3.8~8.0	3000
杨氏模量 $E(60\text{s}), \text{MPa}$	—	(1.0~2.0)	—	—
剪切模量 $G(60\text{s}), \text{MPa}$	—	0.43 (0.3~0.7)	1.3~2.0	600
剪切柔量 $J(60\text{s}), \text{MPa}^{-1}$	—	2.3 (1.5~3.5)	0.5~0.7	0.0017
蠕变速率 $(1/J)(\partial J / \partial \log t), \text{unit } \log t, \%$	—	2 (1~3)	8 (7~12)	—
复合动态剪切模量 $G^*(1\text{Hz})$	—	—	—	—
贮存模量 $G', \text{MPa}$	0.41 (0.34~0.56)	0.41 (0.31~0.60)	6.2 (1.9~13)	1100
损失模量 $G'', \text{MPa}$	0.029 (0.027~0.045)	0.0063 (0.0052~0.030)	0.68 (0.32~1.3)	45
损失角正切 $G''/G'$	0.09 (0.07~0.13)	0.016 (0.01~0.05)	0.11 (0.10~0.17)	0.040
回弹率, %	75~77	75~84	60 (45~55)	63~67

天然橡胶具有很好的弹性, 弹性模量为 2 ~ 4 MPa, 约为钢铁的 1/30000, 而伸长率为钢铁的300倍, 塑料的伸长率虽然和天然橡胶接近, 但弹性模量大30倍。

天然橡胶的回弹率在 0 ~ 100℃ 范围内可达 50 ~ 85% 以上, 升温至 130℃ 时, 仍能保持正常的使用性能, 当低于 -70℃ 时, 才丧失弹性而成为脆性物质。

弹性伸长率最大可达 1000%。在 350% 范围内伸缩时, 其永久伸长变形的变化见表 1-11。

表1-11 天然橡胶生胶的伸长与变形的关系①

原始伸长 %	在室温下伸长 后放松10天后 测定的变形, %	再加热至 100℃经1小 时冷却后测定 回缩率, %	永久伸长变形 %	原始伸长 %	在室温下伸长 后放松10天后 测定的变形, %	再加热至 100℃经1小 时冷却后测定 回缩率, %	永久伸长变形 %
50	7.5	0	7.5	200	40.0	12.5	27.5
100	20.0	2.5	17.5	250	55.0	25.0	30.0
150	27.5	7.5	20.0	350	125.0	72.5	52.5

①试片为条状烟胶片, 按额定伸长率在 48℃ 伸长 30 分钟。

天然橡胶是一种结晶性橡胶，自补强性大，具有非常好的机械强度。纯胶硫化胶的拉伸强度为17~25MPa，炭黑补强的硫化胶可以提高到25~35MPa，在高温（93℃）下的强度损失为35%左右。

生胶的拉伸强度和伸长率随温度的变化而发生变化，见表1-12。

表1-12 生胶在不同温度下的拉伸强度和伸长率①

试验温度, °C	拉 伸 速 度				试验温度, °C	拉 伸 速 度			
	每秒 3%		每秒14%			每秒 3%		每秒14%	
	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %		拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %
-185	50.3	0	57.8	0	20	1.0	1020	2.6	1280
-80	15.7	50	—	—	40	0.4	1100	1.1	1140
-20	—	—	30.4	1250	60	0.3	1900	0.7	2000
0	4.1	1070	6.9	1000	80	0.2	500	0.3	1920

①在20℃用光面烟胶片制成的哑铃状试片。

纯胶硫化胶的500%定伸应力为2~4 MPa，700%定伸应力为7~10MPa；炭黑配合的硫化胶的300%定伸应力为6~10MPa，500%定伸应力为12MPa以上。

纯胶硫化胶耐屈挠性较好，屈挠20万次以上才出现裂口。这是由于天然橡胶的滞后损失小，在多次变形时生热低的结果。

## (二)气密性

天然橡胶具有较好的气密性，其渗透系数为 $2.969 \times 10^{-12} \text{H}_2(\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 。橡胶对氮、氢、氧、氮、二氧化碳和甲烷的溶解度系数、扩散系数和透过系数的特性见表1-13。空气等气体透过天然橡胶的速率见表1-14。

表1-13 天然橡胶的气密性 (25℃)

气 体	溶解度系数 $\text{cm}^3/\text{cm}^3(101325\text{Pa})$	透过系数 $10^{-8} \cdot \text{cm}^3/\text{s}$ (101325Pa)	气 体	溶解度系数 $\text{cm}^3/\text{cm}^3(101325\text{Pa})$	透过系数 $10^{-8} \cdot \text{cm}^3/\text{s}$ (101325Pa)
氮	0.011	23.7	氮	0.055	6.1
氢	0.037	37.4	二氧化碳	0.90	99.6
氧	0.112	17.7			

表1-14 天然橡胶的气透率

气 体 名 称	空气	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
气透率(15℃, 101325Pa) $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot 24\text{h})$	2.5	28	1.88	11.2	1.38	4.5

## (三)吸水性

天然橡胶的吸水性，随制胶过程中胶乳的凝固浓度、保存剂和凝固剂的种类、洗压和干燥等条件不同而有差异，因此，不同的产品种类的吸水性有明显的差异，见表1-15。

表1-15 各种天然橡胶的吸水性

胶种	达到平衡时橡胶的吸水量, %			胶种	达到平衡时橡胶的吸水量, %		
	空气相对湿度, %				空气相对湿度, %		
	75.2	84.8	97.2		75.2	84.8	97.2
烟胶片	0.45~0.58	0.68~0.89	1.91~2.85	胶乳喷雾干燥橡胶	2.75	4.38	>13.44
绉胶片	0.39	0.56	1.33	巴拉塔胶	0.92	1.43	4.62
熟化绉胶片	0.40	0.64	1.94				

## (四)化学性质

天然橡胶因有不饱和的双键, 是一种化学反应较强的物质。每一个双键形成一个活化点, 分布在整個橡胶分子的长链中, 支配着橡胶的化学变化, 其反应分为加成、取代、环化和裂解, 由此可变成硫化胶及其它多种改性橡胶或橡胶衍生物。

## 1. 硫化

天然橡胶与硫化体系均匀地混合, 在一定温度和压力下反应一定时间, 就由线型结构的生胶变成网状结构的硫化胶。

## 2. 老化

天然橡胶在空气中容易与氧进行自动催化氧化的连锁反应, 分子链断裂或过度交联, 橡胶发生粘化和龟裂, 使物理机械性能下降, 这就是老化。光、热、屈挠变形和铜、锰、铁等金属都能促进橡胶老化, 未加防老剂的橡胶在强烈阳光下曝晒4~7天后即出现龟裂现象; 与一定浓度的臭氧接触, 甚至在几秒钟内即发生裂口。不耐老化是天然橡胶的致命弱点。然而通过添加防老剂, 可改善其老化性能。使其在阳光下曝晒两个月, 看不出有多大的变化, 在仓库内贮存三年后仍可照常使用。

橡胶在高温下老化速率加快, 一般是按温度每增加10℃, 则时间缩短1倍的规律发展。如超过130℃, 使用寿命大大缩短。在低温下长期贮存时, 则橡胶容易发生结晶, 使橡胶变硬; 在0℃左右, 硫化胶结晶达到50%时需37.5天, 而生胶仅需6天。但是, 这种结晶是可逆的, 一经升温又会恢复原来的弹性状态。

生胶在阳光下曝晒、受热和在一些金属化合物的影响下, 其塑性保持率(Plasticity retention index, 简称PRI) 发生的变化见表1-16~表1-18。

表1-16 天然橡胶受太阳曝晒后塑性保持率的变化

胶种	湿 橡 胶			干 橡 胶		
	太阳曝晒时间,h					
	0	3	6	0	3	6
烟 胶 片	94	100	92	94	81	63
胶杯凝块胶	88	85	84	88	61	49
特一级再炼胶	37	37	35	37	20	12
特二级再炼胶	22	20	17	22	10	7

表1-17 天然橡胶受热后塑性保持率的变化

胶 种	烘 干 时		烘 干 后			
	60℃		60℃		100℃	
	60℃	100℃	1天	3天	1天	3天
烟 胶 片	93	79	102	89	76	—
特一级绉胶片	37	51	36	35	降解	—
特二级绉胶片	37	46	32	31	降解	—

表1-18 胶乳颗粒胶受金属盐污染后对塑性保持率的影响

金属盐, %	塑性保持率, %	金属盐, %	塑性保持率, %
0	94	0.05 硫酸铁	83
0.05 硫酸铜	氧化	0.1 硫酸铁	53
0.1 硫酸锰	94	0.2 硫酸铁	44
0.2 硫酸锰	72		

## (五) 耐介质性质

## 1. 耐酸碱性能

天然橡胶具有较好的耐碱性能, 但不耐强酸, 其耐酸碱性能见表1-19。

表1-19 天然橡胶的耐酸碱性能

酸碱种类	浓度, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
盐酸	可好	好	好	可	可					
硫酸	可好		可		好				优好	好
硝酸										
氢氟酸										
乙酸										
烧碱										
纯碱										
氨水										

## 2. 耐溶剂性能

天然橡胶为非极性橡胶, 因此, 只能耐一些极性溶剂, 而在非极性溶剂中则膨胀, 其耐油和非极性溶剂性很差, 见表1-20。

表1-20 天然橡胶的耐溶剂性能

溶 剂	最大溶胀 %	溶胀时间 <sup>①</sup> h	增 加 <sup>②</sup> %	溶 剂	最大溶胀 %	溶胀时间 <sup>①</sup> h	增 加 <sup>②</sup> %
三氯甲烷	651	71	24.0	石蜡油	303	460	1.0
四氯化碳	659	133	8.0	环己烷	453	160	—
二硫化碳	583	42	18.0	环己酮	158	—	—
四氢化萘	564	370	17.9	环己醇	50	—	8.7
十氢化萘	510	360	19.6	乙酸环己酯	307	—	—
松节油	483	390	69.0	苯甲醚	323	163	3.4
苯	498	92	9.0	硝基苯	145	400	3.4
甲苯	504	—	—	乙酸戊酯	237	168	13.0
二甲苯	601	101	7.6	乙醚	243	39	3.0
石油醚	234	—	—	丙酮	3	150	—
汽油	389	90	8.4				

①达到物理饱和需要的时间。

②100小时内实际增加重量%。

## 第四节 通用固体天然橡胶

### 一、产品种类和名称

在国际市场上，天然橡胶产品的种类和等级繁多，名称各异。根据1979年国际橡胶质量和包装会议（IRQPC）修订的《天然橡胶等级质量和包装国际标准（绿皮书）》（International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades “THE GREEN BOOK”）规定，天然橡胶使用外观分级方法进行分级的有8个胶种，共分35个级别。这些片状胶仍沿用原来的名称，如棱烟胶片（ribbed smoked sheets，简称为RSS）、风干胶片（air dried sheets，简称为ADS）和绉胶片（crepes）等，而国际标准公布的天然橡胶规格（ISO2000—1978）将天然橡胶生胶分为5个级别，按生胶理化性能：杂质含量、塑性初值、塑性保持率、氮含量、挥发分含量、灰分含量和颜色限度“拉维邦单位”（Colour limit “Lovibond Scale”）等7项指标进行分级。从此，通用天然橡胶随分级方法的不同而名称就有差异。凡使用外观分级的片状胶，仍使用原来的烟胶片、风干胶片或绉胶片的传统名称；凡使用国际标准规定的生胶理化性能项目及指标进行分级的生胶，不论是烟胶片、风干胶、绉胶片还是颗粒胶（granular rubber）或碎裂胶（crumb rubber）都称为国际标准天然生胶，或简称为标准胶。例如胶包上打的标志为“标准胶—5—烟胶片”，其意思是胶包内是烟胶片，按理化性能分级为5号标准胶。其它标志依此类推，即有标准胶—10—烟胶片、标准胶—20—烟胶片或标准胶—50—烟胶片等标志，若上述几种橡胶是马来西亚生产的，则相应的名称为：SMR—5—RSS、SMR—10—RSS、SMR—20—RSS或SMR—50—RSS。若是斯里兰卡或印度尼西亚生产的，则分别用SLR或SIR代替上述标志中的SMR<sup>①</sup>。凡标有标准胶名称的天然橡胶，就按理化性能进行分级，而不再使用外观分级方法进行分级。

事实上，国际市场分别使用两种分级方法，各成系统，互不干扰。但是，片状胶则可以在两种方法中选择一种进行分级。

### 二、原料和产品的关系

从巴西橡胶树割取的胶乳，因收集的条件和方法不同，有鲜胶乳（fresh latex或field latex）、胶杯凝胶（cup lump）、自凝胶块（slab）、胶线（tree lace或tree scrap）、皮屑胶（tree bark scrap）和泥胶（earth scrap）等原料，又由于加工方法不同而制成各种产品。使用的原料和制成的产品的关系见表1-21。

①ISNR = India standard natural rubber;

SIR = Standard Indonesian rubber;

SLR = Standard Sri Lanka rubber;

SMR = Standard Malaysian rubber;

SSR = Specified Singapore rubber;

TTR = Thai tested rubber.

表1-21 巴西橡胶树产的胶乳形成的原料和加工制成的产品种类

在胶园或工厂收集的原料	经制胶厂加工制成的产品种类
鲜胶乳 (田间胶乳)	1. 固体橡胶: 烟胶片、风干胶片、白绉胶片、浅色绉胶片、全乳绉胶片、乳黄绉胶片、纯烟绉胶片、浅色颗粒胶、较高级别颗粒胶、恒粘和低粘橡胶、纯化橡胶、散粒橡胶、充油橡胶、环化橡胶、环氧化橡胶、易操作橡胶、接枝橡胶、氯化橡胶、氢氯化橡胶、热塑性天然橡胶、增塑橡胶、炭黑母炼胶、粘土母炼胶、难结晶橡胶、液体天然橡胶以及其它改性天然橡胶 2. 胶乳: 离心浓缩胶乳、膏化浓缩胶乳、蒸发浓缩胶乳、电凝法胶乳、预硫化胶乳、接枝胶乳以及其它改性成特制胶乳
胶杯凝胶	颗粒胶、胶园褐绉胶片、薄褐绉胶片(再炼胶)、混合绉胶片、厚毡绉胶片和充油橡胶等
自凝胶块	颗粒胶、厚和薄胶园褐绉胶片、薄褐绉胶片、混合绉胶片、厚毡绉胶片和充油橡胶等
胶 线	较低质量的颗粒胶、胶园褐绉胶片、混合绉胶片、厚毡绉胶片和充油橡胶等
皮 屑 胶	硬平树皮绉胶片、再炼胶、厚毡绉胶片和标准平树皮绉胶片等
泥 胶	标准平树皮绉胶片和硬平树皮绉胶片

### 三、制 胶

通用天然橡胶的制胶方法, 主要分为胶乳保存、清除杂质、混合或掺合、凝固、凝块脱水或压片、造粒、干燥、检验和包装等工序。但因收集的原料不同, 制胶工艺和设备各有差异。

#### (一) 鲜胶乳的保存

##### 1. 胶乳自然凝固

胶乳从胶树流出来后经几小时就会自然凝固。胶乳发生自然凝固的原因通常有三种理论解释: 一种理论认为是由于细菌在胶乳内不断产生挥发脂肪酸, 降低了胶乳的 pH 值, 从而导致胶乳自然凝固; 另一种理论认为是由于胶乳中形成高级脂肪酸并吸附在胶乳中的橡胶粒子上, 这些羧酸根同金属离子结合, 生成羧酸盐而导致胶乳自然凝固; 第三种理论认为胶乳中存在解蛋白酶, 即凝固酶和过氧化物酶, 作用于胶乳中橡胶粒子的蛋白质层, 破坏了橡胶粒子表面的吸附层, 使橡胶粒子失去稳定性而互相粘结, 导致胶乳自然凝固。事实上, 胶乳从胶树流出后, 就处于胶园的复杂环境之中, 往往是上述三种导致胶乳自然凝固的因素共同存在, 而且同时发生作用。在胶乳加工生产中, 要克服胶乳自然凝固, 必须要注意环境温度、胶树的物候期、胶树品系、割胶强度、细菌污染、保存剂种类和用量等各种因素。

##### 2. 鲜胶乳的保存剂

近年来, 为了提高天然胶乳的质量, 解决制胶厂向大型化发展, 以提高产品质量和经济效益。针对目前无性系胶树所产的胶乳稳定性逐年下降的问题, 研究复合保存剂以代替传统的氨、甲醛、氢氧化钠、碳酸钠、亚硫酸钠、五氯酚钠和硼酸等单一使用的保存剂。从试用一百多种新的保存剂和复合保存剂中, 筛选出比较好的有10多种, 它们是: 四甲基二硫化秋兰姆(TMTD)、四乙基二硫化秋兰姆(TETD)、水合肼(HH)、中性硫酸羟胺(HNS)、硼酸(BA)、氧化锌、氯化-3, 5, 7-三吡-1-偶氮金刚烷(Dowicil 75)、2, 2-甲叉双(4-氯酚)(Panacide)、1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮(Proxol CRL)、二乙基氨基肼酸锌(ZDC)和二甲基胺乙苯酚(DMP-30)等。其中复合保存剂有下列几个系统:  $\text{NH}_3/\text{HNS}$ 、

$\text{NH}_3/\text{TMTD}/\text{ZnO}$ 、 $\text{NH}_3/\text{TETD}/\text{ZnO}$ 、 $\text{NH}_3/\text{TMTD}/\text{HH}$ 、 $\text{NH}_3/\text{TMTD}/\text{HNS}$ 、 $\text{NH}_3/\text{ZDC}/\text{ZnO}$  和  $\text{NH}_3/\text{BA}$ 。

上述的复合保存剂共同的特点是以氨为基础，配上各种杀菌剂或毒酶剂，利用其协同效应而收到比较理想的保存效果。它们对胶乳保存所起的作用扼要叙述如下。

氨是最早使用的保存剂，是碱性杀菌剂，能杀死胶乳中多种细菌。氨能与胶乳中产生不稳定作用的镁离子反应，使之生成磷酸铵镁沉淀；可把游离的脂肪酸转化成增加胶体稳定性的脂肪酸铵皂；中和挥发脂肪酸，减弱这些酸的氢离子的不稳定作用；能同胶乳中的葡萄糖和果糖反应生成醛氨络合物或酮氨络合物，断绝胶乳中的细菌的给养。但是，对于抗氨的细菌和酶的活动却无能为力，因而需要使用其它杀菌剂和毒酶剂配伍，以便协同发挥对胶乳的保存作用。

羟胺及其盐类能与胶乳中的糖类起反应，减少供细菌代谢作用需要的糖，起到杀菌的作用。

氧化锌是一种良好的毒酶剂，能与TMTD产生螯环化反应，生成二硫代氨基甲酸锌，成为著名的“福镁锌”（ZDMC）杀菌剂，从而在TMTD/ZnO系统中具有毒酶和杀菌的双重效力。

至于TMTD的杀菌作用，是符合杀菌剂分子结构上具有两种基团的条件，即毒性基团和

助毒基团。 $\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ -\text{C}-\text{S}- \end{array}$  是毒性基团，连在M原子上的烷基是助毒基团，具有亲脂性，能促进毒剂透过细胞的脂肪屏障层，发挥杀菌的作用。由于烷烃分子量越小，脂溶性越强，则毒性越高，所以TMTD能与 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 组成络合物，夺取蛋白质或琥珀酸酶中的金属离子，从而抑制细胞的代谢作用而起到毒酶的效果。

### 3. 保存剂的选择和对生胶质量的影响

制造固体生胶和浓缩胶乳所使用的鲜胶乳保存剂和用量是不同的。就是在固体生胶中，烟胶片、白绉胶片和颗粒胶的鲜胶乳保存剂的选择和使用也有很大的差异。

对制造固体生胶所使用的胶乳保存剂的具体要求是，有效时间只限于胶乳运抵工厂，在加碱凝固之前这段时间；碱性不宜过强，用量不宜过高；不会加深生胶的颜色；不会延误干燥时间以及降低产品的性能。

(1) 常用保存剂的保存时间 在制造生胶的工艺中，常用的保存剂及其对鲜胶乳的有效保存时间见表1-22。

表1-22 固体生胶用的胶乳保存剂及用量和保存时间

保 存 剂	用量，鲜胶乳重%	保存时间，h	保 存 剂	用量，鲜胶乳重%	保存时间，h
氨	0.04~0.10	6~24	甲醛/碳酸钠	0.02/0.1	6~12
亚硫酸钠	0.05~0.15	6~10	$\text{NH}_3/\text{BA}$	0.03/0.2	11~16
甲醛	0.02~0.03	5	$\text{NH}_3/\text{HNS}$	0.05/0.05	12~20
碳酸钠	0.08~0.10	6~12	$\text{NH}_3/\text{TMTD}/\text{ZnO}$	0.03/0.007/0.007	36

### (2) 保存剂对产品质量的影响

a. 氨 普遍用于烟胶片、风干胶片和颗粒胶的鲜胶乳的保存，但不适用于白绉胶片、浅色绉胶片或浅色标准胶，因为氨使生胶的颜色变深，使之达不到白绉胶片或浅色胶的色泽指标。

氨用量的增加会明显地降低生胶的塑性保持率，这是氨破坏了胶乳中天然防老剂而使老化性能下降的缘故，也有使硫化胶出现“软化”的倾向。

b. 亚硫酸钠 广泛应用于白绉胶片和浅色绉胶片的鲜胶乳的保存。它既有抗凝固作用，又有漂白的效果。若在胶园或胶乳运输罐中使用亚硫酸钠作保存剂，就可以相应地减少在制胶厂中使用漂白剂亚硫酸氢钠的用量。亚硫酸钠也适用于烟胶片、风干胶片和颗粒胶等鲜胶乳的保存，制出的生胶色泽浅黄，硫化胶的拉伸强度稍有提高。其缺点是保存时间比较短，生胶的干燥时间比用氨的要延长20%左右，同时生胶在贮存时容易吸潮和发霉。

c. 甲醛 用于鲜胶乳的保存有效时间比较短，当增加用量时，虽可延长保存时间，但胶乳出现严重的稠化现象，使胶乳的过滤和澄清操作产生困难。用甲醛保存的胶乳制出的生胶呈红褐色，胶片变硬，有时会出现“皮革化”现象。但对使用外观分级法进行分级的胶片而言，可得到胶片的外观具有干爽无滑腻感觉的一定好处，然而这种生胶的门尼粘度和硫化胶的拉伸强度都有显著的下降。用甲醛作保存剂，胶片的干燥时间要比用氨的缩短20~50%。

d. 碳酸钠 用作鲜胶乳的保存剂除了保存的效果不够理想之外，更重要的是在胶乳加酸凝固时，与酸作用生成大量的二氧化碳气体，使胶片布满大小气泡，严重地影响胶片的外观质量。使用碳酸钠时，生胶门尼粘度稍有增加，而硫化速率明显下降。

e.  $\text{NH}_3/\text{BA}$  氨与硼酸并用，专供浅色标准胶和浅色绉胶片的鲜胶乳保存之用，制出的生胶颜色浅黄。由于氨和硼酸对硫化速率的影响相互抵消，所以对硫化速率没有影响，而对塑性初值和塑性保持率有良好的影响作用，见表1-23。

表1-23 鲜胶乳保存后制得的生胶性能

鲜胶乳保存剂	胶乳保存 天 数	性 能						
		拉 伸 值	PO	PR1	氮, %	灰 分 %	$\Delta P$ ①	VR②
标准胶, 浅色5号								
0.03% $\text{NH}_3$ + 0.2% BA	0	6.0	45	93	0.34	0.38		
0.035% $\text{NH}_3$ + 0.2% BA + 0.025% TMTD/ $\text{ZnO}$	0	6.0	30	73	0.36	0.38		
	1	4.5	44	89	0.36	0.44		
	3	7.0	40	84	0.33	0.40		
	4	10.0	40	78	0.30	0.40		
0.2% NaOH + 0.025% TMTD/ $\text{ZnO}$	0	4.5	29	53	0.43	0.36		
	1	5.0	44	80	0.37	0.33		
	3	5.0	45	67	0.40	0.48		
	4	4.5	44	68	0.36	0.47		
0.15% NaOH + 0.025% TMTD/ $\text{ZnO}$	4	5.0	50	76	0.36	0.38		
恒粘胶								
0.05% $\text{NH}_3$ + 0.05% HNS	0		35	89	0.34		2.5	54
	1		33	83	0.40		8.0	52
0.05% $\text{NH}_3$ + 0.05% HNS + 0.025% TMTD/ $\text{ZnO}$	1		33	83	0.38		3.0	54
	3		33	77	0.32		6.0	53
	4		33	66	0.35		6.0	53
	7		33	67	0.34		6.0	53
0.05% $\text{NH}_3$ + 0.025% TMTD/ $\text{ZnO}$ (对照)	0		45	85	0.39		5.5	72

①  $\Delta P$ 为加速贮存硬化前后塑性值之差。

② VR为门尼粘度值。

f.  $\text{NH}_3/\text{HNS}$  氨与中性硫酸羟胺并用保存鲜胶乳，能制出恒粘或低粘橡胶。这些橡胶具有优良的操作特性，可省去塑炼工序。硫化特性和硫化胶的强伸性能与通用橡胶无明显的差异。其生胶性能见表1-23。

g.  $\text{NH}_3/\text{TMTD}/\text{ZnO}$  这个保存剂系统中的TMTD和 $\text{ZnO}$ 对生胶的塑性初值都有不良的影响，尤以TMTD为甚。当用量增加时，橡胶在干燥过程中就变软、发粘和熔化，生胶的塑性初值和塑性保持率急剧下降，使生胶质量指标下降至等外胶的水平，见表1-23和表1-24。因此，使用这个保存体系时，要严格控制用量，才能制出质量好的生胶。

表1-24  $\text{NH}_3/\text{TMTD}/\text{ZnO}$ 对胶乳保存时间和生胶性能的影响

保存剂用量 (占胶乳重)	$0.08\%\text{NH}_3$	$0.03\%\text{NH}_3 +$ $0.0075\%\text{TMTD}$ $+0.0075\%\text{ZnO}$	$0.03\%\text{NH}_3 +$ $0.011\%\text{TMTD}$ $+0.011\%\text{ZnO}$	$0.03\%\text{NH}_3 +$ $0.0225\%\text{TMTD}$ $+0.0225\%\text{ZnO}$
胶乳保存时间和变化	12h变稠和发臭	36h后变稠但无臭	46h后变稠但无臭	46h后变稠但无臭
生胶塑性初值	43	47	35	29
生胶塑性保持率	79	74	55	63

## (二)烟胶片和风干胶片

烟胶片 (Ribbed smoked sheets) 生产已有80多年的历史，其后又出现风干胶片 (Air dried sheets)。这两种产品的生产工艺和设备除在熏烟和热空气干燥不同之外，其它工序完全相同。因为生产设备比较简单，适合于小胶园生产。

### 1.制胶工艺流程

烟胶片和风干胶片制胶工艺流程如图1-6。

### 2.工艺条件对橡胶质量的影响

烟胶片和风干胶片的加工工艺都比较繁琐，生产周期较长，因而质量的变异比较大，要生产出质量好和质量一致的产品，必须严格控制影响质量的制胶工艺因素。

(1)制胶厂用水 制胶过程中，用于清洗设备、稀释胶乳、洗涤凝块和胶片所需的水量相当大。烟胶片、风干胶片和胶乳颗粒胶的生产，每吨干胶用水为40吨；白绉胶片、胶园绉胶片、平树皮绉胶片和杂胶颗粒胶的生产，每吨干胶用水在80吨以上。

制胶厂用水，特别是直接与橡胶接触或加入胶乳中的用水，其水质规格见表1-25。

表1-25 制胶厂用水的规格

胶片 and 绉片用水的水质要求		标准胶用水的水质要求	
硬 度	<7	总 固 体	<150ppm
钙	<50 ppm	悬浮的固体	<20ppm
pH 值	5~8	氯化物	<50ppm
高锰酸钾值	<20 ppm	铜	<0.2ppm
碳酸氢盐	<30ppm	锰	<0.2ppm

胶片 and 绉片用水的水质要求		标准胶用水的水质要求	
铜	<0.5 ppm	铁	<2 ppm
锰	<1 ppm		
铁	<3 ppm		
铁(白绉片用水)	<1 ppm		

水的杂质，尤其是铁的含量对生胶质量的影响非常显著。铁、铜和锰含量超过规格范围时，会使生胶氧化发粘，颜色加深，尤其是对浅色橡胶产品有极不良的影响。

(2)胶乳稀释浓度 制造胶片时，要求将鲜胶乳稀释至15~18%干胶含量范围，使凝固制

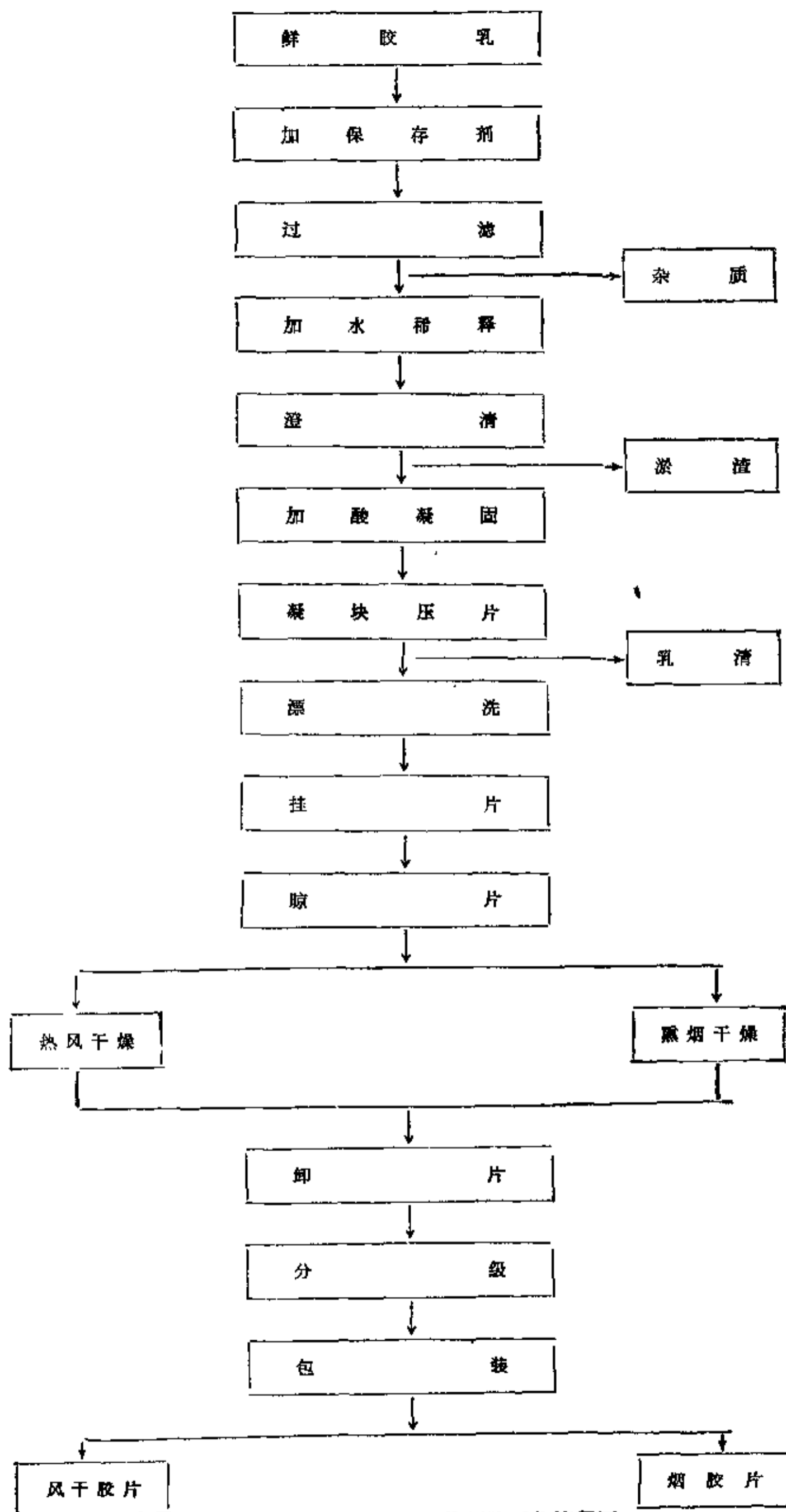


图1-6 烟胶片和风干胶片制胶工艺流程图

出的凝块硬度和强度适中，以利于压片和干燥。不同的稀释浓度对胶片化学组分的影响见表1-26。

表1-26 不同稀释胶乳浓度与胶片化学组分的关系

稀释浓度(干胶含量), %	丙酮抽出物, %	蛋白质, %	灰分, %
30.6	2.06	2.08	0.26
30.1	2.13	1.88	0.29
27.2	2.05	2.10	0.23
20.5	1.99	1.86	0.18
15.4	2.24	2.07	0.24
10.3	2.33	1.85	0.18
5.2	2.12	2.06	0.21
3.5	2.28	2.01	0.19

(3)原浓度橡胶 原浓度橡胶(Initial concentration rubber,简称ICR)又称恒质橡胶,是法国Michelin橡胶公司制造和专用的产品。制造方法的特点是保持鲜胶乳的原始浓度,不加水稀释,凝固pH值比较高,凝固时间和凝块熟成时间比较长,以促进凝块发酵和非胶组分的分解,因此胶片中布满大小的密集发酵气泡,橡胶中的蛋白质部分分解成氨基酸。这种橡胶的门尼粘度为 $100 \pm 5$ (烟胶片为 $80 \pm 15$ ),100%定伸应力为 $0.75 \pm 0.05\text{MPa}$ (烟胶片为 $0.64 \pm 0.15\text{MPa}$ ),生热性能明显下降,耐老化性能好,产品制成率比烟胶片高2%。这种橡胶适用于制造轮胎等大型橡胶制品。

(4)胶乳凝固 胶乳凝固是制胶的一个重要过程,以少量的凝固剂加入胶乳中产生破乳作用而分离出橡胶,创造了能使用机械辊压和热力脱水干燥的条件,是制成干胶最简便而经济效益最好的方法。

a.凝固设备 根据胶园大小和产量而选用不同的凝固设备。小胶园使用凝固盘,容积为 $45 \times 25 \times 8\text{cm}^3$ 的铝或镀锌铁片盘。每盘每次只能凝固出单块小凝块。大胶园使用凝固槽(池)和并流加酸器,通常的凝固槽容积为 $300 \times 90 \times 45\text{cm}^3$ ,中间有隔板分隔,可制出75块凝块;若使用隔板位置交错留出一个缺口的安插方法,就可制成连续长60m的凝块,以提高压片机的工作效率。

凝固槽有活动式和固定式两种。活动式的是用角铁支架,内衬铝板装配成槽体,安放在活动的四轮车架上。固定式的是用砖壁内衬瓷砖砌成的凝固槽,容量较大,每槽每次可制出200~300kg干胶的凝块。

并流加酸设备在大型制胶厂中普遍使用,是用不锈钢板制成的酸池,内装计量过的凝固剂溶液。酸池与胶乳混合池的高度相等,容积刚好为混合池的1/10,两个池子的排放管道出口面积也是1/10之比例。当排放胶乳时,同时排放凝固剂,始终保持胶乳与凝固剂的比例不变,经管道或搅拌器使胶乳与酸液充分混合后流进凝固池,这种方法称为“并流加酸法”。

b.胶乳凝固剂 生产上常用甲酸或乙酸作胶乳的凝固剂,有时也使用一些乳酸甚至硫酸。不同的凝固剂,以正常的用酸量时,对橡胶的分子量没有明显的影响,但当用量增加时就产生明显的影响,见表1-27。

不同的凝固剂和用量对生胶的化学组分的影响见表1-28。

胶乳凝固的pH值对生胶性质和硫化胶的性能影响是广泛的,在pH4.4~4.9范围内,随着pH值的升高,生胶的门尼粘度和丙酮抽出物随之升高,凝胶含量下降;硫化胶的定伸应

表1-27 不同凝固剂及用量对橡胶分子量的影响

凝 固 剂	甲 酸	乙 酸			硫 酸			乳 酸
用酸量, %干胶	0.3	0.65	1.00	1.40	0.32	0.60	1.00	0.65
$\bar{M}_n, \times 10^6$	1.30	1.36	1.28	1.26	1.30	1.24	1.13	1.33

表1-28 不同凝固剂用量对橡胶化学组分的影响

凝固剂种类及其用量, %干胶	丙酮抽出物, %	蛋 白 质, %	灰 分, %
乙酸, 0.61 (对照)	3.46	2.38	0.27
乙酸, 0.79	3.05	2.62	0.26
甲酸, 0.42	3.10	2.69	0.26
硫酸, 0.61	2.74	2.30	0.24
氢氟酸, 0.24	3.22	2.26	0.22
自然凝固	2.79	2.24	0.45

力和拉伸强度也升高, 而扯断伸长率下降。

c. 加速凝固剂 胶乳加酸控制在pH为4.8时, 凝固时间通常需要4~6小时, 若在胶乳中加入占干胶量0.2%的椰子油皂, 在凝固酸中加入占干胶量0.2%的氯化钙, 可使胶乳的凝固时间从原来的4~6小时缩短到0.5小时或更短的时间。制出的生胶其丙酮抽出物、水溶物和灰分等比传统的胶片略高些, 原因是由于这两种加速凝固剂残留在橡胶中而引起的。提高加速剂的用量或使用高效的表面活性剂, 可进一步缩短凝固时间, 能使胶乳凝固连续化。云南省国营农场制胶厂多使用快速凝固机生产连续的长凝块, 使凝固和压片形成了连续化的生产线。

(5) 压片 从凝固槽送出的凝块含水量很高, 要通过压片机辊压脱水, 压成厚度为3~5mm的胶片。为了提高胶片的干燥效率和防止在加工过程中胶片互相粘结, 把胶片压成表面具有棱形花纹的胶片, 所以烟胶片的全名称“棱烟胶片”。

a. 压片机 压片机有两种类型: 手摇压片机和电动压片机组。手摇压片机是用手摇转动一对 $\phi 100 \times 560$ mm的等速辊筒组成的, 小胶园制胶厂常配备2台光面辊筒和1台花面辊筒的压片机, 每日可加工几百片胶片。电动压片机组有4对辊筒或5对辊筒组合的两种型号, 通常称为“四合一”或“五合一”压片机组, 每小时可压340~600kg干胶的胶片。这两种压片机组的主要技术参数见表1-29。

b. 压片对橡胶性质的影响 使用手摇压片机压片, 由于辊筒转速低, 凝块受压时间较长, 挤压出的乳清成分较多; 而电动压片机的辊筒转速高, 凝块通过压片机时间很短, 挤压出的乳清成分较少。因此, 这两种类型压片机压制出的胶片在化学组分方面是有差异的, 见表1-30。

压片的厚薄对硫化胶的性能也有明显的影响, 见表1-31。

(6) 漂洗胶片 从压片机压出的胶片需用清水漂洗, 以除去胶片表面的残留凝固酸和水溶物。洗涤时间和方法对胶片性能的影响见表1-32。

(7) 熏烟和烘干 经漂洗后的胶片含水量约为80~100%, 需要加热干燥。用烧木柴发

表1-29 压片机组主要技术参数

项 目	5—650型五合一压片机					4—600型四合一压片机			
辊筒对数	5					4			
辊筒长度, mm	650					600			
辊筒顺序	1	2	3	4	5	1	2	3	4
辊筒直径, mm	150	150	150	150	150	102.5	119.0	126.5	127.0
辊筒横截面形状	十八多边形	十八多边形	十八多边形	十八多边形	方形螺旋线	十八弧边形	十八弧边形	十八弧边形	方形螺旋线
每对辊筒之间速比	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
辊筒转速, r/min	67	75	85	107	85	63	63	63	63
辊筒外圆线速度, m/min	31.5	35.3	40.0	50.4	40.0	24.6	28.6	30.3	30.4
辊筒间距, mm	3~3.5	1.5~2	0.3~0.5	0.2~0.5	0.04~0.06	4.5~5.5	2.5~3.0	1.8~2.0	0.1~0.2
生产效率, kg/h	500~700					320~360			
电动机功率, kW	3					2.8			
压片时喷水量, t/h	1.7~2.2					1.2~1.4			
机尾切刀转速, r/min	20~23					10~15			

表1-30 使用不同类型的压片机对橡胶化学组分的影响

胶 片	丙酮抽出物, %	蛋 白 质, %	灰 分, %
手摇压片机压出胶片	2.78	2.55	0.26
电动压片机组压出胶片	2.95	2.58	0.31

表1-31 厚薄胶片硫化胶的物理机械性能的比较

烟 胶 片	硬度 (邵尔A)	扯断伸长率, %	拉伸强度 MPa	永久变形 %	老化系数 70°C × 144h
薄胶片(3.6mm)	35	892	23.5	13.2	1.22
厚胶片(4.6mm)	34	851	20.1	11.6	1.31

注: 纯胶配方, 硫化条件为142°C × 40min。

表1-32 不同清洗方法对胶片性能的影响

项 目		水 溶 物 %	扯断伸长率 %	拉伸强度 MPa
凝块熟化4h后压出的胶片	漂洗0.5 h	0.50	820	27.5
	漂洗14 h	0.18	840	24.5
凝块熟化16h后压出的胶片	漂洗0.5 h	0.45	840	30.4
	漂洗 4 h	0.23	880	26.5

生的烟气和热量来熏干胶片而制成烟胶片; 烧煤间接加热空气或电热烘干胶片而制成风干胶片。

a. 烟房 烟房是熏烟和干燥胶片的房子, 有如下四种类型。

小烟房 是单层约4~5m高的小平房, 四壁有用砖砌成的, 也有用木板或竹片涂泥浆的

墙。在房地地面挖一个火坑，作为烧柴的炉坑，坑上覆盖有带孔的铁板，以防止挂在上面的胶片跌落火坑而引起火灾。房顶盖瓦，无天花板，墙脚四周留有几个进气孔。距地面 1.2 ~ 1.8m 高处钉有木架供挂胶片之用。每天卸下烟熏好的胶片后立即挂上湿胶片，便在火坑中加柴升火，关闭门窗进行熏烟。每天只加柴 1 ~ 2 次，房内温度时高时低，经 5 ~ 8 天熏烟，胶片才完全干透。这种烟房每天能熏烟数 10 片胶片。

**楼层式烟房** 是方形的砖瓦房，分上下两层，两层之间用疏板条作楼板。上层中央设有一条通道，两侧为挂胶架；下层是空的，地面开设有几个分布均匀的烟道口，火炉建在烟房墙外，火炉中燃烧木柴的烟气由主烟道进入烟房地面的分烟道，从烟道口徐徐流出，充满下层的空间。烟气上升穿过几层挂胶架上的胶片，带走胶片的水分，最后从房顶的瓦缝中排出。每天工人进入烟房内先卸下烟熏好的胶片，再挂上湿胶片，关好门窗后，加柴烧火升温，靠加柴次数、柴量和干湿度不同的木柴搭配，以控制温度在 45 ~ 65℃ 范围和保持适当的烟量或浓度，胶片经 5 ~ 6 天就可以完全烟熏好干透。每吨烟胶片消耗木柴 1 ~ 1.6m<sup>3</sup>。目前这种烟房在世界各地的小胶园内广泛使用。

**苏比尔 (Subur) 烟房** 这种烟房是楼层式烟房的改良形式，将四幢楼层式烟房并列建在一起。房前铺设一条横轨道，每幢房铺设一条直轨道，横直轨道用转盘连结。挂胶车在横轨道上挂满湿胶片后，就推入第一幢烟房，经 4 天倒换 4 幢烟房，胶片就可以烟熏好干透。各幢烟房的温度分别控制在 50、55、60 和 65℃。火炉建于较高温烟房的一端，一条主烟道贯通四幢烟房，烟气从主烟道经各幢的分烟道流入烟房中，因而自然形成了上述的温度梯度。这种烟房不需要工人进入内部操作，所以不必停火降温，可以节约木柴，缩短干燥时间，降低工人的劳动强度，目前东南亚的产胶国家仍广泛地使用。

**洞道式烟房** 这种烟房最初是由马来亚橡胶研究院设计和使用的，所以又称马研式烟房。是一条长洞道砖木结构，两端各设大门，一条轨道直贯洞道，房内轨道上可容纳 4 ~ 8 辆挂胶车。在轨道中央开有一条分烟道，位于每辆挂胶车中心点位置开设一个可调节大小的烟道口。火炉建于房外一侧，位于烟道全长的 1/3 处，火炉由主烟道与分烟道相连接，火炉的烟气流入烟房，可形成 50 ~ 65℃ 的温度梯度。房顶设烟囱，以控制排放湿气和烟量，这种烟房每天进车 1 ~ 2 辆，在另一端顺序出车 1 ~ 2 辆，操作方便，结构比较简单，木柴消耗量有所下降。

我国橡胶农场的制胶厂都是使用洞道式烟房，在设计和建造上有两大特点：①将原来一条分烟道扩充为三条分烟道，使主烟道流速较高的烟气到达分烟道时立即减速，缓慢地从各地烟道口流入烟房，克服了单烟道产生烟房温度分布不均匀的缺点；②一幢烟房内设置供烟气和供热量两个系统，可利用烧煤或电热供应烟房所需的热量，用少量木柴燃烧而得到的浓烟来熏烟胶片，又可只烧煤或电热来烘干风干胶片，解决缺乏木架而具有丰富水电资源或使用煤加热的垦区能生产烟胶片。

**b. 熏烟和干燥** 湿胶片进入烟房后，当湿度升高至 40 ~ 45℃ 时，胶片立即收缩，排出很多水分，在 2 ~ 3 小时内胶片的含水量就从 60% 以上降至 15% 左右。从此胶片不再滴水而开始表面水分蒸发干燥阶段；当含水量达到 10% 时，胶片就转入降率干燥阶段，提高干燥温度到 65℃ 左右，则胶片至完全干燥约需要 75 ~ 90 小时。

湿胶片进入烟房后，烟气中的烟分容易溶解于胶片表面的水分中或粘附在湿胶片的表面，迅速扩散到胶片内部，使胶片具有浓郁的烟味并呈浅褐色。若胶片含水量低于 8% 后再进入烟房，则胶片表面变干而结成胶膜，烟分很难扩散至胶片内部，所以胶片色较浅，而且烟味

淡薄。

烟胶片的呈色深浅和烟味浓淡又与烟胶用的木柴种类和燃烧的状况不同有密切的关系。此外,经过熏烟后的胶片吸收了烟分,平均增加重量为0.75%,使用不同的木柴和燃烧状况对胶片增加重量的影响见表1-33。

表1-33 熏烟和热空气干燥对胶片重量的影响

胶 种	干燥介质	干燥时胶片吸收烟分增重, %	
风干胶片	热空气	0	
烟 胶 片	烧木柴烟气	橡胶木柴燃烧增重0.81	橡胶木柴完全燃烧增重0.65
		紫乐木柴燃烧增重1.04	紫乐木柴完全燃烧增重0.72
		混合木柴燃烧增重0.88	混合木柴完全燃烧增重0.66

(8)胶片的化学组分和性能 烟胶片和风干胶片在化学组分方面虽有一定的差异,但是硫化胶的性能基本是相同的,见表1-34和表1-35。

表1-34 烟胶片和风干胶片化学组分的比较

胶 种	挥发分 %	灰 分 %	丙酮抽出物 %	蛋 白 质 %	水 溶 物 %	水溶物酸值
烟 胶 片	0.19	0.31	3.03	3.01	0.70	6.4
风干胶片	0.14	0.26	3.01	2.88	0.70	7.5

表1-35 烟胶片和风干胶片硫化胶性能的比较

胶 种	纯胶配方硫化胶性能 (142°C × 20 min)					
	硬 度 (邵尔A)	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	永久变形 %	老化系数 100°C × 24h
烟 胶 片	36	1.6	25.5	793	14	0.88
风干胶片	34	1.5	25.2	778	13	0.99

#### (9) 胶片的外观缺陷

a. 气泡 在制胶过程中,由于胶乳混进空气或轻微发酵,在凝固时留存在凝块中形成内表面干燥而不发粘的圆形小气泡。应加强胶乳容器的消毒,适当增加凝固酸用量,以抑制细菌导致的发酵,减少胶片的气泡。

b. 胶锈 胶锈又称树脂状物质,当胶片在未受到拉伸或扭曲时就可以看到表面覆盖着一层带褐色的薄膜,当拉伸胶片时,这层薄膜碎裂成小片铁锈状物,这是由于大量微生物作用于非橡胶组分的结果。

c. 火泡 在制胶时由于胶乳中非橡胶组分的分解生成气体,使胶片表面和内部形成表面发粘的气泡,或胶片在干燥时由于温度过高而形成火泡。

d. 发粘 把胶片折叠后放松,不能自动弹开恢复原状而是粘结起来。这是由于在制胶时,使用过多的亚硫酸钠和凝固剂,或由于胶乳受铜、锰和铁盐的污染,或胶片在干燥时长时间

使用过高的温度所致。

e.长霉 胶片长霉是由于在制胶时未能冲洗,以除去过多的非橡胶组分或者干燥时间过长、湿度过高和通风不良,或胶片的含水量超过0.5%,贮放在温度超过37℃、相对湿度在75%以上的地方。通常将对硝基酚溶液加入胶乳中或用其浸洗胶片,可收到特殊的防霉效果。

f.变色 酶作用于胶片的非橡胶组分而引起胶片变色。原因是由于胶片未干透而引起的生物降解。变色将伴有发霉、热斑或臭气。

g.夹生胶 胶片仍然保留有大量原来的水分,外表呈灰白色。

h.吸水发白胶 胶片已受潮和吸收过多的水分。

i.烧焦胶片 在熏烟时由于胶片太靠近烟火,已经烧焦氧化的胶片。

j.氧化胶 橡胶中的橡胶烃、乳清的一些组分或橡胶中含有的外来杂质与氧化合,致使橡胶受到破坏或降解。

k.熏烟过度胶 在熏烟过程中由于烟分过浓,致使胶片变得几乎不透明。

(10)检验和包装 从烟房或干燥房出来的胶片,要逐片进行检查,把外观缺陷或瑕疵剪除,按外观分级法或取样按标准橡胶生胶的理化性能分级法进行检验。把各等级的胶片分开堆放,分别送到包装车间去包装。

国际上通用胶片裸包包装,即将定量同等级的胶片折叠成堆,放入包装箱中,上下加以夹板,用50~100吨压力的打包机加压,将胶片全部压入箱内,用铁钩锁紧上下夹板,保压一段时间后再用打包机加压,脱下铁钩,顶出压成方块的胶包。用同等级的胶片覆盖胶包的外部,用刺针在包皮胶片接缝处刺插而将整个胶包封闭。最后在包皮上刷涂上胶包涂包溶液,打上烟胶片、级别、厂名、生产日期等包装标志即得成品。风干胶片的胶包面上是打上“风干胶片”的标志,其它标志与烟胶片的胶包完全相同。

国产烟胶片每个胶包净重50kg,体积为0.06m<sup>3</sup>。国际商品烟胶片每个胶包净重在101.6~113.4kg范围,体积为0.14m<sup>3</sup>。

### (三)绉胶片

#### 1.绉胶片的种类

绉胶片由于制造时使用的原料和加工方法不同而分为两大类。

(1)胶乳绉胶片 以胶乳为原料制成的有白绉胶片和浅色绉胶片,还有一种是低级绉胶片,即乳黄绉胶片。

(2)杂胶绉胶片 这类绉胶片共分为六个品种:有胶园褐绉胶片、混合绉胶片、薄褐绉胶片(再炼胶)、厚毡绉胶片(琥珀绉胶片)、平树皮绉胶片和纯烟绉胶片。

#### 1.胶乳绉胶片的加工

胶乳绉胶片由于加工方法不同分为三种:分级凝固并漂白的绉胶片(FB crepes)、未分级凝固但经漂白的绉胶片(UFB crepes)和乳黄绉胶片(YF crepes)。

(1)制胶工艺流程 胶乳绉胶片制胶工艺如图1-7。

(2)白绉胶片和浅色绉胶片 白绉胶片(white crepes)和浅色绉胶片(pale crepes)在外观质量方面要求特别严格,所使用的原料鲜胶乳要选择白色的,还要在每个制胶过程中精心加工,才能符合产品外观质量的要求。

a.胶乳的选择 白色和浅色绉胶片的颜色是分级的一个重要指标,而胶乳中含胡萝卜素多少直接关系到绉胶片色泽的深浅程度。因此,需要选择含胡萝卜素较少的胶乳作为原料。在目

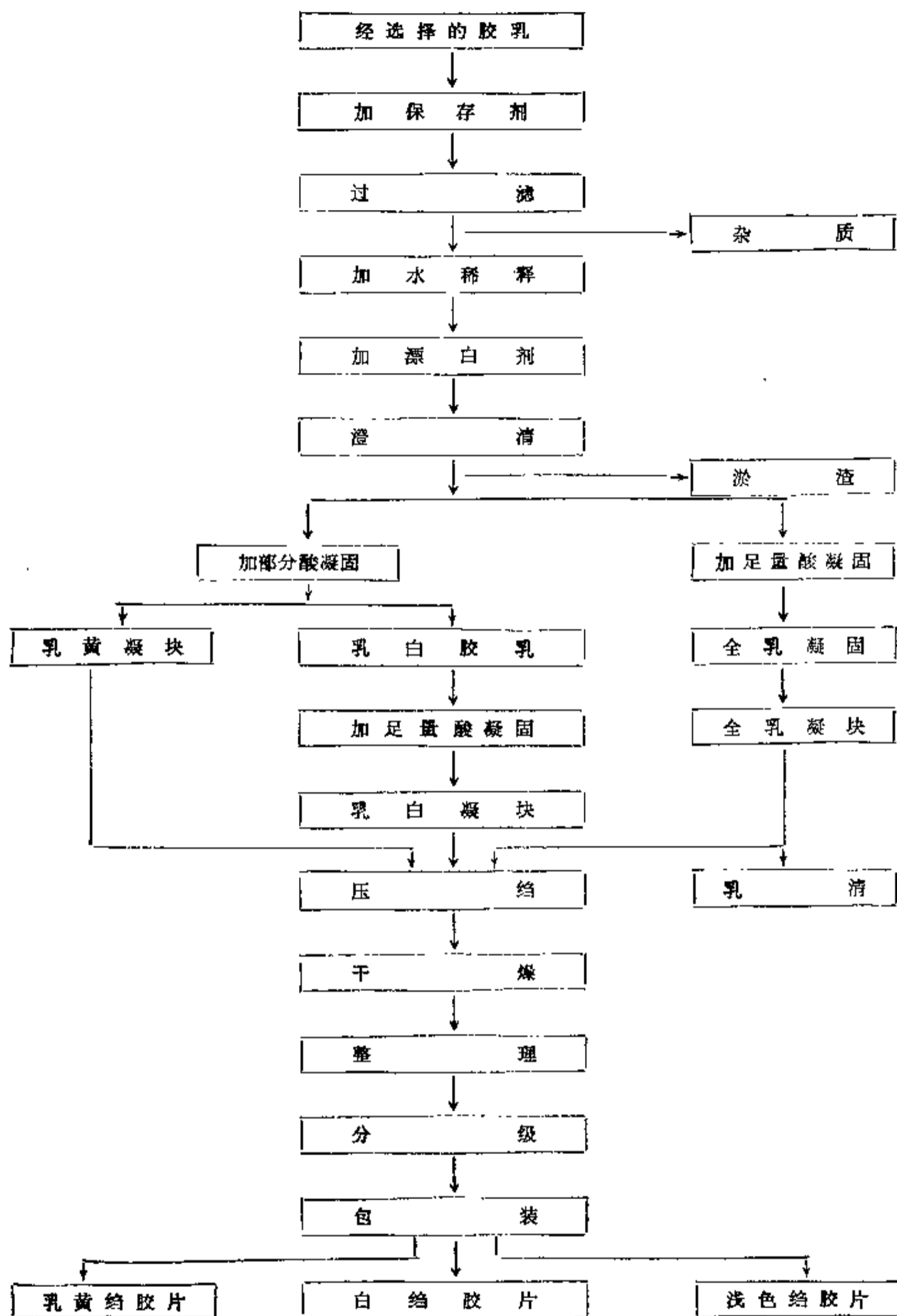


图1-7 胶乳绉胶片制胶工艺流程图

前推广种植的橡胶品系中有 PB 86、RRIM 600、GT 1、PR 107、LCB 1320、BD 5、BD 10 和 AV 152 等产的胶乳颜色比较白，最适宜用于加工制造白绉胶片或浅色绉胶片，而 RRIM 605、RRIM 700、PB 5/51、AV 49 和海星 1 等的胶乳，颜色深黄，不适宜用于制造这类品种的绉胶片。

制造白绉胶片用的胶乳，需经漂白处理，漂白剂会致使橡胶变软，降低门尼粘度，对于原来就比较软的橡胶品系，如 RRIM 605、701、703、705、707 和 PB 86 等的胶乳，不适宜用于制造这类品种的绉胶片。

在制胶生产上为了克服单一品系胶乳不容易兼有各种优良的因素，往往使用两三种胶乳混合起来，以取得良好的色泽和硬度。

b. 胶乳保存剂 通常用亚硫酸钠，用量约为胶乳重量的 0.05%，对绉胶片的呈色很有好处。也可以用氨，但用量不能超过 0.03%，否则会加深绉胶片的颜色。严禁使用甲醛，因为会致使酶变色，使绉胶片色泽变暗发黑。

c. 胶乳稀释 制造白绉胶片的用水必需符合表 1-25 水质的规格。胶乳的稀释浓度以 22~25% 干胶含量为宜，浓度过低时凝块过软，压绉操作困难，影响生产效率。

d. 漂白 虽然使用的原料经过选择，但较白的胶乳仍含有使绉胶片变黄的物质，也有氧化酶存在而使绉胶片变色。漂白就是在胶乳中加入化学药剂，破坏黄色物质和抑制氧化酶的作用，制胶生产上通常使用两种方法。

**亚硫酸氢钠法** 亚硫酸氢钠是一种还原剂，在胶乳中能抑制氧化酶的作用，但对胶乳中的黄色物质并无漂白作用。使用时配成 5% 溶液，一般用量为干胶重量的 0.5~0.7%，用量不宜过多，否则凝块变硬，不宜压绉操作，而且会延缓干燥时间。

**二甲苯硫酚法** 从 40 年代起就广泛使用这种药剂作为绉胶片的漂白剂。二甲苯硫酚是天然橡胶的塑解剂，它能破坏和消除胶乳中的黄色物质。因为该药剂不溶于水，需配制成乳油液。商品 RPA 3 是胶乳的漂白剂，有两种浓度，一种含二甲苯硫酚 35.5%，另一种含二甲苯硫酚 71.0%，其余的组分是乳化剂和惰性碳氢化合物。使用前需将漂白剂配成 5% 乳油液，其配方见表 1-36。

表 1-36 制备 5% RPA3 乳油液的配方

名 称	用 量, ml		名 称	用 量, ml	
35.5% RPA 3	10.0	—	水	189.0	194.0
71.0% RPA 3	—	5.0	总 计	200	200
乳化剂 Dupanol OS	1.0	1.0			

RPA 3 的用量随胶乳中的黄色物质的多少而有差异，需通过试验后确定适宜用量，按表 1-36 列出的 5% 乳油液的用量为 15~20 ml/kg 干胶。当乳油液加入胶乳时，务必充分搅拌均匀，否则制得的绉胶片颜色不均匀且呈现白斑条痕。分级凝固的乳白胶乳，再加入少量的漂白剂，可获得更满意颜色的产品。当用量太多时，对产品的外观和理化性能均有严重的不利影响。

近年来，通过许多试验以寻求无毒、更有效而且价格比较便宜的胶乳漂白剂，初步发现芳香族硫醇化合物是一种有希望的漂白剂。

e. 胶乳凝固 胶乳凝固通常使用两种方法，即全乳凝固法和分级凝固法。

**全乳凝固法** 这种方法和制造烟胶片胶乳凝固方法基本相同，但在胶乳中需加入漂白剂，而且在胶乳凝固时表面刚开始凝结就必须喷洒亚硫酸氢钠溶液，以防凝块表面氧化变色，加酸后约 4 小时就可以压绉。

**分级凝固法** 将胶乳放入混合池中进行混合和稀释,加入漂白剂,搅拌均匀后,加入正常需要的凝固酸总量的10%凝固酸,充分搅拌后静置1~2小时,将混合池中的胶乳用60目筛过滤以除去黄色絮凝物,其数量约占总干胶重量的10~15%,滤出的乳白胶乳排放入凝固槽,再加少量的漂白剂,搅拌均匀后,加酸凝固。当胶乳表面刚开始凝结时就必须喷洒5%亚硫酸氢钠溶液,以防表面氧化变色,制出的凝块可压制成白绉胶片。分级凝固法虽然能制出优质的白绉胶片,但操作困难,时间较长,白绉胶片的产量只占总干胶量的85~90%,其余为低级产品乳黄绉胶片,未必能获得好的经济效益。

全乳凝固和分级凝固的绉胶片化学组分的差异见表1-37。加入漂白剂后全乳凝固和分级凝固的绉胶片性质见表1-38。

表1-37 全乳和分级凝固的绉胶片生胶化学组分

胶 种	蛋 白 质 %	灰 分 %	丙酮抽出物 %
全乳绉胶片	2.31	0.15	2.42
乳白绉胶片	2.11	0.15	2.10
乳黄绉胶片	4.56	0.50	6.99

表1-38 胶乳绉胶片的性质

性 质	分级凝固和 漂白绉胶片	未分级凝固但 漂白绉胶片	乳黄绉胶片	性 质	分级凝固和 漂白绉胶片	未分级凝固但 漂白绉胶片	乳黄绉胶片
杂质含量, %	0.03	0.03	0.03	塑性保持率, %	70	75	80
挥发分, %	0.60	0.60	0.60	氮含量, %	0.35	0.40	0.60
塑性初值, (P <sub>0</sub> )	40	40	40	丙酮抽出物, %	3.0	3.5	7.0

**f. 压绉** 压绉是把凝块放在不同速比的双辊筒的绉片机组中压炼,喷水洗涤,压成有绉纹的、坚实的薄胶片。通常的绉片机是由洗涤机2台、中间洗涤机1台和整理机3台并列安装而成,典型机组各台机的基本参数见表1-39。

表1-39 白绉胶片和浅色绉胶片使用绉片机组参数

序号	机台名称	辊筒表面花纹	辊筒直径 mm	辊筒宽度 mm	齿轮速比	洗压次数	操作人数	出片厚度 mm	出片宽度 mm
1	洗 炼 机	棱 形 纹 3.2×3.2mm	350	750	23:27	8	2	9~12	400
2	洗 炼 机	棱 形 纹 3.2×3.2mm	350	750	23:27	6	1	4~6	400
3	中间洗炼机	棱 形 纹 4.0×4.0mm	350	750	19:31	2	1	1~2	400
4	整 理 机	光 面	350	750	19:31	1	1	1.3~1.4	400
5	整 理 机	光 面	350	750	19:31	1	1	1.1~1.2	400
6	整 理 机	光 面	350	750	19:31	1	2	0.9~1.0	400

注: 1. 用950mm宽度辊筒,可压制出500mm宽度的绉胶片。

2. 各台机后辊转速为30r/min。

里  
8  
四

绉片机组中各台机的效能是：洗炼机是将大凝块适度破碎，用水冲洗清除杂质、残酸和非橡胶组分，把凝块反复辊压成厚而粗的毡状胶片；中间洗炼机是承接洗炼机压出的厚而粗的毡状胶片，辊压成薄绉胶片，并进一步清除杂质和非橡胶组分；整理机的辊筒表面光滑，可把薄绉胶片压成坚实、结构细致、含水量较低的绉胶片，以利于挂片和干燥。这种绉片机组每小时可生产结构细致的白绉胶片约300 kg或普通白绉胶片约700 kg。

绉片机的辊筒是用铸铁制成的，因受酸的腐蚀和杂质的摩擦，加工约1000吨绉胶片后辊筒表面的花纹就被磨光，需拆下辊筒重刻花纹，当花纹再次被磨光后辊筒直径降至280 mm时，就要更换新的辊筒。有些绉片机的辊筒用锰铬合金钢铸成或包覆在铁芯外制成，表面布氏硬度为400，具有良好的耐磨和耐腐蚀性能，可压炼绉胶片万吨以上。

g.干燥 从整理机压出的绉胶片，卷在卷轴上，滴水片刻后，运至干燥房将其开卷悬挂在挂杆上，干燥至绉胶片含水量低于0.5%时即可收片。通用的干燥房有三种类型。

**自然风干干燥房** 这种房是多层建筑结构，内有升降机转运橡胶，每层楼四周设铰链连接的吊窗。白天启开，供空气流通；雨天或晚上相对湿度很高时就关闭，以免绉胶片返潮。各层楼以疏板条分隔，板条既是挂胶杆又是作行人楼板。薄绉胶片干燥时间随天气情况而定，一般需要10~18天。在旱季时绉胶片最后含水量可降至0.7%以下，但在雨季时只能降至2.5%左右，这是自然风干方法存在的最大问题。由于干燥周期长，需要很大的挂胶容积，干燥房的建设费用很高，而且在连绵阴雨时绉胶片容易发霉变色。然而，在适宜的季节中使用自然风干绉胶片，可以节省燃料和加热设备等。

**热风干燥房** 热风干燥房用锅炉供应热水，热水循环于干燥房底部和四周的排管中而加热房内空气。控制房内温度于35~40℃范围，薄绉胶片经4~6天可完全干燥。有时房内装上鼓风机强制热风循环，可收到更好的干燥效果。这种干燥房挂胶形式和自然风干干燥房相似，但楼层数和挂胶层数却少得多。

**洞道式干燥房** 这种干燥房和烟胶片的洞道式烟房相似。但是，所不同的是使用蒸汽供热，通过蒸汽散热器加热空气，用轴流风机强制热风循环。洞道长约25 m，可容挂胶车12辆，干燥温度控制在32~48℃。24小时可烘干白绉胶片1000~1200 kg。

(3)乳黄绉胶片 在分级凝固工序中分离出的乳黄凝块，其加工压炼、压绉和干燥方法与全乳绉胶片相同，但制出的乳黄绉胶片是低级的绉胶片。

(4)胶乳绉胶片的外观缺陷 白绉胶片和浅色绉胶片的分级是检验颜色、条痕、污染强度、厚薄均匀度和杂质等外观指标。在制胶生产中通常出现如下的外观缺陷。

**霉点** 在绉胶片表面出现黑、蓝、紫、黄或绿色的斑点。发生的原因是由于不同的微生物在潮湿的条件下，作用于绉胶片的非橡胶组分而引起的。此外，使用过量的亚硫酸氢钠、凝块贮存时间过长，厚薄不均、胶乳凝固浓度过高以及干燥时通风不良等都会引起发霉而出现霉点。

**变褐色** 起因于胶厂用水含铁量过高，胶乳保存不良，橡胶受阳光曝晒或使用变质的亚硫酸氢钠。

**白条痕** 白绉胶片表面出现白斑条痕，是由于胶乳掺混不均匀和稀释浓度不当，胶乳与漂白剂混合不均匀或者用淀粉等白色粉末掺假而使绉胶片产生白线条痕。

**发粘** 绉胶片发粘的主要原因是受辊筒轴承铜的污染、受太阳照射或干燥时温度过高而引起的。

(5)胶乳绉胶片的化学组分 白绉胶片和浅色绉胶片的橡胶烃含量比较高，各种非橡胶

组分含量比较低。胶乳绉胶片和烟胶片化学组分的比较见表1-40。

表1-40 胶乳绉胶片和烟胶片的生胶化学组分比较

项 目	烟 胶 片		绉 胶 片	
	平 均 值	范 围	平 均 值	范 围
挥 发 分, %	0.6	0.3~1.0	0.4	0.2~0.9
丙酮抽出物, %	3.0	2.0~3.5	2.9	2.2~2.5
蛋 白 质, %	2.8	2.2~3.5	2.8	2.3~3.7
灰 分, %	0.4	0.2~0.8	0.3	0.1~0.9
橡胶烃 (减差法), %	93.2	—	93.6	—

### 3. 杂胶绉胶片的加工

杂胶包括胶杯凝胶、自凝胶块、胶线、皮屑胶、泥胶、浮渣胶、未熏烟胶片和分级剪出的碎胶等。不同的原料加工制成不同种类和级别的杂胶绉胶片(scrap crepes)。

(1) 制胶工艺流程 杂胶绉胶片制胶工艺流程见图1-8。

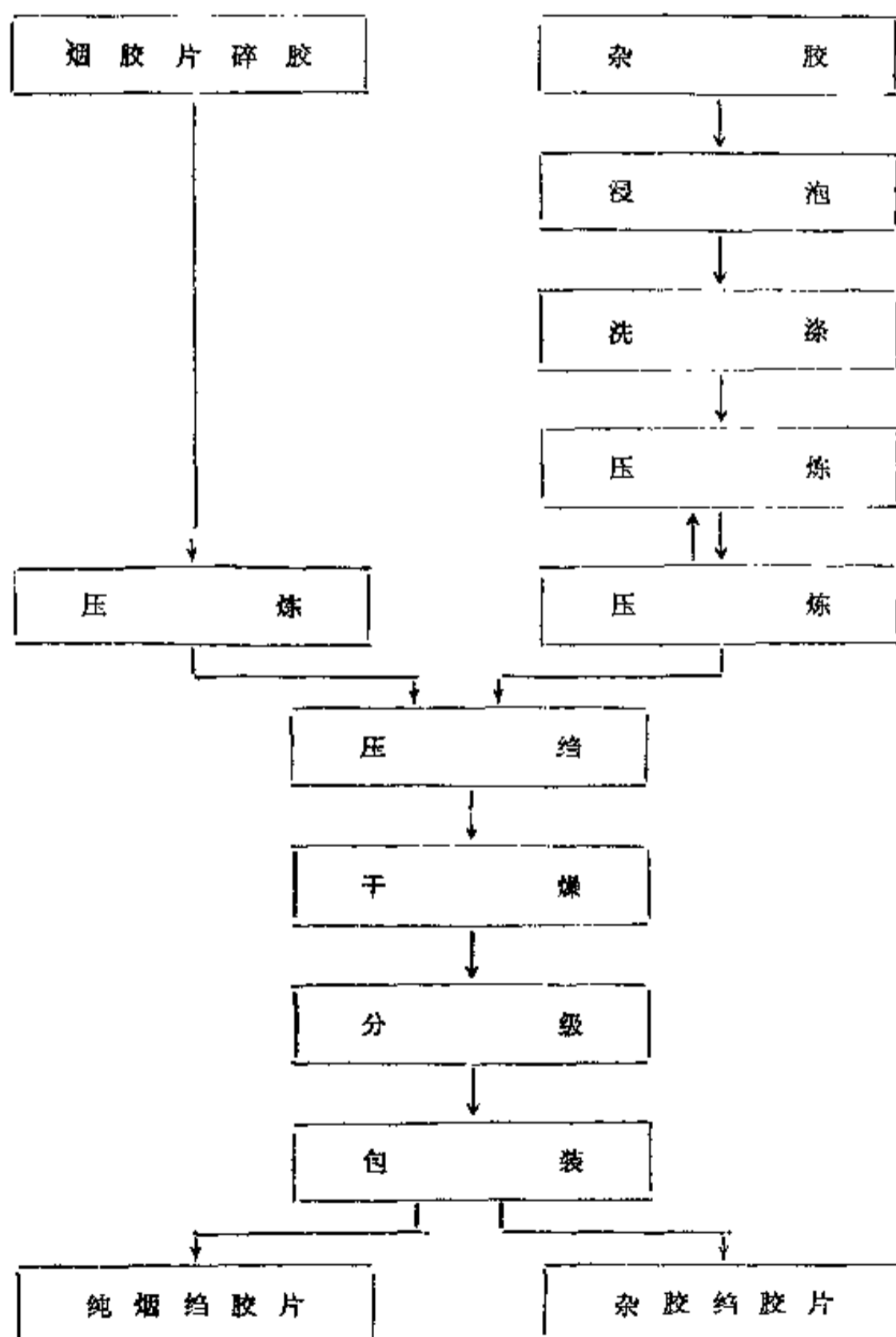


图1-8 杂胶绉胶片制胶工艺流程图

(2)原料分选 从胶园收集回制胶厂的杂胶,要及时按制成的绉胶片的种类和级别的要求进行分选堆放,因为不同种类和级别的绉胶片使用不同种类的杂胶原料。

a.胶园褐绉胶片 使用的原料有胶杯凝胶、胶线,若使用皮屑胶时,必须预清洗,除去皮屑。不允许使用熏烟过的碎胶和泥胶。

b.薄褐绉胶片或再炼胶 使用的原料有湿胶块、未熏烟胶片、胶杯凝胶和优质胶线。若使用皮屑胶时,必须预清洗,除去皮屑。不允许使用熏烟过的碎胶和泥胶。

c.厚毡绉胶片或琥珀绉胶片 使用的原料有湿胶块、未熏烟胶片、胶杯凝胶和优质胶线。若使用皮屑胶时,必须预清洗,除去皮屑。不允许使用熏烟过的碎胶和泥胶。

d.羊树皮绉胶片 使用的原料包括泥胶在内所有的胶园杂胶。

e.烟毡绉胶片 只使用从烟胶片分级时剪出的碎胶为原料。

(8)浸泡 按杂胶的种类和质量分别放入浸泡池中用水浸泡。新鲜的杂胶浸泡1天,干燥的杂胶需要浸泡4~6天,使杂胶变软易于洗涤、压炼和压绉。特别酸臭的杂胶需要换水多次。为了取得较好的清除杂质的效果,可在池水中加入少量的去垢剂。

(4)洗涤 杂胶洗涤是提高产品质量最重要的措施,其作用一方面是用机械方法充分洗涤除去杂质;另一方面是将杂胶掺合均匀和软化。杂胶洗涤是使用专用的洗涤机反复搓揉,用水冲洗,直至排出的水由污浊变为清水为止。杂胶洗涤机有下列几种型式。

a.单辊羊角齿洗涤机 这种机是一个方形铁箱外壳,内装一条带羊角齿的圆辊筒,箱内壁也铸有羊角齿。杂胶放在辊筒与箱壁之间,靠辊筒转动而搓揉杂胶,用水冲洗,轻的杂质飘浮在水面溢流而排出,砂砾沉下箱底,最后排放出去。这种机的效率不高,生产上很少使用。

b.铣刀型双辊洗涤机 这种机是由一对铸有铣刀形凸齿辊筒,装配在一个内壁铸有锯齿的方形铁箱体中而组成。辊筒长1000 mm,直径为200 mm,动力为37 kW。杂胶受齿间的咬合和齿与箱壁间的剪切刀的搓揉与撕裂,使杂质从杂胶中脱落被水冲走。这种机的效率高,每小时可加工杂胶300~400 kg,但辊筒容易磨损。

c.波纹型双辊洗涤机 这种机是由一对铸成波纹槽的辊筒,装配在一个内壁铸有波纹槽的方形铁箱中而组成,前后两辊筒的转速分别为28.7和32.5 r/min,动力为17 kW。进料洗涤时,杂胶受波纹槽强大的抓着力而反复受辊筒的剪切搓揉,杂质很容易从橡胶中脱出面被水冲走。这种类型洗涤机洗涤效果比较好,经久耐用,每小时可加工杂胶150~200 kg。我国制胶厂多使用这种类型的洗涤机。

(5)压炼和压绉 杂胶压炼和压绉所使用的绉片机和胶乳绉胶片用的基本相同,但操作方法有很大差异。通常要经过洗炼机10~15次,中间洗炼机5次,整理机2次,最后压成2.5~4 mm厚的绉胶片。杂胶的压炼和压绉的效率比较低,特别是干燥后变硬的杂胶为甚,每小时只能生产50~100 kg干胶的绉胶片。

(6)干燥 杂胶绉胶片的干燥方法和干燥设备与胶乳绉胶片基本相同。若使用热风干燥,温度不宜超过35℃,否则绉胶片变软受自身重力而断裂,从挂杆上跌下来,而且表面发粘降低质量。由于杂胶绉胶片比较厚,干燥时间长达15~20天。使用自然风干法时,如遇低温阴雨季节,干燥时间长达40~50天。因此,在干燥时间内绉胶片容易长霉发臭,要将绉胶片浸泡防霉剂或经常作防霉处理。

(7)杂胶绉胶片的缺陷 主要的缺陷是长霉、表面发粘、色斑、变色、发青和发粘条纹、厚薄不均等,其发生原因与胶乳绉胶片的相同。

(8) 杂胶绉胶片的质量 由于各种杂胶形成的条件和过程有很大的差异, 因而加工制成的绉胶片质量也有明显的差别, 见表1-41。

表1-41 各种新鲜杂胶所制成的绉胶片的质量比较

杂胶绉胶片的原料	水溶物 %	灰分 %	丙酮抽出物 %	蛋白质 %	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	老化系数 100°C×24h
杯凝胶	0.502	0.462	2.00	2.93	22.2	854	0.87
胶块	0.820	0.662	2.61	3.47	26.0	807	0.33
胶线	0.380	0.772	2.59	3.97	16.5	815	0.88
泥胶	0.363	3.509	2.21	3.20	15.7	768	0.28

(9) 检验和包装 其方法与烟胶片相同。

国际上每个商品胶包重量: 白绉胶片、浅色绉胶片和纯烟绉胶片为72.6~101.6 kg, 其它种类的绉胶片为92.5~113.4 kg, 但每批货中每个胶包的重量要求一致。每个胶包的体积为0.14 m<sup>3</sup>, 外面用三条钢带捆扎后再用粗麻袋包封, 然后打上标志。

我国绉胶片的包装规格: 每个胶包净重50 kg, 体积为0.06 m<sup>3</sup>, 包皮用同等级别的绉胶片裸包封钉, 外涂包装溶液, 打上绉胶片名称和等级的标志。近来开始试用聚乙烯薄膜和聚丙烯织袋双层的包装方法。

#### (四) 颗粒胶

##### 1. 生产颗粒胶的优越性

颗粒胶(granular rubber)或碎裂胶(crumb rubber)是60年代发展起来的天然橡胶新胶种, 并在天然橡胶生产国推广使用, 成为天然橡胶最大宗产品, 其产量超过传统产品烟胶片、风干胶片和绉胶片产量的总和。我国颗粒胶的产量约占天然橡胶总产量70%以上。

60年代以前, 通用固体天然橡胶的产品只有烟胶片、风干胶片和绉胶片, 这三种传统产品无论在制胶工艺、设备或分级制度上都束缚住天然橡胶事业的发展, 特别是对天然橡胶产胶量很大的国家尤为显著。因此, 马来西亚于1965年开始实行标准橡胶计划, 在使用生胶理化性能分级的基础上发展颗粒胶的生产。生产颗粒胶有如下的优点。

①使用生胶理化性能分级更能合理区分和判别天然橡胶的内在质量, 做到优质优用。

②机械化程度较高, 生产周期短。制胶厂可以向大型化、连续化生产发展。可以从日产5~15吨胶片厂的规模发展扩大到日产50~100吨颗粒胶厂。由于集中加工, 产品质量有很大的提高, 产品质量的一致性得到进一步保证。

③颗粒胶粒子大小约1~5 mm, 从而获得干燥表面面积比片状胶的大了几百倍, 使橡胶的干燥时间从片状胶需要4~50天缩短为2~8小时, 大幅度缩短了生产周期, 也容易控制产品质量。

④采用烧油或烧煤热风干燥, 代替木柴熏烟, 使每吨干胶需消耗木柴1~1.6 m<sup>3</sup>变为耗重油约40 kg, 节省了大量木柴, 又保护了森林资源和生态环境。

##### 2. 制胶工艺流程

颗粒胶制胶工艺流程如图1-9。

##### 3. 颗粒胶制胶工艺

颗粒胶的原料有两种: 一种是以鲜胶乳为原料, 制成高质量的产品; 另一种是以杂胶为原料, 生产出中、低等质量的产品。

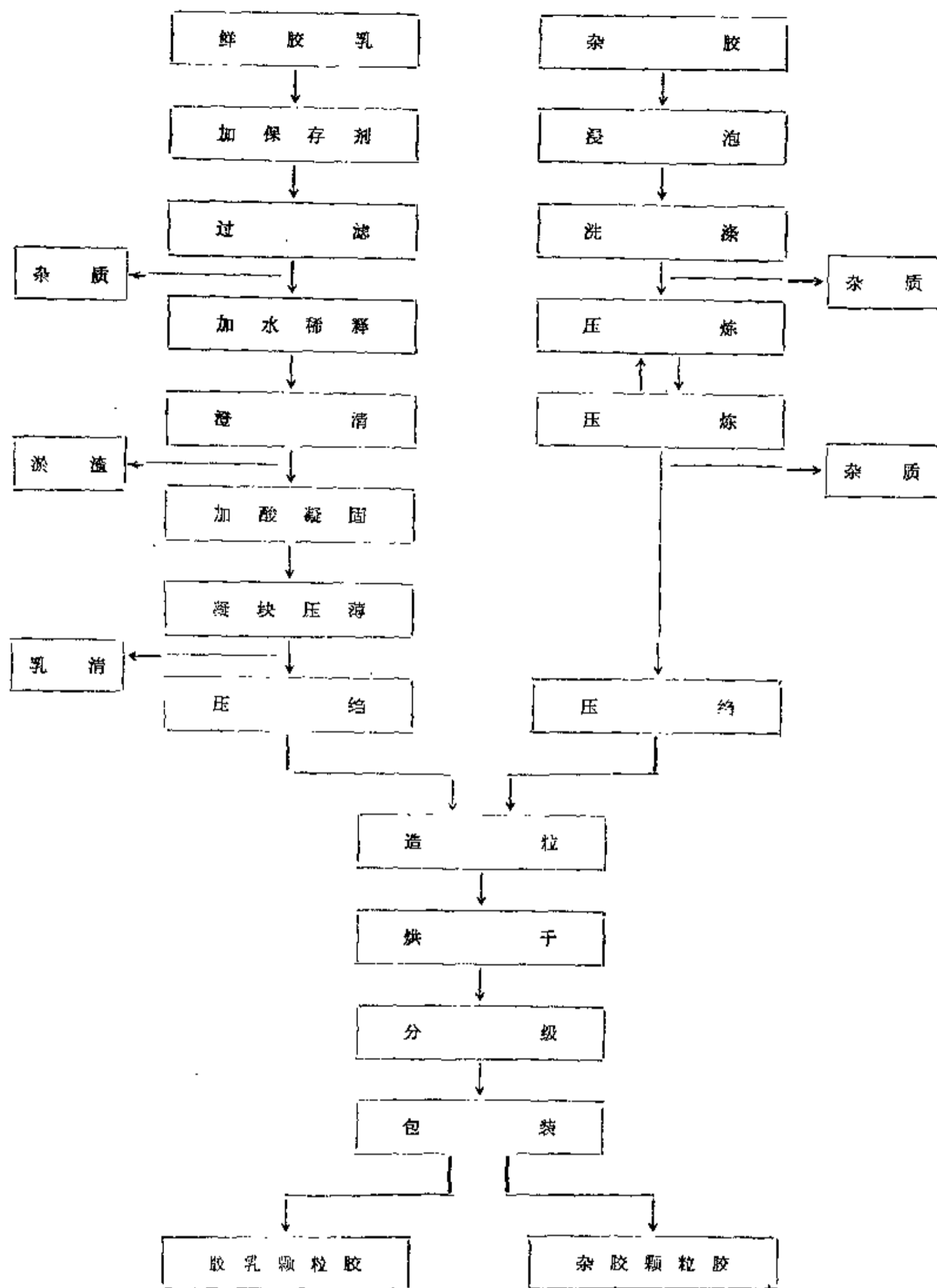


图1-9 颗粒胶制胶工艺流程图

以鲜胶乳为原料的制胶工艺，从鲜胶乳收集至胶乳凝固等工序与烟胶片的生产工序大体相同，以后各个工序就完全不同；以杂胶为原料的制胶工艺，从杂胶的收集至压绉等工序与杂胶绉胶片的生产工序大体相同，以后各个工序就完全不同。

颗粒胶是按标准橡胶的理化性能进行分级,其制胶工艺是根据理化性能指标的要求而确定的,主要的工艺条件对生胶质量的影响分述如下。

### (1) 胶乳颗粒胶

a. 胶乳的选择 浅色颗粒胶必须选择乳黄物质较少的胶乳,选择的标准与制造白绉胶片或浅色绉片的相同。一般使用 PB 86、RRIM 600、GT 1 和 PR 107 等品系胶树所产的胶乳,干燥颗粒胶时使用电热烘干或在无黑烟污染的干燥介质中干燥,制出的颗粒胶的 Lovibond 颜色指数约为 3~6,符合国际标准 ISO 2000—1978(E)规定的浅色橡胶的拉维邦颜色指数最大不超过 6 的要求。

b. 胶乳早期保存 由于颗粒胶厂向大型化方向发展,鲜胶乳的转运和集中的时间有长有短,有的在割胶后 48 小时才运抵制胶厂,若单用氨作胶乳的保存剂,其用量高达 0.2% 以上。氨量的增加除大量消耗凝固胶乳时的中和酸外,对生胶的  $P_0$ 、 $P_{30}$  (经  $140^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$  热空气老化后的华莱士塑性值) 和 PRI 值 ( $\frac{P_{30}}{P_0} \times 100 = \text{PRI}$ ) 都有不良的影响,见表 1-42。

表 1-42 胶乳早期保存不同加氨量对华莱士塑性的影响

华莱士塑性	胶 乳 加 氨 量, %										
	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20
塑性初值 ( $P_0$ )	38.7	39.1	39.0	38.4	38.2	37.2	37.8	36.8	36.7	36.3	36.4
$140^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 塑性值 ( $P_{30}$ )	32.7	34.3	33.2	33.4	33.4	32.8	33.0	32.0	31.8	31.2	31.0
塑性保持率, %	84.5	87.7	85.1	87.0	87.4	88.2	87.3	87.0	86.6	86.6	85.2

为了取得良好的早期保存效果,又不降低生胶的质量,选用适宜的保存剂和用量,可参看表 1-22~表 1-24。

c. 过滤 杂质含量是颗粒胶分级的主要指标。因此,在制胶过程中对胶乳的过滤处理特别严格。一般先用 40 和 60 目筛过滤后,再经澄清处理,也有使用沉淀离心机分离砂粒杂质的,可控制颗粒胶的杂质含量在 0.02~0.05% 范围。

d. 胶乳凝固 胶乳凝固使用大容量的凝固池,一般池长 15 m,宽 0.4 m,高 0.6 m,用砖壁瓷砖衬里结构,每池每次可制出一条长 15 m,宽 0.4 m,厚 0.35 m 的凝块,干胶重量约 0.5 吨。

胶乳加酸控制凝固的 pH 值在 4.7~4.9 之间。胶乳刚凝固后,在凝块表面用清水或亚硫酸氢钠溶液喷洒,防止凝块氧化变黑。凝块送往下序处理时,将凝固池充满水,浮起凝块,从池的尾端的溢流口拉出,送进压薄机辊筒去压薄脱水。

胶乳凝固浓度的提高,可提高设备的利用率和颗粒胶的性能。故一般将胶乳的浓度提高到 23~25%。胶乳凝固浓度对生胶的塑性保持率的影响见表 1-43。胶乳凝固浓度对生胶和硫化胶物理性能的影响见表 1-44。

表 1-43 胶乳凝固浓度对生胶塑性保持率的影响

胶乳凝固时的干胶含量, %	36	15	10	5
塑性保持率 (PRI)	86	78	72	69

表1-44 胶乳凝固浓度对颗粒胶理化性能的影响

胶乳凝 固浓度 %	生粘 胶 门 尼度	混粘 胶 门 尼度	门 尼 焦 烧 min	纯 胶 配 方 硫 化 胶 性 能						生 胶 组 分, %				
				硬 度 (邵尔 A)	300% 定伸应力 MPa	500% 定伸应力 MPa	拉伸 强度 MPa	扯断伸 长 率 %	老化系数 (100℃× 24h)	水 分	水 溶 物	灰 分	蛋 白 质	丙出 酮抽物
25	70	57	5.8	46	1.7	3.9	27.9	816	0.73	0.77	0.26	0.28	3.07	2.72
15	71	52	6.4	44	1.5	2.9	24.5	878	0.61	0.80	0.14	0.22	2.94	2.63
10	71	50	8.1	44	1.3	2.8	22.5	885	0.63	0.40	0.09	0.17	2.94	2.60

e. 凝块脱水、压绉和造粒 厚度为35 cm的凝块, 通过压薄机, 再经1号和2号绉片机压成粗毡绉胶片, 进入造粒机而制成小颗粒橡胶。目前使用两大类组合的造粒机械, 即绉片/锤磨机类型和预破碎/挤压机类型。我国70年代开始试制颗粒胶时, 试用过胶片/剪切机、凝块/挤压机和绉片/锤磨机三种机械类型。目前我国生产的颗粒胶除少数是使用凝块/挤压机进行造粒的方法生产之外, 其余均为绉片/锤磨机法造粒生产的。绉片/锤磨机法造粒全套设备的技术参数见表1-45。

表1-45 绉片/锤磨机法造粒设备技术参数

名 称	压 薄 机	1 号绉片机	2 号绉片机	3 号绉片机 (锤磨机顶上)	锤 磨 机
辊筒直径, mm	450	200	200	150	转子回转半径: 273mm
辊筒长度, mm	630	600	600	500	转速: 1093r/min
前后辊筒转速 r/min	68/68	38/33	38/20	46/69	锤子: T形、六排
辊筒表面花纹 mm	波 纹 节距: 140	棱 形 纹 14×9	棱 形 纹 14×9		筛板孔径: 20mm
花纹深度, mm	20×20	1.5×3	3.5×4	1.5×1.5	
辊筒间距, mm	6	0.03	0.03	1.55	锤顶与筛板距: 5~6 mm
电动机, kW	16	7.5	7.5	7.5	22

f. 干燥 颗粒胶的干燥是使用100~115℃温度的干热空气, 强制穿过疏松的湿颗粒胶层, 带走颗粒胶的水分。干燥时间取决于胶层堆放的厚度和湿胶粒的物理状态, 一般经2~8小时加热就可以完全干燥。整套干燥设备分为三个主要部分。

①供热设备 由燃油炉(或电热炉)、风机和热风管道组成。国外均以柴油作燃料, 使用自动点火和控制温度的燃油炉, 每吨干胶的耗油量约60 kg。我国以重油作燃料, 用RK型低压喷油嘴将重油雾化, 在炉膛内燃烧, 高温的燃烧气与空气混合成110℃的干热空气, 由风机和管道压送入干燥房。用电热炉加热空气的设备比较简单, 空气流经电热加热至110℃, 由风机抽送入干燥房。

②箱式载胶车 是一辆用铁框架内镶铝板, 底部是为钻小孔的硬质铝板组成的车厢。车厢长126 cm, 宽89 cm, 高63 cm。内分4小格, 每格装湿胶粒至50 cm高度, 烘干后每小格的胶块重约30 kg。车底部装有小轮, 可在干燥房内轨道上移动。

③干燥房 有多种类型, 如单元式干燥房、半连续干燥房和输送带式连续干燥机等。

单元式干燥房 通常是由两间小干燥房组成, 每间房仅容纳1辆箱式载胶车。载有湿胶的胶车进入干燥房后, 通入热空气, 按颗粒胶不同的干燥阶段调节所需的温度、湿度和风

量，经6~8小时颗粒胶即完全干燥。这种干燥房每吨干胶的耗油量（重油）约50~60 kg，每日产量约500~700 kg，适用于产量不多的胶园应用，我国的民营胶园多使用这种型式的干燥房。

**半连续干燥房** 我国国营农场的颗粒胶生产主要是使用这种类型的干燥房。其中有4段17车位的干燥房，每小时产干胶500 kg；3段6车位的干燥房，每小时产干胶800 kg；6段6车位的干燥房，每小时产干胶1600 kg。这类干燥房的热效率比较高，每吨干胶耗油（重油）约35~40 kg。这类干燥房的结构和工作原理以4段17车位的干燥房（见图1-10）为例

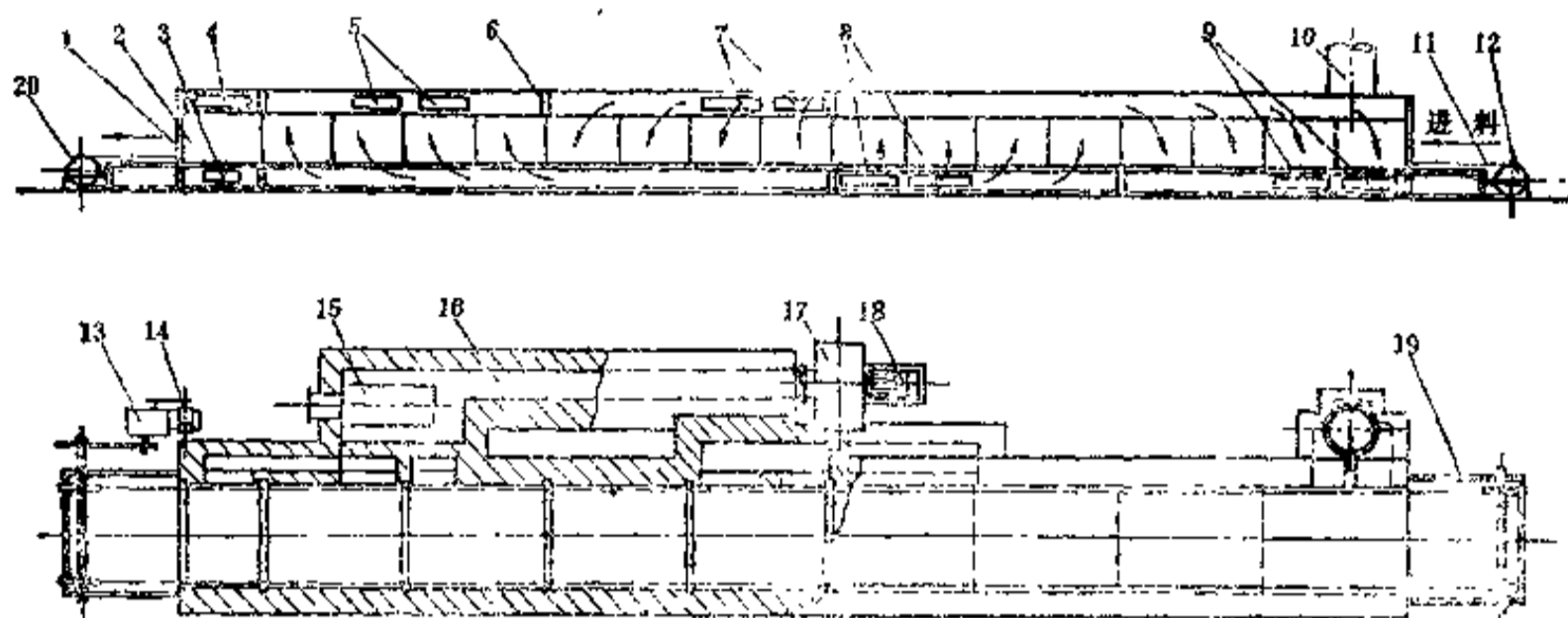


图1-10 半连续干燥房示意图

1—机架；2—干燥箱；3—冷空气入口；4—冷却气出口；5—干燥循环风口；6—分隔板；7—热空气进口（上）；8—热空气进口（下）；9—废湿气排出口；10—废气烟囱；11—传动链条；12—从动链轮；13—变速箱；14—电动机，4.5kW；15—燃油炉；16—风道；17—4-62-1№7风机；18—电动机，10kW；19—链轮支架；20—主动链轮

说明之。干燥房的外壳用火砖砌墙加石棉粉保温层，全长17.68m，高1.70m，宽1.32m，内部有效工作长度为14.82m。共分17格，每格即一个车位，最后一格为冷却间。其中每4格为一段。第1段是橡胶预热脱水阶段；第2段是橡胶表面水分蒸发阶段；第3段是橡胶内部水分恒率干燥阶段；第4段是橡胶内部水分降率干燥阶段。从造粒机送出的湿胶粒装车后，顺序放置在速度为1.70 m/min向前移动的链条轨道上，由第1段进入，依次通过第2、3、4和冷却间而出去。整个干燥和冷却过程需时约4小时。从燃油炉直接加热而成的高温热气，经通入空气调节至105~115℃后，用风机从第2段底部和第3段顶部同时送入。进入第2段底部的热风，自下而上穿过各车内的胶层后，转入第1段顶部，自上而下又一次穿过胶层，这时热风的温度已经降低而湿度升高到饱和状态，就从废气口排放出去。从第3段顶部进入的热风，自上而下穿过胶层，转入第4段的底部，自下而上穿过第4段各车的胶层。从第4段排出的热风，温度仍然较高而湿度还很低，从风管送回供热系统中循环利用。从第4段出来的颗粒胶，温度高，进入冷却间后用风机抽吸空气，穿过胶层而使胶温降至60℃以下，加热后的空气送回供热系统利用。每车载干胶重125 kg，每15分钟进胶车一辆，加热烘干4小时，颗粒胶可完全干透。

**输送带式连续干燥机** 1981年华南热带作物产品加工设计研究所研究成功输送带式连续干燥机，并在我国国营农场制胶厂推广使用。该机的基本结构：外壳是一个钢架结构，外壁保温板，构成一条长16m，宽2m，高1.5m的干燥润道，在润道内划分四个干燥区域和一个冷却段；载胶输送带是由260多块钻孔硬质铝板和链条组装而成，输送带可调整三种速度，

即9.5、12.5和16.5 cm/min, 颗粒胶从进入至离开整个洞道的时间相应为2.5、2.0和1.5小时; 最大载胶高度为25 cm; 驱动电动机功率为3 kW。供热通风系统包括燃油炉、风机和管道等, 烧重油直接加热空气, 调节热风温度至105~125℃后, 由一台8号离心式风机将热风压送入干燥机内。机的前端装有进料装置, 将湿胶粒均匀铺在输送带上, 机的尾端装有卸料装置, 将输送带上干燥后的橡胶刮下来并打碎, 由皮带送去自动称量和包装。

当载胶高度为20 cm, 湿胶粒在干燥前含水量为28~36%, 热风温度为120℃, 风速为0.32~0.78 m/s时, 则干燥时间为2小时, 胶层干燥均匀和良好, 每小时产干胶600 kg, 动力消耗每吨干胶为24 kW·h, 燃料(重油)消耗每吨干胶为36.3 kg, 产品质量达到一级标准胶的质量指标。

这种干燥机的优点: 干燥时间短, 颗粒胶干燥均匀而无夹生现象, 劳动强度低, 适合于制胶连续化生产。

g. 闪蒸干燥 闪蒸干燥就是使被干燥的物料处于高温高压下, 突减压使物料中的水分闪蒸汽化而干燥。这种机械方法干燥合成橡胶已经广泛地使用。但这种机械设备用于天然橡胶的干燥存在消耗能量大, 经常发生堵塞故障, 压出机的温度极难控制, 温度低时, 压出的橡胶含水量高达5%, 呈夹生橡胶的状态; 温度高时, 经常发生烧焦现象, 致使天然橡胶的理化性能大幅度下降。

h. 包装 从干燥房出来的松散而干燥的颗粒胶, 待其温度降至50~60℃时, 称取40 kg, 放入打包箱内, 用100吨以上压力的打包机加压, 把松散的颗粒胶压成表面光滑而内部结实的胶块, 所以颗粒胶又称块状胶(Block rubber)。胶块用聚乙烯薄膜包封, 装入聚丙烯编织袋中即得成品。

打胶包时, 如果橡胶的温度仍在60℃以上, 经压成胶块后堆叠放置, 胶包内的温度虽经数月仍保持在40~50℃范围, 因而影响橡胶的质量。但颗粒胶的温度降至室温后才打包, 因橡胶的弹性增大, 需要更大的压力和较长的时间才能把胶包压得表面光滑和内部结实的块状胶。

胶包重量和包装规格各个天然橡胶生产国有所不同。马来西亚、印度尼西亚和泰国采用每个胶包净重为 $33\frac{1}{3}$  kg, 块状胶先用低密度聚乙烯薄膜包好, 然后将30个胶包集中装于1吨规格的疏板集装箱中。印度采用每个胶包净重25 kg或50 kg, 用低密度聚乙烯薄膜包装。25 kg规格的胶包, 采取两个胶包装于一个高密度聚乙烯编织袋的包装方法。

(2) 胶乳颗粒胶生胶性质和硫化胶性能 我国颗粒胶试产阶段有三种造粒方法。华南热带作物学院试验农场使用的造粒方法是胶片/剪切机法; 国营南华农场使用的是胶片/锤磨机法; 国营南田农场使用的是凝块/挤压机法。这三种方法制得的颗粒胶之间的差异, 以及使用同来源的胶乳制成的颗粒胶和烟胶片在性能及硫化特性进行以下比较。

a. 化学组分 三种方法制的颗粒胶以及同来源的胶乳制成的烟胶片的非胶含量列于表1-46。

颗粒胶的挥发分、水溶物、灰分、蛋白质和丙酮抽出物都比对照烟胶片的低。其中水溶物含量的差异尤为显著。南田农场颗粒胶的水溶物仅为对照烟胶片水溶物的16.7%; 南华农场和华南热带作物学院试验农场的颗粒胶相应为对照烟胶片的30.8%和41.9%。从三种不同制造方法的颗粒胶水溶物、蛋白质和丙酮抽出物含量进行比较, 其结果是: 剪切法>锤磨法>挤压法。因而对硫化特性及硫化胶的性能产生不同的影响。

b. 生胶的物理和化学性质 颗粒胶的门尼粘度比烟胶片的门尼粘度平均低8.6, 这种差

表1-46 颗粒胶与烟胶片化学组分的比较

制 样 地 点	挥 发 分 %		水 溶 物 %		灰 分 %		蛋 白 质 %		丙酮抽出物 %	
	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片
华南热带作物学院试验农场, 胶片/剪切机法 (六组样品比较)	0.713	0.873	0.506	1.184	0.302	0.389	3.175	3.383	3.219	3.497
南华农场, 给片/锤磨机法 (三组样品比较)	0.440	0.720	0.248	0.804	0.227	0.301	2.975	3.167	2.933	3.312
南田农场, 凝块/挤压机法 (四组样品比较)	0.660	0.802	0.154	0.921	0.271	0.320	2.868	3.207	2.638	2.839

异在相对湿度为0%的条件下贮存两个月后不但依然存在, 而且差距进一步增大。在粘均分子量方面, 华南热带作物学院试验农场制的颗粒胶(剪切法)和烟胶片两者之间无明显差异, 但南华农场制的颗粒胶(锤磨法)和南田农场制的颗粒胶(挤压法)与其相应的对照烟胶片相比较有略偏低的趋向, 见表1-47。

表1-47 颗粒胶与烟胶片的物理和化学性质

制 样 地 点	生胶门尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)		生胶贮存于相对湿度 0%条件下2个月的门 尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)		粘 均 分 子 量 <i>M<sub>v</sub></i>	
	颗 粒 胶	烟 胶 片	颗 粒 胶	烟 胶 片	颗 粒 胶	烟 胶 片
华南热带作物学院试验农场, 胶片/剪切机法 (六组样品比较)	69.8	74.7	88	99	142	143
南华农场, 给片/锤磨机法, (三组样品比较)	64.3	74	75	98.5	124	145
南田农场, 凝块/挤压机法 (四组样品比较)	66	79.3	88.7	106.6	129	134

c. 硫化速率和门尼焦烧时间 以部定纯胶配合的95%交联时间作比较, 颗粒胶的95%交联时间都慢于相应的对照烟胶片, 尤以锤磨法的颗粒胶最为明显。门尼焦烧时间也有同样的现象, 颗粒胶都慢于烟胶片, 也是锤磨法的颗粒胶最为明显。然而这三种方法生产的颗粒胶, 无论是95%交联时间还是焦烧时间进行比较, 相互之间的差异也是十分显著的, 见表1-48。

表1-48 颗粒胶与烟胶片的硫化特性的比较

制 样 地 点	95%交联时间 (140°C) min		门尼焦烧时间 (120°C) min	
	颗 粒 胶	烟 胶 片	颗 粒 胶	烟 胶 片
华南热带作物学院试验农场, 胶片/剪切法 (六组样品比较)	16.4	15.1	10.98	8.53
南华农场 给片/锤磨机法 (三组样品比较)	23.3	16.2	19.62	11.07
南田农场, 凝块/挤压机法 (四组样品比较)	20.0	16.8	15.17	10.8

d. 硫化胶的性能 三种方法制成的颗粒胶, 以部定纯胶配合的硫化胶的性能与烟胶片硫化胶的性能作比较, 颗粒胶的拉伸强度和定伸应力都低于对照的烟胶片, 尤以给片/锤磨法和凝块/挤出法的颗粒胶差别特别显著, 见表1-49, 其原因是颗粒胶在加工过程中凝块受机械多次碾压、搓揉、剪切和撕裂的作用, 使橡胶中的天然防老剂和硫化促进剂等非橡胶组分流失过

表1-49 颗粒胶与烟胶片纯胶硫化胶的性能

制 样 地 点	拉伸强度 MPa		扯断伸长率 %		500% 定伸应力 MPa		老化系数 (100°C×24h)	
	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片
	部颁纯胶配方：生胶100，硫黄3，氧化锌5.0，促进剂M0.7，硬脂酸0.5 硫化条件：143°C×25min							
华南热带作物学院试验农场，胶片/剪切法（六组样品比较）	31.2	32.7	769	746	5.2	6.4	0.89	0.71
南华农场，绉片/锤磨法，（三组样品比较）	24.0	30.6	845	764	3.1	5.4	0.94	0.81
南田农场，凝块/挤压机法（四组样品比较）	25.8	31.7	785	743	3.7	5.8	0.82	0.76
马来西亚橡胶研究院配方：生胶100，硫黄2.5，氧化锌5.0，促进剂 CZ 0.5，硬脂酸 1.5。硫化条件：143°C×25min								
华南热带作物学院试验农场，胶片/剪切法（六组样品比较）	32.3	33.4	798	804	4.6	4.7	0.85	0.73
南华农场，绉片/锤磨法（三组样品比较）	29.5	32.1	798	772	3.8	5.5	0.79	0.89
南田农场，凝块/挤压机法（四组样品比较）	31.3	32.3	784	777	4.8	5.3	0.73	0.83

多所致。若改用马来西亚橡胶研究院的纯胶配方时，则颗粒胶与烟胶片的硫化胶性能的差异就大为缩小。这是因为配方中使用促进剂 M 时，天然橡胶中的胺类组分在硫化过程中起第二促进剂的作用，因而橡胶中的非橡胶组分的胺类数量和活性在硫化过程中起着不可忽视的作用；但是，当使用次磺酰胺促进剂如促进剂 CZ 时，由于它本身能建立这样的第二促进剂，所以天然橡胶本身含有的胺类数量和活性所起的影响就显得不太重要，颗粒胶和烟胶片的强伸性能就趋向于一致，从表1-49中马来西亚橡胶研究院配方部分就充分表明其影响。炭黑胶配方的硫化胶性能，在强伸性能方面，颗粒胶与烟胶片两者之间没有明显的差异，这说明在用促进剂 M 的纯胶配方的差异，可用炭黑的补强作用来消除，见表1-50。

表1-50 颗粒胶与烟胶片炭黑硫化胶的性能

制 样 地 点	拉伸强度 MPa		扯断伸长率 %		300% 定伸应力 MPa		古德里奇疲劳试验 (38°C, 30min)			
	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	温升, °C		变形, %	
	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片	颗粒胶	烟胶片
华南热带作物学院试验农场，胶片/剪切机法（六组样品比较）	36.1	35.9	580	587	13.0	11.1	34.2	33.4	14.3	12.5
南华农场，绉片/锤磨法，（三组样品比较）	35.4	34.7	581	583	12.4	11.6	35.8	34.4	15.1	13.5
南田农场，凝块/挤压机法（四组样品比较）	35.5	35.4	616	601	11.6	12.4	36.8	36.4	15.1	13.5

注：炭黑胶配方为生胶100，氧化锌5，硬脂酸4，促进剂M0.75，松焦油4，槽黑45，防老剂D1.5，硫黄2.8。硫化条件：143°C×25min。

## 第五节 通用固体天然橡胶分级

### 一、我国天然橡胶分级法

国产通用固体天然橡胶产品主要有烟胶片、风干胶片、绉胶片和颗粒胶。分级方法有两

种：片状胶的外观分级法和天然生胶理化性能分级方法。

### (一)天然生胶 烟胶片

#### 天然生胶 烟胶规格

##### 1.适用范围

适用于天然胶乳经加酸凝固、压片、熏烟干燥而制成的胶片。烟胶片胶包中不允许有胶块、分级剪下的不合格的碎胶、撇泡胶、弱胶、烧焦胶、夹生胶、返生胶、无花纹的胶片和其它杂胶。

本标准不适用于全部或部分胶清制成的胶片。

##### 2.技术要求

##### (1)一级烟胶片

每个胶包在包装时必须无霉，但允许在交货时发现包皮上或者在包皮与胶包表面连接处有极轻微的干霉痕迹，唯不得透入到胶包的内部。

不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、不透明和烧焦胶片。

所交货物必须是干燥、清洁、强韧、坚实的橡胶，而且没有缺陷、树脂状物质（胶锈）、火泡、砂砾、污秽包装和任何其它外来物质。但允许有实物标准样本所示程度的轻微分散的屑点和分散的针头大小的小气泡。

##### (2)二级烟胶片

允许在交货时发现轻微的树脂状物质（胶锈），以及在包皮上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如胶包上出现有显著程度的胶锈或干霉者，不允许超过抽取大样胶包数的5%。

允许有实物标准样本所示程度的针头大小的小气泡和微小的树皮屑点。

不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、熏烟过度胶、不透明和烧焦胶片。

所交货物必须是干燥、清洁、强韧、坚实的橡胶，而且没有缺陷、火泡、砂砾、污秽包装和上述规定允许之外的其它任何外来物质。

##### (3)三级烟胶片

允许在交货时发现轻微的树脂状物质（胶锈），以及在包皮上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如胶包上出现有显著程度的胶锈或干霉者，不允许超过抽取大样胶包数的10%。

允许有实物标准样本所示程度的轻微色泽深浅的差异、小气泡和小树皮屑点。

不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、熏烟过度胶、不透明和烧焦胶片。

所交货物必须是干燥、强韧的橡胶，而且没有缺陷、火泡、砂砾、污秽包装和上述规定允许之外的其它外来物质。

##### (4)四级烟胶片

允许在交货时发现轻微的树脂状物质（胶锈），以及在包皮上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如胶包上出现有显著程度的胶锈或干霉者，不允许超过抽取大样胶包数的20%。

允许有实物标准样本所示程度的数量和大小中等树皮颗粒、气泡、半透明的斑点、轻度发粘和轻度的熏烟过度橡胶。

不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、熏烟过度胶（超过实物标准样本所示程度）和烧焦胶片。

所交货物必须是干燥、坚实的橡胶，而且没有缺陷、火泡、砂砾、污秽包装和上述规定允许之外的其它外来物质。

#### （5）五級烟胶片

允许在交货时发现轻微的树脂状物质（胶锈），以及在包皮上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如胶包上出现有显著程度的胶锈或干霉者，不允许超过抽取大样胶包数的30%。

允许有实物标准样本所示程度的数量和大小的大树皮颗粒、气泡和小火泡、斑点、熏烟过变胶和缺陷。允许有轻度的熏烟不透胶。

不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶和烧焦胶片。

所交货物必须是干燥、坚实的橡胶，而且没有火泡、砂砾、污秽包装和上述规定允许之外的其它外来物质。

#### （二）天然生胶 白绉胶和浅色绉胶片

天然生胶 白绉胶片和浅色绉胶片规格

##### 1. 适用范围

（1）适用于天然胶乳的新鲜凝块，经精必和一致地控制整个生产过程而制成的表面起绉的胶片。绉片的厚度必须与样本的厚度大致相同。

（2）本标准不适用于全部或部分胶清制成的胶片。

##### 2. 技术要求

##### （1）特一级薄白绉胶片

所交货物必须是色泽极白而且均匀、干燥、坚实的橡胶。

不允许有任何原因所引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、砂砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

##### （2）一级薄白绉胶片

所交货物必须是色泽白、干燥、坚实的橡胶。允许有极轻微的色泽深浅的差异。

不允许有任何原因所引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、砂砾或其它外来的物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

##### （3）特一级薄浅色绉胶片

所交货物必须是色泽很浅而且均匀、干燥、坚实的橡胶。

不允许有任何原因所引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、砂砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

##### （4）一级薄浅色绉胶片

所交货物必须是色泽浅、干燥、坚实的橡胶。允许有极轻微的色泽深浅的差异。

不允许有任何原因所引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、砂砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

##### （5）二级薄浅色绉胶片

所交货物必须是干燥、坚实的橡胶。色泽略深于一級薄浅色绉胶片。允许有轻微的色泽深浅的差异。

允许有样本所示程度的带有斑迹和条痕的橡胶，但在被检验的胶包中，这种胶包的个数

不得超过检验包数的10%。

除上述可允许者外，不允许有任何原因所引起的变色、灰尘、屑点、砂砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

### (6) 三级薄浅色绉胶片

所交货物必须是色泽淡黄、干燥、坚实的橡胶。允许有色泽深浅的差异。

允许有样品所示程度的带有斑迹和条痕的橡胶。但在被检验的胶包中，这种胶包的个数不得超过检验胶包数的20%。

除上述可允许者外，不允许有任何原因所引起的变色、灰尘、屑点、砂砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热迹象。

### (三) 天然生胶 标准橡胶

#### 天然生胶 标准橡胶规格

##### 1. 适用范围

规定了标准橡胶四个级别的最低质量规格，适用于按《天然生胶 标准橡胶——取样》和《天然生胶 样品制备》方法取出的、制备的样品，并按本标准检验的天然生胶。各级标准橡胶的规格列于表1-51。

表1-51 中华人民共和国国家标准 天然生胶 标准橡胶规格

质 量 项 目	级 别 的 极 限 值			
	5号	10号	20号	50号
杂质含量, %(m/m) ≤	0.05	0.10	0.20	0.50
塑性初值 (Po), ≥	30	30	30	30
塑性保持指数 (PRI), ≥	60	50	40	30
氮含量, %(m/m) ≤ <sup>①</sup>	0.6	0.6	0.6	0.6
挥发物含量, %(m/m) ≤ <sup>②</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0
灰分含量, %(m/m) ≤ <sup>②</sup>	0.6	0.75	1.0	1.5

①对原浓度凝固橡胶 (Initial concentration rubber)，其氮含量不应超过0.7% (m/m)。

②对原浓度凝固橡胶，其挥发物和灰分含量应与有关单位协商解决，但两个项目都不应超过1.5% (m/m)。

## 二、国际和国外天然橡胶分级法

### (一) 国际标准天然橡胶分级法

国际标准 ISO 2000-1978, UDC678.4规定了五个等级的天然生胶最低质量规格和按 ISO 1975或与有关单位协商的取样方法取出的生胶相应的检验方法。生胶的各个等级是以其最高杂质含量的数字来定名的，而且在最低杂质含量的一级中加上一个字母 L 以表示浅色系橡胶。国际标准的合格应允性：如果一批生胶在抽取的大样中仅有一包胶未能满足规格表中任意一项指标的极限值的要求，而且仅有另一包仅有另一单项的指标未能满足极限值的要求，那么仍可以认为该批生胶是符合规格的。另一种方法是同有关单位协商，确定合格的要求。国际标准天然橡胶质量规格见表1-52。

### (二) 天然橡胶等级质量和包装国际标准《绿皮书》

天然橡胶等级质量和包装国际标准《绿皮书》(International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades “THE GREEN BOOK”) 有下列各项禁例：在买方验收时，不允许有湿胶、吸水发白胶、熏烟不透胶、夹生胶和肉眼可见的不完全干透胶

(除五级烟胶片所规定有轻微的熏烟不透胶之外)。不准使用全部或部分胶清制成本标准所列的任何一个级别的橡胶。

表1-52 国际标准 (ISO 2000-1978) 天然橡胶规格

性 能	各 级 橡 胶 的 极 限 值					检 验 方 法
	5 L	5	10	20	50	
	颜 色 带 的 色 泽					
	绿	绿	褐	红	黄	
留在45 $\mu$ m筛网上的杂质含量, % (m/m) $\leq$	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50	ISO 249
塑性初值, $\geq$	30	30	30	30	30	ISO 2007
塑性保持率 (PRI), $\geq$	60	60	50	40	30	ISO 2930
氮含量 <sup>①</sup> , % (m/m) $\leq$	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	ISO 1656
挥发分含量 <sup>②</sup> , % (m/m) $\leq$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	ISO 2481
灰分含量 <sup>②</sup> , % (m/m) $\leq$	0.6	0.6	0.75	1.0	1.5	ISO 247
颜色指数, $\leq$	6					ISO 4660

注: m/m 即质量/质量。

①对原浓度凝固的橡胶 (ICR), 氮含量不应超过0.7% (m/m)。

②对原浓度凝固的橡胶 (ICR), 挥发分和灰分含量应与有关单位协商解决, 但这两项都不应超过1.5% (m/m)。

### 1. 国际天然橡胶等类和等级说明

(1) 烟胶片标准 只限于使用凝固法制成的胶片, 经严格地干燥和熏烟, 才能列入这些级别。不允许有胶块, 分级剪出的碎胶, 其它杂胶或泡沫胶片、弱胶、过热或烧焦胶片、风干或光面无花纹的胶片。

a. 特级烟胶片 (No. 1X RSS) 这级胶片是在加工全过程中以精心和一致的控制条件下制造的。每个胶包必须无霉, 但是, 允许在交货时发现在包皮上有轻微的干霉痕迹, 或者在包皮与胶包表面连接处长霉, 但未透入到胶包中。不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、熏烟过度胶、不透明和烧焦胶片。这级胶片必须是干燥、清洁、强韧、坚实和熏烟均匀的产品, 而且没有缺陷、条痕、树脂状物质 (胶锈)、火泡、沙砾、污秽包装和任何其它外来物质。允许有分散的小针头气泡。这个级别没有制定标准国际样本和正式国际样本。

b. 一级烟胶片 (No. 1 RSS) 每个胶包必须无霉, 但允许在交货时发现包皮上有轻微的干霉痕迹, 或者在包皮与胶包表面连接处长霉, 唯未透入到胶包中。不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、熏烟过度胶、不透明和烧焦胶片。这级胶片必须是干燥、清洁、强韧、坚实的产品, 而且没有缺陷、树脂状物质 (胶锈)、火泡、沙砾、污秽包装和任何其它外来物质。但允许有如样本所示程度的轻微屑点。允许有分散的小针头气泡。

c. 二级烟胶片 (No. 2 RSS) 允许在交货时发现有轻微的树脂状物质 (胶锈), 以及在包皮上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如果在5%以上的样包上出现有相当大范围的胶锈或干霉者, 将构成提出异议的根据。允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、不透明和烧焦胶片。这级胶片必须是干燥、清洁、强韧、坚实的产品, 而且没有缺陷、火泡、沙砾、污秽包装和上述所规定允许之外的其它外来物质。

d. 三级烟胶片 (No. 3 RSS) 允许在交货时发现有轻微的树脂状物质 (胶锈), 以及在胶包上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如果在10%以上样包上出现有相当大范围的

胶锈或干霉者,将构成提出异议的根据。允许有样本所示程度的轻微颜色缺陷、小气泡和小树皮屑点。不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、不透明和烧焦胶片。这级胶片必须是干燥、强韧的产品,而没有缺陷、火泡、沙砾、污秽包装和上述所规定允许之外的其它任何外来物质。

e.四级烟胶片(No. 4 RSS) 允许在交货时发现轻微的树脂状物质(胶锈),以及在包皮上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如果在20%以上样包上出现有相当大范围的胶锈或干霉者,将构成提出异议的根据。允许有样本所示程度的中等大小的树皮颗粒、气泡、半透明的斑点、轻度发粘和轻度熏烟过度的橡胶。不允许有氧化斑点或条痕、弱胶、过热胶、熏烟不透胶、熏烟过度胶(超过样本所示程度)和烧焦胶片。这级胶片必须是干燥、坚实的产品,而且没有缺陷、火泡、沙砾、污秽包装和上述所规定允许之外的其它任何外来物质。

f.五级烟胶片(No. 5 RSS) 允许在交货时发现轻微的树脂状物质(胶锈),以及在包皮上、胶包表面和内部胶片有少量的干霉。如果在30%以上样包上出现有相当大范围的胶锈或干霉者,将构成提出异议的根据。允许有样本所示的数量和大小的树皮颗粒、气泡和小火泡、斑点、熏烟过度胶和缺陷。允许有轻度的熏烟不透胶。不允许有弱胶、过热胶、烧焦胶、氧化斑点或条痕。这级胶片必须是干燥、坚实的产品。不得有发粘性气泡(如样本所示程度的除外)、污秽包装、沙砾以及上述允许之外的其它外来物质。

(2)白绉胶片和浅色绉胶片标准 绉胶片和浅色绉胶片。(White and pale crepes) 必须是使用天然胶乳的新鲜凝块,经精心和一致的控制全制胶过程而制成的。压绉的厚度是根据相应的薄白绉胶片、浅色绉胶片和厚浅色绉胶片的样本近似厚度而定。

a.特一级薄白绉胶片(No. 1X thin white crepe) 交货时必须干燥、色泽洁白均匀的坚实橡胶。不允许有不管是什么原因所引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹和氧化或过热的迹象。这个级别没有制定标准国际样本和正式国际样本。

b.特一级厚浅色绉胶片(No. 1X thick pale crepe)和特一级薄浅色绉胶片(No. 1X thin pale crepe) 交货时必须干燥、色泽很浅而均匀的坚实的橡胶。不允许有任何原因所引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。这些等级的标准国际样本和正式国际样本由国际样本委员会于1978年6月15日在美国纽约重新配制。

c.一级薄白绉胶片(No. 1 thin white crepe) 交货时必须干燥、坚实的橡胶。允许有极轻微的色光上差异。不允许有任何原因引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

d.一级厚浅色绉胶片(No. 1 thick pale crepe)和一级薄浅色绉胶片(No. 1 Thin pale crepe) 交货时必须干燥、坚实的橡胶,允许有极轻微的色光上差异。不允许有任何原因所引起的变色、酸臭味、灰尘、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或热的迹象。

e.二级厚浅色绉胶片(No. 2 thick pale crepe)和二级薄浅色绉胶片(No. 2 thin pale crepe) 交货时必须干燥、坚实的橡胶。允许比一级厚或薄浅色绉胶片的色泽稍暗些,并带有轻微的色光差异。不允许任何原因所引起的变色、灰尘、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或热的迹象。允许有样本所示程度的轻微污迹胶。但此种情况

按检验包数计,不得超过全批包数的10%。除允许上述所规定者之外,不允许有任何原因所引起的变色、灰尘、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

f.三级厚浅色绉胶片(No.3 thick pale crepe)和三级薄浅色绉胶片(No.3 thin pale crepe) 交货时必须是在干燥、坚实的橡胶,允许有色光上差异。允许有样本所示程度的污迹和条痕胶,但此种情况按检验包数计,不得超过全批包数的20%。除允许上述所规定者之外,不允许有任何原因所引起的变色、灰尘、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、氧化或过热的迹象。

(3)胶园褐绉胶片标准 胶园褐绉胶片(estate brown crepes)是使用胶园出产的新鲜杯凝胶和其它高级的胶园杂胶制成。如果使用树皮屑胶时,必须进行预清洗,将橡胶从树皮屑中分离出来,使用电动洗涤机压炼成绉片的形式,压绉的厚度是根据相应的胶片厚和薄绉胶片的样本近似厚度而定的。不允许使用泥胶、熏烟过的胶屑和湿胶块制成胶园褐绉胶片。

a.特一级厚褐绉胶片(No. 1X thick brown crepe)和特一级薄褐绉胶片(No. 1X thin brown crepe) 交货时必须是在干燥的浅褐色清洁橡胶。不允许有变色、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化和过热迹象以及强烈的酸臭味。

b.特二级厚褐绉胶片(No. 2X thick brown crepe)和特二级薄褐绉胶片(No. 2X Thin brown crepe) 交货时必须是在干燥的中褐色清洁橡胶。不允许有变色、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化和过热迹象以及强烈的酸臭味。

c.特三级厚褐绉胶片(No. 3X thick brown crepe)和特三级薄褐绉胶片(No. 3X thin brown crepe) 交货时必须是在干燥的褐色至深褐色橡胶。除允许有样本所示程度的树皮屑点外,不允许有变色、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化和过热迹象以及强烈的酸臭味。

这些等级的标准国际样本和正式国际样本,由国际样本委员会于1978年6月15日在美国纽约重新配制。

(4)混合绉胶片 混合绉胶片(compo crepes)是使用杯凝胶、胶线、烟胶片碎胶和湿胶制成。使用电动洗涤机压炼成样本相应的绉片大约厚度。不允许使用泥胶作原料。

a.一级混合绉胶片(No.1 compo) 交货时必须是在干燥清洁浅褐色的橡胶,允许有样本所示数量的污迹胶。不允许有变色、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

b.二级混合绉胶片(No.2 compo) 交货时必须是在干燥清洁褐色的橡胶,允许有样本所示数量的污迹胶。不允许有变色、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

c.三级混合绉胶片(No.3 compo) 交货时必须是在干燥的褐色至深褐色橡胶。允许有样本所示数量的污迹胶。除有样本所示的树皮屑点程度之外,不允许有变色、屑点、沙砾或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

(5)薄褐绉胶片(再炼胶) 薄褐绉胶片(再炼胶)(thin brown crepes (remills))是使用电动洗涤机压炼湿胶块、未烟胶片、杯凝胶和大胶园或小胶园出产的高级杂胶而制成。如果使用树皮屑胶作原料,必须经过预清洁,将橡胶从树皮中分离出来。不允许使用泥胶作原料。压绉的厚度是根据样本的近似厚度而定。

a.一级薄褐绉胶片(No.1 thin brown crepe) 交货时必须是在干燥、清洁的浅褐色橡胶。允许有轻度的污迹胶。不允许有变色、残渣、树皮屑点、沙砾、污秽包装或其它外来物

质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。这个级别没有制定标准国际样本或正式国际样本。

b.二级薄褐绉胶片(No.2 thin brown crepe) 交货时必须干燥、清洁的浅至中褐色橡胶。允许有样本所示数量的污迹胶。不允许有变色、残渣、树皮屑点、沙砾、污秽包装或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

c.三级薄褐绉胶片(No.3 thin brown crepe) 交货时必须干燥、清洁的中褐色至中深褐色橡胶。允许有样本中所示数量的污迹胶。不允许有变色、残渣、树皮屑点、沙砾、污秽包装或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

d.四级薄褐绉胶片(No.4 thin brown crepe) 交货时必须干燥的中深褐色至深褐色橡胶。允许有样品所示程度的污迹胶和细小的树皮屑点。不允许有变色、残渣、污秽包装或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

(6)厚毡绉胶片(琥珀) 厚毡绉胶片(琥珀)[Thick blanket crepes(ambers)]是使用电动洗涤机压炼湿胶块、未烟胶片、杯凝胶和胶园出产的高级杂胶而制成。如果是使用树皮屑胶,必须经过预清洁,将橡胶从树皮中分离出来。不允许使用泥胶制造这级绉胶片。压绉的厚度是根据样本的近似厚度而定。

a.二级厚毡绉胶片(琥珀)[No.2 thick blanket crepe (amber)] 交货时必须干燥、清洁的浅褐色橡胶。允许有轻度的污迹胶。不允许有变色、残渣、树皮屑点、沙砾、污秽包装或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

b.三级厚毡绉胶片(琥珀)[No.3 thick blanket crepe (amber)] 交货时必须干燥、清洁的中褐色至深褐色橡胶。允许有样本中所示数量的污迹胶。不允许有变色、残渣、树皮屑点、沙砾、污秽包装或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

c.四级厚毡绉胶片(琥珀)[No.4 thick blanket crepe (amber)] 交货时必须干燥的褐色至深褐色橡胶。允许有样本所示数量的污迹胶。不允许有变色、残渣、树皮屑点、沙砾、污秽包装或其它外来物质、油污或其它污迹、任何氧化或过热迹象。

(7)平树皮绉胶片 平树皮绉胶片(flat bark crepes)是使用电动洗涤机压炼非配料胶种,包括泥胶在内的各种天然橡胶而制成。

a.标准平树皮绉胶片(standard flat bark crepe) 交货时是干燥的,色泽呈极深褐至黑色,其质地是中等硬度至柔软的橡胶。除有细小的树皮颗粒外,不允许有残渣、棉纱团、沙砾、污秽包装或其它外来物质。不允许有过热和变色的橡胶。由于这个级别的橡胶迅速变坏,没有制定标准和正式国际样本。

b.硬平树皮绉胶片(hard flat bark crepe) 交货时是干燥的,色泽呈极深褐至黑色,并且压制成厚而坚实的较坚韧的绉胶片。除有样本所示程度细小树皮颗粒外,不允许有残渣、棉纱团、沙砾、污秽包装或其它外来物质。不允许有过热胶和变色胶。

(8)纯烟毡绉胶片 纯烟毡绉胶片(pure smoked blanket crepe)是全用烟胶片(包括块状胶片)或烟胶片的碎胶,经电动洗涤机压炼制成。不得使用其它种类的橡胶,而且不得添加其它非橡胶物质。这种橡胶是干燥、清洁、坚实、坚韧的,保留有易于感受到烟胶的气味。允许有从褐至深褐色的色光差异。

## 2.天然橡胶包装规格

按《绿皮书》外观分级的各种类和等级的全部天然橡胶均应按以下规格进行包装。但买方也指定或希望更好保存橡胶而采用木箱、纸袋或其它容器的特殊包装。对胶包统一重量的

要求,在下述规格中有特别注明;使用各种白色粉剂应严格符合下述标准的要求。

### (1)烟胶片

a.所有的烟胶片都须用胶片包封打成胶包。

b.每包胶净重最大为114 kg(250 lb),外测体积为0.14 m<sup>3</sup>(5.0 ft<sup>3</sup>),除在合同中规定用较轻的重量外,每包净重最小为102 kg(224 lb)。单独一张提货单内装运的胶包,除不超过两个胶包重量较少的外,每包的重量都应该一致,以保持准确的合同规定的重量。

c.每个胶包的各个角和面必须使用相等的或较高质量的同种类的胶片作包皮进行包封。如果包皮有洞孔,要用双层包皮。禁止在包皮胶片下面放置金属带、金属线或非金属绳等捆扎物。

d.特级、一级和二级烟胶片在封盖上包皮之前,胶包外应稍撒一些粉剂,以避免包皮内面与胶包的任何部位粘结,但不应在胶包的任何其它部位撒上粉剂。对于三、四和五级烟胶片,禁止在包皮内面和胶包的任何部位撒上粉剂。

e.为了克服在贮运时胶包粘结,同时保证有颜色的货运标志具有明亮的底色,必须在包皮的六个面都涂上一层规定的涂包溶液。除买方可接受之外,不得使用其它涂色溶液。

f.胶包标志有明确的要求,标志应在胶包上不少于相邻的两面上。

### (2)厚浅色绉胶片

a.厚浅色绉胶片种类的橡胶,必须用粗麻布作包皮打成胶包。

b.每包胶净重最大为102 kg(224 lb),外测体积为0.14 m<sup>3</sup>(5.0 ft<sup>3</sup>)。单独一张提货单内装运的胶包,除不超过两个胶包重量较少的外,每包的重量都应该一致,以保持准确的合同规定的重量。

c.在包封麻布之前,每个胶包应使用不少于三条(宽度不小于1.6 cm(5/8 in))的钢带很好地捆扎,这些钢带最好是镀锌的或具有相似保护处理的,以防生锈。

d.应使用重量不小于0.34 kg(12 oz)的新的粗麻布作包皮。旧米袋或旧糖袋,若其质量等于或优于0.34 kg(12 oz)规格新的粗麻布,没有穿洞或补钉者,经过彻底清洁也是适用的。绝对禁止使用经防霉预处理过的和加工的麻布。包捆麻布包皮之前,胶包的表面必须均匀地撒上一层充足数量的粉剂,以避麻布的纤维和绒毛粘结到橡胶,在橡胶内不应有其它粉剂。

e.胶包标志有明确的要求,标志应在胶包上不少于相邻的两个面上。

### (3)薄白绉胶片和浅色绉胶片

a.每包胶净重最大为102 kg(224 lb),外测体积为0.14 m<sup>3</sup>(5.0 ft<sup>3</sup>),除在合同中规定用较轻的重量外,每包胶净重最小为72.6 kg(160 lb)。单一商标的胶包,除了不超过两个胶包的重量较少的外,每包的重量都应该一致,以保持准确的合同规定的重量。

b.每个胶包的各个角和面必须用相等或较高质量的白绉胶片或浅色绉胶片作包皮进行包装。为了保证内部橡胶得到保护,应使用多层白绉胶片或浅色绉胶片作包皮。在包封包皮之前,胶包的表面必须撒上少量而均匀的粉剂。但不应在胶包的任何其它部位撒上粉剂。

c.允许在胶包外面捆扎三条宽度不少于1.6 cm(5/8 in)的钢带,这些钢带最好是镀锌的或具有相似的保护处理的,以防生锈,但不应使用铁线。在包皮胶片的下面,不应使用金属带、金属线或非金属绳等捆扎物。

d.运输时可以使用橡胶包封的胶包或用有涂料的麻布包封形式。

e.为了克服没有麻布包封的胶包在运输时互相粘结,必须在包皮胶片外面撒上一层厚厚的粉剂或涂刷一层规定的涂色溶液。

f. 应使用重量不小于 0.34 kg (12 oz) 的新的粗麻布作包皮。旧米袋或旧糖袋, 若其质量等于或优于 0.34 kg (12 oz) 的新的粗麻布, 没有穿洞或补钉, 经过彻底清洁者也是适用的。绝对禁止使用经防霉预处理过的和加工的麻布。在包捆麻布包皮之前, 胶包的表面必须均匀地撒上一层足量的粉剂, 以防止麻布的纤维和绒毛粘结到橡胶上。在橡胶内不应有其它粉剂。为了避免这样的粘结, 首先将全部包皮材料涂上足量的用西米粉、水和硅酸钠的适当混合液。溶液的使用要充裕, 以保证能充分吸收。麻布必须彻底干燥后才能用来包捆橡胶。

g. 胶包标志有明确的要求, 标志应在胶包上不少于相邻的两面上。

#### (4) 标准平树皮绉胶胶片

a. 每包胶净重最大为 114 kg (250 lb), 外测体积为  $(0.14 \text{ m}^3)$ ,  $(5.0 \text{ ft}^3)$ , 除在合同中规定用较轻的重量外, 每包净重最小为 92.7 kg (204 lb)。单独一张提货单内装运的胶包, 除不超过两个胶包重量较少的外, 每包的重量都应该一致, 以保持准确的合同规定的重量。

b. 每个胶包至少使用三条宽度不小于 1.6 cm (5/8 in) 的钢带很好地捆扎, 这些钢带最好是镀锌的或具有相似保护处理的以防生锈, 但不应使用铁线。

c. 胶包上可能出现粉剂的部位应按如下规定。可被接受的包装方法有下述四种。

① 无包皮的涂包胶包 胶包的全部表面用规定涂包溶液覆盖, 但不得超过两层。为了得到明显的标志, 必须在胶包捆扎钢带下面, 胶包的相对两面, 各补缀一张大小适宜的麻布片或浅色天然橡胶片。

② 橡胶包捆的胶包 每个胶包可用一、二、三或四级薄绉胶片包住各个面和角。钢带应捆扎在包皮胶片的外面。为了克服在运输时胶包互相粘结, 必须在胶包外面撒上厚厚一层粉剂或涂刷上不超过两层的规定涂包溶液。为了得到明显的标志, 必须在胶包捆扎钢带下面, 胶包的相对两面, 各补缀一张大小适宜的麻布片或浅色天然胶片。

③ 粗麻布包捆的胶包 应使用重量不小于 0.34 kg (12 oz) 的新的粗麻布作包皮。旧米袋或旧糖袋, 若其质量等于或优于 0.34 kg (12 oz) 的新的粗麻布, 没有穿洞或补钉, 经过彻底清洁者也是适用的, 绝对禁止使用经防霉预处理过的和加工的麻布。在包捆麻布包皮之前, 胶包的表面必须均匀地撒上一层足量的粉剂, 以防止麻布的纤维和绒毛粘结到橡胶上。在橡胶内不应有其它粉剂。为了避免这样的粘结, 首先将全部包皮材料涂上足量的用西米粉、水和硅酸钠的适当混合液。溶液的使用要充裕, 以保证能充分吸收。麻布必须彻底干燥后才能用来包捆橡胶。

④ 标志必须涂印在胶包的两块补缀片上, 或在使用麻布包捆或橡胶包捆的胶包相邻二个面上。

(5) 其它种类天然橡胶 包括有厚和薄胶园褐绉胶片、混合绉胶片、厚毡绉胶片 (琥珀)、薄褐绉胶片 (再炼胶)、硬平树皮绉胶片和纯烟毡绉胶片。

a. 除纯烟毡绉胶片可以应用烟胶片重量的规定外, 每个胶包最大重量应该是 102 kg (224 lb), 外测体积为  $0.14 \text{ m}^3$  ( $5.0 \text{ ft}^3$ )。除在合同中规定的重量是较高或较低外, 每个胶包重量最少为 72.6 kg (160 lb)。单一个标志的货运薄胶园褐绉胶片和混合绉胶片, 每包重量应该一致。其它各级别的胶包, 在一条提货单内装运的胶包, 除不超过两个胶包的重量较少的外, 每包的重量都应该一致。

b. 厚胶园绉胶片、厚毡绉胶片 (琥珀) 和烟毡绉胶片的胶包, 除在合同中规定之外, 应使用三条宽度不小于 1.6 cm (5/8 in) 的钢带作适当的捆扎, 钢带最好是镀锌或具有相似的保护处理的, 以防生锈。但不应使用铁线。不允许在薄胶园褐绉胶片、混合绉胶片、薄褐绉胶片

和硬平树皮给胶片的胶包上使用钢带捆扎。

c. 不能使用草席和木箱包装这类橡胶。包装这类橡胶使用下列三种不同的方法是允许的。

①无包皮的胶包 在胶包捆扎的钢带下面，胶包相对的两个面上各补缀上一块大小适宜的麻布或浅色天然橡胶薄片。

②橡胶包捆的胶包 每个胶包各个面和角可用相同级别的胶片包封，在包皮胶片外捆扎钢带。

③粗麻布包捆的胶包 应使用重量不小于0.34 kg (12 oz) 的新的粗麻布作包皮。旧米袋或旧糖袋若其重量等于或大于0.34 kg (12 oz) 的新的粗麻布，且没有穿洞或补钉，经过彻底清洁者也是适用的。绝对禁止使用经防霉预处理过的和加工的麻布。在包捆麻布包皮之前，胶包的表面必须均匀地撒上一层足量的粉剂，以防止麻布的纤维和绒毛粘结到橡胶上。在橡胶内不应有其它粉剂。为了避免这样的粘结，首先将全部包皮材料涂上足量的用西米粉、水和硅酸钠的适当混合液。溶液的使用要充裕，以保证能充分吸收。麻布必须彻底干燥后才能用来包捆橡胶。

④为了克服没有麻布包封的胶包在运输时互相粘结，必须在包皮胶片外面撒上一层厚厚的粉剂或涂刷一层规定的涂包溶液。

⑤标志必须涂印在两块麻布片上。若用粗麻布包装，则应涂印在胶包的相邻两个面上。

### 3. 胶包粉剂的规格

胶包涂料配方和橡胶包装的适宜粉剂，应该是白色而且是非水溶性的无机物质。当冲洗通过下列各筛网时，粉剂必须符合下列最低的规格要求：100%通过100目的标准美国筛；93%通过325目的标准美国筛。使用的粉剂相对密度范围为2.60~3.00。粉剂必须是分散均匀的，研磨时不会粘结成团。下列各种粉剂，如果是白色的，则可适用。

(1) 矿质粉剂 主要是由水合硅酸镁组成，通常称为滑石、皂石、硅酸镁、块滑石和纤维滑石。

(2) 矿质或沉淀粉剂 主要是由碳酸钙组成，通常称为细白垩、巴黎或英国白垩。

(3) 矿质粉剂 主要是由硅酸铝组成，通常称为高岭土和陶土。

(4) 允许使用上述各种粉剂作任何比例的组合。不允许使用由硫酸钙组成的矿质粉剂，这些粉剂通常称为石膏。

### 4. 法定胶包涂包溶液

#### (1) 天然橡胶溶液粘结剂

清洁天然橡胶227g (1/2 lb)

溶剂（其规格列后）3.8L (1 US gal)

将上述配料浸泡24小时，然后加入1.9L (1/2 US gal) 溶剂，搅拌均匀。

使用的溶剂必须是石油烃类，馏程为143~210℃。在15.5℃时，相对密度为0.766~0.830。闭皿闪点为32~40℃。在东南亚地区这些溶剂的商品名称是：壳牌石油公司—“矿质松节油”或“低芳烃石油溶剂”；标准真空石油公司—“Varnolene”。

#### (2) 涂包溶液配料

溶剂 15L (4 US gal)

天然橡胶溶液粘结剂 7.3kg (16 lb)

加入上面规定的胶包粉剂(22 kg) 48 lb (或根据单位体积重量降低用量。这配方足够

供给涂刷体积为 $0.14 \text{ m}^3 (5.0 \text{ ft}^3)$ 的胶包75件。这种用 $22 \text{ kg} (48 \text{ lb})$ 粉剂的胶包涂料,若均匀分布在75件胶包上,则每个胶包占涂料固体重为 $(300 \text{ g}) (10.5 \text{ oz})$ 。

使用这个配方的涂料,涂刷于胶包表面,待其干后,虽把两个胶包互相紧压在一起,但完全不会粘结。

下列各种物料不适宜作为填充剂或粘结材料:淀粉;动物胶;树脂(“达马树脂”例外);硫酸钙。

经验表明,在橡胶产地出售的粉剂,如果是轻质的,如仍然严格地按上述的配方浓度,将导致溶液过于粘稠而无法使用。因此,应根据实际情况,减少粉剂用量,配制成流动性好,干后能粘结在橡胶上的涂包溶液。

(3)使用胶包涂包溶液的限度 外部体积为 $0.14 \text{ m}^3 (5.0 \text{ ft}^3)$ 的胶包,当涂上的涂包溶液干后,每个胶包所占的涂料固体重量不得超过 $453 \text{ g} (16 \text{ oz})$ ,而且在外层包皮的下面不应出现胶包涂料。

#### 5. 检验涂料是否符合要求的方法

(1)炼胶检验(物理法) 在作实际分散检验时,所使用的胶包表面涂有涂料的包皮作试样,应注意选取没有粘附脏物的部分。

a.用试验室炼胶机,辊筒升温至 $71.1^\circ\text{C}$ ,辊距调至 $1.4 \text{ mm} (0.055 \text{ in})$ ,将 $400 \sim 450 \text{ g}$ 胶样塑炼4分钟。

b.塑炼时,左右各割6次,出片厚度为 $2.3 \text{ mm} (0.09 \text{ in})$ 。

c.用目力检定涂包物料的分散情况。若是法定的涂料则分散均匀而且没有粘结成团的现象;不合格的涂料,则呈现不分散的粉末。

(2)滑石粉、陶土、白垩粉和石膏的检验

a.滑石粉和陶土不溶于稀盐酸。

b.用显微镜检验,可分辨出彼此之差异。

c.白垩粉溶解于稀盐酸中,放出起沫的气泡。

d.石膏可部分溶解于稀盐酸中,滤除不溶物,用氯化钡检验滤液中的硫酸盐。

(3)淀粉的检验 如果使用淀粉、木薯粉或面粉作粘结剂,其测定方法是刮下一些涂包物料,用水煮沸,冷却后加入碘溶液,如果有上述任何一种物质存在时则显出蓝色。碘试验溶液可用碘酒加水稀释而成。

(4)动物胶的检验 如果是使用动物胶作粘结剂,其测定方法是取下涂包物料,烧之而辨别其气味,如有烧羊毛、烧骨头或烧肉类的气味者,则证明有动物胶的存在。

(5)树脂的检验 目前尚未有现成的检验方法。

#### 6. 胶包标志的要求

胶包除按规定之外,每个胶包必须显示出至少有下列各种标志。

a.等级标志 用 $20 \text{ cm} (8 \text{ in})$ 字体涂印在胶包的两个侧面上。

b.厂商标志 用 $12.5 \text{ cm} (5 \text{ in})$ 字体在胶包两个侧面涂印上厂商名称。

c.整批货标志 用 $12.5 \text{ cm} (5 \text{ in})$ 字体在胶包两个侧面,紧接厂商名称之下,涂印上批号,同一提单内胶包的批号必须相同。虽是同一厂商的货物并以同船装运时,但提单不同时则用不同的批号(如在合同中规定每个胶包的重量低于法定天然橡胶包装规格所规定的最小重量时,则上述所要求字体的尺寸不受此项的限制)。

#### 6. 天然橡胶国际样本

(1) 标准国际样本(Master International Samples)是1968年4月22~27日在马来西亚吉隆坡召开第四届国际橡胶质量和包装会议第一阶段制定和审定的, 这种样本具有国际样本委员会的铅封。

(2) 法定国际样本 (Official International Samples) 是由国际样本委员会授权予以复制标准国际样本而成, 仅供应给签约组织。这种法定国际样本具有国际样本委员会的铅封。

(3) 复制国际样本(Copy International Samples)是根据法定国际样本复制而成, 可在橡胶业和贸易中出售和分配。这种样本必须具有制备样品的签约组织的铅封。

## 7. 名词术语解释

适用于《绿皮书》中有关国际天然橡胶种类和级别说明中的橡胶。

(1) 树皮屑点或颗粒(bark specks or particles)在橡胶中存在胶树的树干、树枝和树根的外皮, 包括一切有机物的屑点或颗粒。

(2) 返生胶 (bleached rubber) 橡胶已受潮和吸收过多水分。

(3) 缺陷 (blemishes) 除烟胶片有轻微的滚压损伤外, 在分级时不允许有任何缺点、斑点或损伤。

(4) 火泡 (blister) 在制胶过程中, 由于胶乳分解而生成气体, 使胶片表面和内部形成内表面发粘的气囊、气坑、气袋和凹痕。

(5) 气泡 (bubbles) 在制胶过程中, 由于胶乳混进空气和轻微发酵, 在凝固时形成内表面干燥而不发粘的圆形小气泡。

(6) 烧焦胶片 (burnt sheets) 由于熏烟时太靠近烟火, 已烧焦氧化变黑的胶片。

(7) 清洁 (clean) 在级别说明中使用清洁这个术语, 是凭外观检验和相应的样本作比较而确定的。

(8) 铜和锰污染 (copper and manganese contamination) 马来西亚橡胶研究院和其它技术管理机提出意见, 当橡胶中铜含量超过8 ppm、锰含量超过10ppm时表明橡胶受到污染。

(9) 污秽包装 (dirty packing) 在胶包内夹杂有外来物如草、麦秸、藤丝、纸张、碎布、木屑或规格中不允许的其它外来物质。

(10) 变色 (discoloration) 色斑主要表征胶包内有未干透的橡胶而引起生化降解。色斑或许伴有发霉、热斑和(或)秽臭物分解的气味。

(11) 干燥橡胶 (dry rubber) 根据外观鉴定, 看不出有任何水分的迹象。

(12) 坚实橡胶 (firm rubber) 这种橡胶与弱胶和松软胶的状态相反, 是均匀强韧和结实的。

(13) 外来物质 (foreign matter) 除橡胶烃和胶乳中固有的天然物之外。无论任何物质均称为外来物质。

(14) 发酵胶片 (frothy sheets) 由于胶乳在凝固过程中过度发酵, 胶片有过量的甚至全张布满气泡和发粘气泡。这些胶片是由于不良的制胶方法而引起变软和变质。

(15) 过热胶 (heated rubber) 不管是什么原因所引起橡胶出现有变软发粘的斑点或条痕。

(16) 污迹胶 (mottled rubber) 橡胶中有较深色的斑点、污迹或条痕和(或)由于真菌而形成的斑点。

(17)不透明胶片 (opaque sheets) 胶片呈不透明状态 (大体上是四级和五级烟胶片)。

(18)熏烟过度胶 (over-smoked rubber) 在熏烟过程中由于烟分过浓, 致使胶片变浑几乎不透明。本说明不包括由于熏烟时太靠近烟火, 已轻微烧焦的橡胶。

(19)氧化胶 (oxidized rubber) 橡胶中的橡胶烃、乳清的一些组分或在橡胶中的任何外来物质与氧化合, 致使橡胶受到破坏或降解。

(20)胶锈 (resinous matter "rust") 当胶片在未受到拉伸或扭曲时, 就很容易看到在烟胶片的表面附有一层带褐色的非胶组分物质。

(21)砂砾 (sand) 橡胶中含有或多或少的石英晶粒, 松散的碎粒。

(22)胶清 (skim latex) 胶清是将普通的胶乳, 用离心法生产浓缩胶时的副产品, 干胶含量很低。

(23)撇泡胶片 (skimmings) 从凝固池中胶乳液面撇出的泡沫制成的胶片, 它具有与普通橡胶相似的硫化特性。

(24)残渣 (sludge) 从田间胶乳分离出来的杂质和(或)称为池底泥浆状沉积物。

(25)完好胶 (sound rubber) 无任何缺点和弱点的橡胶。

(26)酸臭味 (sour and foul odors) 由于橡胶腐烂而产生的臭味。

(27)发粘橡胶 (sticky rubber) 有发粘、粘滞和胶粘的橡胶。

(28)强韧橡胶 (strong rubber) 具有耐应变和抗拉伸性能的橡胶。

(29)种类和等级 (type and grade) 种类是指橡胶在加工过程中制出的类别。等级是指将一个种类的橡胶, 根据质量适当细分成不同的级别。

(30)熏烟不透胶 (under-cured rubber) 在熏烟或干燥过程中, 部分橡胶未彻底干透。

(31)夹生胶 (virgin rubber) 橡胶仍保留有大量原来水分, 外表呈灰白色。

(32)弱胶 (weak rubber) 弱胶有时称为脆胶, 当烟胶片受急剧拉伸时容易撕裂或扯断。

### (三)国外天然橡胶分级法

#### 1. 马来西亚天然橡胶分级法

马来西亚于1965年开始执行标准马来西亚橡胶(SMR)计划, 制定标准马来西亚橡胶规格并开始生产标准胶。到1970年修订了规格, 又于1979年作第二次修订而成现行的标准, 见表1-53。

表1-53列出使用的橡胶原料和所制成的各等级的橡胶: 用胶乳为原料制成恒粘(CV)、低粘(LV)、浅色(L)和全田间胶乳(WF)四个级别的标准橡胶; 用烟胶片、风干胶片或未熏烟胶片为原料制成5号标准橡胶; 用胶乳橡胶与田间凝块按一定比例掺合制成通用级(GP)标准橡胶; 用田间凝块制成10号、20号和50号标准橡胶。

#### 2. 印度尼西亚天然橡胶分级法

标准印度尼西亚橡胶(SIR)的规格有一个特点, 在性能项目中不列氮含量的项目和指标, 认为天然橡胶是天然产物, 在制胶过程中没有掺入胶清橡胶, 就没有必要去规定氮含量指标。标准印度尼西亚橡胶的规格见表1-54。

#### 3. 泰国天然橡胶分级法

泰国检验橡胶(TTR)的规格见表1-55。

表1-53 标准马来西亚橡胶 (SMR) 规格 (1979年1月1日起执行)

项 目 <sup>①</sup>	SMR CV	SMR LV <sup>②</sup>	SMR L	SMR WF	SMR 5	SMR GP	SMR 10	SMR 20	SMR 50
	胶 乳				胶 片	掺 合	胶 园 级 原 料		
	粘 度 固 定		—		原 料	粘 度 固 定			
留在44 $\mu$ m筛网的杂质含量, % (重量) $\leq$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.10	0.10	0.20	0.50
灰分含量, % (重量) $\leq$	0.50	0.60	0.50	0.50	0.60	0.75	0.75	1.00	0.60
氮含量, % (重量) $\leq$	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
挥发物, % (重量) $\leq$	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
塑性初值, $\geq$	—	—	30	30	30	30	30	30	30
塑性保持率, % $\geq$	60	60	60	60	60	50	50	40	30
拉维邦颜色限度, $\leq$	—	—	6.0	—	—	—	—	—	—
门尼粘度 $ML_{1+10, 100^{\circ}C}$	— <sup>③</sup>	— <sup>④</sup>	—	—	—	—	— <sup>⑤</sup>	—	—
硫 化	R <sup>⑥</sup>	R <sup>⑥</sup>	R <sup>⑥</sup>	R <sup>⑥</sup>	—	K <sup>⑥</sup>	—	—	—
标志颜色 <sup>⑦</sup>	黑	黑	淡青	淡 青	淡青	蓝	褐	红	黄
塑料包装颜色	透明	透 明	透明	透 明	透明	透明	透明	透明	透明
塑料带颜色	橙	深 红	透明	白色不透明	白色不透明	白色不透明	白色不透明	白色不透明	白色不透明

①根据 ISO 检验方法检验。

②含 4 份轻质非污染性的矿物油, 生产者控制丙酮抽出物为 6~8% (重量份)。

③共有 3 个副级, 即 SMR CV 50、CV 60 和 CV 70。生产者控制门尼粘度限度分别为: 45~55、55~65 和 65~75。

④只有 1 个 SMR LV 50 等级, 生产者控制门尼粘度限度为 45~55。

⑤生产者控制门尼粘度为 58~72。

⑥提供硫化仪曲线图作为硫化的参考资料。

⑦印在胶包识别带上的颜色。

表1-54 标准印度尼西亚橡胶 (SIR) 规格 (1977年生效)

性 能	5 CV	5 LV	5 L	5	10	20	50
杂质, % (重量) $\leq$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50
灰分, % (重量) $\leq$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.75	1.00	1.50
挥发物, % (重量) $\leq$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
塑性保持率, $\geq$	—	—	60	60	50	40	30
塑性初值, $\geq$	—	—	30	30	30	30	30
拉维邦颜色指数, $\leq$	—	—	6.0	—	—	—	—
门尼粘度 $ML_{1+10, 100^{\circ}C}$	①	②	—	—	—	—	—
加速贮存硬化试验 $P^{①}$ , $\leq$	8	8	—	—	—	—	—
丙酮抽出物, %	—	—	6~8	—	—	—	—

注: 为华莱士塑性增值; 各种 5 号胶只能用控制凝固的胶乳来制备。

①恒粘橡胶的门尼粘度 ( $ML_{1+10, 100^{\circ}C}$ ) 的范围

CV50 45~55

CV55 50~60

CV 55~65

CV65 60~70

CV70 65~75

②低粘橡胶的门尼粘度 ( $ML_{1+10, 100^{\circ}C}$ ) 的范围

LV45 40~50

LV 45~55

LV55 50~60

LV60 55~65

LV65 60~70

表1-55 泰国检验橡胶 (TTR) 规格

性 能	TTR 5L <sup>①</sup>	TTR 5 <sup>①</sup>	TTR 10	TTR 20	TTR 50
留在44 $\mu$ m筛网的杂质 % (重量) $\leq$	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50
灰分, % (重量) $\leq$	0.60	0.60	0.75	1.00	1.50
氮, % (重量) $\leq$	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
挥发物, % (重量) $\leq$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
塑性保持率, % $\geq$	60	60	50	40	30
塑性初值, $\geq$	30	30	30	30	30
拉维邦颜色限度, $\leq$	60	—	—	—	—
级别标志颜色	浅绿	浅绿	褐	红	黄
塑料包装袋颜色	透明	透明	透明	透明	透明
塑料带颜色	透明	白色不透明	白色不透明	白色不透明	白色不透明

①只限用胶乳凝块。

#### 4. 印度天然橡胶分级法

印度标准天然橡胶 (ISNR) 的规格见表1-56。

表1-56 印度标准天然橡胶 (ISNR) 规格 (1974年生效)

性 能	专用 5 号	5 号	10号	20号	50号
杂质, % (重量) $\leq$	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50
挥发物, % (重量) $\leq$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
灰分, % (重量) $\leq$	0.60	0.60	0.75	1.00	1.50
氮, % (重量) $\leq$	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
塑性初值, $\geq$	30	30	30	30	30
塑性保持率, $\geq$	80	60	50	40	30

#### 5. 新加坡天然橡胶分级法

标准新加坡橡胶 (SSR) 的规格见表1-57。

表1-57 标准新加坡橡胶 (SSR) 规格

性 能	Hoto Rubber Processing PTELTD			
	SSR 5 <sup>①</sup>	SSR 10	SSR 20	SSR 50
杂质含量 (44 $\mu$ m 筛孔), % $\leq$	0.05	0.00	0.20	0.50
灰分, % $\leq$	0.60	0.75	1.00	1.50
挥发物, % $\leq$	0.80	0.80	0.80	0.80
氮含量, % $\leq$	0.60	0.60	0.60	0.60
塑性初值, $\geq$	30	30	30	30
塑性保持率, $\geq$	60	60	40	30
标志颜色	浅 绿	褐	红	黄

①由胶乳胶片材料制成。

#### 6. 美国天然橡胶分级法

美国对天然橡胶的分级标准规格见表1-58。

表1-58 美国天然橡胶标准规格 (ASTM D2227-80)

性 能	天 然 橡 胶 等 级			
	等 级 5	等 级 10	等 级 20	等 级 50
留在 45 $\mu$ m 筛网上的杂质%, $\leq$	0.005	0.100	0.200	0.500
灰分, % $\leq$	0.60	0.75	1.0	1.5
铜, % $\leq$	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
锰, % $\leq$	0.0010	0.0012	0.0015	0.0025
挥发物, % $\leq$	0.80	0.80	0.80	0.80
氮, % $\leq$	0.60	0.60	0.60	0.60
$\geq$	0.25	0.25	0.25	0.25
塑性初值, $\geq$	40	40	35	30
塑性保持率, $\geq$	60	50	40	30

## 7. 英国天然橡胶分级法

英国对天然橡胶分级标准规格见表1-59。

表1-59 英国标准 (BS4396:1976) 天然橡胶规格

性 能	各 级 橡 胶 的 极 限 值						检 验 方 法
	2 L	5	5 L	10	20	50	
留在45 $\mu$ m 筛网上的杂质, % (m/m), $\leq$	0.02	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50	BS 1673 : Part 2
塑性保持率, $\geq$	60	60	60	50	40	30	BS 1673 : Part 3
快速塑性, $\geq$	30	30	30	30	30	30	BS 1673 : Part 3
挥发物, % (m/m) $\leq$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	BS 1673 : Part 2
氮, % (m/m) $\leq$	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	BS 1673 : Part 2
灰分, % (m/m) $\leq$	0.60	0.60	0.60	0.75	1.00	1.50	BS 1673 : Part 2
拉维邦颜色指数, $\leq$	6	—	6	—	—	—	

## 第六节 特制固体天然橡胶

特制固体天然橡胶是指采用某种特殊的加工方法, 把普通的天然橡胶制成具有某些特殊操作性能或理化性能的生胶。

## 一、粘度固定橡胶

粘度固定橡胶 (viscosity stabilised rubber) 是在橡胶中加入羟胺类化学药剂, 使之与橡胶链上的醛基作用, 使醛基钝化而抑制生胶贮存硬化, 保持生胶的粘度在一个稳定的范围, 分为恒粘、低粘和固定粘度三种橡胶。

## (一) 制造方法

(1) 恒粘橡胶 制造恒粘橡胶(constant viscosity rubber)时, 是在混合池的胶乳中加入占干胶重量0.4%的中性盐酸羟胺、中性硫酸羟胺或氨基脲等, 搅拌均匀后, 放入凝固池, 加甲酸使胶乳凝固, 经压片或造粒、干燥, 制出的生胶门尼粘度为 $60 \pm 5$ , 这种生胶称为恒粘 (CV) 橡胶。另一种方法是将湿的颗粒胶除去表面过多的水分后, 放入1.2%浓度的盐酸氨基脲溶液浸泡1~2分钟, 取出滴去表面的溶液, 用110℃温度烘干而制成恒粘橡胶。

(2) 低粘橡胶 制造低粘橡胶 (low viscosity rubber) 时, 除了与制造恒粘橡胶一样必须加入抑制贮存硬化的药剂外, 还要加入 4 份非污染性的环烷油作增塑剂, 制出的生胶门尼粘度为  $50 \pm 5$ , 这种生胶称为低粘 (LV) 橡胶。

(3) 固定粘度橡胶 选用一些来自胶树不同树龄、品系的胶乳制出的生胶, 其粘度超过恒粘橡胶允许的门尼粘度为 60、低粘橡胶的门尼粘度为 50 的固定粘度橡胶。固定粘度橡胶的胶包上标明门尼粘度值和捆扎上黑色或蓝色的标志带。

固定粘度橡胶的品种系列及其粘度范围列于表 1-60。

表 1-60 固定粘度橡胶的品种系列及其粘度范围

恒粘橡胶系列	门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}C$ )	低粘橡胶系列	门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}C$ )
CV 50	45~55	LV 45	40~50
CV 55	50~60	LV	45~55
CV	55~65	LV 55	50~60
CV 65	60~70	LV 60	55~65
CV 70	65~75	LV 65	60~70

## (二) 性能和利用

固定粘度橡胶的主要特点是生胶门尼粘度低而且稳定。因此, 制品厂加工时不必塑炼就可以直接加入配合剂进行混炼, 不但可以减少炼胶过程中橡胶分子链的断裂, 而且缩短炼胶时间, 可节省炼胶的能量 35% 左右, 但其硫化速率稍慢。固定粘度橡胶的价格要比普通同级别的橡胶高 2~3%。

## 二、易操作橡胶

易操作橡胶 (superior processing rubber) 简称为 SP 橡胶, 就是在制胶时将一部分硫化胶乳与解胶乳混合, 经凝固、压片或造粒、干燥而制成生胶。当这种橡胶在炼胶时, 部分分子间交联链被剪切断裂而生成短支链, 因而使混炼胶具有优良的压出或压延性能。

### (一) 制造方法

#### 1. 硫化剂分散体的配制

硫化剂分散体配方: 硫黄 22.4 (重量份, 下同), 氧化锌 9.1, ZDC 2.4, 促进剂 M 4.8, 分散剂 (Disperol LR) 0.1, 水 59.1。将上述配方中各物料放入球磨机研磨 36~48 小时, 可制得硫化剂分散体。

#### 2. 硫化胶乳的制备

取用 0.3% 氨保存的鲜胶乳, 按胶乳的干胶量的 8.2% 加入上述硫化剂分散体, 搅拌均匀后, 通入蒸汽, 使胶乳升温至  $66^{\circ}C$ , 并在  $66 \sim 68^{\circ}C$  保温 2 小时, 同时以 35r/min 的桨式搅拌器搅拌, 当取出的胶乳试样用数滴甲酸进行凝固, 形成细粉状态的凝块, 但用少量水可使之重新分散时, 则表示反应完全, 经冷却, 测定硫化胶乳总固体含量而备用。

#### 3. 易操作橡胶的制造

(1) 易操作烟胶片 and 绉胶片的制造 将上述硫化胶乳稀释至 12.5%, 取硫化胶乳 1 份 (总固体重量份计) 与鲜胶乳 4 份 (干胶重量份计), 放入混合池中混合均匀后, 排放入凝固池, 加甲酸凝固, 将凝块按制烟胶片或绉胶片的方法而制成易操作烟胶片或绉胶片。

(2) PA80●和 PA57 橡胶的制造 PA 80 是一种浓缩的 SP 橡胶, PA57 是一种充油的 SP 橡胶。PA80 的制造方法是将硫化胶乳稀释至 20%, 取稀释硫化胶乳 4 份 (总固体重量份计) 与鲜胶乳 1 份 (干胶重量份计), 在混合池中混合均匀后, 放入凝固池, 加甲酸凝固, 凝块通过中间洗涤机压炼 2 次, 将胶片浸水 1~2 小时, 挂片, 在 50℃ 烘干而得成品, 即为含 80% 硫化胶的易操作橡胶。在制造 PA80 时, 每 100 份 PA80 再加入 40 份非污染操作油, 而制成含硫化胶 57% 的易操作橡胶, 即 PA57 橡胶。

易操作橡胶的品种及其组分的配合见表 1-61。

表 1-61 易操作橡胶的品种

名 称	代 号	组 分 配 合
易操作烟胶片		20% 硫化胶乳 + 80% 新鲜胶乳
易操作风干胶片		20% 硫化胶乳 + 80% 新鲜胶乳
易操作浅色胶胶片		20% 硫化胶乳 + 80% 新鲜胶乳
易操作硬约胶片		20% 硫化胶乳 + 80% 新鲜胶乳
易操作褐约胶片		20% 硫化胶乳 + 80% 新鲜胶乳
含 80% 硫化胶的易操作橡胶	PA 80	80% 硫化胶乳 + 20% 新鲜胶乳
含 57% 硫化胶充油的易操作橡胶	PA 57	80% 硫化胶乳 + 20% 新鲜胶乳 + 40% 环烷油 (即含硫化胶乳 57%)

#### 4. 易操作橡胶的性质和应用

这种橡胶最显著的特点是胶料的压出, 压延膨胀和收缩性小, 压出的制品表面光滑, 压出速度快, 特别适合于形状复杂和尺寸要求精确的压出制品, 其应用范围见表 1-62。

表 1-62 易操作橡胶的应用

应 用 范 围	使用易操作橡胶的理由
胶 管	改善表面, 减少崩塌, 在直接蒸汽硫化时, 水渍减少
冰箱等的垫圈	保持形状良好, 截面尺寸较准确
压出海绵 (车门密封条)	能更好地控制截面的尺寸
外科医疗用品	可以用质量较好的胶料, 同时还可保持必需的压出性质
压延胶片	产品表面较好, 减少硫化前制品的收缩变形, 操作性能好, 可提高质量
模塑制品	胶料粘度高, 可减少形状复杂的模塑制品中的气泡

应用时可按硫化胶: 未硫化胶 = 20:80 的比例掺合天然生胶或合成橡胶, 使混炼胶具有良好的操作性能。PA80 用于高级着色胶管的工艺条件和产品性能见表 1-63。

表 1-63 PA80 在高级着色胶管中的作用

白 约 胶 片	100	50
PA 80	—	50
胶料门尼粘度	45	58
门尼焦烧时间, min	9	6
压出速率, cm <sup>3</sup> /min	98	154
压出速率, cm <sup>3</sup> /min	36	35
压出膨胀率, %	108	29
表面状况	粗 糙	光 滑
崩 塌 度	几乎完全崩塌	极 微

●PA 80 为 Processing Aid 80 Rubber。

续表

硫化胶性质	老化前	老化后	老化前	老化后
拉伸强度, MPa	24.4	20.2	25.1	22.5
扯断伸长率, %	655	475	700	585
300%定伸应力, MPa	3.1	6.0	3.1	4.5
硬度, °BS	50		50	
撕裂强度, kN/m				
20°C	13.5		18.0	
100°C	7.1		8.0	

注: 1. 压出条件 螺杆转速40r/min, 口型外径0.77cm, 内径0.64cm;

2. 硫化条件 直接蒸汽0.41MPa, 30分钟, 压出膨胀率以胶管截面超过口型截面的增长率表示(在140°C×5min);

3. 老化条件 热空气70°C, 老化14天;

4. 配方 橡胶 100, 促进剂 DM 1, TMTD 0.25, 活性白土 40, 氧化锌 5, 二氧化钛 5, 着色剂 0.75, 硫黄 1.5, 防老剂425 1, 使用PA 80时, 促进剂和硫黄都减少40%。

### 三、纯化天然橡胶

纯化天然橡胶 (purified natural rubber) 也称脱蛋白生胶或耐电生胶, 是在制胶过程中尽量除去橡胶中的蛋白质和其它的非橡胶组分, 得到较高纯度的橡胶。

#### (一) 制造方法

将鲜胶乳经三次离心浓缩后, 基本上达到纯化的目的, 见表1-64。

表1-64 三次离心浓缩胶乳的化学组分比较

组 分	一次离心	二次离心	三次离心
总固体, %	59.54	58.39	58.82
总固体与干胶含量之差, %	1.68	0.56	0.15
水溶物(对总固体), %	0.33	0.18	0.16
丙酮抽出物(对总固体), %	3.24	2.39	2.18
氮(对总固体), %	0.40	0.24	0.19
灰分(对总固体), %	0.36	0.15	0.09

若再继续进行离心处理, 对降低非橡胶组分的含量的效果并不显著。在鲜胶乳中或在第一次离心处理时加入表面活性剂, 如碳化蓖麻油或油酸等, 可以除去更多些非橡胶组分。近来有使用酶脱蛋白质的方法, 把蛋白质转变成可溶性物质, 在制胶过程中用水冲洗而脱除。

纯化后的胶乳不能采用一般的凝固方法, 因为这种胶乳对酸非常敏感, 极易发生局部凝固, 会把部分酸液包在凝块中而引起橡胶老化。应将纯化胶乳稀释至5%浓度, 加入适量的防老剂, 用硅氟化钠分散溶液进行胶凝, 用量为干胶的1.2~1.5%, 静置数小时后制片, 用风干或低温热风干燥, 以免发生老化, 而制得成品。

#### (二) 性能和利用

纯化天然橡胶含蛋白质和水溶物质比较少, 其制品无论在大气中或在水中吸收水分都很少, 具有比普通天然橡胶更好的耐电性能, 适用于制造电工用的耐电手套和胶靴、地下或海底电缆等制品, 也适用于制造高级医疗制品。

#### 四、散粒天然橡胶

散粒天然橡胶 (free-flowing natural rubber crumbs) 也称自由流动天然橡胶, 有两种产品: 一种是粉末橡胶, 粒子直径在0.5~2mm范围; 另一种是细粒橡胶, 粒子直径在1~10mm范围。

##### (一) 制造方法

##### 1. 粉末橡胶

粉末橡胶 (powdered rubber) 是使用胶乳喷雾干燥法制造的, 其工艺过程是在鲜胶乳加入藻酸铵作膏化剂, 膏化72小时后可得到含总固体为55%的膏化浓缩胶乳。将浓缩胶乳从进料泵输送到喷雾干燥塔顶部的离心转盘上, 转盘直径为368mm, 转速为6400r/min, 把盘上的浓缩胶乳分散成雾状, 从干燥塔顶部徐徐降落, 并与从塔底部由鼓风机送入混有二氧化硅粉末的200℃干热空气相遇, 胶乳雾点在几秒钟就干燥变成微小的胶粒, 有的互相碰撞而粘结起来, 有的粘聚在干燥塔壁上, 需用长臂形转动刮刀刮下, 落到塔底部的胶粒或松散块状胶团由皮带机输送到粉碎机, 并加入为干胶重量10%的二氧化硅粉末进行粉碎, 制成颗粒为0.5~2mm的粉末橡胶, 经过筛而包装, 每包重为20kg, 商品名为“Robinson Crusoe”, 其中“Crusoe S”牌号为标准型, 门尼粘度为 $70 \pm 5$ ; “Crusoe NS”为非标准型, 门尼粘度为 $100 \pm 10$ 。

##### 2. 细粒橡胶

(1) 絮凝法 絮凝橡胶粉 (heveatex) 是将离心浓缩胶乳加水稀释至30%干胶含量, 加入1%的酪蛋白, 以硫酸铝作絮凝剂加入胶乳中, 轻轻搅拌直至发生絮凝为止, 静置之, 排去水分, 再用尼龙布滤出胶粒。用超轻质二氧化硅作隔离剂, 用量为5~10%, 与湿胶粒混合均匀后, 放入转动圆筒干燥器内用60~70℃热风干燥, 可得到2~4mm的细粒橡胶, 用包装机稍加压力包装成小袋。使用时, 在开包之前需将胶块搓揉就可碎裂成原来的细粒状态。

(2) 胶粒表面卤化法 在鲜胶乳中加入为干胶重0.7%蓖麻油和0.08%偏重亚硫酸钠, 搅拌均匀后, 用甲酸凝固, 凝块用挤压机造粒, 制成2~6mm范围的胶粒。挤压机头所使用的模板孔径与胶粒直径的关系见表1-65。将胶粒送到次氯酸钠和盐酸的水溶液中进行氯化表面处理, 当氯渗透深度达到5~15μm, 含氯量达到0.35%时, 可取出胶粒, 在100℃热风中干燥, 干后的颗粒在室温下放置90天不会发生互相粘结。使用溴化表面处理效果更好。这种方法仍处于中试阶段。

表1-65 挤压机头模板孔径与胶粒子大小的关系

胶粒子大小, mm	重 量, %		胶粒子大小, mm	重 量, %	
	机头模板孔径 3mm	机头模板孔径 4mm		机头模板孔径 3mm	机头模板孔径 4mm
> 6	—	6	2~4	73	31
4~6	25	65	< 2	2	—

##### (二) 性能和利用

使用散粒橡胶, 可以取消切包工序, 由于是散粒, 混炼时可以自动进料, 混炼周期可以缩短一半时间, 节省能量达35~50%, 由于与配合剂混合特别均匀, 可以获得较好的成品性能。这种橡胶多用于制造粘合用的胶浆, 其工艺简单, 粘着性能良好。但是, 由于制胶过程

比普通橡胶的设备复杂，成本较高，而且体积密度小，包装运输费用成倍增加，这是散粒橡胶存在的缺点。各种散粒橡胶的理化性质分列于表1-66和表1-67。

表1-66 喷雾法散粒橡胶的性能

性 能	Crusoe S	Crusoe NS
灰分, % ≤	8	8
挥发物, % ≤	1	1
塑性保持率, % ≥	60	60
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	70 ± 5	90 ± 10
粒子大小	100% < 4mm 60% < 2mm	100% < 4mm 60% < 2mm

表1-67 各种散粒橡胶的体积密度和稳定性的比较

胶 种	喷雾法粉末胶	表面卤化细粒胶	剪切磨碎细粒胶	标准颗粒胶
隔 离 剂	二氧化硅用量为7%	卤化表面	滑石粉用量为8%	0
运输体积密度 kg/m <sup>3</sup>	353.3	353.3	353.3	353.6
体积比, %	242	242	242	100
贮存稳定性, 月(至发生结块时间)	6	6~12	3	—

## 五、轮 胎 橡 胶

轮胎橡胶 (tyre rubber) 是马来西亚橡胶研究院研制的产品，使用三种橡胶原料，即胶乳、未熏烟胶片 and 胶园杂胶各占30%，加入10%（重量份）芳烃油或环烷油作为增塑剂，共同掺混而成的生胶。

### (一) 制造方法

(1) 首先将胶园杂胶预先洗涤，然后压炼成绉胶片。预先洗涤操作的强度视杂胶的品质而定，控制压成的绉胶片的杂质含量为0.12%以下。

(2) 将未熏烟胶片压炼成绉胶片。

(3) 将杂胶绉胶片和未熏烟胶片压成的绉胶片，通过两次压绉互相掺合，用蓖麻油处理后，立即进行碎裂造粒，把碎裂胶粒放入4%的甲酸溶液中浸泡，取出胶粒，除去表面多余的酸液，放入凝固池中。

(4) 把定量的芳烃油或环烷油乳化制成油乳状液，油乳状液的配方见表1-68。将油乳状液加入胶乳中，搅拌均匀后，调整至pH为7.0。把胶乳和油的混合物倒入凝固池中，浸没碎裂胶粒后，就在凝固池中凝固成整块凝块。

表1-68 油乳状液的配方

物 料	芳烃基油 (重量份)	环烷基油 (重量份)	物 料	芳烃基油 (重量份)	环烷基油 (重量份)
油	100	100	油 酸	4	2
水	40	30	氨	0.2	0.2

(5)凝块按正常方法处理进行造粒、干燥和包装即得轮胎橡胶。

## (二)性能和利用

轮胎橡胶工艺性质的特点, 简要归纳有下列各点:

- (1)门尼粘度较低,  $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  为  $60 \pm 5$ ;
- 2.贮存硬化速率缓慢, 具有恒粘橡胶的特性;
- 3.结晶速率低, 约为普通生胶的一半;
- 4.硫化胶的性能与使用干法制成的掺合胶的硫化性能相同;
- 5.生胶性能好, 特别是在提高 5 % 硫化剂时就更好; 轮胎橡胶的生胶性能见表1-69。

表1-69 轮胎橡胶的生胶性质

性 质	轮胎橡胶掺10%塑化油	对照样品橡胶不掺塑化油
门尼粘度 ( $ML_{1+4}$ , $100^{\circ}\text{C}$ )	62	73
华莱士塑性		
(老化前) $P_0$	32.0	39.0
(老化后) $P_{10}$	27.0	32.0
$\Delta PR$ , %	84	82
加速贮存硬化 ( $\Delta P$ )	6.5	12.5
杂质含量, %	0.04	0.04
硫化指数 (MOD 100), MPa	0.59	0.64
丙酮抽出物, %	12.4	3.4

轮胎橡胶是用高、中和低级橡胶原料的掺合体, 再加上增塑剂, 系专供轮胎工业使用的价格便宜的一种原料, 但由于轮胎工厂的条件要求不同, 所取得的经济效益有很大差异。因此, 这种橡胶从1970年问世以来, 在生产上未见有多大发展。

## 六、充油天然橡胶

充油天然橡胶(oil-extended natural rubber, 简称 OENR) 由于充油削弱了橡胶分子链间的作用力, 增加了分子的热运动和分子间的相对移动性, 使橡胶的硬度降低, 柔软性提高, 对各种配合剂有较好的浸润能力, 容易使混炼胶的质量均匀。

### (一)制造方法

#### 1.油类的选择

充油橡胶使用的油类有环烷油和芳烃油, 通常使用的油的性质见表1-70。

表1-70 充油天然橡胶用油的性质

性 质	环 烷 油	芳 烃 油	性 质	环 烷 油	芳 烃 油
相对密度 (15.5/15.5 $^{\circ}\text{C}$ )	0.9040	0.9995	倾点, $^{\circ}\text{C}$	9.4	26.6
运动粘度 $\text{cm}^2/\text{s}$			苯胺点, $^{\circ}\text{C}$	119.5	43
37.7 $^{\circ}\text{C}$	547	1079	残碳 (蓝氏法), %	0.41	0.66
100 $^{\circ}\text{C}$	32	20	闪点 (开口), $^{\circ}\text{C}$	260	285
硫含量, %	1.64	5.07	折射率 (20 $^{\circ}\text{C}$ )	1.500	1.564

## 2. 充油方法

充油方法有湿法和干法两种。

(1) 湿法充油 先将矿物油乳化, 按照下述比例油: 水: 油酸: 氨 = 100: 40: 0.5: 0.1 重量份配合, 若用高粘度的芳烃油类时, 油酸的用量要增至 1 份。用高速搅拌乳化机分散成乳状液, 再将乳状液用水稀释 1 倍, 按定量加入胶乳中, 搅拌均匀后, 加酸至 pH 为 4.8~4.9 使胶乳-油混合体凝固, 凝块经压片、造粒, 用 100℃ 热风干燥而得成品。

(2) 干法充油 将矿物油加热至 90~100℃, 以定量而均匀地喷洒在刚从烘干房出来的湿度仍然很高的颗粒胶的表面上, 表面一层颗粒胶立即吸油, 但是, 油在橡胶中分布不均匀, 必须通过叶式挤压造粒, 经切粒和包装而得成品。

(3) 充油份量 充油天然橡胶的充油比例有三种, 橡胶与油的比例分别为 75:25、70:30 和 60:40, 其标志分别为 OE75/25、OE70/30 和 OE60/40。当超过 40 份油时, 橡胶呈粘胶半流动状态; 但低于 10 份油时, 只作为在橡胶中加入操作油, 不列入充油橡胶的系列。

## (二) 性能和利用

充油天然橡胶 OE75/25 的基本性质见表 1-71。

表 1-71 充油天然橡胶 OE75/25 的基本性质

胶 种	通用颗粒胶	充油天然橡胶	充油天然橡胶	充油天然橡胶
充油类名称	松 焦 油	10 号机油	大庆三线脱蜡油	大庆三线残渣混合抽出油
充油量 (占充油胶重), %	(炼胶时加入 4 份)	25	25	25
中超耐磨炉黑, 份	48	48	48	48
四川槽黑, 份	—	8	8	8
配合胶含胶量, %	61.0	44.5	44.5	44.5
95% 交联时间, min	24	26	27	26
硬度 (邵尔 A)	70	67	68	68
300% 定伸应力, MPa	14.4	14.9	13.0	12.3
拉伸强度, MPa	29.4	22.3	22.2	22.6
扯断伸长率, %	553	489	513	518
老化系数 (100℃ × 24h)	0.60	0.59	0.64	0.69
撕裂强度, kN/m	127.5	88.3	94.1	94.8
邵尔磨耗, cm <sup>3</sup> /41m	0.070	0.045	0.054	0.061
扯断永久变形, %	18.4	21.6	20.7	22.8
压缩温升, °C	50.9	49.7	53.1	57.6

注: 1. 配方的其它组分 通用颗粒胶 (或充油天然橡胶) 100, 促进剂 CZ0.7, 氧化锌 5, 硫黄 2, 防老剂 D 1.5, 防老剂 4010 1.0。

2. 物理性能为硫化温度 143℃, 25min 和 35min 两硫化时间的平均值。

充油天然橡胶的特点是操作性能好, 在应用时具有良好的抗滑性能, 制成的轮胎可在冰雪路面行驶不需要加防滑钉或戴上防滑链, 耐磨性能也好, 减少了胎面花纹崩裂的情况。

## 七、炭黑共沉胶

在本世纪二十年代就开始使用分散剂分散炭黑, 加入胶乳中制造炭黑共沉胶 (Carbon-black masterbatch)。但是, 由于这些共沉胶制成的轮胎比干混法加入炭黑而制的轮胎行驶里程要少 5~10%, 因而产品没有出路, 直到五十年代开始使用高速搅拌法代替分散剂分散炭黑所制得的共沉胶, 制出的轮胎比干混法的轮胎多行驶 15% 之后, 炭黑共沉胶才有了新的进

展。

### (一) 制造方法

#### 1. 高速搅拌法炭黑分散体的制备

(1) 炭黑的湿润 将定量的炭黑放入水池中, 控制炭黑含量以2.5~4%为宜, 用400 r/min搅拌桨搅拌30分钟, 使炭黑与水接触而湿润。影响炭黑湿润性的因素主要是炭黑含氧量、pH值和苯抽出物的含量。槽黑含氧量较高, 约在2.5~4.5%之间, pH值为2~5, 因而容易湿润; 而炉黑的含氧量在1%以下, pH值为6~10, 较难湿润, 这种炭黑还需加入分散剂NF才能得到良好的分散体。

(2) 炭黑分散体的制备 将湿润的炭黑-水混合物用齿轮泵输送入高速搅拌分散机。该机是一个圆筒体, 中轴装有多层桨叶, 速度为5600~7500 r/min。从一端进料, 经10~20秒就从另一端流出炭黑-水分散体, 控制出料的速度使炭黑分散均匀。炭黑-水分散体输送到有计量设备的贮存罐, 按需要定量排放入凝固罐与胶乳混合。

(3) 炭黑共沉胶的制备 将鲜胶乳稀释至20% (干胶含量), 与定量的炭黑-水分散体充分混合, 用硫酸作凝固剂, 加酸后搅拌均匀。当使用低炭黑配合量时, 凝固成大块凝块; 高炭黑配合量时, 凝絮成颗粒状。经充分漂洗, 清除残酸后, 用振荡筛排除多余的水分, 送入干燥房, 在50~60℃下烘干, 约24小时可完全干燥而得成品。

### (二) 炭黑共沉胶的性能和应用

用高速搅拌分散法制造的炭黑共沉胶, 与干混法的炭黑硫化胶比较, 除定伸应力稍低之外, 其它各主要项目都显得比较优越, 见表1-72。

表1-72 炭黑共沉胶与干混法炭黑胶料硫化胶性能的比较

胶 料	硬 度 (邵尔A)	300%	500%	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	变 形 (1min) %	撕裂强度 kN/m	磨 耗 (邵坡尔) cm <sup>3</sup> /40m	老化系数 (100℃× 24h)
		定伸应力 MPa							
炭黑共沉胶	66	6.7	22.7	38.5	672	35	181.4	0.0823	0.478
干混法炭黑胶料 (对照)	68	10.8	24.9	32.4	596	50	152.0	0.0992	0.423

注: 配方为生胶 100, 炭黑 50, 氧化锌 5, 硫黄 5.0, 石蜡 1, 促进剂M 1, 硬脂酸 2, 防老剂D 1。

硫化条件 炭黑母炼胶为142℃×20min; 对照胶样为142℃×45min。

应用炭黑共沉胶时, 由于炭黑在橡胶中已经分散均匀, 所以在混炼时可节省一半时间, 可以提高炼胶设备的利用率, 节省劳动力。而且在混炼时没有炭黑飞扬, 改善了混炼车间的工作条件和环境卫生。但是, 炭黑共沉胶的表观密度小, 包装体积的相对增大而增加了运输费用。

## 八、粘土共沉胶

由于炭黑的来源和价格问题, 橡胶用炭黑补强始终是人们普遍关注的, 并希望使用来源充足、价格比较便宜、有一定补强作用的材料代替, 多年来法国橡胶研究所研制用红粘土与天然胶乳共沉制成粘土共沉胶 (clay-rubber masterbatch), 并在天然橡胶产地有红粘土的胶园中生产含橡胶100份和红粘土100份、165份的红粘土共沉胶, 前者的商品名为100 TL, 后者称为165 TL。据称红粘土具有特别的补强能力。

### (一) 制造方法

将红粘土放入水池中，剧烈搅拌使成为稀泥浆，静置之让粗大颗粒泥砂沉淀，收集上层含微粒粘土为12~15%的悬浮液。按共沉胶含粘土的配比份量加入定量的鲜胶乳中，搅拌均匀后，加酸使粘土与橡胶共沉，生成絮凝状凝块。凝块在挤压脱水时，粘土流失量约为5~10%，所以在加入泥浆悬浮液时必须计算好流失粘土后的数值，才能得到额定的配合比例。因为粘土常含有铜、锰等有害金属，需要加入对苯二胺衍生物的络合剂，以防止橡胶氧化。

### (二) 性能和应用

红粘土共沉胶经配方和检验硫化胶的特性，发现红粘土除有补强的作用外，其硫化胶在拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能与炭黑硫化胶大体相同，但是滞后现象和压缩升热性能都要比炭黑硫化胶低得多，这是红粘土共沉胶最大的特点。

红粘土共沉胶只有用湿法将红粘土悬浮液加入胶乳中才获得这种优点，在炼胶机中加入干红粘土粉末，其硫化胶的性能是很不理想的，见表1-73。红粘土共沉胶在炼胶时，可以缩短混炼时间和节约动力，在轮胎翻新和力车胎工业方面占有相当重要的地位。

表1-73 100份橡胶配入红粘土的硫化胶性能

性 能	红 粘 土					
	在炼胶机中加入干红粘土		在胶乳中配入红粘土悬浮体			
配入量, 份	50	100	50	性能增加	100	性能增加
拉伸强度, MPa	21.1	19.1	27.9	32%	25.5	33%
300%定伸应力, MPa	4.1	4.9	8.3	102.4%	10.3	110.2%
撕裂强度, kN/m	34.3	34.5	83.4	143.1%	103.0	198.5%

## 九、胶 清 橡 胶

胶清橡胶(skim rubber)是用制造离心法浓缩胶乳时分离出的胶清，经凝固、压片或造粒和干燥而制成的。胶清含橡胶约为8~7%，其中以细小的橡胶粒子为主；非橡胶物质含量很高，其中许多是蛋白质，铜和锰的含量也很多。直接用胶清凝固制成的胶清橡胶，仅含80%的橡胶烃，而普通胶乳制成的橡胶含94%的橡胶烃，因此胶清橡胶的硫化速率快，易焦烧，抗老化性能差。

### (一) 制造方法

胶清含氮量很高，约0.4~0.5%，要经过除氮处理，使含氮量达到约0.1~0.2%后才作凝固处理，以减少用酸量。通常用硫酸作凝固剂，凝固得出的凝块可按制造烟胶片、褐毡胶片或颗粒胶的加工方法制成胶清烟胶片、胶清毡胶片或胶清颗粒胶。

为了降低胶清橡胶蛋白质的含量，有下列两种加工处理方法。

#### 1. 胰蛋白酶处理法

胰蛋白酶有明显的分解蛋白质的活度，可使蛋白质和肽水解，并把它们转化为水溶性或可溶性的化合物。把胰蛋白酶加入胶清中，可使蛋白质分解，凝固所得的胶清橡胶含较低的蛋白质，因而纯度较高。处理胶清用的胰蛋白酶分散液的制备方法，是加入适量的水使胰蛋白酶充分湿润，而成为浓糊浆状，然后再逐渐加水，制成浓度为8%的胰蛋白酶分散液，放置15分钟后，便可使用。

胶清经除氮处理，使氮含量降至0.1%时，按照1000G L含干胶约6%的胶清，加入1kg优质胰蛋白酶，则所得的结果就非常满意。胰蛋白酶分散液加入胶清中，搅拌均匀后，静置24小时让胰蛋白酶作用于胶清中的蛋白质，然后用稀硫酸或甲酸加入胶清中，并不断地搅拌，使胶清凝固，把凝块切成长条，送至水池中浸泡4小时，凝块用给片机辊压，同时喷水洗涤，压成给片，在35℃温度下干燥，可得到氮含量在0.5~0.6%范围的胶清橡胶。

## 2. 费尔斯通处理法

非洲利比里亚费尔斯通橡胶园采取让胶清自然凝固来分解蛋白质，然后将所制得的凝块浸泡在饱和的石灰水里，再浸在碱水里进行水解和增溶，从而除去蛋白质的分解物，除氮后的给胶片是一种干净、浅色而且带有香味的橡胶，它的橡胶烃含量、氮含量和硫化速率与普通1级给胶片相同。费尔斯通的胶清橡胶还保证含铜量不超过8 ppm，其方法是延长胶清贮存时间，一般在贮存60~70小时后就可以达到要求。

### (二) 性质和利用

用普通方法制造的胶清橡胶即胶清烟胶片和胶清给胶片，其性质与普通的烟胶片相比，在许多性能方面差异很大，见表1-74。使用费尔斯通处理方法的胶清橡胶的性质与普通加工法制成的胶清给胶片以及1级白给胶片比较，见表1-75。普通的胶清橡胶硫化速率快，性能变异性大，耐老化性能差，通常与其它天然橡胶或合成橡胶并用。

表1-74 两种胶清橡胶与烟胶片的性能比较

性 能	烟胶片	胶清烟胶片	胶清给胶片	性 能	烟胶片	胶清烟胶片	胶清给胶片
水分，%	0.43	1.63	1.79	硬度（邵尔A）	39	59	53
灰分，%	0.54	0.54	0.73	300%定伸应力，MPa	1.2	4.6	3.0
丙酮抽出物，%	2.38	9.45	7.98	拉伸强度，MPa	20.0	31.1	29.7
水溶物，%	0.42	1.66	1.47	扯断伸长率，%	813	730	732
蛋白质，%	3.43	11.45	14.2	回弹率，%	67	61	—
橡胶烃，%	92.8	73.6	73.2	老化系数(70℃×72h)	0.97	0.55	—
相对密度	0.94	0.93	1.00				

表1-75 不同方法生产的胶清橡胶化学组分的比较

性 质	普通胶清给胶片	一级胶乳白给胶片	费尔斯通法胶清给胶片
丙酮抽出物，%	5.18	3	3.12
钾碱醇液抽出物，%	0.39	2.31	0.78
粗蛋白质，(N×6.25)，%	7.30	1.6	1.49
灰分，%	0.34	0.27	0.41
水分，%	1.50	0.3	0.5
水抽出物，%	0.61	0.88	0.81
橡胶烃（减差法），%	85.3	94.5	94.6
橡胶烃（直接法），%	86.7	93.7	93.2

## 第七节 天然橡胶改性和衍生物

天然橡胶经过化学处理，改变了原来化学结构和物理状态，或与其它高聚物接枝、掺合后，具有不同于天然橡胶的操作特性和用途。

## 一、难结晶天然橡胶

橡胶分子链顺序排列，形成三维空间有规排列称为结晶态。天然橡胶构型单一而规整，具有结晶性。橡胶结晶对硫化胶的性能有相当大的影响：结晶时分子链高度定向排列而成分子链束，产生自然补强作用，增加韧性和抗破裂能力。但是由于结晶而使橡胶变硬，弹性下降，相对密度增大。使用难结晶天然橡胶(anticrystallising rubber)可使天然橡胶在这方面的性能得到改善。

### (一) 制造方法

#### 1. 橡胶异构法

在胶乳中加入硫代苯甲酸与橡胶反应，使橡胶产生异构化，部分生成反式-1,4-结构，只要生成6%的反式-1,4-结构，就使结晶速率减慢500倍以上。也可以在生胶中加入丁二烯砜和腈氯化环己基偶氮，在170℃下用压出机或密炼机压炼，以降低天然橡胶结晶的性能。

#### 2. 使用增塑剂法

在橡胶中加入长链的脂肪酸酯类的增塑剂，如癸二酸二异辛酯(DOS)，使橡胶分子链之间距离增大，降低分子链之间的相互作用力，有利于链段和整个分子链的运动，降低玻璃化温度。

### (二) 应用

难结晶天然橡胶专门用于制造低温条件下使用的橡胶制品，如门窗密封条、坦克车轮的履带和防震垫以及在南北极地区或高空飞行的飞机使用的橡胶器材等。

## 二、接枝天然橡胶

接枝天然橡胶(heveaplus MG rubber)是天然橡胶与烯烃类单体聚合接枝的产物。但是，目前唯一的商品是天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物，简称为天甲橡胶。

### (一) 制造方法

接枝天然橡胶有两种，一种是含甲基丙烯酸甲酯(MMA)49%，简称为MG49；另一种是含甲基丙烯酸甲酯30%，称为MG30，这两种产品制造方法如下。

#### 1. 配方

MG49和MG30所使用的配方列于表1-76。

表1-76 接枝橡胶配方

配 方	MG49	MG30	配 方	MG49	MG30
鲜胶乳(干胶重量计)	500	700	活 化 剂		
氮(占胶乳重0.5%计)	7.6	10.4	四乙撑五胺	1.5	2.1
单体乳化液			防老剂悬浮体		
甲基丙烯酸甲酯	500	300	防老剂Nonox EXN	6	7
过氧化氢异丙苯	1.8	2.5	水	7.5	10.5
水	250	150	油 酸	0.075	0.11
油 酸	5	3	氮	0.075	0.11
氮	2	2			

#### 2. 操作

将鲜胶乳的氮含量调整到 $0.5 \pm 0.05\%$ (重量份)，放入反应罐，不断搅拌。加入按配

方计算的单体乳化液，搅拌25分钟。使橡胶、单体和过氧化氢异丙苯缔合，否则甲基丙烯酸甲酯本身聚合反应大于渗入橡胶的速度，而使橡胶分子中的甲基丙烯酸甲酯数量下降，搅拌可以使反应速率减慢。然后加入10%四乙撑五胺的水溶液，搅拌2~3分钟，MG49胶乳在1小时内温度上升至55~65℃，MG30胶乳在30分钟内温度上升至42~46℃，然后静置12小时，最后将防老剂悬浮液加入胶乳中，即成为MG49或MG30的胶乳。制造MG49橡胶，是将MG49胶乳加热至100℃，用2%甲酸凝固。制造MG30橡胶，将MG30胶乳在室温下加入10%硫酸凝固。将絮凝状的凝块过滤，放在给片机上压炼成给片，在室温下干燥可得成品。

## (二)性能和利用

接枝天然橡胶具有很高的定伸应力和拉伸强度，而与在炼胶机中将天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯共混胶的性能完全不同，见表1-77。此外，硬度较大，抗冲击性强，耐曲挠龟裂、动态疲劳和粘着性能好。主要用途是用来制造要求具有良好冲击性能的坚硬制品，无内胎轮胎中不透气的内贴层，合成纤维与橡胶粘合的强力胶粘剂等。

表1-77 天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的性质

天然橡胶100 接枝的MMA 浓度，%	300%定伸 应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	天然橡胶100 混炼加入的 MMA浓度，%	300%定伸 应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %
0	2.2	22.1	701	—	—	—	—
10	5.2	24.1	582	10	2.0	14.7	730
20	10.8	24.0	516	20	2.0	11.4	687
25	12.7	25.4	504	30	2.0	8.5	639
50	19.4	21.8	343	40	1.8	7.3	635
60	—	16.5	94	60	1.9	4.6	565
75	—	11.7	50	80	1.6	3.7	565
100	—	10.3	26	100	1.6	2.4	505

注：配方 天然橡胶（聚合物中天然橡胶）100，硫黄 3，氧化锌 5，硬脂酸 1，防老剂D 1  
硫化条件 141℃×20min

## 三、热塑性天然橡胶

热塑性天然橡胶(thermoplastic natural rubber, 简称TPNR)是在天然橡胶长分子链中，以有规律间隔地接上大小受到控制的刚性高聚物或结晶高聚物的支链，使橡胶在加工过程中受热时具有热塑性塑料的特性，但在常温时，则具有正常硫化胶的物理性能。

### (一)制造方法

目前制备热塑性天然橡胶，主要是在天然橡胶中加入刚性高聚物如等规聚丙烯，使用超过等规聚丙烯熔点的温度和少量的交联剂存在下，以高剪切力使之掺混而成。L. Mullins提出下列制造热塑性天然橡胶的设备和工艺条件。

#### 1. 设备

一台具有蒸汽加热的密炼机；一台开炼机；一台造粒机；一台具有200~220℃机筒温度的压出机。

#### 2. 材料

浅色5号标准橡胶（未塑炼）	60~70份
等规聚丙烯粉（熔融流动指数为20）	30~40份
过氧化二异丙苯（DCP）	0.39份
防老剂2246	1份
导电炉黑	0~10份

### 3. 方法

准备程序：将密炼机升温至175℃

0 分钟：加入聚丙烯、天然橡胶和炭黑

3~4分钟：加DCP（胶料温度已达到170~175℃）

5.5~6.5分钟：加防老剂2246

6.5~7.5分钟：排胶，温度达到180~200℃

排出的胶料趁热用冷开炼机压成4~6 mm厚度的胶片，然后切成粒状或条状，送入注射机筒中进行挤压注模。注射机最大注射量为60cm<sup>3</sup>，注射压力为10~12 MPa，机筒温度：进料段170~190℃；中段180~200℃；前段190~220℃；注射嘴温度为190~220℃，模温为30~60℃。

### （二）性能和利用

热塑性天然橡胶具有高刚性和高冲击强度以及低密度的特点。随聚丙烯配比量增加而硬度相应提高。掺入少量导电炉黑目的在于使热塑性天然橡胶具有导电性能，当用静电喷漆时能吸住油漆而着色，获得作为零配件所要求的各种彩色。热塑性天然橡胶可用作汽车的安全板、车体嵌板和仪表板等；适用于制造轻质制品；用于制造模压鞋时，具有超过其它材料的优点。

使用热塑性天然橡胶时，加入炭黑和不加入炭黑对性能的影响见表1-78。

表1-78 填充或不填充炭黑的热塑性天然橡胶性能

浅色5号标准橡胶	60	60	径 向	55	155
等规聚丙烯粉	40	40	切线方向	330	255
高耐磨炉黑	—	40	弯曲模量, MPa		
过氧化二异丙苯	0.36	0.36	23℃径向	500	360
防老剂2246	1	1	23℃切线方向	240	250
			70℃径向	160	140
相对密度	0.91	1.05	70℃切线方向	80	90
硬度(IRHD)	97.3	98	-30℃径向	1400	1160
拉伸强度, MPa			-30℃切线方向	75	790
径 向	13.6	14.2	电阻率, Ω·cm	—	4×10 <sup>4</sup>
切线方向	10.6	14.0			
扯断伸长率, %					

## 四、环化天然橡胶

环化橡胶(cyclized rubber)又称热异橡胶，是将天然橡胶的线型分子变成环状结构，环化剂硫酸或甲苯磺酸的氢离子首先打开橡胶中的双键，与原双键一端的碳原子结合，使双键一端碳原子变成带正电荷的碳离子而使分子进行环化，然后氢离子脱出来，又继续进行环化。

### （一）制造方法

鲜胶乳用稳定剂处理后，加入浓度在70%以上的硫酸，在100℃下作用2小时，即可使橡胶环化。此环化作用，反应剧烈，放热量大，必须注意冷却，否则，橡胶有炭化的危险。在环化完全后，如采用非离子稳定剂者，可使胶乳倾注入沸水中使之凝固；采用阳离子稳定剂者，则使用酒精凝固。凝块用氢氧化钠液洗涤，再用清水冲洗，经压干和干燥处理而得成品。使用非离子稳定剂时，当胶乳开始酸化时，必须小心操作，在剧烈搅拌下迅速加入足够的酸量，使胶乳的pH值突然超过凝固的pH范围，避免胶乳发生凝固。

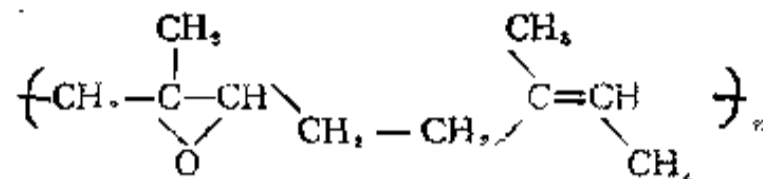
用胶乳进行环化制造环化橡胶，比以前用干胶首先制成溶液再进行环化，无论在质量或经济效益上都有明显的好处。

## (二)性能和利用

环化天然橡胶呈环状结构，因而不饱和度降低，密度增大，软化点提高，折射率增大。环化天然橡胶一般用来制造鞋底和坚硬的模制品或机械的衬里；将环化天然橡胶加入油漆中可增加涂料的耐酸、耐碱和抗湿性能。对金属、木材、聚乙烯、聚丙烯和混凝土具有良好的粘着力。与普通生胶并用，可增加硫化胶的硬度、定伸应力和耐磨性能。

## 五、环氧化天然橡胶

环氧化天然橡胶(epoxidized natural rubber)缩写为 ENR，其化学结构式力：



过去制造环氧化天然橡胶只限于用过氧化有机酸或过氧化氢处理橡胶溶液的方法，而近来发展到直接利用天然胶乳，加入过甲酸或过乙酸进行过氧化而获得环氧化天然橡胶，这种方法比较简单，效果也十分满意。

### (一)制造方法

在胶乳中进行橡胶环氧化有溴醇法、过氧化氢法和过氧甲酸法等。在生产上是使用过氧甲酸法。其制造工艺如下。

将鲜胶乳稀释至17~25%（干胶含量），加入硬脂酰胺和环氧乙烷组成的非离子表面活性剂（商品名为 Ethomeen18/16），用量为每100份橡胶用3份，然后按胶乳的0.004~0.006 mol/cm<sup>3</sup>用量加入过甲酸，在50~60℃下反应24小时，环氧化程度可达到90%，根据性能的要求，一般达到50%即可。也可以使用过乙酸，但价格较高，而且容易生成具有羟基结构的物质，而降低环氧化的程度。环氧化后的胶乳，加热至80~90℃使其凝固，凝块用给片机压炼，充分浸洗以清除游离酸，在50~60℃干燥而制成环氧化天然橡胶。

### (二)性能和利用

天然橡胶环氧化后，其玻璃化温度由-70℃提高到-20℃。这种橡胶的特点是抓着力强，特别是在混凝土路面上的防滑性能好，可作为胎面胶使用，以增加在高速公路上的防滑性能；气密性能好，当环氧化程度达到75%时，气密性能与丁基橡胶相同，可用于内胎或无内胎轮胎；耐油性能好，在非极性溶剂中的膨润性显著降低，可用于耐油橡胶制品。

环氧化橡胶可使用普通配方，在150℃硫化，其硫化胶保持天然橡胶的弹性；定伸应力和拉伸强度都有显著增加，但压缩变形则随环氧化程度增加而升高。

## 六、液体天然橡胶

液体天然橡胶(liquid natural rubber, 简称为 LNR)亦称解聚橡胶，是将天然橡胶的分子量降解至1~2万范围，成一种稠厚而有流动性的液体。

### (一)制造方法

制造液体天然橡胶最新的方法是以鲜胶乳为原料的方法，其工艺和设备见图1-11。将鲜胶乳加氨至0.3%，放入1号罐内（1号罐是玻璃纤维-聚丙烯复合材料制成，容积为1200L。再加入0.2%碳酸钠和1% Nekal BX作稳定剂，以避免胶乳在反应中出现凝固，物料在1号罐内在常温常压下停放最少2小时，然后利用2号罐（不锈钢制成，容积为1600L，外有80 kW电热加温装置，配有1.5 kW、175 r/min搅拌器）抽气造成负压将物料从1号罐吸到2

号反应罐：在4号不锈钢罐中配好苯肼溶液，用压缩空气泵送入2号罐，加入量为 $8\text{ mol} \times 10^{-4}/\text{g}$ 干胶。以 $80\text{ L/min}$ 压缩空气量压送入2号罐，在 $65^\circ\text{C}$ 和不断搅拌下，物料在2号罐反应24小时（时间是根据取样测定橡胶的分子量而定）。然后又利用3号罐抽真空形成负压将物料从2号罐吸入3号罐。3号罐的结构与2号罐相仿，但搅拌器功率较大（ $5.5\text{ kW}$ ），搅拌速度可以调整。在5号罐中配好乙酸溶液，输送到3号罐，使胶乳凝固，待乳清滲出并排出后，加水洗涤3次，每次用水量分别为400、200、和200 L。在抽真空和搅拌下加热到 $100^\circ\text{C}$ 蒸发水分约10小时，最后排出带褐色的稠厚的液体天然橡胶，呈褐色蜂蜜状，粘均分子量为10000左右（可以控制）。布氏（Brookfields）粘度约为 $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）。挥发物含量约为0.8%；氮含量约为0.7%；灰分含量约为0.4%；杂质含量约为0.015%。基本保持天然橡胶的顺式-1,4-聚异戊二烯分子结构。

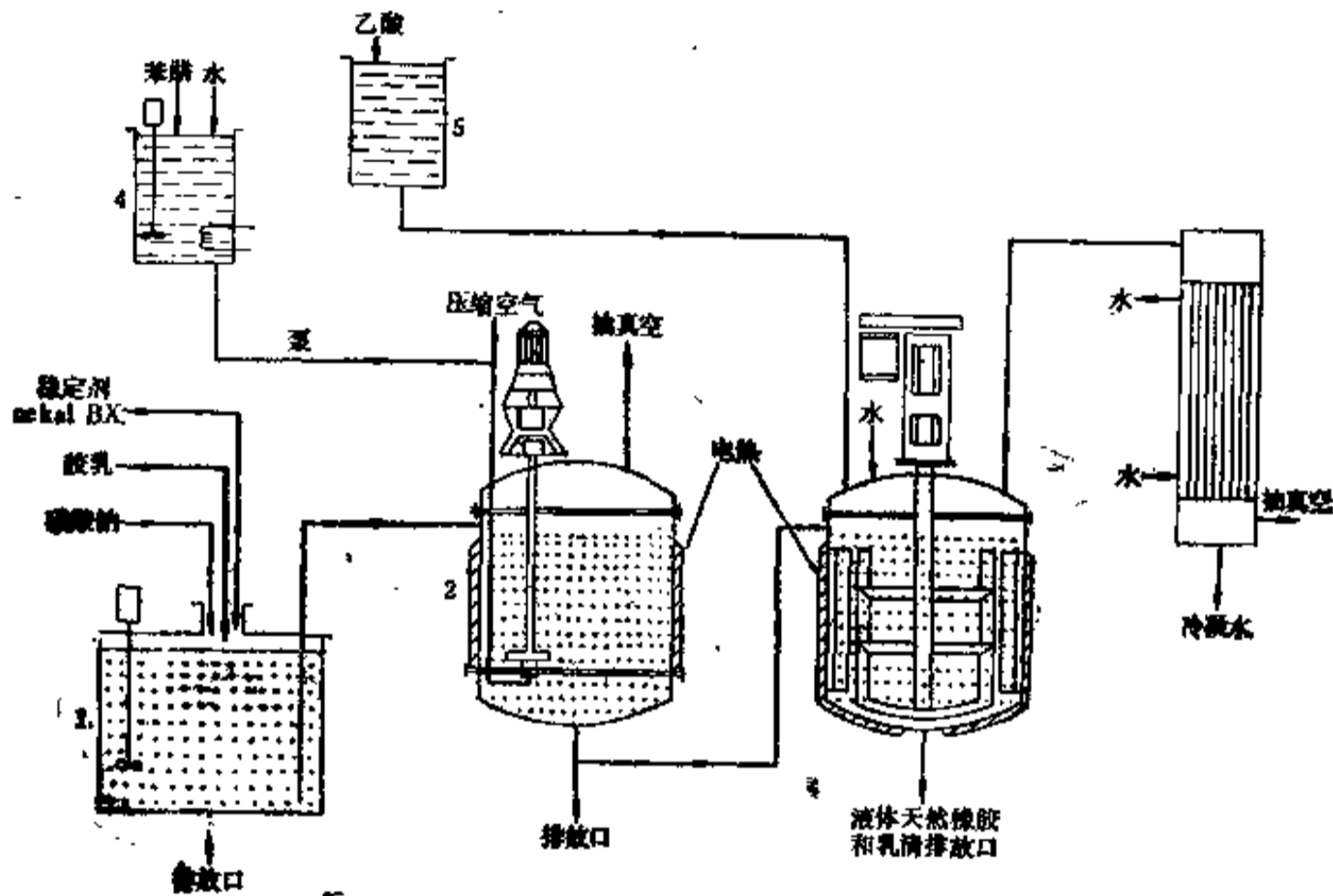


图1-11 液体天然橡胶中间试验工厂工艺设备流程图

(二)性能和利用

液体天然橡胶呈褐色蜂蜜状，分子量分布( $M_w/M_n$ ) 约在 1.7~2.8之间，其物理机械性能见表1-79和表1-80。它具有自由流动的性质，使制品厂的生产设备和操作大为简化，可

表1-79 液体天然橡胶配方及其硫化胶的性能

配 方	液 体 天 然 橡 胶		烟 胶 片 (对 照 样 品)
	$M_n = 9300$	$M_n = 20000$	
橡 胶	100	100	100
中超耐磨炭黑	50	50	40
氧 化 锌	5	5	3
硬 脂 酸	1	1	2
硫 黄	5	5	2.5
二硫代氨基甲酸盐	5	5	—
促进剂CBS	—	—	0.7
苯基-β-萘胺	—	—	0.7
松 焦 油	—	—	3

续表

配 方	液 体 天 然 橡 胶		烟 胶 片 (对照样品)
	$M_n = 9300$	$M_n = 20000$	
硫化条件	100°C × 15min		
性 能			
拉伸强度, MPa	10.5	15.3	28.6
300%定伸应力, MPa	8.0	12.4	8.8
扯断伸长率, %	380	400	580
撕裂强度, kN/m	60	75	110
硬度 (邵尔A)	70	73	62

表1-80 液体天然橡胶( $M_n = 13500$ )与高分子量烟胶片硫化胶性能比较

老化(70°C)天数		0		2		4		7		14	
			变化 %		变化 %		变化 %		变化 %		变化 %
液体天然橡胶	拉伸强度, MPa	13.9		8.5	-39	6.8	-51	5.9	-58	6.1	-56
	300%定伸应力, MPa	12.2		—		—		—		—	
	扯断伸长率, %	370		150		80		60		40	
	撕裂强度, kN/m	55		21	-66	16	-71	13	-76	12.5	-77
	硬 度 (邵尔A)	69		82		82		87		88	
烟胶片	拉伸强度, MPa	18.2		10.9	-40	8.1	-56	7.0	-62	7.4	-59
	300%定伸应力, MPa	—		—		—		—		—	
	扯断伸长率, %	260		120		60		50		50	
	撕裂强度, kN/m	61		24	-61	18	-70	16.5	-73	17.5	-71
	硬 度 (邵尔A)	77		83		83		85		86	

注: 配方为橡胶(液体天然橡胶或烟胶片) 100, 硬脂酸 1, 氧化锌 5, 硫黄 5, 促进剂Butyl eight<sup>①</sup> 5, 高耐磨炉黑50, 防老剂PBN 1,

在试验室密炼机炼胶, 硫化条件为100°C × 20min。

①活化二硫代氨基甲酸盐。

浇注成型, 现场硫化, 已广泛用于火箭固体燃料、航空器的密封、建筑物的粘结、防护涂层, 还逐步发展其它橡胶制品, 包括试制汽车轮胎。用于电工元件密封材料甚为广泛。当硫黄的加入量在30%以上时, 可制成硬质橡胶。

## 七、氯化橡胶

### (一) 制造方法

氯化橡胶(chlorinated rubber)是将塑炼过的天然橡胶溶于与氯气不起反应的溶剂中(如四氯化碳或二氯乙烷), 加热至溶剂沸点的温度下, 通入氯气进行氯化, 制得乳化液, 然后用水加热脱去溶剂而得到半成品, 经洗涤、干燥即得成品。

### (二) 性能和应用

氯化橡胶系白色粉末, 无毒, 无味, 无臭, 相对密度为1.5~1.7。其特性决定于含氯量: 含氯为40~45%时, 柔软而具有粘性, 但不稳定; 含氯为50~54%时, 呈比较硬的固体状, 但仍不稳定; 当达到54~65%时, 性能比较稳定。氯化橡胶耐各种试剂性能比较好, 见表1-81。

表1-81 氯化天然橡胶对各种试剂的抗耐性

试 剂	7 天 损 失, %		薄 膜 颜 色	
	室 温	水 浴	室 温	水 浴
硫酸 (97%)	0.5	1.7	不 变	微 棕 黄
盐酸 (37%)	0.4	0.8	不 变	微 不 透 明
硝酸 (65%)	0.4	0.5	不 变	微 不 透 明
氢氧化钾(50%)	0.5	1.0	不 变	微 棕 黄
铬酸钾加硫酸	0.5	1.3	不 变	微 棕 黄
高锰酸钾加硫酸	0.5	—	微 灰 黑	
过氧化氢	0.6	—	不 变	
蒸 馏 水	0.5	1.2	不 变	不 透 明

氯化橡胶可溶于苯、混二甲苯、煤焦油、石脑油、二硫化碳、四氯化碳、三氯乙烷、乙酸丁酯、乙酸乙酯、环己醇酯、醚和四氢化萘等溶剂中，而不溶于脂肪酸、水、酒精、汽油、松节油和矿物油中。

氯化橡胶可与大量的增塑剂和树脂并用，用氯化橡胶制成的胶粘剂，可用作橡胶与铸铁、钢、铝合金、镁、锌以及其它金属粘合，可与皮革服装、织物、木材、各种塑性物质、硬纸板以及其它物质粘合，可用于制作耐老化、酸、碱和海水等制品。

## 八、氢氯化橡胶

### (一)制造方法

氢氯化橡胶(hydrochlorinated rubber)是用天然橡胶与氯化氢作用，进行加成反应，得到饱和的化合物，当含氯量达到33.3%时，性质变脆，不能应用，因此工业生产必须控制含氯量在29~30.5%的范围，以保证制品具有良好的屈挠性。

### (二)性质和应用

氢氯化橡胶是白色粉末，相对密度约为1.16，常温下呈结晶状态，在80~110℃时具有可塑性，110℃以上为无定型，130℃时明显软化，180~185℃时便完全分解。这种橡胶有耐燃性能，对许多化学物质比较稳定。氢氯化橡胶可溶于三氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷和热的芳香族化合物溶液中，但不溶于水、酒精、乙醚和丙酮。能与氯化橡胶和树脂混合，但不能与天然橡胶混合。

用氢氯化橡胶配制的胶粘剂没有热塑性，可用来使橡胶与钢、紫铜、黄铜、铝以及其它材料粘合，并具有较大的附着力。

## 第八节 银 菊 胶

银菊胶(guayule rubber)是从银胶菊(parthenium argentatum)的植株中提取出来的。银胶菊主要分布在墨西哥的荒漠地区，野生银胶菊的生长地带约92000 km<sup>2</sup>。银胶菊是一种多年生干旱性的产胶植物，野生的银胶菊是矮小的灌木，经选育种栽培的植株有高达5~6 m。第二次世界大战期间，由于战争切断了美国天然橡胶的来源，美国采取的应急计划是大规模发展银胶菊。近年来我国开始引种，并选择适宜的地区进行试种，经初步测定，植株含胶量和原产于墨西哥的银胶菊基本相同，这对于开发和利用我国干旱荒漠广大地区是一种很有价值的经济资源。非洲橡胶研究所最近已开始把银胶菊引进非洲栽培于荒漠的地

区，目前在塞内加尔和摩洛哥进行试验的结果是令人满意的。

### 一、银胶菊的产胶量

银胶菊的产胶量随植株的品系、生长条件、栽培方法、植株年龄和收获季节的不同而有很大的差异。野生的银胶菊含胶量约占干植株重量的8~10%。四十年代灌溉栽培的优良品种，在种植3~5年后，平均年产干胶360 kg/ha。美国加利福尼亚州栽培的优良品种，种植一年收获的含干胶量为6%，产干胶量为1119 kg/ha；种植后四年收获的含干胶量为13~20%，产干胶量为660 kg/ha。苏联阿塞拜疆栽培的品种，种植四年收获的，产干胶为187 kg/ha。银胶菊的产胶量和巴西橡胶树的产胶量的比较见表1-82。

表1-82 银胶菊和巴西橡胶树产胶量的比较

国 别 (地区)	橡胶种类	每造产量	单位面积年产量		统计年份
		kg/ha	kg/ha	kg/亩	
美国加利福尼亚州	银胶菊1龄	1120	1120	74.3	40年代
美国加利福尼亚州	银胶菊4龄	2690	672	44.3	40年代
苏联阿塞拜疆	银胶菊4龄	750	187	12.4	40年代
印度尼西亚	巴西橡胶树		344	22.9	1974年
马来西亚	巴西橡胶树		911	60.7	1974年
柬埔寨	巴西橡胶树		1200	81.5	1958年
越南南方	巴西橡胶树		1163	78.8	1958年

70年代美国试用2-(3,4-二氯苯氧基)三乙胺[2-(3,4-dichlorophenoxy)-triethylamine]刺激银胶菊，可促使橡胶大量的积累于植株中，比对照的植株增产1~2倍，有的可达5倍，这一成果为进一步促进第二种天然橡胶的资源再次崛起开辟了新的途径。

### 二、银菊胶的提取

银胶菊生物合成的橡胶是能连续积累在植株内，植株内橡胶数量是随年龄的增长而增加的，这个特点是和巴西橡胶树完全不同的。银菊胶主要积存在植株的茎皮和根部。一年龄的植株，大部分的橡胶贮存在韧皮部和木质部的维管射线中，其它薄壁组织如髓、初生皮层、树脂道的上皮细胞和木质部的薄壁组织所含的橡胶比较少，叶片含橡胶极少。植株中的橡胶以胶乳的形态贮存在薄壁细胞中。根据这些特点而确定银菊胶的提取方法。主要的工艺是将包裹橡胶的薄壁细胞粉碎，然后用浮选法分离出橡胶，因为这种橡胶含树脂高达20~26%，要用丙酮抽提树脂，使其含量降低至1.5%，再用正己烷将橡胶溶解，过滤除去杂物，经干燥等处理而得到纯度较高的银菊胶，其加工工艺流程见图1-12。据报道，目前生产上都是采用研磨加工法，既花钱又会对橡胶有某种程度的破坏，改用200~240℃的蒸汽预先处理磨碎植株的根和茎，使含橡胶的细胞破碎，然后用丙酮将银胶菊里所含的10~15%的树脂分离出去，最后再用己烷从破坏的细胞中提取出橡胶，整个加工过程仅需要一小时。此新法加工比目前的加工法能增收多55%的橡胶，抽出的树脂量多3~6倍。

### 三、银菊胶的特性

纯化的银菊胶和巴西橡胶一样都具有顺式-1,4-聚异戊二烯的微观结构，其玻璃化温度

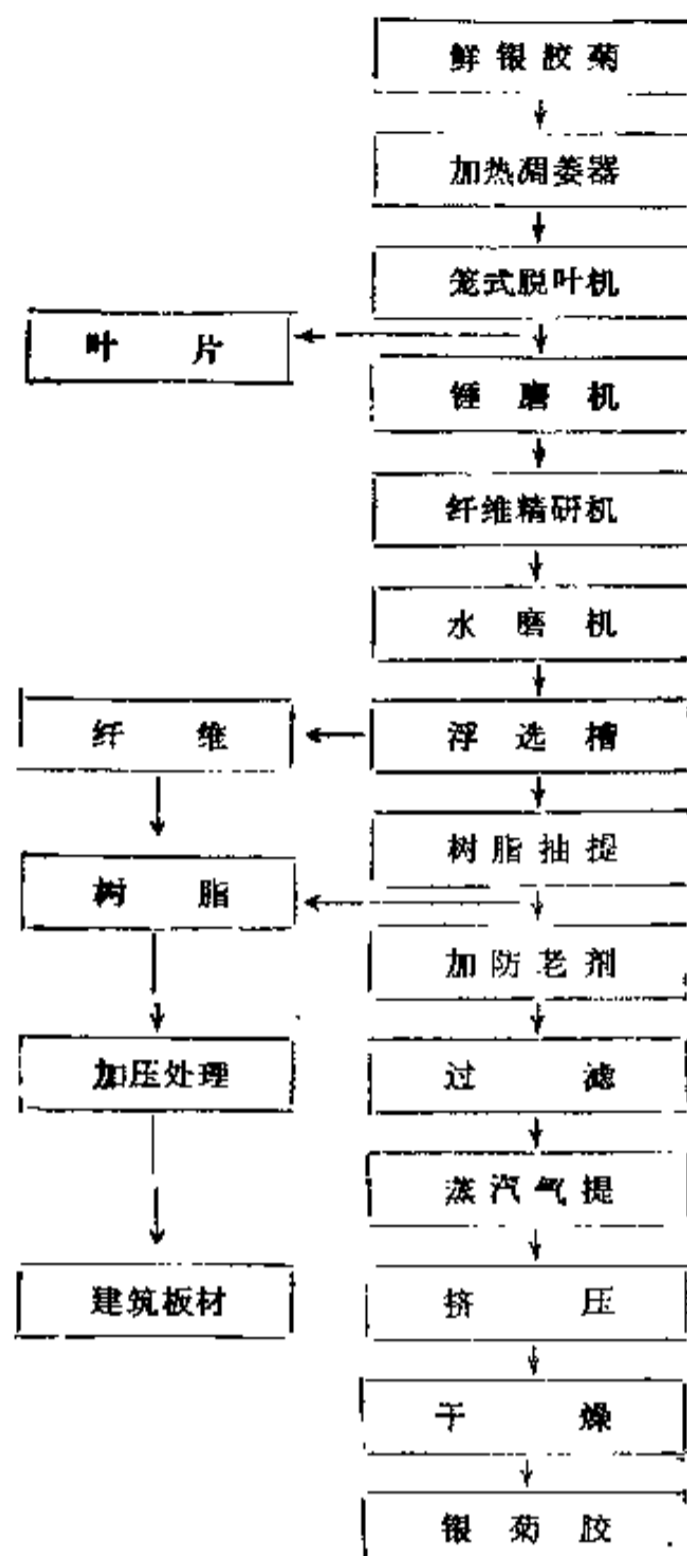


图1-12 银菊胶加工工艺流程图

和结晶度也和巴西橡胶相似。但是，银菊胶的分子量较低；分子量分布曲线未发现双峰分布或一“肩”和一“峰”的形状；分子量分布  $M_w/M_n$  值在1.74~2.98之间，即分子量分布非常狭窄，而巴西橡胶的  $M_w/M_n$  值在7~8之间，分子量分布比较宽广。银菊胶的分子量和分子量分布情况见表1-83。银菊胶不同的品种、植株的年龄和加工方法对产品的性质影响也很大；如美国加利福尼亚州栽培的银菊胶其含胶量高而且分子量也很高，但加利福尼亚州两个品种的橡胶之间也有很大的差异。商品的银菊胶胶包的胶样，其分子量较低，可能是由于加工时热降解所造成的。六个月未成龄的植株的橡胶其分子量也比较低，而分子量分布却比较宽。

银菊胶没有醛基存在，在贮存中不会发生硬化，也没有天然防老物质和蛋白质，但含有可溶于橡胶中的甘油三酯和萜烯类物质，所以硫化速率比巴西橡胶慢得多，不过若采用低硫、促进剂TMTD、硫化体系时，所得的硫化胶除撕裂强度外，其它性能都接近巴西橡胶的水平。

表1-83 银菊胶整体聚合物的分子量和分子量分布

样 品	$M_w$ , 万	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$	$(\eta)$ , dl/g
商品银菊胶胶包	66	2.98	1.82	4.51
脱树脂碎胶	74	2.39	1.41	4.93
墨西哥野生原种(4177)号	84	2.00	1.70	5.53
墨西哥野生原种(7177)号	100	2.45	1.78	5.59
美国加利福尼亚州原种(A48115)号	146	1.74	1.59	9.01
美国加利福尼亚州原种(75229号)	98	2.45	1.91	
六个月植株(人工剥碎)	64	10.38	3.36	
六个月植株(用Waring掺合机搅碎)	78	6.17	3.33	

#### 四、银菊胶的应用

从40年代起就使用银菊胶制造轮胎、管带、电线电缆、驼绒背、毡背、鞋类和球类等许多制品。

1951年由美国 Firestone公司制造的9.00-20轮胎, (10层人造丝载重轮胎), 试验项目包括全用银菊胶或巴西橡胶, 两种天然橡胶各掺丁苯橡胶45份和44份, 行驶试验持续92天, 轮胎负载2.2吨, 轮胎气压451kPa。行驶10000 km的路程中, 92%是沥青路面, 车速70 km/h, 其余8%的路程为碎石路面, 车速50 km/h。后轮试胎经过换位, 里程试验结果列于表1-84。

表1-84 银菊胶和巴菊橡胶试制9.00-20轮胎里程试验比较

胶 种	试 胎 数	总里程, km	说 明
全用银菊胶	1	55000	胎体爆破
	1	61000	
	1	32000	试验结束时, 还继续行驶
全用巴西橡胶	1	51500	
	1	55000	
	1	32000	试验结束时, 还继续行驶
银菊胶掺丁苯橡胶	1	22500	
	1	35400	胎体爆破
	1	50000	
巴西橡胶掺丁苯橡胶	1	32000	胎体爆破
	1	38000	
	1	38000	

## 第九节 杜仲橡胶和其它野生橡胶

### 一、杜仲橡胶和古塔波橡胶

我国产的杜仲橡胶(*eucommia ulmoides rubber*)(也称为中国古塔波橡胶(*chinese gutta percha*)) 和国外的古塔波橡胶(*gutta percha*)、巴拉塔橡胶(*balata*)均属于硬质橡胶, 因多属于野生资源而归入野生橡胶类。古塔波和巴拉塔橡胶树野生于热带原始森林中, 目前仍有一定的产量。

这些橡胶树因为是野生的, 常常以最简单的方法采集其橡胶, 有将整棵植株砍伐下来收集胶乳, 也有用割胶法收集胶乳。胶乳收集后让其发酵自然凝固。有将胶乳加水煮沸使之凝固, 也有让胶乳在割口上自然凝固而结成凝块, 用刀刮下凝块, 放入水中煮沸以除去杂质。古塔波胶树的叶子含有橡胶, 因而可摘取叶片提取橡胶。凝块经洗涤机或切片机压炼, 制成3~6 mm厚的胶片, 自然风干或加热烘干而得产品。

杜仲橡胶、古塔波橡胶和巴拉塔橡胶都是巴西橡胶的同分异构体, 即反式异戊二烯的天然聚合物。但是, 在反式异戊二烯的结构上又分为 $\alpha$ 型和 $\beta$ 型两种(参看图1-4)。 $\alpha$ 型结构的橡胶在56℃左右熔化, 而 $\beta$ 型结构的在65℃左右熔化, 所以在常温下这些橡胶都呈皮革状, 质地坚硬。含树脂量约为2~60%, 其中包括结晶的 Allane 硬质树脂和黄色无定形的 Flauvill 软质树脂, 因而这些橡胶的色泽从浅黄色以至深褐色。树脂的含量以及这两种树脂含量的比例不同, 致使橡胶的硬度发生差异。

杜仲橡胶的分子量约为16万, 相对密度为0.95~0.98, 在10℃左右就呈结晶状而脆硬, 加热至50℃时才表现出弹性, 较易伸长, 到100℃后软化显出可塑性, 继续加热时塑性增大

以至发粘。杜仲橡胶的软化点和可塑性随树脂含量而异，树脂含量高，可塑性增大，软化点降低：

树脂含量，%	软化点，℃
2~6	62~63
7~12	52~50

树脂含量对物理机械性能有影响，见表1-85。而树脂含量在20%以下时，则不影响其电绝缘性能，见表1-86。

表1-85 杜仲橡胶树脂含量对橡胶物理机械性能的影响

树脂含量 %	电介质强度 MV/m	脆性指数 kg	抗静态屈挠强度 MPa	树脂含量 %	电介质强度 MV/m	脆性指数 kg	抗静态屈挠强度 MPa
9.0	25.0	0.9	73.5	21.6	28.3	0.85	72.2
14.2	28.0	1.05	88.1	30.0	29.0	0.72	42.7

表1-86 杜仲橡胶树脂含量对电绝缘性能的影响

树脂含量 %	电 阻 值 (电压100V)		击穿电压 <sup>①</sup> (试 样厚度0.48~ 0.49mm) ,kV	电介质强度 MV/m
	表面电阻 $\Omega$	体积电阻 $\Omega \cdot \text{cm}$		
26.5	$1.66 \times 10^{10}$	$1.66 \times 10^{13}$	21.50	43.0
23.8	$1.55 \times 10^{10}$	$9.67 \times 10^{13}$	14.60	30.4
12.6	$1.55 \times 10^{11}$	$8.48 \times 10^{14}$	17.00	25.4
2.9	$1.55 \times 10^{10}$	$7.55 \times 10^{13}$	17.12	40.0

①使试样破坏的最小电压。

杜仲橡胶的化学性质和巴西橡胶相似。

**氧化** 杜仲橡胶在空气中极易氧化，逐渐氧化为白色粉状的脆性物质。因此，制取生胶时通常加入防老剂。生胶宜贮存于水中或放置于阴凉的地方。

**氯化** 杜仲橡胶与氯反应，发生取代作用；与次氯酸反应则发生加成作用。

**耐溶剂性** 杜仲橡胶在常温下能溶于大多数芳烃溶剂中，极易溶于大多数氯化烃；在脂肪族溶剂中仅部分溶解或在加热下溶解；在丙酮和酒精中溶解甚微；在大多数醚中都不溶解；难溶于汽油中。

**耐酸碱性** 杜仲橡胶抗氟酸的能力甚强，碱和浓盐酸几乎对它无影响，在热硫酸和冷硝酸中能被破坏分解。对臭氧的抵抗作用比巴西橡胶强，即使臭氧浓度高达15~20%，在一定时间内橡胶烃亦未被严重破坏。

杜仲橡胶的塑炼取决于树脂的含量。树脂含量低于10%时，胶料比较柔软，不易撕破，耐折叠；树脂含量在12%以上时，塑炼比较困难，塑炼胶料呈鳞片状脱落。若在塑炼胶中加入4~8%巴西橡胶，可改进胶料的塑性和加强胶料的贮藏稳定性。

杜仲橡胶的粘性比天然橡胶小，常温下，胶与胶之间甚至在加压下也不互相粘结；加热

后塑性增大并具有粘性，多次软化和冷却变硬对产品质量没有影响。

杜仲橡胶具有热塑性，蛋白质含量少，吸水性低，具有高度绝缘性，并具有耐寒性好、耐酸碱性好等优点，可用作海底电缆及地下电缆的覆盖层、电工绝缘材料、飞机用材料及耐酸碱容器等。

## 二、野生橡胶

能产出天然橡胶的植物种类繁多，有乔木、灌木、藤本科以及草本科等植物，因其在产胶量、质量以及经济效益等方面较差，因而未被人们所栽培，而仍处于野生状态。

### (一)印度榕橡胶

印度榕橡胶(*ficus elastica*)是印度、马来西亚原产的常绿大乔木。也是用割胶的方法采集橡胶，但其割胶的方法不象巴西橡胶那样单纯，必须进行多线割胶，而且一次割胶后要停几个月或1年后才可再割。又因树形不一，树干凹凸不平，割胶和收胶也较困难。单位面积产胶量比巴西橡胶低，橡胶的品质不良，树脂物的含量较高，如不再加工处理就不适于制造轮胎和高级橡胶制品。

### (二)木薯橡胶

木薯橡胶(*manihot glaziovii*)是原产于南美热带干旱地区的乔木。在割胶方面没有印度橡胶那样复杂，但也不能连续割胶。所产的橡胶比印度榕橡胶好，但略逊于巴西橡胶，产量也比巴西橡胶低。

### (三)三叶橡胶类橡胶

三叶橡胶类(*hevea* spp)橡胶是巴西橡胶树的同属异种的野生橡胶，约有二十多种，它们都是乔木，具有三小叶的掌状复叶。由于产胶的质量和数量都不及巴西橡胶，处于野生状态。

### (四)美洲橡胶

美洲橡胶(*castilloa elastica*)以及其同属乌乃橡胶(*C. ulei*)、薄膜美洲橡胶(*C. tunii*)都是中美以至巴西的巨大乔木，它们的产胶量并不低于巴西橡胶，但橡胶的品质较差。

### (五)绢丝橡胶

绢丝橡胶(*funtumia elastica*)以及其同属西非芳藤橡胶(*F. africana*)、东非芳藤橡胶(*F. latifolia*)是原产于西非热带的夹竹桃科大藤本。绢丝橡胶品质优良，可与巴西橡胶媲美，但单株和单位面积的产胶量较低。

### (六)科奇藤橡胶

科奇藤橡胶(*landolphia kirkii*)以及其同属胡特罗橡胶(*L. heudelotii*)、瓦利安橡胶(*L. owariensis*)和乌干达橡胶(*L. ugandensis*)等是原产于热带东非和西非的夹竹桃科大藤本。科奇藤橡胶的质量不亚于巴西橡胶，但单株产量较少，其栽培和采割都有困难。

### (七)花皮藤橡胶

花皮藤橡胶(*ecdysanthera utilis*)以及其同属红花皮藤橡胶(*E. rosea*)是原产于我国东南部热带到亚热带地区的夹竹桃科大藤本，海南、两广和福建都有分布。所产的橡胶微粒比巴西橡胶的小，这种胶乳用于纤维浸胶，渗透性能较好。产量和质量远不如巴西橡胶。

### (八)杜仲藤橡胶

杜仲藤橡胶(*parabarium hainanensis*)以及其同属陈氏杜仲藤橡胶(*p. chunianum*)、细药杜仲藤橡胶(*p. micranthum*)等，是原产海南岛的夹竹桃科藤本。这些藤形状比花皮藤

小，产胶性能大致相同。

### (九)米浓液橡胶

米浓液橡胶(*teonongia tonkinensis*)是原产于中印半岛的桑科乔木，广西南部有分布，喜生于石灰岩山地，生长缓慢，产胶量较低，橡胶质量稍逊于巴西橡胶。

### (十)半橡胶类橡胶

热带地区一些乔木，特别是夹竹桃科、桑科和赤铁科中有些树，可产橡胶和半硬胶的混合胶。

#### 1. 热溜荡树

热溜荡树是原产马来半岛的夹竹桃科乔木，产胶量很高，胶乳中含杂质较多，可提取次级橡胶，同时可得到半硬胶作为口香糖材料。

#### 2. 牛母树和牛奶树

牛母树和牛奶树都是原产于热带的桑科乔木。胶乳为当地人所饮用，可以提取较次级的橡胶和半硬胶。

### (十一)蒲公英橡胶

在亚洲高纬度和气温较低的地区，有些草本植物能产出橡胶，其中为人们熟知的是蒲公英属青橡胶草产的蒲公英橡胶(*dandelion rubber*)。蒲公英橡胶集中于植株的根部的皮层中，通过粉碎植株加工处理而提取出橡胶。

蒲公英橡胶的分子量比较低，在30~35万之间，含树脂、铁和锰量都很高，其化学组分如下：

橡胶烃，%	80~86	灰分，%	1.3~1.6
丙酮抽出物，%	10~12	铁，ppm	600~700
氮，%	0.5~0.6	锰，ppm	130~150

由于蒲公英橡胶树脂含量较高，生胶质地柔软，且具有很好的粘着性能。但因铁和锰含量过高，生胶极易老化，必须加入防老剂，其硫化胶的性能差于巴西橡胶。

## 第十节 配 合

天然橡胶尽管其生胶具有良好的弹性、强力等性能，但亦必须配合各种配合剂，经过硫化才能满足各种用途的要求。

### 一、硫化体系

天然橡胶适用的硫化剂有：①硫、硒、碲；②硫黄给予体；③有机过氧化物；④酯类；⑤醌类等。根据制品的不同性能要求而分别采用不同类型的硫化体系。

#### (一)硫黄硫化体系

天然橡胶的硫黄硫化体系因促进剂与硫黄配比的不同，分为普通硫化体系、半有效硫化体系、有效硫化体系三种。各种体系的促进剂与硫黄用量大致如表1-87所示。

##### 1. 普通硫化体系

普通硫化体系又称传统硫化体系，是采用高量硫黄与低量促进剂配合的硫化体系。其硫化胶的多硫交联键高达70%以上，而单硫键则

表1-87 不同硫化体系的  
硫黄和促进剂用量

硫化体系	硫黄，份(重量)	促进剂，份(重量)
普通硫化体系	2.0~2.4	1.2~0.5
半有效硫化体系	1.0~1.7	2.5~1.2
有效硫化体系	0.4~0.8	5.0~2.0

较少。由于多硫键的键能低，稳定性不好，硫化胶的耐热、耐老化性能较差，即使加入大量防老剂也无济于事，但是这种硫化胶的综合物理机械性能较好。

硫黄于室温下易溶于天然橡胶中，并随温度升高溶解度增大。含高量硫黄的天然橡胶胶料，在贮存中易喷霜，影响成型加工，在高温下硫化易产生返原。

天然橡胶采用硫黄硫化，硫黄标准用量为2.75份，其国内外的基本配方见表1-88~表1-90。

表1-88 国内天然橡胶纯胶基本配方

基本配方	用量, 份	工 艺 要 点
生 胶	100	在(150~160)×32mm的开炼机上加入生胶300g, 辊温保持50~60°C, 在14分钟内混合完毕。硫化温度为 $142 \pm 1^\circ\text{C}$ 。硫化时间取20、30、40、50分钟四个硫化点, 硫化压力在2.0MPa(20kgf/cm <sup>2</sup> )以上。硫化胶性能指标见表1-50~表1-52
硫 黄	3.0	
氧化 锌	5.0	
促进剂M	0.7	
硬 脂 酸	0.5	
合 计	109.2	

表1-89 国外天然橡胶纯胶基本配方

基本配方	ISO	ASTM		马来西亚橡胶院	马来西亚
		1A	2A		
生 胶	100	100	100	100	100
氧化 锌	6.0	6.0	6.0	5.0	3.0
硫 黄	3.5	3.5	3.5	2.5	2.5
硬 脂 酸	0.5	0.5	0.5	1.5	2.0
促进剂M	0.5	0.5	—	—	—
促进剂DM	—	—	—	—	0.7
促进剂TBBS	—	—	0.7	—	—
促进剂CZ	—	—	—	0.5	—
防 老 剂D	—	—	—	—	1.0
合 计	110.5	110.5	110.5	109.5	109.2
硫化条件	140°C×40min	140°C×40min	135°C×20、30、40、60min	143°C	138°C×60min

表1-90 国外天然橡胶填充炭黑标准试验配方

配方组分	ISO	ASTM	马来西亚 <sup>①</sup>	配方组分	ISO	ASTM	马来西亚 <sup>①</sup>
天然橡胶	100	100	100	促进剂DM	—	—	0.7
氧化 锌	6.0	5.0	5.0	防老剂D	—	—	1.0
硬 脂 酸	2.0	2.0	3.0	芳香烃油	—	—	3.0
硫 黄	2.25	2.25	2.5	合 计	144.95	144.95	165.2
高耐磨炭黑	35	35	50	硫化条件	140°C×10、20、40、80min		138°C×60min
促进剂TBBS	0.7	0.7	—				

①物理机械性能见表1-49。

鉴于使用高量普通硫黄（可溶性硫黄）的胶料易喷霜，硫化时，特别是在高温下出现返原，因此，许多橡胶制品逐步使用不溶性硫黄代替（或部分代替）普通硫黄以解决上述问题。胎体配方使用不溶性硫黄能提高胶料半成品的物理机械性能，如拉伸强度、300%定伸应力、硬度和弹性以及成品布层间的附着力，帘线抽出强度和附胶情况也有所改善。胎面胶使用不溶性硫黄可以改善磨耗。

使用不溶性硫黄时应注意下列事项。

（1）含不溶性硫黄的胶料硫化速度较快，门尼焦烧时间缩短，应注意加工过程中的焦烧问题。混炼加硫黄时温度不宜超过其混炼的临界温度（118℃）。

（2）不溶性硫黄贮存时应避免与碱性材料或能释放出氨的原料如次磺酰胺类促进剂一起放置。贮存温度不宜高于40℃，以防变质。

## 2. 有效硫化体系

当要求制造在高温条件下不发生硫化返原现象以及具有良好的耐高温、耐老化性能的胶料时，采用有效硫化体系（EV）比较好。所谓有效硫化体系，即采用高量促进剂和低量硫黄的硫化体系，或使用硫黄给予体的体系。有些硫黄给予体既是硫化剂，又是促进剂，例如秋兰姆促进剂TMTD，只须加氧化锌和硬脂酸便可以进行硫化。而N,N'-二硫化二吗啡啉硫黄给予体则是不活泼的，不能单独使用，需要加入促进剂和活化剂才能进行硫化。有效硫化体系硫化胶的交联键主要是单硫键，其硫化胶与普通硫化体系的硫化胶相比，前者初期性能较差，但经受热或老化后，物理机械性能保持较好，甚至有所改善，而后的物理机械性能急剧下降。

对于要求低蠕变速率、高弹性，低生热以及耐热优良的制品，推荐采用可溶性有效硫化体系。该体系中的促进剂、活化剂和硫黄在橡胶中是完全溶解的，能均匀混合。硫黄配合量为0.6~0.7份，氧化锌3.5~5份，不能使用硬脂酸，因为它与氧化锌作用生成难溶的硬脂酸锌。可使用2-乙基己酸和环烷酸或者它们的盐，可溶性有效硫化体系的性能及其与其它体系比较见表1-91。

表1-91 不同硫化体系引擎衬垫胶料配方及性能对比

	普通体系			可溶性EV	EV	过氧化物
	A	B	C	D	E	F
天然橡胶(SMR5)	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	5
半补强炉黑	50	—	—	50	50	50
快压出炉黑	—	45	45	—	—	—
环烷油	10	10	10	—	—	—
硬脂酸	2	2	2	—	2	—
2-乙基己酸锌	—	—	—	1	—	—
防老剂	2 <sup>①</sup>	1.5 <sup>②</sup>	1.5 <sup>②</sup>	2 <sup>②</sup>	2 <sup>②</sup>	2 <sup>②</sup>
抗臭氧防老剂HPPD	—	1.5	1.5	—	—	—
硫黄	2.5	2.25	2.25	0.6	0.25	—
硫化剂DTDM	—	—	1.0	—	—	—
促进剂DM	1.0	1.0	1.0	—	—	—
促进剂DPG	0.1	0.2	0.2	—	—	—
促进剂DBS	—	—	—	1.5	2.1	—
促进剂TBT D	—	—	—	0.6	—	—
促进剂TMTD	—	—	—	—	1.0	—
过氧化二异丙苯	—	—	—	—	—	2.5

续表

	普通体系			可溶性EV	EV	过氧化物
	A	B	C	D	E	F
硫化条件, 150°C × min	15	15	15	30	60	100
硫化胶物理机械性能						
硬度(IRHD)	54	58	64	59	61	57
拉伸强度, MPa	24	25	26	25	25	22
100%定伸应力, MPa	1.4	1.7	2.4	1.6	1.7	2.0
扯断伸长率, %	570	520	475	500	505	330
回弹率, (50°C) <sup>⑤</sup> , %	87	85	88	85	78	86
古德里奇屈挠生热, °C	F	F	35	25	27	27
古德里奇屈挠变形 <sup>⑥</sup> , %	—	—	28	12	8	8

硫化胶老化后 (100°C × 5d) 性能变化<sup>③</sup>

硬度变化(IRHD)	+6	+5	+6	+5	+3	-3
拉伸强度变化率, %	-65	-41	-45	-14	-15	-42
扯断伸长率变化率, %	-57	44	-53	-17	-13	-22
压缩永久变形 <sup>④</sup> , %						
70°C × 22h	29	26	21	13	10	5
100°C × 22h	48	46	51	31	18	9
125°C × 22h	60	63	63	42	26	15

① 万香胺混合物。

② TMQ。

③ 热空气老化箱老化。

④ BS903A6。

⑤ 邓录普 Tripsometer。

⑥ 120°C, 静态应力 2.04 MPa, 偏差 ± 5.05 mm, 25 Hz, 2 小时。

### 3. 半有效硫化体系

半有效硫化体系是介于普通硫化体系和有效硫化体系之间的硫化体系。该体系兼具有效和普通硫化体系之优点, 即硫化胶的拉伸强度、耐磨性、耐疲劳性接近普通硫化体系, 生热和压缩永久变形则接近有效硫化体系, 硫化返原和耐老化性能居两者之间。各种硫黄硫化体系配方及其硫化胶的性能见表 1-92。

#### (二) 硫黄给予体硫化体系

天然橡胶硫黄给予体硫化体系中常用的硫黄给予体有秋兰姆类和二硫代二吗啡啉(DTDM)。

秋兰姆类如二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、二硫化四乙基秋兰姆(TETD)和四硫化四甲基秋兰姆(TMTT)等, 因在标准硫化温度下能释放出活性硫, 故可作为硫化剂, 使胶料不加硫黄即可进行硫化, 即所谓“无硫硫化”。

用秋兰姆作硫化剂时, 一般使用二硫化四甲基秋兰姆。因为二硫化四乙基秋兰姆硫化速度慢。四硫化秋兰姆的硫化性能与二硫化秋兰姆和少量硫黄并用的体系相似, 硫化起步快, 硫化胶的压缩永久变形优于二硫化秋兰姆, 但耐热性能有所下降。

使用秋兰姆的胶料有易喷霜和焦烧时间短的缺点。

二硫化二吗啡啉(DTDM)常用于半有效和有效硫化体系。在硫化中, DTDM 完全取代硫黄时, 形成有效硫化体系; 若取代部分硫黄, 则形成半有效硫化体系。配合 DTDM 的天然

表1-92 各种硫黄硫化体系配方及其硫化胶的性能

配 方 和 性 能	普通体系	半有效体系		有效体系
硫 黄	2.5	1.2	1.5	0.33
促 进 剂 CZ	0.5	1.8	—	3.0
促 进 剂 MBS	—	—	0.6	—
硫化促进剂TMTD	—	—	—	2.0
硫黄给予体DTDM	—	—	0.5	—
门尼焦烧(120°C) $t_b$ , min	18.5	16	26.5	8
硫化条件, 140°C×min	30	30	40	30
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	27.4(280)	28.7(293)	28.2(288)	26.1(266)
老化后拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.2(156)	23.8(243)	20.6(211)	23.2(240)
阿克隆磨耗指数	100	76	92	59
疲劳寿命(NRPA环形试片, 屈挠0~89%), 千次	162	120	130	50
古德里奇屈挠内部生热(120°C已损坏), min	27	84	—	>120
压缩永久变形(70°C×24h变形25%), %	31	18	—	13

注: 基本配方为烟胶片 100, 操作油 4, 防老剂 2, 氧化锌3.5, 硬脂酸2.5, 高耐磨炉黑50, 硫化体系见表。

橡胶胶料的焦烧时间长, 不喷霜, 不污染, 硫化胶物理机械性能良好。

在全天然橡胶胎面胶配方中, 使用DTDM半有效硫化体系的胶料贮存稳定性好, 硫化胶耐磨性能、动态性能、耐老化性能、抗返原性能和屈挠性能都明显提高, 见表1-93。

表1-93 全天然橡胶胎面胶用DTDM半有效硫化体系与普通硫化体系性能比较

配方和性能	普通硫化体系	DTDM半有效硫化体系	配方和性能	普通硫化体系	DTDM半有效硫化体系
天然橡胶	100	100	500%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	23.7(242)	25.5(260)
氧化锌	5	5	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	28.0(286)	29.3(299)
松 焦 油	4.5	4.5	扯断伸长率, %	588	568
硬 脂 酸	4	4	硬度(邵尔A)	60	64
中超耐磨炉黑	40	45	撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	96.1(98)	117.7(120)
槽法炭黑	7	—	磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.212	0.193
防老剂 A	—	1	德墨西亚屈挠 <sup>②</sup>		
防老剂4010NA	1	1	4万	0.3/10	—
防老剂BLE	1.5	1	10万	6/10	0.7/10
石 蜡	1.2	1.2	20万	15万断	3/10
硫化剂DTDM	—	0.5	30万	—	9.5/10
硫 黄	2.5	1.5	老化后性能(100°C×48h)		
促进剂MBS	0.3	0.42	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.7(99)	15.5(158)
促进剂DZ	0.3	—	扯断伸长率, %	258	412
门尼焦烧(125°C), min	12.83	12.78	撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	28(28)	27(27)
抗返原性 <sup>①</sup> , %	59.2	67.5	德墨西亚屈挠		
硫化条件, 145°C×min	30	30	4万	2万断	0.2/10
硫化胶物理机械性能			10万	—	3/10
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.3(105)	12.1(123)	20万	—	9/10

①抗返原性 =  $\frac{180^\circ\text{C} \times 50\text{min}$  硫化后的300%定伸应力}{0.31MPa(45lbf/in<sup>2</sup>)蒸汽硫化的300%定伸应力最高值}

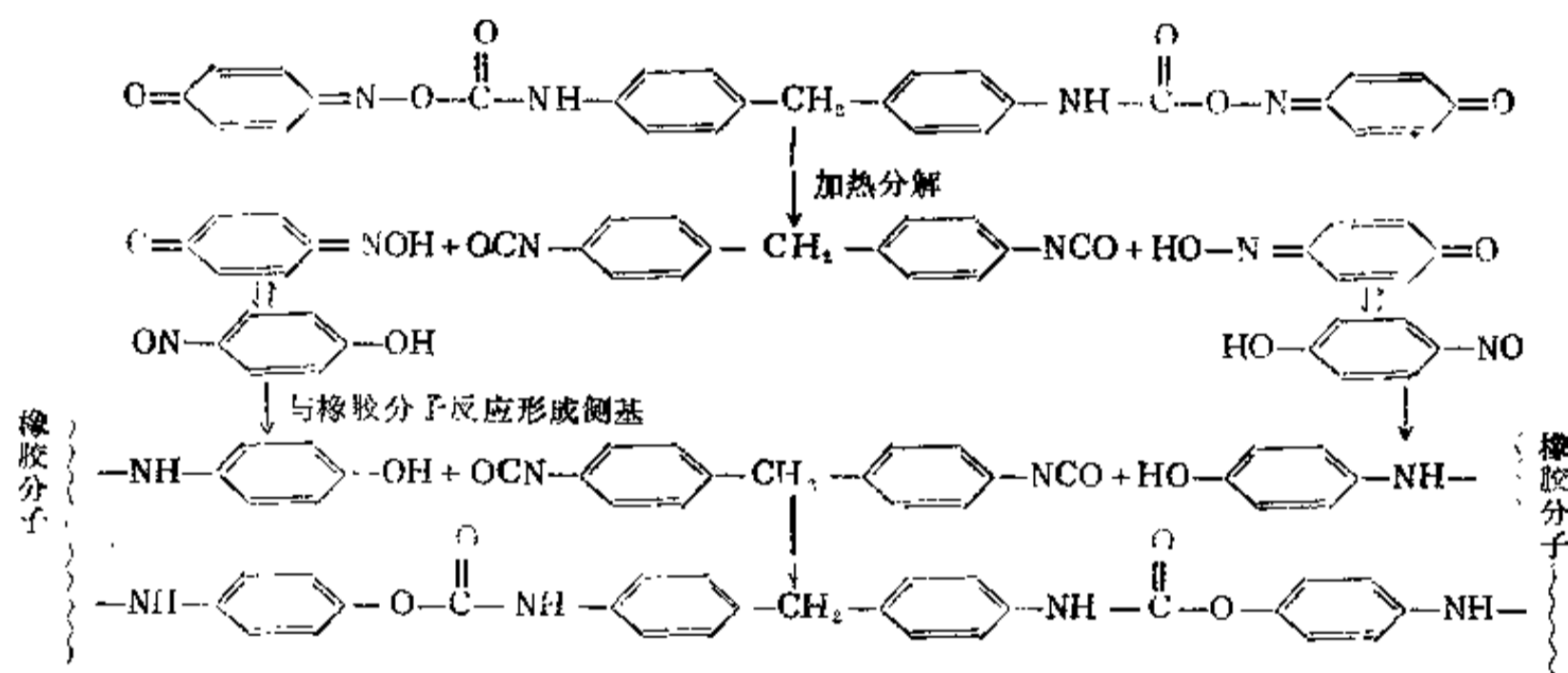
②屈挠级别0~10, 0无裂口, 二者之间以十分之几表示。

采用DTDM 硫黄给予体的半有效硫化体系可以提高天然橡胶与尼龙的粘合水平和物理性能，老化后的粘合性能和物理性能也得到改善。

DTDM 在半有效硫化体系中的用量：用于天然橡胶中，0.5份 DTDM 相当于1 份硫黄；用于天然橡胶/顺丁橡胶（70/30）并用体系中，相当于0.6~0.8 份硫黄；用于天然橡胶/顺丁橡胶（50/50）并用时，约相当于0.5 份硫黄。在各种配方中，DTDM 的用量不宜超过1 份。

### （三）氨基甲酸酯交联体系

氨基甲酸酯交联剂是二异氰酸酯（TDI、MDI）和对亚硝基苯酚的加成物（对醌单肟氨基甲酸酯）。该类化合物可在混炼时加入胶料中，在硫化条件下分解为母体化合物：对亚硝基苯酚和二异氰酸酯，前者与橡胶分子反应形成交联。其交联反应示意如下：



天然橡胶单独使用氨基甲酸酯交联时，交联速度比较慢，硫化胶物理性能偏低。与促进剂ZDMC配合可提高交联效率，并改善硫化胶的物理性能。促进剂ZDMC在硫化中起催化作用，加速硫化剂分解，促进氨基苯酚侧基形成。

氨基甲酸酯交联剂能赋予天然橡胶硫化胶良好的抗返原、耐热和耐老化性能。它具有普通硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系的许多长处，而且配合方便，加工安全（见表1-94）。

氨基甲酸酯与硫黄并用显示很高的协同效应，并用比在60/40~80/20范围内，协同效应最大。应用该体系的硫化胶的定伸应力显著提高。

在氨基甲酸酯交联体系中，加入少量氧化钙作干燥剂，除去胶料中的水分，有利于提高交联效率。

用氨基甲酸酯硫化的天然橡胶，不用防老剂便可获得良好的耐老化性能，若配合防老剂RD和MBZ（硫醇基苯并咪唑的锌盐），则效果更好。当需要提高耐动态疲劳性能时，可加入少量（<2份）对苯二胺类防老剂。

氨基甲酸酯可改善天然橡胶与帘线、织物、钢丝和其它材料的粘合性能，特别是该体系中存在游离的异氰酸酯时，效果更佳。适用于制备不易均匀硫化大型制品和高温下长期使用

表1-94 氨基甲酸酯交联体系与其它硫化体系的硫化胶物理机械性能比较

配 方 和 性 能	普通硫黄 硫化体系	半有效硫化体系	有效硫化体系	氨基甲酸酯交联体系	
				920	924
天然橡胶(SMR 5)	100	100	100	100	100
高耐磨炭黑	50	50	50	50	50
氧化 锌	5	5	5	5	5
软化剂(Reogen)	2	2	2	2	2
硬 脂 酸	1	1	1	1	1
硫 黄	2.5	2.5	2.5	—	—
促进剂M	0.5	0.5	—	—	—
促进剂TMTD	0.5	—	1	—	—
促进剂ZDMC	—	0.5	—	2	2
促进剂 NOBS	—	—	2.1	—	—
交联剂(Novor 920)	—	—	—	6.7	—
交联剂(Novor 924)	—	—	—	—	6.7
防老剂D	2.0	2.0	—	—	—
防老剂 AO-MB <sup>①</sup>	—	—	2.0	—	—
防老剂RD	—	—	2.0	2.0	2.0
防老剂AO-ZMB	—	—	—	2.0	2.0
氧化钙	—	—	—	3.0	3.0
硫化仪测定值(153°C)					
$t_2$ , min	2.3	4.0	5.8	5.0	4.7
$T_{90}$	57	51	54	47	44
$t_{90}$ , min	5	7.0	16.0	17.0	27.0
$T_{最大}$	63	54	58	50	47
182°C硫化1小时的返原, %	33	33	5	19	2
门尼焦烧(121°C) $t_5$ , min	9.5	12	30	23	25
硫化胶物理机械性能					
拉伸强度, MPa					
初 始	26.6	27.7	24.1	22.7	21.1
老化后(125°C×70h)	3.4	4.1	15.9	11.2	9.7
保持率, %	13	15	65	50	46
100%定伸应力, MPa					
初 始	2.1	1.4	1.3	1.6	1.5
老化后(125°C×70h)	2.1	2.6	1.6	1.7	1.5
300%定伸应力, MPa					
初 始	11.0	9.6	8.3	8.3	7.9
老化后(125°C×70h)	—	—	9.1	8.1	7.4
扯断伸长率, %					
初 始	490	600	550	550	530
老化后(125°C×70h)	150	140	440	385	393
硬度(邵尔A)					
初 始	66	62	65	65	68
老化后(125°C×70h)	76	68	64	66	68
压缩永久变形(70°C×22h), %	20	19	17	32	16

用的制品, 如载重车轮胎、飞机轮胎、码头护舷、大型胶辊、输送带等。

氨基甲酸酯硫化的天然橡胶胎面, 与普通硫化体系相比, 耐磨性低10~20%, 道路抓着性相当, 初期疲劳性能偏低, 添加防老剂后有显著改善, 老化和过硫后更优异。高温(130°C)下行驶性能稳定, 回弹率低5~10%, 生热较高。

使用双尿烷（二氨基甲酸酯）和促进剂PZ（二甲基二硫代氨基甲酸锌）硫化天然橡胶，它形成的交联键兼有多硫键的抗屈挠疲劳和过氧化物交联产生碳-碳键的热稳定性，而且水解稳定性优异。该体系的硫化速度比较慢，但是不产生返原，而且抗压缩永久变形小。

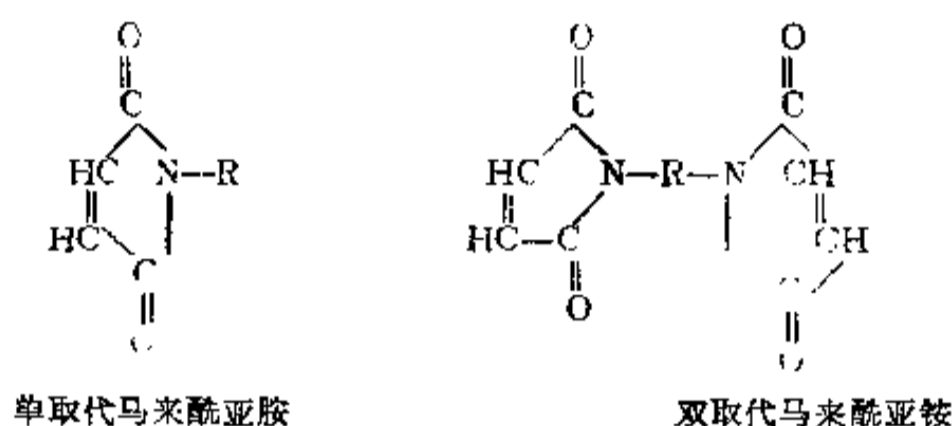
在该胶料中配入防老剂BLE和MBZ，可显著改善老化性能。使用氧化钙作干燥剂最合适。

用双尿烷-硫黄并用硫化体系时，胶料随着硫黄用量增加，硫化速度加快。硫化胶定伸应力提高，抗割口增长改善，但是，滞后损失增大和生热增高。

双尿烷硫化体系适用于长时间硫化的厚壁橡胶制品，例如胶辊外层胶、织物胶毯、码头护舷、大型引擎垫、实心胎、越野汽车轮胎和长途载重汽车轮胎等。

#### （四）马来酰亚胺硫化体系

马来酰亚胺硫化剂属于高温型硫化剂，硫化胶的抗返原性和热稳定性好。可作为硫化剂使用的马来酰亚胺化合物的通式是：



可作为硫化剂的双马来酰亚胺主要有 *N,N'*-间苯撑双马来酰亚胺、4,4'-甲撑双马来酰亚胺、2,6-二叔丁基-4-(马来酰亚胺基甲基)苯酚以及4,4'-二硫代双苯基马来酰亚胺等。其中以二硫代双苯基马来酰亚胺和间苯撑双马来酰亚胺的效果最好。单马来酰亚胺的硫化效果一般不如双马来酰亚胺。

用促进剂DM、交联剂DCP（过氧化二异丙苯）和硫化剂DTDM作4,4'-甲撑双马来酰亚胺（BMI）的引发剂组成天然橡胶的硫化体系，与普通硫黄硫化体系硫化天然橡胶的性能对比，见表1-95。

用双马来酰亚胺硫化的天然橡胶硫化胶具有抗返原性和耐热性好，压缩永久变形小之优点，还可提高天然橡胶/丁苯橡胶并用胶与丁基橡胶以及天然橡胶与玻璃纤维的粘合。采用BMI/DCP体系硫化的天然橡胶有两大优点：①可以实现高温短时间硫化；②在高温下不产生返原。

马来酰亚胺与硫黄并用，可提高交联效率和硫化胶的耐高温性能。并用体系的硫化胶含少量单硫键和双硫键以及含大量耐热良好的马来酰亚胺交联键。

#### （五）过氧化物硫化体系

天然橡胶可以用有机过氧化物硫化。最常用的有机过氧化物为过氧化二异丙苯。硫化胶形成的交联键为碳-碳键。硫化胶具有好的热稳定性和优异的耐高温老化性能，蠕变小，压缩永久变形小，动态性能好。抗返原性好。缺点是胶料硫化速度慢，易焦烧，硫化胶热撕裂强度低，与抗臭氧剂不相容，硫化模型易积垢。

采用以*N*-亚硝基二苯胺作为自由基捕捉剂，以过氧化物作为引发剂的间苯撑双马来酰亚胺配合的胶料，可以满意地控制胶料的硫化特性，而且硫化胶的性能与采用通常的过氧化物硫化胶相同，见表1-96。

该硫化体系的优点是，硫化周期短，可用于注压成型，不污染模型。

#### （六）三嗪类硫化体系

表1-95 BMI硫化体系与普通硫化体系硫化天然橡胶的性能对比

配方编号	1	2	3	4
配方与性能				
硫 黄	2	—	—	—
促进剂DM	1	—	0.8	—
促进剂D	0.2	—	—	—
交联剂DCP	—	0.3	—	—
硫化剂BMI	—	3.5	3.5	3.5
硫化剂DTDM	—	—	—	0.8
硫化条件, 153°C × min	10	20	40	40
硫化胶性能				
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	25.5(266)	19.4(198)	12.1(123)	16.1(164)
扯断伸长率, %	535	420	400	420
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.1(22)	1.6(16)	1.1(11)	1.5(15)
扯断永久变形, %	24	12	13	10
硬度(邵尔A)	62	59	56	58
硫化条件, 170°C × min	5	5	20	20
硫化胶性能				
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.4(229)	20.2(206)	15.4(157)	12.4(126)
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	1.9(19)	2.0(20)	1.6(16)	—
扯断伸长率, %	536	376	408	386
扯断永久变形, %	23	9	9	9
硬度(邵尔A)	58	60	58	57

注: 基本配方为天然橡胶 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 高耐磨炉黑 40, 硫化体系见上表。

表1-96 过氧化物与马来酰亚胺并用的硫化胶性能

配方与性能	过氧化物体系	并用体系	配方与性能	过氧化物体系	并用体系
天然橡胶(SMR5L)	100	100	硫化胶物理机械性能		
半补强炉黑	25	25	拉伸强度, MPa	16.3	19.2
过氧化二异丙苯	2.5	0.5	100%定伸应力, MPa	1.31	1.35
间苯撑双马来酰亚胺	—	3.0	扯断伸长率, %	340	355
N-亚硝基二苯胺	—	0.2	邓录普回弹率, %	87	85
门尼焦烧(120°C)t <sub>90</sub> , min	10.0	52.0	压缩永久变形, % (70°C × 24h)	4	4
硫化条件, 160°C × min	40	30	古德伊奇生热, °C	11	14

三嗪硫化剂硫化的天然橡胶具有独特的效果, 适用于含炭黑等补强填料的胶料, 硫化速度快, 交联效率高, 硫化胶抗动态疲劳性能好。该类品种有聚(2-二乙氨基双-4,6-二硫醇基三嗪)、聚(2-六亚甲基双-4,6-二硫醇基三嗪)和聚(2-N-甲基环己基氨基双-4,6-二硫醇基三嗪)。

三嗪硫化剂单用于天然橡胶硫化时, 反应活性低, 需并用能产生自由基的引发剂, 例如偶氮化合物、有机过氧化物和二硫化苯并噻唑(DM)等。并用引发剂后, 硫化速度加快, 交联效率提高, 硫化胶的耐老化性能大大改善。三嗪硫化剂并用引发剂的硫化胶物理机械性能见表1-97。

表1-97 三嗪硫化天然橡胶的物理机械性能

引发剂 DCP ①	2	2	硫化胶老化后性能 (100°C × 7d)	101	51
三嗪硫化剂 ②	3				
硫化条件, 170°C × min	40	40			
硫化胶物理机械性能					
拉伸强度, MPa	16.1	11.4			
扯断伸长率, %	350	257	拉伸强度保持率, %	94	125
硬度 (邵尔 A)	56	55	扯断伸长率保持率, %	+6	-6
压缩永久变形, %	21	13.1	硬度 (邵尔 A) 变化	21	13.1
			压缩永久变形, %		

注: 基础配方为天然橡胶 100, 高耐磨炉黑 50, 硬脂酸 2, 氧化锌 5, 防老剂 1。

①过氧化二异丙苯。

②2-二丁基氨基-4, 6-二硫醇基均三嗪。

## 二、促进剂

天然橡胶选用促进剂时应考虑下列二点。

(1) 硫化临界温度 临界温度是硫化促进剂在硫化过程中开始起促进作用的温度。几种促进剂在天然橡胶中的硫化临界温度见表1-98。

表1-98 几种促进剂在天然橡胶中的硫化临界温度

硫化促进剂	临界温度, °C	硫化促进剂	临界温度, °C
丁基黄原酸锌	100	二苯胍	140
二硫化四甲基秋兰姆	105~120	二硫化二苯并噻唑	130
硫醇基苯并噻唑	125		

临界温度低的促进剂易焦烧, 但反应速度快; 临界温度高的促进剂不易焦烧, 在较高温度下才起反应。对于厚壁制品, 为了防止胶料早期焦烧, 一般使用临界温度较高的促进剂。

(2) 活性 硫化促进剂的活性是指缩短胶料正硫化时间的能力。一般用正硫化时间表示。常用促进剂在天然橡胶中的活性见表1-99。

表1-99 常用促进剂在天然橡胶中的活性

促进剂的活性	促进剂类型	在150°C正硫化时间, min	促进剂的活性	促进剂类型	在150°C正硫化时间, min
超强促进剂	二硫代氨基甲酸盐类; 秋兰姆、黄原酸盐类	5~10	中等促进剂	胍类、硫脲类、某些 醛胺类	30~60
强促进剂	噻唑类、某些胍胺类	10~30	弱促进剂	一部分醇胺类、胺类	
			后效性促进剂	次磺酰胺类	

不同促进剂在天然橡胶纯胶胶料和含50份高耐磨炉黑胶料中的焦烧 (121°C) 时间比较见表1-100。

各类促进剂在天然橡胶配合中的特性如下。

### 1. 二硫代氨基甲酸盐类

天然橡胶用超速促进剂, 如二甲基二硫代氨基甲酸锌 (PZ)、二乙基二硫代氨基甲酸锌 (ZDC) 等, 硫化临界温度低, 易焦烧。对于噻唑类促进剂 M、DM 和次磺酰胺类, 均具

表1-100 不同促进剂对天然橡胶的焦烧时间比较

促 进 剂	焦烧时间, min	
	纯 胶 料	50份HAF炭 黑 胶 料
<i>N,N</i> -二异丙基苯并噻唑次磺酰胺(DIBS)	63	21
2,6-二甲基吗啉苯并噻唑-2-次磺酰胺(Santocure 26)	60+	27
<i>N</i> -氧二乙撑苯并噻唑-2-次磺酰胺(NOBS)	60+	24
90%NOBS专用与10%DM并用(NOBS 1)	60+	20
<i>N</i> -叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS)	60+	23
2-苯并噻唑- <i>N,N</i> -二乙基硫代氨基甲酸酯硫化物(Ethylac)	26	15
<i>N</i> -环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)	60+	20
二硫化苯并噻唑(DM)	73	12
2-硫醇基苯并噻唑(M)	12	9
一硫化四甲基秋兰姆(TMTM)	25	12
二硫化四乙基秋兰姆(TETD)	18	9
二丁基二硫代氨基甲酸锌(BZ)	5	4
二甲基二硫代氨基甲酸锌(PZ)	6	4
丁腈苯胺缩合物(促进剂808)	19	5
二苯胍(DPG)	16	10
二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)	13	6

有良好的活化作用。

## 2. 秋兰姆类促进剂

天然橡胶用超速促进剂,也可作硫化剂。秋兰姆一般用作第二促进剂,用以提高噻唑类和次磺酰胺促进剂的硫化速度。与次磺酰胺类促进剂并用时,初始能迟延硫化起步,但一旦硫化后,速度特别快。秋兰姆类与少量硫黄并用,作天然橡胶的半有效和有效硫化体系,以提高其硫化胶的耐热性能。

## 3. 噻唑类

天然橡胶最常用的促进剂,有促进剂M、DM和MZ等,其中促进剂DM是一种具有一定后效性的促进剂,具有快速促进作用,硫化平坦区很宽。

## 4. 次磺酰胺类

在天然橡胶中,促进剂CZ和AZ的焦烧时间最短,促进剂NOBS较长,促进剂DZ最长。几种次磺酰胺促进剂在天然橡胶标准配合胶料中的性能见表1-101;在炭黑配合胶料中的性能见表1-102。

表1-101 几种次磺酰胺在天然橡胶中的性能比较

性能 \ 促进剂	OTOS	DZ	NS	NOBS	CZ
门尼焦烧(MS, 120°C), min	16.1	41.6	34.2	31.9	26.3
正硫化时间 142°C × min	15	50	15	15	15
拉伸强度, MPa	29.9	23.8	33.2	31.8	33.7
300%定伸应力, MPa	4.2	1.6	5.1	3.2	6.1
扯断伸长率, %	749	900	746	806	731

注: 配方为天然橡胶(SMR20) 100, 硫黄 3.0, 氧化锌 5.0, 硬脂酸 0.5, 促进剂 0.7(变品种)。

表1-102 几种次磺酰胺在炭黑配合天然橡胶胶料中的硫化性能

性能 \ 促进剂	OTOS		DZ		NS		NOBS		CZ	
门尼焦烧(120°C), min	17.7		18.9		17.17		18.4		18.0	
硫化时间, 142°C × min	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
拉伸强度, MPa	25.3	22.6	24.4	28.9	20.3	27.9	30.5	27.6	28.9	27.0
300%定伸应力, MPa	18.4	20.0	8.3	16.0	16.3	19.0	15.2	19.0	12.8	19.2
扯断伸长率, %	430	371	816	518	534	450	547	441	562	432

注: 配方为烟胶片1号 100, 硫黄 3.0, 氧化锌 5.0, 硬脂酸 3.0, 半补强炭黑 50, 促进剂 1.2 (变品种), 松焦油 3.0, 防老剂A 1.0。

### 5. 嘧啶类

这类促进剂中, 适用于天然橡胶的有: 2-硫醇基-4-甲基嘧啶、2-硫醇基-4,6-二甲基嘧啶。其促进效能和焦烧安全性都较高, 硫化速度和硫化胶物理机械性能与噻唑类相似。

## 三、防焦剂

目前, 天然橡胶配方中广泛应用的防焦剂为 *N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺 (PVI), 用量为0.1~0.25份。它对硫黄硫化胶料, 尤其对次磺酰胺类促进剂-硫黄体系的防焦烧效果最显著, 噻唑类次之。PVI的功能是在加工温度下增加天然橡胶混炼的加工安全性和贮存稳定性, 减少加工过程的早期硫化(焦烧)现象, 提高密炼、压出、压延温度, 增加生产效率, 同时使返回胶料的焦烧安全性得以改进, 而PVI对胶料的物理机械性能和磨耗性能没有影响, 但对屈挠性能有所改善。

PVI对天然橡胶的有效和半有效硫化体系没有多大效果。

此外, 也可使用 *N*-亚硝基二苯胺、水杨酸、乙酰基水杨酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐等化合物, 但效果不如PVI理想。

## 四、防护体系

天然橡胶是高不饱和橡胶, 生胶及其橡胶制品在贮存和使用过程中, 受到氧、臭氧、紫外线以及其它活性物质的作用而发生降解, 拉伸强度损失, 橡胶链产生交联硬化。为防止天然橡胶降解, 添加防老剂是极有效的办法。良好的防老剂可以使橡胶制品的使用寿命提高几十倍。在静态应变条件下添加石蜡可以延迟制品龟裂; 在动态条件下使用对苯二胺类防臭氧剂或与石蜡并用有良好的防护作用。根据对制品物理机械性能的要求不同, 天然橡胶可选用不同的防老剂。

### (一) 胺类防老剂

天然橡胶最通用的一类防老剂。过去最常用的两个品种为防老剂A和D。目前已逐步被对苯二胺类衍生物所取代, 其中效果最高, 而又用得最多的是 *N*-苯基-*N'*-异丙苯对苯二胺 (4010NA)、其次是 *N*-苯基-*N'*-环己基对苯二胺、*N*-苯基-*N'*-(1,3-二甲基丁基)对苯二胺 (4020)、防老剂BLE等。防老剂4010NA具有抗臭氧、耐热、耐氧化、耐屈挠以及对有害金属有抑制作用。防老剂RD和AW也有良好的防护作用, 特别是防老剂RD对天然橡

胶能抑制较苛刻的氧化和热老化, 不喷霜, 对硫化无影响。以胎侧为例, 不同防老剂对天然橡胶性能的影响见表1-103。

表1-103 不同防老剂对胎侧胶硫化特性和物理机械性能的影响

性能 \ 防老剂	对比	DD	RD	OD	4020	4010NA	4030	DTPD	并用
门尼焦烧(121°C)									
$t_b, \text{min}$	86.0	60.8	77.4	86.0	67.2	58.5	44.3	68.2	60.5
$t_{35}, \text{min}$	94.8	67.0	84.2	93.4	73.0	63.0	47.0	75.5	66.0
最小粘度	39.0	36.0	37.3	37.0	36.0	36.8	37.0	35.8	40.9
硫化仪数据(150°C)									
$t_2, \text{min}$	13.7	10.2	11.7	14.2	11.7	10.7	9.5	10.8	10.7
$t_{80}, \text{min}$	27.8	17.0	18.8	22.7	19.2	18.0	16.2	18.7	17.7
最大扭矩, N/m	4.71	3.6	3.61	4.03	4.00	3.96	3.98	3.76	4.18
$t_{80} - t_2, \text{min}$	8.1	6.8	7.1	8.5	7.5	7.3	6.7	7.9	7.0
硫化胶性能(150°C硫化至 $t_{80}$ )									
硬度(邵尔A)	68	65	66	65	65	64	65	66	64
100%定伸应力, MPa	2.92	2.50	2.54	2.58	2.59	2.56	2.52	2.74	2.72
300%定伸应力, MPa	13.36	11.52	11.51	12.09	12.18	11.71	12.04	12.64	12.44
拉伸强度, MPa	21.01	20.21	18.99	20.85	19.82	20.19	20.51	19.47	21.19
扯断伸长率, %	456	495	461	495	485	479	499	461	501

注: 配方为天然橡胶 (SMR 5CV) 50, 顺丁橡胶 50, 高耐磨炉黑 20, 快压出炉黑 40, 芳香操作油 4, 氧化锌 8, 硬脂酸 1, 增粘剂 6, 混合蜡 2.5, 硫黄 2.2, 促进剂NS 0.8, 防焦剂PV1 0.25, 防老剂 (变品种) 4。

## (二) 酚类防老剂

酚类防老剂是天然橡胶的非污染性的不变色性最好的一类防老剂。主要品种有防老剂264 (2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)、苯乙炔化苯酚 (SP) 等。它们用作抗氧剂, 防护效能一般较胺类防老剂差。这类防老剂通常用于对老化防护要求不太高的, 不污染, 不变色的橡胶制品。

## (三) 键合型防老剂

又称反应性防老剂。能和天然橡胶键合的防老剂有对亚硝基二苯胺 (简称NDPA)。在混炼时将其加入胶料中, 硫化期间与天然橡胶分子反应, 发生键合。其初始防护效能略低于普通的优良防老剂, 但耐抽出性能大大提高。缺点是混炼时不易分散, 容易引起焦烧, 有损加工安全性。

另一天然橡胶的键合型防老剂是诺克拉G-1C[N-(3-甲基丙烯酰氧代-2-羟丙基)-N'-苯基对苯二胺]。其防护效能与防老剂4010NA相近似, 对胶料硫化特性没有影响, 耐热和耐抽出性优异, 抗臭氧性能优于防老剂4010NA。

马来酰亚胺衍生物中, 带有抗氧基团的化合物, 例如N-苯胺基苯基马来酰亚胺, 在天然橡胶中的抗氧效能与BLE和H的并用效果相当。

N-异丙基-N'-苯基醌二亚胺也是键合型的天然橡胶防老剂, 在混炼阶段加入到胶料中, 在硫化时与天然橡胶反应键合。硫化胶抗氧效能持久。这些化合物还可与促进剂M反

应，有迟延硫化，防止焦烧的作用。

#### (四) 蜡类防护

石蜡对天然橡胶有良好的静态抗臭氧性能，在胶料高于其熔点（50~60℃）时，很容易溶于橡胶中。胶料硫化时，石蜡溶于橡胶或留在橡胶中，以后迁移到表面形成一层保护层，阻止橡胶臭氧化。

微晶蜡的蜡点高于普通石蜡。在温度较高时，微晶石蜡不溶于橡胶中，因此，对橡胶仍有保护作用，因此，微晶石蜡比普通石蜡有较好的抗臭氧老化作用。

### 五、补强填充体系

#### (一) 炭黑

在天然橡胶的配合中，各种炭黑基本上都是适用的。由于天然橡胶具有高弹性、高强度、抗撕裂、耐屈挠，滞后损失小，加工性及粘合性良好等优点，适合于做各种橡胶制品。良好的橡胶制品的质量与所选用炭黑的性质是密切相关的。因此，必须根据对橡胶制品的性能和要求来选择炭黑。要求提高橡胶耐磨性能时，可加入超耐磨、中超耐磨和高耐磨炉黑；要求提高撕裂强度时，以槽法炭黑效果最好；要求提高定伸应力时，可选用高定伸炉黑；要求高弹性时，可选用细粒子炉黑、中粒子热裂法炭黑；要求加工性能良好时，可选用快压出炉黑、通用炉黑、全用炉黑。各种类型炭黑对天然橡胶胶料和硫化胶性能的评价见表1-104。

在同一制品中，其不同部位因功能不同，对炭黑的要求也不同，例如轮胎各部位选用炭黑如表1-105。

在选用炭黑时，要考虑炭黑的粒径、结构、表面活性和pH值。pH值影响硫化速度，因此，要根据炭黑的酸碱性（槽法炭黑的pH值在4以下，炉法炭黑在8以上）相应调节硫化体系用量。采用碱性炭黑时，要适当减少促进剂用量，采用酸性炭黑时，则要适当增加促进剂用量。

#### (二) 非炭黑填料

天然橡胶使用的非炭黑填料分补强型（如白炭黑）和非补强型两种。

##### 1. 补强型填充剂

补强型填充剂主要是白炭黑。它对天然橡胶胶料能提高抗撕裂强度、减少龟裂扩展，改善胶料与帘布的粘合性能；用于胎面可防止轮胎崩花掉块，改善轮胎与地面的抓着力和耐屈挠性能。

配合白炭黑的天然橡胶胶料发干、发硬，有迟延硫化作用，为此，通常添加胍类促进剂和乙二醇（或三乙醇胺）活性剂与噻唑类或次磺酰胺促进剂。氧化锌在第二段混炼时加入以增加胶料粘性，压出件光滑，且收缩小，加快硫化速度。硫化胶的拉伸强度、定伸应力、硬度和耐磨性都有所提高。

白炭黑用适量硅烷偶联剂预处理后，可以提高其填充的天然橡胶与丁苯橡胶、顺丁橡胶等并用胶料的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度，改善磨耗性能，减小压缩变形和生热。

##### 2. 非补强型填充剂

属于这类填充剂有重质碳酸钙、二氧化钛、滑石粉、陶土等。经过改性的活性碳酸钙有一定的补强性能。用偶联剂处理的陶土也有一定的补强作用，可以代替部分通用炉黑，与此同时，可以降低胶料的粘度，焦烧性能稍有改善，硫化胶拉伸强度稍有提高，生热降低，粘

表1-104 填充各种类型炭黑天然橡胶胶料性能的评价

性能	发黑品种	SAF	ISAF	HAF	MPC	FEF	FF	GPF	HMF	SRF	FT	MT
硫化胶性能 (27.8°C)												
本伯里密炼加工												
胶料最高温度, °C		115	115	118	98	118	103	111	101	98	99	96
胶料性能												
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)		72	60	51	51	48	38	38	35	33	28	26
门尼焦烧 (MS, 121°C), min		22	22	26	26	30	40	41	43	49	43	48
压出量, g/min		17.7	24.3	26.6	26.4	27.5	29.1	29.2	31.2	30.2	30.4	29.7
压出速度, m/min		5.4	6.4	6.0	6.5	7.5	6.8	7.2	7.1	7.4	6.0	5.9
收缩和膨胀												
辊筒压片收缩, %		28	26	23	40	21	36	26	37	37	63	54
压出机出片收缩, %		62.3	67.2	68.2	69.2	66.5	71.2	68.7	72.4	69.8	75.7	75.4
压出机压出膨胀, %		148	100	193	204	176	220	190	223	201	276	276
硫化胶性能 (121°C)												
400%定伸应力 <sup>①</sup> , MPa		23.4	22.2	22.9	14.4	21.9	14.3	13.3	14.5	19.5	6.1	6.6
拉伸强度 <sup>①</sup> , MPa		29.9	28.8	27.4	30.6	25.6	26.4	24.4	25.1	23.2	26.1	23.8
扯断伸长率 <sup>①</sup> , %		497	510	468	632	465	578	512	572	567	663	655
硬度 (邵尔A) <sup>①</sup>		62	61	50	57	59	54	57	52	52	46	45
回弹性 (26.7°C) <sup>①</sup> , %		46.7	47.7	55.3	48.7	59.0	58.7	61.3	62.7	64.3	85.7	68.3
撕裂强度 <sup>①</sup> , kN/m		168.7	158.6	143.6	165.2	117.1	125.7	113.9	109.3	95.2	89.1	74.4
古德里奇屈挠生热 <sup>②</sup> , °C		123.9	131.1	107.2	120	83.4	92.2	78.3	81.6	78.9	80.0	77.3
磨耗损失, g/h <sup>②</sup>		12.4	14.4	16.2	21.6	21.9	26.2	26.6	29.8	34.0	42.7	32.8
永久变形 <sup>②</sup> , %		11.2	12.0	9.4	14.8	4.8	8.6	4.2	5.2	4.6	9.4	8.4
体积电阻, MQ/cm <sup>3</sup>		0.0021	0.0013	0.08	14	861	1.0	4.2	408	2526	—	—
硫化胶性能 (121°C)												
400%定伸应力保持率, %		48	45	44	43	48	45	49	45	46	41	44
拉伸强度保持率, %		59	58	73	50	53	50	49	38	41	30	30
扯断伸长率保持率, %		130	136	136	129	121	130	111	113	118	127	128
回弹性保持率, %		132	123	110	113	115	114	116	111	108	113	112
撕裂强度保持率, %		49	49	50	40	52	57	50	40	45	27	37

续表

性能	炭黑品种	SAF	ISAF	HAF	MPC	FEF	FF	GPF	HMF	SRF	FT	MT
老化箱老化 (70°C×14d) 后性能 <sup>⑥</sup>												
400%定伸应力保持率, %		114	112	108	141	108	127	111	125	124	127	129
拉伸强度保持率, %		96	98	99	97	96	98	96	89	93	90	93
扯断伸长率保持率, %		88	89	93	79	91	89	90	83	87	95	93
硬度 (邵尔A) 变化, %		106	108	105	111	105	107	105	106	108	111	100
回弹率保持率, %		94	103	102	98	101	100	100	102	100	99	98
撕裂强度保持率, %		99	92	92	94	103	98	106	92	89	92	90
古德里奇屈挠生热 <sup>②</sup> , °C		132.7	128.9	119.4	78.4	78.7	78.3	25.6	71.6	69.4	67.2	65.6
永久变形 <sup>②④</sup> , %		13.0	16.2	4.2	15.0	3.4	3.6	3.0	2.2	2.4	1.8	2.6
磨耗损失 <sup>②④</sup> , g/h		15.0	17.6	19.1	21.7	24.2	27.5	29.0	31.1	36.8	50.1	62.9
体积电阻, MΩ/cm <sup>3</sup>		0.0623	0.0010	0.13	72	138	0.6	0.8	28	1401	—	—
硫化												
T <sub>90</sub> , °C		-5.5	6.1	-6.5	-6.6	-7.4	-7.1	-9.5	-8.8	-6.9	-12.1	-12.7
扭矩滞后 <sup>⑤</sup> , K×10 <sup>3</sup>		262	259	148	293	103	168	98	108	103	93	60
游离硫 <sup>③</sup>		0.31	0.28	0.29	0.56	0.28	0.38	0.34	0.42	0.43	0.38	0.53

注: 槽黑配方为天然橡胶 100, 氧化锌 8, 硬脂酸 2, 防老剂 (H与6-苯基-2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉之混合物) 1, 防护蜡 6, 硫黄 2.5, 促进剂CZ 0.6, 炭黑 50, 本伯里密炼机混炼;  
炉黑配方为天然橡胶 100, 氧化锌 8, 硬脂酸 2, 防老剂 (H与6-苯基-2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉之混合物) 1, 防护蜡 6, 硫黄 2.25, 促进剂CZ 0.5, Vullrol 1, 炭黑 50。

- ①在137.8°C硫化40、60和80分钟的平均值。
- ②在137.8°C硫化60和80分钟的平均值。
- ③在137.8°C硫化60分钟。
- ④在137.8°C硫化30、40、60和80分钟的平均值。
- ⑤在137.8°C硫化20、30、40和60分钟的平均值。
- ⑥为初始值的%数。

表1-105 天然橡胶轮胎各部位炭黑的选用

部 位	选用炭黑品种	代 号	性能要求
胎 面 胶	高耐磨炉黑(HAF) 超耐磨炉黑(SAF) 中超耐磨炉黑(ISAF) 通用炉黑(GPF) 高结构中超耐磨炉黑(ISAF-HS) 新工艺炭黑(之一) 新工艺炭黑(之二)	N330 N110 N220 N299 N242 N339 N351	耐磨耗
帘 布 胶	快压出炉黑(FEF) 半补强炉黑(SRF) 低结构高耐磨炉黑(HAF-LS) 新工艺炭黑 低结构快压出炉黑(FEF-L) 高结构通用炉黑(GPF-HS) 高结构半补强炉黑(SRF-HS) 新工艺炭黑(SRF-NS-LM)	N550 N770  N351 N539  N765	抗撕裂, 高回弹率, 低生热
缓 冲 胶	快压出炉黑(FEF) 枪法炭黑 高耐磨炉黑(HAF) 低结构高耐磨炉黑(HAF-LS) 新工艺炭黑(之二)	N550  N330 N326 N351	抗撕裂, 粘合性能良好
胎 侧 胶	快压出炉黑(FEF) 通用炉黑(GPF)	N550 N660 N330	耐疲劳, 耐切割、耐刺扎、耐碾 在NR单用或与BR并用时
内 层 胶	快压出炉黑(FEF) 通用炉黑(GPF)	N550 N660	NR/11R或NR/SBR内层胶

合性能也有提高。

粒径不同的各种填充剂对胶料拉伸强度和撕裂强度的影响见表1-106。

表1-106 各种非炭黑填充剂对胶料拉伸强度和撕裂强度的影响

性 能 填充剂	粒 径 μm	填 充 剂 用 量					
		11.5份		23份		46份	
		拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m
重质碳酸钙	550	23.1	14.4	19.8	11.7	13.4	15.8
硫酸钡	500	23.6	20.7	19.6	18.6	13.8	—
碳酸镁	410	26.4	15.8	21.6	19.6	16.3	29.4
锌钡白	230	27.0	21.5	24.5	27.5	19.3	26.4
硬质陶土	200	26.5	18.6	23.5	19.6	18.2	57.8
普通氧化锌	130	27.0	31.3	25.0	59.9	18.0	78.4
细粒子氧化锌	90	26.9	56.9	27.6	73.5	21.8	13.7
改性陶土	60	29.9	6.8	38.4	10.9	26.0	—
沉淀硅酸钙	43	27.7	55.9	25.0	69.7	—	—
沉淀二氧化硅	25	28.7	71.6	26.0	82.3	—	—

## 六、塑 解 剂

天然橡胶的弹性高，硬度也高，烟胶片、绉胶片的硬度一般都在60以上，一般均需先对生胶进行塑炼，增加可塑性后，再进行混炼加工，采用机械塑炼或热塑炼法，效率低又费时。以往塑炼一般加入促进剂M和DM进行塑解，但效果不理想。添加化学塑解剂可以提高生胶塑炼的效果，缩短塑炼时间，既节能又提高了机械效率。天然橡胶常用的塑解剂有以下几种。

(1) SJ-103 系五氯硫酚加活化剂和分散剂的混合物，其性能与国外产品 Renacit VI 相当。是天然橡胶的优良专用塑解剂。它不受促进剂、增塑剂、氧化锌等配合剂的干扰。对胶料的硫化速度及硫化胶的物理机械性能无不良影响。它在密炼机和开炼机塑炼时都能使用。开炼机塑炼的适宜温度为50~70℃；密炼机密炼的温度为130~150℃。一般用量为0.1~0.3份。

使用硫酚类塑解剂时，促进剂M和DM与其有协同作用，加速塑解效应；酚类、二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆以及次磺酰胺（NOBS除外）等促进剂对塑解都有一定抑制作用。硫黄、防焦剂PVI和NDPA、防老剂等对塑解剂也有一定的抑制作用。混炼加料时要注意。

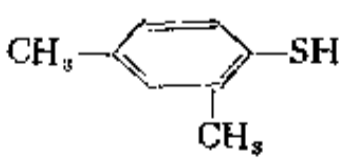
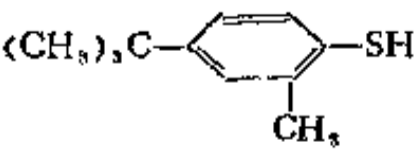
(2) 12-I 其化学名称为2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物。国外同类产品为 Pepton 22。在天然橡胶中分散容易，对胶料的硫化速度和硫化胶的物理机械性能没有影响。密炼机混炼温度以120℃以上为宜。用量为0.1~0.3份。国产的一些塑解剂品种见表1-107。

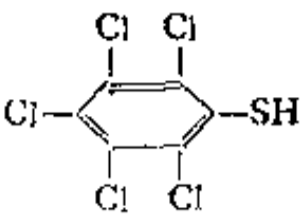
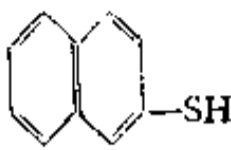
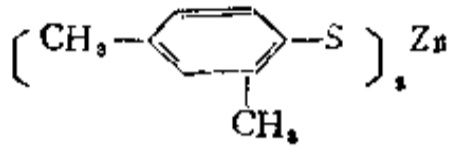
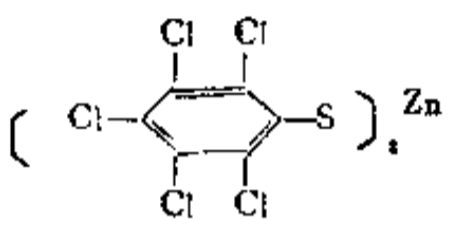
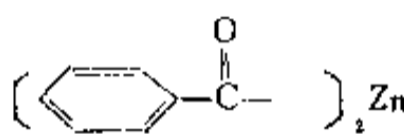
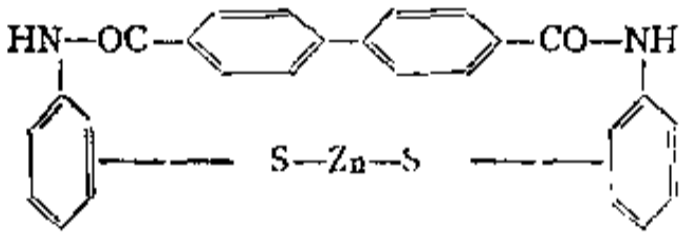
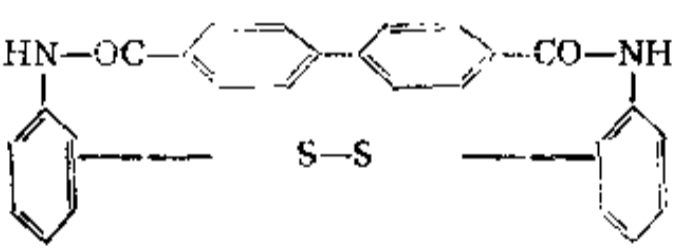
表1-107 国产部分塑解剂品种

产品牌号	主 要 组 分
SJ-103	五氯硫酚 + 活性剂 + 分散剂
12-I	2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物
12-II	五氯硫酚
12-V	五氯硫酚的混合物
塑解剂R <sub>1</sub>	五氯硫酚 + 活化分散剂
塑解剂R <sub>2</sub>	五氯硫酚锌盐(66%) + 活性硬脂酸 + 石蜡
塑解剂R <sub>3</sub>	五氯硫酚锌盐(66%) + 活化剂
塑解剂R <sub>4</sub>	五氯硫酚锌盐(75%) + 活性硬脂酸 + 石蜡

国外常用的塑解剂品种见表1-108。

表1-108 国外常用的塑解剂品种

主要化学组成	结 构 式	商品牌号	生 产 厂
二甲基硫酚		RPA3 ガムソル No.3	Du Pont Co. (美国) 大協ゴム精工株式会社 (日本)
2-甲基-4-叔丁基硫酚		Pitt Consol 646	P. C. Chem Co. (美国)

主要化学组成	结 构 式	商品牌号	生 产 厂
五氯硫酚		RPA 6 Renacit 5	Du Pont Co. (美国) Bayer (联邦德国)
$\beta$ -萘硫酚		TBN RPA 2	ICI (英国) Du Pont Co. (美国)
二甲基硫酚锌盐		RPA 5 Pitt Consol 651	Du Pont Co. (美国) P.C. Chem Co. (美国)
五氯硫酚锌盐		Renacit 4 Endor	Bayer (联邦德国) Du Pont (美国)
磺代苯甲酸锌		Robac TB2 ザンタイザ No2	Robinson (英国) 三新 (日本)
邻苯甲酰氨基硫酚锌盐		Pepton 65 ノクタイザー-S2	A-Cyanamid (美国) 大内 (日本)
2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物		Pepton 22 Peptisant 10 ノクタイザー-SS	A-Cyanamid (美国) 川口 (日本) 大内 (日本)
2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物 + 活性剂	—	Pepton 44 ノクタイザー-SK	A-Cyanamid (美国) 大内 (日本)
2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物 + 邻苯甲酰氨基硫酚锌盐	—	Pepton 65 ノクタイザー-SM	A-Cyanamid (美国) 大内 (日本)
五氯硫酚 + 活性剂 + 分散剂	—	Renacit 7	Bayer (联邦德国)
不饱和脂肪酸锌盐 + 活性剂	—	Renacit 8	Bayer (联邦德国)
五氯硫酚 + 活性剂	—	Renacit 9	Bayer (联邦德国)

## 七、粘 合 体 系

影响天然橡胶粘合的因素很多,以钢丝轮胎制造为例,影响天然橡胶与钢丝粘合因素除包括材质、钢丝帘线的结构编织及方法、表面镀层、胶料配方、炼胶工艺、轮胎设计、成型精度、硫化条件、环境因素等外。各种粘合体系也不一样。

### (一) 钴盐粘合体系

有机钴盐能增进胶料与镀铜钢丝的粘合,增加胶料塑性,并适当提高焦烧安全性,钢丝附胶良好。同时钴盐胶料对钢丝表面的黄铜镀层的适应性也较大。钴盐赋予胶料很高的初始粘合值,热空气老化后粘合保持率也很高,附胶等级与树脂粘合体系相当。缺点是老化系数低。含钴盐胶料对热老化和过硫极敏感。钴盐用量越大,胶料的老化性越差。钴盐体系对促进剂的选择也很敏感,一般以次磺酰胺促进剂较好。

### (二) 间甲体系

间甲体系是使用间苯二酚(亚甲基接受体)和甲醛给予体(次甲基给予体)按一定比例加入胶料中混合,使之反应生成树脂化合物,以增加胶料的粘合力。在间甲体系中有两种并用配合。

1. 胶粘剂A(促进剂H,亚甲基给予体)和胶粘剂RS(间苯二酚和硬脂酸以2:1比例生的共溶体,为亚甲基接受体)并用。该法粘合力较高,但在混炼排胶和压延过程中,胶粘剂RS分解放出具有刺激气味的气体。

2. 胶粘剂A和RE(间苯二酚-乙醛的缩合物)树脂并用,该体系在130~150℃下硫化能获得较佳的粘合效果,工艺上也较理想。只是胶料的老化性能和耐屈挠性能,特别是老化后的耐屈挠性能偏低。其物理机械性能见表1-109。

表1-109 胶粘剂A/RE胶料的性能

性 能	老 化 前 <sup>①</sup>	老 化 后 <sup>②</sup>
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.8(120)	—
500%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	24.0(245)	—
抗伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	26.0(265)	6.3(64)
扯断伸长率, %	550	105
老化系数(按抗张积计算)	—	0.046
硬度(邵尔A)	65	—
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	105(107)	33(34)
生热, °C	19	—
屈挠(取硫化30、45、60min的平均值)	9万次/未裂口	1万次/断
钢丝抽出, kN/根(kgf/根)		
硫化30min	0.80(82)	0.50(51)
硫化45min	0.79(81)	0.48(49)
硫化60min	0.75(76)	0.54(55)
附胶等级 <sup>③</sup>		
硫化30min	甲	甲
硫化45min	甲	甲
硫化60min	甲	甲

注: 胶料配方 天然橡胶 100, 氧化锌 10, 硬脂酸 2, 松焦油 6, 高耐磨炉黑 45, 促进剂DZ 1,2, 防老剂4010NA 2, 硫黄 3, 胶粘剂A 3, RE树脂 3。

①胶料硫化条件 137℃×30min。②老化条件 100℃×48h。③附胶等级 甲为100%, 乙为75%, 丙为50%, 丁为25%, 戊为0。④钢丝为39根胎身钢丝, 包埋深度为15mm, 夹具下降速度为300mm/min。

表1-110 加和不加钴盐的胶料性能

配方特点及性能	A组						B组					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
钴盐, 份	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
RS, 份	4.52	1.73	0	1.73	4.52	2.5	4.52	1.73	0	1.73	4.52	2.5
RII, 份	4.18	4.90	3	1.09	1.82	3	4.18	4.90	3	1.09	1.82	3
$T_{90}^{①}$ min	23	26	28.5	23.5	15.2	23.5	19.5	20	20	17	14.5	21
硫化胶性能												
300%定伸应力, MPa	16.08	16.18	15.59	13.43	15.20	15.10	16.67	16.38	15.98	14.22	14.80	15.49
拉伸强度, MPa	15.67	17.43	20.20	19.51	18.34	17.65	17.45	18.63	21.28	20.20	17.45	18.04
拉伸伸长率, %	10	320	370	380	350	340	320	340	390	400	340	340
硬度 (邵尔A)	80	77	71	70	76	75	81	79	74	75	80	80
方块抽出力, N/根	392	343	265	284	324	314	422	314	392	520	422	451
附胶等级	乙	丙	丁	丁	丙	丙	乙	丙	乙	乙 <sup>+</sup>	乙	乙
古德里奇生热, °C(20min温升)	13.5	12.0	10.5	12.6	11.0	12.0	7.5	7.5	12.0	13.5	13.5	13.5
老化后性能												
拉伸强度, MPa	12.84	11.47	19.41	19.71	11.57	17.26	17.75	15.88	17.06	17.45	18.24	17.45
扯断伸长率, %	160	160	299	320	179	280	260	240	289	280	280	280
硬度 (邵尔A)	86	83	71	81	81	81	85	83	80	80	86	82
抽出力保持率	1.10	1.26	1.19	1.10	1.00	1.16	1.02	0.84	0.95	0.86	0.95	0.89
钢丝动态试验后抽出力保持率	0.96	1.04	0.80	1.06	1.13	1.11	0.98	—	1.06	0.89	0.93	0.97

注: 配本配方为 天然橡胶 100, 硫黄 3.5, 防老剂 2.5, 促进剂 1.0, 氧化锌 7, 硬脂酸 0.5, 炭黑 45, 白炭黑 15, 软化剂 4.5, 钴盐 2 (或 0), RS、RII 变量。  
①H 型硫化仪测定。

### (三) 间甲白体系

间甲白是指间苯二酚与六亚甲基四胺促进剂H、白炭黑（简称HRH）的并用体系，它能有效地提高天然橡胶与镀黄铜钢丝帘线的初始粘合强度，而且钢丝表面附胶良好，耐热老化、湿热老化、蒸汽老化性能都较好。其缺点是胶料屈挠性能较差，扯断伸长率较小，白炭黑在混炼时粉尘飞扬较大。

该体系可加入天然橡胶中作为直接粘合体系，而与尼龙、人造丝、玻璃纤维、镀铜钢丝等进行粘合。其用量为：间苯二酚2.5~3.0份，促进剂H 1.6~2.0份，白炭黑15份。按此配合，附着力和胶料焦烧安全性之间达到良好的平衡。间苯二酚用量超过3份时，附着力仍有提高，但胶料焦烧安全性急剧下降。促进剂用量超过2份时，附着力下降。

### (四) 间甲白与钴盐并用体系

间甲白体系与钴盐并用会产生协同效应，它比单用钴盐或单用间甲白有更高的粘合力。在天然橡胶与镀黄铜钢丝粘合胶料的间甲白体系中加入钴盐，可以促进硫化，使胶料的正硫化时间缩短，定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率都增大，见表1-110。

### (五) 三嗪粘合体系

各种均三嗪衍生物对天然橡胶和镀黄铜钢丝帘线粘合有积极作用，如Vulcabond SW体系适用于半有效硫化体系，可改善耐氧老化性能，延长焦烧时间，减少喷硫；混炼工艺简单，便于操作；胶料屈挠性能较优。该体系对铜和铜合金粘合特别有效。最佳用量为：硫量2.5~3.5份，促进剂（用次磺酰胺类）0.7~1.1份，Vulcabond SW 1.5~2.0份。

## 第十一节 加工

### 一、塑 炼

天然橡胶在加工过程中，塑炼是很重要的一个阶段。尽管一些恒粘度天然橡胶，例如SMR CV和SMR GP等粘度低而且稳定，使用前无需塑炼。但是，大部分天然橡胶在混炼前都要进行塑炼，例如烟胶片、皱胶片，它们的硬度、弹性和粘度都很高，工艺性能差，通过塑炼可以降低其粘度，增进填充剂和配合剂的良好分散，增加可塑性，从而改善加工工艺性能，如降低压延胶料的收缩性和压出胶料的口型膨胀，改善胶料的成型粘性等。天然橡胶与粘度不同的其它胶种，如丁苯橡胶、丁二烯橡胶等并用时，塑炼同样起重要作用，必须使两种橡胶塑炼至相同的可塑度才能混合均匀，以保证良好的硫化胶性能。

#### (一) 机械塑炼法

天然橡胶在开炼机上或密炼机内借助机械的剪切作用使生胶主链断裂，并通过氧化降解促进断裂。天然橡胶是结晶性橡胶，生胶强度高，塑化比较快。

开炼机机械塑炼时，炼胶机辊筒速比在1:1.15~1.25之间，辊筒温度不宜超过50℃。塑炼温度低，橡胶易断链，塑炼效果好。机械塑炼耗能大，时间长。如果要使塑炼胶达到较低的粘度，则塑炼温度越低越好。一般每段塑炼时间控制在20分钟左右，经停放冷却后，再进行塑炼，这样反复数次，直至达到要求的粘度为止。

机械塑炼最常用的是薄通塑炼法，就是将生胶通过薄通落盘。待全部生胶落盘后，再填入两辊隙中，如此重复直到规定时间或数次时全部落盘。然后调整辊距至12~13mm，将生胶填入两辊距中连续从左到右和从右到左地切割例合三次以上，至规定时间为止。然后下片停放冷却，以备下一段混炼。

## (二) 开炼机化学塑解法

将天然橡胶填入两辊之间，加入塑解剂使其塑解。该法可将塑炼和混炼两过程合并进行。即在加入塑解剂2.5分钟之后，加入填充剂、增塑剂、氧化锌和加工助剂等。促进剂 M、DM 是一种弱塑解剂，可以提前加入。其它促进剂、硫黄、防老剂等则在混炼的后期加入，因为这些配合剂对塑炼有抑制作用。

## (三) 密炼机塑炼

生产厂采用密炼机塑炼时，常常使用促进剂 M、DM 塑炼。目前多采用二硫化物和硫酚类，如国产的 12-I (2,2'-二苯甲酰胺二苯基二硫化物) 和 SJ-103 塑解剂进行塑炼，用量为 0.1~0.2 份，密炼温度 130~160℃。为了使塑解剂快速、均匀分散，最好是将塑解剂与丁苯橡胶 (1:10) 制成母炼胶加入。塑炼和混炼可以采用二段，也可采用一段工艺。采用一段工艺要比二段工艺好。这样，总混炼时间可以缩短，节省能量，塑炼胶不用停放。此外，在橡胶粘度相对较高的情况下加入填充剂，特别是活性填充剂，有利于改善填料的分散性。采用一段混炼法，一般是在加入塑解剂的 0.5~1.0 分钟后加入除硫化剂和防老剂以外的其它配合剂。

## (四) 螺杆塑炼机塑炼法

螺杆塑炼机的塑炼特点是在高温下连续进行。生胶在螺杆塑炼机中受到螺杆的机械剪切作用，同时也受到螺杆与机身内壁的摩擦，产生大量的热能，加速氧化裂解，从而获得塑炼效果。

采用该法塑炼时，以机筒温度 95~110℃，机头温度 80~90℃为宜。机筒温度太高，超过 120℃以后，则排胶温度太高，胶片发粘（粘辊），不易补充加工。机筒温度低于 90℃时，则设备负荷增大，塑炼胶不均匀。

# 二、混 炼

## (一) 开炼机混炼

天然橡胶在开炼机上进行混炼作业时，先将塑炼胶压软，然后抽取辊筒间余胶，按顺序加入配合剂，即：生胶→固体软化剂→小料→炭黑、填充剂→液体软化剂→硫黄、超速促进剂→薄通→捣胶下片。

天然橡胶混炼时，辊筒速比一般控制在 1:1.08~1.25 之间，配合剂多时，速比可调至 1:1.04~1.07；配合剂少时，可调至 1:1.25。辊温一般为 50~60℃。前辊温度比后辊高约 5℃，胶料包前辊。

## (二) 密炼机混炼

密炼机混炼一般正常的加料顺序为：

生胶→小料、填充剂或 1/2 炭黑→1/2 炭黑→油类软化剂→排胶。

在加小料和大量填充剂时，应放松上顶栓，使其悬浮，以防止因粉尘飞扬而影响配方的正确性，并避免粉料结团。炭黑一般分两次加入。油类应在混入炭黑之后才加入，以防止打滑。

密炼容量过大、过小都不能使胶料得到充分的剪切、捏合，因而造成混炼不均匀。混炼一段填充系数取值为 0.48~0.75 之间，视密炼机情况而定。上顶栓压力一般控制在 0.6~0.8 MPa (6~8 kgf/cm<sup>2</sup>) 之间。密炼机转子速度愈高，混炼胶温度愈高，混炼时间则愈短，见表 1-111。

表1-111 转子转速对天然橡胶混炼时间、排胶速度的影响

转子转速, r/min	混炼时间, min	排胶温度, °C	转子转速, r/min	混炼时间, min	排胶温度, °C
20	10~13	120~140	60	3~5	150~170
40	7~9	120~140	100	1~2	160~180

天然橡胶/顺丁橡胶并用胶混炼时, 炭黑混入的速度要比全天然橡胶混炼时慢, 因此, 并用胶的炭黑一般采取一次加入的方式, 使胶料能迅速挤压, 如果炭黑需要分两次加入时, 则第一次加入量应多些, 以免初期容量不足, 影响混炼。粘度大的增塑剂, 如松焦油, 较易混入; 粘度小的增塑剂, 如锭子油、机油等则较难混入。

为使天然橡胶获得与顺丁橡胶相近的粘度和可塑度, 先将天然橡胶塑炼, 然后投入顺丁橡胶合炼2~3分钟, 再按投料顺序加入其它配合剂混炼。

天然橡胶/顺丁橡胶并用胶混炼时, 混炼温度随顺丁橡胶并用量增加而降低, 温度低对炭黑和其它配合剂的混入不利。为适应天然橡胶/顺丁橡胶并用胶混炼工艺的需要, 应适当增加混炼胶量, 并提高混炼温度, 特别是要保证投入炭黑前的胶温。冷却水的流量应比混炼全天然橡胶的小。排胶温度以130~140°C之间为宜。第二段混炼时, 为防止焦烧, 一般排胶温度应控制在120°C以下。

### 三、压 延

压延加工是将混炼胶压延成具有一定厚度、宽度和一定形状的胶片(如轮胎成型用的胶片、胶带, 胶管用的胶片, 力车胎胎面胶片和花纹鞋底胶片等), 或在织物(如帘布、帆布)上挂上一层薄胶。

天然橡胶的热塑性大, 收缩小, 压延工艺较易掌握。天然橡胶的另一特点是粘热辊, 压延时应控制好各辊筒的温度差, 以保证压延操作顺利进行。

帘布挂胶分贴胶和擦胶两种。

(1) 贴胶 贴胶时, 辊筒温度对质量有很大影响, 必须严格控制。全天然橡胶胶料或天然橡胶掺用30%丁苯橡胶进行帘布两面贴胶时, 辊温大致控制在: 辊<sub>1</sub>≈辊<sub>4</sub>=90~100°C, 辊<sub>2</sub>≈辊<sub>3</sub>=95~105°C。如果天然橡胶掺用10%顺丁橡胶进行贴胶, 则辊温应降低10°C。

(2) 擦胶 天然橡胶胶料粘附热辊, 胶片由一个辊筒转到另一个辊筒时, 后者的辊温应高些, 因此, 擦胶时, 辊筒温度一般为: 辊<sub>1</sub>=80~90°C, 辊<sub>2</sub>=90~100°C, 辊<sub>3</sub>=55~65°C。

### 四、压 出

天然橡胶的压出工艺较易掌握, 压出后半成品收缩性较小。为了保证胶料混炼均匀和胶料的热塑性, 使胶料易于压出, 并且压出物规格准确、光滑, 热炼可在两个机台上分两次进行。第一次热炼采用低温薄通法, 辊温在45°C左右, 辊距1~2mm; 第二次热炼时, 辊温在60~70°C, 辊距放宽至5~6mm。热炼后的胶料送至压出机压出。压出机温度一般为: 机筒温度50~60°C, 机头温度80~85°C, 口型温度90~95°C。

### 五、硫 化

天然橡胶胶料在定型成各种模坯或压延、压出或制成诸如轮胎等复杂形状制品后, 必须通过硫化才能获得所要求的性能制品。因此必须注意下列因素对硫化的影响。

(1) 胶料厚度 橡胶是不良导体, 热导性差, 因此要考虑胶料的热导性, 特别是制品厚度大于6mm时的硫化特性。

(2) 硫化温度 为了在尽可能短的硫化时间内生产出均匀物理性能的产品, 必须选择适当的硫化温度。天然橡胶的最适宜硫化温度为143℃。硫化胶的物理性能与硫化温度和硫化时间相互有关, 即硫化温度每提高10℃, 其反应速度提高1倍, 或者说硫化时间缩短一半。如果硫化时间降低10℃, 硫化时间必须延长1倍。

(3) 橡胶的热稳定性 天然橡胶的最安全硫化温度为150℃, 当硫化温度超过163℃时, 将会出现解聚, 导致严重返原, 硫化平坦线过分短促。

## 第十二节 应 用

天然橡胶由于综合性能良好, 可以单用作成各种橡胶制品, 也可与其它橡胶并用, 以改进其它橡胶性能, 如成型粘性, 拉伸强度等, 从而全面提高橡胶制品的性能。广泛应用于轮胎、胶管、胶带及各种工业橡胶制品。

### 一、轮 胎

天然橡胶可用于轮胎各个部件, 如胎面、胎体、胎侧等。配方举例见表1-112~表1-114。

表1-112 全天然橡胶(载重车)胎面配方及性能

天然橡胶	100	防老剂4010NA	2
硬脂酸	2.5	促进剂CZ	0.8
氧化锌	3.5	硫黄	?
中超耐磨炉黑	50	合 计	160.8

硫化胶物理机械性能(158℃×15min)		
拉伸强度, MPa(psi)		28.94(4200)
扯断伸长率, %		620
300%定伸应力, MPa(psi)		3.03(440)
硬度(邵尔A)		59
弧形撕裂强度, kN/m(lbf/in)		114(650)

表1-113 天然橡胶白胎侧配方

配方组分及性能	普通胎侧	高度耐臭氧胎侧	配方组分及性能	普通胎侧	高度耐臭氧胎侧
天然橡胶(白绉片或SMR 5L)	100	70	促进剂(秋兰姆)	0.2	0.4
氯丁橡胶(W)	—	20	硫黄	2	2
Hypalon 20	—	10	合 计	180.5	181.4
硬脂酸	2	1	硫化胶物理机械性能(153℃×20min)		
氧化锌	55	25	拉伸强度, MPa(psi)	24.65(3575)	20.34(2950)
二氧化钛	15	35	扯断伸长率, %	600	650
防老剂(非污染型)	1.5	1.5	300%定伸应力, MPa(psi)	6.21(900)	4.83(700)
蜡 膏	0.3	0.3	硬度(邵尔A)	65	52
操作油	—	15	弧形撕裂强度, kN/m(lbf/in)	49.0(280)	41.1(235)
防护蜡	3	—			
促进剂DM	1.5	1.2			

表1-114 天然橡胶胎体胶料配方

配 方 和 性 能	小轿车胎	载重车胎	配 方 和 性 能	小轿车胎	载重车胎
天然橡胶 (烟胶片或SMR5)	—	100	促进剂CZ	—	0.5
天然橡胶 (褐结胶片或SMR20)	35	—	不溶性硫黄	2	2.5
丁苯橡胶1500	35	—	合 计	182.2	140.0
全轮胎再生胶	60	—	硫化胶物理机械性能(153°C × 25min)		
硬脂酸	1.5	2.0	拉伸强度, MPa(psi)	13.44(1950)	26.20(3800)
防老剂	2	2	300%定伸应力, MPa(psi)	7.584(1100)	6.21(900)
氧化锌	3	5	扯断伸长率, %	500	600
半补强炉黑	15	15	硬度 (邵尔A)	55	50
快压出炉黑	25	10	弧形撕裂强度, kN/m (lbf/in)	43.8(250)	61.3(350)
操作油	3.0	—			
松焦油	—	3			
促进剂NOBS	0.7	—			

## 二、胶 带

## (一) 天然橡胶输送带

天然橡胶输送带配方见表1-115。

表1-115 天然橡胶输送带覆盖胶配方

配 方 和 性 能	覆 盖 胶	橡 胶	配 方 和 性 能	覆 盖 胶	橡 胶
天然橡胶 (RSS或SMR5)	100	—	防 护 蜡	1	—
天然橡胶 (褐结片或SMR20)	—	100	促进剂CZ	0.5	1
硬脂酸	2	2	硫 黄	2.5	3
氧化锌	5	5	合 计	162	209
操作油	4	—	硫化胶物理机械性能(153°C × 20min)		
松焦油	—	3	拉伸强度, MPa(psi)	31.54(4575)	17.24(2500)
松脂油	—	3	扯断伸长率, %	575	660
低结构高耐磨炉黑	45	20	300%定伸应力, MPa(psi)	11.37(1650)	6.55(950)
活性碳酸钙	—	70	硬度 (邵尔A)	60	50
防老剂124	2	1	弧形撕裂强度, kN/cm(lbf/in)	105(600)	91.1(520)
防老剂DNP	—	1			

## (二) 与顺丁橡胶并用作输送带

天然橡胶与顺丁橡胶并用作输送带可以弥补顺丁橡胶物理性能的缺陷, 即提高输送带物理机械性能, 延长使用寿命 (达13000小时), 配方见表1-116。

表1-116 天然橡胶与顺丁橡胶并用的输送带配方

烟胶片 8 号	48	松焦油	6	扯断伸长率, %	588
顺丁橡胶	52	机 油	3.6	硬度 (邵尔A)	60
硬脂酸	2	固体古马隆	6	回弹率, %	52
氧化锌	5	石 蜡	1	撕裂强度, kN/m (kgf/cm)	69(70)
促进剂DM	1.2	高耐磨炉黑	52	磨损, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.24
促进剂CZ	0.3	半补强炉黑	12	上覆盖胶与布层的附着力, kN/m(kgf/2.5cm)	4.82(12.3)
防老剂A	0.5	硫 黄	1.25	下覆盖胶与布层的附着力, kN/m(kgf/2.5cm)	3.1(8.0)
防老剂D	0.5	合 计	192	老化系数(70°C × 72d)	0.91
防老剂BLE	1.5	含胶料	52.1%		
硫化胶物理机械性能					
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	20.6(211)				

## 三、胶 管

天然橡胶做胶管配方举例见表1-117。

表1-117 天然橡胶胶管配方（内层胶和覆盖胶）

配 方 和 性 能	耐酸胶管	喷砂胶管	配 方 和 性 能	耐酸胶管	喷砂胶管
天然橡胶（烟胶片或颗粒胶）	100	100	促进剂PZ	—	0.1
硬脂酸	2	2	硫 黄	2	2.5
氧化 锌	5	70	合 计	130.25	121.1
防老剂RD	1	—	硫化胶物理机械性能(143°C × 10min)		
防老剂D	—	1	拉伸强度, MPa(psi)	20.48(2970)	19.31(2800)
陶 土	20	—	300%定伸应力, MPa(psi)	2.21(320)	1.52(220)
沉淀硫酸钡	—	5	扯断伸长率, %	720	730
促进剂TMTD	0.25	—	硬度（邵尔A）	38	37
促进剂DM	—	0.5			

## 四、工业制品

## （一）桥梁支座

天然橡胶做桥梁支座，主要是承受压缩变形，不伸张。重点是防护臭氧，使用防护蜡和抗臭氧剂即可。配方见表1-118。

表1-118 桥梁支座配方

配方编号	1	2	3	4	配方编号	1	2	3	4
组分和性能					组分和性能				
天然橡胶1号	100	100	100	100	防焦剂PVI	—	—	—	0.3
氧化 锌	5	5	5	5	半补强炭黑	25~70	30~70	30~70	25~70
硬脂酸	2	2	—	2	硫化条件, 141°C × min	60	60	90	60
2-乙基己酸锌	—	—	1	—	硫化胶物理机械性能				
防老剂	1	1	1	1	拉伸强度, MPa	28~22	29~22	28~22	21~17
微晶蜡	3	3	3	3	扯断伸长率, %	650~400	600~400	590~390	540~350
防臭氧剂	2	2	2	2	压缩永久变形, %				
硫 黄	2.5	1.5	0.7	3.5	3天(20°C)	<7	<7	<6	<7
促进剂CZ	0.7	1.5	—	—	1天(70°C)	17~21	13~15	9~11	15~16
促进剂DBS	—	—	1.7	—	28天(70°C)	51~5A	—	27~35	—
促进剂TBTD	—	—	0.7	—					
促进剂DM	—	—	—	2.5					

## （二）洗涤机械密封圈

天然橡胶洗涤机械密封圈采用半有效硫化体系的耐洗涤剂的密封圈配方见表1-119。

## （三）一般机械密封圈

天然橡胶制作一般机械密封圈的配方见表1-120。

表1-119 天然橡胶洗涤机械密封橡胶配方

配方编号	1	2	配方编号	1	2
组分和性能			组分和性能		
天然橡胶(SMR 10)	100	100	孟山都流变仪150°C		
氧化 锌	4	4	门尼焦烧, min	4.75	6.0
硬 脂 酸	2	2	$t_1$		
活性碳酸钙	20	20	$t_{90}$	15	12
二氧化钛	10	10	硫化胶物理机械性能(150°C × 20min)		
防老剂(受阻酚)	6	3	拉伸强度, MPa	26.4	26.1
防老剂 RD	—	1	300%定伸应力, MPa	2.4	2.5
促进剂 NOBS	1.2	1.2	扯断伸长率, %	680	675
促进剂 TMTD	0.3	0.3	硬度(IRHD)	46.5	47
硫 黄	1	1			

表1-120 天然橡胶的机械密封圈配方

配方 编号	1	2	3	4	5
组分 和性能					
硬 度	40	50	60	70	80
天然橡胶(SMR5)	100	100	100	100	100
氧 化 锌	5	10	10	10	10
硬 脂 酸	2	2	2	2	2
低定伸半补强炭黑	10	15	30	60	90
操作油(Dutrex 729)	6	—	—	6	6
防老剂RD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂DM	0.8	—	—	—	—
促进剂TMTD	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
促进剂CZ	—	0.8	0.8	0.8	0.8
硫 黄	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化条件, 140°C × min	40	40	30	22	20
硫化胶物理机械性能					
拉伸强度, MPa	21.8	27.7	27.6	21.4	17.9
扯断伸长率, %	815	625	575	475	320
硬度(邵尔A)	38.5	51.5	58.5	69	78.5
压缩永久变形(70°C × 22h), %	18	19	23	24	23
热空气老化箱老化后(70°C × 7d)					
拉伸强度变化率, %	-7	-8	-0.1	-7	-1
扯断伸长率变化率, %	-7	-8	-7	-14	-13

## 主要参考文献

- [1] Schidrowitz, et al., "History of the Rubber Industry", Cambridge, 1952.
- [2] "The Story of Rubber", Educational Production Ltd. England.
- [3] 华南热带作物研究所和华南热带作物学院编, 中国橡胶栽培学, 1961.
- [4] 邓平阳编著, 天然橡胶制胶工艺的沿革和发展, 华南热带作物产品加工设计研究所, 1983.
- [5] 黄宗道, 广东橡胶, 8, 24~28(1983).
- [6] J.R.S.G., Rubber Statistical Bulletin, 39, 3, (1984).
- [7] Lynen, F, Rev. Gén. du Caoutchouc, 40, 1, (1963).
- [8] Lynen, F., 范思伟译, 热带作物译丛, 1, 1~13(1983).

- [9] Bras, J. Le., Rev. G<sup>n</sup>. du Caoutchouc, 40, 10 (1963).
- [10] Subramaniam, A., Proc. Int. Rubb. Conf., Kuala Lumpur, 1~15 (1975).
- [11] 张毅, 热带作物研究, 1, 40~45 (1982).
- [12] 黎沛森等, 热带作物学报, 4, 2, 91~96 (1983).
- [13] Naunton, W. J. S., "The Applied Science of Rubber", 1 st. ed. Edward Arnold Ltd. London, 1961.
- [14] Bateman, L., "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", Maclaren & Sons Ltd. London, 1963.
- [15] 潘苏华, 邓慧筠, 热带作物学报, 2, 2, 93~99 (1981).
- [16] Verhaar, G., Rubb. Chem. Techno., 32, 5, 1627~1659 (1959).
- [17] 马来西亚橡胶研究学院编, 华南热带作物产品加工设计研究所译, 《天然橡胶分析训练班手册》, 1980年。
- [18] Noble, R. J., "Latex in Industry" 2nd, Rubber Age, New York, 1953.
- [19] Sekhar, B. C., Proc. Nat. Rubb. Res. Conf., Kuala Lumpur, 512~519 (1960).
- [20] Dawson, T. R., "Rubber Physical and Chemical Properties", The Research Association of British Manufacturers, England, 1955.
- [21] Bateman, L. and Sekhar, B. C., J. R. R. I. M., 19, 3, 133~140 (1971).
- [22] A New Preservative System for Field Latex, Plrs. R. R. I. M., 115 (1971).
- [23] John, C. K., et al., Proc. Int. Rubb. Conf., Kuala Lumpur, 20~28 (1975).
- [24] Wood, L. A., R. C. T., 49, 2, 189~197 (1976).
- [25] 邓平阳等, 热带作物研究, 创刊号, 193~208 (1980).
- [26] 王立新等, 橡胶加工学术讨论会科技资料汇编, 110~116, 中国热作物学会, 1982年。
- [27] 联合国粮农组织出版物选译, 《天然橡胶加工》, 中国对外翻译出版公司出版, 1983年。
- [28] 华南热带作物产品加工设计研究所编, 《国产标准橡胶简介》, 1976年。
- [29] 韦玉山等, 热带作物学报, 2, 2, 57~69 (1981).
- [30] Baker, H. C. and Stokes, S. C., Proc. Nat. Rubb. Res. Conf., Kuala Lumpur, 587~601 (1960).
- [31] Drake, G. W., Proc. Nat. Rubb. Res. Conf. Kuala Lumpur, 611~618 (1960).
- [32] Pike, M., "Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber", Proc. of a UNIDO-Sponsored Symposium, 147~152 (1981).
- [33] Leveque, J. et al., "Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber", Proc. of a UNIDO-Sponsored Symposium, 127~132 (1981).
- [34] Tan Ah Seng, et al., "Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber", Proc. of a UNIDO-Sponsored Symposium, 147~152 (1981).
- [35] Sekhar, B. C., 顾之翰译, 《天然橡胶的性质和利用》38~43, 农业出版社, 1964年。
- [36] Mullins, L., 马学东译, 热带作物译丛, 1, 26~32 (1980).
- [37] Brose, J. C. et al., "Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber", Proc. of a UNIDO-Sponsored Symposium, 195~206 (1981).
- [38] Pautrat, R. et al., "Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber", Proc. of a UNIDO-Sponsored Symposium, 207~214 (1981).
- [39] 陈志扬, 热带作物加工, 1.2, 39~40 (1983).
- [40] Hager, T. et al., R. C. T., 52, 4, 693~709 (1979).
- [41] Institut De Recherches Sur Le Caoutchouc, UNIDO Project, "Development of Liquid Natural Rubber" Progress Report, 1984.
- [42] Blow, C. M., "Rubber Technology and Manufacture", Second Edition, 47 (1982).
- [43] 董宝林, 橡胶工业, 5, 8 (1985).
- [44] (日) 山田雄吉, 日本ゴム协会志 5, 309 (1979).
- [45] 郭人和, 橡胶工业, 5, 6 (1982).
- [46] 吕世光, 橡胶工业, 4, 35 (1977).
- [47] 北京橡胶工业研究所三室 橡胶工业, 5, 1 (1978).
- [48] Shlyapnikova, I. A., European Polymer Journal YV, 3, 331 (1977).
- [49] Sheraton Hotel, Cleveland, ACS-RD (1962).
- [50] 王文福, 橡胶工业, 5, 36 (1982).
- [51] 西北橡胶研究所, 橡胶工业, 2, 31 (1979).
- [52] 吕世光, 橡胶工业, 4, 36 (1985).
- [53] Denson, J. W., "Applied Science of Rubber", Edward Arnold Ltd. Great Britain, P406, 1963.
- [54] Maurice Morton, "Rubber Technology", Van Nostrand Reinhold, New York, 170, 1973.
- [55] 袁世珍, 橡胶工业, 1, 15 (1985).
- [56] 李俊 A, 橡胶工业, 2, 19 (1979).

## 第二章 丁 苯 橡 胶

### 第一节 概 述

#### 一、发展简介

丁苯橡胶 (styrene butadiene rubber) 是最早工业化的合成橡胶。1933 年德国 I.G. Farben 公司采用乙炔合成路线首先研制出乳液聚合丁苯橡胶 (简称乳聚丁苯橡胶), 并于 1937 年开始工业化生产, 商品名为 Buna S。美国则以石油为原料, 于 1942 年生产了丁苯橡胶, 称为 GR-S (Government Rubber-Styrene)。苏联于 1949 年也开始了丁苯橡胶的生产。以上均是高温 (50℃) 下的共聚物, 称为高温丁苯橡胶。

50 年代初, 出现了性能优异的低温丁苯橡胶。目前, 低温乳聚丁苯橡胶约占整个乳聚丁苯橡胶的 80%。60 年代中期, 随着阴离子聚合技术的发展, 溶液聚合丁苯橡胶 (简称溶聚丁苯橡胶) 开始问世。

随着合成橡胶技术的不断发展, 自 1951 年出现充油丁苯橡胶后, 又出现了丁苯橡胶炭黑母炼胶、充油丁苯橡胶炭黑母炼胶、高苯乙烯丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶和液体丁苯橡胶等品种。

目前, 丁苯橡胶 (包括胶乳) 的产量约占整个合成橡胶生产量的 55%, 约占天然橡胶和合成橡胶总产量的 34%。在合成橡胶中, 丁苯橡胶仍是产量和消耗量最大的胶种。

#### 二、丁苯橡胶的种类

丁苯橡胶的主要品种系列如下:



#### (一) 乳聚丁苯橡胶

##### 1. 低温丁苯橡胶

直到 1950 年, 乳液聚合的丁苯橡胶主要采用水溶性引发剂 (如过硫酸钾), 在以脂肪酸

皂为乳化剂的乳液体系中进行游离基聚合。采用硫醇调节分子量，聚合温度为50℃，单体转化率约72%。目前大量生产的低温乳聚丁苯橡胶采用氧化-还原引发体系，还原剂是硫酸亚铁和甲醛合次硫酸氢钠，氧化剂是过氧化氢对苯烷，聚合温度约5~8℃，单体转化率约60%。凝聚前，填充油或炭黑亦或同时填充油和炭黑所制得的橡胶，分别称充油丁苯橡胶、丁苯橡胶炭黑母炼胶（湿法者又称丁苯橡胶炭黑共沉胶）和充油丁苯橡胶炭黑母炼胶。

为了提高丁苯橡胶的生胶强度，以适应子午线轮胎工艺的需要，通过改性，研制了生胶强度较高的丁苯橡胶。

## 2. 高苯乙烯丁苯橡胶

通常丁苯橡胶含23.5%的结合苯乙烯。将苯乙烯含量高的高苯乙烯树脂与丁苯橡胶以乳液状混合，然后共凝聚，即制得高苯乙烯丁苯橡胶。

## （二）溶聚丁苯橡胶

### 1. 溶聚丁苯橡胶

溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶不同，系采用阴离子型（丁基锂）催化剂，使丁二烯与苯乙烯进行溶液聚合的共聚物。根据聚合条件和所用催化剂的不同，可以分为无规型、嵌段型和星型。无规型溶聚丁苯橡胶类似于乳聚丁苯橡胶，嵌段型和星型溶聚丁苯橡胶具有热塑性。

### 2. 醇烯橡胶

醇烯橡胶又分为醇烯丁苯橡胶和醇烯丁戊橡胶。它是用醇烯络合物作催化剂，以不同比例的丁二烯/苯乙烯或丁二烯/异戊二烯共聚的产物。

## （三）羧基丁苯橡胶

羧基丁苯橡胶（carboxylic-styrene-butadiene rubber）是在丁苯橡胶聚合中加入少量（1~3%）的丙烯酸类单体共聚而制成。其物理机械性能和耐老化性能等较丁苯橡胶好。但这种橡胶吸水后容易早期硫化，工艺上不易掌握。

## 三、乳聚丁苯橡胶的制法

### （一）原料

合成丁苯橡胶的主要单体原料是苯乙烯和丁二烯。工业上一般采取苯加乙炔炔化生成乙苯，再经脱氢生成苯乙烯；丁二烯主要来源于石油馏分的裂解分离和丁烷、丁烯的脱氢或氧化脱氢。在苏联等国家也有采用 $\alpha$ -甲基苯乙烯和丁二烯为主要单体原料者。

表2-1是低温乳聚丁苯橡胶聚合的典型配方，从表2-1和图2-1中可以看出，除单体外还有其它各种原料，如乳化剂、引发剂、调节剂、终止剂等。

从理论上讲，苯乙烯和丁二烯可以任何比例进行共聚合，但苯乙烯的含量决定了共聚物的性能，含苯乙烯23.5%的共聚物具有综合性能的最佳平衡，含苯乙烯50~80%的共聚物称高苯乙烯丁苯橡胶，主要用于鞋底。

### （二）制造方法

乳聚丁苯橡胶的制造过程如图2-1所示。一般包括单体与助剂配制、聚合、单体回收、凝聚与后处理等部分。聚合釜中的单体在氧化-还原催化体系作用下进行游离基聚合，生成丁二烯-苯乙烯共聚物。聚合物采用螺杆脱水机和挤压干燥机进行干燥。高分子凝聚技术有了发展。由于防老剂苯基- $\beta$ -萘胺有致癌可能性，国外一些合成橡胶厂已停止使用苯基- $\beta$ -萘胺作为丁苯橡胶稳定剂。

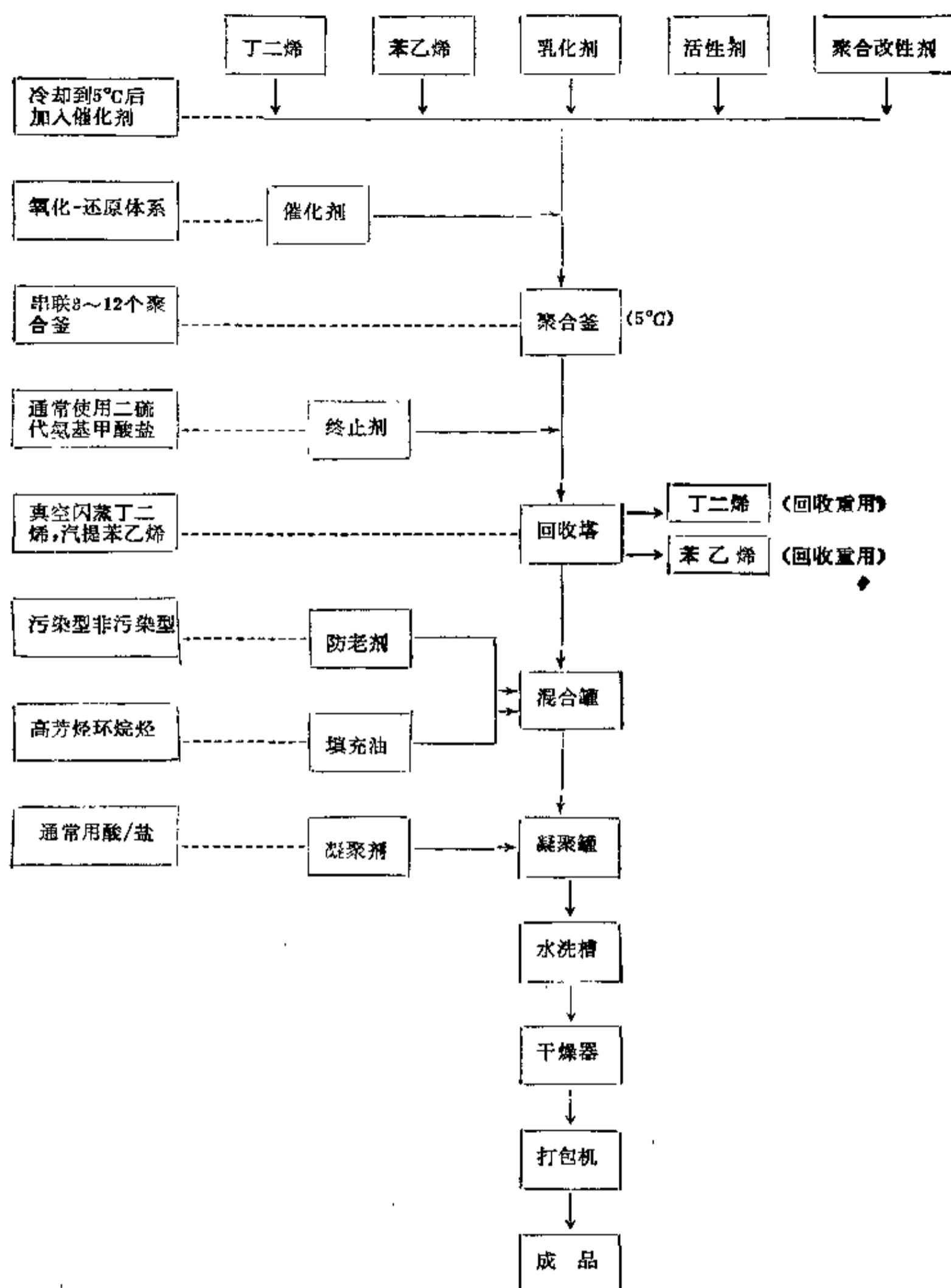


图2-1 丁苯橡胶的制造过程

## 第二节 乳聚丁苯橡胶的结构、性能与品种

### 一、结构与性能

#### (一) 丁苯橡胶的结构

丁苯橡胶是以丁二烯与苯乙烯为单体，在乳液或溶液中经催化共聚得到的高聚物弹性



大分子宏观结构参数包括：单体比例，平均分子量，分子量分布，分子结构的线性或非线性，凝胶含量等。微观结构主要包括：丁二烯链段中顺式-1,4、反式-1,4和1,2-结构的比例，苯乙烯、丁二烯单元的分布等。

结构对胶料性能的影响如下。

苯乙烯-丁二烯共聚物的玻璃化温度取决于结合苯乙烯的含量。苯乙烯和丁二烯可以按需要的比例从100%的聚丁二烯（顺式、反式的玻璃化温度都是 $-100^{\circ}\text{C}$ ）到100%的聚苯乙烯（玻璃化温度为 $90^{\circ}\text{C}$ ）。玻璃化温度对硫化胶的性能起重要作用。大部分乳聚丁苯橡胶含苯乙烯为23.5%，这种苯乙烯含量的丁苯橡胶具有较好的综合物理机械性能。

非充油乳聚丁苯橡胶的数均分子量约为10万。低于这个数值的丁苯橡胶在贮存时易发生冷流现象；高于这个数值则给加工带来困难。对填充37.5份油的充油丁苯橡胶1712所用基础胶，要求较高的分子量，约比一般丁苯橡胶1500的分子量高30%。

乳聚丁苯橡胶的分子量分布比溶聚丁苯橡胶的宽。乳聚丁苯橡胶的分子量分布指数（ $M_w/M_n$ ）约为4~6，而溶聚丁苯橡胶的 $M_w/M_n$ 值约为1.5~2.0。

乳聚丁苯橡胶支化度较高，有利于加工。

游离基乳液聚合的高聚物一般都含有微凝胶。高温乳聚丁苯橡胶含微凝胶多，而低温乳聚丁苯橡胶含中等程度微凝胶。目前，有人在丁苯橡胶中引入一定数量的凝胶试图提高生胶强度，以满足加工工艺要求。

在丁苯橡胶大分子内既有两种单体的相间排列，又有一种单体连续排列在一起的结构。丁二烯有顺式-1,4、反式-1,4和1,2-结构。乙烯基含量对性能影响较大，乙烯基含量愈低，玻璃化温度愈低。乳聚丁苯橡胶具有共聚物的共性——单体单元无规排列，不能结晶。丁苯橡胶主链上的丁二烯结构大部分是反式-1,4-结构，加之又有苯环，因而体积效应大，分子链柔性低，从而影响硫化胶的物理机械性能，如弹性低、生热高等。

## （二）丁苯橡胶的性能

丁苯橡胶与其它通用橡胶一样，是一种不饱和的烃类高聚物。溶解度参数约 $8.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，能溶于大部分溶解度参数相近的烃类溶剂中，而硫化胶仅能溶胀。丁苯橡胶能进行许多聚烯烃型反应，如氧化、臭氧破坏、卤化和氢卤化等。在光、热、氧和臭氧结合作用下，将发生物理化学变化，但其被氧化的作用比天然橡胶缓慢，即使在较高温度下老化反应的速度也较缓慢。光对丁苯橡胶的老化作用不明显，但丁苯橡胶对臭氧的作用比天然橡胶敏感，耐臭氧性比天然橡胶差。丁苯橡胶的低温性能稍差，脆性温度约为 $-45^{\circ}\text{C}$ 。与其它通用橡胶相似，影响丁苯橡胶电性能的主要因素是配合剂。丁苯橡胶的物理性能列于表2-3。

与一般通用橡胶相比，丁苯橡胶具有如下优缺点。

### 1. 缺点

（1）丁苯橡胶纯胶强度低，需加入高活性补强剂后方可使用。丁苯橡胶加配合剂的难度比天然橡胶大，配合剂在橡胶中分散性差。

（2）反式结构多，侧基上带有苯环，因而滞后损失大，生热高，弹性低，耐寒性也稍差。但充油后能降低生热。

（3）收缩大，生胶强度低，粘着性差。

（4）硫化速度慢。

（5）耐屈挠龟裂性比天然橡胶好，但裂纹扩展速度快，热撕裂性能差。

### 2. 优点

表2-3 丁苯橡胶(结合苯乙烯23.5%)的物理性能

性 能	未硫化胶	纯胶硫化胶	填充50份炭黑硫化胶
密度, $\text{kg/m}^3$	933 (932.5~933.5)	980 (940~1000)	1150
体积膨胀系数, $\beta = (1/V)(\delta V/\delta T), \text{K}^{-1}$	$660 \times 10^{-6}$	$660 \times 10^{-6}$ (650~700 $\times 10^{-6}$ )	$630 \times 10^{-6}$
玻璃化温度, K	209~214	221	221
比热容( $c_p$ ), $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	1.89	1.83	1.50
$\delta c_p/\alpha T, \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$3.2 \times 10^{-8}$	—	—
导热性, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	—	0.190~0.250	0.300
燃烧值, $\text{MJ/kg}$	-56.5	—	—
折射率( $n_D$ )	1.5345 (1.534~1.535)	—	—
$dn_D/dT, \text{K}^{-1}$	$-37 \times 10^{-6}$	—	—
介电常数(1kHz)	2.5	2.66	—
体积弹性模量(等温), GPa	1.89	1.96	2.50
扯断伸长率, %	—	400~600	400~600
拉伸强度, MPa	—	1.4~3.0	17~28

(1) 硫化曲线平坦, 胶料不易焦烧和过硫。

(2) 耐磨性、耐热性、耐油性和耐老化性等均比天然橡胶好。高温耐磨性好, 适用于乘用车胎。

(3) 加工中分子量降到一定程度后不再降低, 因而不易过炼, 可塑度均匀。硫化胶硬度变化小。

(4) 提高分子量可达到高填充。充油丁苯橡胶的加工性能好。

(5) 丁苯橡胶很容易与其它高不饱和通用橡胶并用, 尤其是与天然橡胶或顺丁橡胶并用, 经配合调整可以克服丁苯橡胶的缺点。

## 二、乳聚丁苯橡胶的系列分类和品种

根据国际合成橡胶生产者协会(IISRP)使用的术语, 用数字表示乳聚丁苯橡胶分为六大类。

**1000系列**——高温乳聚丁苯橡胶 在约50℃聚合温度下制造的丁苯橡胶。

**1100系列**——高温乳聚丁苯橡胶炭黑母炼胶 把炭黑直接分散到高温乳聚丁苯胶乳中, 并使之凝聚而制得。

**1500系列**——低温乳聚丁苯橡胶 在约5℃聚合的丁苯橡胶。目前生产的大部分丁苯橡胶属于此类。依据所用化学药品的不同, 分污染型和非污染型。

**1600系列**——低温乳聚丁苯橡胶炭黑母炼胶 把炭黑直接分散到低温丁苯胶乳中, 并使其共凝聚而制得。这种湿法共沉橡胶比在密炼机中掺合的干母炼胶具有更好的拉伸强度、扯断伸长率、抗屈挠性能、耐磨性能和配合剂分散性。可含14份以下的填充油。

**1700系列**——低温乳聚充油丁苯橡胶 把乳状非挥发填充油与聚合度较高、物性比一般丁苯橡胶好的丁苯胶乳掺合, 使其凝聚, 便得到充油橡胶。填充油可以是环烷油、芳烃油或高芳烃油。充油量可以是15、25、37.5和50份(以100份基础橡胶计算)。ASTM D2226-70说明丁石油填充油的分类。

**1800系列**——低温乳聚充油丁苯橡胶炭黑母炼胶 它是一种充油量在15份或15份以上的炭黑共沉橡胶(而1600系列的充油量是14份或14份以下)。即将浆状炭黑分散到低温丁苯胶乳中共凝聚而制得。

乳聚丁苯橡胶的主要品种见表2-4。

表2-4 乳聚丁苯橡胶的商品名、生产者和特征

生产者	商品名	牌号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污染性	乳化剂	凝聚剂	结合 苯乙烯 %	填充油		炭 黑		备 注
								类 型	PHR	类 型	PHR	
— 中国吉林化学工业 公司有机合成厂	双力 SBR	1500	52	污 染	松香酸皂①	盐-酸	23.5					
	双力 SBR	1502	52	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5					
	双力 SBR	1712	47	污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	双力 SBR	1778	55	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
中国兰州化学工业 公司合成橡胶厂	团结 SBR	1500	52	污 染	松香酸皂	盐-酸	23.5					
	团结 SBR	1712	42~58	污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
中国台湾合成橡胶 公司	TAIPOL	1500	52	污 染	松香酸皂	盐-酸	23.5					
	TAIPOL	1502	52	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5					
	TAIPOL	1712	55	污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	TAIPOL	1778	55	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
南非 Karbochem	AFPOL	1006	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					部分交联
	AFPOL	1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AFPOL	1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AFPOL	1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AFPOL	241	95	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AFPOL	1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	AFPOL	1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	AFPOL	1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
美国 BF Goodrich Tire Group Ameripol Tire Division	AMERIPOL	1001	47	污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					部分交联 门尼粘度为 混炼胶的
	AMERIPOL	1002	54	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AMERIPOL	1006	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AMERIPOL	1009	92	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AMERIPOL	1011	54	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AMERIPOL	1012	105	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AMERIPOL	1013	45	非 污 染	脂肪酸皂	明 矾	43.0					
	AMERIPOL	4503	86	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	30.0					

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
美国 BF Goodrich Tire Group Ameripol Tire Division	AMERIPOL 1500	52	污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					部分交联 门尼粘度为 混炼胶的
	AMERIPOL 1502	52	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AMERIPOL 1503	52	非污	脂肪酸皂	骨 胶 酸	23.5					
	AMERIPOL 1506	25	非污	混合酸皂	明 矾	23.5					
	AMERIPOL 1507	35	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AMERIPOL 1712	55	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	AMERIPOL 1712 G12	35	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	AMERIPOL 1715	45	非污	脂肪酸皂	酸	23.5	环烷烃油	50			
	AMERIPOL 1778	55	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	AMERIPOL 4717	43	污	混合酸皂	酸	23.5	芳香烃油	37.5			
	AMERIPOL 1605	62	非污	脂肪酸皂	酸	23.5			N 550	50	
	AMERIPOL 1606	56	污	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 330	52	
	AMERIPOL 1611	62	微污	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12	N 330	62.5	
	AMERIPOL 4681	55	非污	混合酸皂	酸	23.5			N 327	50	
	AMERIPOL 4684	54	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 234	52	
	AMERIPOL 4684 G-1	45	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 234	52	
	AMERIPOL 1805	58	非污	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 330	75	
	AMERIPOL 1808	48	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 330	75	
	AMERIPOL 1821	58	非污	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 550	80	
	AMERIPOL 1828	52	非污	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	17.5	N 770	75	
	AMERIPOL 1847	45	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	75	
	AMERIPOL 1848	45	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 339	82.5	
	AMERIPOL 1849	41	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 351	82.5	
	AMERIPOL 4753	40	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 339	82.5	
	AMERIPOL 4758	44	污	混合酸皂	盐-酸	0	高芳香烃油	62.5	N 339	82.5	
	AMERIPOL 4774	46	非污	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	30.0	N 330	100	
阿根廷 PASA Petroquímica Argentina S.A.	ARPOL 1500	52	污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	ARPOL 1502	52	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
阿根廷PASA Petroquímica Argentina S.A.	ARPOL 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	ARPOL 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	ARPOL 1608	58	污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12.5	N 220	52	
	ARPOL 1808	48	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 330	75	
美 国 American Synthetic Rubber Co.	ASRC 1013HM	80	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	45.0					
	ASRC 1014S	70	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	40.0					
	ASRC 1019	50	非 污 染	脂肪酸皂	骨 胶	23.5					
	Flosbrene	液体	非 污 染			45.0					
		52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
		52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
		35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	ASRC 1500	52	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	ASRC 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	ASRC 1507	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	ASRC 1551	52	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	ASRC 1707	55	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	ASRC 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	ASRC 1712 LM	35	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	ASRC 1713	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	ASRC 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	ASRC 1721	55	污 染	混合酸皂	酸-明 矾	40.0	高芳香烃油	37.5			
澳大利亚 Australian Synthetic Rubber Co., Ltd.	ASRC 1778/45	45	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	ASRC 3205	23.5	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	16.0	高芳香烃油	20			
	AUSTRAPOL 1011	54	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AUSTRAPOL 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AUSTRAPOL 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AUSTRAPOL 1506	25	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
	AUSTRAPOL 1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AUSTRAPOL 1509	34	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
	AUSTRAPOL 1551	52	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	AUSTRAPOL 1570	117	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					

续表

出 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML, 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
澳 大 利 亚 Australian Rubber Co., Ltd. Synthetic	AUSTRAPOL 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	AUSTRAPOL 1712EP	45	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	AUSTRAPOL 9700	53	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	36.0	高芳香烃油	37.5			
保 加 利 亚 NEFTOCHIM	BULTEX 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.6					
	BULTEX 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
民 主 德 国 Kombinat VEB Chemische Werke Buna	BUNA S3	100	污 染	烷基芳基 磺酸	盐-酸	27.0					部分交联
	BUNA SB100	50	污 染	烷基芳基 磺酸	盐-酸	27.0					
	BUNA SB102	50	非 污 染	烷基芳基 磺酸	盐-酸	27.0					
	BUNA SB109		非 污 染	烷基芳基 磺酸	盐-酸	23.0					
	BUNA SB110	45	污 染	烷基芳基 磺酸	盐-酸	45.0					
	BUNA SB112	45	非 污 染	烷基芳基 磺酸	盐-酸	45.0					
	BUNA SB150H	50	污 染	松香酸皂	盐-酸	24.0					
	BUNA SB152H	50	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	24.0					
	BUNA SB159H	33	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	24.0					
	BUNA SB170H	48	污 染	混合酸皂	盐-酸	24.0	高芳香烃油	37.5			
	BUNA SB172H	48	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	24.0	环烷烃油	37.5			
	BUNA EM 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	BUNA EM 1502	5	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	BUNA EM 1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	BUNA EM 1509	31	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
联 邦 德 国 Bunawerke Huels GmbH	BUNA EM 1516	40	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	40.0					
	BUNA EM 1572	130	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	BUNA EM 1573	115	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	BUNA EM 1707	55	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
联 邦 德 国 Bayerwerke Huels GmbH	BUNA EM 1711	55	污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	BUNA EM 1712	55	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	BUNA EM 1713	52	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	BUNA EM 1714	52	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	BUNA EM 1719	45	非污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	BUNA EM 1720	40	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	BUNA EM 1721	55	非污	混合酸皂	酸-明矾	40.0	高芳香烃油	37.5			
	BUNA EM 1778	55	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	BUNA EM 1779	37	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	BUNA EM 1805	62	非污	脂肪酸皂	酸	28.5			N 550	50	
	BUNA EM 1809	61	污	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	5	N 110	40	
	BUNA EM 1818	70	非污	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	5	N 550	50	
	BUNA EM 1819	72	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 330	52	
	BUNA EM 1820	65	非污	混合酸皂	酸	23.5			N 220	50	
	BUNA EM 1822	63	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	5	N 110	40	
	BUNA EM 1805	58	非污	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 330	75	
	BUNA EM 1808	48	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 330	75	
	BUNA EM 1824	52	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 220	82.5	
	BUNA EM 1843	80	非污	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	15	N 770	100	
法 国 Shell Chimie S.A.	CARIFLEX S 1500	52	污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	CARIFLEX S 1502	52	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	CARIFLEX S 1509	34	非污	混合酸皂	明矾	23.5					
	CARIFLEX S 1513	36	非污	混合酸皂	明矾	40.0					
	CARIFLEX S 5700	117	非污	混合酸皂	盐-酸或酸-明矾	23.5					
	CARIFLEX S 1707	55	非污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	CARIFLEX S 1712	55	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	CARIFLEX S 1713	52	非污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	CARIFLEX S 1714	52	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
法 国 Shell Chimie S.A.	CARIFLEX S 1721	55	污 染	混合酸皂	酸-明 矾	40.0	高芳香烃油	37.5			
	CARIFLEX S 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	CARIFLEX S 5820	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	31.0	高芳香烃油	37.5			
	CARIFLEX S 7703	37	非 污 染	混合酸皂	明矾或酸-明矾	23.5	环烷烃油	37.5			
荷 兰 Shell Nederland Chemie N.Y.	CARIFLEX S 1006	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					部分交联 门尼粘度为 混炼胶的
	CARIFLEX S 1009	92	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	CARIFLEX S 1011	54	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	CARIFLEX S 1013	45	非 污 染	脂肪酸皂	明 矾	43.0					
	CARIFLEX S 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	CARIFLEX S 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	CARIFLEX S 1509	34	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
	CARIFLEX S 1513	35	非 污 染	混合酸皂	明 矾	40.0					
	CARIFLEX S 5700	117	非 污 染	混合酸皂	盐-酸或酸-明矾	23.5					
	CARIFLEX S 7554	120	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	44.0					
	CARIFLEX S 1707	55	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	CARIFLEX S 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	CARIFLEX S 1713	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	CARIFLEX S 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	CARIFLEX S 1721	55	污 染	混合酸皂	酸-明 矾	40.0	高芳香烃油	37.5			
	CARIFLEX S 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	CARIFLEX S 5820	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	31.0	高芳香烃油	37.5			
	CARIFLEX S 7703	37	非 污 染	混合酸皂	明矾或酸-明矾	23.5	环烷烃油	37.5			
美 国 Copolymer Rubber & Chemical Co.	COPO 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	COPO 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	COPO 1503	52	非 污 染	脂肪酸皂	骨 胶	23.5					
	COPO 1505	40	非 污 染	松香酸皂	酸	9.5					
	COPO 1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
美 国 Copolymer Rubber & Chemical Co.	COPO 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	COPO 1712LM	35	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	COPO 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	COPO 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	CARBOMIX 1605	62	非 污 染	脂肪酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 550	50	
	CARBOMIX 1610	64	污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 220	52	
	CARBOMIX 3650(n)	60	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 234	52	
	CARBOMIX 3651	53	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 234	52	
	CARBOMIX 3652	43	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12.5	N 234	52	
	CARBOMIX 1805	58	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 330	75	
	CARBOMIX 1811	46	污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	17.5	N 770	70	
	CARBOMIX 1815	45	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	60	N 330	75	
	CARBOMIX 1828	52	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	17.5	N 770	75	
	CARBOMIX 1847	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	75	
	CARBOMIX 1848	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 339	82.5	
	CARBOMIX 1849	41	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 351	82.5	
	CARBOMIX 3781	60	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 234	75	
日 本 Mitsubishi Chemical Industries Ltd.	DIAPOL 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	DIAPOL 1808	48	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 330	75	
	DIAPOL 1833	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 347	82.5	
	DIAPOL 1833	55	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 285	75	
意 大 利 Enichem Elastomeri	EUROPRENE 1006	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	EUROPRENE 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	EUROPRENE 1500c	50	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	EUROPRENE 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	EUROPRENE 1503	52	非 污 染	脂肪酸皂	骨 胶 皂	23.5					
	EUROPRENE 1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙稀 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
意 大 利 Enichem Elastomeri	EUROPRENE 1509	34	非 污 染	混合酸皂	明 矾	29.0					
	EUROPRENE 1512	52	非 污 染	脂肪酸皂	骨胶酸	29.0					
	EUROPRENE 5502	30	非 污 染	脂肪酸皂	明 矾	28.5					
	EUROPRENE 1707	55	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	37.5	环烷烃油	37.5			
	EUROPRENE 1708	60	非 污 染	脂肪酸皂	骨 胶	37.5	环烷烃油	37.5			
	EUROPRENE 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	37.5	高芳香烃油	37.5			
	EUROPRENE 1712EP	45	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	37.5	高芳香烃油	37.5			
	EUROPRENE 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	50	高芳香烃油	50			
	EUROPRENE 1721	55	污 染	混合酸皂	酸-明 矾	37.5	高芳香烃油	37.5			
	EUROPRENE 1778	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	37.5	环烷烃油	37.5			
	EUROPRENE 5520	40	非 污 染	脂肪酸皂	骨 胶	37.5	环烷烃油	37.5			
	EUROPRENE 1605	62	非 污 染	脂肪酸皂	酸	28.5			N 550	50	
	EUROPRENE 1606	56	非 污 染	脂肪酸皂	酸	28.5	高芳香烃油	10	N 330	52	
	EUROPRENE 1609	61	污 染	松香酸皂	酸	28.5	高芳香烃油	5	N 110	40	
	EUROPRENE 1805	58	非 污 染	混合酸皂	酸	28.5	环烷烃油	37.5	N 330	75	
	EUROPRENE 1808	48	污 染	混合酸皂	酸	28.5	高芳香烃油	50	N 330	75	
	EUROPRENE 1824	52	污 染	混合酸皂	酸	28.5	高芳香烃油	62.5	N 220	82.5	
	EUROPRENE 5543	47	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5					
	EUROPRENE 5544		污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	20	N 375	60	
美 国 General Tire & Rubber Company	GENTRO 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	GENTRO 1503	52	非 污 染	脂肪酸皂	骨胶酸	23.5					
	GENTRO 1506	25	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
	GENTRO 1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	GENTRO 1509	34	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
	GENTRO 1551	52	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	GENTRO 9106	125	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5					
	GENTRO 1712/37	37	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	GENTRO 1712/46	48	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	37.5			

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙稀 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
美 国 General Tire & Rubber Company	GENTRO 1712/52	52	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	GENTRO 1713	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	GENTRO 1714/46	48	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	GENTRO 1778/47	47	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	GENTRO 1778/53	53	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	GENTRO-JET 1601	68	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 330	50	
	GENTRO-JET 1606	56	污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12.5	N 330	52	
	GENTRO-JET 1608	58	污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	6	N 220	82	
	GENTRO-JET 1609	61	污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12.5	N 110	40	
	GENTRO-JET 9166	43	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 284	52	
	GENTRO-JET 1814	60	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	68	N 220	75	
	GENTRO-JET 1846	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	60	N 765	90	
	GENTRO-JET 1847	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 339	78	
	GENTRO-JET 1848	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 339	82.5	
	GENTRO-JET 1849	41	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	20	N 351	82.5	
	GENTRO-JET 9054	57	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	60	
	GENTRO-JET 9055	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 550	75	
	GENTRO-JET 9056	49	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	68	N 234	82.5	
	GENTRO-JET 9060	36	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	68	N 765	90	
	GENTRO-JET 9064	36	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 650	90	
	GENTRO-JET 9068	46	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	82.5	N 284	75	
	GENTRO-JET 9294	48	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	82.5	
	GENTRO-JET 9296	54	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	75	
墨 西 哥 Huels Mexicanos, S.A.	HUMEX 1006	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	HUMEX 1012	105	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	HUMEX 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	HUMEX 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	HUMEX 1509	34	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		发 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
墨西哥 Huels Mexicanos, S.A.	HUMEX 1516 X	49	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	40.0					含10份环烷 烃油门尼为 MS <sub>1+10</sub> ,100°C
	HUMEX 10202	58	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	HUMEX 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	HUMEX 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	HUMEX 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
英 国 Enichem Elastomers	INTOL 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	INTOL 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	INTOL 1508	34	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
	INTOL 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	INTOL 1712/c	48	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	INTOL 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	INTOL 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	INTOL M402c	52	污 染	混合酸皂	盐-酸	36.0	高芳香烃油	37.5			
	ISR 1013 N	60	非 污 染	脂肪酸皂	明 矾	40.0					
	ISR 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
日本 JSR 公司	ISR 1502	52	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5					
	ISR 1503	52	非 污 染	脂肪酸皂	骨胶酸	23.5					
	ISR 1507	35	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5					
	ISR 0202	45	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	46.0					
	ISR 1712	55	污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	ISR 1712	47	污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	ISR 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	ISR 1778	55	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	ISR 1778 N	46	污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	ISR 0115	41	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	16.0	高芳香烃油	37.5			
	ISR 0120	51	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	35.0	高芳香烃油	37.5			
	ISR CH 50		非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	9	N 330	50	
	ISR CH 51		污 染	松香酸皂	盐-酸	23.5	高芳香烃油	9	N 330	50	

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
日本JSR公司	JSR CH 52		非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	30	N 330	100	
	JSR CH 55		污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	高芳香烃油	50	N 330	75	
	JSR CH 57		非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	50	N 330	75	
土 耳 其 Petkim Petrokimya S.A.	PET-KAUCUK 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PET-KAUCUK 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PET-KAUCUK 1509	34	非 污 染	混合酸皂	明 矾	23.5					
	PET-KAUCUK 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	PET-KAUCUK 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
波 兰 Zakłady Chemiczne Oswiecim	KER 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KER 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KER 1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KER 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	KER 1714	52	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	KER 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
捷克斯洛伐克 Chemopetrol	KRALEX 010-401	51	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRALEX 010-402	51	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRALEX 510-403	51	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
南 朝 鲜 Korea Kumho Petrochemical, Inc.	KOSYN 1500 S	52	污 染	松香酸皂	盐-酸	23.5					
	KOSYN 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KOSYN 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	KOSYN 1778 K	47	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
加 拿 大 Polysar Limited	POLYSAR S 1006	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					部分交联
	POLYSAR S 1009EP		非 污 染	脂肪酸皂	骨 胶	23.5					部分交联
	POLYSAR S 1018	125	非 污 染	脂肪酸皂	骨 胶	23.5					炼胶门尼
	KRYLENE 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRYLENE 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙炔 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
加 拿 大 Polysar Limited	KRYLENE 1512	52	非 污 染	脂肪酸皂	骨胶酸	29.0					
	KRYLENE 1515	52	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	28.0					
	KRYLENE 1570	117	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRYLENE 7207	58	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRYNOL 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	KRYNOL 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	KRYNOL 7203	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	35.0	高芳香烃油	37.5			
	KRYNOL 7210	45	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRYMIX 1616	56	污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 347	52	
	KRYMIX 7283	58	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油		N 284	40	
	KRYMIX 1805	45	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 330	75	
	KRYMIX 1815	58	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	50	N 330	75	
	KRYMIX 1821	45	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 550	80	
	KRYMIX 1847	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	75	
	KRYMIX 1848	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 339	82.5	
	KRYMIX 1849	41	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 351	82.5	
	KRYMIX 7266	53	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	75	
法 国 Polysar France S.A.	KRYLENE 1006	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRYLENE 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRYLENE 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	KRYLENE 1515EP	35	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	28.0					
	KRYLENE 1516	40	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	40.0					
	KRYNOL 1707	55	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	KRYNOL 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	KRYNOL 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML, +, 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
日 本 Nippon Zeon Co., Ltd.	NIPOL 1006	49	非 污	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					部分交联 混炼胶门尼
	NIPOL 1009	92	非 污	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	NIPOL HS760	60	污	脂肪酸皂	酸或盐-酸	45.0					
	NIPOL 1500	52	污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	NIPOL 1502	52	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	NIPOL 1507	35	非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	NIPOL 1712	55	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	NIPOL 1714	52	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	NIPOL 1778J	42	非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	NIPOL CM100		污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	10	N 330	50	
	NIPOL CM120		非 污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	10	N 330	50	
	NIPOL CM300		非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	46	N 330	75	
	NIPOL CM400		污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50	N 330	75	
巴 西 PETROFLEX Industria Comercio S.A.	PETROFLEX 1006	49	非 污	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PETROFLEX 1500	52	污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PETROFLEX 1502	52	非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PETROFLEX 1712	55	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	PETROFLEX 1714/46	46	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	50			
	PETROFLEX 1778	55	非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	PETROFLEX 1606	56	污	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 330	52	
美 国 Phillips Chemical Company	PHILPRENE 1502	52	非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PHILPRENE 1503	52	非 污	脂肪酸皂	骨 胶	23.5					
	PHILPRENE 1506	25	非 污	混合酸皂	明 矾	23.5					
	PHILPRENE 1512	52	非 污	脂肪酸皂	骨 胶	29.0					
	PHILPRENE 1708	60	非 污	脂肪酸皂	骨 胶	23.5	环烷烃油	37.5			
	PHILPRENE 1778	55	非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.6	环烷烃油	37.5			
	PHILPRENE 1601	68	污	混合酸皂	酸	23.5			N 330	50	
	PHILPRENE 1605	62	非 污	脂肪酸皂	酸	23.5			N 550	50	

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML, 1+1, 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙稀 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
英 国 Phillips Chemical Company	PHILPRENE 1606	56	污	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 830	52	
	PHILPRENE 1608	58	污	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12.5	N 220	52	
	PHILPRENE 6772	49	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12.5	N 242	52	
	PHILPRENE 1805	58	非	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 330	75	
	PHILPRENE 1815	45	非	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	50	N 330	75	
	PHILPRENE 1821	58	非	混合酸皂	酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 550	80	
	PHILPRENE 1846	45	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	68	N 765	90	
	PHILPRENE 1847	45	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 839	75	
	PHILPRENE 1848	45	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 839	82.5	
	PHILPRENE 1849	41	污	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 351	82.5	
	PLIOFLEX 1006	49	非	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1027	50	非	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1028	58	非	脂肪酸皂	酸或盐-酸	48.0					
英 国 Goodyear Tire and Rubber Company (法国 Compagnie Francaise Goodyear S.A.)	PLIOFLEX 1500C	50	污	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1502	52	非	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1507	35	非	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1508	52	非	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1510	32	非	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1513	36	非	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1551	52	非	混合酸皂	明 矾	40.0					
	PLIOFLEX 1551 × 4	42	非	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX RPF3407	45	非	松香酸皂	酸或盐-酸	5.0					
	PLIOFLEX PRF4068	25	非	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	PLIOFLEX 1712C	48	污	脂肪酸皂	明 矾	23.5					
	PLIOFLEX 1712C × 4	38	污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	PLIOFLEX 1713 × 5	44	非	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	PLIOFLEX 1778	55	非	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	50			
	PLIOFLEX 1805	58	非	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5	N 830	75	

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
日 本 Sumitomo Chemical Co., Ltd.	SUMITOMO SBR1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SUMITOMO SBR1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SUMITOMO SBR1507	35	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SUMITOMO SBR1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
印 度 Synthetics & Chemicals Limited	SYNAPRENE 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNAPRENE 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNAPRENE 1513	30	非 污 染	混合酸皂	明 矾	40.0					
	SYNAPRENE 1514	75	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	40.0					
	SYNAPRENE 1552	52	非 污 染	混合酸皂	盐-酸	18.0					
	SYNAPRENE 1712	55	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	SYNAPRENE 1752	50	污 染	混合酸皂	盐-酸	18.0	高芳香烃油	37.5			
美 国 Synpol Inc.	SYNPOL 1002	54	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					部分交联 混炼胶门尼
	SYNPOL 1009	92	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNPOL 1011	54	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNPOL 1061	49	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNPOL 2000	45	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	43.5					
	SYNPOL 1500	52	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNPOL 1502	52	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNPOL 1551	52	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5					
	SYNPOL 8107	22	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	5.0					
	SYNPOL 8110	43	非 污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸	5.0					
	SYNPOL 8114	24	非 污 染	混合酸皂	骨胶酸	23.5					
	SYNPOL 8116	33	非 污 染	脂肪酸皂	酸	23.5					
	SYNPOL 1707	55	非 污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	SYNPOL 1708	60	非 污 染	脂肪酸皂	骨胶酸	23.5	环烷烃油	37.5			
	SYNPOL 1712L/Z	37	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			
	SYNPOL 1712O/Z	48	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	37.5			

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门 尼 粘 度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯 乙 烯 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
美 国 Synpol Inc.	SYNPOL 1721	55	污 染	混合酸皂	酸-明 矾	40.0	高芳香烃油	37.5			
	SYNPOL 1778	55	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环 烷 烃 油	37.5			
	SYNPOL 1778/L	45	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环 烷 烃 油	37.5			
	SYNPOL 8214	51	非 污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	环 烷 烃 油	50			
	SYNPOL 1606	56	非 污 染	松香酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	10	N 330	52	
	SYNPOL 8161	50	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	12.5	N 234	52	
	SYNPOL 1815	45	非 污 染	混合酸皂	酸	23.5	环 烷 烃 油	50	N 330	75	
	SYNPOL 1847	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	50	N 339	75	
	SYNPOL 1848	45	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 339	82.5	
	SYNPOL 1849	41	污 染	混合酸皂	酸	23.5	高芳香烃油	62.5	N 351	82.5	
	SYNPOL 8466	45	污 染	混合酸皂	酸	0	高芳香烃油	62.5	N 351	82.5	
苏 联	高 温 丁 苯 橡 胶				酸或盐-酸						α-甲基苯乙炔
	CKC 31412		污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸						α-甲基苯乙炔
	CKC 32412		污 染	脂肪酸皂	酸或盐-酸						α-甲基苯乙炔
	CKC 33512		污 染	脂肪酸皂	酸						α-甲基苯乙炔
	CKC 33522		污 染	脂肪酸皂	酸						α-甲基苯乙炔
	CKC 33532		污 染	脂肪酸皂	酸						α-甲基苯乙炔
	低 温 丁 苯 橡 胶										α-甲基苯乙炔
	CKC 34221 (CKMC 30 APKП)		污 染	混合酸皂		22.5					α-甲基苯乙炔
	CKC 34231 (CKC 30 APKП)		污 染	混合酸皂		23.5					α-甲基苯乙炔
	CKC 34311 (CKC 30 APKП)		污 染	脂肪酸皂		23.5					α-甲基苯乙炔
	CKC 34411 (CKMC 30APK)	47~56	污 染	松香酸皂	酸或盐-酸	22.5					α-甲基苯乙炔

续表

生 产 者	商 品 名 牌 号	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	污 染 性	乳 化 剂	凝 聚 剂	结 合 苯乙炔 %	填 充 油		炭 黑		备 注
							类 型	PHR	类 型	PHR	
苏 联	CKC-30 APKIH	48~58	非 污	混合酸皂	酸或盐-酸	23.5	高芳香烃油	17~20			
	CKC 35211 (CKC 30 APKM-15)	37~44	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	22~25	高芳香烃油	17~20			
	CKC 35221 (CKC 30 APKM-15)	45~54	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	22~25	高芳香烃油	17~20			
	CKC 35411 (CKMC 30 APKM-15)	37~44	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	21~24	高芳香烃油	17~20			
	CKC 35421 (CKMC 30 APKM-15)	45~54	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	21~24	高芳香烃油	17~20			
	CKC 35521 (CKMC 30 APKM-27)	47~57	污 染	混合酸皂	酸或盐-酸	21~24	高芳香烃油	36~41			

①混合酸皂即松香酸和脂肪酸的混合皂。

1600、1800系列中所用炭黑对照：

N110	SAF	超耐磨炉黑
N220	ISAF-HM	高定伸中超耐磨炉黑
N234	ISAF-HS	高结构中超耐磨炉黑
N242	ISAF-HS	高结构中超耐磨炉黑
N285	ISAF-HS	高结构中超耐磨炉黑
N300	EPC	易混槽黑
N327	HAF-LS	低结构高耐磨炉黑
N330	HAF	高耐磨炉黑
N339	HAF-HS	高结构高耐磨炉黑
N347	HAF-HS	高结构高耐磨炉黑
N351		新工艺通用高耐磨炉黑
N375		新工艺高结构高耐磨炉黑
N550	FEF	快压出炉黑
N650	GPF-HS	高结构通用炉黑
N765	SRF-HS	高结构半补强炉黑
N770	SRF	半补强炉黑

### 三、国产乳聚丁苯橡胶

国产乳聚丁苯橡胶现有四个品种：丁苯橡胶1500、1502、1712和1778。

(1) SBR1500 通用污染型低温丁苯橡胶的最典型品种。由于在聚合时使用松香酸皂作乳化剂，生胶的自粘性好，容易加工。硫化胶的耐磨性能、拉伸强度、撕裂强度和耐老化性能都较好。然而，由于使用的防老剂是污染型的，因而广泛用于以炭黑为补强剂和对颜色要求不高的产品。如轮胎胎面、翻轮胎面、输送带、胶管、模制品和压出制品等。

(2) SBR1502 采用松香酸和脂肪酸的混合酸皂作为乳化剂，使用非污染型防老剂，是一种典型的非污染通用低温丁苯橡胶。SBR1502同SBR1500一样，有良好的拉伸强度、耐磨耗和耐屈挠性能。用于颜色鲜艳和浅色的橡胶制品。如胎侧、透明鞋、胶布、医疗制品和其它一般彩色产品。

(3) SBR1712 把37.5份（相对于100份纯胶）高芳香烃油加到以松香酸和脂肪酸的混合皂为乳化剂的聚合度较高的丁苯胶乳中，并共凝聚而制成。该橡胶属污染型，具有好的自粘性，加工性能好，硫化胶的耐磨性能好，适于乘用胎胎面胶、翻轮胎面胶、输送带、胶管和一般黑色橡胶制品。

(4) SBR1778 把37.5份非污染性环烷烃油加到以松香酸和脂肪酸的混合皂为乳化剂的乳液状丁苯胶乳中，共凝聚而制得，属非污染型橡胶。SBR1778与SBR1502一样，广泛地用于浅色或透明橡胶制品，如鞋类、胶布、玩具等。

### 四、生胶质量鉴定

#### (一) 我国有关标准摘要

##### 1. 丁苯橡胶1500（化学工业部标准HG 4—1383—80摘要）

##### (1) 基本配合

配 料 名 称	重量(份)	配 料 名 称	重量(份)
丁苯橡胶	100.0	高耐磨炉黑（检验用炭黑）	50.0
硬脂酸（QB523—66，一级品）	1.0	硫黄（一级品）	1.8
促进剂CZ（一级品）	1.2		
氧化锌（HG 1—235—65，一级品，间接法）	3.0	合 计	157.0

##### (2) 混炼顺序（加料量300g橡胶，辊温 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ ）

加料顺序	名 称	混炼时间, min	辊距, mm	刮 刀 次 数
1	丁苯橡胶	2.5	$1.0 \pm 0.1$	3
2	硬 脂 酸	2.0	$1.0 \pm 0.1$	1
3	促进剂CZ和氧化锌	2.5	$1.0 \pm 0.1$	3
4	高耐磨炉黑	5~7	1.8	5
5	硫 黄	2.0	1.8	3
6	薄 通	2.0	0.3~0.5不包辊	通过5次
7	下 片	1	1.8~2.2下片厚度 应在2.5~3.0mm	
	总 计	17~19		

## (3) 硫化条件

硫化条件为 $145 \pm 1^\circ\text{C} \times 35, 50\text{min}$ , 压力大于 $2.0\text{MPa}$  ( $20\text{kgf/cm}^2$ )。

## (4) 技术指标

项 目	指 标	
	一 级 品	二 级 品
挥发分, % $\leq$	0.75	1.00
灰 分, % $\leq$	1.60	1.50
防老剂丁, %	1~1.75	$\geq 1.00$
松 香 酸, %	5.00~7.25	5.00~7.25
松 香 皂, % $\leq$	0.50	1.00
结合苯乙烯, %	$23.5 \pm 1.0$	$23.5 \pm 2.0$
硫化条件, $145^\circ\text{C} \times \text{min}$	35, 50	35, 60
拉伸强度, $\text{MPa}(\text{kgf/cm}^2) \geq$	25.5(260)	22.6(230)
伸 长 率, % $\geq$	450	430
300%定伸应力, $\text{MPa}(\text{kgf/cm}^2) \geq$	10.8(110)	9.81(100)
门尼粘度( $\text{ML}_{1+1}, 100^\circ\text{C}$ )	46~58	42~60

## 2. 吉林化学工业公司有机合成厂丁苯橡胶企业标准 (吉Q/JH·5·5-001-82(暂行)摘要)

## (1) 基本配方

橡胶牌号	SBR1500	SBR1502	SBR1712	SBR1778	
配合剂					
丁苯橡胶	300.0	300.0	412.5	412.5	
氧化锌	9.0	9.0	9.0	9.0	
硬脂酸	3.0	3.0	3.0	3.0	
高耐磨炉黑	150.0	150.0	206.25	206.25	IRB4 <sup>①</sup>
促进剂NS	3.0	3.0	4.14	4.14	
硫 黄	5.25	5.25	5.25	5.25	
合 计	470.25	470.25	640.14	640.14	

①IRB4即工业参比炭黑4号, 可用国内相当的HAF代替。

## (2) 技术指标 (见136页)

## (二) 国际标准(ISO)和美国ASTM有关标准摘要

## 1. 乳聚丁苯橡胶(包括充油橡胶)的检验配方和评价方法 (ISO2322-81, ASTM D 3185-82)

## (1) 标准试验配方 (见137页)

## (2) 混炼工艺●

①辊距1.1mm, 投胶塑炼, 包前辊, 每半分钟交替每边做3/4割刀, 时间为7分钟。

②慢慢地加硫黄, 均匀地混入胶中, 时间为2分钟。

③加硬脂酸, 每边做3/4割刀一次, 时间为2分钟。

④从辊筒一端到另一端匀速地加炭黑, 当混入一半炭黑时, 辊距放到1.4mm, 并从每边做一次3/4割刀。然后加其余炭黑, 包括落到接盘中的炭黑。当所有炭黑混入后, 辊距放到1.8mm, 并每边做3/4割刀一次, 时间为12分钟。

⑤辊距放到1.8mm时加氧化锌和促进剂NS, 时间为3分钟。

●混炼期间所有辊距应调节至使辊筒上保持适量的堆积胶。



配方材料	NBS-SRM (美国国家标准局 参考材料序号)	ISO2322对非充油 和充油橡胶 ASTM3185对 非充油橡胶	ASTM3185对充油橡胶					
			充 油 量, 份					
			25	37.5	50	62.5	75	通 式
非充油SBR		100.00						
充油SBR			125.00	137.50	150.00	162.50	175.00	$100 + y$
氧化 锌	370	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硫 黄	371	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
硬 脂 酸	372	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
高耐磨炉黑	378①	50.00	62.50	68.75	75.00	81.25	87.50	$50(100 + y)0.01$
促进剂NS	384	1.00	1.25	1.38	1.50	1.63	1.75	$1(100 + y)0.01$
合 计		156.75	194.50	213.38	232.25	251.13	270.00	
开炼机扩大倍数		ISO 4 ASTM 3	2.4	2.2	2.0	1.9	1.7	

①高耐磨炉黑可用目前工业参比炭黑代替378, 这样可能产生稍微的差异。

⑥每边做3/4割刀三次, 时间为3分钟 (ASTM为2分钟)。

⑦开刀下料, 调辊距到0.8mm, 成卷的胶料竖着放入薄通六次, 时间为2分钟。

⑧将胶料压成约6mm厚胶片, 校核重量后, 裁下硫化仪试片。

⑨将胶料压成约2.2mm胶片, 用于制备试片, 或压成用于制备ISO环形试样的适当胶片。

⑩混炼后硫化前在标准实验室温度 (ISO 471) 下停放2~24小时。

(3)硫化条件 145℃×15、25、35、50、75min中选三点。

2. 乳聚丁苯橡胶炭黑母炼胶的检验配方和评价方法 (ISO 4659—81, ASTM D3186—81)

(1)标准试验配方

配方材料	NBS-SRM	重 量 份 数	配方材料	NBS-SRM	重 量 份 数
母 炼 胶	—	$100 + x + y$ ●	硬 脂 酸	372	1.50
氧 化 锌	370	3.00	促 进 剂 NS	384	1.25
硫 黄	371	1.75			
			总 计		$107.50 + x + y$

(2)混炼工艺●

①调节辊距到1.4mm, 投料塑炼, 包前辊, 时间为2分钟。

②缓慢、均匀地将硫黄加入生胶中, 时间为2分钟。

③加硬脂酸, 从每边做一次3/4割刀, 时间为2分钟。

④加氧化锌、促进剂NS, 时间为3分钟。

⑤每边3/4割刀三次, 时间为3分钟。

⑥开刀下料, 辊距调到0.8mm, 成卷的胶料竖着放入薄通六次, 时间为2分钟。

⑦将胶料压成约6mm厚的胶片, 校核重量后, 裁下硫化仪试片。

⑧将胶料压成约2.2mm胶片, 用于制备试片, 或压成用于制备ISO环形试样的适当胶片。

⑨混炼后硫化前在标准实验室温度 (ISO471) 下停放2~24小时。

●x、y分别是相对于母炼胶中100份聚合物的炭黑、油份数。

●胶量的确定按标准配方以0.5选择, 使总量尽可能的大, 而不超过525g。

## (三) 苏联标准摘要

苏联有关低温乳聚丁苯橡胶的国家标准有:

ГОСТ15627-79污染型合成丁(甲)苯橡胶CK(M)C-30APK (相当于SBR1500);

ГОСТ23492-83非污染型合成丁(甲)苯橡胶CK(M)C-30APKПH (相当于SBR1502);

ГОСТ15628-79合成充油丁(甲)苯橡胶CK(M)C-30APKM-27 (相当于SBR1712);

ГОСТ11138-78合成充油丁(甲)苯橡胶CK(M)C-30APKM-15。

## 1. 基本配方

配 方 材 料	ГОСТ15627 ГОСТ23492	ГОСТ15628	ГОСТ11138
生 胶	100.0	100.0	100.0
硬 脂 酸 (符合ГОСТ6484-64工业1级)	1.5	—	2.0
氧 化 锌 (符合ГОСТ202-84БЦО-М型)	5.0	5.0	5.0
促进剂DM (符合ГОСТ7087-75A或B型)	3.0	2.75	1.5
促进剂DPG (符合ГОСТ40-80)	—	—	0.3
易混炭黑 (符合ГОСТ7885-77ЛГ-100型)	40.0	40.0	50.0
硫 黄 (符合ГОСТ127-76, 9995或9990级)	2.0	2.0	2.0
合 计	151.5	149.75	160.8

## 2. 优质品技术指标

项 目	ГОСТ15627	ГОСТ23492	ГОСТ15628	ГОСТ11138	
	CK(M)C- 30APK	CK(M)C- 30APKПH	CK(M)C- 30APKM-27	CKMC- 30APKM-15	CKC- 30APKM-15
ML <sub>1+2</sub> , 100°C	47~56	48~58	47~57	I 类	37~44
				II类	45~54
同一批内门尼粘度偏差, ≤	±2.5	±4	±4		±3
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) ≥	27.9(285)	28.4(290)	22.0(225)	I 类	24.5(245)
				II类	25.5(255)
扯断伸长率, %	550~750	>560	550~750		550~750
扯断永久变形, % ≤	20	22	20		28
回弹率, % ≥	39	38	29	28	30
有机酸含量, %	5.8~7.3	5.0~7.2	4.4~6.0	5.4~6.7	5.0~6.4
有机酸皂含量, % ≤	0.15	0.25	0.15		0.25
挥发分, % ≤	0.35	0.4	0.35		0.35
灰分, % ≤	0.6	0.8	0.6		0.6
金属含量, % ≤					
铜	0.00015	0.0002	0.0002		0.00015
铁	0.004	0.008	0.005		0.003
防老剂含量, %					
防老剂J	1.0~1.4		1.0~1.4		1.0~1.5
防老剂AO-6		1.0~2.0			
防老剂BC-1 <sup>①</sup>			0.15~0.35		0.15~0.35
防老剂H			0.2~0.3		
结合第二单体量, %					
苯乙烯	22.5~24.5	22~25	22~25	—	22~25
α-甲基苯乙烯	21.5~23.5	21~24	21~24	21~24	—
油含量, %			26.5~29.0		14.5~17.0

①BC-1为烷基苯酚与六亚甲基四胺的反应产物。

### 第三节 丁苯橡胶的配合与加工

#### 一、丁苯橡胶的配合

配合的原则是应能满足产品的性能要求，胶料的焦烧时间要适当，现有设备能够加工，产品的成本低等。丁苯橡胶的配合基本上与天然橡胶类似。

##### (一) 硫化体系

##### 1. 一般硫黄硫化体系

硫黄是丁苯橡胶的主要硫化剂。丁苯橡胶的不饱和度低于天然橡胶，因而硫黄用量应低于天然橡胶。乳聚丁苯橡胶中含有残存的脂肪酸、皂类等，其硫化速度比天然橡胶慢。室温下，硫黄在丁苯橡胶中的溶解度比天然橡胶小，高温时则相反。因此，除在配方上提高促进剂的用量外，亦可提高硫化温度以进一步加速其硫化。

(1) 硫黄用量的选择 硫黄的用量直接影响到胶料加工性能和硫化胶的物理机械性能。除特殊制品外，一般用量为1.0~2.5份。在一定范围内，随着硫黄用量的增加，硫化时间缩短，交联密度增高，硬度、定伸应力、拉伸强度、回弹率等都增大；而伸长率、永久变形、生热等减少；热老化性能和屈挠性能变差。

(2) 促进剂 原则上天然橡胶使用的促进剂均可以相同的方式用于丁苯橡胶。但丁苯橡胶中的促进剂用量要比天然橡胶中的促进剂用量高10%。不同类型的丁苯橡胶，促进剂用量不同，一般是SBR1500>SBR1502>SBR1712。在相同的硫黄、促进剂用量条件下，焦烧时间是SBR1500>SBR1712>SBR1502。

促进剂的选择要与炭黑品种的选择结合考虑，着眼于混炼胶的焦烧特性和产品性能。丁苯橡胶常用的主促进剂有噻唑类（促进剂M、DM等）、次磺酰胺类（促进剂CZ、NS、NOBS等）和秋兰姆类。实践表明，丁苯橡胶最宜用迟效性的次磺酰胺类促进剂（见表2-5），该促进剂具有在通常的操作温度下门尼焦烧时间长，在硫化温度下硫化速度又非常快的特点。助促进剂采用胍类或胍类，单用对丁苯橡胶效力较弱。对非污染性的胶料，可用促进剂TMTD或TMTD与DM、M并用。要求延迟性较好的胶料可用促进剂TMTD与CZ或CZ与D并用。

表2-5 丁苯橡胶用促进剂

促 进 剂	用量，份	硫黄，份	焦 烧	硫化速度	拉伸强度	定伸应力
DM/DPG(H)	(1.25~1.5)/(0.5~1.0)	1.5~2.0	良	优	非常好	非常好
DM/TT(PZ)	(1.25~1.5)/(0.2~0.5)	1.5~2.0	良	优	优	优
DM/DPG/TT	(1.0~1.2)/(0.5~0.8)/(0.1~0.2)	1.5~2.0	差	优	优	优
DM/TT	(0.2~0.5)/(0.2~0.5)	1.5~2.0	良	优	优	优
CZ、NS、NOBS	0.75~1.5	1.5~2.0	非常好	良	优	非常好
CZ、NS、NOBS/DPG, H	(0.6~1.2)/(0.3~0.5)	1.5~2.0	优	良	非常好	非常好
CZ、NS、NOBS/TT、PZ	(0.6~1.2)/(0.3~0.5)	1.5~2.0	优	良	优	优
M/H	(1.25~1.5)/(0.5~0.75)	1.5~2.0	差	非常好	良	良
M/TS	(1.25~1.5)/(0.1~0.3)	1.5~2.0	差	非常好	良	良

##### 2. 有效和半有效硫化体系

传统的硫黄硫化体系使硫化胶产生以多硫键为主的交联结构（见表2-6），并存在游离硫，从而降低了硫化胶的耐热老化性能和抗压缩永久变形性能等。为改善这些性能，就要少

用硫黄，使其仅参与有效交联，这种低硫高促硫化体系称为有效硫化体系（EV）。用硫黄给予体代替部分硫黄的硫化体系称半有效硫化体系。但由于促进剂价格高，通常丁苯橡胶中没有采用纯有效硫化体系的，而是采用成本和性能均佳的半有效硫化体系（中等比例的促进剂/硫黄）。

表2-6 丁苯橡胶和天然橡胶硫化胶的交联键

硫化体系	交 联 键 类 型, %			
	天 然 橡 胶		丁 苯 橡 胶	
	$S_1$	$S_2 + S_3$	$S_1$	$S_2 + S_3$
传统的硫化体系①	0	100	38	62
有效硫化体系②	46	54	86	14

注： $S_1$ ——单硫键  $S_2$ ——双硫键  $S_3$ ——多硫键

①天然橡胶：硫黄 2.5，促进剂NOBS 0.6。

丁苯橡胶：硫黄 2.0，促进剂CZ 1.0。

②天然橡胶：促进剂CZ 1.5，促进剂DTDM 1.5，促进剂TMTD 1.0。

丁苯橡胶：促进剂CZ 1.5，促进剂DTDM 2.0，促进剂TMTD 0.5。

### 3. 有机过氧化物硫化体系

用过氧化二异丙苯等有机过氧化物可以获得耐热老化性能较好的胶料，但价格较高，一般不使用。

## （二） 补强与填充体系

### 1. 炭黑

未加填料的纯丁苯硫化胶的强力很低，没有实用价值，只有加入补强剂后才具有良好的物理机械性能。补强剂中以炭黑最优。各种炭黑对丁苯橡胶的补强性能与天然橡胶相似，但效果不同（参见表2-7和表2-8）。影响硫化胶性能的炭黑特性主要是粒子大小（比表面积）、结构和表面性质。

表2-7 不同炭黑对丁苯橡胶物理机械性能的影响

配 方 及 性 能	炭 黑 品 种 及 用 量, 份						
	超耐磨炉黑, 50	中超耐磨炉黑, 50	高耐磨炉黑, 50	半补强炉黑, 50	中粒子热裂法炭黑, 50	易混槽黑, 50	快压出炉黑, 50
低温丁苯橡胶	100	100	100	100	100	100	100
氧化锌	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
芳香烃油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
促进剂CZ	1.1	1.1	1.1	1.25	1.25	1.25	1.2
促进剂D	0.15	0.15	0.15	0.25	0.25	0.25	0.15
硫 黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化条件 153°C × min	20	20	20	40	40	40	30
物理机械性能							
门尼粘度( $ML_{1+4}$ , 100°C)	72	67	65	66	43	80	65
门尼焦烧( $MS$ , 138°C), min	15	20	20	20	26	21	19
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	29.1(297)	24.9(254)	20.3(207)	15.9(162)	13.0(133)	20.8(212)	18.6(190)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	17.2(175)	17.0(173)	15.1(154)	12.2(124)	5.0(51)	14.7(150)	14.5(148)
扯断伸长率, %	480	330	390	440	650	380	390
硬度(邵尔A)	58	58	58	58	45	56	57

表2-8 各种炭黑对充油丁苯橡胶物理机械性能的影响

配 方 及 性 能	炭 黑 品 种					
	超耐磨炉黑	中超耐磨炉黑	高耐磨炉黑	半补强炉黑	中粒子热裂法炭黑	易混槽黑
充油丁苯橡胶	100	100	100	100	100	100
炭 黑	60	60	60	60	60	60
氧 化 锌	4	4	4	4	4	4
硬 脂 酸	2	2	2	2	2	2
芳香烃油	4	4	4	4	4	4
促进剂CZ	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9
促进剂D	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化条件153°C×min	40	40	40	60	60	60
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	78	63	56	43	33	59
门尼焦烧(MS, 135°C), min	13	15	16	20	25	15
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.8(233)	22.3(227)	20.1(205)	16.8(171)	16.3(166)	21.0(214)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.2(165)	14.8(151)	12.8(131)	5.9(60)	2.6(27)	6.2(63)
拉伸伸长率, %	410	430	430	700	840	610
硬度(邵尔A)	72	67	58	45	38	54

不同炭黑对胶料性能的影响也不同。炭黑粒径愈小，结构愈高，则胶料门尼粘度高，焦烧时间短；炭黑的结构高，压出速度快，压出物的表面光滑，口型膨胀小。使用快压出炉黑可对压出性能有所改善。

不同炭黑对硫化胶性能的影响如下。

(1) 拉伸强度 粒径愈小，拉伸强度越大。炭黑用量增加到40~50份时，拉伸强度最大。

(2) 定伸应力 与粒径关系不大。结构越高，定伸应力越大。

(3) 伸长率 与粒径关系不大。结构越高，伸长率越小。炭黑用量增加会降低伸长率。

(4) 硬度 粒径愈小或结构愈高，硬度增高。炭黑用量增加，硬度增高。

(5) 磨耗 粒径越小，结构越高，耐磨耗性能越好。炭黑用量增加，磨耗性能提高。

(6) 撕裂强度 粒径、结构与撕裂强度的关系不甚明显。炭黑用量在50~60份时，撕裂强度最高。

(7) 屈挠性能 粒径越小，结构越高，越容易产生龟裂。低结构半补强炉黑和高结构半补强炉黑填充的橡胶具有好的耐屈挠性能。炭黑用量增加，容易产生龟裂。

(8) 生热性能 粒径越小或结构越高，生热就越高。低结构半补强炉黑、高结构半补强炉黑、通用炉黑和高定伸炉黑补强橡胶的生热小。炭黑用量增加则生热增高。

(9) 回弹性 粒径越小，回弹性越差。回弹性与结构无关。通用炉黑、低结构半补强炉黑和高结构半补强炉黑补强橡胶的回弹性好。炭黑用量增加，则回弹性下降。

由于丁苯橡胶是非结晶型橡胶，需要粒径小、补强性高的炭黑进行补强。粒子细，不仅分散难，而且混炼时生热高，对于要求动态生热低的场合也不利，使用时必须充分注意。丁苯橡胶的另一特点是压出膨胀大，收缩也大，因而希望选用结构高的炭黑以有利于压出，还可提高定伸应力和耐磨耗性能。

炭黑用量一般可高达40~60份。炭黑用量高，软化剂用量也要高（见表2-9），同时要注意

意其在胶料中的分散。

表2-9 炭黑用量与软化剂用量的关系

编 号	1	2	3	4	5	6
丁 苯 橡 胶	100	100	100	100	100	100
HAF	40	45	50	55	60	65
芳 烃 油	0	5	10.3	15.7	21	26.5

## 2. 白色填充剂

对于非结晶性的丁苯橡胶来说，白色填充剂的作用十分重要。它既能改善混炼胶的可塑性、粘着性和防止变形等，又能改善硫化胶的性能，如拉伸强度、硬度、磨耗、撕裂、弹性、耐热性和电性能等。此外，还能降低成本，减少动态生热。

(1) 白炭黑(硅酸) 是最好的一种白色补强性填充剂，对制品有类似炭黑的补强性能。使用中应注意：

a. 因为粒子很细，所以会吸附促进剂，从而延迟硫化，因此，促进剂的用量需稍稍增加；

b. 最好添加一些二甘醇、乙二醇、三乙醇胺之类的活化剂，用量为白炭黑的5~10%，以改善白炭黑在胶料中的分散性，加速硫化和提高制品的性能；

c. 若胶料太硬，最好加一些增塑剂，如在丁苯橡胶中添加10份古马隆茚树脂，可以改善混炼胶的加工性能和硫化胶的物理性能；

d. 慎重地选用防老剂，以防其相互反应，污染胶料颜色。

白炭黑可单独使用或与陶土、碳酸钙并用，单用时一般用量为30份。

(2) 陶土 是一种补强性填充剂，分为硬质陶土和软质陶土。硬质陶土能增加丁苯橡胶混炼胶的硬度，提高硫化胶的定伸应力、拉伸强度和耐磨性。一般讲，填加陶土的胶料容易混炼，易压延和压出。在防止收缩方面仅次于微粒子硅酸盐。混炼时吸附促进剂，需添加活性剂，以防止延迟硫化。

(3) 碳酸钙 分为重质碳酸钙和轻质碳酸钙，主要用作填充剂。活性碳酸钙是常用的补强性填充剂，若与其它补强性填充剂并用则更好。用树脂酸类活性剂处理的活性碳酸钙能增加胶料的粘性，而用脂肪酸类处理的活性碳酸钙能降低胶料的粘性。丁苯橡胶中可以大量使用活性碳酸钙，既能提高制品的性能，又可降低成本。单用最佳用量范围是75~150份。

(4) 碳酸镁 是一种性能一般的补强剂，可用于透明制品及一般用胶料。亦可与白炭黑并用。用碳酸镁填充的硫化胶有较高的硬度、定伸应力和耐磨性能，故适用于胶鞋类产品。

(5) 硫酸钡 是惰性填充剂，用其填充的胶料混炼加工性能好，白度大，相对密度大，用于耐酸性及X射线穿透的橡胶制品。

## (三) 防护体系

丁苯橡胶所用防护体系与天然橡胶相似。丁苯橡胶的耐氧化、耐热和耐屈挠性比天然橡胶好，且在聚合时已加入一定量的稳定剂，具有良好的防护性能。但长期使用时仍会出现老化问题——变硬、表面裂口或脆化，故根据制品的特殊需要，仍需考虑防护问题。

### 1. 常用防护剂

(1) 抗氧剂 一般的污染型抗氧剂有: 3-羟基丁醛- $\alpha$ -萘胺 (防老剂AH、AP)、 $N,N'$ -二- $\beta$ -萘基对苯二胺 (防老剂DNP)、二苯胺与丙酮产物 (防老剂BLE)、 $N$ -苯基- $\beta$ -萘胺 (防老剂丁)、2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉 (防老剂RD) 等。苏联在充油橡胶中广泛使用BC型 (烷基苯酚与六亚甲基四胺反应生成的酚胺类树脂) 防老剂。

非污染性抗氧剂有: 苯乙烯化苯酚 (防老剂SP)、2, 2'-亚甲基双 (4-甲基-6-叔丁基苯酚) (防老剂2246)、4, 4'-硫代双 (6-叔丁基-3-甲基苯酚)。

(2) 抗臭氧和抗日光龟裂剂 属于这类防老剂的有对苯二胺衍生物、二氢化喹啉衍生物、石蜡和精制微晶蜡等。

对苯二胺衍生物类防老剂有:  $N,N'$ -二辛基对苯二胺 (防老剂DOPP)、 $N$ -环己基- $N'$ -苯基对苯二胺 (防老剂4010)、 $N$ -异丙基- $N'$ -苯基对苯二胺 (防老剂4010NA) 等。

二氢化喹啉衍生物有6-乙氧基-2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉 (防老剂AW) 等。为提高抗臭氧性, 上述防老剂可以并用。

(3) 屈挠龟裂抑制剂 对苯二胺衍生物效果较好。主要有 $N,N'$ -二芳基对苯二胺、 $N$ -苯基- $\beta$ -萘胺 (防老剂丁)、6-乙氧基-2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉 (防老剂AW)、 $N,N'$ -二苯基乙二胺。

(4) 有害金属抑制剂 主要有 $N,N'$ -二- $\beta$ -萘基对苯二胺 (防老剂DNP)、丙酮和苯基- $\beta$ -萘胺的反应产物 (防老剂APN)、 $N$ -苯基- $N'$ -异丙基对苯二胺 (防老剂4010NA) 等, 这些化学物质对金属特别是铜害的防护有较好的效果。

## 2. 使用防老剂应注意的问题

(1) 混炼胶的可塑度 3-羟基丁醛- $\alpha$ -萘胺和苯基- $\alpha$ -萘胺对胶料有软化作用;  $N,N'$ -二苯基对苯二胺和 $N,N'$ -二- $\beta$ -萘基对苯二胺可使胶料硬度增加。

(2) 硫化速度 伯胺、醛胺类防老剂有促进硫化作用, 酚类防老剂有迟延硫化作用。

(3) 污染性 胺类防老剂属污染型防老剂, 会使制品着色或变色, 不能用于浅色制品, 其中以醛胺类最严重。通常, 酚类化合物污染性小, 可用于浅色或艳色橡胶制品。

(4) 喷霜 有些防老剂能喷出到制品表面, 形成保护膜, 起到防护作用。但忌讳喷霜的制品则要避免。苯基- $\beta$ -萘胺和 $N,N'$ -二苯基对苯二胺是有喷出作用的防老剂。

(5) 毒性

(6) 挥发性 注意使用温度。

(7) 与其它配合剂的关系

## (四) 增塑剂

增塑剂按其作用机理可分为物理增塑剂和化学增塑剂两类。物理增塑剂习惯上又称作软化剂, 化学增塑剂又称作塑解剂。塑解剂对丁苯橡胶效果不突出, 因而较少采用。

### 1. 石油系增塑剂

石油系增塑剂是石油加工过程中所得的产物, 主要有三线油、六线油、机械油、柴油、重油、凡士林、石蜡、沥青以及石油树脂等, 组成比较复杂, 主要含芳香烃链、环烷烃链和石蜡烃链。通常把石蜡烃碳原子数超过总碳原子数的55%者称为石蜡烃型; 环烷链碳原子数超过35%者称为环烷烃型; 芳香链碳原子数超过35%者称为芳香烃型。

操作油用量的多少视硫化胶物理机械性能的要求而定。

选用时应注意以下几点。

(1) 混容性及混炼难易 以高碳原子数或低分子量的芳香烃油为好。一般说, 除高粘度

的石蜡烃油外，其它油品都可以。

(2) 门尼粘度 随油的用量增加而降低。在用量相同时，胶料粘度按石蜡烃、环烷烃、芳香烃油的顺序而增加。

(3) 拉伸强度 用芳香烃油胶料的强度高。

(4) 伸长率 用芳香烃油胶料的伸长率较大。在一定范围内，随着油量的增加，胶料伸长率增加。

(5) 硬度 在油量相同的情况下，不同油品对胶料硬度的影响不大。

(6) 耐屈挠和撕裂性能 芳香烃油使炭黑分散得比较好，因而胶料的耐屈挠、撕裂性能比用其它油的要好。随油用量增加，胶料的耐屈挠、撕裂性能下降。

(7) 生热 用低粘度油和石蜡烃油胶料的生热低，用高粘度和芳香烃油，胶料生热大。

## 2. 煤焦油系

包括煤焦油、古马隆树脂和煤沥青等。煤焦油系增塑剂常含有酚基或活性氮化物，与橡胶互容性好，能提高老化性能。但对促进剂有抑制作用，对硫化有影响，脆性温度高。煤焦油能增加丁苯橡胶的粘性。固体古马隆既是软化剂、增粘剂，又是补强剂。它能有助于炭黑的分散，改善胶料压出、压延和粘着等工艺性能；有利于硫黄均匀分散，防止焦烧；提高硫化胶物理机械性能和耐老化性能。与固体古马隆相比，液体古马隆在软化、增粘和加工性上都好，但补强性稍差。一般用量 3 ~ 6 份。

## 3. 松油系

松油系增塑剂包括松焦油、松香和妥尔油等。松油系增塑剂多含有有机酸基团，能提高胶料的粘着性，有助于配合剂的分散。一般对硫化有延迟效应。松焦油对噻唑类促进剂有活化作用。

## 4. 脂肪油系

脂肪油系增塑剂有棉子油、亚麻仁油等，因与橡胶互容性差，仅起润滑作用，用量很少。

## 5. 其它

其它增塑剂包括软脂酸、硬脂酸、油酸、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌等。

## (五) 加工助剂

### 1. 增粘剂

常用的增粘剂有酚醛类树脂、古马隆树脂、二甲苯树脂、松香、低分子量聚合物等。

### 2. 硫化油膏

硫化油膏是不饱和脂肪油（不饱和脂肪酸的甘油酯）用硫黄交联后的生成物。根据用途不同有黑油膏、黄油膏和白油膏。油膏分子中含有活性硫黄。这些硫黄与促进剂等反应生成盐，在一般配方中对粉末硫黄起活性剂的作用，可以加速硫化，改善胶料压延、压出和模内流动性能，提高制品性能。在丁苯橡胶中添加少量油膏能明显改善其物理机械性能。

### 3. 隔离剂

常用隔离剂有硬脂酸、高熔点蜡、脂肪酸衍生物、聚乙烯醇、低分子聚乙烯等。

## (六) 其它配合剂

其它配合剂包括着色剂、发泡剂、再生胶等，都是丁苯橡胶常用的配合剂。

## 二、加工工艺

丁苯橡胶加工性好的含义包括：混炼时，具有容易混入填料如炭黑等的 ability；开炼时包辊性好，密炼时成团性好；压出时流动性好，能用锐缘口型压出，压出膨胀收缩小；具有最佳生胶强度、适宜的自粘与互粘性等。

ASTM D3384—81规定了用门尼粘度计表征丁苯橡胶的加工性；ASTM D2230—78规定了未硫化胶压出性能的测定方法。其它衡量加工性好坏的试验尚有Brabender塑性仪、毛细管流变仪等。

### (一) 塑炼

丁苯橡胶的门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$ ) 在40~60范围内，混炼前一般不需塑炼。若特殊要求，可以进行适当的塑炼，以降低其压延、压出胶片的收缩、口型膨胀和提高压出表面的平滑性。

用开炼机塑炼时，采用薄通法比较有效。辊距愈小，塑炼效果愈大。采用密炼机高温塑炼时，需适当控制塑炼温度。在不采用增塑剂时，以137~139 $^{\circ}\text{C}$ 为宜，不应超过140 $^{\circ}\text{C}$ 。

通过改变薄通次数来研究丁苯橡胶塑炼后分子量和分子量分布的变化。结果发现，丁苯橡胶重均分子量随薄通次数的增加而下降，分子量分布变窄。从凝胶渗透色谱 (GPC) 谱图上可以看出，分子量分布的高分子量区明显地减窄。随着薄通次数的增加，门尼粘度下降，威廉可塑性增加，压出破边变好。这说明在加工过程中最高分子量部分首先断链，也说明生胶和混炼胶的流变性能主要受高分子量部分所控制。

当对丁苯橡胶进行高温塑炼时，随塑炼温度和时间增加，有可能形成凝胶（见表2-10和表2-11）。丁苯橡胶在高剪切应力作用下，高分子量的分子发生分子链断裂。同时，在分子中产生自由基，并发生交联反应。可以认为，凝胶的存在是由于交联和分子链的缠结所引起的。当用小辊距精炼时，这种凝胶就消失，而170 $^{\circ}\text{C}$ 塑炼时产生的凝胶用精炼方法不能消失，有人称之为紧密凝胶。

表2-10 凝胶量与塑炼温度的关系

塑炼温度 $^{\circ}\text{C}$	凝胶含量, %		门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$ )	塑炼温度 $^{\circ}\text{C}$	凝胶含量, %		门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$ )
	密炼机塑炼 12分钟后	辊距0.8mm 薄通三次后			密炼机塑炼 12分钟后	辊距0.8mm 薄通三次后	
107	0	0	43	163	23	0	48
121	0	0	44	177	34	30	54
135	0	0	43	190	41	40	42
149	0	0	45				

注：1. 生胶为SBR1500，门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$ ) 为45。

2. 测凝胶用哈里斯筛法测定。

表2-11 177 $^{\circ}\text{C}$ 下塑炼时间对凝胶形成的影响

塑炼时间 min	凝胶含量, %		门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$ )	塑炼时间 min	凝胶含量, %		门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$ )
	塑炼以后	薄通以后			塑炼以后	薄通以后	
3	0	0	55	9	25	20	47
6	12	0	52	12	34	30	46

## (二)混炼

### 1.密炼机混炼

密炼机混炼时，胶料配方、混炼温度、混炼时间、转子转速、上顶栓压力以及配合剂的加入次序等都影响配合剂的分散和混炼胶质量，以致影响硫化胶的性能等。

与天然橡胶相比，丁苯橡胶混炼时配合剂难分散，耗能大。混炼时间不宜过长，温度约137~139℃为宜。由于丁苯橡胶动态生热大，密炼机装载容量应比天然橡胶低。

通常，采用二段混炼。对某些特殊情况也可以采用母炼胶法或逆混法。

硫黄、促进剂一般在压片机上加，也可在二段混炼时加入。但温度必须控制适宜。

### 2.开炼机混炼

与密炼相比，开炼的缺点是效率低，劳动强度大，环境卫生差。但开炼灵活性大，适于小批量以及特殊用场合。

辊温一般为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ ，为便于包前辊，后辊温度应高于前辊 $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 。辊距宜小。加料时，氧化锌应初期加入，油要后期加。一般可采用二段混炼，有时采用母炼胶法（如有可能，以母炼胶形式加硫黄比较好）。操作时，因丁苯橡胶生热大，必须充分冷却辊筒。一般说，丁苯橡胶混炼时，选择辊筒温度低，混炼时间长，对硫化胶的物理性能有利，但生产效率有所降低。

## (三)压出

为保证丁苯橡胶胶料压出质量，应考虑下列措施：

- (1)充分热炼；
- (2)多用填充剂和操作油，分散要均匀；
- (3)采用较高的螺杆温度，增加胶料塑性；
- (4)降低口型阻力，口型端部应镀铬；
- (5)温度均匀，所加胶料之塑性和胶量应均匀；
- (6)螺杆与机筒间的间隙应尽可能地窄，以免胶料粘在那里。

此外，选用快压出炉黑、半补强炉黑、白炭黑、活性碳酸钙等作填充剂可改善收缩性能。

## (四)压延

丁苯橡胶压延或压出时，由于收缩率大，表面较粗糙。但是，通过适当地调整配方和工艺，可以改善压延性能。这些措施是：选择合适的软化剂以降低热炼和压延温度；选择吸油值高的炭黑；延长混炼时间以改善收缩，严格控制辊温，使之处于适于压延的温度范围。

## (五)成型

### 1.粘着性

橡胶的粘着性是成型加工的重要指标之一。几种丁苯橡胶的粘着性强弱顺序是SBR1500>SBR1502>SBR1712>SBR1773>SBR1778。总的来说，丁苯橡胶的粘着性差，需要从配方、工艺上给予重视。

### 2.增粘方法

(1)最常用的方法是并用天然橡胶，以提高丁苯橡胶的粘着性，但天然橡胶的并用量至少在30%以上才能获得足够的粘着性能。

(2)采用增粘剂。常用增粘剂有烷基苯酚甲醛类树脂、软化点在10~60℃的古马隆-茚

树脂、二甲苯树脂、氢化松香等。烷基苯酚甲醛树脂应用最广。经验证明，采用对叔丁基苯酚甲醛树脂效果较好。同一增粘剂对不同配合的胶料，增粘效果不同。用量一般为2~10份。

#### (六) 硫化

丁苯橡胶的硫化速度比较慢，硫化曲线平坦，流动性差。

丁苯橡胶不象天然橡胶那样容易发生硫化返原，所以，硫化时间稍长一些也比较安全。当在较高压力下，用高于150℃的温度硫化时（不能高于180℃），其硫化胶可以获得很好的弹性和抗变形性能。反之，在较低压力下，用低温长时间硫化不可能获得优质的产品。

模型硫化时，模内流动性差，排气性不好。同时由于丁苯橡胶热撕裂性能差，脱模时有破裂的可能性。因此，应适当调整压缩速度和压力，启模前用压缩空气冷却可避免破裂。

### 三、并 用

并用可使聚合物取长补短，降低成本，因此是目前很盛行的技术。并用时应注意以下几点。

(1) 从二种橡胶的混容性来考虑，应选用极性相近的橡胶，即相容性要好。

(2) 进行必要的预塑炼。并用前，使得二种橡胶的粘度相接近。

(3) 硫化速度的均衡与共硫化性能。

(4) 考虑并用聚合物中填充剂的分配时一般先将大部分填充剂加入难混橡胶中，后与易混橡胶并炼，再加剩余的少部分填充剂，以利于填充剂分布更均匀。

(5) 并用时应考虑量多（70%以上）的一种橡胶之特性，量少（30%以下）的一种橡胶可次要考虑。

#### 1. 丁苯橡胶与天然橡胶并用

丁苯橡胶并用天然橡胶可以改善丁苯橡胶的自粘性，提高撕裂强度、弹性以及拉伸强度等性能。

虽然丁苯橡胶与天然橡胶能以任何比例相掺合，但是，丁苯橡胶是非结晶型的，而天然橡胶是结晶型的，所以它们之间的混容性是非常小的。再则，两种橡胶的粘度也不相同。因而，在丁苯橡胶与天然橡胶并用时，应对上述情况给予充分地考虑。

混炼的方法有两种：

(1) 分别塑炼丁苯橡胶和天然橡胶，使两者粘度相近再掺合；

(2) 将丁苯橡胶与配合剂混好，天然橡胶与配合剂混好，然后再将二者掺合。

第一种方法有利于配合剂的分散，减少胶料的焦烧，第二种方法耗时长。

#### 2. 丁苯橡胶与顺丁橡胶并用

丁苯橡胶中并入顺丁橡胶可以提高硫化胶的弹性和耐磨性能。当顺丁橡胶的比例增大时，低温性能尤能得到改善。

当在开炼机上进行丁苯橡胶与顺丁橡胶掺合时，顺丁橡胶的比例增加，混炼难度加大。但若使用密炼机时，顺丁橡胶的并用比例可以增大，而胶料的温度要低些。从加工性能来考虑，顺丁橡胶的并用比例最多为50%较好。但是，倘若使用炭黑用量与操作油用量高的配方时，顺丁橡胶的并用比例可以进一步提高。

#### 第四节 丁苯橡胶的应用

丁苯橡胶是合成橡胶的老产品，品种齐全，应用广泛，加工技术比较成熟。大部分丁苯橡胶用于轮胎工业（见表2-12~表2-15）。其它产品有汽车零件、工业制品、电线和电缆包皮、胶管、胶带和鞋类等。

由于丁苯橡胶对路面的抓着力大，抗湿滑性能好，且具有一定的耐磨性，因此，乘用车胎胎面胶主要使用充油丁苯橡胶。为改善胎面胶的耐磨性能和花纹沟龟裂，一般采用充油丁苯橡胶与顺丁橡胶并用胶；斜交乘用车胎胎侧胶采用天然橡胶/丁苯橡胶并用胶，而子午胎胎侧由于承受比普通胎大得多的屈挠变形，主要采用天然橡胶；胎体帘布胶采用天然橡胶并人少量丁苯橡胶。

在卡车和公共汽车轮胎中，由于需要较高的耐磨性，要求动态生热低，而丁苯橡胶的耐撕裂性差，滞后损失大，故多采用天然橡胶与顺丁橡胶并用胶，而丁苯橡胶用量较少。国外有些轮胎厂在子午胎胎面胶中并用20份丁苯橡胶。轻卡车轮胎中，丁苯橡胶用量可多一些。

在农业用轮胎和工程轮胎中，丁苯橡胶的用量比卡车轮胎中的比例偏高。

表2-12 日本汽车工业的合成橡胶用量

单位：t

年分 种类	1983年	1984年	1984年占合成橡胶比例 %	年分 种类	1983年	1984年	1984年占合成橡胶比例 %
SBR	241575	256043	56.6	CR	11	10	—
BR	97717	106011	29.4	NBR	16	—	—
IR	36336	40930	9.1	其 它	8002	10402	2.3
IIR	38791	38716	8.6	合 计	422448	452112	100.0

表2-13 日本充油丁苯橡胶耗用量

单位：t

年 代	1980年	1981年	1982年	1983年
用 途				
橡胶工业	220616	202877	159570	173825
汽车工业	180845	167009	133797	146177
鞋 类	7357	5915	3464	3324
工业制品	20989	21824	17514	18663
其 它	9425	8129	4795	5661
非橡胶工业	268	268	232	264
与树脂并用	268	268	232	264
日本国内消耗量	220884	203147	159802	174089
日本对外输出量	29308	18049	16732	16090
总 计	250192	221194	176534	190179
年 底 库 存	36257	44943	44508	44828

表2-14 日本未充油丁苯橡胶耗用量

单位: t

年 代 用 途	1980年	1981年	1982年	1983年
橡胶工业	162793	156405	136115	144570
汽车工业	97163	91976	86643	93599
鞋 类	13363	13811	10617	9167
工业制品	17806	17237	13391	14441
其 它	34461	33381	25465	27363
非橡胶工业	1881		1732	2343
电线、电缆	9		29	9
胶 粘 剂	191	135	232	419
与树脂并用	1581	2004	1465	1804
日本国内消耗量	164674	158544	137848	146913
日本对外输出量	35675	22117	21669	14883
总 计	200349	180661	159517	161796
年 底 库 存	40794	37261	35353	36879

表2-15 日本高苯乙烯橡胶耗用量

单位: t

年 代 用 途	1980年	1981年	1982年	1983年
橡胶工业	6194	5608	4755	5129
汽车工业	10	7	1	5
鞋 类	4739	4423	3942	4295
工业制品	816	683	378	435
其 它	629	495	434	394
日本国内消耗量	6194	5626	4816	5150
日本对外输出量	6116	5920	8499	5922
总 计	10313	11546	13315	16472
年 底 库 存	2938	1364	2148	2437

在翻胎工业中,由于采用预硫化翻胎工艺,主要采用丁苯橡胶或丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶。并使用高级胎面炭黑。

日本1977年各种轮胎用胶中,丁苯橡胶所占比例为:载重胎17.1%,乘用车胎52.5%,小型拖拉机胎53.2%,摩托车胎55.2%,特殊车辆用胎36.4%。

1984年日本汽车工业用合成橡胶中,丁苯橡胶占56.6%(表2-12)。1983年日本丁苯橡胶中约73.5%用于汽车工业(见表2-13~表2-15)。

#### 应用配方举例

##### 1. 轮胎

轮胎用丁苯橡胶配方见表2-16~表2-21。

##### 2. 胶管、胶带

表2-16 乘用车轮胎胎面胶配方及性能

配 方 及 性 能	子 午 胎	斜 交 胎
丁苯橡胶 (SBR 1712)	82.5	82.5
顺丁橡胶 (BR 1252)	55	55
高结构中超耐磨炉黑	70	—
高结构高耐磨炉黑	—	70
增塑剂 (Reogen <sup>①</sup> )	1	1
硬脂酸	2	2
防老剂RD	2	2
防老剂 (Antozite 67) <sup>②</sup>	1	1
石蜡 (Sunolite 240)	3	3
氧化锌	3	3
硫黄	1.75	1.5
促进剂CZ	1	1
合 计	222.25	222
硫化条件, 160°C × min	13	13
300%定伸应力, MPa	5.4	4.5
拉伸强度, MPa	16.6	17.4
扯断伸长率, %	580	690
硬度 (邵尔A)	60	56

①高分子油溶性磺酸与石蜡烃油的混合物。

②N-(1, 3 二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺。

表2-17 乘用车胎面胶配方及性能

配方编号	1	2	3	4
配方及性能				
充油丁苯橡胶 (SBR 1712)	137.5	82.5	82.5	82.5
顺丁橡胶 (cis-4 1203)	—	40	40	—
充油顺丁橡胶 (cis-4 176)	—	—	—	55
高定伸中超耐磨炉黑 (N220)	70	75	70	70
芳烃油 (philrich 5)	7.5	20	—	11
高芳烃油	—	—	17.5	—
氧化锌	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2
防老剂 (Santoflex 75)	0.75	0.75	—	—
防老剂BLE	—	—	1	1
防老剂AW	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂NOBS	1.25	1.25	1.3	1.3
硫黄	2	1.9	2	2
合 计	225.5	227.9	220.8	229.3
硫化条件, 153°C × min	30	30	45	45
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.5(229)	20.3(207)	18.2(186)	18.2(186)
扯断伸长率, %	630	560	550	620
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.7(79)	9.90(101)	7.4(75)	6.6(67)

注, Phillips Petroleum公司资料。

表2-18 乘用车轮胎白胎侧配方及性能

氯化丁基橡胶 (HT-1066)	20	硫黄	0.5
乙丙橡胶 (Vistalon 2504)	20	硫化剂 (Vultac 5)	1.25
天然橡胶 (1号白绉片)	40	促进剂DM	0.75
丁苯橡胶 (SBR 1502)	20	合 计	175.2
钛钨白AWD	30	硫化条件, 160°C × min	20
陶土 (Nuloh 321)	30	300%定伸应力, MPa	4.1
硬脂酸	1	拉伸强度, MPa	12.3
石蜡 (Sunolite 240)	1.5	扯断伸长率, %	610
群青	0.2		
氧化锌	10		

表2-19 乘用车轮胎黑胎侧配方及性能

充油丁苯橡胶 (SBR 1712)	82.5	硫黄	1.75
充油顺丁橡胶 (BR 1252)	55	促进剂CZ	1
快压出炉黑	70	合 计	217.0
增塑剂(Reogen)	1	硫化条件, 160°C × min	28
硬脂酸	2	300%定伸应力, MPa	4.7
防老剂RD	2	拉伸强度, MPa	12.3
防老剂 (Antozite 67)	2	扯断伸长率, %	700
石蜡 (Sunolite 240)	3		
氧化锌	2		

表2-20 卡车翻新胎胶料配方及性能

配方编号	1	2	配方编号	1	2
配方及性能			配方及性能		
丁苯炭黑母炼胶 (1608)	164.5	82.25	门尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	67	68
顺丁炭黑母炼胶 (cis-4 1351)	—	120	硫化条件, 145°C × min	60	60
氧化锌	4	4	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	27.4(279)	18.8(192)
硬脂酸	2	2	扯断伸长率, %	590	610
促进剂NOBS	1	1	300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.3(95)	6.8(69)
促进剂TMTM	0.1	0.1			
硫黄	1.7	1.7			
合 计	173.3	211.05			

注: Phillips公司资料。

表2-21 摩托车轮胎胎面胶配方及性能

顺丁橡胶 (CKJ)	40	邻苯二甲酸酐	0.5
充油丁苯 (CKMC-30APKM-15)	60	硫黄	1.6
氧化锌	3	硫化温度, °C	143
油酸	1.0	硫化时间, min	50
矿质橡胶	2.0	300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.2(84)
古马隆蒽基树脂	1.0	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	16.4(167)
3B-1 (OMCK-7)	2.0	扯断伸长率, %	517
促进剂CZ	1.6	永久变形, %	12
防老剂4010NA	1.0	硬度 (邵尔A)	64
高芳烃油HH-6	15		
中超耐磨炉黑	65		

胶管、胶带用丁苯橡胶配方见表2-22~表2-24。

### 3. 鞋类

鞋类用丁苯橡胶配方见表2-25。

表2-22 输送带配方及性能

配 方 及 性 能	覆 盖 胶	擦 胶 和 贴 胶	
	二 级 品	一 级 品	耐 热
丁苯橡胶 (SBR1500)	50	75	100
天然橡胶	50	25	—
增塑剂 (Reogen)	1	2	2
硬脂酸	3	1	1
氧化锌	2.5	5	5
防老剂RD	1.5	1	1.5
防老剂 (Antozite 67F)	2	—	—
防老剂 (Rio Resin N)	—	—	10
软质油 (Circo)	4	—	—
软化剂 (Paraflux)	—	7	7
防日光蜡	1.5	—	—
中超耐磨炉黑	45	—	—
快压出炉黑	—	20	20
半补强炉黑	—	25	25
硫黄	2.5	2.25	0.15
促进剂NOBS	1.5	1.25	—
促进剂TMTD	0.2	0.2	1.5
促进剂TETD	—	—	1.5
促进剂DM	—	—	1
合 计	164.7	171.7	179.15
硫化条件	143°C × 30min	153°C × 15min	153°C × 15min
300%定伸应力, MPa	11.9	5.6	2.1
拉伸强度, MPa	20.3	15.7	11.0
扯断伸长率, %	420	570	880
硬度 (邵尔A)	61	52	46

表2-23 三角带配方及其性能

配 方 及 性 能	基 部 胶	缓 冲 层	配 方 及 性 能	基 部 胶	缓 冲 层
天然橡胶	50	25	促 进 剂 MDB	1	—
丁苯橡胶 (SBR1502)	50	75	促 进 剂 DTDM	1	—
高定伸半补强炉黑 (N 774)	75	15	硫 黄	1	2.5
高结构通用炉黑 (N 650)	—	15	合 计	212.7	173.45
白土Dixie (硅酸铝)	25	15	硫化条件, 153°C × min	15	15
防老剂 (Agerite Stalite S)	2	2	300%定伸应力, MPa	9.7	6.2
操 作 油	7.5	5	拉伸强度, MPa	16.3	17.3
二氧化硅	—	15	扯断伸长率, %	490	485
松 焦 油	—	2.5	硬度 (邵尔A)	70	60
促 进 剂 NOBS	—	1.25			
促 进 剂 TMTD	0.2	0.2			

表2-24 输水胶管配方

丁苯橡胶(SBR1500)	90	硬质陶土	40
天然橡胶(8号烟片)	10	快压出炉黑	15
氧化锌	5	防老剂丁	1
硬脂酸	1	促进剂DM	0.3
石蜡	1	促进剂DPG	0.7
操作油	4	硫黄	2.5
活性碳酸钙(Hakuenka AA)	35		
活性碳酸钙(Calmos)	45	合 计	250.5

表2-25 鞋底配方及性能

配 方 及 性 能	高 档	中 档	标 准
丁苯橡胶(SBR1502)	94.32	90	90
丁苯炭黑母炼胶(SBR1805)	12	21	21
高苯乙烯橡胶	55	32	30
填充树脂	25	30	30
增塑剂(Reagen)	3	—	—
操作油	7.5	10	13
硬脂酸	3	3	3
氧化锌	4	4	4
防老剂 RD	1.5	1.5	1.5
白土 Dixie	—	150	250
沉淀二氧化硅(Hi-Sil 233)	55	35	—
二甘醇	3	1.5	1
防焦剂(Santogard PVI)	0.25	0.3	0.3
硫黄	3	2.5	2.5
促进剂 DM	2.5	2.35	2.35
促进剂 TMTD	0.5	0.5	0.6
合 计	269.57	383.65	449.25
性 能			
硬度(邵尔A)	90~95	90~95	90~95
密度, kg/m <sup>3</sup>	1150	1450	1550
NBS 磨耗, min	50	25	20

## 第五节 溶液聚合丁苯橡胶

### 一、概 述

溶液聚合丁苯橡胶(solution-polymerized styrene butadiene rubber,简称S-SBR)。它是以丁二烯、苯乙烯为单体,烷基锂为催化剂,在有机溶剂中进行阴离子共聚的产物。根据苯乙烯和丁二烯结合方式的不同,分为无规型和嵌段型两大类。前一类为通用型溶聚丁苯橡胶,可用于轮胎、鞋类和工业橡胶制品;后一类属热塑性弹性体,分线型嵌段和星型嵌段,星型嵌段又分为三臂嵌段和四臂嵌段,主要用于制鞋和其它工业橡胶制品。此外还有充油、充炭黑溶聚丁苯橡胶、高反式-1,4-丁苯橡胶以及锡偶联溶聚丁苯橡胶。

60年代初,美国Firestone公司以商品名为Duradene的溶聚丁苯橡胶首先问世。接着美国Phillips Petroleum公司、日本旭化成工业公司等十几个公司先后生产了溶聚丁苯橡胶。主要溶聚丁苯橡胶的制造国家、公司,商品名称及基本性能列于表2-26。

表2-28 溶聚丁苯橡胶商品名称一览表

制造国家或公司	商 品 名 称	结合苯乙烯含量 %	顺式-1,4含量 %	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	充 油 橡 胶		充炭黑母炼胶		主要用途
						品 种	用 量 份	品 种	用 量 份	
日 本 Japan Synthetic Rubber Co.Ltd.	JSR SL 552	24	20	55	非污染					轮胎、鞋类、胶布、工业制品等
	JSR SL 556	24	20	82	非污染					
南 非 Karochem	AFSOL 70	25	36	45	非污染					
	AFSOL 74	18	36	45	非污染					
	AFSOL 703	18	36	35	非污染 <sup>①</sup>					
	AFSOL 750	18	36	45	污 染	芳香烃油	37.5			
	AFSOL 751	25	36	45	污 染	芳香烃油	37.5			
	AFSOL 752	25	36	45	非污染	环烷烃油	37.5			
	AFSOL 753	30	36	70	非污染	环烷烃油	20.0			
联 邦 德 国 Bunawerke Huels GmbH	BUNA SL703	18	36	35	非污染					
	BUNA SL704	18	36	45	非污染					
	BUNA SL705	25	36	45	非污染					
	BUNA SL750	18	36	45	污 染	芳香烃油	37.5			
	BUNA SL751	25	36	45	污 染	芳香烃油	37.5			
	BUNA SL752	25	36	45	非污染	环烷烃油	37.5			
	BUNA SL754	18	36	45	污 染	芳香烃油	50			
	BUNA SL6673	30	36	70	污 染	芳香烃油	20			
荷 兰 Shell Nederland Chemie N.V.	CARIFLEX SSCP 1215	25	20	45	非污染					子午线轮胎胎面胶
	(原名为 CARIFLEX SSCP 901)									
意大利 Enichem Elastomevi SPA	EUOPRENE SOL 1204	25		56	非污染					
	EUOPRENE SOL 1205	25		47	非污染					
	EUOPRENE SOL 1206	25		33	非污染					

①原始资料为非污染，编者认为有误改为污染。

续表

制造国家或公司	商 品 名 称	结合苯乙烯含量 %	顺式-1,4 含量 %	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	污 染 性	充 油 橡 胶		充炭黑母炼胶		主要用途
						品 种	用 量 份	品 种	用 量 份	
A, B, C A, D E, F A, B, C, E 比利时 Petrochim N.V. A, C, E	SOLPRENE 303	48		45	非污染					
	SOLPRENE 306	25		55	非污染					
	SOLPRENE 308	30			非污染					
	SOLPRENE 375	25		46	非污染	环烷烃油	37.5			
	SOLPRENE 376	25		46	非污染	环烷烃油	50			
	SOLPRENE 377	25		50	污 染	高芳烃油	37.5			
墨西哥 Negromex S.A. Industria Comercio A, B, C, D, E	SOLPRENE 379	25		45	污 染	高芳烃油	50			
	SOLPRENE 380	25		50	污 染	高芳烃油	37.5			
	SOLPRENE 381	25		50	非污染	环烷烃油	37.5			
	SOLPRENE 386	25		45	污 染	高芳烃油	37.5			
	SOLPRENE 387	18	40	43	污 染	高芳烃油	37.5			
	SOLPRENE 410	48		47	非污染					
A, C, E A, C, E A, B, C, D, E A, B, C, D, E, F A, B, C, D, E	SOLPRENE 476	48		37	非污染	环烷烃油	37.5			
	SOLPRENE 1204	25	24	56	非污染					
	SOLPRENE 1205	25		47	非污染					
	SOLPRENE 1206	25		53	非污染					
	STEREON 700	20	36	55	非污染					
	STEREON 702	20	36	35	非污染					
美国 Firestone Synthetic Rubber & Latex Company	STEREON 720	10	36	35	非污染					
	STEREON 750	18	36	45	污 染	芳香烃油	37.5			
	STEREON 751	25	36	45	污 染	芳香烃油	37.5			

续表

制造国家或公司	商 品 名 称	结合苯乙 烯含量 %	顺式-1,4 含量 %	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	污 染 性	充 油 橡 胶		充炭黑母炼胶		主要用途
						品 种	用 量 份	品 种	用 量 份	
日本 Asahi Chemical Industry Co., Ltd.	TUFDENE 1000R	18	36	45	非污染					
	TUFDENE 2000A	25		45	非污染					
	TUFDENE 2000R	25	36	45	非污染					
	TUFDENE 2100R	25		80	非污染					
	TUFDENE 2003	25	36		非污染					鞋底, 密封胶条, 胶辊, 胶管以及透明与半透明橡胶制品
	TUFDENE 4003	40	36		非污染					
	TUFDENE 1530	18	36	37	污 染	高芳香烃油	37.5			
	TUFDENE 1534	18	36	45	污 染	高芳香烃油	37.5			
	TUFDENE 2530	25		40	污 染	高芳香烃油	37.5			
	TUFDENE 2630	25	36	37	非污染	环 烷 烃 油	37.5			
英国 Enichem Elastomers	UNIDENE 5606			85	污 染	高芳香烃油	70	HAF-HS (N339)	105	
	UNIDENE 5616			75	污 染	高芳香烃油	45	HAF-HS (N339)	80	
	UNIDENE 5617			90	污 染	高芳香烃油	20	N375	60	
	UNIDENE 5618			90	污 染	高芳香烃油	5	N375	45	

注: A—西班牙 Calatrava, Empresa Para La Industria Petroquimica, S.A;

B—日本 Japan Elastomer Co, Ltd,

C—墨西哥 Negromex S.A. Industria Comercio,

D—澳大利亚 Phillips Australia Chemicals Limited,

E—比利时 Petrochim N.V.,

F—美国 Phillips Chemical Company.

## 二、无规溶聚丁苯橡胶

### (一)基本特性

#### 1. 与乳聚丁苯橡胶的比较

无规溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶相比，溶聚丁苯橡胶具有分子量分布窄、支化少、丁二烯单元结构中顺式含量高、非橡胶成分低、多数类型颜色浅等特点。因此其胶料具有较好的压出物尺寸稳定性，较快的硫化速度，较好的硫化平坦性，以及耐屈挠、耐低温、耐胎面花纹沟槽龟裂等性能和较高的回弹性，但拉伸强度稍低。表2-27和表2-28，是溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶微观结构、组成和性能的比较。

表2-27 溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶微观结构比较

橡胶类型 结构与性能	SBR1500	S-SBR (Solprene 1204)	S-SBR (Solprene 1205)	S-SBR (Duradene)
苯乙烯排列方式	无规	无规	嵌段	无规
苯乙烯含量, %	23.5	25	25	20~25
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	52	55	45	63
丁二烯链段微观结构, %				
顺式-1,4-结构	8	32	38	34
反式-1,4-结构	74	41	54	54
1,2-结构	18	27	8	8
分子量分布	相当宽	窄	窄	窄
支化	多量	少量	少量	少量

表2-28 溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶成分分析

橡胶类型 成分	S-SBR (Solprene 1204)	SBR1500	SBR1502	SBR1503
脂肪酸, %	0.5	—	2.9	5.8
松香酸, %	—	6.1	2.9	—
灰分, %	0.1	0.7	0.6	0.15
吸水量	4	—	—	9
橡胶烃, %	97.5	92	92	92
色泽	白色	暗色	淡色	淡色

为降低轮胎滚动阻力，节省燃料油，又能保持一定的抗湿滑性能。近年来开发的一种新牌号的溶聚丁苯橡胶 Cariflex sscp1215 (即Cariflex sscp901)，其特点是苯乙烯排列方式是无规与嵌段并存，乙烯基含量高。它在湿路面上的抓着性能优于充油丁苯橡胶，轮胎的滚动阻力和生热小于天然橡胶和顺丁橡胶。这种溶聚丁苯橡胶已工业化生产，主要用于子午线轮胎胎面，可节省汽车燃料油的消耗。表2-29是溶聚丁苯橡胶Cariflex1215与乳聚充油丁苯橡胶性能对比。

表2-29 溶聚丁苯橡胶与乳聚充油丁苯橡胶性能比较

橡胶类型 性能	乳聚充油 SBR1712	溶聚S-SBR (Cariflex1215)	橡胶类型 性能	乳聚充油 SBR1712	溶聚S-SBR (Cariflex 1215)
生胶			子午线轮胎(胎面胶) 性能		
结合苯乙烯, %	23.5	23.5	相对湿抓着性	100	105
乙烯基, %	15	50	相对滚动阻力	100	87
苯乙烯排列方式	无规	无规与嵌段	节省燃料油, %	—	2.7
玻璃化温度, °C	-51	-40			

## 2. 结构特性

无规溶聚丁苯橡胶中, 苯乙烯与丁二烯的排列是无规律的。如以B表示丁二烯分子, S表示苯乙烯分子, 其聚合物的分子排列可表示为:



随苯乙烯含量增加, 生胶的玻璃化温度提高, 其胶料的热塑性增加, 拉伸强度提高, 回弹性下降, 在湿路面上的牵引性能获得改善。表2-30是苯乙烯含量对轮胎牵引性能及耐磨性能的影响。当苯乙烯含量大于18%时会降低耐磨性能。苯乙烯含量为18~21%之间的溶聚丁苯橡胶的加工性能、耐磨性能和湿路面上的牵引性能等综合性能较佳。

表2-30 苯乙烯含量对丁苯橡胶轮胎牵引性能和耐磨性能的影响

橡胶类型	苯乙烯含量, %	轮胎相对牵引性能	道路磨耗指数	橡胶类型	苯乙烯含量, %	轮胎相对牵引性能	道路磨耗指数
乳聚SBR	23.5	100	100	溶聚SBR	28.4	98	92
溶聚SBR	18	(97)	(125)	溶聚SBR	32.6	106	84
溶聚SBR	23.9	96	105				

在丁二烯链节中, 1,2-结构含量超过10%时, 生胶的玻璃化温度增高, 其胶料的杨氏模量指数(YMI<sup>①</sup>)增加。由于杨氏模量指数包含了油和炭黑的作用, 因此较玻璃化温度与胶料性能的相关性更好。随杨氏模量指数的增加, 摩擦系数和牵引力增加, 其硫化胶的磨耗指数和回弹性下降。

溶聚丁苯橡胶的分子量 $\bar{M}_w$ 为20多万。与其它橡胶一样, 溶聚丁苯橡胶混炼时, 高分子量部分首先断链, 所以当其重均分子量( $\bar{M}_w$ )大于22万时, 在低湿(30°C)或高温(130°C)开炼机混炼时, 由于高分子量部分断链而导致橡胶刚度下降。正常分子量的溶聚丁苯橡胶在同样条件下, 分子链则不易发生断链。但当开炼机温度为70°C时, 不论分子量高低, 分子链几乎都不发生断裂。随溶聚丁苯橡胶分子量增高, 硫化胶的性能, 如拉伸强度、定伸应力、弹性、耐磨性能均有所改善, 但加工性能变差, 混炼胶在开炼机中易被压碎, 在密炼机中也易压成碎片, 压出性能和焦烧安全性降低。表2-31是分子量对溶聚丁苯橡胶胎面胶料性能及硫化胶性能的影响。

①YMI定义为具有6.9MPa(10<sup>3</sup>psi)模数时胶料的温度, 表示胶料的脆性。

表2-31 溶聚丁苯橡胶分子量对其硫化性能的影响

性 能	重 均 分 子 量 $M_w$ , 万				
	21.5	27.0	31.0	36.0	46.5
<b>混炼胶性能</b>					
可塑度 (FOCT445—75)	0.40	0.28	0.20	0.11	0.04
刚度, N (FOCT10201—75)	12.5	18.5	22.5	27.5	36.5
弹性回复, mm	0.8	2.0	2.5	2.6	3.9
门尼焦烧, (MS, 130°C) ( $t_{scd} + t_{so}$ ), min	24	18	20	16	19
收缩率, %	1	1.35	1.27	1.31	1.43
压出性能等级 <sup>①</sup>	1	2.5	6	8	10
<b>硫化胶性能</b>					
300%定伸应力, MPa	9.0	10.5	10.5	13.0	14.5
拉伸强度, MPa					
20°C	17.0	18.5	19.0	21.0	21.7
100°C	9.5	10.5	12.0	13.5	14.0
100°C × 72h 老化后	14.0	15.5	17.0	18.5	19.0
扯断伸长率, %	550	480	490	480	460
撕裂强度, kN/m	60	60	38	38	50
硬度 (邵尔 A)	62	64	65	66	68
回弹率, %	32	34	30	36	33
滞后损失 $K/E$	0.48	0.45	0.41	0.42	0.42

①等级数字越小, 压出性能越好。

溶聚丁苯橡胶的分子量分布窄, 其分布指数一般为1.5左右。分子量分布窄, 则加工性能差, 随分子量分布加宽, 胶料加工性能和其Garvey口型压出性能得到较大地改善。在溶聚丁苯橡胶分子量分布中, 若减少低分子量部分, 有利于提高其硫化胶的拉伸强度、耐磨性能、回弹性和充油充炭黑的能力。极高分子量部分和凝胶的存在, 导致加工性能变差。若凝胶在混炼过程中不被破坏, 则还会影响硫化胶性能。带有支链的溶聚丁苯橡胶会降低冷流性能。

## 2. 无规溶聚丁苯橡胶质量检验

美国ASTM规定能用硫黄硫化体系硫化的无规溶聚丁苯橡胶硫化胶性能的检验方法可采用与乳聚丁苯橡胶相同的配方和方法进行 (见本章第二节)。表2-32是日本JSR公司溶聚丁

表2-32 JSR公司溶聚丁苯橡胶质量检验配方及指标

性 能	商品牌号	SL 552	SL 556
门尼粘度 ( $ML_{1+4}$ , 100°C)		55	32
结合苯乙烯含量, %		24	24
顺式-1,4-结构含量, %		20	20
污 染 性		非 污 染	非 污 染
混炼胶门尼粘度 ( $ML_{1+4}$ , 100°C)		90	60
<b>硫化胶物理机械性能</b>			
硫化条件, 145°C × min		35	35
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		177(180)	172(175)
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		250(255)	245(250)
扯断伸长率, %		400	400
硬 度 (JIS)		67	67

注: 配方为 生胶100, 氧化锌3, 硬脂酸1, 高耐磨炉黑50, 促进剂NS1, 硫黄1.75, 合计156.75。

苯橡胶相同的配方和方法进行（见本章第二节）。表2-32是日本ISR公司溶聚丁苯橡胶质量检验配方及指标。

## （二）配合特性

### 1. 硫化体系

无规溶聚丁苯橡胶硫化速度介于顺橡胶和丁苯橡胶之间，只要对硫化速度加以调节，就可以采用与丁二烯橡胶或乳聚丁苯橡胶相同的硫化体系。最常用的是硫黄硫化体系，其促进剂一般使用次磺酰胺类（如促进剂CZ，NOBS）、二苯胍和噻唑类等。制造胎面胶时，硫黄用量在1.8~2.2范围内其使用性能较好。若采用有效硫化体系（低硫体系），其胶料具有较好的抗硫化返原、耐老化和滞后性能，但硫化时间要延长。

### 2. 填充剂

溶聚丁苯橡胶中橡胶烃含量高，生胶弹性复原性低，因而它可以比乳聚丁苯橡胶填充更多的油和炭黑等填充剂。填充剂的选择原则基本与乳聚丁苯橡胶相同，但炭黑在溶聚丁苯橡胶中分散性较在乳聚丁苯橡胶中为好，因而粒子越细的炭黑在溶聚丁苯橡胶中的补强效果越好，而炭黑结构高低对使用性能影响不大。表2-33是不同性质的炭黑对丁苯橡胶胎面胶性能的影响。

表2-33 炭黑性能对丁苯橡胶胎面胶使用性能的影响

炭黑种类	物理机械性能		300%定伸应力 MPa (psi)	硬度 (邵尔 A)	耐 磨 指 数	
			溶聚丁苯橡胶 (Solprene 1204)			
高耐磨炉黑 (N330)	9.308	(1350)	56	98	97	
高结构高耐磨炉黑 (N347)	10.00	(1450)	58	101	95	
			丁苯橡胶 (SBR 1500)			
高耐磨炉黑 (N330)	8.963	(1300)	57	100	100	
高结构高耐磨炉黑 (N347)	8.687	(1260)	58	97	96	
			聚丁苯橡胶 (Solprene 1204)			
高定伸中超耐磨炉黑 (N220 ISAF-HM)	7.584	(1100)	55	105	104	
高结构中超耐磨炉黑 (N242)	9.446	(1370)	57	101	104	
			丁苯橡胶 (SBR 1500)			
高定伸中超耐磨炉黑 (N220 ISAF-HM)	6.83	(990)	57	100	100	
高结构中超耐磨炉黑 (N 242)	7.102	(1030)	58	95	97	

### 3. 增塑剂

溶聚丁苯橡胶所用增塑剂与乳聚丁苯橡胶相同，大多使用石油系增塑剂和树脂类增塑剂。一般制造污染性胶料时使用芳香烃油，可制得性能好而成本低的胶料，制造非污染性胶料时常用环烷油和石蜡油。加增塑剂一般加工正常，但要注意在使用增塑剂如松香和其它树脂时，用量不宜过多，否则易粘辊。

溶聚丁苯橡胶增塑剂的高填充性能优于乳聚丁苯橡胶。

### (三)加工特性

溶聚丁苯橡胶的门尼粘度较低，对温度敏感性强，除具有乳聚丁苯橡胶和丁二烯橡胶的加工特性外，还具有自己独特的加工性能，主要表现为具有好的开炼机加工性能（在温度控制适当的前提下），有优良的压出、压延性能，在模型中好的流动性能，易于充满模型以及适于注压成型等。

#### 1. 塑炼

溶聚丁苯橡胶热塑性好，门尼粘度低，一般不需塑炼。溶聚丁苯橡胶机械塑炼无效果，化学塑解的作用也较乳聚丁苯橡胶差。但若使用3份硬脂酸作塑解剂，其塑解效果稍优于乳聚丁苯橡胶，这对制造低门尼粘度的制品，如鞋底、海绵制品是非常有利的。

#### 2. 混炼

溶聚丁苯橡胶可用开炼机或密炼机进行混炼，混炼胶行为随溶聚丁苯橡胶的品种、牌号不同而有较大的差异。

溶聚丁苯橡胶在开炼机混炼时如操作不当，随品种、牌号不同将会出现脱辊、压碎或粘辊等现象。为解决这些问题可采取如下措施。

(1) 控制好辊温。应根据溶聚丁苯橡胶品种不同，采用不同辊温。一般开炼机温度可控制在40~80℃。不粘辊的胶料可控制在80℃左右，易粘辊的胶料控制在50~60℃。

(2) 降低速比。一般速比为1:1.1~1:1.3（前辊：后辊）。

(3) 调小辊距和调节前辊辊温低于后辊。

(4) 与天然橡胶或顺丁橡胶等并用，可以有效地克服粘辊问题。

(5) 选择适当的配合剂和加料顺序。尤其是白色填充剂对粘辊性能影响较大，应特别注意控制其用量及选择工艺操作条件。一般开炼机的混炼方法见表2-34。

表2-34 开炼机混炼方炼

序号	加 药 顺 序	割 刀 情 况	时 间, min
1	先将生胶紧包辊筒，加氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂		0
2	加1/2补强剂和填充剂	左右割刀一次，每次割至3/4长度	5
3	加剩余1/2补强剂及填充剂和全部增塑剂	左右割刀一次，每次割至3/4长度	
4	加硫黄	左右割刀一次，每次割至3/4长度	
5	辊距，0.3~0.5mm，薄通6次	左右割刀3次，每次割至3/4长度	
6	在辊距3~4mm下片后，停放24小时		

注：1. 加填充剂时辊距放宽，以保持辊筒上有一定的堆积胶。

2. 采用10in的开炼机（其速比为14:20）。

由于溶聚丁苯橡胶生胶强力低，密炼机混炼容量要比乳聚丁苯橡胶的容量大10%以上。开始混炼时，密炼机温度应控制在60~80℃。加药顺序与开炼机混炼基本相同，但应注意炭黑和软化剂不能混合加入，而应先加填充剂，后加软化剂，以有利于填充剂的分散。对高填充的溶聚丁苯橡胶胶料，为使填充剂分散均匀，可以采用分次混合的方法，亦可使用逆混法。在混炼时，如密炼机的负荷挂不上时，可在混炼开始时提高密炼室的温度至100℃左右（一般密炼室温度应保持在60~80℃）和增大上顶栓压力。如发现排出胶料中有焦烧现象时，则应开大冷却水和降低批料容量。

### 3. 压出与压延工艺

为获得表面光滑、压出膨胀小的压出物和避免焦烧现象，压出机头，机身温度应保持在90~100℃。

压延操作包括压片、压型、贴胶、贴合和擦胶。为使压延质量好，不产生气泡，除注意原料不含水分和控制胶料粘度适当外，要特别控制好辊温和辊筒速比，在配方上通常是与其它橡胶（如乳聚丁苯橡胶、天然橡胶和丁二烯橡胶等）并用以克服单用时粘辊等缺点。

### 4. 硫化

溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶和天然橡胶一样，可以采用通常的硫化方法进行硫化。由于溶聚丁苯橡胶在高温下流动性好，硫化平坦性好，容易充满模型，且收缩性较小，故具有好的硫化工艺特性。但由于溶聚丁苯橡胶的商品牌号众多，因此要获得好的硫化胶性能，必须对硫化体系的种类和用量加以正确选择。必要时，还需加入适量的脱模剂。

### 5. 并用

由于溶聚丁苯橡胶在性能方面具有一定的优缺点，如具有优于天然橡胶及乳聚丁苯橡胶的耐磨性能，但次于丁二烯橡胶；具有高于丁二烯橡胶的拉伸强度，但低于天然橡胶；具有优于乳聚丁苯橡胶的耐曲挠、耐热性能和硫化平坦性等。因此在实际应用中往往采用与其它聚合物并用的形式，以达到取长补短，满足制品对综合性能的要求。

溶聚丁苯橡胶与其它高聚物并用时同样要考虑其相容性、共硫化性等问题，要注意加工方法、温度及加料顺序等。用开炼机并炼时，辊温一般控制在溶聚丁苯橡胶的最适温度下（70~80℃）操作，先将溶聚丁苯橡胶薄通下片，再使欲并用的高聚物包辊后，加入已薄通的溶聚丁苯橡胶并炼。密炼机并炼方法基本与其它高聚物并用体系所用方法相同，通常并炼温度为60~80℃，排胶温度为100~160℃。

### （四）应用

溶聚丁苯橡胶由于具有好的耐磨、耐花纹沟裂口、湿抓着性好、压出尺寸稳定以及混炼

表2-35 乘用车轮胎胎面胶料配方及性能

配 方 和 性 能		配 方 和 性 能	
溶聚SBR(Tuifene 1530)	137.5	硫化胶物理机械性能(141℃×60min)	
氧化锌	5	硬度(JIS)	60
硬脂酸	2	300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.0(82)
防老剂HP	1	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	19.0(194)
中超耐磨炭黑(Seast 6)	80	伸长率, %	550
芳香烃油(Sonic X-140)	17.5	撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	79(79)
促进剂CZ	1.7	阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1000转	0.044
硫 黄	1.65	德墨西亚屈挠试验(产生割口, 100℃), 转	8200
合 计	246.35	回弹率, %	37
混炼胶性能		古德里奇生热, °C	20
胶料门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	55	100℃×96h热老化后	
门尼焦烧(t <sub>5</sub> ), min	40	硬度变化率	+13
		300%定伸应力变化率, %	+66
		拉伸强度变化率, %	-18
		伸长率变化率, %	-36
		撕裂强度变化率, %	-20

时不易产生凝胶等优点，常与乳聚丁苯橡胶、丁二烯橡胶及天然橡胶并用，主要应用于轮胎胎面、输送带、胶鞋、防震制品、密封制品以及其它工业橡胶制品等方面。表2-35~表2-41是部分产品配方及性能。

表2-36 货车轮胎胎面胶料配方及性能

配 方 和 性 能		配 方 和 性 能	
溶聚丁苯橡胶(Tufdene 1530)	55	硫化胶物理机械性能(141°C × 60min)	
天然橡胶(RSS-4)	60	硬度(JIS)	60
氧化锌	3.9	300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.2(94)
硬脂酸	3.4	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	23.8(243)
防老剂HP	1.3	伸长率, %	560
防老剂B	1.3	撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	106(108)
防老剂(Sueonox)	0.4	阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1000转	0.046
促进剂NOBS	1.4	德墨西亚屈挠试验(割口产生, 100°C), 转	49000
高耐磨炉黑(Seast 3)	20	回弹率, %	38
中超耐磨炉黑(Seast 6)	25	古德电奇生热, °C	15
CRF炭黑(Seast 300)	20		
芳香烃油(Sonic X-140)	10	100°C × 96h热老化后	
硫 黄	1.5	硬度变化	+13
合 计	208.3	300%定伸应力变化率, %	+49
混炼胶性能		拉伸强度变化率, %	-38
胶料门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	37	伸长率变化率, %	-43
门尼焦烧(t <sub>5</sub> ), min	60	撕裂强度变化率, %	-41

表2-37 输送带覆盖胶料配方及性能

配方编号	1	2	配方编号	1	2
配方和性能			配方和性能		
溶聚丁苯橡胶(Tufdene 1530)	41	—	合 计	201.5	201.5
溶聚丁苯橡胶(Tufdene 1534)	—	41	混炼胶性能		
天然橡胶(4号烟片)	70	70	相对密度	1.15	1.15
氧化锌	4	4	门尼焦烧(t <sub>5</sub> ), min	60	60
硬脂酸	3	3	硫化胶物理机械性能(141°C × 60min)		
防老剂B	1	1	硬度(JIS)	65	63
防焦剂(N-亚硝基二苯胺)	0.4	0.4	300%定伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.6(118)	(115)
芳香烃油	14	14	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	23.0(235)	(230)
高耐磨炉黑	32.5	32.5	伸长率, %	520	520
中超耐磨炉黑	32.5	32.5	撕裂强度 kN/m(kgf/cm)	93.1(100)	103(105)
促进剂MSA	0.9	0.9	阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1000转	0.124	0.120
硫 黄	2.2	2.2			

表2-38 发动机减震胶料配方及性能

配方编号	1	2	配方编号	1	2
配方和性能			配方和性能		
溶聚丁苯橡胶 (Tufdene 1530)	55	—	硫化胶物理机械性能 (150°C×15min)		
溶聚丁苯橡胶 (Tufdene 1534)	—	55	硬度(HS)	51	50
天然橡胶(4号烟片)	60	60	静态剪切弹性模量 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	0.75(7.9)	0.80(8.2)
氧化锌	5	5	300%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	58	55
硬脂酸	2	2	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	17.7(180)	17.5(178)
防老剂B	1	1	伸长率, %	600	600
防老剂AW	1	1	撕裂强度(A型) kN/m(kgf/cm)	88(90)	89(91)
石蜡	1	1	德墨西亚屈挠(裂口 产生), 转	70000	70000
快压出炉黑	40	40	回弹率(邓录普), %	65	67
芳香烃油	10	10	古德里奇生热, °C	8	8
促进剂CZ	1.8	1.8	拉伸永久变形, %	0.8	0.8
硫黄	1.5	1.5	压缩永久变形, %	14	14
合 计	178.3	178.3	70°C×96h热老化后		
混炼胶性能			硬度变化	+1	+1
相对密度	1.10	1.10	300%定伸应力变化 率, %	+19	+10
门尼焦烧(t <sub>90</sub> ), min	53	54	拉伸强度变化率, %	-1	-1
			伸长率变化率, %	-5	-5
			撕裂强度变化率, %	-22	-20

表2-39 鞋底胶料配方和性能

配 方 和 性 能	Solprene 1204	Solprene 1205	Solprene 1206	Solprene 303
溶聚丁苯橡胶	70	70	70	70
天然橡胶(风干胶片)	30	30	30	30
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1
防老剂SP	1	1	1	1
有机胺(アクチング SL)	1.6	1.6	1.6	1.6
环烷烃油	25	25	25	25
白炭黑(トクシル TPLM)	40	40	40	40
活性碳酸钙(白艳华CC)	65	65	65	65
轻质碳酸钙	20	20	20	20
钛白	15	15	15	15
群青	0.3	0.3	0.3	0.3
促进剂DM	1	1	1	1
促进剂F	1.2	1.2	1.2	1.2
促进剂 TS	0.2	0.2	0.2	0.2
硫黄	2	2	2	2
合 计	278.3	278.3	278.3	278.3

续表

配 方 和 性 能	Solprene 1204	Solprene 1205	Solprene 1206	Solprene 303
混炼胶性能				
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	71	63	74	54
门尼焦烧(t <sub>5</sub> ), min	9	11	8	13
硫化胶物理机械性能(141°C × 15min)				
硬度(JIS)	67	75	65	74
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	3.0(31)	3.4(35)	2.7(28)	3.6(37)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.3(105)	7.7(79)	11.4(116)	10.0(102)
伸长率, %	770	650	790	700
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	34(35)	52(53)	38(39)	31(32)
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1000转	1.18	1.18	1.14	1.18
皮克磨耗, cm <sup>3</sup> /80转	0.070	0.071	0.070	0.085
德墨西亚屈挠裂口产生, 转	2.7 × 10 <sup>4</sup>	6 × 10 <sup>3</sup>	1.9 × 10 <sup>4</sup>	1.9 × 10 <sup>4</sup>

表2-40 硬质海绵胶料配方及性能

配 方 和 性 能		配 方 和 性 能	
溶聚丁苯橡胶(Solprene 1206)	40	合 计	267.9
天然橡胶	10		
高苯乙烯丁苯橡胶(ハイカー 2057S)	50	门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	53
硫黄	2.5	门尼焦烧(t <sub>5</sub> ), min	6
促进剂DM	1.4	发泡倍数	7.1
氧化锌	5	强制收缩率(2次/3次—1), %	-13
硬脂酸	2	硬度(アスカ C型)	46
发泡剂(N,N'-二亚硝基五亚甲基 四胺)	6	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	0.7(7)
发泡助剂(尿素化合物) (カルベースト K <sub>4</sub> )	6	伸长率, %	140
古马隆树脂(クマロン BM)	5	撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	3(3)
环烷烃油(ソニック R200)	10	回弹率, %	31
沉淀法白炭黑(ニップル VN <sub>4</sub> )	20	压缩永久变形, %	63
硬质陶土(ダイキシークレー)	40	相对密度	0.18
白艳华 AA <sup>①</sup>	40		
碳酸钙	30		

注: 硫化 1 次135°C × 12min, 2 次155°C × 12min;

模型 1 次140 × 70 × 12mm, 2 次224 × 112 × 26mm。

①白艳华AA为树脂酸处理的钙镁复合碳酸盐。

表2-41 软质海绵胶底配方和性能

配 方 和 性 能		配 方 和 性 能	
溶聚丁苯橡胶(Solprene 1206)	70	碳酸钙	30
天然橡胶	20	滑石粉	20
高苯乙烯丁苯橡胶(ハイカー2057S)	10	硬脂酸锌	1
硫黄	2.5	合 计	350.7
促进剂MixNol	1.2		
氧化锌	5	门尼粘度( $ML_{1+4}$ , 100°C)	36
硬脂酸	2	门尼焦烧( $t_g$ ), min	5
发泡剂( $N,N'$ -二亚硝基五亚甲基四胺)	12	硬度(アスカ-C型)	19
发泡助剂(尿素化合物) (セルベースト K <sub>4</sub> )	12	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2(2)
古马隆树脂(クマロン BM)	5	伸长率, %	230
环烷烃油(ソニック R200)	10	压缩永久变形, %	77
优质陶土(クラウンクレー)	50	发泡倍数	11.3
白艳华 AA <sup>①</sup>	50		
白艳华 E <sup>②</sup>	50		

注: 硫化1次125°C×2.5min, 2次160°C×2.5min;

模型1次140×70×12mm, 2次224×112×26mm。

①白艳华AA为树脂酸处理的钙镁复合碳酸盐。

②白艳华E为经过表面处理的活性碳酸钙。

### 三、锡偶联溶聚丁苯橡胶

锡偶联溶聚丁苯橡胶(Sn-coupled solution styrene-butadiene rubber)是以环己烷为溶剂, 正丁基锂己烷溶液为引发剂, 四氢呋喃为无规化剂, 丁二烯和苯乙烯在恒温下聚合约30分钟, 转化率达到约99%以上后, 向反应混合物加入少量丁二烯, 得到聚合物链末端为丁二烯基阴离子的聚合物, 然后再加入偶联剂四氯化锡使线型聚合物链转化为带支化结构的聚合物。

锡偶联丁苯橡胶的基本特性为: 结合苯乙烯含量为10~30%; 乙烯基结构含量为40~70%; 分子量为30~80万; 母体聚合物门尼粘度为20; 最终产物门尼粘度为80。

锡偶联丁苯橡胶聚合物链末端的微观结构是丁二烯基阴离子与四氯化锡反应生成的锡-丁二烯基键。而普通溶聚丁苯橡胶, 如在聚合过程中采用四氯化锡偶联技术, 则其聚合物链末端为锡-苯乙烯基键。这是二者性能不同的基本原因, 也是前者的性能得到显著改善的原因所在。

#### (一) 硫化胶性能

硫化配方: 聚合物为100, 高耐磨炉黑为50, 氧化锌为3, 硬脂酸为2, 防老剂4010NA(Nocrac 810NA)为1, 促进剂Nonflex TP●为0.8, 促进剂D(Nocceler D)为0.6, 促进剂DM(Nocceler DM)为1.2, 硫黄为1.5。在145°C下硫化20分钟, 硫化胶性能如表2-42所示。从表2-42可见, 锡偶联溶聚丁苯橡胶在所有对比指标上都优于乳聚丁苯橡胶和未偶联溶聚丁苯橡胶, 其中尤其是tanδ值小, 而抗湿滑性又有改善, 从而使锡偶联溶聚丁苯橡胶具有低的滚动阻力和高的抗湿滑性; 其次是胶料门尼粘度较低, 容易加工, 耐磨性好, 强度性能优。

表2-42 锡偶联溶聚丁苯硫化胶性能与其它橡胶的对比

橡胶	乳聚丁苯硫化胶	未偶联溶聚丁苯硫化胶	锡偶联溶聚丁苯硫化胶
胶料门尼粘度( $ML_{1+4}$ )	72	87	65
拉伸强度, MPa ( $kgf/cm^2$ )	0.730 (7.42)	20.1 (205)	23.5 (240)
100%定伸应力, MPa ( $kgf/cm^2$ )	3.8 (39)	3.9 (40)	4.1 (42)
滚动阻力, ( $\tan\delta, 60^\circ C$ )	0.185	0.140	0.102
抗湿滑性指数	100	103	104
耐磨性指数	100	95	115

## (二) 影响硫化胶性能的因素

(1) 偶联效率 随偶联效率的提高, 偶联丁苯橡胶中偶联部分的含量增加,  $50^\circ C$  时的  $\tan\delta$  值降低, 拉伸强度增大, 而对  $0^\circ C$  时的  $\tan\delta$  值无影响。如图2-2和图2-3所示。同时, 还表明含锡-丁二烯基键的锡偶联丁苯橡胶比含锡-苯乙烯基键的锡偶联丁苯橡胶的  $50^\circ C$  时的  $\tan\delta$  值低得多, 拉伸强度高得多。

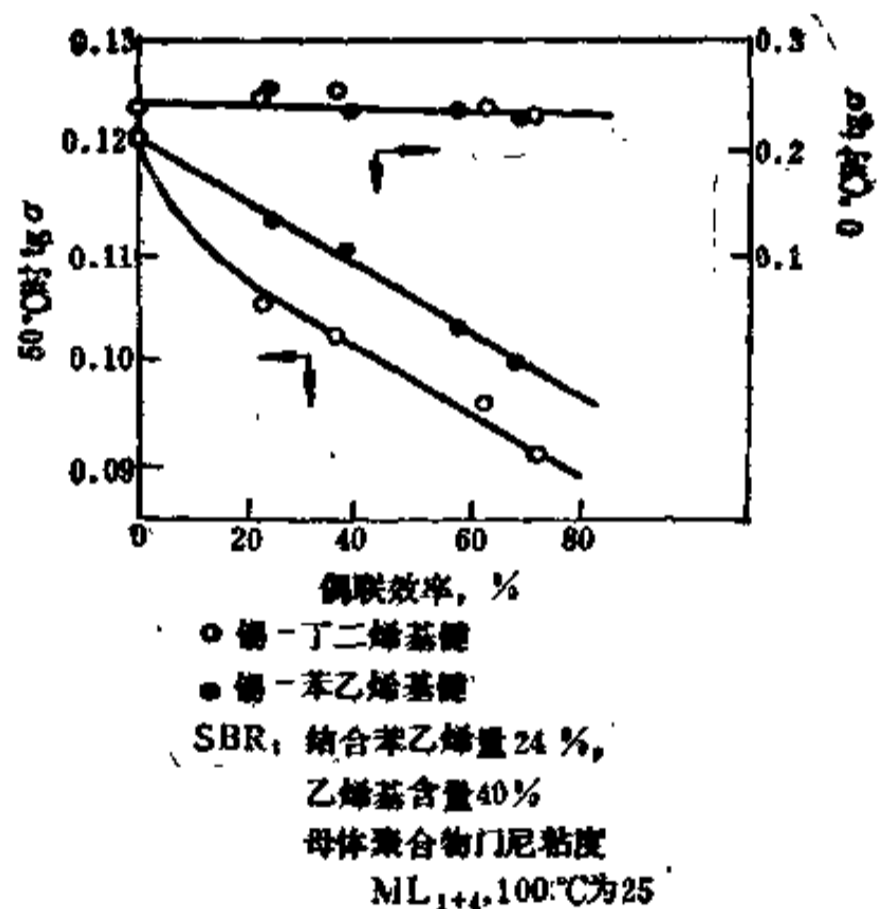
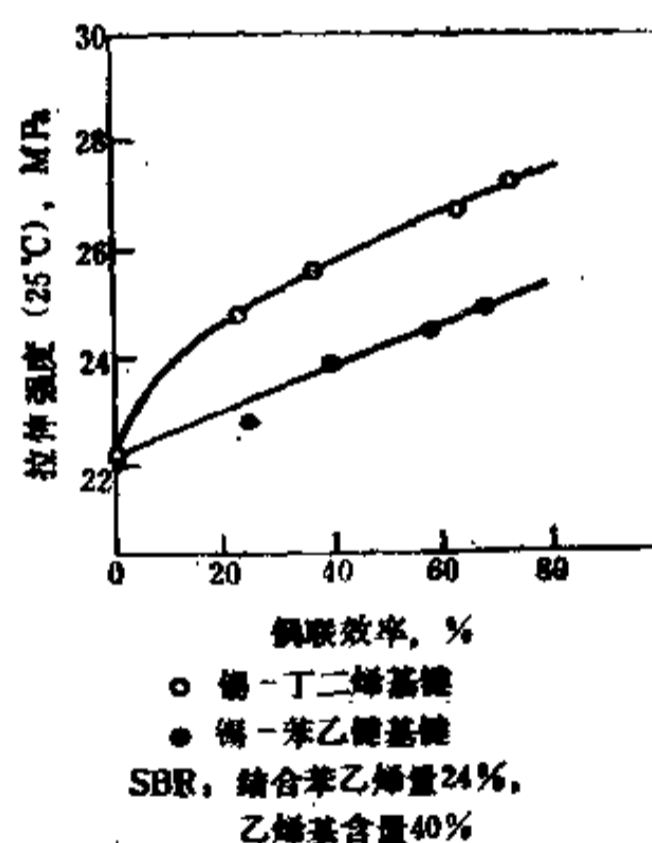
图2-2 偶联效率对  $\tan\delta$  的影响

图2-3 偶联效率对拉伸强度的影响

(2) 偶联剂 对各种偶联剂试验的结果表明, 用四氯化锡偶联时, 硫化胶性能最好,  $50^\circ C$  时的  $\tan\delta$  值最低, 如表2-43所示。

(3) 苯乙烯和乙烯基含量 苯乙烯和乙烯基含量对硫化胶拉伸强度、 $0^\circ C$  时的  $\tan\delta$  值和  $50^\circ C$  时的  $\tan\delta$  值的影响如图2-4~图2-6所示。可见, 为使这三种性能平衡, 最好控制苯乙烯含量为10~30% (重量), 乙烯基含量为40~80%。

(4) 分子量 分子量小于10万的低分子量级分越少, 则  $50^\circ C$  时的  $\tan\delta$  值越低, 如图2-7所示。

表2-43 偶联剂对硫化胶性能的影响

偶联剂	门尼粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}C$ )		胶料门尼 粘度 ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}C$ )	300%定伸 应力 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 %	回弹率 ( $70^{\circ}C$ ) %	$\tan\delta$ ( $50^{\circ}C, 159Hz$ )
	母体聚合物	偶联聚合物						
无	54	—	93	16.7	22.3	400	67	0.121
二乙烯基苯	—	61	70	15.7	22.5	400	68	0.125
己二酸二乙酯	20	47	74	14.7	21.6	410	69	0.126
四氯化硅 (硅-丁二烯基键)	23	57	89	16.7	23.5	400	70	0.126
$SiCl_3CH_3$ (硅-丁二烯基键)	36	54	90	16.4	22.5	420	69	0.130
四氯化锡 (锡-丁二烯基键)	26	57	76	17.3	25.0	400	72	0.096
SBR 1500 <sup>①</sup>	53	—	70	15.6	27.0	490	66	0.157

①结合苯乙烯量24%，乙烯基含量40%。

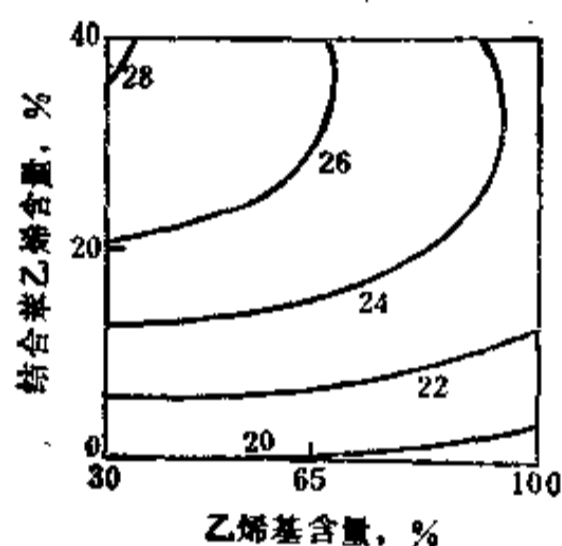


图2-4 乙烯基-苯乙烯含量对拉伸强度(MPa)的影响

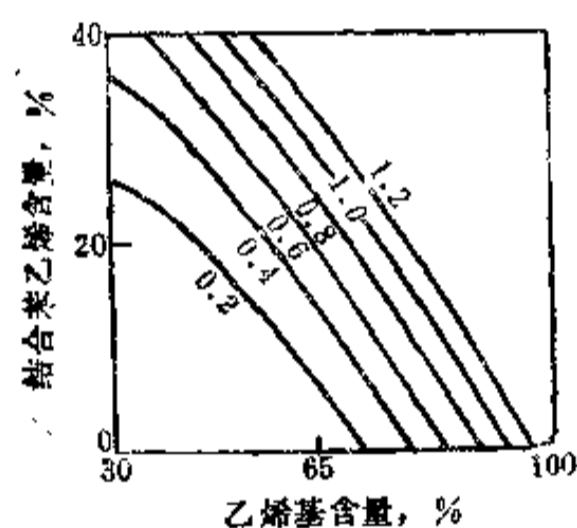
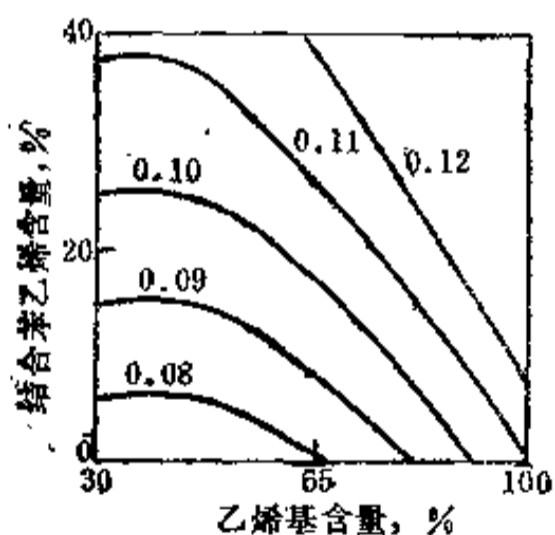
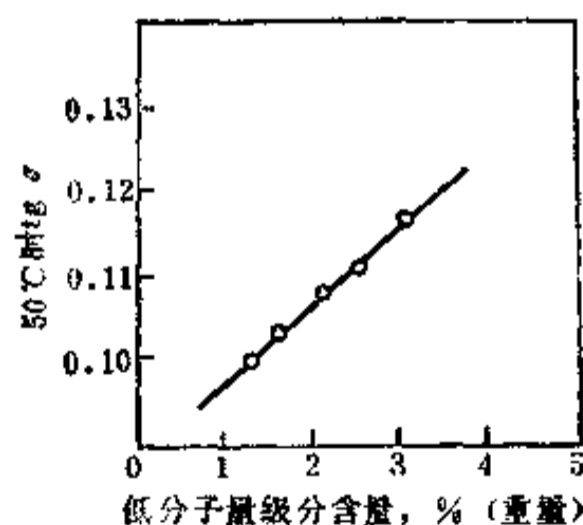
图2-5 乙烯基-苯乙烯含量对 $0^{\circ}C \tan\delta$ 的影响图2-6 乙烯基-苯乙烯含量对 $50^{\circ}C \tan\delta$ 的影响

图2-7 低分子量级分对 $50^{\circ}C \tan\delta$ 的影响  
SBR，乙烯基含量40%，结合苯乙烯含量24%，偶联效率50~60%

### (三)性能改善的机理

锡偶联溶聚丁苯硫化胶性能显著改善的基本原因，是炭黑分散情况良好。在混炼过程中，锡原子和聚合物链之间的键受到剪切力、热和硬脂酸的作用而断裂，分子量因而减小75%，粘度也随之降低。聚合物粘度的降低使混炼更加有效，炭黑分散状况因而得到改善。炭黑混炼胶由炭黑凝胶和甲苯可溶解的溶胶两部分组成，锡偶联聚合物中炭黑凝胶含量比乳聚丁苯

橡胶和溶聚丁苯橡胶高10%以上,如表2-44所示,此外,炭黑凝胶中锡原子浓度(700ppm)比可溶胶中的锡原子浓度(50ppm)高得多。锡原子与炭黑表面之间发生化学反应,在混炼过程中锡-聚合物链键断裂,每个聚合物链末端有一个很活泼的锡原子,它立即与炭黑结合,形成含炭黑的缠结,即炭黑凝胶。这不仅消除了聚合物链自由末端对滚动阻力的不利影响,而且使混炼过程的剪切力更有效,使炭黑分散状况改善。

#### (四)用途

锡偶联溶聚丁苯橡胶强度性能好,滚动阻力低,抗湿滑力高,用于制造节能型轮胎。轮胎性能试验结果如表2-45所示,比乳聚丁苯橡胶轮胎滚动阻力降低约30%,抗湿滑力约提高3%,耐磨性提高约10%。

表2-44 炭黑凝胶含量对比

橡 胶	炭黑凝胶含量, %
锡偶联溶聚丁苯橡胶	41.2
未偶联溶聚丁苯橡胶	19.8
乳聚丁苯橡胶	25.6

表2-45 轮胎性能(指数)对比

性 能	锡偶联丁苯橡胶轮胎	乳聚丁苯橡胶轮胎
滚动阻力	129	100
抗湿滑力	103	100
耐磨耗性	111	100

### 四、高反式-1,4-丁苯橡胶

高反式-1,4-丁苯橡胶(high trans-1,4 styrene-butadiene rubber, 缩写为 HTSBR)是在二叔醇钨氢氧化物-有机锂催化体系作用下,由丁二烯和苯乙烯共聚而成。其制备条件与制备方法大致与高反式-1,4-聚丁二烯制备方法相同。

结合苯乙烯含量为5%的高反式-1,4-丁苯橡胶,反式-1,4-结构含量为76%,1,2-结构含量为8%,为无规共聚物,结晶熔融温度为13℃(低于常温),特性粘度为3.10,胶料强度和粘结强度性能及其与其它通用橡胶的对比如表2-46所示。

表2-46 胶料强度对比

橡 胶	HTSBR	HTBR	醇烯橡胶	NR	BR	SBR1500 (含苯乙烯23.5%)
门尼粘度(ML-1, 100℃)	39	54	42	72	54	50
屈服强度, kPa	868.14	881.94	—	—	151.68	—
拉伸强度, MPa	2.6	2.5	1.3	0.77	0.07	0.23
扯断伸长率, %	2320	1433	1338	520	338	80

高反式-1,4-丁苯橡胶混炼胶强度和粘结强度性能如表2-47和表2-48所示。加工与应用同高反式-1,4-聚丁二烯橡胶。

表2-47 高反式-1,4-丁苯橡胶混炼胶强度性能

试验机拉伸速度 cm/min	天 然 橡 胶		高反式-1,4丁苯橡胶	
	2.54	50.8	2.54	50.8
拉伸强度, MPa	2.62	5.14	2.89	4.50
(psi)	(380)	(745)	(419)	(652)
扯断伸长率, %	792	832	1535	1821

表2-48 高反式-1,4-丁苯橡胶混炼胶粘强度

结合苯乙烯含量 % (重量)	丁二烯链段微观结构, %		最高结晶熔融温度 G2LC	粘强度, MPa	
	反式-1,4-结构	1,2-结构		表观值	真实值
9.4	76.5	6.9	-4 29.5	0.21T	0.19
14.7	77.7	7.1	-6.5S	0.18T	0.17
5.0	79.2	6.7	6.5 32.1	0.11T	0.11
13.7	74.5	7.4	-6.5S	0.18U	0.12
NR D	—	—	28	0.21U	0.18

注: S——单熔融吸热 (Single melt endotherm)

T——纯胶

U——配合后的聚合物 (重量份): 聚合物 100, 高结构高耐磨炉黑 20, 快压出炉黑 20, 高芳烃油 5, 硬脂酸 2, 硫黄 1, 氧化锌 3, "Sancure" 1, 抗氧剂 (二苯胺与丙酮的反应产物) 2。

最近, 以二烷基镁、三乙基铝和烷基钕为催化体系, 以脂肪烃或环烷烃为溶剂, 采用溶液聚合法, 同样合成出高反式-1,4-丁苯橡胶, 其反式-1,4-结构含量更高, 约80~90%, 乙烯基含量小于5%, 结合苯乙烯含量为22%, 具有结晶性, 粘度和强度性能优异。其灯烟炭黑混炼胶300%定伸应力约为0.8MPa, 而乳聚丁苯橡胶SBR1500约为0.14MPa, 天然橡胶约为0.6MPa。与天然橡胶相比, 镁铝钕系高反式-1,4-丁苯橡胶热稳定性好, 耐老化性优异, 耐溶胀性可与乳聚丁苯橡胶相比, 耐磨耗性可与乳聚丁苯橡胶和丁苯橡胶与顺式-1,4-聚丁二烯并用胶媲美, 但耐刺穿和龟裂增长性较差。

## 第六节 高苯乙烯丁苯橡胶

### 一、概 述

高苯乙烯丁苯橡胶 (high styrene rubber) 是将苯乙烯含量为85~87%的高苯乙烯树脂胶乳与丁苯橡胶 (常用SBR1500) 胶乳以一定比例混合后经共凝聚得到的产品。其主要产品商品牌号、性能及生产者列于表2-49。

高苯乙烯丁苯橡胶具有以下优点:

(1) 高苯乙烯丁苯橡胶对橡胶具有补强作用, 可与天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶及氯丁橡胶等二烯烃类橡胶共混, 可用硫黄进行硫化;

(2) 可提高橡胶硬度;

(3) 耐老化性好;

(4) 聚磨性好;

(5) 电绝缘性好;

(6) 易着色, 可以制取颜色鲜明、相对密度低、硬度高的硫化胶;

(7) 易混炼和加工;

(8) 具有好的热塑性, 在金属模内流动性优良, 适于制造复杂形状的橡胶制品;

(9) 高温下撕裂性好, 容易脱模, 制品表面光滑。

高苯乙烯丁苯橡胶的缺点:

(1) 低温特性差;

表2-48 国外主要高苯乙烯丁苯橡胶产品

生 产 者	商 品 名 称	基础SBR型号	相对于100份 SBR, 高苯乙烯 树脂份数, %	污 染 性	ML <sub>1+4</sub> , 100°C (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	凝 聚 剂
南非 Karbochem	AFPOL 537	1507	26	非污染	40	盐-酸
	AFPOL 539	1778		非污染	57	酸或盐-酸
	AFPOL 541	1507	38	非污染	42	酸或盐-酸
	AFPOL 552	1507	80	非污染	46	酸或盐-酸
美国 BF Goodrich Tire Group Ameripol Tire Division	AMERIPOL 1903	1502	100	非污染	48	酸或盐-酸
	AMERIPOL 1904	1502	150	非污染	48	酸或盐-酸
	AMERIPOL 4906	1502	67	非污染	34	酸
	ARPOL 1913	1502	100	非污染	57	酸或盐-酸
阿根廷 Synthetic Rubber Co.	ASRC 1900	1502或1510	100	非污染	45	酸或盐-酸
	AUSTRAPOL 1900	1502或1510	100	非污染	45	酸或盐-酸
	5C-45AK	CKMC30APK	50	污 染		
	5C-45AKH	CKMC30APK	50	非污染		
荷兰 Shell Nederland Chimie N.V.	BUNA SB115	1005	140	非污染		盐-酸
	CARIFLEX SP-145	1509	100	非污染		酸或盐-酸
	CARIFLEX SP-160	1509	150	非污染		酸或盐-酸
	DURANIT B	1507	150	非污染		酸或盐-酸
联邦德国 墨西哥	HUMEX 1900	1502或1510	100	非污染	45	酸或盐-酸
	HUMEX 1904	1502	150	非污染	48	酸或盐-酸
	HUMEX 1307	1515	80	非污染	58	酸或盐-酸
	HUMEX H250			非污染		
日本 JSR	JSR 0051	1502	115	非污染	(57)	盐-酸
	JSR 0061	1502	230	非污染	(60)	酸或盐-酸

续表

生 产 者	商 品 名 称	基础SBR型号	相对于100份 SBR, 高苯乙 烯树脂份数, %	污 染 性	ML <sub>1+1</sub> , 100°C (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	凝 聚 剂
波 兰	KER 1902	1511	66.7	非污染	45	盐-酸
	KER 1904	1502	150	非污染	48	酸或盐-酸
南 朝 鲜	KOSYN KHS 68	1502	230	非污染	(66)	盐-酸
	KOSYN KHS 58	1502	115	非污染	(63)	盐-酸
	KOSYN KHS 48	1502	64	非污染	(59)	盐-酸
日 本 Zeon	NIPOL HS 860	1502	150	非污染		酸或盐-酸
	NIPOL HS 870SS	1502	200	非污染		酸或盐-酸
美 国 Uniroyal, Inc.	NAUGAPOL K-50	1503	100	非污染	65	盐
	NAUGAPOL K-75	1503	400	非污染	50	盐
美 国 Goodyear Tire & Rubber Company	PLIOFLEX 1900	1502或1510	100	非污染	45	酸或盐-酸
	PLIOFLEX 1905		25	非污染	30	酸或盐-酸
加 拿 大 Polysar Ltd.	POLYSAR 1900	1502或1510	100	非污染	45	酸或盐-酸
法 国 Polysar France S.A.	POLYSAR 1904	1502	150	非污染	48	酸或盐-酸
法 国 Polysar France S.A.	POLYSAR 1906	1515	38	非污染	55	酸或盐-酸
加 拿 大 Polysar Ltd.	POLYSAR 1907	1515	80	非污染	58	酸或盐-酸
法 国 Polysar France S.A.						
意 大 利	EUROPRENE HS65	1507	186	非污染	50	盐-酸
印 度	SYNAPRENE 1958	1502	100	非污染		盐-明矾
	SYNAPRENE 1941	1552	80	非污染	60	盐-明矾
美 国 SYNPOL公司	SYNPOL 8140	8107	25	非污染	25	酸或盐-酸
	SYNPOL 8142	8107	54	非污染	20	酸或盐-酸
	SYNPOL 8144	8110	25	非污染	41	酸或盐-酸

(2)对温度的依赖性强;

(3)永久变形大;

(4)开始流动温度对苯乙烯含量的依赖性大,一般高苯乙烯丁苯橡胶苯乙烯含量在50~70%,开始流动温度在70~80℃;高苯乙烯含量超过80%的橡胶其开始流动温度在110℃以上。

丁苯橡胶配合中,随着高苯乙烯橡胶用量的增加,硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨耗性有所提高,而抗压缩永久变形和抗屈挠龟裂性能降低。

## 二、配合与加工方法

硫化体系可采用噻唑类、秋兰姆类、胍类促进剂。常用的软化剂为石油系油和固体古马隆等。填料多时可配入操作油。石蜡对高苯乙烯丁苯橡胶有良好的保护作用。

常用填料有细粒子二氧化硅、硅酸钙、硅酸铝、碳酸钙。二氧化硅吸收促进剂,阻滞硫化,一般加入三乙醇胺或二甘醇进行活化。硅酸铝、硅酸钙也延迟硫化,用量大时应适当增加促进剂用量。

高苯乙烯丁苯橡胶具有热塑性,温度升至70~80℃后,可塑性显著增加。实际上,混炼是先把高苯乙烯丁苯橡胶压软包到辊筒上,表面均匀光滑后再开始加入塑炼过的丁苯橡胶。充分混炼后,辊筒温度降至60~70℃,再混入其它配合剂。

## 三、应 用

高苯乙烯丁苯橡胶适于制造高硬度相对密度小的制品,如鞋底、硬质泡沫鞋底、硬质胶管、软质棒球、打字机用滚筒、滑冰轮、铺地材料、工业制品和微孔海绵制品等。其应用例子见表2-50和表2-51。

表2-50 硬质鞋底配方及性能

配方编号	1	2	3
配方及性能			
丁苯橡胶(SBR1502)	76	76	76
高苯乙烯丁苯橡胶	24	24	24
氧化锌	5	5	5
硫黄	2.8	2.8	2.8
硬脂酸	1.8	1.8	1.8
高耐磨炉黑	25	25	25
陶土	156	156	156
芳烃油	18.5	18.5	18.5
促进剂DM	2.1	—	—
促进剂CZ	—	2	2.2
促进剂DPG	0.5	0.7	0.7
促进剂TS	0.3	0.2	0.2
有机胺助剂Acting SL	0.84	0.5	—
二甘醇	—	1.5	2
硫化条件, 155℃×min	7	7	7
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.6(77)	7.3(74)	8.1(83)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.8(110)	10.3(105)	11.0(112)
扯断伸长率, %	290	210	250
硬度(邵尔A)	90	91	92

表2-51 橡胶并用微孔底的配方与性能

天然橡胶	10	合 计	112.6
EVA	80		
高苯乙烯丁苯橡胶(HS-880)	10	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.4(24)
硬脂酸	0.8	扯断伸长率, %	166
白炭黑	4.5	硬度(邵尔A)	40
发泡剂AC	4.4	密度, kg/m <sup>3</sup>	180
三盐基性硫酸铅	1.7	磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.33
交联剂(过氧化二异丙苯)DCP	1.2		

## 主要参考文献

- [1] Buckler, E.J. et al., *Elastomerics*, 14, 11, 17~24(1982).
- [2] Гармонов, И.В., "Синтетический Каучук", Ленинград «Химия», 1983.
- [3] 薛广智等, 北京橡胶, 合刊, 2~4(1983).
- [4] Brydson, J.A. et al., "Developments in Rubber Technology-2", p21~49, London, 1981.
- [5] Brydson, J.A., "Rubber Chemistry", p138~149, London, 1978.
- [6] JSR, "Data on Synthetic Rubbers", 1986.
- [7] Smith, B.R., *R.C.T.* 49, 2, 278~290(1976).
- [8] 谢遂志等, 中国化工学会高分子学会报告, 1980.
- [9] Barnard, D. et al., *R.C.T.* 58, 4, 740~750(1985).
- [10] (日)コム年鉴(1985).
- [11] (日)自動車年鉴(1985).
- [12] Bauer, R.G., "The Vanderbilt Rubber Handbook", 51~77, p488~506, Published by R.T.Vanderbilt Company Inc., 1978.
- [13] 徐殿梁, 橡胶工业, 5, 18(1984).
- [14] (日)梅野昌等著, 刘登祥 刘世平译, 《丁苯橡胶加工技术》, 263~318页, 化学工业出版社, 1983年.
- [15] Duck, E.W. and Locke, J.M., "The Stereo Rubbers", Edited by William M. Saltman, N.Y., p182~188, 1977.
- [16] Moore, D.G. and Day, G.L., *Elastomerics*, 117, 3, 22~29(1985).
- [17] 张瑞清, 橡胶工业, 2, 7(1984).
- [18] IRC85, Kyoko, 178~192(1985).
- [19] U.S.3992561(1976).

## 第三章 丁二烯橡胶

### 第一节 概 述

#### 一、发展简史

丁二烯橡胶 (polybutadiene rubber) 是1,3-丁二烯的聚合产物。早期以乳液法制得的丁二烯均聚物加工困难,同时对耐磨性改进不大,因此没有继续发展。直到1954年发明了定向聚合催化剂以后,才使丁二烯橡胶成为一个重要的品种。

采用定向聚合催化剂可将丁二烯聚合为分子结构排列比较规整的顺式聚丁二烯。1956年美国 Phillips 石油公司宣布以溶液法、用钛系催化剂合成了可控制结构的高顺式丁二烯橡胶。虽然高顺式丁二烯生胶的拉伸强度很低,但经补强后的硫化胶具有优良的动态性能及耐磨性。里程试验表明,含高顺式丁二烯橡胶的轮胎不仅行驶时升温低,而且有较好的胎面耐磨性,并能改善胎面花纹沟部的龟裂性能。由于汽车的载重量和行驶速度迅速增加,都会极大的影响胎面磨耗,而高顺式丁二烯橡胶正好适应了这种需要,因此开始了溶聚丁二烯橡胶的工厂设计。美国 Phillips 石油公司于1958年开始生产半商用顺式丁二烯橡胶,1960年开始生产商用产品。不久,其它公司也开始有了自己的生产条件。这样,溶聚丁二烯橡胶迅速成为一种重要的新弹性体,一般称做顺丁橡胶。我国顺丁橡胶的工业化生产是从1967年开始的。

由于顺丁橡胶充大量油时还可保持较好的性能,为降低成本,美国 Goodrich-Gulf 化学公司于1963年开发了两种充油顺丁橡胶 Ameripol CB 441及 Ameripol CB 442。此后,日本、联邦德国、英国、意大利、法国等许多国家也相继有了充油顺丁橡胶。我国从70年代中期也开始研制以稀土催化剂聚合的顺丁橡胶充油胶,继而也有了镍系充油顺丁橡胶。

随着高顺式丁二烯橡胶在轮胎中的应用,发现这一胶种还存在一较大缺点,即抗湿滑性能较差,因此试图对这一品种进行改进。经过深入研究,发现丁二烯橡胶的性能与其玻璃化温度有密切关系,而玻璃化温度又主要取决于聚合物中的乙烯基含量。随乙烯基含量的增加,玻璃化温度几乎线性地增加,凡是与分子链柔性有关的性能,如耐磨性、弹性、耐寒性以及抗湿滑性能等,都向高顺式丁二烯橡胶所具性能相反的方向转化,即当丁二烯橡胶中的乙烯基含量增加时,耐磨性、弹性、耐寒性能变差,而抗湿滑性能变好。基于这一结果,就可以通过控制丁二烯橡胶中乙烯基的含量来调节其性能。研究发现,当聚合物中含有35~55%的乙烯基结构时,具有较好的综合平衡性能,于是中乙烯基丁二烯橡胶 (medium vinyl-polybutadiene rubber, 简称 MVPB) 问世了。在60年代后期,英国 ISR 公司及联邦德国 Hüls 公司相继进行了大量的研究工作。英国 ISR 公司于1973年末开始中乙烯基丁二烯橡胶的工业生产。此外,美国、意大利、日本、苏联等也都进行了研究,这一品种将逐渐成为丁二烯橡胶中一个重要的品种。

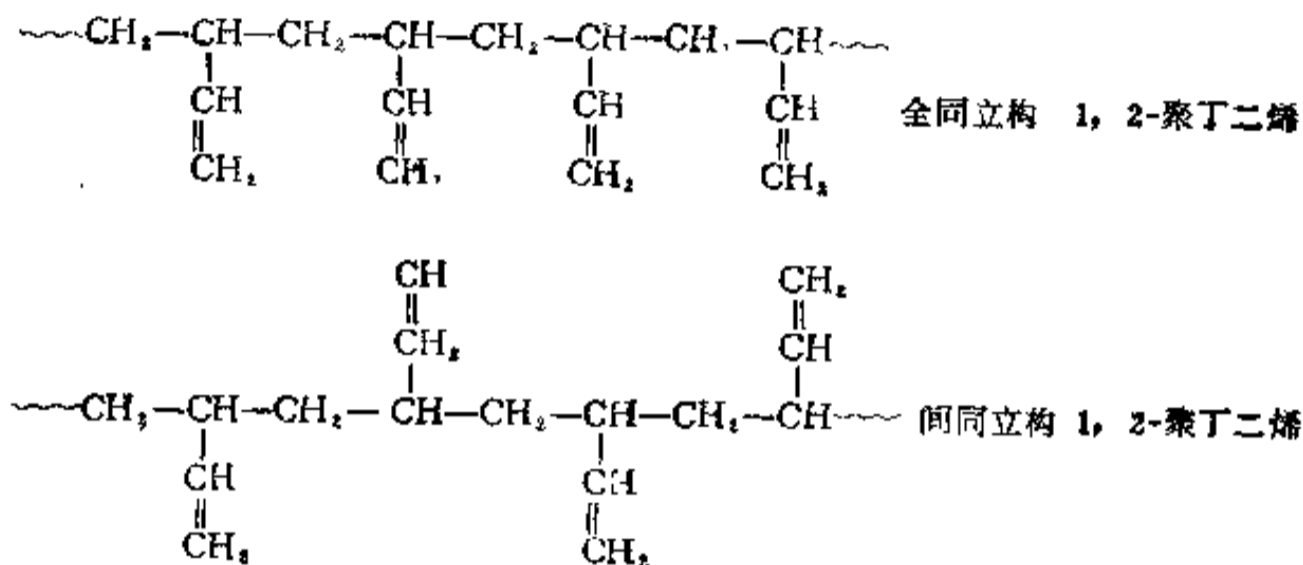
此外,为了改善丁二烯橡胶的物理机械性能及使用性能,日本宇部興産公司先后研制成低反式丁二烯橡胶 (low trans-polybutadiene rubber) 和低乙烯基丁二烯橡胶 (low vinyl-

polybutadiene rubber)。意大利 SNAM 公司于 1969 年合成了顺式-1,4 含量大于 98% 的丁二烯橡胶 (简称 U 胶)。苏联于 70 年代初合成了带有 7~45% 支链结构的顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 即 CKД-3 等新品种。但目前来看, 丁二烯橡胶中最重要的品种仍为高顺式丁二烯橡胶及中乙烯基丁二烯橡胶, 因此本章将主要介绍这两个品种。

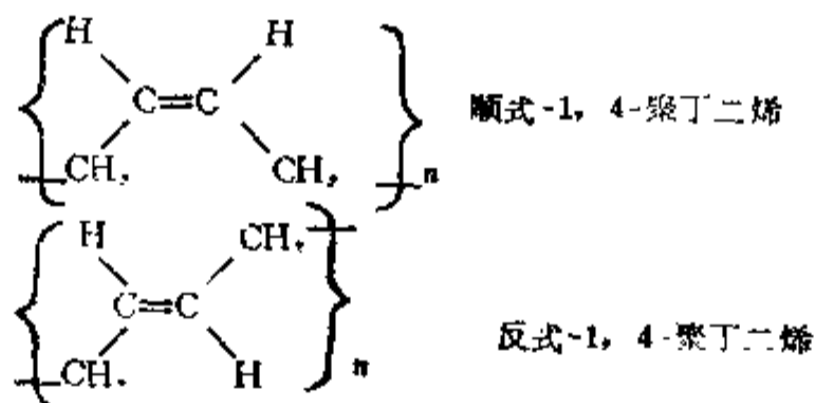
## 二、种类和制法

丁二烯橡胶是以丁二烯为单体, 采用不同催化剂和聚合方法制造的一种通用型合成橡胶。

因为丁二烯有两个  $C=C$  键, 所以可按几种方式加成聚合。当聚合反应发生在 1,2 碳原子上时, 生成 1,2-聚丁二烯, 其中主要包括两种异构体:



当聚合反应发生在 1,4 碳原子上时, 可在主链上保留一个双键, 由于  $\pi$  键的平面结构, 两个碳原子不能自由旋转, 于是就产生顺式及反式两种立体异构体:



聚合物中以哪一种结构为主以及各种结构类型的比例, 主要取决于所用催化剂的种类, 其次还与聚合温度、聚合方法、溶剂种类以及其它添加剂有关。

### (一) 溶聚丁二烯橡胶

溶聚丁二烯橡胶是丁二烯单体在有机溶剂 (如庚烷、加氢汽油、苯、甲苯、抽余油等) 中, 利用齐格勒-纳塔催化剂、碱金属或其有机化合物催化聚合的产物。聚合进行到一定程度时, 加入终止剂使聚合停止, 以得到适宜分子量和门尼粘度的橡胶, 同时加入防老剂作稳定剂。脱除单体和溶剂的胶液, 经过凝聚、脱水、干燥等过程, 最后压型和包装, 制得成品橡胶。

#### 1. 高顺式丁二烯橡胶

由钴系或镍系所构成的齐格勒-纳塔催化体系所制备的丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量达 96~98%, 称高顺式丁二烯橡胶 (high cis-polybutadiene rubber)。钴系催化剂首先是由美国 Goodrich-Gulf 化学公司研制的, 目前采用的国家有美国、日本、联邦德国、法国、

加拿大、苏联等。镍系催化剂是由日本合成ゴム公司采用ブリヂストンタイヤ公司研究成果而首先实现工业化的。钴系和镍系催化剂的优点是：催化剂活性高，产品中顺式-1,4-结构含量高，质量均匀，橡胶的综合物理机械性能较好，分子量大，较易调节，分子量分布较宽，加工性能较好，冷流倾向也较小。其中镍系催化剂稳定性更好，用量少，聚合速度快，且反应过程更易控制。我国目前生产高顺式丁二烯橡胶的几个工厂均采用镍系催化剂。

同时，我国还于1983年研制成功用稀土催化剂进行丁二烯的溶液聚合，制备的丁二烯橡胶顺式-1,4含量在97%以上，此类橡胶的分子量较大，适于充油。

由钛化合物构成的齐格勒-纳塔催化体系制备的丁二烯橡胶，顺式-1,4-结构的含量为90~94%，也属高顺式丁二烯橡胶。钛催化剂体系合成丁二烯橡胶是由美国 Phillips Petroleum 公司于1960年实现工业化的，目前，美国、意大利、澳大利亚、苏联等国家采用。

## 2. 低顺式丁二烯橡胶

低顺式丁二烯橡胶 (low cis-polybutadiene rubber) 是以有机锂催化剂 (烷基锂或芳基锂) 体系而制备的，顺式-1,4含量一般为35~40%。其中主要有两种产品具有较大的应用价值。一种是由美国 Firestone 轮胎和橡胶公司于1961年开始工业化的低顺式丁二烯橡胶，含1,2-结构较少 (约10%以下)，而含反式-1,4-结构较多，这一制备低顺式丁二烯橡胶的方法后来被美国、日本、英国、法国、苏联等国家采用；另一种低顺式丁二烯橡胶是七十年代发展起来的新品种，含有较多的乙烯基 (即1,2-结构)，在进行聚合时，通过加入强或弱极性化合物 (前者如二乙二醇二甲醚等，后者如四氢呋喃等) 和调节聚合温度，即可控制1,2-结构的含量，极性愈强或加入量愈大，则1,2-结构愈多，而聚合温度升高，则使1,2-结构含量降低。

## 3. 反式-1,4-聚丁二烯橡胶

往往只需对制备顺式-1,4-聚丁二烯橡胶有效的催化剂体系稍加改变，就可以制得反式-1,4-聚丁二烯。例如，在氯化二乙基铝/辛酸钴体系中加入三乙胺即可制得含95%反式-1,4-结构和5%1,2-结构的聚丁二烯。使用三乙基铝和三氯化钨催化体系可以得到反式-1,4-聚丁二烯含量更高 (大于99%) 的聚合物。

由于反式-1,4-聚丁二烯很硬，没有弹性，兼具塑料的性质，限制了其作为橡胶的应用，研究也较少，对这一品种的介绍概括在本章第二节。

## (二) 乳聚丁二烯橡胶

乳聚丁二烯橡胶是丁二烯单体在水介质中由乳化剂分散或悬浮液状态进行聚合所得的产物。乳液聚合的优点除了在很短时间内产生高分子量的可溶性聚丁二烯外，还便于控制聚合温度。乳液系统还可以排除未反应的单体，而且在高浓度下的聚丁二烯仍保持流体状态。用乳液聚合丁苯橡胶的生产设备，改变聚合方法即可制备乳聚丁二烯橡胶。

## (三) 丁钠橡胶

丁钠橡胶 (sodiumbutadiene rubber) 是用碱金属钠等作催化剂，由丁二烯单体进行本体聚合的产物。它是丁二烯橡胶最早的品种，1932年苏联开始工业化生产。由于这种橡胶性能不好，其它国家一直未进行大规模生产。

# 三、基本性能

各种类型丁二烯橡胶的基本性能见表3-1。

表3-1 各种类型丁二烯橡胶的基本性能

	类 型	催化体系	微结构含量, %			玻璃化 温度 ℃	凝胶含 量 %	特性粘 度 ( $\eta$ )	分子量 ( $\bar{M}_w$ ) 万	分子量 分布	支化	灰分 含量 %	冷流性	辊筒加工性能		
			顺式 -1,4	反式 -1,4	1,2									包辊性	成片性	自粘性
溶 液 聚 合	钴型丁 二烯橡胶	一氯二烷 基铝-二 氯化钴	98	1	1	-105	1	2.7	37	较窄	较少	0.15	很小	可	中	良
	镍型丁 二烯橡胶	三 烷 基 铝-环烷 酸镍-三 氯化硼	97	1	2	-105	1	2.7	38	较窄	较少	0.10	很小	可	可	良
	钛型丁 二烯橡胶	三 烷 基 铝-四碘 化钛-碘 -氯化钛	94	3	3	-105	1~2	3.0	39	窄	少	0.17~ 0.20	中~大	差	可	良
	镍型丁 二烯橡胶	丁 基 锂	35	57.5	7.5	-93	1	2.6~ 2.9	28~35	很窄	很少	<0.1	中~ 很大	劣	中	差
	丁 基 锂	20	31	49	-64	<10	2.2	18.5	很窄			中~ 很大	差	中	差	
乳 液 聚 合	乳聚丁二 烯橡胶	烷 基 镁 -烷基 四氯化钛	10	70	20	-78	2	2.7	45	宽	很多	0.12	小	可	可	良
本 体 聚 合	丁钠橡胶	钠	20	40	40	-54	45	2.1	0.8~ 1.3		很多	1~2		优	优	良

## 第二节 溶聚丁二烯橡胶

### 一、基本特性

#### (一)高顺式丁二烯橡胶的基本性能

由于高顺式丁二烯橡胶（顺式-1,4含量为96~98%）分子结构比较规整，主链上无取代基，分子间作用力小，分子长而细，分子中有大量的可发生内旋转的C—C单键，使分子十分“柔软”。同时分子中还存在许多较具反应性的C=C键，这样的分子结构决定了此种橡胶具有如下特性。

##### 1. 优点

(1)高弹性 高顺式丁二烯橡胶是当前所有橡胶中弹性最高的一种橡胶，甚至在很低的温度下，分子链段都能自由运动，所以能在很宽的温度范围内显示高弹性，甚至在-40℃时还能保持。一般来说，即使顺式含量最高的聚合物在这一温度下也会结晶。这种低温下所具有的较高弹性及抗硬化性能，使其与天然橡胶或丁苯橡胶并用时，能改善它们的低温性能。

(2)滞后损失和生热小 由于高顺式丁二烯橡胶分子链段的运动所需要克服周围分子链的阻力和作用力小，内摩擦小，当作用于分子的外力去掉后，分子能较快的回复至原状，因此滞后损失小，生热小。这一性能对于使用时反复变形，且传热性差的轮胎的使用寿命具有一定好处。

(3)低温性能好 主要表现在玻璃化温度低，为-105℃左右，而天然橡胶为-73℃，丁苯橡胶为-60℃左右。所以掺用高顺式丁二烯橡胶的胎面在寒带地区仍可保持较好的使用

性能。

(4) 耐磨性能优异 对于需耐磨的橡胶制品, 如轮胎、鞋底、鞋后跟等, 这一胶种特别适用。

(5) 耐屈挠性优异 高顺式丁二烯橡胶制品耐动态裂口生成性能良好。

(6) 填充性好 与丁苯橡胶和天然橡胶相比, 高顺式丁二烯橡胶可填充更多的操作油和补强填料, 有较强的炭黑润湿能力, 可使炭黑较好的分散, 因而可保持较好的胶料性能。这一性能有利于降低胶料成本。

(7) 混炼时抗破碎能力强 在混炼过程中高顺式丁二烯橡胶门尼粘度下降的幅度比天然橡胶小得多, 比丁苯橡胶也小, 因此在需要延长混炼时间时, 对胶料的口型膨胀及压出速度几乎无影响。

(8) 与其它弹性体的相容性好, 高顺式丁二烯橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶及氯丁橡胶都能互容。与丁腈橡胶的相容性不好, 但可以25~30%的量与之并用, 一般使用时, 也不会超过此量, 否则胶料的耐油性会下降。

(9) 模内流动性好 用高顺式丁二烯橡胶制造的制品缺胶情况少。

(10) 水吸附性低 顺丁橡胶与天然橡胶及丁苯橡胶吸水性的比较如表 3-2 所示。

表3-2 顺丁橡胶与天然橡胶及丁苯橡胶吸水性的比较

聚合物种类及性能	聚合物用量及性能			
顺式-1, 4-聚丁二烯	80.0	—	—	—
Philprene 1503	—	80.0	—	—
Philprene 1512	—	—	80.0	—
天然橡胶	—	—	—	80.0
高苯乙烯树脂	20.0	20.0	20.0	20.0
浸于75°C水中后体积膨胀, %				
1 天	0.45	0.18	0.56	1.31
7 天	1.25	1.65	1.67	3.07
14天	1.59	2.05	2.03	3.89
28天	2.22	2.71	2.60	5.53

由表 3-2 可见, 顺丁橡胶的吸水性低于丁苯橡胶及天然橡胶。这一性能可使顺丁橡胶用于绝缘电线等需耐水的橡胶制品。

## 2. 缺点

(1) 拉伸强度与撕裂强度较低 高顺式丁二烯橡胶的拉伸强度和撕裂强度均低于天然橡胶及丁苯橡胶, 掺用该种橡胶的轮胎胎面, 表现多不耐刺, 较易刮伤。

(2) 抗湿滑性不良 高顺式丁二烯橡胶在轮胎胎面中掺用量较高时, 在车速高、路面平滑或湿路面上使用时, 易造成轮胎打滑, 此缺点是一个需要克服的问题。

(3) 用于胎面时, 使用至中后期易出现花纹块崩掉的现象。

(4) 加工性能欠佳 高顺式丁二烯橡胶胶料在辊筒上的加工性能对湿度较敏感, 湿度高时易产生脱辊现象。在与天然橡胶及丁苯橡胶并用时, 高顺式丁二烯橡胶所占比例若在50%以下, 则问题不大。

粘性较差。在轮胎胎面胶中, 用量太高时, 胎面接头稍有困难。胎体中用量较高时 (大于30份), 需加入增粘剂, 否则胎体胶料压延时帘布易出现“露白”现象。

(5)较易冷流 由于高顺式丁二烯橡胶分子间作用力小,分子支化较少以及高分子量部分较少,使得生胶或未硫化的胶料在存放时较易流动。因此生胶的包装、贮存及半成品存放,需对这一问题引起注意。

以钛化合物构成的齐格勒-纳塔催化体系制得的高顺式丁二烯橡胶的基本特性与镍、钴体系的丁二烯橡胶类似,但其分子量分布较窄,冷流倾向较大,加工性能较差(主要指包辊性及粘着力较差)。优点是可充较多的炭黑和油。

## (二)低顺式丁二烯橡胶的基本特性

(1)低顺式丁二烯橡胶含1,2-结构低者(含量一般在10%以下),其分子量分布较窄,冷流倾向较大,工艺性能不如高顺式丁二烯橡胶好,如包辊性及粘着力差。其物理机械性能基本与高顺式丁二烯橡胶接近,但弹性较低,生热较大。

(2)低顺式丁二烯橡胶含1,2-结构高者(含量一般在35~55%),即所谓中乙烯基丁二烯橡胶。抗湿滑性能及热氧老化性能优于高顺式丁二烯橡胶。强度、伸长率和耐磨性稍有下降,且具有以锂为催化剂聚合的丁二烯橡胶分子量分布窄的缺点,因此工艺性能较差,即包辊性差,粘合力低(这一点通过与天然橡胶、丁苯橡胶并用可得到克服),冷流性较大。

## (三)硫化胶的物理机械性能

丁二烯橡胶无补强填料填充时,硫化胶的拉伸强度很低,一般在9.81MPa(100kgf/cm<sup>2</sup>)以下,基本无实用价值。因此以下仅列举填充炭黑后硫化胶的物理机械性能。

### 1.国外丁二烯橡胶的物理机械性能

国外各类丁二烯橡胶的物理机械性能如表3-3所示。

### 2.国内丁二烯橡胶的物理机械性能

表3-3 国外各类丁二烯橡胶的物理机械性能

聚合催化剂	镍 系		钴 系		
商 品 名	JSRBR01	TAKTENE 1221	BUNA CB10	Ubepol-150	Nipol-122
生 产 地	日 本	加 拿 大	联邦德国	日 本	日 本
顺式-1,4含量, %	96	97	97	97	97
硫化胶物理机械性能					
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.4 (86)	8.3 (85)	9.2 (94)	9.3 (95)	8.7 (89)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.7 (191)	16.5 (168)	17.4 (178)	17.6 (180)	18.5 (189)
伸 长 率, %	530	480	460	460	510
硬 度 (邵尔A)	60	60	60	61	60
弹性, %	68	64	68	67	66
古德里奇生热, °C	25	29	25	26	28
压缩永久变形, %	17	19	17	17	19

聚合催化剂	钛 系			锂 系		
商 品 名	EUROPRE- NEcis	CISDENE 100	BUDENE 501	DIENE 35	INTENE 45	DIENE 55
生 产 地	意大利	美 国	美 国	日 本	英 国	日 本
顺式-1,4含量, %	91	84	90	36	35	38

续表

硫化胶物理机械性能						
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.9 (91)	7.4 (75)	8.6 (88)	8.3 (85)	7.5 (76)	8.3 (85)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.1 (164)	16.0 (163)	17.5 (179)	17.2 (175)	17.7 (181)	18.2 (186)
伸长率, %	450	490	470	566	530	490
硬度 (邵尔A)	63	60	62	60	60	63
弹性, %	70	67	69	55	60	60
古德里奇生热, °C	23	25	25	33	32	31
压缩永久变形, %	24	27	20	36	34	30

国内所有生产高顺式丁二烯橡胶的厂家, 均以镍系化合物构成的齐格勒-纳塔体系为催化剂。性能见表3-4。

表3-4 国内各类丁二烯橡胶的物理机械性能

聚合催化剂	镍系	锂系
生产厂家	北京胜利化工厂	燕山石油化学工业总公司研究院
乙烯基含量, %	—	43.6
硫化胶物理机械性能 <sup>①</sup>		
硬度 (邵尔A)	64	67
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	19.1(195)	18.8(192)
伸长率, %	503	614
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.5(97)	9.2(94)
永久变形, %	8	13
古德里奇生热, °C	54	60
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.022	0.231
弹性, %	46	45
抗湿滑系数 <sup>②</sup>	0.74	0.87

①胶料配方: 生胶 100.0, 硬脂酸 2.0, 氧化锌 4.0, 防老剂D 1.0, 高耐磨炉黑 50.0, 促进剂CZ 0.7, 硫黄 1.5。  
硫化条件: 143°C × 30min。

②该值愈大, 抗湿滑性愈好。

## 二、国外生产丁二烯橡胶的种类、牌号及制造单位

国外生产的丁二烯橡胶的种类、牌号及制造单位均列在表 3-5 中。

## 三、质量鉴定配方和质量控制指标

### (一)国内

我国对中乙烯基丁二烯橡胶还未制定正式鉴定配方及质量指标。以下是高顺式丁二烯橡胶的部级鉴定配方及质量控制指标。

#### 1. 鉴定配方

生胶 100.0, 硬脂酸 2.0, 氧化锌 4.0, 防老剂D 1.0, 高耐磨炉黑 50.0, 促进剂C1 0.7, 硫黄 1.5

混炼工艺: 生胶 $\xrightarrow{1\sim 2\text{min}}$ 氧化锌、硬脂酸、防老剂D $\xrightarrow{3\text{min}}$ 薄通二次 $\rightarrow$ 炭黑 $\xrightarrow{4\sim 7\text{min}}$ 压炼 $\xrightarrow{3\text{min}}$ 促进剂、硫黄 $\xrightarrow{5\text{min}}$ 薄通六次下片 $\rightarrow$ 停放2小时 $\rightarrow$ 薄通8次 $\rightarrow$ 压炼 $\xrightarrow{3\text{min}}$ 下片

表3-5 国外生产的丁二烯橡胶的种类、牌号及制造单位

商品名	顺式含量 %	污染性	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> 100°C)	充油		充炭黑		制造公司	备注
				种类	份数	种类	份数		
AFDENE BR35	36	非污染	35					南非Karochem	
AFDENE BR45	36	非污染	45						
AFDENE BR50	36	非污染	50						
AFDENE BROE	36	污染	40	芳香油	37.5				
AMERIPOL 4768		污染	44 <sup>①</sup>	高芳香油	62.5	N339	92.5	美国BF Goodrich Tire Group Ameripol Tire Division	乳聚BR
AUSTRAPOL BR1202	96.8	非污染	37					澳大利亚Australian Synthetic Rubber Co., Ltd.	
AUSTRAPOL BR1220	96~98	非污染	45						
AUSTRAPOL BR1220G2	98	非污染	50						
AUSTRAPOL BR1252	96.5~98	污染	35	高芳香油	37.5				
BUDENE 1207	97	非污染	55					美国Goodyear Tire and Rubber Company	
BUDENE 1208	97	非污染	45						
BUDENE 1254	97	污染	45	高芳香油	25				
BUNA CB10	98	非污染	48					联邦德国 Buna Werke Huls GmbH	
BUNA CB11	95	非污染	48						
BUNA CB30	95	污染	37	高芳香油	37.5				
BUNA CB35A	35	非污染	36						
BUNA CB35NF	35	非污染	36						
BUNA CB36NFA	35	非污染	36						
BUNA CB45NF	45	非污染	45						
BUNA CB55NF	55	非污染	36						
BUNA CB55NFA	55	非污染	36						
BUNA 132	97	非污染	45					民主德国Kombinat VEB Chemische Werke Buna	
CARIFLEX BR1202	96.5	非污染	37					法国Shell Chimie S.A.	
CARIFLEX BR1220	96~98	非污染	45						
CARIFLEX BCP303	96.5	非污染	28						
CARIFLEX BCP304	96.5	非污染	47						
CARIFLEX BCP307	96.5	非污染	58						

商品名	顺式含量 %	污染性	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> 100°C)	充油		充炭黑		制造公司	备注
				种类	份数	种类	份数		
CIS4 1203	93	非污染	45	高芳香油	35	N220	80	美国Phillips Chemical Company	
CIS4 1350	93	污染	74 <sup>①</sup>						
CIS4 1351	93	污染	68 <sup>①</sup>	高芳香油	50	N220	90		
CISDENE 1203	93	非污染	45					美国American Synthetic Rubber Corporation	
CISAMER 1202	96.5	非污染	37					印度Indian Petrochemicals Co., Ltd.	
CISAMER 1203	93	非污染	45						
CISAMER 1220	96~98	非污染	45						
COPEFLEX CF-35	36	非污染	35					巴西Companhia Pernambucana de Borracha Coperbo Sintetica-COPERBO	
COPEFLEX CF-45	36	非污染	45						
COPEFLEX CF-55	36	非污染	55						
COPEFLEX EOA65/40	36	污染	65	高芳香油	40				
COPEFLEX EOB65/40	36	非污染	65	环烷油	40				
DIENE 35NF	36	非污染	35					日本Asahi Chemical Industry Co., Ltd.	
DIENE 35NFA	36	非污染	35					美国Firestone Synthetic Rubber & Latex Company	
DIENE 35NFAC	36	非污染	35					美国Firestone Synthetic Rubber & Latex Company	
DIENE 45NF	36	非污染	45						
DIENE 45NFAC	36	非污染	45					日本Asahi Chemical Industry Co., Ltd.	
DIENE 50NF	36	非污染	55					美国Firestone Synthetic Rubber & Latex Company	
DIENE 55NF	36	非污染	55					日本Asahi Chemical Industry Co., Ltd.	
DIENE 55NFAC	36	非污染	55					美国Firestone Synthetic Rubber & Latex Company	
DIENE 531	36	污染	42	高芳香油	37.5			日本Asahi Chemical Industry Co., Ltd.	
DURAGEN 1203	93	非污染	45					美国General Tire & Rubber Company	
EUOPRENE CIS	93	非污染	45					意大利Enoxy Chimica	
EUOPRENE SOLP13	38	非污染	35						
INTENE 50	36	非污染	50					英国Enoxy Chemical Ltd.	
INTENE 50AC	36	非污染	50						
INTENE OE65	36	污染	40	高芳香油	37.5				

续表

商 品 名	顺式含量 %	污 染 性	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	充 油		充 炭 黑		制 造 公 司	备 注
				种 类	份 数	种 类	份 数		
JSR BR01	96	非污染	44					日本Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.	间规1,2-聚丁二烯
JSR BR11	96	非污染	43						
JSR BR02	94	非污染	44						
JSR BR02L	94	非污染	34						
JSR BR02LL	94	非污染	28						
JSR BR31	96	污 染	35	高芳香油	37.5				
JSR BR32	94	污 染	35	高芳香油	37.5				
JSR RB810		非污染							
JSR RB820		非污染							
JSR RB830		非污染							
KOSYN KBR01								南朝鲜Korea Synthetic Rubber Industry Co., Ltd.	
KOSYN KBR31									
NIPOL-BR 1220	98	非污染	45					日本Nippon Zeon Co., Ltd.	
NIPOL-BR 1220S	98	非污染	39						
NIPOL-BR 1441	98	污 染	35	高芳香油	37.5			土耳其Petkim Petrokimya S.A.	
PETCIS 1202	96.5	非污染	37						
PETCIS 1203	93	非污染	45					澳大利亚Phillips Australia Chemicals Limited	
PETCIS 1220	96~98	非污染	45						
SOLPRENE 201	38	非污染	55					美国Phillips Chemical Company	
SOLPRENE 233	36	非污染	35						
SOLPRENE 245		非污染	45					澳大利亚Phillips Australia Chemicals Limited	
SOLPRENE 248	38	非污染	48						
SOLPRENE 250		非污染	50					西班牙CALATRAVA. Empresa Para La Industria PETROQUIMICA S.A.	
SOLPRENE 255		非污染	55						
SOLPRENE 277	38	污 染	40	高芳香油	37.5			N, PC, PE ②墨西哥, 澳大利亚 比利时	
SYNPOL E-BR8407		污 染	34	高芳香油	37.5				
SYNPOL E-BR8411		非污染	34	高芳香油	37.5			PC ②澳大利亚	
SYNPOL E-BR8418		污 染	34	高芳香油	20.0				
SYNPOL E-BR8419		非污染	34	高芳香油	20.0			CA ③, N ②, PC ②西班牙, 墨西哥, 澳大利亚	
SYNPOL E-BR8486		污 染	40	高芳香油	62.5				
						N351	82.5	美国Synpol Inc.	乳聚BR

续表

商 品 名	顺式含量 %	污染性	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	充 油		充 炭 黑		制 造 公 司	备 注
				种 类	份 数	种 类	份 数		
SKD 14111	90	污 染	40					苏联V/O Raznoimport	
SKD 14121	90	污 染	45						
SKD 14131	90	污 染	55						
TAIPOL BRO100	98	非污染	43					中国台湾省Taiwan Synthetic Rubber Corporation	
TAIPOL BRO150	98	非污染	43						
TAIPOL BRO15H	98	非污染	40						
TAIPOL BRO153	98	污 染	38	高芳香油	37.5				
TAKTENE 1202	96.5	非污染	37					加拿大Polysar Limited	
TAKTENE 1203	98	非污染	42						
TAKTENE 1220	98~98	非污染	45						
TAKTENE 1252	96.5~98	污 染	35	高芳香油	37.5				
TAKTENE 220	98	非污染	40					美国Polysar Gulf Coast Inc.	
TAKTENE 221	98	非污染	55						
TAKTENE 441	98	污 染	38	高芳香油	37.5				
TAKTENE 1354		污 染	58 <sup>①</sup>	高芳香油	62	N234	90		
TAKTENE 469	98	污 染	63 <sup>①</sup>	高芳香油	53	N389	77		
TAKTENE 471	98	污 染	63 <sup>①</sup>	高芳香油	45	N339	63		
TAKTENE 480	98	污 染	63 <sup>①</sup>	高芳香油	53	N229	77		
TYLAC 318A		非污染	50					美国Rheichhold Chemicals Inc.	乳聚BR
UBEPOL BR100	98	非污染	43					日本Ube Industries Ltd.	
UBEPOL 150G	98	非污染	55						
UBEPOL 153A	98	污 染	38	高芳香油	37.5				
UBEPOL 15HB	98	非污染	42						

注: 1.除注明外,表中列均与溶液聚合顺式-1,4-聚丁二烯橡胶。

①为叔料门尼粘度(ASTM中的配合)。

②N——NEGROMEX S.A. Industria Comercio, PC——Phillips Australia Chemicals Limited PE——PETROCHIM N.V.

③CA——CALATRAVA, Empresa Para La Industria PETROQUIMICA S.A.

停放30分钟后硫化。

硫化条件:  $143^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$

## 2. 质量控制指标 (部标 HG 4—1278—80)

	一 级	二 级		一 级	二 级
挥发分, % $\leq$	0.75	1.5	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) $\geq$	17.6(189)	16.7(170)
灰 分, % $\leq$	0.3	0.5	扯断伸长率, % $\geq$	450	440
防老剂264, % $\geq$	0.6	0.6	300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.8~11.8 (80~120)	6.9(70)
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	45 $\pm$ 5	33~45, 46~52			

## 3. 国内各厂家高顺式丁二烯橡胶性能

表3-6 国产高顺式丁二烯橡胶性能

生 产 厂 家	北京胜利化工厂			锦 州 六 厂			山东齐鲁	
硫化条件, 143°C × min	20	30	40	20	30	40	20	30
硫化胶性能	20.1	21.3	20.6	19.5	19.5	19.9	18.7	18.1
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	(205)	(217)	(210)	(199)	(199)	(203)	(191)	(185)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.0	8.6	9.2	7.5	8.1	8.4	7.4	7.8
	(82)	(90)	(94)	(76)	(83)	(86)	(75)	(80)
伸长率, %	551	535	515	571	543	526	593	548
硬度 (邵尔A)	57	59	59	56	58	58	56	57
永久变形, %	8	8	7	10	8	9	12	10
生胶性能								
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	47			44			43	
挥发分, %	0.37			0.34			0.38	
灰 分, %	0.05			0.02			0.04	
防老剂, %	0.75			0.97			0.74	
凝胶含量, %	0.14			0.18			0.14	

生 产 厂 家	山东齐鲁	上海合成橡胶厂		岳阳合成橡胶厂			
硫化条件, 143°C × min	40	20	30	40	20	30	40
硫化胶性能	18.4	19.9	20.5	19.0	20.2	20.6	19.2
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	(188)	(203)	(209)	(194)	(206)	(210)	(196)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.0	7.2	8.6	8.9	7.4	8.2	9.1
	(82)	(73)	(88)	(91)	(75)	(84)	(93)
伸长率, %	512	593	541	516	612	550	504
硬度 (邵尔A)	59	56	58	58	57	59	59
永久变形, %	9	9	9	8	10	8	8
生胶性能							
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)		45			46		
挥发分, %		0.2			0.12		
灰 分, %		0.03			0.05		
防老剂, %		0.74			0.74		
凝胶含量, %		0.08			0.18		

国内各厂家高顺式丁二烯橡胶性能如表 3-6 所示。

## (二)国外

### 1. 国际标准 (ISO) [ISO 2476—1980(E)] 摘要

用于评定硫化特性的试验配方

配 方	非充油橡胶	充油橡胶	配 方	非充油橡胶	充油橡胶
顺丁橡胶	100.0	100.0	ASTM103型石油系油 (环烷油)	15.0	—
氧化锌	3.0	3.0	硫 黄	1.5	1.5
高耐磨炉黑	60.0	60.0	促进剂NS ①	0.9	0.9
硬脂酸	2.0	2.0		182.4	167.40

①促进剂NS: *N*-特丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

该标准中未提及性能指标, 但指出可以用此胶料根据应力-应变性能 ( $145^{\circ}\text{C} \times 25, 35, 50\text{min}$ ) 或硫化仪试验数据来评定顺丁橡胶的硫化特性。

### 2. 美国标准 (ASTM) 摘要

#### (1) 用于溶聚丁二烯橡胶生产控制和评价质量的标准试验配方 (ASTM D3189—81)

丁二烯橡胶	100.0	高耐磨炉黑	60.0
氧化锌	3.0	促进剂NS	0.9
硫黄	1.5	ASTM103型石油系油	15.0
硬脂酸	2.0	总计	182.4

硫化条件:  $145^{\circ}\text{C} \times 25, 35, 50\text{min}$

硫化胶片停放  $16 \sim 96$  小时 ( $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) 后测试。

#### (2) 用于溶液聚合油充丁二烯橡胶生产控制和评价质量的标准试验配方 (ASTM D 3484—82)

配方编号	1	2	配方编号	1	2
配 方			配 方		
充油丁二烯橡胶	$100.0 + y$ ①	100.0	高耐磨炉黑	$60 \times (100 + y) \times 0.01$	60.0
氧化锌	3.0	3.0	促进剂NS	$0.9 \times (100 + y) \times 0.01$	0.9
硬脂酸	2.0	2.0	硫 黄	1.5	1.5

①  $y$  值为 100 份 (重量) 聚合物中油的份数。

配方 1 是在 100 份橡胶的基础上制定的, 配方 2 是在 100 份充油母炼胶的基础上制定的, 两个配方都可用, 但所得结果不同。

### 3. 苏联标准 (ГОСТ 14924—75) 摘要

在苏联国家标准中未提供检验配方, 只提供了性能指标。其性能指标如表 3-7。

### 4. 日本

关于顺丁橡胶的鉴定配方及质量控制指标, 尚未列入日本国家标准。现选取日本生产合成橡胶有代表性的公司, 日本合成ゴム公司的产品——JSR BR01 的质量鉴定配方及质量控制指标如下。

表3-7 顺式丁二烯橡胶(CKD)性能指标

性能指标	等级规格		性能指标	等级规格	
	I	II		I	II
门尼粘度	30~45	40~50	凝胶含量, % $\leq$	0.3	0.3
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) $\geq$	5.9(60)	6.9(70)	金属含量, % $\leq$		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) $\geq$	15.7(160)	19.1(195)	铜	0.0002	0.0002
扯断伸长率, % $\geq$	470	480	铁	0.004	0.004
扯断永久变形, % $\leq$	16	12	105°C下加热减量 $\leq$	0.3	0.3
回弹率, % $\geq$	45	51	防老剂D含量, %	0.8~1.2	0.8~1.2

## (1) 用于评价非充油顺丁橡胶质量的配方及性能指标

配方

BR01	100.0	硬脂酸	2.0
高耐磨炉黑	60.0	硫黄	1.5
高芳香烃系油(JSR AROMA)	15.0	促进剂 NS	0.9
氧化锌	3.0	总计	182.4

硫化条件: 145°C × 35min

性能指标	品 种		性能指标	品 种	
	BR01	BR02		BR01	BR02
生胶门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	44	43	300%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.807(100.0)	8.82(90.0)
顺式-1, 4含量, %	96	94	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	19.3(197)	17.2(175)
稳定剂	非污染	非污染	扯断伸长率, %	520	480
混炼胶门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	54	50	硬度(JISA)	60	58

## (2) 用于评价充油顺丁橡胶质量的配方及性能指标

配方

充油顺丁橡胶	137.5	促进剂NS	1.24
高耐磨炉黑	82.5	硫黄	1.5
氧化锌	3.0	总计	227.74
硬脂酸	2.0		

硫化条件: 145°C × 35min

性能指标	品 种		性能指标	品 种	
	BR21	BR31		BR21	BR31
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	30	35	混炼胶门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	53	62
顺式-1, 4含量, %	96	96	300%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.9(121)	11.1(113)
稳定剂	非污染	非污染	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.7(160)	18.9(193)
填充油			扯断伸长率, %	380	490
种类	环烷烃油	高芳香烃油	硬度(JISA)	60	61
用量, 份	37.5	37.5			

#### 四、贮存与运输

由于顺丁橡胶的冷流性能（即在常温下无外力直接作用时，随放置时间的增长而产生形变的性能）较差，且老化性能不太好，在光及氧作用下容易产生 C—C 交联，而形成凝胶（如表3-8），使生胶性能下降很多，因此对顺丁橡胶的贮存及运输都有较高的要求。

表3-8 日光照射对生胶中凝胶含量的影响

胶 号	日光照射时间, h	凝胶量, %	胶 号	日光照射时间, h	凝胶量, %
128	0	0.94	107	0	1.2
	8	5.6		8	4.7
	16	8.5		16	10.2

注：1. 试验条件 生胶置于5~10℃的容器中，在阳光下照射。

一般来说，顺丁橡胶的包装是很重要的，需用聚乙烯薄膜袋包装后，再加一较硬的外袋固定，这样即可防止顺丁橡胶在贮存和运输途中的冷流。在此过程中不允许包装袋有破漏，否则生胶即可能流出。用此方法包装后的胶袋置放于阴凉、干燥处，就可保证生胶有较长的贮存期。如以聚乙烯薄膜及玻璃纤维袋包装，在自然条件下贮存三年后，性能无明显变化，见表3-9。

表3-9 顺丁橡胶在锦州地区贮存三年（自然条件）后性能变化

胶 样	67—41				67—59				67—63			
生胶生产日期	1967年4月				1967年6月				1967年6月			
测定日期	1967年 8月	1968年 7月	1969年 12月	1970年 3月	1967年 8月	1968年 7月	1969年 12月	1970年 3月	1967年 8月	1968年 7月	1969年 12月	1970年 3月
生胶性能												
分子量 ( $M_w$ ), 万	35.4	36.3	33.3	32.2	—	38.4	33.8	33.5	—	44.3	39.8	38.4
凝胶, %	0.0	0.1	0.8	0.6	—	0.5	0.7	1.1	—	0.3	0.8	0
门尼粘度 ( $ML_{1+4}$ , 100℃)	51.0	50.8	52.0	49.0	61	60	57	57	67.5	70.7	70	70
143℃×20min硫化后												
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	20.2 (206)	18.7 (191)	22.2 (227)	20.9 (213)	21.1 (215)	19.5 (199)	23.0 (235)	21.5 (219)	21.0 (214)	19.9 (203)	22.1 (225)	20.5 (209)
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	8.62 (88)	9.9 (101)	10.4 (106)	11 (112)	10.7 (109)	9.7 (99)	11.4 (116)	10.2 (104)	13.4 (137)	10.0 (102)	10.1 (103)	11.7 (119)
扯断伸长率, %	521	466	513	468	505	574	493	516	439	456	500	413
硬度 (邵尔A)	61	—	60	60	62	—	62	62	—	63	61	62

#### 五、配合与加工

##### (一) 高顺式丁二烯橡胶的配合与加工

##### 1. 配合

(1) 硫化体系 高顺式丁二烯橡胶含炭黑胶料的硫化速度介于天然橡胶与丁苯橡胶之间。在硫化体系上，一般采用硫磺作硫化剂，也可采用无硫磺的硫化体系。

在天然橡胶与顺丁橡胶并用体系中,若其用量分别为50份,采用硫黄作硫化剂时,硫黄用量可用0.3~1.5份,同时需加促进剂,以达到足够的硫化速度。最适宜的促进剂为次磺酰胺类,如促进剂CZ、NS、NOBS和DIBS等。其中促进剂CZ、NS的硫化速度较快,促进剂NOBS、DIBS的较慢,用量要稍多。这些促进剂对硫化胶的物理机械性能的影响大致相似。促进剂用量随硫黄减少而增加。如果希望硫化速度更快,这些次磺酰胺类促进剂可用0.1~0.3份二苯胍、二邻甲苯胍或二硫化四甲基秋兰姆等来活化。最近研究的一类新型促进剂——硫化氨基甲酸次磺酰胺具有抗焦烧性能好,硫化速度快的特点,也可应用于顺丁橡胶。还可采用硫黄与硫黄给予体(如二硫代二吗啡啉、秋兰姆类等)相结合或低硫高促的半有效硫化体系,这一体系既可保证较好的物理机械性能,也可得到较好的耐老化性能。

采用无硫硫化体系进行硫化时,可用过氧化二异丙苯(DCP)或秋兰姆类作硫化剂。前者硫化速度很慢,老化后硫化胶的拉伸强度下降很多,因此这种体系一般较少应用。后者的硫化速度可达硫黄-促进剂体系的水平,且老化后性能保持较好。

几种硫化体系的基本性能如表3-10所示。

表3-10(a) 高顺式丁二烯橡胶配方用各种硫化体系性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7
顺丁橡胶	100.0	100.0	100.0	70.0	70.0	70.0	70.0
天然橡胶	—	—	—	30.0	30.0	30.0	30.0
氧化锌	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0
中超耐磨炭黑	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
三线油	—	—	—	4.0	4.0	4.0	4.0
过氧化二异丙苯	3.0	—	—	—	—	—	—
促进剂TMTD	—	3.0	—	—	—	—	—
促进剂DTDM	—	—	—	—	—	1.0	4.5
促进剂CZ	—	—	1.0	0.7	1.2	0.7	0.7
硫 黄	—	—	1.5	1.5	1.0	1.0	—
硫化条件	145°C × 80min	145°C × 20min	145°C × 20min	143°C × 30min	143°C × 30min	143°C × 30min	143°C × 60min
老 化 前							
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.8(120)	14.5(148)	9.90(101)	7.6(78)	8.3(85)	10.2(105)	12.3(125)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	20.8(212)	18.6(190)	22.2(227)	22.2(227)	20.6(210)	23.6(241)	21.1(215)
伸长率, %	440	360	540	571	518	526	444
硬度(邵尔A)	60	66	62	63	65	66	67
永久变形, %	2	2	3	14	10	11	8
压缩永久变形(70°C × 22h), %	8	8	38	—	—	—	—
回弹率, %	55	56	53	45	46	48	51
100°C × 72h老化后							
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	—	—	10.9(111)	18.6(190)	17.3(177)	18.0(184)
伸长率, %	—	—	—	257	273	326	288
老化系数	—	—	—	0.21	0.65	0.45	0.56
100°C × 96h老化后变化							
100%定伸应力保持率, %	+35	+63	—	—	—	—	—
拉伸强度保持率, %	-76	-36	-63	—	—	—	—
伸长率保持率, %	-56	-45	-83	—	—	—	—
硬度(邵尔A)变化	0	+1	+13	—	—	—	—

表3-10(b) 高顺式丁二烯橡胶配方用各种硫化体系性能

配 方 编 号	8	9	10	11	12	13
顺丁橡胶	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
天然橡胶	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
促进剂NOBS	0.9	2.1	1.0	1.0	1.0	0.6
硫黄给予体VA-7 <sup>①</sup>	—	—	—	1.8	1.6	1.5
促进剂TMTD	—	—	0.15	—	—	—
硫 黄	1.2	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6
门尼焦烧, min	40	37	32	34	33	40
硫化仪(143°C, $T_{90}$ ), min	37	32	27	36.5	36	42
胶料总交联密度 <sup>②</sup> , mol/g胶 $\times 10^{-4}$	2.3	2.3	2.35	2.62	2.57	2.06
胶料多硫键密度 <sup>②</sup> , mol/g胶 $\times 10^{-4}$	1.43	1.30	1.22	1.78	1.75	1.39
硫化条件, 143°C $\times$ min	40	40	40	40	40	40
老 化 前						
硬度(邵尔A)	56	57	59	59	59	57
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	24.4(249)	23.5(240)	23.1(236)	23.9(244)	23.3(238)	24.6(251)
扯断伸长率, %	639	625	601	589	562	691
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	76.44(78)	70.56(72)	74.48(76)	65.66(67)	94.08(96)	65.66(67)
永久变形, %	17	13	13	16	13	18
古德里奇生热(21lb, 0.2in), °C	42	42.5	42.5	39	38.5	45
弹性, %	42	42	42	44	44	41
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	7.2(73)	9.0(92)	7.0(71)	5.5(56)	5.3(54)	9.2(94)
100°C $\times$ 48h老化后						
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	19.4(198)	21.2(216)	20.7(211)	20.5(209)	20.9(213)	19.8(202)
扯断伸长率, %	485	566	516	493	464	523
老化系数	0.61	0.82	0.77	0.63	0.75	0.61
应力松弛半衰期(110°C, 伸长30%), h	11.43	41.67	27.67	—	12	9.33

注: 1. 配方中其余配合剂为硬脂酸 3.0, 氧化锌 3.0, 石蜡 1.0, 防老剂4010 1.5, 防老剂D 1.5, 防老剂H 0.3, 中超耐磨炉黑 50.0, 10号机油6.0。

①VA-7为—R—S<sub>n</sub>—R—n的平均值为4.5。

②取硫化条件为143°C $\times$ 40min的硫化胶片进行试验。

采用低硫高促体系有助于改善胎面胶的掉块性能, 但耐磨性可能受到一定影响。从表3-10中配方8~13号可看出, 当硫黄用量不同时, 可通过调整促进剂用量而使胶料达到近似的交联程度; 或看通过调整硫黄(或硫黄给予体)及促进剂用量使胶料达到所需要的交联程度及多硫键含量。

(2)补强填充体系 高顺式丁二烯橡胶可以用白色填料如白炭黑、陶土、碳酸钙和碳酸镁等作为浅色橡胶制品的补强填充剂, 但只有白炭黑、碳酸镁的补强作用较好, 如表3-11所示。

炭黑是顺丁橡胶最好的补强填充剂。与丁苯橡胶和天然橡胶相比, 由于顺丁橡胶对炭黑的润湿能力优良, 因此当顺丁橡胶填充更多的炭黑量后, 对胶料的物理机械性能及使用性能影响不太大。在天然橡胶/顺丁橡胶为50/50的体系中, 撕裂强度及拉伸强度随炭黑在顺丁橡胶相中量的增加而增大, 大约有60%的炭黑分布在顺丁橡胶相中时, 所得性能最佳。炭黑在顺丁橡胶中的分散性能也优于丁苯橡胶。由于顺丁橡胶主要用于制造轮胎, 以下着重介绍在轮胎有关部件中掺用顺丁橡胶时, 对所用补强材料——炭黑的要求。

表3-11 浅色填料在顺丁橡胶中的补强作用

配 方 编 号	1	2	3	4	5
白 炭 黑	40.0	50.0	—	—	—
碳 酸 镁	—	—	40.0	55.0	—
碳 酸 钙	—	—	—	—	60
硫化条件, 150°C×min	70	70	70	70	80
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.7(79)	10.7(109)	11.3(115)	11.0(112)	1.9(19)
扯断伸长率, %	590	510	840	730	573
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.9(30)	5.7(58)	1.9(19)	2.6(27)	1.2(12)
硬度 (邵尔A)	49	66	54	59	48
永久变形, %	26	21	16	28	4
撕裂强度, kN/m(kgf/cm <sup>2</sup> )	21(21)	27(28)	—	24(24)	15(15)
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.113	0.064	0.018	0.185	0.254
脆性性能(-70°C)	未断	未断	未断	未断	未断
-30°C耐寒系数	0.03	0.05	0.87	0.71	0.76
耐弯曲性能	10万次未裂	6万次未裂	10万次未裂	10万次未裂	1万次未裂

胎体胶料及胎侧胶料中不因加入顺丁橡胶而对炭黑有特殊的要求。而在胎面中掺用顺丁橡胶后, 由于顺丁橡胶自身的补强性能较差, 主要靠炭黑补强来提高拉伸强度及撕裂强度。且在胎面中掺用顺丁橡胶后, 其耐磨性与胶料的强撕性能密切相关, 因此炭黑品种的选用十分重要。根据我国多年试验的结果, 在所用炉法炭黑中, 炭黑的粒子越细, 耐磨性越好。如中超耐磨炉黑的耐磨性优于高耐磨炉黑, 而超耐磨炉黑又优于中超耐磨炉黑。因此, 近年来高耐磨炉黑作为在这类胎面中的应用几乎已被淘汰, 多用中超耐磨炉黑代替, 且进行了超耐磨炉黑的开发研究。如所研制的 Y-04 炭黑 (属超耐磨型) 在轮胎中就显示了极优的耐磨性, 如表3-12所示。

表3-12 丘胶地区不同类型炭黑的磨耗指数(行驶5万km时)

BR/NR并用比例	炭黑类型	磨耗指数 <sup>①</sup>	BR/NR并用比例	炭黑类型	磨耗指数 <sup>①</sup>
50/50	中超耐磨炉黑	100.0	70/30	中超耐磨炉黑	104.0
50/50	Y-04	127.0	70/30	Y-04	132.0
50/50	超耐磨炉黑	122.0	70/30	超耐磨炉黑	129.0

①取BR/NR为50/50的单位磨耗 (km/mm)  $A_1$  的磨耗指数为100.0, 其余体系的单位磨耗  $A_2$  与之相比得相应的磨耗指数  $y$ ,  $y = \frac{A_2 \cdot 100}{A_1}$ 。

但是, 由于超耐磨炉黑粒子太细, 使制造轮胎的工艺过程出现一些困难, 如混炼时, 密炼机的电流负荷大, 生热高; 压出时易破边等。因此限制了这类炭黑的发展使用。

高结构炭黑的使用在我国条件下并未体现出优越性, 而一般结构比较适宜。但当前研制的新工艺炭黑, 如 N234 等, 结构也较高, 由于其表面活性较大, 粒子分布较窄, 链结构开放 (即 stock 球体小, 可增加与橡胶的结合), 据介绍与同类炭黑比可提高耐磨性。

以炉黑为主, 掺用部分槽黑可稍微提高耐磨性, 但槽黑生产趋于停顿, 因此胎面中已不使用这一品种。在掺用顺丁橡胶的胎面中加入少量白炭黑 (10份左右) 可提高耐磨性及抗刺扎能力。

关于不同类型炭黑对顺丁橡胶胶料性能的影响基本符合一般规律。

(3) 软化体系 在高顺式丁二烯橡胶胶料中, 加入操作油可改善加工性能及抗湿滑性能(如果为轮胎胎面胶料), 并可降低胶料成本。

表3-13的数据说明加入操作油后对顺丁橡胶胶料性能的影响。

表3-13 操作油对顺丁橡胶胶料性能的影响

试 验 项 目		芳香烃油	环烷烃油	石 蜡 油	锭 子 油	空白试验
门尼试验	ML <sub>1+4</sub> , 100℃	48	49	49	51	91
	最低门尼粘度(125℃)	34	34	33	35	71
	t <sub>5</sub> , min	41.73	34.70	30.97	31.25	20.43
	t <sub>35</sub> , min	45.77	38.83	34.85	34.73	23.82
	t <sub>45</sub> , min	4.04	4.13	3.88	3.48	3.38
正硫化时间, 145℃×min		30	30	30	30	20
老 化 前	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	17.2(176)	17.4(178)	18.1(185)	16.9(172)	21.4(218)
	300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.5(46)	5.5(56)	5.4(55)	6.0(61)	11.7(119)
	扯断伸长率, %	620	620	640	640	620
	硬度(邵尔A)	50	50	48	53	63
70℃ × 96h 老化 后变 化	拉伸强度保持率, %	-11	-8	-31	-15	-2
	伸长率保持率, %	-20	-27	-31	-14	-24
	硬度变化	+8	+8	+9	+9	+5
拉伸永久变形, %		5	5	5	5	4
压缩永久变形(70℃×22h) %		17	15	17	14	15
撕裂强度(B型), kN/m(kg/cm)		38(39)	36(37)	36(37)	36(37)	53(54)
回弹率, %		60	60	62	62	62
屈挠龟裂, (2→15mm), 转		1500	900	1200	800	2900
生热(0.175in, 24lb), °C		16	14	15	14	18
收缩率, %		41	47	46	47	47
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> (1000转)		0.0128	0.0190	—	0.0391	—

注: 胶料配方为 BR01 100.0, 中超耐磨炉黑 50.0, 氧化锌 3.0, 硬脂酸 2.0, 促进剂 CZ1.0, 硫黄 2.0, 操作油 25.0。

大部分橡胶操作油都可与顺丁橡胶相容, 当高顺式丁二烯橡胶中使用高耐磨炉黑 50 份时, 加入操作油后对胶料物理机械性能的影响如下:

- 胶料门尼粘度随操作油用量的增加而下降;
- 加入操作油一般可使焦烧时间延长, 增加加工安全性;
- 加入操作油后, 胶料定伸压力下降;
- 加入操作油后, 胶料伸长率增加;
- 加入操作油后, 胶料硬度下降;
- 随油量增加, 胶料拉伸强度下降;
- 操作油用量低时胶料撕裂强度比不加油时为佳。油量增加, 胶料撕裂强度稍有下降;
- 胶料回弹率随油量增加而下降。

国内几种常用操作油对顺丁橡胶胶料性能的影响见表3-14。

表中三线油为石油系软化剂, 其成分以芳香烃为主, 是当前应用较多的一种软化剂, 可获得较好的工艺性能。但如为浅色胶料, 则应该使用较浅色的油品(如锭子油等)作软化剂。

表3-14 国内几种软化剂对顺丁橡胶性能的影响

油 品 种 类	固体古马隆	松焦油	三线油	10号机油	5号锭子油	邻苯二甲酸二丁酯
门尼焦烧时间, (120℃)min	48	55	57.50	56	53.50	46.50
硫化条件, 143℃×min	40	40	40	40	40	40
硬度 (邵尔A)	64	65	64	63	64	65
伸长率, %	532	494	442	470	460	401
永久变形, %	9	7	6	7	6	5
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.3(166)	17.1(174)	16.0(163)	17.0(173)	16.7(170)	14.8(151)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.7(79)	9.3(95)	9.6(98)	9.6(98)	9.7(99)	9.9(101)
弹性, %	44	48	50	50	50	50
撕裂强度, kN/M(kgf/cm)	67(68)	67(68)	57(58)	51(52)	57(58)	54(55)
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.031	0.030	0.024	0.020	0.021	0.018
古德里奇生热(25lb, 0.2in), °C	64.5	60	58	58	58	58

注: 胶料配方为BR 100.0, 硬脂酸 3.0, 氧化锌 3.0, 中超耐磨炉黑 50.0, 软化剂 6.0, 促进剂NOBS 1.2 硫黄 1.2。

含油量高的胶料与含油量低的胶料贴合时, 含油量高的胶料中的油将会向含油低的胶料中移动, 并使之产生膨润。在高温动态下胶料由于膨润使物理机械性能下降, 影响制品性能, 这一点在多层制品中应引起注意。

(4)防护体系 顺丁橡胶与天然橡胶相比, 在双键碳原子上少一个甲基(给电子基团), 因此其耐热氧化性能及耐返原性能均优于天然橡胶, 但差于丁苯橡胶。

顺丁橡胶在受光氧或热氧老化时, 在老化初期短时间内是以断链为主, 继而则是以分子链间的碳与碳的交联为主。表现为胶料的硬度及定伸应力越来越高, 最后导致发脆; 而回弹性、拉伸强度、撕裂强度及伸长率下降, 最后失去使用价值。同时顺丁橡胶的抗静态臭氧老化性能还比天然橡胶及丁苯橡胶差, 因此当顺丁橡胶与这两种通用橡胶并用时, 为保证使用寿命, 必须加入防老剂。

a.非污染防老剂 在一般非污染防老剂中, 防老剂 264 及 SP 抗老化能力较差, 一般只用作聚合时最终产品的稳定剂, 或用于对老化性能要求不高的制品。而多元酚类防老剂, 如防老剂 2246、WSP、BBM 等具有优良的防护性能。表 3-15 列出了几种非污染防老剂对顺丁橡胶热氧老化的防护能力。表中数据为含有 1%防老剂的顺丁橡胶的苯溶液, 制片后, 在氧吸收仪上所测得的吸氧诱导期(试验温度: 135℃)。

表3-15 非污染防老剂对顺丁橡胶热氧老化的防护性能

防老剂种类	吸氧诱导期, h	防老剂种类	吸氧诱导期, h
空白	2.0	防老剂 CMA	16.0
防老剂 264	2.3	防老剂 CEA	24.0
防老剂 CA	2.6	防老剂 WSP	22.0
防老剂 1010	6.4	防老剂 2246	28.0

b.污染型防老剂 顺丁橡胶主要用于深色制品(包括轮胎的有关部件), 因此对污染型防老剂的选择更为重要。因为一般污染型防老剂综合防护性能优于非污染型防老剂, 且价格较廉, 因此不会在深色胶料中再去考虑用浅色防老剂。

对顺丁橡胶热氧老化的防护以氢化喹啉类化合物最为有效,这类化合物有防老剂RD及AW,其次为二苯胺与丙酮的反应产物,如防老剂BLE。浅色防老剂MB具有一定的后效性,当将防老剂MB与4020或4010Na并用于顺丁橡胶时,可获得极优异的抗热氧老化性能。

对顺丁橡胶臭氧老化的防护以对苯二胺类中的防老剂4020、4010Na、4030最为有效,但防老剂4030主要是抗静态臭氧老化,且为液体。防老剂4010Na与4020相比,抗热挥发及水抽提性能较差,因此对掺有顺丁橡胶的制品,当要求足够的耐久性时,以用防老剂4020更为合适。加入普通石蜡或微晶石蜡或它们的并用体,可改善静态臭氧防护性能。

对于用顺丁橡胶最多的制品——轮胎胎面胶料及胎侧胶料,由于需进行综合防护,一般要用多种防老剂并用,过去多用防老剂4010Na、D、H这样的并用体系,但近期已有被防老剂4020、H、RD体系取代的趋势。采用后者有以下优点:可免去防老剂4010Na对人体皮肤的刺激性,可增加焦烧安全性,可增加防护体系的耐久性,同时在臭氧、热氧、屈挠三个方面都可达到满意的防护。

## 2. 加工

(1) 塑炼 顺丁橡胶的门尼粘度在聚合时已经控制在适当范围,因此一般不用塑炼即可直接混炼。但是,如果顺丁橡胶的门尼粘度较高,经过机械塑炼,可以改善加工性能,而其物理机械性能变化不大。高顺式丁二烯橡胶在塑炼初期,门尼粘度有一定的降低,随后变化则很小。高门尼粘度的顺丁橡胶,在经过塑炼而降低其粘度后,其物理机械性能较原系低门尼粘度的顺丁橡胶为优。高顺式丁二烯橡胶在开炼机上进行塑炼时,塑炼温度变化不大。

## (2) 混炼

a. 开炼机混炼 生胶的门尼粘度对辊筒工艺影响很大。一般来说,门尼粘度在规定指标范围内的辊筒行为比较一致,在辊筒上可顺利的进行混炼。门尼粘度低,会造成胶料粘辊、粘手,以及翻炼、薄通困难。门尼粘度高会导致加炉黑时粘附性较差,较长时间脱辊,使混炼时间延长,混炼胶表面灰暗、粗糙、发硬,收缩率大。

需要指出的是,对于门尼粘度符合要求的顺丁橡胶,由于其分子量较小,分子支化少,分子量分布较窄,玻璃化温度低,因此在混炼时对辊筒温度的敏感性大。当辊筒温度不适宜时,很易产生胶料脱辊现象,造成操作上的困难,即使在压延或压出前的热炼工艺中也能反映出来。如果控制辊筒混炼温度为40~50℃,则可得到光滑而密实的胶料。除控制辊温外,还可采取以下措施以保证胶料不脱辊:缩小辊距,缩小速比或采用负速比,配方中加入某些有利于包辊的助剂。

经过混炼的胶料停放过夜后,再翻炼薄通数次下片或进行下工序操作,可使胶料中配合剂分散均匀,这也是目前一般采用的混炼程序。

b. 密炼机混炼 顺丁橡胶在密炼机中的混炼比用开炼机容易得多。但由于顺丁橡胶在密炼机中混炼容易打滑,甚至把胶压碎而挂不上负荷,所以容量要适当增加,一般比天然橡胶或丁苯橡胶配方增加10~15%。

在密炼机中混炼所用条件及程序可采用一般方法。与其它橡胶并用时,若每种橡胶的门尼粘度大致相等,可达最佳混炼。因此,在顺丁橡胶投料前,对另一些门尼粘度高的胶种(如天然橡胶)需经一定的塑炼才能与顺丁橡胶一起投料。其余配合剂以通常的方式加入。从密炼机排出的胶料在开炼机上下片后停放4小时以上,再在密炼机中或开炼机上翻炼并加入硫黄,则称二段混炼。目前我国一般轮胎加工厂对掺用顺丁橡胶的胎面胶料一般都采用二段混炼。顺丁橡胶以50份以下与天然橡胶并用时,混炼一般无问题。掺用70份顺丁橡胶的胎

料排料后，在开炼机上稍有脱辊现象。100%顺丁橡胶混炼胶排胶后成团性差。

近几年研究了一些新的混炼方法。如采用不同的炭黑加入方法，可使炭黑在顺丁橡胶中的分配量不一样，所得硫化胶的物理机械性能也有所差异，如表3-16所示。

表3-16 不同炭黑加入方法对天然橡胶/顺丁橡胶胶料性能影响

NR/BR 之比	50/50	50/50	50/50	50/50
炭黑混入方法	A: 所有炭黑先混入BR中	B: 所有炭黑先混入NR中	C: 所有炭黑加入并用胶中	D: 两种胶先分别与炭黑及配合剂混合，再相混
压出膨胀, %	121	136	164	152
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	38	39	53	46
回弹率, %	66	59.1	63.2	64.2
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	23.0 (235)	11.5(117)	22.0(224)	22.2(227)
伸长率, %	600	370	650	600
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.4 (96)	8.5 (87)	6.5 (66)	7.0 (71)
硬度(邵尔A)	53	52	52	52

由表3-16可看出，当炭黑先与顺丁橡胶混合时（A胶料），所得胶料与正常工艺的C胶料相比，性能有一定优越性。

(3) 压延和压出 掺用顺丁橡胶的胶料压延温度应比全天然橡胶的低。布层胶中掺用顺丁橡胶在30%以下时，可保证压延顺利进行。用量再增加时，由于顺丁橡胶的粘性较差，可能会出现“漏白”，需加入增粘剂。当顺丁橡胶以20%以下与天然橡胶和丁苯橡胶并用时，可较大的改善压延性能，并可提高低温下的压延速度。

掺用顺丁橡胶的胶料压出时，速度不宜过快。由于顺丁橡胶的热撕裂强度低，对温度敏感，压出时适应温度范围较窄。与天然橡胶压出时的条件相比，掺用顺丁橡胶的胶料压出时，一般需控制较低的压出机头温度及口型温度，尤其是压出口型板的温度要充分冷却，否则易出现压出破边现象。胶料填充炭黑时，压出后收缩率比填充槽黑的要小。炭黑的结构高以及增加炭黑和油的填充量都有利于减少收缩率。

以稀土催化剂体系聚合的高顺式丁二烯橡胶压出时易破边，但如果将密炼机混料时的填充系数由镍系顺丁橡胶基本配合总量的1.06倍增加至1.13倍左右，就可得到极大改善（顺丁橡胶掺用量均为50份）。

(4) 成型 由于顺丁橡胶粘性较差，需注意成型时制品的接头处，顺丁橡胶掺用量高时，接头处还需擦胶浆子。

由于顺丁橡胶冷流倾向大，易变形，成型好的半成品宜单个停放，不能受压，否则易变形，影响下工序的加工。

(5) 硫化 顺丁橡胶在模型中易流动，有利于模型硫化。可采用与天然橡胶和丁苯橡胶相似的硫化条件。但硫化也不宜过度，否则定伸应力、生热、磨损等性能将随硫化程度加深而下降。

## (二) 低顺式丁二烯橡胶的配合与加工

由于低顺式丁二烯橡胶分子量分布窄，冷流性及加工性均较差，实际使用时，一般需与天然橡胶或丁苯橡胶并用，其中低顺式丁二烯橡胶的用量以20~50%为宜。

## 1. 配合

低顺式丁二烯橡胶中反式含量较高，硫化速度较慢（如表3-17），因此硫化体系中所需硫黄用量比高顺式丁二烯橡胶要多。所用促进剂品种与高顺式的相同，用量可适当增加。低顺式丁二烯橡胶与氯丁橡胶并用时，其硫化体系采用促进剂 NA-22 或秋兰姆体系或硫黄硫化体系。

表3-17 中乙烯基丁二烯橡胶(低顺式丁二烯橡胶)与高顺式丁二烯橡胶硫化特性的比较

硫化仪试验 (145°C)	中 乙 烯 基 丁 二 烯 橡 胶			高顺式丁二烯橡胶
	82-9	82-10	82-12	
$T_{10}, \text{min}$	12	13.5	11	12
$T_{90}, \text{min}$	24.5	32.5	27	20

注：1.中乙烯基丁二烯橡胶为燕山石油化学工业总公司研究院产品，高顺式丁二烯橡胶为上海高桥化工厂产品。

2.82-9, 82-10, 82-12三样品中乙烯基的含量分别为46.1, 42.6, 41.78%；顺式-1, 4含量分别为18.0, 18.4, 20.13%；反式-1, 4含量分别为35.9, 38, 38.09%。

3.表中胶料所用配方为：生胶100.0, 氧化锌 3.0, 硬脂酸 2.0, 高耐磨炉黑 60.0, 30号机油 30.0, 促进剂 CZ 1.0, 硫黄 1.8, 防老剂2246 1.5。

低顺式丁二烯橡胶本身强力较低，必须使用适当的补强填充剂，在炭黑与白色填料的选择上大致与丁苯橡胶相同。但现在一般是在取代配方中的高顺式丁二烯橡胶时用原有的补强体系，关于低顺式丁二烯橡胶合适的补强体系研究还不多。

低顺式丁二烯橡胶使用的操作油从芳香烃油至石蜡油均可。轮胎和胶带类制品一般多用芳香烃油，油的填充量可多至30~50份，炭黑用量也相应增加。透明或有色制品使用环烷烃油或石蜡油类较多。

防老剂、粘着剂、硫化活性剂、海绵用发泡剂以及发泡助剂等的使用则与丁苯橡胶相同。

## 2. 加工

低顺式丁二烯橡胶和高顺式丁二烯橡胶一样，塑炼不易使其降解，如表3-18所示。从表3-18中薄通前后门尼值变化的情况可看出，两种胶样门尼值下降同样很小。塑炼不起作用，说明聚合时对产品门尼粘度值的控制很重要。且可看出经长时间炼制后，物理机械性能变化的幅度也很小。

低顺式丁二烯橡胶胶料在开炼机上混炼时，包辊性不如高顺式丁二烯橡胶，胶料易破碎，成片困难，所得混炼胶粗糙，需经较多次薄通才可包辊混炼，延长了炼制时间。低顺式丁二烯橡胶的包辊性不良，通常可用下述办法来补救。

(1)在与其它橡胶共混炼时，应在其它橡胶包辊后再加入低顺式丁二烯橡胶。

(2)除硫化剂外，应在所有配合剂加入后再加入低顺式丁二烯橡胶，即采用“逆混炼法”。

(3)低顺式丁二烯橡胶在冷辊上由于缺乏回缩性和内聚性，不好加工，随着温度增加，胶料逐渐变得平整，在65℃以上则可形成一光滑的胶带，混炼就便于操作了。

(4)该胶易包快速辊筒，操作时要注意。在与其它胶种共混炼时，各种橡胶的门尼粘度应近似。

用密炼机进行混炼时，其工艺与天然橡胶、丁苯橡胶相似，操作容易，所得胶料光滑细密，与高顺式丁二烯橡胶差不多，且可单独混炼。

低顺式丁二烯橡胶的压出口型要比丁苯橡胶小，而比天然橡胶大，但是压出效率较低，

表3-18 高、低顺式丁二烯橡胶在开炼机上薄通前后性能对比

薄 通 次 数		0 次		15 次		25 次		50 次		80 次	
丁二烯橡胶胶种		高顺式	低顺式	高顺式	低顺式	高顺式	低顺式	高顺式	低顺式	高顺式	低顺式
生胶门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)		42	40.3	39.3	37.5	38.8	36	37.3	35.8	36	35.8
混炼胶门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)		60.3	57.3	62.8	56.5	64.3	56	60.3	56	59.5	57.3
硫化仪 (145°C)	最大转矩, kgf·cm	52	48.5	54.1	50.8	53.8	50	52.9	49.1	54.8	50
	最小转矩, kgf·cm	11	8	11.2	8	11	7.8	10.9	8.2	11	8
	T <sub>10</sub> , min	11	13.92	11.5	13.58	11.80	13.25	11.80	13.75	11.60	14
	T <sub>90</sub> , min	22	31.75	21.58	30.50	22	30.50	22	30.50	22.60	30.50
硫化条件, 145°C × min		25	35	25	35	25	35	25	35	25	35
硬度 (邵尔A)		57	57	57	57	57	58	57	58	58	59
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		15.2 (155)	17.4 (178)	14.8 (151)	17.2 (175)	14.6 (149)	18.6 (169)	14.4 (147)	16.6 (169)	14.4 (147)	15.6 (159)
扯断伸长率, %		505	573	510	552	503	540	515	536	488	561
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		8.0 (82)	7.6 (77)	7.7 (79)	7.6 (78)	7.9 (81)	8.2 (84)	7.7 (79)	8.3 (85)	8.2 (84)	7.2 (73)
永久变形, %		11	17	12	15	10	14	8	16	10	16
古德里奇生热, °C		54.5	61	53	61	53	58.4	52.5	58	53.5	59.5
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km		0.021	0.151	0.027	0.150	0.028	0.191	0.028	0.171	0.020	0.154
弹性, %		40	42	40	43	41	43	41	43	41	41

注: 1.表中高顺式丁二烯橡胶为北京胜利化工厂产品; 低顺式丁二烯橡胶为北京燕山石油化学工业总公司研究院的研制品(84-3), 其中乙烯基含量为43%。

2.配方为生胶100.0, 氧化锌3.0, 硬脂酸2.0, 10号机油15.0, 高耐磨炉黑60.0, 促进剂CZ0.9, 硫黄1.6。

可以通过填充剂用量来改善此性能。胶料在压出机上的性状与丁苯橡胶相同, 要求有冷辊供胶。辊温采用与丁苯橡胶相同或者稍高些, 混炼胶收缩性较小。

低顺式丁二烯橡胶最适合作注压成型制品胶料, 因其热稳定性高, 可采用 180°C 以上的高温硫化。

贴合时由于其粘着性比高顺式丁二烯橡胶更差, 因此应设法提高粘着性, 与天然橡胶并用或使用粘着剂比较有效。

由于低顺式丁二烯橡胶易于冷流, 半成品存放时需引起重视。

### (三)并用

在聚合物并用时, 如果聚合物间的相容性较好, 聚合物相的分散较好, 硫化剂及炭黑在不同的聚合物中可达到合理分配, 且硫化的同步性较好, 聚合物间则可达到较好的并用效果。

顺丁橡胶很少单用, 通常是与其它弹性体并用。顺丁橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶及氯丁橡胶都能互容, 而与丁腈橡胶的互容性较差。并用时, 一般高含量聚合物为连续相, 低含量聚合物为分散相。50/50并用时, 低粘度胶料是连续相。

顺丁橡胶与丁苯橡胶及天然橡胶的硫化速度大致相等, 因此它们间的并用有较好的硫化同步性, 不会形成一种橡胶把硫化剂先“吃完”, 而另一种处于“挨饿”的状态。但由于这几种通用橡胶的硫化速度毕竟有一定差异, 在它们并用时, 尤其是天然橡胶与顺丁橡胶并用时, 究竟何种硫化体系可使这两种生胶同步达到最佳硫化状态, 还是值得研究的问题。

由于顺丁橡胶及丁苯橡胶对炭黑的亲合力均大于天然橡胶, 采用一般工艺即可使炭黑在不同聚合物中的分配达到使用要求。但天然橡胶的补强主要靠应力结晶作用, 而顺丁橡胶主

要靠炭黑补强, 所以若能采用合适的工艺使顺丁橡胶相中炭黑的含量增加, 则对于并用胶料强撕性能的提高是有好处的。

顺丁橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶并用时, 可改善顺丁橡胶的混炼工艺。但丁苯橡胶用量增加会降低胶料的耐磨性能。

顺丁橡胶与氯丁橡胶、丁腈橡胶并用可改善它们的耐磨性、耐寒性及弹性, 并降低氯丁橡胶的压缩生热及永久变形, 改善氯丁橡胶在混炼时的粘辊现象, 但顺丁橡胶用量增加会降低氯丁橡胶及丁腈橡胶的耐油性。

## 六、应 用

由于顺丁橡胶具有高弹性、低生热、耐低温、耐屈挠、耐磨耗等优异性能, 因此不仅在轮胎制造中得到广泛应用, 而且在各类橡胶制品中的应用范围也越来越广泛。

### (一) 轮胎

丁二烯橡胶的优点使其用作汽车轮胎十分适宜, 主要表现在可提高胎面胶的耐磨性、耐沟裂性(花纹沟), 以及提高胎侧胶的耐屈挠龟裂性(对变形较大的子午轮胎胎体及胎侧, 耐屈挠龟裂性能尤为重要)。同时由于顺丁橡胶与其它通用橡胶的相容性及对油和补强剂的混合性好, 所以通过与其它橡胶并用, 且选择适当的硫化体系及补强体系, 可弥补、克服或改进顺丁橡胶在拉伸强度、抗湿滑性、崩花掉块及加工性方面所存在的不足。充油顺丁橡胶及新近发展的中乙烯基丁二烯橡胶也可改善抗湿滑性能。因此, 顺丁橡胶在轮胎中的耗用量愈来愈大, 在其耗用量中有80%以上是用于轮胎工业, 主要用在胎面胶和胎侧胶中。乘用车胎胎面主要采用丁苯橡胶/顺丁橡胶或丁苯橡胶/天然橡胶/顺丁橡胶并用体系, 顺丁橡胶用量为35~50%, 也可达80%(其中丁苯橡胶或顺丁橡胶可为充油或非充油橡胶)。载重车胎胎面主要采用天然橡胶/顺丁橡胶并用体系, 顺丁橡胶用量为30~50%, 也可达70%。顺丁橡胶用于胎体可降低生热, 增加弹性, 改善动态性能, 从而可提高胎体胶的耐脱层性及耐久性, 一般用量在30份以下, 乘用车胎胎体中也有用到50份的。

#### 1. 高顺式丁二烯橡胶在轮胎中的应用

非充油顺丁橡胶与天然橡胶以50/50并用于胎面时, 炭黑用量一般为50~55份, 软化剂用量一般为4~8份, 硫磺用量一般在1.2份左右, 次磺酰胺类促进剂用量一般在0.7~1.0份左右, 防老剂总量在3份左右。掺用50份顺丁橡胶的胎面与全天然橡胶胎面相比可提高耐磨性, 且表面损伤情况接近于天然橡胶, 如表3-19。

表3-19 天然橡胶/顺丁橡胶为50/50的胎面胶与全天然橡胶胎面胶性能对比

轮胎试验地区		平 原 地 区		丘 陵 地 区	
胎面胶	NR	50	100	50	100
	BR	50	—	50	—
总行驶里程, km		160377	162783	66928	65712
累计磨耗, km/mm		13606	12706	4524	4389
磨耗指数 <sup>①</sup>		107	100	103.1	100
崩花, 处/条		1.3	2.0	5.4	3.7
刺伤, 处/条		5.9	6.7	11.3	13.1

注: 1. 胎面胶的两种配方均为生产配方。各地区各方案均为18条胎参加试验。

①取100份天然橡胶胎面胶的累计磨耗的磨耗指数为100, 用比例法可求出另一方案的磨耗指数。

掺用顺丁橡胶的胎面在寒带地区也可显著改善性能。如在我国最北部地区,胎面掺用顺丁橡胶在50份以上的轮胎综合里程可达4万km以上,而当时当地一般使用的轮胎里程在3~4万km之间,且掺用顺丁橡胶的胎面未出现如丁苯橡胶胎面那样的“蜂窝”状,这是由于顺丁橡胶在低温下还具有较高弹性的原因。据介绍,丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶料比全丁苯橡胶胎面胶在冰面上可提高牵引力约16%,而在雪地上提高约7%。

由于顺丁橡胶的玻璃化温度低,弹性高,因此在湿路面上的牵引力较低,在掺用顺丁橡胶的胶料中,适当增加炭黑和油的用量可改善胶料的抗湿滑性能,如表3-20所示。

表3-20 五种胶料与标准胶料抗湿滑性能对比

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
丁苯橡胶	50	—	—	—	—	—
充油丁苯橡胶	50	80	80	70	70	60
顺丁橡胶	—	20	20	30	30	40
油	8	8	14	8	14	17
炭黑	52	52	63	52	63	63
相对的湿路面抓着力	100	95	97	85	91	85

由表3-20可看出,当油、炭黑用量相等,而顺丁橡胶增加时,湿路面抓着力降低;当顺丁橡胶用量相等,而增加油及炭黑用量时,湿路面抓着力增加。但填充量也不能太高,否则会使生热性能、干摩擦性能及耐磨性受到损害。

乘用车胎胎面掺用顺丁橡胶的配方举例如下:

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
顺丁橡胶	50.0	60.0	硬脂酸	2.0	2.0
充油低顺丁苯橡胶	68.75	68.75	防老剂 AW	1.5	1.5
中超耐磨炭黑	—	70.0	防老剂 BLE	1.0	1.0
高耐磨炭黑	75.0	—	促进剂 NOBS	1.1	1.1
高芳香油	20.0	20.0	硫 黄	1.90	2.0
氧化 锌	3.0	3.0			

胎体胶中掺用顺丁橡胶时,可适当调整硫化体系及补强体系以获得较高的定伸应力和进一步改善生热性能及弹性。

## 2. 充油高顺式丁二烯橡胶应用于轮胎

用于制造轮胎的充油顺丁橡胶中所用油品为芳香烃油,这是因为芳香烃油与顺丁橡胶之间有好的相容性,可改善胶料加工性能,提高使用性能。国外充油顺丁橡胶中,芳香烃油的填充量一般为37.5份。我国用稀土系顺丁橡胶及镍系顺丁橡胶研制的充油顺丁橡胶中,充油量前者为37.5份,后者为25份及37.5份,这些充油橡胶的工艺性能及使用性能均已达到较好水平。用充油顺丁橡胶制造载重车胎,其胎面胶配方、性能及轮胎试验结果列于表3-21。

表3-21 充油顺丁橡胶胎面胶配方、性能及轮胎试验结果

配 方 编 号		1	2	3	4	5
1号烟片		100.0	70.0	70.0	50.0	30.0
顺丁橡胶 (CB220)		—	30.0	—	—	—
充油顺丁橡胶 (CB441)		—	—	41.25	68.75	96
氧化 锌		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬 脂 酸		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防 老 剂 RD		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
防 老 剂 4010Na		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
中超耐磨炉黑		45.0	45.0	50.0	55.0	65.0
操 作 油 (Sundex 4120)		5.0	6.0	—	—	—
促 进 剂 NOBS		0.5	0.9	0.9	1.1	1.2
硫 黄		2.5	1.85	2.0	1.90	1.80
总 计		161.0	161.75	172.15	184.75	202.25
胶料相对密度		1.101	1.099	1.113	1.119	1.127
总 油 份		5.0	6.0	11.25	18.75	26.25
门尼焦烧 (138°C)						
T <sub>5</sub> , min		9.7	14.3	17.7	19.2	19.4
T <sub>30</sub> , min		11.8	17.1	20.4	22.0	22.6
硫化胶性能 (143°C)	时间 min					
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	30	29.9(305)	27.3(279)	26.2(267)	23.0(235)	18.7(191)
伸 长 率, %	30	600	610	650	640	550
300%定伸应力,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	30	10.5(107)	8.9(91)	8.7(89)	8.1(83)	8.3(85)
硬度 (邵尔A)	30	61	60	58	59	61
Pico磨耗指数①	38	89	120	110	127	148
古德里奇试验						
生 热, °C	45	32	27	31	35	43
变 形, %	45	9.6	5.0	6.8	8.8	10.2
轮胎试验结果						
试验6436km后 (轮胎试验)						
km/cm <sup>2</sup>		4.32	—	4.72	5.32	5.91
磨耗指数②		100	—	109	123	137
载重车胎道路试验45309km后						
km/cm <sup>2</sup>		6.67	7.33	7.40	8.34	9.60
磨耗指数②		100	110	110	125	143
沟裂, cm/胎		12.9	7.32	4.93	5.08	2.08

$$\textcircled{1} \text{ Pico磨耗指数} = \frac{V}{V_0} \times 100$$

$V$ ——试验胶料试样的磨损体积, cm<sup>3</sup>;

$V_0$ ——参照胶料试样的磨损体积, cm<sup>3</sup>。

②以配方1单耗的磨耗指数作为100, 其余配方的单耗与配方1相比, 则得其余配方的磨耗指数。

充油橡胶可降低成本, 改善橡胶加工性能及胎面胶的抗湿滑性能。但使用后期硬度增值较大, 且耐刺性较差。

### 3. 中乙烯基丁二烯橡胶应用于轮胎

乙烯基含量在35~55%的低顺式丁二烯橡胶用于胎面时, 在保证一定耐磨性的同时, 可改善抗湿滑性能。表3-22列出乙烯基含量为45%的中乙烯基丁二烯橡胶在用于小客车胎面胶时与充油丁苯橡胶 (SBR1712) 的性能对比。

表3-22 中乙烯基丁二烯橡胶作小客车轮胎胎面胶性能

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
SBR1712	100	—	300%定伸应力, MPa	8.7	9.1
中乙烯基丁二烯橡胶	—	100	拉伸强度, MPa	21.2	18.4
芳香油总油量	45	45	扯断伸长率, %	600	530
炭黑 (N339)	75	75	硬度 (邵尔A)	58	59
挤出速率, g/min	79	86	生 热, °C	45	41
挤出外观(3~12, 1最好)	10	12	弹 性, %	52	59
口型膨胀, %	98	68	Gelman 凝固点, °C	-40	-50
焦烧时间, min	14	12	磨耗指数①	100	120
分散性 (0~10, 10最好)	8	7	抗湿滑指数	100	90~100

①以配方1磨耗指数为100计, 该值高, 耐磨性好。

当乙烯基含量为48%的中乙烯基丁二烯橡胶 (Intolene 50) 用于 7.75-14 规格轮胎胎面胶时 (车速 97~105 km/h, 行驶 1 万 km 以上), 与 SBR 1712 相比, 磨耗指数前轮胎高出 24%, 后轮胎高出 30%。

联邦德国 Hüls 公司认为, 中乙烯基丁二烯橡胶可以完全取代丁苯橡胶而单独用于制造胎面胶。

## (二) 自行车外胎

自行车外胎的配方及性能列于表3-23。

表3-23 自行车外胎配方及性能

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
天然橡胶	70	50	拉伸强度, MPa	22.9	21.1
顺丁橡胶 (BR01)	30	50	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(234)	(215)
硫 黄	2.1	1.8	扯断伸长率, %	603	570
促进剂 CZ	0.6	0.6	硬度 (邵尔A)	57	55
促进剂 DM	0.6	0.6	永久变形, %	19	18
滚筒炭黑	30	15	300%定伸应力, MPa	7.3	7.8
高耐磨炉黑	15	35	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(74)	(80)
氧化 锌	5	3	阿克隆磨耗,	0.37	0.12
硬 脂 酸	2.5	3	cm <sup>3</sup> /1.61km		
石 蜡	0.9	0.9	老化系数 (70°C × 48h)	0.68	0.81
防 老 剂 4010Na	1.0	1.0	附着力, kN/m (kgf/cm)		
防 老 剂 D	1.0	1.0	胶-布	5.4(5.5)	5.1(5.2)
机 油	6	8	1-2层	5.4(5.5)	4.5(4.6)
再 生 胶	11	—			
合 计	176	170.2			

自行车外胎掺用顺丁橡胶后, 实际使用中胎面不崩花掉块, 磨面光滑。耐磨性及胎侧耐老化龟裂性能均优于天然橡胶。

## (三) 鞋底

### 1. 高顺式丁二烯橡胶应用于胶鞋黑大底的配方及性能

黑大底掺用顺丁橡胶后, 可采用如下配方: 5号天然橡胶 50.0, 顺丁橡胶 50.0, 氧化锌 5.0, 硬脂酸 3.0, 硫黄 1.6, 促进剂 NOBS 1.3, 促进剂 D 0.7, 促进剂 M 0.9, 高耐磨炉黑 60.0, 固体古马隆 15.0, 30号机油 25.0, 碳酸钙 22.0, 防老剂 D 1.0, 总计

236.5。

掺用50%高顺式丁二烯橡胶胶鞋黑大底半成品和成品性能如表3-24。

表3-24 掺用50%高顺式丁二烯橡胶胶鞋黑大底半成品及成品性能

性 能	半 成 品	成 品	
		部 颁 标 准	生 产 水 平
硫化条件, 132°C × min	15	—	—
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	14.30 (146.0)	>10.6 (>108)	12.9 (132)
硬度 (邵尔A)	6.3	55~70	67
扯断伸长率, %	562	>400	504
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	6.5 (66)	—	6.6 (67)
永久变形, %	22.0	—	17
屈挠 (E型), 万次	13	—	—
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.38	1.6 以下	0.46

在布面胶鞋的黑后跟胶料中掺用50份顺丁橡胶后也可提高胶鞋寿命。

## 2. 中乙烯基丁二烯橡胶在球鞋透明模压大底中的应用

中乙烯基丁二烯橡胶应用于球鞋透明模压大底的配方及性能见表3-25。

表3-25 中乙烯基丁二烯橡胶应用于球鞋透明模压大底的配方及性能

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
白 蜡 片	70.0	60.0	硫化条件, 138°C × min	20	20
中乙烯基丁二烯橡胶	30.0	40.0	硬度 (邵尔A)	66	62
促进剂 M	0.9	0.9	拉伸强度, MPa	20.8	15.4
促进剂 DM	1.3	1.3	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(212)	(157)
促进剂 TMTD	0.3	0.3	伸 长 率, %	750	640
氧化锌	3.0	3.0	300%定伸应力	3.5	4.3
硬脂酸	3.0	3.0	MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	(36)	(44)
锭子油	5.0	5.0	永久变形, %	52	58
α-烯树脂	5.0	5.0	弹 性, %	43	45
二 甘 醇	2.0	2.0	阿克隆磨耗	0.813	0.708
白 炭 黑 (VN <sub>2</sub> )	44.8	44.8	cm <sup>3</sup> /1.61km		
硫 黄	1.8	1.8	屈 挠, 千次	18	32
合 计	167.1	167.1			

由于中乙烯基丁二烯橡胶有较好的耐老化性、耐屈挠性及耐磨性能, 透明度好, 因此很适合于黑色或透明鞋底的应用。用量以低于60份为好。所制球鞋经过试用, 发现鞋底比较耐磨, 花纹清楚, 无裂纹, 穿着后无变形现象。

## (四) 输送带覆盖胶

输送带覆盖胶配方及成品性能如表3-26所示。

在普通输送带覆盖胶中掺用30~50份顺丁橡胶, 工艺可行, 物理机械性能可达国家标准。实际使用寿命达到22个月以上。

顺丁橡胶与高压聚乙烯 (PE) 并用也可制得性能较好的输送带覆盖胶。配方如下: 天然橡胶35.0, 丁二烯橡胶40.0, 聚乙烯25.0, 硫黄1.6, 促进剂 1.6, 氧化锌 5.0, 硬脂酸 3.0, 防老剂(D+BLE) 2.5, 石蜡 1.0, 古马隆树脂 5.0, 松焦油 10.0, 歧化松香 1.5, 高耐磨炉黑 30.0, 混气槽法炭黑 22.0, 合计 183.42。成品性能: 拉伸强度为15.7MPa。

表3-26 输送带覆盖胶配方及成品胶料性能

配 方 编 号	1	2	3
烟 片 胶	70	50	30
顺丁橡胶	30	50	30
丁苯橡胶	—	—	10
硫 黄	1.8	1.4	1.8
促 进 剂 CZ	0.9	1.1	1.8
促 进 剂 DM	0.9	—	—
氧 化 锌	4	4	4
硬 脂 酸	2.5	3	3
石 蜡	1.0	1.0	1.0
防 老 剂 A	1.0	0.5	0.5
防 老 剂 D	1.0	1.5	1.5
固体古马隆	8	12	16
混气槽法炭黑	15	21.5	22.4
高耐磨炉黑	23.9	—	—
中超耐磨炉黑	—	25	30
半补强炉黑	15	11	—
50号机油	7	—	—
合 计	182	182	182
成品性能			
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	19.0 (194)	17.7 (181)	20.9 (213)
伸 长 率, %	548	603	560
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.7 (48)	7.2 (73)	8.1 (83)
永久变形, %	14	13	14
硬度 (邵尔A)	56	54	60
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	55 (56)	68 (69)	50 (51)
弹 性, %	46	40	31
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.253	0.204	0.280
胶与布粘着力 (上), N/2.5cm(kgf/2.5cm)	143 (14.6)	142 (14.5)	105 (10.7)
胶与布粘着力 (下), N/2.5cm(kgf/2.5cm)	84 (8.6)	101 (10.3)	91 (9.3)

(100kgf/cm<sup>2</sup>), 伸长率为475%, 阿克隆磨耗为0.41cm<sup>3</sup>/1.61km。

该制品在使用过程中不掉块, 寿命延长。且可节约生胶, 降低成本。

#### (五) 电线绝缘胶料

电线绝缘胶料配方如表3-27。

表3-27 电线绝缘胶料配方

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
SBR 1512	80	—	氧 化 铅	2	2
顺丁橡胶	—	80	促 进 剂 TMTM	2.3	2.3
高苯乙烯树脂	20	20	促 进 剂 MZ	2.5	2.5
碳酸钙	25	25	硫 黄	1.8	1.8
氧化锌	10	10	合 计	194.6	194.6
硬脂酸	1	1			
矿质胶	50	50			

该胶料在水中的膨胀率见表 3-2。从两表数据可看出, 用顺丁橡胶代替丁苯橡胶后, 可降低胶料吸水率, 增加绝缘性能。

## (六) 胶管

### 1. 吸引胶管

吸引胶管中的内、中、外层胶中均可掺用顺丁橡胶, 配方如表 3-28。

表 3-28 吸引胶管配方

原材料	部 位	外 层 胶	内、中层胶	原材料	部 位	外 层 胶	内、中层胶
SSR 标准胶		35	—	防 老 剂 D		1.0	2.0
充油丁苯橡胶		30	35	石 蜡		1.0	1.0
顺丁橡胶		35	65	古马隆树脂		5.0	5.0
再 生 胶		40	40	30号~50号机油		25	13
硫 黄		2.3	2.3	松 焦 油		8.0	7
促 进 剂 M		0.8	1.2	钙 基 脂		—	2
促 进 剂 DM		1.0	1.4	碳 酸 钙		82.9	108.1
氧 化 锌		5.0	5.0	高耐磨炉黑 (次品)		50	60
硬 脂 酸		3.0	2.0				
防 老 剂 A		1.0	—	合 计		330	350.0

由表 3-28 中的配方所制胶管的性能在国家标准以上。经抽真空及负荷试验, 均可达到较好水平。

### 2. 输水和输气胶管

这类胶管主要要求外管具有耐老化、耐磨和一定的强撕性能。采用天然橡胶/氯丁橡胶/顺丁橡胶为 35/35/30 的并用胶胶料所制得的胶管外层胶可延长使用寿命, 降低成本。

## (七) 体育用品

### 1. 缠绕高尔夫球

这种球是用拉紧的胶丝缠绕到“球核”上而制得。采用顺丁橡胶制作其球核, 可代替需烦琐工艺制作的液体球核。1.62in 的高尔夫球球核的典型配方如下: 顺丁橡胶为 100.0, 重晶石为 160.0, 过氧化二异丙苯 (40%) 为 5.0。硫化条件:  $150^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$ 。

### 2. 非缠绕高尔夫球

这种球要求坚硬且弹性良好, 并要有能耐一定冲击的强度。1.68in 高尔夫实心球的典型配方如下: 顺丁橡胶为 100.0, 二甲基丙烯酸丁二醇酯为 62.5, 二氧化硅为 62.5, 过氧化二异丙苯为 3.13。硫化条件:  $150^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ 。

加覆盖层的高尔夫实心球 (二合一式高尔夫球) 配方: 顺丁橡胶为 100.0, 二丙烯酸锌为 35.0, 氧化锌为 18.0, 过氧化二异丙苯 (40%) 为 5.0。硫化条件:  $160^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$ 。

## (八) 胶布

在胶布中采用 30 份顺丁橡胶代替 30 份天然橡胶可改善胶料的弹性、永久变形等性能。其配方如下: BR01 为 30.0, SBR 1778N 为 70.0, 古马隆树脂为 5.0, 石蜡为 1.5, 硬脂酸为 1.5, 硬质陶土为 70.0, 白艳华 CC●为 50.0, 轻质碳酸钙为 100.0, 环烷油为 20.0, Acting SL (有机胺)●为 1.5, 氧化锌为 3.0, 促进剂 DM 为 1.5, 促进剂 D 为 0.7, 促进剂 TMTM 为 0.4, 硫黄为 2.0。

●硬脂酸处理过的活性碳酸钙。

●碱式助促进剂。

## (九) 其它

## 1. 腻子

低顺式丁二烯橡胶由于其与矿物油和植物油之间有良好的相容性, 在许多有机溶剂中有良好的溶解性, 适合于作腻子的添加剂用, 以改善其柔韧性和耐碱性。

## 2. 涂漆

顺丁橡胶与醇酸树脂并用, 可以防止涂漆表面生成皱纹。

## 3. 苯乙烯树脂改性

由于顺丁橡胶在苯乙烯树脂中容易溶解, 可用于改善苯乙烯树脂的柔韧性, 提高抗冲击性。这方面的用量不断增加。

## 4. 漆布

顺丁橡胶也用于制造漆布(油毡)以及在纺织工业中作为浸渍剂。

此外, 顺丁橡胶在胶辊、海绵制品、轨枕垫、减震制品及改进氯丁橡胶耐寒性等方面也有所应用。

## 七、反式-1,4-聚丁二烯橡胶

反式-1,4-聚丁二烯橡胶(trans-1,4-polybutadiene rubber)的结晶熔点在135~150℃之间, 在室温时即已结晶化, 成为树脂状。与反式-1,4-结构的天然橡胶, 如杜仲橡胶、巴拉塔橡胶等具有相似的性质。

反式-1,4-聚丁二烯橡胶的特点是: 定伸应力大, 硬度高、耐磨性能极好。其拉伸强度、

表3-29 反式-1,4-聚丁二烯橡胶与巴拉塔橡胶性能比较

生 胶 种 类	反式-1,4-聚丁二烯橡胶				巴拉塔橡胶
结构含量, %					
反 式	93	87	81	88	—
顺 式	5	10	16	10	—
乙 烯 基	2	3	3	2	—
凝 胶	0	0	0	0	痕迹
相对密度	0.963	0.953	0.927	0.950	0.944
特性粘度(7)	1.73	1.62	1.84	2.16	1.51
门尼粘度					
ML <sub>1+4</sub> , 100℃	96	25	26	131	21
ML <sub>1+4</sub> , 121.1℃	21	20	23	44	16
ML <sub>1+4</sub> , 137.8℃	18	19	19	38	10
软化点①, °C	99~104.4	87.9~93.4	71.1~76.7	90.7~96.2	51.8~57.3
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.6(87)	7.3(74)	2.5(26)	9.2(94)	33.6(337)
伸 长 率, %	40	20	55	75	500
回 弹 率(Lupke), %	74	75	78	76	74
回 弹 率(Yerzley), %	80	80	65	80	84
硬度(邵尔A)					
26.7℃	98	95	87	97	97
54.5℃	85	91	59	93	75
82.3℃	66	73	38	77	9
100 °C	63	58	13	70	—
121.1℃	23	15	3	19	—

①用古德里奇塑性计, 加大约69kPa 10lbf/in<sup>2</sup>负荷时, 橡胶开始软化的温度范围。

伸长率、弹性与丁苯橡胶1500相似，具有耐酸、碱及各种溶剂的特点，加工性能较好。

反式-1,4-聚丁二烯橡胶的结晶性随着反式-1,4-结构含量的减少而逐渐降低，当反式-1,4-结构含量在65~75%之间时，其结晶性在常温下虽然较低，但在弹性小时则表现热塑性。加热时，分子链的各链节具有活泼的热运动，弹性大。随着反式-1,4-结构含量的增加，拉伸强度和硬度增大。但与反式-1,4-聚异戊二烯橡胶相比，拉伸强度则小得多，软化点较高。现将几种反式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能列于表3-29中，并与反式结构天然橡胶（巴拉塔橡胶）比较。

反式-1,4-聚丁二烯橡胶配以补强剂时，各种性能有大幅度提高：拉伸强度和定伸应力与天然橡胶几乎无差别；伸长率大，弹性小，生热大；耐磨性能特别优良，耐老化性能则与顺式-1,4-聚丁二烯橡胶相似，压缩变形小；耐化学腐蚀性能较顺丁橡胶好。

反式-1,4-聚丁二烯橡胶硫化胶的性能与丁苯橡胶及天然橡胶的比较见表3-30。

反式-1,4-聚丁二烯橡胶可用于制造鞋底、地板、垫圈、电气制品等。反式-1,4-聚丁二烯橡胶具有良好的并用性质。

表3-30 反式-1,4-聚丁二烯橡胶与丁苯橡胶、天然橡胶硫化胶性能比较

生 胶 种 类	反式-1,4-聚丁二烯橡胶				丁苯橡胶 1500	天然橡胶
反式-1,4-结构含量, %	93	87	81	88	—	—
门尼粘度						
ML <sub>1+4</sub> , 100°C	96	25	26	131	53	90
ML <sub>1+4</sub> , 121.1°C	21	20	23	44	—	—
压缩永久变形, %	9	0	16	7	18	14
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.7 (130)	12.5 (128)	8.5 (87)	17.4 (178)	10.5 (107)	13.9 (142)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.1 (225)	24.4 (249)	19.0 (194)	25.4 (259)	24.1 (246)	29.0 (296)
伸 长 率, %	690	590	595	445	530	495
撕裂强度, kN/m (kgf/cm)	123 (125)	93 (95)	85 (87)	88 (90)	55 (56)	136 (139)
93.4°C时拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	6.2 (63)	8.6 (88)	6.5 (66)	7.6 (77)	6.0 (61)	8.6 (88)
生 热, °C	54.5	41.1	47.8	43.3	34.4	22.8
回 弹 率, %	61	57	61	59	61	71
曲挠龟裂, 千次	6	4	7	1	12	71
硬度 (邵尔A)						
26.7°C	97	88	85	89	58.5	64
100 °C	58	60	56.5	63	55.5	95
148 °C	59	60	57.5	64	56	59
NBS <sup>①</sup> 磨损, 转/μm(转/mil)	7.76(197)	7.87(200)	22.7(576)	30.5(774)	0.43(11)	0.47(12)

①NBS为美国国家标准局缩写。

### 第三节 乳聚丁二烯橡胶

乳聚丁二烯橡胶 (emulsion polymerized butadiene rubber) 在化学结构上与乳聚丁苯橡胶相似。其顺式-1,4-结构含量为10~20%，反式-1,4-结构含量为58~75%，1,2-结构含量在25%以内。其平均分子量为10万，分子量分布较充油丁苯橡胶1712为窄。

乳聚丁二烯橡胶分充油型和充油充炭黑型两大类。填充油的类型为高芳烃油和环烷油。

填充的炭黑一般为高耐磨炉黑或中超耐磨炉黑。

乳聚丁二烯橡胶与丁苯橡胶相比较,在配合时需较高量的硫黄和促进剂。充油充炭黑乳聚丁二烯橡胶与充油充炭黑丁苯橡胶相比较,前者具有较高的耐磨性、耐寒性和抗裂口增长性能。用于轮胎胎面时,具有良好的路面抓着性,裂口生成较少,其耐磨性与溶聚丁二烯橡胶/丁苯橡胶并用胶相同,而弹性与丁苯橡胶相似。如美国德克萨斯州 Synpol 公司生产的牌号为 Synpol E-BR 8411 的乳聚丁二烯橡胶,其物理性能特点是,低温柔韧性好,撕裂强度高,较小的温度敏感性,高的摩擦阻力,可大量填充油,与天然橡胶并用粘附性比丁苯橡胶好,高的空气渗透性。

乳聚丁二烯橡胶不需要塑炼,工艺性能与丁苯橡胶相似。它与配合剂及其它橡胶的互混性较好,可以单独使用。

乳聚丁二烯橡胶的商品牌号见表3-5。

乳聚丁二烯橡胶配方及硫化胶物理机械性能举例如表3-31。

表3-31 乳聚丁二烯橡胶配方及硫化胶物理机械性能

配方及性能	指 标	配方及性能	指 标
Synpol E-BR 8407	100.0	硫化条件, 145°C × min	50
槽法瓦斯炭黑	40.0	300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.1 (42)
氧化锌	5.0	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.5 (168)
硬脂酸	2.0	伸长率, %	700
硫 黄	2.75		

#### 第四节 丁 钠 橡 胶

丁钠橡胶(sodiumbutadiene rubber)在结构上是不规则的,1,2-结构含量为40~66%,因此它具有高的耐热老化性能和较低的弹性。丁钠橡胶的凝胶含量在40%以上,灰分含量大,生胶强度低,但加工性能良好,与天然橡胶和低温丁苯橡胶相近似。丁钠橡胶的结构与物理性能见表3-32,硫化胶的物理机械性能见表3-33和表3-34。

表3-32 丁钠橡胶的结构与物理性能

物理性能	生胶牌号	CKEM	CKB	CKE
催 化 剂		锂	钾	钠
微结构含量, %				
1,4-结构		60	43	34
1,2-结构		40	57	66
不饱和度, %		95	95	87
脆性温度, °C		-70~-75	-57~-65	-48~-50
密 度, g/cm <sup>3</sup>		0.90~0.92	0.90~0.92	0.90~0.92
体积电阻, Ω·cm		—	—	10 <sup>14</sup> ~10 <sup>16</sup>
介电损失角正切		—	—	(15~40) × 10 <sup>-4</sup>
介电常数		—	—	2.5~2.8

表3-33 未加填充剂的丁钠橡胶硫化胶物理机械性能

硫化胶性能	生胶牌号	CKEM	CKB	CKE
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		0.4~0.6(4~6)	0.4~0.6(4~6)	0.2~0.4(2~4)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		0.98~1.5(10~15)	1.3~1.5(13~15)	0.7~0.9(7~9)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		0.98~2.9(10~30)	0.98~2.5(10~25)	0.98~2.0(10~20)
伸长率, %		350~400	350~400	400~650
永久变形, %		2~8	2~8	6~10
回弹率, %		51~54	50~52	44~46

注: 硫化胶配方为生胶100.0, 硫黄2.0, 促进剂CZ0.7, 硬脂酸2.0, 氧化锌5.0, 精制沥青5.0。

表3-34 加填充剂的丁钠橡胶硫化胶物理机械性能

硫化胶性能	生胶牌号	CKEM	CFB	CKE
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		4.9~7.8(50~80)	4.9~7.8(50~80)	4.9~7.8(50~80)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )				
20°C		14.4~16.7(147~170)	13.7~17.6(140~180)	12.3~15.7(125~160)
100°C×72h老化后		12.7~15.7(130~160)	13.2~17.2(135~175)	11.8~15.2(120~155)
伸长率, %		500~650	500~650	100~700
永久变形, %		30~40	30~55	50~70
回弹率, %		35~40	28~32	25~30
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)		54~59(55~60)	54~59(55~60)	49~54(50~55)
硬度 (TM-2)		60~65	60~65	50~65
脆性温度, °C		-60~-68	-50~-55	-42~-45
耐寒系数 (-35°C)		0.50~0.60	0.35~0.40	0.20~0.30

注: 硫化胶配方为生胶100.0, 硫黄1.5, 促进剂M 1.8, 硬脂酸2.5, 氧化锌5.0, 精制沥青5.0, 瓦斯炭黑60.0。

由于丁苯橡胶和溶聚丁二烯橡胶的应用, 丁钠橡胶作为通用橡胶已受到限制。目前无论是我国还是苏联, 丁钠橡胶的生产量均很少。我国目前所产丁钠橡胶主要是在粉末冶金时作胶粘剂用。

## 第五节 丁二烯橡胶新品种介绍

近十多年来, 针对顺丁橡胶存在的弱点, 在保持顺丁橡胶基本结构, 即保持其基本特性的同时, 通过控制聚合工艺及加入某些聚合组分, 对顺丁橡胶的结构进行调整, 获得一些顺丁橡胶的新品种。中乙烯基丁二烯橡胶就是其中之一。

### 一、低反式和低乙烯基丁二烯橡胶

发现在高顺式丁二烯橡胶中适当地引入反式-1,4或乙烯基结构, 在低度拉伸时, 可促使顺丁橡胶产生结晶, 从而引起补强作用, 增加顺丁橡胶的强度, 即可改善顺丁橡胶在使用过程中不耐崩花和穿刺的问题。

日本宇部興産公司在钴催化剂体系的基础上, 先后研制成低反式丁二烯橡胶 [low trans-polybutadiene rubber] 和低乙烯基丁二烯橡胶 [low vinyl-polybutadiene rubber]。低反式丁二烯橡胶 (简称 TAC 或 U-BR250) 中含顺式-1,4为90%, 反式-1,4为9%。低反式丁二

烯橡胶不仅拉伸强度、撕裂强度有所提高,而且包辊性、压延性、冷流性等也有所改善,其硫化胶主要性能见表3-35。低乙烯基丁二烯橡胶(VCR)的顺式-1,4含量为91%,乙烯基含量为8%。低乙烯基丁二烯橡胶有极优良的抗裂口增长性能,同时还具有高模量、高硬度和高抗撕性能,其硫化胶的性能见表3-35。目前,日本生产的低乙烯基丁二烯橡胶有两个牌号:Ubepol VCR-309(非轮胎用胶)及Ubepol VCR-412(轮胎用胶)。

表3-35 VCR、TAC与钴系顺丁橡胶硫化胶性能比较

生 胶 种 类	VCR	TAC	钴系顺丁橡胶
硬 度 <sup>①</sup>	71	66	60
定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			
100%	5.0 (51)	—	—
200%	10.59(108.1)	—	5.1 (52)
300%	17.25(176.0)	12.15(124.0)	9.90(101)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.19(226.4)	20.80(212.2)	20.69(211.1)
伸 长 率, %	410	470	540
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	50 (51)	44 (45)	39 (40)
永久变形, %	4.9	7.0	2.5
压缩变形, %	17.7	20.0	—
回 弹 率 <sup>①</sup> , %	58	66	67
生 热, °C	25	22	19
Pico 磨耗指数	221	219	182
2~15mm龟裂增长, 次	141000	3400	3800

注: 胶料配方为聚合物100.0, 高耐磨炉黑50.0, 芳香烃油10.0, 氧化锌5.0, 硬脂酸2.0, 防老剂D1.0, 促进剂CZ 1.0, 硫黄1.5;

硫化条件 140°C×40min。

①按日本工业标准规范。

## 二、高乙烯基丁二烯橡胶

由日本瑞翁公司于80年代初开始工业生产的高乙烯基丁二烯橡胶(high vinyl polybutadiene rubber), 其乙烯基含量为70%, 商品牌号为Nipol BR 1240, 它抗湿滑性高, 适于制造轿车胎的胎面胶。

在进一步改善Nipol BR 1240的机械性能和动态性能过程中, 该公司通过化学改性手段, 又成功地开发了一种滚动阻力明显改善, 而抗湿滑性又毫无降低的高乙烯基丁二烯橡胶Nipol BR 1245。Nipol BR 1245/天然橡胶的并用胶(50/50)与Nipol BR 1240/天然橡胶并用胶及丁苯橡胶/顺式-1,4-聚丁二烯橡胶并用胶相比, 其回弹性有明显改善。回弹性得到改善的原因, 是由于聚合链的化学改性使炭黑在混炼胶中的分散状况得到显著改善之故。因此, Nipol BR 1245更适用于制造节能型子午胎。

我国近年来也采用以钼-铝构成的齐格勒-纳塔催化体系合成了高乙烯含量(85%左右)的丁二烯橡胶。

含有70%以上的高乙烯基低结晶的丁二烯橡胶已与天然橡胶并用制造了飞机轮胎。乙烯基含量90%以上, 结晶度约为15%的1,2-聚丁二烯橡胶可以制造各种优质的橡胶制品。

此外, 高乙烯基丁二烯橡胶易于采用注射、吹塑或挤压等方法成型, 所以在塑料领域中的应用也十分广泛。由于其无毒性, 因此可用作包括食品包装在内的各种用途的包装材料。也可用作胶粘剂、油漆、光敏树脂和自崩性塑料等。

### 三、超高顺式丁二烯橡胶

1969年意大利 SNAM 公司采用  $\pi$ -烯丙基铈卤化物和路易斯酸或铈的烷氧基化合物和烷基铝组成的催化体系，合成了顺式-1,4含量大于98%的丁二烯橡胶（简称 U 胶）。

U 胶受应力拉伸时，结晶速度快，结晶度高。聚合时不易生成凝胶，而且分子量分布宽，使胶料的粘着性、强度和压延性均得到改善。其拉伸强度及定伸应力比镍、钴、钛、锂系橡胶均高，加工性能也最好。

### 四、带支链的丁二烯橡胶

苏联于 70 年代初采用一种新的单金属催化剂，即  $\pi$ -烯丙基镍络合物制备带有支化链结构的顺式-1,4-聚丁二烯橡胶，即 CKД-3。其中顺式-1,4含量为95%，反式-1,4含量为3%，乙烯基含量为2%。

这种聚合物含有三官能团支化的大分子，分子量分布较宽，通过控制聚合条件，可使支化部分的数量控制在7~45%。

生胶的分子结构决定了它的塑弹性能，在同样门尼粘度下，高支化度的 CKД-3 橡胶比低支化度橡胶的塑性有明显下降，与未支化胶相比，塑性要低得多，而聚合物的弹性恢复程度则是随大分子支化度的增加而加大。同时，对门尼粘度也有明显增大作用。对具有宽分子量分布指数和高支化度的 CKД-3 橡胶来讲，其门尼粘度并不比一般胶种高，而加工性能却比一般丁二烯橡胶有较大的改善。硫化胶的定伸应力、生热、弹性等性能也有所改善。见表 3-36。

表3-36 CKД-3橡胶与钛系橡胶性能比较

胶 种	CKД(Ti系橡胶)	CKД-3	CKД(钛系橡胶)	CKД-3
生胶门尼粘度	35~40	35~40	50~55	50~55
硫化胶门尼粘度	73	62	96	78
压延性 (dkp <sup>①</sup> ), mm	0.8	1.2	0.1	0.7
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.2(84)	11.0(112)	9.3(95)	12.3(125)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	17.6(180)	19.8(202)	20.1(205)	20.6(210)
弹性, % 20°C	46	48	50	52
100°C	49	52	54	55
耐磨性, cm <sup>3</sup> /40m	9	9	7	7
生热, °C	88	76	82	70

①dkp: 临界辊距。

### 五、以叔丁氧基氢氧化钡和丁基锂为催化体系聚合的反式-1,4-聚丁二烯橡胶

以叔丁氧基氢氧化钡和丁基锂为催化剂，并加入一定量的水和叔丁醇，于30°C和甲苯溶液中，丁二烯也可聚合成反式-1,4含量较高的反式-1,4-聚丁二烯[high trans-1,4-polybutadiene]。所得产品反式-1,4-结构含量为79%左右，1,2-结构含量为7%，玻璃化温度为-91°C，熔点 ( $T_m$ ，由结晶状态转变为无定形态的温度) 接近常温，在常温下为无定形聚合物，拉伸能结晶。该种生胶的一些性能如表3-37及表3-38所示。

表3-37 生胶的基本性能

生 胶	反式-1,4-聚 丁二烯	醇烯橡胶 (含苯乙烯5%)	NR	BR	SBR1500 (含苯乙烯23.5%)
门尼粘度(ML-1, 100°C)	54	42	72	54	50
屈服强度, kPa	882	—	—	152	—
拉伸强度, MPa	2.5	1.3	0.77	0.07	0.23
扯断伸长率, %	143	1338	520	338	80

表3-38 生胶粘合强度对比

聚 合 物	①(25°C)	结晶熔融温度, °C	②(各试件, mm)	
			表压值	粘合值
反式聚戊烯	2.76	9	262	241
天然橡胶	3.50	28	234	220
顺式-1,4-聚丁二烯(顺式-1,4含量99%)	3.65	-6	184	103
醇烯橡胶	2.52	42	124	62
高反式-1,4-丁苯橡胶	2.50	25	117	48
聚丁二烯	2.44	—	90	41
SBR1500	2.06	—	152	28
高反式 1,4-聚丁二烯	—	—	28	21

①橡胶对橡胶。  
②橡胶对不锈钢。

## 主要参考文献

- [1] 石油化工技术参考资料, 增刊(1977)。
- [2] 顺丁橡胶技术情报协作组会议资料汇编, (1976)。
- [3] Smith, W.A. and Willis, J.M., Rubber Age, 37, 815(1960)。
- [4] Weissert, F.C. and Cundiff, R.R., Rubber Age, 92, 881(1963)。
- [5] Hallman, R.W., Brunot, C.A. and Fuller, R.G., Rubber World, 151, 4, 67(1965)。
- [6] Robert O. Babbit, "The Vanderbilt Rubber handbook", p83, R.T. Vanderbilt Company, Inc., 1978。
- [7] Sretlik, J.F., Hall, W.S. and Ross, E.F., Rubber World, 146, 4, (1962)。
- [8] "Data on Synthetic Rubbers, 85", Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.
- [9] 日本合成ゴム株式会社总务部合成ゴム本部技术部, "JSR Handbook", 改订新版第二版, Pg, 1985年4月。
- [10] Sircar, A.K. et al., Rub. Chem. Tech., 47, 1, 48(1974)。
- [11] 杨俊平等, 橡胶工业, 6, 1(1982)。
- [12] 上海橡胶制品研究所, 顺丁橡胶, 10(1976)。
- [13] Thirty-Fifth Annual Report July 1973, The National Rubber Producers' Research Association Inc.
- [14] 鲁本忠, 橡胶工业, 2, 26(1981)。
- [15] 邱达晃, 橡胶工业, 6, 6(1981)。
- [16] R.C. Haines著, 周俊伟编译, 橡胶译丛, 6, 63(1985)。
- [17] Takayai, M., IISRP 19th Annual Meeting Proceedings, (1978)。
- [18] (日) 渡边浩志, 合成ゴム协会志, 56, 7, 415~421(1983)。
- [19] 徐玲等, 合成橡胶工业, 1, 21(1985)。
- [20] 倪少儒等, 合成橡胶工业, 2, 88(1985)。
- [21] 杨玉伟等, 合成橡胶工业, 5, 330(1985)。
- [22] Lugli, G. et al., Makromol Chem., 175, 2021(1974)。
- [23] Chirico, A. De. et al., Makromol Chem., 175, 2029(1974)。
- [24] Bruzzone, M. et al., Rub. Chem. Tech., 47, 5, 1175(1974)。
- [25] Morrell, S.H. et al., Europ. Rub. J., 157, 4, 12(1975)。
- [26] Кродь, В.А. и др., Каучук и Резина, 9, 6~8(1974)。
- [27] Недойнова, Л.А. и др., Каучук и Резина, 4, 6(1974)。
- [28] U.S. 3992561(1976)。

## 第四章 异戊橡胶

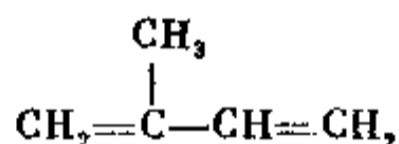
### 第一节 概 述

#### 一、发展简史

聚异戊二烯橡胶 (Polyisoprene rubber) 简称异戊橡胶 (IR)，它的研究史起源于对天然橡胶的研究，而异戊橡胶的工业化则是在其单体和齐格勒型催化剂有了确实保证之后才实现的。

早在1826年，M. Faraday就进行了天然橡胶的元素分析，测得其组分为 $C_5H_8$ 。1838年，J. Dumas证实了Faraday的结论。在1835年F. K. Himly 等人将天然橡胶进行分解、蒸馏，但不能确定其产物的成分。1860年 G. Williams 成功地分离出了 $C_5H_8$ 组分，并命名为异戊二烯。

1882年 W. A. Tilden 提出异戊二烯的结构为：



1910年前后，C. D. Harries把天然橡胶进行臭氧分解，结果证明，天然橡胶分子是下述

单元结构的重复： $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。这一发现证实了Tilden的异戊二烯具有1,4头尾加成结构的论点。19世纪以来，不断进行着以异戊二烯为原料制造合成橡胶的研究。聚合方法包括加热、氧化和借助于钠及其它催化剂聚合等多种方法，但这些方法所获得的产物，性能非常低劣，一点也不象天然橡胶。1928年前后，对以异戊二烯和丁二烯为原料制造的合成橡胶进行了对比研究，结果发现，由两者制成的合成橡胶，其性能差别不大，而在经济效果上用丁二烯比用异戊二烯要合算得多。直到50年代末期，合成橡胶的主流还是丁二烯系的合成橡胶，其原因是：①用异戊二烯制得的合成橡胶质量远不如天然橡胶，这是由于聚合物微观结构的差异所致。天然橡胶主要是顺式-1,4加成的聚异戊二烯，而合成的异戊橡胶的结构规整性都非常低；②制备异戊二烯单体的技术复杂，成本高，因而在经济上不合算。

立体规整性问题直到齐格勒-纳塔型催化剂出现以后才得以解决。这种催化剂是由美国 Goodrich 化学公司于1954年首先制成。

我国于1966年由吉林化工研究院、长春应用化学研究所和化学工业部北京橡胶工业研究院设计院共同进行过以  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3-\text{TiCl}_4$  催化体系的异戊二烯聚合和应用的试验研究工作，所试制的异戊橡胶经轮胎里程试验证明接近于美国 Shell 化学公司的异戊橡胶水平，但是在连续聚合中，挂胶比较严重。1970年采用了有机酸稀土盐三元催化体系在中型装置上进行试验，稀土催化体系有其独特优点：催化剂可以配成均相，聚合比较稳定，不挂胶，溶剂回收使用情况良好，橡胶质量较易控制。

## 二、制造方法

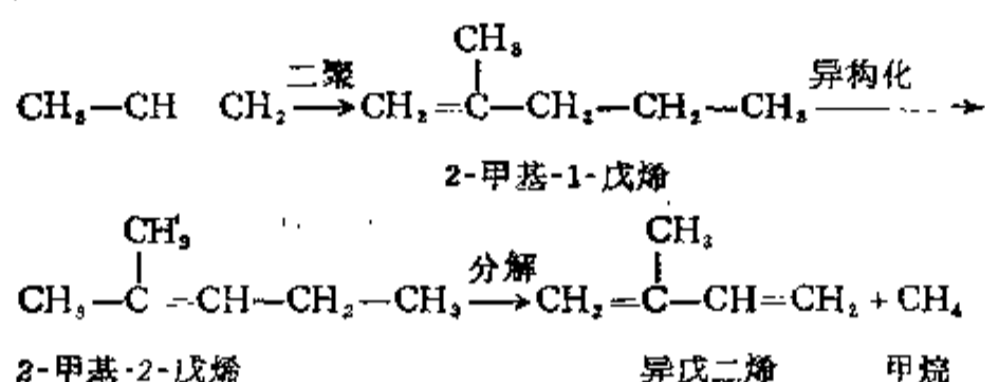
### (一) 异戊二烯单体的制造

异戊橡胶是一种通用型合成橡胶，从合成橡胶的发展情况来看，异戊橡胶工业化的关键之一在于获得廉价的异戊二烯单体。

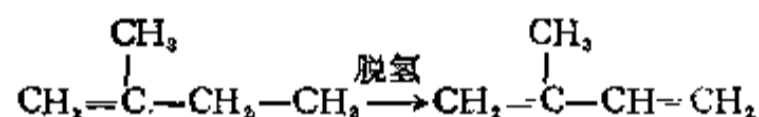
(1) 抽提法 生产乙烯时，副产品C<sub>5</sub>馏分约占乙烯产量的3%，C<sub>5</sub>馏分中异戊二烯含量为15~20%，日本瑞翁公司和日本合成ゴム公司采用从C<sub>5</sub>馏分中抽提异戊二烯。

(2) 丙烯二聚法 美国Goodyear Tire & Rubber公司在对比研究了20多种制造方法之后，实现了丙烯二聚法的工业化。

将丙烯与三异丙基铝催化剂一起在加压和加热下进行反应，从反应生成物中分离出2-甲基-1-戊烯。然后再在有酸性固体催化剂存在的条件下加热，使其异构化，生成2-甲基-2-戊烯。接着以溴化氢为催化剂，通入水蒸汽，使之在600~800℃的温度下分解成异戊二烯和甲烷，再经过精制，即得到异戊二烯。

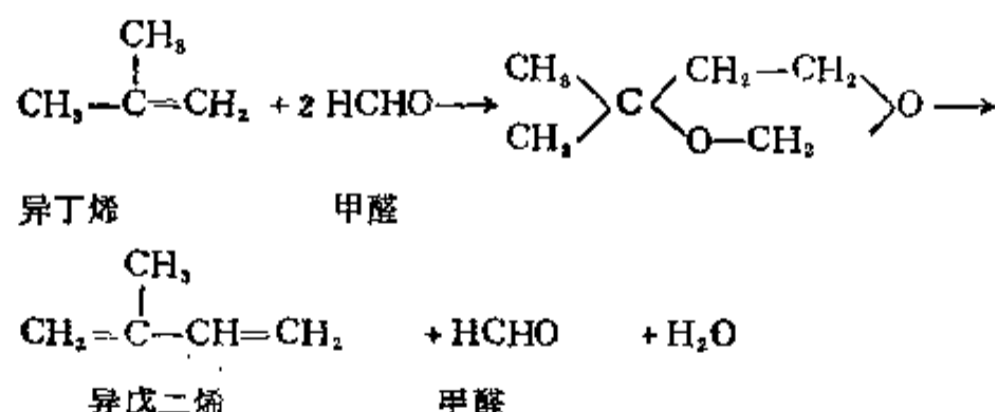


(3) 异戊烯脱氢法 异戊烯(2-甲基-1-丁烯，2-甲基-2-丁烯)在有催化剂存在下，于600℃左右脱氢，精制，即制得异戊二烯，美国Shell化学公司和Goodrich化学公司采用此方法。生产异戊二烯。



(4) 异丁烯-甲醛法 该法由法国的石油研究院发明，后由苏联及日本クテシ公司加以发展，我国吉林化工研究院和兰州化学物理研究所从1966年起开始进行由异丁烯-甲醛一步合成异戊二烯单体的研究，1970年在中型装置上进行了试验。

将异丁烯和甲醛共同加压，用硫酸作催化剂，经反应制成4,4'-二甲基-1,3-二氧杂环己烷，再用磷酸铝作催化剂，在300~400℃下使之分解，经精制即得到异戊二烯。



(5) 丙酮-乙炔法 该法由意大利SNAM公司开发，由ANIC化学公司于1972年开始工业化生产。

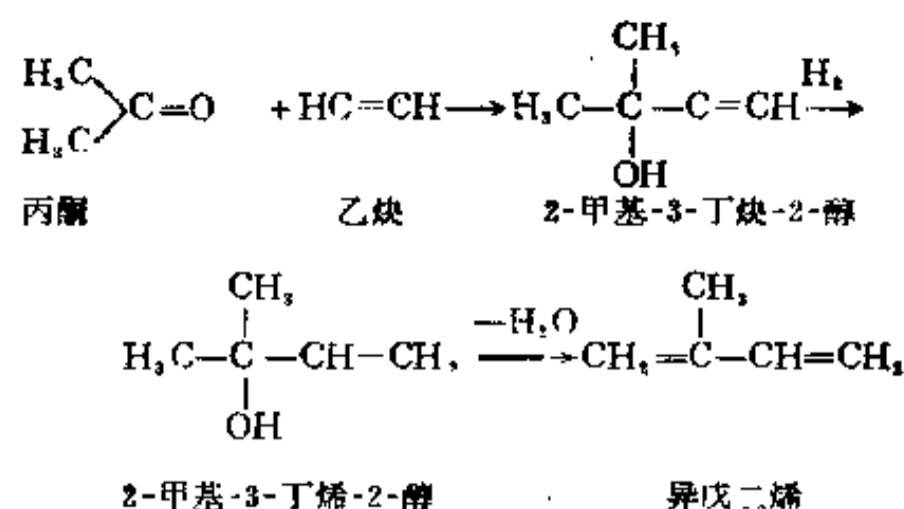
在加压下，使丙酮和乙炔在溶剂氨中进行反应，生成2-甲基-3-丁炔-2-醇，再加氢生成2-甲基-3-丁烯-2-醇，最后再用三氧化二铝脱水，便制得异戊二烯。

表4-1 异戊橡胶品种、牌号和性能一览表

制 造 公 司	催 化 剂	商 品 名 称	门 尼 度	污 染 性	充 油 量	顺 式-1,4- 含 量	主 要 用 途
日本瑞翁公司	齐格勒型	Nipol IR-2200	82	NS	—	98	轮胎及各种橡胶制品
		IR-2205	82	NS	—	98	轮胎及各种橡胶制品
日本合成ゴム株式会社	齐格勒型	JSR IR2200	82	NS	—	98	轮胎及各种橡胶制品
		IR2205	82	NS	—	98	轮胎及各种橡胶制品
日本株式会社クラレ	齐格勒型	KURARAY IR-10	83	NS	—	98	轮胎及各种橡胶制品
美国 BF Goodrich Chemical Division	齐格勒型	Ameripol SN-600	82	NS	—	98	轮胎及各种橡胶制品
		SN-606	82	NS	—	98	轮胎及各种橡胶制品
美国 Goodyear Tire & Rubber Company	齐格勒型	Natsyn 2200	82	NS		98	适用作白蜡片
		205	82	NS		98	制造各种橡胶制品
		200	82	NS		98	轮胎及各种橡胶制品
		400	82	NS		98	适用烟片制造橡胶制品
		405	82	NS	25份(环烷油)	98	
		410	60	NS		98	海绵及注压橡胶制品
		450	50	NS		98	工业橡胶用品及胶鞋等
		2210	60	NS		98	
		2205	82	NS		98	
法国 Compagnie du polyisoprene Synthétique	齐格勒型	Natsyn 2200	82	—	—	98	

续表

制 造 公 司	催 化 剂	商 品 名 称	门尼粘度	污染性	充 油 量	顺式-1,4-含量	主 要 用 途
苏 联	齐格勒型	CKM 21111	60	ST	—	96	
		21121	50	ST	—	96	
意大利ANIC	SNAM	EUROPRENE IP80	80		—	97	
		IP60	60		—	97	
荷兰Shell Nederland Chemie N.V.	锂 型	Cariflex IR305	78		—	92	工业橡胶用品, 胶鞋等制品
		IR307	78		—	92	食品用橡胶制品及浅色橡胶制品
		IR309	45	NS		91.5	食品用橡胶制品及浅色橡胶制品
		IR310		NS		91.5	食品用橡胶制品及浅色橡胶制品
		IR500	45	NS	25份环烷油	92	食品用橡胶制品及浅色橡胶制品
		IR510		NS	25份环烷油	92	
苏 联	锂 型	CKM-J	60	NS	—		
日本株式会社クラレ		KURARAY LIR30		NS	—	82	
		LJR50		NS	—	82	
中国吉林化学工业公司	稀土化合物		85	NS	—	94	轮胎及各种橡胶制品
加拿大Polysar Limited	$R_3Al \cdot VCl_4$	TRANS PIP	90			反式98	



## (二) 催化剂体系

目前生产的异戊橡胶基本上是采用四种催化剂进行聚合的。

日本瑞翁公司、日本クラシ公司和日本聚异戊二烯橡胶公司所生产的异戊橡胶均系采用齐格勒型催化剂生产的。其催化剂的主要成分为三烷基铝和四氯化钛，铝与钛之比约为1:1时，活性最强。

美国Shell化学公司的异戊橡胶是用烷基锂作催化剂生产的。

意大利ANIC公司采用的催化剂是用 $\text{H}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{HAlCl}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ 等代替齐格勒型催化剂中的三烷基铝。

我国国产异戊橡胶采用有机酸稀土盐三元催化体系，克服了铝-钛体系的凝胶含量高，挂胶严重，非均相催化剂加料困难等弱点，橡胶的顺式-1,4-结构含量为93~94%左右。

## (三) 聚合工艺

异戊二烯单体经过精制、脱水并脱除聚合终止剂之后，与溶剂、聚合催化剂一起送至聚合釜，经数小时反应至完成聚合之后，添加聚合终止剂和防老剂；回收未反应单体 and 溶剂等后，再经过洗涤、脱水、干燥，即可得到异戊橡胶。

## (四) 异戊橡胶种类

目前市场上销售各种牌号异戊橡胶，其品种、催化剂类型、微观结构及主要用途列于表4-1。

# 第二节 异戊橡胶的性能和特征

## 一、聚合物的分子结构及物理常数

顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶。也称作合成天然橡胶，它具有与天然橡胶相似的化学组成、立体结构和物理机械性能，因此它是一种综合性能好的通用合成橡胶。但天然橡胶和异戊橡胶微观结构还是有所差别，天然橡胶的顺式-1,4-结构含量最大，高达98%以上；用齐格勒型催化剂的异戊橡胶，其顺式-1,4-结构含量为97%；使用锂型催化剂的异戊橡胶的顺式含量更低，为92%；采用三氯化钒/烷基铝作催化剂制得的反式聚异戊二烯橡胶，其反式-1,4-结构含量为98%。天然橡胶的主体规整度高，结晶性好；异戊橡胶结晶性能低于天然橡胶，这种结晶性是影响异戊橡胶未硫化胶加工性能和硫化胶性能的一个因素。

橡胶的分子量及分子量分布对其加工特性和硫化胶性能有很大影响。异戊橡胶的分子量及分子量分布会因催化剂的种类、聚合条件等的不同而变。采用锂型催化剂聚合，可以通过控制催化剂用量来随意调节聚合物的分子量。实际上，为保证橡胶的物理机械性能，一般产品均具有相当高的分子量。用锂型催化剂聚合的异戊橡胶（Cariflex IR），其数均分子量为

## 异戊二烯的加成方式

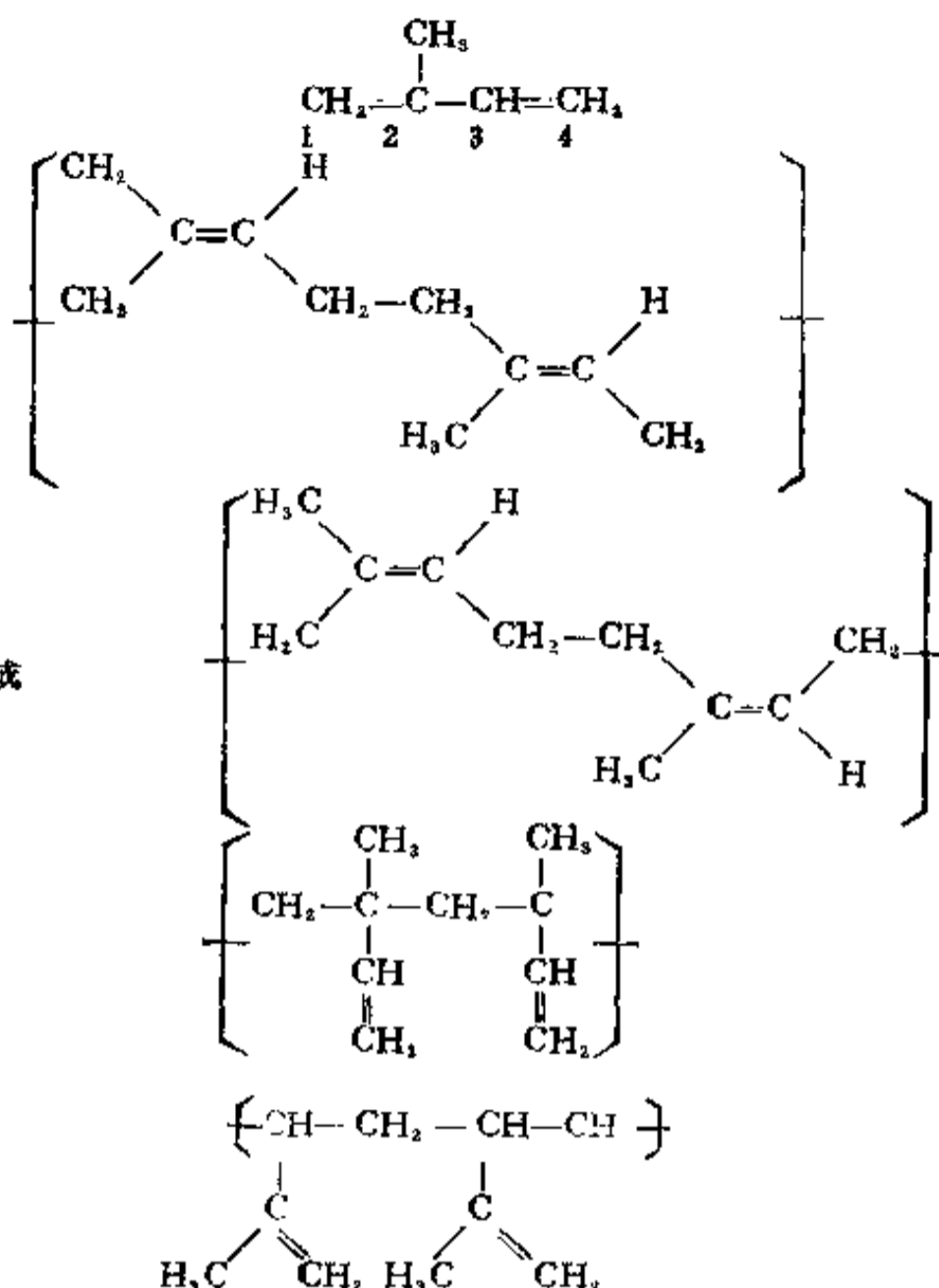
异戊二烯单体

反式-1,4加成

顺式-1,4加成

1,2加成

3,4加成



250万，但顺式含量为92%。采用齐格勒钛型催化剂的异戊橡胶 (Ameripol、NATSYN 和 Nipol IR)，顺式-1,4-结构含量为97%，其数均分子量则约为40~70万，分子量较低，分子量分布较宽，较易结晶。我国研制的以稀土化合物为主催化剂聚合的异戊橡胶，顺式含量约在94%左右。采用 $\text{R}_3\text{Cl}-\text{VCl}_4$ 之类的齐格勒型催化剂，就可以得到反式-1,4-结构的聚异戊二烯橡胶，它相当于天然橡胶中的古塔波橡胶，在室温下就有很高的结晶性。

人们通常采用 $[\eta]$  (特性粘度) 值来表征聚合物的分子量，市售异戊橡胶的 $[\eta]$ 值如表4-2所示。这里 $[\eta]$ 和 $\bar{M}_v$  (粘均分子量) 之间的关系可由Mark-Houwink公式求出。

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha$$

表4-2 异戊橡胶的特性粘度

橡 胶	门尼粘度 ( $\text{ML}_{1+1}, 100^\circ\text{C}$ )	$[\eta]$ (甲苯, $30^\circ\text{C}$ )	凝胶含量, % (金属网法)	数均分子量 $\bar{M}_n$ , 万
用齐格勒型催化剂制造的异戊橡胶 Ameripol SN-600	82	4.5	15~20	40~70
NATSYN-2200	82	4.2	25~30	40~70
用锂型催化剂制造的异戊橡胶 Cariflex IR-305	55~60	8.0	0	250
天然橡胶 SMR-5	90	7.5	20~30	100~300
稀土型催化剂制造的异戊橡胶	75	6.5	微量	—

关于异戊橡胶K值和 $\alpha$ 值，W.H. Beattie得出表4-3所示结果。对于天然橡胶的K值和 $\alpha$ 值，Cartor、Scott和Magat得出表4-3所示结果。

表4-3 特性粘度系数( $[\eta] = KM^\alpha$ )

	溶剂(30°C)	K	$\alpha$
异戊橡胶	甲 苯	$2.00 \times 10^{-4}$	0.728
异戊橡胶	异 辛 烷	$2.22 \times 10^{-4}$	0.683
天然橡胶	甲 苯	$5.02 \times 10^{-4}$	0.667

从表4-2中可以看出天然橡胶分子量均大于异戊橡胶,并在分子量分布图中在分子量区域内具有特有的第二峰(见第一章),即有所谓的超高分子量部分存在。这也是天然橡胶的一个突出特征。可以认为这就是天然橡胶之所以具有优良的加工性和硫化特性的原因之一。

异戊橡胶在合成过程中和其它高分子化合物一样,不仅会生成直链状分子,也会产生一部分支链,甚至还可以进一步生成具有主体网状结构的凝胶分子。异戊橡胶的支化度和凝胶结构随所用催化剂的不同而异,如表4-4所示。支化度、凝胶成分的存在会改善未硫化胶的耐冷流性和生胶强度,但有时也会使胶料的压延特性和压出特性变坏。对硫化胶性能来说,支化及凝胶的存在将会对动态特性造成不利影响。天然橡胶的凝胶结构与异戊橡胶的所谓疏松凝胶结构不同,它具有特殊加工性能及硫化胶物理性能。

表4-4 异戊橡胶的支化和催化体系

催 化 剂	门尼粘度 <sup>①</sup> (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	凝胶含量 %	$[\eta]$ (甲苯, 30°C)	重均分子量 $\bar{M}_w$ , 万	支化指数 <sup>②</sup> g <sup>1/2</sup>
天然橡胶(SMR-5)	89	11	7.6	335.6	0.55
烷基铝/钛	92	24	4.1	75.2	0.9~1.0
Al-H/Ti	83	3.8	4.36	81.3	0.9~1.0
烷基锂	76 <sup>①</sup>	0	0.97	120.4	1.0~1.1

①在进行门尼粘度的测定时,由于试料在门尼粘度计中破碎,故测得值要低于实际门尼粘度值,亦即为假门尼粘度值。

②系由实测特性粘度与计算值( $[\eta] = 1.9 \times 10^{-4} M_w^{0.746}$ )的比值算出的。

由于异戊橡胶分子结构与天然橡胶相同,具有和天然橡胶近似的物理常数,如表4-5所示。

## 二、硫化胶的特性

天然橡胶和异戊橡胶在性质上存在某些差异(其纯胶硫化胶和含炭黑硫化胶性能的比较见表4-6~表4-8),但各有优缺点,现将异戊橡胶的优缺点分述如下。

### 1. 优点

a. 质量均一,纯度高。天然橡胶质量因产地、胶园及割胶季节等情况的不同而参差不齐,并且还会含有非橡胶成分,混入尘土及异物。此外,异戊橡胶的门尼粘度、胶色、硫化速度均比较稳定。

b. 塑炼时间短,混炼加工简便。异戊橡胶没有必要象天然橡胶那样进行预炼,可以节省时间,并减小电力消耗。

表4-5 异戊橡胶与天然橡胶的结构及物理常数的比较

性 质	天 然 橡 胶	异 戊 橡 胶
顺式-1,4-结构含量, %	98.2	96.9
反式-1,4-结构含量, %	—	—
1,2-结构含量, %	—	—
3,4-结构含量, %	1.8	3.1
灰分含量, %	0.5~1.0	0.05~0.2
颜 色	白色~褐色	浅琥珀色, 白色
相对密度	0.92	0.91
折射率(20°C)	1.52	1.52
体积膨胀系数, °C <sup>-1</sup>	0.00062	—
导热系数, W/(m·°C)[cal/(s·cm·°C)]	0.13(0.00032)	—
玻璃化温度, °C	-73	-70
比热容, kJ/(kg·°C)[cal/(g·°C)]	1.9~2.1(0.45~0.50)	—
熔点(T <sub>m</sub> ), °C	15~40	0~25
溶解度参数, (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> [(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	16.6(8.13)	16.6(8.09)
内聚能密度, J/cm <sup>3</sup> (cal/cm <sup>3</sup> )	267(63.7)	—
体积电阻率, Ω·cm	10 <sup>15</sup>	10 <sup>15</sup>
介电常数	2.37	—
燃烧值, kJ/kg(cal/g)	44.799(10.700)	—

表4-6 异戊橡胶与天然橡胶纯胶硫化胶性能比较

配方编号	1	2	3
配方和性能			
异戊橡胶	100 <sup>①</sup>	100 <sup>②</sup>	—
天然橡胶	—	—	100 <sup>③</sup>
氧化 锌	6.0	3.0	5.0
硬 脂 酸	4.0	3.0	2.0
防 老 剂	1.0	1.0	1.0
硫 黄	3.0	1.5	2.75
促进剂MBTZ	0.8~1.2	—	—
促进剂(三乙醇胺-妥尔油反应产物)	—	0.2~0.4	—
促进剂(庚醛-苯胺反应产物)	—	0.05~0.15	—
促进剂CZ	—	0.2~0.4	—
促进剂BTDS(二硫化苯并噻唑)	—	—	0.8~1.2
促进剂TMTD	—	—	0.05~0.15
合 计	114.8~115.2	108.95~109.45	111.60~110.75
硫化胶性能			
硫化条件	121°C × 60min	145°C × 15min	142°C × 15min
拉伸强度, MPa	27.9	26.5	30.7
伸长率, %	735	910	730
300%定伸应力, MPa	—	1.2	2.1
500%定伸应力, MPa	5.4	—	—
硬度(邵尔A)	42	35	41

①顺式-1,4-含量为96~97%。

②顺式-1,4-含量为91~93%。

③顺式-1,4-含量为99~100%。

表4-7 含炭黑异戊橡胶与天然橡胶硫化胶性能比较

橡胶种类	异戊橡胶	充油异戊橡胶	天然橡胶
配方和性能			
聚 合 物	100	100	100
高耐磨炭黑	50	50	50
操 作 油	5		5
硫 黄	2.5~3	2.5~3	2.5~3
拉伸强度, MPa	25.5	22.0	28.3
300%定伸应力, MPa	11.6	9.5	14.2
伸长率, %	520	530	550
硬度(邵尔A)	56	—	63
撕裂强度(直角), kN/m(lbf/in)	66.1(372)	73.7(421)	103(588)
Yerzley回弹率, %	71	73	72
古德里奇屈挠升温, °C	19	22	18.5

注:所用异戊橡胶均为锂型顺式-1, 4-聚异戊二烯橡胶。

表4-8 吉化稀土异戊橡胶与日本IR-10异戊橡胶、天然橡胶性能比较

橡胶种类	吉化稀土异戊橡胶	日本IR-10异戊橡胶	天然橡胶	橡胶种类	吉化稀土异戊橡胶	日本IR-10异戊橡胶	天然橡胶
配方和性能				配方和性能			
聚 合 物	100	100	100	硫 黄	1.5	1.5	2.6
氧 化 锌	5	5	5	合 计	165	165	167
硬 脂 酸	4	4	3	硫化胶性能			
石 蜡	1	1	1.5	硫化条件143°C × min	40	40	40
三 线 油	4	4	—	硬度(邵尔A)	60	58	61
松 焦 油	—	—	4.5	拉伸强度, MPa	25.9	30.4	30.6
防老剂D	1.5	1.5	1	300%定伸应力, MPa	9.2	8.1	9.5
防老剂4010NA	1	1	1.2	伸长率, %	601	656	646
防老剂H	0.3	0.3	0.3	撕裂强度, kN/m	102.9	137.2	156.8
中超耐磨炭黑	45	45	—	回弹率, %	52	50	51
混气槽黑	—	—	27	古德里奇升热, °C	32	30	12
瓦斯槽黑	—	—	20	曲挠, 裂口等级/时间(min)	5, 6, 6/240	5, 5, 6/240	6/510
促进剂DM	—	—	0.4	100°C × 24h老化系数	0.71	0.72	—
促进剂M	—	—	0.5				
促进剂CZ	1.7	1.7	—				

c. 颜色浅。经烟熏干燥的天然橡胶为茶褐色, 其色调不均, 往往深浅不一。白浊片也是略带颜色; 异戊橡胶一般近于无色透明, 适用于浅色配方和医药橡胶制品。

d. 膨胀和收缩小。这与异戊橡胶的分子量分布及凝胶含量有很大关系。

e. 流动性好。在注压或传递模压成型过程中, 异戊橡胶的流动性均优于天然橡胶, 特别是顺式含量低的异戊橡胶(用锂型催化剂)表现出优越的流动性。

## 2. 缺点

a. 纯胶胶料的强伸性能低。胶料强伸特性与橡胶的分子量、分子量分布有关, 分子量小的生胶强度小, 分子量大的生胶强度大。天然橡胶易取向结晶, 结晶的难易程度与橡胶的微观结构有关, 即与顺式-1, 4-结构的含量成正比, 同时天然橡胶含有少量极性基团, 这就增加了分子间的内聚力, 从而促进定向结晶作用。所以异戊橡胶屈服强度、拉伸强度均低于天然橡胶, 由于异戊橡胶生胶强度低, 挺性差, 致使异戊橡胶的轮胎胎胚存放时易变形, 造成硫化装模困难, 这给其加工工艺带来一定的困难, 由此提出了异戊橡胶的改性问题。

b. 与含等量炭黑的天然橡胶比较, 异戊橡胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度较低, 硬度较小。

### 第三节 配 合

异戊橡胶与天然橡胶主链分子结构是一致的, 因此配方设计与天然橡胶配方设计没有什么本质上的区别。与天然橡胶相比, 需要考虑异戊橡胶中含有非橡胶成分有加速硫化的作用, 此外, 在制定配方时, 还必须考虑到异戊橡胶分子结构上的差异对其加工特性和硫化胶性能的影响。

#### 一、硫化体系

通常异戊橡胶的硫化剂为硫黄, 其耐热硫化体系也和天然橡胶一样, 可采用无硫黄硫化体系或有效硫化体系。然而在使用通常的硫黄硫化体系时, 异戊橡胶的硫黄用量应比天然橡胶少10~15%, 一般不高于2.5份, 用量过多, 硫化胶的拉伸强度迅速下降。

异戊橡胶与天然橡胶配合的主要差别在于对促进剂用量及要求不同。天然橡胶含有脂肪酸、蛋白质等物质, 硫化中起活化作用, 而异戊橡胶则缺少这些物质, 因此, 要取得与天然橡胶相同的硫化速度, 促进剂用量必须要相应地增加10~20%, 这样可获得性能优良的硫化胶。从表4-9可以看出, 任何一种牌号的异戊橡胶均比天然橡胶硫化速度慢。要获得平坦的硫化曲线, 必须同时采用二种以上的促进剂并用, 胺类促进剂比较有效。并用胶中异戊橡胶用量多的配方最适宜采用促进剂CZ、NOBS、TMTM、TMTD、TETD、MZ、EZ、PZ、M、DM等。

表4-9 异戊橡胶和天然橡胶硫化速度对比

配 方	A	配 方	B	C
聚 合 物	100	Cariflex IR-500	125	125
氧 化 锌	5.0	氧 化 锌	5	5
硬 脂 酸	3.0	硬 脂 酸	3	3
高 耐 磨 炉 黑	40.0	高 耐 磨 炉 黑	40	60
硫 黄	2.5	硫 黄	2.5	2.5
促 进 剂 NS	1.0	促 进 剂 NS	1	1

实验结果〔条件: JIS K6300-’63( $ML_{1+4}$ , 125℃)〕

	牌 号	$t_5, \text{min}$	$t_{10}, \text{min}$	$t_{\Delta 5}, \text{min}$
A 配方	Ameripol SN-600	30.60	34.15	3.55
	Natsyn 2200	26.90	28.92	2.02
	Cariflex IR-307	31.47	36.53	5.07
	天然橡胶	20.10	22.47	2.37
B 配方	Cariflex IR-500	43.38	49.08	5.70
C 配方	Cariflex IR-500	35.01	39.33	4.23

选用促进剂时，应注意当选用次磺酰胺类为主促进剂时，以秋兰姆作第二促进剂较好；单独使用噻唑促进剂时，硫化速度慢，应并用胍类作第二促进剂；用噻唑类-秋兰姆促进剂体系时，硫化速度、硫化胶物理机械性能不够理想；厚制品硫化时间长，其配合与天然橡胶相同。

异戊橡胶的300%定伸应力一般较天然橡胶低，如要达到天然橡胶的定伸应力，促进剂用量要增加20%。

表4-10 顺式聚异戊二烯橡胶基本配方

配合剂	基本配方	ISO	ASTM	Natsyn	Natsyn	KURARAY	稀土异	Natsyn	JSR
				200	400	IR-10	戊橡胶	400	IR-2200
生胶		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
氧化锌		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸		2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	4.0	2.0	2.0
防老剂(受阻酚)		—	—	0.5	0.5	—	—	0.5	—
硫黄		2.25	2.25	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.25
促进剂CZ		—	—	0.5	0.5	—	0.9	—	—
促进剂TBBS(NS)		0.7	0.7	—	—	—	—	—	0.7
BIK <sup>①</sup>		—	—	0.2	0.2	MSA1.0	—	0.6	—
促进剂DOTG		—	—	—	—	—	—	0.4	—
促进剂DM		—	—	—	—	—	—	—	—
硬脂酸铅		—	—	—	—	—	—	—	—
高耐磨炉黑		35.0	35.0	—	—	45.0	45.0	—	35.0
合 计		144.95	144.95	110.2	110.2	156.0	156.9	110.5	144.95
物理机械性能									
硫化条件, 145°C × min				20	20	25	30	40	135°C × 30 min
拉伸强度, MPa				22.6	22.6	30.4	≥26.5	20.6	26.9
伸长率, %				725	725	600	≥500	735	670
300%定伸应力, MPa				1.76	1.76	—	12.7	1.96	9.3
硬度(邵尔A)				39	38	—	65	41	58

①尿素，表面处理剂。

异戊橡胶与其它橡胶并用，异戊橡胶含量较高时，要注意硫化剂和促进剂的分散。为此应使用液体或熔点低的、分散性好的促进剂或硫化剂。硫化剂和促进剂最好用天然橡胶或丁苯橡胶作成母胶使用。天然橡胶约含有6~8%的非橡胶成分，这些非橡胶成分起硫化活化剂的作用。当天然橡胶与异戊橡胶并用，尤其在高温短时间硫化时，要增加促进剂用量。当天然橡胶中并用的异戊橡胶比例低于50%时，几乎就没有必要去调整硫化体系。

硫化助剂应用最广泛的是氧化锌和硬脂酸的并用体系。但在透明制品配方中最好使用活性氧化锌和硬脂酸锌的并用体系。从透明度来看，使用月桂酸比硬脂酸锌盐更好，硬脂酸锌盐分散性好。在纯胶配合中，胶料硫化速度快时，会引起喷霜，但使用高活性促进剂可以缓和这种现象，在异戊橡胶一般配方中氧化锌用5份，硬脂酸用2~3份。与天然橡胶配方相比，其硬脂酸用量稍多了一些，这是因为考虑到天然橡胶中有非橡胶组分及脂肪酸存在的缘故。要想进一步将异戊橡胶的硫化速度调整到天然橡胶的水平，可添加TEA(三乙醇胺)、DEG(二甘醇)、PEG(聚乙二醇)、促进剂H等活性剂和促进剂TT、TS、D、DT等助促进剂。在白色配方中采用上述方法同样是有有效的，然而唯有纯胶配方的硫化速度最慢。

## 二、补强填充体系

天然橡胶填充剂一般均适用于异戊橡胶。各种炭黑对异戊橡胶的补强效果与天然橡胶的补强效果大体相同。图4-1列出了炭黑品种及用量对异戊橡胶性能的影响。当各种炭黑等量配合时，其硫化胶的拉伸强度和硬度比天然橡胶稍低。炉黑对噻唑类和次磺酰胺类促进剂起相当于活化剂的作用。同时，炉黑呈碱性，易焦烧，考虑到加工安全性，使用炉黑时最好使用次磺酰胺类后效性促进剂。热裂法炭黑和高耐磨炉黑不同，硫化的活化作用较低。一般炭黑填充量为30~50份，在异戊橡胶单用的胎面配方中进行炭黑单用和并用试验对比，结果发现，当炭黑用量为45份时性能最好。如45份中超耐磨炉黑单用时，胶料的定伸应力、恒温拉伸强度、老化后拉伸强度、老化系数、曲挠龟裂都好（比中超耐磨炉黑35份和低结构高耐磨炉黑10份并用、中超耐磨炉黑35份与茂名代滚筒炭黑10份、中超耐磨炉黑35份与混气炭黑10份，中超耐磨炉黑20份与易混槽黑25份并用时，综合性能都好）。并用低结构高耐磨炉黑时，胶料的定伸应力低，曲挠龟裂差，生热低，其它性能相近似；并用茂名代滚筒炭黑时，

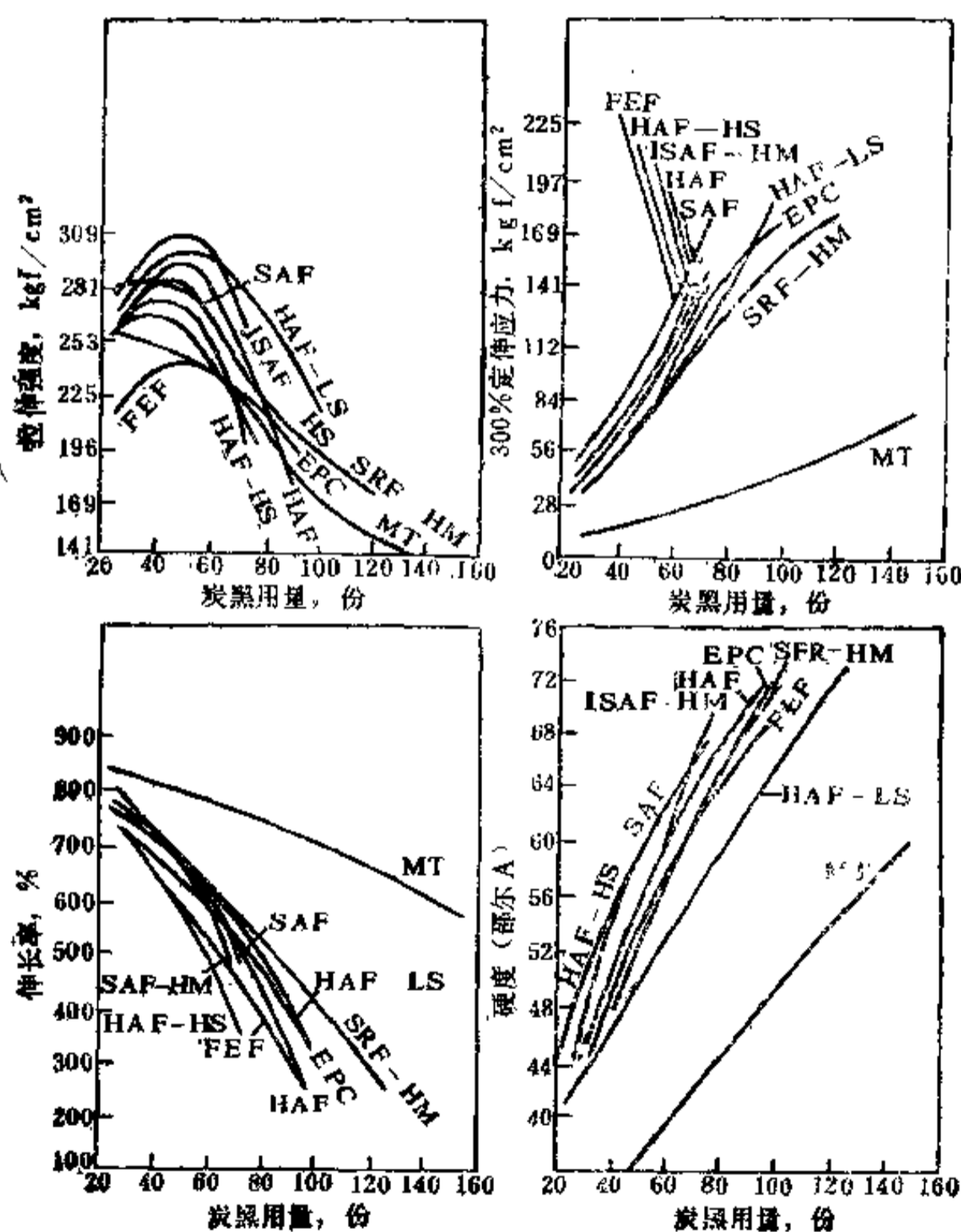


图4-1 炭黑对异戊橡胶的补强效果

胶料的定伸应力低，曲挠龟裂稍低，生热低，其它性能相似；并用混气炭黑时，胶料的定伸应力低，曲挠稍低，生热低，其它性能相近似；并用槽法炭黑时，胶料的拉伸强度大幅度下降，硫化曲线很不平坦，生热大，动压缩永久变形大，老化系数低，老化后拉伸强度低，曲挠龟裂差。

用白色补强填充剂时，异戊橡胶的定伸应力明显地低于天然橡胶的，这可以认为异戊橡胶和天然橡胶对白色填充剂的亲和性不同的缘故。白炭黑是有效的补强剂，但它会使胶料硬度增大，用量只宜在10~20份范围，如果用量再增加，不但使胶料硬度增加，还产生粘辊现象。硅酸钙和硅酸铝在异戊橡胶中经常使用，其中硅酸钙的用量即使大些，胶料粘度也增加不大。软质陶土和碳酸钙填充的异戊硫化胶与同一配合的天然橡胶比较，物理机械性能较低。其它填充剂如二氧化硅和滑石粉并用时，工艺性能也比较好。并用时必须考虑到填充剂的pH值对胶料硫化速度的影响。

由于异戊橡胶无色及透明性好，故多被应用于各种透明配方。在天然橡胶的透明配方中是使用碳酸镁作填充剂，而异戊橡胶则不能使用碳酸镁。在异戊橡胶配方中，通过碳酸镁与水合硅酸盐类物质并用，可获得比天然橡胶制品透明性更好的橡胶制品。

### 三、防护体系

合成的聚异戊二烯橡胶几乎是纯粹的双烯烃化合物，而天然橡胶则含有百分之几的非橡胶物质，这些物质的存在也具有某种程度的防老化作用，因此，异戊橡胶的老化性能比天然橡胶差。一般天然橡胶中使用的防老剂、防臭氧剂都适用于异戊橡胶。要求抗光亮、不变色或浅色的橡胶制品时，防老剂TNP、防老剂425、防老剂MB单用或并用，可以得到良好的效果。对于深色橡胶制品，胺类防老剂优于酚类防老剂。

### 四、其它配合剂

异戊橡胶与天然橡胶使用同样的软化剂。由于异戊橡胶的塑炼效果大，混炼性能好，故与天然橡胶使用同量软化剂时，其表观粘度值下降得大，特别是过炼时成型性能差，还可能产生冷流，所以其软化剂用量以少些为好。

适用于天然橡胶的增粘剂也一样地适用于异戊橡胶，但由于异戊橡胶过炼后会产生粘辊现象，所以其用量需控制在必要的最小量。

## 第四节 加工工艺

### 一、塑 炼

异戊橡胶与天然橡胶相比，异戊橡胶的分子量低，门尼粘度也低，所以异戊橡胶塑炼时不需要专用设备。它们可在普通开炼机或密炼机上进行塑炼。

用开炼机塑炼高顺式聚异戊二烯橡胶采用以下方法：首先使辊温保持在50~60℃，辊距要尽可能地小，把胶片先薄通一两次；待胶片包辊后稍微放宽辊距，继续混炼大约2分钟，使橡胶在辊筒表面形成一个连续而有光泽的胶片，这样塑炼就可结束，并可立即进行混炼加工。为简化工艺，在高顺式聚异戊二烯橡胶的加工中一般常省去塑炼，而采取直接混炼方法。异戊橡胶与天然橡胶在塑炼上的不同点主要表现在薄通所需时间及所消耗动力方面。

另外，低顺式聚异戊二烯橡胶在薄通时橡胶不能顺利地通过辊筒，往往是薄薄地包在前

后两个辊筒上,此时调整前后辊的温差(将后辊温度调高 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ),即可使塑炼胶包在前辊上。低顺式聚异戊二烯橡胶在辊筒上形成连续有光泽的表面所需时间要比高顺式聚异戊二烯橡胶长 $3\sim 5$ 分钟,而且如前所述,低顺式聚异戊二烯橡胶的机械塑炼效果小,故一般提倡使用塑解剂塑炼。

对天然橡胶来说,用密炼机塑炼一般多采用两段混炼,即先把橡胶塑炼一下,然后再进行混炼。对于高顺式聚异戊二烯橡胶来说,由于其可塑度本来就接近已塑炼过的天然橡胶,所以在一段混炼中,当整包胶投入密炼机后30秒到1分钟左右,即可进行加料混炼。而对低顺式聚异戊二烯橡胶进行塑炼时,必需加塑解剂进行充分塑化,否则聚合物会缺乏粘性而成碎块,使填充剂的分散性变坏,造成胶料不能成片,加工性能变坏,混炼胶质量下降。

## 二、混 炼

异戊橡胶的混炼方法与天然橡胶非常相近,但必须注意到高顺式聚异戊二烯橡胶与低顺式聚异戊二烯橡胶混炼效果的不同。

开炼机混炼高顺式聚异戊二烯橡胶可以沿用天然橡胶的办法进行,辊温在 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的范围内时,操作性能最好。当温度低时塑炼效果明显,从而使粘度大大下降。相反,在高温下进行操作,由于胶料含有配合剂,故有发生焦烧的危险。对异戊橡胶来说,为使硫黄分散得好,一般提倡在混炼初期,即趁橡胶尚未充分变软时加入。此外异戊橡胶配合剂比天然橡胶易混入,因此混炼时间可稍有缩短。而当过炼时,随着胶料的粘性增加,其挺性要下降,故容易粘辊。特别是在大量填充白色填料时,就更为明显。要想不产生此类现象,就要在缩短混炼时间的同时,把辊温稍稍提高一些。对于以低顺式聚异戊二烯橡胶为主体的配方进行混炼时,要使配合剂分散均匀,必须使前辊温度低于后辊,后辊温至少要比前辊温高 $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ ,非炭黑及纯胶配方的混炼辊温差要更大些。

异戊橡胶在开炼机上进行混炼时要注意如下几点。

(1)塑炼及混炼均不要过度。因为过度炼胶不仅会造成胶料的性能下降,同时还会使胶料的加工性能变坏。特别是含有白色填充剂的配方,要注意防止其粘辊。

(2)对于低顺式聚异戊二烯橡胶来说,要保持其后辊温高于前辊温。这样有利于橡胶包前辊,而且可以避免胶料粘辊。

(3)为了避免胶料脱辊,当填充剂在堆积胶上滞留时不得割刀。特别是混炼透明制品的配方时,若填充剂不能充分混合,则其分散性就不会好,制品也不会透明。

(4)为获得良好的透明性,应设法在混炼初期加硫黄。在条件允许的情况下,尽可能使用分散性好的促进剂,即采用低熔点促进剂,或使用以锌盐为主的促进剂体系。必要时可制成促进剂的母炼胶,以提高分散效果。

若采用密炼机混炼,可将整包异戊橡胶投入密炼机中进行。与天然橡胶相比,高顺式聚异戊二烯橡胶在密炼时负荷小,转矩达到稳定状态的时间短,因此其加料时间短,由于异戊橡胶胶料易分散,混匀,所以全部混炼时间可以缩短。低顺式聚异戊二烯橡胶(Cariflex IR)密炼时,每批装料量要比天然橡胶大 $5\sim 15\%$ ,以便更有效地发挥上顶栓压力的作用,保证混炼胶的质量,减少动力消耗。

## 三、压延、压出

异戊橡胶胶料的热炼与天然橡胶一样,辊温约为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ ,一般比压延机的中辊温度低

10℃为宜。异戊橡胶包辊快，因此其热炼时间应短一些。异戊橡胶压延温度一般是：上辊为90~100℃；中辊为80~90℃；下辊为60~70℃。

异戊橡胶的压出工艺条件和天然橡胶基本相同，它们的压出速度大体相同，焦烧性能相当，但异戊橡胶的口型膨胀较小。对于白色配方，由于异戊橡胶的胶料强度有时稍低于天然橡胶，在牵引压出物时，有可能造成压出物变形或塌瘪，所以必须注意。

异戊橡胶因生胶强度较低，当返回胶比率大时，可能会产生挺性下降的现象，所以必须注意胶条的供给情况。为了使异戊橡胶胶料压出物表面光滑，其最适宜的压出温度应比天然橡胶低10~20℃，或使其胶料门尼粘度比天然橡胶稍高一些。机筒温度也应低于天然橡胶。但应注意，当温度过低时，会造成胶料粘度的上升，从而导致压出物表面粗糙。压出时，可以选用比天然橡胶更大的螺杆转速。

## 第五节 异戊橡胶改性

异戊橡胶与天然橡胶相比，混炼胶拉伸强度低，弹性小，自粘性大，粘着性差，挺性小，流动性也差，混炼、压延、压出比较困难，而且成型操作也困难，成型后的胎坯固挺性差而易于变形。

硫化胶物理机械性能主要取决于分子结构，分子结构的差异会影响硫化胶的物理性能。与天然橡胶相比，异戊橡胶的拉伸强度、硬度、撕裂强度和动态性能一般稍低，伸长率稍大。这是由于天然橡胶顺式含量高，拉伸时易取向结晶，起到了自身补强作用的结果。另外，天然橡胶中含有少量非橡胶烃成分，有助于炭黑粒子与橡胶分子之间的结合，从而使得天然橡胶的物理性能、加工性能优于异戊橡胶。为了改进异戊橡胶的加工性能和提高其硫化胶物理机械性能，曾进行了大量的改性研究工作。改性方法一般有两种：一是在混炼阶段添加改性剂；二是在聚合阶段引入改性官能团。

### 一、混炼阶段加改性剂

(1)在混炼过程中添加间苯二酚与六亚甲基四胺络合物（改性剂PY-1）、甲醛缩苯胺（AΦA）作为改性剂。AΦA系氨基次甲基的给予体，在胶料中分散性良好。为了提高AΦA体系的效果，宜采用Апрафор树脂（5-甲基间苯二酚与甲醛的部分缩合物，作为氨基亚甲基的接受体）+六亚甲基四胺（作为辅助给予体）+AΦA的三元体系。与改性剂PY-1相比，三元体系对胶料工艺性能没影响，但硫化胶的定伸应力有下降的趋势，硫化胶的耐热性及其与各种帘线的附着力可有明显提高。它们最适宜的配比是（Апрафор + AΦA）：六亚甲基四胺 = 3 : 1或4 : 1。考虑协同效应，Апрафор : AΦA : 六亚甲基四胺 = 1 : 2 : 1，可使异戊橡胶（СКИ-3）有较好的拉伸强度；配比为8 : 1 : 1，可使橡胶与帘线有最好的附着力。

(2)添加亚硝基化合物，目前所用亚硝基化合物有：对亚硝基-N-二甲基苯胺盐酸盐；对亚硝基-N-二甲基苯胺；对亚硝基苯酚；对亚硝基硝基苯；对亚硝基溴代苯。

异戊橡胶无论是钛胶或吉化稀土胶，尽管它们的特性粘数和链结构都有差异，但它们混炼胶的流动性质，都因加入少量N，4-二亚硝基-N-甲基苯胺（DNMA）而发生显著的变化，而且只要加进0.75份的改进剂DNMA，则应力-应变性质就接近天然橡胶水平。这是因为在异戊橡胶中加入DNMA这种具有双官能团改性剂后，使异戊橡胶、DNMA和炭黑之间形成一种统一体系，增强了异戊橡胶与炭黑之间的作用（见图4-2和图4-3），阻止了橡胶链的滑

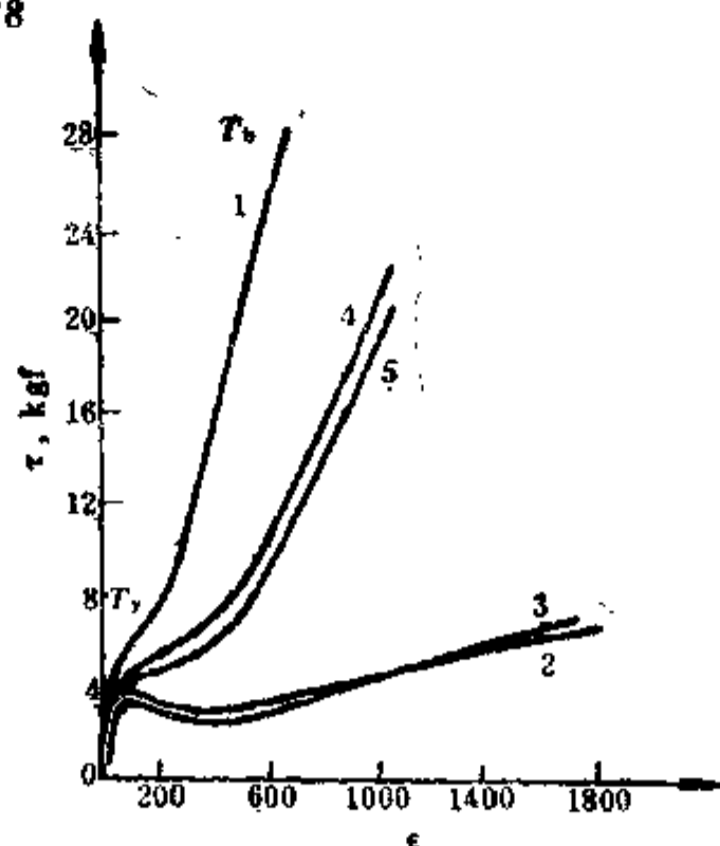


图4-2 炭黑混炼胶的应力-应变曲线

1—天然橡胶混炼胶；2—古化稀土橡胶混炼胶；  
3—钛胶IR-10混炼胶；4—古化稀土橡胶加DNMA  
的混炼胶；5—钛胶IR-10加DNMA的混炼胶

(1kgf = 9.80665N)

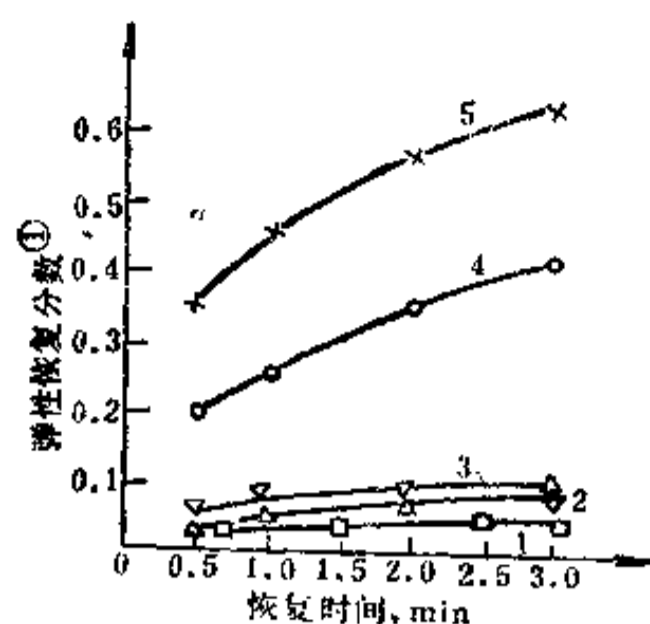


图4-3 炭黑混炼胶压缩后复原速度

生胶ML1+4, 100°C 混炼胶ML1+4, 100°C

1—古化-1稀土橡胶	53.5	63.0
2—钛胶IR-10	91.5	76.0
3—古化-2稀土橡胶	94.0	83.5
4—天然橡胶	97.0	56.0
5—古化-1稀土橡胶	53.5	60.0

① 在威廉姆塑性仪内压缩15分钟，然后使其自然复原，  
测试温度27~28°C

表4-11 改性剂的类型组成及性能

序号	改性剂缩写名称	类型	组分	用量份	性能
1	РУ-1	氨基亚甲基给予体	间苯二酚与六亚甲基四胺络合物	3左右	
2	АФА	氨基亚甲基给予体	甲醛缩苯胺	3左右	在胶料中易分散
3	DNMA	亚硝基化合物	N,4-二亚硝基-N-甲基苯胺	0.25~0.75	改善炭黑混炼胶拉伸强度，弹性显著提高
4	低聚物	低聚物	低聚丙烯酸酯	10份以下，最佳用量0.5~0.12	改善胶料工艺性能和硫化胶的物理机械性能
5	ОЛИ	低聚物	含官能基团的低聚物，端部含异氰酸酯异戊二烯与丁二烯(20:80)	10	改善胶料工艺性，提高轮胎使用性能

指 标	РУ-1	六亚甲基四胺：АФА：Алрафор		六亚甲基四胺：(АФА + Алрафор)
		1:2:1	1:1:8	
可塑度(120°C)	0.34	0.376	0.277	0.350
门尼焦烧(120°C)min	22	16	30	23
300%定伸应力, MPa	13.8	9.6	9.1	8.5
拉伸强度, MPa	27.6	26.0	24.3	26.5
老化后拉伸强度(100°C×72h)MPa	18.8	16.0	14.0	17.8
撕裂强度, kN/m	103	110	100	109
伸长率, %	500	590	560	590
拉伸强度(100°C), MPa	17.6	14.4	17.7	16.5
撕裂强度(100°C), kN/m	65	58	94	66
回弹率(100°C)%	65	65	63	67
硬度(100°C)	61	55	54	57
滞后损失(100°C), K/E	0.235	0.210	0.250	0.220
H抽出力(130°C), N/根				
与22B帘线, СКД-浸渍剂	10.3	6.9	9.3	12.3
与23K帘线, СКД-浸渍剂	12.8	10.0	13.0	12.9

动,降低了流动性,使得其混炼胶的拉伸强度与天然橡胶相接近,提高了胶料的挺性和弹性,改善了工艺性能(见表4-12和表4-13),而且对硫化胶物理机械性能不产生明显的副作用,见表4-10。这些改性效能主要是接在橡胶分子链上的DNMA和炭黑作用的结果(见表4-14)。实际上DNMA有降低硫化程度的作用,因此在应用时,应适当强化硫化系统,以防止硫化程度不足。

表4-12 改性剂 DNMA对混炼胶性能的影响

混炼胶性能	未加DNMA	加DNMA	混炼胶性能	未加DNMA	加DNMA
混炼胶可塑性(威廉姆)	0.553	0.499	混炼胶门尼焦烧(120°C),min	34.50	22.75
混炼胶弹性, %	29	39	混炼胶门尼粘度(100°C)	42.8	42.8

表4-13 DNMA对炭黑硫化胶应力-应变性质的影响

物理机械性能	未加DNMA	加DNMA	物理机械性能	未加DNMA	加DNMA
硬度(邵尔A)	59	61	压缩生热(古德里奇), °C	28	28
拉伸强度, MPa	26.9	26.3	H抽出力, N/根	164.8	156
300%定伸应力, MPa	9.1	12.6	热老化系数	0.72	0.72
扯断伸长率, %	638	553	回弹率, %	50	56

表4-14 炭黑-橡胶-凝胶与结合橡胶含量

性能	DNMA	空白	天然橡胶
ML <sub>1+1</sub> , 100°C	44	49	33.5
炭黑-橡胶凝胶%	49	40	28
结合橡胶含量, %	25	11	10

(3) 掺用低聚丙烯酸酯作为异戊橡胶的暂时增塑剂,可改善胶料的工艺性能,调整硫化胶的物理机械性能,显著提高硫化胶的疲劳性能,其用量在10份以下,它也可作异戊橡胶的改性剂使用,其最佳用量为0.5~2%。

(4) 添加含官能基团的低聚物作为暂时的改性增塑剂,可以改善胶料的工艺性能和提高硫化胶的物理机械性能。一般多用低聚二烯二异氰酸酯或直接用低聚氨基甲酸酯体系,同时也可并用PY-1改性剂,其中二异氰酸酯:PY-1的最佳用量比例为1.5:1,总用量为10份。利用改性剂制造100%合成橡胶胎面胶和胎侧胶,可以提高轮胎的工艺性能和使用性能,见表4-15和表4-16。

表4-15 低聚二烯二异氰酸酯对异戊橡胶工艺性能的影响

指标	无增塑剂	低聚二烯二异氰酸酯-PY-110份	指标	无增塑剂	低聚二烯二异氰酸酯-PY-110份
门尼粘度(100°C)	80	65	相对压出速度, %	100	110
门尼焦烧(120°C)min	17	26	压出温度, °C	140	124

表4-16 低聚二烯二异氰酸酯对异戊橡胶胎面胶和侧胶性能的影响

指 标	低 聚 二 烯 二 异 氰 酸 酯 用 量			
	胎 面 胶		胎 侧 胶	
	0份	10份	0份	10份
300%定伸应力, MPa	15.5	15.7	12.7	12.7
拉伸强度, MPa	21.6	23	23.7	25.9
伸长率, %	420	420	502	544
撕裂强度, kN/m	78.4	102.9	100	127.4
硬度 (邵尔A)	68	74	64	72
静态穿刺应力	63.8	72.6	—	—
抗裂纹增长(25mm), 千次	30	90	100	28
屈挠寿命, 千次	—	—	600	1000
抗多次伸长(100%)疲劳, 千次	—	—	—	—
有 割 口	—	—	30	48
无 割 口	—	—	160	384

## 二、聚合阶段引入官能基团

(1) 异戊橡胶的改性亦可通过在聚合阶段引入官能基团的方法来达到。苏联已生产这类改性异戊橡胶的工业化产品: CKH-3K (羧基异戊橡胶); CKH-3M (羟基异戊橡胶); CKH-3A (氨基异戊橡胶)。引入的官能团量为0.15~0.4%。改性异戊橡胶与普通异戊橡胶

表4-17 天然橡胶、未改性异戊橡胶与改性异戊橡胶的混炼胶及硫化胶物理机械性能对比

指 标	胶 种	NR	CKH-3	CKH-3K	CKH-3M	CKH-3A
混炼胶性能						
100%定伸应力, MPa		0.33	0.21	0.49	0.37	0.28
300%定伸应力, MPa		0.71	0.20	1.22	0.95	0.36
拉伸强度, MPa		1.58	0.19	3.5	2.63	1.82
伸长率, %		630	1600	750	870	960
永久变形, %		0.32	0.55	0.23	0.21	0.26
收缩率, %		17	14	13	19	—
硫化胶性能						
300%定伸应力, MPa		19.0	13.5	15.8	17.3	13.6
拉伸强度, MPa						
20°C		33.0	32.5	30.0	34.0	29.9
100°C		22.0	21.0	21.0	22.6	20.8
扯断伸长率, %		440	490	460	470	530
永久变形, %		—	—	21	—	—
撕裂强度, kN/m						
20°C		122	89	—	72	74
100°C		60	51	—	55	42
回弹率, %		52	53	56	58	52
		70	72	66	78	63
耐疲劳, 千次		720	720	—	—	—
压缩发热 (古德里奇), °C		57	56	62	—	—
胶料与钢丝附着力, MPa		0.95	0.03	0.73	—	—

胶相比、其胶料的定伸应力和拉伸强度有较大提高；与钢丝的，附着力提高到接近或者超过天然橡胶胶料的水平。表4-17是改性与未改性异戊橡胶和天然橡胶物理机械性能的比较。

(2)含环羰基的改性异戊橡胶СКИ-3БЦ。它是在СКИ-3的溶液阶段加入0.17~0.22 mol%环羰基及0.7~1.5 mol%氯原子而制成的。СКИ-3БЦ可使胶料的内聚力接近天然橡胶胶料的水平，并可改善硫化胶的弹性、定伸应力、附着力和耐寒性。СКИ-3БЦ、СКИ-3及天然橡胶胶料的物理机械性能见表4-18。胶料配方是：生胶 100，硫黄 2，促进剂 CZ0.8，硬脂酸 2，氧化锌 5，促进剂D1，槽黑(ДТ-100) 40。此外，在СКИ-3БЦ胶料中另配有3份苯胺。

表4-18 不同胶型胶料和硫化胶物理机械性能对比

指 标	СКИ-3	NR	СКИ-3БЦ
混炼胶性能			
拉伸强度, MPa	0.15	0.99	1.85
伸长率, %	1600	630	1035
永久变形, %	0.45	0.27	0.22
硫化胶性能			
300%定伸应力, MPa	8.3	10.7	—
拉伸强度, MPa			
20°C	33.5	35.0	31.8
100°C	23.5	22.2	18.1
伸长率%	620	590	470
撕裂强度, kN/m			
20°C	89	122	74
100°C	51	60	58
回弹率, %			
20°C	41	42	49
100°C	56	56	65
硬度(邵尔A)	58	58	62
压缩升温(古德里奇), °C	68	69	
耐寒系数	0.37	0.37	0.54
胶与钢丝附着力, MPa	0.05	0.81	0.85
耐疲劳性, 千次	>720	>720	221

硫化胶的物理机械性能除伸长和疲劳性能不如天然橡胶之外，其它性能与天然橡胶相当，混炼胶СКИ-3БЦ比СКИ-3的拉伸强度大多了，这有利于改善异戊橡胶的工艺性能。

## 第六节 应 用

异戊橡胶由于具有优良的物理机械性能，一般用作轮胎的胎面胶，胎体胶和胎侧胶，以及胶鞋、胶带、胶管、胶粘剂、工艺橡胶制品、浸渍橡胶制品及医疗、食品用橡胶制品等。

异戊橡胶可以任意比例与天然橡胶并用于轮胎，可保持其抗老化裂口和耐磨性能不降低，但拉伸强度有所下降。充油异戊橡胶与天然橡胶并用作胎面胶时，轮胎行驶生热低，且降低成本；与顺丁橡胶并用可以改善异戊橡胶的磨耗性能，且耐磨耗性能随顺丁橡胶含量增大而提高，拉伸强度和撕裂强度则随之下降。当顺丁橡胶用量增大时，要适当减少硫黄用量，以改善撕裂性能。异戊橡胶与充油顺丁橡胶并用(50:50)时，还能改善老化裂口，生热较

低, 表4-19列示了异戊橡胶载重胎面胶、缓冲胶、外层胶、内层胶配方。异戊橡胶的其它应用配方举例见表4-20~表4-29。

表4-19 载重轮胎各部件配方

配合剂	胶料名称	异戊橡胶				并用胶			
		胎面胶	缓冲胶	外层胶	内层胶	胎面胶	缓冲胶	外层胶	内层胶
异戊橡胶		100	100	100	100	50	80	80	80
顺丁橡胶		—	—	—	—	50	20	20	20
硬脂酸		3	2.5	2.5	2.5	3	2.5	2.5	2.5
石蜡		1	—	—	—	1	—	—	—
氧化锌		5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂4010		1.2	1	1	1	1.2	1	1	1
防老剂D		1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂H		0.3	—	—	—	0.3	—	—	—
防老剂A		—	1	1	1	—	1	1	1
中超耐磨炉黑		45	—	—	—	50	—	—	—
低结构高耐磨炉黑		—	40	30	25	—	40	25	20
混气炭黑		—	—	10	—	—	—	10	5
半补强炉黑		—	5	—	10	—	5	5	10
硫黄		2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.5	2.5	2.5
促进剂NOBS		0.6	0.7	0.7	0.6	0.9	0.7	0.8	0.7
促进剂TT		—	0.03	0.05	0.05	—	0.03	0.03	0.03
三线油		5	4	4	4	6	4	3	3
合 计		164.6	162.73	157.75	152.65	170.4	162.15	156.83	151.73

表4-20 护胎配方

配 方				硫化胶性能 (150°C × 60min)			
异戊橡胶(IR-2200)	100	防老剂4010NA	2	拉伸强度, MPa	25.6	回弹率, %	49.5
氧化锌	5	防老剂AW	2	100%定伸应力, MPa	2.0	压缩永久变形, %	
硬脂酸	3	石蜡	1	300%定伸应力, MPa	10.6	(100°C × 72h)	53.4
高耐磨炉黑	55	硫黄	2.5	伸长率, %	540		
芳香烃油	10	促进剂MSA	0.7	硬 度 (JIS)	56~58		

表4-21 电线(包皮)配方

配 方				硫化胶性能(150°C × 30min)	
异戊橡胶 (IR-2200)	50	硫黄	0.2	拉伸强度, MPa	20.0
天然橡胶	50	高耐磨炉黑	30	伸 长 率, %	510
氧化锌	5	白 艳 华 CC	90	100%定伸应力, MPa	2.3
硬脂酸	2	石 蜡	1	300%定伸应力, MPa	7.6
促 进 剂 TT	2.5	环 烷 油	3	硬 度 (JIS)	62
促 进 剂 CZ	0.8	防 老 剂	2.3	撕裂强度, kN/m	36.3

表4-22 异戊橡胶和天然橡胶的全胶靴配方对比

配方编号		1	2	3	4
配方和性能					
风干胶片		100	50	30	—
异戊橡胶		—	50	70	100
氧化锌		5.0	5	5	5
硬脂酸		0.7	0.7	0.7	0.7
硫黄		2.3	2.3	2.3	2.3
白艳华CC		30	25	25	25
轻质碳酸钙		30	25	25	25
碳酸镁		20	30	30	30
二氧化钛		4	4	4	4
防老剂SP		0.7	0.7	0.7	0.7
促进剂 Mix 2 号		1.0	1.2	1.2	1.2
促进剂 TS		0.1	0.1	0.1	0.1
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100%)		42.0	49.5	38.0	35.0
门尼焦烧 (125°C)					
$t_2$ , min		10.3	8.4	7.0	6.5
$t_{10}$ , min		11.2	9.5	8.2	7.6
$V_m$		28.5	37.5	27.5	28.5
混炼胶收缩率, %		14.6	16.0	17.4	9.0
硫化胶性能 (140°C)		硫化时间, min			
拉伸强度, MPa	10	21.4	21.5	18.8	20.7
	20	20.5	19.9	18.5	18.3
伸长率, %	10	620	660	680	720
	20	600	680	680	700
定伸应力, MPa (100%/300%)	10	21/61	20/46	18/39	17/34
	20	21/80	19/41	17/36	16/31
硬度 (JIS)	10	55~56	53~54	55~56	53~54
	20	53~54	53~54	52~53	53
撕裂强度, kN/m	10	48	38	35	32
	20	42	36	33	32

表4-23 透明胶底配方

配 方		性 能	
异戊橡胶 (IR-2200)	100	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	63.0
		硫化仪	
透明氧化锌	2.5	t <sub>5</sub> , min	4.9
硫 黄	2.0	t <sub>10</sub> , min	14.1
硬脂酸	2	V <sub>max</sub>	35.7
黑油膏	5	拉伸强度, MPa	24.4
石 蜡	0.5	伸长率, %	770
		300%定伸应力, MPa	36
		硬度 (JIS)	58~64
		撕裂强度, kN/m	66.6

表4-24 胶丝配方

配 方		硫化胶性能 (135°C × 30min)	
异戊橡胶	100	拉伸强度, MPa	27.6
氧化锌	2.5	伸长率, %	780
硬脂酸	1.0	100%定伸应力, MPa	0.9
硫 黄	2.5	300%定伸应力, MPa	1.8
水合二氧化硅 (VN-8)	10	500%定伸应力, MPa	4.6
钛白粉	3	撕裂强度, kN/m	42.9
石 蜡	0.5	伸长永久变形, %	39
促进剂 F	1.5		
二甘醇	1.0		
防老剂	1.5		

表4-25 导尿管配方

配 方		硫化胶性能 (135°C × 35min)	
异戊橡胶 (IR-2200)	70	拉伸强度, MPa	25.3
白蜡片	30	伸长率, %	880
活性氧化锌	0.5	100%定伸应力, MPa	0.7
硬脂酸	1.5	300%定伸应力, MPa	1.3
硫 黄	2.0	硬度 (JIS)	33
促进剂 BG	0.5	撕裂强度, kN/m	33.7
促进剂 TS	0.3		
水合二氧化硅 (VN-8)	3.0		

表4-26 医药用瓶塞配方

配 方		硫化胶性能 (149°C × 17min)	
异戊橡胶 (Cariflex IR-30)	99.5	拉伸强度, MPa	17.7
硫 黄	2.0	伸长率, %	1050
促进剂 DM	0.8	500%定伸应力, MPa	1.4
		900%定伸应力, MPa	4.6
硬脂酸	2.0	硬度 (邵尔 A)	27
促进剂 D	0.8		

表4-27 血浆瓶塞配方

配 方 <sup>①</sup>			
异戊橡胶(Cariflex IR-307)	100	硬脂酸	2.0
硫 黄	2.5	聚乙二醇-6000	0.4
氧化锌	3.0	促进剂 CZ	1.0
抗氧防老剂 <sup>②</sup> (非污染性)	1.0	促进剂 TS	0.1
中粒子热裂法炭黑	75		

①要按配方顺序加料。

②为Age-Rite White(*N, N'*-二-β-萘基对苯二胺)。

表4-28 与食品接触的橡胶制品配方(食品容器垫圈、瓶塞)

配 方 <sup>①</sup>		硫化胶性能 (150℃×8min)	
异戊橡胶(Cariflex IR-307)	100	硬脂酸	3.0
硫 黄	1.0	钛白粉	2.0
氧化锌	3.0	软化剂(Silolflex 61-P)	10
抗氧防老剂(非污染性)	1.0	微晶石蜡	1.0
重质碳酸钙	100	促进剂 TT	1.0

①要按配方顺序依次加料。

表4-29 奶嘴配方

配 方 <sup>①</sup>		硫化胶性能 (150℃×5min)	
异戊橡胶(Cariflex IR-307)	100	月桂酸锌	1.0
硫 黄	2.0	促进剂 TT	0.1
硬脂酸	1.0	促进剂 TS	1.0
硬脂酸锌	2.0	油酸二丁胺 (Baral) <sup>②</sup>	1.0

①要按配方顺序依次加料。

②系美国Du Pont公司产品。

## 第七节 其它异戊橡胶

### 一、充油异戊橡胶

充油异戊橡胶(oil-extended polyisoprene)填充各种不同份量的油(如环烷油, 芳烃油), 不仅能改善异戊橡胶的某些物理机械性能, 且可降低成本。充油异戊橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶物理机械性能的比较见表4-30。

表4-30 充油异戊橡胶与天然橡胶丁苯橡胶物理机械性能比较

配 方 及 性 能	充油 IR-500 (壳牌)	天 然 橡 胶	丁苯橡胶 (500)
生 胶	100	100	100
防 老 剂 D	1	1	1
氧 化 锌	5	5	5
硬 脂 酸	3	3	3
高耐磨炉黑	50	50	50
硫 黄	2.0	2.5	1.75
次磺酰胺促进剂	0.6	0.75	1.5
硫化胶物理机械性能			
300%定伸应力, MPa	9.1	16.8	9.8
拉伸强度, MPa	20.6	28.5	20.1
古德里奇生热, °C	30	42	58
回 弹 率, %	72	73	48
撕裂强度, kN/m			
24°C	72.6	109.9	51
100°C	47.1	58.9	33.4

异戊橡胶充油后硬度、定伸应力、拉伸强度降低, 伸长率增加, 其性能变化随充油量的增加而增大, 见表4-31。油的分子量对物理机械性能有一定的影响, 使用分子量低的油, 胶料的物理机械性能稍为降低。油中芳香组分的含量对硫化胶的性能影响不明显。

表4-31 异戊橡胶充油量对物理机械性能的影响

充油量, 份	0	15	25
物理机械性能			
硬度 (邵尔A)	56	55	50
100%定伸应力, MPa	0.89	0.69	0.34
300%定伸应力, MPa	1.93	1.74	1.45
500%定伸应力, MPa	3.80	3.44	3.17
725%定伸应力, MPa	14.52	12.95	10.10

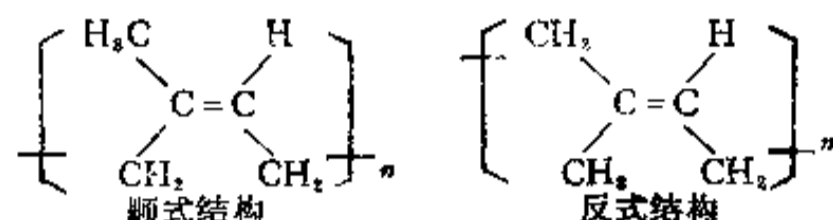
充油异戊橡胶和非充油异戊橡胶一样, 在高温混炼时配合剂的分散不好, 所以胶料由于混炼操作程序不同, 常显示出在性能上的差异。通常先经破胶的生胶, 在以后炼胶时若容易发粘, 则填充剂分散较好。在密炼机中加工时, 可加入适量的增塑剂。混炼时配合剂按一般顺序加入, 在 100°C 温度下混炼, 胶料的温度低比温度高要好。如和天然橡胶或丁苯橡胶并用, 天然橡胶或丁苯橡胶应先塑炼, 然后加入充油异戊橡胶。

高填充的胶料, 硫化剂易于分散; 低填充或纯胶胶料, 采用低熔点的促进剂对分散较为有利。用硫黄或促进剂作成母炼胶和黑油膏都可帮助分散。

充油异戊橡胶有很好的流动性, 适用于复杂的模型制品, 可以单用也可与天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶并用, 直接制模压胶鞋、胶带、轮胎、透明橡胶制品和低填充橡胶制品。

## 二、反式-1, 4-聚异戊二烯橡胶

反式-1, 4-聚异戊二烯橡胶 (trans-1,4-polyisoprene) 又叫做合成的巴拉塔橡胶 (synthetic balata rubber), 它是加拿大 Polysar 公司首先研制成功的, 以 Trans-Pip 商标投放市场。众所周知, 天然橡胶分子的化学结构为顺式-1, 4-聚异戊二烯, 其链在双键的同一侧。巴拉塔橡胶为反式-1, 4-聚异戊二烯, 其链在双键的两侧。如下所示:



尽管两者的化学组成一样, 但由于它们的立体结构或基团的空间排列不同, 因而性能上有明显差异。如天然橡胶在常温下结晶缓慢, 以非结晶聚合物的形式存在; 而巴拉塔橡胶在常温下以结晶聚合物的形式存在, 因而具有较高的拉伸强度和硬度, 当温度上升到 60℃ 时, 结晶熔融, 因而显示了热塑性。合成的反式-1, 4-聚异戊二烯因为其结构与巴拉塔橡胶相同, 因而性能也相同。合成的反式-1, 4-聚异戊二烯的典型性能列于表 4-32。

表 4-32 合成反式-1,4-聚异戊二烯性能

性 能	试 验 方 法	指 标
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100℃)	ASTM D 1646-68	30
熔融流动指数 (MFI), g/10min	125℃, 10kg 荷重	0.70
结晶度, %	密 度 法	36
结晶化速度, min		13.7
玻璃化温度, °C		-68
熔融温度, °C		67
密 度, g/cm <sup>3</sup>		0.96
结 构, mol%		
反式-1,4	N. M. R	99
3,4	N. M. R	0.2
拉伸强度, MPa	ASTM D412-68	28.4
伸 长 率, %	ASTM D412-68	450
撕裂强度, kN/m	ASTM D625-54	9.6
硬度 (邵尔 C)	IIS K6301	78
硬度 (邵尔 D)	IIS K6301	50

反式-1, 4-聚异戊二烯橡胶可以采用注射成型、挤出成型和压延成型等工艺。胶料冷却后, 结晶恢复, 因而硬度和拉伸强度亦恢复。

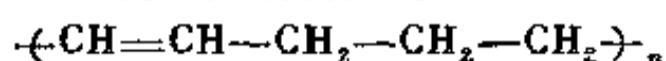
反式-1, 4-聚异戊二烯也可以采取硫化橡胶一样的硫黄促进剂硫化工艺, 经过硫化交联处理, 其耐热和耐化学稳定性性能提高。

反式-1, 4-聚异戊二烯主要用来制造高尔夫球皮层。根据其特性, 还可用作压敏胶粘剂、热封涂层、热塑性塑料的耐冲击性能和伸长率的改性剂, 以及海底电缆、电线、医用夹板等。但由于成本高, 目前反式-1, 4-聚异戊二烯橡胶尚未广泛获得使用。

## 第八节 聚戊烯橡胶

### 一、聚戊烯橡胶

聚戊烯橡胶 (polypiperylene rubber) 是一种不饱和性聚合物, 用齐格勒-纳塔催化剂在溶液中由环戊烯进行开环聚合而成。其结构式为:



橡胶的直链结构随催化剂体系的不同而异。聚戊烯橡胶的分子量分布范围较宽, 有良好的粘附性能, 其粘着性优于其它通用合成橡胶。此外, 聚戊烯橡胶因线型分子链长而有较小的弹性复原性; 因热塑性好, 而有较优的压型性。聚戊烯橡胶的性质见表4-33。

表4-33 聚戊烯橡胶的性质

外 观	半透明橡胶状, 琥珀色		
耐溶剂性 (室温)	能溶于脂肪族、芳香族、氯化烃等溶剂, 不溶于低沸点醇和酮		
密 度, g/cm <sup>3</sup>	0.89		
顺式含量, %	99		
反式含量, %	1.0		
灰分含量, %	0.66		
特性粘度 (7)	2.4		
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	26		
玻璃化温度, °C	-135 <sup>①</sup>	-105 <sup>②</sup>	-114 <sup>③</sup>

①用屈挠模数法测得。②用剪切模数法测得。③用差热分析法测得。

聚戊烯橡胶可用一般硫化体系硫化。其主链上的双键比顺丁橡胶或异戊橡胶都少, 故其胶料可少用促进剂, 胶料可用高温长时间进行硫化而无返原现象。

聚戊烯橡胶综合性能近似天然橡胶, 硫化胶是非结晶物质, 有极低的玻璃化温度, 因此, 低温性能好, 拉伸强度、定伸应力、撕裂强度随温度下降而增大; 伸长率变化不大。其弹性及耐磨性略优于天然橡胶, 并有良好的耐热老化性能。物理机械性能见表4-34。

表4-34a 不同温度下聚戊烯橡胶的物理机械性能

温度, °C	23	-20	-50	-70	-90
拉伸强度, MPa	16.5	14.5	22.1	27.8	38.4
伸 长 率, %	500	420	490	490	495
100%定伸应力, MPa	2.4	2.5	3.1	3.6	6.0
200%定伸应力, MPa	4.7	5.2	6.3	7.7	12.4
300%定伸应力, MPa	8.6	9.1	11.1	13.9	20.9
撕裂强度, kN/m	50	49	51.9	80.4	130.3

注: 配方为生胶 100, 防老剂D 1.5, 硬脂酸 2, 单, 六铅 5, 中超耐磨炉黑 50, 促进剂CZ 0.8, 硫黄 1.0;  
硫化条件 150°C × 40min。

表4-34b 不同温度下聚戊烯橡胶的物理机械性能

温 度, °C	23	-20	-50	-70
拉伸强度, MPa	14.8	15.3	≥20.9	≥28.1
伸 长 率, %	500	460	≥500	≥500
100%定伸应力, MPa	1.84	2.14	2.25	2.76
200%定伸应力, MPa	3.88	4.49	4.69	6.12
300%定伸应力, MPa	7.35	8.16	9.39	11.02

注: 配方为生胶 100, 防老剂D 1.5, 硬脂酸 1, 氧化锌 5, 中超耐磨炉黑 50, 硫黄 1.25, 促进剂CZ 0.8, 硫黄 1.25; 硫化条件 150°C × 40min。

## 二、高反式聚戊烯橡胶

高反式聚戊烯橡胶 (high trans-polypiperylene rubber) 反式结构在90%以上, 平均分子量约为30万, 门尼粘度在125左右, 玻璃化温度-90°C。其生胶具有结晶性与自补强性, 因强度大, 抗撕性能好, 耐臭氧性能优于天然橡胶, 次于氯丁橡胶; 耐热性良好。

由于反式聚戊烯橡胶的分子量分布较宽, 较大分子部分使之具有足够的机械强度, 同时改善了冷流性。其生胶可大量填充油和炭黑而不至于降低硫化胶的物理机械性能, 用反式聚戊烯橡胶制造胎面胶, 填加70份炭黑和45份油, 胶料有很好的物理机械性能, 并且硫化胶的强度和弹性随生胶分子量的增大而有所提高。这对反式聚戊烯橡胶的扩大应用和降低成本极为有利。胶料可采用高温硫化, 硫化胶硫化返原性小。

反式聚戊烯橡胶可与其它橡胶并用。与顺式聚异戊二烯橡胶并用, 可改善后者的粘性、生胶强度、填充性和耐老化性能。与乙丙橡胶并用, 具有良好的共硫化性, 并改善了乙丙橡胶的抗撕裂性能; 当乙丙胶用量少于80份时, 也能大大改善反式聚戊烯的抗臭氧性能。

反式聚戊烯橡胶适于作轮胎、胶带、胶管等。

## 主要参考文献

- [1] 吉林化工研究院, 合成材料, 1, 11(1973)。
- [2] 吉林化工研究院, 合成材料, 1, 1(1973)。
- [3] 陈文启等, 《稀土催化合成橡胶文集》, 255~265页, 科学出版社, 1980年。
- [4] Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", p310, 1953.
- [5] Beattie, W.H. Booth, C.Appl, J Polymer Sci., 7, 507(1963)。
- [6] Asmit, P.P Vander Vegt, A.K., "Proceedings of the International Rubber Conference", P99, 1967.
- [7] 王佛松等, 《稀土催化合成橡胶文集》, 250~254页, 科学出版社, 1980年。
- [8] 北京橡胶工业研究设计院, 国产稀土异戊橡胶试制轮胎报告 (未发表), (1974)。
- [9] 陈文启, 宋襄玉, 赵洪刚, 《稀土催化合成橡胶文集》, 255~256页科学出版社, (1980年)。
- [10] 方天如 李斌才等, 《稀土催化合成橡胶文集》, 364~364页, 科学出版社, 1980年。
- [11] 北京橡胶工业研究设计院, 合成材料, (1), 20~24 (1973)。
- [12] КОТАН, Л.М, СМІРНОВ, В.П. КОВАЛЕВ, Н.Ф., Каучук и Резина, 9, 7~9(1978)。
- [13] АВТ, СВИД, СССР, 426493.
- [14] ПРОМ, СК, 15~16, (1979)。
- [15] 小室治、上田明男、和久哲夫、田克郎著, 盛德修译, 《异戊橡胶加工技术》, 55页, 化学工业出版社, 1980年。
- [16] БАБИЦКИЙ, Б.Д. КОВАЛЕВ, Н.Ф. КОРМЕР, В.А., Каучук и Резина, 7, 4~7(1974)。

## 第五章 乙 丙 橡 胶

### 第一节 概 述

#### 一、发展简史

乙丙橡胶 (ethylene propylene rubber) 是在齐格勒-纳塔立体有规催化体系开发后发展起来的一种介于通用橡胶和特种橡胶之间的合成橡胶。

19世纪50年代纳塔与意大利Montecatini (现在的Montedison) 公司以乙烯、丙烯为原料, 采用齐格勒-纳塔型催化体系(即有机金属化合物和过渡金属卤化物) 进行阴离子配位共聚, 首先成功地合成了具有优良抗臭氧和耐热等特性的一种完全饱和的二元乙丙橡胶。1957~1959年Montedison公司开始少量生产乙丙橡胶。1963年美国Du Pont公司在乙烯、丙烯单体中, 加入少量非共轭的环状二烯作第三单体, 首先合成出分子侧链上含有少量双键的低不饱和度的三元乙丙橡胶。三元乙丙橡胶不仅保持了二元乙丙橡胶的优异特性, 而且实现了用硫磺硫化的目的。此后, 许多国家都积极致力于乙丙橡胶制造技术的开发。同年Montedison公司以Dutral商品名生产三元乙丙橡胶。1963年以后, 美国的Enjay (现在的Exxon) Chemical公司、Uniroyal公司、Copolymer Rubber & Chemical公司、荷兰DSM公司等制造的二元乙丙橡胶和不同第三单体的三元乙丙橡胶也相继问世。到目前为止, 除上述国家外, 还有联邦德国、民主德国、加拿大、日本、法国、苏联、捷克斯洛伐克和我国等十来个国家, 近二十个公司共生产一百多个商品牌号的乙丙橡胶。近年来, 为满足橡胶制品特殊性能的需要, 已经生产出了高乙烯含量的高生胶强度乙丙橡胶、高不饱和度的三元乙丙橡胶、热塑性乙丙橡胶、三元乙丙橡胶与丁腈橡胶共混胶以及改性乙丙橡胶等。

#### 二、制造方法简介

##### (一) 共聚反应

乙丙橡胶系以卤化烷基铝和钒化合物为立体有规催化剂, 乙烯、丙烯或乙烯、丙烯及少量非共轭双烯为单体, 采用溶液法或悬浮法进行二元或三元共聚而制得的无规共聚物。

##### 1. 溶液法

溶液法是目前乙丙橡胶的主要生产方法。该法采用三氯氧钒-倍半卤化烷基铝为催化剂, 正己烷为溶剂, 在适宜压力和温度下进行共聚。为了提高催化剂的活性, 常常加入催化剂第三组分作活性剂。该法用氢成其它化合物作分子量调节剂。其聚合度受溶液粘度升高的限制, 即聚合度越高, 溶液粘度越高, 搅拌困难, 因而必须在较低浓度下进行共聚反应, 故生产能力较低, 且生产极高分子量的乙丙橡胶较困难。

##### 2. 悬浮法

在液态丙烯中 (丙烯既是单体又作介质) 加入乙烯和催化体系进行共聚, 所生成的共聚物不溶于丙烯溶液, 而是以悬浮粒子的形式存在, 因而可以在较高浓度下进行共聚。该法生产能力高, 生产工艺简单, 易生产极高门尼粘度的乙丙橡胶。但为控制生产的稳定性, 对自

动化水平要求较高。

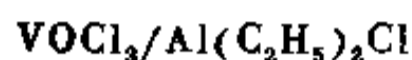
## (二) 催化剂

乙烯、丙烯共聚反应所用催化体系主要由过渡金属钒化合物和烷基铝化合物组成。主要有：

钒化合物	烷基铝化合物	钒化合物	烷基铝化合物
$\text{VCl}_4$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{VAc}_3$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
$\text{VOCl}_3$	$1/2\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_3$		$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

其中  $\text{VAc}_3$  为三乙酰丙酮酯钒，其分子式为  $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 。

工业上广泛使用的催化体系主要有：



为进一步活化催化反应，还可采用由 3 个组分或 4 个组分组成的催化体系。

## (三) 第三单体

用于制造三元乙丙橡胶的第三单体必须具备下列条件：

(1) 必须是非共轭双烯烃，分子中两个双键的反应活性必须相差较大，以保证在共聚反应中只有一个双键参加反应，而剩下的另一个双键参加硫化反应，否则易产生支化和生成凝胶；

(2) 剩下的双键要使生成的乙丙橡胶具有足够的活性；

(3) 共聚作用参数与乙烯、丙烯相近，以保证第三组分在聚合物链中高度无规分布；

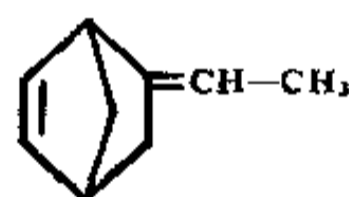
(4) 分子量不能太高，以避免在最终阶段存在不反应的单体，而造成分离问题；

(5) 来源广泛，制备容易，价格低廉；

(6) 无剧毒，污染问题能解决。

目前工业化生产三元乙丙橡胶用第三单体只有如下三种：

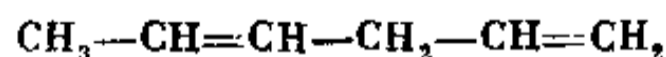
乙叉降冰片烯(ENB)



双环戊二烯(DCPD)



1, 4-己二烯(HD)



其中 1, 4-己二烯第三单体只有美国 Du Pont 公司一家使用。

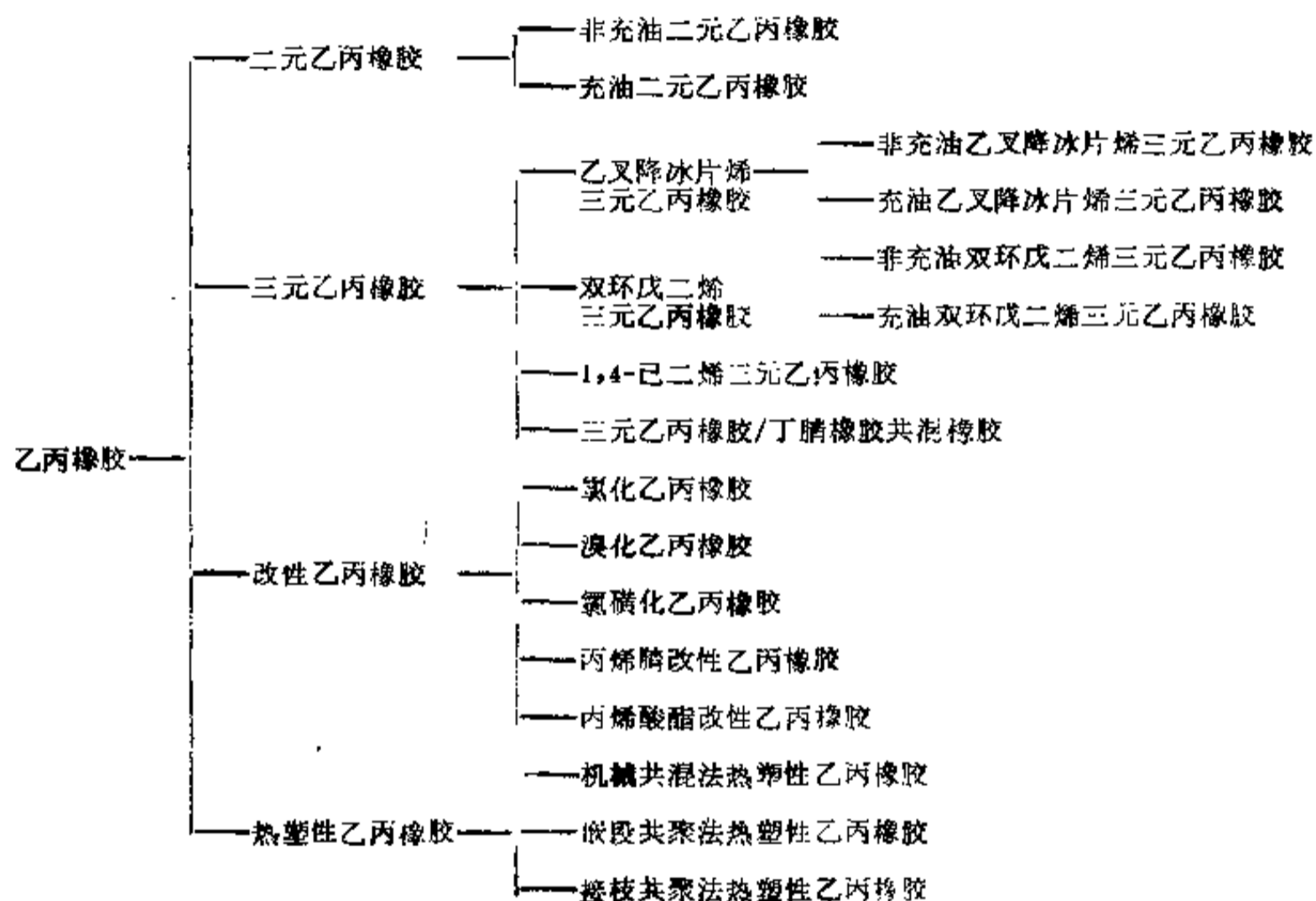
## 三、品种及分类

### (一) 乙丙橡胶的品种及分类

乙丙橡胶分为二元乙丙橡胶(包括充油和非充油)、三元乙丙橡胶(包括充油和非充油)、改性乙丙橡胶和热塑性乙丙橡胶四大类。其中三元乙丙橡胶按第三单体的种类不同，又分为双环戊二烯、乙叉降冰片烯和 1, 4-己二烯三元乙丙橡胶以及三元乙丙橡胶与丁腈橡胶共混橡胶共四类。改性乙丙橡胶分为溴化、氯化、氯磺化、丙烯腈改性和丙烯酮酯改性等乙丙橡胶。

双环戊二烯三元乙丙橡胶中，由于第三单体双环戊二烯原料易得，制备简单，收率也较乙叉降冰片烯高，故价格较低，早期发展较快。国产三元乙丙橡胶亦属此类。但由于双环戊二烯中含有次甲基氢，对交联效率有一定影响，导致双环戊二烯三元乙丙橡胶硫化速度较慢，很难与高不饱和度的二烯烃类橡胶并用。乙叉降冰片烯三元乙丙橡胶硫化效率高，硫化速度快，加之制备技术的不断提高，因而近年来发展较快，品种牌号亦较多，已成为三元乙丙橡胶的主要品种。随着橡胶、塑料共混体系和热塑性弹性体的开发和应用，各种商品牌号的热塑性乙丙橡胶相继问世，成为乙丙橡胶的一个重要分支。

表5-1 乙丙橡胶的分类



国际标准ISO 1629—1976和美国材料试验学会标准ASTM D1418-85，将二元乙丙橡胶命名为EPM，三元乙丙橡胶命名为EPDM。我国国家标准GB 5576-85对乙丙橡胶亦颁布了与此相同的命名。据此，以下将二元乙丙橡胶简称EPM，乙叉降冰片烯三元乙丙橡胶简称ENB-EPDM，双环戊二烯三元乙丙橡胶简称DCPD-EPDM，1,4-己二烯三元乙丙橡胶简称HD-EPDM。表5-2是世界乙丙橡胶生产国家、公司（或厂家）及商品名称。

## （二）乙丙橡胶的商品牌号

乙丙橡胶除分为上述几大类外，在每一类中又按乙烯与丙烯比、门尼粘度大小、碘值高低和是否充油等方面的不同，分为各种不同商品牌号和不同性能用途的乙丙橡胶。世界主要乙丙橡胶生产公司（或厂家）生产的乙丙橡胶的商品牌号、性能和用途列于表5-3中。

表5-2 世界乙丙橡胶生产国家、公司及商品名称

国 家	生产公司或厂家	生产所在地	生 产 品 种	商品名称	聚合方法
美 国	E.I. du Pont de Nemours & Company	美 国	HD-EPDM	Nordel	溶 液 法
	Uniroyal Chemical Division of Uniroyal Inc.	美 国	EPM, ENB-EPDM, DCPD-EPDM	Royalene	溶 液 法
	B.F. Goodrich Chemical Division	美 国	EPM, ENB-EPDM	Epcar	悬 浮 法
	Exxon Chemical Co.	美国, 法国	EPM, ENB-EPDM	Vistalon	溶 液 法
	Copolymer Rubber & Chemical Co.	美 国	EPM, ENB-EPDM, DCPD-EPDM	EPsyn	溶 液 法
日 本	三井石油化学工业株式会社	日 本	ENB-EPDM, DCPD-EPDM	Mitsui EPT	溶 液 法
	住友化学工业株式会社		ENB-EPDM, DCPD-EPDM	Esprene	
	日本合成ゴム株式会社		EPM, ENB-EPDM, DCPD-EPDM	ISR EP	
意 大 利	Montedison Group ①	意 大 利	EPM, ENB-EPDM	Dutral TER Dutral CO	悬 浮 法 溶 液 法
英 国	Enoxy chemical Ltd ①	英 国	ENB-EPDM, DCPD-EPDM	Intolan	溶 液 法
荷 兰	DSM	荷 兰	ENB-EPDM, DCPD-EPDM	Keitan	溶 液 法
加 拿 大	Polysar Ltd.	加 拿 大	EPM, ENB-EPDM	Polysar EPM Polysar EPDM	悬 浮 法
联邦德国	Bunawerke Huels GmbH	联邦德国	EPM, ENB-EPDM, DCPD-EPDM	BUNA AP	溶 液 法
苏 联	V/O Raznoimport	苏 联	ENB-EPDM, DCPD-EPDM EPM	SKEPT SKEP	溶 液 法 悬 浮 法
民主德国	VEB Chemische Werke Buna	民主德国	ENB-EPDM, DCPD-EPDM		溶 液 法
捷 克 斯洛伐克	Chemopetrol	捷 克 斯洛伐克	ENB-EPDM		溶 液 法
中 国	中国石油公司	中 国	EPM, DCPD-EPDM		溶 液 法
美 国	Société du Caoutchouc Bytyl ②	法 国	ENB-EPDM	Vistalon	溶 液 法

①Montedison公司与 The International Synthetic Rubber 公司等公司合并组成Eni chemical公司。

②属美国Exxon Chemical公司。

表5-3 乙丙橡胶高品牌号一览表

生产国家和厂家	商品名称牌号	第三单体	碘值 g碘/100g胶	门尼 粘度	丙含 % 烯量	充油品种及用量, 份	主要性能及用途
美国 E.I. Du Pont de Nemours & Co.	Nordel 1040	HD	中	40 <sup>②</sup>	高		可用硫黄、氧化锌、秋兰姆、氯磺酸盐类硫化, 噻唑类为第二促进剂, 也可用过氧化物硫化。具有好的耐臭氧、热、寒和化学性能。主要用于压出制品, 耐热耐化学制品, 电线电缆和汽车用橡胶制品
	Nordel 1070	HD	中	70 <sup>②</sup>	高		硫化体系及性能与1040相似。主要用于工业制品和汽车用部件
	Nordel 1070E	HD	7	30 <sup>②</sup>			硫化体系相似于1040, 主要用于制造低硬度低填充胶料
	Nordel 1145	HD	中	45 <sup>②</sup>	中		硫化体系与1040相同, 用于制造便宜的压出制品, 如排水、水箱和花园用胶管等。具有高的未硫化胶强度和快的压出速度
	Nordel 1320	HD	中	20 <sup>②</sup>	高		硫化体系与1040相似, 低粘度的可以单独使用或与其它类乙丙橡胶并用, 用于制造液压胶管、滑动元件、硬胶辊覆盖胶等, 亦是高门尼粘度乙丙橡胶的操作助剂
	Nordel 1440	HD	14	40 <sup>②</sup>	高		硫化体系相似于1040, 但硫化速度比1040快, 比其它EPDM弹性高, 压缩永久变形小
	Nordel 1470	HD	14	70 <sup>②</sup>	高		硫化体系相似于1070, 其它性能与1440相同
	Nordel 1500	HD		55 <sup>②</sup>			
	Nordel 1580	HD		60 <sup>②</sup>			
	Nordel 1635	HD		35 <sup>②</sup>			
	Nordel 1660	HD	高	60 <sup>②</sup>	中		高门尼粘度
	Nordel 1770	HD		60 <sup>②</sup>			
	Nordel 2522	HD	高	25 <sup>②</sup>	高		
	Nordel 2722	HD	高	25 <sup>②</sup>	低		硫化体系与1040相似, 低粘度的适于高质量胶料的高速压出和注模产品。硬度和生胶强度较2522高, 特别适用于高质量电绝缘制品和耐热胶带等
	Nordel 2744	HD	高	33 <sup>⑧</sup>	低		硫化体系相似于1040, 快压出高生胶强度。适于高填充胶料的压出, 具有优良的加工性能和高的生胶强度。用于排水胶管、非黑色电线护套等
	Nordel 2760	HD		60 <sup>②</sup>			为白~淡灰色球粒, 直径9.5mm, 硫化体系相似于1040。生胶强度高, 压出加工性能好, 用于胶管和内胎

续表

生产国家和厂家	商品名称牌号	第三单体	碘值 g碘/100g胶	门尼 粘度	丙烯 含量 %	充油品种及用量, 份	主要性能及用途
美 国 Royalene Company	Royalene 2259	DCPD	5	52 <sup>①</sup>	43		耐热制品, 汽车软管等
	Royalene 2547	DCPD	5	50 <sup>④</sup>	25		与聚烯烃树脂共混
	Royalene 301T	DCPD	10	40 <sup>④</sup>	35		低门尼粘度, 可用普通设备加工, 与二烯烃橡胶并用可抗臭氧及天候老化。非污染
	Royalene 302	DCPD	10	60 <sup>④</sup>	40		用于制造胶片胶垫、衬里及防护材料
	Royalene 305	DCPD	14	60 <sup>②</sup>	30		与400并用, 工业制品
	Royalene 306	DCPD	10	90 <sup>②</sup>	48		汽车刹车材料及低温胶管
	Royalene 359	DCPD		53 <sup>②</sup>			具有好的压出加工性能和低温性能, 用过氧化物硫化, 可制得优良耐热性能和电性能的电线电缆
	Royalene 375	DCPD		48 <sup>②</sup>	低		高分子量, 能大量填充矿物填充剂, 建议用过氧化物硫化, 可制取优良耐热和电性能的电线电缆
	Royalene 400	DCPD	10	40 <sup>47</sup>	32	环烷烃油 100份	填充剂填充量高, 可作三元乙丙橡胶和丁基橡胶的加工助剂, 制造低硬度胶料和轮胎内胎以及耐热制品等
	Royalene 501	ENB	8	55 <sup>①</sup>	43		在普通设备包括要求硫化时间短的注射传递和注射模压的设备上, 易于加工硫化, 可作屋面材料
	Royalene 502	ENB	8	62 <sup>④</sup>	40		可大量填充油、炭黑和填充剂, 用于制造胶片、机械制品、屋面防水材料、防冲器材等
	Royalene 505	ENB	18	52 <sup>④</sup>	43		快速硫化型, 与二烯烃橡胶并用, 改善其耐臭氧及耐老化性能。适于做压出闭孔、汽车用海绵、地毯背衬及海绵等
	Royalene 509	ENB		55 <sup>②</sup>	低		超高速硫化型, 用于海绵制品
	Royalene 512	ENB	8	60 <sup>④</sup>	32		适于冷喂料压出, 具有很好的形状保持性和生胶强度, 较高填充性, 适于做工业用胶管、汽车密封件及护舷材料等
	Royalene 522	ENB	10	60 <sup>①</sup>	43		做闭孔海绵和电线电缆
	Royalene 525	ENB	18	70 <sup>④</sup>	43		具有好的低温性能, 与二烯烃类橡胶并用, 可用于密封圈、胶管和轮胎胎侧
	Royalene 552	ENB		50 <sup>②</sup>	低		硫化速度快, 压出速度快, 形状保持性好, 能大量填充炭黑和矿物填料。适用于蒸汽硫化、压出微波硫化的电线电缆、胶管和模压机械工业制品

续表

生产国家和厂家	商品名称牌号	第三单体	碘值 g碘/100g胶	门尼 粘度	丙烯 含量 %	充油品 种及用 量, 份	主要性能及用途
	Royalene 580HT	ENB	5	60 <sup>①</sup>	45		特别好的耐高温性能, 可用过氧化物和硫磺硫化, 适用于耐热输送带、蒸汽胶管覆盖胶、动力电缆
	Royalene 539	ENB	8	80 <sup>②</sup>	25		用于胶管软管及覆盖胶、低成本制品、密封垫、电缆等
	Royalene 522	ENB	8	55 <sup>①</sup>		环烷烃油, 40	可高填充, 低成本压出和模压机械制品
	Royalene 611	ENB	8	25 <sup>①</sup>		环烷烃油	电线、电缆和低硬度制品
美国 BF Goodrich Chemical Division	Epcar 306			20 <sup>②</sup>			特殊制品、挤出制品
	Epcar 406			40 <sup>⑤</sup>			聚烯烃类改性
	Epcar 505			35 <sup>②</sup>	50		聚烯烃改性, 电线电缆
	Epcar 807			55 <sup>④</sup>			塑料改性, 电气元件、电线、O形圈、制动元件具有优异的耐热、耐臭氧和耐候性能
	Epcar 346	ENB		35 <sup>②</sup>	40		工业橡胶制品
	Epcar 516	ENB		35 <sup>②</sup>	40		建筑材料、密封材料
	Epcar 545	ENB		35 <sup>②</sup>	50		汽车耐热制品
	Epcar 585	ENB		35 <sup>②</sup>	50		汽车零件, 工业制品
	Epcar 587	ENB		35 <sup>②</sup>	50		防震缓冲材料
	Epcar 816			40 <sup>②</sup>	50		通用型
	Epcar 845	ENB		65 <sup>②</sup>	50		机械工业制品
	Epcar 847	ENB		55 <sup>②</sup>	30		相当于 Royalene 539
	Epcar 885			65 <sup>②</sup>	50		二烯烃类橡胶改性
	Epcar 5465	ENB		55 <sup>②</sup>	40	100	高填充制品
	Epcar 5875	ENB		55 <sup>②</sup>	40	100	低价工业制品、缓冲材料
美国 Exxon Chemical Co.	Vistalon 404			35~45 <sup>⑤</sup>	>50		电绝缘制品、输送带、塑料改性和模型制品
	Vistalon 457			43 <sup>⑤</sup>	高		
	Vistalon 503			45~55 <sup>⑤</sup>	40~50		
	Vistalon 707			17~27 <sup>⑧</sup>	<40		用途同404
	Vistalon 719			45~55 <sup>⑧</sup>	低		塑料改性用于电气制品和热塑性胶料
	Vistalon 1721	ENB	低	10~17 <sup>⑧</sup>	<40		高压电绝缘制品, 微波和蒸汽硫化, 压出速度快, 介电性能及耐热性能好

续表

生产国家 和 厂 家	商品名称牌号	第 三 单 体	碘 值 g 澳/ 100g 胶	门 尼 粘 度	丙 烯 含 量 %	充油品 种及用 量, 份	主要性能及用途
美国 Exxon Chemical Co.	Vistalon 2504	ENB	中	35~45 <sup>⑤</sup>	40~50		模型制品, 海绵、压出 制品, 低压电绝缘材料
	Vistalon 3666	ENB	中	35~45 <sup>⑥</sup>	40~50	石蜡烃 油75份	高填充炭黑和油, 快压 出胶料, 低压缩变形
	Vistalon 3708	ENB	中	45~55 <sup>⑥</sup>	<40		中、高硬度压出胶料, 耐候胶料及模塑制品
	Vistalon 3777	ENB	中	35~45 <sup>⑥</sup>	<40	石蜡烃 油75份	高填充, 低成本, 压出 胶管及耐候胶条
	Vistalon 4608	ENB	中	57~57 <sup>⑥</sup>	40~50		汽车风门胶条、海绵、 胶管、汽车零件、低硬度 模型制品等
	Vistalon 5600	ENB	高	65~75 <sup>⑥</sup>	40~50		高拉伸强度, 快速硫化
	Vistalon 5630	ENB	高	30~40 <sup>⑥</sup>	40~50	石蜡烃油	低硬度胶料
	Vistalon 6505	ENB	很高	45~55 <sup>③</sup>	40~50		能与大多数橡胶并用, 用于海绵、密封剂、模型 制品, 高不饱和橡胶的防 臭剂, 可用于连续硫化 制品
	Vistalon 7000	ENB	高	50~60 <sup>⑦</sup>	<40		
	Vistalon MD 722	ENB	中	27~37 <sup>⑥</sup>	40~50		
	Vistalon MD 823	ENB	很高	60~70	40~50		
美国 Copolymer Rubber & Chemical Corporation	EPsyn 33						耐特殊介质材料
	EPsyn 3007			30 <sup>④</sup>			聚烯烃类高聚物改性和 电器制品
	EPsyn 40	ENB	7	49 <sup>④</sup>			
	EPsyn E 901	ENB	高	55 <sup>④</sup>	低		聚烯烃类高聚物改性, 用于轮式注压制品、薄 膜、电线电缆等
	EPsyn N 557	ENB	高	55 <sup>④</sup>	中	环烷烃 油50份	一般用途, 高拉伸强 度, 低压缩变形
	EPsyn N 597	ENB	高	55 <sup>④</sup>	中	环烷烃油 100份	一般用途, 最早用于海 绵胶料
	EPsyn N 997	ENB	很高	55 <sup>④</sup>	中	环烷烃油 100份	与二烯烃类橡胶并用
	EPsyn P-597	ENB	高	55 <sup>④</sup>	中	石蜡烃油 100份	汽车冷却剂、加热器用 胶管, 压出和模压制品
	EPsyn 40-A	ENB	高	40 <sup>④</sup>	中		短时间硫化的压出和模 压制品、电线、电缆注射 模压和海绵
	EPsyn 55	ENB	很高 125	55 <sup>④</sup>	中		与高不饱和橡胶并用, 可以当作非污染的防老剂 使用
	EPsyn 70-A	ENB	高	70 <sup>④</sup>	中		要求短时间硫化的压出 和模压制品
	EPsyn 2308	ENB	高	23 <sup>①</sup>			电线、电缆、海绵、模 压制品

生产国家和厂家	商品名称牌号	第三单体	碘值 g碘/100g胶	门尼 粘度	丙烯 含量 %	充油品种及 用量, 份	主要性能及用途
美国 Copolymer Rubber & Chemical Corporation	EPsyn 2506	ENB		25 <sup>④</sup>			液压密封、电缆、海绵制品
	EPsyn 4506	ENB	高	40 <sup>④</sup>	中		易加工, 易在开炼机上混炼, 高填充量, 注模制品
	EPsyn 4906	ENB	很高	45 <sup>④</sup>	中		与高不饱和橡胶并用, 作非污染防老剂
	EPsyn 5206	ENB	低	55 <sup>④</sup>	中		开炼机加工性能好, 压延制品、电线、电缆、屋顶薄膜
	EPsyn 5508	ENB	高	55 <sup>④</sup>	低		电线电缆、海绵、模压, 好的尺寸稳定性, 密炼机混炼
	EPsyn 5509	ENB	高	55 <sup>④</sup>	低		热喂料, 用途与5508相同
	EPsyn 7506	ENB	高	70 <sup>④</sup>	中		一般用途, 注压
	EPsyn 5809	EN		58 <sup>④</sup>			建筑材料、枕枕垫
	EPsyn 5557	ENB		55 <sup>④</sup>			
	EPsyn 3506	DCPD		35 <sup>④</sup>		60份油	相当于 Royalene 301 T
日本 合成 ゴム株式会社	JSR EP01P			19 <sup>①</sup>	低		聚烯烃改性
	JSR EP911P			15 <sup>①</sup>	低		聚烯烃改性
	JSR EP912P			10 <sup>①</sup>	低		耐热输送带、电线护套
	JSR EP02P			24 <sup>①</sup>			聚烯烃改性
	JSR EP11			40			聚烯烃改性
	JSR EP07P			70 <sup>①</sup>	27		高强度, 聚烯烃改性及特殊用制品
							聚烯烃改性
	JSR EP21	ENB	19	38 <sup>①</sup>	34		电线、电缆、汽车零件、海绵、软管和窗框等
	JSR EP22	ENB	15	42 <sup>①</sup>			汽车零件、防震缓冲材料、各种工业制品
	JSR EP24	ENB	15	65 <sup>①</sup>			通用型, 汽车零件、注射成型制品、工业制品
	JSR EP25	ENB	17	90 <sup>①</sup>	中		汽车零件、窗框、工业制品
	JSR EP27	ENB	15	105 <sup>①</sup>	43		耐热胶管、汽车零件、洗衣机胶管
	JSR EP33	ENB	26	45 <sup>①</sup>	43		与二烯烃高聚物并用, 胎侧、密封胶条、垫片、窗框、工业制品
	JSR EP35	ENB	26	83 <sup>①</sup>	43		与二烯烃类橡胶并用, 胎侧、海绵、密封胶条、垫片、窗框等

续表

生产国家和厂家	商品名称牌号	第三单体	碘值 g碘/ 100g胶	门尼 粘度	丙烯 含量 %	充油品 种及用 量, 份	主要性能及用途
日本 合成 ゴム株式会社	JSR EP37C	ENB	26	100 <sup>①</sup>	中		密封胶条、垫片、窗框, 工业制品白胎侧
	JSR EP43	ENB	8	47 <sup>①</sup>	43		与丁基橡胶并用做内胎
	JSR EP51	ENB	19	38 <sup>①</sup>	26		压出制品、电线电缆、工业制品
	JSR EP57C	ENB	15	90 <sup>①</sup>	28		汽车零件、胶管、密封材料、窗框、压出制品
	JSR EP57P	ENB	15	88 <sup>①</sup>	28		工业橡胶制品, 汽车零件
	JSR EP65	ENB	29	74 <sup>①</sup>	40		与二烯橡胶并用, 胎侧、密封胶条、垫片及工业制品
	JSR EP75F	DCPD	20	85 <sup>①</sup>	低		内胎、防水胶条
	JSR EP81	DCPD	12	27 <sup>①</sup>	38		建筑材料、工业制品
	JSR EP82	DCPD	10	38 <sup>①</sup>	38		建筑材料
	JSR EP84	DCPD	11.5	62 <sup>①</sup>	32		与丁基橡胶并用, 防水材料
	JSR EP86	DCPD	12	47 <sup>①</sup>	中		轮胎、内胎和防水材料
	JSR EP87	DCPD	8	52 <sup>①</sup>	中		轮胎、内胎和防水材料
	JSR EP93	ENB	9.5	50 <sup>①</sup>	中		工业制品、内胎、防水材料、耐热输送带、胶辊
	JSR EP95X	ENB	6	55 <sup>②</sup>	27	石蜡烃油50份	耐热、耐寒制品、软管
	JSR EP96	ENB	19	63 <sup>②</sup>	低	石蜡烃油50份	耐热制品, 密封材料, 风雨胶条、海绵、胶管
	JSR EP98	ENB	15	66 <sup>②</sup>	低	石蜡烃油75份	风雨胶条, 海绵、胶管和工业制品
日本 三井石油化学 工業株式会社	MITSUI EPT103A	ENB	15	92 <sup>③</sup>			汽车零件, 各种工业制品
	MITSUI 0045			38 <sup>①</sup>			电线电缆, 耐热输送带
	MITSUI 1035			28 <sup>①</sup>			电线电缆, 垫片
	MITSUI 1045	DCPD	12	40 <sup>①</sup>	45		与丁基橡胶并用, 内胎, 压出性能和电气特性优良
	MITSUI 1070	DCPD	12	63 <sup>①</sup>	38		与丁基橡胶并用, 防水材料, 内胎, 胶布
	MITSUI 1070L	DCPD		51 <sup>①</sup>			屋面板材, 胶辊, 电线电缆
	MITSUI 1071	ENB	10	65 <sup>①</sup>	30		与丁基橡胶并用, 胶囊、内胎
	MITSUI 3045	ENB	12	38 <sup>①</sup>	40		汽车零件, 电线电缆、家用电器制品, 海绵
	MITSUI 3070	ENB	12	65 <sup>①</sup>	38		防震橡胶、水渠橡胶、蒸汽胶管、窗框

续表

生产国家和厂家	商品名称牌号	第三单体	碘 值 g碘/ 100g胶	门 尼 粘 度	丙 烯 含 量 %	充油品 种及用 量, 份	主要性能及用途
日 本 三井石油化学 工业株式会社	MITSUBI 3072E	ENB	16	70 <sup>①</sup>	22	40份	耐热、耐磨、缓冲及密封材料
	MITSUBI 3062F	ENB	高	60 <sup>①</sup>		20份	胶管、筒框、工业制品
	MITSUBI 3091	ENB	15	85 <sup>①</sup>	38		耐热、机械强力制品、筒框、注射成型制品
	MITSUBI X-3090E	ENB	M	85 <sup>①</sup>			强力高、筒框、胶管
	MITSUBI 4021	ENB	很高	23 <sup>①</sup>			与二烯橡胶并用, 汽车零件, 家用电器
	MITSUBI 4045	ENB	24	42 <sup>①</sup>	30		与二烯橡胶并用, 白胎侧汽车零件, 海绵、家用电器
	MITSUBI 4070	ENB	24	65 <sup>①</sup>	40		与二烯橡胶并用, 白胎侧、护舷、汽车零件、家用电器
	MITSUBI 4095	ENB	很高	62 <sup>②</sup>			汽车零件、海绵、胶布
	MITSUBI 5045	ENB	6	40 <sup>①</sup>	65		工业耐热制品
	MITSUBI 5055	ENB	3	50 <sup>①</sup>	38		与丁基橡胶并用, 耐热输送带
日 本 住友化学 工业株式会社	ESPRENE 301	DCPD	10	55 <sup>①</sup>	40		与丁基橡胶并用、内胎、防水卷材
	ESPRENE 301A	DCPD	10	40 <sup>①</sup>	40		通用型、防水材料
	ESPRENE 305	DCPD	20	57 <sup>①</sup>	40		耐热制品
	ESPRENE 400	DCPD	10	53 <sup>①</sup>	40	环烷烃油 100份	通用型、建筑材料、海绵
	ESPRENE 501	ENB	12	55 <sup>①</sup>			汽车耐热制品、海绵、电线电缆
	ESPRENE 501A	ENB	12	43 <sup>①</sup>	高		管带、垫圈、密封材料
	ESPRENE 502	ENB	12	90 <sup>①</sup>	33		机械用橡胶制品
	ESPRENE 50E	ENB	24	45 <sup>①</sup>	高		与二烯橡胶并用
	ESPRENE 505A	ENB	24	75 <sup>①</sup>	高		与二烯橡胶并用
	ESPRENE 507	ENB	4	53 <sup>①</sup>	高		
	ESPRENE 512F	ENB	12	90 <sup>①</sup>	低		天然橡胶改性, 汽车零件
	ESPRENE 522	ENB	12	80 <sup>①</sup>			
	ESPRENE 532	ENB	12	110 <sup>①</sup>			
	ESPRENE 600F	ENB	12	53 <sup>②</sup>	低	环烷烃油 100份	机械用橡胶制品, 汽车零件
	ESPRENE 601	ENB	12	90 <sup>①</sup>		环烷烃油 70份	
	ESPRENE 606	ENB	12	100 <sup>①</sup>			

续表

生产国家 和厂家	商品名称牌号	第三 单体	硫 值 g硫/ 100g胶	门 尼 粘 度	内 含 量 %	充油品 种及用 量, 份	主要性能及用途
意大利 Montedison Group	DUTRAL CO 034			40 <sup>①</sup>	低		高生胶强度, 高化学和热稳定性。需用过氧化物硫化。用于低、中、高压电缆, 电缆; 模压和薄膜制品, 传送带及聚烯烃改性
	DUTRAL CO 032			65 <sup>②</sup>	低		低、中压电缆、熔融盐浴硫化均压制品, 模压制品、防水薄膜、传送带、聚烯烃改性
	DUTRAL CO 054			40 <sup>①</sup>	50		中、高压电缆, 其它电气绝缘制品及护套、海绵、薄膜注射成型制品、输送带和胶管
	DUTRAL CO 050			70 <sup>②</sup>	50		聚烯烃改性
	DUTRAL CO 554			40 <sup>①</sup>	50	50份多烷基苯	防水隔热
	DUTRAL TER 036/D	PCPD	10	60 <sup>①</sup>	30		通用型、防水材料
	DUTRAL TER 038/EP	ENB	高	65 <sup>②</sup>	30		压出、模压、注射和传递模压制品、电线电缆和海绵制品。该胶具有高生胶强度和高的压后尺寸稳定性
	DUTRAL TER 047/E	ENB	10	55 <sup>①</sup>	40		白色压出和模压制品
	DUTRAL TER 048/E	ENB	高	65 <sup>②</sup>	40		适于制品高填充剂、高增剂、压出速度快成本低和物理机械性能好的胶料以及制品和海绵制品等
	DUTRAL TER 048/E-2	ENB	20	75 <sup>①</sup>	40		快速硫化型, 适于与天然橡胶、丁基橡胶并用
	DUTRAL TER 054/E	ENB	中	45 <sup>①</sup>	50		适于生产具有较好弹性的高质量泡沫和实心模压制品, 由于门尼粘度低和粘着性适中使其与金属结合较佳, 在某些应用方面特别引人注目
	DUTRAL TER 044/F	ENB	中	40 <sup>①</sup>	40		易加工, 适用于要求流动性好和快速硫化的模压, 传递或注射等方面
	DUTRAL TER 535/E	ENB		32 <sup>②</sup>	30	100份石蜡油	工业橡胶制品, 建筑材料
	DUTRAL TER 058/E	ENB		65 <sup>②</sup>	50		强力工业制品
	DUTRAL TER 334/E	ENB		30 <sup>②</sup>	30	石蜡油 30份或40份	高强度工业制品
	DUTRAL TER 235/E-2	ENB		35 <sup>②</sup>	30	20份	模压和海绵制品

生产国家和厂家	商品名称牌号	第三单体	碘值 g碘/100g胶	门尼 粘度	丙烯 含量 %	充油品种及用量, 份	主要性能及用途
英国 Enoxy Chemical Ltd.	Intolan 401	ENB	很高	52 <sup>①</sup>	中	环烷油 20份	聚烯烃类改性
	Intolan 140A	ENB	高	70 <sup>①</sup>	高		
	Intolan 155	ENB	很高	90 <sup>①</sup>	高		
	Intolan 170A	ENB	高	110 <sup>①</sup>	高		
	Intolan 255	ENB	高	86 <sup>①</sup>	低		
英国 The International Synthetic Rubber Company	Intolan 36			35 <sup>③</sup>	50		聚烯烃改性
	Intolan 140	DCPD		40 <sup>③</sup>	40		电线、电缆
	Intolan 140A	DCPD		40 <sup>③</sup>	40		工业橡胶制品
	Intolan 155	DCPD		55 <sup>③</sup>	40		泡沫挤出制品
	Intolan 170	DCPD		70 <sup>③</sup>			
	Intolan 170A	DCPD		70 <sup>③</sup>	40		
	Intolan 255	DCPD		55 <sup>③</sup>	20		防水卷材
	Intolan 260	DCPD		60 <sup>③</sup>			
	Intolan 340A	ENB		40 <sup>③</sup>			
	Intolan 370A	ENB		70 <sup>③</sup>			强力制品
	Intolan 401	ENB			30		低硬度模压制品
	Intolan 444	ENB					低硬度模压制品
	Intolan 473	ENB					汽车零件
荷兰 DSM	Keltan 509×100	ENB	高	45 <sup>①</sup>	低	石蜡烃油 100份	可以高填充, 适于制低硬度制品
	Keltan 312	ENB	中	35 <sup>①</sup>	中		改善加工性能
	Keltan 480×100	DCPD	中	35 <sup>①</sup>	低	石蜡油 100份	低成本胶料、高填充
	Keltan 512	ENB	中	45 <sup>①</sup>	中		适于连续硫化制品, 具有良好贮存稳定性
	Keltan 512×50	ENB	中	45 <sup>①</sup>	中	石蜡烃油 50份	用于低硬度制品
	Keltan 514	ENB	中	45 <sup>①</sup>	中		与二烯烃类并用
	Keltan 520	DCPD	中	45 <sup>①</sup>	中		适于用过氧化物硫化, 做各种制品
	Keltan 520×50	DCPD	中	45 <sup>①</sup>	中	石蜡烃油 50份	适用于做低硬度材料
	Keltan 578	ENB	中	45 <sup>①</sup>	低		良好的开炼机混炼性能, 加工方便, 压出速度快, 在低温下具有好的体积稳定性, 在高温下具有最佳蠕变性能
	Keltan 708×15	ENB	中	65 <sup>①</sup>	低	石蜡烃油 15份	

续表

生产国家 和 厂 家	商品名称牌号	第 三 单 体	碘 值 g 碘/ 100g 胶	门 尼 粘 度	丙 烯 含 量 %	充油品 种及用 量, 份	主要性能及用途
荷 兰  DSM	Keltan 712	ENB	中	65 <sup>①</sup>	中		与512相同
	Keltan 714	ENB	高	65 <sup>①</sup>	中		与514相同
	Keltan 720	DCPD	中	65 <sup>①</sup>	中		与520相同
	Keltan 778	ENB	中	65 <sup>①</sup>	低		同578
	Keltan 812	ENB	中	80 <sup>①</sup>	中		适于低硬度制品
	Keltan 820	DCPD	中	80 <sup>①</sup>	中		低硬度制品
	Keltan 300			35 <sup>①</sup>	50		
	Keltan 320	DCPD		35 <sup>①</sup>			能与高门尼粘度的乙丙橡胶并用
联邦德国  Bunawerke Huels GMBH	BUNA AP147	ENB	高	35 <sup>①</sup>	低		可用硫黄和过氧化物硫化, 用于特种用途胶料
	BUNA AP201			40~45	中		用过氧化物硫化, 热塑性材料的改性, 电线和高压电绝缘制品
	BUNA AP241	ENB	高	45 <sup>①</sup>	中		过氧化物交联, 用于含少量增塑剂的模压制品
	BUNA AP251	ENB	很高	45 <sup>①</sup>	中		用硫黄硫化, 用于成型的特种胶料
	BUNA AP331	ENB	中	70 <sup>①</sup>	中		
	BUNA AP341	ENB	高	70 <sup>①</sup>	中		模压制品
	BUNA AP301			70 <sup>①</sup>	47		
	BUNA AP407			85 <sup>①</sup>	28		高生胶强度
	BUNA AP447	ENB	高	85 <sup>①</sup>	低		硫黄或过氧化物硫化, 与其它橡胶并用做压出和注模产品
	BUNA AP451	ENB	很高	90 <sup>①</sup>	中		硫黄硫化, 超高频和熔融盐浴硫化, 用于汽车密封制品
	BUNA AP541	ENB	高	110 <sup>①</sup>	中		过氧化物或硫黄硫化, 用于抗拉伸强度高的模压制品
	BUNA AP258	ENB	很高	50 <sup>①</sup>	低	环烷油 30 份	硫黄硫化, 以超高频和熔融盐浴硫化, 用于汽车密封制品
	BUNA AP344	ENB	高	65 <sup>①</sup>	中	环烷油 50 份	
	BUNA AP321	DCPD	8	60 <sup>①</sup>	44		
	BUNA AP324	DCPD	8	65 <sup>①</sup>	44	50份油	
	BUNA AP421	DCPD	8	90 <sup>①</sup>	44		
	BUNA AP521	DCPD	8	100 <sup>①</sup>	44		

续表

生产国家 和 厂 家	商品名称牌号	第 三 单 体	碘 值 g 碘/ 100g 胶	门 尼 粘 度	丙 烯 含 量 %	充油品种及用 量, 份	主要性能及用途
加 拿 大 Polysar Ltd.	Polysar EPM306			36 <sup>⑤</sup>	低		
	Polysar EPM405			39 <sup>⑤</sup>	高		
	Polysar EPDM346	ENB	中	33 <sup>③</sup>	中		
	Polysar EPDM545	ENB	中	50 <sup>⑤</sup>	中		
	Polysar EPDM585	ENB	很高	55 <sup>⑤</sup>	中		
	Polysar EPDM5465	ENB	中	40 <sup>⑩</sup>	中	环烷油 100份	
	Polysar EPDM5875	ENB	高	36 <sup>⑩</sup>	低	环烷油 100份	
	Polysar EPDM6463	ENB	中	40 <sup>⑩</sup>	低	石蜡经 油50份	
	Polysar EPDM965	ENB	6~7%	90 <sup>⑦</sup>	50		压出制品和其它制品, 可与其它EPDM并用
苏 联	CKЭП 30			30 <sup>①</sup>			聚烯烃改性
	CKЭП 40			40 <sup>①</sup>			电线电缆, 压出制品
	CKЭП 50			50 <sup>①</sup>			特殊橡胶制品
	CKЭП 60			60 <sup>①</sup>			特殊用品(耐介质、宇 航材料)
	CKЭПТ 30 (或CKЭПТ-Э-30)	DCPD 或ENB		30 <sup>②</sup>			二烯之美高聚物改性
	CKЭПТ 40 (或CKЭПТ-Э-40)	DCPD 或ENB		40 <sup>③</sup>			制品、汽车零件
	CKЭПТ 50 (或CKЭПТ-Э-50)	DCPD 或ENB		50 <sup>④</sup>			耐热制品, 电力绝缘 胶制品

①ML<sub>1+2</sub>, 100°C.②ML<sub>1+2</sub>, 121°C.③ML<sub>1+2</sub>, 121°C.④ML<sub>1+2</sub>, 125°C.⑤ML<sub>1+2</sub>, 100°C.⑥ML<sub>1+2</sub>, 127°C.⑦ML<sub>1+2</sub>, 125°C.⑧ML<sub>2+3</sub>, 149°C.⑨ML<sub>1+2</sub>, 120°C.⑩ML<sub>1+2</sub>, 150°C.

## 第二节 乙丙橡胶的结构与性能

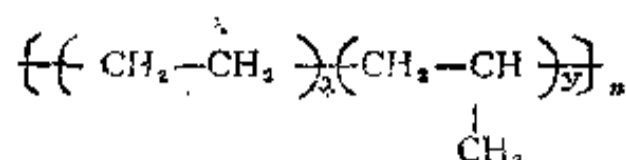
### 一、化学结构与基本性能

乙丙橡胶是一种无定型的非结晶橡胶, 其分子主链上乙烯与丙烯单体单元呈无规排列, 失去了聚乙烯或聚丙烯结构的规整性, 成为具有弹性的橡胶。三元乙丙橡胶虽然引入了二烯烃类作第三单体, 但由于二烯烃位于侧链上, 主链与二元乙丙橡胶一样, 是不含双键的完全饱和的直链型结构, 故三元乙丙橡胶不但保持了二元乙丙橡胶的各种优良特性, 又实现了用硫磺硫化的目的。乙丙橡胶内聚能低, 无庞大侧基阻碍分子链运动, 因而能在较宽的温度范

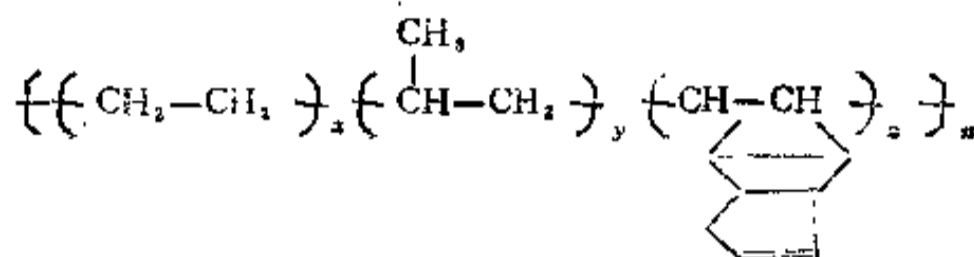
围内保持分子链的柔性和强度。乙丙橡胶的组成、化学结构及其单体单元的排列方式等决定了乙丙橡胶具有许多特有的性质。

### (一)乙丙橡胶的化学结构式

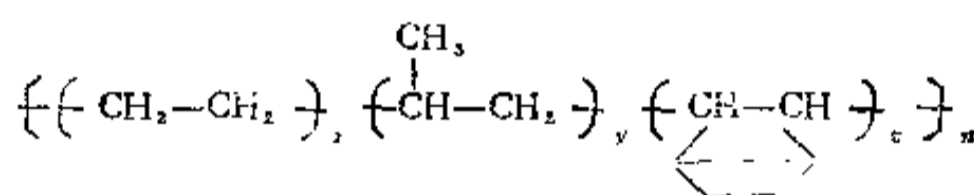
乙丙橡胶的化学结构式如下:



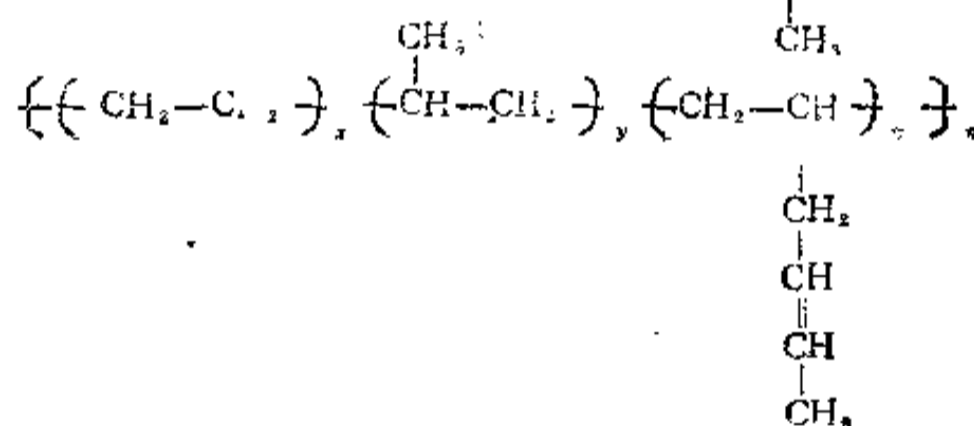
二元乙丙橡胶 (EPM)



双环戊二烯三元乙丙橡胶 (DCPD-EPDM)



乙叉降冰片烯三元乙丙橡胶 (ENE-EPDM)



1,4-己二烯三元乙丙橡胶 (1-HD-EPDM)

### (二)乙丙橡胶的基本性能

乙丙橡胶的基本性能见表5-4。

表5-4 二元乙丙橡胶的基本性质

密度, kg/m <sup>3</sup>	860~870	介电强度, kV/mm	3.0~3.5
结晶度 (X-射线法)	0	介电常数1000周	2.2~2.4
比热容, kJ/(kg·°C) (cal/(g·°C))	2.2(0.52)	脆性温度, °C	-95
导热系数, kW/(m·°C) (cal/(cm·s·°C))	3.6×10 <sup>-4</sup> (8.5×10 <sup>-4</sup> )	玻璃化温度, °C	-60
热扩散系数, cm <sup>2</sup> /s	1.9×10 <sup>-8</sup>	相对空气透过性, cm <sup>3</sup> /(s·MPa)(cm <sup>3</sup> /(s·atm))	987(100) <sup>①</sup>
热线性膨胀系数, °C <sup>-1</sup>	1.8×10 <sup>-4</sup>	折光率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	1.476~1.4888
体积电阻, ohm·cm	5~10×10 <sup>16</sup>		

①NR=987(100), IIR=1.33×10<sup>3</sup>(135), SBR(苯乙烯为23%)=0.64×10<sup>3</sup>(65)。

三元乙丙橡胶的基本性质基本上与二元乙丙橡胶相似。

## 二、结构与性能关系

乙丙橡胶的性质是其结构特性的反映，每一类型不同牌号的乙丙橡胶的性能实际上随其分子结构参数的变化而变化。其参数主要包括：乙烯、丙烯的比例，单体单元及其序列结构，分子量，分子量分布，第三单体的种类与数量等。

### (一) 乙烯与丙烯的比例及其单体单元分布

乙丙橡胶分子结构中乙烯与丙烯含量之比对乙丙橡胶生胶和混炼胶性能、加工行为和硫化胶的物理机械性能均有直接影响。一般表现为随乙烯含量增加，其生胶、混炼胶和硫化胶的拉伸强度提高；常温下的耐磨性能改善；增塑剂、补强剂及其它填料的用量增加，胶料可塑性高，压出速度快，压出物表面光滑；半成品挺性和形状保持性好。当乙烯含量在20~40 mol%范围时，乙丙橡胶的玻璃化温度( $T_g$ )约为-60℃，其低温性能如低温压缩变形、低温弹性等均较好，但耐热性能较差。通常为避免形成丙烯嵌段链段以保证其在乙丙橡胶分子中的无规分布，要求乙烯含量必须大于50mol%；但乙烯含量超过70mol%时，乙烯链段出现结晶，玻璃化温度( $T_g$ )升高，耐寒性能下降，加工性能变差。一般认为乙烯含量在60mol%左右的乙丙橡胶的加工性能和硫化胶物理机械性能均较好，所以多数乙丙橡胶的乙烯含量均控制在这个范围内。具体应用时，为了在性能上取长补短，以获得好的综合性能，亦可以并用两种或三种不同乙烯/丙烯比的乙丙橡胶，以满足橡胶制品性能的要求。

### (二) 分子量及分子量分布

用凝胶渗透色谱仪(GPC)法测得乙丙橡胶的重均分子量( $\bar{M}_w$ )为20~40万，数均分子量( $\bar{M}_n$ )为5~15万。用粘度法测得乙丙橡胶的粘均分子量( $\bar{M}_v$ )为10~30万。

粘度法测量 $\bar{M}_v$ 是先测定乙丙橡胶的特性粘数 $[\eta]$ 和 $K, \alpha$ 值，然后将其代入乙丙橡胶的粘度方程式中，经计算求出 $\bar{M}_v$ 。乙丙橡胶的粘度方程式举例如下。

乙烯含量为70mol%的二元乙丙橡胶粘度方程式

$$[\eta] = 4.07 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.74} \quad \text{溶剂：十氢萘，135℃}$$

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.81} \quad \text{溶剂：四氯乙烷，30℃}$$

乙烯含量为60mol%的二元乙丙橡胶粘度方程式

$$[\eta] = 3.15 \sim 3.36 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.74-0.70} \quad \text{溶剂：四氢化萘，135℃}$$

1, 4-己二烯三元乙丙橡胶粘度方程式

$$[\eta] = 3.31 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.75} \quad \text{溶剂：环己烷，40℃}$$

乙丙橡胶的重均分子量( $\bar{M}_w$ )与门尼粘度密切相关。其门尼粘度值( $ML_{1+100}^\circ$ )在25~90范围内，个别亦有更高的(105~110)，特高门尼粘度的乙丙橡胶可作为充油乙丙橡胶的基础胶，需经充油后方可使用。随着乙丙橡胶分子量的增高，其生胶、混炼胶和硫化胶的拉伸强度、回弹性、硬度和填充剂用量均有所提高，但混炼、压出等工艺性能变差。乙丙橡胶门尼粘度在50以下时，可在开炼机上进行加工，50以上最好在密炼机中加工。乙丙橡胶分子量分布指数( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )一般在3~5之间，大多数乙丙橡胶则在3左右。市场上还有更宽分子量分布的乙丙橡胶出售，实际上，这是由两种或多种不同分子量的乙丙橡胶混合而成的。分子量分布宽的乙丙橡胶具有较好的开炼机混炼行为和压延性能。在分子量分布中，如增加低分子量的比例，其混炼胶包辊性能较好，但导致硫化胶的交联密度降低，物理机械性能提高，填充量加大，但加工性能变差，塑炼时门尼粘度下降亦较大。当分子量高到某一极限以

上时，若不加入增塑剂则不能进行加工。

### (三)第三单体

三元乙丙橡胶所用第三单体为非共轭二烯烃类，其种类和用量对硫化速度和硫化胶的物理机械性能均有直接的影响。目前工业上采用的三种第三单体的结构及其特性见表5-5。当采用硫黄硫化体系时，ENB-EPDM硫化速度最快，1,4-HD-EPDM次之，DCPD-EPDM硫化速度最慢；当用过氧化物硫化时则是DCPD-EPDM最快，ENB-EPDM次之，1,4-HD-EPDM最慢（见表5-6）。从耐热性能看，ENB-EPDM优于1,4-HD-EPDM优于DCPD-EPDM，而耐臭氧老化性能则是DCPD-EPDM优于ENB-EPDM优于1,4-HD-EPDM。

表5-5 三元乙丙橡胶用三种第三单体的比较


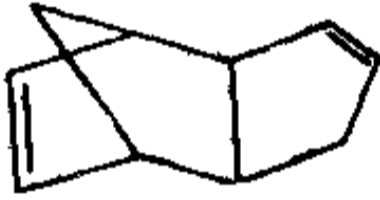
名 称 和 结 构	特 性	支 化
乙叉降冰片烯(ENB) 	硫化速度快 硫化胶拉伸强度高 硫化胶永久变形小	少 量
1,4-己二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	硫化胶压缩变形小 中等硫化速度 不易焦烧	无
双环戊二烯 	成 本 低 硫化速度慢 硫化胶永久变形小 有 臭 味	高

表5-6 第三单体对硫化速度的影响

硫化速度	硫黄硫化	过氧化物硫化
最 快	ENB	DCPD
一 般	HD	ENB
最 慢	DCPD	HD

注：硫化速度是在聚合物中含等摩尔第三单体的情况下的比较。

第三单体含量高低，通常用碘值表示，含量高则碘值高，硫化速度快，对硫化胶物理机械性能如定伸应力、生热、压缩永久变形等均有所改善，但焦烧时间缩短，耐热性能稍有下降。乙丙橡胶的碘值范围为6~30g碘/100g胶，大多数则是在15g碘/100g胶左右。碘值为6~10g碘/100g胶的乙丙橡胶硫化速度较慢，可与丁基橡胶并用，但不能与高不饱和橡胶并用；碘值为15g碘/100g胶左右的为快速硫化型乙丙橡胶；碘值为20g碘/100g胶左右的为高速硫化

型：碘值为25~30g碘/100g胶的为超高速硫化型，它可以任何比例与高不饱和二烯烃类橡胶并用。使用时应根据制品的性能要求加以选择，与其它橡胶并用时，应特别注意选用具有适合碘值的乙丙橡胶，以实现同步硫化。

### 三、乙丙橡胶的特性

乙丙橡胶基本上是一种饱和橡胶，主链是由化学稳定的饱和烃组成，只是在侧链中含有不饱和双键，分子内无极性取代基，分子间内聚能低，分子链在宽的温度范围内保持柔顺性，因而使其具有独特的性能。

#### (一)耐老化性能

乙丙橡胶具有极高的化学稳定性，在通用橡胶中，其耐老化性能是最好的。

##### 1.耐臭氧性能

乙丙橡胶具有突出的耐臭氧性能，不但大大优于天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等通用橡胶，而且也优于一般被认为耐老化性能很好的丁基橡胶。例如在含臭氧100pphm的介质中，乙丙橡胶经2430小时仍不龟裂，而丁基橡胶仅534小时即产生大裂口，氯丁橡胶则只有46小时就龟裂；在臭氧浓度为50pphm介质中，静拉伸30%时，乙丙橡胶试样发生龟裂的时间大于150小时，而丁基橡胶只在几小时内就发生龟裂，可见乙丙橡胶的耐臭氧性能是最佳的。但乙丙橡胶的耐臭氧性能随第三单体的种类和用量的不同而有所差别，其中以DCPD-EPDM的耐臭氧性能最好，1,4-HD-EPDM较差。

##### 2.耐候性能

乙丙橡胶耐候性好，能长期在阳光、潮湿、寒冷的自然环境中使用。含炭黑乙丙橡胶硫化胶在阳光下曝晒三年后未发生龟裂，物理机械性能变化亦很小。在制造非炭黑的浅色制品时，则需加入紫外线吸收剂如二氧化钛等，以防止紫外光的催化氧化降解作用，或使用防紫外线的其它助剂，但不十分有效。在耐候性方面，EPM优于DCPD-EPDM，DCPD-EPDM优于ENB-EPDM。

##### 3.耐热性能

乙丙橡胶制品在一般情况下，可以在120℃的环境中长期使用，其最高使用温度为150℃。当温度高于150℃时乙丙橡胶生胶开始缓慢地分解，200℃时硫化胶的物理机械性能亦缓慢地下降。故在150℃以上的环境中乙丙橡胶制品只能短期或间歇使用。但加入适宜的防老剂可以改善乙丙橡胶的高温使用性能，提高使用温度和高温下的使用寿命。而用过氧化物交联的二元乙丙橡胶则可以在更苛刻的条件下使用。

乙丙橡胶老化与丁基橡胶老化的类型不同，丁基橡胶老化属降解型，老化后橡胶变软发粘，而乙丙橡胶老化属交联剂，老化后橡胶变硬。

#### (二)耐化学药品性

乙丙橡胶耐化学药品性能的好坏主要决定于其分子结构，如不饱和度、极性、硫化胶交联结构和填充剂的种类及用量。由于乙丙橡胶缺乏极性，不饱和度低，因此对各种极性化学药品如醇、酸（乙酸、盐酸等）、强碱（氢氧化钠）、氧化剂（ $H_2O_2$ 、 $HClO$ 、过溴酸钠）、洗涤剂、动植物油、酮和某些酯类均有较大的抗耐性，长时间接触后性能变化不大，因此乙丙橡胶可以作这些化学药品容器的内衬材料。但乙丙橡胶在脂肪族和芳香族溶剂，如汽油、苯、二甲苯等溶剂和矿物油中的稳定性较差，在浓酸长期作用后，其硫化胶物理机械性能下降。乙丙橡胶对化学药品的抗耐性见表5-7。

表5-7 三元乙丙橡胶的耐化学药品性

化学药品名称	浓度, %	温度, °C	拉伸强度 保持率, %	伸长率保持率 %	硬度变化	体积变化, %
氨水	30	室温	96(123)	96(96)	-2(-1)	-0.3(+0.2)
氨水	30	100	106(138)	75(83)	-4(-1)	+1.6(+0.8)
氢氧化钠	50	室温	94(93)	97(83)	-2(-1)	-0.7(-0.5)
氢氧化钠	50	100	93(148)	78(30)	0(-1)	-0.2(-1.1)
盐酸	10	室温	107(134)	96(97)	-5(-3)	+0.3(+1.3)
盐酸	30	室温	94(102)	92(95)	-2(-3)	+4.1(-0.3)
氯酸	6	室温	98(93)	87(90)	-4(-4)	-5.8(-26.2)
硝酸	10	室温	106(110)	91(89)	-3(-4)	-7.9(-27.4)
硝酸	85	室温	90(103)	99(100)	-2(-2)	+0.8(-2.4)
硝酸	85	100	97(130)	79(34)	-1(-3)	+0.8(-5.4)
硫酸	10	室温	100(106)	93(111)	-3(-2)	-0.3(-2.9)
硫酸	10	100	105(110)	73(78)	-4(-6)	-2.5(-2.3)
硫酸	98	室温	80(49)	25(34)	0(0)	+6.3(+2.1)
过氧化氢	10	室温	89(87)	94(95)	-3(-4)	-0.8(+0.2)
乙酸	40	室温	106(113)	99(92)	-3(-5)	+0.8(+1.6)
冰醋酸	100	室温	97(112)	92(96)	-9(-10)	+8.6(+10.0)
甲醇	100	室温	94(103)	101(96)	-2(-2)	-0.4(+0.04)
丁醇	100	室温	91(105)	90(96)	-5(-3)	-5.5(-26.5)
乙二醇	100	室温	98(92)	96(91)	-5(-1)	+0.1(0)
乙二醇	100	100	106(146)	79(79)	+2(+1)	-0.7(-0.5)
丙酮	100	室温	83(87)	87(98)	-7(-9)	+3.9(+3.9)
甲乙酮	100	室温	75(75)	82(92)	-9(-10)	+10.5(+10.5)
乙酸乙酯	100	室温	70(80)	81(91)	-10(-10)	+11.4(+11.2)
乙酸丁酯	100	室温	55(48)	70(79)	-15(-18)	+13.6(-9.6)
乙酸丁酯	100	100	38(37)	53(82)	-32(-45)	+37.7(+31.8)
甲醛	40	室温	100(173)	93(95)	-5(-3)	-7.4(-27.4)
二氯甲烷	100	室温	34(37)	53(70)	-22(+54)	+55.3(+53.6)
硝基苯	100	室温	75(70)	84(85)	-11(-9)	+7.0(+6.0)
苯胺	100	室温	89(81)	95(96)	-7(-6)	+2.7(+3.0)
黄油	100	室温	102(114)	109(92)	-5(-5)	0(+3.6)
黄油	100	100	50(33)	66(82)	-28(-35)	+42.3(+45.8)
棉子油	100	室温	94(94)	93(81)	-7(-5)	-3.5(-26.1)
棉子油	100	100	67(56)	77(79)	-22(-24)	+28.7(+2.0)
亚麻油	100	室温	100(112)	95(89)	-10(-3)	+3.7(+2.8)
亚麻油	100	100	68(64)	82(86)	-17(-24)	+32.8(+23.4)
水	100	室温	98(98)	100(96)	-5(-1)	+2.3(+0.5)
水	100	100	109(128)	83(81)	-1(-1)	+1.7(+0.9)
ASTM1号油	100	70	41	64	-29	+87
ASTM3号油	100	70	21	55	-30	+177
ASTM Ref Fuel A	100	室温	26	42	-24	+129
ASTM Ref Fuel B	100	室温	23	58	-25	+170

注: 表中数字为炭黑胶料硫化胶试验结果, 括号内数字为非炭黑胶料硫化胶试验结果。

含炭黑硫化胶配方为DCPD-EPDM 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 快压出炉黑 50, 促进剂TMTD 1.5, 促进剂M 0.5, 硫黄 1.5, 含炭黑硫化胶性能(160°C×30min) 300%定伸应力为14.1MPa(114kgf/cm<sup>2</sup>), 拉伸强度为19.2MPa(186kgf/cm<sup>2</sup>), 扯断伸长率为380%, 硬度(JIS)为72。

非炭黑胶料配方为DCPD-EPDM 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 滑石粉(Mistron Vapor) 100, 二氧化钛 10, 促进剂TMTD 1.5, 促进剂M 0.5, 硫黄 1.5。非炭黑胶料性能(160°C×30min) 300%定伸应力为4.8MPa(49kgf/cm<sup>2</sup>), 拉伸强度为11.2MPa(114kgf/cm<sup>2</sup>), 扯断伸长率为640%, 硬度(JIS-A)为73。

### (三)电绝缘性

乙丙橡胶具有非常好的电绝缘性能和耐电晕性,其电性能接近于或优于丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、聚乙烯和交联聚乙烯。乙丙橡胶的体积电阻和丁基橡胶相当,一般在  $10^{15} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  范围内,击穿电压和介电常数也较高、特别适于制造电气绝缘制品。由于乙丙橡胶吸水性小,浸水后电气性能变化也很小,适于制作在水中作业用的电线、电缆。乙丙橡胶浸水前后电性能的比较见表5-8。

表5-8 乙丙橡胶浸水前后电性能比较

电性能	浸水前	浸水后 (75°C × 10d)	电性能	浸水前	浸水后 (75°C × 10d)
体积电阻, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1.03 \times 10^{17}$	$2.48 \times 10^{16}$	介电常数(1kHz, 20°C)	2.27	2.48
击穿电压, MV/m	32.8	40.8	介质损耗因数 (1kHz, 20°C)	0.0023	0.0085

### (四)冲击弹性和低温性能

乙丙橡胶具有较高的弹性,在通用橡胶中其弹性仅次于天然橡胶和顺丁橡胶。由于乙丙橡胶与塑料相容性较好,可作为改善塑料耐冲击性能的优良改性剂。乙丙橡胶具有好的低温性能,在低温下仍保持较好的弹性和较小的压缩变形,其最低极限使用温度可达  $-50^\circ\text{C}$  或更低。一般乙丙橡胶是非结晶的。其玻璃化温度( $T_g$ )与丙烯含量有关。表5-9是不同丙烯含量的  $\text{TR}_{50}$  值,具有最佳低温性能的乙丙橡胶其丙烯含量为40~50%(重量)。与低温行为最密切相关的是硫化胶的弹性,具有好的低温性能的硫化胶亦具有好的低温弹性。

表5-9 不同丙烯含量的三元乙丙橡胶的  $\text{TR}_{50}$  试验

EPDM	丙烯含量, % (重量)	$\text{TR}_{50}$ 温度, °C
Dutral TER 058	50	-40
Dutral TER 048	40	-30
Dutral TER 038	30	-18

### (五)低密度和高填充特性

乙丙橡胶的密度是所有橡胶中最低的,约为  $860 \sim 870 \text{ kg/m}^3$ ,即同体积的乙丙橡胶制品的重量比其它橡胶制品的重量轻,加之乙丙橡胶可以大量填充油和填充剂(可高达200份),因而可以降低乙丙橡胶制品的成本,弥补了乙丙橡胶生胶价格比一般通用橡胶稍高的不足。选用高门尼粘度的乙丙橡胶,经高填充后,降低了成本,且对物理机械性能亦影响不大。

### (六)耐热水和耐水蒸汽性

乙丙橡胶具有较好的耐蒸汽性能,甚至优于其耐热性能。其耐高压蒸汽性能优于丁基橡胶和一般橡胶。表5-10是各种橡胶耐高压饱和蒸汽的比较。乙丙橡胶耐过热水性能亦较好,但与所用硫化体系密切相关。使用过氧化物和有效硫化体系硫化的乙丙橡胶硫化胶的耐过热水性能大大优于用硫黄硫化的乙丙橡胶或丁基橡胶,但用硫黄硫化的乙丙橡胶硫化胶的耐过热水性能比用硫黄硫化的丁基橡胶差,见表5-11所示。

乙丙橡胶除具有以上主要优良特性外,由于结构本身的特点,又导致乙丙橡胶存在如下固有的缺点。

表5-10 各种橡胶耐高压饱和蒸汽的比较

橡胶名称	作用时间, h	外观变化情况	橡胶名称	作用时间, h	外观变化情况
三元乙丙橡胶	96	无变化	甲基乙烯基硅橡胶	4	粘
二元乙丙橡胶	72	无变化	氟硅橡胶	8	粉末
氟橡胶26~41	48	硬脆	丁基橡胶	48	表面稍粘
氟橡胶246	48	硬脆	丁腈橡胶	8	硬脆
氟橡胶23~11	18	表面稍粘	天然橡胶	24	粘
聚四氟乙烯	20	表面粘			

注：试验条件 蒸汽压力为2.5MPa(25kgf/cm<sup>2</sup>)，温度为230°C。

表5-11 三元乙丙橡胶与丁基橡胶耐过热水饱和及硫化体系

橡胶名称	硫化体系	体积膨胀 %	硬度	硬度变化	拉伸强度 MPa	拉伸强度变 化率, %	伸长 %	伸长率变 化率, %
EPDM	SR <sup>①</sup>	0.3	57	-2	12.4	-2	575	11
EPDM	P <sup>②</sup>	0.6	61	-2	9.6	-33	420	41
EPDM	S <sup>③</sup>	13.8	48	-22	7.4	-30	325	-19
IIR	S <sup>③</sup>	6.8	50	-13	7.3	-37	605	26

注：试验条件 125°C过热水中浸泡1年零3个月后测得。

①二硫化吗啡啉 (Sulfasane R) + 促进剂TMTD。

②过氧化物。

③硫磺硫化体系。

### 1. 硫化速度

二元乙丙橡胶和低饱和度的双环戊二烯三元乙丙橡胶硫化速度最慢，不能与二烯烃类橡胶共硫化，因而限制了它的用途。

### 2. 自粘性与互粘性

乙丙橡胶自粘性与互粘性较差，往往给加工工艺带来很大困难，特别是在制造多层结构的复杂制品时，若处理不当，会造成制品脱层或呈海绵状。这也是乙丙橡胶尚不能在轮胎胎体中使用的主要原因，亦是乙丙橡胶应用中的最大问题之一。

### 3. 耐燃性和气密性

乙丙橡胶的耐燃性能较差，当用于建筑材料、电缆和有关工业制品时，为改善其耐燃性能常加入含有氯、溴等卤素的阻燃剂或并用耐燃性好的其它高聚物。乙丙橡胶耐气透性较差，与丁基橡胶并用制做内胎时，会降低丁基橡胶内胎的气密性，因此并用量不宜太高。

### 4. 耐油性和耐烃类溶剂性

乙丙橡胶对多数油类的抗耐性较差。矿物油和烃类溶剂的溶解度参数值与乙丙橡胶的相近，因而乙丙橡胶对它们的抗耐性差。乙丙橡胶的耐油性亦与其分子量、硫化体系等方面有关，见表5-12和表5-13。在一定范围内分子量越高的乙丙橡胶，其耐油性越好。

为改善乙丙橡胶制品的耐油性，可以从选用较高门尼粘度，与丁腈橡胶并用和选择适合的硫化体系等方面考虑解决。

表5-12 分子量对耐油性能的影响

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
EPDM门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 127°C)	50	55	62	66	70	160	290
特性粘度(η)	2.8	2.3	2.5	2.6	3.2	3.9	3.6
$\bar{M}_n$ 万(渗透压法)	5.4	6.8	5.8	11.9	8	17.9	14

硫化胶性能(160°C × 30min, 蒸汽硫化)

硬度(邵尔A)	71	65	62	65	70	66	67
100%定伸应力, MPa	5.8	5.6	5.2	5.5	6.6	6.9	6.1
拉伸强度, MPa	11.0	11.2	10.7	10.1	12.1	13.5	12.9
伸长率, %	250	270	250	200	200	220	260

耐油性(ASTM 3号油, 100°C下浸泡70小时后)

拉伸强度变化率, %	-34	-35	-40	-34	-30	-30	-27
伸长率变化率, %	-36	-48	-80	-45	-38	-41	-33
体积变化率, %	+85	+74	+75	+68	+74	+61	+65

在ASTM 3号油150°C浸泡70小时后

拉伸强度变化率, %	-37	81	-34	-65	-72	-57	-64
伸长率变化率, %	-32	71	-40	-15	33	-23	-29
体积变化率, %	+256	+205	+170	+141	+112	+102	+125

注: 配方为EPDM 100, 高结构通用炉黑(N650)100, 低定伸半补强炉黑(N762) 125, 104B操作油 130, 氧化锌 5, 硬脂酸1, 促进剂TMTD 2.5, 促进剂ZDBC(BZ) 2.5, 促进剂ZDMC(PZ)2.5, 促进剂DTDM 1.7, 硫黄 2.5。

表5-13 硫化体系对三元乙丙橡胶耐油性的影响

配方编号	1	2	3	4	5
用途	一般硫化体系	低压缩变形	耐热工业胶管	连续硫化(CV)	聚酯降解最小
硫化体系	硫黄1.5, 促进剂M0.5, 促进剂TMTD1.5	硫黄0.75, 促进剂DTDM1.7, 促进剂TMTD2.5, 促进剂ZDMC2.5, 促进剂ZDBC2.5	硫黄1.5, 促进剂CUPS2.0, 促进剂TMTD3.0	硫黄1.5, 促进剂CUPS2.0, 促进剂TMTD4.0	硫黄2.5, 促进剂ZDBPT3.5, 促进剂DT1.5, 促进剂C3TS1.0

硫化胶性能(150°C × 30min, 蒸汽硫化)

硬度(邵尔A)	67	67	65	70	66
100%定伸应力, MPa	6.0	6.1	6.3	7.3	6.6
拉伸强度, MPa	13.0	12.9	13.3	14.1	13.4
伸长率, %	260	260	240	120	120
压缩变形, B(100°C × 70h), %	60	33	46	59	69

续表

配方编号	1	2	3	4	5
在ASTM 3号油100°C下浸泡70小时后					
拉伸强度变化率, %	-30	-27	-29	-26	-42
伸长率变化率, %	-30	-33	-33	-29	-36
体积变化率, %	+84	+65	+63	+58	+72
在ASTM 3号油150°C下浸泡70小时					
拉伸强度变化率, %	-73	-64	-62	-57	-79
伸长率变化率, %	-43	-29	-38	-24	-41
体积变化率, %	+153	+127	+115	+93	+146

### 第三节 三元乙丙橡胶

三元乙丙橡胶 (ethylene-propylene terpolymer) 是乙烯、丙烯和少量非共轭二烯烃的共聚物, 是乙丙橡胶的主要品种。它除保持二元乙丙橡胶优良的耐臭氧性、耐候性、耐热性等特性外, 在硫化速度、配合和硫化胶性能等方面又不完全同于二元乙丙橡胶。

#### 一、基本配合和质量检验方法

三元乙丙橡胶的质量检验, 除国际标准化组织 (ISO) 和美国材料试验学会 (ASTM) 制定的三元乙丙橡胶硫化胶性能检验方法外, 我国和其它国家目前尚无统一的国家级和部级乙丙橡胶质量标准及检验方法, 大多数生产者均采用其公司或厂家的企业检验方法和质量控制标准。

#### (一) ISO 和 ASTM 三元乙丙橡胶硫化胶性能检验方法摘要

表5-14 三元乙丙橡胶基本鉴定配方

原料名称	重 量, 份			原料名称	重 量, 份		
	ISO, ASTM	ASTS			ISO, ASTM	ASTS	
	1 <sup>④</sup>	2 <sup>⑤</sup>	3 <sup>⑥</sup>		1 <sup>④</sup>	2 <sup>⑤</sup>	3 <sup>⑥</sup>
三元乙丙橡胶	100	100	100	合 计	239	284	239
氧化锌	5	5	5	此料扩大倍数			
硫黄	1.5	1.5	1.5	开炼机混炼	2	2	2
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	密炼机混炼	5.5	4.2	5.5
油炉法炭黑 <sup>②</sup>	80	100	80	微型机混炼	0.29	0.2	0.23~0.29
ASTM103号油 <sup>③</sup>	50	75	50-y <sup>①</sup>	(开炼机头)			
促进剂TMTD	1.0	1.0	1.0	微型机混炼(本伯里	0.25	0.21	0.2~0.26
促进剂M	0.5	0.5	0.5	密炼机头)			

① y = 在充油母炼胶中, 每100份基础橡胶中油的份数。如果 y 大于 50 份, 则配方 3 不再加油。

② 现行工业参比炭黑, 可用 NBS378 炭黑代替, 其结果稍有不同。

③ ASTM103号油特征: 100°C 时运动粘度为  $16.8 \pm 1.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ , 粘度比重常数为  $0.889 \pm 0.002$ 。

④ 适用于通用型三元乙丙橡胶。

⑤ 适用于乙烯含量大于 67% 的高生胶强度的压出类三元乙丙橡胶。

⑥ 适用于充油三元乙丙橡胶。

## 1. 检验配方

ISO 4097—1980(E)和 ASTM D3568—81a 基本鉴定配方摘于表5-14。

## 2. 混炼方法

ISO 混炼方法有方法 A 和方法 B 两种。方法 A 为开放式混炼方法；方法 B 为密炼机混炼，开炼机加硫化体系及下片的方法。

ASTM 用于检验三元乙丙橡胶的混炼方法有密炼机法、微型密炼机方法和开炼机方法三种方法。

## (1) 密炼机混炼方法

密炼机混炼方法摘于表5-15。

表5-15 密炼机混炼

方法出处	ISO 4097—1980(E)	ASTM D3568—81a
混炼条件	150°C, 77r/min	
第一段混炼 (密炼机)	①生胶, 氧化锌, 炭黑, 油和硬脂酸, 0.5min ②加压混炼2.5min ③清扫, 0.5min ④当温度达150°C或时间达5min后排胶	
加药顺序		
开炼机薄通	排下的胶料立刻在辊距为2.5mm, 辊温为50±5°C的实验室开炼机上薄通3次, 检查批料重量, 使其与理论值之差不大于0.6%, 否则作废, 薄通后的母炼胶料至少停放30min或使其达到室温	
第二段混炼	开炼机二段混炼 停放后的母炼胶包在温度为50±5°C辊距为1.5mm开炼机的慢辊上加入硫磺和促进剂, 待完全混入胶料中后, 每边割刀3次后排胶, 将辊距调至0.8mm, 胶料薄通6次后下片, 并按规定方法制备试片	
密炼机二段混炼	密炼机二段混炼的 转速为77r/min, 温度为40±5°C的密炼机中加入1/2上过母炼胶、促进剂、硫磺、1/2母炼胶。胶料继续混炼直到温度达110°C或总混炼时间达2min即可排胶, 并再次检查批料重量后, 按规定方法制备试片	
《开炼机或密炼机》 加药顺序		

(2) 开炼机混炼方法 用开炼机混炼应注意调节辊距, 使其尽可能地在辊筒上保持较好的堆积胶 (或连续的包辊胶), 同时混炼前将氧化锌、炭黑、硬脂酸和油进行混合。混炼方法摘于表5-16。

表5-16 三元乙丙橡胶开炼机混炼方法

加药序号	加药顺序	辊距 mm		辊温 °C		时间ISO ASTM min
		ISO	ASTM	ISO	ASTM	
1	加生胶, 使其包前辊	0.7	0.8	35±5	23±5	1
2—1	用刮刀在辊筒上均匀地加入1/2混合料氧化锌、炭黑、硬脂酸和油	0.7	0.8	35±5	23±5	13
2—2	每边割刀 (至辊筒长度的1/2) 一次, 并加入剩余的1/2混合料, 待全部料混入后, 每边割刀3次 (需保证在堆积胶或辊筒表面上没有游离炭黑才割刀)	1.3	1.2	35±5	23±5	
3	在辊筒上均匀地加入促进剂和硫磺	1.8	1.2	35±5	23±5	3
4	每边割刀三次, 允许每次割刀之间时间为15秒	1.8	1.2	35±5	23±5	2
5	排下胶料, 调节辊距后薄通6次	0.8	0.8	35±5	23±5	2
6	检查并记录批料重量, 与理论值之差不能大于0.5%, 否则重炼					

## (二)企业检验标准摘要

我国曾生产或试制的乙丙橡胶有二元乙丙橡胶、DCPD-EPDM 和 ENB-EPDM。我国乙丙橡胶商品牌号命名见表5-17。美国Exxon公司三元乙丙橡胶技术规格见表5-18, 日本JSR

表5-17 乙丙橡胶商品牌号命名

新 牌 号	原 名 称	丙烯含量, %	第三单体	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)
EPM 2007	二元乙丙橡胶YBJ2027	20~30		65~75
EPM 3005	二元乙丙橡胶YBJ2035	30~40		45~55
EPM 4003	二元乙丙橡胶YBJ2043	40~50		30~40
EPM 5005	二元乙丙橡胶YBJ2000	50~60		≤50
EPM 5006	二元乙丙橡胶YBJ2000	50~60		≤60
EPDM 3014	通用型三元乙丙橡胶	30~40	双环戊二烯	40~50
EPDM 3016	通用型三元乙丙橡胶	30~40	双环戊二烯	50~64
EPDM 5014	三元乙丙橡胶YBJ3100	43~53	双环戊二烯	40~50
EPDM 5015	三元乙丙橡胶YBJ3100	43~53	双环戊二烯	50~70
EPDM 5017	三元乙丙橡胶YBJ3100	43~53	双环戊二烯	70~90
EPDM 3024	高速硫化三元乙丙橡胶	30~40	乙叉降冰片烯	40~50
EPDM 3026	高速硫化三元乙丙橡胶	30~40	乙叉降冰片烯	50~70

注: 三元乙丙橡胶第三位数字表示第三单体, 1——双环戊二烯, 2——乙叉降冰片烯。

表5-18 美商Exxon公司三元乙丙橡胶技术规格

项目名称	VISTALON 2504		VISTALON 3708		VISTALON 4608		VISTALON 5600		VISTALON 6506		VISTALON 5630		VISTALON 6630	
	量小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大
门尼粘度 ML <sub>1+1</sub> , 100°C	35	45									48	58	48	58
ML <sub>1+1</sub> , 127°C			45	55	57	67	65	75	45	55				
钒, ppm		100		100		100		100		100		100		100
灰分, %		0.5		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3
水分, %		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5
拉伸强度, MPa	8.2		9.3		7.5		10.0		13.7		10.0		10.0	
扯断伸长率, %	400		300		400		300		350		300		250	
300%定伸应力, MPa	5.2		8.2		6.2		9.5		8.2		9.5		—	
其它检验项目														
充非污染油, 份											30		30	
颜 色 相对密度	淡 灰 0.88													
非污染性稳定剂, %	0.10													
配方	EPDM 100		EPDM 100		EPDM 100		EPDM 100		充油ENB-EPDM 130					
	SRF炭黑 140		SRF炭黑 200		SRF炭黑 80		SRF炭黑 200		SRF炭黑 200					
	油 70		油 100		油 50		油 70		油 70					
	氧化锌 5		氧化锌 5		氧化锌 5		氧化锌 5		氧化锌 5					
	硬脂酸 1		硬脂酸 1		硬脂酸 1		硬脂酸 1		硬脂酸 1					
	硫黄 1		硫黄 1.5		硫黄 1.5		硫黄 1.5		硫黄 1.5					
	促进剂TMTD 1		促进剂TMTD 1.5		促进剂TMTD 1		促进剂TMTD 1.5		促进剂TMTD 1.5					
	促进剂M 0.5		促进剂M 0.5		促进剂M 0.5		促进剂M 0.5		促进剂M 0.5					
硫化条件	150°C × 20min		160°C × 20min		160°C × 10min		160°C × 20min							

公司三元乙丙橡胶检验配方及性能见表5-19和表5-20。

表5-19 日本JSR公司三元乙丙橡胶检验配方及性能

牌 号	EP57P	EP43	EP93	EP21	EP22	EP24	EP25	EP51	EP103A
污染性	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	
门尼粘度(ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	88	47	50	38	42	65	90	38	92 <sup>①</sup>
第三单体种类	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
第三单体含量, (碘值)	15.0	6	9.5	19.0	15.0	15.0	17.0	19.0	15.0
灰分, %	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
挥发分, %	0.1	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5
相对密度	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
物理机械性能(160°C × 30min)									
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	1.6 (16)	5.2 (53)	10.7 (109)	13.9 (142)	13.8 (141)	13.8 (141)	18.7 (191)	13.2 (135)	10.0 (102)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.2 (63)	18.4 (188)	18.2 (186)	15.1 (154)	15.8 (161)	17.5 (178)	2.11 (215)	14.2 (145)	21.0 (214)
扯断伸长率, %	1120	630	460	370	340	370	340	310	350
硬度(JISA型)	55	64	69	74	71	71	71	77	72
用途	塑料改 性	轮胎内 胎防水板 材耐热输 送带	汽车内 胎防水板 材耐热输 送带, 胶 辊	电线, 电缆, 汽 车部件, 窗框, 海 绵	工业用品, 汽车 零件, 注射成型制 品		汽车零 件, 压出 制品	电线、 电缆、压 出制品	耐热胶 管, 洗衣机 胶管, 窗框, 汽车零件
牌 号	EP27	EP57C	EP33	EP35	EP37C	EP66	EP75C	EP86	EP87
污染性	非污染								
门尼粘度(ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	105	90	45	83	100	74	85	47	52
第三单体种类	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	DCPD	DCPD	DCPD
第三单体含量, (碘值)	15.0	15.0	26.0	26.0	26.0	29.0	19.0	12.0	8.0
灰分, %	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
挥发分, %	0.5	0.7	0.5	0.6	0.7	0.5	0.7	0.5	0.4
相对密度	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
物理机械性能(160°C × 30min)									
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.1 (154)	16.2 (165)	15.6 (159)	16.2 (165)	18.1 (185)	20.4 (208)	20.5 (209)	13.5 (138)	9.6 (98)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.8 (192)	20.2 (206)	16.8 (171)	16.9 (172)	20.1 (205)	20.4 (208)	23.8 (243)	18.8 (192)	20.9 (213)
扯断伸长率, %	360	370	330	320	340	300	350	410	550
硬度(JISA型)	70	72	70	71	75	74	73	70	69
用途	耐热胶管, 窗 框, 一般压出制品		窗框, 白胎侧, 垫片, 门窗密封胶 条		海绵, 窗框垫圈 及其它模制品		屋顶面料, 防水板材, 轮胎 内胎		

注: 配方为EPDM 100, 高耐磨炭黑 67.5, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 促进剂TMTD 1.5, 促进剂M 0.5, 硫磺1.5。

①ML<sub>1+10</sub>, 120°C。

表5-20 日本JSR公司充油三元乙丙橡胶检验配方及性能

配 方 编 号	1	2
牌 号	EP96	EP98
污染性	非 污 染	非 污 染
门尼粘度( $ML_{1+4}$ , 120°C)	53	66
第三单体种类	ENB	ENB
基础胶值, mol双键/100g生胶	19.0	14.0
灰分, %	0.02	0.02
挥发分, %	0.5	0.5
相对密度	0.87	0.87
油, 份	50	75
物理机械性能		
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	19.8(202)	10.1(103)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.7(231)	23.2(237)
扯断伸长率, %	230	360
硬度(JISA型)	79	65

配方: 1.充油EPDM(EP96) 150, 高耐磨炉黑 110, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 促进剂TMTM 1.5, 促进剂M 0.5, 硫黄 1.5;

2.充油EPDM(EP98) 175, 高耐磨炉黑 110, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 促进剂TMTM 1.5, 促进剂M 0.5, 硫黄 1.5。

### 1. 国产 DCPD-EPDM 技术指标

项 目 名 称	DCPD-EPDM					
	I 型		II 型		III 型	
	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品
挥发分, % ≤	1.0	1.5	1.0	1.5	1.0	1.5
总灰分, % ≤	0.5	0.8	0.5	0.8	0.5	0.8
不饱和度, mol双键/kg生胶	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6
门尼粘度( $ML_{1+4}$ , 100°C)	45 ± 5	45 ± 5	60 ± 10	60 ± 10	80 ± 10	80 ± 10
硫化条件, 160°C × min	40	40	40	40	40	40
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) ≥	17.7(180)	14.7(150)	17.7(180)	14.7(150)	18.6(190)	15.7(160)
伸长率, % ≥	350	300	300	250	300	250

### 2. 试验方法

#### (1) 基本配合

原 料	重 量 份	原 料	重 量 份
生 胶	100.0	促进剂TMTD(HG2-473-82)一级品	1.5
硬脂酸(QB-523-66)二级品	1.0	高耐磨炉黑(检验用炭黑)	50.0
氧化锌(间接法HG1-235-65)一级品	5.0	硫黄(山西长治化工厂)一级品	1.5
促进剂M(HG2-471-78)专用品	0.5	合计	159.5

## (2) 混炼设备

试验室用6in开炼机		试验室用6in开炼机	
辊筒直径	160mm	辊 速	前辊22r/min 后辊27r/min
辊筒长度	320mm	速 比	1:1.22
档板间距	全开	辊 温	用冷却水和蒸汽调节

(3) 混炼条件 每次配合量以300g生胶计算；混炼温度为30~40℃；混炼胶在室温停放不少于4小时。

## (4) 加料顺序

加料顺序	原料名称	混炼时间 min	辊 距 mm	割刀次数
1	生胶	1	0.6~0.8	酌 情
2	硬脂酸	1	0.6~0.8	酌 情
3	氧化锌	1	0.6~0.8	酌 情
4	促进剂M	1	0.6~0.8	酌 情
5	促进剂TMTD	3	0.6~0.8	酌 情
6	1/2高耐磨炉黑	4	0.6~0.8	酌 情
7	1/2高耐磨炉黑	15	0.6~0.8	酌 情
8	硫黄	3	0.6~0.8	酌 情
9	薄通	4~6	0.2~0.5	不包辊通过10次
10	下片	1	1.5~1.6	
合 计		34~36		

加料各步骤均需仔细清扫接料盘中药品，加入辊筒，待药品分散后再割刀。最终混炼胶重量误差应小于1%。

(5) 硫化设备及条件 使用平板硫化机硫化，硫化温度为 $160^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ；模具承受压力大于2.0MPa (20kgf/cm<sup>2</sup>)；硫化40分钟；模具与平板边缘距离不少于75mm；硫化胶在室温下停放时间应不少于1小时（仲裁时停放不少于6小时）。

## 二、配 合

## (一) 硫化体系

三元乙丙橡胶可以采用二烯烃类橡胶用的普通硫化方法硫化，但由于一般三元乙丙橡胶双键数目较少，因而硫化速度较慢。近年来发展了高不饱和度（碘值高达29）三元乙丙橡胶，其硫化速度不低于高不饱和橡胶的硫化速度。

三元乙丙橡胶通常可用硫黄、过氧化物、醌肟和反应性树脂等多种硫化体系进行硫化。不同的硫化体系对其混炼胶的门尼粘度、焦烧时间、硫化速度以及硫化胶的交联键型、物理机械性能（如应力-应变、滞后、压缩变形以及耐热等性能）亦有着直接的影响。硫化体系的选择要根据所用乙丙橡胶的类型、产品物理机械性能、操作安全性、喷霜以及成本等因素加以综合考虑。表5-21是不同硫化体系的交联键类型及特性。表5-22是不同硫化体系三元乙丙橡胶性能的比较。

表5-21 不同硫化体系硫化胶交联键型及特性

硫化体系名称	硫化体系举例	交联键型	特 性
硫黄硫化体系	硫黄 1.5, 促进剂 M0.5, 促进剂 TMTD 3.0 硫黄 2, 促进剂 M1.5, 促进剂 TMTD 0.8, 促进剂 TDD 0.8, 促进剂 DPTT 0.8	$C-S_x-C$	硫化快, 拉伸强度高, 蒸汽硫化不喷霜 硫化快, 易焦烧, 拉伸强度高, 平板和蒸汽硫化不喷霜
半有效硫化体系	硫黄 0.5, 促进剂 DTDM2.0, 促进剂 TMTD 3.0, 促进剂 ZDBC 3.0, 促进剂 ZDMC 3.0	$C-S_{1-2}-C$	中等硫化速度, 在非过氧化物硫化中具有最好的耐热老化性能和最小的压缩变形性能, 蒸汽硫化稍有喷霜
过氧化物硫化体系	DCP(Dicup 40KE) 7.0 TAC(氯尿酸三烯丙酯) 1.5	$C-C$	硫化速度快, 优越的耐热老化性能和最小的压缩变形, 平板和蒸汽硫化不喷霜
树脂硫化体系	溴化烷基酚醛树脂(SP1055)15	$C-C$	硫化速度慢, 优良的耐热性能及较好的高温性能

表5-22 不同硫化体系三元乙丙硫化胶性能比较

性 能	硫 黄	半有效硫 化体系	醌 衍	树 脂	过氧化物	辐射硫化
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.3(44)	2.8(29)	3.0(31)	—	4.5(46)	3.4(35)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.3(95)	5.9(60)	5.9(60)	10.8(110)	10.0(102)	—
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.0(224)	15.2(155)	12.0(122)	12.9(132)	15.4(157)	8.9(91)
伸长率, %	470	550	470	225	395	425
硬度(邵尔A)	61	62	65	65	56	50
压缩永久变形, %	57	37	57	—	19	—
热老化试验(150°C × 72h)						
拉伸强度保持率, %	56	88	66	60	90	85
伸长率保持率, %	37	64	83	67	92	85
200%定伸应力保持率, %	317	201	100	147	126	125
硫 化 条 件	160°C × 30min	160°C × 30min	160°C × 30min	177°C × 60min	160°C × 30min	400wh
配 方	促进剂 TMTD 1.5 促进剂 M 0.6 硫黄 1.5	促进剂 TMTD 2 促进剂 TETD 2 促进剂 CZ 2	硫化剂 DGM 6.5 四氧化三铅 10.5	溴化羟甲基酚醛树脂 12 SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 2.4	DCP 3.15	—
	EPDM 100, 高耐磨炉黑 50, 环烷油 25, 氧化锌 5, 硬脂酸 1				EPDM 100, 高耐磨炉黑 62.5, 环烷油 25	

### 1. 硫黄硫化体系

硫黄硫化体系具有操作安全, 硫化速度适中, 综合物理机械性能佳以及与二烯烃类橡胶共硫化性好等优点, 是三元乙丙橡胶使用最广泛最主要的硫化体系。

在硫黄硫化体系中, 由于硫黄在乙丙橡胶中溶解度较小, 容易喷霜, 不宜多用。一般硫黄用量应控制在 1 ~ 2 份范围内。在一定硫黄用量范围内, 随硫黄用量增加, 胶料硫化速度加快, 焦烧时间缩短, 硫化胶拉伸强度、定伸应力和硬度增高, 扯断伸长率下降。硫黄用量超过 2 份时, 耐热性能下降, 高温下压缩永久变形增大。

为使胶料不喷霜, 促进剂的用量亦必须保持在三元乙丙橡胶的喷霜极限溶解度以下。实

际上, 在工业生产中, 基于以下原因几乎都是采用二种或多种促进剂的并用体系。

- (1) 多种促进剂并用, 容易达到硫化作用平衡。
- (2) 许多促进剂在较低浓度时, 就会发生喷霜, 因此用量不宜太高。
- (3) 促进剂之间的协同效应, 有利于导致硫化时间的缩短和交联密度的提高。

各种促进剂在不同三元乙丙橡胶中的适宜用量范围列于表5-23。

表5-23 各种促进剂在不同三元乙丙橡胶中的用量

促 进 剂 类 型	DCPD-EPDM	ENB-EPDM
苯并噻唑类和次磺酰胺类: 促进剂 M.DM.CZ	1.0~1.5	0.5~1.5
秋兰姆类: 促进剂 TMTD.TMTM.TETD	0.6~0.9	0.4~0.8
二烷基二硫代氨基甲酸盐: 促进剂 ZDMC、ZDEC	0.6~0.9	0.4~0.8
促进剂ZDBC	1.0~2.0	0.3~1.5
二硫代磷酸盐类: 促进剂ZDBP	1.0~3.0	0.5~2.5
乙撑硫脲(NA-22)	0.2~0.5	
促进剂DPTT, MBSS	0.5~0.9	0.4~0.8
促进剂DTDM	0.5~1.0	0.5~1.0
促进剂OTOS	0.5~1.8	0.5~1.8
促进剂S	1.0~2.0	0.3~1.5

硫黄硫化体系中 促进剂的用量还可以通过增加硬脂酸的用量来提高, 当其它条件不变的情况下, 硬脂酸用量增加会导致交联密度、单硫和双硫交联键增加。氧化锌用量的增加亦有助于在交联时形成活性促进剂, 从而提高胶料的交联密度及抗返原性, 改善动态疲劳性能和耐热性能。表5-24是硫化速度较慢的三元乙丙橡胶的硫化体系。表5-25是低压缩变形、快速硫化用于注射模压和传递模压的硫化体系, 表5-26是其它制品用硫化体系。

硫黄硫化体系适于各种橡胶制品。除促进剂 TRA/M 和促进剂 BZ/M 体系外, 多有喷霜现象。

表5-24 三元乙丙橡胶一般用硫黄硫化体系

硫 化 体 系	1	2	3	4
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5
促 进 剂 M	1.0	1.0	—	—
促 进 剂 DM	—	—	1.0	—
促 进 剂 CZ	—	—	—	1.0
促 进 剂 TMTD	1.5	—	—	—
促 进 剂 TMTM	—	1.5	1.5	1.5
硫化胶性能				
门尼焦烧(MS, 120°C), min	30	30	30	30
伸 长 率, %	245	220	210	240
100%定伸应力, MPa	7.5	8.5	8.5	7.5
拉伸强度, MPa	15.0	15.0	15.5	16.0
压缩永久变形(100°C), %	85	75	75	75

## 2. 硫黄给予体硫化

采用硫黄给予体代替部分硫黄, 可使其生成的硫化胶主要具有单硫键或双硫键, 因而可

表5-25 注射模压或传递模压用硫化体系

配合剂名称	用量, 份
促进剂 ZDMC	2
促进剂 ZDBC	2
促进剂 CZ(CBS)	2
促进剂 TMTM	2
硫 黄	1.2

表5-26 制品用硫化体系

制品名称	海绵制品	模压制品	沸腾床硫化 压出制品
配合剂			
硬脂酸	5	0.5	0.5
氧化锌	5	3	5
发泡剂 DNPT <sup>①</sup>	5	—	—
促进剂 ZIP	4	3	4
硫 黄	3	1.5	2
硫化条件	160°C × 20min	160°C × 15min	200°C × 40 ~60min

①二亚硝基五亚甲基四胺。

以改善胶料的耐热和高温下的压缩变形性能, 延长焦烧时间。所使用的硫黄给予体主要有秋兰姆类, 如四硫化双五亚甲基秋兰姆 (DPTT)、TMTD、TMTM、MBSS 及 4,4'-二硫代二吗啉 (DTDM) 等。表5-27是硫黄和硫化给予体在4%ENB-EPDM 中性能比较, 表5-28是几种硫化体系在 ENB-EPDM 中的作用。

表5-27 硫黄和硫黄给予体在4%ENB-EPDM中性能的比较

配 方 编 号	1	2	3	4
硫 黄	1.5	0.75	0.75	0.75
促进剂 DPTT	—	1.5	—	—
促进剂 DTDM	—	—	1.5	—
促进剂 MBSS	—	—	—	1.5
硫化仪试验 (165°C)				
最大转矩 ( $F_{max}$ ), N·m	1.55	1.5	1.35	1.3
$t_{10}$ , min	0.9	1.2	1.2	1.1
$t_{90}$ , min	4.7	3.9	3.3	3.6
压缩变形 (100°C × 22h), %	29	26	27	44
伸长率保持率 (120°C × 7h), %	75	80	82	79
喷霜倾向	—	严重	轻微	严重

注: 基本促进剂为促进剂TMTD 0.5, 促进剂ZDEC0.7, 促进剂ZDBC0.5, 促进剂ETU0.5。

表5-28 不同硫化体系在ENB-EPDM中的作用

硫 化 体 系	1	2	3	4
硫 黄	0.2	0.8	0.8	0.8
促进剂 ZDMC	2	2	2	2
促进剂 ZDBC	2	2	2	2
促进剂 TMTM	—	2	—	2
促进剂 ZDEC	2	—	2	—
促进剂 M	—	—	2	2
门尼焦烧 (MS, 120°C), min	9	6.9	7.5	24
硫化仪 (160°C, $T_{90}$ ), min	8	10.5	6.5	10.5
平板硫化 (160°C × 12min)				
压缩变形 (25%, 100°C × 22h), %	56	66	55	49
压缩变形 (25%, 120°C × 22h), %	65	75	66	66

注: 配方基本组成为 ENB-EPDM100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 快压出炉黑 (N550) 100, 半补强炉黑 (N774) 100, 操作油110。

化 学 名 词	化 学 结 构
过氧化二异丙苯(DCP)	
1,1-二叔丁基过氧基-3,3,6-三甲基环己烷 (3M)	
1,4-二叔丁基过氧基二异丙苯 (P-E)	
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基-己烷 (2.5B)	
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基-3-己炔 (3H)	
正丁基-4,4-二叔丁基过氧基 戊酸酯	

型的过氧化物

分子量	1分神半 衰期温度 °C	外 观	喷雾情况	特 性	部 分 商 品 名 称
270	171	粉 状	无	中等硫化速度交联效率 高焦烧安全性好臭味 大	Dicup 40c (40%) Dicup R (96%) Percumyl D Kayacumyl D 三井 DCP
302	148	液 体	无	高硫化速度中等交联 效率一定的焦烧安全性 轻微臭味	Trigonox 29/40(40%) Perhexa 3M-40(40%) 粉状 3M-100(40~95%)
338	175	粉 状	微	低硫化速度高交联效 率特别好的焦烧安全、 臭味一般	Perkadox 14/40(40%) Peroximon F-40(40%) Perbutyl P (40%, 95%)
290	179	粉 状	无	微臭味	Varox (50%) Perhexa 2.5B Perhexa 2.5B-40(40%) Kayahexa AD
286	193	粉 状	无	微臭	Luperco 130x (45~50%) Perhexine 2.5B
334					

表5-27中,若要求不喷霜,可降低促进剂 TMTD 的用量,并与少量多种促进剂并用。工业上广泛使用快速、不喷霜硫化体系:促进剂 M 为 1.5,促进剂 TMTD 为 0.8,促进剂 TeDDC 为 0.8,多硫化二戊亚甲基秋兰姆为 0.8。此外,最近还研制了一种新的硫黄给予体 OTOS。它可以增加胶料的交联密度,改善抗硫化返原性和耐老化性能,降低高温下压缩变形,含有高量 OTOS 的未硫化胶料经长期贮存后几乎没有喷霜现象。

在选择硫黄硫化体系或使用部分硫黄给予体取代部分硫黄时,应注意考虑下列影响因素。

- (1)三元乙丙橡胶第三单体的类型按乙叉降冰片烯、1,4-己二烯、双环戊二烯的顺序,其硫化速度逐渐减慢,焦烧时间逐渐增加。
- (2)第三单体含量越高,硫化速度越快,焦烧时间越短。
- (3)促进剂用量越高,硫化速度越快,焦烧时间越短。
- (4)充油三元乙丙橡胶中充油量高时,由于油起稀释剂作用,其硫化速度和交联密度均下降,需要增加硫化体系的用量,以保持硫化速度不降低。

### 3.过氧化物硫化体系

对那些要求更好耐高温性能(150℃以上)和极低压缩永久变形的特殊制品需要采用过氧化物硫化。与硫黄硫化体系相比,过氧化物硫化体系具有如下的特点。

优点:

- (1)硫化胶具有优越的耐热性能和较低的压缩变形,甚至在高温下压缩变形亦很小;
- (2)胶料高温下硫化速度快,且无硫化返原现象;
- (3)颜色稳定性好,不污染,大多数过氧化物不易喷霜,且胶料贮存时无焦烧危险;
- (4)配方简单,与不同高聚物并用时容易共硫化。

缺点:

- (1)低温下硫化速度慢,因此要求较高的温度硫化;
- (2)硫化胶物理机械性能低,如拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能均较低,尤其高温下耐撕裂性能差;
- (3)大多数过氧化物有臭味,且可能与其它配合剂发生反应;
- (4)价格贵。

几种可用于硫化三元乙丙橡胶(亦适用于二元乙丙橡胶)的过氧化物列于表5-29。其中最常用和价格最便宜的是过氧化二异丙苯(DCP),DCP具有中等硫化速度、较高的交联效率和良好的焦烧安全性,缺点是臭味大。其它较适合于三元乙丙橡胶的过氧化物是1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷和二叔丁基过氧化二异丙苯等。选择过氧化物,一般需要从硫化速度、交联密度、贮存稳定性、分解温度、分解产物对人体的影响、加工安全性以及硫化胶的物理机械性能等多方面综合考虑。根据过氧化物分解温度,DCP适于在160℃硫化,而1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷(3M)适于较低温度硫化。过氧化物的用量,按纯品计一般在2~3左右。几种过氧化物在三元乙丙橡胶中的性能和交联效率的评价列于表5-30及表5-31。

为防止交联过程中分子断链,提高硫化速率,改善硫化胶的物理机械性能,通常在过氧化物交联体系中加入硫黄或硫黄给予体或对醌二肟或二甲基丙烯酸乙烯酯(EDMA)等共交联剂(见表5-87)。共交联剂对过氧化物硫化的三元乙丙硫化胶性能的影响见表5-32。硫黄和过氧化物硫化的乙叉降冰片烯三元乙丙橡胶性能的比较见表5-33。

表5-30 过氧化物在DCPD-EPDM中的评价

过氧化物商品名称	1	2	3	4
Dicup 40c	7.0	—	—	—
Varox	—	7.0	—	—
Trigonox 29/40	—	—	7.0	—
Perkadox 14/40	—	—	—	7.0
混炼胶性能				
门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	77	80	84	79
门尼焦烧 (MS <sub>1+10</sub> , 132°C), min	11.5	15	3.5	16.5
硫化速率 (MS <sub>1+10</sub> , 132°C)	>30s	>30s	3min	>30min
硫化胶物理机械性能 (160°C)	时 间 min			
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5	4.1 (42)	2.5 (25)	3.3 (34)
	10	13.1 (134)	9.0 (92)	9.1 (93)
	15	—	—	15.7(160)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5	6.4 (65)	3.9(40)	5.4 (55)
	10	15.5 (158)	12.6(128)	14.2(145)
	15	16.9 (172)	13.6(158)	18.1(185)
伸 长 率, %	5	450	470	480
	10	340	390	400
	15	260	310	330
硬 度 (邵尔A)	5	58	56	57
	10	62	62	60
	15	64	65	61
压缩永久变形(100°C×22h), %	45	5.6	4.7	8.4
臭味 (1—无, 10—强烈)	5	4	5	4

注: 基本配方为DCPD-EPDM100, 高耐磨炉黑 50, 氧化锌 5。

表5-31 过氧化物在 ENB-EPDM中的交联效率

过氧化物种类	用 量 份	门 尼 焦 烧 (MS <sub>1+10</sub> , 132°C), min	硫 化 速 率 (MS <sub>1+10</sub> , 132°C), min	振 荡 圆 盘 硫 化 仪	
				温 度, °C	硫化速率, N·m/min (kgf·cm/min)
DCP(Dicup 40)	3.5	15	30.42	150	0.11 (1.1)
	7.0	10	20	150	0.18 (1.8)
				160	0.42 (4.3)
				170	0.981(10.0)
	14.0	8.75	10.5	150	0.28 (2.9)
	21.0	7.67	8.17	150	0.49 (5.0)
3M(Trigonox 29/40)	7.6	11	21.75	150	0.21 (2.1)
				160	0.53 (5.4)
				170	1.10(11.2)

注: 基本配方为 EPDM 501 100, 高耐磨炉黑 50, 氧化锌 6.0, 硬脂酸 1.0。

表5-32 共交联剂类型对过氧化物三

			空 白		硫 黄 0.32	
硫 化 温 度, °C			135	140	135	140
硫 化 仪	最大扭矩, N·m (kgf·cm)		4.42(45.1)	4.46(45.5)	4.47(45.6)	4.56(46.5)
	$T_{90}$ , min		25.5	15	26	16
	硫化速率, N·m/min (kgf·cm/min)		0.35 (3.6)	0.60 (6.1)	0.46 (4.7)	0.73 (7.4)
拉伸强度 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	硫化时间	5min	17.8 (181)	19.9 (203)	20.6 (210)	25.1 (256)
		10min	18.5 (189)	19.1 (195)	23.3 (238)	20.7 (211)
		20min	18.1 (184)	18.7 (191)	21.7 (221)	20.5 (209)
		30min	17.6 (179)	19.3 (197)	21.5 (219)	20.9 (213)
		40min	18.3 (187)	17.7 (180)	21.0 (214)	22.2 (226)
伸 长 率 %	硫化时间	5min	370	420	750	480
		10min	350	330	460	350
		20min	300	310	340	330
		30min	290	310	320	320
		40min	300	300	310	340
200%定伸 应力 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	硫化时间	5min	2.8 (29)	4.8 (49)	2.6 (27)	5.2 (53)
		10min	5.6 (57)	6.7 (68)	5.2 (53)	5.6 (57)
		20min	7.9 (81)	7.7 (78)	7.9 (81)	7.7 (79)
		30min	8.0 (82)	7.9 (81)	8.6 (88)	8.1 (83)
		40min	7.8 (80)	7.9 (81)	8.6 (88)	7.7 (78)
硬 度	硫化时间	5min	63	67	64	67
		10min	64	68	65	68
		20min	67	69	67	69
		30min	67	69	68	69
		40min	67	69	68	69

试片 140°C硫化、140°C×48h 老化后

拉伸强度变化率, %	- 75	- 40
伸长率变化率, %	- 25	- 19
300%定伸应力变化率, %	- 47	- 1
硬度变化	- 1	- 1

注: 基本配方为Royalene502EPDM100, 高耐磨炉黑 40, 硬脂酸 1, 氧化锌 5, 过氧化物3M-40 7.55。

①EDMA——二甲基丙烯酸乙烯酯。

元乙丙硫化胶性能的影响

TT 2.4		对 醌 二 脲 1.38		二苯醌二脲 3.46		EDMA① 3	
135	140	135	140	135	140	135	140
3.14(32.0)	2.91(29.7)	3.87(39.5)	3.68(37.5)	4.80(49.0)	4.71(48.0)	4.90(50.0)	4.80(48.9)
38.5	26	22	14	19	11	22.5	14
0.096(0.98)	0.13 (1.3)	0.39 (4.0)	0.53 (5.4)	0.70 (7.1)	1.15(11.7)	0.68(6.9)	10.6(10.8)
—	—	20.7 (211)	20.7 (211)	20.2 (206)	17.2 (175)	19.5 (199)	19.3(197)
2.5 (25)	4.0 (41)	20.3 (207)	21.1 (215)	18.2 (186)	17.3 (176)	19.3 (197)	17.8(181)
14.5 (148)	16.6 (169)	21 (214)	20.1 (205)	17.5 (178)	17.2 (175)	17.2 (175)	17.5(178)
17.9 (182)	18.3 (187)	20.3 (207)	20.7 (221)	16.6 (169)	17.2 (175)	18.3 (187)	17.9(182)
18.5 (189)	18.6 (190)	19.7 (201)	20.0 (204)	17.8 (181)	17.7 (180)	18.0 (183)	17.6(179)
—	—	600	410	410	310	440	330
920	950	410	400	290	270	300	260
840	820	400	380	280	270	240	240
770	890	380	390	270	270	240	240
760	870	370	370	270	270	230	240
—	—	3.7 (38)	5.0 (51)	5.6 (57)	8.7(89)	4.9 (50)	7.0(71)
1.4 (14)	1.6 (16)	5.7 (58)	6.4 (65)	9.1 (93)	10.1 (103)	8.1 (83)	10.3(105)
2.5 (25)	2.5 (25)	6.6 (67)	6.8 (69)	10.3 (105)	11.1 (113)	11.5 (117)	11.8(120)
2.6 (26)	2.5 (25)	6.9 (70)	6.5 (66)	9.81 (100)	10.7 (109)	11.2 (114)	12.0(122)
2.7 (28)	2.7 (28)	6.8 (69)	6.7 (68)	10.2 (104)	10.7 (109)	12.3 (125)	12.2(124)
—	—	64	66	63	69	66	67
58	61	67	64	64	70	69	69
61	62	67	65	67	71	70	70
61	63	67	67	67	70	70	70
61	64	67	66	67	71	70	70
+ 15		- 6		- 6		- 78	
- 22		- 17		- 5		- 36	
+ 52		+ 33		+ 1			
+ 1		+ 3		0		- 5	

表5-33 硫黄和过氧化物硫化ENB-EPDM性能比较

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
4% ENB-EPDM	100	100	硫 黄	1.25	—
半补强炭黑 (N770)	50	50	过氧化二异丙苯 (DCP, 40%)	—	6.8
石 蜡 油	10	10	硫 化 仪		
氧 化 锌	5	—	160°C $t_2$ , min	2.2	3.0
硬 脂 酸	1	—	160°C $t_{90}$ , min	2.7	26.6
促 进 剂 M	1.5	—	200°C $t_{90}$ , min	2.6	3.7
促 进 剂 TMTD	0.8	—	200°C 硫化返原时间, min	6.4	15
促 进 剂 DPTT	0.8	—	压缩永久变形 (100°C × 70h), %	46	5
促 进 剂 TeDEC	0.8	—			

使用过氧化物的胶料, 应避免使用环烷油, 因环烷油是自由基受体, 会降低过氧化物的交联效率。同样, 大多数的酯类或醚类增塑剂也不宜使用, 最好是使用石蜡系增塑剂。此外当胶料中含有酸性填料 (硬质陶土、槽法炭黑、白炭黑等) 时, 因为酸能使过氧化物进行离子型分解, 而不再分解出游离基, 影响交联效率, 故需加入三乙醇胺等碱性物质进行调节。

#### 4. 树脂硫化体系

三元乙丙橡胶象丁基橡胶一样, 可以采用树脂进行硫化。用反应性烷基酚醛树脂和含卤素化合物进行硫化可以获得高温下优越的热稳定性和压缩永久变形小的硫化胶。缺点是伸长率较低, 硬度较大。

在树脂硫化体系中, 需要添加卤化物, 以便在树脂交联过程中起催化作用, 加快硫化速度。卤化物主要有氯化亚锡、氯化铁、氯化锌、*N*-溴化琥珀酰亚胺、二苯基溴代甲烷等。由于卤化物有腐蚀性, 用量不宜过多, 否则会腐蚀设备表面。

此外, 在用树脂硫化低不饱和度的 DCPD-EPDM 时, 必须要采用高温长时间硫化, 而硫化 ENB-EPDM 则可采用与硫黄硫化体系相同的温度硫化。

#### 5. 醌肟硫化体系和双马来酰亚胺硫化体系

三元乙丙橡胶可用醌肟硫化体系进行硫化, 硫化体系中需加入活性强的金属氧化物 (如氧化铅) 作活化剂。同时在对醌二肟中加入硫黄亦会产生有利的影响。在醌肟硫化体系中, 所用醌肟主要有对醌二肟 (GMF) 和对, 对'-二苯甲酰醌二肟。金属氧化物主要用  $Pb_3O_4$  和  $PbO_2$ 。醌肟与铅的氧化物的用量比大约为 6 : 10, GMF 与硫黄用量比约为 1.0 : 0.4~0.8。此外, 还可采用对, 对'-二苯甲酰醌二肟-过氧化物 (DCP) 和 GMF-氧化锌-EZ 硫化体系。醌肟硫化体系硫化的三元乙丙硫化胶具有比过氧化物硫化胶, 尤其是比硫黄硫化胶更为优越的耐老化性能。缺点是物理机械性能较差, 硬度偏高以及价格高等, 故醌肟硫化三元乙丙橡胶尚未在工业生产中普遍使用。

双马来酰亚胺体系亦可硫化三元乙丙橡胶。表5-34是树脂, 对醌二肟和双马来酰亚胺硫化三元乙丙橡胶的比较。

#### 6. 低温硫化

三元乙丙橡胶低温硫化可用异丙苯过氧化氢、枯烯过氧化氢、特丁基过氧化氢、蒎烷过氧化氢等作交联剂; 用松香酸钴、环烷酸钴、对醌二肟、二甲基丙烯酸乙 烯酯、*N,N'*-4, 4'-二苯基双马来酰亚胺等作共交联剂。低温交联主要在胶粘剂、防水卷材、胶布和喷涂材

表5-34 树脂、颜料和双马来酰亚胺硫化三元乙丙橡胶的比较

配方及性能	1	2	3
三元乙丙橡胶 (Dutral TER048)	100	100	100
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1	1	1
高耐磨炭黑	50	50	50
石蜡系油	20	20	20
促进剂 TBBS	0.2	—	—
对氯二酚 (GMF)	3	—	—
烷基酚醛树脂 (SP 1045)	—	3	—
双马来酰亚胺	—	—	3
过氧化物 DCP	—	—	0.3
硫化胶物理机械性能			
硫化条件, 180°C × min	60	60	15
拉伸强度, MPa	16.5	9.5	8.5
扯断伸长率, %	380	660	1100
200%定伸应力, MPa	11.2	3.4	1.3
200%拉伸变形, %	8	16	20
硬度 (邵尔A)	64	57	56

料等方面应用。典型配方见表5-35。

表5-35 低温硫化三元乙丙橡胶胶料的典型配方

配 方	用 量	配 方	用 量
ENB-EPDM	100	石蜡系油	30
氧化锌	5	环烷酸钴	0.1
快压出炉黑	50	促进剂 DPG	1
半补强炭黑	50	异丙苯基过氧化氢	7

## (二) 补强剂和填充剂

三元乙丙橡胶属非结晶橡胶, 如同丁苯橡胶一样, 若不加补强填充剂, 则硫化胶的拉伸强度很低, 约6~8MPa。因此, 一般情况下只有加补强填充剂才有使用价值。三元乙丙橡胶所用补强填充剂基本与其它通用橡胶所用补强填充剂相同。补强剂在三元乙丙橡胶中的补强效果主要决定于补强填充剂的粒子大小、比表面积、结构、表面化学性质及其在胶料中的分散度和结构化状况。其规律亦基本与在其他通用橡胶中的规律相同。三元乙丙橡胶可以较大量地充油和添加填充剂, 但充油过多, 由于硫化体系浓度降低和橡胶被稀释, 从而减慢硫化速度。因此充油多的胶料需要选用较高不饱和度的三元乙丙橡胶。各种补强填充剂对三元乙丙橡胶物理机械性能的影响见表5-36。

### 1. 炭黑

炭黑是三元乙丙橡胶主要的补强剂, 炭黑的性质对其混炼胶和硫化胶的性能有很大的影响。例如炭黑的粒子越细其硫化胶拉伸强度越高, 耐磨性能越好, 但回弹性差, 生热高; 炭黑的结构越高其混炼胶门尼粘度高, 硫化胶定伸应力高, 硬度大。炭黑的补强性能以细粒子

表5-36 各种补强填充剂对三元乙丙橡胶物理机械性能的影响

配 方	补强填充剂	200%定伸 应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	300%定伸 应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	拉伸强度 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	扯 断 率 伸 长 %	硬 度 (邵尔A)	回 弹 率 %
EPDM 100 炭 黑 150 软化剂 87.5 氧化锌 5 硬脂酸 1 促进剂 TMTS 1.5 促进剂 M 0.5 硫 黄 1.5 硫化条件160°C× 30min	MT 炭黑	1.4 (14)		7.6 (78)	80	42	47
	FT 炭黑	1.4 (14)		8.3 (85)	—	48	23
	SRF炭黑	3.7 (38)		10.7 (109)	539	56	36
	GPF炭黑	4.8 (49)		9.0 (92)	110	57	35
	FEF炭黑	5.2 (53)		8.3 (85)	350	62	31
	HAF炭黑	6.3 (64)		10.9 (111)	330	76	41
	ISAF-LS炭黑	3.2 (33)		12.7 (130)	640	66	22
	HAF-LS炭黑	4.0 (41)		12.2 (124)	540	68	24
EPDM 100 补强剂 50 软化剂 50 硬脂酸 1 促进剂TMTS 1.5 促进剂 M 0.5 硫 黄 1.5 硫化条件160°C× 45min	陶 土		2.8 (29)	8.7 (89)	820	40	32
	硅 酸 钙		4.2 (43)	8.2 (84)	640	65	36
	滑 石 粉		3.4 (35)	9.1 (93)	750	50	32
	钛 白 粉		2.9 (30)	11.1 (113)	710	51	29
	碳 酸 钙		2.5 (25)	11.3 (115)	790	49	29
	白 炭 黑		2.7 (28)	12.8 (131)	680	72	

的炉黑和槽黑为最好，其拉伸强度可高达29.4MPa (300kgf/cm<sup>2</sup>)，撕裂强度亦在4.9MPa (50kgf/cm<sup>2</sup>)左右，但从耐磨性能看，炉黑优于槽黑。表5-37是槽黑和炉黑性能的比较。表5-38是炭黑品种对过氧化物硫化体系乙丙橡胶胶料物性的影响。随炭黑用量增加其硫化胶拉伸强度、耐磨性能、门尼粘度、硬度、定伸应力均提高，但弹性、电阻率下降，而扯断伸长率出现一个最大值，即开始上升而后下降。乙丙橡胶除使用一般炭黑外，由于乙丙橡胶常用于制造电器制品，因而还需要使用导电性好的炭黑，如乙炔炭黑、导电炉黑等。图5-1~图5-6是几种导电炉黑的用量对三元乙丙橡胶性能的影响。

表5-37 炉黑和槽黑对三元乙丙橡胶补强性能的影响 (硫黄硫化体系)

炭 黑 品 种 性 能	槽 黑	炉 黑			热裂法炭黑
		超耐磨炉黑	高耐磨炉黑	快压出炉黑	
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	7.3(74)	12.3(125)	12.3(125)	11.0(112)	3.7(38)
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	30.4(310)	30.9(315)	24.5(250)	19.6(200)	8.2(84)
扯断伸长率, %	670	500	500	500	540

图5-1~5-6配方，

EPDM(Nordel 1440)100，炭黑变量，石蜡系油25，氧化锌5，硬脂酸1，促进剂 Tetrone A 0.75，促进剂 MBT 1，促进剂 TMTD 0.75，硫黄1.5

## 2. 白色填充剂

白色填充剂往往用于对机械强度要求不高的制品。在乙丙橡胶中可以高量填充。它们既

表5-38 炭黑品种对乙丙橡胶性能的影响

配方及性能	炭黑品种	高耐磨炉黑	通用炭黑	喷雾炭黑
DCPD-EPDM		100	100	100
硬脂酸		0.5	0.5	0.5
氧化锌		5	5	5
炭黑		60	80	100
癸二酸二辛酯		15	15	15
过氧化物 DCP		4	4	4
硫黄		0.5	0.5	0.5
合 计		185.0	205.0	225.0
硫化条件, 151°C × min		60	60	60
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		17.5(178)	10.0(102)	10.1(103)
伸 长 率, %		307	670	270
永久变形, %		4	12	2
硬度 (邵尔A)		61	47	70
225°C × 24h后饱和蒸汽				
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		0.98(10)	2.0 (20)	0.98(10)
伸 长 率, %		308	437	332
永久变形, %		10	20	10
硬度 (邵尔A)		65	58	67

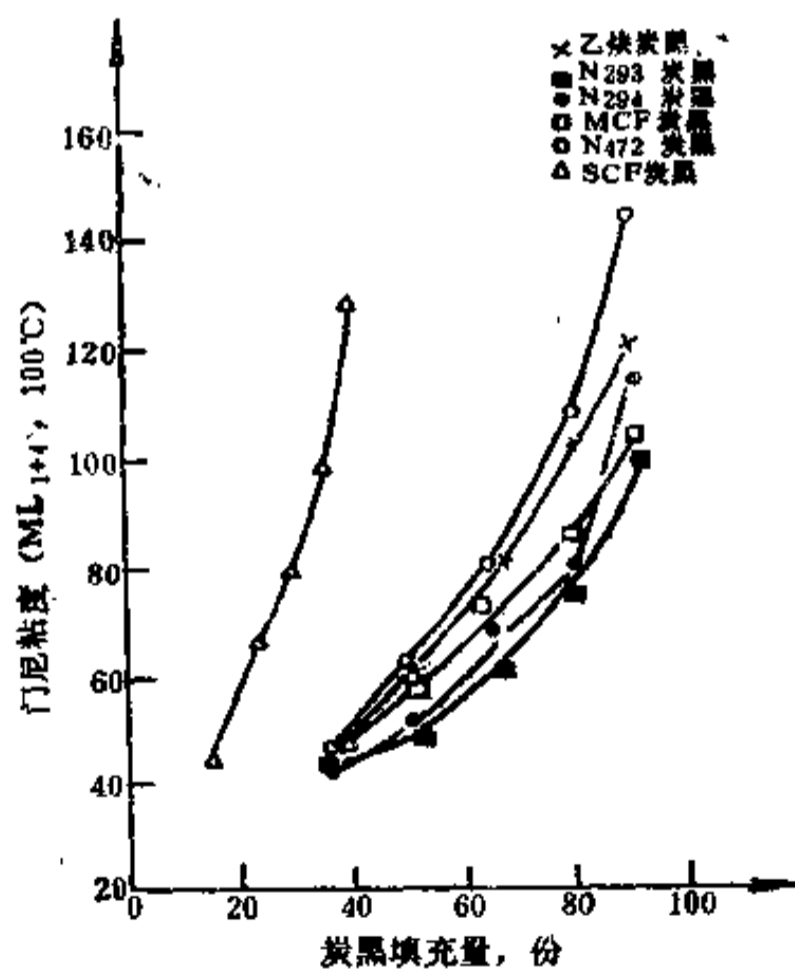


图5-1 不同炭黑用量EPDM的门尼粘度

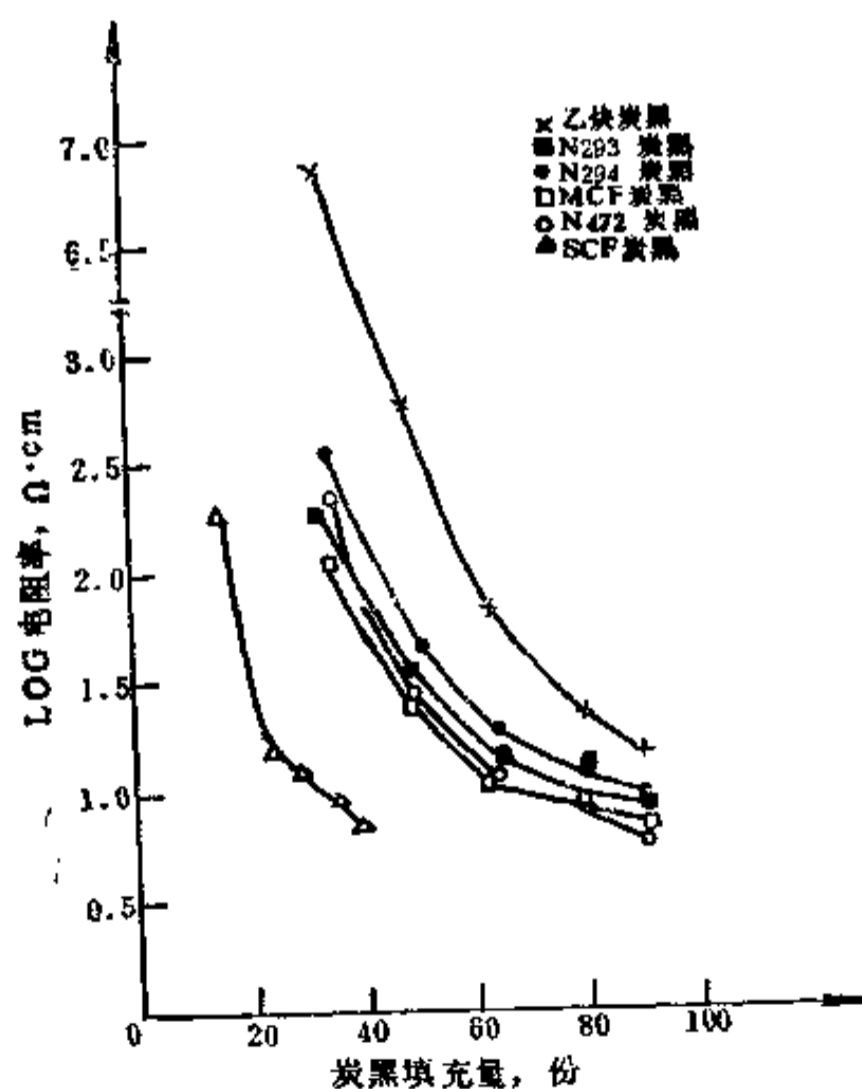


图5-2 不同炭黑填充量的EPDM电阻率

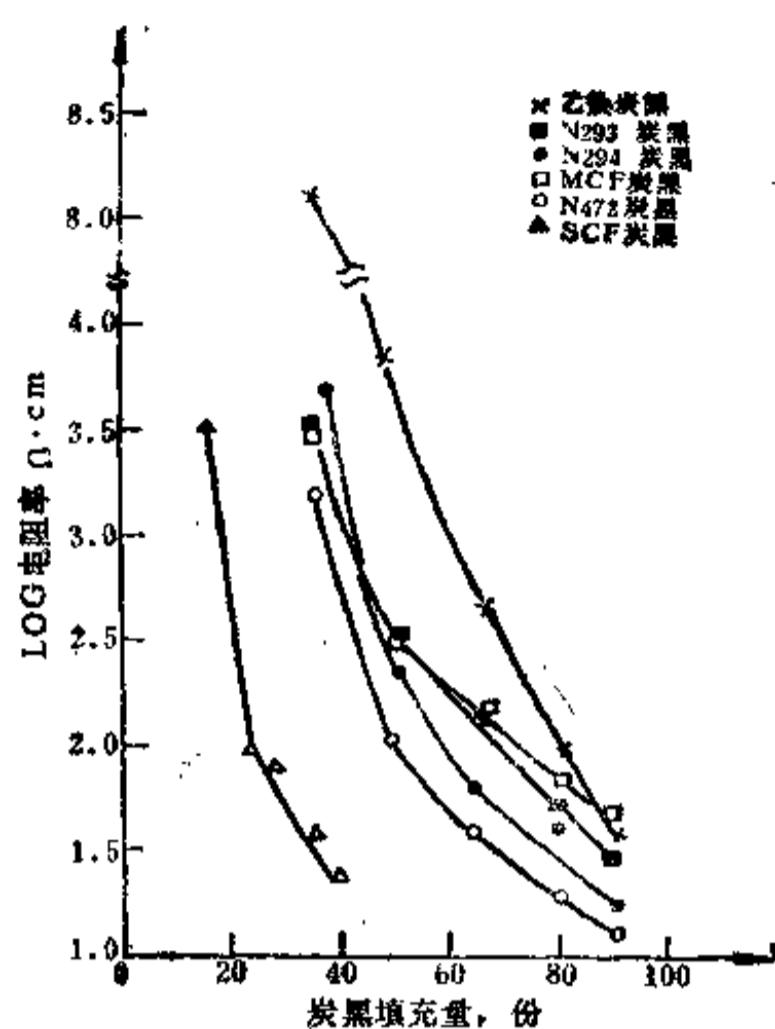


图5-3 不同炭黑填充量EPDM电阻率  
(伸长50%, 屈挠100次)

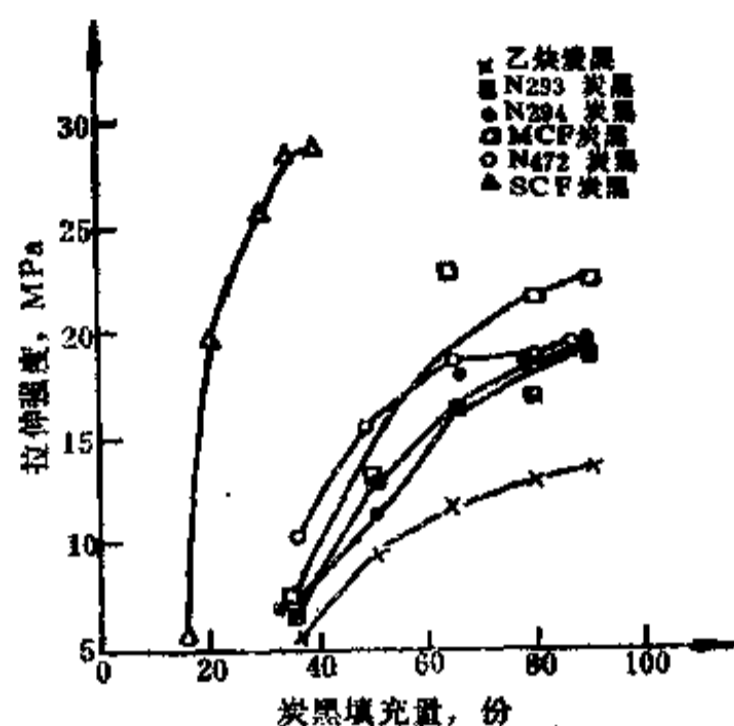


图5-4 不同炭黑用量EPDM拉伸强度

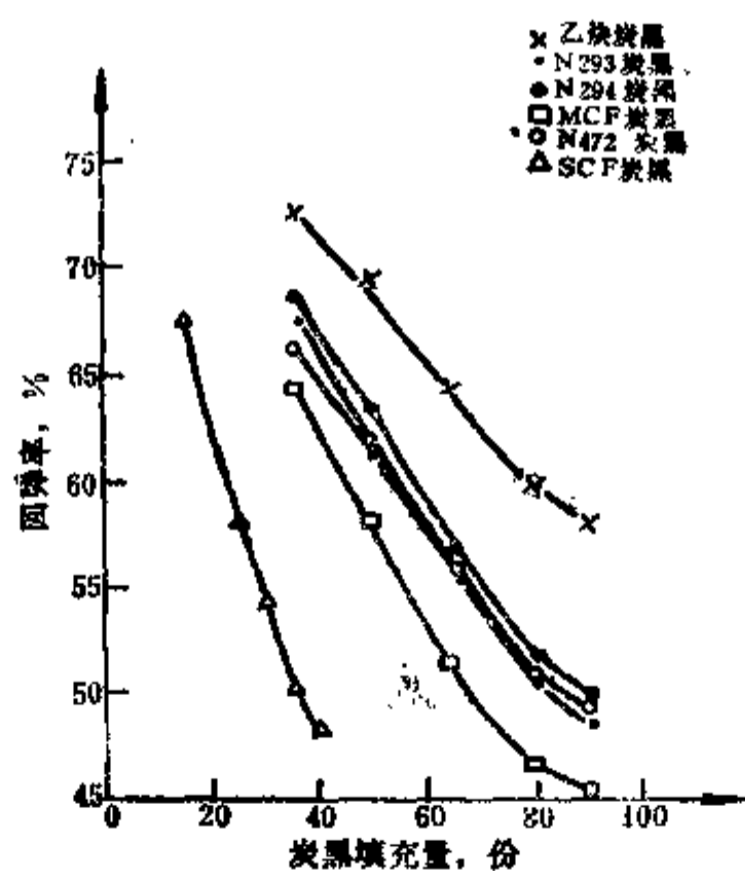


图5-5 不同炭黑用量EPDM的回弹率

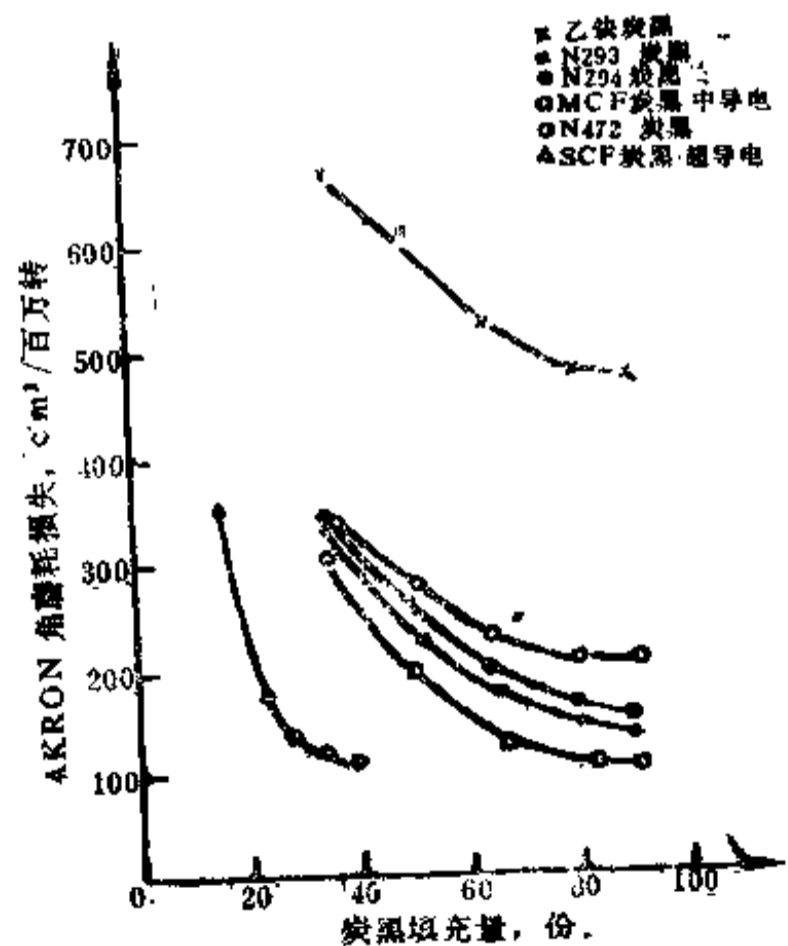


图5-6 不同炭黑用量EPDM的阿克隆磨耗

可用作填充剂，也具有一定的补强作用。

(1) 陶土 陶土具有一定的补强性能，其中煅烧陶土在乙丙橡胶中使用最多，也最为重要。特别广泛用于低、中、高电压电缆胶料中。

(2) 白炭黑 白炭黑是重要的白色补强剂，它赋予乙丙橡胶制品优异的物理机械性能和提高胶料与金属或纤维的粘着力。因白炭黑酸性较大，在用过氧化物硫化的胶料中，需加入一定量（2~4份）的乙二醇，以调节胶料的pH值，避免白炭黑与过氧化物之间产生有害的化学反应。同时因使用白炭黑的胶料压出性能不好，因此当用于压出制品时需与陶土并用。

(3) 碳酸钙 碳酸钙是最经济，使用最广泛的填充剂，分重质碳酸钙、轻质碳酸钙和活性轻质碳酸钙。重质碳酸钙主要作填充剂使用。轻质碳酸钙（即沉淀法碳酸钙）和活性轻质碳酸钙（表面经活性剂处理过的轻质碳酸钙）均具有一定的补强效果。由于碳酸钙与酸，甚至弱酸均能发生化学反应，故在与酸接触的制品中不能使用。

(4) 滑石粉和钛白粉 滑石粉对乙丙橡胶有一定补强作用。它与炭黑并用时，有助于炭黑在胶料中的分散，多用于耐酸、碱、热和绝缘制品。钛白粉主要起增容作用，以降低制品的成本，实际应用中一般与其它补强填充剂并用。各种白色填充剂在乙丙橡胶中的作用见表5-39。

表5-39 各种白色填充剂对乙丙橡胶的补强效果

性 能 \ 填 充 剂	白 炭 黑 70份	陶 土 104份	滑 石 粉 110份	钛 白 粉 150份	碳 酸 钙 108份
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	20.6(210)	12.8(130)	12.8(130)	5.5 (56)	2.6 (27)
100%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	1.6 (16)	1.5 (15)	2.5 (25)	1.1 (11)	0.72(7.3)
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.8 (39)	2.4 (24)	3.6 (37)	1.6 (16)	1.3 (13)
伸长率, %	740	720	690	620	450
硬 度 (邵尔A)	76	56	62	51	52
压缩永久变形, %	61	56	84	13	12

注：配方为EPDM 100，白色填料（如表所示），氧化锌 5，硬脂酸 1，操作油 20，促进剂TMTS 1.5，促进剂M 0.5，硫黄 1.5，  
硫化条件 153°C × 60min。

### 3. 硅烷偶联剂

适量的硅烷偶联剂加到含有补强填充剂的胶料中，可以增强填料与橡胶的反应，从而促进硫化胶的物理机械性能。硅烷偶联剂最早用于电绝缘制品中，可使制品的绝缘性能（即使在潮湿环境中）得到改善。目前，硅烷偶联剂在电缆以外的其它制品中亦获得好的效果。不同硫化体系所用硅烷偶联剂不同，对过氧化物硫化体系，最适合的偶联剂是乙烯基三（1-甲氧基-2-氧基）硅烷；对硫黄-促进剂硫化体系则推荐使用硫醇基丙基三甲基氧基硅烷。硅烷偶联剂还可直接加到补强剂中制成母炼胶使用。添加聚有机硅氧烷可以提高三元乙丙橡胶的物理机械性能和介电性能，如表5-40所示。

表5-40 聚有机硅氧烷对三元乙丙橡胶硫化胶性能的影响

性 能	原 胶 料	含硅氧烷胶料
拉伸强度, MPa	5.5	8
相对伸长率, %	900	550
经398K老化100h后老化系数		
按拉伸强度计	0.3	0.76
按相对伸长率计	0.02	0.55
体积电阻率, $\Omega \cdot m$		
原 始	$1 \times 10^{12}$	$9.7 \times 10^{12}$
经373K温度下增湿14天后	$3.5 \times 10^{10}$	$8.4 \times 10^{12}$
介电损耗角正切		
原 始	0.007	0.003
在373K温度下增湿14天后	0.010	0.004
介电常数		
原 始	2.7	2.6
在373K温度增湿14天后	2.7	2.9
击穿强度, MV/m		
原 始	31	34.3
在293K温度增湿14天后	19.7	33.5

注: 配方为三元乙丙橡胶 (CKЭПТ—40Л) 100, 硫黄0.4, DCP1.8, 氧化锌 5.0, 脱水高岭土 100, 聚有机硅氧烷 2.0。

### (三)增塑剂

目前广泛用于乙丙橡胶的增塑剂主要有石油系油, 包括芳香烃油、环烷油和石蜡油 (即链烷烃油) 三大类; 占马隆树脂; 松焦油; 酯类和低分子聚合物等。石油系油是乙丙橡胶最常用的增塑剂, 其性质见表5-41。

表5-41 石油系增塑剂的性质

增塑剂		芳 香 烃 油 (F·Aromax 70号)	环 烷 油 (F·Flex 2050N)	石 蜡 油 (F·Process R-400)	石 蜡 油 (D·Process PW380)
性 能		(F·Aromax 70号)	(F·Flex 2050N)	(F·Process R-400)	(D·Process PW380)
相对密度		0.8922	0.9009	0.8935	0.8769
苯 胺 点, °C		46.6	95.4	112.3	114.0
粘度, $m^2/s$ (cSt)					
37.8°C		$484.6 \times 10^{-6}$ (484.6)	$103.7 \times 10^{-6}$ (103.7)	$179.7 \times 10^{-6}$ (179.7)	$381.0 \times 10^{-6}$ (381.0)
98.9°C		$18.96 \times 10^{-6}$ (18.96)	$9.48 \times 10^{-6}$ (9.48)	$15.6 \times 10^{-6}$ (15.6)	$30.10 \times 10^{-6}$ (30.10)
折光指数 ( $n_D^{20}$ )		1.5603	1.4925	1.4913	1.4806
粘度重力常数		0.945	0.836	0.818	0.794
Rostler 分析	沥青, %	0.0	0.0	0.0	0.0
	氮基物, %	7.2	0.7	1.4	0.6
	第一亲酸物, %	25.4	5.7	9.9	0.7
	第二亲酸物, %	45.5	12.3	35.0	1.2
	饱和度, %	22.2	81.3	53.8	97.5
碳类型 分析	C <sub>A</sub> , %	39.0	5.5	6	0.0
	C <sub>N</sub> , %	29.0	39.0	29.5	27.0
	C <sub>P</sub> , %	32.0	55.5	64.5	73.0

采用什么类型增塑剂要根据所用硫化体系、成本、污染性、迁移性，以及所赋予胶料的加工性能、耐老化性能、硫化速度和硫化胶的其它物理机械性能来进行选择。

在石油系增塑剂中，环烷油是三元乙丙橡胶最常用的增塑剂。它与三元乙丙橡胶的相容性也是石油系增塑剂中最好的，而且价格和性能也适中，缺点是挥发分稍高。环烷油对过氧化物的交联效率有一定的影响，故在用过氧化物硫化体系时最好不用。

芳香烃油价格最低，但用在乙丙橡胶中胶料物理机械性能差，它会导致胶料耐紫外光照射及耐候老化性能下降。在硫黄硫化体系的胶料中含25份芳香烃油，交联密度下降甚微；当填充量更高时，交联密度则明显下降。芳香烃油与三元乙丙橡胶相容性好，可用于那些对硫化程度、耐老化性能和颜色稳定性要求不严的制品中，以降低胶料的成本。但在过氧化物硫化体系中不能使用。

石蜡油含挥发分最低，重量损失最小，填充石蜡油的胶料，压缩变形较小，但价格较贵，宜用于过氧化物硫化体系中。含有石蜡油的高乙烯含量的三元乙丙硫化胶，在低温使用时，石蜡油会渗出，故在这种情况下，适合与环烷油并用。

液体聚丁二烯亦可用作三元乙丙橡胶的增塑剂，而且在过氧化物硫化体系中，它还起着共交联剂的作用，因而可以改善成品的物理机械性能。癸二酸二辛酯（DOS）与三元乙丙橡胶有较好的相容性，混炼胶柔软，易于压延、压出，是良好的增塑剂，同时亦可改善三元乙丙橡胶低温屈挠性能。

#### （四）增粘剂

##### 1. 松香类树脂

该类包括脱氢松香酸（Galex G—75, Galex NxD, Galex W—100—D）和改性脱氢松香酸（Gatak GW—o）（这两种松香酸可直接加到胶料中，多用于医药制品和工业用胶带）、脱羧松香酸和改性脱羧松香酸以及歧化松香和松香等。但松香增粘剂常有延迟硫化作用的缺点。

##### 2. 聚萘烯树脂

它是一种 $\beta$ -萘烯聚合物，可作增粘剂和增塑剂使用。

##### 3. 石油树脂

主要是低分子聚丁二烯和聚丁烯等。

##### 4. 非反应性的烷基酚醛树脂

该类包括卤化烷基酚醛树脂和各种烷基酚醛树脂。最常用的是对叔辛基酚醛树脂、对叔丁基酚醛树脂、壬基酚醛树脂和不同烷基酚醛树脂等。这类增粘剂的增粘效果较好，但价格较高，焦烧时间缩短，可用于要求附着力较高的制品。

#### （五）防老剂

乙丙橡胶具有优越的耐老化性能，一般乙丙橡胶制品不需要加防老剂。但由于乙丙橡胶制品在空气中的极限使用温度为150℃，在此温度以上较长时期使用时，制品性能明显下降。因此乙丙橡胶制品在高温条件下使用时，需加入防老剂以进一步改善其耐老化性能。大多数情况下，防老剂是在含过氧化物硫化体系的乙丙橡胶胶料中使用。表5-42是几种防老剂对含氧化物硫化体系三元乙丙橡胶性能的影响。

表5-42 防老剂对含过氧化物硫化体系的三元乙丙橡胶胶料性能的影响

配 方 编 号	1	2	3	4	5
ENB-EPDM	100	100	100	100	100
加工助剂 Vanfre AP-2	2	2	2	2	2
氧化锌	5	5	5	5	5
石蜡油 (Sunpar 2280)	10	10	10	10	10
热裂法炭黑(N990)	40	40	40	40	40
快压出炉黑(N550)	25	25	25	25	25
过氧化物(VAROX)	6	6	6	6	6
防老剂 124	—	2	—	—	—
防老剂 RD	—	—	2	—	—
防老剂 Vanox Zmti	—	—	—	2	—
防老剂 Methyl	—	—	—	—	2
合 计	180	190	190	190	190
硫化胶物理机械性能					
硫化条件, 171°C × min	30	30	30	30	30
100%定伸应力, MPa	3.4	2.5	2.1	3.0	3.17
拉伸强度, MPa	12.6	14.6	14.6	13.9	12.6
扯断伸长率, %	210	300	320	230	210
硬 度	65	60	59	62	64
150°C × 70h 试管老化后					
定伸应力变化率, %	-67	+1	+3	+2	+8
扯断伸长率变化率, %	-24	+3	0	+22	+14
硬度变化	-4	+3	+3	+3	+1
150°C × 10d 试管老化后					
定伸应力变化率, %	-86	-4	-4	+1	+5
扯断伸长率变化率, %	-62	-3	-3	+22	+14
硬度变化	-1	+3	+5	+4	+1

### 三、加 工

#### (一) 塑炼

三元乙丙橡胶的塑炼效果差, 不象天然橡胶和丁苯橡胶那么易于塑炼。门尼粘度高的三元乙丙橡胶塑炼时, 由于分子链断裂, 门尼粘度有所下降。低门尼粘度的乙丙橡胶, 只是在塑炼初期门尼粘度稍有下降。因此三元乙丙橡胶不象天然橡胶那样需要专门进行塑炼, 只是在混炼前先将三元乙丙橡胶在低温下稍薄通即可。

#### (二) 混炼

三元乙丙橡胶可采用开炼机和密炼机混炼。但用密炼机混炼, 填充剂分散效果更好。

##### 1. 开炼机混炼

由于乙丙橡胶塑炼效果差, 缺乏粘着性, 不易“吃”炭黑, 不易包辊(或易包后辊), 故用开炼机混炼时应注意以下几点:

(1) 门尼粘度低的 ( $ML_{1+4}$ , 100°C 在 80 以下者) 可以用开炼机混炼, 门尼粘度高的用开炼机混炼较困难;

(2)混炼开始时采用窄辊距,先将生胶薄通10次左右,使其形成连续的包辊胶后再放宽辊距进行加料混炼;

(3)辊温应控制在60℃左右,前辊温度稍低于后辊;

(4)混炼高填充油和高填充剂的胶料时,可将油和填充剂先混合后再加到胶料中去,以改善混炼操作;

(5)硬脂酸易使胶料脱辊,宜在混炼后期加入。

此外,加入操作油能改善混炼胶操作性能。故充油乙丙橡胶的混炼工艺性能较好。

## 2.密炼机混炼

三元乙丙橡胶密炼机混炼应注意以下几点:

(1)容量应比正常容量高15%左右;

(2)温度要高些,以利于乙丙橡胶在高温下塑化,从而使配合剂易于分散均匀;

(3)填充剂用量高的胶料宜采用逆混法,填充剂用量低的胶料用一般混炼法较好。

### 逆混法

a.先加除硫黄和促进剂外的所有配合剂;

b.加生胶;

c.待配合剂完全混合均匀后排胶;

d.在开炼机上下片,冷却;

e.在开炼机上或温度低于100℃的密炼机中加硫化体系。

注:密炼机混炼时间视密炼机的类型(快速或慢速)及配方不同而异,以达到配合剂充分分散均匀为原则。

### 一般混炼方法

a.加生胶;

b.加硬脂酸、氧化锌、1/2填充剂、1/2软化剂和其它配合剂;

c.加1/2炭黑、1/2软化剂;

d.继续混炼至均匀、排胶;

e.在开炼机上下片、冷却;

f.在开炼机上或低于100℃的密炼机中加硫化体系。

## (三)压出

胶料压出性能往往是以胶料容易输送、压出速度快、压出物表面光滑以及形状、尺寸保持性好为标志。三元乙丙橡胶比一般橡胶容易压出,压出速度较快,压出物收缩小,但要控制好胶料的门尼粘度和压出温度。乙丙橡胶胶料门尼粘度(MLi+4,100℃)以40~60为佳。压出条件一般为:口型温度为90~140℃,机头温度80~130℃,机身温度60~70℃,螺杆采用通水冷却。

压出速度要适宜。压出速度太快,压出物口型膨胀大,表面粗糙,尺寸稳定性差。

乙烯含量高及分子量分布窄的三元乙丙橡胶压出工艺性能好。高填充配合的胶料亦有良好的压出性能,特别是填充高结构炉黑、快压出炉黑、通用炉黑、半补强炉黑、中粒子热裂法炭黑和细粒子热裂法炭黑等炭黑的胶料压出表面光滑。

白色填料以钛白、滑石粉、碳酸钙为最好,压出速度超过炭黑胶料。

## (四)压延

三元乙丙橡胶胶料需要通过压延制备各种规格胶片以及在织物上擦胶或贴胶。胶料门尼粘度、压延速度和温度均会影响压延物质量。压延温度过低容易产生气泡,压延物不平整,收缩大。一般压延温度应控制如下:上辊90~100℃,中辊90℃左右,下辊90~120℃。

## (五)模压

三元乙丙橡胶高温流动性较好,故制造模压制品时没有什么困难。但制造结构复杂的模制品时,要在模型关键部位钻些气眼以排出窝藏的气体,避免制品产生气孔缺陷或表面发粘

等。用过氧化物硫化的胶料热撕裂性能差，配方中应采用少量硫黄作共交联剂以改善其热撕裂性能，同时脱模时应特别小心。

#### (六)粘贴成型

乙丙橡胶缺少活性基团，内聚能低，分子链段扩散性极小，加上胶料容易喷霜，给粘贴成型工艺，尤其是制造多层结构的制品如轮胎胎侧、输送带、屋顶材料、胶辊、衬里等带来较大的困难。一般可以采取：①保持需粘合表面新鲜不被污染或用化学溶液或溶剂处理需粘合的表面，尤其是对已喷霜的表面必须先用溶剂处理；②在需粘合的表面涂胶粘剂；③提高粘合部位的温度、压力和平整度；④与其它含活性基团的高聚物并用；⑤在胶料中加5~10份增粘剂；⑥适当提高增塑剂的用量。⑦采用中间层胶或涂胶液等办法来提高粘合力。其中比较简单有效地提高粘合力的办法是提高温度和压力（见表5-43）以及添加增粘剂。不同增粘剂对自粘性的影响见表5-44。

表5-43 贴合温度和压力对三元乙丙橡胶自粘性的影响

胶片温度, °C	贴合压力, MPa	剥离力, g/2.5cm	胶片温度, °C	贴合压力, MPa	剥离力, g/2.5cm
40	0.392	很小	60	0.785	1600~1620
40	0.589	很小	80	0.392	1450
40	0.785	很小	80	0.582	胶断
60	0.392	1250~1450	80	0.785	胶断
60	0.589	1450~1550			

表5-44 几种增粘剂对三元乙丙橡胶自粘性的影响

增粘剂类型	剥离力, g/73mm	增粘剂类型	剥离力, g/73mm
非反应性烷基酚醛树脂	>1000	古马隆树脂	310
非芳香族石油系树脂	810	二甲苯树脂	270
聚砜树脂	480	松香	350

非反应性烷基酚醛树脂增粘效果较好，但同时也使硫化胶物理机械性能下降，如弹性下降，永久变形增大，硫化速度减慢。

提高乙丙橡胶的粘合力除加增粘剂外，还可在胶料中加由胶粘剂 RE、胶粘剂 A 和白炭黑或胶粘剂 RH、胶粘剂 A 和白炭黑组成的粘合体系（也有单用胶粘剂 RH 的），其中白炭黑要选用沉淀法活性白炭黑。此法的缺点是价格较高。

#### (七)硫化

三元乙丙橡胶制品和其它橡胶制品一样，可以采用硫化罐硫化（包括蒸汽硫化和热空气硫化）、平板硫化机硫化、模压、传递模压和注射模压硫化、连续硫化（包括熔融盐浴硫化和超高频硫化）以及低温长时间硫化（即自然硫化）等。

三元乙丙橡胶在高温下易于流动和充满模型，硫化后易脱模。一般硫化温度在 150~170°C，特殊情况下硫化温度可更高，如三元乙丙橡胶胶料在温度高达 250°C 的熔融盐浴中短时间硫化时，其硫化胶的物理机械性能无明显下降。三元乙丙橡胶一般硫化方法与其它橡胶

的硫化方法相同，不再赘述。较特殊的方法有以下几种。

### 1. 连续硫化

二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶均宜于连续硫化。较典型的是应用在电线、电缆生产中。

图5-7是熔融盐浴连续硫化过程示意图。

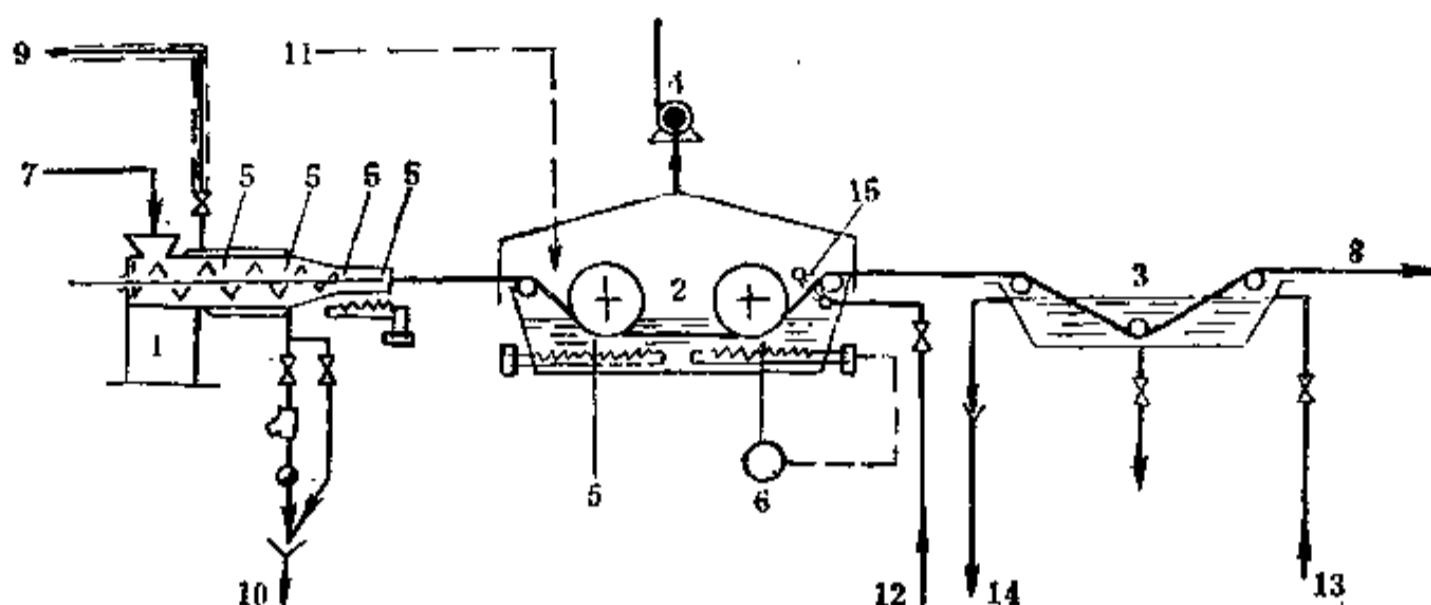


图5-7 熔融盐浴连续硫化过程示意图

1—压出机；2—硫化槽；3—冷却槽；4—油漆汽泵；5—温度指示器；6—温度控制器；7—脱料入口；8—压出物接取；9—蒸汽入口；10—蒸汽出口；11—共熔盐混合物；12—压缩空气；13—水入口；14—水出口；15—压出物除尘用环形喷嘴

熔融盐组成举例如下（重量百分数）

$\text{KNO}_3$  53%，  $\text{NaNO}_2$  7%，  $\text{NaNO}_3$  40%

熔融盐浴温度范围一般为190~250℃，温度波动范围在±2℃之内。采用熔融盐浴连续硫化的优点如下：

(1) 生产效率高，在非常高的温度下硫化时间很短，如在250℃下只需30~60秒的硫化时间；

(2) 压出产品的长度不受限制，不必贮存半成品；

(3) 没有氧化作用，使其能用于那些要求必须在无空气情况下硫化的胶料，如过氧化物硫化体系胶料的硫化；

(4) 可以生产空心、含金属芯压出制品和由实心及微孔部件组成的复合压出制品；

(5) 生产工艺简单，耗费劳动力少。

连续硫化的缺点是压出尺寸受限制，当用于复杂形状或薄壁压出制品时，可能在通过熔融液体时发生变形；生产厚壁制品时大于1cm，则所需硫化时间长；对那些不耐高温的橡胶制品不能使用。同时由于缺乏内压，当胶料中存在气体、水分和挥发性物质时容易产生气泡，因而配合剂需经脱水、脱挥发物处理，或使用真空压出机，致使成本明显增加。

连续硫化工艺要求胶料具有好的热稳定性，故二元乙丙橡胶或三元乙丙橡胶、充油或非充油乙丙橡胶均适于连续硫化。为了改善连续硫化的乙丙硫化胶的弹性，可与10~20重量份的顺丁橡胶和异戊橡胶并用，但其并用体系要用过氧化物进行硫化以实现共硫化。增塑剂宜用石蜡油。

### 2. 超高频硫化（微波硫化）

超高频（UHF）硫化是用超高频电波使胶料发生感应生热而进行交联的。超高频硫化：

近年来发展较快,用于胶带及工业制品等。表5-45是用超高频硫化的透明乙丙橡胶配方及性能的一个例子。

表5-45 微波硫化透明三元乙丙橡胶胶料的配方和性能举例

配 方 及 性 能	指 标	配 方 及 性 能	指 标
EPDM	100	促 进 剂 DPTTS	1
硬 脂 酸	1	促 进 剂 TMTD	1
氧 化 锌	20	促 进 剂 END-75	0.7
二氧化钛	10	硫 黄	2
胶体二氧化硅	220	UHF硫化后物理机械性能	
聚乙烯乙二醇(聚乙二醇4000)		拉伸强度, MPa	6.5
硫醇硅烷(A 189)	1	扯断伸长率, %	350
石 蜡 油	90	200%定伸应力, MPa	4.5
氧化钙(Caloxol W-3)	10	硬度(邵尔A)	52
促进剂 MBT	1.5		
促进剂 PZ	1.5		

#### 四、并 用

三元乙丙橡胶可以与丁基橡胶、高不饱和度的二烯烃类橡胶和塑料等高聚物并用,以达到性能上取长补短,改善加工工艺性能,降低成本和开拓新的应用领域之目的。其并用体系广泛应用于轮胎、汽车部件、建筑材料和各种工业橡胶制品。

##### (一)并用原则

三元乙丙橡胶与大多数高聚物不相容,并用后不是形成均相体系,而是形成微观或亚微观多相体系。要使并用胶具有优良的物理机械性能,就要使共混后的并用胶能形成微观或亚微观的多相均匀体系,硫化时在相间界面层中形成交联横键,并在同一时间内并用体各橡胶相均达到最佳硫化程度。为此在乙丙橡胶与其它高聚物并用时应着重考虑以下几方面。

(1)选择与欲并用的高聚物相容性和共硫化性好的三元乙丙橡胶。原则上,化学结构、溶解度参数、表面张力、粘度和分子扩散等方面相近的高聚物相容性好,交联效率相近的高聚物共硫化性好。实践说明共硫化性比相容性对并用胶性能更为重要。三元乙丙橡胶的交联效率取决于第三单体的类型和含量。DCPD-EPDM硫化速度慢,在用硫黄硫化体系硫化时,只能与低不饱和度的丁基橡胶和塑料并用,而不能与高不饱和度的二烯烃橡胶并用。而 ENB-EPDM 具有宽广范围的不饱和度(碘值为 6~26),可以与低不饱和度或高不饱和度的高聚物并用。

(2)选择适合的硫化体系及其添加方法。由于采用硫黄硫化体系时,硫黄和促进剂在各种橡胶中的溶解度是不同的,也就是在并用胶各橡胶相中的分布是不同的。为了获得硫黄和促进剂在各橡胶相中合理分布,硫化体系的选择十分重要。一般硫黄和促进剂在二烯烃橡胶相中的溶解度大于乙丙橡胶,因此在乙丙橡胶与二烯烃类橡胶并用时,除选用在三元乙丙橡胶和二烯烃类橡胶的溶解度差别小的促进剂外,同时还要着重考虑选择那些适合于乙丙橡胶的促进剂,才有利于改善并用胶的共硫化性。表5-46是硫黄在并用胶中的分配系数。图5-8是各种促进剂在不同橡胶中的溶解度。硫化体系的加入方法亦对并用胶的性能有一定的影响。

表5-46 硫黄在并用胶中的分配系数

并用体系	分配系数	
	40℃	80℃
EPR/IIR, 50/50	9	1.2
NR/EPDM, 50/50	4	2.5
SBR/EPDM, 50/50	3.6	3.0
CR <sup>②</sup> (GN)/EPDM, 50/50	3.6	3.0
BR/EPDM, 50/50	2.8	1.5

①K为在A中的溶解度与在B中的溶解度之比。  
②在CR (GN) 中的溶解度是在50℃时测定。

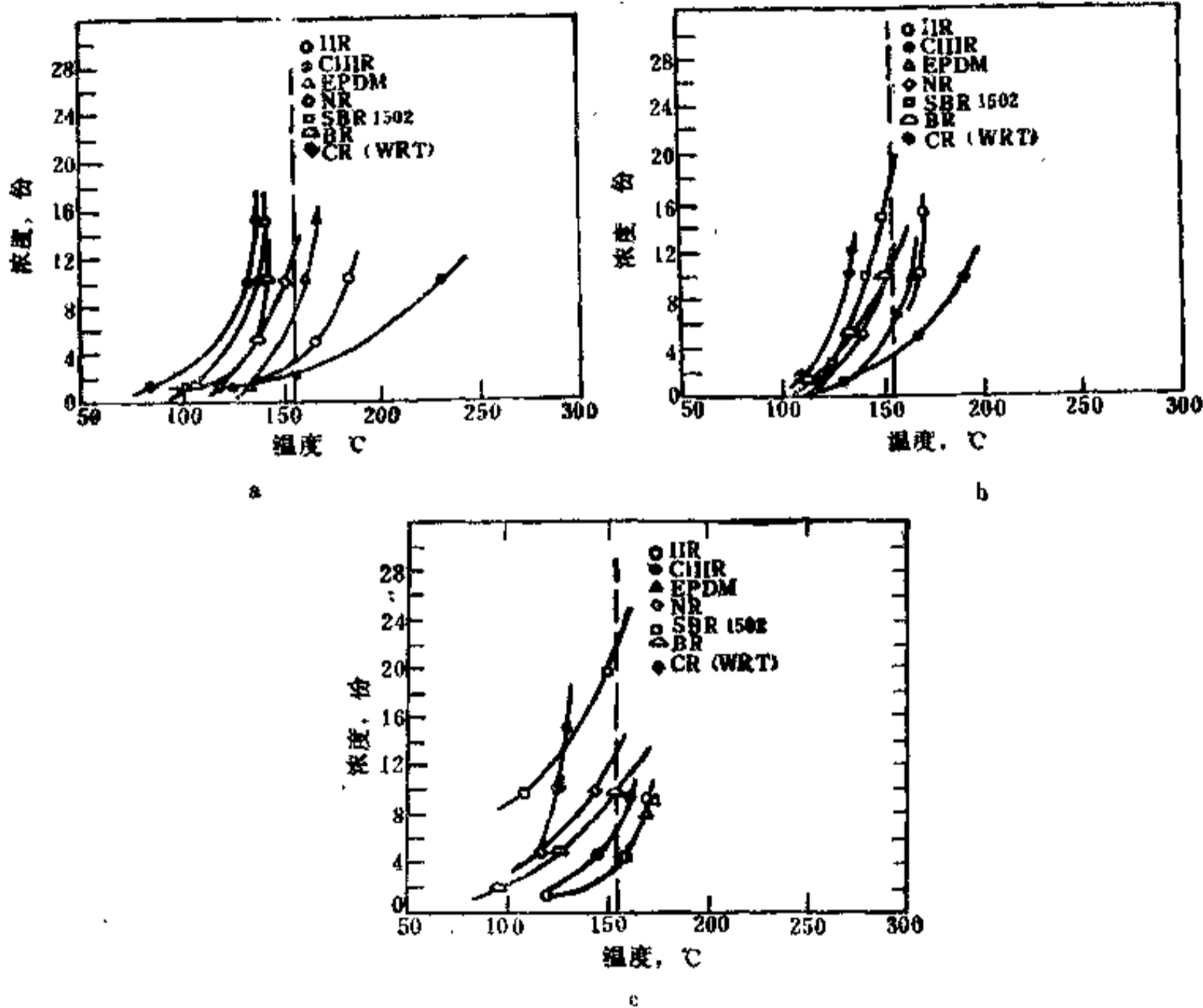


图5-8 促进剂在各种橡胶中的溶解度  
a—促进剂TT在各种橡胶中的溶解度；  
b—促进剂DM在各种橡胶中的溶解度；  
c—促进剂DOTG在各种橡胶中的溶解度

(3) 填充剂在各橡胶相中的均匀分布。填充剂在并用胶各橡胶相中的分配是不均匀的。不饱和度越小和极性越低的橡胶相对炭黑的亲和性越小，即大多数炭黑是分布在不饱和度高和极性高的橡胶中，炭黑在各种橡胶中的分配顺序如下：

$BR > SBR > CR > NBR > NR > EPDM > IIR$

由于填充剂在并用胶各橡胶相中的不均匀分配，造成并用橡胶硫化胶物理机械性能的下

降。解决的办法是将大部分填充剂先加到不饱和度低及极性低的橡胶中制成母炼胶，然后加欲并用的橡胶，再加剩余的小部分炭黑，并继续按一般方法混炼。实践证明，这种方法对改善填充剂在并用胶各橡胶相中的均匀分布是有效的，从而可以提高并用胶的物理机械性能，见表5-47。

表5-47 炭黑加入方法对丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用胶性能的影响

性 能	高耐磨炉黑① (ПМ-75)				中超耐 磨炉黑① (ПМ-100)	槽法炭黑② (ДГ-100)
	炭 黑 加 入 方 法					
	全 部 炭 黑		2/3炭黑在EPDM中, 1/3炭黑在并用胶中			
	在并用胶中	在EPDM中				
100%定伸应力, MPa	4.0	4.6	4.8	2.2	6.5	7.7
拉伸强度, MPa	13.5	13.1	14.6	8.3	13.6	12.4
扯断伸长率, %	200	280	350	570	430	450
屈挠疲劳寿命, 千次 (100°C, $\delta = 30\%$ )	184	86	203	94	86	230

①硫化条件: 160°C × 15min。

②硫化条件: 160°C × 25min。

(4) 采用改性剂改善并用胶的共硫化性。可以采用在并用胶中能在两相界面上形成化学键的各种改性剂以改善并用胶的共硫化性，例如 *N*-1-羟基-2,2,2-三氯乙基甲基丙烯酸酰胺 (OTXMA) 可改善异戊橡胶/三元乙丙橡胶共硫化性。

## (二) 并用体系

### 1. 三元乙丙橡胶与丁基橡胶并用

三元乙丙橡胶与丁基橡胶有较好的相容性和共硫化性，两者能以任何比例并用，其物理机械性能呈加和性。少量的丁基橡胶加到三元乙丙橡胶中可以改善三元乙丙橡胶的气密性，少量的三元乙丙橡胶加到丁基橡胶中则可以改善丁基橡胶的加工性能（使压出表面光滑、减少停放时折叠处变薄），提高丁基橡胶的耐压缩变形、耐老化、耐磨及动态性能，改善丁基橡胶与填充油和炭黑的相容性。由于丁基橡胶老化降解变软，乙丙橡胶老化交联变硬，故并用三元乙丙橡胶还可改善丁基橡胶的抗硫化返原性能，从而提高丁基橡胶的硫化温度。缺点是降低丁基橡胶的粘着性和气密性，因而在丁基橡胶内胎中三元乙丙橡胶的并用量应在30份以下。三元乙丙橡胶/丁基橡胶并用胶大多采用硫黄硫化体系和树脂硫化体系进行硫化。

由于丁基橡胶不饱和度低，从经济观点和耐臭氧老化性能好出发，可采用 DCPD-EPDM 与之并用。如要求诸如耐热等特殊性能时，亦可使用低不饱和度的 ENB-EPDM，但价格较高。表5-48是不同种类和不同并用比的三元乙丙橡胶/丁基橡胶并用胶性能的比较。三元乙丙橡胶/丁基橡胶并用胶广泛用于制造轮胎内胎、屋顶胶片、防水胶片、耐热输送带、耐热胶辊、耐热胶管和传递模压制品等。

(3) 将硫黄和促进剂（除氧化锌外）先加到三元乙丙橡胶中进行热处理，在三元乙丙橡胶中形成悬挂硫（P-EPDM）再与天然橡胶互混，可以改善并用胶的共硫化，从而明显地提高并用胶的物理机械性能。也可将三元乙丙橡胶的苯溶液在次氯酸叔丁酯或其它卤素给予体

表5-48 三元乙丙橡胶/丁基橡胶并用胶性能

并用体系		DCPD-EPDM (301)/IIR				ENB-EPDM(501)/IIR				IIR(301)
并用比例		100/0	75/25	35/65	25/75	100/0	75/25	35/65	25/75	0/100
硫化胶性能(160°C)	时间 min									
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	10	12.8 (130)	13.4 (137)	12.8 (130)	13.4 (137)	9.8 (100)	9.9 (101)	11.6 (118)	11.6 (118)	12.9 (131)
	20	16.5 (168)	14.4 (147)	12.5 (127)	13.6 (139)	9.5 (97)	9.7 (99)	10.9 (111)	11.8 (120)	11.3 (115)
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	10	4.1 (42)	4.6 (47)	4.3 (44)	4.0 (41)	2.8 (90)	2.7 (78)	5.9 (60)	5.1 (52)	3.3 (34)
	20	6.5 (66)	6.3 (64)	6.0 (61)	6.2 (63)	—	—	7.5 (76)	6.6 (67)	4.5 (46)
扯断伸长率, %	10	830	780	750	770	350	380	520	570	740
	20	670	620	580	590	300	340	420	500	630
硬度(JISA)	10	67	54	60	50	67	65	60	54	46
	20	61	60	57	56	68	65	61	57	49
耐臭氧(发生龟裂时间), h										
570ppm 伸长40%		>80	>80	>80	>80	>80	>80	5	—	1
50 ppm 伸长50%		>200	>200	>200	>200					6~10
耐热性能(130°C×96h)		—	—	—	—	70~100	70~100	70~100	70~100	
拉伸强度变化率, %		-15	-19	-21	-29	+7	-6	-10	-10	-35
扯断伸长率变化率, %		-60	-59	-51	-46	-50	-44	-31	-31	-16
硬度变化		+4	+8	+8	+3	+6	+6	+6	+0	0

注: 配方为橡胶 100, 操作油 20, 通用炉黑 60, 氧化锌 5.0, 硬脂酸 1.0, 促进剂TMTD 1.5, 促进剂0.5, 硫黄1.5。

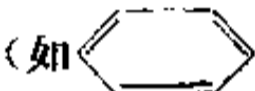
(如 -SCl) 存在下与二硫代吗啡啉 (DTDM) 或促进剂 MBT 反应生成接枝三元乙丙橡胶。由于三元乙丙橡胶生成具有硫化活性的侧挂基团, 从而与天然橡胶有良好的共硫化性。如表5-49所示。

表5-49 接枝与未接枝三元乙丙橡胶对三元乙丙橡胶/天然橡胶并用胶性能的影响

配方及性能	未接枝	接枝
三元乙丙橡胶 (EPcar 585)	70	—
三元乙丙橡胶 (EPcar 585与DTDM接枝)	—	70
天然橡胶	30	30
通用炉黑	55	55
环烷烃油	25	25
氧化锌	10	10
硬脂酸	1	1
促进剂 DBTS	0.8	—
促进剂 TMTD	0.8	—
硫黄	1.5	—
硫化胶性能 (150°C下硫化至 $T_{90}$ )		
拉伸强度, MPa (lbf/in <sup>2</sup> )	6.76(980)	—
300%定伸应力, MPa (lbf/in <sup>2</sup> )	5.17(750)	12.47(1810)
扯断伸长率, %	460	410
疲劳升温 ( $\Delta T$ ), °C	57.8	34.4

(4)制成炭黑母炼胶。为进一步提高并用胶的物理机械性能,可采用先将大部分炭黑加到与炭黑亲和性小的三元乙丙橡胶中制成母炼胶,再与天然橡胶并炼的方法以改进炭黑在天然橡胶和乙丙橡胶相中的分布均匀性。

三元乙丙橡胶与天然橡胶的并用胶主要用于制造黑、白胎侧、海绵制品、密封制品及其它工业橡胶制品。表5-50是天然橡胶和天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶做自行车胎白胎侧性能的比较。

表5-50 天然橡胶与天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶自行车白胎侧配方与性能

配 方 编 号	1	2
NR	100	75
DCPD-EPDM	—	25
氧化 锌	35	35
钛 白 粉 (A-100)	35	35
轻质碳酸钙	20	20
变压器油	8.3~8.35	8.3~8.35
防 老 剂 MB	8.3~8.35	8.3~8.35
防 老 剂 264	8.3~8.35	8.3~8.35
促 进 剂 NOBS	1.5	1.5
促 进 剂 TMTD	0.1~0.15	
硫 黄	2	2
硫化胶物理机械性能		
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	26.6(271)	18.6(190)
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.7(48)	4.8(49)
扯断伸长率, %	656	590
永久变形, %	23	41
硬 度 (邵尔A)	49	60
天候老化 (开始出现裂纹), d	2	11~15

为改善天然橡胶/三元乙丙橡胶胎侧胶的动态性能和粘着性能,可采用天然橡胶/三元乙丙橡胶/氯丁橡胶并用胶体系:为了改善胎侧屈挠性能,可采用天然橡胶/三元乙丙橡胶/丁二烯橡胶并用胶体系。表5-51是天然橡胶/氯丁橡胶/三元乙丙橡胶三元并用体系胎侧胶的例子。

### 3. 氯化丁基橡胶/三元乙丙橡胶并用

三元乙丙橡胶与氯化丁基橡胶亦能以各种比例相容,能用硫黄-氧化锌体系进行共硫化。加入氯化丁基橡胶可以改善并用胶的动态性能和耐屈挠性能。氯化丁基橡胶/三元乙丙橡胶二元并用胶和氯化丁基橡胶/天然橡胶/三元乙丙橡胶三元并用胶多用于胎侧胶和覆盖胶条。表5-52是上述二元和三元并用胶性能的比较。

### 4. 三元乙丙橡胶与氯丁橡胶并用

三元乙丙橡胶与氯丁橡胶并用,可以提高氯丁橡胶的耐臭氧、耐化学腐蚀、耐蒸汽、耐压缩变形和耐低温屈挠性能,改善氯丁橡胶的电性能、颜色稳定性,增加油及炭黑的填充量,从而降低氯丁橡胶制品成本。并用乙丙橡胶的缺点是降低了氯丁橡胶耐油性和定伸应

表5-51 天然橡胶/氯丁橡胶/三元乙丙橡胶并用胶白胎侧胶配方与性能

配方	NR	50	受阻双酚	1.0
	CR	20	促进剂 DPG	0.3
	EPDM	30	氧化镁	0.8
	硬脂酸	1.0	促进剂 CZ	1.3
	氧化锌	50	硫黄	1.9
	二氧化钛	35	聚 兰	0.2
混炼胶性能				
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)		57		
门尼焦烧 (MS, 135°C).min		6.5		
硫化仪 (160°C)				
TS2, min		2.75		
TC90, min		5.6		
硫化胶物理机械性能 (160°C × 15min)				
拉伸强度, MPa		13.6		
300%定伸应力, MPa		4.3		
扯断伸长率, %		520		
硬度 (邵尔A)		55		
撕裂强度 (口型c, 100°C), kN/m		20.8		
古德里奇 (23°C, 30min) 升热, °C		26		
德墨西亚屈挠 (拉伸70%, 屈挠至断裂), 千次		193		

表5-52 CIR/EPDM与CIR/NR/EPDM并用胶性能比较

CIR (1068)	—	15	20	25	30
EPDM	25	20	20	20	20
NR (1号烟片)	75	65	60	55	50
硫化体系	A	B	B	B	B
硫化胶性能 (153°C × 30min)					
硬度 (邵尔A)	63	53	54	54	57
300%定伸应力, MPa	8.6	6.5	6.5	6.6	6.9
拉伸强度, MPa	11.9	11.9	11.2	10.5	11.2
扯断伸长率, %	430	490	490	450	470
耐臭氧性 (静态, 伸长20%, 38°C)					
50pphm应力松弛24小时见到龟裂的时间, h	500*	148	500*	500*	500*
德墨西亚屈挠试验机, (180°~60°, 70°C 300r/min) 见到龟裂的时间, h	1	<46	24	138*	138*
耐臭氧性 (动态, 伸长25~50%, 38°C)					
50pphm, 30r/min) 见到龟裂的时间, h,	0.5	1	1	16	30

注: 基本配方为生胶 100, 低结构高耐磨炭黑 20, 中粒子热裂法炭黑 60, 石蜡油 (Flexon 840) 10, 石蜡 (Sunolite 127号) 8, 硬脂酸 1;

硫化体系 A. 氧化锌 5, 硫黄 1.0, 促进剂 TMTDS 0.2 促进剂 MBTS 1.5;

B. 氧化锌 5, 硫黄 0.5, 硫化剂 Vultac 5 (烷基苯酚二硫化物) 1.25, 促进剂 MBTS 0.75。

力。不同并用比例的三元乙丙橡胶/氯丁橡胶并用胶的性能见表5-53和表5-54。三元乙丙橡胶与氯丁橡胶并用胶广泛用于需要抗臭氧和耐热性能较好, 而耐油性能要求不高的汽车零件、胶辊和其它工业制品。

表5-53 三元乙丙橡胶/氯丁橡胶并用比例对并用胶性能的影响

配 方 编 号	1	2	3	4	5
EPDM(Vistalon 6505)	100	75	50	25	0
氯丁橡胶(W型)	6	25	50	75	100
环烷油	30	27.5	25	22.5	20
邻苯二甲酸二辛酯	—	2.0	3.0	4.0	5.0
防老剂D	—	—	1.5	2.0	3.0
氧化镁	—	1.0	2.0	3.0	4.0
硫化胶物理机械性能(153°C×10min)					
硬度(邵尔A)	70	70	69	68	68
100%定伸应力, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	3.17(460)	3.38(490)	3.86(560)	3.72(540)	4.48(650)
拉伸强度, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	14.69(2130)	13.93(2020)	12.62(1830)	14.13(2050)	16.55(2400)
扯断伸长率, %	465	385	305	325	295
抗臭氧性能, 按ASTM规定(伸长20%, 臭氧浓度100pphm)					
出现1级裂口时间, h	>100	>100	>100	>100	12
耐油性能(体积膨胀), % (100°C×70h, ASTM3号油)	138	132	128	103	51
Bell脆性温度, °C	-68	-64	-52	-48	-46
压缩永久变形(B, 153°C×35min), %					
70°C×22h	11	13	14	10	11
-34°C×24h	46	55	61	68	80

注: 基本配方为快压出炉黑 60, 半补强炉黑 50, 硬脂酸 1, 氧化锌 5, 促进剂TMTD 0.6  
促进剂NA-22 0.5, 硫黄1.0, 促进剂TMTM 0.3促进剂 MBTS 1.0。

表5-54 三元乙丙橡胶/氯丁橡胶并用胶胶料性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
ENB-EPDM(Vistalon 6505)	100	50	0	100	50	0
氯丁橡胶(W)	0	50	100	0	50	100
环烷油	30	30	30	30	30	30
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬质陶土	100	100	100	—	—	—
软质陶土	—	—	—	100	100	100
氧化镁(Maglite D)	—	2.0	4.0	—	2.0	4.0
防老剂D	—	1.0	2.0	—	1.0	2.0
促进剂D	2.0	1.0	—	2.0	1.0	—
促进剂TMTD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂NA-22	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.0	1.0	—	1.0	1.0	—
促进剂MBTS	1.0	1.0	—	1.0	1.0	—
促进剂TMTM	0.3	0.3	—	0.3	0.3	—
硫化胶物理机械性能(153°C×35min)						
硬度(邵尔A)	60	60	50	60	55	50
100%定伸应力, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	1.59(230)	1.73(250)	1.79(260)	2.14(310)	1.93(280)	1.73(250)
300%定伸应力, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	1.65(240)	2.83(410)	3.59(520)	3.38(490)	3.31(480)	3.31(480)
拉伸强度, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	15.72(2280)	15.03(2180)	14.20(2060)	13.58(1970)	12.96(1880)	12.89(1870)
扯断伸长率, %	720	720	880	720	760	880

### 5. 三元乙丙橡胶与丁腈橡胶并用

丁腈橡胶是一种具有优良耐油、耐磨、耐压缩变形的在工业橡胶制品中广泛应用的特种合成橡胶，但其耐臭氧、耐候等性能较差。并用乙丙橡胶可提高其耐候、耐臭氧、耐低温性能以及改善动态疲劳和介电性能，但也有降低丁腈橡胶耐油性的缺点。三元乙丙橡胶/丁腈橡胶并用胶配合适当，在实际中可以代替氯丁橡胶使用。在具有相近耐油性的情况下，并用胶比氯丁橡胶具有更好的加工性能、贮存稳定性、模具耐腐蚀性、耐臭氧、耐低温、耐水和动态性能。但阻燃性能较氯丁橡胶差。表5-55是丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用胶与氯丁橡胶性能比较。

表5-55 丁腈橡胶/三元乙丙橡胶 (60/40)  
并用胶与氯丁橡胶性能比较

性 能	NBR/EPDM	CR (W型)
门尼粘度( $ML_{1+10}$ , 100°C)	62	64
门尼焦烧(MS, 121°C), min	17	9.5
硫化仪 (160°C, $T_{90}$ ), min	4.75	18.13
硬度(邵尔A)	68	68
拉伸强度, MPa	13.8	16.6
扯断伸长率, %	400	230
压缩永久变形(B法, 121°C × 70h), %	37	32
体积变化, %		
ASTM1号油(100°C × 70h)	+ 12	- 5
ASTM3号油(100°C × 70h)	+ 44	45
燃料油(室温, 168h)	52	40
沸水(168h)	- 1.42	+ 17.0
热老化后性能(121°C × 140h)		
硬度变化	+ 16	+ 16
拉伸强度, MPa	15.5	15.5
扯断伸长率, %	130	120
脆性温度, °C	- 45	- 39
耐臭氧性(50pphm, 38°C)		
环状弯曲(168h)	通过	通过

为了使丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用胶具有好的共硫化性，可采用天然橡胶/三元乙丙橡胶相同的办法来实现。在配合方面，丁腈橡胶/三元乙丙橡胶可使用一般炭黑，而使用氯化炭黑（用氯素处理过的炭黑）可增加两相界面的相互作用，提高并用胶的动态模量和拉伸强度等性能。在使用白炭黑作填充剂时，可将白炭黑先分别与三元乙丙橡胶和丁腈橡胶制成母炼胶后再并炼，补强效果好，若在其母炼胶中再加入硅烷偶联剂（Silane A189）还可进一步改善白炭黑填充并用胶的性能。从性能和成本综合考虑丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用胶用增塑剂，以芳香烃油为宜。当制造在使用温度高于100°C的橡胶制品时，使用1~2份防老剂Aminox（丙酮和二苯胺低温反应产物）可提高并用胶的耐热性能。为获得较快的硫化速度和较好综合物理机械性能的胶料，并用胶可采用硫黄-噻唑类促进剂-次磺酰胺类促进剂作硫化体系。其中硫黄用量为1.0~1.25份，噻唑类和次磺酰胺类促进剂为0.25~2份。

丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用胶可应用于压出胶管、汽车零件、建筑构件、胶布制品以及各种压出、压延和模压制品。

为了改进丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用胶性能，目前已有各种牌号的丁腈橡胶/三元乙丙橡胶共混橡胶直接出售。如日本 JSR 公司就供应如表5-56所列品种牌号的丁腈橡胶/三元乙丙橡胶共混胶。

表5-56 日本JSR公司E (NBR/EPDM) 的品种、牌号和性能

分 类	炭 黑 配 合 系 列						白炭黑配合系列		
牌 号	NE71	NE61	NE41	NE70	NE60	NE40	NE70F	NE60F	NE40F
NBR/EPDM	70/30	60/40	40/60	70/30	60/40	40/60	70/30	60/40	40/60
NBR中结合丙烯腈含量	高	高	高	中高	中高	中高	中高	中高	中高
门尼粘度 ( $M_L, 100^\circ\text{C}$ )	56	53	52	48	50	52	60	61	63
稳定剂	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染	非污染
相对密度	1.00	0.99	0.97	1.00	0.99	0.97	1.01	1.00	0.98
组成, 份	NBR + EPDM 100, 高耐磨炭黑 5, 氧化锌 5, 合计 110						NBR + EPDM 100, 白炭黑, 氧化锌 5 合计 110		

共混体可用于各种汽车用胶管外层胶、丙烷气体胶管、胶板、护套、防尘罩、窗框封条及其它工业橡胶制品。

#### 6. 三元乙丙橡胶与丁苯橡胶并用

部分三元乙丙橡胶与丁苯橡胶并用，能提高丁苯橡胶的耐臭氧、耐候、耐热老化性能和低温性能，尤其对浅色制品更能发挥其优越性。为便于加工，并用胶最好以乙丙橡胶为主选择操作油，并可适当增加油和填充剂用量。

丁苯橡胶/三元乙丙橡胶并用胶可用于胶布制品（如救生艇、游艇材料）、窗框和其它制品。表5-57是充油丁苯橡胶和乙叉降冰片烯三元乙丙橡胶并用胶制造汽车窗框的配方和性能。

#### 7. 与其它高聚物并用

乙丙橡胶还广泛用于塑料改性。在均聚聚丙烯中并用10~15份三元乙丙橡胶，可使聚丙烯的常温抗冲击强度提高2倍左右， $-20^\circ\text{C}$ 时抗冲击强度提高一倍，同时其耐低温、耐撕裂和耐热性能也得到改善，但气密性下降。三元乙丙橡胶与高、低密度聚乙烯并用可改善其耐撕裂性能和耐应力开裂性能，提高耐冲击性能，但气密性较差。

聚丙烯/三元乙丙橡胶、聚乙烯/三元乙丙橡胶和聚丙烯/聚乙烯/三元乙丙橡胶二元或三元并用体系，近年来广泛用于制造中、小型汽车保险杠、汽车零件、食用包装薄膜、线物箱、胶管、罐衬里、电绝缘材料等。

三元乙丙橡胶还可以和各种其它橡胶并用。例如与顺丁橡胶并用可改善顺丁橡胶的耐臭氧、耐候和冷流性能；与氟橡胶并用可以改善氟橡胶制品的耐低温、耐高 pH 值液体及耐甲乙酮和甲苯混合溶剂性能，同时还可以降低氟橡胶制品的成本，但氟橡胶的耐油性能下降，适用于制品中等耐油性的制品。

表5-57 充油丁苯橡胶(1778N)/三元乙丙  
橡胶并用胶汽车窗框配方及性能

配 方		防老剂SP	2.0
充油SBR(JSR1778N)	70	促进剂CZ	1.6
EPDM(JSREP57C)	30	促进剂DPG	0.8
氧化锌	5	促进剂TT	0.3
硬脂酸	1	硫黄	2.0
快压出炉黑(N550)	45	Aflex 42	3.0
硬质陶土	50	合计	237.7
环烷系油	20		
石 蜡	2		
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)			
硫化仪(160°C), min		42	
$T_{10}$		2.1	
$T_{90}$		3.5	
硫化胶物理机械性能			
硫化条件, 160°C × min		10	
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		7.4(75)	
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		11.9(115)	
扯断伸长率, %		450	
硬度(JISA)		63	

## 五、应用及配方举例

乙丙橡胶具有突出的耐臭氧、耐候、耐热、耐水、耐蒸汽、耐化学药品性能和优良的电绝缘性能；其使用温度范围宽（-57~150℃），相对密度小，能大量添加增塑剂和填充剂；具有各种不同门尼粘度（24~110）、不同不饱和度（碘值为6~26）以及充油或不充油等众多的品种牌号供选择，因而在橡胶制品工业中获得越来越广泛的应用。但另一方面，由于乙丙橡胶分子缺乏极性基团，内聚能低，因而粘着性（自粘性和互粘性）和耐油性差。同时目前价格也还比通用橡胶高，故尚不能在轮胎胎面、胎身及要求耐油性高的制品中应用。

### （一）乙丙橡胶的应用

目前，乙丙橡胶的产量逐年增加，主要用于如下几方面。

（1）汽车零件 包括轮胎部件，如黑、白胎侧及胎侧覆盖胶条；内胎、水胎；门、窗、灯、行车箱的实心海绵胶密封胶条；刮水器、保险杠、减震器；加热器、散热器及水箱用胶管；地毯内衬；发动机保温海绵材料；刹车部件，包括防尘胶套、隔膜、皮碗和密封胶垫等。

（2）电气制品 包括高、中、低压电缆绝缘材料；导线绝缘材料；船舶、车辆用电线绝缘材料；绝缘垫圈及环类以及变压器零件。

（3）工业制品 耐酸、碱、氨、氯及氧化剂等的罐衬里材料；O形密封圈；各种用途的胶管、垫圈；耐热输送带和传动带等；橡胶辊；挠性容器；各种胶布、隔膜；船舶用护舷材料和窗用密封胶条。

（4）建筑材料 房屋用材料，桥梁工程用橡胶制品，橡胶地砖以及作为沥青改性材料等。

(5)家庭用品 吸尘器零件, 洗衣机上下水管, 电冰箱用磁性橡胶及其它零件以及冷风机用零件等。

(6)塑料改性剂。

(7)其它方面 包括橡皮船、游泳用气垫、简易潜水衣及潜水用通气管和帐篷等。

## (二)乙丙橡胶实用配方与性能举例

### 1. 汽车轮胎胎侧、内胎及汽车零件

三元乙丙橡胶与天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶及氯化丁基橡胶等组成二元、三元或四元并用体系用于制造汽车轮胎胎侧, 尤其是制造子午线轮胎胎侧更为适宜。在胎侧中并用部分乙丙橡胶可以在不增加成本和对胎身性能及成型粘着性能影响不大的前提下改善胎侧的耐热、耐候、静态和动态下的耐臭氧、耐屈挠疲劳等性能, 以及避免由于使用过多防老剂而造成的喷霜现象, 从而改善轮胎的外观质量。表5-58~表5-60是用于胎侧、内胎和汽车零件的配方及性能实例。

### 2. 电气用品类

乙丙橡胶优良的电绝缘性与其耐热、耐候、耐臭氧及耐水性能等优异特性相结合, 成为比传统电器制品用的天然橡胶、丁基橡胶和氯丁橡胶更为优越的电绝缘材料。此外, 三元乙丙橡胶还具有优越的耐电性, 使其适于做高压电绝缘材料, 因而三元乙丙橡胶在高、中压电缆、地下电线、绝缘线等方面得到广泛应用。使用寿命比其它橡胶要高。其应用配方及性能

表5-58 三元乙丙橡胶白胎侧配方与性能

配 方		群 青 兰	0.2
ENB-EPDM	20	滑 石 粉	20
天然橡胶(SMR5)	60	硬 脂 酸	1.0
CHR (1066)	20	氧 化 锌	5.0
二氧化钛	32	硫 黄	0.5
煅烧陶土(Polyfil70)	30	促进剂MBTS	0.75
水合硅酸镁	8		
氧化镁	0.5	硫化剂(Vultac)①	5

#### 混炼胶性能

Garvey 口型压出等级	12
门尼焦烧 (MS, 135°C), min	24
最小读数, min	9

硫化胶性能				
硫化条件, 153°C×min	30	35	40	45
硬度(邵尔A)	53	—	53	—
300%定伸应力, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	4.96(720)	—	5.93(730)	—
拉伸强度, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	12.13(1760)	—	12.82(1860)	—
伸长率, %	570	—	560	—
NBS磨损, %	—	43.6	—	—
Ross屈挠, 转	—	357930	—	—
撕裂强度(口型“C”), kN/m(lbf/in)	—	—	25.4(145)	—

①Vultac——烷基苯酚二硫化物。

表5-59 汽车轮胎内胎配方与性能

配 方 编 号	1	2	3
Esprene EPDM 301	20	—	—
Esprene EPDM 400	—	20	—
IR	80	80	100
通用炉黑	70	80	70
增粘剂(Tackirol EP-50)	3	3	—
软化剂(Circosod 42×H)	30	20	30
氧化锌	5	5	5
促进剂TMTD	1.5	1.5	1.5
促进剂MBT	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1	1	1
硫化胶物理机械性能			
硫化条件, 160°C×min	25	25	25
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	3.3(34)	2.9(30)	2.7(28)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.1(52)	4.9(50)	4.2(43)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.5(117)	12.4(126)	11.3(115)
扯断伸长率, %	700	710	680
硬度(邵尔A)	55	53	52
热老化性能			
老化条件, 130°C×h	96	96	96
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.2(84)	8.2(84)	6.7(68)
拉伸强度保持率, %	72	67	59
扯断伸长率, %	470	400	720
扯断伸长率保持率, %	67	56	106
硬度(邵尔A)	56	55	46
硬度变化	+1	+2	-6
未硫化胶拉伸强度(室温), kPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	128(1.31)	155(1.58)	90(0.9)
接头强度, kN/m(kgf/cm)	59(60)	53(54)	68(69)
气密性(20°C), cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·24h	600	789	338

表5-60 三元乙丙橡胶用于汽车零件配方

配 方	压出制品	模 型 制 品			散热器胶管
		40 <sup>①</sup>	50 <sup>①</sup>	60 <sup>①</sup>	
ENB-EPDM	50	100	100	100	80
充油DCPD-EPDM	100	—	—	—	40
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂PZ	1.5	2	2	2	1.5
促进剂TMTD	1.5	2	2	2	2
促进剂MBT	0.5	1	1	1	0.5
促进剂BZ	—	—	—	—	1
氧化锌	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1
快压出炉黑	120	—	—	—	60
半补强炉黑	50	100	100	100	80
中粒子热裂法炭黑	65	—	—	—	55
活性碳酸钙	—	50	50	50	—
环烷系油	70	130	110	90	75
硫化条件	150°C×45min	160°C×30min	160°C×30min	160°C×30min	160°C×30min

①硬度值。

举例见表5-61~表5-63。

表5-61 高压电缆配方及性能

配方及性能	Esprene 301	Esprene 501A	配方及性能	Esprene 301	Esprene 501A
生胶	100	100	电特性		
滑石粉(Mistron Vapor)	100	100	体积电阻系数 (1kV), $\Omega \cdot \text{cm}$		
石蜡油	20	20	原试片	$2.7 \times 10^{13}$	$3.9 \times 10^{15}$
氧化锌	5	5	浸水后试片	$1.3 \times 10^{15}$	$1.6 \times 10^{16}$
硬脂酸	1	1	天候老化后试片	$9.1 \times 10^{14}$	$1.7 \times 10^{15}$
过氧化物DCP	7	7	介质常数(1kHz)		
醌硫化剂	0.5	0.5	原试片	2.82	0.37
硫 黄	0.3	0.3	浸水后试片	4.08	3.74
混炼胶性能			天候老化后试片	3.47	3.57
胶料门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	35	24	介电损耗(1kHz), %		
最佳硫化时间(160°C), min	17.3	18.7	原试片	0.27	0.37
硫化胶物理机械性能 (160°C × 20min)			浸水后试片	1~32	1~22
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.6(27)	2.2(22)	天候老化后试片	0.37	0.46
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.8(29)	2.3(23)	击穿电压, kV		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.5(76)	5.8(59)	原试片(试片厚度2mm)	33	32
扯断伸长率, %	830	880	天候老化(试片厚度2mm)	32	33
硬度(JISA)	61	58	耐电弧性		
热老化后物理机械性能 100°C × 7d			原试片(125kV), s	143	148
拉伸强度变化率, %	+16	±6	经天候老化后(125kV), s	138	136
扯断伸长率变化率, %	-5	-4			
硬度变化150°C × 7d	+4	+2			
拉伸强度变化率, %	-40	-45			
扯断伸长率变化率, %	-28	-42			
硬度变化	+6	+2			

表5-62 电线护套配方及性能

配 方		硫化胶性能(直接蒸汽硫化, 198°C × 1min)	
ENR-EPDM	100	200%定伸应力, MPa, (psi)	1.93(280)
硬脂酸	1	拉伸强度, MPa, (psi)	12.82(1860)
氧化锌	5	扯断伸长率, %	700
防老剂(Agerite stalite s)①	1.5	门尼焦烧(MS, 121°C, t <sub>90</sub> ), min	7
浅色加工油	10	可塑度(121°C)	57
增塑剂(Flexon 865)	30	老化后性能(127°C, 0.55MPa(180psi), 空气弹中, 7天)	
陶 土	100	拉伸强度保持率, %	89
沉淀法白炭黑	20	扯断伸长率保持率, %	70
硫 黄	2	老化后性能(2.07MPa(300psi), 氧气80 °C, 氧气弹中, 7天)	
促进剂 MBTS	1	拉伸强度保持率, %	89
促进剂 PZ	2	扯断伸长率保持率, %	77
促进剂MD(二硫化吗啡啉)	2		

表5-63 电线配方及性能

配 方		硫化胶性能 (160°C × 30s)	
ENB-EPDM	100	硬度 (JIS A)	75
氧化 锌	5	300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	5.1(52)
硬 脂 酸	1	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	12.1(123)
煅烧陶土	120	扯断伸长率, %	560
高耐磨炉黑	5	老化后性能 (120°C × 168h)	
石 蜡 油	6	硬度变化	+ 4
石 蜡	6	300%定伸应力变化率, %	+ 27
过氧化物 DCP(40%)	7.0	拉伸强度变化率, %	- 9
二苯甲酰对醌二肟	1.5	扯断伸长率变化率, %	- 7
混炼胶性能		体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$2.3 \times 10^4$
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	35	击穿电压, MV/m	31.8
门尼焦烧 (MS, 125°C)			
$V_m$	24.5		
$t_b$ , min	16.2		

## 3. 工业制品

主要用于制造耐热输送带、蒸汽胶管、胶布、海绵、密封制品等。其使用寿命比其它通用橡胶高。用三元乙丙橡胶代替硅橡胶制作高温、高压染色缸用密封件，除耐高温（200～250°C）性能较差外，其它如拉伸强度、耐撕裂、耐屈挠、耐磨、耐高温酸、碱和水溶液性能以及弹性等均较硅橡胶优良，因而使用寿命也更长。表5-64是三元乙丙橡胶密封件胶料配方及性能。表5-65～表5-68是其它制品配方举例。

表5-64 高温、高压染色缸密封件配方与性能

配 方		硫化胶物理机械性能 (151°C × 45min)	
EPDM	100	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	>14.7(>150)
硬脂酸	1~2	扯断伸长率, %	>350
氧化 锌	5~8	永久变形, %	15
液体软化剂	10~15	硬度 (邵尔A)	60~65
炭黑	40~60	200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	>5.9(>60)
滑石粉	10~15	空气热老化系数(150°C × 24h)	>0.7
促进剂	1~2		
硫黄	1~2		
促进剂DCP	3~5		

表5-65 耐高温输送带配方及性能

配 方		硫化胶物理机械性能 (153°C × 15min)	
ENB-EPDM	47.5	300%定伸应力, MPa(psi)	3.10(450)
充油ENB-EPDM	71.25	拉伸强度, MPa(psi)	9.136(1325)
氯磺化聚乙烯(Hypalon 40)	5	扯断伸长率, %	850
氧化 锌	5	硬度(邵尔A)	48
石蜡油	20	门尼焦烧(MS, 121°C, $t_b$ ), min	26
高耐磨炉黑	25	胶料门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	94
SRF-HM-NS炭黑	50	压缩永久变形, %	
硫黄	0.5	100°C × 22h	45
促进剂MBT	2	149°C × 70h	90
促进剂TMTM	1.25	耐臭氧(100pphm, 40°C × 70h)	无龟裂

表5-66 蒸汽胶管配方

原料	胶料名称	内外胶	橡胶
DCPD-EPDM		50	30
NR		50	70
硫黄		1	1
促进剂MBT		2	2
促进剂TMTD		2	2
氧化锌		15	15
硬脂酸		2	2
高耐磨炉黑		60	10
半补强炉黑		20	55
石蜡		2	—
机油		15	25
松焦油		4	10
合 计		223	222
含胶量, %		45	45

表5-67 耐纯氨胶管配方

原料	胶料名称	内 胶	外 胶	胶浆胶料
EPDM		100	100	100
氯磺化聚乙烯 (Hypalon-20)		5	8	5
氧化锌		5	5	5
氧化镁		2	2	2
过氧化物DCP		4	4	3
硬脂酸		0.5	0.5	0.5
高耐磨炉黑		60	50	—
半补强炉黑		—	—	30
滑石粉		10	10	—
硫酸钡		10	10	—
50号机油		5	13	—
合 计		201.5	202.5	145

表5-68 耐热输送带配方及性能

配方及性能	胶 料 名 称	上 盖 胶	上 盖 胶	中 间 胶
DCPD-EPDM		100	100	70
NR		—	—	30
氧化锌		10	10	10
硬脂酸		1	1	1
硫黄		0.3	2.5	1.5
中耐耐磨炉黑		60	50	—
四线油		10	15	15
歧化松香		8	5	5
氧化镁		3	10	—
碳酸钙		5	—	—
过氧化物DCP		5~7	—	4
防老剂D		—	2	2
促进剂MBT		—	2	—
促进剂TMTD	}	—	3~5	—
促进剂ZDC		—	—	—
促进剂CZ		—	—	1
通用炉黑		—	—	25
间甲白增粘体系 <sup>①</sup>		—	—	20
硫化胶物理机械性能		半 成 品	成 品	半 成 品
硫化条件(0.4MPa), min		50	55	50
硬度(邵尔A)		67	70	55
扯断伸长率, %		419	333	430
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		18.5(189)	13.9(142)	6.4(65)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		12.9(132)	13.5(138)	4.3(44)
永久变形, %		8	6	15
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km		0.266	0.352	2.830

配方及性能	胶 料 名 称		上 盖 胶		下 盖 胶	中 间 胶
老化后性能(200°C × 8h)						
硬度(邵尔A)	79		86		84	85
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.8(69)		7.6(78)		9.0(92)	9.7(99)
扯断伸长率, %	155		191		202	155
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.228		0.223		0.211	0.126
测试温度, °C	室温		150		室温	150
成品附着力, N/2.5cm(kgf/2.5cm)						
上盖胶/维纶整芯	24		4.0		—	—
下盖胶/维纶整芯	18.6		胶断		—	—
上盖胶/玻璃布	—		—		8.2	1.56
玻璃布/玻璃布	—		—		21.2	5.78
玻璃布/棉布	—		—		12.6	2.22
棉布/棉布	—		—		8.8	2.02
下盖胶/棉布	—		—		7.8	1.52

①白炭黑15, RS/RH为3/1.8。

#### 4. 建筑材料

乙丙橡胶在建筑材料方面的应用有着广阔的发展前途, 占乙丙橡胶消耗量的比例越来越大。主要用于屋顶材料, 代替沥青, 减少屋顶的翻修次数, 其使用寿命达几十年; 还用于蓄水池底和罩用胶片以及制造橡胶水坝等。为降低乙丙橡胶建筑材料的成本, 目前正开发乙丙橡胶与塑料、沥青等廉价材料的共混, 以制得性能优良、成本低廉的乙丙橡胶建筑用材料。其配方举例见表5-69和表5-70。

表5-69 防水卷材配方及性能

配 方 及 性 能	屋 顶	地 下	屋 顶	屋 顶	水 渠
DCPD-EPDM(EPT1045)	70				
DCPD-EPDM(EPT1070)		35		30	
ENB-EPDM(EPT3070)					30
DCPD-EPDM(Royalene 301)			70		
丁基橡胶(ESSO 218)	30	65	30		70
丁基橡胶(Polysar 400)				20	
快压出炉黑(FEF)	30	40	20	30	80
半补强炉黑(SRF)	30			60	
氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
滑石粉	30	20			
活性碳酸钙	20	15			
硬质陶土			100		40
二甘醇	1.0				2.0
环烷油	20	15	12.5	60	50
古马隆		5.0			
EVA(乙酸乙烯33%)			25		
抗氧剂C	2.0				
硬脂酸锌		1.0			

续表

配 方 及 性 能	屋 顶	地 下	屋 顶	屋 顶	水 渠
防泡剂(膏状CaO)		5.0			
吸水剂(CaO75%, 矿物油25%)			6.0		
促进剂M	1.0		0.5	0.5	0.5
促进剂TMTD			1.5	1.5	1.5
促进剂BZ	2.5(EZ)	2.5			
硫 黄	1.2	1.5	2.0	1.5	1.5
合 计	243.7	211.0	273.5	259.5	281.5
硫化条件, 160°C × min	30	30	30	60	10
硫化胶性能					
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			7.4(75)	7.6(77)	6.4(65)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			13.4(137)	13.8(141)	10.3(105)
伸长率, %			500	500	500
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)			30(31)	31(32)	
硬度(邵尔A)			51	48	61
老化性能(100°C × 7h)					
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			10.7(109)	11.0(112)	
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			13.1(133)	13.9(142)	
伸长率, %			366	370	
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)			29(30)	30(31)	
硬度(邵尔A)			60	58	

表5-70 屋面胶板配方及性能

配 方 编 号	1	2
DCPD-EPDM (EP86)	60	—
DCPD-EPDM (EP87)	—	60
BR (268)	40	40
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
高耐磨炭黑	60	60
タルクSW	40	40
环烷系油	30	30
促进剂 TMTD	1	1
促进剂 MBT	0.5	0.5
硫 黄	1.5	1.5
合 计	239.0	239.0

配 方 编 号	1	2
混炼胶性能		
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	39.0	42.5
门尼焦烧 (ML, 125°C)		
t <sub>5</sub> min	22.42	23.70
t <sub>Δ</sub> , min	9.25	8.60
硫化胶性能 (160°C × 40min)		
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.4(96)	7.4(75)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.4(157)	12.2(125)
伸长率, %	470	550
硬度(JISA)	60	65
老化后性能 (80°C × 168h)		
拉伸强度变化率, %	-2	+2
伸长率变化率, %	-16	-16
硬度变化	+2	+5
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	35(36)	35(36)

#### 第四节 二元乙丙橡胶

二元乙丙橡胶 (ethylene-propylene copolymer) 分子中不含双键, 是一种完全饱和的橡胶, 由于不能用硫磺硫化, 因而限制了它的使用。

二元乙丙橡胶按门尼粘度、乙烯含量以及充油或不充油共有十几个商品牌号 (见表5-2)。

##### 一、基本性能

二元乙丙橡胶分子中不含双键, 因而具有比三元乙丙橡胶更为优越的耐臭氧、氧、天候

表5-71 二元乙丙橡胶与其它橡胶对气及水蒸汽透过性比较

橡胶类型②	通过率	气 体 透 过 率 Q <sup>①</sup>				水蒸汽通过率
	气体种类	温 度, °C				Q × 10 <sup>4</sup>
		30	50	70	90	100°C
EPM	H <sub>2</sub>	36.0	92.0	173.0	271.0	638
NR		44.1	91.8	150.0	323.0	1237
SBR		46.0	85.4	143.0	220.0	944
IIR		11.0	27.5	55.8	116.0	112
EPM	O <sub>2</sub>	32.2	81.9	151.0	242.0	
NR		19.9	56.7	104.0	132.1	
SBR		14.4	39.0	70.2	106.0	
IIR		—	5.0	13.6	35.8	
EPM	N <sub>2</sub>	11.5	34.0	72.5	120.3	
NR		19.9	56.7	104.0	132.1	
SBR		5.0	12.9	28.6	69.6	
IIR		—	3.3	7.7	17.8	

$$① Q = q \frac{d}{A \cdot \Delta P \cdot \Delta t} \quad (\text{cm}^3 / (\text{s} \cdot \text{atm}), \times 10^4)$$

式中:  $q$ —气、水蒸汽透过量 (cm<sup>3</sup>);  $d$ —试样厚度 (cm);  $A$ —试样面积 (cm<sup>2</sup>);  $\Delta t$ —通过  $q$  量气体或水蒸汽所需时间 (s);  $\Delta P$ —压力差。

和热老化性能，具有对有机酸、无机酸、各种碱、极性溶剂（醇、酮）、防冻油、漂白剂、洗涤剂化学药品良好的抗耐性。但对脂肪族和芳香族溶剂、浓的强酸、矿物油和动植物油等的抗耐性较差。二元乙丙橡胶耐化学药品性能可参见表5-6，对气体及水蒸汽的透过性见表5-71。国产二元乙丙橡胶的基本性能见表5-72。

表5-72 国产二元乙丙橡胶的性能

生胶性能		硫化胶性能(150℃×30~40min)	
特性粘度(70)	2~3	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.7(160)
水分, %	0.5	100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.41(45)
不饱和度, mol双键/kg生胶	0.05	扯断伸长率, %	190~250
丙烯含量, %	48	永久变形, %	3~6
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.87	硬度(邵尔A)	75~80
结晶度	0		
防老剂2246, %	0.5		

注：配方为EPM 100，硫化剂DCP 6，硫黄0.3，氧化镁5，HAF 炭黑75

## 二、二元乙丙橡胶检验标准

### 1. 我国企业检验标准

#### (1) 技术指标

挥发分≤1.5%； 总灰分≤0.5%； 门尼粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100℃)≤60

#### (2) 检验配方

EPM 100，氧化镁(HG1-324-77)一级品 5.0，过氧化物DCP 40% 6.0，  
高耐磨炉黑 70.0，硫黄 0.3，合计 181.3

#### (3) 开炼机混炼方法

开炼机混炼方法见表5-73。

表5-73 二元乙丙橡胶开炼机混炼方法

加料顺序	名 称	混炼时间, min	辊 距 mm	割 刀 次 数
1	生 胶	1	0.6~0.8	酌 情
2	氧化镁	1	0.6~0.8	酌 情
3	加1/2高耐磨炉黑	4	0.6~0.8	酌 情
4	加1/2高耐磨炉黑	1.5	0.6~0.8	酌 情
5	过氧化二异丙苯	3	0.6~0.8	酌 情
6	硫 黄	3	0.6~0.8	酌 情
7	薄 通	4~6	0.2~0.5	不包辊通过10次
8	下 片	1	1.5~1.6	
	合 计	32~34		

### 2. 美国Exxon公司二元乙丙橡胶技术规格

美国Exxon公司二元乙丙橡胶技术规格见表5-74。

表5-74 美国Exxon公司二元乙丙橡胶技术规格

指 标		EPM(Vistalon 404)		指 标		EPM(Vistalon 404)	
项 目	最小	最大	项 目	最小	最大	项 目	最大
门尼粘度(ML <sub>1+2</sub> ,100℃)	35	45	扯断伸长率, %	350	—		
钒, ppm	—	50	300%定伸应力, MPa	8.2	—		
灰分, %	—	0.1	典型检验项目				
水分, %	—	0.5					
硫化胶性能(160℃× 30min)							
拉伸强度, MPa	12.4	—					
			颜色	淡灰			
			相对密度	0.86			
			非污染性稳定剂, %	0.1			

注: 配方为EPM100, 半补强炭黑(NBS 382) 60, 硬脂酸钙1, 硫黄(NBS 371) 0.3, 过氧化物(Di—Cup40C) 6.5。

### 三、配 合

#### (一) 硫化体系

二元乙丙橡胶不能用一般的硫黄硫化体系硫化, 需要用特殊的硫化体系进行硫化。最主要最常用的是过氧化物硫化体系。

过氧化物硫化体系主要由有机过氧化物和共交联剂组成。

##### 1. 有机过氧化物

过氧化物种类很多, 但可用于橡胶硫化的过氧化物必须具备如下条件:

- (1) 在加工温度范围内不分解, 否则胶料焦烧;
- (2) 在规定的硫化条件下能获得最佳交联程度;
- (3) 贮存和运输过程中性能稳定;
- (4) 对硫化胶物理机械性能影响不大。

二元乙丙橡胶用过氧化物与三元乙丙橡胶相同, 见表5-29。

##### 2. 共交联剂

为提高交联效率, 改善硫化胶性能, 在过氧化物硫化中, 常需加入共交联剂。共交联剂能防止二元乙丙橡胶硫化过程中主链中丙烯链断链, 降低胶料粘度, 改善加工性能和提高硫化胶的某些物理机械性能。硫黄、硫黄给予体、丙烯酸酯、酯类、马来酰亚胺等均可作乙丙橡胶过氧化物硫化的共交联剂, 见表5-75。

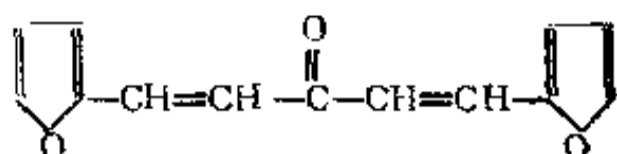
表5-75 乙丙橡胶过氧化物交联用共交联剂

名 称	缩 写	名 称	缩 写
二甲基丙烯酸丁二醇	BDMA	硫 黄	S
二甲基丙烯酸乙二醇	EDMA	硫黄给予体	DPTT和其它
N,N'-间-苯撑-双马来酰亚胺	HVA2	氰尿酸三烯丙酯	TAC
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	TRIM	异氰尿酸三烯丙酯	TAIC
对苯醌二肟	CDO和其它	磷酸三烯丙酯	TAP
顺式-1,2-聚丁二烯	1,2-BR	偏苯三酸三烯丙酯	TATM
邻苯二甲酸二烯丙酯	DATP	二苯叉丙酮	VP-4
二乙烯基苯	DVB	二苯叉醌连氮	VP-4

(1) 硫黄 硫黄是最便宜、最常用的共交联剂，可以单用，亦可与共交联剂二乙烯基苯等并用。用硫黄做共交联剂可以提高硫化胶拉伸强度和伸长率，但对高温下压缩变形性能不利，尤其是过多时易生成多硫键，降低耐热性能。而且硫化时臭味较大，故用量不宜过高。在二元乙丙橡胶中其用量控制在0.3份左右。

#### (2) 二糠叉丙酮 (VP-4)

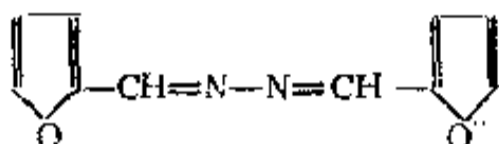
化学结构式



熔点45~50℃，商品是以70%重量份的纯品分散在油和聚乙烯蜡中。

#### (8) 二糠叉醛连氮 (VP-3)

化学结构式



该品是一种橘黄色结晶粉末，熔点110℃，以纯品出售，我国已有生产。

用VP-4或VP-3硫化的硫化胶比硫黄共交联剂硫化胶具有如下特点：

- a. 臭味下降，尤其对使用二叔丁基过氧基二异丙苯过氧化物时效果更好；
- b. 交联密度较高，定伸应力高，扯断伸长率大，耐高温性能较好；
- c. 拉伸强度和撕裂强度下降约10~15%；
- d. 压缩永久变形稍好。

(4) 硫黄给予体 硫黄给予体如四硫化五亚甲基秋兰姆 (DPTT) 与硫黄比较，它可改善高温下的压缩变形性能，且气味没有用硫黄那么臭。

其它可作共交联剂的还有对，对'-二苯醌二肟、对醌二肟等。

过氧化物的种类和用量对二元乙丙橡胶硫化胶的物理机械性能有一定的影响，用量过大会降低其硫化胶的物理机械性能。过氧化物可以采用较宽范围的温度进行硫化。

#### (二) 增塑剂

最适用于二元乙丙橡胶的增塑剂是饱和型增塑剂，因其与硫化剂反应小。较适合的是支化的多烷基苯，石蜡油和环烷系油，而不宜采用芳香烃油。一般用的增塑剂与用于二元乙丙橡胶的相同。

#### (三) 防老剂

为改善制品在高温下的使用性能，在配方中常加入防老剂以提高耐老化性能。常用防老剂有防老剂124 (2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物) 等。几种防老剂在乙丙橡胶中的作用见表5-76。

### 四、加工

#### (一) 混炼

二元乙丙橡胶混炼没有困难，可以用开炼机或密炼机混炼。可采用一般方法或逆混法进行混炼。过氧化物在开炼机上100℃以下加入。1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷则要求在低于80℃加入。硫化速度慢的过氧化物，如过氧化二异丙苯，可直接在密炼机中加入。

#### (二) 注压、压出和压延

二元乙丙橡胶容易注压、压出和压延，并能获得质量较好的胶料。

压出温度条件：机身或螺杆温度为30~50℃，机头为80~100℃，口型温度在90℃以上。

表5-76 防老剂对过氧化物硫化二元乙丙硫化胶性能的影响

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
EPM(vistalon404)	100	100	100	100	100	100	100
加工助剂 VANFRE AP-2 <sup>④</sup>	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5
中粒子热裂法炭黑 (N990)	40	40	40	40	40	40	40
快压出炉黑(N550)	25	25	25	25	25	25	25
Chemlink 30	2	2	2	2	2	2	2
过氧化物DCP-40KE	8	8	8	8	8	8	8
防老剂124	—	2	—	—	—	1	—
防老剂AGERITE MA <sup>①</sup>	—	—	—	—	1	—	—
防老剂VANOX 2MTI <sup>②</sup>	—	—	2	—	1	1	1
防老剂METHYL NICLATE <sup>③</sup>	—	—	—	2	—	—	1
硫化胶性能 (160°C×30min)							
200%定伸应力, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	6.14(890)	3.59(520)	5.65(820)	6.27(910)	4.62(670)	4.83(700)	6.00(870)
拉伸强度, MPa (lbf/in <sup>2</sup> )	11.79(1710)	9.79(1420)	11.52(1670)	11.38(1650)	10.20(1480)	10.48(1520)	11.31(1640)
伸长率, %	300	400	340	360	380	380	320
硬度	60	57	61	60	59	60	60

在150°C试管中老化10天后(160°C×30min)

拉伸强度变化率, %	发脆	-19	-23	-28	0	-2	-29
扯断伸长率变化率, %	发脆	-10	-6	-17	+3	0	0
硬度变化	发脆	+5	+3	+2	+5	+5	+3

132°C门尼焦烧和可塑性

t <sub>5</sub> , min	5	8	5	5	7	7	6
可塑度	43	41	45	42	44	43	44

压缩永久变形(ASTM 方法B 100°C×70h)

硫化条件, °C	160	160	160	160	160	160	160
永久变形, %	15	25	20	17	27	25	28

①AGERITEMA—2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉聚合物。

②VANOX 2MTI—2-硫醇基甲基苯基咪唑锌。

③METHYL NICLATE—二甲基二硫代氨基甲酸镍。

④VANFRE AP-2-加工助剂, 聚合物加工润滑剂。

压延时，压延机上辊、中辊为60~80℃，下辊用循环水冷却。

### (三) 硫化

乙丙橡胶适宜于用压缩模压、传递模压和注压进行硫化。其压出制品可用一般硫化罐直接蒸汽或用熔融盐浴硫化。但由于氧的存在会破坏过氧化物的交联作用，故使用硫化罐硫化时需抽出空气。

## 五、应 用

二元乙丙橡胶常用于制造低、中压电缆、实心 and 海绵压出制品、汽车散热器胶管、耐热输送带（但存在粘着性问题）和要求耐化学腐蚀、耐热、耐候和耐低温的特殊制品。同时还可以改善聚丙烯塑料的性能，用于制造汽车保险杠，使其具有不易开裂和优良的抗冲击性能。

## 第五节 改性乙丙橡胶

改性乙丙橡胶 (modified ethylene propylene rubber) 是将乙丙橡胶进行溴化、氯化、氯磺化、接枝丙烯腈或丙烯酸酯而制得。根据改性方法的不同，获得不同性能的改性乙丙橡胶，从而扩大了乙丙橡胶的应用范围。

### 一、溴化乙丙橡胶

溴化乙丙橡胶 (brominated ethylene propylene rubber) 是用溴化物对乙丙橡胶进行改性处理的产物。溴化乙丙橡胶比一般乙丙橡胶硫化速度快且粘着性能较好。加工厂中最简单的溴化方法是在炼胶机上把溴化物加入乙丙橡胶中。溴化剂可用 *N*-1,3-溴化-5,5-二甲基己丙酰胺一类的溴化合物。溴化乙丙橡胶的机械强度一般不如乙丙橡胶，主要用做乙丙橡胶与其它橡胶粘着时的中间层。

### 二、氯化乙丙橡胶

氯化乙丙橡胶 (chlorinated ethylene propylene rubber) 是将气态氯通入三元乙丙橡胶胶液（四氯化碳或氯苯为溶剂）中而制成。由于氯化乙丙橡胶引入了极性氯原子，因而具有硫化速度较快、定伸应力、撕裂强度较高、粘着性能好以及和不饱和橡胶相容性好的特点，同时其耐燃性、耐油和耐苯性也得到较大的提高。表5-77是氯化与非氯化三元乙丙硫化胶性能的比较。

氯化乙丙橡胶可用金属氧化物硫化，硫化速度可提高到145℃×10min。氯化乙丙橡胶的附着力比乙丙橡胶高，可以达到4~5kN/m (4~5kgf/cm)，比乙丙橡胶与氯丁橡胶并用胶还要好。

氯化乙丙橡胶常温下的耐老化性能基本上与乙丙橡胶相差不大，但高温下耐老化性能较差，见表5-78。

氯化乙丙橡胶也有良好的耐酸碱性能，能耐浓硝酸和盐酸，但不耐硫酸腐蚀。

表5-77 氯化与非氯化三元乙丙硫化胶性能的比较

性 能	CK3HT-60		Dutral-S		ЭСПРЕН-512E	
	未 氯 化	氯 化	未 氯 化	氯 化	未 氯 化	氯 化
氯含量, %	—	1.54	—	1.18	—	1.36
门尼粘度, (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	63	63	—	—	94	95
门尼焦烧(120°C, t <sub>10</sub> ), min	42	25	28	21	24	16
200%定伸应力, MPa	7.4	10.6	6.6	9.6	12.5	13.8
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(75)	(108)	(67)	(98)	(127)	(141)
拉伸强度, MPa	21.7	24.9	16.5	23.9	25.6	33.4
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(221)	(254)	(169)	(244)	(261)	(341)
伸长率, %	456	483	485	503	348	436
永久伸长, %	16	11	14	7	12	10
撕裂强度, kN/m	48	57	57	62	42	45
(kgf/cm)	(49)	(58)	(58)	(63)	(43)	(46)
回弹率, %	46	49	45	46	—	—
硬度(邵尔A)	68	68	80	82	—	—

注: 配方为 聚合物 100, 硫黄 2.0, 秋兰姆 1.5, 促进剂M 0.5, 硬脂酸 1.0, 氧化锌 5.0, 高耐磨炉黑(11M-75) 50;

硫化条件 150±1°C×30min。

表5-78 氯化与非氯化三元乙丙橡胶耐老化性能

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
三元乙丙橡胶	—	100	促进剂MBT	0.5	0.5
氯化乙丙橡胶	100	—	炭 黑	50	50
硬 脂 酸	1	1	硫化条件, 151°C×min	15	60
氧 化 锌	5	5	热空气老化系数		
硫 黄	1.5	1.5	70°C×72h	1.07	1.08
促进剂TMTD	1.5	1.5	150°C×72h	0.87	0.93

### 三、氯磺化乙丙橡胶

氯磺化乙丙橡胶 (chlorosulfonated ethylene propylene rubber) 是将三元乙丙橡胶磨碎, 溶于四氯化碳, 加入叔胺类催化剂和偶氮二异丁腈引发, 于70°C下向胶液鼓入氯气和二氧化硫。当氯和硫达到一定含量后, 吹氮气中和, 再用蒸汽析出的产物。

氯磺化乙丙橡胶溶于氯化芳烃和脂族烃, 不溶于油类和酸类。其硫化胶性能如表5-79所示。

表5-79 氯磺化乙丙硫化胶物理机械性能

密度, kg/m <sup>3</sup>	1260	折射率(20°C)	1.4893
分解起始温度, °C	145	拉伸强度, MPa	20.5
脆化温度, °C	-65	相对伸长率, %	400

#### 四、丙烯腈改性乙丙橡胶

丙烯腈改性乙丙橡胶 (nitrile-Modified ethylene propylene rubber) 是以甲苯为溶剂、过氧化苯甲酰为引发剂, 于80℃下使丙烯腈接枝聚合在乙丙橡胶的丙烯链节叔碳原子上而成的, 其中乙丙橡胶的组成为乙烯: 丙烯 = 48: 52。随丙烯腈接枝量的增加, 接枝共聚物的玻璃化温度基本无变化, 为-57~-56℃, 但其硬度大大提高。丙烯腈接枝量超过25%时, 混炼胶粘度急剧上升。随丙烯腈含量的增加, 硫化胶定伸应力和硬度提高, 伸长率和弹性降低, 拉伸强度提高到某一最大值而后下降。

在耐油性能上, 丙烯腈改性乙丙橡胶与丁腈橡胶 CKH-26相当, 但耐酸碱、耐寒、耐热等性能优于后者, 如表5-80和表5-81所示。

表5-80 丙烯腈改性乙丙橡胶对各种介质的稳定性 (重量损失, %)

溶 胀 条 件	混 炼 胶				
	三元乙丙橡胶	丁腈橡胶 (CKH-18)	丁腈橡胶 (CKH-26)	丁腈橡胶 (CKH-40)	丙烯腈改性乙丙 橡胶(AN25%)
60%硫酸, 10天	2	—	不稳定	—	3
70%硝酸, 10天	10	—	不稳定	—	10
40%氢氧化钾, 10天	10	4	6	6	1
苯, 3天	239	251	193	168	108
异辛烷-甲苯混合物 (70:30), 1天	221	67.2	38.4	16.5	40

表5-81 丙烯腈改性乙丙橡胶未填充混炼胶物理机械性能 (标准配方)

指 标	混 炼 胶				
	CKH-18	CKH-26	CKH-40	改性EPDM (AN25%)	三元乙丙橡胶 CKЭПТ-40
脆化温度, °C	214	230	247	203	200
耐寒系数(238K)	0.15	0.05	—	0.4	0.42
耐老化系数(露天, 403K, 3天)	—	—	—	—	—
按拉伸强度计	0.6	0.85	0.93	1.15	1.1
按伸长率计	0.5	0.55	0.62	0.60	0.63
耐温系数(373K)	—	—	—	—	—
按拉伸强度计	0.3	0.35	0.3	0.5	0.45
按伸长率计	0.5	0.5	0.6	0.6	0.63
耐割口增长, 千次	—	220	250	230	240

丙烯腈改性乙丙橡胶的硫化胶性能如表5-82所示。

总之, 接枝25%丙烯腈的改性三元乙丙橡胶综合性能和加工性能均较优, 物理机械性能也较好, 可用于制造耐水、耐油和耐化学腐蚀性介质、耐高低温共同作用的工业橡胶制品。

表5-82 丙烯酸酯改性乙丙橡胶的硫化胶性能

指 标	丙 烯 腈 含 量, %				СКН - 26	СКН - 50	СКЭПТ
	9.3	22.3	32.2	55.4			
未 填 充 硫 化 胶							
300%定伸应力, MPa	2.8	4.1	5.6	10.4	—	—	—
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(28)	(42)	(57)	(106)	—	—	—
拉伸强度, MPa	7.3	8.1	13.3	11.3	4.5	23.5	—
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(74)	(83)	(136)	(115)	(46)	(240)	—
伸长率, %	500	417	475	343	763	590	—
永久伸长率, %	6	8	14	20	17	34	—
硬度(TM - 2)	55	60	65	87	48	66	—
回弹率, %							
20°C	71	65	58	32	40	4	—
100°C	78	74	69	44	60	39	—
溶胀率(汽油/苯混合物 = 2 : 1, 24小时), %	270	218	175	102	49	16	30

填充硫化胶(高耐磨炉黑, 50重份)

300%定伸应力, MPa	16.1	19.7	16.3	—	—	—	13.8
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(164)	(201)	(166)	—	—	—	(141)
拉伸强度, MPa							
(kgf/cm <sup>2</sup> )							
20°C	24.1	21.3	18.0	17.7	—	—	22.3
	(246)	(218)	(183)	(140)	—	—	(230)
100°C	10.4	10.4	10.8	9.3	—	—	10.2
	(106)	(106)	(110)	(95)	—	—	(104)
伸长率, %							
20°C	273	360	340	180	—	—	370
100°C	237	160	135	60	—	—	205
永久伸长率, %							
20°C	51	45	34	26	—	—	52
100°C	63	57	44	25	—	—	66
对金属的粘结强度, MPa	1.29	2.21	3.02	4.34	—	—	1.01
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(13.2)	(22.5)	(30.8)	(44.3)	—	—	(10.3)

## 五、丙烯酸酯改性乙丙橡胶

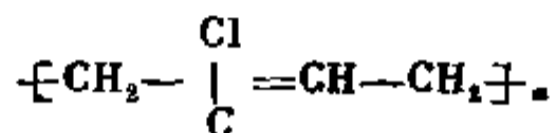
丙烯酸酯改性乙丙橡胶(acrylate-modified ethylene propylene rubber)由丙烯酸酯单体与三元乙丙橡胶接枝共聚而成,耐热耐老化性能优良,在ASTM 3号油浸泡72小时(148°C下)后,体积溶胀率为50~70%。耐油性能主要取决于酯基含量,耐热老化性能与所用三元乙丙橡胶类型和丙烯酸酯单体有关。硫化胶的耐老化性能主要取决于所用炭黑种类。填充细二氧化硅硫化胶的物理机械性能和耐热老化性能优良。用过氧化物硫化体系时,硫化胶压缩变形性能特别好,低温性能和混炼性能优异。

## 主要参考文献

- [1] Borg, E.L., "Rubber Technology", second ed., p.220~247, Van Nostrand Reinhold Company, 1976.
- [2] 姜诚玉编, 《乙丙橡胶的合成与加工工艺》, 化学工业出版社, 1982年。
- [3] Brydson, J.A., "Development in Rubber Technology-2", London, p.99~120, 1981.
- [4] "ISR Handbook", second ed., Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., 1985.
- [5] "Data on Synthetic Rubbers", p.67~76 Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., 1985.
- [6] Strate, G.Ver., 124th Meeting of the Rubber Division ACS 83ET 1167, 17~18(1983).
- [7] Samuels, M.E., "The Vanderbilt Rubber Handbook", p.147, R.T.Vanderbilt Company, Inc., 1987.
- [8] Gardiner, J.Brooke, Rubber Chemistry Technology, 41, 5, 1321~1323(1968).
- [9] Hofman, W., Progress in Rubber and Plastics Technology, 1, 2, 25 (1985).
- [10] (日) 松本裕则 森洋二, 日本ゴム協会誌, 58, 12, 828~830 (1985).
- [11] Keller, R.C., Rubber World, 185, 2, 33~37 (1983).
- [12] Godail, M.J., Rubber World 185, 6, 23(1983).
- [13] Williams Barry, Rubber World, 184, 3, 28~29(1981).
- [14] Juengel, R.R., 127th Meeting Rubber Division of American Chemical Society, 78, April(1985).
- [15] Плеханов, А.Л. Чекавока, А.А. Захаров, Н.Д. Поляк, М.А., Каучук и Резина, 9, 21~23 (1982).
- [16] Barbour, Arthur L., Rubber Age, 108, 4, 44 (1976).
- [17] 李年友, 橡胶工业, 12, 24 (1985).
- [18] 王秀华, 特种橡胶制品, 1, 56~68 (1985).
- [19] 日本橡胶协会编, 江伟 纪奎江译, 《特种合成橡胶》, 22~24页, 燃料化学工业出版社, 1974年。
- [20] Кадников, В.В. Балакирев, Е.С., Каучук и Резина, 5, 9~10(1981).
- [21] Барабан, О.П. Тихомиров, Б.И., Каучук и Резина, 9, 8~10 (1971).

## 第六章 氯丁橡胶

氯丁橡胶 (chloroprene rubber, 简称CR) 是由2-氯-1,3-丁二烯聚合而成的一种高分子弹性体。其分子量随品种不同而异, 一般在 $2 \times 10^4 \sim 10^6$ 之间。其分子式为:



氯丁橡胶作为一种通用型特种橡胶, 除具有一般橡胶的良好物性外, 还具有耐候、耐燃、耐油、耐化学腐蚀等优异特性, 因此使之在各种合成橡胶中占有特殊的地位。

### 第一节 概 述

#### 一、发展简史

氯丁橡胶是合成橡胶的主要品种之一, 也是发展较早的一种合成橡胶。早在1906~1925年间 Niewland 就进行了研究, 然后由 Carothers 等人于1931年实现工业化, 并由美国 Du Pont 公司开始生产, 以“Duprene”的名称进行销售, 后来于1936年又改名为“Neoprene”。

氯丁橡胶的生产最早采用本体聚合法, 即将精制的氯丁二烯注入反应器中, 在 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 下进行聚合。由于本体法制得的橡胶性能不好, 且加工困难。为此曾研究了使用苯、四氯化碳等作溶剂的溶液聚合法, 但因生产工艺复杂, 橡胶性能欠佳, 也未能推广应用。现在世界各国生产氯丁橡胶, 普遍采用乳液聚合法, 即以水为介质, 以松香酸皂为乳化剂, 以过硫酸钾为引发剂, 使氯丁二烯进行聚合的方法。

氯丁二烯的性质活泼, 很容易发生聚合, 特别是采用乳液聚合法时, 在室温下, 即可进行聚合反应。硫调节型氯丁橡胶 (G型) 需在 $40^\circ\text{C}$ 左右的温度下进行聚合, 非硫调节型氯丁橡胶 (W型) 的聚合温度一般在 $10^\circ\text{C}$ 以下。另外, 为了中和反应中生成的游离酸 (盐酸), 需加入少量的氢氧化钠, 并借以防止聚合物由 $\alpha$ -聚合体向 $\mu$ -聚合体转化。

Du Pont 公司自1931年生产氯丁橡胶以来, 垄断氯丁橡胶市场近30年, 直至进入60年代, 世界各国才陆续发展了自己的氯丁橡胶, 现在已有10多个国家生产氯丁橡胶, 尽管各国的氯丁橡胶牌号有所不同, 但其生产方法大致是相同的。国外氯丁橡胶主要生产国家见表6-1。

表6-1 国外氯丁橡胶主要生产国家一览表

国 别	制造厂商	厂 址	现有生 产能力 吨/年	商品名称	生产技术	投产 日期	目前原料 路 线
美 国	E.I. DuPont Co.  Petro-Tex. Chemical Co.	Louisville, ky.	130,000	Neoprene	自家	1932	石油乙炔
		Montague, mich. ①	30,000	Neoprene	自家	1957	电石乙炔
		Laplace, La.	35,000	Neoprene	自家	1970	丁二烯法
		Houston, Tex.	20,000	Petro-Tex neoprene	Distillers	1970	丁二烯法
日 本	电气化学公司 昭和氯丁公司 东洋曹达公司	青 海	42,000	Denka chloroprene	自 家	1962	电石乙炔法
		川 崎	20,000	Neoprene	Do Pont公司	1963	丁二烯法
		德 山	6,000	Skyprene	Distillers	1971	丁二烯法
苏 联	—	埃里温	70,000	Nairit	—	1940	乙 炔 法
		捷米尔顿	30,000	Nairit	—	—	乙 炔 法
英 国	DuPont Co. (UK)	Londonderry Ireland	30,000	Neoprene	Do Pont公司	1960	乙 炔 法
法 国	Distigil S.A.	Champagnier	20,000	Butachor	Distillers	1966	丁二烯法
西 德	Bayer 公司	Leverkusen	50,000	Byprene	自 家	1958	丁二烯法
捷 克	达斯罗国家石油 化学公司	Sala ②	25,000	—	自 家	—	—
意大利	Anic 公司	Revenna	20,000	—	Distillers	—	丁二烯法
波 兰	—	Plock	26,400	—	—	—	—

①在1972年关闭。

②1971年爆炸停产。

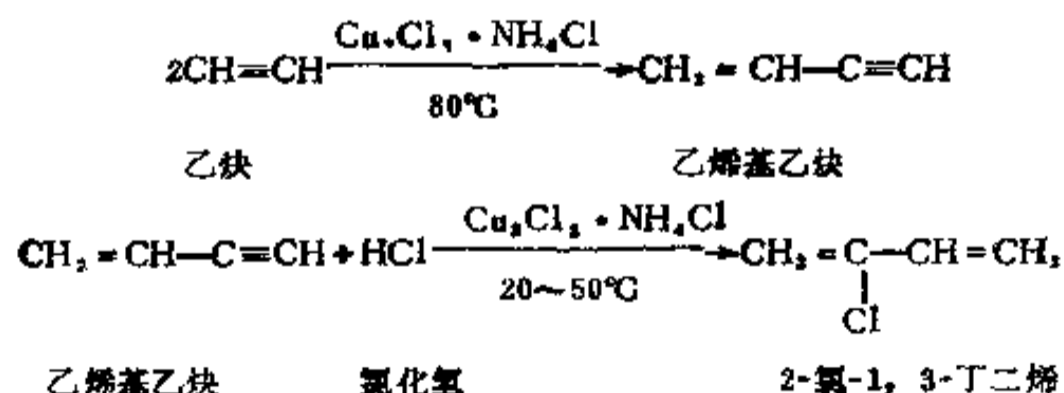
## 二、制 法

前已述及，氯丁橡胶的制造方法是在Niewland研究的基础上，由Carothers等人完成的。工业上曾采用以乙炔为原料，经乙烯基乙炔制取氯丁二烯的方法，但近年来，以丁二烯为原料的生产方法，也已实现工业化。现仅就氯丁二烯的生产方法简述如下。

### (一) 氯丁二烯单体的制造

#### 1. 乙炔法

该法是将乙炔气体通入氯化亚铜·氯化铵络盐的溶液中，使之二聚生成乙烯基乙炔，再在氯化亚铜催化剂的作用下，与氯化氢反应制得氯丁二烯。其反应式如下：



在此反应中，也生成4-氯-1,3-丁二烯，但经异构化后，可转变成2-氯-1,3-丁二烯。

当前工业上大量生产乙炔的方法有两种：电石法和烃类裂解法。

(1) 电石法 在60年代以前，工业上主要是利用电石法来制造乙炔。该法以煤和石灰石为原料，在电炉中进行高温（约2200℃）熔融而制得电石（主要成分是CaC<sub>2</sub>）。电石在常温常压下与水反应则得到乙炔。其反应式为：



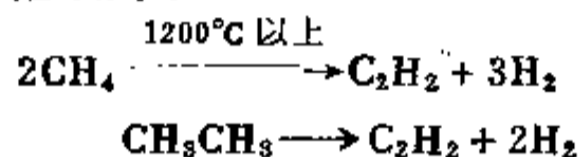
理论上, 在20℃和101kPa(>760mmHg)压力下, 1kg纯电石水解能生成347L乙炔气体。但实际上工业电石因含有很多杂质(如氧化钙、磷化物、硫化物、焦炭及硅铁等), 所以乙炔气的产率总是低于理论值, 一般在230~300L/kg之间。

电石法在工业上采用历史最久, 技术比较简单, 但是在电石生产中需要大量电力, 成本较高。目前我国氯丁橡胶生产所需的乙炔, 多数还是用电石法制取。

(2) 烃类裂解法 在50年代以后, 随着天然气和石油化学工业的迅猛发展, 特别是天然气的大量开采, 乙炔的生产逐渐转向以天然气为原料。以天然气为原料制乙炔, 是从40年代开始工业化的。截止目前已工业化的方法有: 部分氧化法、高温连续热裂法、乌尔夫(Wulff)间歇热裂法、电弧法等。其中, 部分氧化法生产的稀乙炔浓度可达7~9%, 裂化气中乙炔同系物少, 净化容易, 特别是提浓后尾气中含有80%以上的合成气( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), 可缩合利用生产合成氨或甲醇, 因此, 被世界大多数国家所采用。我国也主要采用部分氧化法制乙炔, 稀乙炔的浓度可达8~9.2%, 浓乙炔的浓度可达99.5%以上。

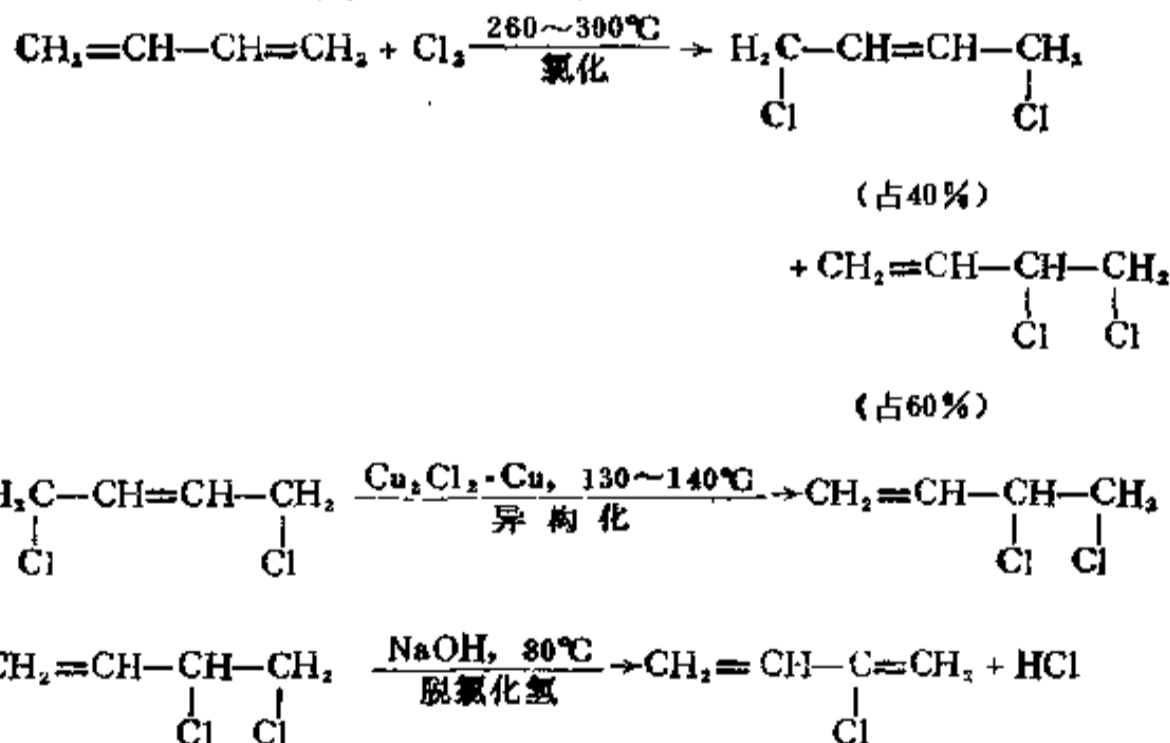
部分氧化法国外称作BASF法, 此法是利用部分天然气同氧燃烧, 产生高温, 使天然气中烃类化合物发生裂解, 制成乙炔气。天然气的主要成分为甲烷, 此外还有乙烷、丙烷等化合物。

甲烷高温裂解制乙炔的反应如下:



## 2. 丁二烯法

该法是利用石油裂解产物 $\text{C}_4$ 馏分中的丁二烯为原料(见表6-2), 经过氯化、异构化、脱氯化氢等过程制取氯丁二烯。其主要反应过程如下:



用此法所得氯丁二烯的纯度如下。

组 成	含量, 重量%	组 成	含量, 重量%
2-氯丁二烯	>98.5	二 聚 体	<0.01
1-氯丁二烯	<1.0	过氧化物	<1ppm
炔 烃	<0.2	酮 类	检查不出
3, 4-二氯-1-丁烯	<0.01	烯 类	检查不出

表6-2 石油不同裂解法制得C<sub>4</sub>馏分的组成与含量

裂解方式	原料油	C <sub>4</sub> 馏分组成和含量, 重量%							
		正丁烷	异丁烷	异丁烯	1-丁烯	反-2-丁烯	顺-2-丁烯	1,3-丁二烯	C <sub>4</sub> 以上
BASF法	原油	3.7	1.1	1.95	11.5	5.6	7.6	50.6	200ppm
管式炉法	石脑油	2~5	2~5	5~10	35~40	痕迹量	痕迹量	46~52	2~5
蒸汽裂解法	石脑油	2~5	—	20	35	17	17	25	少量
砂子炉法	40~60℃汽油	4.5	—	28.2	—	31.8	31.8	35.5	—
低压水蒸汽法	40~60℃汽油	1.3	0.3	34.2	16.5	10	10	37.7	—

除上述方法外, 还有如丁烷氯化、脱氢制氯丁二烯; 乙烯同氯乙烯反应制氯丁二烯; 乙炔同氯乙烯反应制氯丁二烯等方法。总之, 利用石油裂化制造氯丁二烯是很有发展前途的。

## (二) 聚合

氯丁二烯是无色、挥发性较大、极易聚合的化合物, 沸点 59.4℃, 相对密度  $d_4^{20} = 0.9583$ 。氯丁二烯经乳液聚合制得氯丁橡胶。现将氯丁橡胶的聚合配方和操作条件举例如下。

配方:

组分名称	重量份	组分名称	重量份
氯丁二烯	100	分散剂	
松香	3~5	二萘间亚甲基磺酸钠	0.7~0.9
硫黄	0.5~0.7	(或石油磺酸钠)	(1.5~2.5)
氢氧化钠	0.6~0.8	过硫酸钾	0.2~1.0
		软水	150

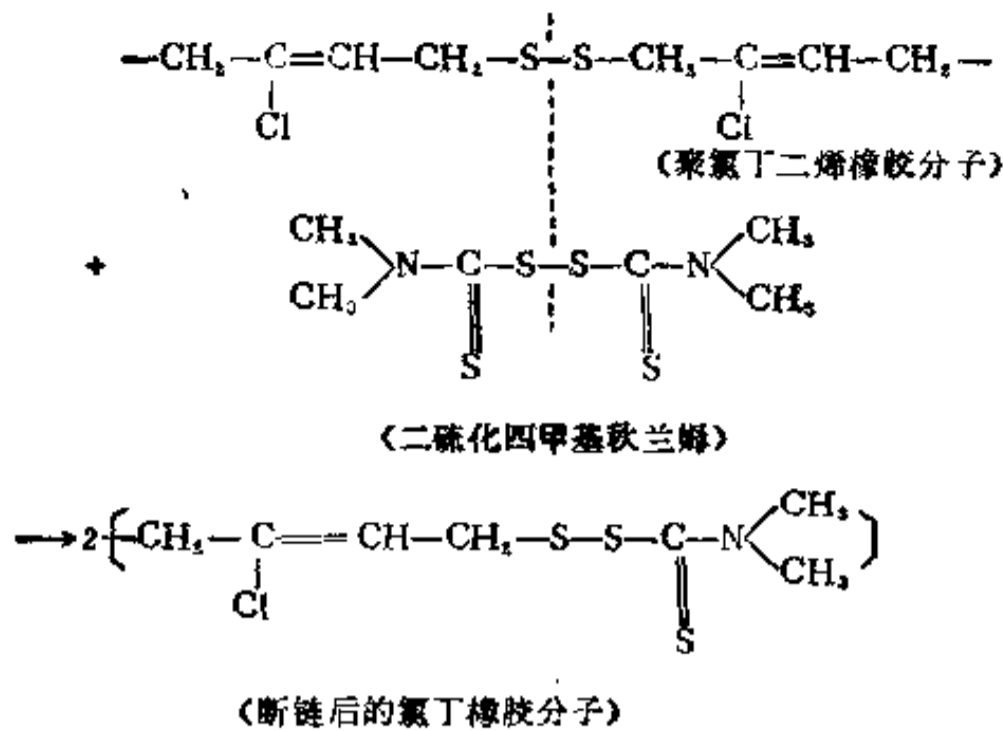
操作条件: 聚合温度 40~42℃, 聚合时间 2~2.5 小时, 聚合转化率 89~90%, 胶乳相对密度 ( $d_4^{20}$ ) 1.068。

一般聚合工艺过程如下。

(1) 配制 精制氯丁二烯 (纯度 > 99.3%) 经干燥、冷却后, 计量送入油相配制槽, 按配方加入硫黄, 待溶解后再加入松香, 配制成油相。用软水、氢氧化钠、分散剂二萘间亚甲基磺酸钠 (或石油磺酸钠) 配制水相。同时配制引发剂过硫酸钾溶液及终止剂溶液。

(2) 聚合 将水相和油相在乳化槽中混合乳化后, 送入聚合釜, 加引发剂溶液, 于 40℃ 左右进行聚合。聚合进行 2~2.5 小时后, 当胶乳相对密度 ( $d_4^{20}$ ) 达 1.068 时 (转化率相当于 89%), 停止聚合。

(3) 断链与终止 在胶乳中加入终止剂 (含有二硫化四甲基秋兰姆和防老剂 D) 终止聚合反应。然后将胶乳放到断链槽中, 在碱性介质中断链, 终点通过塑性控制 (卡列尔塑性 0.5~0.7)。在终止及断链过程中, 聚合物与二硫化四甲基秋兰姆作用, 使分子链断裂。

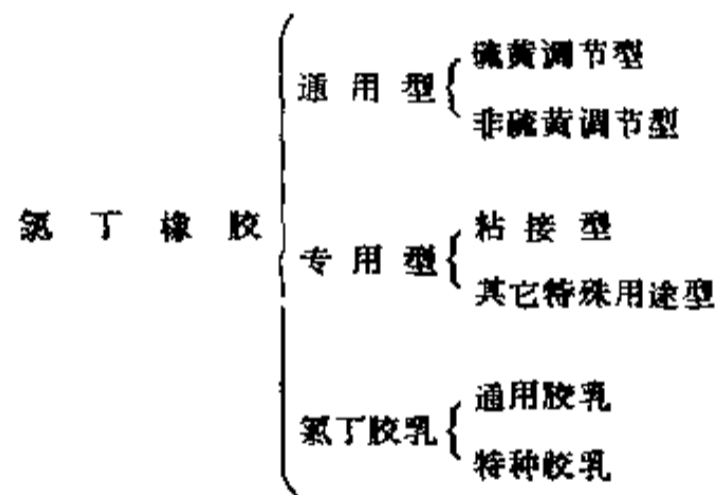


(4) 凝聚与干燥 断链后的胶乳送入凝聚槽，与氯化钠、氯化钙组成的凝聚剂作用，使橡胶呈小颗粒析出。然后再经洗涤、挤压脱水、干燥、扑粉、剪裁后包装为成品。

## 第二节 品种、结构与性能

### 一、种 类

氯丁橡胶根据其性能和用途可分类如下：



另外也有将氯丁橡胶按特性分类，分为A、B、C、D、E、F六个类别，其中A类是氯丁橡胶的通用型，结晶性中等；B类的结晶性在A类和C类之间；C类的结晶性低，耐寒性良好；D类是含有凝剂的氯丁橡胶，压出性良好；E类是硫调节型氯丁橡胶；F类的结晶性最高，因粘合性良好，故被用作粘合剂。国外各公司氯丁橡胶的品种对比见表6-3。

#### (一) 通用型

通用型氯丁橡胶大致可分为两类：即采用硫黄作调节剂，用秋兰姆作稳定剂的硫黄调节型（简称为G型），以及不含这些化合物的非硫黄调节型（简称为W型）。前者硫化时必须使用金属氧化物（MgO和ZnO）；后者硫化时不仅要使用金属氧化物，而且还要使用硫化促进剂。G型和W型氯丁橡胶的性能比较列于表6-4。

##### 1. 硫黄调节型

硫黄调节型氯丁橡胶采用硫黄和秋兰姆作调节剂，由乳液聚合制得，结构比较规整，可

表6-3 国外氯丁橡胶的品种对比

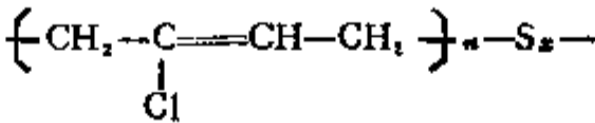
公 司 类 别	ネオプレン		デンカクロロプレン		スカイプレン		パイプレン		ブタクロール	
	品 种	门尼粘度	品 种	门尼粘度	品 种	门尼粘度	品 种	门尼粘度	品 种	门尼粘度
A	W	45~54	M-40	48±5	B-30	48±5	210	45	MC-30	
	WM-1	36~42	M-30	38±4	B-31		211	35	MC-31	
	WHV-100	90~110	M-100	100±10	Y-31		230	100	MH-31	
	WHV	110~130	M-120	120±10	Y-30	120±10			MH-30	
			M-130							
			M-41							
B	WX	45~54							20	
C	WRT	45~54	S-40 V	48±5	B-10	48±5	110	40	MC-10	
	WRJ		S-40	48±5						
	WD	110~130							MH-10	
			S-41	48±5						
D	WB	45~54	EM-40	48±5	Y-20E		214		ME-20	
			EM-30	39±4						
E	GRT	40~60	PS-40	40~60	R-10		610		SC-10	
	GN-M <sub>1</sub>	54max							SC-20	
	GN-M <sub>2</sub>	55~65								
	GN-M <sub>3</sub>	66~75								
	GNA-M <sub>1</sub>	54max	PM-40	40~60	R-22	50±10			SC-21	
	GNA-M <sub>2</sub>	55~65								
	GNA-M <sub>3</sub>	66~75								
	GNA-M <sub>4</sub>	76~90								
	GS	45~60	PM-40NS	40~60			710		SC-22	
	GT	70~80	PT-60	70±5					SC-11	
F	AC-Soft	40~49	TA-85	44±5	G-41H		321	44	MA1-4H	
	Medium	50~56	TA-95	53±3	G-41K		331	53	MA-41	
	Hard	57~63	TA-105	60±3						
	ExtraHard	64~70								
	AD-10	38~44	A-70	40±3						
	AD-20	45~54	A-90	48±4	G-40S		320	47	MA-40S	
	AD-30	55~64	A-100	57±4	G-40T		330	55	MA-40T	
	AD-40	65~74	A-120	67±5						
	AD-50	75~86								
			A-400							
G	WK		ES-70	75±5						
			ES-40	43±4						

表6-4 G型和W型氯丁橡胶的对比

类 型		G 型	W 型
项 目			
调 节 剂		分子中含有硫黄，采用二硫化秋兰姆作稳定剂	不含硫黄，采用硫醇作调节剂
原料	生胶稳定性	除GT之外，比W型差	很稳定
	促 进 剂	不用也可硫化	必须用
	塑炼效果	有效，根据品种不同，也可使用塑解剂	塑炼效果不大
	粘 性	大	小
	胶料挺性	因塑炼而减小	除WB外，均较大
	压出状态	可压出光滑表面	塌瘪崩裂少
	硫化速度	受促进剂的影响比W型小	随促进剂的种类和用量不同而变化较大
物理机械性能	撕裂强度	比W型强	
	强 性	比W型大	
	伸 长 率	比W型大	
	压缩永久变形		在高温下比G型好
	耐 热 性		比G型好
	耐屈挠龟裂性	比W型好	
	拉伸强度	含胶率高时比W型大	高填充时比G型大
	触 感	近似于天然橡胶	
	粘 合 性	和天然橡胶、丁苯橡胶的粘合性比W型好	
	其它性质	如耐候、耐臭氧、耐燃性等两者相当	
应用		需要粘合的未硫化胶制品，要求胶料柔软 的制品以及复杂制品要求在高温下有较高 撕裂强度时（如脱模时）应用之	在压出制品中，要求硫化中变形小的 制品、强调耐热的制品、要求高温 稳定性好的制品

供一般橡胶制品使用，故属于通用型的橡胶。硫调型氯丁橡胶的基本型为GN型，该胶稳定性较差，加工性类似天然橡胶，是最早生产的一个品种。当前最常用的为GNA型，它是为改进前者的稳定性而研制的，是在前者聚合后的胶乳中加入防老剂（苯基-β-萘胺）而制成的，稳定性较好，但有污染性，其它性能与GN型相同。GNA型氯丁橡胶相当于国产氯丁橡胶CR1212型。

根据对含有放射性硫黄的氯丁橡胶的研究结果，认为其具有如下结构：



式中n、x的值分别为：x = 2 ~ 6，n = 80 ~ 110。

由上式可见，此种橡胶在主链中含有多硫键。由于S—S键的键能远低于C—C键或C—S键的键能，在一定条件下（如热、氧、光的作用）容易断裂，生成新的活性基团，导致发生交联，生成不同结构的聚合物，所以其贮存稳定性较差。同时也正是由于存在多硫键，在塑炼时才使其分子在多硫键处断裂，形成硫氢化合物（—SH），使分子量降低，故其塑炼液

果与天然橡胶近似。

硫黄调节型氯丁橡胶国内外的品种、牌号、性能及用途见表6-5和表6-6。

## 2. 非硫黄调节型

非硫黄调节型氯丁橡胶采用硫醇（或调节丁）作调节剂，由乳液聚合法制得。由于分子

表6-5 国产氯丁橡胶品种及性能

类别	新牌号	原 名 称	调 节 剂	结 晶 速 度	分 散 剂	污 染 程 度	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)
硫黄调节型氯丁橡胶	CR 1211	LDJ 120 (通用型氯丁橡胶)	硫	低	石油磺酸钠	污	20~35
	CR 1212	LDJ 120 (通用型氯丁橡胶)	硫	低	石油磺酸钠	污	36~60
	CR 1213	LDJ 120 (通用型氯丁橡胶)	硫	低	石油磺酸钠	污	61~75
	CR 1221	LDJ 120 (通用型氯丁橡胶)	硫	低	石油磺酸钠	非污	20~35
	CR 1222	LDJ 120 (通用型氯丁橡胶)	硫	低	石油磺酸钠	非污	36~60
	CR 1223	LDJ 120 (通用型氯丁橡胶)	硫	低	石油磺酸钠	非污	60~75
	CR 1231	LDJ 121 (HΦ型氯丁橡胶)	硫	低	二苯基甲烷磺酸钠	污	21~44
	CR 1232	LDJ 121 (HΦ型氯丁橡胶)	硫	低	二苯基甲烷磺酸钠	污	45~69
非硫黄调节型氯丁橡胶	CR 2321	LDJ 230 (54-1型氯丁橡胶)	调节剂丁	中	石油磺酸钠	非污	35~45
	CR 2322	LDJ 230 (54-1型氯丁橡胶)	调节剂丁	中	石油磺酸钠	非污	45~55
	CR 2323	LDJ 230 (54-1型氯丁橡胶)	调节剂丁	中	石油磺酸钠	非污	55~65
	CR 2341	LDJ 231 (54-2型氯丁橡胶)	调节剂丁	中	二苯基甲烷磺酸钠	非污	35~45
	CR 2342	LDJ 231 (54-2型氯丁橡胶)	调节剂丁	中	二苯基甲烷磺酸钠	非污	45~55
	CR 2343	LDJ 231 (54-2型氯丁橡胶)	调节剂丁	中	二苯基甲烷磺酸钠	非污	55~65
粘接用氯丁橡胶	CR 2441	LDJ 240 (66-1型氯丁橡胶)	调节剂丁	高	二苯基甲烷磺酸钠	非污	60~75
	CR 2442	LDJ 240 (66-1型氯丁橡胶)	调节剂丁	高	二苯基甲烷磺酸钠	非污	76~90
	CR 2461	LDJ 241 (66-2型氯丁橡胶)	调节剂丁	高	中温聚合	非污	60~75
	CR 2462	LDJ 241 (66-2型氯丁橡胶)	调节剂丁	高	中温聚合	非污	76~90
	CR 2481	LDJ 244 (接枝专用氯丁橡胶)	调节剂丁	高	接枝专用	非污	60~75
	CR 2482	LDJ 244 (接枝专用氯丁橡胶)	调节剂丁	高	接枝专用	非污	76~90
混合调节型胶	CR 3211	LDJ 320 (21型氯丁橡胶)	硫、调节剂丁	低	石油磺酸钠	污	21~44
	CR 3212	LDJ 320 (21型氯丁橡胶)	硫、调节剂丁	低	石油磺酸钠	污	45~69
	CR 3221	LDJ 320 (21型氯丁橡胶)	硫、调节剂丁	低	石油磺酸钠	非污	21~44
	CR 3222	LDJ 320 (21型氯丁橡胶)	硫、调节剂丁	低	石油磺酸钠	非污	45~69
氯苯橡胶	SCR 2121	LDJ 211 (氯苯橡胶)	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污	35~45
	SCR 2122	LDJ 211 (氯苯橡胶)	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污	45~55
	SCR 2123	LDJ 211 (氯苯橡胶)	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污	55~65

注：氯丁橡胶牌号中的英文字母：CR表示氯丁橡胶；SCR表示氯苯橡胶。

第一位数字：1——硫调节；2——非硫调节；3——混合调节。

第二位数字表示结晶速度：0——无；1——微；2——低；3——中；4——高。

第三位数字表示分散剂和污染程度：1——石油磺酸钠（污）；2——石油磺酸钠（非污）；3——二苯基甲烷磺酸钠（污）；4——二苯基甲烷磺酸钠（非污）；6——中温聚合。

8——接枝专用。

第四位数字表示粘度。按粘度由低向高分档，分别用1, 2, 3表示。

表6-6 国外氯丁橡胶的类别、特性及用途表

项 目	生 产 牌 号						结 晶 性	门 尼 粘 度	污 染 性	相 对 密 度	加 工 性 能	主 要 用 途
类 别	美 国 Du Pont Neoprene	苏 联	联邦德国 Bayer Bayprene	日本电 气化学 Denka	日本东洋曹达 スカイブレン	法国德新吉尔 Butaclor						
磺 黄 及 秋 兰 姆 作 调 节 剂	GN		—				中小	>54	无防老剂	1.23	无防老剂, 稳定性差	一般橡胶制品, 电缆
	GN-A	A.5.K	—	PM-40	R-22	SG-20	中小	>54	有	1.23	有防老剂较GN稳定	一般橡胶制品, 电缆
	GRT	C	610		R-10	SG-10	小	52±8	无	1.23	稳定性较GN-A好, 为氯丁二烯与苯乙烯共聚	一般橡胶制品, 电缆
	GS	—	710	PM-40NS	—	SC-22	中	44~60	无	1.23	稳定性改良型, 无污染	一般橡胶制品, 电缆
	GT	—	—	PT-60	—	SC-11	小	65~75	无	1.23	稳定性极好, 用塑解剂才能塑化, 也是氯苯橡胶	一般橡胶制品, 电缆
通 用 型 氯 丁 橡 胶												
非 硫 调 节 剂	W-MI		211	M-30	B-31	MC-31	中	38~42	无	1.23	塑性极高, 通宜于压出加工, 稳定性好	一般橡胶制品, 电缆
	W		210	M-40.41	B-30	MC-30	中	48±5	无	1.23	永久变形小, 贮藏稳定性好	一般橡胶制品, 电缆
	WHV100		230	M-100	Y-31	MH-31	中	102±5	无	1.23	粘度高, 可多混填料	一般橡胶制品, 电缆
	WHV		230	M-120	Y-30	MH-30	中小	47±5	无	1.23	兼有W性能, 比WRT经济, 加工性能好	一般橡胶制品, 电缆
	WX		—	S-40.41	—	MC-20	小	50±5	无	1.25	贮存稳定性好, 加工性好	一般橡胶制品, 电缆
	WXJ		—	—	—	—	中小	42±5	无	1.23	加工性能良好, 易压出、压延	一般橡胶制品, 电缆
	WB		214	EM-40	—	ME-20	小	48±5	无	1.25	贮存稳定性好, 加工性好	一般橡胶制品, 电缆
	WRT		110	S-40V	B-10	MC-10	小	120±5	无	1.25	耐寒性好	一般橡胶制品, 电缆
	WD		130	—	—	MH-10	小	80±5	无	1.25	耐寒性好, 加工性好	一般橡胶制品, 电缆
	WK		124	ES-70	—	—	小	80±5	无	1.25	耐寒性好, 加工性好	一般橡胶制品, 电缆

续表

项 目 类 别	生 产 牌 号					结 晶 性	门 尼 粘 度	污 染 性	颜 色	相 对 密 度	加 工 性 能	主 要 用 途
	美 国 Du Pont Neoprene	苏 联	联 邦 德 国 Bayer Bayprene	日 本 电 气 化 学 Denka	日 本 东 洋 曹 达 スカイブレン	法 国 德 斯 吉 尔 Bataclor						
粘 接 型 氯 丁 橡 胶	CG						105~135	无	深色	1.23	稳定性较差, 用硫磺作调 节剂	粘合剂胶液
	AC		321	TA-85	G-41	MA-41	75~135	无	深色	1.23	用硫磺作调节剂, 稳定性 一般	粘合剂胶液
	AD		320	A-90	G-40	MA-40	75~125	无	浅色	1.23	不易变色, 用硫磺作调 节剂, 稳定性较AC好	粘合剂胶液
	AF		—	—	—	—	50±5	无	—	—	羧基氯丁橡胶, 粘合力大	粘合剂胶液
	AJ		—	—	—	—	—	无	—	—	羧基氯丁橡胶, 粘合力大	粘合剂胶液
膏 状 氯 丁 橡 胶	KNR									1.20	硫磺调节聚合贮存稳定性 差, 溶液粘度低	氯丁橡胶软化助剂
	FB								浅色	1.23	非硫磺调节聚合。具有流动 性	氯丁橡胶软化助剂
	FC									1.23	加工稳定性比FB好, 结 晶稍大	密封材料衬里
刚性氯丁橡胶	S	JIF							浅色	1.20	韧性很大, 宜混用	氯丁橡胶硬化助 剂, 坚韧鞋底
耐油氯丁橡胶	LA	H-3							浅色		含丙烯腈共聚胶	耐油垫圈、皮碗
古塔波氯丁橡胶	HC	H-10					25±5			1.23	兼有古塔波及氯丁橡胶特 性	热敏性粘着剂、粘 合剂、涂料
凝胶型氯丁橡胶	AG											

专 用 型 氯 丁 橡 胶

不含硫黄,不会形成因硫键断裂而生成的活性基团,所以橡胶的贮存稳定性较好。该橡胶与G型相比,其优点是加工性好,加工过程中不易焦烧、不易粘辊,操作条件容易掌握,制得的硫化胶有良好的耐热性和较低的压缩变形。但硫化速度慢,结晶性较大。

该橡胶的基本型是W型,相当于国产氯丁橡胶CR2322型。

非硫调节型氯丁橡胶国内外品种、牌号、性能、用途见表6-5和表6-6。

## (二) 专用型

专用型氯丁橡胶系指用作粘合剂及其它特殊用途的氯丁橡胶。这些橡胶多为结晶性很大的均聚物或共聚物,具有专门的性质和特殊用途。可分为粘接型和其它特殊用途型。

专用型氯丁橡胶国内外品种、性能、牌号及用途见表6-5和表6-6。

## 二、结 构

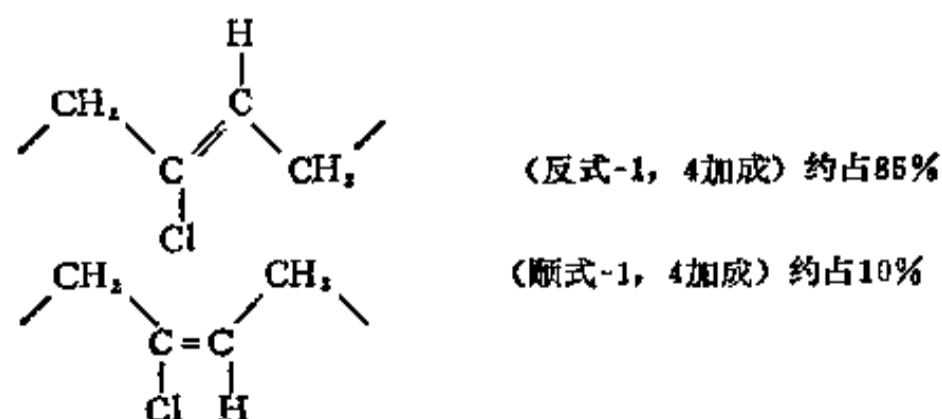
氯丁二烯经聚合而制得的聚合物,有四种不同的分子结构,发明者将其命名为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\mu$ 、 $\omega$ 。其中 $\alpha$ -型指分子链为线型的聚合物,结构比较整齐,具有可塑性; $\beta$ -型为环状结构的聚合物; $\mu$ -型为有支链或桥键的聚合物,无可塑性,类似于硫化橡胶; $\omega$ -型为高度网状或体型结构的分子。在工业上比较重要的是 $\alpha$ -型和 $\mu$ -型聚合体。通常所生产的固体氯丁橡胶属于 $\alpha$ -型聚合体,它在受热、光、氧作用而老化后,其直链分子产生枝化或交联,变成硫化胶形态,即转化为 $\mu$ -型聚合体。为防止氯丁橡胶由 $\alpha$ -型聚合体向 $\mu$ -型聚合体转化,一般都在其中混入一定的防老剂。

关于氯丁橡胶分子的微观结构,Mochel等人作过详细的研究。他们认为,氯丁橡胶的分子大部分是反式-1,4加成结构,也含有少量1,2和3,4加成结构。提高聚合温度,反式-1,4加成结构减少。根据红外吸收光谱的计算,当聚合温度在 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间变化时,分子结构组成的变化如表6-7所示。

表6-7 聚合温度与分子结构组成的关系

聚合温度 ℃	1, 4-加成, %			1, 2加成 %	3, 4加成 %	合计(四舍五入 处理), %
	顺 式	反 式	小 计			
-40	5	94	99	0.9	0.8	100
-10	7	—	—	—	—	—
+10	9	84	93	1.1	1.0	95
+40	10	86.81	96.81	1.6	1.0	99
+50	11	—	—	—	—	—
+80	—	—	87	2.0	2.1	91
+100	13	71	84	2.4	2.4	89

理论上可以认为,氯丁橡胶具有如下的结构及组成:



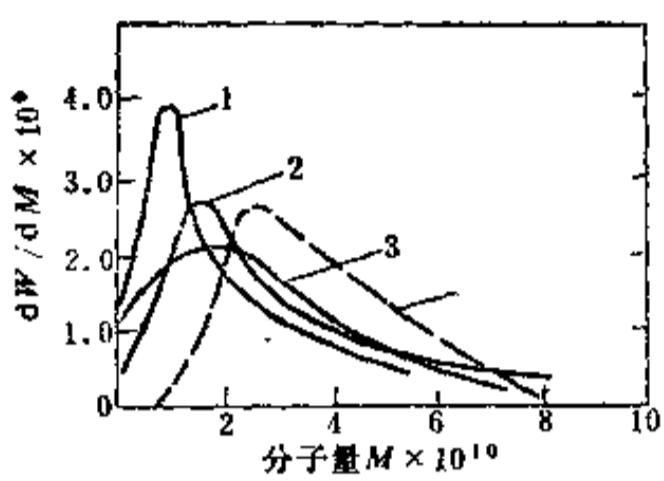
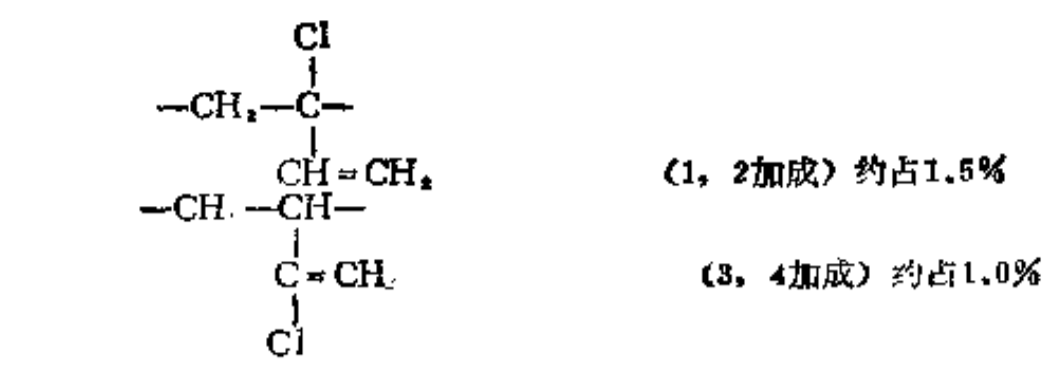


图6-1 氯丁橡胶的分子量分布  
1——氯丁橡胶GN；2——氯丁橡胶CG；3——氯丁橡胶W；4——天然橡胶

可见，氯丁橡胶的分子中反式-1,4加成结构含量较大，占80%以上，这意味着分子呈规则的线性排列，亦即分子具有易于结晶的结构。1,2加成结构仅占百分之几，但该结构不稳定，会成为硫化时的活性点（即交联点）。

氯丁橡胶的分子量分布也是由Mochel等人测定的。他们采用苯、甲醇分级沉淀法测定的结果如图6-1所示。

另外，若将最近报道的顺式聚氯丁二烯和传统的反式聚氯丁二烯进行比较，则如表6-8所示。

表6-8 顺式氯丁橡胶和反式氯丁橡胶比较

	相对密度 (25℃)	玻璃化温度 $T_g$ , °C
95%反式-1, 4 <sup>①</sup>	1.243	-45
95%顺式-1, 4	1.283	-20

①在无定形状态下测定的。

三、性 能

氯丁橡胶的主要物理性质如下：

相对密度	1.15~1.25 (一般为1.23)	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	45~120
玻璃化温度	-40℃	介电常数	75
使用温度范围	-30~90℃ (最高可达160℃)	折射率 (25℃)	1.4040
分解温度	233~258℃	结晶温度范围	-35~+32℃
		最宜结晶温度	-12℃

氯丁橡胶的主要物理机械性能如下。

(1) 氯丁橡胶的强度 氯丁橡胶的强伸性能与天然橡胶相似，其生胶具有很高的拉伸强度和扯断伸长率（见表6-9），属于自补强性橡胶。

聚合物拉断有两种情况，一种是分子滑脱，另一种是分子链的断裂。氯丁橡胶分子绝大多数由线型结构的α-聚合体组成，分子结构规整，分子链中含有氯原子极性基团，增加了分子间的作用力，因此在外力作用下，较易拉伸结晶（自补强性），分子间不易滑脱。另外，分子量较大（2.0~20万），所以拉伸强度较大。例如其纯胶配合的硫化胶，拉伸强度可达27.5MPa (280kgf/cm<sup>2</sup>)，扯断伸长率可达800%。

表6-9 氯丁橡胶与天然橡胶性能比较

		天然橡胶	氯丁橡胶			天然橡胶	氯丁橡胶
纯胶配合	拉伸强度, MPa	17.2~24.0	20.6~27.5	耐燃性		劣	良~优
	伸长率, %	780~850	800~900	耐汽油		劣	良
炭黑配合	拉伸强度, MPa	24.0~30.9	20.6~24.0	耐甲苯		劣	劣
	伸长率, %	550~650	500~600	耐三氯乙烯		劣	劣
弹性		优	良~优	耐醇类		优	优
抗撕裂性		优	良~优	耐醚类		劣	劣~可
耐磨性		优	良~优	耐甲乙酮		可~良	劣
耐老化性		良	优	耐乙酸乙酯		可	可
耐臭氧性		劣	优	耐无机酸		劣~良	良~优
耐日光性		良	优	耐碱		良	优
耐蒸汽性		良	良	脆性温度, °C		-50~-70	-35~-55

(2) 优良的耐老化性能 氯丁橡胶分子链的双键上连接有氯原子, 使得双键和氯原子都变得不活泼, 因此其硫化胶的稳定性良好, 不易受大气中的热、氧、光的作用, 表现为具有优良的耐老化(耐候、耐臭氧以及耐热等)性能。其耐老化性能特别是耐候、耐臭氧性能, 在通用橡胶中仅次于乙丙橡胶和丁基橡胶, 远优于天然橡胶(见表6-10)。耐热性优于天然橡胶和丁苯橡胶, 和丁腈橡胶近似(见表6-11), 能在150°C下短期使用, 在90~110°C下使用4个月之久。使用温度每提高10°C, 寿命相应降低50%。

表6-10 氯丁橡胶和其它橡胶耐臭氧性能比较

橡胶	发生龟裂的时间	试验条件
天然橡胶	1.5小时以下	臭氧浓度 $1.7 \times 10^{-2}\%$ 温度20°C 试样在拉伸25% 的状态下进行试验
丁苯橡胶	13小时	
丁腈橡胶	4小时	
氯丁橡胶	21小时	
丁基橡胶	35小时	

表6-11 几种常用橡胶的允许使用温度 单位: °C

橡胶	高温使用界限	最高使用温度	低温使用界限
天然橡胶	130	70~80	—
丁苯橡胶	140	80~100	-66~-77
丁腈橡胶	170	100~110	-42
丁基橡胶	150	—	—
氯丁橡胶	160	120~150	-32

(3) 优异的耐燃性 氯丁橡胶的耐燃性是通用胶中最好的, 它具有不自燃的特点, 接触火焰可以燃烧, 但隔断火焰即自行熄灭。这是因为氯丁橡胶燃烧时, 在高温的作用下, 可分解出氯化氢气体而使火熄灭。

(4) 优良的耐油、耐溶剂性能 氯丁橡胶的耐油性仅次于丁腈橡胶而优于其它通用橡胶。这是因为氯丁橡胶分子含有极性氯原子, 增加了分子的极性。根据相似相溶的原理, 一般碳氢化合物(即指油类)没有极性或极性很小, 所以很难使氯丁橡胶溶胀或溶解。

氯丁橡胶的耐化学腐蚀性也很好, 除强氧化性酸外, 其它酸、碱对其几乎没有影响。几种橡胶的耐酸性比较见表6-12。

表6-12 几种橡胶的耐酸性比较

酸 类	丁腈橡胶	丁苯橡胶	天然橡胶	氯丁橡胶
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	优	优	优	优
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (浓度10%以下)	优	优	优	优
HCl (浓度65%以上)	优	良	优	良
HF (浓度65%)	中	良	良	优
HNO <sub>3</sub> (浓度>10%)	劣	劣	劣	劣
HCN	良	良	一	良
乙 酸	良	中	中	良
甲 酸	劣	优	优	劣
硬脂酸	优	中	中	优

氯丁橡胶无抗耐性及抗耐性较差的化学药品如表6-13和表6-14。

表6-13 氯丁橡胶无抗耐性的化学药品

无 机	有 机
铬 酸 硝酸 (浓度>10%) 硫酸 (浓度>75%) 次氯酸 氯 气 过氧化氢 SO <sub>2</sub>	芳烃 (苯、甲苯、萘、异丙苯) 环烷烃 (四氢化萘、十氢化萘) 氯化烃 (氯苯、二氯乙烷、四氯化碳等) 酯 类 芳香系醛 胺 类 酮 类

表6-14 对氯丁橡胶稍有浸蚀的化学药品

无 机	有 机
氢氟酸 (浓度>30%) 溴 酸 (浓度>40%) 盐酸 (浓度>30%) 磷酸 (浓度>85%) 硫酸 (浓度50~75%) 亚硫酸 (浓度>6%) 氯化亚锡 (浓度>10%) 重铬酸钾 氯化汞 (浓度>10%) 二氯化铁 (浓度>25%)	脂肪烃 (2-乙基丁烯、N-己烷-1, N-辛烷-2, 4-甲基-2-戊烯) 环烷烃 (环己烷、甲基环戊烷) 脂肪族酸 (乙酸、酪酸、油酸、硬脂酸) 三氯乙酸 苯酚、苯甲酚、苯甲醇 脂肪系醛、糠醛 丙酮、氯化丙酮 醚 (二苯醚、乙醚、二丁基醚) 苯 胺 丙烯腈、氟里昂-22

(5) 电性能 氯丁橡胶因分子中含有极性氯原子, 所以电绝缘性不好, 比天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶低, 其介电常数为6~8(1000C/s), 功率因数为0.01~0.04(100C/s), 体积电阻系数为 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ , 击穿电压为20MV/m, 因此仅适于600V以下的低电压使用。但由于其耐候、耐臭氧老化及难燃的特点, 常被用作低压电缆的保护层及低压电线的绝缘层。

(6) 耐水性、透气性 氯丁橡胶的耐水性比其它合成橡胶好, 如加入耐水性物质, 则耐水性更好。氯丁橡胶的气密性仅次于丁基橡胶, 且比天然橡胶大5~6倍。

(7) 耐寒性 氯丁橡胶分子由于结构的规整性和有极性, 内聚力较大, 限制了分子的热

运动，特别在低温下，热运动更困难，在拉伸变形后难于恢复原状，即产生结晶，使橡胶失去弹性，甚至发生脆折断裂现象，因此耐寒性不好。结晶范围为  $-35 \sim 32^{\circ}\text{C}$ ，脆折温度为  $-35 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 。

(8) 结晶性 氯丁橡胶比天然、丁苯、丁基橡胶等的结晶倾向性大。这是因为氯丁橡胶的分子结构以反式-1,4加成结构为主体造成的。反式-1,4加成结构增多，使之和天然古塔波橡胶一样，结晶性增大。

氯丁橡胶及其未硫化胶料和硫化胶，经长期放置后，便会缓慢硬化，丧失粘着性，即产生了结晶。降低温度，结晶速度加快。硫化胶在  $-5 \sim 21^{\circ}\text{C}$  产生结晶，在  $0^{\circ}\text{C}$  很快产生结晶。结晶后橡胶变硬，硬度和定伸应力增大，但脆性温度并不上升。结晶和熔晶是可逆过程，通过加热即可熔晶，当温度升至  $100^{\circ}\text{C}$  左右，已结晶的橡胶又完全恢复原状，可承受反复屈挠作用，不会象天然橡胶等那样造成强度的降低，氯丁橡胶的硬度随放置时间的变化见图6-2。

(8) 贮存稳定性 氯丁橡胶在室温下也具有从 $\alpha$ -聚合体向 $\mu$ -聚合体（硫化胶状）转化的性质，因此贮存稳定性较差。经长期贮存后，出现塑性下降、硬度增大、焦烧时间缩短、硫化速度加快的现象。在加工中表现为流动性差，粘结性能低劣，压出胶坯粗糙，易焦烧，严重时导致胶料报废。

氯丁橡胶的贮存稳定性因品种不同而差别很大（参见图6-3），G型氯丁橡胶在  $30^{\circ}\text{C}$  贮存时间不能超过10个月，但W型氯丁橡胶可贮存40个月之久（表6-15）。

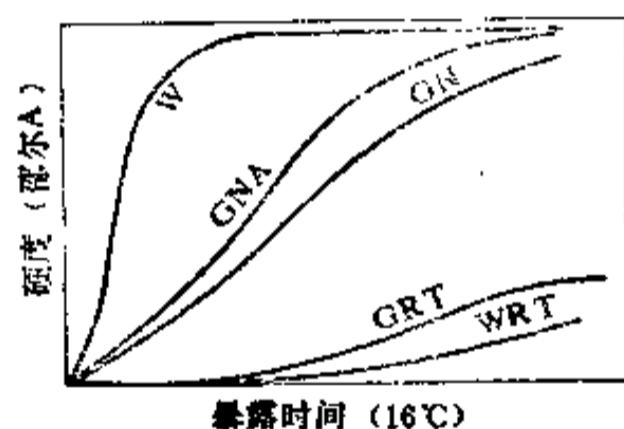


图6-2 氯丁橡胶的结晶速度

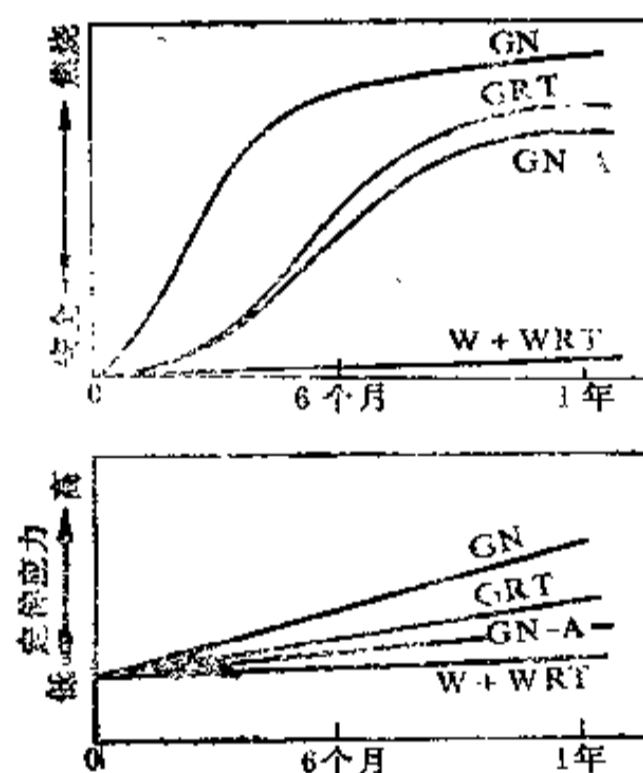


图6-3 氯丁橡胶的贮存稳定性

表6-15 氯丁橡胶的安全贮存期（月）

温度, $^{\circ}\text{C}$	非硫磺调节型	硫磺调节型		
	(W, WRT)	GNA	GN	GRT
40	20	5	3	<2
30	37	10	6	3.5
20	70	19	12	6.5

(9) 良好的粘合性 氯丁橡胶粘合性较好，因而被广泛用作胶粘剂。氯丁橡胶系胶粘剂占合成橡胶类胶粘剂的80%，其特点是粘合强度高，适用范围广，耐老化、耐油、耐化学腐蚀，具有弹性，使用简便，一般无需硫化。



表6-16 国产硫黄调节型氯丁橡胶技术指标

项 目	CR1211~CR1223 <sup>①</sup>		CR1231 <sup>②</sup>
	一 级 品	二 级 品	
门尼粘度 $ML_{1+10, 100^{\circ}\text{C}}$	A 型 45~69	45~69	21~69
	B 型 21~44	21~44	
焦烧时间( $MS_{1+5, 120^{\circ}\text{C}}$ ) $t_s, \text{min}$	$\geq 30$	20	20
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	$\geq 26.5(270)$	24.5(250)	24.5(250)
伸长率, %	$\geq 900$	850	850
永久变形, %	$\leq 20$	25	20
500%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.0~4.9(20~50)	2.0~4.9(20~50)	—
挥发分, %	$\leq 1.3$	1.5	1.5
灰分(大块胶), %	$\leq 1.0$	1.2	1.0 <sup>③</sup>
盐酸含量, %	$\leq 0.35$	0.50	0.35

①摘自HG2-735-81。

②摘自川Q/重341-84。

③切块胶灰分含量为1.3%。

表6-17 硫黄调节型氯丁橡胶纯胶配方

配 方	国 内	ISO	ASTM	JIS
氯丁橡胶	100.0	100.0	100.0	100.0
氧 化 锌	5.0	5.0	5.0	5.0
氧 化 镁	4.0	4.0	4.0	4.0
硬 脂 酸	0.5	0.5	0.5	0.5
硫化条件	150°C×20、25min	150°C×10、20、40、60min	150°C×20min	145±1.5°C×15、30、45min

表6-18 硫黄调节型氯丁橡胶炭黑配方

配 方	ISO	ASTM	JIS	配 方	ISO	ASTM	JIS
氯丁橡胶	100.00	100.0	100.0	半补强炭黑(SRF)	30.00	30.0	30.0
硬 脂 酸	0.50	0.5	0.5	氧 化 锌	5.00	5.0	5.0
氧 化 镁	4.00	4.0	4.0	硫化条件	150°C×10、20、40、60min	150°C×10、20、40min	150±1.5°C×10、20、40、60min
防老剂D	2.00	—	—				

量对加工和硫化都有较大影响。氧化镁分为重质和轻质两种。在橡胶中常采用轻质氧化镁。氯丁橡胶对氧化镁的要求如下:

- (1) 纯度高, 氧化钙等杂质含量少;
- (2) 轻质, 粒度细, 比容大, 大体适宜的密度范围为0.20~0.40g/ml;
- (3) 反应活性高。

氧化镁的反应活性常用碘值表示。1g氧化镁所吸附碘的毫克数除以1.27所得的商即为碘

值。碘值高者为活性大，低者为活性小。一般根据氧化镁活性的大小，可将其作如下分类：

氧化镁 高活性	碘值 100~140	中活性 低活性	40~60 25以下
------------	---------------	------------	---------------

硫黄调节型氯丁橡胶因其加工安全性差（易焦烧），不宜采用中活性以下的氧化镁。含高活性氧化镁的胶料，在30℃下放置两周（相当于混炼胶在夏季放置2周）后，仍具有很好的加工安全性，比含中活性氧化镁刚混炼完的胶料焦烧时间还长。含中活性氧化镁的胶料，在30℃下停放一周后，尚可以加工，则含低活性氧化镁的胶料在刚混炼完时，胶料的焦烧时间只有10分钟左右，因此停放1周后便不能加工。

高活性氧化镁富于反应性，其对二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的吸附量比低活性氧化镁大，活性下降也大，而且对胶料的物理性能也有较大影响。因此，必须注意用聚乙烯袋等将氧化镁密封保存。

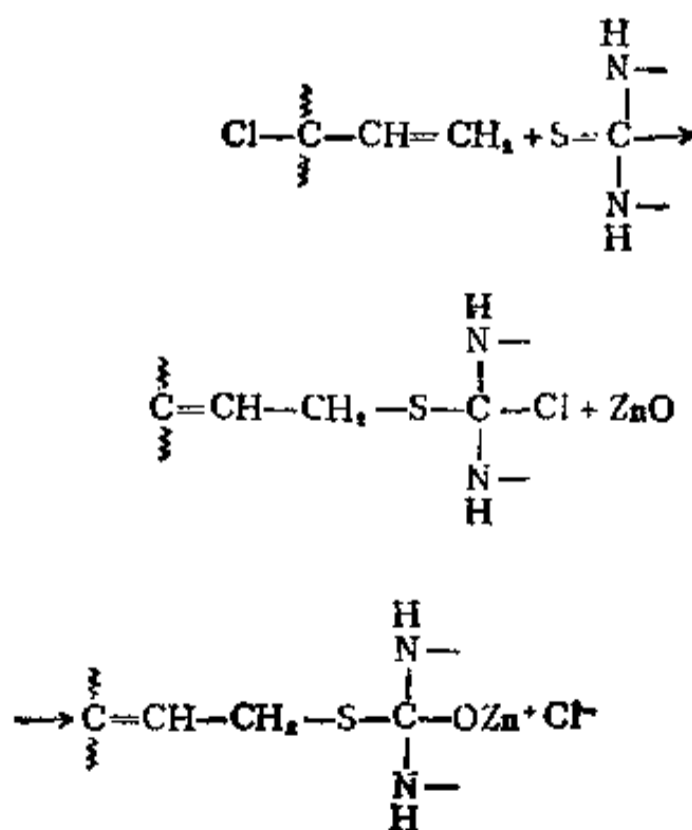
氧化锌主要是作硫化剂，它可使硫化平坦，加快初期硫化，提高硫化胶的耐热、耐老化性能。增加氧化锌用量，虽可提高耐热性，但胶料易焦烧，且降低贮存稳定性。大量使用还可能使胶料变硬，失去可塑性。氧化锌应在混炼时最后加入。

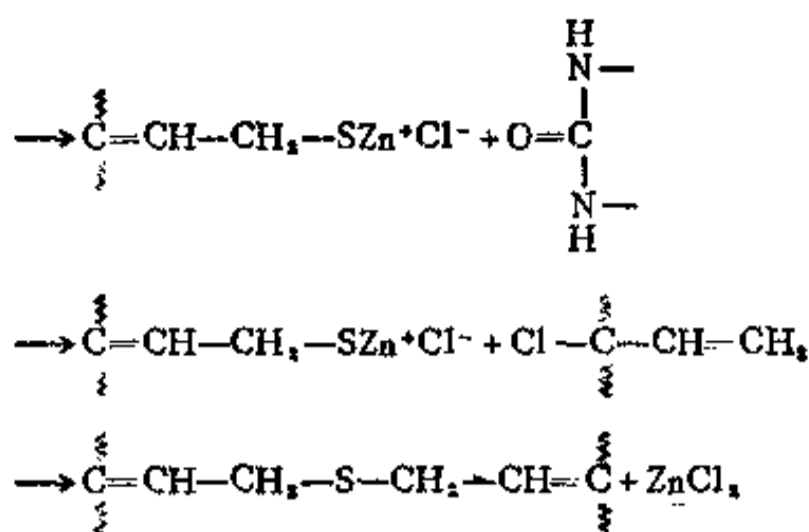
当要求具有耐水性时，可使用10~20份铅丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)代替氧化镁和氧化锌体系。也可使用一氧化铅(15~20份)，但在加工安全性方面不如铅丹。氧化铅配方和氧化镁、氧化锌体系比较，前者在拉伸强度、压缩永久变形、耐热性等方面较差，而且若使用含硫促进剂，还存在使制品硫化变黑的缺点。就氧化铅品种级别而言，宜采用橡胶用升华铅丹。但由于其相对密度大，在氯丁橡胶中分散困难，故混炼时应予注意。

其它金属氧化物如氧化汞、氧化钡、氧化钙、氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、三氧化钛等，对氯丁橡胶都有硫化作用，后两种氧化物因有着色能力，一般用于需着色的氯丁胶料。

(2) 硫化促进剂 硫黄调节型氯丁橡胶仅使用氧化镁和氧化锌已能很快硫化。但实际上为进一步缩短硫化时间，改进压缩永久变形及回弹性，一般还使用促进剂NA-22。其缺点是加工不够安全，易焦烧，另外熔点较高，不易在胶料中分散。因此，一般要求其粒子能通过200目筛。用量为0.2~1.0份，常采用0.5份左右。

促进剂NA-22在氯丁橡胶中的反应机理如下：





可以看成是一个硫脲和两个烯丙基氯反应，形成一个交联点，而硫脲本身则转化成脲。促进剂NA-11是早期使用的促进剂，加工安全，硫化速度中等，但硫化平坦范围较窄，已很少使用。

邻苯二酚的衍生物、二硫代氨基甲酸盐类促进剂，因其活性较大，易引起胶料焦烧，故很少应用。

醛胺类促进剂如丁醛苯胺盐可作超速促进剂使用，它和氧化铅并用能使胶料迅速硫化，但容易焦烧。一般用作室温硫化氯丁胶浆的硫化剂，最好在胶浆使用前加入。

三氧化二锑是无机促进剂，能提高硫化速度和硫化程度，用量为0.5份，但很少使用。

众所周知，各种有机酸对天然橡胶均有促进作用，但对氯丁橡胶的硫化却没有直接关系，仅水杨酸在加工和硫化温度下起活性剂的作用。

当考虑了促进剂的作用后，仍存在焦烧危险时，则需要使用防焦剂。在硫黄调节型氯丁橡胶中，若使用0.5~1.0份乙酸钠，在加工温度下可延迟焦烧时间；在高于硫化温度(140℃)的条件下，则起硫化促进剂的作用。但乙酸钠的防焦烧作用仅限于氧化镁、氧化锌系胶料，对氧化铅、四氧化三铅及配有促进剂NA-22的胶料则没有作用。在硫黄调节型氯丁橡胶胶料中，若使用促进剂DM、TT，则不仅延迟焦烧，而且也延迟硫化，故最好不用。若采用四甲基硫脲(TMTU)，既能延迟焦烧，又能加快硫化起步，用量1份左右。其它防焦剂还有松香、DPG、苯二甲酸酐、亚硝基二苯胺、苯醌、蒽醌等。

硫黄在其它橡胶中主要起硫化交联的作用，但在氯丁橡胶中的主要作用并不是硫化交联。可是经吡啶处理过的氯丁橡胶，虽然活性氯被除掉，但仍可用硫黄硫化。这说明氯丁橡胶中的不饱和键可用硫黄进行交联。若从实用角度考虑，使用硫黄后可使硫化胶硬度稍有增加、定伸应力和拉伸强度有所提高、耐低温性能得以改善，但耐热性却有降低，特别是高温压缩永久变形性能变差。一般用量在0.5份以下。

## 2. 防护体系

虽然氯丁橡胶的耐老化性能较好，但在长期使用过程中，由于受热、光、氧的作用，会逐渐氧化分解，致使物理机械性能下降。同时在氧化分解过程中还会放出氯化氢，腐蚀纤维织物。所以仍需配用适当的防老剂，以进一步提高其耐老化性能。为便于理解，兹将氯丁橡胶的耐久性分为耐臭氧性和一般耐老化，分别叙述如下。

### (1) 耐一般老化

①污染性防老剂 适用于黑色或深色制品，可以认为，对天然橡胶有效的防老剂，几乎对氯丁橡胶都有效，用法也基本一致。

最常用的是防老剂A和防老剂D。但防老剂A和防老剂D的熔点低，和胶料的相容性好，若用量控制在2份左右，则几乎所有用途均可使用。当要求耐屈挠性及其它性能时，可采用混

合防老剂,例如防老剂A和防老剂DPPD的混合物等。当对耐热性有特殊要求时,可采取1份对(对-甲苯磺酰胺)二苯胺以及4份二苯胺与二异丁烯的缩合物的并用体系。防老剂MB也是良好的耐热、耐屈挠龟裂防老剂。

②非污染性防老剂 适于浅色制品。一般可采用酚类防老剂,特别是受阻酚(如防老剂2246),其用量达2份时,可获得较好的效果。

(2)抗臭氧性 对苯二胺类防老剂如防老剂H、4010、4010NA具有优良抗氧和抗臭氧的作用,防老A、防老D的抗臭氧作用也好,若将两者并用,效果更好。

还应注意,在使用抗臭氧防老剂时,一定要并用1~2份石蜡,以便在硫化胶表面形成保护膜,以增强抗臭氧防老剂的保护作用。据推测,其原因可能是在石蜡喷出时,也夹带着内部的抗臭氧防老剂迁移至制品表面的缘故。在天然橡胶中使用石蜡时,动态耐臭氧性能变坏,但在氯丁橡胶中,动态耐臭氧性能却不会变差。

### 3.补强填充体系

氯丁橡胶属于结晶性橡胶,其纯胶就具有很高的拉伸强度,伸长率也较大。因此加入补强填充剂对提高胶料拉伸强度作用不大,甚至没有,但可使胶料的定伸应力和撕裂强度得到提高。高耐磨炉黑能提高胶料的耐磨性。用量为20~40份。半补强炉黑使胶料有较大的伸长率和耐屈挠龟裂性能,是氯丁橡胶常用的补强填充剂,用量一般为40~50份。快压出炉黑的性能与半补强炉黑相似,且能改进胶料的工艺性能。热裂法炭黑的填充量大,胶料的弹性好,但其它性能较差。

几种炭黑对硫黄调节型氯丁橡胶物理机械性能的影响见表6-19。

表6-19 几种炭黑对通用型氯丁橡胶物理机械性能的影响

炭 黑 种 类	喷 雾		混 气		高 耐 磨		半 补 强		瓦 斯 槽 法	
用量,重量份	30	35	30	35	30	35	30	35	30	35
拉伸强度, MPa	14.5	12.8	15.7	15.0	15.1	14.1	12.6	12.4	21.7	20.6
伸长率, %	500	400	612	546	330	260	500	460	384	317
硬度(邵尔A)	65	70	65	69	75	77	56	60	75	76
300%定伸应力, MPa	11.6	—	7.8	8.9	—	—	6.2	6.7	13.2	13.2
永久变形, %	6	5.5	16	15.5	4	6	12.5	13.5	15.3	15
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.37~ 0.51	0.3~0.4	0.48~ 0.90	—	0.16~ 0.17	0.12~ 0.4	0.63~ 0.57	0.38~ 0.40	0.14~ 0.24	0.16~ 0.30
德氏屈挠, 万次	50	75	—	—	9.6	7.5	200 未裂	200 未裂	9.6	9.6
初裂五级	90	28	—	—	25	8	—	—	30	74

无机填充剂按照补强效果可分为三类: a.非补强填充剂: 包括碳酸钙、硫酸钡、碳酸镁、氧化钛等,这类填充剂即使提高用量,也不能提高硫化胶的定伸应力,但可改善压缩永久变形和拉伸永久变形; b.补强性填充剂,如硬质陶土、微粒滑石粉、硅酸钙、沉淀法二氧化硅等,增加这类填充剂用量,可提高硫化胶的定伸应力、撕裂强度和拉伸强度,但和使用炭黑的硫化胶相比,其(拉伸、压缩)永久变形性能较差; c.半补强性填充剂,如轻质陶土和煅烧陶土等,其性质介于上述二者之间。其中最常用的是碳酸钙,其耐热性较好,且能减轻胶料的粘辊现象,但耐酸碱性较差。硫酸钡多用作耐酸碱腐蚀的胶料。加硅酸钙的胶料透水性特别低,可提高胶料硬度,与4份乙二醇并用可制造硬度(邵尔A型)高达100的硫化胶。加陶土的胶料耐大气老化性较好,且能改进胶料的压出性能,胶料收缩小,表面光滑,

用量为40~50份。

几种白色填充剂对胶料性能的影响见表6-20。

表6-20 几种白色补强填充剂对胶料性能的影响

填充剂名称	杭州陶土	苏州陶土	硫酸钡	碳酸镁	碳酸钙
硬度(邵尔A)	50	56	50	68	64
伸长率, %	876	853	878	824	805
拉伸强度, MPa	10.0	12.6	10.9	11.7	7.8
300%定伸应力, MPa	2.4	3.3	2.0	3.4	2.2
永久变形, %	41	57	41	104	50
回弹率, %	44	42	39	31	32
撕裂强度, kN/m	41	42	39	39	26
100°C高温强力损失, %	85	80	84	93	78

注: 配方为通用型氯丁橡胶100, 氧化锌5, 硬脂酸2, 石蜡1, 增塑剂DBP10, 填充剂50;  
硫化条件 143°C×30min。

#### 4. 操作助剂

氯丁橡胶也和其它橡胶一样, 采用石油系油作软化剂。根据其和氯丁橡胶的相容性, 石蜡系油可用5份, 环烷系油可用20~25份, 芳香系油可用到50份以上, 在高粘度氯丁橡胶中甚至可混用100份。石蜡系油完全无污染性, 但容易渗出; 环烷系油应用最广, 适用于浅色非污染型制品; 对变色要求不高的制品, 也可使用芳香系油。氯丁橡胶中常用的石油系油类有机油、变压器油、锭子油等。当要求耐低温时, 需要使用酯类(如邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二丁酯等)增塑剂。酯的软化效果比油大, 一般4份油与3份酯的作用相当。酯的用量不宜过多, 否则会造成粘辊。在要求耐燃的胶料中常采用磷酸三甲苯酯。

不饱和植物油用于氯丁橡胶, 既能发挥抗臭氧防老剂的作用, 又能发挥耐热、光稳定剂或低温增塑剂的作用。例如亚麻仁油既可提高氯丁橡胶的耐臭氧性能, 又无污染性。但它易于发霉, 需要配用防霉剂。

硫化油膏一般作增塑剂使用, 可改善胶料工艺性能, 减轻粘辊, 减少收缩率, 使压出、压延胶料表面光滑。常用于硬度在40以下的胶辊等制品。

常用润滑剂有石蜡、凡士林、微晶蜡等, 煤焦油、羊毛脂也有润滑作用。

硬脂酸也可用作软化剂, 但在硫黄调节型氯丁橡胶中, 用量超过2份, 就会降低硫化速度。

低熔点、低分子量聚乙烯, 在氯丁橡胶中具有独特的润滑效果, 用量控制在5份以下, 可防止炼胶、压延时的粘辊现象。

使用增粘剂可改进压延工艺性能, 提高低温压延中贴胶的附着力。常用的有古马隆、松焦油、松香、酚醛树脂等, 用量一般为5~10份。

对硫黄调节型氯丁橡胶来说, 促进剂D、DM、PPD(五亚甲基二硫代氨基甲酸嘧啶)是有效塑解剂, 胍类(DPG、DOTG)及秋兰姆属于弱塑解剂。

#### 5. 其它

氯丁橡胶用着色剂, 白色的广泛使用钛白, 红色的广泛使用氧化铁红。此外, 也可使用一般橡胶使用的着色剂。但由于氯丁橡胶制品的使用条件比较苛刻, 故需要选用耐候、耐热性良好的着色剂。

发泡剂主要使用ADCA、DPT、OBSh。DPT（二亚硝基五亚甲基四胺）可使用尿素（预先使之分散于乙二醇、脂肪酸、油等中）作为分解助剂。ADCA（偶氮甲酰胺）因具有不燃烧的特点，在加工、贮存中无危险，故被广泛应用。它可并用尿素、金属皂等作分解助剂。近来发现，OBSh[对，对'-羟基双(苯磺酰肼)]也因具有不燃烧和自身熄火性，因而贮存稳定性好。它的分解残余物无臭味，无污染性，而且分解温度也较低（150~160℃），故将会被广泛使用。

## 二、非硫黄调节型氯丁橡胶

非硫黄调节型氯丁橡胶系指在聚合中不用硫黄和秋兰姆作调节剂，而使用硫醇类化合物作调节剂的氯丁二烯乳液聚合物。分子量一般在20万左右。该胶的贮存稳定性比硫黄调节型氯丁橡胶好，在30℃下可贮存40个月，硫黄调节型仅为10个月。其在加工中不易粘辊和焦烧，虽然也要求低温工艺，但温度范围较宽。该胶硫化速度较慢，必须使用促进剂。硫化胶的耐热性较好，永久变形较小，低温性能也稍好。两种胶的物理化学测试数据对比如表6-21。

表6-21 硫黄调节型和非硫黄调节型氯丁橡胶物理化学测试数据对比

性 能	硫黄调节型	非硫黄调节型	性 能	硫黄调节型	非硫黄调节型
盐酸含量，%	0.284	0.154	特性粘度[7]	1.38	1.25
水分含量，%	1.42	0.48	门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> )	68	36.2
灰分含量，%	0.965	0.85	门尼焦烧时间，min	52	135
防老剂D含量，%	2.413	2.504	凝胶含量，%	7.45	无
总硫量，%	0.48	0.038	收缩率，%	66.8	70.8
氯含量，%	34.76	34.88	丙酮抽出物含量，%	7.341	6.293
皂化值，KOH mg/g	14.88	4.91	铁含量，%	0.00785	0.00575
游离硫含量，%	0.48	0.038			

### （一）生胶质量及鉴定配方

国产非硫调节型氯丁橡胶的技术指标见表6-22。

表6-22 国产非硫黄调节型氯丁橡胶技术指标

指 标 名 称		CR2321	CR2322	CR2323
拉伸强度，MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	>	14.7(150)	14.7(150)	14.7(150)
扯断伸长率，%	>	750	750	750
永久变形，%	≤	18	18	18
门尼粘度ML <sub>1+4</sub> ，100℃		40±5	50±5	60±5
门尼焦烧MS <sub>1+5</sub> ，120℃，min	>	11	11	11
挥发分，%	≤	1.5	1.5	1.5
灰分，%	≤	1.0 ①	1.0 ①	1.0 ①
盐酸含量，%	≤	0.35	0.35	0.35

①切块胶灰分为≤1.3%。摘自川Q/重359—84。

非硫调节型氯丁橡胶的鉴定配方见表6-23和表6-24。

表6-23 非硫调节型氯丁橡胶纯胶鉴定配方

配 方	国 内	ASTM	JIS
氯丁橡胶	100.00	100.00	100.00
氧 化 镁	4.00	4.00	4.00
氧 化 锌	5.00	5.00	5.00
硬 脂 酸	0.50	—	—
促进剂NA-22	0.35	0.47	0.35
防 老 剂	—	1.00 <sup>①</sup>	—
合 计	109.85	110.47	109.35
硫化条件	150±1°C×20、25min	150°C×10、20、30min 一般为150°C×20min	150±1.5°C×10、20、40、 60min

①二芳基对苯二胺和辛基二苯胺。

表6-24 非硫调节型氯丁橡胶炭黑胶料鉴定配方

配 方	ISO	ASTM	JIS
氯丁橡胶	100.00	100.00	100.00
氧 化 镁	4.00	4.00	4.00
氧 化 锌	5.00	5.00	5.00
促进剂 NA-22	0.50	0.47	0.35
半补强炭黑(SRF)	30.00	30.00	30.00
防老剂D	2.00	1.00 <sup>①</sup>	—
硬 脂 酸	0.50	—	—
合 计	142.00	140.47	139.35
硫化条件	150°C×10、20、40、60min	150°C×10、20、40min 一般为150°C×20min	150±1.5°C×10、20、 40、60min

①二芳基对苯二胺和辛基二苯胺。

## (二) 配合

### 1. 硫化体系

(1) 金属氧化物 常采用氧化镁和氧化锌作硫化剂，但必须采用促进剂，以提高硫化速度和加深硫化程度。氧化锌的质量一般不影响胶料的硫化特性，所以可采用一般橡胶用氧化锌。氧化镁一般采用轻质氧化镁。氧化镁的活性对非硫黄调节氯丁胶料的影响较小，但当采用迟延性硫化体系时，也会受影响。例如当促进剂NA-22和迟延剂TMTD并用时，配用高活性氧化镁的焦烧时间长。当要求高度加工安全性时，还可采用DOTG、硫黄和TMTS三者并用，其焦烧时间长达30分钟以上。

当要求耐水性时，可使用铅丹代替氧化镁和氧化锌并用体系，用量10~20份。宜使用橡胶用升华铅丹，以采用低活性者效果较好。但由于其相对密度大，在氯丁橡胶中分散困难，故混炼时应予以注意。应当指出，配合铅丹的胶料强度、压缩永久变形及耐热性均较差，而且若使用含硫促进剂，还存在使制品变黑的缺点。

(2) 硫化促进剂 非硫黄调节型氯丁橡胶硫化一般需要使用促进剂。通过改变促进剂的种类和用量，可使加工性和硫化性获得协调。常用的促进剂体系按硫化速度快慢的顺序列于表6-25。

表6-25 氯丁橡胶(W型)采用的硫化体系

硫化体系①	用量, 重量份②	使 用 目 的
(含有 4 份氧化镁和 5 份氧化锌的胶料)		
促进剂TS(Thionex)	0.5~1.0	最大的加工安全性
促进剂DOTG(DT)	0.5~1.0	
硫 黄	1.0	
促进剂NA-22	0.75~1.0	填充陶土的配方
促进剂 DM	0.5~1.0	
促进剂NA-22	0.75~1.0	填充炭黑的配方
促进剂TT(Thiuram M)	0.5~1.0	
促进剂TS(Thionex)	0.5	具有中等加工安全性, 硫化速度中等至较快
促进剂DOTG	0.5	
硫 黄	1.0	
促进剂NA-22	0.3~0.5	
促进剂NA-22	0.5~1.0	价格最便宜, 耐热、耐压缩永久变形性能优异
水杨酸(Retarder W)	1.0~2.0	高定伸的方形胶线或防止包铅硫化时变色
二乙基硫脲	2.0	低温硫化或者非常快的高温硫化
促进剂DM	1.0	
促进剂DOTG	1.0	
促进剂NA-22	2.0	
邻苯二酚磷酸之二邻甲苯基胍盐 (Permalux)(PR)	1.0	
(含20份铅丹的胶料)		
促进剂TS(Thionex)	1.0	耐水性最好, 采用碱性填充剂时, 胶料贮存稳定性良好
硫 黄	1.0	

①按硫化速度递增的顺序排列, 因此, 加工安全性呈递减的顺序。

②对100份氯丁胶而言。

最常用的促进剂是NA-22, 用量为0.2~1.0份, 常采用0.5份。促进剂NA-22可赋予胶料良好的耐热性、非污染性, 而且定伸应力和压缩永久变形性也最好, 但硫化速度快, 易焦烧。若并用促进剂DM或TMTD作为防焦剂和活性剂, 对提高促进剂NA-22的加工安全性是极其有效的。在炭黑配方中并用促进剂DM, 在陶土配方中并用促进剂TMTD, 效果均良好。

促进剂N,N'-二糠基硫脲、三甲基硫脲、三丁基硫脲, 效能与促进剂NA-22近似, 且无促进剂NA-22在胶料中分散不均和易焦烧的缺点。另外, 当高度要求加工安全性时, 可采用硫黄、DOTG、TMTS三者并用的方式。这样焦烧时间显著增长, 而且硫化速度也较快, 但耐热和耐压缩永久变形性降低。硫黄用量若减至0.5份以下, 上述情况会有所改进。在三者的并用体系中, 若再加进促进剂NA-22, 比促进剂NA-22单用加工安全性要好, 硫化速度也快。

采用促进剂NA-11的胶料, 加工安全性好, 硫化速度快, 硫化胶的耐老化性能好, 压缩变形小, 但硫化平坦性差。

水杨酸也可作为促进剂使用, 其硫化胶的强伸性能较好, 缺点是易于焦烧, 不适于炭黑

配方。但在含硬质陶土的配方、高含胶率配方(例如方形胶线胶料等)及着重要求提高定伸应力时,使用水杨酸是比较有效的。水杨酸也可和促进剂NA-22并用。此时促进剂NA-22是促进整个硫化过程,水杨酸仅是加速初期的硫化起步,提高定伸应力。

当需要进行低温硫化时,最好采用促进剂DETU、DM、DOTG三者并用,但焦烧倾向增大。

另外,由于抗结晶性较高的氯丁橡胶品种,都有延迟硫化的倾向,因此促进剂用量应适宜增大。例如为保持大体相同的硫化速度,促进剂NA-22的用量在W型氯丁橡胶中为0.5份,在WX型氯丁橡胶中为0.6份,在WRT型氯丁橡胶中则为0.75份。

在W型氯丁橡胶中使用铅丹时,加工安全性良好,但硫化速度较慢,当并用促进剂TMTS和硫黄各1份时,可取得加工性和硫化特性的平衡,但该体系的硫化速度易受填充剂种类的影响。

在氧化镁-氧化锌体系的氯丁胶料中,几种促进剂的作用效果比较见表6-26。

表6-26 几种促进剂作用效果比较

硫化体系	用量	优点	缺点
促进剂NA-11	1.0	硫化速度快,加工安全	硫化平坦性差
促进剂NA-22	0.25~1.0	硫化速度快	加工不安全,易焦烧
硫黄/促进剂TMTD/DOTG	1:0.5:0.5	操作安全,硫化速度适中	耐老化性能较差
硫黄/促进剂TMTD/DOTG	1:0.5:3.0	操作安全,硫化快	耐老化性能较差
NA-22/促进剂DM	1.0:1.0	操作安全	硫化速度减缓
硫黄/促进剂TMTD/NA-22	1.0:0.5:0.25	硫化快,程度深	易焦烧
硫黄/促进剂TOTG	1.0:0.5	硫化程度高,加工安全	永久变形大
硫黄/促进剂M	1.0:0.75		硫化程度不高

## 2. 补强填充体系

氯丁橡胶和丁苯橡胶不同,属于结晶型聚合物,纯胶就具有很高的物理机械性能。因此配合粒径较大的半补强炉黑和配合粒径较小的高耐磨炉黑,其拉伸强度差别并不大。但炭黑的粒径越小,硫化胶的硬度和定伸应力就越高,伸长率和弹性也就越低。可是应当指出,各种炭黑在非硫黄调节型氯丁橡胶中的补强效果均比在硫黄调节型氯丁橡胶中的效果大。使用高耐磨炉黑的胶料拉伸强度较大,用半补强炉黑的胶料弹性高,耐屈挠龟裂性好,伸长率大。

具有补强性的无机填充剂有硬质陶土、硅酸钙、二氧化硅和二氧化钛等。碳酸钙、硫酸钡为非补强性无机填充剂。大多数无机填充剂都有延迟硫化的倾向,以陶土最为显著,为此需要增加促进剂用量。沉淀法白炭黑随着其用量的增加,也延迟硫化,配用适量乙二醇或2~4份三乙醇胺,可有所改善。无机填充剂对含有促进剂NA-22的胶料延迟作用较少。

## 3. 防护体系

总的说来,对天然橡胶有效的防老剂,对氯丁橡胶均有效。关于防老剂的使用与硫黄调节型氯丁橡胶相似。常用的防老剂有防老剂A、防老剂D、防老剂4010NA及非污染性防老剂WSP、DOD、2246等,用量为2~4份。防老剂MB耐屈挠龟裂性良好。各种防老剂按其在氯丁橡胶中的抗臭氧能力分类,如表6-27。

表6-27 防老剂按其在氯丁橡胶中的抗臭氧能力分类

防老剂	用量 重量份	动态试验 至三级裂口 h	静态试验 至断裂 h	门尼焦烧 $t_b$ (121°C), min	
				初期	38°C × 14d后
不 用	—	<12	59	>45	40
第 一 类					
<i>N</i> -苯基-1-萘胺	2	12	73	>45	38
微晶蜡	5	<12	66	>45	>45
受阻酚	5	<12	49	35	36
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6叔丁基苯酚)(2246)	5	<12	49	35	36
4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)	5	12	88	21	12
第 二 类					
<i>N,N'</i> -二(2-萘基)-对苯二胺	5	25	66	34	28
辛基二苯胺混合物	5	30	97	>45	38
<i>N</i> -苯基-1-萘胺	5	30	>97	44	38
<i>N,N'</i> -二苯基乙二胺	5	34	>97	8	焦烧
<i>N</i> -苯基-2-萘胺	5	34	>97	36	26
第 三 类					
丁醛、苯胺缩合物	5	41	97(OK)	26	6
二丁基二硫代氨基甲酸镍	5	41	97(OK)	45	40
二苯胺、丙酮缩合物	5	41	97(OK)	25	11
<i>N,N'</i> -二(2-辛基)对苯二胺	5	49	97(OK)	8	焦烧
{ <i>N</i> -苯基-1-萘胺(65)	5	54	97(OK)	22	10
{ <i>N,N'</i> -二苯基对苯二胺(35)					
<i>N,N'</i> -二(3-(5-甲基庚基)对苯二胺	5	54	97(OK)	16	焦烧
1,2-二氢-2,2,4-三甲基-6-氧基噻啉	5	54	97(OK)	22	11
{ <i>N</i> -苯基-2-萘胺(65)	5	59	97(OK)	21	8
{ <i>N,N'</i> -二苯基对苯二胺(35)					
{ <i>N</i> -苯基-2-萘胺(50)					
{ 4,4'-二甲氧基二苯胺(25)	5	63	97(OK)	23	9
{ <i>N,N'</i> -二苯基对苯二胺(25)					
1,2-二氢-2,2,4-三甲基噻啉	5	66	97(OK)	4	焦烧
1,2-二氢-2,2,4-三甲基噻啉	5	73	97(OK)	7	焦烧
二苯胺、丙酮缩合物	5	80	97(OK)	12	焦烧

配方: 氯丁橡胶 (ネオプレン W)	100	操作油	1.5
氧化镁	4	氧化锌	5
硬脂酸	0.5	促进剂TS	0.5
硬质陶土	70	促进剂DOTG	0.5
半补强炭黑(SRF)	30	硫黄	1

试片硫化条件 153°C × 25min

臭氧浓度 3ppm

动态试验 将试片弯曲成环状, 使之伸长25% (10次/分)

静态试验 试验在拉伸20%的条件下进行, 断裂时为10, 无裂口为0, 其中间10等分, 即裂口级别分为10级。通常以  
达到第三级裂口 (不影响实际使用的裂口程度) 时的标准放置时间表示试验结果。"OK" 表示无裂口。

由表6-27可知:

(1)在使氯丁橡胶具备优良抗臭氧性能方面,各种防老剂都存在一个最低需要量。例如防老剂A用量为2份时,并不能使氯丁橡胶具有很好的抗臭氧性,但用量达5份时,却使之获得良好的抗臭氧性;

(2)有些防老剂能赋予氯丁橡胶极好的抗臭氧性,但有焦烧的危险,从实用角度看,也不能采用;

(3)对苯二胺类防老剂能赋予氯丁橡胶最佳的抗臭氧性能。

其次,在对苯二胺的 $N, N'$ 基上导入各种取代基的效果见表6-28。

表6-28 各种置换基在对苯二胺的 $N, N'$ 基上的效果

$N, N'$ 基	粘 度 增 加	动 态 臭 氧 老 化 试 验
	MS121°C(38°C × 1d)	3ppm40°C (至中等程度裂口的时间)
受阻二芳基	10	118
二芳基	24	110
烷基芳基	>200	84
环烷基芳基	103	81
二烷基	73	49

配方: 氯丁橡胶(ネオプレンW) 100      氧化锌      5  
 防老剂      2      促进剂      0.35  
 氧化镁      4      对苯二胺      2  
 半补强炭黑(SRF)      29  
 硫化条件: 153°C × 20min

值得注意的是,这种结论和Cox、Show等人在丁苯橡胶中获得的结论恰好相反。Cox和Shaw等人认为,在 $N$ 基上带有芳基取代基的化合物比带有烷基取代基的化合物的抗臭氧性能差。最近发现,甲苯基或二甲苯基取代体对氯丁橡胶不仅不能加快焦烧,而且还能赋予良好的抗臭氧性能。并且已作成商品出售,其商品名为Akroflex AZ。另外,二芳基对苯二胺也能赋予氯丁橡胶以良好的抗臭氧性能。但此二者作为氯丁橡胶的耐热防老剂均显得效能不足,因此还需要和防老剂A等进行并用。当氯丁橡胶不和天然橡胶并用,或在不接触天然橡胶的氯丁橡胶配方中,也可考虑使用防老剂NBC。

还应注意,在使用抗臭氧防老剂时,一定要并用石蜡。石蜡的作用是在硫化胶表面形成有效的保护膜,以增强抗臭氧防老剂的防护作用。并且不用担心其动态抗臭氧性能会变差。

#### 4. 操作助剂

软化剂与硫黄调节型氯丁橡胶相似,常用石油系软化剂,苯胺点在60~82°C的油类均可采用。当要求耐低温时,可采用酯类增塑剂,常用的有邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯、环氧硬脂酸辛酯等。磷酸三甲苯酯用作耐燃性制品。

因非硫黄调节型氯丁橡胶结晶性大,粘性小,所以要配用增粘剂。常用的有松香、松焦油、古马隆树脂、酚醛树脂等,用量为10份左右。

非硫黄调节型氯丁橡胶在炼胶和压延中不易粘辊,一般可不用润滑剂。但使用润滑剂有利于压出,并能促进硬质炭黑的分散。通常使用硬脂酸作润滑剂,用量必须在0.5份以下,否则会降低硫化速度,油膏的用量要比其它氯丁橡胶小。

对非硫黄调节型氯丁橡胶来说,至今尚未发现有效的塑解剂。

## 5. 其它

其它配合剂如着色剂, 发泡剂等, 均和硫黄调节型氯丁橡胶相似。

## 第四节 加工

## 一、生胶贮存

非硫黄调节型氯丁橡胶的贮存稳定性较好, 但硫黄调节型氯丁橡胶则不大稳定。因此, 为了尽量减少“热历史”, 应该努力做到低温保存和尽快使用。理想的贮存温度是在18℃以下。为避免长期贮存, 就要认真进行入库登记, 做到先入库者先使用。如因库存过久而对其稳定性有怀疑时, 就需要和新鲜生胶作对比试验。若焦烧时间太短, 可采取掺用10~25份焦烧时间在25分钟以上的胶料的办法来解决。

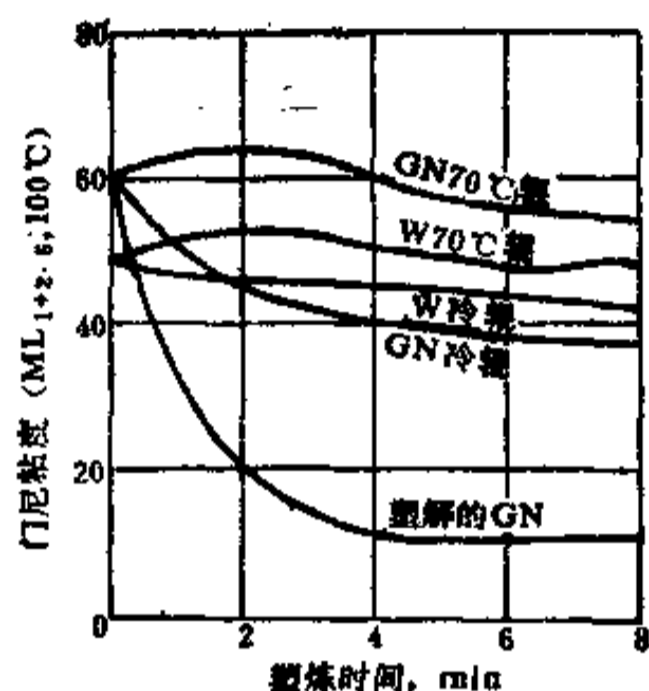


图6-4 开炼机塑炼对门尼粘度的影响

## 二、塑炼

开炼机塑炼时间及温度对氯丁橡胶门尼粘度的影响如图6-4。由图可见, 非硫黄调节型(W型)氯丁橡胶, 氧化或机械塑炼对其均无效。硫黄调节型(GN型)氯丁橡胶, 用开炼机低温塑炼, 在较大的剪切力作用下, 粘度下降较大。五亚甲基二硫代氨基甲酸哌啶是G型氯丁橡胶的有效塑解剂。

## 三、混炼

氯丁橡胶包辊后, 其胶料状态和天然橡胶一样, 随温度而变化(见表6-29)

表6-29 氯丁橡胶在不同温度下的相态变化

状 态	胶 种	W型氯丁橡胶	GN型氯丁橡胶	天 然 橡 胶
弹 性 态		室温~79℃	室温~71℃	室温~100℃
粒 状 态		79~93℃	71~93℃	100~120℃
塑 性 态		93℃以上	93℃以上	约135℃

由温度引起的橡胶在三态间的变化是可逆的, 处在塑性态下的橡胶, 如果降低温度, 可使其回复至弹性态。利用弹性态的剪切力, 可使填充剂分散良好。当氯丁橡胶的加工温度高于90℃时, 则有一部分氯丁橡胶转变为塑性态, 构成了弹性态和塑性态共存的状态, 即粒状态。由于氯丁橡胶的弹性态温度比天然橡胶低, 因此其混炼操作温度也应比天然橡胶低。在工厂的实际操作中, 混炼胶的温度一般是很高的, 故应尽可能早一点加入填充剂, 以便使填充剂在弹性态下达到一定程度的混入, 借以提高混炼胶硬度, 增大剪切力, 使之在塑性态下混炼, 也能分散良好。

### (一) 开炼机混炼

氯丁橡胶的混炼生热比天然橡胶大, 所以氯丁橡胶混炼的批量要稍小一些。表6-30是混炼方法的举例。

表6-30 氯丁橡胶开炼机混炼方法

操 作 程 序	需要时间, min	累计时间, min
1. 辊距定为 6 mm, 通入冷却水	0	0
2. 塑炼聚合物使之包辊 (割胶打卷两次)	5	5
3. 加氧化镁	2	7
4. 加防老剂、防焦剂 (铅丹配方加TS)	1	8
5. 加硬质填充剂 (细粒径炭黑、二氧化硅等)	3	11
6. 加软质填充剂 (软质炭黑、无机填充剂等)	2	13
7. 加软化剂 (石蜡、凡士林、硬脂酸等)	2	15
8. 加油 (慢慢加)	4	19
9. 加氧化锌 (铅丹分散体)、促进剂	6	25
10. 左右各割胶打卷六次, 下片、冷却	—	—

直到加入硬质填充剂之前, 都应冷却辊筒, 以保证能够在弹性态下加料。但氧化镁在太冷的辊筒上会结块, 易引起分散不良, 所以辊温以50℃为宜。补强性填充剂只能少量逐次添加, 软化剂可和软质填充剂同时加入。粘着性太大的胶料, 添加少量硬脂酸盐, 效果较好。在填充剂达到充分混炼之前即停止割胶打卷, 是造成分散不良的原因。混炼温度过高会产生粘辊, 粉料分散不均, 甚至会产生焦烧。

### (二) 密炼机混炼

氯丁橡胶因混炼生热大, 故其装胶容量应略为减小。其装料系数一般定为60%。密炼机混炼方法举例如表6-31。

表6-31 氯丁橡胶密炼机混炼法

操 作 程 序	需要时间, min	累计时间, min
1. 用11号密炼机, 转子转速20r/min	0	0
2. 加聚合物、氧化镁、防焦剂、防老剂	2	2
3. 加硬质填充剂 (细粒径炭黑、二氧化硅等)	2	4
4. 加软质填充剂 (软质炭黑、矿质填充剂等)	3	7
5. 加软化剂, 二分之一的油	2	9
6. 加剩下的油	2	11
7. 加氧化锌、促进剂	1	12
8. 排胶、冷却		

密炼机混炼时间一般在5~15分之间。为了使分散良好, 混炼时间需要稍长一点。在实际生产加工中, 氯丁橡胶的密炼机混炼, 可分为以下两种方法。

(1) 混炼高质量的胶料时, 由于含胶率高, 又要求分散良好, 所以混炼时要和用开炼机混炼一样, 填充剂要渐次加入。

(2) 混炼低质量胶料时, 或密炼机的转子和室壁的间隙较大时, 可以同时大量投入填充剂。

密炼机混炼的要点有两点: 一是把混炼胶料捏合成团; 二是有效地利用剪切力, 使之分散良好。如果密炼机的性能好, 能很好地捏合胶料, 就可以只考虑分散良好的问题。如果密炼机的转子和室壁的间隙大时, 或者混炼含胶率低的配方时, 则捏合胶料是第一位的, 分散良好是第二位的。这时, 装料系数应增大到65~70%, 同时填充剂的加入方法也可以采取近似于“逆混炼”的方法。即在氯丁橡胶加入后, 把氧化镁、防老剂、全部填充剂的一半同时加入。若胶料松散而不能捏合成团时, 还可同时加入一半的油等。总之必须设法使胶料捏合成团。

应该注意, 氧化镁单独加入时, 如果转子较冷, 则易结块粘附。软化剂若与填充剂同时加入, 也易结块。在填充剂分散之后再加油, 或者在油分散之后再加填充剂, 分散效果均好。另外, 当使用吸油值较大的炭黑时, 最好先让炭黑吸油后再加到胶料中去。在胶料捏合成团性良好的情况下, 软化剂最后加入, 则分散良好, 并能降低胶料温度。

用密炼机混炼时, 为防止产生炭黑凝胶或焦烧, 应尽量采用低温混炼。但例外的是陶土、碳酸钙及其它无机填充剂, 由于其含水分较多, 致使分散不良, 如果将胶料温度提高到100℃左右进行混炼, 借以减少水分, 则分散良好。

在密炼机上加氧化锌、促进剂时, 排胶温度控制在105~110℃, 不在密炼机上加时, 排胶温度应低于125℃。氧化锌和促进剂最好以母炼胶的形式加入。

最近由于密炼机的转子转速有所加快, 氯丁橡胶易于焦烧, 一般趋向采取在密炼机中进行短时混炼, 快速排胶, 在开炼机上加氧化锌, 然后用压片机等进行补充加工的两段混炼法。

#### 四、压 出

压出操作主要受配方和设备两方面的影响。配方中胶料粘度对压出影响较大, 胶料门尼粘度低, 可进行低温压出; 门尼粘度高, 则需要采取高温压出。此外, 为使压出表面光滑, 并减少压出膨胀, 可掺用20~50份压出改良型氯丁橡胶(如WB型等), 但这样会使拉伸强度等物理性能下降, 故必须予以注意。一般说来, 填充剂用量大, 压出物表面光滑, 压出膨胀也小。氯丁橡胶也和其它通用橡胶一样, 采用快压出炉黑可改进压出性能, 但不必全用快压出炉黑, 可以并用1/3~1/2(20~40份)的半补强炉黑或中粒子热裂法炭黑。高耐磨和中超耐磨炭黑虽也能改进压出性能, 但会使胶料粘度升高, 生热增大, 有焦烧危险, 故一般不用。无机填充剂中陶土应用较为广泛, 但有粘着性, 可考虑和硅酸钙、白炭黑并用。若采取4份三乙醇胺和白炭黑并用, 可改进压出性能。操作油用量过大(超过互容性)会使胶料粘性增大。酯类增塑剂大量使用, 会使胶料变软, 无挺性。但可通过并用高粘度氯丁橡胶(如WD型)来加以克服。

氯丁橡胶压出可采用普通橡胶用压出机。采取热喂料时, 在热炼前使混炼胶经8~10小时的冷却熟成, 可改进胶料的分散性, 并减少压出波动。氯丁橡胶的热炼和天然橡胶不同, 不需要进行充分热炼, 只要均匀加热使之软化即可。压出温度一般为: 螺杆、机筒为50~60℃, 机头为70~80℃, 口型为90℃左右。当无焦烧危险时, 可以掺用返回胶, 但掺用比

应控制在10~20%以内。近来压出机有增加长径比(L/D)的趋势,螺杆转速也有所提高,并且正在推广冷喂料压出机,还有发展喂料辊强制喂料方式的趋势。

压出制品配方举例见表6-32、6-33。

表6-32 压出制品配方举例 (黑色制品, 硬度70)

氯丁橡胶(ネオプレン W)	100	快压出炉黑(FEF)	25
防老剂PA	2	操作油	15
氧化镁	4	氧化锌	5
硬脂酸	0.5	硫黄	0.5
凡士林	1	促进剂TS	1
中粒子热裂法炭黑(MT)	80	促进剂DOTG	1
焦烧时间MS(121°C)t <sub>10</sub> , min			42
硫化胶物性(153°C×20min)			
300%定伸应力, MPa			13.5
拉伸强度, MPa			14.8
伸长率, %			400
硬 度			70

表6-33 压出制品配方举例 (彩色制品, 硬度60)

氯丁橡胶(ネオプレンWB)	100	油酸丁酯	15
氧化镁	2	橡胶用颜料	1~3
硬脂酸	0.5	氧化锌	5
非污染性防老剂	1.5	促进剂NA-22	0.5
硬质陶土	80		
硫化胶性能(153°C×20min)			
200%定伸应力, MPa		3.0	
拉伸强度, MPa		11.1	
伸长率, %		550	
硬 度		62	

## 五、压 延

压延条件因配方不同而变化,填充剂多的配方(含胶率低)易于出片,在低温下即能出优质的胶片。相反,含胶率高的胶片,要在高温下才能制得光滑的胶片。压延温度因胶种不同而异,仅举例如下。

	硫黄调节型氯丁橡胶	非硫黄调节型氯丁橡胶
上 辊	70~80°C	95~100°C
中 辊	50~60°C	60~65°C
下 辊	冷却~40°C	冷却~40°C

当要求精密出片时,可把中辊温度提高到80~90°C;当胶片表面要求不高(粗面即可)时,上辊温度也可降至70°C以下。高温压延时,若使用4份低分子量聚乙烯作润滑剂,可防

止胶料粘辊。为减小压延收缩,并保证胶片表面光滑,原则上可与压出采取同样措施,压延出片厚度超过1 mm时,要完全不含气泡是很困难的,故有必要实行贴合。为了消除气泡,最好先将胶料在热炼机上完全除去气泡后,再供给压延机压延。同时还要调节胶料粘度、压延温度和辊距,以使压延积胶充分旋转。

擦胶要采用含胶率高,挺性差,粘度低的配方。应配用5~10份古马隆树脂等保持胶料粘着性,避免使用操作油。配用10~15份氧化锌可使操作容易。用低分子量氯丁橡胶(如液体氯丁橡胶FC等)取代部分软化剂,效果较好。质量要求较高时,可使用20~30份补强性炭黑,并用软化剂来调节硬度,将硬度控制在40~50;当质量要求不高时,一般采用50~60份碳酸钙等的配方。

氯丁橡胶擦胶作业的辊温要略高于天然橡胶,中辊转速要稍高于上、下辊。中辊温度的控制最困难,为使胶料充分软化,需要较高的辊温,但过于高,胶料会全部被布带走;过低,则擦胶不充分。下辊的温度随所用布的不同面变化,当胶料渗入情况不佳时,可调高一些;若已渗过布层,则可调低一点。辊温示例如下:

上辊	90~120°C
中辊	70~90°C
下辊	可变

擦胶用氯丁橡胶一般主要采用塑炼效果大、抗结晶性好的硫黄调节型氯丁橡胶(如GRT型)。为改进擦胶工艺性能,也可掺用WB型氯丁橡胶。擦胶配方举例见表6-34~表6-36。

表6-34 高质量擦胶配方

氯丁橡胶(ネオプレン GRT)	100	芳香系操作油(Sundex 790)	10
防老剂PA	2	古马隆树脂(固体)	5
氧化镁	4	古马隆树脂(液体)	5
易混槽黑(EPC)	25	氧化锌	15
硫化胶性能(153°C×30min)		伸长率, %	850
拉伸强度, MPa	1.69	硬度(邵尔A)	50

表6-35 低质量擦胶配方

氯丁橡胶(ネオプレン GRT)	100	碳酸钙	50
防老剂PA	2	操作油	20
硬脂酸	1	氧化锌	5
氧化镁	4		
硫化胶物理性能(153°C×30min)		伸长率, %	700
拉伸强度, MPa	105		

表6-36 擦胶配方(使用FB)

氯丁橡胶(ネオプレン WXJ)	80	快压出炉黑(FEF)	10
氯丁橡胶(ネオプレン FB)	20	癸二酸二辛酯(DOS)	15
氧化镁	4	古马隆树脂(液体)	3
硬脂酸	0.5	古马隆树脂(固体)	3
硫化油膏(サブ)	10	氧化锌	15
半补强炉黑(SRF)	40	促进剂NA-22	0.5

硫化胶物理性能(153°C×30min)	伸长率, %	420
200%定伸应力, MPa	硬度(邵尔 A)	57
拉伸强度, MPa	16.7	

## 六、硫 化

氯丁橡胶可和其它通用橡胶采用同样的方法进行硫化,但其硫化温度要稍高于天然橡胶,最好在150°C以上。厚度为2 mm左右的制品,硫化时间取10分钟。氯丁橡胶因不存在硫化返原现象,实际操作中可稍许使之过硫,特别是对压缩永久变形要求较高的垫圈(片)类制品,稍过硫一些较好;但过硫会使撕裂强度、耐屈挠龟裂性能下降,因此隔膜类等制品还是稍欠点硫为好。

氯丁橡胶采用平板硫化时的收缩率分别见表6-37和表6-38。

表6-37 几种橡胶平板硫化的收缩率

硫 化 温 度, °C	线 收 缩 率, %		
	氯 丁 橡 胶 ①	丁 苯 橡 胶	天 然 橡 胶
126	1.48	2.21	1.82
142	1.73	2.48	1.96
153	1.94	2.68	2.08
162	2.07	2.87	2.18
170	2.16	3.00	2.28

①氯丁橡胶为含20份(体积)半补强炉黑的配方。

表6-38 几种填充剂在氯丁橡胶平板硫化时的收缩率

填 充 剂	线收缩率, %	填 充 剂	线收缩率, %
中粒子热裂法炭黑(MT)	1.76	硅 酸 钙	1.88
半补强炉黑(SRF)	1.76	硬质陶土	1.17
可混槽黑(MPC)	1.76	氧 化 锌	1.76
碳 酸 钙	1.69	氧 化 镁	1.43

配方: 氯丁橡胶(ネオプレンGN) 100

填充剂(体积份) 34.8

硫化: 153°C×30min

长件压出制品(如胶管、密封胶条等)可采用直接蒸汽硫化,该法包括包布硫化、包铅硫化和滑石粉硫化等。为防止硫化时塌边变形,应提高胶料粘度,并加快硫化速度。

当制品十分重视外观质量时,可采用热空气硫化,其特点是不残留水滴痕迹,但硫化效率较低。几种硫化方法的硫化速度比较如表6-39。

氯丁橡胶也广泛采用注压硫化,特别是汽车配件及有关弱电制品等,由于其形状均一,体积较小,数量也多,所以多采用注压成型的方式生产。此时氯丁橡胶采用非硫黄调节型聚

表6-39 不同硫化方法达相同硫化状态时所需的时间

单位: min

平板硫化机硫化	直接蒸汽硫化	热空气硫化	平板硫化机硫化	直接蒸汽硫化	热空气硫化
20	23	48	60	72	—
30	34	69	70	85	—
40	45	78	80	100	—
50	58	81			

配方: 氯丁橡胶 (ネオプレンGN) 100, 防老剂 2, 氧化镁 4, 中粒子热裂法炭黑 (MT) 100, 凡士林 2, 操作油 5, 氧化锌 5。

硫化: 先在平板硫化机上硫化 $141^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ , 然后再分别进行补充硫化, 达到和平板硫化机硫化相同的压缩永久变形时, 所需的补充硫化时间 (分) (补充硫化温度为 $141^{\circ}\text{C}$ )。

合物, 配用高活性氧化镁和非焦烧性防老剂, 避免使用挥发性大的操作油和易发泡的无机填充剂。其配方举例见表6-40。

表6-40 氯丁橡胶注压成型配方及硫化胶物理性能

配方: 氯丁橡胶(ネオプレン W)	100	中粒子热裂法炭黑(MT)	100
防老剂PA	2	操作油	10
硬脂酸	0.5	氧化锌	5
凡士林	1	促进剂NA-22	0.5
氧化镁	4		

门尼焦烧时间 (121°C) $t_{10}$	12.5min
门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	64
注压条件:	
机筒温度	71°C
模型温度	204°C
螺杆转速	60r/min
注射压力	46.2MPa (471kgf/cm <sup>2</sup> )
锁模压力	34.5MPa (352kgf/cm <sup>2</sup> )
供胶形状	条形

硫化胶物理性能: 204°C × 注压成型硫化						
周 期, s	30	45	60	75	90	105
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.6(128)	12.7(130)	12.7(130)	12.9(132)	13.2(135)	13.4(137)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.6(98)	10.7(109)	10.9(111)	11.1(113)	11.4(116)	11.4(116)
伸长率, %	430	420	420	420	410	390
硬度(邵尔A)	63	66	67	68	68	70

153°C 平板硫化机硫化				
硫化时间, min	10	20	30	40
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.8(120)	13.1(134)	13.1(134)	13.4(137)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.7(79)	10.7(109)	11.4(116)	11.9(121)
伸长率, %	530	430	390	390
硬度(邵尔A)	60	65	67	68

另外，氯丁橡胶因不存在硫化返原现象，也广泛采用连续高温（170~230℃）硫化。但它也和其它通用橡胶一样，最大的问题是硫化时起泡。粘度低的胶料易起泡；含胶率高的软质配方易产生次品；填充量大的（含胶率低的）胶料，因导热系数增大，故可减少次品率。填充剂应选用水分含量少的，软化剂以挥发分少的为好。连续硫化的效率一般较高，但因其连续生产一旦出现毛病，就会生产大量次品，故严格管理是十分重要的。为增大粘度和硫化速度的调节范围，通常多采用非硫黄调节型氯丁橡胶。其采取的硫化方法如下。

a. 加热室硫化 广泛用于胶布生产。硫化温度为170~200℃，硫化时间为2~3分钟。

b. 高压蒸汽硫化 广泛应用于电线生产。硫化条件因复胶厚度、硫化管的长度不同而异。一般的硫化条件为：蒸汽压力为1.4~1.7MPa(200~250lbf/in<sup>2</sup>)，相当于温度为198~208℃，硫化管长度为30~100m，硫化时间为30秒~2分钟。

c. 流体床硫化(LCM法) 用于制造对气泡要求不严的高硬度垫圈或衬垫，或制造具有一定硬度的高填充制品。该法把压出机、硫化槽和后处理槽联系起来，实现连续生产。通常采用长径比( $L/D$ )在12以下的真空压出机，盐浴槽长度为5~15m，热载体选用相对密度大，熔点低的金属（如Du Pont公司“Hitec”，其成分为硝酸钾53%、硝酸钠7%、亚硝酸钠40%）。还设有清洗槽，以便清洗熔盐，并缓慢冷却制品。制品传送速度最好比压出速度快10~20%。添加8%的氧化钙，对于克服因水分存在而产生气泡有一定效果。流体床硫化温度可高达260℃，实际上一一般采用只采用240℃。

d. 固体流动床硫化 该法是将0.1~0.2mm的玻璃球加入硫化槽，由槽的下部吹进热风，则玻璃球和空气的混合物（空气占40~50%的比例）形成流动相，起硫化介质的作用。因其传热系数比热空气硫化大50倍左右，故硫化效率高，而且能赋予比流体床还大的硫化压力。硫化温度通常为180℃，硫化时间大体为3分钟。此法已被广泛用于制造氯丁橡胶海绵（如汽车门窗密封条、建筑用衬垫）等制品。

此外，还有采用微波硫化和螺旋管硫化的。

## 第五节 并 用

氯丁橡胶因具有优良的耐候性，故常和其它橡胶并用。

### 一、氯丁橡胶之间并用

氯丁橡胶的品种、型号很多，且各具特色。当单用某一种型号的氯丁橡胶不能满足要求时，可通过并用其它型号的氯丁橡胶来改进之。例如为了在不增加硬度的前提下，提高胶料的粘度，可并用高粘度型氯丁橡胶（如WHV、WD型）；当由于污染等原因而不能使用增塑剂时，可并用低粘度型氯丁橡胶（如FC、FB型）；为改进压出工艺性能，可并用氯丁橡胶WB；为了提高抗结晶性，可并用结晶速度较慢的氯丁橡胶WRT、WXJ；反之为提高结晶速度时，可并用结晶性较高的AC、AD型氯丁橡胶。硫黄调节型氯丁橡胶的塑炼效果好，且有粘合力，但其开炼机加工性能波动大，若并用非硫黄调节型氯丁橡胶后，加工性能可以得到改善，硫化体系可采用促进剂NA-22，用量为0.5份。

### 二、与天然橡胶并用

氯丁橡胶和天然橡胶并用的目的，在于改进加工性、提高粘合强度以及改善耐屈挠和耐撕裂性能等。但由于氯丁橡胶中使用的氧化镁有促进天然橡胶焦烧的作用，故要根据掺用天

然橡胶的多少相应地减少氧化镁用量。并用配方举例如表6-41。

表6-41 氯丁橡胶和天然橡胶并用胶物理性能

配方: 氯丁橡胶(ネオプレン W)	50	操作油	7
天然橡胶	50	氧化锌	5
防老剂	1	促进剂DM	0.7
硬脂酸	1.5	促进剂DOTG	0.3
快压出炉黑(FEF)	30	硫黄	2

门尼焦烧时间(MS121°C $t_{10} = 30\text{min}$ )					
硫化胶物理性能	100% 定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	300% 定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	硬度(邵尔 A)
(162°C × 15min)	1.6(16)	7.7(79)	25.3(258)	60.8(620)	5.3(54)

混合胺类防老剂(Akroflex)	1.0	受阻酚(Zalba Special)	1.5
耐臭氧性(50pphm × 1天后)	静态(15%)	0~0 <sup>①</sup>	4~3
	动态	4~1	6~3

①前一数字表示裂口数目, 后一个数字表示裂口的深度。即 0 = 无裂口, 6 = 裂口严重。

### 三、与丁苯橡胶并用

在氯丁橡胶中并用丁苯橡胶, 可降低成本, 改进耐低温性能, 但耐臭氧性、耐油性、耐

表6-42 氯丁橡胶和丁苯橡胶的并用配方及物理性能

配方: 氯丁橡胶(ネオプレン)	50	硬脂酸	0.5
丁苯橡胶(SBR 1500)	50	半补强炉黑(SRF)	5
苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺 的混合物(Akroflex CD)	50	硬质陶土	90
二芳基对苯二胺(Wingslay 100)	2	操作油	12
		氧化锌	5
		氧化镁	2

促进剂TS	1.0	—
促进剂DOTG	1.0	1.0
硫黄	1.5	—
促进剂 TRA	—	2.5

焦烧时间(MS121°C) $t_{10}$ , min	33	18
硫化胶物理性能(153°C)		
400% 定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		
10min	4.7(48)	3.6(37)
20min	5.0(51)	3.8(39)
30min	5.2(53)	4.1(42)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 30min	13.9(142)	13.6(139)
伸长率, % 30min	700	780
硬度(JIS)	61	64
180°弯曲试验(121°C下达到脆化天数), d	10	16
压缩永久变形(100°C × 70h), %	63	57
在ASTM 3号油中的体积膨胀 (100°C × 70h), %	154	170

候性等均随并用比例的增加而下降。因此需配用高效抗臭氧防老剂。硫化体系可采用无硫黄硫化体系和硫黄硫化体系。前者采用促进剂D和六硫化双五亚甲基秋兰姆(TetroneA)体系时,耐热性较好,耐高温压缩永久变形性也好。并用配方举例见表6-42。

#### 四、与丁腈橡胶并用

为提高氯丁橡胶对芳香系油的抗耐性,改进粘辊性,以便于压出和压延操作,可并用丁腈橡胶。氯丁橡胶与低丙烯腈含量丁腈橡胶较容易混合,与中、高丙烯腈含量的丁腈橡胶混合性能稍差些。

表6-43 氯丁橡胶与丁腈橡胶并用胶配方及物理性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5
氯丁橡胶	100	75	50	25	—
丁腈橡胶(中高丙烯腈含量)	—	25	50	75	100
苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺的混合物 (Akroflex CD)	2	2	2	2	2
氧化镁	4	3	2	1	—
硬脂酸	1	1	1	1	—
半补强炭黑(SRF)	73	77	82	86	90
操作油	16	10	5	—	—
增塑剂 DBP	—	5	5	10	15
古马隆树脂	—	—	—	10	10
氧化锌	5	5	5	5	5
二硫化四乙基秋兰姆(Thiuran E)	—	0.13	0.75	0.5	0.25
促进剂 DM	—	—	1	1.5	1.5
硫 黄	—	—	—	0.75	1.5
焦烧时间(MS 121°C)					
$V_{10}$	22	22	31	23	25
$t_{10}$	41	38	39	30	16
硫化胶物理性能(153°C×30min)					
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.2(53)	5.2(53)	5.9(60)	5.5(56)	4.8(49)
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.7(130)	11.8(120)	14.8(151)	13.8(141)	12.5(127)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.9(193)	16.9(172)	18.2(186)	14.1(144)	15.5(158)
伸长率, %	20.6(210)	32.4(330)	27.5(280)	32.4(330)	28.4(290)
硬度(邵尔 A)	74	75	75	74	75
耐油、耐溶剂性(体积增加)					
ASTM 8 号油100°C×70h	67	45	28	12	~4
ASTM 参比燃油(Ref Fuel)B(25°C×14d)	48	38	31	20	9
水(100°C×14d)	30	26	23	18	5
丁酮(25°C×14d)	72	92	126	131	138
回弹率(ASTM D-945), %	65	50	47	48	49
屈挠龟裂增长(达破坏的时间), h	7125	7100	67	36	6
耐 燃 性					
至自行灭火的时间, h	3	22	25	170	—
残余长度, cm	14.2	13.6	11.5	7.1	—

注: 用垂直管法, 在火焰中停留10秒钟。试片规格: 153×12.7×1.9mm。

在硫黄调节型氯丁橡胶中，当丁腈橡胶的掺用量低于20%时，硫化体系可沿用氯丁橡胶配方。按氯丁橡胶计，氧化镁用量4份；按总胶量计，氧化锌用量为5份。当丁腈橡胶掺用量大于20%时，则需要并用促进剂DM和M等噻唑类促进剂；当丁腈橡胶用量大于50%时，则要并用促进剂TMTD等秋兰姆类促进剂；如果丁腈橡胶用量超过80%时，则可按丁腈橡胶配方处理。

当丁腈橡胶与非硫黄调节型氯丁橡胶并用时，除了使用秋兰姆与硫黄并用的硫黄体系之外，也可使用促进剂TMTD和六硫化双五亚甲基秋兰姆。

应当指出，秋兰姆、噻唑对丁腈橡胶起促进剂作用，而对氯丁橡胶则起迟延剂作用。因此，当丁腈橡胶与氯丁橡胶按50/50并用时，两者先分别制成母胶后再进行混合，效果较好。并用的比例与物理机械性能的关系列于表6-43。

若以氯丁橡胶为主进行考虑，丁腈橡胶并用量可达25份。这样既可大幅度提高耐油性，而且氯丁橡胶的特性也不显著降低。

### 五、与顺丁橡胶并用

为改进氯丁橡胶的粘辊性，提高压出和压延工艺性，可并用顺丁橡胶。随着顺丁橡胶掺用比例的增加，弹性、耐磨性、压缩生热都得到改善，但耐油、耐臭氧老化及拉伸强度等都随之降低。

并用的办法是氯丁橡胶先薄通6~12次后，加入顺丁橡胶，待两者混炼均匀后，再按氯丁橡胶加料顺序加料。

并用顺丁橡胶后，焦烧性能明显变坏，有效的办法是提高氧化镁用量，减少或不用氧化锌（见表6-44）。

表6-44 氧化镁、氧化锌对氯丁橡胶/顺丁橡胶并用胶焦烧性能的影响

氧化锌，重量份	5	2	0	0
氧化镁，重量份	4	4	4	7
门尼焦烧(MS <sub>1+1</sub> , 120°C), min	12	14	21.5	24
143°C硫化时间, min	15	15	15	15
硬度(邵尔A)	70	69	66	70
伸长率, %	366	390	372	380
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.6(190)	18.2(186)	15.2(155)	14.8(151)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.6(159)	14.6(149)	13.0(133)	12.1(123)
永久变形, %	5	6	6	6
老化系数(100°C×48h)	0.873	0.881	0.943	0.930

当顺丁橡胶的并用量低于20%时，可不另加硫化剂和促进剂；当并用量超过20%时，应补加硫化剂和促进剂。促进剂以NOBS、MDB、CZ、DM等较好。

### 六、与乙丙橡胶并用

为进一步改进氯丁橡胶的耐臭氧性能，适当并用乙丙橡胶是极其有效的。并用乙丙橡胶还可改善氯丁橡胶的耐热性，但因强伸性能和耐油性降低较大，应严格控制其并用量。

## 第六节 应 用

氯丁橡胶具有优异的耐热性、耐候性、耐磨性、耐油性、耐燃性，广泛应用于制造胶管、胶带、电线包皮、电缆护套、印刷胶辊、胶板、衬垫及各种垫圈（片）、胶粘剂等制品。下面将制品所用胶料按性能分类，分述如下。

### 一、耐候性胶料

表明氯丁橡胶耐候性优良的实例，有电线、电缆，其实际使用时间长达20~30年。就广义的耐候性来说，应具有耐紫外线、耐热，耐寒、耐水浸蚀、耐沙蚀及风蚀的性质，同时还要兼有耐臭氧老化等性能。耐候性配方的体积含胶率一般在50%以上，当对耐候性要求较高时，应采用炭黑配方，至少要配合10份以上的细粒子炉法炭黑。无机填充剂以陶土、硅酸钙为好。浅色制品配方需要配合紫外线遮蔽剂，可使用氧化铁红、酞青蓝、钛白粉等。防老剂可采用耐热、耐屈挠防老剂（胺类防老剂）和抗臭氧防老剂（对苯二胺类防老剂）并用。常用的有防老剂A、D、4010、4010NA等，前二者的用量为1~2份，防老剂4010用量为1.5~2.0份，防老剂4010NA可用到5份。软化剂应选用饱和烃类，如石蜡、凡士林等。配方举例见表6-45和表6-46。

表6-45 氯丁橡胶耐候性配方

非硫黄调节型氯丁橡胶	100	促进剂NA-22	1
氧化镁	4	石蜡	3
氧化锌	5	炉法炭黑	45
防老剂A	1	陶土	39
防老剂D	1	合 计	200
硬脂酸	1		

表6-46 电线包皮配方及其耐候性

配 方	A	B
氯丁橡胶(ネオプレン GNA)	33	—
氯丁橡胶(ネオプレン W)	67	100
高苯乙烯树脂	15	—
氧化镁	4	4
防老剂D	2	—
铜抑制剂50(Copper Inhibitor 50)	1	1
防老剂CD	—	2
硬质陶土	110	85
细粒径炭黑	—	30
快压出炉黑(FEF)	20	20
微晶蜡	4	4
轻质操作油	15	15
氧化锌	5	5
促进剂NA-22	1	1

配 方	A	B
硫化：在铜线上的绝缘覆胶厚度为0.74mm(3/64in)，在200°C下硫化40秒		
初期物性		
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.9(81)	4.6(46)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.9(132)	13.1(134)
伸长率, %	430	600
在美国Delaware州室外放置二年后		
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.8(90)	6.2(63)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.5(127)	11.9(121)
伸长率, %	340	500
拉伸强度保持率, %	96	91
伸长率保持率, %	79	83
室外放置四年后		
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.9(91)	6.4(65)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.1(113)	11.1(113)
伸长率, %	320	480
拉伸强度保持率, %	85	84
伸长率保持率, %	74	80
室外放置七年后		
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.6(98)	—
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.8(120)	—
伸长率, %	310	—
拉伸强度保持率, %	90	—
伸长率保持率, %	72	—

## 二、耐臭氧性胶料

氯丁橡胶的抗臭氧性能优于丁基橡胶、丁苯橡胶（见表6-47），在设计氯丁橡胶的耐臭氧配方时，应注意如下几点。

(1) 含胶率（体积）要在50%以上，填充剂粒径要小，用量要少，而且应分散均匀。

(2) 应使用高效抗臭氧防老剂，用量要超过最低需要量。制品使用条件苛刻时，应增加防老剂用量；高填充配方，也要增加防老剂用量。要和石蜡并用，最好还并用耐热防老剂等。

(3) 从静态试验来看，欠硫比正硫化者好，但实际上欠硫易产生动态裂口，不如正硫化者好。

(4) 普通操作油对氯丁橡胶的耐臭氧性几乎没有影响，DOP、DBP、TCP等酯类增塑剂会降低氯丁橡胶的耐臭氧性，但油酸丁酯除外，亚麻仁油能提高氯丁橡胶的耐臭氧性。

(5) 天然橡胶、丁苯橡胶在拉伸20%时，最易产生臭氧裂口，但氯丁橡胶随变形增大而龟裂速度加快。因此在产品设计中，应避免采用伸长过大的结构。

(6) 臭氧浓度愈高，龟裂及其扩展速度也愈快。但当温度低于15~17°C时，氯丁橡胶就基本上不受臭氧的作用。

表6-47 几种弹性体臭氧裂口的增长速度

配 方	天然橡胶	丁苯橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶	氯丁橡胶
天然橡胶(RSS)	100	—	—	—	—
丁苯橡胶(Polysar)	—	100	—	—	—
丁腈橡胶(Polysar Krynac)	—	—	100	—	—
丁基橡胶(Polysar Butyl 400)	—	—	—	100	—
氯丁橡胶(ネオプレン GN)	—	—	—	—	100
氧化 锌	5	5	5	5	5
硬 脂 酸	1	1	0.5	1	2
硫 黄	2.5	2	1.5	—	—
促进剂CZ	0.6	0.8	—	—	—
促进剂DM	—	—	1	—	—
促进剂TT	—	—	—	4	—
氧化 镁	—	—	—	—	5
防老剂PA	1	1	—	—	1
硫化, 140°C × min	40	49	50	50	50

臭氧裂口增长速度, mm/min(臭氧浓度, 11.5mg/L)

	0.22	0.37	0.04	0.02	0.01
--	------	------	------	------	------

综上所述, 提高氯丁橡胶耐臭氧性的要点为: 采用高含胶率配方, 填充剂分散要均匀, 保持最低限度的定伸性能, 采取强力抗臭氧防老剂和石蜡并用, 使制品表面形成保护膜, 而且在制品设计上使之处于不受应力的状态等。配方举例见表6-48。

表6-48 氯丁橡胶的耐臭氧配方

氯丁橡胶(ネオプレン W)	100	中粒子热裂法炭黑(MT)	50
防老剂PA	2	微 晶 蜡	5
受阻酚二芳基对苯二胺(Akroflex AZ)	4	油酸丁酯	10
氧化 镁	4	氧化 锌	5
硬 脂 酸	0.5	促进剂NA-22	0.5
半补强炭黑(SRF)	25		

硫化: 153°C × 20min。

臭氧老化试验: 在浓度为100ppm的臭氧中, 拉伸100%, 曝晒500小时, 无裂口。

### 三、耐热性胶料

氯丁橡胶常用来制造耐热输送带、胶管和胶辊等制品。该胶受热作用后, 刚性增大, 定伸应力、硬度增加, 拉伸强度和伸长率减小。通常只要伸长率不是极度减小, 都不会妨碍使用。因此耐热性配方的关键就在于保持伸长率, 并尽量抑制硬化。但从实用角度出发, 也应考虑其它物性, 如回弹性、屈挠龟裂、耐压缩永久变形性等, 而这些物理性能能够从硬度、伸长率的变化推测出来。

硫化体系采用氧化镁和氧化锌体系较好, 该体系和氧化铅体系差别不大。氧化 锌使用

10~15份，可提高胶料的耐热性，特别是能保持其弹性。硫黄或能放出硫的配合剂，会降低耐热性，使胶料变硬。促进剂NA-22的耐热效果最好，用量为0.75~1.0份，可以单用，也可和DM并用。

非硫黄调节型氯丁橡胶的耐热性较好。炭黑中炉法炭黑比槽法炭黑好，一般多使用软质炭黑。填充剂中细粒径碳酸钙的耐热性较好，但有损耐候和其它物性。软化剂应选用挥发分较少的品种。操作油中芳香油的耐热性最好。

防老剂采取1份*N*-苯基-*N'*-对甲苯磺酰基对苯二胺和4份辛基二苯胺并用，效果最好。非黑色配方，可使用防老剂2246，炭黑配方可使用4,4'-硫代-双(6叔丁基-3-甲基苯酚)。此外也可使用防老剂NBC、H、BLE。

特殊添加剂中，十二烷基硫醇对改进耐热性效果最好，脂肪酸甘油酯可提高氯丁橡胶耐日光变色性，也可提高其耐热性。另外，若加入10~15份菜籽油或红花油等，也可改进耐热性。

氯丁橡胶耐热性能配方举例如表6-49。

表6-49 氯丁橡胶耐热性配方

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
非硫调节型氯丁橡胶	100	100	陶 土	35	—
氧 化 镁	4	4	碳 酸 钙	39	90
氧 化 锌	12	10	<i>N</i> -苯基- <i>N'</i> -对甲苯磺酰基对苯二胺	—	1
硬 脂 酸	0.5	0.5	辛基对苯二胺	—	4
石 蜡	2	—	十二烷基硫醇	—	1.5
促进剂NA-22	0.5	1.0	快压出炉黑(FEF)	—	20
软 化 剂	10	—	菜 籽 油	—	15
防 老 剂	3	—			

#### 四、耐压缩永久变形胶料

氯丁橡胶常用作密封、垫圈、垫片、垫块、垫板等制品，对压缩永久变形比较重视。氯丁橡胶只要配方得当，其耐压缩永久变形性完全可超过天然橡胶。其配方要点如下。

(1)当配合炭黑时，非硫黄调节型氯丁橡胶比硫黄调节型氯丁橡胶的压缩永久变形小；在配合无机填充剂时，两者大体相当；当要求低温压缩永久变形时，应使用抗结晶型氯丁橡胶，并最好配用硫黄。

(2)硫化程度宜高，可采用延长硫化时间、提高硫化温度、增加促进剂用量等方法使之实现。

(3)炭黑采用软质炭黑，中等用量即十分有效。无机填充剂效果不好，其中煅烧陶土有一定效果，但使胶料强伸性能下降。

(4)促进剂一般使用促进剂NA-22。若使用三甲基硫脲，压缩永久变形极小，但贮存稳定性和伸长等性能较差。最好不用硫黄或能释放出硫黄的硫化油膏作促进剂。金属氧化物中氧化镁、氧化锌体系好，氧化铅体系较差。配方举例如表6-50。

表6-50 氯丁橡胶耐压缩永久变形配方

配方编号	1	2	3	配方编号	1	2	3
氯丁橡胶(W型)	100	100	100	氧化锌	5	5	5
防老剂A	2	—	2	促进剂NA-22	1	0.5	—
防老剂CD	—	2	—	陶土	—	90	—
硬脂酸	0.5	—	0.5	操作油	—	12	—
氧化镁	2	4	4	二甲基硫脲	—	—	0.75
半补强炭黑(SRF)	29	—	29				

### 五、耐屈挠龟裂性胶料

耐屈挠龟裂性可分为耐裂口产生和耐裂口扩展两种。氯丁橡胶的耐裂口产生性优于天然橡胶和丁苯橡胶。一般说来，高填充配方的胶料在炼胶时易出现分散不良，故耐裂口产生性不好。可以认为裂口扩展是拉伸和撕裂的综合效益，为此应避免胶料过度硫化，并选用硫黄调节型氯丁橡胶。若使用非硫黄调节型氯丁橡胶，则采用硫黄硫化体系较好。氯丁橡胶和天然橡胶并用可提高抗撕裂性能。炭黑应使用软质炭黑，不宜采用无机填充剂。配方体系应具有低定伸、低硬度、高伸长的特点。防老剂要使用3~4份抗屈挠龟裂性防老剂。软化剂用量大时易造成分散不良，故应控制在必要的最低量，并避免使用酯类增塑剂。

### 六、耐寒性胶料

若将弹性体在低温下放置，则会丧失其特征弹性而硬化。为了区别低温下弹性体的性状，将其分为结晶化（一次转变点）和玻璃化（二次转变点）。

（1）结晶化 是指高分子链段按一定方向规整排列，形成了结晶结构。通过拉伸或压缩来提高分子排列的取向度，将会促进结晶。各种弹性体都存在一个最佳结晶温度，高于或低于此温度时，结晶速度都会减慢。氯丁橡胶属于结晶性聚合物，其最佳结晶温度为：生胶-5℃，硫化胶-12℃。结晶溶解温度与结晶生成温度有关，一般前者比后者约高15℃。氯丁橡胶在70℃下放置30分钟，即可完全解除结晶。

影响胶料结晶速度的因素有聚合物类型、配方及温度，其中最主要的是聚合物类型。氯丁橡胶按结晶速度可分为下列四类：

- ①高度抗结晶型 GRT、WD、WRT、WXJ、WK；
- ②中等抗结晶型 GN、GS、GNA、WB、WX；
- ③低等抗结晶型 W、WM-1、WHV；
- ④快速结晶型 HC、AD、AC、CG。

几种氯丁橡胶的结晶速度对比见表6-51。

硫化可大幅度改进抗结晶性，例如通过硫化，W型的抗结晶性可提高四倍，WRT型可提高约九倍。这可以理解为因交联而阻碍结晶的缘故。因此若不考虑其它性能，硫化程度愈深，抗结晶性愈好。

胶料中填充剂的种类和用量对结晶性无直接影响，增塑剂对结晶性的影响较大。石油系

表6-51 几种氯丁橡胶的结晶速度对比

氯丁橡胶(ネオプレン)	条 件 (温度、时间)	最终结晶度
WRT、GRT	0℃×3个月	5~10%
W、GN	25℃×1个月	8~12%
AC、AD	25℃×数天	20%
HC	25℃×2天	25%
反式-1,4-聚氯丁二烯	25℃×数分	60%

和煤焦油系软化剂会延迟结晶，酯类增塑剂则有加速结晶的作用。

(2)玻璃化 氯丁橡胶在低温下放置，逐渐丧失橡胶弹性，变成具有塑料的性质，称作刚化，进而丧失韧性，变得非常不耐变形，受冲击力作用即脆折，称作脆化。氯丁橡胶玻璃化转变所表现的物理现象有刚化和脆化。一般其脆化温度要比刚化温度低数度。

为降低脆性温度可使用酯类增塑剂如DOP、油酸丁酯和DOZ等，氯丁橡胶和其它橡胶(如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等)并用，也可改进耐寒性，但会使耐油性等降低。

## 七、耐燃性胶料

氯丁橡胶因含有氯，具有隔离火源即自行熄火的不自燃性，常被用作耐燃性橡胶制品，如耐燃输送带、电缆护套等。配方中常采用三氧化二锑作耐燃剂，它能与氯丁橡胶中的氯化合，生成锑的氯化物，覆盖在胶料表面，阻挡氧的侵入，具有优良的耐燃效果。用量10~20份不会影响胶料物性。硼酸锌也可提高耐燃性，它在燃烧时熔融，形成遮蔽膜覆盖在表面，阻止燃料。用量一般为10份。无机填充剂比炭黑的耐燃性大，陶土和硅酸钙具有较好的耐燃性，氢氧化铝的耐燃性更好。作为软化剂使用的石油类增塑剂有助燃作用。氯化石蜡可在比氯丁橡胶分解温度低的温度下分解，放出不燃性气体，减少发火性。此外磷酸三甲苯酯也具有强烈的耐燃性。氯丁橡胶FB、FC，也可作为耐燃性增塑剂使用。配方举例见表6-52。

表6-52 氯丁橡胶耐燃性配方

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
氯丁橡胶(W型)	—	75	氯化石蜡	10	—
氯丁橡胶(GNA型)	100	—	氧化 锌	5	5
氯丁橡胶(FB型)	—	25	促进剂NA-22	0.5	0.5
防 老 剂	2	2	磷酸三甲苯酯	5~15	—
氧 化 镁	4	4	氢氧化铝	—	30
三氧化二锑	25	10	硬质陶土	—	20
硼 酸 锌	10	10	炭 黑	—	5

## 八、耐油、耐化学腐蚀性胶料

氯丁橡胶的耐油性仅次于丁腈橡胶，优于其它通用橡胶。常用作耐油印刷胶辊、耐油胶管、汽车耐油配件、石油钻探用配件等制品。在氯丁胶料中加入丁腈橡胶和增大补强填充剂用

表6-53 氯丁橡胶耐油配方

单位：重量份

非硫调节型氯丁橡胶	50	高耐磨炉黑	20
高丙烯腈丁腈橡胶	50	半补强炉黑	30
氧 化 镁	5	陶 土	66.3
固体古马隆	15	邻苯二甲酸二丁酯	12
硬 脂 酸	3	松 焦 油	5
促进剂DM	0.5	氧 化 锌	4
促进剂D	0.2	硫 黄	0.5
防老剂D	1.5	合 计	263

量，可改进耐油性。填充剂中以硅酸盐的耐油性较好。耐酸、碱的制品，宜采用炭黑、硫酸钡、陶土等。炭黑的耐油性比无机填充剂好，炭黑的粒径愈小，耐油性愈好；硫化程度高，耐油性也好。软化剂以采用非抽出性的为好。在油中硫化胶体积增加的对数与油的苯胺点成反比。氯丁橡胶的耐油和耐酸配方举例见表6-53和表6-54。

表6-54 氯丁橡胶耐酸配方

单位：重量份

非硫磺调节型氯丁橡胶	100	防老剂 A	2.2
鼓鞋再生胶	16	高耐磨炉黑(HAF)	42
氧化镁	5.3	硫酸钡	26.9
石蜡	1.1	重晶石	16
硬脂酸	3.1	机油	11
促进剂 D	1.1	硫黄	4.2
促进剂 TMTD	1.1	合计	236

### 九、耐水性胶料

配制氯丁橡胶的耐水性胶料，应注意选择硫化体系和填充剂。硫化体系最好选用氧化铅体系，避免采用氧化镁、氧化锌体系。氧化铅用量在20份以下，有提高耐水性的作用，但用量过多却反而无效。几种金属氧化物对氯丁橡胶耐水性的影响见表6-55。

表6-55 硫化体系与吸水性的关系

硫化体系	吸水性(70°C×浸泡天数), mg/6.4516cm <sup>2</sup> (mg/in <sup>2</sup> )				
	7天	14天	28天	56天	112天
MgO <sub>4</sub> /ZnO <sub>5</sub>	39	62	103	220	686
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20	16	23	31	47	86
PbO <sub>20</sub>	16	23	34	53	94
ZnO <sub>10</sub> /Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20	19	26	40	67	144
MgO <sub>2</sub> /ZnO <sub>5</sub>	71	113	209	469	1403
MgO <sub>20</sub> /ZnO <sub>5</sub>	52	69	97	170	430
MgO <sub>4</sub> /ZnO <sub>2</sub>	65	102	191	417	1212
MgO <sub>4</sub> /ZnO <sub>20</sub>	30	37	49	90	298
MgO <sub>2</sub> /Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20	69	118	249	736	2522

配方：

氯丁橡胶(ネオプレンGN)	100	中粒子热裂法炭黑(MT)	70
防老剂D	2	操作油	15
易混槽黑(MPC)	20	硬脂酸	0.75

表6-56 氯丁橡胶耐水性配方

单位：重量份

硫磺调节型氯丁橡胶	100	防老剂 D	0.5
硬脂酸	1	30号机油	7
石蜡	1	聚乙烯	2
氧化铅	15	固体古马隆	5
促进剂 DM	0.5	高耐磨炉黑(HAF)	35
促进剂 NA-22	0.5	半补强炉黑(SRF)	10
防老剂 4010NA	1.5	合计	178

当采用铅丹硫化时，补强填充剂最好选用炭黑，炭黑中以槽法炭黑较好，炉法炭黑次之。无机填充剂中最好的是硅酸钙，其次是硫酸钡、陶土等。凡是亲水性的配合剂都不宜采用，也不宜用硫黄硫化。耐水性胶料的焦烧性能一般较差，加工时应予以注意。配方举例见表6-56。

### 十、电绝缘性胶料

氯丁橡胶是极性橡胶，其电绝缘性能比通用橡胶低（见表6-57），仅适于电压低于600V、频率为60Hz的条件下作为绝缘材料使用。因其耐候、耐燃、耐臭氧、耐屈挠性良好，被广泛用作电线包皮和电缆护套。

表6-57 各种橡胶的电性能

	击穿电压强度 MV/m(V/mil)	体积电阻系数 $\Omega \cdot \text{cm}$	介电常数 (1000Hz)	功率因数 (1000Hz)
天然橡胶	15.8~23.6(400~600)	$10^{15}$	2.5	0.005
氯丁橡胶	15.8~23.6(400~600)	$10^{12}$	6.7	0.025
丁苯橡胶	19.7~27.6(500~700)	$10^{15}$	2.7	0.005
丁基橡胶	15.8~23.6(400~600)	$10^{14}$	2.3	0.002
丁腈橡胶	3.94~11.8(100~300)	$10^{10}$	10+	0.10

非硫黄调节型氯丁橡胶比硫黄调节型氯丁橡胶的电阻大，无机填充剂比炭黑的绝缘性好。随着炭黑用量的增加，胶料的绝缘性能降低，尤其是超耐磨和中超耐磨炉黑，此倾向特别明显。增塑剂，特别是某些酯类增塑剂会降低胶料的绝缘性，但芳烃树脂却能提高胶料的绝缘性。硫化胶的电性能因随含水多少而波动很大，故要特别注意配合胶料的吸水状态。从这种意义上讲，耐水性配方，即使用氧化铅的配方比使用氧化镁的配方好。氯丁胶料的电性能见表6-58，各种增塑剂的电特性见表6-59。

表6-58 氯丁橡胶胶料的电性能

配 方	1	2	3	4	5	6
氯丁橡胶(ネオプレン W)	100	100	100	100	100	100
氧化镁	4	1	4	4	4	4
非污染性防老剂	2	—	—	—	—	—
苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺的混合物 (Akroflex CD)	—	2	2	2	2	2
硬质陶土	90	120	100	35	—	—
细粒子碳酸钙	—	—	45	—	—	—
二氧化钛	5	—	—	—	—	—
快压出炉黑(FEF)	—	15	20	25	—	—
半补强炉黑(SRF)	—	—	—	25	—	—
易混槽黑(MPC)	—	—	—	—	40	—
超耐磨炉黑(SAF)	—	—	—	—	—	40
操作油	10	15	—	12	12	12
增塑剂(Keuflex A)	—	—	30	—	—	—
微晶蜡	—	4	4	3	3	3
氧化锌	5	5	5	5	5	5
促进剂NA-22	1	1	1	1	0.5	0.5

续表

所用试片规格: 152mm × 152mm × 0.635mm

平板硫化机硫化条件: 153°C × 10min, 在24°C下测定

配 方	1	2	3	4	5	6
体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{12}$	$1 \times 10^8$	$5 \times 10^4$	$1 \times 10^5$
介电常数(1000Hz)	6.5	7.5	7.0	9.0	9.8	32.0
功率因数(%) (1000Hz)	2.0	3.3	3.5	4.0	5.0	5.8
击穿电压强度, MV/m	29.6	24.8	23.6	4.9	5.5	1.2

表6-59 各种增塑剂的电特性

增 塑 剂	体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$	介电常数(1000Hz)	功率因数(1000Hz), %
轻质操作油	$3.3 \times 10^{13}$	1.4	} 过低无法测定
芳香族操作油	$5.5 \times 10^{12}$	1.7	
癸二酸二辛酯(DOS)	$1.7 \times 10^{11}$	2.9	0.2
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	$1.0 \times 10^{11}$	4.1	0.3
油酸丁酯	$5.5 \times 10^{10}$	2.5	0.4
癸二酸二丁酯	$4.5 \times 10^{10}$	2.9	0.6
己二酸二异辛酯	$3.2 \times 10^{10}$	3.0	0.6
油酸丁酯	$8.3 \times 10^9$	2.4	2.6
磷酸三辛酯	$1.5 \times 10^9$	10 +	10 +
乙酰蓖麻醇酸丁酯	$1.2 \times 10^9$	3.2	10 +
磷酸三丁氧乙酯	$6.7 \times 10^7$	10 +	10 +

## 十一、其它胶料

(1) 耐磨性胶料 使用补强性填充剂可提高氯丁胶料的耐磨性。与其它橡胶相同, 常用的有高耐磨、中超耐磨、半补强炉黑及白炭黑。

(2) 高弹性、低滞后胶料 采用硫黄调节型氯丁橡胶, 配用粒径较大的软质炭黑, 并进行充分硫化, 即可制得高弹性、低滞后的胶料。

(3) 高撕裂性胶料 硫黄调节型氯丁橡胶比非硫黄调节型氯丁橡胶的撕裂强度大。无机填充剂(特别是陶土)配方与炭黑配方相比, 前者有助于提高撕裂强度, 增加用量, 撕裂强度

表6-60 高撕裂强度胶料的配方

配方: 氯丁橡胶(ネオプレン GN)	90	操 作 油	10
(重量份) 天然橡胶	10	氧 化 锌	5
防老剂CD	2	氧 化 镁	4
沉淀法二氧化硅	35		
硫化胶物理性能(153°C × 20min)			
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		4.7(48)	
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		25.4(259)	
伸长率, %		940	
硬度(邵尔A)		62	
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)(ASTM D-624)			
C型 24°C		88(90)	
100°C		31(32)	

上升, 但拉伸强度反而下降。欠硫的比过硫的撕裂强度大。并用20~30份天然橡胶, 可改进抗撕裂性。配方举例见表6-60。

## 十二、应用实例

### (一) 建筑用密封条

表6-61 氯丁橡胶密封条配方

	罐板密封条	唇 部	
氯丁橡胶(ネオプレン WRT)	100	100	
苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺的混合物 (Akroflex CD)	2	3	
氧化镁	4	4	
硬脂酸	0.5	0.5	
凡士林	1	1	
特殊石蜡(Heliozone)	2	2	
快压出炉黑(FRB)	50	55	
硬质陶土	20	20	
油酸丁酯	10	5	
氧化锌	5	5	
促进剂NA-22	0.5	0.4	
促进剂TT	0.5	—	
促进剂TS	—	0.5	
促进剂DOTG	—	0.5	
轻质操作油	—	3	
硫 黄	—	1.0	

压出硫化(153°C×30min)			
硫化胶物理性能	ASTM规定值	测定值	测定值
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	13.8(141)	15.9(162)	14.5(148)
伸长率, %	175	275	240
硬度(邵尔A)	75±5	73	80

热空气老化后(100°C×70h)的物理性能			
拉伸强度变化率, %	-15	+6	-7
伸长率变化率, %	-40	-13	-23
硬度变化(邵尔A)	0~10	+5	+6
压缩永久变形B法 (100°C×2h), %	35	30	21(70°C×22h)
脆化温度(D-746)	-40°C以下	优	—

臭氧老化试验(1ppm×100h, 38°C伸长20%)			
无裂口	—	优	优
撕裂强度(C型), kN/m	20.6	31.4	29.4
唇密封压力(直线部位)	0.7	1.0	—
唇密封压力(拐角部位)	0.535	—	—
耐燃性(火焰不蔓延)	—	优	优

最近在楼房建筑中,随着预制混凝土技术的进步,氯丁橡胶门窗密封条的应用有日益扩大的趋势。理由是施工简单、迅速,成本也低。密封条在物理性能上要求气密性、耐油性、耐压缩性(具有橡胶弹性,以保持气密)以及耐燃性等。氯丁橡胶完全能满足这些要求,适于采用。为了耐风压,制品的硬度应控制在75左右,唇部的硬度为80~85。应采用抗结晶型氯丁橡胶(如WRT型等),以适应对低温的要求。配方举例见表6-61。

## (二)公路填缝材料

公路混凝土接缝因有垃圾、砂、水等进入,会损坏沟棱。因此需要用填缝材料填塞。氯丁橡胶最适于用作这种填缝材料。填缝材料所要求的特性为:

- ①优越的耐候性 需要耐春、夏、秋、冬四季气候和长期室外日光曝晒;
- ②良好的耐臭氧性 因密封时处于受应力的状态,在大气中会发生龟裂;
- ③耐磨耗性 因路上的石子、混凝土碎块会使之损耗;
- ④耐油、耐药品性 要承受发动机油、润滑脂、焦油、防冻剂及其它化学药品的作用;
- ⑤耐压缩变形性 因要长期保持密封效果。

配方举例见表6-62。

表6-62 公路填缝密封胶料的配方及物理性能

配 方	A	B	
氯丁橡胶(ネオプレン W)	50	—	
氯丁橡胶(ネオプレン WHV)	25	—	
氯丁橡胶(ネオプレン WB)	25	25	
氯丁橡胶(ネオプレン WRT)	—	50	
氯丁橡胶(ネオプレン WD)	—	25	
氧化镁	2	2	
防老剂CD	3	3	
硬 脂 酸	0.5	0.5	
半补强炭黑(SRF)	35	35	
快压出炉黑(FEF)	25	25	
癸二酸二辛酯(DOS)	5	5	
操 作 油	18	18	
氧化 锌	5	5	
促进剂DETU	1	1	

液化床硫化(227°C×1min)			
硫化胶物理性能	标 准 值	测 定 值	测 定 值
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.2(155)	15.9(162)	15.2(155)
伸长率, %	250	300	290
硬度(邵尔A)	55±5	58	59

压缩永久变形(ASTM B法), %			
70°C×22h			
液体床硫化胶	—	19	18
固体硫化床硫化胶	15	7	6
100°C×70h			
液体床硫化胶	—	28	40
固体硫化床硫化胶	40	20	23

配 方	A	B	
热空气老化100℃×70h变化率			
拉伸强度, %	-30	-7	-5
伸 长 率, %	-40	-19	-10
硬度(邵尔A)变化	+10	+2	+4
耐油试验(ASTM 3号油)			
100℃×70h体积增加, %	80	55	58
臭氧龟裂试验(伸长20%)			
3ppm×70h	优	优	优
低温特性(杨氏模量)			
-34.5℃	—	387	581

### (三)桥 梁 支 座

最近在桥梁建设中,桥梁和支承桥梁的桥墩之间,常使用橡胶衬垫。对这种衬垫的要求除耐自然老化外,还应具有耐臭氧、耐日光直射及耐室外暴露的耐候性,高度的耐油性和耐屈挠性,以及优良的耐压缩永久变形性。一般单块橡胶衬垫的厚度应小于2.5cm,当需要更厚的衬垫时,可使用橡胶和金属板贴合而成的复合衬垫。配方举例见表6-63。

表6-63 桥梁支座的配方

硬度(邵尔A)	50	60	70
配方: 氯丁橡胶 (ネオプレン WXJ)	100	100	100
防老剂PA	2	2	2
硬 脂 酸	0.5	0.5	0.5
氧 化 镁	4	4	4
半补强炉黑(SRF)	30	45	60
操 作 油	15	10	10
氧 化 锌	5	5	5
促进剂NA-22	0.5	0.5	0.5
硫化胶物理性能(153°C× 20min)			
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	19.8(202) > 17.5(178)	19.3(197) > 17.5(178)	19.3(197) > 17.5(178)
伸长率, %	520 > 400	430 > 350	380 > 300
硬度(邵尔A)	49(50±5)	61(60±5)	68(70±5)
压缩永久变形B法(70°C× 22h), %	— < (25)	15 < (25)	15 < (25)

注: 括号( )内的数字是美国公路局(AASHO)的规定值。

## 第七节 氯丁橡胶胶粘剂

胶粘剂若根据原料来源分类,可分为天然胶粘剂与合成胶粘剂两种;若根据化学组成分类,可分为热塑性树脂系、热固性树脂系和橡胶系三种。其中橡胶系胶粘剂又可分为天然橡胶胶粘剂和合成橡胶胶粘剂。从产量来看,合成橡胶类胶粘剂仅占胶粘剂总产量的5~6%,而天然橡胶类胶粘剂则还不足1%。合成橡胶胶粘剂中,以氯丁橡胶胶粘剂为主,约占80%,其次是丁腈橡胶胶粘剂,占14%,还有丁苯橡胶胶粘剂占6%。橡胶系胶粘剂富于弹性、柔软性,缺点是高温下易于变软和硬化,从而丧失弹性。

氯丁橡胶胶粘剂的特点是:①具有弹性和柔软性;②耐油、耐化学药品性良好;③耐老化性优异;④粘合强度高,适用范围广;⑤一般无需硫化,用法简便。

氯丁橡胶胶粘剂,最初也和天然橡胶一样,只是把聚合物溶解在溶剂中,而后逐步改进,才确立了配合氧化镁、氧化锌、防老剂和树脂的配方。其基本配方为(重量份):氯丁橡胶100,氧化锌5,氧化镁4,防老剂2,溶剂适量。

### 一、粘接型氯丁橡胶

粘接型氯丁橡胶的品种、牌号、性能及用途列于表6-64。

表6-64 粘接型氯丁橡胶的牌号、性能及用途

商 品 牌 号				性 能						用 途
美 国	联邦德国	法 国	日 本	调节剂	外 观	相对密度	稳定性	门尼粘度	结晶度	
AC-S	321	MA-41H	TA-85	TMTD	淡褐及淡绿	1.23	优	70~80	高	粘合用
AC-M	331	MA-41K	TA-95	TMTD	淡褐及淡绿	1.23		90~108	高	粘合用
AC-H				TMTD	淡褐及淡绿	1.23		106~120	高	粘合用
AD-10		MA-40S	A-70	不含硫	银 灰 色	1.23		70~80	高	粘合用
AD-20	320	MA-40T	A-90	不含硫	银 灰 色	1.23		81~95	高	粘合用
AD-30	320		A-100	不含硫	银 灰 色	1.23		96~113	高	粘合用
AD-40			A-120	不含硫	银 灰 色	1.23		114~125	高	粘合用

粘接型氯丁橡胶的特点是结晶速度快,内聚力大,有较高的粘合强力,胶膜硬度高,但热稳定性较差。

除表6-64中所列粘接型氯丁橡胶外,下列氯丁橡胶品种也常单用或并用制作胶粘剂,如WHV(用于提高溶液粘度,单用或并用)、W(和AC、AD并用降低成本、延长粘着保持时间)、WRT或WXJ(增长粘着保持时间)、WD(兼有WHV和WRT的特点)、AF(高粘合力)、AG(具有触变性、作业性好,可作腻子 and 涂料)、AJ(具有反应性和压敏性)等。

上述氯丁橡胶根据其溶剂的溶解性可分为凝胶型和溶胶型两种。溶胶型聚合物可溶于溶剂,凝胶型聚合物在溶剂中仅能溶胀。聚合物中的溶胶成分愈多,则愈易溶解,而且溶胀的凝胶粒径也愈小。凝胶型聚合物经过塑炼,也能变成溶剂可溶的溶胶。所需的塑炼程度,因聚合物类型及凝胶状况不同而异,从辊压几次至充分塑炼不等。

非硫磺调节型氯丁橡胶(如AD、W、WRT)属于溶胶型聚合物,不经塑炼即可溶解。

WHV型氯丁橡胶虽然粘度很高，但因凝胶含量少，不塑炼也可溶解。AC型氯丁橡胶中，粘度较低的软型胶（AC-S），不经塑炼可溶于溶剂；粘度较高的中型（AC-M）、硬型（AC-H）氯丁橡胶，必须经过塑炼，才能变成溶剂可溶的溶胶。当聚合物的凝胶含量极少时，在同样条件下，其溶液粘度与其门尼粘度成正比。聚合物经塑炼门尼粘度降低，其溶液粘度也随之降低。

## 二、配合剂

（1）氧化镁、氧化锌 除了吸收胶料老化中放出的微量盐酸之外，在常温下还有缓慢硫化的作用。氧化锌可采用一般橡胶用的牌号，氧化镁最好采用轻质氧化镁，以使用表观相对密度0.20~0.30的为宜。

（2）防老剂 当不考虑变色问题时，一般可使用防老剂A或D；当考虑污染及变色问题时，应使用非污染性防老剂（如防老剂2246等）。用量一般为2份。

（3）填充剂 为提高粘合力，可使用补强性二氧化硅类填充剂。在氯丁橡胶胶浆中，若加入10份白炭黑，可增加溶液稳定性和粘结膜强度，使胶浆具有触变性，便于涂刷，但却使粘度上升。当采用沉淀法白炭黑时，则粘度上升较少。其它填充剂如陶土、碳酸钙以及炭黑可作为增量剂使用，借以降低成本。

（4）硫化剂与交联剂 氯丁橡胶胶粘剂是利用聚合物结晶性的胶粘剂。因此，若温度上升，则结晶熔化，粘合力下降。为防止此现象的发生，氯丁橡胶也要和其它橡胶一样，需要通过硫化而产生交联粘着。仅使用氧化镁、氧化锌，虽然也能硫化，但速度极慢。当要进行常温硫化时，二苯基硫脲（促进剂C）是AC、AD型胶的有效促进剂，但应溶于丁酮后加入。采用促进剂C后，溶液稳定性良好，粘度随停放时间增长而上升较小。此外，采取一氧化铅和乙醛胶并用，或一氧化铅、三乙基三甲胺和硫黄三者并用也有效。但因一氧化铅相对密度大，存在沉淀和变色等问题。

上述硫化型胶粘剂，实际应用时多采取双组分法，即在临使用前将两组分混合制成胶粘剂。

异氰酸酯广泛用作氯丁橡胶胶粘剂的交联剂。用量为总固形物的5~10%左右。特别适用于鞋用氯丁橡胶胶粘剂。可改进胶粘剂的耐热性，提高橡胶和金属的粘合力，但由于异氰酸酯易水解，在和纤维粘着时，必须充分注意纤维的含水量，而且除去溶剂中的水分也很重要。氯丁橡胶胶粘剂中混入异氰酸酯后，会引起粘度上升，甚至全部固化，故必须注意少量配用。

（5）树脂 氯丁橡胶胶粘剂中使用树脂的目的，主要是为了改进耐热性和粘着性，但有时为了消除其它配合剂导致的触变性，以及为了提高胶粘剂对金属、玻璃等固体物质的粘合力，也使用树脂。

在氯丁橡胶胶粘剂中，加入热塑性酚醛树脂（如萘烯酚醛树脂等）或热反应性酚醛树脂（如叔丁基酚醛树脂等），可提高对金属、玻璃及某些树脂的粘合力（见表6-65）。加入10份萘烯酚醛树脂，可消除因使用白炭黑而引起的触变性，这种树脂还能够延长胶粘剂的粘着保持时间。叔丁基酚醛树脂还能提高胶粘剂的耐热性，随着树脂用量的增加，胶粘剂的软化点上升，耐热性提高，但会造成丧失弹性而变脆（见表6-66）。实际用量为45份左右。标准耐热配方如表6-67。

表6-65 树脂对粘合力的影响

配 方	1	2	3
氯丁橡胶(ネオプレン AC)	100	100	100
氧化镁	4	4	4
防老剂	2	2	2
氧化锌	5	5	5
热反应性酚醛树脂(CKR-1634)	—	45	—
木(燕)松香	—	—	15

粘着试验(在24°C下经7天后,测定时帆布的粘合力), kN/m (kgf/cm)

钢	0.9(0.9)	10.3(10.5)	0.7(0.7)
铝	1.1(1.1)	10.1(10.3)	0.7(0.7)
玻璃	0.9(0.9)	8.0(8.2)	0.5(0.5)
聚丙烯酸酯	3.0(3.1)	11.1(11.3)	1.8(1.8)
尼龙	0.5(0.5)	8.6(8.2)	1.1(1.1)
人造丝	0.7(0.7)	6.8(6.9)	1.3(1.3)

表6-66 树脂用量对AC型氯丁橡胶胶粘剂的效果

配 方	1	2	3	4	5
氯丁橡胶(ネオプレン AC)	100	100	100	100	100
氧化镁	8	8	8	8	8
防老剂(非污染性)	2	2	2	2	2
热反应性酚醛树脂(CKR-1634)	35	45	50	70	100
溶 剂	450	450	495	570	645
粘合力(帆布与帆布), kN/m (kgf/cm)					
60°C	2.6(2.7)①	4.4(4.5)①	3.4(3.5)	7.2(7.3)	8.9(9.1)
24°C					
初 期	8.9(9.1)	9.81(10.0)	9.81(10.0)	7.2(7.3)②	6.3(6.4)
6 个月 后	10.7(10.9)	10.7(10.9)	7.2(7.3)	5.4(5.5)③	2.3(2.3)
1 年 后	12.5(12.7)	11.6(11.8)	6.2(6.3)	1.8(1.8)③	0.9(0.9)③

①粘结膜破坏,其它是粘结点剥离。

②粘结膜呈干酪状。

③皮膜发脆。

表6-67 标准脂热配方

单位:重量份

氯丁橡胶(ネオプレン AD)	100	叔丁基苯酚树脂	45
氧化镁	4	氧化镁	4
氧化锌	5	水	1
防老剂	2	溶剂	适量

注:粘合力固形物含量为20~30%。

### 三、溶 剂

(1) 溶剂 氯丁橡胶易溶于甲苯、氯化烃、丁酮等中，但不溶于脂肪烃、乙醇和丙酮，在乙酸乙酯等酯类溶剂中的溶解度较小。当一种溶剂不能溶解时，可采用几种溶剂混合的方法使之溶解。

各种溶剂因其沸点不同，故挥发速度也不同。从方便操作来看，若采取不良溶剂与良溶剂混合，前者选取易挥发的，后者为不易挥发的相搭配，则有利于操作。如采用己烷（氯丁橡胶不溶）和丁酮（氯丁橡胶可溶）的混合溶剂，则己烷先挥发。随着己烷的挥发，丁酮的成分逐渐增多起来。但由于丁酮含量超过30%的溶剂都能溶解氯丁橡胶，所以在己烷挥发后的残存溶剂中，氯丁橡胶还是可溶的，而不致析出，故便于顺利涂刷，从而可获得平滑的粘结膜表面。反之，若采用乙酸甲酯和己烷的混合溶剂（按30/70配比）制成胶粘剂，在涂刷过程中首先挥发的是乙酸甲酯，剩下己烷，因不溶解氯丁橡胶，故会产生结块，造成粘结膜表面粗糙，而且还会粘附于刷子上。

氯丁橡胶常用的两成分混合溶剂举例见表6-68。

表6-68 氯丁橡胶用两成分混合溶剂举例

成 分 A	成 分 B	顺利配成混合溶剂成分A的用量范围(体积比)	成 分 A	成 分 B	顺利配成混合溶剂成分A的用量范围(体积比)
丙 酮	环 己 烷	30~60	甲基异丁基甲酮	己 烷	30~100
丙 酮	己 烷	30~60	乙酸甲酯	己 烷	30~60
丙 酮	庚 烷	30~60	乙酸乙酯	己 烷	30~80
丙 酮	煤 油	30~60	苯	己 烷	40~100
丁 酮	己 烷	30~100	甲 苯	己 烷	40~100

通常可利用溶解度参数 (SP) 法和氢键指数 ( $\gamma$ ) 法作为估计溶解度的方法。众所周知，橡胶高分子可溶于溶解度参数 (SP) 与之相近的溶剂。假定氢键指数 ( $\gamma$ ) 最高为10，

最低为1，则氯丁橡胶的  $SP = 9.5$ ， $\gamma = 3.5$ 。

有关溶剂的 SP 值、 $\gamma$  值，如果接近氯丁橡胶的值，即可溶解氯丁橡胶。几种溶剂混合制成的混合溶剂，只要其 SP 值和  $\gamma$  值的加权平均值接近氯丁橡胶的相应值，即可断定它能溶解氯丁橡胶。如丙酮、己烷单用时不能溶解氯丁橡胶，但两者混合溶液的 SP 值、 $\gamma$  值与氯丁橡胶相接近，故能溶解氯丁橡胶。氯丁橡胶用各种溶剂的特性列于表6-69。

(2) 溶剂与溶液粘度 聚合物溶解于溶剂中，若固形物含量在30%以下，则在一定条件下的溶液粘度与溶剂的粘度成正比(见图6-5)。如果溶剂的 SP 值为9~10，此法则适用于氯丁橡胶。根据经验，混合溶剂与单一溶剂相比，前者所制溶液的粘度低。溶剂种类与溶液

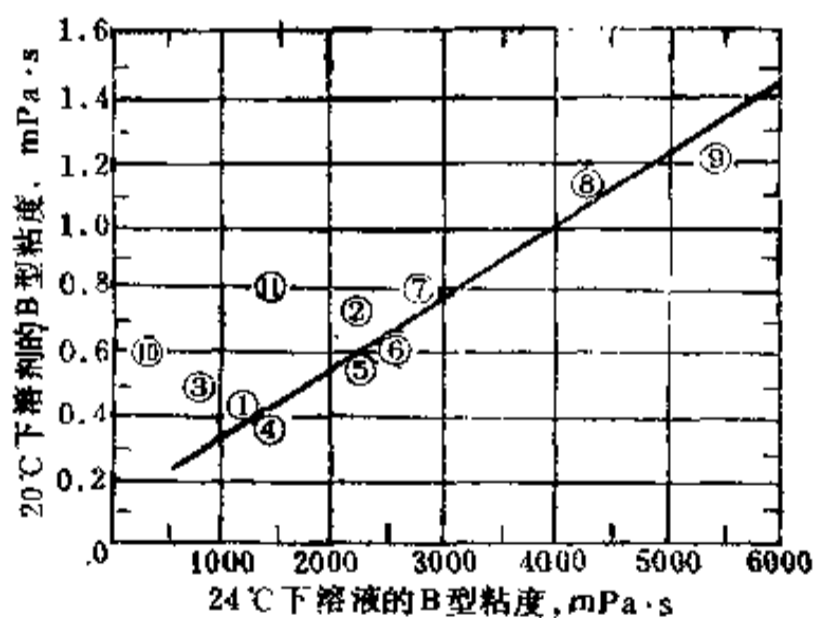


图6-5 溶剂粘度和溶液粘度的关系  
〔10% (体积) 氯丁橡胶AD溶液，门尼粘度79〕  
①——己烷/甲苯=1/1；②——邻二氯苯/丁酮=3/1；③——丁酮；④——二硫化碳；⑤——甲苯；⑥——二甲苯；⑦——溶剂汽油 (Solvesso100)；⑧——溶剂汽油 (Solvesso150)；⑨——邻二氯苯；⑩——己酮；⑪——甲基正戊基甲酮

粘度的关系见表6-70。

表6-69 氯丁橡胶用各种溶剂的特性

溶 剂	SS <sup>①</sup> 溶剂强度 (对未塑炼ネオ プレン W)	$\delta$ 溶解度 参 数	HB 氢 键 力	$\gamma$ 校正氢 键指数	相对挥发度 <sup>②</sup> (以乙酸正丁 酯为 100)	沸点 <sup>③</sup> °C	1人8小时工 作时最大容 许浓度 ppm	B 型 粘 度 (20°C) mPa·s
邻二氯苯	10	10.0	低	3.1	15	79	50	1.27
苯	10	9.2	低	2.6	630	< -7	25	0.65
硝 基 苯	10	10.0	低	2.9	2	77	1	2.17
甲 苯	10	8.9	低	3.3	240	7	200	0.59
二 甲 苯	10	8.8	低	3.5	63	27	200	0.42
四氯化碳	10	8.6	低	3.4	1280	无	10	0.99
1,8-萘二醇	10	8.1	低	3.8	45	34	100	1.49
乙酸正丙酯	9	8.8	中	4.6	276	24	200	0.59
二异丁基甲酮	9	7.8	中	4.8	18	60	50	1.00
硝基丙酮	7	10.7	低	1.9	100	49	50	0.93
环 己 烷	7	8.2	低	2.2	720	4	400	1.08
丁 酮	6~8	9.3	中	5.4	572	1	250	0.42
乙酸乙酯	6~7	9.1	中	5.2	615	7	400	0.44
苯 胺	5~6	11.8	中	4.5	4	90	5	4.40
正 庚 烷	4	7.4	低	2.2	386	-4	500	0.42
正 戊 烷	2	7.0	低	2.2	2860	-45	1000	0.24
丙 酮	1~2	10.0	中	5.9	1160	-9	1000	0.35
异 戊 醇	0	10.0	高	9.1	—	52	100	3.86
异 丙 醇	0	11.5	高	8.7	300	21	400	2.41
甲基溶纤剂	0	10.8	高	7.8	47	46	25	1.72
卡 必 醇	0	9.6	高	9.7	< 1	96	—	4.30
正 己 烷	0	7.3	低	2.1	1000	-32	500	0.29

①SS 的分级: 10 = 透明溶液, 9 = 浑浊溶液, 8 = 液体分成两相, 6~7 = 粘稠的聚合物状, 1~5 = 溶胀, 0 = 不溶胀。

②数值愈高表示挥发愈快。

③克利弗兰德开杯试验法。

表6-70 溶剂种类与溶液粘度的关系

配方 (重量份)		
氯丁橡胶 (ネオプレン AC)	100	100
氧 化 镁	4	4
防 老 剂	2	2
氧 化 锌	5	5
热反应性酚醛树脂 (CKR 1634)	—	45
溶剂 (重量份)	444	640
溶液种类	溶液粘度, mPa·s	
甲 苯	2400	600
甲苯(1)/己烷(1)	1100	320
甲苯(1)/乙酸乙酯(1)/己烷(1)	1200	360
甲苯(1)/己烷(1)/丁酮(1)	1100	320
甲苯(3)/己烷(3)/乙酸乙酯(3)/三氯乙烯(1)	1800	500
己烷(1)/丙酮(1)	600	260
己烷(1)/丁酮(1)	800	280
己烷(1)/乙酸乙酯(1)/丁酮(1)	1000	300

溶液的粘度一般与温度成反比。溶液如果在0~10℃下长期保存,其粘度将上升,并逐渐稠化,以至最后凝固。这种变化是可逆的,温度回升至室温时,已凝固的溶液又能恢复原状。酮、酯类溶剂比芳香族溶剂的耐寒性差。氯丁橡胶溶液的低温贮存性列于表6-71。

表6-71 氯丁橡胶溶液(25%固形物含量)的低温贮存性

溶 剂 (重 量 比)				
甲 苯	100	5	33.3	—
己 烷	—	30	33.3	33.3
环 己 烷	—	30	—	33.3
乙酸乙酯	—	25	33.3	33.3
丁 酮	—	10	—	—
条 件		贮 存 后 的 状 态		
0℃×96h 后		液 体	液 体	液 体
-10℃×24h 后		液 体	非常粘稠	液 体
-10℃×96h 后		液 体	固 体	—
-35℃×16h 后		粘 稠	固 体	固 体
-54℃×16h 后		液 体	—	—

注:配方为氯丁橡胶(ネオプレンAC) 100,氧化镁 4,氯化锌 5,叔丁基酚醛树脂45。

#### 四、胶粘剂制法

(1)开炼机混炼法 这是最常用的一种方法。该法是先开炼机上将配合剂混入生胶,制成混炼胶,然后在搅拌机中把混炼胶溶解于溶剂,即制得胶粘剂。配用树脂的胶粘剂,先在溶剂中使氧化镁和树脂反应,然后在搅拌下将混炼胶溶于其中。根据需要,搅拌机可以进行加热或冷却。

(2)浆液法 该法是指先将配合剂加入到溶液中制成浆液,然后将聚合物和浆液加入搅拌机,再加适量的溶剂,进行混合溶解的方法。浆液若先经球磨机研磨后再加,则分散良好。此法在不开炼机这点上是经济的。

两种方法对比如下。

开 炼 机 混 炼 法	浆 液 法
①配合剂分散良好 ②流动性好,涂层表面平滑 ③对多孔性物质(如织物、皮革等)渗透性好 ④涂层结晶快,粘合力高 ⑤凝胶含量少 ⑥浓度相同时,其粘度比浆液法低,反之在相同粘度下,可制得高浓度胶粘剂	①初期粘合力高 ②有较高的高温粘合力 ③所用聚合物受一定限制,因凝胶型聚合物不溶解。但对氯丁橡胶 W、WHV、WD、AD、AC(软胶)等来说,均可直接溶解

(3)容器材质的影响 胶粘剂在运输或贮存过程中,受容器材质的影响较大(见表6-72)。

试验证明,铝制容器是最好的贮存容器,其贮存稳定性最好,其次是锡制容器。玻璃容器虽然一般认为对氯丁橡胶胶粘剂的稳定性没有影响,但若在70℃的温度下,其胶凝时间却

表6-72 容器材质对胶粘剂稳定性的影响

氯丁橡胶类型和容器材质	70°C 下达到胶凝的天数	
	单纯聚合物 <sup>①</sup>	配合胶料 <sup>②</sup>
氯丁橡胶 (ネオプレン AC)		
玻璃	30 <sup>③</sup>	7
铅	18	22
锡	12	22
铝	30 <sup>③</sup>	27
氯丁橡胶 (ネオプレン W)		
玻璃	30 <sup>③</sup>	28
铅	30 <sup>③</sup>	40 <sup>③</sup>
锡	30 <sup>③</sup>	40 <sup>③</sup>
铝	30 <sup>③</sup>	40 <sup>③</sup>

①氯丁橡胶的20%甲苯溶液。

②氯丁橡胶100，氧化镁4，氧化锌5，作成20%的甲苯溶液。

③试验结束后也未胶凝。

较短。铁制容器除不使氯丁橡胶W、AD、WRT、WHV的胶粘剂变色外，其余的颜色均会变暗，并导致胶凝。黄铜容器和铁制容器的效应相似，但变色程度更大。铅制容器因易使硫磺调节型氯丁橡胶胶粘剂产生胶凝，故不宜采用。实际上经常使用内衬环氧树脂或酚醛树脂的铁制容器。

## 五、改进胶粘剂特性的方法

### (一)改进耐热性

采用氯丁橡胶胶粘剂粘合的物质，在60~70°C的环境中长期放置，会导致胶粘剂膜软化，粘合力下降。提高其耐热性的方法有以下几种。

(1)热硫化粘合法 该法将含有氧化镁、氧化锌等金属氧化物及促进剂的胶粘剂涂在被粘物上，涂层先经干燥，然后将被粘物进行加热加压硫化即可，硫化温度必须高于130°C。当要求低温(100°C以下)硫化或硫化时间极短时，需要使用超速促进剂，但胶粘剂的稳定性，即所谓有效使用期缩短。在单组分型胶粘剂中，加入2份二苯基硫脲，可延长有效使用期。由于通用型氯丁橡胶W、WHV等易于硫化，且价格便宜，故一般常采用热硫化法。

(2)常温硫化粘合法 系指在室温下使胶粘剂缓慢硫化而实现粘合的方法。该法必须使用超速促进剂。为延长胶粘剂的有效使用期，要采取双组分型，即将胶料溶液和促进剂溶液分别装入两个容器，采取在使用前临时混合的方法。添加异氰酸酯的方法也属于此种方式。

(3)使用热反应性树脂 即采用前述加入叔丁基酚醛树脂的方法。此法制出的胶粘剂是单组分型，稳定性较好，而且高温粘合性能优良，故应用最广。所谓耐热性胶粘剂，即指此类而言。

### (二)改进腐蚀及污染性

氯丁橡胶长期放置会分解放出氯化氢，遇周围的水分则成盐酸，腐蚀与之接触的纤维。在常温下，氯化氢的产生速度极慢，但在热或阳光直射下，将加快速度。为防止腐蚀纤维，需要使用能中和酸的氧化镁、氧化锌、并用能抑制酸产生的防老剂和酚醛树脂。

氯丁橡胶胶粘剂一般并不污染其它物质，但为防止污染，必须使用非污染性防老剂。

### (三)改进粘着保持性

粘着保持性是指从涂刷胶粘剂后到实现粘合时,能保持最大粘合力的时间。粘着保持时间过短,将缩短粘合操作的时间,过长则会降低工作效率,一般以10~30分为宜。可通过选择聚合物类型及掺用树脂来调节粘着保持时间。粘着保持时间比较短的氯丁橡胶为AC、AD;较长的是W、WHV、GS、GRT、WXJ、WD、WRT。其中WRJ因抗结晶性最好,故粘着保持时间最长。另外,使用热反应性树脂,也可延长粘着保持时间,但其延长效果以AC型为最大,对WRT型则几乎无效。几种氯丁橡胶的粘着保持时间及其粘合力列于表6-73。

表6-73 几种氯丁橡胶粘着保持时间比较

配 方	1	2	3	4	5	6	7
氯丁橡胶(ネオプレン AC)	100	100	100	—	—	—	—
氯丁橡胶(ネオプレン W)	—	—	—	100	100	—	—
氯丁橡胶(ネオプレンWRT)	—	—	—	—	—	100	100
氧化镁	—	4	4	4	4	4	4
氧化锌	—	5	5	5	5	5	5
热反应性树脂	30	—	30	—	30	—	30
甲 苯	400	400	400	400	400	400	400
粘着保持时间, h	4	0.5	2	24	72	120	120
20°C下的粘合力(布与布), kN/m (kgf/cm)							
结 晶 时	7.9(8.1) (A)	8.6(8.8) (A)	8.8(9.0) (A)	4.0(4.1) (C)	5.7(5.8) (A)	4.2(4.3) (C)	7.1(7.2) (C)
熔 晶 后	3.4(3.4) (A)	4.4(4.5) (A)	6.7(6.8) (A)	2.5(2.5) (C)	4.2(4.3) (C)	3.5(3.6) (C)	5.3(5.4) (A)
60°C下的粘合力(布与布), kN/m (kgf/cm)							
初 期	0	0.4(0.4) (C)	1.8(1.8) (C)	0.2(0.2) (C)	0.9(0.9) (C)	0.2(0.2) (C)	0.5(0.5) (C)
121°C×2h后	0	3.9(4.0) (C)	6.0(6.1) (C)	2.2(2.2) (C)	3.9(4.0) (C)	0.7(0.7) (C)	4.4(4.5) (C)

注: (A)表示粘结点破坏, (C)表示凝聚力破坏。

### (四)调节粘度

胶粘剂的粘度与固形物含量直接相关,固形物含量多,则粘度高;固形物含量少,则粘度低。当固形物含量固定时,可采用下述方法调节粘度:

- (1)改变溶剂的混合比例;
- (2)使用同类聚合物中粘度不同的品种;
- (3)改变聚合物的塑炼时间;
- (4)适当并用高分子量、高粘度的WHV型氯丁橡胶。氯丁橡胶的并用效果见表6-74。

### (五)改进涂层粘合恢复性

当胶粘剂涂刷后,要保存数日或数周后才进行粘合时,可采用加热或用溶剂润湿的方法,使其恢复粘合性。但含有4份氧化镁、5份氧化锌的基本配方,其粘着性不能充分恢复;配合20份热反应性树脂、10份碳酸钙的胶粘剂,粘合恢复性良好。为进一步提高粘合恢复性,可使用少量萘烯酚醛树脂,但应注意用量过多,会降低高温粘合力。

### (六)防止分层

配用耐热性树脂的氯丁橡胶胶粘剂,有时因填充剂沉淀,而出现分层现象。尽管经搅拌

表6-74 氯丁橡胶的并用效果

配 方	WHV 经过塑炼			WHV 不经塑炼	
氯丁橡胶(ネオプレン AC)	100	50	0	95	50
氯丁橡胶(ネオプレン WHV)	0	50	100	5	50
氧化镁	4	4	4	4	4
氧化锌	5	5	5	5	5
甲 苯	433	433	433	433	433
(固形物含量20%)					
粘度, mPa·s	2400	3400	4800	4000	8000
20°C下布与布的粘接力, kN/m(kgf/cm)					
结 晶 时	9.2(9.4) (A)	8.8(9.0) (A)	3.5(3.6) (C)	7.9(8.1) (A)	3.1(8.3) (A)
解 晶 后	2.6(2.7) (C)	3.1(3.2) (C)	3.0(3.1) (C)	3.5(3.6) (C)	2.8(2.9) (C)

后仍可恢复分层前的状态,并不影响使用价值,但作为商品出售,就会影响商品价格。解决的方法有:(1)将聚合物、填充剂及其它配合剂用开炼机充分混炼,直至完全分散;(2)使氧化镁和树脂充分反应后,才溶解混炼胶;(3)使用分层倾向少的树脂等。

## 六、实用配方举例

### 1. 一般用(初期粘着较好)

氯丁橡胶(AC或AD)	100	氧化锌	5
非污染性防老剂	2	热反应性树脂	45
氧化镁	8	甲 苯	800

这种胶粘剂在常温及高温下具有较高的粘合力,可用于粘合汽车窗框、鞋底、装饰板、家具等,也能较好地粘合尼龙、聚酯等合成纤维、金属、玻璃、聚苯乙烯等。干燥的涂层,可通过加热或用溶剂润湿的方法来使其恢复粘合性。粘着保持时间约为30分钟。若用W或WHV型氯丁橡胶代替AC或AD型胶,粘着保持时间可延长至24小时,但耐热性稍有下降。

### 2. 一般用(粘着保持时间较长)

氯丁橡胶(W型)	100	氧化锌	5
非污染性防老剂	2	热反应性酚醛树脂	20
氧化镁	8	甲 苯	405

这种胶粘剂,在24°C下粘着性可保持约60天,在室温下具有足够的凝聚力。干燥的涂层放置3个月后,再加热至70~80°C,仍可恢复粘着性。用AC或AD型氯丁橡胶取代部分W型橡胶,可提高粘合力,但粘着保持时间有所缩短。

### 3. 一般常温硫化用

氯丁橡胶 (AC 或 AD)	100	甲 苯	993
防 老 剂	2	氧化铅(PbO) <sup>①</sup>	20
氧 化 镁	4	促进剂 808 <sup>②</sup>	4
氧 化 锌	5		

①作成50%球磨分散体后加入。

②溶于甲苯后加入(808为正丁醛苯胺缩合物)。

此种胶粘剂的使用条件为90~105℃。因加有促进剂,胶粘剂的稳定性较差,最好采取在使用前现加促进剂的方法。

#### 4.合成纤维用胶粘剂(双组分型)

氯丁橡胶 (AC 或 AD)	100	热反应性树脂	45
非污染性防老剂	2	甲 苯	480
氧 化 镁	8	异氰酸酯	4~8
氧 化 锌	5		

异氰酸酯既起常温硫化促进剂的作用,又增加与尼龙、聚酯等合成纤维的粘合力,但其有效使用期较短,故必须在使用前临时混入。因异氰酸酯易水解,故必须注意空气的湿度。采用二苯基-4,4'-亚甲基二氨基甲酸酯可以减少受空气湿度的影响。

#### 5.地板瓷砖用胶粘剂

氯丁橡胶 (WHV 型经开炼机塑炼)	100	操 作 油	50
非污染性防老剂	2	酚醛树脂	50
氧 化 镁	4	氧 化 锌	5
软质陶土	300	溶 剂	适 量

此配方应注意:(1)由于要求价格便宜,因此要多用填充剂;(2)因地板要接触各种材料,故要多用粘着性树脂。树脂必须在其它配合剂溶解后再加入。

#### 6.泡沫胶及海绵用胶粘剂

这种胶粘剂的必要条件为:(1)不渗入粘合表面的小孔中,即胶粘剂的流动性要小;(2)粘着性迅速消失,以便压合时粘合表面微孔壁之间不互相粘合;(3)干燥后的涂层要有柔软性,达到触摸无硬感等。

##### (1)胶乳泡沫及海绵用

氯丁橡胶 (WRT 或 WD 型)	100	氧 化 锌	5
氧 化 镁	4	丙酮/庚烷(30/70)	适 量
非污染性防老剂	2		

WRT、WD型胶干燥后的涂层具有柔软性,特别是WD型胶可使胶粘剂的粘度增高,向微孔中的渗入也少。采用混合溶剂的原因是为了使胶粘剂迅速失却粘着性。丙酮/庚烷混合溶剂可勉强溶解氯丁橡胶,涂布后,丙酮迅速挥发,剩下不溶解氯丁橡胶的溶剂,氯丁橡胶

则迅速凝固而丧失粘着性。当由于配方变更等原因不能使用此混合溶剂时，还可采用乙酸甲酯/己烷的混合溶剂。此混合溶剂特别适用于喷涂法。

### (2) 聚氨酯泡沫用胶粘剂

氯丁橡胶 (WHV型 不塑炼)	100	非污染性防老剂	2
氧化镁	4~8	己烷/丙酮/甲苯(1/1/1)	适 量
热反应性树脂	10~15	配成固形物含量为14%的胶粘剂	

为利用WHV型胶的高粘度，故不塑炼。若要提高初期粘合性能，可用AC或AD取代部分WHV型胶。因氧化锌会加速聚氨酯泡沫胶的老化，不宜使用，因此氧化镁用量相应提高。为减少泡沫胶的溶胀，而选用挥发快的溶剂。

### 7. 粘着带用胶粘剂

氯丁橡胶胶粘剂比天然橡胶胶粘剂的耐油、耐热性好。在50℃下老化，天然橡胶胶粘剂一周后即丧失粘着性，氯丁橡胶 (WRT型) 胶粘剂经两个月也不丧失粘着性。将氯丁橡胶制成的粘合带贴在钢片上，置于ASTM 2\*油中，在50℃下浸泡8天，粘合力下降不大，使用WRT型胶时，剥离强度为0.6~0.9kN/m(0.6~0.9kgf/cm)。

氯丁橡胶 (WRT 或 WD 型)	100	稳定酯10号 (ステベライトエステル10号)	50
氧化镁	4	氧化锌	5
非污染性防老剂	2	甲 苯	456

### 8. 热敏性胶粘剂

HC型氯丁橡胶结晶速度非常快，适于作热敏性胶粘剂。

氯丁橡胶 (HC 型)	100	100
防 老 剂	2	2
氧化镁	4	4
氧化锌	5	5
叔丁基酚醛树脂	45	—
香豆酮-茚树脂	—	40
硬质陶土	—	50
操 作 油	—	20
甲 苯	644	—
剪切粘合力, kN/m (kgf/cm)		
铝/铝	100(102)	48(49)
复合板/复合板	64(65)	23(23)
钢/钢	69(70)	31(32)

## 第八节 氯丁橡胶的特殊品种及新品种

现就氯丁橡胶中具有特殊性能的品种 (见表6-74) 和最近出现的新品种简述如下。

表6-74 特殊氯丁橡胶的品种牌号性能及用途

胶 种	商品牌号		性 能						用 途
	美 国	苏 联	调节剂	外 观	相对密度	稳定性	门尼粘度	结晶度	
氯丙橡胶	ILA	H-10、 H-3	不含硫	琥珀	1.22	中		中	耐油制品
氯丙橡胶			不含硫	琥珀					耐油，耐老化制品
凝胶型氯丁橡胶	S		TMTD	琥珀	1.2	中		极低	鞋底或氯丁橡胶软化剂
膏状氯丁橡胶	FB、FC								胶粘剂、氯丁橡胶软化剂
高反式氯丁橡胶	HC				1.25	优	20~30	高	类似古塔波胶，作密封材料
软氯丁橡胶	KNR	HT	含 硫	琥珀	1.23			低	胶浆、其它氯丁橡胶软化剂

### 一、耐油氯丁橡胶

耐油氯丁橡胶系氯丁二烯和丙烯腈的乳液共聚物，属非硫黄调节型氯丁橡胶，又称作氯丙橡胶，按其丙烯腈含量有10%左右和20%左右两种。两者相比，后者加工性较好，强伸性能较高，耐油性提高，但弹性较低。这种橡胶既保持了氯丁橡胶的特性，又增加了耐油性，其耐油性相当于中等丙烯腈含量的丁腈橡胶。适于制作耐油电缆、耐油胶管、汽车和拖拉机耐油配件、飞机油箱和油封制品等。

#### (一)配合

(1)硫化体系 以氧化镁、氧化锌体系较好，用量分别为4份和5份。使用促进剂NA-22的胶料，变形小、强伸性能好，但硬度大、焦烧快。促进剂NA-22的用量为0.5~1.0份。采用硫黄/促进剂TMTM/促进剂D(0.5/1/1)的并用体系，焦烧时间长，但性能比用促进剂NA-22的差。

(2)补强填充体系 炉法炭黑能改善粘辊和其它工艺性能。使用高耐磨炉黑的胶料硬度大、强度高；使用半补强炉黑的胶料伸长率大、硬度低，抗屈挠龟裂性好，工艺性也比较好。

(3)软化剂 石油系软化剂和氯丙橡胶的互容性差，用量过多会喷出，一般用量5份左右。使用变压器油的效果比机油好。酯类软化剂能改善氯丙橡胶的耐寒性，常用的有邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二丁酯等。按1:1的比例与变压器油并用，效果较好。

#### (二)加工

氯丙橡胶的可塑度比较大(0.4左右)，不必进行塑炼，但在混炼前薄通2分钟左右有助于操作。薄通温度一般为30~40℃，再高容易粘辊。

氯丙橡胶吃料快、生热大，且易粘辊，加入炉法炭黑和软化剂后能改进之。氯丙橡胶混炼胶的收缩性比较大，在工艺上必须予以注意。

氯丙橡胶与通用型氯丁橡胶、中丙烯腈含量丁腈橡胶的性能对比见表6-75。可以看出，氯丙橡胶与丁腈橡胶的耐油性相当，但耐热、耐老化性能较好；与通用型氯丁橡胶的耐老化性能接近，但耐油性较好。

表6-75 氯丙橡胶与通用氯丁、丁腈橡胶的性能比较

配方	氯丙橡胶	CR1211(通用型氯丁橡胶)	NBR 2707 (丁腈橡胶)
橡胶种类	100	100	100
氧化镁	4	4	4
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
二丁酯	5	5	5
变压器油	5	6	6
防老剂 A	2	2	—
促进剂 NA-22	0.75	0.75	—
半补强炭黑 (SRF)	65	65	65
硫 黄	—	—	1.5
促进剂 DM	—	—	1
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	15.1 (154)	14.8 (151)	16.6 (163)
伸长率, %	424	388	696
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	11.0 (112)	12.8 (131)	4.9 (50)
硬度(邵尔 A)	60	66	55
变形, %	7	7	16
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	38 (39)	45 (46)	44 (45)
回弹率, %	30	40	39
屈挠龟裂 (20万次)	无龟裂	A 型	无龟裂
苯、汽油 = 1 : 3 常温浸泡	增重% 膨胀%	增重% 膨胀%	增重% 膨胀%
48 h	17.7 33.4	22.2 39.7	18.2 27.7
72 h	17.68 33.11	23.04 45.4	19.07 27.26
96 h	17.6 33.5	22.7 44.3	18
老 化	强力, MPa 伸长, %, 系数	强力, MPa 伸长, %, 系数	强力, MPa 伸长, %, 系数
100°C × 24h	16.0 342 0.84	15.8 336 0.97	15.4 510 0.69
100°C × 72h	16.3 322 0.80	15.7 310 0.63	14.9 368 0.48
100°C × 96h	15.1 308 0.74	14.9 286 0.74	14.5 346 0.44

## 二、凝胶型氯丁橡胶

凝胶型氯丁橡胶在氯丁二烯聚合过程中, 不使用分子量调节剂, 故分子量较大, 支链较多, 不能溶于溶剂。该胶有 S 型和 AG 型两种牌号。现分别介绍如下。

### (一) S 型氯丁橡胶

氯丁橡胶 S 是非结晶型橡胶, 具有很高的弹性, 坚韧而耐磨, 主要用作透明鞋底及其它氯丁橡胶的加工助剂, 以增加硬度、减少收缩等。用该胶制成鞋底在耐热、耐油、耐日光老化方面比天然橡胶好。

(1) 配合 作鞋底生胶不用硫化, 但为了中和氯丁橡胶分解产生的酸, 必须加 0.5 份氧化镁, 为提高耐热、日光和氧化性能, 还要加 0.5 份乙酸钠。因乙酸钠含有的结晶水影响混炼, 应使用无水乙酸钠。为提高粘合性, 可并用 20 份通用型氯丁橡胶 (GN 型), 或使用 2 ~ 5 份古马隆树脂。

为制造彩色底, 可加入各种着色剂, 最好以母炼胶的形式加入。为提高颜色的耐日光性, 可加入 2.0 份防老剂 NBC。

另外, 该胶还可作为加工助剂使用, 用量一般为5~10份, 最好作成母炼胶。

(2)加工 生胶在开炼机上用0.5~1 mm的辊距薄通2~3次, 至透明后, 辊距放宽为1.5~3.0 mm, 加氧化镁和其它配合剂, 混炼至透明后, 可在压延机或压片机上按需要厚度出片。出片时辊筒温度控制在38~50℃。

### (二)AG型氯丁橡胶

氯丁橡胶AG因是纯粹的筒胶型聚合物, 故结晶速度极慢, 即使塑炼也不能使其由凝胶型变成溶胶型, 只能使凝胶型聚合物的粒子变小。因此, 要使其在溶剂中分散, 就要使用强力筒拌机。该胶特别适于作喷涂胶粘剂, 因其是凝胶型聚合物, 故喷涂时无牵丝现象, 可进行低压喷涂, 形成的喷涂面比较平滑。当填充剂用量大(50~300份)时, 又可作为一种腻子涂料, 涂复多孔性物质的表面。配方举例见表6-76。

表6-76 氯丁橡胶AG的配方举例

(a) 喷涂用配方			
A组分开炼机混炼10分钟			
氯丁橡胶(ネオプレン) AG	100		100
防老剂 PA	2		2
氧化镁	8		8
氧化锌	5		5
B组分溶解			
混炼胶	115		115
叔丁基酚醛树脂	40		40
水	2		2
乙酸乙酯	—		300
乙酸正丙酯	115		340
二异丁基丙酮	620		—
(b) 腻子涂料用配方			
氯丁橡胶(ネオプレン) AG	100	石棉纤维	30
硬 酸 钙	200	叔丁基酚醛树脂	20
防老剂 PA	2	烯基酚醛树脂	15
氧化镁	4	己烷/丁酮/甲苯	309
氧化锌	5		
粘合力(剪切), MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	木 材 / 木 材		薄 板 / 薄 板
室 温 × 3 d	1.0 (10)		1.0 (10)
室 温 × 7 d	2.1 (21)		1.6 (16)
室 温 × 14 d	2.1 (21)		2.0 (20)

### 三、软筒筒丁筒胶

软型氯丁橡胶(KNR型)属硫黄筒节型橡胶。该胶粘度较低, 比较柔软, 可通过塑炼或采用塑解剂进行塑化。一般用作高固形物含量、低粘度的溶剂型涂料。涂料的固形物含量与施工方法的关系为: 刷涂时, 固形物含量为50~60%; 浸渍、喷涂时, 固形物含量为25~40%; 用刀刮涂或抹涂时, 固形物含量为80~90%。

该胶的填充剂、金属氧化物、促进剂等的使用方法与硫磺调节型氯丁橡胶相同。当采用加热硫化时，仅使用20份铅丹 ( $Pb_3O_4$ ) 即可；但当采用常温硫化时，要采取双组分型，在使用前，临时加入20份铅丹和促进剂833（丁醛与丁胶缩合物）的50%的溶剂球磨分散体。

#### 四、古塔波式氯丁橡胶

该胶的门尼粘度较低，为20~30，是氯丁橡胶中结晶速度最快的，熔点也高。它兼有反式天然橡胶（古塔波橡胶、巴拉塔橡胶）和氯丁橡胶的性质，因此得名古塔波氯丁橡胶，也有称作高反式氯丁橡胶的。该胶在常温下硬度较大，但加工方便，可用作胶粘剂，并代替古塔波橡胶使用。

#### 五、膏状氯丁橡胶

该胶属非硫磺调节型氯丁橡胶，在室温下是柔软的固体，但当温度高于50℃时，粘度便急剧下降，变成流动性液体。主要用作无溶剂型嵌缝剂和固形物含量高的胶粘剂（见表6-77），也可作为软化剂和其它橡胶并用。该胶有两种牌号，即FB型和FC型。

表6-77 氯丁橡胶嵌缝剂配方

(a) 采用氯丁橡胶FB的密封胶

氯丁橡胶 FB	100	100	100
防老剂 A	2	2	2
中粒子热裂法炭黑 (MT)	80	—	—
沉淀法白炭黑	—	15	—
硬质陶土	—	125	100
癸二酸二辛酯 (DOS)	35	50	50
环氧树脂 (562)	—	10	—
氧化锌	10	10	10
促进剂 833	10	7	8

(b) 采用氯丁橡胶FC的双组分型密封胶

A组 分

氯丁橡胶 FC	100	石油系树脂(70℃)	40
防老剂 A	2	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	55
高耐磨炭黑 (HAF)	3	环氧树脂 (液体)	25
氧化镁	8	二氧化硅	14
硬质陶土	30	滑石粉	30

B组 分

	速 效 型	迟 效 型
过氧化铅	15	15
四乙撑五胺	15	—
硫化剂 H-1	—	15
有效使用期	15 min	6 h
表面粘着性(24小时后)	无	无
硬 度 (JIS)		
室温 × 1 天	53	15
室温 × 3 天	57	40
室温 × 7 天	62	48

表6-78 氯丁橡胶FB、FC作软化剂的配方

(a)

氯丁橡胶 WRT	100	100
氯丁橡胶 FB	—	20
防老剂 A	2	2
硬脂酸	0.5	0.5
氧化镁	4	4
半补强炭黑	100	90
操作油	8	—
氧化锌	5	6
促进剂 NA-22	0.5	0.5
门尼粘度 (MS120°C)		
$V_m$	51	41
$t_{10}, \text{min}$	10	11
硫化胶性能 (153°C × 20min)		
100%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	10.7 (109)	13.1 (134)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.6 (169)	19.5 (199)
伸长率, %	200	170
硬度 (邵尔 A)	85	89

(b)

氯丁橡胶 W	100	75
氯丁橡胶 FC	—	25
苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺的混合物 (Akroflex CD)	2	2
氧化镁	4	4
操作油	8	—
快压出炉黑	90	90
硬脂酸	0.5	0.5
凡士林	2	2
石蜡	1	1
氧化锌	5	5
促进剂 DOTG	0.5	0.5
硫黄	1	1
促进剂 TS	0.5	0.5
门尼焦烧 (MS121°C)		
$V_m$	混 炼 中	89
$t_{10}, \text{min}$	焦 烧	45 +
硫化胶性能 (153°C × 20min)		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	14.5 (148)
伸长率, %	—	130
硬度 (邵尔 A)	—	90
压缩永久变形, %	—	—
70°C × 22h	—	26
100°C × 70h	—	88

氯丁橡胶FB由于粘度低,可作为无溶剂型嵌缝剂或密封胶使用。常温硫化促进剂可采用醛胺类或多烷基多胺类。常用的有促进剂833、四乙撑五胺等。

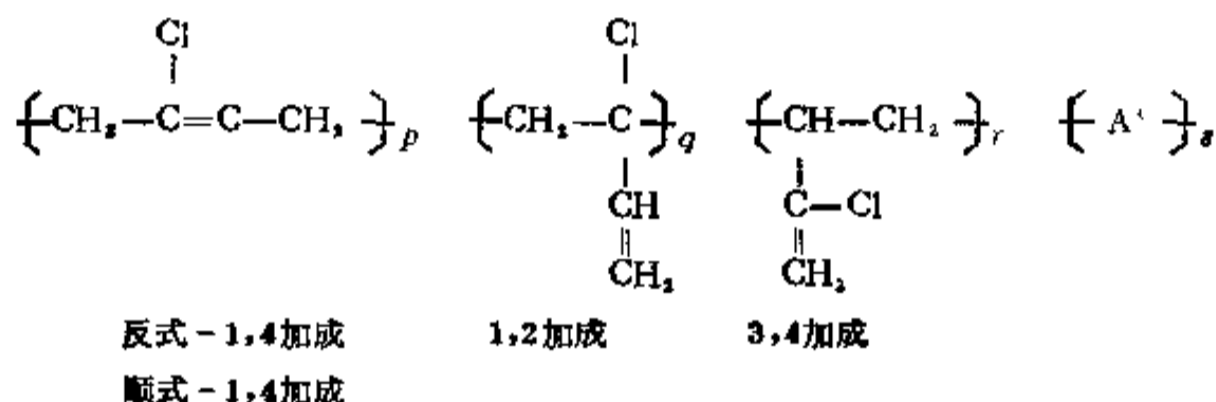
氯丁橡胶FC比FB的粘度还低,结晶稍快,高温稳定性有所改进,但硫化速度稍慢。因此在作嵌缝剂时,需要使用更强的促进剂,如噻唑、丁基胺等。

膏状氯丁橡胶常作为软化剂掺在其它橡胶中使用,因其本身能够硫化,故是一种极有效的非挥发性、非抽出性和不燃性增塑剂。它在加工中起软化剂作用,又不降低硫化后胶料的硬度。配方举例见表6-78。

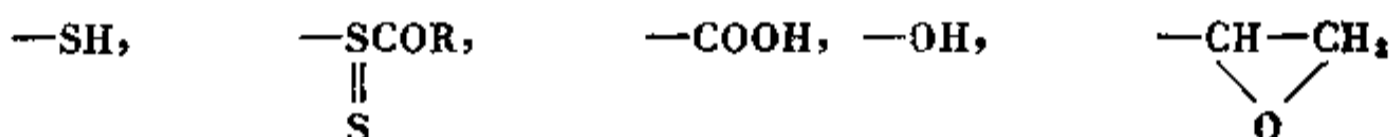
## 六、液体氯丁橡胶

### (一)结构、特性和种类

液体氯丁橡胶(简称LCR)的分子结构有如下三种结构形式



其中-A为端基或无规导入的官能团,有如下几种:



液体氯丁橡胶按粘度不同分为八种(见表6-79)。它们都保持了氯丁橡胶的耐候性、溶解性、难燃性等性能,又兼有因端基特有的反应性、相容性而产生的效能。

液体氯丁橡胶的固化反应可以分为两种:一是由氯丁橡胶本身的硫化活性点而导致的固化;二是由末端官能团引起的链扩展或交联而导致的固化。其中前者可分为烯丙基氯、γ碳原子上的活性氢和双键(C=C)三种反应,后者则是利用各种官能团的反应性进行的反应。

### (二)应用

液体氯丁橡胶的应用大致可分为作为基础聚合物和作为高分子材料改性剂两种。作为基础聚合物应用,可制作要求气密和耐水的密封材料;各种无溶剂型胶粘剂,如热熔型胶粘剂、室温固化型胶粘剂、热敏性胶粘剂等;利用其流动性,可浇注成各种制品,如浇注海绵、消音和减震制品等。

作为高分子材料改性剂应用,可用作反应性软化剂来改善加工性,常用于氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶,丁腈橡胶和乙丙橡胶;用作树脂改性剂,改进加工性和粘合性,并赋予橡胶弹性。可被改性的树脂,液体的有环氧树脂、聚酯树脂和聚氨酯树脂;固体的有环氧树脂、酚醛树脂、聚氯酯树脂、聚氯乙烯树脂和石油系树脂等。此外还可用来改性沥青,通过冷混,可改进沥青的耐热、耐寒性,提高强伸性能和粘合性。

表6-79 国外液体氯丁橡胶品种、性能及用途

项 目			类 型	X-100	X-050	XA-100	C-300	C-050	CE-050	H-100	H-050
物理性质											
外 观				琥珀色	琥珀色	琥珀色	琥珀色	琥珀色	琥珀色	琥珀色	琥珀色
结晶速度				极 慢	极 慢	极 慢	极 慢	极 慢	极 慢	极 慢	极 慢
粘度, 10Pa·s (25℃)				8~12	4~6	15~20	30~50	4~8	4~8	8~12	3~6
分子量( $\overline{M}_n$ )				2500~3500	1500~2500	2500~3500	3000~5500	1500~2500	1500~2500	2500~3500	1500~2500
挥发分, %				≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
特征				常温固化 (胺固化)		常 温 快 速 固 化 (胺固化)	通过形成配位化合物 (螯形化合物) 固化 热可逆型或热固化型 胶料		环氧树脂 { 相容性 共固化性	耐 臭 氧 性 低  高填充性	
用 途			改 进 点								
高 分 子 材 料 改 性 剂	橡 胶	未硫化胶	加工性	○	○			○		○	○
		硫化胶	增粘性	○	○	○	○	○	○	○	
			耐热性								
			撕裂强度								
	树 脂	沥 青	非迁移性	○	○	○	○	○		○	○
			非挥发性	○	○	○	○	○		○	○
			粘合性	○	○	○	○	○		○	○
			耐燃性	○	○	○	○	○	○	○	○
胶 粘 剂	预聚物型	无溶剂	○	○	○						
		热熔型	无溶剂			○	○	○			
		溶剂型	高固形物	○	○	○	○	○	○	○	○
低粘度	○		○			○	○	○	○		
涂料、密封剂、衬里、装筒、防水涂膜			无溶剂	○	○	○	○	○	○	○	
			现场施工性	○	○	○			○		
粘 结 剂			加工性, 耐燃性		○					○	○
注模制品			模型简单, 可浇注	○	○	○	○	○	○		

注: 表中所列牌号为日本电化公司液体氯丁橡胶牌号。

## 七、羧基氯丁橡胶

该胶是羧基化的氯丁二烯橡胶。生产的牌号有 AF、AJ 两种。现分述如下。

### (一) 氯丁橡胶 AF

氯丁橡胶是非结晶性羧基化的氯丁二烯橡胶。适于制作室温硫化或耐热性胶粘剂。聚合物的门尼粘度为50左右, 不溶于溶剂, 塑炼效果不大。在开炼机上经冷辊充分塑炼后, 可使之溶于溶剂, 但溶液的稳定性较差, 很容易胶凝。该胶和其它品种不同, 氧化镁在其中起交联剂的作用, 存在少量水分, 有一定稳定效果。同时还必须使用树脂, 以改进稳定性。为防止胶凝, 必须把聚合物和氧化镁的配合物与树脂同时溶于溶剂。树脂用量在40份以上。氯丁橡

胶AF胶粘剂的粘合作用快，高温粘合力较强。配方举例见表6-80。

表6-80 氯丁橡胶AF、AC、AD胶粘剂性能比较

配 方		溶 解		
氯 丁 胶	100	混 炼 胶		115
防 老 剂 AF	2	甲 苯		160
氧 化 镁	8	乙酸乙酯		160
氧 化 锌	5	己 烷		160
用开炼机混炼		热反应性酚醛树脂(CKR-1634)		40
		水		1
门尼粘度		AF	AC	AD
开炼机薄通10次		47	100	100
塑炼10分钟		44	73	77
粘合力(帆布与帆布), kN/m (kgf/cm)				
24℃测定	贴合后1h	2.7(2.8)	0.5(0.5)	0.5(0.5)
	贴合后3h	3.5(3.6)	1.3(1.3)	1.8(1.8)
	贴合后6h	4.5(4.6)	2.5(2.5)	2.6(2.7)
	贴合后24h	5.4(5.5)	5.2(5.3)	5.6(5.7)
60℃测定	贴合后3天	2.9(3.0)	1.6(1.6)	1.8(1.8)
	贴合后7天	3.6(3.7)	2.7(2.8)	2.7(2.8)
	贴合后6周	4.0(4.1)	3.8(3.9)	4.2(4.3)
100℃测定	贴合后3天	1.4(1.4)	0.2(0.2)	0.2(0.2)
	贴合后7天	2.3(2.3)	0.5(0.5)	0.5(0.5)
	贴合后6周	2.5(2.5)	1.3(1.3)	1.6(1.6)

## (二) 氯丁橡胶AJ

氯丁橡胶AJ是羧基化的氯丁二烯橡胶，它可以用烷基硫醇、二硫化秋兰姆、三乙撑二胺等塑解剂进行塑化。氯丁橡胶AJ的优点是具有抗结晶性，且耐热性较高。它可作为强度较大的原料胶使用，能充分发挥耐燃、耐老化及耐蠕变等性能，也可用作压敏性胶粘剂及单组分型胶粘剂。这种胶粘剂和其它胶粘剂的不同点是：用金属氧化物可进行交联，并且凝聚力较高。酚醛树脂在氯丁橡胶AF中起稳定剂作用，但在氯丁橡胶AJ中，起稳定剂作用的则是挥发性物质（水、乙醇）。它们在溶液中能够抑制聚合物和金属氧化物反应，从而使之稳定。溶剂一旦挥发，即开始常温交联而具有粘合力。压敏性胶粘剂配方举例见表6-81。

表6-81 压敏性胶粘剂配方

在搅拌机中	
氯丁橡胶(ネオプレン) AJ	100
防老剂2246	2
硫代二甲苯(RPA 3号)	2
三乙撑二胺	0.5
稳定酯(Stabilite Ester)	50
异丙醇	26
水	6
甲苯(2)/己烷(1)/丁酮(1)	418
氧化镁	5
氧化锌	5

注：为防止胶凝，氧化镁、氧化锌要作成分散液，最后加入。

## 八、最近研制的新品种

### (一)改良的硫黄调节型氯丁橡胶

硫黄调节型氯丁橡胶是应用较早的一个品种，具有良好的物理机械性能，不用硫化促进剂也可进行硫化，但其耐热性比非硫黄调节型氯丁橡胶差。最近Du Pont公司研制的改良的硫黄调节型氯丁橡胶GW，兼有上述两种橡胶的优点，而且撕裂强度和耐屈挠龟裂性良好。

### (二)加工改良型氯丁橡胶

最近研制的加工改良型氯丁橡胶，也是硫化胶物理性能极优的通用型氯丁橡胶。例如Du Pont公司的TW型氯丁橡胶，相对密度1.23，门尼粘度45~54。它比W型氯丁橡胶的压延特性、压出特性好，而且硫化时的模型流动性也好。在压出时，压出速度快，压出坯料表面平滑，压出膨胀也小。在压出胶管时，很少出现塌瘪现象，而且在模型硫化中，胶料间粘着性好，脱模性也好。若采用适当的促进剂，其拉伸强度和撕裂强度可超过W型氯丁橡胶。

氯丁橡胶TRT和TW型一样，也是Du Pont公司最近研制的通用型氯丁橡胶。它是氯丁橡胶TW的抗结晶性改良型。加工性良好，硫化胶物理性能也良好，抗结晶性优于WRT型氯丁橡胶。

氯丁橡胶DCR-20和DCR-36是日本电化公司研制的安全改良型氯丁橡胶，它改进了氯丁橡胶的易粘辊和易焦烧的缺点，并能有效防止注射成型时污染模型。

### (三)耐热性氯丁橡胶

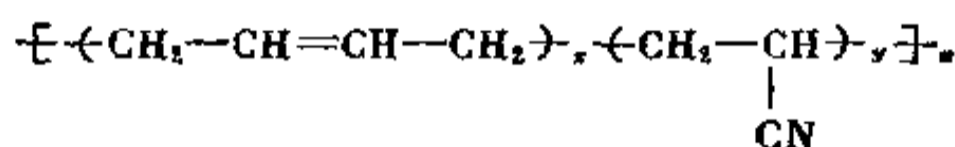
日本电化公司研制的氯丁橡胶DCR-34，是一种耐热性氯丁橡胶，具有优异的耐热老化性，而且物理机械性能良好，焦烧时间长，但低温特性和永久变形性能稍差。

## 主要参考文献

- [1](日)高分子技術研究会編，“高性能エラストマーの開発”，初版，195~206，大成社，1979年。
- [2](日)郷田兼成著，刘登祥译，《氯丁橡胶加工技术》，214页，化学工业出版社，1980年。
- [3](日)日本ゴム協会編“新ゴム技術入門”(改訂新版)，第二版，38~42，日本ゴム協会，1977年。
- [4](日)日本ゴム協会編，“ゴム工業便覧”(新版)，初版，91~103，日本ゴム協会，1973年。
- [5]四川长寿化工厂編，《氯丁橡胶生产》，211页，石油化学工业出版社，1977年。
- [6]北京化工学院等合編，《橡胶加工工艺》，89~90页，化学工业出版社，1982年。

## 第七章 丁 腈 橡 胶

丁腈橡胶 (butadiene-acrylonitrile rubber) 是由丁二烯 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 和丙烯腈 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ) 经乳液共聚而制得的一种高分子弹性体。其分子量为 70 万左右。化学结构式为:



丁腈橡胶以优异的耐油性著称。在现有的橡胶中, 其耐油性仅次于聚硫橡胶、聚丙烯酸酯橡胶和氟橡胶。它作为一种耐油橡胶广泛用于制造胶管、胶带、胶辊、胶囊、密封制品、垫圈、隔膜等耐油制品。

### 第一节 概 述

#### 一、发展简史

丁腈橡胶于 1930 年首先由德国进行研究, 在 1931 年制成丁二烯与丙烯腈的共聚物, 发现其具有优异的耐油、耐老化及耐磨等性能。1937 年由德国 I.G. Farben 公司投入工业化生产, 以商品名 Buna N 问世。1941 年美国也开始大规模生产。此后不久, 一些国家也相继开始生产丁腈橡胶, 现在世界上已有很多国家能够生产各种牌号的丁腈橡胶 (见表 7-1)。丁腈橡胶除具有优异的耐油性之外, 还具有耐老化、耐磨耗、低透气和凝聚力高等特点, 因此其应用领域是多方面的。丁腈橡胶的需要量在全部橡胶需要量中所占的比例随各国的具体情况而异, 一般工业先进国家约占 2.5~3.5%, 发展中国家的比例稍低一些。

表 7-1 各国丁腈橡胶生产公司、商品名及生产能力

公 司 名 称	国 别	商 品 名	生产能力, t/a	生产年代
日本ゼオン	日 本	ニポール	30000~50000	1959
日本合成ゴム	日 本	JSR	—	1964
武田薬品	日 本	クロスレン	—	—
ANIC S.P.A.	意大利	Eutoprene	5000	1963
B.P.Chemicals International Limited. Plastics Department	英 国	Berone	10000~12000	1958
Ciaco B.V.	荷 兰	Hycar/ciaco	—	—
Compagnie Francaise Goodyear S.A.	法 国	Chemigum	10000	1963
Copolymer Rubber & Chemical Corporation	美 国	NYsyn	5000	1969
Dewey and Almy Chemical Division W.R.Grace Co.	美 国	DAREX	—	—

续表

公 司 名 称	国 别	商 品 名	生产能力, t/a	生产年代
Doverstrand Limied	英 国	BUTAKON	—	—
Farbenfabriken Bayer.A.G	联邦德国	Perbunan	20000~25000	1943
Firestone Synthetic Rubber & Latex Comp	美 国	FR-N	5000	1961
B.F.Goodrich Chemical Comp.	美 国	Hycar	44000	—
Goodyear Tire & Rubber Comp.	美 国	Chemigum	20000	1960
Hules Mexicanos	墨 西 哥	Humex	—	—
Kombinbtt VEB Chemische Werke Buna	民主德国	BUNA	—	—
Montecatini Edison	意 大 利	—	4000~9000	1961
Montedison S.P.A	意 大 利	Elaprim	—	—
PASA Petroquimica Argentine,S.A.	阿 根 廷	ARNIPOL	—	—
Plastimer	法 国	BUTACRIL	12000	1961
Polymer Corporation	加拿大 法国	Polysar Krynac	—	—
Revertex Ltd.	英 国	Butakon	12500	1956
Societe Italiana Resina	意 大 利	SIRBAN	—	—
Standards Brands Chemical Industries, Inc	美 国	Tylac	26000	1968
Synthetic Latex Company (Pty) Limited.	南 非	SAVINEX	—	—
Synthomerchemie GmbH	联邦德国	Synthomen	—	—
UNIROYAL	美 国	Paracril	28000	1965
USSR	苏 联	SKN	30000~50000	—

## 二、制 法

### (一)原料

丁腈橡胶聚合用单体为丁二烯和丙烯腈。聚合用辅助原料有如下几种。

聚合引发剂为：热聚合采用无机过氧化物（如过硫酸盐）；冷聚合采用氧化还原引发剂（如过氧化氢和二价铁盐共存的催化体系）。聚合度调节剂为长链烷基硫醇等。乳化剂为阴离子表面活性剂、松香酸皂和脂肪酸皂等。电解质为氯化钾、磷酸钠和硫酸钠等。聚合终止剂为氢醌类、二甲基二硫代氨基甲酸盐类等。

### (二)聚合

丁腈橡胶制造普遍采用乳液聚合法，也有研究溶液聚合法的。现仅就乳液聚合法介绍如下。

#### 1. 配方及工艺条件

聚合配方及工艺条件如表7-2和表7-3所示。

#### 2. 聚合工艺过程

(1) 碳氢相、水相、助剂的配制 将一定比例的丁二烯、丙烯腈混合均匀，制成碳氢相。在乳化剂中加入氢氧化钠、焦磷酸钠、三乙醇胺、软水等制成水相。并配制引发剂等待用。

将碳氢相和水相按一定比例混合后送入乳化槽，在搅拌下经充分乳化后送入聚合釜。

(2) 聚合 往聚合釜内直接加入引发剂，在一定温度的釜内进行聚合反应，尔后分批加入调节剂，以调节橡胶的分子量。聚合反应进行至规定转化率时，加入终止剂终止反应，并将胶浆卸入中间贮槽。

(3) 脱气 经过终止后的胶浆，送至脱气塔，减压闪蒸出丁二烯，然后借水蒸汽加热及

表7-2 聚合配方(1)

组 分 名 称	重 量 份	组 分 名 称	重 量 份
丁 二 烯	按 需 要	焦磷酸钠	0.3~0.32
丙 烯 腈	按 需 要	三乙醇胺	0.08~0.10
乳化剂(拉开粉)	3.5~4.0	调节剂“丁”	0.3~0.5
氢氧化钠	0.05~0.06	水	200
过硫酸钾	0.2~0.4		

注：工艺条件为聚合温度为30℃，聚合转化率为76~80%，聚合时间为16~18小时。

表7-3 聚合配方(2)

组 分 名 称	重 量 份	组 分 名 称	重 量 份
丁 二 烯	67	苯磺酸-甲醛缩合物的钠盐	0.20
丙 烯 腈	33	EDTA·Na <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.02
水	230	十二烷基硫酸醇	0.38
油 酸 钠	5	硫 酸 铁	0.01
氢氧化钾	0.05	SFS(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> OH·2H <sub>2</sub> O)	0.05
氯化钾	0.30	蒽烷过氧化氢	0.04

注：工艺条件 聚合温度为13℃。

真空脱出游离的丙烯腈。丁二烯经压缩升压后循环使用，丙烯腈经回收处理后再使用。

(4)后处理 经脱气后的胶浆加入防老剂D，过滤除去凝胶后，用食盐水凝聚成颗粒胶，经水洗后挤压除去水分，再用干燥机干燥，然后包装即得成品橡胶。经干燥后的橡胶含水量应低于1%，成品胶一般每包重25kg。

## 第二节 种类、结构与性能

### 一、种 类

丁腈橡胶的分类因子很多，现将主要的列举如下。

(1)丙烯腈含量 丁腈橡胶中的丙烯腈含量一般在15~50%的范围。按照丙烯腈含量分类，可分为如下五种：

极高丙烯腈丁腈橡胶	丙烯腈含量43%以上
高丙烯腈丁腈橡胶	丙烯腈含量36~42%
中高丙烯腈丁腈橡胶	丙烯腈含量31~35%
中丙烯腈丁腈橡胶	丙烯腈含量25~30%
低丙烯腈丁腈橡胶	丙烯腈含量24%以下

(2)分子量、门尼粘度 丁腈橡胶的分子量一般可由1000左右(如液体丁腈橡胶)到几十万(如固体橡胶)。除液体橡胶之外，丁腈橡胶的门尼粘度大致在20~140之间。

(3)聚合温度 丁腈橡胶的聚合温度一般在5~50℃。按聚合温度分类，可分为热聚丁

腈橡胶和冷聚丁腈橡胶。前者的聚合温度为 $25\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，后者为 $5\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

(4)聚合转化率 根据产品性能和经济性等方面的要求，将控制不同的聚合转化率。其中聚合转化率高者，称为高转化率丁腈橡胶；低者称为低转化率丁腈橡胶。

(5)防老剂的污染性 有采用污染性、微污染性防老剂的丁腈橡胶和配合非污染性防老剂的丁腈橡胶，其中前者的耐热性较好。

(6)使用第三单体及其种类 现在已使用的第三单体有二乙烯基苯、甲基丙烯酸和丙烯酸等。

(7)形状 固体橡胶一般都是块状的，也有颗粒状和粉末状的。另外还有低分子量的液体橡胶。

(8)和其它聚合物的共混物 有和聚氯乙烯、丁苯橡胶等混合的共混物。

(9)其它 目前生产的还有充炭黑橡胶、充油（或充增塑剂）橡胶、丙烯腈与异戊二烯的共聚物等。

丁腈橡胶的分类因子与性能的关系见表7-4。

表7-4 丁腈橡胶分类因子与性能的关系

分 类 因 子	性 能 变 化
丙烯腈含量 (15~50%)	因丙烯腈含量高，故：(1)耐油性增大；(2)耐磨性良好；(3)耐热老化性良好；(4)透气性减小；(5)拉伸强度、定伸应力、硬度增大；(6)和聚氯乙烯等树脂的相容性增大；(7)耐寒性降低；(8)回弹性降低
分子量 (几千~几十万)、门尼粘度	随门尼粘度的增加，则：(1)强度稍增大；(2)压缩永久变形减小；(3)回弹性稍大；(4)加工性变差
聚合温度 (冷、热)	与热聚丁腈橡胶相比，冷聚丁腈橡胶的优点是：(1)加工性良好；(2)强度大；(3)作胶粘剂性能较差
聚合转化率 (高、低)	低转化率丁腈橡胶加工性良好
防老剂 (污染、非污染)	污染性防老剂一般耐老化性能良好
第三单体	加入二乙烯基苯的效果表现在：(1)加工性优异；(2)强度降低 加入丙烯酸、甲基丙烯酸的效果表现在：(1)焦烧快；(2)强度增大；(3)压缩永久变形增大
形状 (块状、粒状、粉末状)	粒状易溶解，粉状和树脂混合容易
与其它聚合物 (聚氯乙烯、丁苯橡胶) 共混	与聚氯乙烯共混：(1)改进加工性；(2)提高抗静态臭氧龟裂性；(3)硬度增大；(4)耐寒性降低 和丁苯橡胶共混：(1)改进加工性；(2)耐油性降低

丁腈橡胶通常根据工艺性能和应用范围分类，可分为通用型丁腈橡胶和特殊型丁腈橡胶。

通用型丁腈橡胶主要是指丁二烯和丙烯腈的二元共聚物，用途较广。此类橡胶包括不同聚合温度，即热聚合和冷聚合的丁腈橡胶，以及低转化率、低粘度的软丁腈橡胶。当前这类橡胶以冷聚丁腈橡胶为主，软丁腈橡胶也有所发展。另外，还有一种对金属腐蚀性低的丁腈橡胶。它基本上不含电解质，吸水能力较低。

特殊型丁腈橡胶包括引进第三单体的三元共聚橡胶，如羧基丁腈橡胶、羟基丁腈橡胶和部分交联丁腈橡胶。也包括丁腈橡胶与树脂的共混物，以及粉末丁腈橡胶和液体丁腈橡胶等。

由于丙烯腈含量是影响丁腈橡胶性能的重要指标，因此按丙烯腈含量的高低将各公司的生产牌号作了相应整理（见表7-5）。应当指出，尽管丙烯腈含量相同，但在门尼粘度、污

表7-5 丁腈橡胶分类及各国相应牌号

丙烯腈含量 %	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	各 国 相 应 牌 号
通用型丁腈橡胶		
42以上	90~99	Hycar 1000×88 (美)
42以上	80~89	Krynac 806 (法、加)
42以上	80~89	Chemigum N206 (美、法)
42以上	50~59	Butacril HT 405 (法), Elaprim S 356 (意), FRN 504 (美), Hycar 1000×132 (美), Tylac 113 A (美)
36~41	110~119	Hycar 1411 (美、荷)
36~41	100~109	Chemigum N 5 (美、法)
36~41	90~99	Breon 1001 (英), Chemigum N 3 (美、法), FRN 503 (美), Hycar 1001 (美、日)
36~41	80~89	Breon 1041 (英), Butacril HT 308, HT 308G, BT 308 (法), Butakon A 4051 (英), Elaprim S 354 (意), FRN 502 (美), Hycar 1041, Hycar 1401, Hycar 1441 (美、日), JSR N220 (日), Krynac 801 (法、加)
36~41	70~79	Chemigum N 318 B (美), Hycar 1051 (美、荷), Tylac 112 A-HV, 112 B-HV (美)
36~41	60~69	Breon 1042 (英), Butakon XA 1200 (美、法), Europrene NCLT (意), FRN 503 (美), Hycar 1031 (美), Perbunan N 3810 (联邦德国)
36~41	50~59	Butacril BT 303 (法), Chemigum N 300 (美、法), Chemigum N 325, Elaprim S 354B (意), Tylac 112A (美), Tylac 112 B (美), JSR N 220 S (日)
36~41	40~49	Breon 1041 E 3, Breon 112 (英), Krynac 805 (加、法), Perbunan N 3807 NS (联邦德国)
36~41	30~39	Krynac 311 (加、法) Tylac 112A-LV (美)
31~35	90~99	Hycar 1002 (美、日)
31~35	80~89	Butakon A 3054 (英), Europrene NC (意), Hycar 1042 (美、日), Hycar 1042×69 (美), Hycar 1432, 1442 (美), Hycar 1432 J (日), Krynac 800 (加、法), Perbunan N 3312 NS (联邦德国), JSR N 230 SH (日)
31~35	70~79	Hycar DN-201 (日), Tylac 111A-HV, Tylac 111B-HV (美)
31~35	60~69	Butakon A3052 (英), Europrene NCLM (意), FRN 502 (美), Hycar DN-202 (日), JSR N235 S (日), Perbunan N 3310 (联邦德国)
31~35	50~59	FRN 600 (美), Hycar 1022 (美、日), Hycar 1032 (美), Hycar 1052 (美), JSR N 230 S (日), Tylac 111A, Tylac 111B, Tylac 131 A (美)
31~35	40~49	Butakon A 3003 (英), Hycar 1032×23, Hycar DN-207 (美), JSR N 230 SL (日), Krynac 803, Krynac 807, Krynac 823, Krynac 822 (加、法), Perbunan N 3307 NS
31~35	30~39	Hycar DN-204 (日), Hycar 1052×3 (美), Krynac 812 (加、法), Perbunan N 3302 NS, Tylac 111A-LV (美)
25~30	100~109	FRN 506 (美)
25~30	90~99	Breon 1043 (英), Chemigum N 7 (美、法), Perbunan N 2818 NS (联邦德国)
25~30	80~89	Butacril HT 208, BT 208 (法), Europrene NBLT (意), Hycar 1043 (美、日), Krynac 802 (加、法)
25~30	70~79	Elaprim S352 (意), Elaprim S 361 (意), Tylac 110A-HV, Tylac 110B-HV, Tylac 121 A-HV, Tylac 130A-HV (美)

丙烯腈含量 %	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	各 国 相 应 牌 号
通用型丁腈橡胶		
25~30	60~69	Butakon XA 1300 (英), Europrene N 2806 (意), FRN 501 (美), Hycar DN-302 (美、日), Hycar 1053 (日), Perbunan N 2810 (联邦德国)
25~30	50~59	Butacril HT 205, Butacril BT 205 (法), Chemigum N6, Chemigum N6B, Chemigum N615, Chemigum N615 B (美、法), Europrene NBJ (意), FRN505 (美), JSR N 240 S (日), Tylac 110A, Tylac 110 B, Tylac 121A (美)
25~30	40~49	Chemigum N 600, Chemigum N 625, Chemigum N625 B (美), Elaprim S 352 EP (意), Europrene NBJLT (意), FRN 507 (美), Perbunan NS (联邦德国)
25~30	30~39	Elaprim S 352 EPE (意), Europrene NBJLT/BM (意), Tylac 110A-LV (美)
25~30	20~29	Chemigum N 612 B (美、法)
24以下	80~89	Butacril BT 108 (法), Hycar 1014 (美)
24以下	70~79	Chemigum N 9 (美、法)
24以下	60~69	Elaprim S 353 (意大利)
24以下	50~59	Butacril HT 105 (法), Europrene NAI (意) Hycar 1024 (美)
20以下	40~49	FRN 500 (美), Tylac 109 A (美)

## 羧基丁腈橡胶

42以上	50~59	Paracril D (美)
36~41	80~89	Tylac 212 A-HV (美)
36~41	70~79	Paracril CLT (美)
31~35	160~169	Paracril 3814 (美)
31~35	80~89	Paracril C (美)
31~35	70~79	Paracril CV (美), Paracril CLM (美), Tylac 211A-HV (美)
31~35	50~59	Tylac 211A (美)
31~35	40~49	Hycar 1072 (美、日), Hycar 1472 (美), Tylac 221 A (美)
31~35	30~39	Tylac 211 A-LV (美)

## 部分交联丁腈橡胶

36~41	90~99	Butacril BT 389 (法)
31~35	100~109	Krynac 808 (加、法)
31~35	90~99	Butacril HT 289 (法), Paracril 2810 (美)
31~35	80~89	Chemigum N-8 (美、法), Chemigum N-608 (美、法), FRN 506 C (美), Hycar 1042×82 (美、日)
31~35	60~69	Krynac 804 (加、法), Paracril 2806 (美)
31~35	50~59	Krynac 809 (加、法)

丙烯腈含量 %	门尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	各 国 相 应 牌 号
丁腈聚氯乙炔共混胶		
混 合 比	门 尼 粘 度	
70 : 30	130~139	Chemivic 200 (美)
70 : 30	90~99	Chemivic 400 (美), Hycar 1203 (美), JSR NV 70 (日)
70 : 30	80~89	JSR NV 72 (日)
70 : 30	70~79	Perbunan N/VC 70 (联邦德国)
70 : 30	60~69	Butacril Z70 (法), Paracril OZO (美)
70 : 30	50~59	Hycar 1203 J (日)
50 : 50	120~129	Paracril OZO-50 (美)
50 : 50	100~109	Butacril Z50 (法), Hycar 1205 (美), Paracril OZO-C (美)

染性及其它特性方面, 各国牌号之间都存在较大差异。

几个主要国家生产丁腈橡胶的品种及牌号见表7-6。

其中几个主要厂商生产牌号的涵义如下。

(1) 美国Goodrich 化学公司的产品牌号为Hycar, 为首两位数字说明聚合物的形状, 如: 10表示厚片状; 13表示液状; 14表示粉末状。第三位数字说明橡胶的其它性质, 如: 0说明是标准型的; 1是易操作型的; 3是易溶解型的; 4是低温聚合型的。第四位数字表示丙烯腈含量, 如: 1表示高丙烯腈含量; 2表示中高丙烯腈含量; 3表示中丙烯腈含量; 4表示低丙烯腈含量。例如Hycar 1001, 即表示标准型、厚片状的高丙烯腈含量的丁腈橡胶。

(2) 英国ICI 公司的产品牌号为Butakon A, 为首两位数字表示丙烯腈的近似含量, 后两位数字表示橡胶的门尼粘度, 如01~50表示低门尼值, 51~99表示高门尼值。例如, Buatakon A 3002, 表示是一种丙烯腈含量为30%、门尼值较低的丁腈橡胶。

(3) 加拿大Polymer 公司的产品牌号为Polysar Krynac, 之后通常有三位数字, 第一位数字是8, 代表丁腈橡胶, 第二位数字总是0, 第三位数字从0到3, 表示丙烯腈含量, 例如801表示高丙烯腈含量丁腈橡胶, 800、803表示中高丙烯腈含量丁腈橡胶, 802表示中丙烯腈含量丁腈橡胶。

(4) 联邦德国Bayer 公司生产的产品牌号为Perbunan N, 后面有四位数字。第二位数字表示丙烯腈含量, 后两位数字表示门尼粘度。例如Perbunan N3810, 表示丙烯腈含量为38%, 门尼粘度为10的丁腈橡胶。

(5) 日本瑞翁公司的产品牌号为JSR N2, 后面还有两位数字和文字, 可用JSR N2XYPQ表示, 其中:

X: 1——特殊型; 2——高丙烯腈型; 3——中高丙烯腈型;

4——中丙烯腈型; 5——低丙烯腈型;

Y: 0~9——生产胶先后的序号;

P: S——非污染性稳定剂; 空白——微污染性稳定剂;

Q: H——高门尼粘度型; 空白——中门尼粘度型; L——低门尼粘度型。

表7-6 各国生产的丁腈橡胶品种和牌号

国 别	制造公司	商 品 名	丁腈橡胶的丙烯腈含量					特殊类型
			低	高	中	高	低	
美 国	B.F. Goodrich Chemical Co.	Hycar	1000×88	1001	1002	1043	1014	1203
			1000×132	1031	1022	1053	1024	1205
				1041	1032			
				1051	1042			
				1411	1042×82			
				1431	1052			
				1441	1072			
					1312			
					1432			
					1442			
					1452			
					1472			
	Goodyear Tire & Rubber Co.	Chemigum N Chemivic N	206	3	6		902	400
				5	6B			150
				300	7			300
				325	4			
					600			
					608			
					612			
					615			
					625			
	United States Rubber Co.	Paracril	D	CLT	C	2806	18~80	OZO
					CV	2810	2821	OZO-50
						ALT	AJ	OZO-C
						B	AP	
						BJ		
						BJLT		
	Firestone Synthetic Rubber & Larex Co.	FR-N	504	503	501	505	500	
				602	502	506		
				603		600		
						601		
	日本瑞穂公司	Hycar		1001	1032	1043		1203I
				1031	1042			
				1041	1042A			
				1041L	1042AL			
				1041J	1052J			
					1312			
	日本合成橡胶公司	JSRN		220SH	230S	240S		0080
					230SH			NV70
					230SL			NV72
					235S			

续表

国 别	制造公司	商 品 名	丁腈橡胶的丙烯腈含量					特殊类型
			极 高	高	中	中	低	
加 拿 大	Polymer Corp.	Polysar Krynac	806	801 805	800 803 804 807 808 809 822 823 833	802		840 850 870
联邦德国	Farbenfabriken Bayer AG	Perbunan N		3807NS 3801	3302NS 3307NS 3310 3312NS	2807NS 2810 2818NS		N/VC70
英 国	Imperial Chemical Industries	Butakon A Butakon A	1100	1200 4051	3003 3052 3054	1300		C-5502
法 国	Société d' Electro- Chimie Ugine	Butacril	BT405 HT408	BT305 BT308 HT308 HT308G	BT205 BT208 HT205 HT208 HT280		HT105 BT108	HT250 Z70
意 大 利	Montecatini Soc.	Elaprim S	356	351 351EP 354 361	352 352EP		353	
苏 联		CKH		CKH-40 CKH-40M CKH-40T		CKH-26 CKH-26M CKH-26 PBDM	CKH-18 CKH-18M CKH-18 PBDM	

国产丁腈橡胶的品种牌号见表7-7。

表7-7 国产丁腈橡胶的品种牌号

1. 固体丁腈橡胶					
新 牌 号	原 名 称	结合丙烯腈, %	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	污染程度	聚合温度
NBR 1504	丁腈橡胶DQJ-150	15~17	40~65①	污	高
NBR 1704	丁腈橡胶DQJ-170	17~20	40~65①	污	高
NBR 2007	丁腈橡胶DQJ-200	20~23	70~120	污	高
NBR 2707	丁腈橡胶DQJ-270	27~30	70~120	污	高
NBR 3604	丁腈橡胶DQJ-370	36~40	40~65①	污	高
NBR 3606	丁腈橡胶DQJ-370	36~40	65~79①	污	高
NBR 2717	丁腈橡胶DQJ-270	27~30	70~120	非 污	高

## 1. 固体丁腈橡胶

新 牌 号	原 名 称	结合丙烯腈, %	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	污染程度	聚合温度
NBR 2737	丁腈橡胶DQJ-270	27~30	70~120	微 污	高
NBR 2624	软丁腈橡胶	26~30	45~55	污	低
NBR 2625	软丁腈橡胶	26~30	55~65	污	低
NBR 2626	软丁腈橡胶	26~30	65~80	污	低
NBR 2741	聚稳丁腈橡胶	27~30	40~60		
NBR 2742	聚稳丁腈橡胶	27~30	70~90		
NBR 2743	聚稳丁腈橡胶	27~30	≥100		
NBR/PVC 7025	丁腈聚氯乙烯共沉胶	软 NBR/PVC 70/30	50~70		
NBR/PVC 7007	丁腈聚氯乙烯共沉胶	NBR/PVC 70/30	75~95		
XNBR 1753	羧基丁腈橡胶-18	17~20	≥100		
XNBR 2752	羧基丁腈橡胶-26	27~30	70~90		
XNBR 3351	羧基丁腈橡胶-40	33~40	40~60		

## 2. 液体丁腈橡胶

新 牌 号	原 名 称	结合丙烯腈, %	特 性 粘 度
NBR <sub>1</sub> 1768	液体丁腈橡胶-18	17~20	8~13
NBR <sub>1</sub> 2368	液体丁腈橡胶-26	23~27	8~13
NBR <sub>1</sub> 3068	液体丁腈橡胶-40	30~40	8~13
NBR <sub>1</sub> 3071	无规液体丁腈橡胶	30~35	8~10
NBR <sub>1</sub> 3072	无规液体丁腈橡胶	30~35	10~13

①门尼粘度为MS<sub>1+4</sub>, 100°C。

丁腈橡胶牌号中, 英文字母为丁腈橡胶, 数字中的前两位数字表示丙烯腈含量; 第三位数字: 0——硬丁腈橡胶(污), 1——硬丁腈橡胶(非污), 2——软丁腈橡胶, 3——硬丁腈橡胶(微污), 4——聚稳丁腈橡胶, 5——羧基丁腈橡胶, 6——液体丁腈橡胶, 7——无规液体丁腈橡胶; 第四位数表示门尼粘度。

## 二、结构及其与性能的关系

通用型丁腈橡胶的分子结构包括共聚物组成(用丙烯腈含量表示)、组成分布、分子量、分子量分布、支化度、凝胶含量、丁二烯链段的微观结构、链段分布等。表7-8列出了中高丙烯腈含量丁腈橡胶的分子结构。

由表7-8可见, 一般采用乳液共聚的丁腈橡胶, 其分子具有无规则排列的结构, 即通常所说的无规结构, 这对其性能将带来一定的影响。

应当指出, 以丙烯腈含量表示的共聚物的组成对丁腈橡胶的性能影响极大(见表7-9)。但丁腈橡胶中的丙烯腈含量随聚合转化率而变化, 因此可以认为丁腈橡胶是由丙烯腈含量不同的分子组成的混合物。不同类型的丁腈橡胶都存在一个丙烯腈含量分布范围。此范围若较宽, 则硫化胶的物理机械性能和耐油性较差, 故应在聚合时设法使其分布范围变窄。通常所说丙烯腈含量是指平均含量而言。

表7-8 丁腈橡胶的分子结构

1. 共聚物组成	
平均组成 (丙烯腈含量)	35%
组成分布范围	$\pm 5.5\%$
2. 丁二烯链段的微观结构	
反式-1, 4加成	83%
顺式-1, 4加成	8%
1, 2加成	9%
3. 链段分布	
BBB	20%
BBA	53%
ABA	27%
AAA	4%
AAB	6%
BAB	90%
4. 分子量、分子量分布	
$[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{甲乙酮 (MEK)}}$	1.36
$\bar{M}_n \times 10^{-4} (\text{osm})$	6.9
$\bar{M}_w \times 10^{-4} (\text{GPC})$	22.6
$\bar{M}_w / \bar{M}_n (\text{GPC})$	4.1
5. 支化度	
$\lambda \times 10^5$	3.7

注：样胶为丙烯腈含量35%，门尼粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) 为50。

B为丁二烯链段，A为丙烯腈链段。

表7-9 共聚物组成 (丙烯腈含量) 对丁腈橡胶性能的影响

	丙烯腈含量低	丙烯腈含量高
密 度	—————→	大
加工性 (流动性)	—————→	良 好
硫化速度	—————→	快
定伸应力、拉伸强度	—————→	大
硬 度	—————→	大
耐 磨 性	—————→	良 好
永久变形	—————→	大
耐 油 性	—————→	良 好
耐化学药品性	—————→	良 好
耐 热 性	—————→	良 好
和极性聚合物的相容性	—————→	大
弹 性	大 ← —————	
耐 寒 性	良 好 ← —————	
透 气 性	大 ← —————	
和增塑剂、操作油的相容性	大 ← —————	

丁腈橡胶和其它聚合物一样，其粘均分子量可用下述公式进行计算：

$$[\eta] = K M_v^a$$

式中  $[\eta]$ ——特性粘度；

$K, \alpha$ ——由高分子种类和测定温度确定的常数;

$M_v$ ——粘均分子量。

对丁腈橡胶来说, 当测定温度为25℃时, 其 $K, \alpha$ 值如下:

溶 剂	$\alpha$	$K$	溶 剂	$\alpha$	$K$
甲 苯	0.64	$4.9 \times 10^{-4}$	氯 仿	0.68	$5.4 \times 10^{-4}$
苯	0.55	$1.3 \times 10^{-4}$	丙 酮	0.64	$5.0 \times 10^{-4}$

前已述及, 丁腈橡胶的分子量可由几千到几十万, 前者为液体丁腈橡胶, 后者为固体丁腈橡胶。工业生产中常用门尼粘度来表示分子量大小, 通用型丁腈橡胶的门尼粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100℃)一般在30~130之间, 其中45左右者称为低门尼粘度, 60左右者称为中门尼粘度, 80以上者称为高门尼粘度。

分子量和分子量分布对橡胶性能有一定的影响。当分子量大时, 由于分子间作用力增大, 大分子链不易移动, 拉伸强度和弹性等物理机械性能变大, 可塑性降低, 加工性变差。当分子量分布较宽时, 由于低分子级分的存在, 使分子间作用力相对减弱, 分子易于移动, 故改进了可塑性, 加工性较好。但分子量分布过宽时, 因低分子级分过多而影响硫化交联, 反而会使拉伸强度和弹性等物理机械性能受损害。因此, 聚合时必须控制适当的分子量和分子量分布范围。

丁腈橡胶分子中, 丁二烯的加成方式有如下三种:

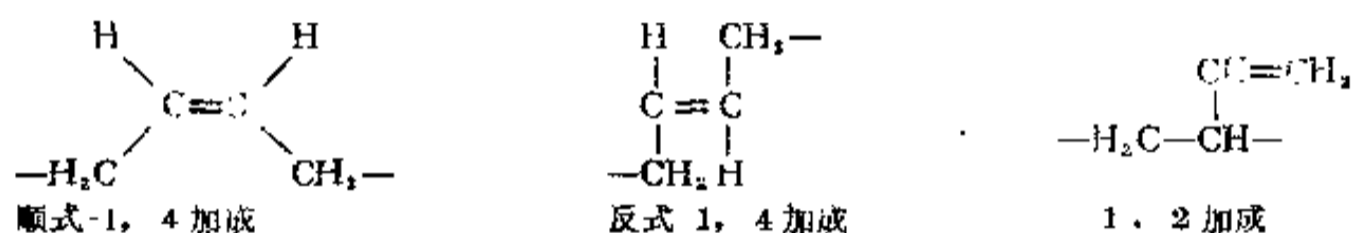


表7-10 丁腈橡胶的分子结构与性能的关系

		对丁腈橡胶性能的影响				测定方法
共聚物组成	丙烯腈含量 少↑↓多	强 度 小↑ ↓大	耐 油 性 小↑ ↓大	耐 寒 性 大↑ ↓小	相 对 密 度 小↑ ↓大	分析丙烯腈含量
橡胶的大分子结构	分子 量 小↑↓大	强 度 等 物 性 小↑ ↓大		工 艺 加 工 性 能 易↑ ↓难		测定门尼粘度
	交 联 度 少↑↓多	溶 解 性 大↑ ↓小		工 艺 加 工 性 能 易↑ ↓难		测定门尼粘度及凝胶含量
	支 化 度 少↑↓多	强 度、定 伸 应 力、硬 度 大↑ ↓小				测定极限粘度等
丁二烯加成方式	聚合温度 低↑↓高	反式-1, 4 加成 增↑ ↓减	顺式-1, 4 加成 减↑ ↓增	1, 2 加成 减↑ ↓增	综合性能都有改善↑	X-射线分析及红外吸收光谱分析

不同加成方式对橡胶的性能也有一定的影响。例如顺式-1, 4加成增加有利于提高橡胶的弹性, 降低玻璃化温度。反式-1, 4加成增加, 拉伸强度提高, 热塑性好, 但弹性降低。1, 2加成增加时, 导致支化度和交联度提高, 凝胶含量较高, 使加工性不好, 低温性能变差, 并降低强伸性能和弹性。

综上所述, 将丁腈橡胶的分子结构与性能的关系列示于表7-10。

### 三、性 能

#### (一)基本性能

丁腈橡胶的基本性质见表7-11。

表7-11 丁腈橡胶的基本性质

项 目	品 种	高丙烯腈	中高丙烯腈	中丙烯腈	低丙烯腈
相对密度		0.999	0.978	0.968	0.945
比热容, kJ/(kg·°C)(cal/g·°C)		1.97(0.471)	—	—	—
折 射 率( $n_D$ )		—	—	1.5213	—
线膨胀系数 ( $\times 10^6$ ), °C <sup>-1</sup>		150	170	175	—
玻璃化温度, °C		-22	-38	-46	-56
溶解度参数 (SP 值)		10.30	9.64	9.38	8.70
体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$		$10^{10} \sim 10^{14}$			
功率因数 (60Hz)		0.3			
介电常数 (1kHz)		19			

丁腈橡胶在玻璃化温度以上或以下的线膨胀系数有很大不同, 见表7-12。

表7-12 丁腈橡胶在玻璃化温度 ( $T_g$ ) 上、下的线膨胀系数 (丙烯腈含量的影响)

丁 腈 橡 胶	线膨胀系数 $\times 10^6$ , °C <sup>-1</sup>	
	$T_g$ 以上	$T_g$ 以下
丙烯腈含量17~20% (SKN-18)	240	80
丙烯腈含量27~30% (SKN-28)	230	70
丙烯腈含量36~40% (SKN-40)	220	73

丁腈橡胶的热导率 (导热系数) 随炭黑或白炭黑含量的增大而增大 (见表7-13), 压缩系数比天然橡胶、丁苯橡胶等小 (见表7-14)。

#### (二)未硫化胶特性

温度对丁腈橡胶的门尼粘度的影响随丙烯腈含量、聚合方法等不同而异 (见表7-15)。与天然橡胶、丁苯橡胶等相比, 丁腈橡胶受温度的影响较大。

丁腈聚合物的门尼粘度相同, 其胶料的门尼粘度也不一定就相同, 而且未硫化胶料的物理机械性能也随聚合物品种和配方的变化而差别较大, 因此选用合适的丁腈橡胶品种是非常重要的。

表7-13 丁腈橡胶的热导率,  $\times 10^6 \text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$   
( $\times 10^4 \text{cal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$ )

温 度	20°C	90°C
高耐磨炭黑用量, 重量份		
0	21(4.9)	18(4.2)
25	28(6.7)	26(6.2)
50	34(8.1)	32(7.6)
75	40(9.6)	37(8.8)
白炭黑用量, 重量份		
25	23(5.6)	21(5.1)
50	27(6.4)	24(5.8)
75	29(7.0)	27(6.5)
配 方	炭黑配方	白炭黑配方
丁腈橡胶 (Perbuna N2810)	100	100
硬脂酸	1.5	1.5
活性氧化锌	5.0	5.0
高耐磨炭黑 (HAF)	0, 25, 50, 75	—
白炭黑	—	25, 50, 75
增塑剂	5.0	5.0
添加剂	—	0.6, 2.4, 4.2
促进剂 CZ	1.2	2.4
硫 黄	1.8	1.8

表7-14 各种橡胶的压缩系数

	高丙烯腈 NBR (Hycar DR-15)	NBR (Perbunan)	NR (白结片)	SBR	IR
绝热压缩系数, $\times 10^{12} \text{m}^2/\text{N} (\times 10^{12} \text{cm}^2/\text{dyn})$	3.5(35)	3.6(36)	4.8(48)	4.9(49)	4.9(49)
等温压缩系数, $\times 10^{12} \text{m}^2/\text{N} (\times 10^{12} \text{cm}^2/\text{dyn})$	3.9(39)	4.0(40)	5.5(55)	5.5(55)	5.3(53)
比热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K}) (\text{kcal}/\text{kg}\cdot\text{K})$	8298(1.970)	8298(1.970)	7913(1.890)	7976(1.905)	8220(1.962)
体积膨胀系数, $^\circ\text{C}^{-1}$	59	59	68	54	51
密度, $\text{g}/\text{cm}^3$	1.04	1.02	0.98	1.00	1.00
配方 (重量份)					
聚 合 物	100	100	100	100	100
槽法炭黑	—	—	—	—	46
氧化锌	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1.5	2	1.5	3
防老剂 BLE	—	—	1	—	—
防老剂 PBNA	1	—	—	—	—
促进剂 M	—	—	1	1.5	—
促进剂 DM	1	1	—	—	—
促进剂 XKA	—	—	—	—	1
硫 黄	1	1.2	2.5	1.5	1.5
硫化时间, min	37	20	43	37	55
硫化温度, $^\circ\text{C}$	148	148	148	148	148

表7-15 丁腈橡胶门尼粘度与温度的关系

温 度	ML <sub>1+1</sub> , 100℃	ML <sub>1+1</sub> , 140℃	ML <sub>1+1</sub> , 180℃
冷聚丁腈橡胶 (丙烯腈含量28%)	54	27	20
热聚丁腈橡胶 (丙烯腈含量28%)	85	52	47
冷聚丁腈橡胶 (丙烯腈含量38%)	55	25	14
热聚丁腈橡胶 (丙烯腈含量38%)	68	38	25
NBR/PVC共混料	68	44	26
天然橡胶 (NR)	53	37	24
异戊橡胶 (IR)	57	46	44
丁苯橡胶 (SBR)	55	32	29
氯丁橡胶 (CR)	45	27	25

## (三) 硫化胶特性

## 1. 物理机械性能

丁腈橡胶是非结晶性无定形聚合物, 本身强度较低 (见表7-16), 必须经补强后才具有使用价值。

表7-16 几种橡胶物理机械性能对比

胶 种	拉 伸 强 度, MPa		伸 长 率, %	
	未加补强填充剂	加补强填充剂	未加补强填充剂	加补强填充剂
天然橡胶	20~30	25~34	700~800	550~650
丁苯橡胶	3.0~5.0	20~25	500~600	600~700
丁腈橡胶	3.0~4.5	25~30	500~700	500~600
氯丁橡胶	25~30	22~30	800~1000	600~750
丁基橡胶	15~20	10~22	700~850	650~750
聚硫橡胶	0.7~1	4~8	400~500	250~450

丁腈橡胶的强伸性能受拉伸试验条件影响较大。拉伸速度加快, 拉伸强度和撕裂强度增大 (见表7-17); 拉伸温度提高, 定伸应力减小, 伸长率则先增大后减小, 即存在最大伸长率温度。丁腈橡胶典型的物理机械性能见表7-18。

表7-17 丁腈橡胶强伸性能与拉伸速度的关系

丁腈橡胶	拉伸速度, mm/s	拉伸强度, MPa	伸长率, %	撕裂强度, kN/m
高丙烯腈	8.3	19.5	310	48
	5000	22.3	330	97
中高丙烯腈	8.3	18.9	420	56
	5000	20.0	410	88
中丙烯腈	8.3	16.3	300	47
	5000	21.0	390	73
低丙烯腈	8.3	18.1	440	50
	5000	20.6	400	66

注: 配方为丁腈橡胶 100, 氧化锌5, 硬脂酸1, 硫黄1.5, 高耐磨炉黑50, 促进剂DM1.5, 防老剂PBNA1。

表7-18 丁腈橡胶的物理机械性能

丙烯腈含量, %	26	32	35	40
200%定伸应力, MPa	4.4	4.9	6.3	6.7
拉伸强度, MPa	18	18.5	18.9	20.4
伸长率, %	640	600	570	600
硬度(JISA)	58	62	64	70
撕裂强度, kN/m	46	47	46	52
回弹率, %	53	47	41	28

注: 配方为丁腈橡胶 (JIS NBR) 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 半补强炭黑 70, 增塑剂 DOP 15, 防老剂 RD1, 促进剂 CZ1, 硫磺 1.5, 硫化条件为  $155^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 。

丁腈橡胶的弹性低于天然橡胶和丁苯橡胶, 但优于丁基橡胶。其弹性随丙烯腈含量增大而降低 (见表7-19)。

丁腈橡胶的耐磨性随丙烯腈含量的提高而增大 (见图7-1), 特别是当表面用润滑剂润滑时, 这种效应将更为显著。

表7-19 丁腈橡胶丙烯腈含量对弹性的影响

丙烯腈含量, %	回弹率, %
19	40
28	34
34	24
39	12
49	7

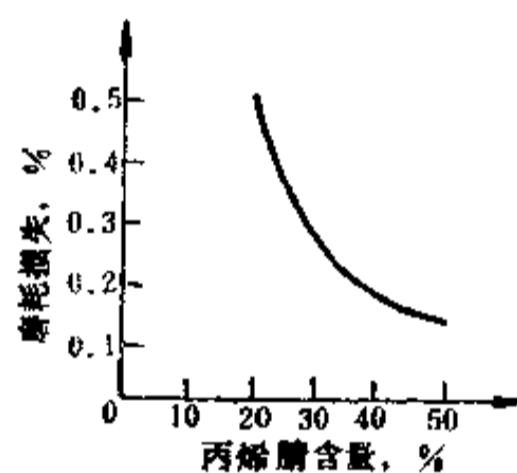


图7-1 丙烯腈含量对丁腈橡胶耐磨性的影响

随丙烯腈含量增大, 滑动速度提高, 丁腈橡胶的摩擦系数也随之增大。几种橡胶的干、湿摩擦阻力列于表7-20。

表7-20 几种橡胶摩擦阻力对比 (指数)

项 目	中高丙烯腈NBR		NR		SBR-1500		SBR-1712		BR		充油 BR	
	干	湿	干	湿	干	湿	干	湿	干	湿	干	湿
混 凝 土	89	75	100	74	94	74	106	79	89	72	104	61
铁 板	56	23	67	20	61	19	72	16	87	14	90	9
玻 璃	94	4	115	5	118	4	112	5	132	4	136	4
乙烯树脂砖	100	15	112	15	102	14	117	11	116	11	120	6
乙烯树脂砖 (经打蜡)	95	10	102	9	101	8	124	6	104	7	122	4
配用炭黑, 重量份	SRF 40		HAF 50		HAF 50		HAF 50		HAF 60		HAF 60	
硬度(JIS)	59~55		65~64		64~62		48~46		64~62		47~44	
回弹率, %	41		55		48		46		63		60	

注: 表中数据为轻便滑动阻力仪的测定值。

## 2. 耐油性能

丁腈橡胶因含有丙烯腈而具有极性, 因此对非极性和弱极性油类和溶剂具有优异的抗耐性(表7-21)。丙烯腈含量愈高, 耐油性愈好(见表7-22)。

表7-21 几种橡胶的耐油性(溶胀度, 体积%, 7天)比较

油类及溶剂	温度, °C	丁腈橡胶			氯丁橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶	丁基橡胶	硅橡胶	氟化 聚乙烯
		28%	33%	38%						
汽油	50	15	10	6	55	250	140	240	260	85
ASTM1号油	50	-1	1.5	-2	5	60	12	20	4	4
ASTM3号油	50	10	3	0.5	65	200	130	120	40	65
柴油	50	20	12	5	70	250	150	230	150	120
橄榄油	50	-2	-2	-2	27	100	50	10	4	40
猪油	50	0.5	1	1.5	30	110	50	10	4	45
甲苯	50	10	19	10	25	5	7	0.5	1	0.2
乙醚	50	20	20	18	7	3	-5	2	15	5
乙二醇	50	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5	-0.2	1	0.5
乙醚	20	50	30	20	95	170	135	90	270	85
甲乙酮	50	250	250	250	150	85	80	15	150	150
三氯乙烷	50	290	230	230	380	420	400	300	300	600
四氯化碳	50	110	75	55	330	420	400	275	300	350
苯	50	250	200	160	300	350	350	150	240	430
苯胺	50	360	380	420	125	15	30	10	7	70
苯酚	50	450	470	510	85	35	60	3	10	80
环己烷	50	50	40	25	40	55	35	7	25	20
硅油	50	-1.5	-2	-2.5	-1	-2	-2.5	-0.5	30	-0.5
蒸馏水	100	11	11	12	12	10	25	5	2	4
海水	50	2	3	3	5	2	7	0.5	0.5	0.5

表7-22 丙烯腈含量对丁腈橡胶耐油性的影响

溶 剂	丙 烯 腈 含 量, %				
	50	40	33	28	20
	体 积 变 化 率, %				
100%二异丁烯	-0.3	+2	+7	+23	+42
60%二异丁烯+5%苯 +20%甲苯+15%二甲苯	+23	+42	+61	+134	—
100%异辛烷	-0.3	+0.7	+3	+7	+19
70%异辛烷+30%甲苯	+15	+28	+41	+53	+82
50%异辛烷+50%甲苯	+38	+49	+76	+96	+141

丁腈橡胶对汽油、脂肪族油、植物油、脂肪酸等有良好的抗耐性, 但芳香族溶剂、卤代烃、酮及酯类等极性较大的溶剂对其有溶胀作用。丁腈橡胶和各种溶剂的相互作用系数见表7-23。氟里昂对丁腈橡胶的渗透系数见表7-24。

表7-23 丁腈橡胶和溶剂间的相互作用系数

溶 剂	丁腈橡胶	丙 烯 腈 含 量		
		39%	30%	18%
戊 烷		2.88	—	1.078
己 烷		2.80	—	0.990
庚 烷		3.63	1.879	0.955
辛 烷		—	—	1.080
癸 烷		3.94	2.872	1.175
十二烷		—	—	1.247
十六烷		—	3.23	1.515
2, 2, 4-三甲基戊烷		3.95	—	0.883
环己烷		2.60	1.42	0.700
三溴甲烷		0.316	0.266	0.262
四氯甲烷		0.831	0.686	0.478
二氯甲烷		0.323	0.314	0.394
三氯甲烷		0.241	0.207	0.251
二溴甲烷		—	0.745	—
溴乙烷		0.489	0.426	0.416
吡啶(氮杂苯)		0.294	0.334	0.390
硝基苯		—	0.300	—
1, 2-二溴乙烷		0.362	—	0.366
二噁烷(二氧杂环己烷)		0.498	0.455	0.454
烯丙醇		—	0.769	—
乙 腈		0.677	0.763	1.098

表7-24 氟里昂的渗透系数  
 $\text{cm}^2/(\text{s}\cdot\text{MPa})$  ( $\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{atm}$ ) ( $20^\circ\text{C}$ )

	氟里昂-12	氟里昂-142	氟里昂-22
丁腈橡胶 SKN-18(丙烯腈含量18%)	$87 \times 10^{-7}$ ( $8.8 \times 10^{-7}$ )	$72 \times 10^{-8}$ ( $7.3 \times 10^{-8}$ )	$30 \times 10^{-8}$ ( $3.0 \times 10^{-8}$ )
丁腈橡胶 SKN-26(丙烯腈含量28%)	$20 \times 10^{-7}$ ( $2.0 \times 10^{-7}$ )	$46 \times 10^{-8}$ ( $4.7 \times 10^{-8}$ )	$33 \times 10^{-8}$ ( $3.3 \times 10^{-8}$ )
丁腈橡胶 SKN-40(丙烯腈含量40%)	$10 \times 10^{-8}$ ( $1.0 \times 10^{-8}$ )	$59 \times 10^{-7}$ ( $6.0 \times 10^{-7}$ )	$38 \times 10^{-8}$ ( $3.8 \times 10^{-8}$ )

丁腈橡胶的耐油性与油或溶剂的苯胺点有关, 苯胺点愈高, 丁腈橡胶对油的稳定性愈好, 即体积变化愈小(见表7-25)。溶剂的芳烃含量愈低, 丁腈橡胶对油的抗耐性也愈好。

表7-25 丁腈橡胶的耐油性与苯胺点的关系

苯 胺 点, $^\circ\text{C}$	124	94	70
丁腈橡胶体积变化, %	+1	+8	+17

注: 丁腈橡胶在油中浸渍70小时。

混合溶剂引起的溶胀并不是各单一溶剂溶胀的平均值, 混合溶剂的溶胀一般比单一溶剂的溶胀大。混合溶剂的溶胀举例见表7-26。

表7-26 混合溶剂的溶胀度(体积%)

橡胶种类	单一溶剂的溶胀度		混合溶剂的最 大溶胀度, %	最大溶胀时的 分子分数	最大溶胀时苯/ 甲醇的重量比
	苯, %	甲醇, %			
丁腈橡胶(丙烯腈含量40%)	38.0	8.0	62	0.40	3.4
丁腈橡胶(丙烯腈含量28%)	54.0	5.0	73	0.36	4.6
丁腈橡胶(丙烯腈含量18%)	56.0	4.0	82	0.27	5.8
天然橡胶	165	1.0	210	0.08	30

## 3. 耐寒性能

丁腈橡胶耐寒性能比其它通用橡胶差(见表7-27), 丙烯腈含量增加, 其耐寒性随之变差(见表7-28)

表7-27 几种橡胶的脆性温度比较

胶 种	脆性温度, °C	胶 种	脆性温度, °C
天然橡胶	-50~-70	氯丁橡胶	-35~-55
异戊橡胶	-50~-70	丁基橡胶	-30~-55
丁苯橡胶	-30~-60	乙丙橡胶	-40~-60
顺丁橡胶	-73	丁腈橡胶	-10~-20

表7-28 丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化温度和脆性温度的影响

丙烯腈含量, %	玻璃化温度 $T_g$ , °C	脆性温度, °C	丙烯腈含量, %	玻璃化温度 $T_g$ , °C	脆性温度, °C
0	—	-80	31	-43	—
20	-56	-55	33	-37~-39	-33
22	-52	-49.5	37	-34	-26.5
26	-52	-47	39	-26~-33	-23
29	-46	-46	40	-22	—
30	-41	-38	52	-16	-16.5

丁腈橡胶的玻璃化温度随交联度和填充剂用量而变化, 但填充剂的种类影响不大(见表7-29和表7-30)。

表7-29 交联度对玻璃化温度的影响

硫黄用量, 重量份	0	3	5	10	20	30
玻璃化温度, °C	-24	-13	-9	10	40	83

注: 丁腈橡胶丙烯腈含量为28%。

丁腈橡胶被凝固点较低的油溶胀后，其硬化温度下降（见图7-2）。

表7-30 填充剂对玻璃化温度的影响

填充剂(20体积份)	玻璃化温度, °C
无填充剂	-20
碳酸钙	-22
槽法炭黑	-21
粗底炭黑	-22
乙炔炭黑	-22

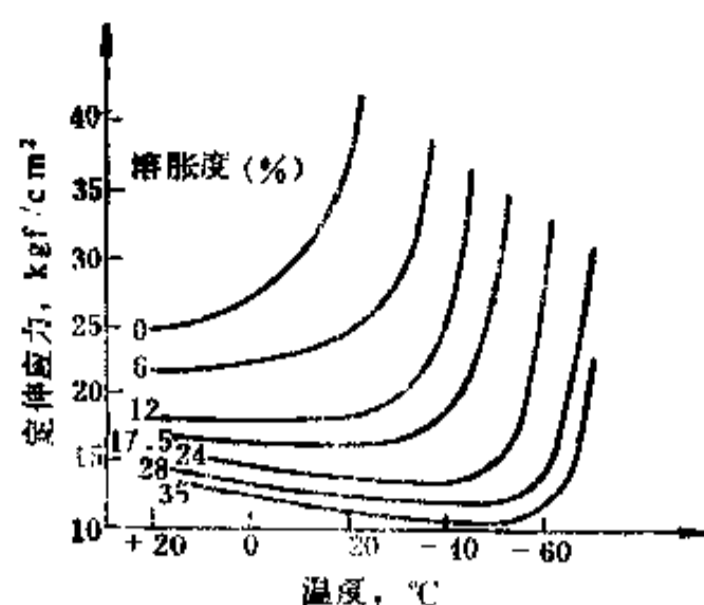


图7-2 溶剂溶胀对丁腈橡胶耐寒性的影响  
配方：丙烯腈含量26%的丁腈橡胶100，硫黄1.5，氧化锌5，硬脂酸1，增塑剂DBP20，半补强炉黑75，促进剂TT0.2  
(1kgf/cm² = 0.0980665MPa)

丁腈橡胶的玻璃化温度随振动频率增大而降低（见表7-31）。

表7-31 振动频率对玻璃化温度的影响

单位：°C

丙烯腈含量, %	振 动 频 率, cpm			
	1000	100	10	1
18	-45	-48	-51	-55
28	-36	-39	-41	-45
40	-20	-24	-25	-27

为提高丁腈橡胶的耐寒性，可使用耐寒性增塑剂或和耐寒性良好的橡胶（如氯醚橡胶等）并用，降低硫化程度也可改进耐寒性。

#### 4. 耐热性能

丁腈橡胶因含有丙烯腈，其腈基吸电子性较强，使烯丙基位置上的氢比较稳定，故耐热性较天然橡胶等通用橡胶好。丙烯腈含量增加，有助于改进耐热性，中等丙烯腈含量以上的丁腈橡胶，若选用适当的配方，可在120°C下连续使用，在热油中能耐150°C的高温，甚至在190°C的热油中浸泡70小时，仍能保持良好的屈挠性。

改变硫化体系（如采用铜镁硫化体系），选择耐热防老剂、填充剂，可提高丁腈橡胶耐热性，和耐热性橡胶或树脂并用也可提高耐热性。

#### 5. 耐老化性能

各种橡胶的耐热氧老化性能如图7-3。可见丁腈橡胶耐氧化老化的性能优于天然橡胶。水蒸汽能加速丁腈橡胶热氧老化作用，油的种类对热氧老化作用影响较小。

众所周知，重金属离子对橡胶的老化起加速作用。各种金属的硬脂酸盐对丁腈橡胶吸氧速度的影响列于表7-32。可见铁离子对丁腈橡胶老化的加速作用较大。

表7-32 各种金属离子对丁腈橡胶吸氧速度的影响 (添加量0.1%, 温度130°C)

添 加 物	吸 氧 速 度, ml/g
无	6.4
硬脂酸	12.5
硬脂酸盐Ca	15.0
Co	22.0
Cu	10.0
Fe	29.0
Pb	13.0
Mn	12.0
Ni	9.0
Na	12.0
Sn	—
Zn	11.0
无添加物 (其它橡胶例)	
异戊橡胶 (Shell) (110°C)	33.0
顺丁橡胶 (Firstonl) (120°C)	32.8
溶聚丁苯橡胶 (Phillips) (130°C)	35.0
丁基橡胶 (Polymer) (120°C)	5.9
聚丙醚橡胶 (Dow) (150°C)	36.2
丙烯酸酯橡胶 (Goodyer) (130°C)	4.9

各种橡胶的耐臭氧性能比较见表7-33。可见丁腈橡胶的耐臭氧性能较差, 但一般用于天然橡胶的抗臭氧剂, 对丁腈橡胶效果都不大, 和聚氯乙烯并用能有效改进其耐臭氧性能。一般说来, 臭氧龟裂在很大程度上受分子运动的左右。降低丁腈橡胶的丙烯腈含量、提高在臭氧中暴露的温度、用增塑剂润滑分子, 都会加快臭氧龟裂速度 (见表7-34和表7-35)。

臭氧浓度对龟裂扩展的影响见图7-4。可见臭氧浓度增大, 龟裂扩展速度加快。

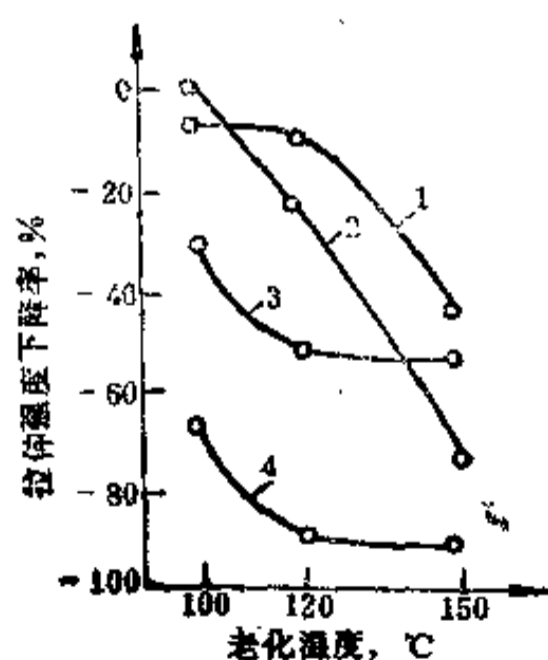


图7-3 各种橡胶耐热氧老化性能  
1——丁腈橡胶；2——氯丁橡胶；3——丁苯橡胶；  
4——天然橡胶

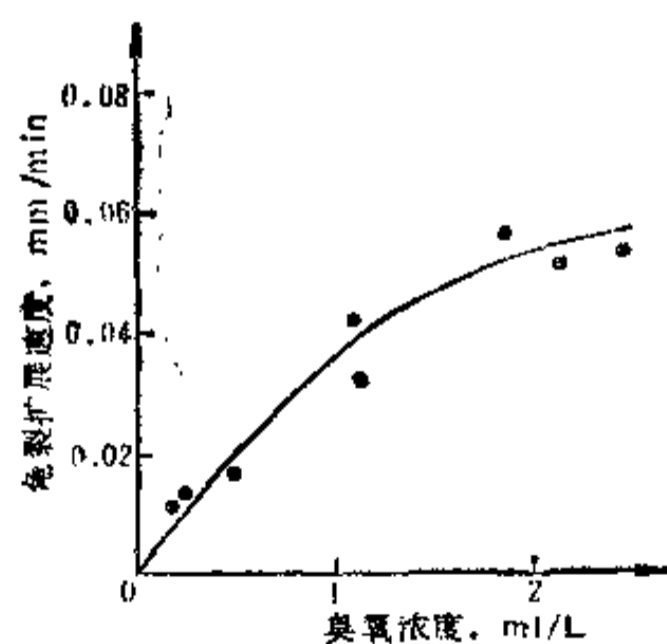


图7-4 臭氧浓度对丁腈橡胶（高丙烯腈）  
龟裂速度的影响

表7-33 各种橡胶臭氧龟裂扩展速度

胶 种	龟裂扩展速度, mm/min	胶 种	龟裂扩展速度, mm/min
丙烯腈含量40%的丁腈橡胶	0.04	丁苯橡胶(苯乙烯含量30%)	0.37
丙烯腈含量30%的丁腈橡胶	0.055	丁基橡胶	0.02
丙烯腈含量18%的丁腈橡胶	0.22	氯丁橡胶	0.01
天然橡胶	0.22		

注: 温度为20°C, 臭氧浓度1.15mg/L。

表7-34 温度对橡胶臭氧龟裂的影响

胶 种	龟裂扩展速度, mm/min		
	2 °C	20°C	50°C
丁腈橡胶(丙烯腈含量40%)	0.004	0.04	0.23
天然橡胶	0.15	0.22	0.19
丁苯橡胶	0.03	0.37	0.34
丁基橡胶	—	0.02	0.16

表7-35 增塑剂(25份)对臭氧龟裂的影响(20°C)

胶 种	龟裂扩展速度, mm/min	
	无增塑剂	有增塑剂
丁腈橡胶(丙烯腈含量40%)	0.04	0.20
天然橡胶	0.22	0.26
丁苯橡胶	0.37	0.40
丁基橡胶	0.02	0.24
氯丁橡胶	0.01	0.05

屈挠温度提高, 氧浓度提高, 都会加快屈挠龟裂速度。氧浓度对屈挠龟裂的影响见图7-5。

当按恒能量(每周所作功一定)进行屈挠试验时, 丁腈橡胶达到断裂的时间, 随丙烯腈含量增加而增长(见图7-6)。橡胶被溶胀后, 此动态疲劳断裂时间大幅度缩短, 各种橡胶动态疲劳的有关数据列于表7-36。

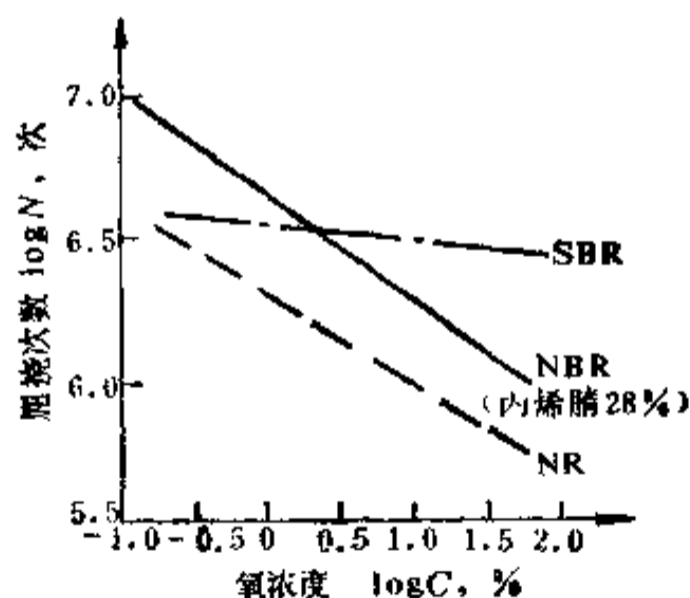


图7-5 氧浓度对屈挠龟裂的影响

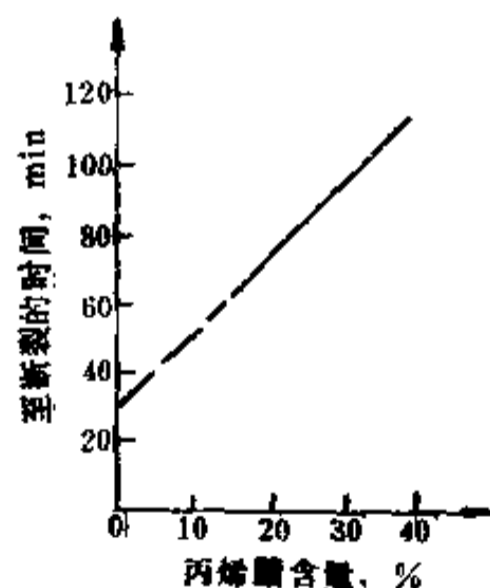


图7-6 丙烯腈含量对动态疲劳断裂时间的影响

## 6. 耐透气性能

丁腈橡胶的透气率较低, 它和丁基橡胶同属于气密性良好的橡胶(见表7-37)。这一性能对其用作油封和耐油胶管十分有利, 例如汽车用燃油胶管和密封件都十分强调耐汽油渗透

性，这实际上与透气性有关，透气率低，耐汽油渗透性好。丁腈橡胶的丙烯腈含量提高，透气率减小，耐汽油渗透性变好。

表7-36 各种橡胶动态疲劳引起的断裂情况

橡 胶	杨氏模量 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	极限撕裂能 $T_s$ 10 <sup>-2</sup> N·m(kgf·cm)	起始缺陷大小 $c_0$ 10 <sup>-2</sup> cm	机械疲劳的极限变形 $l_s$ , %	
				理 论	实 测
中高丙烯腈丁腈橡胶	2.0 (20)	<1(<0.1)	4	<100	约85
天然橡胶	2.0 (20)	0.40(0.04)	2.5	82	75
丁苯橡胶	1.6 (16)	0.10(0.06)	5.5	75	76~90
60%反式天然橡胶	2.5 (25)	约0.70(约0.07)	3.5	—	约75
异戊橡胶	1.7 (17)	0.70(0.07)	4.5	85	约80
氯丁橡胶	1.6 (16)	约0.70(约0.07)	4.5	约95	约90
丁基橡胶	1.1 (11)	0.20~0.60 (0.02~0.06)	—	50~100	85
顺丁橡胶	2.0 (20)	—	—	—	95

表7-37 各种橡胶的气体透过速率

单位: 10<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>/(MPa·s)

橡 胶	温度, °C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He
天然橡胶	25	37	18	6.1	100	—	24
	50	91	47	19	221	—	52
顺丁橡胶	25	32	14	4.9	105	—	—
	50	77	36	14	200	—	—
丁苯橡胶	25	31	13	4.8	94	16	17
	50	74	35	14	195	43	42
丁腈橡胶(丙烯腈含量27%)	25	12	2.9	0.8	23	2.4	9.3
	50	34	10.5	3.6	68	10	23
丁腈橡胶(丙烯腈含量39%)	25	5.4	0.7	0.18	5.7	—	5.2
	50	17	3.5	1.1	22	—	14
氯丁橡胶	25	10	3	0.9	19	2.5	6
	50	28	10	3.5	56	10	—
丁基橡胶	25	5.5	1.0	0.25	3.9	—	6.4
	50	17	5.0	1.3	14	—	17
聚硫橡胶	25	1.2	6.2	—	2.4	—	—

## 7. 耐化学腐蚀性

丁腈橡胶对碱和弱酸具有良好的抗耐性，对强氧化性酸的抵抗能力较差。丁腈橡胶的耐化学腐蚀性见表7-38。

## 8. 耐水性能和电绝缘性能

丁腈橡胶的耐水性比较好，随丙烯腈含量增高，耐水性变差。

表7-38 各种橡胶的耐化学腐蚀性

化 学 物 质	天然橡胶	丁基橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶
氧	B	A	A	A
臭氧	D	B	B	D
氯 气 (干燥)	C	B	B	A
水 蒸 汽	B	A	A	A
过氧化氢 (5%, 50°C)	C	A	B	B
次氯酸钠 (5%, 50°C)	C	B	C	C
二氧化硫	B	A	B	B
盐 酸 (20%, 50°C)	A	A	A	A
硼 酸	A	A	A	A
硫 酸 (30%, 50°C)	A	A	A	A
硝 酸 (10%, 常温)	D	B	B	C
磷酸 (35%, 常温)	B	A	B	B
氟化氢	D	B	C	C
铬 酸	C	B	B	B
氨 水	B	A	A	A
氢氧化钙	A	A	A	A
氢氧化钠 (50%, 70°C)	A	A	A	A
氯化钠 (30%, 70°C)	A	A	A	A

注: A—几乎不能侵蚀; B—稍有侵蚀不影响使用; C—有较大幅度的侵蚀; D—发生严重侵蚀, 不能使用。

丁腈橡胶因有极性, 电绝缘性能不好, 属于半导体橡胶, 不宜作电绝缘材料使用。丁腈橡胶的电性能参数见本章表7-11。

### 第三节 配 合

#### 一、生胶的质量及鉴定方法

##### (一)丁腈橡胶的技术指标

丁腈橡胶的技术指标见表7-39。

表7-39 国产丁腈橡胶的技术指标

品 种 牌 号	丁腈橡胶1704	丁腈橡胶2707	丁腈橡胶3604
挥发分, %	≤ 1.0	1.0	1.0
灰 分, %	≤ 1.5	1.5	1.5
防老剂丁, %	≥ 1.0	1.0	1.0
丙烯腈含量, %	17~20	27~30	36~40
门尼粘度(ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	40~65 ①	70~120	40~65 ①
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) ≥	24.5(250)	27.5(280)	29.4(300)
伸 长 率, %	≥ 450	600	550
永久变形, %	17	28	30
溶 胀 率 (介质: 汽油/苯 = 7:3), %	70	38	20

①MS<sub>1+10</sub>, 100°C。

注: 硫化条件为140°C × 40、50、60分钟。

## (二)丁腈橡胶的鉴定配方

丁腈橡胶的鉴定配方见表7-40(1)、(2)。

表7-40(1) 国产丁腈橡胶鉴定配方

配 料 名 称	配 合 量 (重 量 份)		
	丁腈橡胶1704	丁腈橡胶2707	丁腈橡胶3604
丁腈橡胶	100.0	100.0	100.0
硬脂酸	1.5	1.5	1.5
促进剂M	1.5	0.8	0.8
氧化锌	5.0	5.0	5.0
槽法瓦斯炭黑	50.0	45.0	45.0
硫黄	2.0	1.5	1.5
合 计	160.0	153.8	153.8

注：硫化条件为 $142^{\circ}\text{C} \times 60$ 、50、40分钟。

表7-40(2) 国外丁腈橡胶的标准配方

配 方	ISO	ASTM	JIS
丁腈橡胶	100.0	100.0	100.0
氧化锌	3.0	3.00	5.0
硫黄	1.5	1.50	1.50
硬脂酸	1.0	1.00	1.00
高耐磨炭黑(HAF)	40.0	40.00	SRF 40.0
促进剂 TBBS	0.7	0.70	DM 1.00
合 计	146.2	146.20	148.5
硫化条件	$150^{\circ}\text{C} \times 20$ 、30、40、 50、60min	$150^{\circ}\text{C} \times 20$ 、40、60min; $145^{\circ}\text{C} \times 25$ 、50、75min; 一般 $150^{\circ}\text{C} \times 40$ min	$145 \pm 1.5^{\circ}\text{C} \times 15$ 、30、 45min

## 二、配 合

丁腈橡胶的配方设计原则和天然橡胶、丁苯橡胶基本相似。但由于橡胶性能及产品种类的差异，配方上也需要做些调整。

## (一)硫化体系

丁腈橡胶主要采用硫黄和含硫化合物作硫化剂，也可用过氧化物或树脂等进行硫化。由于丁腈橡胶制品要求永久变形小，因此多采用低硫和含硫化合物并用，或单用含硫化合物（无硫硫化体系）作硫化剂。

## 1.硫黄硫化体系

硫黄-促进剂体系是丁腈橡胶应用最广泛的硫化体系。

硫黄可使用粉末硫黄，为避免喷霜，也可使用不溶性硫黄。如表7-41所示，硫黄对丁腈橡胶的溶解度比天然橡胶低，所以应注意控制用量。

硫黄用量增加，定伸应力、硬度增大，耐热性降低，但耐油性稍有提高，耐寒性变化不大（见表7-42）。

一般软质橡胶的硫黄用量为1.5~2.0份。丙烯腈含量高的可少用些，丙烯腈含量低的要求

表7-41 硫黄在橡胶中的溶解度和溶解热

橡 胶	溶 解 度, % (重 量)				溶 解 热 kJ/mol(cal/mol)
	25℃	40℃	50℃	80℃	
天然橡胶(给片)	1.3	2.0	3.3	5.1	20.93(5000)
天然橡胶硫化胶	1.2	1.8	3.4	6.3	25.96(6200)
丁苯橡胶1006	1.0	1.8	3.4	6.1	30.56(7300)
丁腈橡胶(丙烯腈含量25%)	0.4	0.8	1.5	3.0	31.40(7500)
丁腈橡胶(丙烯腈含量39%)	0.3	0.5	1.1	2.1	30.98(7400)
丁基橡胶	—	0.056	0.8	1.7	49.92(11900)
乙丙橡胶	—	0.5	0.9	2.0	26.80(6400)

表7-42 硫黄用量的影响

硫黄用量、重量份	0.5	1.0	1.5	3.0	5.0
焦烧时间(MS121℃) $t_b$ , min	78	48	44	35	28

硫化胶物理机械性能(155℃×30min)

300%定伸应力, MPa	3.5	7.1	12.6	—	—
拉伸强度, MPa	10.8	16.2	17.3	17.2	17.2
伸长率, %	810	680	440	280	170
硬度(JIS)	50	54	59	67	73

热老化(100℃×70h)(硫化155℃×30min)

拉伸强度变化率, %	-40	+9	+2	+3	-5
伸长率变化率, %	-17	-30	-25	-28	-29
硬度变化(JIS)	+6	+6	+6	+5	+5

热老化(100℃×70h)(硫化45min×155℃)

压缩永久变形 (100℃×70h), %	59	37	29	24	25
回弹率, %	50	48	50	52	45

注: 配方为中高丙烯腈丁腈橡胶100, 氧化锌5, 硬脂酸1, 半补强炭黑65, 增塑剂DOP15, 促进剂TS0.4, 硫黄变量。

多用些。低硫配合可提高硫化胶的耐热性, 降低压缩永久变形及改善其它性能, 因此丁腈橡胶常采用低硫(0.5份以下)高促硫化体系。

丁腈橡胶使用的促进剂主要是秋兰姆类和噻唑类, 其中应用秋兰姆类促进剂的硫化胶特性较好, 特别是压缩永久变形性良好, 而且加工安全, 故应用更为普遍。此外还使用次磺酰胺类促进剂。胺类和胍类促进剂常作为助促进剂使用。

硫黄与不同促进剂并用具有不同的性能, 例如用二硫化秋兰姆(如促进剂TMTD、TEA、TRT)与硫黄并用, 采取低硫或无硫配合, 耐热性优异; 硫黄与促进剂DM或CZ并用, 胶料虽伸性能好, 是一种常用的硫化体系; 硫黄与一硫化秋兰姆(如TS)并用, 胶料具有较低

的压缩永久变形和最小的焦烧倾向；采取高量秋兰姆类与次磺酰胺类并用，或秋兰姆类与噻唑类并用的低硫配方，硫化胶的物理机械性能优异，耐热性良好，压缩永久变形小，并且不易焦烧和喷霜。因此，必须结合产品性能慎重选用。不同硫黄硫化体系的硫化作用及硫化胶性能列于表7-43。

表7-43 不同硫黄硫化体系的硫化作用及硫化胶的性能

性能及特性 硫化体系	物理机械性能											硫化特性										
	高拉伸强度	高伸长率	低伸长率	高定伸应力	低定伸应力	高硬度	低硬度	高压缩变形	低压缩变形	滞后性较小	滞后性较大	喷霜现象	从门尼值测定	很易焦烧	不易焦烧	硫化速度较快	硫化速度较慢	贮存稳定性差	从拉伸试验测定	不易焦烧	硫化速度较快	硫化速度较慢
TMTD (无硫)		○			○		○				○	○								○		○
TMTD-硫黄			○	○					○	○		○										
TMTD-CZ-硫黄				○					○	○		○									○	
TMTD-DM		○			○		○				○	○								○		○
TRA			○			○			○	○		○		○		○		○			○	
TET-CZ		○			○		○				○	○			○					○		○
DM-硫黄	○							○									○					
TS-硫黄	○								○						○		○					
CZ-硫黄	○							○							○		○					
DM-TS-硫黄	○			○						○					○							
DM-PZ-硫黄				○																	○	
DM-Cumate-硫黄				○		○															○	
TTSE-硫黄				○		○				○											○	
M-D-硫黄	○							○						○				○				○
TTSE-DM								○									○					

注：CZ (CM或CBS)：N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺；

TRA：四硫化双五亚甲基秋兰姆；

TET：二硫化四乙基秋兰姆；

TS (TMTM)：一硫化四甲基秋兰姆；

PZ：二甲基二硫代氨基甲酸锌；

Cumate：二甲基二硫代氨基甲酸铜；

TTSE：二乙基二硫代氨基甲酸锡。

为减小永久变形，采用少量硫黄与秋兰姆并用是极其有效的。该配方的特点是永久变形小，但焦烧时间稍短（见表7-44）。

表7-45示出了促进剂在一般硫黄硫化体系中的效果，秋兰姆类（一硫化四甲基秋兰姆TS）的效果也良好。

硫化活性剂常采用氧化锌和硬脂酸。氧化锌在硫黄硫化和无硫硫化体系中的用量常在

表7-44 促进剂在低硫配方中的效果

硫 化 体 系	TT3.0	硫黄0.1	硫黄0.3	硫黄0.5	硫黄0.5
	CZ3.0	TT3.5	TT3.0	TT2.0	TT2.0 CZ1.0
门尼焦烧(MS121°C)					
焦烧时间 $t_b$ , min	36	12	12	14	18
硫化时间 $t_{90}$ , min	49	19	19	22	24
硫化胶物理机械性能(155°C×30min)					
300%定伸应力, MPa	6.6	7.1	9.0	8.9	10.1
拉伸强度, MPa	16.2	15.1	15.8	15.6	16.4
伸长率, %	710	690	570	610	510
硬度 (JIS)	62	56	59	58	60
热老化(120°C×70h) (硫化30min)					
拉伸强度变化率, %	+10	+16	+10	+7	+14
伸长率变化率, %	-37	-36	-33	-33	-30
硬度变化 (JIS)	+4	+6	+5	+6	+5
热老化(100°C×70h) (硫化45min)					
压缩永久变形, %	22	18	12	17	12
回弹率, %	46	47	48	47	19
喷霜	有	无	无	无	无

注: 配方为中高丙烯腈丁腈橡胶100, 氧化锌5, 半补强炭黑65, 增塑剂DOP15, 硫化体系见表。

表7-45 促进剂在普通配方中的效果

硫 化 体 系	DM1.5	DM1.5 D0.25	DM1.5 PZ0.15	CZ 1.0	TS0.4
门尼焦烧(ML121°C)					
焦烧时间 $t_b$ , min	41	19	29	31	35
硫化时间 $t_{90}$ , min	46	23	31	33	38
硫化胶物理机械性能(155°C×30min)					
300%定伸应力, MPa	9.4	9.8	11.2	9.8	10.6
拉伸强度, MPa	18.1	18.1	17.0	18.2	17.7
伸长率, %	640	620	490	610	570
硬度 (JIS)	58	56	61	57	58
撕裂强度, kN/m	56.0	56.0	51.0	56.0	50.0
热老化(120°C×70h)					
拉伸强度变化率, %	-1	+2	+2	-13	-11
伸长率变化率, %	-58	-56	-49	-66	-63
硬度变化 (JIS)	+8	+8	+6	+9	+8
热老化(100°C×70h) (硫化45min)					
压缩永久变形, %	56	60	40	61	35
回弹率, %	44	45	45	45	46

1.0~5.0份之间, 硬脂酸的用量一般为1.0份。氧化锌用量对硫化胶性能的影响见表7-46。

为提高丁腈橡胶的耐热性, 最近出现了铜镁硫化体系(见表7-47), 即用含铜化合物和氧化镁作硫化剂。其特点是耐热老化性和耐热油老化性优异, 压缩永久变形小, 并且贮存稳定性好。但由于使用氧化镁、二乙基二硫代氨基甲酸铜等铜化物, 需要注意毒性等公害问题。

表7-46 氧化锌变量试验

氧化锌用量, 重量份	配 方 1				配 方 2			
	0	1	3	5	0	1	3	5
门尼焦烧(ML121°C)								
焦烧时间 $t_b$ , min	>30	>30	>30	>30	>30	39	22	19
硫化胶物理机械性能(155°C×30min)								
300%定伸应力, MPa	9.3	11.6	11.1	11.0	1.4	4.2	4.9	5.6
拉伸强度, MPa	17.0	16.9	16.7	17.4	2.7	12.2	12.8	13.7
伸长率, %	640	520	520	540	>1100	860	830	810
硬度(JIS)	65	67	65	67	60	60	60	61
热老化(120°C×70h)								
拉伸强度变化率, %	-27	-9	+2	0	+455	+34	+31	+24
伸长率变化率, %	-80	-62	-56	-56	-85	-45	-40	-42
硬度变化(JIS)	+7	+6	+8	+12	+5	+7	+6	+5
热老化(100°C×70h)(硫化45min)								
压缩永久变形(100°C×70h), %	79	38	37	37	100	50	42	37
回弹率, %	54	53	52	53	53	52	52	51
配方1: 丁腈橡胶 100 氧化锌 0, 1, 3, 5 硫 黄 1.5 半补强炉黑 65.5 增塑剂DOP 15.0 促进剂TS 0.4 硬 脂 酸 1.0								
配方2: 丁腈橡胶 100 氧化锌 0, 1, 3, 5 硬脂酸 1.0 半补强炉黑 65.0 增塑剂DOP 15.0 促进剂TT 3.3								

表7-47 镉镍硫化对耐热性的改进效果

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
丁腈橡胶	100.0	100.0	门尼焦烧		
硬 脂 酸	1.0	1.0	焦烧时间 $t_b$ , min	4	13
半补强炉黑(SRF)	65.0	65.0	硫化时间 $t_{95}$ , min	6	23
酯类增塑剂	15.0	15.0	硫化胶物理机械性能(170°C×10min)		
氧 化 锌	—	5.0	300%定伸应力, MPa	5.0	2.9
氧 化 镉	5.0	—	拉伸强度, MPa	15.5	18.1
氧 化 镍	20.0	—	伸长率, %	240	450
硫 黄	—	0.5	硬度(JIS)	71	62
二乙基二硫代氨基甲酸镉	3.5	—	热老化(135°C×168h)		
促进剂DM	0.5	—	拉伸强度变化率, %	+3	+11
促进剂TT	—	3.0	伸长率变化率, %	+4	-33
			硬度变化(JIS)	+6	+9
			压缩永久变形(150°C×70h), %	57	—

## 2. 含硫化合物硫化体系

用作丁腈橡胶硫化剂的含硫化合物有秋兰姆类和二硫化吗啡啉(R)等。该硫化体系因不用硫黄, 习惯上又称作无硫硫化体系。丁腈橡胶硫化常用的秋兰姆硫化剂有二硫化四甲基秋兰姆(TT)、二硫化四乙基秋兰姆(TET)、四硫化双五亚甲基秋兰姆(TRA)等。

秋兰姆类硫化剂因易于喷霜, 外观要求严格的制品应慎重使用。为避免喷霜, 可使用二硫化吗啡啉, 或采取秋兰姆与二硫化吗啡啉并用, 亦或秋兰姆与促进剂CZ并用作硫化剂。

由于秋兰姆在硫化中与氧化锌反应的生成物(如采用促进剂TT时,生成二甲基二硫代氨基甲酸锌(PZ))具有防老化作用,故其硫化胶的耐老化性非常好。无硫硫化体系与其它硫化体系的比较见表7-48。

表7-48 硫黄硫化体系与其它硫化体系的对比

硫 化 体 系	硫黄 1.5 TS 0.4	TT3.5	TT3.0 CZ3.0	TT1.5 R 1.5	DCP1.4
门尼焦烧(ML121°C)					
焦烧时间 $t_b$ , min	40	12	36	25	35
硫化时间 $t_s$ , min	43	20	49	49	93
硫化胶物性(155°C×20min)					
300%定伸应力, MPa	10.4	4.7	6.6	8.4	10.6
拉伸强度, MPa	17.9	14.8	16.2	16.0	17.1
伸长率, %	550	820	710	620	460
硬度(HS)	51	60	62	63	58
热老化(120°C×70h)					
拉伸强度变化率, %	-11	+11	+10	+30	-6
伸长率变化率, %	-60	-35	-37	-38	-39
硬度变化(HS)	+9	+3	+4	+4	+5
(硫化45min)					
压缩永久变形 (100°C×70h), %	35	30	22	14	20
回弹率, %	47	47	46	48	50
喷 霜	无	有	有	有	无

注:配方为中高丙烯腈丁腈橡胶100,氧化锌5,硬脂酸1,半补强炭黑65,增塑剂DOP15,硫化剂如表。

### 3. 过氧化物硫化体系

丁腈橡胶常用的过氧化物硫化剂有过氧化二异丙苯(DCP)、过氧化铅等。过氧化二异丙苯的用量一般为1.5~2.0份,特殊情况可用5份。使用过氧化物硫化剂的丁腈橡胶其特点是压缩永久变形小、耐热老化性能好、不易喷霜,但热撕裂强度(起模时)不好,加入少量硫黄可改进撕裂性能。该体系和其它硫化体系的比较见表7-48。采用DCP硫化时,常配用交联助剂来提高交联程度,如使用氰尿酸三烯丙酯、醌肟等,用量1~5份。

采用过氧化铅硫化,低温性能好,拉伸强度大,但压缩变形大,易焦烧。采用过氧化铅硫化可不用氧化锌,但用1.0份硬脂酸有助于配合剂分散。过氧化铅用量一般为5.0份。

### 4. 树脂硫化体系

采用树脂作硫化剂的硫化胶具有极好的耐热性,但硫化速度慢,需采用高温长时间硫化。常用的树脂为烷基酚醛树脂。如在丁腈橡胶中加入40份烷基酚醛树脂,在155°C下硫化2小时,可获得性能良好的硫化胶。为提高树脂硫化的交联程度,可配用多元胺、多元醇或多异氰酯等,用量为1~5份。为提高树脂硫化的反应速度,可配用金属卤化物,如氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ )、三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )等,用量为0.5~2.0份。

此外,还有采用对苯醌二肟和多价金属氧化物作硫化剂的,但仅限于少数特殊用途。

### (二)防护体系

按照各种不同的老化因素,在丁腈橡胶胶料中选用防老剂时,可采取单用或并用的形式。一般用量为1.5~2.0份。在不喷霜和不影响物理机械性能的情况下,用量可达3~5份。与1~2份石蜡并用,可取得良好效果。一般说来,污染性防老剂的防护效果较好,但

在白色或浅色制品中应注意选用非污染性防老剂。在耐油配方中，应选用较难被抽出的防老剂或适当提高用量。

用于耐热制品的防老剂有 RD、BLE、D 等。抗臭氧效果较好的为防老剂 NBC，也可用防老剂 4010NA，或分别与石蜡并用。丁腈橡胶与聚氯乙烯按 3 : 1 的比例并用抗臭氧效果最好。耐疲劳防老剂有 H 和 4010，抗光老化的有防老剂 DBHQ、WSP 等。各种防老剂的防护效能见表 7-49 和表 7-50。

表 7-49 污染性防老剂的防护效果

防 老 剂	A	D	RD	DP	4010 NA	NBC
门尼焦烧 (ML140°C)						
焦烧时间 $t_b$ , min	5	7	5	6	4	6
硫化时间 $t_{90}$ , min	6	8	7	7	5	7
硫化胶物理机械性能 (155°C × 30min)						
300%定伸应力, MPa	8.1	9.1	10.1	10.6	9.5	12.9
拉伸强度, MPa	23.3	23.4	23.8	22.8	23.4	23.7
伸长率, %	690	650	630	560	640	540
硬度 (JIS) (155°C × 45min)	66	67	68	67	66	72
屈挠龟裂 (2万次), mm	5.5	8.6	8.1	8.7	14.2	19.8
压缩永久变形						
70°C	37.0	35.0	36.5	35.4	35.8	38.0
100°C	70.0	66.9	69.3	67.2	69.9	68.8
120°C	79.0	76.0	79.4	77.2	78.0	75.9
臭氧龟裂 (臭氧浓度 25pphm 拉伸 20%)	大	大	大	大	中	小
热老化变化率						
70°C × 168h						
拉伸强度, %	- 0.4	+ 6.0	- 2.9	0	- 3.4	- 0.4
伸 长 率, %	- 7.2	- 12.3	- 9.5	- 5.4	- 12.5	- 16.7
硬 度 (JIS)	0	+ 1	+ 1	+ 1	+ 4	+ 1
100°C × 168h						
拉伸强度, %	- 5.2	- 9.4	- 8.8	- 10.5	- 8.6	- 11.8
伸 长 率, %	- 34.8	- 40.0	- 38.1	- 33.9	- 28.1	- 35.7
硬 度 (JIS)	+ 5	+ 5	+ 5	+ 6	+ 6	+ 3
120°C × 168h						
拉伸强度, %	- 20.0	- 23.9	- 20.6	- 23.7	- 22.2	- 18.6
伸 长 率, %	- 62.3	- 67.7	- 63.5	- 64.3	- 65.6	- 51.8
硬 度 (JIS)	+ 12	+ 11	+ 9	+ 12	+ 12	+ 1

注：配方为中高丙烯腈丁腈橡胶 100，氧化锌 5，硫黄 1.5，硬脂酸 1，快压出炉黑 40，促进剂 DM1.6，防老剂（见上表）2。

### （三）补强填充体系

丁腈橡胶因属于非结晶性无定形聚合物，本身强力较低，必须经补强后才具有实用价值。炭黑是丁腈橡胶使用的主要补强剂。细粒径炭黑可提高丁腈橡胶的拉伸强度、定伸应力、硬度及耐磨性，但使胶料的门尼粘度升高、弹性降低。高结构炭黑可减少压出膨胀，提高胶料门尼粘度和定伸应力（见表 7-51）。表面呈酸性的槽法炭黑会降低硫化速度，减小定伸应力。一般槽法炭黑用量为 50 份，高耐磨炉黑为 50~60 份，半补强炉黑为 60~100 份。

在白色和浅色制品中，常用白炭黑和硬质陶土等作补强剂。陶土有迟滞硫化的作用，可加用三乙醇胺来提高硫化速度。

云母和石墨可减小胶料透气性。在丁腈橡胶胶料中加适量的氧化镁，可改进胶料的耐热老化性，用量可达 100 份，但易使胶料变硬，给操作增加困难。碳酸钙、磷酸镁、硫酸钡、

表7-50 非污染性防老剂的效果

防 老 剂	BHT	SP	2246	Superlite	White Crystal	DAH	
硫化胶物理机械性能 (155°C×45min)							
300%定伸应力, MPa	28	26	27	27	30	27	
拉伸强度, MPa	18.2	20.0	19.8	18.6	21.8	16.9	
伸长率, %	710	700	710	700	700	650	
硬 度 (JIS)	54	53	57	54	52	56	
屈挠龟裂 (1万次), mm	20.8	断 裂	15.9	断 裂	16.0	断 裂	
压缩永久变形%	25.6	24.5	25.4	26.6	25.7	23.2	
168h ×	70°C	54.2	53.1	52.8	53.3	52.5	
	100°C	67.2	67.5	63.1	67.7	66.6	
	120°C	大	大	大	大	大	
臭氧龟裂 (臭氧浓度25pphm, 拉伸20%)							
大	大	大	大	中	大	大	
热老化变化率							
70°C×168h	拉伸强度, %	- 4.4	- 15.0	+ 11.6	- 7.0	- 2.8	0
	伸 长 率, %	- 11.3	- 8.6	0	- 8.6	- 5.7	- 1.5
	硬 度 (JIS)	- 1	0	0	0	+ 4	1
100°C×168h	拉伸强度, %	- 29.1	- 34.0	- 12.9	- 24.7	- 26.6	10.6
	伸 长 率, %	16.9	- 17.2	- 8.5	- 15.7	- 10.0	5.5
	硬 度 (JIS)	0	+ 3	+ 2	+ 1	+ 5	0
120°C×168h	拉伸强度, %	- 44.5	- 49.0	- 29.7	- 42.5	- 41.7	- 45.6
	伸 长 率, %	- 26.8	- 35.7	30.5	- 27.1	- 25.7	53.9
	硬 度 (JIS)	+ 4	+ 5	+ 4	+ 2	+ 8	+ 5

注: 配方为中高丙烯腈丁腈橡胶100, 氧化锌5, 硫黄1.5, 硬脂酸1, 白炭黑20, 钛白粉10, 促进剂TT0.2, 防老剂(见上表) 8。

表7-51 炭黑种类和用量对性能的影响

种 类	MT (N990)				SRF (N770)			PEF (N550)			HAF (N330)		
	无	50	75	100	25	50	75	25	50	75	25	50	75
压延收缩, %	- 79	- 69	- 51	- 63	- 70	- 60	- 39	- 57	- 41	- 17	- 58	- 37	- 26
门尼焦烧 (ML149°C)													
最低粘度	10.0	16.5	19.7	28.8	13.8	21.2	27.0	15.0	26.5	57.0	16.0	30.0	149.5
焦烧时间 $t_{10}$ , min	16	11	10	7	9	7	5	10	7	3	9	6	4
硫化时间 $t_{90}$ , min	17	12	11	9	10	8	6	11	8	4	10	6	1
硫化胶物理机械性能 (155°C × 30min)													
拉伸强度, MPa	2.3	10.2	11.3	9.6	16.0	18.0	20.5	19.6	25.1	27.6	24.4	30.2	28.6
伸长率, %	510	480	500	560	580	450	320	560	430	260	600	430	240
300%定伸应力, MPa	1.3	5.9	8.9	8.5	5.2	13.5	19.9	7.0	18.5	—	6.1	20.0	—
硬 度 (JIS)	4.6	59	66	72	58	67	76	60	71	82	61	72	81
压缩永久变形 (100°C × 70h), %	45	33	32	38	30	28	28	30	29	28	30	29	29
回弹率, %	55	47	43	35	49	43	38	48	40	33	46	37	30
屈挠龟裂(1万次), mm	断	断	断	断	20.0	断	断	15.5	20.1	断	10.9	断	断
撕裂强度, kN/m	17.0	30.0	33.0	33.0	27.0	45.0	48.0	35.0	45.0	37.0	34.0	48.0	38.0
脆性温度, °C	- 39	- 31	- 29	- 27	- 38	- 35	- 34	- 42	42	- 36	- 38	- 31	- 39
热老化变化 (120°C × 70h)													
伸长率, %	- 33	- 33	- 76	- 66	- 50	44	- 41	- 70	- 56	- 27	- 55	- 60	- 54
硬度 (JIS)	+ 4	+ 6	+ 6	+ 7	+ 5	+ 8	+ 5	+ 8	+ 7	+ 4	+ 6	+ 8	+ 6
耐油性(燃油 B)体积增加率, %	41.7	34.6	31.4	28.1	38.3	33.7	30.1	38.5	34.3	29.8	36.1	33.7	29.1

滑石粉能改进加工性，降低配方成本。石棉粉和云母粉也能增加胶料的耐热性。各种非炭黑补强剂的效果见表7-52。

表7-52 非炭黑填充剂的作用

种 类	重 质 碳酸钙	表面处理 碳酸钙	氧化锌	氧化镁	硅藻土	硬 质 陶 土	白 炭 黑		
重量份	130	130	270	175	94	130	39	58.5	78.0
体积份	50	50	50	50	50	50	20	30	40
压延收缩, %	-38	—	-54	—	-23	-37	-50	-26	-1
门尼焦烧(MS149°C)									
最低粘度 $\nu_m$	21	73	18.6	38	34	40.5	37.5	73.5	138
焦烧时间 $t_c, \text{min}$	7	—	5	1	5	5	8	8	6
硫化时间 $t_s, \text{min}$	8	—	6	2	5	5	9	8	7
硫化胶物理机械性能 (155°C × 30min)									
拉伸强度, MPa	3.7	12.7	5.1	16.5	4.9	15.7	27.4	31.4	31.8
伸长率, %	480	360	380	420	430	580	620	590	530
300%定伸应力, MPa	1.5	9.7	3.4	11.4	3.0	8.5	5.1	9.6	16.2
硬 度 (JIS)	63	81	73	71	82	77	72	80	88
撕裂强度, kN/m	16.0	39.0	19.0	39.0	20.0	46.0	45.0	64.0	78.0
屈挠龟裂 (断裂次数)	10	2000	100	2000	10	—	10000	8000	8000
脆性温度, °C	-38	-14	-15	-22	-22	-17	-28	-27	-27
热老化变化率(100°C × 70h)									
拉伸强度, %	-16	+2	-10	-2	-20	+9	+2	-12	-7
伸 长 率, %	-15	-8	-3	-10	-12	-41	-15	-36	-51
300%定伸应力, %	+13	—	0	+10	+7	+63	+96	+120	—
硬度变化 (JIS)	+11	+4	+5	+3	+1	+7	+10	+9	+6
耐油性(燃油B)体积增加, %	35	23	34	31	30	28	35	31	29
压缩永久变形 (100°C × 70h), %	41	67.5	43.5	34.5	46.5	70	61	79	93.5
回弹率, %	28	22	25.5	29.5	27	30	36	33	34.5

补强填充剂的品种对丁腈橡胶耐热老化性能影响较大，一般说来配合炭黑的耐热性较差，配合氧化镁的耐热性良好。

补强填充剂的种类对耐油性的影响较小，但用量对耐油性的影响却较大。当硫化胶被油溶胀时，补强填充剂不能溶胀，由于其用量较大，所以就会减小总体的溶胀程度。

#### (四)加工助剂

丁腈橡胶常用的软化剂有古马隆树脂、氯化石蜡、煤焦油、醇酸树脂和液体丁腈橡胶等。这些软化剂不仅和丁腈橡胶的相容性好，能改善加工性，而且也能改进制品的耐热、耐溶剂性能，但弹性及压缩变形性较差。古马隆树脂不易被溶剂抽出，且能增加胶料粘着性，但耐寒性较差。用量10份左右。

常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、癸二酸二辛酯 (DOS)、磷酸三甲苯酯 (TCP) 等，其特点是能增加胶料弹性，降低其硬度并减小压缩变形，但耐油性较差。当要求非抽出性时，可使用高分子增塑剂如聚酯类增塑剂和非干性醇酸树脂等；当要求耐寒性时，可选用癸二酸二辛酯 (DOS)、己二酸二辛酯 (DOA) 等，或者将它们进行并用。各种增塑剂及软化剂对硫化胶性能的影响见表7-53。

表7-53 增塑剂、软化剂对丁腈橡胶性能的影响

增塑剂及软化剂	易于混炼	高强度 拉伸度	高伸长率	高硬度	低硬度	高弹性	耐寒性	耐老化 热性	低缩变 压形	耐油性
古马隆树脂	○	○	○	○						
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)					○	○			○	
邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)		○				○		○	○	
己二酸二辛酯 (DOA)					○	○	○		○	
癸二酸二丁酯 (DBS)					○	○	○		○	
磷酸三甲苯酯 (TCP)		○						○	○	
癸二酸二辛酯 (DOS)		○	○		○	○	○		○	
环氧化大豆油 (Paraplex G-60)	○		○		○					○
磷酸三丁基氧乙酯		○			○	○	○		○	
聚酯类增塑剂 (Paraplex G-25)	○			○				○		○
非干性醇酸树脂 (Paraplex AL-11)								○		○
十八烯丙烯腈 增塑剂 Paraflex <sup>①</sup>			○		○	○	○	○		
芳香族馏出物的聚合物 (Pecocizer 30)	○	○	○			○			○	
植物油脂肪酸的乙二醇酯 (Plasticizer SC)			○		○	○	○			

①系成分不明的烃类增塑剂。

表7-54列出了各种聚合物和增塑剂的溶解度参数 (SP 值)。SP 值相近者, 两者的相容性好, 增塑剂的增塑效果也好, 且不易渗出。增塑剂对胶料的物理机械性能有一定影响, 因此要注意控制用量。一般产品的用量都在10~30份。

在低硬度配方中也可以使用油膏作为加工助剂, 例如在压出制品中使用5~10份油膏, 可减小胶料收缩性, 使压出表面光滑, 但有损于胶料物理机械性能, 并且降低耐热老化性。

表7-54 各种聚合物和增塑剂的溶解度参数 (SP)

聚 合 物	SP 值	增 塑 剂	SP 值
聚 乙 烯	7.84	己二酸二辛酯 (DOA)	8.6
天然橡胶	7.9	邻苯二甲酸二癸酯 (DDP)	8.8
聚异丁烯	8.4~8.6	邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)	8.9
丁苯橡胶		油酸丁酯 (BO)	9.0
丁二烯/苯乙烯		邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	9.4
85/15	8.5	磷酸三甲苯酯 (TCP)	9.7
75/25	8.6	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	9.9
聚苯乙烯	9.1	磷酸三苯酯 (TPP)	10.5
丁腈橡胶 (丙烯腈25%)	9.4~9.5	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	10.6
聚甲基丙烯酸甲酯	9~9.5		
聚氯乙烯	9.5		
聚 酯	10.9		

### 三、配方设计要点与特殊配方

#### (一) 配方设计要点

丁腈橡胶配方设计的一般要点列于表7-55。

表7-55 丁腈橡胶配方设计要点

硫化特性	所希望的性能	硫化剂	硫化促进剂	防老剂	软化剂	补强剂和填充剂
高强度、高耐磨、耐撕裂	拉伸强度21~28 MPa 伸长率600% 耐磨性优于天然橡胶30~50%	硫磺要完全分散，使用硫磺母胶为好	用不受槽法炭黑影响的TS、M、DM等	在要求耐老化性严格时，可适当补充一些防老剂	对耐撕裂、耐磨耗者，使用树脂类，对弹性、耐寒性来说用蜡类较好	槽黑最好，其次是炉法炭黑、热裂法炭黑。白色胶料用硬质陶土、白炭黑、钛白等
耐热性	连续使用在100℃或断续使用在120℃以上	用秋兰姆系统无硫配方，铜镁硫化，过氧化物硫化	促进剂M1~3份与秋兰姆并用	宜用高温时难于挥发的品种，如防老剂NBC、BLE等	不挥发性的古马隆树脂、TCP、Paraplex G-25 (聚酯树脂)	为达到与硫磺硫化胶同样的硬度，必须增加填充剂用量，可大量使用白炭黑、氧化镁
低硬度	硬度(邵尔A)30左右	用硫磺系统无妨碍，但在同一填充量时，无硫系统的硫化胶硬度低	各种促进剂都可以使用	除会影响印刷油墨干燥的液体防老剂之外，用液体防老剂好	脂类：DBP、DOA以及Piccoizer 30 (芳香族聚酯)	将少量的热裂法炭黑、氧化锌与油膏等并用
低变形、高弹性	以采用低丙烯腈丁腈橡胶等高门尼粘度橡胶为好	硫磺1~2份或采用秋兰姆无硫硫化体系	硫磺0.75、促进剂TT 0.75、M1.0并用，稍有焦烧倾向	一般不用，若使用以液体为好	脂类用30份，如DBS、DOA、磷酸三丁氧基酯、增塑剂SC	炉法炭黑最好，陶土能延迟硫化和提高硬度，故应避免使用
耐日光(臭氧)老化	与30~35%聚氯乙稀并用	硫磺用量在1.5~2.5份左右较好	与聚氯乙稀并用配方中应避免使用氧化铜和铁质促进剂	石蜡2~4份与对苯二胺类并用，防老剂NBC亦有效果	避免使用油脂类和酯类并用胶，并树脂类和酯类并用	一般填充剂均可使用，但宜采用白色或对日光反射能力较大而又不吸热的品种
压延加工	可以橡胶、贴胶、涂胶等，低温比天然橡胶胶料为低	一般多加入树脂类软化剂，需要相应调节硫磺用量	用不易焦烧的活性促进剂类	液体树脂类	橡胶配方中，加入树脂及酯类50~60份。二苯基醚或四氢化萘加10份，可提高粘性，涂胶配方可稍减一些	橡胶配方中用槽黑35份与磷酸钙或表面处理磷酸钙10~20份，压片使用高结构炭黑
压出加工	压出易于操作，硫化时表面状态和形状不变	硫磺用量为1~1.5份	各种促进剂都可用。氧化铅不能用直接汽硫化	一般不用，需要时可用不挥发型防老剂	为增加压出量，采用少量油脂与蜡类软化剂并用。脂类增塑剂也可使用。	硬度(邵尔A)55以上者易压出，使用高结构炭黑。在薄制品中加入白炭黑时，则未硫化胶不变形
高硬度	通过高填充量可以得到硬而有屈挠性的混炼胶	在高填充配方中，硫磺为1.5份	各种促进剂都可以	一般不需要，若使用时宜采用树脂类	用树脂或酯类15~20份。将3~10份的松焦油与其它软化剂并用时，有助于加工，并可防止摩擦生热	采用槽法炭黑与炉法炭黑或陶土并用
丁腈橡胶硬质胶	拉伸强度56~70 MPa，软化点121℃，高冲击强度	硫磺35~40份	蒽醌缩合物、二硫代氨基甲酸酯盐及噻唑类可缩短硫化时间	通常不需要，需要时用树脂类	松焦油等有助于加工。少量的蒽醌缩合物有助于提高胶料粘性软化剂，一般可用15~25份	氧化锌、陶土、铁丹、磷酸钙、炉法及热裂法炭黑、硬质胶粉

## (二)特性配方

### 1.耐油、耐溶剂及耐化学腐蚀胶料

丁腈橡胶应选用高丙烯腈含量的,但丙烯腈含量高,胶料的低温性能较差。为此常采用中丙烯腈含量丁腈橡胶,或高丙烯腈含量和低丙烯腈含量并用胶。丁腈橡胶与其它橡胶并用后将使耐油性降低,与聚氯乙烯并用对耐油性影响不大。

补强填充剂在耐油胶料中应适当增加用量,以减少溶胀体积,但应注意不能影响胶料的强伸性能。炭黑品种以炉法炭黑为好,白色补强填充剂以白炭黑最好,陶土次之。

在耐油、耐溶剂胶料中,增塑剂的选择要慎重。酯类增塑剂易被油或溶剂抽出,应当少用。采用古马隆树脂、液体丁腈橡胶和高分子聚酯增塑剂等效果最好。

在耐油、耐溶剂胶料中经常遇到耐热和耐寒问题,在设计配方时,应加入耐热和耐寒配合剂。当用于制造耐酸、耐碱制品时,应加入硫酸钡、滑石粉等。

耐油胶料的硫化程度应适当提高,以利于减少溶胀。耐油配方及耐热油、耐酸碱配方举例见表7-56。

表7-56 耐油配方

配 方 及 性 能	重 量 份	配 方 及 性 能	重 量 份
丁腈橡胶(NBR-26)	100.0	硫化胶物理机械性能(143°C × 25min)	
氧化锌	5.0	拉伸强度, MPa	12.1
硬脂酸	2.0	伸 长 率, %	476
硫 黄	2.5	永久变形, %	16
促进剂DM	1.37	硬度(邵尔A)	70
促进剂D	0.30	老化系数(70°C × 48h)	0.715
防老剂D	1.00	耐油性, 重量增加%	
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	10.0	变压器油(室温 × 48h)	1.15
松 焦 油	8.0	机油(室温 × 48h)	0.295
混气炭黑	30.0	汽油/苯 = 3/1(室温 × 24h)	1.03
喷雾炭黑	40.0		
轻质碳酸钙	10.0		

### 2.耐热胶料

聚合物选用高丙烯腈含量丁腈橡胶或丁腈橡胶与丁基橡胶、乙丙橡胶并用,也可选用羧基丁腈橡胶。

硫化体系以选用低硫或含硫化合物体系为宜,也可用过氧化物(如DCP)或隔镁硫化体系。用硫黄0.2~0.5份和促进剂TMTD2.5~3.0份并用,耐热性良好;用促进剂TMTD作硫化剂时,用量在3.5份左右;用促进剂TMTD2.5份、促进剂CZ2.0份和硫黄0.2份并用,也能得到耐热性良好的胶料。

补强填充剂中,炭黑的耐热性不及非炭黑填充剂好,常用氧化镁、氧化铅、白炭黑、石棉粉、云母粉或滑石粉等。一般用量为50份以上。高填量(可达100份)氧化镁的胶料耐热性良好。

增塑剂应选用挥发性小的古马隆树脂、液体丁腈橡胶、聚耐类等。

防老剂应选择防老剂NBC、BLE、4010、AW、4010NA等,用量为3~5份。为进一步改进耐热性,可实行几种防老剂并用。为防止防老剂被油抽出而降低胶料耐热性,可采用

反应性防老剂、高分子量防老剂等。配方举例见表7-57。

表7-57 耐热配方

配方原料	重量份	配方原料	重量份
丁腈橡胶 (S484)	100.0	中粒子热裂法炭黑 (MT)	25.0
氧化镁	6.0	增塑剂 DOP	10.0
硬脂酸	1.0	聚乙二醇 (PEG4000号)	5.0
半补强炉黑 (SRF)	25.0	过氧化二异丙苯 (DCP)	2.6

### 3. 耐寒胶料

聚合物选用低丙烯腈含量丁腈橡胶。硫化体系采用硫黄进行充分硫化,也可采用秋兰姆无硫硫化体系或过氧化物硫化。炭黑以炉法炭黑为好。

改进丁腈橡胶耐寒性的最有效办法是配用耐寒性增塑剂,常用的有增塑剂 DOA、DBS、脂肪族醚、芳香族聚酯等。各种增塑剂对丁腈橡胶性能的影响见表7-58。

表7-58 增塑剂对丁腈橡胶性能的影响

增塑剂 性能	无	DOP	DBP	TCP	DOA	DOS	环氧树脂 (Paraplex G-25)	环氧大豆油 (Paraplex G-60)	液体 古马隆	TP90 -B
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	103.5	46.0	45.5	53.0	41.0	41.5	61.5	48.5	53.5	38.0
粘着性, g	290	360	430	360	270	340	230	380	470	420
硫化胶物理机械性能 (155°C × 30min)										
拉伸强度, MPa	19.1	16.6	16.4	18.4	17.5	18.3	17.0	17.0	17.1	18.5
伸长率, %	470	680	660	650	610	640	540	780	800	620
300%定伸应力, MPa	15.6	7.9	8.6	9.8	8.3	8.8	10.5	6.0	5.9	8.5
硬度 (JIS)	69	52	54	56	50	49	57	47	50	47
脆性温度, °C	-29.5	-37.5	-37.5	-29.5	-43.0	-49.0	-36.5	-38.5	-27.5	-47.5
挥发损失, % (150°C × 70h)	0.9	10.2	10.9	6.8	10.1	8.9	0.7	0.8	6.6	10.1
耐油性变化率 (ASTM3 号油, 100°C × 70h)										
拉伸强度, %	-2.1	-0.6	-8.5	-2.2	+1.7	-3.3	-17.6	-14.0	-10.5	-5.4
伸长率, %	-6.4	-19.1	-15.0	-21.5	-18.0	-23.4	-22.2	-25.7	-22.5	-24.2
300%定伸应力, %	-5.8	+3.3	+34.9	+21.4	+14.0	+34.1	+2.9	+16.7	+25.4	+40.0
硬度 (JIS)	-11	+2	-1	-3	+2	+2	-12	-6	-7	-
体积变化, %	+17	+2.9	+5.2	+6.9	+3.1	+2.9	+17.4	+11.2	+19.8	+3.8
(硫化 155°C × 45min)										
回弹率, %	35.6	45.0	45.0	44.0	49.0	47.0	36.5	43.0	37.0	52.0
压缩永久变形 (100°C × 70h), %	63.5	60.5	59.8	59.6	56.3	60.0	56.8	88.5	74.0	60.3

注: 配方为丁腈橡胶 (中丙烯腈) 100, 氧化锌 5, 硫黄 1.5, 硬脂酸 1, 半补强炉黑 65, 增塑剂 20, 促进剂 DM1.5。

增塑剂的用量增加, 胶料的脆性温度降低, 但也降低了耐油性, 同时如增塑剂用量过多还会渗出, 故其用量一般控制在30份之内。各种增塑剂的渗出性见表7-59。

表7-59 几种增塑剂使用量对渗出程度的影响

单位: 重量份

增 塑 剂	渗 出 程 度	不 渗 出	稍有渗出	显著渗出
邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)		70	75	80
邻苯二甲酸二癸酯 (DDP)		100	100	110
己二酸二辛酯 (DOA)		50	55	60
己二酸辛基癸基酯 (DDA)		25	30	35
聚酯类增塑剂 (Paraplex G-25)		60	70	75
蓖麻酸甲基乙酰基酯 (MAR)		55	60	65
己二酸二(丁氧、乙氧、乙基)酯 (TP-90B)		75	80	85
癸二酸二丁酯 (DBS)		100	105	110

耐寒性丁腈橡胶配方举例见表7-60。

表7-60 耐寒胶料配方

配 方 及 性 能	重量份	配 方 及 性 能	重量份
丁腈橡胶 (NBR-18)	100.0	永久变形, %	0
氧化锌	5.0	硬 度 (邵尔 A)	58
过氧化二异丙苯 (DCP)	1.5	老 化 (100°C × 144h)	
半补强炭黑 (SRF)	60.0	拉伸强度, MPa	13.8
己二酸二丁酯	30.0	伸 长 率, %	365
硫化胶物理机械性能 (150°C × 40min)		脆性温度, °C	-70, 未断
拉伸强度, MPa	9.0	-45°C耐寒系数	0.83
伸长率, %	240		

## 4. 耐臭氧老化胶料

聚合物常采用丁腈橡胶与聚氯乙烯的共混料, 聚氯乙烯的混用量为30~35份。也可采取丁腈橡胶与氯丁橡胶并用, 后者用量可达20~30份。以硫黄硫化体系硫化效果最好, 硫黄用量为1.5~2.0份。

防老剂采用抗臭氧性较好的对苯二胺 (4010NA、4010) 与1.5~2.0份的石蜡并用, 或者使用防老剂 NBC、AW 等。增塑剂采用树脂类和耐类并用效果较好。对补强填充剂无特殊要求, 但采用白色填充剂效果最佳。

## 5. 低压缩永久变形胶料

宜采用低丙烯腈含量、高门尼粘度值的丁腈橡胶。硫化体系采用少量硫黄 (0.3份) 与促进剂 TMTD 并用, 或少量硫黄 (0.3份) 与促进剂 TMTD、DM 三者并用; 以促进剂 TMTD 与 CZ 并用的无硫硫化体系进行硫化, 胶料的压缩永久变形也比较低; 过氧化物硫化剂也是可以采用的硫化体系。防老剂易选用挥发性小的品种。增塑剂宜选用酯类增塑剂, 常用的有 DBP、DOA 等, 用量一般在30份以下; 若并用适量的树脂增塑剂, 也可获得低压缩永久变形的效果。

补强填充剂中, 以使用炉法炭黑最好, 如使用高耐磨和快压出炭黑, 压缩永久变形较小。白色填充剂中, 白炭黑效果最好, 硅酸钙次之。炭黑和白色填充剂的用量增加, 胶料压缩永久变形会增大, 故应控制补强填充剂用量。

低压缩永久变形的配方举例见表7-61。

表7-61 低压缩永久变形配方

配 方 及 性 能	重 量 份	配 方 及 性 能	重 量 份
丁腈橡胶 (Hycar 1042)	100.0	硫化胶性能 (155°C × 15min)	
氧 化 锌	5.0	拉伸强度, MPa	16.9
硬 脂 酸	1.0	伸长率, %	540
促进剂 TMTD	2.0	硬度(邵尔 A)	60
促 进 剂 CZ	1.0	回弹率, %	49
硫 黄	0.5	压缩永久变形(100°C × 70h), %	12
半补强炭黑(SRF)	65.0		
邻苯二甲酸二辛酯	15.0		
防老剂 A	1.5		

### 6. 高强度耐磨性胶料

聚合物选用高丙烯腈含量丁腈橡胶。硫化采用硫黄硫化体系, 要注意使硫黄分散均匀, 最好使用硫黄母炼胶, 还要选择好促进剂种类和用量, 使硫化程度、定伸应力调节到最佳范围。常采用硫黄1.5份与促进剂DM1.0份, 或硫黄1.5份与促进剂 CZ0.7份; 低硫配方中, 以0.5份硫黄与2.0份促进剂 CZ、1.0份促进剂 TMTD 并用, 也可获得较高拉伸强度。如采用无硫硫化, 则促进剂并用或单用要在4.0份以上才能使胶料有较高的强度。

补强填充体系中, 炭黑粒径愈小, 补强性愈好, 为此宜选择细粒子炭黑作补强剂, 常用炉法炭黑。白色填充剂中以白炭黑补强性能最好, 其次是陶土等。

增塑剂对要求耐撕裂、耐磨者, 使用树脂类较好; 对要求高弹性、耐寒性者, 使用酯类增塑剂。防老剂根据具体制品的要求, 适当选用, 一般用量为2.0份左右。高强度配方举例见表7-62。

表7-62 高强度配方

配 方 及 性 能	重 量 份	配 方 及 性 能	重 量 份
丁腈橡胶 (NBR40)	100.0	硫化胶物理机械性能(155°C × 30min)	
氧 化 锌	8.0	拉伸强度, MPa	20.0
硬 脂 酸	1.5	伸长率, %	605
硫 黄	3.5	硬度(邵尔 A)	74
促进剂 DM	2.5	压缩永久变形, %	20
促进剂 D	2.0	阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.1553
白 炭 黑	55		
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	5		
氯乙烯乙酸乙烯共聚树脂	5.0 40		

### 7. 高定伸高硬度胶料

宜选用高丙烯腈含量的丁腈橡胶作为聚合物。采用硫黄硫化体系, 硫黄用量宜适当提高, 但不能过于多, 否则有损胶料耐热等性能。在硫黄用量一定的情况下, 可适当提高促进剂用量。

补强填充剂中，炉法炭黑比槽法炭黑效果好，易采用前者，也可以多种炭黑并用；白色填充剂中，白炭黑效果最好，其次为硅酸钙、陶土。提高补强填充剂的用量，有助于提高胶料定伸应力，并增加硬度，但应注意不损害其它性能。

增塑剂以采用树脂类为宜，也可用酯类增塑剂，用量10~20份。若将3~10份松焦油与其它软化剂并用，有利于改善加工性能，并可减小胶料摩擦生热。

高硬度胶料配方举例见表7-63。

表7-63 高硬度胶料配方

配方及性能	重量份	配方及性能	重量份
丁腈橡胶（高丙烯腈含量）	100.0	促进剂 TS	0.2
氧化锌	5.0	促进剂 DM	1.5
硬脂酸	1.0	防老剂 4010NA	2.0
硫 黄	2.5		
中超耐磨炭黑（ISAF）	90.0	硫化胶物理机械性能（155℃×30min）	
液体丁腈橡胶	10.0	硬 度（JIS）	90

#### 四、制品的防抽出对策

橡胶制品往往因其中的增塑剂、软化剂、防老剂等迁移、挥发、抽出而发生问题。特别是在液化石油气胶管和汽油胶管等耐油橡胶制品中，油的抽出问题比较突出。由于上述配合剂被油从制品中抽出，则不仅使制品的性能发生变化，同时抽出物也会损害其它部件。防止抽出的办法，一是不添加抽出性物质，二是将易抽出性物质实现非抽出化。

##### （一）不添加抽出性物质

在硫化胶中的抽出性物质有：丁腈橡胶中的非橡胶部分；配合剂中的增塑剂、软化剂、加工助剂、防老剂等，其中增塑剂、软化剂占据抽出性物质的主流。为了防止抽出，如果制定不用增塑剂、软化剂的配方，则会使未硫化胶在混炼、预成型加工方面出现问题，同时也会使硫化胶在硬度、拉伸强度、耐寒性方面出现问题。解决的办法有三种：①采用低分子量丁腈橡胶（低门尼粘度丁腈橡胶）；②采用分子量呈双峰分布的丁腈橡胶；③采取聚合物并用。采用这些措施的不增塑剂配方典型性质见表7-63b。由表可见，和原来的增塑剂配方相比，抽出率都大幅度下降。各种解决办法的特征如下。

（1）低分子量丁腈橡胶：抽出率小，加工性和物理机械性能取得良好平衡。

（2）分子量呈双峰分布的丁腈橡胶：抽出率虽稍大，但耐寒性、耐屈挠性良好。

（3）丁腈橡胶/聚氯乙烯并用胶：抽出率小，压出成型性良好，耐候性、耐透气性良好，但耐寒性差、硬度高。

##### （二）易抽出性物质的非抽出化

国外已对反应性增塑剂、软化剂以及反应性防老剂等进行广泛的研究，但尚未达到大规模应用阶段。

表7-63b 非抽出性材料的典型性能

项 目	聚 合 物	低分子 NBR	双峰分子量分布	并 用	对 比 配 方
		N234L	NBR <sup>①</sup>	N234 L/PVC (90/10)	NBR <sup>②</sup> DOP (85/15)
未硫化胶性质					
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 120°C)		40	52	43	48
压出试验 (加维口型)					
压出速度, cm <sup>3</sup> /min		287	365	326	360
口型膨胀, %		11	17	10	26
压出物评价 <sup>③</sup>		16	14	16	16
硫化胶性质					
100%定伸应力, MPa		7.9	7.2	9.5	7.1
拉伸强度, MPa		20.2	20.2	18.5	21.0
伸长率, %		290	300	300	280
硬 度 (JIS)		81	78	86	77
撕裂强度 (JIS-B), MPa		4.4	3.9	5.1	3.4
耐 寒 性					
Gehman T <sub>10</sub> , °C		-17	-21	-14	-28
T <sub>100</sub> , °C		-25	-30	-22	-34
耐油性 异辛烷浸渍(50°C×24h)ΔV, %		+3.8	+5.2	+3.2	+3.5
40°C×96h 抽出率, %		0.29	0.66	0.28	4.45
渗透性(tgθ) Fuel B(40°C)		9.7	10.7	9.0	9.3

①试制品, 丙烯腈含量32%, 门尼粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) 46。②试制品, 丙烯腈含量32%, 门尼粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) 60。

③数字愈大, 压出物愈好。

注: 配方为聚合物 100, 半补强炭黑80, 氧化锌3号3

硬脂酸 1, 促进剂CZ 1, 硫黄2。

## 第四节 加 工

丁腈橡胶的加工技术, 原则上和其它橡胶一样, 但在加工高门尼橡胶或胶料时, 应注意其机械动力消耗大, 而且加工生热也大的特点。

### 一、塑 炼

丁腈橡胶比天然橡胶韧性大, 塑炼效果小, 而且塑炼生热大, 在高温 (100°C 以上) 下易产生凝胶, 影响以后的加工和使用性能。因此易采取低温、小辊距、低容量的塑炼方法。用开炼机塑炼时, 塑炼温度应控制在30°C左右, 辊筒速比控制在1:1.1~1.2, 塑炼丁腈橡胶批量应小于天然橡胶, 辊距应小。塑炼过程中, 用爬架冷却装置进行冷却可以提高塑炼效果。为获得稳定的可塑性, 最好采用分段塑炼。同时可采取加入增塑剂的办法来加快塑炼, 例如每次加入10%的邻苯二甲酸二丁酯, 能起到加快塑炼的作用。液体丁腈橡胶是非抽出性增塑剂, 适量并用可改善加工性和物理机械性能。

丁腈橡胶丙烯腈含量高, 塑炼时其可塑性增加较快。由聚合制得的低门尼橡胶和由高门尼橡胶经塑炼而得的低门尼橡胶相比, 当两者的门尼粘度相同时, 前者分子量分布的峰值移向低分子一侧, 即表示低分子量部分较多, 数均分子量较低。一般经塑炼的聚合物其分子量分布较宽, 混炼加工性好, 胶料门尼粘度高, 压出膨胀和压延收缩小 (见表7-64)。

表7-64 塑炼对加工性的影响

项  目	高 门 尼 丁 腈 橡 胶				低 门 尼  丁腈橡胶
	未 塑 炼	塑 炼 时 间			
		5min	15min	30min	
生胶门尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	71.0	62.0	53.5	48.5	48.0
胶料门尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	83.5	79.0	76.0	71.0	63.5
压出膨胀, %	107	95	90	80	104
压延收缩, %	54	44	41	34	48

## 二、混 炼

丁腈橡胶和其它橡胶一样,可采用开炼机或密炼机进行混炼。冷聚软丁腈橡胶因门尼粘度低,可直接进行混炼。前已述及,混炼温度若高,则会产生凝胶,影响胶料性能,故必须注意冷却,严格控制混炼温度。

### (一)开炼机混炼

丁腈橡胶混炼比较困难,不易包辊,粉料分散困难,胶料生热比较大,因此需要低温混炼,并注意加料顺序和容量。

为保证冷却效果,开炼机应选用辊筒壁厚较小的机种,冷却水应尽量采用冷却循环水,使水温保持在10°C左右。夏季可考虑利用井水作为冷却水,以保证冷却效果。混炼辊温应控制在50°C左右,辊筒速比以1:1.1~1.2为宜。混炼容量一般应比天然橡胶低,具体需视生胶门尼粘度而定。

在丁腈橡胶中不易分散、溶解度较小的粉料(如硫黄、氧化锌等)混炼时应先加,否则影响胶料物理机械性能(见表7-65)。

表7-65 在丁腈橡胶混炼中硫黄加入次序的影响

硫黄加入顺序	拉 伸 强 度 MPa	300%定伸应力 MPa	伸 长 率 %	永久变形 %	硬 度 (邵尔 A)
先 加	25.7	17.0	500	10	67
后 加	22.4	17.0	434	9	71

为保证硫黄分散均匀,可把丁腈橡胶、硫黄和硬脂酸先作成母炼胶,然后将炭黑和软化剂分批交替加入。操作程序举例如下:

- ①用小辊距、冷辊先将胶块压软,使之包辊;
- ②把辊距适当放大,加硫黄,薄通2~3次,并割胶翻炼;
- ③加氧化锌、防老剂、硬脂酸;
- ④缓慢加入1/3~1/2补强填充剂;
- ⑤加入剩下的补强填充剂,或和增塑剂同时加入,左右交替割胶翻炼数次;
- ⑥加促进剂或过氧化物等,继续割胶翻炼,待混炼均匀后薄通下片。

上述混炼时间随橡胶、配合剂的种类、用量、辊筒转速等条件而变化,一般在20~40分

钟之间。

## (二)密炼机混炼

密炼机多采用本伯里密炼机，也有采用法兰西斯肖密炼机的，均需注意冷却效果。转速在60r/min以上的高速密炼机使用较少。

密炼机混炼时每批的装料量随胶料和配方不同而异，一般相当于天然橡胶装料量的60~80%。

密炼机混炼操作程序举例如下。

密炼机 0分：投胶开始混炼；

0.5分：加氧化锌、硬脂酸、防老剂及1/2补强剂；

1.5分：加剩下的补强剂、填充剂、增塑剂及除促进剂以外的其它配合剂；

4分：排胶。

开炼机 0分：加入上述母炼胶；

1分：加入促进剂、硫黄或过氧化物；

2分：排胶。

## 三、压 出

丁腈橡胶因生热大和粘性不足，压出时易产生焦烧，或出现芯座痕迹等不良现象。如果压出物表面粗糙或硫化后呈层状剥离时，多是由焦烧引起的。为防止焦烧，必须注意选择配方和严格控制压出工艺。

配方中应注意选用难于焦烧的硫化体系，硫黄-促进剂TS或硫黄-促进剂DM体系效果最好，促进剂TT-DM体系也可以使用。加适量润滑剂，可防止胶料积留，有利于防止焦烧。另外，选用高分子量丁腈橡胶作增塑剂，或使用热聚丁腈橡胶以及掺用部分热聚丁腈橡胶，均可提高压出速度，减少停留时间，也有利于防止焦烧。

当采用热喂料压出机时，胶料压出前要用开炼机进行热炼，热炼条件为：前辊40℃，后辊50℃，时间4~5分钟。热炼时返回胶的掺用比例应控制一定，以防胶料可塑度发生波动。热炼的胶料必须及时供给压出机。

压出操作开始前，应将机筒、螺杆、机头预热到规定温度，在螺杆转动起来后，加入热炼胶，然后观察由机头挤出胶料的状态，待挤出的胶料进入正常状态后，然后装上口型，并调节口型温度以及口型和芯型的位置等，全部调整好后便可开始压出。

热喂料压出机的长径比( $L/D$ )一般为5左右，近年来也开发了 $L/D$ 为16~20的机种。冷喂料压出机近来发展较快，一般说来，冷喂料温度控制容易，操作也比较稳定，今后冷喂料压出将会占据主导地位。

丁腈橡胶胶料的压出条件一般为：机筒、螺杆温度40~60℃，口型温度80~90℃，机头温度90~100℃。为防止焦烧和保证压出物表面光滑，机筒、螺杆的温度应保持低温，只在最后才提高口型的温度，为此螺杆最好用冷却水冷却。

为防止压出物表面粗糙或出现痕迹，应尽量提高机头的温度和压力。为此应选用长径比( $L/D$ )较大的压出机，并尽量选用比压出制品断面积大的粗螺杆，或者提高螺杆的压缩比。丁腈橡胶使用的螺杆压缩比以1.8~2.0为宜，天然橡胶使用的螺杆压缩比为1.2左右。在配方上，使用增塑剂或软化剂、增粘剂有利于顺利压出。滑石粉和云母粉等各向异性严重的填充剂易引起压出不良，使用时必须充分注意。

压出物产生气泡是由于混炼胶中溶入空气或含有水分造成的, 采用减压排气式压出机(机筒设有排气孔)对防止气泡产生非常有效。另外提高螺杆的压缩比也能收到一定的效果。为消除因水分而产生的气泡, 配合氧化钙等吸水性物质比较有效, 通常使用量为1份左右, 但加入这些物质对硫化胶物理性能会有所影响, 要特别引起注意。此外加入高级脂肪酸酯(如Struktol WB 212)或配用少量硬化剂(如Stiffener DSC)等, 也可防止丁腈橡胶产生气泡。选用高结构炭黑和表面处理的碳酸钙, 也有利于防止气泡。

为减少压出膨胀, 提高尺寸稳定性, 应选用低门尼橡胶, 或选用高门尼但压出膨胀小的胶种(如Nipol DN 201等), 或者并用少量凝胶型橡胶(如Hycar 1042×82)。配用各向异性的填充剂和增塑剂也有效。

为使压出物表面光滑, 可使用润滑剂。常用的润滑剂有石蜡、羊毛脂和操作油等, 用量为2~3份。用量过多, 易产生气泡和喷霜。

添加10~12份油膏, 可使胶料柔软, 压出表面光滑, 减小收缩, 提高尺寸稳定性。使用硅酸盐类填充剂, 有助于保持压出物形状稳定, 特别是有助于防止胶管破裂和偏斜。

#### 四、压 延

丁腈橡胶在压延前必须先进行热炼, 其工艺条件是: 辊温为50~60℃, 速比为1:1.5~3.0之间, 热炼至压延所需要的可塑度后, 即可供给压延机压延。若对胶料要求较高, 也可在热炼后经滤胶再供给压延机压延。

丁腈胶料的压延操作分为压片、贴胶、擦胶三种, 现分述如下。

##### (一)压片

丁腈橡胶压片操作常采用三辊压延机, 辊筒的线速度之比按上中下的顺序为2:1:1。压延速度为: 压高精度胶片时为5~10m/min; 中等精度胶片为15~20m/min。若采用8in压延机, 当辊筒最小间隙为0.5mm, 转速为15r/min时, 则最小间隙处的剪切速率高达 $10^8$ 次/秒, 兼之丁腈橡胶的可塑性低, 要获得光滑均匀的胶片是相当困难的。

丁腈橡胶和天然橡胶不同, 有包低温辊的倾向。一般辊温的组合如图7-7。

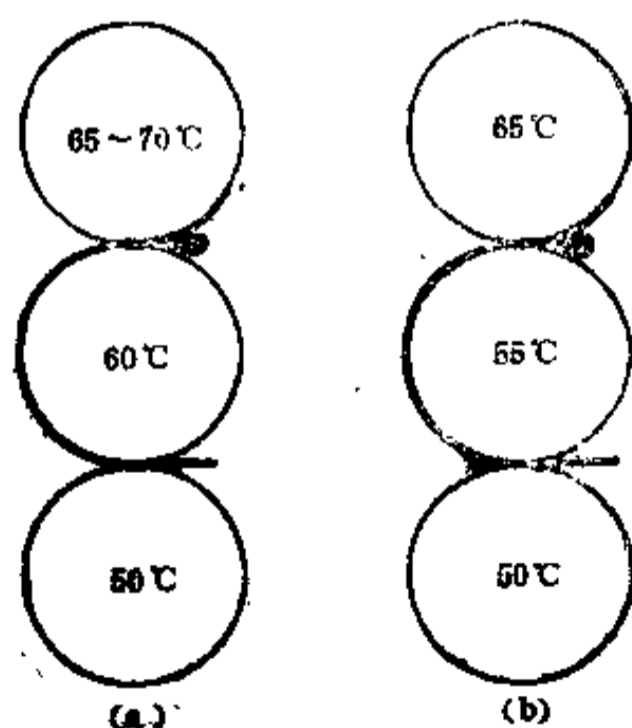


图7-7 压延温度

当对压延精度要求较高时, 压延温度要相应提高, 但当在80℃以上压片时, 胶片光亮度变差, 而且易于产生孔穴。按图7-7(a)不设置第二堆积胶, 可压出平滑的胶片; 要设置第二堆积胶时, 必须按图7-7(b)所示进行低温压延。

为了减小压延收缩, 可使用低门尼丁腈橡胶或使用压延收缩小的丁腈橡胶, 或者掺用凝胶型丁腈橡胶, 加入7~10份液体丁腈橡胶也有效。使用各向异性的填充剂, 也会减小压延收缩。另外, 提高辊温使弹性减小, 也有助于减小压延收缩。

为了防止产生气泡, 贴合时应保持少量堆积胶, 并把胶片厚度控制在0.5mm以下。

丁腈橡胶压延时, 若辊温高, 则堆积胶旋转混乱, 易产生气泡; 堆积胶量多, 也易产生

气泡。堆积胶产生旋涡，则胶片出现点线状气泡；旋涡严重时，则形成锦带桥式堆积胶，胶片表面出现鸟爪形花纹，气泡连接成气道。特别当辊筒速比大时，更易于产生此现象。高丙烯腈丁腈橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯的共混料，以及高填充胶料都易出现上述问题。

在供料方式方面，若采取折叠两次的胶片供给压延，可解决上述问题，向堆积胶中插入固定板也比较有效。另外将混炼胶停放进行充分熟成，也可减少或避免产生气泡。

## (二) 贴胶

在制造耐油胶布等制品时要进行贴胶，可采用三辊压延机进行单面贴胶，也可采用四辊压延机进行双面贴胶。用于贴胶的布可以是未处理的布、涂胶布、擦胶布或浸过丁腈胶乳的布等。

贴胶原则上采用等速辊筒进行，有时为消除气泡和防止粘辊，也可以使一个辊筒的速度略快些（比另一辊筒的齿轮快一个齿）。

为保证贴胶表面光滑和提高贴胶厚度的精确度，辊筒的线速度不宜过大。

贴胶胶料中添加具有润滑性的增塑剂或润滑剂是十分必要的。配用7~10份液体丁腈橡胶（如Hycar 1312）有助于贴胶操作，并能增加橡胶与布的粘合力，但应注意此配方的永久变形较大。

## (三) 擦胶

耐油高压胶管和耐油输送带的增强布多采用擦胶方法制造。由于擦胶在技术上比贴胶困难得多，往往用浸胶乳的布进行贴胶来代替擦胶。

辊筒的速比愈大，擦胶效果愈好，但往往受布的强度限制。标准的上、中、下辊筒线速度之比为1:1.5:1，也可视布的强度再进行调整。强度较大的布，也可采用1:2:1的速比。

提高辊筒的线速度，可改进擦胶效果，对较厚的帆布等，线速度可提高到30m/min。

擦胶时的辊筒速度、供料速度及供料量都应保持一定，第一堆积胶的条件也必须保持稳定。擦胶的辊温一般为：上辊75~90℃；中辊60~70℃；下辊80~100℃。

擦胶胶料必须具有很好的粘合性，才能使橡胶与布具有足够的粘合力，以提高制品的使用寿命。但丁腈橡胶缺乏粘着性，为此，在胶料配方中除使用一般增塑剂之外，还并用具有增粘效果的增塑剂，例如并用5~10份二苄醚、双甲基苄基醚（KP555）或1,2,3,4-四氢化萘等。四氢化萘在硫化后大部分挥发，但在硫化中却不会导致产生气泡。

树脂系软化剂常采用煤焦油和古马隆树脂，后者以使用高熔点的为宜。

若配用10份液体丁腈橡胶，除提高粘着性外，还能改善加工性，特别适用于高硬度配方。

上述软化剂和增塑剂也可以并用，一般多采取二丁基间甲酚及DBP与古马隆树脂，或煤焦油与二苄醚或1,2,3,4-四氢化萘的并用形式。

炭黑常采用炉法炭黑。若将碳酸镁与炭黑并用，可增加胶料和辊筒的粘着性，提高擦胶效果。当因加入碳酸镁引起严重粘辊时，可以调节辊温。

经过表面处理的碳酸钙和碳酸镁具有同样的效果。硅酸钙（如Silene EF）也有效。但必须大量配合。加有Silene EF的胶料，有稍干的触感，但其混炼性好，自粘性较强。

值得注意的是，配合碳酸镁的胶料混炼时易粘辊，会引起分散不良。可采取在炭黑分散后加碳酸镁，然后加增塑剂的方法混炼，混炼以低辊温为好。表面处理的碳酸钙也是一样。

## 五、硫 化

从硫化工艺看, 丁腈橡胶具有两大特点: 热塑性和良好的热稳定性。天然橡胶在高温下易出现硫化返原, 通常在180℃以上就很难避免硫化返原。丁腈橡胶则硫化曲线比较平坦, 硫化温度范围较宽, 甚至在200℃以上的高温也不致出现问题。丁腈橡胶随温度上升显示热塑性, 冷聚橡胶比热聚橡胶的热塑性大, 而且随丙烯腈含量增加热塑性也增大。这种性质对模压制品特别重要, 即热塑性大则成型流动性好, 特别适于采用移模法和注压法制造产品。各种聚合物的热塑性及高温流动性见表7-66和表7-67。

表7-66 不同温度下各种橡胶的门尼粘度

橡 胶	门 尼 粘 度		
	ML <sub>1+1</sub> , 100℃	ML <sub>1+1</sub> , 140℃	ML <sub>1+1</sub> , 180℃
天然橡胶 (德弗硬度 750)	53	37	24
顺式-1, 4-异戊橡胶	57	46	44
丁苯橡胶	55	32	29
丁腈橡胶 (冷聚, 丙烯腈含量28%)	54	27	20
丁腈橡胶 (热聚, 丙烯腈含量28%)	85	52	47
丁腈橡胶 (冷聚, 丙烯腈含量38%)	55	25	14
丁腈橡胶 (热聚, 丙烯腈含量38%)	68	38	25
丁腈橡胶/聚氯乙烯共混料	68	44	26
氯丁橡胶	45	27	25

表7-67 各种橡胶的流动性

橡 胶	流出长度 cm	门 尼 粘 度 (ML <sub>1+1</sub> , 100℃)	德弗硬度 (80℃)
天然橡胶	37	53	750
顺式-1, 4-异戊橡胶	31	57	3100
丁苯橡胶	31	55	775
丁腈橡胶 (冷聚, 丙烯腈含量28%)	36	54	750
丁腈橡胶 (热聚, 丙烯腈含量28%)	24	85	1250
丁腈橡胶/聚氯乙烯共混料	24	68	4000
氯丁橡胶	38	45	350

注: 压出压力28.7MPa, 100℃, 流出5分钟后。

丁腈橡胶比天然橡胶硫化速度慢, 因硫黄在丁腈橡胶中溶解度较小, 所以应减少硫黄用量, 增加促进剂用量, 来调节硫化程度和硫化速度。

丁腈橡胶制品中, 模压制品占的比例最大, 因此其硫化广泛采用模压法和移模法。为提高产品质量和生产效率, 注压法生产发展相当迅速。对于压出和压延制品也在推行连续硫化的生产方式, 现分别介绍如下。

### (一) 模压法

模压法是指将裁剪成一定形状、具有一定重量的混炼胶, 装入模型, 在平板硫化机上进行加压硫化, 然后脱模、修边而得到成品的方法。因为丁腈橡胶制品中以模压制品最多, 故模压法应用也最为广泛。采用此法生产时, 影响制品质量的主要因素有胶料特性、胶坯形状和重量、模型设计、硫化条件等。

## 1. 胶料特性及半成品制造

在胶料制造中，因硫黄在丁腈橡胶中溶解度小，易引起分散不良，造成浅色制品出现褐色斑点，黑色制品出现硬点，结果使制品强度降低，特别是热撕裂强度降低。解决此问题的有效办法是先将硫黄制成母炼胶的形式，然后再进行混炼。胶料混炼后，通常要放置一夜进行熟成，次日再进行热炼、出片或通过压出加工再裁剪成与成品近似的形状，然后称重，使之具有充满模型的重量。

应当指出，熟成时间对稳定胶料性质是必不可少的，否则将会导致物理机械性能的下降或波动、制品起泡或出现异常收缩等问题。熟成时间的长短与胶种、配方、制品尺寸、形状、模型结构等有关，一般以16~24小时为宜。过度熟成往往会引起喷霜渗出，有时也会造成焦烧，应尽量避免。不得已的情况下导致停放时间过长时，应通过再炼检查胶料是否出现异常。总之应保证胶料表面呈新鲜状态使用。采用滑石粉隔离剂是造成熔合不良的原因，丁腈橡胶中以不使用滑石粉为好。

胶料的门尼粘度应控制适宜，粘度过低，则流动性过大；反之易引起流动不良或出现流痕。对移模成型、注压成型或需要嵌入金属时，则以35~40的门尼粘度为宜。

丁腈橡胶高温流动性好，普通制品一般不需要将胶坯作成预定的形状，当然能够预先作成与制品类似的形状和尺寸最好。从作业效率考虑，实际上，将胶片冲切成大小不一的胶片，然后将数片重叠即可。移模成型或注压成型更不需要将胶坯预成型，只要以粒状或条状供应即可。

装料量对一般平板硫化来说，分开式模型应多装15~20%，压入分开式模型多装5~10%，压入式模型应多装2%以下。

## 2. 模型设计

橡胶制品的质量、合格率是影响产品成本的重要因素，它决定于配方技术和模型技术。据统计，一般成型作业中出现的质量缺陷约50%是模型造成的。因此设计出好的模型，对保证产品质量是十分重要的。

模型设计首先要选择材质，橡胶模型的材质一般采用含碳0.30~0.40%和含碳0.50~0.60%的碳素钢制造。模型经过处理可显著提高强度和硬度，但模型尺寸变化约为0.1~0.15%，因此对模型精度要求严格时，可实行盐浴渗氮处理。另外，特殊模型也可使用铝合金、黄铜、锰青铜等。含铜合金脱模困难，经镀铬可改进之。铝合金耐压强度差，应设置钢制保护框，使之不直接承受压缩压力。

在设计模型时，应注意以下几点。

(1) 应方便装料和便于取出制品。丁腈橡胶的高温撕裂强度差，应特别注意这点。

(2) 结构应便于排气。

(3) 为提高制品的尺寸精度，在考虑模型尺寸精度时，应同时计入丁腈橡胶硫化后的收缩率。而且边部的流胶槽应尽量开在靠近模腔的端部（距离端部约0.4~3.2mm为宜）。

制品的余胶量（即边胶量），对分开式模型来说以15~20%为宜。丁腈橡胶硫化后的收缩率一般为1.5~2.5%。当然收缩率会随配方而变化，特别是受填充剂的取向或内部变形的影响较大。表7-68列出了丁腈橡胶不同炭黑配方的收缩率。

丁腈橡胶制品的尺寸精度一般约为 $\pm(0.5\sim1.0)\%$ 。美国模型尺寸的允许公差随制品而异，一般制品为 $\pm 0.127\text{mm}(\pm 0.005\text{in})$ ，特殊精密制品为 $\pm 0.005\text{mm}(\pm 0.002\text{in})$ 。橡胶制品的加工尺寸公差随胶种、配方及制品的尺寸和形状而波动较大，实心制品为 $\pm(0.254\sim$

表7-68 丁腈橡胶 (Hycar1001) 硫化胶的收缩率

填 充 剂	配 合 量 重 量 份	收 缩 率 cm/cm	填 充 剂	配 合 量 重 量 份	收 缩 率 cm/cm
无填充剂	—	0.0228	快压出炉黑 (FEF)	20	0.0175
易混槽黑	10	0.0200	半补强炉黑 (SRF)	20	0.0187
易混槽黑	20	0.0185	中粒子热裂法炉黑 (MT)	20	0.0157
易混槽黑	30	0.0146	细粒子热裂法炉黑 (FT)	20	0.0161
			易混槽黑 + 邻苯二甲酸二辛酯	20 + 20	0.0224

0.635)mm( $\pm 0.010 \sim 0.0125$ in), 海绵制品为 $\pm(0.254 \sim 1.52)$ mm( $\pm 0.010 \sim 0.060$ in)。在硫化前将胶料进行高频预热, 可有效地减少胶料内部变形。移模法成型因胶料先被预热, 故不必担心内部变形问题。

### 3. 硫化条件

丁腈橡胶平板硫化条件一般为: 温度  $140 \sim 200^{\circ}\text{C}$ , 压力为  $1.4 \sim 3.4\text{MPa}$  ( $14 \sim 35\text{kgf/cm}^2$ ), 硫化时间随制品大小、形状、胶料配方 (特别是硫化体系) 而变化。最近为提高生产效率推行高温短时间硫化, 小型制品在  $170 \sim 200^{\circ}\text{C}$  下硫化30秒~3分钟即可。对于特厚制品, 为避免因内部和表层硫化程度不均而造成在分型线处扯裂, 一般应取低温 ( $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ) 长时间硫化。但丁腈橡胶厚制品若采取高频预热, 可实现内部和表层的均匀硫化; 若配合热导率较高的填充剂, 例如氧化锌或氧化铁的高填充胶料, 也能顺利硫化。

提高硫化温度, 缩短硫化周期, 必须注意会引起模型污染和胶料焦烧。

硫化压力对保证制品质量十分重要, 在硫化中如果压力发生变化, 则硫化胶的物理机械性能将下降, 因此硫化压力应保持稳定。

丁腈橡胶配方若按硫化速度分类, 可分为三种 (如图7-8所示)。其中①②二种前已述

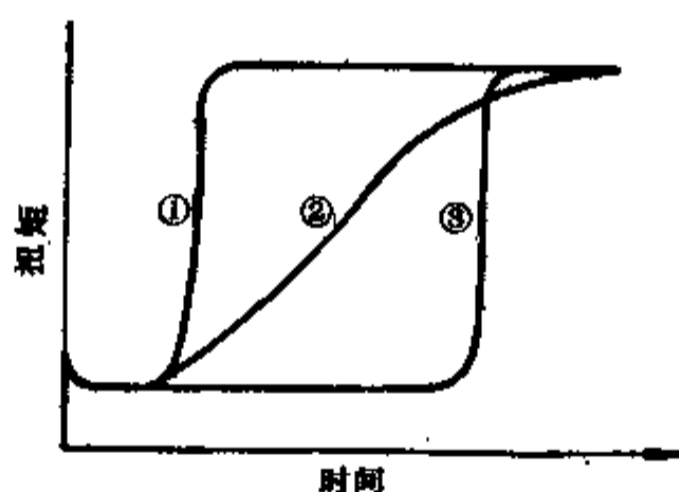


图7-8 丁腈橡胶硫化曲线模型

①高温短时间硫化; ②厚制品硫化; ③稳定硫化

有流道和浇口的模型, 另有移胶柱塞将胶料通过浇口强行注入模腔。胶料由胶筒进入模腔的方式有三种。

(1) 直接注入法: 即把胶料直接注入模腔。

(2) 锥形浇口法: 胶料先由锥形浇口被挤入流道, 然后进入模腔, 该法适于制造形状复杂的中空长形制品。

及, 第③种胶料焦烧稳定性较好, 是适应自动化加工要求的胶料。这种胶料在混炼、贮存、热炼、压出等全部加工过程中高度稳定, 不会产生焦烧, 在硫化时又能迅速起硫而达到较高的硫化程度。但这种理想的硫化体系尚有待于专家们去进一步发现和研究解决。

丁腈橡胶模压制品的质量缺陷及其原因分析见表7-69。

### (二) 移模法

移模法与模压法不同: 模压法是先装料后闭模, 然后加压; 移模法则是先闭模后注料, 注料与加压同时进行。采用移模法必须使用带有

流道和浇口的模型, 另有移胶柱塞将胶料通过浇口强行注入模腔。胶料由胶筒进入模腔的

表7-69 丁腈橡胶模压制品的质量缺陷及原因分析

质 量 缺 陷	原 因 分 析
制品在分型线处扯裂	①胶料可塑度不足；②胶料过软；③胶料熟成不够；④硫化速度过快；⑤硫化操作错误
流动痕迹	①胶料量不足；②胶料放入方法不当；③胶料的可塑度过低
胶料融合不好，有重皮裂口现象	①胶料已发生焦烧；②模型内装入胶料的大小与形状不合适；③模型设计不当；④隔离剂太多；⑤胶料表面喷霜；⑥胶料表面有灰尘
表面不光滑，有麻点	①胶料预热不好；②胶料内有水分；③配合剂分散不均；④模型内压力不足；⑤硫化操作不当
制品内有大气泡	①模型设计不当；②胶料预热不好；③胶料过软；④胶料停放时间不足
制品内有小气泡	①胶料硫化不足；②胶料内有水分；③胶料停放时间不足；④配合剂分散不均；⑤模型内装入胶料量不足；⑥模型内压力不足
喷霜现象	①配方设计不当；②硫化不足；③平板硫化机温度不均匀；④模型冷却过快；⑤模型接触空气部分湿度过低
表面翘起或卷起	①胶料发生焦烧；②硫化不足；⑤模型内压力不足；④模型设计不当(壁厚不均)
收缩过大	①胶料的可塑度低；②胶料过软；③停放时间不足；④硫化速度过快；⑤模压操作有错误
制品脱模时产生裂口	①模型设计不当；②过硫化；③模型表面隔离剂不足；④配合剂分散不均；⑤配方设计不当(硫化剂用量过大)

(3)环状进口法：胶料通过小型环状进口进入模腔。本法溢边极少，但出模困难。

移模法所用胶料不需要象模压法那样进行停放熟成，而是要求其柔软、易流动，以便迅速注入。为了提高胶料的流动性，配方中可使用一些润滑剂，如低分子量聚乙烯、硬脂酸锌、蜡及皂等。为防止胶料在浇口区焦烧，促进剂用量要比模压法少10~20%。另外，不宜使用滑石粉、云母粉等隔离剂。

移模法与模压法相比，其优点为：(1)能制造形状复杂的制品，如汽车防尘罩、油箱元件等；(2)流胶损失少(只损失流道胶)；(3)成品致密，没有分层、缺胶、接合不牢及松散等质量毛病；(4)制品外观好；(5)生产效率较高。缺点是设备费用大，模具成本高，模穴数少，因而限制了它的应用。

### (三)注压法

注压硫化法最适于少品种、大批量生产。对高温流动性及热稳定性良好的丁腈橡胶来说，采用注压法可提高生产效率、改进制品质量、增加经济效益。注压法与模压法的比较见表7-70。在模压成型方面出现的电热式或热媒式高温(200℃)平板硫化机，活塞的上升速度已提高到30cm/s，通过强制下降，其生产效率已接近注压法，但经济性还需进行总成本的核算。

注射成型机按胶料塑化方式可分为螺杆式和柱塞式；按外观形式分为卧式和立式等；按模型数目分有单模式、双模式等。常用的容量为200~2000cm<sup>3</sup>。一般说来，螺杆式单模注射机在混炼效果和温度控制方面比较好，而且螺杆式机械因机筒内的摩擦损失较少，故有提高注射压力的特点。

单模螺杆注射机的工艺过程是将粒状或条状胶料从加料口加入注射机，转动螺杆将胶料边塑化边推动前进，通过喷嘴将胶料注入已预热的密闭模腔，保压一定时间后开模，由顶

出杆将制品从模型中顶出, 然后开始第二次注射。在工艺过程中, 主要控制机筒温度、模型温度、注射压力、螺杆转速和周期时间五个条件。

表7-70 注压法与模压法比较

项目	硫化方法	注 压 法	模 压 法
供料方式		全自动供应条状或粒状原料	原料称量后装入模型
硫化操作		全自动	加压、排气、计时、卸压
制品取出		半自动或自动顶出法	使用压缩空气或小工具, 用手取出
制品修饰		基本无必要	多是麻烦的手工作业
损失胶料		10~15%	20~30%
次品率		5%以下	15%以下

试验证明, 采用螺杆式注射机, 当模型温度为188~205℃、注射周期(包括注射和硫化时间)在20秒~4分钟范围内时, 丁腈橡胶都能很好地进行注射成型。注压法的硫化胶物理机械性能与模压法硫化胶物理机械性能相比, 它们的拉伸强度大致相等, 但前者的永久变形(包括压缩和伸长)却较后者大(见表7-71)。这可以认为是由于丁腈橡胶热塑性大, 就可在较低的机筒温度下, 以较低的压力进行注射, 而胶料通过喷嘴及进胶口的摩擦生热也小, 使得进入模型的胶料温度较低, 兼之又采用短时间硫化, 从而造成硫化不足所致。延长硫化时间或再进行二次硫化, 可改进压缩永久变形过大的性能。

表7-71 注压硫化和模压硫化的最佳物性对比①

硫 化 条 件		平板硫化	注压硫化	注压硫化	标准2BG720 ①	
		170℃× 10min	204℃×30s	204℃×60s	基本标准	辅助标准
一般物理机械性能						
100%定伸应力, MPa		4.4	3.4	3.4	—	—
拉伸强度, MPa		18.8	15.8	16.1	14.1	—
伸长率, %		320	380	410	250	—
压缩永久变形 <sup>②</sup> (100℃×22h), %		18	(42)	(30)	50以下	25以下
撕裂强度 <sup>③</sup> kN/m		41.0	53.0	53.0	—	—
硬度(邵尔A)		72	72	72	70±5	—
老化试验						
空气试管 (100℃×70h)	拉伸强度变化率, %	+4	+18	+13	±30	—
	伸长率变化率, %	-19	-42	-36	-50以下	—
	硬度变化(邵尔A)	+2	+3	+2	±15	—
	180°弯曲	合格	合格	合格	—	—
浸渍试验						
ASTM1号油 (100℃×70h)	拉伸强度变化率, %	+10	+26	+13	—	-25以下
	伸长率变化率, %	-12	-34	-27	—	-45以下
	硬度变化(邵尔A)	+8	-9	+3	—	-5~+10
	体积变化率, %	-8.4	-8.1	-8.3	—	-10~+5
	180°弯曲	合格	合格	合格	—	—

续表

硫化条件		平板硫化	注压硫化	注压硫化	标准2BG720 <sup>①</sup>	
		170°C × 10min	204°C × 30s	204°C × 60s	基本标准	辅助标准
ASTM3号油 (100°C × 70h)	拉伸强度变化率, %	+8	+17	+15	—	-45以下
	伸长率变化率, %	-6	-26	-24	—	-45以下
	硬度变化(邵尔A)	-9	-2	-3	—	-10~+5
	体积变化率, %	+7.4	+6.8	+7.1	+40以下	0~±25
	180°弯曲	合格	合格	合格	—	—
标准燃料油A (室温 × 70h)	拉伸强度变化率, %	-5	-2	-3	—	-25以下
	伸长率变化率, %	-6	-5	-7	—	-45以下
	硬度变化(邵尔A)	-1	-2	-2	—	+10以下
	体积变化率, %	+0.6	+1.1	+0.7	—	0~±25
	180°弯曲	合格	合格	合格	—	—
	拉伸强度变化率, %	-33	-9	-29	—	-60以下
	伸长率变化率, %	-81	-24	-39	—	-60以下
	硬度变化(邵尔A)	-15	-19	-19	—	0~-30
	体积变化率, %	+23	+23	+26	—	0~+40
	180°弯曲	合格	合格	合格	—	—
	硬度变化(邵尔A)	-4	-3	-4	—	±10
	体积变化率, %	+9.0	+7.5	+8.0	—	±15

①B<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, L<sub>1</sub>。

②ASTM B法——重复试验。

③ASTM D-54。

④配方采用SAE J-200-ASTM D2002BG720标准配方:

丁腈橡胶(Hycar 1052) 100, 氧化锌 5, 硫磺 2, 防老剂RD 2。

硬脂酸 1, 快压出炉黑40, SRF炭黑40,

增塑剂MAR(乙酰蓖麻酸甲酯) 5, 增塑剂DOP 10,

促进剂CZ 1, 促进剂TT 2 (合计206.5)

注: 1. 胶料门尼焦烧(ML121°C)

最低门尼粘度 40.5

4分钟后门尼粘度 42

焦烧时间, min 6.75

硫化时间, min 10.75

2. 注射条件 机筒温度, °C 93.3

注射压力, MPa (kgf/cm<sup>2</sup>) 19.26 (196.4)

注射时间, s 8

螺杆注射成型中与胶料升温有关的因素如下。

(1) 胶料粘度 a. 填充剂; b. 增塑剂。

(2) 操作条件 a. 机筒温度; b. 注射速度。

(3) 装置形式 a. 喷嘴直径; b. 入口尺寸。

它们对胶料温度的影响见表7-72。

## (四) 连续硫化

丁腈橡胶因热稳定性良好, 既适于高温短时间硫化, 也适于低温长时间硫化, 可以说它也是极易采用连续硫化工艺的橡胶。连续硫化法有: 鼓式硫化法、螺旋管硫化法、热空气硫化法、液体介质硫化法、高温流动床法等。下面仅对最新出现的超高频硫化进行介绍, 以上各种方法予以省略。

表7-72 螺杆注射成型各因素与胶料升温的关系

因 素	胶 料 温 度
胶料粘度增大	摩擦生热增多, 胶温上升
喷嘴直径减小	摩擦生热增大, 胶温上升
胶料入口直径减小	摩擦生热增大, 胶温上升
机筒温度提高	通过喷嘴的胶温提高, 但通过胶料入口的胶温不变
注射速度提高	摩擦生热增大, 胶温上升

一般超高频的频率范围为 $10^3 \sim 10^5 \text{MHz}$ 。将橡胶置于这种超高频率的电场中, 其分子将被极化, 极性分子的偶极子将随电场而取向, 就引起橡胶分子发生激烈的振动和旋转运动。由于分子间的相互摩擦而使橡胶生热, 从而将橡胶进行硫化。

超高频硫化实际利用的频率为 $2450 \text{MHz}$ , 也有一部分利用 $915 \text{MHz}$ 的。生热程度随物质的极性而异, 极性愈大, 生热愈高。生热量一般按下式计算:

$$P = 0.556 \varepsilon \gamma \text{tg} \delta f E^2 \times 10^{-12} (\text{W/cm}^3)$$

式中  $\varepsilon \gamma$ ——物质的介质损耗因数;

$\text{tg} \delta$ ——物质的介电常数;

$f$ ——频率,  $\text{Hz}$ ;

$E$ ——电场强度,  $\text{V/cm}^2$ 。

非极性橡胶(如天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶等)生热量小, 硫化时必须配用感应生热效果大的炭黑等填充剂。极性橡胶(如丁腈橡胶、氯丁橡胶等)本身生热大, 即使和天然橡胶或丁苯橡胶并用也能产生很多热量, 便于控制适宜的生热状态。

配合剂, 特别是用量较大的填充剂, 其种类和用量对生热程度有较大的影响, 在制定配方时必须充分注意。

丁腈橡胶丙烯腈含量愈高, 则生热愈多。填充剂中炭黑的感应生热效应较大, 粒径愈细补强性愈好, 感应生热也愈大。生热量和炭黑的用量成正比增加。陶土和碳酸钙对感应生热基本无效。

超高频连续硫化装置由挤出机、微波硫化装置、热风装置、冷却装置及操作盘构成(见图7-9)。为消除胶料中的气泡和水分, 挤出机最好设置排气孔。

当挤出量为 $60 \sim 150 \text{kg/h}$ 时, 一般振荡器的输出功率为 $5 \sim 10 \text{kW}$ , 输送带的输送速度可调节到 $30 \text{m/min}$ 。

如图7-9所示, 在微波硫化装置之后设有热风装置, 假定微波硫化装置进行一次硫化, 则热风装置就相当于进行二次硫化, 即通过高频感应生热可在短时间内使物质内部升温。但要实现完全硫化, 还需要在一定的温度下保持一定的时间, 同时使温度上升比较慢的表面部分也完成硫化, 因此热风装置是必不可少的。热风炉道一般长度为 $6 \sim 7 \text{m}$ , 根据需要也可适当加长。超高频硫化和普通硫化的硫化曲线对比见图7-10。其中达到正硫化温度的时间 $t_1$ 与 $T_1$ 的差, 正是超高频硫化缩短的时间。

超高频硫化的优缺点如下。

优点: (1)可均匀高速硫化大型压出制品; (2)柔软及复杂的制品在硫化中变形少; (3)制品表面非常美观; (4)起硫快, 硫化诱导期短; (5)因内部发热, 故热效率很高;

(6) 制品仅用输送带支撑。

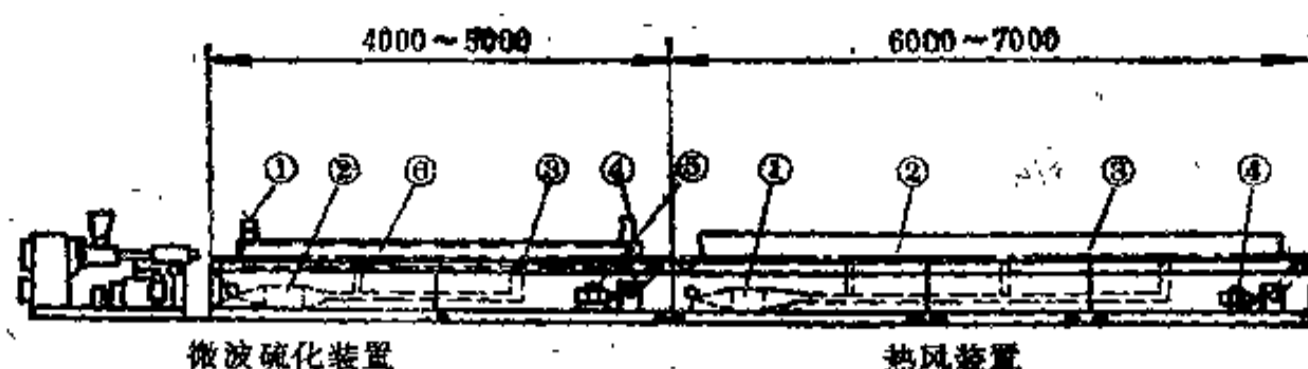


图7-9 超高频硫化装置结构图

微波硫化装置：①——耦合波导管（连接在微波振荡器上）；  
②——热风装置（可调温，最高200℃）；  
③——输送带（玻璃增强聚氯乙烯带）；  
④——水流量（5L/min）；  
⑤——驱动装置（5~20m/min）；  
⑥——高频发热电极

热风装置：①——热风装置（可调温，最高200℃）；  
②——热风炉（带调温装置）；  
③——输送带；  
④——驱动装置（5~20m/min）

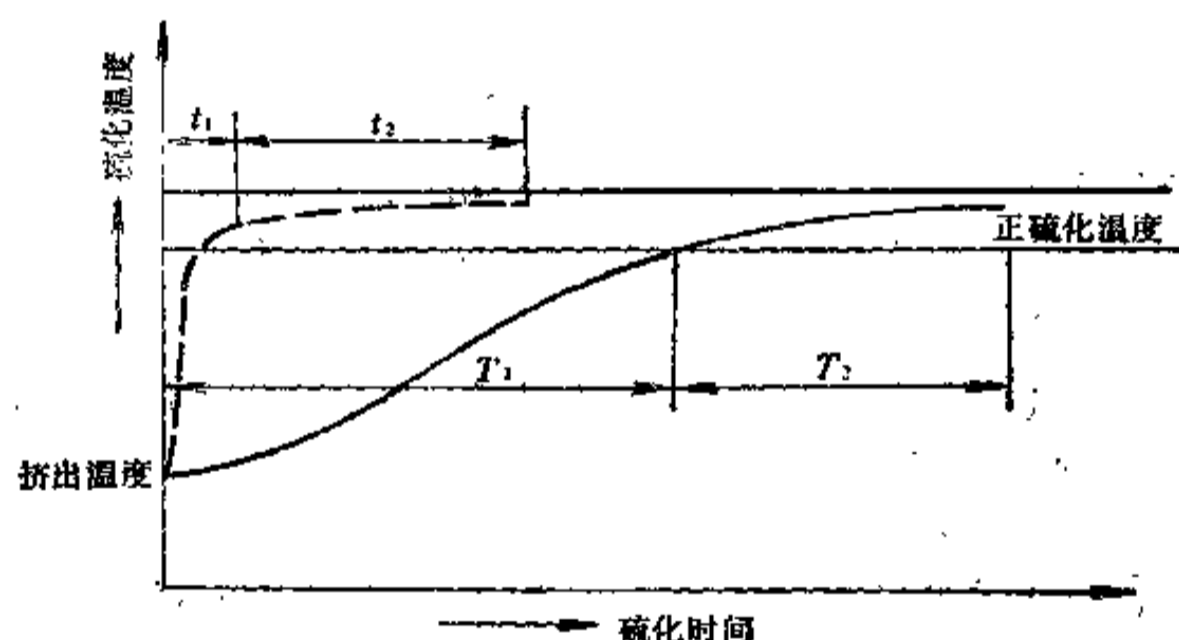


图7-10 超高频硫化和普通硫化之硫化曲线对比

-----普通硫化；——超高频硫化

$t_1, T_1$ ——橡胶达到正硫化温度的时间；

$t_2, T_2$ ——在正硫化温度下必要的硫化时间

缺点：(1) 配方限定以极性橡胶、填充剂为主体；(2) 不适于有金属插入的压出制品；(3) 易受氧化（特别是天然橡胶或用过氧化物交联的聚合物）。

另外，超高频硫化在实际应用时要在30秒的时间内把温度升高到近200℃，因此配合剂的分散程度易招致硫化不均，而且当制品较厚时，还会出现中心部位过硫以及局部产生蜂窝等现象，从而影响胶料物理机械性能。同时从经济方面考虑，超高频发生器的磁控管的寿命目前只保用500小时，且价格很贵，所以国际上尚未大量用于生产，仅少量地用作胶料加热。但随着技术的进步，超高频硫化将会很快进入工业应用。

## 第五节 并 用

丁腈橡胶的极性非常强，与其它聚合物的相容性一般不太好，但和氯丁橡胶、改性酚醛树脂、聚氯乙烯等极性强的聚合物，特别是和含氯的聚合物具有较好的相容性，常进行并用。另外，为改善加工性和使用性能，丁腈橡胶也常与天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等非极性橡胶并用。应当指出：丁腈橡胶的特点是腈油性好，与其它聚合物并用（除聚氯乙烯之外）都存在降低耐油性的趋势。

### 一、与聚氯乙烯并用

丁腈橡胶与聚氯乙烯并用已有近40年的历史，它综合了两者的特点，是聚合物并用的先驱。丁腈橡胶与聚氯乙烯并用有乳液共沉法和机械混合法两种方法。乳液共沉法是指将特制的聚氯乙烯乳液和丁腈橡胶乳液进行混合、凝析、干燥而成。该法适于合成橡胶厂采用。由乳液共沉法制得的共混物物理机械性能波动小，加工方便。机械混合法是指采用开炼机或密炼机将聚氯乙烯和丁腈橡胶进行混合的方法。该法可根据使用要求随意调整丁腈橡胶与聚氯乙烯的配比，适于橡胶制品厂采用。具体并用的内容详见本分册第二十二章。

### 二、与酚醛树脂并用

丁腈橡胶与酚醛树脂的相容性良好，而且丁腈橡胶丙烯腈含量愈高，二者相容性愈好，可以任何比例并用。当酚醛树脂作为补强硬化剂掺用于丁腈橡胶中时，可提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、耐磨性和硬度，改进耐热、耐屈挠、电绝缘及耐化学腐蚀性，而且加工成型性能良好。

通常与丁腈橡胶并用的酚醛树脂多系不饱和烷基酚与甲醛的缩合物，其形状为粉状、块状、片状和液体。树脂在未硫化状态下起增塑剂作用；硫化后由于树脂固化和部分参与交联，对橡胶起补强作用。

酚醛树脂的并用量一般在75份以下，当增加到100~250份时，丁腈橡胶则对酚醛树脂起增塑剂作用，从而制得耐冲击型酚醛树脂。国外已广泛应用丁腈橡胶改性的酚醛树脂来制造各种工业制品和军用部件，树脂最大用量已达400份。

在丁腈橡胶中加入50~100份酚醛树脂，可用硫黄与促进剂DM进行硫化。随着树脂用量增加，硫化胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度增加，但伸长率减小。当树脂用量增加到100份时，不用硫黄和促进剂也可使胶料发生交联。一般在硫化配方中，丁腈橡胶用量不得少于总量的45%。

填充剂常采用陶土、石棉粉、热裂法炭黑和木粉。增塑剂可使用邻苯二甲酸二辛酯、古马隆树脂（熔点20~30℃）等，用量以低于10份为宜。

丁腈橡胶与酚醛树脂的并用可用开炼机或密炼机进行加工。当使用密炼机时，一般采用两段混炼法，第一段在密炼机中先将树脂和橡胶混合，制成母炼胶，第二段再加配合剂进行混炼。当使用开炼机时，混炼加料顺序视橡胶形状而定。若是片状橡胶，则先将丁腈橡胶薄通包辊，再加入硫黄、氧化锌，混匀后提高辊温，加入酚醛树脂和增塑剂，最后加填充剂并降低辊温加促进剂，混匀后下片；若是粉状橡胶，则先将酚醛树脂在80℃开炼机上进行塑化，并用搅并机将粉状丁腈橡胶和填充剂及其它配合剂混合均匀，将此混合物加入开炼机，混炼均匀后下片。混炼中如发生胶料粘辊可降低辊温。

硫化若采用平板硫化机，硫化温度以170~177℃为宜，硫化时间要比一般制品多20%。并用胶料硫化时易粘模，将模型镀铬可防止粘附，并且容易起模。

### 三、与聚酰胺树脂并用

中丙烯腈含量丁腈橡胶与聚酰胺树脂并用，可明显改进硫化胶的拉伸强度、耐磨性、耐寒性、耐油性和耐溶剂性。树脂采用聚癸二酸癸二胺（即尼龙1010），也可用三元树脂混合物（即尼龙1010、尼龙610和尼龙66）。当树脂并用量达30份时，脆性温度降至-59℃以下，伸长率也降低，当树脂并用量增至40份时，则胶料流动性变差，影响制品外观质量。

并用胶的硫化体系宜使用过氧化二异丙苯（DCP），硫化后的胶料拉伸强度高，耐磨性、耐寒性及耐热性能好，但伸长率偏低。若采用促进剂CZ-DM-TT体系，可获得伸长率大、热稳定性好的胶料。

炭黑、氧化锌、碳酸钙可作为并用胶的填充剂，但其用量对性能影响很大，尤其是炭黑更为明显。单用炭黑时，硬质炭黑的用量为35~55份，软质炭黑为55~85份。氯化锌用量一般为5份。适量的碳酸钙能提高硫化胶伸长率。酸性填充剂影响并用胶的交联度，应避免使用。

增塑剂以酯类效果较好，常用DOP、DBC（癸二酸二丁酯）等。用量为5~20份。

加入防老剂会影响硫化速度，所以在用过氧化物硫化，并加适量氧化锌时，可不用防老剂。为提高抗老化性能，也可采用40%防老剂MB与石蜡并用。

并用加工一般在开炼机上进行。先将树脂在155℃的开炼机上塑化，然后加入已塑炼的丁腈橡胶进行混合，混匀后（混合时间一般为10分钟）薄通3~4次，下片停放。

并用胶混炼在常温下进行，先将母炼胶辊压，顺序加入氧化锌、防老剂、促进剂、填充剂、软化剂、石蜡、最后加入硫化剂。混炼至一定时间要逐步放宽辊距，但不宜过大，否则会脱辊。石蜡应在填料混匀后加入，以免胶料脱辊，但过迟加入又会导致粘辊，并影响混炼均匀性。

并用胶宜采用高温硫化，硫化温度一般为145~160℃。

### 四、与ABS树脂并用

ABS树脂是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物，如果将其和丁腈橡胶并用，可改进丁腈橡胶的耐磨性、强度、压出性能，并能保持其耐油性，但并用后的硬度及永久变形均增大，耐热性稍有下降。ABS树脂的并用量一般为20~30份。

并用胶的硫化体系以采用过氧化物（如DCP）为宜，用量为2份。超过2份则硫化胶撕裂强度下降，制品易发脆。如采用硫黄-DM体系，则拉伸强度高，但伸长率小、耐磨性下降，故采用此体系必须加入防老剂，以延长制品寿命。

常用炭黑作补强填充剂。使用槽法炭黑的硫化胶强伸性能较好，但永久变形较大，使用炉法炭黑可以适当减小永久变形，而且也能改善耐热和耐寒性能。炭黑的用量应随ABS并用量的增加而减少，否则硬度上升，拉伸强度下降。掺用白炭黑的胶料耐热性最好，但强度差，硬度高。

增塑剂以使用酯类增塑剂为好，常用DOP、DBS等，凡士林不宜采用。若采用过氧化物硫化，可不加防老剂。为提高抗老化性能，也可加入防老剂，如防老剂A、4010与MB并用等。并用胶中如掺用适量聚酰胺树脂，可以显著提高耐热性，并改进胶料的焦烧性能。

并用工艺先在开炼机上将 ABS 树脂塑化 (温度 165℃ 左右), 使之呈白色透明体后, 加入已塑炼的丁腈橡胶, 合并塑炼约 15 分钟后, 混匀、下片, 停放。

并用胶混炼是在室温下进行, 先加入母胶包辊后, 加氧化锌、防老剂和促进剂, 再加炭黑和软化剂, 最后加硫黄或过氧化物交联剂。应注意石蜡、硬脂酸不宜过早加入, 以防引起脱辊。混炼条件为: 辊温 45℃ 以下, 辊距 3 ~ 4 mm, 薄通辊距 1 ~ 1.5 mm。

### 五、与天然橡胶并用

丁腈橡胶是极性橡胶, 天然橡胶极性很弱, 因此丙烯腈含量愈低, 并用性愈好。实际上, 为改善丁腈橡胶的工艺性能, 常掺用少量天然橡胶。

低丙烯腈含量丁腈橡胶配用 15 份以下的天然橡胶, 可改进加工性和低温性能, 但耐油性随天然橡胶并用量增加而降低; 当天然橡胶用量超过 20 份时, 耐热和耐油性显著下降, 压缩永久变形明显增大。故天然橡胶以少量并用为宜。少量的天然橡胶在丁腈橡胶中起增塑剂和增粘剂的作用, 故可改善加工性, 同时由于它具有非抽出性, 还可避免制品因增塑剂被抽出而发生收缩。

丁腈橡胶和天然橡胶并用方法是先制成母炼胶, 然后再进行混炼。并用胶配方举例见表 7-73。

表 7-73 丁腈橡胶与天然橡胶并用配方

丁腈橡胶 (低丙烯腈含量)	80	促进剂 DM	1.5
天然橡胶 (1 号烟片)	20	硫磺	2
高耐磨炭黑 (HAF)	60	硫化胶物理机械性能 (153℃ × 40 min)	
古马隆树脂	10	拉伸强度, MPa	15.6
邻苯二甲酸二丁酯	10	100% 定伸应力, MPa	3.4
氧化锌	5	伸长率, %	390
硬脂酸	1	硬度 (JIS)	55

### 六、与丁苯橡胶并用

为降低成本和改善耐寒性, 丁腈橡胶常和丁苯橡胶并用。如在耐油鞋底配方中, 中高丙烯腈含量丁腈橡胶和丁苯橡胶按 60/40 并用, 具有与氯丁橡胶大致相当的耐油性。特殊应用例, 如在高苯胺点油中使用的制品, 为防止因酯类增塑剂的抽出而造成体积收缩, 有时也并用丁苯橡胶。此时由于丁苯橡胶溶胀而抵消了因抽出增塑剂而导致的体积减小。

丁苯橡胶和丁腈橡胶的相容性比天然橡胶好, 当丁苯橡胶的并用量达 40 份时, 强伸性能和压缩永久变形变化不大, 耐寒性大大改善, 但耐磨性降低, 耐油性也降低。采用高丙烯腈含量丁腈橡胶也无助于耐油性改进, 故常采用中高丙烯腈含量以下的丁腈橡胶与丁苯橡胶进行并用。充油丁苯橡胶不宜和丁腈橡胶并用, 否则并用胶性能较差。

两者的并用工艺, 当采用开炼机时, 首先把丁腈橡胶进行塑炼, 然后再将已塑炼的丁苯橡胶分批少量加入进行混炼, 待混匀后, 再按通常的顺序加入配合剂进行混炼。用密炼机时, 先将两种橡胶同时投入密炼机中混炼, 然后再按通常的方法加配合剂进行混炼。当并用胶料要求具有较高的物理性能时, 也可采用先将丁苯橡胶和丁腈橡胶分别制成混炼胶, 然后再迅速进行混合的方法, 操作时宜采取低混小辊距薄通。并用配方举例见表 7-74。

表7-74 丁腈橡胶与丁苯橡胶并用胶配方

配 方 编 号	1	2
丁腈橡胶(Hycar 1042)	50	80
丁苯橡胶(ameripol 1501)	50	20
防老剂D	2	—
防老剂RD	—	2
氧化锌	5	8
硬脂酸	1	1
硫黄	1.75	0.2
半补强炭黑(SRF)	50	55
中粒子热裂法炭黑(MT)	—	30
增塑剂(Dutrex-25)	12	—
增塑剂(Plasticizer sc)	—	5
增塑剂(Flexricin P-4)	12	5
促进剂DM	2	—
促进剂TT	—	3
合 计	185.75	206.2
硫化胶物理机械性能(154.5°C×30min)		
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.4(45)	11.7(119)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	13.4(137)	13.2(135)
伸长率, %	730	350
硬度(邵尔A)	45	65

表7-75 丁腈橡胶与顺丁橡胶的并用胶配方

配 方 编 号	1	2	3	4
丁腈橡胶(Hycar 1042)	83.5	75	50	25
顺丁橡胶(Nipol 1220)	16.5	25	50	75
氧化锌	5	2	5	5
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
高耐磨炭黑(HAF)	45	45	45	45
促进剂DM	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂D	0.5	0.5	0.5	0.5
防老剂D	1.0	1.0	1.0	1.0
合 计	156	156	156	156
硫化胶物理机械性能(145°C×60min)				
300%定伸应力, MPa	18.7	17.8	15.4	14.1
拉伸强度, MPa	29.4	27.3	21.2	20.4
伸长率, %	440	430	390	400
硬度(邵尔A)	71~67	69~64	67~64	66~64
断裂强度, kN/m	4.70	47.0	44.0	43.0
回弹率, %	33	37	44	52
压缩永久变形, %	85	48	42	37
阿克隆磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.06	0.037	0.04	0.02
脆性温度, °C	-47	-70以下	-70以下	-70

### 七、与顺丁橡胶并用

为改进丁腈橡胶的耐磨性、耐寒性和耐屈挠性能，可适当并用顺丁橡胶，并用量以20份为宜，当对耐油性要求不高时，也可提高并用量。

并用顺丁橡胶后，并用胶耐油性降低，采用高丙烯腈含量丁腈橡胶也是如此，因此常采用中高丙烯腈含量以下的丁腈橡胶与顺丁橡胶并用。

硫化体系采用次磺酰胺类促进剂可获得最好的物理机械性能及弹性，噻唑类的促进剂M及DM作用次之，秋兰姆类促进剂也可使用，但胶料易焦烧。

炭黑以炉黑效果最好，使用槽法炭黑的胶料工艺性能较差。热裂法炭黑的并用胶料物理机械性能较差。软化剂的品种、作用与两种胶单用时基本相同。

丁腈橡胶与顺丁橡胶的相容性较差，在开炼机上混炼时易断片，要尽量缩小辊距混炼。最好两种橡胶各自混炼后再进行混合。

丁腈橡胶与顺丁橡胶并用配方举例见表7-75。

### 八、与氯丁橡胶并用

氯丁橡胶的耐油性比丁腈橡胶差，为保持其耐候性，而提高耐油性，有时与丁腈橡胶并用。

由于两种橡胶的硫化体系不同，很难达到最佳硫化状态。当在硫调节型氯丁橡胶中并用20%以下的丁腈橡胶时，对氯丁橡胶配用4份氧化镁，对并用胶配用5份氧化锌。当丁腈橡胶用量由20%提高到50%时，再补加噻唑类促进剂；当丁腈橡胶用量超过50%时，则秋兰姆类促进剂有效；当丁腈橡胶用量超过80%时，可采用丁腈橡胶的标准配方。

和非硫调节型氯丁橡胶并用时，硫黄-秋兰姆体系，特别是硫黄-TS体系效果较好。

当并用比为50/50，又希望获得较好的物理机械性能时，最好将两种橡胶按各自的最佳配方分别混炼，然后用开炼机在低温下迅速进行混合，混匀后停放时间不易过久即进行硫化。丁腈橡胶与氯丁橡胶并用配方举例见表7-76。

表7-76 丁腈橡胶与氯丁橡胶并用胶配方

配 方 编 号	1	2	3
丁腈橡胶(N3310)	80	50	20
氯丁橡胶(C110)	20	50	80
硫 黄	1.6	1.0	0.4
促进剂AZ	0.72	0.45	0.18
促进剂NP	0.1	0.25	0.4
半补强炉黑(Durex O)	40	40	40
活性氧化锌	5	5	5
轻质氧化镁	4	4	4
增塑剂(Naftolen ZD)	3	3	3
硬脂酸	2	2	2
防老剂PAN	2	2	2
合 计	158.42	157.7	156.98

续表

配 方 编 号	1	2	3
硫化胶物理机械性能(147°C × 30min)			
拉伸强度, MPa	14.0	13.5	14.5
伸长率, %	520	550	550
300%定伸应力, MPa	9.7	8.5	8.3
硬度(邵尔A)	67	67	67
回弹率, %	25	31	35
撕裂强度, kN/m	10.0	14.0	15.0
耐臭氧老化(臭氧浓度2ppm, 12h)			
4——龟裂严重, 0——无龟裂	3	2	1
热空气老化(100°C × 21d)			
拉伸强度, MPa	12.0	13.0	210
伸长率, %	180	180	210
硬度(邵尔A)	78	78	77
回弹率, %	18	19	26

### 九、与三元乙丙橡胶并用

为改进丁腈橡胶的耐热性和耐候性, 可适当掺用三元乙丙橡胶。当并用10份三元乙丙橡胶时, 对提高耐候性有一定效果; 当增至20份时, 耐候性有显著改善, 经30天室外日光曝晒不发生龟裂, 50天全天候老化试验, 其硬度未发现异常现象。在耐臭氧性能方面, 大致与氯丁橡胶相似, 另外耐热性也获得提高, 物理机械性能变化不大。

丁腈橡胶与乙丙橡胶并用胶的硫化体系选择极为重要, 选用低硫(0.3份)与促进剂CZ、TRA并用的体系效果较好。并用胶配方举例见表7-77。

表7-77 丁腈橡胶与三元乙丙橡胶并用胶配方

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
丁腈橡胶(N230S)	90	75	硫化胶物理机械性能 (150°C × 20min)		
三元乙丙橡胶 (Epsyn40号A)	10	25	100%定伸应力, MPa	2.5	3.2
锌化锌(1号)	5	5	拉伸强度, MPa	22.4	14.3
硫 黄	0.3	0.3	伸长率, %	370	260
硬脂酸	1	1	硬度(邵尔A)	68	70
促进剂CZ	1.5	1.5	回弹率, %	39	30
促进剂TRA	1.5	1.5	压缩永久变形, %	30	29
高耐磨炉黑(HAF)	50	50	拉伸永久变形, %	3	3
增塑剂	10	10	屈挠龟裂(2~25mm), 次	15800	2230
合 计	169.3	169.3			

### 十、与氯化丁基橡胶并用

丁腈橡胶与氯化丁基橡胶并用胶, 既具有丁腈橡胶的耐油性, 又具有氯化丁基橡胶的耐热、耐老化、耐腐蚀等特性, 还有较好的物理机械性能。并用工艺可采用普通的机械混炼

法，很适合于制造耐油又耐候的橡胶制品。

并用比例以丁腈橡胶/氯化丁基橡胶为50/50或25/75较好。硫化体系可采用硫黄与酚醛树脂并用或单用酚醛树脂。并用配方举例见表7-78。

表7-78 丁腈橡胶与氯化丁基橡胶并用胶配方

配方编号	1	2	配方编号	1	2
丁腈橡胶	50	25	促进剂DM	—	2
氯化丁基橡胶	50	75	促进剂D	—	0.5
防老剂2246	1	1	二邻甲苯胍	—	0.5
硬脂酸	1	1	硫化胶物理机械性能 (153°C × 45min)	14.5	10.5
氧化锌	5	5			
快压出炉黑(FEF)	40	—			
低结构快压出炉黑	—	50			
硫黄	1	2			
酚醛树脂	7	5			
促进剂TT	1	—	拉伸强度, MPa	—	8.6
			100%定伸应力, MPa	11.3	—
			300%定伸应力, MPa	400	140
			伸长率, %	74	90
			硬度(邵尔A)		

### 十一、与氯磺化聚乙烯橡胶并用

在丁腈橡胶的艳色配方中,并用部分氯磺化聚乙烯橡胶(俗称海泊隆),虽耐油性稍有降低,但却可改进耐臭氧性、耐候性和老化变色性等。因此可在耐油及耐候性胶布、食品输送带、乳酪及农产品用胶管外层胶等方面应用,但氯磺化聚乙烯橡胶价格较贵,应注意并用成本的提高。

并用胶硫化体系以采用过氧化二异丙苯(DCP)与四硫化双五亚甲基秋兰姆(Tetrone A)并用较好,防老剂常用苯胺和 $\beta$ -萘胺的缩合物。

填充剂中,陶土可使制品表面光滑,但有损于耐臭氧性;碳酸钙不影响耐臭氧性,但易焦烧;硫酸钡不易引起焦烧,却降低耐臭氧性;氧化镁用量在20份以下时,耐臭氧性能最好。并用胶配方举例见表7-79。

表7-79 丁腈橡胶与氯磺化聚乙烯橡胶并用配方

配方编号	1	2
丁腈橡胶(Hycar 1042)	100	50
海泊隆(20)	—	50
硬脂酸	1.5	—
氧化镁	—	20
氧化锌	20	5
氧化钛	25	25
橡胶蓝GD(Rubber Blue GD)	0.02	0.02
防老剂Zalpa	1	1
重晶石粉	50	50
邻苯二甲酸二丁酯	5	5
促进剂MBTS	1.5	—
促进剂DPG	0.2	—
硫黄	1.75	—
过氧化二异丙苯(DCP 40C)	—	5
促进剂(Tetrone A)	—	0.5

续表

配 方 编 号	1	2
门尼焦烧(MS 121°C)		
粘度最低值	18	30
焦烧时间, min	35	23
硫化胶物理机械性能(153°C×30min)		
拉伸强度, MPa	10.2	11.3
伸长率, %	670	440
硬度(邵尔A)	55	60
压缩变形(ASTM B法)		
70°C×22h	21	29
100°C×70h	64	53
耐臭氧性(1ppm伸长25%)		
到发生龟裂的时间, h	13	200小时后也无龟裂
14天浸渍后的体积增大率, %		
水(70°C)	13	26
标准燃料B(24°C)	38	56
浓硝酸(24°C)	31	39
ASTM3号油(100°C)	19	52

## 十二、与氯醚橡胶并用

丁腈橡胶的致命弱点是耐臭氧性差, 通常为改进其耐臭氧性常采取如下三种方法。

### (1) 添加防老剂

①添加石蜡, 可改进静态耐臭氧性, 但动态抗臭氧性能较差;

②添加防老剂, 静、动态抗臭氧性有所改进, 但不够充分。

(2) 与聚氯乙烯并用, 静态抗臭氧性极好, 动态抗臭氧性则较差, 而且若使用增塑剂, 则耐臭氧性变差。

(3) 和耐臭氧性良好的橡胶并用, 可大幅度改进静、动态抗臭氧性能。

从理论上讲, 要想通过聚合物并用来改进耐臭氧性能, 必须做到: (1) 耐臭氧性良好的橡胶相硫化程度较高; (2) 微小龟裂(眼睛观察不到)的端部进一步钝角化。

氯醚橡胶是改良丁腈橡胶耐臭氧性的最好橡胶, 这是因为其硫化方便, 并用后不降低耐油性和物理机械性能的缘故。

共聚型氯醚橡胶(CHC)与丁腈橡胶(NBR)并用的分散状态, 当CHC/NBR为30/70时, 用电子显微镜观察的结果是CHC呈蜘蛛网状分散于NBR中。当氯醚橡胶的并用量在30%以上时, 丁腈橡胶的静、动态抗臭氧性能显著提高。

两胶并用时, 硫化体系的选择非常重要(见表7-80), 较为特殊的是与并用比无关。硫化体系常采用促进剂NA-22与二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)并用, 并用比大于1时, 一般不会发生臭氧龟裂。另外, 金属氧化物若使用氧化锌, 则老化后会降低氯醚橡胶(CHR)相的硫化程度, 并损害耐臭氧性, 为此可使用 $Pb_3O_4$ , 同时加1份促进剂DBTS, 并将TMTD的用量减为0.5份。

表7-80 硫化剂用量对CHC/NBR并用胶性能的影响

促进剂NA-22	2	2	2	2	2	3	4	5
二硫化四甲基秋兰姆	1.5	2.5	3.5	4.5	4	4	4	4
硫化胶特性								
臭氧龟裂评价	无	B-2	B-3	B-3	A-4	B-1	无	无
屈挠龟裂(次数)	$1.5 \times 10^4$	$8 \times 10^3$	$4 \times 10^3$	$2.2 \times 10^3$	$2.6 \times 10^3$	$5 \times 10^3$	$1.6 \times 10^4$	$4 \times 10^4$
拉伸强度, MPa	15.8	16.2	16.3	15.7	16.1	16.9	17.3	16.9
伸长率, %	650	640	730	740	760	620	510	440
300%定伸应力, MPa	7.7	8.3	7.8	7.5	7.5	9.0	10.9	12.9

注: 配方为CHC60, NBR40, 硬脂酸1, 快压出炉黑40,

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5, 防老剂D1, 防老剂NBC0.5, 促进剂NA-22、TMTD见表。

A为龟裂较少, B为龟裂较多。

## 第六节 粘 合

利用丁腈橡胶具有极性和良好耐油性的特点制造胶粘剂, 可用于金属/金属、橡胶/金属、塑料/金属、木材/木材、皮革/橡胶、织物/橡胶、橡胶/橡胶等多方面粘合。但丁腈橡胶是非结晶性聚合物, 本身凝聚力低, 因此只能制作硫化型胶粘剂。丁腈橡胶系胶粘剂具有以下特点。

(1) 极性很强, 对金属、塑料、纤维、纸张、木材、皮革等均具有较强的粘合力。

(2) 和酚醛树脂、尿素、蜜胺树脂、聚氯乙烯、古马隆树脂、醇酸树脂、氢化松香、氯化橡胶等的相容性良好, 有助于发挥其粘合的特点。

(3) 除可用普通硫磺硫化外, 还可利用象改性酚醛树脂那样具有官能基的热固性树脂进行交联, 从而获得高强度且耐久的粘合。

(4) 粘结膜具有优良的耐油、耐腐蚀、耐热和耐老化性。

各种橡胶系胶粘剂性能比较见表7-81。

表7-81 各种橡胶粘合剂性能比较

性能 \ 胶粘剂	丁腈橡胶	氯丁橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶	丁基橡胶	聚硫橡胶	天然橡胶再生胶
粘合强度	好	好	较好	可	可	可	较好
定负荷强度	可	较好	不好	不好	不好	不好	不好
粘着性	较好	较好	好	可	较好	可	较好
耐水性	好	好	好	好	好	好	好
耐油性	好	较好	不好	不好	不好	好	不好
耐汽油性	好	较好	不好	不好	不好	可	不好
耐热性	较好	较好	不好	不好	不好	可	不好
耐寒性	较好	较好	较好	较好	较好	好	较好
耐老化性	较好	好	可	可	可	好	可

### 一、丁腈橡胶选择

丁腈橡胶的丙烯腈含量愈高, 其极性愈强, 粘合强度、耐油性、耐热性, 以及和酚醛树

脂等的相容性也随之提高，但耐寒性降低。橡胶的门尼粘度愈低，溶解速度愈快，溶液的粘度也低，但粘合强度却降低。热聚丁腈橡胶因残余皂分少，吸水性小，凝胶量多，有助于提高粘合胶膜强度。冷聚丁腈橡胶因分子缠结少，分枝或凝胶也少，故有溶解速度快的特点。羧基丁腈橡胶和极性树脂的相容性大，可提高粘合胶膜的强度，同时还能用树脂进行硫化，或利用氧化锌、氧化镁等金属氧化物和羧基的反应而进行交联。生胶贮存应避免日光直射，并远离高温，否则将逐渐凝胶化而难于溶解。典型常用的丁腈橡胶举例见表7-82。

表7-82 粘合剂用丁腈橡胶种类及特性

牌 号	丙烯腈含量, %	聚合方式	防老剂	形 状	相对密度	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> )	溶液粘度, Pa·s <sup>①</sup>
Nipol 1001	高	热	—	片状	1.00	约75	约2.0
Nipol 1041	高	冷	微污染	片状	1.00	80	1.0
Nipol 1042	中高	冷	非污染	片状	0.98	78	4.5
Nipol 1432-J	中高	冷	非污染	粒状	0.98	60	2.3
Nipol 1032	中高	冷	非污染	粒状	0.98	58	2.8
Nipol 1052-J	中高	冷	非污染	粒状	0.98	46	2.3

①BM型粘度计，4号转子，30r/min，20%甲乙酮溶液，高丙烯腈丁腈橡胶塑炼7分钟，薄用5次，中高丙烯腈丁腈橡胶薄通1次。

## 二、配 合 剂

在黑色配方中添加40~60份槽黑，可获得最高的粘合力和粘着性，但溶液粘度会随时间而变化，有损粘合强度，适量并用软质炭黑，可改进贮存稳定性，并降低成本。在非表黑配方中，若采用50~100份氧化铁，可获得较大的粘合胶膜强度，贮存稳定性也好，但耐磨性稍差。白色填充剂中，白炭黑可赋予最高的粘合胶膜强度，用量最高可达100份。陶土无补强效果，可作增量剂使用。氧化钛作为白色颜料使用，可提高粘合性，并改进贮存稳定性。如仅就赋予粘合性而言，使用25~50份氧化锌效果最好。

为提高粘合胶膜强度和粘合力，可使用树脂作为改性剂，常用的树脂有：热固性酚醛树脂、间苯二酚树脂、氯乙烯-乙酸乙烯共聚树脂、醇酸树脂。为增加粘着性，可使用氢化松香、古马隆树脂、煤焦油树脂、间苯二甲酸二丁基酯等。上述树脂还可增加橡胶溶液粘度稳定性。例如添加氯化橡胶（树脂的一种）在增加粘着性，提高和金属的粘合力的同时，还能有效地防止已加入硫化剂的胶粘剂胶凝。

耐类增塑剂DBP、TCP、DOP等，可改进粘结膜的变形性和耐寒性，为了不影响粘合强度，用量应严加控制。

为改进胶粘剂的贮存稳定性、粘着性和耐热性，可选择添加防老剂。常用的污染性防老剂有防老剂RD和防老剂HP等；非污染性防老剂有多丁基化双酚A(Agerite Superlite)等。普通胶料使用的硬脂酸和抗日光龟裂的蜡类，因易喷霜招致粘合强度降低，故用量应控制在0.5~2.0份。

硫化体系，当为保持较高的粘合强度和耐热性时，硫黄和促进剂用量要比一般配方分别增加0.25份；当要低温硫化时，可使用超速促进剂PZ、EZ、BZ、PX等，但在这种情况下，

要把硫黄和促进剂分别作成橡胶溶液，在临使用前再将二者搅拌均匀。若作成单组分型，由于贮存稳定期显著变短，会因早期硫化而导致粘合强度大幅度降低。该橡胶溶液必须注意用密闭容器保存，并置于暗处。

### 三、溶剂的选择

胶粘剂对溶剂的要求是：溶解能力强，不燃或难燃，无毒，具有适当的挥发速度，而且价廉易得。实际上很难全部满足这些要求，只是尽可能按要求选用而已。丁腈橡胶因具有极性，因此也必须选用极性溶剂。常用溶剂举例见表7-83。溶解能力最强的是酮类、硝化直链烃和氯化烃，乙酸酯类次之。芳香烃的溶解能力较弱，可作为其它强溶剂的稀释剂使用。从溶剂的挥发速度来看，二氯乙烷、丙酮、乙酸乙酯等属低沸点易挥发溶剂，甲乙酮、甲基异丁基甲酮、二异丁基酮、乙酸丁酯、甲苯等次之，氯苯、氯甲苯、环己酮等的沸点高，挥发速度较慢。高沸点溶剂易使制品产生气泡，使用时必须予以注意。

表7-83 丁腈橡胶常用溶剂

类 别	快 干 溶 剂	迟 干 溶 剂
强 溶 剂	丙酮、甲乙酮、三氯甲烷、二氯乙烷	硝基甲烷、硝基乙烷、1-硝基丙烷、2-硝基丙烷、混合二氯戊烯、氯苯、氯甲苯
良 溶 剂	乙酸乙酯、三氯乙烯	二氧杂环己烷、甲基异丁基甲酮、 $\beta$ -三氯乙烷、乙酸丁酯
稀 释 剂	苯	甲苯、二甲苯

溶剂的品种对溶液的粘度及其稳定性影响较大，一般良溶剂所得溶液的粘度较高，可适当配用不良溶剂来降低溶液粘度。例如选用最普通的酮类溶剂，再配用芳香烃作稀释剂，无

表7-84 丁腈橡胶用混合溶剂举例

两种成分混合溶剂（按体积百分数计）		三种成分混合溶剂（按体积百分数计）	
硝基乙烷或硝基甲烷	10~30	氯 甲 苯	10~20
苯、甲苯或二甲苯	90~70	硝基乙烷	10~20
		苯	80~60
二氯乙烷	10~30	二氯乙烷	10~20
苯、甲苯或二甲苯	90~70	氯 苯	10~20
		甲 乙 酮	80~60
氯甲苯或氯苯	10~30	乙酸丁酯	33.3
苯、甲苯或二甲苯	90~70	氯 苯	33.3
		丙 酮	33.3
氯 苯	10~30	二氯乙烷	10
甲 乙 酮	90~70	甲 苯	10
		苯	80
硝基乙烷	10~30	硝基丙烷	25
甲 乙 酮	90~70	丙 酮	50
氯 甲 苯	10~30	苯	25
异丙基醇	90~70		

论从成本、溶液稳定性及溶解性等方面来看，都是比较合适的。酮类溶剂单用时，溶液的稳定性最差，但酮类与硝化直链烃或氯化烃、芳香烃混用时，可获得较好的稳定性。应用时，为了调节溶解能力、挥发速度及溶液的粘度，也往往采取两种以上的溶剂混合使用，其常用配比见表7-84。实践表明，混合溶剂中，与硝化直链烃混用者，可延迟溶液的胶凝，提高贮存稳定性；与二氯乙烷、三氯乙烯等多氯化物混用者，可抑制起火。

对上述这些溶剂，都应注意其毒性（特别是苯）、起火和爆炸性，作业环境必须采取充分的安全措施。

#### 四、胶粘剂的制备

胶粘剂的制备过程是先将生胶塑炼，加配合剂混炼，然后下片、剪碎、溶解。

塑炼和混炼对溶液特性影响较大，应严格控制，如辊温（应保持在40~60℃，不得超过70℃）、辊距（小辊距）、批料量（宜小）、薄通次数（10次以上）及炼胶时间（10~15分），都要控制适当，否则将会给胶粘剂质量带来不良影响。液体物料直接混入溶液问题不大，但粉状固体物料必须经混炼进入橡胶之后再行溶解。混炼胶下片厚度愈薄愈好，一般下片厚度在1~2 mm。胶片剪碎后要迅速进行溶解。若下片后停放一夜，使用前应在冷辊上再轧炼5~10分钟，然后剪碎溶解。

溶解可采用带搅拌机的开放式或密闭式混合溶解机进行。后者因不损失溶剂，故应用较多。溶解时应注意去除溶解热，不断通冷却水，防止温度上升，采用混合溶剂时，应先用强溶剂将橡胶溶解，然后再加稀释剂，反之则橡胶先被溶胀而形成凝胶，即使以后再加强溶剂也难以溶解。

当用低速搅拌机制备低粘度（5.0 Pa·s以下）溶液时，先用1/2~1/3的溶剂浸泡细碎胶片，浸泡4~6小时待充分溶胀后开始搅拌，至呈均匀的粘稠糊状后，再缓缓加入剩余的溶剂。当用高速搅拌机制备低粘度溶液时，先加入90%的溶剂，边搅拌边加入胶料碎片，待均匀溶解后再加入剩余的溶剂。若因搅拌生热而温度升高，可在夹套中通冷却水冷却，使之温度不高于30℃。

当制备高粘度（25.0~100.0 Pa·s）溶液时，可采用捏合机。先将20~40%的溶剂加入碎胶中，开动搅拌机使橡胶溶胀，然后再缓缓加入剩余的溶剂。该操作因摩擦生热较大，必须充分进行冷却，控制其温度不高于30℃。胶粘剂的浓度、粘度随加工方式不同而不同，见表7-85。

表7-85 各种加工方式所要求的胶粘剂浓度及粘度

加工方式	浓度，%	粘度，Pa·s	加工方式	浓度，%	粘度，Pa·s
刷涂、浸涂	15~25	—	刮涂（刀刮）或辊涂	—	20.0~25.0
喷涂	25~35	3.0~4.0	挤涂	—	35.0以上

#### 五、胶粘剂的应用

##### （一）与金属粘合

金属表面要预先进行研磨和脱脂处理，以除锈、油脂和灰尘等，使之表面干净。然后根据粘合对象选用胶粘剂进行粘合。现分别介绍如下。

### 1. 未硫化丁腈橡胶与金属粘合

采用改性酚醛树脂（如 Durez 12369、12687、12987；Hooker Chem）的20~25%的甲乙酮溶液或甲醇溶液，处理金属，可将铜、黄铜、铝、镀锡铁皮、钢铁、不锈钢等和丁腈橡胶粘合。当采用硫黄-DM体系的丁腈橡胶和铜以外的金属粘合时，采用改性酚醛树脂（Durez 12987）的25%甲乙酮与甲醇混合（1:1）溶液，效果较好；对无硫-TT体系，采取改性酚醛树脂并用（Durez 12369/12687 = 1/1）甲乙酮/甲醇 = 1/3的混合溶剂制成的浓度为25%的溶液效果较好。分别用上述胶粘剂处理金属之后，可以进行常温干燥，但当要进行高温硫化时，可将其置于105~120℃的温度下，处理15~20分钟，使酚醛树脂进入半硫化状态。未硫化胶料经热炼后，应尽快用甲乙酮、丙酮、二氯乙烷等溶剂擦拭表面，然后将其压贴在已经处理的金属上，排除气体后，在加压状态下进行硫化。此时胶料应严禁撒滑石粉或涂隔离剂。若在酚醛树脂胶粘剂中掺用10~30%的丁腈橡胶，可提高粘合胶膜的耐热性。进而若在胶料中配用10%的古马隆树脂，可提高粘合性。在胶粘剂中掺用羧基丁腈橡胶比一般丁腈橡胶的粘合强度高，但缺点是若溶剂中含有水分或模型上粘有氧化锌，则会加快胶凝，使贮存不稳定。可通过溶剂脱水或添加少量氨予以克服，从而可获得较高的粘合力。

丁腈橡胶和钢粘合的耐热性（采用丁腈橡胶系胶粘剂 Chemosil 220或210）为：在100℃以下无变化，100~140℃粘合强度上升（因后硫化效应），在140℃以上则下降（粘合胶膜老化所致）。

### 2. 硫化丁腈橡胶与金属粘合

比未硫化丁腈橡胶粘合困难，对除铜以外的金属，均可采用前述的 Durez 12369和12987并用的混合溶剂溶液，在橡胶和金属表面涂刷，干燥后在树脂固化温度下进行压贴，即得到较高的粘合力。

### 3. 金属与金属粘合

单用酚醛树脂溶液，虽然粘合力较高，但柔性和耐冲击性较差，并用丁腈橡胶可改进之。一般丁腈橡胶系胶粘剂基本上都是这种并用体系。此时的树脂是热塑性酚醛树脂，以含有少量六亚甲基四胺的较好。采用丁腈橡胶-酚醛树脂系胶粘剂（如PL-605）粘合铁板时，其粘合力见表7-86。其最佳固化条件为170~210℃，30~90min。高温固化稳定性较好。

表7-86 丁腈橡胶-酚醛树脂胶粘剂（PL-605）的粘合强度 单位：MPa

硫化时间, min	100℃	150℃	180℃	200℃	250℃
10	0.1	10.8	11.9	14.1	15.0
30	5.8	11.5	15.9	17.7	15.5
60	6.2	17.2	17.9	18.2	13.5
90	6.2	15.7	19.2	19.3	15.0

注：试验条件 铁板1.8mm×25mm×100mm；  
表面处理 喷砂；  
试验机 岛津万能试验机RS-2，加载速度100mm/min；  
压贴压力 0.7MPa。

当铝与铝粘合时，可用丁腈橡胶（Hycar1001）的20%甲基异丁基甲酮溶液100份，与酚醛树脂的50%甲基异丁基甲酮溶液80份混合，固化条件为180℃，20min，压贴压力为2.1MPa。

在金属之间粘合时, 各种胶粘剂比较见表7-87。由此可见丁腈橡胶-酚醛树脂胶粘剂, 在高温下强度变差, 但经长时间老化后仍具有较高的强度, 而且弯曲强度和冲击强度也较高。

表7-87 各种胶粘剂性能比较

胶 粘 剂	粘 合 强 度	剪 切 强 度, MPa				弯曲强度	冲击强度	
		25℃	150℃	200℃	300℃热老化			
					90min	3h	kN	kN/m
丁腈橡胶-酚醛树脂系		18.5	7.2	6.2	16.0	8.0	1.3	300
乙烯树脂-酚醛树脂系		24.0	12.8	5.0	9.6	—	1.2	250
环氧树脂-酚醛树脂系		17.5	17.0	9.0	12.5	—	0.75	80.0

注: 试验条件 铁板1.8mm×25mm×100mm;  
表面处理 喷砂;  
试验机 岛津万能试验机RS-2, 加载速度10mm/min;  
弯曲试验 跨距38mm, 搭接12.5mm;  
冲击试验 ASTM D950-54  
上岛制作所UF式冲击试验机。

#### 4. 塑料与金属粘合

##### (1) 软质聚氯乙烯与钢、铝、黄铜

配方为: 丁腈橡胶 150, 氯乙烯与乙酸乙烯共聚物 500, 增塑剂DOP 20, 聚酯增塑剂 (Paraplex G-30) 10, 硬脂酸钡 6, 硫黄 1, 促进剂DM 1。

将此胶料溶解制成溶液, 涂在聚氯乙烯和金属表面上, 干燥后压贴即可。

##### (2) 聚氯乙烯与铅

配方为: 丁腈橡胶 65, 酚醛树脂 65, 苯 540, 丙酮 360。制得溶液后涂在铅表面, 干燥后压贴聚氯乙烯板。

(3) 聚氯乙烯与金属层压件粘合 采用饱和或不饱和聚酯 (软化点100°C) 2, 间苯二甲酸二甲酯 (DM1) 2, 丁腈纯胶配合胶料0.25。制成溶液涂布在金属上, 在200°C下固化1~2分钟, 将聚氯乙烯层压在止面。

##### (二) 皮革与皮革、皮革与丁腈橡胶、皮革或聚氯乙烯鞋帮与海绵底粘合

采用丁腈橡胶系胶粘剂均可获得较好的粘合, 现举例如下。

(1) 配方: 丁腈橡胶 100, 火棉 (又称可溶硝棉) 100或氯乙烯与乙酸乙烯共聚物 100, 硬脂酸 1.5, 氧化锌 5, 硫黄 2, 水合硅酸钙 20, 溶剂 600~800。

用上述胶液涂刷压贴。

(2) 将配有填充剂、硫黄和促进剂的丁腈胶料60~67份, 与33~40份的酚醛树脂制成溶液涂刷, 压贴 (常温硫化型)。

(3) 用丁腈橡胶 20, 酚醛树脂 10, 一氯代苯 90, 甲乙酮 30, 制成溶液, 涂刷后常温干燥, 使用时加热到50~55°C进行粘合。

(4) 用丁腈橡胶 9, 羧基聚氯乙烯 18, 磷酸三苯酯 (TPP) 2, 四氢呋喃 (THF) 58, 环己酮 25, 制成溶液, 与(8)同样处理, 但加热温度为70~80°C。

上述所列胶粘剂的粘合强度在4~5 kN/m, 制鞋用胶粘剂的粘合强度至少要在3.7 kN/m以上, 因此都适于应用。

### (三)与木材粘合

(1)木材的层压制品 将用丁腈橡胶 100, 改性酚醛树脂 100, 甲乙酮 800制成的溶液涂刷后, 常温干燥, 然后于155℃下压合30分钟。

(2)木材与金属 与(1)同样处理, 可得较高的粘合力。

(3)木材与织物 将丁腈橡胶 30, 防老剂BHT 0.6, 甲乙酮 70制成溶液, 和氯乙烯-乙酸乙烯共聚物的甲乙酮溶液混合, 涂刷干燥后压贴。

### (四)塑料与塑料粘合

聚乙烯塑料粘合时, 先用重铬酸钾 75, 水 120, 硫酸(相对密度1.84) 1500 制成的溶液处理聚乙烯塑料, 再用丁腈橡胶-酚醛树脂系胶粘剂进行粘合。

## 第七节 特种丁腈橡胶

为了改进通用型丁腈橡胶的性能, 近来各国都相继生产了特种丁腈橡胶, 现分别介绍如下。

### 一、羧基丁腈橡胶

羧基丁腈橡胶是由含羧基单体(丙烯酸或甲基丙烯酸)和丁二烯、丙烯腈三元共聚制得的。在丁腈橡胶中, 丁二烯链段可赋予弹性和耐寒性, 丙烯腈链段则赋予耐油性, 引进了羧基, 增加了橡胶的极性, 可进一步提高耐油性, 同时羧基丁腈橡胶还具有突出的高强度, 因此又称为高强度型橡胶。该橡胶还具有良好的粘着性和耐老化性能, 但因羧基的活性较高, 其胶料易焦烧。羧基丁腈橡胶与通用丁腈橡胶的性能对比见表7-88。

表7-88 不同丁腈橡胶的性能对比

橡 胶		羧基丁腈橡胶		通用丁腈橡胶		橡 胶		羧基丁腈橡胶		通用丁腈橡胶	
项 目						项 目					
丙烯腈含量		中高		中高		中低		低温屈挠性, °C		- 20      - 21      - 33	
拉伸强度, MPa		14.8		4.5		2.0		浸油体积变化率, %			
100%定伸应力, MPa		2.1		0.5		0.4		ASTM 3号油中		8.7      9.6      23.6	
300%定伸应力, MPa		7.0		1.4		1.0		燃料油B中		23.3      24.6      51.8	
伸长率, %		410		650		530					

### (一)制法及品种

羧基丁腈橡胶通常采用乳液共聚法制造, 聚合温度为10~30℃, 丙烯腈含量一般在31~40%, 甲基丙烯酸含量为2~3%, 生胶门尼粘度(ML<sub>1</sub>, 100℃)为35~115, 聚合时加入的防老剂均为非污染型。

聚合温度对橡胶的性能影响很大, 例如热聚橡胶(50℃)比冷聚橡胶的自粘性好, 压缩永久变形及低温屈挠性也好; 而冷聚橡胶的优点是加工性能好。

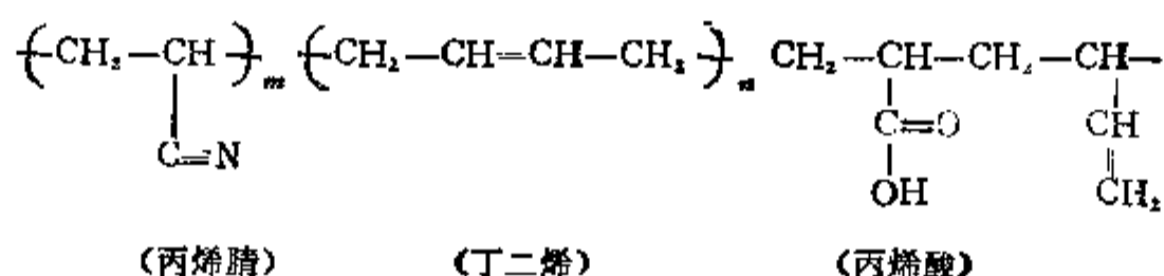
丙烯腈含量不同, 橡胶的性能也不同。按照丙烯腈含量羧基丁腈橡胶分为各种型号(见表7-89)。生胶门尼粘度值低时, 易于加工, 但强伸性能差, 而高门尼者的优点是在制造形状复杂的制品时不易裹进空气。

表7-89 羧基丁腈橡胶的品种、牌号及性能

商 品 名	丙烯腈 含 量	门尼粘度 (ML <sub>1</sub> , 100°C)	相对密度	灰 分 %	最大挥 发 分 %	防老剂	性 能
Revinex D 211A	中高	40~65	0.98	1.00	0.5	非污染型	无色、不污染、生胶硬度高、强力大、耐磨、能溶于甲乙酮，具有良好的耐油、耐溶剂性能 除门尼粘度高之外，其它性能与211A相同 除门尼粘度低之外，其它性能与211A相同 稍带颜色、微污染性、较好的物理性能，能溶于甲乙酮，具有优异的耐油性
Revinex D 211A-HV	中高	65~85	0.98	1.00	0.5	非污染型	
Revinex D 211A-LV	中高	20~40	0.98	1.00	0.5	非污染型	
Revinex D 212A-HV	高	75~95	1.03	1.00	0.75	微污染型	
Hycar 1072	中高	30~60	0.98	—	—	非污染型	
Tylac 202A	中高	40~65	0.98	—	—	非污染型	
Tylac 10×115	高	75~95	1.03	—	—	微污染型	

注：表中的Revinex D类羧基丁腈橡胶中的符号A表示硫化速度快，LV为低门尼粘度，HV为高门尼粘度。

羧基丁腈橡胶的分子结构式如下：



在大分子链中约每隔100~200个碳原子含有一个羧基。

## (二)配合

羧基丁腈橡胶可用硫黄硫化，也可用多价金属氧化物硫化。在不含氧化锌只用硫黄单独硫化的配方中，羧基丁腈橡胶与通用丁腈橡胶的物理性能大致相当；用氧化锌单独硫化的纯胶配方，虽有较高的拉伸强度，但压缩永久变形较大，而且高温时的物理性能较差；当采取氧化锌、硫黄、促进剂三者并用的体系时，效果较好。例如硫黄-TT体系，硫化速度快，耐热性好，压缩变形小；硫黄-TS体系，不易焦烧，可贮存三个月以上，且在常温 and 高温(100℃)下的耐撕裂性能好；硫黄-CZ-TS体系，硫化速度快，高温时拉伸强度大，压缩变形小。采用氧化锌的胶料要特别注意防止焦烧，混炼时氧化锌应在最后加入。配合适量的有机酸可改进焦烧性能。

补强填充剂中，炭黑的用量不宜过大，否则硬度大，压缩永久变形增加，耐寒性降低，配合10份快压出炉黑的羧基丁腈橡胶胶料与配合40份相同炭黑的通用丁腈橡胶胶料的性能相近；若均按配合40份快压出炉黑相比，则通用丁腈橡胶胶料的伸长率大，硬度、压缩永久变形小，而羧基丁腈橡胶胶料的拉伸强度及定伸应力大，耐寒性差。非炭黑填充剂可使用碳酸钙、陶土、滑石粉等。

增塑剂应选择难挥发和难抽出的品种，可使用聚酯类、液体丁腈橡胶和古马隆树脂等。

为改进胶料的耐老化性能，可配用适当的防老剂，如对苯二胺类和石蜡等。

羧基丁腈橡胶也可与聚氯乙烯或酚醛树脂并用，以改进其加工性能和物理性能。

羧基丁腈橡胶应用配方举例如表7-90。

表7-90 羧基丁腈橡胶配方

配 方	耐 油 鞋 底	耐 油 胶 管
羧基丁腈橡胶(Hycar 1072)	100.0	100.0
硬 脂 酸	1.0	1.0
硫 黄	2	1.5
氧 化 锌	5	5
石 蜡	1	2
促进剂MBTS	1.5	—
促进剂TS	—	0.4
古马隆树脂	7	—
快压出炭黑(FEF)	—	10
硬质陶土	50	—
水合二氧化硅	30	—
液体丁腈橡胶(Hycar 2007)	5	—
N,N'-二辛基对苯二胺(UOP-88)	—	2
合 计	202.5	121.9
特 点	耐油、耐臭氧、耐磨、耐屈挠、弹性好	耐油、耐臭氧

## 二、部分交联型丁腈橡胶

这种橡胶是丙烯腈、丁二烯和二乙烯基苯的三元共聚物。由于引进第三单体产生部分交联，故加工性较好，但物理性能较差，只宜作加工助剂使用。当这种橡胶以20~30%的比例并用于通用型丁腈橡胶中时，可大大改善胶料压延、压出性能，而且包辊性好，胶片表面光滑，收缩小，半成品尺寸稳定，压出速度快；当以50%并用时，则压出速度可提高1倍，口型膨胀减少75%，压延收缩率也降低50%，但拉伸强度却下降30%，因此最高用量不得超过50%。

部分交联型丁腈橡胶还常和极性树脂并用，以改进树脂的性能，是一种有效的非挥发性、非迁移性、非抽出性高分子增塑剂。当将其用于树脂时，则使树脂具有类似橡胶的触感，耐冲击性提高，降低温度对成型流动性的影响，特别是可防止高温急剧软化。

要求树脂具有上述特征的制品有板材、薄膜、人造革、垫圈、树脂管、电线、树脂砖等。另外与汽车有关的重要用途是作挡泥板，常采用聚氯乙烯/ABS树脂/部分交联丁腈橡胶三元共混体系，由于并用了部分交联丁腈橡胶，提高了制品的屈挠性、耐寒性和耐冲击性，防止真空成型时出现塌瘪，降低热收缩性等，防止因增塑剂迁移、抽出而加速挡泥板的老化。

部分交联型丁腈橡胶的另一个特点是在用直接蒸汽硫化时，可防止制品产生下垂变形，这一特征是其它丁腈橡胶所不具备的。

根据丙烯腈含量和门尼粘度的不同，部分交联丁腈橡胶也有不同的品种，一般以高门尼者居多。国外生产的部分交联型丁腈橡胶见表7-91。

表7-91 部分交联型丁腈橡胶

商 品 名	丙烯腈含量	相对密度	防 老 剂	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	聚合方法
Butacril HT 289	中高	0.98	非污染性	—	热聚合
Chemigum N-8	32	0.98	非污染性	90	热聚合
Chemigum N-608	中高	0.99	微污染性	70~90	冷聚合
Hycar 1042×82	中高	0.98	非污染性	75~95	冷聚合
Polysar Krynac 804	34	0.98	非污染性	60	冷聚合
Polysar Krynac 808 ①	34	0.98	非污染性	100	冷聚合
Polysar Krynac 809	34	0.98	非污染性	55	冷聚合
Parcrlil 2806	中高	0.98	非污染性	55	热聚合
Parcrlil 2810	中	0.98	非污染性	90	热聚合
Tylac 10×106	中	0.99	非污染性	35~55	—

①Polysar Krynac808适合于和ABS、PVC等树脂并用（非硫化制品），高温色泽稳定性好。809加工性优越。

### 三、耐热丁腈橡胶

近年来，由于日益强化对汽车排气和噪声的限制，使得发动机内的温度随之上升。例如在通常行驶状态下发动机油的温度为90~120℃，最高可达120~130℃。同时为了减少汽车的维修费用，则要求延长汽车配件的使用寿命。这样对橡胶就提出了改进耐热性的要求。对丁腈橡胶来说，因其加工性好、耐油性优异及价格低廉，更进一步希望提高耐热性。

提高丁腈橡胶耐热性的方法可归纳为如下几种。

(1)在配方上通过选择耐热硫化体系、填充剂和增塑剂，来提高耐热性。

(2)通过和耐热聚合物并用，如与氯化丁基橡胶或三元乙丙橡胶并用，提高耐热性。

表7-92 耐热丁腈橡胶 (T482, T483) 的典型性能

指 标	耐 热 丁 腈 橡 胶		通 用 丁 腈 橡 胶	
	T482	T483	N230S	N220S
丙烯腈含量, %	35	40	35	40
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	43	48	56	56
乙醇抽出量, %	4.5	3.2	1.6	1.4
常态物理性能				
100%定伸应力, MPa	3.0	3.4	3.0	3.6
拉伸强度, MPa	20.8	22.0	21.6	24.2
伸 长 率, %	425	445	395	420
硬度 (JIS-A)	66	70	65	70
耐热性: 130°C×168h(试管老化)				
拉伸强度变化率, %	+11	+11	-60	-48
伸长变化率, %	-40	-42	-82	-76
硬度变化 (JIS A)	+12	+9	+15	+11
抽出后的耐热性: JIS 3号油 (120°C×168h) + 试管老化 (130°C×96h)				
拉伸强度变化率, %	-17	-2	-66	-56
伸长变化率, %	-34	-30	-72	-73
硬度变化	-5	+2	-6	+1

注: 配方为丁腈橡胶100, 氧化锌5, 硬脂酸1, 己二酸二(丁氧基-乙氧基乙基)酯5, 半补强炭黑25, 快压出炉黑25, 硫黄0.5, 促进剂TT2.0, 促进剂CZ1.5。

(3) 通过防老剂并用或使防老剂非抽出化, 来提高耐热性。

(4) 改变丁腈橡胶结构, 即通过丙烯腈、丁二烯与第三单体共聚, 来提高耐热性。

为了使防老剂不被抽出, 可采取下列方法: (1) 聚合性防老剂与丙烯腈、丁二烯共聚; (2) 使用高分子防老剂; (3) 防老剂与丁腈橡胶进行加成反应等。基于这些考虑而开发的耐热丁腈橡胶有 JSR NBR T482 和 483, 它们的性能与通用型丁腈橡胶对比见表 7-92。

将丁二烯、丙烯腈与第三单体 (丙烯酸酯) 共聚, 制得耐热丁腈橡胶 (JSR NBR S484), 它和通用型丁腈橡胶一样, 加工性好, 可用硫黄、过氧化物等硫化。S484 的性质见表 7-93。采用金属氧化物 (如  $MgO$  用量 6 份) - 过氧化物 (如过氧化二异丙苯 DCP, 用量 2.6 份) 体系硫化的 S484 胶料, 其耐热寿命 (按伸长率仍保持 100% 的时间计算) 约为通用型丁腈橡胶的 2 ~ 3 倍, 是丁腈橡胶与丙烯酸酯橡胶之间的耐热性弹性体。

表 7-93 耐热丁腈橡胶 (JSR NBR S484) 的基本性质

丙烯腈含量, %	27	相对密度	0.99
门尼粘度 ( $ML_{1+4}$ , 100°C)	60	灰分, %	1.0 以下
特性粘度 ( $\eta$ ) <sup>30°C</sup> 甲乙酮	1.09	防老剂	微污染性
玻璃化温度 $T_g$ , °C	-33	外观	淡黄色固体

#### 四、耐溶剂龟裂扩展性丁腈橡胶

近年来为了防止铅公害, 对汽油进行了无铅化处理, 使汽油的辛烷值提高, 从而增加了汽油中芳香烃成分的用量。随着汽油中芳香烃的增加, 对燃料系统橡胶配件的耐油性要求也发生了若干变化。即在原来要求的体积变化率及溶胀后强度降低、伸长降低等之外, 又增加了耐溶剂龟裂扩展性。

所谓溶剂龟裂扩展性, 就是塑料中常说的溶剂裂口现象。橡胶在接触溶剂的情况下, 于空气中被低度拉伸 (未扯断) 时, 就会发生因龟裂扩展而导致断裂的现象。根据中岛等人的研究认为: (1) 丁腈橡胶的龟裂扩展是在超过一定伸长率时发生的现象; (2) 龟裂扩展速度随溶剂中芳香族成分的增加而迅速增大; (3) 硫化胶的交联密度愈高, 龟裂扩展速度愈快;

(4) 通过使用炭黑等填充剂对橡胶补强, 可降低龟裂扩展速度。由此可见, 丁腈橡胶的龟裂扩展性受溶剂组成、交联状态、填充剂的种类和用量等多种因素的影响, 单从配方方面着手, 很难获得满意的效果, 因此必须从聚合物改性方面进行研究。

研究结果发现, 若使丁腈橡胶的分子量分布在低分子量侧也具有峰值, 即呈现双峰分布 (见图 7-11), 可大大改进耐溶剂龟裂扩展性, 但压缩永久变形较大。为此研制出耐溶剂龟裂扩展性丁腈橡胶 (如 JSR NBR

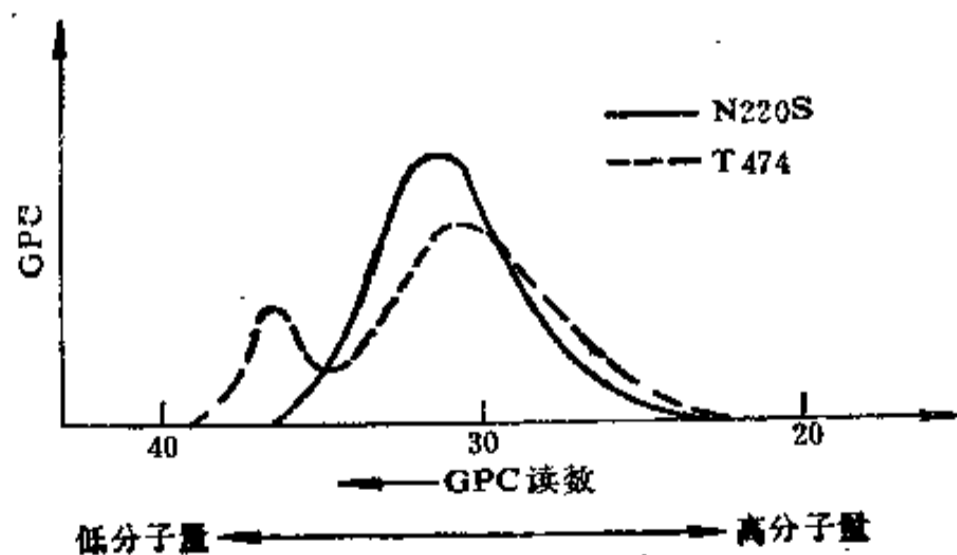


图 7-11 耐溶剂龟裂扩展性丁腈橡胶 (T474) 的分子量分布 (采用凝胶渗透色谱法 GPC 测定)

T474)，其主要特点如下（以T474为例）。

- (1) 耐油、耐溶剂性良好，特别是在高芳香性溶剂中，耐龟裂扩展性及耐溶胀性优良。
- (2) 耐寒性比高丙烯腈含量丁腈橡胶好，耐油性和耐寒性取得了良好平衡。
- (3) 存在低定伸、低硬度、高伸长的倾向，耐屈挠性良好。
- (4) 可进行高填充，以降低成本。

改进丁腈橡胶的耐溶剂龟裂扩展性，除上述使分子量分布双峰化之外，还可采取在丁腈橡胶中掺用聚氯乙烯的方法。

### 五、耐透气性丁腈橡胶

耐透气性是胶管的重要性能之一。在汽车用胶管中，对耐透气性要求最严的是车辆冷却系统用胶管。该冷却系统的致冷剂主要是氟里昂-12。氟里昂气体透过速度与丁腈橡胶玻璃化温度的关系如图7-12所示，两者呈直线关系。

汽车冷却器胶管的使用条件十分苛刻，环境温度从 $-30^{\circ}\text{C}$ 的低温到 $100^{\circ}\text{C}$ 以上的高温，胶管承受 $3.0\text{MPa}$ 以上的内压，而且还经常受到动态作用。因此对胶管除要求耐透气性外，还要求耐寒性、耐热性和在较宽温度范围内的良好密封性，以及耐动态疲劳性。丁腈橡胶的物理机械性能良好，经适当改进后可以适应这种用途。为此而研制出一种综合性能较好的丁腈橡胶，如JSRN222L，该胶的丙烯腈含量为43%，门尼粘度（ $\text{ML}_{1+4}$ ， $100^{\circ}\text{C}$ ）为45，其典型性能见表7-94。

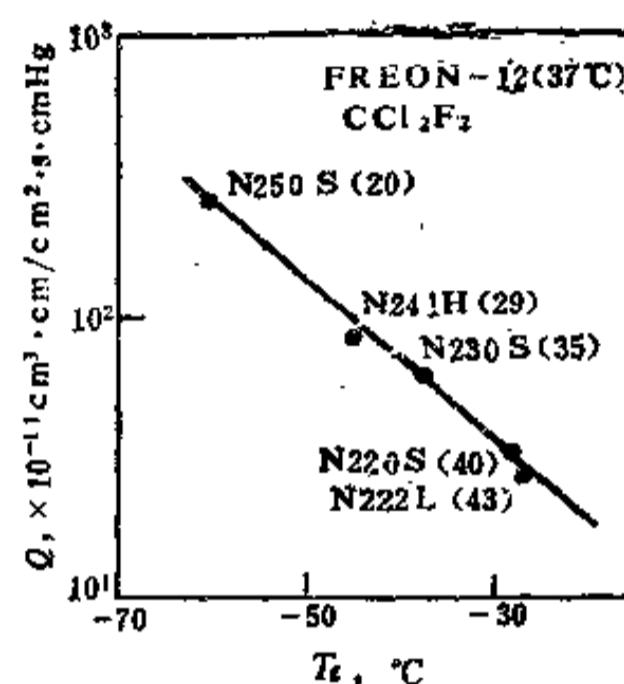


图7-12 氟里昂气体透过速度 $Q$ 与丁腈橡胶玻璃化温度 $T_g$ 的关系

配方：丁腈橡胶（JSRNBR）100，氧化锌5，硬脂酸2，中粒子热裂法炭黑125，增塑剂（ブルカノール88号）20，防老剂4010NA0.5，促进剂CZ1.5，促进剂TS0.3，硫黄1.25  
（ ）为结合AN量

表7-94 耐透气性丁腈橡胶（JSR N222L）的典型性能

焦烧特性	门尼粘度（ $\text{ML}_{1+4}$ ， $100^{\circ}\text{C}$ ）	50
	门尼焦烧（ $\text{ML}$ ， $125^{\circ}\text{C}$ ）	
	最低粘度 $V_m$	26
	焦烧时间 $t_{\Delta 1}$ ，min	1.08
	硫化时间 $t_{\Delta 30}$ ，min	3.17
硫化胶常态物理机械性能	平板硫化： $155^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$	
	200%定伸应力，MPa	6.9
	拉伸强度，MPa	19.5
	伸长率，%	480
	硬度（JISA）	69
	撕裂强度（JIS-B），MPa	4.0
	永久伸长率，%	3.5
	回弹率，（JIS）%	19
	压缩永久变形（ $120^{\circ}\text{C} \times 70\text{h}$ ），%	27
	脆性温度， $^{\circ}\text{C}$	-19

耐热试验	(120°C × 70h, 试管老化法)	
	200%定伸应力变化率, %	+ 82
	拉伸强度变化率, %	- 1
	伸长变化率, %	- 35
	硬度变化 (JISA)	+ 2
耐油试验	(120°C × 70h, ASTM 8号油)	
	200%定伸应力变化率, %	+ 40
	拉伸强度变化率, %	- 20
	伸长变化率, %	- 37
	硬度变化 (JISA)	- 6
	体积变化率, %	+ 3.9
	(40°C × 48h, Fuel B)	
	体积变化率, %	+ 23.0

注: 配方为丁腈橡胶 (JSR N222L) 100, 氧化锌 6, 硬脂酸 1, 半补强炭黑 50, 增塑剂 DOP 5, 促进剂 CZ1.5, 促进剂 TT2, 硫磺 0.5, 硫化条件为 155°C × 20min。

## 六、粉末丁腈橡胶

丁腈橡胶通常以固体片状提供, 当用量较少时, 需要进行剪切、破碎、称量, 相当费事, 为此出现了配料方便的粉末状橡胶。该胶称量容易, 和树脂的混合性好, 混炼时间短, 对溶剂的溶解速度快, 适于连续化操作。特别是对压出制品具有很大的实用价值, 如混用 15~20% 的粉末丁腈橡胶, 能使压出、压延制品表面光滑。

粉末丁腈橡胶主要用来与酚醛树脂、聚氯乙烯树脂共混制造制动带、刹车片、挡泥板; 与 ABS 树脂、乙烯-乙酸乙酯并用, 对树脂进行改性; 和石棉混合用作密封材料或胶粘剂等。这些用途都是量少而种类繁多, 为此也相应生产了很多牌号的粉末橡胶。如日本合成橡胶公司除生产 PN30A、PN20HA 之外, 还有 JSR T471、T472 等。

## 七、颗粒丁腈橡胶

该种丁腈橡胶呈颗粒状态, 能够直接溶于甲乙酮等溶剂, 可显著缩短溶解时间, 特别适于制造胶粘剂。美国 Goodrich 公司生产的颗粒丁腈橡胶见表 7-95。

表 7-95 颗粒丁腈橡胶

型 号	丙烯腈含量	门尼粘度	耐油性	用 途
Hycar 1431	高	80	极 好	胶浆、胶粘剂, 与聚氯乙烯并用, 颗粒尺寸 9.525mm (3/8in), 外敷可溶性聚氯乙烯树脂
Hycar 1441	高	80	极 好	胶粘剂、胶浆, 颗粒尺寸 6.35mm (1/4in), 外敷可溶性聚氯乙烯树脂
Hycar 1432	中高	80	很 好	颗粒尺寸 9.525mm (3/8in), 其余同 1441
Hycar 1442	中高	80	很 好	胶粘剂、胶浆, 颗粒尺寸 6.35mm (1/4in), 外敷矿质填料
Hycar 1452	中高	55	很 好	胶粘剂、胶浆, 所得胶浆粘度低, 供制热熔性胶粘剂使用
Hycar 1472	中高	45	很 好	胶粘剂、涂料, 或与树脂并用, 做篷布涂层

## 八、含增塑剂丁腈橡胶

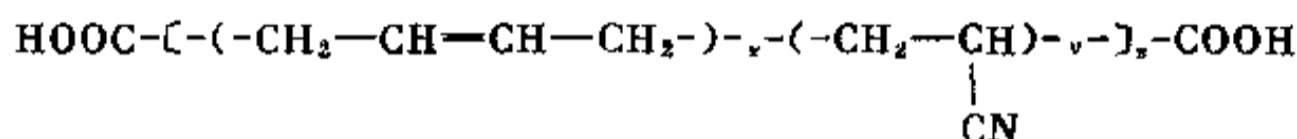
这是为提高混炼效率，和充油丁苯橡胶等按同样目的进行设计制造的。含增塑剂丁腈橡胶的分子量特别高，加入增塑剂降低其门尼粘度，使之便于加工。如日本合成橡胶公司生产的JSR N211SL是含有50份增塑剂DOP的超高分子量丁腈橡胶。

对一般丁腈橡胶来说，增塑剂用量较多的配方混炼非常困难，但若采用含增塑剂丁腈橡胶（如N211 SL）则混炼比较容易，从而可提高混炼效率。另外，尽管N211SL的门尼粘度较低，但其胶料的流动下垂现象较少，压延加工性好。主要用于制造低硬度耐油胶辊、高填充耐油胶管，还可与树脂并用，或作为一般丁腈橡胶胶料的增塑剂母炼胶使用等。

## 九、液体丁腈橡胶

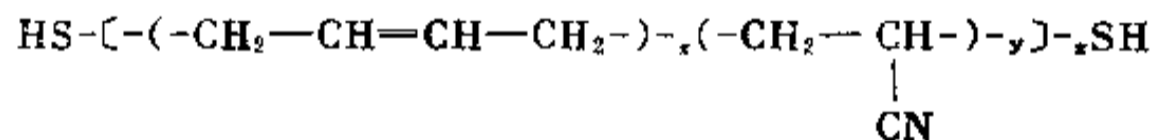
液体丁腈橡胶有两种类型，一类是低分子量（600~7000）的丁二烯和丙烯腈共聚物，另一类是含有端基的低分子量液体丁腈橡胶。后者根据所含端基的不同，又分为含羧基和含硫醇基的两种。

含羧端基的液体丁腈橡胶分子式如下：



式中  $x=5$ ； $y=1$ ； $z=10$ 。该胶的分子量为3270，丙烯腈含量为19.4%。所用硫化剂有环氧树脂与一元胺、缩聚树脂与氧化锌、偶氮亚胺及碳二亚胺等。这种橡胶适于作胶粘剂或改性树脂。

含硫醇端基的液体丁腈橡胶分子式为：



式中  $x=3$ ， $y=1$ ， $z=7$ 。该胶的分子量为1700，丙烯腈含量为24.0%。所用硫化剂有环氧树脂与聚酰胺、二氧化铅和过氧化锌、叔丁基过氧化苯甲酰及氯化铁、异氰酸酯等。这种丁腈橡胶主要用作浇注制品及胶粘剂等。

两种液体丁腈橡胶的物理机械性能如下：

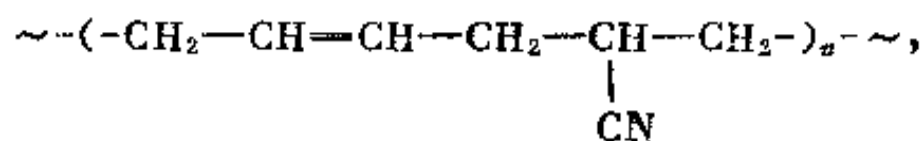
	拉伸强度, MPa	伸 长 率, %
羧端基液体丁腈橡胶	10.9	400
硫醇端基液体丁腈橡胶	8.0	290

液体丁腈橡胶主要用途是作固体丁腈橡胶的增塑剂。它和任何丁腈橡胶都能完全互溶，用量不受限制。在用于耐油制品中，这种增塑剂不会被油抽出而影响制品性能。另外它还可和树脂并用，对树脂进行改性。也可用来配制胶粘剂等。

## 十、交替丁腈橡胶

交替丁腈橡胶是丙烯腈-丁二烯交替共聚橡胶(acrylonitrile-butadiene alternating copolymer rubber) 的简称，英文缩写为BN，俄文缩写为CKH-A。由丙烯腈和丁二烯在  $\text{AlR}_3$ -

$\text{AlCl}_3\text{-VOCl}_3$  催化体系存在下, 于  $0^\circ\text{C}$  下经悬浮聚合而成, 其结构式为:



聚合物分子链由丁二烯和丙烯腈交替排列而成。每个单元链节有六个碳原子和一个侧腈基。丙烯腈含量为48~49%。单体链节交替度达96~98%。几乎全部丁二烯链节(97~100%)呈反式-1,4构型。

### (一)特性

与乳聚丁腈橡胶相比, 丁腈交替共聚橡胶链节序列规整, 微观结构均一, 平均组成恒定, 无丙烯腈微嵌段, 无凝胶, 可完全溶解于甲乙酮和二甲基甲酰胺。

交替丁腈橡胶的玻璃化温度为  $-15^\circ\text{C}$ , 耐寒性较好。该胶能拉伸结晶, 耐油性优异, 机械强度好, 包括蠕变、强伸和耐油性能在内的综合性能优于乳聚超高丙烯腈丁腈橡胶。同时由于它不含凝胶, 加工性好, 不需特殊塑炼, 在开炼机上易于加工。

### (二)硫化胶性能

交替丁腈橡胶纯胶料和炭黑胶料的强度优于普通丁腈橡胶, 接近天然橡胶。纯胶硫化胶应力-应变曲线如图7-13所示。可见, 交替丁腈橡胶由于结构规整, 拉伸结晶, 其拉伸强度和扯断伸长率大大高于超高丙烯腈丁腈橡胶。炭黑胶料的应力-应变曲线与之相似。

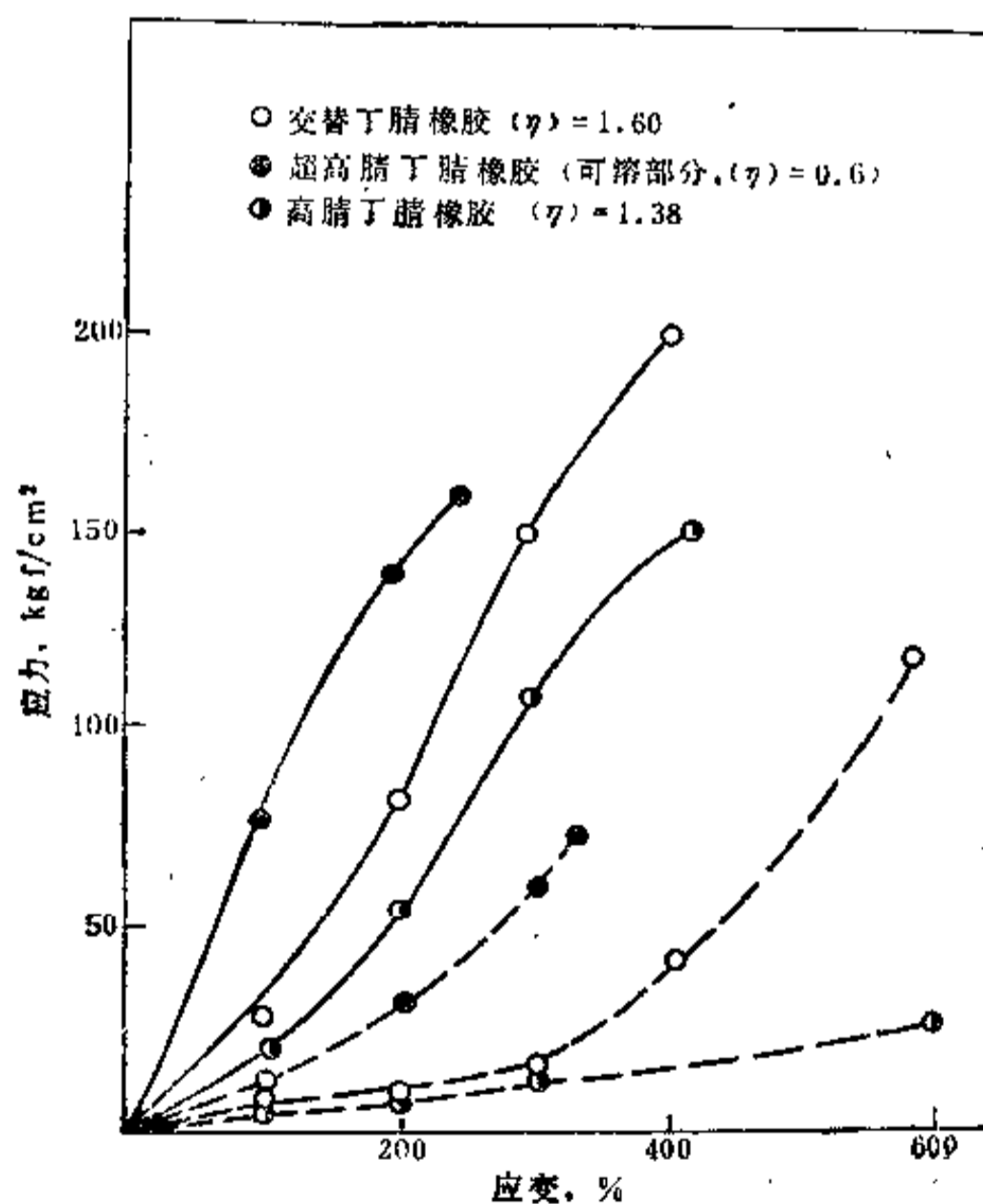


图7-13 应力-应变曲线

——纯胶胶料  
 ----炭黑胶料  
 (1kgf/cm<sup>2</sup> = 0.0980665MPa)

常温下的回弹性介于超高丙烯腈丁腈橡胶与高丙烯腈丁腈橡胶之间,如图7-14所示,随温度的升高回弹性增大。

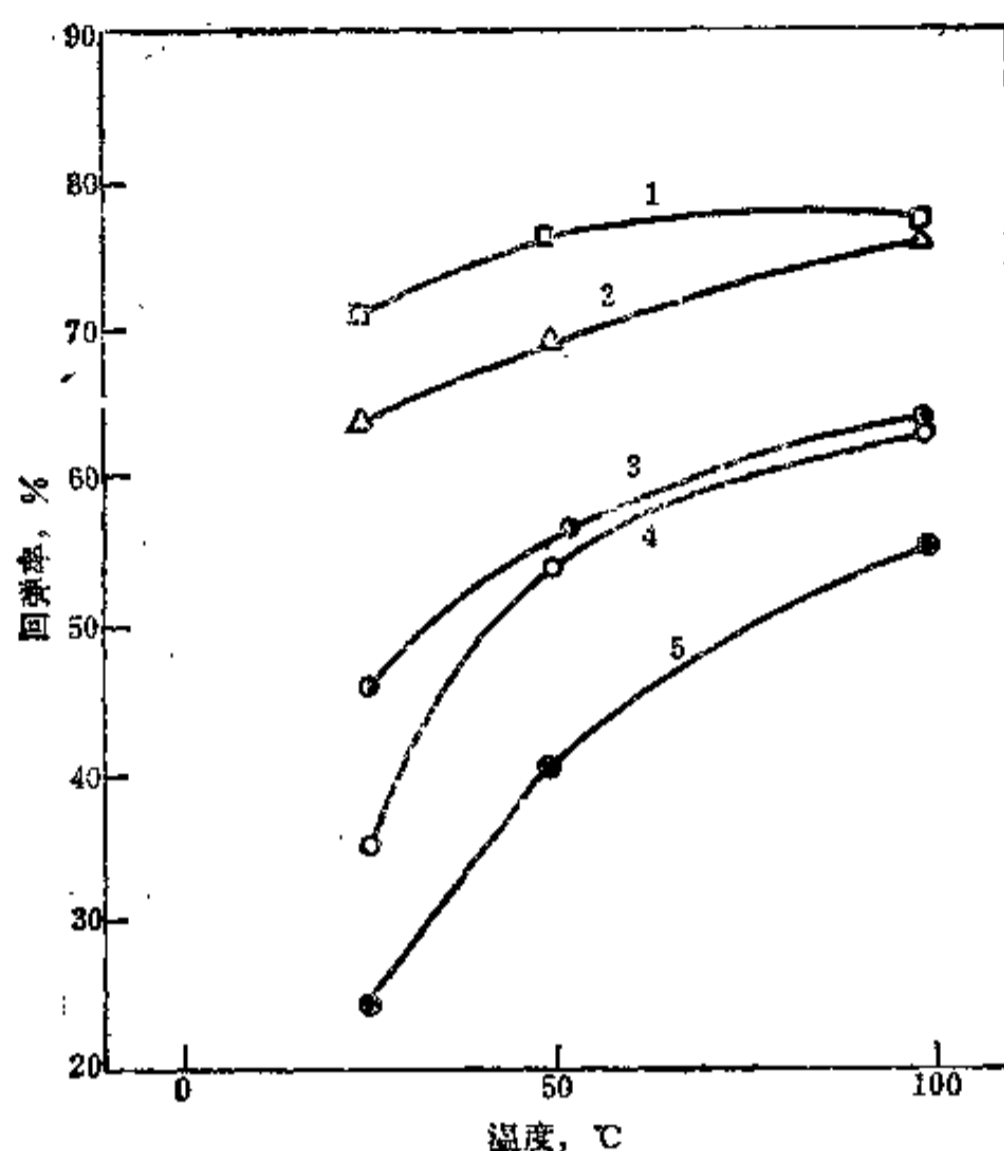


图7-14 回弹性与温度的关系

聚合物: 1.NR; 2.SBR1500; 3.高腈丁腈橡胶; 4.交替丁腈橡胶; 5.超高腈丁腈橡胶

常温下的割口增长速度低于超高丙烯腈丁腈橡胶,大致与天然橡胶相同,70℃下的割口增长速度也如此,如图7-15所示。

耐油性能优异,实际上与超高丙烯腈含量丁腈橡胶相同,见表7-96。

表7-96 几种橡胶的耐油性耐对比

橡胶 指标	丁苯橡胶 SBR	氯丁橡胶 CR	高丙烯腈 丁腈橡胶 HNBR	均聚氯醚 橡胶 CHR	共聚氯醚 橡胶 CHC	氯磺化 聚乙烯 CSM	交替丁腈 橡胶 BN	聚硫橡胶 Thiokol
ASTM 1号油 指数①	3460	2760	100	—	—	—	—	—
$\Delta V\%$ ②	38.1	30.6	1.1	—	—	—	—	—
ASTM 3号油 指数	2600	920	100	57	48	637	23	—
$\Delta V\%$	353.6	125.1	13.6	7.8	6.5	86.6	3.1	—
苯 指数	169.5	131.3	100	123	136	166.5	66	—
$\Delta V\%$	313.6	342.9	185.0	227.6	251.6	308.0	122.1	—
汽油 指数	—	421	100	36	33	326	23	24
$\Delta V\%$	—	76.2	18.1	6.5	6	59	4.2	4.3

①表示体积溶胀与高丙烯腈丁腈橡胶的对比值。

② $\Delta V\%$ 表示体积溶胀率。

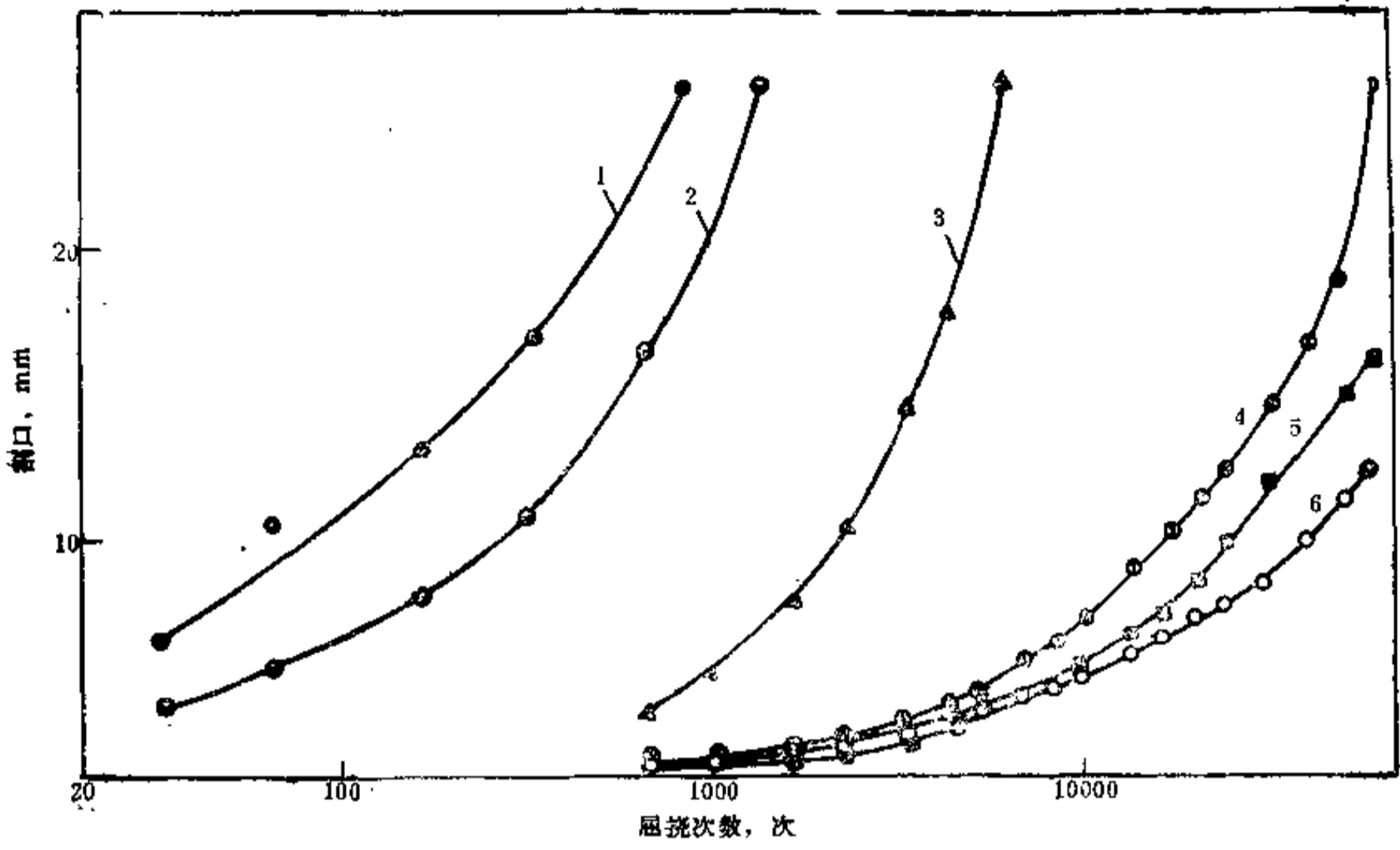


图7-15 割口增长速度

聚合物	炭黑用量, 份	100%定伸应力, kgf/cm <sup>2</sup>
1.超高腈丁腈橡胶	50	73
2.超高腈丁腈橡胶	30	47
3.SBR 1500	50	23
4.高腈丁腈橡胶	50	23
5.NR	50	18
6.交替丁腈橡胶	50	32

(1kgf/cm<sup>2</sup> = 0.0980665MPa)

用蠕变-撕裂试验法对交替丁腈橡胶蠕变、撕裂和耐油综合性能的测定结果表明, 其撕裂强度比超高丙烯腈丁腈橡胶高300倍, 比高丙烯腈丁腈橡胶高240倍, 如图7-16所示, 这是由于交替丁腈橡胶耐油性能优异和拉伸结晶之故。

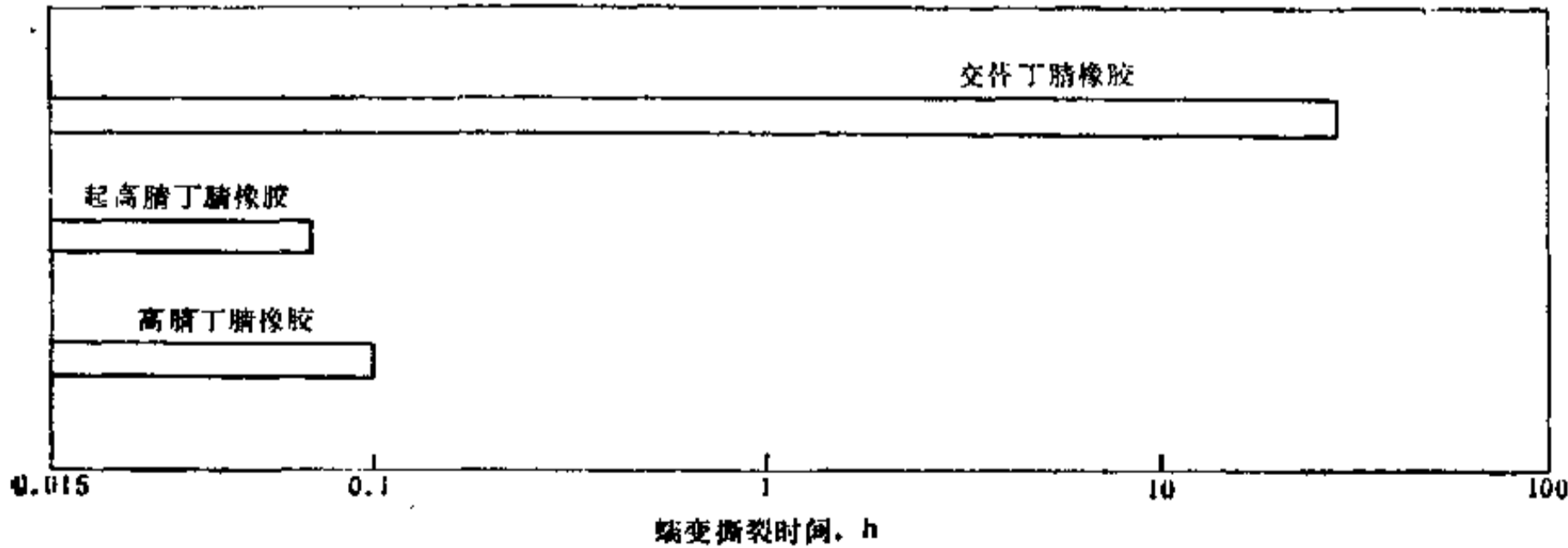


图7-16 蠕变撕裂性能

交替丁腈硫化胶与普通丁腈硫化胶的性能对比见表7-97所示。

交替丁腈橡胶的纯胶和炭黑胶料硫化胶的性能及其与乳聚丁腈橡胶的性能对比见表7-98。

### (三)用途

交替丁腈橡胶是一种优异的耐油橡胶。因此,其用途与丁腈橡胶,特别是与高丙烯腈或超高丙烯腈丁腈橡胶大致相同,在某些方面还可取代丙烯酸酯橡胶。主要用途是耐油胶管、耐油衬里和垫圈、耐油膜片、耐油胶辊,耐油吸震器表盖及各种耐油杂件等。

表7-97 交替丁腈硫化胶与普通丁腈硫化胶性能对比

指 标	交 替 丁 腈 橡 胶		乳 聚 丁 腈 橡 胶	
	60	90	60	90
硫化时间, min				
常温下				
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.2(43)	4.2(43)	10.3(105)	11.2(114)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	23.2(237)	23.8(243)	19.0(194)	20.1(205)
伸长率, %	400	400	210	200
硬度 (JIS)	73	74	86	85
110°C下				
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	5.7(58)	—	4.9(50)	—
伸长率, %	340	—	210	—
在ASTM 2号油中浸泡48h				
常温, 重量变化, %	12	12	12	12
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	14.2(147)	15.0(153)	9.5(97)	11.0(112)
伸长率, %	300	200	150	160

表7-98 交替丁腈橡胶填充和未填充硫化胶的性能

指 标	交 替 丁 腈 橡 胶			乳 聚 丁 腈 橡 胶	
	样 品 1	样 品 2	样 品 3	CKH-50	CKH-40M
	纯			胶	
拉伸强度, MPa	22.3	—	25.5	28.0	5.1
扯断伸长率, %	607	—	595	500	670
永久伸长率, %	10	—	10	40	23
硬度 (邵尔A)	54	—	56	72	52
回弹率, %					
20°C	14	—	15	4	26
100°C	54	—	54	41	53
耐寒系数					
5°C	0.41	—	0.59	0.05	0.64
10°C	—	—	0.17	—	0.51
15°C	—	—	0.06	—	0.14

续表

指 标	交 替 丁 腈 橡 胶			乳 聚 丁 腈 橡 胶	
	样 品 1	样 品 2	样 品 3	CKH-50	CKH-40M
炭黑胶料硫化胶 (45份炭黑 $\Gamma$ -100)					
拉伸强度, MPa	30.4	27.3	32.7	24.0	31.6
扯断伸长率, %	410	315	520	350	630
永久伸长率, %	14	15	21	32	29
硬度 (邵尔A)	76	75	77	89	72
回弹率, %					
20°C	8	9	9	6	16
100°C	39	42	41	32	48
撕裂强度, kN/m					
20°C	—	—	83	97	69
100°C	—	—	55	49	49
热老化系数 (100°C, 3天)					
按拉伸强度计	10	—	1.06	0.96	1.04
按扯断伸长率计	0.68	—	1.07	0.68	0.60
耐寒系数 (-5°C下)	0.18	0.18	0.25	0.08	0.36
溶胀率 (24h), %					
在汽油-苯混合物 (3:1) 中	5.7	—	7.2	3.5	19.6
在异辛烷-甲苯混合物 (70:30) 中	4.3	—	5.1	2.3	14.6

#### (四) 经济评价

对年产0.3万吨和1.0万吨交替丁腈橡胶装置的经济评价认为, 交替丁腈橡胶比乳聚超高丙烯腈和高丙烯腈丁腈橡胶生产费用高的主要原因, 是催化剂价格昂贵和回收工艺复杂而造成的蒸汽耗量高和投资大。因此, 交替丁腈橡胶的前途取决于高效廉价催化剂的开发和生产工艺的改进, 以及市场需要量应在1.0万吨以上。

### 十一、高饱和丁腈橡胶

高饱和丁腈橡胶 (highly saturated nitrile rubber), 英文缩写为 HSN, 是将冷却乳聚丁腈橡胶粉碎, 溶于适当溶剂, 在贵金属催化剂如钯催化剂存在下, 进行选择加氢而成。加氢反应的关键是控制腈基不氢化, 仅使双键氢化。

氢化丁腈橡胶由腈基、亚甲基链和少量  $C=C$  双键组成。饱和的亚甲基链赋予氢化聚合物优异的橡胶弹性、耐热性、耐老化性、和低温屈挠性, 而腈基赋予耐油性。少量  $C=C$  双键的存在, 使其可用硫黄硫化。

目前, 日本瑞翁公司和联邦德国 Bayer 公司生产高饱和丁腈橡胶。日本瑞翁公司生产三个品级: Zeptol-1020, -2020 和 2010, 氢化度分别为 90%, 95% 和 98%, 拜耳公司生产二个品级: Therban-1707 和 -1907, 二者的区别在于丙烯腈含量不同。加拿大 Polysar 公司正在中试, 积累放大数据, 试产品的商品名称为 Polysar Tornac。

#### (一) 基本性能

高饱和丁腈橡胶的性能取决于氢化度, 换言之, 取决于剩余的未氢化 1,4 链段含量。

丙烯腈含量不同的丁腈橡胶具有不同的玻璃化温度。普通丁腈橡胶的玻璃化温度范围大致为 $-65 \sim -15^{\circ}\text{C}$ ；随氢化度的提高，玻璃化温度范围变窄，大致为 $-45 \sim -15^{\circ}\text{C}$ ，如图7-17所示。

丁腈橡胶为非结晶性橡胶，氢化后成为拉伸结晶性橡胶。

氢化丁腈橡胶，虽然仍含有少量双键，但其氧化稳定性比丁腈橡胶高1000倍。热降解温度（在氮气和空气中）随氢化度的提高而提高，大约比未氢化丁腈橡胶高 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。试验表明，氢化度大于80%，耐热老化性能显著改善，压缩永久变形明显变小，耐臭氧性提高。

根据制品性能的要求，可以选用不同丙烯腈含量的丁腈橡胶和决定其氢化度，从而为扩大丁腈橡胶用途和改善制品性能提供了可能性。

## （二）硫化胶性能

高饱和丁腈橡胶含有少量双键，可用硫黄硫化，也可用过氧化物硫化。硫化速度和硫化要求类似于三元乙丙橡胶。

用硫黄硫化时，可能出现喷霜现象。最好用过氧化物硫化。常用的过氧化物为双叔丁基过氧化二异丙苯。补强填充剂、防老剂以及增塑剂的选择及用量，与丙烯腈含量为40%的丁腈橡胶基本相同，配方举例见表7-99。混炼可用密炼机或开炼机进行。

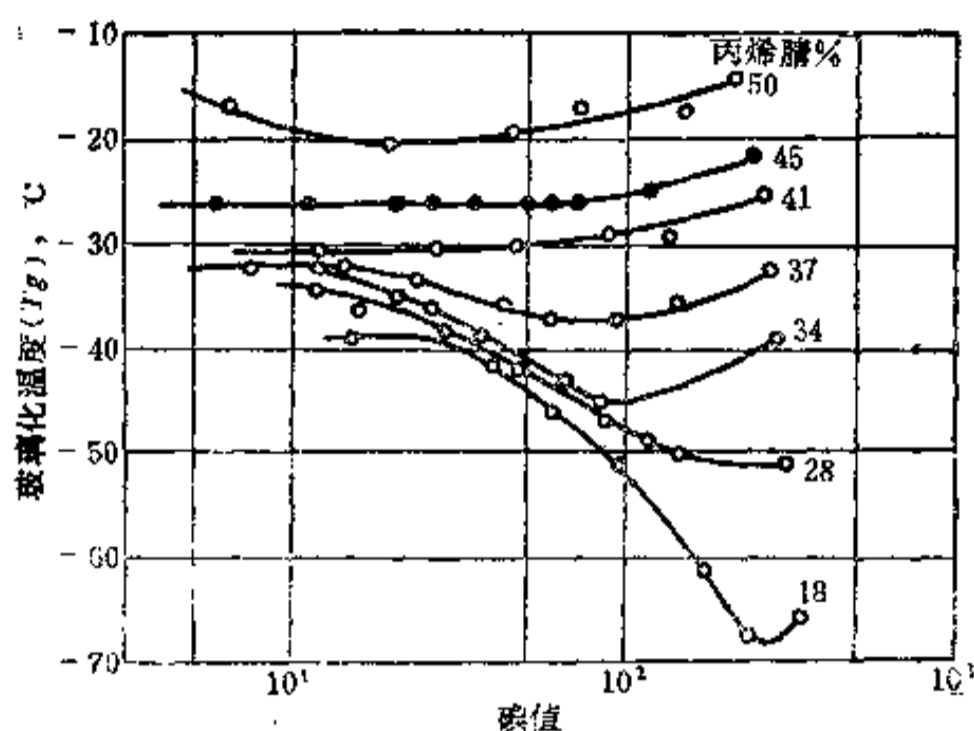


图7-17 氢化度对玻璃化温度的影响

表7-99 胶料配方例

配 方	橡 胶	未氢化丁腈橡胶	氢化丁腈橡胶	配 方	橡 胶	未氢化丁腈橡胶	氢化丁腈橡胶
聚 合 物		100	100	2-硫醇基甲苯咪唑锌		2.0	2.0
硬 脂 酸		1.0	1.0	炭黑 N-550		50.0	50.0
氧 化 锌		5.0	5.0	2,5-二甲基-2,5(二叔丁基过氧)己烷		3.5	10.0
氧 化 镁		10.0	10.0	1,2-聚丁二烯 (G8%) (活性添加剂)		2.6	6.5
取代二苯胺		2.0	2.0				

注：原料丁腈橡胶均含丙烯腈38%，门尼粘度50。

按表7-99所示配方制备的胶料的物理性能见表7-100。可见，随氢化度的提高，胶料的门尼粘度有所增加，强伸性能变化不大，但压缩永久变形却随之增大。

氢化丁腈橡胶的低溫性能见表7-101。耐硫化氢性能见表7-102。

表7-100 胶料的物理性能随硫化度的变化

硫化度, %	0	93	95	97.7	99	99.5
胶料粘度	83	121	117	127	107	120
老化前物理性能硫化(180°C × 16min)						
硬度(邵尔A)	75	78	80	78	79	81
100%定伸应力, MPa	7.6	8.3	9.2	6.8	5.9	7.6
拉伸强度, MPa	20.7	22.1	23.0	22.8	23.4	21.5
扯断伸长率, %	190	220	220	260	270	250
压缩变形硫化(180°C × 31min)						
150°C, 70h, %	18	15	19	22	24	29
在150°C, 老化1000h后性能变化						
硬度(邵尔A)	脆化	+13	+9	+7	+10	+8
拉伸强度, %	脆化	-33	-3	+12	-8	-9
扯断伸长率, %	脆化	-86	-75	-73	-63	-64
在ASTM 3号油中浸泡(150°C, 168h)						
硬度变化(邵尔A)	-1	-9	-6	-11	10	-13
100%定伸应力变化率, %	-	+1	-0	-26	+27	-26
拉伸强度变化率, %	-67	-1	-10	-20	-9	-4
扯断伸长率变化率, %	-61	-14	-16	-12	-26	0
体积变化率, %	+13	+17	+12	+18	+19	+17

表7-101 硫化度对低温性能的影响

硫化度, %	0	93	95	97.7	99	>99.5
格 变 $T_{10}, ^\circ\text{C}$	-21	-28	-25	-24	-26	-24
脆化点, $^\circ\text{C}$	-22	-38	-54	-52	-46	-51
$TR_{10}, ^\circ\text{C}$	-21	-25	-2	-18	-21	-17
玻璃化温度 $T_g, ^\circ\text{C}$	-24	-32	-28	-29	-31	-28

表7-102 硫化度对耐H<sub>2</sub>S性能的影响

硫化度, %	0	93	95	97.7	99	>99.5
条件: H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 20:20:60, 6.9MPa, 175°C, 72h						
液体为正己烷 23.75%, 正辛烷19%, 正癸烷17.5%, 甲苯4.75%, 脱离子水4%						
在液相中的变化, %						
100%定伸应力	脆化	-8	-31	-36	-40	-43
拉伸强度	脆化	-20	-35	-17	-32	-28
扯断伸长率	脆化	-6	-11	-3	-8	+4
在气相中的变化, %						
100%定伸应力	脆化	+7	-15	-48	-27	-48
拉伸强度	脆化	-46	-40	-40	-22	-34
扯断伸长率	脆化	-45	-30	-10	-2	+1

将含丙烯腈34%、门尼粘度( $ML_4$ , 100°C)范围为20~140的几种丁腈橡胶都加氢至氢化度99.5%, 其硫化胶性能在不同温度下的变化见表7-103。

将门尼粘度( $ML_4$ , 100°C)为50, 但丙烯腈含量分别为27、34、38和45%的丁腈橡胶都加氢至氢化度>99.5%, 其硫化胶的低温性能和体积变化见表7-104。

表7-103 门尼粘度对性能的影响

门尼粘度( $ML_4$ , 100°C)	69	77	91	154	176
100%定伸应力(25°C), MPa	4.1	5.2	5.2	5.5	5.8
100%定伸应力(100°C), MPa	2.1	2.6	2.6	2.7	2.7
100%定伸应力(150°C), MPa	2.0	2.4	2.5	2.7	2.9

表7-104 丙烯腈含量对性能的影响

丙烯腈含量, %	27	34	38	45
耐受 $T_{10}$ , °C	-22	-24.5	-24.5	-19
体积变化, %				
在ASTM 3号油中浸泡(150°C, 168h)	40	27	15	8
在ASTM 燃料油C中浸泡(23°C, 168h)	89	70	51	39

总之, 高饱和丁腈硫化胶比氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶具有更优异的耐油性能, 而耐热性能介于氯磺化聚乙烯、氯醚橡胶和三元乙丙橡胶之间, 优于普通丁腈橡胶(约高40°C); 低温性能优于丙烯酸酯橡胶。耐胺性和耐蒸汽性优于氟橡胶, 与三元乙丙橡胶相似; 压缩永久变形性接近乙丙橡胶; 压出性能优于氟橡胶。

### (三)用途

高饱和丁腈橡胶主要用于油气井、汽车工业方面。近年来, 油气井深度越来越深, 井下环境和温度条件日益苛刻。在高温和高压下, 丁腈橡胶和氟橡胶受硫化氢、二氧化碳、甲烷、柴油、蒸汽和酸等的作用很快破坏, 而高饱和丁腈橡胶在上述介质中的综合性能优于丁腈橡胶和氟橡胶。

在汽车工业方面, 由于采用电子控制的喷油器, 要求橡胶配件具有耐氧化汽油性能, 同时还要求耐油系统配件具有良好的强度、伸长率、耐压缩变形、低温屈挠性、耐热性、耐油性等综合性能, 而高饱和丁腈橡胶的上述综合性能优于丁腈橡胶和氯醚橡胶, 适应汽车工业发展的要求。

近年来, SF级发动机润滑油投放市场, 它含有多种添加剂, 如分散剂、防垢剂、抗氧化剂、粘度指数调节剂和超高压添加剂等, 而高饱和丁腈橡胶比丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶和氟橡胶对这些添加剂更稳定。因此, 高饱和丁腈橡胶适于制造汽车汽油和润滑油系统的零件。

在核能工业方面, 核电装置选用硅橡胶、氟橡胶和聚四氟乙烯等制造密封件, 仅仅由于它们的耐热性好。而高饱和丁腈橡胶的耐辐射性能优于上述橡胶, 因而可用于制造核电装置的零部件。

高饱和丁腈橡胶耐化学药品和耐热性以及物理机械性能优良, 而且比含卤高分子材料分

解时污染小，因而可用于制造多种工业制品。

此外，高饱和丁腈橡胶还可与三元乙丙橡胶、氟橡胶和丁腈橡胶并用而制造多种橡胶制品。

## 第八节 应用及再生

丁腈橡胶具有优异的耐油、耐溶剂、耐化学药品以及耐热等性能，因而成为被广泛使用的胶种之一。

### 一、用 途

丁腈橡胶主要用于制造耐油橡胶制品，如接触油类的胶管、胶辊、密封垫圈、贮槽衬里、飞机油箱衬里以及大型油囊等。利用丁腈橡胶的良好耐热性，也可制造运送热物料（140℃以下）的输送带。采取与聚氯乙烯并用，还可制造各种耐燃制品等。总之，丁腈橡胶制品应用广泛，各个工业部门几乎都要使用丁腈橡胶制品（见表7-105）。

表7-105 丁腈橡胶制品在各工业部门的应用

各种工业 应用例	一般工业	汽车工业	航空工业	化学工业	食品工业	机械工业	石油工业	印刷工业	造纸工业	纤维工业	铁路
研磨砥石	○	○	○			○	○		○		
人造革	○	○	○						○		
制动器、扩管器、衬垫	○	○	○			○	○		○		
胶粘剂	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○
布料挂胶及浸胶	○	○	○	○	○	○			○	○	○
浸胶及挂胶纸	○	○	○		○	○	○		○		
输送带	○	○		○	○	○				○	○
隔膜、阀及调节器	○	○	○	○		○	○		○		
电线外包皮	○	○	○	○			○		○		
挠性联轴节	○	○	○	○		○	○		○		
燃料贮槽及除冰器	○		○				○				
垫圈、垫片、密封圈	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
丁腈硬质胶	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
鞋底（鞋底及鞋跟）	○	○	○	○			○		○		○
胶管（冷介质及水）	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
耐压胶管	○	○	○			○	○		○		○
耐油胶管	○	○	○	○		○	○		○		○
家庭及厨房用品	○		○	○	○				○	○	○
工业手套、围裙	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
填条、垫圈		○	○						○		○
坐垫及床材料	○	○	○	○	○				○	○	○
弹簧垫、衬套	○	○	○			○	○		○	○	○
压力板、填塞		○	○			○					○
印刷胶辊、板								○			
工业胶辊	○				○			○		○	
平顶窄胶条	○	○	○	○		○	○		○		○
耐油海绵	○	○	○	○	○	○		○			○
纺织胶辊、围带等										○	
传动带		○	○	○						○	
防震制品	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○

## 二、应用配方举例

应用配方举例见表7-106~表7-111。

表7-106 胶管配方例

配 方	软管外层胶	胶 管	内 层 胶	汽油泵软管	钢丝编织胶管
中高丙烯丁腈橡胶	100	100	100	100	100
氧 化 锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬 脂 酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫 黄	1.5	1.5	1.0	0.2	1.8
半补强炭黑(SRF)	90.0	100.0	40.0	—	80.0
快压出炉黑(FEF)	—	—	30.0	—	—
中粒子热裂法炭黑(MT)	—	—	—	135.0	—
中超耐磨炉黑(ISAF)	—	—	—	—	30.0
活性碳酸钙(カルモス)	—	—	—	40.0	—
增 塑 剂 DOS	15.0	15.0	—	—	—
增 塑 剂 DBP	15.0	15.0	—	—	—
增 塑 剂 DOP	—	—	7.0	—	10.0
聚酯增塑酸(Paraplex G-25)	—	—	10.0	5.0	10.0
液体丁腈橡胶	—	—	—	5.0	—
促 进 剂 DM	1.2	1.2	—	—	1.7
促 进 剂 TS	—	—	0.6	—	—
促 进 剂 TT	—	—	—	1.5	—
硫 化 剂 R	—	—	—	1.5	—
防 老 剂 NBC	0.5	0.5	—	—	—
防 老 剂 4010NA	—	—	—	—	1.5
硫化胶物理性能	150°C×30min	150°C×30min	150°C×30min	165°C×10min	145°C×40min
硬 度 (JIS)	50	56	60	75	79
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	—	—	—	—	112

表7-107 胶带配方例

配 方	输送带覆盖胶	输送带覆盖胶 (艳色)	输送带擦胶	耐燃性传动带
聚氯乙烯/丁腈橡胶(30/70)共混料	100.0	—	100.0	100.0
中高丙烯腈丁腈橡胶	—	100.0	—	—
氧 化 锌	3.0	5.0	5.0	5.0
硬 脂 酸	1.0	1.0	1.0	1.0
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.0
中粒子热裂法炭黑(MT)	40.0	—	—	—
高耐磨炉黑(HAF)	20.0	—	—	—
白 炭 黑	—	60.0	25.0	25.0
氧 化 钛	—	10.0	—	—
氧 化 铈	10.0	—	8.0	10.0
增 塑 剂 TCP	20.0	—	20.0	50.0
增 塑 剂 DOP	—	20.0	—	—

续表

配 方	输送带覆盖胶	输送带覆盖胶 (艳色)	输送带擦胶	耐燃性传动带
液体丁腈橡胶	—	—	10.0	10.0
增 粘 剂	—	—	15.0	—
氯化石蜡 70	—	—	40.0	60.0
促 进 剂 DM	1.5	1.5	0.3	1.5
促 进 剂 TS	0.4	0.5	0.4	0.4
活 性 剂	—	0.5	—	0.3
防 老 剂 4010NA	2.0	—	—	2.0
防 老 剂	—	1.0	1.0	—
防 老 剂 NBC	—	—	—	2.0
微 晶 蜡	—	1.0	—	—
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	78	—	42	—
硫化胶物理性能(165°C × 10min) 硬度 (JIS)	82	65	71	42

表7-108 垫圈、密封制品配方

配 方	垫 圈 A	垫 圈 B	油 封 A	油 封 B	“O”形圈A	“O”形圈B
中高丙烯腈丁腈橡胶	100.0	—	100.0	100.0	100.0	100.0
高丙烯腈丁腈橡胶	—	100.0	—	—	—	—
氧 化 锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬 脂 酸	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	—
硫 黄	—	0.2	0.5	—	0.2	—
半补强炭黑	22.0	20.0	—	—	65.0	10.0
中粒子热裂法炭黑 (MT)	40.0	—	100.0	70.0	20.0	—
快压出炉黑 (FEF)	—	—	25.0	20.0	—	—
表面处理碳酸钙	—	35.0	—	—	—	—
白 炭 黑	—	—	—	—	—	10.0
增 塑 剂 DOP	15.0	—	5.0	5.0	—	—
增 塑 剂 DOS	—	10.0	—	—	15.0	—
聚酯增塑剂 (Paraplex G-25)	15.0	—	5.0	—	—	—
增 塑 剂 TP-90B	—	5.0	—	—	—	—
促 进 剂 TT	2.0	2.0	2.0	3.5	3.0	—
促 进 剂 CZ	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	—
硫 化 剂 R	1.5	—	—	—	—	—
过氧化二异丙苯 (Dicup 40C)	—	—	—	—	—	5.0
防老剂4010NA	1.0	—	2.0	—	—	—
防 老 剂 PBNA	—	—	—	2.0	—	—
防 老 剂 RD	—	—	—	—	1.0	—
古马隆树脂	—	—	—	—	—	10.0
硫化条件	160°C × 10min	155°C × 20min	155°C × 20min	155°C × 45min	145°C × 30min	—
硬度 (JIS)	48	45	74	65	63	—

表7-109 胶辊配方

配 方	A	B	C	D	E	F	G
中高丙烯腈丁腈橡胶	100.0	100.0	100.0	—	100.0	100.0	100.0
高丙烯腈丁腈橡胶	—	—	—	100.0	—	—	—
氧化 锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬 脂 酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫 黄	2.5	2.5	3.5	2.0	2.5	1.5	2.5
白 炭 黑	25.0	20.0	40.0	60.0	55.0	—	—
活性碳酸钙	—	—	—	100.0	—	—	—
硬质陶土	—	—	—	—	150.0	—	—
快压出炉黑(FEF)	—	—	—	—	—	40.0	—
半补强炉黑(SRF)	—	—	—	—	—	65.0	—
中超耐磨炉黑 (ISAF)	—	—	—	—	—	—	90.0
液体古马隆	15.0	20.0	5.0	10.0	—	25.0	—
油 膏	50.0	40.0	—	—	—	20.0	—
液体丁腈橡胶	25.0	20.0	15.0	10.0	10.0	15.0	10.0
增 塑 剂 DOP	40.0	15.0	35.0	15.0	5.0	15.0	—
高芳香油	10.0	—	—	—	—	—	—
促 进 剂 TS	0.6	0.6	0.5	—	0.6	0.6	0.2
促 进 剂 DM	2.0	1.5	1.0	1.5	1.5	—	1.5
促 进 剂 TT	—	—	—	0.5	—	—	—
防 老 剂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
防 老 剂 4010NA	—	—	—	—	—	1.5	2.0
硫化条件	155°C × 30min	155°C × 40min	140°C × 45min	140°C × 45min	165°C × 10min	155°C × 30min	155°C × 30min
硬度 (JIS)	15	30	43	72	89	54	90

表7-110 辊底配方例

配 方	A	B	C	D
中高丙烯腈丁腈橡胶	90.0	60.0	60.0	75.0
高丙烯腈丁腈橡胶	10.0	20.0	—	—
顺丁橡胶	—	40.0	40.0	—
丁苯橡胶 (SBR 1502)	—	—	—	25.0
氧化 锌	5.0	5.0	5.0	5.0
硬 脂 酸	1.0	1.0	1.0	1.0
硫 黄	2.0	1.5	1.5	2.0
白 炭 黑	40.0	70.0	30.0	—
硬质陶土	50.0	—	—	40.0
快压出炉黑 (FEF)	3.0	—	—	—
半补强炉黑 (SRF)	—	—	20.0	—
通用炉黑 (GPF)	—	—	—	50.0
活性碳酸钙 (白艳华CC)	—	—	—	50.0
酚醛树脂	—	20.0	12.0	—
增 塑 剂 DOP	15.0	—	—	15.0
增 塑 剂 DBP	—	8.0	8.0	—
古马隆树脂 (100°C)	5.0	5.0	—	—
液体古马隆	—	—	8.0	20.0

续表

配 方	A	B	C	D
松 脂	—	—	—	5.0
促 进 剂 DM	1.5	1.5	1.0	1.5
促 进 剂 TS	1.5	0.3	1.5	0.3
活 性 剂	0.5	0.5	0.5	1.0
防 老 剂 4010NA	1.0	—	—	—
硫化条件	155°C × 5min	160°C × 15min	160°C × 10min	145°C × 10min
硬 度 (JIS)	75	80	68	66

表7-111 其它工业制品配方例

配 方	制 品	印 刷 胶 版	汽 车 减 震 垫	耐 油 减 震 垫	油 压 系 统 贮 压 隔 膜
中高丙烯腈丁腈橡胶	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
氧 化 锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬 脂 酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫 黄	1.0	1.5	—	—	1.0
快压出炉黑	75.0	35.0	40.0	—	—
细粒子热裂法炭黑	—	—	—	45.0	—
中粒子热裂法炭黑	—	—	10.0	—	—
棕色油膏	10.0	—	—	—	—
液体古马隆	—	—	10.0	—	—
增 塑 剂 DOP	30.0	—	—	—	—
增 塑 剂 DBP	—	—	10.0	—	—
增 塑 剂 DOA	—	—	—	6.0	—
促 进 剂 TS	0.6	0.4	—	0.6	—
促 进 剂 TT	—	—	1.5	—	—
硫 化 剂 R	—	—	1.5	—	—
防 老 剂 NBC	—	1.0	1.0	1.0	—
硫化条件	155°C × 10min	155°C × 45min	155°C × 40min	155°C × 30min	—
硬度(JIS)	52	65	52	54	—

## 三、防止模型污染

近年来,为提高生产效率,实行了高温短时间硫化,因此就发生了模型污染的问题。随着模型的污染而产生次品,以及模型清洗频度增高等,已成为生产中的重大问题,因此有必要研究相应的措施。

模型污染是一种非常复杂的现象,其污染机理目前尚未有统一的概念。现将模型污染的主要原因列于表7-112。模型污染程度与丁腈橡胶丙烯腈含量及门尼粘度的关系见图7-18和图7-19。

由表7-112可见,模型污染的原因很多,很难制定恰当的措施,使用相同丙烯腈含量的丁腈橡胶,有易污染模型的,也有难污染模型的(见图7-20)。

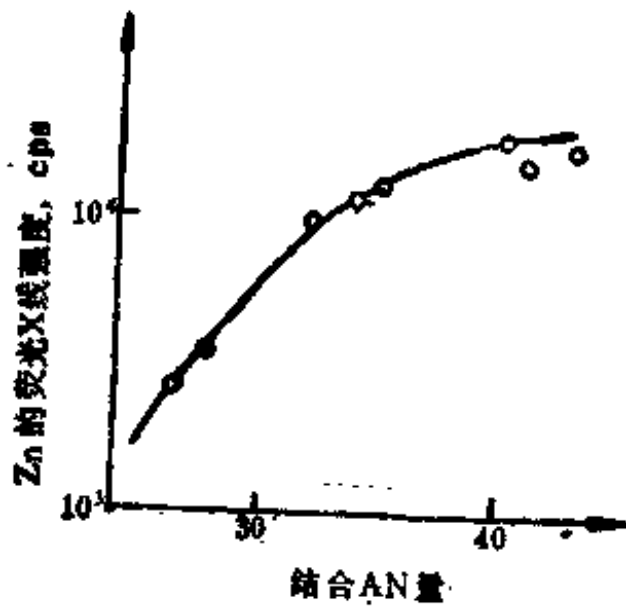


图7-18 模型污染程度与丁腈橡胶丙烯腈(AN)含量的关系  
注: 图中的污染度系指180°C×5min反复硫化50次, 模型表面的荧光X射线强度

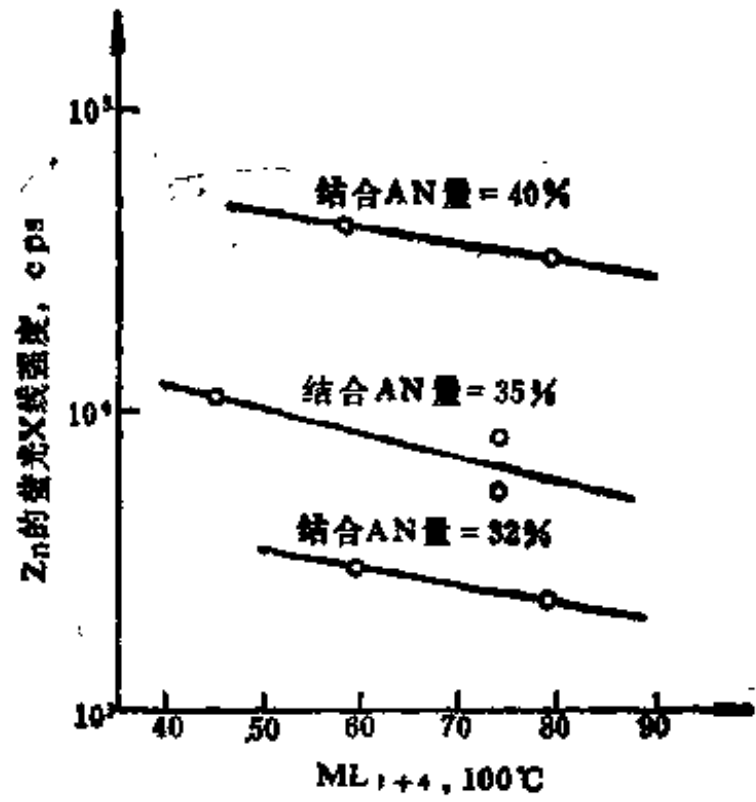
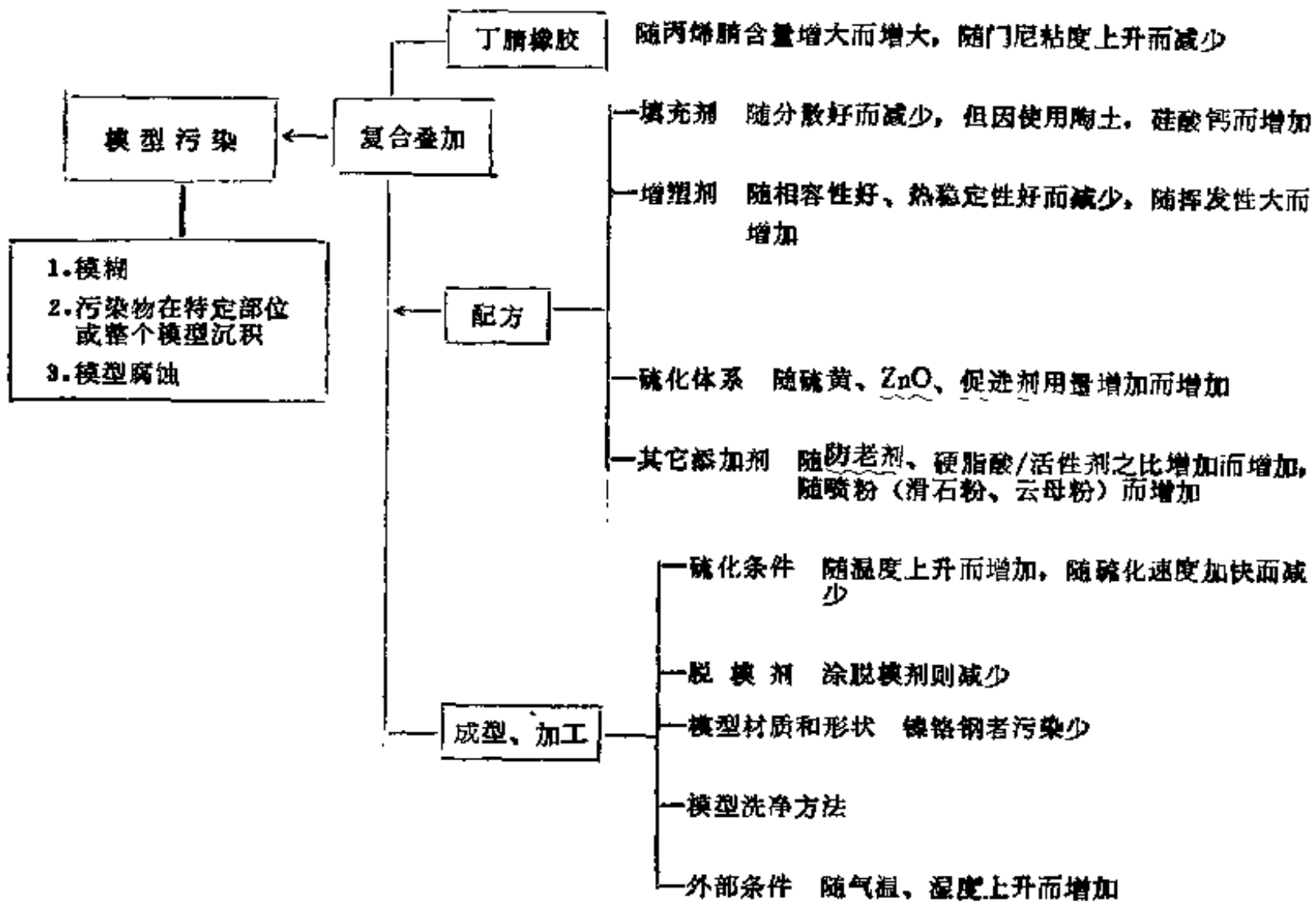


图7-19 模型污染度与丁腈橡胶门尼粘度的关系

表7-112 模型污染的主要原因



注: ~~~为在沉积物中发现的主要物质

五、丁腈橡胶的再生

对丁腈废橡胶进行回收，并再生利用，对节省能源，减少浪费具有重要意义。为此下面介绍一下丁腈橡胶的再生方法。

丁腈橡胶再生常采用水油法，再生软化剂以松焦油、氧化松焦油的效果最好，松焦油成本高，拌油操作困难；氧化松焦油再生胶的可塑性较高，若使用煤焦油，虽再生胶强力较好，但可塑性低。因此在实际生产中，一般都采取软化剂并用。如当氧化松焦油和煤焦油配比为7：3时，所得再生胶不但可塑性较高，而且物理性能也良好，但胶中有颗粒存在，可配入松香改进之。松香用量以5份为宜。

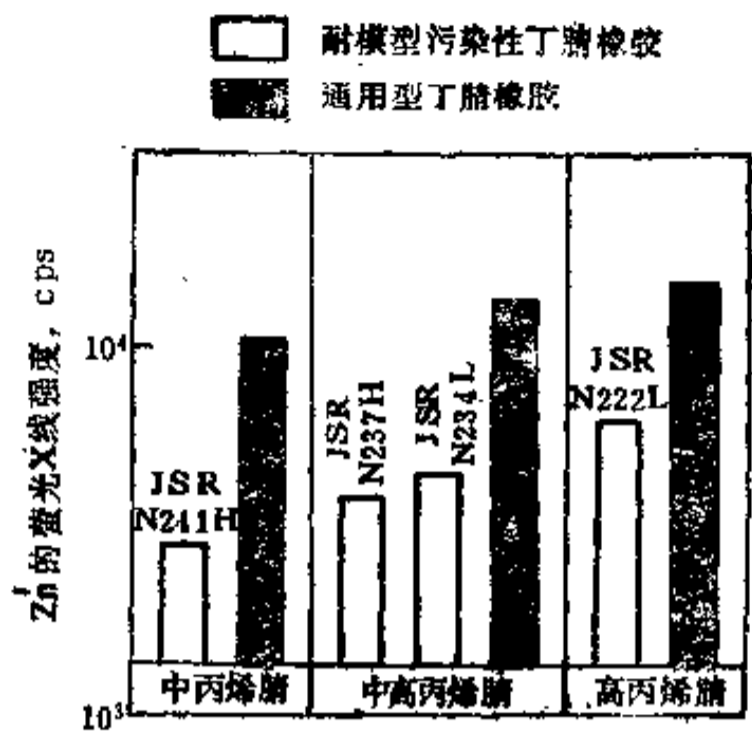


图7-20 不同丁腈橡胶对模型的污染性

丁腈橡胶再生还需要使用活化剂，常用芳烃二硫化物类活化剂，如活化剂6810（间二甲苯二硫化物）、703（二甲苯二硫化物）等。活化剂的用量一般为1.5~2.0份。再生胶配方（重量份）举例如下：

丁腈胶粉	100	松香	5
氧化松焦油	28	活化剂6810	2
煤焦油	12	合计	147

按上述配方进行再生（脱硫）的工艺条件是：温度158~180℃，再生时间以2~3小时为宜。丁腈橡胶再生前后物理性能对比见表7-113。

表7-113 丁腈橡胶再生前后物理性能对比

物理性能 橡 胶	拉伸强度, MPa	伸长率, %	硬度(邵尔A)	永久变形, %
丁腈纯胶硫化胶	11.7	554	51	6
丁腈纯胶再生胶	10.4	372	71	15
丁腈纺织胶圈胶	16.1	729	59	29
丁腈纺织胶圈再生胶	11.9	583	59	24

主要参考文献

〔1〕(日)小室経治等三人编著,“ニトリルゴム”,初版,1~133大成社,1976。  
〔2〕(日)高分子技術研究会,“高性能エラストマーの開発”,初版,167~183,大成社,1979。  
〔3〕(日)日本ゴム協会,“ゴム工便覧”〈新版〉,初版,64~79,日本ゴム協会,1973。  
〔4〕(日)日本ゴム協会,“新ゴム技術入門”〈改訂新版〉,第二版,43~48,日本ゴム協会,1977。  
〔5〕山东化工学院橡胶工艺教研组编译,《丁腈橡胶加工和应用》,434页,石油化学工业出版社,1978年。  
〔6〕北京化工学院等合编,《橡胶加工工艺》,90~91页,化学工业出版社,1982年。

## 第八章 丁基橡胶

### 第一节 概 述

#### 一、发展简史

丁基橡胶 (isobutylene-isoprene rubber, 缩写为IIR) 的开发始于1870年,是用三氟化硼作催化剂,使异丁烯于室温下进行反应制得低分子量的均聚物。1931年, Otto 和 Muller-Cunradi 用路易斯酸 (如  $\text{BF}_3$ ) 使异丁烯在  $-75^\circ\text{C}$  左右的温度下聚合,制得高分子量的聚异丁烯。但因这些聚合物的化学结构是完全饱和的,故不能用诸如硫黄为基础的普通硫化体系进行硫化。加之聚合物冷流和蠕变大,不能用传统的方法加工。Spark 和 Thomas 用少量异戊二烯 (或丁二烯) 与异丁烯进行共聚,于1937年成功地合成丁可硫化的丁基橡胶,继之于1941年建厂,1943年正式进行工业生产。与此同时,加拿大 Polysar 公司也在建设丁基橡胶生产厂,年设计能力为6700吨。目前,美国 Exxon 公司在英国、法国、日本, Polysar 公司在加拿大、比利时分别建有丁基橡胶生产厂。

由于轮胎工业的发展,1948年美国 Goodrich 轮胎公司发明了无内胎轮胎。他们采用天然橡胶/丁苯橡胶/丁基橡胶再生胶做气密层。这种气密层存在内压损失大、接头易损坏、与胎体天然橡胶粘合不牢等问题。1953年 Morrissey 通过对丁基橡胶进行改性,开发出丁基橡胶溴化的方法。1954年 Goodrich 轮胎公司采用了溴化丁基橡胶 Hycar 2204制造无内胎轮胎。但是,早期的溴化丁基橡胶的均匀性、稳定性和成本都不够理想。Polysar 公司1971年开发出一种溴化丁基橡胶连续制造法。该法生产的溴化丁基橡胶质量稳定,可以大批量生产,从而广泛应用于钢丝子午线轮胎和高性能乘用车的气密层 (内胶层)。

Esso 公司1960年采用连续法生产了氯化丁基橡胶,该胶的均匀性、稳定性较好、生产成本比溴化丁基橡胶低,能与天然橡胶并用作斜交轮胎、子午胎和无内胎轮胎的气密层。

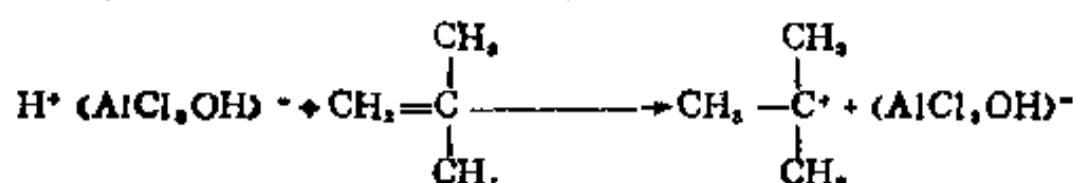
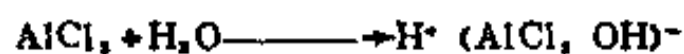
80年代,溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶已成为轮胎中使用的重要特种橡胶,被广泛用于做轮胎的内胶层 (气密层)、胎侧和胎侧胶条等。

#### 二、制造简介

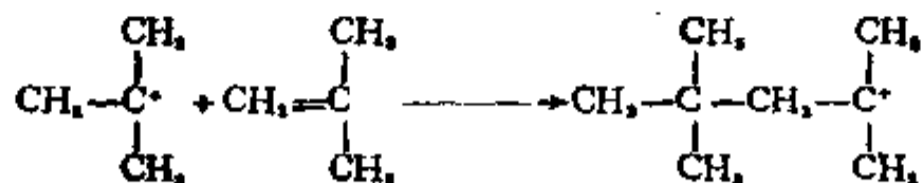
丁基橡胶是一种线型无凝胶的共聚物 (即无支链,未硫化胶无交联),是以异丁烯与少量异戊二烯采用离子型聚合法生产的,聚合反应如图8-1所示。

丁基橡胶的聚合是将异丁烯和异戊二烯溶于氯甲烷中,与溶解于氯甲烷的三氯化铝催化剂混合,在  $-96^\circ\text{C}$  的温度下进行反应,生成的丁基橡胶胶浆通过一装有热水的闪蒸罐蒸发除去未反应的单体和氯甲烷,然后挤压脱水、干燥即得成品。干胶经称量,包装,入库。

链引发



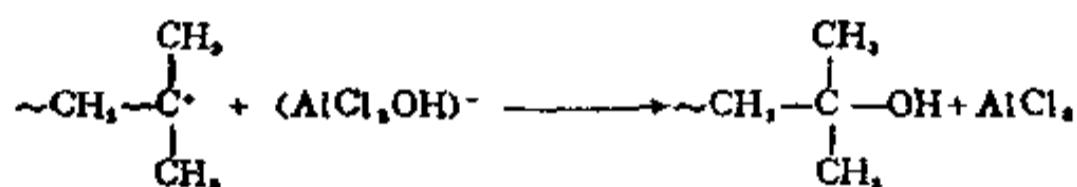
链增长



链终止



或



异戊二烯加成

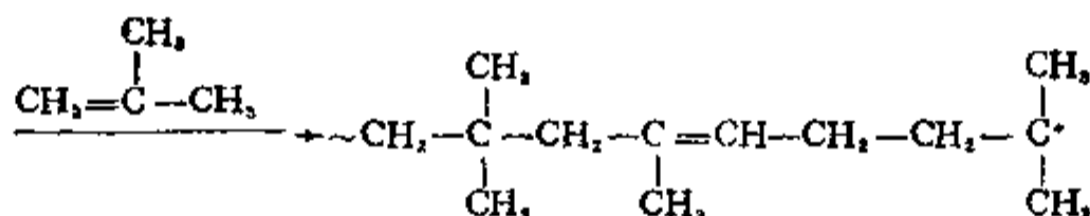
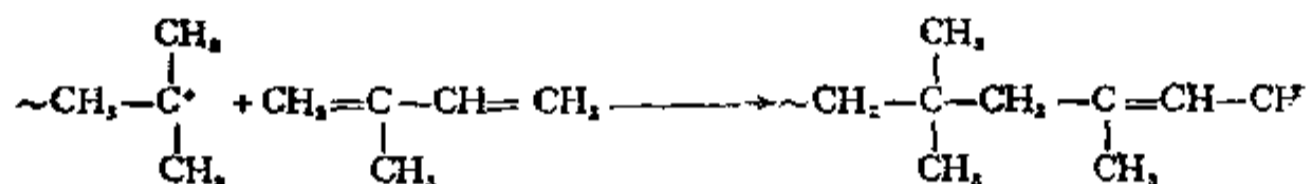


图8-1 异丁烯和异戊二烯的共聚反应

## 第二节 性质和分类

### 一、一般性质

#### (一) 丁基橡胶的优点

##### 1. 气透性

丁基橡胶的气透性在烃类橡胶中是最低的。丁基橡胶的气体溶解度与其它烃类橡胶接近，但是它的气体扩散速度比其它橡胶低得多。这是丁基橡胶最重要的基本性能之一，它决定了丁基橡胶在内胎、气密层等若干方面的主要用途，见表8-1。

在40℃时，丁基橡胶的气透系数  $Q = 0.6 \times 10^8$ ，约为天然橡胶的1/20，顺丁橡胶的1/76，丁苯橡胶的1/8，乙丙橡胶的1/13。随着温度的提高，气透率的差别逐步缩小。但是，即使在较高温度下差别仍很大。

一般来说，丁基橡胶的品种、硫化程度对气透性影响不很大，但是操作油和填充剂的用量对气透性有很大的影响，例如在填充50份炭黑的情况下，操作油从0增至30份时，气透率

增大3倍。增加炭黑用量，气透率降低。使用片状填充剂（如云母），气透性可以大大降低。

表8-1 丁基橡胶和其它橡胶的气透性比较

胶型及用量 配合剂	RSS1号 100	SBR 100	BR 100	HR301 100	NBR 100	EPDM 100
氧化锌	5	5	6	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
半补强炭黑	50	50	50	50	50	50
促进剂DM	0.75			0.5	1.5	
促进剂TMTM					0.6	
促进剂M						0.5
促进剂TMTD				1		
促进剂CZ		1.2	1.1			
硫黄	2.5	2.8	1.4	2	1.5	1.5
硫化温度, °C	145	145	145	153	145	153
硫化时间, min	20	40	20	20	20	40
硫化胶物理机械性能						
硬度(邵尔A)	51	53	53	50	65	50
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.4(86)	7.6(78)	7.3(74)	5.1(52)	14.9(152)	7.1(72)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	19.0(194)	16.8(171)	9.90(101)	13.5(138)	16.9(172)	9.0(92)
扯断伸长率, %	520	650	360	660	360	380
气透率( $Q \times 10^9$ ) <sup>①</sup> cm <sup>3</sup> /s·MPa						
40°C	11.8	4.6	27.3	0.6	1.1	7.9
60°C	26.8	12.5	44.1	1.8	4.1	17.1
80°C	43.9	24.2	65.5	4.6	9.9	33.0

① 气透系数  $Q$  定义为:  $Q = \frac{Vd}{tA\Delta P}$ , 式中  $V$  为气体在(正常温度和压力下)  $t$  秒时间内通过试样的体积(cm<sup>3</sup>),  $d$  为试样厚度(cm);  $A$  为试样面积(cm<sup>2</sup>),  $\Delta P$  为试样的气压差(大气压)。

## 2. 耐热性

丁基橡胶的化学不饱和度低, 加上聚异丁烯链的不活泼性, 使得丁基橡胶的耐热和抗氧化性能远优于其它通用橡胶。采用耐热性的胶料配方, 硫化胶经 120°C × 144h 热空气老化后, 伸长率变化不大, 拉伸强度仍可保持 70% 以上。采用树脂硫化的丁基硫化胶, 在 170°C × 144h 老化后, 强伸性能仅下降一半左右, 它的最高使用温度(短时间)可达 200°C。

丁基橡胶耐热老化性能较优异。硫化胶的热氧老化属降解型, 老化趋向软化。

## 3. 耐候性

炭黑补强的丁基硫化胶, 耐候性是很突出的, 能长时间曝露于阳光和氧气中而不损坏。丁基橡胶表面降解的速度、深度和程度受填充剂对光的反射和对氧的吸收以及填充剂的性质和用量的影响, 使用高反射的填充剂(例如二氧化钛和氧化锌)的丁基硫化胶耐候性能更

佳。

#### 4. 抗臭氧性能

与高不饱和橡胶相比, 丁基橡胶耐臭氧性能特别好, 典型的丁基硫化胶的抗臭氧性能比高不饱和的天然橡胶、丁苯橡胶等橡胶约高10倍。

丁基橡胶在给定应变条件下, 在室外曝露后裂纹产生较少, 而且增长速度比较缓慢。丁基橡胶的抗臭氧性能与橡胶的不饱和度和硫化状态有关。抗龟裂性能随不饱和度增加而下降, 随硫化时间的延长而提高 (特别是在低硫化状态下)。炭黑和操作油对丁基橡胶的抗臭氧性能也有影响, 硫化胶随炭黑用量增大, 抗龟裂性能得到改善 (在相同硫化状态下), 但填充极高量炭黑的情况除外。烃类增塑剂会降低抗臭氧性能, 使龟裂增长速率增大。

总之, 为提高丁基橡胶制品的抗臭氧性, 可采取如下措施: ①硫化程度要深; ②橡胶的不饱和度要低; ③增塑剂和粗粒子的非炭黑填充剂不宜大量填充; ④防护剂使用要适当; ⑤配合剂分散要均匀并浸润。

#### 5. 耐酸、碱和耐极性溶剂

丁基橡胶特别耐动植物油, 在酒精、乙酸等多种极性有机介质中溶胀也甚微, 溶胀程度随硫化程度的提高和填充剂特别是炭黑用量的增大而降低。丁基橡胶不耐浓氧化酸 (如  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 但耐非氧化酸和稀至中等浓度的氧化酸, 耐碱溶液和氧化-还原溶液。但在脂肪族溶剂中严重溶胀。在设计耐酸、碱胶料配方时, 必须考虑填充剂被介质侵蚀问题, 例如在设计耐液体酸胶料时, 不宜使用碳酸钙做填充剂。

#### 6. 电性能

丁基橡胶的电绝缘和耐电晕性能比一般合成橡胶好, 体积电阻可达  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  以上, 比一般橡胶要高10~100倍, 介电常数 1kHz 为2~3, 功率因数 (100Hz) 为0.0026。

#### 7. 吸水性

丁基橡胶的水渗透率极低, 在一般温度下耐水性能优异, 在常温下的吸水速率比其它橡胶低10~15倍。丁基橡胶的这种优异性能对电绝缘胶料是一重要贡献。用炭黑补强和以树脂硫化的丁基硫化胶可获得在高温长期曝露条件下的低吸水性。为了使丁基橡胶胶料能长期连续曝露于水中或高温下, 原则上应作如下考虑:

- a. 填充剂应是非亲水和无电解质的;
- b. 硫化体系的水溶物应尽量少;
- c. 选择的补强填充剂和硫化条件应使硫化胶具有高弹性模量和其它物理性能。

#### 8. 减震性能

丁基橡胶在  $-30 \sim 50^\circ\text{C}$  的温度范围内具有良好的减震性能, 在玻璃化温度 ( $-73^\circ\text{C}$ ) 时仍具有屈挠性。用于缓冲或冲击隔离的防震, 能很快的使自由振动衰减, 特别适于缓冲性能要求高的如发动机座、减震器等用途。

### (二) 丁基橡胶的缺点

(1) 硫化速度慢 与天然橡胶等高不饱和橡胶相比, 硫化速度慢3倍左右, 需要高温或长时间硫化。

(2) 自粘性和互粘性差 需要借助增粘剂、胶粘剂或中间层以保证其粘合, 但粘合力也不高。

(3) 相容性差 与天然橡胶和其它通用合成橡胶的相容性差, 不宜并用, 仅能与乙丙橡胶和聚乙烯等并用。

(4) 补强填充母炼胶通常需要热处理才能进一步提高硫化胶的拉伸强度、定伸应力、弹性、耐磨性和电绝缘性等性能。

## 二、性 能

### (一) 基本物理性能

#### 1. 一般物理性能

外观 黄白色粘弹性固体,

冷流性大

相对密度 0.92

门尼粘度 (ML<sub>1+2</sub>, 100°C) 分为45±5、  
65±5、75±5

灰分 0.3~0.5%

挥发分 0.1~0.3%

稳定剂含量 0.1~0.45%

#### 2. Polysar 公司和 Exxon 公司丁基橡胶的基本物理机械性能

Polysar 公司和 Exxon 公司的丁基橡胶的基本物理机械性能指标见表8-2和表8-3。

表8-2 Polysar公司丁基橡胶及其硫化胶的性能

牌 号	Polysar 100	Polysar 101	Polysar 200	Polysar 301	Polysar 400	Polysar 402	Polysar 450	Polysar 500
生胶性能								
门尼粘度	45 <sup>①</sup>	47 <sup>②</sup>	45 <sup>①</sup>	52 <sup>②</sup>	45 <sup>①</sup>	52 <sup>①</sup>	52 <sup>②</sup>	45
不饱和度, mol%	0.7	1.4	1.6	2.2	2.2	2.2	2.2	3.0
灰分, %	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
挥发分, %	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
相对密度	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
防老剂	污染型	—	污染型	非污染型	污染型	非污染型	非污染型	非污染型
硫化胶性能								
硫化条件, 150°C × min	40	40	40	40	40	40	—	—
300%定伸应力, MPa	3.1~5.2	—	—	7.1~8.8	8.9~10.6	8.9~10.6	—	—
拉伸强度, MPa ≥	15.9	—	—	15.2	14.5	14.5	—	—
扯断伸长率, % ≥	550	—	—	450	350	350	—	—

注: 检验配方为丁基橡胶 100, 高耐磨炉黑 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 促进剂TMTD1.0, 硫 1.75。

①ML<sub>1+2</sub>, 100°C。

②ML<sub>1+2</sub>, 125°C。

#### 3. 物理机械性能和物理常数

丁基橡胶的物理机械性能和各种物理常数分别见表8-4和表8-5。

丁基橡胶的特性与异戊二烯含量(不饱和度)及门尼粘度(与分子量有关)的变化有直接关系。随着不饱和度增大, 橡胶特性的变化规律为: ①硫化速度相应加快, 硫化程度提高, 硫化胶的交联密度增大; ②硫化胶的耐热性变好; ③耐化学药品的侵蚀性逐步降低; ④耐臭氧性能下降; ⑤电绝缘性能下降; ⑥粘着性和相容性变好; ⑦拉伸强度和伸长率逐渐降低, 定伸应力和硬度逐渐增大。

表8-3 Exxon公司的丁基橡胶物理机械性能

性 能	牌 号	065	077	165	265	268	365
门尼粘度							
ML <sub>1+10</sub> , 100°C		41~49	—	41~49	41~49	—	41~49
ML <sub>1+10</sub> , 125°C		—	43~53	—	—	47~57	—
灰分, %		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水分, %		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
稳定剂(非污染型), %		0.05~0.20	0.01~0.10	0.05~0.20	0.06~0.20	0.05~0.20	0.05~0.20
颜 色		琥珀色或淡色					
相对密度		0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
不饱和度, mol%		0.8	0.8	1.2	1.5	1.5	2.0
粘均分子量, ( $\bar{M}_v$ ), 万		35	42.5	35	35	45	35
硫化胶物理机械性能							
硫化条件, 150°C × min		40	40	40	40	40	40
拉伸强度, MPa		16	16	16	15	15	14
300%定伸应力, MPa		4.3~5.9	4.3~5.9	5.9~7.4	7.1~8.8	7.1~8.8	8.6~10.3
扯断伸长率, %		550	550	500	450	350	350

注: 配方为丁基橡胶 100, 炉法炭黑(IRB4) 50, 氧化锌 8, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75, 促进剂TMTD 1。

表8-4 丁基橡胶的物理机械性能

配 方 及 性 能	未 填 充 胶 料	填 充 胶 料
丁基橡胶	100	100
硫 黄	2.00	2.00
秋兰姆类促进剂	1.30	0.65
促进剂DM	0.65	1.30
氧 化 锌	5.00	5.00
硬 脂 酸	2.00	3.00
槽法炭黑	—	50
合 计	110.95	161.95
硫化胶物理机械性能		
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	0.59~0.69(6.0~7.0)	3.9~5.9(40~60)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	17.6~22.5(180~230)	18.6~22.5(190~230)
永久变形, %	10~15	30~40
扯断伸长率, %	850~950	650~850
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	7.8~9.8(8.0~10)	69~83(70~85)
回弹率, %		
20°C	8~11	8~11
100°C	—	34~40
脆性温度, °C	-50~-55	-45~-48
耐寒系数(-35°C)	—	0.35~0.45
老化后永久变形, %		
100°C × 72h	—	85
130°C × 24h	—	80~95
在蒸馏水中的体积膨胀率, %		
100°C × 72h	—	0.52
抗割口增长, 千次	—	600~900
屈挠生热(屈挠计 φP-2型)	—	—
压缩400%, (25min), °C	—	80

注: 丁基橡胶的不饱和度为0.6~1.0, 1.2~1.5, 1.6~2.2, 2.5~3.0mol%。

表8-5 丁基橡胶的物理常数

性 质	未硫化胶	纯胶硫化胶	填充50份炭黑的硫化胶
相对密度	0.917	0.9333 (0.930~0.970)	1.130
体积膨胀系数, $\beta = (1/V)(\partial V/\partial T), K^{-1}$	—	$560 \times 10^{-6}$	$460 \times 10^{-6}$
玻璃化温度, K	202 (198~206)	210	—
比热容( $C_p$ ), kJ/(kg·K)	1.95	1.85	—
$\partial C_p/\partial T$ , kJ/(kg·K)	$4.4 \times 10^{-3}$	—	—
热导率, W/(m·K)	—	0.130	0.230
折射率( $n_D$ )	1.5081	—	—
介电常数(1kHz)	2.38	2.42	—
损耗系数(1kHz)	0.003	0.0054	—
压缩率 $B = (1/V_0)(\partial V/\partial P), MPa^{-1}$	—	$508 \times 10^{-6}$	—
$\partial B/\partial T$ , $MPa^{-1} \cdot K^{-1}$	—	$-1.7 \times 10^{-6}$	—
热压力系数 $r = \beta/B$ , $MPa/K$	—	1.13	—
$\partial r/\partial T$ , $MPa/K^2$	—	-0.0032	—
体积模量(等温), GPa	—	1.970	2.170
应力-应变曲线初始斜率	—	—	—
杨氏模量 $E(60s)$ , MPa	—	1.0	3~4
剪切模量 $G(60s)$ , MPa	—	0.33 (0.2~0.5)	1.8
剪切柔量 $J(60s)$ , $MPa^{-1}$	—	3.1 (2~4)	0.56
蠕变速率 $(1/J)(\partial J/\partial \log t)$	—	—	—
单元(unit) $\log t$ , %	—	4 (2~8)	—
复数动态剪切模量 $G^*(60Hz)$	—	—	—
贮存模量( $G'$ ), MPa	—	0.65	2.8
损耗模量( $G''$ ), MPa	—	0.11	0.56
损耗系数( $G''/G'$ )	—	0.17	0.20

生胶的门尼粘度间接表示橡胶分子量的高低。门尼粘度愈高, 分子量愈大, 橡胶的压缩变形减小, 低温复原性更好, 但工艺性能变差, 压出、压延困难。

## (二) 检验配方

(1) 美国材料试验协会 (ASTM) 规定的丁基橡胶的检验标准配方 (以重量份计)

丁基橡胶 100.00, 炉法炭黑50.00, 氧化锌 3.00, 硬脂酸 1.00,

促进剂 TMTD 1.00, 硫黄 1.75, 合计 156.75。

(2) 丁基橡胶的国际标准化组织检验配方 与 ASTM 的检验配方相同。

## 三、分类和用途

丁基橡胶的分类、用途和国外主要牌号对照见表8-6。

表8-6 丁基橡胶的分类、用途及国外主要牌号对照

不饱和度 %	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	防老剂 类 型	Polysar butyl (加拿大、 比利时)	Eniay butyl (美国)	Exxon butyl (英国)	JSR butyl (日本)	Soca butyl (法国)	Petro-Tex butyl (美国)	bucar butyl (美国)	主要用途
0.6~1.0	41~50	污染型	100	035	035	035	S04	D5	1000S	高压或中压电 线电缆绝缘胶、 薄膜食品包装材 料
	41~50	非污染型		065	065		N04	D6NS	1000NS	
	51~60	非污染型	111							
	61~70	污染型	101							
	61~70	非污染型	102		077					
	71~80	非污染型			078					
1.1~1.5	41~50	污染型	200	150	150		S14			模型工业制 品、防护制品、 中压电线电缆绝 缘胶
	41~50	非污染型		165	165		N14			
1.6~2.0	41~50	污染型	300	215	215	218	S24			内胎、模型与 压出制品、胶布 制品、衬里、密 封条、电线电缆 包覆胶、耐油脂 家庭用品
	41~50	非污染型	301	265	265	268				
	51~60		101-3							
	61~70	污染型		217	217		S26			
	61~70	非污染型		267	267					
	71~80	污染型		218	218		S27	F8	5000S	
	71~80	非污染型		268	268		N27	F8NS	5000NS	
2.1~2.5	41~50	污染型	400	325	325		S34	G5	6000S	模型与压出制 品、耐热输送带、 蒸汽胶管、汽车 散热器、胶管、 减震制品、耐热 海绵、硫化水胎、 耐油脂家庭用品
	41~50	非污染型	402	365	365	365	N34	G5NS	6000NS	
	71~80	非污染型	450							
2.6~3.3	41~50	污染型	500							模型制品(垫 带、缓冲器)、 胶管、输送带
	41~50	非污染型	600							

注：1. 苏联尚有六个牌号，均为污染性的，不饱和度为0.8~1.2，只是门尼粘度不同，并低于国际标准。其门尼粘度(ML<sub>1+10</sub>, 100°C)分别为：A=38以上，B=22，B=22，1045=38以上，1082=32，1645=22，1675，2045，0845。

### 第三节 配 合

#### 一、硫化体系

丁基橡胶是一种低不饱和度橡胶，并因品种不同而有差别。丁基橡胶的硫化比天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶困难得多。不饱和度最低的丁基橡胶活性最小，以至难于用硫黄和促进剂硫化。不饱和度高的丁基橡胶，用硫黄硫化就比较容易，但是，即使是不饱和度高的丁基橡胶，其硫化仍比天然橡胶、丁苯橡胶困难，因此，丁基橡胶要达到适宜的硫化，需要采用较高的硫化温度(150~180°C)和使用较强的促进剂或较长的硫化时间。

丁基橡胶生产采用的硫化体系基本上分为硫黄硫化体系(包括硫黄给予体)、醌类硫化体系和树脂硫化体系三大类。一般来说，使用硫黄硫化体系可以获得加工、硫化和硫化胶性能等综合性能较佳的胶料；使用醌类硫化体系可以获得快速、硫化密实和具有优异耐热、耐臭氧的硫化胶；使用树脂硫化体系可以获得好的耐高温性能，例如用于硫化水胎、隔膜、硫化胶囊等耐热制品。

### (一) 硫黄硫化体系

丁基橡胶采用硫黄硫化时，硫黄在异戊二烯单元上进行交联，形成—C—S—S—C—或—C—S<sub>x</sub>—C—键。丁基橡胶与高不饱和橡胶相比，达到要求的硫化状态所需要的硫黄量较少，用量2~3份就可具有最佳的定伸应力和耐臭氧性能。同时，硫黄在丁基橡胶中的溶解度较低，如果胶料中的总硫量（即元素硫和给硫体放出的硫）超过1.5份时，容易引起喷霜。

丁基橡胶硫黄硫化中产生的硫化氢会使橡胶中的双硫键破坏，从而引起氧化还原。氧化锌能与硫化氢反应生成硫化锌，有阻止氧化还原的作用。

丁基橡胶常用秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐类作第一促进剂，噻唑类或胍类作第二促进剂，同时使用氧化锌和硬脂酸作活化剂，例如以60%促进剂TMTD和40%促进剂M并用，以氧化锌作活化体系，硫化速度适中，胶料的加工性能和硫化胶的物理机械性能较好，也能防止高温硫化返原。这个硫化体系可用二硫代氨基甲酸盐进一步活化。

#### 1. 各类促进剂的作用

(1) 噻唑类促进剂 丁基橡胶常用的噻唑类促进剂有促进剂M和DM。它们很少单独使用，主要用于补充和增加主促进剂的活性。用硫黄硫化时，通常是促进剂M和秋兰姆并用。硫黄/促进剂M/秋兰姆并用体系用于硫化最低不饱和度的丁基橡胶特别困难，用于硫化高不饱和度的丁基橡胶则比较容易。二硫代氨基甲酸盐类对噻唑与秋兰姆并用体系有活化作用。促进剂DM有增加胶料加工安全性的作用，用量超过1.5份时会延迟硫化，降低定伸应力和拉伸强度，增加伸长率，特别是使用促进剂TMTD作主促进剂更加明显。

(2) 秋兰姆类促进剂 这类促进剂可以用于丁基橡胶的有促进剂TMTD、TETD和TMTM，其中促进剂TMTD的硫化起步最快，所以广泛使用。它通常与促进剂M和DM并用，但是与二硫代氨基甲酸盐并用也很普遍。促进剂TMTD用量超过1.5份时，对硫化速度的提高没有更大的作用。

用促进剂TMTD硫化丁基橡胶，长时间硫化后会出现返原。在107℃以上的耐热性比用二硫代氨基甲酸盐类硫化的胶料差，压缩变形大。但是促进剂TMTD与Sulfasan R（4,4'-二硫化吗啡啉）以3:2的比例并用，硫化胶耐热温度可达149℃，压缩变形小。秋兰姆与二硫代磷酸锌并用，硫化胶生热低，定伸应力高，压缩永久变形小。促进剂TMTD与双（吗啡啉基硫代氨基甲酰）二硫化物并用，胶料加工安全性为普通硫化体系的两倍，硫化状态良好，喷霜少。

(3) 二硫代氨基甲酸盐类促进剂 这类促进剂中常用的有促进剂TDED（二乙基二硫代氨基甲酸铈）、CDD（二甲基二硫代氨基甲酸铜）、CED（二乙基二硫代氨基甲酸镉）、BZ（二丁基二硫代氨基甲酸锌）等。此外，其它二硫代氨基甲酸盐也可采用。这些促进剂中的任何一种都可以单用或与促进剂M、DM或与TMTD等并用。

上述二硫代氨基甲酸盐类促进剂中，促进剂TDED的硫化速度最快，但是对某些胶料有焦烧倾向，会降低胶料的加工安全性和贮存稳定性。这种焦烧倾向可以使用1.5份促进剂DM并减少硫黄用量来控制，而对胶料的硫化速度和硫化胶的物理机械性能没有很大影响，硫化胶的耐热老化性能优异。二硫代氨基甲酸的硒和碲盐与促进剂M和DM并用，硫化活性非常高。

二硫代氨基甲酸盐和二硫代磷酸盐类促进剂并用，可以提高硫化胶的定伸应力和拉伸强度，降低滞后损失和永久变形。

促进剂TDED和CDD会使胶料变色，因此，不宜用于浅色丁基橡胶制品，而应使用

二硫代氨基甲酸锌或与促进剂 TMTD/M 并用。含二硫代氨基甲酸锌和促进剂 TMTD 的胶料耐老化性能差，有时有返原倾向。但是通过减小硫黄用量和添加氧化钙，老化问题可以得到有效地控制。

丁基橡胶的普通硫黄硫化体系见表8-7，特种硫化体系见表8-8。

表8-7 丁基橡胶的普通硫黄硫化体系

硫化体系	用硫, 份	加工性 (焦烧)	硫化速度	热老化(最高 可用温度), °C	说 明	主要用途
硫 促进剂TDED 促进剂DM	1.5 1.5 1.0	安 全	快	121~135	动态性能良好	通 用
硫 促进剂TMTD 促进剂SED	2.0 1.0 1.0	安 全	快	100~121	白色填充胶料, 在 149°C硫化	通 用
硫 促进剂TMTD 促进剂M	1.5 1.0 0.5	极安全	快	100~121	内 胎	通 用
硫 促进剂CDD 促进剂DM	1.5 1.5 0.5	极安全	慢	100~121	薄壁压出	压 出
硫 促进剂TDED 促进剂TMTD 促进剂M	2.0 0.5 0.5 0.5	极安全	慢	121~135	高填充低增塑胶料	压 出
硫 促进剂TDED 促进剂TMTD 促进剂M	1.0 1.0 1.0 1.0	安 全	适 中	100~121		通 用
硫 促进剂TDED 促进剂TMTD 促进剂MZ	1.5 1.0 1.0 1.0	安 全	快	121~135	蒸汽硫化优越	压 出
硫 促进剂TDED 促进剂CDD 促进剂M	1.5 1.0 1.0 1.0	安 全	快	121~135		通 用
硫 促进剂TDED 促进剂TMTD 促进剂CDD 促进剂M	1.0 1.5 1.0 0.5 0.5	安 全	极 快	121~135	高定伸	有棱模制品

表8-8 丁基橡胶的特种硫化体系

硫化体系		加工性 (焦烧)	硫化速度	热老化(最高 可用温度) ℃	说 明	主要用途
促进剂DTDM 促进剂TMTD	2.0 2.0	极安全	慢	135~149	为进一步改善热老化,用 促进剂TMTD取代TETDC	模 制
硫 促进剂TDEDC	0.5 3.0	焦 烧	极 快	143~160	低压缩变形	模 制
硫 促进剂TDEDC 促进剂DM	0.5 3.0 1.0	安 全	快	143~160	比硫/促进剂TDEDC 安全	模 制
硫 促进剂TDEDC 促进剂CDD	0.5 1.5 1.5	安 全	快	143~160	比硫/促进剂TDEDC 安全	模 制
BAPFR <sup>①</sup>	12.0	安 全	慢	177~204	硫化胶囊	通 用
MPFR <sup>②</sup> 卤化聚合物	12.0 5.0	安 全	慢	177~191	硫化胶囊	通 用
MPFR SnCl <sub>4</sub>	12.0 2.0	焦 烧	极 快	191~232	无氧化锌硫化胶囊	模 制
GMF <sup>③</sup> 促进剂DM 硫	2.0 4.0 1.0	安 全	快	149~185	电性能良好	模 制
GMF 促进剂DM Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.5 4.0 5.0	焦 烧	极 快	163~177	电性能良好	通 用
DBGMF Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 硫	6.0 10.0 0.8	安 全	快	149~163	电性能良好	通 用

①溴化烷基酚醛树脂。

②羟甲基酚醛树脂。

③对醌二酚。

## 2. 硫化剂对丁基橡胶物理机械性能的影响

各种硫化剂用量增大对胶料的物理机械性能影响见表8-9。

## 3. 活化剂对硫黄硫化丁基橡胶性能的影响

活化剂对硫黄硫化丁基橡胶性能的影响很大,因为它们影响硫黄和促进剂的活性。氧化锌是硫黄硫化体系广泛使用的活化剂。当其只用于活化硫黄硫化体系时,最高用量为5份。但是与氧化镁、二氧化锰、过氧化钙一样,为了改善硫化胶的耐热性能和防止硫化返原,有时用量高达20份。

## (二) 树脂硫化体系

树脂硫化的丁基橡胶,由于在硫化过程中形成稳定的—C—C—和—C—O—C—交联键,除热分解外,几乎不产生硫化返原现象,所以具有优异的耐热、耐高温性能和低的压缩变形性能,硫化胶在150℃下热老化120小时,交联密度仍没有多大变化。

表8-9 硫化剂用量增加对胶料物理机械性能的影响

	硬 度	定伸应力	拉伸强度	扯断伸长率	压缩变形	耐热性	抗臭氧	阻尼性能	硫化速率
硫黄	+	+	—	—	+	+(1.0) -	+	视主促进剂而定	+
主促进剂	+(1.5)	+(1.5) -	+(丁基橡胶450除外)	—	-(2) +	+(2) -	+(促进剂TMTD除外)		+(CED、TMTD或BZ+1.5DM) -- (TDED、CDD+DM)
DM	+(1.5) -		—	+	-(1.5) +		+	+(1.5) (2) + 硫	
TEDC	比CDD、BZ CED大								
TMTD	比CDD、BZ CED大	+(4.0)					+	加硫黄没有影响	
CDD	—	比BZ、CED大		+(有最大值)		+	+	随硫黄增加而增大	—
CED								+(随硫黄增加而减小)	
BZ	—					+		+(随硫黄增加而减小)	+
TDED		比BZ、CED大						+(+2份硫)	

注：( ) 内数字为硫化剂最佳用量，“+”号表示配合剂用量增加物理性能增大，“-”号则表示减小。

丁基橡胶常用的树脂硫化剂有：辛基酚醛树脂 (Amberol ST 137)、叔丁基酚醛树脂 (SP 1045、2402\*)、溴化羟甲基酚醛树脂 (SP 1055)、溴化羟甲基烷基酚醛树脂 (SP 1056) 等，它们的特性见表8-10。

表8-10 丁基橡胶常用的树脂硫化剂的性质

商品名	化学名称	相对密度	熔点, °C	Br(Cl)含量 %	羟甲基含量, %	颜色
SP 1044	烷基酚醛树脂	1.05	60~70		7.0~9.5	琥珀色
SP 1045(2402*)	叔丁基酚醛树脂	1.05	60~66		8~11	琥珀色
201*	溴化羟甲基对叔辛基酚醛树脂			4~5	≥6	橙黄或棕色
SP 1055	溴化羟甲基酚醛树脂	1.10	57~66	<4	9~12	
SP 1056	溴化羟甲基酚醛树脂	1.10	57~66	>6	7.5~11	
Фенофторб ов	溴化对辛基酚醛树脂		60	3.5	10	
Фенофторб вв	溴化对叔丁基酚醛树脂		75	3.3	12	

用树脂硫化的丁基橡胶性能，随所用的树脂和活化剂的类型、用量以及丁基橡胶的不饱和度的不同而有相当大的差别。因此，树脂和活化剂的配比以及用量取决于丁基橡胶的不饱和度和最终产品的使用条件等因素。

### 1. 树脂类型对硫化的影响

树脂硫化体系与硫黄-促进剂硫化体系相比，前者的硫化速度较慢。使用烷基酚醛树脂时，只有用量高达10份时，才有交联反应。用量少时，甚至在160℃硫化30分钟还不能完全交联，因此，需用卤化物进行活化。

不同类型的树脂具有不同的硫化活性。丁基橡胶对辛基酚醛树脂的溶解度比对叔丁基酚醛树脂大，因此，用前者硫化的丁基橡胶，其定伸应力较高。含戊基酚醛树脂的胶料，在较

长的硫化时间内，拉伸强度一直增加，伸长率也稍有增加。含氯树脂的丁基橡胶胶料硫化速度快，硫化胶定伸应力高，拉伸强度和扯断伸长率都低，硬度较高，硫化胶老化后的硬度和回弹性都进一步增加。含氯树脂用量 6 份便足以获得最佳的硫化胶性能，并且不需要使用氯化亚锡，添加氯化亚锡甚至会产生不利的影响。用含溴树脂硫化丁基橡胶胶料可以不用活化剂，例如用 10~12 份溴化甲基烷基酚醛树脂的胶料，不加任何活化剂便可在 152~160℃ 下进行硫化，并且硫化速度快，硫化胶强度高，硬度低，变形小，热老化性能优于其它树脂硫化的胶料。硫化胶热老化后的拉伸强度、伸长率保持率、抗臭氧性能都很好。胶料的混炼、压出等工艺条件容易掌握。

## 2. 树脂用量对丁基硫化胶性能的影响

丁基橡胶用树脂交联时，各种不含卤素树脂的用量从 4 份增加至 12 份，胶料的可塑性逐渐增大，硫化胶的定伸应力也随之提高。使用含卤素树脂的胶料，在树脂用量少时，定伸应力也就高，用量特别大时，300% 定伸应力比不含卤素树脂的值更高，因为含卤素树脂的胶料比不含卤素树脂的胶料硫化起步快。胶料中添加含卤素树脂无助于可塑性增加，添加氯化亚锡甚至有降低可塑性的作用。

一般来说，丁基橡胶添加树脂量愈多，硫化胶的 300% 定伸应力、拉伸强度和硬度便愈大，而伸长率愈小，回弹性变化不大，硫化胶在热老化初期还会继续进行交联，因此，定伸应力和拉伸强度还继续增大，在达到某最大值后便开始下降。采用含溴树脂的胶料，在不加氯化亚锡的情况下，用量 8 份便可达到最佳性能。

## 3. 活化剂对树脂硫化的影响

树脂作为丁基橡胶的硫化剂，硫化速度慢，而且要求硫化温度高。烷基酚醛树脂用量小时，尽管硫化温度高，还不能使胶料迅速硫化，因此，还需要加入卤化物与氧化锌促进硫化。常用的含卤化合物有：氯化聚乙烯、氯丁橡胶（W）、氯磺化聚乙烯、溴化或氯化丁基橡胶等，用量一般为 5~10 份。常用的金属氯化物如氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、氯化锌（ $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）等，其中以氯化亚锡的活性最大，但硫化胶的综合物理机械性能较差。含卤聚合物在树脂硫化丁基橡胶胶料中的作用机理是，在硫化过程中，含卤化合物（例如氯化聚合物）分解放出氯化氢，然后氯化氢与氧化锌反应生成氯化锌，从而加速硫化。胶料中氧化锌含量少时，部分氯化氢未能反应生成氯化锌，而与树脂相作用产生副反应。如果氧化锌用量过多，则硫化速度降低。胶料中加入金属卤化物后不仅提高了硫化速度，而且也提高了硫化胶的交联程度。但是，使用含氯和含溴树脂的胶料不用添加金属卤化物。如果添加金属卤化物，尽管在硫化的初期会加速含卤树脂胶料的硫化，但是硫化后期便变成多余的了，会使硫化胶的物理机械性能变差。

含氯化亚锡的胶料一般不用氧化锌，因为它会迟延硫化，使硫化胶的物理机械性能降低，耐热性能变差。

含氯丁橡胶（W）和氯磺化聚乙烯的丁基橡胶胶料，在空气老化过程中，100% 定伸应力增大，硬度特别高。含氯化亚锡的胶料硬度也增高，但硫化胶的其它物理性能保持稳定。

为了达到快速硫化，特别是树脂用量低时，需要使用更多的活化剂。在活化剂用量较多时，硫化胶的压缩变形小，焦烧安全性下降。

掺用含氯化化合物的丁基橡胶，交联密度增高，焦烧时间缩短，胶料的定伸应力增加（其中含氯化天然橡胶的效果较好），脂裂强度获得改善，硬度和回弹性也较高，动态模量增大，拉伸强度比普通丁基橡胶稍低。含氯化化合物的效果顺序如下：

氯化天然橡胶>聚氯乙烯>氯磺化聚乙烯>氯化丁基橡胶。

此外,使用4,4'-二氯苯基三氯乙烷  $\left( \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \right)$  作为烷基酚醛树脂的

硫化促进剂效果也相当好,用0.1份即可达到最佳硫化。延长硫化时间,硫化胶的100%定伸应力和硬度变化不大,扯断伸长率和永久变形稍有降低,300%定伸应力增加。胶料的硫化平坦范围很宽,硫化时间长达5小时也不产生返原,所以是一种比氯丁橡胶更有效的促进剂。但是该化合物有毒性,必须制成母炼胶使用。

### (三) 醌肟硫化体系

丁基橡胶使用对醌二肟 (GMF) 和二苯甲酰对醌二肟 (DBGMF) 硫化,硫化胶耐热性能特别好。并用各种配合剂后,对胶料和硫化胶性能的影响如下:

(1) GMF (或 DBGMF) / 硫黄 / 氧化剂硫化体系 胶料迟延硫化起步,硫化胶定伸应力高,硫化程度最高,硫化胶耐高温性能良好。

(2) GMF / 促进剂 DM /  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  /  $\text{ZnO}$  / 硫黄硫化体系 促进作用很强,胶料可用于连续硫化。用 DBGMF 代替 GMF 时,胶料硫化起步稍慢,但总的硫化时间不延长。

(3) GMF / 促进剂 DM / 铅硫化体系 硫化程度高,硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、弹性 (尤其是高温弹性) 高,耐热老化性能好,压缩变形小。

(4) GMF /  $\text{ZnO}$  硫化体系 缩短硫化起步时间,提高硫化胶的热稳定性和定伸应力。用 DBGMF 也有同样的效果。

氧化锌和硬脂酸对各硫化体系的影响如下:

(1) 对醌二肟 / 铅丹体系 (2/6份) 除硬脂酸降低定伸应力和硫化胶老化性能较差外,其它物理机械性能不受影响。

(2) 二苯甲酰对醌二肟 / 铅丹 (6/10份) 体系 氧化锌和氧化锌 / 硬脂酸 (5/1) 除会缩短焦烧时间,以及硫化胶老化性能较差外,对硫化胶物理机械性能没有多大影响。

(3) GMF / 促进剂 DM 硫化体系 硫化胶老化前后的物理性能都很好,只是硫化速度稍慢。

各种活化剂在对醌二肟体系中 (用或不用促进剂 DM) 的焦烧安全性次序为: 铅丹 > 一氧化铅 > 二氧化铅。二氧化铅赋予硫化胶最好的耐老化性能。

各种活化剂在二苯甲酰对醌二肟硫化体系 (6份) 中的焦烧安全性比对醌二肟 (2份) 体系大。单用氧化铅 (10份), 拉伸强度和老化性能都不好。单用促进剂 DM, 硫化速度慢, 拉伸强度较低。促进剂 DM / 氧化铅 (2/5份) 并用, 胶料综合性能好。含铅丹的胶料焦烧较安全, 但硫化速度慢。

含各种活化剂的对醌二肟 / 二苯甲酰对醌二肟 (1/3份) 体系的硫化胶拉伸强度低于不加活化剂的硫化胶。硫化胶要获得最佳的老化性能必须加促进剂 DM。含二氧化铅的胶料容易焦烧。

在二苯甲酰对醌二肟 / 铅丹 (6/10份) 体系中, 二丁基二硫代氨基甲酸锌 (0.5份) 有延长焦烧时间的作用, 而硫黄 (0.5份) 则缩短焦烧时间, 当两者都添加时, 硫化胶综合性能良好。

此外, 使用2-十五烷基对苯醌二肟 (PBQD) 直接取代对醌二肟时, 可以提高加工安全性, PBQD / 促进剂 DM / 硫黄硫化体系能有效地赋予丁基硫化胶较高的扯断伸长率和较好的

耐热老化性能，而拉伸强度相当。在52℃下的耐热老化性能比用对醌二肟/促进剂DM/硫黄和标准的硫化体系好，见表8-11。

表8-11 醌肟硫化体系丁基硫化胶性能比较

配方编号 配方及性能	1	2	3	4	5	6
促进剂DM			4.0	4.0	1.0	
硫 黄			2.0	2.0	1.5	
促进剂BZ					1.0	
促进剂TMTD						1.0
硫化剂DTDM						3.0
铅 丹	10.0	10.0				
对醌二肟(GMP)	2.0		2.0			
2-十五烷基对苯醌二肟(PBQI)		5.0		5.0		
硫化胶物理机械性能						
拉伸强度, MPa	9.52	7.92	13.50	13.78	13.12	13.07
300%定伸应力, MPa	4.06	3.33	10.00	6.51	3.36	2.60
扯断伸长率, %	510	610	390	596	716	720
硬度(邵尔A)	53	54	67	60	54	43
老化4天后						
拉伸强度, MPa	7.33	5.58	11.1	12.72	8.23	9.34
300%定伸应力, MPa	7.21	5.31	10.61	10.61	3.59	2.81
扯断伸长率, %	310	320	320	373	616	580
硬度(邵尔A)	60	60	69	66	60	50
拉伸强度变化率, %	-23.03	-29.59	-17.73	-7.70	-37.25	-28.64
300%定伸应力变化率, %	+77.58	+57.10	+6.13	-62.98	+6.84	+8.07
扯断伸长率变化率, %	-39.21	-47.54	-17.94	-37.41	-13.96	-19.44
硬度变化	+7	+6	+5	+6	+6	+7
老化7天后						
拉伸强度, MPa	5.49	4.53	10.41	10.56	6.93	8.45
300%定伸应力, MPa	5.26	4.20	9.72	10.98	3.01	2.75
扯断伸长率变化率, %	-39.21	-45.90	-17.94	-40.77	-15.5	-16.16
硬度变化	+7	+8	+1	+9	+5	+9
老化14天后						
拉伸强度, MPa	3.74	2.54	7.99	11.27	4.86	6.23
300%定伸应力, MPa	3.62	2.15	7.30	10.68	2.52	2.05
扯断伸长率, %	310	356	320	310	580	610
硬度(邵尔A)	56	56	68	71	55	49
拉伸强度变化率, %	-60.75	-67.88	-40.77	-18.21	-62.95	-52.29
300%定伸应力变化率, %	-10.59	-36.39	-27.60	-64.03	-25.06	-21.15
扯断伸长率变化率, %	-39.21	-41.63	-17.94	-47.98	-18.99	-15.27
硬度变化	+3	+2	+1	+11	+1	+6

注：母炼胶 丁基橡胶301 100，中超耐磨炉黑60，氧化锌5，硬脂酸1.0。

## 二、补强填充体系

丁基橡胶是一种结晶性橡胶，同天然橡胶和氯丁橡胶一样，生胶本身就有很高的强度，

在某些情况下,纯胶胶料的拉伸强度可高达20.7MPa。各种补强填充剂对它的补强效果不大,而且当用量超过最佳浓度时还会使橡胶的拉伸强度和扯断伸长率下降。但是添加补强填充剂能提高丁基橡胶的撕裂强度、定伸应力和耐磨耗等物理机械性能,而且有时也能改善加工性能。因此,为了改善丁基橡胶的加工性能,提高硫化胶的物理机械性能,降低成本,一般都需填充一定数量的补强剂。实际使用的丁基橡胶胶料,炭黑填充量为50~100份,矿物填充剂为100~150份。为了满足某一特定的加工和使用性能,也可将炭黑与矿物填充剂混用。

补强填充剂对加工性能和胶料物理机械性能的影响,在很大程度上取决于其化学成分、粒子大小、聚集体的结构及其在胶料中的分散程度。丁基橡胶广泛使用的补强填充剂为炭黑和天然矿物填料。

### (一)炭黑

丁基橡胶使用的补强填充剂以炭黑的补强效果最显著。而在填充炭黑的胶料中,又以填充细粒子炭黑的胶料比粗粒子炭黑胶料具有较高的拉伸强度、硬度和定伸应力,压出胶料表面也光滑。为改善胶料的压出光滑度,通常使用较高结构的炭黑。填充细粒子炭黑的胶料,混炼和压出过程生热大,容易焦烧,因此,加工比较困难。填充快压出炉黑的胶料,加工性和胶料性能都很好,所以是常用的炭黑品种(见表8-12)。各种炭黑的补强效果见表8-13。为了使胶料获得良好的综合性能,通常将快压出炉黑与其它炭黑并用。热裂法炭黑也常与炉法炭黑并用,来制造高强度、高弹性、低生热的胶料。

### (二)浅色填充剂

丁基橡胶使用的浅色填充剂,根据其对硫化胶的效力分为补强型和非补强型两大类。补强填充剂又分为无机型和有机型两种。

#### 1.补强型浅色填充剂

(1)无机补强填充剂 这类补强填充剂有碳酸钙、硬质陶土、天然的和沉淀法制得的硅酸钙、二氧化硅(沉淀法二氧化硅和煅烧法二氧化硅)、氧化锌等。

(2)有机补强填充剂 这类补强填充剂有古马隆树脂、高苯乙烯树脂和酚醛树脂等。

#### 2.非补强型填充剂

碳酸钙、软质陶土、硫酸钙(天然的和沉淀法制得的)、石棉、硫酸钡(天然的和沉淀法制得的)、氧化镁、研磨的二氧化硅、二氧化钛等均属无机填料。

表8-12 快压出炉黑不同用量对丁基橡胶性能的影响

炭 黑 用 量, 份	10	30	50	70	80
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	20.3 (207)	18.5 (189)	11.2 (114)	11.7 (119)	11.2 (114)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	1.4 (14)	3.4 (35)	7.0 (71)	11.3 (115)	—
扯断伸长率, %	830	770	610	340	193
硬 度(邵尔 A)	29	41	55	72	81
硫化条件, 153°C × min	12	13	18	40	70

注: 配方为丁基橡胶301 100, 硫黄 2, 促进剂DM 0.5, 促进剂TMTD 1, 氧化锌 5, 硬脂酸 8, 快压出炉黑变量(如表所示)。

表8-13 不同品种炭黑对丁基橡胶性能的影响

品种与用量	硫化时间 171°C × min	300%定 伸应力, MPa	拉伸强度 MPa	扯断 伸长率 %	硬 度 (邵尔 A)	撕裂强度 (圆弧形) kN/m	硫化仪(O,D,R) (171°C), min		门尼焦烧 152°C, t <sub>5</sub> min	可塑度	压缩永久 变形 (ASTM B 22h × 70°C) %
							t <sub>2</sub>	t <sub>90</sub>			
热裂法炭黑 (N990)											
50	20	2.90	6.07	580	48	15.8	1.7	14	16	48	16
75	20	2.59	5.37	540	54	16.7	1.5	14	14	52	17
半补强炉黑 (N776)											
50	20	5.93	11.58	580	57	26.4	1.5	14	13	61	17
70	20	8.27	10.00	460	60	41.4	1.3	13	11	76	17
通用炉黑 (N660)											
50	20	6.55	10.96	570	59	33.4	1.4	14	12	64	16
75	20	9.24	9.79	430	70	34.3	1.3	14	10	68	16
快压出炉黑 (N550)											
50	20	7.17	10.82	510	61	37.0	1.4	14	12	65	18
70	20	10.41	10.98	340	74	42.2	1.0	13	9	80	19
高耐磨炉黑 (N336)											
50	20	8.48	16.27	530	62	59.0	1.3	14	8	71	17
75	20	12.82	15.03	420	72	56.3	1.3	14	6	92	20
中超耐磨炉黑 (N220)											
50	20	8.69	17.30	530	61	67.76	1.4	15	10	78	20
75	20	13.51	16.55	400	75	74.80	1.3	13	—	—	240

注：基本配方为丁基橡胶268 100，分散剂Van Fre AP-2 2，硬脂酸 1，氧化锌 5，硫黄 2，促进剂 M—TETD掺合物1.5，合计111.5。

矿物填充剂对丁基橡胶的补强性能与炭黑相似，只是补强效果比炭黑差。矿物填充剂的补强性能取决于填料粒子的大小、聚集体的结构、粒子结晶或内部结构等。聚集体的结构与粒子的结晶有关，因此丁基橡胶的加工、硫化及硫化胶的性能都因填料类型不同而有很大差别。硬质陶土、片状滑石粉和二氧化硅等材料填充的胶料具有良好的拉伸强度和中等补强性能。二氧化硅的补强效果很好，但填充的胶料发硬，经热混炼可改善屈挠性和加工特性。细粒子（<6μm）水合硅酸镁也有补强作用，用量在25~100份时，不透性明显提高，混合容易，硫化不受影响。矿物填充剂中除细粒子水合二氧化硅外，在加工过程中生热都比炭黑的小。含矿物填充剂的胶料与炭黑胶料相比，定伸应力和抗压缩变形都较低。硬质陶土填充的胶料加工比较困难，混炼过程有可能发生解聚，因此混炼温度不宜超过150℃。为了改善压出加工，可用部分或全部煅烧陶土、水合二氧化硅（白炭黑）或滑石粉取代硬质陶土。

矿物填料和炭黑掺用的丁基橡胶压出胶料兼具有炭黑胶料的良好物理机械性能和矿物填料的良好加工性能，压出胶料表面光滑。

矿物填充剂的选择应根据丁基橡胶胶料的最终用途来决定其使用那种类型、总用量和并用比等。对大多数压出的丁基橡胶胶料来说，要求具有基本的最低应力-应变性能及耐氧化，耐化学药品，耐油性能，压出光滑，加工安全，不喷霜，在静态和动态应力下不冷流和

不变形等。

为了使填充矿物填料的丁基橡胶胶料加工容易，不粘辊，压出光滑，需要加入一定量的加工助剂，如硬脂酸、石蜡、凡士林等。硬脂酸锌有降低胶料粘性、提高压出速率、减小口型膨胀、活化硫化的作用，并降低硫化胶压缩变形。上述三种材料中，含石蜡胶料的压出速率和压出膨胀最小，对改善压出物外观效果好。凡士林的增塑作用大。

用某些有机胺和乙二醇对矿物填充胶料进行改性，能大大提高丁基硫化胶的物理机械性能。一些矿物填充丁基橡胶的物理机械性能见表8-14。

表8-14 一些填料对丁基橡胶物理机械性能的影响

填充材料	平板硫化 机硫化 171°C min	300%定 伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断 伸长率 %	硬 度 (邵尔 A)	撕裂强度 (圆弧形) kN/m	振荡圆盘流变仪 (171°C) min		门尼焦烧 (132°C) $t_{90}, \text{min}$	可塑性	永久压 缩变形 (22h × 70°C) %
							$t_2$	$t_{10}$			
碳酸钙(研磨)											
50	20	1.10	4.34	550	43	4.40	2.5	12	22	42	48
75	20	1.03	4.21	570	46	4.40	2.5	11	24	42	53
100	20	1.03	3.59	550	47	4.40	2.4	10	23	43	59
硬质陶土											
50	20	2.00	17.17	820	45	10.56	1.56	16	8	50	50
75	20	2.28	14.69	770	48	13.20	1.6	17	7	56	61
100	20	2.28	13.56	730	53	17.60	1.6	20	6	65	67
水合二氧化硅 (白炭黑)											
25	20	1.24	19.24	870	40	24.64	1.9	10	12	56	49
50	20	1.59	11.39	870	49	35.20	1.7	10	11	105	80
75	20	1.79	10.00	890	72	42.24	1.5	9			95
软质陶土											
50	20	2.28	14.27	700	46	8.80	1.5	15	9	50	48
75	20	2.41	12.41	720	51	13.20	1.3	16	8	55	58
100	20	2.48	11.52	720	55	14.96	1.2	17	7	62	66
Nyta(300)陶土											
50	2	1.79	8.48	640	44	7.92	1.3	13	12	42	50
75		1.93	8.55	650	47	9.68	1.3	13	9	45	56
100		2.00	7.79	650	51	9.68	1.4	13	9	47	64

### 三、增 塑 剂

丁基橡胶配合一般不使用高芳香烃油和不饱和的矿物油等高不饱和度的增塑剂，因为它们会迟延胶料硫化，对硫化胶老化性能有不良影响。因此，最好选用石蜡油、环烷油、脂肪酸盐、沥青、脂肪酸酯、树脂和固体石蜡等作增塑剂。

由于丁基橡胶本身为非极性结构，所以能与所有低极性的烃类很好地混合（相容），并能以较大比例掺用矿物油、石蜡或石蜡油。在低门尼粘度的丁基橡胶中，添加5份石蜡和少量环烷油便可获得光滑的压出胶坯。掺用石蜡油和固体石蜡要比掺用矿物油好，两者都不影响硫化胶的弹性，但对变形有影响。为改善硫化胶的弹性，可使用难挥发的高级酯。

橡胶用胶料可以填充10~15份油,最好选用粘度比重小于0.9,赛氏粘度(sus)40~80(100℃)的石蜡油或石蜡-环烷混合油。芳香烃油对胶料的相容性差,压出膨胀大,对硫化胶的耐热性、拉伸强度和其它物理机械性能都有影响。如用赛氏粘度大于80的矿物油,虽然对胶料的加工和注压都有利,但对硫化胶的低温屈挠性不利,如用赛氏粘度小于40(100℃)的油,则易挥发和渗出。

增加油的用量可以改善丁基橡胶胶料的加工性能和可塑性及低温屈挠性,但会损害抗臭氧和耐老化性能。采用石蜡油可以改善胶料的低温弹性和硫化胶的老化性能。

石蜡是一种提高丁基橡胶胶料压出速度,改善胶料表面光滑有效的添加剂,用量在10份以下不会迁移至表面;用量在10~25份时,防臭氧极有效,但对硫化胶的低温动态性能有损害,在静态负荷下产生永久变形。高熔点的微晶蜡同样可以改善压出变形。

石蜡油同样有利于丁基橡胶胶料的加工,用量可至5份;用量超过10份时,硫化胀永久变形增大,耐臭氧性能变差。

脂肪酸酯赋予胶料极好的物理机械性能,但成本较高。对要求压出光滑的胶料,添加5~15份凡士林和蜡比用油更有效,但低温屈挠性有所损失,永久变形增大。凡士林、石蜡和混合油用量可高达20~25份而不喷霜。各种增塑剂对丁基橡胶物理机械性能的影响见表8-15。

表8-15 不同增塑剂对丁基橡胶物理机械性能的影响

增塑类型与用量	空 白	石 蜡 油 22.5份	环烷烃油 22.5份	芳香烃油 22.5份	松 焦 油 15份
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.9 (121)	11.8 (120)	11.1 (113)	10.8 (110)	9.2 (94)
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.8 (110)	8.4 (86)	7.0 (71)	6.0 (61)	6.5 (66)
撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	40 (41)	28 (29)	28 (29)	45 (46)	33 (34)
扯断伸长率, %	390	470	500	600	600
硬 度 (邵尔A)	76	62	61	67	72
回 弹 率, %	28	37	37	28	28
永久压缩变形(100℃×24h), %	64	52	55	52	43

注:配方为丁基橡胶301 100,快压出炉黑70,硫黄 1.5,促进剂DM1,促进剂TDED 1.5,氧化锌 5,硬脂酸 1,甲基二亚硝基苯胺 1,软化剂类型和用量如表所示。

#### 四、加工助剂

为改善压出胶料的光滑度,增加胶料的挺性,或增加胶料的混容性,可以加入各种各样的加工助剂。

##### 1. 古马隆树脂

固体古马隆树脂熔点在100℃以上,在胶料中熔化后发挥增塑和润滑作用,改善冷流动性,使压出胶料光滑。用量10份便显著提高硫化胶的硬度,并保持拉伸强度,增加回弹性。用量超过10份则物理机械性能有所损失。

##### 2. 聚乙烯

丁基橡胶添加聚乙烯有利于压出和模制品脱模,胶料压出光滑,用量3~5份对胶料的物理机械性能没有很大影响。特种胶料用量可高达10份。添加聚乙烯的胶料,混炼温度要保证在121℃以上,混炼周期至少8分钟,以保证混炼分散均匀。

##### 3. 聚异丁烯

聚异丁烯用作丁基橡胶的配合剂，低分子量聚异丁烯可用于改善丁基橡胶胶料的粘度，高分子量聚异丁烯可用于改善胶料的耐候性。

#### 4. 苯乙烯-丁二烯树脂

苯乙烯-丁二烯树脂主要用作丁基橡胶的加工助剂，提高硫化胶的硬度。添加该助剂时须掺用10份氯化丁基橡胶，以改善与非极性丁基橡胶的互混性。

#### 5. 硬脂酸和硬脂酸锌

硬脂酸和硬脂酸锌作为丁基橡胶的润滑剂，以改善胶料在加工时的粘辊现象，增加胶料在模内的流动性并起隔离剂的作用，硫化胶容易脱模。一般用量为：硬脂酸锌3~5份，或硬脂酸1~2份。两者对丁基橡胶胶和氯化丁基橡胶都容易混合，而且对硫化胶的物理机械性能没有影响。

### 五、防护体系

丁基橡胶因其不饱和度低，耐臭氧、耐氧老化是其固有的特点，因此，一般情况下防老剂需用量较少。但是，对高填充的丁基橡胶胶料，适当加入防臭氧剂有利于改善产品的使用性能。要求不污染的胶料可使用3.0份微晶蜡，1份二丁基二硫代氨基甲酸镍或二异丁基二硫代氨基甲酸镍；或用15~25份聚异丁烯取代15~25份丁基橡胶，都可以获得良好的耐候性能。不怕污染的耐候胶料，使用 $N,N'$ -双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺与石蜡(5.0份)并用，具有良好的防臭氧性能。使用对苯二胺类防老剂(如Antozite 67F 0.5~2.0份)与微晶蜡并用，具有良好的耐蒸汽老化性能。四(亚甲基-3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷和 $N,N'$ -二- $\beta$ -萘基对苯二胺的热稳定性高， $4,4'$ -亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、 $4,4'$ -硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)苯和2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等都可以作(130℃)耐热防护剂。

### 第四节 加工

丁基橡胶可以在一般的设备上加工。混炼、压延、压出、模压和硫化都可以在标准设备上进行。但是，为了获得良好的加工和硫化胶性能，有时需要对原设备进行调整或改进。

少量不饱和橡胶污染丁基橡胶便会引起硫化不良，因此，用于加工过其它橡胶胶料的设备，在用于加工丁基橡胶之前，必须清洗干净才能应用。

丁基橡胶的低不饱和度导致其加工过程不易断链。由于丁基橡胶的极稳定性和低透气性，所以加工温度一般要比加工天然橡胶或丁苯橡胶的温度高。高的加工温度有利于改善硫化胶的物理机械性能。

#### 一、塑 炼

天然橡胶和合成橡胶可以通过开炼机或密炼机的机械剪切作用进行塑炼，而丁基橡胶单凭机械剪切塑炼就很困难。因此，必须通过“塑解剂”的化学反应和机械剪切相结合进行塑解来降低丁基橡胶的粘度，以便于混炼，并改善压延、压出和胶料的模内流动性。

丁基橡胶塑解常用的塑解剂有过氧化二异丙苯、二甲苯硫醇、五氯硫酚等，用量一般为0.5~1.0份，塑解胶料的门尼粘度随温度升高而降低。断链(塑解)速度随过氧化物用量增加而提高，而二甲苯硫醇和五氯硫酚用量的影响则较小。

用塑解剂塑解过的胶料粘度较低，撕裂强度较高，压出速度快，定伸应力和拉伸强度都

较低。

## 二、混 炼

### (一)密炼机混炼

丁基橡胶密炼机混炼与开炼机混炼相比较,采用前者混炼容易,速度快,经济,混炼胶质量好。

在同一型号密炼机中,丁基橡胶的最佳混炼体积应比混炼天然橡胶或丁苯橡胶的标准体积相应多10~20%,以利于良好的分散和迅速混炼均匀。密炼机的初始温度最好是70℃,排胶温度以155~160℃为宜,最低排胶温度不应低于125℃。补强填料在混炼周期开始时加入可以获得最大的剪切和混炼效果,胶料分散良好。氧化锌也应在混炼周期之初加入,以便分散均匀。防老剂、防焦剂和酸的接受体也随生胶或在混炼30秒钟之后加入。硬脂酸在第一次加填料时加入。石蜡、树脂和操作油在加完2/3填料后加入。为保证胶料良好分散,在加增塑剂前升混。含增粘剂的填充炭黑和水合二氧化硅的胶料,增粘剂应在加1/3填料前加入,并且在加完2/3填料后加石蜡和油。

密炼机混炼采用母炼胶或从前一批胶料中留一小部分胶料作“引胶”的方法也可以获得良好的分散效果。但是,胶料含硫黄时,该工艺不宜采用。

丁基橡胶的密炼机混炼可采用三种方法。

#### 1.一段混炼法

用该法混炼的丁基橡胶胶料最终排胶混度不太高,并且迅速排胶。促进剂和硫化剂在开炼机上加入或在密炼机中于排胶前约1.5分钟加入。胶料不需要压片和停放冷却时,一般采用一段混炼。

#### 2.二段混炼法

胶料需要进行热处理或密炼胶料超过105℃时,采用二段混炼法。该法中的第一段先加丁基橡胶和除促进剂以外的其它全部配合剂。混炼结束后排胶,在开炼机上压片,然后冷却。促进剂可在密炼机第二段混炼时加入或在开炼机上加入。

#### 3.逆混炼法

逆混炼法与普通混炼法相似,只是填充剂和丁基橡胶按相反的顺序加入。先加干的配合剂、炭黑和操作油的一半,然后加丁基橡胶,开足上顶栓压力,混炼1分钟后加入剩余的操作油。混炼结束后排胶、压片和冷却。硫化剂在开炼机上加或在第二次密炼机混炼时加入。

至于混炼方法的选择,对丁基橡胶来说,低粘度的胶料采用常规混炼法效果较好;高粘度的胶料则采用逆混炼法效果较好。例如,填料量在80~100%之间的胶料,采用逆混炼法时,混炼时间比常规法大大缩短,动力消耗大大降低,生产速度提高。

### (二)开炼机混炼

丁基橡胶的回缩性大,用开炼机混炼,开始时不易包辊,可以采用下列措施解决。

#### 1.引胶法

从前一批混炼胶(未加硫黄的)中取一小块包于前辊上,然后逐步加入丁基橡胶和补强填充剂。

#### 2.薄通法

先将一辊胶的一半用冷辊窄辊距反复薄通,加入大量补强填充剂,待包辊后放宽辊距,再加入其余部分丁基橡胶进行混炼,初始辊温约70~80℃。丁基橡胶易包冷辊,因此后辊混

度应比前辊高10℃左右,以保证包前辊。

丁基橡胶采用开炼机混炼,为保证胶料混炼均匀,硫黄等硫化剂常在混炼初期加入。氧化锌和硬脂酸也应尽早加入,以利于在补强填充剂中分散。软化剂在加补强填充剂的中后期缓慢加入。促进剂在混炼后期加或者在混炼胶下片冷却后在另一次混炼中加入,以防止焦烧。

补强填充剂未全部混入之前不宜多割刀。混炼过程也不宜多割刀,以免胶料脱辊造成混炼不均匀。炼胶机辊筒速比以1:1.25为宜,过大会将空气卷入胶料中,引起硫化胶产生气泡。

胶料填充大量碳酸钙、硅酸钙、陶土等矿物填料时,会产生粘辊现象,这时一般可以添加适量硬脂酸及其锌盐、铝盐予以消除,严重时可以使用磷酸三丁氧基乙酯或升高辊温的办法解决。如果胶料“起兜”或脱辊,一般可以通过降低辊温或在前辊涂擦酸性液体使之包辊。

### 三、热 处 理

填充炉法炭黑或热裂法炭黑、陶土、白炭黑等填充剂的丁基混炼胶料经过热处理,可以改善填充剂的分散,显著改善胶料的压出、压延等加工性能,同时也提高了胶料的定伸应力、弹性、耐磨性、电绝缘等物理机械性能。通常所用的热处理剂是亚硝基化合物,如对二亚硝基苯、对亚硝基苯酚、*N*-(2-甲基-2-硝丙基)-4-亚硝基苯胺等。

热处理方法有两种。一种是将丁基橡胶、补强填充剂和热处理剂一起混合,然后进行加热处理,此法工业上很少使用;另一种是把丁基橡胶、补强填充剂和热处理剂一起投入密炼机中,于135~160℃下混炼(热处理)。当用对二亚硝基苯作热处理剂时,密炼机的热处理条件为175℃×12~15min,安全用量为0.1~0.2份,超过安全用量则随用量增大,胶料门尼粘度增高,容易产生焦烧。当用*N*-(2-甲基-2-硝丙基)-4-亚硝基苯胺时,于160℃混炼2分钟,热处理即可完成。

丁基橡胶胶料是否需要热处理,根据制品生产工艺的特点和性能要求来决定,如制造内胶的丁基橡胶胶料一般不进行热处理。

### 四、压 出

丁基橡胶胶料压出比天然橡胶胶料困难,最好选用真空压出机和冷喂压出机。压出机筒和口型温度约为120℃。一般压出机也可以用,但要严格控制工艺条件。

制造内胎、电线和电缆等制品的胶料,必须先经过滤胶除去外来的杂质、填料中的聚结物和未分散的胶粒。以往常常是先滤胶,冷却后才加硫黄,以防止焦烧。但是混炼胶滤胶后加硫黄、停放、热炼,特别是热炼掺用返回胶时,带来不少杂质,造成压出制品麻面,废品增多。因此,采用先加硫黄后过滤、压出工艺,以清除和减少混入的杂质,保证产品质量。采用这种工艺必须防止胶料自硫,这样需要采取措施,如使用焦烧时间长,硫化速度稍慢的促进剂,并调整其用量和加料顺序,提高起点温度,延长压炼时间等。

胶料压出前最好停放24小时。热炼和供胶温度以70℃左右为宜。供胶速度要均匀,不宜过快,以免带进空气。

胶料中含大量补强填充剂和适量软化剂时,压出速度可以提高,压出物表面光滑。但是,软化剂会降低硫化胶的拉伸强度和定伸应力。补强填充剂的品种对压出物收缩有不同的影响。填充快压出炉黑的胶料收缩较小,其它炉法炭黑和槽黑次之,热裂法炭黑最大,面填

充白炭黑的胶料几乎没有收缩。

## 五、压 延

供压延的丁基橡胶胶料要热炼均匀，供胶速度要稳定，以免卷入空气。压延机辊温：上辊90~110℃，中辊70~80℃，下辊80~105℃。由于丁基橡胶胶料粘冷辊，脱热辊，如果采取一般的预防措施还不能避免压延胶产生气泡时，则可将上、中辊温度降低5~10℃予以消除。

## 六、模 压

丁基橡胶的粘合性能不好，模型表面不宜涂隔离剂。为了便于脱模，可使用硅油脱模剂。装胶和合模时，应注意排除空气，以免产品产生气泡。

## 七、粘 贴

丁基橡胶之间的粘合力不大，在张力条件下容易脱开。因此，为了增加胶片之间的粘合强度，胶片表面在粘合前需用汽油处理或涂胶浆。丁基橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶等高不饱和橡胶粘合时，常在两种胶之间加一层溴化或氯化丁基橡胶来增加粘合强度，并需要两种橡胶的硫化速度相接近，否则丁基橡胶将产生欠硫，影响粘合强度。

表8-16 丁基橡胶与天然橡胶硫化速度比较

胶片厚度, mm	中心部位达到145℃所需的时间, min	
	丁基橡胶	天然橡胶
6.3	2.18	1.85
25	34.9	29.6
100	558.0	474.0

注：采用150℃平板硫化机硫化，装模胶片为25℃。

## 八、硫 化

丁基橡胶的不饱和度低，需要使用高速促进剂和采用高温长时间硫化，特别是厚壁制品需要更长时间硫化才能达到最佳状态。丁基橡胶的硫化速度比天然橡胶慢（见表8-16）。

## 第五节 应 用

丁基橡胶的低气透性、高滞后性、优异的耐热、耐候、耐臭氧和电绝缘性能，使它在轮胎内胎、水胎、硫化胶囊、电线、电缆以及防水卷材等方面有广泛的用途。

### 一、在轮胎中的应用

#### （一）内胎

丁基橡胶广泛用于各种规格的轮胎内胎（见表8-17）。

表8-17 丁基橡胶内胎配方举例

配 方 及 性 能	斜交轮胎内胎	子午线轮胎内胎 (胶料热处理)	子午线轮胎内胎 (胶料热处理)
丁基橡胶 301	100	100	100
硬脂酸	1	1.5	1
氧化锌	5	5	5
通用炉黑	70	—	—
快压出炉黑	—	47.5	—
高结构高耐磨炉黑	—	—	55
石蜡操作油	27.5	—	—
环烷操作油	—	20	25
促进剂M	0.5	—	0.5
促进剂 TMTD	1	1	1
热处理剂(1,4-二亚硝基苯)	—	0.2	0.2
硫 黄	1.5	1.75	1.75
胶料性能			
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	45	47	54
门尼焦烧 (t <sub>5</sub> , 125°C), min	>25	25	>25
硫化胶性能	171°C × 10min	165°C × 10min	165°C × 10min
硬 度 (邵尔 A)	48	46	49
100%定伸应力, MPa	1.4	1.0	1.0
300%定伸应力, MPa	4.8	3.9	4.5
拉伸强度, MPa	11.9	14.2	16.1
扯断伸长率%	640	750	710
撕裂强度(口型 C), kN/m	38	40	45
伸张永久变形 (Smithers 法), %	16	26	24
拉伸永久变形, %	41	—	—
压缩永久变形 (ASTM B), %	—	—	—
100°C × 22h	56	—	31
125°C × 22h	82	82	—
热空气老化后			
老化条件	100°C × 70h	121°C × 70h	121°C × 70h
硬度(邵尔 A)	54	51	60
100%定伸应力, MPa	2.2	—	—
300%定伸应力, MPa	7.1	—	—
拉伸强度, MPa	11.1	10.9	14.1
扯断伸长率, %	520	580	500

## 配合要点

①从内胎要求气透性小、耐热和机械强度三方面考虑,以选择中不饱和度及分子量大(门尼粘度高)的丁基橡胶最为适宜。

②为了提高胶料的耐寒性和压出性能,应选择适当的增塑剂,以石蜡油和环烷油为佳,并适当增大其用量。

③通常选用通用炉黑、半补强炉黑与快压出炉黑并用,或者半补强炉黑、快压出炉黑并用。

④硫化体系宜选用高温短时间硫化的配合剂,最好是在160°C下于10分钟内达到正硫化。为此,考虑到加工安全性,一般都采用硫黄/促进剂TMTD/促进剂M或者硫黄/促进剂TMTD/促进剂DM体系。为防止丁基橡胶硫化返原而影响内胎使用寿命,目前多采用硫黄/促进剂TMTD/促进剂M/促进剂TETD,或硫黄/促进剂TMTD/促进剂DM/促进剂TDEDC体系。

⑤为了克服丁基橡胶滞后损失大的缺点,除对含炭黑胶料进行热处理外,也可加入少量热处理剂如对二亚硝基苯或甲基二亚硝基苯予以改善。

⑥从卡车、公共汽车和越野车轮胎行驶生热大,要求内胎耐高温性能出发,内胎胶应选用丁基橡胶与三元乙丙橡胶并用(见表8-18)。

表8-18 丁基橡胶与三元乙丙橡胶并用内胎配方

方 配					
三元乙丙橡胶(DCPD型)	15	硬脂酸	1	快压出炉黑	35
丁基橡胶 301	85	促进剂 M	0.6	半补强炉黑	35
硫 黄	1.6	促进剂 TMTD	1.1	固体古马隆	2.0
氧化锌	6	促进剂 ZDC	0.75	石 蜡 油	20
硫化胶物理机械性能					
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	3.7(38)	撕裂强度, kN/m(kgf/cm)	34.1 (34.8)		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.9(111)	附着力, kN/m			
扯断伸长率, %	658	胶垫与铜嘴	5.9(6.0)		
永久变形, %	38	胎垫与胎身	6.5(6.6)		
硬度(邵尔A)	54	接头强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.81(100)		

## (二)硫化胶囊、水胎

硫化胶囊要求具有耐高温、耐蒸汽、耐屈挠、耐撕裂等性能, 丁基橡胶的性能符合这种要求。配方举例见表8-19~表8-21。

表8-19 丁基硫化胶囊配方

丁 基 橡 胶 牌 号	065	065	165	268	268
用 量, 份	100	100	100	100	100
氯丁橡胶 WRT	—	6	5	5	5
氯化亚锡	1	5	5	5	5
高耐磨炉黑	50	50	50	50	50
蓖 麻 油	5	5	5	5	5
氧 化 锌	—	5	5	5	5
树 脂 (Amberol ST 137)	5	7.5	10	10	12.5

表8-20 用201树脂硫化丁基橡胶胶囊配方

丁基橡胶 301	90	100	硬脂酸	1	1
氯化丁基橡胶	10	0	蓖麻油	4	4
氧化锌	10	10	石 蜡	1	1
中超耐磨炉黑	50	50	201 树脂	8	10

## 配合要点

- ①使用201树脂不用活化剂, 交联密度和硫化胶物理机械性能可达到使用要求, 并且安全性较好。
- ②含201树脂的焦烧安全性比2402树脂低, 投料前密炼机须先空转冷却, 然后同时投入树脂和生胶。氧化锌在排胶前2分钟加入, 以保证树脂分散均匀和加工安全。
- ③操作油宜选用蓖麻油。
- ④硫化温度宜在170℃以上。

表8-21 丁基橡胶硫化水胎配方

硫黄硫化体系配方			树脂硫化体系配方			
丁基橡胶 460	100	92.5	丁基橡胶 400	100	95	—
氯丁橡胶(W)	—	7.5	氯丁橡胶	—	5	5
半补强炭黑	25	25	丁基橡胶 301	—	—	95
快压出炉黑	25	25	快压出炉黑	30	30	—
石 蜡	5	—	易混槽黑	30	30	—
防老剂 RD	2.5	1.5	高耐磨炭黑	—	—	50
氧化 锌	2.5	2.5	氧化 锌	—	—	5
硬 脂 酸	2	2	酚醛树脂	10	10	12
促进剂 DM	—	5	氯化亚锡	4	2	—
促进剂二苯基胺	—	0.5	丁苯橡胶	—	5	—
硫 黄	1.5	1.5				
硫化剂 GM	—	2				
硫化剂 DGM	6	—				
二氧化铅	10	—				

注：硫化条件为160℃×90min。

配合要点

①从耐热性考虑，宜选择中不饱和度或高不饱和度的丁基橡胶。

②采用酮肟或树脂硫化体系。

③丁基橡胶热氧化后出现软化，即高温返原现象，应加入少量（5~10份）氯丁橡胶，可起到防止老化变软的效果。

## 二、在电线、电缆中的应用

丁基橡胶因有很好的电绝缘性能、低吸水性、耐老化和耐臭氧性能，适于做各种电绝缘材料，广泛用在高、中、低压绝缘电缆上，耐电压可至30kV。

### 1. 电缆绝缘层

选择不饱和度低的丁基橡胶，同时要避免使用降低电绝缘性能的配合剂。

补强填充剂可用硅藻土、陶土、碳酸钙。从电性能、耐水性和加工性来看，常用硬质陶土。炭黑一般吸水性较大，除细粒子热裂法炭黑、中粒子热裂法炭黑、快压出炉黑外，不宜大量配合。

软化剂会降低抗臭氧性能，应控制使用。为进一步提高其抗臭氧能力，可增加石蜡的用量。

从电性能考虑，硫化剂以酮肟较好，如加入少量硫黄，可改善硫化胶的物理机械性能（配方举例见表8-22）。

表8-22 丁基橡胶电缆绝缘层配方

配 方	低压绝缘层	高压绝缘层	配 方	低压绝缘层	高压绝缘层
丁基橡胶 100	100	100	氧化 锌	5	5
细粒子炭黑	—	9	促进剂 DM	4	—
细粒子热裂法炭黑	5	9	硫 黄	0.15	1.5
硬质陶土	130	117	硫化剂 GM	2	—
操 作 油	5	5	硫化剂 DGM	—	6
石 蜡	3	3	四氧化三铅	6	10
耐阳光蜡	2	2	对二亚硝基苯	0.15	0.15

## 2. 电缆护套

电缆护套长期暴露于阳光下, 因此, 在丁基橡胶配方中应特别考虑防阳光和臭氧老化问题, 配方举例见表8-23。

表8-23 丁基橡胶电缆护套配方

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
丁基橡胶 100	100	100	硬脂酸	1	3
快压出炉黑	75	75	促进剂 TDED	3	3
硬质陶土	—	100	促进剂 TMTD	1	1
凡士林	5	5	硫黄	1.5	1.5
石蜡	6	6	二甘醇	—	2
防老剂88	4	4	三乙醇胺	—	1.5
氧化锌	5	5			

## 三、在工业制品中的应用

### 1. 耐热、耐水、耐老化垫片

由于丁基橡胶具有良好的耐热、耐水和耐老化性能, 因而它是制造各种密封垫片的良好材料, 特别是低硬度的密封材料 (表8-24)。上述应用以选择中不饱和度和高不饱和度的丁基橡胶为宜, 以便在较短的硫化时间内达到较高的硫化程度, 提高弹性和低温屈挠性。

表8-24 丁基橡胶不同硬度密封垫片配方

配 方	硬 度					配 方	硬 度				
	30	40	50	60	70		30	40	50	60	70
丁基橡胶 400	—	—	100	100	100	硬脂酸	3	3	1	1	1
丁基橡胶 402	100	100	—	—	—	氧化锌	5	5	5	5	5
中熟裂法炭黑	—	—	40	50	100	钛白	10	—	—	—	—
快压出炉黑	—	—	10	35	50	促进剂 TMTD	3	3	3	3	3
无水白炭黑	—	55	—	—	—	促进剂 MZ	3	2	—	—	—
滑石粉	100	—	—	—	—	硫黄	3	—	—	—	—
石蜡油	—	—	20	10	10	二硫化吗啡啉	—	2	2	2	2
凡士林	30	—	—	—	—	甲基二亚硝基苯胺	—	—	1	1	1
二甘醇	—	2	—	—	—	碳酸氢钠	3.3	—	—	—	—
石蜡	5	2	—	—	—	软木粉	20	—	—	—	—

### 2. 缓冲器材

丁基橡胶能吸收大量的动能, 又有极好的耐候和耐水性能, 是一种理想的挠性减震缓冲材料, 很适于制造码头护舷等缓冲器材 (见表8-25)。

### 3. 化工容器衬里

丁基橡胶耐化学药品性能优异, 可用于制造耐酸碱和耐化学腐蚀的化工容器衬里。为了使硫化胶获得较高的硫化程度, 一般采用较高不饱和度的丁基橡胶, 同时填充大量耐酸碱的填充剂 (见表8-26)。

表8-25 丁基橡胶用于冲击缓冲器材配方

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
丁基橡胶 301	100	—	氧化 锌	5	5
丁基橡胶 402	—	100	硬 脂 酸	1	0.5
超耐磨炉黑	—	55	促进剂 TDEDC	2	2
易混槽黑	60	—	促 进 剂 DM	1	1
操 作 油	5	5	硫 黄	1.5	1.5
防阳光蜡	3	2	硫化剂 DGM	—	0.5
防 老 剂 4010	2	—			

表8-26 丁基橡胶用于化工容器衬里配方

配 方	耐 化 学 药品配方	防腐蚀配方 (4% HF + 15% HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O)	耐强酸配方 (26% HCl 或 HNO <sub>3</sub> , 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	耐氯甲烷 配 方	配 方	耐 化 学 药品配方	防腐蚀配方 (4% HF + 15% HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O)	耐强酸配方 (26% HCl 或 HNO <sub>3</sub> , 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	耐氯甲烷 配 方
丁基橡胶 301	—	100	100	—	石 蜡	3	—	—	—
丁基橡胶 402	95	—	—	—	氧 化 锌	—	5	5	7
丁基橡胶 450	—	—	—	70	硬 脂 酸	—	1	0.5	1
氯丁橡胶 (W)	5	—	—	—	促进剂 TMTD	—	3	3	2
聚 乙 烯	—	5	—	30	促进剂 DM	4	—	—	—
快压出炉黑	60	—	—	—	促进剂 M	—	—	0.5	—
半补强炉黑	—	—	70	—	促进剂 MZ	—	3	—	—
中熟裂法炭黑	—	—	25	100	促进剂 TDEDC	—	—	—	1.5
硬质陶土	—	—	—	30	硫 黄	—	3	2	1.7
滑 石 粉	100	—	—	—	硫化剂 GM	2	—	—	—
石 墨	—	—	30	—	四氧化三铅	6	—	—	—
钛 白	—	6	—	—	不变色热处理 剂	—	—	—	1.5
凡 士 林	—	—	—	3					
凡士林油	—	15	—	20					

## 四、在建筑材料中的应用

丁基橡胶的特性很适宜做建筑材料，已在下列方面应用。

(1) 房顶胶板 用于代替油毡纸、房瓦作防雨材料。

(2) 遮雨板 用于建筑物组件间的密封，与丁基橡胶房顶胶板配合使用。

(3) 防水衬里 为地基和地下室用。

(4) 密封条 为间壁结构用。

(5) 填缝胶料 为一种不硫化可挠曲材料，可用它代替油基填缝材料，用于填缝、窗户和嵌板。

## 第六节 改 性

普通丁基橡胶的硫化速度慢，与高不饱和橡胶的相容性差，自粘性和共粘性都不好，因此人们致力于普通丁基橡胶的改性。60年代初，美国 ESSO 公司开发成功氯化丁基橡胶。随

后，加拿大Pbiysar公司于七十年代开发出氯化丁基橡胶。上述问题得到比较满意的解决，从而扩大了丁基橡胶的应用范围。

## 一、氯化丁基橡胶

### (一) 制备方法

氯化丁基橡胶 (Chlorinated isobutene-isoprene rubber 缩写为CIIR) 的制备方法有干胶混炼氯化法和溶液氯化两种方法。

#### 1. 干胶混炼氯化法

在开炼机上将氯载体或氯化剂混入丁基橡胶中，氯载体在加热下放出氯气与丁基橡胶发生氯化反应，生成氯化丁基橡胶。工业上常用的氯载体是活性炭。活性炭吸氯量一般为  $2.0 \sim 2.5 \text{ ng} \cdot \text{mol/g}$  时，活性炭用量为4~5份。当活性炭含氯量较高时，可以相应地减少其用量，而胶料的物理机械性能可相应提高 (见表8-27)。

表8-27 活性炭吸附氯量对丁基橡胶物理机械性能的影响

活性炭吸氯量 $\text{mg} \cdot \text{mol/g}$	氯化时间 min	拉伸强度 MPa ( $\text{kgf/cm}^2$ )	扯断伸长率 %	300%定伸应力 MPa ( $\text{kgf/cm}^2$ )	扯断永久变形 %	硬度 (邵尔A)
3.9	30	12.6 (139)	336	12.8 (131)	4	66
3.7	40	13.6 (139)	334	12.6 (129)	4	66
3.04	60	14.2 (145)	400	16.1 (164)	4	66

注：配方为丁基橡胶 100，高耐磨炭黑 55，凡士林油 5，硬脂酸 1，吸氯活性炭 5，树脂 8，氯化亚锡 2。

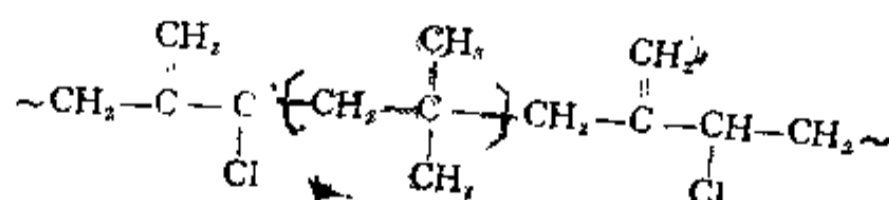
随着丁基橡胶溶液连续氯化法的工业化，干胶混炼法已很少使用。

#### 2. 溶液氯化法

溶液氯化法生产氯化丁基橡胶是先将丁基橡胶溶于四氯化碳、氯仿或己烷等溶剂中，然后在常温下通入氯气进行氯化，即制得氯化丁基橡胶。由于氯的负电性比溴大得多，氯化反应过程进行太快，所以反应液中要添加抑制剂以控制反应速度，并将结合氯含量控制在1%左右。

丁基橡胶的氯化反应主要是发生取代作用，因此保存了橡胶中的异戊二烯双键，在大分子中仍具有不饱和性，同时丁基橡胶中接上了氯原子，加速了硫化作用。氯化丁基橡胶中烯丙基位置上的氯是非常活泼的。

氯化丁基橡胶的化学结构式如下：



氯化丁基橡胶的质量指标为：

氯含量	1.1~1.3%
挥发分	<0.7%
水分	<0.3%

灰分	0.5%
硬脂酸钙	<0.5%
防老剂	0.1~0.2%

### (二) 品种

氯化丁基橡胶根据其门尼粘度的差别，分为三个级别，见表8-28。Exxon Chlorobutyl

1066和1068的技术条件见表8-29。

表8-28 Exxon氯化丁基橡胶的牌号及用量

商 品 名	不饱和度 mol %	门 尼 粘 度 (ML <sub>1+2</sub> , 125°C)	氯 含 量 %	稳 定 剂	生 产 厂	用 途
Chlorobutyl 1066	2	52~59	1.1~1.3	非 污 染	Exxon	轮胎气密层、胎侧、耐热内胎等
Chlorobutyl 1065	2	41~51	1.1~1.3	非 污 染	Exxon	轮胎气密层、胎侧、药品瓶塞、不透气、耐曲挠、耐热制品
Chlorobutyl 1068	2	45~52	1.1~1.3	非 污 染	Exxon	轮胎气密层、黑胎侧、白胎侧、耐热内胎不透气、耐曲挠、耐热制品

表8-29 氯化丁基橡胶的技术条件和检验

性 能	CHR 1066		CHR 1068		性 能	CHR 1066		CHR 1068	
	最 小	最 大	最 小	最 大		最 小	最 大	最 小	最 大
门尼粘度 <sup>③</sup>					物理机械性能 <sup>②</sup>				
ML <sub>1+2</sub> , 100°C	49	58			硫化条件, 153°C × min	60		60	
ML <sub>1+2</sub> , 125°C			45	55	300%定伸应力, MPa	4.8		4.8	
氯含量, %	1.1	1.3	1.1	1.3	检 验	琥珀或淡色			
灰分, %		0.5		0.5	颜 色				
水分, %		0.3		0.3	相对密度	0.92		0.92	
稳定剂, (非污染型) <sup>①</sup> , %	0.05	0.20	0.05	0.2	不饱和度, mol %	1.7		1.7	
					粘均分子量( $\bar{M}_v$ ), 万	40		45	

①丁基化羟甲苯。

②配方: CHR 100, 半补强炭黑50, 硬脂酸 1, 氧化锌 5。

③门尼粘度测量: ISOR289, 放射状模腔; 按NBS (美国国家标准局) 388规定方法的测定值为 (ML<sub>1+2</sub>, 125°C) 49.5。

### (三) 检验

#### 1. 检验的标准配方

氯化丁基橡胶	100.00	炭黑	40.00
氧化锌	5.00	合计	146.00
硬脂酸	1.00		

胶料混炼、制备和测量方法参见ASTM D3188—82。

#### (四) 物理性能

氯化丁基橡胶由于具有与丁基橡胶基本相同的分子结构, 因此, 具有与丁基橡胶类似的优良性能。此外, 它还克服了丁基橡胶硫化速度慢、粘含性能差等缺点, 解决了与高不饱和橡胶共硫化的问题。

##### 1. 气透性

氯化丁基橡胶的空气透过率大致与丁基橡胶相同, 在24°C时仅为天然橡胶的 1/4, 丁苯橡胶的 1/9。在24°C、41°C和93°C测定的空气透过率见表8-30。

表8-30 氯化丁基橡胶与其它橡胶的空气透过率比较

	丁基橡胶 268	氯化丁基橡胶 HT10-68	高苯乙烯 <sup>①</sup> 丁苯橡胶	丁苯橡胶1502	天然橡胶
空气透过量 $Q \times 10^3$ <sup>②</sup>					
24°C	0.32	0.34	1.21	3.06	4.36
41°C	3.3	3.2	9.6	18.0	23.7
93°C	10.5	10.4	23.9	38.2	40.2
相 对 值	1	1	3.0	5.5	7.0

注：配方为生胶 100，易混槽黑 20，中热裂法炭黑 60，硬脂酸 2，增粘树脂 4，操作油 10，氧化锌 5。

①苯乙烯含量43%。

②空气（在0°C，101325Pa）在6894.76Pa（1psi）压力差下，每天通过25.4 $\mu$ m厚胶片的扩散量。

氯化丁基橡胶与天然橡胶并用胶的气透率，当天然橡胶的并用比低于40%时，气透率随天然橡胶增加而缓慢增大，超过40%后，则随天然橡胶增加而成正比增大。氯化丁基橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶并用的水蒸汽透过率也低，见表8-31。

表8-31 各种橡胶的水蒸汽透过率比较

胶 型	氯化丁基橡胶	氯化丁基橡胶/天然橡胶 (50:50)	氯化丁基橡胶/丁苯橡胶 (50:50)	乙丙橡胶	丁苯橡胶	天然橡胶
水蒸汽透过率 $10^{-2} \cdot \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	7.75	232.56	294.57	341.68	930.23	1696.89

## 2. 与高不饱和橡胶的共硫化和粘合性能

氯化丁基橡胶解决了丁基橡胶不能与天然橡胶、丁苯橡胶等高不饱和橡胶共硫化和粘合性能低的问题。但是，与其它橡胶相互之间的粘合相比，氯化丁基橡胶与高不饱和橡胶之间的粘合力还是较低的，粘合胶破坏常发生在界面上。为了使界面形成交联键，氯化丁基橡胶必须与不饱和橡胶并用，并要考虑影响粘合力的各种因素，例如高不饱和橡胶胶料的配方、橡胶的组成和并用比例、硫化体系、填充剂的类型和用量等。当做轮胎气密层和胎侧时，一般与天然橡胶和丁苯橡胶并用。氯化丁基橡胶与丁苯橡胶并用，采用胍类硫化（DOTG 1.5，硫黄2.0，氧化锌5）时，可以提高粘合力。氯化丁基橡胶与天然橡胶和丁苯橡胶并用都可用次磺酰胺体系（NOBS 1.2，促进剂TMTD 0.1，硫黄2.0）硫化，其粘合力与高不饱和橡胶的并用比无关。

油对粘合力影响不大。适量添加油能提高粘合力。

氧化镁为氯化丁基橡胶有效的防焦剂，但用量太大时，粘合力会降低。

## 3. 耐热性

氯化丁基橡胶的耐热性能优异。填充60份炭黑，用秋兰姆-噻唑类硫化的氯化丁基橡胶与用硫黄硫化的天然橡胶（两者都在140°C硫化60分钟），在130°C热老化18天后，氯化丁基橡胶的拉伸强度保持率仍达90%，扯断伸长率45%，而天然橡胶却已硬化，拉伸强度保持率不到9%。

氯化丁基橡胶的耐热性与所采用的硫化体系有关。一般来说，耐热配方采用氧化锌、

NA-22和树脂硫化均有良好的效果。填充50份高耐磨炉黑的胶料采用不同硫化体系硫化,经193℃老化16小时后的性能见表8-32。

表8-32 不同硫化体系硫化胶的耐热性能比较

硫化体系	氧化锌	秋兰姆	秋兰姆-噻唑类	硫黄	促进剂 NA-22	树脂	促进剂 EZ
硫化时间, 153℃ × min	30	40	40	45	60	40	60
193℃ × 16h老化后, 拉伸强度保持率, %	49	29	39	20	54	40	38
扯断伸长率保持率, %	79	66	61	80	95	69	93

采用树脂硫化的胶料焦烧时间短, 硫化胶扯断伸长率低, 但老化后的拉伸强度保持率为40%。用氧化锌硫化时, 适当增加硬脂酸用量也能获得用树脂硫化同样的结果, 见表8-33。

表8-33 氧化锌硫化与树脂硫化的胶料耐热性能比较

硫化体系及性能	1	2	3
硬脂酸	1	1	3
氧化锌	5	5	5
溴化烷基酚醛树脂	—	4	—

老化前物理机械性能(155℃ × 12min硫化)

硬度(邵尔A)	49	60	50
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.9(60)	—	6.4(64)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.8(110)	10.4(106)	11.2(114)
扯断伸长率, %	520	280	570

老化后物理机械性能(170℃ × 24h热空气 + 183℃ × 24h蒸汽)

硬度(邵尔A)	51	57	49
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	—	6.5(66)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.1(52)	7.5(77)	8.0(82)
扯断伸长率, %	286	290	300
门尼焦烧(MS, 127℃, t <sub>5</sub> ), min	20	10	13

注: 配方为氯化丁基橡胶 (HT10-66) 100, 快压出炉黑 20, 半补强炉黑40, 操作油10。

炭黑胶料的耐热性比白色胶料好。炭黑又以炉法炭黑为好。炭黑的补强性愈高, 耐热性愈好。不同品种炭黑的胶料采用氧化锌硫化的耐热性能见表8-34。

#### 4. 耐屈挠性

氯化丁基橡胶的耐热性能优异且硫化胶结构紧密, 因此, 耐屈挠性能很好。但是滞后损失大, 生热也大。耐屈挠胶料的硫化体系以采用秋兰姆、NA-22、树脂或EZ硫化较好。掺用氯化丁基橡胶的胶料能改善屈挠龟裂性能, 天然橡胶/氯化丁基橡胶(70/30)并用时, 耐屈挠性能为天然橡胶/氯丁橡胶(50/50)并用胶的10倍。

表8-34 不同品种炭黑的胶料耐热性比较

性能 \ 炭黑种类	超耐磨 炉黑	中 超 耐磨炉黑	易 混 槽 黑	低结构高 耐磨炉黑	快 压 出炉黑	通 用 炉 黑	半 补 强炉黑	中热裂 法炭黑
老化前物理机械性能(165°C×30min硫化)								
硬度(邵尔A)	61	61	56	56	53	45	43	37
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	8.6(88)	8.2(84)	5.7(58)	5.2(53)	6.0(61)	4.2(43)	3.7(38)	1.7(17)
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	14.0(143)	13.2(135)	10.8(110)	11.4(116)	11.9(121)	9.8(90)	9.7(99)	8.8(90)
扯断伸长率, %	430	430	470	520	530	630	670	910
老化后的物理机械性能(170°C×24h热空气+138°C×24h蒸汽)								
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.0(92)	8.7(89)	5.3(54)	7.0(71)	6.1(62)	3.6(37)	2.5(25)	软 化
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.4(96)	9.0(92)	6.1(62)	8.8(90)	7.0(71)	4.7(48)	3.2(33)	软 化
扯断伸长率, %	320	310	360	370	370	440	420	—

注: 配方为氯化丁基橡胶 (HT10-66) 100, 炭黑45, 操作油 5, 硬脂酸 1, 氧化锌 10。

### 5. 抗臭氧性能

氯化丁基橡胶的抗臭氧性能与丁基橡胶相等, 比天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶优异, 但比乙丙橡胶差。硫化体系对抗臭氧性能影响很大。在氯化丁基橡胶 (HT 10-66) 100份, 半补强炉黑45份, 防老剂 1 份, 硬脂酸 1 份的基本配方中, 加氧化锌 5 份, 烷基酚醛树脂 5 份, 可以获得极好的抗臭氧性能; 其次是加氧化镁 1 份, 氧化锌 5 份, NA-22 2 份的硫化体系。采用二乙基硫脲 (EUR) 硫化也有非常优良的抗臭氧性能。

在填充剂的选择上, 以填充炉法炭黑和热裂法炭黑的胶料抗臭氧性能较好, 随着填充剂用量增大, 抗臭氧性能降低。白色填充剂胶料的抗臭氧性能比黑色胶料好。随着操作油用量的增大, 抗臭氧性能下降。芳香烃油的抗臭氧性能最差, 石蜡的抗臭氧性能最好。无论什么配方, 提高抗臭氧性能的关键是胶料要达到最佳硫化, 欠硫和过硫都不好。天然橡胶掺用氯化丁基橡胶后, 胶料抗臭氧性能大大提高, 见表8-35。

表8-35 天然橡胶并用氯化丁基橡胶的抗臭氧性能比较

氯化丁基橡胶(HT10-66)	30	50	70	—
天然橡胶	70	50	30	50
氯丁橡胶	—	—	—	50
至出现龟裂的时间, h (50%臭氧, 伸长20%, 38°C)	7	480	500 以上	480

注: 配方为氯化丁基橡胶/天然橡胶并用胶100, 中热裂法炭黑60, 低结构高耐磨炉黑20, 操作油10, 石蜡 3, 硬脂酸 1, 氧化锌 5, 硫化剂 (Vulcac 5) 1.0, 促进剂DOTG1.5, 硫化剂Sulfasac R 0.5;  
天然橡胶/氯丁橡胶并用胶100, 中热裂法炭黑60, 低结构高耐磨炉黑20, 操作油10, 石蜡 3, 防老剂A1, 硬脂酸 0.5, 氧化锌 5, 氧化镁D 2, 促进剂DOTG0.75, 促进剂TMTD0.75, 硫黄1.0。

## 6. 耐化学药品性

氯化丁基橡胶不耐石油类溶剂和矿物油，与之接触会发生溶胀。但是极耐酯、醚、酮等极性溶剂，动物油以及耐酸、碱等化学药品，见表8-36。

表8-36 氯化丁基橡胶的耐化学药品性

24°C × 12h浸渍	体积变化, %	表面状态	24°C × 12h浸渍	体积变化, %	表面状态
蒸馏水	3	无变化	己烷	110	稍微发粘
10%盐酸	2	无变化	甲苯	128	稍微发粘
10%氢氧化钠	0.8	无变化	全氯乙烯	220	稍微发粘
25%高锰酸钾	7	稍微脆化	甲乙酮	14	无变化
25%氯化钠	0.3	无变化	中性洗涤剂(1%)	4	稍微发粘
乙醇	3	稍微发粘	猪油	20	稍微发粘
苯甲醛	45	无变化	ASTM1号油	53	稍微发粘
1,1-二甲基肼	14	无变化	ASTM3号油	153	无变化
苯胺	8	发粘	汽油	155	稍微发粘
邻苯二甲酸二辛酯	13	稍微发粘	Skydrol 500A	5	稍微发粘
乙醚	70	无变化			

注：配方为氯化丁基橡胶 (HT10-68) 100，可混槽黑20，半补强炭黑50，油5，防老剂2246 1，氧化镁 (Maglite K) 1，氧化锌5，硫黄1.25。

## (五) 配合

## 1. 硫化体系

(1) 氧化锌硫化 氯化丁基橡胶分子链中由于含有活泼的氯，所以只用氧化锌便可以进行硫化。硫化时氧化锌使用3份即能充分硫化，通常使用5份。活性氧化锌的硫化速度慢，但硫化胶的拉伸强度和硫化程度高。单用氧化锌硫化时，一般硫化程度低。硫化速度可用硬脂酸来调节，使用1份，硫化速度即可以大大提高。

氧化锌硫化通过活性氯能形成稳定的碳-碳交联键。采用氧化锌在低于180°C下硫化时，不会产生通原现象，但硫化程度随硫化温度升高而逐渐下降。该体系的优点是不用有机促进剂就可以硫化，并且硫化胶毒性小，耐热性良好，不易硫化返原。缺点是硫化速度慢，硫化程度低。

(2) 秋兰姆和秋兰姆-噻唑体系硫化 当促进剂 TMTD 与氧化锌并用时，促进剂 TMTD 主要与氯化丁基橡胶双键部位的碳原子反应，形成碳-硫交联键。若只用促进剂 TMTD，则胶料的硫化速度非常高，但容易焦烧，硫化交联紧密而伸长率低。秋兰姆与氧化镁或促进剂 DM 并用时，既能接制焦烧又能改善物理机械性能，扯断伸长率和撕裂强度均有提高，但定伸应力和拉伸强度有所降低。一般配合为：促进剂 TMTD 1 份，促进剂 DM 2 份，氧化锌 5 份，氧化镁 0.25 份。该体系的优点是耐热性和拉伸强度高，适用于氯化丁基橡胶通用配方。

(3) 二硫代氨基甲酸酯类硫化 该类促进剂广泛用作氯化丁基橡胶的超速促进剂，特别是使用其碲盐和镉盐时，硫化胶耐热性能特别好。促进剂 ZDC (二乙基二硫代氨基甲酸锌) 和氧化锌并用时，胶料硫化速度快，易焦烧，硫化胶定伸应力非常高，压缩永久变形特别小。高温压缩变形也小，在 135°C × 22h 后的压缩永久变形 (B 法) 在 8% 以下，见表 8-37。

用促进剂 ZDC 硫化与用氧化锌硫化时一样，加入氧化镁也能延长焦烧时间，但随氧化

镁用量增大，压缩永久变形变劣，见表8-38。

表8-37 促进剂ZDC对氯化丁基橡胶物理机械性能的影响

促 进 剂 ZDC,份	0	0.5
蒸汽硫化条件, 153°C × min	30	30
硬度(邵尔 A)	60	62
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.9(50)	10.0(102)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.4(96)	12.9(132)
扯断伸长率, %	400	385

注：配方为氯化丁基橡胶 (HT 10-66) 100，快压出炉黑50，氧化锌5。

表8-38 用促进剂ZDC硫化时添加氧化镁的效果

氧 化 镁, 份	0.375	0.250	0.125	0
门尼焦烧, (MS, 132°C, $t_2$ ), min	8.8	4.6	3.3	2.7
压缩永久变形(B法), %				
70°C × 22h	44	31	15	11
100°C × 70h	88	61	34	19

注：配方为氯化丁基橡胶 (HT 10-66) 100，易混槽黑60，轻油5，硬脂酸1，防老剂2246 1，氧化锌5，促进剂ZDC1.5。

(4) 胺及硫脲类硫化 氯化丁基橡胶可用二元胺或硫脲进行硫化。就硫化来说，可以不加氧化锌而能提高耐热性。胺类硫化的硫化胶的耐臭氧性能特别好。乙撑硫脲 (NA-22)、二乙基硫脲 (EUR) 等硫脲类硫化的硫化胶，其拉伸强度低，定伸应力高。EUR 硫化速度快，硫化胶交联密度大。而且 EUR 和超速促进剂并用时，可在低温下硫化。该硫化体系焦烧时间短，为了兼顾硫化速度，可用促进剂 DM 或氧化镁来调整焦烧时间。用促进剂 NA-22 硫化：促进剂 NA-22 2 份，氧化镁 1 份。用 EUR 硫化：EUR 4 份，氧化锌 5 份，硫黄 0.95 份。该硫化体系硫化速度快，用于白色配方的物理机械性能优良。

(5) Permalux 硫化，氯化丁基橡胶采用二邻苯二酚硼酸的二邻甲苯胍盐 (Permalux) 硫化速度非常快。该体系硫化很易焦烧，但可用促进剂 M、D、DOTG 来调节。也可用氧化镁延迟焦烧。由于 Permalux 能使硫化非常充分，所以耐矿物油最好。一般配合为：Permalux 2，氧化镁 2，氧化锌 5。优点是耐油、耐水、耐水蒸汽性好。缺点是胶料易焦烧，硫化胶撕裂强度和拉伸强度低。

(6) 树脂硫化 氯化丁基橡胶采用烷基酚醛树脂和溴化烷基酚醛树脂硫化，硫化速度比普通丁基橡胶快，硫化充分。树脂用量 3~6 份即可。使用溴化树脂易于分散，硫化胶耐热性良好，老化后的拉伸强度保持率较高，而伸长率保持率比氧化锌硫化的低。因树脂硫化焦烧时间短，故必须加入二氧化镁或二苯胍延长焦烧时间，后者的物理机械性能下降比前者小。硫黄也有防止焦烧的作用，物理机械性能下降也小，见表 8-39。

树脂硫化的一般配合为：树脂 4~5 份，氧化镁 5 份，促进剂 DM 2 份。

树脂硫化的氯化丁基硫化胶，其定伸应力高，压缩永久变形、耐屈挠性能和抗臭氧性能

表8-39 树脂硫化的防焦剂

防焦剂				
氧化镁	—	0.5	—	—
二苯胍	—	—	0.5	—
硫黄	—	—	—	0.5
门尼焦烧(MS, 132°C, $t_g$ ), min	4	11	9	6
硫化胶物理机械性能(160°C × 10min)				
硬度(邵尔 A)	76	74	78	76
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.9(60)	3.2(33)	4.5(46)	6.1(62)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	14.7(150)	12.5(128)	14.3(146)	14.5(148)
扯断伸长率, %	210	360	270	200

注：配方为氯化丁基橡胶 (HT10-66) 100, 高耐磨炭黑70, 防老剂2246 1.0, 氧化锌 5, 烷基酚醛树脂 5。

都很好, 但扯断伸长率和抗撕裂性能低。老化后扯断伸长率和抗撕裂性能也低。适用于要求抗臭氧的制品。

此外, 用异氰酸酯对酚醛树脂进行改性, 生成的封闭物用作迟延剂和交联剂, 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率都高。

(7) 硫黄硫化 氯化丁基橡胶采用硫黄硫化, 若并用秋兰姆或秋兰姆-噻唑类促进剂能加速硫化, 硫化胶拉伸强度和定伸应力较高, 但耐热、耐臭氧和耐屈挠等性能比其它硫化体系差。在硫化体系相同时, 硫化速度比丁基橡胶快。氯化丁基橡胶与丁基橡胶并用能提高后者的硫化速度。适于与其它橡胶并用的配方为: 硫黄 2 份, 氧化锌 5 份, 促进剂 TMTD 1 份, 促进剂 DM 1 份。

(8) 烷基苯酚二硫化物 (Vultac 5) 硫化 该硫化体系可与高不饱和橡胶共硫化或共硫化粘合, 但胶料容易焦烧, 可加入促进剂 DM 或氧化镁进行调节, 其配合为: Vultac 5 1 份, 氧化锌 5 份, 氧化镁 0.25 份, 促进剂 DM 0.75 份。该配合体系硫化速度快, 硫化胶定伸应力高, 扯断伸长率低, 耐臭氧、耐屈挠和耐热性能都好。可以用于无内胎轮胎气密层、胎侧胶等。

(9) 3-甲基噻唑烷硫酮硫化 用 3-甲基噻唑烷硫酮 (MTT) 硫化体系与硫黄硫化体系、树脂硫化体系相比, 硫化胶物理机械性能好, 压缩永久变形小, 生热低, 耐热空气老化性能优异。含 MTT 的氯化丁基橡胶胶料, 其焦烧和硫化时间可以用促进剂 DM 或 PVI 迟延, 并可用 ZDMC (二甲基二硫代氨基甲酸锌) 或 TMTD 活化。含 MTT 的胶料可与天然橡胶共硫化, 并改善共硫化粘合, 适于做轮胎内衬层、硫化胶囊、容器衬里和机械制品。

(10) 硅烷偶联剂交联 氯化丁基橡胶可用含氯基或硫醇基的硅烷偶联剂, 如  $\gamma$ -氯丙基-三乙氧基硅烷 (ASTES)、 $\gamma$ -硫醇丙基-三甲氧基硅烷 (MPTMS) 作交联剂, 用二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 作催化剂进行交联。交联密度随偶联剂和催化剂用量增加而增大。为获得适宜的交联密度, 硅烷偶联剂用量必须大于氯化丁基橡胶中氯的等分子量, 硫化温度必须在 150°C 范围。

## 2. 增粘体系

氯化丁基橡胶/溴化丁基橡胶并用胶料掺用矿质橡胶能大大改善胶料的粘合性能。按氯化丁基橡胶 (80~85)/溴化丁基橡胶 (20~15)/矿质橡胶 (10) 的比例掺用比较适宜。与天然橡胶/丁二烯橡胶胎体胶料粘合良好, 见表 8-40。

## (六)加工

氯化丁基橡胶的混炼、压延、压出加工与同等门尼的普通丁基橡胶基本相同，但是由于含有双官能团，因此，有下列工艺特点。

(1)与普通丁基橡胶不同，氯化丁基橡胶不怕被天然橡胶、丁苯橡胶等高不饱和橡胶污染，混炼加工时，炼胶机不用清洗。

(2)混炼温度应保持低于145℃。

(3)氯化丁基橡胶比普通丁基橡胶易粘辊，为了减少粘辊现象，胶料不应加松香。

(4)如果严重粘辊，可升高辊筒温度以改进之，但若控制不好，则易使胶料脱辊。

(5)氯化丁基橡胶的弹性复原性较低，因此，收缩性小，半成品实际不收缩，而普通丁基橡胶胶料半成品的收缩率约为1%。

## (七)并用

氯化丁基橡胶在烯丙基位置上引入了氯原子而具有极性，因此，除和普通丁基橡胶一样能通过双键交联外，还能通过氯原子进行交联。它不仅能与三元乙丙橡胶并用，而且还能与天然橡胶等高不饱和橡胶并用。与其它橡胶并用时，最重要的是硫化体系的选择，此外，硫化体系还要根据橡胶并用比变化加以适当地调整。

## 1. 与天然橡胶并用

氯化丁基橡胶可与天然橡胶以任意比例并用。与天然橡胶并用的目的是为了提提高未硫化胶料的强度，改善半成品的粘着性，提高硫化胶的粘合力 and 物理机械性能。为了保持并用硫化胶的低气透性、耐热性等特点，氯化丁基橡胶的并用量不宜低于60%。并用胶主要用于制造无内胎轮胎的气密层。与此相反，若天然橡胶并用丁基橡胶，则能改善天然橡胶的某些性能，例如并用20%便可以提高屈挠性能，并用40%能大大改善耐候性。

天然橡胶与氯化丁基橡胶并用的物理机械性能受并用比和硫化体系的影响。天然橡胶比例大时，宜用次磺酰胺和胍类硫化；氯化丁基橡胶并用比例大时，则宜用硫脲类、秋兰姆-噻唑类等体系硫化。用直接蒸汽硫化时，宜用氧化锌、烷基苯酚二硫化物与促进剂DM并用硫化。

## 2. 与丁二烯橡胶并用

氯化丁基橡胶掺入丁二烯橡胶中，可以提高混炼胶在室温下的内聚力，减少在70~80℃下的弹性复原，改善开炼机混炼和压出加工，减轻轮胎成型后胎坯塌陷现象，但胶料焦烧时间缩短。

顺丁橡胶和氯化丁基橡胶按各种比例组成的并用硫化胶在湿混凝土路面上的摩擦系数要比两种胶的加和值高得多。并用25份氯化丁基橡胶的顺丁并用胶的摩擦系数增加了40%，抗龟裂增长性能很好，疲劳寿命优异，交联度高的硫化胶在100℃下的蠕变小。与对比配方相比，强伸性能提高了15~25%，在湿混凝土路面的抓着力提高了20%，在动态条件下的抗龟裂性提高了几十倍，见表8-41。

表8-40 氯化丁基橡胶掺用矿质改善粘合举例

配 方 编 号	1	2	3
氯化丁基橡胶	100	85	80
溴化丁基橡胶	0	15	20
通用炭黑	80	60	60
硬脂酸	2	2	2
增粘剂	3	3	3
矿质橡胶	0	10	10
操作油	3	5	5
氧化锌	3	3	3
硫磺	0.5	0.5	0.5
促进剂DM	1.5	1.5	1.5
合 计	173.0	185.0	185.0
与NR/BR胎体的粘合力, kN/m(kgf/in)			
老化前	5.8(15)	29(75)	34(89)
老化后	10(26)	29(75)	29(75)

表8-41 几种并用胶胎面胶料和硫化胶性能比较 (153°C × 20min)

性能	并用体系 BR + IR + CIIR) (50 : 25 : 25) PM-100炭 黑55份	并用体系 BR + IR + CIIR) (50 : 25 : 25) PM-120炭 黑55份	并用体系 BR + IR + SBR (40 : 20 : 40) PM-120 65份	性能	并用体系 BR + IR + CIIR) (50 : 25 : 25) PM-100炭 黑55份	并用体系 BR + IR + CIIR) (50 : 25 : 25) PM-120炭 黑55份	并用体系 BR + IR + SBR (40 : 20 : 40) PM-120 65份
可塑性	0.32	0.27	0.32	100°C	51	50	54
门尼焦烧(120°C, $\tau + 1$ ), min	17	9.3	23	老化后(120°C × 120h)	48	47	39
300%定伸应力, MPa	9.8	11.0	10.0	回弹率, %			
拉伸强度, MPa				22°C	30	33	36
20°C	19.4	20.7	17.7	100°C	55	53	45
100°C	11.2	12.2	10.3	动态模量(E), MPa	5.0	5.6	6.4
老化后(120°C × 120h)	14.6	15.5	13.1	内摩擦模量(K), MPa	2.2	2.2	2.9
扯断伸长率, %	540	516	488	K/E	0.43	0.38	0.46
撕裂强度, kN/m				屈挠龟裂增长, 千次	>360	>360	8
20°C	77	64	79	胎面带来层疲劳寿命, 千次	2791	2828	2169

## 3. 与丁苯橡胶并用

氯化丁基橡胶与丁苯橡胶也能以任意比例并用。并用的目的在于降低成本, 对氯化丁基橡胶的性能不会有多大改善。但是当要求与天然橡胶/丁苯橡胶并用胶胶料进行硫化粘合时, 选用适当硫化体系的氯化丁基橡胶/丁苯橡胶并用比氯化丁基橡胶/天然橡胶并用效果还要好, 例如氯化丁基橡胶/丁苯橡胶(80/20)并用, 填充半补强炭黑50份, 硬脂酸1份, 氧化锌5份, 促进剂DOTG 1.5份, 硫黄2份, 效果相当好, 180°剥离时在橡胶中产生破坏。

氯化丁基橡胶/丁苯橡胶并用的适宜硫化体系见表8-42。硫化剂的种类和用量可根据两者的并用比加以必要的调整。

表8-42 氯化丁基橡胶/丁苯橡胶并用的硫化体系

硫化体系编号	1	2	3	4	5
氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硫黄	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂TMTD	—	—	0.2	—	—
促进剂DM	1.0	1.0	1.0	—	—
促进剂M	—	—	—	—	0.75
促进剂MZ	—	0.2	—	—	—
促进剂CZ	—	—	—	—	0.25
促进剂DPG	—	—	—	1.0	—

硫化胶物理机械性能 (160°C × 4min)

硬度(邵尔A)	55	58	59	57	59
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.2(53)	7.7(79)	8.2(84)	7.0(72)	7.0(72)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	13.5(138)	12.9(132)	12.4(126)	15.3(156)	12.3(125)
扯断伸长率, %	620	490	400	570	490
门尼焦烧(MS, 127°C, $t_5$ ), min	30	21	22	30*	27

注: 配方为氯化丁基橡胶(HT 10-66) 45, 丁苯橡胶1700 55, 易混槽黑40, 操作油5, 硬脂酸1。

## 4. 与丁基橡胶并用

氯化丁基橡胶与丁基橡胶并用的胶料可以用硫黄或硫黄给予体硫化,也可用树脂硫化。用树脂硫化时,随氯化丁基橡胶比例的增大,易引起焦烧,扯断伸长率降低。当用硫黄硫化时,随氯化丁基橡胶比例增大,硫化速度加快,定伸应力提高,伸长率降低,热老化后的拉伸强度也提高,见表8-43。

表8-43 氯化丁基橡胶/丁基橡胶并用胶的物理机械性能和耐老化性能

氯化丁基橡胶(HT10-66)	100	80	60	40	20	0
丁基橡胶 218	0	20	40	60	80	100
硫化胶物理机械性能(165°C×8min)						
硬度(邵尔A)	49	48	46	45	46	50
300%定伸应力,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.8(69)	5.7(58)	4.6(47)	4.2(43)	4.0(41)	3.4(35)
拉伸强度,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.8(110)	10.5(107)	10.7(109)	10.8(111)	11.0(112)	11.2(114)
扯断伸长率, %	580	650	730	720	680	750
老化后的物理机械性能(150°C×24h)						
硬度(邵尔A)	64	68	66	66	65	67
300%定伸应力,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.7(89)	9.4(96)	6.4(66)	6.6(67)	6.1(62)	4.9(50)
拉伸强度,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.0(92)	8.5(87)	8.3(85)	8.2(84)	8.0(82)	7.0(71)

注:配方为生胶100,通用炉黑70,操作油25,氧化锌5 硫黄1.0,促进剂TMTD1.0,促进剂DM2.0。

表8-44 氯化丁基橡胶/氯丁橡胶并用胶的物理机械性能(秋兰姆-噻唑硫化)

氯化丁基橡胶(HT10-66)	100	90	75	50	25	—
氯丁橡胶	—	10	25	50	75	100
氧化镁	1	1.25	1.75	2.5	3.25	4
硫化胶物理机械性能(153°C×30min)						
硬度(邵尔A)	60	64	67	67	70	74
100%定伸应力,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	1.8(18)	2.5(25)	2.7(27)	3.6(37)	2.7(27)	5.0(51)
拉伸强度,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.6(190)	17.4(177)	16.0(164)	17.0(170)	17.4(178)	21.0(214)
扯断伸长率, %	690	580	490	390	320	330
老化后的物理机械性能(126°C×72h)						
拉伸强度,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	17.3(176)	16.2(165)	15.5(158)	16.1(164)	18.3(187)	18.3(187)
扯断伸长率, %	330	330	280	190	160	130
抗臭氧性能(室温)(0.2%臭氧,伸长50%)						
至开始出现龟裂的时间, min	5.5	4.5	4	4	3	1
至断裂时间, min	60*	60*	60	45	28	8

注:基本配方为生胶100, HAF50,硬脂酸1,促进剂TMTD 1,促进剂DM 2,氧化锌5。

## 5. 与氯丁橡胶并用

氯化丁基橡胶与氯丁橡胶并用能提高耐油性能。采用二邻苯二酚硼酸的二邻甲苯胍盐和NA-22体系具有良好的耐油性能。为获得较高的物理机械性能,最好采用秋兰姆-噻唑硫化体系,耐臭氧性能下降也较小,其胶料配方是:生胶100,高耐磨炉黑50,硬脂酸1,促进剂TMTD 1,促进剂DM 2,氧化锌5,氧化镁见表8-44~表8-46。

## (八)应用

氯化丁基橡胶主要用作无内胎的密封层、子午线轮胎胎侧胶、内胎、白胎侧、耐热输送带、高温胶管、密封材料、绝缘材料、粘合件的中间层等。

表8-45 氯化丁基橡胶/氯丁橡胶并用胶的物理机械性能  
(二邻苯二酚硼酸的二邻甲苯胍盐硫化)

氯化丁基橡胶(HT-10-66)	100	90	75	50	25	—
氯丁橡胶(W)	0	10	25	50	75	100
氧化镁	1	1.25	1.75	2.5	3.25	4
硫化胶物理机械性能(153°C×30min)						
硬度(邵尔A)	63	69	73	75	80	84
100%定伸应力,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.6(26)	4.5(46)	5.5(56)	8.6(88)	11.8(120)	17.0(173)
拉伸强度,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	14.1(144)	14.8(151)	13.5(138)	15.6(158)	20.3(207)	21.6(220)
扯断伸长率,%	860	280	200	170	160	130
老化后物理机械性能(126.5°C×72h)						
拉伸强度,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.8(120)	11.5(117)	11.4(116)	11.6(118)	14.0(143)	13.4(137)
扯断伸长率,%	120	100	90	80	70	50
抗臭氧性能(室温,0.2%臭氧,伸长50%)						
至开始出现龟裂时间,min	5	4.5	5	3	1	1
至断裂的时间,min	32	55	42	21	12	4.5

注:基本配方为生胶100,高耐磨炉黑50,硬脂酸1,促进剂TMTD 1,促进剂DM 2,促进剂二邻苯二酚硼酸的二邻甲苯胍盐2,氧化锌5。

表8-46 氯化丁基橡胶/氯丁橡胶(W)并用胶的物理机械性能(NA-22硫化)

氯化丁基橡胶(HT10-66)	100	90	75	50	25	0
氯丁橡胶(W)	—	10	25	50	75	100
氧化镁	1	1.25	1.75	2.5	3.25	4
硫化胶物理机械性能(153°C×30min)						
硬度(邵尔A)	60	65	70	75	78	82
100%定伸应力,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.4(24)	3.0(31)	4.3(44)	8.2(84)	10.9(111)	14.0(143)
拉伸强度,MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	14.8(151)	14.2(145)	13.7(140)	15.4(157)	17.5(179)	22.9(234)
扯断伸长率,%	370	380	300	160	140	140

老化后的物理机械性能(126.5°C×72h老化)

拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	13.1(134)	13.6(139)	14.3(146)	15.1(154)	15.5(158)	15.5(158)
扯断伸长率, %	160	150	140	100	90	90

抗臭氧性能(室温, 0.2%臭氧, 伸长50%)

至开始出现龟裂时间, min	5	3	2	1.5	1.5	1
至断裂时间, min	43	37	25	12	13	8

注: 基本配方为生胶100, 高耐磨炉黑50, 硬脂酸1, 促进剂TMTD 1, 促进剂DM2, 氧化锌5, 促进剂NA-22 1, 氧化镁见表。

表8-47 无内胎轮胎的气密层配方

配 方 及 性 能	轿车轮胎胶料	载重车轮胎胶料
氯化丁基橡胶(HT10-66)	65	70
天然橡胶	25	30
轮胎再生胶	20	—
通用炉黑	70	—
低结构高耐磨炉黑	—	30
中热裂法炭黑	—	50
操 作 油	12.5	10
硬 脂 酸	1	2
烷基酚醚树脂(Amberol ST149)	4	4
氧 化 镁	0.5	—
氧 化 锌	5.0	5.0
烷基苯酚二硫化物(Vultac 5)	0.7	0.7
促进剂 TMTM	0.25	0.25
促进剂 DM	1.25	1.25
硫化胶性能(平板硫化机硫化)	142°C×45min	138°C×60min
硬度(邵尔A)	60	54
100%定伸应力, MPa(psi)	1.59(230)	1.47(210)
300%定伸应力, MPa(psi)	6.03(875)	7.239(1050)
拉伸强度, MPa(psi)	9.160(1330)	10.61(1540)
扯断伸长率, %	500	470

在121°C×70h热空气老化后

硬度(邵尔A)	72	64
100%定伸应力, MPa(psi)	3.45(500)	3.17(460)
拉伸强度, MPa(psi)	6.82(860)	8.000(1160)
扯断伸长率, %	210	300
气透性 $Q \times 10^3$ (66°C)	6.8	6.0
与胎体胶料的粘合 在5.08cm/min速度剥离, kN/m(lbf/in)	SBR—NR胎体 (142°C×45min 硫化)	天然橡胶胎体 (138°C×60min 硫化)
24°C	8.4(48)	15(85)
121°C	4.2(24)	7.9(45)
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	56	43
门尼焦烧(MS, 132°C, $t_{10}$ ), min	16	10

### 1. 无内胎轮胎的气密层

氯化丁基橡胶非常适合做无内胎轮胎（特别是无内胎子午胎）的气密层胶料（表8-47）。用于无内胎乘用车气密层时，以掺用部分再生胶为佳，可以降低成本，而且不致影响粘合性能；用于载重汽车轮胎气密层时，则掺用30份天然橡胶较好。

### 2. 子午线轮胎胎侧胶

用于子午线轮胎胎侧胶时，与50份天然橡胶并用为宜，同时使用氧化镁与烷基苯酚二硫化物做硫化剂，以二硫化二苯并噻唑做促进剂，不需加防老剂。此种胶料的耐龟裂性能比一般丁苯橡胶/氯丁橡胶还要好，见表8-48。

表8-48 轮胎胎侧胶配方

配 方 与 性 能	A	B	白 胎 侧
氯化丁基橡胶(HT10-68)	30	50	75
三元乙丙橡胶(Vistalon 4608)	20	—	—
天然橡胶(RSS 1 号)	45	50	25
丁苯橡胶 1502	5	—	—
快压出炉黑	50	50	—
操 作 油	12	10	—
石 蜡	1.5	3	—
硬 脂 酸	1	1	1
氧 化 镁	0.5	0.5	—
氧 化 锌	3.0	5.0	5.0
硫 黄	0.5	—	—
烷基苯酚二硫化物(Vultac 5)	1.25	1.25	1.0
促进剂 DM	0.75	1.0	0.75
滑 石 粉	—	—	35
煅烧陶土	—	—	50
二氧化钛	—	—	15
群 青	—	—	0.1

硫化胶物理机械性能 (平板硫化机硫化 153°C × 30min)			
硬度(邵尔 A)	48	50	59
300%定伸应力, MPa(psi)	6.69(970)	4.96(725)	2.41(350)
拉伸强度, MPa(psi)	11.51(1670)	12.41(1800)	9.239(1340)
扯断伸长率, %	470	580	620
抗臭氧 (静态; 拉伸20%, 50 pphm, 38°C, 松弛24h)	至可见裂纹时间, h		至ASTM 1号龟裂
	136 <sup>+</sup>	136 <sup>+</sup>	>1 个月
门尼粘度(ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	56	47	55
门尼焦烧(MS, 132°C, t <sub>90</sub> ), min	14	13	12.5

### 3. 轮胎硫化胶囊

氯化丁基橡胶具有良好的耐热性，适于做轮胎硫化胶囊。胶料中加入天然橡胶使胶料在老化时发生硬化效应，用以抵销氯化丁基橡胶在蒸汽和热水作用下内部发生软化的倾向，配方见表8-49。

表8-49 氯化丁基橡胶轮胎硫化胶配方

配方及性能	配方编号	1	2
氯化丁基橡胶(1066)		90	86
天然橡胶(RSS1号)		10	15
高耐磨炭黑		25	25
软质陶土		20	40
石蜡油		5	5
硬脂酸		1	1
氧化锌		10.0	10.0
烷基苯酚二硫化物(Vulcals)		1.0	0.7
促进剂 DM		1.5	1.5

硫化胶物理机械性能(硫化166°C×15min)

邵氏硬度(A)	52	48
300%定伸应力, MPa(psi)	4.13(600)	3.72(540)
拉伸强度, MPa(psi)	15.16(2200)	12.41(1800)
扯断伸长率, %	730	690
撕裂强度(口型B, 100°C), kN/m(lbf/in)	10(57)	12(67)
压缩永久变形(B法, 149°C×24h), %	70	85

热空气老化后 (177°C×24h)

邵氏硬度(A)	64	77
拉伸强度, MPa(psi)	2.34(340)	2.27(330)
扯断伸长率, %	400	140

水弹老化(177°C×48h, 试样完全浸没)

邵氏硬度(A)	42	41
拉伸强度, MPa(psi)	7.580(1100)	6.03(875)
扯断伸长率, %	400	450
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	53	50
门尼焦烧(MS, 127°C), min	19	27

#### 4. 耐热内胎

大型载重车轮胎、公共汽车轮胎和越野车轮胎的行驶温度相当高, 有时高达150°C, 而硫磺硫化的丁基橡胶由于多硫键热稳定性差, 受热易软化。而氯化丁基橡胶因有双官能团, 可用氧化锌硫化体系硫化, 所以硫化胶耐热性好。此外, 内胎使用后膨胀是热降解的结果, 在苛刻条件下, 氯化丁基橡胶比丁基橡胶更耐热膨胀, 耐热配方见表8-50。

表8-50 氯化丁基橡胶耐热内胎配方

氯化丁基橡胶(HT10-68)	100	硬脂酸	2
通用炉黑	60	氧化锌	10.0
石蜡油	20		
硫化胶物理机械性能(硫化166°C × 8min)			
硬度(邵尔A)		43	
拉伸强度, MPa(psi)		8.48(1230)	
300%定伸应力, MPa(psi)		3.65(530)	
扯断伸长率, %		590	
硫化胶老化后的物理机械性能(163°C × 24h)			
硬度(邵尔A)		63	
拉伸强度, MPa(psi)		2.96(430)	
扯断伸长率, %		370	
工厂实际生产性能(硫化条件177°C × 15min)			
硬度(邵尔A)		50	
300%定伸应力, MPa(psi)		4.14(600)	
拉伸强度, MPa(psi)		7.929(1150)	
扯断伸长率, %		500	
接头强度, MPa(psi)		6.03(875)	
伸长率保持率, % (121°C × 16h老化后)		45	

### 5. 耐热输送带

氯化丁基橡胶胶料适于做输送高温材料或做通过高温区的耐热输送带。用异氰酸酯浸渍处理过的尼龙和聚酯, 提高了对氯化丁基橡胶的附着力, 见表8-51。浸渍配方见表8-52。

### 6. 耐热蒸汽胶管胶料

氯化丁基橡胶胶料用于织物或钢丝增强胶管的内外层胶, 制造耐热蒸汽胶管以输送蒸汽、高温液体、过热水。其中输送蒸汽和过热水的胶管配方最好是配合二氧化硅的, 见表8-53。

### 7. 耐化学药品容器衬里

氯化丁基橡胶可在低温下硫化, 很适于现场使用, 用普通胶粘剂便可与钢铁及其它衬底物粘合。氯化丁基橡胶使用硫脲促进剂, 用重晶石做填充剂的衬里胶料, 在80°C的热水中, 16小时便可完成硫化。其配方见表8-54。

### 8. 药品瓶塞配方

氯化丁基橡胶可用简单的氧化锌体系硫化。硫化胶无味、无毒, 故适于做药品瓶塞, 见表8-55。配方中用煅烧陶土做填充剂降低定伸应力, 使瓶塞穿刺后能自动封闭。为了使硫化胶塞表面光滑, 胶料中可加入低分子量聚乙烯和石蜡。

表8-51 氯化丁基橡胶输送带胶料配方

配 方 及 性 能	擦 布 胶	覆 盖 胶
氯化丁基橡胶(1066)	100	98
天然橡胶(RSS 1号)	—	2
快压出炉黑	25	—
易混槽黑	20	—
超耐磨炉黑	—	5.0
石蜡油	10	5
硬脂酸	1	1
树脂(Amberol ST149)	3	3
防老剂2246	1	—
氧化镁	1	1
氧化锌	5.0	5.0
促进剂TMTD	1.0	1.0
促进剂DM	2.0	2.0

硫化胶物理机械性能(硫化159°C×40min)

硬度(邵尔A)	55	69
300%定伸应力, MPa(psi)	4.34(630)	8.205(1190)
拉伸强度, MPa(psi)	13.86(2010)	18.82(2730)
扯断伸长率, %	740	580

硫化胶老化后的物理机械性能(老化193°C×16h)

硬度(邵尔A)	64	80
100%定伸应力, MPa(psi)	2.41(350)	3.45(500)
拉伸强度, MPa(psi)	3.45(500)	4.62(670)
扯断伸长率, %	175	175
附着力, kN/m(lbf/in)		
棉	6.0(34)	—
人造丝	5.4(31)	—
处理过的人造丝	4.0(23)	—
聚酯	2.5(14)	—
SBR管体	—	1.8(10)
门尼焦烧(MS, 127°C, $t_2$ ), min	26	23

表8-52 聚酯和尼龙织物的氯化丁基橡胶浸胶配方

胶粘剂(固含量 20%)	异氰酸酯浸渍液
氯化丁基橡胶 1066 擦胶胶料, 份	100
己烷, 份	267
甲苯, 份	133
	胶粘剂, 份
	100
	Hylene M50(50%异氰酸酯), 份
	10

注: 浸渍时应控制浸渍液粘度和浸渍速度, 使附胶量达75%。

表8-53 氯化丁基橡胶蒸汽胶管配方

配 方	内 层 胶	外 层 胶	配 方	内 层 胶	外 层 胶
氯化丁基橡胶(HT10-66)	100	100	二 甘 醇	2	—
水合二氧化硅(HiSi(233))	60	—	氧 化 镁	0.25	2
快压出炉黑	—	30	氧 化 锌	—	3
高耐磨炉黑	—	30	一氧化铅	10	—
操 作 油	10	6	促进剂TMTD	—	1
硬 脂 酸	1	1	促进剂 DM	—	2
酚醛树脂	3	3	促进剂NA-22	0.75	—
(Amberol ST137K)					
防老剂 2246	1	1			

表8-54 氯化丁基橡胶耐化学药品的容器衬里配方

氯化丁基橡胶(10-66)	100	增粘剂(松香季戊四醇酯)	1.5
高耐磨炉黑	10	防老剂 2246	1
低分子量聚乙烯	10	硬 脂 酸	2
重 晶 石	80	氧 化 锌	10
滑 石 粉	25	二巯基硫脲	1.5
酚醛树脂(Amberol ST137K)	3.5	二乙烯基硫脲	1.5

表8-55 氯化丁基橡胶的药品瓶塞配方

氯化丁基橡胶(10-66)	100.0	硬 脂 酸	1.0
煅烧陶土	80.0	氧 化 镁	0.1
低分子量聚乙烯	10.0	氧 化 锌	10.0
石 蜡	10.0	促进剂 ZDC	0.1

## 9. 负荷支承垫

氯化丁基橡胶因耐候和耐臭氧以及低温性能良好,可制造低压缩永久变形的负荷支承垫,供桥梁、建筑、铁轨和机械使用。各种衬垫的配方及物理机械性能分别见表8-56和表8-57。

表8-56 氯化丁基橡胶桥梁支座胶料

配 方 及 性 能	硬 度 60	硬 度 70
氯化丁基橡胶(1068)	77	83
三元乙丙橡胶(Vistalon 4608)	23	17
超耐磨炉黑	45	50
石 蜡 油	5	6
硬 脂 酸	1	1
防老剂 D	0.8	0.8
氧 化 镁	0.8	0.8
氧 化 锌	4.0	4.0
硫 黄	0.6	0.6
促进剂 TMTD	0.75	0.6
促进剂 DM	1.5	1.7

续表

配 方 及 性 能	度 硬 60	度 硬 70
硫化胶物理机械性能(硫化160°C×20min)		
硬度(邵尔 A)	66	68
300%定伸应力, MPa(psi)	8.760(1270)	9.308(1350)
拉伸强度, MPa(psi)	21.23(3080)	19.37(2810)
扯断伸长率, %	600	515
撕裂强度, (B型), kN/m(lbf/in)	54.3(310)	53.4(306)
热空气老化后(100°C×70h)		
硬度(邵尔 A)	69	72
拉伸强度, MPa(psi)	8.687(1260)	8.760(1270)
扯断伸长率, %	470	400

表8-57 氯化丁基橡胶枕垫胶料

配 方 编 号	1	2
氯化丁基橡胶(1068)	100	100
中易混槽黑	50	50
滑 石 粉	—	25
石 蜡 油	10	5
混合蜡(Sunolite 127)	4	7
松香季戊四醇酯	5	5
硬 脂 酸	1	1
防老剂 2246	1	1
促进剂 NBC	1	1
氧 化 镁	0.25	0.25
氧 化 锌	5.0	5.0
酚醛树脂(SP1055)	—	5.0
促进剂DM	0.3	—
促进剂ZDC	1.5	—
硫化胶物理机械性能(160°C×20min)		
硬度(邵尔 A)	52	70
100%定伸应力, MPa(psi)	0.965(140)	3.93(570)
300%定伸应力, MPa(psi)	6.34(920)	11.24(1630)
拉伸强度, MPa(psi)	16.93(2370)	14.41(2090)
扯断伸长率, %	580	400
压缩永久变形(B法), %		
70°C×22h	12.5	26.4
21°C×96h	24.0	—

配 方 编 号	1	2
空气老化后物理机械性能变化(100°C × 70h)		
硬度变化	+6	+2
拉伸强度保持率, %	86	96
扯断伸长率保持率, %	72	85
体积电阻, $\Omega \cdot \text{cm}$	$8.8 \times 10^{14}$	$7 \times 10^{13}$
耐水性(浸泡100°C × 70h体积增加), %	4.6	良 好

### 10. 垫圈配方

氯化丁基橡胶具有优异的耐化学药品、耐热、耐压缩变形性能,使它在各种垫圈中广泛应用,例如用作输送化学液体、液体燃料的管道联接垫圈,配方见表8-58。

表8-58 氯化丁基橡胶的管道联接垫圈胶料

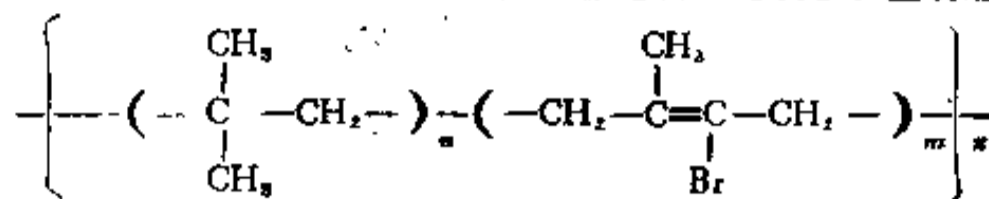
配 方 编 号	1	2	3
氯化丁基橡胶(1066)	100	100	100
易混炭黑	25	—	—
快压出炉黑	45	10	15
高耐磨炉黑	—	30	—
低结构高耐磨炉黑	—	30	—
中超耐磨炉黑	—	—	30
环 烷 油	—	3	—
石 蜡 油	10	—	—
石蜡(熔点 68°C)	—	5	—
混合蜡(Sunolite 127)	5	3	—
硬 脂 酸	1	1	1
防老剂2246	1	—	—
防老剂NBC	—	1	—
防老剂(Agoftite stalite S)	—	1	—
氧 化 镁	0.5	0.5	—
氧 化 锌	5.0	5.0	5.0
硫 黄	—	—	2.0
溴化烷基酚醛树脂(SP-1055)	10.0	4	—
促进剂 DM	—	2.0	1.0
促进剂SPDX-GH <sup>①</sup>	—	—	2.0
平板硫化机硫化	160°C × 20min	160°C × 30min	177°C × 4min
硬度(邵尔 A)	57	73	58
300%定伸应力, MPa(psi)	5.17(750)	10.82(1570)	5.52(800)
拉伸强度, MPa(psi)	11.72(1700)	13.79(2000)	17.92(2600)
扯断伸长率, %	400	400	660

①二硫代氨基甲酸铅与二苯基乙撑二胺之络合物。

## 二、溴化丁基橡胶

### (一)制备方法

溴化丁基橡胶 (brominated isobutylene isoprene rubber, 简称BIIR) 是将丁基橡胶与溴反应而成, 溴化反应能在很宽的温度范围内迅速进行。溴化丁基橡胶的化学结构式为:



溴化丁基橡胶的制备方法有干混炼溴化法和溶液溴化法两种。

#### 1. 干混炼法

在开炼机上将溴化剂加入丁基橡胶中进行热混炼, 使溴化剂放出的溴与丁基橡胶发生反应, 生成溴化丁基橡胶。常用的溴化剂有:

*N*-溴代琥珀酰亚胺 10%

二溴二甲基乙内酰脲 7.5%

活性炭吸附溴 (活性炭100g吸附溴31.2g) 30%

用*N*-溴代琥珀酰亚胺或二溴二甲基乙内酰脲溴化的丁基橡胶, 要经过135℃×30 min的热空气处理; 而用活性炭吸附溴, 然后与丁基橡胶混炼溴化的溴化丁基橡胶则不需进行热处理, 但活性炭混入橡胶中会影响橡胶的物理机械性能。

#### 2. 溶液法

将丁基橡胶溶解于氯化烃溶剂中, 然后通入约3%的溴, 使丁基橡胶溴化生成溴化丁基橡胶。溴化过程是连续的, 生产出来的产品质量均匀而稳定。

### (二)品种

国外生产的溴化丁基橡胶品种见表8-59。Polysar Bromobutyl X2的技术条件和检验见表8-60。

### (三)检验

溴化丁基橡胶的检验与氯化丁基橡胶相同〔见本章第六节〕

### (四)物理性能

溴化丁基橡胶由于导入了极性较强的溴原子, 同时保留了原丁基橡胶90%的双键, 因此, 不仅能加快橡胶的硫化速度, 而且也解决了胶料粘性差的问题。溴化丁基橡胶的性能及其与丁基橡胶和氯化丁基橡胶的性能比较如下。

#### 1. 与丁基橡胶比较

表8-59 溴化丁基橡胶的品种及用途

商 品 名	门尼粘度 (ML <sub>1+5</sub> , 125℃)	溴含量 %	稳 定 剂	生 产 厂	主 要 用 途
Bromobutyl 2233	32~42	2.0	环氧豆油	Exxon	无内胎轮胎气密层、耐热内胎、白胎侧机械制品、耐热制品
Bromobutyl 2244	42~52	2.0	环氧化豆油	Exxon	轮胎气密层、胎侧、药品瓶塞
Bromobutyl X2	41~51	1.9	非 污 染	Polysar	轮胎气密层、耐热内胎、白胎侧、药品瓶塞、机械制品、耐热制品
Bromobutyl 2030	27~34				

表8-60 Polysar Bromobutyl X2 的技术条件和检验

生胶性能		胶料和硫化胶性能 <sup>①</sup>	
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 125°C)	53(48~58)	孟山都流变仪	
溴含量, %	1.9	$t_{10}$ , min	14(10~20)
稳定剂(非污染型), %	1.2(1.0~2.0)	最大扭矩 <sup>②</sup>	38(35~44)
挥发分, %≤	0.75	硫化条件, 150°C × min	40
总灰分, %≤	0.70	300%定伸应力, MPa	6.7(5.3~7.7)
相对密度	0.93	拉伸强度, MPa	11.2(最小)
		扯断伸长率, %	425(最小)

①溴化丁基橡胶X2 100, 半补强炭黑 50, 硬脂酸 1, 氧化锌 5。

②ASTM D3188。

### 1. 与丁基橡胶比较

溴化丁基橡胶除保持了丁基橡胶的各种特性外, 还具有下列特点:

- ①需用硫化剂的量少, 硫化速度快;
- ②能用各种硫化剂硫化, 而丁基橡胶则不能;
- ③能与天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等并用;
- ④溴化丁基橡胶本身或与其它橡胶有良好的硫化粘合性能, 丁基橡胶则较差;
- ⑤耐热性能比丁基橡胶优异。

### 2. 与氯化丁基橡胶比较

溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶硫化胶的许多性能基本相同, 两者都保持了丁基橡胶所具有的气透性低、耐老化、耐候和耐屈挠疲劳等性能, 并且能与天然橡胶和其它不饱和橡胶共硫化和粘合。

当两种卤化丁基橡胶的应力-应变相近时, 老化疲劳寿命相当。两种卤化丁基橡胶与天然橡胶并用时, 气透性都随天然橡胶含量增加而增大, 耐热老化性能和老化后的屈挠性能都逐渐下降, 见表8-61。

但是两种卤化丁基橡胶之间的性能也有较别。

(1) 溴化丁基橡胶具有更多的活化硫化点, 硫化速度更快。与不饱和橡胶能更好的粘合。

(2) 溴化丁基橡胶的老化性能优于氯化丁基橡胶, 特别是在150°C的高温下更好, 见表8-62。

(3) 由于溴化丁基橡胶的硫化速度较高, 与其它橡胶并用时, 如果配方不变, 两者不能完全互换。

(4) 溴化丁基橡胶的焦烧安全性比氯化丁基橡胶低。

### (五) 配合

#### 1. 硫化体系

溴化丁基橡胶的硫化体系一般以氧化锌为基础, 配合硫黄和促进剂等进行硫化。为了防止焦烧, 也配合促进剂DM之类迟延性促进剂。

(1) 氧化锌硫化 溴化丁基橡胶胶料与普通橡胶胶料相比, 前者配合氧化锌的量较少, 一般由5份减至3份。溴化丁基橡胶单用氧化锌作硫化剂, 硫化速度慢, 硫化程度低, 但是胶料的焦烧安全性高, 硫化胶的耐热空气老化性能优异, 压缩永久变形小, 物理机械性能

表8-61 卤化丁基橡胶与天然橡胶并用对物理机械性能的影响

卤化丁基橡胶	100		80		60		40	
	BIR	CIR	BIR	CIR	BIR	CIR	BIR	CIR
老化前								
300%定伸应力, MPa	4.2	3.7	5.7	5.1	7.1	5.7	8.9	4.3
拉伸强度, MPa	9.3	9.9	10.9	10.7	12.8	10.3	14.7	9.7
扯断伸长率, %	740	770	620	620	560	560	490	580
老化后 (在100°C热空气老化168h)								
300%定伸应力, MPa	6.8	5.5	7.6	7.9	8.4	2.7	6.7	3.6
拉伸强度, MPa	10.8	10.9	9.8	11.0	9.3	9.2	8.8	5.8
扯断伸长率, %	550	640	420	465	320	305	370	475
气透性(65°C) $Q \times 10^9$ , $\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{MPa}$	2.9	2.9	5.4	5.7	9.2	7.5	13.8	13.2
自粘力(100°C), kN/m								
自 粘 合	16.8	4.4	14.7	4.7	15.2	9.1	15.4	5.2
与 NR 粘 合	7.5	1.3	6.2	1.3	14.7	1.9	208	2.9
屈挠疲劳 (在120°C热空气老化168小时)								
凸棱24, 千次	61.8	72.7	25.6	3.9	0.3	0.1	0.0	0.0

注: 配方为卤化丁基橡胶/天然橡胶100.0, 通用炭黑60.0, 石蜡油7.0, 松香的手戊四醇酯4.0, 硬脂酸1.0, 氧化锌3.0, 促进剂DM1.25, 硫黄0.5。

表8-62 卤化丁基橡胶在高温下的老化性能

性 能	BIR X2	HT 10-66	HT 10-68
硫化胶性能			
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.4 (75)	7.4 (75)	7.5 (76)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	14.7 (150)	13.4 (137)	15.1 (154)
扯断伸长率, %	570	600	600
压缩永久变形, %	16	18	20
在130°C老化72小时后			
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	14.5 (148)	11.0 (112)	12.9 (132)
扯断伸长率, %	430	350	380
压缩永久变形, %	16	11	12
在150°C老化24小时后			
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	12.6 (129)	试样发粘	
扯断伸长率, %	480		
压缩永久变形, %	18		

注: 配方为生胶100, 硬脂酸1.0, 促进剂TMTD1.0, 促进剂M1.0, 氧化锌5.0, PM-75炭黑 50, 硫化条件 149°C × 40min。

好, 因此, 常常将氧化锌与硫黄、硫黄给予体、促进剂或树脂等并用, 以适应各种要求的制品。

(2) 氧化锌-硫黄硫化 溴化丁基并用胶或与其它胶料接触粘合的硫化胶, 硫化体系需要有共硫化性, 这时硫黄是一种重要的硫化剂。单用硫黄而不用促进剂和活化剂便可硫化, 但硫

化胶易返原，因此，须添加氧化锌以稳定硫化状态。该体系的硫化胶耐热性能较低，但控制定伸应力较易（定伸应力随硫黄用量增加而增大）。在该体系中添加促进剂TMTD和烷基苯酚二硫化物可以提高硫化速度和硫化状态。添加促进剂DM则降低硫化速度和硫化状态。溴化丁基橡胶与其它橡胶并用，硫黄用量保持较低水平时，可以获得良好的耐热性能。

(3) 硫代氨基甲酸盐-氧化锌硫化 在需要获得高硫化程度和低压缩变形时，胶料中使用二甲基二硫代氨基甲酸锌是有效的，如用氧化锌3.0份，促进剂PZ0.2~0.5份配合的胶料，可用做耐热内胎、工业橡胶制品和药品瓶塞。

(4) 氧化锌-秋兰姆硫化 溴化丁基橡胶广泛使用秋兰姆（促进剂TMTD、TETD）硫化，因其赋予胶料良好的物理机械性能。在与天然橡胶并用的胶料中，能迟延焦烧，但是随着秋兰姆用量增加，迟延效果不明显。如果胶料需要较高的硫化程度和良好的焦烧安全性时，可与硫或二硫化二吗啡啉等硫化剂并用。添加促进剂DM有助于控制焦烧和提高硫化状态。在该体系中，一般用量为：氧化锌3份，促进剂TMTD0.2~0.5份。

(5) 硫黄-噻唑-氧化锌硫化 用苯并噻唑和次磺酰胺（促进剂DM、NS）做主促进剂。这类促进剂除促进剂M外，都有迟延焦烧作用，且硫化胶有较高的硫化状态，对100%溴化丁基橡胶及其与其它橡胶并用胶都适用。用于内胎、胎侧和要求耐割口增长和粘合制品表现出良好的综合性能。一般配合为：氧化锌3.0份，促进剂DM 0.75~1.75份，硫黄0.2~0.5份。

当溴化丁基橡胶被部分天然橡胶（如25份）取代时，加工安全性有所损失，此时，添加少量秋兰姆可以恢复加工安全性而又不降低硫化程度。

(6) 硫黄给予体-硫黄-氧化锌硫化 硫黄给予体二硫化吗啡啉和4-吗啡啉基-2-苯并噻唑二硫化物既可单用，又可与硫黄并用做溴化丁基橡胶的硫化剂，加工安全性、耐热老化性能以及粘合和耐屈挠性能都良好。一般配合量为：氧化锌3.0份，吗啡啉0.75~1.5份，硫黄0.5~1.5份。适用于100%溴化丁基橡胶，或与天然橡胶并用胶，或与天然橡胶-三元乙丙橡胶并用胶。用于做内胎和胎侧。

(7) 氧化锌-硫黄给予体-促进剂-硫黄硫化 在此体系中，秋兰姆的迟延效应与用量不是线性关系，当用量超过0.3份时，活性起支配作用，并有促进作用，焦烧时间迅速缩短。一般配合为：ZnO 3.0份，促进剂NS 0.75~1.5份，促进剂TMTD 0.1~0.3份，硫黄 0.5~1.0份。用于与天然橡胶并用胶胶料做轮胎气密层和胎侧。

(8) 树脂硫化 溴化丁基橡胶使用少量树脂便可以迅速硫化。使用2份烷基酚醛树脂就可以硫化。但是要求高定伸应力、低压缩变形的胶料，用量可达7份。一般应用范围为1~7份。硫化胶具有优异的耐干热性能，但耐蒸汽老化性能要比树脂硫化的普通丁基橡胶差些。

溴化丁基橡胶本身含有卤素，采用树脂硫化时，不必添加卤化物，见表8-63。

(9) 过氧化物硫化 与普通丁基橡胶不同，溴化丁基橡胶能用过氧化物硫化。但是使用有机过氧化物时，必须加入间苯撑二马来酰亚胺作助剂，才能使过氧化物硫化胶具有良好的应力-应变性能、耐热性能和低的压缩变形。

(10) 硅烷偶联剂交联 其交联速度与所用的交联剂类型有关，不同交联剂类型的交联速度有很大差别。用氨基硅烷偶联剂交联的胶料，交联密度最大。交联密度也随催化剂用量增加而增大，但催化剂类型对交联没有任何影响。

## 2. 迟延剂

表8-63 树脂硫化溴化丁基橡胶的物理机械性的

门尼焦烧 ( $t_g$ , 125°C), min	16	门尼焦烧 ( $t_g$ , 125°C), min	16
硫化胶物理机械性能		在饱和蒸汽(1.6MPa, 204°C, 24h)老化后变化	
硬 度 (邵尔 A)	59	硬 度 (邵尔 A)	- 16
100%定伸应力, MPa	2.3	100%定伸应力变化率, %	- 30
拉伸强度, MPa	16.4	拉伸强度变化率, %	- 36
扯断伸长率, %	390	扯断伸长率变化率, %	- 15
撕裂强度(C型裁刀), kN/m	32	体积变化, %	+ 25

注: 配方为溴化丁基橡胶 X2 100, 硬脂酸 1.5, 高结构高耐磨炭黑50, 芳香烃油7.5, 氧化锌 3.0, 酚醛树脂 (SP 1045) 1.75; 硫化条件 165°C×15min。

广泛使用氧化镁和苯并噻唑促进剂延迟溴化丁基橡胶的焦烧, 提高胶料的硫化状态。由于苯并噻唑在溴化丁基橡胶的作用效果与在天然橡胶中大致相同, 所以它在含秋兰姆、酚类防老剂、烷基化二苯胺的胶料中, 特别是在与天然橡胶并用的胶料中, 延长焦烧时间。其一般用量为:

100% BIIR	BIIR/NR并用	100% BIIR	BIIR/NR并用
MgO 0.2~1.0	MgO 0.2~1.0		酚类防老剂 0.5~1.5
碳酸钙 0.5~2.0	促进剂 DM 0.5~1.5		胺类防老剂 0.5~1.5
促进剂DM 0.5~1.5	次磺酰胺 0.5~1.5		

### 3. 防护体系

溴化丁基橡胶在一般情况下添加防老剂没有多大防护效果, 只有在高温下才显示出其优越性, 例如在175°C以下, 只有三(三烷基化苯基)亚磷酸盐(防老剂NPP)、二苯胺与丙酮反应产物(ADPA86, 熔点86°C)、N-环己基-N-苯基对苯二胺(防老剂4010)、二丁基二硫代氨基甲酸镍(防老剂NBC)、2-硫醇基苯并咪唑(防老剂MB)等有防护效果, 其中以防老剂NPP最好。在用ADPA86防护的胶料中加入氧化镁, 不但耐热性好, 焦烧安全性也得到改善。如将ADPA86和MB并用, 在存在氧化镁的情况下, 硫化速度相当快, 耐热性能与树脂硫化的丁基橡胶相媲美。在中等苛刻条件下, 防老剂NPP能给予良好的防护性能, 而且增加了操作安全性。

#### (六) 加工

##### 1. 混炼

溴化丁基橡胶的混炼、压延和压出行为与门尼粘度相同的普通丁基橡胶相似, 但要注意下列情况。

(1) 炼胶温度 溴化丁基橡胶的混炼温度要低些, 温度过高胶料容易破碎, 导致胶料加工不良, 温度超过130°C有焦烧的危险。

(2) 密炼机混炼加料顺序 ①加生胶; ②加硬脂酸、一部分炭黑或矿物填充剂、氧化镁或促进剂DM; ③加入除氧化锌、促进剂、硫黄、硫黄给予体等硫化剂以外的剩余配合剂。第一段混炼最高排胶温度为130°C左右。

硫化剂(包括氧化锌)在第二段密炼机混炼或在开炼机上加。对大多数硫化体系来说, 排胶温度不宜超过95°C。

## 2. 压出

压出机筒和机头温度约为120℃。热炼温度约为70℃。最佳压出温度一般在105~130℃范围。

## 3. 压延

为减少压延时卷入空气, 避免压延胶产生气泡, 热炼速度要均匀, 辊筒温度宜在80~90℃范围。供胶速度要稳定。压延机辊筒温度为: 上辊90~110℃; 中辊70~80℃; 下辊80~100℃。

## (七) 并用

表8-64 溴化丁基橡胶与天然橡胶并用胶的性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5
Bromobutyl X2	100	75	50	25	—
白玛片 (50门尼)	—	25	50	75	100
硫 黄	—	0.55	1.10	1.65	2.20
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100℃)	55	48	39	33	35
门尼焦烧 ( <i>t</i> <sub>5</sub> , 125℃), min	9	14	16	15	14
流变仪最佳硫化 165℃ × min	6	8	8	6	4
硫化胶物理机械性能					
硬 度 (邵尔 A)	49	49	52	53	53
300%定伸应力, MPa	5.1	5.4	6.2	7.7	9.9
拉伸强度, MPa	10.6	12.0	13.4	15.5	18.8
扯断伸长率, %	620	600	550	510	510
撕裂强度 (C型裁刀), kN/m	39	37	40	46	51
拉伸永久变形 (Smithers), %	11	15	20	25	31
热空气老化后 (150℃ × 5h)					
硬 度 (邵尔 A)	61	74	79	已 分 解	
拉伸强度, MPa	9.2	6.4	3.9		
扯断伸长率, %	220	170	70		
175℃ × 22h 老化后					
硬 度 (邵尔 A)	59	72	74	68	
拉伸强度, MPa	7.5	4.9	3.6	3.1	
扯断伸长率, %	260	170	200	220	
低温屈挠性					
吉 曼 <i>T</i> <sub>100</sub> , °C	-47	-48	-50	-53	-56
吉 曼 <i>T</i> <sub>100</sub> , °C	-57	-57	-58	-59	-61
气透性 $Q \times 10^3$ , cm <sup>3</sup> /s·MPa					
25℃	0.8	1.5	2.7	4.6	7.2
65℃	7.3	11.7	16.3	22.1	29.8
Yerzley 试验 (变形30%)					
静态模量, MPa	3.6	3.1	3.7	4.8	5.3
回 弹 率, %	60	58	64	71	78
有效动态模量, MPa	7.4	6.4	7.3	8.4	8.1
弹簧动能, kJ/m <sup>3</sup>	365	352	407	483	524
固特里奇屈挠生热, °C	23	28	26	19	12

注: 基本配方为生胶100 (见表), 硬脂酸 2, 硫化剂BLE 1, 半补强炭黑 60, 环烷油 17.5, 处理过的重质碳酸钙12.5, 氧化锌 4, 促进剂DM 0.75, 促进剂TMTD 0.2, 硫黄 (见表)。

溴化丁基橡胶可与不饱和度相近的或高不饱和度的橡胶并用，如天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶等。

### 1. 与天然橡胶并用

溴化丁基橡胶能以任意比例与天然橡胶并用。天然橡胶中并用溴化丁基橡胶可以降低以天然橡胶为主胶料的气透性，提高耐热、耐候和耐各种化学药品的性能。相反，天然橡胶能提高以溴化丁基橡胶为主的胶料的粘合、拉伸强度等性能，见表8-64。

### 2. 与三元乙丙橡胶并用

溴化丁基橡胶与三元乙丙橡胶（EPDM）并用，可以改善以后者为基体胶料的粘合、气透性和阻尼特性。反之，三元乙丙橡胶可以改善以溴化丁基橡胶为基体胶料的低温屈挠、抗臭氧和耐热性能，见表8-65。

### 3. 与氯丁橡胶并用

溴化丁基橡胶与氯丁橡胶并用的目的主要在于降低以氯丁橡胶为基础的胶料成本。溴化

表8-65 溴化丁基橡胶与三元乙丙橡胶并用胶的物理机械性能

配方编号	1	2	3
配方及性能			
bromobutyl X2	—	25	50
EPDM (Royalene 52)	100	75	50
快压出炉黑	35	35	35
半补强炉黑	35	35	35
硬脂酸	1	1	1
防老剂 2246	1	1	1
石 蜡	2	2	2
石 蜡 油	30	30	30
氧化锌	5	5	5
表面处理过的硫黄	0.5	0.5	0.5
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5
促进剂 TMTD	0.25	0.25	0.25
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	75	70	64
门尼焦烧(t <sub>90</sub> , 125°C), min	14	14	13
硫化胶物理机械性能			
硫化条件, 165°C × min	30	30	30
硬 度 (邵尔 A)	75	73	73
100%定伸应力, MPa	3.2	3.2	2.4
300%定伸应力, MPa	10.3	11.0	9.1
拉伸强度, MPa	13.3	12.1	10.4
扯断伸长率, %	430	360	410
压缩永久变形 (ASTM 100°C × 70h), %	55	54	61
Goodrich-healey 回弹率, %	55	52	42
脆性温度 (ASTM D746), °C	-68	-60	-57
抗臭氧性能 (拉伸100%, 臭氧浓度100pphm, 40°C, 168小时)	无龟裂	无龟裂	无龟裂
与未处理的聚酯、尼龙帆布的粘合力 (180°剥离), kN/m	0.7	0.8	1.2
水蒸汽透过率 <sup>①</sup> , g/100cm <sup>2</sup> · d	0.036	0.022	0.012

①胶片厚0.76mm, 室温下, 24小时。

丁基橡胶对C型和W型氯丁橡胶的普通硫化体系相适应, 所以并用时, 只需要作很小的调整或不需要调整。

溴化丁基橡胶与氯丁橡胶并用胶料的耐热、耐臭氧性能良好, 但是耐油和强力性能有所下降。耐压缩变形、耐候性与氯丁橡胶相同。

#### 4. 与丁腈橡胶并用

丁腈橡胶并用一部分溴化丁基橡胶可以改善丁腈橡胶的低温屈挠性、耐臭氧、耐酯和耐酮的性能, 但是耐油和拉伸强度有所下降。

#### (八)应用

溴化丁基橡胶主要用于子午线轮胎和斜交轮胎的气密层(内衬层)、胎侧、耐热内胎、容器衬里、药品瓶塞、机器垫等。

##### 1. 在轮胎中的应用

(1) 气密层(内衬层) 溴化丁基橡胶做气密层(内衬层), 它的低气透性有助于减小气体向胎体扩散, 因为内压扩散会引起带束层边部脱离(即所谓肩空)。良好的不透水性有利于抑制钢丝帘线生锈。气密层有助于保持轮胎气压稳定, 有利于降低轮胎滚动阻力, 提高燃料效率。溴化丁基橡胶良好的粘合性能和综合性能有利于做无内胎的气密层(见表8-66)

表8-66 气密层(内衬层)胶配方

配方编号	1	2	3	配方编号	1	2	3
配方及性能				配方及性能			
溴化丁基橡胶(bromobutyl x2)	100	75	60	硫化胶性能(165°C×30 min)			
天然橡胶(SMR CV)	—	25	30	硬度(邵尔A)	48	52	55
氯丁橡胶再生胶	—	—	20	100%定伸应力, MPa	1.6	1.6	1.8
硬脂酸	1	0.5	1	300%定伸应力, MPa	6.6	48	5.1
氧化镁	0.5	—	—	拉伸强度, MPa	12.5	10.6	7.3
高耐磨炭黑	—	50	25	扯断伸长率, %	530	520	430
通用炭黑	62.5	—	—	德墨西亚屈挠, 千次			
半补强炭黑(SRF-HM-NS)	—	—	40	割口增至 100%	25	36	30
沉淀白炭黑	—	50	50	割口增长至 300%	85	125	140
石蜡油	12	—	—	割口增长至 600%	176	250	250
环烷油	—	14	14	气透性(65°C) $Q \times 10^8$	0.92	1.78	2.7
增塑剂	7	5	5	与 NR/SBR 胎体的静态剥离粘合力, kN/m	2.8	9.5	14.4
树脂 Amberol ST 149	3	—	—	与生产的天然橡胶胎体的静态剥离粘合力, kN/m	7.7	—	—
氧化锌	3	3	3				
促进剂 DM	1.25	—	1.25	在121°C热空气老化72小时后			
促进剂 TMTD	—	0.2	0.25	硬度(邵尔A)	53	63	60
硫磺	0.3	0.2	0.25	100%定伸应力, MPa	1.9	2.2	2.0
				300%定伸应力, MPa	8.5	5.3	2.9
放料性能				拉伸强度, MPa	11.6	7.0	3.4
门尼粘度(MLV <sub>1+2</sub> , 100°C)	67	61	62				
门尼焦烧(t <sub>10</sub> , min)				在121°C热空气老化168小时后			
125 °C	25	22	18	硬度(邵尔A)	54	74	76
138 °C	13	12	10	100%定伸应力, MPa	2.3	3.8	3.1
孟山都流变仪(165°C)				300%定伸应力, MPa	9.5	—	—
最大扭矩, N·m	3.4	4.0	3.3	拉伸强度, MPa	11.1	5.5	3.2
最佳硫化, min	22	13	9	扯断伸长率, %	380	260	170

和有内胎钢丝子午胎的阻水层。

(2) 白胎侧 含有溴化丁基橡胶的白胎侧胶料大大改善了动态抗臭氧性能, 同时具有良好的粘合和耐屈挠性能, 而又不降低物理机械性能。耐臭氧性能取决于橡胶的并用比例, 最佳的并用比例是溴化丁基橡胶/三元乙丙橡胶/天然橡胶为60:20:20。为改善耐臭氧性能, 如果采用溴化丁基橡胶/三元乙丙橡胶/天然橡胶为30:20:50的并用比, 则硫化体系须添加2-(4-吗啡啉基二硫代) 苯并噻唑 (MDB), 见表8-67。

为防止胶料中的变色防老剂和油向白胎侧迁移, 可在白胎侧和黑色胶料之间贴一层溴化丁基橡胶胶料。

表8-67 白胎侧胶料配方和性能

配方编号	1	2	配方编号	1	2
配方及性能			配方及性能		
溴化丁基橡胶 (Bromobutyl x2)	30	60	胶料性能		
三元乙丙橡胶 (Royalene 502)	20	20	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	51	45
天然橡胶 (SMR-CV)	50	20	门尼焦烧 (t <sub>5</sub> , 125°C), min	23	25
硬脂酸	1	1	孟山都流变仪 (165°C)		
群青	0.2	0.2	最大扭矩, N·m	4.3	3.5
硅酸镁	20	—	最佳硫化, min	18	16
硫醇基水合硅酸铝	—	50	硫化胶性能 (165°C × 30 min)		
沉淀水合二氧化硅	30	—	硬度 (邵尔 A)	54	50
二氧化钛	35	35	100%定伸应力, MPa	1.6	1.5
树脂	—	4	300%定伸应力, MPa	3.7	3.6
石蜡	—	3	拉伸强度, MPa	10.9	13.9
氧化锌	3	3	扯断伸长率, %	650	820
促进剂 MDB	1.5	—	动态抗臭氧 (至开始龟裂) h (臭氧浓度 50 pphm, 40°C, 32cpm)	144~168	>336
促进剂 NS	—	1.25	对 SBR/BR (50:50) 胎体静态剥离粘合力, ① kN/m	9	11
促进剂 TMTD	—	0.2	德墨西亚屈挠 (割口增长至600%), 千次	250	140
硫, 黄	1	1			

①内聚力破坏。

表8-68 溴化丁基橡胶卡车和公共汽车轮胎内胎配方和性能

溴化丁基橡胶 (Bromobutyl X2)	100	扯断伸长率, %	560
硬脂酸	1	撕裂强度 (C型裁刀), kN/m	32
促进剂 DM	0.75	拉伸变形 (Smithers法), %	16
氧化镁	0.4	热空气老化后 (177°C × 22h)	
高结构通用炉黑	67.5	硬度 (邵尔 A)	65
石蜡油	22.5	100%定伸应力, MPa	2.5
氧化锌	3	拉伸强度, MPa	7.9
促进剂 TMTD	0.25	扯断伸长率, %	310
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	57	177°C × 70h	
门尼焦烧 (t <sub>5</sub> , 125°C), min	20	硬度 (邵尔 A)	68
硫化胶性能 (165°C × 8min)		100%定伸应力, MPa	1.4
硬度 (邵尔 A)	47	拉伸强度, MPa	2.5
100%定伸应力, MPa	1.1	扯断伸长率, %	320
300%定伸应力, MPa	5.2		
拉伸强度, MPa	10.1		

(3)内胎 溴化丁基橡胶用于做内胎,接头强度大,内胎膨胀小。因而内胎在高温长期使用后不变软或不发粘,特别适用于做卡车、公共汽车和子午胎内胎,见表8-68和表8-69。

## 2. 非轮胎制品

溴化丁基橡胶可以用做药品瓶塞(表8-70)、垫圈、容器衬里(表8-71)、机器垫、印刷胶辊等。

表8-69 溴化丁基橡胶子午胎内胎

胶料性能		拉伸强度, MPa	9.5
门尼粘度 ( $ML_{1+1}$ , 100°C)	44	扯断伸长率, %	600
门尼焦烧 ( $t_2$ , 125°C) min	12	撕裂强度(B型裁刀), kN/m	40
硫化胶性能 (165°C × 8min)		撕裂强度(C型裁刀), kN/m	26
硬度(邵尔A)	36	拉伸变形, %	20
100%定伸应力, MPa	0.8	压缩永久变形(ASTM B), % (121°C × 72h)	58
300%定伸应力, MPa	3.5	固特里奇屈挠生热, °C	81

注: 配方为Bromobutyl X2 80, butyl X1 60, 氧化镁 0.6, 高结构高耐磨炉黑 55, 环烷油 35, 氧化锌 8, 促进剂 TMTD 2.5。

表8-70 溴化丁基橡胶药品瓶塞胶料

胶料性能		扯断伸长率, %	800
门尼粘度 ( $ML_{1+1}$ , 100°C)	78	撕裂强度(C型裁刀), kN/m	23
门尼焦烧 ( $t_2$ , 125°C) min	16	压缩永久变形, (ASTM B), %	
硫化胶性能 (180°C × min)		70°C × 24h	41
硬度(邵尔A)	50	100°C × 70h	56
100%定伸应力, MPa	0.7	气透性 ( $Q \times 10^9$ ), cm <sup>3</sup> /s-MPa	0.32
300%定伸应力, MPa	2.0	粘度 (粘度单位)	0.81
拉伸强度, MPa	7.4	pH (与空白对比)	-0.1

注: 配方为溴化丁基橡胶X2 100, 硬质陶土 100, 氧化铁红0.5, 聚乙烯 (AC617) 2, 石蜡2, 氧化锌 8, 促进剂 TMTD0.2。

表8-71 溴化丁基橡胶容器衬里胶料

胶料性能		扯断伸长率, %	680
门尼粘度 ( $ML_{1+1}$ , 100°C)	54	与低碳钢的粘合 (不喷砂除油脂)	
门尼焦烧 ( $t_2$ , 125°C) min	12	(在0.28MPa直接蒸汽硫化60min, 夹具剥离速度 5.1cm/2min) 强度	
硫化胶性能 (165°C × 7min)		90度剥离, kN/m	6.5
硬度(邵尔A)	61	180度剥离, kN/m	10
100%定伸应力, MPa	1.1	破坏形式	内聚力破坏
300%定伸应力, MPa	2.7		
拉伸强度, MPa	7.7		

注: 配方为溴化丁基橡胶X2 100, 硬脂酸 1, 聚乙烯 (AC 617) 5, 二氧化硅 (Hi-Sil 233) 10, 硫酸铜 75, MT炭黑 30, 快压出炉黑20, 凡士林 8, Neophax A 10, 氧化锌5, 处理硫黄 0.5, 促进剂 DMI, 促进剂 TMTD0.5。

## 三、交联丁基橡胶

交联丁基橡胶 (crosslinked isoprene-isobutylene rubber) 是异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯三种单体通过离子聚合反应生成的共聚物。交联丁基橡胶有一部分橡胶不溶解于溶

剂中, 因此, 可根据其不溶物的多少来确定交联度的大小。Polysar公司已生产了丁基橡胶 (XL20) 和丁基橡胶 (XL50) 两个品种。它们的溶解度及性能见表8-72。

表8-72 交联丁基橡胶的性能

性 能	丁基橡胶 XL-20	丁基橡胶 XL-50	性 能	丁基橡胶 XL-20	丁基橡胶 XL-50
在环己烷中的溶解度, % (重量)	15.3	50	总灰分, %	0.5	0.6
稳定剂 (非污染型), %	0.05~0.20	0.05~0.20	相对密度	0.92	0.92
挥发物, %	1.0	0.75			

交联丁基橡胶不冷流, 不塌陷。胶料压出光滑, 收缩性小, 具有较高的弹性复原性和生胶强度。硫化胶有优异的耐老化、耐候、耐臭氧性能和良好的气密性。

交联丁基橡胶能与普通丁基橡胶以任意比例并用, 也能与高不饱和橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶等并用和共硫化。

#### 1. 硫化胶性能

交联丁基橡胶可用普通硫黄硫化体系和硫黄给予体硫化体系硫化。硫化胶与丁基硫化胶相比, 拉伸强度和扯断伸长率都较低, 定伸应力较高, 压缩变形较小。过氧化物硫化的交联丁基橡胶与用低硫体系硫化的普通丁基橡胶相比, 定伸应力很高, 拉伸强度、扯断伸长率和压缩永久变形都很低, 耐臭氧性能很好。

交联丁基橡胶的溶解度从丁基橡胶 (XL-20) 的20%增加到丁基橡胶 (XL-50) 的50%, 拉伸强度和扯断伸长率大大增大, 硬度和定伸应力降低, 但是压缩永久变形仍然很小, 只是不如丁基橡胶 (XL-20) 小。用过氧化物硫化的两种交联丁基橡胶, 随着溶解度的增大, 硫化胶物理机械性能也出现上述同样的变化。抗静态臭氧性能有所下降, 但仍大大优于同等不饱和度的普通丁基硫化胶。

#### 2. 过氧化物用量的影响

硫化交联丁基橡胶的过氧化物用量改变, 对两种硫化胶物理机械性能有相同的影响, 而与橡胶的溶解度无关。DiCup40C 用量0.2份就可以进行硫化, 交联反应随过氧化物用量增大而加速。在较高用量 (1份) 下很快达到稳定的最高硫化程度。增大过氧化物用量对硫化和硫化胶物理机械性能的影响如下: 硫化速度提高; 拉伸强度和定伸应力稍有提高; 扯断伸长率降低; 老化性能 (135℃) 改善; 压缩变形稍有改善; 耐臭氧性能不变。

#### 3. 防护体系

用过氧化物硫化的交联丁基橡胶, 在135℃时的耐热性能优于硫黄给予体硫化的普通丁基橡胶。但是在150℃和177℃下, 两者皆无防老剂时的耐热性能都严重变劣, 比树脂硫化的普通丁基橡胶差。胶料中只须加入硫醇基咪唑锌盐或与二苯胺-酮反应产物并用, 便可大大改善 (150~177℃) 耐热性能, 此二种防老剂的影响为: 焦烧时间稍延长; 硫化速度稍降低; 扯断伸长率稍增加; 拉伸强度和定伸应力稍下降, 耐热性能有重大改善, 与树脂硫化的普通丁基橡胶相匹敌。

#### 4. 并用与应用

过氧化物硫化交联丁基橡胶的主要优点之一是交联丁基橡胶及其并用胶可使用同样的硫化体系硫化。交联丁基橡胶可与丁腈橡胶、三元丁丙橡胶和聚乙烯等并用。

(1)与三元乙丙橡胶并用 交联丁基橡胶与三元乙丙橡胶并用。常用过氧化物硫化,用作浅色耐热部件。以三元乙丙橡胶为主的胶料,掺用少量(10份)交联丁基橡胶可大大改善压出物的口型膨胀,提高硫化速度,改善耐热性能。

(2)与丁腈橡胶并用 交联丁基橡胶可与丁腈橡胶以任意比例并用,改善胶料的耐油性,而又保留了耐热和耐压缩变形性能(表8-73)。

表8-73 交联丁基橡胶与丁腈橡胶并用的性能

配方 与 性能	配 方 编 号	1	2	3	4
丁腈橡胶(krynac 501)		100	70	50	0
丁基橡胶(XL-20)		—	30	50	100
防老剂(Aminox)		0.75	0.75	0.75	0.75
防老剂MBZ		2	2	2	2
氧化镁		1	1	1	1
中热裂法炭黑		45	45	45	45
快压出炉黑		30	30	30	30
过氧化二异丙苯(Dicup 40C)		2.15	2.15	2.15	2.15
硫化胶物理机械性能					
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		17.7(181)	14.9(153)	13.0(133)	6.8(69)
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		28.4(29)	3.8(39)	4.4(45)	4.4(45)
扯断伸长率, %		400	300	180	160
压缩永久变形(150°C×22h), %		26	19	7	14
吉曼试验(T <sub>1</sub> ), °C		-20	-27	-35	-54
热空气老化后(135°C×70h)					
拉伸强度变化率, %		+16	+2.7	+4	+8
扯断伸长率变化率, %		-35	-36	-24	-19
ASTM3号油老化后(室温×168h)					
拉伸强度变化率, %		-7	-11	-30	-38
扯断伸长率变化率, %		-3	-13	-14	-17
体积变化, %		+6	+8	+13	+33
耐臭氧性能(臭氧浓度, 50pphm, 40°C, 应变5~10%)					
至出现龟裂, h		<24	48	>168	>168

交联丁基橡胶(XL-20)和丁腈橡胶(Krynac 38.50)并用做O型圈的配方见表8-74。这两种橡胶并用可改善耐臭氧性能,降低压缩变形和提高耐热性能。

过氧化物硫化交联丁基橡胶特别适于做低压缩变形,耐热的O型圈,其配方见表8-75。

表8-74 交联丁基橡胶(XL-20)/丁腈橡胶(70/30)的O型圈配方

丁基橡胶(XL-20)	70	防老剂RD	0.5
丁腈橡胶(Krynac 38.50)	30	高岭土	100
氧化锌	5	低结构高耐磨炉黑	20
硬脂酸钙	10	硫化剂 Dicup 40C	2.0

表8-75 交联丁基橡胶O形圈配方

丁基橡胶(XL 20)	100	防老剂TNP(三壬基苯基亚磷酸酯)	1.5
中热裂法炭黑	30	加工助剂FE80	1.5
半补强炉黑	50	过氧化二异丙苯(Dicup 40C)	5
增塑剂	5		
门尼粘度( $ML_{1+1}, 100^{\circ}\text{C}$ )			60
硫化胶物理机械性能( $165^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$ )			
硬度(邵尔A)			56
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			4.6(41)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			6.9(70)
扯断伸长率, %			170
压缩永久变形(B法, $100^{\circ}\text{C} \times 22\text{h}$ ), %			8
热空气老化后( $135^{\circ}\text{C} \times 70\text{h}$ )			
硬度(邵尔A)变化			+5
100%定伸应力变化率, %			+25
拉伸强度变化率, %			+20
扯断伸长率变化率, %			-13

## 主要参考文献

- [1] J.A.布赖德森著, 王梦蛟 戴耀松 曾泽新 涂学忠译, 《橡胶化学》, 280页, 化学工业出版社, 1985年。
- [2] 霍夫曼著, 王梦蛟 曾泽新 汪岳新译, 《橡胶硫化与硫化配合剂》, 355页, 石油化学工业出版社, 1975年。
- [3] Guja, J., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1, 28 (1985) .
- [4] U.S.4022848 (1977) .
- [5] 上海轮胎二厂, 橡胶工业, 4, 52 (1975) .
- [6] 潘茉莉, 橡胶工业, 1, 23 (1985) .
- [7] Domogatskaya, M.I., International Polymer Science and Technology, 1, 91 (1979) .
- [8] Ghatge, N.D., Rubber Chemistry and Technology, 54, 4, 692 (1981) .
- [9] Jave, E.V., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 10, 565 (1969) .
- [10] Dolezal, P.T., Rubber Chemistry and Technology, 2, 252 (1980) .
- [11] 黄成瑗 梁峰, 橡胶工业, 2, 30 (1983) .
- [12] 日本橡胶协会编, 江伟、纪奎江译, 《特种合成橡胶》, 298~336页, 石油化学工业出版社, 1977年。
- [13] Kuniz I. Zapp, R.L. Rubber Chemistry and Technology, A, 813 (1984) .
- [14] Warrach, W., Elastomerics, 11, 26 (1984) .
- [15] U.S.4395506 (1982) .
- [16] Odam, N.E., Journal of IRI, 8, 140 (1971) .
- [17] Walker, J., Journal of IRI, 1, 64 (1974) .

## 第九章 硅 橡 胶

### 第一节 绪 论

#### 一、概 述

硅橡胶 (silicone rubber) 是一种分子链兼具无机和有机性质的高分子弹性材料, 它的分子主链由硅原子和氧原子交替组成 ( $\text{—Si—O—Si—}$ ), 硅氧键的键能达  $370\text{kJ/mol}$ , 比一般橡胶的碳-碳结合键能 ( $240\text{kJ/mol}$ ) 要大得多, 这是硅橡胶具有很高热稳定性的主要原因之一。它的分子侧链是与硅原子相连接的碳氢或取代的碳氢有机基团。最早, 这种基团是甲基, 后来, 为了提高生胶的硫化活性及其它的改性, 逐渐发展了在侧链上引入极少量的不饱和和乙烯基 (一般不超过  $0.5\text{mol}\%$ ) 或其它有机取代基团。这种低不饱和性的分子结构使硅橡胶具有优良的耐热老化和耐候老化性, 对紫外线和臭氧的作用十分稳定。硅氧键呈螺旋形构型, 分子链的柔韧性大 (比  $\text{C—C}$  键或  $\text{Si—C}$  键大), 分子链之间的相互作用力弱, 这些结构特征使它的硫化胶柔软而富有弹性, 但物理机械性能较差。当温度变化时, 分子之间的作用力改变很小, 所以它的各种性能, 特别是弹性变化不大, 而一般橡胶的弹性变化是由于温度降低后分子间的作用力大为增强的缘故。

硅橡胶发展于40年代, 国外最早研究的品种是二甲基硅橡胶。1944年左右, 由美国Dow Corning公司和General Electric公司各自投入生产。室温硫化硅橡胶则在1954年问世。我国在60年代初期已研究成功并投入工业化生产。现在生产硅橡胶的主要国家除我国外, 有美国、英国、日本、苏联和联邦德国等。近20年来, 产品不断更新, 品种牌号逾千, 目前已商品化生产和研究发展中的一些主要品种将在下文逐一介绍。

#### 二、分类及发展

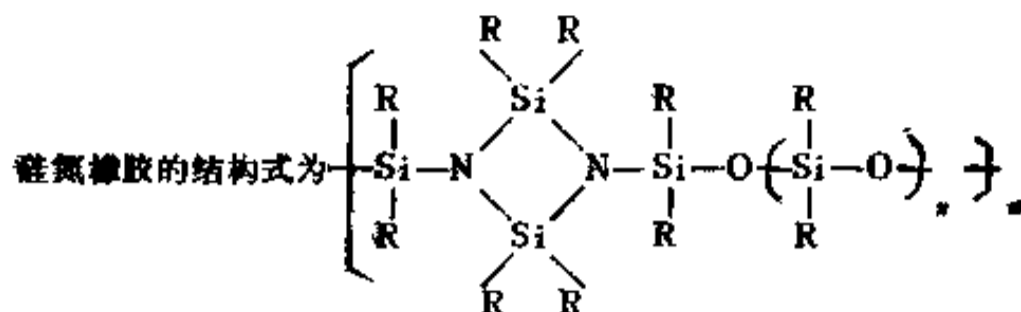
硅橡胶按其硫化机理可分为三大类: 有机过氧化物引发自由基交联型 (以下简称热硫化型)、缩聚反应型 (以下简称室温硫化型) 和加成反应型三大类。

工业上随所用单体和共聚时配比不同, 生产了不同品种和牌号的硅橡胶。

鉴于硅橡胶的拉伸强度和撕裂强度偏低, 耐酸碱性差, 制造复杂产品时加工工艺性能差等缺点, 近年来, 各国进行了大量改性工作, 归纳起来主要有以下几种。①对硅橡胶分子结构的改进: 开展有机硅与其它单体或聚合物的共聚, 以获得新性能的共聚物, 例如有机硅和聚碳酸酯的嵌段共聚物, 作为选择性透气膜; 有机硅和乙丙橡胶共混物 (日本信越牌号SEP), 其特性介于硅橡胶和乙丙橡胶之间。②提高使用性能: 随着生胶性能的改进和配合技术的发展, 研制成高强度、高抗撕、低压缩变形等性能良好以及耐高温、耐超低温、阻燃、导热、热收缩性硅橡胶等各种专用性强的新品种。③改善加工性能: 研制了不需二段硫化硅橡胶、颗粒硅橡胶 (又称粉末橡胶) 以及基于含乙烯基聚硅氧烷和含氢硅氧烷之间的催化加成反应, 发展了硅橡胶液体注射成型系统, 它的经济效果十分明显, 是现代硅橡胶加工最引人注目的一项新技术。

将有机硅氧烷与其它有机单体或聚合物进行嵌段或共聚可得到一系列热塑性弹性体，它们既保留了有机硅原有的耐高温和电绝缘等特性，又具有新的性能。近年来，国内外研究较多并取得一定进展的品种很多，但均未获得广泛应用。这里，主要介绍下列几个典型品种。

### 1. 硅氮橡胶

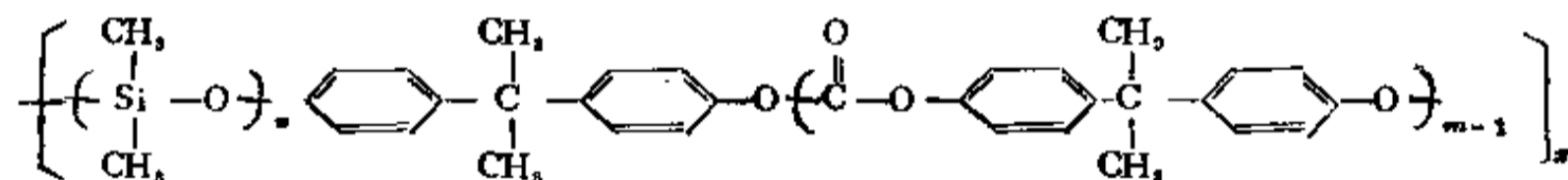


式中 R 可为甲基、苯基、乙烯基等。

主链含环二硅氮烷的硅氮橡胶 (Nitrogenous silicone rubber) 具有很好的热稳定性，在 430~480℃ 不分解，有的甚至能耐 500℃ 以上的高温。它的硫化胶可在 350℃ 下使用凡十个小时，可作耐热涂料、胶粘剂、密封材料等使用。硅氮聚合物应用上的一个主要弱点是其耐水解稳定性差。美国在 1972 年首先合成主链含环二硅氮烷的产品，国内也有研究，但是都处于试验阶段。

### 2. 聚二甲基硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物

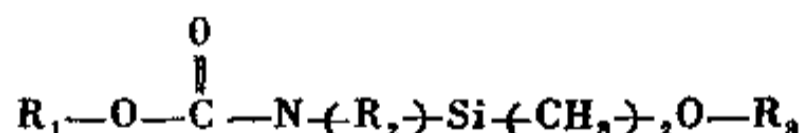
聚二甲基硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物的结构式为



这类共聚物的性能随嵌段链组成不同而异，可从坚韧的弹性体到坚硬的塑料，具有透明性高、耐热、耐紫外线等性能，用它作选择性透气薄膜，可成功地制得厚度 0.1μm 以下的超薄膜（用硅橡胶制取薄膜时，薄膜的最低厚度在 10~25μm），可用于宇宙飞船供氧系统、潜艇和水下实验室的呼吸系统及人工心肺机。

### 3. 聚二甲基硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物

聚二甲基硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物的结构式为



式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 为聚氨酯链段，R<sub>3</sub> 为聚硅氧烷剩余分子链。

这是一种由聚醚型聚氨酯 (90%) 和聚二甲基硅氧烷 (10%) 组成的嵌段共聚物，它具有抗凝血性优良的表面特性和特殊的机械强度。如商名 Aycothane 51 的材料，拉伸强度达 42.7MPa (435kgf/cm<sup>2</sup>)，伸长率为 980%，凝血时间比硅橡胶高达 1 倍以上，70 年代初期，曾一度被认为是体外循环血泵中有希望的弹性材料之一。

由于硅橡胶具有独特的综合性能，如耐高低温、低压缩永久变形、电绝缘、疏水性、耐候性、耐臭氧老化性和优良的生理惰性，特殊品种还能耐油、耐燃、耐辐射、耐超低温等，它已成为现代工业，特别是国防尖端科学、交通运输、电子、电气、纺织、建筑及医疗卫生等各领域不可缺少的宝贵材料。

## 第二节 热硫化型硅橡胶

热硫化型硅橡胶是指高分子量 (40~60 万) 的硅橡胶。采用有机过氧化物作硫化剂，经过

加热使有机过氧化物分解产生游离基，并与橡胶的有机侧基形成交联，从而获得硫化胶。

### 一、品种牌号及其特性

热硫化型硅橡胶是最早应用的一大类橡胶，发展至今已有许多品种，按化学组成的不同现将它们的牌号介绍如下。

#### 1. 二甲基硅橡胶

二甲基硅橡胶 (polydimethyl siloxane rubber) 简称甲基硅橡胶，是硅橡胶中最老的品种，在  $-60 \sim 250^\circ\text{C}$  温度范围内能保持良好弹性。由于其硫化活性低，工艺性能差，厚壁制品在二段硫化时易发泡，高温压缩变形大等缺点，目前除少量用于织物涂复外，已被甲基乙烯基硅橡胶所取代。商品牌号及其特性见表9-1。

表9-1 二甲基硅橡胶的品种牌号及其特性

结 构 式	特 性	商 品 牌 号	生 产 厂 家
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{C} \text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}_n$ $n = 5000 \sim 10000$	使用温度范围 $-60 \sim 250^\circ\text{C}$	DC-401 SE-76 E-301 KE-76 CKT 101-1 101-2	美国 Dow Corning Corporation 美国 General Electric Company 英国 Imperial Chemical Industries Ltd 日本信越化学工業株式会社 苏联 Казаньский Завод Синтетического Каучука 中国晨光化工研究院 中国晨光化工研究院

#### 2. 甲基乙烯基硅橡胶

甲基乙烯基硅橡胶 (methyl vinyl polysiloxane rubber) 简称乙烯基硅橡胶，是由二甲基硅氧烷与少量乙烯基硅氧烷共聚而成，乙烯基含量一般为  $0.1 \sim 0.3 \text{ mol}\%$ 。其品种牌号及特性见表9-2。少量不饱和乙烯基的引入使它的硫化工艺及成品性能，特别是耐热老化性

表9-2 乙烯基硅橡胶的品种牌号及特性

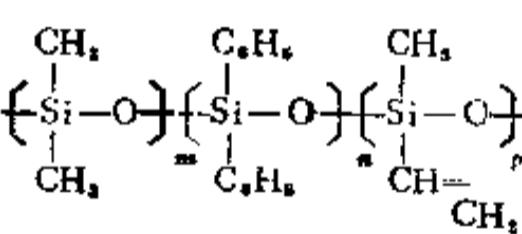
结 构 式	特 性	商 品 牌 号	生 产 厂 家
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}_n$ $m = 5000 \sim 10000$ $n = 10 \sim 20$	使用温 度范围 $-70 \sim 300^\circ\text{C}$	DC-410 DC-430 SE-31 SE-33 W-96 E-302 KE-77 CKTB(含乙烯基0.1mol%) CKTB(含乙烯基0.5mol%) 110-1(含乙烯基0.07~0.12mol%) 110-2(含乙烯基0.13~0.22mol%) 110-3(含乙烯基0.8~1.1mol%)	美国 Dow Corning Corporation 美国 Dow Corning Corporation 美国 General Electric Company 美国 General Electric Company 美国 Union Carbide Corporation 英国 Imperial Chemical Industries Ltd 日本信越化学工業株式会社 苏联 Казаньский Завод Синтетического Каучука 苏联 Казаньский Завод Синтетического Каучука 中国晨光化工研究院、上海树脂厂、吉林化工公司等

和高温抗压缩变形有很大改进。甲基乙烯基硅氧烷单元的含量对硫化作用和硫化胶耐热性有很大影响，含量过少则作用不显著，含量过大（达0.5mol%）会降低硫化胶的耐热性。在硅橡胶生产中，甲基乙烯基硅橡胶是产量最大，应用最广，品种牌号最多的；除了大量应用的通用型胶料外，各种专用性硅橡胶和具有加工特性的硅橡胶也都以它为基础进行加工配合，如高强度硅橡胶、低压缩永久变形硅橡胶、导电硅橡胶、导热硅橡胶以及简便操作不用二段硫化硅橡胶、颗粒硅橡胶等。

3. 甲基乙烯基苯基硅橡胶

甲基乙烯基苯基硅橡胶(methyl vinyl phenyl polysiloxane rubber)简称苯基硅橡胶，它是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节（或甲基苯基硅氧烷链节）而制成的。这是通过引入大体积的苯基来破坏二甲基硅氧烷结构的规整性，降低聚合物的结晶温度和玻璃化温度。其品种牌号及特性见表9-3。当苯基含量在5~10%时（苯基与硅原子比）通称低苯基硅橡胶，此时，橡胶的硬化温度降到最低值（-115℃），使它具有最佳的耐低温性能，在-100℃下仍具有柔曲弹力。随着苯基含量的增加，分子链的刚性增大，其结晶温度反而上升。苯基含量在15~25%时通称中苯基硅橡胶，具有耐燃特点。苯基含量在30%以上时，通称高苯基硅橡胶，具有优良的耐辐射性能。苯基硅橡胶应用在要求耐低温、耐烧蚀、耐高能辐射、隔热等场合。中苯基和高苯基硅橡胶由于加工困难，物理机械性能较差，生产和应用受到一定限制。

表9-3 苯基硅橡胶的品种牌号及特性

结 构 式	特 性	商品牌号	生 产 厂 家
	低苯基硅橡胶（苯基含量：5~15mol%）使用温度范围-100~350℃	DC-440 SE-51, SE-52 W-97 120-1	美国 Dow Corning Corporation 美国 General Electric Company 美国 Union Carbide Corporation 中国上海树脂厂
	中苯基硅橡胶（苯基含量：15~25mol%）耐烧蚀	E-350	英国 Imperial Chemical Industries Ltd
	高苯基硅橡胶（苯基含量：30~50mol%）耐γ-射线2.58×10 <sup>4</sup> C/kg	СКТФВ-803	苏联 Казанский Завод Синтетического Каучука

4. 甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶

甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶(methyl vinyl r-trifluoropropyl polysiloxane rubber)简称氟硅橡胶(fluorosilicone rubber)它是在乙烯基硅橡胶的分子链中（乙烯基含量一般为0.3mol%左右）引入氟代烷基（一般为三氟丙基），主要特点是具有优良的耐油、耐溶剂性能（比乙烯基硅橡胶好得多），例如它对脂肪族、芳香族和氯化烃类溶剂、石油基的各种燃料油、润滑油、液压油以及某些合成油（如二酯类润滑油、硅酸酯类液压油）在常温 and 高温下的稳定性都很好。氟硅橡胶的耐温性能较乙烯基硅橡胶要差一些，工作温度范围约为-50~250℃。其品种牌号及特性见表9-4。

5. 苯撑硅橡胶和苯醚撑硅橡胶

苯撑硅橡胶和苯醚撑硅橡胶(phenylene polysiloxane rubber and phenylatylene sil-



由于在聚合条件下存在引起酯基水解的因素，因此生胶性能的重复性差，它的应用发展受到很大影响。所以美国虽在50年代曾以试验规模向市场提供三种牌号的混炼胶，国内也有过少量研制，但目前国内外均已停止（或很少）供应这种品种，而基本上为氟硅橡胶所取代。

#### 7. 硅硼橡胶 (boron-silicone rubber)

硅硼橡胶是在分子主链中含有十硼烷笼形结构的一类新型硅橡胶，具有高度的耐热老化性，可在400℃下长期工作，在420~480℃下可连续工作几小时，而在-54℃下仍能保持弹性。它适于在高速飞机及宇宙飞船中作密封材料。美国在60年代末已有硅硼橡胶商品系列牌号，但70年代以后很少报道，其主要原因可能是胶料的工艺性能和硫化胶的弹性都很差，而且碳硼的合成十分复杂，毒性大，成本昂贵。硅硼橡胶的牌号及特性见表9-7。

表9-7 硅硼橡胶的牌号及其特性

结 构 式	特 性	商品牌号	生产厂家
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{CB}_{10}\text{H}_{10} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$ <p style="text-align: right;">0.997</p> $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{C} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \right]_n$ <p style="text-align: right;">0.03</p>	耐 温 -60~400℃	Dexsil 201	美国 Olin Mathieson chem. Co.

热硫化型硅橡胶可以生胶或混炼胶形式出售，为了适应使用目的，一般配制成具有各种特性的胶料供用户选择，国外各专业公司都有自己的牌号，品种极其繁多。

按不同特性分成下列几大类。

(1) 通用型（一般强度型） 采用乙烯基硅橡胶与补强剂等制成，硫化胶物理机械性能属中等强度，拉伸强度为4.9~6.9MPa (50~70kgf/cm<sup>2</sup>)，伸长率为200~300%，是用量最多、通用性最大的一种类型的胶料。

(2) 高强度型 采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶，以比表面积较高的气相白炭黑或经过改性处理的白炭黑作补强剂，并加入适宜的加工助剂和特殊添加剂等综合性配合改进措施，改进交联结构（产生“集中交联”），提高撕裂强度。这种胶料的拉伸强度为7.8~9.81MPa (80~100kgf/cm<sup>2</sup>)，扯断伸长率为500~1000%，撕裂强度为29.4~49kN/m。

(3) 耐高温型 采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶，补强剂的种类和耐热添加剂经适当选择，可制得耐300~350℃高温的硅橡胶。

(4) 低温型 主要采用低苯基硅橡胶，脆性温度达-120℃，在-90℃时不丧失弹性。

(5) 低压缩永久变形型 主要采用乙烯基硅橡胶，以乙烯基专用的有机过氧化物作硫化剂，当压缩率为30%时，在150℃下压缩24~72小时后的压缩永久变形为7.0~15%（普通硅橡胶为20~30%）。

(6) 电线、电缆型 主要采用乙烯基硅橡胶，选用电绝缘性能良好的气相白炭黑为补强剂，具有良好的压出工艺性能。

(7) 耐油耐溶剂型 主要采用氟硅橡胶，一般分为通用型和高强度型两大类。

(8)阻燃型 采用乙烯基硅橡胶，添加含卤或铂化合物作阻燃剂组成的胶料，具有良好的抗燃性。

(9)导电性硅橡胶 采用乙烯基硅橡胶，以乙炔炭黑或金属粉末作填料，选择高温硫化或加成型硫化方法，可得到体积电阻系数为 $2.0 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅橡胶。

(10)热收缩型 乙烯基硅橡胶中加入具有一定熔融温度或软化温度的热塑性材料，硅橡胶胶料的热收缩率可达35~50%。

(11)不用二段硫化型 采用乙烯基含量较高的乙烯基硅橡胶，通过控制生胶和配合剂的pH值，加入特殊添加剂等制得。据Dow Corning公司资料，胶料可分为高抗撕、低压缩变形以及电线、电缆用等几种。它的硫化胶（一段）之压缩永久变形和普通二段硫化胶的压缩永久变形相似，耐热老化性能亦相同。普通硅橡胶不经二段硫化，压缩永久变形为80~100%，而经二段硫化后降为10~50%（250℃×24h）。

(12)海绵硅橡胶 在乙烯基硅橡胶中加入亚硝基化合物、偶氮和重氮化合物等有机发泡剂，可制得发孔均匀的海绵。

除上述之外，国外尚有导热性硅橡胶、萤光性硅橡胶及医用级混炼胶等品种出售。

随着硅橡胶应用的广泛开发，胶料的品种牌号逐日增加。可是，过多的牌号却造成生产、贮运和销售工作的忙乱，因此，目前有些生产厂已相应的改变为将各种品种归纳成典型的几种基础胶与几种特性添加剂（包括颜料、硫化剂等）出售，使用者根据需要，按一定配方和混合技术分别配伍，即得最终产品。这种方法不但使品种简单明了，而且生产批量大，质量稳定，成本降低，也提高了竞争性。以美国General Electric公司为例，该公司目前热硫化硅橡胶只设有十一个品种的基础胶与五种添加剂，代替原来为数众多的牌号（见表9-8~表9-10）

表9-8 美国General Electric公司十一种基础胶品种和牌号（热硫化型硅橡胶）

胶料牌号	品 种	胶料牌号	品 种
SE6035	通用型	SE6335	高抗撕型
SE6075	通用型	SE6350	高抗撕型
SE6140	无需二段硫化	SE6370	高抗撕型
SE6160	无需二段硫化	SE6635	耐低温型（含苯基）
SE6180	无需二段硫化	SE6660	耐低温型（含苯基）
SE6250	高抗撕型		

表9-9 美国General Electric公司特性添加剂品种和牌号（热硫化型硅橡胶用）

添加剂牌号	特 性
SE6910MO	无需二次硫化添加剂
SE6915HA	热稳定添加剂
SE6920FR	阻燃性添加剂
SE6925PA	改善加工性能添加剂
SE6930TM	提高抗张性能添加剂

表9-10 美国General Electric公司特种硅橡胶胶料的品种牌号（热硫化型）

牌 号	用 途
SE851 SE871	适于作挤出、模压制品、具高抗撕性
SE845 SE875	适于作模压、压延、挤出和加工精细尺寸的部件（SE845经后硫化后，符合食品级标准）
SE897 （三组分）	适于模压、挤出等加工，属加成型硫化型。用于半导体柔软接触键、电磁屏蔽罩、密封圈等

## 二、配合

与一般的通用橡胶比较,所有三大类的硅橡胶的配合组分都比较简单,热硫化型也是这样。除生胶外,配合剂主要包括补强剂、硫化剂及某些特殊的助剂,一般只需有5~6个组分即可组成实用配方。硅橡胶配方设计应当考虑到以下几点。

(1)硅橡胶为饱和度高的生胶,通常不能用硫黄硫化,而采用热硫化。热硫化是以有机过氧化物作硫化剂的,因此胶料中不得含有能与过氧化物分解产物发生作用的活性物质(如槽法炭黑、某些有机促进剂和防老剂等),否则会影响硫化。

(2)硅橡胶制品一般在高温下使用,其配合剂应在高温下保持稳定,为此,通常选用无机氧化物作补强剂。

(3)硅橡胶在微量的酸或碱等极性化学试剂的作用下易引起硅氧烷键的裂解和重排,导致硅橡胶耐热性的降低。所以在选用配合剂时必须考虑到它们的酸碱性,同时还应考虑到过氧化物分解产物的酸性,以免影响硫化胶的性能。

### (一)生胶的选择

设计配方时应根据产品的性能和使用条件,选用具有不同特性的生胶。对一般的硅橡胶制品要求使用温度在 $-70\sim 250^{\circ}\text{C}$ 范围内,都可采用乙烯基硅橡胶;当制品的使用温度要求较高时( $-90\sim 300^{\circ}\text{C}$ ),可采用低苯基硅橡胶;当制品要求耐高低温又需耐燃油或溶剂时,则应当采用氟硅橡胶。

### (二)硫化剂和硫化机理

#### 1. 硫化剂

用于热硫化硅橡胶的硫化剂主要有有机过氧化物、脂肪族偶氮化合物、无机化合物、高能射线等,其中最常用的是有机过氧化物。这是因为有机过氧化物一般在室温下比较稳定,但在较高的硫化温度下能迅速分解产生游离基,从而使硅橡胶交联。硅橡胶常用硫化剂列于表9-11。

这些过氧化物按其活性高低可以分为二类。一类是通用型,即活性较高,对各种硅橡胶均能起硫化作用;另一类是乙烯基专用型,即活性较低,仅能对含乙烯基的硅橡胶起硫化作用。这两类过氧化物性能比较如表9-12所示。

除了两类过氧化物的上述一般区别外,每一种过氧化物有其自己的特点。硫化剂BP是模压制品最常用的硫化剂,硫化速度快,生产效率高,但不适宜于厚制品的生产。硫化剂DCBP因其产物不易挥发,硫化时不加压也会产生气泡,特别适宜于压出制品的热空气连续硫化,但它的分解温度低,易引起焦烧,胶料存放时间短。硫化剂BP和DCBP均为结晶状粉末,易爆,为安全操作和宜于分散,通常采用它们分散于硅油或硅橡胶中的膏状体,一般含量为50%。硫化剂DTBP的沸点为 $110^{\circ}\text{C}$ ,极易挥发。胶料在室温下存放时硫化剂就挥发,最好以分子筛为载体的形式使用。硫化剂DTBP不会与空气或炭黑起反应,可用于制造导电橡胶及模压操作困难的制品中。硫化剂DBPMH与DTBP类似,但常温下不挥发,它的分解产物挥发性很大,可以缩短二段硫化时间。硫化剂DCP在室温下不挥发,具有乙烯基专用型的特点,同时分解产物挥发性也较低,可以用于外压小的场合硫化。硫化剂TBPB用于制造海绵制品。

过氧化物的用量受多种因素的影响,例如,生胶品种、填料类型和用量、加工工艺等。一般来说,只要能达到所需的交联度,硫化剂应尽可能的少。但实际用量要比理论用量高得多,因为必须考虑到多种加工因素的影响,如混炼不均匀,胶料贮存中过氧化物损耗,硫化时空

表9-11 硅橡胶常用硫化剂

硫化剂	结 构 式	简 称	用量, 份	硫化温度 °C	用 途
过氧化苯甲酰		硫化剂 BP	① 4~6 ② 0.5~2	110~135	通用型、模压、蒸汽连续硫化、粘合
2,4-二氯过氧化苯甲酰		硫化剂 DCBP	① 4~6 ② 0.5~2	100~120	通用型、热空气硫化、蒸汽连续硫化、模压
过苯甲酸叔丁酯		硫化剂 TBPB	0.5~1.5	135~155	通用型、海绵、高温硫化用
过氧化二叔丁基		硫化剂 DTBP	0.5~1.0	160~180	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料
过氧化二异丙苯		硫化剂 DCP	0.5~1.0	150~160	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料、蒸汽硫化、粘合
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷		硫化剂 DBPMH (双2,5)	0.5~1.0	160~170	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料

①甲基硅橡胶硫化剂BP膏状物用量(膏状物内含硫化剂BP为50%)。

②乙烯基硅橡胶硫化剂BP膏状物用量(膏状物内含硫化剂BP为50%)。

表9-12 两种不同类型硫化剂的比较

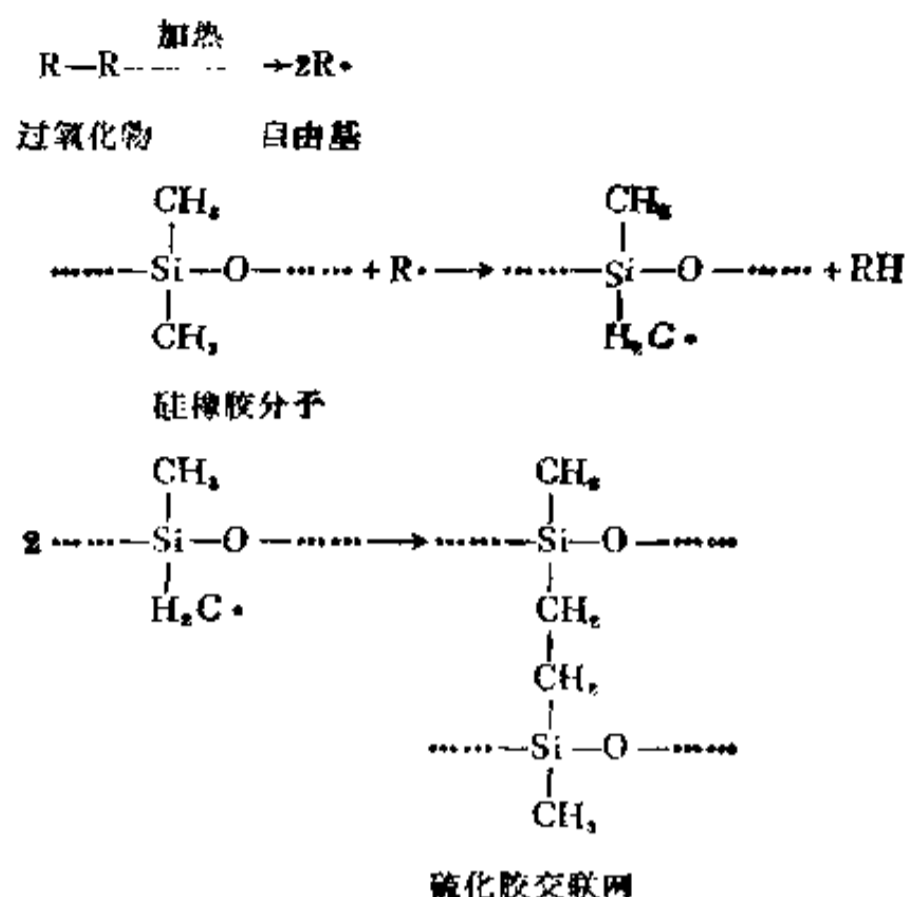
通用型硫化剂(硫化剂BP、DCBP)	乙烯基专用型硫化剂(硫化剂DTBP、TBPB、DCP、DBPMH)
1. 硫化温度低, 时间短, 特别是硫化剂DCBP易引起焦烧	硫化温度高, 时间长, 不易焦烧
2. 分解生成酸性物, 对硅橡胶有裂解作用, 不宜于厚制品生产, 硫化胶高温压缩永久变形大	分解物为酮、烷等危害小的中性物, 适宜于厚制品生产, 硫化胶高温下压缩永久变形小
3. 不能用于含炭黑的胶料	可用于含炭黑的胶料
4. 用量对硫化胶物理机械性能影响较大	用量对硫化胶物理机械性能影响较小

气及其它配合剂的阻化等。对于乙烯基硅橡胶(乙烯基含量0.15mol%)模压制品用胶料来说, 各种过氧化物常用范围重量份如下(以100份生胶计): 硫化剂BP 0.5~1; 硫化剂DCBP 1~2; 硫化剂DTBP 1~2; 硫化剂DCP 0.5~1; 硫化剂DBPMH 0.5~1; 硫化剂TBPB 0.5~1。随乙烯基含量增高, 过氧化物用量应减少。胶浆、压出制品胶料及胶粘剂用胶料中过氧化物用量应比模压用胶料中的高。某些场合下采用两种过氧化物并用, 能减少硫化剂的用量, 并可适当降低硫化温度, 提高硫化效应。

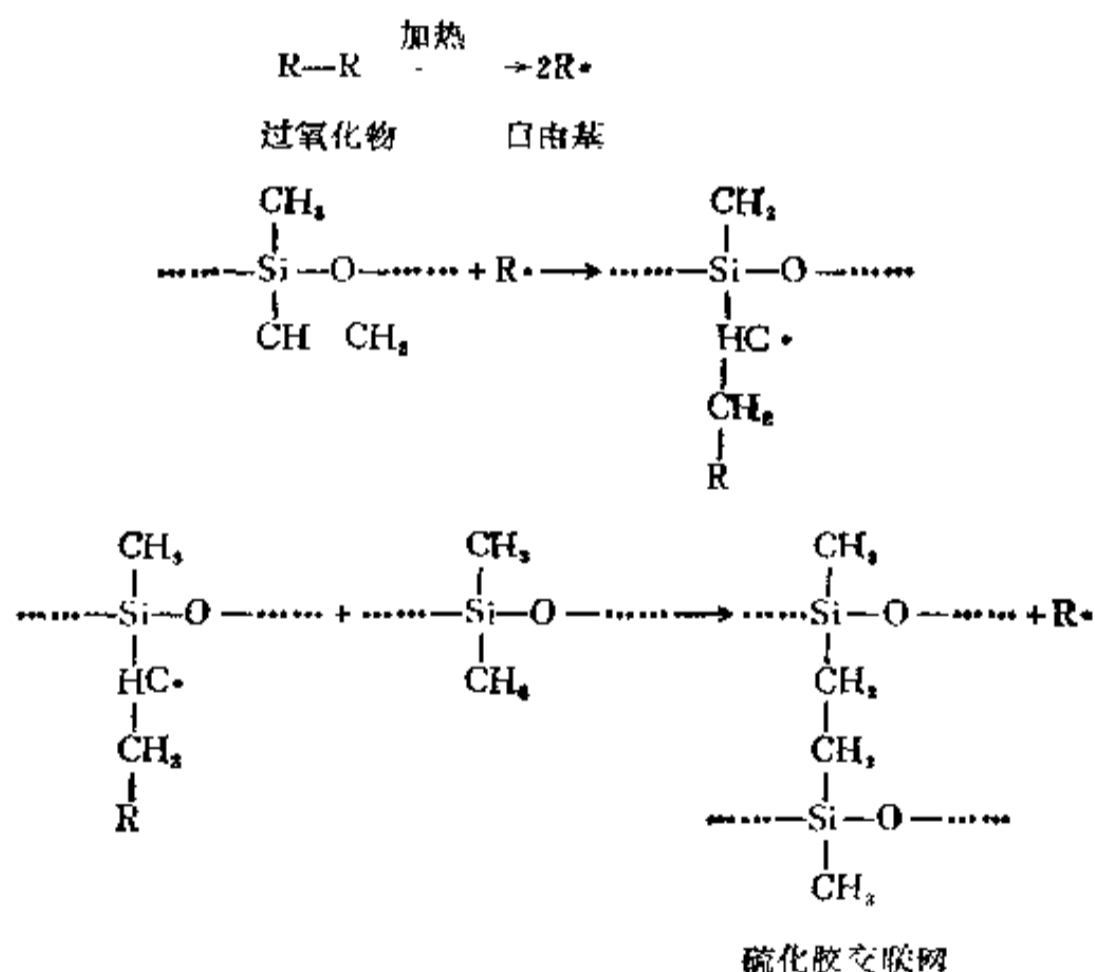
## 2. 硫化机理

硅橡胶以过氧化物硫化时, 过氧化物对硅橡胶的交联是在二个活化的甲基或乙烯基之间通过自由基反应进行的。

二甲基硅橡胶的交联按下列反应式进行



乙烯基硅橡胶的交联按下列反应式进行



由以上反应式可以看到：①过氧化物分解产物大部分不结合到硅橡胶分子链上而残留在胶料中，需要通过二段硫化除去；②在乙烯基硅橡胶的硫化过程中，过氧化物起催化作用，在交联过程中重新生成可继续反应的自由基，最后被各种副反应消耗掉，因此在硅橡胶中引入少量乙烯基可大大提高硫化活性，提高硫化胶的交联效率，减少过氧化物用量。

不同类型的硅橡胶中各种有机基的交联活性如下：乙烯基>甲基>氟丙基>苯基>γ-腈丙基。苯基和γ-腈丙基与过氧化物反应生成的自由基由于活性太低不能进行交联，含多量苯基和γ-腈丙基的硅橡胶胶料，必须采用多量的过氧化物或在生胶中提高乙烯基的含量，才能达到良好的硫化效果。

硅橡胶除常用上述过氧化物硫化外，还可用高能射线进行辐射硫化，当生胶中的乙烯基

含量较高时 (1 mol%) 或与其它橡胶并用, 也可用硫黄硫化, 但性能极差, 因此没有实际应用。

硅橡胶的辐射硫化也是按游离基反应机理进行的。用 $\text{Co}^{60}$ 同位素作能源 (产生 $\gamma$ -射线) 进行的试验表明, 在与空气中的氧隔绝的水介质中进行辐照时, 硫化胶具有最佳辐照剂量为 $10^4 \sim 10^5 \text{ GY}$ ; 当以 $(3 \sim 5) \times 10^4 \text{ GY}$ 的剂量辐照硫化时, 硫化胶的撕裂强度、扯断伸长率为用过氧化二异丙苯 (硫化剂DCP) 硫化胶的1.5倍, 耐热老化性能也好。增加辐照剂量至 $(8 \sim 10) \times 10^4 \text{ GY}$ 时, 硫化胶的高温压缩变形性能有所提高, 在辐照剂量为 $1.3 \times 10^5 \text{ GY}$ 时, 硫化胶具有最好的耐寒性。目前辐射硫化已用于压出制品的工业化生产中, 例如电线及电缆。

### (三) 补强剂及相关的机理

未经补强的硅橡胶硫化胶强度很低, 只有0.3 MPa左右, 没有实际的使用价值。采用适当的补强剂可使硅橡胶硫化胶的强度达到3.9~9.8 MPa, 这对提高硅橡胶的性能, 延长制品的使用寿命是极其重要的。硅橡胶补强填充剂的选择要考虑到硅橡胶的高温使用及用过氧化物硫化, 特别是有酸碱性的物质对硅橡胶的不利影响。

硅橡胶用补强填充剂按其补强效果的不同可分为补强性填充剂和非补强性填充剂, 前者的直径为10~50 nm, 比表面积为70~400  $\text{m}^2/\text{g}$ , 补强效果较好; 后者为300~10000 nm, 比表面积在30  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下, 补强效果较差。

#### 1. 补强填充剂

(1) 白炭黑的种类和特性 硅橡胶所用的补强填充剂主要是指合成的二氧化硅, 又称白炭黑。白炭黑分为气相白炭黑和沉淀白炭黑。

a. 气相白炭黑 气相白炭黑由四氯化硅、氢气和空气的混合物在1000℃以上的高温下燃烧, 经捕集在袋中面制成, 其反应式为:



气相白炭黑粒子的大小、比表面积、表面性质、结构等与原料气体的比例、燃烧速度、 $\text{SiO}_2$ 核在燃烧室中停留时间等因素有关。

气相白炭黑粒子越细, 它的比表面积就越大, 则补强效果就越好, 但操作性能就越差。反之它的粒子粗些, 比表面积也小, 补强效果就差, 但操作性能就要好一些。

气相白炭黑为硅橡胶最常用的补强剂之一, 由它补强的胶料其硫化胶的机械强度高, 电性能好。气相白炭黑并可与其它补强剂或弱补强剂并用, 以制取不同使用要求的胶料。表9-13为美国Cabot公司生产的气相白炭黑品种及规格。

表9-13 美国Cabot公司生产的气相白炭黑品种

等 级	比表面积 $\text{m}^2/\text{g}$	密 度 $\text{g}/\text{cm}^3$	PH值 (4%水溶液)	公称粒子直径 nm	燃烧失重 %(1000℃)
M-5	200 ± 5	最大0.0037	3.5~4.2	14	1
Ms-7	200 ± 5	0.072 ± 0.008	3.6~4.2	14	1
Ms-75	255 ± 15	0.072 ± 0.008	3.6~4.2	11	1
Hs-5	325 ± 25	最大0.037	3.6~4.2	8	2
EH-5	390 ± 40	最大0.037	3.6~4.2	7	2.5
S-27	400 ± 20	0.072 ± 0.008	3.6~4.0	7	2.5

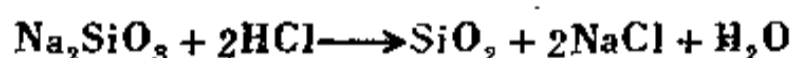
目前国内生产气相白炭黑的单位是沈阳化工厂和上海电化厂。沈阳化工厂的气相白炭黑有4个牌号，上海电化厂则只有2个牌号，虽属同一牌号，但在性能指标上也有差异，故在生产应用中应作适当的调整。表9-14为上海电化厂和沈阳化工厂生产的气相白炭黑的牌号和性能。

表9-14 国产气相白炭黑的牌号和性能

生 产 厂	牌 号	比表面积 <sup>①</sup> m <sup>2</sup> /g	密 度 g/cm <sup>3</sup>	pH值	110℃×2h减量 %	900℃×2h减量 %
沈阳化工厂	1	—	—	4~6	≤3	≤5
	2	75~105	≤0.05	4~6	≤3	≤5
	3	—	—	3.5~6	≤3	≤5
	4	≥150	≤0.04	3.5~5.5	≤3	≤5
上海电化厂	2	≥200	—	3.3~5	≤5	—
	4	≥300	—	3.3~5	≤5	—

①沈阳化工厂采用染料（甲基红）吸附法测定，上海电化厂用酸碱滴定法测定，前者实测值比后者小。

b. 沉淀白炭黑 沉淀白炭黑是由可溶性硅酸盐进行酸化处理使之成为不溶的SiO<sub>2</sub>沉淀下来，其反应式如下：



沉淀白炭黑的性能受沉淀条件如酸度、温度等的影响。

与用气相白炭黑补强的硅橡胶胶料相比，用沉淀白炭黑补强的胶料机械强度稍低，介电性能，特别是受潮后的介电性能较差，但耐热老化性能较好，混炼胶的成本要低得多。当对制品的机械强度要求不高时，可用沉淀白炭黑或使之与气相白炭黑并用。表9-15为国外气相白炭黑和沉淀白炭黑的商品牌号和制造厂。

国内最早生产沉淀白炭黑的是吉林省通化县第二化工厂，后来上海沪东化工厂和苏州东吴化工厂也相继生产。吉林通化县第二化工厂生产用于硅橡胶胶料的牌号是36-5或通用型，沪东化工厂的则为S-600和S-760，苏州东吴化工厂的是TS-3。各生产厂所制造的白炭黑在性能上有所差异，故在使用时也必须作适当的调整。必须指出，由于沉淀白炭黑所含的水分较高，由它补强的硅橡胶胶料不适于采用热空气连续硫化工艺，否则制品将起泡。表9-16为三个厂生产的沉淀白炭黑的牌号和性能。

白炭黑可以通过适宜的化合物对其进行处理而制成一种表面疏水的物质。处理的方法主要有液相法和气相法二种。液相法的条件易于控制，产品质量稳定，处理效果好，但工艺复杂，溶剂需要回收；气相法处理工艺简单，但产品的质量不够稳定，处理效果较差。

用作表面处理剂的物质原则上为能与白炭黑表面的羟基发生作用的物质，有以下几种。

①醇类 一般用丁醇处理，处理的产品称之为“脂化”白炭黑。沉淀白炭黑的表面丁醇化处理，美国曾一度生产过，后因耐热性差，已宣布放弃。

表9-15 国外白炭黑牌号和生产厂家

ASTM 粒径范围 nm	气 相 二 氧 化 硅		沉 淀 二 氧 化 硅	
	比表面积 m <sup>2</sup> /g	商品名称	制造厂商	比表面积 m <sup>2</sup> /g
1~10	400	AS-101	美国 Cabot Co.	HSO-10
	300	Cab-O-Sil S-17	联邦德国 Degussa	无
	325	Aerosil 300	美国 Tulco 公司	
11~19		Tullanox 500 <sup>o</sup>		
	225	AS-100	美国 Cabot Co.	HS-100
	200	Cab-O-Sil MS-75	美国 Cabot Co.	Quso
	200	Cab-O-Sil MS-7	美国 Cabot Co.	Vulcasil S
	200	Cab-O-Sil M-5	美国 Cabot Co.	Tokusil U-S UR-S
	200	Aerosil-200	联邦德国 Degussa	Ze-O-sil D-45
	130	Aerosil-180	联邦德国 Degussa	Hoesch KS 404
	210	Santocel 62.68 <sup>d</sup>	美国 Monsanto Co.	Uetrasil VN-3
	150	Santocel C <sup>o</sup>	美国 Monsanto Co.	
	130	Santocel A <sup>d</sup>	美国 Monsanto Co.	
20~25		AS-200		HS-200
				Microsil GP
				Sif10x
		无		TokuSil NR-S Gu-N
				Hi-Sil 233, 210, 215
				Zeosyl 100
				Hoesch KS-300

美国 Philadelphia Quartz Co.

联邦德国 Bayer AG

日本 Tokuyama Co.Ltd.

法国 Sitrance Co.

联邦德国 Zakro Co.

联邦德国 Degussa GB

英国 Joseph Corofield Co.

联邦德国

日本 Tokuyama Co. Ltd.

美国 Calumet Co.

英国 J.M.Huber Co.

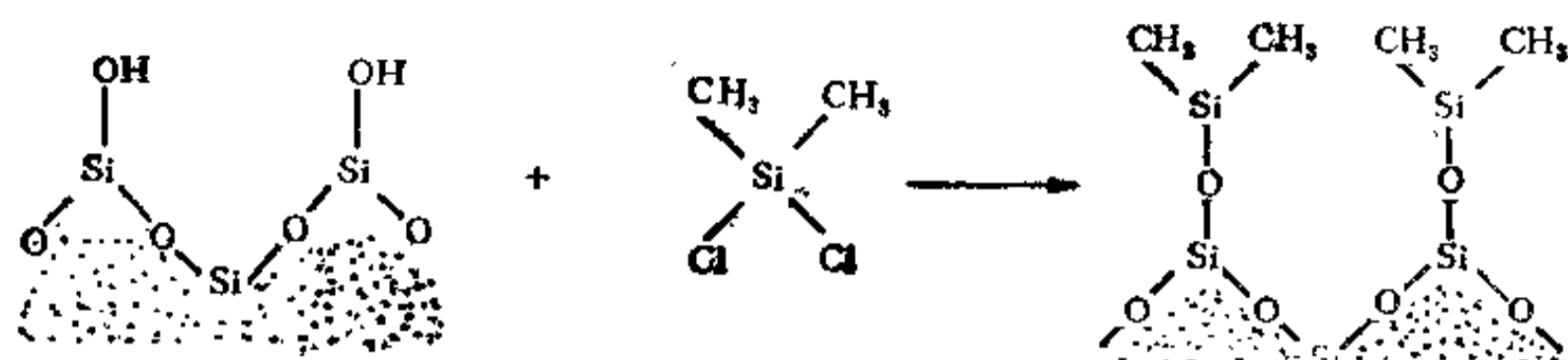
联邦德国 AKZO Chemie GmbH

ASTM 粒径范围 μm	气相 二氧化硅			沉淀 二氧化硅		
	比表面积 m <sup>2</sup> /g	商品名称	制造厂商	比表面积 m <sup>2</sup> /g	商品名称	生产厂商
20~25		无		130 60 50	Zeoxyl 152 Vulcasil C <sup>o</sup> Durosil	— 联邦德国 Bayer AG 联邦德国 Degussa GB
26~30		AS-300  无		176 150 130	HS-300 Tokusil Gu-S Vucasil N Ultrasil VN-2	日本 Tokuyama Co., Ltd. 联邦德国 Bayer AG 联邦德国 Bayer AG
31~39		AS-400 无		90	HS-400 Hil-sil RP	美国 California Co.
40~48		AS-500 无			HS-500 无	
49~60		AS-600 无			HS-600 无	
61~100		AS-700 无		45	HS-700 Silene D	美国 PPG Industries Inc.
101~200		AS-800 无			HS-800 无	
201~500		AS-900 Fransil C Fransil M5 Silica W			HS-900  无	

表8-16 国产沉淀白炭黑的性能

性能	牌 号	上海沪东化工厂		苏州东吴化工厂				吉林省通化第二化工厂					
		S-600	S-760	TS-3	60-3	840	820	通用级	36-5	TB-1	TB-2	TM	TY
SiO <sub>2</sub> 含量, % ≥		88	88	88	88	88	88	86	90	86	86	87	87
水分, % ≤		8	8	8	7	8	5	6	6	6	8	6	6
灼烧失重, % ≤		10	7	10	9	7	7	13	9	13	14	11	11
比表面积, m <sup>2</sup> /g		250	180	250	250	200	200	130	130	130	—	190	200
颗粒直径, nm		50	50~100	15~30	15~30	30~50	30~50	35	35	35	—	20	18
pH 值		7.5~8.0	7.5~8.0	6.7±0.2	6.7±0.2	7.5±0.5	7.5±0.5	6.0~8.0	7.0~8.0	6.0~8.0	5.5~8.5	6.0~7.0	6.0~7.0
表观密度, g/cm <sup>3</sup>		80	18~250	200	180~200	200~220	200~220	≤250	200~250	≤250	—	≤250	280
密度, g/cm <sup>3</sup>		1.95	1.95	1.95~2.00	1.95~2.00	1.95~2.00	1.95~2.00	—	—	—	—	—	—
折 射 率		1.46	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	—	—	—	—	—	—
吸油值, g/100g		—	—	—	—	—	—	230	230	—	—	240	240
最高杂质含量, % ≤		0.5	0.5	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
200目筛余物		无	无	无	无	无	无	—	—	—	—	—	—

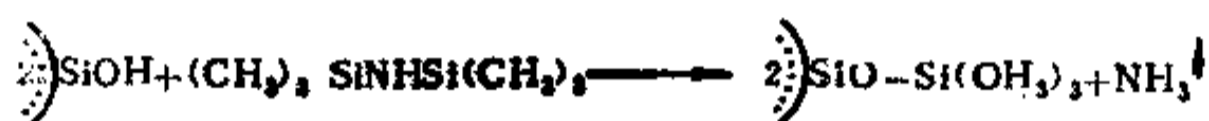
②氯硅烷类 如三甲基—氯硅烷、二甲基二氯硅烷，其反应的示意图为：



③烷氧基硅烷 烷氧基硅烷  $R_mSi(OR)_{4-m}$  的烷氧基(-OR)遇水易水解为羟基而和白炭黑表面上的羟基缩合。

④六甲基二硅醚 ( $M_2$ )、八甲基环四硅氧烷 ( $D_4$ ) 等低分子缩聚硅烷

⑤硅氮烷 这些物质不稳定，遇水即分解，并与白炭黑很快作用，反应示意式如下：



用处理过的白炭黑作补强剂，胶料的机械强度较高，胶料的混炼和返炼工艺性能好，硫化胶的透明度也好，因此广泛用在医用制品中。此外，这种胶料的粘合性好，溶解性优良，可用于粘着和制作胶浆。

应当指出，填用处理白炭黑的硫化胶，热老化性能较差。据报道，当采用醇类和氯硅烷类物质处理白炭黑时，这些处理剂本身会在白炭黑表面形成一层“树脂状皮膜”，在高温下会发生皮膜的热裂化。特别是用丁醇处理白炭黑时，由于处理上去的基团是含C—C键的丁基，它不耐热，在高温下裂解为自由基，可参与胶料的交联，从而使之发硬变脆。

当用氯硅烷处理白炭黑时，由于生成了HCl，并被牢固地吸附在白炭黑的表面或孔隙中，不易完全除去，在高温下这些残留的HCl会对胶料继续交联起催化作用，导致胶料的耐热性降低。

(2) 白炭黑的补强机理和表面化学 白炭黑对硅橡胶的补强机理被认为有以下二种。

a. 橡胶被填料粒子吸附 填料粒子吸附聚合物，使橡胶分子链段直接固定在填料粒子的附近或者沿着填料表面定向或被填料聚集体滞留。

b. 橡胶与填料粒子结合 填料粒子与聚合物链段结合产生有效的交联以及聚合物缠结了填料粒子。

基于上述二种作用，使白炭黑对硅橡胶起到补强作用。

白炭黑在生产过程中，其表面形成了很多羟基。这些羟基至少可分为二种类型，其一是相邻或氢键式羟基；其二是隔离羟基。图9-1为白炭黑的表面化学模型。

正是由于白炭黑聚集体的表面羟基，促成了它表面具有亲水的特点；而硅氧烷基团是非极性的，这是二氧化硅表面的疏水部分。白炭黑极易吸水，这是由于水分子和白炭黑表面的羟基形成氢键（如图9-2所示），使水分子吸附在其表面。白炭黑的吸水能力随其表面积增加而增加，亦随表面羟基的数量增加而增加。白炭黑表面的羟基不是很稳定的，在加热和其它基团的作用下就能脱水生成憎水的硅氧基(Si—O—Si)。

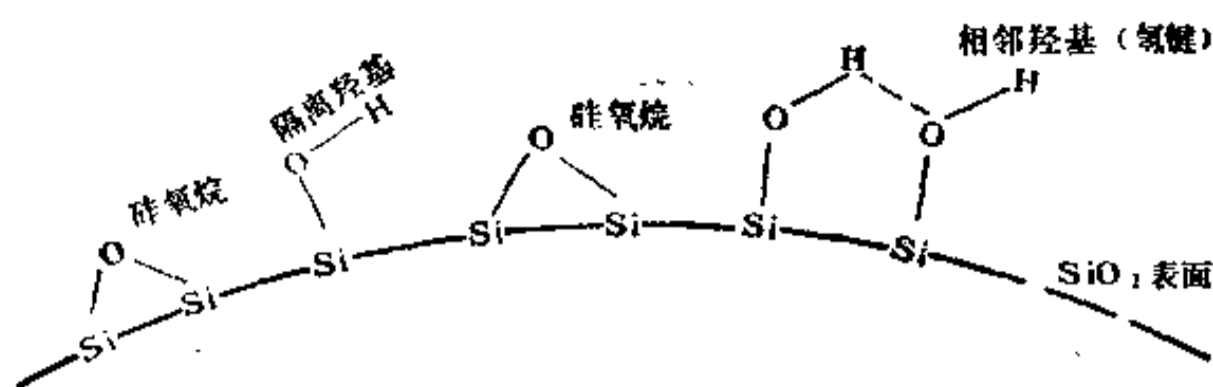


图9-1 白炭黑的表面化学模型

当加热到110℃以上时，气相白炭黑的表面发生可逆的脱水作用，如图9-3所示。

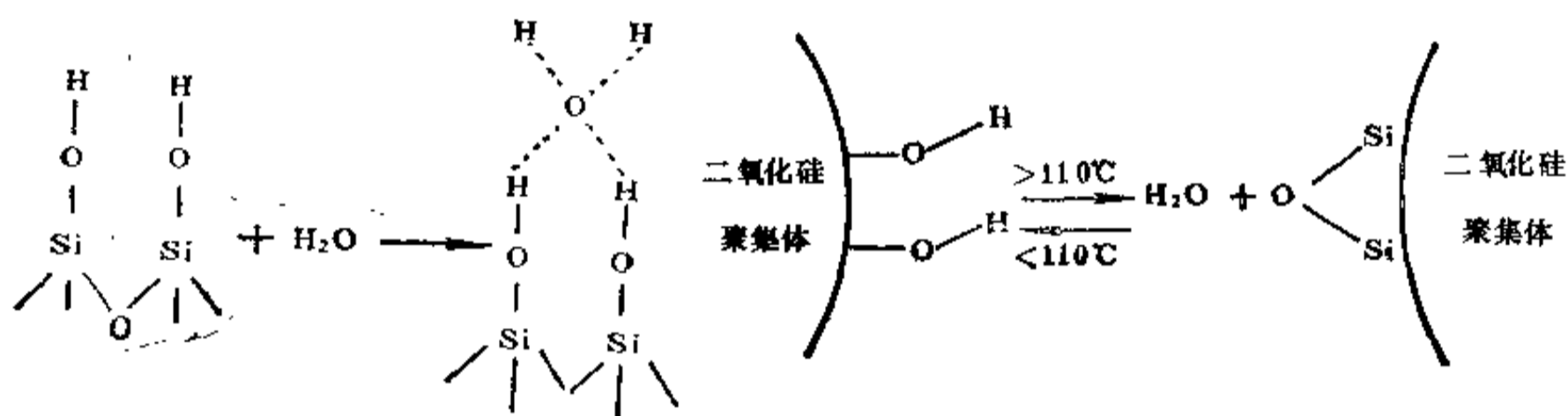


图9-2 白炭黑的吸附水机理

图9-3 气相白炭黑表面可逆的脱水反应

气相白炭黑在存放过程中接触水蒸汽后，其表面羟基就发生浓度的变化，其中隔离羟基不变，而相邻羟基则会逐渐增多。这是由于白炭黑在高温生产过程中，形成了某些含有内应力的Si—O—Si键，这些键可吸水打开形成更多的相邻羟基。

关于白炭黑的结构，有人认为，气相白炭黑是无规则的三元体型结构，其内部呈紧密填满的状态；沉淀白炭黑主要是无规则的二元线型结构，二元结构会产生毛细管现象。

从显微镜图象可以看到，白炭黑的宏观结构极象炭黑，其粒子呈球形，存在着由于单个粒子相互接触而形成的链枝状结构，这种结构叫做二次结构。不同品种白炭黑，二次结构的程度是不相同的，在强剪切力的作用下会有一定程度的破坏。

这些链枝状结构彼此又以氢键相互吸引，形成一团一团的聚集结构，这种结构在湿炼过程中易受破坏，但这种破坏是可逆的，还可重新形成，这种效应谓之“触变效应”。

应当指出，白炭黑的粒子大小并不是均一的，它具有不同程度的分布性质。品质不同，分布程度也不一样。据报道，分布程度与其比表面积有关，即比表面积大者（粒径小）分布窄，比表面积小者（粒径大）分布宽。

白炭黑由于其生产方法不同，其酸碱性是不同的。气相白炭黑呈酸性，沉淀白炭黑呈碱性。最纯的无HCl的气相法白炭黑的pH值为6，这是由于白炭黑表面的羟基在水中离解产生了H<sup>+</sup>所致。pH值低于4.6时，则是由于高温水解留存下来的HCl引起的。

(3) 白炭黑物理化学性能的测定方法 白炭黑的物理化学性能直接反映其质量情况，因

而准确进行测定对于不同的使用要求是十分重要的。目前国外各厂家的指标不尽相同，但公认的一些重要指标各家都要测定。最重要的指标是：反映其初级结构的指标，如粒径尺寸和分散度，比表面积，反映其二次结构的指标，如吸油值等；反映其表面化学情况的指标，如表面各种羟基的浓度等。这些都应该特别予以重视。

a. 粒径大小和粒径分布 由于生成条件、粒子增长的情况存在差别，故白炭黑的粒子直径并不均一，平常所说的粒子直径，只具有统计平均的意义。

白炭黑的粒子非常小，例如，沉淀白炭黑的粒子虽然较大一些，但也不过约 25nm（美国 Hi-Sil）；气相白炭黑品种多，粒径大小差别较大，最小者如联邦德国 Aerosil 380，其平均粒径只有 3 ~ 7 nm。这样小的粒径用一般方法，如光学显微镜、筛析方法等就根本无法测定。白炭黑的粒径测定也只有电子显微镜问世以后才成为可能。至今它仍然是唯一能精确测定白炭黑粒径的方法。

b. 比表面积的测定 比表面积是反映粉料物质的外表面积大小的指标，对于一种多孔隙性的粉料物质来说，其比表面积为孔隙内的表面积和外表面积之和。

一般来说，粉料物质的粒径与其比表面积呈反比关系，所以比表面积的测定可定性地反映粉体的粒径大小。由于电子显微镜并非所有工业单位都能具备，粉体的粒径就无法获得，因而比表面积的测定就具有重要的实际应用价值。

比表面积的精确测定是在 S. Brunauer、P. H. Emmett 和 F. E. Teller 等人，在 Lang-muir 关于气体单分子吸附层理论的基础上发展了多分子吸附层理论的情况下，才可能较可靠地进行，这个方法简称为 BET 法（B. E. T. 理论推导不作引证）。

关于比表面积测定的方法很多，约有 20 多种，因为工业上要求尽量简便快速。应当指出，这些方法中有些误差较大，准确度不高。

c. 表面羟基的测定 白炭黑表面存在着硅醇基团，而白炭黑的许多应用直接与这种基团有关，因此，定量地测定表面羟基是十分重要的。

定量测定白炭黑粒子表面的羟基，存在一定的困难，这是因为：①白炭黑不溶于任何有机溶剂；②白炭黑与一些基本有机化合物相比，表面基团数量很少；③白炭黑有很大的吸附活性，能吸附空气中的水分，从而给测定带来很大的误差。

国外介绍测定白炭黑表面羟基的方法很多，综合如下：

红外光谱法	—SiOH 与 MgIR 的反应
—SiOH 的氯化作用	—SiOH 与苯基锂反应
—SiOH 与 $B_2H_6$ 的反应	—SiOH 与重氮甲烷的反应
—SiOH 与 $LiAlH_4$ 的反应	

据认为  $LiAlH_4$  和 MgIR 法是最好的方法，其特点是简便、快速和准确。

白炭黑表面羟基需要测定的数据，一般包括总羟基、相邻羟基、隔离羟基等。后两种是以 Si—OH 的形式结合在白炭黑表面的，统称为结合羟基；总羟基则是结合羟基与吸附在白炭黑表面上的水分子中的羟基之和，这几种羟基数据可分别在不同条件下测定。测定条件为：

①由白炭黑袋中直接取样测得的羟基为总羟基量，

②将白炭黑于110℃下烘干3小时后测定的羟基为结合羟基；

③将白炭黑于600℃下烘干3小时后测定的羟基为隔离羟基；

④结合羟基和隔离羟基之差则为相邻羟基。

总羟基量的波动范围很大，这与其吸附水分的程度有关，结合羟基随水分的吸附也有所增加，隔离羟基则基本不变。表9-17为气相白炭黑的各种羟基量的范围

表9-17 气相白炭黑表面羟基含量范围

总羟基，%	结合羟基，%	隔离羟基，%	相邻羟基，%
6~12	3~5	0.7~2.5	1.5~3

d. 二次结构的测定 国外一般认为二次结构的程度直接影响填料的补强行为，所以测定二次结构也很重要。但迄今还没有一种很好的测定方法，目前应用最广的方法有二种：一是测定在压缩下的表现比容；二是测定吸油值。

## 2. 弱补强填充剂

弱补强填充剂也可称作惰性填料，对硅橡胶只起很小的补强作用，它们在硅橡胶中一般不单独使用，而是与白炭黑并用，以调节硅橡胶的硬度，改善胶料的工艺性能和硫化胶的耐油性能及耐溶剂性能，降低胶料的成本。

常用的弱补强剂有硅藻土、石英粉、氧化锌、氧化铁、二氧化钛、硅酸锆和碳酸钙等。

炭黑在硅橡胶中未得到广泛的应用，只有乙炔炭黑被用于制造导电硅橡胶制品。随着乙炔炭黑在硅橡胶中用量的增加，硫化胶的体积电阻率降低。一般乙炔炭黑的用量为30~50份（或与白炭黑并用），硫化胶的体积电阻率可达 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，但硫化胶的机械强度较差，另有 $3.9\sim5.9\text{MPa}$  ( $40\sim60\text{kgf/cm}^2$ )。表9-18为硅橡胶常用补强剂的用量和性能。

表9-18 硅橡胶常用补强剂的用量和性能

类别	名称	用量，份（重量， 以100生胶计）	硫化胶性能	
			拉伸强度，MPa ( $\text{kgf/cm}^2$ )	扯断伸长率，%
补强填充剂	气相白炭黑	30~60	3.9~8.8 (40~90)	200~600
	沉淀白炭黑	40~70	2.9~5.9 (30~60)	200~400
	处理白炭黑	40~80	6.9~13.7 (70~140)	400~800
	乙炔炭黑	40~60	3.9~8.8 (40~60)	200~350
弱补强填充剂	硅藻土	50~200	2.9~5.9 (30~60)	75~200
	钛白粉	50~300	1.5~3.4 (15~35)	300~400
	石英粉	50~150	—	—
	碳酸钙		2.9~3.9 (30~40)	100~300
	氧化锌		1.5~3.4 (15~35)	100~300
	氧化铁		1.5~3.4 (15~35)	100~300

## (四) 助剂

### 1. 结构控制剂

采用气相白炭黑补强的硅橡胶胶料贮放过程中会变硬，降低可塑性，从而逐渐失去加工工艺性能，这种现象称作“结构化”效应。

有人认为，产生结构化的原因是气相白炭黑粒子表面的活性硅醇基在常温下与生胶分子

末端的硅醇基发生缩合。也有人提出, 结构化是由于白炭黑表面的某种活性羟基与硅橡胶分子链形成了氢键型的化学吸附所致。其模型如图9-4所示。

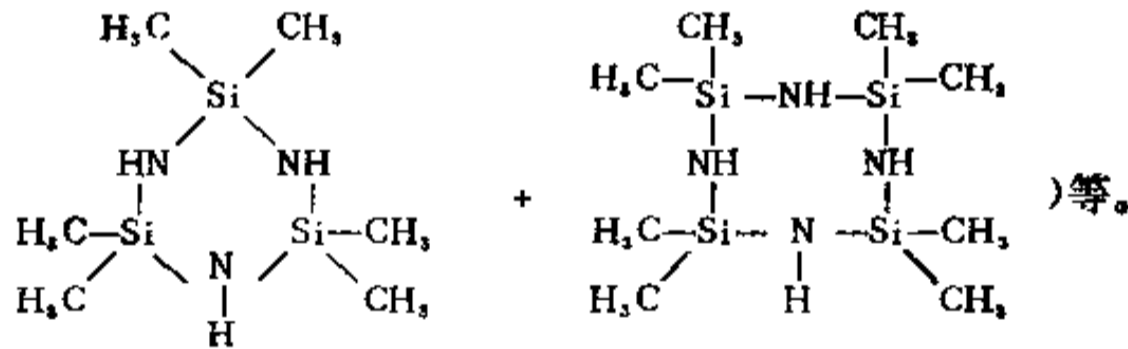
实验表明, 胶料的硬化程度与白炭黑的比表面积及白炭黑表面的隔离羟基有关。

为防止和减弱这种“结构化”倾向而加入的配合剂, 称为“结构控制剂”。结构控制剂能防止或延缓结构化作用, 一般认为是由于这些物质的活性基团与白炭黑表面的活性羟基发生缩合反应, 从而防止了白炭黑和生胶之间的作用。

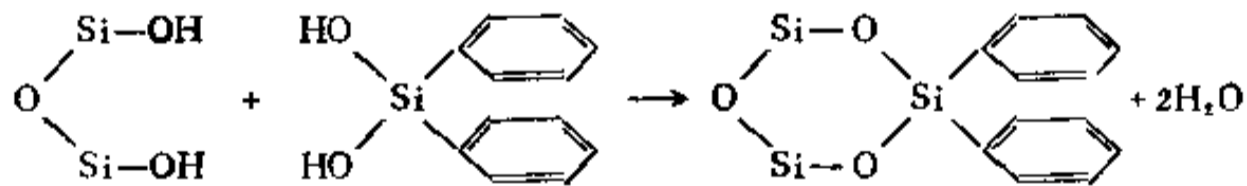
结构控制剂通常为含有 $-OH$ 、 $-OR$ 基或含硼原子的低分子有机硅化合物, 常用的有二苯基硅二醇( $C_6H_5$ ) $_2$ Si( $OH$ ) $_2$ 、甲基苯基二乙氧基

硅烷( $CH_3$ ) $_2$ Si( $OC_2H_5$ ) $_2$ 、四甲基乙撑二氧二甲基

硅烷( $CH_3$ ) $_2$ Si( $OC(CH_3)_2$ ) $_2$ 、低分子羟基硅油及硅氮烷(六甲基二硅氮烷  $CH_3$ -Si(CH $_3$ ) $_2$ -NH-Si(CH $_3$ ) $_2$ -CH $_3$ 和六甲基环三硅氮烷与八甲基环四硅氮烷的混合物



二苯基硅二醇与白炭黑在高温下按下式反应:



因此加入二苯基硅二醇可以阻碍填料表面羟基与硅橡胶之间化学键的形成。

二苯基硅二醇为固体结晶状物质, 其用量一般为气相白炭黑用量的5~10%。采用二苯基硅二醇的胶料在混炼后(加入硫化剂之前), 必须进行热处理(160~200℃×0.5~1h)才能迅速和充分地发挥其结构控制作用。使用该物质的胶料具有优良的物理机械性能和耐热老化性能, 特别是高温下的永久变形较小。上述其它结构控制剂均为液体, 使用时胶料可不需进行热处理(除硅氮烷), 但混炼停放2~3天后, 胶料可塑性即明显增加。有些结构控制剂有延迟硫化作用, 使用时应适当增加硫化剂的用量。结构控制剂的用量与其本身的活性

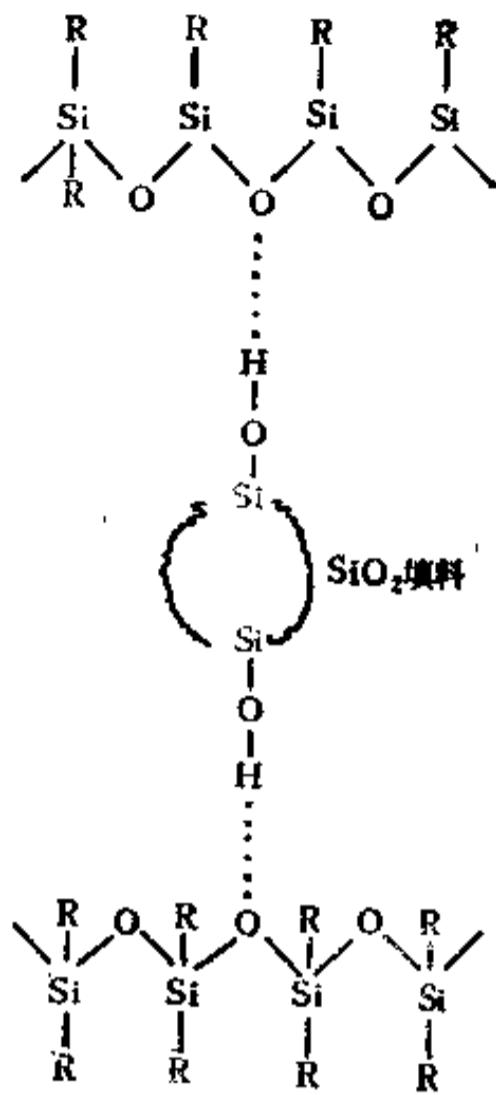


图9-4 结构化的氢键模型

以及白炭黑的类型、胶料所需的性能有关，加入适宜的结构控制剂不仅可以改善胶料的存放性，而且可以增加填料的用量，改善硫化胶的性能。

当胶料中采用比表面积较大的气相白炭黑时，结构控制剂的用量应适当的增加，或最好采用活性较高的结构控制剂，如硅氮烷。采用硅氮烷的胶料也应进行热处理，以增强它的结构控制作用，并使胶料中的氨气能挥发完全。热处理条件一般为 $180\sim 200^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ 。

氟硅橡胶所使用的结构控制剂均为含氟的低分子有机硅化合物，如羟基氟硅油和含氟硅氮烷等，这样才不致于使硫化胶的耐溶剂性和耐油性能下降。

## 2. 耐热添加剂

加入某些金属氧化物或其盐以及某些元素有机化合物，可大大改善硅橡胶的热空气老化性能，其中最常用的为三氧化二铁，用量一般为3~5份；其它如锰、锌、镍和铜等金属氧化物也有类似的效果。加入少量的喷雾炭黑（少于1份）也能起到提高耐热性的作用。通常在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 以上的温度范围内进行热空气老化，才能显示出这些添加剂的作用。

## 3. 着色剂

硅橡胶常用着色剂列于表9-19中。

表9-19 硅橡胶的着色剂

名 称	颜 色	名 称	颜 色
氧化铁（三氧化二铁）	红	镉黄（二氧化镉）	黄
铬绿（三氧化二铬）	绿	炭黑	黑
钛白（二氧化钛）	白	群青	蓝

## 4. 其它

在制取硅橡胶海绵制品时必须加入发泡剂，硅橡胶常用的发泡剂有N，N-二亚硝基五次甲基四胺和偶氮二甲酰胺等。

在硅橡胶胶料中加入少量四氟乙烯粉（一般少于1份），可改善胶料的压延工艺性能及成膜性，提高硫化胶的撕裂强度。

硼酸酯和含硼化合物能使硅橡胶硫化胶具有自粘性。

采用比表面积较大的气相白炭黑作补强剂时，加入少量高乙烯基硅油（3~5份，乙烯基含量一般为10%左右），胶料经硫化后，耐撕裂性能可提高至 $30\sim 50\text{kN/m}$ （ $\text{kgf/cm}$ ）。

## 5. 配方举例

常用乙烯基硅橡胶和氟硅橡胶配方和性能举例列于表9-20中。

# 三、加 工

硅橡胶可采用普通橡胶设备进行加工。其主要特点是：①必须充分注意加工过程的清洁，不能混有其它橡胶、油污或杂质，否则会影响硅橡胶的硫化及性能；②硅橡胶制品需在烘箱中进行较长时间热空气二段硫化，以改善硫化胶的性能。

## （一）混炼

由于硅橡胶生胶比较柔软，具有一定的可塑性，因此可不经塑炼，而直接采用开炼机或密炼机进行混炼。

表9-20 乙烯基硅橡胶和氟硅橡胶基本配方和物理机械性能

配 方 及 性 能	乙 烯 基 硅 橡 胶				氟硅橡胶
	通 用 型	通 用 型	高抗撕型	通 用 型	
乙烯基硅橡胶 (110-2)	100	100	100	100	3
氟硅橡胶	—	—	—	—	100
沉淀白炭黑	40~60	—	—	—	—
2号气相白炭黑	—	45~60	—	—	40~45
4号气相白炭黑	—	—	40~50	—	—
八甲基环四硅氧烷处理2号气相白炭黑	—	—	—	45~60	—
二甲基硅二醇	—	3~6	—	—	—
六甲基环三硅氮烷和八甲基环四硅氧烷混合物	—	—	8~10	—	—
羟基氟硅油	—	—	—	—	2~3
三氧化二铁	3~5	3~5	—	3~5	3~5
有机过氧化物	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1
老化前物理机械性能					
拉伸强度, MPa	3.9~5.9	5.9~7.8	7.8~9.8	6.9~8.8	5.9~7.8
扯断伸长率, %	150~250	200~350	400~600	300~500	150~250
硬度 (邵尔)	45~65	45~65	40~55	45~60	40~60
撕裂强度, kN/m	—	—	30~50	—	—
脆化温度, °C	-65	-65	-65	-65	-60
200°C×27h老化后					
拉伸强度, MPa	—	—	5.9~7.8	—	3.9~5.9
扯断伸长率, %	—	—	300~500	—	100~200
硬度 (邵尔)	—	—	45~60	—	45~65
250°C×72h老化后					
拉伸强度, MPa	2.9~4.9	3.9~5.9	—	4.9~6.9	—
扯断伸长率, %	150~250	150~300	—	200~400	—
硬度 (邵尔)	45~65	45~65	—	50~60	—
压缩永久变形 (压缩率30%)					
150°C×24h, %	—	—	30~50	—	20~30
200°C×24h, %	10~20	20~30	—	40~60	—
电 性 能					
击穿电压, MV/m	18~20	20~25	20~25	20~25	12~15
体积电阻, $\Omega\cdot\text{cm}$	$10^{14}\sim 10^{15}$	$10^{15}\sim 10^{16}$	$10^{15}\sim 10^{16}$	$10^{15}\sim 10^{16}$	$10^{12}\sim 10^{14}$
耐 油 性 能					
2号航空煤油150°C×24h体积膨胀率, %	—	—	—	—	15~20

### 1. 开炼机混炼

双辊开炼机辊筒速比为1.2~1.4:1为宜,快辊在后,较高的速比导致较快的混炼,低速比则可使胶片光滑。辊筒必须通有冷却水,混炼温度宜在40℃以下,以防止焦烧或硫化剂的挥发损失。混炼时开始辊距较小(1~5 mm),然后逐步放大。加料和操作顺序:生胶(包辊)→补强填充剂→结构控制剂→耐热助剂→着色剂等→薄通5次→下料,烘箱热处理→返炼→硫化剂→薄通→停放过夜→返炼→出片。胶料也可不经烘箱热处理,在加入耐热助剂后,加入硫化剂再薄通,停放过夜返炼,然后再停放数天返炼出片使用。混炼时间为20~40分钟(开炼机规格为 $\phi 250\text{mm} \times 620\text{mm}$ )。

如单用沉淀白炭黑或弱补强性填充剂(二氧化钛、氧化锌等)时,胶料中可不必加入结构控制剂。应缓慢加入填料,以防止填料和生胶所形成的球状体浮在堆积胶的顶上导致分散不均。如果要加入大量的填料,最好是分两次或三次加入,并在其间划刀,保证良好的分散。发现橡胶有颗粒化的趋势,可收紧辊距以改进混炼。落到接料盘上的胶粒应当用刷子清扫并收集起来,立即返回炼胶机的辊筒上,否则所炼胶料中含有胶疙瘩而导致产品外观不良。增量性填料应当在补强性填料加完之后加入,可采用较宽的辊距。

装胶容量(混炼胶): $\phi 160\text{mm} \times 320\text{mm}$ 炼胶机为1~2 kg; $\phi 250\text{mm} \times 620\text{mm}$ 炼胶机为3~5 kg。

硅橡胶在加入炼胶机时包慢辊(前辊),混炼时则很快包快辊(后辊),炼胶时必须能两面操作。由于硅橡胶胶料比较软,混炼时可用普通腻子刀操作,薄通时不能象普通橡胶那样拉下薄片,而采用钢、尼龙或耐磨塑料刮刀刮下。为便于清理和防止润滑油漏入胶内,应采用活动挡板。气相白炭黑易飞扬,对人体有害,应采取相应的劳动保护措施。如在混炼时直损使用粉状过氧化物,必须采取防爆措施,最好使用膏状过氧化物。

如在胶料中混有杂质、硬块等,可将混炼胶再通过滤胶机过滤,过滤时,一般采用80~140目筛网。

### 2. 密炼机混炼

采用此法可提高生产效率和改善劳动条件。试验表明,密闭式混炼胶料的性能与开放式混炼胶料的性能相似。用实验室2L密炼机的混炼时间为6~16分钟,混炼无特殊困难。采用 $\phi 160\text{mm}$ 开炼机当装料系数为0.74时,混炼也能正常进行。排料温度与补强填充剂的类型有关:当采用弱补强性填充剂和沉淀白炭黑时,排胶温度在50℃以下;当使用气相白炭黑时,排胶温度为70℃左右。

### 3. 胶料停放和返炼

硅橡胶胶料混炼结束后,应经过一段时间的停放(一般以不少于24小时为宜),使各种配合剂(特别是结构控制剂)能与生胶充分起作用。经停放后,胶料变硬,可塑性降低,使用前必须进行返炼。逐炼采用开炼机,开始时辊距较大(3~5 mm),此时胶料较硬,表面是皱纹状,包在前辊(慢辊)上。随着返炼时间的延长,胶料逐渐变软;慢慢缩小辊距(0.25~0.5 mm),很快胶料即包在后辊(快辊)上。待胶料充分柔软,表面光滑平整后,即可下料出片。逐炼不足,胶片表面有皱纹;返炼过度则胶料发粘而导致粘辊。

返炼温度一般控制为室温。如胶料长期存放(一个月以上)而出现胶料发粘变软,表面产生皱纹等现象时,可再加入5~10份左右的气相白炭黑,以改进胶料工艺性能,并保证硫化胶质量。

### (二) 压出

一般硅橡胶比较柔软，故其压出效果较好，易于操作。用硅橡胶可以压出各种不同形状和尺寸的制品，其加工设备和工具基本上与普通橡胶相似。

压出机一般是用 $\Phi 30\text{mm}$ 或 $\Phi 65\text{mm}$ 的单螺纹螺杆，长径比为 $10\sim 12:1$ 效果较好。压出时尽量保持低温，以不超过 $40^\circ\text{C}$ 为宜，所以机筒和螺杆均须通冷却水。对质量要求较高的产品可靠近机头部分加装 $80\sim 140$ 目滤网，以除去胶料中的杂质，改善压出质量。硅橡胶从口型中出来时会膨胀，膨胀率取决于胶料的流动性能、坯料厚薄及胶料进入口型时所受的压力。然而，增加或降低引出速度会改变未硫化压出制品的伸长率，从而使其尺寸稍加改变。根据经验，胶管比其口型尺寸膨胀约 $3\%$ ，而很软的胶料膨胀率比较大，硬度较高的胶料则比较小。当压出其它形状制品时，口型的型孔很少与压出制品的横断面相同，这是由于流动胶料在不同点上的不同摩擦力起作用所致。因此对某一口型，一定要经多次反复试验，这样才能得到所需形状的产品。

包覆电线的压出，在压出机上需要使用T型机头。口型与压出机机筒成直角安装在T型机头上。这样芯线就可以通过空心口型导管（芯型）包覆上硅橡胶护套。增强胶管也可以用T型机头进行连续生产，先用一般方法压好内胶层，并经预硫化后，再在其外面编织增强钢丝或尼龙，然后使其通过T型机头在其外面包覆一层外胶层，最后送往硫化。在成型过程中，若向胶管内充填压缩空气，可防止内胶的塌瘪。

硅橡胶压出半成品柔软而易变形，因此通常必须立即进行硫化。最常用的方法是热空气连续硫化，电线、电缆工业通常用高压蒸气连续硫化。如在压出后不能连续硫化，为防止变形，压出后应立即用圆盘、圆鼓或输送带接取，用滑石粉隔离以免相互粘结。如发现胶料过软而不适于压出时，可将胶料再混入 $3\sim 5$ 份气相白炭黑。

一般用于压出的胶料配方，其硫化剂用量应比模压制品适当增加。硅橡胶的压出速度低于其它橡胶，当要求同其它橡胶达到相同压出速度时，应采用较高的螺杆转速。

### （三）压延

硅橡胶的压延机一般采用立式三辊压延机。用于生产胶片时，中辊是固定的，中辊转速比上辊快，速比为 $1.1\sim 1.4:1$ ，下辊的转速和中辊相同。当压延机开动时，上辊温度为 $50^\circ\text{C}$ ，中辊应保持为室温，下辊用冷却水冷却。压延速度不宜过快，一般为 $60\sim 300\text{cm/min}$ 。先以低速调整（ $30\sim 60\text{cm/min}$ ）辊距（中、下辊），以保证一定的压延厚度，然后再提高至正常速度（ $150\sim 300\text{cm/min}$ ）进行连续操作。垫布（常采用聚酯薄膜）在中、下辊之间通过，在中、下辊间应保持少量积胶，以便使垫布与胶料紧密贴合。压延后将胶片卷辊扎紧，并送进烘箱或硫化罐中硫化。卷取辊的芯轴应当是空心金属管子，胶卷厚度不能超过 $12\text{cm}$ ，否则不能获得充分硫化。

一般出片利用中、上辊即可，辊温为常温。有一种方法可在后延机上直接制成硫化的胶片或薄胶板。此时辊温为：上辊 $60\sim 90^\circ\text{C}$ ，中辊 $50\sim 80^\circ\text{C}$ ，下辊 $110\sim 120^\circ\text{C}$ 。胶料经上、中辊除去气泡，获得所需规格并预热，然后由中辊转移至下辊进行一段硫化即可卷取。

当三辊压延机用于硅橡胶贴胶和擦胶时，织物则代替了垫布（聚酯薄膜）在中辊和下辊之间通过。三辊压延机只适用于单面复胶，如果必须两面复胶，在长期生产的情况下应采用四辊压延机。

用于压延的胶料必须正确控制其返炼程度，最好在炼胶机上先不要充分返炼，以期在压延过程中获得足够的返炼，这样可以避免胶料在压延过程中因返炼过度而粘辊。胶料配方对压延也有一定的影响，采用补强性填充剂的胶料压延工艺性能较好。

#### (四)涂胶

涂胶是指把硅橡胶胶浆用浸浆或刮浆的方法均匀分布在织物上,用以改进薄膜制品的强度和屈挠性能,使织物耐潮,以制造耐高温电绝缘材料等。

##### 1.胶浆制备

供制胶浆用的硅橡胶胶料,其硫化剂多采用硫化剂BP(过氧化二苯甲酰),这是由于硫化剂BP在室温下不易挥发,且与织物有较好的粘合性的缘故。用量比一般模型制品稍多。补强填充剂若采用气相白炭黑,用量不宜超过40份,并应适当增加结构控制剂的用量。溶剂应采用挥发性的,如甲苯、二甲苯等。

混炼胶经充分返炼后下薄片,然后剪成小块,置于溶剂中浸泡过夜,采用搅拌机或混合器进行搅拌,制成浓度为15~25%(固体含量)的胶浆。胶浆制成后应保存在40℃以下的环境中。

##### 2.织物预处理

硅橡胶涂胶用的底层织物,一般使用玻璃布、尼龙和聚酯等。由于玻璃布耐热好,强度高,吸湿性低,故应用较多。

玻璃纤维在拉丝过程中表面涂有石蜡润滑剂(占织物重量的0.2~0.5%),在硫化温度不易挥发,影响胶料与织物的结合,必须在涂胶前进行脱除。工业上常采用加热法脱除润滑剂。加热法又分低温处理和高温处理。前者是将玻璃布在200~300℃的温度下,连续热烘20~30分钟,或等速通过热至275~325℃的热辊筒,使润滑剂受热分解和挥发逸出;后者是将玻璃布在500℃的温度下烘2~4小时,或以2~6m/min的速度通过热至600℃的烘炉,脱除润滑剂。低温处理玻璃布强度损失较小(下降15~25%),但润滑剂难以除净(含量降至0.2~0.5%左右);高温处理强度损失较大(下降30~70%),但润滑剂含量能脱除至0.2%以下。为减少强度损失,一般采用低温处理。

尼龙的热变形较大,影响橡胶和织物的结合,为此在涂胶前需进行热定型,即将织物在一定牵伸下,进行短时间的热处理。处理温度为170~175℃。

聚酯和尼龙一样,也需进行热定型处理,处理温度为215~220℃。不同点是聚酯还要进行表面化学处理,即用25%的氢氧化钠水溶液在常温下浸渍6小时,使其表面便于和胶料粘合。

##### 3.涂胶

织物经预处理后,还要进行表面胶粘剂处理,然后才可涂胶。胶粘剂是一种由烷氧基硅烷、硼酸酯、硫化剂和溶剂(乙酸乙酯或乙醇)组成的溶液。不同织物常用胶粘剂组成列于表9-21。

表9-21 织物常用胶粘剂举例

织 物 名 称	胶 粘 剂 组 成
玻 璃 布	乙烯基三乙氧基硅烷 3, 酒精 50, 水 50
尼龙聚酯等	① 乙烯基三乙氧基硅烷 5, 丙烯基三乙氧基硅烷 15, 硼酸丁酯 2, 硫化剂 DCP 4, 乙酸乙酯 100 ② 乙烯基三乙氧基硅烷 20, 硼酸丁酯 1~2, 硫化剂 DCP 3 (或硫化剂 BP 5), 乙酸乙酯 100

织物经胶粘剂表面处理后,即可用涂胶机将胶浆均匀涂在织物上,然后经干燥、硫化即成。硫化一般分两段进行:一段温度为120~130℃,二段温度为230℃。涂层的厚度可以通过改变胶液的粘度或调节织物通过浸胶槽的速度来控制。

#### (五) 粘合

硅橡胶能与很多材料,包括金属、塑料、陶瓷、纤维、硅橡胶本身以及其它一些橡胶粘合。硅橡胶与背衬层之间的最好粘合通常是用一种与硅橡胶本身能同时硫化的胶粘剂来获得的。

硅橡胶与金属粘合主要有两种方法:一种是采用表面处理剂(胶粘剂)作为中间过渡层,使胶料与金属粘合;另一种是不用表面处理剂,而将胶粘剂直接混入胶料中,经过加热硫化使之与金属粘合。后者虽简化了粘合工艺,但价格较高,脱膜有时很困难,因此使应用受到限制。该法所用的模具最好覆有氟碳聚合物涂层。其配方举例如下:乙烯基硅橡胶100,气相白炭黑 45,二苯基硅二醇 3,双25(硫化剂DBPMH) 0.5,1号增粘剂(烷氧基硅烷、硅酸酯与硼酸酯的反应物) 8。该配方对各种金属的粘合效果,以黑色金属最好,铜次之,铝较差,对银无粘着性。

硅橡胶与钢铝等金属的粘合,若采用中间过渡层法,其常用表面处理剂(胶粘剂)配方举例如下:

配方1 乙烯基三特丁基过氧化硅烷(VTPS) 60,甲苯 40;

配方2  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 8,乙烯基三乙氧基硅烷 4,甲醇 78,水 9;

配方3 乙烯基三乙氧基硅烷 100,硫化剂BP 5,硼酸 0.5。

必须指出,各种表面处理剂均需用盐酸调节其pH值,通常调节至pH为2~3。

美国Lord Co. Chemlok硅橡胶胶粘剂及其典型性能见表9-22。

表9-22 Chemlok硅橡胶胶粘剂的典型性能

胶粘剂	用 途	颜 色	固体含量 %	粘度, Pa·s	密度, kg/cm <sup>3</sup>	闪 点 °C	稀释剂	贮存期 月
607	硅橡胶表面处理剂	无 色	6.2~6.8	2	816	49	甲醇 乙醇	24
608	硅橡胶和氟硅橡胶表面处理剂	无色到 淡黄色	17~20	2	840	38	甲醇 乙醇	24

硅橡胶与金属粘合,无论采用直接粘合法或中间过渡层法都要注意以下几点。

(1)清洗是极其重要的,金属或其它背衬层表面必须是刚处理干净的,可以用细金刚砂摩擦法、喷砂清洗法或溶剂清洗法、酸洗法来进行。由于化学方法易于操作和成本较低,因此最好用这种方法。

(2)不要触摸刚刚处理干净的部件表面,操作应在单独的非常干净的房间里进行,湿度应尽可能严格保持在55%,胶料应是新配制的。为防止任何油脂状物的沾污,胶坯也不应用手触摸。

(3)涂层应尽可能的薄,不要使其形成沟纹、砂眼等。

(4)要严格地控制模压温度与时间,根据所用硫化剂选择适宜的硫化条件进行硫化,能获得最好的粘着力。例如用膏状硫化剂BP作硫化剂时,在125℃下硫化10分钟,用双25硫化时,在170℃下硫化15分钟即可。二段硫化应采用逐步升温硫化。

硅橡胶硫化胶之间的粘合一般采用胶粘剂法。常用胶粘剂配方举例如下:

乙烯基硅橡胶 100, 气相白炭黑 35, 三氧化二铁 5, 硼酸正丁酯 8, 膏状硫化剂 DCBP 3。

### (六) 硫化

硅橡胶硫化工艺的特点为: 硫化不是一次完成, 而是分两个阶段进行的, 第一阶段胶料在加压下 (如模压硫化、硫化罐直接蒸气硫化等) 或常压下 (如热空气连续硫化) 进行加热定型称为一段硫化 (或定型硫化); 第二阶段是在烘箱中高温热空气硫化, 以进一步稳定硫化胶各项物理机械性能, 称为二段硫化或后硫化。

#### 1. 一段硫化

不同制品采取不同的一段硫化, 现分述如下。

(1) 模型制品硫化 可采用平板硫化、传递模压硫化和注压硫化。

平板硫化应用较为普遍, 其模具材料可选用钢、黄铜、铝等, 最好用45号钢。精度要求较高的可镀铬, 模具设计必须考虑硅橡胶制品的收缩率 (一般线收缩率为2~4%)。

硅橡胶制品硫化时 一般不使用脱模剂, 应迅速装料、合模、加压, 否则容易焦烧 (特别是含有硫化剂BP和DCBP的胶料)。如遇脱模困难时, 可用稀肥皂水涂于热模具表面, 以使水分迅速挥发, 待模具冷却后再装料, 合模, 加压硫化, 定型硫化条件应根据硫化剂的种类和制品规格而定。现举例列于表9-23。

表9-23 平板硫化机定型硫化条件

制 品 规 格	时间, min	压力, MPa	温度, °C	硫 化 剂
薄制品 (厚度<1mm)	5~10	10.0	120~130	BP、DCBP
中等厚度制品 (厚度1~6mm)	10~15	5.0	125~135	BP、DCBP
厚制品 (厚度6~13mm)	15~30	5.0	125~135	BP、DCBP
厚制品 (厚度13~25mm)	30~60	5.0	155~160	DCP
厚制品 (厚度13~25mm)	30~60	5.0	160~170	DBPMH
厚制品 (厚度25~50mm)	60~120	5.0	160~170	DBPMH

平板加压硫化应注意的事项: ①装料的模具温度应保持在硫化剂分解温度以下, 否则易焦烧; ②加压后必须迅速解压1~2次, 以排除模内空气; ③对于大制品或厚制品, 最好在加压下将模具冷却到70~80°C才启模取出制品, 这样可防止制品起泡。

平板加压硫化常见质量问题、产生原因及解决办法列于表9-24。

传递模压硫化是一种加工硅橡胶胶件应用较广泛的工艺, 与每模单孔的平板硫化比较, 其优点是加工周期短, 并能硫化复杂的特别带有插入物和钢钉的橡胶件。与注压硫化相比较, 其显著的特点是它的设备成本较低。

注压硫化模制品, 可提高劳动生产率, 降低劳动强度, 同时还可以减少过氧化物的用量, 提高制品的抗撕裂性能, 改进压缩永久变形性能, 但制品的收缩率较大。采用乙烯基专用型硫化剂的胶料, 通常其注压条件为: 料筒温度65~95°C; 模型温度200~235°C; 注压周期45~180秒, 一般为90秒。

(2) 压出制品的硫化 可采用蒸汽加压硫化、热空气连续硫化、液体硫化槽连续硫化、鼓式硫化和辐射硫化等方法。前三种方法较为常用, 现介绍如下。

表9-24 平板加压硫化常见质量问题及解决办法

质 量 问 题	产 生 原 因	解 决 办 法
制品表面裂口脱皮 (发生在模具接缝处)	硫化时胶料发生强烈的热膨胀、收缩和压缩等综合作用造成	降低硫化温度; 准确称量胶料; 降低硫化压力; 硫化后冷却至40~50℃时才脱模
有深褐色斑点	胶料中夹有空气泡	适当控制返炼程度, 避免过度返炼; 准确称量胶料, 并制成一定形状填充模腔, 以便有效地排除空气; 加压时要完全压紧模具, 并解压几次, 以排除空气; 模具上设置排气孔
制品表面有流动痕迹	胶料流动受阻	胶料充分返炼, 并迅速装料、加压, 以避免早期硫化
制品表面有白色开花斑点 (硫化剂 BP 硫化)	硫化不足	适当提高硫化温度

蒸汽加压硫化又分硫化罐蒸汽加压硫化 (间歇) 和压力管蒸汽加压硫化 (连续)。前者是指将半成品直接放入硫化罐或者浸入水槽中, 然后在硫化罐内直接通蒸汽进行硫化。硫化条件随制品厚度而异, 对于厚度在20mm以下的制品, 通常蒸汽压力为0.3~0.6MPa (3~6 kgf/cm<sup>2</sup>), 时间为10~20分钟; 厚度在20mm以上的制品, 应适当延长硫化时间。硫化时蒸汽通入愈快愈好, 以便风速开压, 防止厚制品起泡, 蒸汽压力在0.17MPa (1.7kgf/cm<sup>2</sup>) 以下时制品易起泡。硫化罐蒸汽加压硫化的制品易产生表面发粘不熟的现象, 为此制定配方时应适当增加硫化剂用量。

蒸汽加压管连续硫化是指半成品压出后, 即连续进入蒸汽加压管, 受直接蒸汽加压硫化。其硫化条件一般为: 蒸汽压力0.7~1.7MPa (7~17kgf/cm<sup>2</sup>), 时间15秒。该法能适应高速压出 (150m/min), 广泛应用于硅橡胶电线、电缆的生产。

常压热空气连续硫化的优点是制品长度可不受限制, 直径较大或厚度较薄的胶管采用该法硫化, 可避免变形过大或损伤等质量问题。其硫化装置为一水平的管式电加热炉, 带有 (或不带) 热空气循环装置。用于硫化电线、电缆时, 一端应配有牵引装置; 用于硫化纯胶 (无织物) 压出制品时, 在管式炉内装有输送带, 其输送速度与压出速度相配合。硫化条件随制品厚度不同而不同, 一般温度为200~450℃, 时间由数秒至数分钟不等。现举例列于表9-25和表9-26。如果硫化硅橡胶自粘带时, 硫化条件为220℃×3min。为缩短硫化时间, 提高

表9-25 常压热空气连续硫化条件

压出制品厚度, mm	0.9	1.6	5.1	8.5	12.7	24.4
硫化条件 (350℃), s	15	21	48	111	120	215

表9-26 电线常压热空气连续硫化条件

芯线直径, mm	橡胶包覆层厚度, mm	硫 化 条 件	
		温度, °C	时间, s
1.8	1.0	300	45
4.8	1.0	310	45

生产效率,可采取高温硫化。在硫化过程中,如有一定量的热空气循环,可显著提高硫化速度。

连续热空气硫化常见质量问题及解决办法列于表9-27。

表9-27 连续热空气硫化常见质量问题及解决办法

质量问题	产生原因	解决方法
表面脆化	硫化槽温度太高,压出速度较慢	调节硫化槽温度,检查滤网有无局部堵塞而降低了压出速率
气 泡	在胶料内部有残留空气	由于温度不当或混炼速度太快,预制胶条的尺寸太大,卡在入口供料不足
起 泡	胶料过分潮湿,电线电缆水分过多	胶料应贮存于干燥地方,在干燥条件下混炼。电线芯线预先烘过
硫化不足 表面发粘	硫化槽温度太低,不适应压出速度。胶料被油污染	提高硫化槽温度或降低压出速度。防止胶料被油污染
断面尺寸 有 变 化	压出速度与硫化输送带速度不一致	调节压出与硫化输送带速度
有 暗 纹 或 污 斑	螺杆在机筒里太紧或弯曲,金属物吸入压出机	更换螺杆,清除胶料中杂质

液体硫化床硫化也可硫化硅橡胶压出制品,有些压出制品由于所用的特殊胶料,生胶强度非常低或断面形状易变形,离开口型时需要完全支承,所以必须用这种方法处理。最常用的支承材料是含有少量抗氧剂的聚乙二醇,这种材料是无毒的,与硅橡胶不起反应,并且由于溶于水,当硫化后的压出制品离开硫化槽时易用水洗掉;液体硫化槽的温度不宜超过 $204^{\circ}\text{C}$ ,压出制品必须在压辊下通过,使产品一直浸在液体之中,靠热液体加热来硫化。该法适用于低温硫化的加成型硅橡胶压出制品。

采用不同硫化剂的压出制品应采用不同的硫化方法硫化。各种硫化剂对压出制品硫化方法的适应性列于表9-28。

表9-28 各种硫化剂对压出制品硫化方法的适应性

硫化剂名称	硫化方法		
	硫化罐蒸汽 加压硫化	蒸汽加压管 连续硫化	常压热空气 连续硫化
过氧化二苯甲酰(硫化剂 BP)	好	好	劣
2,4-二氯过氧化二苯甲酰(硫化剂 DCBP)	好	好	好
过氧化苯甲酸叔丁酯(硫化剂 TBPB)	尚可	尚可	劣
过氧化二叔丁基(硫化剂 DTBP)	尚可	劣	劣
过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP)	尚可	尚可	尚可
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(硫化剂 DBPMH)	尚可	尚可	劣

## 2.二段硫化

硅橡胶制品经一段硫化后,有些低分子物质存在于硫化胶中,影响制品性能。例如,采用通用型硫化剂(如硫化剂BP、DCBP)的胶料,经一段硫化后,其硫化剂分解产生的酸性物质(如苯甲酸等)仍存在于硫化胶中,导致制品在高温( $200^{\circ}\text{C}$ 以上)密闭状态下使用时发生裂解,硬度显著降低,物理机械性能急剧恶化,丧失使用价值;采用乙烯基专用型硫化剂

的胶料，经一段硫化后，其硫化剂分解产物虽不具有酸性，但属于低分子易挥发物质，它们的存在也影响高温使用性能；胶料本身所含有的挥发物质，经一段硫化后，也有一部分残留在硫化胶中，影响制品质量。为此，需经二段硫化以除去上述物质，保证产品质量。

二段硫化是在电热鼓风箱中进行的，也称烘箱硫化或后硫化。硅橡胶经二段硫化后，强度、伸长等性能趋于稳定，压缩永久变形性能显著改善，电性能、耐化学药品性和耐热性也有所改善。近年来，也出现了一些不需要二段硫化的专用胶料。

二段硫化对设备的要求是，能迅速升温，在300℃下能连续工作；具有足够的鼓风量，使箱内温度均匀，并使硫化过程中产生的挥发物及时排出，以免发生着火爆炸；便于放置和取出制品。

硫化操作一般是先将制品在室温下放置于烘箱内，然后逐步升温至硫化温度，保持恒温一定时间，制品的放置情况以方便和不产生变形为宜。模制品可平放在铺有玻璃布的金属网上或开有小孔的不锈钢板上，胶板可悬挂在烘箱中，压出制品平放在不锈钢板上或卷在带透气孔的圆鼓上。一次装入的产品不宜过多，以免因挥发物过多而引起着火或爆炸。一般 $0.8 \times 0.8 \times 0.8\text{m}^3$ 的鼓风烘箱，一次可硫化约20~30kg的胶板。挥发物很多时，可打开箱门排出。

二段硫化条件应据根制品的胶料配方、规格尺寸和使用要求而定，一般说来，二段硫化温度应略高于制品使用温度。通常起始温度为150℃(或更低)，然后逐步升温达200~250℃，保持恒温。硫化时间从数小时至几十小时不等。对于厚制品均采用较长时间的中间阶段逐步升温，以防起泡。用硫化剂BP作硫化剂的乙烯基硅橡胶一般制品可采用下列硫化条件：用1小时从常温升至150℃，再用1小时升至200℃，然后在200℃下恒温4小时，共6小时；或用1小时从常温升至150℃，再用1小时升至200℃，再用1小时升至250℃，然后在250℃下恒温4小时，共7小时。

对于厚制品采取缓慢升温，如用1小时从常温升至150℃，保持150℃恒温1小时，再用1小时升至180℃，再用1小时升至200℃，然后在200℃恒温4小时，共8小时。或者用3小时从常温升至150℃，再用3小时升至200℃，再用3小时升至250℃，然后保持250℃恒温4小时，共13小时。采用硫化剂DBMPH作硫化剂的乙烯基硅橡胶胶条，二段硫化条件举例列于表9-29。

表9-29 乙烯基硅橡胶胶条二段硫化条件

单位：h

成品厚度 mm	烘箱温度，℃					合 计
	150	175	200	225	250	
1~5	1	—	1	—	2	4
5~10	1	1	1	1	2~4	6~8
10~15	1~2	1~2	1~2	1~2	4~6	8~14
15~20	1~2	2~3	2~3	3~4	4~6	12~18
20~30	2~3	3~4	3~4	4~5	4~8	16~24

注：1.表中时间包括升温和恒温。

2.20mm以上的厚制品升温速度宜采取5~10℃/h。

3.当用硫化剂BP作硫化剂时，10mm以上的厚制品升温和恒温时间应当延长。

二段硫化常见质量问题及解决办法参见表9-30。

表9-30 二段硫化常见质量问题及解决办法

质量问题	产生原因	解决办法
开裂起泡	挥发分排出过快或定型硫化制品内部隐藏空气	1.调整逐步升温条件,减慢升温速度 2.检查返炼的胶料,去除空气泡
压缩变形大	1.硫化不足 2.胶料配方选用不当	1.解决方法有:①再放入烘箱中延长硫化时间;②增加空气流通量;③减少制品放入数量;④核对烘箱温度 2.选用压缩变形小的胶料
硬度过高	烘箱加热硫化过度	1.核对烘箱各部位温度 2.核对和检查温度控制系统
硬度过低	挥发气体未从烘箱中全部排除	1.检查烘箱通风情况 2.核对烘箱温度 3.减少制品放入数量
硬度、强力过低,发粘有黑斑	挥发气体局部集中使硅橡胶降解	1.减慢升温速度,及时排出挥发物 2.检查空气流通量 3.延长硫化时间,以充分排除挥发气体

### (七)发泡

在硅橡胶胶料中加入发泡剂,然后在受压状态下加热硫化使橡胶发泡制得硅橡胶海绵。硅橡胶海绵主要用来制造门窗密封、衬垫、隔热及减震材料等。

发泡工艺制备海绵胶料时,必须注意以下几个问题。

(1)应选用其分解产物不影响硅橡胶耐热性的发泡剂。一般采用有机发泡剂如发泡剂BN、尿素,其分解产物易在二段硫化时除去。

(2)适当控制硫化剂和发泡剂的用量,以求得发泡速度与硫化速度的配合。一般来说,增加发泡剂的用量,将增加海绵孔的孔度,降低密度;增加硫化剂用量将缩小海绵孔的孔度,增加密度,产生较厚的孔壁。此外,同一胶料配方,不同的硫化温度,对海绵的发孔情况也有很大影响。

(3)硫化剂适当并用能较好地控制海绵孔度和密度。通常用硫化剂DBPMH与BP或TBPB与DCBP并用,效果较好。

(4)可采用2号气相白炭黑或2号气相白炭黑和沉淀白炭黑并用作补强剂。应严格控制胶料的可塑度,可塑度过大,发孔时易造成过度膨胀,形成粗糙的开孔结构,甚至很多孔破裂;可塑度过小,则发孔不足,产品较硬。采用弱补强性填充剂的胶料比较容易控制可塑度,返炼的胶料最好当天使用。

(5)发泡剂应均匀分散于胶料中。一般发泡剂粒子易结团,难以分散,可先制成生胶——发泡剂母炼胶(1:1),再进行混炼,以提高分散效果。

(6)采用模压工艺的胶料,应注意去除胶料中的气泡,以防止破坏海绵结构。

发泡用胶料的混炼可在普通开炼机上进行。模型制品的胶料混炼程序为:生胶(包辊)→气相白炭黑→结构控制剂→发泡剂→硫化剂→薄通→停放过夜→返炼→出片。压出制品胶料的混炼程序为:先制备发泡剂母胶和硫化剂母胶,然后进行混炼操作,其加料顺序为:生胶→发泡剂母胶→气相白炭黑→结构控制剂→硫化剂母胶→薄通→停放→返炼→出片。胶料

薄通次数为10次，最好一段薄通后停放24小时，再进行第二次薄通。

用于模压海绵制品的胶料，经混炼出片后，应根据模具规格进行裁料，并在表面涂隔离剂，以备入模硫化。一般用滑石粉作隔离剂，有时也可用白炭黑。

硅橡胶海绵模型制品的定型硫化有两种方法：一种是一步法，即胶料在模具中一次发孔成一定形状和尺寸的海绵，二段硫化不再发孔；另一种是两步法，即先使胶料在模具中进行短时间硫化，使其初步发孔并恰好形成一层表面，然后置于烘箱中再发孔成一定形状和尺寸。对海绵薄板来说，前一种的硫化时间通常为15~20分钟，后一种的硫化时间一般在5分钟之内。

采用两步法硫化时，必须采用两套尺寸不同的模具，第一套模具尺寸应根据初步发孔膨胀率计算确定，第二套模具尺寸应根据制品大小确定。为脱模方便，模具内可涂刷稀肥皂水，以防粘模；同时模具应设计成具有一定的坡度，以便开模时能很快取出产品。采用硫化剂BP和DBPMH并用的海绵胶板，若厚度为9mm的成品，采用两步法硫化时，其厚度初步发孔膨胀率约为30~40%。

两步法定型硫化条件，当采用硫化剂BP与DBPMH并用时，第一步硫化温度为 $125 \pm 2^\circ\text{C}$ ，时间随产品厚度而异，厚度在8~16mm时，时间以2~3分钟为宜；第二步硫化温度为 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ ，时间为10~15分钟。

硅橡胶海绵压出制品的定型硫化，一般是先采用热空气连续硫化，使海绵初步发孔定型，然后再在烘箱内经高温硫化，完全发孔和定型并进行二段硫化。也可将压出半成品在硫化罐内用直接蒸汽一次进行充分的发孔和定型硫化，然后再在烘箱内进行二段硫化。最近出现了盐浴法硫化的新工艺，该法硫化是在金属槽内进行的。槽内置有硝酸钾、硝酸钠和亚硝酸钠的混合盐溶液作热载体。混合盐溶液的重量组成为：硝酸钾 53，硝酸钠 7，亚硝酸钠 40。胶料经压出后直接进入金属槽盐浴内进行定型硫化。硫化温度一般为 $155 \sim 165^\circ\text{C}$ ，硫化时间视具体配方和制品规格而定，可通过调节金属槽长度或压出速度进行控制，一般在2分钟左右。二段硫化前，必须用冷水和热水反复清洗，以除去制品表面粘附的盐质。清洗要求用酚酞指示剂检验到制品表面不呈碱性反应为止。盐浴法硫化的优点是胶料受热快，而且均匀，海绵发孔结构均匀，弹性好，表皮光洁，工艺简便，易于实现连续硫化。缺点是设备易腐蚀损坏。

### 第三节 室温硫化型硅橡胶

室温硫化型（缩合硫化型）硅橡胶(room temperature vulcanized silicone rubber)一般简称RTV'S，是指不需要加热在室温下就能硫化的硅橡胶。它的分子结构特点是在分子主链的两端含有羟基或乙酰氧基等活性官能团，在一定条件下，这些官能团发生缩合反应，形成交联结构而成为弹性体。

#### 一、品种牌号及其特性和用途

室温硫化硅橡胶分子量较低，通常为粘稠状液体，按其硫化机理和使用工艺性，可分为单组分室温硫化硅橡胶和双组分室温硫化硅橡胶二种。

##### （一）单组分室温硫化硅橡胶

单组分室温硫化型硅橡胶是以羟基封端的低分子量硅橡胶与补强剂混和，干燥去水，然后加入交联剂（含有能水解的多官能团硅氧烷），此时，混炼胶已成为含有多官能团端基的

聚合物，封装于密闭容器内，使用时挤出与空气中水分接触，使胶料中的官能团水解形成不稳定羟基，然后缩合交联成弹性体。单组分室温硫化硅橡胶随交联剂类型不同，可分为脱酸型和非脱酸型。脱酸缩合硫化型是使用较广泛的一大类，所用交联剂为乙酰氧基类硅氧烷

表9-37 国产单组分室温硫化硅橡胶（胶料）主要产品一览表

牌 号	主 要 特 征 或 用 途	主要生产厂
GD-401	丙酮型，拉伸强度不小于0.6MPa(6kgf/cm <sup>2</sup> )	晨光化工研究院
GD-402	丙酮型，拉伸强度不小于0.98MPa(10kgf/cm <sup>2</sup> )	晨光化工研究院
GD-404	乙酸型，拉伸强度不小于0.7MPa(7kgf/cm <sup>2</sup> )	晨光化工研究院
GD-405	乙酸型，拉伸强度不小于1.9MPa(19kgf/cm <sup>2</sup> )	晨光化工研究院
GD-406	脱醇型，适用于硅整流器的台面保护，并作弹性粘接剂用	晨光化工研究院
GD-414	脱醇型，强度高，拉伸强度不小于3.9MPa(40kgf/cm <sup>2</sup> )	晨光化工研究院
G-001	脱酸酯型	上海树脂厂
南大701、702、703、704、705、706		南京大学抗大化工厂
D03	具有抗烧蚀性能，可作密封剂、填隙封料、隔热涂层及粘接剂	上海橡胶制品研究所
D04	透明、流动性良好，可作薄层灌封、胶粘剂之用	上海橡胶制品研究所
D05	高强度，无腐蚀（中性）性，可作胶粘剂、密封剂之用	上海橡胶制品研究所
SDG-A、SDG-C	医用级胶粘剂	上海橡胶制品研究所

表9-32 美国Dow Corning公司室温硫化硅橡胶（胶料）产品牌号性能和应用

产 品 名 称	特 性	应 用 范 围
封装材料 DC 3102 RTV有机硅橡胶 DC 3110 RTV有机硅橡胶 DC 3112 RTV有机硅橡胶	红色、中粘度，硫化成高硬度、高强度橡胶 白色、低粘度。根据工艺需要选用两种触媒以控制硫化时间 白色、中粘度。硫化后呈高硬度。高强度橡胶	是一种适用面广的材料，基本满足所有电子、电气的封装、填嵌和涂复需要，用在严重污染的环境中，作设备的厚层封装，仪表、机械的防震，接头充填，绝缘子和衬垫，绝缘马达引线和电缆汇接点，制造电缆的终端套管
密封、粘结材料 Silastic RTV 730 氟硅密封胶	对大多数材料有良好的粘结性，受燃料、油和溶剂作用仍保持特性	需耐燃料，油和溶剂处的粘结、密封，堵缝
Silastic RTV 732 粘结剂/密封胶	黑色，白色和透明，按原样使用，无须混合，使用温度范围-55~200℃脱乙酸硫化，可用于铝的粘结	印刷电路板、引线入口、接插件、防尘、热敏电阻座、修复封装材料，绝缘和密封引线、接合点、粘结设备盖
Silastic RTV 734 自动流平粘结剂/密封胶	白色和透明，可倾注自动流平，按原样使用，无须混合，乙酸硫化	机械保护涂层，原位成型垫圈
Silastic RTV 738 无腐蚀性粘结剂/密封胶	白色单组分材料，良好的撕裂强度，宽的温度使用范围，良好的介电性能，无腐蚀性	对腐蚀敏感的元件，电线、电气连接、控制箱、管接头，印刷电路板，马达、发电机接头，引线和接合点密封
DC RTV 3145 透明粘结剂/密封胶 DC RTV 96-081	透明单组分，高强度，无腐蚀，使用温度范围-55~200℃ 黑色单组分，不流动，阻燃	对腐蚀敏感的元件，电阻器，晶体管，包壳，电线，接头，接合点进行无腐蚀性密封和粘合 需阻燃的场合，防尘引线，引入线接插插件

(例如甲基三乙酰氧基硅烷或甲氧基三乙酰氧基硅烷)，在硫化过程中放出的副产物乙酸，对金属有腐蚀作用。非脱酸缩合硫化型种类较多，其中有以烷氧基(例如甲基三乙氧基硅烷)为交联剂的脱醇缩合硫化型，此反应仅凭空气中水分作用，硫化缓慢，需加入烷基钛酸酯之类的硫化促进剂，硫化时放出醇类，无腐蚀作用，最适宜作电气绝缘制品。此外，尚有以硅氮烷为交联剂的脱胺缩合硫化(硫化时放出有机胺，有臭味，对铜有腐蚀)以及以丙酮肟、丁酮肟为交联剂的脱肟硫化、脱酰胺硫化和硫化速度快的脱酮硫化型等。单组分室温硫化硅橡胶对多种材料，例如金属、玻璃、陶瓷等有良好的粘结性，使用时特别方便，一般不需称量、拌匀、除泡等操作。其硫化速度取决于环境的相对湿度、温度以及胶层厚度。厚制品深部硫化困难，因为硫化是从表面开始，逐渐向深处进行，胶层越厚，硫化越慢，如果内层胶料硫化不完全，高温使用时会变软、发粘，一般采用分层浇注的方法来解决。单组分室温硫化硅橡胶主要用作胶粘剂，在建筑工业中作为密封填隙材料。各种牌号及其特性用途和制造厂见表9-31~表9-33。

表9-33 美国General Electric公司单组分室温硫化硅橡胶(胶料)产品牌号性能和应用

产 品 名 称	特 性	应 用 范 围
RTV 102	白色，通用糊状胶粘剂	用于水平、垂直或顶部端面，起粘结、密封、电气绝缘作用及作原位成型的密封垫圈
RTV 112	白色，可倒注/自身可流平的通用胶粘剂/密封剂	用于粘结、密封有较小孔隙的表面，作电气绝缘包封保护涂层及进行薄层浇注
RTV 159	红色，高机械强度	适用于水平、垂直或设备顶面，适用于耐极高温，又具有高粘结强度的地方，如机械粘合、空间技术装备密封、汽车装备密封、密封垫
RTV 106	红色，耐高温	用于水平、垂直面及顶部表面需耐极高温度的场合，如密封设备中的发热元件，或作耐高温部件的表面保护层
RTV 161	白色，无腐蚀，无臭	用于电气、电子工业的密封中，作电子元件、集成电路、半导体元件的涂层，对铜及其它敏感金属只有最小的腐蚀性
RTV 133	黑色，含阻燃剂，无腐蚀性	用于需要阻燃的电气或机械上

## (二)双组分室温硫化硅橡胶

此类橡胶的硫化是由生胶的羟基在催化剂(有机锡盐，如二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡等)作用下与交联剂(烷氧基硅烷类，如正硅酸乙酯或其部分水解物)上的烷氧基缩合反应而成，可分为脱乙醇缩合硫化、脱氢缩合硫化、脱水缩合硫化和脱羟氨缩合硫化等，以脱醇型为最常见。双组分室温硫化硅橡胶通常是将生胶、填料与交联剂混为一个组分，生胶、填料与催化剂混成另一组分，使用时再将二个组分经过计量进行混合。双组分的硫化时间主要取决于催化剂用量，用量越多，硫化越快，此外，环境温度越高，硫化也越快；硫化时无内

应力, 不收缩, 不膨胀; 硫化时缩合反应在内部和表面同时进行, 不存在厚制品深部硫化困难问题。它对其它材料无粘接性, 与其它材料粘接时需采用表面处理剂作底涂。双组分室温硫化硅橡胶可作制模、灌封材料等使用。

国内外双组分室温硫化硅橡胶的牌号、主要特性、用途及制造厂见表9-34和表9-35。

表9-34 国产双组分室温硫化硅橡胶(胶料)主要产品一览表

牌 号	主 要 特 性	主 要 生 产 厂
106		上海树脂厂
SDL-1-41	运动粘度(25°C) $6 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ 拉伸强度不小于1.08MPa	晨光化工研究院 吉林化学工业公司
SDL-1-35	运动粘度(25°C) $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ 拉伸强度不小于1.08MPa	晨光化工研究院
SDL-1-43	运动粘度(25°C) $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ 拉伸强度不小于2.45MPa	晨光化工研究院
SD-33	使用温度范围 -60~200°C	晨光化工研究院 吉林化学工业公司
GPS-2	用于各种硫化硅橡胶与经表面处理的铝合金的粘合, 还可用于多种金属和非金属材料粘合, 使用温度范围 -60~200°C	上海橡胶制品研究所
GT-3	为无色透明灌封料, 对铝、铜等无腐蚀	上海橡胶制品研究所
GT-4	具有优良电性能和流动性, 适于电器、电缆插头灌封, 也适于某些金属与非金属之间粘合	上海橡胶制品研究所

表9-35 美国General Electric公司双组分室温硫化硅橡胶(胶料)产品牌号、性能和应用

产 品 名 称	特 性	应 用 范 围
低稠度胶体 RTV 11 RTV 511 RTV 615 RTV 616 RTV 670	白色, 可用颜料调色 白色, 使用温度范围 -60~200°C 透明, 透光 黑色, 不含卤素的阻燃剂 透明, 可硫化成坚韧透明的硅橡胶	用作电子组件的防震涂料 用于航空工业 太阳能电池的封装、涂覆光纤纤维 电子封装 用作封装, 包覆涂料和光纤纤维涂料
中稠度胶体 RTV 21 RTV 31 RTV 60 RTV 560 RTV 630	粉红色 红色, 使用温度范围 -60~260°C 红色, 使用温度范围 -60~260°C 红色, 耐连续高低温 蓝色, 硫化成韧性的不透明橡胶	电子封装 封装高温电子元件 制作防粘橡胶轧辊 用于航空工业 软性模具、浇注橡胶零件
凝胶糊状 RTV 88	红色, 使用温度范围 -60~260°C	航空用高温密封剂
高强度 RTV 664	蓝色	

表9-36 国内室温硫化硅橡胶（生胶）的品种和牌号

生胶名称	结 构	单 元	牌 号	特 性	主要生产单位
甲基室温硫化硅橡胶	$\text{HO} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m \text{H}$		107 SD 33 SDL-1-35 G-3	通用型 使用温度范围 -65~200°C	上海树脂厂 晨光化工厂 杭州永明化工厂 吉林化工研究院
苯基室温硫化硅橡胶	$\text{HO} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m \left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{SiO} \\   \\ \text{H} \end{array} \right)_n$		108-1 (低苯基) 108-2 (中苯基)	耐低温, 耐 燃, 耐辐射(-90 ~250°C)	上海树脂厂
苯撑室温硫化硅橡胶	$\text{H} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si} - \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_m \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si} - \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_p \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right)_z$			耐燃, 耐辐射	晨光化工研究所
苯融室温硫化硅橡胶	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si} - \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_y \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si} - \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_z \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right)_m$			耐燃, 耐辐射	武汉化工研究院
苯撑氟室温硫化硅橡胶	$\text{HO} \left( \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si} - \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_x \left( \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si} - \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_y \left( \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right)_z$			耐燃料油, 耐 滑油、耐化学腐蚀	上海有机氟材料研究所

室温硫化型硅橡胶通过选用不同粘度的生胶和补强剂的品种及用量, 可根据使用要求制成不同粘度的胶料, 一般有流体级、中等稠度级和稠度级。流体级胶料具有流动性, 适宜浇注、喷枪操作; 如果要求更低粘度胶料(灌注狭小缝隙时), 可在胶料中掺入甲基三乙氧基硅烷或它的低聚体, 也可用运动粘度为 $(5 \sim 10) \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 的 201 甲基硅油进行稀释。中等稠度的胶料其粘度正好能充分流动, 而不致完全淌下, 可获得表面平滑的制品, 适于涂胶和浸胶用。稠度级胶料具有油灰状稠度, 可用手、刮板或嵌缝刀操作, 也可用压延法将它涂复在各种织物上。

室温硫化硅橡胶近年来在改进研究方面是非常活跃的, 随着应用面的扩大, 出现了高粘接性、高强度、高伸长、低模量、阻燃性、耐油型以及快速固化型等新品种。国内从最老的到比较近期试制的其它室温硫化硅橡胶的主要品种和牌号列于表9-36。

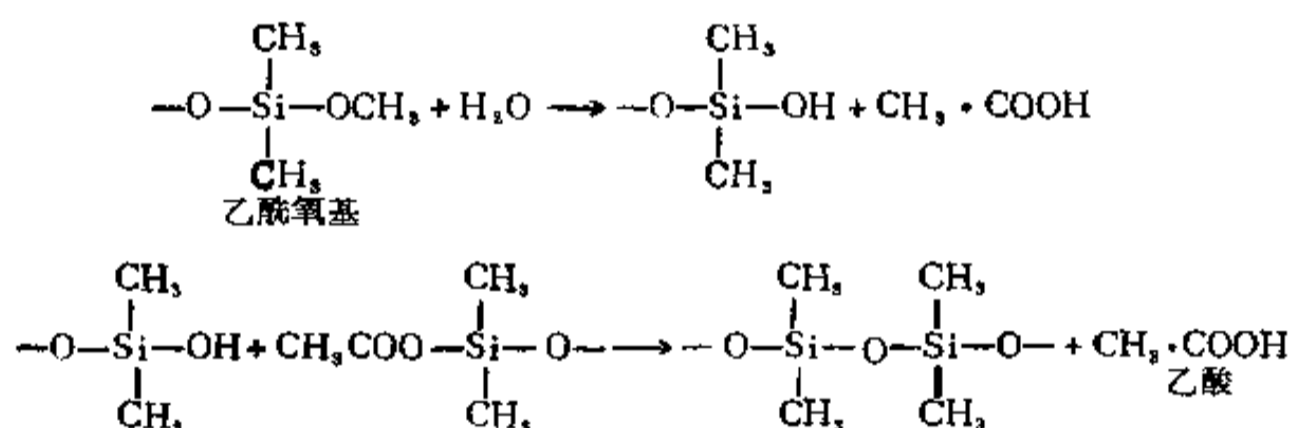
## 二、配 合

### (一) 硫化剂及硫化机理

#### 1. 单组分室温硫化型硅橡胶

单组分室温硫化硅橡胶的交联包括脱乙酰氧基缩合交联、脱肟缩合交联、脱乙醇缩合交联、脱胺缩合交联、脱酰胺缩合交联。

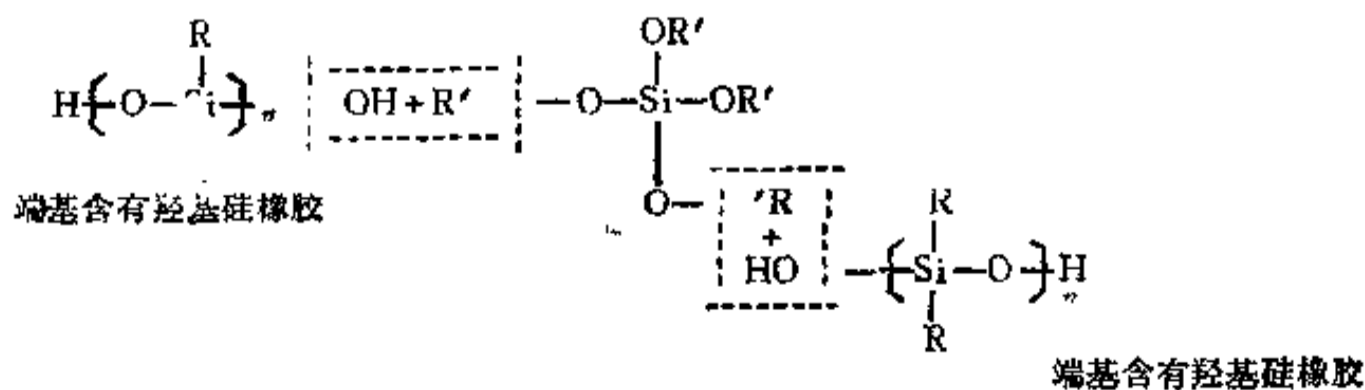
单组分室温硫化硅橡胶主要是依赖水分进行交联反应, 在聚合物有乙酰氧基的端基时, 反应按如下方式进行:



硫化首先发生在表面上, 然后随着水分向硅橡胶的扩散而逐步向内部扩展。这种反应进行缓慢, 并且不适用于较厚的制品硫化, 在副产物乙酸可能腐蚀金属件的情况下, 则可以考虑以其它活性基团来取代乙酰氧基, 例如使用烷氧基, 但烷氧基胶料硫化较缓慢, 因此不如乙酰氧基通用。

#### 2. 双组分室温硫化硅橡胶

双组分室温硫化硅橡胶的交联主要有脱醇缩合交联、脱水缩合交联和加成反应交联。其中脱醇交联反应式如下:



式中  $\text{R}'$  ——代表乙基— $\text{C}_2\text{H}_5$ ;

$\text{R}$  ——代表甲基— $\text{CH}_3$ 。

### 3. 室温硫化硅橡胶的催化剂

单组分室温硫化硅橡胶依赖空气中的水分进行硫化，故胶料在使用前应密闭贮存。

在双组分室温硫化硅橡胶中（除加成反应系统），含羟基的硅橡胶常用的硫化剂为硅酸酯（如正硅酸乙酯）和钛酸酯类（如钛酸正丁酯）等；催化剂主要使用有机锡盐，如二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡等。调节硫化剂和催化剂的用量可改变硫化速度。硫化剂的用量一般为1~10份；催化剂的用量一般为0.5~5份。

试验证明，催化剂二丁基二月桂酸锡对铜有腐蚀作用，采用氧化二丁基锡 $[(C_4H_9)_2SnO]$ 或氧化二辛基锡 $[(C_8H_{17})_2SnO]$ 与正硅酸乙酯 $[Si(OC_2H_5)_4]$ 的回流产物作硫化体系（按氧化二丁基锡或氧化二辛基锡与正硅酸乙酯为1:1.5（重量）的比例混合，在140~150℃下回流至完全溶解，用所得溶液作硫化体系），硫化胶与铜接触存放1年未发现腐蚀。应当指出，氧化二辛基锡的毒性非常小。表9-37为二种不同硫化类型室温硫化硅橡胶的比较。

表9-37 二种不同硫化类型室温硫化硅橡胶的比较

类 型 性 能	单组分乙酰氧基硫化		双组分硅醇缩合	
	相对湿度80% 室温硫化8天	室温下4小时	延 燃 性	对水解稳定性 (抗硫化返原性)
硫 化 条 件	相对湿度80% 室温硫化8天	室温下4小时	差	差
副 产 物	乙酸	乙醇	对水解稳定性 (抗硫化返原性)	尚可
线收缩率, %	0.6	0.6	高强度性能	突出
粘 着 性	优	刷底浆粘着尚可	热老化稳定性	优
断面厚制品硫化	不用	可用	耐 候 性	不可浇注
电 性 能	优	优	粘 度 范 围	可浇注

### (二) 补强填充剂、着色剂及其它助剂

室温硫化硅橡胶也必须加有白炭黑作为补强剂，否则强度比热硫化的更低。一切同热硫化型。

## 三、加 工

### (一) 单组分室温硫化硅橡胶

单组分室温硫化硅橡胶必须贮存在与水或空气隔绝的密闭容器内，一般在几个月内能够应用。应用时无需添加催化剂，只要将胶料从密闭容器内挤出接触空气即可，因此使用非常方便；可用模压、压出或其它方法进行短时间的加工，然后暴露于空气中经一定时间即由膏状物硫化而成为弹性体。

单组分室温硫化硅橡胶是一种胶粘剂。用于粘合时，不用表面处理剂，即对玻璃、陶瓷、金属、木材、塑料和硫化硅橡胶等具有良好的粘合性能。

因为此种橡胶是在室温下接触大气中的湿气从表面开始硫化，然后通过水分的扩散而向内逐渐硫化。太厚的制品其内部硫化需要很长的时间，所以对制品的厚度（或密封的深度）有一定的限制。厚度一般不宜超过10mm。如需要超过10mm时，可采取多次施工的方法。

空气的湿度对硫化速度起决定性的影响，湿度越高，硫化越快。当气候比较干燥，湿度很低时，可喷水以增加周围空气的水分含量，使之达到实际需要的硫化速度。

### (二) 双组分室温硫化硅橡胶

双组分室温硫化硅橡胶宜贮存在阴凉干燥之处，避免阳光直晒，贮存时间如超过4个

月，应进行检验，如性能不变，可继续使用。

### 1. 催化剂的加入

在液体或中等稠度的室温硫化硅橡胶胶料中加入催化剂，用手工搅拌使之分散，待混合均匀后，将胶料置于密闭容器中抽真空，在5~20mm汞柱下维持3~5分钟，以排除气泡。当使用稠厚级橡胶时，可采用炼胶机、捏和机或调浆机将催化剂混入胶料。催化剂可用称量法或容量法量取。由于催化剂一般用量较少（0.5~5份），所以应注意混合均匀。室温硫化型硅橡胶混入催化剂后即逐渐交联而固化，因此应根据需要量配制。如有剩余，可存放于低温处（如冰箱中），以延长使用时间。

### 2. 织物的涂覆

室温硫化型硅橡胶可用涂胶或压延的方法涂覆在各种织物上，不必用溶剂稀释制成胶浆。涂胶时可采用下列方法加入催化剂：

- (1) 在涂胶之前加入胶料中；
- (2) 加在涂胶织物的另一面（不涂胶面），让催化剂渗过布层使橡胶交联；
- (3) 在涂胶之前加在织物要涂胶的面上。

第一种方法限定操作时间必须在胶料适用期内，否则将固化而不能应用；后两种方法操作时间不受胶料适用期的限制。

### 3. 胶料的溶解

可用普通芳香族溶剂，如甲苯或二甲苯来溶解胶料，制备成室温硫化二甲基硅橡胶胶浆。这种胶浆可用普遍浸渍法浸涂到织物上。

### 4. 粘合

室温硫化型硅橡胶可制成胶粘剂，用来粘接各种材料。当用于各种硫化的硅橡胶（如甲基、乙烯基、氟硅橡胶等）及其与金属（如铝、铜、镍、钢、银等）或非金属（如玻璃、玻璃钢、聚乙烯、聚酯等）之间的粘合时，常用胶粘剂由甲、乙两组分配制而成。甲组分为含有适量补强填充剂、少量钛白粉和氧化铁的糊状室温硫化型硅橡胶，乙组分为硫化体系，由多种硫化剂（正硅酸乙酯、钛酸丁酯等）和催化剂（二丁基二月桂酸锡等）组成。使用前将两组分按9:1（重量）的比例充分混合均匀即成。该胶粘剂的活性期为40分钟（20℃，相对湿度为65%）。如欲延长活性期，可减少催化剂用量，但用量不得少于1份（1份时的活性期约为80分钟），否则粘合性变差。催化剂用量过多，会导致硫化胶耐热性能降低。

粘合工艺在常温下加压或不加压进行。被粘物表面应去除污垢，并用丙酮或甲苯等清洗；然后在金属或非金属表面先涂上一层表面处理剂（常用1号增粘剂的50%丙酮溶液），在室温下干燥1~2小时（具体时间应视当时的温度和湿度而定）后，即可涂胶粘剂进行粘合。采用表面处理剂处理的表面，在一个星期内涂胶时不影响粘合效果。

把混合均匀的胶粘剂，在处理过的金属或非金属表面上涂刷一层，厚度约0.2~0.3mm，然后在室温下停放10~30分钟，待略粘手时即可贴上硫化的硅橡胶。如为胶板则用辊子来回滚压，使其贴合紧密，并排除其中空气。在室温下停放3天后，即可获得足够的粘合强度。如在室温下停放1天后，再在80~90℃下加热1~2小时，可提高粘合件的耐高温性能。如条件许可，最好在加压下粘合，适宜的压力为0.1~0.2MPa（1~2kgf/cm<sup>2</sup>），以使粘合面充分接触，避免夹有空气，影响粘合的高温性能。如果在硅橡胶表面也涂刷胶粘剂，可减少粘合接头的缺陷。

在200℃以下上述胶粘剂粘合能耐长时间老化；在20℃以上时，胶粘剂部分解聚，粘合

力下降。这种胶粘剂曾用于氟硅橡胶与铝、硅橡胶海绵与阳极化铝的粘合；在用作硅橡胶电缆与铜接头之间的密封材料时，有良好的密封性能。

### 5. 硫化

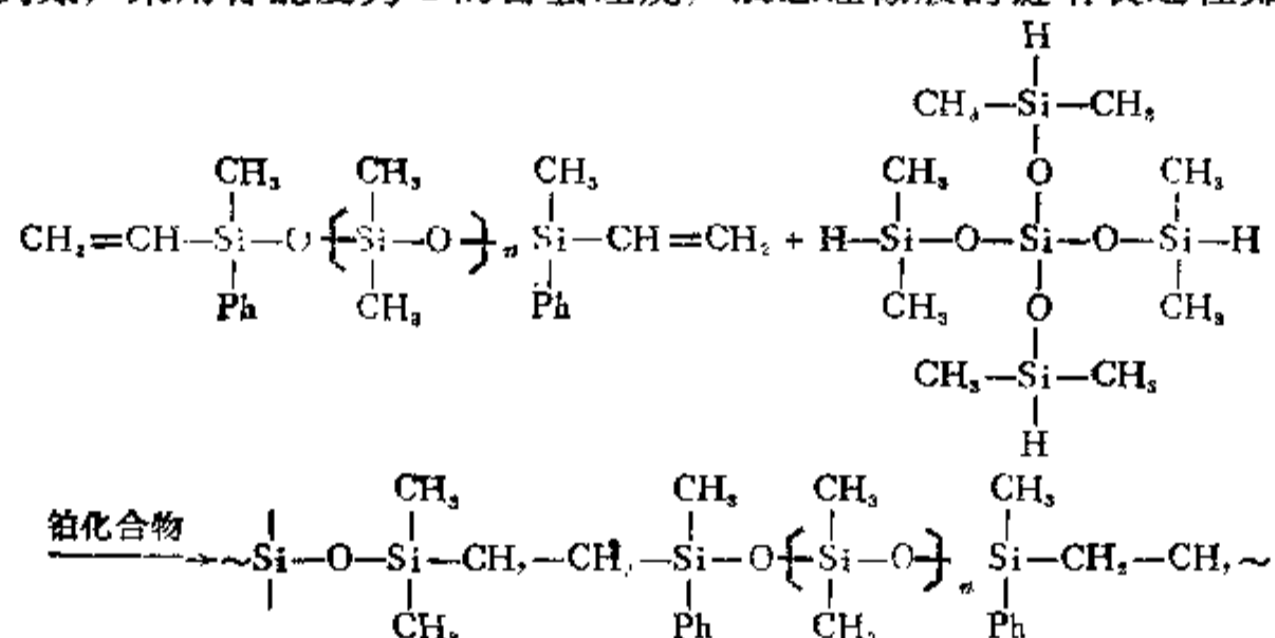
双组分室温硫化硅橡胶的硫化是靠加入液体催化剂来实现的。固化时间随硫化剂和催化剂的用量而变，从几十分钟到24小时；升温或降低温度，也可缩短或延长固化时间。

室温硫化型硅橡胶制品一般不需要在烘箱内进行二段硫化，但由于硫化过程中会产生微量挥发性物质（如乙醇），当厚制品硫化时，挥发性物质不易逸出，为此可采用多次硫化法，即每次浇注或填充10~15mm厚度，待失去流动性后，放置30分钟，再继续浇注或填充。若厚制品的使用温度高于150℃时，最好在室温硫化后再经100℃热处理，以驱除挥发性物质，提高制品的耐热性。

## 第四节 加成硫化型硅橡胶

### 一、简介

所谓加成硫化型硅橡胶是指官能度为2的含乙烯基端基的聚二甲基硅氧烷在铂化合物的催化作用下，与多官能度的含氢硅烷起加成反应，从而发生链增长和链交联的一种硅橡胶。由于加工等许多的原因，现在生胶一般为液态，聚合度为1000以上，所以通常称液态硅橡胶（LSR）。例如，采用官能度为4的含氢硅烷，液态硅橡胶的链增长过程如下式：



无疑地，这里既有链增长，也有链支化，所以，适当地选择含氢硅烷的官能度是重要的。这种反应又叫氢硅化反应。

### 二、特点

液态硅橡胶除制品保持了硅橡胶固有的许多典型的特性，如优越的电绝缘性、广泛的使用温度范围和恶劣环境下的长期耐候老化性等外，还有如下的特征和优点。

#### 1. 简便、清洁稳定

- (1) 液态硅橡胶不含溶剂和水分，故对环境无污染。
- (2) 胶料以两组分供应，均经过滤、排气处理。
- (3) 两组分混合料在正常室温下可以存放24小时以上，冷却放置甚至可达2天以上，不需要再行洁化。

#### 2. 工艺简化、快捷

- (1) 两组分胶料以1:1混合，配料工艺方便。

(2) 对于模压制品来讲,从配料到成品,原则上可以说是一步的,这就大大地简化了工艺。

(3) 硫化快速。例如,对于用多孔模制造的模压制品(每孔约用7g胶料),其硫化周期为20~30秒,约为普通橡胶(硫化周期4~10分钟)的1/12~1/20。

(4) 除非要求制品具有特低的耐压缩永久变形性者外,一般不需要后硫化。

(5) 收缩率较低,一般在千分之几之下。

(6) 制品着色工艺简便。

(7) 一般情况下成品无需修边。

### 3. 节能

据Dow Corning公司估计,由于工艺的简化和硫化的改变,能耗大约可以降低75%。

### 4. 降低成本

(1) 液态硅橡胶的加工生产一般只需1人进行。

(2) Dow Corning公司的计算,每件重约6g的模压制品,由于人力的节约,可降低成本42%,还不包括上述的能耗降低和生产空间的减少这两个因素在内。

### 5. 固定投资降低

无论对于模压制品或是压出制品,轻型机械可以代替重型机械,厂房车间面积也可大大减少。

## 三、牌号和性能

各国液态硅橡胶的品种、牌号和性能列于表9-38~表9-42。

表9-38 美国Dow Corning公司液态硅橡胶的牌号和性能

号	SilasticR LSR	SilasticR LSR	SilasticR LSR	SilasticR LSR	SilasticR LSR	SilasticR LSR
性能	590	591	595	596	598	599
颜色	灰 白	灰 白	半透明	灰 白	半透明	半透明
粘度, Pa·s	100	100	100	>800	>800	800
固体含量, %	100	100	100	100	100	100
经模压200°C×30s						
硬度(邵尔A)	36	50	40	65	65	50
拉伸强度, MPa	9.0	4.5	9.0	6.5	10.5	8.5
扯断伸长率, %	550	275	575	500	725	450
撕裂强度, kN/m	20	15	40	36	45	38
100%定伸应力, MPa	1.0	2.3	1.0	3.1	2.5	2.0
压缩永久变形, %	70	50	60	50	60	65
相对密度(25°C)	1.22	1.5	1.12	1.35	1.16	1.13
200°C×4h后硫化						
硬度(邵尔A)	40	55	45	70	70	55
拉伸强度, MPa	7.5	6.5	9.5	6.5	9.5	8.0
扯断伸长率, %	325	200	475	325	550	300
撕裂强度, kN/m	17	13	35	26	55	25
压缩永久变形, %	15	10	15	20	25	25
热老化200°C×10d						
硬度(邵尔A)	45	60	50	75	75	60
拉伸强度, MPa	6.1	5.5	7.0	7.2	8.0	7.1
伸长率, %	200	125	350	125	225	275

表9-39 Silastic的电性能

电性能		牌 号	Q3-9590	Q3-9591
介电常数 (1MHz)	100Hz		3.137	3.410
	100kHz		3.150	3.387
	(在水中24h后)			
	100Hz		3.200	3.525
介电损耗角正切 tg $\delta$	100kHz		3.200	3.495
	100Hz		0.00284	0.01283
	100kHz		0.00087	0.00337
	(在水中24h后)			
	100Hz		0.00313	0.01389
	100kHz		0.00128	0.00382
	体积电阻, $\Omega \cdot \text{cm}$		$2.01 \times 10^5$	$2.09 \times 10^{14}$
	(在水中浸泡24h后)			
		体积电阻, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1.61 \times 10^5$	$1.59 \times 10^{14}$

表9-40 美国General Electric公司液体硅橡胶的牌号和性能

牌 号	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM
性 能	1450	2300	2400	2500	2500	2700
颜色						
A组分	红色	黄白	透明	黄白	黄白	黄白
B组分	红色	黄白	透明	黄白	黄白	黄白
粘度, Pa·s	50	10	10	10	10	10
经200°C×4h硫化后性能						
硬度(邵尔A)	45	36	45	50	62	72
拉伸强度, MPa	5.9	5.4	6.2	6.2	6.8	6.6
伸长率, %	450	300	300	500	330	220
压缩变形(177°C×22h), %	20	50	30	30	26	26
收缩率(200°C×4h), %	5.3	—	—	3.8	3.9	—

表9-41 日本东芝液态硅橡胶的牌号和性能

牌 号	TSE	TSE	TSE	牌 号	TSE	TSE	TSE
性 能	3451	3454	3450	性 能	3451	3454	3450
粘度, Pa·s	98.0	130.0	100	拉伸强度, MPa	5.1	5.1	4.5
硫化后				伸长率, %	400	400	280
外观	白色	半透明	透明	撕裂强度 kN/m	13	11	10
相对密度(25°C)	1.13	1.08	1.02	线收缩率(25°C×72h)	0.1以下	0.1以下	0.1以下
硬度(JIS A)	37	40	45				

表9-42 联邦德国液态硅橡胶的牌号和性能

性 能	牌 号	VPR3003/70A,B	新 发 展 产 品	在150°C ASTM 2号油中 浸21天后(原硬度为75)
硬度(邵尔A)		70	78	72
拉伸强度, MPa		9	7.4	5.2
伸长率, %		400	130	120
抗撕强度, kN/m (ASTM D 6428)		24	16	—
回弹率, %		45		(重量增加为+5.5%)
压缩永久变形, %		15		(体积增加为+8%)

最近美国 General Electric 公司又发展了一种就地硫化 (Vulcanized In Place) 硅橡胶, 该种硅橡胶为单组分液态型, 在室温下贮存期可达 6 个月, 专门作为汽车工业静密封垫圈, 使用时直接通过计量器泵入垫圈法兰盖上, 法兰盖圈盖紧, 在 200°C 下硫化 30 分钟, 硅橡胶胶料即与法兰盖成一整体, 可大大地增加零件组装的方便, 垫圈的性能优越(见表9-43)。

表9-43 VIP-1443的性质

性 能	试验结果	性 能	试验结果
硬度(邵尔A)	43	拉伸强度变化率, %	-10
拉伸强度, MPa	4.1	伸长率变化率, %	-30
伸长率, %	300	在ASTM 1号油中经135°C × 168h	
撕裂强度, kN/m	13	硬度变化	-5
压缩永久变形, (125°C × 70h), %	25	体积增加, %	+5
剪切粘合强度, (金属钠与5mm厚硅橡胶 粘合, (kPa))	1370	在ASTM 3号油中经135°C × 168h	
175°C × 70h热老化		硬度变化	-15
硬度变化	+10	体积增加, %	+40

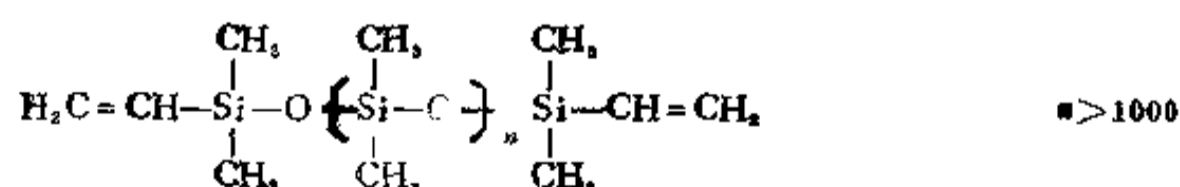
应该指出, 各种文献报道介绍的各厂的牌号和性能并不完全相同, 特别是性能常有变化。

#### 四、配合和加工

##### (一) 配合

液态硅橡胶的配合是非常简单的, 由生胶、填充剂、交联剂、催化剂、反应抑制剂以及必要的添加剂等组成, 现简述如下。

(1) 生胶 采用官能度为 2 (或 2 以上的) 的含乙烯基端基的聚硅氧烷, 聚合度为 1000 以上。结构式为



(2) 填充剂 主要是气相白炭黑, 并以三甲基封端的聚硅氧烷作表面处理剂(用 BET 法测得的比表面积约为 200m<sup>2</sup>/g)。表面处理剂过气相白炭黑的加入, 除用作补强外, 尤其可以增加粘度, 这种粘度的增强比较稳定, 较少受时间的影响而变化。

(8)交联剂 实际上是液态硅橡胶双组分中另一组分的主要成分,由氢端基官能度至少2以上的聚硅氧烷 $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—H} \\ | \end{array}$ 组成,它与乙烯基基团发生加成反应,形成交联结构,而使胶料固化。它的用量不能过多,否则制品的耐热性会降低。

(4)催化剂 为有机铂(Pt)的络合物,较新的发展是导入含乙烯基的低分子聚硅氧烷的配位化合物。它的用量是极少的。

(5)反应抑制剂 用于调整活性期,延长贮存稳定性。一般为炔类化合物,也有利用含胺、锡、磷等化合物的。

(6)其它的添加剂 如着色剂、脱模剂等。

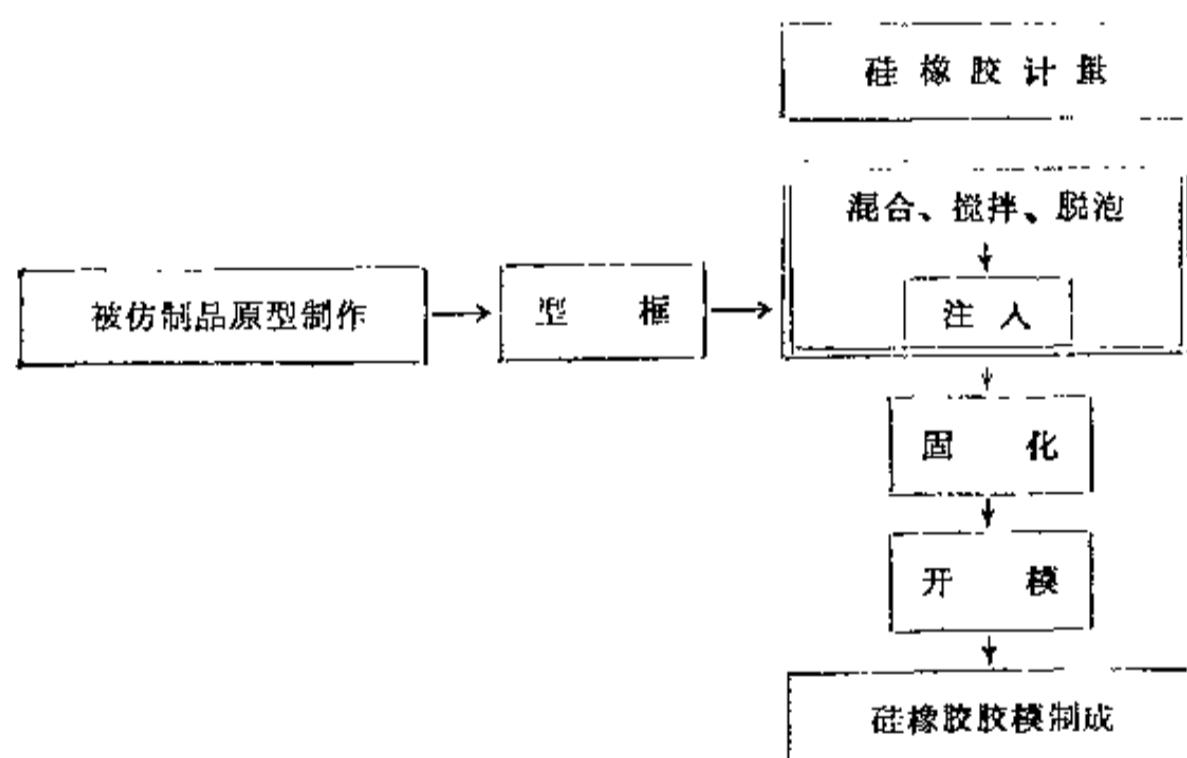
总的来讲,上述包括生胶在内的各种配合都是分成两个组分供应的,应用时两个组分混合,在一定的条件下硫化成型,这一点与缩合型硫化硅橡胶的制作相同。

由于原料的规格及变动,各种配合剂的加入,对制品性能以及加工的方便,尤其后者影响甚大;因此,各大厂均以配合料供应,使用者可以通过试验自行决定。

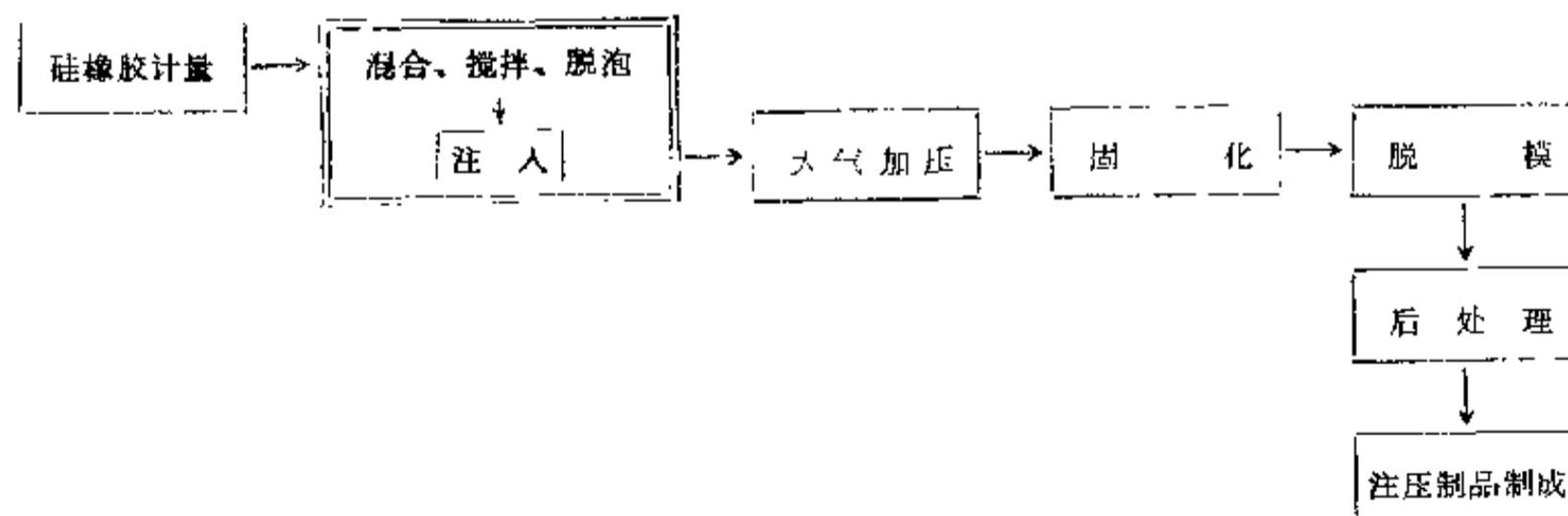
## (二)加工

前已述明,液态硅橡胶的主要特点是表现在加工方面,现从几个主要方面进行介绍。以制作硅橡胶胶模和注压制品为例给出总的流水作业示意图。

### a. 胶模制作加工流程图①



### b. 注压制品的制作①



①流程中的混合、搅拌、脱泡和注入均在真空中操作。

### 1. 计量配合

虽然在配合胶料中已经加入了适当的反应抑制剂，不妥当的贮放条件仍然会导致室温下部分硫化的可能，因此，一般情况都是把胶料分成两个配合组分 A 和 B。A 含有催化剂，B 含有交联剂，以 1:1 计量配合。

这里重要的一环是泵的设计和采用。由于生胶的配合胶料的粘度较大，一般为 1000 Pa·s 左右，要使两个组分能很好地从各自的盛器中流向混合器进行混合，然后再压送到注射模压机中，必须采用一种高压泵送入计量体系，而不允许空气进入。这里介绍几点注意事项以减少可能发生的故障。

(1) 原料为两组分，但必须另加一液体着色体，并使三者成为一均匀物质，颜色是某一制品胶料的特定标志，以免计量配合中可能发生的错误，因为，这些操作全是自动化的。

(2) 输送原料的泵压要求很高，组分 A 和组分 B 的出口压力将高达 20.0 MPa 左右，因此，普通低粘度高聚物使用的泵是不合适的，连同配件都必须特别设计，否则，送料时将出现 A 与 B 的配比不当。

(3) 当变换容器时，必须排除输送系统中的空气。

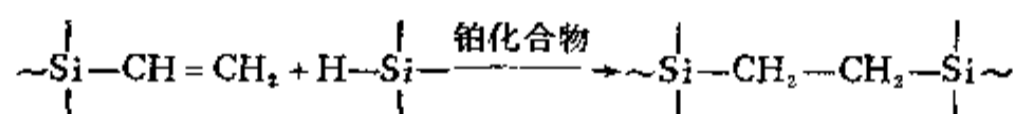
(4) 经常地观察压力表。A、B 和流体着色剂和各自压力表必须是在同样情况下运转，如有任何疑问，应立即关闭所有进入混合器的管道。

(5) 计量器是以容积计算的，在审核根据重量的配合时，应考虑相对密度的因素。

计量配合体系全部是自动化的，现在已有适用于 20L 和 200L 容器的配套设备供应，包括极限开关、压力表、安全系统及溶剂冲洗等（操作时间过夜后，有时要以溶剂清洗，以免设备污染下一批胶料）。

### 2. 硫化

液态硅橡胶的硫化反应是属于加成型的，如下式



一部分在链侧的乙烯基则可能发生与乙烯基硅橡胶类似的交联反应。

液态硅橡胶能在高温下以很快的速度进行硫化，而又不致焦烧。以 10g 样品用孟山都流变仪测得的不同温度下的硫化时间见表 9-44。可以看出，液态硅橡胶硫化的最大特点，就是高温短时间。据 Dow Corning 公司的资料，一个 7g 重制件的多孔模，在连续作业中，整个进模、硫化及出模的时间仅需 20~30 秒，是一般橡胶的所谓快速硫化的 1/10~1/20。

表 9-44 一个典型的液态硅橡胶胶料的硫化时间

硫化温度, °C	硫化时间	硫化温度, °C	硫化时间
5	8 个月	150	50 秒
50	2 小时	177	20 秒
75	15 分钟	200	5 秒
110	110 秒		

Dow Corning 公司介绍，在一般的情况下，模压制品不需二段硫化，除非要求良好的耐压缩变形性能。但是，我们认为，根据表 9-38 所列示的 Dow Corning 公司 LSR 的牌号和性

能，二段硫化后，硬度普遍升高，其它的性能也有变动，尤其是压缩变形降低到只有二段硫化前的 $1/2 \sim 1/3$ ，最低的仅为 $1/5$ 左右。因此，对于大部分作为密封件使用的制品，后硫化还是需要的。所以，前面所提到最近 General Electric 公司新发展的所谓就地硫化密封衬垫（VIPG），虽然省去了二段硫化，却在 $200^{\circ}\text{C}$ 下硫化达30分钟，是表9-38所介绍的360倍。

我们知道，橡胶、树脂的制品在固化时，由于热传导，其反应是不均匀的。有些材料，包括聚氨酯、环氧树脂和不饱和聚酯等，具有很高的反应放热量（ $42 \sim 126 \text{ kJ/kg}$ ），因此，除非制品特别厚，在模压过程中，制品的中部达到最高温度并首先进行硫化（或固化）。所以，确定整个制品的硫化（固化）完全与否，只要考虑其表面的硫化（固化）状态。可是，橡胶模片的情况恰巧相反，它的硫化开始和完成是由外向内的，因为它的反应放热量仅为前者的 $1/6$ ，约为 $8.4 \sim 21 \text{ kJ/kg}$ 。这里，对于液态硅橡胶的硫化，一个最重要的问题是温度与胶凝点的关系。温度在胶凝点时，重均分子量（ $M_w$ ）变成无限大，即一个分子的大小已经达到模子的规格，而反应物失去流动性；温度超过胶凝点，更多的分子连接到这个无限分子量的网状结构上，因而模数（即定伸应力）逐渐增加。所以，当温度没有达到胶凝点时，LSR的粘度增加，这时必须掌握在某个粘度数据下完成材料填模的工作；而当温度超过胶凝点时，在逐渐增加着的某种合适的模数水平上，制件外部已经足够坚韧而可以脱模，进一步的硫化反应可以在脱模后的冷却过程中进行，或者根据需要安排二段烘箱硫化。LSR的典型硫态变动见图9-5。

以 Dow Corning 公司 LSR590 为例，曾经计算了对于一个15秒模压硫化循环期，各个不同厚度部件的必需温度如下表：

厚度	温度， $^{\circ}\text{C}$
1.6mm (1/16 in)	127
3.2mm (1/8 in)	140
6.4mm (1/4 in)	218

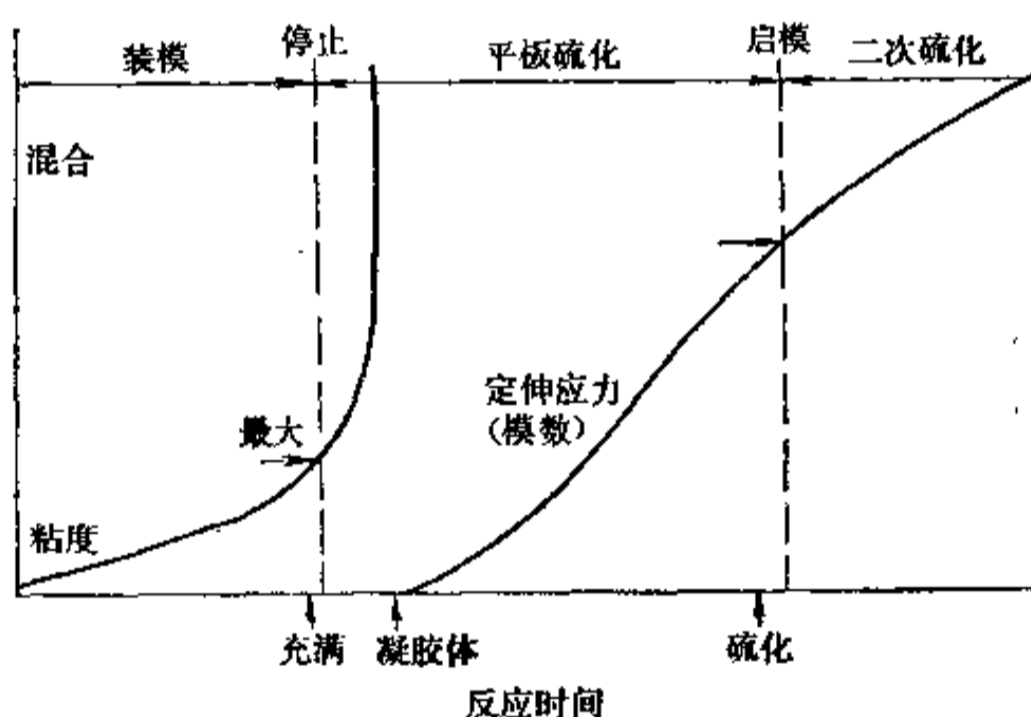


图9-5 在液态反应模压周期中的典型流变

### 3. 注射模压

液态硅橡胶的注射模压既不同于普通橡胶，也不同于塑料。与橡胶注压相比，在注压前液态硅橡胶不需要塑化，粘度低得多，而硫化极快。同塑料相比，液态硅橡胶的粘度和塑料的“熔融”粘度相近，但是，它是热固性的，而不是热塑性的。

多数液态硅橡胶的注压设备是塑料的改进型号，因此，这里将着重地介绍与塑料的比较。

(1) 液态硅橡胶也是在通常的位置上进入到注模体系的，但是，由于它是液态，易于向螺旋后部返流，必须在此处装有“O”型圈等密封件。

(2) 不象对塑料那样，螺旋不具备塑化的作用，它仅仅被用来把材料推送到前部，因此，要维持低的后压，以免螺旋不能适当地缩回。一些新发展的设备，使螺旋兼具混炼作用，这就对后压的要求又有所不同。

(3) 在原料进筒处，装一安全阀，如果发现通流，可以立即降低压力。

(4)注射压比塑料及橡胶都低得多,只有7~10MPa左右,所以要装有良好的控制低压部件。

至于同橡胶注压的不同,主要是LSR的设备较小,而消耗的能源也较低。

LSR的硫化收缩为2.5~3.5%,如控制得适当,可以不用剪边。

液态硅橡胶的主要应用,从工艺上看,是在注压、压出和涂覆方面。主要的压出制品是电线、电缆;涂覆制品是以各种材料为底衬的硅橡胶布或以纺织品补强的薄膜;注压则为各种模型制品。由于它的流动性好,强度高,更适宜制作模具和浇注仿古艺术品。因为硫化中没有交联剂等副产品逸出,生胶的纯度很高和生产过程中环境的洁净,液态硅橡胶尤其适合制造要求高的医用制品。

## 第五节 硅橡胶的再生

由于硅橡胶具有很多优异的性能,而且价格较高,因此废胶(废硫化边皮、废品)再生利用,对节约原材料,降低生产成本,具有重大的经济意义。

硅橡胶再生工艺过程包括:精选、切块、裂解、精制与配料。即首先将废胶进行清洗,去除垃圾和杂质,然后进行挑选和分类,切成小块,送往裂解。

裂解的方法很多,有机械轧炼裂解、直接蒸汽热裂解、干热裂解和化学裂解等。前两种较为常用和简便,现简介如下。

### (一)机械轧炼裂解

机械轧炼裂解可在普通开炼机上进行。即将切成小块的废胶放在炼胶机上轧炼,开始时辊距要大些,待胶料包辊后,将辊距减少。当轧得较细碎时,即可薄通,辊距越小越好。待逐渐形成连续带状后,就可下片存放。该法的缺点是采用气相白炭黑的废胶不易轧碎,轧炼时间长。为了缩短轧炼时间,提高轧炼再生效率和再生胶质量,可在轧炼过程中加入适当的沉淀法白炭黑(10%左右),使软硬不同的胶粒容易轧碎混合,缩短再生时间。

### (二)直接蒸汽热裂解

直接蒸汽热裂解是将废胶料小块放入压力为0.5MPa(5kgf/cm<sup>2</sup>)左右(温度150~160℃)的蒸汽硫化罐中处理3~4小时。如果废橡胶硬度较高时,可适当延长处理时间,但不宜过长,以免废橡胶过度降解,性能变差。经热处理的废橡胶再在炼胶机上充分轧碎,待包辊后,再薄通出片。在轧碎时一般可加入少量酒精(乙醇),使其增加机械摩擦,提高轧炼效率。若遇粘辊可加一些白炭黑或其它无机填料。该法制得的再生胶质量均匀,塑性大,缺点是加工处理时间长,存放后很难返炼。如果在胶料中加一点结构控制剂,如二苯基硅二醇或羟基硅油,则较易返炼。

一般再生胶的性能比生胶差,拉伸强度、伸长率、撕裂强度和抗压缩永久变形性能均较低,硬度较大。其拉伸强度一般为2.9~3.9MPa(30~40kgf/cm<sup>2</sup>),伸长率为100~150%。随填料用量增加,硬度增大,伸长率降低。当单用再生胶时,除加入补强剂白炭黑外,还可加入弱补强性填充剂(如二氧化钛或氧化锌50~100份),以降低成本,并应加入适量的硫化剂(比一般生胶增加1倍左右),以保持硫化胶具有一定的硬度。当生胶中掺用30~50%再生胶时,其硫化胶的物理机械性能变化不大(仅强力 and 伸长稍低),能耐250~300℃的高温老化。一般再生胶最高掺用量可达70~80%。再生胶可单独用于制造装板,不宜单独用作压出制品。若再生胶经过过滤(200目滤网)后与生胶并用,则可用来制造压出制品。

## 第六节 性 能

## 一、硅橡胶的特性

## (一)卓越的耐高、低温性

在所有橡胶中，硅橡胶具有最宽广的工作温度范围（ $-100\sim 350^{\circ}\text{C}$ ）。例如，经过适当配合的乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶，经  $250^{\circ}\text{C}$  数千小时或  $300^{\circ}\text{C}$  数百小时热空气老化后仍能保持弹性；低苯基硅橡胶硫化胶经  $350^{\circ}\text{C}$  数十小时热空气老化后仍能保持弹性，它的玻璃化温度为  $-140^{\circ}\text{C}$ ，其硫化胶在  $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$  的低温下仍具有弹性。硅橡胶用于火箭喷管内壁防热涂层时，能耐瞬时数千度的高温。但必须指出的是，硅橡胶耐高温密闭老化性能却很差，即在隔绝空气，特别是有水同时存在时，会引起硅橡胶机械强度的迅速下降，甚至裂解成低分子物。这一缺点可以通过添加特殊耐热稳定剂——铈的化合物，如  $\text{CeO}_2$  等或硼酸、含硼硅氧烷、少量炭黑（ $<1\%$ ）等，而获得改善。硅橡胶在高温下连续使用寿命见表9-45。

表9-45 硅橡胶的高温使用寿命

使用温度, $^{\circ}\text{C}$	寿命 (保持原来伸长率50%时)	使用温度, $^{\circ}\text{C}$	寿命 (保持原来伸长率50%时)
120	10~20年	260~315	7天~2个月
150	5~10年	315~370	6小时~7天
205	2~5年	370~427	10分钟~2小时
260	8个月~2年	427~482	2~10分钟

## (二)优异的耐臭氧老化、耐氧老化、耐光老化和耐候老化性能

硅橡胶硫化胶在自由状态下置于室外暴晒数年后，性能无显著变化。美国 Dow Corning 公司在佛罗里达和密歇根进行的室外暴晒试验数据见表9-46。硅橡胶与其它橡胶的耐臭氧老化性能的比较见表9-47。

表9-46 硅橡胶的耐候性

硅橡胶耐候性	室 温 暴 晒 时 间			
	1 年	2 年	5 年	10 年
硬度变化	+3~-6	+2~-6	+8~-9	+7
拉伸强度变化率, %	+8~-25	+4~-22	+22~-27	-31
伸长率变化率, %	0~-30	+4~-28	+14~-34	-55

试验方法: ASTM D518 Method A

表9-47 硅橡胶与其它橡胶耐臭氧老化性能比较

橡 胶 类 型	在常温和张力作用下 (150 ppm 臭氧中)	橡 胶 类 型	在常温和张力作用下 (150 ppm 臭氧中)
丁基橡胶	7 天	丙烯酸酯橡胶	1 小时
丁苯橡胶	立即破坏	氯磺化聚乙烯橡胶	超过 2 周
丁腈橡胶	1 小时	聚氨酯橡胶	8 小时
聚硫橡胶	8 小时	氟橡胶	超过 2 周
氯丁橡胶	24 小时	硅橡胶	数月

### (三)优良的电绝缘性能

硅橡胶硫化胶的电绝缘性能在受潮、频率变化或温度升高时的变化较小,燃烧后生成的二氧化硅仍为绝缘体,此外,硅橡胶分子结构中碳原子少,而且不用碳黑作填料,所以在电弧放电时不易发生焦烧(Fracking),因而在高压场合使用它十分可靠。它的耐电晕性和耐电弧性极为良好,耐电晕寿命是聚四氟乙烯的1000倍,耐电弧寿命是氟橡胶的20倍。

### (四)特殊的表面性能和生理惰性

硅橡胶的表面能比大多数有机材料低,因此,它具有低吸湿性,长期浸于水中其吸水率仅1%左右,物理机械性能不下降,防霉性能良好;此外,它的许多材料不粘,可起隔离作用。硅橡胶无味、无毒,对人体无不良影响,与机体组织反应轻微,具有优良生理惰性和生理老化性,这点将在硅橡胶的生物医学性能中予以介绍。

### (五)高透气性

硅橡胶和其它高分子材料相比,具有极为优越的透气性,室温下对氮气、氧气和空气的透过量比天然橡胶高30~40倍;此外,它还具有对气体渗透的选择性能,即对不同气体(例如氧气、氮气和二氧化碳等)的透过性差别较大,如对氧气的透过性是氮气的一倍左右,二氧化碳透过率为氧气的5倍左右。硅橡胶与其它材料的透气性比较见表9-48。硅橡胶薄膜对各种气体的渗透差别列于表9-49。

表9-48 硅橡胶与其它材料的透气性比较

材 料	透 气 量	
	透 空 气	透 二 氧 化 碳
高温硫化硅橡胶	1040	5920
室温硫化硅橡胶	5300	28700
天然橡胶	232.9	1310.5
玻 璃 纸	3.22	3.93
聚 乙 烯(相对密度0.901)	22.9	92

表9-49 二甲基硅橡胶薄膜的选择气透性

气 体	透 气 量	气 体	透 气 量
H <sub>2</sub>	55	CH <sub>4</sub>	80
He	30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2200
H <sub>2</sub> O	3000	CH <sub>3</sub> OH	1160
CO	30	丙酮	490
N <sub>2</sub>	25	苯	900
O <sub>2</sub>	50	甲苯	760
N <sub>2</sub> S	840	光气	1250
CO <sub>2</sub>	270	氟里昂	382
SO <sub>2</sub>	1250	NO	50
CS <sub>2</sub>	7500	CCl <sub>4</sub>	5835

注: 透气量单位为  $\frac{\text{ml(气体)}(\text{室温渗透}) \cdot \text{cm(厚度)}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \times 10^{-9}$ 。

## (六)特种硅橡胶的耐油、耐辐射、耐燃烧等性能

(1)耐油性 氟硅橡胶具有优良的耐油、耐溶剂性能,它对脂肪族、芳香族和氯化烃类溶剂、石油基的各种燃料油、润滑油、液压油等在常温 and 高温下的稳定性都很好。一般硅橡胶对于低浓度的酸、碱有一定的抗耐性,对于乙醇、丙酮等介质也有很好的抗耐性。

(2)耐辐射 苯撑或苯醚撑具有优良的耐高温辐射,当辐射剂量达到  $2.58 \times 10^5 \text{C/kg}$  ( $10^6 \text{R}$ ) 时仍具有弹性。

(3)阻燃性 使用阻燃剂可制得耐燃硅橡胶。

## 二、硅橡胶的物理机械性能

### (一)热硫化型硅橡胶的物理机械性能

#### 1.通用型

硅橡胶在室温下的物理机械性能比其它橡胶低(但在  $150^\circ\text{C}$  以上的高温下,其物理机械性能优于其它橡胶),一般硅橡胶除弹性较好外,拉伸强度、伸长率、撕裂性能都很差。随着配合技术的发展,高性能补强剂(高比表面积,微粒子细分散白炭黑以及以化学物质对其表面进行的各种改性处理)的应用,已能制得高强度、高抗撕性能的硅橡胶胶料。乙烯基硅橡胶的常态物理机械性能见表9-50。

表9-50 乙烯基硅橡胶常态下物理机械性能

性 能	热 硫 化 型	
	通 用 型	高 强 度 型
拉伸强度, MPa	4.9~7.8	11.8~13.7
伸长率, %	200~400	400~800
硬度(邵尔A)	40~60	40~60
撕裂强度, kN/m	10~15	30~40
热空气老化后 ( $250^\circ\text{C} \times 200\text{h}$ )		
拉伸强度, MPa	3.9~6.9	7.3~9.7
伸长率, %	200~300	200~300
脆性温度, $^\circ\text{C}$	-70	-70
压缩耐寒系数(压缩率20%, $-55^\circ\text{C}$ 时), %	0.65~0.75	0.65~0.75
压缩永久变形(压缩率30%), %		
$150^\circ\text{C} \times 24\text{h}$	15~20	30~50
$200^\circ\text{C} \times 24\text{h}$	30~40	40~60
击穿电压, MV/m	20~25	
介电常数(在1MHz下)	3~4	
介质损耗角正切(在1MHz下)	$(3\sim4) \times 10^{-3}$	
体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$	
耐臭氧老化 (浓度为 $2.2 \times 10^{-4}$ 体积分臭氧中,拉伸20%, 经72小时后)	物理机械性能无显著变化	

#### 2.特种用途硅橡胶

以乙烯基硅橡胶为基础胶,具有专用性强的各种特性硅橡胶胶料。

(1)耐油、耐介质硅橡胶 氟硅橡胶的耐油、耐介质性能见表9-51。

表9-51 乙烯基硅橡胶和氟硅橡胶的耐油、耐介质试验

试验介质和实验条件	体 积 膨 胀, %		试验介质和实验条件	体 积 膨 胀, %	
	乙烯基硅橡胶	氟硅橡胶		乙烯基硅橡胶	氟硅橡胶
甲苯(常温×200h)	170.1	24.4	航空煤油(150°C×24h)	182.0	9.1
丙酮(常温×200h)	20.3	163.1	10号液压油(150°C×24h)	129.8	5.3
酒精(常温×200h)	6.2	4.8	8号滑油(150°C×24h)	69.3	3.1

(2)耐辐射硅橡胶 乙烯基硅橡胶和苯基硅橡胶耐辐射性能见表9-52。

表9-52 乙烯基硅橡胶和高苯基硅橡胶的耐辐射性能

照射剂量, C/kg	乙烯基硅橡胶		高苯基硅橡胶		照射剂量, C/kg	乙烯基硅橡胶		高苯基硅橡胶	
	拉伸强度 MPa	伸长率 %	拉伸强度 MPa	伸长率 %		拉伸强度 MPa	伸长率 %	拉伸强度 MPa	伸长率 %
未照射	8.4	200	8.4	600	$12.9 \times 10^3$	6.3	50	6.3	225
$12.9 \times 10^3$	7.0	130	7.7	450	$12.9 \times 10^4$	4.2	20	6.0	75

以国产苯撑硅橡胶(苯撑:苯基:甲基=60:30:10,乙烯基含量为0.6mol%)为例,将其耐辐射性能列于表9-53。

表9-53 苯撑硅橡胶耐辐射性能

性 能	试验条件				性 能	试验条件			
	辐 照 前	经2.58 × 10 <sup>5</sup> C/kg 辐照后	经2.58 × 10 <sup>5</sup> C/kg 中子10 <sup>5</sup> nvt, 温度 120°C后	250°C × 24h 热空气		辐 照 前	经2.58 × 10 <sup>5</sup> C/kg 辐照后	经2.58 × 10 <sup>5</sup> C/kg 中子10 <sup>5</sup> nvt, 温度 120°C后	250°C × 24h 热空气
拉伸强度, MPa	9.2	4.2	有弹性,	8.9	脆性温度, °C	-25	—	有弹性,	—
伸长率, %	313	20	能弯曲	303	压缩永久变形(压缩率 30%), % 在200°C × 24h热空 气下	31.3	—	能弯曲	—
硬度(邵尔A)	54	84	180°	55					
撕裂强度, kN/m	14	—		—					

(3)耐燃硅橡胶 其耐烧蚀性能见表9-54。

表9-54 硅橡胶耐烧蚀性能

测 试 项 目	试 验 结 果	测 试 项 目	试 验 结 果
拉伸强度, MPa	>30	硬度(邵尔A)	55~70
伸长率, %	>180	压缩永久变形, % (压缩率30%, 经200°C×24h后)	≤40
硬度(邵尔A)	55~65		
经200°C×72h后		烧蚀试验	
拉伸强度, MPa	>30	线烧蚀率(氧-乙炔火焰3000°C ×70s时) mm/s	<0.05
伸长率, %	>160	试样背面温度, °C	<100

(4) 导电性硅橡胶 其性能指标见表9-55。

表9-55 导电硅橡胶的性能

性 能	指 标	性 能	指 标
拉伸强度, MPa	5~7	压缩永久变形, (150°C × 22h), %	20~30
伸长率, %	>180	线收缩率, %	4.7
硬度(邵尔 A)	40~70	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	2.0~100
撕裂强度, kN/m	10~20		

(5) 热收缩硅橡胶 其性能指标见表9-56。

表9-56 热收缩硅橡胶的性能

性 能	指 标
试样热收缩率, %	35~50
拉伸强度, MPa	>70
伸长率, %	>300
硬度(邵尔 A)	45~65
撕裂强度, kN/m	10~20

(6) 低压缩永久变形硅橡胶 其性能见表9-57。

表9-57 低压缩永久变形硅橡胶的性能

硬度(邵尔A)	拉 伸 强 度 MPa	伸 长 率, %	撕 裂 强 度 kN/m	压缩永久变形, %	
				140°C × 22h	249°C × 22h
50	6.2	240	7.8	8	92
60	4.8	150	5.4	7	35
75	5.8	110	8.9	9	35
80	5.8	90	8.9	12	40

(7) 不需二段硫化硅橡胶 其性能见表9-58。

表9-58 不需二段硫化硅橡胶的性能

胶 料 牌 号	拉伸强度, MPa	伸 长 率, %	撕裂强度 kN/m	压缩永久变形 %
Silastic 740 系列 (美国Dow Corning公司)	6.1~6.8	140~250	11~14	15
K-1360 系列 (美国Union Carbide公司)	5.1~5.9	100~200	7~11	26~35

(8) 导热性硅橡胶 其性能见表9-59。

表9-59 导热硅橡胶的性能

拉伸强度 MPa	伸长率 %	硬 度 (邵尔 A)	导 热 系 数 $W/(m \cdot ^\circ C)$ ( $cal/(^\circ C \cdot cm \cdot s)$ )	体 积 电 阻 $\Omega \cdot cm$	击穿电压 MV/m	自熄时间 s
5.3	70	80	1.2 ( $2.8 \times 10^{-8}$ )	$3 \times 10^{14}$	27.4	0

(9) 硅橡胶和三元乙丙橡胶并用胶 其性能见表9-60。

表9-60 硅橡胶和三元乙丙橡胶并用胶料性能

项 目	试 样	SEP-171 硫 黄 硫 化	SEP-171 过 氧 化 物 硫 化	SEP-172 过 氧 化 物 硫 化
初期值〔试样硫化条件：160℃×20min(挤压)+150℃×2h(无模)〕				
拉伸强度，MPa		9.3	9.3	13.2
伸长率，%		560	670	690
硬度(邵尔 A)		66	63	68
压缩永久变形(100℃×22h)，%		82	62	58
热老化特性(180℃×10d)				
拉伸强度保持率，%		46	49	49
伸长率保持率，%		35	30	29
硬度变化		+11	+13	+13
蒸气硫化特性〔硫化条件：160℃×20min(蒸汽)+150℃×2h(无模)〕				
拉伸强度，MPa		9.2	7.8	10.9
伸长率，%		580	650	75
硬度(邵尔 A)		64	63	65

## (二) 室温硫化型硅橡胶的物理机械性能

室温硫化硅橡胶具备硅橡胶所固有的耐高低温、耐候、防潮、电绝缘等性能, 但物理机械强度不及高温硫化和加成型硅橡胶, 它们的性能范围见表9-61。单组分室温硫化硅橡胶对

表9-61 室温硫化硅橡胶的物理机械性能规范

性 能	胶料类型	单 组 分		双 组 分	
		一 般 型	高 强 度 型	一 般 型	高 强 度 型
拉伸强度, MPa		1.5~2.5	2.5~6.0	3~5	3~5
伸长率, %		300~450	350~600	100~150	300~400
撕裂强度, kN/m		<10	10~20	<10	10~20
硬度(邵尔 A)		20~30	—	40~60	30~45
体积电阻系数, $\Omega \cdot cm$		$1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$			
击穿电压, MV/m		20~30			
导热系数, $W/(m \cdot ^\circ C)$ ( $cal/(^\circ C \cdot cm \cdot s)$ )		0.10( $2.5 \times 10^{-8}$ )			

多种材料有极佳的粘接力, 日本东芝的单组分室温硫化硅橡胶与玻璃粘接时, 不需表面处理剂就有良好的粘结寿命, 表9-62列示了这一耐久性试验结果。

表9-62 单组分室温硫化硅橡胶(脱醇型)  
与玻璃粘接耐久性试验(无底涂)

老化条件	剪切粘接力MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	粘接层破坏率, %
试验前	1.21(12.3)	100
常温下浸泡于水中 120天	1.16(11.8)	100
50°C下浸泡于水中 14天	0.84(8.6)	90
耐候性试验器照射 500 小时	1.14(11.6)	100
90°C加热 7 天	1.26(12.8)	100

美国 Dow Corning 公司和 General Electric 公司以及日本信越化学工业公司部分室温硫化硅橡胶产品牌号的物理机械性能列于下表9-63~表9-65。

表9-63 美国Dow Corning公司密封粘接材料的物理机械性能

性能	Silastic RTV 密封剂				RTV 密封剂	
	730	732	734	738	DC 3145	DC 96-081
拉伸强度, MPa	2.1	1.7	1.7	1.8	4.8	4.5
伸长率, %	175	400	360	400	675	160
硬度(邵尔 A)	35	30	30	25	33	64
撕裂强度, kN/m	5.3	4.9	3.3	—	21.6	7.0
脆点, °C	-63	-73	-73	—	-65	-65
击穿电压, MV/m	—	21.6	17.7	19.7	23.6	17.7
体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$	—	$1.5 \times 10^{15}$	$1.7 \times 10^{15}$	$3.6 \times 10^{15}$	$5.0 \times 10^{14}$	$6.0 \times 10^{14}$
介质损耗角正切(100kHz)	—	0.015	0.0006	0.00068	0.0028	0.002

表9-64 美国General Electric公司单组分室温  
硫化硅橡胶密封剂/胶粘剂物理机械性能

产品型号	颜色	相对密度	硬度 (邵尔 A)	拉伸强度 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率 %	撕裂强度 kN/m(kgf/cm)	耐热性	
							持续工作温度 °C	短期工作温度 °C
RTV102	白色	1.07	30	2.4(25)	400	7.8(8.0)	205	260
RTV112	白色	1.07	25	2.4(25)	350	5.3(5.4)	205	260
RTV159	红色	1.12	28	5.5(56)	800	22.6(23.0)	260	315
RTV106	红色	1.07	33	2.4(25)	400	8.8(9.0)	260	315
RTV161	白色	1.05	28	2.3(24)	440	8.8(9.0)	250	260
RTV133	黑色	1.23	40	2.4(25)	280	6.2(6.3)	205	260

表9-65 日本信越化学工业公司密封剂的种类和性能

性 能	类 别	单组分高模量		双组分低模量			单组分低模量
		脱乙酸型	脱酞型	非流挂型	流挂型	腻子型	Sealant
		KE-42	KE-45	Sealant70	Sealant701	Sealant79	80
相对密度		1.05	1.05	1.3	1.3	1.3	1.5
适用期, h		—	—	4	4	4	—
指压固化时间		15min	15min	12h	12h	12h	2h
50%模量, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		0.34(3.5)	0.34(3.5)	0.17(1.7)	0.17(1.7)	0.01(0.1)	0.18(1.8)
拉伸强度, MPa		2.0	2.0	0.7	0.7	0.01	0.5
伸长率, %		400	350	1000	900	1200	800
硬度(邵尔 A)		30	15	15	15	—	15

### 三、生物医学性能

硅橡胶分子结构的特性使它具有优良的生物医学性能, 大量动物试验和人体成功应用的事实足以证明这一点。硅橡胶作为生物医学材料必备的安全性有如下几点。

#### 1. 化学稳定性

硅橡胶具有的疏水、耐热、耐候老化等性能, 在弱酸弱碱和多种介质中(例如生理盐水、甲醛等)性能改变小, 可承受多次高温、高压消毒(高温消毒是保证微生物死亡最受肯定的方法之一, 为医学界广泛采用)而不影响性能。表9-66为一般强度型硅橡胶经多次高温消毒后的物理机械性能。

表9-66 硅橡胶耐高压蒸汽性能

性 能	拉伸强度, MPa	伸 长 率, %	硬度(邵尔 A)	撕裂强度, kN/m
消毒次数				
消毒前	9.3	440	60	17.6
经受5次消毒后	8.6	390	60	17.7
经受10次消毒后	8.6	380	60	17.4
经受15次消毒后	8.2	364	60	19.4
经受20次消毒后	8.9	380	60	20.4

注: 每次消毒条件 0.12MPa (直接蒸汽) × 1h。

#### 2. 耐生物老化性

硅橡胶长期置于机体组织内受体液、血液、酶等作用, 不发生因降解或结构化而导致其物理机械性能明显的改变, 较少地受机体新陈代谢的影响(见表9-67); 此外, 由于橡胶内的组分迁移到生物环境中去, 而使机体发生变态的可能性较小, 可见硅橡胶所具备的生理惰性和耐生物老化性, 比较能经受机体内生物环境的考验, 较长期稳定地留置于体内。

虽然如此, 硅橡胶长期埋藏体内毕竟还是要产生一些变化, 一些资料报道了这方面的试验情况, 认为硅橡胶在体内会吸附一定浓度的磷脂、脂肪酸酯和蛋白质, 吸附量与它们在硅橡胶中的溶解参数有关, 这些物质的吸附, 对硅橡胶的破坏作用不同; 基本的观点认为, 变化主要发生在大分子侧链, 没有涉及到聚合物的交联点, 而且硫化网络结构没有变化。例

如,国外对两只用过的硅橡胶手指关节(一只已损坏,另一只完好)以 $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液抽提,将此抽提液与一只未用过的关节的抽提液进行对比,分析结果,用过的关节含有6.35~8.89%的甘油三脂和胆固醇。对损坏的关节进一步分析,认为损坏是由于硅橡胶承受的应力集中和化学吸附所致。又如,用硅橡胶制造的球型心脏瓣膜,置放体内四年后,它的拉伸强度下降了47%,伸长率下降了52%(在微型试验机上测试)。

硅橡胶置入体内后,由于钙盐在它表面的沉积,它的光洁度、色泽会有所改变,但未发现任何真菌、细菌或其它微生物的侵蚀或破坏。

表9-67 各种材料埋藏人体内前后性能的变化

材料名称		拉伸强度 MPa	伸长率, %	材料名称		拉伸强度 MPa	伸长率, %
聚乙烯	埋藏前	17.6	780	聚酯	埋藏17个月后	126.5	100
	埋藏17个月后	12.2	420		埋藏前	73.6	550
聚四氟乙烯	埋藏前	20.2	320	尼龙	埋藏17个月后	35.7	140
	埋藏17个月后	25.4	250		埋藏前	6.57	800
聚酯	埋藏前	125.5	100	硅橡胶	埋藏17个月后	6.37	890

### 3. 与机体组织相容性

在各种医用高分子材料中,以硅橡胶和聚四氟乙烯对周围的组织反应最小,不引起炎症和过敏反应,细胞增殖率高。但不可忽略,硅橡胶的纯度、助剂的毒性及硫化胶中游离单体、残余交联剂等,在一定程度上影响组织反应大小,而胶料配方内容、生产环境和质量控制又是这些问题的综合因素。国产加成型硅橡胶LS-4100经动物体内埋藏试验,最长达三年零三个月,在7周后,仅见均匀面薄的纤维组织包膜,组织反应完全消失,无排异现象。

### 4. 与血液相容性

所谓与血液相容性最重要的是指材料的抗凝血性,包括不破坏红细胞,即不产生溶血作用,不改变血液中的蛋白,特别是脂蛋白,不破坏血小板;所以与血液相容性的含意是极其广泛的,其影响因素也是错综复杂的。至今,在血液环境中还没有发现那一种高分子材料是与血液完全相容的,硅橡胶有较好的抗凝血性和低溶血率,表9-68列示了它与几种主要高分子材料凝血时间和溶血试验的结果。

表9-68 硅橡胶与其它材料的凝血时间和溶血试验

材料名称	凝血时间, min	溶血指数, (mg% 血红蛋白)	材料名称	凝血时间, min	溶血指数, (mg% 血红蛋白)
硅橡胶	20	5	乙丙橡胶	13	14
聚苯乙烯	12	16	丁苯橡胶	12	15
聚乙烯	1	25	氟硅橡胶	8	14
聚丙烯	12	14	天然橡胶	8	13
聚四氟乙烯	10	27	玻璃纸	3.5	3

### 5. 致癌可能性少

关于高分子材料,包括硅橡胶的致癌问题有不少互相矛盾的报道。通过一系列的埋藏试验,有人认为,材料的物理形态对于肿瘤的生成是关键的因素(薄片>海绵>纤维>粉末);

也有人认为,材料的化学结构,包括交联度、残余交联剂等,无疑地也会影响植入物致癌的主要因素,但总的看来,在高分子材料中,硅橡胶被认为是对生物环境比较稳定的一种材料。

为保证硅橡胶作为生物材料的安全可靠性,国外对它的生物学评价项目和方法作了不少研究,并制订了一些标准,如1962年美国 ASTM 成立了外科植入材料 F-4委员会,由美国、英国、法国、联邦德国和澳大利亚组织了外科材料国际标准委员会 ISO/TC 150,专门公布了七种高分子材料的医用级标准,其中包括硅橡胶;美国 Food and Drug Administration,简称 FDA (食品与药物管理局) 对食品及药物中使用的硅橡胶也有一些规定;此外,美国 Dow Corning 公司和日本医用塑料协会也制订了医用硅橡胶及混炼胶的重金属含量及生物相容性试验项目和控制指标。国内根据这些机构的试验方法,首先制订了用于制备与体表接触、短期与组织和血液接触的各种医用制品的高温硫化甲基乙烯基硅橡胶的化学、物理和生物学检测项目的标准(草案)。对材料的生物学评价方法的研究工作,在国内仅仅是开始。至于体内长期埋植的医用硅橡胶标准,如生物检测项目中的致畸、致癌、致突变试验等,尚未研究制订。现将国内暂行试验项目和控制指标列于表9-69~表9-71。

表9-69 硅橡胶硫化胶溶出物试验指标

项 目 名 称	技 术 要 求	项 目 名 称	技 术 要 求
外 观	无色透明	铵离子(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), %	<0.00025
pH变化量	<1.5	KMnO <sub>4</sub> 消耗量, mg/L	<20
挥发残留物, mg/L	<50	紫外吸收光谱(220nm)	<0.3
氯离子(Cl <sup>-</sup> ), %	<0.00025	重金属, %	<0.0001

表9-70 硅橡胶硫化胶中六种元素含量的要求

项 目 名 称	技术要求, ppm	项 目 名 称	技术要求, ppm
铅(Pb)	≤5	铬(Cr)	≤10
镉(Cd)	≤5	铁(Fe)	≤30
砷(As)	≤5	重金属总含量	≤25

表9-71 硅橡胶硫化胶生物相容性试验项目和要求

项 目 名 称	要 求	项 目 名 称	要 求
细胞培养毒性试验	无细胞病变	过敏试验	阴 性
急性全身毒性试验	无 毒	短期肌内埋植试验	无组织损伤
皮下刺激试验	无 刺 激	溶血试验, %	<5
粘膜刺激试验	无 刺 激	血液相容性试验	
热原试验	无		

表9-69~表9-71中所列的数据只是作为指标的草案。

## 第七节 应 用

硅橡胶具有独特的综合性能,使它能成功地用于其它橡胶用之无效的场所,解决了许多技术问题,满足现代工业和日常生活的各种需要。硅橡胶与其它橡胶一样,可加工成各种型材、胶管、胶条、胶辊、胶布等制品;室温硫化硅橡胶可就地大面积施工,使用方便;此外,硅橡胶的生物相容性更是一种关键的特性,这些都是使它在各行各业获得广泛使用的原因。现按各工业部门的需要简要介绍它的应用概况。

### 1. 汽车工业

硅橡胶在汽车工业中的应用增长速度是很快的,其原因是随着汽车马力的加大,排气规定的严格,引擎旋转温度及各部件使用温度的上升,硅橡胶的使用,特别是具有各种特性的硅橡胶,能耐燃油、润滑油的侵蚀,提高汽车各部件的使用性,降低维修费用。应用的场合有:汽车点火线、火花塞保护罩、加热及散热器用软管、消声器衬里,蓄电池接头以及用氟硅橡胶制的加油泵、进油阀用于汽车汽化器代替了金属密封件。随着车辆电子电气化的发展,室温硫化硅橡胶广泛用于电子零件、电气装配件的灌封料、挡风玻璃、车体四周密封及反射镜等处的粘接密封剂。

### 2. 电子、电气工业

这是把硅橡胶作为绝缘材料使用最早,也是需求量较大的一个领域。应用的品种有:电视机阳极罩、高压保护罩、高压引出线、冰箱除霜器电线、功率或讯号传递用电线、电缆、自粘硅橡胶带用于大型电机定子线圈绝缘和电缆、电线的联接、集束。硅橡胶制造的绝缘子将代替陶瓷制品广泛用于输电线路,特别是超高压线路上。导电硅橡胶用于电子计算机、电话等仪器的电接点件及液晶显示触点件。阻燃和耐辐射硅橡胶制造的电线、电缆广泛用于原子能发电站。硅橡胶加热片、加热带用于控制多种精密仪表和输油管道的工作温度,在医疗上作理疗热敷器用的加热毯。室温硫化硅橡胶作为防水、防潮、防震用灌封料,例如海上仪器的防水涂层、电子零件的结点涂层、电线绝缘层的修补、胶带、胶布及胶板的粘结。

### 3. 宇航工业

硅橡胶是宇航工业中不可缺少的高性能材料,它能承受太空的超冷和返回大气层的灼热,增加飞机零件寿命,降低检修保养费用,减少意外事件。主要用于飞机机体孔穴密封件、电接头、密封开关、防尘和防水罩、垫圈垫片、喷气式引擎和液压装置的“O”型密封环、氧气面罩、调控膜片、热空气导管、电缆绝缘层和氧气系统减震控制垫、雷达天线减震器等。耐烧蚀硅橡胶适用于作火箭燃油阀门、动力源电缆和火箭发射井盖涂层,以免受火箭喷射流的烧蚀。室温硫化硅橡胶可作为机体气密性密封、窗框密封和防震、防潮灌封料。

### 4. 建筑业

随着高层建筑的增多,硅橡胶作为粘接密封剂的需用量正在急剧地上升,大大超过了其它类型的密封剂,其原因就在于它有良好的耐候性和施工性能,近年来,又开发了低模量高伸长型双组分密封剂,它用于接缝移动大的混凝土预制件和幕墙等大型构件。室温硫化硅橡胶还用于石棉水泥板连接处的密封、浴室砖缝、盥洗用具的密封、上、下拉动窗周围的连接,可防止风雨和灰尘引起结构损坏和产生不雅观的污迹。随着今后橡胶价格的下降,扩大了它在多种场合下的应用,如在公路接缝的应用中成功地取代了沥青和氯丁橡胶。高温硫化硅橡胶海绵条用作建筑物的门窗密封嵌条,其用量可观。

### 5. 家用电器

硅橡胶的耐热洗涤液性能已使其广泛用于洗碗机和洗衣机的泵用密封上。硅橡胶作为咖啡锅、电气油炸锅、蒸气熨斗等用具上的垫圈是非常适用的。立体声耳机耳部和头部的衬垫改用硅橡胶能排除外界杂音，且柔软舒适。

#### 6. 医疗上的应用

硅橡胶对机体反应小，性能稳定，血凝性低，能承受高温高压多次蒸煮，而且能加工成各种形状的制品，如薄膜、海绵、气囊，是目前医学上应用最广的一种材料。美国 Dow Corning 公司为适应医学需求，在 1953 年配制了第一种医用级硅橡胶；1959 年又成立“支援医学研究中心”，专门收集并提供有机硅在医学方面的研究报告，供医师参考；1962 年设立“医用制品部”，深入研究植入人体的有机硅制品。该公司分别向市场推出高温硫化硅橡胶 Silastic 370、372、373，它们的硫化胶硬度分别为 25、50、75（软、中、硬），以及双组分室温硫化硅橡胶 Silastic 382、S-5370、S-5392 软胶和单组分室温硫化硅橡胶 Medical Adhesive Type A、B；70 年代发展起来的医用级加成型硫化硅橡胶，以其卓越的生物相容性和生物稳定性而驰名于世，也是国内外一致公认的发展新品种。如美国 Dow Corning 公司继 70 年代的医用级加成型硫化硅橡胶 MDX-4-4210 之后，在 1981 年和 1982 年相继将 Q7-4840 医用级液态加成型硅橡胶（LSR）和 Q7-4700 系列医用高抗撕加成型硅橡胶（ETR）分别投入市场，它们的成功应用充分地显示了硅橡胶在医学科学发展中的重要作用及美好的发展前景。各种硅橡胶及其制品在医疗上应用概况简述如下。

（1）室温硫化硅橡胶 单组分室温硫化硅橡胶（脱酸型）作为医用胶粘剂，用于硅橡胶（硫化胶）之间的互相粘结，例如，由多种硅橡胶部件粘结组装成的具有机械排液功能的分流器（脑积水引流装置等）及各种气囊、管道制品的粘接成型（腹膜透析管等）。双组分室温硫化硅橡胶（脱醇型）作为各种人工脏器的制模材料。室温硫化硅橡胶海绵用作医疗的敷料（药布的作用），可吸收脓液，透气性好，加快痊愈的速度。

#### （2）硅橡胶在临床各科的应用

a. 整形外科 用硅橡胶制鼻梁、假耳、假胶、人工乳房、人工下腭骨，硅橡胶整形硬块和海绵以及注射型室温硫化硅橡胶用于体表畸形或缺损的整复。

b. 神经外科 脑积水引流阀门、人工硬脑膜、颅骨修补成型块。

c. 外科 输血管、静脉插管、导尿管、导尿管、腹膜透析管和人工肾用动静脉外瘘管、肠瘘内堵片、治疗胆结石症的双囊三腔 T 型管、腹水转流装置和伤口渗出液，血液引流吸吮装置。

d. 心脏外科 硅橡胶用来制造冠状动脉灌注插管、胸腔引流管、人工心肺机用泵管、心脏起搏器用封装材料。

e. 五官科 人工泪道、人工角膜、青光眼滤过性阀门、视网膜剥离用环扎带、中耳炎通气管及亲水性硅橡胶制造的无形眼镜。

f. 口腔科 假牙基托软衬垫和印模材料。

g. 妇产科 利用硅橡胶能渗透释放药物特性制成的阴道用长效避孕药环、长效避孕埋植管、胎头吸引器用吸头。

#### （3）人工脏器

人工脏器是指采用人工方法模拟人体各种脏器的功能，研制各种人工器官，目的是代替人体脏器的部分或全部机能，以治疗疾病和挽救人的生命。硅橡胶在人工脏器方面的主要应用有：人工心脏及心脏辅助装置，血液体外循环人工心肺机中的氧合器——人工肺，人工指

关节, 人工喉头, 人工肌腱等。

#### 7. 其它方面的应用

除了上述各种应用外, 硅橡胶在纺织、印刷、机械、塑料、化学、造纸及食品和化妆等领域的应用也明显增加。典型的产品是用硅橡胶制成的辊筒, 用作织物、塑料的热定型、压纹、压延和复印机的定影。硅橡胶薄膜制成的气调窗已用于贮存果品蔬菜。此外, 硅橡胶在纺织高温设备以及在碱、次氯酸钠和双氧水浓度较高的设备上作密封材料也取得良好的效益。综上所述, 可以预见, 在以能源、电子、新材料和生命科学为技术革新的先导和核心的80年代, 硅橡胶将以其可贵特性展示重要前景, 造福于人类。

#### 主要参考文献

- [1] Wilfred Lynch "Handbook of Silicone Rubber Fabrication", 1978.
- [2] Wagner, M.P., Rubber Chemistry and Technology, 49, 3, 703 (1976).
- [3] U.S. 3516946 (1970).
- [4] Macosko, C.W., and L.James, Lee, Rubber Chemistry and Technology, 58, 2, 436 (1985).
- [5] Cush, R.J., Plastics and Rubber International, 9, 3, 14 (1984).
- [6] Fraleigh, R.M. and Kehrner, G.P., Rubber world, 181, 5, 33 (1980).
- [7] Melvin R. Taub, Elastomerics, 117, 12, 13 (1985).
- [8] (日) 藤本哲夫, ポソマーダイゾエスト, 37, 10, 77 (1985).
- [9] Dow Corning Corporation Bulletin, "Silastic Medical Grade Elastomer MDX-4515, 4516," 1981.
- [10] Dow Corning Corporation, "Dow Corning High Performance Medical Grade Silicone Tubing" Bulletin 51-464A, June 1979.
- [11] (日) 伊藤邦雄, 工业材料, 8, 31 (1977).
- [12] 西北橡胶工业制品研究所, 橡胶参考资料, 2, 37, 1984 (内部发行)。
- [13] 西北橡胶工业制品研究所, 橡胶参考资料, 4, 4, 1984 (内部发行)。

## 第十章 氟 橡 胶

### 第一节 概 述

氟橡胶 (fluoro rubber) 是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的一种合成高分子弹性体。这种橡胶具有耐高温、耐油及耐多种化学药品侵蚀的特性,是现代航空、导弹、火箭、宇宙航行等尖端科学技术及其它工业方面不可缺少的材料。

我国从1958年开始发展了好几种氟橡胶,主要为聚烯烃类氟橡胶,例如23型、26型、246型以及亚硝基类氟橡胶,最近几年又发展了较新品种的四丙氟橡胶、全氟醚橡胶、氟化磷腈橡胶。这些氟橡胶品种都是先从航空、航天等国防军工配套需要出发,逐步推广应用到民用工业部门的,其需要量也随着国防事业和国民经济的发展而日益增长。

国际上,从1886年起开始对含氟有机化合物进行研究,在氟元素分离成功以后,Swents首先致力于含氟烯烃类化合物的合成,并取得成效,但是直到20世纪30年代晚期仍局限于致冷剂方面的应用。第二次世界大战期间,军事工业部门迫切需要一种兼有低温柔软性、耐油性,且适应温度范围为 $-65\sim 170^{\circ}\text{C}$ 的橡胶,以取代丁腈橡胶(但是后来的研究结果都是耐高温、耐油的橡胶,与最初的意图不完全吻合)。1948年美国Du Pont公司试制了第一种氟橡胶——聚-2-氟代-1,3-丁二烯及其与苯乙烯、丙烯腈等的共聚体,但由于性能并不比氯丁橡胶、丁腈橡胶突出,而且价格昂贵,所以没有工业生产价值。以后又出现了含氟聚酯类氟橡胶、偏氟乙烯和三氟氯乙烯共聚体(美国Kellogg)公司的Kel-f5500、3700、偏氟乙烯和六氟丙烯共聚体(美国Du Pont)公司的Viton A、A-HV)以及加有第三单体(四氟乙烯)的三聚体(VitonB)。但是由于含氟聚酯类氟橡胶的耐寒性差,价格昂贵,没有得到实际应用。而后三种即我国60年代相继试制成功的23型、26型和246型才真正得到工业生产和广泛的应用。50年代后期,美国Thiokol公司发展了一种低温性好、耐强氧化剂( $\text{N}_2\text{O}_4$ )的二元亚硝基氟橡胶,到了60年代,为了改进这种橡胶的硫化速度而发展了一种含有羧基的三元亚硝基氟橡胶,并且至今还在航天部门得以应用。在60年代到70年代初期,国际上含氟弹性体又发展了许多新品种,例如含氟三嗪类橡胶,其耐温范围为 $-17\sim 420^{\circ}\text{C}$ ,生胶分解温度达 $420^{\circ}\text{C}$ ,可在 $370^{\circ}\text{C}$ 油中与 $400^{\circ}\text{C}$ 热空气中长期使用;美国Firestone公司试制的氟化磷腈橡胶,其耐温范围为 $-55\sim 180^{\circ}\text{C}$ ,耐燃料油和液压油;四丙氟橡胶是日本旭硝子公司在70年代中期投产的、耐温范围为 $0\sim 230^{\circ}\text{C}$ 的四氟乙烯和丙烯的共聚体。至于Viton型氟橡胶,Du Pont公司进一步改性并发展了一系列新品种,诸如Viton C、D、E-60、E-60C以及G型系列等。Viton E-60C是一种低压缩永久变形、具有新型硫化系统的聚烯烃类氟橡胶。属于Viton型改性的G型系列尚有GH型、GLT型等新品种,可以采用过氧化物硫化体系,它们除了具有原有A型的性能外,还可以耐高温蒸汽和含甲醇的汽油,并具有较好的耐低温性。全氟醚橡胶有:苏联的CKΦ-260、CKΦ-460、美国Du Pont公司的“Kalrez”,该橡胶的耐温范围为 $-40\sim 320^{\circ}\text{C}$ ,能耐强氧化剂,是全氟(甲基乙烯基)醚和四氟乙烯共聚物以及含有少量供交联的单体的三聚体。此外,尚有氟化硫醚橡胶以及全氟聚氨基甲酸酯橡胶等等。

表10-1 各类氟橡胶的结构与性能

名 称	商 品 牌 号	结 构 式	物 理 机 械 性 能			使用温度 范围, °C	特 性
			拉伸强度 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 长 率 %	硬 度 (邵尔A)		
含氟二烯烃橡胶 聚2-氟丁二烯		$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{F}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$	19.9 (203)	400	72		和氯丁橡胶 相似
含氟聚酯类橡胶 (六氟戊二醇与己二酸为共聚物)		$\left( \text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\right. \\ \left. -\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \right)_n$	13.7~20.5 (140~210)	100~500	50~80	-72~185	耐溶剂性 好, 耐低温性 好
偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物	Kel-F3700 Kel-F5500	$\left[ \left( \text{CH}_2-\text{CF}_2 \right)_x \left( \text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CF}_2 \right)_y \right]_n$	10.8~24.5 (110~250)	250~500	50~80	-50~250	耐热, 耐强 酸(特别耐发 烟硝酸), 但 不耐双酯类油
偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物	Viton A Viton A-HV Fluorel-2140 CKΦ-26 26型氟橡胶	$\left[ \left( \text{CH}_2-\text{CF}_2 \right)_x \left( \text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CF}_2 \right)_y \right]_n$	9.8~21.6 (100~220)	180~350	65~70	-55~315	耐热, 耐各 种化学试剂, 性 能高, 耐油腐蚀性 好
偏氟乙烯、四 氟乙烯与六氟丙 烯三元共聚物	Viton B 246型氟橡胶	$\left[ \left( \text{CH}_2-\text{CF}_2 \right)_x \left( \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_y \left( \text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CF}_2 \right)_z \right]_n$	15.7~17.6 (160~180)	310~390	72~74	-55~315	耐热, 耐各 种化学试剂, 性 能高, 耐油腐蚀性 好, 耐双酯类 油性较好
四丙氟橡胶	Aflas100 Aflas150 TP-2型氟橡胶	$\left[ \left( \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_x \left( \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_y \right]_n$	9.8~14.7 (100~150)	150~250	60~70	-0~230	耐热, 耐酸, 耐各类试剂与 28型氟橡胶相 同, 但耐发烟 硝酸略差



总之，氟橡胶的品种很多，国际上工业化是以聚烯烃类氟橡胶（Viton A、B、Kel-F型、Aflas型）、亚硝基类氟橡胶（CNR）、改进的Viton新型的C、D、E、E-60C及用过氧化物硫化的GH、GLT型为主要品种，其次还有牌号较新的品种，例如全氟醚橡胶（Kalrez）、氟化磷腈橡胶（PNF-200、230）等。1958年开始，我国陆续发展了以聚烯烃为主的氟橡胶（23型、26型、246型、TP-2型），1960年还成功地合成了羧基亚硝基氟橡胶，1980年发展了全氟醚橡胶及氟化磷腈橡胶等。上述品种氟橡胶在本章将逐一介绍，至于硅氟橡胶Silastie LS-53、-63）则在本分册第九章介绍。

在表10-1中，按它们的化学组成分类为：含氟二烯烃类氟橡胶；含氟聚酯类橡胶；含氟烯烃类橡胶；亚硝基类氟橡胶；其它类氟橡胶等，并列出了它们的结构与特性。

## 第二节 氟橡胶的品种与结构特性

氟橡胶的品种虽多，但就其工业化生产及试验规模的品种来讲，主要分为四大类：（1）含氟烯烃类氟橡胶；（2）亚硝基类氟橡胶；（3）全氟醚类橡胶；（4）氟化磷腈类橡胶。

各种氟橡胶（包括这四类）的特性，取决于它们的结构，其结构则与组成它们的氟原子和氟原子对其它原子或基团的影响，以及它们的大分子结构等三个方面有关。

### 一、氟元素本身的特点

氟原子属于卤族元素第一个元素，除具有卤族一般通性外，其原子结构特点影响着含氟高聚物的性能，大体上有以下几点。

#### 1. 氟原子的电负性

氟原子的电负性极高，使含氟高聚物具有优良的化学稳定性和极佳的耐燃性；由于在侧基上的氢原子完全被氟原子取代，亚硝基氟橡胶具有甚至在纯氧中也不燃烧的特性。

#### 2. 氟原子的半径

氟原子的半径为0.64 Å（氯为0.99 Å），是卤族元素中最小的，相当于碳碳（C—C）键键长（1.84 Å）的一半，能够紧密地排列在碳原子周围，它有可能全部或大部分取代碳氢化合物的氢原子形成全氟烃（四氟乙烯、六氟丙烯的高聚物；同时由于碳氟键（C—F）的特点，它对碳碳键（C—C）产生很好的屏蔽作用，从而保证了碳碳键（C—C）具有很高的热稳定性和化学惰性。当然，氟原子也对弹性体带来不利影响，例如分子链的刚性、低弹性和较差的耐寒性等。

#### 3. 碳氟键（C—F）的键能

碳氟键（C—F）的键能高，根据碳原子氟化程度，碳氟键键能是在435~485 kJ/mol（104~116 kcal/mol）（见表10-2），这也是构成含氟高聚物具有高度稳定性的重要因素之一。

表10-2 碳氟键（C—F）的键能变化

化 合 物	化 学 键	键能, kJ/mol(kcal/mol)	化 合 物	化 学 键	键能, kJ/mol(kcal/mol)
F <sub>3</sub> C—F	C—F	485(116)	X <sub>2</sub> FC—F	C—F	451(108)
XF <sub>3</sub> C—F	C—F	468(112)	X <sub>3</sub> C—F	C—F	435(104)

注：X为电负性比氟原子小的原子。

## 二、氟原子对其它原子或基团的影响

### 1. 被氟化的碳原子之间的键能和键长

由于氟取代氢，C—C 间的键能由  $434 \text{ kJ/mol}$  ( $80 \text{ kcal/mol}$ ) 增加到  $539 \text{ kJ/mol}$  ( $86 \text{ kcal/mol}$ )，也使氟化了的碳原子与别的原子结合的键能提高，这就使得氟橡胶具有很高的耐热性与耐化学药品性（见表10-3）。它们的键长也受到相应的影响，例如  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  中的碳碳双键键长为  $1.337 \text{ \AA}$ ， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  中的键长则缩短为  $1.313 \text{ \AA}$ ，这种键能增加和键长缩短的变化都对氟高聚物的稳定性起着有益的作用。

表10-3 部分化学键的键能

化 合 物	化学键	键能, kJ/mol(kcal/mol)	化 合 物	化学键	键能, kJ/mol(kcal/mol)
$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$	C—C	334(80)	$\text{F}_2\text{C}-\text{Cl}$	C—Cl	约334(80)
$-\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2-$	C—C	359(86)	$\text{H}_2\text{C}-\text{H}$	C—H	405(97)
$-\text{X}_2\text{C}-\text{Cl}$	C—Cl	277(66.3)	$\text{F}_2\text{C}-\text{H}$	C—H	431(103)

注：X为电负性比氟小的原子。

### 2. 对大分子中链节之间键自由转动的影响

在碳键高聚物中，碳原子上不同取代元素或基团对C—C键之间的自由旋转起一定影响，下面是次甲基上几种不同取代情况的链节间碳键的阻碍自由旋转能量：

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$11.7 \text{ kJ/mol}$ ( $2.8 \text{ kcal/mol}$ )
$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	$15.5 \text{ kJ/mol}$ ( $3.7 \text{ kcal/mol}$ )
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$16.9 \text{ kJ/mol}$ ( $4.04 \text{ kcal/mol}$ )

随着取代氟的增加，阻碍键的自由转动能量增加达30%。所以，聚四氟乙烯的刚性比聚乙烯大得多。

## 三、大分子的分子结构

### 1. 不饱和的C=C键结构

由于聚烯烃类氟橡胶（26型氟橡胶、23型氟橡胶）和亚硝基氟橡胶中，主链上都没有不饱和的C=C键结构，减少了由于氧化和热解作用在主链上产生降解断链的可能。

### 2. $-\text{CH}_2$ 基团的作用

偏氟乙烯中亚甲基基团对聚合物链的柔软性起着相当重要的作用，例如氟橡胶23-21和氟橡胶23-11是分别由偏氟乙烯和三氟氯乙烯按7:3和5:5的比例组成，显然，前者比后者柔软。

### 3. 共聚物的结构

无论是偏氟乙烯和三氟氯乙烯，或者前者和六氟丙烯的共聚物以及它们和四氟乙烯的三聚物，都可以是以晶态为主或无定形态为主。这取决于当一个单体为共聚物的主要链段时，另一个单体介入的含量。电子衍射研究指出，在偏氟乙烯链段中六氟丙烯含量达7mol%，或者在三氟氯乙烯的链段中偏氟乙烯的含量达16mol%时，这两种共聚物仍具有和其相当的均聚物的晶体结构。但是，当前者的六氟丙烯增加到15mol%以上，或者后者的偏氟乙烯增加到25mol%以上时，晶格就被大幅度破坏，导致它们具有橡胶性能为主的无定形结构。这是

由于第二单体引入量的增加，破坏了其原有分子链的规整性。

至于亚硝基氟橡胶，由于主链上键能(N—O)较C—C键能低，为222kJ/mol(53kcal/mol)，它的热稳定性是稍差些，但由于它的主链柔软性，却能得到良好的低温性。在羧基亚硝基橡胶三聚体中，侧链上的一COOH的作用是提供交联中心，从而大大改进了硫化胶的性能。

对于氟化磷腈橡胶，主链上磷和氮原子的存在，使它表现为半有机半无机橡胶，具有广阔的耐温范围(−55~180℃)，并且也有优异的耐油、耐燃、耐水解性能。

### 第三节 含氟烯烃类氟橡胶

含氟烯烃类氟橡胶包括26型氟橡胶、246型氟橡胶、改进性能的G型氟橡胶、23型氟橡胶和四丙氟橡胶，它们的国内外主要生产厂家与商品牌号见表10-4。

表10-4 国内聚烯烃类氟橡胶生产厂家及牌号

共聚单体	生产厂家	国 别	商 品 牌 号
偏氟乙烯-六氟丙烯	Du Pont公司 3M公司 ダイキン工業公司 montefluos公司  上海、四川	美 国 美 国 日 本 意 大 利 苏 联 中 国 <sup>①</sup>	Viton A、A-HV Fluorel 2140、2141 Daiei G501、G801 Technoflons L、SH、NL、NM、NH CKΦ-26 氟橡胶26-41B、26-41D
偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯	Du Pont公司 3M公司 ダイキン工業公司 montefluos公司 上海、四川	美 国 美 国 日 本 意 大 利 中 国	Viton B Fluorel 2145、2230、2178 Daiei G701、G601 Technoflon T、TN、TH、TF、THF 氟橡胶246G、246D
偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯-可硫化单体	Du Pont公司 3M公司 ダイキン工業公司	美 国 美 国 日 本	Viton GH、GF Fluorel FC-2690、FC-2460 Daiei G901、G902
偏氟乙烯-三氟氯乙烯	3M公司 上海、四川	美 国 中 国	Kel-F 5500、3700 氟橡胶23-11、23-21
四氟乙烯-丙烯	旭硝子公司	日 本	Aflas 100、150 Sinoflas TP-1、TP-2

①国产为上海有机氟材料研究所、四川晨光化工研究院。

含氟烯烃类橡胶以23型、26型的历史最长，目前的耗用量也以26型为最多，自美国3M公司与Du Pont公司开发以来已有近30年历史。现在已有美国、意大利、苏联、日本、中国等国家生产，其生产规模在1983年已达5160吨，平均每年增长率为11%。

#### 一、品 种

##### (一)26型氟橡胶

它是目前最常用的氟橡胶品种，系偏氟乙烯与六氟丙烯的乳液共聚物，其共聚比分别为4:1(国产氟橡胶26-41)、7:3(美国Viton A、A-HV)和3:1(苏联CKΦ-26)。意大利则以1-氢五氟丙烯取代六氟丙烯的共聚体(Technoflon SL)。国产氟橡胶依其分子量高低有二个品种(G、D二种)，最近又以连续聚合法合成丁分子量分布宽的新品种(B型)，

表10-5 型内外26型氟橡胶主要品种及特性

名称或牌号	生产国家及厂家	相对密度	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	分子量 万	氟含量 %	特 性 及 用 途
氟橡胶-26-41G	国 产 <sup>①</sup>	1.82	150±40	20	>53	基础型品种, 主要用于耐高温(200~300°C)、耐油橡胶制品。加工性能较好, 混炼胶流动性稍差
氟橡胶-26-41D	国 产	1.82	70~90 (10万)	6 10	>53	6万分量的作飞机油箱密封腻子, 10万的可与26-41并用改善工艺, 单用可作压出、压延压制制品
氟橡胶-26-41B	国 产	1.82	100	宽分布	—	改进品种加工容易, 用双酚AF硫化体系压缩变形小
CKΦ-26	苏 联	1.83	120~155	>25	—	通用品种, 用途同氟橡胶26-41, 加工性能良好
Viton A	美国Du Pont公司	1.8~1.82	67~75	10	65	基础型品种, 用途同氟橡胶26-41, 加工性能差, 混炼时易粘辊。压缩永久变形大
Viton A-HV	美国Du Pont公司	1.8~1.82	170~180	20	65	Viton A的高粘度型, 高温压缩永久变形性能较好。适合作密封制品, 但工艺性能差, 不易混炼和压出
Viton A-35	美国Du Pont公司	1.8	30~40	—	—	Viton A的低粘度型, 加工性能良好, 适于作压延、压出制品和海绵制品, 耐热、耐油性同Viton A
Viton LM	美国Du Pont公司	1.72	1.4~3.1 Pa·s(100°C)	3.6	—	是唯一的一种液体氟橡胶, 结构同Viton A, 可作氟橡胶增塑剂或作油箱密封剂的组成部分, 但对金属有腐蚀
Viton C-10	美国Du Pont公司	1.82	10	2.5	—	膏状, 是固态氟橡胶中粘度最低的一种, 主要用作飞机整体油箱密封剂及胶粘剂
Viton 胶乳 (Viton LD-242)	美国Du Pont公司	1.40	16mPa·s(25°C) pH=8	—	—	Viton A的胶乳(生胶含量80%), 专用于喷涂或浸渍橡胶、金属、塑料以及纤维织物(玻璃纤维、F-4纤维、石棉纤维)等, 具有粘着力强、快干的特点
Viton D-80	美国Du Pont公司	1.84	80	—	—	新品种, 利用5号硫化剂可制得低压缩永久变形(Viton A或B的一半)硫化胶, 耐热及溶剂性同Viton B, 作密封制品
Viton LD-925	美国Du Pont公司	—	—	—	—	新品种, 加工性能很好, 利用5号硫化剂+BaCO <sub>3</sub> 可制得低压缩变形硫化胶, 可用作密封制品

续表

名称或牌号	生产厂家及厂家	相对密度	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	分子量 万	氟含量 %	特性及用途
Viton E-60	美国Du Pont公司	1.82	65	—	—	新品种, 加工性能好, 用5号硫化剂和Super6号硫化剂硫化可得很低压缩永久变形, 用作密封制品
Viton E-60C	美国Du Pont公司	1.81	50~60	—	—	胶中含有硫化剂的最新的Viton型胶, 硫化胶具有最低的高低温压缩永久变形, 其它性能也较好, 且加工安全
Fluorel-2140	美国3M公司	1.85	135	—	60	相当于Viton A的基础型品种, 加工性能差, 硫化胶收缩率大。用途同Viton A
Fluorel-2141	美国3M公司	1.8	135	—	60	为2140的加工性能改进品种, 其余同2140
Fluorel-KX-2146	美国3M公司	—	37~40	—	—	为2140的低粘度型, 其门尼粘度相当于SBR1500, 加工性能很好, 但物性稍差, 可作压延、压出、注塑制品
Fluorel-KX-2150	美国3M公司	—	—	—	—	为2140的硫化胶收缩率改进型, 其收缩较普通橡胶还小, 通常为1.7~1.9%
Fluorel-KX-2151	美国3M公司	—	—	—	—	为2141的硫化胶收缩率改进型。收缩率一般为2.1~2.2%
Fluorel-LCS-2160	美国3M公司	—	—	—	—	为2140的低压缩永久变形型, 据称是目前压缩永久变形最低的一种氟橡胶, 特别适合作高温介质密封零件
ダイエール(Diesel G-501)	日本ガイキソ工業公司	—	70	—	—	相当于低粘度的Viton B型胶, 作耐热、耐高温度、耐酸碱等的密封件和软管等
Techuoflon SL	意大利 Montefluos	—	—	—	—	较低分子量, 1-氢五氟丙烯取代六氟丙烯共聚物
Techuoflon SH	意大利 Montefluos	—	—	—	—	较高分子量, 1-氢五氟丙烯取代六氟丙烯共聚物

①国产为上海有机氟材料研究所及四川晨光化工研究院。

既可以改进其加工工艺性，又改善了压缩永久变形性能（采用双酚AF硫化体系）。国内外主要品种及其特性见表10-5。

### (二)246型氟橡胶

246型氟橡胶是偏氟乙烯、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物，三种单体的比例（mol%）：偏氟乙烯为65~70；四氟乙烯为14~20；六氟丙烯为15~16。国产氟橡胶246G与美国 Viton B相当，国内改进品种的宽分子量分布246B，加工性较246G为好，可进行注压、压出。意大利的Technoflon为1-氢五氟丙烯取代六氟丙烯的三元共聚物，日本的为ダイエルG型。国内外主要品种见表10-6。

表10-6 国内外246型氟橡胶主要品种与特性

名称或牌号	生产国家及厂家	相对密度	门尼粘度 (1+4, 100°C)	分子量, 万	特 性
氟橡胶246G	国产、上海有机氟研究所 四川晨光化工研究院	1.84±0.02			高分子量生胶
氟橡胶246B	国产、上海有机氟研究所 四川晨光化工研究院	1.84±0.02	65±15 (100°C/5+4)		分子量宽分布、工艺性能略好
VitonB	美国Du Pont公司	1.86	117	10~15	高分子量生胶
VitonB-50	美国Du Pont公司	1.86	50		分子量略低，B的改进品种 加工工艺性好，可压延、压出
VitonB910	美国Du Pont公司	—	—		加有双酚AF硫化体系，低 压缩变形新品种
Technoflon THNL THNM THNH	意大利 montefluos 公 司				NL平均分子量低，NM平 均分子量中等，NH平均分子 量高，以1-氢五氟丙烯取代 六氟丙烯

### (三)23型氟橡胶

23型氟橡胶是由偏氟乙烯与三氟氯乙烯在常温及3.2MPa（33kgf/cm<sup>2</sup>）左右压力下，用悬浮法聚合制得的一种橡胶状共聚物，为较早开始工业生产的氟橡胶品种。但由于加工困难，价格昂贵，发展受到限制。国产氟橡胶23-21相当于美国kel-F3700，其两种单体摩尔比为2:1；国产氟橡胶23-11相当于美国kel F5500，二种单体摩尔比为1:1；前者的耐油性较后者为优。由于氟橡胶26型问世，23型无法与之抗衡而失去了市场；23-11的耐酸性，特别在耐发烟硝酸或耐化学药品性方面较23-21型优越。最近出现的四丙氟橡胶新品种，在耐酸性、耐化学药品性方面都可以与23-11型相媲美，只是耐发烟硝酸性稍差，而工艺性则比23-11型好得多，价格又比较便宜，密度也较低。所以，可以说23型氟橡胶的用途日益受到限制。国内外23型氟橡胶的主要品种和性能见表10-7。

### (四)改进的G型系列氟橡胶

G型系列氟橡胶是在VitonA型二元共聚物或Viton B型三元共聚物的基础上，在其主链上引进少量可提供活泼交联中心的第四种含氟单体，能够采用有机过氧化物（但必须配有共硫化剂三异氰酸三烯丙酯TAIC）体系硫化的一种改进的新型氟橡胶。从表10-8来看，第四种氟橡胶（G型）含氟量达69%，较前三种均相应增高。所以，其硫化橡胶与采用胺类硫化体系、双酚类硫化体系硫化的胺料比较，具有更优越的耐水、耐水蒸汽性更佳的耐溶剂性、耐燃料油性和耐化学药品性。例如在甲醇中的膨胀性为2%（25℃×7d），耐新型混

合汽油性（含有苯、甲醇）也极佳。此外，采用有机过氧化物体系硫化后，挥发性不溶副产物较少，Viton GH胶料可以经压机压出后，在常压下进行热空气连续硫化而不易产生气泡。

表10-7 国内外23型氟橡胶的主要品种和性能

项 目	氟 橡 胶 23-11	氟 橡 胶 23-21	KelF5500	KelF3700	СкФ-32
外 观	乳白、半透明	乳白、半透明	乳白、半透明	乳白、半透明	乳白、半透明
相对密度	1.85	1.85	1.85	1.85	1.82
氟含量, %	19.1~20.2	13.8~15.2	19.55	—	—
氯含量, %	54	56	54	56	—
门尼粘度(ML <sub>1</sub> , 100°C)	80~100	70	95	—	110~150
特性粘度(30°C丙酮)	2~3	4.4~5.6	—	3.46	—
分子量, 万	50~100	50~100	50~100	74	>100
玻璃化温度, °C	0	<-15	0	-16	-18
脆性温度, °C	—	—	-51	-64	-45
溶解性	溶于低分子酮、 酯类	溶于低分子酮、 酯类	溶于低分子酮、 酯类	溶于低分子酮、 酯类	溶于低分子酮、 酯类
加工特性	较好	差	较好	较好	—
贮存稳定性	良好	良好	良好	良好	良好
硬度(邵尔A)	—	—	40~45	40~45	40~60
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.4~5.9 (35~60)	1.5~2.9 (15~30)	2.5~4.1 (25~42)	2.5~4.1 (25~42)	0.98~3.4 (10~35)
伸长率, %	400~800	>1400	500~800	500~800	—
击穿电压, MV/m	>21	>18	—	—	—
体积电阻系数, Ω·cm	1.1×10 <sup>14</sup>	>1×10 <sup>18</sup>	—	—	—
介电常数(10 <sup>3</sup> Hz)	<5.5	<9	—	—	—
TC-1煤油(150°C×24h)	—	—	—	—	—
增重, %	—	<25	—	—	—
96%硝酸(室温×168h)	—	—	—	—	—
增重, %	≤6.0	≤18	—	—	—
200°C×200h加热失重, %	<0.3	<0.3	—	—	—

表10-8 A、B与G型系列的含氟量

共 聚 物 类 型	氟含量, %	共 聚 物 类 型	氟含量, %
(偏氟乙烯) <sub>a</sub> -(六氟丙烯) <sub>b</sub>	65(A型)	(偏氟乙烯) <sub>a</sub> -(六氟丙烯) <sub>b</sub> -(能交联单体) <sub>c</sub>	65
(偏氟乙烯) <sub>a</sub> -(六氟丙烯) <sub>b</sub> -(四氟乙烯) <sub>c</sub>	67(B型)	(偏氟乙烯) <sub>a</sub> -(六氟丙烯) <sub>b</sub> -(四氟乙烯) <sub>c</sub> -(能交联单体) <sub>d</sub>	69(G型)

注: a、b、c、d——主链中的链节数。

Viton G型系列氟橡胶的国外生产厂商及牌号见表10-9。GLT型氟橡胶为Du Pont公司生产的偏氟乙烯、六氟丙烯及含有全氟甲基乙烯基醚的三元共聚物，改进了原有Viton A型氟橡胶的低温性能。

表10-9 VitonG 型系列氟橡胶牌号与特性

公司名称及牌号		性 能	加工和应用
Du Pont 公司	Viton GH	以不粘颗粒状供应, 可用过氧化物硫化, 相对伸长率为186%, 脆性温度-40°C, 耐水、耐水蒸汽性好	压出、模压制品
	Viton GF	密度为1910kg/m <sup>3</sup> , 门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 121°C) 为60, 氟含量69%, 可用过氧化物, 二胺类和双酚AF硫化	压出、模压、压延制造密封零件、垫片
	Viton GLT	压制或胶片形式供应, 用过氧化物硫化, 脆性温度-51°C, 具有耐高温性, 耐腐蚀性液体的性能好	航空和石油工业用密封零件
	VTR-4590	以压制胶片形式供应, 耐甲醇溶胀性、耐芳烃油溶剂、及耐酸的水溶液, 好的低温弯曲性	汽车和化学工业用密封零件
	FKM 5737	高氟胶含量(90%), 加工性能好、定伸应力高	压出、模压零件
3M公司 Fluorel 2460 Fluorel 2690		与硅氟橡胶共混胶, 以过氧化物硫化, 低温柔软性改善氟含量高达69%, 门尼粘度90, 以过氧化物硫化	
ダイキン工業公司 Daiei G801 Daiei G901 Daiei G902		二元共聚物, 以过氧化物硫化, 低温耐弯曲性好在汽油、甲醇、和乙醇介质中的稳定性好, 耐醇和化学药品性好	汽车工业用

### (五) 四丙氟橡胶

Aflas 100、150 (四丙氟橡胶) 是日本旭硝子公司于1960年开始研制、70年代后期投产的一种新型含氟高聚物, 是由四氟乙烯与丙烯在水介质中进行低温乳液共聚而得到的交替共聚物。它们分解温度在400°C以上。与乙丙橡胶相比, 因含有四氟乙烯基团, 使它具有氟橡胶的优良耐热性、耐化学药品性、电绝缘性以及耐酸碱性和耐强氧化剂性、耐水蒸汽性等。此外, 它还具有其它氟橡胶无法比拟的加工工艺性。它的玻璃化温度在2°C左右, 最高允许使用温度230°C。耐低温性差, 这是它的缺点。由于丙烯单体价廉, 比其它氟橡胶的密度小, 且价格低, 是可望取代23型氟橡胶的一种新品种。国内四丙氟橡胶于1974年开始试制, 1980年进行技术鉴定投产, 有两种品级Sinoflas TP-1、TP-2相当于旭硝子公司的Aflas100、150。国内外四丙氟橡胶的牌号与性能见表10-10。最近, 旭硝子公司新开发的Aflas150, 为一种门尼粘度低(65)、易挤出的品级; Aflas 150L门尼粘度40, 为一种作为加工助剂或胶粘剂用的品级; Aflas 200为四氟乙烯、丙烯与偏氟乙烯三元共聚弹性体, 耐油性与低温性均较好的品级。

## 二、性 能

氟橡胶的生胶性能分别列于表10-5~表10-7及表10-10, 它们的硫化胶各项性能分项叙述如下。

### 1. 一般物理机械性能

氟橡胶一般具有较高的拉伸强度和硬度 (见表10-11), 但弹性较差。

26型氟橡胶的摩擦系数(0.80)较丁腈橡胶摩擦系数(0.90~1.05)小, 一般说, 耐磨性较好, 但在光滑金属表面上的耐磨性较差。这是因为此时有较大的运动速度, 产生较高的摩擦生热, 从而导致橡胶的机械强度降低。

表10-10 四丙氟生胶和标准配方硫化胶的物理性能

橡胶牌号	Aflas 100	Aflas 150	Sinoflas TP-1	Sinoflas TP-2
项 目				
相对密度	1.55	1.55	1.56 ± 0.01	1.56 ± 0.01
门尼粘度 (ML, 100°C)	>200	110	90 ± 20	90 ± 20
外观	白色海绵状	褐色块状	白色海绵颗粒	褐色块状
玻璃化温度, °C	-2~0	-2~0	-2~0	-2~0
分解温度, °C	420	420	400~430	400~430
分子量, 万	10~18	—	11~15	—
四氟乙烯含量, mol%	55 ± 3	55 ± 3	55 ± 3	55 ± 3
溶解性	溶于四氢呋喃	溶于四氢呋喃	溶于四氢呋喃	溶于四氢呋喃
贮存稳定性	好	好	好	好
标准配方				
生胶	100	100	100	100
$\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧)	—	—	—	—
二异丙基苯	2	1	—	—
三异氰尿酸三烯丙酯	3	5	5	5
硬脂酸钠	2	2	—	—
中粒子热裂法炭黑(MT)	35	35	—	—
喷雾炭黑	—	—	25	25
硬脂酸锌	—	—	1	1
过氧化二异丙苯	—	—	2	2
硫化				
平板	160°C × 30min	170°C × 20min	155°C × 30min	155°C × 30min
烘箱	200~230°C × 2~4h	200~230°C × 2~4h	室温~160°C × 1h 160~200°C × 1h 200~230°C × 1h 230°C × 1h	室温~160°C × 1h 160~200°C × 1h 200~230°C × 1h 230°C × 2h
硫化胶物理机械性能				
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	17.6(180)	15.7(160)	18.8(192)	18.2(186)
伸长率, %	398	275	180	180
撕裂强度, kN/m (kgf/cm)	31(32)	30(31)	28(29)	30(31)
硬度(邵尔A)	74	72	78	78
压缩永久变形, % (200°C × 22h)	37	25	45	25

表10-11 氟橡胶一般物理机械性能

橡胶品种	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	硬度(邵尔A)	撕裂强度, kN/m(kgf/cm)
26型氟橡胶	9.81~15.7(100~160)	150~300	70~85	25~39(25~40)
246型氟橡胶	16.7(170)	240	75	21(21)
GH型氟橡胶	19.6(200)	330	72	—
23型氟橡胶	12.7~24.5(130~250)	300~600	75	21~39(20~40)
四丙氟橡胶	9.81~19.6(100~200)	250~350	72	25~39(25~40)

## 2. 耐热和耐温性能

在耐老化方面, 氟橡胶可以和硅橡胶相媲美, 优于其它橡胶 (见表10-12和表10-13)。26型氟橡胶可在250℃下长期工作, 在300℃下短期工作; 23型氟橡胶经200℃×1000h老化后, 仍具有较高的强力, 也能承受250℃短期高温的作用 (见表10-14)。四丙氟橡胶的热分解温度在400℃以上, 能在230℃下长期工作。

应当指出, 氟橡胶在不同温度下性能变化大于硅橡胶和通用的丁基橡胶 (表10-15), 其拉伸强度和硬度均随温度的升高而明显下降, 其中拉伸强度的变化特点是: 在150℃以下, 随温度的升高而迅速降低; 在150~260℃之间, 则随温度的升高而下降较慢 (表10-16)。

表10-12 氟橡胶与其它各类橡胶的耐热性

耐热等级	胶 种
70℃	天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶
100℃	丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚硫橡胶
150℃	丁基橡胶、三元乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯醚橡胶
175℃	丙烯酸酯橡胶
200~250℃	氟橡胶、硅橡胶

表10-13 各种橡胶的耐热老化性

胶 种	具有工作能力的极限温度 <sup>①</sup> , °C
26型氟橡胶(Viton型)	320
硅橡胶	320
23型氟橡胶(Kel-F型)	250
丁腈橡胶	180
天然橡胶	130

① 橡胶在该温度下经24~36小时老化后, 拉伸强度>6.8MPa(70kgf/cm<sup>2</sup>), 伸长率>100%, 称为具有工作能力。

表10-14 氟橡胶在各种温度下的使用寿命(Viton A-HV)

温度, °C	使用寿命, h
200	很 长
230	>2500
260	500
290	140
320	36

表10-15 几种橡胶的耐热性

橡胶品种	温度, °C	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %
硅 橡 胶	23	9.81(100)	550
	205	3.8(39)	260
氟 橡 胶 (Viton型)	23	15.1(154)	290
	205	2.2(23)	100
丁基橡胶	23	14.1(144)	570
	205	4.9(50)	300

表10-16 氟橡胶在不同温度下的性能变化

性 能	温 度, °C		
	23	150	260
拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.8(172)	3.4(35)	2.0(21)
伸长率, %	330	120	80
硬度(邵尔A)	75	65	63

注: 配方为VitonB100, 氧化镁15, MT炭黑20, 3号硫化剂3。硫化条件平板硫化149℃×30min, 烘箱硫化200℃×24h。

## 3. 耐腐蚀性能

氟橡胶特点之一是具有极优越的耐腐蚀性能。一般说来, 它对有机液体 (燃料油、溶剂、液压介质等)、浓酸 (硝酸、硫酸、盐酸)、高浓度过氧化氢和其它强氧化剂作用的稳定性方面, 均优于其它各种橡胶 (见表10-17)。

26型氟橡胶对各种介质的稳定性见表10-18。23型氟橡胶耐强氧化性酸 (发烟硝酸和发

表10-17 几种橡胶的耐腐蚀性比较

项 目	胶 种				
	氟 橡 胶 (Kel F5500)	丁腈橡胶	氯丁橡胶	氯磺化聚乙烯	丁基橡胶
拉伸强度保持率, % (在发烟硝酸中, 室温 浸泡2h)	100	裂开(30min)	裂开(60min)	裂开(20min)	裂开(30min)
体积膨胀率, % (在二异辛烷与甲苯 70:30混合液中, 室温 浸泡24h)	4	20	60	60	200
体积膨胀率, % (在发烟硝酸中, 室温 浸泡24h)	0.5	炭化	炭化	炭化	—

表10-18 26型氟橡胶对各种介质的稳定性

介 质	浸泡条件		浸泡后性能		介 质	浸泡条件		浸泡后性能	
	时间, d	温度, °C	拉伸强度 保持率 %	体积膨胀 率, %		时间, d	温度, °C	拉伸强度 保持率, %	体积膨胀 率, %
苯胺	7	24	100	3.0	丙醇	21	24	—	2.0
戊醇	21	24	—	0.8	磷酸三甲酚酯	7	150	93	24
丙烯腈	7	50	100	3.0	三氯乙烷	21	24	—	2.7
乙酸戊酯	3	24	—	230	三氯乙烷	21	100	31	46
乙酰胺	3	99	89	6.2	三氯乙烯	21	24	—	10
丙酮	7	150	—	9.2	三氯乙烯	28	70	61	15
苯	4	121	—	6.6	涡轮油15(二醚)	7	205	60	19.6
丁二烯	7	24	73	20	乙酸	7	24	—	62
丁二烯	28	70	51	30	氟里昂11	28	24	61	34
汽油	7	24	9.6	1.3	氟里昂12	88	24	46	21
己烷	21	24	—	13	氟里昂12	7	150	36	20
甘油	5	121	—	1.4	氟里昂14	7	24	95	0.6
二氯苯	28	150	83	25	氯苯	4	24	—	10
二氯乙烷	7	24	—	16	环己烷	7	24	—	4
异丁醇	21	24	—	18	四氯化碳	7	21	85	1.3
异辛烷与甲苯(7:3) 混合液	7	24	93	2.5	乙酸乙酯	1	24	—	280
重煤油	7	24	—	4	丙烯酸乙酯	7	24	—	230
重煤油	28	70	94	7.4	乙醚	7	24	97	1.7
煤油	28	50	56	20	水	180	70	74	9.8
丙烯酸甲酯	7	24	—	210	水	365	70	67	16
异戊醇(2)	7	24	—	290	水	3	100	100	2.1
丁酮	7	24	—	458	水	7	100	97	2.7
矿物油ASTM-3	7	150	95	2.5	水	21	100	—	7.1
甲醇	21	24	—	18	氢氧化钠溶液 (46.5%)	7	24	75	2.1
硝基苯	10	24	—	15	氢氧化钠溶液 (30.0%)	7	24	—	0.2
橄榄油	7	24	—	4	氢氧化钾溶液 (46.5%)	7	24	75	2.1
吡啶	3	24	—	120					

续表

介 质	浸泡条件		浸泡后性能		介 质	浸泡条件		浸泡后性能	
	时间,d	温度, °C	拉伸强度保持率, %	体积膨胀率, %		时间,d	温度, °C	拉伸强度保持率, %	体积膨胀率, %
次氯酸钾溶液(20%)	28	70	89	24	硫酸(60%)	28	121	90	10
氢氟酸(48%)	7	24	98	1.5	硫酸(95%)	28	70	88	4.8
氢氟酸(75%)	5	5	81	—	最浓的盐酸	7	24	58	2.0
氢氟酸(75%)	5	70	60	—	盐酸(37%)	7	24	—	1.5
硝酸(60%)	7	24	—	4.4	盐酸(37%)	365	43	75	7.2
发烟硝酸	7	24	—	28	盐酸(37%)	7	70	86	3.2
硫酸(60%)	28	70	60	0.5	磷酸(50%)	28	100	89	4.2

注: 配方为生胶(Viton A) 100, 氧化镁 15, 炭黑 20, 3号硫化剂 8

硫化条件 平板硫化150°C×60min, 烘箱硫化204°C×24h

烟硫酸等)的能力比26型氟橡胶为好(表10-19),但在耐芳香族溶剂、含氯有机溶剂、燃料油、液压油以及润滑油(特别是双酯类、硅酸酯类)和沸水性能方面,则较26型氟橡胶为差。

四丙氟橡胶的耐药品性和耐油性见表10-20。

表10-19 氟橡胶耐酸性比较

介质名称	23型氟橡胶 <sup>①</sup>		26型氟橡胶 <sup>②</sup>		
	浸泡条件	体积增加, % Kel-F	浸泡条件	体积增加, %	
				Viton A	Viton B
发烟硝酸	室温×27d	24	室温×7d	31	24
发烟硫酸	室温×27d	1	室温×7d	3.1	4.2

①配方为生胶(Kel-F) 100, ZnO/PbHPO<sub>3</sub> 10/10, 白炭黑 20, 硫化剂BP.3。

②配方为Viton A (或B) 100, PbO15, MT炭黑20, 3号硫化剂 2 (或3)。

表10-20 四丙氟橡胶的耐药品性及耐油性

药品名称	浸渍条件	浸渍后变化				
		拉伸强度, %	伸长率, %	100%定伸应力, %	硬度(邵尔A)	体积增加, %
酸						
发烟硫酸	室温×180d	—	—	—	4	+7.4
99%硫酸	100°C×3d	-1	+1	-27	-3	+4.4
96%硫酸	室温×180d	—	—	—	-1	+2.3
发烟硝酸	室温×180d	—	—	—	-8	+15
60%硝酸	70°C×3d	-56	+7	-39	-3	+10
	室温×180d	—	—	—	-4	+5.1
37%盐酸	70°C×3d	—	—	—	-2	+7.0
	室温×180d	—	—	—	-3	+4.5
50%氟化氢	室温×30d	—	—	—	-1	+1.7
碱						
50%氢氧化钠	100°C×3d	+1	+16	-4	-1	+1.1
	室温×180d	—	—	—	0	+0.5

药品名称	浸渍条件	浸 渍 后 变 化				
		拉伸强度, %	伸长率, %	100%定伸应力, %	硬度(邵尔A)	体积增加, %
氧化剂						
10%漂白液	100°C × 7d	+12	-11	+48	-2	0
10%次氯酸钠	100°C × 7d	0	-5	+14	-1	+1.0
30%过氧化氢	100°C × 7d	+3	-1	+10	0	-1.1
46%铬酸 + 25%硫酸	室温 × 7d	+15	+17	0	-1	+2.6
还原剂						
5%亚硫酸	40°C × 2d	69	84	86	-4	+7.8
油类						
ASTM1号	175°C × 3d	—	—	—	-4	+41
ASTM3号	175°C × 3d	—	—	—	-8	+15
液压油500B	100°C × 3d	—	—	—	-10	+14
高温绝缘油	100°C × 3d	—	—	—	-8	+13
燃油	室温 × 7d	—	—	—	-20	+58

VTR-4590为一种无味银灰色弹性体(属G型氟橡胶), 它的相对密度为1.92, 生胶的门尼粘度(121°C)约为75, 为含部分凝胶的聚合物。采用过氧化物-TAIC硫化体系, 具有较佳的耐甲醇、芳香烃溶剂和磷酸酯液压油的抗胀润性, 且耐侵蚀性极佳(见表10-21)。

表10-21 B910与VTR-4590的耐腐蚀性比较

药 品 名 称	B910	VTR-4590
耐酸性		
浸渍前(24°C下)		
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.1(52)	6.6(67)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.1(123)	16.3(166)
伸长率, %	200	190
硬度(邵尔A)	78	76
在37%盐酸, 70°C × 7d后		
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.9(30)	6.0(61)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.6(88)	13.2(135)
伸长率, %	405	180
硬度(邵尔A)	74	78
体积增加, %	3.3	3.5
在70%硝酸(70°C × 7d浸渍后)		
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	0.88(9.0)	2.6(27)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.0(61)	7.4(75)
伸长率, %	810	280
硬度(邵尔A)	53	71
体积增加, %	15.4	6.4

药 品 名 称	B910	VTR-4590
耐溶剂性 浸渍前(24°C下) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(邵尔A)	6.2(63) 14.8(151) 220 78	6.1(62) 15.8(161) 200 77
在三氯乙烯中(24°C×7d后) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(邵尔A) 体积增加, %	3.1(32) 10.6(108) 250 63 8.1	5.5(56) 10.6(108) 160 70 6.1
在二氯甲烷中(24°C×7d后) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(邵尔A) 体积增加, %	3.1(32) 8.5(87) 240 59 19.6	4.4(45) 6.7(68) 130 60 14.0
在50/50甲苯/异辛烷(70°C×7d后) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(邵尔A) 体积增加, %	3.7(38) 10.7(109) 260 67 6.8	5.2(53) 13.0(133) 190 36 2.3
在苯中(70°C×7d后) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(邵尔A) 体积增加, %	2.7(28) 8.2(84) 200 61 15.3	5.8(59) 12.2(124) 160 71 6.5
在二甲苯中(24°C×7d后) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(邵尔A) 体积增加, %	3.3(34) 12.1(121) 310 69 5.8	5.4(54) 13.8(138) 185 76 1.8
在甲醇中(24°C×7d后) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(邵尔A) 体积增加, %	2.2(22) 8.2(84) 240 55 21.8	4.0(41) 11.5(117) 180 72 3.3

药 品 名 称	B910	VTR 4590
在磷酸酯液压流体中(121°C × 7d后)		
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.2(22)	3.9(40)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	3.6(37)	7.1(72)
伸长率, %	160	160
硬度(邵尔A)	43	60
体积增加, %	127	42.4
在1号酯类发动机润滑油(200°C × 7d后)		
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	3.3(34)	7.5(76)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.7(99)	13.2(135)
伸长率, %	240	180
硬度(邵尔A)	63	64
体积增加, %	15.3	10.3
在2号酯类发动机润滑油(200°C × 7d后)		
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	3.5(36)	7.7(79)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.4(116)	13.0(133)
伸长率, %	280	180
硬度(邵尔A)	64	69
体积增加, %	13.0	10.4

#### 4. 耐过热水与蒸汽的性能

橡胶对热水作用的稳定性, 不仅取决于生胶本身的性质, 而且还决定于胶料的配合。对氟橡胶来说, 这种性能主要取决于它的硫化体系。过氧化物硫化体系比胺类、双酚AF类硫化体系为佳。26型氟橡胶采用胺类硫化体系的胶料性能较一般合成橡胶如乙丙橡胶、丁基橡胶还差(表10-22)。

表10-22 几种橡胶的耐蒸汽性能(热蒸汽150°C × 144h)

胶 种	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		伸长率, %		硬度(邵尔A)		体积膨胀率, %	重量增加率, %
	浸渍前	浸渍后	浸渍前	浸渍后	浸渍前	浸渍后		
丙烯酸酯橡胶	11.6(149)	龟裂发脆	285	龟裂发脆	70	—	—	—
氟橡胶(26-41)	24(245)	12.5(128)	245	122	74	80	15.7	9.3
氯丁橡胶	17(174)	10.4(106)	520	—	58	41	—	143
丁腈橡胶	12.7(134)	14.7(150)	485	546	57	60	12.4	10.1
乙丙橡胶	16.5(168)	15.3(155)	135	133	78	76	7.8	7.8

文献报道, 采用过氧化物硫化体系的G型氟橡胶, 其硫化胶的交联键较胺类、双酚AF类硫化胶的交联键对水解稳定性要好。图10-1~图10-3中充分说明了这种G型过氧化物硫化体系的氟橡胶具有优良的耐高温蒸汽性。

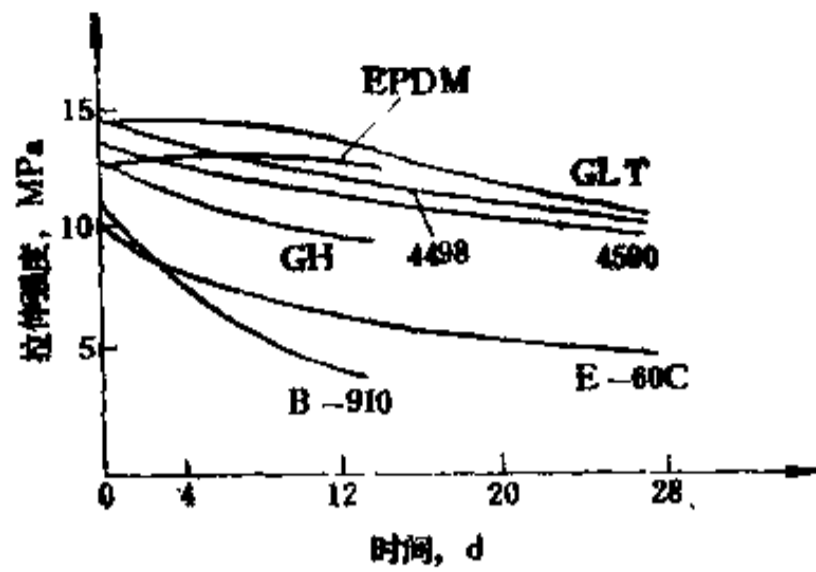


图10-1 在204°C蒸汽中老化后的拉伸强度  
GLT—耐低温氟橡胶；EPDM—三元乙丙橡胶；  
B-910—胺类硫化246型氟橡胶；E-60C—双酚AF  
硫化26型氟橡胶；4498、4590、GH—过氧化物硫  
化G型氟橡胶

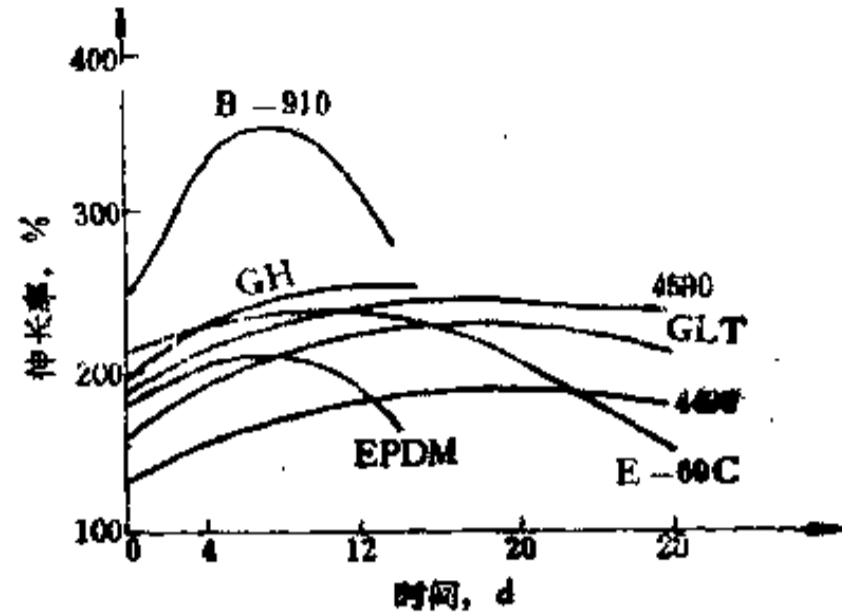


图10-2 在204°C蒸汽中老化后的伸长率  
GLT—耐低温氟橡胶；EPDM—三元乙丙橡胶；  
B-910—胺类硫化246型氟橡胶；E-60C—双酚AF  
类硫化胶；4498、4590、GH—过氧化物硫化胶  
(G型)

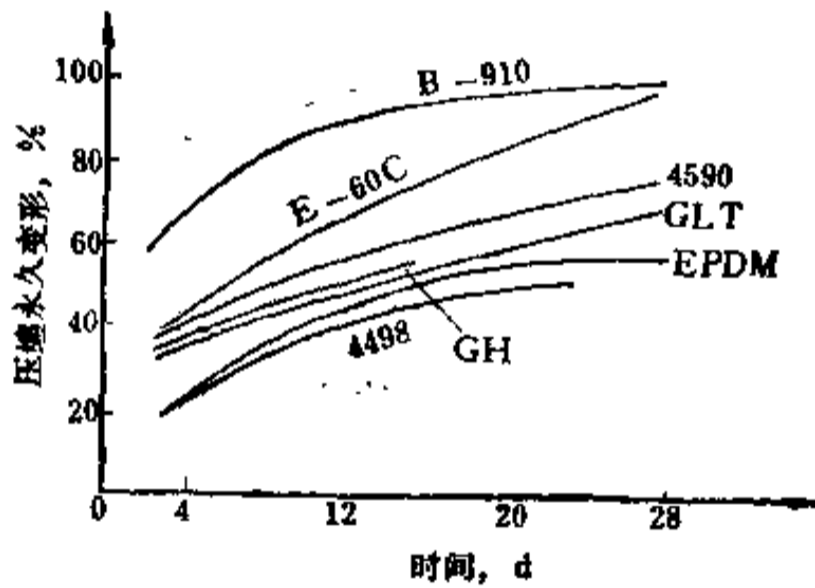


图10-3 在204°C蒸汽中老化后的压缩永  
久变形性能

GLT—耐低温氟橡胶；EPDM—三元乙丙橡胶；  
B910—胺类硫化246型氟橡胶；E-60C—双酚AF类  
硫化胶；4498、4590、GH—过氧化物硫化胶(G型)

### 5. 压缩永久变形性能

它是作为密封制品必须控制的一个重要性能。26型氟橡胶的压缩永久变形性能较其它氟橡胶都好，这是它之所以获得广泛应用的原因之一。在200~300°C的温度范围内其压缩永久变形显得很大(表10-23)。但在70年代美国Du Pont公司对其进行了改进，发展了一种低压缩永久变形胶料(Viton E-60C)，它是从生胶品种(Viton A改进为Viton E60)和硫化体系选择上(从胺类硫化改进为双酚AF硫化，图10-4)进行改进的，这就使氟橡胶在200°C高温下长期密封时的压缩永久变形性较好，图10-5中说明氟橡胶在149°C中长期存放的条件下，其密封保持率在各类橡胶中处于领先的地位。

表10-23 氟橡胶的压缩永久变形(%)

胶种	氟橡胶	Viton A	Viton A-	胶种	氟橡胶	Viton A	Viton A-
试验条件	246	(26)	HV	试验条件	246	(26)	HV
150°C × 24h	38	49	—	230°C × 24h	65	75	—
200°C × 24h	48	50	45	250°C × 24h	77	90.5	78
200°C × 200h	72	84	—	302°C × 24h	100	>100	>100

注：胶料采用3号硫化剂硫化，二段硫化条件为250°C × 12h，试验压缩率为20%。

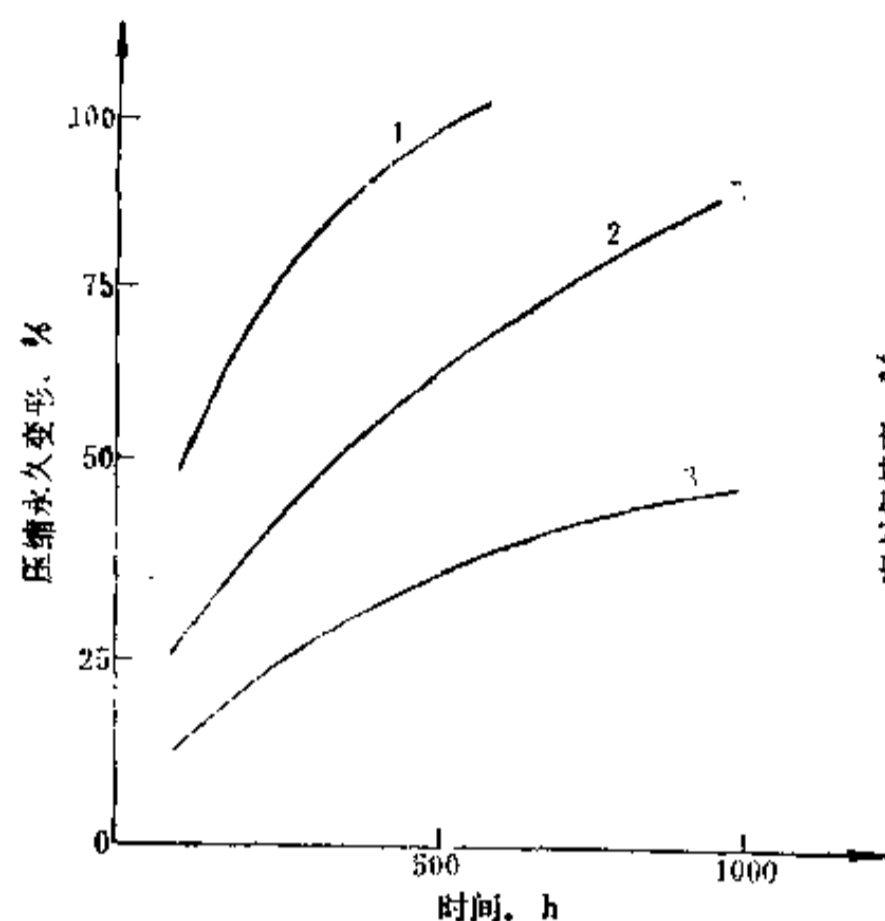


图10-4 热空气200°C下, 长时间三种不同胶料的压缩永久变形性能比较

- 1—Viton A胶料 (六次甲基二胺硫化);  
2—Viton E-60胶料 (对苯二酚+Super 6\*);  
3—Viton E-60C胶料 (双酚AF+苯基三苯基氯化磷)

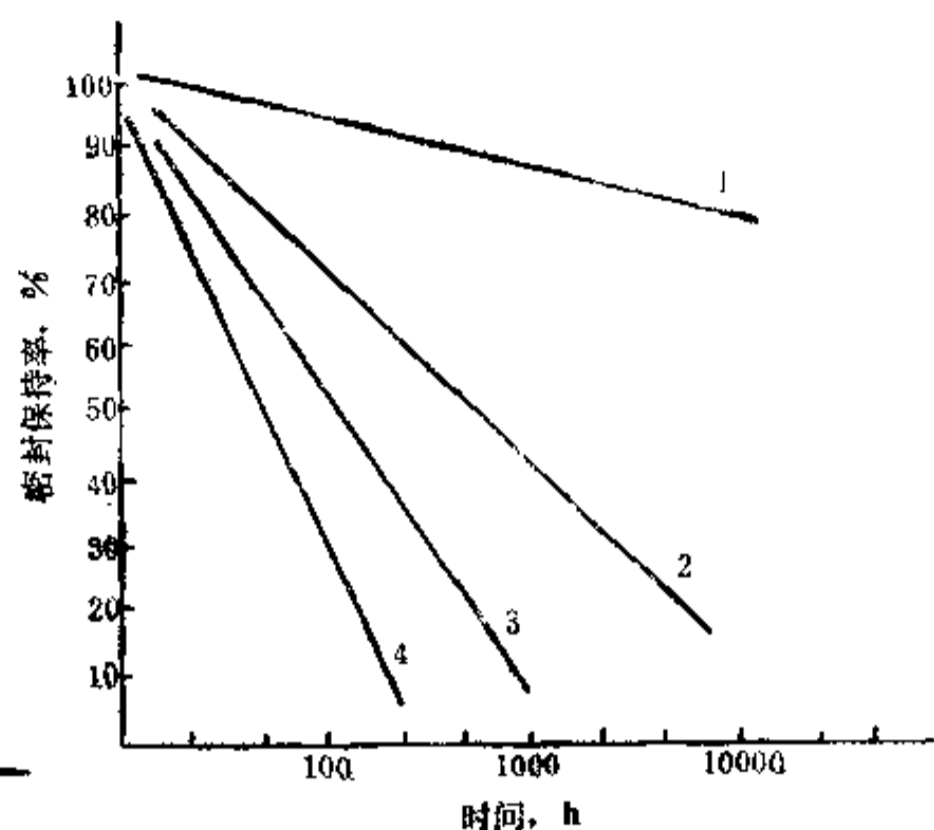


图10-5 在149°C下几种橡胶的密封保持率

- 1—氟橡胶; 2—硅橡胶; 3—丙烯酸酯橡胶; 4—丁腈橡胶

## 6. 耐寒性能

26型氟橡胶的耐寒性能较差, 它能保持橡胶弹性的极限温度为 $-15 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 。温度降低会使它的收缩加剧, 变形增大。所以, 当用作密封件时, 往往会出现低温密封渗漏问题。但是, 氟橡胶硫化胶的拉伸强度却随温度降低而增大, 即它在低温下是强韧的。因此, 其脆性温度随试样厚度而变化。如26型氟橡胶在厚度为1.87mm时, 其脆性温度是 $-45^{\circ}\text{C}$ ; 厚度为0.63mm时是 $-53^{\circ}\text{C}$ ; 厚度为0.25mm时是 $-69^{\circ}\text{C}$ 。它的标准试样26型氟橡胶的脆性温度是 $-25 \sim -30^{\circ}\text{C}$ ; 246型氟橡胶的脆性温度为 $-30 \sim -40^{\circ}\text{C}$ ; 23型氟橡胶的脆性温度为 $-45 \sim -60^{\circ}\text{C}$ 。

70年代美国Du Pont公司发展了一种Viton GLT低温性能好的新品种, 它与Viton E-60C的耐低温性能详见表10-24和表10-25。经过美国空军材料实验室证实, 良好的压缩永久变形和低温曲挠性能对低温下的密封应用来说是很重要的。Viton E-60C和Viton GLT的密封能力对比数据见表10-26。

表10-24 低温对硫化胶性能的影响

试验温度, $^{\circ}\text{C}$	-40	-30	试验温度, $^{\circ}\text{C}$	40	-30
Viton E-60C			Viton GLT		
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	27.9(284)	44.6(455)	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	39.1(399)	54.0(547)
伸长率, %	20	60	伸长率, %	100	160

表10-25 两种氟橡胶典型的低温性能(E-60C、GLT)

低温性能	E-60C	GLT	低温性能	E-60C	GLT
脆性温度, °C (厚1.9mm试片)	-34	-50	German扭转刚性, °C		
Clash-Berg 刚性 温度, °C			$T_2$	-6	-21
69MPa	-17	-31	$T_5$	-10	-26
$T_{K10}$	-18	-30	$T_{10}$	-12	-27
			$T_{100}$	-16	-33

表10-26 Viton GLT与E-60C密封能力的对比性能

胶 料	E-60C (标准配方)	GLT (标准配方)	GLT (低压缩变形配方)
初始性能			
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	13.5(138)	20.3(207)	15.2(155)
伸长率, %	255	250	155
硬度 (邵尔A)	81	74	78
$T_{R10}$ , °C	-17	-29	-28
压缩永久变形(方法B, $\phi 25.4$ mm $\times$ 3.5mm "O"形圈) (204°C时), %	19	38	15
低温溶胀, °C <sup>(1)</sup>			
密 封	-29	-40	-46
溶 胀	-34	-46	-54

①静态活塞密封试验机数据。

## 7. 气透性能

氟橡胶的气透性是橡胶中较低的, 与丁基橡胶、丁腈橡胶相近(表10-27)。填料的加入能使硫化胶的气透性变小, 其中硫酸钡的效果较中粒子热裂法炭黑(MT)显著。

由表10-27可见, 氟橡胶的气透性随温度升高而增大, 气体在氟橡胶中的溶解度较大, 但扩散速度则很小, 这有利于在真空条件下应用, 但在加工时易产生“卷气”的麻烦。

表10-27 氟橡胶与其它橡胶气透性比较(温度30°C)

性 能	气 体	天然橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶	Viton A	
						30°C	60°C
气透性 (101325Pa) $\times 10^{-3}$ , cm <sup>3</sup> ·cm/(s·cm <sup>2</sup> )	N <sub>2</sub>	8.7	1.0	0.3	0.4	0.33	2.60
	O <sub>2</sub>	23	8	1	1.3	1.09	6.60
	CO <sub>2</sub>	123	25	8	5.2	5.87	29.6
	He	28	—	6	2	16	—
扩散系数, $\times 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s	N <sub>2</sub>	1.6	—	—	0.063	0.039	0.33
	O <sub>2</sub>	2.2	—	—	0.11	0.082	0.66
	CO <sub>2</sub>	1.4	—	—	0.031	0.033	0.25
溶解度 (101325Pa) $\times 10^{-3}$ , cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	N <sub>2</sub>	5.7	—	—	5.6	8.4	8.0
	O <sub>2</sub>	10.3	—	—	11.8	13.3	10.1
	CO <sub>2</sub>	90	—	—	66	117	177

## 8. 耐候、耐臭氧性能

氟橡胶对日光、臭氧和天候的作用十分稳定。例如其硫化胶经过10年自然老化后，还能保持较好的性能。拉伸25%的Viton型氟橡胶试样，在0.01%臭氧的空气中，经受45天作用后，未产生任何明显的龟裂。在日光中曝晒2年后，也未发现龟裂。氟橡胶对微生物的作用也是稳定的。

## 9. 耐辐射性能

氟橡胶是属于耐中等剂量辐射的材料。高能射线的辐射作用能引起氟橡胶产生裂解和结构化。有人认为，高能射线对26型氟橡胶的主要作用是产生结构化，表现为硬度增加，伸长率下降；对23型氟橡胶则以裂解为主，表现为硬度、强力和伸长率均下降。

试验表明，配合对改进耐辐射性能的作用不大。26型氟橡胶的允许剂量为 $12.9 \sim 1.28 \times 10^5 \text{C/kg}$  ( $5 \sim 10 \times 10^6 \text{R}$ )；23型氟橡胶为 $10^4 \sim 10^5 \text{Gy}$  ( $10^6 \sim 10^7 \text{rad}$ )。有关氟橡胶的耐辐射性能数据列于表10-28。

表10-28 氟橡胶的耐辐射性能

胶 号		A <sup>(1)</sup>		B <sup>(2)</sup>	
辐照前性能	硬度, (邵尔A)	68		70	
	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	15.2(155)		13.9(142)	
	伸长率, %	320		233	
	压缩(20%)永久变形, % (200°C × 24h)	—		58	
X-射线辐照后的性能变化	剂 量	$2.58 \times 10^5 \text{C/kg}$ ( $1 \times 10^6 \text{R}$ )	$12.9 \times 10^4 \text{C/kg}$ ( $5 \times 10^5 \text{R}$ )	$12.9 \times 10^4 \text{C/kg}$ ( $5 \times 10^5 \text{R}$ )	$12.9 \times 10^4 \text{C/kg}$ ( $5 \times 10^5 \text{R}$ )
	硬度变化 (邵尔A)	+ 11	+ 26	+ 2	+ 11
	拉伸强度保持率, %	83	96	83	72
	伸长率保持率, %	67	12	95	23
	压缩永久变形, %	—	—	62	88
β-射线辐照后性能变化	剂 量	$2.8 \times 10^5 \text{C/kg}$ ( $1.1 \times 10^7 \text{R}$ )	$2.8 \times 10^4 \text{C/kg}$ ( $1.1 \times 10^6 \text{R}$ )		
	硬度变化 (邵尔A)	+ 6	+ 22		
	拉伸强度保持率, %	84	49		
	伸长率保持率, %	57	10		

①A为Viton A 100, 氧化镁15, MT炭黑20, 1号硫化剂1。

②B为Viton B 100, 氧化铅20, FT炭黑20, 3号硫化剂3。

## 10. 耐燃性能

橡胶的耐燃性取决于分子结构中卤素的存在，卤素含量愈多，耐燃性愈好。氟橡胶与火焰接触能够燃烧，但离开火焰后就自动熄灭，所以氟橡胶属于自熄型橡胶。

## 11. 电性能

26型氟橡胶的电绝缘性能不是太好，只适于低频、低电压场合应用。温度对其电性能影响很大，即随温度升高，绝缘电阻明显下降，因此，氟橡胶不能作为高温下使用的绝缘材料。填料种类和用量对电性能影响较大，沉淀碳酸钙赋予硫化胶较高的电性能，其它填料则稍差；填料的用量增加，电性能则随之下下降。

23型氟橡胶由于吸水较低，其电性能较26型氟橡胶好（见表10-29）。

表10-29 氟橡胶的电性能

项 目	生 胶 牌 号				
	KelF	氟橡胶-23	氟橡胶26-41	Viton A	Viton B
击穿电压, MV/m	20.8	>21	>15	16.4	—
体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1.13 \times 10^{14}$	$>1.1 \times 10^{14}$	$>1 \times 10^{12}$	$2.5 \times 10^{12}$	$2.9 \times 10^{14}$
介电常数, ( $10^5 \text{ Hz}$ )	5.90	$\leq 6.0$	$\leq 13$	12	10.41
介电损失角正切 ( $10^5 \text{ Hz}$ )	—	$\leq 0.1$	$\leq 0.05$	—	—

## 12. 耐高真空性能

氟橡胶具有极佳的耐真空性能 (见表10-30)。这是由于氟橡胶在高温、高真空条件下具有较小的放气率 (决定于气体在橡胶中的扩散和渗透速率) 和极小的气体挥发量所决定的。26型、246型氟橡胶能够应用于  $133 \times 10^{-9} \sim 133 \times 10^{-10} \text{ Pa}$  ( $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ mmHg}$ ) 的超高真空场合, 是宇宙飞行器中的重要橡胶材料。

表10-30 各种橡胶在真空中的失重情况

橡 皮 种	真空度, Pa (mmHg)	温 度	停放时间, d	失重率, %
聚氯酯橡胶	$667 \times 10^{-5} (5 \times 10^{-5})$	室 温	5	12.0
丁基橡胶	$133 \times 10^{-7} (1 \times 10^{-7})$	室 温	5	2.0
丁基橡胶	$133 \times 10^{-8} (1 \times 10^{-8})$	室 温	5	31.0
丁基橡胶	$533 \times 10^{-7} (4 \times 10^{-7})$	71.1°C	1	39.0
氟丁橡胶 (WRT)	$520 \times 10^{-6} (3.9 \times 10^{-6})$	室 温	5	6.0
丁腈橡胶	$400 \times 10^{-8} (3.0 \times 10^{-8})$	室 温	5	5.0
氟橡胶 (Viton A)	$240 \times 10^{-9} (1.8 \times 10^{-9})$	室 温	5	2.1
氟橡胶 (Viton A)	$267 \times 10^{-9} (2.0 \times 10^{-9})$	71.1°C	1	3.0
氟橡胶 (Viton B)	$267 \times 10^{-9} (2.0 \times 10^{-9})$	室 温	1	2.3

## 三、配 合

氟橡胶的配方组成比较简单, 一般由生胶、硫化体系和补强体系即可组成各种实用配方, 增塑剂和防焦剂只在个别情况下予以采用。

## (一) 硫化机理及硫化体系

## 1. 硫化机理

氟橡胶是一种高度饱和的含氟高聚物, 一般不能用硫黄进行硫化, 可采用有机过氧化物、有机胺类及其衍生物、二羟基化合物及辐射硫化。目前工业上常用前三种方法, 最后一种方法虽进行了相当长时期的试验, 但较少投入工业生产。硫化体系的发展与氟橡胶分子结构的改进是密切相关的。含氟烯烃类氟橡胶以Viton型为代表, 从其生胶品种A、B、C、D (已淘汰)、E、G型逐步发展, 也相应地改进了其硫化体系, 即从最早50年代的有机过氧化物到70年代的二羟基化合物 (双酚AF为代表), 直到最近G型系列品种采用了新的有机过氧化物硫化体系。改进的目的主要是改善工艺性能和硫化胶的压缩永久变形及提高其耐介质腐蚀性能 (见表10-31)。

表10-31 Viton型氟橡胶与硫化体系的发展、性能

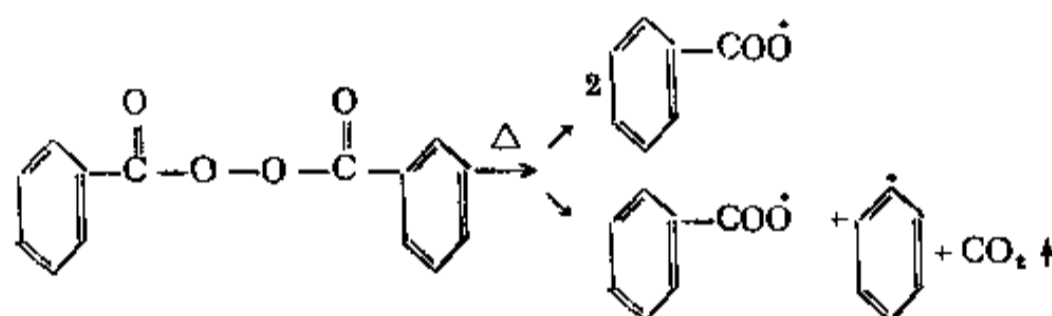
年 份	类 型	硫 化 体 系	压缩永久变形, %	工 艺 性 能、特 点
五十年代	Viton A、A-HV	胺类 (1号硫化剂+铜 抑止剂65号)	>65	胶料易焦烧、流动性差、硫 化胶易抽边
1967年	Viton A或B	胺类 (3号硫化剂)	50	胶料不易焦烧、流动性差、 硫化胶厚壁的易抽边
1969年	Viton E-60	二羟类 (5号硫化剂即 对苯二酚)	30	胶料不易焦烧、流动性尚 差、硫化胶厚壁的也不抽边
1970~1971年	Viton E-60C	二羟类 (双酚A <sup>①</sup> +辛 基三苯基氯化磷)	12	胶料不易焦烧、流动性好、 硫化胶厚壁的也不抽边、低压 缩变形
1973年	Viton GH	2,5-二甲基 2,5-二叔 丁基过氧己烷+TAIC	20	不焦烧、不抽边、对压出型 材可在常压下连续热空气硫化

①热空气200℃×70h, ASTM D295B层。

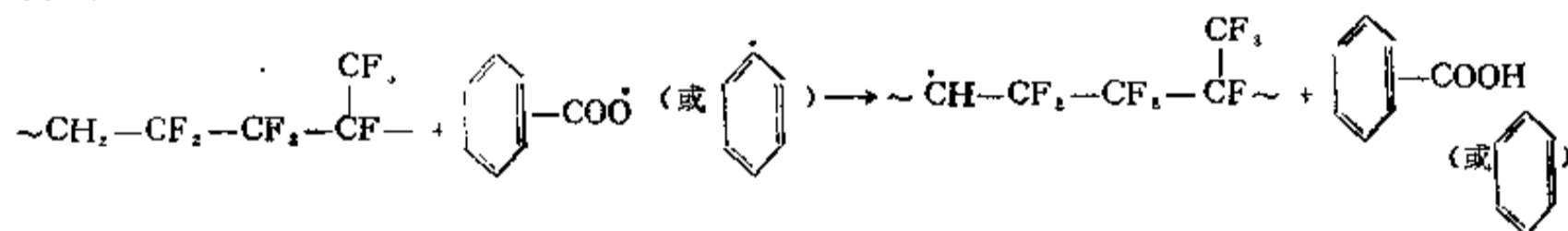
(1)有机过氧化物体系 对早期的几种Viton型氟橡胶,有机过氧化物分解出来的游离基不足以使偏氟乙烯链节释放出HF,硫化速率和硫化程度都较低。因而,虽然形成的交联键是C—C键,耐热性较以后发展的二胺类为好,但其压缩永久变形很大,对于密封制品的应用是不利的。值得提出的是,70年代中期以后,Du Pont公司新发展的G型氟橡胶,由于加入了可交联的活性单体,可以采用过氧化物作硫化体系(另加共硫化剂TAIC),其硫化胶在高温下的压缩永久变形尤其在高温蒸汽中的性能特别优越。为了按其硫化体系先后演变顺序,这种新型的过氧化物体系将在后面阐述。

有机过氧化物以硫化剂B、P为例,其机理如下。

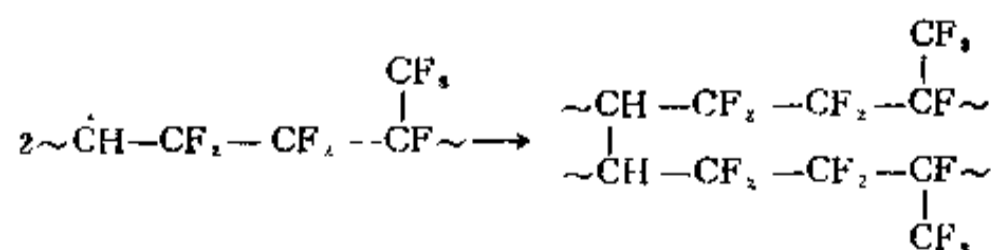
#### a. 游离基的产生



#### b. 引发



#### c. 交联



(2)二胺及其衍生物体系 它是继硫化剂BP(过氧化二苯甲酰)后最早使用的Viton型氟橡胶的硫化剂,包括己二胺、己二胺氨基甲酸盐Du Pont公司牌号为Diak No.1)、己二胺氨基甲酸盐(Diak No.2)、N,N'-双肉桂叉-1,6-己二胺(Diak No.3)和亚甲基(对

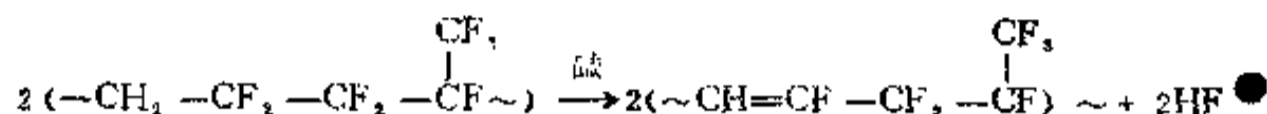
胺基环己基甲烷) 氨基甲酸盐 (DiakNo.4)。

1 号硫化剂 (Diak No.1) 比己二胺优越, 它在加热下 (约120℃) 分解, 放出二胺, 即所谓胺的发生体; 而 3 号硫化剂之类的希夫碱则除高温条件外, 还需要在水的存在下才能释放出二胺, 因此, 它比 1 号硫化剂要安全些。根据硫化机理, 1 号硫化剂所形成的交联键

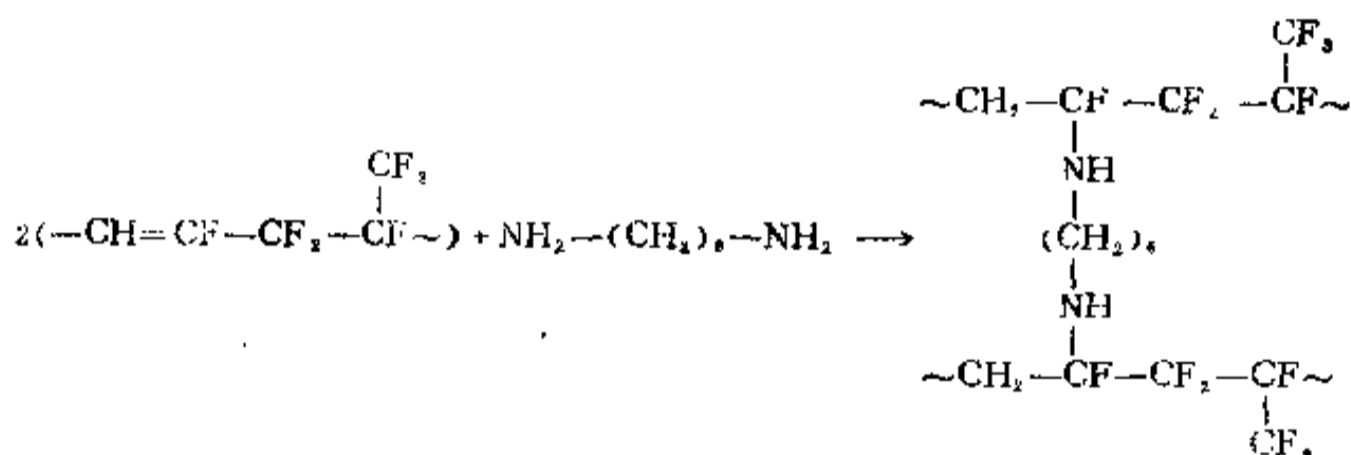
主要是由亚胺键  $\text{—N—CF}$  脱去 HF 而形成的希夫碱式的  $>\text{C}=\text{N}$  键, 它在高温下容易水解而导致其交联降解。至于 3 号硫化剂的硫化, 据有关文献认为, 除了与 1 号硫化剂相同的历程外, 还存在着下述 b 的历程。

a. 有机胺亲核离子加成反应机理。

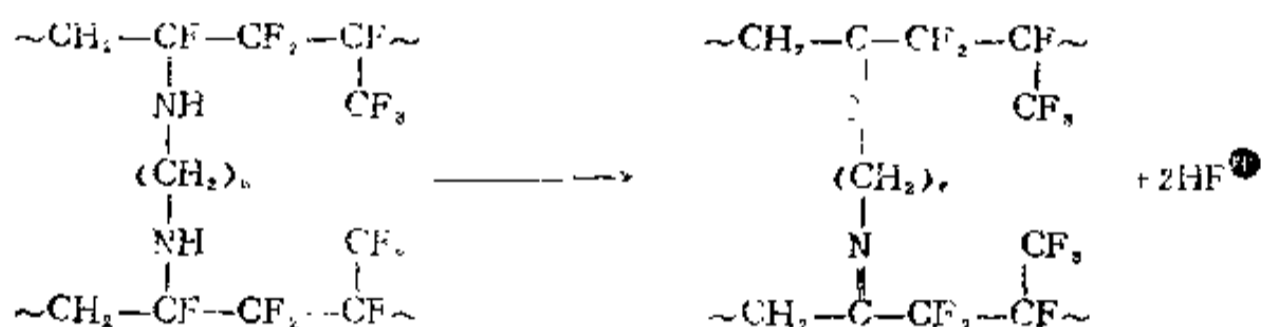
主链上活化中心 (双键) 的形成:



亲核试剂的加成反应:

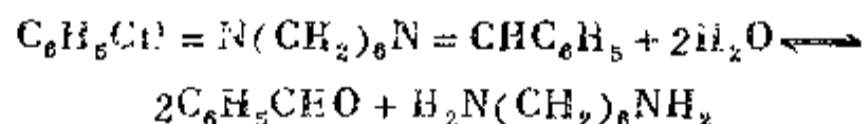


进一步脱 HF:

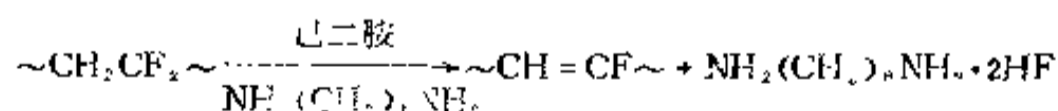


b. 醛胺类硫化剂 (3 号硫化剂) 可以是下面的反应历程。

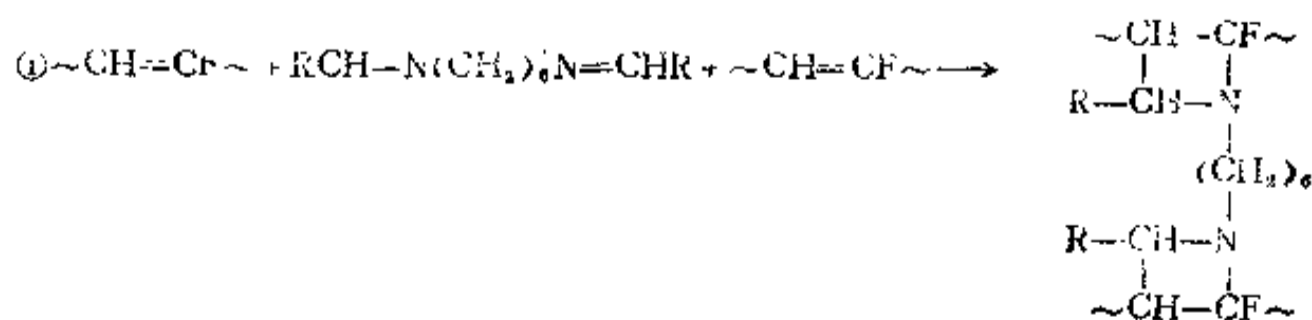
醛胺的水解:



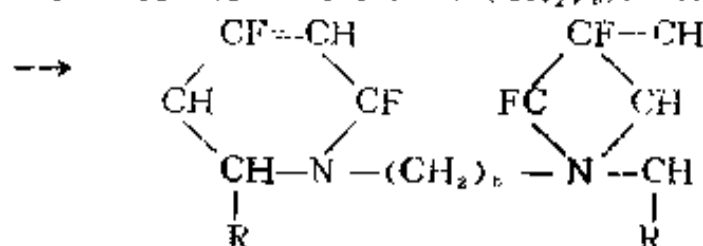
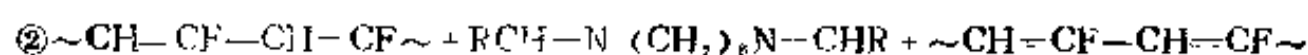
由于己二胺的存在, 高分子链上脱 HF:



醛胺在双键处和高分子按下两种可能途径形成交联:



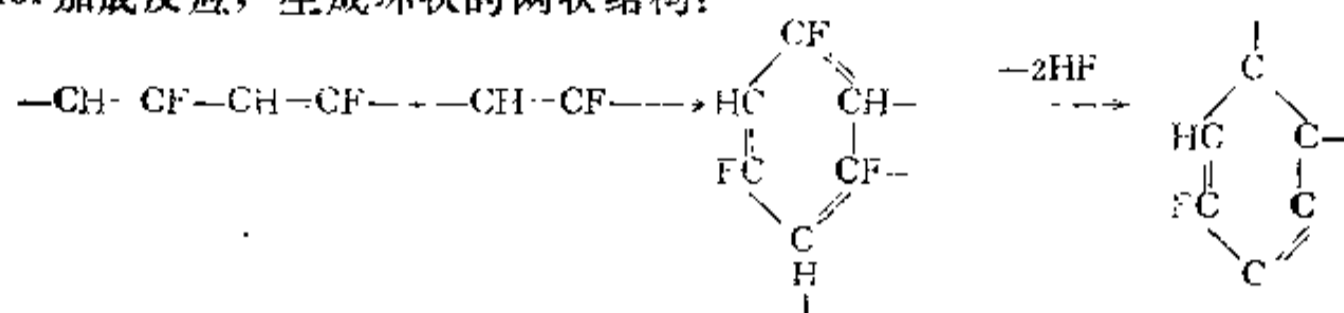
●此 HF 可能以  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 + 2\text{HF}$  形式存在。



使用这种脞胺交联剂的硫化胶所形成的C-N交联键,较上述的二胺类交联剂所形成的C=N键具有较好的稳定性。

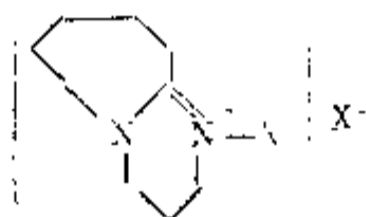
除了上述不同历程所形成的网状结构外,也可能有下述反应:

在高温下脱HF而生成 $-\text{CH}=\text{CF}-$ ,初步形成了 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 双键,进一步促进相邻的碳原子上脱HF而生成共轭双键 $-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CF}-$ ,这个共轭双键又和 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 一起Diels-Alder加成反应,生成环状的网状结构:



这个反应是在高温下,也就是在烘箱硫化阶段进行的。当然,在硫化过程中,和网状结构的形成同时进行的还有分子降解反应。

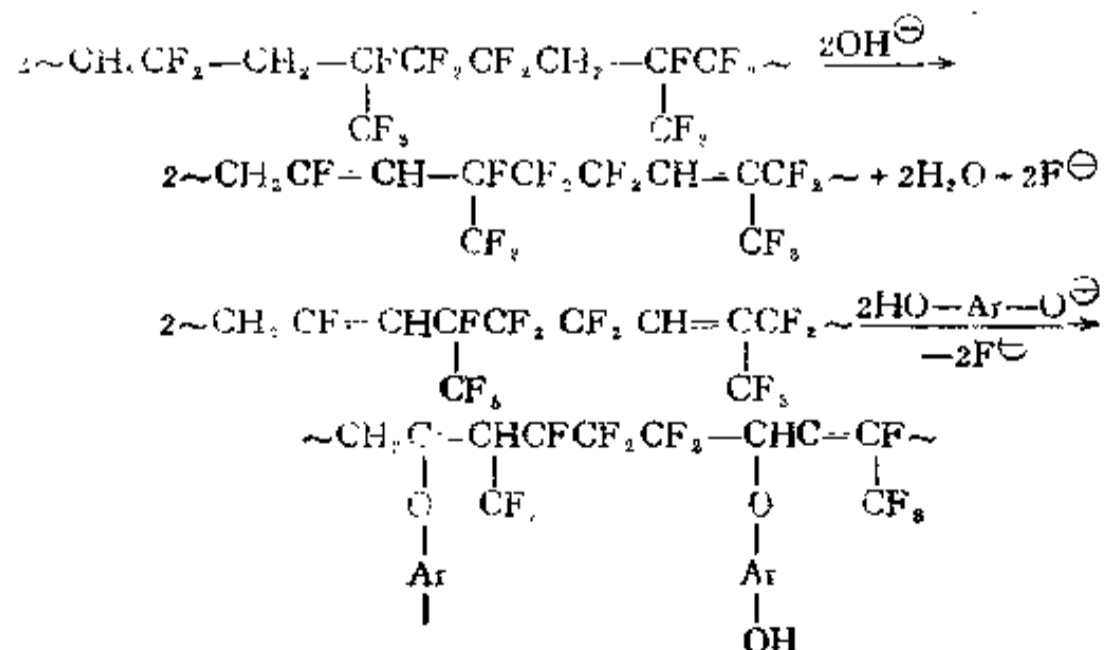
(3)二元酚和促进剂并用体系 60年代初期,美国对以二元酚作Viton型氟橡胶的硫化剂开展研究,发表了不少报道。二元酚化合物与下式所示的季胺盐并用:

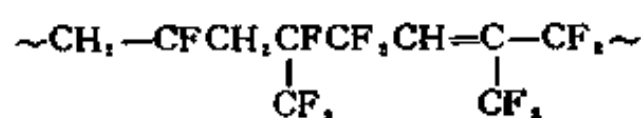


式中 R— $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ 烷基或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ 芳烷基;

X—卤素、羟基、烷氧基、酚盐、硫酸盐、亚硫酸盐、碳酸盐等离子。

起初,美国Du Pont公司选定了对苯二酚(Diak No.5)和Suker No.6(2-十二烷基-1,1,3,3-四甲基胍)的硫化体系,混炼胶的焦烧性和硫化胶的高温压缩永久变形都有了较明显的改进。因为Suker No.6吸湿性大,把它吸附于硅酸钙中出售。以后,对苯二酚转换为双酚A和季胺盐(或季磷盐)促进剂的硫化体系,并以氧化镁(活性)和氢氧化钙并用,组成了所谓“低压缩永久变形的硫化体系”。典型的Viton E-60C胶料即由Viton E型生胶加入此硫化体系而成。二元酚(对苯二酚)的硫化反应如下:





(Ar——芳基)

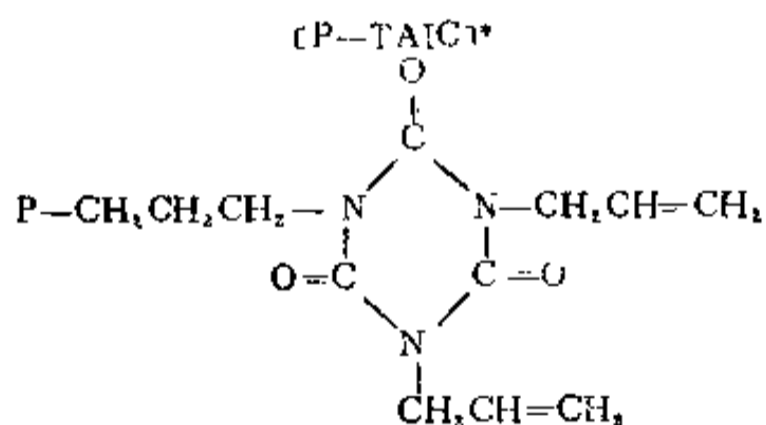
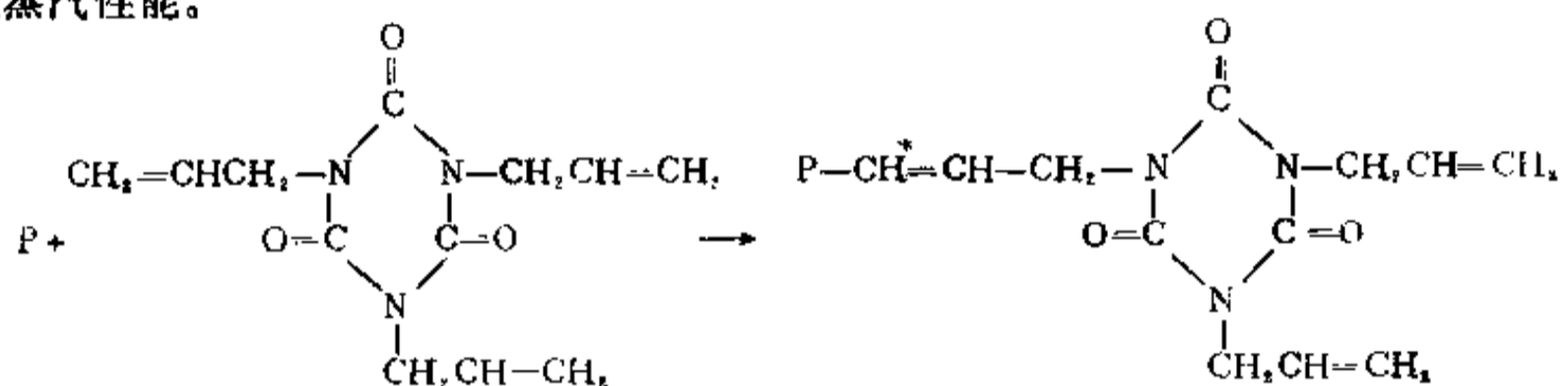
1976年Du Pont公司为了方便使用,曾宣布以新型硫化剂母胶形式提供配套使用。

Viton硫化胶No.20 生胶与硫化剂、促进剂并用胶料,为 $\frac{1}{3}$ 有机磷盐 +  $\frac{2}{3}$ 生胶;

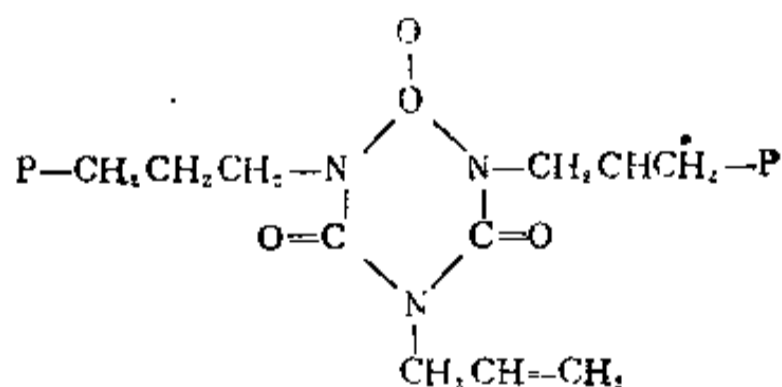
Viton硫化胶No.30为 $\frac{1}{2}$ 生胶 +  $\frac{1}{2}$ 芳香族酚,即生胶与硫化剂并用; Viton硫化胶No.40

为 $\frac{1}{3}$ 苯酯类化合物 +  $\frac{2}{3}$ 生胶并用。

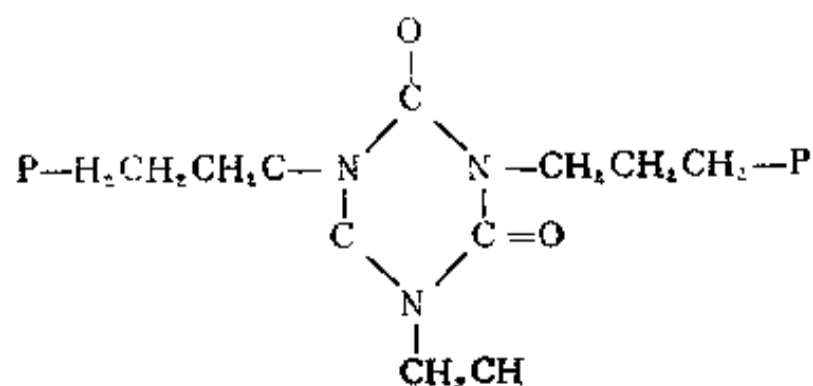
(4)新的有机过氧化物+TAIC硫化体系 70年代中期以后, VitonG型系列问世,硫化剂又恢复到早期所用的有机过氧化物体系。据资料介绍,有机过氧化物以2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷和它相似的己炔(3)为好,但必须与三异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)共硫化剂并用。这种胶料耐焦烧性极好,其硫化胶在高温下的压缩永久变形也较佳,还具有良好的耐高温蒸汽性能。



重复(14),得(16)为新的 $[\text{P}-\text{TAIC}]^*$



新的 $[\text{P}-\text{TAIC}]^*$ 与Copolymer反应则得到:



式中 P——Polymer (聚合物)。

## 2. 酸接受剂

酸接受剂 (以下简称吸酸剂) 是指能有效地中和氟橡胶硫化过程中析出的氟化氢的一类物质。同时, 它的存在还能促进交联密度的提高, 赋予硫化胶以较好的热稳定性, 所以又称它为活化剂或稳定剂。氟橡胶常用的吸酸剂主要是金属氧化物及某些盐类 (见表10-32)。其作用大小与碱性强弱一致, 碱性愈强则所得硫化胶的交联密度愈高, 表现为拉伸强度较高、伸长率和压缩永久变形较小; 但碱性愈强, 加工安全性愈差 (易焦烧)。

表10-32 氟橡胶常用吸酸剂

名称 (分子式)	质量要求	用 量 <sup>①</sup> , 重 量 份		适 用 范 围 及 特 性
		23型氟橡胶	26型氟橡胶	
氧化镁 (MgO)	1. 高分散性 2. 低活性 (碘值 20左右)	10	单用10, 和CaO 并用10~12	使用很广 (耐酸胶不能用), 工艺性能 中等, 硫化胶耐热性好, 压缩永久变形中 等
氧化钙 (CaO)	1. 高分散性 2. 高纯度 (C.P级)	10	单用10~15, 和 MgO并用2~5	硫化胶不易起泡, 压缩永久变形性好, 电性能好, 耐酸性较MgO好2~3倍, 分散 性差, 易焦烧, 耐热性较MgO差
氧化铅 (PbO或 Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	试剂(C.P级)	15	15~20	专用于耐强酸或强氧化剂的胶料。硫化 胶易起泡, 胶料流动性尚好, 但耐热、抗 撕裂及压缩永久变形性能较差; 用PbO耐 酸性最好, 用Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 物理机械性能较好
氧化锌(ZnO)/ 二碱式亚磷酸 铅(PbHPO <sub>3</sub> )	橡胶工业用品/ 试剂(C.P级)	10/10	10/10	专用于耐水性胶料。胶料流动性好, 耐 酸性优于MgO, 次于PbO和CaO, 耐热及 压缩变形性能较差, 硫化胶易起气泡

①100重量份生胶中的用量。

②最近出现的Viton E-60和Viton E-60C可以用高活性MgO, 用量为3~10份。

在表10-32所列吸酸剂中, 氧化镁和氧化锌较为常用。当应用氧化锌时, 往往是将其和二碱式亚磷酸铅等量并用。表中所列吸酸剂可根据不同用途进行选用。通常氧化铅常用于耐酸胶料, 氧化镁用于耐热胶料, 氧化钙用于低压缩变形胶料, 氧化锌与二碱式亚磷酸铅并用作耐水性胶料。

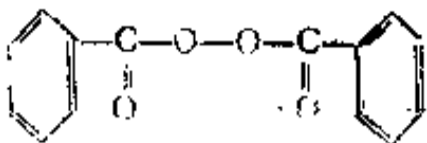
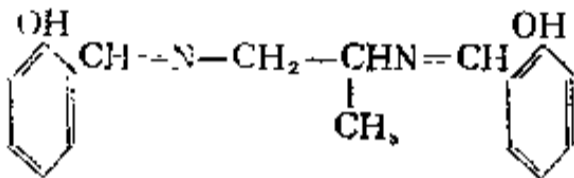
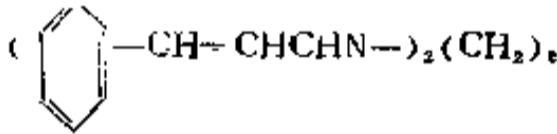
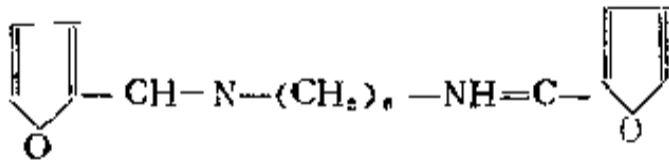
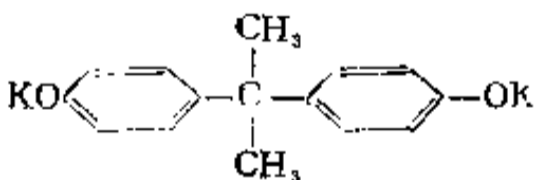
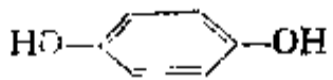

此外, 值得提出的是将氢氧化钙和活性氧化镁并用, 在Viton E-60c中是主要吸酸剂, 用于双酚AF与苄基三苯基氯化磷硫化系统胶料可以制得低压缩永久变形的硫化胶。

## 3. 硫化剂

硫化剂品种很多 (见表10-33A、B), 但常用的主要是3号、4号、5号及过氧化二苯甲酰等硫化剂。表10-33中所列硫化剂除过氧化物外, 均属亲核试剂, 大多数是胺及其衍生物, 少数是多羟基化合物 (如双酚AF、双酚A二钾盐、5号硫化剂等)。

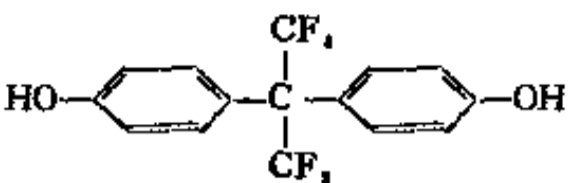
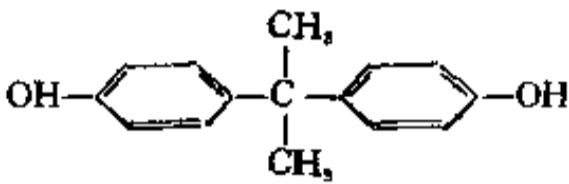
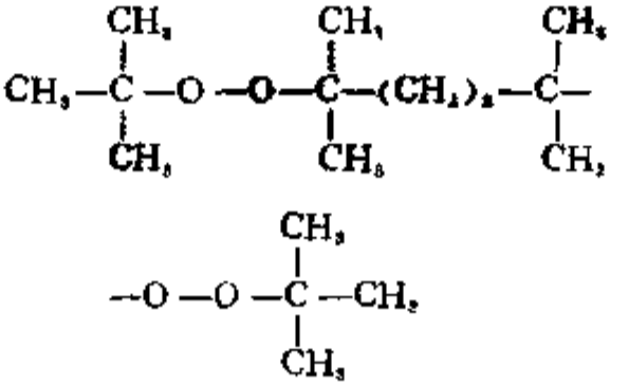
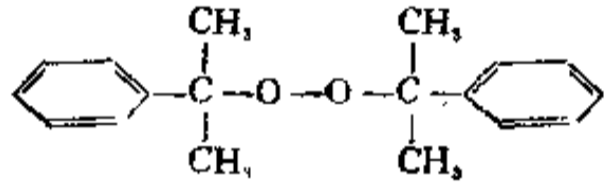
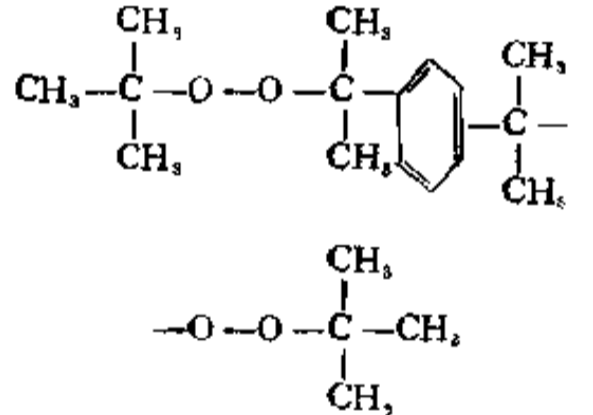
此外, 二元硫醇也可作为氟橡胶的硫化剂 (在氧化镁和二甲基十二烷胺或盐酸二甲胺等的存在下), 其特点是能进行室温硫化, 硫化胶的物理机械性能接近或优于采用胺类硫化剂的胶料, 缺点是耐热性较差。氟橡胶密封剂 (腻子) 的硫化剂, 随密封剂的组成有所不同。对于双组分型密封剂, 可采用一元胺或多元胺作室温硫化交联剂, 最常用的是六亚甲基二胺或三亚乙基四胺, 其中后者较好; 对单组分密封剂, 可采用酮胺类室温硫化交联剂, 它们的

表10-33(A) 橡胶

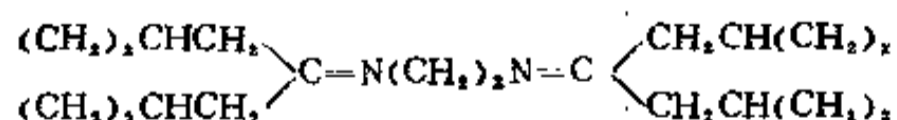
硫化剂名称	结 构 式	简 称	国外商品名或代号
过氧化二苯甲酰		硫化剂BP	—
己二胺氨基甲酸盐	$H_2N^+-(CH_2)_6-NHCOO^-$	1号硫化剂	Diak No.1
乙二胺氨基甲酸盐	$H_2N^+-(CH_2)_2-NHCOO^-$	2号硫化剂	Diak No.2
<i>N,N'</i> -双水杨叉-1,2-丙二胺		铜抑制剂65号	Copper inhibitor No.65
<i>N,N'</i> -双肉桂叉-1,6-己二胺		3号硫化剂	Diak No. 8 或 LD-214
<i>N,N'</i> -双呋喃甲叉-1,6-己二胺		糠 胺	
双(4-氨基己基环己基)甲烷氨基甲酸盐	$H_2N^+ \langle H \rangle -CH_2- \langle H \rangle NHCOO^-$	4号硫化剂	DiakNo.4
4,4'-二羟基二苯基丙烷二钾盐		双酚A二钾盐	—
对苯二酚(氢醌)		5号硫化剂	DiakNo.5
对苯二胺		—	PPD
三亚乙基四胺	$H_2N(CH_2)_2NH-(CH_2)_4-NH(CH_2)_2NH_2$	—	TETA

的主要硫化剂

性 状	工艺特性	用法及用量 (重量份)	硫 化 条 件		适用范围及硫化胶性能
			— 段 °C × min	— 段 °C × h	
白色粉末 80~110°C分解	易焦烧, 胶料流动性差	在23型氟橡胶中和PbO组成耐酸体系, 用量3~4份	135 × 30	200 × 24	在23型氟橡胶中作耐酸胶料, 但压缩永久变形大, 收缩率大
灰色粉末 130~170°C分解	易焦烧、难分散、胶料流动性差	通常在26型氟橡胶中, 常和铜抑制剂65号并用, 用量1~1.5份	150 × 30	200 × 24	硫化胶压缩永久变形大, 模压制品易抽边裂口
灰色粉末 145~155°C分解	安全、易分散、胶料流动性差, 胶浆的贮存稳定性好	在26型中单用1.25~1.5份	150 × 30	200 × 24	硫化胶压缩永久变形大, 表面易产生气泡, 不作模压制品的硫化剂, 一般用于胶布制品
—	本身易分散, 并可助1号硫化剂并用	在26型中与1号硫化剂并用0.5~0.75份	150 × 30	200 × 24	单用情况很少, 用量过大会引起硫化胶热老化性能下降
棕色粉末 熔点: 78~82°C	易分散, 有增塑作用, 加工安全	在26型中单用2.5~3.0份	150 × 30	200 × 24	适用范围广, 是常用的一种硫化剂, 压缩永久变形中等, 模压制品外硬好
米黄或紫色 熔点: 44~45°C	同3号硫化剂	在26型中单用2.5~3.0份	160 × 30	200 × 24	与采用3号硫化剂的胶料性能相同, 但硫化速度较慢
白色或浅黄色 熔点: 148~152°C	焦烧性: 1号>4号>3号 分散性也相同	在246型中单用2~3.0份	150 × 30	200 × 24	用于246型氟橡胶中, 国内未获应用, 加工性也较使用3号硫化剂的胶料为差
—	工艺性能极好	单用5份(也可和氢醌并用)	150 × 30	200 × 12~24	适合作压出制品硫化剂, 压出的半成品表面光滑, 收缩小, 可以用直接蒸汽硫化, 硫化胶耐热性较差
—	—	单用情况很少, 常与Supper 6号硫化剂并用	—	—	用于制取低压缩永久变形胶料(除和Supper 6号并用外, 还可和别的硫化剂并用)硫化胶其它性能与使用3号硫化剂的胶料相当
—	—	单用4份与三亚乙基四胺并用1.0份	单用170 × 120 并用150 × 10	250 × 2	可制得低压缩永久变形胶料, 单用时定型硫化温度高, 时间长, 二段制品起泡, 并用可得快速制品胶料
—	单用易焦烧, 与对苯二胺并用安全	单用1.25份, 与对苯二胺并用1份	150 × 10	250 × 2	硫化速度快, 可作室温硫化交联剂, 在普通氟橡胶中不能单用, 与对苯二胺并用可得低压缩永久变形胶料

硫化剂名称	结 构 式	简 称	国外商品名或代号
2,2-双(4-羟基苯基) 六氟丙烷		双酚AF	Disphenol AF
2,2-双(4-羟基苯基) 丙烷		双 酚 A	Disphenol A
2,5-二甲基-2,5-二叔 丁基过氧化己烷		双 2,5	Karox(50%) Lupercol 101XL(50%)
过氧化二异丙苯		DCP	Diecup 40c(40%)
$\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过 氧) 间对二异丙基苯			Peroximon 固体 F-40 Perkadox 14/40

结构通式为  $RR'C = N(CH_2)_6N = CR'R$ 。其中效果最好的是 MP(A)-3, 结构为:



用1.5份MP(A)-3配成的密封剂, 停放三周后, 其压出速度还能保持原有的95%。

#### 4. 硫化体系对硫化胶性能的影响

对于一定的生胶, 采用不同硫化体系硫化, 其硫化胶性能也有所不同。胺类硫化剂和过氧化二苯甲酰比较, 后者耐酸性较好, 但耐热性较差, 工艺性能不好; 前者耐热性好, 压缩永久变形也较低, 但耐酸性则较差。

23型氟橡胶主要用于耐酸制品, 常采用过氧化二苯甲酰为硫化剂, 胺类硫化剂应用较少; 26型氟橡胶常用于耐热、耐热油制品, 主要采用胺类硫化剂(3号硫化剂)。

续表

性 状	工艺特性	用法及用量 (重量份)	硫 化 条 件		适用范围及硫化胶性能
			一 段 °C×min	二 段 °C×h	
白色粉状, 熔点161~ 162°C	安全性、工艺 性好	与BPP或TTC 并用时用量2~ 2.5份	160×30	250×8	工艺性好, 可得低压缩永久变形 胶料
白色结晶 156~158°C	安全性、工艺性 好	与BPP或TTC 并用时用量 2~3.0份	160×40	250×8	可得低压缩永久变形胶料, 硫化 速度较双酚AF为迟。压缩永久变 形也略差
膏 状 (100%的为 液体)	—	G 型胶中为硫化 剂与TAIC并用, 其用量1.5份	160×30	230×8	在G 型胶硫化胶中使用, 耐介 质、蒸汽等性能好。可压出连续硫 化
白色结晶状 (100%)40% 的为膏状	—	在四丙氟橡胶中 的硫化剂, 与 TAIC并用	160×40	180×4	为四丙氟橡胶的硫化剂, 耐各种 试剂性能好
分解温度 171°C	—	为四丙氟橡胶用 硫化剂用量1.0 份	160×30	180×4	为四丙氟橡胶硫化剂, 耐各种试 剂性能好

胺类硫化剂中，3 号硫化剂易于分散，对胶料有增塑作用，工艺性能较好，硫化胶的耐热性、压缩永久变形性均尚可以，所以应用比较普遍。4 号硫化剂是随246型氟橡胶出现而开发的硫化剂，但后来没有普遍采用。

双酚类硫化体系是以 5 号硫化剂（对苯二酚）或双酚AF并配以季胺盐或季磷盐 为促进剂，并随着Viton E型胶种出现而开发的硫化剂，其硫化胶工艺性最好（流动性好），其硫化产品也无抽边，它的压缩永久变形很小，大大优于胺类硫化体系。

新的有机过氧化物体系是随着G型胶种、四丙橡胶的出现而采用的，它包括硫化剂 DCP（过氧化二异丙苯）、2,5-二甲基-二叔丁基过氧己烷（俗称双2,5）等，必须配以 TAIC 作共硫化剂来进行硫化。

硫化剂的用量对硫化胶性能有较大影响，一般说来，随其用量增加，硫化胶的硬度、拉

表10-33(B) 氯磺酸的主要促进剂和共硫化剂

促进剂或共硫化剂名称	结构	式	简称	国外商品名或代号	性状	工艺特性	用法及用量份	硫化条件		适用范围及硫化较性能
								一段 °C × min	二段 °C × h	
Supper No.6 促进剂	—	—	—	Supper No.6	—	—	和5号硫化剂并用(5号0.8, No.6K)	—	—	在26型中可得到低压缩变形胶料
苯基三苯基氯化磷			BPP	—	白色结晶状 熔点310°C	工艺性好, 胶料安全	与双酚AF并用, 其用量0.2~0.4份	160 × 30	250 × 7	在26型中, 可得低压缩永久变形性, 模压制品无抽边, 表面光洁
2,3-(2,2'-二亚苯基)-5-苯基四唑化氯			TTC	—	白色粉状 熔点245°C (分解)	工艺性好, 胶料安全	与双酚AF并用, 其用量0.3~0.5份	160 × 30	250 × 8	在26型中, 可得低压缩永久变形性, 模压制品无抽边, 表面光洁
对苯二亚甲基双(三乙基氯化磷)			—	—	—	安全性好	制成CaO的混合物, (1:1), 用量2份	165~175 × 45	205 × 7	在26型中, 可得低压缩永久变形性, 但较TTC、Bpp的硫化胶差
三异氰尿酸三烯丙酯			TAIC	—	液体 熔点24°C	—	与双2,5和DCP并用, 为其共硫化剂, 用量3~5	160 × 30 (在G型) 150 × 40 (在四丙型)	200 × 4 (在G型) 150 × 4 (在四丙型)	在G型硫化胶中的耐蒸汽性、各类试剂较胶类(26型)硫化胶性能为好

伸强度增大，伸长率和压缩永久变形降低，高温老化后的拉伸强度保持率略有提高，伸长率保持率则显著下降。

吸酸剂对硫化胶的性能也有一定影响，通过不同硫化剂胶料的对比，发现吸酸剂对硫化胶性能的影响有下列规律：

硫化胶类型	耐热性能	压缩永久变形性	耐酸性
有机过氧化物硫化胶	$MgO > CaO > ZnO > PbO$	$CaO > MgO > ZnO > PbO$	$PbO > CaO > MgO > ZnO$
胺类硫化胶	$MgO > CaO > PbO > ZnO$	$CaO > MgO > PbO > ZnO$	$PbO > ZnO, CaO, MgO$
双酚类硫化胶	$MgO > MgO + Ca(OH)_2 > PbO > ZnO$	$MgO + Ca(OH)_2 > MgO > PbO > ZnO$	$PbO > MgO + Ca(OH)_2 > ZnO, CaO > MgO$

由此可见，凡是要求高耐热，而无耐酸要求的配方，应用 $MgO$ 作吸酸剂；当同时要求低压缩永久变形时，可用 $CaO$ 或 $MgO$ 与 $CaO$ 并用，在双酚类配合中则以活性 $MgO$ 与 $Ca(OH)_2$ 并用；凡是要求耐酸的配方，应采用 $PbO$ 作吸酸剂。

## (二) 补强填充体系

氟橡胶属于自补强型橡胶，本身强度高，补强填充剂虽对它有一定的补强作用，但主要是用作改进工艺性能，降低成本和提高制品的硬度、耐热性和压缩永久变形性等。现将氟橡胶常用的补强填充剂简述如下。

### 1. 炭黑

常用中粒子热裂法炭黑（MT）和喷雾炭黑。因它们对胺类硫化剂有促进作用，使胶料混炼、压出和模压的性能较好。用量超过30份，会对胶料硬度、耐高低温和压缩永久变形性能带来不利影响。

炉法炭黑因使胶料流动性变差，同时当用量高于10份时，促使硫化胶硬度急剧增加，故很少采用。槽法炭黑呈酸性，能迟延硫化，一般不用。最近国外报道，采用Austriw炭黑（以沥青为原料制成），可改进胶料工艺性能与压缩永久变形性能。

### 2. 浅色填料

(1) 白炭黑 白炭黑在氟橡胶中不采用，因为加入白炭黑（特别是气相的炭黑）的胶料，工艺性能差，硫化胶的耐热、耐磨及高温压缩永久变形性能不好。只有在用硫化剂BP的23型氟橡胶胶料中，才使用10~20份沉淀白炭黑，作为耐酸性胶料。

(2) 无机填料 氟橡胶中最常用的无机填料是氟化钙，用量一般可达20~35份，它的耐高温（300℃）老化性能优于炭黑和其它填料，但工艺性能较喷雾炭黑差，将两者并用可制得综合性能好的胶料。

碳酸钙和硫酸钡在氟橡胶中也可使用，前者的绝缘性好，后者可获得较低的压缩永久变形。它们的用量一般为20~40份。

此外，在氟橡胶中加入5~80份陶土、石墨、滑石粉、云母粉可降低硫化胶的收缩率。如含石墨的硫化胶收缩率仅为1.9%，而空白试样为3.8%。

### 3. 新型填料

碳纤维和硅酸镁纤维（针状滑石粉）是用于氟橡胶的新型填料。它们能提高氟橡胶的高温强度和耐热老化性能（见表10-34），但在工艺性能方面较中粒子热裂法炭黑（MT）稍

差，特别是应用硅酸镁纤维（针状滑石粉）和碳纤维或喷雾炭黑并用，可获得较好的效果。

碳纤维中效果最好的是在惰性气体保护或减压条件下，由人造丝经1100℃高温炭化而得到的产品。商品牌号如Carbon Wool 3B1（美国）、a型和6型（苏联）碳纤维。

在配方中，填充碳纤维的另一重要作用是提高硫化胶的导热性，使氟橡胶密封制品与金属接触处的摩擦生热及时导出，从而降低了接触处的温度，这为用氟橡胶制造高速（线速20~30m/s或转速15000~20000r/min）油封提供了可能性。

表10-34 含新型填充剂和MT炭黑的Viton B硫化胶耐热性比较①

填充剂种类 (30份)		MT 炭黑	碳纤维 (W001 3B1)	针状滑石粉 (C-400)
原始性能 (室温测定)	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.8(172)	13.6(139)	16.5(168)
	伸长率, %	275	195	240
	硬度 (邵尔A)	78	78	75
200℃下的性能	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	2.33(23.8)	4.05(41.3)	4.19(42.7)
	伸长率, %	105	100	110
315℃×72h老化后性能 (室温测定)	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.36(34.3)	7.76(79.1)	8.37(85.4)
	伸长率, %	80	120	80
	硬度 (邵尔A)	90	88	87
315℃×140h老化后性能 (室温测定)	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	发脆未测试	4.8 (49)	13.6(133)
	伸长率, %		40	20
	硬度 (邵尔A)		95	98
315℃×16h + 371℃×8h 老化后性能 (室温测定)	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	2.47(25.2) <sup>②</sup>	2.40(24.5)	5.35(54.6) <sup>③</sup>
	伸长率, %	85	85	60
	硬度 (邵尔A)	84	84	84
撕裂强度, KN/m(kgf/cm)	室温 (24℃)	22.8(23.3)	35.2(35.9)	38.4(39.2)
	204℃	4.18(4.26)	6.28(6.40)	6.62(6.75)
压缩(25%)永久变形(小圆饼, 204℃×72h), %		45.5	28.4	40.5

①配方：生胶100，氧化镁（Y型）15，4号硫化剂2，填料如表。

硫化条件：一段165℃×30min；二段204℃×24h（压缩变形试样260℃×24h）。

②试样回缩，弯曲180℃时破裂。

③在试样表面形成一层光滑的皮。

### （三）增塑剂

在氟橡胶配方中很少使用增塑剂，因为它会使硫化胶的耐热性和化学稳定性变差，而且在二段高温硫化时又往往挥发逸出，造成制品失重大，易收缩变形，甚至起泡。

为改善工艺性能，可采取并用少量低分子量氟橡胶的办法。例如在分子量为20万的26型氟橡胶中，并入10~20份分子量为10万的26型氟橡胶，即可得到混炼和模压性能好的胶料，而对硫化胶的耐热性又无明显的影响。

对于收缩要求不严的产品，可以用癸二酸二辛酯、磷酸三辛酯及高沸点聚酯等增塑剂。当用量较少（5份）时，对硫化胶性能影响不大。

23型氟橡胶可采用邻苯二甲酸二丁酯、氟蜡（低分子量聚三氟氯乙烯）和聚异丁烯等作增塑剂（用量3~5份），其中以氟蜡为最好。但其价格昂贵，使用时应考虑到这一点。

配有1~3份低分子量聚乙烯类助剂，可为氟橡胶的压延、压出提供良好的工艺性，因

其用量少, 不会影响原有胶料的物理机械性能。

#### (四) 其它配合剂

氟橡胶配方中一般只包含生胶、吸酸剂、硫化剂和补强填充剂, 个别情况下才使用少量

表10-35 氟橡胶的典型配方举例

项 目	种				
	氟 橡 胶-23-11		氟 橡 胶-26-41		氟 橡 胶-246
	配方编号 I	配方编号 II	配方编号 III	配方编号 IV	配方编号 V
	白色硫化胶	黄色硫化胶	棕色硫化胶	黑色硫化胶	黑色硫化胶
生 胶	100	100	100	100	100
氧化镁	—	—	15	15	—
氧化锌	10	—	—	—	—
氧化铅	—	20	—	—	—
二盐基亚磷酸铅	10	—	—	—	—
浅色填料	15	—	35	—	—
黑色填料	—	—	—	18	18
1 号硫化胶	—	—	1.0	—	—
铜抑制剂 65 号	—	—	0.5	—	—
3 号硫化胶	—	—	—	3.0	3.5
过氧化二苯甲酰	3.0	3.0	—	—	—
氟 蜡	1.5	—	—	—	—
硫化条件					
一 段	143°C × 30min	143°C × 30min	150°C × 30min	150°C × 30min	150°C × 30min
二 段	150°C × 16h	150°C × 16h	200°C × 16h	200°C × 16h	250°C × 12h
室温下物理机械性能					
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	14.7(150)	12.3(125)	9.81(100)	11.8(120)	12.3(125)
伸长率, %	300	300	200	150	150
硬度(邵尔 A)	70 ± 5	66 ± 5	75 ± 5	75 ± 5	70 ± 5
150°C 下物理机械性能					
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	0.98(10)	0.98(10)	1.9 (20)	2.5 (25)	2.5 (25)
伸长率, %	200	200	75	50	50
200°C × 200h 热空气老化后					
拉伸强度保持率, %	70	70			
伸长率保持率, %	70	70			
硬度变化(邵尔 A)	+5 ~ +10	+5 ~ +10			
250°C × 200h 热空气老化后					
拉伸强度保持率, %			80	80	80
伸长率保持率, %			80	80	80
硬度变化(邵尔 A)			+5 ~ +10 (110h)	+5 ~ +10 (50h)	+5 ~ +10 (200h)
压缩永久变形(压缩 20%), % <					
在空气中 150°C × 24h	90	—	70	50	50
在空气中 200°C × 24h	—	—	90	70	70
在 TC 油中 200°C × 24h	—	—	90	70	70

增塑剂和防焦剂，通常不再使用其它配合剂；但有时为改善硫化胶的粘模性，可以采用0.5份硬脂酸锌以利脱模。注意用量不宜过多，否则将影响制品的耐热性能。

#### (五) 配方举例

几种典型配方举例于表10-35，其中配方I、II为耐酸胶料。配方I能耐一般化学试剂及强氧化剂（38%硫酸），可在155℃下长期使用；配方II可用于要求耐发烟硝酸的制品。配方III、IV、V为耐高温用胶料，可在300℃热空气中使用24~50小时，在200℃燃料油中使用200小时；配方V的耐热性更佳，可达300℃×50~100h。此三种胶料的耐真空性能均好，可在 $133 \times 10^{-9} \sim 133 \times 10^{-10} \text{Pa}$  ( $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{mmHg}$ ) 的高真空下应用。

G型氟橡胶和四丙氟橡胶的配方举例（表10-36）。

表10-36 含氟烯烃类氟橡胶配方举例及其耐油、耐溶剂性

标准配方	G751	G501	G902	Aflas 150 (四丙)
生胶	Diael G751 100	G 501 100	G 902 100	Aflas 150 100
硫化剂		3号硫化剂 3	双 2,5 1.5	有机过氧化物 F <sup>①</sup> 1
填充剂	MT 炭黑 20	MT 炭黑 20	TAIC 4	TAIC 3
活化剂	Ca(OH) <sub>2</sub> 6		MT 炭黑 20	MT 炭黑 35
稳定剂	MgO (活) 3	MgO (普通) 15		硬脂酸钠 2
硫化条件				
平板硫化	170℃×10min	160℃×20min	160℃×10min	170℃×10min
烘箱硫化	230℃×24h	200℃×24h	180℃×4h	150~230℃×4h
物理机械性能				
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	14.7 (150)	18.6 (190)	19.6 (200)	16.6 (170)
伸长率, %	210	310	330	210
硬度 (邵尔 A)	73	75	72	72
压缩永久变形, % (200℃×70h)	15	65	32	30
耐热老化 (275℃×72h) 变化率, %			(230℃)	(260℃×10d)
强力变化	-38	-41	-13	-50
伸长率变化	+13	-13	+14	-4
耐油、耐溶剂性体积变化率, %				
ASTM No.3 (175℃×70h)	2.8	2.6	2.3	15
7700 油 (175℃×22h)	18		5.2	30
甲苯 (40℃×70h)	23		7.2	41 (常温×7d)
Fuel B (40℃×70h)	1.7	1.0	0.7	60 (常温×7d)
汽油 (40℃×70h)	3.3	3.2	2.8	—
丙酮 (40℃×21h)	—	—	152	50 (常温×7d)
乙醇 (40℃×70h)	4.2	2.9	1.5	—
甲醇 (40℃×70h)	72	25	3.8	0.2 (常温×7d)
(40℃×70h)	8	13	—	95 (常温×7d)

①有机过氧化物F即 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧)对异丙基苯。

## 四、加工工艺

氟橡胶的工艺性能与其它合成橡胶不同，因此其加工方法也具有某些特点，现分述如下。

### (一) 混炼

氟橡胶的门尼粘度较高，分子链刚性大，塑炼加工对其无效果，可直接进行混炼。氟橡

胶的混炼可在普通炼胶机上进行。

氟橡胶的导热性差，混炼生热大，特别是炭黑用量较大的胶料生热更甚，使混炼温度上升较高，易导致粘辊或焦烧。为此必须加强混炼过程的冷却，使混炼温度保持在60℃以下。适当降低混炼装胶容量，一般较通用橡胶装胶容量减少约20~30%。例如150mm (6 in) 炼胶机每车装胶量不超过1 kg，230mm (9 in) 炼胶机宜控制在3 kg左右，360mm (14 in) 炼胶机为5~9 kg。采用碳素纤维作填料时，能在很大程度上克服混炼温度上升较大的缺点。

混炼时，加料顺序为生胶→增塑剂（如果采用的话）→吸酸剂→补强填充剂→硫化剂。有时为了避免氧化镁（吸酸剂）粘辊，可与少量填充剂混合后一起加入。过氧化物易分解爆炸，可与少量填料混合后，在最后逐步加入。胶类硫化剂则根据其熔点和在胶料中的分散性而有所区别：如9号硫化剂宜以母炼胶方式加入；3号硫化剂因在混炼时呈液态易流失，应拌以少量填料加入。

混炼时间应根据胶料组成和设备特性而定，一般不宜过长，否则将生热过多而粘辊。辊筒速比选择1:1.25较好，辊距可根据胶料情况具体调节。在混炼下料前，胶料应薄通数次，以利均匀分散和消除气泡。

混炼胶料宜存放在低温干燥处。存放后的胶料在成型之前，应进行返炼。返炼时以小辊距薄通，有利于配合剂均匀分散，以改善胶料流动性，并提高硫化胶性能。

氟橡胶用密炼机进行混炼时，首先加生胶塑炼1~2分钟，然后加入除硫化剂以外的配合剂，混炼约2分钟后，排料至开炼机上压片，加硫化剂，然后薄通下片，存放、再返炼。

## （二）压出和压延

通常低粘度生胶和低活性填充剂的胶料具有最好的压出性能；对于高粘度生胶和高活性填充剂的胶料，可采用高、低分子量并用或使用少量增塑剂以及降低螺杆转速等方法来提高压出质量。氟橡胶压出时生热大，为此必须注意调节螺杆转速，并加强冷却，以控制压出机各部分温度。

氟橡胶压出时，压出机各部位温度的控制随胶种而异，同一胶种又随配方和产品的不同而差别较大（见表10-37）。因此应根据具体胶料和产品通过试验来确定压出机各部位的温度。

表10-37 氟橡胶压出时压出机各部位的温度

单位：℃

胶 种	商品牌号	螺 杆	机 身	机 头	口 型	备 注
26型氟橡胶	Viton A	49	前半部77，后半部71	83	—	压出胶管
		—	30~40	50~60	60~75	压出胶管
	Viton B	冷却	冷 却	65	93	压出胶管（BP 胶）
		中温	中 温	45	95	
	Fluorel 型	—	45~50	70~80	80~90	
		—	60~63	70~75	—	
23型氟橡胶		—	49~50	—	60~65	

氟橡胶压出前要进行充分的返炼（40~45℃×5 min），并趁热进行压出。冷胶片不能压出，未经返炼而只进行预热的胶片也不能压出高质量的产品。

氟橡胶压出后会产生膨胀。一般说来，胶料硬度高、口型温度低。压出品的壁较厚时，

则膨胀率较小。对压出机作如下改进可降低膨胀率：①在机头、机身增设冷却装置；②降低螺杆转速（由30r/min降至22、16或8 r/min）；③改进机头结构（增加胶孔、将调厚螺旋移至口型上），增加芯型长度。

氟橡胶23-11胶管压出举例。

胶料组成：23型生胶100、MgO 10、TiO<sub>2</sub> 5、CaCO<sub>3</sub> 15、BP 3。

胶料经返炼、薄通10次，然后切成薄条（1.5mm）状加入压出机。

压出机规格：30mm $\left(1\frac{1}{2}\right)$ ，转速8 r/min。

压出温度：机身30~40℃，机头30~50℃，口型70~80℃。

压出结果如下：

项 目	胶 种	普通分子量生胶	低分子量生胶	Kal-F 5500
压出速度，mm/min		3~10	14	14
口型内径，mm		10	10	10
胶管外径，mm		14.1	12.5	13.5
膨胀率，%		45	25	35
表面质量		差	光滑	光滑

氟橡胶的压延可在普通压延机上进行，一般控制中辊温度为50~55℃，上辊加热至胶料不粘辊（约为90~100℃），便可得到平滑的压延胶片。生胶的分子量对压延性能有一定影响，低分子量氟橡胶的压延性能优于高分子量氟橡胶。

### （三）胶浆和涂胶

在用氟橡胶制造纯胶薄膜、胶布制品（燃料箱垫片、防护衣等）、布类胶管以及胶粘剂等时都要使用胶浆。制造氟橡胶胶浆是将混炼胶溶解于有机溶剂中。也有采用胶乳的（如Viton LD-242）。低分子酮类和酯类是优良的溶剂，包括丙酮、甲乙酮（MEK）、甲基异丁酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯及二甲基甲酰胺等。其中常用的是甲乙酮和乙酸乙酯。

胶浆的浓度应根据使用要求而定，一般为20~25%（固体含量）。胶浆的贮存稳定性主要取决于所采用的硫化体系。含BP的贮存胶浆稳定性较好，可停放数月；使用胺类硫化剂的胶浆贮存稳定性较差，仅能停放很少几天。1号、2号、3号硫化剂相比（见表10-38），含2号硫化剂的胶浆贮存稳定性最好，1号最差，3号居中。为提高胶浆贮存稳定性，可将硫化剂先溶于溶剂，在使用前，加入胶浆中。

胶浆粘度可通过采用混合溶剂（主溶剂为优良溶剂，副溶剂为不良溶剂或非溶剂）和加入稀释剂（低分子脂肪烃、芳香烃和醇类等）的方法来进行调节。如可采用酮类和酯类两溶剂适当掺合，以异丙醇或二甲苯作稀释剂，来降低胶浆的粘度。

胶乳Viton LD-242是Viton A胶的水乳液（生胶含量为65%），专用于作薄膜制品和纤维（石墨、聚四氟乙烯及玻璃纤维等）浸渍制品。这种胶乳具有干燥快、密着力强的特点。使用胶乳可省去溶剂，消除了着火和中毒等问题。用Viton LD-242胶乳的配方举例见表10-39。

表10-38 硫化剂对胶浆稳定性的影响

	生胶、吸酸剂、填料,重量份					
	I			II		
	Viton B 100, MgO 15, MT炭黑20			Viton B 100, MgC 15, FEF炭黑 20		
	1号硫化剂 1.0	2号硫化剂 0.8	3号硫化剂 2.0	1号硫化剂 1.0	2号硫化剂 0.8	3号硫化剂 2.0
室温贮存粘度变化(布氏粘度计), Pa·s						
胶浆停放1小时后	—	—	—	0.60	0.32	0.44
胶浆停放1天后	0.36	0.32	0.34	—	—	—
胶浆停放3天后	0.68	0.33	0.36	—	—	—
胶浆停放6天后	—	0.36	0.44	—	—	—
胶浆停放1周后	凝胶	—	—	凝胶	0.36	0.80
胶浆停放2周后	—	0.38	凝胶	—	0.40	凝胶

注: 1.均为25%的甲乙酮胶浆。

2.I可用作纯胶薄膜, II可用作玻璃布的涂层。

表10-39 Viton LD-242胶乳薄膜及石棉纤维制品的配方和性能

配方及性能	薄膜胶	石棉板胶	配方及性能	薄膜胶	石棉板胶
Viton LD-242胶乳(干胶计)	100	20	伸长率, %	850	12
氧化锌	10	—	硬度(邵尔A)	55	—
硫酸钡	10	—	老化后性能(204°C × 1h)		
石棉纤维	—	100	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	4.28(43.6)
非离子去垢剂	3	1.2	伸长率, %	—	5
3号硫化剂	2	—	老化后性能(232°C × 7h)		
铜抑制剂65号	—	0.2	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	3.57(36.4)
物理机械性能			伸长率, %	—	4
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.9 (70)	2.91(29.7)			

由胶浆制造胶布时, 可采用一般的制造方法(见其它章)。

#### (四) 硫化

前已述及, 氟橡胶制品在硫化过程中会有低分子物质(如HF、HCl、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>以及过氧化物分解产物等)析出, 它们影响硫化, 使硫化胶的性能下降, 并能导致设备或材料的腐蚀。因此, 对氟橡胶制品除必须进行定型硫化的一段硫化, 尚须进行高温敞开系统二段硫化, 以使低分子物质充分逸出, 提高制品的性能。

不同制品的硫化工艺也不同, 现分述如下。

##### 1. 模压制品的硫化

将停放的胶料进行返炼、出片或压出形成胶条, 收缩后裁剪成所需形状。半成品剪成后, 应及时装模硫化。注意停放时间不宜过长, 超过24~48小时的半成品需重新返炼、制备。

(1) 一段硫化 目的是通过模型和平板硫化机的压力和温度的作用, 使制品初步定型, 获得必要的形状, 在硫化时必须严格控制硫化条件。

a. 压力 氟胶料的刚性大, 流动性差, 应该采用较高的平板压力。通常采用45吨的平板

硫化机, 压力为表压9.81MPa (100kgf/cm<sup>2</sup>)。

b. 温度 除采用过氧化苯甲酰的胶料需要较低的硫化温度 (135~145℃) 外, 使用其它硫化剂的胶料的硫化温度要在150℃以上, 最好是160~170℃。提高硫化温度, 不仅可缩短硫化时间, 提高生产效率, 而且对产品脱模也有好处 (减轻或消除粘模)。

c. 时间 主要取决于硫化剂的品种, 例如过氧化物和1号、2号硫化剂的胶料需要装冷模 (50℃以下) 和冷脱模 (65℃以下), 3号、5号及其它新型硫化剂的胶料, 可和通用橡胶胶料一样, 采用热装模热脱模, 从而缩短了平板硫化时间, 一般不超过30分钟 (151℃)。产品过厚时, 可适当延长其平板硫化时间。

脱模时, 为消除粘模, 可采用肥皂水或硅油的二甲苯溶液 (5~10%) 作脱模剂。使用硅油时, 应注意用量要尽可能少 (通常涂硅油后还需用绸布揩擦), 否则会影响表面质量。制品脱模后, 冷却修边, 然后进行二段硫化。

氟橡胶模型制品的一段硫化也可采用注压硫化工艺。

(2) 二段硫化 氟橡胶模型制品的二段硫化是在电热鼓风恒温箱中进行的。应注意控制升温 and 恒温条件。

a. 升温 升温速度应当适当控制, 过快会造成产品气泡、裂缝或变形。对于带金属骨架的制品, 升温过快除产生上述弊病外, 还因金属和橡胶膨胀不一而导致橡胶和金属的脱离。具体升温条件应根据制品尺寸、结构和胶料配方等情况而定。通常采用下列三种逐步升温条件 (间隔时间以小时计):

① 常温  $\xrightarrow{1h}$  100℃  $\xrightarrow{1h}$  150℃  $\xrightarrow{1h}$  200℃  $\xrightarrow{1h}$  250℃ 适于采用3号硫化剂硫化的断面厚度小于3mm的纯胶制品。

② 常温  $\xrightarrow{1h}$  100℃  $\xrightarrow{1h}$  120℃  $\xrightarrow{1h}$  150℃  $\xrightarrow{0.5h}$  200℃  $\xrightarrow{0.5h}$  220℃  $\xrightarrow{0.5h}$  250℃ 适于采用过氧化二苯甲酰、1号和2号硫化剂硫化的断面厚度小于5mm的纯胶制品。

③ 常温  $\xrightarrow{0.5h}$  80℃  $\xrightarrow{0.5h}$  100℃  $\xrightarrow{0.5h}$  120℃  $\xrightarrow{0.5h}$  140℃  $\xrightarrow{0.5h}$  160℃  $\xrightarrow{0.5h}$  180℃  $\xrightarrow{0.5h}$  190℃  $\xrightarrow{0.5h}$  200℃  $\xrightarrow{0.5h}$  210℃  $\xrightarrow{0.5h}$  220℃  $\xrightarrow{0.5h}$  230℃  $\xrightarrow{0.5h}$  240℃  $\xrightarrow{0.5h}$  250℃ 适用于断面厚度6~10mm的纯胶制品和带金属骨架的制品。

对于断面厚度超过10mm的氟橡胶制品, 升温速度应更慢, 而且每升高10~20℃应恒温1~8小时 (视制品厚度而定)。

b. 恒温 恒温的温度和时间 (习惯称之为二段硫化条件) 应视具体情况而定。对于26型氟橡胶通常采用200℃×12~16h 或 250℃×12h, 也有采用204℃×24h、230℃或260℃×16~24h的。使用对苯二胺加三亚乙基四胺硫化剂时, 恒温时间可以缩短, 如250℃×2h。对于23型氟橡胶通常采用150℃×8~16h (视产品厚度而定)。四丙氟橡胶可采用150℃×6h。

二段硫化的温度和时间对硫化胶性能影响很大。一般说来, 二段硫化可进一步提高硫化胶的交联密度, 使其定伸应力增大、伸长率和压缩永久变形降低。随着二段硫化温度的适当提高和硫化时间的适当延长, 硫化胶的压缩永久变形显著降低。因此, 为制得低压缩永久变形的硫化胶 (特别对胺类硫化剂的胶料, 用于密封零件场合是需要的), 在其性能许可的条件下, 应采用高温稍长时间的二段硫化条件。例如Viton B型氟橡胶耐热性较好, 可采用300℃×4h; Viton A型氟橡胶则宜采用250℃×12h。对于非密封性制品, 采用高温二段硫化也可大大缩短硫化时间, 提高生产效率。

改进的新型G型氟橡胶采用过氧化物硫化, 在硫化过程中的挥发物和双酚类硫化时所产

生的挥发物不同, 详见表10-40。Viton的各种G型氟橡胶用过氧化物硫化与用双酚AF硫化的性能受二段硫化的影响见表10-41和表10-42。

表10-40 过氧化物硫化胶和双酚AF硫化胶挥发物比较①

挥发物	过氧化物硫化胶	双酚AF硫化胶	挥发物	过氧化物硫化胶	双酚AF硫化胶
丙酮	0.4	—	水	0.2	1.8
特-丁基醇	0.03	—	其它	0.12	0.2
三异氰尿酸三烯丙酯	0.2	—	共计	1.03	2.0

①挥发物以每100份生胶中过氧化物3份、AF2.5份的用量计算。

表10-41 VF<sub>2</sub>/HFP/TFE三元橡胶的二段硫化对性能影响

胶料	D		E	
	双酚类		过氧化物类	
	无	有	无	有
性能(25°C下测)				
100%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.9 (50)	7.6 (78)	4.9 (50)	7.7 (79)
伸长率, %	225	175	165	150
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.81 (100)	13.6 (138)	9.6 (97)	15.6 (159)
压缩永久变形(200°C×24h), %				
"O"形圈	63	25	50	27
圆柱体试样	85	20	52	20

注: 一段硫化177°C×10min, 二段硫化232°C×24h; 配方为D: 氟橡胶910 100, MT炭黑 30, Ca(OH)<sub>2</sub> 6, MgO (活性) 3。E: B型(含活化单体) 100, MT炭黑30, PbO (升华) 3, TAIC 2.5, 双2,5-己炔(40%) 2.5。

表10-42 VF<sub>2</sub>/HFP二元橡胶的二段硫化对性能影响

胶料	F		G	
	双酚类		过氧化物类	
	无	有	无	有
性能(25°C下测)				
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.4 (45)	6.2 (63)	5.2 (53)	11.2 (114)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.2 (117)	14.2 (145)	10.2 (104)	15.6 (159)
伸长率, %	250	185	200	140
压缩永久变形(200°C×24h), %				
"O"形圈	40	16	44	25
圆柱体试样	85	15	45	18

注: 一段硫化177°C×30min, 二段硫化232°C×24h; 配方为F: 氟橡胶E-60C100, MT炭黑 30, Ca(OH)<sub>2</sub> 6, MgO (活性) 3。G: A型(含活化单体) 100, MT炭黑30, MgO(活性) 6, TAIC 5, 双2,5硫化剂(40%) 5。

(3) 收缩率 氟橡胶热膨胀系数较通用橡胶大, 经一段硫化的制品收缩率约为1.5~2%, 经二次硫化进一步交联和失重, 则收缩率常达2.5~3.5%。对于尺寸要求不很严格的制品, 可采取 $2.6 \pm 0.3\%$ 的收缩率来进行模具设计。

2. 压出及其它制品的低压硫化 氟橡胶的压出制品如胶管、胶丝或压延胶片贴合制品(如胶辊、衬胶容器), 通常需用蒸汽或热空气在压力下进行硫化。采用直接蒸汽硫化时,

胶料不能使用1号和2号硫化剂,因这种胶料硫化时易产生海绵状气泡;用双酚A钾盐或3号硫化剂的胶料可以用蒸汽硫化罐(置于水槽中或直接蒸汽)通常的硫化条件是:蒸汽压力 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ ( $4\sim 5\text{kgf/cm}^2$ )(表压),时间 $40\sim 60$ 分钟。为减少制品(如胶管)收缩、变形以及提高表面质量,宜用含惰性填料较多的胶料,含白炭黑的胶料表面质量最差。用Viton A胶料(生胶100,  $\text{PbO}$  15, 沉淀白炭黑10,  $\text{TiO}_2$  30, 硫化剂BP 3)所压出的胶管进行直接蒸汽硫化时,必须内插芯棒外缠水包布,方可避免产生微孔。在硫化罐中于 $0.4\text{MPa}$ ( $4\text{kgf/cm}^2$ )(表压)蒸汽压力下,硫化40分钟后,去除包布,取出芯棒,然后在烘箱中进行二段硫化。二段硫化采用逐步升温法,即室温 $\xrightarrow{0.5\text{h}}$   $120^\circ\text{C} \times 4.5\text{h}$   $\xrightarrow{1\text{h}}$   $150^\circ\text{C} \times 1\text{h}$   $\xrightarrow{1\text{h}}$   $180^\circ\text{C} \times 1\text{h}$   $\xrightarrow{1\text{h}}$   $190^\circ\text{C} \times 1\text{h}$   $\xrightarrow{1\text{h}}$   $200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 。

胶布的一段硫化一般在硫化罐中进行,通常压力为 $0.34\sim 0.41\text{MPa}$ ( $3.5\sim 4.2\text{kgf/cm}^2$ ),温度为 $145\sim 150^\circ\text{C}$ ,时间 $10\sim 30$ 分钟,二段硫化条件决定于织物的耐热性,对于玻璃布等耐热织物均可采用 $200^\circ\text{C} \times 12\sim 24\text{h}$ 的硫化条件。

胶布也可采用热空气硫化(用硫化剂BP的胶料除外)。如果需要氟橡胶胶布在室温下进行硫化,可采用含二硫醇硫化剂胶料来制造胶浆和胶布。胶料的制法如下:首先将生胶、填充剂、吸酸剂和胺类硫化剂,如二丙烯基胺或烷基胺(乙基、丙基、二乙基等)在炼胶机上混合,然后在约 $150^\circ\text{C}$ 的温度和 $3.4\text{MPa}$ ( $35\text{kgf/cm}^2$ )的压力下加热2小时,所得胶料经水洗干燥(即含有双键不饱和氟橡胶);第二步是将处理后的胶料溶于丁酮,并加入六亚甲基-1,2-二硫醇或乙二醇二硫醇乙酸盐(也可在炼胶机上加入),即得所需要的胶浆。该胶浆制成的胶片在室温下经7天硫化后,硫化胶的性能如下:拉伸强度 $10.1\text{MPa}$ ( $103\text{kgf/cm}^2$ ),伸长率730%,硬度57(邵尔A),对 $250^\circ\text{C}$ 热空气及 $204^\circ\text{C}$ 燃料油老化具有良好稳定性。

## (五) 粘合

### 1. 氟橡胶与金属粘合

常采用胶粘剂法。胶粘剂要具有偶联剂的作用。一般说来,胶粘剂应具有两种活性基团:一种能与金属表面的活性基(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 基)起作用;另一种能与氟橡胶的分子(或其交联键桥分子)起反应,以便在氟橡胶与金属之间形成牢固的化学键。同时,胶粘剂及其所生成的化学键,应具有耐高低温及对油、溶剂和腐蚀性介质的稳定性。用于未硫化氟橡胶与金属粘合的胶粘剂,主要有硅烷类胶粘剂、含增粘组分的混炼胶胶浆(简称间甲白或IRH系统和异氰酸酯胶粘剂,其中前两者国际上应用较多,后者因耐热性不好(最高 $200^\circ\text{C}$ ),应用较少。用于硫化的氟橡胶与金属粘合,则主要采用环氧类胶粘剂。

未硫化氟橡胶与金属的粘合工艺很简单,首先是将金属进行表面处理,喷砂后的金属件保存在干燥处待用(保存时间一般不超过48小时)。以上方法适用于钢及合金、铜、镁等金属。钛与镀铬钢则只用溶剂擦洗干净即可;对于铝及其合金一般用二亚硝基苯磺酸处理,也可先用砂纸、钢刷打毛,然后用溶剂清洗。第二步是涂胶,用异氰酸酯胶粘剂时,通常涂两遍(也可涂一遍),第一遍涂完后于 $143\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥30分钟,冷却后涂第二遍,涂完后于同样温度下干燥10分钟或室温下干燥 $20\sim 30$ 分钟。涂胶后的金属件应在4小时内用完。当用硅烷类胶粘剂时,通常只涂一遍,室温干燥 $10\sim 20$ 分钟即可使用。最后是橡胶与金属进行粘结,粘结过程是与硫化过程同时进行的,随产品硫化方法的不同,可以在平板硫化机的高压下进行,也可以在硫化罐中低压下进行。如前指出,带金属骨架的氟橡胶制品在二段硫化时

应尽可能缓慢升温,同时还应根据胶粘剂的耐温性确定合理的二段硫化条件。例如异氰酸酯粘合的氟橡胶金属件,只能在低于200℃的温度下硫化,否则将引起橡胶与金属的脱离;硅烷类胶粘剂耐热性较好,可在高达250℃的温度下进行二段硫化。

为了使氟橡胶与金属更牢固地粘合,最好在金属涂胶粘剂后,再涂一层原混炼胶(指被粘合的胶料混炼胶)的20%甲乙酮溶液,作为胶粘剂与橡胶的结合层。若在这种结合层中加入2~3%的胶粘剂会进一步提高粘合强度。

下面列举几种胶粘剂及其粘合能力的实例。

(1)异氰酸酯胶粘剂 常用为列克钠胶粘剂(牌号JQ-1),系三苯基甲烷三异氰酸酯的20%二氯乙烷溶液。它对氟橡胶的粘合力见表10-43。

表10-43 JQ-1胶液对氟橡胶与钢的粘着力①

胶层厚 mm	剥离强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			抗剪强度(钢片、胶层厚1mm) MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			油介质老化后剥离 强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )
	室 温	150℃	200℃	室 温	150℃	200℃	
0.5	—	1.12(11.4)	0.71(7.2)	9.4(96)	4.02(41.0)	1.78(18.1)	0.0(61) (8号滑油, 150℃×24h)
0.7	—	1.48(15.2)	1.22(12.4)	—	—	—	
1	9.81(100)	—	—	10.9(111)	4.5(46)	2.87(29.3)	
1.5	9.4(96)	—	—	—	—	—	
2.0	7.5(76)	—	—	13.0(133)	—	—	

胶料配方: Viton A100, MgO15, 喷雾炭黑20, 1号硫化剂1.3。

①金属涂胶工艺: 金属涂JQ-1胶液一遍, 经150℃×30min干燥, 然后涂混炼胶浆一遍, 室温干燥30分钟后进行硫化。

胶浆制造: 按混炼胶: 乙酸乙酯=1:6的比例制成胶浆, 然后加入胶浆重量2~3%的JQ-1胶液而成。

硫化条件: 一段 150℃×30min, 压力4.9MPa(50kgf/cm<sup>2</sup>);

二段 常温— $\xrightarrow{1h}$ 120℃×1h— $\xrightarrow{1h}$ 150℃×1h— $\xrightarrow{1h}$ 200℃×19h。

(2)硅烷类胶粘剂 常用607胶液(如Chemlok 607胶液), 它是普遍应用于硅橡胶、氟橡胶与金属粘合的专用胶粘剂。其组成如下:

$\gamma$ -氨基三乙氧基硅烷( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )	8	盐酸(调节pH值)	约1
乙烯基三乙氧基硅烷( $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )	4	水	9
甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	78		

用于氟橡胶与金属粘合时, pH值8~9效果较好。胶液配好后, 应停放7天后再用。在密闭容器中贮存的胶液, 可供长期使用。硫化温度范围: 一段为110~117℃; 二段为150~260℃。用607胶液粘合制品时, 可采用高压或低压硫化, 但以高压效果较好(表10-44)。当二段硫化时, 应注意控制升温速度, 通常从100℃开始需分4~6个阶段将温度升至200℃, 从200℃升至250℃时也应缓慢, 最好是每小时升10℃。

试验证明, 胶料硫化系统对607胶液粘合效果有很大影响。一般说来, 含胺类硫化剂(1号、3号硫化剂等)的胶料粘合效果较好(但铜抑止剂65号会降低粘合力); 含过氧化二苯甲酰的胶料不宜采用此类胶粘剂。此外, 据称含氧化锌和二碱式亚磷酸铅的胶料也不宜于粘着, 含高量硫化剂、增塑剂的胶料粘着不良, 应避免使用。

采用607胶液的粘合效果见表10-45。有资料称这种粘合的耐热性较好(可在230~260℃下工作), 对高温油和介质作用也很稳定。

表10-44 硫化方法对607胶液硫合效果的影响

金 属	金属表面处理方法	平板硫化机硫化(高压)橡胶破坏, %	直接硫化(低压)橡胶破坏, %	金 属	金属表面处理方法	平板硫化机硫化(高压)橡胶破坏, %	直接硫化(低压)橡胶破坏, %
钢	喷 砂	100	100	铝	溶剂擦洗	100	50~90
不锈钢	喷 砂	100	100	铝	阳极氧化	0	100
铜	喷 砂	80~100	50~90	铝	二亚硝基苯磺酸处理	100	100
黄 铜	喷 砂	80~100	100	镁	喷 砂	50以下	50~90
钛	溶剂擦洗	100	100	镀铬钢	溶剂擦洗	100	100

注: 胶料配方为Viton A 100, 中粒子热裂法炭黑, 25, MgO 20, 1号硫化剂1.3。  
测试温度90℃, 剥离试验按 ASTM53B进行。

表10-45 607胶液粘合氟橡胶与各种金属的粘合力①

金 属	钢	不 锈 钢	镀 铬 钢	铜	黄 铜	铝	镁
剥离强度, kN/25m (kgf/25cm)	2.45(25)	2.5 (26)	2.9 (30)	2.0 (21)	2.5 (26)	2.6 (27)	2.0 (21)

①硫化条件: 一段149℃×30min, 二段204℃×24h。

(3)含增粘组分的胶浆 简称间甲白系统胶浆, 即含间苯二酚、六亚甲基四胺和白炭黑的氟橡胶的混炼胶浆。配方举例: 氟橡胶26-41 100, 氧化镁15, 喷雾炭黑20, 糠胺 2.5, 白炭黑15, 间苯二酚2.5, 六亚甲基四胺1.6 (重量份)。按上述配方制成混炼胶, 再按混炼胶: 乙酸乙酯 = 1 : 6 (重量比) 的比例配成胶浆, 即可用于氟橡胶与金属的粘合。该胶浆贮存稳定 (存放1个月未出现凝胶现象), 使用方便 (在打磨或喷砂的金属表面涂刷一遍, 室温干燥10分钟后, 即可与混炼胶一起入模进行平板硫化, 硫化条件与原混炼胶一样)。与607胶液相比, 粘合强度大致相当, 但受环境和操作条件影响较小。对碳钢、不锈钢、钛合金都能较好地粘合。该胶浆粘合结构具有和氟橡胶相近的耐热和耐油性能, 特别是对双酯类润滑油较列克钠胶粘剂好得多。这种胶浆对织物也具有有良好的粘合性能, 用它制成的氟橡胶胶布制品质量良好。因此, 可以认为间甲白系统胶浆是氟橡胶与金属粘合的一种有效粘合体系。

间甲白系统胶浆用于氟橡胶和45号钢的粘合时, 其粘合强度受二段硫化条件的影响如下: 当二段硫化条件为200℃×12h, 扯离强度为4.4~6.9MPa (45~70kgf/cm<sup>2</sup>); 当为250℃×12h, 扯离强度为2.5~4.9MPa (25~50kgf/cm<sup>2</sup>) 此条件下采用607胶液粘合时, 其扯离强度为3.0~5.8MPa (30~59kgf/cm<sup>2</sup>)。

硫化氟橡胶与金属的粘合, 目前也采用胶粘剂直接粘合法, 如美国主要采用EC1838A、B型胶粘剂, 系双组分环氧系室温硫化胶粘剂。该胶粘剂可在0.02~0.04MPa (0.2~0.4kgf/cm<sup>2</sup>) 压力下经16~20小时使硫化氟橡胶与金属获得粘合。在粘合前, 金属和硫化胶表面均须进行适当处理, 金属表面处理方法如前所述, 硫化胶表面通常是先用砂纸或锉刀打磨成麻面, 然后用溶剂清洗, 干燥后即可涂胶。金属表面一般涂刷三遍胶粘剂, 硫化胶表面涂一遍, 然后加压贴合, 在一定温度和压力下保持一段时间后, 即可获得良好粘合。

## 2. 氟橡胶与非金属的粘合

(1) 氟橡胶与聚四氟乙烯的粘合 为提高氟橡胶制品的耐磨、耐介质性能, 或降低表面

的摩擦力，可在制品的表面贴上一层聚四氟乙烯薄膜。其粘合方法是：首先用钠-萘四氢呋喃溶液或钠铵溶液处理四氟薄膜的粘附表面（对于粘贴形状较复杂的制品如油封、薄膜须先经高温定型后再处理），然后用列克钠胶液与氟橡胶制品粘合，并进行硫化。如果仅为降低氟橡胶制品的摩擦系数，也可采用聚四氟乙烯分散液，用喷枪喷涂于制品表面，然后经高温烧结，即可在制品表面形成一层均匀的薄膜（厚度约  $7 \sim 10 \mu\text{m}$ ）。喷涂前，制品表面只需用丙酮清洗、干燥，不需使用胶粘剂。所得薄膜与制品具有较好的结合强度（用刀才可刮下涂层），摩擦系数较粘贴薄膜者稍大，但远低于无涂层的氟橡胶。

（2）氟橡胶与其它材料的粘合 未硫化氟橡胶与未硫化丙烯酸酯橡胶的贴合，不要使用胶粘剂，只需将两者在一起共硫化，即可得到很好的粘合效果。

氟橡胶与氯丁橡胶的粘合，被广泛用来制造复合结构制品，如内层为氟橡胶、外层为氯丁橡胶的胶管；一面为氟橡胶，另一面为氯丁橡胶的薄膜等。这样，不仅节省了价格高的氟橡胶，而且较纯氟橡胶制品具有更好的高温柔韧性。在这种复合结构制品的制造中，两种未硫化胶的粘合可采取下述两种方法。第一种方法是在两层间涂一层胶粘剂，然后在低压下随同制品硫化而粘合。以该法粘合的制品的剥离强度达  $1.1 \text{ kN/m}$  ( $1.2 \text{ kgf/cm}$ )，所用胶粘剂可为环氧系胶粘剂（如 EC1838A、B）或607胶液（如 chemlok607）与chemlok220（含有二亚硝基化合物的卤化橡胶胶粘剂）的混合物。第二种方法是将胶粘剂组分加入胶料中，然后二胶层粘合后共硫化，如将607胶液的硅烷或 EC1838A、B 加入氟橡胶中，将 Scotchweld EC1838B 加入氯丁橡胶中，然后直接贴合硫化，即可获得较好的粘合。该法粘合的剥离强度可达  $7.5 \sim 8.7 \text{ kN/m}$  ( $7.7 \sim 8.9 \text{ kgf/cm}$ )，下面是一个用于制造这类复合制品时氯丁橡胶的配方（其硫化条件为  $162^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ ）：

氯丁橡胶 (W型)	100	硬脂酸钙	1
活性氧化镁	4	Scotchweld EC 1838 <sup>●</sup>	5
防老剂 A	2	沉淀法白炭黑	40
氧化锌	5	氧化钙	10
秋兰姆类促进剂	0.5	促进剂 NA-22	0.75

（3）氟橡胶与纤维的粘合 氟橡胶胶浆具有较好的粘附能力，除个别织物（如聚四氟乙烯布）粘合较困难，需对织物进行表面处理外，对于一般的棉布、玻璃布、聚酰亚胺纤维等的粘合并不困难，可按普通方法进行。

（4）硫化氟橡胶之间的粘合 可采用环氧树脂胶粘剂，如 EC1838（美国）、EC2216（美国），或酚醛-橡胶型胶粘剂，如 BKP-17（苏联）。粘合前，硫化胶表面用金刚砂水分散体涂擦、溶剂清洗等方法去除垢物。粘合时，用  $49 \text{ kPa}$  ( $0.5 \text{ kgf/cm}^2$ ) 的压力，室温下硫化 24 小时（冷法）；或于  $80^\circ\text{C}$  下硫化 1 小时（热法）。其中以热法较好。当用  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷的甲苯溶液（浓度 5%）处理硫化胶表面时，则可大大提高粘合力。

#### （六）密封剂（俗称腻子）的制造

用氟橡胶制造现代化高速飞机整体油箱密封腻子是氟橡胶发展的一个重要方面。近年来，为适应密封腻子的要求，发展了专用氟橡胶品种，如 Du Pont 公司的 Viton LM、Viton C-10 和 ECD-487 等。

●含 1 份表氯醇（2-环氧氯丙烷）的双酚 A 环氧树脂胶粘剂。

整体油箱用密封腻子，为适应不同密封部位的要求，通常作成三种类型：（1）高固体含量的（70~85%）嵌填型密封腻子，用于加固零件及螺、铆钉缝隙的密封；（2）低浓度液态注模密封剂，通常将密封剂注入油箱并转动油箱使之涂布均匀后，再将剩余物倒出（也可用喷涂或涂刷的方法施工），利用密封剂在油箱内壁所形成的薄膜来隔离金属和燃料油；

（3）接合面间沟槽密封用不干性密封剂，是一种极其粘稠的半固体状物，通过高压喷枪注入沟槽进行密封，其特点是方便拆卸和漏油时的修补。目前普通氟橡胶主要是作1、2类密封剂，第3类密封剂则由氟硅橡胶为基础制成。对1、2类的制备简述如下。

### 1. 嵌填型密封剂

它是氟橡胶密封剂的最主要品种，对它提出的最新要求是：①单组分；②高固体含量（固体体积>70%）；③对于149~260℃氮气加压下的烃类燃料油及其蒸气作用稳定；④可低温硫化（最高不超过149℃）；⑤能与钛良好地粘结；⑥对钛及其合金不发生腐蚀。目前使用的氟橡胶密封剂有下列两种。

（1）双组分室温硫化密封剂 这种密封剂（如苏联的5Φ-B）分为A、B两个组分，A组分由硫化剂以外的混炼胶和70%的溶剂组成；B组分由硫化剂和剩余组分组成。使用时将A、B两组分混合搅拌均匀后即可。这种密封剂粘度高，施工工艺复杂（要涂底漆，还要涂中间层），使用不方便，而且对阳极化铝以外的许多金属有腐蚀作用，目前看来不够先进。但它仍是一种基础型密封剂，对于铝合金机翼整体油箱还是有其使用价值的。

（2）单组分室温硫化密封剂 这类密封剂和上述双组分密封剂相比，能较好地满足对密封剂要求。其特点为：①固体含量较高（达87%），流动性好（通过 $\phi 3.18\text{mm}$ 喷嘴在室温及0.61MPa(6.3kgf/cm<sup>2</sup>)压力下压出时，挤出速度为15g/min)；②可采用新型酮亚胺类硫化剂MP(A)-3（双异丁酮与乙二胺的缩合物）。该密封剂贮存稳定性良好，室温停放3周后压出速度还能保持95%。在38~149℃范围内分段硫化时，硫化时间为24小时；③耐高温及蒸汽的性能良好；④基本上解决了与钛的粘合问题。配方举例及其性能见表10-46。该配方

表10-46 单组分室温硫化Viton型氟橡胶密封剂配方及性能

性 能	拉 伸 强 度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 长 率, %	撕 裂 强 度 kN/m(kgf/cm)	体 积 膨 胀, %
室 温 下	3.5 (36)	530	1.6(1.6)	—
260℃ 下	0.45 (4.6)	145	0.90(0.92)	—
260℃燃料油中	4.27(43.4)	255	—	—
260℃燃料油蒸气中	5.42(55.3)	285	—	—
260℃ 燃料油蒸气作用后性能				
0h	5.5 (56)	430	—	0
72h	5.2 (33)	270	—	4
480h	6.0 (61)	180	—	4
720h	6.1 (63)	165	—	10
密封剂的配方 Viton <sup>①</sup> B 45, FS 1265 (氟硅油) 8, MP(A)-32, Viton <sup>②</sup> LM 55, MT 炭黑 15, MgO 15, 甲乙酮 (MEK) 20				

①Viton B是普通商品，分子量为8万

②Viton LM是粘稠液体（抽提的），分子量为3600。

的密封剂仅适用于不锈钢制造的高速飞机油箱的密封，对于钛制造的飞机油箱，因存在严重的应力腐蚀（仅72小时便使钛合金龟裂）不能使用。

经研究发现密封剂对钛合金的腐蚀主要是胶种和硫化剂造成的，其它配合剂（如炭黑、氟硅油、MgO等）不引起龟裂。采用Viton C-10（分子量为25000，100℃时门尼粘度为10）为基础的密封剂（采用MgO作吸酸剂，用量为30份）腐蚀性很低，经260℃×31h燃料油作用后，钛合金未发生龟裂。使用腐蚀性极小的ECD-487氟橡胶作密封剂对钛合金腐蚀试验结果表明：当使用酮亚胺硫化剂时引起龟裂，将硫化系统改为P1（呱噪）和二硫醇则不引起龟裂。

## 2. 注模型密封剂

这种密封剂通常是高分子量氟橡胶的溶液，有需要硫化和不需要硫化两种。前者又分单组分和双组分两种型号，由于单组分型稳定性差，通常都采用双组分型。仅以G-95密封剂为例介绍如下。

G-95密封剂属双组分型，甲组分由Viton A100，填充剂（Silston 120）25，甲基异丁酮-400（重量份）组成；乙组分是硫化剂（2%六亚甲基二胺的异丙醇溶液）。在密封剂施工前，需先在密封面上涂一层P-53底胶，以利密封剂与金属的粘着。这层底胶的组成为（重量份）：Viton胶2，热固性酚醛树脂（Durez 11078）2，BRL2741 2，丙酮94。底胶干燥后再进行密封剂施工，分两步进行：先注入G-59甲组分，转动油箱均匀后，将剩余部分倒出，室温干燥2小时，再注入乙组分，在55℃下停留2小时后挥发。然后在室温下硫化16小时，最后是在121℃下烘1小时，整个施工结束。这种密封剂具有良好的物理机械性能、粘合性能和耐高温老化性能（见表10-47）。

表10-47 注模型密封剂G-95的性能

老化条件	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	与钛的剥离强度 kN/m(kgf/cm)
老化前	11.0 (112)	720	—
老化后			
60℃×7d	—	—	6.42 (6.65)
229℃×7d	—	—	3.92 (4.0)
229℃×14d	—	—	3.38 (3.45)
229℃×21d	9.67 (98.6)	100	—
260℃×210h	8.50 (86.7)	100	—
315℃×10h	4.63 (47.2)	620	4.28 (4.36)
344℃×1h	—	—	4.10 (4.18)
344℃×10h	2.77 (28.2)	470	2.84 (2.90)
382℃×1h	—	—	0.35 (0.36)
382℃×10h	0.552 (5.63)	530	0.88 (0.90)

## (七)再生

氟橡胶是一种具有很多优良性能的贵重弹性材料，因而对加工过程中产生的胶边、废品等进行再生利用，具有重大的技术经济意义。

氟橡胶的再生通常是指将一次定型硫化胶（即一段硫化胶）进行再生利用。再生的方法有化学法和机械法两种。

### 1. 化学法

化学法是用化学的方法将硫化胶中的交联键氧化破坏而获得含填料的再生胶。此种再生

胶经重新配合后和新胶性能接近，可象新胶一样用作密封制品。再生方法举例如下：

将经160℃定型硫化的胶片进行再生，胶料配方（重量份）为Viton A 100，炭黑25，MgO 20，2号硫化剂 1.3。其方法是：将此胶片20g加入含有2 ml乙酸和1 g高锰酸钾的200ml丙酮中，经4小时溶解搅拌均匀后，加入20ml浓的磷酸氢钠溶液使之沉淀。沉淀经水洗、干燥即得再生胶。在此再生胶中配入氧化镁和硫化剂，进行160℃模压硫化和204℃×24h二段硫化，其性能和原胶比较如下。

胶 别	性 能	硬 度 (邵尔 A)	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 长 率 %	204℃×16h老化后		204℃×24h 压 缩 (25%) 永久变形, %
					拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 长 率 %	
原 胶		71	16.2(165)	220	9.81(100)	120	48
再 生 胶		72	13.4(137)	200	8.9 (91)	135	40

## 2.机械法

机械法是用机械的方法，将需要再生的硫化胶清除去金属件、织物及其它杂质后，进行洗净、烘干，然后放在炼胶机上轧碎，并反复薄通（约30~50次）至胶片表面光滑为止。此法所得的再生胶性能（特别是耐热、耐介质性能）较原胶为差，对于要求较高的制品不能全用再生胶，但在原胶中掺用20%左右的再生胶，对硫化胶性能影响不大（见表10-48）。该法操作简便，不消耗溶剂，是一种适合工厂实际应用的方法。

表10-48 再生胶、原胶及其并用胶性能比较

配 方 编 号		A			B-1			B-2		
原胶/再生胶 (重量份)		100/0	80/20	0/100	100/0	80/20	0/100	100/0	80/20	0/100
室温物理 机械性能	硬度(邵尔 A)	75	78	86	75	80	86	72	75	79
	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	14.6	11.7	14.5	16.5	14.7	18.7	14.9	16.0	16.7
		(149)	(121)	(148)	(168)	(150)	(191)	(152)	(163)	(170)
	伸长率, %	240	228	120	308	220	147	343	260	236
300℃×24h 老化后性能	硬度(邵尔 A)	—	85	94	81	80	89	75	—	90
	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	10.5	15.0	14.9	20.7	24.1	10.7	—	12.3
		—	(107)	(153)	(152)	(211)	(246)	(109)	—	(126)
	伸长率, %	—	166	—	241	183	66	305	—	150
200℃×24h 压缩(20%) 永久变形, %		—	67	—	70	67	72	58	—	—
30%硝酸90℃×24h 体积变化, %		—	—	—	—	—	—	15.91	18.52	—

注：1.硫化条件：一段150℃×30min 二段200℃×24h

2.胶料配方为A: Viton A100, MgO15, 喷雾炭黑5, CaF<sub>2</sub>30, 3号硫化剂3。

B-1: Viton B100, MgO15, 喷雾炭黑20, 3号硫化剂3。

B-2: Viton B100, PbO20, FT炭黑20, 3号硫化剂3。

再生胶中硫化剂用量：A和B-1 1.5份，B-2 1份。

## 五、氟橡胶与其它橡胶并用

将氟橡胶与其它橡胶（如丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、乙丙橡胶及硅氟橡胶

等)以适当比例掺用,可提高这些橡胶的耐热老化性能,同时也使氟橡胶的加工性能和低温性能得以改进。下面举几个并用实例。

### (一)与丁腈橡胶并用

氟橡胶与丁腈橡胶并用的目的,在于改进丁腈橡胶的耐老化性、耐燃料油和耐汽油老化性及添加有甲醇的汽油类介质的腐蚀性。氟橡胶(FKM)与丁腈橡胶(NBR)并用胶料为一种互不相容的混合物,前者在并用胶料中作为连续相(海相)。

据日本ゴム協会誌报道,在NBR/Viton B-50并用胶料中,如Viton B-50以60份(体积)并用则成为连续相(海相)。并且在此并用胶料中掺用10份乙烯丙烯酸酯橡胶(Vamac)作为分散剂,即以FKM/NBR/Vamac为50/40/10并用胶料,与原FKM/NBR(60/40)并用胶料相比,可具有同等的耐汽油老化性与耐热性,它们的并用配方如下。

配 方 组 成	配合用量, 份 (重量)			配 方 组 成	配合用量, 份 (重量)		
NBR(T404)	60	50	40	Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6	6
FKM(Viton B-50)	30	40	50	TAIC	1.1	1.3	1.7
EAR(Vamac)	10	10	10	双 2,5 过氧化物 <sup>①</sup>	0.74	0.95	1.18
中粒子热裂法炭黑(MT)	10	10	10	硫化胶20号 <sup>②</sup>	1.95	1.66	1.33
MgO	1.94	1.66	1.32	硫化胶30号 <sup>③</sup>	2.47	2.11	1.69

①即2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧己烷。

②硫化胶20号即为含有机磷盐+含氟生胶的母炼胶。

③硫化胶30号即为含芳香族酚+含氟生胶的母炼胶。

### (二)与丙烯酸酯橡胶并用

氟橡胶与丙烯酸酯橡胶按50:50的比例并用,制得了耐油、耐高温、价格中等的硫化胶,其使用温度为175~200℃。配方和性能见表10-49。

表10-49 氟橡胶与丙烯酸酯橡胶的并用配方与性能

胶 料 配 方			胶 料 性 能		
编 号	A	B		A	B
Viton A	50	0	硫化:一段150℃×3min,二段150℃×24h		
丙烯酸酯橡胶(Hycar 4021)	50	100	硬度(邵尔A)	68	63
增 塑 剂	1.25	0	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.6(118)	9.81(100)
硬 脂 酸	0.6	1	伸长率, %	205	245
二碱式亚磷酸铅	10	5	压缩变形(150℃×70h), %	48	23
快压出炉黑(FEF)	10	40	170℃×70h老化后性能变化		
中粒子热裂法炭黑(MT)	15	0	拉伸强度保持率, %	78	77
1 号硫化剂	1	0.75	伸长率保持率, %	85	39
			硬度变化(邵尔A)	+9	+11
			ASTM 3 号油中, 150℃×70h浸泡后体积变化, %	-8	+5

### (三)与乙丙橡胶并用

此类并用体系有两种情况:一种以氟橡胶为主体,掺用少量乙丙橡胶(4.8~28.6%),以改进氟橡胶的低温性能,可采用过氧化二苯甲酰或六亚甲基四胺与氧化镁作硫化系统;另

一种则以乙丙橡胶为主体，掺用少量氟橡胶以改进乙丙橡胶的耐介质性能。典型配方为：乙丙橡胶 75，Viton型氟橡胶 25，炭黑50，硬脂酸 1，氧化锌 5，硫黄 2，促进剂 TMTD 1.5，促进剂 M0.5。胶料经  $160^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$  定型硫化，所得之“O”形圈具有良好的耐化学药品性能及耐发烟硝酸性。

#### (四)与硅橡胶并用

氟橡胶中掺用少量硅橡胶，可以改进前者的工艺性能和低温性能。由于两种生胶粘度相差较大，必须各自作成混炼胶后再合并混炼。典型配方为：氟橡胶 90，乙烯基硅橡胶 10，低分子量氟橡胶（液体）8~12，氧化镁 15~20，填充剂（如碳酸钙等）7.5~25，炭黑 1~3，3号硫化剂 2~3，2,4-二氯过氧化苯甲酰（硅橡胶硫化剂）0.22~0.11。

#### (五)与硅氟橡胶并用

采用过氧化物硫化的氟橡胶（Fluorel 2460）可以和硅氟橡胶并用，其并用硫化胶具有较佳的低温性能，但在拉伸强度和耐热性方面略有损失，它在燃料油或含有乙醇（10%）的燃料中的溶胀性能也有所增加（见表10-50）。

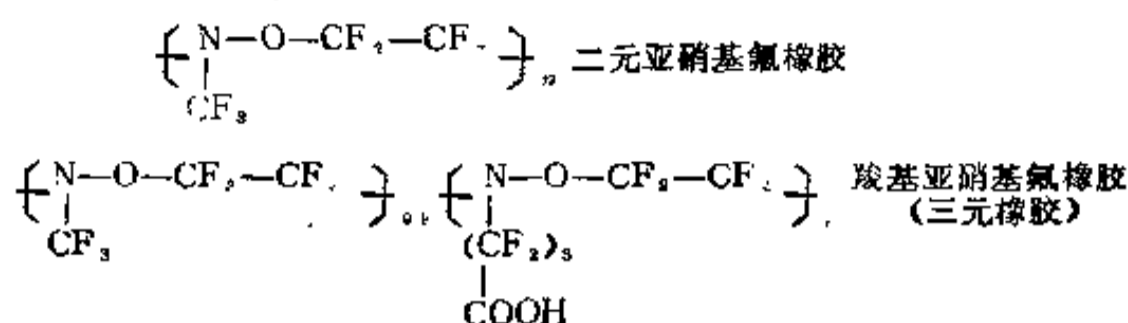
表10-50 氟橡胶/硅氟胶并用与氟橡胶的性能比较

性 能	氟 橡 胶 (Fluorel 2460)	氟橡胶 2460/硅氟橡胶 (60/40)
原始性能		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	15.7(160)	10.7(109)
伸长率, %	175	235
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.5(66)	4.5(46)
硬度(邵尔 A)	70	79
TR <sub>10</sub> , °C	-18	-25
脆性温度, °C	-25	-43
经热老化 $200^{\circ}\text{C} \times 7\text{d}$ 后		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	16.1(164)	0.90(92)
伸长率, %	165	215
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.1(72)	4.4(45)
硬度(邵尔 A)	76	82
在燃料油 C, $40^{\circ}\text{C} \times 7\text{d}$ 后		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.5(107)	7.0(71)
伸长率, %	217	179
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.5(26)	3.8(39)
硬度(邵尔 A)	56	66
体积膨胀, %	11	18
在燃油 C + 10%乙醇 $40^{\circ}\text{C} \times 7\text{d}$ 后		
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	8.2(83)	5.5(56)
伸长率, %	190	160
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.5(25)	3.3(34)
硬度(邵尔 A)	52	62
体积膨胀, %	17	22

氟橡胶 2460/硅氟橡胶 (60/40) 并用硫化胶的低温性能  $TR_{10}$  与脆性温度与氟橡胶 2460 相比，依次由  $-18^{\circ}\text{C}$ 、 $-25^{\circ}\text{C}$  改进到  $-25^{\circ}\text{C}$ 、 $-43^{\circ}\text{C}$ 。

## 第四节 亚硝基类氟橡胶

亚硝基类氟橡胶 (nitroso fluororubber) 是指主链上含有N—O结构的一种氟橡胶, 这类氟橡胶的结构式为:

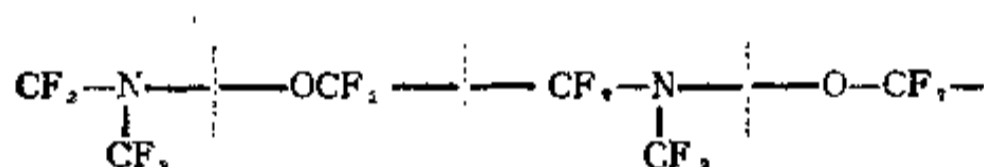


由上述结构式可见, 这种橡胶的分子结构特点如下。

①碳原子完全氟化, 没有氧化剂能作用的基团 (如C=C、CH<sub>2</sub> 和 CH 等), 因此使它具有较一般氟橡胶更高的化学稳定性, 如耐强酸和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等。特别是羧基亚硝基氟橡胶耐N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的能力更为突出, 是目前各类橡胶中之最优者。

②主链中含有大量N—O链节, 这种链节的柔软性好, 从而使这种橡胶具有较普通氟橡胶更好的低温性能。羧基亚硝基氟橡胶和二元亚硝基氟橡胶相比, 分子链中的N—O链节相对增多, 因而低温性能则更好。

③分子中卤素含量较多, 又不含C—H键, 同时高温裂解时, 由N—O键、C—C键断裂 (见下图示) 而放出的气体 (COF<sub>2</sub>及CF<sub>2</sub>=NCF<sub>2</sub>) 能熄灭火焰, 因此这种橡胶即使在纯氧中也是不燃烧的。



④主链中N—O键的键能较低, 为2.23kJ/mol (534cal/mol), 易高温裂解, 因此这种橡胶的耐热性 (最高为180~200℃) 较一般氟橡胶差。

### 一、品种和性能

#### (一) 品种

亚硝基类氟橡胶开始于50年代中期, 最早合成的是二元亚硝基氟橡胶, 然后才有三元羧基亚硝基氟橡胶 (国外商品名称为CNR)。前者是三氟亚硝基甲烷 (CF<sub>3</sub>NO) 与四氟乙烯 (CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) 的悬浮共聚物; 后者则是又引入第三单体——亚硝基全氟丁酸 (或亚硝基全氟丙酸) 的三元共聚物, 第三单体含量一般为0.5~2 mol%。

当前生产的即系上述两个品种。羧基亚硝基氟橡胶由于羧基基团的引入, 给硫化带来了方便, 可采用三氟乙酸铬作硫化剂, 所得硫化胶耐N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的能力远远优于二元橡胶的胺类硫化胶。因此, 三元橡胶已经取代了二元橡胶。

当前还生产一种粘度为50~200Pa·s (室温下) 的供浇注使用的液体羧基亚硝基氟橡胶。其分子结构和一般羧基亚硝基氟橡胶相同, 不同点是酸含量较高 (5~7 mol), 分子量较低 ( $M_w = 3500 \sim 6000$ )。

#### (二) 性能

##### 1. 生胶性能

二元亚硝基氟橡胶和羧基亚硝基氟橡胶的性能比较如表10-51。

表10-51 二元亚硝基氟橡胶和羧基亚硝基氟橡胶的生胶性能

项 目	胶 别	
	二元亚硝基氟橡胶	羧基亚硝基氟橡胶
颜 色	无色透明	无色(或琥珀色)透明
结晶形态	无 定 形	无 定 形
分子量( $M_w$ ), 万	130	约30
相对密度	1.93	1.9
门尼粘度	—	10~25 (决定于分子量和酸含量)
玻璃化温度, °C	-51	-51
剧烈分解温度, °C	270	270
折射率( $n_D^{25}$ )	1.3170	—
介电常数(60Hz)	2.41	>2
溶 解 性	可溶于氟碳溶剂(如FC-43、FC-75、F-113等)	可溶于氟碳溶剂(如FC-43、FC-75、F-113等)
耐化学药品性	耐除胺以外的其它化学药品 <sup>①</sup>	耐除胺以外的其它化学药品
特性粘度与分子系的关系	$[\eta]^{②} = KM_w^\alpha$	—
溶解度参数	5.2	—

①脂肪族或芳香族胺能引起降解或交联。

②在 $[\eta] = KM_w^\alpha$ 中,  $K$ 、 $\alpha$ 值随溶剂而不同, 在三种溶剂中的 $K$ 、 $\alpha$ 值(温度均是250°C)是:

FC-43(全氟三丁基胺)  $K = 8.77 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha = 0.66$

FC-75(全氟环醚,  $C_6F_{10}O$ )  $K = 3.2 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha = 0.72$

F-113(三氯三氟乙烷)  $K = 3.8 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha = 0.51$

## 2. 硫化胶性能

其硫化胶性能分述如下。

(1) 物理机械性能 羧基亚硝基氟橡胶(简称CNR)较二元亚硝基氟橡胶的物理机械性能为好(见表10-52)。

表10-52 亚硝基类氟橡胶的物理机械性能

项 目	胶 别		
	CNR <sup>①</sup>	液体CNR <sup>②</sup>	二元亚硝基氟橡胶 <sup>③</sup>
硬度(邵尔A)	57	75	60
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.1(124)	3.4(35)	8.4(86)
伸长率, %	730	150	640
永久变形, %	46	10	34

①配方: 生胶100, 硅油处理的白炭黑(Silstone 110) 20, 三氟乙酸铬(CTA) 8。

硫化条件: 一段93°C × 1h, 二段107°C × 2h, 121°C × 2h, 144°C × 1h。

②配方: 生胶100, 沉淀法白炭黑(Hi-Sil 303) 15, 三亚乙基四胺(TETA) 1.25, 1号硫化剂 2.5。

硫化条件: 一段121°C × 1h, 二段不详。

③硫化剂采用二氧化聚环戊二烯(DPD)。

(2) 低温性能 羧基亚硝基氟橡胶的低温性能较普通氟橡胶和丁腈橡胶好(耐寒温度较Viton A低30~35°C), 但不如顺丁橡胶和硅橡胶, 它的玻璃化温度为-50°C, 未加增塑剂的硫化胶在-38°C时的屈挠性能良好; 在添加40份氟碳聚醚(FC-311)增塑剂后, 在-47°C时仍具有一定的屈挠性; 其薄膜制品甚至在液态氮的低温下仍保持屈挠性。

(3) 耐热性能 羧基亚硝基氟橡胶的耐热性较多数通用橡胶为好(见表10-53)。

表10-53 羧基亚硝基氟橡胶的耐热性①

温度, °C	时间, d	拉 伸 强 度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	硬度(邵尔 A)
室温	—	11.7(120)	150	80
163	10	10.7(109)	100	90
177	7	8.8(90)	100	85
190	7	6.9(70)	100	85
204	7	发 脆		

①采用三氟乙酸铬(CTA)作硫化剂。

(4)耐燃性 亚硝基类氟橡胶是现有橡胶中唯一不燃烧的橡胶,即使在高压8.2MPa(84 kgf/cm<sup>2</sup>)、纯氧中也不会燃烧。

(5)电性能 羧基亚硝基氟橡胶的电绝缘性能特别好,优于硅橡胶,可与优良的电绝缘材料——聚四氟乙烯相媲美(表10-54)。

表10-54 羧基亚硝基氟橡胶的电性能①

电 性 能	CNR	聚四氟乙烯	电 性 能	CNR	聚四氟乙烯
体积电阻系数, Ω·cm	10 <sup>15</sup>	10 <sup>19</sup>	击穿电压, V/0.02mm	500	400~500
介电常数(1MHz)	2.0	2.0	介电损失角正切(60Hz)	0.005	0.0002

①采用三氟乙酸铬作硫化剂。

(6)耐化学药品性 羧基亚硝基氟橡胶能耐除氨、强碱及肼以外的各种化学药品(表10-55),其耐硝酸和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的性能尤为突出(表10-56),超过其它各类橡胶。

表10-55 CNR的三氟乙酸铬硫化橡胶的耐介质性能

介 质	稳 定 性	介 质	稳 定 性
磷酸类油(Skydrol 500A)	优	水	优
氟里昂 MF	优	乙二醇	优
己 烷	优	乙 醇	优
甲 苯	优	石油基液压油	优
JP-4燃料油	优	10%氢氧化钠溶液	尚 可
30%硫酸溶液	优	肼	最 差

表10-56 CNR的三氟乙酸铬硫化橡胶耐N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和发烟硝酸的能力

介 质	浸泡时间	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	硬 度 (邵 尔 A)	体 积 膨 胀, %	
					室 温	74°C
在N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 中	原 始 值	9.38(95.6)	300	75	—	—
	3 个月 后	9.10(92.8)	—	70	15	45
	14 个月 后	5.51(56.2)	175	70	—	—
在发烟硝酸中	原 始 值	11.03(112.5)	125	75	—	—
	2 个月 后	7.44(75.9)	200	55	35	120(20天)

## 二、配 合

## 1. 硫化剂

可以作为羧基亚硝基氟橡胶硫化剂的物质有金属氧化物 ( $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 等)、有机酸盐、环氧化合物和胺类等。其中金属氧化物和胺类硫化剂尽管能使硫化胶有较高的强力,但耐介质性能很差,尤其是胺类硫化剂还能引起橡胶的降解,因此逐渐被淘汰。当前常用的硫化剂为三氟乙酸铬(CTA)和过氧化双环戊二烯(DPD或207号树脂)。两种硫化胶的性能比较见表10-57。

表10-57 两种硫化剂硫化胶的CNR硫化胶性能

性 能	硫 化 剂		性 能	硫 化 剂	
	CTA	DPD		CTA	DPD
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.8~13.7 (70~140)	4.1~12.3 (42~126)	硬度(邵尔A)	35~80	35~80
伸长率, %	250~800	150~1200	压缩永久变形, %	15~30	10~15

硫化剂的用量必须适当选定。一般CTA用量以5~8重量份为宜,低于此量则欠硫;高于此量,硬度、定伸应力稍有提高,伸长率稍降,对拉伸强度影响不明显。DPD的适宜用量为2~3重量份。

## 2. 防焦剂

在羧基亚硝基氟橡胶的硫化中,无论采用硫化剂CTA或DPD都存在胶料焦烧问题。特别是含硫化剂DPD的胶料,一般在15~30分钟内就焦烧,因此,必须使用防焦剂。通常用作防焦剂的是有机酸(表10-58),其用量一般为0.5~1.0重量份。

表10-58 羧基亚硝基氟橡胶的常用防焦剂

硫 化 剂	防 焦 剂	操 作 性 能	对机械性能的影响 <sup>①</sup>
DPD	苯 甲 酸	好	较好的物理机械性能
	邻苯二甲酸酐	优 良	相同的物理机械性能
CTA	水 杨 酸	好	稍好的物理机械性能

①与不含防焦剂的配方对比。

## 3. 补强填充剂

羧基亚硝基氟橡胶和普通氟橡胶不同,必须使用补强填充剂方能获得较高的强力。可用白炭黑、中粒子热裂法炭黑、氟化钙、硅氟化钡等作补强填充剂。最常用的是高补强白炭黑和硅油处理的白炭黑。前者的适宜用量为20~30份,超过此量不仅难于加入,而且会导致性能恶化。各种补强填充剂对硫化胶性能的影响列于表10-59。

## 4. 增塑剂

在羧基亚硝基氟橡胶中配用增塑剂,有助于混炼时配合剂的分散,并能改进硫化胶的耐寒性。常用的有二种增塑剂,即含氟金醚(Fomblin或FC311油)和卤代烃油(Holocarbon 14-25),其中前者效果较好(见表10-60)。

表10-59 各种补强填充剂对硫化胶性能的影响①

性 能	空 白	硅油处理白炭黑② (Silstone 110)	沉淀法白炭黑 (Hi-Sil-233)	炭 黑 (Statex R)	中粒子热裂法炭黑 (MT)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.9(30)	12.2(125)	10.7(110)	10.3(105)	10.7(110)
伸长率, %	350	175	75	75	150
硬度(邵尔 A)	50	80	85	85	70

①配方为生胶100, CTA 5, 补强填充剂20, 生胶丁酸含量1.9mol%, 由于丁酸含量高, 故硫化胶的伸长低, 硬度高。

②10%硅油处理的白炭黑。

表10-60 增胶与未增塑的CNR硫化胶性能

生 胶	100	100	100	100	100
硅油处理白炭黑(Silstone 110)	20	20	20	20	20
三氟乙酸铬(CTA)	5	5	—	—	—
过氧化双环戊二烯(DPD)	—	—	2	2	2
苯 甲 酸	—	—	0.5	0.5	0.5
增塑剂(Fomblin y)	—	40	—	10	—
增塑剂(Halocarbon 14-25)	—	—	—	—	10
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	12.7(130)	8.6(88)	10.5(107)	10.7(110)	11.4(116)
伸长率, %	500	150	600	850	950
200%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.4(45)	3.5(36)	3.3(34)	2.1(21)	1.3(14)
硬度(邵尔 A)	65	35	54	45	35

此外, 在配方中加入少量(0.5份)氧化镁, 不仅利于混炼操作(首先加入生胶, 可减少胶料粘辊), 而且可提高硫化胶的强伸性能。

### 三、加 工 工 艺

#### 1. 混炼

羧基亚硝基氟橡胶门尼粘度较低, 可不经塑炼直接在开炼机上进行混炼。当生胶进入辊筒后, 即粘住双辊, 随后加入补强填充剂、增塑剂, 最后加入硫化剂。待混炼均匀后, 可放宽辊距, 使胶料包于快速辊筒上, 然后停车取下胶片。由于使用CTA或DPD作硫化剂, 胶料均有焦烧倾向, 因此应尽量冷却辊筒, 保证冷辊混炼。若在配方中加入少量氧化镁, 可减少粘辊, 但易引起胶料焦烧。

#### 2. 胶浆

羧基亚硝基氟橡胶可溶于含氟溶剂中制成胶浆, 供喷涂、涂刷和浸渍之用。常用胶浆浓度为10% (可制得固体含量高达20%的胶浆)。经多次涂刷能制得大于0.76mm厚度的涂层。涂层经过适当干燥, 硫化后的机械强度可与模压制品相当或超过之。为了操作安全, 硫化剂往往先溶于溶剂中, 使用时再加至胶浆中。

最近生产的液态羧基亚硝基氟橡胶可代替胶浆用。

#### 3. 硫化

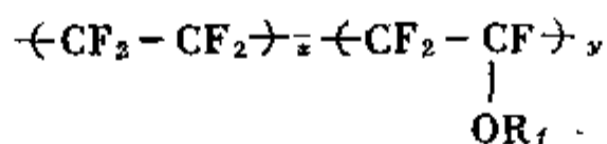
亚硝基类氟橡胶与普通氟橡胶一样, 需要进行二次硫化。一般可采用下列硫化条件:

	二元亚硝基氟橡胶	羧基亚硝基氟橡胶
一段硫化	121°C × 60min	93°C × 60min 120 × 30~60min
二段硫化	100°C × 10h	93°C × 2h → 107°C × 2h → 121°C × 1h → 149°C × 1h 逐步升温 → 150°C × 5~8h

## 第五节 全氟醚橡胶

全氟醚橡胶 (perfluoroelastomer) 由美国 Du Pont 公司首先于 1968 年研制成功, 商品名称为 ECD-006, 至 1975 年才正式定名为 “Kalrez”。它是一种完全不含有 C—H 键的全氟醚橡胶, 以四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚和通式为  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}_f\text{X}$  (式中 X 为  $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ ) 的取代全氟乙烯基醚组成的三元共聚物。最佳的第三单体被认为是: 全氟-4-羧基甲基丁醚、全氟-4-氰基乙烯醚、全氟-2-苯氧基丙基乙烯醚和全氟-3-苯氧基乙烯醚。全氟乙烯基醚引入量为 1~4 mol%, 以便于弹性体的交联。全氟甲基乙烯基醚单体在共聚物中的含量为 35 mol%, 全氟醚橡胶的含氟量高达 70% (重量百分比), 具有如聚四氟乙烯一样的热稳定性和耐化学药品性。但由于具有侧键  $-\text{OCF}_3$ , 因此在结构上破坏了聚四氟乙烯的结晶性。它几乎能承受一切化学试剂的侵蚀, 其中包括醚类、酮类、酯类、溶剂、氧化剂、燃油、酸类、碱类等, 但对某些高氟碳溶剂有膨胀现象。它的耐热性很好, 可在高达 288°C 的温度下长期使用并保持弹性。

日本ダイキン工業公司继美国 Du Pont 公司之后, 发展了一种高性能氟橡胶 (high-performance fluorocarbon Elastomer), 商品名为 “Daiel per fluor”, 是由四氟乙烯和全氟乙烯基醚在有机碘化合物存在下进行非乳液聚合而生成的二元共聚物, 其结构式为:



它的玻璃化温度高于 “Kalrez” 三元全氟醚橡胶, 但低于偏氟乙烯类氟橡胶, 可用全氟乙烯基醚含量及其醚侧基的长度进行调节。它的耐溶剂、耐化学药品等的性能与三元全氟醚橡胶一样优异。由于其末端含碘, 故硫化速度较快。

### 一、品 种

Du Pont 公司的 “Kalrez” 已出售七种牌号, 其中五种的一般物理性能见表 10-61。另外二种为 Kalrez 1058、3065 (未列入表 10-61), 前者为一种低分子氟聚合物, 用作橡胶增塑剂, 以使全氟醚橡胶胶料做成软管, 其使用温度可达 260°C; 后者为含有玻璃纤维的增强胶料, 使用温度可达 288°C。最近, 据 Du Pont 公司的 “Kalrez” 说明书介绍, 一种 4079 胶料, 能在 316°C 温度下长期使用, 在 343°C 温度下间歇使用, 使用温度可高于 26 型氟橡胶达 83°C 之多。

日本ダイキン工業公司的一种高性能氟橡胶 (二元全氟醚橡胶), 它的一般物理机械性

能见表10-63。

表10-61 Kalrez全氟醚橡胶的品种及其一般性能

性 能	1051号	1021号	1018号	3018号	3049号
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	6.2(63)	11.1(113)	13.1(134)	—
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	1.3(13.1)	14.5(148)	15.2(155)	18.4(187)	19.1(195)
伸长率, %	130	170	110	130	60
硬度(邵尔 A)压缩永久变形, %	—	70	80	90	90
204°C × 70h	—	45	35	40	50
288°C × 70h	—	不能测定	53	47	不能测定
脆性温度, °C	-37	—	—	—	—

## 二、配合和加工

Du Pont 公司的全氟醚橡胶的第三单体若是全氟-4-氟基丁基乙烯醚, 则它可通过两个氟基团与催化剂分子生成络合物而实现弹性体的硫化, 催化剂为四苯基锡或氧化银。若全氟醚橡胶所含第三单体为全氟-2-苯氧基丙基乙烯基醚的话, 则该共聚物的硫化反应可归纳为双官能团化合物, 如己二胺或2, 2'-双-(4-苯羟基丙烷)对含氟苯基环的亲核攻击和两独立分子链中对氟原子的双亲核取代, 从而形成交联。

生胶与硫化剂、填充剂的混炼可以采用一般的橡胶混炼方法。成型后的混炼胶制品在175~200°C下加压模压硫化, 然后在烘箱中进一步交联最终完成硫化(290°C × 5 昼夜)。在此过程中, 尽管发生交联反应, 但同时又发生缓慢的热氧化降解, 因此, 可在氮气或惰性气体介质中进行。如果有些使用条件不要求极高的温度, 则烘箱温度也可不超过204°C, 但硫化时间至少需要30小时。

ダイキン工業公司的二元全氟醚橡胶可采用有机过氧化物和三异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)硫化系统, 以中粒子热裂法炭黑(MT)为填料(配方与性能见表10-63)。硫化条件为160°C × 10min(平板硫化), 加上烘箱硫化180°C × 4 h。

## 三、性 能

日本ダイキン工業公司的二元全氟醚橡胶的硫化胶, 其一般物理性能见表10-62, 表中将其与26型氟橡胶硫化胶(Daiei G901)作了对比。

美国Du Pont公司的三元全氟醚橡胶含炭黑的硫化胶, 其拉伸强度可达17.2~23MPa(175~235kgf/cm<sup>2</sup>)可在-39~288°C温度范围内使用(见表10-63和表10-66)。虽然它的脆性温度为-39°C, 但在低于脆性温度的-45°C和-65°C下仍有一定的塑性, 可以弯曲。它的压缩永久变形在室温至250°C之间都没有明显的变化, 甚至在288°C时变化也不明显, 压缩永久变形仍低于50%(表10-66)。

全氟醚橡胶(Kalrez)的耐介质腐蚀性在酰胺类、腈类、酮类、脂肪族和芳香族介质中侵蚀后都没有被破坏(表10-65), 它的电性能也很好(表10-67)。

全氟醚橡胶的制品应用于航空、航天、化学、石油、原子能等工业部门, 绝大多数为密封零件。它可耐火箭发动机的燃料、肼、氧化剂、四氧化二氮、发烟硝酸及氟里昂-21等。

表10-62 二元全氟醚橡胶的一般物理性能

性 能	Daiel Perfluor <sup>④</sup>	Daiel G901 <sup>①</sup>
相对密度	1.92~1.93	1.90
热分解温度, °C	约400	约 400
比热, kJ/(kg·K) (cal/(g·°C))	0.84 [0.2]	1.26 [0.3]
导热系数, kW/(m·K) cal/cm·s·°C	$3.36 \times 10^{-4}$ $8 \times 10^{-4}$	$2.52 \times 10^{-4}$ $6.0 \times 10^{-4}$
玻璃化温度(DSC), °C	-19	-3.5
Gehman 扭转试验(T50), °C	-21	-7.5
硬度(JIS-A)	75~80	71
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	1.00~12.9(100~132)	21.0(214)
伸长率, %	120~190	370
压缩变形, % <sup>②</sup>	20	23
撕裂强度, kN/m	12~18	19
回弹率, %	12	10
泰伯磨耗(CS-17, 1000g), mg	2	5
阻燃性(氧指数), %	>95	>95
电性能 <sup>③</sup>		
体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1.4 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{15}$ (纯胶料) <sup>③</sup>
介电常数, (23°C, 10 <sup>3</sup> Hz)	2.4	7.0
功率因数, (23°C, 10 <sup>3</sup> Hz)	$2 \times 10^{-5}$	$6.8 \times 10^{-2}$
击穿电压, (kV/0.15mm)	7.0	9.3
折光指数(生胶) $n_D(23^\circ\text{C})$	1.32	1.35

①为26型氟橡胶胶种(ダイキン工業株式会社)。

②D-24 “O”形圈, 200°C×70h。

③无炭黑胶料。

④配方为橡胶100, MT炭黑20, 双-2,5硫化剂1, TAIC 3。

表10-63 Kalrez含炭黑胶料的硫化胶性能

性 能	全 氟 醚 橡 胶	VitonB
在24°C下测试		
100°C定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.2(105)	5.2(53.4)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	13.7(140)	13.7(140)
伸长率, %	160	220
硬度(邵尔 A)	89	70
压缩永久变形(ASTM D-395B法)		
121°C×70h	23	19
288°C×70h	45	—
脆性温度, °C	-39	-40
Clash-Berg 柔软温度(ASTM-104)°C (扭转定伸应力700MPa)	-2	-17
低温收缩温度(ASTM-1320)		
T-10, °C	-1	-20
T-50, °C	8	—

表10-64 Kalrez全氟醚橡胶的耐热老化性 (3018号的料)

性 能	老 化 前	232°C × 504d后	260°C × 112d后	288°C × 28d后	316°C × 7d后
100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	13.1(134)	6.2(67)	6.7(69)	6.2(63)	7.0(71)
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.3(187)	16.8(172)	16.8(172)	11.3(115)	14.0(143)
伸长率, %	130	220	240	320	230
硬度(邵尔 A)	90	86	87	86	87

表10-65 Kalrez全氟醚橡胶的耐液体性

液 体 名 称	浸 渍 条 件		评 价	液 体 名 称	浸 渍 条 件		评 价
	温度, °C	时间, d			温度, °C	时间, d	
乙酸(100%)	24	28	A	四氢呋喃	24	600	A
丙 酮	45	100	A	甲 苯	24	600	A
苯	45	100	A	ASTM燃油B	24	7	A
四氯化碳	45	100	B	硝酸(70%)	40	30	A
三氯甲烷	24	28	A	盐酸(37%)	70	7	A
甲 醇	45	100	A	硫酸(96%)	45	100	A
乙酸乙酯	24	28	A	蒸 汽	232	28	A

注: A——无变化; B——稍有变化。

表10-66 含炭黑全氟醚橡胶在不同温度下的压缩永久变形 (%)

试 验 条 件	试样性能	"O" 形圈性能	试 验 条 件	试样性能	"O" 形圈性能
室温 × 70h	34	—	225°C × 70h	34	43
120°C × 70h	32	25	250°C × 70h	41	40
205°C × 70h	34	37	288°C × 70h	49	62

表10-67 Kalrez全氟醚橡胶的电性能

性 能	全氟醚橡胶	聚四氟乙烯	性 能	全氟醚橡胶	聚四氟乙烯
介电损耗(δ)	2.8 × 3.2	2.1	体积电阻系数, Ω·cm	10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>
介电常数, (10 <sup>3</sup> Hz)	1 × 10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>	击穿电压MV/m(V/mil)	>78.7(2000)	15.7(400)

## 第六节 氟化磷腈橡胶

氟代烷氧基磷腈弹性体(简称氟化磷腈橡胶)是一种新型的以磷和氮原子为主链的半无机橡胶。1968年首先由美国Horizons公司的S·H·ROSE研制成功。1972年美国Firestone轮胎和橡胶公司开始中试规模生产,以PNF-100、PNF-200等牌号出售生胶,PNF-231、PNF-232牌号为含有炭黑的混炼胶品种,美国每年的销售规模约为15吨。

氟化磷腈橡胶是兼有优良的耐油性、耐燃性、耐水解性、低温柔软性以及宽广的使用温度范围（-55~180℃）的特种橡胶，可制成能耐燃油、液压油、润滑油系统的密封件和其它配套零件，特别适用于航空、航天、舰艇等军工部门应用。

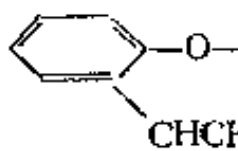
我国在1975年、1978年先后合成了二元与三元的氟化磷腈橡胶，1980年对其三元橡胶PNF-381进行了技术鉴定。

### 一、品种与性能

美国生产的氟化磷腈橡胶与国产氟化磷腈橡胶的生胶性能见表10-68。

表10-68 PNF-200（美）、PNF-381（国）的生胶性能

性 能	PNF-200	PNF-381	性 能	PNF-200	PNF-381
结构式	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\   \\ -\text{P}=\text{N} \\   \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\   \\ -\text{P}=\text{N} \\   \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_2\text{H} \end{array}$	氯含量，%	—	0.3
溶 解 性			溶解性	溶于丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺	溶于丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺
玻 璃 化 温 度，℃			玻璃化温度，℃	-68	-65~-70
门尼粘度			门尼粘度	15	—
颜 色	琥珀色	白色或浅黄色颗粒状			
分子量	—	$1.5\sim3.0\times 10^6$			
取代基组成，mol%	不 详	邻-梯内基苯氧基 (1-2)①			

①结构式： 提供交联点。

氟化磷腈橡胶的硫化胶各项物理性能如下。

#### 1. 物理机械性能

经过补强剂配合的氟化磷腈硫化胶，其拉伸强度可在9.81MPa(100kgf/cm<sup>2</sup>)以上，伸长率在150%左右。硬度因配合不同可在53~94之间变化。它与硅氟橡胶相比，其定伸应力、拉伸强度均较高，而永久变形却较低。

#### 2. 低温性能

氟化磷腈橡胶在-74℃下仍不变脆，而硅氟橡胶在-68℃已变脆。在-50℃的压缩耐寒系数为0.16，而硅氟橡胶仅有0.068。氟化磷腈橡胶的 $T_g$ 温度为-32℃（表10-69为国内胶实测结果）。国外报道，在-54℃的低温屈挠柔软性，氟化磷腈橡胶与硅氟橡胶两者相当。

表10-69 氟化磷腈橡胶与硅氟橡胶的低温性能

品 种	脆性温度，℃	压缩耐寒系数，(-50℃下)	TR-50，℃
PNF-381	-74	0.160	-32
硅氟橡胶	-68	0.068	-30

#### 3. 耐热老化性

PNF-381硫化胶在180℃热空气中老化500小时，其拉伸强度仍维持在6.9MPa(70

kgf/cm<sup>2</sup>), 表明它在180℃高温下有很好的热稳定性, 其使用可达500小时以上(表10-70)。曾在200℃热空气中长期老化试验, 经150~200小时仍可保持其使用强度。

表10-70 PNF-381在180℃热空气中的老化性

老 化 时 间, h	0	144	240	504
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	9.5(97)	8.1(83)	6.9(70)	7.2(74)
伸长率, %	162	118	133	167
硬度(邵尔 A)	81	—	83	86
永久变形, %	18	—	17	7

4.耐油性

氟化磷腈橡胶有极好的耐油性, 对液压油、燃料油、合成双酯类油等的耐蚀性均较为突出(见表10-71)。该橡胶对含有高芳香族烃的燃料油也有较好的耐蚀性, 与氟橡胶(Viton B)、氯醚橡胶(共聚ECO)、硅氟橡胶等相接近。

表10-71 PNF-381耐油性能比较

项 目	12号液压油 150℃×24h	1 号燃料油 180℃×24h	4050合成双酯油 180℃×24h	4103合成双酯油 180℃×24h	4109合成双酯油 180℃×24h
耐油系数					
$K_1$	1.0	0.7	0.4	0.5	0.5
$K_2$	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9
硬度变化, (邵尔 A)	0	-11	-11	-9	-5
体积膨胀率, %	2.0	9.4	7.4	12.8	5.6

5.压缩永久变形性

氟化磷腈橡胶的压缩永久变形性与配方中所选用的填充剂和助剂的品种有关。国产PNF-381硫化胶的压缩永久变形性能见表10-72。

表10-72 国产PNF-381硫化胶的压缩永久变形性能

试验条件	热 空 气		12号液压油 150℃×24h	2号燃料油 180℃×24h	4109合成双酯油 180℃×24h
	150℃×24h	180℃×24h			
压缩永久变形%	25	30	30	41	47

6.耐水性

氟化磷腈橡胶具有良好的耐水性, 它在71℃×14d条件下浸水后与各种橡胶的比较见图10-6。其中聚丙烯酸酯橡胶与聚硫橡胶的体积膨胀率约20%左右, 而氯磺化聚乙烯橡胶稍有

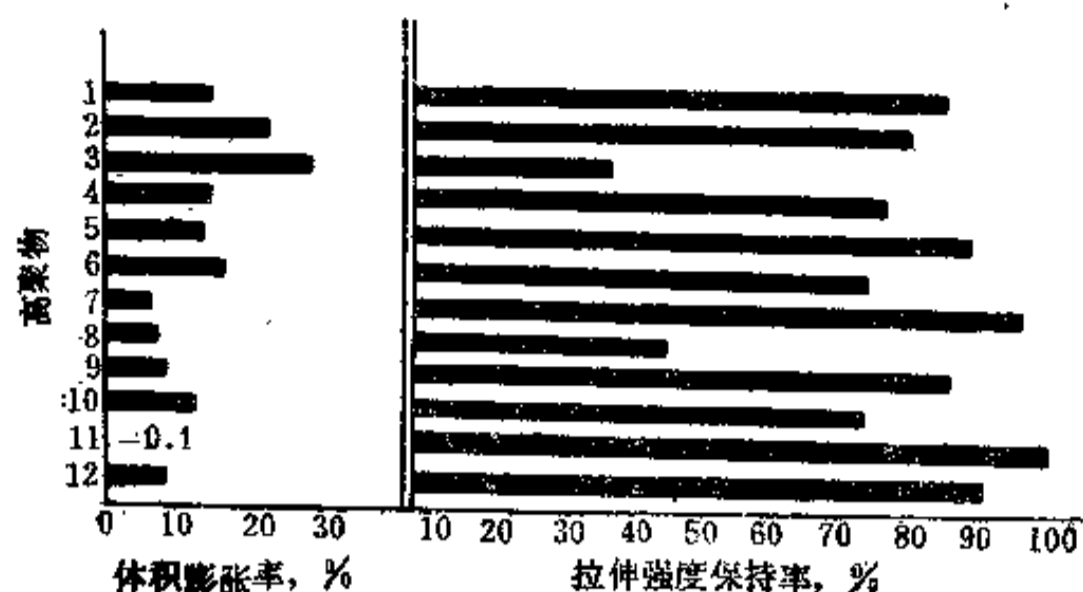


图10-6 各种橡胶耐水性(71°C×14d)

1——氯丁橡胶；2——丙烯酸酯橡胶；3——聚硫橡胶；4——氟橡胶；  
5——丁腈橡胶；6——聚醚橡胶；7——氢硅橡胶；8——亚硝基橡胶；  
9——聚脂聚氨酯；10——聚醚聚氨酯；11——氯磺化聚乙烯；  
12——磷腈氟橡胶

## 二、配合和加工

氟化磷腈橡胶可以采用有机过氧化物来硫化（例如过氧化二异丙苯DCP、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷），选用补强填充剂可提高其硫化胶的物理机械性能，如选用包覆处理的白炭黑、陶土来最大限度地提高老化前及老化后的强伸性能，而非包覆处理的沉淀法或气相法白炭黑所得到的原始性能和老化后性能都较差。据国外报道，采用包覆处理的白炭黑（WR82和Tullanox 500）则得到耐热老化的优质硫化胶。炭黑（FEF、MT）胶料在热老化后性能有所下降。

胶料含有高补强、高比表面积填充剂如SAF炭黑和Tellanox 500包覆白炭黑有较好的抗撕性和耐磨性，但缺点是压缩永久变形性较差，低温屈挠性亦低劣，而白炭黑 WR82和 FEF 填充剂并用则可获得较好的综合性能。

采用交联助剂可提高氟化磷腈橡胶硫化胶老化前后的物理机械性能。例如甲基乙烯基环三硅氮烷、异氰尿酸三烯丙酯（TAIC）、氰尿酸三烯丙酯（TAC）和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（TMPT）等，采用8-羟基喹啉锌〔Zn(8HQ)〕作为稳定剂，可有效地防止和缓和其主链在高温下的热稳定性。活性氧化镁用作吸酸剂。

PNF-381和PNF-200的典型配方举例如下：

PNF-200	100	PNF-381	100
Quso WR82	30	填充剂	30~60
MgO(活性)	6	MgO(活性)	6
Zn(8HQ)	2	Zn(8HQ)	4
SE-33(硅胶)	5	交联助剂	0.5~3.0
石墨	5	过氧化物硫化剂	0.5~1.0
平板硫化	150°C×20~60min	平板硫化	160°C×30min
DCP	0.4	二段硫化	180°C×2h
二段硫化	180°C×2h		

因氟化磷腈橡胶较柔软，极易粘辊，故辊温宜保持在50°C左右，还可采用硅橡胶和石墨克服它的粘辊缺点。

氟化磷腈橡胶与金属粘合，可与通用橡胶一样，首先清洁胶层表面，另外金属表面经喷

收缩（-0.1%）。氯丁橡胶、丁腈橡胶、硅氟橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、聚酯型聚氨酯橡胶及氟化磷腈橡胶等的拉伸强度保持率均超过80%以上。

7.耐臭氧、氧、天候老化性

氟化磷腈橡胶的耐臭氧、氧、天候老化性突出，其硫化胶试片经拉伸25%、在臭氧浓度100pphm下老化超过24小时后，尚未发现有龟裂现象。

砂处理、洗涤、清洁、烘干后采用Chemlok607和Thixon674/66 胶粘剂来解决，借此制得含有骨架的产品。

在涤纶织物上涂覆氟化磷腈橡胶，可以采用先将胶料溶解于甲乙酮或甲醇中制得胶浆，再在织物表面涂覆几次，形成胶布，包卷于涂有四氟乙烯的玻璃布上，然后送入硫化罐中在160℃下硫化40分钟，即得到氟化磷腈胶布。胶布的耐燃性、耐油性、耐低温性及拉伸强度都极为优越。

## 第七节 氟橡胶的应用

由于氟橡胶具有耐高温、耐油、耐高真空及耐酸碱、耐多种化学药品的特点，使它在现代航空、导弹、火箭、宇宙航行、舰艇、原子能等尖端技术及汽车、造船、化学、石油、电讯、仪表、机械等工业部门中获得了应用。

用氟橡胶作成的制品，包括属于模压制品的密封圈、密封垫、胶板、带金属骨架的油封、皮碗、“O”形圈等；属于乳胶制品的石棉胶板；属于海绵制品的密封件、减震件；属于胶布制品的薄膜、垫片、软油箱、防护衣、防护套和防护罩等；属于压出制品的纯胶管、编织胶管、包覆其它橡胶（如氯丁橡胶）的复合结构胶管、电线、电缆、敏感元件薄膜等等。此外，还用作密封剂（腻子）、涂料、胶辊、胶带及各种衬里等。

用氟橡胶作成密封件，用于发动机的密封时，可在200~250℃下长期工作，在300℃下短期工作，其工作寿命可与发动机返修寿命相同，达1000~5000飞行小时（时间5~10年），用于化学工业时，可密封无机酸（如140℃下的67%的硫酸、70℃下的浓盐酸，90℃下30%的硝酸）、有机溶剂（如氯代烃、苯、甲苯、高芳烃汽油）及其它有机物（如丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、苯酚、275℃下的脂肪酸等）；用于深井采油时，可承受149℃和420个大气压的苛刻工作条件；用于过热蒸汽密封件时，可在160~170℃的蒸汽介质中长期工作。在单晶硅的生产中，常用氟橡胶密封件以密封高温（300℃）下的特殊介质——三氯氢硅、四氯化硅、砷化镓、三氯化磷、三氯氧磷、三氯乙烯以及120℃的盐酸等。

在高真空应用方面，当飞行高度在200~300km时，气压为 $133 \times 10^{-6} \text{Pa}$  ( $10^{-6} \text{mmHg}$ )，氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶均可应用；当飞行高度超过643km时，气压将下降为 $133 \times 10^{-7} \text{Pa}$  ( $10^{-7} \text{mmHg}$ ) 以下，在这种高真空中只有氟橡胶能够应用。这是因为它的高真空下的真空放气率低，耐真空性能特别好。一般在高真空或超高真空装置系统在使用前，均需经过高温烘烤处理，26型、246型氟橡胶能承受200~250℃高温老化，因此使它成为高真空设备及宇宙飞行器中最主要的橡胶材料。

用氟橡胶制造的胶管适用于耐高温、耐油及耐特种介质场合，如用作飞机燃料油、液压油、合成双酯类油、高温热空气、热无机酸及其它特种介质（如氯化烃及其它氯化物）的输送、传导等。用氟橡胶作成的电线电缆的屈挠性好，且有好的绝缘性。氟橡胶制作的玻璃纤维涂胶布，能耐300℃的高温 and 耐化学腐蚀。芳纶布涂氟胶后，可以制成石油化工厂的耐高温、耐酸碱类储罐间的连接伸缩管（两端可有金属法兰连接）可承受压力、温度、介质腐蚀，并使两罐的变形伸缩起缓冲减震连接作用。尼龙布涂氟橡胶后制成的胶布密封袋，作为炼油厂的内浮顶贮罐用软密封件，起到密封、减少油液面的挥发损失。

23型、四丙型氟橡胶主要用作耐酸、耐特殊化学品的腐蚀性密封场合。羧基亚硝基氟橡胶主要用作防护制品和密封制品，以溶液形式作为不燃性涂料，应用于防火电子元件及纯氧中工作的部件。其溶液和液体橡胶可用喷涂、浇注等方法制造许多制品，如宇宙服、手套、

管带、球等。也可用作玻璃、金属、弹性体、织物的胶粘剂，制造海绵及接触火箭推进剂( $\text{N}_2\text{O}_4$ )的垫圈、“O”形圈、胶囊、阀片等各类密封件等。

G型系列氟橡胶制作的密封件具有使用 VitonA、B、E 型等氟橡胶无法达到的耐高温蒸汽性、耐甲醇汽油或含高芳香烃汽油的性能；GLT型氟橡胶、氟化磷腈橡胶、全氟醚橡胶等更具有宽广的使用温度范围、低温柔软性、弹性密封性等。全氟醚橡胶还具有突出的耐介质腐蚀性，在军工尖端技术中得到广泛应用。

用氟橡胶制成的密封剂——腻子，耐燃料油性能突出，可在  $200^\circ\text{C}$  左右的油中使用，被用作飞机整体油箱的密封材料。用氟橡胶制得的闭孔海绵，具有耐酸、耐油、宽广使用温度范围和良好的绝缘性，可用于火箭燃料、溶剂、液压油、润滑油及油膏的密封和火箭、导弹的减震材料，耐温达到  $204^\circ\text{C}$ 。浸渍氟胶乳液的石棉纤维布，可制成石棉胶板，用于耐高温、耐燃烧和耐化学腐蚀性的场合。

总之，氟橡胶品种多、其制品的性能好，具有耐高温、耐强腐蚀性等特点，虽价格昂贵，加工性能比通用橡胶差。但经过近几十年来的改进，新型氟橡胶品种和配合助剂（硫化剂、共硫化剂等）不断出现，改善了其工艺性和其它的不足，使其在各种军、民用工业领域中得到了日益增多的应用。

### 主要参考文献

- (1) Finlay, J.B. and others, ACS 110th Rubber Division Meeting, 1, 12, (1976).
- (2) Pelost, L.F. and others, ACS 110th Rubber Division Meeting, 1, 13, (1976).
- (3) MacLachlan, J.D., ACS 110th Rubber Division Meeting, 1, 14, (1976).
- (4) Hallonbeck, A. and others, ACS 110th Rubber Division Meeting, 1, 15, (1976).
- (5) Spoo, B.H., The Journal of Elastomers and Plastics, 9, 312~328 (1977).
- (6) (日)小島弦, 日本ゴム協会誌, 51, 12, 897~904 (1978).
- (7) Allin, L.D., Rubber Chemistry and Technology, 55, 8, 902 (1982).
- (8) Apotheker, D. and others, Rubber Chemistry and Technology, 55, 4, 1004~1018 (1982).
- (9) Tabb, P.L., Rubber Chemistry and Technology, 55, 4, 1152~1169 (1982).
- (10) Tate, D.P., Rubber World, 172, 6, 41~43 (1975).
- (11) Touchet, P. and others, The Journal of Elastomers and Plastics, 9, 5~25 (1977).
- (12) 晨光化工研究院 沈阳橡胶制品研究所, 橡胶工业, 5, 61 (1979).
- (13) 沈阳橡胶制品研究所 晨光化工研究院, 塑料工业, 4, 37~43 (1977).
- (14) Нинтахим, Новое в разработке фторэластомеров, /Обзорная информация, (1983).
- (15) Лис, В.А., Промышленность Синтетического Каучук, 8, 6~10 (1984).

# 第十一章 聚氨酯橡胶

## 概 述

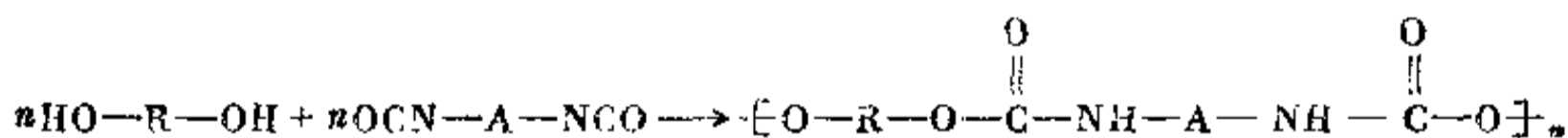
聚氨酯 (polyurethane) 的发现, 首先应归功于德国的化学家 Otto Bayer 及其同事。他们首先合成了聚氨酯, 并取得了专利权。美国 Du Pont 公司的 Carothers 在 1937 年合成聚酰胺时也进行了这方面的工作。但是, 直到第二次世界大战之后聚氨酯才得到商业规模的发展。时至今日, 聚氨酯材料在橡胶、塑料、纤维、涂料、发泡材料和胶黏剂等领域都得到很大发展。同时, 由于它具有固态、液态及热塑性等形态, 故适于各种加工工艺。兼之其耐磨性优异、强度高、耐溶剂性和耐老化好等, 因此, 在工业上或生活中得到了广泛的应用。今天, 我们把聚氨酯看作一门独立的工业亦无不可, 随着原料的日益改善, 其应用范围将更为广泛。

## 第一节 聚氨酯的组成及原料

### 一、聚氨酯的组成

聚氨酯是在催化剂存在下由二元醇、二异氰酸酯和链扩展剂的反应产物。因其分子中

含有氨基甲酸酯 ( $\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—C—O—}$ ) 这一基本结构单元, 所以称之为聚氨基甲酸酯 (简称聚氨酯)。不同的二元醇和不同的二异氰酸酯可以合成出不同的弹性体, 而同一种二元醇和同一种二异氰酸酯, 若改变其合成条件, 也可以得到不同的弹性体。其反应式如下:



式中 R——聚醚或聚酯链段;

A——芳香烃或脂肪烃;

n——正整数。

假若二元醇过量, 得到的聚合物端基为羟基; 假若二异氰酸酯过量, 得到的聚合物端基则为异氰基。这些材料的性能和用途都不尽一致。

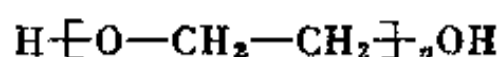
### 二、聚氨酯橡胶的各种原料

#### (一) 二元醇

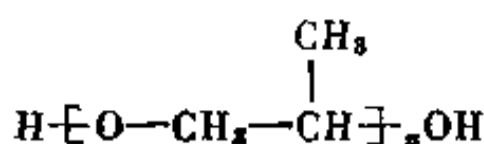
作为聚氨酯橡胶基本原料的二元醇, 其分子量在 500~3000 之间。一般说来, 在适当的分子量范围之内, 带羟端基的有机链段均可用来合成聚氨酯材料。以下为常用的二元醇。

(1) 聚醚二醇 此类二醇在聚氨酯橡胶的合成中使用最多, 尤其是用于制造液体浇注型聚氨酯橡胶。最常用的有以下几种:

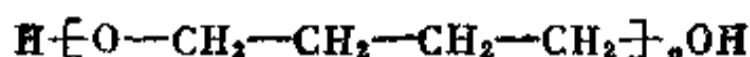
聚乙二醇



聚丙二醇



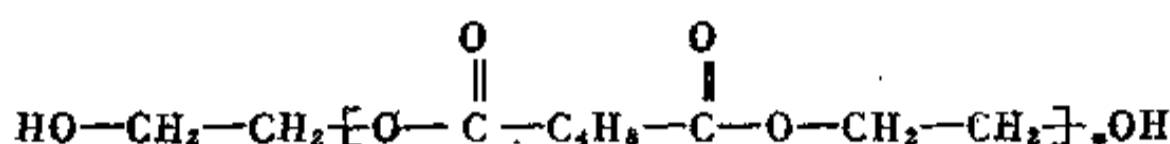
聚四亚甲基二醇



除以上这些均聚物之外, 由环氧丙烷和四氢呋喃开环共聚的聚醚二醇在工业上也有广泛的用途。当然环氧丙烷和环氧乙烷的共聚体或其它相应的共聚体也可以作为聚氨酯橡胶的原料。

(2) 聚酯二醇 聚酯二醇在聚氨酯橡胶中也被广泛采用。最经常采用的有:

聚己二酸乙二醇酯

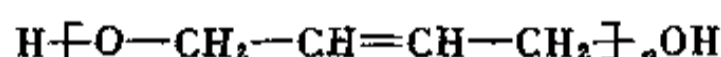


聚己内酯



(3) 聚烯烃二醇 这类二醇为近年来发展的新的原料, 作为单用或与其它二醇并用, 也能得到综合性能甚佳的聚氨酯橡胶。例如

聚丁二烯二醇



丁二烯和苯乙烯或丙烯腈共聚的羟端基化合物, 也可用来合成聚氨酯橡胶。

(4) 含其它元素的聚醚 含磷、氯等元素的聚醚多用来合成阻燃性聚氨酯泡沫材料。也有用含氟聚醚来合成聚氨酯弹性体的, 例如用全氟聚丙二醇醚和四氟间苯二异氰酸酯合成的含氟聚氨酯弹性体, 在较低的温度下仍具有较高的强度。

## (二) 二异氰酸酯

二异氰酸酯是聚氨酯橡胶的基础原料。表11-1列出常用的异氰酸酯以及它们的物理性质。

近年来, 对异氰酸酯的研究有一些新的进展, 多向低毒高活性等方面发展。

表11-1 常用异氰酸酯的物理性质

名 称	分子式	分子量	熔点, °C	沸点, °C/Pa	密度, g/cm <sup>3</sup>
2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174.2	21.8	121/1333.22	1.2178/20°C
2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174.2	8.5 18.2	120/1333.22	1.2271/20°C
2,4+2,6=65:35混合甲苯二异氰酸酯(TDI65)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174.2	5.0	121/1333.22	1.222/20°C
2,4+2,6=80:20混合甲苯二异氰酸酯(TDI80)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174.2	13.6	121/1333.22	1.221/20°C
二苯基亚甲基-4,4'-二异氰酸酯(MDI)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	250.3	39.5	208/1333.22	1.183/50°C
二苯基亚甲基-2,4'-二异氰酸酯(MDI)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	250.3	34.5	154/173.2	1.192/40°C
二苯基亚甲基-2,2'-二异氰酸酯(MDI)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	250.3	46.5	145/173.2	1.188/50°C
1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	168.2	-67	127/1333.22	1.047/20°C
1-异氰基-3-异氰基络甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDI)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	222.3	-60	158/1333.22	1.0615/20°C
1,5-萘基二异氰酸酯(NDI)	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	210.2	127	183/1333.22	1.450/20°C
1,4-苯基二异氰酸酯(PDI)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	160.1	96	110~112/1598	1.4407/20°C
三苯基甲基-4,4',4''-三异氰酸酯	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	387.4	91	—	—
三(4-异氰酸苯基)硫代磷酸酯	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> SP	465.4	84~86	—	—

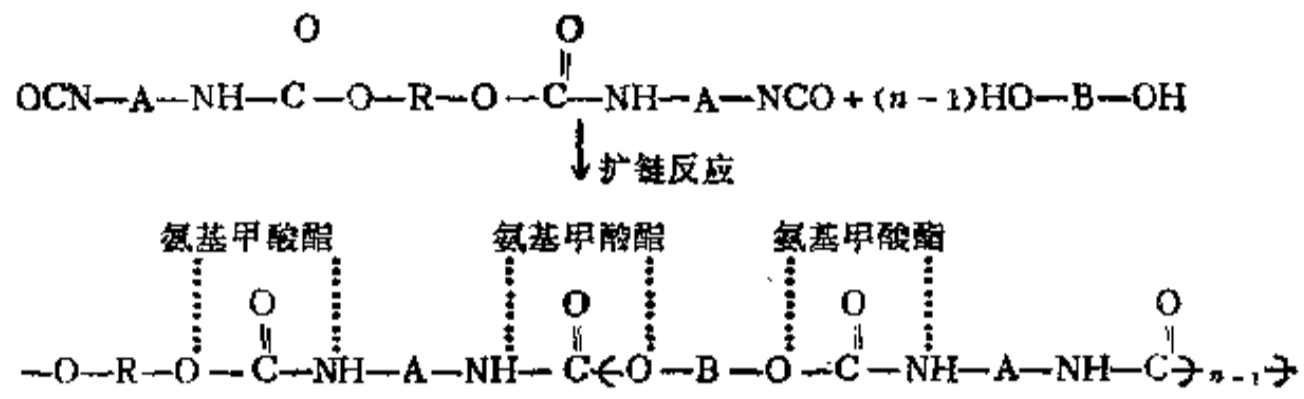
## (三) 其它助剂

除上述两类基本物质之外, 合成聚氨酯橡胶还须加入一些其它助剂, 才能获得橡胶的特

注。例如，聚醚二醇和异氰酸酯反应后仅能得到“预聚体”，只有加入扩链剂之后才能得到聚氨酯橡胶。

1. 扩链剂或硫化剂

低分子量的二醇或二胺类化合物常用来作为聚氨酯橡胶的扩链剂，若用二醇作扩链剂，其反应式如下：



式中 B——低分子量二醇的有机主链。

反应后生成的是氨基甲酸酯链段。若用二胺类化合物作扩链剂，则反应后生成脲基，反应式如下：

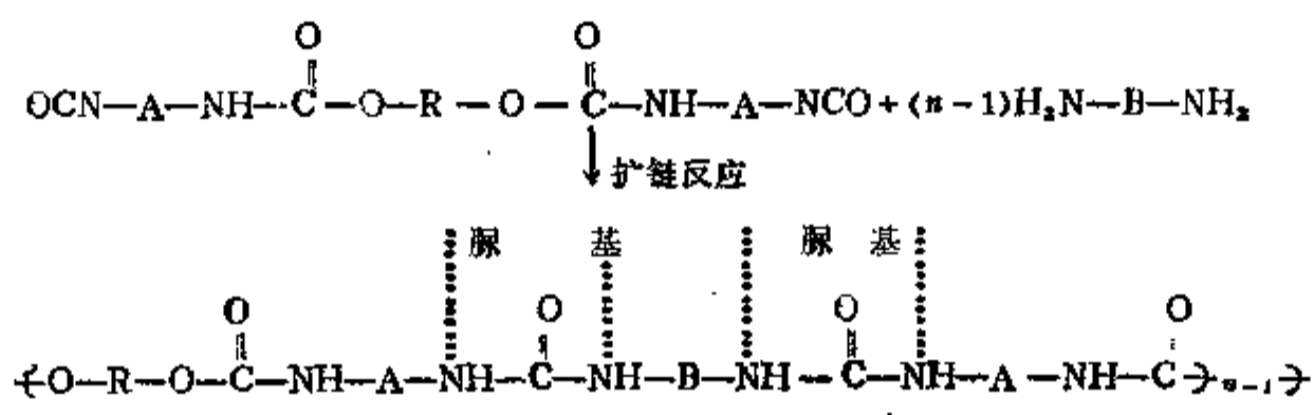


表11-2列出最常用的聚氨酯橡胶扩链剂。

表11-2 常用聚氨酯橡胶扩链剂

类别	名 称	结 构 式
二 胺	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷	
	4,4'-二氨基二苯基甲烷	
	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯	
	3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯	
	4,4'-二氨基联苯	
	3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯	
	对苯二胺	

类别	名称	结构式
二 醇	1,3-丙二醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	1,4-丁二醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	1,5-戊二醇	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
	1,6-己二醇	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$
	双( $\alpha$ -羟基乙基)对苯醚	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
	三甲基丙烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OH} \\   \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

## 2. 催化剂

在合成聚氨酯的反应中,使用催化剂可大大提高反应速度,但对反应的工艺过程也产生影响,例如,反应混合物的流动性很快变差,结皮速度加快,造成损失等,所以,正确选择催化剂也十分重要。表11-3列出常用催化剂及其相对活性。

在聚氨酯的合成反应中还可能加入其它物料,例如填料,增塑剂等。

表11-3 常用催化剂的相对活性

催化剂名称	使用浓度, %	相对活性	催化剂名称	使用浓度, %	相对活性
不加催化剂	0	1	DBTL	0.5	670
TMBDA <sup>①</sup>	0.1	56	DBTL + TMBDA	0.1 + 0.2	700
DABCO <sup>②</sup>	0.1	130	$\text{SnOCt} + \text{TMBDA}$	0.1 + 0.2	1000
TMBDA	0.5	160	DBTL + DABCO	0.1 + 0.2	1000
DBTL <sup>③</sup>	0.1	210	$\text{SnOCt} + \text{TMBDA}$	0.1 + 0.5	1410
DABCO	0.2	260	$\text{SnOCt} + \text{DABCO}$	0.1 + 0.5	1510
DABCO	0.3	330	$\text{SnOCt}$	0.3	3500
$\text{SnOCt}$ <sup>④</sup>	0.1	140	$\text{SnOCt} + \text{DABCO}$	0.3 + 0.3	4250

①TMBDA为四甲基丁基二胺。

②DABCO为1,4-双环重氮杂烷。

③DBTL为二月桂酸锡。

④ $\text{SnOCt}$ 为辛酸锡。

## 第二节 聚氨酯橡胶的性能和分类

聚氨酯可以制成橡胶、塑料、纤维及涂料等。它们的差别主要取决于链的刚性、结晶度、交联度及支化度等。图11-1给出这些材料的大体范围。由图可见,在本文所涉及的橡胶中,混炼型橡胶的刚性和交联度都是较低的,浇注型橡胶的交联度比混炼型橡胶要高,但刚性和结晶度等都远比其他聚氨酯材料低,因而它们有橡胶的宝贵弹性。但聚氨酯橡胶和其它通用橡胶相比,其结晶度和刚性远比其他的高。后面详述这方面问题。

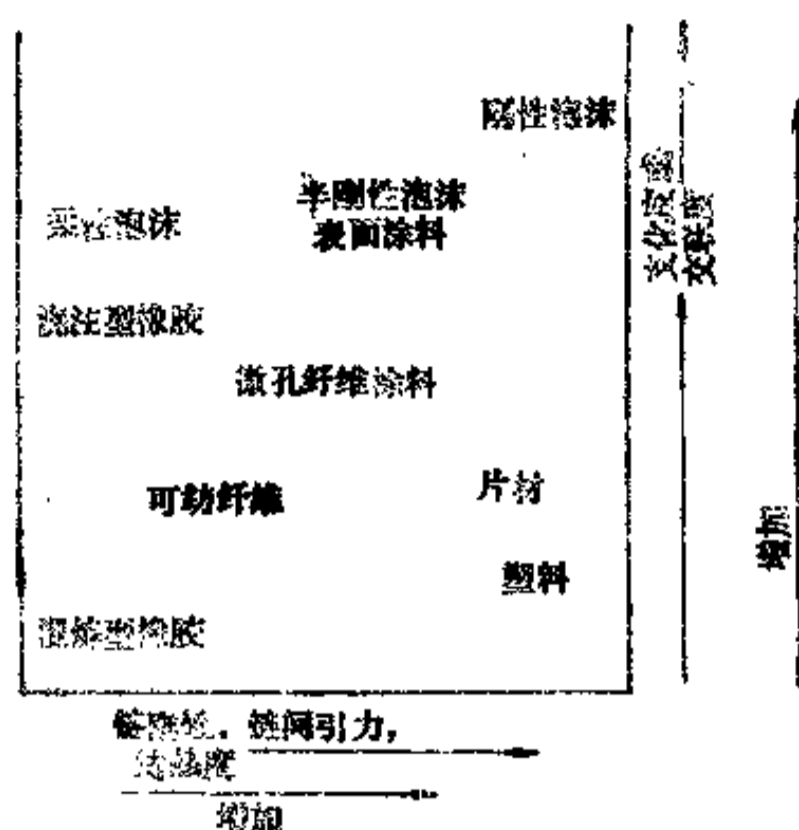
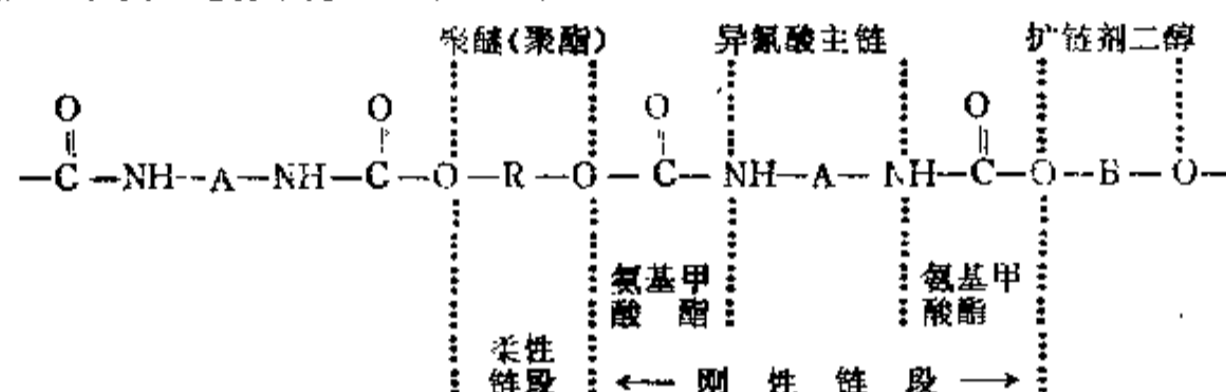


图11-1 聚氨酯结构和性能的关系

## 一、聚氨酯橡胶大分子组成的特性

聚氨酯橡胶的分子可分成三部分，即聚醚或聚酯链段，异氰酸酯链段和作为扩链剂的低分子链段（如二醇或二胺类链段），如下式：



在聚氨酯橡胶的分子中含有高浓度的极性基团，如氨基甲酸酯基，其内聚能较高，在分子链中形成刚性链段；而聚醚（或聚酯）链段相对较长，多由亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）和醚键（ $-\text{O}-$ ）

或酯（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ）所组成，所内聚能相对来说要小得多，形成柔性链段。表 11-4 给出聚氨酯橡胶分子中有关基团的内聚能和摩尔体积。

表 11-4 聚氨酯分子中各基团的内聚能和摩尔体积

基 团 名 称	内聚能 kJ/mol	摩尔体积 cm <sup>3</sup> /mol	基 团 名 称	内聚能 kJ/mol	摩尔体积 cm <sup>3</sup> /mol
氨基甲酸酯 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$	36.5	43.5	异丙基 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11.9	65.4
脲基 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$	35.5	36.2	醚基 $-\text{O}-$	4.2	7.3
苯基 $-\text{C}_6\text{H}_4-$	16.3	83.9	羰基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	12.1	28.9
亚甲基 $-\text{CH}_2-$	2.8	21.6	酮基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	11.1	21.6

注：为小分子液体数值，在聚合物中体积要小，内聚能要大。

在分子中刚性链段所含的极性基团通过氢键和偶极的相互作用,在聚氨酯线型分子之间形成了“假”交联网络结构,使其在室温下就象共价交联网络大分子一样的物理特征和力学行为。这些刚性链段主要影响其硫化胶的模量、硬度和撕裂强度,并使制品在较高的温度下保持其使用性能。

分子中的柔性链段主要影响产品的弹性及低温性能,但对于硬度、撕裂强度和模量也有不同程度的贡献。

## 二、柔性链段对聚氨酯橡胶性能的影响

柔性链段对橡胶性能的影响主要取决于其分子量和组成。无论聚醚或聚酯都有相同的规律。

柔性链段分子量的大小对橡胶物理机械性能有明显的影响。表11-5给出不同分子量的聚己二酸乙二醇酯对橡胶物理机械性能的影响。

表11-5 不同分子量聚己二酸乙二醇酯对橡胶物理机械性能的影响

聚酯分子量	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	硬度(邵尔A)	300%定伸应力, MPa
4680	38	770	60	5
3500	34	710	65	7
2670	37	720	70	10
2160	31	726	80	11
1180	32	455	83	15

注: 用1, 5-萘基二异氰酸酯反应。

从表11-5可以看出,分子量高,拉伸强度也高,但硬度变低,定伸应力变小。这是由于高分子量聚酯所合成的橡胶,其结晶度降低所致。分子量低时,异氰酸酯的用量加大,刚性链段也随之增加,结晶度也增加,所以定伸应力和硬度都相应地提高。

除分子量大小之外,聚酯的组成不同,所合成的橡胶物理机械性能也有差别。表11-6是不同组成的聚酯对橡胶物理机械性能的影响。同样的二酸,仅其酯基不同,橡胶的性能就有很大的差异。

表11-6 不同聚酯组成的聚氨酯橡胶对其物理机械性能的影响

聚 酯 名 称	拉伸强度, MPa	伸长率, %	永久变形, %	300%定伸应力 MPa
聚己二酸乙二醇酯	47	590	15	10
聚己二酸-1,4-丁二醇酯	41	510	15	13
聚己二酸-1,5-戊二醇酯	43	450	10	12
聚己二酸-1,3-丁二醇酯	22	520	15	7
聚丁二酸乙二醇酯	47	420	40	22
聚丁二酸-2,3-丁二醇酯	24	380	105	—
聚丁二酸-2,2-二甲基-1,3-三次甲基酯	18	400	70	14

注: 聚氨酯橡胶组成比 聚酯/MDI/1, 4-丁二醇为1/3.2/2.0 (摩尔比), 聚酯分子量约2000。

### 三、异氰酸酯组成对性能的影响

异氰酸酯的组成对橡胶物理机械性能的影响也很大，主要对橡胶的模量、拉伸强度等性能影响较大，但对弹性影响较小。这是因为异氰酸酯是刚性链段的组成部分，故对橡胶中链段之间的相互作用和“网络结构”起主要作用。可用定伸应力和拉伸强度等来表征。表11-7是几种常用二异氰酸酯对聚氨酯橡胶性能的影响。

表11-7 二异氰酸酯对橡胶性能的影响

二 异 氰 酸 酯	拉伸强度, MPa	伸 长 率, %	300%定伸应力 MPa
1,5-萘基二异氰酸酯(NDI)	29	500	21
1,4-苯基二异氰酸酯(PDI)	44	600	16
2,4(或2,6)-甲苯二异氰酸酯(TDI)	31	600	3
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)	54	500	11
3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(DMDI)	36	500	4
4,4'-二苯基丙烷-(2,2)-二异氰酸酯	24	700	2
3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯	27	400	16

注：聚氨酯橡胶组成摩尔比 聚己二酸乙二醇酯（分子量2000）/1,4-丁二醇/二异氰酸酯为1/2/32。

### 四、扩链剂对聚氨酯橡胶性能的影响

扩链剂对聚氨酯橡胶也有很大的影响。常用的二醇或二胺类扩链剂有不同的使用范围。当预聚体用的是不对称二异氰酸酯时，多用二胺作扩链剂；若用的是对称二异氰酸酯如二苯基甲烷二异氰酸酯或者萘基二异氰酸酯等，则多用二醇作扩链剂。但在相似的情况下，使用二胺类比使用二醇类扩链剂制得的橡胶的物理机械性能更好。这可能是因为用二胺扩链剂在橡胶分子中引进的是脲基，比用二醇扩链剂引进的甲酸酯基有更强的氢键的缘故。表11-8是胺类、混合胺类以及二醇类扩链剂对橡胶物理机械性能的影响。

表11-8 不同扩链剂对橡胶物理机械性能的影响

配 方 编 号	1	2	3	4	5
Adiprene L100 <sup>①</sup>	100	100	100	100	100
3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)	12.5 <sup>②</sup>	10.0	7.5	—	—
4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)	—	1.0	1.85	—	—
1,3'-二氨基苯基(DAB)	—	—	1.0	—	—
MOCA/DDM/DAB摩尔比	100/0.0/0.0	88/12/0.0	60/20/20	—	—
1,4-丁二醇	—	—	—	4.0	3.0
三甲胺基丙烷	—	—	—	0.3	1.3
拉伸强度, MPa	33	31	32	9	10
300%定伸应力, MPa	14	13	7	2	3
伸长率, %	475	465	450	560	470
硬度(IRHD)	90	90	82	57	60
永久变形, %	31	32	26	18	6

①Adiprene为TDI/聚醚预聚体（美国Du Pont公司）。

②按理论量的96%计算。

表11-9 聚氯酯橡胶和其它橡胶性能比较表

名 称	天然橡胶 和异戊橡胶	丁 苯 橡 胶	顺丁橡胶	丁 基 橡 胶	乙 丙 橡 胶	氯 丁 橡 胶	丁腈橡胶	聚硫橡胶	丙烯酸 酯橡胶	氟化 聚乙稀	硅橡胶	氟橡胶	丁基橡胶 (嵌段共 聚物)	聚氯酯 橡 胶
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.93	0.94	0.91~0.93	0.91	0.86	1.23	1.0	1.34	1.1	1.10	1.20	1.4~1.85		1.1~1.25
成本比率	1~1.5	1.0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	6.0	8.5	2.75	27	60	1~3	6.0
硬度(邵尔A)	30~100	35~100	35~80	40~90	40~95	40~90	45~100	40~90	55~90	45~85	10~85	55~90	50~90	10~100
拉伸强度, MPa														
未补强	28	差	差	21	差	21	差	差	10	>14	差	3.5~17	14	70以上
补 强	9~31	7~28	3.5~14	7~17	>21	7~21	7~17	3.5~10.0	10	>14	2~10	3.5~17	14	70以上
扯断伸长率, %														
未补强	800	700	500	>1000	>500	800	800	<200	400	700	<200	100~250		500~1000
补 强	<600	500	>500	<800	500	<600	<600	<500	100	<500	<150	100~250		无影响
使用温度范围, °C	-55~ +100	-45~ +100	-70~ +100	-50~ +125	-50~ +150	-20~ +120	-20~ +120	-50~ +95		-40~ +125	-90~ +250	-20~ +250		-20~+80
耐热性	好	好	好	中	中—优	中—优	中—优	差	优	中—优	最 优	最 优	热稳定性	中—优
T <sub>10</sub> , °C	-55	-50	-50	-50	-45	-45	-20	-30			-60			
玻璃化温度, °C	-70~-75	-60	-85	-79	-58	-50	-22			-28	120	-22		
耐寒性	中	中	优	中	中	好	差	好	差	差	优	差	中	中
回弹性														
20°C	优	中	优	差	中	中	差—中	差	优	中	优	差	中	差—中
100°C	优	中	优	好—优	中	中	差—中	差	优	优	优	优	中	差—中
弹性	优	优	优	差	优	中	中	差	中	优	中	中	中	差—优
抗永久变形	优	优	优	中	优	中	中—优	差	中	中	中	差—中	差—中	差—中
撕裂强度	优	中	差	中	中	中	中	差	中	中	很 差	中	差—中	最 优
耐磨性	优	优	中	中	优	优	中	差	中	优	很 差	中	优	

表 续

名 称	天然橡胶 和异戊橡胶	丁苯橡胶	顺丁橡胶	丁 橡 胶	乙 橡 胶	丙 橡 胶	氯 橡 胶	丁腈橡胶	聚硫橡胶	丙烯酸 酯橡胶	氟磺化 聚烯烃	硅橡胶	氟橡胶	丁苯橡胶 (嵌段共聚物)	聚氨酯 橡 胶
耐老化	中	中—优	中	好	优	优	优	优	优	甚 好	甚 好	优	甚 好	中	优
耐光	差	差	差	好	优	优	优	中	中	优	甚 好	优	优	差—中	优
耐臭氧	差	差	差	中—好	优	优	中—优	差	优	甚 好	甚 好	优	甚 好	差	最 优
耐燃性	差	差	差	差	差	差	中—优	差—中	差	差	甚 好	优	甚 好	差	中
耐脂肪烃油	差	差	差	差	差	差	中—优	优	优	中—优	中	差	最 优	差	中
耐芳香烃油	差	差	差	差	差	差	中—优	中	优	中—优	中	差	最 优	差	优
耐矿物油	差	差	差	差	中—优	中—优	中—优	中—优	优	优	中	差	最 优	差	优
耐动植物油	差—中	差—中	差—中	优	中—优	中—优	中—优	优	优	优	中	差—中	优	差—中	中
气透性	中	中	中	最优	中	中	中—优	优	中	中	中—优	中	最优	中	差
耐水性	优	中—优	中—优	优	优	优	中	中	中	中	优	中	优	中	中
电绝缘性	优	优	优	优	优	优	中	中	中	中	中	优	中	中	优
粘合性能	优	优	优	中	中	中	优	很好	中	优	中—优	中	中	中	优
最佳性能	弹性强度、撕裂强度、低温性能	一般老化的天然橡胶比硫化天然橡胶要好	最佳的弹性和低温性能	最佳透气性、耐环境老化、低温性能	最佳耐老化性能、力学中等	最佳耐老化性能、力学中等	对天候某些自热老化及油性较好	耐油、耐热、耐溶剂性佳	耐油和溶剂性能最好	耐热、耐寒性好	耐老化、耐臭氧、氧化、化学品、气体、小、耐寒较差	耐热、耐寒最好	耐热燃料、油、耐化学腐蚀性、耐候均好	按加工工艺加工	强度、硬度、耐磨、油均良好，可以浇铸
极限性能	耐热、耐臭氧、耐燃烧性中至差	耐热、耐臭氧、耐燃烧性等中等强度	耐老化、耐臭氧、耐撕裂等中等强度	最佳弹性、耐老化、低温性能	自粘性、自粘性差	自粘性、自粘性差	强力中等、贮存稳定性差	低温和耐臭氧性能较差	变形强度和耐热性较差	耐寒、耐臭氧、耐老化性能差（强度变化形）	耐寒较差	强度低、价格高	耐寒性差、价格高	热畸变大	耐湿、耐热性差

总之,按照不同聚醚或聚酯的分子量和组成、异氰酸酯的不同组成和用量及扩链剂的不同组成和用量,可以合成出不同物理形态,不同物理机械性能和化学性能,适合各种使用要求的聚氨酯橡胶。

### 五、聚氨酯橡胶和其它橡胶性能对比

聚氨酯橡胶与其它橡胶相比,在性能上有突出的优点。聚氨酯橡胶的拉伸强度比所有橡胶都要高,比天然橡胶高出1倍以上,而且本身不用增强剂来提高强度,这是很多合成橡胶不具备的优点;聚氨酯橡胶的耐腐蚀性在所有的橡胶中也是无与伦比的,而且耐臭氧性也是很突出的,它的耐油性可以和丁腈橡胶相媲美;其粘合性能也很好,实际上聚氨酯本身作为胶粘剂就有多种用途。

聚氨酯的突出弱点有两点,一是耐水解性能比较差,尤其是温度稍高或酸碱介质存在下水解更快;另一弱点是滞后损失大。在高速运动中的厚制品积累热较高,影响使用。

聚氨酯橡胶和其它橡胶性能对比详见表11-9。

### 六、聚氨酯橡胶的分类

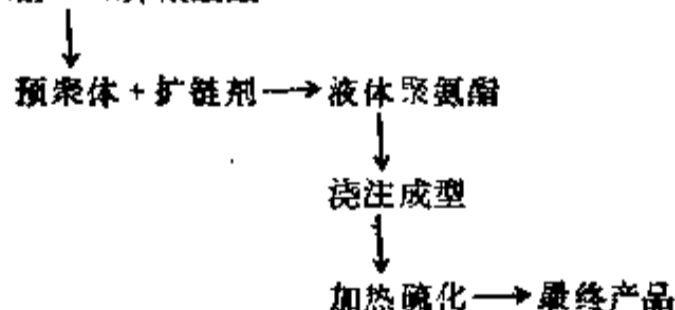
聚氨酯橡胶如按物理状态和加工特点来看,可以分成三类,即浇注型橡胶,混炼型橡胶及热塑性橡胶。虽然三者的基本化学链段是相似的,但其分子量的大小、端基官能团含量和类型以及分子链的饱和度都不尽一致,它们的加工工艺,产品性能以及用途等都不相同,下面将分别加以叙述。

## 第三节 浇注型聚氨酯橡胶

浇注型聚氨酯橡胶 (cast polyurethane elastomers) 也可称为液体聚氨酯橡胶,因为在得到最终产品之前的工艺过程中,各种材料均以液体形态进行加工。浇注型橡胶的加工过程有两步法和一步法,前者为最通用的方法。一步法即反应注射成型法 (Reaction Injection Moulding), 简称RIM。

浇注型聚氨酯橡胶的基本工艺按以下步骤进行

聚醚(聚酯)二醇 + 二异氰酸酯



市场上也有出售稳定预聚体的。此时只需按异氰酸根含量计算出扩链剂即可按步骤进行下一步加工。

### 一、浇注型聚氨酯橡胶的制备

#### (一) 预聚体的合成

二醇和二异氰酸酯的反应如下式:



该反应可以完全定量地进行。所谓预聚体是合成出含有异氰酸根作端基的长链分子，但仍然保持液体状态，所以异氰酸酯必需过量。

合成的具体步骤是将一定量的聚醚或聚酯二醇在100~110℃温度下搅拌1小时，以除去其中少量的水和易挥发物。将计量好的二异氰酸酯滴加到二醇中，在85℃左右加热搅拌2小时后停止加热，将反应物在室温下放置24小时，测定其异氰酸根的含量，即制得端基是—NCO的预聚体。预聚体一般都是粘稠状的液体。

在反应过程中，对反应温度和反应时间应严格控制。温度过高可能产生支链，异氰酸根含量降低，得不到预计的含量；若温度过低，势必延长反应时间，而时间太长又可能使异氰酸根和新生成的氨基甲酸酯上的氢反应产生交联键。所以控制反应温度和反应时间是很重要的。

其次是预聚体中异氰酸根含量的选择。含量过低时，橡胶的拉伸强度和硬度都降低；若异氰酸根含量过高，拉伸强度和硬度虽然都提高，但弹性受到影响。表11-10列出不同异氰酸根含量和物理性能的关系。

表11-10 不同异氰酸根含量对橡胶性能的影响①

商品牌号②	L315	L200	L167	L100	L420
化学组成	—	—	饱和预聚体	—	—
物理形态	—	—	粘状液体	—	—
平均—NCO含量，%	9.45±0.20	7.5±0.20	6.85±0.20	4.1±0.20	2.80
相对密度(24℃)	1.11	1.09	1.07	1.06	1.03
粘度，Pa·s					
30℃	15±2	8±2	6±2	18±2	17
100℃	0.3~0.4	—	0.25~0.35	0.5~0.6	0.675
闪点，℃	204	204	249	249	—
拉伸强度，MPa	55	55	34	28	21
硬度(IRHD)	97	—	95	90	80
硬度(邵尔D)	79	58	50	43	—

①用MOCA进行硫化。

②为美国Du Pont公司的Adiprene系列。

浇注型聚氨酯橡胶所使用的预聚体，其—NCO含量一般要求在4~6%之间，所得到的橡胶有比较适宜的性能。在合成预聚体时，—NCO的含量和应加入的异氰酸酯数量可按式计算。现以加入TOI为例，公式推导如下：

设 A——预聚体中—NCO的预计含量

B——聚醚中—OH所消耗的一NCO克数

C——聚醚中H<sub>2</sub>O所消耗的一NCO克数

X——需要加入的TOI克数

其中

$$B = \frac{\text{聚醚二醇克数}}{\text{聚醚二醇分子量}} \times 174$$

174——TDI的分子量

$$C = \frac{\text{聚醚二醇克数} \times \text{二醇中H}_2\text{O的百分含量}}{18} \times 174$$

$$A = \frac{(X - B - C) \times \frac{2 \times 42}{174}}{X + \text{聚醚克数}}$$

所以 42———NCO的分子量

$$X = \frac{A \times \text{聚醚克数} + 48.2(B + C)}{48.2 - A}$$

知道聚醚二醇的分子量，即可求出B；测出二醇中水的百分含量，即可求出C；A则由性能需要而定。聚醚二醇克数即为其投料数量，因此可求出应加入的TDI的克数。

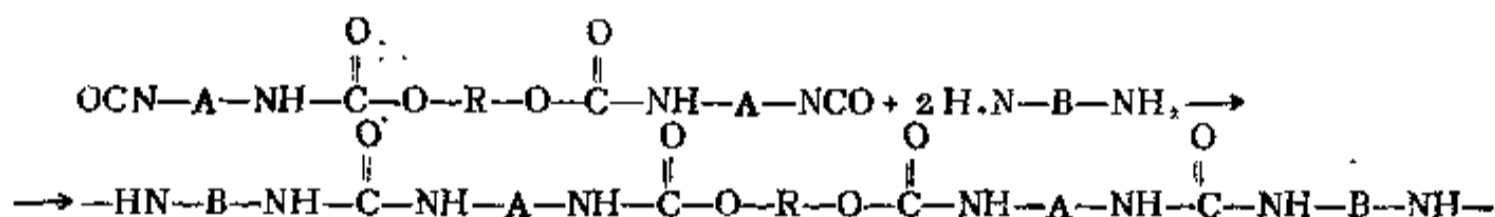
若加入的异氰酸酯不是TDI，应将174换成所用的异氰酸酯的分子量。

浇注型聚氨酯橡胶多使用聚醚二醇，例如聚环氧乙烷醚，聚环氧丙烷醚，聚四氢呋喃醚等。除单用外，还可以用它们的共聚体，例如环氧丙烷—四氢呋喃共聚醚等。要求高拉伸强度的橡胶时也可以用聚酯二醇，如聚己二醚乙二醇酯，聚ε-己内酯等，分子量要求在200~10000之间。一般性能要求时，分子量在500~3000之间。

异氰酸酯多采用TDI或MDI，因为从性能和价格这两方面来考虑都比较合适。但特殊要求时也可以用其它二异氰酸酯。

## (二)预聚体的扩链

合成出预聚体之后，下一步就是将预聚体和扩链剂进行反应，扩链反应也可以称为硫化。扩链剂常使用二胺或二醇。以胺类为例，反应式如下：



反应生成取代脲，取代脲的H进一步和—NCO反应形成交联键或支链，从而形成大分子结构。

扩链反应条件可按以下步骤进行。将已知异氰酸根含量的预聚体在80~100℃下预热，于真空下加热脱气至少30分钟，以便除去预聚体中空气。因为是粘稠状液体，脱气时体积膨胀，所以容器体积应为预聚体总量体积的2~3倍。同时将扩链剂加热熔融（假若是固体时）为低粘度的液体，迅速加入到脱气后的预聚体中，并迅速搅拌均匀。此反应进行较快。随着反应的进行，液体逐渐变为粘稠状乃至固化。此时已不能进行注模工艺操作。因此从扩链剂被加到预聚体中搅拌均匀开始到液体变粘失去流动性这一段时间特别重要，一般称为适用期。在适用期内进行下步的浇注工艺。适用期的长短取决于多种因素，例如预聚体中—NCO的含量，扩链剂的相对活性，温度的高低等。通常适用期在1~15分钟之内。

扩链剂的用量可按式计算（以扩链剂MOCA为例）：

$$\text{扩链剂用量} = \frac{\text{预聚体克数} \times \text{预聚体中—NCO百分含量} \times 267}{84}$$

式中 267——扩链剂MOCA的分子量；

84———NCO的分子量×2。

一般说来，扩链剂的加入量只是理论用量的85~90%为宜。这是因为在此浓度范围内所得橡胶的性能比较均衡。

为了保证有足够长的适用期，在加入扩链剂时应严格控制温度。温度过高，适用期缩短，影响注模工艺的进行。

### (三) 配方选择

浇注型聚氨酯橡胶常用的二醇有聚醚二醇和聚酯二醇。两者在性能上的差别甚为显著。一般说聚酯二醇的模量较低, 拉伸强度和伸长率较高。聚醚二醇的撕裂强度、弹性都比较高, 永久变形也较小。所以在选择聚醚二醇或聚酯二醇时要按产品的性能要求而定。表11-11列出由聚酯二醇和聚醚二醇制得的浇注型聚氨酯橡胶在相似情况下性能的对比。从这些结果可以看出两者的差异。

对浇注型橡胶来说, 异氰酸酯的品种选择并不重要, 因为异氰酸酯的组成对橡胶性能的影响不甚明显。通常使用的TDI或MDI所得橡胶的性能都比较好。但是扩链剂的选择是不容忽视的。虽然扩链剂多使用二胺或二醇, 但其特点明显的不同, 下表分类说明以供选择:

性 能	二胺类硫化 胶特点	二醇类硫化 胶特点	性 能	二胺类硫化 胶特点	二醇类硫化 胶特点
弹 性	中	中—高	撕裂强度	高	低—中
反应活性	中—高	低—中	耐磨性(滑动)	高—很高	低—中
模 量	中—高	低	永久变形	中	低
拉伸强度	中—高	低—中	硬 度	高	低—中
扯断伸长率	中—高	高			

表11-11 由聚醚二醇和聚酯二醇制得橡胶在相似条件下性能对比①

品 种	Adiprene 100 <sup>②</sup> (聚醚型)			Cyanaprene A8 <sup>③</sup> (聚酯型)		
-NCO含量, %	4.23			3.0		
NH <sub>2</sub> /NCO	0.9			0.9		
混合温度, °C	85	100	100	85	100	100
适用期, min		12			16	
模型硫化条件	85°C × 1h	100°C × 1h	115°C × 1h	85°C × 2h	100°C × 2h	115°C × 2h
后硫化条件	85°C × 16h	100°C × 16h	100°C × 16h	85°C × 16h	100°C × 16h	100°C × 16h
硬度(IRHD)	93	92	88	80	82	81
100%定伸应力, MPa	9	9	7	5	5	3
300%定伸应力, MPa	17	17	7	9	8	7
拉伸强度, MPa	33	35	25	47	54	46
扯断伸长率, %	450	435	465	670	670	650
撕裂强度, kN/m	92	89	80	87	80	70
回弹率, %	46	47	44	40	45	40
永久变形, %	43	46	54	49	52	58

①用3,3'-乙氧羰基-4,4'-氨基二苯基甲烷硫化。

②美国Du Pont公司产品。

③美国Cyanamid公司产品。

在制备浇注型聚氨酯橡胶中, 若需要加快反应速度时, 也可以加入催化剂以加快扩链反应, 达到迅速固化的目的。若产品用于和水接触的场所, 还可以加入防水剂如碳化二亚胺等, 用量在2份左右。其它如颜料可以改变橡胶的色泽, 也可以适当加入。

### 二、浇注型聚氨酯橡胶的注模工艺

液体聚氨酯橡胶制备之后由于适用期很短, 必须在这极短的时间内将液体橡胶注入模型

中，并保证不混入气泡以满足外观质量要求。一般的注模方法有以下几种。

### (一)手工浇注法

手工浇注法是最简单的方法。当预聚体和扩链剂混合均匀之后，若适用期允许的话，可以再脱气3~5分钟，然后将液体橡胶倾入预热好的模型中，注满后即可进行加热硫化。这种方法适合比较简单的开口模具。缺点是速度慢，混入气泡难以除去。可以采用直接火焰迅速掠过表面的方法除去气泡。一般模型预热的温度在100℃左右。注模之后在温度为120℃下硫化4小时即可脱膜。脱膜后的产品还应该在50~100℃温度范围内后硫化24小时左右。

### (二)注压法

液体聚氨酯橡胶注压成型多采用专用设备。预聚体加热到一定的温度后用泵打入脱气室，再泵入混合室与已加热的扩链剂进行混合，然后进入注压室，即可进行间断或连续注模。模具也应预热到100℃左右。注压机停止之后，应用溶剂进行清洗。注压成型速度较快，对于形状比较复杂的产品合适。

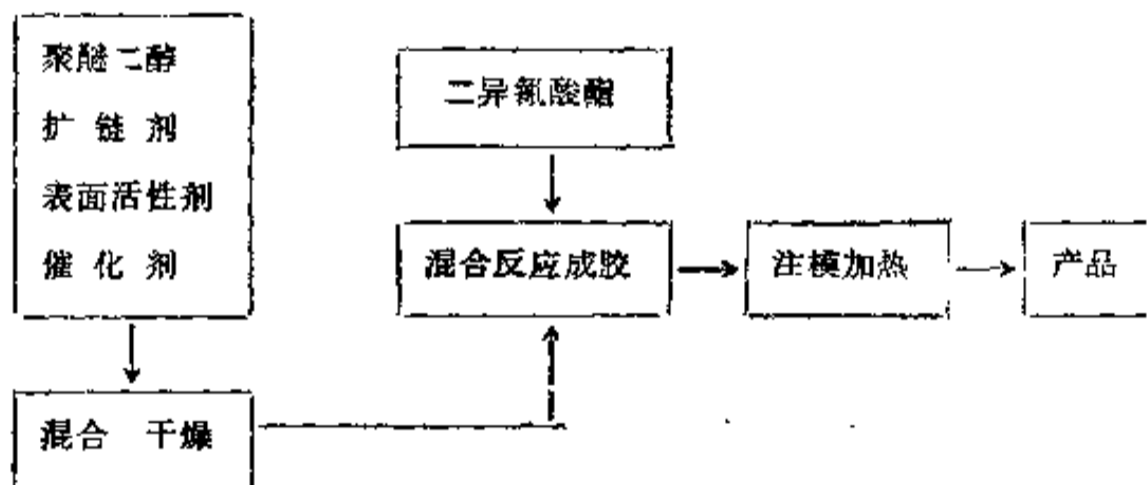
### (三)离心浇注法

对于薄型对称性的产品用离心浇注法比较合适。将预热好的模型置入能高速转动的离心机中，利用旋转产生的离心力达到快速、均匀分配液体聚氨酯橡胶的目的。离心模具必须具有排气孔，一方面可以排出橡胶中微量气体，另一方面也使液体橡胶迅速充满模具，提高浇注速度，对圆型制品比较合适。

除上述方法外，液体聚氨酯橡胶加工还采用喷涂法、移模法等。其基本原则都是必须考虑适用期较短这一特点。

## 三、反应注射成型

反应注射成型的特点是不预先合成预聚体（二醇和二异氰酸酯反应所得的）而是将原料一次混合，随即注模，加热得到最终产品。所以又称一次法成型工艺。反应步骤如下：



反应注射成型通常是连续反应，连续注模。目前有各种反应注模机。各种原料精密计量后送入混合反应器，在最短的时间内混合均匀，连续推向注模口，进入模具并在1~5分钟内硫化脱模。

这种一次法成型由于连续进行，要求反应速度快，所以一般都要使用催化剂，例如二月桂酸二丁基锡、四乙基二胺等。下面给出微孔聚氨酯材料一次法成型配方示例。

聚醚二醇	80	硅表面活性剂	1
1,4-丁二醇	10~11	成核剂	0.5~1.0
三乙基二胺	0.2~0.5	水	按需要
二月桂酸二丁基锡	0.2~0.5	MDI	60
50%的炭黑分散体	8	三氯氟甲烷	0~15

一次法成型虽然在原理上都是液体聚氨酯橡胶，但配方和工艺有特殊的要求。

#### 第四节 混炼型聚氨酯橡胶

混炼型聚氨酯橡胶 (millable polyurethane elastomers) 可以应用传统的橡胶加工工艺来制造橡胶制品。例如，可用开炼机或密炼机进行混炼，用橡胶压出机或压延机进行压出或压延；也可以用一般的橡胶配合剂进行各种配方设计。

##### 一、混炼型聚氨酯橡胶的合成

无论是聚酯二醇或是聚醚二醇都可以用来合成混炼型聚氨酯橡胶，所用其它原料也和浇注型聚氨酯橡胶相同。

将二醇加热到80℃左右，搅拌0.5~1小时，加入二异氰酸酯。反应为放热反应，物料温度将升高，应加速搅拌使温度降到90℃，再加入单烯丙基甘油醚和少量辛酸亚锡，继续搅拌至粘度增加（变稠），停止搅拌，倾入适当容器中，并在120℃左右加热4小时，即得到混炼型聚氨酯橡胶。反应中加入单烯丙基甘油醚是为了在橡胶分子中引用双键。

混炼型橡胶有三种不同的类型，即硫黄硫化型、过氧化物硫化型以及异氰酸酯硫化型。在分子链中带有双键的为硫黄硫化型；若不带双键即可用过氧化物硫化，称过氧化物硫化型；不带双键但分子链端基为羟基时可用异氰酸酯硫化，称为异氰酸酯硫化型。但是，不论哪种类型，在分子的两端都不应存在—NCO基团，否则会影响贮存稳定性。所以在合成过程中聚醚二醇应稍过量，以保证异氰酸根完全被消耗。

混炼型聚氨酯橡胶是一种分子量较低的聚合物，大约在2~3万之间。基本上是直链，也可能有少量的支链存在，但不应形成三维空间结构。所以在合成中应严格控制反应条件。下面列举三种不同种类混炼型聚氨酯橡胶的合成配方。

##### (1) 用硫黄或过氧化物硫化的橡胶

聚四氢呋喃醚 ( $M_w 2000$ ), mol	1.0
单烯丙基甘油醚, mol	0.5
2, 4-甲苯二异氰酸酯 (TDI), mol	1.46

##### (2) 用过氧化物硫化的橡胶

聚己二酸乙烯丙烯酯 ( $M_w 2000$ ), mol	1.0
4, 4'-二苯基甲基二异氰酸酯 (MDI), mol	0.9

##### (3) 用异氰酸酯硫化的橡胶

聚己二酸乙二醇酯 ( $M_w 2100$ ), mol	1.0
1, 4-丁二醇, mol	1.0
混合甲苯二异氰酸酯 (65% 2, 4-, 35% 2, 6-), mol	1.8

##### 二、混炼型聚氨酯橡胶的配合

混炼型聚氨酯橡胶用传统配合剂进行配方设计，也可以用传统橡胶的配合规则。但应根据聚氨酯橡胶品种的不同而选择不同的配合剂。如传统橡胶用的硫化体系、补强体系或增塑剂等，在聚氨酯橡胶中都有同样的作用。

##### (一) 硫化体系

混炼型聚氨酯橡胶依其结构不同，而采用不同的硫化体系。分子中含双键的橡胶可以用硫黄或过氧化物硫化；分子中不含双键的橡胶只能用过氧化物硫化。端基为羟基时，则用异氰酸酯硫化。

### 1. 硫黄硫化

用硫黄硫化的橡胶也应加入促进剂来加速或引发硫化反应,但用量要多一些。下面给出一例参考配方:

生胶	100.0	促进剂M	2.0
硬脂酸	0~5	ZnCl <sub>2</sub> -DM络合物	0.5~1.0
填料	变值	硬脂酸钙	0.5
聚碳化二亚胺	0~3	硫黄	1.5~2.0
硫化条件	150°C × 20~40min		

配方中的聚碳化二亚胺为一种抗水解剂; ZnCl<sub>2</sub>-促进剂DM络合物为一种硫化促进剂; 硬脂酸钙的作用是和ZnCl<sub>2</sub>-促进剂DM络合物形成共活性剂,并改善永久变形。硫黄用量对橡胶的性能产生较大的影响。表11-12举出硫黄含量对橡胶性能的影响。

表11-12 不同硫黄用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响

配方编号	1	2	3	配方编号	1	2	3
配方及性能				配方及性能			
生胶(Adiprene CM) ①	100	100	100	扯断伸长率, %	570	480	460
高耐磨炉黑	30	30	30	硬度(IRHD)	65	65	68
促进剂DM	4	4	4	永久变形, (70°C × 22h), %	32	19	21
促进剂M	1	1	1	古德里奇生热, °C	165	135	125
ZnCl <sub>2</sub> -促进剂DM络合物	0.35	0.35	0.35	热老化后性能(100°C × 7d)			
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	拉伸强度, MPa	28	28	23
硫黄	0.5	0.75	1.5	300%定伸应力, MPa	12.5	19.4	—
古马隆树脂	15	15	15	扯断伸长率, %	30	390	290
拉伸强度, MPa	33	31	29.5	硬度(IRHD)	63	68	69

①为美国Du Pont公司产品牌号。

### 2. 过氧化物硫化

饱和的或非饱和的混炼型聚氨酯橡胶都可以用过氧化物硫化。但硫化历程不同。过氧化物硫化主要是通过亚甲基自由基来进行。过氧化物硫化可按以下参考配方进行配方设计:

生胶	100.0	聚碳化二亚胺	0~4
硬脂酸	0.5	过氧化物	2~4
填料	变值	三烯丙基三聚氰酸酯	0~1

可用作硫化剂的过氧化物比较多,例如烷基或烷代芳基过氧化物,二芳基过氧化物,二烷基过氧化物等。通常使用的过氧化二异丙苯、过氧化异丙基异丁基都能给出较好的性能。

在配方中加入三烯丙基三聚氰酸酯可以增加交联密度,降低过氧化物的用量。在过氧化物硫化的配方中,最好不用酸性填料,因为可能会降低交联密度。

用过氧化物硫化时温度可以在150~210°C之间,时间可以随温度而异。其反应速度决定于过氧化物的分解速度。一般来说,温度增加10°C,硫化时间可以降低一半。

过氧化物的用量对性能影响见表11-13。

用过氧化物硫化的橡胶和用硫黄硫化的橡胶在性能上有所差别。一般来说,用硫黄硫化时永久变形较大,拉伸强度较高。在配方设计中,过氧化物硫化体系除不用酸性填料外,古马隆树脂也不易使用。因为古马隆树脂对过氧化物硫化有阻碍作用。表11-14中列出硫黄硫化和过氧化物硫化对性能的影响。

### 3. 异氰酸酯硫化

异氰酸酯硫化的混炼型聚氨酯橡胶仅有联邦德国Bayer公司生产。这种橡胶的分子量较

表11-13 不同过氧化物用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响

配方编号	1	2	3	4	5
配方及性能					
生胶(Vibrathane 5004) ①	100	100	100	100	100
硬脂酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
高耐磨炉黑	20	20	20	20	20
过氧化二异丙苯 ②	3	4	5	6	8
拉伸强度, MPa	31	29	26	23	19
扯断伸长率, %	570	400	310	260	210
300%定伸应力, MPa	11.9	18.9	24.1	—	—
硬度(IRHD)	60	66	68	69	70
硫化条件, 150°C × min	45	45	45	45	45

①Vibrathane 5004为美国Unigoyal公司产品牌号。

②40%过氧化二异丙苯在碳酸钙中的分散体。

表11-14 硫黄和过氧化物硫化对混炼型聚氨酯橡胶的影响

配方编号	1	2	3	配方编号	1	2	3
配方及性能				配方及性能			
生胶(Adiprene CM)	100	100	100	过氧化二异丙苯	—	1.2	1.6
高耐磨炉黑	30	30	30	300%定伸应力, MPa	5	4.3	7.7
油酸丁酯	10	10	10	拉伸强度, MPa	20	14.5	17.2
促进剂DM	4	—	—	扯断伸长率, %	710	640	610
促进剂M	1	—	—	硬度(IRHD)	55	51	53
硫黄	0.75	—	—	永久变形(70°C × 22h), %	68	40	35
SnCl <sub>2</sub> -促进剂DM络合物	0.35	—	—	硫化条件, 154°C × min	20	20	20
硬脂酸钙	0.5	—	—				

小, 在2万以下。分子的端基为羟基。用过氧化物交联也增加分子链的长度。所以硫化之后分子链的长度增加, 在交联键中形成脲基甲酸酯基团。按以下参考配方可进行配方设计。

生胶	100	2, 4-TDI二聚体	8~12
硬脂酸	0.5	聚硫化二亚胺	1~3
填料	变量	铅催化剂	0.1~0.5
硫化条件	130°C × 10~20min		

一般说来, 用过氧化物硫化的橡胶热老化性能比较好, 用异氰酸酯硫化的橡胶由于分子链较长, 其强度比较好。

### (二) 补强体系

补强填料能改善聚氨酯橡胶的性能, 尤其是炭黑, 最佳用量在20~50份之间。表11-15列出HAF炭黑不同用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响。

炭黑对于混炼型聚氨酯橡胶的拉伸强度、耐磨性、模量等方面均有显著的影响。但炭黑用量不宜过高, 应在30份左右最好。

非炭黑的填料大多数没有补强作用, 但白炭黑和沉淀硅酸镁除外。表11-16是不同用量的陶土对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响。

陶土的用量超过30份之后, 橡胶性能即出现下降趋势, 永久变形变得很大, 故用量应控制在30份左右。

### (三) 增塑剂

由于聚氨酯橡胶是极性橡胶, 所以在选择增塑剂时应选择含有极性基团的材料, 或含

表11-15 HAF炭黑不同用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响

份数	密度 g/cm <sup>3</sup>	硬度 (IRHD)	门尼粘度 (120°C)	100%定伸应力 MPa	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	永久变形 %	磨耗指数
—	1.08	54	25	1.5	2.7	17.2	470	22	80
10	1.12	57	23	1.7	5.6	28.2	580	24	190
20	1.16	62	26	2.4	9.1	34.8	570	23	285
30	1.18	66	30	2.9	12.7	36.7	540	22	335
45	1.22	78	35	3.9	17.5	34.4	510	19	310
60	1.25	78	41	5.1	22	31	480	18	280
75	1.28	82	48	6.3	24.5	31	440	19	250
90	1.30	85	55	7.7	24.8	25.5	390	25	225
120	1.34	88	72	13.1	25.7	25.7	220	43	190

表11-16 陶土用量对混炼型聚氨酯橡胶的影响

份数	密度 g/cm <sup>3</sup>	硬度 (IRHD)	门尼粘度 (120°C)	100%定伸应力 MPa	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	永久变形(B法) %
—	1.08	54	25	1.5	2.7	17.2	470	22
10	1.14	55	20	1.7	3.9	24.1	600	22
20	1.19	56	18	1.8	5.1	28.9	600	27
30	1.23	57	16	2.0	5.8	28.2	625	35
45	1.29	58	15	2.2	6.0	20.6	650	55
60	1.34	59	13	2.4	5.6	15.1	725	72
75	1.38	59	12	2.4	5.3	12.0	825	85
90	1.42	60	11	2.4	6.0	10.0	950	93

芳烃较高的材料，同时应该注意其挥发温度应在操作温度之上。

增塑剂能提高混炼型聚氨酯橡胶的伸长率，降低硬度，且对模量也有影响。不同增塑剂对聚氨酯橡胶性能的影响列于表11-17。

表11-17 各种增塑剂对聚氨酯橡胶性能的影响

名称	密度 g/cm <sup>3</sup>	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	硬度 (IRHD)
—	—	19.5	27.5	420	70
二苯甲酸三乙醇酯	1.17	14	31	480	61
磷酸三甲苯酯	1.17	14	28	480	64
固体古马隆树脂	1.14	15.5	39.5	510	67
液体古马隆树脂	1.05	8.5	31.5	600	60
邻苯二甲酸二辛酯	0.98	13	26	470	62
脂肪酸季戊四醇酯	1.00	12.5	27	470	60
癸二酸二辛酯	0.91	11	24	460	61
植物油脂肪酸三甘油酯	0.97	11	28	480	60
壬二酸二异辛酯	0.92	12.5	27.5	470	60
芳香烃油	0.98	11	31	540	62
己二酸二(丁氧基乙氧基乙基)酯	1.01	11	27.5	510	55

注：配方为

生胶 (Adipren CM)	100.0	促进剂M	1.0
高耐磨炭黑	30.0	硫黄	0.75
增塑剂 (见表)	15.0	ZnCl <sub>2</sub> -促进剂DM络合物	0.35
促进剂DM	4.6	硬脂酸钙	0.50

在各种增塑剂中，古马隆树脂具有较好的综合性能，所以在混炼型聚氨酯橡胶中采用最多。

### 三、混炼型聚氨酯橡胶的加工

混炼型聚氨酯橡胶可以用传统橡胶加工方法进行加工，但条件有所不同。

#### (一)混炼

由于混炼型聚氨酯橡胶本身比较坚硬以及回弹性较大，所以有必要对其进行塑炼，以降低粘性和回弹性，使其达到最佳的操作粘度。但这一过程对硫化胶的性能并无多大影响。在密炼机中，混炼排胶温度应控制在120~150℃之间。对含有硫化剂的胶料，温度则不宜超过110℃。在开炼机上炼胶时，应先使用低温辊筒进行塑炼，待橡胶软化后再加入其它配合剂。在整个混炼过程中温度不要超过60℃。

#### (二)压出、压延

用于压模的半成品胶片或简单的断面胶片用压出方法并不困难，但是对于比较复杂的断面不能直接用压出法。由于混炼型聚氨酯橡胶比天然橡胶的自粘性差，混炼胶也比较松散，所以压延、贴合和成型都比较困难。一些代表性的工艺条件列入表11-18。

#### (三)成型与硫化

压模成型是聚氨酯橡胶经常采用的成型方法。热空气硫化对硫黄和异氰酸酯硫化的胶料比较合适，但对过氧化物硫化的胶料有损害。注射成型特别适用于过氧化物硫化的制品，特别是薄壁制品。

表11-18 混炼型聚氨酯橡胶的  
几种典型工艺条件

压 出		
螺杆温度		50℃
机体温度		60~70℃
机头温度		75~90℃
口型温度		90~100℃
压 延		
辊筒高于60℃，用于贴胶时辊温高于80~90℃		
辗 胶		
上 辊		90~105℃
中 辊		110~120℃
下 辊		60~70℃

## 第五节 热塑性聚氨酯橡胶

热塑性聚氨酯橡胶 (thermoplastic polyurethane elastomers) 基本上是线性结构，分子链相对较长。柔性链段和刚性链段通过化学共价键尾-尾相连。柔性链段为聚醚或聚酯链段，分子链一般较长，分子量在1.5万以上，属于低熔链段。刚性链段包括聚醚二醇或聚酯二醇和异氰酸酯反应得到的氨基甲酸酯，以及异氰酸酯和扩链剂反应形成的脲基或氨基甲酸酯基，属于高熔链段。氨基甲酸酯的高极性使分子间互相作用形成结晶区，而起到类似交联点的作用，从而在常温下具有高弹性。

### 一、热塑性聚氨酯橡胶的合成

热塑性聚氨酯橡胶的合成原料也是聚醚二醇或聚酯二醇、二异氰酸酯及扩链剂。因为合成的热塑性弹性体端基必须是羟基，所以在计算反应物料时，应保证二异氰酸酯的-NCO完全消耗。下面以聚己内酯、MDI和丁二醇的反应为例来阐述热塑性弹性体的合成步骤。

物料计算如下

物料名称	分子量	摩尔比	实际用量 (0.5mol), g
聚己内酯	2000	1	1000
MDI	250	3	375
1, 4-丁二醇	90	2	90

将1000g 聚己内酯放入清洁干燥的容器中，加热至70℃，抽真空至少2小时，以除去微量水分。称量375g MDI 于70℃下熔融并抽真空1小时。已抽真空的聚己内酯升温到100~110℃，通入氮气。将熔融并抽真空的液态MDI滴加到聚己内酯中，加完后将温度升至130℃并在氮气保护下继续加热搅拌1.5~2小时，即得到稳定的预聚体。此时的预聚体端基为-NCO。

得到预聚体之后即可进行扩链反应。称量90g 1,4-丁二醇，在100℃下真空加热干燥。预聚体反应器的温度也由130℃下降至100℃，在强力搅拌下，将丁二醇在2~3分钟内加到预聚体中，随即逐渐形成熔融状态的聚合物。在真空下脱气5~10分钟，即得到热塑性聚氨酯弹性体。

在这一过程中务使反应完全。此时可用红外光谱测定-NCO吸收峰是否还存在。若红外光谱图中-NCO吸收峰完全消失，表示反应完全，才可以使用。

在大量生产中，为了加快扩链反应，也可以加入催化剂如二月桂酸二丁基锡等。

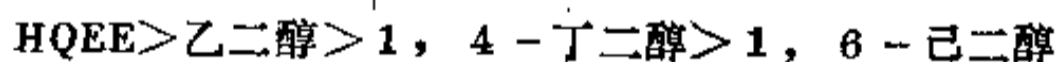
## 二、热塑性聚氨酯橡胶的配合

热塑性弹性体的使用性能首先应考虑其耐热性的程度，亦即有多高的温度范围内还具有弹性。因此在合成热塑性聚氨酯橡胶时首先应考虑耐热性，其次应考虑其低温性能以及加工性能等。

### (一)耐热性的配合

热塑性聚氨酯橡胶的高温行为主要决定于刚性链段。形成刚性链段的是二异氰酸酯和扩链剂。表11-19列出二异氰酸酯和扩链剂形成的刚性链段的熔点。

从表11-19中可以看出，二异氰酸酯中耐热性最好的是NDI和MDI，TDI及HDI较差。但在制造稳定性较好的热塑性聚氨酯橡胶时才用HDI和IPDI。扩链剂中高温性能最好的是HQEE。几种扩链剂的耐热性有如下规律：



若用同样的二醇、二异氰酸酯和扩链剂，橡胶硬度高一些，耐热性也提高。如表11-20所示。

在制造热塑性弹性体时加入某些无机填料也有助于耐热性的提高，例如云母粉、玻璃纤维等。和其它热塑性弹性体并用，也可能提高耐热性。

### (二)耐低温性的配合

热塑性弹性体的低温性主要决定于柔性链段。聚醚二醇比聚酯二醇的玻璃化温度( $T_g$ )低，而热塑性聚氨酯橡胶的玻璃化温度比相应的原料聚醚二醇或聚酯二醇要高15~30℃。玻璃化温度大概在-25~-60℃之间，对于中等屈挠性能的橡胶来说，这个温度是比较合适的。表11-21列出常用聚醚或聚酯多元醇的玻璃化温度和熔点( $T_m$ )。

表11-19 各种刚性链段的熔点

二 异 氰 酸 酯	扩 链 剂	链段熔点, °C	链段软化点, °C
4,4'-二异氰酸二苯基甲烷 (MDI)	1,4-丁二醇	230~237	120
	乙二醇	241~243	200
	HQEE①	247~260	243
	1,6-己二醇	193~198	150
六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)	1,4-丁二醇	160~172	100~118
	乙二醇	120~130	110 (熔结)
	HQEE	212~226	140~150~192
	1,6-己二醇	158~160	100~130
1,5-萘基二异氰酸酯 (NDI)	1,4-丁二醇	320仍不熔	260 (熔结)
	乙二醇	305不完全熔	200
	HQEE	298~302	288以上变黑
	1,6-己二醇	290~295	
2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4TDI)	1,4-丁二醇	200~216	140
	乙二醇	118~130	50~160熔结
	HQEE	200~216	140
	1,6-己二醇	143~157	50~112

①HQEE为氢醌二羟基乙基醚。

表11-20 热塑性聚氨酯橡胶硬度和耐热性的关系

聚酯二醇	1,4-丁二醇	MDI	硬 度 (邵尔 A/D)	刚性链段熔点 °C	耐热温度 °C
90	10	39	87/34	180~190	80~100
85	15	52	93/40	190~200	100~110
80	20	66	97/52	210~220	110~120
66	34	103	98/72	220~235	120

表11-21 各种合成热塑性聚氨酯橡胶用二醇的玻璃化温度和熔点

二 醇①	$T_g$ , °C	$T_m$ , °C	二 醇①	$T_g$ , °C	$T_m$ , °C
聚丙二醇	-73	-	聚(己二醇-1,6-己二醇-新戊二醇)	-57	27
聚四亚甲基二醇	-100	32	聚己内酯	-72	59
聚己二酸丁二醇	-71	56	聚碳酸-1,6-己二醇	-62	49
聚(己二醇乙二醇-1,4-丁二醇)	-60	17(37)			

①各种二醇的分子量( $M_w$ )为2000。

在线型聚酯中，聚己内酯、聚己二酸丁二醇都是较好的耐低温二醇，而且有比较高的熔点。

(三)与其它聚合物共混

极性热塑性聚氨酯弹性体可以和其它热塑性材料共混，形成聚合物共混物。但并不是各

种材料都可以随意混合，主要看热塑性材料的极性。热塑性聚氨酯橡胶和ABS树脂、聚氯乙烯及聚碳酸酯有很好的共混性。而非极性的聚乙烯及聚丙烯和热塑性聚氨酯橡胶的混合物有分离的倾向。

在脆性易碎的热塑性材料中，例如聚氧化甲醛，加入少量的热塑性聚氨酯橡胶，能改善耐冲击强度和降低其硬度。

较软的热塑性聚氨酯弹性体在聚氯乙烯中可以作为非抽出性增塑剂。这种共混物比加增塑剂的聚合物优越，在和其它塑料如聚碳酸酯并用时，不产生应力裂纹，并能改善低混屈挠性、耐磨性和耐油性。

和其它橡胶共混时一样，同非极性的三元乙丙橡胶、丁二烯橡胶和异戊橡胶不能混容，但和丁腈橡胶及丙烯腈-苯乙烯共聚物有很好的相容性。

### 三、热塑性聚氨酯橡胶的加工

从理论上说，热塑性聚氨酯橡胶可以进行压出、压延等工艺，但实际上压延工艺比压出工艺要困难得多，所以一般都采用注压成型的方法。为了便于注压成型，热塑性聚氨酯橡胶都加工成粒状或片状，以便于向注压机中投料。用于一般热塑性弹性体的注模机，也适用于热塑性聚氨酯橡胶。注模机的压缩比最小应为2.5:1，长径比约为18:1较为合适。注模温度根据橡胶的硬度大约控制如下表所示范围。

橡胶硬度 (IRHD)	送料区温度 °C	中区温度 °C	前区温度 °C	口型区温度 °C
85	170	190	200	190
90	175	200	210	205
95	190	205	220	210

模型温度应预热到50°C左右。

热塑性聚氨酯橡胶在注模前一定要注意干燥。水分对性能影响比较显著，见表11-22。

表11-22 水分对热塑性聚氨酯橡胶性能的影响

水分含量 %	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	永久变形 %	定伸应力 MPa
0.033	40	650	30	15
0.182	25	550	50	12

水分含量增加，不但使物理机械性能变差，而且也影响产品的外观质量，如起泡或缺损等。

注模以后的产品还应进行后硫化。通常是在120°C下加热18~24小时。也可以在室温下防潮贮存一个星期以上方可使用。

## 第六节 聚氨酯橡胶的应用

与其它橡胶相比，聚氨酯橡胶的物理机械性能是很优越的，所以一般都用于一些性能要求高的产品，如耐磨制品、高强度耐油制品和高硬度高模量制品等。

表11-23 聚氨酯橡胶在各工业部门的应用

部 类	浇注型聚氨酯橡胶		混炼型聚氨酯橡胶		热塑性聚氨酯橡胶	
	结 合 件	非结合件	结 合 件	非结合件	结 合 件	非结合件
采矿工业, 采石和土 木工程	钢绳轮衬里, 旋转筛设备辊筒, 起重机械轮, 履带衬垫, 输送带, 铲运机叶片 单轨车, 轮胎, 泵叶轮	耐磨胶条 油压密封圈 胶带刮板 旋风喷嘴 旋转粉碎机衬里 泵隔膜		液压密封圈矿用掘进机头 O形密封圈气动钻机密封 旋转环轴承隔圈		
汽车工业	微孔弹簧垫, 防尘罩定位器, 缓冲器	微孔轴承密封 压力工具垫 液压减震密封垫环 轴承 缓冲器轴封 微孔弹簧垫 弹性联轴节 帘布嵌板 保险杠	变速杆回头 防尘罩定位器销子, 横拉杆防尘罩	齿轮杆球形轴承 控制杆轴承 垫环轴承 弹性减震套 轴承头垫圈盘 旋套 驾驶杆轴承	横拉杆防尘罩	齿轮杆球形轴承 控制杆轴承 垫圈轴承 弹性减震套 轴承头垫圈 旋套 驾驶杆轴承
纺织机械	纺织机落纱棒 供纱棍 粘纱棍 转动轮	皮结 织机缓冲器 皮辊 机器节	耐压罩	供料辊 线轴定位器 粘纱滚 低转矩齿轮	线轴栓塞织 物涂层	皮结 线轴定位器 转动轮
鞋和制鞋 机械工业	切割轮 高跟鞋后跟 后跟压垫 夹垫 鞋底材料	底模隔垫 高压垫 转动滚 粘合机缓冲垫	供料辊	充气隔膜	足球鞋防滑钉	
机械输送	手推车轮胎 码垛车轮胎 叉车轮胎 输送机轮 压力垫	液压油封 充气油封 气体缓冲器	履带牵引外垫	旋盘套 气体密封 液压密封		液压密封 气体密封
通用制品	折纸辊 玻璃纤维切辊 高尔夫球绕线轮 金属手动轮 塑料切割轮 升降机导向轮 升降机门滑轮 防震胶 喷涂产品 印刷胶辊 飞机防腐膜	轴承垫 辊子 机床刮油器 道路清洁机 磁辊 气压密封 输送带 离心片 筛板清洗垫 泵密封及衬垫 连接节大齿轮 卡纸板折叠辊 造纸辊胶带 印刷辊胶带轴 密封微孔制品 空气钻手柄	磁带录音机传动轮防震缓冲胶 轴承轴密电线 导出衬垫 送料滚 机床夹具 机床刮油器	O形密封 液压密封 气动密封 磁带录音机传动带 气门嘴底座 机床刮油器 气动活塞缓冲器 压延胶片 瓶子操作夹 瓶盖压紧装置	民用辅助齿 轮 磁带录音机传动带	压出断面供料滚 门滑轮 磁带录音机传动轮 液压密封 气压密封 胶片 联轴节 盘绕空气 弹簧 大齿轮 鞋底后跟 筛板清洁器 电绝缘护套 软管内层 胶覆盖胶

混炼型聚氨酯橡胶可以用与其它橡胶相同的加工设备加工,应用比较广泛。热塑性聚氨酯橡胶可采用与塑料类似的设备加工,胶料能回收使用,性能也比较好。但是近期发展最快的还是液体橡胶,尤其是一次法液体橡胶应用广泛,性能优异。

聚氨酯橡胶由于在高温或有酸、碱存在下的水解稳定性较差,在应用中应避免使其产品在高温或有酸、碱存在的水中使用。

表11-23给出各部门可使用聚氨酯橡胶产品的举例。

## 第七节 聚氨酯工业卫生与防护

在聚氨酯工业中经常使用的化学药品多是高活性甚至有害的物质。在工艺过程中应有一定的防护措施。例如胺类、苯胺类以及最主要的有害物质二异氰酸酯等均对皮肤、眼睛、肠胃和呼吸系统有较强的刺激。几种常用的二异氰酸酯生物试验结果列于表11-24。

表11-24 二异氰酸酯的毒性学半致死量 $LD_{50}$ 数据(对象为老鼠)

二异氰酸酯名称	口服 $LD_{50}$ mg/kg	接触 $LD_{50}$ mg/kg	吸收 $LD_{50}$ mg/kg	饱和蒸气浓度(20℃) mg/m <sup>3</sup>
TDI	580	—	110 (气溶胶 4 小时)	142
MDI	>15000	—	370 (气溶胶 4 小时)	0.8
HDI	913	>524 (4 小时)	150 (气溶胶 4 小时)	47.7
IPDI	4750	约1000 (4 小时)	123 (气溶胶 4 小时)	3.1
HMDI	>11000	未测	未测	3.5
NDI	>15000	未测	未测	0.16(50℃)

二异氰酸酯的毒性和其挥发度有关。表11-25 列出几种常用二异氰酸酯的挥发性。在室温下仅 TDI 和 HDI 相对有挥发性,其它二异氰酸酯挥发性都很低,大气中的含量也自然很低,对健康影响不大。其中 TDI 的蒸气压为3Pa(25℃)、69kPa(40℃)、1.5776MPa(80℃)。由此可以看到,TDI 在加热时挥发性很大,远远超过空气中的允许含量(见表11-26)。MDI 的蒸气压为 $10^{-2}$ Pa(25℃)、1.4kPa(40℃)、55kPa(80℃)。为了保证在工业生产操作岗位上的人员的身体健康,对几种常用的二异氰酸酯规定了最高允许含量(TLV),列于表11-26中。

表11-25 几种二异氰酸酯的相对挥发性

名 称	相 对 挥 发 性	名 称	相 对 挥 发 性
TDI	相对挥发	PMDI	低挥发
MDI	低挥发	IPDI	低挥发
NDI	低挥发	TMDI	低挥发
HDI	相对挥发		

表11-26 常用二异氰酸酯在空气中的最高限量

名 称	最高限量 (TLV), ppm	名 称	最高限量 (TLV), ppm
TDI	0.02	IPDI	0.01
MDI	0.02	HDI	0.01

由挥发性可以看出, 在所有常用二异氰酸酯中, TDI 的挥发性最高, 对健康危害最大, 表11-27给出不同浓度下急性危害作用情况。

表11-27 TDI急性生物作用表现情况表  
(直接吸入持续时间数分钟)

浓度, ppm	作用	浓度, ppm	作用
<0.02	过敏者引起气喘	>1.3	咳嗽, 产生可逆性支气管炎 (持久数小时)
>0.05	对鼻子有刺激, 对眼睛有刺激	>10	不可逆性支气管坏死, 肺水肿
>0.1	对鼻子和咽喉有轻微的刺激	>50	有生命危险
>0.5	流泪, 咽喉搔痒, 有灼烧感		

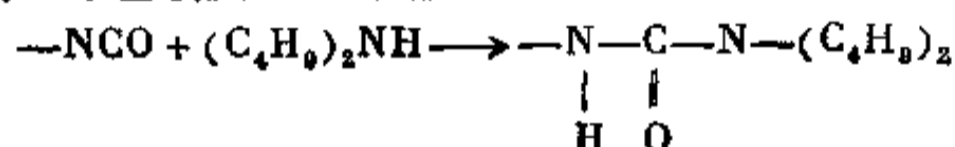
TDI 对皮肤的危害是通过液体直接接触, 若接触眼睛可引起眼球脱水。在操作时, 操作者应戴手套和防护眼镜, 并在通风橱中进行操作, 密闭系统进行输送。

除二异氰酸酯之外, 某些胺类化合物可能是机体癌变的活性物质。近年对 MOCA 的研究表明, 认为其有潜在的致癌活性, 在使用中应注意防护。其它常用化学药品应按一般安全常识进行操作。

二异氰酸酯的废物处理可用5%的碳酸钠溶液中和转化成脲后才能排放。固体二异氰酸酯应请专家处理或退回生产厂处理。

### 附录一 预聚体游离氰酸根含量的测定

1. 原理 氰酸根与二丁基胺反应, 过量的二丁胺用标准 HCl 滴定。



#### 2. 测定

##### (1) 试剂

甲苯 二丁胺溶液: 将260ml新蒸馏的二丁胺溶解于1000ml(AR级)甲苯中, 贮于棕色广口瓶中备用。

HCl 0.5mol标准溶液

异丙醇 化学纯

溴甲酚绿指示剂 0.1g溴甲酚绿, 加1.5ml和0.1molNaOH溶液于100ml异丙醇中

##### (2) 操作

在分析天平上精确称取3g左右样品, 用移液管加入10ml甲苯二丁胺溶液, 于水浴上温热至溶, 放置30分钟, 不时摇动瓶子, 然后加入40~50ml异丙醇, 以溴甲酚绿为指示剂, 用0.5mol标准HCl滴定瓶内溶液, 由蓝变黄即为终点。同时作空白试验。

##### (3) 计算

$$\text{游离氰酸根含量} = \frac{(V_{\text{空}} - V_{\text{样}}) \times \text{mol}_{\text{HCl}} \times 42 \times 100}{\text{样品重量(g)} \times 1000}$$

式中 42是氰酸根分子量的1/2

## 附录二 国内外主要聚氨酯橡胶牌号

牌 号	类 型	组 分	生 产 厂	国 别
AU1110	混炼型	聚酯二醇/MDI		中 国
AU1102	混炼型	聚酯二醇/TDI		中 国
AU2100	浇注型	聚酯二醇/MDI		中 国
AU2110	浇注型	聚酯二醇/TDI		中 国
AU2200	浇注型	聚酯二醇/TDI		中 国
AU2210	浇注型	聚酯二醇/TDI		中 国
AU2300	浇注型	聚ε-己内酯/MDI		中 国
AU2310	浇注型	聚ε-己内酯/MDI		中 国
EU2400	浇注型	聚丙二醇/TDI		中 国
EU2410	浇注型	聚丙二醇/MDI		中 国
EU2500	浇注型	聚四氢呋喃/TDI		中 国
EU2510	浇注型	聚四氢呋喃/MDI		中 国
EU2600	浇注型	聚四氢呋喃-环氧乙烷/TDI		中 国
EU2610	浇注型	聚四氢呋喃-环氧乙烷/MDI		中 国
EU2700	浇注型	聚四氢呋喃-环氧丙烷/TDI		中 国
EU2710	浇注型	聚四氢呋喃-环氧丙烷/MDI		中 国
Urepan	混炼型	聚酯二醇	Bayer AG	联邦德国
Adiprene CM	混炼型	聚酯二醇	Du Pont Co.	美 国
Millathane	混炼型	—	TSE	美 国
Vibrathane	混炼型	—	Uniroyal, Inc.	美 国
Desmopan	热塑型	—	Bayer AG	联邦德国
Elastolan	热塑型	—	Elastogran GmbH	联邦德国
Caprolan 85AK	热塑型	聚己内酯	Elastogran GmbH	联邦德国
Caprolan 65AK	热塑型	聚己内酯	Elastogran GmbH	联邦德国
Estane S4351	热塑型	聚己内酯	BF Goodrich	美 国
S4620	热塑型	聚己内酯	Chemical Division BF Goodrich	美 国
S8300	热塑型	聚己内酯	Chemical Division BF Goodrich	美 国
Jectothane	热塑型	—	Chemical Division Albis plastics	英 国
Texin	热塑型	—	Mobay Chemical Corporation	美 国
Adiprene L Series	浇注型	聚酯二醇/TDI	Du Pont Co.	美 国
Cyanaprene A Series	浇注型	聚酯二醇	American Cyanamid Co.	美 国
Vibrathane 6000 Series	浇注型	聚酯二醇	Uniroyal, Inc.	美 国
Vibrathane B Series	浇注型	聚酯二醇	Uniroyal, Inc.	美 国
Vulkollan Series	浇注型	聚酯二醇/NDI	Bayer AG	联邦德国

## 主要参考文献

- (1) Hepburn, C., "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers Ltd., 1982.  
 (2) Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1985.  
 (3) Frisch, K.C. Klempner, D., "Advances in Urethane Science and Technology", Vol 8, Technomic Publishing Co., Inc., 1981.

## 第十二章 氯醚橡胶

### 第一节 概 述

氯醚橡胶 (epichloro-hydrin rubber) 系指侧基上含有氯的聚醚型橡胶。它是由含有环氧基的环状醚开环聚合而成的高分子弹性体。过去习惯上又称作氯醇橡胶。这种橡胶根据聚合方式的不同,分为均聚物和共聚物两种。前者是由环氧氯丙烷单独聚合而成,常用CHR表示,我国命名为CO;后者是由环氧氯丙烷和环氧乙烷共聚而成,常用CHC表示,我国命名为ECO。

#### 一、发展简史

聚醚型聚合物早在1863年Wurtz就进行了研究,当时他用环氧乙烷聚合制得了聚合物。Staudinger不仅对聚环氧乙烷的聚合,而且对环氧乙烷的聚合也系统地进行了研究,并报道了分子量和聚合物性质之间的关系。尽管环氧烷烃的聚合具有这样悠久的历史,但却很少在工业上应用。直到1935年美国Dow Chemical公司的Pruitt和Baggett发现了铁系催化剂之后,才制出环氧丙烷的聚合物。1959年美国General Tire公司研制出钨系催化剂之后,又制成了环氧丙烷橡胶(POR)。1959年美国Hercules公司的Vandenberg制出了铝系催化剂,使得以环氧氯丙烷为中心的聚合开始活跃起来。

氯醚橡胶的工业化生产始于1965年,最先生产的是美国Goodrich公司和Hercules公司。当时前者在美国俄亥俄(Ohio)州建厂(中间试验车间),分别把环氧氯丙烷均聚物(简称CHR或CO)以商品名“Hydrin100”,环氧氯丙烷与环氧乙烷的约等摩尔共聚物(简称CHC或ECO)以商品名“Hydrin200”问世。Hercules公司则在美国密西西比(Mississippi)州建厂,把环氧氯丙烷均聚物及环氧氯丙烷和环氧乙烷的共聚物分别以商品名“Herclar H”和商品名“Herclor C”推向市场。

日本和美国大致同时进行氯醚橡胶的工业化研究,日本瑞翁公司在经销上述美国两家公司产品的同时,还在本公司的德山工厂生产含有烯丙基缩水甘油醚的不饱和型共聚物。1979年由于汽车工业对氯醚橡胶的需要量进一步增大,日本瑞翁公司、大阪制碱公司和美国Hercules公司三家联合制定了氯醚橡胶发展计划,从而使日本的氯醚橡胶进入了崭新的时期。国外生产的氯醚橡胶的品种、牌号及特性列于表12-1。

国产氯醚橡胶的牌号及性质见表12-2。

#### 二、制 法

氯醚橡胶CO、ECO所用的单体有环氧氯丙烷( $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ )和环氧乙烷( $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ),

都是含有环氧基的环状醚,性质活泼,很容易进行开环聚合。氯醚橡胶的制造一般采用溶液聚合法,引发剂采用以三乙基铝为主的催化剂,同时还使用其它物质作助催化剂。因此可以认为,氯醚橡胶由聚合物、稳定剂及催化剂残渣组成,不象丁腈橡胶等乳液聚合物那样含

有乳化剂，是纯度比较高的聚合物。但和顺丁橡胶等相比，由于催化剂用量较多，因此灰分（主要是氧化铝）含量稍多。

表12-1 氯醚橡胶的商品名称及特性

公司名称	商品名称	类型	相对密度	门尼粘度	特点
Hercules Inc.	Herclor H	CO	1.36	48	耐热型
	Herclor C	ECO	1.27	55	耐寒型
	Herclor C-85			85	
	Herclor C-110			110	
	Herclor C-130			130	
B.F. Goodrich Chemical Co.	Hydrin 100	CO	1.36	70	耐热型
	Hydrin 200-70	ECO	1.27	70	耐寒型
	Hydrin 200			90	
	Hydrin 200-130			130	
日本ゼオン株式会社	ゼクロン400	ECO①	1.27	100	耐寒型可用硫黄硫化
	ゼクロン1100	CO①	1.34	60	耐热型，改进了耐热软化、耐臭氧性
	ゼクロン3100	ECO①	1.31	75	耐寒型，改进了耐热软化、耐臭氧性
日本大曹エピクロウパー株式会社	エピクロマ-H	CO	1.38	60	耐热型
	エピクロマ-G	CO①	1.35	50	耐热型，改进了耐热软化、耐臭氧性
	エピクロマ-C	ECO	1.28	70	耐寒型

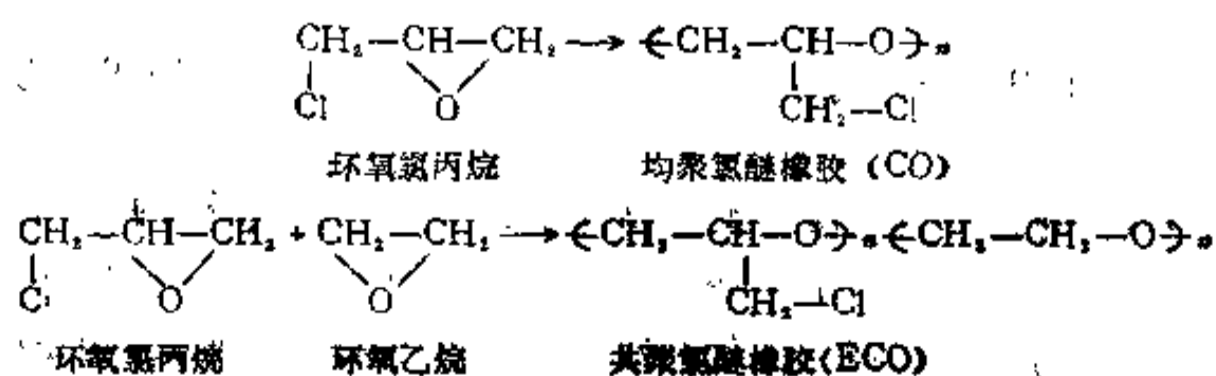
①含有不饱和基型。

表12-2 国产氯醚橡胶的牌号及性质

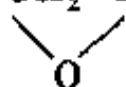
新 牌 号	原 名 称	氯含量，%	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)
CO3606	均聚型氯醚橡胶	36~38	60~70
ECO2406	三元共聚型氯醚橡胶	24~27	55~85
ECO2408	三元共聚型氯醚橡胶	24~27	85~120
PECO1206	三元共聚型氯醚橡胶	12~18	55~85

注：牌号中的英文表示橡胶的名称，数字中的前二位数字表示氯含量，第四位数字表示门尼粘度。

氯醚橡胶的聚合反应式如下：



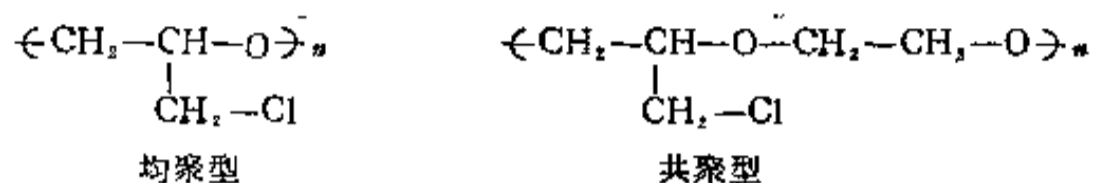
均聚氯醚橡胶耐热性优异，但耐寒性较差，共聚氯醚橡胶的耐寒性良好。两者的主链均含有醚键，经长期热老化后，则会降解而变软，即呈软化型老化。为改进其耐热性，则在其侧基上导入含有双键的烯丙基缩水甘油醚（ $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ），从而制成不



饱和性聚合物。因含有双键，可用硫黄硫化，并可和其它二烯类橡胶并用。

### 三、结构与特性

如上所述，氯醚橡胶分为均聚型和共聚型两种，其结构式分别为：



从结构式可见，氯醚橡胶是主链含有醚键 $\left[ \text{C}-\text{C}-\text{O} \right]_n$ ，侧链含氯甲基 $(-\text{CH}_2\text{Cl})$ 的饱和脂肪族聚醚。这种特有的化学结构，决定了它具有很多特殊的性能（见图12-1）。主链的醚键，使之具有良好的耐热老化性和耐臭氧性；极性侧链氯甲基，使之具有优异的耐油性和耐气透性。但是另一方面，这两种结构单元对耐寒性却起着不同的作用，即醚键的存在（或者说使分子旋转容易的氧原子的存在），赋予聚合物以低温屈挠性，而氯甲基的内聚力却起着损害低温性能的作用。因此以两者等量组成的均聚物的低温性能并不理想，仅相当于高丙烯腈含量的丁腈橡胶。而共聚物由于是与环氧乙烷共聚，醚键的数量约为氯甲基的两倍，因此具有较好的低温性能。

氯醚橡胶的基本性质见表12-3。各种橡胶性能对比见表12-4。由表12-4可见，均聚型氯醚橡胶是耐热、耐油、耐候、耐气透性良好的橡胶；共聚型氯醚橡胶是耐油、耐寒、耐候、耐热性良好的橡胶。同时两者和树脂的共混性也均良好。现对这些性质介绍如下。

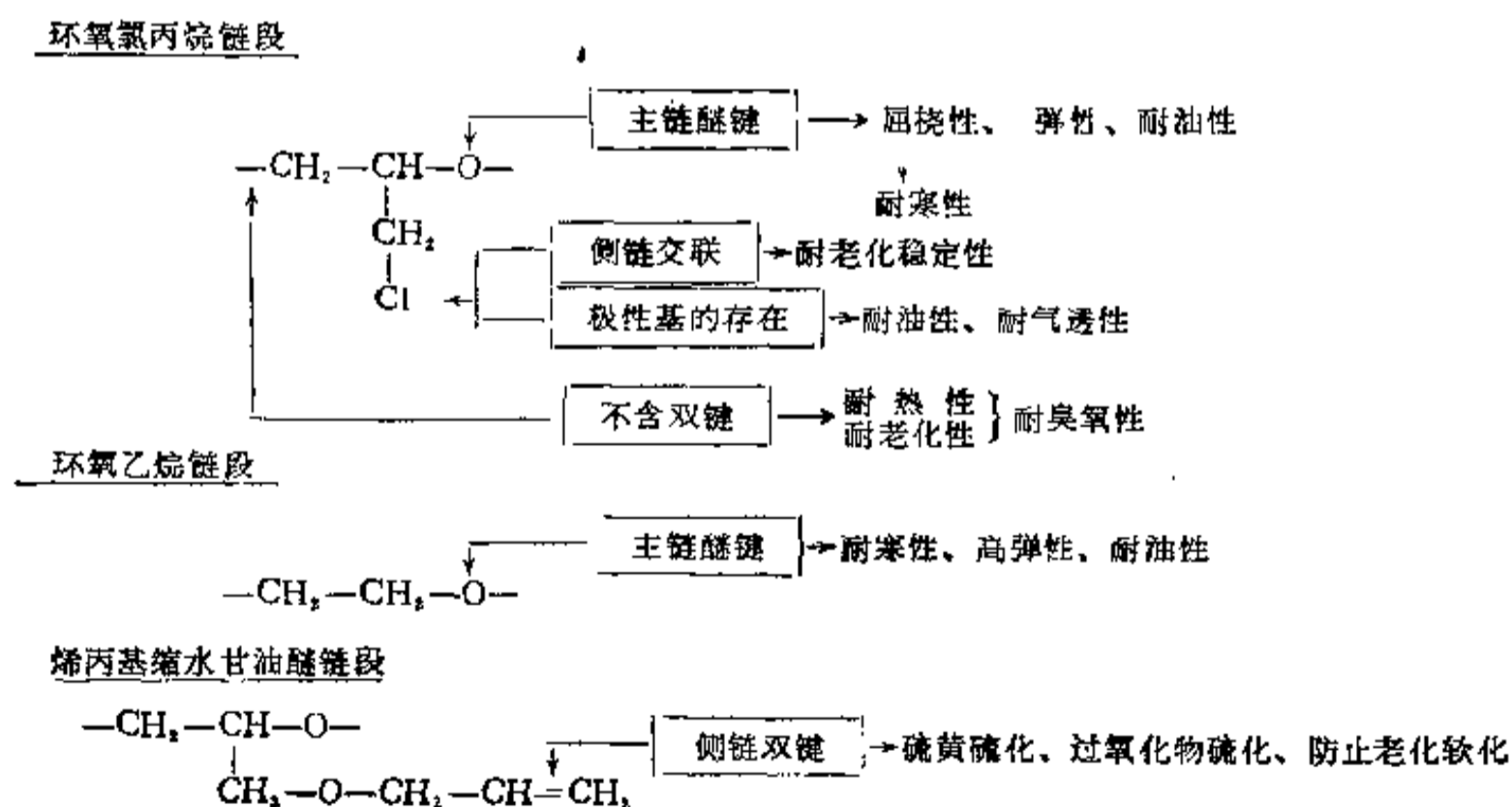


图12-1 氯醚橡胶的化学结构和特性的关系

#### (一)耐热性

氯醚橡胶的耐热老化性受聚合物组成和硫化体系的影响较大。环氧氯丙烷和环氧乙烷的

表12-3 氯醚橡胶的基本性质

项 目	均聚型	共聚型	项 目	均聚型	共聚型
环氧氯丙烷含量, %	100	68	相对密度	1.36	1.27
氯含量, %	38	26	溶解度参数(SP值)	9.35	9.05
氧含量, %	17	23	溶 剂	甲苯、甲乙酮、苯、四氢呋喃、三氯甲烷、环己酮	

表12-4 各种橡胶的物理性能比较

物 理 性 能	天然橡胶	丁苯橡胶	丁腈橡胶	氯丁橡胶	丁基橡胶	乙丙橡胶	丙烯酸酯橡胶	均聚氯醚橡胶	共聚氯醚橡胶	三元共聚氯醚橡胶	环氧丙烷橡胶
相对密度	0.91	0.96	0.98	1.23	0.91	0.87	1.09	1.36	1.27	1.31	1.02
门尼粘度 (ML-1, 100°C)	90~150	30~135	40~100	40~100	40~80	45~80	50~60	40~75	50~110	60~90	—
拉伸强度, MPa	25.0~35.0	15.0~20.0	25.0	25.0	20.0	20.0	17.0	18.0	20.0	20.0	—
伸长率, %	600~800	500~800	500	500	500	500	300	350	350	350	—
最低使用温度, °C	-40	-30	-25	-30	-20	-30	-10	-15	-35	-35	—
最高使用温度, °C	120	120	110	100	140	140	170	140	120	130	—
耐油性(体积变化率), %											
ASTM1号油	—	—	0	10	100	>200	0	0	0	0	—
ASTM3号油	—	—	15~25	70	>100	>200	15~30	10~20	10~20	10~20	—
ASTM燃料油B	—	—	20~30	>100	>200	>200	30~50	<20	<30	<35	—
弹 性	A	A	C	A	C	B	D	D	A	A	A
耐 磨 性	A	A	B	B	C	C	D	D	D	D	B
耐臭氧性	D	D	D	B	A	A	A	A	A	A	A
耐气透性	C	C	B	B	A	C	C	A	B	B	C
耐 酸 性	C	C	C	B	B	B	C	B	B	B	—
耐 碱 性	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	—
耐 水 性	A	A	A	A	A	A	C	B	C	B-C	B
耐 燃 性	D	D	D	A	D	D	D	A	B	B	D
永久变形	A	A	A	A	A	A	C	C	B	B	B
体积电阻系数, Ω·cm	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	—

注: A、B、C、D 标示性能等级, A 为最佳, D 为最差。

组成比和耐热性的关系如图12-2所示。改进了耐寒性的共聚型橡胶, 其耐热性比均聚型稍有降低。当环氧氯丙烷与环氧乙烷按等摩尔组成时, 第三单体烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 的含量与耐热性的关系如图12-3所示。含有第三单体 (AGE) 的共聚型氯醚橡胶, 其硫化胶因热老化而导致的交联密度变化和中高丙烯腈含量丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶的对比, 列于图12-4。从这些图可以看出, 主链含有醚键的氯醚橡胶, 特别是共聚型橡胶老化后变软 (即属于软化型老化), 和丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶的老化行为明显不同; 含有不饱和键的氯醚橡胶对软化老化有一定抑制作用。图12-5是各种橡胶的使用温度和耐用时间的关系。由此可见, 氯醚橡胶的耐热性, 介于丙烯酸酯橡胶 (ACM) 和中高丙烯腈丁腈橡胶 (NBR-MH) 之间, 优于氯丁橡胶 (CR) 或丁腈橡胶与聚氯乙烯 (NBR/PVC) 的共混料, 和氯磺化聚乙烯橡胶 (CSM) 具有大致相等的耐热水平。

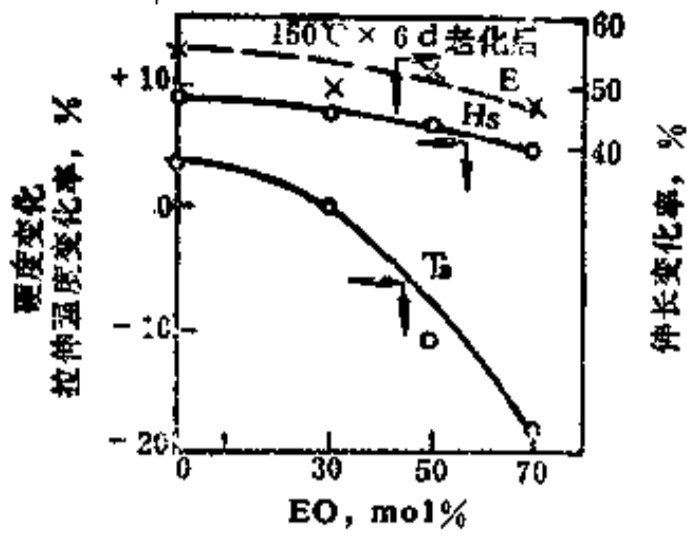


图12-2 环氧乙烷(EO)与耐热性的关系

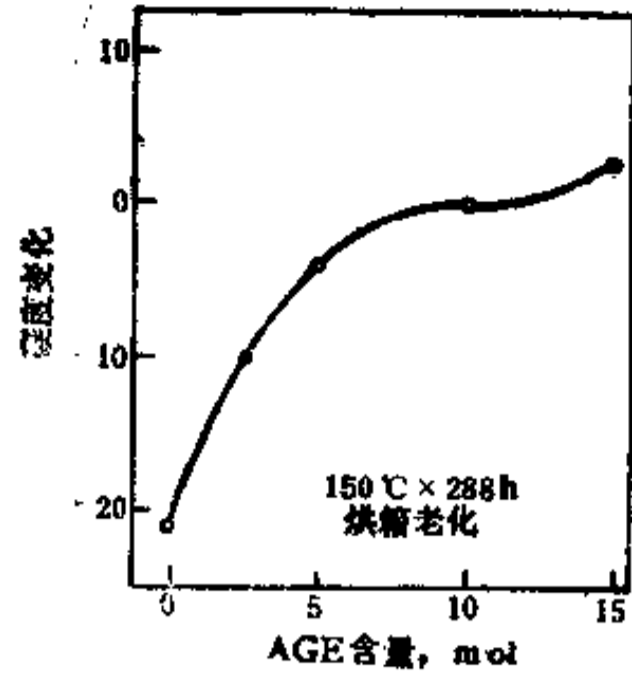


图12-3 烯丙基缩水甘油醚(AGE)含量与耐热性的关系

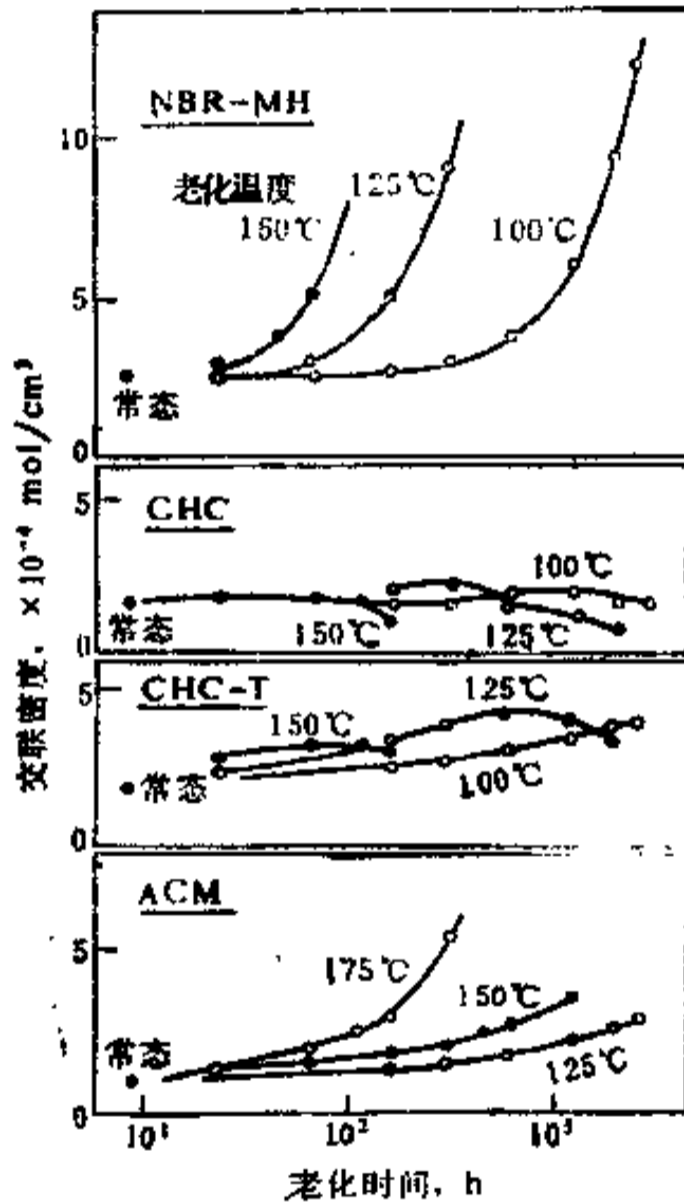


图12-4 交联密度随老化时间的变化

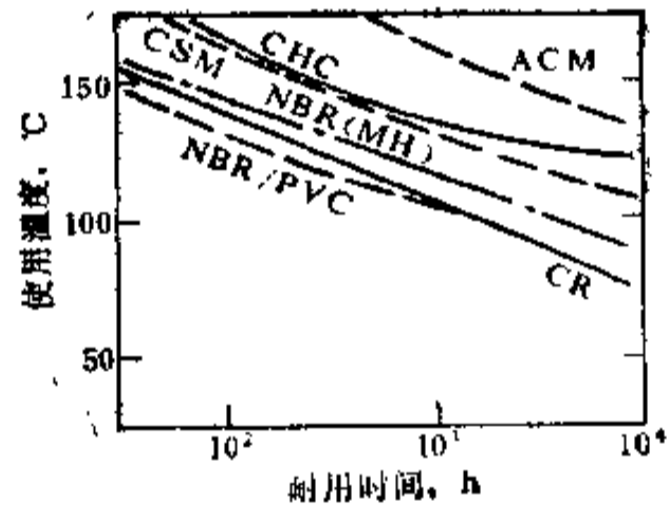


图12-5 保持拉伸强度为4.9MPa(50kgf/cm²)或伸长率为50%的时间和温度

均聚型氯醚橡胶的耐热性配方及性质列于表12-5。该配方在150℃下经50天老化, 几乎不发生软化。均聚型比共聚型的最高使用温度约高10~20℃。

氯醚橡胶的耐热性受硫化体系的影响较大, 以促进剂NA-22和 $Pb_3O_4$ 并用体系的耐热性最好。在氧化镁存在下添加防老剂MB或三硫氰酸对改进耐热性有效, 而且防老剂用量愈多, 耐热性愈好, 当防老剂MB用量超过2份时, 则不会出现老化软化现象。但含有MgO/防老剂MB体系的胶料若进行二次硫化, 则伸长率显著降低, 当要求伸长率较大时, 应适当减少硫

表12-5 均聚型氯醚橡胶的耐热性

配方 (重量份)			
CHR	100	FEF 炭黑(旭カーボン60号)	40
硬脂酸锡	2	防老剂 NBC	0.5
防老剂 D	1	防老剂 MB	2
氧化镁	5	氨基甲酸六亚甲基二胺(Diak No.1)	1
硫化: 155°C × 30min (150°C × 16h 热处理)			
	拉伸强度, MPa	伸长率, %	硬度 (JIS)
160°C × 0d 老化	15.4	210	75
160°C × 2d 老化	14.3	170	79
160°C × 4d 老化	11.4	190	79
160°C × 6d 老化	11.6	220	79
160°C × 9d 老化	7.5	210	81
160°C × 12d 老化	5.7	110	82

化剂用量。另外, 加入壬二酸、癸二酸等脂肪族多元酸, 也能改进耐热性。为减少老化软化现象, 还可以少量并用丁腈橡胶。

在氯醚橡胶中若加入锌化物, 会显著降低耐热性。各种酸接受体也影响氯醚橡胶的耐热性 (见表12-6)。

表12-6 酸接受体对共聚氯醚橡胶耐热性的影响

性能 \ 酸接受体及用量	ZnO (3份)	MgO (3份)	CaO (8份)	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (5份)	二碱式亚磷酸铅 (5份) 邻苯二甲酸 铅 (7份)
硫化胶物理机械性能 (175°C × 30min)					
拉伸强度, MPa	9.7	12.7	11.5	13.2	12.6
伸长率, %	270	300	230	280	280
100%定伸应力, MPa	3.6	3.3	4.7	4.2	4.0
硬度 (JIS)	62	64	63	62	63
压缩永久变形 (100°C × 22h), %	10	45	34	9	15
试管热老化 (150°C × 70h)					
拉伸强度变化率, %	软化老化	-40	-20	-10	-3
伸长率变化率, %	不能测定	-23	-13	-4	-25
硬度变化 (JIS)		-8	-4	-5	+3
150°C × 168h					
拉伸强度变化率, %	软化老化	-70	-62	-65	-38
伸长率变化率, %	软化老化	-5	-4	+11	-43
硬度变化 (JIS)	不能测定	-22	-14	-24	0

注: 配方为共聚氯醚橡胶 (Hydrin 200) 100, 硬脂酸镁 1,  
FEF 炭黑 30, 防老剂 NBC 1, 促进剂 NA-22 1.5;  
酸接受体如表。

## (二) 耐油性和耐寒性

耐油性好的橡胶一般耐寒性较低。因此在评判橡胶耐油性好坏时, 往往和耐寒性一起进行综合评定。

聚合物的耐寒性由主链和侧链的运动性来决定, 耐油性则取决于油与油、油与橡胶及橡胶与橡胶之间作用力的平衡。因此耐油性和耐寒性具有很强的相关性, 但这种相关性随聚合

物不同而有所差别。以碳-碳键为主链的典型耐油橡胶——丁腈橡胶，其中丁二烯链段提供耐寒性，丙烯腈链段赋予耐油性，增大丁二烯含量则耐寒性提高，但是却使耐油性降低。

氯醚橡胶的聚醚主链与二烯系和烯烃系橡胶的碳-碳主链相比，耐油和耐寒的平衡性显著提高。均聚型氯醚橡胶虽然具有聚醚主链，但由于侧链的氯甲基比腈基的耐油、耐寒性差，因此其耐油、耐寒的平衡和丁腈橡胶是平等的。共聚型氯醚橡胶由于氯甲基较少，所以其耐油、耐寒的平衡远优于传统的二烯系和烯烃系橡胶。随环氧乙烷共聚比例的增大，耐油性基本不变，而耐寒性却进一步提高。几种橡胶的耐油、耐寒性对比列于图12-6及表12-7和表12-8。由此可见，共聚型氯醚橡胶和具有同等耐油性的丁腈橡胶相比，脆性温度约低20℃。

几种橡胶的低温物理性能见表12-9。扭转弹性模量表示橡胶扭曲的难易，TR试验表示橡胶的弹性，都对密封性能影响较大。压缩永久变形也对密封性能有重要影响，同时也影响软管接头脱开的难易程度。

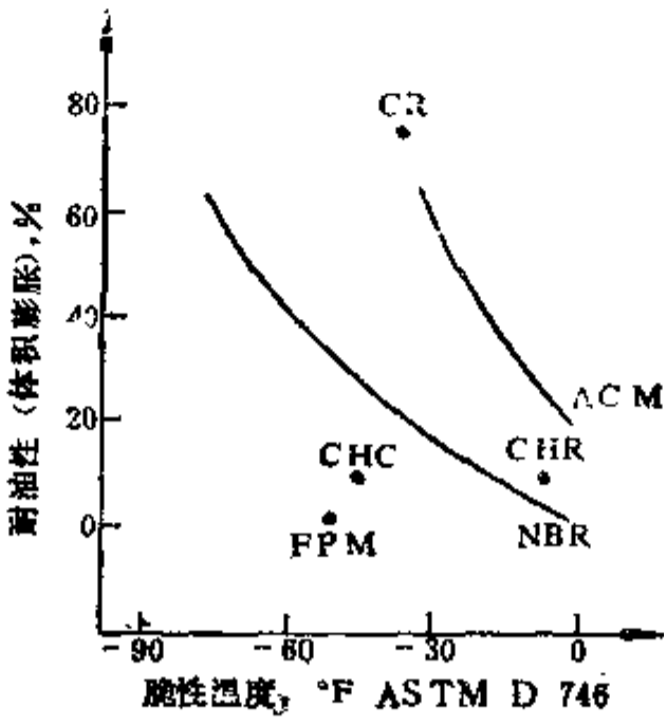


图12-6 耐油性和脆性温度的关系  
(ASTM3号 TOh×148.9℃)

表12-7 几种橡胶的耐油性(体积膨胀)

几种橡胶①	ASTM 3号油, ②%	燃料油 B, ③%	几种橡胶①	ASTM 3号油, ②%	燃料油 B, ③%
天然橡胶 (NR)	约 400	约 250	丁腈橡胶 (Hycar 1042)	21	39
顺丁橡胶 (BR)	约 400	约 250	丁腈橡胶 (Hycar 1043)	34	52
丁苯橡胶 (SBR)	约 250	约 200	丁腈橡胶 (Hycar 1014)	61	79
丁基橡胶 (IR)	约 250	约 250	氯磺化聚乙烯 (Hypalon 40)	(79)	(68)
氯丁橡胶 (WRT)	79(25)④	76(69)	丙烯酸酯橡胶 (Hycar 4021)	(11)	(38)
丁腈橡胶 (Hycar 1000×132)	9	14	均聚型氯醚橡胶 (Hydrin 100)	(6)	(22)
丁腈橡胶 (Hycar 1041)	13(9)	23(22)	共聚型氯醚橡胶 (Hydrin 200)	(7)	(23)

①配方：聚合物100，炭黑40。  
②100℃×70h。  
③室温×70h。  
④括号内外的数据是不同实验取得的。

表12-8 几种橡胶的耐寒性

几种橡胶	格曼 (Geman) 低温值, °C				脆性温度 T, °C
	T <sub>1</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>10</sub>	T <sub>100</sub>	
均聚氯醚橡胶 (Hydrin 100)	-13	-20	-20	-28	-26.5
共聚氯醚橡胶 (Hydrin 200)	-32	-40	-40	-46	-45.5
丁腈橡胶 (Hycar 1000×132)	+7	-5	-6.5	-11.5	-12
丁腈橡胶 (Hycar 1031)	-5	-11.5	-13.5	-20	-18.5
丁腈橡胶 (Hycar 1032)	-10	-21	-23	-29	-29
丁腈橡胶 (Hycar 1033)	-13.5	-24.5	-26.5	-31	-31
丙烯酸酯橡胶 (Hycar 4041)	+2	-5.5	-8.5	-17	-5
丙烯酸酯橡胶 (Hycar 4042)	-2.5	-15.5	-21	-29	-28

注：配方为聚合物100，炭黑40。

表12-9 几种橡胶的低温物理性的

项 目	氯丁橡胶 (WRT/WD)	丁腈橡胶 (Hycar 1024)	氯醚橡胶 (Hydrin200)	硅橡胶 (Silastic LS-63)
扭转弹性模量(比值)				
-32°C	6.9	4.9	1.4	1.9
-40°C	—	161	1.5	2.3
-54°C	—	—	435	3.7
TR试验(拉伸100%), %				
-32°C	10	53	95	28
-40°C	—	7	52	15
-54°C	—	—	2	5
压缩永久变形(压缩40%), %				
-32°C	96	74	22	46
-40°C	—	92	51	83
-54°C	—	—	93	92

## (三)耐臭氧性

臭氧和有机物质的反应,以和碳-碳双键的反应速度最快,和硫、氮、氧等的反应速度次之,和烷基等的反应速度很慢。因此,主链含有双键的聚合物,受空气中微量臭氧的作用,将迅速产生臭氧龟裂;主链为醚或硫醚的聚合物,基本上不产生臭氧龟裂;而具有饱和碳-碳键的聚合物,则完全不发生臭氧龟裂。所以,共聚型氯醚橡胶的耐臭氧性优于二烯类橡胶,但比烯烃类橡胶差。

实际上均聚型或共聚型氯醚橡胶的耐臭氧性已经达到很好的地步,只有在高臭氧浓度、高伸长的试验条件下才能见到臭氧龟裂现象。根据以往的研究认为,二硫代氨基甲酸镍盐是其有效的防老剂,但是在和汽油等油类接触使用时,该防老剂的效果也是有限的。耐臭氧性更好的材料是侧链导入不饱和基的改良型氯醚橡胶(见表12-10和表12-11)。

表12-10 CHR和CHR-AGE耐臭氧老化性的比较

胶 种	CHR <sup>①</sup>	CHR-AGE <sup>②</sup>
臭氧老化试验(80pphm, 40°C) 伸长率, % 老化天数, d		
20 { 10 30	无 A-1	无 无
40 { 10 30	B-2 B-3	无 无
60 { 10 30	C-3 C-3	无 无

①Herclor H 100, 硬脂酸 1, FEF炭黑40, 铅丹 5, 促进剂EU1.5, 防老剂TMDQ 1。

②ゼクロン1100 100, 硬脂酸 1, FEF炭黑 40, 铅丹8, 促进剂EU 1.2。

硫化条件为一次155°C×30min, 二次150°C×40h。

表12-11 CHC和CHC-AGE耐臭氧性的比较

胶 种	CHC <sup>①</sup>	CHC-AGE <sup>②</sup>
动态臭氧老化试验 (40°C, 50pphm, 拉伸0~30%)		
老化天数		
1天后	无	无
2天后	无	无
3天后	无	无
4天后	B-2	无
7天后	割口	无
30天后	—	无

①Herclor C-110 190, 硬脂酸 2, FEF炭黑40, 氧化镁 8, 碳酸钙 5, 促进剂(2, 4, 6-三硫醇硫代-三嗪) 1.0, 防老剂NiDBC 1.0, 延迟剂(ナンガートPVI) 1.0。

②除聚合物改为ゼクロン3100外, 配方向①。

硫化条件为一次155°C×30min, 二次150°C×5h。

为改进二烯类橡胶的耐臭氧性, 往往采取和耐臭氧性良好的橡胶并用的方法, 例如丁苯橡胶和三元乙丙橡胶并用等。根据这种观点, 要改进丁腈橡胶的耐臭氧性时, 并用氯醚橡胶 (包括均聚型、共聚型) 的效果最好, 这样既能提高胶料的物理机械性能, 又能维持或提高耐油性, 同时这种胶料不仅静态耐臭氧性好, 而且动态耐臭氧性也好。丁腈橡胶与聚氯乙烯并用静态耐臭氧性良好, 但其动态耐臭氧性较差。

#### (四)耐气透性

均聚氯醚橡胶的耐气透性优异, 和典型的耐气透性橡胶——丁基橡胶相比, 其气密性约为后者的 3 倍, 气体透过量则为后者的 1/3 (见表 12-12)。利用这种特性, 可开展将其用作无内胎轮胎的气密层和各种气体胶管的研究。另外, 汽油的透过性也比丁腈橡胶小 (见图 12-7), 液化石油气透过量也少。共聚氯醚橡胶的耐透气性和丁腈橡胶大致相等。各种橡胶的耐气透性见表 12-13。

#### (五)耐燃性

均聚氯醚橡胶因含有氯而具有难燃性, 但因同时含有氧, 难燃性又受到一定损害。因此氯含量减少, 氧含量增多的共聚氯醚橡胶 (CHR 氯含量 38%; 氧含量 17%; CHC 氯含量 26%, 氧含量 23%) 配合 50 份炭黑的硫化胶, 其耐燃性就不够好。当需要良好的耐燃性时, 还必须添加氧化锑等耐燃助剂。几种橡胶的氧指数及根据 ASTM D-635、UL94 进行的耐燃性试验结果如表 12-14 所示。

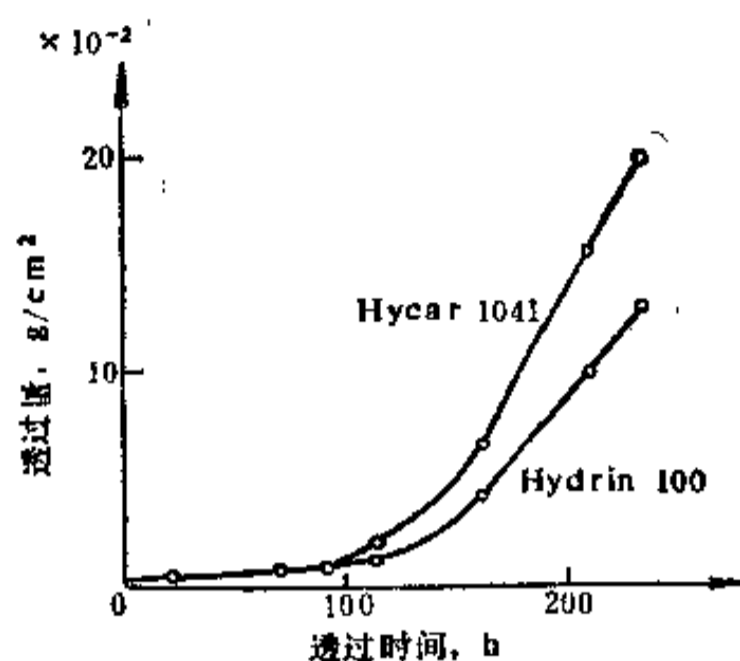


图12-7 丁腈橡胶和均聚氯醚橡胶的汽油透过性  
胶料配方: 聚合物 100, 炭黑 40  
丁腈胶片厚2.14mm, 均聚氯醚胶片厚1.96mm,  
汽油(日石高芳炔2S), 温度40°C

表12-12 各种橡胶的空气透过性

聚合物 (100 份)	炭黑, 重量份	空气透气性, $\times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{MPa}$
丙烯酸酯橡胶(Hycar 4021)	36.7	28
丙烯酸酯橡胶(Hycar 4042)	36.7	44
丁腈橡胶(Hycar 1041)	40.0	3.9
丁腈橡胶(Hycar 1042)	40.8	7.5
丁腈橡胶(Hycar 1043)	41.2	11
均聚氯醚橡胶(Hydrin 100)	29.4	1.3
共聚氯醚橡胶(Hydrin 200)	31.5	6.0
丁基橡胶(IIR)	44.0	4.8

#### (六)动态性能

氯醚橡胶的动态性能比丁腈橡胶好, 在 Goodrich 屈挠生热试验中, 丁醚橡胶的压缩永

表12-13 各种橡胶的气透性 单位:  $\times 10^{-7}$ ,  $\text{cm}^3/(\text{s} \cdot \text{MPa})$ 

聚 合 物	温度 °C	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
天然橡胶	25 50	23.7 52.3	37.4 90.8	17.7 47	6.12 19.4	99.6 221	22 64	77.5 195	145	250
乳聚丁二烯橡胶	25 50		32 77	14.5 36	4.9 14.5	105 200				
丁苯橡胶	25 50	17.5 42	30.6 74	13 34.5	4.8 14.5	94 195	16 43			
丁腈橡胶 (27% VCN)	25 50	9.32 23.4	12.1 33.7	2.94 10.5	0.81 3.58	23.5 67.9		18.9 68.3		
丁腈橡胶 (39% VCN)	25 50	5.2 14.2	5.42 17.0	0.73 3.50	0.179 1.08	5.67 22.4				
氯丁橡胶 (ネオプレンG)	25 50		10.3 28.5	3.0 10.1	0.89 3.55	19.6 56.5	2.5 9.8			
一基橡胶	25 50	6.4 17.3	5.5 17.2	0.99 4.03	0.247 1.27	3.94 14.3	0.6 3.2	1.28 5.82		
三元乙丙橡胶	30			19	6.4	82				
硅 橡 胶	25 50		400 570	400 500	200 280	1600 1550				
聚硫橡胶 (Thiokol B)	25 50		1.2 4.6	0.22 1.3		2.4 11				
丁腈橡胶 (26% VCN)	25 50	5.9 16.1	5.66 18.5	0.65 3.43	0.138 0.99	3.3 16.9				

表12-14(a) 氯醚橡胶和氯丁橡胶、丁腈橡胶的耐燃性比较

试 料	氧 指 数, ①%	燃 烧 性	
		ASTM D-635	UL-746-E
CHR (纯 胶)	21.5	燃烧, 冒黑烟滴落	自行熄灭
CHR (炭黑胶)②	26.0	难燃, 黑焦	难 燃
CHC (纯 胶)	19.5	燃烧, 冒黑烟滴落	燃 烧
CHC (炭黑胶)	23.3	燃烧, 冒黑烟炭化	自行熄灭
CR (纯 胶)	35.3	难燃, 黑焦	难 燃
CR (炭黑胶)	33.7	难燃, 黑焦	难 燃
NBR (纯 胶)	17.5	燃烧, 滴落	燃 烧
NBR (炭黑胶)	20.9	燃烧, 滴落	燃 烧

①ASTM-D2863, 1969年12月的方案。②炭黑胶料系配入FEF炭黑50份。

表12-14(b) 试验方法

氧 指 数 (O I)	ASTM D-635试验	UL746-E试验 (UL94)
计算式如下: $\frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$ 系指继续燃烧所必要的最小氧 量。 氧指数愈高, 愈难燃烧	按照标准将保持水平的试样点火后 进行试验  难燃: 不着火 自行熄灭: 在76.2mm (3in)以内自 行熄灭 燃烧: 燃烧长度超过76.2mm (3in)	将保持垂直的试样下部点火后进行试验  难燃: 不着火 自行熄灭: 在25秒以内自行熄灭 燃烧: 燃烧时间超过25秒

久变形和生热随时间而变化较大, 氯醚橡胶却基本上不随时间而变化。不同橡胶的动态性能的对比如图12-8和图12-9。

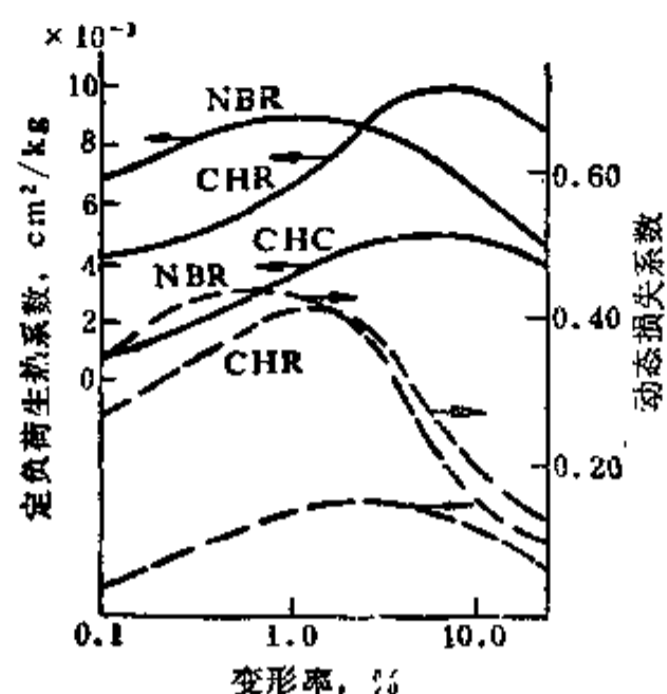


图12-8 动态特性与变形率的关系

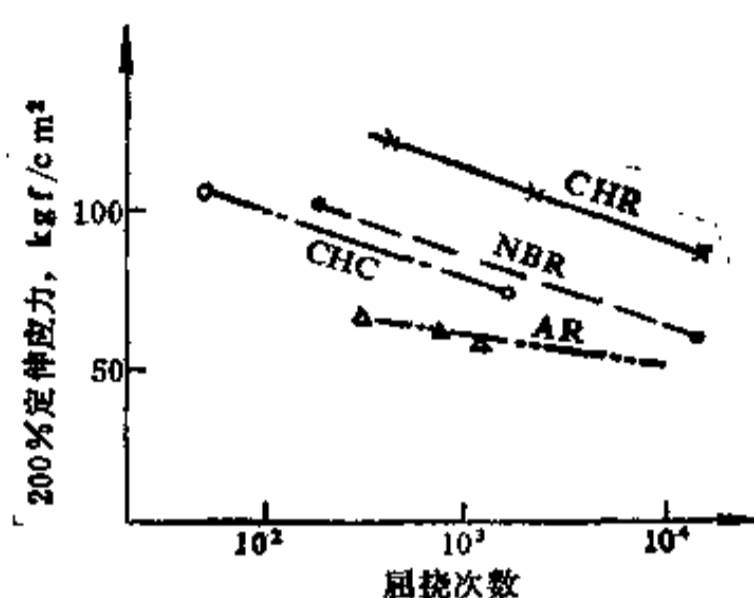


图12-9 不同橡胶的耐屈挠龟裂性

( $1\text{kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4\text{Pa}$ )

### (七)物理性能对温度的依赖关系

一般说来, 温度变化, 橡胶的物理性能也随之发生变化。不同橡胶的硬度、压缩回弹性与温度的关系见图12-10和图12-11。若配入耐寒性增塑剂, 则进一步移向低温侧。氯醚橡胶的物理性能与温度的关系见表12-15和表12-16。氯醚橡胶在常温下的强度比其它特种橡胶低, 但随温度上升而下降较少, 当温度上升至 $100^{\circ}\text{C}$ 以上时, 则具有仅次于天然橡胶的强度。

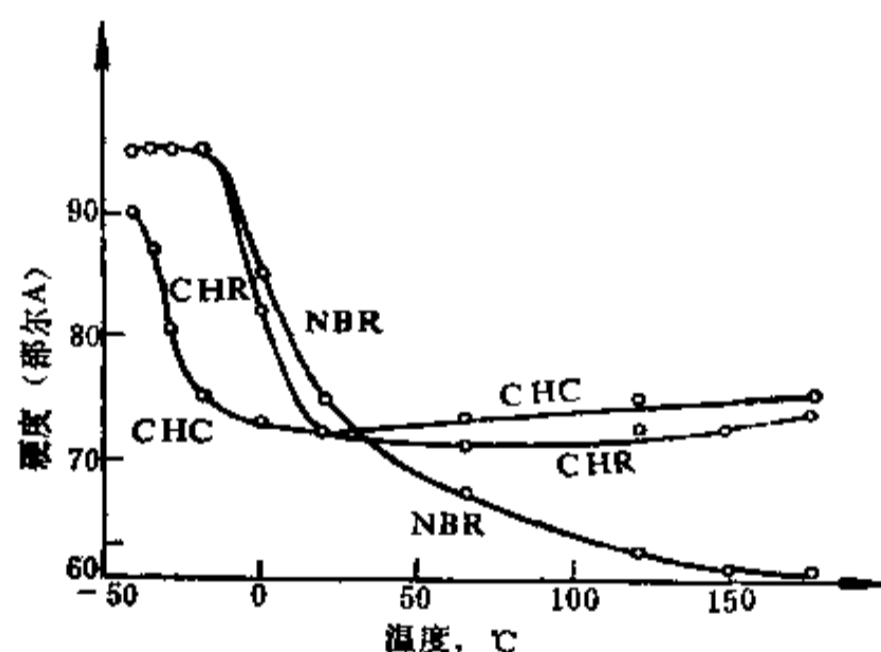


图12-10 硬度与温度的关系

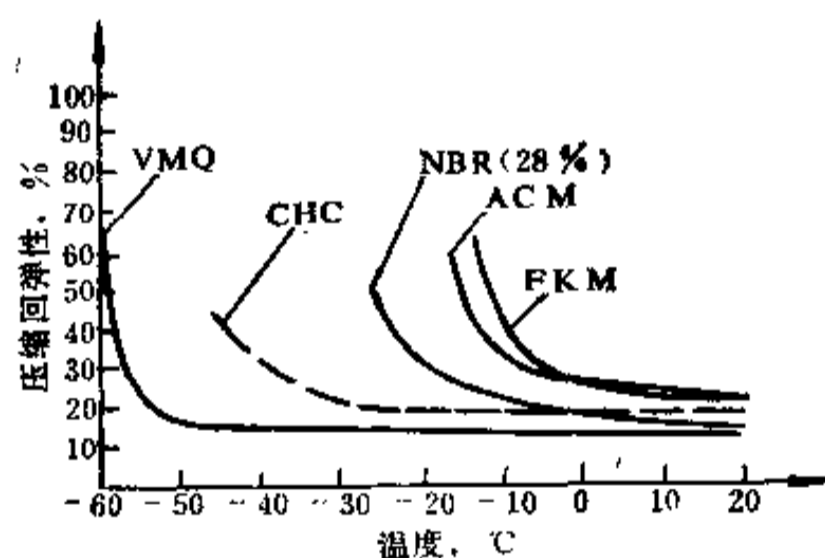


图12-11 压缩回弹性与温度的关系

表12-15 氯醚橡胶物理机械性能与温度的关系

	项 目	室 温	$50^{\circ}\text{C}$	$80^{\circ}\text{C}$	$120^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$
CHR	拉伸强度, MPa	14.3	12.3	9.7	8.0	6.1
	伸长率, %	380	300	220	190	140
	硬度 (HS)	77~74	77~74	77~71	77~68	77~68
CHC	拉伸强度, MPa	12.8	11.4	9.8	8.9	7.8
	伸长率, %	310	280	200	150	140
	硬度 (HS)	74~73	74~73	74~73	74~71	74~71

表12-16 压缩永久变形与温度的关系(%)

试 验 条 件	CHC	CHR	试 验 条 件	CHC	CHR
(a) 70h × 121°C	36.0	42.0	(c) 22h × (-40)°C	88.0	100
(a) 70h × 149°C	70.0	75.0	(d) 22h × (-40)°C	1.0	3.0
(b) 22h × (-25)°C	64.8	79.5	(b) 22h × (-55)°C	100	100
(c) 22h × (-25)°C	17.0	20.5	(c) 22h × (-55)°C	100	100
(d) 22h × (-25)°C	1.0	3.0	(d) 22h × (-55)°C	3.0	4.0
(b) 22h × (-40)°C	100	100			

注: (a) ASTM D-395B法;

(b) ASTM D-1229除去负荷后, 在10秒以内于低温室内测定;

(c) ASTM D-1229除去负荷后, 在低温室内放置30分钟后测定;

(d) ASTM D-1229进而再在室温下放置30分钟后测定。

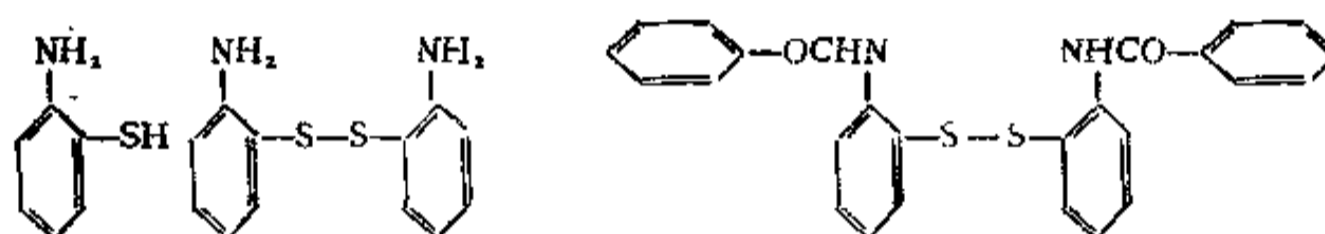
### (八) 焦烧性

氯醚橡胶硫化体系的焦烧性能均较差, 为改进焦烧性能, 可采取如下三种方法。

(1) 使用硫化速度较慢的硫化剂。

(2) 在硫脲类硫化体系中, 并用二硫化四甲基秋兰姆及四硫化双五亚甲基秋兰姆等多硫化秋兰姆。其中前者效果最好, 金属氧化物若采用氧化镁, 效果会更好。

(3) 使用防焦剂。常用的有如下三种:



邻氨基硫酚的用量对胶料物理机械性能的影响见表12-17。

表12-17 防焦剂邻氨基硫酚对胶料物理性能的影响

邻氨基硫酚用量, 重量份	0	0.3	0.5	1.0
门尼焦烧 (ML121°C)				
焦烧时间 $t_2$ , min	8.9	13.0	17.0	18.5
硫化胶物理机械性能 (155°C × 30min)				
拉伸强度, MPa	15.4	14.7	15.0	15.2
伸长率, %	310	290	300	300
100%定伸应力, MPa	7.2	7.1	7.0	7.4
硬度 (JIS)	77~74	75~73	76~73	77~74
老化 150°C × 3d				
拉伸强度, MPa	15.4	16.6	16.5	16.7
伸长率, %	130	120	120	130
硬度 (JIS)	81~79	82~79	83~80	83~81

注: 配方为氯醚橡胶(ゼクロン1000)100, 硬脂酸锡1,  $Pb_2O_4$  5, FEF炭黑50, 促进剂NA-22 1.5, 防焦剂如上表。

### (九) 压缩永久变形

压缩永久变形是由物理松弛和化学松弛引起的, 但对一般硫化胶来说, 其压缩永久变形受物理松弛的影响较小, 因此可以认为它多是由化学松弛引起的。化学松弛一般是断链反应和交联反应的函数, 老化反应主要是断链反应的函数, 硫化反应主要是交联反应的函数。

氯醚橡胶在通常的硫化时间内，往往硫化反应并未结束，因此在100℃下的压缩永久变形还受进一步硫化反应的影响。可以预计，在高温下的压缩永久变形受后硫化反应和老化反应的影响较大。为改进该性能，应充分进行二次硫化或尽量提高硫化速度。加有硫黄的硫化胶，拉伸强度得以提高，但压缩永久变形显著增大。采用三嗪类硫化剂的硫化胶压缩永久变形较小，不用二次硫化压缩永久变形也较低（见图12-12）。

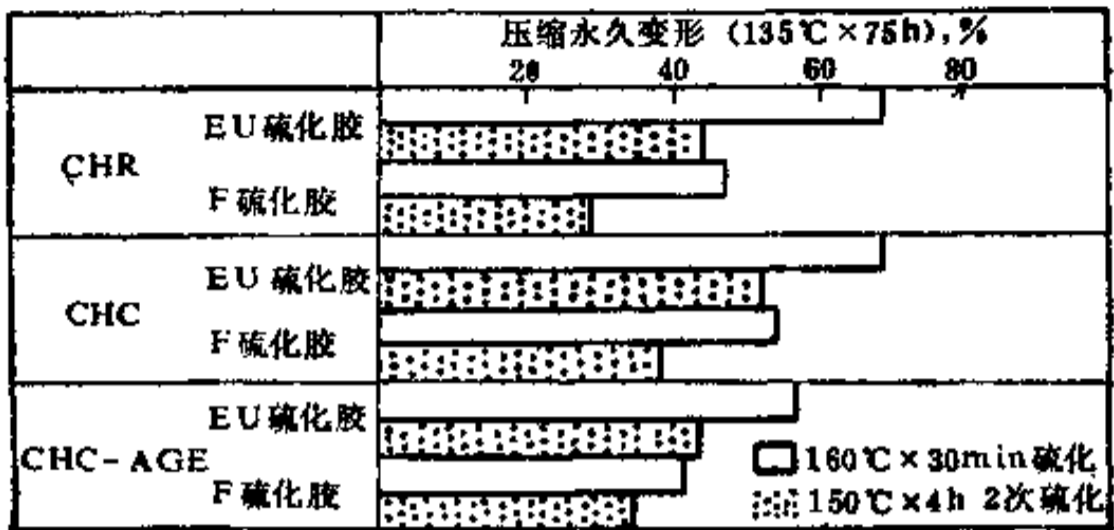


图12-12 三嗪(TTCA)硫化胶的压缩永久变形

配方:

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NA-22硫化体系

CHR、CHC、CHC-AGE	100
FEF炭黑	40
硬脂酸	2
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5
促进剂NA-22	1.2
防老剂NBC	1.0

MgO/CaCO<sub>3</sub>/TTCA硫化体系

CHR	100	CHC、CHC-AGE	100
FEF炭黑	40	FEF炭黑	40
硬脂酸	2	硬脂酸	2
MgO	8	MgO	8
CaCO <sub>3</sub>	5	CaCO <sub>3</sub>	5
防老剂NBC	1.0	防老剂NBC	1.0
TTCA	0.9	TTCA	0.9
促进剂D	0.3	防焦剂(Santogard PVD)	1.0

硫化条件: 160°C x 30 min, 二次硫化150°C x 4h

CHR——Hydrin100, CHC——Hydrin200, CHC-AGE——ゼクロン3100

表12-18和表12-19列出了硫化温度、硫化时间及二次硫化时间对压缩永久变形的影响。

(十)耐水性、导电性

均聚氯醚橡胶与丁腈橡胶具有相近的耐水性，共聚氯醚橡胶的耐水性介于丁腈橡胶和丙烯酸酯橡胶之间。配方对耐水性有较大影响，如图12-13所示。含Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的胶料耐水性较好，含MgO的耐水性明显变差，提高硫化程度可改进耐水性。

均聚型氯醚橡胶的导电性与丁腈橡胶相当或稍大，共聚型氯醚橡胶的导电性则比丁腈橡胶大100倍以上。

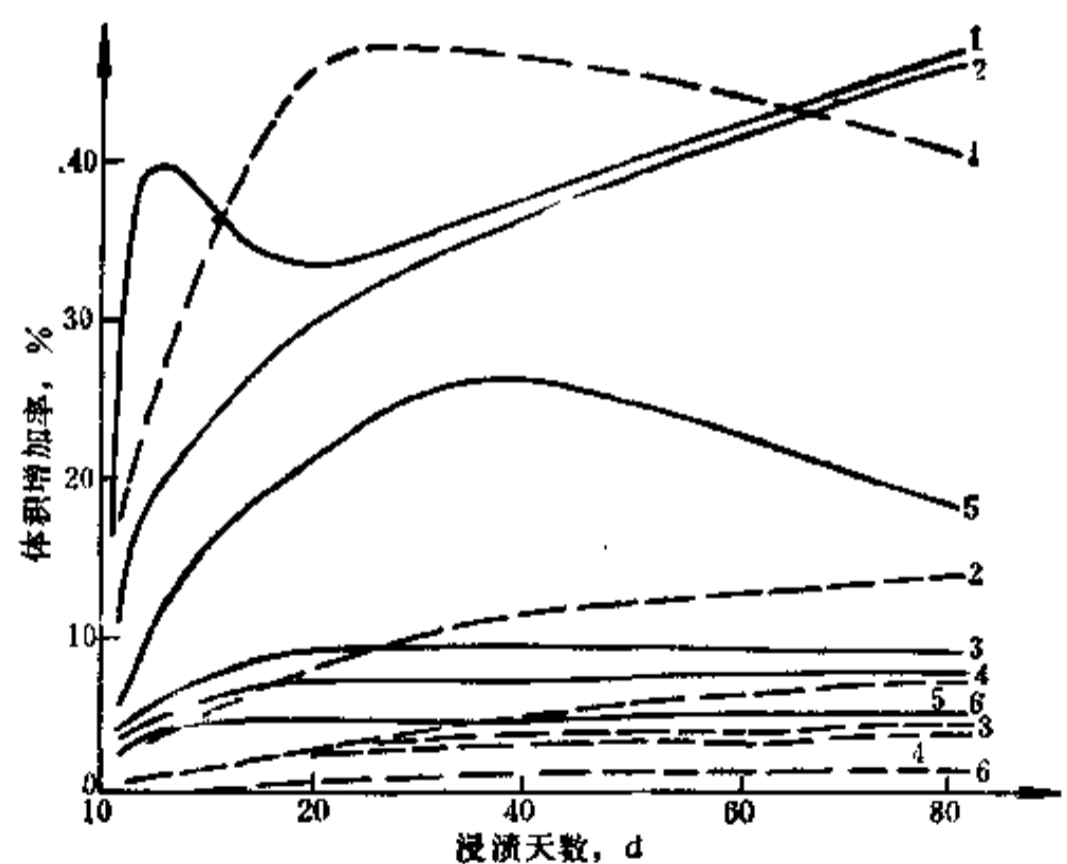


图12-13 氯醚橡胶的耐水性

1—CHC/MgO/NA-22; 2—CHR/MgO/NA-22; 3—CHC/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NA-22; 4—CHR/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NA-22; 5—CHC/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NA-22; 6—NBR/ZnO/硫/促进剂

表12-18 硫化条件对NA-22胶料压缩永久变形的影响

项	目	100% 定伸应 力, MPa	压缩永久变形, %		
			100°C	130°C	150°C
硫化 130°C × min	60	4.0	77.1	88.8	90.7
	120	5.0	66.6	81.9	84.2
	180	5.5	56.6	76.9	83.7
	240	5.9	49.1	73.1	79.4
硫化 150°C × min	30	4.8	87.6	85.1	85.7
	60	5.6	56.8	74.9	83.8
	90	6.2	39.9	66.7	77.2
	120	6.5	25.6	61.1	72.4
	150	6.4	20.9	61.9	70.8
	200	6.8	14.0	58.9	65.3
	300	7.0	11.6	56.4	65.3
硫化 170°C × min	15	5.0	57.6	73.5	79.9
	30	5.7	32.1	73.1	72.8
	45	5.7	19.3	55.9	67.9
	60	6.1	13.4	49.0	67.5

注: 配方为CHR100, 硬脂酸锡 2, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5, FEF炭黑40, 防老剂NBC 2, 促进剂 NA-22 1.5。

表12-19 硫化条件对配合氨基甲酸六亚甲基二胺  
(Diak No.1)胶料的压缩永久变形的影响

项	目	200% 定伸应 力, MPa	压缩永久变形, %		
			100°C	130°C	150°C
硫化 130°C × min	60	8.1	48.6	89.0	91.1
	120	8.3	45.3	82.0	91.5
	180	8.8	42.4	81.1	96.6
	240	9.1	35.3	82.1	91.8
硫化 150°C × min	30	8.4	42.6	85.1	88.7
	60	9.1	37.0	76.9	91.3
	90	10.2	31.2	73.5	90.6
	120	11.2	22.9	71.0	89.1
	150	11.8	20.2	79.0	86.9
	200	11.9	17.4	66.2	87.4
	300	12.6	16.6	68.1	81.8
硫化 170°C × min	15	9.4	35.1	76.3	91.1
	30	10.1	23.3	79.7	84.4
	45	11.3	18.9	70.0	88.4
	60	11.4	17.0	65.7	88.3

注: 配方为CHR100, 硬脂酸锡 2, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5, FEF炭黑40, 防老剂NBC 2, 氨基甲酸六亚甲基二胺(Diak No.1) 1.0。

### (十一)与树脂的共混性

氯醚橡胶和聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈苯乙烯等树脂具有良好的相容性,改变共混比,可制得橡胶状、皮革状或树脂状(软化温度较低)的透明制品。将这些树脂少量掺用于氯醚橡胶中,可改进其加工性及物理机械性能。而且和聚甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯(PMMA/ST)、聚苯乙烯/丙烯腈(PST/AN)等适当的混合物共混,还可制得耐冲击性良好的聚合物合金。

## 第二节 配 合

### 一、生胶技术指标及鉴定配方

国产氯醚橡胶的技术指标及性能见表12-20。

表12-20 国产氯醚橡胶的技术指标及性能

指 标 及 性 能		均聚型橡胶	共聚型橡胶	三元共聚型橡胶
生 胶	外 观	白至淡黄色	白 色	白 色
	氯含量, %	36~38	24~27	12~28
	粘 度 $\eta$ , >	2	1.5	1.5
	灰 分, % <	1	2	2
	水 分, % <	1	1	1
	门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	60~70	55~85 85~120	55~85
硫 化 胶	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) >	14.7 (150)	8.8~14.7(90~150)	12.7 (130)
	伸长率, % >	400	400	400
	永久变形, %	10左右	<10	8
	硬度(邵尔 A)	70	70	65±5
	脆性温度, °C	-25	-40	-55

注: 国产氯醚橡胶的鉴定配方为生胶100, 铅丹5, 防老剂NBC 2, HAF50, 促进剂NA-22 1.5。

## 二、配 合

### (一)硫化体系

氯醚橡胶因不含双键不能用硫黄硫化, 一般都是利用其侧键氯甲基的反应性进行交联。均聚型和共聚型相比, 后者的硫化速度稍快, 硫化程度也略高。

氯醚橡胶的硫化剂最早是采用Hercules公司提出的多元胺, 后来又有人提出以通式R((OA)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>表示的化合物和咪唑进行硫化, 但这些硫化剂易焦烧, 很难调节硫化速度, 而且耐热性差, 故基本未予应用。

继之开发了胺与硫黄及含硫化合物并用的硫化体系, 该体系如活化剂选择适当, 易于调节硫化速度, 胶料拉伸强度较高, 但和多元胺相同, 耐热性较差。

后来又开发了硫脲类硫化体系, 此体系中的乙烯硫脲(即促进剂NA-22)与作为酸接受体的铅氧化物(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)并用, 耐热性极好, 在氯醚橡胶中应用较为广泛。此体系若再和二硫化秋兰姆或次磺酰胺类促进剂并用, 可大幅度改进硫化平坦性, 能够和一般通用橡胶的硫黄硫化相媲美。总之, 从耐热和加工安全性两方面考虑, 此三者并用应该说是最有效的硫化体系, 因此也最为常用。但是近年来对乙烯硫脲及铅化合物的毒性有所担心, 强烈希望寻找其代用体系, 最近有人发现, 采用2, 4, 6-三硫醇基硫代三嗪(简称硫化剂F)和氧化镁、

碳酸钙并用，效果相当于上述三者并用，并且还有抑制氯醚橡胶老化变软和减轻模型污染的效果，同时硫化胶的压缩永久变形较小，还能缩短二次硫化的时间，但由于不用铅化物，耐水性有所降低。

采用促进剂NA-22/ $Pb_3O_4$ 体系，共聚型和均聚型基本一致，不必做特殊考虑；采用 $MgO-CaCO_3$ /硫化剂F体系时，共聚型胶的硫化速度显著加快，因此一般对共聚型胶要加N-（环己基硫代）苯二甲酰亚胺做延迟剂，均聚型胶则需加活性剂。氯醚橡胶的典型配方见表12-21。

表12-21 氯醚橡胶的典型配方

单位：重量份

Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /NA-22 硫化体系	
CHR(均聚)、CHC(共聚) CHC-T(三元共聚)	100
硬脂酸	2
快压出炉黑(FEF)	40
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5
促进剂NA-22	1.2
防老剂 NBC	1.0

MgO-CaCO <sub>3</sub> /F 硫化体系			
CHR	100	CHC、CHC-T	100
硬脂酸	2	硬脂酸	2
快压出炉黑 (FEF)	40	FEF 炭黑	40
MgO	3	MgO	3
CaCO <sub>3</sub>	5	CaCO <sub>3</sub>	5
硫化剂 F(Zisnet F)	0.9	硫化剂F(Zisnet F)	0.9
促进剂 D	0.3	防焦剂 (Santogard PVI)	1.0
防老剂NBC	1.0	防老剂 NBC	1.0

注：硫化条件为 $160^{\circ}C \times 30min$ 。

此外，在氯醚橡胶侧链中导入双键（如与烯丙基缩水甘油醚共聚），也可用普通硫黄或过氧化物进行硫化，但由于耐热性较差，仅适于对耐热性要求不高的用途，以及应用于和丁苯橡胶或丁腈橡胶并用时的共硫化等方面，今后的应用还有待进一步开发。

现将上述各种硫化体系分别介绍如下：

### 1. 硫脲类

采用硫脲类物质硫化有如下三种方法。

(1) 硫脲类与金属化合物并用 元素周期表中的第I、II、IV、V族的元素均可采用，最常用的是铅和镁。它们的氧化物效果最好，也可使用其脂肪酸盐、磷酸盐、碳酸盐等。硫脲类中以促进剂NA-22的硫化速度最快，二烷基硫脲、三烷基硫脲则递减；硫脲因分散性差，很难获得性能良好的硫化胶；芳香族硫脲因硫化速度过慢，一般不能采用；四烷基硫脲在通常的硫化条件下，很难进行硫化。

应用最广泛的是促进剂NA-22/ $Pb_3O_4$ 的并用体系。促进剂NA-22用量为1.2份， $Pb_3O_4$ 为5份，其硫化胶的耐热性较好，但有毒性。

(2) 硫脲类和硫黄或含硫化合物并用 含硫化合物以多硫化物效果较好，但多硫化物的硫含量过多，反而使效果降低，如二硫化四甲基秋兰姆的效果就优于四硫化双五亚甲基秋兰姆。此并用体系的特点是硫化平坦，不易焦烧。

(3) 硫脲类与金属化合物及硫黄或含硫化合物并用 此三者的并用体系比上述(1)、(2)体系的硫化速度和硫化程度都有提高。此时碱金属和碱土金属特别有效, 元素周期表中的第Ⅳ、Ⅴ族金属的氧化物, 则有的有效, 有的无效。含硫化合物常用的有四硫化双五亚甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆以及二硫化苯并噻唑等。一般多硫化物中的硫含量愈多, 三者的并用效果愈好, 硫化程度高, 硫化速度也快。但和二硫化物并用时, 则硫化诱导期较长, 硫化平坦性较好。和硫黄并用时, 拉伸强度较高, 但压缩永久变形偏大。

## 2. 胺类

用胺类硫化有如下三种方法。

(1) 用多元胺硫化 用多烷基多胺硫化效果较好, 但芳基多胺的硫化速度极慢, 蜜胺不能硫化。

(2) 胺类与含硫化合物并用 在不同一元胺及多元胺中, 并用硫黄秋兰姆类、噻唑类及二硫代氨基甲酸盐类, 可提高硫化程度和硫化速度。当系三元胺时, 则和硫黄并用的效果较好; 当是三乙撑四胺、乙醇胺等时, 则和多硫化秋兰姆并用较为有效。

(3) 胺类和含硫化合物、尿素化合物三者并用 在上述(2)的硫化体系中, 若再并用尿素化合物, 可进一步提高硫化速度, 但此时若并用硫脲类化合物则效果较小。

## 3. 用碱金属的硫化物硫化

碱金属的硫化物、硫氢化物、硫代碳酸盐等单用, 或和其它化合物并用, 均可硫化氯醚橡胶。

## 4. 氰酸盐和含有活性氢的化合物并用

氢氰酸的碱金属盐、铅盐和丙三醇及其它化合物并用, 可制得良好的硫化胶。此体系的脱模性好, 对模型污染少, 但硫化速度稍慢。

## 5. 用多硫化秋兰姆硫化

单用多硫化秋兰姆也可进行硫化, 并用氧化镁后可促进硫化, 但硫化速度依然很慢。

## 6. 用三嗪衍生物硫化

采用被 2 ~ 3 个硫醇(SH)置换的硫代三嗪衍生物硫化, 可制得良好的硫化胶。此体系的硫化速度随衍生物的种类而变化, 并用胺类可促进硫化。采用此体系硫化速度较快, 压缩永久变形较小, 不需要进行二次硫化。

如前所述, 现在工业上常用的是 2, 4, 6-三硫醇基硫代三嗪(简称硫化剂F)、它常和作为酸接受体的氧化镁及碳酸钙并用。采用此体系时, 均聚胶和共聚胶的硫化速度差别较大, 前者常用促进剂D作活性剂, 后者则使用N-(环己基硫代)苯二甲酰亚胺作迟延剂。该体系因不使用铅化合物, 故耐水性较差。

## 7. 其它硫化剂

曾有专利介绍, 用过氧化物也可进行硫化, 但很难制得良好的硫化胶。此外, 采用三聚硫氰酸和不同化合物并用也可进行硫化。

上述各硫化体系的典型配方及物性列于表12-22~表12-24及图12-14和图12-15。各硫化体系的拉伸强度等物理机械性能基本上没有差别。

不同硫化体系的相对硫化速度的对比列于表12-25。导入双键的氯醚橡胶用硫黄和过氧化物硫化的配方举例列于表12-26。

## 8. 室温硫化体系

氯醚橡胶选用适当的硫化剂, 可在室温下进行硫化。炭黑配方所需的硫化剂用量及正硫

表12-22 用胺类及硫脲类的胶料配方及性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7
CHR	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锡	2	2	2	2	2	2	2
快压出炉黑 (FEF)	40	40	40	40	40	40	40
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	—	—	—	—	—	—
MgO	—	5	5	5	5	5	5
促进剂NA-22	1.5	—	—	—	—	—	—
氨基甲酸六亚甲基二胺	—	1.0	—	—	—	—	—
三 元 胺	—	—	3.2	—	—	—	—
促进剂 BUR	—	—	—	—	2.5	2.0	2.0
硫 黄	—	—	—	—	1.0	—	—
促进剂 TRA	—	—	—	—	—	1.0	—
促进剂 TT	—	—	—	1.0	—	—	1.0
防老剂 MB	2	2	2	2	2	2	2
防老剂2246	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
门尼焦烧 (ML <sub>1+2</sub> , 125°C)							
最低粘度 V <sub>m</sub>	23.5	22.5	18.5	20.0	15.5	5.5	8.0
焦烧时间 t <sub>90</sub> , min	6.28	5.38	6.77	18.47	10.58	27.5	40.75
硫化时间 t <sub>Δ, 90</sub> , min	13.03	9.47	11.67	25.87	15.93	33.7	52.27
硫化 (150°C × 30min)							
拉伸强度, MPa	13.9	12.7	13.0	13.8	17.5	15.4	13.3
伸长率, %	540	690	660	370	660	570	700
300%定伸应力, MPa	9.9	6.6	7.9	12.3	9.1	9.2	6.6
硬 度 (JIS)	68~64	64~65	65~59	72~68	63~59	67~62	61~55

表12-23 用氯酸铅、三噻衍生物的胶料配方及物理机械性能

配 方	1	2	3
均聚氯醚橡胶 (Hydrin 100)	100	100	100
硬脂酸锡	2.0	2.0	2.0
快压出炉黑 (FEF)	40	40	40
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.0	—	—
MgO	5.0	5.0	5.0
氯 酸 铅	3.0	—	—
山梨糖醇	3.0	—	—
2-二丁基氨基-4,6-二硫醇硫代三噻	—	1.46	—
三聚硫氰酸	—	—	0.8
促进剂 D	—	—	0.6
防老剂 MB	0.5	0.5	0.5
防老剂 D	—	1.0	1.0
防老剂2246	1.0	—	—
硫化: 155°C × 30min			
拉伸强度, MPa	12.8	12.9	11.1
300%定伸应力, MPa	9.3	9.5	10.1
伸长率, %	560	540	390
硬 度 (JIS)	64	69	67

表12-24 用硫化剂F的胶料配方及性能

配 方 编 号	1	2
共聚型氯醚橡胶(Herclos C-110)	100	100
硬脂酸	1	1
快压出炉黑(FEF)	40	40
二丁基二硫代氨基甲酸镍	1	1
促进剂NA-22	1.2	—
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7	—
硫化剂 F	—	1.2
MgO	—	3
Ca CO <sub>3</sub>	—	5
N-(环己基硫代)苯二甲酰亚胺	—	1.0
振荡圆盘式硫化仪② 160°C		
T <sub>90</sub> , min	1.8	3.3
T <sub>95</sub> , min	30.5	35.4
V <sub>max</sub> , N·m	3.5	3.5
模型污染评价点①	2	0

常态物理机械性能 (硫化条件: 一次硫化: 160°C × 30min; 二次硫化 150°C × 4h)

拉伸强度, MPa	20.2	13.2
伸长率, %	250	350
硬度 (JIS)	74	70
压缩永久变形(135°C × 70h), %	38	26
热空气老化试验		
135°C × 6d 拉伸强度变化率, %	-16	-6
伸长率变化率, %	-16	-37
硬度变化 (JIS)	-1	+2
130°C × 6d 拉伸强度变化率, %	-93	-37
伸长率变化率, %	-44	-51
硬度变化 (JIS)	-93	0
耐油试验 JIS3号油 150°C × 3d		
拉伸强度变化率, %	-29	-10
伸长率变化率, %	-20	-17
硬度变化(JIS)	-10	-7
体积变化率, %	+16	+15

①采用SUS制的模型, 在160°C下硫化20min, 反复硫化10次, 每次都使用新的胶料。评价点: 0为无污染, 2为少量污染, 试样轮廓部分模糊。

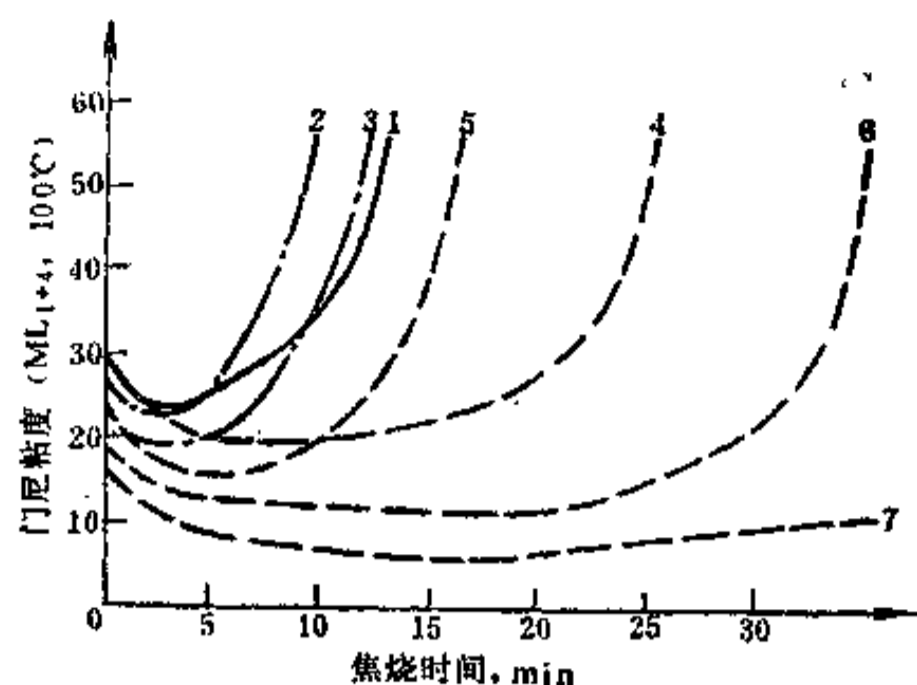


图12-14 胺类、硫脲类的焦烧曲线(125°C)  
(配方编号见表12-22)

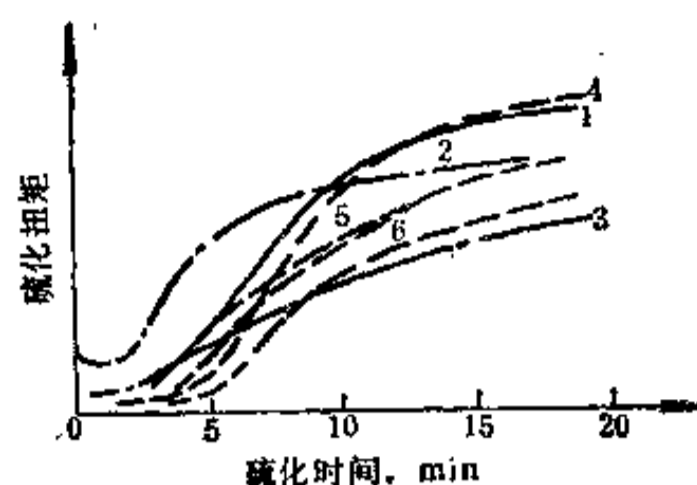


图12-15 胺类、硫脲类的焦烧曲线(155°C)  
(配方编号见表12-22)

表12-25 不同硫化体系的等效硫化温度

硫 化 体 系	等效硫化温度, °C
NaSH/硫黄/胺类 Na <sub>2</sub> S/硫黄/胺类	40~90
TETA/促进剂 TRA 三元胺/硫黄 2-二烷基氨基-4,6-硫醇基硫代三嗪/胺类	50~100
多烷基胺 2-二烷基氨基-4,6-硫醇基硫代三嗪	130~150
2-硫醇基咪唑啉/四氧化三铅 三聚硫氰酸/胺类/氧化镁 二烷基硫脲/硫黄或秋兰姆类/氧化镁	150~160
硫脲类/秋兰姆类	155~165
硫脲类/氧化镁 氰酸铅/山梨糖醇/氧化镁	160~180
秋兰姆类 三聚硫氰酸	180~190

化所要的时间 如表12-27 所示。

## (二) 补强填充体系

氯醚橡胶的纯胶强度较低, 例如均聚型氯醚橡胶的拉伸强度只有3.0~4.0MPa, 必须加入补强剂才有实用价值。炭黑的补强效果最好, 白色填充剂中白炭黑和碳酸钙等也具有补强效果。

### 1. 炭黑

炉法炭黑的效果较好, 其中快压出炉黑由于物理性能和加工性等综合性能较好, 应用较

表12-26 含双键的共聚氯醚橡胶的典型硫化配方及其物理性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
三元共聚胶 (Hydrin 400)	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锌	8.5	8.5	8.5	—	—	—
硬脂酸	—	—	—	0.5	0.5	0.5
防老剂 NIBC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂 NMC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
炭 黑 (N326)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
炭 黑 (N550)	30.0	30.0	30.0	25.0	25.0	25.0
己二酸二(丁氧基-乙氧基乙基)酯 (增塑剂 TP-95)	11.0	11.0	11.0	10.0	10.0	10.0
硫 黄	1.5	0.8	1.0	—	—	—
促进剂 MBTS	2.0	2.0	—	—	—	—
促进剂 TMTM	1.0	—	—	—	—	—
促进剂 MBT	—	—	1.5	—	—	—
促进剂 TMTD	—	—	0.7	—	—	—
促进剂 TRA	—	—	0.7	—	—	—
添加剂 (レーホス)	—	—	—	2.0	10.0	2.0
树 脂 (Sartomer Resin 350)	—	—	—	5.0	10.0	—
润滑剂 ZO-9	—	—	—	0.5	0.5	0.5
过氧化二异丙苯	—	—	—	2.0	1.0	2.0
合 计	170.5	168.8	169.9	166.5	178.5	161.5
门尼焦烧 (ML121°C) $\begin{cases} V_{sc} \\ t_{sc}, \text{min} \end{cases}$	52 26	52 20	52 9	44 13	40 14	50 19.5
孟山都硫化仪, 160°C (100cpm, 1°arc, 小转子)						
最小扭矩, N·m	0.69	0.75	0.72	0.85	0.91	0.87
最大扭矩, N·m	3.61	3.44	3.38	3.14	3.99	1.56
焦烧时间 $t_{sc}, \text{min}$	4.7	4.3	2.4	1.8	2.1	2.9
正硫化时间 $t_{90}, \text{min}$	10.4	11.1	8.0	8.8	9.7	11.1
硫化速度, N·m/min	0.72	0.65	0.92	0.69	1.03	0.15
常态物理机械性能 (硫化160°C × min)	11	11	9	12	13	15
100%定伸应力, MPa	1.92	1.79	1.51	2.14	3.17	0.34
拉伸强度, MPa	15.29	14.46	14.88	11.78	11.58	9.65
伸 长 率, %	820	830	850	500	330	1150
硬 度 (邵尔 A)	57	54	54	54	61	40
热空气老化试验 (150°C × 168h)						
拉伸强度变化率, %	-2	+7	-6	-41	-27	-42
伸长率变化率, %	-77	-73	-78	-67	-84	-57
硬度变化 (邵尔 A)	+16	+16	+10	+5	+20	+11

表12-27 室温硫化体系的用量及其硫化时间

硫 化 剂	用量, 重量份	所用时间, d	硫 化 剂	用量, 重量份	所用时间, d
NaSH/硫黄	2/1	2	三元胺/硫黄	2/1	5
TETA/TRA	2/1	3	二丁基氨基-二硫醇基硫代 三峰/月桂基胺	2/1	7

多, 其次是高耐磨炉黑、半补强炉黑和中粒子热裂法炭黑。槽黑因呈酸性易延迟硫化, 应用时必须增加硫化剂的用量。不同炭黑的补强效果如图12-16和图12-17所示, 炭黑的粒径愈小, 补强效果愈大; 均聚型氯醚橡胶的拉伸强度在炭黑用量为20~30份时出现最大值, 共聚型却在50~70份时出现峰值。这种倾向在配合增塑剂、均聚型和共聚型并用以及共聚比(环氧乙烷含量)变化时比较明显, 制定配方时应予以注意。

炭黑、硫化剂用量与拉伸强度的关系示于图12-18, 炭黑和硫化剂用量较大者物理性能较好。炭黑用量与拉伸强度、定伸应力的关系见图12-19。

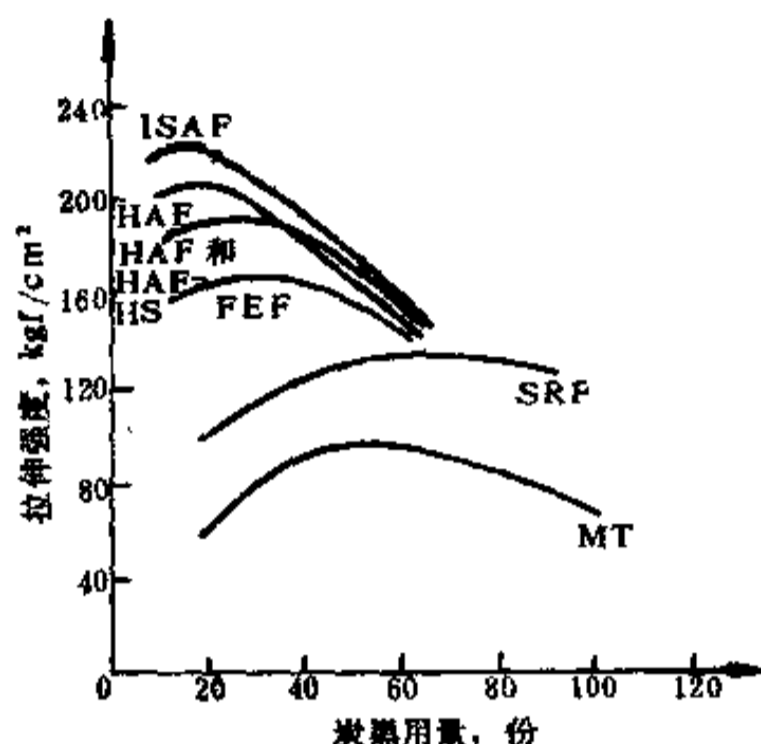


图12-16 均聚氯醚橡胶中炭黑用量与拉伸强度的关系  
( $1\text{kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{Pa}$ )

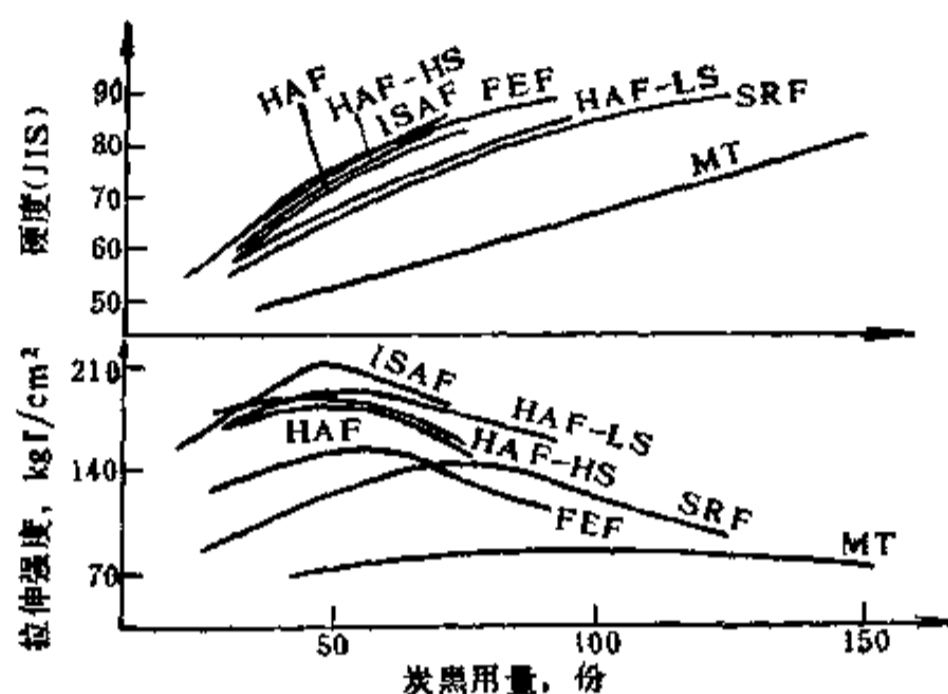


图12-17 共聚氯醚橡胶中各种炭黑用量与拉伸强度的关系  
( $1\text{kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{Pa}$ )

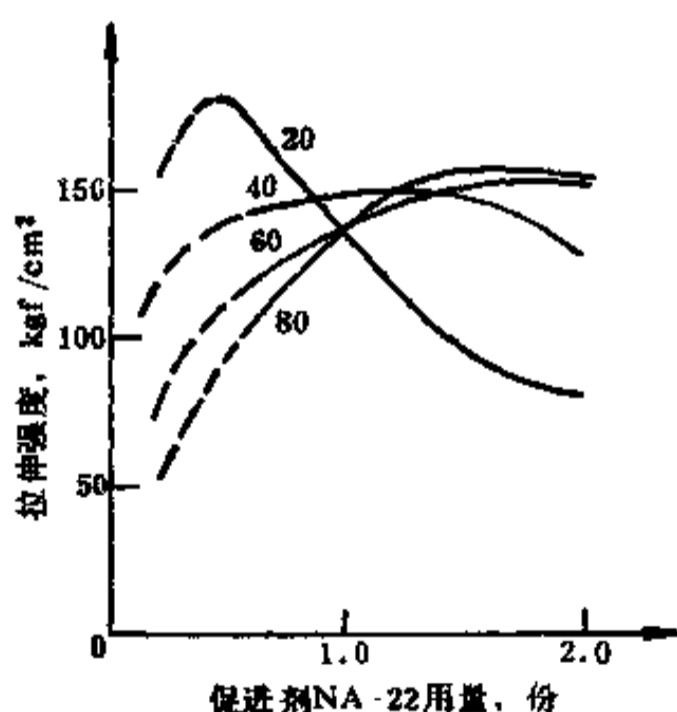


图12-18 炭黑、促进剂用量与拉伸强度的关系  
配方: 共聚氯醚橡胶 (CHC) 100, 快压出炉黑 (FEF) 用量见图,  $\text{Pb}_2\text{O}_5$  5, 硬脂酸锡 2.0, 防老剂NBC2.2, 促进剂 NA-22 见图  
( $1\text{kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{Pa}$ )

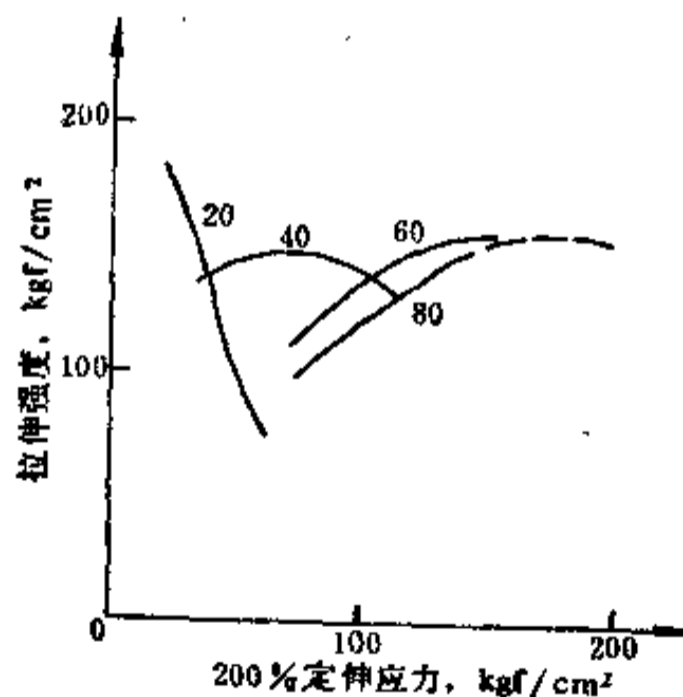


图12-19 炭黑用量与拉伸强度、定伸应力的关系  
图中数字表示快压出炉黑 (FEF) 用量 (重量份)  
( $1\text{kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{Pa}$ )

## 2. 白色补强填充剂

白炭黑补强效果较好, 但其硫化速度随品种不同而异, 一般比炭黑慢, 配合硫黄或秋兰姆可以改进之。而且用硫黄时拉伸强度一般较高 (见图12-20)。

白炭黑胶料的物理性能受硫化程度影响较大 (见表12-28), 在用量少时影响更甚, 和炭黑胶料相比, 往往在低定伸应力下出现拉伸强度的最大值 (见图12-21)。

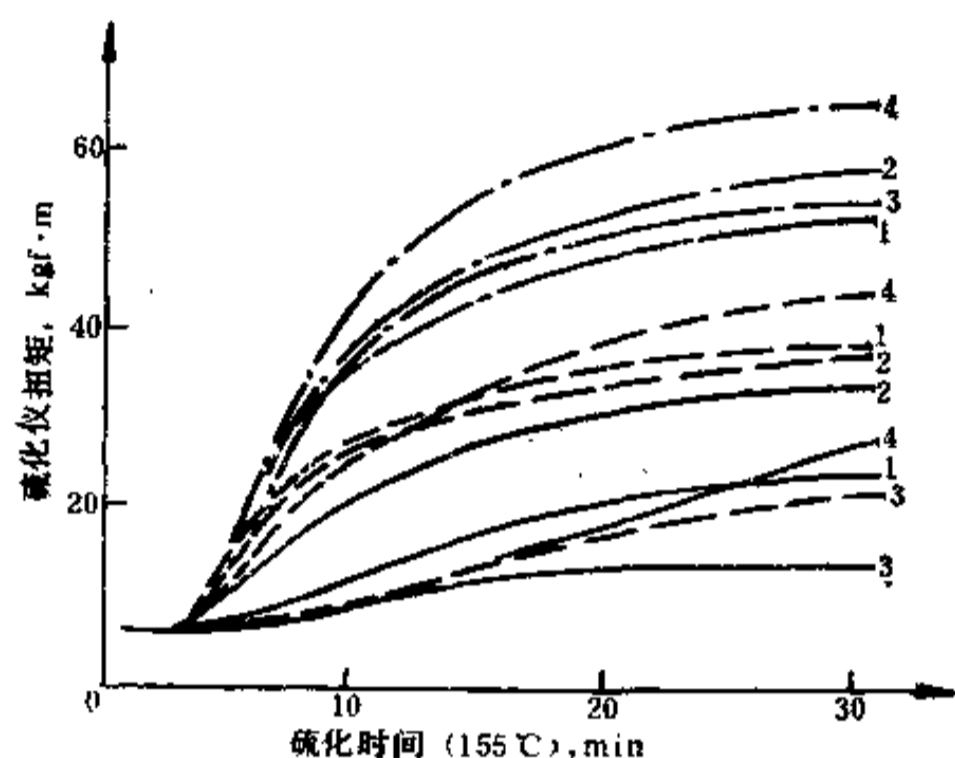


图12-20 不同填充剂、硫化剂的硫化曲线  
1. 快压出炉黑 (FEF) 40份, 2. 易混槽黑 (EPC) 40份, 3. 活性白炭黑 (VN-3) 30份, 4. 干法白炭黑 (カープレックス1120) 30份  
——MgO/促进剂NA-22, .....Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/促进剂NA-22, - - - - -MgO/硫黄/促进剂NA-22  
(1kgf = 9.80665N)

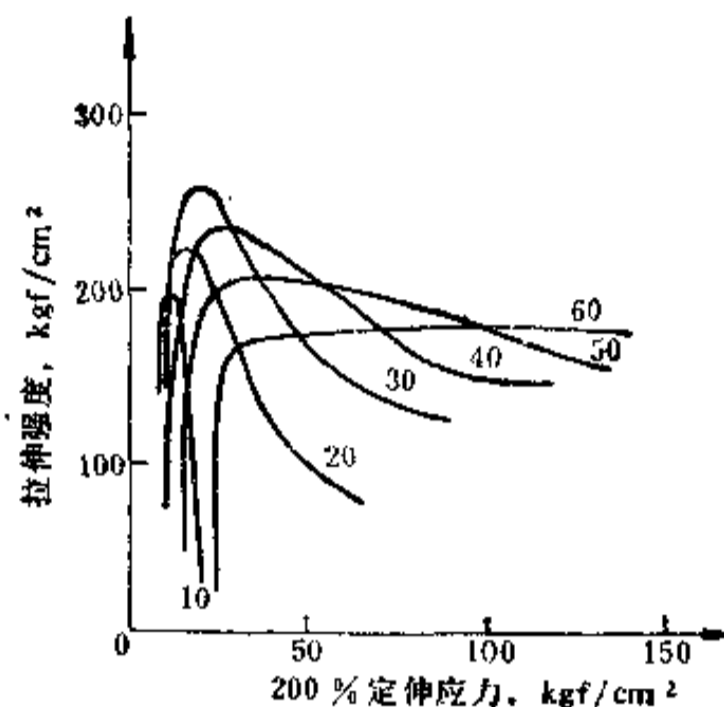


图12-21 白炭黑用量与拉伸强度、定伸应力的关系

配方: 共聚氯醚橡胶 (Hydrin200) 100, 白炭黑 (VN-3) 如图, 氨基甲酸六亚甲基二胺变量  
(1kgf/cm<sup>2</sup> = 9.80665 × 10<sup>4</sup>Pa)

表12-28 白炭黑胶料物理性能与硫化程度的关系

氯醚橡胶类型	均 聚 型					共 聚 型				
	10	15	30	45	60	10	15	30	45	60
硫化条件, 155°C × min										
拉伸强度, MPa	21.2	22.6	23.2	23.1	21.6	32.7	25.1	16.6	10.5	8.1
300%定伸应力, MPa	0.6	0.7	1.2	1.2	1.4	2.2	3.0	4.3	5.4	6.1
伸长率, %	1700	1600	1290	1250	—	1120	910	660	490	—

注: 配方为聚合物100, 硬脂酸2, 白炭黑 (VN-3) 20, MgO 5, 促进剂NA-22 1.5, 防老剂2246 2, 防老剂MB 1, 硫黄0.2 (CHR, Hydrin100), 0.8 (CHC, Hydrin200)。

白炭黑胶料在老化初期, 物理性能变化比炭黑大, 但经二次硫化之后, 在防止老化变软上却优于炭黑。因此有时将炭黑与白炭黑进行并用。

陶土、碳酸钙等补强效果较差, 但不致降低工艺性, 可作增量剂使用。实际上常将碳酸钙、炭黑及白炭黑并用, 以改进物理性能对硫化程度的依赖性。不同白色补强填充剂对CHR硫化胶性能的影响见表12-29。

表12-29 不同白色填充剂对CHR硫化胶性能的影响

配 方 编 号	1	2	3	4	5
均聚氯醚橡胶	100	100	100	100	100
硬脂酸锌	1	1	1	1	1
氧化 锌	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1
促进剂 NA-22	1.5	3	2	2	2
有 机 胺	2	2	—	—	—
填 充 剂	白炭黑VN-3 30	白炭黑VN-3 50	重质碳酸钙SB 50	白艳华A 50	硬质陶土 50
硫化胶物理机械性能 (155°C × 45min)					
拉伸强度, MPa	27.3	18.4	4.2	5.5	12.8
伸长率, %	820	620	500	400	610
100%定伸应力, MPa	4.2	4.2	1.4	2.9	2.9
300%定伸应力, MPa	5.4	8.7	2.3	4.9	8.6
硬度 (JIS)	76~71	84~80	49~42	60~56	60~56

## (三)防护体系

氯醚橡胶老化后会变软,为防止其老化软化,必须使用防老剂,其中防老剂MBI和RD效果较好。特别是防老剂MBI(2-硫醇基苯并咪唑)可认为是必须添加的防老剂,但加入后胶料有降低伸长保持率的倾向,故用量应控制在1份以内,以0.5份为宜。不同防老剂对防止老化软化的效果见表12-30。

表12-30 防老剂对老化软化的抑制效果

防老剂 RD	—	2	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂 D	—	—	2	—	1.0	—	—	—
防老剂 MBI	—	—	—	2	—	—	1.0	1.0
防老剂 NBC	—	—	2	—	—	1.0	—	1.0
硫化胶的物理机械性能, (155°C × 30min, 平板硫化)								
拉伸强度, MPa	13.1	12.4	12.6	12.5	12.5	11.9	12.7	12.4
伸长率, %	500	540	530	450	520	520	480	520
100%定伸应力, MPa	2.9	2.4	2.5	2.7	2.7	2.6	2.6	2.7
200%定伸应力, MPa	6.6	5.6	5.9	6.5	6.0	5.8	6.6	6.0
300%定伸应力, MPa	9.7	8.4	8.7	9.7	8.9	8.5	9.5	8.6
硬度 (JIS)	65~62	63~60	66~63	65~62	65~63	68~64	67~64	65~62
热空气老化试验 (140°C × 8d)								
拉伸强度变化率, %	-81	-36	-34	-13	-40	-15	-19	-7
伸长率变化率, %	-36	-59	-35	-35	-50	-77	-35	-69
100%定伸应力变化率, %	-72	+29	-28	+18	±0	+138	+26	+137
200%定伸应力变化率, %	-75	+28	-28	+16	-1	—	+18	—
300%定伸应力变化率, %	-75	—	-17	—	—	—	—	—
硬度变化 (JIS)	-20~-23	+2~+1	-7~-10	-1~-2	-4~-6	+8~+9	+2~+1	+9

注:配方为共聚型氯醚橡胶 (Hydram200) 100, 硬脂酸锡 2, 快压出炉黑 (FEF) 40,  $Pb_2O_4$  5, 促进剂NA-22 1.2, 防老剂见上表。

在抗臭氧老化方面,防老剂NBC和MBI效果较好,但前者易喷霜,故用量应控制在1.0份以下。为防止臭氧老化和老化软化,可采取防老剂NBC和少量MBI及防老剂RD并用的方法,不同防老剂的抗臭氧效果见表12-31。

表12-31 不同防老剂的抗臭氧性

防老剂	无	D	4010NA	NBC	AW	MBI	石蜡
耐臭氧龟裂试验, 80pphm 40°C							
拉伸20% × 120h	无	C-1	C-3	无	C-2	无	无
拉伸40% × 120h	无	C-2	C-3	无	C-3	无	无
拉伸60% × 120h	无	C-3	C-3	无	C-3	无	A-1

注: 龟裂状态按JISk6301的规定, A为少量龟裂; B为裂口较多; C为裂口无数。

#### (四)加工助剂

为提高胶料流动性、耐寒性及耐油性,可使用增塑剂;有时为提高粘着性,也使用增塑剂。一般说来,丁腈橡胶、聚氯乙烯所用的增塑剂,均适用于氯醚橡胶。

选择增塑剂时,必须注意它与橡胶的相容性问题。相容性好难于喷出,反之则易于喷出。一般组成均一的增塑剂,其相容性和膨润性基本等效,因此可把膨润度作为衡量相容性的指标,膨润度大则相容性好,反之则相容性差。常用增塑剂对均聚型氯醚橡胶的膨润度列于表12-32。相容性差的增塑剂和相容性好的增塑剂并用,可提高前者的相容性(见表12-33)。

表12-32 增塑剂对均聚型氯醚橡胶的膨润度

增塑剂	膨润度 <sup>①</sup> , %	增塑剂	膨润度 <sup>①</sup> , %
DHP	177	DOA	54
DHP	89	DIDA	3
DOP	40	DOZ	8
DIDP	13	DOS	4
BPBG	122	MAR	150
DMP	192	TDP	225
DEP	199	TCP	75

①室温 × 25天。

表12-33 增塑剂的并用及其喷出性

增塑剂	用量, 重量份	喷出性 (室温 × 1天)		增塑剂	用量, 重量份	喷出性 (室温 × 1天)	
		硫化前	硫化后			硫化前	硫化后
DOS	5.6	无	无	DOS/TDP	10/5	有	有
DOS	7.5	有	无	DOS/BBP	10/5	有	有
DOS/TCP	10/3	有	有	DOS/DOP	10/5	无	无~有
DOS/TCP	10/5	无	无	DOS/DBP	10/5	无	无~有
DOS/TCP	10/10	无	无				

为提高氯醚橡胶的耐压缩永久变形性能，制品常需要在高温烘箱中进行长时间的二次硫化，这就出现了增塑剂的挥发问题。一般说来，增塑剂的挥发性与其相容性及蒸气压关系密切，但由于实际均选用相容性好的增塑剂，故可以认为挥发性仅受蒸气压的支配。配合增塑剂DOP和DBP的胶料在烘箱中的放置时间与挥发性的关系见图12-22。由图12-22尚可推测出未知增塑剂的挥发性。应当指出，在确定挥发性时，还必须考虑制品厚度和周围气压的影响。

G. Kraus认为，增塑剂的用量对胶料的流动性起决定性作用，增塑剂的分子量和相容性对胶料流动性影响较小。

氯醚橡胶常用的增塑剂有聚醚类和脂肪酸酯类等。不同增塑剂的耐寒效果见图12-23。

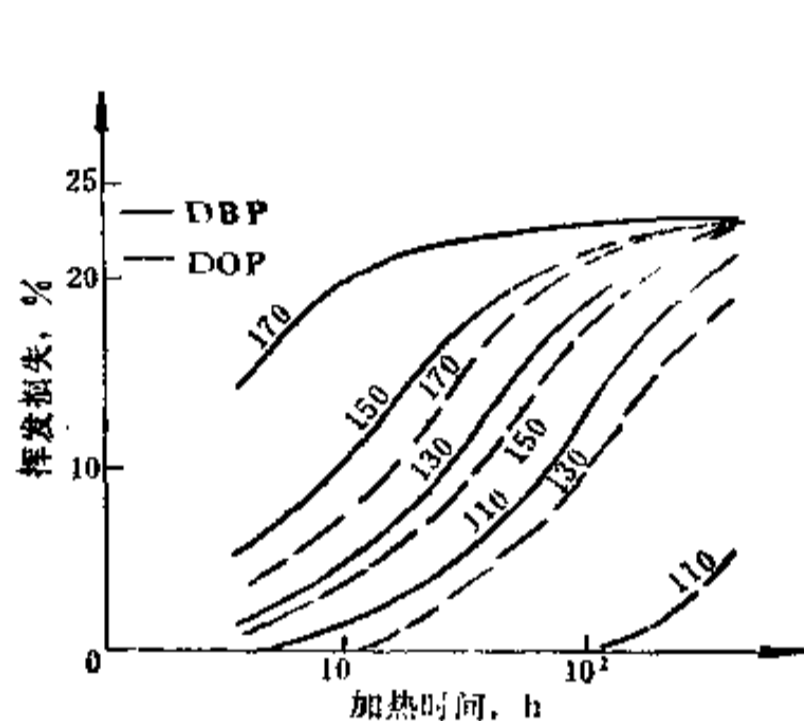


图12-22 不同温度下的加热时间与增塑剂挥发性的关系

配方: CHC 100, 炭黑40, 增塑剂40试片厚2mm, 加热温度如图示, °C

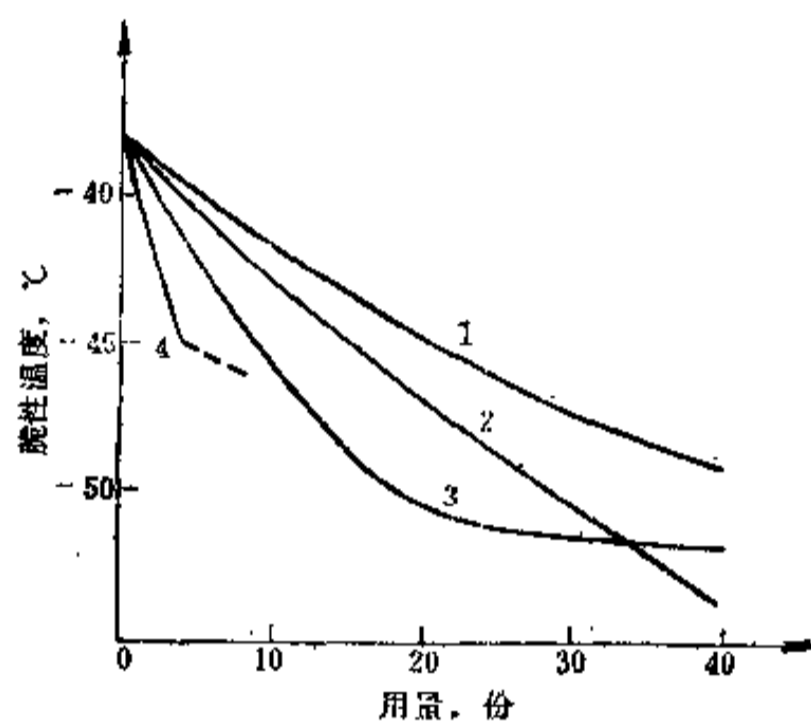


图12-23 增塑剂用量和耐寒性 (CHC) 的关系

1—DOP; 2—TP-95; 3—フア-ニルOD; 4—DOS

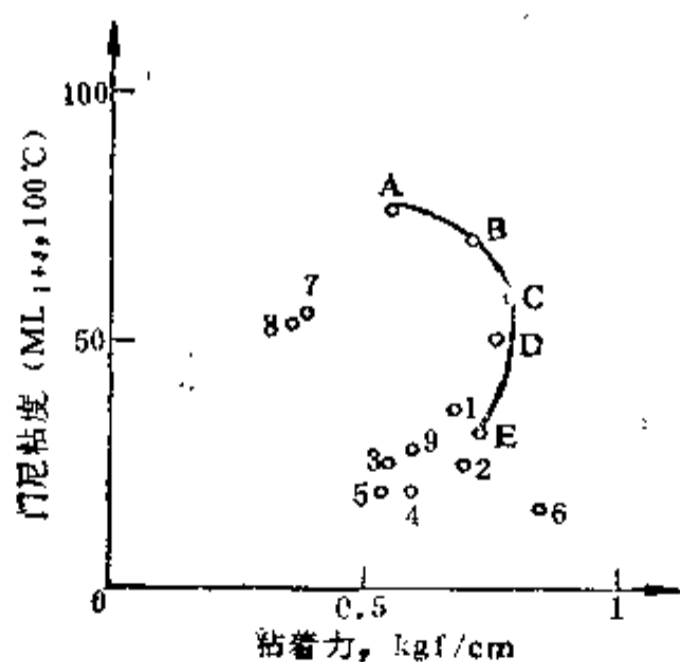


图12-24 胶料门尼粘度、增粘剂和粘着力  
A~E, 塑炼均聚胶 (Hydria 100) 100, 硬脂酸锡2, 快压出炉黑 (FEF) 40 1~9; 表12-34胶料

在增进氯醚橡胶的粘着性方面，使用增塑剂是最有效的，其中以液体丁腈橡胶 (Hycar 1312) 的效果最好。使用增粘剂的效果不大，增粘剂中，古马隆树脂 (BM) 的增粘效果较好 (见表12-34及图12-24)。

增塑剂用量在不喷出的范围内，其种类对物理机械性能基本没有影响，但当使用耐寒性增塑剂时，弹性有若干提高。应注意，增塑剂的耐热性若不好，则有损于胶料的耐热性，故在耐热性配方中应选用耐热性较好的增塑剂。在各种增塑剂中，酯类增塑剂的耐热性较好，醚类、磷酸酯类和卤化烃类等增塑剂次之。

表12-34 增粘剂和物理机械性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
均聚氯醚橡胶	100	100	100	100	100	100	70	70	70
丁腈橡胶 (Hycar 1042)	—	—	—	—	—	—	20	20	—
硬脂酸锡	2	2	2	2	2	2	2	2	2
四氧化三铅	5	5	5	5	5	5	5	5	5
促进剂 NA-22	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂 NBC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
快压出炉黑 (FEF)	45	45	45	45	45	45	40	40	40
增塑剂 DOP	20	20	20	20	20	—	—	—	—
液体丁腈橡胶 (Hycar 1312)	—	—	—	—	—	20	—	—	20
古马隆树脂	—	5	—	—	—	—	—	—	—
酚醛树脂 (タマノール 520)	—	—	5	—	—	—	—	—	—
松 香	—	—	—	5	—	—	—	—	—
对叔丁酚乙炔树脂 (コレシンKL)	—	—	—	—	5	—	—	—	—
塑炼天然橡胶	—	—	—	—	—	—	10	10	—
氯化橡胶	—	—	—	—	—	—	—	—	30

硫化胶物理机械性能 (155°C × 30min)									
拉伸强度, MPa	12.7	8.7	10.4	11.1	9.1	12.9	16.3	15.1	3.9
伸长率, %	470	690	640	600	430	620	460	510	270
300%定伸应力, MPa	10.3	4.9	5.7	7.3	7.5	7.7	13.0	11.0	—
硬度 (JIS)	66	59	59	60	59	58	66	68	82

### 第三节 加 工

#### 一、塑 炼

氯醚橡胶和天然橡胶具有同样的塑炼行为, 经低温塑炼后分子量明显降低, 含填充剂的胶料经低温薄通分子量也明显降低。

当要大幅度降低分子量时, 可使用塑解剂进行塑炼。一般硫醇类塑解剂的效果较差, 而过氧化物的塑化效果最好, 但必须在接近过氧化物分解的温度下进行塑炼。图12-25给出了过氧化二异丙苯、双(4-叔丁基环己基)-过氧化二碳酸酯的塑化效果。

#### 二、混 炼

##### (一) 开炼机混炼

氯醚橡胶在开炼机上混炼时容易粘辊, 且不易包辊, 因此填充剂混入时间较长, 但填充剂一旦混入后则粘辊和不包辊现象显著改进。

混炼操作是先将生胶薄通, 待包辊后少量加入润滑剂, 再加防老剂, 然后分数次加入填充剂, 每次的加入量以保证胶片不断为宜, 进而加增塑剂, 最后加硫化剂。

若单独加氧化镁, 易造成粘辊, 使操作困难, 故最好先和填充剂混合, 或和增塑剂混合成膏状物后加入。单独加增塑剂的操作方法, 往往使得混入时间过长, 不仅不经济, 还易使

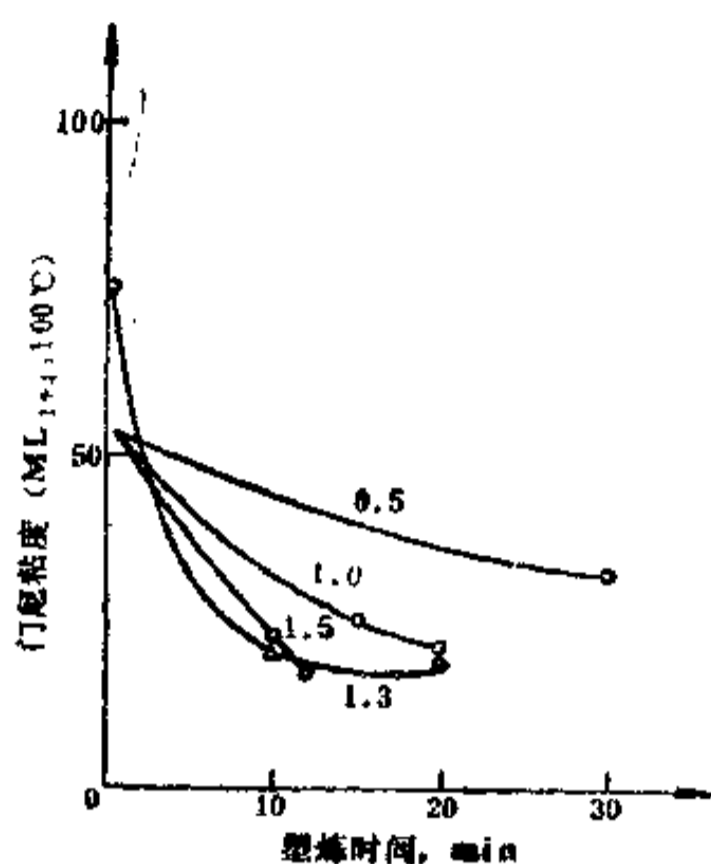


图12-25 过氧化物的塑化效果

○——过氧化二异丙苯, 130°C; △——双(4-叔丁基-环己基)过氧化二碳酸酯, 90°C;  
图中的数字是100份聚合物(CHR)中增加的过氧化物重量份数

### (二)密炼机混炼

密炼机混炼比开炼机容易, 操作和天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶相似(参见本分册第一、二章), 但要注意润滑剂不宜在最初加入, 否则胶易碎难捏合成团, 可将其用量的一半或1/3在温炼时加入, 剩下的留在压片机上加硫化剂时再加入。另外, 氯醚橡胶的硫化剂容易引起焦烧, 因此应绝对避免在密炼机加硫化剂。

## 三、压 出

氯醚橡胶的压出性能较好, 和其它橡胶相比, 其压出速度快、压出膨胀小, 压出物表面光滑、边棱清晰良好, 气泡较少, 通过和结晶性均聚型胶或树脂并用, 可进一步防止混入气泡。

压出工艺条件一般为: 螺杆不用考虑加热或冷却, 机身温度为CHC40~50°C, CHR30~40°C; 机头温度为80~90°C; 口型温度为100~110°C。

均聚氯醚橡胶的口型温度应略高于共聚型, 与结晶性均聚型胶的并用胶, 其口型温度应再提高10~20°C。

喂料口不加热也能顺利压出, 为防止焦烧, 宜采取冷喂料。压出物放置1天以上再硫化, 可减少气泡, 而且硫化塌角现象也少。

均聚氯醚橡胶的硫化体系容易焦烧, 压出时应避免出现死角, 以免导致焦烧。另外压出返回胶的焦烧性也应引起注意, 采用促采剂NA-22/ $Pb_3O_4$ 体系的胶料回胶利用性较好(见表12-35)。

胶料过炼, 为此可先将增塑剂拌入填充剂中, 或和填充剂同时加入, 但这样易造成填充剂分散不良。氯醚橡胶加入增塑剂后, 胶料显著变软, 必须给予足够的注意。

氯醚橡胶有包低温高速辊的倾向。混炼均聚型胶时, 前辊温度以40~60°C为宜, 后辊可适当高些。当前辊温度超过80°C时, 胶料显著变软, 有发粘的现象。混炼共聚型胶时, 辊温应适当提高, 前辊以60~80°C为宜, 后辊可略高些。

为防止粘辊, 可使用润滑剂。常用的有硬脂酸锡、硬脂酸、高级脂肪醇、山梨糖醇酐硬脂酸酯、高级脂肪胺等。其中硬脂酸、硬脂酸锡的润滑效果非常好, 用量为1~2份。其它润滑剂要达到同样的效果, 需要使用比它们多2~3倍的量。当使用1~2份硬脂酸, 效果仍不充分时, 可再并用1~2份山梨糖醇酐硬脂酸酯或双酰胺。当混炼结晶性均聚型胶或和树脂并用时, 润滑剂用量可大大减少。

表12-35 氯醚橡胶的压出次数对焦烧性的影响

门尼焦烧 (ML121°C)	初 次	第 10 次	第 20 次	第 61 次
最低粘度 $V_{\min}$	84	78	67	90
焦烧时间 $t_g$ , min	7	5.5	4.5	2.5
硫化时间 $t_{A_{90}}$ , min	11	9	7	4.5

注：配方为共聚氯醚胶 (Hydrin 200) 100, 硬脂酸锌1.0,  $Pb_2O_3$  5.0, 防老剂NBC 1.0, 炭黑 (Phiblack) 65.0, 增塑剂DOP15.0, 润滑剂ZO-9 1.0, 促进剂NA-22 1.25。

#### 四、压 延

氯醚橡胶的压延也比较方便, 前已述及, 氯醚橡胶易包低温辊。当用四辊压延机时, 均聚型氯醚橡胶的压延温度为: 侧辊75~80°C; 上辊50~60°C; 中辊45~55°C; 下辊50~60°C。共聚型氯醚橡胶各辊的压延温度, 都要提高10~15°C。当发生粘辊时, 用包有硬脂酸的布擦辊筒, 即可解决。

#### 五、硫 化

##### (一) 硫化条件

氯醚橡胶平板硫化温度一般为150~160°C, 如用三甲基硫脲硫化, 硫化温度可提高到170°C。为降低压缩永久变形, 还要在烘箱中进行二次硫化, 条件为150°C×6h, 也可用热空气、过热蒸汽或盐浴连续硫化。氯醚橡胶制作的涂料, 也可在室温下进行硫化, 例如双组分型涂料, 使用前临时配合, 在室温下几天后即可完成硫化。

氯醚橡胶压出制品, 如采用硫化罐直接蒸汽硫化, 在下列硫化条件下可获得良好效果。

(1) 硫化体系采用促进剂NA-22, 用量为0.75~1.25份时, 在155°C (蒸汽压力为0.65 MPa) 下硫化50~70分钟。

(2) 硫化体系采用氯基甲酸六亚甲基二胺, 用量为0.5~1.0份时, 在155°C (蒸汽压力为0.65 MPa) 下硫化30~50分钟。

##### (二) 防止模型腐蚀的措施

氯醚橡胶因含有氯, 对金属有腐蚀性, 其模型经长期使用后, 往往产生斑点状腐蚀, 经镀铬处理也无济于事。但采取下列措施可减轻腐蚀。

(1) Pb、Zn、Ca的氧化物或它们的脂肪酸盐对防止模型腐蚀有效, 用量愈多, 效果愈好。

(2) 含促进剂NA-22的硫脲类用量愈少, 腐蚀性愈小。

(3) 多元胺比硫脲类、二硫代氨基甲酸盐类的腐蚀性小, 且不受用量的影响; 另外, 氯醚铅/多元醇/氧化镁体系、硫化剂F/MgO/CaCO<sub>3</sub>体系的腐蚀性更小。

(4) 白色填充剂比炭黑的防腐蚀效果好, 尤其是水合二氧化硅类填充剂的效果更好。

(5) 烷基萘磺酸的重金属盐、聚醚增塑剂及少量矿物油的混合物 (如ナスールBSN), 使用15份左右, 可减小腐蚀性, 但用量低时无效。

(6) 环氧化物、金属氧化物 (如MgO等) 对氯醚橡胶单用的胶料也有减小腐蚀性的效果。

## 六、粘 合

氯醚橡胶因不含双键而具有优异的耐候性；因几乎无色而易于着色；因极性大而和很多树脂具有良好的亲合性，并且具有优异的耐气透性等，使之适于制作纤维和纸张的浸渗材料和胶粘剂。

各种溶剂对氯醚橡胶的效果如下。

(1) 优异溶剂：四氢呋喃、氯仿、环己醇、硝基苯、二氯乙烷、二甲基（替）甲酰胺等。

(2) 良溶剂：苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丙酮、丁酮、甲基异丁基甲酮等。

(3) 不良溶剂：甲醇、乙醇、丁醇、四氯化碳、二硫化碳、己烷、环己烷、石油醚等。

氯醚橡胶作溶液时，最好先进行塑炼以降低分子量，这样也使溶液粘度得以降低。塑炼及溶液浓度与粘度的关系如表12-36。

溶液粘度受溶剂的影响，愈是良溶剂则粘度愈高（见表12-37）。当要求低粘度时，必须进行充分塑炼，并混用低沸点不良溶剂。采用后者可降低涂刷时的粘度，稍经干燥之后，即变成高粘度。

表12-36 塑炼及溶液浓度与粘度的关系

塑炼时间, min	浓度, g(橡胶)/ 100ml	溶液粘度, Pa·s
5(ML <sub>1,4</sub> , 100°C = 46)	10	0.057
	20	0.72
	30	5.0
15(ML <sub>1,4</sub> , 100°C = 35)	10	0.036
	20	0.36
	30	1.78

表12-37 不同溶剂与粘度的关系

溶 剂	溶液粘度, Pa·s
丁 酮	1.07
乙酸乙酯	1.56
苯	1.34
甲 苯	1.23
四氢呋喃	3.95

氯醚橡胶与纤维金属的粘合力见表12-38和表12-39。

表12-38 氯醚与聚酯纤维的粘合力

共聚氯醚橡胶 (Hydrin 200) - 促进剂NA-22硫化	1.05kN/m
含不饱和基氯醚橡胶 (Hydrin 400) - 促进剂NA-22硫化	3.85kN/m
含不饱和基氯醚橡胶 (Hydrin 400) - 过氧化物硫化	4.03kN/m
含不饱和基氯醚橡胶 (Hydrin 400) - 硫黄硫化	6.13kN/m

表12-39 Hydrin400与金属的粘着性

配 方 编 号	1	2	3
氯醚橡胶 Hydrin 400	100.0	100.0	100.0
硬脂酸锌	—	3.5	—
硬脂酸	0.8	—	1.0
添加剂 (レーホス)	2.0	—	4.0
防老剂 NBC	0.9	0.9	0.8
防老剂 NMC	0.5	0.5	0.5
炭黑 (N326)	20.0	20.0	20.0
炭黑 (N550)	30.0	40.0	30.0
增塑剂 DOP	10.0	10.0	10.0
润滑剂 ZO-9	0.3	—	0.3
润滑剂 SR-350	2.5	—	—
过氧化二异丙苯 (Dicup40c)	3.5	—	—
硫 黄	—	1.5	—
促进剂 MBT	—	1.0	—
促进剂 TMTM	—	1.25	—
迟延剂 PD	—	—	1.1
交联剂二硫化吗啡琳	—	—	0.3
促进剂 NA-22	—	—	0.9
合 计	170.5	178.65	168.9
门尼焦烧 (ML121°C)			
最低粘度 $V_m$	52	61	61
焦烧时间 $t_b, \text{min}$	13	19	8.5

孟山都硫变仪, 182°C (10cpm, 1°arc, 小转子)

最小扭矩 ML, N·m	0.93	0.91	10.1
最大扭矩 MH, N·m	3.22	2.92	3.30
焦烧时间, min	0.8	1.4	1.3
正硫化时间, min	2.8	2.6	7.2
硫化速度, N·m/min	1.24	1.58	0.71
硫化胶物理机械性能 (硫化160°C × min)	20	20	30
100%定伸应力, MPa	2.06	3.03	2.20
300%定伸应力, MPa	7.57	9.85	7.85
拉伸强度, MPa	10.33	14.38	13.78
伸长率, %	430	670	600
硬度 (邵尔 A)	50	60	54

金属粘着试验 (ASTMD429 B法, 剥离试验, 试验机为 Istron, 拉伸速度为50.8mm/min) 的粘合力, kN/m

黄 铜	11.4	22.6	18.9
钢	10.9	21.2	19.8
铝	12.1	21.5	21.7

## 第四节 并 用

### 一、与橡胶的并用

#### (一) 共聚型氯醚橡胶与均聚型氯醚橡胶并用

均聚型氯醚橡胶比共聚型氯醚橡胶的耐热、耐臭氧、耐燃性好,但弹性和耐寒性不如共聚型氯醚橡胶。两者相容性较好,并用后可取长补短。并用胶随均聚型氯醚橡胶用量的增加有如下的趋势(见表12-40):

- (1) 拉伸强度和定伸应力稍有增加;
- (2) 耐热老化性提高;
- (3) 耐寒性和弹性直线下降;
- (4) 耐油性和压缩永久变形基本不变化。

表12-40 均聚型和共聚型氯醚橡胶并用比和性能的关系

配 方 编 号	1	2	3
均聚型氯醚橡胶	75	50	25
共聚型氯醚橡胶	25	50	75
硬脂酸锌	1	1	1
快压出炉黑 (FEF)	50	50	50
四氧化三铅	5	5	5
防老剂 NBC	2	2	2
促进剂 NA-22	1.5	1.5	1.5

硫化条件: 155°C × 45min

老化149°C × 7d前后物理机械性能	前	后	前	后	前	后
200%定伸应力, MPa	14.8	—	15.3	—	16.9	—
拉伸强度, MPa	16.2	7.7	15.7	10.8	16.4	13.4
伸长率, %	290	190	235	170	235	160
硬度 (邵尔 A)	80	69	81	73	81	78

#### (二) 与丁腈橡胶并用

氯醚橡胶常与丁腈橡胶并用,以改进丁腈橡胶的静、动态抗臭氧性能,且不影响其耐油性和物理机械性能,同时两者的共硫化性也较好,详见本分册第七章。

#### (三) 与丙烯酸酯橡胶并用

氯醚橡胶和丙烯酸酯橡胶的相容性较好,可根据并用目的决定其并用比例。前者的耐热性比后者差,少量掺用后者可改进耐热性;反之则可改进后者的耐寒性、耐水性、弹性和拉伸强度。同时因两种橡胶的硫化体系相同,不会引起物理机械性能降低,故极易发挥出并用的效果。两种胶的并用配方见表12-41和表12-42。

#### (四) 与氯丁橡胶并用

氯醚橡胶和氯丁橡胶具有相同的硫化体系,故并用比较容易。在氯醚橡胶中掺用氯丁橡胶,可提高耐磨性和弹性;反之在氯丁橡胶中掺用氯醚橡胶,则使耐油性、耐热性和耐臭氧性均得到改进。仅以耐臭氧性为例,氯丁橡胶在百分之一的高浓度臭氧中经10~20小时臭氧发

表12-41 均聚型氯醚橡胶与丙烯酸酯橡胶并用配方及性能

均聚型氯醚橡胶, 重量份	100	75	50	25	0
丙烯酸酯橡胶, 重量份	0	25	50	75	100
硫化胶物理机械性能 (155°C × 30 min)					
拉伸强度, MPa	15.5	15.4	14.9	13.3	9.7
伸长率, %	360	350	340	380	54
硬度 (JIS)	75~72	72~59	72~69	72~66	65~57
压缩永久变形 (100°C × 70h), %	52.8	62.1	64.8	69.8	75
回弹率 (Lupke), %	16.5	16.0	14.0	12.0	10
撕裂强度, kN/m	54.0	47.0	40.0	36.0	37.0
耐水性 (90°C × 70h 体积变化率), %	6.6	10.6	18.1	28.1	42.1

注: 配方为聚合物见表, 硬脂酸 1, 快压出炉黑 (FEF) 50, 防老剂 NBC 2, 四氧化三铅 5, 促进剂 NA-22 1.5。

表12-41 共聚型氯醚橡胶与丙烯酸酯橡胶的并用配方及性能

配 方 编 号	1	2	3
丙烯酸酯橡胶 (Hycar 4041)	100	70	50
共聚型氯醚橡胶 (Hydrin 205)	0	30	50
硬 脂 酸	2.0	1.0	1.0
快压出炉黑 (FEF)	65	65	65
硫 黄	0.3	—	—
硬脂酸钾	3.0	—	—
氨基甲酸六亚甲基二胺 (Diak No.1)	—	1.0	1.0
门尼焦烧 (ML121°C)			
最低粘度 $V_{\infty}$	62	95	110
焦烧时间 $t_b$ , min	3.25	2.5	3.75
硫化时间 $t_{A_{90}}$ , min	5.00	5.25	5.75
硫化胶物理机械性能 (170°C × $\begin{cases} 4 \\ 8 \end{cases}$ min)			
拉伸强度, MPa	$\begin{cases} 11.8 \\ 12.5 \end{cases}$	$\begin{cases} 13.7 \\ 14.1 \end{cases}$	$\begin{cases} 13.0 \\ 13.7 \end{cases}$
伸长率, %	$\begin{cases} 260 \\ 240 \end{cases}$	$\begin{cases} 260 \\ 230 \end{cases}$	$\begin{cases} 270 \\ 260 \end{cases}$
100%定伸应力, MPa	$\begin{cases} 5.5 \\ 5.9 \end{cases}$	$\begin{cases} 5.5 \\ 6.1 \end{cases}$	$\begin{cases} 5.2 \\ 5.9 \end{cases}$
硬 度 (JIS)	$\begin{cases} 73 \\ 75 \end{cases}$	$\begin{cases} 71 \\ 70 \end{cases}$	$\begin{cases} 74 \\ 74 \end{cases}$
(硫化170°C × 40min, 热处理175°C × 8h)			
拉伸强度, MPa	14.4	10.1	7.3
伸长率, %	130	170	170
100%定伸应力, MPa	8.1	6.3	4.9
硬 度 (JIS)	78	75	76
压缩永久变形, %			
150°C × 70h	30	47	62
175°C × 70h	46	83	87
低温特性			
脆性温度, °C	-12	-22	-23
Geman 冻结点, °C	-13	-25	-33

配 方 编 号	1	2	3
175°C × 168h 老化			
拉伸强度变化率, %	-10	-37	-52
伸长率变化率, %	-8	+1	0
100%定伸应力变化率, %	-6	-26	-46
硬度变化 (JIS)	+5	+7	+3
180°弯曲试验	合 格	合 格	合 格
250°C × 70h 老化			
拉伸强度变化率, %	-42	-55	-57
伸长率变化率, %	-29	-59	-65
100%定伸应力变化率, %	-18	—	—
硬度变化 (JIS)	+6	+17	+11
180°弯曲试验	合 格	合 格	合 格
耐油性 ASTM 3 号油浸渍 150°C × 168h			
拉伸强度变化率, %	-10	-19	-42
伸长率变化率, %	0	+18	+18
100%定伸应力变化率, %	-24	-36	+59
硬度变化 (JIS)	-11	+5	-17
体积变化率, %	+11	+14	+13
180°弯曲试验	合 格	合 格	合 格
腐蚀试验 CGM 法	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>

生龟裂, 而并用50%均聚型氯醚橡胶后, 发生龟裂的时间被延长至180小时以上。

当氯丁橡胶的并用量为10%、30%、50%时, 配方中硬脂酸锌、防老剂NBC和促进剂NA-22的用量分别为1.0份、2.0份和1.5份。

#### (五) 与其它橡胶并用

在氯醚橡胶中若掺用少量顺丁橡胶, 可显著降低均聚氯醚橡胶的脆性温度 (从-20°C降至-37°C), 改善耐寒性, 且提高拉伸强度, 顺丁橡胶的并用量以20%为宜。

氯醚橡胶和丁基橡胶并用时, 其耐透气性能随并用比例成直线变化。

在氯醚橡胶中, 若并用50%左右的氯化聚乙烯橡胶, 对均聚型氯醚橡胶的耐磨性有一定改进, 但因其物理性能降低较大, 故无太大的实用价值。

据报道, 氯醚橡胶还可与天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶等橡胶并用。

## 二、与树脂并用

当两种聚合物的溶解度参数 (SP值) 之差小于某一定数值时, 则两者完全相容, 而且其混物的软化温度通常比两者的平均值稍低; 当SP值之差大于某一定数值时, 则两者变得不相容, 而且随差值的增大, 共混物分散粒度也增大。分散粒度还与聚合物粘度及共混比有关, 并随粘度增大而增大。分散粒度对共混物性能影响较大, 各种橡胶与树脂的并用体系, 当橡胶的分散粒子直径达1 $\mu$ m左右时, 其冲击强度最大。SP值对不同性能的影响见图12-26。氯醚橡胶的SP值和脆性温度见表12-43。

氯醚橡胶与脂肪烃以外的树脂亲和性大, 并用比较方便。氯醚橡胶与聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈苯乙烯树脂共混物的软化温度分别见图12-27和图12-28。

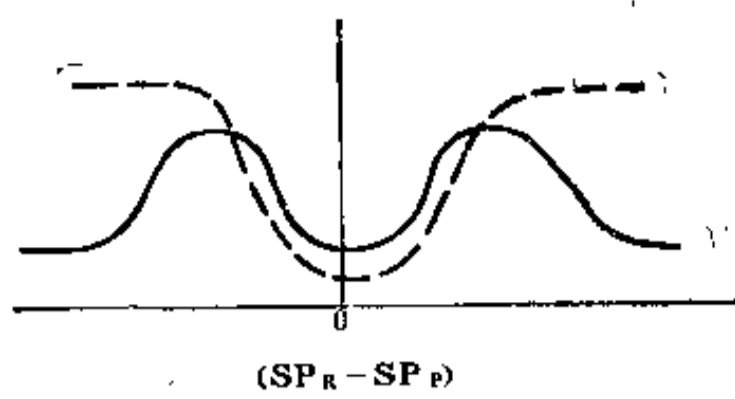


图12-26  $(SP_R - SP_P)$  和冲击强度等物性的关系

——冲击强度；-----热变形温度；  
 $SP_R$ ——橡胶的SP值； $SP_P$ ——树脂的SP值

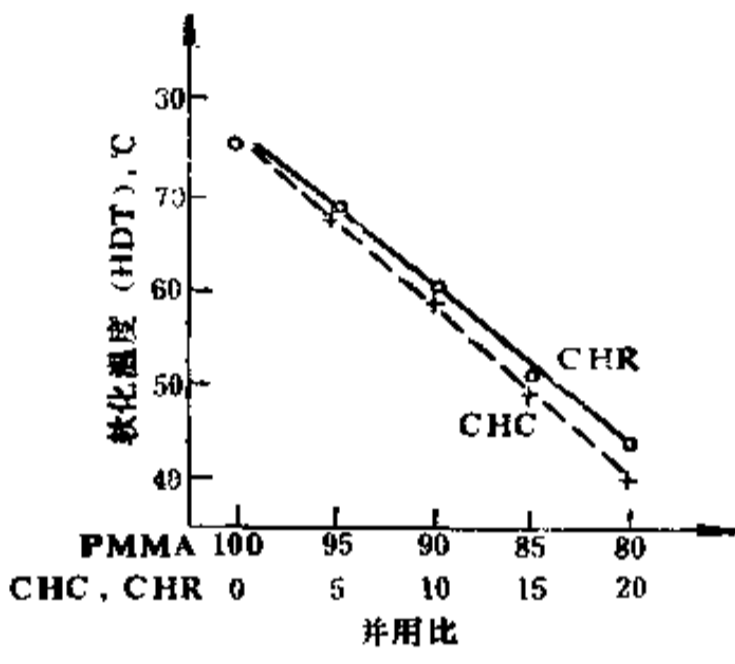


图12-27 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和氯醚橡胶(CHC、CHR)并用比与软化温度的关系

表12-43 氯醚橡胶的物理性能

橡胶	脆性温度, °C	折射率, $n_D^{20}$	SP值 <sup>①</sup>
CHR	-20	1.511	9.35
CHC	-40	1.494	9.05

① 按Small法的计算值。

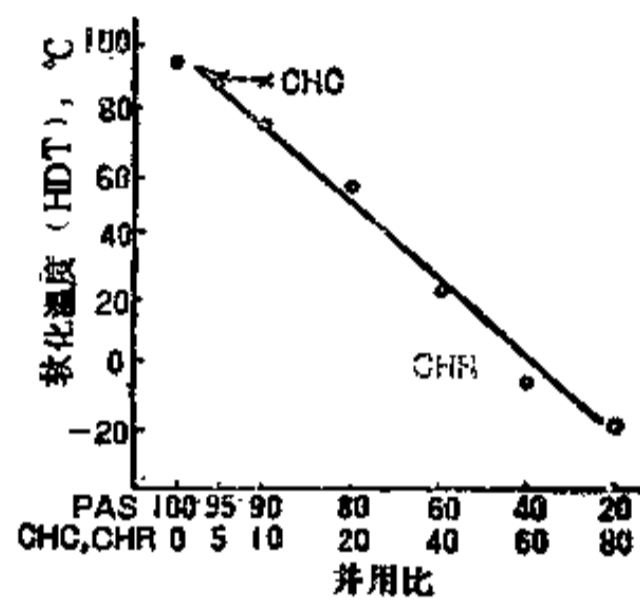


图12-28 聚丙烯腈-苯乙烯(PAS)和氯醚橡胶(CHC、CHR)并用比与软化温度的关系

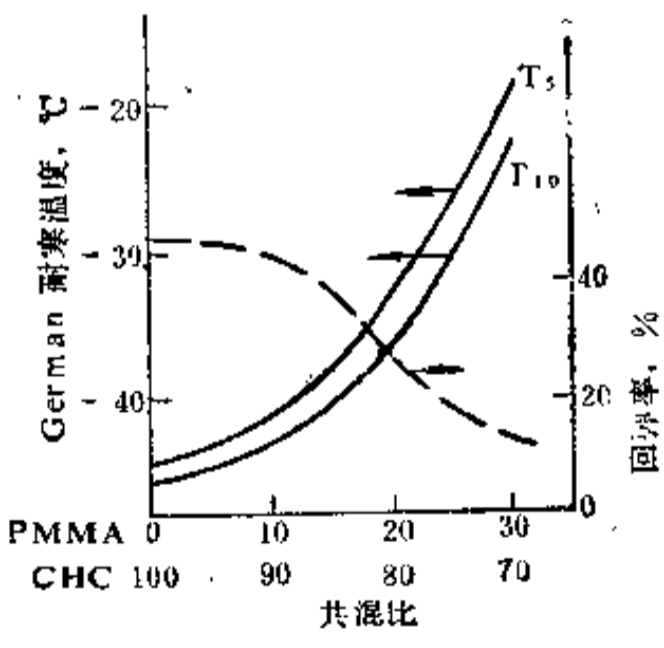


图12-29 PMMA与CHC并用比与胶料强伸性能的关系

拉伸速度500mm/min, 图中数字表示CHC/PMMA并用比, 对CHC+PMMA=100配合FEF炭黑40份

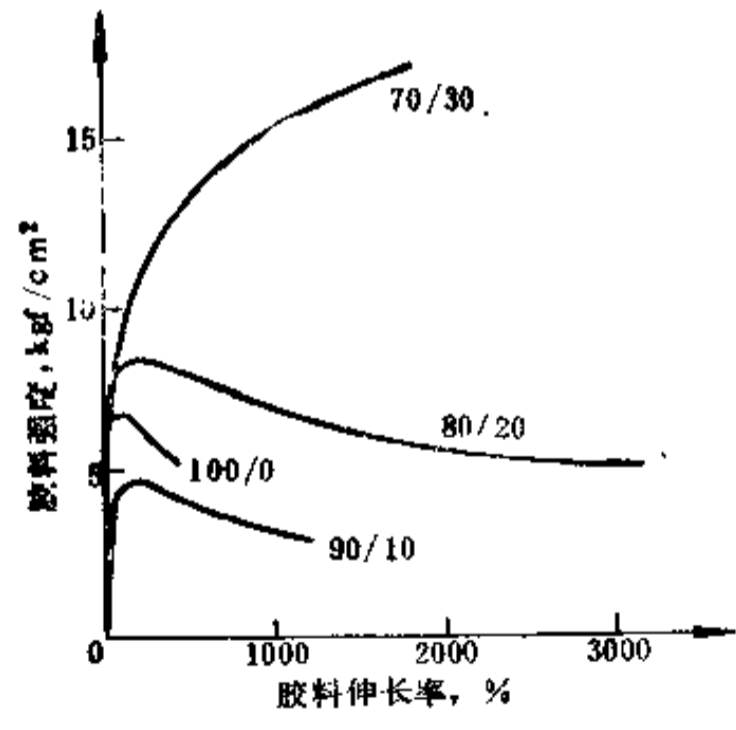


图12-30 PMMA与CHC并用比对胶料耐寒性与弹性的影响

配方: CHC/PMMA 100, 快压出炉黑 (FEF) 40;  $Pb_3O_4$  5.0, 促进剂NA-22 1.5, 防老剂1.5  
硫化: 155°C × 30min

由图12-27和图12-28可见, 氯醚橡胶 (CHC、CHR) 与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 完全相容, 在PMMA中少量掺用CHC, 可提高冲击强度。聚丙烯腈-苯乙烯 (PAS) 树脂仅与均聚氯醚橡胶完全相容, 掺用CHC不能提高冲击强度。

共聚氯醚橡胶 (CHC) 掺用于聚氯乙烯 (PVC) 中, 可改进后者的流动性, 并提高冲击强度; 若同时掺用少量结晶性均聚氯醚橡胶 (CHR), 可使冲击强度显著提高。这些并用物料的耐候性和耐热变色性均好。

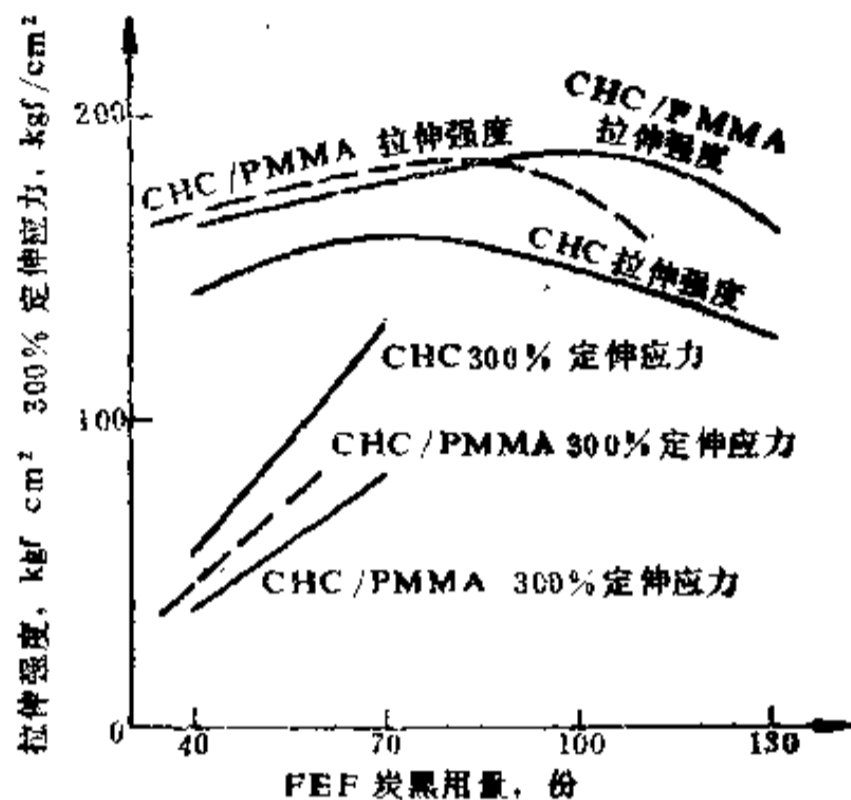


图12-31 PMMA与CHC并用胶中炭黑用量与物性的关系  
(在促进剂NA-22用量为1~3份时, 拉伸强度出现最大值) CHC/PMMA = 100/20  
——对100份CHC的炭黑用量  
----对100份 (CHC + PMMA) 的炭黑用量

完全相容体系的软化温度若在室温上下, 则共混胶料具有皮革的性质, 而且由于没有增塑剂那样的挥发性和迁移性, 因而可用作软质薄膜和合成皮革。另外, 共聚氯醚橡胶还有防止静电的作用, 这方面的应用还有待于开发。

若将完全相容体系树脂少量掺用于氯醚橡胶中, 也可改进橡胶的很多性能。例如少量掺用PAS或PMMA, 可提高硫化胶和未硫化胶的强度, 显著改进压出、压延性能, 而且出现最高强度时的填充剂用量也增多 (见图12-29和图12-30及表12-44)。树脂的用量若控制在10%以下, 耐寒性、弹性下降也不大 (见图12-31)。因此, 在制造压延、压出制品时, 常采取并用少量树脂的办法, 以改进其加工性。

表12-44 均聚氯醚橡胶 (CHR) 与聚丙烯腈-苯乙烯树脂 (PAS) 并用胶的性能

PAS 用量, 重量份	0	10	20	30
拉伸强度, MPa	14.4	14.9	16.0	17.1
伸长率, %	400	470	450	520
硬度 (HS)	65~61	70~63	71~61	76~61
撕裂强度, kN/m	41.0	43.0	38.0	38.0
回弹率 (Lupke), %	16.0	10.5	7.5	6.5
耐油性				
体积增加率, % (燃料油 C 中浸渍70h)	43	46	38	47
耐龟裂性, min				
燃料油中拉伸100% 16°C/40°C	1.35/0.1	3.8/0.32	3.68/0.28	7.35/0.78

注: 配方为CHR100, 硬脂酸锡 1.0, 快压出炉黑 (FEF) 40,  $Pb_2O_3$  7.8, 促进剂NA-22 1.5, 防老剂224 1.0。

硫化条件为160°C × 120min

## 第五节 应 用

氯醚橡胶作为一种特种橡胶，由于其综合性能较好，故用途较广。可用作汽车、飞机及各种机械的配件，如垫圈、密封圈、O形圈、隔膜等；也可用作耐油胶管、印刷胶辊、胶板、衬里、充气房屋及其它充气制品等。现将一些典型配方分述如下。

### 1. O形圈配方

表12-45所列的O形圈配方为提高耐热性而使用壬二酸（也可用癸二酸）和促进剂NA-22，并提高了四氧化三铅的用量。

表12-45 共聚氯醚橡胶（CHC）O形圈配方

单位：重量份

共聚氯醚橡胶(Hydrin 200)	100	硬脂酸钙	1
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8	防老剂MB	0.1
防老剂 NBC	1	高分子聚醚(TP-90-B)	10
快压出炉黑(philblack-A)	15	增塑剂(Good-rite GP-261)	5
高耐磨炉黑(philblack-O)	15	操作助剂(Rubars)	1.5
中粒子热裂法炭黑	40	尿素类衍生物(Urex)	0.2
水合二氧化硅(Silene-D)	20	促进剂NA-22	1.3
壬二酸	4		

### 2. 飞机配件配方

该配方（见表12-46）是美国飞机配件的标准配方，耐热性要求不高，故使用1份氨基甲酸六亚甲基二胺（Diak No.1），为提高耐寒性采取增塑剂DOS与DBP并用，这是因为增塑剂DOA、TP-90B等挥发性过大，而且增塑剂DOS单用时，对共聚氯醚橡胶（CHC）超过4份即喷出，故并用增塑剂DBP以增大增塑剂DOS的相容性。

表12-46 AMS3202E标准配方

配 方 编 号	3202E	3202E1
CHC	100	60
CHR	—	40
硬脂酸钙	2	1
丁腈橡胶(Hycar 1041)	—	7.5
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	5
氨基甲酸六亚甲基二胺(Diak No.1)	0.8	1
快压出炉黑	40	40
增塑剂DBP	5	7
增塑剂DOS	8	4
防老剂MB	1	0.5
防老剂NBC	0.5	1.5
防老剂D	1	—
壬二酸	—	8
硬脂酸钙	—	1
促进剂NA-22	—	1.5

配 方 编 号	3202E	3202E1
物理性能试验(170°C×30min硫化)	AMS3202E配方结果	标准规定值
一般物理机械性能 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸长率, % 硬度(JIS)	13.5(138) 420 61	10.3以上(105以上) 250以上 60±5
老化试验(150°C×70h) 拉伸强度变化率, % 伸长率变化率, % 硬度变化(JIS)	-39.4 -48.4 +18	-60以下 -70以下 0~+20
耐油试验(ASTM3号油, 100°C×70h) 拉伸强度变化率, % 伸长率变化率, % 硬度变化(JIS) 体积变化率, %	+7.7 +11.9 +1 -2.5	-50以下 -40以下 -15~+10 -10~+50
压缩永久变形(100°C×70h), % 脆性温度, °C	32.7 -45	50以下 -40以下

注: AMS (Aeronautical Materials Specification) 为美国空军飞机器材标准。

### 3. 耐油胶管配方

该配方(见表12-47)为改进在油溶胀下的耐龟裂性,防止压出时混入气泡,采用氯乙烯与乙酸乙烯共聚树脂,也可用PAS树脂、PMMA树脂代替,但当要求耐燃时,仍以采用氯乙烯与乙酸乙烯共聚树脂效果较好。聚氯乙烯因与氯醚橡胶相容性较差,以不使用为宜。

表12-47 耐油胶管配方

单位: 重量份

CHC	100	增塑剂DOP	15
硬脂酸锡	2	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7
氯乙烯-乙酸乙烯共聚树脂 (ゼオン400×1503)	15	促进剂NA-22	1
ISAF炭黑	55	防老剂 224	1.0
		防老剂 MB	0.3

### 4. 耐油覆盖胶配方

该配方(见表12-48)具有耐油和耐臭氧性,相当于丁腈橡胶的耐油性和动态抗臭氧性。

因促进剂NA-22和二硫化四甲基秋兰姆都易于喷出,故用部分难喷出的二丁基硫脲及二硫化四丁基秋兰姆。若少量掺用PMMA树脂或PAS树脂(仅对CHR掺用),效果更好。

### 5. 耐燃配方

氯醚橡胶耐燃性良好,一般配用氧化锑或卤化物后(单用或并用),即可制得耐燃性胶料。在耐燃配方里,采用氯乙烯与乙酸乙烯共聚树脂效果较好,不同耐燃剂对共聚氯醚橡胶的效果见表12-49。

表12-48 耐油覆盖胶配方(耐臭氧配方)

单位: 重量份

丁腈橡胶(Nipol DN 101)	60	促进剂NA-22	2.5
共聚氯醚橡胶(Hydric 200)	40	促进剂TET	2.0
硬脂酸	1	促进剂DM	1.0
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	二丁基硫脲(BOUR)	2.5
快压出炉黑(FEF)	40	防老剂MB	1.0
细粒子热裂法炭黑	40	防老剂 224	1.0
增塑剂DOP	15		

表12-49 耐燃剂对共聚氯醚橡胶的效果

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7
均聚氯醚橡胶(Hydric 100)	—	100	—	—	—	—	—
共聚氯醚橡胶(Hydric 200)	100	—	100	100	100	100	100
硬脂酸锌	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	5	5	5	5	—	—
添加剂L-ホス	—	—	—	—	—	5	5
白炭黑(Hi-Sil 233)	—	—	—	40	40	—	—
氢氧化铝(RH-730)	100	100	200	30	30	40	50
炭黑(N550)	—	—	—	5	5	50	50
软质陶土(paragon Clay)	—	—	—	30	30	—	—
氧化铈	—	—	—	—	6	6	8
硅烷(Silane A-189)	—	—	—	0.5	0.5	—	—
防老剂ZMB	—	—	—	0.5	0.5	—	—
防老剂MB	—	—	—	—	—	0.5	0.5
稳定剂(KP-140)	—	—	—	15	15	35	35
氯化石蜡70	—	—	—	—	3	3	4
润滑剂(ZO-9)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂NA-22	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化胶物理机械性能 (175°C × min)	40	40	40	30	30	30	30
拉伸强度, MPa	4.2	5.1	2.5	11.0	10.8	8.1	5.8
伸长率, %	610	1100	120	650	600	540	370
硬度(邵尔A)	63	60	83	73	72	53	57
耐燃性							
氧指数(氧%)	30.4	40.3	91.5	25.8	33.2	24.9	28
燃烧性(ASTM D-635)	难燃	难燃	难燃	燃烧	燃烧	燃烧	燃烧

## 6. 海绵配方

氯醚橡胶的海绵配方见表12-50。

## 7. 压延擦胶胶料

氯醚橡胶因有粘辊的倾向,一般可使用润滑剂,但对粘合性能影响较大。因此当对粘合性能有要求时,应尽量少用润滑剂,在CHR、CHC中掺用25份以上PMMA或PAS,可改进压

表12-50 氯醚橡胶海绵配方

配 方 编 号	1	2	3	4
均聚氯醚橡胶	100	100	100	100
半补强炭黑(SRF)	20	20	20	20
Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5	5	5	5
硬脂酸锡	2	2	2	2
增塑剂DOP	5	5	5	5
促进剂NA-22	1.5	—	1.5	—
氨基甲酸六亚甲基二胺(Diak No.1)	—	1.0	—	1.0
发泡剂(N,N'-二硝基五亚甲基四胺, セルマイクA)	5	6	—	—
发泡剂 k-5 <sup>①</sup>	3	3	—	—
发泡剂AMR <sup>②</sup>	—	—	6	6

①分解温度140~150℃。

②分解温度120℃。

注：硫化条件为150℃×30min或45min；二次硫化：155℃×12h，155℃×18h。

延性能：若掺用10~20份液体丁腈橡胶，配用10~20份古马隆树脂，或使用20~30份增塑剂，填充剂采用碳酸镁与碳酸钙并用，可制得具有良好粘着性的胶料。

## 8. 胶粘剂配方

氯醚橡胶与其它橡胶、纤维或金属的硫化粘合，可采取表12-51中的配方。

表12-51 胶粘剂配方

单位：重量份

胶粘剂母炼胶配方			
均聚氯醚橡胶(Hydrin 100)	100	湿法白炭黑(Cab-O-Sil M5)	5
防老剂RD(Age Rite Resin D)	1.0	增塑剂DOP	10
氧化镁(Maglite M)	2	松香甘油酯(Ester Gum 8L)	1.0
半补强炭黑(SRF)	40	加工助剂TE-70	0.5
胶浆配方			
母炼胶	25	三乙撑四胺	0.47
甲乙酮	75	促进剂NA-22	0.24
乳化剂Epon 828	2.4		

注：胶浆有效期为30天。硫化条件为135℃×10min。提高硫化温度可进一步缩短硫化时间。

## 9. 减震制品配方

共聚氯醚橡胶因动态性能良好，被试作汽车发动机座的减震垫，其试验配方见表12-52。

表12-52 减震制品配方

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
共聚氯醚橡胶(Hydrin 200)	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锌	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硬脂酸钙	—	2	—	2	—	2
添加剂L-ホス	5	—	5	—	5	—
稳定剂(Dytar)	7	—	7	—	7	—
氧化 锌	—	2	—	2	—	2
防老剂 NBC	0.5	—	0.5	—	0.5	—
炭黑(N326)	40	—	—	—	—	—
炭黑(N550)	—	—	35	—	35	—
炭黑(N770)	—	—	—	—	40	—
酸法白炭黑(Hi Sil 233)	—	16	—	20	—	50
合成硅酸盐系白炭黑(Zeolox 29)	—	20	—	40	—	50
树脂(Ambelex S-R)	5	5	—	—	—	—
增塑剂 DOP	30	25	—	10	—	10
硅烷B-8994(Silane A-189)	—	2.5	—	2.5	—	2.5
润滑剂(ZO-9)	0.5	—	1.0	—	1.0	—
促进剂 NA-22	1.25	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5
硫化条件: 175°C × 30min						
100%定伸应力, MPa	1.0	1.4	4.4	4.2	8.4	10.1
300%定伸应力, MPa	3.9	4.0	—	8.4	—	—
拉伸强度, MPa	12.2	7.5	12.6	10.4	13.0	15.0
伸长率, %	760	490	280	350	200	180
硬度(邵尔 A)	44	45	72	75	87	90
压缩永久变形(方法 A, 室温, 压缩25%), %	14	14	27	25	46	48
パシヨア弹性, %	43	51	36	35	32	32
Goodrich 屈挠仪, 175°C × 30min 硫化, 试验温度为100°C						
荷重, kg	2.5	2.5	7.9	7.9	7.9	7.9
永久变形, %	1.7	1.5	2.6	3.3	8.0	6.3
生热, °C	12	3.5	18	11	53	47
ダレーブス撕裂(C型割口), kN/m						
室 温	32	16	25	27	22	25
100°C	11	6	11	12	9	12
压缩永久变形(方法 B, 100°C × 70h), %	35	41	16	46	22	68

## 主要参考文献

- (1) (日) 纸屋南海夫等三人编著, “アクリルゴム/エポクロルヒドリンゴム” (初版), 258~271, 大成社, 1980。
- (2) (日) 高分子技術研究会编, “高性能エラストマーの開発” (初版), 258~271, 大成社, 1979。
- (3) (日) 日本ゴム協会编, “新ゴム技術入門” (改訂新版) 第二版, 66~67, 日本ゴム協会, 1977。
- (4) 日本橡胶协会编, 江伟、纪奎江译, 《特种合成橡胶》, 416~460页, 燃料化学工业出版社, 1974年。
- (5) (日) ラバーダイジェスト社编, “便覧ゴム・プラスチック配合薬品” (改訂版), 1~453, ラバーダイジェスト社, 1974年。

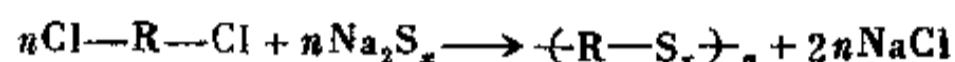
## 第十三章 聚硫橡胶

### 第一节 概 述

聚硫橡胶 (polysulfide rubber) 是一种特种合成橡胶, 1929年首先由美国 Thiokol 公司制造并应用。这类橡胶的分子链是饱和的, 在主链上含有硫原子 (构成—S—C—或—S—S—键), 致使这类橡胶制品具有良好的耐油性、耐溶剂性、耐老化性、低气透性以及良好的低温屈挠性和对其它材料的粘接性。

聚硫橡胶有固态橡胶、液态橡胶、胶乳三种类型。每类各有很多品种和牌号。三种类型中以液态橡胶产量最大, 约占总产量的80%以上。

在合成工艺上, 目前大部分产品都是用甲醛或二氯化合物和多硫化钠为基本原料经缩聚反应而制得的, 反应式如下:



工业上常用的二氯化物有二氯乙烷、二氯丙烷、二氯二乙醚、二氯乙基缩甲醛、二氯丁基缩甲醛和二氯丁基醚等, 有时还加入少量的三官能团物质, 如三氯丙烷, 以形成微交联和支链。

近年来, 此类聚合物在品种方面也有所发展, 不仅开发了若干弹性体, 而且已经发展成耐高温塑料和具有特殊性能的纤维和其它材料。但是, 由于目前单体工业化尚未完全成熟, 大规模的生产仍有待时日。

### 第二节 生 胶

#### 一、液态聚硫橡胶

液态聚硫橡胶 (liqued polysulfide ruhher) 大多是由高分子量缩聚产物水分散体经部分裂解制得的。液态聚硫橡胶的通式如下:

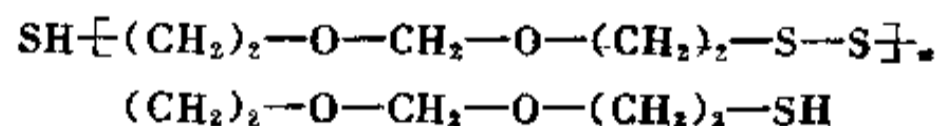


表13-1 几种液态聚硫橡胶的粘度和温度的关系

温度, °C	粘度, Pa·s(P)			温度, °C	粘度, Pa·s(P)		
	LP-31	LP-32 LP-2	LP-33 LP-3		LP-31	LP-32 LP-2	LP-33 LP-3
15.5	—	—	1.5(15)	60	16.0(160)	8.0(80)	0.1(1)
26.5	120.0(1200)	40.0(400)	0.8(8)	77.5	12.0(120)	6.1(61)	—
38	47.0(470)	21.0(210)	0.4(4)	82	9.0(90)	4.5(45)	—
49	28.0(280)	12.0(120)	0.2(2)				

所得产物的聚合度随裂解剂用量的不同而变化。聚合物的粘度随裂解程度增加而急剧下降，工业产品的粘度可从零点几帕·秒到几百帕·秒（常温）。但是，粘度会随温度而变化（表13-1）。产品可以用涂刷、浸渍、浇注、喷涂等多种方法施工。因为液态聚硫橡胶具有活泼的硫醇（—SH）端基，又能在加热、常温或低温条件下硫化，为此，它的用途日益广泛，产量增长很快，目前已成为最主要的聚硫橡胶产品。国内及国外生产的产品牌号及主要性能见表13-2～表13-5。

表13-2 国产液态聚硫橡胶的牌号和性能

牌 号	JLY-124 Y-11	JLY-122 Y-12	JLY-121 Y-13	Y-14	JLY-115 Y-15	JLY-155 Y-16	JLY-324 Y-31	JLY-215 Y-41
主 要 单 体	二氯乙基缩 甲醛	二氯乙基缩 甲醛	二氯乙基缩 甲 醛	二氯乙基缩 甲 醛	二氯乙基缩 甲 醛	二氯乙基缩 甲 醛	二氯乙基缩甲 醛二氯丁基缩 甲 醛	二氯乙基缩甲 醛β-羟代氯 丙基氯乙基醚
外 观	棕色或褐色半透明均匀粘稠或油状流体							
粘度, Pa·s (P)	40.0~90.0 (400~900)	—	—	—	—	—	—	—
分子量( $\bar{M}_n$ )	4000±500	2500±500	1000±200	500~800	5000±500	5000±500	4000±500	5000±500
总硫含量, %	37~40	37~40	37~40	37~40	37~40	37~40	28~30	37~40
pH值	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8
水分含量, %	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
机械杂质含量, %<	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
游离硫含量, %<	0.1	0.1	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1
三官能团物, %	2	2	2	2	1	0.5	2	1
相应美国牌号	LP-2	LP-5	LP-3	LP-8	LP-12	LP-32	—	—

表13-3 日本生产的液态聚硫橡胶的牌号和性能

牌 号	粘度(25°C), Pa·s(P)	相对密度	pH值	折 射 率	加热失重, %<
S-300	50.0~90.0(500~900)	1.27	6~8	1.57	1%
S-340	50.0~90.0(500~900)	1.27	6~8	1.57	1%
S-380	50.0~90.0(500~900)	1.27	6~8	1.57	1%
S-840	200.0~300.0(2000~3000)	1.27	6~8	1.57	1%

表13-4 苏联生产的液态聚硫橡胶的牌号和性能

牌 号	粘度(25°C), Pa·s(P)	平均分子量	相对密度	折 射 率	外 观	保存期, a ≥
HBT	7.5~11.0(75~110)	1500~2000	1.29	1.5735	暗褐色	2
HBI	15.0~30.0(150~300)	2500	1.29	1.5735	粘稠均	2
HBI	30.1~50.0(301~500)	4000	1.29	1.5735	匀液体	2

表13-5 美国生产的液态聚硫橡胶的牌号和性能

	LP-31	LP-2	LP-32	LP-3	LP-23	LP-8	LP-5	LP-12	LP-205	LP-370
物理状态	粘稠液体	略粘液体	略粘液体	流动液体	流动液体	流动性良好液体	流动液体	略粘液体	流动液体	流动液体
粘度, (Pa·s)(P)	80.0~140.0 (800~1400)	35.0~45.0 (350~450)	35.0~45.0 (350~450)	0.7~1.2 (7~12)	1.4~1.65 (14~16.5)	0.25~0.35 (2.5~3.5)	10.0 (100)	40.0 (400)	1.2~1.7 (12~17)	1.3~1.8 (13~18)
分子量 ( $\bar{M}_n$ )	7500	4000	4000	1000	1000	600	2500	4000	1200	1200
相对密度	1.31	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.29	1.13	1.12
pH值	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8
水分含量, %	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
折射率	1.57		1.5689		1.5689	1.557				
倾点, °C	7~10	7~10	7		-26	-15	-31.6			
着火点, °C	235	232	235	215	204	182				
燃点, °C	246	246	252	240	240	335				
三官能团含量, %	0.5	2	0.5	2	0.5	2	2	1	2	2

## 二、固态聚硫橡胶

当前仍在生产和较有使用价值的固态聚硫橡胶 (solid polysulfide rubber) 主要品种见表13-6和表13-7。

表13-6 国内固态聚硫橡胶的主要品种

牌 号	主要有机单体	交联剂, %	聚硫橡胶端基	硫指数 <sup>①</sup>	相对密度	分子量	含硫量, %
JLG-100 (G-3)	二氯乙基缩甲醛	0	—	4	—	未测	51
JLG-111 (G-7)	二氯乙基缩甲醛	1	-SH	2	1.27	8000~12000	37
JLG-150 (G-6)	二氯乙基缩甲醛	0.5	-SH	2	1.27	未测	37
JLG-250	二氯二乙醚	0	—	2~4	1.34	未测	47
JLG-300 (G-2)	甲 醚	0	—	4	—	未测	84
JLG-400	二氯乙烷	0	—	4	1.60	未测	34
JLG-500	二氯乙基缩甲醛二氯乙烷	0	-OH	2	1.38	未测	47

①指单元链节中硫原子的平均数。

表13-7 美国固态聚硫橡胶牌号

牌 号	主要有机单体	硫 指 数	相 对 密 度	含硫量, %
A <sup>①</sup>	二氯乙烷	4	1.60	84
B <sup>①</sup>	二氯二乙醚	4	1.51	64
FA	二氯乙烷 二氯乙基缩甲醛	2	1.34	47
ST	二氯乙基缩甲醛交联剂	2	1.27	37

①为较早使用的产品牌号。

## 三、聚硫橡胶胶乳

工业生产的聚硫橡胶胶乳的组成见表13-8。

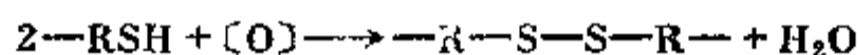
表13-8 工业生产的聚硫橡胶胶乳的组成和性能

牌 号	含 氯 单 体	摩 尔 比	颗 粒 度, $\mu\text{m}$	耐 溶 剂 性	耐 火 性
MX	二氯乙烷/二氯丙烷	75/25	2~6	优	极 好
WD-6	二氯乙烷/二氯丙烷	67/33	2~6	优	极 好
MF	二氯乙烷/二氯乙基缩甲醛	67/33	4~8	尚 好	良 好
WD-2	二氯乙基缩甲醛/三氯丙烷	99.5/0.5	8~15	良好	良 好

## 第三节 液态聚硫橡胶的配合、工艺、性能和应用

## 一、硫化体系

由于液态聚硫橡胶具有活泼的硫醇端基, 有机和无机的氧化物可适用于液态聚硫橡胶的硫化。硫化剂作为氧的给予体和硫醇基( $-\text{SH}$ )反应, 形成水和双硫键:



使液态多硫聚合物转变为弹性体的固化剂很多(见表13-9), 但不是对于所有聚硫橡胶都具有实用价值。有些对于较高分子量产品适用的硫化剂(如氧化铅)对较低分子量的却不能获得良好的效果。较高分子量产品常用的固化剂有二氧化铅、二氧化锰、过氧化锌、过氧化镉、氧化锌、二氧化碲、三氧化二锑、各种铬酸盐、重铬酸盐和过氧化异丙苯等, 较低分子量产品常用对醌二肟、二氧化锰、过氧化锌、二氧化碲以及各种重铬酸盐。

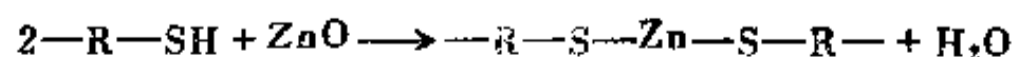
表13-9 液态聚硫橡胶的固化剂

无机氧化物		无机过氧化物		无机氧化剂		有机过氧化物	有机氧化剂	其 它 类
氧化锌	氧化铁	过氧化锌	过氧化铁	铬酸钠	氯酸钠	过氧化苯甲酰	硝基苯	苯 酚
氧化铅	三氧化二铁	过氧化镁	过氧化钾	铬酸钾	氯酸钾	过氧化二异丙苯	二硝基苯	糠 醛
氧化镉	氧化钴	过氧化钙	过氧化氢	重铬酸钠	氯酸铜	过氧化异丙苯	三硝基苯	二苯氧酸酯
氧化镉	氧化铜	过氧化钾		重铬酸钾	硼酸钠	叔丁基过氧化物	其它含硝基化合物	多苯氧酸酯
氧化铜	二氧化铅			重铬酸铵	硝酸铵	叔丁基过苯甲酸	对醌二肟	活性酚类
二氧化锰	二氧化碲					甲乙酮过氧化物	其它肟类	有机砷酸盐类
二氧化碲	三氧化二锑						三硝基甲苯	有机硼酸盐类
	五氧化二锑							有机硅酸盐类
二氧化碲	四氧化三铅							有机锡酸盐类
								酚醛树脂、环氧树脂

## (一) 固化剂

## 1. 金属氧化物和金属过氧化物

最常用的金属氧化物为氧化锌, 反应式如下:

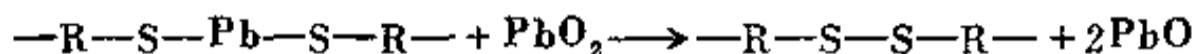
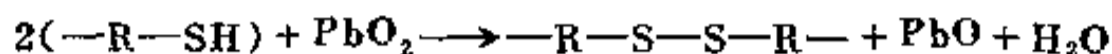


用量为5%左右, 常用多乙撑多胺、六亚甲基四胺等胺类或二甲亚砜作促进剂, 可在常温

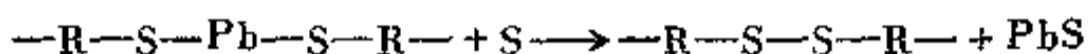
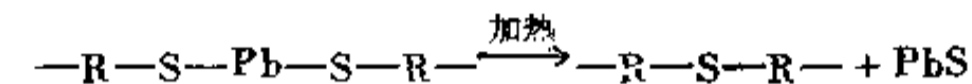
和加热条件下固化, 其它金属氧化物如氧化铅、氧化铜、氧化锰和氧化镉作硫化剂可同 TMTS 和胺并用。

因为反应产物是硫醇化合物, 它在较高温度下会引起重排, 其结果是使硫化胶老化后重量损失较大, 如在121℃下几星期后重量损失达30~50%之多, 通常用此类固化剂的制品只在较低温度下使用。

金属过氧化物固化剂是最常用的固化剂, 其中又以二氧化铅、二氧化锰、过氧化锌使用最广泛。与二氧化铅的反应式如下:



为了避免反应处于硫醇化合物阶段, 要采用过量的二氧化铅, 有时也用加热或加入硫黄的方法使硫醇铅转化:



二氧化铅固化速度较快, 且对温度、湿度及某些杂质较敏感, 水和温度的主要影响是: 水能大大缩短固化反应的诱导期, 因而使用达种固化剂时, 对液态橡胶的其它配合剂以及周围环境的湿度要有一定的要求。有时为了获得较长的施工时间, 还加入一定量的硬脂酸作延迟剂, 在实际使用时, 为了防止有毒的二氧化铅粉末飞扬, 常把二氧化铅和一定量的硬脂酸和有机增塑剂配制成膏状使用, 见表3-10。

二氧化锰的活性比二氧化铅要小, 为了达到良好的固化状态, 在配方中常常要加入促进剂(如二苯胍、硫等)。二苯胍的加入不仅可促进固化, 而且使体系的硫化速度对水分和周围环境湿度的敏感度降低, 二氧化锰固化的胶片其物理机械性能比二氧化铅的要高, 应力松弛时间要长。二氧化锰的活性对制品的性能有很大的影响, 二氧化锰的粒度对制品的物理机械性能也有较大的影响, 一般常用140目以下的细粒状, 用量以4~10%为宜, 促进剂用量约为0.05~1.5%, 二氧化锰固化剂也有一定缺点, 它对pH值敏感性较大, 低pH值使固化速度大大减慢, 这样就限制了酸性配合剂或增塑剂的使用。

用二氧化铅、二氧化锰作固化剂常使制品成黑色或棕色, 固而白色或浅色制品、薄膜制品和制成涂料时, 常用过氧化锌作固化剂, 用量为3~10%, 常温快速固化的配方及制品的性能举例如下:

液态聚硫橡胶 ( $M_n = 4000$ 或1000)	100	二氧化铅	10
二氧化钛	10	氯化联苯	13
碳酸钙	30	二硫代四甲基秋兰姆	3
硅酸填料	8	硫黄	1
硬脂酸	0.5		

所得制品的性能如表13-11。

过氧化钙、过氧化镉、三氧化二锑、过氧化锂、二氧化碲都是制备白色或浅色制品的有效固化剂, 使用过氧化镉作固化剂时, 用酸性物质作促进剂及用二氧化碲作固化剂的制品有较高的耐热性。

## 2. 无机氧化剂

在无机氧化剂中, 铬酸盐和重铬酸盐使用得较多, 如重铬酸钠与重铬酸钾不仅是较高分子量液态聚硫橡胶的良好固化剂, 而且对低分子量的橡胶亦有很好的效果。其价格比二氧化

表13-10 二氧化铅硫化膏

配 方	C-2	C-5	C-10
二氧化铅	55	50	50
邻苯二甲酸二丁酯	—	45	50
硬脂酸	7	5	—
甲 苯	38	—	—
每100份LP-2胶中硫化膏用量	14	15	15

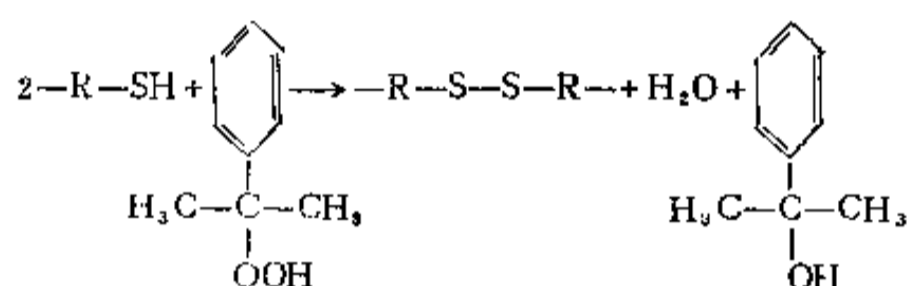
表13-11 用过氧化锌固化的胶片物理机械性能

性 能	指 标
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.14(42.2)
伸长率, %	1000
500%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.03(20.4)

锰、二氧化铅便宜, 它们在加工使用时, 可以粉末或溶液的形式 (包括水溶液或乙二醇、甘油溶液) 加到液态橡胶中, 用量为4~10%。水、乙二醇、胺等有加速固化的作用, 用量约为0.1~2%, 所得制品可在135℃下使用。此外, 高锰酸钾、焦磷酸钠和碳酸盐的并用体系亦可用作固化剂。

### 3. 有机氧化剂

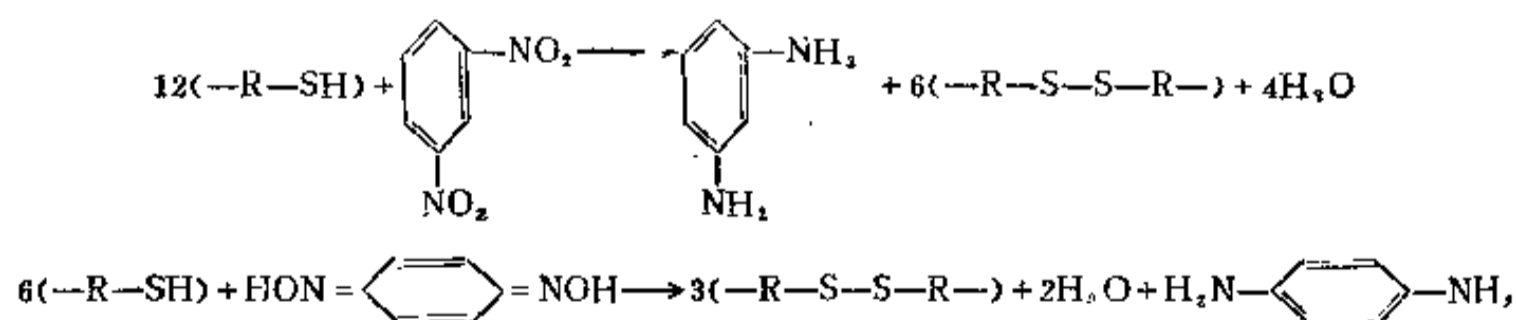
过氧化异丙苯与液态聚硫橡胶的反应如下式:



上反应需在弱碱性条件下进行, 常用氧化锌作碱性活化剂, 氧化锌的加入对制品的耐热性或涂层对金属的粘接性都有益处。有时也用胺来作活化剂或促进剂, 过氧化异丙苯的用量为6~8%, 氧化锌用量为10%左右。这种硫化剂加上硫化锌, 高岭土等白色填料以及着色剂, 可制成带色制品, 加入发泡剂后, 制得具有独特性能的泡沫橡胶制品。但制品的耐热性比较差, 使用温度低于70℃, 而且物理机械性能亦不如用无机固化剂固化的制品。现列举建筑材料的实用配方如下:

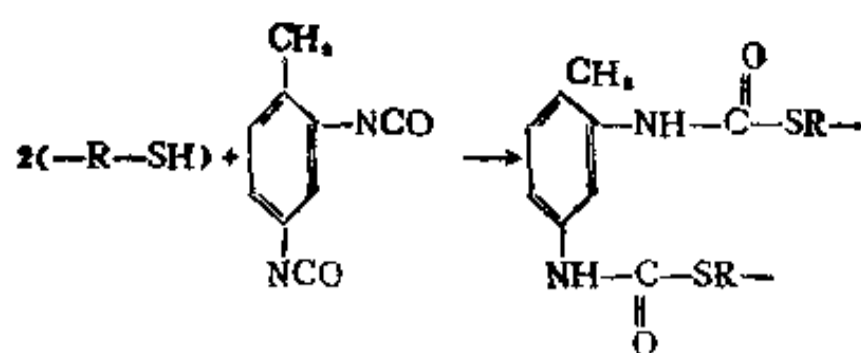
液态橡胶	100	氧化锌	10
二氧化钛	80	五硫化二锡	0.04
过氧化异丙苯	6~8	着色剂	适量

有机氧化剂中二硝基苯、三硝基苯和对醌二肟也有应用, 它们的反应式如下:

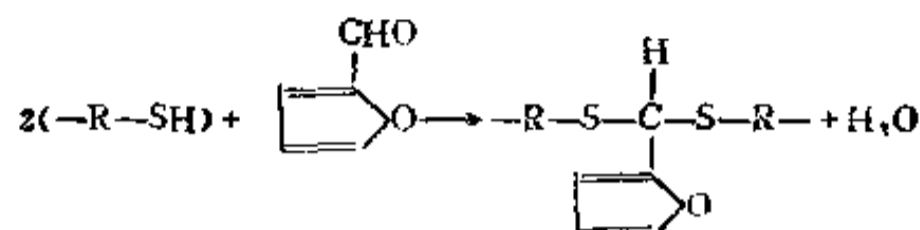


用对醌二肟固化的制品耐热性较差, 经100℃一周老化后, 强度损失30%以上, 经121℃老化后已无强度, 在反应后生成苯胺会使制品在制造过程中产生变色, 因此不宜用作白色或浅色制品。

二异氰酸酯是一种有效的固化剂, 在碱性介质中反应迅速, 因此可在某些特殊场合使用。用量为6~10%。反应式如下:



糠醛也能起固化作用，但反应要在酸性条件下进行。反应式如下：



不变色固化剂采用二氧化铅或二氧化锰作固化剂不能得到浅色制品，为此可选用三氧化二锡。工业三氧化二锡与增塑剂经24小时球磨成膏状后使用。在以三氧化二锡作固化剂的配方中，加入不同的颜料，能得到不同色彩的制品。其配方举例如表13-12。氧化二丁基锡(DBTO)也可用作浅色固化剂，在碱性介质中可加速固化，在酸性介质中则延迟固化。用DBTO制成的硫化膏固化的胶片性能如表13-13。

表13-12 彩色聚硫橡胶配方及性能

配方及性能	指标	配方及性能	指标
聚硫橡胶(LP-2)	100	物理机械性能	
钛白粉	35	拉伸强度, MPa	2.6
气相白炭黑	10	伸长率, %	550
硬脂酸钡	5	颜色	粉红
三氧化二锡	15		
颜料4050—CSL—1 (粉红色)	0.4		

表13-13 白色聚硫橡胶配方及性能

配方编号	A	B	C	配方编号	A	B	C
配方及性能				配方及性能			
聚硫橡胶(LP-32)	100	100	100	性能			
钛白粉	50	50	50	活性期, h	1	0.42	0.5
氧化二丁基锡(DBTO)①	5	10	20	表面失粘时间, h	6	2	0.75
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)①	2.5	5	10	固化时间, h	16	4.5	3
				硬度(邵尔24°C × 24h)	8	35	35

①DBTO和DBP混合制成硫化膏。

过氧化铈、过氧化钡能作为单组分聚硫橡胶密封胶的浅色固化剂。高锰酸钾是齿科模槽材料的有效固化剂，这些将在密封腻子中阐述。

#### 4. 环氧树脂

• 液态聚硫橡胶中的硫醇端基能和环氧树脂中的环氧基团起反应。由于具有弹性的聚硫橡

胶和环氧树脂相互作用,使耐冲击性大大提高,从而获得了不同程度的柔软性。使用分子量较低的液态橡胶如Lp-3、Lp-33和Lp-8是较适宜的。因为低分子量聚硫橡胶的粘度较低,容易和环氧树脂混合。环氧树脂和聚硫橡胶的反应在有机胺催化下进行。这种材料用于涂料、铸造等工业。

## (二)硫化促进剂和硫化阻滞剂

聚硫橡胶配合胶料的固化速度受固化体系的影响极大,而绝大多数固化剂都是通过它与聚合物硫醇端基反应来完成固化的。因此,凡能促进硫醇基氧化的物质都能加快固化速度,反之起阻滞作用。通常在胶料中加入硫化促进剂和硫化阻滞剂来调整固化速度是很重要的。

### 1. 硫化促进剂

大多数的胺化合物可作为聚硫橡胶的硫化促进剂,它们可以和固化剂过氧化二异丙苯(DCP)、二氧化铅、二氧化锰等并用。当用量很大时亦可作为固化剂。胺化合物如三乙胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、2,4,6-三(二甲基)氨基乙基苯酚、二甲基氨基甲基苯酚、吡啶和吡啶对聚硫环氧化合物起催化作用。0.1~0.5%的乙基二胺、多乙烯多胺、二苯胍、二乙醇胺等用作促进剂。多乙烯多胺虽是有有效的促进剂,但它有毒,应阻止使用。二乙醇胺对保持较长的失粘时间是有有效的促进剂。

### 2. 硫化阻滞剂

聚硫橡胶的固化对pH值是敏感的,在酸性介质中固化速度慢,在碱性介质中固化速度快,所以酸性物质如硬脂酸、硬脂酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸铝和丙酸酐以及苯甲酸酐和琥珀酸酐等可作为阻滞剂。也可采用强有机酸如缩水苹果酸、柠檬酸等。因为它们在胶料中起解聚作用故能延迟固化。硬脂酸钠呈碱性,可起活化作用。硬脂酸钙、硬脂酸锰不是有效的阻滞剂。硬脂酸不仅可作阻滞剂,而且还可作触变剂。

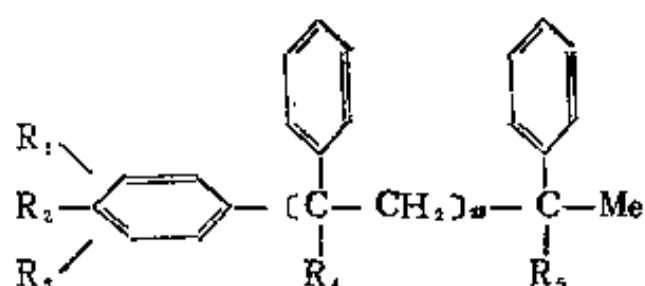
## 二、增 塑 剂

如果需要较柔软的胶料,可以对聚硫橡胶进行化学增塑,经常使用的有机增塑剂或稀释剂如邻苯二甲酸二酯类、氯化联苯、氯化石蜡以及一部分高芳香族焦油的馏分,选用的增塑剂和聚硫橡胶要具有良好的相容性是很重要的。使用邻苯二甲酸二丁酯作增塑剂的胶料物理机械性能见表13-14。

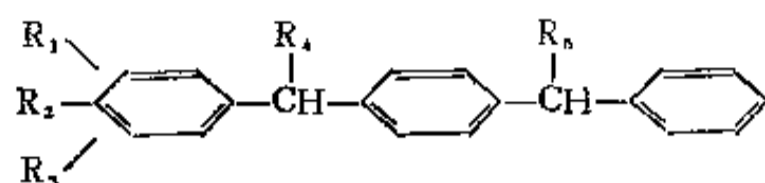
表13-14 邻苯二甲酸二丁酯对LP-2胶的增塑效果

配 方 编 号	1	2	3	4	5
配 方 及 性 能					
硬 脂 酸	1	1	1	1	1
硫 化 锌	—	40	50	35	20
邻苯二甲酸二丁酯	—	—	10	20	40
硫 黄	—	—	0.5	0.5	0.5
C-5硫化膏	15	15	15	15	15
性 能					
硬 度	30	40	35	30	25
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	0.69(7.0)	2.40(24.5)	1.72(17.5)	1.03(10.5)	0.69(7.0)
伸长率, %	250	450	450	300	450

最近使用的苯基烷烃的结构式如下:



其中  $R_1$ 、 $R_2$  为甲基； $R_3$  为烷基； $R_4$ 、 $R_5$  为H； $n = 1$ 。



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  为H或1~4个碳原子的烷基。 $R_4$ 、 $R_5$  为H或烷基。

增塑剂的应用可提高低温性能，用苯乙烯和乙基苯在硫酸存在下的反应产物作增塑剂，可增加粘合性、弹性和耐油性。

### 三、增 粘 剂

液态聚硫橡胶主要用作粘合材料和密封材料，要粘合各种底材如金属、玻璃、木材或水泥等。用基本配方固化的胶片对金属和非金属材料的粘合力较差。为了提高粘合力，并使粘合力在长期应用中能保持足够的强度，通常采用两种方法：一种是加入增粘树脂；另一种是在粘合面上涂底漆。

#### (一)涂底漆

在有些使用场合不适合添加增粘树脂，因此要采用涂底漆的方法。如 Polyclad 932（乙烯树脂），PR-1099（呋喃树脂）和 Ty-plys（氯化橡胶）等是石料、水泥等材料很好的底涂材料，N-15（氯丁橡胶）、PR-1422（聚硫树脂）是玻璃、钢和铝的良好底涂材料，K-50（50%环氧树脂、50%聚硫橡胶）、氯丁底漆-88 H（氯丁橡胶-叔丁酚甲醛树脂）和 Chemlok 220（Lord 公司的胶粘剂产品牌号）等使某些材料能得到最好的效果。近年来，使用含硅烷的底漆，使粘合性更加提高，特别对粘合玻璃、钢铁更为有效。表13-15和表13-16为用不同底涂的聚硫橡胶的粘合性能和二种密封胶对金属材料的粘合性。

表13-15 用底涂的聚硫橡胶密封剂的性能①

底 涂	铝		钢		玻 璃		水 泥	
	A <sup>②</sup>	B <sup>③</sup>	A	B	A	B	A	B
Polyclad932	—	—	2.63	差	2.28	差	1.75	1.75
PR-1099	2.63	差	2.10	差	2.80	差	2.10	1.93
PR-1422	2.63	1.75	2.63	2.28	3.15	2.80	差	差
TY-Plys	1.75	差	1.58	1.93	2.10	差	1.75	2.10
Chemlock220	2.45	2.10	1.58	2.80	3.85	3.68	差	差
N-15	2.45	—	2.80	—	3.33	—	差	—

①配方：LP-2 100，半补强炭黑30，硬脂酸1，C-5硫化膏15。

②室温固化7天后的剥离强度kN/m。

③室温固化7天后再在水中浸泡7天的剥离强度kN/m。

表13-18 Y-30M①、Y-30MЭC-5②密封胶对金属的粘合性

粘 合 性	Y-30M	Y-30MЭC-5
对 碳 钢, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.5~2.9 (25—30)	2.8~2.9(29—30)
对不锈钢, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.5~2.9 (25—30)	2.0~2.5(20—25)
对 铜, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.5~2.9 (25—30)	2.0~2.5(20—25)
对 黄 铜, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.0~2.7 (20—28)	2.0~2.5(20—25)
对 铝, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.2~2.7 (22—28)	1.5~2.0(15—20)

①Y-30M配方: LP-2100; 半补强炉黑30; 9号固化膏7.8, 促进剂D0.1~0.5。  
②Y-30MЭC-5配方: LP-2100; 半补强炉黑30; 9号固化膏7.8, *o*Д-6环氧树脂6.5; 促进剂D0.1~1.0。

(二)加入增粘树脂

在液态聚硫橡胶配方中加 3 ~ 15%的环氧树脂和酚醛树脂, 使它对金属和非金属材料的粘合力有很大提高。

1.酚醛树脂

因为酚醛树脂含有羟甲基, 能和聚硫橡胶中的硫醇基 (—SH) 反应, 产生较好的增粘效果, 所以被广泛采用 (表13-17)。但若在水下使用时, 酚醛树脂不是良好的增粘剂, 因此, 酚醛树脂和低分子聚乙酸乙烯酯以 5 : 1 混合作增粘剂, 对玻璃、水泥在水中有良好的粘合性。为了防止表面变色, 可选用烯丙基醚酚醛树脂, 如 Durez 10694和Methylen 75108。

表13-17 酚醛树脂的用量对LP-32橡胶性能的影响

配 方 编 号	1	2	3	4	5
配方及性能					
LP-32	100	100	100	100	100
半补强炉黑	30	30	30	30	30
K-18酚醛树脂	—	2.0	3.0	4.0	5.0
9号固化膏	8	8	8	8	8
促进剂 DPG	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4
固化条件	100℃×8h				
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	6.99(71.3)	5.95(60.7)	5.56(56.7)	5.52(56.3)	5.74(58.6)
伸长率, %	863	630	613	650	626
永久变形, %	12.7	8	6.4	8	7.6
硬度(邵尔A)	54	64	58	62	64
剥离强度, kN/m(kgf/cm)	6.0(6.1)	9.3 (9.5)	15(15)	9.89(10.1)	15.2(15.5)

2.环氧树脂

环氧树脂是聚硫橡胶密封胶的有效增粘剂, 环氧树脂不适合在二氧化铅的固化系统中使用, 通常用于二氧化锰、二氧化碲的固化系统中。低分子量的环氧树脂增粘效果差, 但过高分子量的环氧树脂和聚硫橡胶的相容性差, 也不宜使用, 环氧值在0.2~0.5 (当量/100g树

脂)之间的环氧树脂较适用。大约用3~5份树脂,对玻璃、水泥、金属有良好的粘结性。如Epi-Res 510、Epon 1001环氧化合物是经常使用的。环氧树脂的加入对聚硫橡胶性能的影响见表13-18。

表13-18 环氧树脂对LP-32橡胶性能的影响

配方编号	1	2	3	4	5	6
配方及性能						
LP-32	100	100	100	100	100	100
半补强炭黑	30	30	30	30	30	30
环氧6101	—	2.0	3.0	4.0	5.2	12.0
9号固化剂	8	8	8	8	8	8
促进剂 DPG	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	6.99 (71.3)	5.49 (56.0)	5.68 (58.0)	4.65 (47.4)	4.99 (50.9)	2.69 (27.4)
伸长率, %	863	863	909.7	913	863	904
永久变形, %	12.7	12.7	14.7	14.0	8	13.3
硬度(邵尔 A)	54	46	53	50	55	44
剥离强度kN/m (kgf/cm)	6.0(6.1)	7.4(7.5)	12.5(12.7)	10.5(10.7)	11.6(11.8)	7.1(7.2)

### 3. 聚酯和其它增粘剂

由1.319 mol的硫代二甘醇,0.736mol 壬二酸和0.736mol 硫代苹果酸反应得到的聚酯,将其加入聚硫橡胶后,对金属、玻璃和水泥表面有良好的粘合性。

硅烷偶联剂如缩水甘油丙基三甲氧基硅烷,双(γ-三甲氧基甲硅基丙基)二硫化合物以及双环戊二烯三甲氧基硅烷等可增加聚硫橡胶的粘合性。

### 脂、补强填充剂

聚硫橡胶的物理机械性能在加入补强剂后有一定的提高,炭黑是最常用的补强填充剂。

表13-19 补强填充剂对胶片物理机械性能的影响

橡胶牌号		LP-2			LP-32		
填料品种	份数	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	硬度 (邵尔 A)	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	硬度 (邵尔 A)
—	0	0.7(7)	250	30	0.858(8.75)	350	25
中粒子热裂法炭黑	30	3.4(35)	550	40	2.7(28)	800	40
中粒子热裂法炭黑	50	4.1(42)	600	46	3.94(40.2)	950	45
半补强炭黑	30	4.1(42)	500	50	3.4(35)	750	42
半补强炭黑	50	6.0(61)	470	60	5.66(57.8)	650	50
钛白粉	50	2.71(27.6)	360	50	2.1(21)	900	40
钛白粉	100	4.26(43.5)	540	60	3.4(35)	900	45
硫化锌	50	2.1(21)	300	45	1.90(19.4)	1100	55
硫化锌	100	3.9(40)	490	52	3.4(35)	1200	40
锌钡白	50	1.72(17.5)	250	45	1.54(15.7)	1100	35
超细白炭黑	20	3.45(35.2)	550	53	4.1(42)	1400	45
碳酸钙	50	0.7(7)	200	40	0.858(8.75)	500	40

各类炭黑品种中以中粒子热裂法炭黑和半补强炉黑最为常用。用超细二氧化硅（气相白炭黑）作补强填充剂，可使胶料有良好的触变性。高岭土、二氧化钛、锌钡白、超细石英粉和碳酸钙等可用于各种白色或带色制品。性能要求不高的制品，还可使用多量的煤焦油、沥青、水泥来作填充剂，这在实用上已得到了良好的效果，见表13-19。

## 五、加工工艺

### （一）混合工艺

混合液态聚硫橡胶的加工可在10 in三辊油漆研磨机上进行，按配方正确称量（按每车5 kg生胶计），稍加搅拌，于研磨机上混合，薄通数次，下辊待用。

硫化膏的制备：通常是用固化剂和增塑剂按比例正确称量后搅拌，浸润一昼夜于10 in三辊研磨机上混合，薄通数次，混合均匀后，下辊待用。

将预先制备好的胶料和硫化膏按比例混合均匀，经固化后，即可制得聚硫橡胶制品。

### （二）影响固化速度的因素

（1）配合剂的影响 凡能促进硫醇端基氧化的物质都能加快固化速度，反之起延迟作用。

（2）温度、湿度的影响 一般而言，增加湿度能促进固化，这主要表现在固化反应的初期，即从流动状到失去流动的阶段，加入氯化铜等盐或硝基茴香醚可减少胶料对湿度的敏感性。

湿度对固化速度的影响见表13-20和表13-21。

表13-20 温度对二氧化铅硫化膏施工期的影响①

温度, °C	38	26.5	15.5	4.5	-7	-18	-40
施工期	1h	4h	6h	24h	5d	20d	76个月

①配方：LP-32 100；硫化膏10；填料25；酚醛树脂5。

表13-21 温度对二氧化锰硫化剂硫化持续时间的影响

温度, °C	-15	-10	+5	+20	+50	+70
硫化持续时间						
Y-30M①	20d	17d	4d	1d	2~3h	2h
YT-31②	15d	7d	4d	1d	2~3h	2h

①Y-30M配方：LP-2 100；半补强炉黑30；9号硫化膏7.8；二苯胍0.1~0.5。

②YT-31配方：LP-2 100；白色填料（钛白粉、白炭黑、碳酸钙）30；9号硫化膏7.8；二苯胍0.1~0.5。

## 六、性能

### （一）交联程度对物理机械性能的影响

液态聚硫橡胶缩聚反应时，除加二氯化物单体外，还加入一定量的三氯化物作化学交联剂，这样可使液态橡胶有一定的支链或网状结构，不同的交联剂用量对胶料的物理机械性能有一定的影响（见表13-22）。

表13-22 不同交联剂用量对胶料物理机械性能的影响

交联剂, mol %	分子量 ( $\bar{M}_n$ )	拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	永久变形, %
0	5531	3.95(40.3)	860	4
0.5	4558	3.93(40.1)	575	6
2.0	3987	4.06(41.4)	441	4
2.5	4305	3.92(40.0)	350	6
3.0	3312	5.05(51.5)	673	4

注: 配方为液态聚硫橡胶100, 半补强炉黑30, 66-1硫化膏16。

固化条件 80°C × 5h 预硫化, 143°C × 1h 模压。

### 1. 溶胀

交联程度越高, 溶胀越小。交联程度从三氯丙烷含量0.5~2.0mol%, 在许多溶剂中的溶胀 ( $\Delta V$ ) 见表13-23。

表13-23 固化后液态聚硫橡胶的溶胀

溶 剂	类 型	LP-32 <sup>①</sup>	LP-31 <sup>②</sup>	LP-2 <sup>③</sup>	溶 剂	类 型	LP-32 <sup>①</sup>	LP-31 <sup>②</sup>	LP-2 <sup>③</sup>
甲 苯		138	100	95	甲 乙 酮		87	64	56
四氯化碳		78	55	55	丙 酮		50	35	19
乙酸乙酯		64	46	40	水		2	4	2
乙酸丁酯		48	38	30	乙 醇		2	-2	-2
甲基异丁基酮		36	21	24	SR-6		81	11	8

注: 表中数据为浸30天后的体积膨胀。

①配合: LP-32 100; 半补强炉黑30; 硬脂酸 1; 硫黄0.15; C-5硫化膏15。

②配合: LP-31 100; 半补强炉黑30; 硬脂酸 1; 硫黄0.15; C-5硫化膏 8。

③配合: LP-2 100; 半补强炉黑30; 硬脂酸 1; C-5硫化膏15。

### 2. 水蒸汽渗透

交联程度对硫化胶的水蒸汽渗透性和吸水性影响很小, 倒是有些添加剂如酚醛树脂 (Durez 10694) 将增加胶料的水蒸汽渗透性和吸水性, 见表13-24。

### (二) 耐热性

液态聚硫橡胶制品的耐热性与聚硫橡胶的结构、硫化剂、补强填充剂和其它配合剂以及所处的介质、环境都有关系。采用二氧化锰、二氧化碲硫化剂的胶料有较好的耐热性, 在130°C以下可长时间连续使用, 在150°C下可间断使用, 亦可在燃料油介质中(130~135°C)长期使用, 胶料老化后失重最小。如在老化过程中生成酸性物质, 高分子的缩聚链节受到破坏, 因而发生降解作用, 导致胶料变软。主链中的缩甲醛键在加热和微量酸性介质中首先受到破坏, 所以在配方中凡是在升高温度下能产生酸性的物质, 就会促进甲醛键的断裂, 从而表现出较低的耐热性。胶料中若使用有机过氧化物 (枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢等) 硫化剂, 在硫化升温时会转变为叔醇状态, 从而产生微酸性, 这就会引起键断裂。如LP-2液态聚硫橡胶在每分钟升高1°C的等速升温条件下, 到210~230°C时就迅速分解, 在165°C下连

表13-24 液态聚硫橡胶的水蒸汽渗透性和吸水性

牌 号	LP-2		LP-32		LP-31	
配方及性能						
半补强炭黑	30	30	—	—	30	30
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
酚醛树脂 (Durez0694)	—	5	5	5	5	5
二氧化钛	—	—	10	20	—	—
铝 粉	—	—	—	15	—	—
硫 黄	—	—	0.1	0.15	0.15	—
碳 酸 钙	—	—	15	—	—	—
C-5 硫化膏	15	15	15	15	15	8
水蒸汽渗透性	0.021	0.028	0.014	0.02	0.033	0.027
吸水性, % (在25°C下 水中浸3天后)	1.0	6.0	4.0	1.0	2.0	6.0

续加热几十小时后, 也会发现同样的分解现象。配方中若使用了足够的碱性填料如氧化钙、氧化锌等则有所抑制。表13-25记载了LP-32配合胶料在100°C、121°C和149°C下的老化试验结果。由表可见, LP-31的降解是比较慢的。可能是LP-31含有较少量的硫醇端基, 因而硫化后形成的硫醇盐也较少的缘故。用对苯二胍作硫化剂时, 副产物苯二胺在升高温度时也会使聚合物裂解。

主链结构的改变对于改进制品耐热性是卓有成效的, 如用二氯丁基醚为单体的聚合物, 在180°C连续加热也未发现有显著分解现象。聚十二亚甲基二硫化物的分解温度在250°C以

表13-25 各种硫化剂硫化的胶片的耐老化性能

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
配方及性能							
LP-31	100						
LP-32		100	100	100	100	100	100
二氧化钛			50				
对苯二胍			3				
硫 黄			0.5	0.1			
重铬酸钾				6			
二甲基甲酰胺				14			
半补强炭黑	30	30		40			
硬脂酸	1	1		1			
酚醛树脂				5			
乙 酸 钠					10		
二氧化碲					3		
C-5硫化膏	15	15					
二氧化锰						2	
二硝基苯						0.5	
超细二氧化硅							20
DMP-30							1.2
氧 化 锌							4
过氧化二异丙苯							6.5
顺丁烯二酸酐							0.5

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
配方及性能							
老化前的物理机械性能							
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.4 (35)	3.49 (35.6)	3.78 (38.6)	6.9 (70)	1.72 (17.5)	2.75 (28.1)	4.1 (42)
300%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	1.72(17.5)	1.78(18.2)	0.49(5.0)	3.78(38.6)	0.85(8.7)	1.37(14.0)	1.37(14.0)
伸长率, %	700	710	860	600	830	700	420
硬度(邵尔A)	53	52	43	60	38	45	42
100°C热老化1周后的物理机械性能							
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	5.08 (51.8)	4.87 (49.7)	2.75 (28.1)	0.75 (7.7)	2.75 (28.1)	3.57 (36.4)	3.09 (31.5)
300%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.06(21.0)	2.06(21.0)	0.69(7.0)	0.41(4.2)	0.49(5.0)	2.75(28.1)	1.71(17.5)
伸长率, %	710	700	950	550	950	475	500
硬度(邵尔A)	53	54	38	60	47	55	55
121°C热老化1周后的物理机械性能							
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.93 (50.3)	4.81 (49.1)	—	4.92 (50.2)	2.41 (24.6)	2.54 (25.9)	2.92 (29.8)
300%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	2.75(28.1)	2.88(29.4)	—	4.46(45.5)	1.03(10.5)	2.55(26.4)	2.61(26.6)
伸长率, %	550	500	—	350	950	425	350
硬度(邵尔A)	53	56	—	61	48	50	57
149°C热老化1周后的物理机械性能							
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	1.37 (14.0)	1.03 (10.5)	—	1.37 (14.0)	1.44 (14.7)	2.74 (28.0)	2.91 (29.7)
伸长率, %	40	20	—	40	170	70	120
硬度(邵尔A)	70	75	—	8	60	72	77

上, 两个硫原子间隔三个以上碳原子, 而且直接与硫原子相连的碳原子上不带支链, 这种结构对提高耐热性是很有利的。含磷、硅、苯环以及其它环的结构也能提高制品耐热性, 几种液态聚硫橡胶的耐老化性见表13-25和表13-26。

### (三)低温性

液态聚硫橡胶的固化胶具有良好的低温性能, 它能在-60°C以下使用。某些品种可在更低温度下使用。其低温性能主要取决于聚合物的主链结构。多硫链之间的碳链增长, 聚合物的玻璃化温度低(见表13-27), 相应的制品低温性能也可能较好。然而, 碳链增长也增加了链的规整性, 从而在较低的温度下, 聚合物就可能有结晶现象出现, 例如二丁基醚二硫聚合物的玻璃化温度为-76°C, 但它在室温下存放就会出现结晶现象, 使聚合物变成蜡状物。在主链中引入氧原子的聚合物有利于克服结晶趋向。JLY-124(LP-2)橡胶就没有发现结晶现象, 有时也用共聚的方法来降低链段的规整性, 以克服结晶现象。JLY-324橡胶就是用

表13-26 几种液态聚硫橡胶的耐热老化性能

配方编号 配方及性能	1	2	3	4	5
JLY-124	100		100		
JLY-115					100
JLY-155				100	
JLY-215		100			
半补强炭黑	30	30	30		30
软质喷雾炭黑				10.1	
9号固化膏	7.8		7.8		
9-1号固化膏		7.8			7.8
10号固化膏				7.8	
601环氧树脂			6.5		
644环氧树脂					
超细二氧化硅		5.2		2	5.2
D				10.4	
K-18酚醛树脂	0.4	0.3	0.4		0.3
硫化条件				2	
	100°C × 8h 或 25°C × 8d				

老化前硫化胶的物理机械性能

拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.20(42.9)	4.12(42.0)	3.57(36.4)	5.77(58.9)	5.54(56.5)
伸长率, %	340	800	304	754	679.7
永久变形, %	0	6	0.7	10	8
硬度(邵尔A)	—	47	56	—	58

130°C × 100h 热老化后的物理机械性能

拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	5.37(54.8)	2.59(26.5)	2.80(28.6)	—	3.33(34.0)
伸长率, %	384	184	266	—	306
永久变形, %	4	4	2	—	0
硬度(邵尔A)	—	64	60	—	56

150°C × 50h 热老化后的物理机械性能

拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	—	—	2.69(27.4)	—
伸长率, %	—	—	—	280	—
永久变形, %	—	—	—	2	—
硬度(邵尔A)	—	—	—	—	—

注: 配方中9号、9-1号、10号固化剂都是二氧化锰加适当的增塑剂组成。

30%二氯乙基缩甲醛和70%二氯丁基缩甲醛单体进行共聚来克服二氯丁基缩甲醛均聚物的结晶现象的。聚十二亚甲基二硫化物用1,2-丁二烯和1,3-丁二烯的混合体为原料, 利用结构上的异构体来达到防止结晶现象出现的目的, 其效果也是很好的。

#### (四)耐溶剂及化学试剂的稳定性

表13-27 几种聚硫橡胶的玻璃化温度

聚 合 物	结 构 式	玻璃化温度°C
聚乙炔基二硫化物	$\text{-(S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S)}_n$	-27
聚乙炔基四硫化物	$\text{-(S}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_2\text{)}_n$	-24
聚乙炔基醚四硫化物	$\text{-(S}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_2\text{)}_n$	-40
聚乙炔基醚二硫化物	$\text{-(S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S)}_n$	-53
聚乙炔基缩甲醛二硫化物	$\text{-(S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-S)}_n$	-59
聚戊亚甲基二硫化物	$\text{-(S-(CH}_2\text{)}_5\text{-S)}_n$	-72
聚己亚甲基二硫化物	$\text{-(S-(CH}_2\text{)}_6\text{-S)}_n$	-74
聚丁基缩甲醛二硫化物	$\text{-(S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S)}_n$	-76
聚丁基醚二硫化物	$\text{-(S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S)}_n$	-76
聚十二亚甲基二硫化物	$\text{-(S-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-S)}_n$	-82

液态聚硫橡胶具有良好的耐溶剂性和化学稳定性。耐溶剂性除了与配方有关外，主要还是和主链中硫含量有关。制品对碱、稀酸、某些盐、海水等具有较好的抗腐蚀作用。以耐碱性为例，胶片在320、450、720克/立升的氢氧化钠溶液中浸泡几个月至十几个月后，除伸长有些下降外，拉伸强度并没有多大变化，且仍有良好的弹性。Y-30和YT-31的液态橡胶制品的耐热性和化学稳定性见表13-28和表13-29。

表13-28 Y-30和YT-31聚硫橡胶密封胶在20°C×25h的耐溶剂性

介 质	体积膨胀, %		介 质	体积膨胀, %	
	Y-30	YT-31		Y-30	YT-31
芳烃和烷烃			卤化烃		
汽 油	-0.95	-0.26	氯化苯	147.69	167.49
苯	85.68	95.75	四氯化碳	66.79	54.30
70%汽油+30%苯	8.75	6.91	醇 类		
TC-1煤油	3.39	3.7	1,2-丁二醇	-0.28	-0.24
二 甲 苯	24.5	21.11	丁 醇	10	-0.32
松 节 油	11.85	6.42	丙 二 醇	-0.78	-0.80
苯 乙 烯	103.73	98.50	亚 麻 油	-0.17	-2.68
甲 苯	44.72	47.03	甲 醇	-0.57	-10.41
车用18号机油	-0.16	-0.33	环 己 醇	7.22	7.86
机 油	-2.74	-2.30	乙 二 醇	-0.20	0.42
变压器油	-2.60	-1.78	乙 醇	-0.76	-0.32
50%汽油+50%苯	17.72	15.49	硝基化合物		
酯类及醚类			硝 基 苯	228.69	231.05
乙 醚	3.67	3.40	硝基甲烷	31.60	24.99
乙酸戊酯	13.40	11.14	醛 类		
邻苯二甲酸二丁酯	17.09	16.04	糠 醛	113.83	109.87
磷酸三甲酚酯	34.79	26.84	酮 类		
芳香族胺			丙 酮	18.23	17.00
苯 胺	263.03	305.92	甲 乙 酮	28.76	29.07
喹 啉	243.96	245.17			

表13-29 Y-30和YT-31聚硫橡胶密封材料化学稳定性

介 质	浓度, % (重量)	温度, °C	稳 定 性		介 质	浓度, % (重量)	温度, °C	稳 定 性	
			Y-30	YT-31				Y-30	YT-31
硝 酸	10	20	-	-					
硼 酸	2	60	-	+					
甲 酚	10	20	-	-	硫酸氢钾	10	60	+	-
硫 酸	10	20	+	-	过二硫酸钾	5	20	+	+
硫 酸	20	20	±	-	过二硫酸钾	10	20	+	±
硫 酸	50	20	-	-	过二硫酸钾	10	60	+	
砒 酸	10	20	±	-	氯化钾	40	60	+	+
砒 酸	10	60	-	-	硫酸铜	10	20	+	+
砒 酸	30	20	-	-	硫酸铜	10	60	+	-
乙 酸	10	20	-	±	氢氧化钠	10	20	+	-
乙 酸	10	60	-	±	氢氧化钠	20	20	+	-
乙 醇	50	20	-	-	氢氧化钠	50	20	+	-
磷 酸	20	20	+	±	氯化钾	10	20	+	+
磷 酸	20	60	+	-	氯化钾	10	60	+	-
铬 酸	10	20	-	-	中性介质		20	+	+
碱, 盐类					自来水		60	+	±
氨 水	25	20	±	-	自来水		120	+	+
硫酸铜	30	20	+	±	蒸馏水		60	+	-
硫酸铅	30	60	+	-	蒸馏水		120	-	-
重铬酸钾	10	60	+	+	海水		20	+	-
硫酸氢钾	10	20	+	+	40%甲胺液	40	20	+	±

注: “+”表示稳定, “±”相对稳定, “-”不稳定。

### (五)电性能

液态聚硫橡胶在电气工业方面的用途是很广泛的, 填料对电性能的影响甚为显著, 尤其对介电常数, 测试结果见表13-30。

### (六)粘合性

液态聚硫橡胶中加入增粘树脂或涂底漆后, 对金属、玻璃、水泥等材料有良好的粘合性 (详见本章第二节粘合), 橡胶类胶粘剂对各种材料的粘合情况见表13-31。聚硫橡胶为基础制得的胶粘剂和其它橡胶类似, 经特殊配合后对某些材料有良好的粘合性。

### (七)其它性能

硫化后的液态聚硫橡胶具有良好的耐氧、耐臭氧老化性能, 在臭氧浓度为470ppm时, 经过2~5小时才有龟裂现象。

基本配方 (JLY-15 100, 半补强炭黑20, 硬脂酸0.5, 9号硫化膏10, 促进剂D0.6; 硫化条件为100°C × 4h) 硫化胶片在20°C × 24h 对海水的吸水性为0.25~1.1%, 磨耗性1500~2100cm<sup>3</sup>/(kW·h), 气透性 (膜厚1mm, 湿度100%) 20°C × 24h 后为0.00009~0.0026 g/cm<sup>2</sup>。

表13-30 填料对LP-32电性能的影响

填 料 名 称	用量, 份	体积电阻 $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{10}$	表面电阻 $\Omega \times 10^{11}$	介电常数 (1kHz)	散逸因数 (1kHz)
在25°C下测试					
二氧化钛	60	410	47	8.4	0.007
硫化锌	75	690	40	7.5	0.004
白 堇	40	440	44	7.5	0.005
二氧化硅	10	6800	71	7.2	0.005
立 德 粉	40	620	1600	7.0	0.004
中粒子热裂法炭黑	50	570	19	30	0.004
半补强炭黑	30	3.3	36	28	0.067
Kenzlox A <sup>①</sup>	15	1200	160	6.9	0.0011
在71°C下测试					
二氧化钛	60	5.6	8.3	9.7	0.057
硫化锌	75	6.9	29	6.8	0.042
白 堇	40	10	4.9	6.8	0.043
二氧化硅	10	340	11	6.3	0.011
立 德 粉	40	25	26	6.3	0.039
半补强炭黑	30	15	9.7	19	0.659
中粒子热裂法炭黑	50	1.8	7.9	21	0.594
在100°C下测试					
二氧化钛	60	0.78	1.7	9.4	0.24
硫化锌	75	1.6	28	6.5	0.15
白 堇	40	1.2	4.9	6.4	0.15
二氧化硅	10	3200	1.4	6.0	0.031
立 德 粉	40	5.9	11	5.9	0.099
中粒子热裂法炭黑	50	3.6	0.12	18	0.13
半补强炭黑	30	3.3	3.6	17	0.14

①Kenzlox A是烃类树脂加50份立德粉。

②基本配方: LP-32 100, 硬脂酸 1, C-5硫化膏15, 硫黄0.15。

表13-31 橡胶类胶粘剂对各种材料的粘合

粘 合 材 料	天然橡胶	丁苯橡胶	丁腈橡胶	氯丁橡胶	丁基橡胶	聚硫橡胶
铝, 铝合金	○	×	×	×	×	×
石 棉	○	×	×	×	×	×
皮 革	✓	×	✓	✓	×	×
木 材	×	×	×	×	×	×
水 泥	○	×	×	×	×	×
ABS树脂	○	×	×	×	○	○

注: ○——无粘合力;

×——特定胶粘剂特定材料;

✓——胶粘剂能完全粘合材料本身。

## 七、应 用

### (一)固体燃料火箭推进剂弹性体燃料胶粘剂

约在1950年开始就有用液态聚硫橡胶作为固体燃料火箭推进剂弹性体燃料胶粘剂。这种胶粘剂可以容纳高含量的无机氧化剂，所制成的推进剂发动机点火安全，在 $-45\sim 60^{\circ}\text{C}$ 较宽的温度范围内有屈挠性，并有较好的物理机械性能，能抵御空气中氧、臭氧、湿气、高低温变化所产生的影响。在加工工艺上较简单、安全，固化时收缩小，也具有一定的燃烧速度和推力，因而使用较广泛。近几年来，虽然飞速发展的其它烃类弹性体胶粘剂在比冲方面已经超过这种聚合物，但因它具有的其它一些优点，因而在实用中仍很广泛，特别是用作大型多级火箭发动机中第一级火箭的燃料胶粘剂。

用作推进剂胶粘剂的新品种液态多硫聚合物仍在发展，主链含硅的新品种不仅低温屈挠性好，而且可使燃速增加50%以上。硼烷等高能添加剂亦可使比冲有较大幅度的提高。

### (二)密封材料

以液态聚硫橡胶为基础的密封材料品种牌号很多，这类材料有良好的耐油性、低温屈挠性、粘合性、耐大气老化性以及有一定的耐热性，在航空工业上大量用作机翼整体油箱的内衬和座舱、空气导管、电气及仪表的密封；在造船工业上，用作甲板照明装置的密封；在建筑工业中用作有色的密封材料，它们不但起密封作用，而且也不损害建筑物的外观。随着高层建筑的迅速发展，中空玻璃是一种能满足高层建筑对玻璃窗要求的极为理想的材料，聚硫橡胶密封胶可作为中空玻璃的外层密封材料，在使用中已经得到了良好的效果，使用期限在20年以上。

在汽车工业中，利用其快速固化和耐大气老化的特点，可以代替橡胶垫圈用来密封汽车挡风玻璃。

在无线电、电子工业、仪器仪表工业中，常用浸渍、浇注、喷涂的方法，在各种不同外形和尺寸的零件上形成一层密封涂层，这种涂层对铜、银有色金属没有腐蚀性。

在机械制造工业中，可用作某些蒸汽涡轮机的真空冷凝器的密封，齿轮箱漏油密封等。

在石油工业中可用作大中小容器、槽、罐等的衬里和密封。

### (三)防腐蚀材料和涂层

用液态聚硫橡胶硫化胶作防腐蚀涂层不仅具有一般橡胶保护层所具有的高弹性、抵御剧烈温度波动等优点，还具有对溶剂、化学药品、海水、燃料油耐腐蚀的优点。在施工工艺上，因它是流动态，并能用溶剂稀释，从而可利用刮、涂、喷、刷、浇注、浸渍等方法施工，固化又可以在常温甚至零下温度进行，因而它在防腐、耐油涂层方面得到广泛应用。它是港口水利工程设备、水下设备和构件常用的防腐蚀涂层或填缝材料。一种环氧聚硫橡胶船壳漆是在 $-40^{\circ}\text{C}$ 条件下进行固化的，在海水中浸泡4年以上，涂层良好，以聚硫橡胶为主要组分之一的船用防污漆（涂层），不仅保护了船只不受海水浸蚀，而且也防止了海生物附生在船壳上，在实用上取得了较好的效果。聚硫橡胶涂层已广泛用于各种等级船艇的舵轴支架以及其它部件，以防止腐蚀、浸蚀和气蚀作用，效果良好，就是在速度非常高的艇上，这种涂层在很苛刻条件下使用18~20个月才有局部损坏，而且损坏部分很容易修补。在施工方面，除了上述方法外，近几年来采用火焰喷涂法，不仅提高了施工效率，而且也便于在任何尺寸和形状复杂的构件上加工。

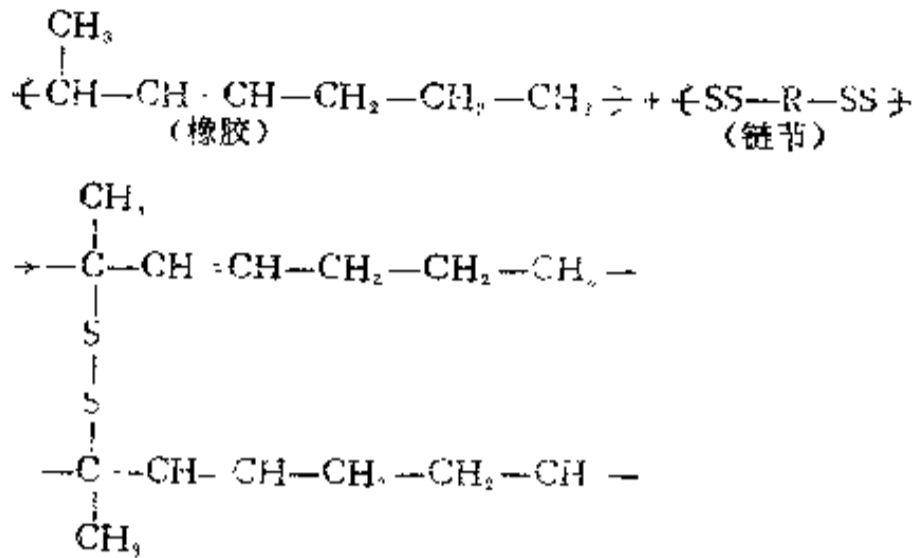
在石油工业上采用该涂层也日渐发展，例如作电镀槽的保护层，耐碱、耐水、耐硝酸铵



中，并加入适当固化剂，就可以大大提高沥青的软化点，这对沥青公路路面很有实用价值。此外它还用来作地下铁道的隔音、减震密封等材料。

### 八、多硫聚合物作硫化剂

含有多硫链节的液态聚合物（例如 $[-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2-SSSS-]_n$ 、 $[-CH_2CH_2OCH_2CH_2-SSSS-]_n$ ）可以用作天然橡胶和合成橡胶的硫化剂。这种硫化剂的作用机理如下式所示：



式中 R 为 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2-$ 。

采用这种固化剂可以避免用硫黄硫化的橡胶易出现的移柄或喷出现象。这种硫化剂与天然橡胶或合成橡胶很容易混合，硫化时及制品在贮存、使用中对铜都无腐蚀作用。用这类硫化剂的制品其拉伸强度、伸长率、耐热和耐老化性能都有所提高。国产的JL-1硫化剂已在电缆工业中大量使用，获得良好的结果。

表13-33是国产JL-1硫化剂与美国生产的同类型VA-7硫化剂以及硫黄硫化剂对国产1号烟片胶硫化胶性能的比较。

表13-33 国产JL-1硫化剂、美国VA-7硫化剂和硫黄硫化的胶片性能比较

配 方 及 性 能	硫 化 剂		
	JL-1	VA-7	硫 黄
1号烟片胶	100	100	100
硬脂酸	3.00	3.00	3.00
氧化锌	5.00	5.00	5.00
促进剂DM	1.75	1.75	1.75
松焦油	4.00	4.00	4.00
四川炉法炭黑	40.00	40.00	40.00
JL-1硫化剂	1.75	—	—
VA-7硫化剂	—	1.75	—
硫 黄	—	—	2.0
143°C 焦烧时间, min	16	15	35
硫化条件, 143°C × min	30	30	30
硬度(邵尔 A)	53	53	54
伸长率, %	685	703	690
300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	3.4(35)	3.4(35)	4.1(42)
500%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	10.5(107)	10.8(110)	13.2(135)
永久变形, %	22	21	30

续表

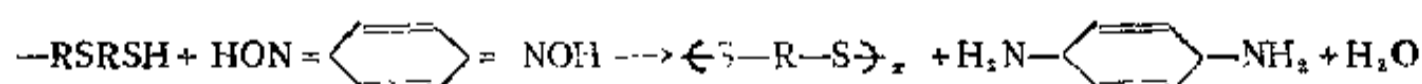
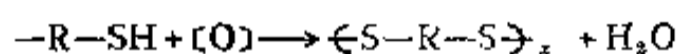
配 方 及 性 能	硫 化 剂		
	JL-1	VA-7	硫 黄
100°C × 24h 老化后物理机械性能			
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	23.7(242)	24.3(248)	20.0(204)
伸长率, %	597	595	494
100°C × 48h 老化后物理机械性能			
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	22.4(229)	22.3(228)	17.8(182)
伸长率, %	568	580	460
抗张积, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )			
老 化 前	154.0(1570)	163.8(1670)	—
100°C × 24h 后	141.7(1445)	144.6(1475)	—
100°C × 48h 后	127.2(1300)	129.4(1320)	—
老化系数			
100°C × 24h	0.95	0.88	—
100°C × 48h	0.83	0.79	—

## 第四节 固态聚硫橡胶的配合、工艺、性能和应用

### 一、硫化和硫化剂

JLG-400、JLG-250、JLG-500型橡胶所使用的硫化剂有氧化锌、氧化铅、二氧化铅、过氧化锌、硼酸锌、硬脂酸锌等,其中以使用氧化锌为最多,其用量为橡胶的10%左右。这种橡胶的硫化机理尚不清楚。

JLG-150、JLG-111、ST等型橡胶都带有活泼的硫醇端基,它们的硫化是利用硫醇端基的反应来完成的,可用的硫化剂种类很多,常用的有金属氧化物、金属过氧化物,如氧化锌、氧化铅、三氧化二锑、氧化镁、过氧化锌、二氧化铅、二氧化锰、二氧化硒、二氧化碲,还有各种铬酸盐、重铬酸盐以及有机化合物类,如对醌二肟、过氧化异丙苯、二硫代苯并噻唑等,硫化反应式例举如下:



采用二氧化铬、二氧化锰作硫化剂,制品的抗压缩变形性较好,但在加工时常常会引起胶料的早期硫化。采用对醌二肟加少量氧化锌的硫化体系虽能避免焦烧现象,但由于对醌二肟硫化反应放出对苯二胺副产物,会使产品在使用过程中变色。

硫化剂用量实例:

- ①生胶100份,对醌二肟1.5份,铬酸锌10份。制品抗压缩变形性良好;
- ②生胶100份,对醌二肟1.5份,氧化锌0.5份;
- ③生胶100份,过氧化锌6份;
- ④生胶100份,过氧化锌4份,过氧化钙1份。

在上述硫化剂用量实例中,碱性物质对硫化有促进作用,酸性物质有延迟作用。

## 二、其它的配合和加工

固态聚硫橡胶最常用的补强填充剂是炭黑，炭黑的颗粒度、pH值对其硫化胶性能及硫化速度影响较大。在各种炭黑中，常采用半补强炉黑、喷雾炉黑、瓦斯炭黑。炭黑的用量一般是30~60份。白色和带色制品亦可采用白色补强填充剂和着色剂。

固态聚硫橡胶的加工可在开炼机或密炼机上进行。JLG-400, JLG-500型生胶较坚韧，为了便于加工，常加入一定量塑解剂，这类塑解剂大多是多硫化物或硫醇化合物。例如，2-硫醇苯并噻唑、二硫代苯并噻唑、秋兰姆、二苯胍等。这两个型号的橡胶需在一定的辊温（约50~60℃）下进行塑化，但加入硫化剂后辊筒里要通冷水，以防止胶料早期硫化。此外，二苯胍对JLG-400型橡胶有良好的增塑效果。但当加入炭黑后胶料变坚韧，JLG-500型橡胶常用二硫代苯并噻唑作塑解剂，也有用邻苯二甲酸二辛酯及二丁酯等增塑剂的，但是其增塑效果还不如塑解剂，且在硫化胶与溶剂接触时会被抽出，塑解剂则无此缺点。

JLG-250、JLG-150、JLG-111、ST等型橡胶在制造过程中就赋予了适合于加工的柔软度，因而不需再进行增塑。

JLG-250、JLG-500、JLG-400等型橡胶的模压制品常需要冷脱模，JLG-150、JLG-111、ST等型橡胶也可以热脱模，并且可以在常温条件下进行硫化。

## 三、性 能

### （一）物理机械性能

几种固态聚硫橡胶基本配方的物理机械性能如表13-34所示，一般而言，此类橡胶压缩变形性较差，JLG-150、JLG-111、ST等型橡胶在制造（缩聚）时加入了一定量的化学交联

表13-34 几种固态聚硫橡胶的物理机械性能

牌 号	JLG-250	JLG-150	JLG-111	JLG-400	JLG-500	ST	PQ-1
配 方 及 性 能							
生 胶	100	100	100	100	100	100	100
丁腈橡胶				20			
硬 脂 酸	1		1	0.5	0.5	3	3
氧 化 锌	10			10	10	0.5	0.5
二氧化锰		5 <sup>①</sup>	2				
对酸二酐						1.5	1.5
二硫代苯并噻唑				0.5	0.3		
二 苯 胍		0.5	0.4	0.5	0.1		
半补强炉黑		30		30	60	60	60
喷雾炉黑	30						
瓦斯炭黑	30	20	60				
硫化条件, 143°C × min	80	60	30	40	50	30	30
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	4.72 (48.2)	8.59 (87.7)	16.9 (172)	7.39 (75.5)	8.30 (84.7)	8.58 (87.5)	9.46 (96.5)
伸长率, %	294	544	445	190	380	310	310
硬 度(邵尔A)	67	65	83	78	70	70	73
抗压缩变形				100	100	37	37
使用温度范围, °C		-60~ +130	-60~ +130	-18~ +60			

①为9号硫化膏：由二氧化锰100，邻苯二甲酸二丁酯76，硬脂酸0.48组成的膏状物。

剂,改善了抗压缩变形性能。

### (二)耐溶剂性

良好的耐溶剂性是聚硫橡胶的特性之一,见表13-35。有时也把聚硫橡胶和其它橡胶并用起来改善其它橡胶的耐溶剂性。含硫量较高,制造时化学交联剂用量较多的聚硫橡胶其耐溶剂性比较好。

表13-35 几种聚硫橡胶的耐溶剂性能

溶 剂	耐 溶 剂 性, %				溶 剂	耐 溶 剂 性, %			
	JLG-400	JLG-500	ST	PR-1		JLG-400	JLG-500	ST	PR-1
苯	30	96	114	68	邻苯二甲酸二丁酯	6	7	8	5
甲 苯	24	55	79	45	亚 麻 油	0	0	0	0
二 甲 苯	17	31	39	26	乙 醇	0	2	5	1
四氯化碳	20	36	48	29	乙 二 醇	0	1	3	1
SR-6 ①	6	10	10	10	甘 油	0	2	1	1
异丁烯(SR-10)	-2	1	1	1	甲 乙 酮	34	28	49	23
冰 醋 酸	10	21	18	15	甲基异丁基酮	24	13	25	13
甲 酚	27	83	123	35	乙酸丁酯	17	17	35	13

注:试验条件为在27°C下浸泡一个月。

①SR-6的组成为异丁烯60%, 二甲苯15%, 甲苯20%, 苯5%。

### (三)耐大气、氧、臭氧老化性及气透性和电性能

聚硫橡胶主链是饱和的,并且又含有相当量的硫原子,致使这种橡胶具有良好的耐大气、氧、臭氧老化性。其制品的一般使用寿命在10年以上,近年来已发现这种橡胶对紫外线及高能辐射也有一定的抵抗能力,如在通常的老化条件下(70°C×144h),JLG-150橡胶的拉伸强度老化系数为0.91,伸长率的老化系数为1.10。它们的老化性能也与配方有很大关系,用二氧化锰、二氧化铅硫化的制品耐老化性能就比用对酞二肟的好。

耐氧、耐臭氧老化性和气透性与这种橡胶生胶的含硫量也有一定关系,较高的含硫量对耐氧、耐臭氧老化性和气透性有一定好处。

其制品的电性能与填料的关系比较大,如采用碳酸钙,其制品的体积电阻为 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ,表面电阻 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega$ ,介电常数3~7。

## 四、应 用

### (一)不干性密封腻子

固态聚硫橡胶加入填料和其它配合剂后,可以制成不干性密封腻子。这种腻子具有良好的塑性、优良的耐水性、耐油性、密封性,并对金属和非金属有一定的粘合力,其组成及性能见表13-36和表13-37。

不干性腻子主要用于飞机、汽车、建筑业和地下铁道中的密封填料和填缝材料。

### (二)其它用途

按橡胶牌号分,其用途如下。

#### 1. JLG-300型橡胶

用作硫黄水泥的增韧剂。这种硫黄水泥具有耐酸、绝缘、快硬、高强度、防水抗渗透,不经保养即可使用等优点。在常温下,它能耐任何浓度的硫酸、盐酸、磷酸、浓度40%以下的硝酸、浓度25%以下的铬酸,对一些有机溶剂、盐类及碱也有一定的耐腐蚀能力。它比用

表13-36 几种不干性密封腻子的组成

原料组分	JLG-100	JLG-500	JLG-250	JLG-150	原料组分	JLG-100	JLG-500	JLG-250	JLG-150
橡胶	100	100	100	100	二苯胍	0.25		0.3	
石棉	50	20	50	120	硫化剂 JL-1				10
邻苯二甲酸二丁酯	0.1				白 膏		76		
促进剂 TMTD	0.42		0.6	1.2	促进剂 DM		5		
氧化锌	1.25		25						

表13-37 几种不干性密封腻子的性能

种 种	JLG-100	JLG-250	JLG-150
柔软度, s	20~40	15~20	40~80
(耐汽油+苯) $\Delta V, \%$	1.65	1.15	—
(耐润滑油) $\Delta V, \%$	0.28	—	—
(耐水性) $\Delta V, \%$	1.7	0.29	—
粘合力(铝), kN/m(kgf/cm)	0.90(0.92)	0.83(0.90)	1.05(1.07)
耐寒温度, $^{\circ}\text{C}$	-40	-35	-40
老化后性能			
老化条件	70 $^{\circ}\text{C} \times 144\text{h}$		100 $^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$
柔软度, s	老化后除柔软度上		80~130
粘合力, kN/m(kgf/cm)	升外, 其它性能无		1.55(1.58)
耐寒温度, $^{\circ}\text{C}$	显著下降		-45
使用温度范围, $^{\circ}\text{C}$	-40~60		-40~90

聚氯乙烯增韧剂效果较好, 已用于化工企业中作为耐酸介质的防腐材料。

## 2. JLG-400型橡胶

主要用来制造需要高耐油性的制品, 如石油工业用大型汽油槽的衬里材料、耐油胶管及制品, 又因其有低的水渗透率, 也用作地下和永下电缆的包复层, 也可用作硫黄水泥和耐酸砖的增韧剂和作道路路标漆等。

## 3. JLG-250型橡胶

除了用来制不干性密封腻子外, 还常常和丁腈橡胶并用(用量约为丁腈橡胶的15~40%), 可改善丁腈橡胶制品的耐油性和低温屈挠性, 是制作耐油胶管的材料。近来有用这种橡胶作为不饱和橡胶的硫化剂, 可提高制品的耐老化性。

## 4. JLG-500型橡胶

用来制作不干性腻子、印刷油墨的胶辊或与磺酸型阴离子交换树脂并用作成渗透性良好的多孔性耐碱电解液离子析器膜片。

## 5. JLG-111、ST型橡胶

用作飞机整体油箱的内衬、铆钉、螺钉连接的密封材料、各种耐油密封圈、模压制品、薄膜制品和热喷漆输送导管的内衬里。在聚氯乙烯中加入2~7%的这种橡胶, 再加一定量硬脂酸锌

和增塑剂,可制成耐冲击的透明材料,与氯醚橡胶并用制得了耐油性很好的石油工业汽化器膜。

## 第五节 发 展

### 一、新型液态聚硫橡胶的发展

随着液态聚硫橡胶生产的不断扩大和使用的日益广泛,具有某些特性的液态聚硫橡胶品种也有很大的发展,如现有牌号JLY-124的制品在苯、甲苯、丙酮混合溶剂中浸泡24小时后体积溶胀94%,而采用高硫指数聚硫橡胶的制品浸泡后的体积溶胀却为36%,并且透气性也只有一般制品的三分之一左右。以环硫化合物为单体的带硫醇端基的液态橡胶,不仅能够比现有品种有较好的耐溶剂性,而且使制品的强度达9.8MPa以上,但不能提高制品的耐热性。用环氧乙醇为原料的新品种也比JLY-124、JLY-155橡胶的耐油性好。

利用二硫醇和含烯丙基的化合物的加成反应制备了一系列耐热性能好的新品种。同样,以环己硫醇为原料的新聚合物亦具有很高的耐热性能。此外,聚十二亚甲基多硫化物亦有较好的耐热性。

具有 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 和 $\text{HSC}_n\text{H}_{2n}\text{COORCOCC}_m\text{H}_{2m}\text{SH}$ 的聚硫橡胶制品的强度,耐油性、稳定性都具有很大提高。

在主链上含硅的液态橡胶比JLY-124、JLY-155具有好得很多的低温屈挠性,带羟基的低分子液态多硫聚合物与聚氨基甲酸酯共聚所得的液态预聚体亦是能提高低温屈挠性和伸长率的一类新品种。

硫代磷酸酯与JLY-124、JLY-155的共固化体系对提高强度、伸长率、耐溶剂性、粘合性都有一定作用。

### 二、新型固态聚硫橡胶的发展

最近出现的新型固态聚硫橡胶是利用各种环硫化合物为单体经共聚而制得的。它们经适当配合加工和硫化后所得制品有较好的物理机械性能,如100份环硫聚合物,50份炭黑,5份氧化锌,0.5份硬脂酸,在153℃下硫化10分钟,其制品的拉伸强度为10.3MPa,伸长率为300%;另一种共聚体用类似配方,其制品的拉伸强度为34.1MPa,伸长率为222%,硬度(邵尔A)为67。这类橡胶制品不仅在机械强度方面比现有品种有较大幅度的提高,而且在耐油性、耐老化性、耐高温性方面也有所提高。

含磷等元素的聚硫橡胶有较好的耐热性和耐磨性,可用作耐磨材料。

含苯环或其它环的含硫聚合物具有很高的耐热性,使用温度可达300~500℃,苯基硫胺甚至能在500~1000℃下使用。

### 主要参考文献

- (1) Eugene R. Bertozzi, Rubber Chemistry and Technology, 41, 1, 114~160 (1968)。
- (2) 川那辺実, 粘着, 6, 3, 31~39 (1962)。
- (3) 箕浦有二 尾形弥生, 高分子加工, 15, 4, 37~42 (1966)。
- (4) 箕浦有二 尾形弥生, 高分子加工, 15, 6, 37~44 (1966)。
- (5) 箕浦有二 尾形弥生, 高分子加工, 15, 7, 22~28 (1966)。
- (6) 前田守一, ラバーダイジェスト, 19, 8, 62~79 (1967)。
- (7) Chatce, N.D. Vernekar, S.P. and Lonrkar, S.V., Rubber Chemistry and Technology, 54, 2, 197~210 (1981)。

聚乙烯是构成氯磺化聚乙烯分子的主链，其分子量直接影响胶料的物理机械性能。分子

量过小,则拉伸强度低,分子量增大,则强度提高,但分子量增大到一定程度后,对氯磺化聚乙烯性能提高的作用就不明显了。因此,一般采用的聚乙烯分子量在2~10万之间,其中,氯磺化聚乙烯-20、-30采用的分子量为2~4万的高压聚乙烯;氯磺化聚乙烯-40、-45常用分子量为8~10万的低压聚乙烯。

氯原子的作用是取代聚乙烯分子中的部分氢,减少其结构规整程度,减弱其结晶性,从而使其变得柔软而富有弹性。含氯量在27~45%之间的聚合物硬度最小,强度较低,继续提高含氯量将使聚合物的硬度和强度都上升。试验证明,最适宜的氯含量约为37%。氯含量较高时,所得聚合物的耐溶剂、耐油和耐老化性能较好,在较高温度下的拉伸强度也较高,但压缩永久变形及脆性温度上升。

二氧化硫的主要作用是形成亚磺酰氯基( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ),以便进行交联。亚磺酰氯基的含量过高,则胶料易于焦烧。若以该基团的硫含量计算,一般以不超过1.5%为宜。在含硫量为1~5%(每100个碳原子有1~5个亚磺酰氯基)时,胶料有足够的可塑性,而且具有良好的加工性能。

## 第二节 氯磺化聚乙烯的性能和品种

氯磺化聚乙烯弹性体是一种强度低、有粘性的聚合物。其相对密度为1.1。易溶于芳香烃及氯代烃;在酮、酯、环醚中的溶解度较低;不溶于酸、脂肪烃、一元醇及二元醇。氯磺化聚乙烯弹性体虽然可以在潮湿的热空气中贮存半年左右,但在121℃或更高的温度下连续加热数小时,亚磺酰氯基即发生裂解,使硫化胶的物理机械性能降低,因此,生胶最好贮存在干燥环境中,且贮存温度不宜过高,以防止聚合物吸湿及其亚磺酰氯基裂解,从而影响加工性能。

氯磺化聚乙烯分子结构的特点在于它是一种以聚乙烯作主链的饱和型弹性体。因而与其它饱和型弹性体一样,耐日光老化、耐臭氧及耐化学药品性远优于含双键的不饱和型弹性体。另外,由于氯的引入而使其具备难燃和耐油性能。同时,由于引入亚磺酰氯作交联点,更使之象通用橡胶那样易于硫化,这一点是极有利于使其弹性充分发挥出来的。

与其它不饱和型橡胶相比,氯磺化聚乙烯有如下突出性能。

(1)抗臭氧性能优异。用它制成的橡胶制品,不需要添加任何抗臭氧剂。在浓度为100ppm的臭氧中,试验100小时以上无龟裂。

(2)耐热老化性能优良。氯磺化聚乙烯的耐热温度可达150℃,但这时应配用适当的防老剂。对于在120℃以下使用的制品,宜用防老剂BA(丁醛-苯胺缩合物)2份;用于120℃以上的制品,宜用2份防老剂BA与1份防老剂NBC(*N,N*-二正丁基二硫代氨基甲酸镍)并用。

(3)耐日光曝晒下的自然老化性优越。氯磺化聚乙烯的耐候性能优良,特别是配用了适当的紫外线遮蔽剂(如二氧化钛、炭黑等)的制品,可在大气中曝晒三年以上。

不同品种的氯磺化聚乙烯的耐日光老化优劣顺序如下:

氯磺化聚乙烯-40>氯磺化聚乙烯-20>氯磺化聚乙烯-30。

(4)低温性能较差。氯磺化聚乙烯的耐低温度性能接近氯丁橡胶,在-30℃下能保持一定的屈挠性能,在-56℃下发脆。但如与天然橡胶、顺丁橡胶或丁苯橡胶并用,而且加入酯类增塑剂,能提高耐寒性能,不过拉伸强度下降,伸长率也下降。这种物理机械性能的变化,对于胶布制品没有不利的影响。上述几种并用胶的不饱和型橡胶并用量一般为20%。

(5)物理机械性能良好。氯磺化聚乙烯弹性体不用炭黑补强就具有 17.7MPa (180kgf/cm<sup>2</sup>) 的拉伸强度 (表14-1)。氯磺化聚乙烯弹性体适于制造浅色的耐自然老化的制品。加入白色填充剂是为了改善胶料的工艺性能及某些物理机械性能。

表14-1 氯磺化聚乙烯的物理机械性能

项 目 品 种	Hypalon-20	Hypalon-30	Hypalon-40	Hypalon-45	Hypalon-48
拉伸强度, MPa	6.9	13.8	17.2	17.0	13.8
扯断伸长率, %	150~500	100~400	200~500	200~500	200~500
撕裂强度, kN/m	49.0~58.8	—	—	—	—
磨耗, cm <sup>3</sup> /km	0.06	—	—	—	—
硬度(邵尔A)	50	60	50	55	55

注: 鉴定配方为氯磺化聚乙烯 100, 氧化锌 20, 松香 10。硫化条件 150°C×40min。

(6)耐燃性能良好。由于氯磺化聚乙烯结构中含有氯原子, 故能起防止延燃的作用, 是一种仅次于氯丁橡胶的耐燃橡胶。

(7)耐化学药品性能良好。氯磺化聚乙烯的耐化学药品性能良好 (见表14-2)。

表14-2 对氯磺化聚乙烯仅有轻微影响或无影响的化学药品

化 学 药 品	浓 度 % (重量)	温度, °C	化 学 药 品	浓 度 % (重量)	温度, °C
氨	液状, 无水	室温	甲 醇	—	室温
金属密液	—	60	矿 物 油	—	室温
铬 酸	10	93	马达油 (SAE <sub>10</sub> )	—	室温
铬 酸	浓	室温	硝 酸	20以下	70
棉 油	—	室温	硝 酸	70	室温
癸二酸二乙酯	—	室温	硝 酸	85	93
甲 醚	—	室温	酸 洗 液	硝酸20%, HF, 4%	70
乙 二 醇	—	70	氢氧化钾	浓	室温
氯化铁	15	93	重铬酸钾	20	室温
氯化铁	饱和	室温	氢氧化钠	20	93
甲 苯	37	室温	氢氧化钠	50	70
致冷剂-12	—	室温	次氯酸钠	20	93
盐 酸	37	50	氯化亚锡	15	93
盐 酸	48	70	二氧化硫	液状	室温
过氧化氢	50	100	硫 酸	50以下	93
过氧化氢	88.5	室温	硫 酸	80以下	70

(8)氯磺化聚乙烯的耐油性能次于丁腈橡胶和氯丁橡胶。

(9)加工性好。氯磺化聚乙烯比天然橡胶、丁苯橡胶及其它橡胶有较大的热塑性, 因此, 可以用普通的橡胶设备进行加工, 且不必进行塑炼。氯磺化聚乙烯还具有与各种橡胶并用, 使后者的耐老化性能提高的特点。

氯磺化聚乙烯虽然有很多宝贵性能,但也有不足之处,如压缩永久变形大,低温性能差,自粘性和互粘性差(不宜作粘合胶浆,需用氯丁橡胶来作胶粘剂),耐油性能不如氯丁橡胶和丁腈橡胶,而且成本高,因此其发展受到一定的影响。

国产氯磺化聚乙烯的品种和性能见表14-3。

表14-3 国产氯磺化聚乙烯的品种和性能

性 质		聚 合 物 类 型			
		CSM2910 (CSPE-20)	CSM4010 (CSPE-30)	CSM3303、3304、 3305、3308 (CSPE-40)	CSM2300 (CSPE-45)
氯含量, %		29.0 ± 2.0	33.0 ± 1.5	34.2 ± 2.0	26.0 ± 1.5
硫含量, %		1.10 ± 0.15	1.10 ± 0.15	1.00 ± 0.15	1.00 ± 0.15
聚合物性状	颜色, 形状	白色, 薄片	白色, 薄片	白色, 薄片	白色, 薄片
	气 味	无	无	无	无
	相对密度	1.12 ± 0.03	1.26 ± 0.03	1.18 ± 0.03	1.11 ± 0.03
	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	30 ± 6	31 ± 7	60 ± 6	37 ± 6
	贮存稳定性	优	优	优	优
加工特性	压 出	可~良	可~良	优	优
	成 型	良	良	优	优
	压 延	可~良	可~良	优	优
溶液特性	溶 解 度	溶于酮、芳香族 溶剂	易溶于酮、芳香 族溶剂	难溶	难溶
	粘 度	中	低	很高	—
硫化胶性能	硬度(邵尔A)	50	60	50	55
	室温下拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	>17.3(176)	>20.7(211)	>24.1(246)	>20.6(210)
	炭黑胶料 无机填料胶料	>17.3(176)	>17.3(176)	>20.6(210)	>19.2(197)
	扯断伸长率, %	150~500	100~400	200~500	200~500
	压缩变形(70°C × 2h), %	<25	<35	<20	<20
	回弹率, %	>60	<50	>50	>65
	不透性 色稳定性 低温特性	非常好 优 良	极优 优 劣	非常好 优 良	非常好 优 良
各种抗耐性	抗撕裂性	良	好	优	好
	耐磨耗性	优	优	优	优
	抗屈挠性(切口生长)	好	良	好	优
	耐热老化	非常好	良	非常好	非常好
	耐 燃 性	好	优	好	好
	耐臭氧性	优	优	优	优
	耐 候 性	优	优	优	优
	耐化学药品性	优	良	优	优
	石 油	可	优	良	可
	芳香族溶剂	劣	劣	良	良
	醇	优	优	优	优

美国Du Pont 公司生产的Hypalon 的品种和性能见表14-4。

表14-4 美国Du Pont公司的Hypalon品种和性能

项 目		Hypalon-20	Hypalon-30	Hypalon-40	Hypalon-4085	Hypalon-45	Hypalon-48
聚 合 物 性 状	氯含量, %	29 ± 2	43 ± 1.5	34.5 ± 2	36 ± 2	28.5 ± 1.5	43 ± 2
	硫含量, %	1.4 ± 0.15	1.1 ± 0.15	1.0 ± 0.15	1.0 ± 0.15	1.0 ± 0.15	1.0 ± 0.15
	密度, g/cm <sup>3</sup> (25/4°C)	1.12 ± 0.03	1.26 ± 0.03	1.18 ± 0.03	1.19 ± 0.03	1.09 ± 0.03	1.27 ± 0.03
	门尼粘度 (ML, 100°C)	28 ± 6	31 ± 7	56 ± 5	98 ± 8	37 ± 6	78 ± 8
	外观	淡黄~白色 薄片	淡黄~白色 薄片	淡黄~白色 薄片	淡黄~白色 薄片	淡黄~白色 薄片	淡黄~白色 薄片
	气味	无	无	无	无	无	无
	贮存稳定性	优	优	优	优	优	优
加 工 性 能	压 出 性	好	很少应用	优	优	很好	很好
	压 延 性	适用于橡胶 和刮胶	很少应用	适用于压片 和层贴	好	很好	好
	溶 解 性	在酮、芳 香族溶剂中 有中等溶解 性	在酮、芳 香族溶剂中 的溶解性大	难溶	难溶	难溶	在酮、芳 香族溶剂中 具有中等溶 解性
硫 化 胶 物 理 机 械 性 能	硬度(邵尔A)		50	60	50	50	55
	拉伸强度 MPa	炭黑胶料无	>10.3	>13.8	>20.7	>24.1	>17.2
		机填充胶料	>6.90	>13.8	>17.2	>24.1	>17.2
	扯断伸长率, %		150~300	100~400	200~500	200~500	200~500
	压缩变形(22h × 70°C), %		<35	<55	<20	<20	<30
	回弹率, %		>60	<50	>65	>65	<50
电 性 能	电 阻 率		在低电压下 很好	—	很好	很好	好
	绝缘强度		很好	—	很好	很好	好
抗 耐 性	撕 裂 性		良	好	很好	很好	好
	耐 磨 耗 性		很好	优	优	优	很好
	耐 屈 挠 性 (切口增长)		好	良	好	很好	好
	低 温 适 应 性		很好	良	很好	很好	良
耐 环 境 性	耐 热 性		121°C下优秀, 149°C好				
	耐 燃 性		好	很好	好	好	很好
	耐 臭 氧 性		优	优	优	优	优
	耐 候 性		优	优	优	优	优
液 体 介 质 适 用 性	ASTM 3 号油 (70h × 100°C)		良	很好	好	好	良
	室温下含的氧酸		好	好	很好	很好	很好
	芳香族溶剂		很好	很好	很好	很好	很好
	醇		很好	很好	很好	很好	很好

日本電気化学工業公司氯磺化聚乙烯品种和性能见表14-5。

表14-5 日本電気化学工業公司氯磺化聚乙烯的品种和性能

项 目	牌 号	CSM-340	CSM-350	CSM-390	CSM-220	CSM-230
形 状		细片状	细片状	细片状	细片状	细片状
色 泽		淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)		45	55	95	29	38
氯含量, %		35	35.5	36	29	24
硫含量, %		1.1	1.1	1.1	1.4	1.1
相对密度		1.18	1.18	1.19	1.13	1.10
贮存稳定性		良好	良好	良好	良好	良好
加工性能						
压 出		良好	良好	良好	尚可	良好
模 制		良好	良好	良好	良好	良好
压 延		良好	良好	良好	尚可	良好
溶解性		良好	良好	良好	良好	尚可
硫化胶性能(150°C × 3min)						
拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )		33.3(340)	36.3(370)	42.2(430)	14.7(150)	34.3(350)
扯断伸长率, %		620	600	530	390	560
硬度(JIS A)		52	53	55	53	70
耐 热 性		良好	良好	良好	良好	良好
耐 油 性		良好	良好	良好	尚可	尚可
耐化学药品性		良好	良好	良好	良好	良好

### 第三节 氯磺化聚乙烯的配合

#### 一、交联体系和机理

氯磺化聚乙烯交联键的形成可由下列因素引起:

- (1) 亚磺酰氯基的存在能与金属氧化物、胺类等物质起反应;
- (2) 活化氯原子的存在能与胺、硫醇等反应而放出氯化氢, 并形成化学键;
- (3) 因放出氯化氢或同时放出二氧化硫及氯化氢而成为不饱和体;

(4) 当氯原子及亚磺酰氯基以一定位置分布时, 键中有活泼氢原子存在, 因此, 氯磺化聚乙烯的硫化剂可以是各种极不相同的有机及无机化合物, 从而也就有可能在极广泛的范围内改变硫化胶的性能。

曾经提出过很多交联体系, 可以归纳为: ①金属氧化物体系; ②多元醇; ③有机氯化物; ④环氧树脂。其中, 金属氧化物交联体系最常用, 也最重要。因为用这一交联体系的硫化胶拉伸强度高、耐热和耐寒性能好, 压缩变形小, 但胶料的焦烧时间和贮存期较短。

#### (一) 金属氧化物交联体系

工业上, 用金属氧化物来获得最适宜的硫化度, 胶料必须至少包含三个组分: ①金属氧化物; ②有机酸; ③硫化促进剂。必要时, 可用环氧树脂代替金属氧化物和酸。

##### 1. 金属氧化物

已经证明, 氧化镁、一氧化铅及三碱式马来酸铅是用于氯磺化聚乙烯交联的最适宜的金

属氧化物。不用氧化锌是因其在高温下易于在硫化胶中催化生成盐酸。用氧化镁交联将获得良好的物理机械性能，特别是低永久变形性，并适用于浅色硫化胶，不过耐水性差。一氧化铅则赋予硫化胶以极好的耐水性，但一氧化铅的变色性强，只适用于深色制品。提高一氧化铅用量（可高达40重量份），可提高硫化胶的密度。一氧化铅硫化胶的拉伸强度大大超过含氧化镁的，虽然后者有较高的定伸应力。三碱式马来酸铅也使硫化胶密度加大，但变色效应不显著，因此，可用于要求耐水溶胀良好的浅色制品。三碱式马来酸铅硫化胶的物理机械性能与用一氧化铅者相似。

金属氧化物的作用是多样的。就其交联作用的化学机理而言，金属氧化物首先与有机酸作用生成水，因而引发交联。然后，金属氧化物与硫化过程中释放出来的磺基作用，从而引起实际交联。此外，金属氧化物作为由水解释放出来的盐酸接受体，可以防止硫化胶受到损伤。金属氧化物用量往往超出实际交联的需要，以便稳定硫化胶，特别是高温下应该如此。为了取得特别良好的耐热性能，通常采取一氧化铅与氧化镁并用。

## 2. 有机酸

在氯磺化聚乙烯中，最常用的有机酸是树脂酸（氢化松香、歧化松香酸）。纯松香酸不比复杂的树脂酸好，但氢化树脂酸是比较好的。氢化树脂酸的优点是不易氧化，不易变色。其它能用的有机酸是长链脂肪酸，如硬脂酸和月桂酸，但它们的活性比树脂酸高，容易引起焦烧。芳香酸因与氯磺化聚乙烯不相容，硫化效果又不好，故一般不使用。

## 3. 硫化促进剂

为使氯磺化聚乙烯胶料能经济地在合理的时间内完成交联，往往必须采用一种或多种硫化促进剂。其中最常用的有2-硫醇基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、二硫化四甲基秋兰姆、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二苯胍、二邻甲苯胍和乙撑硫脲等。2-硫醇基苯并噻唑用于氯磺化聚乙烯胶料时，其硫化速度常常比二硫化苯并噻唑快得多，因而导致焦烧。二硫化二苯并噻唑因硫化不够快，因而常与其它促进剂，特别是与秋兰姆和胍类促进剂并用。在秋兰姆类促进剂中，四硫化双五亚甲基秋兰姆有时比二硫化四甲基秋兰姆好用，因为前者硫化速度稍快。胍类促进剂中的二邻甲苯胍活性较大，因而经常使用。二硫化二苯并噻唑与秋兰姆和胍类促进剂并用；或以胍类促进剂代替秋兰姆，可使硫化速度加快而无多大焦烧危险性。用二硫代氨基甲酸盐交联氯磺化聚乙烯的交联速度也很快，但其它方面有严重缺点，不宜使用。脲胺类促进剂也大致与此相同，而乙撑硫脲则特别合适，胶料的贮存稳定性较好，同时因为它的硫化时间比较短，可减少胶料的受热时间。

已经发现，如果增加促进剂用量（以100份氯磺化聚乙烯计算，正常用量为1~2份），而金属氧化物的正常用量（例如一氧化铅为40重量份）降低时，氯磺化聚乙烯的交联效果更为满意。这样，就可以在某种条件下，完全不用有机酸，从而大大减少加工中的困难。此外，这个方法能大大降低和减少用一氧化铅和三碱式马来酸盐制造的硫化胶的密度和毒性，还能大大改善氧化镁硫化胶的耐水性。

## （二）多元醇交联体系

用于交联氯磺化聚乙烯的多元醇主要有三类：季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇；聚乙烯醇、山梨糖醇；1-辛醇、1-癸醇等。

第一类多元醇的特点是交联活性高；第二类多元醇能提供性能良好的硫化胶，而其中有两个伯羟基和四个仲羟基的山梨糖醇优于聚乙烯醇；第三类多元醇制得的硫化胶质量较差。常用的多元醇是季戊四醇。

季戊四醇交联体系包括季戊四醇、含硫促进剂和金属氧化物（通常为氧化镁）。这种体系硫化胶的特点是拉伸强度低，耐热老化性能差，压缩变形大，但胶料的工艺性能好，没有焦烧危险，而且可以制造白色制品，只是硫化胶表面易出现斑纹而不美观。对此，除在配方中适当加入酸接受体（如氧化镁）外，在不影响胶料性能的前提下，也可适当延长硫化时间。此外，季戊四醇为高熔点晶体，在胶料中难以均匀分散，需用120~180目筛网过筛成细粉末状后，方可加入胶料中。季戊四醇的用量在1.5~4.0份时，随用量增加，硫化胶的强度及硬度提高，扯断伸长率及永久变形减小，耐水性降低，但对压缩变形、焦烧等的性能影响不大。

### （三）有机氮化物交联体系

有机氮化物交联主要指聚酰胺树脂和二元胺。在碱性物质（如尿素、硫脲、脒、异氰酸酯、硫氰酸酯等）的存在下，多羟基化合物及硫、秋兰姆等都具有硫化的能力。用有机氮化物作交联剂时，为了使交联正常进行，需要有某种能与释放出来的氯化氢生成不溶性氯化物的酸接受体。用有机氮化物交联所得的硫化胶比用金属氧化物交联的硫化胶柔软，定伸应力低，吸湿性较大，耐老化性能两者无甚差别。在用此交联体系的胶料中加入一定量的补强填充剂，同样可提高胶料的拉伸强度。加有填料的胶料仍保持较好的耐低温性能，但胶料的耐油、耐水性比用环氧树脂交联的硫化胶差，有严重的早期硫化现象，硫化胶的收缩率及压缩变形大。

### （四）环氧树脂交联体系

环氧树脂是氯磺化聚乙烯重要的交联剂之一，因环氧树脂交联可克服用金属氧化物交联的硫化胶的缺点。环氧树脂胶料的加工安全性好，并赋予硫化胶极好的物理机械性能，特别是硫化胶具有优良的耐水与耐热性，还有耐酸性好，永久变形低，密度小和无毒等良好性能。与金属氧化物体系相比，使用环氧树脂的胶料在较低温度下的混炼时间较短，粘度降低，填充胶料粘辊的倾向减少，因而能够用较小的能量完成混炼。此外，在较高的速度下压延和压出时，能得到较平滑的压延胶片和较光滑的压出胶。不过，含环氧树脂胶料的尺寸稳定性较差，但这一缺点可以通过加入10~15体积份填料加以克服。

用环氧树脂交联氯磺化聚乙烯时，也必须使用促进剂，其中以二硫化二苯并噻唑、四硫化双五亚甲基秋兰姆或二硫化四甲基秋兰姆和二邻甲苯胍等促进剂最合适。

据资料介绍，环氧当量为175~210的环氧树脂可以交联氯磺化聚乙烯。环氧树脂618是其中的一种，其用量为15~20份时，胶料强度和硬度增加，扯断伸长率和永久变形下降；用量低于10份时，胶料强度和硬度低，扯断伸长率和永久变形增大，说明交联程度小；用量超过10份时，硫化胶的物理机械性能较好；但当用量达25份时，强度和硬度反而稍有下降，扯断伸长率稍为提高。可见，环氧树脂在胶料中还可起增塑作用。试验表明，环氧树脂的适宜用量为15~20份。

还必须指出，不加补强剂的胶料，其拉伸强度较低，通常不超过9.81MPa(100kgf/cm<sup>2</sup>)，加入补强填充剂，如各种炭黑、白炭黑、硫酸钡等，可以大大提高硫化胶的机械性能，但脆性温度也随之显著提高。

### （五）氯磺化聚乙烯的交联机理

氯磺化聚乙烯的交联机理与天然橡胶和其它不饱和橡胶不同，起交联反应的因素是聚合物中亚磺酰氯基的反应性。其含有不稳定的叔碳原子和在亚磺酰氯基 $\alpha$ -位置上的高活性氯原子。与1,3-氯丁二烯可能通过活性氯原子产生交联反应不同，通过亚磺酰氯基而发生的交

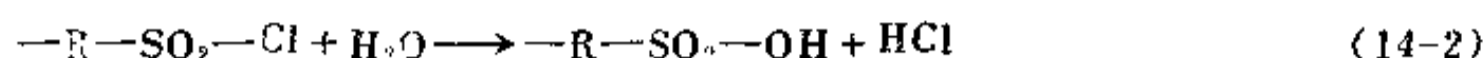
联反应具有特殊性。

如上所述,氯磺化聚乙烯最常用的交联体系由金属氧化物、有机酸和促进剂组成,其交联反应是由聚合物中亚磺酰氯基的水解引发的。水解依赖于水,而水是由金属氧化物和有机酸中和反应生成,释放出来的磺酰基则被其余的金属氧化物所中和而发生交联。这些反应可用以下反应式表示:

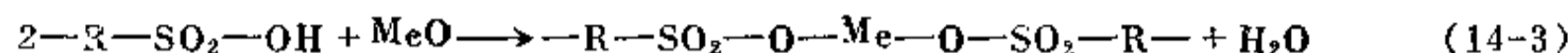
水解剂的生成



水解



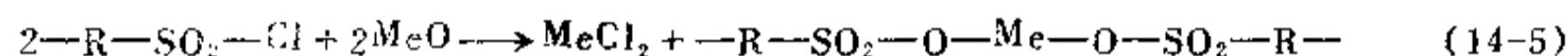
交联



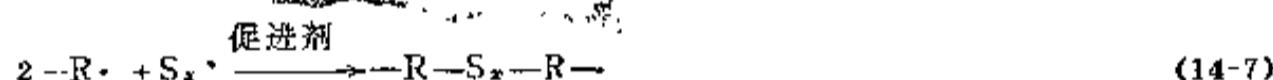
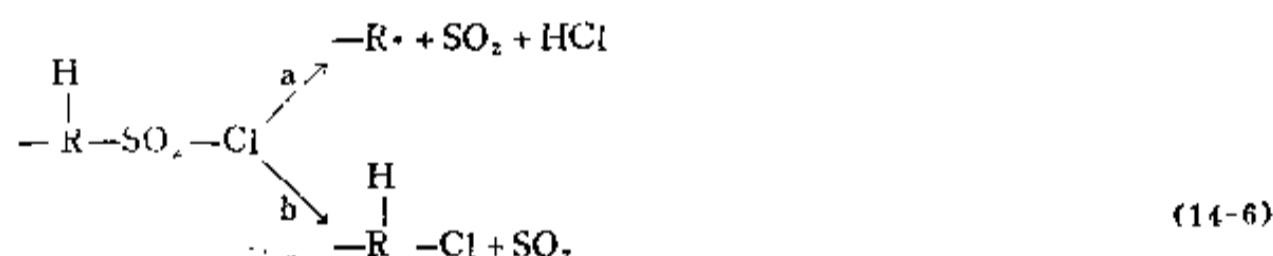
中和



如果交联继续进行,则所需补充的水将由反应式(14-3)和(14-4)的反应提供。这些反应式为:



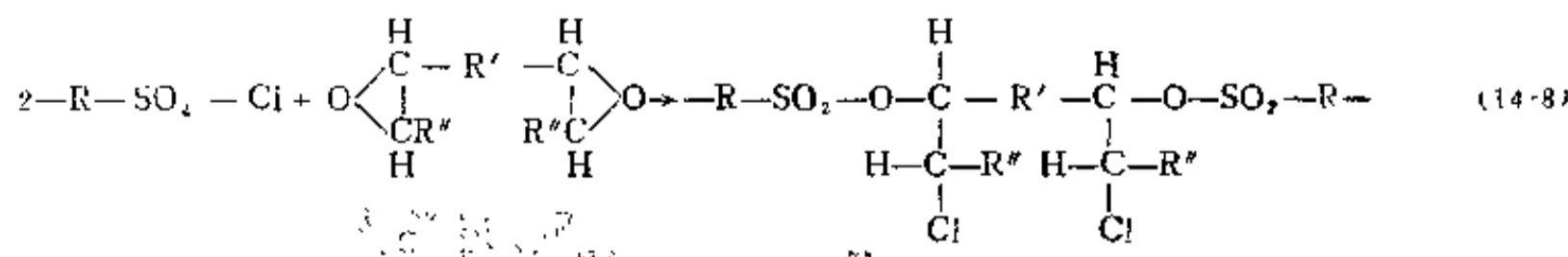
除了通过亚磺酰氯基进行交联[如反应式(14-3)和(14-5)所示],聚合物的亚磺酰氯基被保留下来以外,有时在高温下也裂解出 $-\text{SO}_2$ 。在这种裂解中若硫黄和促进剂并存时,也能生成交联键:



硫黄能够与脱氢橡胶链起化学反应,从而形成真正的硫桥。

无论是否用有机促进剂,亚磺酰氯基都能通过游离基发生裂解。正是这种裂解机理的研究,引起了这样的假定,认为促进剂有双重作用:一是防止氯磺化聚乙烯分解;二是通过对硫黄的活化作用,使交联有可能按反应式(14-7)进行。

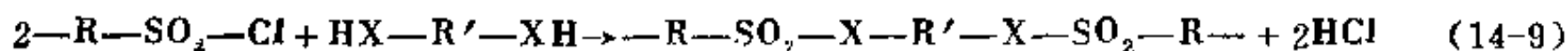
用环氧树脂作交联剂的交联机理是,氯磺化聚乙烯链上的亚磺酰氯基和树脂分子的环氧基之间的反应进行交联:



用环氧树脂作交联剂,加工极为安全,制品机械性能良好。同时,硫化胶有良好的耐水和耐各种化学药品性能。环氧树脂常与二硫化二苯并噻唑。二硫化四甲基秋兰姆或邻甲苯胍并用。至于后者如何影响亚磺酰氯和环氧树脂的反应,目前还不清楚。

其它多官能团有机化合物与亚磺酰氯基反应,也能交联氯磺化聚乙烯。有普遍意义的交

联反应式为



## 二、补强填充体系

对用金属氧化物交联的硫化胶而言，氯磺化聚乙烯在常温下不加补强剂就具有较高的强度。填充剂可提高硫化胶的定伸应力和硬度，但在常温下对强度的提高程度不大；在较高温度下，能大大提高硫化胶的强度并改善混炼胶的工艺性能。不同种类的填充剂对硫化胶的性能影响不同。各种炭黑、细粒子碳酸钙、硬质和软质陶土及硫酸钙等都是较好的填充剂。

填充剂在氯磺化聚乙烯中的作用随所用的交联体系不同而不同。在金属氧化物交联体系中，大多数填充剂仅起填充作用；在树脂及胺类交联体系中则起补强作用。

### (一)补强填充剂种类和用量对金属氧化物硫化胶性能的影响

在无机补强填充剂中，填充白炭黑的胶料具有较高的撕裂强度，较低的脆性温度，最好的抗硫酸作用，最好的耐热性能，并使胶料保持较大的扯断伸长率。当白炭黑用量在30份以上时，胶料的强度较高，在30~50份用量范围内脆性温度不受影响。加有白炭黑的胶料压缩永久变形大，高温强度接近于填充喷雾炭黑的胶料，但在高温下由于表面硬化，能使硫化胶在拉伸时产生严重脱层现象。混炼时白炭黑难以混入胶料中。白炭黑的用量不宜超过50份。硫酸钡和碳酸钙是氯磺化聚乙烯的较好的耐热填充剂，并能使胶料保持较低的脆性温度。其中碳酸钙还使胶料具有高度的耐候老化性；硫酸钡使胶料具有很好的抗硝酸作用。但是，这两种填充剂用量超过一定范围后在胶料中不仅不起补强作用，反会降低胶料强度；而在一定用量范围内，填充剂用量的增加可使胶料强度几乎不变。

槽法炭黑能使胶料在常温下，尤其是在高温下的强度提高，扯断伸长率显著降低，硬度变大，抗硝酸作用增加。其胶料的抗压缩永久变形性及耐磨耗性能仅次于填充热裂法炭黑，耐老化性能比填充其它填料的硫化胶差。随用量增加，胶料强度、硬度、脆性温度提高，扯断伸长率及永久变形降低。用量超过40份时，仅能提高硫化胶的脆性温度，对强度、扯断伸长率和硬度的影响不大。胶料中槽法炭黑的加入量不宜超过60份，否则难以压炼。

喷雾炭黑、热裂法炭黑对氯磺化聚乙烯胶料不起补强作用，但用量在20~100份范围内对胶料强度无显著影响，在此范围内，随用量的增加，胶料的扯断伸长率降低，硬度增加，脆性温度提高。

填充喷雾炭黑的硫化胶有最佳的耐热老化性能和抗硝酸性能，具有最小的永久变形，当用量增加到60份时，胶料强度、扯断伸长率和硬度几乎不受用量影响。

填充热裂法炭黑的硫化胶具有较低的硬度，最小的高温压缩变形，最好的抗硫酸作用，但高温强度稍差。

氯磺化聚乙烯也可以不用炭黑作补强剂，因其它填充剂已使硫化胶具有较好的物理机械性能，这样可用于制造彩色或白色橡胶制品。

### (二)补强填充剂种类和用量对环氧树脂硫化胶性能的影响

未加补强填充剂的环氧树脂硫化胶的拉伸强度很低（不足9.81MPa（100kgf/cm<sup>2</sup>）），加入一定量的补强填充剂可以提高硫化胶的物理机械性能，如拉伸强度、硬度、撕裂强度。补强填充剂中，喷雾炭黑、白炭黑、热裂法炭黑均有显著的补强效果，且随用量的增加，硫化胶的拉伸强度、撕裂强度提高，除白炭黑外，其它几种炭黑比其它补强填充剂有较好的耐油性。硫酸钡和碳酸钙也有一定的补强作用。加有补强填充剂的胶料，其脆性温度显著提

高, 补强填充剂用量对脆性温度的影响与用金属氧化物交联的胶料相似。

试验表明, 在环氧树脂交联的胶料中, 补强效果的强弱顺序为: 白炭黑 > 喷雾炭黑 ≈ 热裂法炭黑 ≈ 硫酸钡 > 槽法炭黑 > 碳酸钙; 撕裂强度的强弱顺序为: 槽法炭黑 > 白炭黑 > 喷雾炭黑 > 热裂法炭黑 > 硫酸钡 ≈ 碳酸钙。

试验还表明, 热裂法炭黑胶料具有最小的高温压缩永久变形, 较佳的耐磨性及较低的高温强度和硬度; 喷雾炭黑胶料具有较优的耐热老化性能, 高温强度稍大, 而耐磨性差, 硬度大; 槽法炭黑胶料的高温强度仅次于喷雾炭黑, 耐热老化性能却比其它补强填充剂差, 高温压缩变形较大; 用白炭黑、硫酸钡、碳酸钙作补强填充剂, 可获得低硬度和高扯断伸长率的胶料, 其中, 碳酸钙具有最佳的耐热性, 白炭黑可制造透明制品。加入这三种补强填充剂的胶料的耐油耐水性均较差, 高温压缩永久变形(特别是用白炭黑时)较大。

槽法炭黑和白炭黑用量不宜超过60份, 热裂法炭黑和喷雾炭黑随用量增大, 胶料的拉伸强度、撕裂强度提高, 加入量可以较大。硫酸钡、碳酸钙在20~30份用量范围内胶料物理机械性能变化不显著, 当用量增加至100份时, 拉伸强度反而下降。

综上所述, 各种补强填充剂在氯磺化聚乙烯胶料中的作用差异很大: 热裂法炭黑胶料的压缩变形小, 耐磨性好, 硬度较低; 喷雾炭黑和碳酸钙胶料具有较好的耐热老化性能; 白炭黑使胶料具有较高的撕裂强度和较低的脆性温度; 用于抗硝酸作用的胶料以填充喷雾炭黑、槽法炭黑最佳; 抗硫酸作用的胶料则可用热裂法炭黑、白炭黑、碳酸钙或槽法炭黑。从硫化体系来看, 耐酸介质的胶料不宜用环氧树脂作为交联剂。

### 三、其它配合剂及配合

#### (一) 增塑剂

无填料的氯磺化聚乙烯具有很低的脆性温度, 但低温弹性差; 而加有填料的胶料, 其耐寒性显著下降, 若在胶料中加入适量的增塑剂, 则可改进它的工艺性能, 提高胶料的低温弹性, 并可调节其硬度。有人探讨了癸二酸二丁酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、古马隆树脂、次甲基双硫醇基乙酸丁酯等增塑剂在氧化镁硫化胶中的作用。

试验表明, 次甲基双硫醇基乙酸丁酯可以提高填充胶料的耐低温和耐油性能, 用量在15份以上时, 脆性温度降低到-40℃以下; 癸二酸二丁酯也能较有效地提高胶料的低温性能, 但使其抗伸强度及硬度显著下降; 磷酸三甲苯酯不能改善胶料的低温性能, 仅起分散填充剂并降低胶料硬度的作用; 古马隆树脂对胶料的低温性能、胶料的加工性能和耐油性能均有不良影响。

#### (二) 防老剂

氯磺化聚乙烯饱和的化学结构使它具有高度耐天候老化及耐臭氧性能, 因此, 加与不加防老剂的硫化胶均具有优异的抗臭氧性能。拉伸20%的试片在臭氧浓度为 $(7\sim6)\times 10^{-2}\text{ml/l}$ 空气时, 经360小时后, 未发生龟裂, 但这种弹性体在高温时因易脱出HCl形成双键而引起热氧老化, 因此, 在高温下使用的氯磺化聚乙烯制品必须加入能吸收HCl或抑制HCl放出或减缓热氧化速度的耐热防老剂。

曾进行过防老剂D、防老剂2246、丁醛- $\alpha$ -萘胺缩合物、N,N-二正丁基二硫代氨基甲酸镍(防老剂NBC)和苯酚钠等对用氧化镁交联的硫化胶耐热老化性能影响的试验。试验表明, 在胶料中加入2份防老剂D、丁醛- $\alpha$ -萘胺缩合物、苯酚钠和N,N-二正丁基二硫代氨基甲酸镍或1份防老剂2246, 均能提高胶料的热老化性能。在120℃以下使用的胶料, 防老

剂所起的作用不大, 在120~150℃使用条件下的胶料则可加入上述任何一种防老剂。若胶料需耐150℃的温度, 则以加防老剂2246的效果最佳。值得注意的是, 防老剂NBC在150℃以下并不显示特殊效果, 但在150℃以上的高温下, 其耐热老化性能优于其它防老剂。以氧化镁或氧化铅并用作硫化剂的胶料中加入防老剂NBC, 则在180℃下经12小时后仍具有弹性, 而用其它防老剂的胶料在同样条件下则失去弹性。

综上所述, 在高于150℃的使用条件下, 用防老剂NBC的胶料性能优于其它防老剂, 但价格高昂; 在150℃以下使用的胶料, 则宜选用丁醛- $\alpha$ -萘胺缩合物或防老剂2246等。

### (三)增容剂

某些材料, 例如油膏、矿质橡胶等与填充剂一起使用时, 能对氯磺化聚乙烯胶料起增容的作用。六种类型的油膏在氯磺化聚乙烯胶料中的试验结果证明, 氯磺化聚乙烯中掺用油膏后可大大提高胶料的稳定性及硫化胶在割口作用下的拉伸强度、撕裂强度、弹性和抗多次变形性。而油膏对氯磺化聚乙烯的耐化学药品性、耐热性、耐臭氧性和耐候性无显著影响。随着油膏用量的增大, 氯磺化聚乙烯硫化胶的拉伸强度略有降低, 300%定伸应力稍有提高或不变、硬度和伸长率的降低并不显著。油膏用量达到50份时, 氯磺化聚乙烯硫化胶的耐磨性能明显下降, 但若减少油膏用量, 耐磨性下降不大。此外, 油膏还可增加胶料中软化剂的相容性, 制得硬度较低的软质硫化胶。

用矿质橡胶代替黑色胶料中的部分填充剂, 胶料的硬度不改变, 但可提高氯磺化聚乙烯硫化胶的撕裂强度。

用高苯乙烯作氯磺化聚乙烯胶料的增容剂后, 可以在不影响胶料伸长率性能的前提下制得硬度(邵尔)为99以上的硫化胶。

也可以用某些其它弹性体, 特别是天然橡胶和丁苯橡胶作为氯磺化聚乙烯胶料的增容剂, 以降低胶料成本。在氯磺化聚乙烯胶料中, 用作增容剂的其它橡胶的量一般为10~25份。在大多数场合下, 加入如此量的天然橡胶或丁苯橡胶可对胶料的加工性能有很大改善。

### (四)润滑剂

在氯磺化聚乙烯胶料中使用某些润滑剂, 可大大改善胶料的加工性能。在压延作业中, 向胶料中加入3份凡士林, 可改善加工性能; 在高温压延作业中, 使用具有润滑作用的操作助剂, 可以改善压延加工性, 使压延半成品表面光滑, 并降低硫化时制品的收缩率。在高温压延条件下, 一般应加入4~6份低分子量聚乙烯, 否则, 胶料会发生粘辊现象。

### (五)着色剂

氯磺化聚乙烯胶料在硫化时或多或少的有变色倾向, 这点在选择着色剂时应予充分注意。此外, 氯磺化聚乙烯的耐候性虽然很好, 但它在紫外线照射下会发生若干解聚反应, 采

表14-6 氯磺化聚乙烯用着色剂

色 泽	着色剂名称	用量, 份	色 泽	着色剂名称	用量, 份
白	二氧化钛(钛白粉)	35	绿	酞 青	3
黄	铬 黄	6	绿	酞 青	6
橙	钼酸-铬酸铝	6	蓝	酞 青	3
黄-绿	偶 氮 绿	3	蓝	酞 青	6
红	噻 吡 啶	3	黑	炭 黑	3

用适当的着色剂(如白色)则可以同时起到紫外线遮蔽剂的作用。表14-6列出了在日光下不易褪色的各种基础色泽颜料及其用量。如果产品不要求具有最大的耐日光性,则用量可适当减少。在以较低用量的着色剂制取浅色或彩色制品时,必须配用二氧化钛作为有效的防护剂。

#### 四、氯磺化聚乙烯与其它弹性体的并用

氯磺化聚乙烯(特别是CSPE-20)可以与各种弹性体并用,使后者的耐臭氧性能获得显著改善,在氯磺化聚乙烯用量达到50%时,效果尤佳。加入氯磺化聚乙烯后,胶料的耐磨、耐热和耐油性能均有所提高。但为了获得最佳的耐热性能,并用胶中最好避免使用含锌化合物,而可以用其它适当的金属氧化物,如一氧化铅及其它吸酸化合物。一氧化铅对胶料的耐热及耐水性能有显著效果。

##### 1. 与天然橡胶并用

氯磺化聚乙烯与天然橡胶并用后,不但可显著提高天然橡胶的耐臭氧和耐磨性能,还有利于耐油性、硬度和定伸应力的提高。

此外,天然橡胶是氯磺化聚乙烯的一种绝佳软化剂和操作助剂,不用软化剂时,氯磺化聚乙烯硫化胶的硬度(邵尔)为60,掺用天然橡胶后,可使胶料硬度降低10~15,且并用胶的操作加工性能比纯氯磺化聚乙烯好,粘性和硫化胶的压缩变形性能亦获得改善。

##### 2. 与丁基橡胶的并用

虽然丁基橡胶本身具有良好的耐臭氧性能,但若与氯磺化聚乙烯并用,其耐臭氧性能会更佳,且耐磨和耐热性能有所提高。在氯磺化聚乙烯的并用量达到10%时,并用胶的定伸应力可增加数倍,同时硬度也增高,而伸长率下降不多;若并用量增至40%,则伸长率就降至200%以下;并用量达到60%以上时,会使丁基橡胶的压缩变形增大。

用树脂交联的丁基硫化胶具有一系列优越的性能,应用越来越广泛,但丁基橡胶的树脂交联过程的速度较慢,用金属氯化物对此过程有促进作用,唯有引起胶料粘辊倾向,且金属氯化物对设备有强烈的腐蚀作用。因此,较为理想的方法是用含氯弹性体来取代金属氯化物,氯磺化聚乙烯就是这种含氯弹性体之一。

曾研究了氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯与偏二氯乙烯共聚物、过氯乙烯和氯丁橡胶对丁基橡胶交联过程的影响。结果证明,在上述物质中,氯磺化聚乙烯对交联的促进作用最大。

##### 3. 与丁腈橡胶的并用

高丙烯腈含量的丁腈橡胶与氯磺化聚乙烯并用,可获得耐油性能优良、耐臭氧和低温性能卓越的胶料。在氯磺化聚乙烯用量为30~50%时,胶料的耐油性能可相当于丁腈橡胶本身,而耐臭氧性能则大为改善。这样的并用胶即使不使用增塑剂,其低温屈挠性也相当好,但应适当降低填充剂用量。

##### 4. 与丁苯橡胶并用

在丁苯橡胶中并用氯磺化聚乙烯后,即使并用量只达到25%,也可以显著改善丁苯橡胶的耐臭氧性能。为使胶料获得最佳的耐臭氧性能,必须使两者混炼均匀。并用胶的耐磨性和耐裂口性能与胶料所用的填充剂有关,用半补强炭黑可提高其耐裂口性能。

氯磺化聚乙烯对丁苯橡胶伸长率有不良影响,但并用胶胶料在热老化后却能保持相当的伸长性能和拉伸强度,且胶料硬度的增加也比纯丁苯橡胶慢。用一氧化铅代替常用的氧化锌后,胶料的老化性能可获得提高。

另外,丁苯橡胶是氯磺化聚乙烯的一种良好的操作助剂,其效果比用天然橡胶稍差,但

可作为降低胶料压缩变形的添加剂使用。在含填充剂的氯磺化聚乙烯胶料中, 丁苯橡胶还能改善其低温性能。

因此, 氯磺化聚乙烯与丁苯橡胶并用时, 由于两者比例不同, 可产生如下效应: ①丁苯橡胶用量增加, 并用胶的加工安全性降低, 耐油性能下降, 低温性能改善; ②并用胶的耐臭氧性能取决于氯磺化聚乙烯的含量, 当氯磺化聚乙烯含量为60份时, 在3 ppm浓度的臭氧中暴露500小时后无龟裂; 当氯磺化聚乙烯用量为40份时, 在同样的条件下, 暴露500小时则产生龟裂; ③丁苯橡胶的并用量超过40份时, 胶料的耐候性显著降低。

#### 5. 与氯丁橡胶并用

如果配合适当, 氯丁橡胶本身就具有良好的耐候性能, 但其耐热和耐磨性能欠佳, 在并用氯磺化聚乙烯后可进一步提高其耐臭氧性能, 且能显著改善其耐磨性能。

有人曾就氯丁橡胶与氯磺化聚乙烯并用制得耐热不燃胶料进行专门研究。结果表明, 随氯磺化聚乙烯用量增加, 硫化胶的定伸应力、撕裂强度和耐磨性能提高, 但同时其拉伸强度、扯断伸长率、弹性和不燃性降低。

填充剂品种和用量对并用胶性能有影响: 含普通炭黑的胶料易燃, 且扯断伸长率小; 白炭黑可提高并用胶的定伸应力, 且对并用胶的耐燃性有极大影响, 在其用量达到20份时, 所得硫化胶几乎不燃。使用白炭黑的胶料的可塑度很低, 为此可通过加入氯化石蜡来提高胶料的可塑性、扯断伸长率, 并降低硬度, 但同时使其耐磨性和拉伸强度降低, 耐燃性不变。

含二氧化钛胶料的扯断伸长率比含氧化锌的胶料高。

氯磺化聚乙烯除可与上述橡胶并用外, 还是一种添加剂, 如在乙丙橡胶中加5份氯磺化聚乙烯, 则可提高乙丙橡胶的耐热性能。它还能与氯化聚乙烯以任何比例并用, 以降低氯磺化聚乙烯制品的成本。

### 五、氯磺化聚乙烯硫化胶特性及配合注意事项

为使氯磺化聚乙烯制品适应各种不同用途的需要, 则需根据这些要求, 对氯磺化聚乙烯的基本配方作适当调整。

#### 1. 耐臭氧性能

因氯磺化聚乙烯本身具有高饱和结构, 故耐臭氧性优异。氯磺化聚乙烯单用胶料, 不论其制品在何种应力、何种臭氧浓度下使用, 配方中不需要再添加防臭氧剂。

在氯磺化聚乙烯与其它不耐臭氧的橡胶并用时, 只要氯磺化聚乙烯的用量达到25%; 即可使胶料获得足够的耐臭氧性能。在某些场合下, 用5份氯磺化聚乙烯, 即可达到明显的耐臭氧效果。

#### 2. 耐热性能及耐热胶料配合要点

如上所述, 在一般氯磺化聚乙烯胶料中, 可以不添加防老剂, 只有在要求特别耐热的场合, 才需用防老剂。这同样是因为氯磺化聚乙烯本身结构具有高度的饱和性之故。

有人曾就不同稳定性的各种批号的氯磺化聚乙烯的热老化过程作了研究。由于氯磺化聚乙烯结构中的氯原子和亚磺酰氯基都很容易从碳氢链中脱出, 因此, 可首先通过定性反应确定其稳定性。在加热氯磺化聚乙烯时, 不会析出氯分子, 而只有氯化氢和亚磺酰氯析出, 后者在析出后进一步分解成二氧化硫和氯化氢。

由各种加热温度下从氯磺化聚乙烯中析出氯化氢和二氧化硫的动力学曲线, 可以计算出氯化氢和二氧化硫在析出过程中的活化能均为54.43 kJ/mol。

在氯气条件下研究氯化氢和二氧化硫从氯磺化聚乙烯中析出动力学的结果发现, 氧对二氧化硫的析出速度没有影响, 而使氯化氢的析出速度增大四分之三。可见, 氧能强烈活化脱氯化氢的过程。据测定, 纯净的氯磺化聚乙烯的氧化过程活化能为 $69.92\text{kJ/mol}$ , 此值与不饱和橡胶的氧化过程活化能值十分接近。这一事实证明, 在氯磺化聚乙烯中, 氧化过程的发展主要与其含有双键有关。这种双键是由脱氯化氢生成的。但这种双键的含量与氯丁橡胶有很大不同, 故氯磺化聚乙烯的氧化速度仍比氯丁橡胶低1.5个数量级。

光谱分析还进一步证明, 随着氯磺化聚乙烯氧化程度的提高, 会出现如下变化: ①羰基团( $1720\sim 1740\text{cm}^{-1}$ )显著增加; ②亚磺酰氯基( $1377$ 和 $1170\text{cm}^{-1}$ )和碳-氯键( $1250\sim 1270\text{cm}^{-1}$ )显著减少; ③表示有碳-碳键形成的 $975\text{cm}^{-1}$ 吸收峰出现, 并不断增加。

根据氯磺化聚乙烯原始试样中没有双键, 且在其氧化过程中无过氧化氢形成的事实可以肯定, 氯磺化聚乙烯的氧化过程主要是通过过氧化物的异构化和生成醛作为中间产物而进行的。

氯磺化聚乙烯在 $150^\circ\text{C}$ 或更高温度下老化时, 除析出液态和气态产物外, 其本身的溶解性会降低, 这说明在降解的同时, 还有三度空间结构形成。此种结构可能与脱氯和氢原子时形成的相邻分子的聚合物游离基再结聚有关, 同时是氧化过程发展的结果。

在氯磺化聚乙烯中加入某些能吸收氯化氢的添加剂的试验结果证明, 这些添加剂会显著降低聚合物的氧化速度和结聚速度。可见, 从聚合物体系中剔除氯化氢可以抑制聚合物在氧介质中的整个转化过程。某些防老剂, 如辛基- $\beta$ -萘胺、 $N,N$ -二正丁基二硫代氨基甲酸镍、2,2-甲基-6-叔丁基酚、三甲基二氢喹啉等也有同样的作用, 它们在降低氯磺化聚乙烯氧化速度的同时, 还会延缓氯化氢的析出过程和聚合物结构变化速度。

为使氯磺化聚乙烯获得最佳的耐高温性能, 一般需在胶料中添加下列配合剂: 金属氧化物(20份一氧化铅+10份氧化镁)、填充剂(细粒子沉淀碳酸钙或软质炭黑)、软化剂(聚合型增塑剂或低挥发性石油)、防老剂和促进剂。

### 3. 耐化学药品性能

为了获得对无机酸、碱和盐及大部分化学药品的最佳抗耐性, 氯磺化聚乙烯一般需用一氧化铅交联。用氧化镁交联的硫化胶由于其耐水性, 特别是在高温下的耐水性很差, 故不能用于接触稀薄溶液的场合。但对无水氯化氢(液体)、70%硝酸、发烟硝酸等某些无水物质或极浓溶液, 用氧化镁交联比用一氧化铅更有利。在对硫酸的抗耐性上, 含一氧化铅和含氧化镁的胶料差别不大。

用金属氧化物交联氯磺化聚乙烯时, 会生成若干盐桥(与交联体系的类型和种类有关), 它们在强无机酸的作用下会分解, 即出现硫化胶的强度下降的现象。那些使硫化胶溶胀作用越大的酸, 对降低氯磺化聚乙烯的强度的程度也越大。

在氯磺化聚乙烯中, 掺用某些增塑剂能提高硫化胶的化学稳定性。增塑剂的类型与酸的种类有关: 在受盐酸和硝酸作用时用古马隆-茛树脂; 受硫酸作用时则用凡士林油。因古马隆-茛树脂不能提高氯磺化聚乙烯胶料的可塑度, 为此, 可再添加10份以下的凡士林(古马隆-茛树脂用量在10份以下时)作为辅助增塑剂, 这样的硫化胶不改变对硝酸的稳定性, 但对盐酸的稳定性稍有下降。

对氯磺化聚乙烯来讲, 能赋予其最佳化学稳定性能的填充剂是它在该介质中呈中性的物质。属于这类填充剂的有: 在盐酸介质中用热裂法炭黑、硝酸钡和硅藻土; 在硝酸介质中用热裂法炭黑; 在硫酸介质中, 除碳酸钙外大多数填充剂均有效。

此外,对硝酸的稳定性方面,灯烟炭黑稍次于硫酸钡,白炭黑次于炭黑;对盐酸的稳定性,灯烟炭黑优于硫酸钡和白炭黑;对硫酸的稳定性,灯烟炭黑与白炭黑等同,但优于硫酸钡。

对氯磺化聚乙烯仅有轻微影响或完全没有影响的各种化学药品如表14-7所示。

表14-7 对氯磺化聚乙烯仅有轻微影响或完全没有影响的化学药品

化学药品名称	浓度或性状	温度, °C	化学药品名称	浓度或性状	温度, °C
氮	液态(无水)	室温	马 达 油	—	室温
镀铬液	—	60	硝 酸	20%以下	70
铬 酸	50%	93	硝 酸	70%	室温
铬 酸	浓厚	室温	硝 酸	85%	93
棉 籽 油	—	室温	酸洗液( $\text{HNO}_3$ 10% HF 4%)	—	70
癸二酸二乙酯	—	室温	氢氧化钾	浓厚	室温
二甲基醚	—	室温	重铬酸钠	20%	室温
乙 二 醇	—	70	氢氧化钠	20%	93
氧化铁	15%	93	氢氧化钠	50%	70
氧化铁	固体粉末	室温	次氯酸钠	20%	93
甲 醛	37%	室温	氯化亚锡	15%	93
制冷剂-12	—	室温	二氧化硫	液状	室温
盐 酸	37%	50	硫 酸	50%以下	93
盐 酸	48%	70	硫 酸	80%以下	70
过氧化氢	50%	100	硫 酸	95.5%以下	室温
过氧化氢	88.5%	室温	钛酸四丁酯	—	室温
甲 醛	—	室温	钛酸三丁酯	—	室温
矿物油	—	室温	水	—	93

#### 4. 耐候性

弹性体的天候老化是在臭氧、氧、日光及紫外线等因素综合作用下发生的。

氯磺化聚乙烯硫化胶不受臭氧影响,在氧弹老化试验时的氧化速度一般也很缓慢,但在紫外线的作用下氧化速度有很大加速。因此,在户外长期使用的氯磺化聚乙烯制品,必须考虑其吸收或遮蔽紫外线的性能。

以一氧化铅交联的氯磺化聚乙烯硫化胶具有最佳的户外稳定性,但色泽不佳。如为避免生成黑色的硫化铅,应使用促进剂M和DM之类的促进剂。

用氧化镁交联的硫化胶,其色泽保持性和耐户外曝晒性能良好,但在氧化镁用量超过5份时,硫化胶曝晒后的硬度增加甚快。原因是交联过程中生成氯化镁和性状类似水泥的水合物,若以氧化镁与季戊四醇或环氧树脂并用作交联剂,则可克服硬度增加之弊。

三碱式马来酸铅与氧化镁并用时,前者影响硫化胶的表面特性保持率,后者影响硬度变化率。为获得色泽和表面特性的长效性,应使用40份三碱式马来酸铅,在其用量降至25份时,硫化胶在曝晒条件下的表面损坏转剧。据称,三碱式马来酸铅能与共轭不饱和双键发生加成反应而产生氧化稳定性作用。

采用酚类防老剂也可阻缓硫化胶表面老化,并使三碱式马来酸铅用量降至25份。典型配方是: Hypalon-20 100, 氢化松香 2.5, 三碱式马来酸铅 25, 二氧化钛 35, 碳酸钙 25, 硬脂酸钡 2, 促进剂M 2, 酚类防老剂 2。

添加适当的着色剂可以提高氯磺化聚乙烯的耐候性能,为了抵抗高能紫外线的照射,要求着色剂对紫外线具有不透过性。炭黑、酞青蓝、喹吖啶红等均是理想的着色剂。

填充剂中,碳酸钙对氯磺化聚乙烯有显著的耐候作用,用陶土的耐候效果不大,硫酸钡和滑石粉无显著效果。

#### 5.耐水性

用环氧树脂或20份以上的一氧化铅交联氯磺化聚乙烯,可使硫化胶具有良好的耐水性。所用的填充剂除碳酸钙外,普通填充剂以沉淀硫酸钡、硬质陶土及热裂法炭黑较为适宜。此外,为了使硫化胶获得良好的耐水性能,紧密硫化十分重要。

对在水中间歇曝露或短时间曝露的产品,一般可用氧化钡作交联剂,如在氯磺化聚乙烯胶料中加入5份左右的有机硅油,则用氧化镁交联的硫化胶在水中的溶胀率也是相当小的。

#### 6.耐压缩变形性

在要求耐压缩变形的制品中,不能用氧化镁作氯磺化聚乙烯的交联剂,另外还必须达到紧密硫化,为此应采用强促进剂体系。在由于焦烧而不能应用强促进剂体系时,可以对以普通促进剂交联的胶料再用烘箱后处理。

在填充剂方面,与相同硬度的硫化胶比较,热裂法炭黑能提供比其它任何填充剂都低的压缩变形,但应避免使用一般的无机填充剂,特别是陶土。

#### 7.低温特性

在以低温应用为目的的氯磺化聚乙烯胶料中,应尽量少用填充剂,但酯类增塑剂的用量至少为10份。并用天然橡胶或耐寒丁苯橡胶也是提高氯磺化聚乙烯低温屈挠性的有效手段之一。

#### 8.耐燃性

氯磺化聚乙烯本身含有大量的氯原子,故可以延燃。用其制备的胶料,耐燃性仅次于氯丁橡胶。在设计耐燃胶料配方时,应遵循以下原则:金属氧化物中一氧化铅与氧化钡没有区别;填充剂以陶土较好,此外尚需添加至少20份的三氧化二锑或铝矾土;软化剂应尽量不用,必须用时,最好用磷酸三甲苯酯;用10份含氯磺氢化合物。

#### 9.力学性能

对要求高回弹、低生热或低应力松弛性能的氯磺化聚乙烯制品,必须用氧化镁为交联剂。高回弹、低滞后的配合原理基本上与低压缩变形配合相同,这时以采用细粒子沉淀碳酸钙与热裂法炭黑较适宜,同时必须采取紧密硫化。对有低回弹性或良好减震性要求的制品,最好用促进剂DM、一氧化铅交联,同时用天然碳酸钙,软质陶土为填充剂。

#### 10.电绝缘性

氯磺化聚乙烯胶料的电绝缘性介于天然橡胶(或丁基橡胶)与氯丁橡胶之间,但更接近于氯丁橡胶。氯磺化聚乙烯的配合组分是金属氧化物(40份一氧化铅)、防老剂、填充剂和促进剂。

### 第四节 氯磺化聚乙烯的加工

氯磺化聚乙烯可以在通常的橡胶加工设备上加工。其加工方法与氯丁橡胶基本相同,但也有自己的特点。

## 一、混 炼

因为氯磺化聚乙烯具有不易被破坏的饱和化学结构,所以塑炼效果不显著。但是,它本身具有热塑性,因此用开炼机加工时,因混炼升温使其迅速软化包辊。为避免过热软化而导致配合剂分散不良,混炼氯磺化聚乙烯胶料时应通冷却水充分冷却。一般混炼时辊温最好保持在40~70℃,高于70℃则易产生粘辊现象。对此,可用低分子量聚乙烯、聚乙烯醇和微晶蜡作润滑剂。其中,低分子量聚乙烯的软化点范围为70~105℃,聚乙烯醇为常温至120℃,微晶蜡为70℃以下。加料顺序对配合剂的分散性影响不大,液体增塑剂一般可与填充剂同时加入。为避免胶料焦烧,应最后加促进剂。

在开炼机上混炼时,炼胶机规格与每车胶料的重量可参阅表14-8。

表14-8 开炼机规格与胶料重量的关系

辊距, mm	辊径, mm	胶料重量 (相对密度1.6), kg
107	46	27
152	61	61
213	66	104

用开炼机混炼氯磺化聚乙烯胶料的操作程序如下。

(1)将氯磺化聚乙烯放入开炼机,辊筒充分通冷却水。

(2)塑炼氯磺化聚乙烯至包辊后加入除促进剂以外的所有配合剂。所有配合剂必须尽快加入,不必混合均匀后再分批加入。适宜的加料顺序为:首先加一氧化铅或氧化镁、有机

酸、防老剂、硬质炭黑及一部分其它填充剂;然后交叉加入剩余的填充剂和软化剂。

(3)放大辊距或根据需要割刀翻炼,使两辊筒间始终保持有少量回转的堆积胶。

(4)再混炼至全部配合剂充分分散。

(5)加入促进剂,使其混炼均匀。

(6)混炼均匀后,迅速取下胶料。混炼胶片用水充分冷却。

开炼机混炼的总时间为25~35分钟。

氯磺化聚乙烯也可以用低速或高速密炼机混炼。用密炼机混炼时不需要先破胶,且较其它橡胶易混炼均匀,胶料温度也较低。

氯磺化聚乙烯在低速密炼机中混炼的一般工艺条件如下表。

时间, min	温度, °C	加 料 顺 序
0	30~50	生胶、填充剂、增塑剂、操作助剂、金属氧化物(加料时间约1.5min)
2.5~3.0	70	其余的填充剂和增塑剂
5	80	促 进 剂
5.6~6.0	100~110	排 胶

快速密炼机混炼工艺如下表。

时间, min	温度, °C	加 料 顺 序
0	30~50	生胶和除促进剂以外的所有配合剂
3~4	70~80	促 进 剂
4~5	100~110	排 胶

Hypalon-40的粘度比Hypalon-20高,故从混炼开始的各项加工温度均应提高15℃左右,但其混炼时间平均比Hypalon-20缩短40%,而Hypalon-45在大量充油和加入填充剂后,混炼时间较长。

如前所述,一氧化铅能提供快速的硫化活性,这往往导致胶料焦烧,因此,为了获得最佳的加工安全性,在含一氧化铅的胶料加工时,可采用三项措施:①采用短混炼周期;②在加入有机酸和促进剂后,一氧化铅尽可能最后加入;③快速冷却混炼胶。

为增加含一氧化铅胶料的加工安全性,亦可采用交叉混炼法混胶。

氯磺化聚乙烯配合胶料的停放稳定性主要取决于停放环境的相对湿度,而停放温度的影响比较小。

## 二、压延工艺

在对压延机供胶时,胶料必须先用热炼机热炼数分钟。未硫化的氯磺化聚乙烯很易热软化,故热炼时间应很短,以防焦烧(特别是含一氧化铅的胶料)。

### 1. 压延

用压延机压制氯磺化聚乙烯胶板时,其表面平滑度与填充剂用量及压延温度有关,一般填充剂量在30%(体积)以上时,宜用如下辊温:

上辊 52~60℃; 中辊 46~54℃; 下辊 室温

为用较软胶料或在较高辊温下压延以获得较平滑的胶板,配方中可掺用3~6份低分子量聚乙烯作润滑剂。此材料在约76℃下熔融,故可提高胶料的离辊性。在这种情况下,可采取如下辊温:

上辊 82~93℃; 中辊 76~87℃; 下辊 室温

采用高温压延作业,不仅增加胶板表面的平滑性,还可减少胶板在硫化时的收缩率。

### 2. 擦胶

为了使胶料获得擦胶作业所必须的柔软性和粘着性,应在配方中加入25体积份的填充剂,30份胶粘剂和20份操作油。

在擦胶作业中,为避免胶料粘上辊,上辊的辊温应比中辊高5℃左右,一般上辊为90~100℃,中辊为70~80℃。如上辊发生粘辊,则可在胶料中加入低分子量聚乙烯,并使上辊的辊温保持在比聚乙烯熔点高的温度,而中辊保持比聚乙烯熔点低的温度。

下辊的温度应根据胶料的类型与所用织物的类型加以调节。

3. 贴胶 贴胶胶料的柔软度与粘着性应比擦胶胶料稍低,因此,胶料的填充剂量可比擦胶胶料多,而软化剂用量则应少些,胶粘剂量几乎不变。为了使胶料能与温度较高的中辊分离,至少应使用6份低分子量聚乙烯。贴胶作业时压延机的辊温大致如下:

上辊 82~94℃; 中辊 75~88℃。下辊 室温

Hypalon-40胶料在加热时的强度、离辊性和平滑性,对于各种厚度和温度下的压延是很理想的,其一般辊温范围如下表。

压延品种	上辊, °C	中辊, °C	下 辊	压延品种	上辊, °C	中辊, °C	下 辊
薄膜或帆布擦胶	95~105	85~95	微热	衬垫用胶布	95~105	85~95	微热
胶管包胶用薄片	30	30	微热	布层覆胶	95~105	45~55	微热

### 三、压出工艺

不同品种的氯磺化聚乙烯的压出性能不同,其中 Hypalon-40 的压出性能优于 Hypalon-20。前者的压出膨胀小,即使在快速压出时也很平滑,且压出边缘较薄时,同样能获得清晰的形状。

对压出用氯磺化聚乙烯胶料而言,应使用细粒子炉法炭黑或硬质陶土,增塑剂以氯化石蜡等较适宜。含一氧化铅的压出胶料应尽量少用促进剂,并用天然橡胶、丁苯橡胶等有助于提高压出性能。

在长径比为 10~12:1 的压出机中,胶料可以不必预先热炼,但对机身较短的压出机,仍必须热炼。含有无机填料和大量操作助剂的胶料,由于其粘度高,压出时往往容易在口型芯处生成树脂状硬块而引起堵塞,对此可用陶土代替部分白垩,并增加增塑剂用量加以弥补。

不同品种的氯磺化聚乙烯的压出条件如下表。

胶料名称	机筒温度, °C	机头温度, °C	模芯温度, °C
Hypalon-20	38~66	60~70	90~100
Hypalon-40	55~80	80~90	>95

### 四、成型和硫化

Hypalon-20 和 Hypalon-40 都缺乏粘着性。为了获得贴合时所必需的粘着性,可用拭擦溶剂、加热或配加增粘剂等方法。所用的溶剂以环己酮最有效。因环己酮的挥发性、易燃性及毒性与丙酮或丁酮相仿,故操作时应采取相应的防护措施。

#### 1. 模压成型

氯磺化聚乙烯胶料可以采用通常的模压方法成型,成型收缩率与一般橡胶大致相同(或更小)。一般的模压成型温度是 148~204°C。因氯磺化聚乙烯胶料不会硫化返原,故没有过硫的危险。

在模压成型加工中,尤其在采用 Hypalon-20 时,可能会产生如下质量问题。①因胶料较软或胶料交联速度较慢而在模压过程中窝藏气体,造成产品表面出现斑点或起泡(麻裂)现象。改进的办法是增加胶料的门尼粘度并加快交联速度,其中包括使用快速硫化促进剂、增加填充剂用量(或减少增塑剂用量)及在硫化初期放松平板等。②出模时制品撕裂,这对 Hypalon-20 胶料更为突出(撕裂强度低)。对此,可采用降低硫化温度、用白炭黑作部分填充剂或以矿质橡胶代替部分非补强填充剂及采用高效脱模剂等。③变色及粘模。一般产生于低氧化镁交联体系胶料中。可采取如下措施:增加交联体系中氧化镁的用量;掺用 3~6 份季戊四醇;降低硫化温度和缩短硫化时间,避免使用硬脂酸锌作隔离剂及采用新型润滑体系等。

#### 2. 移模与注压成型

大多数氯磺化聚乙烯的混炼胶料在高温下的粘度很低,因此适于移模和注压成型。用于移模和注压成型胶料的交联体系最好用一氧化铅和氧化镁-季戊四醇。为避免胶料从模型中过度溢出或由于模槽压力不足而造成的多孔现象,应把气孔、主流道和分流道的尺寸和数量降到最低限度。

### 3. 交联方法

如前所述, 水对氯磺化聚乙烯的交联起触媒作用, 因此用蒸汽硫化机可获得快速交联。在电缆、电线工业中用连续硫化机很实用。用硫化罐硫化时, 硫化蒸汽压力一般为 414kPa (4.22kgf/cm<sup>2</sup>), 硫化时间为30~60分钟。在制取氯磺化聚乙烯的薄膜时, 硫化温度不超过120~138℃。因为超过此温度后, 胶料水分迅速蒸发, 使交联速率减缓或完全中断。

在用直接蒸汽硫化含填充剂的Hypalon-40胶料时, 因其硫化初期能吸收水分, 导致制品表面有水渍甚至微孔。对此, 可采用间接蒸汽或改进硫化罐内空气循环装置及注意回汽排放等措施。

此外, 含一氧化铅的白色胶料或浅色胶料不宜用直接蒸汽硫化, 因直接蒸汽硫化会使胶料变成灰色。

用热空气烘箱硫化氯磺化聚乙烯胶料的交联速度极为缓慢, 特别是制品较薄的部分, 因水分迅速蒸发使其不能达到充分交联。因此, 在采用烘箱硫化的场合下, 应保证烘箱中水蒸汽饱和或喷洒水蒸汽或水。

氯磺化聚乙烯胶料在90~95℃的热水中能很好交联, 此法可用于胶辊和油箱衬里等制品。

## 五、胶浆制备方法

Hypalon-20和Hypalon-30最适于制作胶浆。前者的胶膜柔软, 适于制造胶布、橡胶海绵制品; 后者胶膜坚韧, 多用于坚硬材料(如钢铁、水泥、木材等)表面的防护层。

制备胶浆的溶剂中, 一般的芳香烃溶剂(如甲苯、二甲苯)、氯化烃和含高芳香烃的矿油精等都能溶解Hypalon-20和Hypalon-30胶料。此外, 也可选用芳香烃和脂肪烃的混合物或芳香烃(至少75%)和酮的混合物作溶剂。Hypalon-20和Hypalon-30的溶剂体系基本无区别, 唯前者需要较少的脂肪烃稀释剂和乙醇。

胶浆在使用时, 可根据实际情况适当稀释。常用的稀释剂有甲苯、二甲苯和高芳香烃含量的其它溶剂, 有时还可以加入石油系稀释剂或低分子量无水醇, 以提高贮藏稳定性。常用的低分子量无水醇包括甲醇、异丙醇、丁醇和2-乙氧基乙醇等。加入8~10%的2-乙氧基乙醇可以显著增加胶浆的贮藏稳定性。

在制备胶浆过程中, 各种配合剂的良好分散至为重要。因为配合剂的分散性不但直接关系到胶浆的贮藏稳定性, 而且最终对制品的耐磨、耐化学药品及耐候老化等性能有很大影响。

有三种制备胶浆的方法。

(1) 球磨。其操作步骤是先把干的配合剂装入罐内, 再加两种或三种溶剂, 经一定时间的球磨后, 分批加入生胶, 继续球磨至获得均匀的胶浆止。适用于球磨作业的常用溶剂系统是: 甲苯40~50、矿油精 25~35, 丁醇 25。此系统适于颜料和生胶体积比在0.3:1范围内的配合。在颜料与生胶体积比超过0.3:1时, 应采用甲苯为125, 矿油精为50的系统。

(2) 炼胶机。配合剂可以在一般的炼胶机上加入, 这时应首先加三碱式马来酸铅、邻苯二甲酸及填料等。对于活性较大的交联体系, 可以把一个配方分成两部分或几部分混炼。

(3) 三辊油漆混合机。氯磺化聚乙烯胶浆也可以在三辊油漆混合机上混合。操作时, 先把生胶溶于甲苯中, 配成25%溶液, 用3份固态配合剂与1份上述生胶溶液在三辊油漆混合机上混合, 最后把混合好的胶料倒入剩余生胶溶液中, 再充分搅拌。

## 六、粘 合 工 艺

未交联的氯磺化聚乙烯胶料之间的粘合，可用拭擦环己酮的方法以增进粘合效果；氯磺化聚乙烯硫化胶之间的粘合，则可采用涂刷氯磺化聚乙烯胶浆的工艺。

氯磺化聚乙烯对棉织物有良好的粘合性能，棉布不需要预处理就可获得良好的粘合效果，如果用加热处理的布擦胶，则效果更佳。

对人造丝、尼龙或聚酯等化学纤维，则必须先用异氰酸酯溶液作底涂处理。预处理时必须防止底涂层与空气中的水分接触，以防止异氰酸酯变质。因此，一般要求在底涂处理后立即完成擦胶或贴胶作业，也可以在底涂层上再涂一层以氯丁橡胶或氯磺化聚乙烯胶浆的保护性覆盖层。

氯磺化聚乙烯与尼龙粘合时，可采用多亚甲基多苯基异氰酸酯。

氯磺化聚乙烯与天然橡胶的硫化胶粘合可采用氯磺化聚乙烯的有机溶剂胶浆。胶浆所用的交联剂为金属氧化物，且最好是多价金属氧化物，如氧化铅、氧化镁、氧化锌及氧化钡等。此外，配方中还要使用如下配合剂：多价金属的弱酸盐（如硬脂酸锌、马来酸铅、己二酸镁、碳酸钙、硬脂酸铅）、有机过氧化物、高分子量的弱酸（如硬脂酸或松香）、防老剂（如防老剂D）、硫化促进剂（如二苯胺、促进剂M、促进剂TMTD等）和填充剂（如炭黑、硫酸钡、陶土、滑石粉、二氧化钛及硫酸钙等）。配方中可以用硫黄，但一般不用，因硫黄对氯磺化聚乙烯的交联速度有阻滞作用。

这种胶浆的典型配方是：氯磺化聚乙烯 100，多价金属氧化物 2~60（最好10~20），松香 0~30（最好2~10），防老剂 0~3（最好0.5~2.0），促进剂 0~8（最好1~5），填充剂 0~500（最好0~30）。

必要时，配方中还可以加入有机增容剂，如沥青、聚异丁烯、油膏、松香油及高沸点酯类，用量为0~20份。

配方中，一般以用氧化铅和松香及并用一种或几种促进剂的效果最佳。最宜硫化条件为  $100\sim 160^{\circ}\text{C} \times 10\sim 60\text{min}$ ，硫化压力为  $0.103\sim 3.45\text{MPa}$  ( $1.05\sim 35.2\text{kgf/cm}^2$ )。

借助于环氧树脂或三异氰酸酯胶粘剂，可以实现氯磺化聚乙烯未硫化胶或硫化胶与金属或其它材料的粘合。在未硫化胶与金属层粘合时，必须先打磨金属的粘合表面。

为了使氯磺化聚乙烯与金属有良好粘合，金属表面可用胶粘剂（如Desmodur R）处理，然后再涂刷氯磺化聚乙烯的20%三氯乙烯溶液，干燥后硫化。

在用氯磺化聚乙烯的自硫化胶料作金属油槽或水箱的衬里时，必须采用另一种类型的胶粘剂。这时，可在胶料中添加80%适当的软化剂和增塑剂，以增加粘性。待溶剂蒸发后即可制得能长期保持粘性的薄膜，在烘箱（ $144^{\circ}\text{C} \times 90\text{min}$ ）硫化后，这种薄膜对钢的剥离力可达到  $0.26\text{MPa}$  ( $2.6\text{kgf/cm}^2$ )。

在要求胶接缝具有弹性的场合，不能使用固化后脆性较大的未改性环氧树脂或异氰酸酯胶粘剂，而改用具有弹性的胶粘剂，如丁腈橡胶或氯丁橡胶为基础的胶粘剂。

必须指出，在选择胶粘剂时，应努力使胶粘剂的质量与氯磺化聚乙烯的高度化学稳定性相适应，切勿让胶粘剂成为材料中最薄弱的环节，而环氧树脂、异氰酸酯或聚氨基甲酸酯等是能满足这个要求的适合材料。

## 第五节 氯磺化聚乙烯的应用

氯磺化聚乙烯几乎能用于橡胶制品的各个领域，现概述如下。

### 一、白胎侧

由于氯磺化聚乙烯具有极好的耐自然老化及耐臭氧性，同时还兼具色泽稳定性，因此，可用它来制造轮胎的白胎侧。其中，以氯磺化聚乙烯与天然橡胶(50:50)和氯磺化聚乙烯、氯丁橡胶与天然橡胶(15:45:40)两种并用胶的性能最好。因为胶料是并用的，所以以用 Hypalon-20 为宜。

在白胎侧胶料中使用氯磺化聚乙烯后，不但可改善耐臭氧性能，而且在轮胎的制造和使用过程中，不易被污染。

### 二、工业制品

#### 1. 胶带

由于氯磺化聚乙烯具有引人注目的耐候性、耐热性和耐磨性，因此，十分适宜制作胶带的覆盖胶。其中 Hypalon-40 制造的胶带适于运送受热材料，也适于制造采矿作业用胶带和作为与热或油接触的高速风扇带的原料（耐热胶带的配合见表14-9），也可作食品用传送带和普通传送带，配方分别见表14-10和表14-11。

用氯磺化聚乙烯作覆盖胶时，带芯以采用氯丁橡胶为宜，覆盖胶与带芯层的压出可以用环己酮作溶剂。

表14-9 Hypalon耐热胶带的配方

原材料名称	擦胶胶料	贴胶胶料	覆盖胶料	原材料名称	擦胶胶料	贴胶胶料	覆盖胶料
Hypalon-20	100.0	100.0	100.0	半补强炭黑	5.0	5.0	5.0
氢化松香	2.5	2.5	2.5	聚合型胶粘剂	30.0	30.0	—
防老剂NBC	1.0	1.0	1.0	软化剂	20.0	10.0	10.0
防老剂Antox	2.0	2.0	2.0	聚乙烯	—	6.0	3.0
一氧化铅	20.0	20.0	20.0	促进剂DM	1.0	1.0	0.5
氧化镁	10.0	10.0	10.0	促进剂Tetron A	—	—	0.75
细粒沉淀碳酸钙	60.0	80.0	50.0				

表14-10 食品用传送带配方

原材料名称	用量，份	原材料名称	用量，份
Hypalon-20	100.0	二氧化钛	10.0
氢化松香	2.5	操作油	10.0
氧化镁	20.0	促进剂 Tetron A	1.0
硬质陶土	50.0		

表14-11 普通传送带配方

原材料名称	用量, 份	原材料名称	用量, 份
Hypalon-40	100.0	半补强炭黑	40.0
防老剂NBC	3.0	—聚合型增塑剂	20.0
—氧化铅	25.0	促进剂DM	0.5
聚乙烯	4.0	促进剂Tetron A	1.25
热裂法炭黑	40.0		

## 2. 胶管

氯磺化聚乙烯因兼具多种宝贵性能, 加之具有高温下软化, 室温下又较坚韧的特性, 因而有利于胶管补强层的施工而适于用来制造各种胶管。

目前, 国外的耐酸胶管日益趋于采用氯磺化聚乙烯。其中耐浓硫酸胶管大都已使用氯磺化聚乙烯。如美国芝加哥某一运输公司, 在运输硫酸的槽车上安装有装卸用胶管。该胶管内胶用氯磺化聚乙烯胶料, 长2.5m, 内径7.6cm, 在60℃、0.21MPa (2.1kgf/cm<sup>2</sup>) 工作条件下, 每天使用两次, 使用五年无损坏, 而其它胶料软管使用两个月后即发生腐蚀龟裂现象。日本桥石公司的耐浓硫酸胶管也采用氯磺化聚乙烯。除输送浓硫酸外, 也可以输送60℃的20%次氯酸钠, 还可用于氯磺化聚乙烯制作卡车的排气胶管及液压胶管, 高级汽车用动力转向管, 它能承受0.34~10.3MPa (3.5~105kgf/cm<sup>2</sup>) 的脉冲力, 还可制造蒸汽胶管和园艺、球场及类似用途的胶管。纯胶管的配方如表14-12和表14-13, 蒸汽胶管用配方见表14-14, 耐候胶管的配方见表14-15和表14-16。

表14-12 氯磺化聚乙烯纯胶管配方之一

原材料名称	用量, 份	原材料名称	用量, 份
Hypalon-40	100.0	氯化石蜡	5.0
—氧化铅	20.0	铬黄	2.0
氧化镁	10.0	防老剂NBC	3.0
二氧化钛	20.0	促进剂DM	0.5
轻质碳酸钙	60.0	四硫化双五亚甲基秋兰姆	0.8
高速机油	5.0		

表14-13 氯磺化聚乙烯纯胶管配方之二

原材料名称	压出胶料	包布胶料	原材料名称	压出胶料	包布胶料
Hypalon-20	100.0	100.0	操作油	5.0	—
氯化松香	2.5	2.5	聚合型增塑剂	—	10.0
—氧化铅	4.0	20.0	石蜡油	3.0	—
硬质陶土	45.0	—	促进剂DM	2.0	2.0
沉淀硫酸钡	—	85.0			

表14-14 蒸汽胶管外层胶配方

原材料名称	用量, 份	原材料名称	用量, 份
Hypalon-20	100.0	中热裂法炭黑	40.0
氯化松香	5.0	聚合型增塑剂	10.0
防老剂NBC	1.0	聚乙烯	3.0
防老剂Aerox	2.0	促进剂DM	0.5
一氧化铅	20.0	促进剂Tetron A	0.75
氧化镁	10.0		

表14-15 耐候胶管外层胶配方

原材料名称	用量, 份	原材料名称	用量, 份
Hypalon-20	100.0	细粒子沉淀碳酸钙	50.0
氯化松香	2.5	促进剂M	0.6
硬脂酸镉	2.0	着色剂	根据要求
一氧化铅	25.0		

表14-16 普通胶管内层胶料和耐候胶管外层胶配方

原材料名称	普通胶管 内层胶料	耐候胶管 外层胶料	原材料名称	普通胶管 内层胶料	耐候胶管 外层胶料
Hypalon-40	100.0	100.0	聚乙二醇	—	5.0
一氧化铅	25.0	—	磷酸三甲苯酚酯	—	15.0
氧化镁	—	4.0	操作油	15.0	—
聚乙烯	4.0	4.0	操作树脂	15.0	—
环氧树脂	—	5.0	着色剂	—	根据需要
热裂法炭黑	140.0	—	促进剂DM	0.5	—
二氧化钛	—	25.0	促进剂Tetron A	2.0	2.0
天然白垩	—	100.0			

### 3. 胶辊

以氯磺化聚乙烯制作的胶辊, 具有平滑而无气泡并能与各种材料分离的优点和耐热、对多种化学药品、对油的抗耐性及耐磨性能。

氯磺化聚乙烯胶辊可以采用氯丁橡胶作底胶。

用氯磺化聚乙烯制造碾米胶辊可提高碾米质量3%以上, 且胶辊的使用寿命大大延长。这是因为氯磺化聚乙烯的硬度适宜, 耐磨性优异的缘故。氯磺化聚乙烯工业胶辊外层胶料配方如表14-17, 耐热胶辊的胶料配方如表14-18。

表 14-17 氯磺化聚乙烯工业胶鞋外底胶料配方

原材料名称	耐热、抗撕 裂性胶料	耐油耐生 热性胶料	原材料名称	耐热、抗撕 裂性胶料	耐油耐生 热性胶料
Hypalon-40	100.0	100.0	高耐磨炉黑	—	40.0
防老剂NBC	3.0	—	聚合型增塑剂	—	20.0
聚乙 烯	3.0	4.0	操作树脂	5.0	—
一氧化铅	20.0	25.0	操 作 油	15.0	—
氧 化 镁	10.0	—	促进剂 DM	0.5	0.5
二氧化钛	10.0	—	促进剂(Tetron A)	1.5	2.0
软质陶土	50.0	—			

表14-18 耐热胶鞋配方

原材料名称	无炭黑胶料		含炭黑胶料		原材料名称	无炭黑胶料		含炭黑胶料	
Hypalon-20	100.0	100.0	100.0	100.0	硬质陶土	25.0	50.0	20.0	40.0
氢化松香	2.5	2.5	2.5	2.5	增塑剂(Sundex 53)	30.0	10.0	30.0	—
防老剂Antox	2.0	—	—	2.0	增塑剂(Kenflex A)	10.0	—	—	10.0
一氧化铅	20.0	20.0	20.0	20.0	聚 乙 烯	5.0	5.0	5.0	5.0
氧 化 镁	10.0	20.0	20.0	10.0	促进剂DM	0.75	—	—	0.75
中热裂法炭黑	—	—	7.0	15.0	促进剂(Tetrone A)	0.75	1.0	1.0	0.75

## 4. 其它制品

用氯磺化聚乙烯还可以制作许多工业制品，如汽车部件、自动扶梯的扶手及原子能反应堆中同时要求承受热、水分或射线的橡胶件（见表14-19）。

此外，氯磺化聚乙烯还可用来制作鞋底（配方见表14-20）、汽车火花塞护套、阀隔膜、O形圈、泵叶轮、垫圈、垫片和化工用槽、管、阀、泵的衬里以及冷藏箱、洗衣机、汽车门窗的密封嵌条。氯磺化聚乙烯的硬质胶适于制造工具手柄、电气器皿、方向盘等。由于氯磺化聚乙烯微孔胶料具有低定伸应力、高拉伸、耐压缩、耐候、色稳定等优点，使其在室内装置和汽车制造中具有广泛用途。在宇航领域中也有氯磺化聚乙烯的踪迹，例如，美国曾以氯磺化聚乙烯作为宇航员用的聚氨酯泡沫躺椅的保护层。

表14-19 适于在热、水分和射线共同作用下反应堆用橡胶制品配方

原材料名称	配方编号				原材料名称	配方编号			
	1	2	3	4		1	2	3	4
Hypalon-40	100.0	100.0	100.0	100.0	乙烯树脂	10.0	10.0	10.0	5.0
一氧化铅	40.0	20.0	40.0	40.0	增塑剂(Sundex 53)	20.0	20.0	20.0	20.0
氧 化 镁	10.0	—	—	—	低分子量聚乙烯	4.0	4.0	4.0	4.0
促进剂M	1.0	1.0	1.0	1.0	聚乙二醇混合物	—	—	4.0	2.0
促进剂(Tetrone A)	1.5	1.5	1.5	1.5	半补强炉黑	25.0	25.0	25.0	25.0
防老剂NBC	1.0	1.0	1.0	1.0	快压出炉黑	15.0	15.0	15.0	15.0

表14-20 Hypalon胶鞋底的配方

原 材 料 名 称	用 量, 份	原 材 料 名 称	用 量, 份
Hypalon-40	100.0	增 塑 剂	20.0
氧 化 镁	10.0	硬 脂 酸	2.0
高苯乙烯共聚物	12.0	石 蜡	2.0
季戊四醇	5.0	促进剂 Tetrone A	2.0
白 炭 黑	57.0	着 色 剂	根据需要
油酸丁酯	20.0		

表14-21 氯磺化聚乙烯海绵配方

原 材 料 名 称	用 量, 份		原 材 料 名 称	用 量, 份	
	模压胶料	压出胶料		模压胶料	压出胶料
Hypalon-20	50.0	50.0	蜡	—	20.0
Hypalon-40	50.0	50.0	发泡剂(Unicel ND)	15.0	15.0
氧 化 镁	5.0	5.0	促进剂(Tetrone A)	0.4	2.0
二氧化钛	10.0	10.0	二甲苯胍	—	0.75
凡 士 林	3.0	3.0	季戊四醇	10.0	10.0
白 垩	100.0	100.0			

表14-22 氯磺化聚乙烯硬质胶制品配方

配方编号				配方编号			
原 材 料 名 称	1	2	3	原 材 料 名 称	1	2	3
Hypalon-30	100.0	100.0	100.0	氯化石蜡	5.0	—	—
氧 化 镁	20.0	20.0	20.0	二氧化硅	25.0	25.0	40.0
促进剂(Tetrone A)	2.0	2.0	2.0	环氧树脂	—	20.0	40.0
硬化剂(Tipure R-610)	35.0	35.0	35.0	邻苯二甲酐	—	20.0	40.0
低分子量聚乙烯	3.0	3.0	3.0				

表14-23 氯磺化聚乙烯压出制品配方

制品种类					制品种类				
原 材 料 名 称	耐热性	耐化学药品性	着色制品		原 材 料 名 称	耐热性	耐化学药品性	着色制品	
	制品	制品	单用胶料	并用胶料		制品	制品	单用胶料	并用胶料
Hypalon-20	100.0	100.0	100.0	50.0	硬质陶土	—	60.0	—	—
白 蜡 片	—	—	—	50.0	二氧化钛	—	—	25.0	5.0
氯化松香	2.5	2.5	2.5	1.25	着 色 剂	—	—	根据需要	根据需要
硬 脂 酸	—	—	—	1.0	软 化 剂	10.0	5.0	10.0	10.0
防 老 剂	—	—	—	1.0	石 蜡 油	3.0	3.0	3.0	3.0
防老剂NBC	1.0	—	—	—	防老剂(Helozone)	2.0	—	2.0	2.0
防老剂Antox	2.0	—	—	—	促进剂DM	0.5	2.0	—	1.25
一氧化铅	20.0	40.0	—	—	促进剂(Tetrone A)	0.5	—	1.0	—
氧 化 镁	10.0	—	20.0	5.0	促进剂A	—	—	—	0.2
氧 化 锌	—	—	—	10.0	硫 黄	—	—	—	1.0
细粒子沉淀碳酸钙	50.0	—	50.0	25.0					

微孔海绵的配方见表14-21, 用氯磺化聚乙烯制硬质胶的配方如表14-22, 压出制品配方如表14-23, 氯磺化聚乙烯白色或彩色压出制品配方如表14-24。

表14-24 氯磺化聚乙烯白色或彩色压出制品配方

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
原材料名称							
Hypalon-40	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
氧化镁	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬质陶土	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
白 垩	30.0	75.0	50.0	30.0	100.0	90.0	30.0
二氧化硅	—	10.0	—	—	—	10.0	30.0
邻苯二甲酸二辛酯	25.0	35.0	15.0	7.0	14.0	15.0	25.0
季戊四醇	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
促进剂(Tetron A)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

### 三、电线、电缆和电气零件

由于氯磺化聚乙烯的一系列优良物理机械性能, 特别是Hypalon-40还具有混炼容易、压出光滑的特点, 使它成为制作电线、电缆等绝缘材料的最适宜的聚合物之一。

因为氯磺化聚乙烯的卓越耐臭氧性能, 可用它制作高压电缆的保护套管。这种套管在户外直射阳光和风雨下暴露时不会发生龟裂。如果用普通橡胶来制造, 则在“电晕效应”(高压电周围空气臭氧化)所产生的臭氧作用下, 会迅速老化而漏电, 而氯磺化聚乙烯套管可确保无虞。它能有效地遮蔽高压, 而不发生放电或漏电现象。这种套管的使用寿命至少为五年。

室外用的低压电缆如果采用包有一层氯磺化聚乙烯, 就可以省略保护套; 此外, 利用氯磺化聚乙烯还可以制造在高达150℃高温下使用并且具抗化学药品侵蚀的低压电缆。

近年来, 氯磺化聚乙烯还被用来制造石油钻井的电缆外覆层和绝缘层。

用氯磺化聚乙烯制电线、电缆的配方见表14-25和表14-26。

表14-25 电线、电缆用氯磺化聚乙烯胶料配方之一

原材料名称	用量, 份	原材料名称	用量, 份
Hypalon-40	100.0	石 蜡	17.0
硬质陶土	60.0	一氧化铅	40.0
易操作炭黑	15.0	防老剂NBC	3.0
操作树脂	10.0	促进剂Tetron A	2.0
防老剂(Helioxone)	2.0	促进剂 DM	1.0
操 作 油	17.0		

表14-26 电线、电缆用氯磺化聚乙烯胶料配方之二

配方编号			配方编号		
原材料名称	1	2	原材料名称	1	2
Hypalon-40	100.0	100.0	防老剂(Heliozone)	2.0	2.0
一氧化铅	25.0	30.0	氢化松香	2.5	3.0
硬质陶土	60.0	60.0	氯化石蜡	—	15.0
二氧化钛	25.0	—	促进剂(LD-339)	3.0	—
邻苯二甲酸二癸酯	12.0	—	促进剂(BCD-366)	—	3.0
凡士林	3.0	3.0			

## 四、胶布制品

在胶布制品中，用氯磺化聚乙烯作覆胶层材料比之其它含氯高聚物具有更多优点。

从不完全的资料看，氯磺化聚乙烯在胶布制品中的应用，几乎遍及胶布制品的所有品种。

因氯磺化聚乙烯优良的耐候、耐磨性及对色调的适应性和稳定性，在美国被广泛用作非目撑型油罐、飞机场加油站轻便胶布油槽和类似制品的保护涂层。有的还用作贮运粒状固体材料的胶布袋，如氯丁橡胶-尼龙胶布的涂层，或者用来制作氯丁橡胶/氯磺化聚乙烯-尼龙胶布袋。许多研究机构的冷冻试验室中，使用多层氯丁橡胶/氯磺化聚乙烯-尼龙胶布的容器贮存气体。

水上胶布制品特别需要耐候、抗腐蚀、耐磨，常以氯磺化聚乙烯作为涂层。如英国RFD公司的Z型橡皮舟（尼龙-氯丁橡胶胶布）、法国的Captaain Causteau号勘探船上的橡皮舟都具有氯磺化聚乙烯的外涂层，美国Firestone公司用氯磺化聚乙烯作胶布水坝的顶涂，使用寿命可达20年。

各种胶布棚屋都有氯磺化聚乙烯的踪迹，如飞机库、雷达天线罩、战场医院布棚。因用氯磺化聚乙烯可制造具有反射作用的浅色外覆层，所以氯磺化聚乙烯也可用作气球和类似产品。

由于氯磺化聚乙烯的一系列宝贵性能，使之广泛用作各种防护性胶布制品，如各种车辆、船只的蒙布和防护用布，船坞中潜水艇的防水布，对房屋进行熏蒸灭虫的覆盖布，土壤蒸汽熏蒸聚布，蒸汽固化混凝土罐的帘幕及雨衣，接触化学品的工作服以及透湿气的防护服等。氯磺化聚乙烯胶布配方如表14-27。

表14-27 氯磺化聚乙烯胶布配方

原材料名称	工业帐幕胶料	汽车蓬帐胶料	原材料名称	工业帐幕胶料	汽车蓬帐胶料
Hypalon-40	100.0	100.0	水合氧化铝	40.0	—
氢化松香	2.5	—	磷酸三辛酯	10.0	—
聚乙烯	4.0	4.0	天然白垩	—	40.0
三碱式马来酸铅	40.0	—	硬脂酸锡	0.5	—
氧化镁	—	3.0	促进剂M	1.5	—
环氧树脂	—	4.0	促进剂(Tetron A)	—	2.0
二氧化钛	30.0	30.0			

## 五、建筑材料

用氯磺化聚乙烯作为屋顶铺设材料的涂覆层，国外六十年代以来发展很快。

现代化建筑物的屋顶大多数具有各种美丽的曲线或各种几何形状。采用以往材料涂装这类建筑物均有着操作上的困难，有重量大、着色稳定性差、维修成本高等各种缺点。自从出现了氯磺化聚乙烯/氯丁橡胶室温液体涂装以后，上述问题迎刃而解。

氯磺化聚乙烯的屋顶铺设涂覆层大多数用于工厂建筑，也用于住宅、商店、运动会建筑群、车站、机场、医院等建筑。在国外，屋顶不论是平型的还是构型的，用作屋顶铺设材料的覆层方法不外乎有把氯磺化聚乙烯胶片层贴合到其背衬材料上或用不同方法把氯磺化聚乙烯涂到背衬材料上。带有氯磺化聚乙烯涂覆层的屋顶铺设材料具有防火、抗化学药品性和工业大气的特点，且具有抗撕、抗磨、重量轻、色彩长期不变、白或浅色可反射热的优点，尽管价格稍高，但由于不需要经常维护，总的实际成本反而降低。

除屋顶铺设材料外，氯磺化聚乙烯还可用作蓄水池、浴室、走廊、甲板、门、柱、实验室的覆盖。近年来，Hypalon-45常以未硫化胶付之应用，作为池塘、坑以及工业污水池的衬里材料，为控制污水对土壤的污染提供了一个实际方法。

## 主要参考文献

- [1] Robert O. Babbitt, "The Vanderbilt Rubber Handbook", R.T. Vanderbilt Company, Inc., 1978.
- [2] W. Hofmann著，王梦蛟等译，《橡胶硫化与硫化配合剂》，石油化学工业出版社，1975年。
- [3] 上海橡胶制品研究所，氯磺化聚乙烯加工和应用，1968。
- [4] 燃化部情报所，燃化科技资料（化工），34（1972）。
- [5] 石化部情报所，合成材料，1（1977）。
- [6] 沈阳橡胶工业制品研究所，国外橡胶资料，2（1975）。
- [7] Rubber World, 6, 163（1971）。
- [8] Rubber World, 5, 166（1972）。
- [9] Rubber Age, 6, 104（1972）。

## 第十五章 丙烯酸酯橡胶

丙烯酸酯橡胶 (acrylate rubber) 是由丙烯酸酯 ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ), 通常是烷基酯为主要单体, 与少量带有可提供交联反应的活性基团的单体共聚而成的一类弹性体。在合成橡胶中丙烯酸酯橡胶的产销量较小, 但由于它比硅橡胶、氟橡胶价廉, 比丁腈橡胶耐热油及抗热氧老化性能优越, 因此有一定工业应用价值, 随着汽车工业的发展, 其应用范围正不断扩大。

国内试制成丙烯酸丁酯与丙烯腈共聚物 (以下称 BA 型丙烯酸酯橡胶), 并建成一试制车间, 质量与日本アロン622 相当。

本章以丙烯酸丁酯与丙烯腈共聚物为重点具体阐述丙烯酸酯橡胶的制造、性质、加工与应用。

### 第一节 制造方法

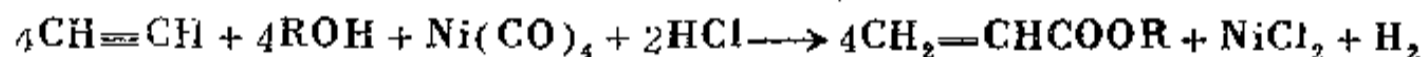
#### 一、丙烯酸酯单体的合成

丙烯酸酯是丙烯酸酯橡胶的主要单体。目前工业化生产丙烯酸酯橡胶的方法有 Reppe 法, 改良 Reppe 法、丙内酯法、丙烯腈法和丙烯氧化法。其中绝大部分新建厂都采用丙烯氧化法。国内一些厂家采用丙烯腈法, 该法适合小规模生产。

##### 1. Reppe 法

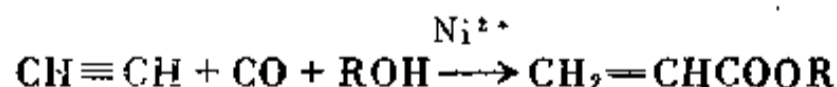
该法包括两种使乙炔与一氧化碳及醇反应生成丙烯酸酯的方法。

(1) 化学计算法 该法是使乙炔、羰基镍和醇在  $40^\circ\text{C}$ 、常压下反应, 羰基镍用量按化学反应需要量计算, 以高于 60% 的收率生成丙烯酸酯。反应如下:



这个方法有两个缺点: ①反应中游离出的氢会与丙烯酸酯继续反应生成丙酸酯, 不但降低了收率且分离困难; ②羰基镍的毒性很强, 大量使用会污染环境。

(2) 催化法 系将乙炔、一氧化碳及醇在高压下用镍盐作催化剂合成丙烯酸酯。反应如下:



此法要求较高温度 ( $>150^\circ\text{C}$ ) 和压力, 即使这样, 反应仍进行得很慢, 收率也较低。

##### 2. 改良 Reppe 法

后来的研究工作发现有两种方法可克服 Reppe 法的缺点, 即成为改良 Reppe 法。

(1) Rohm-Hass 的改良 Reppe 法 这个方法事实上是上述两种 Reppe 法的结合, 在化学计算法反应中一氧化碳不能直接参加反应, 但由羰基镍使反应开始后再通入一氧化碳, 它即能与乙炔和醇反应生成丙烯酸酯。Rohm-Hass 改良 Reppe 法即用这一特性, 控制整个反应所需一氧化碳的 20% 来自羰基镍, 80% 直接使用一氧化碳, 该法优点是收率高。

(2) Dow-Badische 的改良 Reppe 法 将反应所需大部分乙炔溶于四氢呋喃中, 以溴化镍、溴化铜为催化剂, 在  $220\sim 225^\circ\text{C}$  和  $7.9\sim 9.81\text{MPa}$  ( $80\sim 100\text{kgf/cm}^2$ ) 下与含循环乙炔

的一氧化碳和水反应，快速生成丙烯酸，再经醇酯化生成相应的丙烯酸酯。

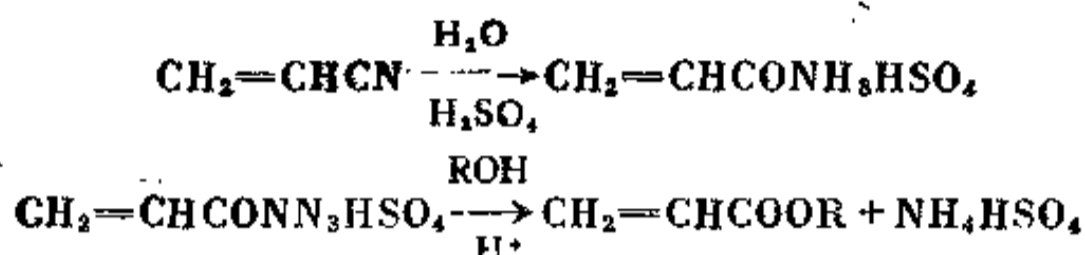
Repe法适用于天然气资源丰富的地区，因从天然气中可得到乙炔、一氧化碳、甲醇三种基本原料。

### 3. 丙内酯法

将乙酸热解生成乙烯酮，再与甲醛反应得丙内酯，最后与醇反应转化为丙烯酸酯，本法因成本高，受到一定限制。

### 4. 丙烯腈法

首先丙烯腈经硫酸水解生成丙烯酰胺的硫酸盐，进一步水解、酯化生成丙烯酸酯。反应如下：



因副产品酸式硫酸铵处理困难，只适于小规模生产。

### 5. 丙烯氧化法

丙烯氧化法分两步进行，先将丙烯氧化成丙烯醛，再进一步氧化成丙烯酸，因原料便宜易得，反应条件温和，中间体丙烯醛可单独作为产品出售，因此新建工厂多采用这一方法，但投资费用大，适用于大规模生产。

## 二、丙烯酸酯橡胶的制备

丙烯酸酯橡胶经单体精制、聚合、脱气、析胶、洗涤、干燥各工序而制得，再经压片、包装成为最终产品。

丙烯酸酯橡胶的聚合可用乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合、溶液聚合等方法进行，工业上多采用乳液聚合法。丙烯酸酯乳液聚合反应速度快，放热激烈，在机械搅拌和热作用下会导致胶乳不稳定，生成聚合物凝块，大量凝块生成将导致聚合的失败，且聚合温度过高会引起橡胶聚合度明显降低，对其特性和硫化胶物理机械性能都有不良影响。因此，需冷却降温，沸点低的单体（如丙烯酸乙酯）可用回流冷却的方法达到降温的目的；沸点高的单体则应采用外部强制冷却，有时进一步采用分批加引发剂方法控制引发速度，减缓放热过程。

丙烯酸酯橡胶主链不含双键，结构稳定，聚合过程中不会产生支化、交联等问题，聚合反应可一直进行到底，转化率可达98%以上，不需使用终止剂、调节剂、结构控制剂等，操作简单。应注意，因丙烯酸酯单体及交联单体种类的不同，聚合时相对竞聚率变化相当大，例如，丙烯酸丁酯与丙烯腈共聚时相对竞聚率 $r_1$ 、 $r_2$ 均为1，即为恒比反应，除因聚合温度过高，造成部分丙烯腈损失外，聚合物中单体比例与配料时两种单体的比例十分接近，且聚合物中两种单体分布均匀；而丙烯酸乙酯与2-氯乙基乙烯醚共聚时竞聚率分别为 $r_1=50$ 、 $r_2=0.15$ ，为使共聚物的组成均一，应合理控制共聚反应前的原料比，且转化率宜低些。丙烯酸酯乳液聚合时的引发剂可采用有机过氧化物、过硫酸铵、过硫酸钾等或采用将上述化合物与亚硫酸氢钠并用构成的氧化-还原引发体系；乳化剂可用阴离子乳化剂，如十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等，若与具有分散剂效果的非离子表面活性剂组合起来，效果更好。

聚合在装有30~50r/min的搅拌器、冷却套管、回流冷却器的搪瓷容器或不锈钢容器中进行。聚合时单体浓度为35~40%，聚合温度依丙烯酸酯单体种类不同而有差别，一般在

70~90℃范围内,聚合时间为2~3小时。

以下列举丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚橡胶聚合实例。

聚合配方(重量份)

丙烯酸丁酯	88	过硫酸钾	0.08
丙烯腈	12	水	适当
十二烷基硫酸钠	2		

单体去掉阻聚剂后,按计算量与水、乳化剂混合,快速搅拌10分钟,加入1/2过硫酸钾,继续搅拌,并以温水逐步升温至60~70℃。聚合反应经一定诱导期后,在1小时内达88~90℃。由于聚合反应为放热反应,此时应停止加热并通水冷却,再将剩余引发剂按1/5、1/5、1/10的份量以10分钟间隔逐步加入。这时温度通常在90℃左右,然后在88~92℃下继续保温1小时左右至无回流为止。聚合后的胶乳通蒸汽赶走未反应单体。

将上述制备的胶乳加热至50~80℃,与等体积的0.7~1%的硫酸铝水溶液混合,稍加搅拌,聚合物即呈海绵状自乳液中析出。析出的橡胶以温水洗涤3~4次,至不呈酸性,再以100℃热风干燥至水分在0.5%以下,最后经压片、包装即得产品。按上述方法制备的丙烯酸酯橡胶:丙烯腈含量为10~12%,特性粘度为0.2~0.3,贮存中不会变色、变质,但有冷流现象。

## 第二节 组成和品种

### 一、组 成

聚丙烯酸是一种塑料或纤维材料,由于羧基侧链增大了分子间力与旋转空间位阻,致使分子链僵硬,且分子结构规整,易于结晶,因此常温下缺乏橡胶性。羧基经醇酯化后,由于烷基屏蔽了极性基,降低了分子间力,因而增大了分子链的柔性。研究证明,随烷基侧链的增长,这种屏蔽内塑作用增加,增至聚丙烯酸正丁酯时即已成为橡胶状弹性体。只是这种均聚物不好硫化,需引入适宜的硫化活性单体,这种共聚单体的引入,不仅有利于硫化,且可以打乱分子链的规整结构,降低分子间力,阻止结晶,从而增大了聚合物的橡胶性。因此纵令某些丙烯酸酯的均聚物不是橡胶,如聚丙烯酸乙酯,若引入适宜的共聚单体后也可以成为橡胶;丙烯酸酯橡胶即由丙烯酸酯和交联单体为基本组分。为改进其特性,有时也引入少量第三单体。

#### (一)丙烯酸酯

丙烯酸酯种类需根据橡胶耐油、耐寒和加工性能综合平衡确定,随酯基碳原子数的增加,有利于打乱聚合物分子链排布,减少分子间的作用力,增大内部塑性,降低脆化温度,这一趋势直至正辛基。聚丙烯酸正辛酯的脆化温度为-65℃,继续增长酯基链长,因链节内转动的空间位阻增大造成的不利影响超过了它对极性基的屏蔽效应,使净效果相反,如图15-1。

此外,随酯基增大,聚合物耐水性提高,但因降低了内聚能密度,增大了碳氢组分,因而耐油性能降低,同时耐热性能、拉伸强度受到损失,硬度下降,而且因生胶粘度下降使炼胶时显得过软、过粘,影响工艺操作。综上所述,酯基不宜超过丁酯,实际上多采用丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。以丙烯酸乙酯为基础的橡胶耐油、耐热性能较好,以丙烯酸丁酯为基础的橡胶耐寒性能较好,通过两种单体的并用,可调节上述性能,得到介于两者之间的橡胶。

丙烯酸酯橡胶的缺点之一是低温下变硬, 并丧失弹性, 若能改进其低温特性, 使用价值必将倍增。研究证明, 在多碳酯基中引入硫醚或氧醚键等极性基团, 可在保持良好的耐烃类介质性能同时, 改进低温性能, 例如由甲氧基乙基丙烯酸酯、乙氧基乙基丙烯酸酯、乙基硫代乙基丙烯酸酯等单体制备的橡胶, 可使耐油与耐寒性能得到极好的平衡。为照顾实用上对应力-应变性质的要求, 这类单体需与一般烷基丙烯酸酯并用, 最宜含量约占单体总量的25~40%。此外, 一系列的 $\omega$ -氯基硫代烷基丙烯酸酯也都可以使用, 由此制备的共聚物耐油性

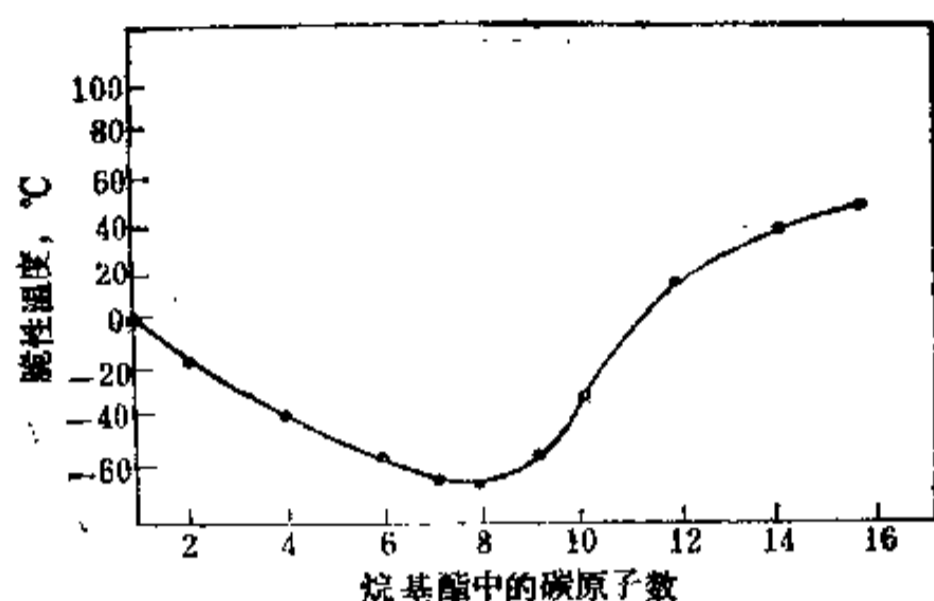


图15-1 烷基酯中碳原子数与脆性温度的关系

## (二) 交联单体

均聚丙烯酸酯橡胶难以交联, 需与提供交联反应的单体共聚以解决硫化问题。较早使用的交联单体为2-氯乙基乙烯醚和丙烯腈, 但由于2-氯乙基乙烯醚的氯原子和丙烯腈的腈基活性低, 硫化困难, 需用活性大的烷基多胺作硫化剂, 造成了加工上一系列困难。近年来逐步开发了一些反应活性高的交联单体, 主要有四种类型: ①烯烃环氧化物, 如烯丙基缩水甘油醚、缩水甘油丙烯酸酯、缩水甘油甲基丙烯酸酯等; ②含活性氯原子的化合物, 如氯乙酸乙烯酯、氯乙酸丙烯酸酯; ③酰胺类化合物, 主要有 *N*-烷氧基丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺; ④含非共轭双烯烃单体, 如二环戊二烯、甲基环戊二烯及其二聚体、乙叉降冰片烯等。

含不同交联单体的丙烯酸酯橡胶, 硫化体系不同, 其加工特性也随之变化, 成为丙烯酸酯橡胶的分类基础。丙烯酸酯橡胶侧链上引入环氧基作为交联点, 可在羧酸铵盐等物质作用下, 打开环氧基, 使分子间发生交联反应。引入活性很高的氯化物, 可用金属皂/硫黄等多种硫化体系进行硫化。以酰胺类化合物为交联单体可获得一种与通常橡胶具有不同硫化特性的自交联型丙烯酸酯橡胶, 即在一定的温度条件下, 橡胶本身产生交联反应。带有双键的丙烯酸酯橡胶, 利用共聚物上的双键, 可象普通三元乙丙橡胶一样, 用硫黄-促进剂体系硫化。

新交联单体的应用, 极大地改进了丙烯酸酯橡胶的硫化特性, 推动了丙烯酸酯橡胶应用的发展。

## (三) 其它组分

除上述两种主要成分外, 为改进某些性能, 有时引入少量其它单体。如前所述, 提高丙烯酸高级烷基酯比例, 可改善橡胶耐寒性能, 但同时因聚合物粘度降低, 严重影响炼胶等工艺性能, 若聚合时引入0.5份二乙烯单体或多官能单体(如二甲基丙烯酸乙烯酯、羟甲基丙烯酰胺、丙烯基丙烯酸酯等)使聚合物产生轻度交联, 可有效地解决这一问题。其它单体如苯乙烯可降低吸湿性, 提高耐水性, 改善耐电、耐寒性能; 丙烯腈可赋予硫化胶较高的硬度、扭转模量和耐油性能; 乙烯基三烷基硅烷或乙烯基三烷氧基硅烷可提高耐热老化性能。

极佳, 耐寒性能可达丙烯酸丁酯橡胶水平。选择和调整丙烯酸酯的品种和用量, 例如恰当选择丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲氧基乙基丙烯酸酯的用量, 可使橡胶在耐低温、耐油、物理机械性能几方面获得极好平衡, 国外一些丙烯酸酯橡胶如Cyana cry 1 LT-3、Krynac882、Hycar 2121×60、トアアクロン AR-860EX等都是出于这一选择。使用含氯、含金属的丙烯酸酯单体可制备特种丙烯酸酯橡胶。

## 二、丙烯酸酯橡胶的品种与牌号

丙烯酸酯橡胶商品牌号很多, 如前所述, 含不同的交联单体的丙烯酸酯橡胶, 加工时硫化体系亦不相同, 由此可将丙烯酸酯橡胶划分为含氯多胺交联型、不含氯多胺交联型、自交联型、羧酸铵盐交联型、皂交联型等五类, 此外, 还有特种丙烯酸酯橡胶, 见表15-1。

表15-1 国外丙烯酸酯橡胶品种及牌号

类 型	主要特性	商品名称及制造公司
含氯多胺交联型	耐高温老化、耐热油性最好, 加工性及耐寒性能差	美国 Goodrich Co. Chemical Division Hycar4021 Hycar4021×38 Hycar4021×43 日本オイルシール株式会社 ノクスタイト A-1095 ノクスタイト A-1180 ノクスタイト A-1165 美国 Thiokol Corporation Chemical Division Thiacyrl 44 Thiacyrl 55 Thiacyrl 65A 加拿大 Polymer Ltd. Krynac 880
不含氯多胺交联型	耐寒、耐水性好, 耐热耐油及工艺性能差	美国 American Monomer Co. Acrylon EA-5 Acrylon EA-9 Acrylon BA-12 日本帝国産業株式会社 テイサン1000 <sup>*</sup> 日本東亜合成化学工業株式会社 アロン622
自交联型	加工性能好, 腐蚀性小	美国 Goodrich Co. Chemical Division Hycar2121×58 Hycar2121×59 Hycar2121×60
羧酸铵盐交联型	强度高、工艺性能好、硫化速度快, 耐热性较含氯多胺交联型差	美国 Thiokol Corporation Chemical Division Thiacyrl 76 加拿大 Polymer Ltd. Krynac 881 日本東亜ペント株式会社 トアアクロンAR-601 トアアクロンAR-740 トアアクロンAR-760
皂交联型	交联速度快、加工性能好、耐热性能差	美国 Cyanamid Co. Cyanacryl C Cyanacryl R Cyanacryl L 加拿大 Polymer Ltd.

类 型		主要特性	商品名称及制造公司
皂交联型		交联速度快、加工性能好、耐热性能差	Krynac 881×1 Krynac 882×1 Krynac 882×2 美国Goodrich Co. Chemical Division Hycar 4031 Hycar 4032 Hycar 4040 Hycar 4050 日本東亜ベント株式会社 AR-801 AR-840 AR-860 EX
特种 丙烯酸酯 橡胶	含氟型	耐油、耐热、耐溶剂性良好	美国3M Company 1F <sub>4</sub> 2F <sub>4</sub>
	含锡聚合物	耐热、耐化学药品性能良好	
	丙烯酸乙酯-乙烯共聚物	热塑性、耐寒性能良好	美国 Federal Carbounize DPDB-6169

### 1. 含氯多胺交联型

以美国 Hycar 4021 为代表的含氯多胺交联型，是丙烯酸乙酯与2-氯乙基乙烯醚的共聚物，为改善耐寒性能可部分引进丙烯酸丁酯，通常以含氯多胺类化合物为交联剂，亦可用硫脲（促进剂 NA-22）与铅丹并用体系硫化，该橡胶耐油和耐热氧老化性能最好，耐候、耐臭氧和耐紫外线性能也突出，虽然加工性能与耐寒性能差，目前仍广泛使用。

### 2. 不含氯多胺交联型

不含氯多胺交联型为丙烯酸丁酯与丙烯腈共聚物，若引入部分丙烯酸乙酯，可改善硫化胶耐油及耐热氧老化性能，但耐寒和耐水性能稍有降低。我国研制的 BA 型丙烯酸酯橡胶即属于这一类型，是 88 份丙烯酸丁酯与 12 份丙烯腈共聚物，与美国 Acrylon BA-12 相当，性能与日本アロン 622 相近，见表 15-2。

表 15-2 国产 BA 型橡胶与日本アロン 622 对比

橡胶类型		国产 BA 型橡胶	日本アロン 622
性能	特性粘度, [η](30°C, 丙酮-丙烯腈含量, %)	0.2 以上 10~12	0.3 11.4
	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.81~11.9 (100~120)	10.8 (111)
	伸长率, %	>300	273
	硬度(邵尔 A)	70~80	75
	175°C × 72h 热氧老化性能	拉伸强度保持率, % 伸长率保持率, %	95 60
硫化胶性能	50 号机油 150°C × 24h	增重, % 体积膨胀, %	— —
		<13 12~15	— —

以上两类多胺交联型丙烯酸酯橡胶的加工性能差，特别是硫化速度慢成为加工应用的主要问题。

### 3. 羧酸铵盐交联型

这一类型橡胶以羧酸铵盐（主要是苯甲酸铵）为硫化剂，其加工性能良好，交联速度快，抗压缩变形性优良，缺点是硫化时易粘模，脏污模型，并放出有味气体，耐热老化性能比多胺交联型差，但优于皂交联型。

### 4. 自交联型

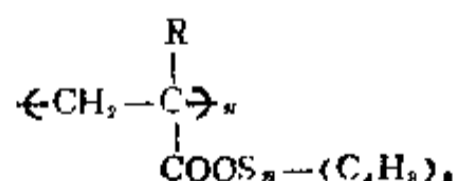
自交联型为多元共聚物，是依靠聚合物内部活性基团间在一定温度条件下相互反应实现交联的，不加硫化剂即可硫化。虽然如此，它在生胶贮存、加工安全性、硫化速度几方面都令人满意。生胶在室温下贮存10个月或60℃下贮存六周性能变化很少，图15-2表明它在150℃的温度作用下开始产生焦烧，而在120℃左右相当安全。

### 5. 皂交联型

皂交联型丙烯酸酯橡胶所含交联单体活性很高。可用多种物质硫化，其中金属皂/硫黄硫化体系因硫化速度快，加工性能良好，且价廉、无毒而受到重视，但皂交联型橡胶是耐热氧老化性能最差的一种。

以上是以丙烯酸酯橡胶所含交联单体的种类为基础划分类型的。但即使同一类型橡胶因丙烯酸酯单体的不同，分子量、分子量分布的差异，以及引发剂、乳化剂、聚合温度等因素的影响，性能也会有明显差别。

含氟、含金属等的丙烯酸酯橡胶是为了满足某些制品耐油、耐腐蚀介质而设计的特种丙烯酸酯橡胶，应用很少。美国3M公司的1F<sub>4</sub>为聚1,1-二氢全氟丙烯酸丁酯，在二酯型喷气发动机油、合成润滑油、制动机油、燃料油中性能稳定；2F<sub>4</sub>为聚1,1-二氢全氟甲乙醚丙烯酸酯，其耐寒性能好，其它性能与1F<sub>4</sub>相近。含金属丙烯酸酯橡胶主要指含锡聚合物，结构如下：



其耐热、耐化学药品性优异。

丙烯酸乙酯与乙烯的共聚物，为一种热塑性橡胶，脆化温度为-100℃，耐高温性能差，100℃已软化，用于冷却器垫圈、原子反应堆保护材料和中子栅栏等。

## 第三节 丙烯酸酯橡胶的特性

丙烯酸酯橡胶结构的饱和性以及带有极性酯基侧链决定了它的主要应用性质，即耐热氧老化性能和耐油性能优异，而耐寒、耐水、耐溶剂性能差。

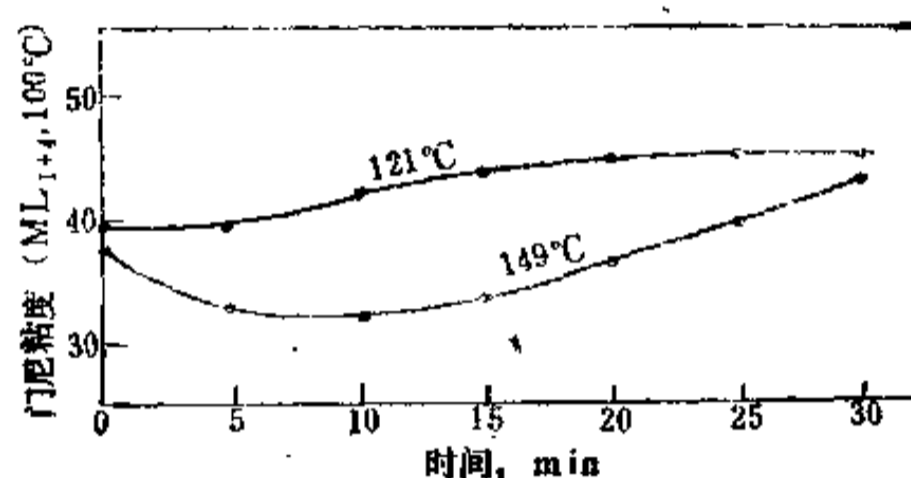


图15-2 自交联型橡胶 (Hycar 2121X58)  
生胶热稳定性

### 一、耐热氧老化和耐油性能

丙烯酸酯橡胶主链由饱和烃组成，且有羧基，比主链上带有双键的二烯烃橡胶稳定，特别是耐热氧老化性能好，比丁腈橡胶使用温度可高出30~60℃，最高使用温度为180℃，断续或短时间使用可达200℃左右，在150℃热空气中老化数年无明显变化。几种橡胶经8小时老化，拉伸强度降低25%的温度（炭黑配合）对比如下：

硅橡胶	279℃	丁苯橡胶	134℃
丙烯酸酯橡胶	218℃	天然橡胶	102℃
氯丁橡胶	155℃		

丙烯酸酯橡胶的热老化行为既不同于热降解型，又不同于热硬化型，而介于两者之间，即在热空气中老化，橡胶的拉伸强度和扯断伸长率先是降低，然后拉伸强度升高，逐渐变硬变脆而老化。由于大分子主链稳定，相比之下侧链热稳定性较差，导致橡胶在高温下承受伸长或压缩变形时，应力松弛和变形现象显著，尽管一些新型丙烯酸酯橡胶对这一性能作了较大地改进，但对于那些要求在高温下承受较大拉伸或在压缩状态下使用的制品，丙烯酸酯橡胶不算十分适合的。

不同品种丙烯酸酯橡胶耐热氧老化性能，因所含交联单体活性及所用交联剂品种不同而有所差异，以含氯多胺交联型最好，皂交联型最差。但这些差别并未使它们在耐热等级上拉开。

丙烯酸酯橡胶的极性酯基侧链，使其溶解度参数与多种油，特别是矿物油相差甚远，因而表现出良好的耐油性，这是丙烯酸酯橡胶的重要特性。室温下其耐油性能大体上与中高丙烯腈含量的丁腈橡胶相近，优于氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、硅橡胶。但在热油中，其性能远优于丁腈橡胶，见表15-3。丙烯酸酯橡胶长期浸渍在热油中，因臭氧、氧被遮蔽，因而性能比在热空气中更为稳定。可以建立这样一个概念，在低于150℃温度的油中，丙烯酸酯橡胶具有近似氟橡胶的耐油性能；在更高温度的油中，仅次于氟橡胶，此外，耐动植物油、合成润滑油、硅酸酯类液压油性能良好。

表15-3 丙烯酸酯橡胶和丁腈橡胶耐热油性能对比  
(重油149℃, 浸渍70小时)

	丁 腈 橡 胶	丙烯酸酯橡胶
拉伸强度保持率, %	0	65
扯断伸长率保持率, %	2	71
硬度(邵尔A)变化	+20	+17
体积变化, %	+1.6	+9.4
180°弯曲	裂开	合格

近年来，极压型润滑油应用范围不断扩大，即在润滑油中添加5~20%以氯、硫、磷化合物为主的极压剂，以便在苛刻工作条件下在金属件表面形成润滑膜，以防止油因受热等而引起烧结。随各类机械设备性能的不不断提高及轻型化，极压剂也利用到液压传动器油、蜗轮油及液压油中。带有双键的丁腈橡胶在含极压剂的油中，当温度超过110℃时，即发生显著的硬化与变脆；此外，硫、氯、磷化合物还会引起橡胶解聚，影响使用。丙烯酸酯橡胶对含

机压剂的各种油十分稳定,使用温度可达150℃,间断使用温度可更高些,这是丙烯酸酯橡胶最重要的特征。

几种合成橡胶耐热、耐油性能比较见表15-4。

表15-4 橡胶耐热、耐油性能对比

胶 种	热 空 气	ASTM1号及3号油	ASTM4号油	制备润滑密封件可使用的温度, °C
丙烯酸酯橡胶	优	优	优	-10~170
氟 橡 胶	优	优	优	-40~200
丁腈橡胶	中~良	良	中	-45~135
硅 橡 胶	优	中	良	-60~200
聚硫橡胶	差	优	优	-40~80

BA型丙烯酸酯橡胶的耐热、耐油性能试验结果示于表15-5。

表15-5 BA型丙烯酸酯橡胶的耐热、耐油性能

175℃×72h老化后	拉伸强度保持率, % 扯断伸长率保持率, % 老化系数 硬度(邵尔A)变化	91 60 0.55 +6
200℃×24h老化后	拉伸强度保持率, % 扯断伸长率保持率, % 老化系数 硬度(邵尔A)变化	80 50 0.40 +10
50号机油175℃×24h	增重, % 体积膨胀, %	8.81 12.11
透平油175℃×24h	增重, % 体积膨胀, %	8.4 10.6
20号润滑油175℃×24h	增重, % 体积膨胀, %	2.24 8.65
含硫车用润滑油	拉伸强度保持率, % 增重, %	69 6.9
150℃×14d	体积膨胀, % 硬度(邵尔A)变化	13.2 -6
含硫车用润滑油 150℃×28d	拉伸强度保持率, % 增重, % 体积膨胀, % 硬度(邵尔A)变化	48 6.6 12.7 -6

应当指出,丙烯酸酯橡胶耐芳烃油性较差,也不适于在与磷酸酯型液压油、非石油基制动油接触的场所使用。

## 二、耐寒、耐水、耐化学药品性能

丙烯酸酯橡胶的酯基侧链损害了低温性能,标准的含氯多胺交联型与不含氯多胺交联型橡胶的脆化温度分别为-12℃及-24℃,后者的试验结果见表15-6。经努力,一些新型丙烯

酸脂橡胶的耐寒性能有了较大改进,但仍只有 $-40^{\circ}\text{C}$ 左右,劣于一般合成橡胶,成为应用上的主要问题。

表15-6 丙烯酸酯橡胶的脆化温度

试验配方	脆化温度, $^{\circ}\text{C}$	
丙烯酸酯橡胶	100	100
硬脂酸	1	1
半补强炭黑	50	—
高耐磨炭黑	—	50
硫黄	1	0.5
三乙撑四胺	1	1
脆化温度, $^{\circ}\text{C}$		
原 始	-23.9	-21.7
热 老 化		
150 $^{\circ}\text{C} \times 3\text{d}$	-26.3	-23.0
150 $^{\circ}\text{C} \times 28\text{d}$	-9.5	-12.0

表15-7 丙烯酸酯橡胶的耐化学药品性能

化学药品	试验条件		抵抗性	拉伸强度变化率, %	扯断伸长率变化率, %	硬度变化率, %	体积变化率, %
	时 间 h	温 度 $^{\circ}\text{C}$					
乙酸丁酯	168	70	很差	-79~-90	-60~-80	—	+250~350
丙 酮	168	室温	很差	-75~-95	-55~-75	-30~-75	+250~350
10%硫酸	70	100	优	-30~-50	增 加	-15~-50	+15~50
乙 醇	168	70	很差	试 样 分 解			
苯	168	70	很差	-60~-80	-50~-70	-30~-40	+350~450
二硫化碳	168	室温	好	-50~-75	+30~-50	+5~20	+25~55
四氯化碳	168	70	很差	-50~-70	-55~-+55	-30~-40	+250~350
氯 仿	168	70	很差	溶胀无法测定			
甲 酚	70	100	很差	试 样 分 解			
动物脂	70	100	好	0	-10~-30	+5~20	0
吡 喃	70	100	很差	溶胀无法测定			
乙 二 醇	70	100	很差	试 样 分 解			
己 烷	168	室温	好	-15~-30	0	0~-5	+5~8
10%氢氧化钠	70	100	很差	试样部分分解			
硝 基 苯	70	100	很差	-60~-80	-50~-70	-30~-40	+350~450
苯 酚	50	100	很差	试 样 分 解			
苯二甲酸二丁酯	70	100	很差	-50~-75	-30~-50	-30~-40	+200~250
硅 油	70	100	好	-5~-15	-25~-50	0~-5	0~-5
甲 苯	168	70	很差	-60~-80	-60~-80	-50~-70	+250~275
松 节 油	168	70	好	-30~-50	-10~-50	-10~-25	+25~140
水	168	室温	好-差	-10~70	+15~-15	-5~-50	+5~100
水	70	100	差	-20~-80	+20~-70	-5~-60	+20~120
二 甲 苯	168	70	很差	-50~-70	-50~-70	-20~-40	+200~300

由于酯基易于水解,使丙烯酸酯橡胶在水中的膨胀大,BA型橡胶在100℃沸水中经72小时后增重15~25%,体积膨胀17~27%,耐蒸汽性能更差。另外,它在芳香族溶剂、醇、酮、酯以及有机氯等极性较强的溶剂和无机盐类水溶液中膨胀显著,在酸碱中不稳定,见表15-7。

### 三、物理机械性能

丙烯酸酯橡胶具有非结晶性,自身强度低,经补强后拉伸强度最高可达12.8~17.3MPa(130~180kgf/cm<sup>2</sup>),低于一般通用橡胶,但高于硅橡胶等。

温度对丙烯酸酯橡胶的影响与一般合成橡胶相同,在高温下强度下降是不可避免的,但弹性显著上升,这是一特点,对于作密封圈及在其它动态条件下使用的配件非常有利。在150℃下丙烯酸酯橡胶的许多物理机械性能,如拉伸强度、扯断伸长率、弹性等均显示了与硅橡胶大体相同的水平,见表15-8。

丙烯酸酯橡胶的应力松弛、蠕变及阻尼特性等随负荷作用时间的不同而明显地变化,因此可以说丙烯酸酯橡胶是一种物理机械性能对时间或速度依赖性较大的合成橡胶。

表15-8 硅橡胶、丙烯酸酯橡胶在20℃和150℃下物理机械性能

	20℃		150℃	
	丙烯酸酯橡胶	硅橡胶	丙烯酸酯橡胶	硅橡胶
硬度(邵尔A)	70	71	68	70
拉伸强度, MPa	10.5	5.9	3.7	3.9
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(107)	(60)	(38)	(40)
扯断伸长率, %	137	97	74	82
弹性, %	8	62	68	70

### 四、其它性能

丙烯酸酯橡胶的稳定性还表现在对臭氧有很好的抵抗能力,抗紫外线变色性也很好,可着色范围宽广,适于作浅色涂覆材料,此外还有优良的耐候老化、耐曲挠和割口增长、耐透气性,但电性能较差。

## 第四节 配合与工艺

### 一、配方设计

丙烯酸酯橡胶的耐老化、耐热性能优良,与一般橡胶相比,通常的使用温度较高。在这种较高的温度下,防老剂的防护作用往往不甚显著,因此除皂交联型丙烯酸酯橡胶外,通常不需加防老剂。另外,因丙烯酸酯橡胶制品基本上是在与热油接触的条件下使用的,软化剂在使用过程中会产生挥发、抽出、移栖现象,所以通常不宜采用。这样,配方就比较简单,通常仅包括硫化剂、补强剂、操作助剂三部分,防老剂和软化剂只个别使用。

#### (一)硫化剂

前述各类丙烯酸酯橡胶由于交联单体种类的不同,硫化体系亦不相同,仅概括介绍如表15-9。

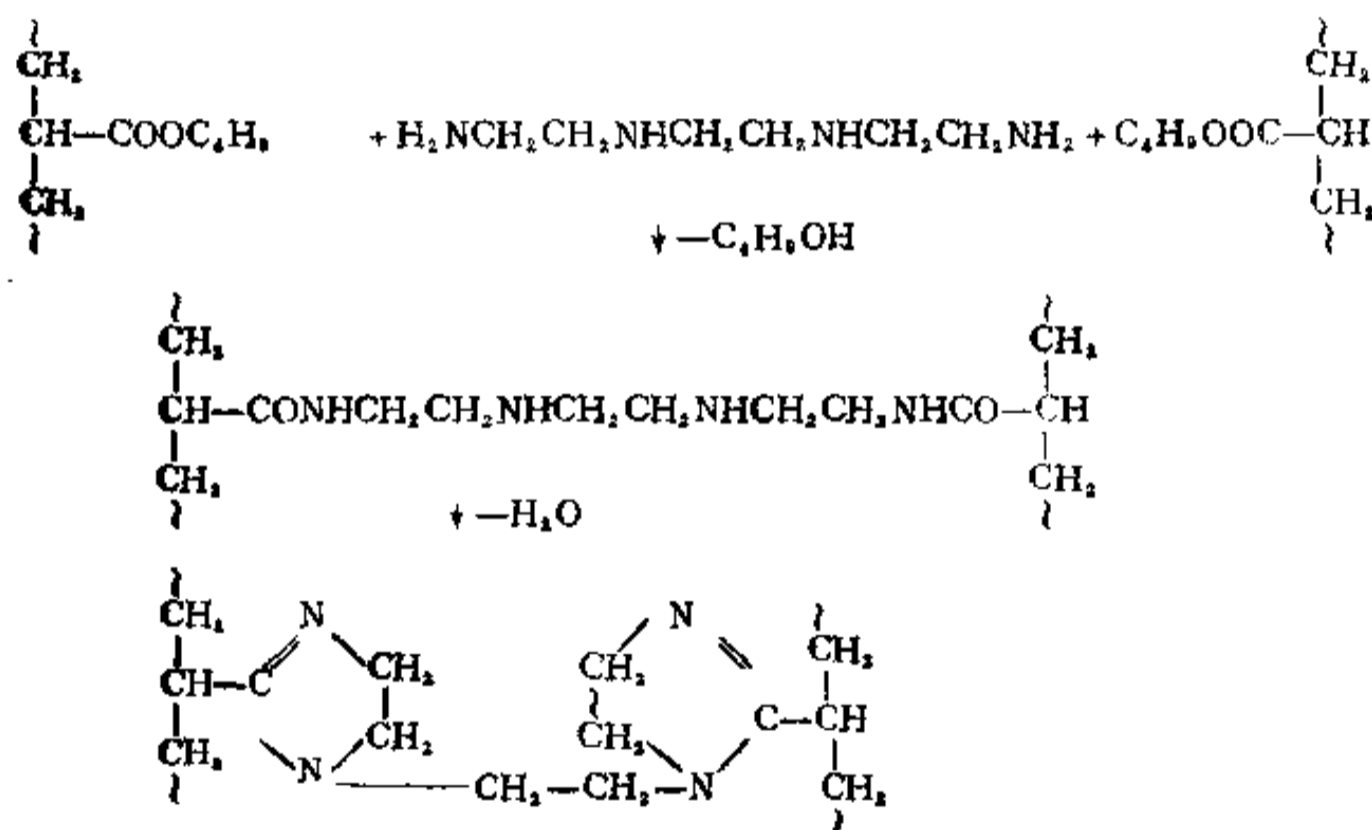
表15-9 丙烯酸酯橡胶的交联体系

丙烯酸酯橡胶类型	皂交联型	羧酸铵盐交联型	自交联型	多胺交联型(含氯及不含氯)	含氯多胺交联型	不含氯多胺交联型
硫化体系	金属皂与硫黄	苯甲酸铵	苯二甲酸酐 <sup>①</sup>	三乙撑四胺与硫黄	乙烯基硫脲与铅丹	过氧化物
使用情况						
硫化剂成本	低	中	中	中	中	中
加工稳定性	好	很好	好	中	好	好
胶料存放性	很好	很好	很好	差	很好	一般
气 味	无	有	无	有	无	有
平板硫化温度, °C	165	165~170	175	160~170	155	155~160
后 硫 化	可省去	要	要	要	要	要
污蚀模具	无	有~严重	无	有	有~严重	无

①在自交联型丙烯酸酯橡胶中起促进硫化作用。

### 1. 多胺交联型

多胺交联型丙烯酸酯橡胶交联单体为2-氯乙基乙烯基醚和丙烯腈。该交联单体活性低, 硫化速度慢, 需用活性高的硫化剂硫化。常用液体多胺类物质如三乙撑四胺、四乙撑五胺、1,6-己二胺等, 使用三乙撑四胺时反应如下:



硫黄及载硫体可作为促进剂使用。在硫化过程中硫黄与多胺相互作用, 生成各种游离基, 特别是氮原子上具有活性中心的游离基, 能从橡胶分子链上夺取氢原子, 引起交联, 游离基  $\text{HS}\cdot$  也容易与分子链上的活性位置结合成硫键, 从而加速硫化过程。

BA型丙烯酸酯橡胶试验表明, 使用三乙撑四胺、四乙撑五胺、多乙撑多胺、1,6-己二胺硫化时, 在同等用量条件下硫化特性及硫化胶物理机械性能接近, 最宜用量为多胺交联剂1.5~1.75份, 硫黄1份, 其中1,6-己二胺工艺性能稍好, 推荐在一般模型制品方面使用。多乙撑多胺分子量大, 沸点高, 不易挥发, 适用于空气硫化, 用量1.75份。其它胺类交联剂因易挥发, 无法使丙烯酸酯橡胶完成空气硫化。

以多胺类物质硫化时, 增加胶料碱性, 可加速硫化过程, 如使用碱性皂, 即有明显效果, 用量不宜超过1份, 以免热老化性能变差。天然橡胶常用的活化剂氧化锌有明显抑制硫化作用, 要避免使用, 其它金属氧化物除氧化钙外也都有抑制硫化作用, 应予注意。

烷基多胺-硫黄硫化系统可使丙烯酸酯橡胶获得好的性能,但烷基多胺的毒性、腐蚀性以及挥发性以及特殊味道给使用带来不少困难。氟橡胶使用的硫化剂也有硫化多胺交联型丙烯酸酯橡胶的作用,其中氨基环己基甲烷甲酸盐可克服使用烷基多胺类硫化剂的缺点,硫化时间缩短,交联程度提高,因硫化胶硬度和定伸应力高,适于制备某些油封制品。

除上述外,含氯多胺交联型尚可用3份乙烯基硫脲(促进剂NA-22)与5份铅丹或1.25份氨基甲酸己二胺(HMDAC)与5份二盐基亚磷酸铅并用进行硫化,其中铅丹和二盐基亚磷酸铅有吸收硫化中产生的氯化氢的作用。与用液体多胺类硫化剂相比,加工性能得到改善,硫化胶耐水性能提高。使用乙烯基硫脲的缺点是模具生垢,硫化胶易喷霜且压缩永久变形大;但由于乙烯基硫脲与铅丹同时又是氯丁橡胶的硫化系统,这样就为丙烯酸酯橡胶与氯丁橡胶并用提供方便。不含氯多胺交联型丙烯酸酯橡胶尚可用过氧化物,如过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、双2,5交联剂等硫化,与用多胺交联剂对比,硫化胶耐热、耐压缩变形性较好,耐油性能接近,但强度偏低。使用过氧化物硫化的胶料加工过程不会产生粘辊、粘模及腐蚀模具问题。一些双功能基化合物,如二甲基丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯等可加速硫化速度,并明显提高过氧化物硫化胶的交联程度,特别是由过氧化物-二甲基丙烯酸乙烯酯-对醌二肟组成的系统,可获得适宜的硫化程度和好的耐热性能。过氧化物硫化时需加氧化镁、氧化锌等稳定剂,吸收硫化过程中放出的气体,防止产生气泡,用量一般为过氧化物2份、氧化锌2~5份。还应指出,使用过氧化物时与用多胺类化合物刚好相反,氧化锌能促进硫化,而硫黄有阻碍硫化作用。

## 2. 皂交联型

皂交联型橡胶是在聚合物侧链上引进为羰基所活化的氯原子作为交联点,因该氯原子活性大,适应更为广泛的硫化系统,仅介绍如下:

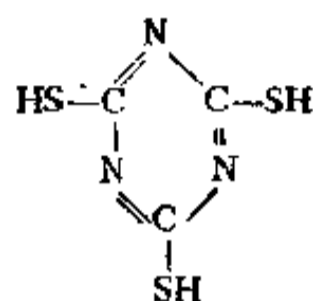
皂交联型橡胶适宜的交联剂

化学类别	举 例	化学类别	举 例
过氧化物	过氧化二异丙苯	叔 胺	三乙撑二胺
硫 脲	乙烯基硫脲		六亚甲基四胺
有机铵盐	苯甲酸铵	脂肪酸皂	硬脂酸钠
	己二酸铵		硬脂酸钾
伯 二 胺	三乙撑四胺		

其中以皂系统最为理想。不同皂表现的特性亦不相同,常用皂为硬脂酸钠、硬脂酸钾。其中硬脂酸钠硫化速度慢,加工安全,硬脂酸钾易焦烧,采用钾、钠盐并用,改变并用比例,可控制焦烧时间,而对硫化状态的影响不显著,一般并用量为硬脂酸钠3份、硬脂酸钾0.3份。以油酸钠硫化时,因在硫化速度、硫化程度、加工安全性三者之间有良好的平衡,可单独使用。使用金属皂硫化的优点是成本低,便于调节混炼胶的硫化工艺性质,加工安全简便,无毒,不挥发,不污染,不腐蚀模具。皂硫化系统由皂、硫黄、硬脂酸组成,硫黄可提高硫化速度和硫化程度,但使胶料操作安全性降低,硫化胶定伸应力增加,伸长率下降,压缩变形增大,一般用量为0.25~0.30份,有时为在短时间内达到较高的硫化程度可以用到0.5份。硬脂酸本身为操作助剂,但由于对皂硫化有明显影响,因而也构成了皂硫化系统的组分之

一。增加硬脂酸用量可减慢硫化速度，改善操作安全性，作为操作助剂，硬脂酸用量至少为0.5份，如需平衡皂的活化作用，用量可增加至2份。为使胶料有更好的焦烧安全性，尚可加入0.3~0.5份防焦剂CTP。以皂系统硫化厚壁制品时，为减慢硫化速度和防止产生气泡，可加入一定量双（五亚甲基秋兰姆）四硫化物。皂交联型丙烯酸酯橡胶用金属皂硫化时，在180℃下经10分钟即可达最宜硫化，当制品对变形要求不高时，可不进行后硫化。

皂交联型橡胶的硫化剂中开发了一种马来酰亚胺，如间苯撑-双马来酰亚胺，可以获得极快的硫化速度，加工稳定性亦好。美国Cyanamid公司还研究一种新型硫化剂TCY，它由70%三聚硫氰酸和30%乙丙橡胶组成，三聚硫氰酸结构式如下：



该硫化剂硫化速度快，硫化程度高，不需进行后硫化，与皂-硫黄硫化胶的压缩变形数据对比如下（压缩变形试验条件150℃×70h）：

	TCY 硫化剂	皂-硫黄体系
不经二次硫化	30	69
经二次硫化	20	38

使用TCY时，少量防焦剂CTP或促进剂BZ可改进操作安全性。

### 3. 羧酸铵盐交联型

使丙烯酸酯与烯烃环氧化物共聚，在丙烯酸酯聚合物侧链引入环氧基作为交联点，可用受热分解的羧酸铵盐为硫化剂，如苯甲酸铵、乙酸铵、柠檬酸铵、己二酸铵、水杨酸铵、草酸铵等。交联时在羧酸铵盐作用下打开环氧基，使分子间发生交联反应。使用羧酸铵盐的胶料具有混炼胶贮存稳定性好，硫化周期短，硫化胶压缩变形低等优点，但对高碳钢模具有腐蚀性。在羧酸铵盐中以苯甲酸铵效果最好，用量2~4份；其次推荐使用己二酸铵。羧酸铵盐交联型丙烯酸酯橡胶还可使用二硫代氨基甲酸盐与氨基甲酸己二胺并用体系硫化，加拿大Polymer公司的Krynac 881×1用六亚甲基四胺亦可完成硫化。

### 4. 自身交联型

自身交联型橡胶仅用加热即可硫化，配用酸性物质如槽黑、硬质陶土、氯化石蜡、酸性防老剂、四氯对苯醌、环氧树脂、邻苯二甲酸酐、水杨酸等均可促进硫化，而碱性物质会延迟硫化，其中邻苯二甲酸酐易分散，不粘辊，加工安全，硫化速度快，硫化胶综合性能好，故采用较多，用量0.75~1.5份。

### （二）补强剂

丙烯酸酯橡胶属要补强的橡胶，纯胶强度很低，经补强后方有实用意义，但因分子结构饱和，补强效果比二烯烃橡胶低。常用补强剂为炭黑和白炭黑。除自交联型丙烯酸酯橡胶外，主要是各种细粒子高结构炭黑，如高定伸、高耐磨、快压出等品种炭黑。使用结构性高的炭黑；混炼工艺性能良好，压延、压出规格准确，表面光滑。因在高温下混炼胶有较高的门尼

粘度。因此模压时有利于传递背压力。为调节工艺性能及硫化胶物理机械性能，可将粒径不同的炭黑搭配使用。炭黑用量受硬度及伸长率限制，一般为35~60份。自交联型丙烯酸酯橡胶需控制胶料呈酸性，以利于硫化，为此可选用槽法炭黑、陶土等。浅色制品以白炭黑补强效果最好。普通白炭黑呈现若干酸性，能促进自交联型丙烯酸酯橡胶硫化，但对其它类型丙烯酸酯橡胶，特别是多胺交联型橡胶有明显迟缓硫化的倾向，要适当增加硫化剂用量。最近发展的中性或弱碱性白炭黑，更适合在一般丙烯酸酯橡胶中使用。含白炭黑的丙烯酸酯橡胶颜色稳定，对紫外线、臭氧的抵抗力强。但与使用炭黑相比，硫化胶的物理机械性能差得多。粗粒子炭黑、碳酸钙、滑石粉、硅藻土和石英粉等没有补强作用，可作填充剂使用。

### (三)操作助剂

为防止粘辊，帮助炭黑分散，以使混炼均匀，可用1~2份硬脂酸、羊毛酯或石蜡作操作助剂。操作油也可改善操作性能，但考虑丙烯酸酯橡胶制品是在高温或热油条件下使用，操作油会有移栖、挥发、抽出等现象，一般不使用。在以多胺类硫化的丙烯酸酯胶料中，硬脂酸与多胺类硫化剂在硫化温度下会形成非活性盐，有迟缓硫化的倾向，应尽量减少用量。硬脂酸与石蜡各1~1.5份并用，对解决粘辊效果极为显著。

### (四)防老剂

丙烯酸酯橡胶耐老化性能良好，一般不再用防老剂进行防护。但某些丙烯酸酯橡胶，因其所含交联单体的活性增加，将导致老化速度加快，需加防老剂改进其抗热氧老化性能，如皂交联型橡胶等。因丙烯酸酯橡胶的制品经常是在高温下使用，应选用难以挥发的防老剂，可用二苯胺与丙酮的缩合物、二苯基对苯二胺和辛基二苯胺等胺类防老剂，非污染胶料可用芳基苯酚类防老剂。另外，三甲基二氢化喹啉聚合物对改进丙烯酸酯橡胶抗热氧老化亦有良好效果。自交联型丙烯酸酯橡胶可配合二碱式亚磷酸铅，使热氧老化过程中伸长率变化达最低程度。

### (五)软化剂

丙烯酸酯橡胶很柔软，从工艺角度上看，不需使用软化剂，添加软化剂的目的是为改善耐寒性。低分子酯类对改善丙烯酸酯橡胶耐寒性十分有效，但因挥发、抽出现象严重，不宜采用。通常使用在高温下不易挥发、油中不易抽出的聚合型增塑剂，如高分子量的聚酯和某些聚醚及一些非离子型表面活性剂。

### (六)丙烯酸酯橡胶与其它橡胶的并用

丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶和氟橡胶的耐热油性能差别程度与它们的价格差别程度相同，因此从成本的原因出发，对丙烯酸酯橡胶与丁腈橡胶或氟橡胶的并用引起人们关注。

在丙烯酸酯橡胶中并用少量丁腈橡胶，可在基本保持单用丙烯酸酯橡胶的水平上达到降低成本的目的，如将70份丙烯酸酯橡胶与30份丁腈橡胶共混，并用胶的机械强度、耐油性能与纯丙烯酸酯胶料同等，成本降低约达20%，但热老化性能受到影响。

由于N,N'-二(肉桂叉-1,6-己二胺)对丙烯酸酯橡胶和氟橡胶均有硫化作用，采用氟橡胶80份，丙烯酸酯橡胶20份，或氟橡胶70份，丙烯酸酯橡胶30份并用，能提供良好的结果，可导致性能和价格间的良好折衷，适于175~200℃热油中使用，并改善了氟橡胶加工工艺性能。氟橡胶的后硫化多采用200℃或250℃，但这样的条件将损害丙烯酸酯橡胶强度，所以并用胶可用170℃×24h后硫化条件。低粘度的含氟丙烯酸酯橡胶可改善氟橡胶的流变性能，使其加工工艺，特别是注压工艺有明显改进，并用胶保持了氟橡胶所特有的综合性能，即高的热稳定性、化学稳定性和强度性能。丙烯酸酯橡胶还可与氯醚橡胶并用，扩大氯醚橡

胶的使用温度范围。不同用途的配方示例如下：

石油勘探透声胶囊配方

BA型丙烯酸酯橡胶	100	多乙烯多胺	1.75
硬脂酸	1	高耐磨炉黑	55
石蜡	1	碳酸钙	20
液体石蜡	1	肥皂	1
硫黄	1.25		

压延用胶料配方

含氯多胺交联型丙烯酸酯橡胶(HyCar 4021)	100	硬脂酸	1
增粘剂	15	硫黄	1
高定伸炉黑	20	三乙撑四胺	2
易混槽黑	10	促进剂DM	2.5
		氯化石蜡	7.5

汽车阀杆偏转器密封配方

羧酸铵盐交联型丙烯酸酯橡胶(Thiacryl 76)	100	硬脂酸	1
快压出炉黑	60	防老剂D	2
		苯甲酸铵	4

耐低温汽车变速器唇形密封配方

皂交联型丙烯酸酯橡胶(Cyanacryl C)	100	硫黄	0.25
快压出炉黑	60	防老剂	4
硬脂酸	1.5	防焦剂CTP	0.75
油酸钠	3.5		

不经二次硫化的胶料配方

皂交联型丙烯酸酯橡胶(Cyanacryl R或L)	100	防焦剂PV1	0.1
快压出炉黑	60	促进剂BZ	1.5
防老剂	2	低分子聚乙烯	3
硬脂酸	1	氧化亚铜	0.4
TCY母胶	1.5		

## 二、加工工艺特性

丙烯酸酯橡胶的分子量和分子量分布与加工性能有极为密切的关系。从塑炼效果看，丙烯酸酯橡胶与天然橡胶等二烯烃橡胶不同，二烯烃橡胶通过塑炼，可塑度会明显增加，胶料变软，流动性改善；但丙烯酸酯橡胶却不能期待靠塑炼大幅度地调整胶料特性。其原因是，一方面由于该橡胶具有热塑性，炼胶过程中的生热使粘度大大降低，分子间滑动增大，故不会产生有效的剪切应力；另一方面，由于橡胶分子结构稳定，塑炼时分子难以断裂，经塑炼

的丙烯酸酯橡胶与未经塑炼的同等粘度橡胶比较,虽在一定程度上,减少了胶料的压出收缩,并提高胶料平滑性,但效果与二烯烃橡胶相比,毕竟小得多;且开炼机塑炼时粘辊严重,因此要求聚合物在聚合时控制分子量在一定范围内,加工过程中不经塑炼直接进行混炼。同时要求在满足炼胶、压出等工艺性能的前提下,使分子量适当高些,使聚合物硬挺些,加快粉剂吃入速度,减少粘辊现象。总之,希望聚合物分子量适中(200~300万),且分子量分布较窄。从加工工艺的角度看,以 $[\eta]$ 为2.8~3.2,门尼粘度 $ML_{1+4}$ , 100℃为40~60最好。

### (一)混炼

通常生胶包辊后即可进行混炼。应注意,辊温过高或操作时间过长则会因生胶温度的升高而粘前后两辊,致使操作困难。为防止粘辊,可在混炼开始前先用硬脂酸充分涂覆辊筒表面,开始时辊距调至2~3 mm,生胶薄通1~2次,使温度均匀,然后放大辊距,使胶包于辊筒上。胶料通常包于快速辊或高温辊,应尽量使前辊温度比后辊高些,以40~55℃为宜。待橡胶在辊筒上形成完整胶带,立即投入一半量炭黑,并向后辊筒表面投加硬脂酸,以使胶料脱开后辊,而后将剩余炭黑、硫黄等加入。虽然生胶自身容易粘辊,但随着炭黑的添加,此种倾向减轻,胶料表面变得平滑,便于割刀。随炭黑加入,温度将上升至60~70℃,此时略有粘辊,但仍能操作。多胺类硫化剂放至最后添加,因其反应活性高,有挥发性,所以将胶料先从炼胶机上割下,让其充分冷却后再加硫化剂,则较安全,而且也便于操作。整个混炼操作应尽量紧凑,时间不宜太长,辊筒要冷却,温度不宜过高,一次投料量不得太少,以免因胶片太薄引起粘辊,最好使用镀铬辊筒。

密炼机混炼不用顾及粘辊问题,且混炼时间缩短。为减少生热,应尽量降低转子转速。因丙烯酸酯橡胶的硫化剂多具有挥发性,为防止排胶时大量挥发,要单独添加,一般密炼机排出胶料经充分冷却后再在开炼机上添加硫化剂。若硫化剂粘性太大,也可将混炼胶再次投入密炼机内添加。

### (二)压出与压延

供压出、压延使用的丙烯酸酯胶料,应在性能允许的条件下尽量提高非活性填料用量。压出用混炼胶最好配用快压出炉黑,并应加一定量的操作助剂,必要时加入适量的操作油,以获得光滑的表面和精确的尺寸。供压出、压延用的胶料在使用前需在开炼机上进行热炼,保持温度均匀一致。

压出操作应紧凑,续胶连续均匀,避免胶料在机筒内打滑,使胶料经常充满机头。压出温度不宜过高,因在高温下胶料内聚力降低,将使压出品的外型粗糙,压出条件可掌握在如下范围。

机身温度	50~60℃
机头温度	70~80℃
口型温度	90~100℃

压延时辊筒温度可掌握为中、上辊温度60~70℃,下辊温度40℃左右。丙烯酸酯橡胶透气性很低,压延胶片时易出现气泡,经常供给热胶条,保持一定的堆积胶,可以解决这一问题。

### (三)混炼胶的贮存

如前所述,不同类型的丙烯酸酯橡胶引入的交联单体不同,而这些交联单体是在不同硫化剂作用下实现交联反应的,结果导致不同类型的丙烯酸酯橡胶混炼胶贮存性能的明显差异。应指出的是,使用多胺类化合物作硫化剂时,混炼胶在空气中特别是在高温条件下,存放或胶料所含水分较高时,会因胺类硫化剂的水解、氧化、挥发而显现出很大的时效变化,虽然追加损耗的硫化剂后胶料仍可正常使用,但给生产带来麻烦。通过采用适当的保存方法,如将胶料放在低温、低湿的房间中,或将混炼胶轧成胶片,上下覆以聚乙烯薄膜等,可减少硫

化剂损失,降低胶料的时效变化,但在实用上仍常感很不方便,工厂一般采用将备料量降至最低限度,混炼后胶料要求尽快使用,一般不得超过3天。

#### (四)硫化工艺

结构稳定的丙烯酸酯橡胶难以交联,硫化反应速度很慢,单靠平板来达到充分硫化因时间太长不经济,所以最好是先经最低限度的平板硫化以固定形状,并避免出现气泡,再进行后硫化,即在高温箱内加热一个相当的时间,以达到充分硫化,使物理性能稳定,并使压缩变形达到实用水平。采用后硫化方法与较长时间平板硫化一次达到最终要求硫化程度的方法相比较,在硫化胶性能上看不出很大差异。经平板硫化后得到较大的拉伸强度与伸长率,后硫化过程中拉伸强度变化不大,伸长率初期下降较大,然后逐渐平稳,定伸应力、硬度、弹性一直增加,后期也趋于平稳,压缩变形通常可减少一半以上。平板硫化后交联密度尚低,加上丙烯酸酯橡胶在热软化情况下弹性模量显著下降,所以脱模时容易变形或撕裂。为避免这个缺点,平板硫化中,应掌握适当的交联程度,硫化时间不宜过短,脱模后要在校正外形下进行后硫化。制品从模型取出后不能用水冷却,可进行空气冷却。

BA型丙烯酸酯橡胶以三乙撑四胺及硫黄硫化时,平板硫化条件通常为 $150\sim 155^{\circ}\text{C}\times 30\sim 60\text{min}$ ,后硫化可采用 $150^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$ ,提高温度可以缩短时间,其大致条件为: $160^{\circ}\text{C}\times 10\sim 11\text{h}$ 、 $170^{\circ}\text{C}\times 6\sim 7\text{h}$ 、 $180^{\circ}\text{C}\times 4\sim 5\text{h}$ 。后硫化温度再提高,物理性能下降幅度较大,难以控制,使性能波动范围增大,所以后硫化温度以 $180^{\circ}\text{C}$ 以下为宜。在丙烯酸酯橡胶后硫化过程中会有大量气体产生,特别是对于厚制品,如不控制适当,可能引起内部结构的破坏,此现象与需经后硫化的硅橡胶和氟橡胶相同。因而厚制品的后硫化应采用逐步升温,具体条件应根据厚度确定,通常先在 $100^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时的预处理,升温至 $150^{\circ}\text{C}$ 进行后硫化,这样比较安全。

选用活性较大的交联单体可极大地改进橡胶的硫化工艺特性,如自身交联型或羧酸铵盐交联型丙烯酸酯橡胶后硫化时间显著缩短,皂交联型橡胶在选择适宜的硫化体系或制品对压缩变形要求不高的情况下,可不经二次硫化。

平板硫化时为防止粘模,可用硅油作隔离剂,因许多硫化剂对碳钢模具有腐蚀作用,最好使用不锈钢或镀铬模型。

丙烯酸酯橡胶耐热性和硫化稳定性均较好,是一种适用于注压硫化的橡胶,注压硫化条件为 $232\sim 260^{\circ}\text{C}\times 1\sim 4\text{min}$ ,采用注压硫化可省去后硫化,因而受到重视。

丙烯酸酯橡胶可以进行热空气或直接蒸汽硫化。直接蒸汽硫化时,硫化时间尽量缩短,若一次硫化不足,可进行烘箱后硫化补充之。

### 第五节 应 用

丙烯酸酯橡胶广泛用于耐高温、耐热油的制品中。由于硅橡胶耐油性差,丁腈橡胶耐热性低,在耐热和耐油综合性能方面,丙烯酸酯橡胶仅次于氟橡胶,在生胶品种中占第二位,是制造 $180^{\circ}\text{C}$ 高温下使用的橡胶油封、O形圈、垫片和胶管的适用材料。在使用条件不十分苛刻,而用氟橡胶又不经济的情况下,丙烯酸酯橡胶可被选用。

国际上,以丙烯酸酯橡胶作汽车各类密封配件占绝对优势,在美国,80%以上的丙烯酸酯橡胶消耗在这一方面,常被人们称为车用橡胶。在美国每辆汽车平均耗用1kg丙烯酸酯橡胶,主要是作高温油封。由于汽车工业出现高速度和加大功率的趋势,为此除提高发动机汽缸容量外,着重发展了高转速、高压压缩比的现代发动机,导致发动机旋转部分的温度上升,再者液压传动系统的小型化,也促进热量积蓄的增加,使液压油的温度可高达 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。

再加上各国在节能和环境保护方面有关的规定和限制日趋严格,这些都对密封配件的耐热性和技术性能提出新的要求。同时为防止油的分解而需要加入的极压添加剂,对多种橡胶都有破坏作用,这样就使丁腈橡胶的应用受到极大的限制。丙烯酸酯橡胶作为适宜于高温极压润滑油的材料应用迅速扩大,成为汽车工业上不可缺少的材料之一。随着汽车工业的发展,不断地促进着丙烯酸酯橡胶在制造和加工上发生变化。在我国汽车工业逐步向世界先进水平靠拢的进程中,对丙烯酸酯橡胶的需求必将提到日程上来。丙烯酸酯橡胶在汽车上用量最大的是变速箱密封、活塞杆密封,其次是火花塞帽、散热器或加热器软管、阀门杆挡油器以及软木垫的胶粘剂、海绵胶垫等。它与硅橡胶和丁腈橡胶相比较,可概括下表15-10。在汽车用油封材料中,目前国外约有70%仍使用丁腈橡胶,有30%使用丙烯酸酯橡胶,这主要是由于丙烯酸酯橡胶加工困难,以及性能方面压缩变形大、低温性能不好的缘故。

表15-10 丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶和硅橡胶在汽车上应用的对比

胶 种 应用方面	丁腈橡胶	丙烯酸酯橡胶	硅橡胶	胶 种 应用方面	丁腈橡胶	丙烯酸酯橡胶	硅橡胶
变速箱密封	部分应用	最多	甚少	旋转轴密封	甚少	部分应用	最多
垫 片	最多	甚少	部分应用	火花塞护套	甚少	部分应用	最多
胶 管	最多	部分应用	甚少	活塞杆密封	部分应用	最多	甚少
垫 圈	最多	甚少	部分应用				

除汽车工业外,丙烯酸酯橡胶所具有的许多优良特性如耐臭氧、气密性、耐屈挠与耐日光老化等,使它具有很大的应用潜力,如用于海绵、耐油密封垫、隔膜、特种胶管及胶带、容器衬里、深井勘探用橡胶制品等。在电器工业中部分取代价昂的硅橡胶,用于高温条件下与油接触的电线、电缆的护套,电器用垫圈、套管等。在这方面的应用将随丙烯酸酯橡胶耐寒性能的改进,而不断扩大。此外,由于丙烯酸酯橡胶的透明性及与织物的粘着性良好等,因而在贴胶及涂覆材料方面的应用也逐渐增加。此外,还用作输送特种液体的钢管衬里、减震器缓冲垫等。该胶在航空工业、火箭、导弹等尖端科学部门也有应用,如用于制备固体燃料的胶粘剂等。丙烯酸酯橡胶还适于制备耐油的石棉-橡胶制品。

### 主要参考文献

- (1) U.S. 3493548 (1970) .
- (2) Demarco, R.D., R.C.T. 52, 1 173~186 (1979) .
- (3) Julianne H. Prager, Journal of Polymer Science Part A, 2, 1941~1953 (1964) .
- (4) U.S. 3493548 (1970) .
- (5) U.S. 3335118 (1967) .
- (6) U.S. 3488311 (1970) .
- (7) U.S. 3201373 (1965) .
- (8) U.S. 3326868 (1967) .
- (9) U.S. 3187054 (1969) .
- (10) U.S. 4228265 (1980) .
- (11) 郭济中、阎传惠, 橡胶工业, 5, 43~45 (1986) .
- (12) ゼオンニュース, 22, 17 (1966) .
- (13) (日) 武田文七, 工业材料, 13, 5, 36~46 (1965) .
- (14) 丙烯酸酯橡胶技术参考资料, 天津橡胶工业研究所, 1975 (内部资料) .
- (15) Mcmonagle, J.J., Kile, D.L., Elastomerics, 115, 2, 17~21 (1983) .

## 第十六章 氯化聚乙烯

### 第一节 概 述

氯化聚乙烯 (chlorinated polyethylene) 是聚乙烯通过氯取代反应而制成的无规生成物, 可视为乙烯、氯乙烯和 1, 2-二氯乙烯三元聚合物, 几乎不存在双键结构。

氯化聚乙烯作为一种高分子合成材料, 早在40年代初就已有工业化生产, 它是将高压法聚乙烯在溶剂中氯化而制成的, 由于制造时需要大量的溶剂, 物料分离、溶剂回收等工艺繁杂, 而得到的产物性能与热塑性塑料相差无几, 没有很突出的优点, 所以未得到推广应用。后来, 由于出现了齐格勒法制取的高密度聚乙烯, 除了可用溶剂法生产氯化聚乙烯外, 还能使用气相流体床法及水相悬浮法来制取氯化聚乙烯, 并具有良好的物理机械性能及加工工艺性能, 故又重新引起人们的注意。

目前, 聚乙烯制成薄膜或纤维进行氯化, 以及在其乳液状或熔融状态下进行氯化, 都在研究之中, 尚未获得工业应用。

水相悬浮法由于成品中没有溶剂的残留, 氯化足够均匀, 所制得的产品性能重现性良好, 使用这一方法控制不同的反应条件, 既可得到无规非结晶形的橡胶状弹性体, 也能制得嵌段结晶型的氯化聚乙烯, 同时制造工艺和设备也比较简单, 物料的分离亦较为方便, 因此近年来多采用这种方法来制造氯化聚乙烯。

氯化聚乙烯按其原料聚乙烯的结构、分子量、含氯量和结合氯的分布状态, 以及结晶程度的不同, 可制得不同物性的品种。

由于氯化聚乙烯是在主链上没有双键的含氯聚合物, 故具有良好的耐候性、抗臭氧性、阻燃性、抗冲击性, 耐化学药品和耐油性等特点。氯化聚乙烯目前的应用领域主要有: ①用作半硬质或软质聚氯乙烯等树脂的不迁移性增塑剂, 改善它们的耐冲击性; ②用作聚烯烃的阻燃剂; ③作为非硫化橡胶及特种橡胶使用; ④作为一些共聚体的单元组分。

氯化聚乙烯作为塑料改性材料已经使用了多年, 而作为弹性体应用只是在近几年才获得人们的广泛兴趣。

氯化聚乙烯作为特种合成橡胶使用时, 可完全使用现有的橡胶加工设备, 如高速密炼机、开炼机、压延机、挤出机以及刮胶、硫化等设备。在配方处理上, 可使用硫黄超速促进剂系统和有机过氧化物硫化, 以及采用橡胶工业和塑料工业中常用的许多配合剂。在生产工艺上亦可借鉴橡胶和塑料工业的许多成熟经验。因此, 氯化聚乙烯近些年应用发展很快, 其年耗用量从1969年的227吨 (50万lb), 增至1982年的10万吨左右。

#### 一、氯化聚乙烯的制造方法

聚乙烯的氯化反应机理是氯气借助于引发剂而生成游离态的氯原子, 此氯原子攻击聚乙烯大分子链的C—H键 (并且不影响主链的C—C键), 使之生成大分子游离基, 在氯气不断补充的情况下, 游离基反应链以连锁反应不停地传递转移, 使氯化反应连续进行, 达到氯化要求后, 停止通氯, 终止反应。

上述反应过程是在可见光或紫外光的辐照、电离射线的辐照以及能分解成自由基的引发剂等的作用下引发的。引发剂包括有机过氧化物或氢过氧化物、偶氮化合物、金属有机化合物、碘和金属氯化物（如 $\text{AlCl}_3$ ， $\text{FeCl}_3$ ）等。除气态或液态氯外，有时也用 $\text{ICl}$ 作为氯化剂。在氯化过程中，微量的氧能起催化作用，而多量的氧则呈抑制作用。

目前氯化聚乙烯工业化生产通常使用的方法有溶液法、气相法以及水相悬浮法等三种。

### （一）溶液法

将聚乙烯和氯化烃加入带搅拌器的玻璃衬里反应釜中，充氮除去空气，加热制成5~10%的溶液。在一定温度及回流下通氯反应后，倾入沉淀剂中，回收溶剂，分离出氯化聚乙烯，经洗涤、干燥后即得成品。

溶液法常用的引发剂有紫外线、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、三氯化铁、三氯化铝、碘等。溶剂除四氯化碳和三氯甲烷外，也有用三氯乙烷、四氯乙烷和氯苯等氯化烃的。原料一般采用高压聚乙烯，但也可用低压聚乙烯的。可以一次氯化，也可分段氯化。这种方法在氯化聚乙烯生产中历史最久，对原料聚乙烯的粒度要求不高，工艺控制条件较简单，制得的产品中氯的分布均匀，容易得到无定型的橡胶弹性体，但是物料分离和溶剂回收需要装置较多，干燥设备也较复杂，成本较高，溶剂对人体的毒害不易防护，而且成品中残留的溶剂难以完全除净，混炼时有气味，颜色发黄，不易制得白色制品。

### （二）气相法

有固定床法和流体床法，目前主要采用流体床法。一般是用紫外线或 $\gamma$ 射线辐照呈悬浮状的细粉状聚乙烯（粒径为5~20 $\mu\text{m}$ ），用偶氮二异丁腈等作引发剂进行氯化反应。为了加快反应进程，可将温度提高，为防止结块和焦化以维持聚乙烯粉末在氯化时呈自由流动状态，在聚乙烯中填充不会被氯化的水溶性无机粉末，或能被酸洗去的无机粉末，待反应结束后洗去添加物，经干燥后即得产品。

用流体床进行氯化，对工艺和安全技术的要求比较严格。由于流体床法能连续氯化，故生产能力较大，但在聚乙烯熔点附近氯化易引起物料粘结和焦化，未反应的氯气和氯化氢的回收较为困难，现在还在不断研究改进中。采用此法生产的公司较少。

### （三）水相悬浮法

这一方法得到广泛应用是在高密度聚乙烯出现之后，已成为当前氯化聚乙烯的主要生产方法。在进行氯化时，悬浮液中聚乙烯的含量为5~20%，它可悬浮于水、氯化氢水溶液等中，能保证悬浮液在反应过程中具有抗附聚和防止起泡沫的能力。反应液中还加有表面活性剂以及防止静电荷积聚的季铵盐等，使用的引发剂与用溶液法制造时基本相同。

若反应温度高于聚乙烯结晶相的熔点时（110℃以上），反应就进行得均匀。但在此条件下，必须要防止反应物颗粒发生附聚，因此常将聚乙烯的氯化分段进行：首先在低于聚乙烯软化点的温度下使氯化程度达到10~20%；然后再提高温度，使氯化程度提高到规定的水平。产品的均匀性与聚乙烯的细度有较大的关系，并且需在1MPa以下的压力下进行氯化。

水相悬浮法的缺点是对设备要求具有良好的耐腐蚀性；原料需要进行粉碎，制品的氯化均匀度不及使用溶液法制得的氯化聚乙烯。

水相悬浮法的生产流程及几种典型制造工艺见图16-10。

## 二、影响氯化聚乙烯性能的主要因素

氯化聚乙烯的性能主要受下列三种因素的支配。

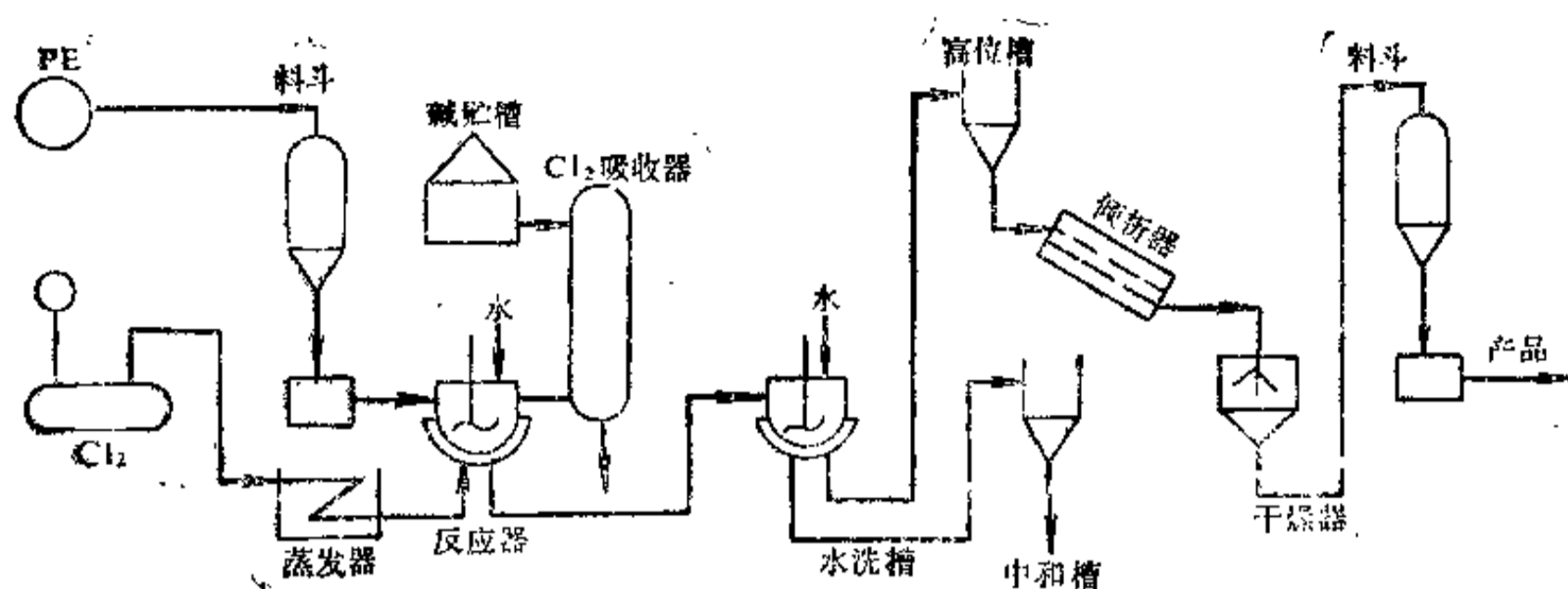


图16-1 水相悬浮法氯化聚乙烯生产流程

### (一)原料聚乙烯的品种

在相同的氯化工艺条件下，原料聚乙烯的品种及其性能支配着生成的氯化聚乙烯的加工性能及物理机械性能。例如，用低压聚乙烯制得的氯化聚乙烯，其耐高温热老化性能比用高压聚乙烯制得的氯化聚乙烯要好。即使同为低压聚乙烯，但因它们的基本性质不同，用同一氯化方法制成相同氯含量的氯化聚乙烯，用同一配方对比，其纯胶性能、硫化胶性能以及改性聚氯乙烯硬板的物理机械性能都有所不同，示例如表16-1。

表16-1a 原料聚乙烯性能对氯化聚乙烯性能的影响

性能 样品号	原料聚乙烯性能				氯化聚乙烯性能			
	平均分子量	熔融指数 g/10 min	熔点 ℃	堆积密度 g/cm <sup>3</sup>	含氯量 %	熔融指数 g/10 min	热分解温度, °C	堆积密度 g/cm <sup>3</sup>
A	>12	0.2~0.3	127~131	0.43	34~37	0.34	190	0.37~0.41
B	11~14	0.09	123~127	0.35	34~37	0.61	182	0.35~0.38
C	12~14	0.09~0.13	121~125	0.32	34~37	3.12	183	0.43~0.50

表16-1b 原料聚乙烯性能对氯化聚乙烯性能的影响

性能 样品号	纯胶性能				硫化胶性能			改性PVC性能	
	100%定伸应力, MPa	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	硬度 (邵尔A)	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	硬度 (邵尔A)	抗冲击强度(缺口) kJ/m <sup>2</sup> (kgf·cm/cm <sup>2</sup> )	静弯曲强度, MPa
A	2.1	9.1	698	66	18.4	407	67	17.7(18.0)	73.3
B	1.5	7.9	726	62	16.5	478	64	17.0(17.3)	74.4
C	1.2	7.3	830	59	15.3	499	64	16.1(16.4)	65.3

一般常用密度为0.93~0.96g/cm<sup>3</sup>,平均分子量为5~25万,熔融指数在0.01~2.0g/10 min之间的聚乙烯来制造氯化聚乙烯。采用范围如此宽的原材料,加之各种不同的氯化工艺路线和工艺条件,因此所制成的氯化聚乙烯也就有一定的差异。

## (二)含氯量

氯化聚乙烯的氯化程度对其性能影响很大。氯含量低于15%时是塑料；氯含量为16~24%时是热塑性弹性体；氯含量在25~48%之间为橡胶状弹性体；氯含量为49~58%时为类似皮革状的半弹性硬聚合物；氯含量高至73%时则成为脆性树脂。在高压聚乙烯中引进约27%的氯，结晶就完全消失，而在结晶度较高的低压聚乙烯中引进约30%的氯，结晶也会完全消失。作为橡胶弹性体，氯含量最好在30~40%范围内。非结晶性氯化聚乙烯的基本物理机械性能与含氯量的关系如图16-2所示。

目前商品氯化聚乙烯橡胶的含氯量大多在25~45%范围内。一般氯含量增大时，耐油、耐透气性、阻燃性变好；氯含量降低，则耐寒性、回弹性、抗压弯曲性能较佳。

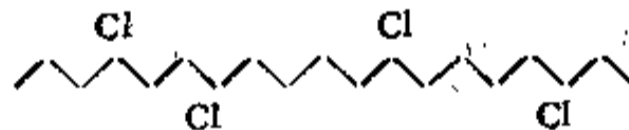
## (三)氯的分布状态及结晶性

氯化聚乙烯中氯的分布根据氯化条件的不同会有较大的差异，从而导致橡胶特性、加工性能等的不同。

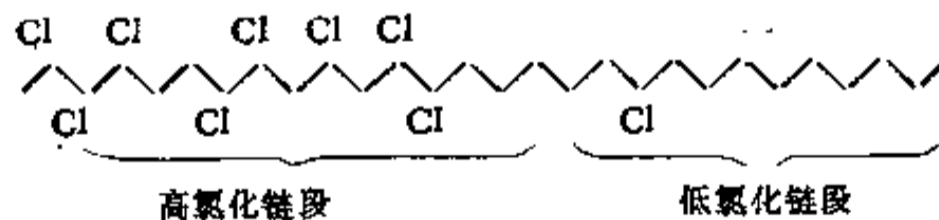
例如，氯化反应温度在原料聚乙烯的结晶熔点以下，选择尽可能高的温度使氯化反应均匀，同时氯的分布也越分散，因此原料聚乙烯残存的结晶消失，而得到橡胶性良好的氯化聚乙烯；但是有时却需要在比较低的温度下氯化，使氯分布不均匀，保持部分残存结晶，虽然降低些橡胶性，但是能得到保持聚乙烯良好电性能的特殊用途的氯化聚乙烯。

根据氯化时的温度不同，将得到不同构型的嵌段氯化聚乙烯，有下列四种情况。

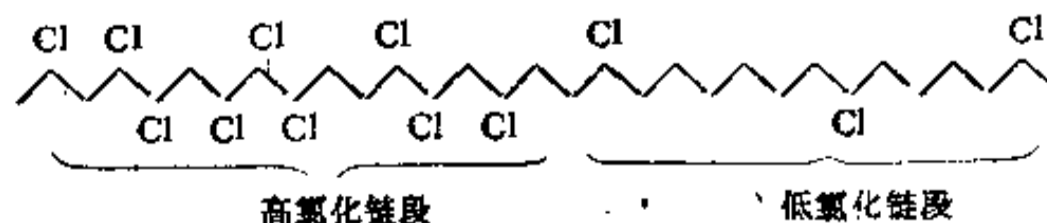
(1)在聚乙烯熔点以上温度进行溶液或水相悬浮氯化，则氯在聚乙烯分子中呈无规分布：



(2)在聚乙烯熔点以下水相悬浮氯化，氯在聚乙烯分子中分布如下：



(3)先在聚乙烯熔点以下水相悬浮氯化，然后在熔点以上氯化，氯在聚乙烯分子中分布如下：



(4)先在聚乙烯熔点以上溶液氯化，再在熔点以下氯化，氯在聚乙烯分子中的分布为：

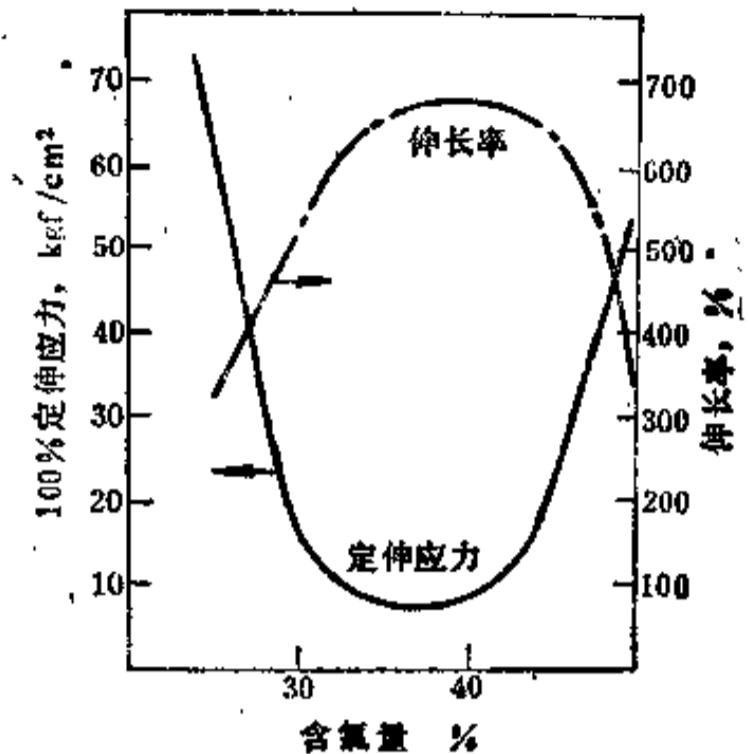
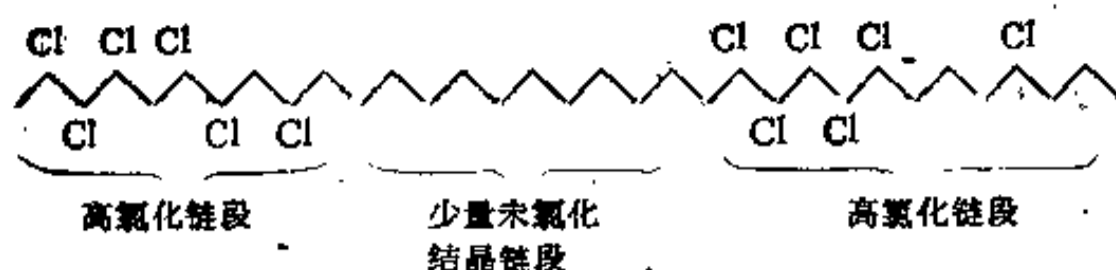


图16-2 氯化聚乙烯含氯量与性能的关系  
(1kgf/cm² = 98.0665kPa)



因此，氯化聚乙烯可根据氯化工艺的不同，通过改变反应条件下来控制氯的分布，尽管氯含量相同，但会得到非结晶性的橡胶状弹性体及适度结晶的不同性能的氯化聚乙烯。

### 三、氯化聚乙烯的商品牌号

氯化聚乙烯可以高、中、低压聚乙烯来制取，并在橡胶、塑料、涂料等工业中得到应用。英国、美国、日本、联邦德国等国的很多家公司已生产了许多牌号的氯化聚乙烯，苏联及东欧一些国家也在研究试制，我国也有了工业化产品。这种情况与氯磺化聚乙烯有所不同，国际上氯磺化聚乙烯的生产基本上为美国Du Pont公司所垄断，而氯化聚乙烯则不然，在各国也不只限于一家公司经营。著名的产品如美国的Plaskon CPE和Tyrin CM，英国的Haloflex，联邦德国的Hostalit和Bayer CM，日本的エラスレン(Elaslen)和ダイシラック(Daisolac)等。

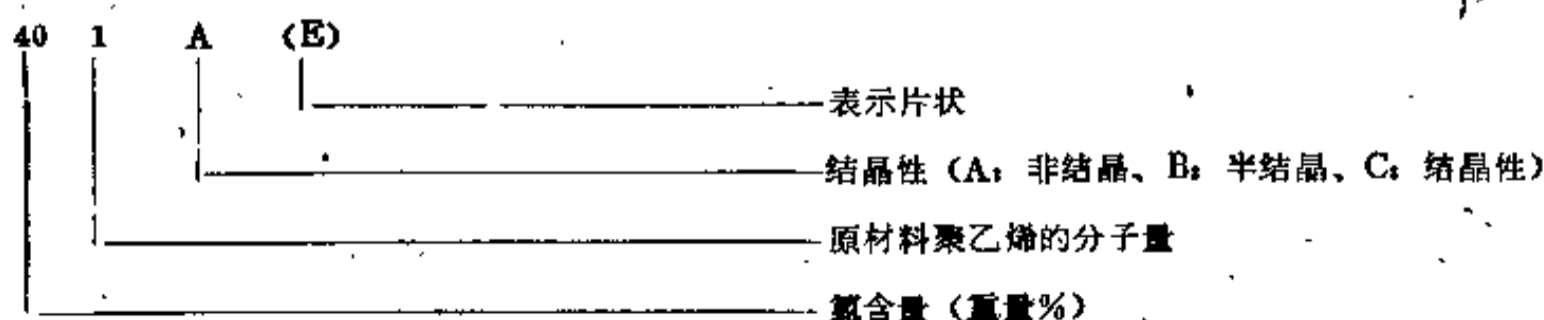
Plaskon是美国Allied Chemical公司生产的氯化聚乙烯，主要品种有CPE-500和CPE-102，它们的氯含量分别为40%和45%，都是完全无定型的饱和聚合物，由分子量很高的低密度线型聚乙烯制得。

美国Dow Chemical公司生产的Tyrin系列氯化聚乙烯是由高密度聚乙烯悬浮氯化制得。各种牌号的Tyrin具有不同的性能，氯含量为25~48%，残存结晶度为2~25%，因此包括了从柔软易硫化的橡胶弹性体到刚性的热塑性塑料，多用于塑料和橡胶改性。Tyrin有五个牌号，除此系列外，Dow Chemical公司还生产DOW CPE CM弹性体，也有五个牌号。

英国ICI公司Mond分部生产的氯化聚乙烯，商品名称为Haloflex，可使用塑料工业常用的加工方法进行压塑、注塑及用螺杆挤出机挤塑。Haloflex有两种型号，一种含氯量在40%以下，另一种含氯量在40%以上。

联邦德国Hoechst公司生产的氯化聚乙烯商品名为Hostalit，主要用于同聚氯乙稀掺混，来提高聚氯乙稀的抗冲击强度。联邦德国还生产氯化聚乙烯弹性体商品名Bayer CM，有六个牌号。含氯量在25~42%之间。

エラスレン(Elaslen)为日本昭和电工公司生产的氯化聚乙烯的商品名称，系以该公司的高密度聚乙烯为原料制成。由于原料聚乙烯的不同，产品有无定形的橡胶及半结晶的树脂。其形态有粉末状及片状两种，其中后者是将前者在130~150℃的条件下压制而成的，主要为了适应不同使用者加工方便的要求，在性能方面并无差别。エラスレン氯化聚乙烯商品代号的意义为：

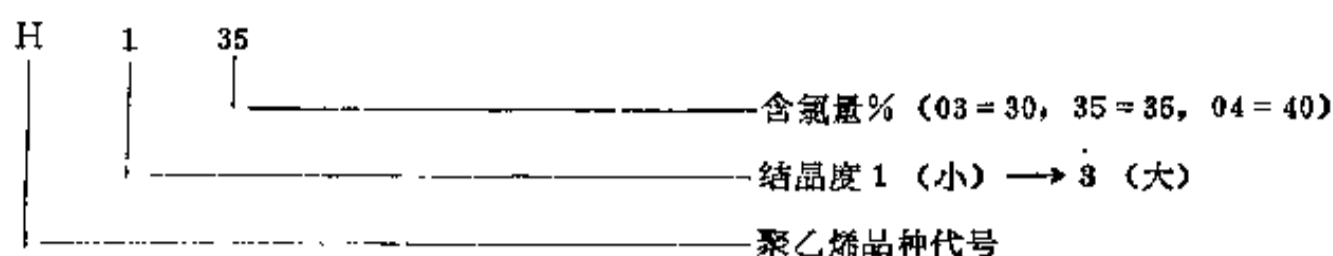


日本大阪曹達(苏打)公司生产的氯化聚乙烯商品名称为ダイシラック，系由不同分

表16-2 一些氯化聚乙烯商品牌号

牌 号	含氯量 %	结晶度, %	门尼粘度 (100°C)	密 度 kg/cm <sup>3</sup>	100%定 伸应力, MPa	拉伸强 度, MPa	扯断伸长 率, %	硬 度 (邵尔A)	脆性温 度, °C
Plaskon CPE-600	40	非	90	1190	—	13.7	500	—	-40
Plaskon CPE-102	45	非	100	1260	—	17.2	350	—	-32
Tyrin MX-2243-4	36	5~10	—	1160	1.03	9.31	925	52	-62
Tyrin MX-2243-6	42	0~2	—	1220	1.40	10.3	500	55	-57
Tyrin MX-2243-16	36	0~2	—	1160	8.9	9.65	800	53	-73
Tyrin MX-2243-25	48	0~2	—	1250	2.75	18.2	450	65	-40
Tyrin MX-2243-28	25	20~25	—	1080	3.6	8.2	950	77	-73
Dow CPE 0136	36	2	80	1160	1.0	8.3	750	—	-45
Dow CPE 0236	36	2	70	1160	1.0	8.3	750	—	-40
Dow CPE 0342	42	2	65	1260	1.2	9.0	550	—	-32
Dow CPE 0445	45	2	75	1270	1.7	12.4	450	—	-24
Dow CPE 0548	48	2	80	1320	1.7	17.2	400	—	-20
Haloflex 227	27	—	—	—	5.4	14.7	530	—	—
Haloflex 243	43	—	—	—	13.7	25.8	270	—	—
Hostalit 12	38.2	—	150	—	2.2	6.2	390	—	—
Hostalit 14	35.2	—	106	—	1.3	7.8	710	—	—
Bayer CM 3610	36	微	35	1190	—	—	—	—	—
Bayer CM 3630	36	微	85	1190	—	—	—	—	—
Bayer CM 3631	36	微	90	1190	—	—	—	—	—
Bayer CM 4230	42	微	80	1250	—	—	—	—	—
Bayer CM 4231	42	显著	125	1250	—	—	—	—	—
Bayer CM 2552	25	中	130	1100	—	—	—	—	—
ダイシラック (Daisolac) P 304	40	—	—	1140	24.5	29.4	180	67 <sup>D</sup>	-70
(Daisolac) U 303	30	微	—	1130	9.8	18.6	440	45 <sup>D</sup>	-70
(Daisolac) G 235	35	微	—	1160	1.47	12.7	750	70	-70
(Daisolac) G 245	45	—	—	1280	2.94	18.6	420	—	-70
(Daisolac) H 135	35	非	125	1140	1.27	12.7	730	55	-70
(Daisolac) MR 104	40	非	130	1220	0.98	8.6	700	57	-70
UL 32	32	非	55	1100	1.18	5.9	1400	55	—
RA135	35	非	55	1150	0.98	4.9	700	55	—
RA140	40	非	75	1210	0.78	3.9	700	51	—
エラスレン (Elasten) 301A(E)	30	1.3	70	1100	1.47	9.8	700	62	-70
(Elasten) 351A(E)	35	1.0	75	1150	1.27	8.8	750	62	-70
(Elasten) 401A	40	0.7	80	1200	0.98	7.9	800	56	-70
(Elasten) TR	28	0.5	80	1080	0.6	2.9	700	47	-70
(Elasten) 406A	40	0.1	50	1200	0.98	2.9	1000	45	-60
(Elasten) 303A	30	2.8	55	1100	1.47	5.0	900	60	-70
(Elasten) 403A	40	1.8	54	1200	2.45	10.8	500	70	-40
(Elasten) 408A	40	—	25	1200	0.8	4.5	880	40	—
(Elasten) 202B	23	25	—	1070	4.8	13.3	610	86	—
(Elasten) 303B	30	14	—	1130	2.26	11.8	700	81	-55
(Elasten) 404B	40	18	—	1230	2.26	14.7	560	81	-54
(Elasten) 303C	30	50	—	1150	10.39	11.8	320	97	+25

子量的低压聚乙烯制成，氯含量在30~45%之间，呈粉末状，ダイソラック (Daisolac) 氯化聚乙烯有五个品种，其商品代号的含义为：



苏联使用溶液法生产氯化聚乙烯，与氯磺化聚乙烯的生产工艺流程相似，使用的稳定剂为ЭД-20环氧树脂，产品氯化聚乙烯也有不同牌号，含氯量在35~38%之间。

我国在60年代中期开始试制氯化聚乙烯，曾采用过气相法、溶液法和水相悬浮法三种工艺路线。80年代初使用国产低压聚乙烯为原料，以水相悬浮法工艺进行千吨级工业生产获得成功，已经投产。

国产水相悬浮法生产的氯化聚乙烯，外观为白色粉末，主要品种含氯量为 $36 \pm 2\%$ ，相对密度为1.14~1.18，热分解温度 $\geq 160^\circ\text{C}$ 。纯胶胶片物理机械性能指标：100%定伸应力为2.5MPa (25kgf/cm<sup>2</sup>)，拉伸强度 $\geq 7.9\text{MPa}$  ( $\geq 80\text{kgf/cm}^2$ )，扯断伸长率 $\geq 550\%$ ，硬度 (邵尔A) 为75。

世界各国一些氯化聚乙烯商品和基本性能见表16-2。

## 第二节 配 合

氯化聚乙烯脱氯化氢的速度比聚氯乙烯慢，热稳定性好，但是在加工硫化过程中仍然会引起一些脱氯化氢反应，故在配方中需要加入氯化氢的吸收剂。在氯化聚乙烯中常用的氯化氢吸收剂有氧化镁、氧化铅、有机铅化合物和环氧树脂等。

正确地选择硫化系统，对于制得具有良好性能的氯化聚乙烯橡胶制品是非常重要的。鉴于氯化聚乙烯不含双键，而与仲碳原子键合的氯原子又不具有高度的反应活性，所以适用于氯化聚乙烯的硫化系统比较有限。目前在工业生产中使用的硫化体系有五种：①硫黄超速促进剂体系；②硫脲体系；③二元胺类体系；④有机过氧化物体系；⑤噻唑衍生物体系。

橡胶配方中常用的硫化活性剂氧化锌，对于氯化聚乙烯来说，多量配合会促进脱氯化氢反应，加速老化进程，因此应根据特殊需要有控制地少量使用。

氯化聚乙烯配方中填料用量为30~200份，大多类型的炭黑都能提供良好的补强作用，在制造浅色胶料时，最常用的是陶土、白炭黑、氢氧化铝、滑石粉、碳酸钙以及硅酸钙等。

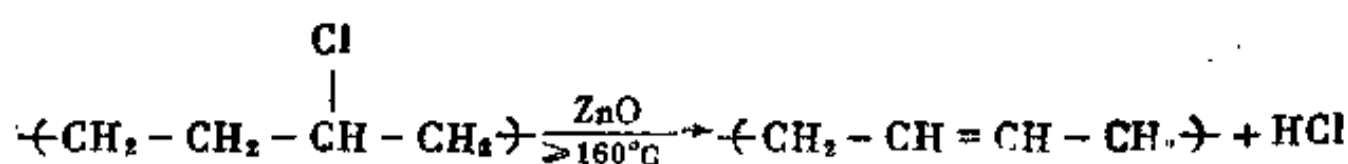
增塑剂用来提高胶料的柔软性及耐寒性。橡胶和塑料工业中常用的增塑剂如酯类、环氧树脂类、石油烃类皆可使用，掺用氯化石蜡及磷酸酯类，胶料的耐燃性能可获得提高。

酸性填充剂及芳香系、环烷系增塑剂会延迟自由基的产生，降低过氧化物的硫化效率，当氯化聚乙烯使用有机过氧化物硫化时，应该尽量避免使用这类配合剂。

### 一、硫化体系

#### (一) 硫黄-超速促进剂硫化体系

由于氯化聚乙烯是不含双键的高聚物，使用常规的硫黄促进剂硫化体系不易使它交联。适当地加入氧化锌处理氯化聚乙烯使之产生双键，提供反应部位后，就能使用硫黄超速促进剂来硫化这种弹性体，其反应机理如下：



然而对于这一反应必须小心控制，在形成必需量的双键后，需用不含锌的稳定剂加以稳定。

氯化聚乙烯使用硫黄-超速促进剂硫化时，最有效的促进剂是二硫代氨基甲酸盐类，特别是二乙基二硫代氨基甲酸镉（促进剂CED），第二促进剂可使用二硫化二苯并噻唑（促进剂DM）。较好的硫化系统配比为：硫黄 1，促进剂CED 1.75，促进剂DM 2，氧化镁 3，氧化镉 2.5，硬脂酸 1。

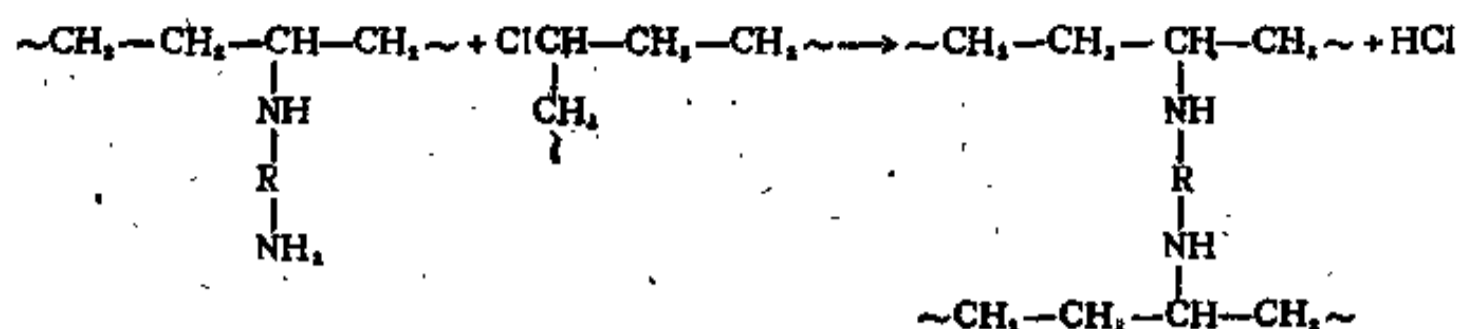
用硫黄-超速促进剂硫化体系的氯化聚乙烯胶料配方及其基本物理机械性能如表 16-3 所示。

表16-3 硫黄-超速促进剂硫化氯化聚乙烯的配方及性能

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
氯化聚乙烯(CM0136)	100	100	—	—	100	—	—
氯化聚乙烯(CM0342)	—	—	100	—	—	100	—
氯化聚乙烯(CM0445)	—	—	—	100	—	—	100
氧化锌	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
快压出炉黑	40	40	40	40	40	40	40
芳烃油	40	—	40	40	40	40	40
硬脂酸铅	1	1	1	1	1	1	1
碱式邻苯二甲酸铅	4	4	4	4	4	4	4
环氧树脂	2	2	2	2	—	—	—
烷基二苯胺	—	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75
聚三甲基二氢化噻唑	1	1	1	—	—	—	—
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1	1
促进剂MBTS	2	2	2	2	2	2	2
二乙基二硫代氨基甲酸镉	2	2	2	2	1.75	1.75	1.75
氧化镁	3	3	3	3	3	3	3
氧化镉	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5
合 计	197	157	197	196.75	196.5	196.5	196.5
硫化胶物理机械性能							
200%定伸应力, MPa	7.722	17.50	9.411	10.24	11.41	8.446	13.34
(psi)	(1120)	(2535)	(1365)	(1485)	(1655)	(1225)	(1935)
拉伸强度, MPa	43.26	22.03	15.51	16.38	15.00	16.55	16.38
(psi)	(6275)	(3200)	(2250)	(2375)	(2175)	(2400)	(2375)
扯断伸长率, %	425	300	325	325	250	375	275
压缩永久变形(B型), %	58	45	61	43	17	26	35
(100°C×22h)							
在ASTM 3号油中体积膨胀, %	54	68	22	16	49	21	17
(100°C×72h)							

## (二)胺类硫化体系

氯化聚乙烯同许多含卤素橡胶一样，可以使用二元胺或多元胺硫化，其硫化机理如下：



一些代表性胺化合物硫化的氯化聚乙烯的物理机械性能见表16-4。

表16-4 胺硫化的氯化聚乙烯的物理机械性能

性能 \ 胺的类型	Disk No.1 <sup>①</sup>		Disk No.2 <sup>②</sup>		Disk No.3 <sup>③</sup>		板块 <sup>④</sup>		TETA <sup>⑤</sup>	
门尼试验(MS, 121°C)	58		46		47.5		48		52	
门尼粘度	28.75		63.33		>80		31.17		25.83	
硫化胶性能										
155°C硫化时间, min	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45
300%定伸应力, MPa	13.1	14.9	10.1	11.7	6.8	7.5	17.5	19.8	15.8	17.3
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(134)	(152)	(103)	(119)	(69)	(76)	(118)	(202)	(161)	(176)
拉伸强度, MPa	15.8	16.6	12.4	13.7	9.2	9.81	19.6	21.8	17.8	19.6
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(158)	(169)	(126)	(140)	(94)	(100)	(200)	(222)	(182)	(200)
扯断伸长率, %	500	470	540	540	690	580	440	410	420	380
硬度(邵尔A)	61	61	61	62	59	60	62	63	62	64
撕裂强度, kN/m	45		45		48		53		46	
(kgf/cm)	(46)		(46)		(49)		(54)		(47)	
压缩永久变形, % (70°C × 22h, 硫化60min)		45.9		48.2		70		23.2		26.5

注: 基本配方 氯化聚乙烯100, 邻苯二甲酸二辛酯20, 氧化锌10, 炭黑50。

①六亚甲基二胺氨基甲酸酯。

②乙撑二胺氨基甲酸酯。

③N,N'-二月桂叉-1, 6-己二胺。

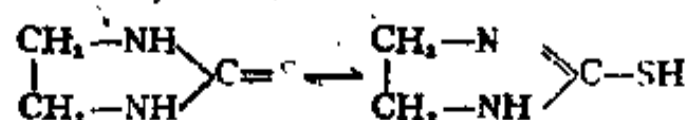
④Piperazine。

⑤三乙撑四胺。

使用胺类硫化的氯化聚乙烯硫化胶, 一般压缩永久变形较大, 因而应用时要予以注意。

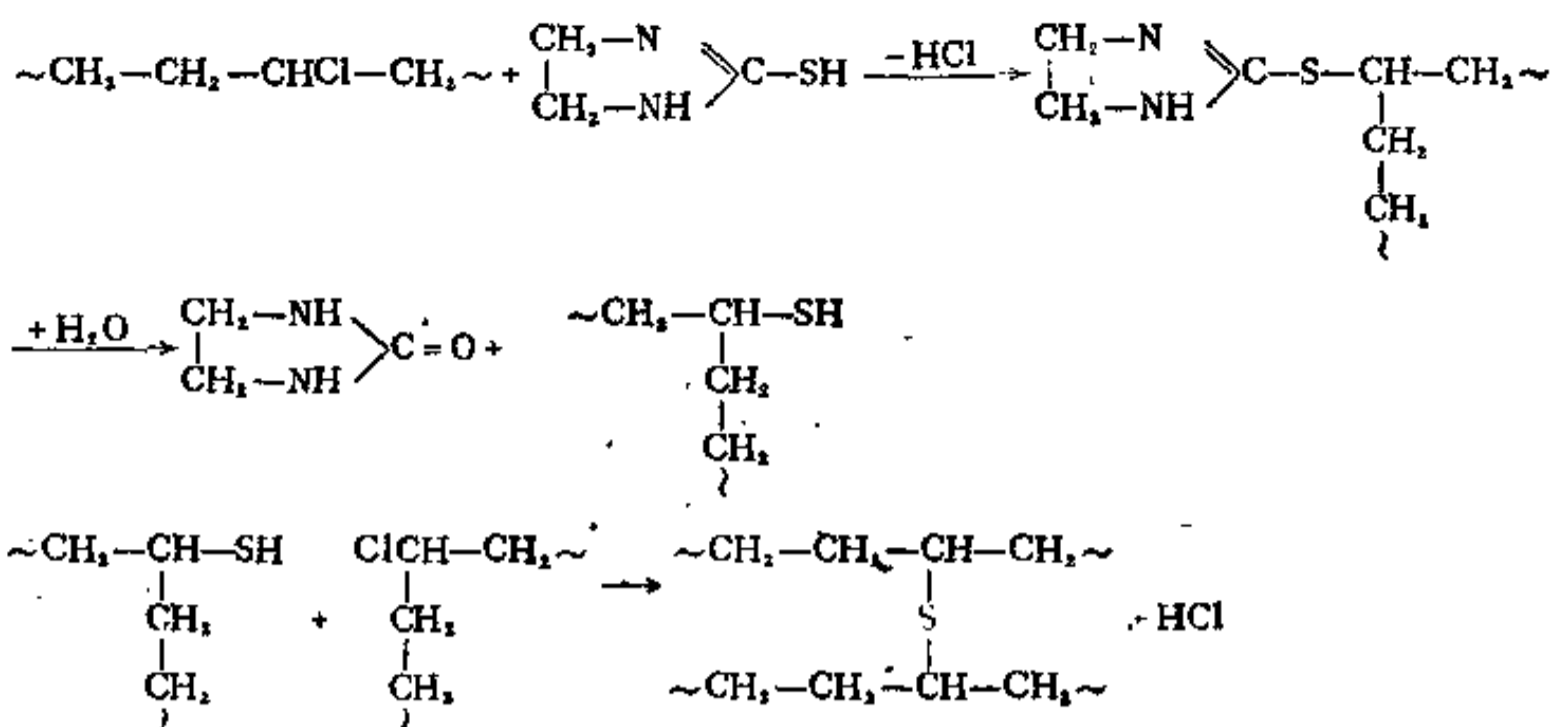
### (三) 硫脲硫化体系

氯化聚乙烯使用硫脲类硫化是有效的。可使用不同取代基的硫脲, 其中使用最多的是乙撑硫脲(促般剂NA-22), 推测其胶化机理如下:



乙撑硫脲

2-巯基咪唑啉



各种不同取代基的硫脲硫化氯化聚乙烯的硫化曲线见图16-3。

氯化聚乙烯使用硫脲硫化时，为了得到更好的耐化学药品、耐水等特性的硫化胶，最好使用一氧化铅为稳定剂。但在配方中有硫黄存在时将会使硫化胶污染。以氧化镁作稳定剂则无此弊病，能制得浅色的胶料，但耐水性能逊于前者。

氯化聚乙烯使用硫脲硫化时，其硫化效果会受到氯化氢吸收剂的影响。配方中促进剂NA-22与氧化镁配合量对胶料性能的影响见图16-4。

从图16-3可见，硫脲类中，乙撑硫脲（促进剂NA-22）的交联效果最佳，甲基硫脲、丁基硫脲、三甲基硫脲等也很有效。似乎有这样一种规律，即N-取代基的分子量小些，而且取代基数目少时，对氯化聚乙烯的硫化效果则较佳。

此外，在硫脲类促进剂中，二乙基硫脲（促进剂DETU）的硫化胶也表现出良好的物理机械特性，几种硫脲对氯化聚乙烯硫化胶性能对比见表16-5。

在促进剂NA-22的硫化配方中，并用少量硫黄，能使硫化效果明显增加，最佳用量是：促进剂NA-22 2.5份，硫黄0.5份。促进剂NA-22与硫黄配比试验结果如图16-5。

硫脲硫化体系的缺点：除了硫化速率较佳之外，100℃以上的热老化会使其性能受到较大的影响，迄今尚未找到理想的防老剂；硫化胶的耐油性能也不及使用有机过氧化物硫化者；更为重要的是硫化胶有一种难闻的气味，因而使其应用受到一些限制。

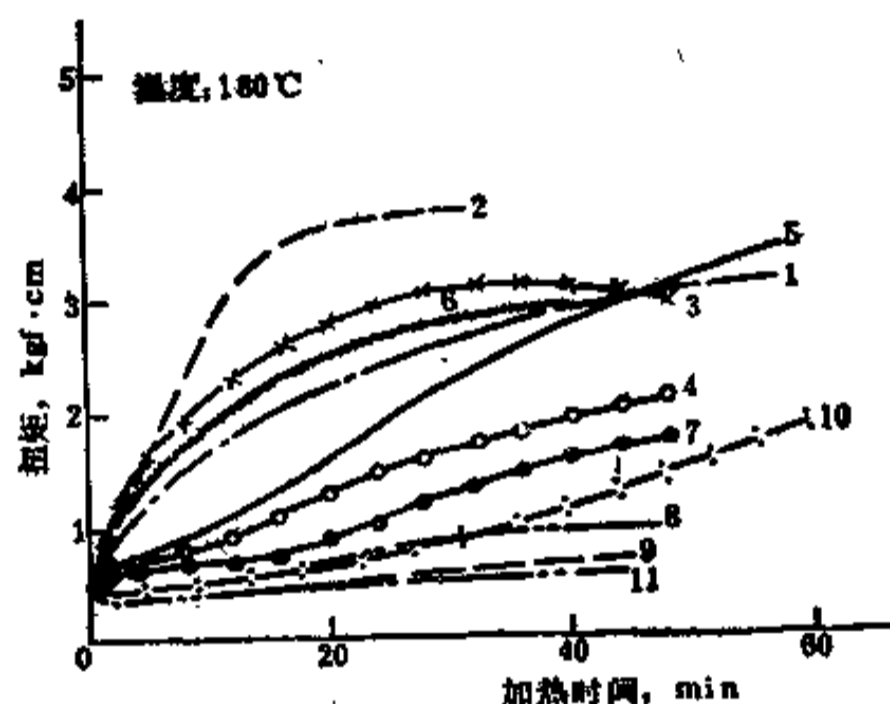


图16-3 各种硫脲硫化曲线

1—硫脲 (1.6)；2—乙撑硫脲 (2.0)；3—甲基硫脲 (1.8)；4—N,N'-二甲基硫脲 (2.0)；5—三甲基硫脲 (2.4)；6—丁基硫脲 (2.7)；7—N,N'-二丁基硫脲 (4.0)；8—三丁基硫脲 (5.0)；9—四丁基硫脲 (6.0)；10—硫醇基咪唑啉 (8)；11—二苯基硫脲 (6.0)

(括号内数字为配合份数)

(1kgf·cm = 9.80665 × 10<sup>-1</sup> N·m)

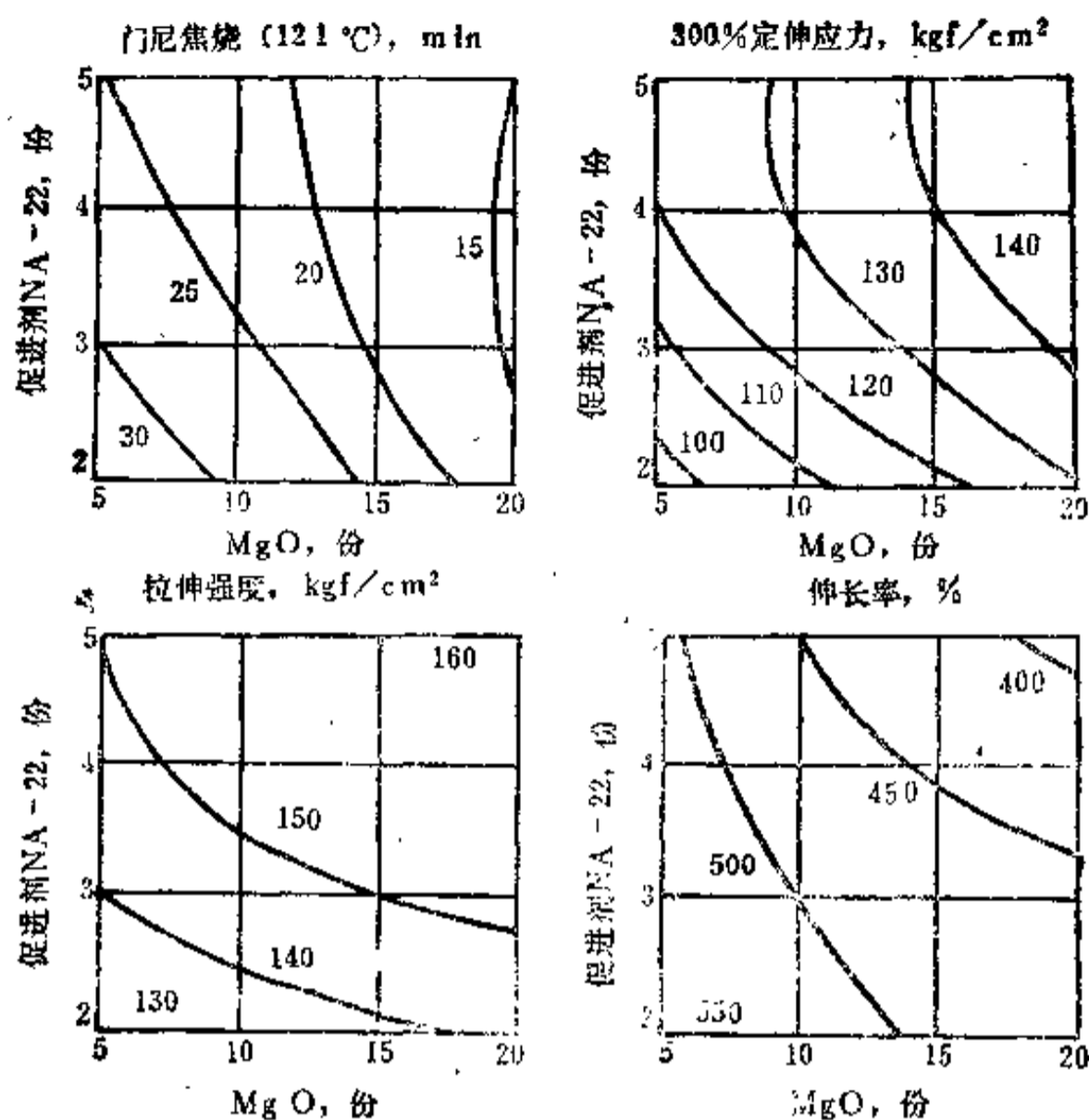


图16-4 配方中促进剂NA-22与氧化镁用量对胶料性能的影响  
配方: 氯化聚乙烯100, 半补强炉黑50, 增塑剂DOP20, 促进剂NA-22及氧化镁变量见图  
(1kgf/cm<sup>2</sup> = 98.0665kPa)

表16-5 几种硫脲硫化胶性能比较

性能	乙撑硫脲 (NA-22)			二乙基硫脲 (DETU)			二丁基硫脲 (DBTU)		
门尼试验(MS, 120°C)									
最低粘度 $\eta$ , m	36			33			32		
焦烧时间 $t_0$ , min	29			26.5			35		
硫化胶性能									
155°C硫化时间, min	30	45	60	30	45	60	30	45	60
300%定伸应力, MPa	10.7	12.7	14.6	8.5	18.9	11.5	7.1	7.5	7.8
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(109)	(129)	(149)	(87)	(193)	(117)	(72)	(76)	(80)
拉伸强度, MPa	19.2	20.4	21.8	18.7	20.4	21.5	15.7	16.8	18.3
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(196)	(208)	(222)	(191)	(208)	(219)	(150)	(171)	(187)
扯断伸长率, %	650	690	530	720	650	620	770	720	720
硬度(邵尔A)	61	62	62	58	59	59	57	57	58
压缩永久变形, % (70°C × 22h)			32			23			58

注: 基本配方为氯化聚乙烯 (Elasten 401A) 100, 半补强炉黑50,  
增塑剂DOP30, 氧化镁10, 硫黄0.5,  
硫脲类促进剂 (品种见表) 2.5, 共计 193。

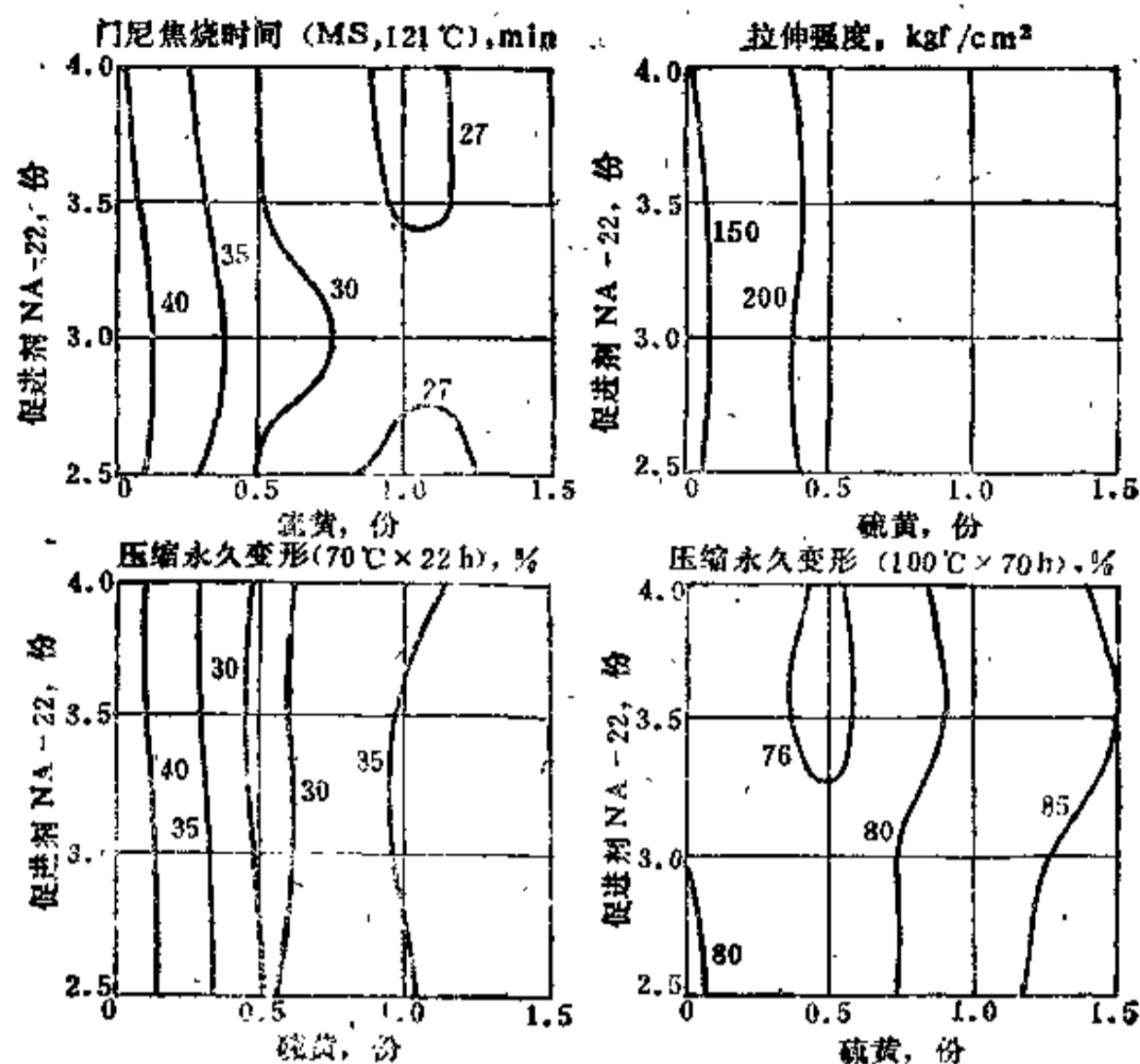
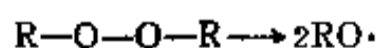


图16-5 促进剂NA-22与硫黄不同配比对胶料性能影响  
(1kgf/cm<sup>2</sup> = 98.0665kPa)

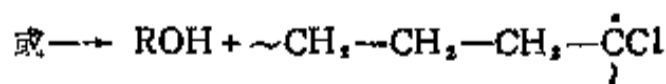
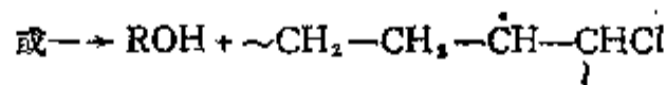
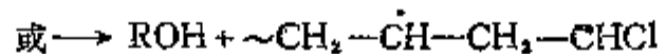
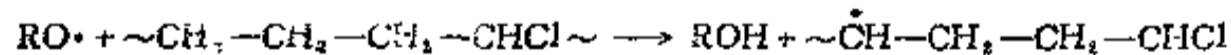
#### (四)有机过氧化物硫化体系

有机过氧化物是氯化聚乙烯的有效硫化剂。使用有机过氧化物硫化的氯化聚乙烯硫化胶，与以上三种硫化体系比较，能改善其耐热老化性（能抗耐150~160℃）、抗压缩永久变形及提高耐油性能。

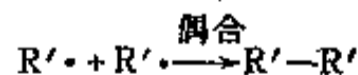
用有机过氧化物硫化氯化聚乙烯的机理是：有机过氧化物在硫化温度下形成游离基，夺取氯化聚乙烯分子链中的氢，生成氯化聚乙烯游离基，以后偶合交联。形成的交联键为C—C键。



有机过氧化物      过氧化物游离基

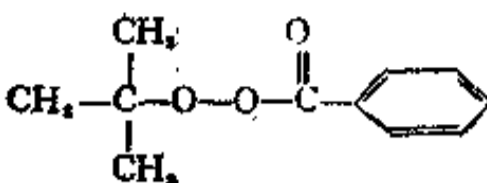
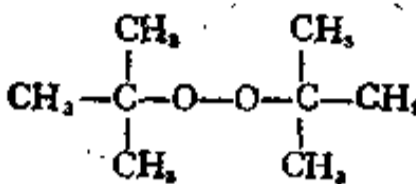
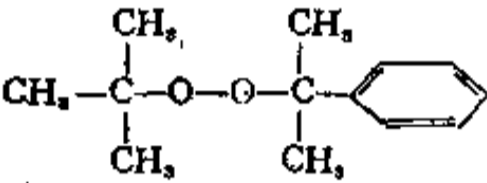
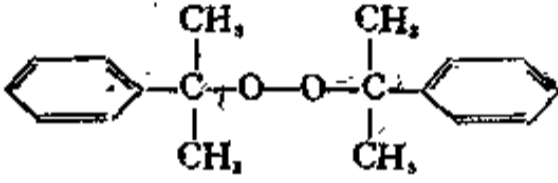
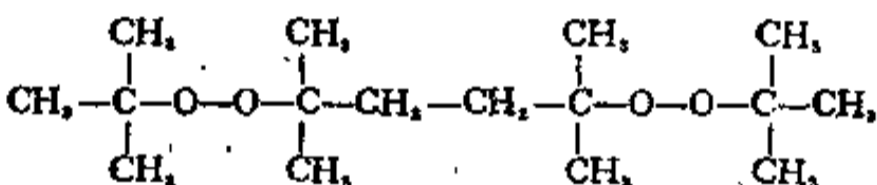
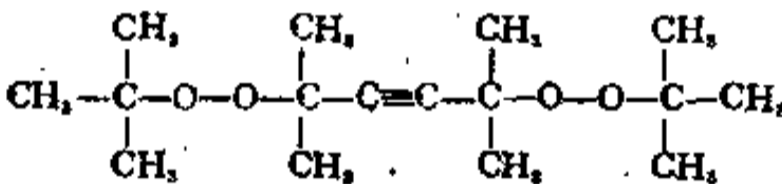
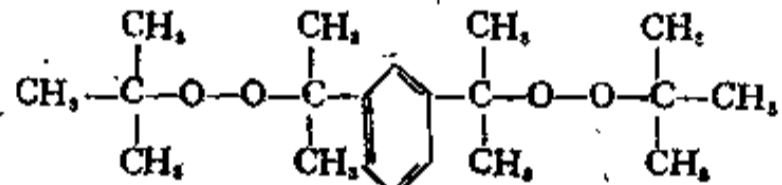
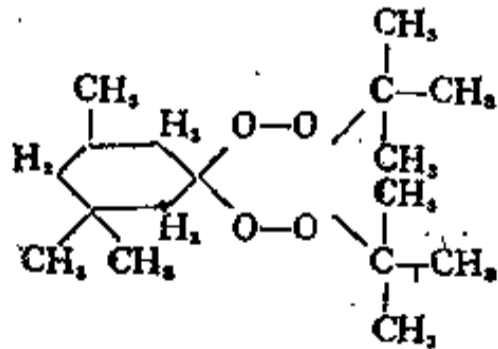
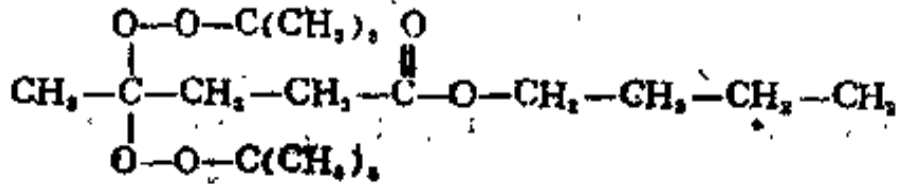


若以R'·代表氯化聚乙烯游离基，则有：



对氯化聚乙烯来说，使用有机过氧化物硫化时，其用量以100g氯化聚乙烯计，按有机过氧化物的有效过氧基(—O—O—)计算为0.01~0.02mol。例如，过氧化二异丙苯(DCP)的分子量为270，有效过氧基为1，其用量范围为2.7~5.4g。

使用有机过氧化物硫化的氯化聚乙烯胶料，混炼温度应比所使用的有机过氧化物半衰期为1分钟时的温度约低50℃，并且不应高于半衰期为10小时的温度。胶料的硫化温度一般可

化合物名称	结 构 式	分子量	理论活性 氧量, %
叔丁基过苯甲酸酯 (过苯甲酸叔丁酯)		194	8.24
二叔丁基过氧		146	10.94
叔丁基枯基过氧		208	7.68
二枯基过氧 (过氧化二异丙苯)		270	6.92
2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷		290	11.02
2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔		286	11.17
1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯		338	9.45
1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷		302	10.6
4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯		334	9.58

## 氧化 物

活化能 $\Delta E$ kJ/mol (kcal/mol)	有效官 能 团	下列时间半衰期 温度, °C		160°C 下半衰期 时间 min	简称及商品名
		1min	10h		
149 (35.5)	1	170	104	—	T.B.P Trigonox C Perbutyl Z
156 (37.3)	1	186	124	—	D.T.B.P Trigonox Perbutyl D
160 (38.2)	1	176	120	4.5	Trigonox T Perbutyl C
170 (40.6)	1	171	117	3.8	DCP Di cup 40c Per cumyl D
152 (36.3)	1	179	118	4.8	DBPMH Lupersol 101 Varox Perhexa 25B
151 (36.2)	2	193	135	18.7	Lupersol 130 Luperco 130XL Perhexyne 25B
151 (36.1)	2	175	113	—	Perkadox 14,-14/40 Vul-cupR, -40KE Perbutyl P
160 (38.2)	1	148	90	—	Trigonox 29/40 Lupersol 231,-231XL Perhexa 3M
155 (37.0)	2	165	108	1.5	Trigonox 17, -17/40 Lupersol 230, -230XL

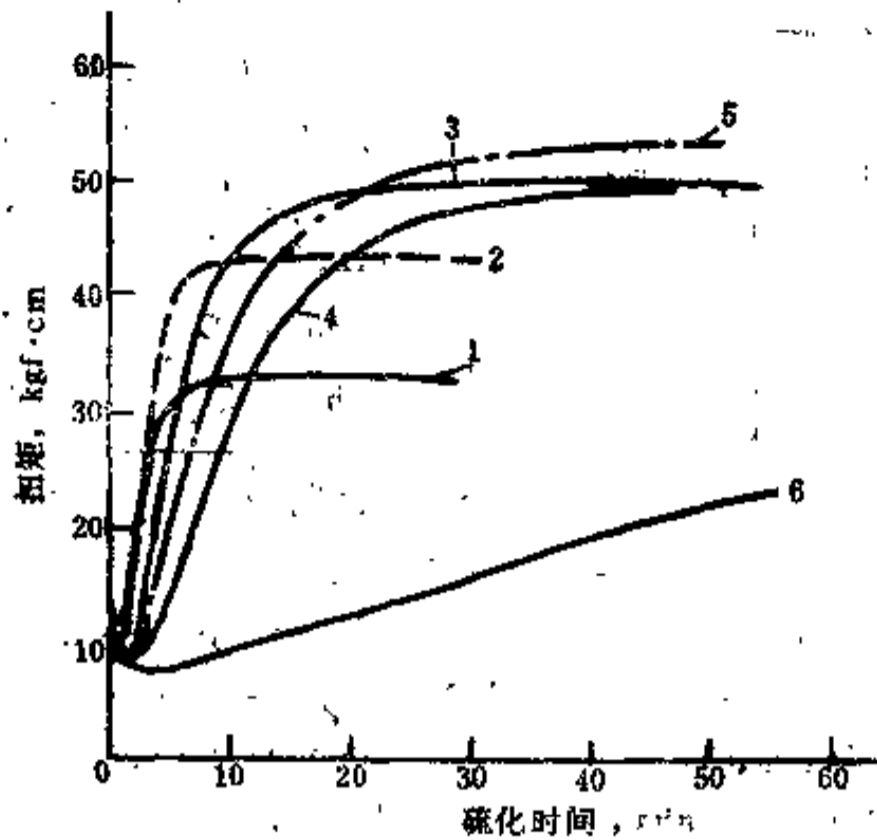


图16-6 有机过氧化物硫化曲线 (硫化温度160°C)  
 1—1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷; 2—叔丁基过苯甲酸酯; 3—二枯基过氧; 4—2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷; 5—叔丁基枯基过氧; 6—二叔丁基过氧  
 基本配方: Elasten401AE100, 半补强炭黑50, 增塑剂DOP20, 环氧树脂5, TAIC 8, 过氧化物0.01g·eq  
 (1kgf·cm = 9.80665 × 10<sup>-2</sup> N·m)

取该有机过氧化物半衰期1分钟时的温度±15°C的温度; 硫化时间为该有机过氧化物预定硫化温度下半衰期的5~10倍, 这样能取得较好的效果。

氯化聚乙烯配方中常用的, 以及本章所涉及的有机过氧化物的特性见表16-6。

几种有机过氧化物硫化氯化聚乙烯的硫化曲线如图16-6所示; 硫化胶的物理机械性能见表16-7。

用有机过氧化物硫化氯化聚乙烯时, 为了提高硫化速度和硫化程度, 常使用多官能的单体作为共硫化剂 (CO-Agent), 应用这类配合剂后, 硫化胶的撕裂强度一般会有所降低, 拉伸强度会显著提高, 扯断伸长率及扯断永久变形减小。一些含不同共硫化剂的氯化聚乙烯硫化胶的性能见表16-8。

表16-7 几种有机过氧化物硫化胶性能

过氧化物名称	Perhexa 3M-40		Trigonox C		DCP40C		Perhexa 25B		Perbutyl C		Perbutyl D	
用量	0.01	0.015	0.01	0.015	0.0074	0.01	0.01	0.015	0.01	0.015	0.01	0.015
门尼试验(MS, 120°C)												
门尼粘度(MS, 120°C)	52.5	53.0	56.0	55.0	45.0	45.0	47.5	46.5	46.0	43.0	48.0	46.5
焦烧时间t <sub>90</sub> , min	11.08	8.33	9.83	7.17	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
硫化胶性能 (硫化温度160°C)	硫化时间 min											
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	5	11.9 (121)	16.2 (165)	20.4 (208)	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	13.2 (135)	15.8 (161)	20.8 (212)	—	16.4 (167)	19.6 (200)	—	—	—	—	—
	15	11.7 (119)	15.7 (160)	20.4 (208)	—	—	15.2 (155)	22.2 (226)	18.1 (185)	21.0 (215)	—	—
	20	—	—	—	—	24.5 (250)	20.8 (212)	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	20.1 (205)	—	18.5 (189)	—	20.9 (213)	7.4 (75)	9.0 (92)
	45	—	—	—	—	—	—	20 (20.4)	—	21.5 (219)	8.2 (84)	10.7 (109)
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.5 (87)	11.9 (121)

续表

过氧化物名称		Perhexa 3M-40		Trigonox C		DCP40C		Perhexa 25B		Perbutyl C		Perbutyl D	
用 量		0.01	0.015	0.01	0.015	0.0074	0.01	0.01	0.015	0.01	0.015	0.01	0.015
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	5	17.3 (176)	19.6 (200)	20.9 (213)	23.3 (238)	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	17.8 (181)	19.5 (199)	21.7 (221)	24.0 (245)	20.1 (205)	20.9 (213)	—	—	—	—	—	—
	15	18.4 (187)	19.7 (201)	21.5 (219)	23.4 (239)	—	—	18.2 (186)	22.3 (227)	20.6 ( )	21.4 (218)	—	—
	20	—	—	—	—	21.5 (219)	21.7 (221)	—	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	21.7 (221)	22.1 (225)	19.7 (201)	23.7 (242)	21.3 (217)	22.8 (233)	11.5 (117)	14.2 (145)
	45	—	—	—	—	—	—	20.1 (205)	23.6 (241)	21.9 (223)	23.4 (239)	12.1 (123)	15.6 (159)
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.8 (131)	18.1 (184)
硬度(邵尔A)	5	63	68	66	70	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	64	68	66	70	66	68	—	—	—	—	—	—
	15	65	68	67	69	—	—	66	66	66	68	—	—
	20	—	—	—	—	67	69	—	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	68	69	67	67	68	69	64	66
	45	—	—	—	—	—	—	67	69	69	69	65	66
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65	67
扯断永久变形, %		20	12	8	5	10	5	9	5	8	5	21	16
压缩永久变形% (100°C×22h)		40.8	27.5	27.3	19.5	12.0	9.8	12.6	11.1	9.0	7.5	55.4	29.4
撕裂强度, kN/m (kgf/cm)		50 (51)	48 (49)	45 (46)	43 (44)	44 (45)	43 (44)	46 (47)	41 (42)	41 (42)	41 (42)	54 (55)	49 (50)

注: 配方为氯化聚乙烯 100, 增塑剂DOP20, 环氧树脂 5, 半补强炭黑50, TAIC3, 有机过氧化物(见表)。

### (五)噻二唑衍生物硫化体系

这是最近发展的一种硫化体系。它是以噻二唑衍生物(如ECHO·S)与醛胺缩合物(如促进剂Vanax 808, Vulkacit 576)组成的硫化体系。胶料有一定的安全性, 硫化速率近似于有机过氧化物硫化体系, 配方中可使用芳香族矿物油, 也无需价格昂贵的共硫化剂, 因而胶料成本较低。噻二唑衍生物硫化体系硫化胶的物理机械性能介乎有机过氧化物硫化胶与硫脲硫化体系硫化胶之间, 它的撕裂强度比有机过氧化物硫化体系硫化胶好得多; 压缩永久变形接近于有机过氧化物硫化体系硫化胶, 而优于硫脲硫化体系硫化胶; 脆性温度接近于硫脲硫化体系硫化胶, 而比有机过氧化物硫化体系硫化胶差些, 是很引人注目的新型硫化体系。

胶料配方与典型的硫脲硫化和有机过氧化物硫化体系胶料的配方性能比较见表16-9。

表16-8 几种含共硫化剂硫化胶性能

共硫化剂名称	空 白		TAIC		TAC		DAIC		EDMA		DAP	
用量	—		3		3		3		3		3	
门尼试验(MS, 121°C)												
最低粘度	47.0		45.0		46.0		46.5		40.5		44	
焦烧时间 $t_b$ , min	>30		>30		>30		>30		10.33		<30	
硫化胶性能(硫化温度160°C)												
硫化时间, min	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30
300%定伸应力, MPa	16.4	16.7	20.1	20.1	20.2	20.1	17.8	18.0	18.8	19.1	17.5	17.7
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(167)	(170)	(205)	(205)	(206)	(205)	(182)	(184)	(192)	(195)	(178)	(180)
拉伸强度, MPa	17.8	18.3	21.5	21.7	21.3	21.6	20.6	21	21.6	22.5	20.5	20.7
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(182)	(187)	(219)	(221)	(217)	(220)	(210)	(214)	(220)	(229)	(209)	(211)
扯断伸长率, %	590	570	420	400	420	400	470	450	530	430	570	550
硬度(邵尔A)	65	66	67	68	67	67	68	69	73	74	66	66
压缩永久变形, %	41.5		12		19.1		13.5		21		25.3	
(100°C × 22h, 硫化35min)												

注: TAIC——异氰尿酸三烯丙酯 (Triallylisocyanurate)

TAC——氰尿酸三烯丙酯 (Triallylcyanurate)

DAIC——异氰尿酸二烯丙酯 (diallylisocyanurate)

EDMA——二甲基丙烯酰胺 (Ethylene dimethacrylate)

DAP——邻苯二甲酸二烯丙酯 (Diallyl phthalate)

基本配方为氯化聚乙烯 (Elasten 401A) 100, 增塑剂DOP 20, 半补强炭黑50, 环氧树脂5, 有机过氧化物 (Dicup 40c) 5。

表16-9 噻二唑衍生物硫化

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
氯化聚乙烯(Bayer CM 3630)	100	100	100	100	100	100
氧化镁	10	10	10	10	—	10
氧化钙80%(Rhenosorb C/GW)	—	—	—	—	6.5	—
炉法炭黑(N762)	80	80	80	60	80	80
白垩	—	—	—	30	—	—
癸二酸二辛酯(DOS)	15	—	—	—	15	35
芳香族矿物油	20	35	35	35	20	—
噻二唑衍生物(ECHO.S)	2.5	2.5	2.5	2.5	—	—
促进剂(Vanax 808)	0.8	0.8	—	—	—	—
促进剂(Vulkacit 576)	—	—	1.5	1.5	—	—
促进剂DETU(80%)	—	—	—	—	8.7	—
硫黄	—	—	—	—	0.5	—
有机过氧化物(Trigonox 17/40)	—	—	—	—	—	8
共硫化剂TAC/硫黄(70%)	—	—	—	—	—	4.3
合 计	228.3	228.3	229.0	239.0	230.7	237.3

续表

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
胶料价格指数, %	81	72	72	70	80	100
密度, g/cm <sup>3</sup>	1.33	1.34	1.34	1.40	1.32	1.38
门尼试验						
ML <sub>1+10</sub> , 100°C	82	98	94	86	62	72
t <sub>90</sub> (MS, 130°C), min	8	9	11	11	>45	20
硫化仪性能(160°C)						
T <sub>10</sub> , min	2.2	2.4	2.6	2.2	3.5	1.5
T <sub>90</sub> , min	10	9	10	9	31	?
硫化胶原始物理机械性能 (160°C × 20min)						
100%定伸应力, MPa	5.0	5.1	5.2	4.5	4.3	4.8
300%定伸应力, MPa	10.3	10.6	10.4	8.9	12.1	12.9
拉伸强度, MPa	12.6	13.8	12.9	14	16.4	13.0
扯断伸长率, %	465	520	485	520	465	305
硬度(邵尔A)	75	76	76	73	73	72
撕裂强度, kN/m	21	26	27	24	19	7
脆性温度, °C	-26	-14	-16	-16	-24	-46
压缩永久变形(100°C × 70h), %	30	30	32	32	65	27
125°C热空气老化后性能						
拉伸强度变化率, %						
3天	+3	-8	-8	-15	-8	-3
7天	+3	-4	-7	-16	-14	-3
扯断伸长率变化率, %						
3天	-31	-31	-34	-23	-51	-16
7天	-40	-44	-42	-39	-64	-32
硬度(邵尔A)变化						
3天	+10	+11	+11	+12	+10	+6
7天	+15	+13	+12	+14	+19	+10

## 二、补强剂及填充剂

在氯化聚乙烯配方中各种补强剂及填充剂的作用及其对硫化胶物理机械性能的影响与在其它通用合成橡胶中的规律基本相同。

炭黑的变量试验及一些炭黑的比较试验结果分别见表16-10及表16-11。从炭黑的变量比较中, 可见到炭黑有明显的补强效果, 例如加入10份炭黑后即能成倍地提高硫化胶的拉伸强度, 并随炭黑用量的增加, 硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和硬度逐渐增大, 扯断伸长率渐渐减小。从各种炭黑的比较结果来看, 表面积大的炭黑补强效果较好, 低结构炭黑硫化胶虽然也有良好的物理机械性能, 但它们的定伸应力却只有相应普通结构炭黑硫化胶的1/2, 耐热性能亦稍有逊色。表面积小的炭黑, 例如中粒子热裂法炭黑(MT)、半补强炉黑(SRF)等, 它们的硫化胶虽然原始物理机械性能稍低, 但在耐热性能中扯断伸长率及硬度变化都有较好的表现。

由表16-12的各种填充剂的对比结果可见, 气相白炭黑及沉淀白炭黑胶料的定伸应力及拉伸强度与炭黑补强效果相当, 但是它们的硫化胶硬度却明显地高于所有对比的材料。同时,

表16-10 炭黑对氯化聚乙烯硫化胶性能的影响

邻苯二甲酸二辛酯		30					20			
炭 黑 名 称		高 耐 磨 炉 黑					喷 雾 炉 黑	半 补 强 炉 黑	高 耐 磨 炉 黑	槽 黑
用 量, 份		0	10	20	30	40	50	50	50	50
硫化胶原始物理机械性能										
100%定伸应力, MPa		1.3	1.8	2.3	3.6	4.6	6.3	7.5	7.6	7.7
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(13)	(18)	(23)	(37)	(46)	(64)	(76)	(77)	(78)
拉伸强度, MPa		6.9	15.3	18.0	21.1	22.8	24.3	20.6	20.9	25.3
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(70)	(156)	(184)	(215)	(233)	(248)	(210)	(213)	(258)
扯断伸长率, %		378	358	335	320	300	280	266	254	280
扯断永久变形, %		13	13	13	13	13	11	11	11	10
硬度(邵尔A)		54	59	62	66	70	76	76	77	78
撕裂强度, kN/m		25.2	29.1	34.0	36.8	39.1	37.9	40.0	41.0	38.6
100°C×96h热空气老化后										
拉伸强度, MPa		12.0	17.5	20.8	25.3	27.8	27.5	22.6	24.6	28.2
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(122)	(178)	(212)	(258)	(283)	(280)	(230)	(251)	(288)
扯断伸长率, %		328	310	283	268	258	240	204	204	222
扯断永久变形, %		12	11	10	9	8	7	10	7	7
硬度(邵尔A)		60	64	67	72	75	81	85	82	81
130°C×96h热空气老化后										
拉伸强度, MPa		—	—	—	—	—	—	24.2	24.8	29.1
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	—	—	—	—	—	—	(247)	(253)	(297)
扯断伸长率, %		—	—	—	—	—	—	116	108	134
扯断永久变形, %		—	—	—	—	—	—	3	3	7
硬度(邵尔A)		—	—	—	—	—	—	91	91	92

注: 配方为国产氯化聚乙烯 100, 氧化镁 10, 促进剂NA-22 3, 硫黄0.5,

邻苯二甲酸二辛酯(DOP)见表 炭黑(见表)。

一些含浅色填料的硫化胶, 除定伸应力之外, 许多基本性能也与炭黑补强的胶料性能不相轩轻, 这一点与在其它橡胶中的表现有所不同, 因而在氯化聚乙烯的浅色配方中可根据需要或经济要求加以选用, 容易取得良好的效果。氯化聚乙烯浅色胶料色泽稳定性良好。此外, 对浅色填料精心选择, 能充分发挥氯化聚乙烯优良的阻燃性能。

### 三、增 塑 剂

在氯化聚乙烯配方中, 使用增塑剂来降低胶料粘度以获得柔软的胶料, 是有利于配合剂的分散及胶料的压出、压延及成型工艺进行的, 并且能够改善硫化胶的耐寒性能。

氯化聚乙烯的溶解度参数值为9.2~9.3, 各种溶解度参数值与此相接近的增塑剂基本上与氯化聚乙烯都有良好的相容性。常用的有邻苯二甲酸酯类及脂肪族二元酸酯类增塑剂、环氧类增塑剂、高分子类增塑剂及石油芳香烃油, 在硫黄及硫脲等的硫化体系中皆可使用。而对有机过氧化物硫化体系来说, 以石蜡烃油对硫化的影响最小, 其次为环烷烃油, 至于芳香烃油则需谨慎考虑, 增塑剂中的脂肪族酯类, 如癸二酸二辛酯(DOS)对硫化的影响比含苯环的增塑剂如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)要小。

为提高耐热性能, 可使用邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二(十三酯)(DTDP)

表16-11 炭黑对氯化聚乙烯硫化胶性能的影响

炭黑名称	中粒子热裂法炭黑 (MT)	半补强黑 (SRF)	高结构高耐磨炭黑 (HS-HAF)	高耐磨炭黑 (HAF)	低结构高耐磨炭黑 (LS-HAF)	快压出炉黑 (FEF)	超耐磨炭黑 (SAF)	中超耐磨黑 (ISAF)	低结构中短耐磨炭黑 (LS-ISAF)	通用炉黑 (GPF)	可混槽黑 (MPC)
炭黑表面积, m <sup>2</sup> /g	7.9	22	28	80	30	42	140	120	138	80	120
吸油量, ml/100g	35.4	67	100	127	71	136	134	144	86	184	116
pH值	8.0	9.9	9.8	9.2	7.5	9.3	9.6	8.8	7.0	8.3	4.9
门尼实验 (MS, 132°C)											
最低粘度	25	29	29	35	31	33.5	33	34	30	35	33
焦烧时间 t <sub>90</sub> , min	24.1	19.9	23.2	17.4	14.9	21.6	14.9	13.3	19.1	15.8	15.8
硫化胶原始物理机械性能 (160°C × 30min)											
300%定伸应力, MPa (psi)	2.07 (300)	4.83 (700)	4.48 (650)	6.21 (900)	3.79 (550)	5.86 (850)	6.21 (900)	6.895 (1000)	3.10 (450)	7.24 (1050)	6.21 (900)
拉伸强度, MPa (psi)	9.653 (1400)	14.82 (2150)	13.79 (2000)	16.20 (2350)	16.55 (2400)	15.51 (2250)	19.31 (2800)	18.62 (2700)	17.24 (2500)	17.24 (2500)	18.62 (2700)
扯断伸长率, %	300	700	650	900	550	850	900	1000	450	1050	900
硬度 (邵尔A)	44	50	50	55	52	52	54	55	51	55	54
压缩永久变形, %	34.8	28.7	29.7	31.0	29.7	29.2	26.8	22.2	31.3	28.9	19.0
163°C × 72h 热空气老化后											
拉伸强度保持率, %	46.5	37.2	35.0	47.0	39.6	37.7	46.5	56.5	50.0	88.0	53.6
扯断伸长率保持率, %	114	107	107	82	82.6	98	76.8	76.2	79	77.4	76.2
硬度变化	0	0	0	+9	+13	+3	+16	+14	+16	+9	+13

注: 配方为氯化聚乙烯100, 硬脂酸 6, 氯化石蜡 75, 有机过氧化物 8, 炭黑50 (品种见表)

表16-12 各种填充剂对硫化聚乙烯硫化胶性能的影响

填充剂名称	半补强 炉黑 (SRF)	高耐磨 炉黑 (HAF)	气相白 炭黑 (Aerosil)	沉淀白 炭黑 (VN-3)	沉淀硅酸钙 (SileneFF)	碳酸 镁 (TT)	白垩 华 CC	白垩 华 A	轻质 碳酸钙	硅酸 镁	滑石 粉	硬质陶土 (Dixie)	氢氧 化铝	氧化 铝	钛白 粉	硅酸 盐 <sup>①</sup>
硫化胶物理机械性能																
300%定伸应力, MPa	13.9	25	24.1	18.1	13.9	10	6.96	6.96	5.2	9.7	9.1	14.1	7.6	6.7	8.6	12.6
拉伸强度, MPa	24.9	35.7	24.1	28.4	28.6	26.9	28.8	24.5	21.9	23.8	22.7	26.9	23.7	21.6	30.8	25.1
扯断伸长率, %	600	490	300	440	500	540	500	550	570	570	560	580	580	540	570	450
硬度(邵尔A)	73	78	86	85	78	71	70	70	68	72	73	71	69	66	65	70
燃烧试验																
燃烧持续时间, s																
初次	19	29	5	5	4	3	71	5	39	5	20	1	2	32	12	7
再次	54	46	53	2	46	4	77	45	52	51	29	50	8	44	58	47
燃烧长度, mm	30	29	25	23	25	27	42	34	34	27	32	27	26	35	31	27
燃烧体积, mm <sup>3</sup>	88	84	79	73	76	75	120	104	100	77	85	81	78	97	87	82
燃烧状态 <sup>②</sup>	—	—	—	—	—	软化	火滴落	软化	软化	—	—	—	—	—	—	—

注: 基本配方为氯化聚乙烯100, 氧化镁10, 促进剂NA-22 2.5, 硫黄0.5, 填充剂30 (品种如表)。

①为有机过氧化物硫化胶, (过氧化物Dieup 40c8, TAC8)。

②全部为自燃。

表16-13 各种增塑剂对氯化聚乙烯性能影响

增塑剂名称	酯类增塑剂						环氧类		高分子类		石油类	
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)	己二酸二辛酯 (DOA)	壬二酸二辛酯 (DOZ)	癸二酸二辛酯 (DOS)	油酸丁酯 (BO)	磷酸三辛酯 (TOP)	环氧大豆油 (ADK 0-122)	环氧硬脂酸辛酯 (Drapex -3.2)	聚己二酸丙二醇酯 (ADK P300)	聚酯类增塑剂 (Drapex 8.8)	
最低粘度 $\eta$ , m	32.5	39.0	35.5	30.0	29.5	26.3	39.0	36.7	27.0	29.5	43.0	42.0
燃烧时间 $t_b$ , min	21.72	24	21.17	30	29.93	31.33	16.08	12.5	16	>60	21	36.18
* 门尼实验 (MS, 121°C)												
压出性能 ( $\phi 2$ mm 压机 20r/min Garvey 口型, 口型温度 110°C)												
压出速度, m/min	3.3	3.9	3.9	3.4	3.4	3.9	4.0	3.1	3.7	4.9	3.6	3.4
压出体积, $\text{cm}^3/\text{min}$	240	224	251	232	225	238	250	237	244	288	264	232
口型膨胀, %	51	44.5	42.5	46.0	41.5	38.0	39.5	65.3	42.5	26.0	58.0	51.0
压出物外观、轮廓、端面、角	15- 3.4- 4.4	14- 3.3 4.3	14- 3.3 4.4	14 3.3 4.4	15- 3.4- 4.4	15- 3.4- 4.4	12- 3.3- 3.3	13 3.3 4.3	14 3.3 4.4	16- 4.4- 4.4	14- 3.3 4.4	11 2.3 3.3
硫化胶原始物理机械性能 (155°C $\times$ 45min)												
300% 定伸应力, MPa ( $\text{kgf/cm}^2$ )	3.3 (34)	3.3 (34)	2.8 (29)	3.3 (34)	2.9 (30)	2.1 (21)	3.2 (33)	2.4 (24)	1.7 (17)	2.2 (22)	3.2 (33)	4.4 (45)
拉伸强度, MPa ( $\text{kgf/cm}^2$ )	15.9 (162)	16.0 (163)	14.7 (150)	14.6 (146)	13.9 (142)	11.9 (121)	13.1 (134)	17.7 (180)	14.8 (151)	8.9 (91)	16.6 (169)	15.0 (158)
扯断伸长率, %	750	720	700	710	690	770	580	710	760	550	680	560
硬度 (邵尔 A)	61	62	56	64	65	58	66	58	59	58	72	67
回弹率, %	43	40	50	45	43	47	21	24	36	15	18	7
耐寒性 (TR <sub>10</sub> )	-25	-22	-28	-23	-19	-20	-17	-11	-17	-7	-13	-6
压缩永久变形, % (70°C $\times$ 22h)	46	46	50	54	58	67	44	39	54	46	46	53
热空气老化后 (120°C $\times$ 96h)												
拉伸强度变化率, %	+18	+12	+33	+20	+25	+33	+28	+8	+11	-33	+9	+23
扯断伸长率变化率, %	-61	-44	-44	-28	-23	-10	-43	-9	-14	-45	-30	-21
硬度变化	+22	+13	+19	+12	+8	+28	+11	+5	+12	+10	+10	+7

以及其它高沸点的增塑剂。

石蜡及环烷烃类增塑剂用量过大,则橡胶制品表面会出现喷出现象。

使用环氧类增塑剂能提高硫化胶的拉伸强度,且胶料具有优良的耐热性,同时它还起到稳定剂的效果。

当制品要求具备阻燃性时,常使用氯化石蜡及磷酸酯类增塑剂,然而制品的耐热性能相对要差些。

各种增塑剂在氯化聚乙烯配方中对胶料的性能影响见表16-13,增塑剂用量为40份。

#### 四、稳定剂和防老剂

氯化聚乙烯是饱和结构的聚合物,具有良好的耐热老化和耐臭氧老化等性能。然而氯化聚乙烯毕竟是高聚物,在长期应用中受热、氧、光等环境条件的影响,终究也会降解老化;另外在加工的热历程中也避免不了会产生氯化氢,如不加以吸收中和,将会阻碍硫化的进行并影响其老化性能。为保证硫化的顺利进行及延长氯化聚乙烯制品的使用寿命,在配方中需要考虑使用稳定剂及防老剂。

氯化聚乙烯配方中常用的稳定剂和防老剂有氧化镁、氧化铅、金属盐类、金属皂类、环氧树脂以及酯类防老剂,例如防老剂DLTP(硫代二丙酸二月桂酯)、防老剂DSTP[硫代二丙酸二(十八酯)],还有橡胶工业中常用的防老剂RD、防老剂NBC等。

使用1重量份硬脂酸铅、4重量份碱式邻苯二甲酸铅及2重量份环氧树脂组成的稳定系统,能获得优良的综合性能。

在含氯聚合物中使用铅类稳定剂有许多优点,但是它们在含硫的配方中会使胶料变色,不能得到色泽漂亮的制品,尤其是在干粉状态下使用对人体有害,因此应尽量避免使用。一般常用氧化镁之类的稳定剂,或者氧化镁与环氧树脂并用,甚至单用环氧树脂并提高它的用量,也能得到满意的结果。

在一般情况下,氯化聚乙烯胶料中并不一定要使用防老剂,在橡胶工业中常用的胺类防老剂对改善硫化胶的耐老化性能没有明显的效果。

### 第三节 氯化聚乙烯与其它橡胶并用

多年来,在橡胶工业中,采用橡胶与橡胶、橡胶与塑料并用的实际应用是很普遍的,各种材料的并用理论研究也在不断地深入。并用通常是为了达到以下的一些目的:①改进和提高硫化胶的某些物理机械性能及弥补原橡胶性能的不足之处;②改善聚合物的加工性能;③降低橡胶制品的成本。实质上橡胶通过与其它聚合物的并用,就能较易得到具有各种新性能的材料。

氯化聚乙烯与其它橡胶并用,可将其固有的特性赋予并用胶;并用胶有良好的加工性能。氯化聚乙烯与一些常用橡胶的并用分别叙述如下。

#### 一、氯化聚乙烯与天然橡胶的并用

天然橡胶是综合性能最好、用量很大的通用橡胶,但它的致命弱点是不耐老化,同时在极性溶剂中会严重膨胀而丧失其使用价值。它与氯化聚乙烯不同并用比配方及性能见表16-14。

表16-14 氯化聚乙烯与天然橡胶并用

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
国产氯化聚乙烯	100	80	60	40	20	—
国产1号烟片胶	—	20	40	60	80	100
硬脂酸	—	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
氧化锌	—	1	2	3	4	5
促进剂 TMTD	—	0.5	1	1.5	2.0	2.5
促进剂 NA-22	3	2.4	1.8	1.2	0.6	—
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
氧化镁	10	8	6	4	2	—
邻苯二甲酸二辛酯	10	8	6	4	2	—
陶土 Rf-2	72	72	72	72	72	72
合 计	195.5	192.8	190.1	187.4	184.7	182
硫 化 胶 性 能						
160°C硫化时间, min	35	30	25	20	15	10
100%定伸应力, MPa	5.6	3.8	3.2	3.1	2.6	1.8
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(57)	(39)	(33)	(32)	(26.4)	(18)
拉伸强度, MPa	15.0	10.9	11.7	12.1	13.4	16.9
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(153)	(111)	(119)	(123)	(137)	(172)
扯断伸长率, %	498	673	652	627	610	508
硬度(邵尔A)	83	76	70	63	61	58
撕裂强度, kN/m	52	43	31	25	25	28
(kgf/cm)	(53)	(44)	(32)	(25)	(25)	(29)
臭氧老化试验(臭氧浓度110ppm, 试验6小时, 预拉伸25%)						
拉伸强度, MPa	15.4	10.5	11.1	12.0	20分钟时	15分钟时
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(157)	(107)	(113)	(122)	初裂	初裂
扯断伸长率, %	470	654	632	614	185分钟时	100分钟时
硬度(邵尔A)	82	75	70	62	断	断
老化系数	0.95	0.94	0.95	0.96		
耐10号液压油(70°C×48h)						
重量增加, %	16.4	47.1	75.6	107	125	125.6
体积增加, %	31.2	84.5	132	180	196.8	204

从测定性能结果可以看到,在氯化聚乙烯与天然橡胶并用时,随氯化聚乙烯用量的增加,并用胶的定伸应力、撕裂强度、硬度(邵尔A)逐渐增大,但是所有并用胶料的拉伸强度都比单用胶料时要差些。引人注目的是,天然橡胶经并用氯化聚乙烯之后,耐臭氧性能得到明显的改善,对耐油膨胀亦有效益。

## 二、氯化聚乙烯与丁苯橡胶并用

丁苯橡胶是合成橡胶中用量最大的通用橡胶,它的综合性能虽然不及天然橡胶,但个别性能,如耐磨耗性能和抗初期老化性能却略胜于天然橡胶,其加工特性与天然橡胶相仿,因而大量应用于橡胶工业。乳液聚合及溶液聚合的丁苯橡胶与氯化聚乙烯并用所用的配方及测定的物理机械性能分别见表16-15及表16-16。

表16-15 氯化聚乙烯与乳聚丁苯橡胶并用

配方编号	1	2	3	4	5	6
国产氯化聚乙烯	100	80	60	40	20	—
丁苯橡胶1500	0	20	40	60	80	100
硬脂酸	—	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
氧化锌	—	1	2	3	4	5
硫黄	0.5	0.8	1.1	1.4	1.7	2.0
促进剂NA-22	3	2.4	1.8	1.2	0.6	—
促进剂OTOS	—	0.24	0.48	0.72	0.96	1.2
氧化镁	10	8	6	4	2	—
邻苯二甲酸二辛酯	20	17	14	11	8	5
陶土 Rf-2	72	72	72	72	72	72
合 计	205.5	201.8	198.1	194.5	190.8	187.2
硫化胶物理机械性能						
160°C硫化时间, min	35	30	25	20	15	10
100%定伸应力, MPa	3.57	2.73	2.20	1.42	1.37	1.42
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(36.4)	(27.9)	(22.4)	(14.5)	(14.0)	(14.5)
拉伸强度, MPa	14.9	12.5	11.5	10.0	8.28	8.5
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(152)	(127)	(117)	(102)	(84.4)	(87)
扯断伸长率, %	570	720	740	718	720	680
硬度(邵尔A)	76	70	66	64	61	65
撕裂强度, kN/m	50	37	31	25	20	23
(kgf/cm)	(51)	(38)	(32)	(25)	(20)	(23)
热空气老化后性能(100°C×96h)						
100%定伸应力, MPa	5.7	4.20	3.60	3.17	1.76	1.7
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(58)	(42.8)	(36.2)	(32.3)	(17.8)	(17)
拉伸强度, MPa	14.8	15.1	12.7	10.7	7.3	6.6
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(151)	(154)	(129)	(109)	(74)	(67)
扯断伸长率, %	528	564	596	582	590	478
硬度(邵尔A)	80	76	74	71	68	68
老化系数	0.92	0.94	0.86	0.85	0.71	0.5
臭氧老化后性能(臭氧浓度110ppm 试验6小时预拉伸25%)						
拉伸强度, MPa	14.2	12.4	11.8	11.8	16分钟时 初裂	12分钟时 初裂
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(145)	(126)	(120)	(120)		
扯断伸长率, %	586	678	698	700	48分钟时 断裂	45分钟时 断裂
硬度(邵尔A)	75	69	66	64		
耐10号液压油(70°C×48h)						
重量变化, %	12.7	25.7	40.6	53.3	68.7	76.0
体积变化, %	26.0	47.3	70.6	90.2	114.0	123.0

从表中数据可看到, 乳聚丁苯橡胶与氯化聚乙烯并用的浅色配方中, 随氯化聚乙烯用量的增加, 硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度都会有所提高, 耐热老化及耐臭氧老化性能显示出良好的结果, 并用胶的耐油性能较之天然橡胶并用胶好得多。在与溶聚丁苯橡胶的并用中还可看到, 经加入氯化聚乙烯后, 胶料的压出性能大为改善, 硫化胶的耐臭氧、耐热老化、耐磨耗性能及耐油性能同样也都有明显的提高。

表16-16 氯化聚乙烯与溶聚丁苯橡胶并用

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
氯化聚乙烯(Elaslen 401A)	100	80	60	40	20	—
溶聚丁苯橡胶(Solprene 1204)	—	20	40	60	80	100
半补强炭黑	50	50	50	50	50	50
增塑剂 DO <sub>1</sub>	30	20	20	20	20	10
氧化镁	10	8	6	4	2	—
氧化锌	—	1	2	3	4	5
硬脂酸	—	1	1.5	1.5	2	2
促进剂NA-22	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	—
促进剂 CZ	—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硫黄	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.75
蜡	—	1	1	1	1	1
防老剂 C	—	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
合 计	193	186.1	185.5	184.4	183.8	172.95
门尼试验(120°C)						
门尼粘度(MS <sub>1+4</sub> )	47.5	40	38	28.5	26	24.5
焦烧时间t <sub>80</sub> , min	19.3	23	25.4	18.3	22.1	56.3

压出性能(Φ2in压出机 Garvey口型 20r/min)

口型膨胀, %	30	16	15	10	6	3
压出速度, m/min	2.7	4.0	4.4	4.6	2.5	1.2
外观	15	16	16	16	14	13

硫化胶原始物理机械性能(155°C)

硫化时间, min	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45
300%定伸应力, MPa	10.0	12.6	11.6	13.4	10.0	11.6	7.6	8.6	6.3	6.3	6.5	6.2
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(102)	(128)	(119)	(137)	(102)	(118)	(78)	(88)	(64)	(64)	(66)	(63)
拉伸强度, MPa	20.1	22.2	16.0	18.5	16.0	17.8	13.2	14.1	11.3	11.6	19.2	17.1
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(211)	(226)	(163)	(189)	(163)	(181)	(135)	(144)	(115)	(119)	(196)	(174)
扯断伸长率, %	660	580	520	470	510	470	550	510	620	610	690	630
硬度(邵尔A)	58	59	66	66	62	62	55	55	53	52	50	50
回弹率, %		35		29		33		39		45		62
压缩永久变形, % (70°C × 22h)		34		31		24		22		18		16
磨耗减量, cm <sup>3</sup> /3000转		0.32		0.30		0.36		0.43		0.70		0.76
屈挠(德墨西亚)(裂口, 2mm, 4万次裂口增长)		14		9		10		10		14		16
耐寒(吉门冷冻点), °C	-33		-34		-40		-46		-53		-53	

耐油性能(100°C × 22h)

体积变化												
ASTM 1号油	-10		-5		+3		+13		+23		+43	
ASTM 3号油	+17		+38		+62		+106		+138		+193	

热空气老化后性能(100°C × 96h)

续表

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	21.3 (217)	19.9 (203)	17.8 (182)	14.2 (145)	12.3 (125)	14.1 (144)
扯断伸长率, %	480	370	330	390	480	420
硬度(邵尔A)	66	72	70	65	60	58
耐臭氧性能(O <sub>3</sub> 浓度50pphm, 预伸长20%, 温度38°C)						
裂口发生时间, h	>200	>200	>200	70	4	2

## 三、氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用

丁腈橡胶以优异的耐油性能著称, 同时也具有足够好的物理机械性能和加工工艺性能, 在橡胶工业制品中大量使用, 但它的最主要缺点是耐臭氧性能及老化性能较为逊色, 纯胶胶料强度甚低, 因此在三十年代就开始了与聚氯乙烯的并用研究。1943年 Goodyear Tire & Rubber 公司取得了专利, 然而由于未找到这两种高聚物的共硫化体系, 使用受到了限制。氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用却可使用二者的共同硫化体系使之硫化。在丁腈橡胶中并用氯化聚乙烯后, 胶料的耐臭氧性能得到明显的改善, 并能得到补强效果。氯化聚乙烯与丁腈橡胶不同并比胶料配方及硫化胶的物理机械性能见表16-17。

表16-17 氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
国产氯化聚乙烯	100	80	60	40	20	—
国产丁腈橡胶	—	20	40	60	80	100
氧化镁	10	8	6	4	2	—
有机过氧化物(DCP)	3	2.8	2.6	2.4	2.2	2.0
TAC	3	2.4	1.8	1.2	0.6	—
邻苯二甲酸二辛酯	20	20	20	20	20	20
陶土 Rf-2	72	72	72	72	72	72
合 计	208	205.2	202.4	199.6	196.8	194
硫化胶原始物理机械性能(160°C×40min)						
100%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.2 (33)	3.8 (39)	4.2 (43)	4.0 (41)	3.2 (33)	2.9 (30)
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	13.1 (134)	11.0 (112)	9.2 (94)	10.0 (102)	9.4 (96)	7.4 (75)
扯断伸长率, %	516	396	266	286	305	315
扯断永久变形, %	47	34	26	19	12	10
硬度(邵尔A)	74	75	72	70	69	68
热空气老化后性能(100°C×96h)						
100%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.2 (43)	6.9 (70)	7.1 (72)	7.6 (77)	5.5 (56)	3.7 (38)
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	12.3 (125)	12.2 (124)	12.1 (123)	13.3 (136)	12.7 (130)	10.0 (102)
扯断伸长率, %	430	332	236	214	206	303
扯断永久变形, %	33	28	22	16	13	7
硬度(邵尔A)	75	84	81	77	74	73

续表

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
耐臭氧老化 (臭氧浓度110ppm, 试验 6 小时, 预拉伸25%)						
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	21.5 (219)	17.6 (179)	16.0 (153)	13.5 (138)	—	17分钟时 初裂
扯断伸长率, %	452	390	263	254	—	80分钟时 断裂
扯断永久变形, %	43	61	26	13	—	
硬度(邵尔A)	76	72	70	69	—	
耐介质性能(10号液压油70°C×48h)						
重量增加, %	10.9	8.19	4.69	0.76	-2.06	-3.98
体积增加, %	22.2	17.1	10.7	3.57	-1.52	-3.69

## 四、氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶并用

三元乙丙橡胶中并用氯化聚乙烯后, 改善了压出、粘合等加工性能, 提高了拉伸强度和

表16-18 氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶并用

配 方 编 号	1	2	3	4	5
氯化聚乙烯	100	70	50	30	—
三元乙丙橡胶	—	30	50	70	100
氯化石蜡	40	30	20	10	—
硅酸钙	10	7	5	3	5
环氧树脂 (Epikote 828)	5	5	5	5	—
门尼试验 (121°C)					
门尼粘度 (MS <sub>1+1</sub> )	28	24.5	23.5	23.5	22.5
焦烧时间 $t_5$ , min	12.15	12.5	13	12.38	12.63
硫化胶原始物理机械性能					
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	5.5 (56)	6.3 (64)	6.9 (70)	6.1 (62)	4.6 (47)
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	13.2 (135)	11.9 (121)	11.8 (120)	11.0 (112)	8.6 (87)
扯断伸长率, %	640	560	500	500	460
硬度 (邵尔A)	59	61	63	64	64
压缩永久变形, % (70°C×22h)	35.4	34.7	29.1	22.7	14.5
耐磨性 (阿克隆), cm <sup>3</sup> /3000转	0.67	0.75	0.81	0.86	0.90
耐热空气老化 (130°C×120h)					
拉伸强度保持率, %	76	78	82	80	83
扯断伸长率保持率, %	53	57	57	54	56
耐ASTM 2号油性能 (120°C×18h)					
拉伸强度保持率, %	124	98	78	57	47
扯断伸长率保持率, %	97	86	64	54	52
体积变化, %	-2.1	22.5	47.8	83.7	124.5
体积电阻(20°C 湿度60%) $\Omega \cdot \text{cm}$	$1.8 \times 10^{13}$	$2.4 \times 10^{13}$	$5.7 \times 10^{13}$	$2.1 \times 10^{14}$	$3.5 \times 10^{15}$

注: 试验基本配方为橡胶 100, 高岭土40, 白艳华CC 30, TAC 3, 过氧化物 (3M40) 5。

耐磨损性能,同时也可以得到良好的阻燃性和耐油性能。并用胶保持了它们共同具有的特性,仍然具有极佳的耐臭氧性,耐热老化等特性。并用配方及物理机械性能见表16-18。

### 五、氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯并用

氯化聚乙烯的性能与氯磺化聚乙烯十分相似,但从材料的合成技术和工艺上看,氯化聚乙烯比氯磺化聚乙烯方便,价格亦较便宜,因此在要求降低氯磺化聚乙烯制品的成本时,常并用氯化聚乙烯,以20~50份取代氯磺化聚乙烯时硫化胶的性能基本上没有变动,试验数据见表16-19。

表16-19 氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯并用胶性能

配 方 编 号	1	2	3	4
氯化聚乙烯	20	30	40	50
氯磺化聚乙烯	80	70	60	50
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 121°C)	40.3	39.5	36.5	31.8
硫化胶原始物理机械性能				
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	10.4 (106)	10.8 (111)	10.3 (105)	10.0 (102)
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	12.9 (132)	13.4 (137)	13.1 (134)	12.9 (132)
扯断伸长率, %	370	340	370	370
硬度 (邵尔A)	73	71	72	73
耐热老化后性能 (120°C × 120h)				
拉伸强度保持率, %	104	103	106	105
扯断伸长率保持率, %	83	82	70	73
硬度变化	+7	+9	-9	+6
耐ASTM 2号油 (120°C × 18h)				
拉伸强度保持率, %	102	99	97	92
扯断伸长率保持率, %	98	100	93	90
硬度变化	-6	-3	-4	-5
体积变化, %	11.0	11.9	12.3	12.8
体积电阻, Ω·cm	2.1 × 10 <sup>12</sup>	2.2 × 10 <sup>12</sup>	2.1 × 10 <sup>12</sup>	1.7 × 10 <sup>12</sup>
耐电弧试验 (12500V), s	127	128	128	127
阻燃性 (UL-94法厚度 $\frac{1}{16}$ in)	V-0	V-0	V-0	V-0

注:基本配方为聚合物100,填充剂90,增塑剂20,阻燃剂7,稳定剂10,有机过氧化物8,共硫化剂3。

### 六、氯化聚乙烯与氯丁橡胶并用

氯化聚乙烯有许多性能接近氯丁橡胶,然而其生产较为方便,价格也低于氯丁橡胶,因此近来多将它作为氯丁橡胶的代用品进行研究。

氯丁橡胶并用氯化聚乙烯随氯化聚乙烯用量的增加,耐臭氧性能提高,定伸应力、撕裂强度及硬度都略有增加,耐油性能稍有下降,并用配方及性能见表16-20。

表18-20 氯化聚乙烯与氯丁橡胶并用

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
国产氯化聚乙烯	100	80	60	40	20	—
通用氯丁橡胶	—	20	40	60	80	100
促进剂NA-22	3	2.5	2	1.5	1	0.5
硫黄	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	—
氧化镁	10	8.8	7.6	6.4	5.2	4.0
氧化锌	—	1	2	3	4	5
硬脂酸	—	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
邻苯二甲酸二辛酯	10	8	6	4	2	—
变压器油	—	1	2	3	4	5
陶土Rf-2	72	72	72	72	72	72
合 计	195.5	193.9	192.3	190.7	189.1	187.5

硫化胶原始物理机械性能 (160°C × 30min)						
100%定伸应力, MPa	5.6	5.7	4.10	4.0	3.9	2.22
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(57)	(58)	(41.3)	(41)	(40)	(22.6)
拉伸强度, MPa	15.0	21.7	20.1	18.7	19.4	14.5
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(153)	(221)	(205)	(191)	(198)	(148)
扯断伸长率, %	498	632	673	665	683	726
硬度 (邵尔A)	83	75	74	74	71	67
撕裂强度, kN/m	52	47.1	42.2	39.2	38.2	36.3
(kgf/cm)	(53)	(48)	(43)	(40)	(39)	(37)

臭氧老化性能 (臭氧浓度, 110ppm, 试验 6 小时, 预拉伸 25%)						
拉伸强度, MPa	15.4	13.0	12.3	12.4	12.8	52
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(157)	(133)	(125)	(126)	(131)	(66)
扯断伸长率, %	470	640	676	674	654	423
硬度 (邵尔A)	82	75	75	73	73	68

耐10号液压油 (70°C × 48h)						
重量变化, %	16.4	15.9	15.7	15.2	14.0	14.0
体积变化, %	31.2	30.3	30.5	29.9	27.1	27.2

#### 第四节 氯化聚乙烯的特性

氯化聚乙烯由于含氯并且具有饱和的分子结构, 因此在耐臭氧、耐热及耐候老化、耐燃、耐腐蚀和耐油性能等方面均有特长。此外, 它不含有会危害人体健康的单体, 符合食品工业法规的要求, 并且对微生物的侵蚀和啮齿类动物的破坏也有很好的抗耐性。

氯化聚乙烯胶料的门尼粘度虽然较大, 但是加工工艺性能良好, 它的压出速度以及Garvey口型试验外观质量甚佳, 压出膨胀率较小。其硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、耐屈挠性、耐磨耗性都有较好的数值, 但是回弹性只比氯化丁基橡胶及丁腈橡胶胶料好, 而小于其它通用橡胶胶料, 属于低回弹性的胶种。

##### 一、氯化聚乙烯的耐热老化性

氯化聚乙烯是饱和结构的聚合物, 同时氯呈无规分布, 在受热作用时不致引起连锁脱氯

反应，这是氯化聚乙烯比聚氯乙烯热稳定性优越的原因。氯化聚乙烯与聚氯乙烯受热作用下脱氯化氢的比较以及不同残存结晶率的氯化聚乙烯的脱氯化氢比较见图16-7。

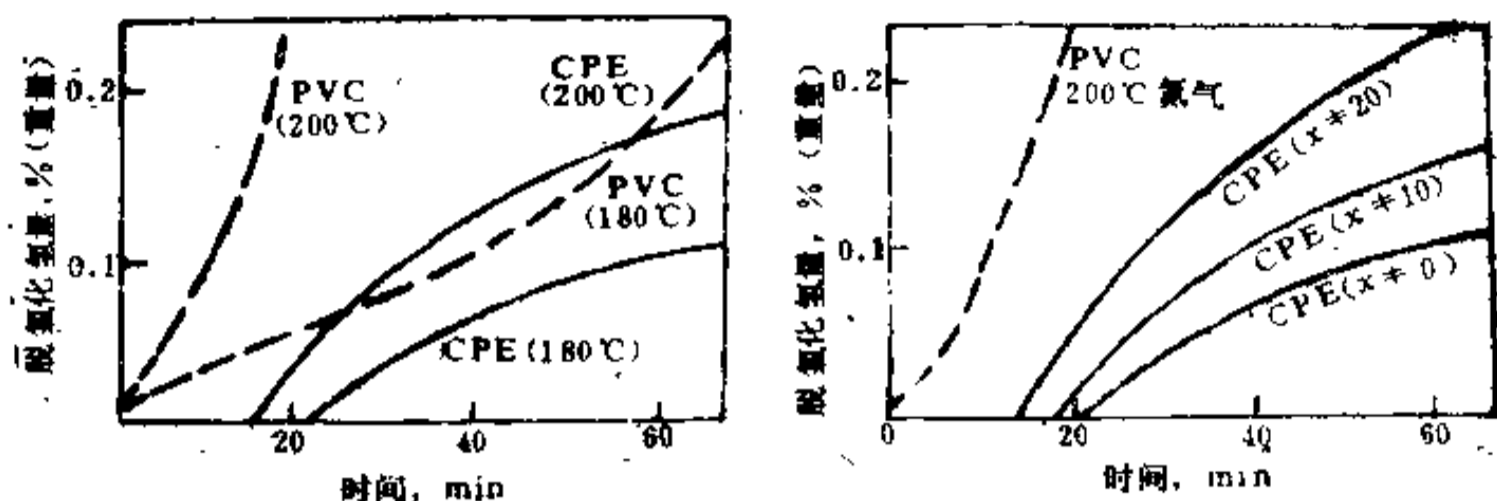


图16-7 氯化聚乙烯与聚氯乙烯受热脱氯化氢性能比较

$x$  = 残存结晶率 (%), CPE含氯量40%

在强调耐热要求时，配方设计中要对氯化聚乙烯的品种、硫化体系、填充剂、增塑剂、稳定剂等作适当的选择，以取得更好的效果。一般选用氯含量少的氯化聚乙烯比氯含量多的要好些；在硫化体系中用有机过氧化物硫化者比用其它硫化体系优良；环氧树脂作为耐热稳定剂是很有益的，而在橡胶工业中使用有效的胺类和酚类防老剂对它并无多大效果。以环氧树脂作稳定剂，有机过氧化物硫化的氯化聚乙烯硫化胶的长期耐热老化性能见图16-8。

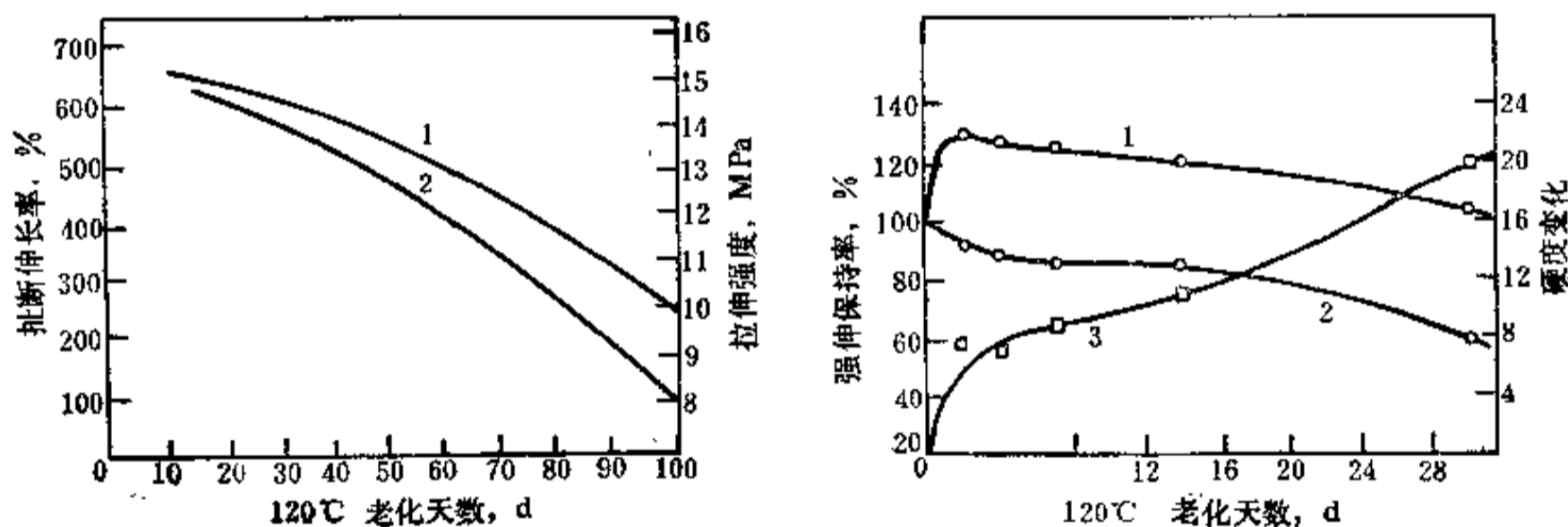


图16-8 氯化聚乙烯老化性能

1—拉伸强度；2—扯断伸长率；3—硬度

## 二、氯化聚乙烯的耐臭氧及耐候老化性能

氯化聚乙烯硫化胶具有良好的耐臭氧和耐候老化性能，它能经受得起400ppm的臭氧浓度的苛刻条件的试验。例如在以3份氧化镁为稳定剂、白炭黑为填充剂的胶料中，添加5份及15份炭黑或钛白粉的黑色及白色硫化胶，经天候老化仪2800小时的氙光照射后，硫化胶的基本物理机械性能的变化如图16-9所示。从图中可见，在配方中含炭黑的硫化胶，拉伸强度及扯断伸长率长时间几乎没有变动，而使用钛白粉着色的硫化胶的这些性能，在初期有

所下降, 随后渐趋平坦, 硫化胶的硬度增大亦有相似的规律。

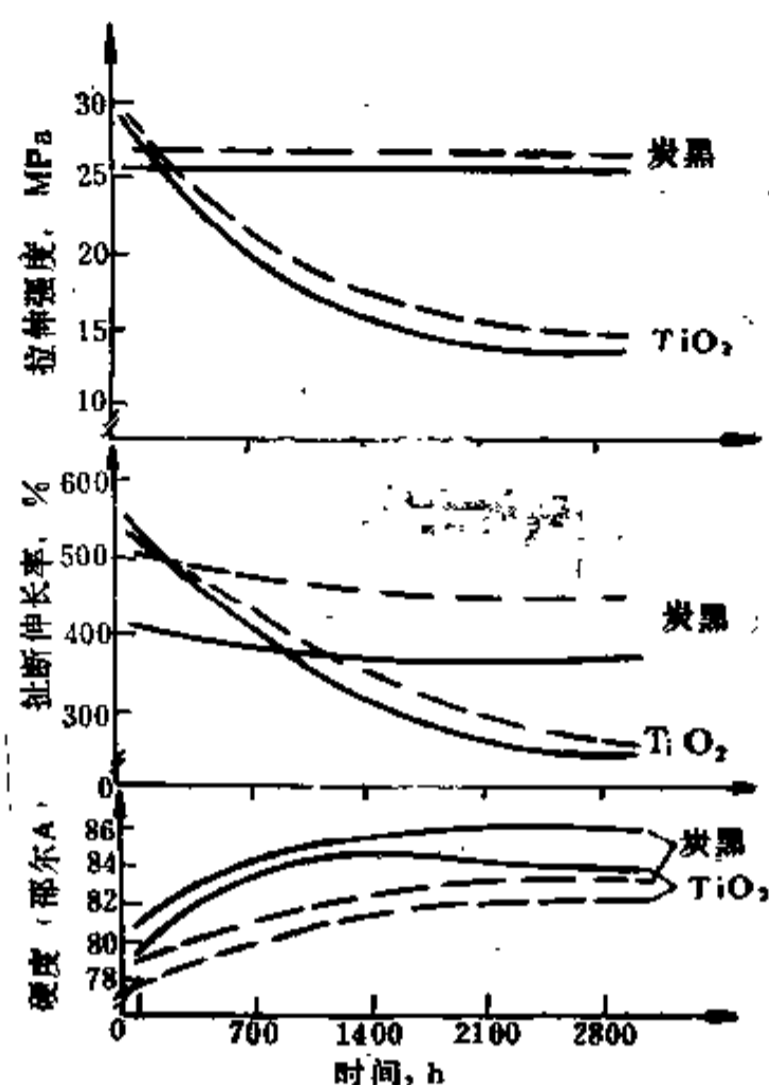


图16-9 氯化聚乙烯硫化胶天候老化仪试验

----5份 ———15份

几种通用合成橡胶硫化胶经臭氧老化后产生龟裂情况见图16-10。

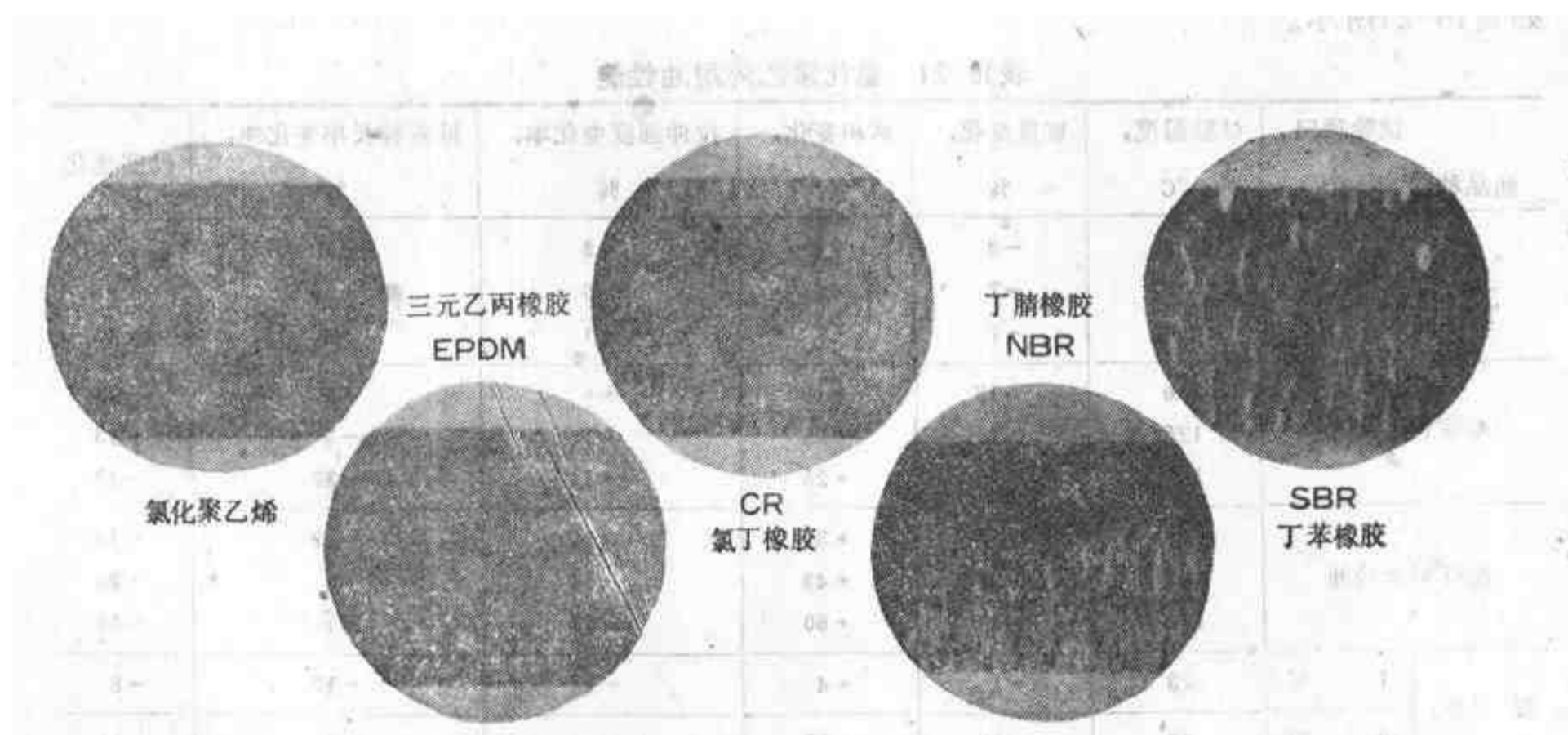


图16-10 几种通用合成橡胶硫化胶耐臭氧性

试验条件: 氯化聚乙烯、三元乙丙橡胶硫化胶臭氧浓度10ppm × 200h、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶硫化胶臭氧浓度0.5ppm × 200h

### 三、氯化聚乙烯耐溶油剂及耐性能

氯化聚乙烯纯胶硫化胶在常用的不同溶解度参数值的溶剂中膨胀试验结果见图16-11。  
氯化聚乙烯的溶解度参数在9.2~9.3之间。

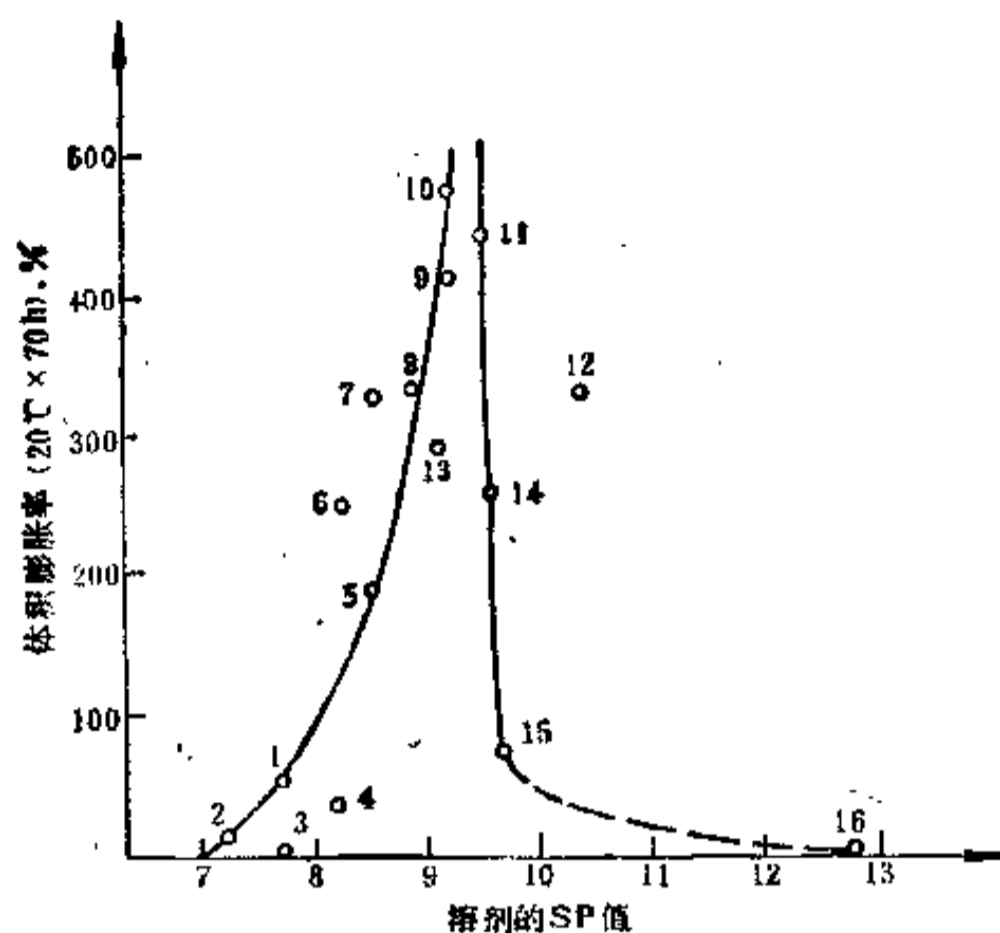


图16-11 氯化聚乙烯纯胶硫化胶耐溶剂性能

1—乙醚；2—正己烷；3—正庚烷；4—环己烷；5—四氯化碳；6—乙酸丁酯；7—三氯乙烷；8—甲苯；9—环己酮；10—氯仿；11—氯苯；12—硝基苯；13—苯；14—甲基异丁酮；15—丙酮；16—乙醇

氯化聚乙烯对脂肪族碳氢化合物、乙醇和酮类有很好的抗耐性，而在芳香烃及氯化烃中严重膨胀，这类溶剂是氯化聚乙烯的良溶剂，可选择其中适当的品种来制造胶浆。

氯化聚乙烯有一定的耐油性，它在各种典型油料中于不同温度下浸泡七天后的性能变化如表16-21所示。

表16-21 氯化聚乙烯耐油性

试验项目		试验温度， °C	重量变化， %	体积变化， %	拉伸强度变化率， %	扯断伸长率变化率， %	硬度变化
油品种							
ASTM 1 号油		100	-8	-10	+3	-10	+9
		125	-7	-11	+5	-13	+9
		150	-7	-7	+1	-45	+11
ASTM 2 号油		100	+12	+19	+6	-2	-11
		125	+15	+22	+3	-3	-13
		150	+16	+25	+1	-32	-13
ASTM 3 号油		100	+23	+36	-16	-12	-19
		125	+29	+43	-36	-8	-25
		150	+41	+60	-66	-15	-36
燃油	1 号	23	-1	+4	-17	-12	-8
	2 号	23	+19	+38	-48	-35	-21
液压油		100	-3	-4	+1	-10	+1
发动机油		100	-8	-2	-6	-33	+1

注：1. 胶料氯化聚乙烯含量约48%（体积），拉伸强度15.6MPa，扯断伸长率300%，硬度（邵尔A）69。

#### 四、氯化聚乙烯的电性能

氯化聚乙烯具有极性，只能作为低压绝缘材料使用，然而由于它具有良好的耐臭氧、耐

热老化、耐磨耗及阻燃等性能，故常用作电缆的护套材料。氯化聚乙烯与各种橡胶的电性能比较见表16-22，氯化聚乙烯的电性能见图16-12。

表16-22 各种硫化胶的电性能

试验项目 橡胶品种	介电常数 $\epsilon$	介电损耗角正切 $\tan\delta$	体积电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	交流击穿电压强度, MV/m	直流击穿电压强度, MV/m
天然橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	$10^{11} \sim 10^{15}$	20~30	45~60
丁苯橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	$10^{11} \sim 10^{15}$	20~30	45~60
顺丁橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	$10^{14} \sim 10^{16}$	20~30	45~60
丁基橡胶	3.0~4.0	0.4~1.5	$10^{15} \sim 10^{16}$	25~35	55~70
二元乙丙橡胶	2.5~3.5	0.3~1.5	$10^{15} \sim 10^{16}$	35~45	70~100
三元乙丙橡胶	2.5~3.5	0.3~1.5	$10^{15} \sim 10^{16}$	35~45	70~100
氯丁橡胶	5.0~8.0	2.0~20	$10^{13} \sim 10^{15}$	15~20	—
丁腈橡胶	5.0~12.0	2.0~20	$10^{10} \sim 10^{11}$	—	—
氯磺化聚乙烯	4.0~5.0	2.0~10	$10^{12} \sim 10^{14}$	20~25	—
氯化聚乙烯	4.0~6.0	2.0~10	$10^{12} \sim 10^{14}$	20~25	—
硅橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	$10^{13} \sim 10^{16}$	20~30	—
氟橡胶	3.0~6.0	2.0~10	$10^{12} \sim 10^{15}$	20~25	—
聚硫橡胶	4.0~6.0	2.0~10	$10^{13} \sim 10^{14}$	15~20	—
聚氯乙烯	6.0~8.0	10~20	$10^{13} \sim 10^{14}$	25~35	—
聚乙烯	2.2~2.4	0.02~0.04	$>10^{16}$	45~65	—

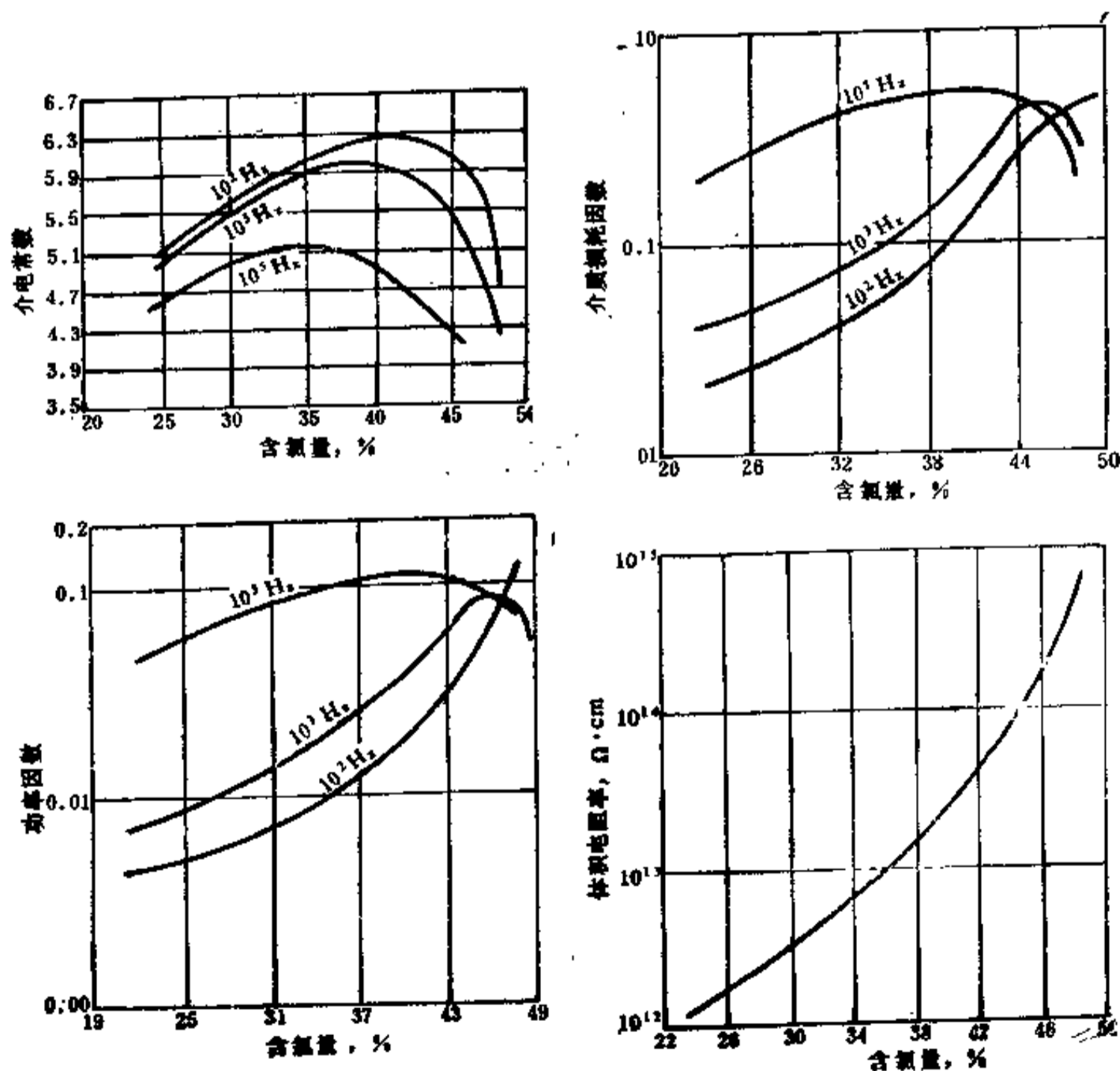


图16-12 氯化聚乙烯的电性能

## 五、氯化聚乙烯的阻燃性

氯化聚乙烯不延燃，在火焰的作用下会被一层能阻止火焰扩散的灰烬所覆盖，当氯含量

由35%提高到63%时，这种碳化余烬的量就会猛增。与其它含氯阻燃剂比较，它很容易与许多橡胶和塑料混和，而且耐久性良好，因此被认为是一种经济的工业用阻燃聚合物。一些含氯聚合物的氧指数比较见表16-23，不同含氯量的氧指数见图16-13。

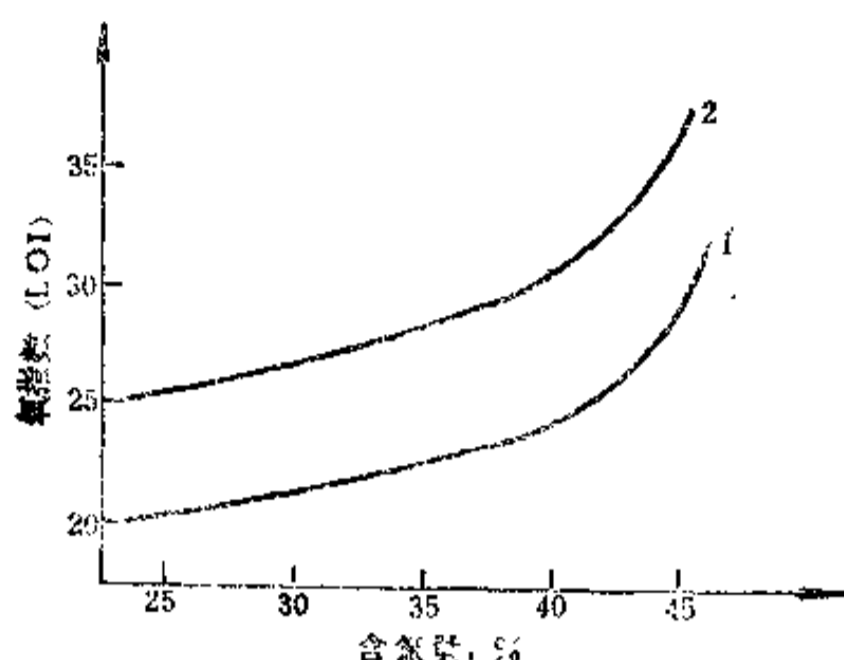


图16-13 氯化聚乙烯含氯量与氧指数

1—纯胶；2—填充胶料（填充剂 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ， $\text{Cl}:\text{Sb}=3:1$ ）

从表16-23及图16-13可看到，氯化聚乙烯随氯含量的增加，氧指数亦相应增大；氯化聚乙烯纯胶的氧指数值低于氯丁橡胶，但经加入填料后，不同氯含量的氯化聚乙烯

的氧指数均有显著的提高。氯化聚乙烯添加各种填充补强剂后的阻燃性能见表16-12。

表16-23 一些含氯聚合物的氧指数

含氯聚合物	含氯量 %(重量)	氧指数 (LOI)		含氯聚合物	含氯量 %(重量)	氧指数 (LOI)	
		纯 胶	填充胶料			纯 胶	填充胶料
氯化聚乙烯	36	23.0	47	氯磺化聚乙烯	35	22.5	50.5
氯化聚乙烯	42	24.5	53	丁腈橡胶/聚氯乙烯 (70/30)	17	24.5	37
氯丁橡胶	37	36.5	53	氯醚橡胶	25	20.5	39

## 第五节 氯化聚乙烯的加工工艺

氯化聚乙烯的门尼粘度比一般通用橡胶大些，然而混炼、压出、压延、注塑等工艺都可使用橡胶工业及塑料工业常用的设备及工艺方法进行，没有很大的困难。

### 一、炼 胶

由于氯化聚乙烯在分子链上没有双键，所以在机械剪切力作用下具有稳定性，因而在开炼机炼胶过程中不会引起分子断链，是没有塑炼效果的胶种。从图16-14中可以看到氯化聚乙烯在59℃和125℃塑炼时间与门尼粘度的关系。

氯化聚乙烯虽然没有塑炼效果，但在混炼前先经3~5分钟薄通有助于填充剂、增塑剂等配合剂的混合。氯化聚乙烯用开炼机混炼时辊筒温度在50~70℃之间，在加入填充剂过程中，有时温度也会上升，但是不会发生粘辊现象，因而混炼加工并无困难。

氯化聚乙烯与其它橡胶并用时，可先将它预塑炼，然后加入其它已塑炼过的橡胶，一起薄通数次，包辊后按通常方法混入配合剂。氯化聚乙烯与其它橡胶并用除能取得一些特殊性能外，且能改善其它橡胶的操作性能，例如能改善乙丙橡胶的炼胶和压出、粘合等性能；

与一些粘辊性大的橡胶并用，也能使炼胶工艺得到改善。

氯化聚乙烯的外观有片状和粉末状两种。近年来用粉末橡胶进行连续混炼及压出技术的发展已引起橡胶工业界极大的兴趣，粉末状的氯化聚乙烯很适合于连续混炼工艺的要求。

氯化聚乙烯在密炼机中混炼也相当方便，常使用逆混炼法混炼，即先往密炼机内加入干性配合剂，接着加入液状助剂，最后加入生胶，此时密炼机功率消耗迅速上升，当温度达到氯化聚乙烯的熔点后下降，一直会稳定到排料为止。但密炼机的装料量是很重要的，使用粉末状氯化聚乙烯有助于加大密炼机的装料容量，氯化聚乙烯也能较迅速地塑化，氯化聚乙烯的每辊投料量可按式计算：

$$\text{每辊胶料重(g)} = \text{密炼机容积(cm}^3\text{)} \times \text{混炼胶密度} \times 0.8 \text{ (装料系数)}$$

对于特殊配方及生产条件、密炼机类型和转速、冷却设备等的不同，装料系数在0.7~0.9之间变动。氯化聚乙烯在密炼机中用逆混炼法可混炼得很好，温度达88~100℃时加入有机过氧化物，按焦烧时间及硫化速度的不同，可在105~121℃排胶。和其它橡胶一样，只有焦烧时间较短的胶料才需要在二段加入有机过氧化物等硫化剂。

海绵配方通常须用二段混炼。

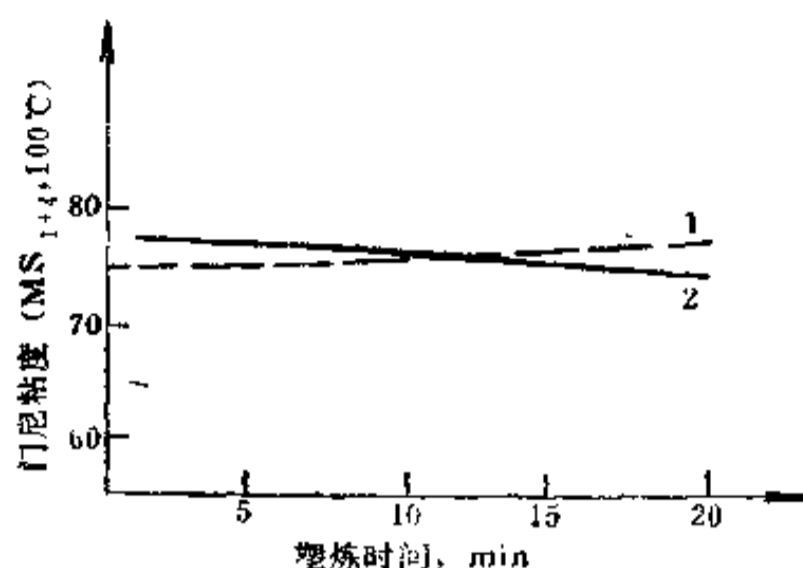


图16-14 氯化聚乙烯塑炼对门尼粘度的影响  
1—塑炼温度为50℃；2—塑炼温度为125℃

## 二、压 出

氯化聚乙烯胶料可用通用的橡胶挤出机压出，能够得到光滑致密的制品，并有良好的压出速度。氯化聚乙烯胶料可先经热炼后再用挤出机压出，也可用冷喂料挤出机直接压出。由于氯化聚乙烯具有良好的抗透气性，容易因带入空气而产生气泡，因此在使用没有抽真空装置的挤出机时，应保持低一些的温度，以免胶料过软而排不出里面的空气。在使用直角机头压出时，或者是使用高硬度胶料时，如果能掺用一些低粘度氯化聚乙烯，就能提高压出速度，并能提高安全性。

氯化聚乙烯胶料有时在压出初期出现粗糙不光洁，但当压出调节平衡后就会很快消失。压出热塑性氯化聚乙烯时可采用较高的压出温度，但应该注意的是，温度若超过190℃时氯化聚乙烯将会加速脱氯化氢，因此压出物的温度必须控制在这一温度之下。

## 三、压延及擦胶

氯化聚乙烯的压延加工性能很好，只是在配方中含有软质陶土之类的填充剂时，或许会出现粘辊现象，如在配方中加入2~5份聚丁二烯就有可能予以克服，在使用其它操作助剂时，则要考虑它们对硫化是否会有影响。

使用低粘度品种的氯化聚乙烯，或者并用部分低粘度氯化聚乙烯所制得的胶料适合于织物擦胶。

#### 四、胶浆制造及涂胶

使用特定的氯化聚乙烯胶料，选用各种良溶剂可制成供涂胶使用的胶浆，常用的溶剂有二氯甲烷、甲苯等。在制造胶浆之前，氯化聚乙烯胶料最好用开炼机预热，然后剪碎，再放入胶浆搅拌机中搅拌，这样更容易得到理想的胶浆。

制得的胶浆可按橡胶工业中常用的胶布涂胶工艺涂胶。

#### 五、模压硫化

在模压硫化时，需使用脱模剂以保持模具的清洁和易于启模，通常用0.5~1.0%的乳化硅油就能取得满意的效果，也可使用中性皂液作为脱模剂。在胶料配方中使用酯类增塑剂或少量烷烃类石油系增塑剂也有助于脱模。

模压硫化氯化聚乙烯胶料时，与其它含卤素橡胶一样，常会因残留的氯化氢使模具受到腐蚀，因此生产使用的模具最好要镀硬铬。

### 第六节 氯化聚乙烯的应用

#### 一、电 缆 护 套

电缆护套是保护电缆免受外界各种物理和化学损伤的部件，最初使用金属铅等作为护套材料，迄今仍在沿用。随合成高分子材料的发展，使用了塑料及橡胶护套，橡胶护套开始使用氯丁橡胶，在五十年代使用了氯磺化聚乙烯，至六十年代末才引入了氯化聚乙烯。这些橡胶材料能满足电缆的设计和使用性能要求而被应用。氯化聚乙烯电缆护套的配方及性能介绍如下。

##### 1. 船用电缆护套

船用电缆护套的配方与性能见表16-24。

表16-24 船用电缆护套的配方与性能

配方		拉伸强度, MPa	16.3
氯化聚乙烯	100	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(166)
氧化镁	15	扯断伸长率, %	400
硬脂酸铅	1	扯断永久变形, %	21
环氧树脂	5	120°C×7d热空气老化	
炭黑	40	拉伸强度系数	0.97
增塑剂DOS	10	扯断伸长率系数	0.82
过氧化物DCP	3.5	20号机油 (100°C×24h)	
共硫化剂DAP	4	拉伸强度系数	1.13
氢氧化钙	4	扯断伸长率系数	1.02
碳酸钙	17.5	轻柴油 (50°C×24h)	
合 计	200	拉伸强度系数	0.98
物理机械性能(160°C×30min)		扯断伸长率系数	0.98
300%定伸应力, MPa	12.3		
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(125)		

## 2. 点火线外套

点火线外套的配方与性能见表16-25。

表16-25 点火线外套的配方与性能

配方		物理机械性能	
氯化聚乙烯	100	200%定伸应力, MPa	41
氧化镁	5	拉伸强度, MPa	10
过氧化物DCP	4	扯断伸长率, %	300
共硫化剂TAC	2	136°C × 70h热老化后	
碳酸钙	125	拉伸强度保持率, %	95
酯类增塑剂	30	扯断伸长率保持率, %	75
快压出炉法炭黑	30	2号油 (121°C × 18h)	
		拉伸强度保持率, %	105
合 计	296	扯断伸长率保持率, %	90

## 二、耐热输送带

氯化聚乙烯用以制造能耐非极性有膨润性的材料, 如焦油、沥青之类的耐热输送带, 配方及性能如表16-26。

表16-26 耐热输送带配方及性能

配方用途	织物浸胶	贴 胶	面 胶	配方用途	织物浸胶	贴 胶	面 胶
组分及性能				组分及性能			
氯化聚乙烯 (含氯量36%)	100	100	100	硫化胶原始物理机械性能			
防老剂RD	0.2	0.2	0.2	密度, g/cm <sup>3</sup>	1.33	1.33	1.33
碱式硅酸铅	10	10	10	拉伸强度, MPa	—	—	21
炉法炭黑(N762)	35	50	—	扯断伸长率, %	—	—	380
炉法炭黑(N330)	—	—	35	硬度(邵尔A)	—	—	71
增塑剂	15	20	15	撕裂强度, kN/m	—	—	15
过氧化物(Trigonox 17/40)	7	7	7	150°C × 7h热老化后性能			
共硫化剂TAC	5.7	—	5.7	拉伸强度, MPa	—	—	20.7
共硫化剂DAP	—	12	—	扯断伸长率, %	—	—	230
合 计	172.9	199.2	172.9	硬度(邵尔A)	—	—	79
门尼试验				撕裂强度, kN/m	—	—	17
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	89	66	104				
门尼焦烧t <sub>90</sub> , min	34	30	38				

## 三、工业用胶管

由于氯化聚乙烯的耐臭氧、耐候老化及耐燃性能等是聚合物固有的特性, 比通常使用会被抽出的配合剂来改善这些特性的胶料要优越得多, 同时它还有良好的压出性能, 因此适合于胶管的内外胶。工业用胶管的配方与性能见表16-27。

表16-27 工业用胶管的配方与性能

配方		密度, g/cm <sup>3</sup>	1.36
氯化聚乙烯	100	拉伸强度, MPa	18.6
碱式硅酸铝	10	扯断伸长率, %	310
防老剂RD	0.2	硬度(邵尔A)	70
半补强炭黑	60	耐热老化(150°C×200h)	
偏苯三酸三辛酯(TOTM)	20	拉伸强度变化, %	-18
有机过氧化物(Trigonox 17/40)	7	扯断伸长率变化, %	-53
共硫化剂TAC	5.7	硬度(邵尔A)变化	+10
合 计	202.9	120°C×70h压缩永久变形, %	26
门尼试验		耐ASTM 3号油, 70h	
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	34		100°C 150°C
门尼焦烧t <sub>90</sub> , min	20	拉伸强度变化率, %	-25 -36
硫化仪性能		扯断伸长率变化率, %	-25 -33
T <sub>10</sub> , min	1.8	硬度(邵尔A)变化	-19 -22
T <sub>90</sub> , min	10	体积变化, %	+44 +50
硫化胶原始物理机械性能(160°C×15min)			

四、胶 辊

氯化聚乙烯也可用作胶辊的外胶层,用于钢铁或纺织工业用的压辊或复印机的输送胶辊。黑色及浅色胶辊外胶层配方及性能如表16-28。

表16-28 胶辊外胶层配方与性能

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
氯化聚乙烯	100	100	门尼试验		
轻质氧化镁	10	10	门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	60	57
防老剂RD	0.2	0.2	门尼焦烧t <sub>90</sub> , min	17	26
共硫化剂DAP	10	10	硫化仪试验		
偏苯三酸三辛酯	20	20	T <sub>10</sub> , min	1.3	1.1
增塑剂(mesamol)	15	15	T <sub>90</sub> , min	5.3	8.1
有机过氧化物(Trigonox 17/40)	7	7	硫化胶物理机械性能(160°C×20min)		
有机过氧化物(Trigonox 29/40)	4	4	300%定伸拉力, MPa	9.3	4.9
半补强炭黑	60	—	拉伸强度, MPa	11.0	10.7
沉淀白炭黑	—	20	扯断伸长率, %	425	560
滑石粉	—	80	硬度(邵尔A)	68	74
乙烯基硅烷	—	1	撕裂强度, kN/m	25	28
合 计	226.2	267.2			

五、模型橡胶制品

模型橡胶制品在橡胶工业制品中最为常见,其应用范围极广,以上各节所列举的配方,几乎均可根据使用要求略事改造加以选用。例如要求耐老化、阻燃和一般耐油性能的用于火花罩、阳极罩等制品的配方及其性能如表16-29。

表16-29 模型橡胶制品配方与性能

防老剂及稳定剂	名 称 用 量	环氧树脂828				防 老 剂				防 老 剂			
		5				2				2			
门尼试验													
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> )		33				35				35.5			
焦烧时间, min		29.37				35.87				32.80			
硫化胶原始物理机械性能													
160℃硫化时间, min		10	20	30	45	10	20	30	45	10	20	30	45
300%定伸应力, MPa		3.4	4.2	4.4	4.4	2.3	2.6	2.8	2.9	2.5	2.8	3.5	3.1
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(35)	(43)	(45)	(45)	(23)	(27)	(29)	(30)	(25)	(29)	(36)	(32)
拉伸强度, MPa		13.8	15.8	15.5	15.9	12.6	13.0	14.2	13.5	12.6	13.8	14.6	15.7
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(141)	(161)	(158)	(162)	(128)	(133)	(145)	(138)	(128)	(141)	(149)	(160)
扯断伸长率, %		690	610	590	580	850	770	720	710	800	700	660	660
硬度(邵尔A)		52	54	56	57	53	53	54	54	53	53	53	54
压缩永久变形, %													
70℃×22h				17.9				25.9				21.4	
100℃×70h				30.7				39.4				32.4	
130℃×120h热空气老化后性能													
拉伸强度保持率, %			88				87				92		
扯断伸长率保持率, %			78				82				90		
硬度变化			+6				+6				+8		
耐ASTM 2号油120℃×18h													
拉伸强度保持率, %			86				96				100		
扯断伸长率保持率, %			89				91				99		
硬度变化			-7				-12				-10		
体积增加率, %			17.8				24.2				21.7		
耐海水80℃×7d													
拉伸强度保持率, %			81				83				87		
扯断伸长率保持率, %			94				90				98		
硬度变化			-2				-2				-2		
体积增加率, %			7				11.2				12.8		

注: 基本配方为氯化聚乙烯 100, 碳酸钙 35, 硅酸镁 35, 硅酸钙 5,  
增塑剂DOP35, 有机过氧化物Dep40c 5, TAC 3。

## 六、窗 用 嵌 条

氯化聚乙烯与丁苯橡胶、三元乙丙橡胶等并用有良好的压出性能和耐候老化等性能, 成本低廉, 可作为汽车及建筑工业用的窗嵌条之类的压出制品, 配方及性能见表16-30。

## 七、海 绵

氯化聚乙烯或与其它橡胶并用可制得表面光滑、耐老化性能良好的闭孔海绵橡胶, 和其它橡胶海绵一样, 很重要的是要精心控制发泡及硫化工艺。

氯化聚乙烯使用有机过氧化物硫化体系制造海绵的配方: 氯化聚乙烯100, 氧化镁10, 炉法炭黑40, 软质陶土20, 增塑剂TOTM25, Perkadox 14/40 6, 共硫化剂TAC 4, 发泡

表16-30 常用炭条的配方及性能

配方		门尼试验	
氯化聚乙烯	50	门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> )	20
溶聚丁苯橡胶1206	50	燃烧时间 $t_b$ , min	26.5
快压出炉黑	40	硫化胶性能(150°C×30min) 100%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 300%定伸应力, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 拉伸强度, MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) 扯断伸长率, % 硬度(邵尔A) 耐臭氧龟裂时间(50PPH, 预拉伸 20% 40°C.)	
重质碳酸钙	90		1.3(13)
邻苯二甲酸二丁酯	85		3.8(39)
氧化镁	5		7.2(73)
氧化锌	1		520
硬脂酸	2		58
硫 黄	1.5		>200
促进剂NOBS	2		
促进剂DETU	1.5		
防焦剂CTP	0.5		
蜡	8		
防老剂BOUR	2		
合 计	287.5		

剂AC 4, 合计209。可获得好的结果。

氯化聚乙烯与溶聚丁苯橡胶并用制造海绵的配方和工艺举例如下: 氯化聚乙烯50, 溶聚丁苯橡胶1206 50, 陶土100, 钛白粉 5, 邻苯二甲酸二丁酯 5, 氧化锌 2, 硬脂酸 1, 促进剂M 1, 促进剂H 1, 促进剂TS 0.2, 促进剂NA-22 1.8, 发泡剂BN 8, 合计229.7。

发泡工艺概要:

使用模具 200×150×10mm

硫化一次 130°C

二次 160°C×30min

热处理 70°C×22h

硫化胶性能

一次硫化时间, min	8.5	9	25%压缩应力, kPa	40	50
热处理后收缩率, %	2	3	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(0.38)	(0.46)
表观密度	0.143	0.15	拉伸强度, MPa	0.64	0.74
发泡倍率, %	10.6	10.1	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(6.5)	(7.5)
硬度			扯断伸长率, %	180	190
表面	19	20	扯断永久变形, %	5	5.3
断面	9	11			

## 八、磁 性 橡 胶

氯化聚乙烯加入大量的填充剂仍具有足够的物理机械性能, 不经硫化即可应用, 典型的产品如屋面防水卷材、磁性橡胶等。磁性橡胶配方举例如表16-31。

## 九、塑 料 改 性

氯化聚乙烯用作塑料改性材料用途甚广, 它常与聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EAA)等聚烯烃以及聚氯乙烯(PVC)、氯化聚氯乙烯(VCVA)等乙烯基塑料和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、不饱和聚酯、聚氨酯

表16-31 磁性橡胶配方及性能

配 方 编 号	1	2	3	4
氯化聚乙烯	100	100	80	80
氯磺化聚乙烯	—	—	20	—
丁基橡胶	—	—	—	20
增塑剂DOP	10	20	10	10
钡氧铁体	1100	1100	1100	1100
胶料物理机械性能				
屈服应力, MPa	5.9	3.9	7.0	5.4
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(60)	(40)	(71)	(54)
屈服伸长率, %	18	19	14	16
拉伸强度, MPa	3.7	2.2	4.7	3.6
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(38)	(23)	(48)	(36)
扯断伸长率, %	80	140	80	65
硬度 (邵尔A)	94	93	94	93
抗折性①, cm	2	2	2	2

①1×1cm<sup>2</sup>断面的各种长度试片, 当两端接触时不折断的最小长度。

(PU)等塑料并用, 作为它们的改性剂。这些塑料经并用氯化聚乙烯后, 改变了它们的刚性, 增加了弹性, 使它们的抗冲击性能明显提高, 降低脆性温度, 提高老化性能, 并且还使之具有阻燃性。例如聚氯乙烯使用氯化聚乙烯改性, 与其它增塑剂比较, 它不会引起变色, 不移栖, 也不会被抽出, 不会降低聚氯乙烯的耐臭氧、阻燃、防腐蚀等性能, 并具有稳定的耐寒

表16-32 Hostalit Z的性能①

牌 号	720/70	840/70	870/70
性 能			
密度, kg/m <sup>3</sup>	1380	1380	1350
拉伸强度, MPa	44.1	34.1	22.7
扯断伸长率, %	30	50	100
压缩强度, MPa	107.8	85.2	55.8
弯曲强度, MPa	73.4	53.8	19.6
硬度 (邵尔D)	80	76	68
维卡热变形温度, °C	80	75	55
马丁热变形温度, °C	60	58	40
线膨胀温度系数(由20~100°C), °C <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
体膨胀温度系数(由20~100°C), °C <sup>-1</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	4·10 <sup>-4</sup>
比热容, J/kg, °C	0.25	0.25	0.28
表面电阻率, 10 <sup>11</sup> ·Ω	5	5	5
体积电阻率, 10 <sup>15</sup> ·Ω·m	1	1	1
介电常数			
50Hz	3.8	3.7	3.8
800Hz	3.8	3.7	4.1
10 <sup>10</sup> Hz	3.1	3.1	3.1
介电损失角正切			
50Hz	0.014	0.017	0.022
800Hz	0.029	0.029	0.040
10 <sup>10</sup> Hz	0.037	0.030	0.045

①压缩及拉伸速度为100mm/min。

性能。联邦德国 Farbwerke Hoechst 公司在60年代就用它制作窗框等制品，并将这种并用体命名为 Hostalit Z，有许多型号，主要的牌号如720/70、820/70、840/70、870/70等，牌号的百位数字（7或8）分别表示聚氯乙烯的品种，十位及个位数字表示硬度（例：820最硬，870最软），斜线下面的数目则表示聚氯乙烯的含量（%）。Hostalit Z几种代表性牌号的性能如表16-32。显然，Hostalit Z在物理机械性能、电性能及热性能等方面有良好的综合性能。

在加工 Hostalit Z时，只要在170℃的辊温下处理10分钟，就可获得必要的塑性。它的压出条件为：温度190~240℃，压缩比2:1，螺杆长径比15:1。使用造粒机可得到良好的均匀性。

Hostalit Z常用于制造管材、管接头、窗架、贮槽、建筑物饰面板、化工用机械和仪表用的材料，以及薄膜、软管、输送带覆盖胶和其它一些在腐蚀介质作用下使用的制品。也可用于制造电缆用料和应用抗冲击场合的制品。

美国DOW Chemical公司、日本日立电缆、古河电器公司、大阪曹达公司等也有氯化聚乙烯与聚氯乙烯并用的材料，多用于制造电缆电线及其它半硬质和软质塑料制品。

我国也试制出了适用于管材的氯化聚乙烯改性聚氯乙烯材料，试验证明具有高冲击强度，低脆性温度、耐老化和具有阻燃性等优点。

#### 十、作为共聚体的单元组分

近几年，国外研制和使用的氯化聚乙烯与其它单体接枝共聚的新品种甚多。如甲基丙烯酸甲酯-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物(MCS)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物(MACS)、丙烯腈-氯化聚乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(ACM)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物(ACS)等。其中产量最大的是ACS，首先由日本昭和电工公司研制生产，近年来从事研制生产和应用的公司有了发展。ACS的物理机械性能与丙烯腈(A)、氯化聚乙烯(C)、苯乙烯(S)三种组分的配比、接枝率、分子量及分子量分布有关。一般组成A占20%，C占30%，S占50%。

尽管ACS比众所周知的热塑性橡胶ABS发展较晚，但从它的结构上可见到使用有一定含氯量并且没有双键的氯化聚乙烯(C)代替了ABS中的丁二烯(B)，使ACS除了具有ABS相同或更好的抗冲击强度、强韧性、耐化学药品性及良好的加工性能外，并且具有ABS所不能比拟的卓越的耐候老化性以及很好的阻燃性和抗静电性能。

ACS与ABS老化后抗冲击性能及阻燃性能对比见表16-33。

表16-33 ACS与ABS老化后性能对比

样 件	落锤冲击强度, kJ/m <sup>2</sup> (kgf·cm/cm <sup>2</sup> )							氧 指 数
	原 始	1 个月	2 个月	3 个月	4 个月	5 个月	6 个月	
难燃高冲击ACS	980.6 (1000)	785 (800)	618 (630)	495 (505)	490 (500)	480 (490)	480 (490)	29.6
中冲击ACS	412 (420)	363 (370)	304 (310)	265 (270)	245 (250)	226 (230)	226 (230)	19.6
高冲击ABS	980.6 (1000)	49 (50)	15 (15)	0	—	—	—	18.4

日本昭和電工公司生产的ACS分为通用级(GW)和难燃级(NF)两大类,在两类中又各分成高冲击、中冲击和高刚性等品种,典型牌号产品的性能见表16-34。

表16-34 日本昭和電工公司ACS性能

性 能	通 用 型			阻 燃 型		
	CW-120 高刚度	GW-160 中冲击	GW-180 高冲击	NF-920 高刚度	NF-960 中冲击	NF-980 高冲击
密度, g/cm <sup>3</sup>	1.07	1.07	1.07	1.17	1.17	1.17
流动速度, 10 <sup>-3</sup> ·cm <sup>3</sup> /s <sup>①</sup>	4	3.3	2.5	4.5	3.5	2.5
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	41.2 (420)	35.3 (360)	31.4 (320)	41.2 (420)	35.3 (360)	32.4 (330)
扯断伸长率, %	20	20	20	20	20	20
悬梁缺口抗冲, kJ/m <sup>2</sup> (kgf·cm/cm <sup>2</sup> )	5.9 (60)	9.8 (10)	27 (27)	5.9 (6)	9.8 (10)	31 (32)
热变形温度, °C	86	85	83	80	76	74
介电常数, 1kHz	2.84	3.08	3.23	2.87	3.05	3.15
介电损失角正切, 1kHz	0.006	0.007	0.008	0.008	0.008	0.009
表面电阻, Ω	1.6×10 <sup>16</sup>	2.8×10 <sup>15</sup>	2.9×10 <sup>15</sup>	2.1×10 <sup>16</sup>	2.7×10 <sup>15</sup>	2.7×10 <sup>15</sup>
体积电阻, Ω·cm	3.6×10 <sup>16</sup>	6.8×10 <sup>15</sup>	2.2×10 <sup>15</sup>	5.6×10 <sup>16</sup>	7.3×10 <sup>15</sup>	3.5×10 <sup>15</sup>
耐电弧性, s	120	120	120	80	80	80
燃烧性	缓 慢	缓 慢	缓 慢	自 熄	自 熄	自 熄

①荷重100g流孔长径比10:1。

ACS的配方: ACS100, 三盐基硫酸铅1.5, 三盐基亚磷酸铅0.5, 硬脂酸1.5, 合计103.5。

上述配料混合均匀后,用螺杆挤出机在150~160℃下塑化造粒供作商品,可用以制造机电产品的外壳或罩壳、安全帽、日用电器、结构件、木材代用品等。

### 主要参考文献

- [1] Csaszar, F.C., Galinsky, N.M., Rubber Age, 100, 2, 49~51 (1968)。
- [2] Guy, A.R., Sollberger, L.E., Rubber world, 162, 3, 60~63 (1970)。
- [3] Johns, J.B., Rubber Age, 107, 3, 29~35 (1975)。
- [4] Rose, J.C., Coffey, R.J., Rubber world, 187, 2, 28~31 (1982)。
- [5] [日]長岡武, 武田淳一, 工業材料, 25, 8, 15~19 (1977)。
- [6] [日]樋口秀臣“塩素化ポリエチレン”合成ゴム加工技術全書9, 昭和48年11月初版, 大成社。
- [7] [日]中田哲也, 的場康夫, 日本ゴム協会誌, 51, 9, 731~736 (1978)。
- [8] A.A.顿佐夫等著, 丁振威 齐平一译,《氯化聚合物》, 化学工业出版社, 1983年。
- [9] Ронкин, Г.М., Каучук и Резина, 7, 5~11 (1979)。
- [10] Ронкин, Г.М.著 丁振威译, 橡胶译丛, 6, 7~11 (1980)。
- [11] Ронкин, Г.М., Каучук и Резина, 7, 4~7 (1984)。
- [12] 安徽化工研究所情报站, 塑料工业, 1, 55 (1978)。
- [13] 钱知慈编,《塑料性能应用手册》, 18~21页, 上海科学技术文献出版社, 1980年。
- [14] 林孔勇, 中国橡胶学会首届学术交流会论文选编, 340~384页, 1979年青岛。
- [15] 王维华 林孔勇, 氯化聚乙烯与几种主要橡胶的并用试验, 化工部特种合成橡胶科技情报中心站1982年5月黄山会议资料。
- [16] Rohde, E., Kautschuk Gummi Kunststoff, 55, 6, 478~483 (1982)。

## 第十七章 胶 乳

### 第一节 概 述

胶乳 (latex) 系指高聚物的粒子分散在水介质中所形成的具有一定稳定性的胶体分散体系, 胶乳按其来源来说, 可分为天然胶乳和合成胶乳 (包括人造胶乳) 两大类。

胶乳与干胶虽同属于橡胶之类, 但胶乳加工工艺与干胶截然不同, 它以胶乳的胶体化学体系为基础, 有其一套特殊的加工工艺方法。胶乳的性能主要表现在它的胶体化学性能 (包括胶乳的热力学性能、动力学性能及电学性能等)。因此掌握了各种原料胶乳的胶体化学性能以及各种配合剂对胶乳的胶体化学性质的影响, 就能配制出符合各种制品工艺要求的硫化胶乳和配合胶乳。

胶乳应用加工工艺比起干胶具有许多特点: ①不需要使用象加工干胶那样的重型设备; ②工艺流程简单, 易配料加工, 便于联动化、自动化生产; ③胶乳在加工过程中, 橡胶分子没有受到机械的破坏作用, 因而它的制品仍保持了高聚物原有的优良性能; ④胶乳还可以在自己胶体系不变的情况下进行预硫化; ⑤胶乳的硫化无焦烧之虞。由于胶乳具有这些特点, 因而被广泛的利用于国民经济的各个领域。胶乳的不足之处是含有大量的水分, 使用及运输都不方便; 胶乳对温度、湿度等因素比较敏感, 变异性较大, 不易控制其稳定性和一致性; 胶乳的补强也未得到很好的解决。这些缺点在某些方面影响了胶乳的扩大应用。

### 第二节 天 然 胶 乳

天然胶乳 (natural rubber latices) 是从橡胶植物中用采制或浸出等方法来获得。橡胶植物种类很多, 有乔木、灌木、藤木和草本植物。主要有以下几类: 大戟科、桑科、夹竹桃科、萝藦科、荨麻科、菊科和杜仲科等。目前世界上工业用的天然胶乳主要来自巴西橡胶树。我国广东、云南、福建、广西等省区都可以种植橡胶树, 我国已拥有丰富的天然胶乳资源。

橡胶树的树皮、叶片、花瓣、种子虽都有乳管 (含有胶乳), 但以树干树皮中的乳管最多, 也最容易采割。因此只有在树干上割胶才能取得有经济价值的胶乳。胶乳的组分及产量随橡胶树品种、树龄、季节、割胶制度、土壤及胶园管理的不同而有所差异。

#### 一、天然胶乳的浓缩和保存

胶乳从胶树采割出来时, 一般含30~40%的橡胶烃, 其余的主要是水。由于这种胶乳体积大, 运费高, 因此, 发明了从胶乳中除去部分水分的方法, 制成含60%以上橡胶烃的浓缩胶乳。

浓缩胶乳作为一种重要的工业原料, 是在本世纪二十年代随着巴西橡胶树栽培事业的发展而兴起的。30~40年代, 浓缩胶乳产量稳步上升, 到1947年世界浓缩胶乳总产量达3.6万

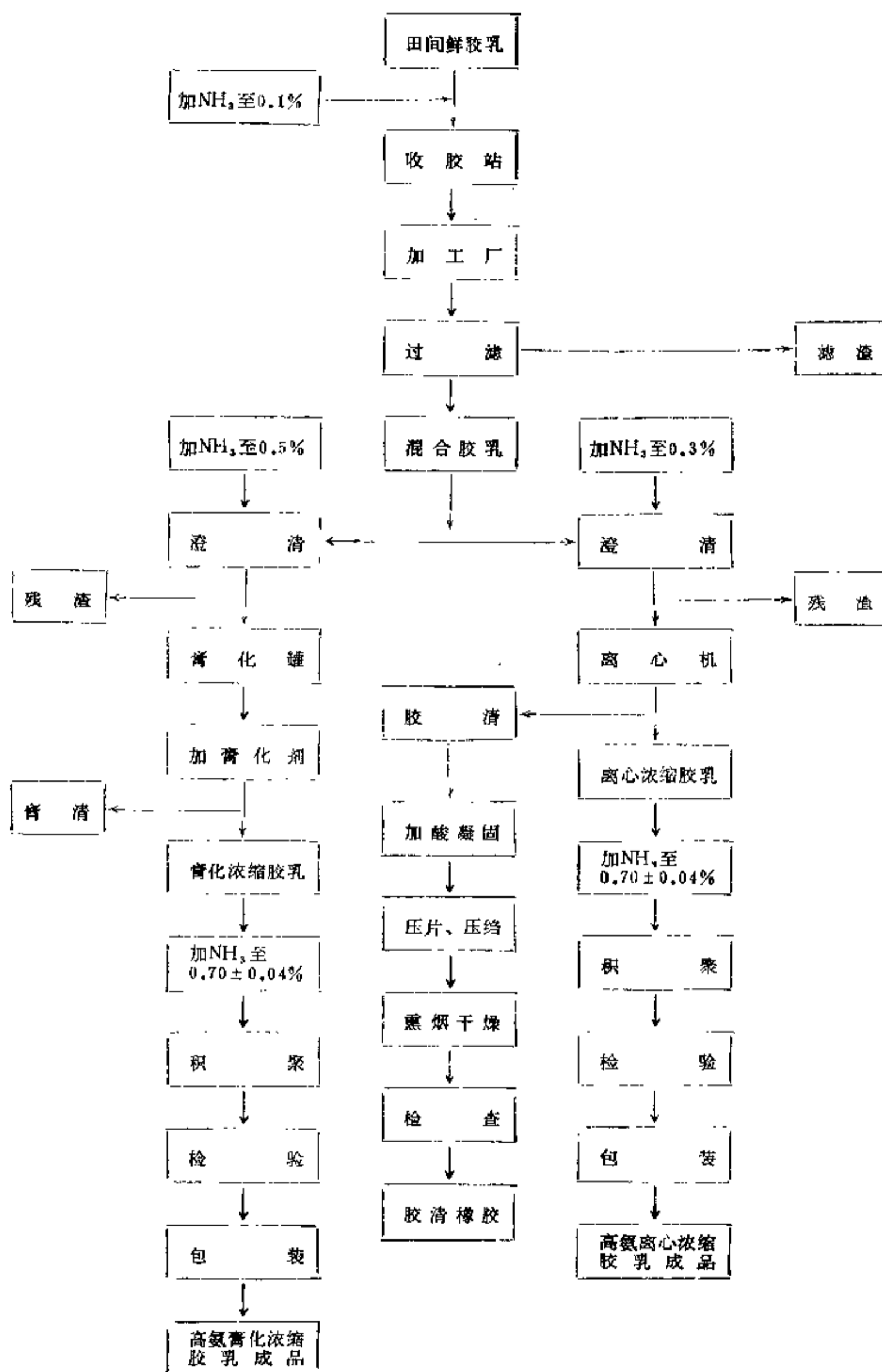


图17-1 离心浓缩胶乳和膏化浓缩胶乳工艺流程图

吨（以干胶重量计，下同）；第二次世界大战后产量增加迅速，1957年达17万吨；近年来总产量超过30万吨。其产量一般为天然橡胶总产量的8~10%。个别天然橡胶生产国所占的比例可达15%。

制造浓缩胶乳的方法有离心法、膏化法、蒸发法和电渗法四种。但电渗法直到现在仍未能投入商业性生产，膏化法和蒸发法也仅在有限的规模上使用。主要采用离心法。图17-1为离心法浓缩胶乳和膏化法浓缩胶乳工艺流程图。

### （一）离心浓缩胶乳的制备

离心浓缩胶乳（centrifuged concentrate latex）加工过程基本上是将胶乳分为含干胶60%以上的浓缩胶乳和含干胶4~6%的胶清两个部分。离心浓缩的原理可以认为：极微小的橡胶粒子（相对密度为0.91）悬浮在乳清（相对密度为1.02）中，静置时较轻的粒子有慢慢上升至胶乳表面的自然趋势；由于橡胶粒子太小，它们受到水分子的撞击和布朗运动的影响，在整个胶乳内呈随机分布。

橡胶粒子上升的速度遵循着Stokes定律，其方程式如下：

$$V = \frac{2}{9} \frac{(d_1 - d_2) \cdot r \cdot g}{\eta}$$

式中  $V$ ——橡胶粒子上浮速度，mm/s；  
 $g$ ——重力加速度，cm/s<sup>2</sup>；  
 $r$ ——橡胶粒子半径，平均为0.5μm；  
 $\eta$ ——胶乳的粘度，mPa·s；  
 $d_1$ ——胶清的密度，g/cm<sup>3</sup>；  
 $d_2$ ——橡胶粒子的密度，g/cm<sup>3</sup>。

根据上式计算，橡胶粒子在一个月上升的理论值约为60mm。分离速度虽与诸多因素有关，但影响最大的是重力加速度，在工业上利用转鼓直径约为400mm，转速为7000~7500 r/min的离心机可使胶乳获得比地心引力高2000~3000倍的离心加速度。如果在离心机转鼓中连续加入胶乳，则浓缩胶乳将聚集在转鼓中心部位而流出，稀的胶清则流向转鼓的边缘而排出。在这两种稀浓液体之间有一“中性层”。进料胶乳进入中性层区域后，就受强大的离心力，并被分成浓缩胶乳和胶清两个部分。中性层应靠近转鼓的中部，以便浓缩胶乳很快流出，避免过分浓缩。离心机的设计在结构材料强度和其它机械因素许可的条件下，转鼓应尽量大些，并使胶清通过曲折的途径流出机外，让胶清在转鼓中停留的时间长些，以便能分离出更多的橡胶。

控制浓缩胶乳的产量、浓度以及与胶清的比例，是通过调换或选用离心机的零件，如不同口径的调节管、不同长度和直径的调节螺丝互相配合使用而获得的。胶乳离心浓缩所使用的离心机如图17-2。

### （二）膏化浓缩胶乳的制备

膏化浓缩胶乳（cream concentrate latex）是在天然胶乳中加入膏化剂浓缩而制成。膏化浓缩的理论是根据Stokes定律在胶乳中加入一些亲水性胶体，使橡胶粒子聚结起来，形成很小的胶粒团，使橡胶粒子的有效半径增大，以加速橡胶粒子的上浮速度，这与离心浓缩法的增加重力加速度而加速橡胶粒子分离，在条件上是有区别的。

#### 1. 膏化剂的种类。

在胶乳中加入一种物质，使胶乳粒子浓集而产生膏化，把胶乳分成浓缩胶乳和膏清，这

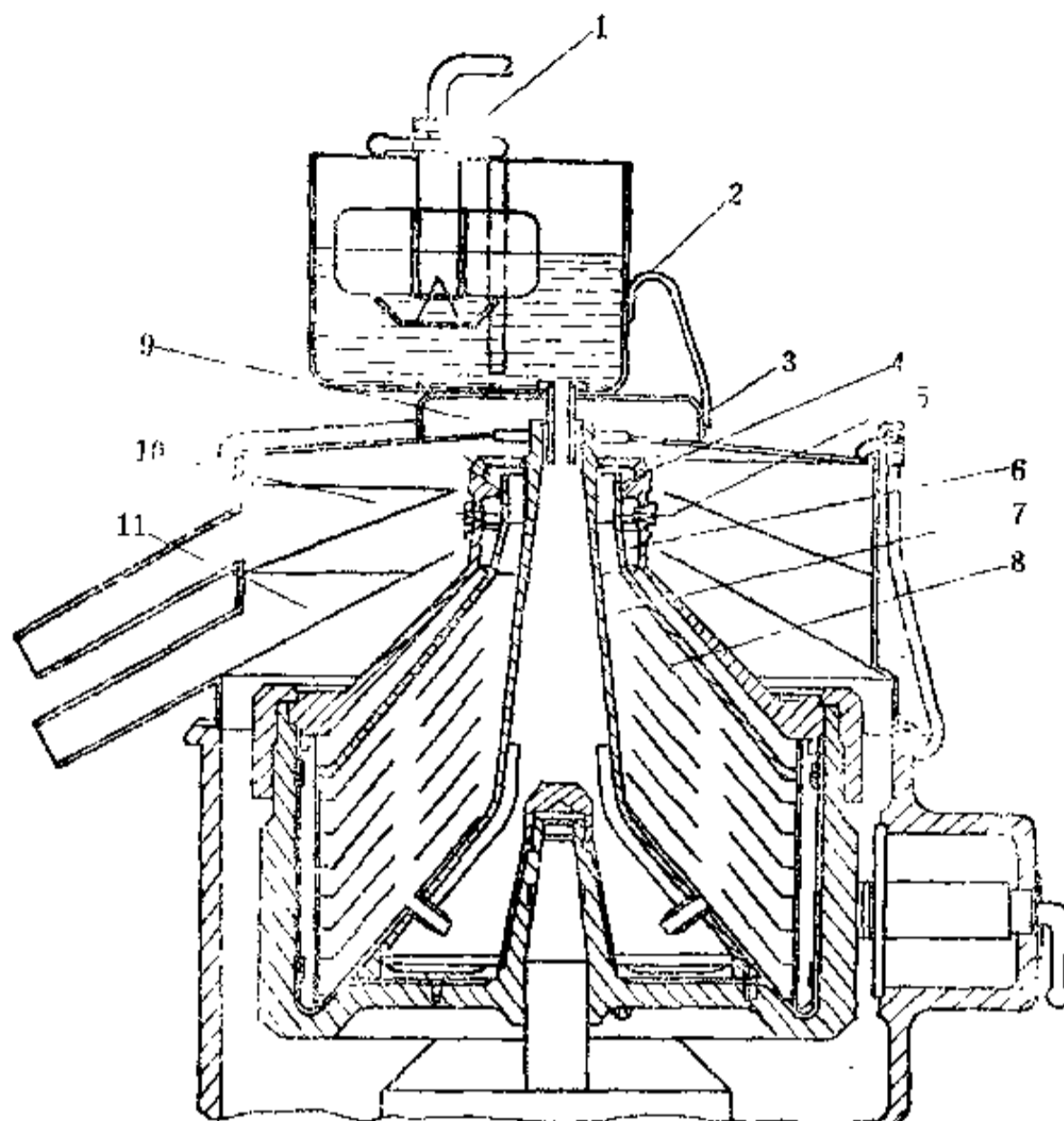


图17-2 胶乳浓缩离心机典型设计

1—浮阀高度控制；2—进料斗；3—调节管；4—浓乳出口；5—调节螺丝(胶清出口)；6—顶碟；7—分配管；8—碟片；9—盖子；10—浓乳出口；11—胶清出口

种物质称为膏化剂。膏化剂的种类很多，绝大部分是属于有机多糖聚合体，并可在水中生成高粘度的胶体溶液。

(1)天然膏化剂 有藻酸盐、罗望子酸、稻子豆酸、魔芋粉、鹿角菜、西黄蓍胶和印度胶等。

(2)合成膏化剂 有聚丙烯及其盐类、聚乙烯醇及其醚类、氧化聚乙烯及其衍生物等。

(3)半合成膏化剂 有甲基纤维素、乙基纤维素和碱性淀粉等。

膏化剂种类虽然繁多，但有否工业使用价值，还须视其来源、加工制造成本和膏化效能而定。目前广泛使用的膏化剂以藻酸盐为主，其次是罗望子胶、魔芋粉和稻子豆胶。这些膏化剂除了比较容易制造和成本比较低之外，其使用量不大，作用显著，又能保持胶乳的优良性能。

## 2. 膏化浓缩胶乳的加工工艺

膏化浓缩胶乳工艺流程图见图17-1。当田间胶乳运到工厂时，过滤流入澄清罐，通入氮气，使胶乳含氮量达到0.5%，静置2~4天，让杂质自然沉降。有时为了加速杂质分离，可使用澄清离心机处理。澄清后的胶乳即可流入膏化罐准备膏化处理。使用藻酸铵作膏化剂时，用量约为胶乳重的0.1~0.5%，使用前先将固体的藻酸铵加水膨润，并充分搅拌使其全部溶解，配成2%的溶液。将膏化剂溶液加入膏化罐的胶乳中，充分搅拌使之混合均匀，然后静置膏化。在膏化初期，膏化剂作用于橡胶粒子，使粒子的布朗运动逐渐减弱，而且有上

浮的趋向。经2~3小时后，粒子开始上浮，膏化罐的底部开始出现明显的分层现象，随着时间的增长，分离速度加快，膏清层的体积迅速增加，经18~22小时，膏清层的体积达到40%，这时膏化已基本完成，分离速度趋于缓慢。两天后，大部分膏清已经分离出来，即可从罐底部排放膏清。若制备高氨膏化浓缩胶乳，则通入氨气，使氨含量达到0.7%，然后将加氨后的浓缩胶乳排到大容积的积聚罐中，一方面让胶乳在积聚罐中继续分出膏清，提高浓度；另一方面可将大批浓缩胶乳充分混合，提高产品的一致性。经积聚7~15天后，检查质量，控制排放膏清数量以控制总固体和干胶含量，补加到足够的氨量，经充分搅拌，即可装罐待运。

### (三)蒸发浓缩胶乳的制备

蒸发浓缩胶乳(revertex)是利用加热蒸发胶乳中的水分而制成总固体含量高达75%的浓缩胶乳。制造方法是在过滤后的田间胶乳中加入为胶乳重量0.05%的KOH和2%的椰油钾皂，然后放入圆桶形的蒸发浓缩机中，利用热水在圆桶夹套中循环间接加热，以蒸发胶乳中的水分。圆桶不断地转动，并吹进空气以带走蒸发出来的水分。圆桶内装有自由转动的滚筒，使胶乳不断地形成新的表面，露于空气中，以利于水分的蒸发，并将原来表面所形成的薄层浓度较高的胶乳送回液面下，这样可以避免生成表面结膜和泡沫。制造这种胶乳，通常是使用Revertex型浓缩胶乳机，每台机产浓缩胶乳约200L/h。

### (四)电渗法浓缩胶乳的制备

电渗法浓缩胶乳(decanted concentrate latex)是将胶乳放在装有渗透薄膜的槽中，槽的两端以导电水介质为电极，当加以适当的电位时，橡胶粒子就移向阳极，聚集起来形成一层浓缩胶乳。由于橡胶的相对密度比较小，而沿着薄膜向上浮升，在槽的表面形成浓缩胶乳，用刮板把这层浓缩胶乳刮出而得到电渗法浓缩胶乳。操作时，每隔数分钟需要改变电极一次，以防止橡胶粒子堆积在渗透膜上的时间过长而发生凝固。大型的电渗槽装有150~200块渗透膜，膜与膜之间相距1cm，采用0.8V/cm的电势梯度，并在胶乳中加氨，以提高分离效率。由于这种方法生产的浓缩胶乳的成本过高，一直未能投入商业性的生产。

### (五)各种浓缩胶乳的比较

浓缩胶乳的化学组分与物理性能随胶树品种、树龄、季节、胶园管理、土壤、割胶制度和加工工艺的不同而有差异。以相同来源的原胶乳而用不同浓缩加工方法所制得的产品，其化学组分与物理性质列于表17-1中。

从工业使用的要求来看，浓度为60%的离心法浓缩胶乳是一种优良的产品，因为它含非橡胶组分少，而且所含的保存剂氨在加热时能够挥发掉，很少留在成品中，膏化法和电渗法浓缩胶乳亦有类似的优点，但膏化法浓缩胶乳往往残液较多，并保留有少量膏化剂，因而降低了产品的纯度，在贮存中会发生后膏化现象。蒸发法浓缩胶乳除含有全部的乳清成分外，还含有肥皂和KOH等不挥发性的稳定剂，因而产品的纯度很差，但由于它具有浓度和稳定性特别高的特点，因此应用于刮胶等制品中尤为适用。

### (六)浓缩胶乳保存系统和贮存

天然浓缩胶乳按保存系统分类有四种类型：

- (1)只用氨保存的成先用氨后用甲醛保存的离心浓缩胶乳；
- (2)只用氨保存的成先用氨后用甲醛保存的膏化浓缩胶乳；
- (3)用低氨及其它必要的保存剂保存的离心浓缩胶乳；
- (4)用低氨及其它必要的保存剂保存的膏化浓缩胶乳。

表17-1 各种浓缩胶乳的化学组分与物理性能的比较

	原 胶 乳	离心浓缩胶乳	肾化浓缩胶乳	蒸发浓缩胶乳
总固体含量, %	37.5~41.0	60.0~64.0	60~65	72~75
干胶含量, %	31.6~37.5	57.5~62.0	58~63	65~69
氮含量, %	0.8~1.0	0.5~0.7	0.6~0.8	—
KOH值	1.2~1.5	0.4~0.8	0.1~0.9	—
pH值	10.0~10.5	10.0~10.5	10.0~10.5	—
粘度, mPa·s	4.0~5.5	30~50	30~60	95
表面张力, mN/m	33~36	33~35	31~36	—
灰分含量(对于胶膜), %	0.7~0.9	0.2~0.4	0.25	3.9~5.6
氮含量(对于胶膜), %	0.4~0.7	0.12~0.30	0.2~0.3	0.56~0.60
水抽出物(对于胶膜), %	3.0~7.0	1.0~2.3	1.2~2.5	10.5~11.5
丙酮抽出物(对于胶膜), %	2.0~3.0	1.5~3.0	3.2	6.0
铜含量, ppm	10	10	10	10
锰含量, ppm	5	5	5	5

由于保存系统有高氮与低氮两种类型, 因此, 在生产浓缩胶乳时加氮量就不同。若生产高氮浓缩胶乳, 离心后要将氮含量(占胶乳重)提高到0.7%, 即达到水相含氮量必须在1.6%以上的安全限度; 低氮浓缩胶乳的含氮量按水相的重量为1.0%以下, 为胶乳重的0.37%, 也有些低氮浓缩胶乳系统要求氮含量不超过0.2%。

贮存期的保存系统和鲜胶乳的保存剂大致相同, 这些保存剂具有杀菌剂、抑酶剂、多价螯合剂或稳定剂的作用, 可以用几种合并使用。下列的保存系统已证实对通用的浓缩胶乳是有效的, 已广泛使用的有: 氮/五氯酚钠(0.2%/0.2%, 占胶乳重); 氮/乙烯二胺四乙酸/五氯酚钠(0.1%/0.1%/0.1%, 占胶乳重); 氮/二乙基肼酸锌(0.2%/0.2%, 占胶乳重); 氮/月桂酸/硼酸(0.2%/(0.03~0.06%)/(0.2~0.25%), 占胶乳重)。

加入胶乳中的保存剂应以浓溶液或乳液的形式尽早加入刚分离出的浓缩胶乳中, 为了便于操作, 先将硼酸和月桂酸溶于氨水中。硼酸起保存剂作用, 但也有一种去稳定作用, 为了抵消这种去稳定效果, 月桂酸以肥皂形式加入胶乳中。五氯酚钠浓缩胶乳以其良好的机械稳定性而闻名。

#### (七)天然橡胶浓缩胶乳标准

##### 1. 我国天然橡胶离心浓缩高氮保存胶乳规格

项 目	指 标	检验方法	项 目	指 标	检验方法
干胶含量, %	≥ 60.0		铜含量, ppm	≤ 8	
总干差, %	≤ 2.0		挥发脂肪酸值	≤ 0.10	
氮含量, %	0.65~0.75		氢氧化钾值	≤ 1.0	
机械稳定性, S	≥ 650		目测颜色	无显著的灰色和蓝色	
凝块含量, %	≤ 0.05		硼酸中和后的气味	无腐败臭味	
铜含量, ppm	≤ 8				

## 2. 氨保存离心或膏化天然胶乳规格 (国际标准ISO2004—1979, UDC678.031)

项 目		指 标					检 验 方 法
		高 氨	低 氨	中 氨	高 氨 化	低 氨 化	
总固体含量①, % (w/m)	≥	61.5	61.5	61.5	66.0	66.0	ISO 124
干胶含量, % (w/m)	≥	60.0	60.0	60.0	64.0	64.0	ISO 126
非胶固体②, % (w/m)	≤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
碱度 (NH <sub>3</sub> ), % (w/m) 按胶乳计		0.60以上	0.29以下	0.30以上	0.55以上	0.35以下	ISO 125
机械稳定性③, s	≥	650	650	650	650	650	ISO 35
凝块含量, % (w/m)	≤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	ISO 706
铜含量, mg/kg 总固体	≤	8	8	8	8	8	ISO/R1654
锰含量, mg/kg 总固体	≤	8	8	8	8	8	ISO 1655
残渣含量, % (w/m)	≤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	ISO 2005
挥发脂肪酸值		由有关方面协议, 但不得超过0.20					ISO 506
氢氧化钾值④		由有关方面协议, 但不得超过1.0					ISO 127
目测颜色		没有显著的蓝色或灰色					—
用硼酸中和后的气味		没有明显的腐臭味					—

① 总固体含量是任选的项目。

② 总固体含量与干胶含量之差。

③ 也可以要求比规定的最低值高的机械稳定度。

④ 如胶乳含有硼酸, 则氢氧化钾值可以超过规定值, 超出的数量相当于按国际标准ISO1802规定的方法测得的硼酸含量。

## 3. 美国天然橡胶浓缩胶乳标准 (ASTM D1076-69)

美国材料检验学会: 不同保存系统和浓缩方法胶乳标准 (ASTM D1076-69)

		高 氨	高 氨	低 氨	低 氨
		离 心 胶 乳	膏 化 胶 乳	离 心 胶 乳	膏 化 胶 乳
总固形物, %	≥	61.5	64.0	61.5	64.0
干胶含量①, %	≥	60.0	62.0	60.0	62.0
总干差, %	≤	2.0	2.0	2.0	2.0
总碱度, %, (按氨在胶乳水相的百分率计算)		1.6以上	1.6以上	1.0以下	1.0以下
粘度 (25°C)		—②	—②	—②	—②
残渣含量, % (以湿重计)	≤	0.10	0.10	0.10	0.10
凝块含量, %, (以总固形物计)		0.080	0.080	0.080	0.080
氢氧化钾值④,	≤	0.80	0.80	0.80	0.80
铜含量, %, (以总固形物最高值计)		0.0010~0.0008	0.0010~0.0008	0.0010~0.0008	0.0010~0.0008
锰含量, %, (以总固形物最高值计)		0.0010~0.0008	0.0010~0.0008	0.0010~0.0008	0.0010~0.0008
外观颜色		无明显的蓝色或灰色③			
用硼酸中和后的气味		没有腐败味			
机械稳定度, (S)	≥	475~500	475~500	475~500	475~500

① 干胶含量是指胶乳中可用酸凝固而经冲洗和干燥后所得的部分。

② 指布氏粘度值, 将由美国材料检验学会D-11委员会确定后提出。

③ 蓝色或灰色一般是指胶乳由于贮存容器不当所引起的铁污染。

④ 公认硼酸保存胶乳的氢氧化钾值比正常值高, 相当于胶乳中的硼酸含量。

## 4. 英国天然橡胶浓缩胶乳标准 (BS 4355—1969)

## 英国标准局规定的胶乳标准 (BS 4355—1969)

	高 氮 胶 乳	低 氮 胶 乳	中 氮 胶 乳
干胶含量, % $\geq$	60.0	60.0	60.0
非胶固体, % <sup>①</sup> $\leq$	2.0	2.0	2.0
碱度, %, (按氮在水中含量计) $>$	1.6	0.8	0.8
机械稳定度, S $\geq$	540	540	540
凝块含量, % (以总固形物的最高值计)	0.08	0.08	0.08
铜含量, ppm (以总固形物最高值计)	8.0	8.0	8.0
锰含量, ppm (以总固形物最高值计)	8.0	8.0	8.0
残渣含量, % $\leq$	0.10	0.10	0.10
挥发脂肪酸 $\leq$	0.20	0.20	0.20
氢氧化钾值 <sup>②</sup> $\leq$	1.0	1.0	1.0
外观颜色	无明显的蓝色或灰色		
用硼酸中和后的气味	无明显腐败气味		

注: 上列的挥发脂肪酸最高值和(或)氢氧化钾值再低一些, 可能供、购双方都会同意。

① 总固形物含量与干胶含量之差。

② 含硼酸胶乳的氢氧化钾值可能超过此规定值, 超过的数量相当于其硼酸含量。

## 二、天然胶乳的品种

天然胶乳按使用性能和用途可分为通用胶乳和专用胶乳两大类。通用胶乳一般有离心法、膏化法和蒸发法三种浓缩胶乳。离心浓缩胶乳又可分高氮和低氮两种类型。专用胶乳则有高浓度胶乳、纯化胶乳、耐寒胶乳、阳性胶乳、接枝胶乳、硫化胶乳、补强胶乳和恒粘胶乳等品种。近年来, 新发展的品种中通用胶乳有: 硼酸低氮胶乳、ZDC低氮胶乳、TZ(T, T

表17-2 马来西亚胶乳类型

浓 缩 方 法		名 称	标称干量 含量, %	胶 乳 的 保 存 体 系
离 心	高 氮	60	0.7%	
	LA—SPP	60	0.2%氮+0.24%五氯酚钠+0.05%月桂酸	
	LA—BA	60	0.2%氮+0.24%硼酸+0.05%月桂酸	
	LA—ZDC	60	0.2%氮+0.1%二乙基二硫代氨基甲酸锌+0.05%月桂酸	
	LA—TZ	60	0.2%氮+0.25%促进剂TMTD/氧化锌(1:1)+0.05%月桂酸	
两 次 离 心	HA—DC	60	0.7%氮(或低氮型)	
膏 化	高 氮	64	0.7%氮(或低氮型)	
蒸 发		62~73 (总固体含量)	用固定碱或氮保存	
专 用 胶 乳	预硫化胶乳	高 氮	60	0.7%氮(或低氮型)
	羧 胺 胶 乳	LA—BA	60~64	0.2%氮+0.24%硼酸+月桂酸
	高浓度胶乳 (离心法)		64	0.7%氮(或低氮型)
	天 甲 胶 乳	MG80和MG49	—	0.7%氮
	耐寒胶乳	FTS	60	0.7%氮(或低氮型)

注: 择自Wong Niappoh著, 赵玉凤译, 热带作物加工, P38, (1985)。

和ZnO) 低氮胶乳、VLAZN胶乳和KLAZN胶乳等。专用胶乳有: 脘-甲醛胶乳、低模数胶乳(LR胶乳)、中模数胶乳(MR胶乳)和高模数胶乳(HR胶乳)以及MG30胶乳(含甲基丙烯酸甲酯30%的天甲胶乳)、MG49胶乳等。

天然胶乳按浓度可分为低浓度胶乳、中等浓度胶乳和高浓度胶乳, 低浓度胶乳一般指氨保存的田间胶乳, 胶乳浓度较低(总固形物含量为35~40%), 粘度小, 变异性大, 稳定性较高。当工艺要求浓度不高时, 可采用此胶乳。中等浓度胶乳一般指离心法和膏化法浓缩胶乳。此类胶乳粘度高, 变异性小, 稳定性较低, 适应性较强, 胶乳工业主要是用此类胶乳。高浓度胶乳一般指蒸发法浓缩胶乳。该胶乳浓度高, 总固形物含量一般在70%以上, 粘度大, 稳定性最高, 非橡胶物质含量高, 变异性大。适用于刮胶制品和胶粘剂类产品。表17-2为马来西亚生产的天然胶乳类型。

### 三、天然胶乳的组分

天然胶乳是一个复杂的胶体多分散体系, 它由很多物质所组成, 除了主要的橡胶烃外, 还有几十种其它物质, 统称为非胶物质。它们对胶乳的性能和质量都有一定的影响。新鲜胶乳的主要成分大致如下:

橡胶烃	20~40%	水溶物	1~2%
蛋白质	1~4%	灰分	<1%
类脂化合物	1~2.5%	水分	55~75%

#### (一) 橡胶烃

天然胶乳的橡胶烃绝大部分为顺式-1, 4-聚异戊二烯, 数均分子量约为30000, 平均聚合度约为5000。胶乳中的橡胶粒子主要是由这些橡胶分子所组成。橡胶粒子绝大部分呈球型, 粒径约为200~20000nm。

#### (二) 蛋白质

蛋白质对胶乳的化学性质与加工工艺都有很重要的意义, 对胶乳和干胶的性能有很大的影响。蛋白质在新鲜胶乳中约占4%, 而在离心浓缩胶乳中则降低到1.8%, 约有1/5的蛋白质吸附在橡胶粒子的表面, 其余则分布在乳清中。吸附在橡胶粒子表面的蛋白质可以使胶乳具有稳定性。蛋白质在胶乳凝固时残留在橡胶中, 可以促进橡胶的硫化和延缓橡胶的老化。但蛋白质吸水, 能增加胶乳制品和胶片的吸水性, 使其容易发霉, 不利于制作绝缘的电器制品。因此在需要制作高绝缘性胶乳制品时, 须将胶乳多次离心以降低蛋白质含量。

#### (三) 类脂化合物

胶乳中的类脂化合物是由脂肪、石蜡、甾醇脂及磷脂等所组成, 这些物质都不溶于水并大部分吸附于橡胶粒子的表面上。类脂化合物也有使胶乳稳定的作用。

类脂化合物中大部分为磷脂。磷脂为甘油磷酸的长链脂肪酸酯。甘油磷酸中的磷酸基能与胆碱(在卵磷中)及氨基乙醇(在脑磷中)进行酯化, 或与金属磷化物中的金属原子结合。

在氨保存的胶乳中, 类脂化合物很容易水解, 生成游离的高级脂肪酸, 并与氨作用生成铵皂。铵皂能增加胶乳的机械稳定性。另外, 某些甾醇和磷脂等类脂化合物对于橡胶防止老化也有一定的作用。

#### (四) 水溶物

水溶物主要是白坚木皮醇以及单糖、双糖和其它糖类。这类物质主要存在于乳清中, 对胶乳无明显作用。当胶乳凝固时, 则大部分残留于胶清中, 小部分余留在橡胶粒子间隙中。

此类物质能使制品增加吸水性。

#### (五)无机盐类

胶乳中无机组分主要如下

K	0.12~0.15%	Fe	0.01~0.012%
Na	0.001~0.10%	Cu	0.001~0.03%
Ca	0.0002~0.0005%	P	0.25%
Mg	0.01~0.12%		

这些金属大多数以磷酸盐或硫酸盐的形式存在。这些盐类大部分溶在乳清中，少部分吸附在橡胶粒子的表面。在高温灼烧胶乳时，这些盐就变成灰分而残留下来。金属含量的比例对胶乳的胶体化学性能有很大的影响。例如胶乳中 $Mg/PO_4^{3-}$ 的比值(一般称为磷镁比)高时，胶乳的稳定性就低。而铜、锰、铁等金属有促进橡胶老化的作用。

### 四、天然胶乳的基本性质

#### (一)天然胶乳的物理性质

##### 1. 胶乳的浓度

胶乳的浓度用干胶含量或总固形物含量表示。干胶含量是指胶乳中干橡胶的含量；总固形物含量是指胶乳除去水分和挥发物后的干物质的百分率。由于总固形物中还包括少量非橡胶的干物质，因此同一种胶乳的总固形物含量高于干胶含量。干胶含量或总固形物含量高，表示胶乳的浓度高，所含橡胶多。

测定胶乳的浓度对控制胶乳制品生产有重要的实际意义。在胶乳制品生产过程中，控制胶乳的浓度是获得良好半成品和成品性能的重要因素。

##### 2. 胶乳的相对密度

胶乳是一种复杂的多相体系，它的相对密度因各组或物质含量的不同而异。一般认为橡胶的相对密度为0.914，乳清的相对密度为1.02，新鲜胶乳的相对密度在0.96~0.98之间。由于橡胶的相对密度小于乳清的相对密度，橡胶含量越高，胶乳相对密度越小，因此，相对密度可反映胶乳中橡胶含量的近似值。见表17-3。

表17-3 胶乳相对密度与浓度的关系

总固形物含量, %	相 对 密 度	总固形物含量, %	相 对 密 度
62.5	0.9504	34.7	0.9825
51.4	0.9678	20.8	0.9968
46.2	0.9678	17.6	1.0003
37.2	0.9794	10.3	1.0084

由于胶乳的橡胶粒子和乳清的相对密度不同，在停放时会产生缓慢分层现象，但这种分层是可逆的，经过搅拌后仍可得到均匀的胶乳。

##### 3. 胶乳的粘度

胶乳浓度与粘度的关系如图17-3。

胶乳的粘度随浓度的增加而明显增加，当胶乳的总固形物超过50%时，粘度急剧上升；总固形物达到60%时，胶乳呈奶油状；达到70~75%时则呈浆糊状。

当温度升高时，粘度显著下降。总固形物含量越高，受温度的影响也越大，在胶乳工艺

中必须充分注意这一点。图17-4表示温度对粘度的影响。

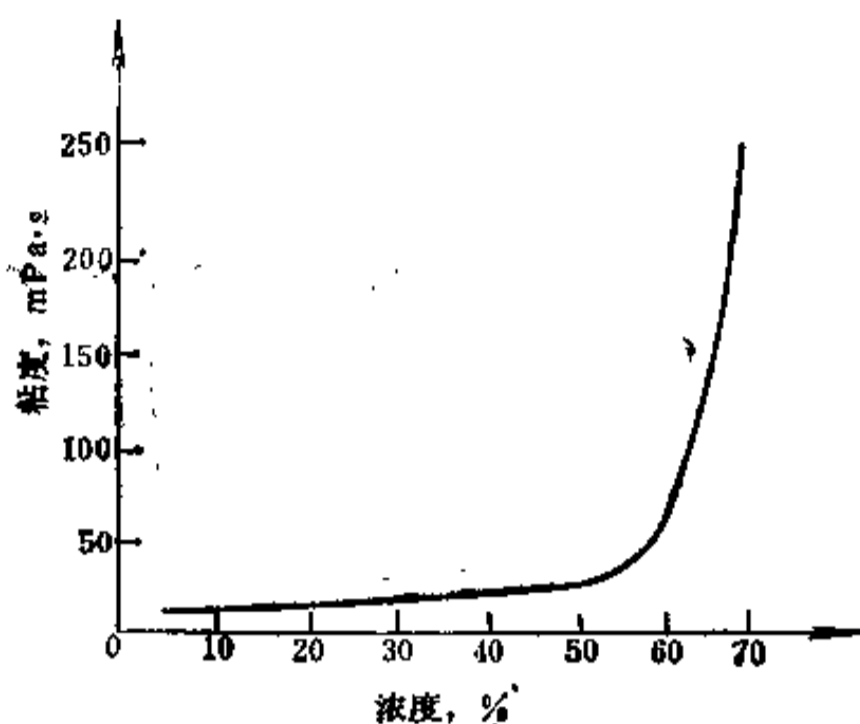


图17-3 胶乳浓度与粘度的关系

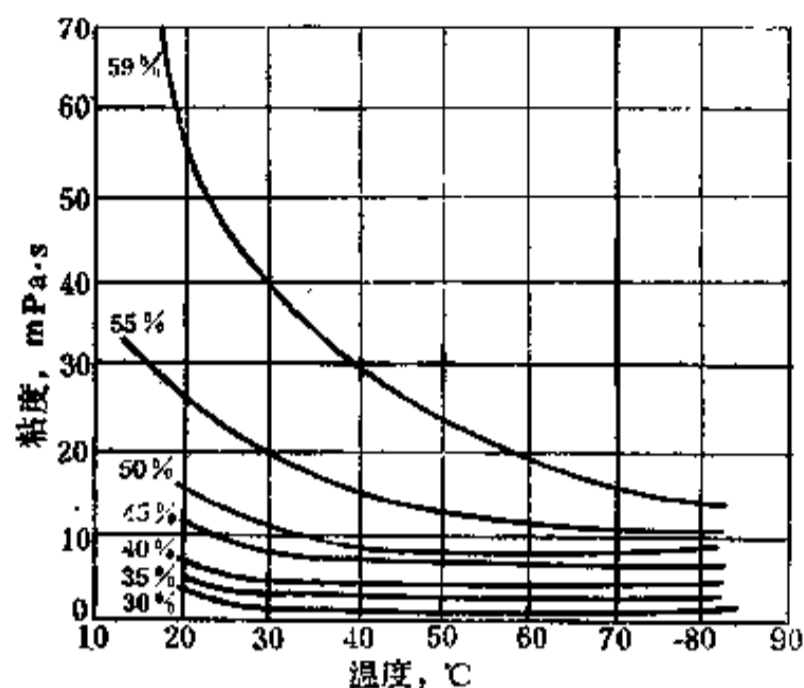


图17-4 温度与胶乳粘度的关系

碱对胶乳粘度的影响很大，加氨能使胶乳粘度显著降低，在浓缩胶乳中更为明显，但氢氧化钠和氢氧化钾的作用则较小，甚至氢氧化钠在某些胶乳中反而会使其粘度升高。

胶乳的粘度是胶乳的重要胶体性能之一，因为粘度的变化在某种程度上反映出胶乳中结构的变化。胶乳粘度对乳制品工艺非常重要，它直接影响到浸渍制品的厚度和均匀程度。薄制品要求粘度低，厚制品则要求粘度高。在海绵制品中，粘度高对泡沫稳定性有益，但注模流动性低。因而一般要求在不影响注模的条件下，粘度尽量大些。刮胶制品也需使用粘度很高的胶乳。为提高胶乳的粘度，可在胶乳中加入增稠剂，如甲基纤维素、羧甲基纤维素钠盐等。

#### 4. 胶乳的表面张力

天然胶乳中含有大量能降低水表面张力的物质，即表面活性物质，如蛋白质、磷脂、脂肪酸等，它们部分地溶于乳清中，使胶乳的表面张力大大低于水的表面张力。纯水的表面张力为72mN/m，而浓度为38~40%的新鲜胶乳的表面张力为38~40mN/m，60%的离心浓缩胶乳的表面张力为40~42mN/m。

胶乳的表面张力比水低，因此一般比较容易润湿亲水表面的物质，如棉织物、纤维物质、皮革等。但在某些实际工艺中，有时胶乳的表面张力还不能满足工艺要求，如用于纺织物浸胶时，还需要降低胶乳的表面张力，这就需要在胶乳中补加某些表面活性剂，如烷基苯磺酸盐、磺化油、磺化醇等。

测定胶乳表面张力，可以了解胶乳性质的变化。如可以通过表面张力的变化来看胶乳中橡胶粒子表面的保护物质的转移和变化。因此胶乳的表面张力是胶乳的重要胶体化学性质之一。

### (二) 天然胶乳的化学性质

#### 1. 胶乳的胶体稳定性

胶乳的胶体稳定性 对于胶乳制品的生产有很重要的意义，无论在胶乳的运输、贮存及配料过程中，都需要保持胶乳的胶体稳定性，而在胶乳制品生产过程中，则需要胶乳在适当

的条件下稳定以制得所要的制品，因此胶乳的应用工艺是以胶乳的胶体稳定性为基础的。

在一般情况下，胶乳能保持胶体的稳定性是由于两方面的原因，即其粒子表面带有电荷和由亲水性物质构成的水合状态。因此削弱或消除这两方面的因素，都可以使胶乳失去稳定，而发生凝固或胶凝。如在胶乳中加入电解质，会使胶乳中的负电荷减少，造成橡胶粒子相互接近，发生凝聚或凝固。同样，如在胶乳中加入某些能使橡胶粒子表面脱水的非电解质（如酒精、丙酮、氯仿等），降低粒子表面的水合度，也能使胶乳发生胶凝或凝固。

为使胶乳的稳定性适应工艺要求，往往要在胶乳中加入适量的稳定剂。常用的稳定剂有两大类：一类是能增加胶乳中橡胶粒子的电荷，如氨、氢氧化钾、氢氧化钠、水溶性碱金属盐以及某些阴离子皂（如月桂酸皂）等；另一类是能增加粒子表面的保护层，提高胶乳的胶体性能，这类稳定剂有酪素、明胶、藻酸盐等亲水胶体以及某些非离子表面活性剂（如平平加“O”、稳定剂LW等）。

**胶乳的稳定性** 一般指胶乳的机械稳定性、化学稳定性和热稳定性。胶乳的不稳定和胶凝与酸、碱、盐、机械作用、脱水、温度等因素有关。

## 2. 酸的作用

由于胶乳中橡胶粒子带负电荷，一般不宜在胶乳中直接加入酸，但是由于胶乳本身酶和细菌的作用，会引起糖类和蛋白质发酵、水解，而产生水溶性的低级脂肪酸，酸在电离时产生带正电的氢离子，可以中和橡胶粒子表面的负电荷，当粒子上的负电荷全部被中和后，胶乳的pH值即下降到等电点，粒子之间的斥力减弱，胶乳失去稳定性而导致胶凝。胶乳的酸值越高（pH值低），化学稳定性越低，热稳定性也越差。

如果在胶乳中直接加入酸，就能使胶乳的pH值降低，从而使稳定性降低，最后导致胶乳胶凝或凝固。

## 3. 碱的作用

一般来说，碱类物质能中和酸类，提高胶乳的pH值，而使胶乳的稳定性提高。但是值得注意的是，碱类物质能使胶乳中的蛋白质缓慢地水解，如氨在加入胶乳后能与酸作用生成铵盐，可使橡胶粒子中的蛋白质变性，而降低水合性。在含有氨和氧化锌的胶乳中，铵盐能和氧化锌作用形成锌氨络离子，使胶乳的稳定性降低。但氢氧化钾加入胶乳后，一方面可以提高胶乳的pH值；另一方面可与低级脂肪酸作用而生成盐，引起蛋白质变性，降低水合度，使胶乳的胶体稳定性下降。不过这些现象一般都是在长期反应之后才出现。

## 4. 盐的作用

胶乳的橡胶粒子带电荷是胶乳保持稳定性的的重要原因之一。胶乳中加入盐类电解质时，电解质的阳离子便中和胶乳粒子的负电荷，使之相互碰撞而凝聚。阳离子化合价越大，其胶凝作用也越大，如二价离子的凝固强度是一价离子数十倍乃至百倍，三价离子则是一价离子数百倍至千倍。但是一价和三价的金属盐，由于它们的作用太弱或太强，不能生成结构均匀的凝胶，只有二价的金属盐才能使胶乳的去稳定作用顺利进行，而得到结构性能良好的凝胶。

## 5. 机械作用

胶乳在正常情况下，由于橡胶粒子带有电荷，粒子间相互排斥，加上粒子具有布朗运动而呈现稳定状态，但是胶乳在强力地机械搅拌下，橡胶粒子的平均动能增加，当平均动能超过粒子间的静电斥力时，胶乳的稳定性就会降低，甚至引起凝固，机械稳定性比较低的胶乳的这一现象更为明显。

## 6. 脱水作用

胶乳能保持稳定的又一重要原因，是由于橡胶粒子表面的亲水物质形成了水合状态。因此在胶乳中加入某些能使橡胶粒子表面脱水的非电解质（如酒精、丙酮、氯仿等）时，由于这些物质能使橡胶粒子表面保护层的蛋白质和皂类沉淀析出，使得粒子表面的水合度降低，也会使胶乳稳定性降低而胶凝。

## 7. 温度作用

稳定性差的胶乳对于高温或低温的作用都非常敏感。一般来说，胶乳对冷冻，特别是间断冷冻或融化的稳定性很差，天然胶乳在 $-15^{\circ}\text{C}$ 时就可能冷冻凝聚，为了提高天然胶乳的抗冷冻性能，可加入0.2%的水杨酸钠（或钾盐、铵盐、三乙醇胺）与月桂酸钠。含有水杨酸钠及表面活性剂的浓缩胶乳在 $-15^{\circ}\text{C}$ 时贮存4~10天或在 $-26^{\circ}\text{C}$ 下贮存2~6天后，在室温下融化，胶乳仍保持流动性，这对于在冬季胶乳的运输和贮存有着实际意义。

天然胶乳能耐高温，例如在 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 高温下硫化，胶乳仍能保持其胶体状态，但在实际生产中，高温容易使胶乳去稳定，还会发生一些其它的化学反应，故一般在 $70^{\circ}\text{C}$ 温度下进行硫化。

## （三）胶乳的胶凝及成膜

### 1. 胶乳的胶凝

胶乳的橡胶粒子带电是胶乳保持稳定的重要原因之一。在胶乳中加入电解质时，电解质的阳离子就会中和橡胶粒子的负电荷，使之相互碰撞而凝聚。

胶乳与电解质的相互作用是直接生产胶乳制品的基础。电解质凝固胶乳与所用的阳离子有关。凝固剂的效率随阳离子的价数增加而成倍的提高。如一价的钾离子及钠离子对胶乳的影响较小，而二价的钙离子、镁离子和钡离子则作用较大。电解质的阴离子对胶乳的稳定性几乎没有什么影响。

如果向胶乳中缓慢地加入电解质，可以使橡胶粒子缓慢地去稳定而形成具有网状结构的聚集物，称为凝胶。胶乳在电解质或其它去稳定物质作用下，由稳定的水分散体变为凝胶的过程称为胶凝。与凝固过程不同的是，在胶凝过程中分散相（橡胶粒子）和分散介质（乳清）没有明显的相分离，即具有网状结构的凝胶与胶乳占有相同大小的体积。而在凝固过程中，分散相和分散介质总是分离的。凝块的体积总是小于胶乳原占有的体积。

胶凝过程是胶乳成型制造产品所必经的过程，也就是胶乳从流体转变为均匀凝胶的过程。

在胶乳工业中，常用的胶凝方法有直浸法、离子沉积法、硅氟化钠法、电沉积法和多孔模型法等。

（1）直浸法 此法是一种最简单的胶凝方法。它是将不透性的模型直接浸入硫化胶乳或配合胶乳中，上提后在模型上留下一层薄膜的沉积膜，再进行干燥成膜。该操作可反复多次进行，直到胶膜达到所要求的厚度为止。

直浸法的特点是比较简单，易控制，适用于较薄（一般厚度限于 $0.05\sim 0.5\text{mm}$ ）形状简单的透明制品，如避孕套、炸药袋等。直浸法制得的胶膜厚度取决于胶乳的浓度、粘度和模型的上提速度。一般来说，胶乳浓度越大，粘度越大，模型上提速度越快，则制得的胶膜越厚。为了防止薄膜制品的厚薄不均，模型的上提速度要低于胶乳沿模型下流的速度。

（2）离子沉积法 此法又称凝固剂法，是目前胶乳工业中重要而又应用最广泛的方法，可用来生产厚度大于 $0.2\text{mm}$ 以上的制品。离子沉积法生产制品时，工艺上有两种形式。

a. 先浸凝固剂法 将模型先浸入凝固剂后再浸入胶乳中，由于凝固剂中金属离子的作用，

使胶乳在模型上沉积成均匀的胶膜而得到所需的制品。此法在一定程度上可以控制制品的胶膜厚度。这种方法操作简便，应用广泛。常用的凝固剂有氯化钙、硝酸钙、乙酸及有机凝固剂乙酸环己胺和硼酸环己胺。下面是几种典型的凝固剂配方：

清 凝 固 剂 1		清 凝 固 剂 2	
氯化钙	11	无水氯化钙	20~25
淀 粉	0.75	工业甘油	2~5
阿拉伯胶	0.5	工业酒精	加至100
水	87.75		
50%石灰酸溶液(后加)	2.0		

陶土凝固剂			
氯化钙	18~24	自来水	60~44
陶土	22~32	正丁醇	0.5

b. 后浸凝固剂法 将模型先浸胶乳后再浸入凝固剂，使凝固剂扩散到模型所附的胶乳中而产生胶凝。此法一次浸渍胶膜较薄，但可多次反复浸渍，直到所要求的厚度为止。使用此法时必须注意应使胶膜充分沥滤，将胶层中的凝固剂洗涤干净，否则对制品质量有不良影响。常用的凝固剂有：10%的甲酸或乙酸溶液。

(3) 热敏化法 此法是在胶乳中加入一定的胶凝物质（热敏剂），使胶乳在较低的温度下保持相对稳定，而在较高的温度下胶凝。常用的热敏剂有：锌氨络合物、硝基烷类、胰蛋白酶、聚乙烯甲基醚、聚丙二醇和聚醚缩醛等。

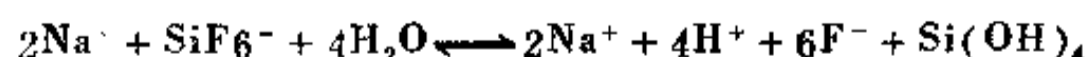
锌氨络合物法也叫开森法，这是生产上最常用的一种方法。此法是在氨保存的胶乳中加入一定量的氧化锌和铵盐，也可直接把制好的锌氨络合物溶液加入胶乳中，利用温度升高时锌氨络离子分解产生的锌离子而使胶乳胶凝。氧化锌与氨及铵盐生成锌氨络合物，在高温下使胶乳胶凝的机理是比较复杂的。

值得注意的是，胶乳中加入锌氨络合物热敏剂后，在常温下长时间放置也会增稠甚至胶凝。为了改善胶乳的贮存稳定性，在加入锌氨络合物的同时应加入适量的稳定剂。

热敏化胶乳随存放时间的延长，胶凝时间缩短，而凝胶性能无明显变化。热敏化胶乳浓度越高，胶凝时间越短，胶凝性能越好。锌氨络合物对硫化胶膜的耐老化性能有不良影响，故制品应充分沥滤洗净。

热敏工艺方法一般有三种：第一种是热敏化浸渍法，就是将金属模型加热后浸入热敏化配合胶乳中，使热敏胶乳遇热沉积在模型表面上而得到制品；第二种是热敏注模法，就是将热敏化胶乳注入到一定形状的空心模型中，然后加热模型使胶乳胶凝而制得制品；第三种为热敏压出法，就是将热敏化胶乳通过加热的压出嘴使胶乳胶凝，利用位差把凝胶压出而得到制品。

(4) 硅氟化钠法 此法又叫迟缓胶凝法。这种方法利用迟缓凝固剂硅氟化钠在水中的溶解和水解作用：



水解生成的氢氟酸能中和胶乳中的氨，使胶乳的pH值降低，同时 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 能吸附胶乳中的稳定剂而促使胶乳胶凝。因硅氟化钠在水中的溶解度较小，故缓慢地呈现出胶凝现象。

氧化锌能促进硅氟化钠的胶凝作用，但也只有在存放一定时间后才起作用。凡能影响硅

氟化钠水解的物质均能影响其胶凝作用。例如氯化钾能降低硅氟化钠的溶解和水解，更能使胶乳迟缓胶凝。

(5) 电沉积法 此法是利用胶乳的粒子带有负电荷，因而在胶乳中放置两个与直流电源相连的正负极，带负电的橡胶粒子就向阳极移动并在阳极表面上失去电荷，沉积而胶凝。

电沉积法的工艺主要有两种：第一种是使橡胶粒子直接沉积在作为阳极的金属（如铅、铜、锌、锡等）模型表面；第二种是用一多孔隔板将粒子与阳极隔开，当橡胶粒子向阳极移动时，就沉积在多孔隔板上。从多孔隔板取下沉积物即为橡胶制品。

电沉积的沉积速率与橡胶粒子的移动速度成正比，而粒子移动速度又与胶乳的浓度、导电率、电流强度等有关。沉积速率与胶乳的 pH 值成反比。沉积量随胶乳的浓度和沉积时间的增加而增加。

另外，在电沉积过程中还会有其它反应产生，如乳清和配料胶乳中的电解质会有分解，同时有水的电解反应，使氧气和氢气分别在阳极和阴极分解出来，这样就会影响沉积物的质量。解决的办法就是采用低于电解质分解电势的办法或采用多层隔板使氧气在阳极放出而不影响沉积物。

电沉积法所得的制品纯度高，强度大，电绝缘性能好。适合于制造高绝缘性制品，如绝缘手套、金属网的镀胶、金属槽的衬胶等。

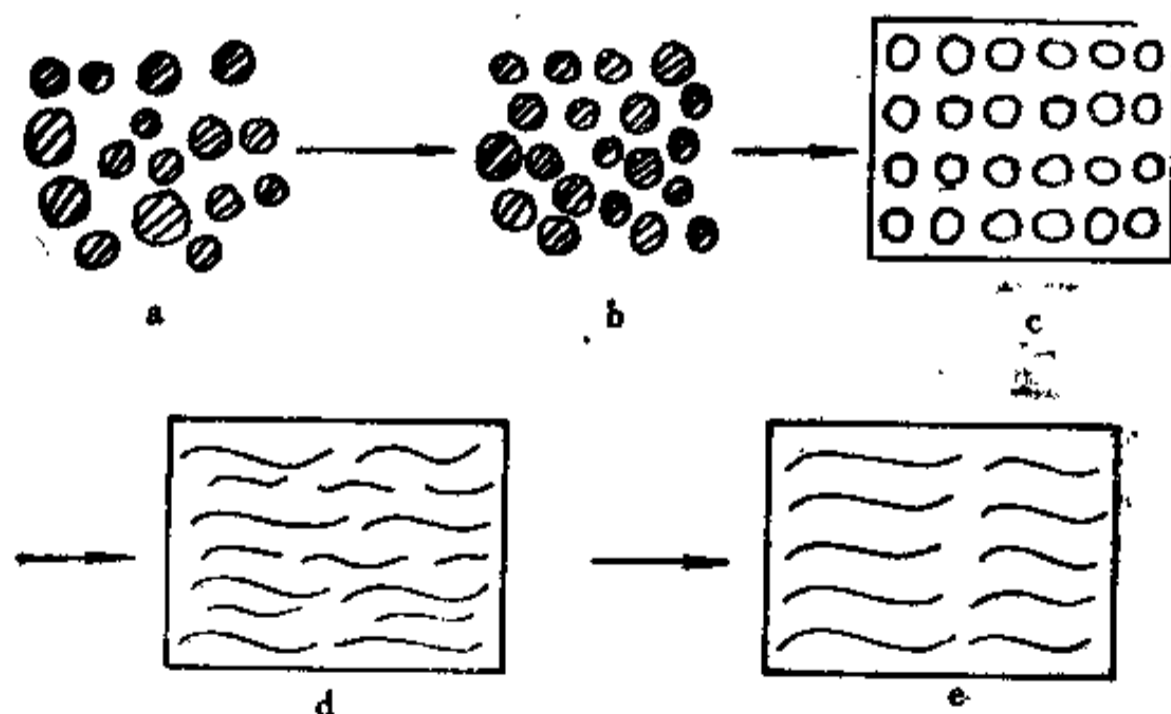
(6) 多孔模型法 此法是利用多孔材料模型（如石膏模型）的吸水作用，使胶乳在模型上沉积成膜。也可以对空心多孔模型抽真空，在模型壁上形成压力差，而使胶乳沉积。无论哪种方式，都在很大程度上取决于模型的孔径。橡胶粒子的粒径大部分在  $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$  之间，为了把粒子保留在模型的表面上，模型的孔径要求在  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$  之间。

多孔模型法成模简单，但工艺操作复杂，而且较小的粒子和乳清中的固形物很容易堵塞模型的孔道，一个模型只能使用数次，因此，此法在工业上很少采用。

## 2. 胶乳的胶凝成膜

胶乳胶凝成膜过程是胶乳的橡胶粒子由分散相成为连续相的过程。这个过程随各种橡胶胶乳的橡胶分子结构及橡胶粒子的表面性质等不同而不同。

有关橡胶的胶凝成膜过程的研究很多。简单地概括起来，可用下面示意图表示：



- a——胶乳的橡胶粒子处于单个分散状态；  
b——橡胶粒子互相接近碰撞；  
c——橡胶粒子碰撞结合后紧密的排列；  
d, e——由于橡胶分子和分子链段的热运动，分子互相渗透和扩散形成均匀的薄膜。

当胶乳由于电解质、温度等因素作用时，橡胶粒子密度增加，并碰撞接触而形成排列紧密的薄膜。橡胶粒子在薄膜形成初期，基本上还保持原有的形状，并形成一种网状结构。随着粒子内部的橡胶分子的热运动和相互扩散，以及粒子表面保护物质的逐步溶解脱去，这一网状结构逐渐被破坏，最后形成连续相的橡胶薄膜。因此，胶乳薄膜的形成是一个缓慢的长过程。薄膜在形成后，还经历着巨大的结构变化，只是到最后阶段才发生相转变。一般来讲，若乳化剂与保护物质的含量不大时，对薄膜形成的开始阶段影响不大，它们的主要影响在于减缓薄膜形成结构变化的速度。

不同胶乳薄膜结构与变化速度主要取决于聚合物的性质，如高分子链的柔顺性、分子运动状况和扩散能力以及保护物质的性质和含量。一切能增加聚合物分子活性的因素，如增加温度、加入增塑剂等，都能加速薄膜形成过程和改善薄膜的性能。

## 五、胶乳的配合与硫化

### (一) 胶乳的配合

胶乳配合方法与生胶是根本不同的。由于胶乳是一个水分散体系，流动性较好，配合剂在胶乳中分散比在强韧的生胶中分散所需的机械力要小得多，因此，胶乳配合用的设备都属轻型设备。此外，由于配合剂大多数为不溶于水的固体粉末和液体，因而必须先进行处理才能加入胶乳中。固体粉末配合剂必须先经过湿法分散粉碎制备成水分散体。不溶于水的液体配合剂也必须先制备成乳状液。胶乳配合时须考虑下述几点要求。

- a. 根据胶乳制品的不同使用要求，选择不同品种不同类型的胶乳。
- b. 在胶乳配合时，要补加足够的稳定剂。在配合剂选择上除要考虑制品的物理机械性能及化学性能外，还要考虑在加工时对胶乳稳定性的影响。
- c. 制备的配合剂水分散体和乳状液必须呈中性，所带的电荷和胶乳的电荷相同。一定不能含有对胶乳的稳定性有不利影响的试剂。
- d. 配合胶乳的贮存稳定性必须和使用之前所需要的贮存时间相适应。
- e. 在不降低制品性能要求的前提下，为了降低成本，可以在胶乳中加入填充剂。

各种胶乳制品的配方与生胶的配方原理基本上是相似的。胶乳配方的计算方法也是以生胶的基本配方为基础，并经过换算成一定浓度的湿料配比，再根据要配制胶乳的重量和所要求的总固形物含量，分别求出各种分散体和乳状液的实用量和水量。

同一种胶乳配方可以表示成三种形式。

- a. 在任何配方里均以胶乳中的干胶重量为 100 份，其它各种配合剂都相对以重量份来表示，即干比。
  - b. 根据生胶乳和各种配合剂的湿料浓度，计算出各自的湿比。
  - c. 根据要配制的胶乳重量，计算出实际生产配方的实比。
- 这几种配方之间可以进行换算。干比与湿比的换算依下式进行：

$$\text{湿比} = \frac{\text{干比}}{\text{湿料浓度}(\%)}$$

胶乳及配合剂实际用量可用下式计算：

$$X = \frac{AY}{B}$$

式中 X——所要求的胶乳或配合剂的实际用量；

A——要配制的配料胶乳总重量；

B——总湿比；

Y——要求的胶乳或配方配剂的湿比。

补加水量可按下式计算：

$$\text{补加水量} = \frac{\text{干比重量的总和}}{\text{胶料所要求的总固体}} - \text{所需各配合剂湿料的总和}$$

表17-4为胶乳配方配合比的具体实例。

表17-4 胶乳配方配比

原材料名称	干重量比	湿料浓度, %	湿重量比	实际用量, kg
天然胶乳	100.0	60	166.7	600.00
硫黄	1.0	50	2.0	7.20
促进剂PX	0.6	50	1.2	4.32
防老剂DNP	1.0	50	2.0	7.20
氧化锌	0.5	50	1.0	3.60
酪素	0.3	10	3.0	10.80
氢氧化钾	0.2	20	1.0	3.60
颜料	0.2	20	1.0	3.60
软水	—	—	29.7	106.92
合计	103.8	—	207.6	747.24

胶乳配合时应注意下面几个问题。

a. 胶乳配合时应使用软水。因硬水中含有钙、镁盐，易使胶乳凝固。

b. 为了避免产生气泡，在操作过程中不宜搅拌过快。必要时可加入正丁醇、硅油等类消泡剂，用量为0.005~0.2%。

c. 配合胶乳需经过一定条件（温度、时间）的存放，使之性能稳定，达到工艺上的要求，这个过程叫熟成。经过熟成能使胶乳的粘度、胶凝及硫化性能稳定，还可以减少胶乳流动不均匀及产生皱纹和龟裂等现象，同时也可使气泡逸出。配合胶乳的熟成时间应根据胶膜性能来决定，一般不少于24小时。

d. 胶乳配合后，要求胶乳质量均匀，不应有凝块和杂质存在。因此胶乳配合后要经过过滤才能使用。

胶乳的配合方法一般有三种，即配合剂分别加入法、配合剂一次加入法和母胶配合法。

#### 1. 配合剂分别加入法

将胶乳用纱布滤去凝块及杂质后，在搅拌下分别加入各种配合剂。搅拌速度应保证均匀混合，一般以慢速为宜；配合剂应按一定顺序加入，原则上稳定剂必须先加入。一般顺序为：

a. 胶乳若要稀释，则应先用水稀释；

b. 加入稳定剂；

c. 加入硫化剂→促进剂→防老剂→活性剂→填充剂→着色剂→增稠剂→消泡剂等。

全部配合剂加入后，继续搅拌10~20分钟，使配合剂与胶乳充分混合均匀。配好的胶料必须经过滤，除去配料时产生的少量凝胶及其它杂质。对透明制品若有必要，就需进行离心或沉降分离以除去较粗的配合剂。

加料顺序也不是一成不变的，可根据产品制造工艺要求进行调整。例如硫化胶乳配合时，对胶体化学性能有显著影响的配合剂应在硫化后加入；又如配合海绵胶料时，氧化锌及硅氟化钠能引起胶乳胶凝，应在起泡工艺中加入。

配合剂分别加入法的优点是：机动性大，对配方改动比较方便，也容易发现配料中的异常情况，生产和试验室多采用此法。

### 2. 配合剂一次加入法

此法是将所需要的各种配合剂按配方配比，先混合均匀后，再加入胶乳中。如果配合剂是混合研磨料，也只能采取这种方法配合。其它操作与各种配合剂分别加入法相同。

此法比较简单，但可调性小，一般多在单一产品及配方固定的情况下采用。

### 3. 母胶配合法

此法是将胶乳取出一小部分加入稳定剂后，再加入各种配合剂的混合料，搅拌均匀，即所谓“母胶”。再把母胶在搅拌下加入其余的胶乳中，待搅拌均匀后过滤，停放待用。

母胶配合法多用于某配合剂对胶乳稳定性有不利倾向的场合。目前应用极少。

这三种配合方法，不管采用哪种方法，最后配合好的胶乳都要经过一段时间，在一定温度下停放消泡，熟成后才能使用，以改善配合胶乳的加工性能和制品的质量。

## (二) 胶乳的硫化

胶乳除了直接配合制备成配合胶乳使用外，在生产工艺上对某些浸渍、注模制品的胶乳，还需要制成预硫化胶乳才能应用。将胶乳在液态下加入硫化助剂的水分散体进行硫化者叫硫化胶乳。硫化胶乳从外观上看与普通胶乳没有多大差异，只是颜色显得略黄。它的胶体稳定性较好，粒子的布朗运动较快，胶乳质量容易控制，还可以提高制品的透明度，具有优良的成膜和胶凝性能，其缺点是粘着力较差，耐油、耐溶剂性能较差。

与生胶硫化比较，胶乳的硫化是一种非常独特的硫化形式，就是在不破坏胶乳的胶体状态下，对胶乳进行硫化。胶乳的硫化绝大多数情形是将胶乳的配合与硫化结合起来连续进行。一般是在硫化前先使温度升至 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，在搅拌下加入各种配合剂。配合剂加入的顺序一般为：

胶乳 $\rightarrow$ 稳定剂 $\rightarrow$ 硫化剂 $\rightarrow$ 促进剂 $\rightarrow$ 助促进剂 $\rightarrow$ 防老剂。

加配合剂的顺序不是一成不变的，要根据制品的工艺要求及对胶乳硫化程度的要求来定。有的配合剂在硫化后加入也可以。

硫化胶乳的硫化程度随硫化时间的增长和温度的增高而加深。温度太低时，硫化所需要的时间长并且效率低，而温度太高时又易形成凝块。因此一般温度控制在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，时间为 $4\sim 5$ 小时为宜（以达到所要求的硫化程度（氯仿值）为准）。

硫化时须注意以下几点：

a. 升温不宜太快，以免热量传递不均，造成局部过热而生成凝块，一般以1小时内升到所要保持的温度为宜；

b. 在硫化过程中一定要搅拌，它可使胶乳受热均匀，减少表面结皮及凝胶的生成，并可防止配合剂沉降；

c. 同一胶料，由于冬、夏季节气温不同，硫化时间应不同，所要求的硫化程度也应不同；

d. 胶乳在硫化后的停放过程中，硫化仍在继续进行，因此硫化时快速测定的硫化程度（氯仿值）与使用时的硫化程度有一定的差别。

目前胶乳的预硫化方法除硫黄硫化法外,还有无硫配合(秋兰姆硫化法)、有机过氧化物硫化法和辐射硫化法。

### 1. 硫黄硫化法

这种方法是在加了稳定剂的胶乳中配入硫黄、氧化锌和促进剂的硫化体系,然后加热使胶乳硫化的方法。也可以使胶乳先加热,再加入稳定剂和硫黄硫化体系,使胶乳硫化。硫黄硫化法操作简单方便,易于控制,在胶乳工业中普遍被采用。

### 2. 秋兰姆硫化法

此法是在无硫黄的情况下,用多硫化秋兰姆来硫化胶乳的方法。秋兰姆硫化法硫化效果较好,虽然制品的永久变形大,但其耐老化性能优越,硫化胶乳的稳定性、凝胶的性能及成膜性能也较好,已成为较为通用的方法。

秋兰姆硫化是以多硫化秋兰姆与氧化锌并用为硫化剂,硫脲和二苯硫脲等为促进剂,在较高的温度下(90℃左右)进行硫化。温度低时,硫化较慢。不同的秋兰姆活性也不同,它们的活性顺序为:



秋兰姆与硫脲的最适宜用量比例为3:1。硫脲用量过多时,反而对硫化起阻碍作用。用量太少时,硫化缓慢。如果加入适量的二乙基二硫代氨基甲酸盐(如ZDC),则能显著地提高胶膜的耐热老化性能,并有促进硫化的作用。

### 3. 有机过氧化物硫化法

此法已逐步走向工业化应用阶段。胶乳所用的有机过氧化物多为低温活性较大者,如叔丁基过氧化氢(t-BHPO)及过氧化氢异丙苯等。一般多与多胺化合物(如四乙撑五胺(TEPA))并用。硫化时一般采用低温(60℃)、长时间,成膜干燥后再在高温(约90℃)下进行第二次硫化处理,以提高胶膜性能。用这种硫化胶乳所生产的制品,胶膜透明度高,耐热性能好。配方举例如下:

天然胶乳	100.0
t-BHPO	0.5
TEPA	0.5

### 硫化条件

第一次胶乳	60℃×6h
第二次胶膜	90℃×2h

### 4. 辐射硫化

胶乳的辐射硫化是近年来才发展起来的。此法是利用放射性同位素( $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线)或电子射线的能量来促使胶乳发生交联而完成硫化的。胶乳的辐射硫化比干胶膜的辐射硫化易于进行。在交联密度相同的情况下,胶乳硫化所需要的剂量比干胶膜所需要的少。在受辐射时,胶乳中的水分可离解成自由基,对硫化有促进作用,有利于橡胶分子的交联。用四氯化碳、氯仿或二甲基丙烯酸甲酯等作为敏化剂时,可明显加速胶乳的硫化速度和降低辐射剂量。

辐射硫化法所制得的预硫化胶乳,其胶凝及成膜性能与一般硫化胶乳无多大区别。胶膜定伸应力和拉伸强度较低,扯断伸长率和永久变形较高。增加辐射剂量,可提高定伸应力和降低永久变形。用辐射硫化胶乳所制得的产品,耐老化性能优良,胶膜透明纯净。辐射硫化胶乳也是制备医疗制品的优良原料。辐射硫化胶乳用于制造海绵制品时,耐压缩性能较好。但成品收缩较大。由于辐射硫化设备投资费用大,成本高,目前还难以在工业上应用。

## 六、天然胶乳的应用

胶乳制品已广泛地使用在国防、气象、交通运输、工业、农业、医疗卫生和人民生活等各个方面。胶乳工业近年来发展的重要标志除反映在胶乳品种不断增加，制造工艺不断改进之外，还反映在胶乳制品的适用领域越来越广泛。据统计胶乳制品现已达三万种。不论什么制品，按工艺方法来分，主要分为浸渍制品、海绵制品、压出制品和模塑制品等几个大类。

### (一)浸渍制品

浸渍法胶乳制品 在胶乳制品工艺中生产最早，应用范围最广，品种也较多。主要产品有：避孕套、医用手套、工业手套、家用手套、气象气球、玩具气球、炸药袋、指套和奶嘴等。

避孕套是典型的直浸法生产的胶乳制品。生产避孕套不需要浸凝固剂，只要用模型直接浸入硫化胶乳中就可制得。它的配方如下：

#### 避孕套配方

天然胶乳	100.0	氧化锌	0.7
氢氧化钾	0.1	促进剂PX	0.8
酪素	0.2	防老化剂264	1.0
硫黄	1.0		

而医用手套和气象气球是典型的离子沉积法生产的浸渍制品。医用手套是薄制品，所采用的是清凝固剂，胶乳为硫化胶乳。气象气球是厚制品（半成品），采用的是陶土凝固剂，胶乳为配合胶乳。它们的一般配方如下：

#### 医用手套配方

天然胶乳	100.0	防老剂DNP	0.2
硫黄	1.0	羊毛脂	0.5
氧化锌	0.5	酪素	0.5
促进剂PX	1.0	氢氧化钾	0.05~0.1
防老剂264	0.8		

#### 气象气球配方

天然胶乳	100.0	氧化锌	0.30
氢氧化钾	0.15	促进剂PX	1.5
酪素	0.30	防老剂D	1.0
硫黄	1.0	防老剂ZA	1.0

### (二)海绵制品

用胶乳制造海绵制品，不但工艺过程简单，而且所制得产品的性能比采用生胶具有较多的优越性。海绵制品相对密度小，弹性好，有优异的缓冲防震性能和耐压缩疲劳性能，有良好的保温和吸音性能。在各种胶乳制品中，海绵制品的品种最多，耗胶量最大，是胶乳工业的最主要产品，广泛应用于汽车工业、航空工业、化学工业以及卫生体育用品、医疗器械、冷冻设备、日常生活用品和尖端科学技术方面。

胶乳海绵制品的制备主要是采用硅氟化钠胶凝法。一般要根据海绵制品的使用性能和气候条件等来调整配方，其基本配方如下：

天然胶乳	100.0	促进剂M	1.2
氢氧化钾	0.10~0.30	防老剂	1.5
油酸钾	1.0~2.0	硫酸铵	1.1~2.5
滑石粉	35.0~40.0	氧化锌	2.5~3.0
硫黄	2.5~2.7	硅氟化钠	0.5~2.5
促进剂ZDC	1.0		

### (三)压出制品

压出制品主要是利用高位槽的静压差或者在外压力的作用下,使胶乳通过压出嘴得到空心或实心的凝胶,经加工而成的制品,主要有输血管,胶乳胶丝及自行车内胎。这类制品具有质地柔软,富有弹性,伸长率大,缓冲性好,尤其是长度不受限制等优点。

输血管是典型胶乳热敏压出制品,即在硫化胶乳中加入热敏剂,在压出嘴加热使胶乳胶凝,利用高位槽的静压差把凝胶压出而得到制品,其基本配方如下:

天然胶乳	100.0	平平加“O”	0.15
硫黄	1.2	防老剂DM	0.4
氧化锌	0.3	氯化铵	1.3~1.4
促进剂TMTD	1.0	热敏剂	5.4~5.7
酪素	0.1~0.3	氨水	适量

#### 热敏剂配方

氯化钾	16.6	氨水	66.6
10%硫酸钾溶液	2.0	软水	16.6

### (四)模塑制品

模塑法与浸渍法不同,它不象浸渍制品成型于模型的外面,而是在模型里面形成模塑制品。模型内壁的花纹即为最终产品的形状。用此法不仅可以制成不同硬度的中空和实心制品,而且也可以用来制造硬质橡胶制品。这类制品主要有热敏法生产的探空气球、防毒面具、压风呼吸罩等。这类制品的基本配方如下:

天然胶乳	100.0	防老剂	0.8~1.5
硫黄	0.8~1.2	颜料	0.03
促进剂	1.0~1.5	硫酸铵	2.5~3.5
氧化锌	0.5~1.0	软水	适量

胶乳除了制备纯胶制品外,在非纯胶制品中应用也越来越广泛,近年来发展极为迅速。这方面的耗胶量占的比重越来越大。主要应用于无纺布、防水布、玻璃纤维布、纸张、建筑材料(胶乳水泥、胶乳石膏、胶乳沥青)、涂料、胶粘剂、地毯背衬、人造革、印染和食品工业等各个领域。

## 第三节 合成胶乳

近20年来,合成胶乳(synthetic latices)得到了迅速的发展。国外合成胶乳的用量占全部胶乳用量的70%。合成胶乳的消耗量增长很快,其原因之一是由于它能弥补天然胶乳的来源不足,能使制品具有某些特殊性能,如耐油、耐透气性、耐老化等。另一方面,近30年来石油化学工业的高速发展,也为合成胶乳的大量生产及降低成本创造了条件。

大多数合成胶乳都可用乳液聚合方法来制备。乳液聚合的主要胶乳有:丁苯胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳等。此外还有特殊用途的胶乳,如聚硫胶乳、丁吡胶乳、丁苯吡胶乳及羧基丁苯胶乳等。除了用乳液聚合方法直接制备胶乳外,还可用分散方法制备某些溶液聚合的合成胶乳,如丁基胶乳、异戊胶乳、乙丙胶乳等就是先将橡胶用溶剂溶解,再用乳化剂分散,然后再除去溶剂即可得到所需的胶乳。这些胶乳除具有胶乳胶体性能外,都具有同类干胶的特性。例如丁基胶乳具有良好的耐化学腐蚀、耐老化、耐磨耗和优良的不透气性能,聚异戊二烯胶乳的性能则接近天然胶乳。表17-5为国产合成胶乳的主要性能和用途。

合成胶乳作为橡胶的胶体水分散体系,它们都有分散相和分散介质。分散相是由橡胶或其它高聚物粒子所组成,分散介质则主要是由水组成,其中还含有制备胶乳和使胶乳稳定所

必须的其它物质和乳化剂、引发剂、调节剂和终止剂等。表17-6为丁苯胶乳的乳液聚合配方。

表17-5 国内几种胶乳的性能和用途

胶乳名称	单体比例	乳 化 剂	总固形物 含量, %	表面张力 mN/m	粘 度 mPa·s	用 途
丁苯胶乳30	70 : 30	油 酸 钾	55~60	40~50	<30	胶乳海绵
丁苯胶乳50	50 : 50	乳化剂DP	42~45	50~55	<70	印 染
丁苯胶乳70	30 : 70	歧化松香	40~42	38~40		造 纸
羧基丁苯胶乳			≥43		20~70	地毡、背衬、胶粘剂
丁腈胶乳40	60 : 40	十二烷基磺酸钠	35~40	40~42		耐油制品、浸渍制品
丁苯吡胶乳	70 : 15 : 15	混 合 皂	40~43	41~43	<20	帘线浸胶
通用型氯丁胶乳		松 香 皂	49~50	30~45	<25	浸渍制品
氯 苯 胶 乳	少量苯乙烯		>48	30~45	<25	浸渍制品
阳离子氯丁胶乳		十二烷基二甲 基 氯 化 胺	40~50	35	<30	胶乳水泥
羟基聚丁二烯胶乳	97 : 3	乳化剂OP	26~30	38~42	4~5	浸渍制品、轮胎

表17-6 丁苯胶乳乳液聚合配方

单体		引发剂过氧化氢异丙苯	0.1
丁二烯	70	调节剂	
苯乙烯	30	叔硫醇	0.1
乳化剂油酸钾	2.7	软水	200
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0.5	操作条件	
扩散剂	0.15	分散介质：分散相	2 : 1
活化剂		聚合温度, °C	15
羧白粉	0.16	转化率, %	90~95
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.03	聚合时间, h	18~20
特里龙 B <sup>①</sup>	0.1		

① 特里龙B为乙二胺四乙酸二钠。

合成胶乳虽然也是一个复杂的多组分体系,但其组分的含量、组成等都可以在制备时加以控制调节。因而其物理化学性质和工艺性能的变异性比天然胶乳小,粘度和粒子大小等也都可以根据需要加以调节。

合成胶乳和天然胶乳都是高聚物弹性体的胶体水分散体系。合成胶乳与天然胶乳有许多相似的性质。例如,天然胶乳和合成胶乳都是表面活性物质所稳定的体系;粒子一般都带电,都有布朗运动和结构粘度;加入电解质、酸及某些有机溶剂时,能引起体系稳定性的变化,发生凝固或胶凝。与天然胶乳不同的是合成胶乳不是用蛋白质作稳定剂,而是以碱、肥皂或其它表面活性物质稳定。合成胶乳粒子大小可在几十纳米到几微米之间,平均粒径比天然胶乳要小得多,粒子大小分布也比天然胶乳狭窄。表17-7为天然胶乳与合成胶乳粒子大小的比较。

表17-7 天然胶乳与合成胶乳粒子大小的比较

胶 乳	总固体含量 %	粒 子 大 小, $\mu\text{m}$		
		范 围	中 值	多 数
天然浓缩胶乳	62.1	0.06~1.02	0.24	0.6~0.15
571型氯丁胶乳	50.1	0.05~0.3	0.18	0.15~0.18
60型氯丁胶乳	52.0	0.02~0.38	0.15	0.15~0.18
GR-S II 胶乳(丁苯胶乳)	28.0	0.03~0.38	0.15	0.15~0.18
丁腈胶乳	50.2	0.10~0.46	0.16	0.13~0.15

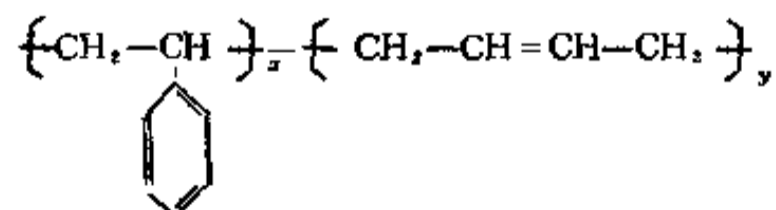
胶乳粒子越小, 其表面积越大, 吸附的稳定剂也越多, 胶乳稳定性就较高, 同时粒子小, 分散均匀, 容易渗入织物纤维, 特别适合于织物浸胶。而合成胶乳的胶膜和湿凝胶强度较低, 干燥速度慢, 并且具有较高的吸水性。

实验表明, 合成胶乳粒子表面实际所需要稳定剂的量比理论值少得多, 只有40~60%, 这说明合成胶乳粒子表面吸附乳化剂是不饱和的, 即有部分胶乳粒子表面未被表面活性物质所覆盖, 而天然胶乳粒子表面的吸附层是饱和的。这一区别在工艺上很重要。因为有时在合成胶乳中加入填充剂分散体或两种不同吸附程度的胶乳共混时, 会发生絮凝或使胶乳的胶体化学性质改变。引起变化的原因是由于保护物质从分散体粒子上或一种胶乳粒子上转到另一种胶乳粒子上之故。

合成胶乳的分散相对胶乳的胶体性质影响较小, 因为分散相的粒子都被吸附层所包围, 只有在体系发生深刻变化时, 例如在凝固或干燥成膜的后期, 分散相的影响才显示出来。凝胶的性能和薄膜的物理性能取决于分散相, 即聚合物的特性。而合成胶乳的分散介质的组分及性质, 首先是乳化剂及稳定剂的特性对胶乳的胶体性能有较大的影响。例如乳化剂的浓度和性质及加入胶乳中的方式, 加入胶乳中的电解质以及胶乳的pH值等, 决定着胶乳的胶体性能, 如粒子大小, 稀释稳定性, 对热及机械的稳定性, 胶凝温度和成膜性能等。另外, 由于在合成胶乳中不含其它的非橡胶成分, 故其不易腐烂、变质和发臭等。目前生产的合成胶乳的品种和牌号甚多, 约有700多个品种, 现仅介绍几种主要品种。

### 一、丁 苯 胶 乳

丁苯胶乳(styrene butadiene rubber latex)是由丁二烯和苯乙烯乳液共聚而制得的胶乳, 其结构式为:



丁苯胶乳属通用型胶乳, 其耗用量在合成胶乳中约占80%左右。丁苯胶乳由于浓度、可塑性、苯乙烯含量、乳化剂及氧化-还原体系和胶乳粒子大小的不同而有许多商品牌号, 约有400多种。表17-8为美国、苏联、日本、英国、联邦德国、法国、加拿大、荷兰、意大利等国的丁苯胶乳基本性质和用途。

表17-8a 美国丁苯胶乳的基本性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	胶乳相对密度	干胶相对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产厂商	备 注
Butaprene PL-12	48	66		1.015			30	0.2		9.2	FP	胶膜中等硬度
Butaprene PL-13	48	61		1.015			30	0.2		9.2	FP	胶膜柔软
Butaprene PL-14	48	66/34				12	30	0.2		9.2	FP	在酸中稳定, 用于金属胶粘剂及涂料
Butaprene PL-33	48			1.015			30	0.2		7.5	FP	在金属和盐酸中稳定, 用于水泥
Butaprene PL-44	48			1.012		24	81	0.2			FP	用于纸张涂胶
Butaprene 174	51	90		0.99		25	50	0.2		10	FP	用于胶乳补强
Butaprene SL	33~35									8.5	FP	用于胶乳涂料
Butaprene XR-183	46								73~75		FP	用于制造地毯
Butaprene COPO 2000	46~48	46	RA				45				C	低浓度胶乳, 用于轮胎帘线浸胶和背衬地毯
Butaprene COPO 2101	23~25	29/71	FA	0.976	0.944	>10		0.075	85	10.5~11.5	C	浓度高, 低温曲挠性好, 用于制造胶乳海绵
Butaprene COPO 2102	60	14/86	FA					0.17	85	10.5~11.5	C	浓度高, 低温曲挠性好, 用于织物背衬、胶乳海绵、背衬地毯和浸渍制品
Butaprene COPO 2105	60~63	30/70	FA/RA	0.973	0.957	<2000		0.17	140	9.5~10.5	C	用于轮胎帘线浸渍和纸张涂层
Butaprene COPO 2108	39.5	29/71	FA	0.966	0.944	>10		0.075	140	11.0	C	用于背衬地毯和轮胎帘线浸胶
Butaprene COPO 2109	39.5		FA	0.977	0.968	>20		0.085	高	10	C	用于制造胶乳海绵和背衬地毯
Butaprene COPO 2110	64	24/76	FA	0.965	0.913	<2400		0.2	50	9.5	C	用作木质素母胶的制备和乳化的新膏
Butaprene COPO 2111	20	30/70	RA						高	10	C	用于织物背衬和胶粘剂
Butaprene COPO 3852	53	30/70	FA					0.16				
Darex C	47~49	65/35	AI	1.03		18~26		0.2		10~11	DA	用于背衬地毯和纸张涂胶
Darex 3L	44~46	65/35	AI							9	DA	用作胶粘剂, 纸张、纤维和皮革涂胶
Darex 34L	45									8.5~10.5	DA	用作胶粘剂, 纸张、纤维和皮革涂胶、乳化石蜡
Darex 620L	42	50/50	RA						75	10.5	DA	一般通用型胶乳
Darex 622L	42	50/50	RA						30	11.0	DA	一般通用型胶乳
Darex 632L	55	90/10	AI	1.03		40~47		0.15		10~11	DA	高苯乙烯胶乳

续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	胶乳固 对密度	干胶相 对密度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产厂商	备 注
Darex PL-250	48	65/35								9.0	DA	用于胶乳涂料
Dow Latex 300	47	67/33		1.014				0.2		9.5	DC	用于胶乳涂料
Dow Latex 305	48	60		1.005		10~12				10.5	DC	用于胶乳涂料
Dow Latex 308	55	67/33		1.017				0.2		10.5	DC	用于胶乳涂料
Dow Latex 460	48		NI	1.011		10~12	30~32			10.5	DC	用于胶乳水泥
Dow Latex 512	48	60/40		1.011		25	30	0.2		10.6	DC	用于纸张涂胶
Dow Latex 620*	48	60/40				70		0.2		5.5	DC	用于纸张涂胶
Dow Latex 630*	48	60/40				150				9	DC	用于纸张涂胶
Dow Latex 815*	50			1.003	1.008	70	60			9	DC	用于背衬地毯
Dow Latex 816*	51			1.003	1.00	70	47				DC	高苯乙烯胶乳, 用于背衬地毯
Dow Latex 840*	49			0.99	0.983	400	50			9	DC	用于背衬地毯
Dow Latex 859	45	80/20		1.02	1.03	10~15	28~32	0.2		10	DC	高苯乙烯胶乳
Dow Latex 859H	54	80/20		1.02	1.03	60	30~35	0.2		10	DC	高苯乙烯胶乳
Dow Latex 880*	48			1.031	1.023	230				8~9	DC	用于背衬地毯
Dow Latex 881*	48			0.999	0.998	230	高			8~9	DC	用于柔软背衬地毯
Dow Latex 885*	48			1.002	1.025	230	高			8~9	DC	用于坚硬背衬地毯
Dow Latex 902*	58	42/58		0.994		<1500	53	中等		8~9	DC	用于刮胶海绵
Dylex K-52A	48	65/35	AI	1.02		25~30		0.01~0.1		10	K	用于纸张涂胶
Dylex K-53	48	60/40	AI							10	K	用于涂料
Dylex K-85	50	80/20	AI	1.02		60~80		0.01~0.1		8~9	K	用于纸张涂胶
Dylex K-500	50	50/50	AI	1.02		35~50		0.01		10	K	用于背衬地毯
Dylex K-500B	50~52	50/50						0.01			K	用于涂料
Dylex K-600B	47~49	60/40	AI							7.4	K	用于涂料
Dylex K-600D	47~49	60/40	AI	1.02		35~60		0.01		10.2	K	用于背衬地毯
Dylex K-700B	47~49	70/30	AI							7.4	K	用于背衬地毯
Dylex K-800D	50~52		AI							10.2	K	
Dylex K-900	50	90/10	AI			32~50		0.01		10	K	高苯乙烯胶乳
Dylex K-900B	50~52	90/10	AI	1.02		35~50		0.01		7.4	K	高苯乙烯胶乳
Dylex KCD80	48	75/25	AI							10	K	用于涂料

续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁 二烯	乳化剂	胶乳相 对密度	干胶相 对密度	粘 度 mpa·s	表面张力 m/Nm	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产厂商	备 注
Dylex KCD85	50	80/20	AI	0.99	0.97	30	50	0.10	78	8	K	用于纤维压合, 纸张涂胶, 轮胎帘线, 浸胶, 背衬地毯和胶粘剂
Dylex FR-S 2000	42	50/50	RA	0.99	0.97	30	50	0.1	20~40	11.3 10.5~11.5	F	低分子量胶乳, 用于纸张浸胶
Dylex FR-S 2001	42	50/50	RA	0.99	0.97	30	50	0.26	140	10.8	F	用作胶乳海绵粘合
Dylex FR-S 2003	60	30/70	RA	0.98	0.95	850	42	0.07	50	10.3	F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 2004	56~59		FA	0.99	0.97	15	57	0.16	140	10.3	F	用于口香糖、胶乳补强、轮胎帘线浸胶
Dylex FR-S 2006	26~30		FA/RA	0.98	0.96	1200			65	11	F	用于纤维背衬、胶乳海绵、背衬地毯及浸渍制品
Dylex FR-S 2105	62	30/70	AI	0.99	0.97	45	35		65	10	F	用作背衬地毯
Dylex FR-S 116	51	46/54	AI	0.98	0.97	25	50		140	11.1	F	高苯乙烯胶乳
Dylex FR-S 174	51	90		0.99		1100			105	10.1	F	用作背衬地毯
Dylex FR-S 176	53	25	FA	0.99		1400			100	10.4	F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 194	62.5	25		0.99		1000	35		45	7.5	F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 200	64	24				250					F	用于纤维
Dylex FR-S 221	69	47				220					F	用于背衬地毯、胶粘剂
Dylex FR-S 223*	50	45									F	用于背衬地毯
Dylex FR-S 224*	50	51.8	NI								F	用于纸张涂胶、胶粘剂
Dylex FR-S 226*	50	58									F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 227*	51	43.5	FA/RA			130	30.5				F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 229	63	23.5	FA								F	用作背衬地毯
Dylex FR-S 230	74	62		0.99			50				F	用于胶乳纸张
Dylex FR-S 234	43	23.5	FA	0.99							F	用作制造胶乳海绵
Dylex FR-S 237	28	28									F	用于纤维
Dylex FR-S 240	68	49	FA			1200					F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 243*	50	29				850					F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 244	67.5	27	FA								F	制造胶乳海绵
Dylex FR-S 245	64.5										F	制造胶乳海绵
Gen Flo 62	48	60/40	AI/NI	1.01		16~25		0.2		10.5	G	用于涂料及纸张涂胶
Gen Flo 703*	50			1.002		115	43			9	G	用于背衬地毯

续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	胶乳相对密度	干胶相对密度	粘度 mpa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML, 1+1)	pH值	生产厂商	备 注
good-rite 2570×1*	51		AI	1.00		300	40			7	GC	用于背衬地毯
good-rite 2570×5	40		AI	1.00		15	40			6.5	GC	用于无纺布、纸张浸胶
good-rite 2570×15	42		AI	0.99		20	40			8	GC	用于纤维、纸张浸胶
good-rite 2570×23	40		AI	0.99		25	42			8	GC	用于纸张浸胶
Marmix 4950	34		AI	1.03			59	0.1	高	9.5	MC	高苯乙烯胶乳
Marmix 7345	50	85/15	AI	1.03	1.05	50	61	0.1	高	11	MC	高苯乙烯胶乳
Marmix 16123*	52	85/15		1.01	1.05	280	43	0.09		11	MC	高苯乙烯胶乳
Marmix 16310B	51	50/50		1.00	0.99	320	67	0.1	70	11.5	MC	用于浸渗和纤维处理
Marmix 16320	53	30/70	FA						高	11	MC	
Marmix 18940	51	48	RA	1.00	0.99	340	62	0.19	80	11.3	MC	用于胶乳纸张
Marmix 18010*	53	60	AI	1.01	1.01	260	40.5	0.09	100	9.8	MC	用于背衬地毯
Marmix 21480*	51	37	AI	1.00	0.97	300	48	0.1	200+	9.8	MC	用于背衬地毯
Marmix 2150*	51	42	AI	1.00	0.98	375	48	0.1	200+	9.8	MC	用于纸张浸胶
Naugatex 2000	39~44	50/50	RA	1.00	0.99	17		0.10	70	11	SN	用于纤维压合、纸张浸胶、轮胎帘线浸胶、背衬地毯及胶粘剂
Naugatex 2001	41	50/50	RA	1.00	0.99	28		0.10	30		SN	低分子量胶乳, 用于纸张浸胶
Naugatex 2002	49	50/50	RA	1.00	0.99	300		0.12	65	11.0	SN	用于背衬地毯、胶粘剂及油漆涂料
Naugatex 2005	60~63	43	FA/RA						60	10~11	SN	用于背衬地毯
Naugatex 2006	27		FA	0.99	0.95	10		0.06	50	9.5	SN	用于口香糖、沥青、胶乳补强、轮胎帘线浸胶
Naugatex 2101	23~27		FA							11	SN	用作内胎、木材胶粘剂、制鞋工业
Naugatex 2105	60~63	30/70	FA/RA	0.99	0.93	800		0.16	140	10~11	SN	用于纤维背衬、胶乳海绵、背衬地毯及浸渍制品
Naugatex 2107	62	50/50	FA/RA	1.00	1.00	500		0.16	140	10.5	SN	胶膜强度高, 用作胶乳海绵、背衬及纸张涂胶
Naugatex 2108	40	24	FA	0.98	0.96	60		0.06	140	11.0	SN	用于轮胎帘线浸胶、纸张涂胶
Naugatex 2113	48	50/50	FA/RA	1.00	0.99	800		0.8	140	10	SN	用作背衬地毯
Naugatex 2711	53	59/41	RA	1.02	1.04	40		0.18	60	11	SN	用作背衬地毯

续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	胶乳相对密度	干膜相对密度	粘度 mpa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产厂家	备 注
Naugatex 2714	54	82/18	RA	1.04	1.04	40		0.18	高	11	SN	高苯乙烯胶乳
Naugatex 2733	48	60/40	NI	1.02		30	30	0.16	55	8.2	SN	用作纸张涂胶和背衬地毯
Naugatex 2734	48	65/35	NI	1.02		40	29	0.2		9.5	SN	用于涂料
Naugatex 2740	40	53/47	RA	1.01		20		0.08	50	11	SN	用于纸张涂胶
Naugatex 2743	54		RA		1.02			0.18		11	SN	用作背衬地毯
Naugatex 2747	48	90/10	NI	1.04		30		0.2		9.6	SN	高苯乙烯胶乳
Naugatex 2752	48	49		1.02	1.04	400		0.16		9	SN	用于纸张涂胶
Naugatex 2752*	48							0.1		8~9	US	用于胶乳纸张
Naugatex j8146	59	46		1.00	0.99	2500		0.12	70	11	US	用于口香糖
Naugatex j9049	49	46		1.00	0.99	30		0.17	70	10.2	US	轮胎帘线浸胶
Naugatex j9428	69	28		0.97	0.95	1000		0.3	140	10.5	US	用作制造胶乳海绵
Pliolite 2000	40	50/50	RA	0.89	0.88	18	59	0.13	75	10.5	GT	用于纤维压合、胶乳纸张、轮胎帘线浸胶、背衬地毯和胶粘剂
Pliolite 2001	38	50/50	RA	0.98	0.98	18	60	0.13	30	11.0	GT	用于纸张浸胶
Pliolite 2076	27		FA	0.98	0.94	8	68	0.11	50	9.5	GT	用于轮胎帘线浸胶
Pliolite 2101	23	29/71	FA		0.94			0.06		10.5	GT	用于轮胎帘线浸胶及背衬地毯
Pliolite 2105		25	FA/RA						135~150	9.5~10	GT	用作制造胶乳海绵
Pliolite 2107	61.5	50/50	FA/RA	0.97	0.97	200	40	0.2	140	10.3	GT	用作制造胶乳海绵及背衬地毯
Pliolite 140	48	60/40	AI		1.01	50	35~40	中等		9.5~10	GT	用于背衬地毯
Pliolite 151	52	85/15	FA		1.04	100	38	0.12		10.5	GT	高苯乙烯胶乳
Pliolite 160	49	67/33	AI			40	33	0.2		9.5	GT	用于胶乳纸张
Pliolite 440*	52	50/50	AI		1.02	150	31	0.25		9	GT	用于背衬地毯、无纺布
Pliolite 460*	52	60/40	AI			150	32	小		9	GT	用于背衬地毯、无纺布
Pliolite 480*	56	67/33	AI			150	33	小		9	GT	用于背衬地毯、无纺布
Pliolite 600*	49	40/60	AI			50	43	中等		9.5	GT	用作背衬地毯
Pliolite 610*	49	60/40	AI			50	43	中等		9.5	GT	用作背衬地毯
Pliolite 620*	52	50/50	AI			120	46	中等		9.5	GT	用作背衬地毯
Pliolite 5300	53	50/50	RA			200	48	中等	73	11	GT	用于口香糖及胶粘剂

续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	胶乳相对密度	干胶相对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> )	pH值	生产厂商	备 注
Pliolite 5301	59	50/50	RA			2500 1000~2000	44	0.3	60	11	GT	用于口香糖及胶粘剂
Pliolite 5352	68	25/75	FA				30		135	9.5~10.5	GT	用作制造胶乳海绵
Pliolite 5356	68	30/70	FA/RA			1500	37		120	9.7	GT	用作制造胶乳海绵
Pliolite 5357	68.5	30/70	FA/RA			1650	32		120	11.5	GT	用作制造胶乳海绵
Pliolite 5359	66.5	30/70	FA/RA			2000	36	小	140	9.5~10.5	GT	用于海绵涂胶
Pliolite 5362	69	35/65	FA/RA			1200	33			9.1	GT	用作制造胶乳海绵
Pliopare L-170	67	30/70	AI			1500	35		100	9.1	GT	用于阳离子沥青
Pliopare L-165K	60	30/70				1500	32		100	11.1	GT	用作乳化沥青
Polyco 350W	48	60/40	AI	1.01		<50		<0.2		11	BC	用于纸张涂胶和涂料
Polyco 356W	48	67/33	AI	1.02		<50		<0.2		9.5	BC	用于涂料
Polyco 807	48	67/33	AI	1.01		<300		<0.2		10	BC	用于涂料
Polyco 2410	50	70/30	AI	1.02		<50				10.2	BC	用于纸张涂胶
Polyco 2412	48	60/40				70				9.6	BC	用于纸张涂胶
Polyco 2415	48	63/37								9	BC	用于纸张涂胶
Polyco 2422	50	90/10	AI	1.03		<50				10.2	BC	高苯乙烯胶乳
Polyco 2426	48	67/33				100				9.5~10	BC	用于涂料
Polyco 2440*	48	60/40				200				9.5	BC	用于纸张涂胶
Polyco 2450	41	50/50				100					BC	浸渍用胶乳
Rucotex 1009	58	24	RA						65		RC	用于纤维压合、纸张浸胶、轮胎帘线浸胶、背衬地毯和胶粘剂
Rucotex 2000LVC	62	46	RA						60/90	10~11	RC	
Rucotex S-2000	39~42	50/50	RA				45				S	用于口香糖、沥青、胶乳补强、轮胎帘线浸胶
Rucotex 2006	26~28	24	FA						50	8.5~9.5	S	用于轮胎帘线浸胶和背衬地毯
Rucotex 2101	23~25	29/71	FA							10.5~11.5	S	
Rucotex 2105	61.5	30/70	FA/RA	0.96	0.94	400	40	0.2	140	10.3	S	用于纤维背衬、胶乳海绵、背衬地毯和浸渍制品

续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	胶乳相对密度	干胶相对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> )	pH值	生产厂	备 注
Rucotex 2107	61.5	50/50	FA/RA						125~155	9.5~10.5	S	用于胶乳海绵、背衬地毯、纸张涂胶
Rucotex 2108	30~41	24	FA							10.5~11.5	S	用于轮胎帘线浸胶和纸张涂胶
Tylac 430-xy	43	50	RA								SB	用于轮胎帘线浸胶和纸张浸胶
Tylac 480	41	50	FA								SB	用于胶粘剂
Tylac LF-1023B	42	50	RA								SB	
Tylac 3042*	47	50									SB	
Tylac 4622*	44	20									SB	
Tylac 8140*	50	50									SB	
Tylac FS-2431B*	49	45									SB	
Tylac TM-1681*	41	25									SB	
Tylac TM-2901*	43	50									SB	
Tylac-420	51~56									1.0	International Latex	

表17-3b 苏联丁苯胶乳的基本性质和用途

商品牌号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	胶乳相对密度	表面张力mN/m	pH值	备 注
CKC-30ШХП	24	30	0.98~1.01	40~58	8~11	用于浸渍制品、轮胎帘线浸胶、胶布、衬垫等
CKC-30Ш		30	0.98~1.01	40~58	9~11	用于浸渍制品、轮胎帘线浸胶、胶布、衬垫等
CKC-30П		30	0.98~1.01	40~58	8~11	用于浸渍制品、轮胎帘线浸胶、胶布、衬垫等
CKC-30У		30	0.98~1.01	40~58	8~11	用于浸渍制品、轮胎帘线浸胶、胶布、衬垫等
CKC-30К		30	0.98~1.01	40~58	8~11	用于浸渍制品、轮胎帘线浸胶、胶布、衬垫等
CKC-50И	47.5	50	0.98~1.01	40~58	8~11	用于绝缘材料

续表

商品牌号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	胶乳相对密度	表面张力mT/m	pH值	备 注
CKC-50ГJC						用于胶乳海绵、油漆、特殊胶浆子
CKC-55ГП						用于无纺布、胶布及建筑工业
CKC-25OX						与聚异戊二烯胶乳并用制造海绵
CKC-85ГП						用作制造海绵制品
CKC-C						与聚异戊二烯胶乳并用制造海绵
CKC-50KГП						用于背衬地毯
CKC-KГП						纸盒涂胶
CKC-30-KГП						用于制备填充多孔胶膜

表17-8c 日本丁苯胶乳的基本性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳 化 剂	胶 乳 相 对 密 度	干 胶 相 对 密 度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 μm	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	PH值	生产厂商	备 注
Croslene SA-20*	40			1.00		20	30			7	TK	用于背衬地毯、无纺布
Croslene SA-21*	47.5			1.01		50	40			9	TK	用于背衬地毯
Croslene SR-50	40			0.98		30	60			10	TK	用于纸张浸胶
JSR 0561	69	24.5	FA	0.96		480	32	0.3		10	JS	用于制造胶乳海绵、背衬地毯、织物浸胶
JSR 0590*	47			1.00		300	38			8.5	JS	用于背衬地毯、织物胶粘剂
JSR 0591	50			1.00		500	40			8.5	JS	用于背衬地毯、织物胶粘剂
JSR 0601	52	85/15	RA	1.02		38	38			11	JS	高苯乙烯胶乳, 与丁苯胶乳并用
JSR 0668*	48			1.03		45	55			8.3	JS	用于纸张涂胶
JSR 0670	45			0.99		20	27			8	JS	用于胶乳水泥
JSR 0691*	48			1.03		70	50		150	11	JS	用于纸张涂胶
JSR 2105		25	FA/RA						135~150	9.5~10	JS	用于制造胶乳海绵
JSR 2108	40		FA	0.98		45	68	0.1		11	JS	用于轮胎帘线浸胶
Roadex	50			0.98		200				10.5	JS	用于胶乳沥青
Lacster 408	42		AI	1.0	1.0				70	10	DI	用于制造胶乳纸张

续表

商 品 牌 号	总固体含 量, %	苯乙烯/丁 二烯	乳化剂	胶乳相 对密度	干胶相 对密度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产厂商	备 注
Lacster 400B	48		AI					0.12	20	10	DI	用于胶乳水泥
Lacster TM-1274A	42		AI			100				10	DI	用于制造胶乳纸张
Lacster GZ-44NS	46		AI							8.5	DI	用于涂料
Lacster 8892*	49		AI	1.0	1.0	45				9	DI	用于纸张涂胶
Lacster EL-2503*	41		AI					0.07		8	DI	用于铝箔粘合
Lacster FA-210A*	40		AI							9	DI	用于织物印染胶粘剂
Lacster FA-210F*	48		AI							9	DI	用于织物印染胶粘剂
Lacster LW-1153*	43		AI							9	DI	用于无纺布
Lacster SB-3102*	43		AI									用于背衬地毯
Lacster SB-5175*	46		AI									高苯乙烯胶乳
Lacster TM-2580A*	42		AI									用于胶乳纸张
Lacster TR-8255*	50		AI			250		0.07		9	DI	用于背衬地毯
Lacster TR-8255B*	50		AI			250		0.07		9	DI	高苯乙烯胶乳
Naugatex 2617	39		AI							8	SN	用于背衬地毯
Naugatex 2711	53	59/41	RA	1.02	1.04	40		0.18	60	11	SN	用于背衬地毯
Naugatex 2714	54	82/18	RA	1.04	1.04	40		0.18	高	11	SN	高苯乙烯胶乳
Naugatex 2733	48	60/40	NI	1.02		30		0.18	55	8.2	SN	用于背衬地毯和纸张涂胶
Naugatex 2734	48	65/35	NI	1.02		40		0.2		9.5	SN	用于涂料
Naugatex 2740	40	53/47	RA	1.01		20		0.08	50	11	SN	用于纸张涂胶
Naugatex 2743	54		RA		1.02			0.18		11	SN	用于背衬地毯
Naugatex 2747	48	90/10	NI	1.04		30		0.2		9.5	SN	高苯乙烯胶乳
Naugatex 2452	48	49	NI	1.02	1.04	400		0.16		9	SN	用于纸张涂胶
Naugatex J8146	59	48	RA	1.00	0.99	2500		0.12	70	11	SN	用于口香糖
Naugatex J9049	49	46	RA	1.00	0.99	30		0.17	70	10.2	SN	用于轮胎帘线浸胶
Naugatex J428	68	26	FA	0.97	0.95	1000		0.3	140	10.5	SN	用作制造胶乳海绵
Nipol 4850 (即9570)	63	25/75	FA	0.96		230		0.2		9.5	JG	用作制造胶乳海绵
Nipol 2507 (即5207)	40							0.07		9.0	JG	用作海绵胶乳的补强, 纸张浸胶和打浆添加剂
Nipol 2570×5 (即5270×6)	41			1.0				0.10		6.0	JG	改性丁苯胶乳, 用作无纺布、颜料、胶粘剂、涂料粘合等

续表

32

商 品 牌 号	总固体含 量, %	苯乙烯/丁 二烯	乳 化 剂	胶乳相 对密度	干胶相 对密度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生 产 厂 商	备 注
Nipol LX-101	22		FA/RA	0.98		5		0.03	50	9	JG	用于纸张浸胶、胶粘剂及 涂料等
Nipol LX-102	32			0.98		12		0.05		9	JG	用作轮胎帘线浸胶
Nipol LX-110	40	25/76	FA	0.98		65	50	0.05		10	JG	用于轮胎帘线浸胶及胶粘 剂
Nipol LX-112	40			0.98			30	0.08		10	JG	用于轮胎帘线浸胶及胶粘 剂
Nipol LX-119	50						200	0.05		9.0	JG	用于胶乳沥青、胶粘剂及 涂料
Nipol LX-201	32			0.99		12		0.06		9.5	JG	用于纸张浸胶、胶粘剂及 涂料
Nipol LX-202	40			0.99		26		0.2		9.5	JG	用于纸张浸胶、胶粘剂及 涂料
Nipol LX-204	41			0.99		15	15	0.08		9.5	JG	用于纸张浸胶、无纺织布、 涂料、胶粘剂及皮革处理
Nipol LX-206	45			0.99		25	25	0.20		9.5	JG	用于胶乳水泥
Nipol LX-303	45			0.99			13	0.16		8.5	JG	用于胶乳补强、无纺织布 浸胶及纸张处理
Nipol LX-304	40						12	0.07		9.0	JG	高苯乙烯胶乳, 用作胶乳 的补强
Nipol LX-401	46			1.00			32	0.15		6.5	JG	用于纸张浸胶、胶粘剂及 涂料等
Nipol LX-402	48			1.00		30		0.15		6.5	JG	用作陶瓷涂料
Nipol LX-407	49					50~150	100	0.15		6.5	JG	改性丁苯胶乳, 用作纸和 纸板涂层
Nipol LX-411	42						40	0.08		6.0	JG	改性丁苯胶乳, 用于胶乳 纸
Nipol LX-415	42						50	0.08		5.5	JG	改性丁苯胶乳, 用于无纺织 布
Nipol LX-416	41						30	0.13		8.3	JG	改性丁苯胶乳, 用于针刺 无纺布
Nipol LX-419	50						100	0.12		8.3	JG	改性丁苯胶乳, 用于胶乳 无纺布
Nipol LX-420	41						20	0.15		6.0	JG	改性丁苯胶乳, 用于胶乳 无纺布
Nipol LX-424	50						80	0.12		8.0	JG	改性丁苯胶乳, 用于胶乳 无纺布
Nipol LX-430	49						120	0.15		6.5	JG	改性丁苯胶乳, 用于胶乳 无纺布
Nipol SL-214	40									8.0	JG	用于纸张浸胶、胶粘剂及 涂料
Nipol SL-246	68									9.5	JG	用于纸张浸胶、胶粘剂及 涂料
Road star	50		AL	0.98		180		0.05		9	JG	用于胶乳沥青

表17-8d 英国丁苯胶乳的基本性质和用途

商品牌号	总固体含量, %	苯乙烯/ 丁二烯	乳化剂	胶乳相 对密度	干胶相 对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产 厂商	备 注
Intex 100	68	24/76				800				10.0	IS	用作制造胶乳海绵
Intex 105	65					800				10.1	IS	用作制造胶乳海绵
Intex 164*	50					100	53			9.3	IS	用作背衬地毡
Intex 177*	50					130	39			6.2	IS	用于纸张涂胶
Intex 191	40					100				11	IS	高苯乙烯胶乳
Intex 082 (F28)	35.5	24/76						0.3	130		IS	用于轮胎帘线浸胶
Butakon SL-120	45.5~55										ICI	用作代替泡沫胶乳的补强剂, 代替涂料印刷纸中的酪素和淀粉
Butakon ML-501	45~47.5			1.03				0.1~0.15		6~7	ICI	代替涂料印刷纸中的酪素或淀粉
Butakon ML-508	45~47.5			1.01				0.09~0.11		6~7	ICI	用作无纺布的胶粘剂
Butakon ML-577	45.5~55										ICI	用作代替泡沫胶乳的补强剂, 代替涂料印刷纸中的酪素和淀粉
Butakon ML-590	45~47.5			1.03				0.1~0.15		6~7	ICI	用作皮革处理的颜料、胶粘剂
Revinox 410	51	结合苯乙烯 46~50	AI			50~200	32~36		130~150	10	DO	用于纤维
Revinox 430	46	46~50	FA/AI			30~70	40~45		60~90	10~10.5	DO	用于轮胎帘线浸胶、胶乳纸张
Revinox 431	44	46~50	FA/RA			<100	50~55			9.5	DO	用于胶乳纸张
Revinox 480	41.5	46~50	FA/RA			<70			35	11	DO	用作胶粘剂
Revinox TM821AB	43	44~50	RA			<70		0.1	60~90	10~10.5	DO	用于石棉
Revinox 3410A	51.5	82~85	RA			50~80	35~40	0.11~0.15		31	DO	高苯乙烯胶乳
Revinox EL2503*	41.5		AI					0.13		7.2~7.6	DO	用于铝箔胶粘剂
Revinox EL2640*	49	52~56	AI			<1000	32~40	0.11		9	DO	用作纤维胶粘剂
Revinox EL3010*	49	42~46	AI			60~150	42~44	0.1		9	DO	用作背衬地毡
Revinox EL3046*	44	42~46	AI			<100	42~44	0.1		9	DO	用于无纺布
Revinox EL3500*	47.5~50	59~61	AI			<150	33~40	0.11		9	DO	用于纸张涂胶和背衬地毡
Revinox EL3510*	47.5~50	59~61	AI			<150	33~40	0.11		9	DO	用于纤维和涂覆
Revinox EL4620*	41	19~21	AI			100		0.06~0.08		9	DO	用于纸张浸胶
Revinox EL9010*	53	46~47	AI			150~500	46~52	0.2~0.3		8~9	DO	用于背衬地毡
Revinox EL9110*	53	56~57	AI			150~500	46~52	0.2~0.3		8~9	DO	用于纸张涂胶
Revinox EL9210	53	53~54	AI			150~500	46~52	0.2~0.3		8~9	DO	用于纸张涂胶
Revinox 10A10	53	56~57	AI			150~500	46~52	0.2~0.3		8~9	DO	用作背衬地毡
Revinox 11B10	53	53~54	AI			150~500	46~52	0.2~0.3		8~9	DO	用作背衬地毡

表17-8 联邦德国丁苯胶乳的基本性质和用途

商 品 牌 号	总固体含 量, %	苯乙烯/丁 二烯	乳化剂	数乳相 对密度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 ( $\text{ML}_{1+1}$ )	pH值	生 产 厂 商	备 注
Litex SB15	49	85/15		1.01					9~10	CW	用于涂料
Litex SB25	49	75/25		1.01					9~10	CW	用于涂料
Litex SB30	49	70/30		1.01					9~10	CW	用于涂料
Litex SB40	49	60/40		1.01					9~10	CW	用于涂料
Litex F	48	60/40		1.01				150	9~10	CW	用于涂料
Litex K61	64	26	FA/RA							CW	用于涂料
Litex K75										CW	用于纸张涂胶
Synthomer 430	42	48	RA	1.01	<100	45	0.1		10.5	SY	用于轮胎帘线浸胶、胶乳纸张
Synthomer 480	41.5	48	RA	1.00	<100	45	0.08~0.16		11	SY	用作胶粘剂
Synthomer 3410A	53		RA	1.02	<150	40	0.08~0.15		11	SY	高苯乙烯胶乳
Synthomer TM821AB	43	47	RA	1.00	<70	50	0.1		10.5	SY	用于石棉
Synthomer 1901*	53		AI	1.00	150~500	50	0.2~0.3		8.5	SY	用于胶粘剂
Synthomer 3040*	49	44	AI	1.00	50~200	43	0.06~0.1		9	SY	用于背衬地毯
Synthomer 3040*	44	44	AI	1.00	<100	45	0.6~0.1		8.5	SY	用于无纺布
Synthetic 3500*	49		AI	1.02	<150	30~40	0.08~0.11		9	SY	用于纸张涂胶、背衬地毯
Synthetic 4620*	41	20	AI	1.00	<100		0.06~0.08		9	SY	用于纸张涂胶
Synthetic 8140*	48		AI	1.00	<250	50	0.12		9	SY	用作背衬地毯
Synthetic 9040*	53	48.5	AI	1.00	150~500	50	0.2~0.3		8.5	SY	用作背衬地毯
Synthetic 3500*	48.5		AI	1.02	<150	30~40	0.05~0.11		9	SY	用于纸张涂胶
Synthetic TM789*	43		AI	0.94	<50	50			9.8	SY	
Synthetic EL2503*	41.5		AI	1.00	100	<50	0.06~0.13		7.5	SY	用于铝箔粘合

表17-8f 法国丁苯胶乳的基本性质和用途

商品牌号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	表面张力 mN/m	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产厂商	备 注
Ugitex 2000	46~48	46	RA	45	85	8.5~9.0	PL	用作背衬地毯
Ugitex 2006	60	22.5	FA				PL	用作内胎、木材胶粘剂及制鞋工业
Ugitex 2105		25	FA/RA		135~150	9.5~10.0	PL	用作背衬地毯
Ugitex 270	49	25/75	FA/RA		140		PL	用于纸张涂胶
Ugitex 550	48	49			135	8.5~9.0	PL	用于造纸工业
Ugitex 651	46~48	58	磺酸及非离子型			9.5~10.0	PL	用作制造覆盖纸油漆
Ugitex 750	46~48	67	磺酸及非离子型			8.5~9.0	PL	用于油漆及皮革后处理
Ugitex 850	50~54	82	RA			11	PL	用作背衬地毯

表17-8g 加拿大丁苯胶乳的基本性质和用途

商品牌号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳化剂	胶乳相对密度	干胶相对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	pH值	生产厂商	备 注
Polysar 721	63	24/76	FA	0.95		1500	33		140	10	P	用于制造胶乳海绵
Polysar 722	73	25/75	FA	0.944		900			150	10.3	P	用于背衬地毯、筑路用胶乳沥青
Polysar 725	65	30/70	FA		0.951	1200			150	10.5	P	用于胶乳海绵、背衬地毯胶粘剂、与天然胶乳并用
Polysar 727	66	27/73	FA			1500				10.5	P	用作制造胶乳海绵
Polysar 741	42	22/78	FA				58	0.055	140	10.5	P	用于廉价织物背衬胶料, 轮胎帘线浸胶、罐头封口
Polysar 755*	48	60/40	NI/Al		1.013					10	P	用于纸张涂胶
Type II	27		FA	0.99	0.95	20		0.06	50	9.5	P	用于口香糖、沥青、胶乳补强、轮胎帘线浸胶
Type IV	42.5	50/50	RA	1.0	1.0	30	56	0.05	90	10.5	P	用于纸张、纤维及轮胎帘线浸胶、胶粘剂

表17-8h 荷兰丁苯胶乳的基本性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	乳 化 剂	吸 乳 相 对 密 度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	pH 值	生 产 厂 商	备 注
Hycar 2550H-4	42	Al	1.02	10	60		9.5	CI	高苯乙烯胶乳
Hycar 2550-5	65	FA	0.98	350	34		10.2	CI	用作制造胶乳海绵
Hycar 2550H-7	67	FA	0.98	950	35		10	CI	用作制造胶乳海绵
Hycar 2550H-8	65	Al	1.016	300	45		7	CI	
Hycar 2569S	41	FA	0.97	50	65		10	CI	用于轮胎帘线浸胶
2570×1*	55	Al	1.00	150	33		8.8		用于无纺布、背衬地毯
Hycar 2570×5*	40		1.00	25		0.1	6.5	CI	用于轮胎帘线浸胶、无纺布、背衬地毯
Hycar 2570H28*	45	Al	0.996	100	40		6.5	CI	用于无纺布和胶粘剂

表17-8i 意大利丁苯胶乳的基本性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	苯乙烯/丁二烯	乳 化 剂	表面张力 mN/m	门尼粘度 (ML <sub>1+10</sub> )	生 产 厂 商	备 注
Europrene 2000	46~48	48	RA	45	73~75	AN	用于背衬地毯
Europrene 5570	49	28	FA		140	AN	

根据聚合温度的不同, 丁苯胶乳可分成高温聚合 (50℃) 和低温聚合 (5℃) 两种。低温聚合的丁苯胶乳具有许多优点, 其中最突出的优点是胶乳薄膜具有较高的拉伸强度和较好的耐寒性能, 湿凝胶强度也较高。表17-9为高温和低温聚合的丁苯胶乳薄膜的物理机械性能。

表17-9 丁苯胶乳薄膜的物理机械性能

指 标	高温聚合 (50℃) 胶乳		低温聚合 (5℃) 胶乳	
	半 硫 化	硫 化	半 硫 化	硫 化
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	1.37(14.0)	1.77(18.0)	4.61(47.0)	6.73(68.6)
600%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	—	—	0.69(7.0)	1.37(14.0)
伸 长 率, %	310	290	—	900

从表17-9中可以看出, 丁苯胶乳薄膜的物理机械性能虽比天然胶乳要低得多, 但丁苯胶乳有其许多优点: 丁苯胶乳的结构较均一, 粘度变化不大, 由于不含蛋白质之类的物质, 因而不会腐败; 丁苯胶乳制品具有良好的耐老化性能, 老化后不发粘, 而是交联变硬, 耐热性能也比天然胶乳制品好。由于丁苯胶乳的粒子比天然胶乳小, 因而需要较多的稳定剂使之稳定, 加之其硫化速度比天然胶乳慢, 故需较多硫黄。

丁苯胶乳分子中随苯乙烯含量增加, 其胶膜变硬, 强度提高, 弹性降低。当苯乙烯含量达到70%时, 若不加增塑剂, 丁苯胶乳就不能生成连续的薄膜。按结合苯乙烯含量, 丁苯胶乳可分为低苯乙烯、中苯乙烯和高苯乙烯胶乳三种, 其结合苯乙烯含量分别为20~30%、40~60%和70~90%。此外, 结合苯乙烯小于50%者又叫做丁苯橡胶胶乳, 大于50%者又叫做丁苯非橡胶胶乳 (严格来说已超过胶乳范畴)。表17-10为不同苯乙烯含量对丁苯胶乳性质的影响。

表17-10 不同苯乙烯含量丁苯胶乳的性质

指 标	丁 二 烯 与 苯 乙 烯 的 比 例					
	0:100	10:90	20:80	30:70	40:60	50:50
粘度, mPa·s	20	20	20	20	20	20
pH	10	10	10	10	10	10
表面张力, mN/m	55	55	55	58	58	58
室温下成膜性能	容易分层	分 层	裂 纹	粘脆材料	橡 胶 状	软 橡 胶

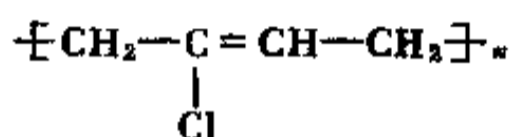
丁苯胶乳中丁苯橡胶的分子量约为13~25万, 丁苯胶乳的粒子比天然胶乳小得多, 这使丁苯胶乳特别适合于浸胶。但丁苯胶乳的湿凝胶性能比天然胶乳低得多, 因此不宜作浸渍制品。丁苯胶乳易与天然胶乳混合, 被广泛用作海绵制品, 它也可单独用来制作海绵制品。此外丁苯胶乳还广泛用于轮胎帘线浸胶、纸张浸胶、胶乳涂料、皮革处理、胶粘剂、颜料载体、胶乳沥青及胶乳水泥等。下面为地毯海绵背衬的丁苯胶乳配方:

高氨天然胶乳	30.0	促进剂M	1.5
高固丁苯胶乳	62.0	促进剂ZDC	1.5
高苯乙烯胶乳	8.0	氧化锌	4.0
油酸钾	3.0	防老剂	1.5
焦磷酸钠	0.5	填充剂	100.0
三乙基三次甲基三胺(助胶凝剂)	1.0	乙酸铵	1.2~1.5
硫黄	2.5		

近来的丁苯胶乳正朝着两方面发展。一方面是大力发展低温聚合丁苯胶乳和粒子较大的高固丁苯胶乳(SBR-HSL),以生产纯丁苯胶乳海绵;另一方面是大力发展羧基丁苯胶乳(Carboxylated Styrene butadiene rubber latex),以满足地毯背衬、纺织品、造纸等的需要。

## 二、氯丁胶乳

氯丁胶乳(chlorobutadiene rubber latex)是由2-氯丁二烯乳液聚合而制得,其结构式为:



氯丁胶乳是最早生产的一种合成胶乳,早在1930年就已生产和应用。氯丁胶乳分为通用型和特殊型两大类,共30多个品种。氯丁胶乳由于具有极宝贵的综合性能,如强的粘合力,成膜性能较好,湿凝胶和干胶膜具有较高的强度,并具有耐油、耐燃、耐溶剂、耐热、耐臭氧老化等性能,因此氯丁胶乳为合成胶乳中最重要的品种之一。表17-11为美国、英国、苏联、日本、联邦德国等国生产的氯丁胶乳的基本性质和用途。

### 氯丁胶乳的缺点

(1)耐寒性能差 用它制得的胶膜在温度较低时( $-40^{\circ}\text{C}$ )易硬化。

(2)绝缘性能差

(3)稳定性差 贮存中其胶体性质会发生变化。这是由于聚合物结构发生水解,活性氯缓慢析出生成盐酸,导致胶乳的pH值降低,同时破坏吸附在粒子上肥皂层的保护物质(松香钠),使胶乳的稳定性降低,以至凝固。氯丁胶乳在贮存期间不仅胶体性质发生变化,而且湿凝胶及硫化干胶膜的性能也降低。这可从表17-12看出。因此氯丁胶乳贮存时间不宜太长。加入碱(氢氧化钠或三乙醇胺)可以延长贮存时间,但最终其稳定性也还是会降低并发生凝固。

### (一)氯丁胶乳的配合和改性

在氯丁胶乳中,氧化锌既作为硫化剂,又作为酸的接受体。与干胶的配合不同,氯丁胶乳不宜采用氧化镁,因它会使胶乳失去稳定性。促进剂宜使用硫脲类及二硫代氨基甲酸盐类。耐热制品以选用防老剂D及2246为宜,耐臭氧制品选用防老剂NBC为佳。

在胶乳中加入增塑剂或在聚合时加入少量第二单体如丁二烯、苯乙烯、丙烯腈等,能增加氯丁胶乳的耐寒性和耐油性能。如用苯乙烯(用量为8.5%~10%)与氯丁二烯共聚的氯苯胶乳(binary copolymer of chlorobutadiene rubber latex),在工艺配方中再辅以适量的耐寒剂可以得到具有良好耐寒性能的氯苯胶乳制品。近年来又发展了由氯丁二烯和甲基丙烯酸在聚乙烯存在下共聚而制得的新型羧基氯丁胶乳(carboxylated chlorobutadiene rubber latex)。这种羧基氯丁胶乳及制品比普通的氯丁胶乳更具有许多优点。它的耐油、

表17-11a 美国和美国氯丁胶乳商品牌号、性质和用途

商品 牌 号	总固体含 量, %	相对密度	pH值	表面张力 mN/m	B 型粘度 mPa·s	聚合体类型	结晶速度	生产厂商	备 注
Neoprene 60	59	1.14	10.5	39	350	高度凝胶		美国 Du Pont	浓缩胶乳, 用于海绵及浸渍制品
Neoprene 400	50	1.15	>12.5	38	15	中等凝胶	快	美国、英国 Du Pont	高模数的通用型胶乳。耐臭氧性能优异, 用于纤维胶黏剂、涂料、无纺布、防护用品及纸加工
Neoprene 450	41	1.09	>12	38	8	溶 胶	非结晶性	美国、英国 Du Pont	特殊用途型, 耐油性好, 用于胶黏剂、纸处理及纤维胶黏剂等
Neoprene 460	46	1.11		36	8		慢	美国、英国 Du Pont	用于低模数、耐结晶化的粘剂, 纸张加工
Neoprene 571	50	1.10	>12	39	23	高度凝胶	中 等	美国、英国 Du Pont	通用型, 高强度, 用于浸渍制品、粘剂、织物涂层、弹性水泥等
Neoprene 572	50	1.10	>12	40	23	高度凝胶	快	美国 Du Pont	特殊用途型, 用于粘剂
Neoprene 601A	59	1.12	>12	38	250	高度凝胶	慢	美国 Du Pont	硫化速度快, 凝胶强度高, 通用型浓缩胶乳, 用于浸渍制品、海绵、密封材料及弹性水泥
Neoprene 635	58	1.12	>11	39	350	溶 胶	中 等	美国、英国 Du Pont	为735型的特殊用途型浓缩胶乳, 用于浸渍制品, 及其它型氯丁胶乳并用作纸浆添加剂
Neoprene 735	38	1.08	>11.5	42	7	溶 胶	中 等	美国、英国 Du Pont	特殊用途型, 用于纤维浆料、石棉及纤维素的添加剂
Neoprene 650	60	1.11	>12	30	400	中等凝胶	慢	美国、英国 Du Pont	为750型的浓缩胶乳, 通用型, 用于浸渍制品、海绵、胶黏剂、密封材料
Neoprene 736	345	1.06	>11.5	41	6	溶 胶	中 等	美国、英国 Du Pont	为735型胶乳中加入稳定剂, 用于纸张添加剂
Neoprene 750	50	1.10	>12.5	40	13	中等凝胶	极 慢	美国、英国 Du Pont	通用型的低模数胶乳, 用于要求抗结晶性能极好的浸渍制品及胶丝、胶黏剂、纤维处理等
Neoprene 842A	50	1.10	>12	39	23	高度凝胶	慢	美国、英国 Du Pont	经改良的571型通用胶乳, 低温曲挠性好, 硫化速度快, 用于纸加工处理、纤维胶黏剂、手套、弹性水泥
Neoprene 950	50	1.10	>9	35	16	高度凝胶	中 等	美国、英国 Du Pont	特殊用途的阳离子型胶乳, 用于纤维处理、涂料及弹性水泥
Perbunan C Latex								Bayer Chemical Ltd.	
Perbunan SK	45							Bayer Chemical Ltd.	
Perbunan GKM	50							Bayer Chemical Ltd.	
Perbunan MKB	60: 60							Bayer Chemical Ltd.	
Perbunan 4R	45~50							Bayer Chemical Ltd.	

表17-11b 苏联氯丁胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	碱度 (按 $\text{NH}_3$ 计), %	硫化膜拉伸强度 $\text{MPa}$ ( $\text{kgf/cm}^2$ )	伸长率 %	贮存期 月	生 产 厂	备 注
Найрит Л-1	47	0.25	9.81 (100)	>700	3		用于制造胶乳圆胶丝
Найрит Л-2	44	0.3~0.7	8.8 (90)	>600		基洛夫工厂	用于胶粘剂及纸张处理
Найрит Л-3	40	0.3~0.7	9.81 (100)	4800		基洛夫工厂	用于制造探空气球、工业和医用手套、海绵等
Найрит Л-4	40	0.3~0.7	10.3~17.7 (110~180)	900~1200	3	基洛夫工厂	不能单独使用, 要与Л-3混合使用, 用作制造探空气球、工业和医用手套、海绵等
Найрит Л-7	45~50	0.3~0.7	21.6~22.6 (220~230)	950~1100	6	基洛夫工厂	用于制造探空气球、工业和医用手套、海绵等
Найрит ЛНТ	44	0.3~0.7	9.81 (100)	4800			用于制鞋工业中的胶粘剂, 橡胶与纤维的粘接强度为4~9.8kN/m
Найрит Л-МФС	40	pH使2	9.3 (95)	1000			用于制造探空气球、工业和医用手套
Найрит Л-4КС-3	40						做皮革代用品、人造皮革、特殊纸板、浸渍制品
Найрит Дисперсных Л-А							用于皮革工业、制鞋工业
Найрит Дисперсных Л-14							电缆和制鞋工业

表17-11c 日本氯丁胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	乳 化 剂	胶 乳 相 对 密 度	干 胶 相 对 密 度	粘 度 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	表面张力 $\text{mN/m}$	粒子大小 $\mu\text{m}$	pH 值	生 产 商	备 注
Denka chloroprene LM-50	50	Al			16			12	DK	通用型, 用于浸渍制品、海绵、气球、纤维浸渍等, 结晶速度中等
Denka chloroprene LM-60	60	Al			500			12	DK	用于耐燃海绵、浸渍制品等, 结晶速度中等
Denka chloroprene LK-50	50	阳离子型			13			9.5	DK	用于弹性水泥
Denka chloroprene LA-50	50	Al						13	DK	通用型, 用于粘剂, 结晶化速度快
Denka chloroprene Lp-30	40								DK	用于沥青改性、纸张及浸渍制品混用

续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	乳 化 剂	胶 乳 相对密度	干 胶 相对密度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒 子 大 小 $\mu\text{m}$	pH 值	生 产 厂 商	备 注
Neoprene 60	59.0	RA	1.12	1.23	350	39		12.2	SH	用于海绵胶、浸渍制品
Neoprene 400	50.0	RA	1.15	1.42	15	38		12.6	SH	耐臭氧性及耐热性良好,用于纤维胶粘合剂、涂料、纸处理等
Neoprene 571	50.0	RA	1.10	1.23	23	39	0.13	13.2	SH	通用型,用于浸渍制品、粘合剂、涂料、弹性水泥等
Neoprene 572	50.0	RA	1.10	1.23	23	40	0.13	12.2	SH	结晶化速度快,用于粘剂
Neoprene 610A	60.0	RA	1.12	1.23	250	38		12.2	SH	通用型,为842A的浓缩胶乳,用于海绵胶、浸渍制品、密封材料、弹性水泥等
Neoprene 635	58.0	RA	1.12	1.23	350	39		12.2	SH	为735型的浓缩胶乳,供与其它类型氯丁胶乳并用、胶粘剂、浸渍制品
Neoprene 650	60.0	RA	1.11	1.23	400	30		12.9	SH	通用型,为750型的浓缩胶乳,用于浸渍制品、胶粘剂、海绵胶及密封材料
Neoprene 673	58.0	RA	1.12	1.23				12.2	SH	粘剂
Neoprene 735	37.5	RA	1.08	1.23	6	32		12.4	SH	用于纸张涂胶、沥青改良剂
Neoprene 736	34.5	RA	1.08	1.23	5	41	0.11	12.4	SH	纸张涂胶
Neoprene 750	50.0	RA	1.10	1.23	13	40		12.5	SH	通用型,用于粘剂、浸渍制品、胶丝、无纺布等
Neoprene 842A	50.0	RA	1.10	1.23	23	39	0.13	12.2	SH	通用型,硫化速度快,用于纸处理、纤维浸胶、粘剂、涂料、弹性水泥、背衬地毯
Neoprene 950	50.0	阳离子型	1.10	1.23	16	35		9.3	SH	用于阳性波特兰弹性水泥
Neoprene 450	41.0	Al	1.09	1.22	8	38		12.0	SH	结晶化速度低,用于无纺布、粘剂
Neoprene 460	46	Al						12.5	SH	低模数,用于纸含浸及加入纸浆

联17-11d 联邦德国氯丁胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	粘 度 mPa·s	粒 子 大 小 $\mu\text{m}$	pH 值	生 产 厂 商	备 注
Baypren Latex B	58	20	0.11	13	联邦德国 Bayer	用于沥青
Baypren Latex MKB	58	150	0.16	13	联邦德国 Bayer	用于浸渍制品
Baypren Latex T	58	150	0.11	13	联邦德国 Bayer	用于浸渍制品
Baypren Latex SK	55	120	0.16	12.5	联邦德国 Bayer	用于粘剂
Baypren Latex 4R	50	35		6.0	联邦德国 Bayer	中等结晶倾向,有4%的异丁烯酸,可在室温硫化

表17-12 国产氯丁胶乳热贮存过程性能变化

70°C热贮存时间, d		原胶样	0.5	1	3	5	8	10	12
性能									
湿凝胶	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	0.63 (6.4)	0.85 (8.7)	0.85 (8.7)	0.58 (5.95)	0.52 (5.3)	0.45 (4.6)	0.35 (3.6)	试片开裂
	扯断伸长率, %	930	1027	1038	1244	1256	1080	1048	不能测试
硫化胶膜试片	拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	26.4 (269)	26.1 (266)	25.8 (263)	17.5 (178)	21.9 (223)	15.8 (161)	13.7 (140)	10.7 (109)
	扯断伸长率, %	993	888	900	813	840	801	830	790
	400%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	1.87 (19.1)	1.8 (18)	1.8 (18)	2.1 (21)	2.1 (21)	2.0 (20)	1.9 (19)	1.7 (17)
	600%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.2 (43)	1.1 (45)	4.2 (43)	4.9 (50)	5.0 (51)	4.9 (50)	3.7 (38)	3.6 (37)
	600%定伸变形, %	5.2	4.4	5.6	4.4	4.0	3.6	3.6	2.8

耐溶剂、耐老化性能特别好, 还有很好的耐化学药品性能, 具有高度的机械稳定性, 色稳定度也好, 并可通过羧基进行交联等优点。据信这种胶乳可克服通用氯丁胶乳所特有的许多缺点。表17-13为国产氯丁胶乳的一般性能。

表17-13 国产氯丁胶乳的一般性能

胶乳型号	总固形物含量 %	胶乳相对密度	pH 值	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	聚合体种类	湿凝胶性能		贮存稳定型	硫化胶特性		
							拉伸强度	伸长率		拉伸强度	伸长率	结晶速度
通用型	49~50	1.10	>11	<25	30~45	高胶凝度	大	大	半年以上	极大	大	快
氯苯胶乳	48~50	1.10	>11	<25	30~45	中胶凝度	大	极大	半年以上	大	大	慢
浓缩	58~60	—	>11	<50	35~45	高胶凝度						快
阳离子氯丁胶乳	40~50	—	4~9	<30	35							

## (二) 氯丁胶乳的应用

由于氯丁胶乳的胶膜一方面具有与天然胶乳相似的柔软感和与之相近的拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率, 另一方面还具有很好的耐老化性、耐化学药品性和很小的透气性。因而特别适合于制造气象气球、家用手套、工业手套、海绵、织物涂胶和胶乳水泥等制品。

### 1. 制作气球

用氯丁胶乳制造气球, 在高空的低温下, 氯丁胶乳的胶膜易失去弹性, 伸张后面导致气球过早爆破。为了解决氯丁胶乳胶膜的耐低温性能, 发展了气球硫化后的后增塑技术, 但成本高, 而且费时。因此提出了用含有一定量可溶性增塑剂的异戊胶乳与氯丁胶乳以1:1的比例来制造气象气球, 其配方如下:

聚异戊二烯胶乳(Shell IR-700)	50.0	氧化锌	2.0
氯丁胶乳(Du Pont N-750)	50.0	硫黄	1.0
磺化甲基油酸钠	1.5	防老剂D	2.0
庚醛-苯胺反应物	0.25	二丁基油酸铵	0.75
二苯基二硫代氨基甲酸锌	0.25	乙二醇丁基醚油酸酯	15.0

## 2. 制作海绵

用氯丁胶乳制造的海绵，具有耐燃、耐油、耐化学药品及耐霉。耐老化性，可用于船舶和医院的床垫、飞机和地下铁道车厢坐靠垫、以及飞机、轮船等的阻燃地毯背衬等。氯丁胶乳海绵在500℃不燃烧，如果再加入10~20份氯化烷烃或5~10份三氧化锑，可进一步提高其耐燃性。下面为氯丁胶乳海绵配方：

氯丁胶乳(60型)	100.0	—	三甲基乙基硫	2.0	—
氯丁胶乳(601-A)	—	100.0	三乙基三亚甲基三胺	—	2.0
凡士林	3.0	3.0	邻苯二酚	1.0	—
氧化锌	7.5	7.5	泡沫稳定剂	0.1	0.1
防老剂	2.0	2.0	硅氟化钠	2.0	1.0
硫黄	—	2.0	硅氟化钾	—	1.0
促进剂	—	2.0	膨土岩粘土	0~20	0~20

## 3. 织物涂胶

利用氯丁胶乳具有良好的物理机械性能及耐油、耐候等特性，用氯丁胶乳涂胶的织物主要用于制造雨衣。若胶料中含有多量氧化锌可改善其耐老化性能。织物涂胶配方示例如下：

氯丁胶乳(571型)	100.0	硬质陶土	0~10
氧化锌	15.0	水玻璃	0.25
防老剂D	2.0	烷基硫酸钠	1~2
促进剂TP	1~2	增稠剂	适量
促进剂TETD	1~2	颜料	适量

## 4. 胶乳水泥

氯丁胶乳水泥可提高水泥的耐化学药品性、耐冲击性、耐屈挠性和耐磨蚀性，对噪音、振动的吸收性大，因而可用作轮船甲板、工厂机床基座、化工厂、制糖厂及其它有腐蚀液体（特别是酸类），对一般混凝土会侵蚀工厂的地面敷料等。硅酸盐水泥用阳离子氯丁胶乳，高铝水泥用阴离子氯丁胶乳。若100份硅酸盐水泥添加20份阳离子氯丁胶乳，酸对其侵蚀度则非常小。水泥使用的氯丁胶乳配方如下：

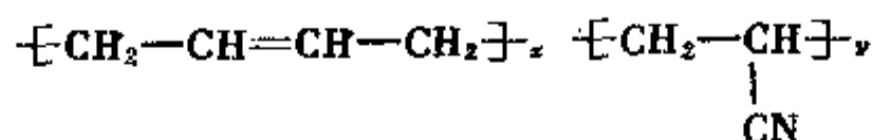
原材料	高铝水泥	硅酸盐水泥	原材料	高铝水泥	硅酸盐水泥
氯丁胶乳	100	100	聚乙烯醇十二烷基硫酸酯或		
酪素	4~7	—	聚乙二醇烷基苯基醚	—	2
十六烷基三甲胺乙内酯	—	2	防老剂	2	2
			消泡剂	适量	适量

## 氯丁胶乳混凝土配方

氯丁胶乳	2~30 <sup>●</sup>	水泥	100
砂子	300	水	适量

## 三、丁腈胶乳

丁腈胶乳(acrylonitrile-butadiene rubber latex)是由丁二烯与丙烯腈乳液聚合而制得，其结构式为：



按丙烯腈含量的不同，丁腈胶乳可以分成高、中、低丙烯腈含量的胶乳，高者含35~45%丙烯腈，中等含25~33%，低者含20~25%。一般说来，丙烯腈含量的不同，胶乳的性能也不同。随丙烯腈含量增加，胶乳性能的变化趋势如下：

● 一般地板涂层为10~20份。涂5~10份即可使有关性能得到改善。

极性	增加	定伸应力	增高
耐油耐溶剂性	改善	自粘性	降低
低温屈挠性	降低	热塑性	降低

表17-14为几种丁腈胶乳的质量指标和用途。

表17-14 丁腈胶乳质量指标和用途

	特高腈含量 丁腈胶乳	高腈含量 丁腈胶乳	中腈含量 丁腈胶乳	低腈含量 丁腈胶乳
丙烯腈含量, %	40~47	35~40	30~35	5~10
总固形物含量, %	38 以上	40左右	40以上	28~32 62
pH	8 以上	9 左右	9 以上	10~11.5 9.5
用 途	无纺织布等胶粘剂、纸张、皮革处理等	纸张加工, 无纺织布、皮革等胶粘剂, 涂料、海绵制品	纸张浸渍、涂料、地毯背衬、胶粘剂、纤维处理	低浓度者作轮胎帘线浸渍。高浓度者制造海绵

丁腈胶乳粒子比天然胶乳小, 易于渗到织物中去; 胶膜的脱水收缩倾向较大, 物理机械性能(拉伸强度、定伸应力和撕裂强度)较天然胶乳差, 但优于丁苯胶乳; 耐温、耐电绝缘性也较差。丁腈胶乳的独特优点是耐油、耐溶剂、耐磨性能好, 粘合强度高; 耐老化、耐热性能较优, 屈挠性能佳; 与蜜胺、酚类、硫脲、聚氯乙烯等类树脂共溶性好。丁腈胶乳硫化速度比天然胶乳慢, 需用超速促进剂, 并要加活性剂氧化锌。表17-15为美国、苏联、日本、法国、意大利、荷兰、加拿大、联邦德国等国生产的丁腈胶乳的基本性质和用途。

丁腈胶乳为特种胶乳, 主要用于浸渍制品、耐油制品、海绵制品、无纺织布、毛絮垫、人造皮革及石棉的胶粘剂、耐沸水洗涤的胶丝和纸张浸胶等。用丁腈胶乳浸胶的纸张可以提高工业用纸的拉伸强度、贴合强度、弹性和折性。

无纺布制造时以胶乳型胶粘剂用得最广泛。由于丁腈胶乳对极性类纤维的粘合效果好, 具有干洗性, 因而是无纺布较理想的胶种。

在丁腈胶乳的基础上, 又发展了由丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯酸乳渍共聚而制得的羧基丁腈胶乳(carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber latex)。其特点是机械稳定性比丁腈胶乳高, 胶膜强度接近于天然胶乳。它可以用多价金属氧化物, 如氧化锌、氧化铝进行硫化, 也可用树脂(如酚醛树脂、脲甲醛树脂、环氧树脂及多胺等)硫化。羧基丁腈胶乳主要用于无纺布的胶粘剂、耐油涂料、耐油浸渍制品及皮革处理。

丁腈胶乳耐油手套比氯丁胶乳手套的耐油性好, 而且耐穿刺和耐磨。丁腈胶乳的织物手套比皮革类手套耐用, 手套费用可大大降低。下面为丁腈胶乳耐油手套配方:

丁腈胶乳●	100.0	促进剂ZP	0.4
氧化锌	1.5	促进剂ZM	0.4
胶体硫黄	1.5	钛白粉	2.0
促进剂LDA	0.6	分散剂	0.5

● 如果制备丁腈胶乳时没有(或量不足)防老剂, 需在该配方中补上。

表17-15a 美国丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	乳化剂	相对密度	粘 度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 μm	结合丙烯腈 含量, %	pH 值	生 产 厂 商	备 注
Butaprene N400	48	FA	1.00	40	30	0.10	39	9.5	XF	用于胶粘剂、耐油涂料、皮革处理及涂漆等
Butaprene N401	38	FA					40	9	XF	
Butaprene N300	48	FA	0.99	35	40	0.12	39	9.5	XF	用于纸张浸胶及涂胶、背衬地毯、胶粘剂和纤维处理等
Butaprene NF	28~32	FA				0.05	5~10	>8.5	XF	
Butaprene NL	43~47	FA				0.08	30~35	>8.5	XF	用于纸张浸胶及涂胶、背衬地毯、胶粘剂和纤维处理
Butaprene NI	38~42	FA				0.06	35~40	>8.5	XF	用于胶粘剂、耐油涂料、皮革处理及涂漆等
Butaprene NXM	43~47	FA				0.15	35~40	>8.5	XF	
Chemigum 235AHS	42.5	AM				0.15~0.2	40~47	10~12	GT	用于无纺布、纸张浸胶、皮革处理和胶粘剂等
Chemigum 235BHS	42.5					0.15~0.2	40~47	10~12	GT	用于无纺布、纸张浸胶、皮革处理和胶粘剂等
Chemigum 235CHS	42.5	Al	1.00	20		0.25	45	9~11	GT	用于无纺布、皮革处理及纺织物印油
Chemigum 236	40	RA	0.99	80	42	0.05	45	10	GT	用于纸张浸胶、皮革处理、织物印油、纸饱和
Chemigum 245AHS	42.5	AM				0.15~0.20	30~35	10~12	GT	用于纸张浸胶及涂胶、背衬地毯、胶粘剂和纤维处理等
Chemigum 245B	32.5	Al	0.99	65		0.15	33	10~12	GT	用于纸张浸胶及涂胶、背衬地毯、胶粘剂和纤维处理等
Chemigum 245CHS	42.5	Al	0.98	20	37	0.25	33	9~11	GT	用于背衬地毯、纸张及织物涂胶
Chemigum 246	40	RA	0.99	100	46	0.05	33	10	GT	用于纸的饱和、涂胶及浸胶等
Chemigum 247	42.5	Al	0.99	20		0.2	33	9	GT	用于背衬地毯、纸张及织物涂胶
Chemigum 248	56	Al	0.99	200	35	0.25	33	9	GT	用于背衬地毯、胶粘剂及布类涂胶
Chemigum 250	40				45	0.14	30~35	10	GT	用于背衬地毯、纸张浸胶及涂胶、胶粘剂和纤维处理等
Chemigum 260	32					0.09	30~35		GT	用于背衬地毯、纸张浸胶及涂胶、胶粘剂和纤维处理等
Chemigum 200	55	AM	0.99	100		0.4	30	10.5	GT	用于背衬地毯、纸张浸胶及涂胶、胶粘剂和纤维处理等
Chemigum 520*	50			17	81	0.15		8.5	GT	
Chemigum 550*	40			17	42	0.12		8.0	GT	



续表

商 品 牌 号	总固体含量, %	乳化剂	相对密度	粘 度 mPa.s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙烯酸酯 含量, %	pH 值	生 产 厂 商	备 注
Hycar 1570×42	50			50				8.0	GC	羧基丁腈胶乳, 用于胶粘剂、涂料、纸张加工、浸渍制品、无纺布等
Hycar 1570×45* 1870×4*	49		0.98	85	62		中	7.5	GC	羧基丁腈胶乳, 用于胶粘剂、涂料、纸张加工、浸渍制品、无纺布等
Hycar 1890×8 1852×9					65		中		GC	羧基丁腈胶乳, 用于胶粘剂、涂料、纸张加工、浸渍制品、无纺布处理
Hycar 1871×1*	47		0.999	77	60		高	7.5	GC	为热活性胶乳, 用于无纺布、皮革处理及纸张加工处理
Hycar 1872×6* 1877×8					55		中低		GC	用于无纺布、皮革处理及纸张加工处理
Marbon 15330	48~50	Syn.AI					30~35	8.5	MC	为丁二烯-丙烯腈-苯乙烯三元共聚胶乳, 用于无纺布、皮革处理及纸张加工处理
Nitrex 2612	50	FA	0.99	750		0.13	28	10	US	用于纸张浸胶及涂胶、背衬地毯、胶粘剂和纤维处理等, 为丁二烯-丙烯腈-苯乙烯三元胶乳
Nitrex 2614	38					0.10	10	8	US	
Nitrex 2615	38	磷酸盐				0.10	29	8	US	用于胶粘剂、耐油涂料、皮革处理及涂漆等
Nitrex 2616	42	RA	1.01	30		0.07	45	10.5	US	用于无纺布、纸张浸胶、皮革处理及胶粘剂等
Nitrex 2620	38~42						35~40	9~10	US	用于纸张浸胶及涂胶、背衬地毯、胶粘剂及皮革处理
Nitrex 2625	48	RA					33	10	US	用于涂层和皮革处理, 为丁二烯-丙烯腈-苯乙烯三元胶乳
Polyco 423	38~40					0.18	35~40	5~10	BC	用于胶粘剂、耐油涂料、皮革处理及涂漆等
Polyco 423	38~40					0.18	30~35	5~10	BC	用于纸张浸胶及涂胶、背衬地毯、胶粘剂和纤维处理等
Polyco 563	38~40						35~40		BC	用于胶粘剂、耐油涂料、皮革处理及涂漆等

续表

商品牌号	总固体含量, %	乳化剂	相对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙烯酸 含量, %	pH 值	生产 厂商	备 注
Tylac 2830	41			16	42.8		中	11.0	IL	用于纸张加工、皮革处理、无纺布、 胶粘剂、浸渍制品等
Tylac CD-1-78*	41.5±1	Syn-AI				0.05~0.09	中	8~9	IL	用于纸张加工、皮革处理、无纺布、 胶粘剂、浸渍制品等
Tylac 1372*		Syn-AI		70~100		0.06~0.08		9	IL	用于纸张加工、皮革处理、无纺布、 胶粘剂、浸渍制品等
Tylac 5040	50±1	AI		100~200	38.9	0.07~0.13		8~9	IL	用于纸张加工、皮革处理、无纺布、 胶粘剂、浸渍制品等

表17-15b 苏联丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商品牌号	总固体含量, %	结合丙烯酸 含量, %	表面张力 mN/m	pH 值	生产 厂	备 注
СКН-40К	>40	40	40~50	9~10.5	Воронежский завод СК	耐油手套
СКН-40П	>40	40	40~50	3~4	Воронежский завод СК	用于制造胶乳海绵及无纺布
СКН-40ЦП	28~32	5~8	50~55	10~11.5	Воронежский завод СК	用于制造胶乳海绵及无纺布
СКН-5		10			Воронежский завод СК	
СКН-10П						用于无纺布
СКН-40-1П						耐油泡沫橡胶
СКН 40П						处理绵羊皮
СКН-18П						处理绵羊皮
СКН-18П-У						防腐工业
СКН 40ИХ						生产ABS塑料
СКН-26МКП						生产ABS塑料
СКН-18МКП						

表17-15c 日本丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商品牌号	总固体含量, %	乳化剂	相对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙烯腈含量, %	pH 值	生产厂	备 注
Lacster 2570	42	Al		80		0.07	中	9	DI	
Lacster LW-4113	42	Al					中	8.3	DI	
Lacster SB-5154	50	Al					低	10	DI	
Lacster TM-842A	41	Al		100	50		低	10	DI	
Lacster TM-2244B		Al					低		DI	
Lacster 610*	42	Al				0.07	低	8	DI	
Lacster 640*	41	Al				0.07	低	9	DI	
Lacster 641*	42	Al			50	0.07	低	9	DI	
Lacster 750*	42	Al		43		0.07	中	9	DI	
Lacster 840*	41	Al		45		0.07	高	9	DI	
Lacster 880*	42	Al		49		0.07	高	9	DI	
Lacster 3833*	42	Al	1.0	70		0.07	低	9	DI	
Lacster FA-210C*	42	Al					低	9	DI	
Lacster FA-210D*	41	Al					低	9	DI	
Lacster FA-210E*	43	Al					低	9	DI	
Lacster FA-210G*	42	Al					低	9	DI	
Lacster CD-1-78*	41	Al	1.0				低	9	DI	
Lacster CD-1-78A*	41	Al	1.0				低	4	DI	
Lacster CD-1-80-3*	43	Al					高	8	DI	
Lacster LW115*	48	Al					低	9	DI	
Croslene NA-10*	40	FR	1.01	20	32	0.16	高	8.5	TK	用于无纺布、纤维处理、胶粘剂、静电植毛
Croslene NA-11*	40		1.01	15	32	0.09	高	8.5	TK	
Croslene NA-12*	40	Syn·Al		30	35	0.08	高	8.5	TK	用于无纺布、纤维处理
Croslene NS-16*	40		1.01	15	30	0.16	高	8.5	TK	用于无纺布、纤维处理及静电植毛
Polylac AL-2*	40			14		0.1~0.2	高	8~9	MT	用于无纺布、静电植毛及纤维胶粘剂
Polylac AL-911	40			34		0.03	高	9	MT	用于纸张浸胶及皮革加工

续表

商品牌号	总固体含量, %	乳化剂	相对密度	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙烯酸含量, %	pH 值	生产 厂商	备 注
Hycav 1551	50	AI	1.00	40	50	0.13	高	9.5	JG	用于胶粘剂、酚醛树脂的改性、高耐油涂料、密封材料等
Hycav 1561	40	AI	1.00	35	50	0.05	高	9.5	JG	用于皮革加工、颜料胶粘剂、纸张加工、纤维涂胶、耐磨涂料等
Hycav 1571	41	Syn.AI	1.00	12	34	0.12	高	8.0	JG	用于胶粘剂、涂料、皮革加工、纸张加工、无纺布等
Hycav 1552	50		0.99	30	40	0.18	中	9.5	JG	用于胶粘剂、纸张加工等
Hycav 1562	41	AI	0.99	40	55	0.05	中	9.5	JG	用于皮革加工、纤维加工处理、纸张浸胶、印染浆料、胶粘剂等
Hycav 1572	50	AI	1.10	30	35	0.18	中	6.5	JG	用于无纺布、纸张加工等
Hycav 1577	40	Syn.AI	1.01	30	48	0.04	中	9.5	JG	用于纸张浸胶、皮革加工、油漆的着色剂及与其它丁腈胶乳并用
Hycav LX 502	41	Syn.AI	1.00	15	40	0.05	高	9.5	JG	
Nipol NL-134									JG	
Nipol 124					50		30~35		JG	
Nipol 125	50				50		35~40		JG	
Nipol 424							35~40	8.0~8.5	JG	
Nipol 5151	51		1.00	40	50	0.18	39~42	9.5	JG	总固体含量高、成膜性能好, 用于胶粘剂、耐油要求高的涂料
Nipol 5161	41		1.00	30	50	0.05	39~42	9.5	JG	粘着力大、拉伸强度高、胶膜柔软, 用于皮革加工、纸张加工、织物加工及耐磨涂料
Nipol 5171	40		1.00	12	34	0.12	高	8.0	JG	拉伸强度高, 用于胶粘剂、涂料、皮革加工、纸张加工、无纺布等
Nipol 5162	41		0.99	35	55	0.05	32~34	9.5	JG	低模数、高伸长率、粘着力好、胶膜柔软, 用于皮革、纺织物及纸张加工、胶粘剂等
Nipol 5177	38			30		0.04	中	9.5	JG	高强度、高伸长、低伸长率, 用于纸张加工、皮革加工及涂漆等
Nipol LX 811	45		1.06	40	37	0.18		6	JG	无纺布胶粘剂、静电胶粘剂、涂料胶粘剂、织物粘合、纸张浸胶及涂胶、水性涂料
Nipol LX 812	45		1.05	80	98			6	JG	无纺布胶粘剂、静电胶粘剂、涂料胶粘剂、织物粘合、纸张浸胶及涂胶、水性涂料
Nipol LX 814	46		1.07	30	38			6	JG	无纺布胶粘剂、静电胶粘剂、涂料胶粘剂、织物粘合、纸张浸胶及涂胶、水性涂料
Nipol LX 815	47		1.05	90	42			6	JG	无纺布胶粘剂、静电胶粘剂、涂料胶粘剂、织物粘合、纸张浸胶及涂胶、水性涂料

表17-15d 法国丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商品牌号	总固体含量, %	乳化剂	相对密度	粘度 mPa.s	表面张力 mN/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙烯腈 含量, %	pH 值	生产商	备 注
Chemigum 235AHS	42.5	AM				0.15~0.2	40~47	10~12	GF	
Chemigum 235BHS	42.5					0.15~0.2	40~47	10~12	GF	
Chemigum 235CHS	42.5	AI	1.00	20		0.25	45	9~11	GF	
Chemigum 236	40	RA	0.99	80	42	0.05	45	10	GF	
Chemigum 245AHS	42.5	AM				0.15~0.20	33~35	10~12	GF	
Chemigum 245B	32.5	AI	0.99	65		0.15	33	10~12	GF	
Chemigum 245CHS	42.5	AI	0.99	20	37	0.25	33	9~11	GF	
Chemigum 246	40	RA	0.99	100	46	0.05	33	10	GF	
Chemigum 247	42.5	AI	0.99	20		0.2	33	9	GF	
Chemigum 248	56	AI	0.99	200	35	0.25	33	9	GF	
Chemigum 250	40				45	0.14	33~35	10	GF	
Chemigum 260	32					0.09	33~35		GF	
Chemigum 200	55	AM	0.99	100		0.4	30	10.5	GF	
Chemigum 520*	50			17	31	0.15		8.5	GF	
Chemigum 550*	40			17	42	0.12		8.0	GF	
Butacril N-540	42						42	10	PL	
Ugitex N-340	39					0.1	28~32	8	PL	用于涂层和纸张加工等, 三元共聚丁腈胶乳, 第三单体为甲基丙烯酸
Ugitex N-341							30~35	5~10	PL	用于纸张加工、涂层、背衬地毯、胶粘剂、纤维处理等
Ugitex N-350	48	RA					33	10	PL	用于涂层和皮革处理等, 三元共聚丁腈胶乳, 第三单体为苯乙烯
Ugitex N-360	61						30~35	5~10	PL	
Ugitex N-540						0.07			PL	用于无纺布、纸张加工、皮革处理、胶粘剂等

表17-15e 意大利丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含量, %	粘 度 mPa.s	结合丙烯腈 含量, %	pH 值	生产厂商
Elaprim D347*				7.8~8.5	M
Elaprim D342*	48~50	80~150	28~32	7.8~8.5	M
Elaprim D341*	40~41	40~80	36~39	7.8~8.5	M
Elaprim D323*	40~41	40~80	36~39	7.8~8.5	M
Elaprim D331	48~50	50~100	39~43	8~9	M
Elaprim D321	49~50	50~100	39~43	8~9	M

表17-15f 荷兰丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含 量, %	乳化剂	相对密度	粘 度 mPa.s	表面张力 m N/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙烯 腈含量, %	pH 值	生产厂商
Hycar 1516	40	AI	1.00	35	50	0.05	高	9.5	CI
Hycar 1571	41	Syn.AI	1.00	12	34	0.12	高	8.0	CI
Hycar 1562	41	AI	0.99	40	55	0.05	中	9.5	CI
Hycar 1577	40	AI	1.01	30	48	0.04	中	9.5	CI
Hycar 1561 H1	40	FA	1.0	20	40			10	CI
Hycar 1570 H6*	40	RA	0.99	70	40			6	CI

表17-15g 加拿大丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含 量, %	相对密度	表面张力 m N/m	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙烯腈 含量, %	pH 值	生产厂商	备 注
Polysar Latex 761	63	0.969	31.5	0.16	20	10.3	P	用于耐油海绵制品 及背衬上胶, 铁路轴 颈箱油托等
Polysar Latex 762							P	用于耐油海绵制品 及背衬上胶, 铁路轴 颈箱油托等

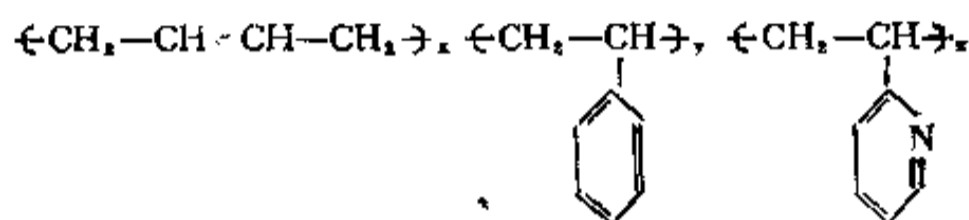
表17-15h 联邦德国丁腈胶乳商品牌号、性质和用途

商 品 牌 号	总固体含 量, %	相对 密度	粘度 mPa.s	粒子大小 $\mu\text{m}$	结合丙 烯腈含 量, %	pH 值	生 产 厂 商	备 注
Perbunan N2816	30				28		B	
Perbunan N2818	40~47.5	0.98	10	0.06~0.08	28	10~11	B	用于织物涂胶及浸胶、纸张加 工、石棉、皮革处理等
Perbunan N3310	30	0.99	10	0.06~0.08	33	10~11	B	用于织物涂胶及浸胶、纸张加 工、石棉、皮革处理等
Perbunan N3310HD	40~47.5	0.99	10	0.005~ 0.01	33	10~11	B	用于织物涂胶及浸胶、纸张加 工、石棉、皮革处理等
Perbunan N3810	30	0.98	30	0.06~0.08	38	10~11	B	用于织物涂胶及浸胶、纸张加 工、石棉、皮革处理等
Perbunan N3405M	50	0.99	30	0.06~0.08	34	5.5~6.5	B	为三元共聚丁腈胶乳, 第三单体 是异丁烯酸, 它可用金属氧化物或 蜜胺树脂直接硫化用于背衬地毯、 无纺布、纸张加工等
Perbunan N3415M							B	为三元共聚丁腈胶乳, 第三单体 是异丁烯酸, 它可用金属氧化物或 蜜胺树脂直接硫化用于背衬地毯、 无纺布、纸张加工等
Perbunan N3460M							B	为三元共聚丁腈胶乳, 第三单体 是异丁烯酸, 它可用金属氧化物或 蜜胺树脂直接硫化用于背衬地毯、 无纺布、纸张加工等
Perbunan T							B	为三元共聚丁腈胶乳, 第三单体 是异丁烯酸, 它可用金属氧化物或 蜜胺树脂直接硫化用于背衬地毯、 无纺布、纸张加工等

#### 四、丁苯吡胶乳

丁苯吡胶乳 (butadiene styrene vinyl-pyridine rubber latex) 是乙烯基吡啶 ( $\alpha$ -乙烯基吡啶或 5-乙基- $\alpha$ -乙烯基吡啶)、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物或乙烯基吡啶 ( $\alpha$ -甲基-5-乙烯基吡啶) 和丁二烯的二元共聚产物, 后者又称丁吡胶乳 (butadiene vinyl-pyridine rubber latex)。

丁苯吡胶乳的制造方法基本上与丁苯胶乳相似, 只是用乙烯基吡啶代替部分的苯乙烯。聚合方法分为热聚和冷聚两大类。冷聚方法使用较少, 一般多采用热聚方法, 聚合温度为 50℃; 其配比为丁二烯: 苯乙烯: 2-乙烯基吡啶 = 70: 15: 15 (重量比); 乳化剂为松香酸皂或脂肪酸皂, 或者为它们的混合物; 引发剂为过硫酸盐, 调节剂为叔硫醇, 间断聚合到转化率接近 100% 时停止反应; 用闪蒸或汽提的方法除去残余的单体, 再加入适当的防老剂就可以得到成品胶乳。其化学结构式为:



由于胶乳中引进了吡啶基团, 增加了极性, 因而能大大提高纤维 (特别是人造丝、聚酰胺、聚酯等) 与橡胶之间的粘合力。与天然胶乳和其它合成胶乳相比一般可使人造丝与橡胶的粘合力提高 0.5 倍, 而对尼龙纤维的粘合力则几乎提高一倍。

##### (一) 丁苯吡胶乳的基本性能

丁苯吡胶乳的质量标准如下:

总固物	41	相对密度	0.981~0.986
pH 值	10.5~11.5	机械稳定性	1.5~2.0
粘度	18~20 mPa·s (18~20 cP)	粒径	69~71 nm
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100℃)	47~52		

丁苯吡胶乳的商品牌号及性能如表 17-16 所示。

##### (二) 应用与配合

丁苯吡胶乳主要用来浸渍织物或帘线以提高织物与橡胶间的粘结力, 所以它是一种良好的浸渍粘结剂, 主要应用于轮胎、胶带、胶布、胶鞋等各种橡胶与纤维的复合制品中。

具体使用时由于丁苯吡胶乳的价格较高, 在满足粘合力要求的原则下, 可以与少量的丁苯胶乳并用, 再与间苯二酚-甲醛树脂水溶液 (简称 RF) 以一定比例混合 (以下简称 RFL), 配成浸渍液, 帘线或织物在浸渍液中浸渍后进行干燥, 热处理, 制成浸胶帘线或织物供轮胎和橡胶制品使用。

RFL 浸渍液对锦纶和橡胶之间的粘合, 主要是浸渍剂中的 R-F 和锦纶中的一 NH—CO—官能团之间的一次结合和氢键结合而产生粘合作用, 同时 RF 本身还形成网状立体结构, 对粘合层起补强作用。另外, 胶乳中的橡胶成分一方面和 RF 反应, 另一方面还与被粘合的胶料共硫化而加强粘合效果。

RFL 浸渍液是一个非常复杂的体系, 浸渍剂的各种胶体化学性质、配制条件、工艺处理条件直接影响浸渍液的稳定性和橡胶与纤维之间的粘合力, 为此, 必须注意以下几个方面。

##### 1. RF 树脂的缩合条件

(1) 温度 温度的高低直接影响缩合速度, 温度提高时, RF 树脂的缩合程度不易掌握, 影响 RFL 浸渍剂的稳定性, 使浸渍剂的粘度变化大。故一般将温度控制在 25℃ 左右为宜。如

表17-16 国外丁苯吡胶乳的商品牌号及性能

图 别	日 本			美 国				法 国				联 邦 德 国	苏 联	加 拿 大				
	ISR	JSR	Nipol 2500 FS	Nipol 2518 FS	Pyratex	Gen Tac 107	Gen TacFS 2508	Good Rite 2528	Pyra- tex 1904	Pyra- tex 5380	FR-S 220				FR-S 254	FR-S 262	FR-S 8415	VP-106
项 目	0650	0652																
总固体, %	40	40	38~40	40.5	41	41	40	40	42	42	41	41	41	40	40	41	28	42
相对密度	0.98	0.99	0.99	1.0	0.98	0.99	0.98	0.98	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粘 度 mPa.s	25	30	15~30	35	30	50	<20	<20	30	—	—	—	—	—	—	30	—	20.0
表面张力 mN/m	52	54	—	—	—	49	50	50	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
粒径, nm	—	—	70.0	80.0	800	—	—	—	80.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> )	40	—	50	40	40	120	—	—	80	45	30	35	40	70	30	50	—	20.0
pH值	11.2	11.0	9.5	10.5	11.0	10.5	10.7	10.0	—	—	11.6	—	—	—	—	—	—	10.5
制造公司	Japan Synthetic Rubberco., Ltd.		Nippon Zeon Co., Ltd.	Sumitomo Naugatuck Co., Ltd.	General Tive & Rubber Company	B.F Goodr- ich Chemical Company	Uniroyal Chemical Div. of Uniroyal Inc	Firestone France S.A	Firestone Synthetic Rubber & Latex Company	Compagnie Francaise Goodyear, S.A.	Chemische Werke Huels A.G.	USSRv/O "RAZNO- IHPORT"	Polymer Co., Ltd					

图17-5所示。

(2)时间 当缩合温度为25℃时, RF缩合的时间愈长, 所配制的RFL浸渍剂的粘度也愈高, 甚至会形成凝胶, 一般情况下RF缩合的时间控制在6~9小时, 其RFL浸渍液的稳定性最好。如图17-6所示。

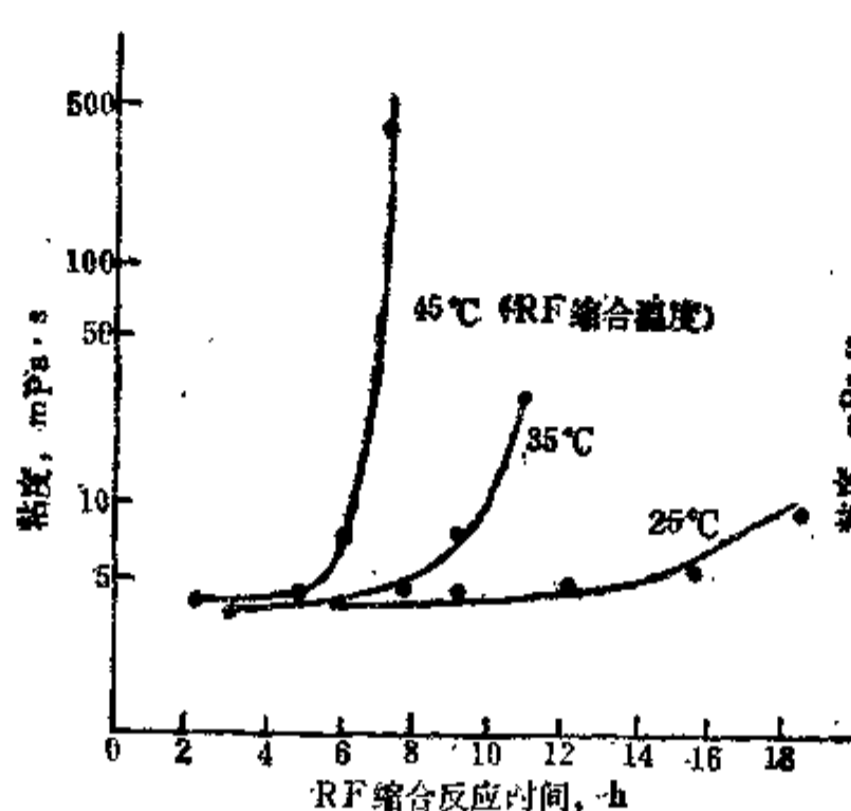


图17-5 RF缩合温度与粘度的关系

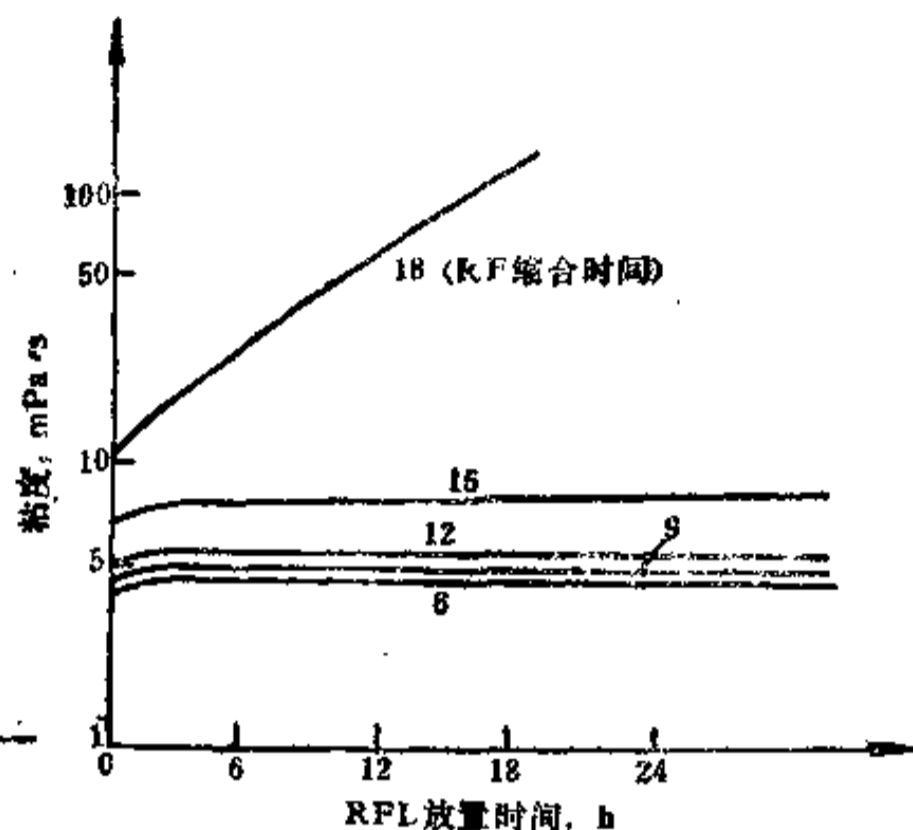


图17-6 RF缩合时间与粘度的关系

(3)氢氧化钠触媒的用量 氢氧化钠为RF树脂的催化剂, 它能加速缩合反应。当缩合温度为25℃, 时间为6~9小时时, 其氢氧化钠的用量应控制在0.25~0.3, 如果用量增加时, 就必须调整缩合的温度与时间, 否则就会造成RFL浸渍液胶凝。如图17-7所示。

(4)F/R摩尔比 它是直接影响浸渍剂与纤维材料之间粘合力的主要因素, 所以一般将F/R摩尔比控制在2.0/1~3.0/1范围比较好。如图17-8。

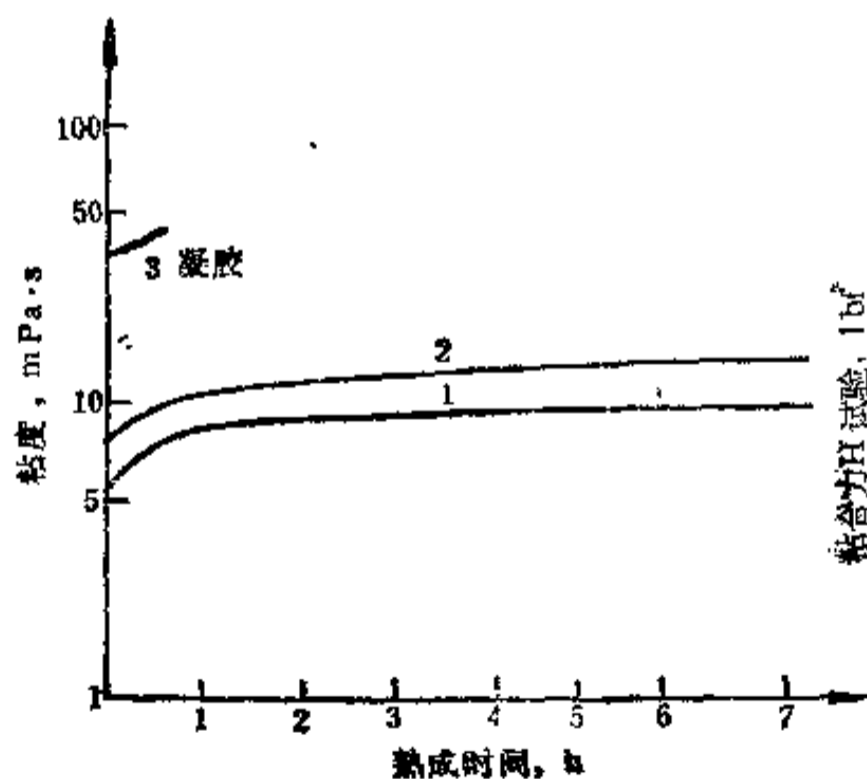


图17-7 RF液中NaOH触媒用量与粘度的关系  
1—NaOH为0.25; 2—NaOH为0.3; 3—NaOH为0.35

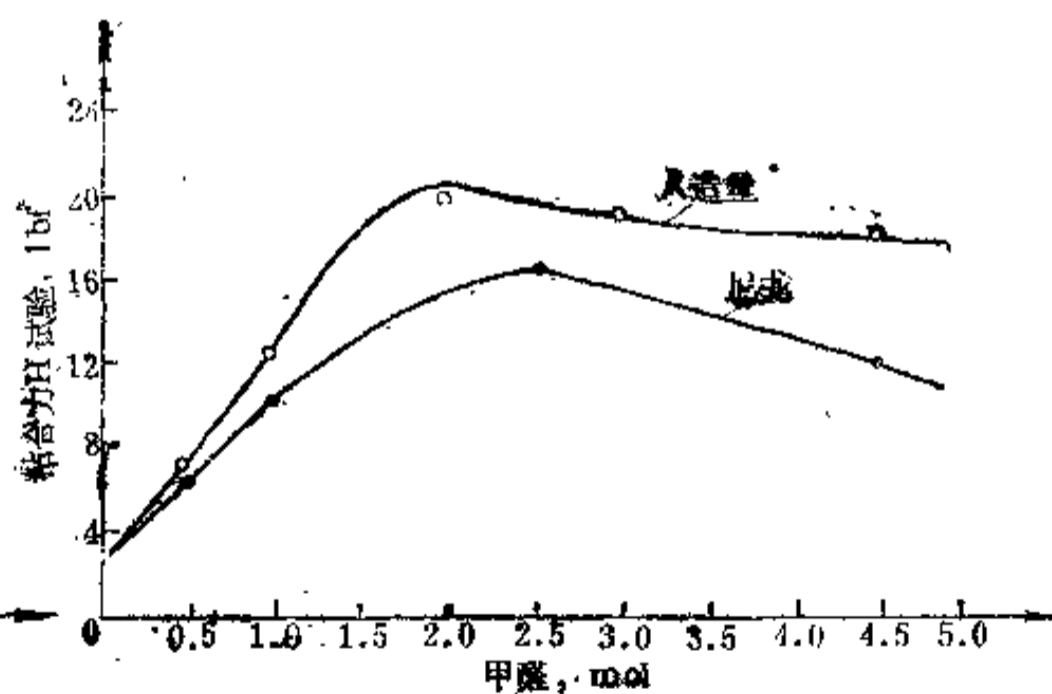


图17-8 F/R摩尔比与粘合力的关系  
(1bf = 4.44822N)

## 2. RFL浸渍液中RF树脂的用量

在RFL浸渍液中, 随着RF树脂用量的增加, 粘合力不断提高, 但RF树脂用量增加后影

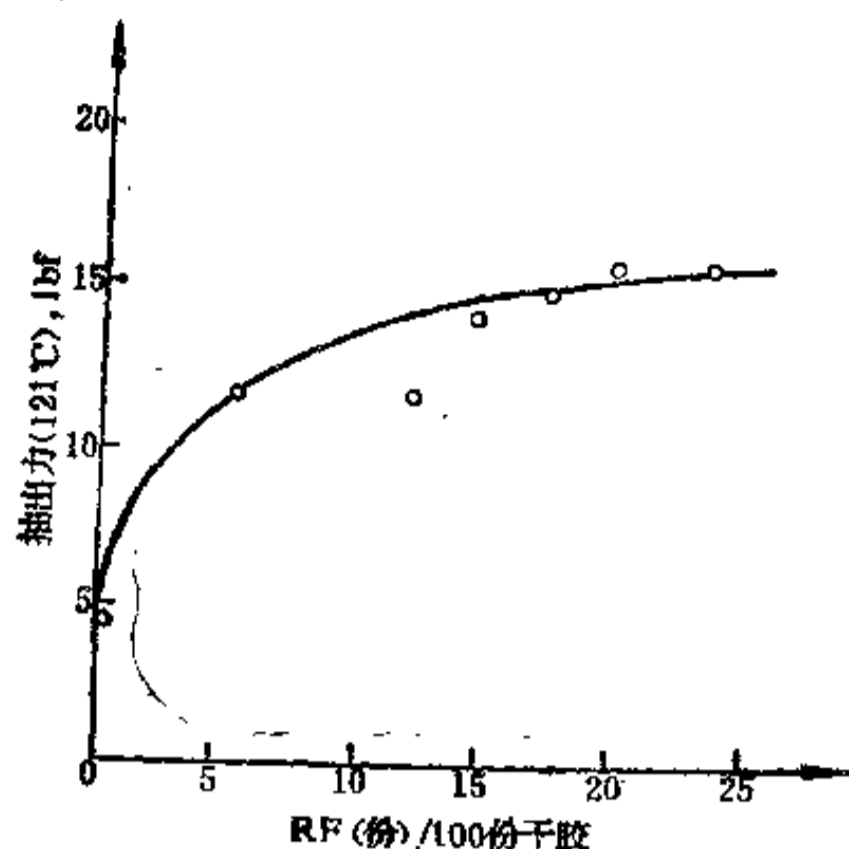


图17-9 RFL液中RF树脂用量与抽出力的关系  
(1lbf = 4.44822N)

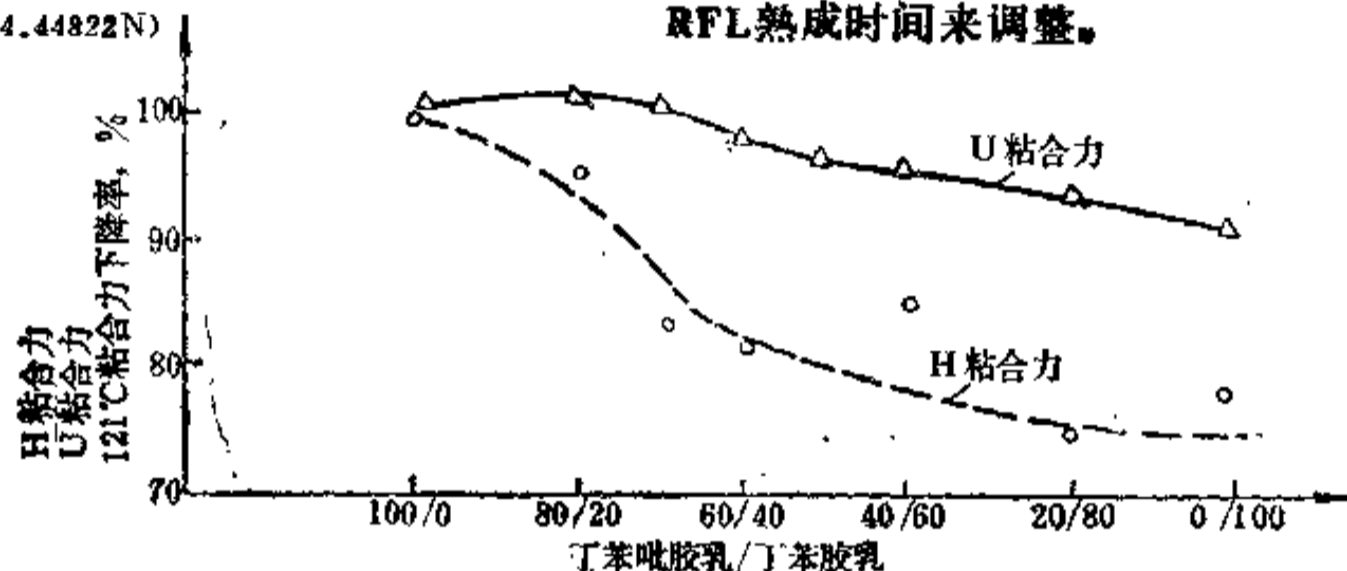


图17-10 丁苯吡胶乳与丁苯胶乳配比和粘合力的关系

### 5. 浸渍剂配方举例

现将RFL浸渍剂用于锦纶、人造丝、玻璃纤维、聚酯纤维的实际浸渍配方举例列于表17-17。

表17-17 RFL浸渍液的若干典型配方

类别	RFL的种类 配 方	SBR-VP-RF		VP-SBR-RF		VP-RF		VP-NR-RF	
		干量	湿量	干量	湿量	干量	湿量		
RF 树脂 水溶液	间苯二酚	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	2.27	2.27
	甲 醛	7.0	18.9	7.0	8.9	7.0	18.9	0.43	1.6
	氢氧化钠	0.8	8.0	0.8	8.0	0.9	9.0	0.048	0.048
	软 水	—	306.5	—	306.5	—	2400	—	39.15
	总 量	20.8		2.08		2.09			43.1
胶 乳	丁苯胶乳(40%)	80	200	20	50	—	—		
	乙烯基吡啶胶乳(40%)	20	50	80	200	100	250		
	天然胶乳	—	—	—	—	—	—		
	水	—	381.4	—	19.3	—	44		
RFL 浸渍液 组成	总固体物质浓度	12.3		20.0		21.0			
	树脂, 份/100份干胶	20.0		20.0		20.0			
	R/F摩尔比	2		2		2			
	浸胶液pH	8.5		8.5		—			
	用 途	人造丝/SBR		尼龙/SBR		尼龙/SBR		玻璃纤维	

响RFL浸渍液的稳定性, 所以一般用量控制在20份左右。如图17-9。

### 3. 丁苯吡胶乳与丁苯胶乳的配比

从图17-10可以看出, 随着丁苯胶乳配比量增加, 纤维与胶之间的粘合力下降。丁苯吡胶乳的配比在100~70份时, 粘合力比较好。

### 4. RF树脂缩合时间与RFL熟成时间的关系

为了使RFL浸渍液具有良好的粘合力, RF树脂的缩合时间与RFL熟成时间应配合好, 一般的规律是RF树脂的缩合时间短时, RFL的熟成时间就需要长一些, 即RF树脂的缩合程度可以用RFL熟成时间来调整。

## 五、羧基胶乳

羧基胶乳 (Carboxylated latex) 是近年来为了适应日益发展的应用领域的需要, 对原有胶乳进行改性而发展起来的胶乳新品种。羧基胶乳因在原胶乳中引入丙烯酸 (或甲基丙烯酸), 使其聚合物分子链上引入了亲水的强极性基团 ( $-\text{COOH}$  或  $-\text{COOR}$ ), 因而使它具有更好的机械稳定性、冻融稳定性、粘结性以及和颜料的相容性, 耐油、耐燃性能也有明显提高。特别是使胶乳在不太高的温度下, 羧基官能团能彼此交联而自硫化。这就为不宜在高温下处理的工业制品, 如纺织品、地毯等提供了有利的加工条件。羧基胶乳由于其独特的性能, 被广泛应用于造纸、印染、涂料、建筑等行业, 羧基胶乳目前主要有羧基丁苯胶乳、羧基丁腈胶乳、羧基氯丁胶乳等。

表17-18为国产几种羧基胶乳的基本性能。

表17-18 几种国产羧基胶乳性能

胶乳名称	总固体含量 %	相对密度	粘 度 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	表面张力 $\text{mN/m}$ ( $\text{dyn/cm}$ )	机械稳定性 %	粒子大小 $\text{nm}$	pH值
羧基丁苯胶乳	$\geq 43$	0.95~1.05	20~70	38 (38)	—	100	8~10
羧基丁腈胶乳	40~42	1.0	45	47 (47)	0.0158	100	8~9
羧基氯丁胶乳	50	1.10	$\leq 100$	$\leq 47$ ( $\leq 47$ )	0.02	300	7~10

### (一) 羧基胶乳的粘度

胶乳的流动性能取决于聚合物的种类、胶乳的浓度、胶乳粒子大小及分布、乳化剂的类型和数量以及电解质的浓度等。对于羧基胶乳来说, 除上述因素外, 其粘度还与胶乳的 pH 值有密切关系。胶乳若是酸性或弱酸性时, 其流动性好; 相反, 当 pH 值升高时, 就会明显的增稠。因此, 可通过调节 pH 值来控制其粘度, 下表为 pH 值对羧基氯丁胶乳粘度的影响。

pH 值	7	10	12
粘度 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	0.3	3.6	4.4

羧基胶乳的这种性质因胶乳的种类和羧基含量的不同而有差异。图17-11显示了丁二烯与甲基丙烯酸共聚胶乳 (MBR) 随羧基含量的增加, 其粘度变化的情形。甲基丙烯酸在 1% 以下时, 胶乳没有增稠现象。另外, 羧酸种类不同, 碱增稠作用也不同。在相同羧酸浓度下, 丙烯酸的碱增稠性, 大于甲基丙烯酸。

### (二) 羧基胶乳的稳定性

以羧基改性能使胶乳的机械稳定性及冻结稳定性得到显著提高。例如, 羧基含量为 2.6% 的羧基丁腈胶乳的机械稳定性为 0.012%, 而普通的丁腈胶乳则为 0.25%。

羧基胶乳的机械稳定性与其中和程度有很大关系。羧基丁腈胶乳的机械稳定性与 pH 值的关系如下表。

胶乳的 pH 值	1.8	3.0	5.0	6.8	9.0	11.0	11.9
机械稳定性, %	37.2	39.1	39.3	32.6	0.012	0.056	0.11

从表中可以看出, 羧基丁腈胶乳的机械稳定性在中和点以前很低, 而碱性胶乳则变得很稳定。

图17-12为羧基聚苯乙烯胶乳的冻结稳定性和pH的关系。pH 值在7左右时, 胶乳的冻结稳定性迅速提高, 但对于没有羧基化的聚苯乙烯胶乳, pH值对其冻结稳定性没有影响。

胶乳对电解质的化学稳定性, 对于阴性胶乳来说, 由于羧基化而有所提高; 对于非离子性胶乳, 由于羧基化而使其化学稳定性下降。

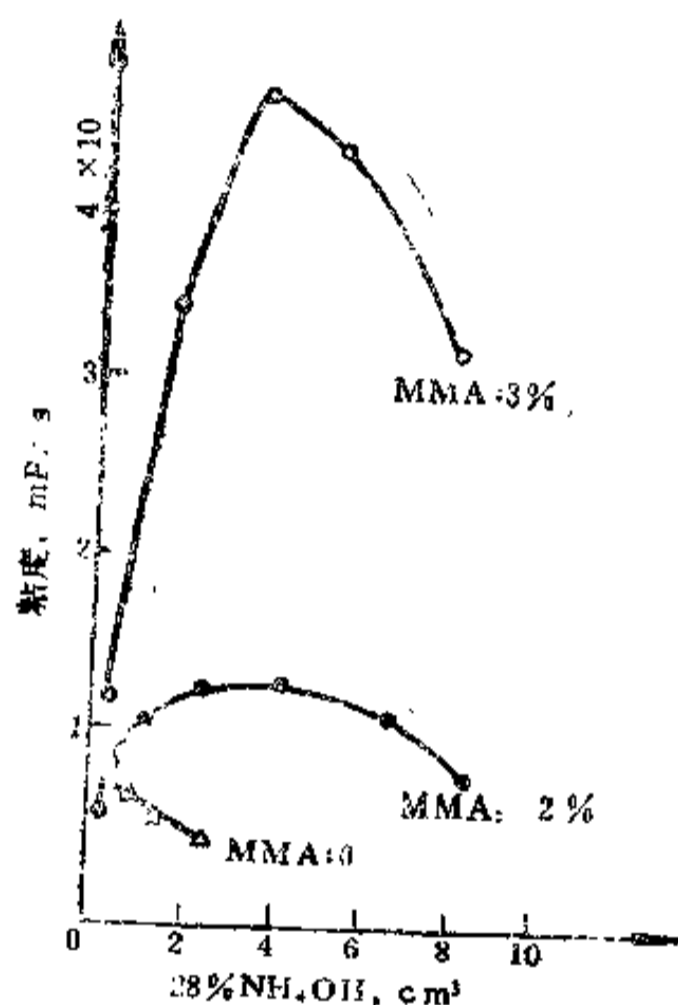


图17-11 甲基丙烯酸(MMA)对MBR胶乳碱增稠的影响

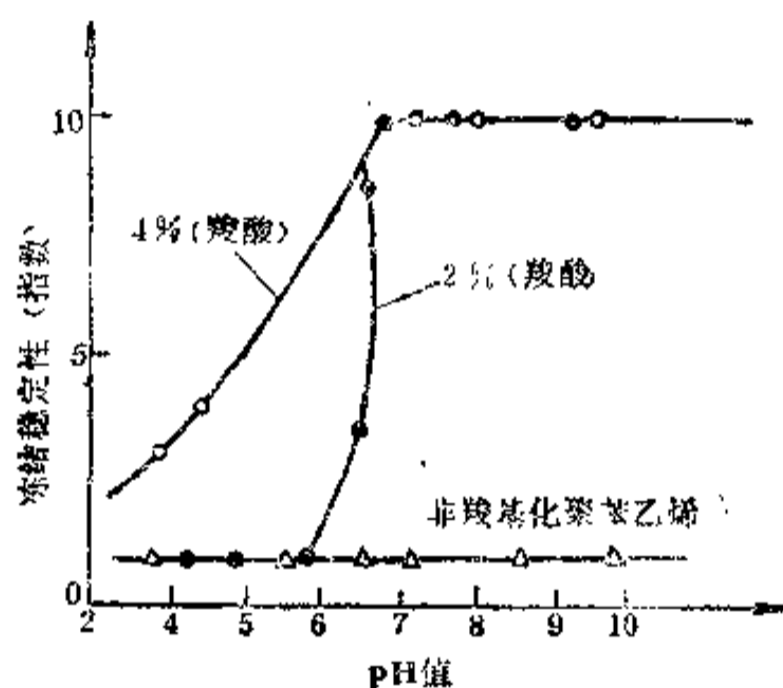


图17-12 羧基聚苯乙烯胶乳的冻结稳定性和pH值的关系

### (三) 羧基胶乳的反应

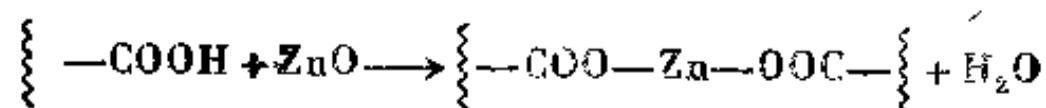
羧基胶乳因聚合物分子链上含有羧基, 所以凡能与羧基反应的化合物都可以与其反应。如尿素、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、乙二醇或其它多羧基化合物、环氧树脂、亚胺类化合物、胺类化合物、多价金属氧化物、多价金属盐和氢氧化物等。

### (四) 羧基胶乳的硫化

由于羧基的存在, 赋予了羧基胶乳具有化学活性而易于交联, 如硫化就可以通过二价金属氧化物来进行, 也可以使用硫黄, 硫化一般可在室温下进行, 但加热有利于反应完全和改善聚合物的性能。

#### 1. 氧化锌硫化

氧化锌容易与胶乳混合, 而且有较优的交联作用, 因此作为金属氧化物, 交联剂被广泛利用。其交联反应机理如下:



用氧化锌交联羧基胶乳，氧化锌用量需要控制，过少容易造成硫化不足，过多则会使胶膜的强度降低。氧化锌的用量因聚合物中羧基含量不同而异。表17-19为氧化锌用量对羧基丁腈胶乳薄膜物理机械性能的影响。

表17-19 氧化锌用量对羧基丁腈胶乳薄膜物理机械性能的影响

氧化锌用量, %	硫化条件	扯断伸长率, %	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	永久变形 %
5	室温×32天	607	21.3(217)	7.0(71)	6
7.1	室温×32天	560	25.8(263)	9.7(99)	5
10	室温×32天	605	28.2(28)	8.3(85)	7
15	室温×32天	665	17.4(177)	4.4(45)	6

注：配方中还有硫黄、促进剂、酪素各2份。

## 2. 其它交联剂的硫化

羧基胶乳除了用氧化锌硫化外，还可以采用氧化锌-促进剂、氧化锌-促进剂-硫黄和氧化锌-环氧树脂等硫化体系进行硫化。表17-20为四种硫化体系硫化的丁腈胶乳薄膜物理机械性能的比较。

表17-20 四种硫化体系硫化的丁腈胶乳薄膜物理机械性能

硫化体系	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	扯断伸长率%	500%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	永久变形 %
5%氧化锌	9.81(100)	730	4.5(45)	21
5%氧化锌, 2%促进BZ	10.2(104)	860	3.1(32)	22
5%氧化锌, 2%促进剂, 2%硫黄	17.4(177)	870	2.6(26)	14
6%氧化锌, 10%环氧树脂	12.3(125)	910	2.6(26)	22

从上表中可以看出，采用氧化锌-促进剂-硫黄硫化体系，其胶膜强度较高。用环氧树脂硫化不易使胶乳得到快速硫化，一般需要用胶来促进硫化，但氨会使胶乳失去稳定性，其胶膜物理机械性能也比不上其它硫化体系。单用氧化锌可以使羧基交联，但硫化胶料在高温时（100℃以上）流动性过大，这可通过补加一些硫黄来加以改进。

## 3. 羧基胶乳的 pH 值对胶膜物理机械性能的影响

羧基胶乳的pH值和交联剂用量一样，对羧基胶乳硫化薄膜的物理机械性能有很大影响。表17-21为羧基丁腈胶乳的pH值对硫化胶膜的物理机械性能的影响。

表17-21 羧基丁腈胶乳的 pH 值对胶膜物理机械性能的影响

胶乳的pH值	硫化条件	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	扯断伸长率 %	500%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	永久变形 %
8.4	室温×5天	8.8(90)	1430	1.1(11)	36
9.4	室温×5天	9.81(100)	1180	1.4(14)	28
10.5	室温×5天	12.8(130)	1280	1.3(13)	34
11.9	室温×5天	9.5(97)	1300	0.93(10)	29

从上表中可以看出,当胶乳的 pH 值在 10.5 时,其胶膜的强度达到最大值。

#### 4. 胶乳的羧基含量对胶膜物理机械性能的影响

胶乳的羧基含量高,其胶膜的强度也高,但伸长率下降。表 17-22 为不同羧基含量的丁腈胶乳的物理机械性能。

表 17-22 不同羧基含量的丁腈胶乳胶膜的物理机械性能

羧基含量	硫化条件	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	扯断伸长率, %	500%定伸应力 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	永久变形, %
1	室温 × 3.5 天	13.7(140)	863	1.9(19)	11
2.2	120°C × 30 分钟	17.4(177)	890	2.6(26)	14
3.0	室温 × 31 天	21.3(217)	607	7.3(74)	6
5.0	室温 × 35 天	29.8(304)	623	6.6(67)	6

### (五) 羧基胶乳的应用

#### 1. 浸渍制品

羧基胶乳由于具有成膜性能好和胶膜强度高的优点,因此被广泛应用于浸渍制品,如耐油手套等。用羧基丁腈胶乳制备的耐油手套,工艺简单,制品表面光滑柔软,穿戴舒适,成本低廉。羧基丁腈胶乳耐油手套配方示例如下:

羧基丁腈胶乳	100	促进剂 ZDC	1~2
硫黄	1~2	酪素	1
氧化锌	5~7	邻苯二甲酸二丁脂	2

#### 2. 无纺布

无纺布所用的胶乳主要是羧基丁苯胶乳、羧基丁腈胶乳以及羧基丁二烯胶乳。用硫黄-促进剂进行硫化的非羧基改性胶乳所制成的无纺布,产品易发硬,同时其中的臭味和颜料很难除去。而用氧化锌进行硫化的羧基胶乳制成的无纺布,不仅可以克服上述缺点,而且硫化方法简单,产品耐洗性也好。下面为无纺布用的羧基丁腈胶乳胶粘剂配方示例:

40%羧基丁腈胶乳	100	5%硫酸铵	0.5
50%氧化锌	9	10%平平加“O”	1
50%蜜胺树脂	6	水	适量

#### 3. 地毯背衬和装饰织布

地毯工业所用的胶乳起初为天然胶乳,后来逐渐过渡到以丁苯胶乳为主。而现在都以羧基丁苯胶乳为主,并占地毯工业用胶乳的 60% 以上,这是由于羧基胶乳的特点所致。用氧化锌只需要延长曝晒时间进行自然硫化即可。对于象地毯这样一种大件产品来说,可在配方中省去昂贵的促进剂,同时加入大量的填充剂,以降低成本。另外,由于羧基胶乳的羧基能和纤维表面的极性基团发生作用,其粘着力比非羧基胶乳大得多。下面为地毯背衬用羧基丁苯胶乳的配方:

羧基丁苯胶乳	100	聚硅氧烷乳液	0.1
重质碳酸钙	200~250	聚丙烯酸钠	0.7~2
二氧化钛	0~5.0	氧化锌	2~4

一些织物,如玻璃纤维织物,作为装饰用布,象窗帘、桌布等,以及某些工业用品,如人造革、防雨布等,大部分都需要经过用胶乳被覆和印色、印花。常用的胶乳为羧基丁腈胶乳和羧基氯丁胶乳。

#### 4. 纸张加工

羧基胶乳在造纸加工中应用非常广泛，它容易渗进纸张中，结合力大，同时羧基胶乳机械稳定性高，能承受加工过程中的剪切作用，有良好的加工性能。用羧基胶乳处理的纸张，有较高的拉伸、耐撕裂和耐折叠强度，有较好的光泽度、硬度和耐水性等。常用的胶乳有羧基丁苯胶乳和羧基丁腈胶乳。表17-23为羧基丁腈胶乳和非羧基丁腈胶乳处理的纸张性能对比。

表17-23 羧基丁腈胶乳和非羧基丁腈胶乳处理的纸张性能

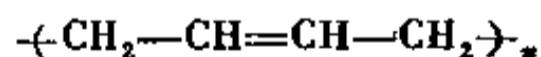
纸张名称	性质	胶乳名称	
		羧基丁腈胶乳	非羧基丁腈胶乳
11mil平光纸 (用亚硫酸盐漂白)	吸附量, %	51.2	51.8
	MIT折叠, 次	6489	892
	内键合力, N/m(ozf/in)	280(25.6)	193(17.6)
6mil绉纹纸 (半漂白)	吸附量, %	93.3	95.5
	MIT折叠, 次	2646	318
	内键合力, N/m(ozf/in)	455(41.6)	385(35.2)

#### 5. 胶乳胶粘剂

胶乳胶粘剂为水基型，具有不燃烧，无毒，不需溶剂，制造工艺简单，易清洗和粘度易调节等优点，因而广泛用于制鞋、建筑材料、皮革、纤维、金属和木材加工等工业。由于羧基胶乳具有强度高和粘着性好的特点，同时与增粘剂乙烯基树脂、酚醛树脂、酪蛋白、虫胶和淀粉等物质的共混性好，所以在胶粘剂方面得到了广泛的利用。如用羧基丁腈胶乳，粘皮革、橡胶、塑料、水泥预制件、木材、帆布及合成纤维（棉织物，合纤织品）等材料，都有较高的粘合强度（例如皮革—橡胶的剥离强度可达0.5~1.0MPa以上，粘合丝绸和毛料的剥离强度超过本身的拉伸强度）。

### 六、丁二烯胶乳

丁二烯胶乳 (Polybutadiene rubber latex) 是由丁二烯乳液聚合而得，或把顺丁橡胶制成溶液，加乳化剂使之乳化于水中，经除去溶剂，浓缩后而制得。其结构式为：



丁二烯胶乳性能如下：

总固形物含量, %	55~59	表面张力, mN/m	40
pH值	10~11	相对密度	0.95

丁二烯胶乳的化学稳定性和机械稳定性较好，宜用不锈钢材料作贮运容器，与铁器接触发生降解，长期存放会发生膏化现象。丁二烯胶乳主要用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂的接枝，以改进树脂的耐冲击性能及耐低温性能，并增加色泽。

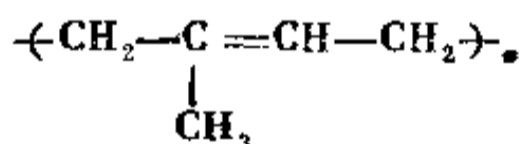
丁二烯胶乳硫化速度很快，宜采用硫黄-氧化锌-促进剂 MZ 硫化体系硫化。这种胶乳硫化后虽有硫化返原的倾向，但耐老化性能较好。表17-24为美国、日本、加拿大等国生产的丁二烯胶乳的性质和用途。

表17-24 国外丁二烯胶乳商品牌号、性质和用途

商品名称	总固体含量 (%)	乳化剂	胶乳相对密度	粘度 mPa·s (cP)	表面张力 mN/m (dyn/cm)	粒子大小 (μm)	pH值	生产厂商	备 注
JSR 0700	57		0.95	250 (250)	40 (40)		10.5	日本JS	用于ABS树脂(即丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂)
Pholite2104	60.5	FA	0.95	900 (900)	50 (50)		10.5	美国GT	用于胶乳海绵
fr-S 2004	59	FA/RA	0.95	570 (570)	45 (45)		10	美国F	用于ABS树脂, 与天然胶乳并用作海绵
Polysar 710	60							加拿大P	
Hycar 1870×3	45		0.961	31 (31)	55 (55)		6.8	美国GC	
Nipol LX-111	52				40 (40)	0.25	11.0	日本JG	用于ABS树脂的B组分

### 七、异戊胶乳

异戊胶乳(Polyisoprene rubber latex)是具有代表性的合成胶乳。它是将含有10~13%的聚异戊二烯溶液用等体积的0.5%的松香酸钾皂水溶液进行乳化, 然后除去溶剂, 再经浓缩而制得的, 其化学结构为:



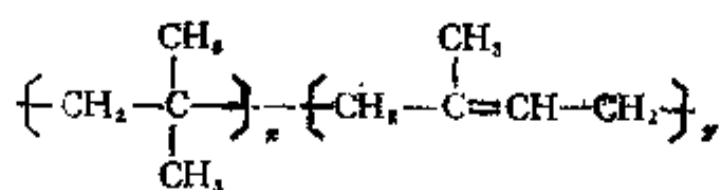
异戊胶乳的性能与天然胶乳相似, 但纯度极高, 质量均一, 机械稳定性很高。一般性能指标如下:

总固形物含量, %	65	粘度, mPa·s	350
pH值	10~10.5	平均粒径, nm	750
相对密度	0.94	凝胶量	0.01
表面张力, mN/m	38		

异戊胶乳有二点不同于天然胶乳: ①只有微凝胶和不含支化结构; ②除含极少量的表面活性剂及防老剂外, 不含其它非橡胶成分。异戊胶乳结构虽与天然胶乳相同, 但性能一般低于天然胶乳, 能够部分取代天然胶乳。它与聚丙烯酸甲酯接枝, 可提高其定伸应力。异戊胶乳主要用于泡沫制品、浸渍制品以及压敏胶粘剂。它的缺点是耐臭氧性能较差, 特别是在浸渍制品上表现较明显。使用时应选择适当的防老剂。

### 八、丁基胶乳

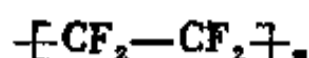
丁基胶乳(Isobutylene-isoprene rubber latex)是把丁基橡胶制成溶液, 加乳化剂使之乳化于水中, 经除溶剂和浓缩后而制得。其结构式为:





## 十、氟 胶 乳

目前称为氟橡胶的聚合物种类相当多，氟胶乳主要以聚四氟乙烯胶乳 (Polytetrafluoroethylene latex) 为代表，它是由四氟乙烯以过氧化物作引发剂，乳液聚合而得。其结构式为：



聚四氟乙烯胶乳的粒子直径一般为50~5000nm (500~50000Å)，总固形物含量为30%左右，可进一步被浓缩。聚四氟乙烯胶乳具有优越的耐热、耐化学药品性能，它可以在300℃以下连续使用，可不受氧、臭氧、紫外光及天候的影响，不吸水。但熔融的碱金属会破坏聚四氟乙烯胶乳，能使其放出氟。

聚四氟乙烯胶乳主要用于金属及其它材料的涂层，这种涂层具有不粘、不吸潮、摩擦系数低、耐磨的特点。

## 十一、硅 胶 乳

硅胶乳 (Silicone rubber latex) 一般由乙烯基硅油和含氢硅油在含有表面活性剂和铂络合物催化剂的水介质中乳化而成。由于硅橡胶分子结构中是以—Si—O—键组成主链，这种键的离解能极大，因此硅胶乳的制品具有优异的耐热性、耐候、质寒和电学性能。它的缺点就是在密封状态下，加热时会引起分子链的解聚。

硅胶乳主要用于医疗卫生制品、织物纸张的涂料以及食品加工工业中。

## 十二、聚 氨 酯 胶 乳

聚氨酯胶乳 (Polyurethane rubber latex) 可采用聚氨酯橡胶的溶液经乳化脱去溶剂，浓缩后而制得，也可直接在水介质中乳液聚合而制得。近年来，直接在水相中乳液聚合的聚氨酯、聚脲或聚氨酯-聚脲胶乳的报道日益增多。

由于聚氨酯胶乳具有良好的耐油、耐溶剂、耐候、耐老化性能和突出的耐磨性能以及良好的成膜性能和物理机械性能，因而聚氨酯胶乳已应用于胶粘剂、织物浸胶、涂胶、包装薄膜以及在合成树脂的铸模生产中用作橡胶层，也可直接制得浸渍制品，制品的胶膜有较高的拉伸强度和撕裂强度，并有极好的柔软性。用硫化的聚氨酯胶乳制成的弹性手套，具有很好的耐芳香族溶剂和耐氯化物溶剂的性能，同时具有极好的耐磨蚀性。表17-26为聚氨酯胶乳和丁腈胶乳的性能对比。

表17-26 聚氨酯胶乳和丁腈胶乳性能对比

项 目	丁腈胶乳	聚氨酯胶乳	项 目	丁腈胶乳	聚氨酯胶乳
100%定伸应力, MPa	4.7	4.85	Taber磨蚀	—	损失10mg
拉伸强度, MPa	36.8	37.80	线性溶胀, %		
扯断伸长率, %	900	740	二甲苯	16	7
撕裂强度, kN/m	32.6	56.7	三氯乙烷	35	30

使用聚氨酯胶乳制作的手套目前成本较高，但可以采用双层浸渍法，即外浸一层聚氨酯胶乳，内层为成本较低天然胶乳。

### 十三、聚硫胶乳

聚硫胶乳 (Polysulfide rubber latex) 一般是采用二氯乙烷、1,2-二氯丙烷和多硫化钠为基本原料,以氢氧化镁为分散剂,在水分散体中进行缩聚反应而制得。它的一般性能如下:

相对密度	1.4	含硫量, %	67
粒径, nm( $\text{\AA}$ )	200~600(2000~6000)	耐化学药品性	良
耐寒性, $^{\circ}\text{C}$	-29		

聚硫胶乳呈弱碱性,粒子较大,相对密度也大,沉降较迅速,但搅拌后又能分散。由于聚硫橡胶分子的高度饱和性,其具有很好的耐老化性能,能成膜,但强度较低,耐水性也较差。聚硫橡胶的最大优点是耐油性和耐候性能好,对混凝土、木材等粘着性好。因此聚硫胶乳主要用于耐油涂料和涂层及窗框等填缝材料。聚硫胶乳与聚氯乙烯和聚偏氯乙烯等胶乳并用,可以形成较均匀柔软胶膜,并且耐溶剂性能有所提高。

聚硫橡胶胶乳的物理机械性能见表17-27。

表17-27 聚硫橡胶胶乳所形成的薄膜的物理机械性能

牌 号	拉伸强度 MPa(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率, %	工作温度, $^{\circ}\text{C}$
MX	0.17~0.34(1.7~3.5)	>1000	-27~71
WD-6	0.17~0.34(1.7~3.5)	>1000	-29~71
MF	2.74~4.12(28.2~42.2)	800~1000	40~121
WD-2	0.68~1.37(7.2~14.0)	400~600	-54~121

聚硫橡胶胶乳机械稳定性良好,贮藏1年以上仍稳定。当pH值在4以下时,它即可凝结。

聚硫橡胶胶乳主要用作混凝土燃油槽内衬里。有直接使用的,也有和偏氯乙烯丙烯腈共聚物混合制成涂层材料;也可以作为烯烃类塑料的增塑剂,使这些塑料薄膜的低温屈挠性、抗腐蚀和耐大气老化性能有所提高。

新型聚硫橡胶胶乳用作复合防渗覆盖层在钢筋混凝土大贮油槽和钢筋混凝土船上应用获得了良好的使用效果。

也有用12%WD-6型胶乳与28%液体聚硫橡胶以及58.33%煤焦油、1~3%二氧化铅组成的材料作为电线杆支架绝缘材料。

WD-2、WD-6、MF型混合胶乳还可以制成胶化水基腻子应用于飞机整体油箱的密封。

在农业上有用聚硫橡胶胶乳作为农药的载体,这种带有农药的胶乳载体粘附在作物的枝叶上,大大提高了药效,而且也延长了农药的使用有效期。

### 十四、丙烯酸类胶乳

丙烯酸类胶乳 (poly acrylate rubber latex) 主要有乳液聚合的甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯以及较高级的烷基酯胶乳。酯基的碳链越长的胶乳,制品的柔软性和屈挠性能就越好。丙烯酸类胶乳品种牌号较多。

丙烯酸类胶乳制得的胶膜具有良好的耐光、耐老化、耐油、耐酸碱性能。它对纤维、皮

革、纸、木材等有良好的粘着性能。该胶乳主要用于涂料、纸张加工、织物背衬、无纺布胶粘剂和制革等方面，是一种有发展前途的合成胶乳。

胶乳涂料具有耐久性好、低污染、节省有机溶剂、成本低廉、施工方便等优点，生产、使用和运输均无火灾危险，可作石料、混凝土、灰渣板、木板及金属等表面涂料。近年来，国际上对防止环境污染、生态保护、节省石油资源和能源的要求日益强烈，因而促使胶乳涂料近期内获得了迅速的发展。目前使用量比较大的胶乳涂料主要是塑性或塑弹性胶乳料，如聚乙酸乙烯、乙烯-乙酸乙烯、丙烯酸、乙烯-丙烯酸四大类胶乳涂料得到了广泛的利用。丙烯酸胶乳涂料由于具有粘着性好以及耐光、耐候、耐老化等突出性能，在诸胶乳涂料中独树一帜，是一种很有发展前途的胶乳涂料。丙烯酸胶乳涂料主要用于金属涂层等，如用作钢材及海船表面涂料不亚于以环氧树脂为基底涂层和使用溶剂的乙烯基涂料。

丙烯酸胶乳对合成或人造纤维的粘合性都较好，所得到的无纺布制品具有一定的弹性、柔软，手感好，耐干洗性、耐水洗性也好，而且即使受到强烈的光和热的作用也不会褪色，特别适合于医疗卫生制品。下面为丙烯酸胶乳胶粘剂配方示例：

配方 A		配方 B	
丙烯酸胶乳(primol-B-15)	100	丙烯酸胶乳(primol HA-8)	100
水溶性蜜胺甲醛树脂(sumitex M-3)	3	交联触媒(NH <sub>4</sub> Cl)	10
固化触媒(sumitex ACX)	1	总固体含量	15%
总固体含量	15%		

用丙烯酸胶乳处理的纸品，耐水性、耐候性、耐碱性、化学稳定性和机械稳定性好，印刷适应性优越，粘合力高，能得到光泽度高的平滑纸面。因此目前在造纸工业上，丙烯酸胶乳得到越来越广泛的利用。

### 十五、聚氯乙烯胶乳

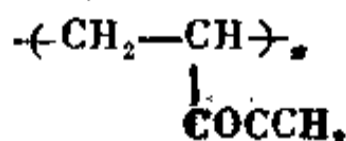
聚氯乙烯胶乳 (polyvinyl chloride latex) 是聚氯乙烯的胶体水分散体，它与铁和锌接触时会分解，故必须贮存于玻璃、不锈钢或有树脂涂层的铁制容器里。在胶乳中加入 2% 的碳酸铅可提高其稳定性。

为了降低塑化温度，改善成膜性能和薄膜的柔软性。一般要加入邻苯二甲酸二辛酯和磷酸三甲酚酯等增塑剂。聚氯乙烯胶乳制品具有很好的耐油、耐燃烧、耐化学腐蚀等性能。它无需象橡胶那样进行硫化，但需进行塑化处理。塑化温度一般为 120~160℃。

聚氯乙烯胶乳主要用于纸张、皮革、纺织材料和本材的涂料，也可用作浸渍制品和胶粘剂。还可以与其它胶乳并用，以调节改善制品的性能。

### 十六、聚乙酸乙烯胶乳

聚乙酸乙烯胶乳 (polyvinyl acetate latex) 是由乙酸乙烯乳液聚合而制得。其结构式为：



它的一般性质为：总固形物含量为 55~67%，pH 值为 5~6，粒径小于 1μm。聚乙酸乙烯胶乳与聚氯乙烯胶乳不同，只要在胶乳中加入增塑剂，不需要再经热处理就能制成薄膜。故在聚乙酸乙烯胶乳成品中常加有苯二甲酸二丁酯。

聚乙酸乙烯胶乳制品具有耐油、耐大气老化性能，但耐燃烧、耐水性、耐湿空气、耐蒸

汽性能较差。它主要用于胶乳涂料、胶粘剂和增硬剂。

### 十七、乙烯-乙酸乙烯胶乳

乙烯-乙酸乙烯胶乳(vinyl-vinyl acetate latex)是以乙烯和乙酸乙烯(组分超过80份)为单位,以过硫酸胺为引发剂,在非离子型乳化剂[聚氧乙烯壬基苯基醚或阴离子型乳化剂(壬基苯基醚聚氧乙烯硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠)]的存在下,乳液聚合而制得。其一般性能为:

总固形物含量	52%	粘度	370mPa·s
粒径	0.2 $\mu$ m	pH值	5~6

该胶乳具有柔软、耐水、耐碱和耐光性等优点,与其它胶粘剂配制成涂料,用于涂布纸。

### 十八、聚苯乙烯胶乳

聚苯乙烯胶乳(polystyrene latex)是由苯乙烯乳液聚合而得。它与高苯乙烯胶乳、丁苯胶乳不同,不含丁二烯成分,因此它与一般胶乳难于混合。虽经混用也不能产生补强作用。

聚苯乙烯胶乳干燥后不能形成一种有弹性的表面光滑的薄膜,但经酯类增塑剂增塑后,可以获得光滑、有屈挠性能及耐水性能的薄膜。它的主要用途是制造胶粘剂和纺织布的加工处理。

### 十九、高苯乙烯胶乳

高苯乙烯胶乳严格地讲应称为高苯乙烯乳液,此胶乳是苯乙烯与丁二烯共聚比例超过1:1时所制得的胶乳。其薄膜类似塑料薄膜,而失去橡胶弹性。

高苯乙烯胶乳主要用于胶乳涂料、胶乳的补强、造纸及纺织工业上的加工。另一方面,把它加入丁苯胶乳中,可起补强作用,特别是可以提高海绵制品质量。

### 二十、其它胶乳

#### 1.丁腈-苯乙烯胶乳

丁腈-苯乙烯胶乳(acrylonitrile-butadiene styrene latex)是由丁二烯、丙烯腈、苯乙烯乳液共聚而得。其特点是未硫化胶膜的拉伸强度较丁腈胶乳高。若引入10~20%的苯乙烯,则强度可以提高到20.6MPa以上,而扯断伸长率则从原来的1500~2000%下降到500%。这种胶乳主要用于涂层材料、皮革处理及纸张的加工等。

#### 2.丙烯酸酯-苯乙烯胶乳

丙烯酸酯-苯乙烯胶乳是由丙烯酸酯和苯乙烯共聚制得。它的一般性能为:总固形物含量为50%,粘度为30~500mPa·s,PH值为7~9,最低成膜温度约10℃。它与颜料和其它胶粘剂混合性好,能配制成低粘度的涂料。用这种胶乳配制的涂料涂的涂布纸,具有优良的耐光性、耐水性,光泽度和油量吸收性好。

#### 3.丙烯酸酯-乙酸乙烯胶乳

丙烯酸酯-乙酸乙烯胶乳(acrylate vinyl-acetate latex)是由丙烯酸酯和乙酸乙烯共聚而制得。其总固形物含量为50%,粘度为100mPa·s以下,pH值为5~9。它可以与颜料和其它胶粘剂配合制成涂料。以这种胶乳作为胶粘剂,具有优良的耐水性,用它制得的涂布纸

在长期曝晒下不变色,但对油墨吸收性较差。

#### 4. 氯丁二烯-乙酸乙烯 胶乳

氯丁二烯-乙酸乙烯胶乳 (Chlorobutadiene vinyl-acetate latex) 是由氯丁二烯和乙酸乙烯乳液共聚而成。它的一般性能为:总固形物含量为45~50%,表面张力为36.4~49.5 mN/m, pH值为6~9,粘度为25~8750 mPa·s。这种胶乳及其制品具有很好的耐油、耐溶剂、耐化学药品的稳定性和抗冷冻性能。这种胶乳具有较高的粘合强度,可以用作胶粘剂。它可以粘合帆布、皮革、塑料、橡胶、水泥、木材、纸张和布类等材料。但这种胶乳粘度较大,用一般电解质凝聚比较困难。

#### 5. 偏丙胶乳

偏丙胶乳 (vinylidene chloride-acrylonitrile latex) 主要是偏氯乙烯与丙烯腈乳液共聚而制得。它的品种有二元共聚物(偏氯乙烯、丙烯腈)、三元共聚物(偏氯乙烯、丙烯腈和丙烯酸丁酯)和四元共聚物(偏氯乙烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯和丙烯酸)。偏丙胶乳在常温下难于成膜,一般需要加入增塑剂,增塑剂一般选用邻苯二甲酸二丁酯。该胶乳具有优良的耐油、耐溶剂性能,故一般用于耐油涂料和涂层。

### 主要参考文献

- [1] Blackley, D.C., "High Polymer Latexes", Vol.1, PALMERTON PUBLISHING CO INC., 1966.
- [2] Calvert, K.O., "Polymer Latexes and their Applications", APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD, 1982.
- [3] 华南工学院等合编 朱敏主编,《橡胶化学与物理》,化学工业出版社,1984年。
- [4] R.J.诺勃耳著 顾之翰 袁子成等译,《胶乳工业》,化学工业出版社,1958年。
- [5] 日本橡胶协会编 江伟 纪奎江译,《特种合成橡胶》,燃料化学工业出版社,1974年。
- [6] 广东化工学院橡胶教研组,胶乳工业,3, 38~44 (1975)。
- [7] 山东化工学院橡胶工艺组,胶乳工业,2, 39~52 (1977)。
- [8] 李国挺 朱颜,胶乳工业,1, 11~29 (1980)。
- [9] 程文河,胶乳工业,1, 30~40 (1980)。
- [10] 兰州化学工业公司研究院情报室,胶乳工业,4, 14~24 (1981)。
- [11] 李克友等,胶乳工业,1, 14~24 (1982)。
- [12] 李克友等,胶乳工业,1, 14~20 (1983)。
- [13] 李克友等,胶乳工业,2, 5~7 (1984)。
- [14] 张贵珍,合成橡胶工业,1, 58~62 (1985)。
- [15] Wong Niap Poh著,赵亚凤译,热带作物加工,1, 36~41 (1985)。
- [16] 广东化工学院橡胶教研组,胶乳工业,4, 31~43 (1975)。
- [17] 广东化工学院橡胶教研组,胶乳工业,1, 31~38 (1976)。
- [18] 广东化工学院橡胶教研组,胶乳工业,2, 33~38 (1976)。
- [19] 李国挺 朱颜,胶乳工业,2, 23~29 (1980)。
- [20] 程文河,胶乳工业,2, 15~20 (1980)。

## 第十八章 液体橡胶

液体橡胶 (liquid rubber) 一般是指在常温下为粘稠状的流动性液体, 经过适当的化学反应, 可形成三维网状结构, 而和普通硫化胶具有类似物理机械性能的物质。从加工方面来说, 其特点是能借助某种硫化方法 (链扩展或交联, 亦或两者并举) 进行硫化, 并可进行浇铸或用泵输送 (即在低于  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下, 具有小于  $500\text{Pa}\cdot\text{s}$  的粘度) 的物质。

液体橡胶和固体橡胶相比, 一般分子量较低, 大约在  $2000\sim 10000$  之间, 属于齐聚物。在常温下是流动性的液体, 成型加工比较方便, 即把它注入模型后, 可和一般热固性树脂一样, 在模型内完成链扩展和交联, 亦即就地发生聚合而得到成品。

### 第一节 概 述

#### 一、发展简史

液体橡胶的历史可以追溯到1923年, 当时H. V. Hardman 将天然橡胶进行解聚, 制成液体解聚天然橡胶 (用作胶粘剂)。此后, 二烯系以外的液体橡胶也陆续问世, 1929年Thiokol化学公司开始工业化生产液体聚硫橡胶, 随后液体聚氨酯橡胶、液体硅橡胶便相继出现, 但直到第二次世界大战末期, 在液体橡胶被用于火箭技术 (当时用液体聚硫橡胶作为火箭固体燃料的粘结剂) 之后, 二烯系液体橡胶才被当作重要的研究对象, 从而导致几乎所有的二烯系固体橡胶都生产出了相应的液体橡胶, 而且有关它们固化方法 (指链扩展和交联反应) 的研究也取得了明显的进展。

液体橡胶在发展初期由于物性不好, 使之仅限于用在密封剂、粘结剂和嵌缝材料等方面, 直至1956年美国发明了离子 (Living) 聚合法, 1960年Ureneck等人研制出遥爪型液体橡胶之后, 才使它能够借助分子末端导入的官能团切实进行链扩展反应, 制得与固体橡胶具有近似结构和性能的橡胶制品, 从而扩大了用途, 促进了发展。当前常见的带活性端基的二烯系液体橡胶, 一般采用游离基聚合和阴离子聚合法制造, 在物性方面也大多达到普通固体橡胶制品的要求。

二烯系液体橡胶和其它液体橡胶的不同点就在于该胶可制造一般橡胶制品, 价格便宜, 而且因为是液体, 加工方便, 符合当前减轻劳动强度, 节约能源和资源的社会趋势, 因此招致人们最大的关注。用液体橡胶制造充气轮胎就是其中一例, 比如联邦德国 Bayer 公司和美国 Goodyear 公司于1950年制出聚氨酯浇铸轮胎之后, 美国 Firestone 公司于1970年用二烯系遥爪型液体橡胶又制成无帘线浇铸轮胎, 前不久澳大利亚 Ployait Maschinebau GmbH 也开发了同样的制造系统, 并有报道说, 这种浇铸轮胎已装在低速车辆上使用, 由此引起各国竞相开发液体橡胶。

#### 二、种 类

前已述及, 当前所有的固体橡胶几乎都有相应的液体橡胶。但从液体橡胶的分子结构特征来看, 初期的产品都属于没有端基的低聚合度橡胶, 它们与固体橡胶相同, 只能在分子的中

间部位相互发生交联，而分子的末端则成为自由链端。因而硫化胶的定伸应力、耐疲劳等性能较差，应用上受到很大限制，主要用于胶粘剂、密封剂和加工助剂等。

为了克服液体橡胶存在的缺点，人们研究出了带活性官能团的液体橡胶。根据官能团位置的不同，这种液体橡胶又分为两类：一类是官能团处于分子链两端，称遥爪型液体橡胶；另一类是官能团沿分子链无规分布，即在分子链内带官能团的液体橡胶。当然也有既带中间官能团，又带有端基的聚合物。目前研究的重点是遥爪型液体橡胶，并且着重研究二烯类遥爪型液体橡胶。

液体橡胶若按主链结构分类，可分为如下几种：（1）聚硫橡胶类；（2）硅橡胶类；（3）聚氨酯类；（4）丁腈橡胶类；（5）二烯类，包括：①丁二烯（ $C_4H_6$ ）系；②氯丁二烯（ $C_4H_5Cl$ ）系；③异戊二烯（ $C_5H_8$ ）系；④1,3-戊二烯（ $C_5H_8$ ）系；⑤环戊二烯（ $C_5H_6$ ）系。

在这些液体橡胶中，和原来通用橡胶具有同样结构的二烯类液体橡胶，特别是丁二烯系，因原料来源方便，价格便宜，在十多年前就被作为“未来的橡胶”进行研究，特别是1970年美国 Firestone 公司用二烯类遥爪型液体橡胶制造无帘线浇铸轮胎以来，已成为竞相研究开发的重点。

目前国外生产的液体橡胶种类和性质见表18-1和表18-2。

表18-1 国外丁二烯系液体橡胶种类和性质

厂 名	商品名称	制 法	分子量 $M_n$	粘 度 (25°C) Pa·s	官能团	微观结构			共聚单体 (含量, %)	用 途
						1,4- 顺式	1,4- 反式	1,2- 乙烯		
Richardson Co.	Ricon { 150 100	阴离子	2050± 150	40±10	无	30		70	苯乙烯	成型材料、 涂料、改性剂、 增粘剂 (EPDM, SBR)、电器零 件
		聚合	2200± 200	380± 100	无	30		70	(20)	
Lithium Co. of America	A Lithene B	调 节	900~ 3000	0.3~6.6	无	10	45	45	含苯端基 (5~10)	成型材料、 交联助剂、胶 粘剂
		聚 合	900~ 1800	2.2~200	无		15	60		
Huls	Polyoil Huls { 110 130	配位阴	1400	0.75 (20°C)	无	75	24	2		涂料、土壤 稳定剂、油漆、 清漆
		离子聚合	3200	3.0 (20°C)	无	83	16	2		
日本曹达(株)	Nisso-PB B	离子聚合	1000~ 4000		无	5~10	85~90			涂料、浸渗、 浇铸、层压材 料
American Synthetic Rubber Co.	Flosbrene 25	游离基 聚 合	2000~ 15000	40~800	无				苯乙烯 (25)	橡胶用反应 性增塑剂、油 漆、密封剂、 橡胶
日本ゼオン(株)	Quintol A-500 (聚1,3-戊二烯) B-2000 C-1000		500~ 2000	5~1000	无					涂料、粘合 剂、密封剂、 醇酸树脂的原 料

因为聚硫橡胶类、硅橡胶类、丁腈橡胶类和聚氨酯液体橡胶在有关章节已有介绍，本章重点介绍二烯类液体橡胶。

表18-2 国外丁二烯系液体橡胶种数和性质

厂 名	商 品 名	制 法	分 子 量 $\overline{M}_n$	粘 度(25°C) Pa·s	官能团	每一分子的 官能团数	微 观 结 构		共聚单体 (含量, %)	扩 充 剂	用 途
							1,4-顺式	1,2-乙 烯式			
日本曹达(株)	Isso-PB C	离子聚合	1000~2000		-COOH		5~10	85~90		Mg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	
Thiokol Chemical Co.	HC-434	游离 基聚合	3600	25.0	-COOH	2	24	56	20	环氧胺	胶粘剂、油漆、密封剂、封装剂
	CTB glycar CTBN	游离 基聚合	4000 3300	35.0 120.0	-COOH	2 1.8	22 20	53 60	25 20	环氧胺	胶粘剂、油漆、密封剂、封装剂
Philips	Butarez CTL	阴离子聚合	5000		-COOH		31	42	27	环氧胺	火箭燃料、粘结剂、特殊涂料
General Tire	Telagen CT	阴离子聚合	1900~3500		-COOH		30	40	30	环氧胺	浇铸橡胶
日本曹达(株)	Nisso PB G	离子聚合	1000~3000		-OH	2	5~10	85~90		二异氰酸酯、过氧化物	
	R-45	游离	2700~3000	5.0	-OH	2.2~2.6	20	60	20		浇铸橡胶、胶粘剂、油漆、封装剂
	Poly bd CS-15		3600	15.0	-OH	2.2~2.4	20	60	20	二异氰酸酯	
	CN-15	基聚合	4450	52.5	-OH	2.2~2.4	20	60	20	苯乙烯(25) 丙烯腈(15)	
Polymer Corp	XPRD B-241 (DEBD)	游离 基聚合	5000	75~200	-Br					多元胺	浇铸橡胶、胶粘剂
Hodman Inc. Lovival Ltd	DPR Lovival-R	天然橡胶 胶解聚	7000~11000	1200~6500 (65°C)			用天然橡胶			硫黄PbO <sub>2</sub> ·或 对苯二酚	

## 第二节 液体橡胶的特征及应用

### 一、特 征

· 固体橡胶的加工因局限于橡胶弹性加工, 需要采用大型机械, 费力费财费时, 而且各工序间彼此独立, 具有高度的经验因素, 属于劳动密集型产业。液体橡胶与其相比则具有如下的优点。

(1) 液体橡胶是浇铸型弹性体, 加工工艺易于实现机械化、连续化和自动化, 可减轻劳动强度和改善作业环境(省力化)。

(2) 加工设备和模型的投资减少(减少设备投资)。

(3) 节约辅助费用(例如在压出成型时, 动力费用仅相当于软质聚氯乙烯压出时的1/6)(节能、节省资源)。

(4) 不用溶剂、水等分散介质, 在液体状态下加工(无溶剂、无排水污染)。

(5) 借助主链扩展和交联方法, 可在广泛的范围内调节物性和硫化速度(可进行现场施工)。

与固体橡胶相比, 当前液体橡胶还存在一些问题有待改进。

(1) 比对应的固体橡胶贵。

(2) 在强度和耐屈挠性方面还存在问题。

(3) 在补强填充剂的混炼、成型加工方面必须建立独自の工艺系统(难以使用现有的橡胶加工设备)。

(4) 加工工艺若不实现机械化、自动化和连续化, 反而成本较高。

### 二、用 途

液体橡胶的用途列于表18-3。

表18-3 液体橡胶的用途

胶粘剂(无溶剂型)
涂料、金属等的油漆材料(无溶剂)
防水、耐腐蚀覆膜(可常温施工)
走廊、体育馆等地板的表面加工
人造皮革、合成皮革、弹性纤维的原料
泡沫胶及吸收冲击材料(橡胶弹性)
火药等粉体的粘结剂
橡胶或塑料用反应性改性剂(反应性操作油、增塑剂、交联剂、接枝助剂等)
土质稳定剂、土壤改良剂
弹性铸模(仿型用)、医疗用材料
鞋用材料(单元鞋底、鞋跟)
工业用弹性材料(车辆用安全配件、吸收冲击型汽车保险杠)
工业用橡胶制品(胶带、胶管、减震制品、垫圈等)
密封材料、填缝材料
电器零件(灌封材料等)
地毯类的背衬、纤维处理剂
作橡胶沥青铺路
轮胎翻新(顶翻)用材
用作轮胎(实芯轮胎、充气轮胎)

(1) 胶粘剂 在胶粘剂方面应用的有1,2-聚丁二烯系和溴端基系的液体橡胶。用作胶粘剂是液体橡胶应用最早,也是其最适宜的用途。其特点是不使用溶剂,可在常温常压下使用。可用于异种橡胶间的粘合及橡胶制品的修补。通用固体橡胶硫化胶用液体橡胶粘合剂粘合举例如表18-4

(2) 涂料、油漆 在涂料、油漆领域,常用1,2-结构含量较多的液体橡胶代替天然干性油使用。若进一步用马来酸处理或进行环氧化,可用作电沉积涂料、醇酸涂料、环氧涂料。羟端基液体橡胶还可用于聚氨酯涂料的领域。

表18-4 采用液体橡胶对普通固体橡胶硫化胶进行常温常压粘合

胶 粘 剂 配 方	重量份	粘合强度 <sup>③</sup> , N/2.5cm				
		天然橡胶	顺丁橡胶	丁苯橡胶	丁腈橡胶	三元乙丙橡胶
羟端基液体丁二烯橡胶的炭黑胶料 甲苯二异氰酸酯(T.D.I)	150 8.7	80 (界面环)				
Poly bd CS-15 <sup>①</sup> 炭黑胶料 T.D.I	150 6	270(材料环) 250(材料环)				
Poly bd CN-15 <sup>②</sup> 炭黑胶料 T.D.I	150 8	90(界面环)	70(界面环)	300(材料环)	320(材料环)	80(界面环)
一般胶浆		30 (界面环)				

①CS-15: 羟端基丁二烯-苯乙烯共聚物, 粘度15.0Pa·s(30°C), 羟基含量1.11%(重量)[出光石油化学(株)产]。

②CN-15: 羟端基丁二烯-丙烯腈共聚物, 粘度52.5Pa·s(30°C), 羟基含量1.02%(重量)[出光石油化学(株)产]。

③粘合: 被粘体涂刷胶粘剂后常温常压粘合, 与室温下放置7天后硫化(表面不处理)。

粘合强度测定: 按JIS K6301, 夹头速度50mm/min, T型剥离。

试片形状: 25mm×150mm的长方形(内120mm粘着)。

表18-5 液体橡胶在固体橡胶中的作用

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
固体顺丁橡胶	100	100	100	—	—	—	—	—
固体三元乙丙橡胶	—	—	—	100	90	100	100	100
Hystil B-3000 <sup>①</sup>	—	—	—	—	—	—	—	10
羟端基液体丁二烯橡胶(Poly bd R-45HT)	—	10	25	—	10	—	10	—
硫黄 <sup>②</sup>	2	2	2	2	2	—	—	—
过氧化二异丙苯 <sup>③</sup>	—	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5
操作油(24.3×10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s, 37.8°C)	10	—	—	10	—	10	—	—
高耐磨炭黑(HAF)	50	50	50	30	30	50	50	50
物理性能								
100%定伸应力, MPa	2.3	2.4	1.5	—	—	1.2	1.6	4.9
300%定伸应力, MPa	—	—	—	9.0	3.9	—	—	—
拉伸强度, MPa	16.3	13.4	13.1	14.9	14.2	7.2	14.2	14.7
伸长率, %	390	350	470	420	840	640	560	215
撕裂强度, kN/m	34.0	41.0	52.0	21.0	35.0	40.0	50.0	—
硬度(邵尔A)	62	63	52	50	66	62	64	74
压缩永久变形, %	21	20	23	46	60	37	27	35
苯抽出量, %	10	6	11	17	13	13	10	—

①Hystil B-3000: 液体1,2-聚丁二烯, 1,2-结构含量在91%以上(Goodrich Co.)。

②硫黄硫化: 促进剂DM1.5, 促进剂TT0.2, ZnO 5, 硬脂酸1, 硫化150°C×10min。

③过氧化物硫化: ZnO 5, 硬脂酸1, 硫化150°C×70min。

(3) 用作反应性操作油 可改善固体橡胶的加工性, 在物理机械性能方面可提高撕裂强度和伸长率 (见表18-5)。1, 2-结构末端无官能团的二烯类液体橡胶用作三元乙丙橡胶的交联助剂, 可改进拉伸强度和压缩永久变形, 但伸长率降低, 硫化胶一般较硬 (见表18-6)。

(4) 用作树脂改性材料 液体橡胶用作树脂的改性材料已经实用化, 常用于改进聚氯乙烯树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂以及聚氨酯树脂的性能。可使用丁腈型、羧端基系、马来酸衍生物以及羟端基系液体橡胶。聚氨酯树脂中掺用羟端基二烯类液体橡胶后, 可改进其低温脆性、永久伸长及水解性等 (见表18-7)。

(5) 用作汽车保险杠 为提高汽车的安全性, 一部分欧美汽车上装设了吸收冲击的橡胶制保险杠, 分别用三元乙丙橡胶、聚氨酯进行注射成型, 但由于在包括模型在内的设备投资以及低温下吸收冲击性能方面有问题, 还有待研究解决。二烯类液体橡胶因在寒冷地区(-30℃)仍有吸收冲击的效果 (见表18-8), 较为引人注目。

表18-6 1, 2结构聚丁二烯液体橡胶(Nisso-PB)用作EPDM交联助剂的效果

三元乙丙橡胶(EPDM)种类	1 号		2 号	
配方, 重量份				
EPDM	100	100	100	100
Nisso-PB(Hystil B-3000)	—	15	—	20
快压出炉黑(FEF)	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5
防老剂AW	1	1	1	1
操作油(P-200)	20	20	20	20
过氧化二异丙苯	2.7	2.7	2.7	2.7
加工方法	开炼机: 室温~50℃×30min			
硫化条件	加压硫化160℃×30min			
门尼特性				
门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100℃)	64	33	95	56
门尼焦烧t <sub>5</sub> (130℃), min	10	15	3	9
物理性能				
拉伸强度, MPa	12.9	15.0	12.3	14.5
加热后拉伸强度, MPa	11.5	13.8	9.0	13.7
加热后拉伸强度保持率, %	89	92	73	95
伸长率, %	237	146	247	123
加热后伸长率, %	148	100	161	100
加热后伸长率保持率, %	62	69	80	85
硬度(邵尔A)	80	82	80	85
加热后的硬度(邵尔A)	90	92	92	93
加热前后的硬度变化(邵尔A)	+10	+10	+12	+8
100%定伸应力, MPa	5.8	10.3	5.7	10.9
压缩永久变形, %	22	12	—	—
体积膨胀率(耐油性), %	144	118	124	86

注: EPDM的种类: 1号的第三单体为双环戊二烯;  
2号的第三单体为乙叉降冰片烯。二者的吸碘值均为12。

表18-7 聚氨酯掺用液体橡胶的效果

配 方 编 号	1	2	3	4
聚酯型聚氨酯预聚体(pandex 305E)	100	70		
聚醚型聚氨酯预聚体(pandex P-538)			100	70
poly bd预聚体HTP-9 <sup>③</sup>		30		30
芳香系二胺(pandex E)	14	13	14	13
NCO/NH <sub>2</sub>	1.1	1.5	1.1	1.5
300%定伸应力, MPa	8.0	11.1	8.5	14.8
拉伸强度, MPa	40.0	19.3	26.0	18.2
伸长率, %	570	450	540	340
硬度(邵尔A)	86	90	84	92
脆性温度, °C	-60	-63	-40	-61
永久伸长 <sup>①</sup> , %	48	28	50	17
耐水性试验后的物性变化率 <sup>②</sup>				
拉伸强度, %	-96	-65	-91	-33
伸长率, %	-93	-27	-12	+53
硬度(邵尔A)%	-10	±0	-8	-4

①永久伸长: 70°C, 22h, 伸长80%。

②耐水性: 100°C水中浸泡72小时。

③HTP-9: 羟基基液体聚丁二烯橡胶(poly bd R-45HT)与过剩T.D.I制得的末端带异氰酸酯的预聚体, 游离NCO含量9%(重量), 粘度6.5Pa·s(30°C)[出光石油化学(株)产]。

表18-8 液体橡胶的低温特性<sup>①</sup>

配 方 编 号	1		2		3		4		5	
羟基基液体丁二烯橡胶(poly bd R-45HT)	100		100		100		100		100	
溴端基液体丁二烯橡胶与T.D.I的预聚体 (poly bd预聚体MP-9)			100		100					
羟基基液体丁二烯橡胶与T.D.I的预聚体 (poly bd预聚体HTP-9)							100		100	
苯胺系二醇(Isonol C-100)			21.3		21.3					
Isonol 93 <sup>②</sup>							6.6			
乙 二 醇									11.4	
二乙二醇										
间二甲苯二异氰酸酯	9									
中超耐磨炉黑	50									
物理性能测定温度, °C	20	-40	20	-40	20	-40	20	-40	20	-40
100%定伸应力, MPa	1.4	3.3	6.0	16.1	1.7	12.7	5.6	13.4	3.2	13.2
300%定伸应力, MPa	7.1	11.2	10.5	30.7			9.2		4.9	21.9
拉伸强度, MPa	11.0	25.5	14.0	50.0	2.0	23.0	9.4	29.0	6.4	25.0
伸长率, %	470	560	420	400	150	270	310	300	430	340
硬度(邵尔A)	53	65	89	93	60	84	80	80	76	81
-60°C的硬度(邵尔A)	84		100		94		96		90	

①全部试样在-60°C超挠时不产生龟裂。胶料中含: 抗氧化防老剂(Irganox 565) 0.1; 紫外线吸收剂(Tinuvin 327) 1.0; 二月桂酸二丁基锡0.05。

②Isonol 93: 多官能性液体多醇, 羟值620, 粘度0.75Pa·s(30°C)[Upjohn Co.]。

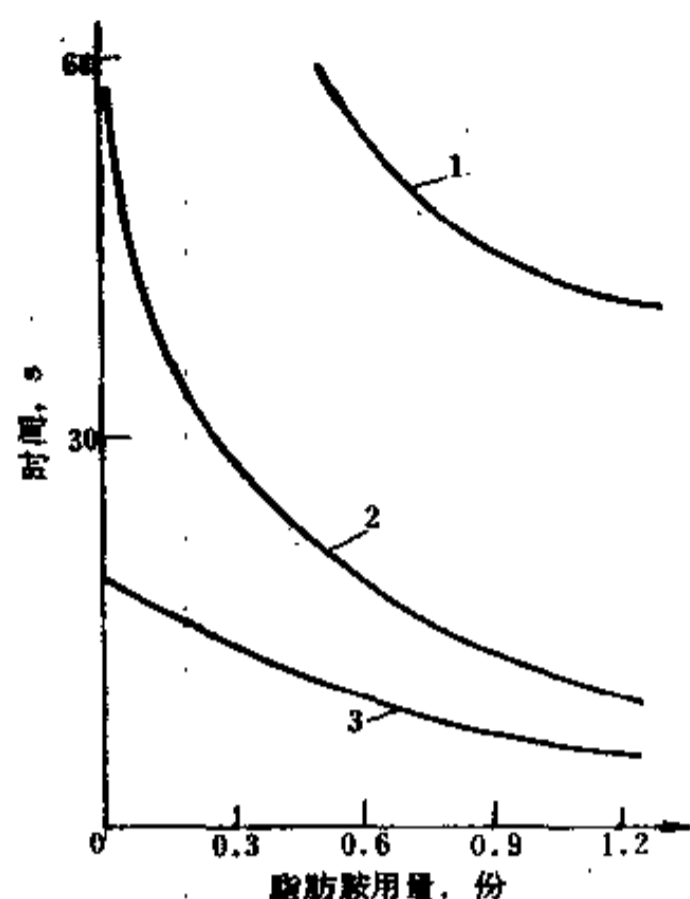


图18-1 羟端基液体橡胶添加固化催化剂的效果  
1—可脱模时间；2—表面失粘时间；3—操作有效期  
试验配方：液体橡胶poly bd R-45 HT 100，苯胺系二醇(Isonol C-100) 20，二月桂酸二丁基锡 0.5，脂肪胺(Idemitsu cat-100)变量。  
注射成型温度：50℃。

(6)用作工业制品 二烯系液体橡胶要大量用作工业制品，必须具有足够的物性和一定的成型速度。羟端基液体丁二烯采用二月桂酸二丁基锡作固化催化剂可提高固化速度。另外采用脂肪胺 (Idemitsu Cat-100) 可把注射周期缩短为60秒左右 (见图18-1)。

(7)密封嵌缝材料 用作密封材料和嵌缝材料是液体橡胶的独特应用领域之一。它常被用于汽车和建筑方面，大多是在室外使用，二烯类液体橡胶尽管具有良好的粘着、耐水和耐热性，但由于耐臭氧性能较差，曾一度被认为不适于这方面应用。最近由于开发了优异的抗臭氧防老剂，使之作为室外用密封材料已全部达到要求 (见表18-9)。

电绝缘材料特别是封装和反浸材料，过去广泛使用环氧树脂，但在耐冷热周期性变化、耐冲击性方面存在问题，美国正在转用二烯类液体橡胶，日本也有向这方面转化的趋势。

表18-9 液体橡胶的耐臭氧性

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
羟端基液体丁二烯橡胶 (poly bd R-45HT)	100	100	100	100	100	100	100	100
苯胺系二醇 (Isonol C-100)	16.8	16.8	—	—	16.8	16.8	—	—
活性碳酸钙	—	—	200	200	—	—	—	—
直馏沥青80/100	—	—	—	—	100	100	200	200
操作油 (AH-10)	—	—	—	—	50	50	100	100
液体MDI	38	38	14	17	—	—	—	—
抗臭氧防老剂 (Nacrac of)	0	14	0	14	0	14	0	14
poly bd预聚体MP-9	—	—	—	—	115	125	40	80
抗氧化防老剂 (Irganox 565)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
紫外线吸收剂 (Tinuvin 327)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
臭氧老化状态								
40%伸长时	断	无裂	断	无裂	断	无裂	断	无裂
60%伸长时	—	—	—	—	断	无裂	断	无裂

注：臭氧浓度75pphm，40±2℃，168h。

硫化条件：1~4采用ASTM D-15橡胶用模型，经160℃×60min加压硫化后，室温放置7天后硫化；

5~8采用ASTM D-15橡胶用模型，室温下经20h加压硫化后，室温放置7天后硫化。

### 第三节 二烯类液体橡胶的结构特性、配合和加工

#### 一、结构特性

分子量较低的液体橡胶要变成固体橡胶，必须进行交联使之变成三元网状结构。液体橡

胶的交联点有分子末端官能团和分子内官能团。

前已述及, 分子末端具有官能团的液体橡胶称作遥爪型橡胶。这里的“遥”即是远离的意思, “爪”即是螃蟹夹爪的意思。液体橡胶要达到一般软质硫化胶的定伸应力(1~10MPa), 其末端间的分子量以500~6000为宜(指二烯类液体橡胶), 分子量愈低, 硫化胶的定伸应力愈大。

图18-2列示了固体橡胶和液体橡胶的交联网络结构模型。遥爪型液体橡胶如图18-2(2)所示, 液体橡胶借助固化剂进行链扩展和交联, 其分子全部被橡胶网络结构所利用, 有助于提高橡胶的弹性。

另外, 分子内具有官能团, 末端没有官能团的液体橡胶, 可用普通硫黄和过氧化物等交联剂进行如图18-2(3)的交联, 每个液体橡胶分子残留两个自由链端。一般说来, 这种自由链端对橡胶弹性没有贡献, 使交联物发脆, 并且影响动态性能。

综上所述, 液体橡胶要获得良好的高弹性, 末端带有官能团, 即制成遥爪型液体橡胶是首要条件; 同时, 对二烯类液体橡胶来说, 具有较多的1,4-结构也是不可缺少的。表18-10列示了代表性液体橡胶固化物的物理性能。

液体橡胶的微观结构取决于聚合方法、聚合条件(溶剂、聚合温度等)。一般游离基聚合, 1,4结构含量为75~80%, 1,2结构为20~25%; 而配位阴离子聚合则基本是1,4结构, 其中1,4顺式结构的比例较大; 另外, 阴离子、离子聚合, 1,2结构约占90%, 固化物很难表现出弹性, 而且其分子量分布也最窄,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 之比接近于1。

微观结构对粘度的影响顺序为: 1,4-顺式<1,4-反式<1,2结构, 特别是1,2结构含量增加将使粘度显著提高。低温特性也在很大程度上受微观结构的影响。玻璃化温度( $T_g$ )和1,2结构含量(1,2结构的重量分数: V)之间, 一般有 $T_g = 91V - 106$ 的关系, 与顺式、反式之比无关。可见1,4结构含量愈多, 低温性能愈好。

液体橡胶的粘度还随橡胶的种类、分子量、分子量分布、官能团的种类以及共聚单体等而变化。即随分子量增大, 橡胶的玻璃化温度升高, 粘度也增大; 支化的液体橡胶比直链的粘度低, 并易于显现结构粘性。

应当指出, 液体橡胶的粘度是影响加工性(包括脱泡难易)的重要因素, 二烯类橡胶的粘度受温度的影响较大, 一般在80℃以上就变得易于流动。但是粘度过高则失去液体橡胶的加工优点, 故在选用时必须予以充分注意。

遥爪型液体橡胶的末端官能团, 根据其反应性可分为三种,

低反应性:  $-\text{OH}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NR}_2$ ;

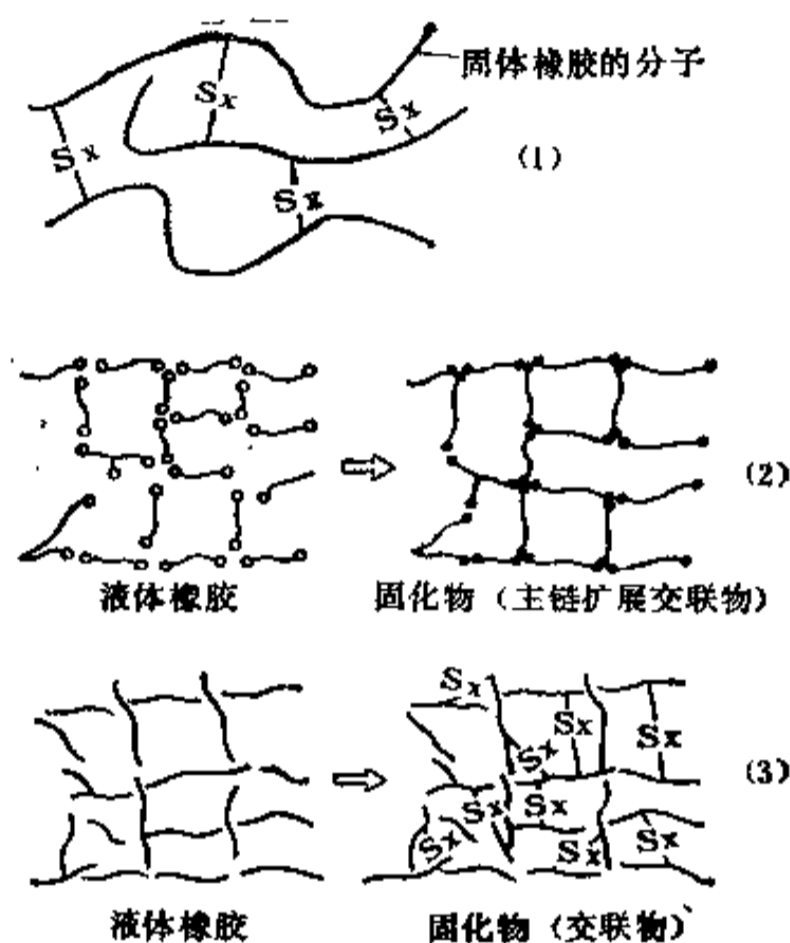


图18-2 橡胶网络交联结构模型  
(1)固体硫化胶的网络结构; (2)末端带官能团的液体橡胶(遥爪型液体橡胶); (3)普通液体橡胶

表18-10 丁二烯系液体橡胶固化物的物理性能

商 品 名 称	纯 胶 配 方						炭 黑 配 方					
	HC-434			Hycar			Hycar			poly bd		
	CTB	CTBN	XPRD B-241	R-45	CS-15	CN-16	CTB	CTBN	XPRD (DBBD) B-241	R-45	CS-15	CN-15
固化温度, °C	70		105	100	100	100	105	105	100	100	100	100
固化时间, h	2.5	48	16	1.5	1.5	1.5	16	16	1/3	1.5	1.5	1.5
拉伸强度, MPa	3.5	3.1	0.9	1.0	1.1	1.5	5.4	10.8	15.0	12.2	10.5	16.0
伸长率, %	100	720	480	230	300	210	920	400	350	460	600	460
100%定伸应力, MPa				0.7	0.5	0.9			42	20	19	27
硬 度 (邵尔A)		35	30	38	35	45	65	55	65	68	67	68
炭黑品种								① N-550	HAF	ISAF-LS	ISAF-LS	ISAF-LS
份数 (重量份)							30	30	50	50	50	50
链扩展剂 (重量份)	环氧树 脂 (22) 三 (二甲基 氨基) 苯 酚 (5)	双酚 A 乙二酚 (15) 三 (二甲基 氨基) 苯 酚 (1.0)	双酚 A 乙二酚 (10.2) 三 (二甲基 氨基) 苯 酚 (0.6)	甲基化 五乙撑六 胺 (5)	TDI等 (7)	TDI等 (5.7)	TDI等 (5.8)	甘油乙 二醇 三 (10) 三 (二甲基 氨基) 苯 酚 (0.35)	双酚 A 乙二酚 (10.2) 三 (二甲基 氨基) 苯 酚 (0.8)	双酚 A 乙二酚 (10.2) 三 (二甲基 氨基) 苯 酚 (0.8)	TDI (5.7)	TDI (5.8)

① Philblack.

中反应性： $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $-\text{Br}$ ;  
 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

高反应性： $-\text{OOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{Li}$ ,  $-\text{NH}_2$ 。

反应性愈高，在贮存及和填充剂等混合时都易于出现问题。末端官能团的极性和缔合性对液体橡胶有明显的增粘效果，由官能团导致的粘度大小顺序为：无官能团  $< -\text{OH} < -\text{COOH} < -\text{Br}$ 。

要使二烯类遥爪型液体橡胶作为一般橡胶使用，其末端官能团必须具备如下的条件。

- (1) 在不增加贮存和加工困难的条件下，反应性应充分地高。
- (2) 和固化剂反应不生成气体和腐蚀性的有害物质等。
- (3) 制造成本低，适于大规模生产。
- (4) 每一分子的官能度应接近于2.0。
- (5) 固化剂（主链扩展剂、交联剂）使用方便，而且便宜易得。

当前常见的二烯类遥爪型液体橡胶的官能团是羟基（ $-\text{OH}$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）和溴基（ $-\text{Br}$ ）（参见表18-2），其中对开发无帘线浇铸轮胎作过贡献，并适于作轮胎等一般橡胶制品的，据认为羧基或羟基较好。在综合考虑成本和稳定供应性的问题之后，人们对带有羟端基的液体丁苯橡胶和液体丁二烯橡胶最感兴趣。

羟端基二烯类液体橡胶在遥爪型液体橡胶中粘度最低，加工也方便，因此成了人们广泛开发用途的对象。

## 二、配 合

### （一）固化剂

液体橡胶的固化剂一般是指链扩展剂和交联剂（或称硫化剂），为了获得性能良好的硫化胶，必须根据液体橡胶的末端官能团选择适宜的链扩展剂和交联剂。现将二者官能团的组合列于表18-11。

从表18-11的例子来看，硫化体系多是采用氢给予体（ $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{>NOH}$ 等）和氢接受体（ $-\text{NCO}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{N}$ 等）的加成反应体系，基本上没有采用缩合反应的例子，这大概是因为在硫化反应（缩合反应）中生成的低分子物会导致产生气泡的缘故。

固化剂的选择原则为：物理机械性能好，无毒或毒性小，粘度适宜，价格便宜，使用有效期长，能方便调节固化温度和固化时间。因为常见的二烯类液体橡胶的端基是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{Br}$ ，它们的固化剂分别是多异氰酸酯、氮丙啶化合物或环氧胺化物和多元胺。

根据末端官能团和交联剂的反应性，液体橡胶的硫化温度范围较宽，可以进行室温硫化，也可进行加热硫化。但应注意，若交联反应速度较快，则热寿命较低。

### （二）补强填充体系

为了改进胶料的强度，降低成本，改善工艺性能（如固化条件、压出特性、触变性等）和使用性能（如耐热、耐磨、耐燃、硬度、弹性、生热、导热和热膨胀性等），以及改进制品的外观和色彩等，需要使用炭黑和其它粉状补强填充剂和纤维状填充剂。其中炭黑常用炉法炭黑，各种炉法炭黑对液体橡胶物理性能的影响见表18-12。

非炭黑填充剂可使用二氧化硅、橡胶用碳酸钙、氧化铝、石膏、氧化锌、陶土、云母粉、

表18-11 液体橡胶的末端与链扩展剂及硫化剂的官能团

液体橡胶末端官能团	链扩展剂及硫化剂的官能团
—OH	—N=C=O
—COOH	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ , $\begin{array}{c} \text{—N} \begin{array}{l} \text{CH—R} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$ , 金属氧化物, —OH, —NCO
—SH	HO—N= $\begin{array}{c} \text{—} \end{array}$ =N—OH, 金属氧化物, —NCO, 过氧化物
—NR <sub>2</sub>	多卤化物(—Br)
$\begin{array}{c} \text{—N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	—COOH, 多卤化物
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	—NH <sub>2</sub> , —OH, —COOH, 酸酐
—Si—OH	$\begin{array}{c}   \\ \text{—Si—OR} \\   \end{array}$ , $\begin{array}{c}   \\ \text{—Si—O—C—R} \\    \\ \text{O} \end{array}$
—NCO	—OH, —NH <sub>2</sub> , —NHR, —COOR, —SH
—CH=CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c}   \\ \text{—SiH} \\   \end{array}$ , $\begin{array}{c}   \\ \text{—SnH} \\   \end{array}$ (金属氢化物)
—Br	—NR <sub>2</sub> , —NHR, —NH <sub>2</sub> , 金属氧化物

表18-12 炭黑对液体橡胶物理性能的影响

液体橡胶	炭黑	拉伸强度, MPa	伸长率, %	定伸应力, MPa		硬度 (IRHD)
				100%	300%	
XPRD-B 241 <sup>①</sup>	SAF-LS	19.5	620	—	6.8	65
	ISAF-LS	18.4	700	—	6.6	63
	HAF	16.5	390	—	11.6	70
R-45M <sup>②</sup>	SAF	14.0	240	5.3	—	79
	ISAF-LS	15.5	300	4.1	—	74
	HAF	16.5	210	6.6	—	79
	HAF-LS	14.8	345	2.9	—	70
	FEF	13.2	160	7.3	—	78
	GPF	143.3	210	6.3	—	80
	SRF	11.6	210	5.2	—	68
	MT	12.7	255	4.1	—	73
固体丁二烯橡胶 <sup>③</sup>	ISAF	17.0	470	1.7	7.0	60

①溴端基液体丁二烯橡胶(粘度约50Pa·s, Polymer公司),

配方: 液体橡胶100, 碱式碳酸铅5, 炭黑40, 甲基化三(二亚甲基)胺2.5,

硫化条件: 120°C×10min平板硫化。

②羟端基液体丁二烯橡胶(粘度约5.0Pa·s, ARCO Chemical公司),

配方: 液体橡胶100, 氧化锌5, 炭黑50, TDI 9.76(NCO/OH=1.4/1),

硫化条件: 150°C×45min平板硫化。

③使用Taktene 120的炭黑配方, 用硫黄1.75, 促进剂CBS0.75硫化。

水泥等。

纤维补强剂可使用棉线、玻璃纤维、合成纤维碎屑、玻璃棉、织物、纸、石棉和金属须等。

### (三)其它添加剂

液体橡胶还可使用增量剂,如操作油、沥青、煤焦油等。此外,使用的添加剂还有:抗氧化剂、紫外线吸收剂、耐燃剂、发泡剂、着色剂、二醇等化学补强剂和催化剂等。

## 三、加工

液体橡胶由于分子量较低,在常温下是粘稠状的液体,粘度一般为 $5 \sim 50 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ,加工操作比较容易,采用涂料磨等可进行混合,便于实现机械化、连续化和自动化。其结果是省力、节能、节省设备投资,而且制品的质量管理也比较方便。原料橡胶形态和分子量的关系见图18-3。液体橡胶的加工简图如图18-4所示。

图18-4中的一次混合是指将液体橡胶和以炭黑为代表的粉状补强填充剂或纤维状补强剂,以及操作油等预先进行良好混合。一般液态物料采用本伯里密炼机混炼分散性不好,常使用三辊涂料磨。其混炼系统如图18-5所示。首先在预混装置中用液体橡胶将填充剂充分湿润,然后使之通过大型高速三辊磨机( $\phi 406 \text{mm} \times L 1300 \text{mm}$ )。该系统可连续生产,效率为 $300 \text{kg/h}$ ,只通过一次即可将内聚力较大的填料进行充分分散。

混入填料的胶料一般触变性较高,易于进行连续脱泡成型,可采用注射成型机进行注射成型。

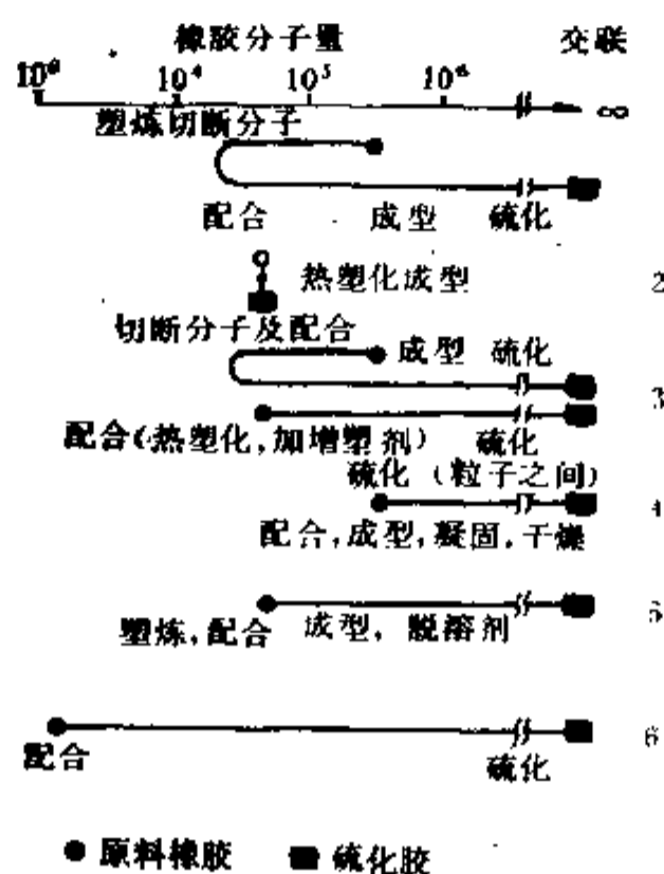


图18-3 原料橡胶的形态和分子量的关系

橡胶形态  
1—片状(固体橡胶)(天然、丁苯、丁腈、顺丁、氯丁、丁基橡胶等); 2—颗粒(热塑性橡胶 CSBS 嵌段共聚物); 3—粉末(微胶囊化)(高丙烯腈丁腈橡胶等); 4—胶乳(天然、丁苯、丁腈、氯丁橡胶等); 5—溶液(未硫化胶); 6—液体橡胶(液体顺丁、丁苯、丁腈、氯丁橡胶等)

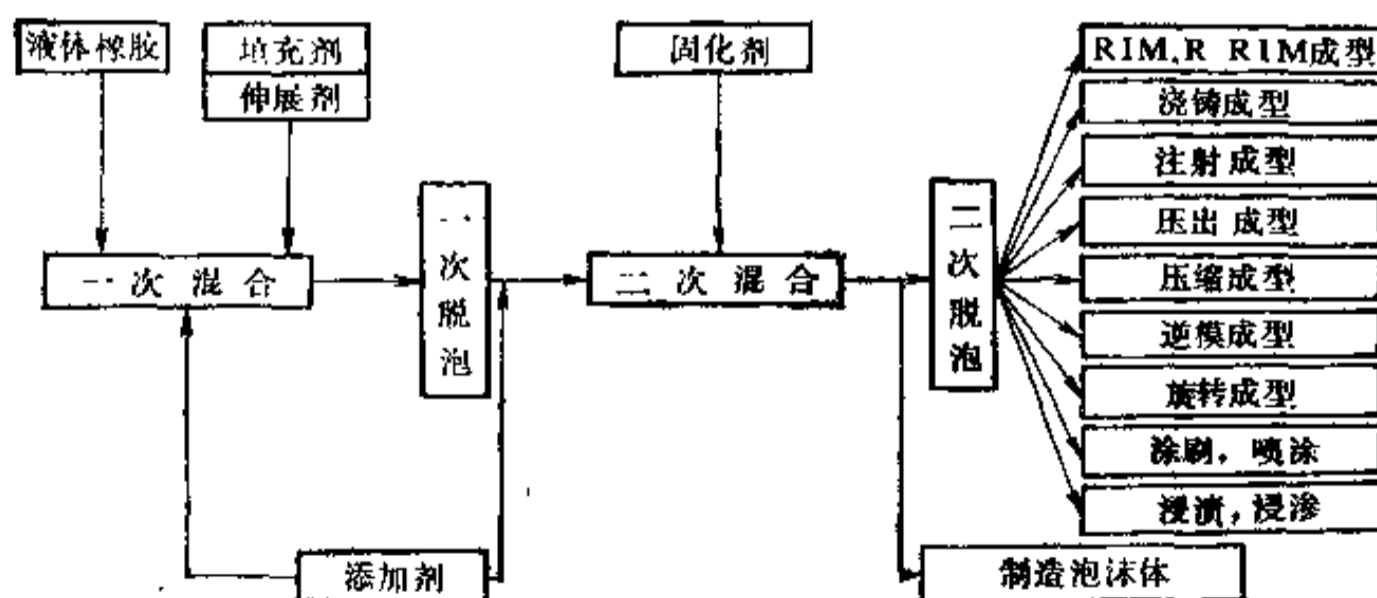


图18-4 液体加工简图

英国橡胶与塑料研究协会(RAPRA)研制了装有很多滚柱轴承的密闭式液体橡胶连续混炼机(50lb/h = 23kg/h),并探讨了与成型机配套的问题(见图18-6)。

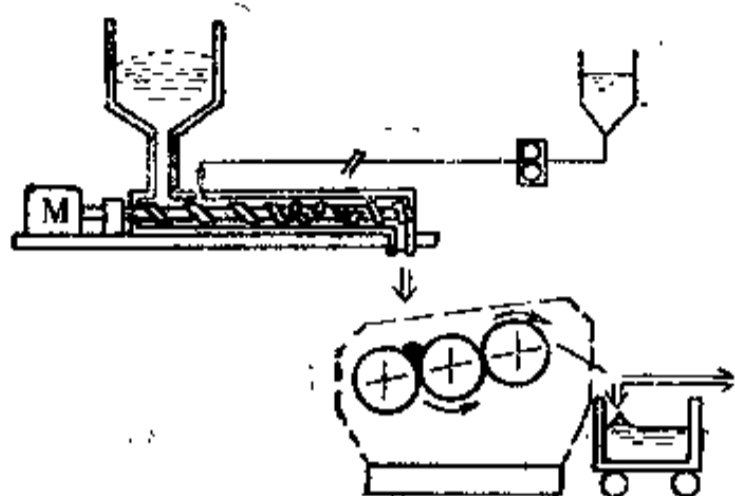


图18-5 液体橡胶和填料的连续混炼装置(三辊磨)

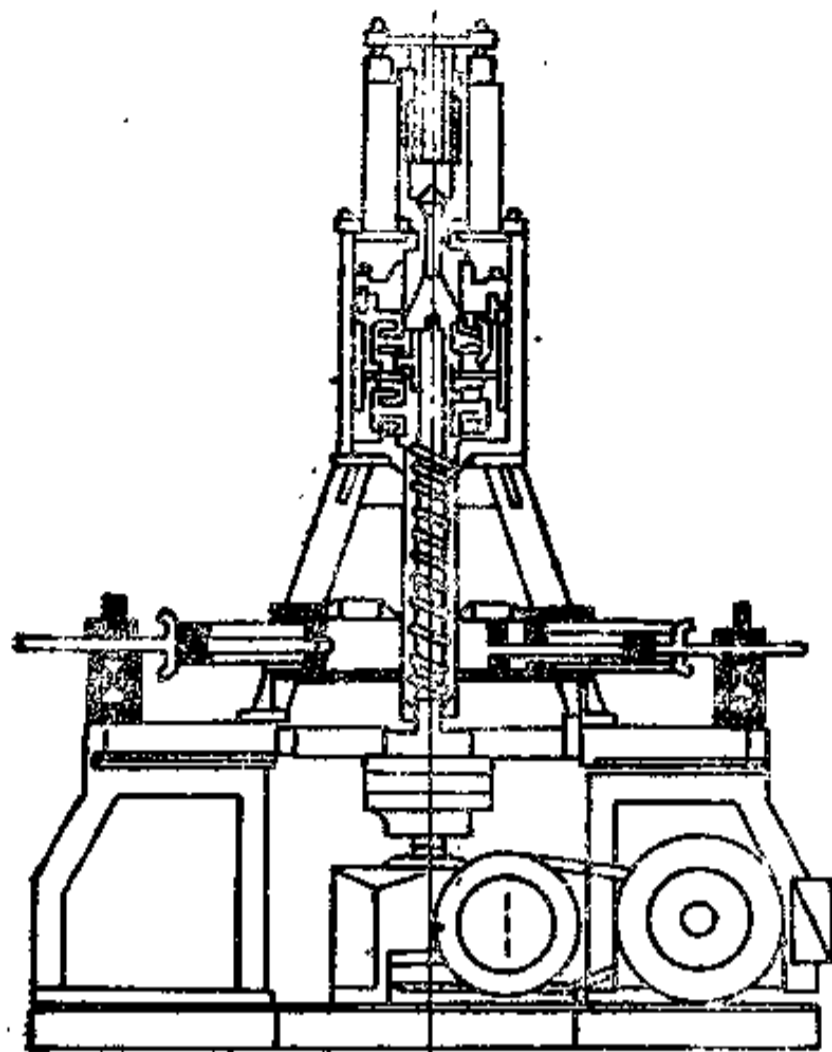


图18-6 RAPRA液体橡胶混合机

液体橡胶在混合时若混入气泡,去掉比较困难,可采取在减压下放置的办法除泡。若将其通过三辊磨,可以较方便地除去气泡。

液体橡胶在混入相对密度大于1的无机填充剂之后,若经长时间放置,则有沉淀的危险。而且硫化时若提高温度,由于液体橡胶的粘度降低,会加速沉淀。按斯托克的沉降公式,其沉降速度如下:

$$\text{沉降速度} = \frac{d^2(\rho - \rho_m)g \times 10^{-8}}{18\eta_m} (\text{cm/s})$$

式中  $d$ 、 $\rho$  分别为填充剂的直径和相对密度;

$\rho_m$ 、 $\eta_m$  分别为液体橡胶的相对密度和粘度;

$g$  为重力加速度。

由上式可见,为防止填充剂沉淀,应尽量减少粒度 $d$ ,或者缩小相对密度之差 $(\rho - \rho_m)$ ,使之接近于零。但粒度和相对密度都是填充剂的固有值,必须另外采取措施才能改变。例如将填充剂进行表面处理,在其表面进行接枝,增大其表观体积,则可防止沉淀。也可添加相对密度较小的粉末状聚合物作为难沉降填充剂,例如加入长度在5mm以下的尼龙短纤维,可减缓沉降,同时还具有一定的补强效果。此时,尼龙若用酚醛树脂胶乳(RFL)处理,补强效果将更好。

当不需要将固体填充剂进行混炼分散时,可省去一次混合,而直接从二次混合开始加工。二次混合原则上是将液体橡胶成分和其链扩展、交联等固化剂,以及各种添加剂在液体状态下进行混合,它是调节液体橡胶固化条件的最重要工艺。

液体橡胶加工中的二次混合、二次脱泡及成型加工,可同时在一台加工机械上进行,不必象固体橡胶那样还要另外进行硫化。这是因为液体橡胶的特点在于,它可在模型内快速完成二次聚合及交联,即可以进行所谓的“就地成型”,和塑料一样成型即得制品。

目前开发的二次混合机械,按混合原理分类,有机械混合、分割混合和交流混合三种。通常它们多和成型机进行配套组合。其中机械混合机是采用最普通的旋转叶片或螺杆进行混合,带有混合头的浇铸机或一般的螺杆挤出机即是其代表。分割混合机的典型代表是美国的Kenics公司开发的Kenics混合机。该机设置了特殊单元管,在管内将液体的旋转、往复等运动进行细致分割,使之不断改变流向,从而将液体混合。例如从此单元管的一端压送异种液体,液体在流经管道的过程中被分割、变换流向而实现混合(参见图18-7)。适用于涂胶、喷涂等工艺。

交流(或冲击)混合机是将最先被聚氨酯成型中称作反应性注模(RIM)、液体注模(LIM)或高压冲击注模(HPIM)的液体注射机用作混合装置。这些具有特长的机种分别由联邦德国的Elastogran公司和Kraus-Maffei公司以及Hennecke公司进行制造,其原理大致相同,都是用高压分别将不同成分的低粘度反应性液体同时从各个喷嘴喷射入较小的混合室(见图18-8右),使之彼此冲击交流,将多种成分进行混合。混有固化剂的反应性液体(如液体橡胶)用低压注射入模型,在模型内进行固化。通常成型周期为3分钟左右。这些成型机在注射完了以后,为了使混有固化剂的胶料不在或型机内滞留,可用注塞(参见图18-8左)或空气压力将其除去,进行自己洗净。由于不需要溶剂清洗,因此便于实现连续化和自动化,而且材料损失也少。最近还出现了与机械混合进行组合的机械。若将这些反应性注模成型机进行改造,使之适于—部分高粘度液体使用,则可充分应用于二烯类遥爪型液体橡胶的薄制品成型。

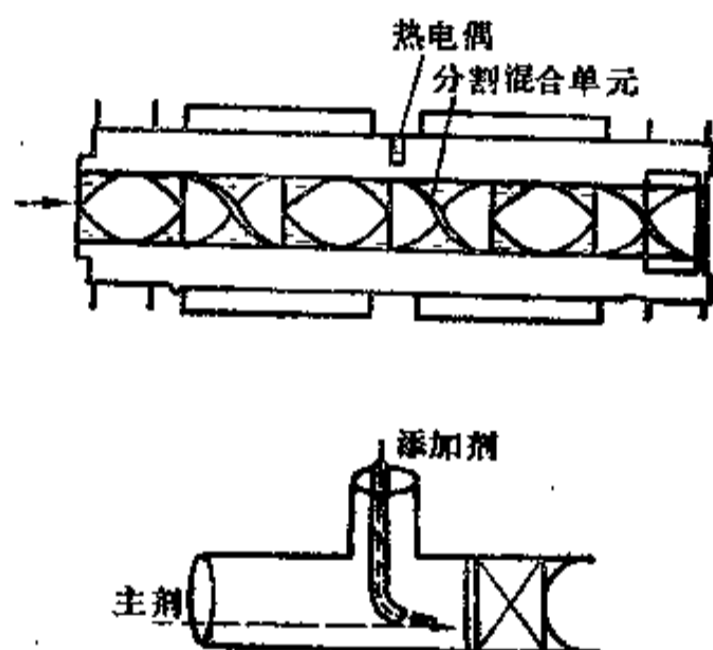


图18-7 分割混合机(Kenics型)

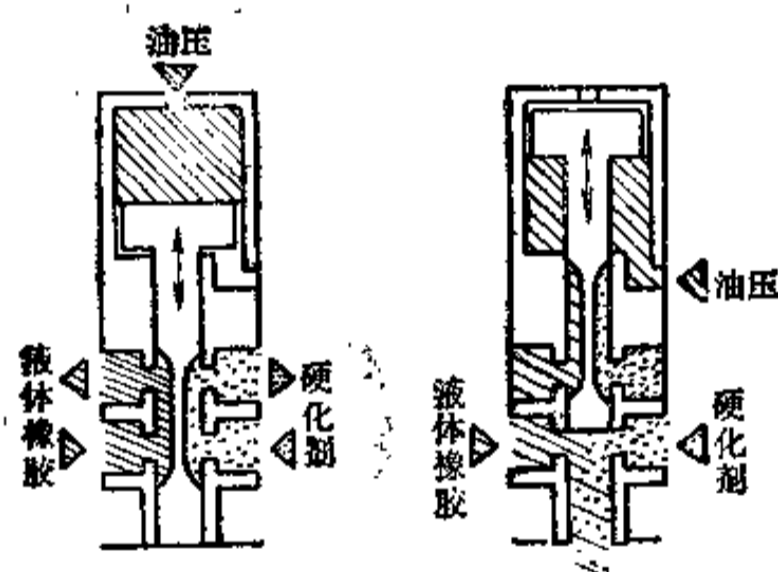
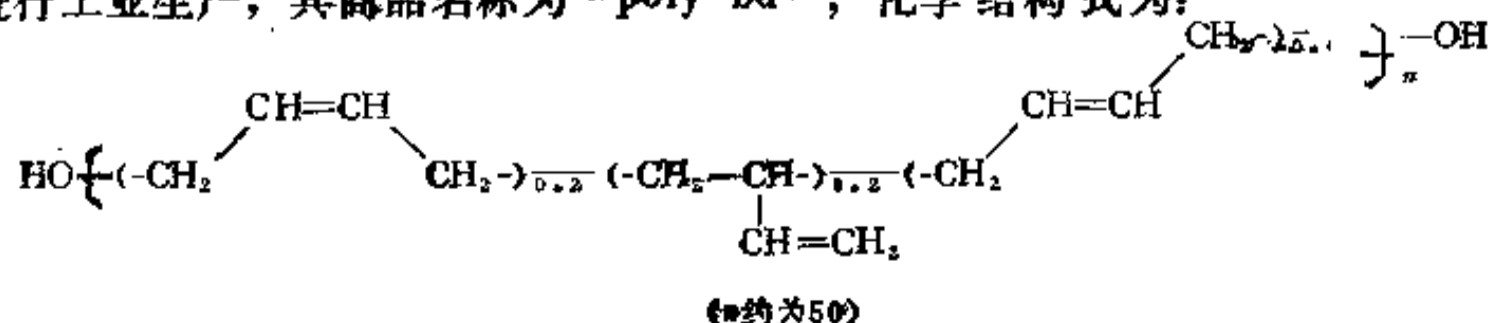


图18-8 冲击混合式(Elastogran型)混合头

## 第四节 羟端基聚丁二烯液体橡胶的配合和应用

### 一、配合和物理性能

前已述及,在遥爪型二烯类液体橡胶中,羟端基聚丁二烯液体橡胶的粘度最低,价格便宜,已成为当前广泛开发用途的液体橡胶。该胶已由美国ARCO Chemical公司以5000吨/年的规模进行工业生产,其商品名称为“poly bd”,化学结构式为:



均聚型羟端基聚丁二烯液体橡胶 (poly bd R-45HT) 的微观结构为: 1,4 反式60%, 1,4-顺式20%, 1,2-结构20%。数均分子量为2800, 粘度为5.0Pa·s (30℃), 相对密度为0.901 (30℃), 羟基含量为1.41%。

羟端基聚丁二烯液体橡胶的固化可利用末端的羟基 (—OH), 采取和聚氨酯同样的方法, 即一步法或预聚体法, 通过配合化学补强剂, 采用异氰酸酯、脂肪系或芳香系多元醇或多元胺作交联剂而完成固化。也可和香通固体橡胶一样, 采用硫黄或过氧化物硫化。配方举例见表18-13、18-14、18-15、18-16。

表18-13 双酚A系二醇的应用效果(一步法)

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
羟端基聚丁二烯液体橡胶 (poly bd R-45HT)	100	100	100	100	100	100
双酚A系二醇 (BAP3) <sup>①</sup>	0	10	30	50	80	100
二苯甲烷二异氰酸酯(液体MDI) <sup>②</sup>	12	19	34	49	71	85
BAP3-OH/R-45HT-OH	0	0.6	1.8	3.1	4.9	6.1
二月桂酸二丁基锡(固化催化剂)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
硫化胶物理性能(用ASTM D-15模型, 平板硫化120℃×60min, 室温下再放置7天后)						
100%定伸应力, MPa	0.9	1.8	6.4	11.0	19.5	23.7
200%定伸应力, MPa	1.3	2.7	9.2	16.2	24.5	—
拉伸强度, MPa	1.3	3.7	10.0	16.6	26.0	28.0
伸长率, %	210	310	240	220	220	180
撕裂强度, kN/m	5.0	11.0	28.0	43.0	92.0	112.0
硬度 (邵尔A)	44	60	87	92	93	95

①BAP3为双酚A与氧化丙烯的加成物, 商品名称为Newcol BAP 3[日本乳化剂(株)产]。

②液体MDI, Isonate<sup>®</sup> 143L, NCO含量29.2%(UPjohn Co.产)。

表18-14 液体橡胶固化物的物理性能(预聚体法)

配 方 编 号	1	2	3	4
poly bd预聚体 MP-9 <sup>①</sup>	100	100	100	100
双酚A系二醇(BAP3)	53	42	35	—
苯胺系, 二醇(Isonol C-100) <sup>②</sup>	—	—	—	21
二月桂酸二丁基锡(固化催化剂)	0.05	0.05	0.05	0.05
NCO/OH	0.8	1.0	1.2	1.0
硫化胶物理性能(用ASTM D-15模型, 平板硫化120℃×60min, 室温下再放置7天后硫化)				
100%定伸应力, MPa	6.0	8.8	10.0	7.3
300%定伸应力, MPa	5.6	14.0	15.0	12.0
拉伸强度, MPa	5.2	20.0	17.0	22.0
伸长率, %	460	410	340	500
撕裂强度, kN/m	53.0	66.0	56.0	53.0
硬度 (邵尔A)	87	88	87	94

①MP-9: poly bd R-45M (羟端基液体丁二烯橡胶, 粘度约50.0Pa·s, polymer公司产) 和过量的甲苯二异氰酸酯反应制得的末端带异氰酸酯的预聚体, 游离NCO含量为9%(重量), 粘度为4.6Pa·s(30℃)[出光石油化学(株)产]。

②Isonol C-100: N, N-双(2-羟基丙基)苯胺(Upjohn Co.产)。

表18-15 液体橡胶固化物的耐热性

配 方 编 号	1	2	3	4	5
poly bd R-45HT	100	100	100	100	—
poly bd 预聚体MP-9	—	—	—	—	100
苯胺系二醇(Isonol C-100)	—	16.8	16.8	16.8	21
液体 MDI	14	38	38	38	—
操作油 (AH-10) ①	—	—	—	100	—
二月桂酸二丁基锡	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
抗氧防老剂(Irganox 565)	0.1	—	0.1	0.1	0.1
紫外线吸收剂(Tinu Vin 327)	1.0	—	1.0	1.0	1.0
硫化胶物理性能(硫化见表18-14)					
拉伸强度, MPa	1.7	13.3	11.4	6.5	18.3
伸长率, %	120	260	290	300	520
硬度(邵尔A)	57	83	87	60	89
热老化[吉尔(Geer)老化箱100°C×168h]后变化率					
拉伸强度, %	+12	-11	-3	+35	+5
伸长率, %	+9	-17	-17	+20	+8
硬度(邵尔A), %	+8	+1	+2	+3	0

①操作油AH-10: 重油, 粘度 $5.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  (37.8°C) (出光兴产(株)产)。

表18-16 炭黑补强胶料的典型物理性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
poly bd R-45HT	100	80	80	—	—	—
poly bd R-45M	—	—	—	100	100	100
ISAF-LS炭黑	50	50	50	50	50	50
聚丙二醇(PPG)/聚乙二醇(PEG)二醇	—	10	—	—	—	—
PPG/PEG 三醇	—	10	5	—	—	—
聚四亚甲基乙二醇醚(PTMG)二醇	—	—	16	—	—	—
芳香系二醇	—	—	—	—	1.56	—
1,4-丁二醇	—	—	—	—	—	0.68
液体改性MDI	12.2	11.63	13.11	11.03	13.25	13.25
二月桂酸二丁基锡	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
硫化胶物理性能 (120°C×60min)						
拉伸强度, MPa	16.4	16.7	19.9	17.0	19.0	18.7
伸长率, %	330	410	440	435	505	410
100%定伸应力, MPa	4.0	3.1	3.7	3.1	3.3	3.9
300%定伸应力, MPa	14.9	12.4	13.6	11.5	11.8	13.5
撕裂强度, kN/m	22.0	32.0	41.0	40.0	40.0	52.0
硬度(邵尔A)	62	61	61	61	59	59
生热性①, °C	29.0	38.0	35.5	—	—	—
压缩永久变形②, %	26.6	29.3	33.9	—	—	—
耐屈挠龟裂扩展③, mm/300次	—	11.5	11.5	14.1	11.5	14.0

①转速1800r/min, 压力0.38MPa(55psi), 冲程4.4mm(0.175in), 50°C×25min。

②在70°C下压缩22小时, 压缩率为25%。

③切口深度2mm, 速度300cpm, 3000次。

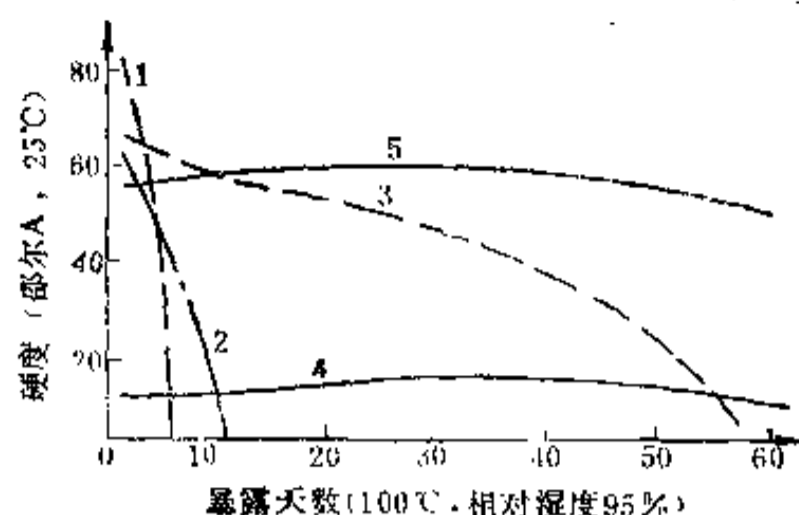


图18-9 羟端基橡胶的耐湿热性

1—聚酯型聚氨酯；2—聚酰胺(尼龙)；3—聚醚型聚氨酯；  
4、5—羟端基液体橡胶

由表18-6的物理性能来看，羟端基液体丁二烯橡胶的物理性能除动态特性外，基本和顺丁橡胶、丁苯橡胶相当，而且耐候性、耐热性、耐油性等并不比顺丁橡胶和丁苯橡胶差。也就是说，羟端基液体丁二烯橡胶和聚氨酯具有同样的加工性，可获得与通用固体合成橡胶同样的物理性能，而且还具有与之相当的良好耐湿热性（见图18-9）。

## 二、应 用

本节重点介绍羟端基丁二烯液体橡胶在汽车工业的应用及最近的开发状况，分别见表18-17和表18-18。

表18-17 羟端基丁二烯(poly bd)液体橡胶在汽车工业的应用状况

项 目	配 方	特 征
反应性注射(RIM)成型制品	(聚氧化(三亚甲基)二醇 + "poly bd") + 异氰酸酯	优异的低温特性；物性随温度变化小；良好的涂装性能；优异的耐水解性（耐湿热老化、变形）；制品合格率高
沥青板	沥青 + "poly bd"	良好的密着性；改进对温度的依赖性；提高耐寒冲击强度（橡胶弹性）；质量稳定（和沥青的相容性好）
风蚀胶条等粘着密封材料	"poly bd" 预聚体	耐水性好（耐水解）；良好的粘着性（单组分型）；耐寒冲击强度高
泡沫弹性密封材料	沥青质配方	价格低廉，使用方便；吸音特性良好（特别是低频区）；优异的防水性能；耐寒性
电器零件的封装绝缘材料	"poly bd" + 异氰酸酯	优异的电性能（耐水、耐水解性）；耐热振荡性好；耐冲击性良好；价格便宜
摩擦材料的粘结剂	石棉配方	高温弹性好；缩短工艺流程；价格便宜

表18-18 "poly bd" 液体橡胶在汽车配件方面的开发状况

### 1. 关于RIM及R-RIM(增强RIM, 高粘度用)成型

#### (1) 要涂装的外装材料(代替ABS、TPU)

特征①降低成型费用(特别是大型制品的模型费、成型机费)；

②良好的涂装性、较高的耐水解性、良好的电性能

③优异的低温特性(受低温的影响)

④通过与纤维(玻璃、碳、金属等)和填料(炭黑、二氧化硅、碳酸钙等)的复合可制得高定伸、高强度、耐冲击性良好的弹性体，例如制作挡泥板、防冲杠保护罩、发动机罩、油盘盖、保护格栅、灯罩、油塞等。

#### (2) 隔音、减震制品

①高密度隔音型材……………R-RIM成型

②高发泡吸音型材……………RIM成型

③高密度减震(包括嵌入金属)制品(例如车箱衬垫、发动机罩、保护罩、间隔(墙))……………R-RIM成型

#### (3) 有关电绝缘制品……………RIM、R-RIM成型

①电器封装制品的裸体绝缘成型

- ②电气配线的成型
- 2. 沥青的改性材料
  - (1) 底层涂料
  - (2) 提高沥青板性能(防止高温垂流塌落, 隔音特性良好,  $\lg \delta = 0.5$ )
- 3. 橡胶制品的改性剂(反应性非抽出型增塑剂)
  - (1) 反应性增塑剂(因可共硫化, 故具有非抽出性, 可提高定伸、耐热性和硬度, 适于NBR、CR、EPDM、SBR、NR应用)
  - (2) 非抽出性高分子防老剂

(一)反应性注射(RIM)制品

羟端基液体丁二烯橡胶因末端带有高反应性的羟基, 可用异氰酸酯进行凝固, 故能利用反应性注射模塑法(RIM)成型。RIM成型机不仅适于大量生产大型制品, 而且也适于制造形状复杂的制品, 可制出具有各种花纹特征的制品。因其价格与性能之比相对便宜, 故在汽车配件制造方面的应用发展较快。

羟端基聚丁二烯液体橡胶的一般粘度为 $5.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $30^\circ\text{C}$ ), 现行RIM成型机的搅拌机, 其规定的上限粘度为 $2.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $30^\circ\text{C}$ ), 为降低粘度, 可在液体胶料中掺用低粘度聚酯型聚氨

表18-19 羟端基丁二烯液体橡胶的RIM配方及特性

配 方 编 号	1	2	3	4	5
并用重量比(A/B)	100/56	100/65	100/75	100/85	100/95
成型条件					
液温(A/B), $^\circ\text{C}$	45/45	45/45	45/45	45/45	45/45
液压(A/B), MPa	15~18/15~18	15~18/15~18	15~18/15~18	15~18/15~18	15~18/15~18
模温, $^\circ\text{C}$	55~60	55~60	55~60	55~60	55~60
反应时间					
乳化时间, s	1~3	1~3	1~3	1~3	1~3
起发时间, s	2~6	2~6	2~6	2~6	2~6
脱模时间, s	30~90	30~90	30~90	30~90	30~90
物理性能①					
相对密度	0.98~1.03	0.98~1.03	0.98~1.03	0.98~1.03	0.98~1.03
50%定伸应力, MPa	8.5	12.5	16.0	19.5	22.5
100%定伸应力, MPa	10.5	15.0	18.5	21.5	25.5
150%定伸应力, MPa	13.0	17.0	20.5	24.0	
拉伸强度, MPa	16.5	22.0	24.5	26.0	26.5
伸长率, %	235	250	230	190	135
硬度(JIS D)	42	53	58	62	65
撕裂强度, kN/m	65.0	85.0	110.0	105.0	100.0
弯曲弹性模量, MPa					
- $30^\circ\text{C}$	230	140	620	820	1000
$24^\circ\text{C}$	70	150	270	400	500
$60^\circ\text{C}$	50	80	160	240	300
热下垂②, mm	25	17	11	7	7
脆性温度, $^\circ\text{C}$	-68	-70	-62	-63	-56

①按JISK6301, 试样后 $2.5 \text{ mm}$ , 经 $120^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 后硫化。

② $120^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ ,  $25.4 \times 101.6 \times 3 \text{ mm}$ 。

酯, 这样即可用现有RIM成型机成型, 如此制成的产品兼有聚氨酯的高弹性和耐臭氧性, 以及液体橡胶的耐水解性和良好的低温性能等, 同时其性能受温度影响较小, 而且涂装性也比较较好。适于要求耐水解性和耐低温性的用途, 例如外装品等(见表18-19)。

近来国外出现了增强反应性注射模塑(R-RIM)成型机, 该机适于配合玻璃纤维等短纤维和硫酸钡等无机填料的高粘度胶料成型。目前, 正在探索用液体橡胶制造高延伸汽车外装制品、办公机器的防护罩及高密度汽车隔音材料等。今后液体橡胶还将会在减轻车辆重量、防锈消音等方面作出贡献。

液体橡胶因通过配合炭黑、白炭黑和碳酸钙等可获得充分补强, 利用其高速成型性, 在制造形状复杂的一般橡胶制品的基础上, 还可进一步向轮胎、护舷、减震制品以及大、中型的胶管等制品发展。

## (二)作电器封装制品的绝缘材料

羧端基丁二烯液体橡胶的主链是由丁二烯烯接而成, 故具有如下特点:

- (1) 优异的电性能;
- (2) 在高模(120℃以上)、高湿度下的稳定 烯良好;
- (3) 电性能(介电常数、介电损失角正切)受温度的影响小;
- (4) 良好的耐水解稳定性;
- (5) 优异的耐冷热变化(烯冷热周期烯变化)、耐机械冲击性;
- (6) 凝固时的生热和收缩非常小;
- (7) 通过和油、填充剂等的组合可降低成本, 很容易实现难燃化和低粘度化。

表18-20和表18-21列出了各种聚合物电性能及典型耐高电压配方。

表18-20 各种绝缘材料的电性能

种 类	绝缘击穿强度 (50Hz连续), MV/m	体积、电阻系数 (常湿), $\Omega \cdot \text{cm}$	介电常数 (50Hz)	介电损耗角正切 (50Hz)
*poly bd*弹性体	18~30	$>10^{16}$	2.6~3.0	0.02~0.08
环氧树脂	16~20	$10^{14} \sim 10^{16}$	3.5~5.0	0.002~0.01
硅 树 脂	15	$10^{15}$	3.4~3.8	0.002~0.003
不饱和聚酯	16~20	$10^{13}$	3.0~4.4	0.003~0.03
酚醛塑料	12~16	$10^9 \sim 10^{10}$	5.0~6.5	0.06~0.1
丁基橡胶	25~35	$10^8$	3~4	0.004~0.01
氯丁橡胶	15~20	$10^7 \sim 10^{10}$	6~8	0.1~0.2
乙丙橡胶	13~17	$10^{12}$	2.5~3.5	0.015~0.02

表18-21 "poly bd" 液体橡胶耐高压电配方及性液

组 分 A	重 量 份	组 分 B	重 量 份
poly bd R-45HT	100	液体改性MDI	35.2
苯胺系二醇Sonol 100 <sup>①</sup>	16.8		
硅烷改性陶土	80		
6号绝缘油	80		
24%辛酸铅	0.2		

续表

组 分 A	重 量 份	组 分 B	重 量 份		
物理性能					
拉伸强度, MPa	5.8				
最大伸长率, %	285				
100%定伸应力, MPa	2.6				
200%定伸应力, MPa	3.4				
撕裂性能, kN/m	13.0				
电 性 能					
击穿电压, MV/m	26				
		25°C	60°C	105°C	130°C
介 电 常 数	100Hz	3.18	3.34	3.09	3.22
	1kHz	3.10	3.25	3.11	3.18
	1MHz	2.91	2.99	3.00	2.97
介电损耗角正切	100Hz	0.031	0.031	0.037	0.033
	1kHz	0.031	0.030	0.036	0.036
	1MHz	0.020	0.022	0.032	0.035
体积电阻系数, $\Omega \cdot \text{cm}$		$1.78 \times 10^{15}$	$6.48 \times 10^{15}$	$2.85 \times 10^{12}$	$9.56 \times 10^{11}$
表面电阻, $\Omega$		$3.06 \times 10^{14}$	$2.73 \times 10^{13}$	$1.69 \times 10^{12}$	$7.14 \times 10^{11}$

①N, N'-双(2-羟丙基)苯胺(化成アツプジョン(株)产)。

为保证封装电器制品的可靠性,绝缘材料必须具有稳定的耐湿热性和耐冷热的周期变化。Poly bd 弹性体可充分满足这些要求,可作为引火器、调节器等封装电器制品的绝缘材料使用。作引火器应用的实际物理性能如表18-22。

### (三)用作胶粘剂

液体橡胶固化物的耐水性优异,耐药品性、耐热性良好,而且利用末端的羟基,可进行常温、常压固化。因此已被用作人工草坪胶粘剂和减震制品用胶粘剂等。

液体橡胶和固体橡胶一样可用各种炭黑补强,制成无溶剂型室温固化胶粘剂。用于固体硫化胶之间的粘合时,其粘合强度与氯丁橡胶溶剂型胶粘剂相当(表18-23)。当单独考虑物理性能时,低结构炭黑的补强性较大;当要求粘合强度和加工性时,可用其它炭黑。固化剂可用各种异氰酸酯和预聚体,其中TDI(甲苯二异氰酸酯)的综合性能最好。液体橡胶具有疏水性的丁二烯主链,因此耐水解性良好。

当在金属之间进行粘合而要求胶粘剂具有适当的弹性和变形性时,采用“poly bd”预聚体系胶粘剂可取得良好效果(见表18-24)。

### (四)用于沥青改性

羟基丁二烯液体橡胶和沥青的主要成分沥青烯的溶解度参数(SP值)相近(见表18-25),具有良好的相容性。在沥青中适量掺用液体橡胶可改进直馏沥青的温度特性,赋予沥青以橡胶弹性,可代替吹制沥青作为车辆材料使用。

液体橡胶与沥青的并用体系和一般将橡胶分子单纯分散于沥青中的胶化沥青不同,因为在沥青中,当液体橡胶的羟基和多异氰酸酯反应时,橡胶成分和沥青成分很可能产生化学结合,因此少量添加液体橡胶后的性能就超过胶化沥青。同时并用体系的软化点,比胶化沥青高,Fuller's脆性温度较低,而且耐水解性和减震性良好(见表18-26),可用作防水材料、

表18-22 “poly bd” 弹性体的电性能

特 性 项 目	特 殊 值		试验方法特记事项			
	主 剂 (A)	凝 固 剂 (B)				
外 观	褐色半透明	黑 色	可进行各种着色			
相对密度 (树脂液)	1.09	0.91	JISK0061-1986			
粘度, Pa·S 23°C 50°C 90°C	0.23	6.90 1.20 0.255	BH型粘度计 试料200g			
配 合 比 (重量比)	50	100				
配合粘度, Pa·S	刚配合后 20 min后 30 min后 40 min后	2.43 4.12 7.22 13.70	BH型粘度计			
最高生热, °C	40°C 以下		23°C环境条件			
固化条件, h 23°C 40°C 60°C	70%凝固 40 14.0 9	最终凝固 144 48 45	根据硬度控制, 先进行强制凝固, 在达到指触凝固后, 再在室温下放置继续凝固			
硬 度 (JSA)	23°C 130°C × 100h后	25 28	JIS K6301			
拉伸强度, MPa	18		JIS K6301			
伸长率, %	400		JIS K6301			
撕裂强度, kN/m	5.8		JIS K6301			
吸水率, %	1d后0.080	3d后0.085	23°C水中			
体积电阻系数, Ω·cm 23°C 100°C	3 × 10 <sup>14</sup> 3 × 10 <sup>11</sup>		JIS K6301			
介电常数 23°C 100°C	60Hz 3.6 3.3	1kHz 3.4 3.3	10kHz 3.2 3.3	100kHz 3.0 3.2	1MHz 2.8 3.1	JIS K6301
介电损耗角正切 23°C 100°C	60Hz 0.031 0.033	1kHz 0.039 0.005	10kHz 0.043 0.006	100kHz 0.043 0.016	1MHz 0.038 0.034	JIS K6301

表18-23 poly bd液体橡胶炭黑补强胶粘剂对固体硫化胶的粘合

胶粘剂主剂配方(重量份)					
poly bd R-45HT	100	100	—	—	100
poly bd R-45M	—	—	100	100	—
低结构中超耐磨炭黑	50	50	50	50	50
芳香系二醇 <sup>①</sup>	4.3	4.3	3.7	3.7	4.3
二月桂酸二丁基锡	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
固化剂配方					
甲苯-2, 4-二异氰酸酯	13.0	13.0	13.0	16.7	11.9
NCO/OH当量比	1.2	1.2	1.2	1.8	1.1
胶粘剂物理性能 <sup>②</sup>					
100%定伸应力, MPa	2.3	2.3	1.6	7.6	1.9
300%定伸应力, MPa	8.2	8.2	5.9	—	7.2
拉伸强度, MPa	14.7	14.7	13.5	20.2	14.1
伸长率, %	500	500	620	260	545
硬度 (JISA)	66	66	64	80	51
撕裂强度, kN/m	37.0	37.0	36.0	44.0	36.0
被粘体 <sup>③</sup>					
固体橡胶种类	天然橡胶	三元乙丙橡胶	顺丁橡胶	丁苯橡胶	丁腈橡胶
粘合强度					
剥离强度 <sup>④</sup> , N/25.4mm	112	135	65	131	222
破坏状态 <sup>⑤</sup>	C	C	C	C	C

①N, N-双(2-羟丙基)苯胺。②固化条件120°C×60min加压固化后, 放置7日后硫化。③用60号砂纸打磨, 仅天然橡胶进一步用氯化物处理剂进行表面处理。④按JIS K6301, 剥离速度50mm/min, T型剥离。⑤A: 粘合面剥离; B: 试样破坏; C: 胶粘剂层破坏。

表19-24 由液体橡胶进行的金属粘合

粘 合 剂 <sup>①</sup>	剪 切 强 度 <sup>②</sup> , MPa				
	不 锈 钢 (SUS 304)	铁 (SS41)	铝	铜	黄 铜
固 化 剂					
脂肪系二醇 <sup>③</sup>	3.17	4.07	1.88	2.57	1.04
(NCO/OH当量比0.8)	C	C	A	C	C
芳香系二醇 <sup>④</sup>	2.98	3.14	2.85	2.25	1.41
(NCO/OH当量比1.0)	C	C	C	A	A

①主剂配方: HTP-9 (R-45HT的TDI预聚体) 100份。②2-乙基-1, 3-己二醇。③粘合后, 120°C×60min加压固化后, 室温放置7天后硫化。A为粘合面剥离, C为粘剂层破坏。④N, N-双(2-羟丙基)苯胺 "Isanol-100" [化成アッパジョン(株)]。

表18-25 各种聚合物的溶解度参数(SP值)

聚 合 物	SP 值	聚 合 物	SP 值
沥 青 烯	8.29 —	聚苯乙烯	8.95 (9.00)
丁苯橡胶(丁二烯/苯乙烯=15/85)	8.83 —	天然橡胶	— (8.03)
丁苯橡胶(丁二烯/苯乙烯=25/75)	8.30 (8.40)	聚乙 烯	— (8.00)
顺丁橡胶	8.13 (8.40)	羟端基液体丁二烯橡胶 <sup>①</sup>	— (8.2~8.3)

①出光興産, 中央研究所测定。

注: ( )内为采用Swelling法的测定值。

表18-26 poly bd液体橡胶和沥青并用

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6
40/60直馏沥青	100	85	80	75	70	100
R-45HT/异氰酸酯交联剂	—	15	20	25	30	
胶化沥青(热塑性橡胶浓度13%)						
温度特性						
软化点, °C	45~60	>140	>140	>140	>140	105
fuller's脆性温度, °C	-9~-10	-14	-21	<-60	<-60	-25
物理性能(20°C)						
拉伸强度, MPa	—	1.05	1.59	3.07	2.22	6
伸长率, %		640	520	505	580	1200
硬度(JISA)		34	36	41	35	16
撕裂强度, kN/m		3.3	3.6	5.2	6.2	6.0

车用耐剥离涂料及减震材料(沥青板)等。

#### (五)用作通用橡胶的加工助剂

羧端基丁二烯液体橡胶除末端具有活性羟基外,其侧链和主链还含有双键,因此可用作固体橡胶加工时的反应性增塑剂、硫化助剂和补强剂。各种固体通用橡胶和液体橡胶的并用硫化胶物理性能见表18-27。可见掺用液体橡胶后,可改进加工性,减少抽出性和生热性,改进永久变形性能。

## 第五节 液体氯丁橡胶的特性及应用

### 一、特 性

液体氯丁橡胶出现比较晚,其物理机械性能尚未达到固体氯丁橡胶的水平,但由于它保持了固体氯丁橡胶优异的耐候性、难燃性及粘着性等,兼之其具有的流动性,使之在无溶剂型粘合剂、涂膜防水材料、密封材料、高分子材料的改性剂及粘结剂等领域,弥补了固体氯丁橡胶的不足。液体氯丁橡胶的结构、品种参见第六章氯丁橡胶。液体氯丁橡胶的一般性质及物理性能分别见表18-28、18-29。

液体氯丁橡胶的固化反应可分为利用氯丁橡胶本身的硫化活性点而进行固化,以及利用末端官能团进行链扩展或交联而实现固化两种。前者可利用烯丙基氯、 $\gamma$ -碳上的活性氢及C=C双键三种反应;后者则可以归结为利用官能团的反应性。

### 二、应 用

液体氯丁橡胶的应用大致可分为用作基本聚合物和高分子改性剂两种。

#### (一)作为基本聚合物应用

##### 1.密封材料

羧端基液体氯丁橡胶与金属氧化物形成螯形化合物,具有优异的粘合力,通过和多种树脂组合,可制得强度和粘合性较好、耐热性优良的双面粘合带(见表18-30),可用以制造带粘衬的皮革,便于边部粘贴,作为隐蔽型粘合带使用。

表18-27 各种固体橡胶和“poly bd”胶体橡胶并用配方及物理性能

	天然橡胶			丁苯橡胶			乙丙橡胶			氯丁橡胶		
天然橡胶SMR 6C	100	100	100									
丁苯橡胶SBR-1500				100	100	100						
三元乙丙橡胶							100	100	100			
氯丁橡胶(W型)										100	100	100
氧化锌1号	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
促进剂NOBS	1	1	1	1.5	1.5	1.5						
促进剂TT				0.25	0.25	0.25						
防老剂Noeceler EP-60							5	5	5			
防老剂TS										1	1	1
防老剂D										1	1	1
硫黄	2.5	10	15	2	2	5	5	1.5	5	1	1	2
环烷系操作油	10			20	20							
石蜡系操作油								15				
芳香系操作油										10		
羟端基丁二烯液体橡胶		80	30		20	20			15		10	10
高耐磨炭黑(HAF)	60	60	60	60	60	60	70	70	70	50	50	50
硫化特性												
$T_{90}$ 硫化时间, min	20	26	29	15	15	11	3	5	3	68	40	56
硫化温度, °C	140	160	160	150	150	150	180	180	180	150	150	150
硫化时间, min	20	26	29	25	25	15	3	5	3	78	45	60
常态物理性能												
100%定伸应力, MPa	3.4	3.5	6.8	2.9	2.4	5.8	9.5	5.3	6.8	5.3	4.6	8.9
拉伸强度, MPa	25.3	20.3	24.0	22.8	22.8	22.1	21.2	17.0	18.2	21.5	23.7	26.1
伸长率, %	470	460	240	450	470	240	230	330	270	260	260	220
硬度(JIS A)	65	65	76	68	63	73	84	78	83	76	71	78
撕裂强度, kN/m				56	62	34	36	38	38	39	37	36
抽出率 <sup>①</sup> , %	10	8	5	17	12	9	6	13	6	8	4	3
烘箱老化后的变化率												
	(70°C×96h)			(70°C×96h)			(120°C×96h)			(120°C×96h)		
100%定伸应力, %	+41	-69	+77	+110	+138							
拉伸强度, %	+1	-28	-20	-10	-6	-20	-6	-9	-19	-26	-42	-48
伸长率, %	-18	-52	-55	-47	-47	-66	-83	-85	-85	-89	-81	-82
硬度变化(JISA)	+4	+11	+8	+6	+8	+9	+10	+15	+13	+17	+20	+15
内部生热特性 <sup>②</sup>												
升温 $\Delta T$ , °C	67	34	27	28	29	17	18	21	19	17	16	14
静态变形, %	39	44	33	39	41	26	3	12	4	3	3	5
动态变形, %	61	53	49	39	47	26	4	13	2	0	0	0
永久变形, %	35	34	27	9	10	6	0	0	2	0	0	0
耐屈挠龟裂性 <sup>③</sup>												
龟裂长度达15mm时的次数	15000	3000	1300	4700	17500	300		1500	100	50	3000	10

①索氏抽出试验, 用溶剂苯抽出12h。

②采用Goodrich屈挠试验仪, 按ASTM D623试验, 试验温度70°C, 速率1800r/min, 冲程4.445mm。

③DeMattia屈挠试验, 按JISK6301, 室温, 300cpm。

表18-28 液体氯丁橡胶(LCR)的一般性质

液体氯丁橡胶 特 性	デンカ LCR		ネオプレン		
	X-100	X-050	FB	FC	FM
物理性质					
外 观	淡黄褐	淡黄褐	棕 色	黄 褐	淡 褐
气 味	无	无	氯 臭	无	硫醇味
结晶速度	极 慢	极 慢	中 等	快	极 慢
粘度, Pa·S	$10^3(25^\circ\text{C})$	$50(25^\circ\text{C})$	$10^3(50^\circ\text{C})$	$550(50^\circ\text{C})$	$100(20^\circ\text{C})$
相对密度( $d_4^{20}$ )	1.24	1.24	1.23	1.23	1.25
分子量( $M_n$ , 渗透压法)	3500	2500	—	—	—
玻璃化温度( $T_g$ ), $^\circ\text{C}$	-39	-39	—	—	—
挥发分( $110^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ ), %	<1	<1	—	—	—
溶解性	同CR	同CR	同CR	同CR	同CR
相容性	同CR	同CR	同CR	同CR	同CR
贮存稳定性	优	优	良	良	良
难燃性	同CR	同CR	同CR	同CR	同CR
化学性质					
末端官能团	有	有	—	—	—

表18-29 液体氯丁橡胶的物理性能

配 方 编 号	1	2	3	4	备 注
デンカLCRX-100	100	100	—	100	混炼: 涂料磨
デンカLCRX-050	—	—	100	—	
ZnO	10	10	10	10	
半补强炭黑(SRF)	30	30	30	—	
快压出炭黑(FEP)	—	—	—	50	
四(二亚甲基)五胺	—	8	—	—	
氨基乙基吡啶	8	—	8	8	
硫化物试样物理性能					硫化: $50^\circ\text{C} \times 96\text{h}$ 配方4硫化条件为: $150^\circ\text{C} \times 30\text{min}$
300%定伸应力, MPa	1.1	1.8	1.0	(5.0)	
拉伸强度, MPa	8.0	5.5	5.5	(13.0)	
伸长率, %	520	410	400	(260)	
硬度(JIS)	51	63	5	(81)	
压缩永久变形, %	1	11	1	(4)	
耐热性					烘箱老化 $100^\circ\text{C} \times 96\text{h}$
拉伸强度, MPa	8.0	8.5	6.5	—	
伸长率, %	170	120	200	—	
硬 度(JIS)	72	86	73	—	阳光老化仪 $50^\circ\text{C} \times 200\text{h}$
耐候性					
拉伸强度, MPa	6.5	5.5	5.0	—	
伸长率, %	300	210	280	—	70 $^\circ\text{C} \times 70\text{h}$ ASTM3*油, $100^\circ\text{C} \times 70\text{h}$
硬 度(JIS)	67	80	66	—	
耐水性(增重), %	11	36	12	—	
耐油性(增重), %	68	64	56	—	

续表

配 方 编 号	1	2	3	4	备 注
耐腐蚀性(增重), % 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50% NaOH	4 -1	3 -1	4 -1		70°C × 70h
耐臭氧性	无裂	无裂	无裂		138pphm, 拉伸50%, 30°C × 72h
体积电阻系数, Ω·cm	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>9</sup>		
耐燃性	自 行 熄 灭				

表18-30 液体氯丁橡胶双面粘合带的性能

基布	不织布	不织布	保持能力 (70°C)		
渗入布的深度, μm	130	170	落下, min	>4000	>4000
强度 180°C剥离, N/2.5cm	19	21	移动, mm	0.8	1.5
剪切, MPa	0.49	0.38	玻璃化温度, °C	-33	-22

注: 配方: LCR/增粘剂/金属氧化物/添加剂的共混体系。

特点: 齐聚物反应型, 无溶剂型, 耐热性好, 具有橡胶丝的特点。

液体氯丁橡胶因密封性良好, 可作为要求气密性和水密性的密封材料使用, 例如用作碱电池的极板和蓄电池盖板的密封等, 宜于采用液体氯丁橡胶的低硬度配方, 也可采用螯形化合物配方。

## 2. 胶粘剂

有机溶剂一般存在易燃和毒性问题, 所以涂料界和胶粘剂界都希望不使用有机溶剂。为此橡胶系胶粘剂正在从溶剂型向胶乳型、热熔型和预聚体型转化。

液体橡胶是预聚体型胶粘剂(无溶剂型胶粘剂)的良好原料, 分别利用其流动性、密着性、常温固化性及氯丁橡胶的硫化性, 可作成双组分室温硫化型、单组分热硫化型或热熔型无溶剂粘合剂, 而且若将其掺用于溶剂型胶粘剂中, 可提高胶粘剂浓度、改进喷涂性和延长粘着保持时间等。配方举例分别见表18-31和表18-32。

表18-31 液体氯丁橡胶胶粘剂配方

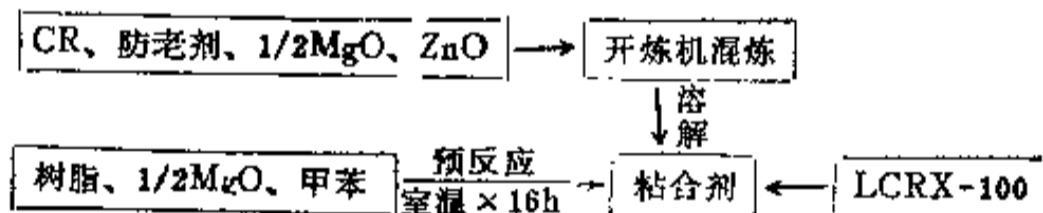
液体氯丁橡胶 (デシカLCRX-100)	100	固 化 时 间	室温剥离强度, N/2.5cm
		25°C × 10 min	— (52)
MgO	4	25°C × 1d	15 (79)
ZnO	10	25°C × 3d	35 (80)
表面处理陶土	10	25°C × 7d	59 (82)
热塑性酚醛树脂	30	25°C × 14d	90 (-)
固体古马隆树脂	60	90°C × 1d	134
甲基丙烯酸缩水甘油酯	10	固 化 时 间	高温剥离强度, N/2.5cm
四乙撑五胺	13	90°C × 4d	38(80°C)
胶粘剂粘度, Pa·s(25°C)	27.2 × 10 <sup>2</sup>	90°C × 4d	20(80°C)

注: ( ) 的数值为经70°C × 2.5h预热处理的测量值。预热处理是指将涂覆有胶粘剂的被粘体进行加热处理。

表18-32 高固形物型胶粘剂配方

配 方 编 号			1	2	3
固体氯丁橡胶 (デンカCR A-90)			75	50	100
液体氯丁橡胶 (デンカLCR X-100)			25	50	—
苯乙烯化苯酚			2	2	2
氧化镁			4+4	4+4	4+4
氧化锌			5	5	5
热固性酚醛树脂			90	90	50
甲 苯			必 要 量	必 要 量	必 要 量
溶液粘度(25°C), Pa·s			5.0	4.4	4.7
固形物含量(浓度), %			43.0	52.1	29.2
室温剥离 内聚力(凝固时间25°C× 6d) kN/m	熔晶后	1 h	5.5	4.5	5.8
		24 h	6.8	5.5	8.7
		96 h	7.9	6.5	11.6
室温剥离强度 kN/m	凝固时间25°C×1d		7.1	5.7	10.6
	25°C×15d		8.9	7.7	11.1
	25°C×30d		10.7	7.8	11.9
室温剪切强度 MPa	凝固时间25°C×1d		0.17	0.06	0.19
	25°C×7d		0.85	0.80	2.20
	25°C×15d		2.46	1.54	4.32
	25°C×30d		3.22	2.27	材料破坏
高温剥离强度 kN/m(80°C)	凝固时间 25°C×30d		1.8	1.0	1.2
高温剪切强度 MPa(80°C)	凝固时间 25°C×10d		0.18	0.11	—

注: 试料配制:



被粘物: 剥离为棉织物之间; 剪切为密胺化装板与氧化锆耐火材料。

试验方法: 按 JIS S6040—1965 规定进行。

(1) 橡胶系耐热性热熔型粘合剂 羧端基液体氯丁橡胶和多价金属氧化物或氢氧化物反应而固化, 可制得保持粘合力的胶状体。这种胶状体具有热可逆性, 加热至80~90°C以上则熔融, 冷却后又凝固, 液体氯丁橡胶的分子量愈大, 热熔融性愈显著, 金属氧化物则起促进作用, 通过控制其热熔融性和硫化程度, 可将其用作热熔型胶粘剂的基础聚合物。图18-10显示了液体氯丁橡胶(LCRC-300)系的热熔型胶粘剂的性能, 其特点是热粘合性良好, 适于作为汽车门窗密封条、发动机模型等的粘合防锈、密封用的新型胶粘剂。

(2) 双组分常温固化型胶粘剂 液体氯丁橡胶(LCR)XA型若选用胺化物作固化剂, 在常温或0~5°C的低温下的固化速度均较快, 达到实用强度的时间较短, 因此可作为门窗密封材料和嵌缝密封材料使用。

### 3. 浇注制品

液体氯丁橡胶的强度比固体氯丁橡胶差, 配合补强填充剂后粘度又增大, 因此其应用被

限定为某些特殊用途。现介绍主要用途如下。

(1) 浇注海绵 制造形状复杂的多孔制品, 如耐燃板的整体成型、地毯的消音衬垫等。

(2) 浇注封装材料 液体氯丁橡胶和环氧树脂的相容性好, 用CE型LCR与低粘度环氧树脂并用, 可制得在常温下可浇注固化的胶料。其固化物的可挠性、粘着性良好, 可作为汽车配件的绝缘灌封材料使用。

此外, 还可用作消音、减震材料。

## (二) 用作高分子材料的改性剂

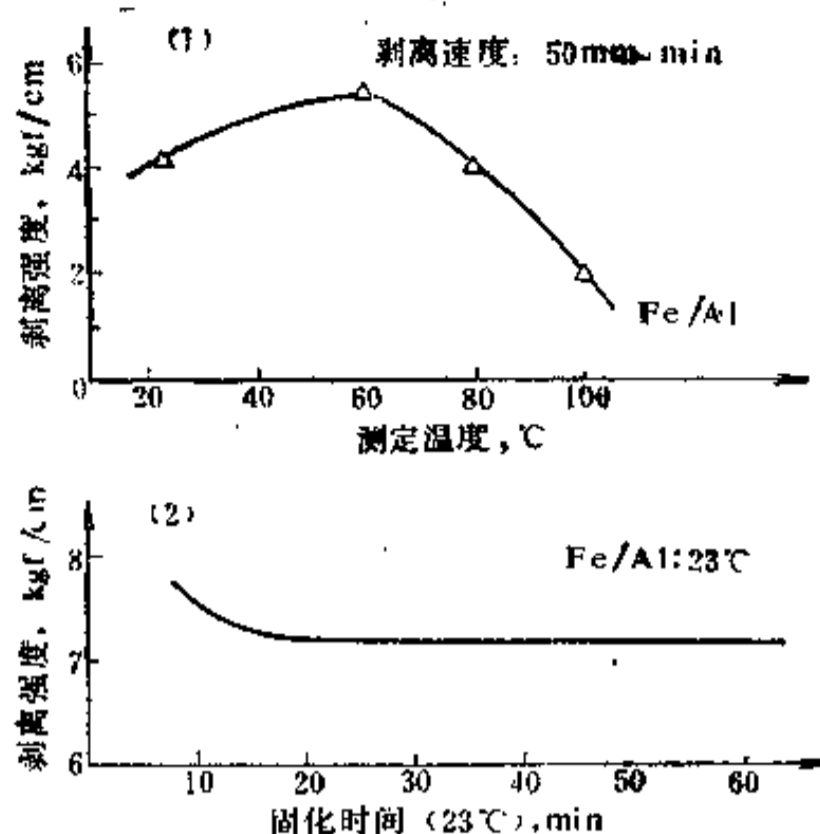


图18-10 LCR热熔型胶粘剂性能  
(1) 粘合力与温度的关系; (2) 凝固时间的影响  
(1kgf/cm = 980.665N/m)

被粘体和粘合力

被 粘 体	剥离, kN/m	剪切, MPa	备 注
铁	7.5	2.95	凝固时间: 1h × 23°C 测定温度: 23°C
铜	10.0	3.57	
黄 铜	8.4	3.02	
ABS	8.0	2.08	
CR	2.6	0.62	

配方: LCR C-300/增粘剂、树脂/金属氧化物共混

热压合条件: 150°C × 1min 或 160°C × 10s

粘结层厚度 剥离试样: 0.5~1.0mm; 剪切试样: 0.1mm。

### 1. 作橡胶的反应性软化剂

液体氯丁橡胶掺用于各种橡胶中, 对未硫化胶, 可改进加工性、粘着性和操作稳定性; 对硫化胶, 在保持机械特性的同时, 还具有良好的非挥发性和非抽出性, 当使用羧基液体氯丁橡胶时, 还可改进撕裂强度、耐热性和粘着性, 易于制得高硬度制品。现分别介绍如下。

(1) 改性氯丁橡胶 液体氯丁橡胶掺用于固体氯丁胶料中, 可改进粘着性和硫化胶的机械强度, 并且不会发生喷霜 (见表18-33)。液体氯丁橡胶的增塑效果约为环烷系操作油的2/3。环烷系操作油10份与液体氯丁橡胶15份的效果相当。LCR最适用于高硬度 (邵尔A85以上) 配方, 可提高加工安全性, 改进强度性能 (见表18-34)。液体氯丁橡胶还能起耐燃剂作用, 其效果与磷酸三甲苯酯相当 (见表18-35)。

(2) 改性丁腈橡胶 配用普通增塑剂的丁腈橡胶制品, 因增塑剂被溶剂抽出, 常引起制品变薄, 硬度上升, 使用液体氯丁橡胶作增塑剂可解决此问题。配方举例见表18-36。

(3) 改性乙丙橡胶、顺丁橡胶 在乙丙橡胶、顺丁橡胶中掺用液体氯丁橡胶后, 可改进胶料的粘附性和粘合性, 其配方举例见表18-37、18-38。

表18-33 液体氯丁橡胶对氯丁橡胶的增塑效果

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7
氯丁橡胶 (デンカCR M-40)	100	100	100	100	100	100	100
防老剂 A	1	1	1	1	1	1	1
氧化镁	4	4	4	4	4	4	4
半补强炭黑	60	60	60	60	60	60	60
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5
促进剂NA-22	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
环烷系操作油	—	10	15	20	—	—	—
デンカLCRX-100	—	—	—	—	10	15	20
未硫化胶特性							
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	82	56	44	35	66	57	49
门尼焦烧 (MS121°C) $t_b, \text{min}$	7	10	11	12	10	11	12
粘附性 (胶料/铝), g/cm	280	250	290	330	520	530	750
粘 台 性							
胶料/胶料, kN/m	4.6	3.8	3.9	4.4	5.1	6.0	6.8
胶料/硫化胶, kN/m		5.4	5.4			6.8	8.0
硫化胶物理性能 (150°C × 30min)							
200%定伸应力, MPa	18.8	11.2	9.1	8.5	12.9	10.2	8.2
拉伸强度, MPa	27.2	20.5	19.0	18.0	25.5	24.0	22.0
伸长率, %	290	300	320	370	350	380	410
硬度 (JIS)	76	70	66	62	72	70	68
压缩永久变形, %	1	1	1	1	2	3	4

表18-34 高硬度配方

配 方 编 号	1	2	3	4
氯丁橡胶 (WRT)	100	100	—	—
氯丁橡胶 (W)	—	—	80	50
氯丁橡胶 (FB)	—	—	20	50
防老剂 A	2	2	2	2
硬脂酸	0.5	0.5	1	0.5
氧化镁	4	4	4	4
氧化锌	5	5	5	5
半补强炭黑	100	90	—	3
沉淀法白炭黑	—	—	45	60
环烷系操作油	8	—	—	—
邻二苯胍	—	—	1	1
促进剂 NA-22	0.5	0.5	—	—
未硫化胶特性				
门尼焦烧 $V_m$ (ML121°C) $t_b, \text{min}$	51 10	41 11	64 37	58 21
硫化胶物理性能				
100%定伸应力, MPa	10.9	13.4	3.9	25
拉伸强度, MPa	17.0	20.0	25.0	17.0
伸长率, %	200	170	740	620
硬度 (邵尔A)	85	89	70	89

表18-35 液体氯丁橡胶对氯丁橡胶的耐燃效果

配 方 编 号	1	2	3
氯丁橡胶 (デシカ CR M-40)	100	100	100
防老剂 A	1.0	1.0	1.0
硬 脂 酸	0.5	0.5	0.5
氧 化 镁	4	4	4
半补强炉黑 (SRF)	30	30	30
氧 化 锌	5	5	5
促进剂 NA-22	0.5	0.5	0.5
古马隆树脂	5	5	5
三氧化铋	5	5	5
环烷系操作油	20	—	—
磷酸三甲苯酯	—	20	—
デシカ LCRX-100	—	—	20
未硫化胶			
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	23	27	30
门尼焦烧 (MS121°C) $t_2$ , min	16	14	16
硫化胶物理性能 (150°C × 30min)			
200%定伸应力, MPa	3.0	2.8	2.9
拉伸强度, MPa	18.0	19.5	22.5
伸长率, %	590	660	690
硬度 (JIS)	50	51	55
压缩永久变形, %	2	4	8
耐 燃 性 <sup>①</sup>			
2.5mm 胶片	◎	◎	◎
5mm 胶片	×△	◎	◎

①UL标准-94(垂直法), 2.5mm 胶片着火10秒后, 5mm 胶片着火40秒后, ◎——立刻熄灭; ○——2~3秒后熄灭;  
×△——5~10秒后熄灭。

表18-36 液体氯丁橡胶对丁腈橡胶的增塑效果

配 方 编 号	1	2
NBR (中高丙烯腈含量)	100	100
硬 脂 酸	0.5	0.5
防老剂(无色蜡油)	1	1
半补强炉黑 (SRF)	60	60
快压出炉黑 (FEF)	20	20
氧 化 锌	5	5
硫 磺	1.5	1.5
促 进 剂 DM	1.5	1.5
促 进 剂 TT	0.2	0.2
デシカ LCRX-100	10	—
增 塑 剂 DOA	—	10

配 方 编 号	1	2
未硫化胶性能		
门尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	102	77.0
门尼焦烧 (MS121°C) t <sub>90</sub> , min	13.2	13.2
振荡圆盘式硫化仪 T <sub>90</sub> , min	11.2	14.0
加维口型压出 (20r/min, 80°C)		
压出速度, cm/min	205	199
压出量, g/min	369	383
口型膨胀, %	2.8	4.7
硫化胶物理性能 (155°C × 30min)		
100%定伸应力, MPa	6.9	5.4
拉伸强度, MPa	19.4	18.0
伸长率, %	280	310
硬度 (JIS)	78	79
耐热性 (100°C × 72h)		
拉伸强度保持率, %	108	114
伸长率保持率, %	78	80
硬度变化 (JIS)	+3	+6
重量变化率, %	-0.15	-1.85
抽出率, %		
异辛烷浸渍 (40°C × 96h)	0.31	3.75
苯Soxhlet抽出 (回流8h)	3.90	5.06
软化剂抽出率	17.8	101

表78-37 液体氯丁橡胶对乙丙橡胶的增塑效果

	1	2	3	4
乙丙橡胶 (三井EPT 4045)	100	100	100	100
半补强炭黑 (SRF)	30	30	30	30
氧化锌	5	5	5	5
促进剂 BZ	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂 TRA	1	1	1	1
促进剂 M	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
环烷系操作油	—	—	—	20
デンカLCRX-100	—	10	20	—
未硫化胶特性				
门尼粘度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	52	46	27	27
门尼焦烧 (MS121°C) t <sub>90</sub> , min	6	6	6	7
粘附性 (胶料/铝), g	240	380	510	440
硫化胶物理性能 (150°C × 16min)				
200%定伸应力, MPa	4.9	4.0	3.4	3.5
拉伸强度, MPa	10.5	10.0	9.5	7.0
伸长率, %	400	470	500	400
硬度 (JIS)	64	61	61	56
压缩永久变形, %	4	5	5	4
硫化粘合性, kN/m	1.2	2.9	2.8	2.8

表18-38 液体氯丁橡胶对顺丁橡胶的增塑效果

配 方	A	B	C
顺丁橡胶 (BR)	84	100	60
天然橡胶 (NR)	—	—	40
氯丁橡胶 (Neoprene FC)	16	—	—
五氯硫酚锌盐	—	2	2
防老剂D, 4,4'-二甲氧基二苯胺 } 混合物 N,N'-二苯基对苯二胺	1.0	1.0	1.0
防老剂A	2	2	2
中超耐磨炉黑	60	60	60
硬脂酸	3	3	3
操作油	18	18	18
氧化锌	4	4	4
二环己基二苯并噻唑次磺酰胺	0.6	0.6	0.55
硫 黄	1.75	1.75	2.6
门尼粘度 (100°C) 0min	104	120	108
2 1/2 min	76	8.7	72
门尼焦烧 (132°C) 最低值(t <sub>0</sub> )	32	38	30
t <sub>10</sub>	27	23	21
硫化胶物理性能 (153°C × 60min)			
300%定伸应力, MPa	8.1	5.6	9.8
拉伸强度, MPa	16.0	18.5	21.0
伸长率, %	490	640	530
硬度 (邵尔A)	67	62	64

## 2. 作树脂改性剂

在树脂中掺用液体氯丁橡胶, 可改进树脂的加工性、耐冲击性、屈挠性及粘合性。这些树脂包括液体树脂中的环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂; 固体树脂中的环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂、聚氯乙烯树脂和石油系树脂等。经改性后的树脂可望用于粘合剂、涂料、衬里和密封材料领域。图 18-11 列出了改进剥离强度的环氧系粘合剂。另有报道, 聚氨酯树脂与液体氯丁橡胶并用, 可用作防止轮胎刺洞和汽车窗框用自封性胶料。

表18-39 沥青改性效果

配 方 编 号	1	2	3
吹制沥青 (针入度10~20)	100	100	100
液体氯丁橡胶①	—	10	10
氧化锌	—	1	1
氧化镁	—	—	0.5
热处理条件 (°C × h)	160 × 5	160 × 5	200 × 2
熔融粘度, Pa·s	9.9	54.3	7.8
成型板物理性能			
拉伸强度, MPa	0.1	0.8	1.0
伸长率, %	87	560	580
耐热性(热变形温度), °C	77	90	96
粘合力 (帆布/帆布)②, N/2.5cm	13	24	27

①甲基丙烯酸共聚物,  $M_n$  4250, COOH含量2.17%。

②剥离速度: 50mm/min。

## 3. 作沥青改性剂

液体氯丁橡胶和沥青的相容性好, 可实行冷加工法共混, 采用羧基液体氯丁橡胶的金属螯形化合物, 通过加热硫化, 可改进沥青的耐热、耐寒性, 提高强伸性能和粘合性。适于作汽车的减震和防锈材料, 配方举例见表18-39。

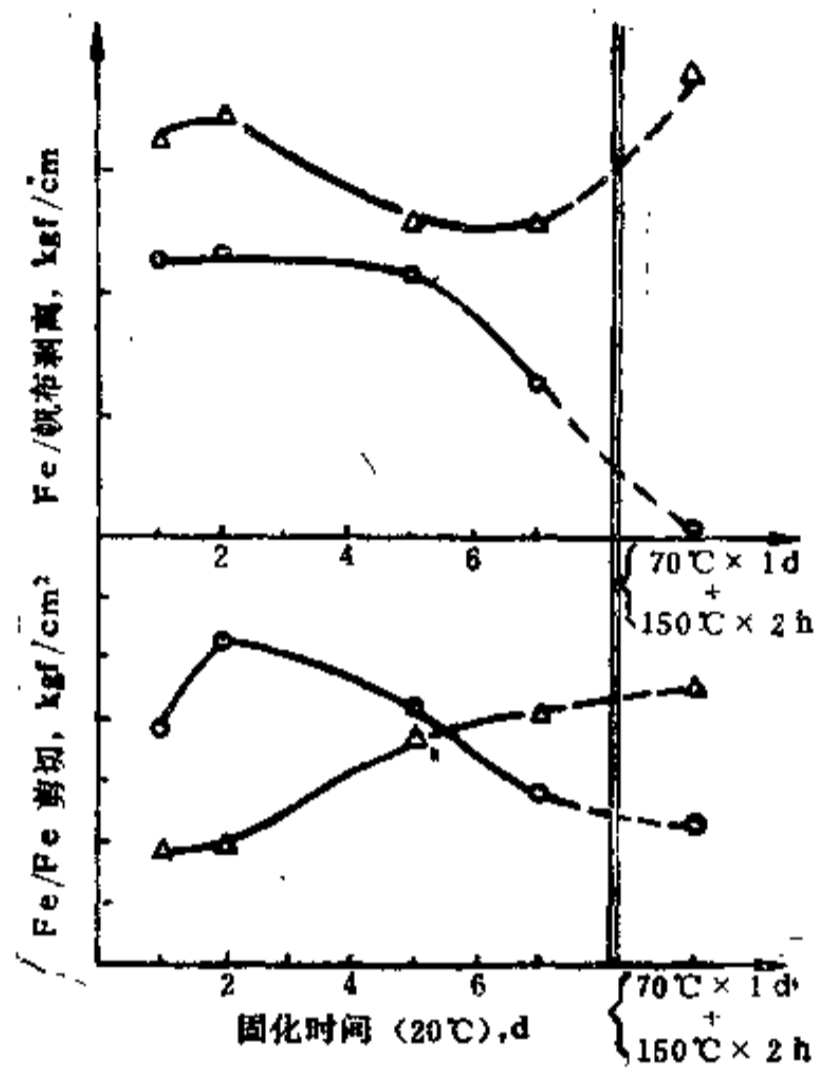


图18-11 环氧树脂的改性效果

配方:

环氧树脂 (エポコート828, シエル化学产)	100	100
液体氯丁橡胶 (デンカLCR CE-050)	—	50
固化剂 (トーマイド235A, 富士化成工業产)	66	66

图中符号: (1kgf=9.8065N)

○      △

## 主要参考文献

- (1)(日)高分子技術研究会編, “高性能エラストマー——の開発”, 初版, P200~206, 292~303, 大成社, 1979年。
- (2)(日)箕浦有二, 日本ゴム協会誌, 48, 5, 257~262 (1975)。
- (3)(日)小野勝弘、西村俊秀, 日本ゴム協会誌, 48, 5, 263~277 (1975)。
- (4)(日)中山岩治, 日本ゴム協会誌, 48, 5, 278~285 (1975)。
- (5)北京化工学院等合編, 《橡胶加工工艺》, 93页, 化学工业出版社, 1982年。

## 第十九章 粉末橡胶与硫化胶粉

### 第一节 粉末橡胶

#### 一、概 述

粉末橡胶 (powdered rubber) 系指粉末状天然橡胶和合成橡胶。它与普通片状橡胶相比, 具有运输方便, 适于自动称量的优点, 有助于混炼工艺实现自动化、连续化、省力化和节能化。早在1922年, 美国专利就提出了粉末橡胶的制法 (Hopkinson 法), 当时在市场上就出现了胶乳喷雾橡胶 (L·S橡胶, Sprayed Latex Rubber)。此后虽也有人进行过研究, 但由于生胶具有凝聚性, 需使用隔离剂防止凝聚, 而且生胶的粒度愈小, 其表面积就愈大, 需用的隔离剂则愈多, 这就给橡胶制品的质量带来了问题, 因此迟迟未能成功。

1956年, 美国 Good rich 化学公司第一次出售粉末橡胶商品, 即粉末丁腈橡胶 (Hycar 1411)。但其主要目的是作为塑料的改性剂使用, 例如用作聚氯乙烯 (PVC) 的非抽出性、非迁移性、非挥发性增塑剂, 或用以提高酚醛树脂的耐冲击性和摩擦性能等。由于这些树脂都呈粉末状, 掺用的橡胶也是粉末状, 因而有助于自动化、连续化加工。此后又出现了与此目的类似的品种, 例如供作溶液使用的颗粒丁腈橡胶等。

丁腈橡胶首先实现粉末化的理由, 在于它和塑料并用的需要量一定, 而且适于采用交联型橡胶或粘度较高的橡胶, 这些橡胶的冷流动性小, 粘着性也小, 具有粉末化的有利条件。

近年来, 尽管作为一般橡胶工业用的粉末橡胶的开发研究相当活跃, 但真正成为商品的却很少。

#### 二、粉末橡胶的制造

##### (一) 原料橡胶和隔离剂

粉末橡胶的制造有以片状橡胶为原料的, 也有使用胶乳或橡胶溶液的。其中后者比较经济, 但不论采用何种形态的原料, 防止粒子再凝聚都是十分重要的。制造粉末橡胶的聚合物, 最好选用粘度高、难以冷流的产品。

在制造粉末橡胶时, 为防止橡胶粒子粘着, 常使用隔离剂, 以降低橡胶粒子的粘着性, 防止表面相互粘着。用量一般为3~15份。可采用的隔离剂有如下几种。

(1) 无机隔离剂 常用的有滑石粉、碳酸钙和二氧化硅等。但此类隔离剂有吸湿性, 不适于用在电绝缘胶料中。炭黑也是有效的隔离剂, 但仅适用于黑色胶料。

(2) 有机隔离剂 可使用苯乙烯-丙烯腈共聚物和聚氯乙烯等树脂, 但因它们和橡胶存在着相容性的问题, 不一定适用于所有橡胶, 而且若用于丁腈橡胶, 还有增大压缩永久变形的倾向。

(3) 皂类物质 若将皂类物质加入胶乳中, 在提高胶乳稳定性的同时, 还起隔离剂的作用。但若配合量较大, 则会使吸湿性增大, 热稳定性下降。同时因皂类具有污染性, 所以要慎重选择其品种。

(4) 淀粉-黄原酸盐 这是最近开发的一种新型隔离剂, 它不仅具有隔离作用, 而且兼有补强和硫化效能。其制法是先將淀粉和苛性碱反应后, 再用二硫化碳处理, 使之变成黄原酸盐, 然后再将其和间苯二酚、甲醛、填充油等一起加入胶乳中, 再加入亚硝酸钠或硫酸锌和酸, 使淀粉沉淀, 即可制得均匀的粉状淀粉二黄原酸盐。

(5) 胶囊包覆 随着近年来微胶囊技术的飞速进步, 也可以考虑将胶乳橡胶粒子用胶囊包覆而制造粉末橡胶。例如将由酸性聚合物(如阿拉伯橡胶)和碱性聚合物(如明胶)组成的复合高聚物等用于胶乳而制造粉末橡胶。另外, 还有将胶乳凝固, 再用聚乙醇(PVA)胶囊包覆的专利。

## (二) 制法

### 1. 机械粉碎法

将片状橡胶预先进行粗碎, 再用细碎机将其粉碎至粒径在 1mm 以下的粒子, 或将碎片状、颗粒状橡胶用特殊细碎机进一步粉碎至粒径在 1mm 以下的粒子。在粉碎过程中应加入隔离剂, 以防粉碎的粒子再凝聚。

若将片状橡胶预先用液氮等进行冷冻, 然后再进行粉碎, 可制得粒径更小的粉末橡胶。

### 2. Hollidy 法

该法是英国 G. J. Hollidy 公司发明的方法, 它在隔离剂用法上具有特点。此法以片状橡胶为原料, 用空气磨碎机将其制成橡胶粉末, 再涂以防粘剂水分散液, 并加入硬脂酸锌等隔离剂, 即制得粉末橡胶。本法的隔离剂用量少, 胶粉自由流动性高, 贮存稳定性好(再凝聚少)。

### 3. 喷雾干燥法

将加有防凝聚剂(皂类)的胶乳从回转式加热室上部喷雾, 下部送热风使水分迅速蒸发, 在加热室底部即得到粉末状的干燥橡胶。在热风中浮游的粉末橡胶, 用旋风分离器收集。

该法可制得粒径在 0.1mm 以下的粉末橡胶, 但于是将胶乳直接干燥, 将含有橡胶聚合配方中所使用的全部成分(如乳化剂等), 因此非橡胶成分含量高, 耐水性等较差。当不希望橡胶中混入隔离剂等时, 可用该法制造粉末橡胶。聚合度较高、凝胶含量也高的橡胶, 采用此法可获得良好的效果。

### 4. 快速干燥法

此法的原理与喷雾干燥法相似, 将胶乳凝固, 水洗, 并脱水后, 送入快速干燥器干燥。由于蒸发的水分较少, 因此效率较高, 同时由于不包含聚合时的辅助物料, 耐水性等比喷雾干燥的较好。

### 5. 冷冻干燥法

这是制造聚氨酯粉末而使用的方法, 在冷却至  $-30^{\circ}\text{C}$  的室中, 将胶乳于减压下进行喷雾, 使水分蒸发, 即可制得粒径在 0.1 $\mu\text{m}$  以下的粉末橡胶。

### 6. 淀粉-黄原酸盐共凝法

胶乳和强碱性淀粉-黄原酸盐(Starch-Xanthide)溶液混合, 在氧化条件下用酸进行凝固, 经干燥后即得粉末橡胶。淀粉-黄原酸盐是隔离剂, 也起补强剂的作用。

若不用酸凝固, 可加入硬脂酸钠, 并用氯化钙溶液进行凝固, 结果生成硬脂酸钙, 也能增大隔离剂的效果。例如可采用 SBR1502 + 5份淀粉-黄原酸盐 + 2份硬脂酸钙的配比。

### 7. 炭黑共沉法

根据联邦德国 HÜLS 公司的专利, 先将橡胶溶液进行乳化, 再和炭黑浊液混合, 然后注入热的碱性硅酸盐水溶液, 即可制得具有自由流动性的粉末充炭黑母胶。

由于充填了炭黑, 减少了冷流性和粘着性, 所以比单纯聚合物粉末的自由流动性大, 即使长期贮存也不会凝聚。采用该法, 聚合物的粘度即使很低, 也能方便地制成粉末橡胶, 因此适于通用橡胶采用。

今后粉末橡胶制法的目标, 是尽量少用隔离剂, 产品的自由流动性大, 而且在负荷下长期贮存时也不丧失其自由流动性。

### 三、粉末橡胶品种

据文献报道, 可以粉末化的橡胶有丁腈橡胶、天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶和聚氨酯橡胶等, 但是实际商品化的却很少, 表19-1列示了目前已经商品化的粉末橡胶。

表19-1 现在已商品化的粉末橡胶

胶 型	商 品 名 称	胶 型	商 品 名 称
NBR	Hycar 1431 P-65 <sup>①</sup>	NR	NR, Meacorub Dynat.
	Hycar 1432 P-80		Hevea crumb 等颗粒胶
	Hycar 1452 P-50	CR	Byprene 220
	Krynac 34.50 Powder <sup>②</sup>	EPDM	Epsyn 5508、5509 <sup>③</sup>

①P表示粉末, 65表示门尼粘度。

②34表示丙烯腈含量, 50表示门尼粘度。

③仅用手搓即能实现粉末化。

现在工业上常用的粉末橡胶为粉末丁腈橡胶, 其品种见表19-2, 从自由流动性的立场出发, 对其粒径和均匀性的要求见图19-1及表19-3和表19-4。

表19-2 粉末丁腈橡胶(NBR)商品

厂 家	牌 号	丙烯腈含量, %	门 尼 粘 度, (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	备 注
B.F. Goodrich	Hycar 1412 × 2	33	70	非交联型
	1442 × 110	30	75	交 联 型
	1411	41	115	交 联 型
	1422	33	70	交 联 型
	1431p-65	41	65	
	1432p-80	33	80	
	1452p-50	33	50	
	1434p-80	21	80	
	1492p-80	33	80	
CIAGO <sup>①</sup>	Hycar 1411	41	115	交 联 型
	1422	33	70	交 联 型
	1442 × 110	33	75	交 联 型
	1412 × 2	33	70	非交联型
	1401H80	41	80	

厂 家	牌 号	丙烯腈含量, %	门 尼 粘 度 (ML <sub>1+2</sub> , 100°C)	备 注
CLAGO <sup>①</sup>	1402 H22	31	70	平均粒径 0.6mm
	1402 H23	33	50	
	1402 H82	33	70	
	1402 H83	33	50	
	1403 H84	29	80	
Polysar	Krynac 34.50 P	34	50	全部通过35 目筛, 含1.8%的隔离剂
	34.80 P	34	80	
Goodyear	chemigum N8KI	32	80	交 联 型
日本合成ゴム	JSR PN30A	35	60	全部通过20目筛, 含15 份碳酸钙系隔离剂
	PN20HA	41	30	
日本瑞翁	Nipol HF-01	41	80	全部通过32目筛 含有碳酸钙系 隔离剂, HF-21为交联 型
	HF-21	34	80	
	1042F	34	80	

①B.F. Goodrich 和 AKzoN.V. 的合营公司。

表19-3 粉末丁腈橡胶Krynac34.50  
的粒度分布

粒 径, mm	通过量, %
<0.075	1.7
0.075~0.15	4.0
0.15~0.30	16.5
0.3~0.7	77.8
<0.7	100.0

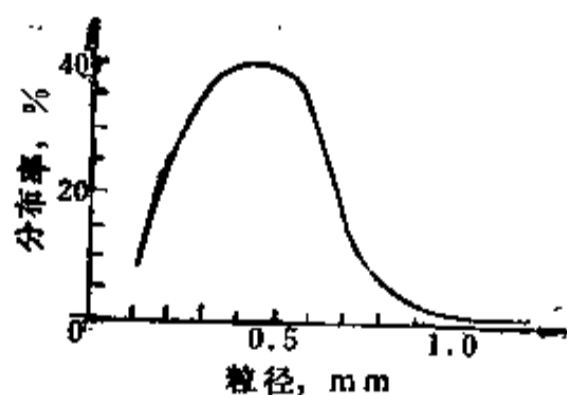


图19-1 粉末橡胶的粒度分布(法国  
Goodyear公司的资料)

表19-4 粉末橡胶的过筛试验

Krynac 34.50	筛网, 目	残余物, %
筛 余 物	25	0 (全部通过)
筛 余 物	50	77.8
筛 余 物	100	94.3
筛 余 物	200	98.3
门尼粘度 (ML-4, 100°C)	50	
隔离剂含量(隔离剂 量占总胶量的比 例), %	1.8	

粉末橡胶粒度分筛筛制法不同而异, 一般要求全部通过30目筛。该橡胶因制造费用较高, 和原来片状固体橡胶相比, 成本要提高12.5%。但是粉末橡胶的特点是加工费用较低, 混炼时间可缩短80%, 大幅度减少动力消耗; 混炼温度较低, 无焦烧危险; 能高效地连续自动化加工, 大大减轻劳动强度。

#### 四、配合、加工与应用

##### (一) 配合

粉末橡胶和普通片状橡胶除了形状不同之外, 一般并无特殊的差别, 因此仍可沿用普通片状橡胶的配方体系进行配合。若为粉末天然橡胶, 则按天然橡胶的配方体系进行配合; 如

果是粉末合成橡胶，则按对应的合成橡胶的配方体系进行配合。然后经加工硫化，即可制得与普通橡胶制品性能类似的产品。有关配合的具体内容，请参照本书各有关章节，这里不再重复。

## (二) 加工

粉末橡胶的加工方法基本上有两种：一种是使用开炼机、密炼机等大型炼胶机的加工法（见图19-2）；另一种是不使用大型炼胶机的连续混炼加工法（见图19-3）。其中前者仍使用现有炼胶设备，它作为一种过渡的加工方法，在当前比较实用。

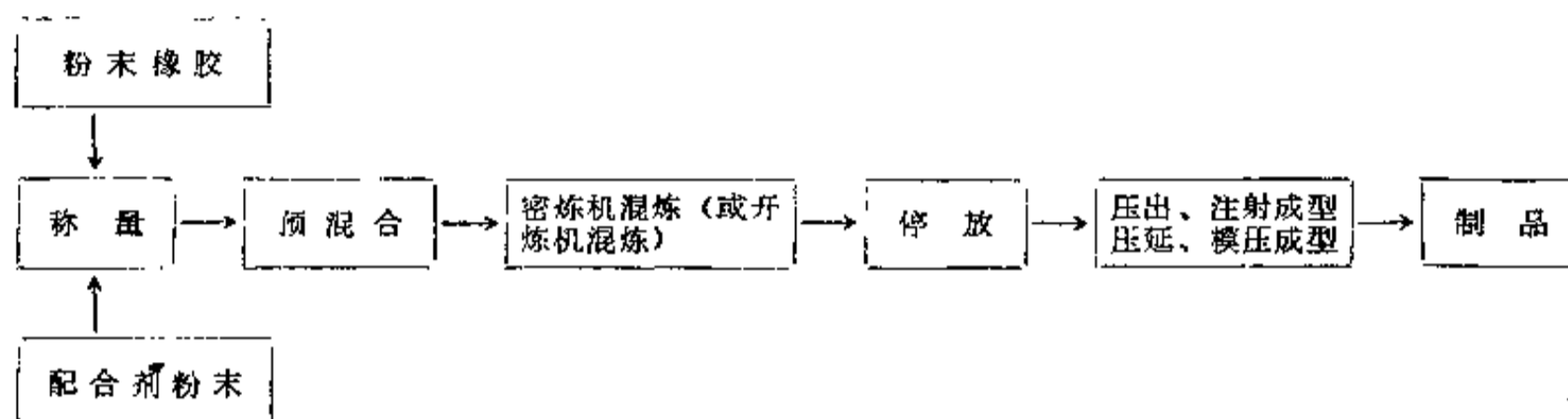


图19-2 采用大型炼胶机的粉末橡胶加工工艺流程

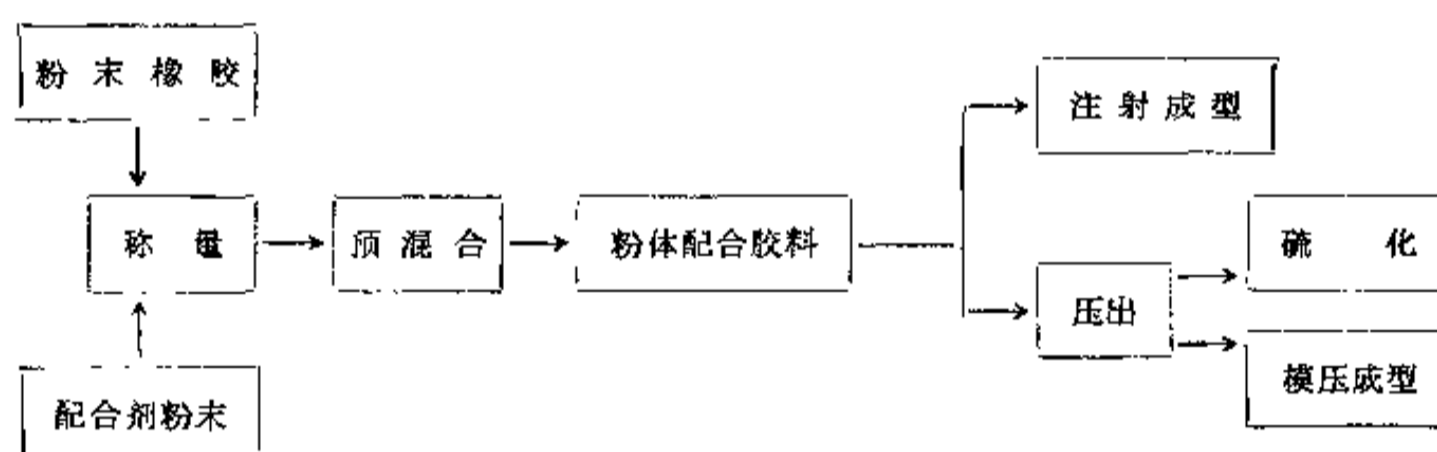


图19-3 不用大型炼胶机的粉末橡胶加工工艺流程

### 1. 预混合

预混合即粉料混合，又称干混合。它是将粉末橡胶和全部配合剂（包括硫化剂）在粉末状态下进行充分混合，为提高混炼效率作准备性加工。预混合可采用各种高速混合机（例如Henschel型混合机）进行干混，其典型的混合方法如表19-5所示。这是一种所谓的反序混合法，即在低转速下，顺序加入填充剂、粉末橡胶、增塑剂，然后经高速搅拌混合后排料。

表19-5 预混合法（粉末混合法）

加料顺序	转速, r/min	时间, min
填充剂	1500	0
粉末橡胶	1500	1
增塑剂	1500	2
增加转速	3000~3500	4
排料	—	5

通过预混合，可以破坏炭黑及其它配合剂凝聚，使炭黑等包覆橡胶粒子表面，制成粒度较细的粉体配合胶料。这种粉体配合胶料的贮存稳定性良好，在负荷下也难干凝聚。例如经贮存两年后也未发现有焦烧等明显变化（见表19-6）。

### 2. 用炼胶机混炼

当用开炼机混炼时，若使用粉体配合胶料，则混炼效率远高于片状橡胶混炼（约提高3—4倍）；若不先进行粉末混合，而直接加入粉末橡胶进行塑炼，因橡胶包辊需花费很长时间，

所以其混炼效率将低于片状橡胶的混炼。粉末橡胶和片状橡胶开炼机混炼的对比如表19-7~表19-9所示。

表19-6 粉体胶料的贮存稳定性

配方				
粉末丁腈橡胶 (Hycar 1412×2)	100			
氧化锌	5			
硬脂酸	1			
炭黑 (N550)	65			
增塑剂 DOP	15			
硫磺	0.5			
促进剂 NOBS	1			
硫化剂 R	2.3			
总计	189.8			
贮存时间, 月	0	6	12	24
门尼焦烧 (121°C)				
焦烧时间 ( $t_b$ ), min	17.5	14.8	15.9	14.0
硫化时间 ( $t_{90}$ ), min	26	22	22.8	20
常态物理机械性能				
300%定伸应力, MPa	16.0	13.9	15.3	14.4
拉伸强度, MPa	18.5	18.1	18.3	17.6
伸长率, %	360	400	380	400
硬度 (Duro A)	72	68	71	73

表19-7 粉末预混合配方

橡胶与配合剂	重量份	橡胶与配合剂	重量份
粉末丁腈橡胶	100	中粒子热裂法炭黑 (MT)	65.0
防老剂 (ZMBI)	1.5	聚合型增塑剂	10.0
防老剂 AM	1.5	增塑剂 (Plastisizer SC)	10.0
氧化锌	5.0	促进剂 CBS	2.5
硬脂酸	0.5	促进剂 TMTD	2.0
快压出炉黑 (FEP)	35.0	补强剂 (Hsisil 233)	2.5

表19-8 粉体配合胶料和片状橡胶用开炼机混炼的对比

粉体配合胶料	时间, min	片状橡胶	时间, min
加粉体配合胶料	0	橡胶塑炼包辊	0
包辊	1	加氧化锌、硬脂酸防老剂AM	3
加接盘中的胶料	2	加1/3的炭黑	5
完成混炼	3.5	加剩余的炭黑和增塑剂	8
下片	4	加硫化促进剂, 薄通, 下片	22

表19-9 开炼机混炼的粉体配合胶料和片状橡胶胶料的性混比较

项 目	粉 体 配 合 胶 料	片 状 橡 胶 胶 料
门尼粘度(ML-4, 100°C)	66.5	53.5
硫化仪试验(166°C)		
硫化速度, min	2.5	2.8
正硫化时间, min	6.3	6.3
硬度(邵尔A)	69	69
100%定伸应力, MPa	1.5	1.6
拉伸强度, MPa	9.6	9.5
伸长率, %	700	540

应当指出,粉末橡胶的粒径对混炼的动力消耗有较大的影响。如表19-10和图19-4所示。

表19-10 粉末橡胶粒径对开炼机混炼的影响

粒径, mm	炭 黑 分 散 度 (99.5%)	
	混炼时间, min	单位能耗, kW·h/kg
3.2	6	1.27
1.2	4	0.80
0.7	3	0.65
0.25	2	0.52
片状橡胶	24	3.23

注: 配方为橡胶100, 氧化锌 5, 硬脂酸1, 炭黑(N550) 65, 增塑剂DOP 15, 促进剂TT 1.5, 二硫化吗啡林 1.5。

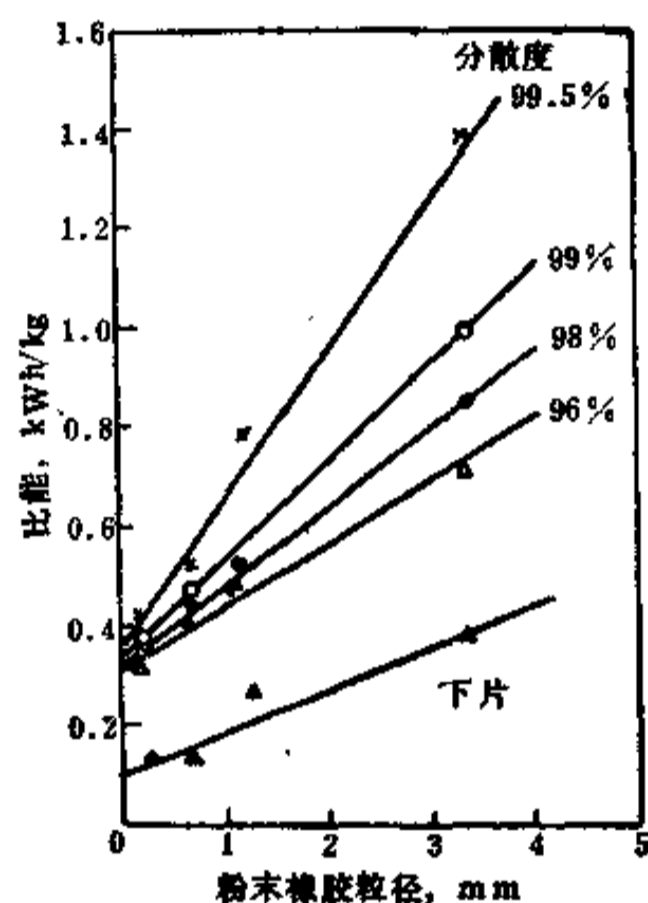


图19-4 开炼机混炼能耗(达一定分散度)与粉末橡胶粒径的关系

采用密炼机混炼时,粉末橡胶和配合剂进行或不进行预混合的效果基本相同,但当增塑剂用量较多时,仍希望使用预混合制得粉体配合胶料。粉末橡胶和片状橡胶密炼机混炼的对比如表19-11和表19-12。

表19-11 粉体配合胶料和片状橡胶用3号密炼机混炼的对比

粉 体 配 合 胶 料	时 间, min	片 状 橡 胶	时 间, min
加粉体配合胶料	0	加生胶、氧化锌、硬脂酸硫黄、炭黑、增塑剂 DOP	0
扫 除	1.25	清 扫	2
排 料	1.75	排 料	2.5
		在开炼机上加TMTD混炼	

注: 密炼机温度为65°C, 混炼开始后冷却水全开, 停止通入蒸汽。

表19-12 3号密炼机混炼的粉体配合胶料和片状橡胶胶料的性能对比

项 目	粉体配合胶料	片状橡胶胶料	项 目	粉体配合胶料	片状橡胶胶料
硫化时间(166℃) min	6	6	拉伸强度, MPa	10.2	10.7
硬度(邵尔A)	65	63	伸长率, %	540	550
100%定伸应力 MPa	1.7	1.7	压缩永久变形 (ASTM B法, 121℃×70h), %	49	47

由表19-11可见, 粉末橡胶采用密炼机混炼的优点是可实现一段混炼, 包括硫化促进剂的混炼均可在混炼机内进行, 不需要象通常片状橡胶那样进行两段混炼。

今后的方向是不用开炼机或密炼机, 而采取将粉体配合胶料直接供给压出机的连续压出混炼法。

### 3. 用压出机连续压出混炼

连续压出混炼是粉末橡胶的正式加工法。该法是将粉体配合胶料从连续压出混炼机的加料口连续加入, 转动螺杆挤压胶料沿螺纹前进, 同时完成混炼, 然后将胶料按一定的形状连续压出, 送去硫化成型。

在选用连续混炼机时, 必须注意三个问题, 即生产效率、胶料温度和分散度。理想的连续压出混炼机应是生产效率高、混炼质量稳定, 能抑制温升而不致引起焦烧的机械。从理论上讲, 适于这种用途的压出机其长径比( $L/D$ )应是30/1, 这在制造和操作上都几乎是不可能的。经 Woods 等人的研究认为, 单螺杆压出机即使在螺杆形状上下工夫也很难适用, 相反, 双螺杆压出机则适于这种用途。

当前粉末橡胶采用的双螺杆连续压出混炼机有如下几种:

- (1) Werner und Pflerder 公司(联邦德国)的 ZSK-53及83型;
- (2) Stewart Bolling 公司(美国)的 Mixtrumat 型;
- (3) Farrel 公司(美国)的 Transfermix 的改良型。

采用双螺杆连续压出混炼机(Stewart Bolling Mixtramat)混炼的效果分别列于表19-13~表19-15。

由表19-15可见, 压出速度提高到 454kg/h, 基本上已达到实用的水平, 此时的加工费为13美分/kg。普通片状橡胶果用密炼机、开炼机混炼, 直到冷喂料压出机的加工费为 17 美分/kg。从技术和经济两方面考虑, 果用连续压出混炼都是可能的。

表19-13 连续混炼采用的粉体配合胶料的配方

配 方 编 号	1	2	配 方 编 号	1	2
粉末丁腈橡胶(Hycar 1452, P-50)	100	100	氧化钛	5	—
氧化锌	5	5	重质碳酸钙	50	50
防老剂TMDQ	2	2	炭黑(N550)	—	25
硬脂酸	1	1	炭黑(N770)	—	75
硫 黄	0.3	0.3	增塑剂DOP	20	25
补强剂	15	—	促进剂MBTS	2	2
硬质陶土	70	—	促进剂TMTD	1.5	1

表19-14 连续压出混炼和开炼机混炼对比(白色配方)

项 目	数 据	
压出速度, kg/h(lb/h)	435(960)	
胶料温度, °C	124	
	连续压出混炼	开炼机混炼
门尼粘度(ML-1, 100°C)	24	—
门尼焦烧(121°C), min	28	31
硫化胶性能(硫化条件170°C×10min)		
300%定伸应力, MPa	23	19
拉伸强度, MPa	73	78
伸长率, %	920	980
硬度(Duro A)	61	55
压缩永久变形(125°C×22h), %	45	57

表19-15 连续压出混炼与开炼机混炼对比(炭黑配方)

项 目	连续压出混炼				开炼机混炼
压出速度, kg/h	113	197	340	454	—
胶料温度, °C	110	115	121	140	—
门尼粘度(ML-4, 100°C)	31	32	30	23	25
门尼焦烧(121°C), min	22	18.5	19	23	25
硫化胶性能(170°C×10min)					
300%定伸应力, MPa	6.9	6.7	6.5	7.0	7.4
拉伸强度, MPa	9.5	9.6	9.1	9.0	10.5
伸长率, %	440	460	440	400	430
硬度(Duro A)	69	68	69	71	67
压缩永久变形(125°C×22h), %	37	37	38	37	36

根据 Schwarz 提供的数据, 采用 Werner und Pflender 公司的双螺杆压出机 ZSK53 型时的加工费为8.8美分/kg, 采用大型的 ZSK83型的加工费为6.94美分/kg, 采用普通密炼机的为11.7美分/kg (见表19-16和表19-17)。

表19-16 连续压出混炼与3号密炼机混炼对比

项 目	双螺杆压出机	3号密炼机	项 目	双螺杆压出机	3号密炼机
门尼粘度(ML-1, 100°C)	75	74.5	伸长率, %	550	490
门尼焦烧(125°C), min	19	20	压缩永久变形(ASTM B 法, 121°C×22h), %	53	50
硬度(邵尔A)	55	55	炭黑分散度(电子显微镜), %	97.87	97.58
100%定伸应力, MPa	1.8	1.9			
拉伸强度, MPa	9.2	8.8			

表19-17 连续压出混炼和密炼机混炼加工费用对比

项 目	8 号 密炼机	双螺杆压出机		项 目	8 号 密炼机	双螺杆压出机	
		ZSK-53	ZSK-83			ZSK-53	ZSK-83
设备费, 美元	250,000	86,000	156,000	动力费, 美元/h	63.35	15.87	29.20
折旧费, (6000h/年)(美元/h)	8.35	2.87	5.20	生产率, kg/h	544	181	408
公用事业费(utility), 美元/h	5.00	3.00	4.00	加工费, 美分/kg	11.7	8.8	6.9
劳务费, 美元/h	50.00	10.00	20.00				

采用粉末橡胶的重要目的是降低加工费, Woods等人对此进行了详细研究, 并提出了加工费计算公式。计算的结果为: 采用开炼机混炼时, 片状橡胶的加工费是85.5美分/kg, 粉末橡胶是18.1美分/kg; 采用密炼机混炼时, 片状橡胶是12.5美分/kg, 粉末橡胶是8.7美分/kg。此时开炼机混炼的生产能力为68~272kg/h, 密炼机为544~953kg/h。当不使用开炼机和密炼机, 将粉体配合胶料直接供给连续压出混炼机时, 在生产能力为907kg/h的情况下, 其加工费为5.8美分/kg。上述计算都是从橡胶原料至未硫化胶料压出时的加工费, 尽管其绝对值随物价变动会有所变化, 但其已揭示出采用粉末橡胶可降低加工费用的趋势。

#### 4. 成型、硫化

粉末橡胶特别适于采用注射成型和压出成型法制造产品, 例如采用螺杆和柱塞并用的往复式压出机, 即可将粉末橡胶和补强填充剂完全融合, 而实现连续生产, 采用DeSma公司的大型注射机905/1型与高速干混合机连接, 也可进行粉末配合胶料的注射成型而制造产品。

另外, Dunlop公司的胶管厂, 不使用连续压出混炼机, 而采用普通压出机( $L/D=12.5/1$ ), 使用由高速、高功率混合机进行预混合的粉末丁腈橡胶, 压出胶管成功。也有报道说, 使用联邦德国的AUMA型连续压力硫化机(相当于美国的ROTOCURE型), 利用粉末橡胶制成了硫化胶板。

粉末橡胶也可和普通橡胶一样, 采用普通方法硫化, 例如采用一般平板硫化机硫化, 也可用压延机压片再硫化成胶板, 还可采用压出机成型再硫化的方式制造产品。

#### (三) 应用与改进

##### 1. 应用

粉末橡胶的用途可和普通片状橡胶作同样考虑, 其特别适于制作注射制品、压出制品, 例如用作胶管、胶板、模制品等, 还可用作树脂的改性剂等。

粉末丁腈橡胶用作聚氯乙烯增塑剂的配方见表19-18。

表19-18 粉末丁腈橡胶用作聚氯乙烯增塑剂的配方

项 目	增塑剂 DOP	粉末丁腈橡胶		项 目	增塑剂 DOP	粉末丁腈橡胶	
		PN20HA	PN30A			PN20HA	PN30A
聚氯乙烯(聚合度 $\bar{P}=1000$ )	100	100	100	PN20HA或PN30A	—	10	10
增塑剂 DOP	50	45	45	硬脂酸钡	1.5	1.2	1.5
环氧系增塑剂	5	5	5	硬脂酸钡	0.2	0.2	0.2

粉末丁腈橡胶和聚氯乙烯并用作鞋底的配方见表19-19, 该胶料采用高速混合机 (Henschel 型混合机) 进行预混合, 适于采用压延机压型或直接进行注射成型。该并用鞋底之预混合胶料的粒度分布及特性分别见表19-20和表19-21。

表19-19 粉末丁腈橡胶和聚氯乙烯并用的鞋底配方

配 合 剂	配合量, 份(重量)	配 合 剂	配合量, 份(重量)
聚氯乙烯	100	填充剂	15
粉末丁腈橡胶 (Hycar 1422 Hycar 1442×110)	40	润滑剂	3
增塑剂	80	稳定剂	2

表19-20 粉末丁腈橡胶和聚氯乙烯并用鞋底配方预混合胶料的粒度分布

重量比, %	粒度分布, $\mu\text{m}$ (以下)	重量比, %	粒度分布, $\mu\text{m}$ (以下)
95	300	10	250
90	1000	0	125
60	500		

表19-21 粉末丁腈橡胶和聚氯乙烯并用鞋底配方的特性

丁腈橡胶成型方法	粉末丁腈橡胶Hycar 1442×110		粉末丁腈橡胶Hycar 1422	
	注 射 成 型	压 延 机 压 型	注 射 成 型	压 延 机 压 型
硬度 (邵尔A)	68	68	66	66
伸长率, %	420	420	310	450
拉伸强度, MPa	9.0	11.7	7.4	12.5
200%定伸应力, MPa	6.2	7.9	7.2	8.0
相对密度	1.205	1.205	1.195	1.196

粉末丁腈橡胶与聚氯乙烯并用胶料具有适宜的橡胶弹性, 良好的耐油、耐磨及耐臭氧性等, 适于用作电缆护套、垫圈等。

关于粉末丁腈橡胶、粉末天然橡胶、粉末丁苯橡胶的配方举例及其和普通片状橡胶的性能对比列于表19-22和表19-23。

## 2. 改进与开发

粉末橡胶当前还不能说已经踏入实用化的轨道, 为了实现工业应用, 尚需解决的问题: 一是改进粉末橡胶; 二是开发加工机械。这里面有技术问题, 也有经济问题。粉末橡胶的推广应用, 无疑在很大程度上要受经济因素的影响。

(1) 粉末橡胶的改进 当前的粉末橡胶因在负荷下易于凝聚, 损害其自由流动性, 因此必须进行改良, 以便将来大量应用时, 能充分适应自动计量、空气输送、松散贮存和散装运输等工序的要求。

(2) 加工机械的开发 根据前述 Woods 的计算, 从橡胶原料到未硫化半成品的加工费

中, 劳务费所占的比例非常大, 为减少此比例, 单纯混炼实现连续化、自动化、省力化还是不够的, 必须使压出、注射等成型工艺也能进行一定的混炼, 因此希望开发具有充分混炼效果的压出机和注射成型机。

表19-22 粉末氯丁橡胶的配方及性能

物料名称及物能	粉末橡胶 配 方	片状橡胶 配 方	物料名称及物能	粉末橡胶 配 方	片状橡胶 配 方
粉末氯丁橡胶(Bayprene 220)	100	—	排胶温度, °C	40	49
片状氯丁橡胶(Bayprene 220)	—	100	硬度(邵尔A)	67	66
硫化剂、迟延剂	15.2	15.2	拉伸强度, MPa	11.0	11.2
硫化油膏	20.0	20.0	伸长率, %	235	235
炭 黑	110.0	110.0	压缩永久变形(70°C×22h), %	32.6	35.3
增 塑 剂	37.0	37.0	T-50值, °C	-23	-22.5
防 老 剂	2.5	2.5	卡博特分散级(Cabot rating 分散)	4.8	4.8
合 计	284.7	284.7	相对密度	1.37	1.37

表19-23 粉末天然橡胶与粉末丁苯橡胶并用配方及性能

物料名称及物能	粉末橡胶 配 方	片状橡胶 配 方	物料名称及物能	粉末橡胶 配 方	片状橡胶 配 方
粉末天然橡胶	70	—	排胶温度, °C	38	48
片状天然橡胶	—	70	硬度(邵尔A)	52	50
粉末丁苯橡胶	30	—	拉伸强度, MPa	9.86	8.71
片状丁苯橡胶	—	30	伸长率, %	590	560
硫 化 剂	9.25	9.25	压缩永久变形(70°C×22h), %	23.2	24.3
硫化油膏	3.0	3.0	T-50值, °C	-33	-33
填 充 剂	70	70	卡博特分散级(Cabot rating 分散)	4.8	4.5
增 塑 剂	3.0	3.0	相对密度	1.38	1.38
防 老 剂	1.0	1.0			
合 计	186.25	186.25			

## 第二节 胶 粉

### 一、概 述

当前, 在世界范围内, 每年有大量的废旧橡胶制品被遗弃, 如何有效地利用它们, 这是关系到节约资源、防止公害的一个重要问题。近年来, 除用废旧橡胶制品生产再生胶外, 还将其经加工处理制成胶粉, 作为橡胶、填料及复合材料等使用, 并广泛用于轮胎、胶管、胶带、胶鞋、橡胶工业制品、电线、电缆以及建筑材料等产品。

在1970年前后, 美国、英国、联邦德国、澳大利亚、加拿大和日本等国相继建设了废胎低温粉碎工厂, 出售不同粒径(60~300目)的胶粉, 每公斤售价为15~77美分。

将废旧橡胶制品加工成胶粉和将其转化为再生胶, 两项工艺相比, 前者可以省去脱硫、水洗、干燥、精炼和压片等工序, 同时还消除了脱硫和水洗对空气和水造成的污染。对再生胶厂来说, 生产胶粉可以称得上是一项重大改革。据粗略估计, 生产胶粉比生产同样重

量或体积的再生胶可节能40%左右,比生产合成橡胶节能就更为可观(见表19-24)。此外,还可节约大量生产用水,这对节能、节水和减少对环境的污染具有重要的意义。

表19-24 生产橡胶及有关主要原材料能耗的比较

原材料名称	TOE/t	密度 kg/m <sup>3</sup>	TOE/m <sup>3</sup>	原材料名称	TOE/t	密度 kg/m <sup>3</sup>	TOE/m <sup>3</sup>
丁苯橡胶	3.1	940	2.9	操作油	1.3	950	1.2
天然橡胶	0.4	920	0.35	炭黑	2.4	1800	4.3
再生胶(一般法)	0.5	1200	0.6	二氧化硅(沉淀法)	0.7	2200	1.5
再生胶(低温化学法)	0.35	1200	0.4	陶土	0.3	2600	0.8
胶粉	0.3	1200	0.35	氧化锌	1.3	2700	0.35

注: TOE表示相对耗油量。

对于橡胶制品生产厂来讲,胶料中添加胶粉可以降低成本,如果配方适宜,还可以提高橡胶制品的疲劳性能(如屈挠龟裂和抗裂口增长性能),并能改善胶料的工艺性能(如收缩率和流动性),但拉伸强度略有下降。如在轮胎配方中掺用胶粉,例如在载重汽车轮胎的胎面和胎侧胶中掺用5%的翻胎胶粉,不但可降低成本,而且可有效地提高轮胎的行驶里程。

胶粉除可以在橡胶制品中掺用外,还可作为建筑材料的添加剂,以改善建筑物的某些性能。现在美国和加拿大等国生产的胶粉主要用于建筑方面。例如用胶粉与沥青混合铺路面,可以减少路面软化变形和龟裂,提高轮胎与路面的抓着力。用胶粉与沥青混合制成的屋顶覆盖材料,比通常使用的纯沥青材料经久耐用。将胶粉掺入混凝土中,作建筑物的地基和地铁的地基,可以防震和减少噪音。

## 二、胶粉的制造方法

胶粉一般来说有三种制造方法,即常温粉碎法、低温粉碎法和超微细粉碎法(RAPRA法)。

### (一) 常温粉碎法

常温粉碎法系指在常温下,对废旧橡胶制品用辊筒的剪切力进行粉碎的一种方法。对废旧橡胶制品的粉碎分为粗碎和细碎两道工序。近来还出现了常温高速粉碎方法。

#### 1. 粗碎工序

粗碎工序是用一台或两台粗碎辊筒粉碎机,并配有辅助装置和振动装置,对废旧橡胶制品进行粗碎,粗碎后的胶粉再按要求进行筛选,对不符合粒径要求的要重新返回粗碎机,再进行粗碎,直至符合要求。粗碎后的胶粉,还要进行磁选,以除去胶粉中的铁钉等金属杂物。

粗碎机的前后辊筒平行排列,两辊筒间呈“U”字形,辊筒上有沟槽,沟槽深5~10mm,宽15~30mm,呈10~15°角倾斜,两辊筒花纹沟呈交叉方向。这种辊筒粉碎机对处理过的废旧轮胎具有足够的剪切力,具有很好的粗碎性能。

粗碎时辊筒的速比一般为1:2~3,辊筒转速为30~40r/min,粗碎后的粒径为20mm左右。粗碎辊筒粉碎机的粉碎能力与粉碎机的辊筒直径成正比,辊筒直径愈大,生产能力也愈大,见表19-25。

#### 2. 细碎工序

细碎工序是对粗碎后的胶粉再处理,进一步清除胶粉中的金属和纤维等杂物。细碎工序

是用细碎机对粗碎后的胶粉进一步粉碎加工。细碎机的辊筒有两种：一种是表面平滑的辊筒；一种是表面带沟槽的辊筒。

表19-25 粗碎辊筒粉碎机的粉碎能力

辊筒直径, in	使用电机功率, kW	粉碎量, kg/h	辊筒直径, in	使用电机功率, kW	粉碎量, kg/h
24	220	2000	32	365	3500
28	295	2600	36	440	4700

细碎工序的原理和粗碎工序基本相同，也是依靠剪切力进行压碎、切断而将废橡胶制成胶粉。细碎辊筒的剪切力很大，辊筒速比一般为1:(3~10)，后辊的转速一般为40~50r/min；辊筒直径一般为20~24in，也有直径为30~36in的；电机功率一般使用145~295kW的电机；细碎机的生产能力以生产胶粉粒径为710 $\mu$ m以下计时，一台上述规格的细碎机可生产胶粉300~600kg/h。

通过细碎机细碎的胶粉，放在输送带上通过磁选机磁选，以进一步清除胶粉中的金属杂物，然后再送往筛选机筛选，筛选机的筛网孔径为0.5~1.5mm。过筛后的胶粉还要根据密度的不同，使橡胶粒子与金属、纤维等物再次分离，即得成品胶粉。经包装用输送带运往仓库贮存。对筛选时的筛余物重新返回细碎机再进行第二次细碎。

胶粉的生产工艺流程如图19-5所示。

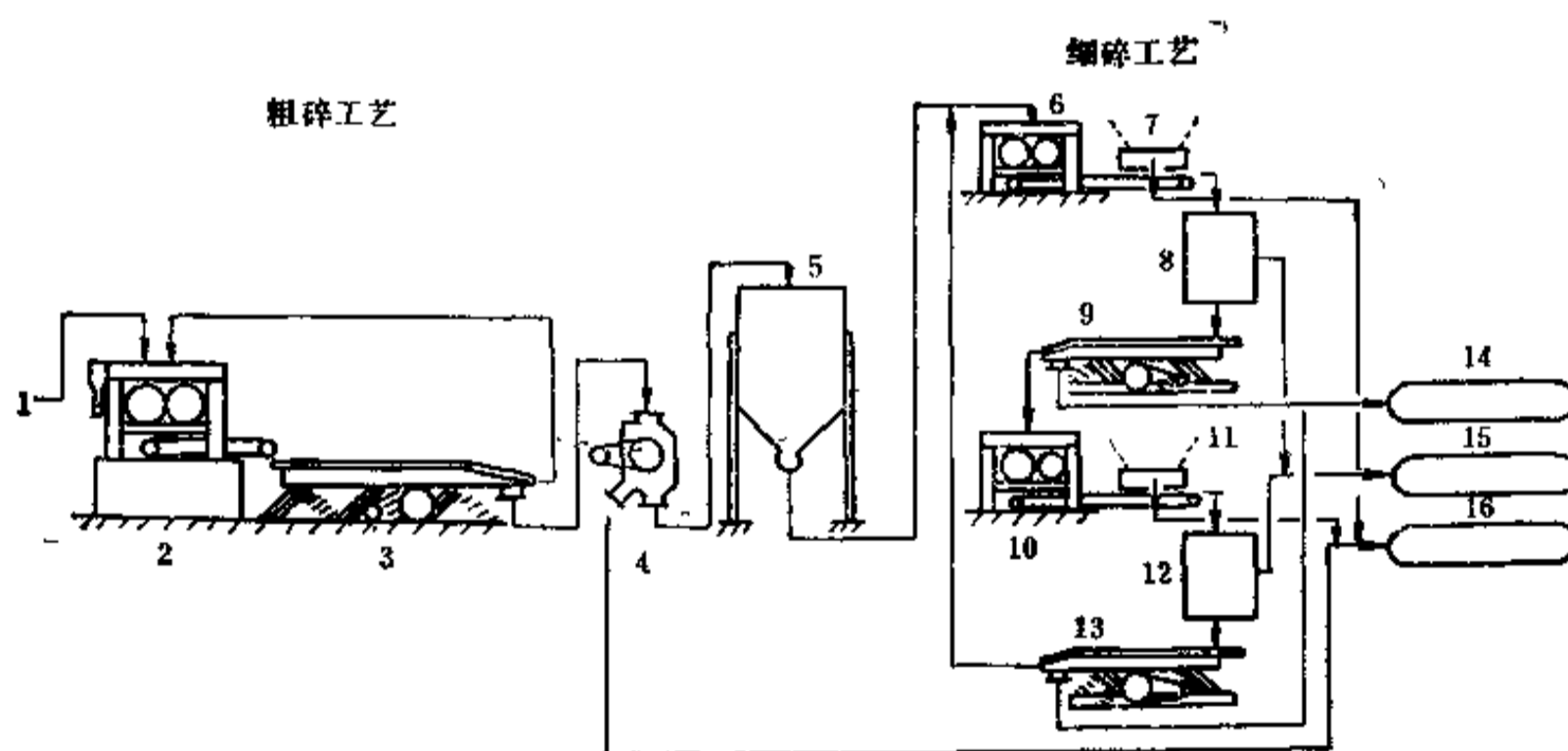


图19-5 常温辊筒法生产胶粉的工艺流程

1—轮胎碎块；2—粗碎机；3、9、13—筛选机；4、7、11—磁选机；5—贮存器；6、10—细碎机；8、12—纤维分离机；14—胶粉；15—纤维；16—金属

### 3. 常温高速粉碎法

常温高速粉碎法是近年来出现的一种废旧橡胶制品的粉碎方法，即在辊筒粉碎时，辊筒的线速度高达50m/s。用这种方法，以强大的剪切力可以同时粉碎橡胶与帘线材料，粉碎后胶粉的粒径平均可达70~80 $\mu$ m，帘线的平均长度为1.5~2.0mm。

## (二) 低温粉碎法

低温粉碎法分为两种工艺：一种是低温粉碎工艺；另一种是低温和常温并用的粉碎工艺。

### 1. 低温粉碎工艺

低温粉碎是利用液氮冷冻，使废旧橡胶制品冷至玻璃化温度以下，然后用锤式粉碎机或辊筒粉碎机粉碎。低温粉碎又分为以下两种方法。

(1) 直接冷冻低温粉碎法 这种粉碎法的生产过程是：在轮胎解剖机上将轮胎的胎圈部位切下，同时将胎面分割成2~3小块，置于冷冻（液氮）装置内，然后用锤式或辊筒式粉碎机粉碎，从而得到胶粉。

(2) 在冷冻条件下先粗碎再细碎的低温粉碎法 这种粉碎法的生产过程是：按(1)法将废旧轮胎切割后，置于冷冻装置内，然后在锤式或辊筒粉碎机内先粗碎，粗碎后再次冷冻，再细碎，从而得到胶粉。这种生产方法因需要经过两次液氮冷冻，故生产成本较高。但用该法处理钢丝子午线轮胎时，钢丝易和橡胶分离，同时可相应减少动力消耗。

### 2. 常温、低温并用粉碎法

这种生产方法是先在常温下，将废旧橡胶制品粉碎到一定的粒径，然后将其运送到如图19-6所示的低温粉碎机中，再进行低温粉碎。

图19-6所示的低温粉碎装置，主要由液氮供给装置、致冷器和低温粉碎机构成。液氮贮罐设置在室外，和致冷器呈水平连接，由液氮贮罐直接自动地向致冷器内输送液氮，以冷冻粗碎后的胶粉。经冷冻的胶粉，再定量地供给低温粉碎机。在低温粉碎机内进行冲击粉碎。经冲击粉碎后的胶粉，由空气输送，最后再由旋风分离器收集，用震动筛选机按标准分级筛选，并清除异物、计量、包装，最后送到仓库贮存。

表19-26 低温粉碎机的生产能力

电 机 功 率	处 理 能 力
165kW × 2台	500kg/h × 2台

低温粉碎机的生产能力如表19-26所示。

低温粉碎机应是气密式结构，平时对周围环境应进行氧浓度测定，如果发生氮气泄漏

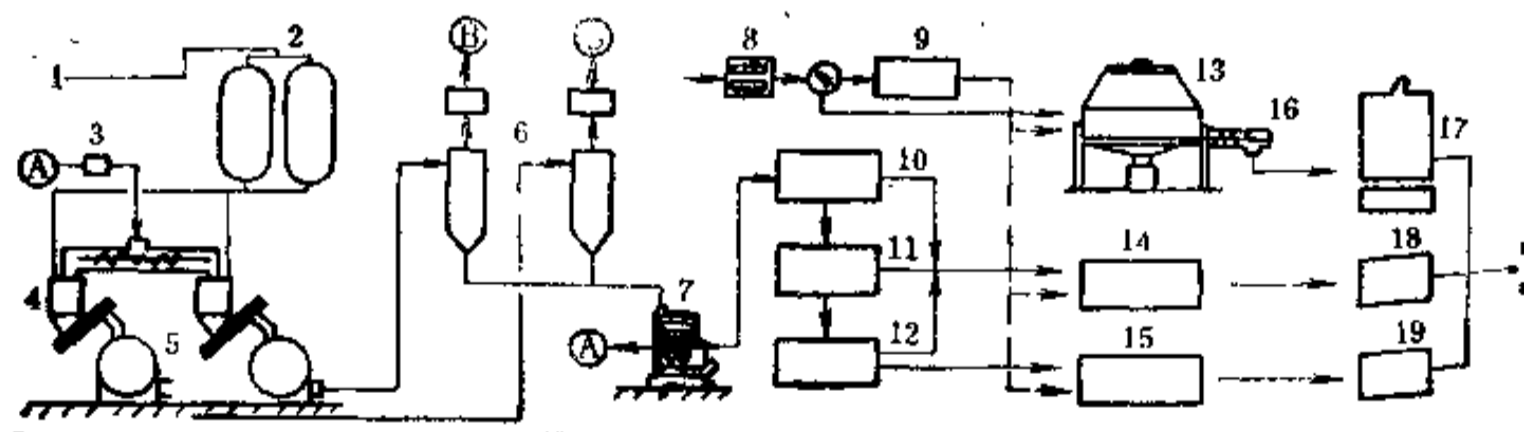


图19-6 低温粉碎工艺流程及装置

1—装载液氮的载重汽车；2—液氮贮存器；3、8—磁选机；4—通气装置；5—低温粉碎机；6—旋风分离器；7—震动筛；9—常温分级机；10、11、12—分级机；13、14、15—漏斗；16—螺旋输送机；17—装袋机；18、19—计量器

时,室内应进行强制通风、换气,以保持室内良好的工作环境。一般低温粉碎机主要使用低温高速旋转型的冲击式(又称锤式)粉碎机和破碎机,旋转的转速可调,一般为2000~7000r/min。

低温粉碎废旧橡胶制品的工艺流程及装置如图19-6所示。

### (三)超微细粉碎法

超微细粉碎法(RAPRA法)系英国的RAPRA(英国橡胶塑料研究所)发明的一种废旧橡胶制品的粉碎方法,经RAPRA法粉碎的胶粉,可以单独,也可以和新的橡胶配合使用,硫化后可获得一定的物理机械性能。

#### 1. RAPRA法粉碎用设备及其特征

RAPRA法又可分为三种制法,但均需用如图19-7所示的圆盘式胶体碾磨机进行粉碎加工。

在图19-7中,A为上部定子,B为下部转子,C为固定A的顶端钢板,通过调节螺钉D来调节进料口E的大小,F是料斗,由这个料斗供给碾磨机的碎料,经过安全筛网G而进入碾磨机的投料孔道。H是旋转器,应用H产生的离心力,橡胶碎块被送入两个磨盘之间的磨胶内,进行碾磨、粉碎。

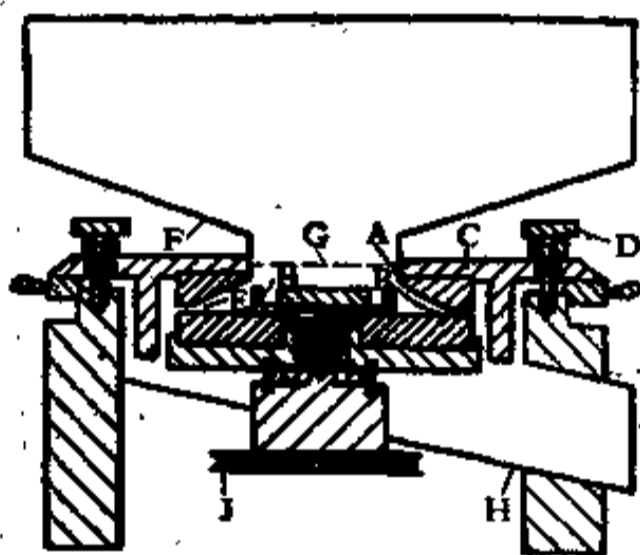


图19-7 圆盘式胶体碾磨机剖面图

应用这种方法粉碎有两个特点:其一是在粉碎过程中,能够保持较低的温度,因为在100℃的高温下,天然橡胶和合成橡胶的物理机械性能将会有一定程度的下降,因此,在RAPRA法中,要严格将温度控制在100℃以下;其二是用这种圆盘式碾磨机粉碎的废旧橡胶制品的胶粉,其粒子表面为凹凸形,呈毛刺状态。这种胶粉的粒子与其它方法制造的胶粉的粒子相比,在同样体积下,表面积大,故配入这种胶粉的胶料,其补强效果补大。此外,这种胶粉还易于实现自动输送和自动称量。

#### 2. RAPRA法胶粉的制造方法

RAPRA法胶粉的制造方法可分为三种。

(1)使用脂肪酸和碱的制造方法 这种制造方法是使已经粗碎过的胶粉吸收3%的脂肪酸(例如油酸),进行膨润增塑,然后在辊式磨机内薄通为薄的胶片,在这些胶片上撒上苛性碱,再继续压炼,以使脂肪酸和苛性碱充分反应,使胶粉变成易粉碎的状态,继之将其投入到圆盘式胶体碾磨机内进行粉碎,同时加水混合成乳化膏状物。最后再把这些膏状物取出,加入盐酸等电解质,使其凝聚,用离心分离机把液体除去,再经水洗、脱水、干燥后,即得到RAPRA法胶粉。

(2)使用极性液体的制造方法 这种制造方法是在已被粗碎后的胶粉中,加入四氢呋喃、丁酮、乙酸盐或三氯甲烷等极性液体(膨润液),使胶粉充分膨润,待其软化后,再用和(1)法相同的方法进行粉碎,粉碎后再将生成物中的膨润液蒸发、分离,或者用化学方法将生成物中的膨润液分离出去而获得RAPRA法胶粉。

(3)使用过量水的制造方法 这种方法的特点是只使用水而不使用任何化学药品,即将

粗碎后的 $420\mu\text{m}$ 的粗胶粉与过量水同时加入圆盘式胶体碾磨机的漏斗内，在胶体碾磨机中，水和粗胶粉的重量比从2:1到30:1，一般取3:1以上为宜。用泵将粗胶粉和水输送到金刚砂制的圆盘式的转子和定子之间的细小腔道内，进行磨碎。

将 $420\mu\text{m}$ 的粗胶粉粉碎为 $20\mu\text{m}$ 以下的细胶粉，一般经过以下工艺过程。即将粗胶粉依次在三台不同性能的圆盘式碾磨机内碾磨，使粗胶粉的粒径愈磨愈小，直至小于 $20\mu\text{m}$ 。在三台不同性能的圆盘式碾磨机的粉碎过程中，要通入足量的水，用水量是可以调节的，而用水量第一台最多，第二台、第三台逐台减少。得到生成物后，还需经过过滤和离心机脱水，然后在 $40^\circ\text{C}$ 的条件下震动干燥，干燥后的胶粉即为RAPRA法胶粉。

RAPRA法胶粉的生产工艺流程如图19-8所示。

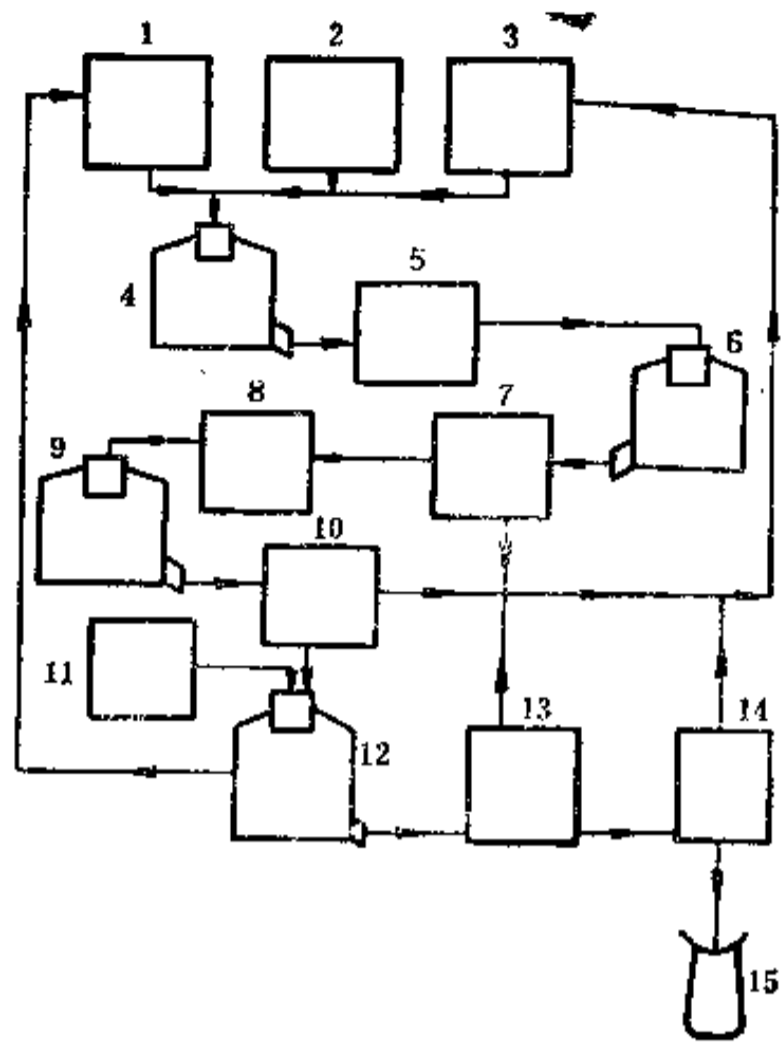


图19-8 RAPRA法胶粉生产工艺流程  
1—胶管、轮胎碎块；2—湿润剂；3、11—水；4—小型胶体磨；5、8—浆液贮槽；6、9、12—大型胶体磨；7—脱水机；10、13—过滤器；14—干燥机；15—袋

三、胶粉的分类和性质

（一）胶粉的分类

胶粉按生产方法可分为常温粉碎、低温粉碎和超微细粉碎（RAPRA）三大类。不同的粉碎方法，其胶粉的形状、粒径和表面形态不同。

（二）胶粉的性质

1. 粒径和形态

用常温粉碎法制得的胶粉其粒径在 $300\sim1400\mu\text{m}$ （12~47目）；用低温粉碎法制得的胶粉其粒径在 $75\sim300\mu\text{m}$ （47~200目）；用超微细粉碎法（RAPRA）制得的胶粉其粒度在 $75\mu\text{m}$ 以下（200目以上），见表19-27。

用常温法制得的胶粉，由于是利用剪切力进行的粉碎，所以在粒子表面有无数的凹凸，呈毛刺状态（有利于与其它材料结合）；用低温粉碎法制得的胶粉，表面比较平滑。

2. 性能

胶粉的性能随原材料、制造方法的不同而不同。现在市售的胶粉，有用载重汽车、大型乘用车轮胎和小型乘用车轮胎制造的胶粉两种。由于轮胎材料构成的不同，故胶粉的性能也不同。另外，胶粉的制法不同，胶粉的性能也不同，如常温粉碎法制得的胶粉经历的热

表19-27 不同制法的胶粉的粒径范围

粉碎方法	粒 径	
	$\mu\text{m}$	目
常温粉碎	300~1400	12~47
低温粉碎	75~300	47~200
超微细粉碎	75以下	200 以上

历程和氧化过程长, 故其性能略低于低温粉碎法和 RAPRA 法制得的胶粉。

(1) 不同来源的胶粉的成分 几种不同来源的胶粉的成分分析值如表19-28所示。

(2) 胶粉硫化胶料的物理机械性能 胶粉硫化胶料的物理机械性能以 RAPRA 法制造的胶粉为例, 其配方和物理机械性能分别列于表19-29和表19-30。

表19-28 胶粉成分的分析值

项 目	PC 胶粉	PC + LT 胶粉	TB 胶粉	项 目	PC 胶粉	PC + LT 胶粉	TB 胶粉
橡胶品种的鉴别				硫黄, %	—	1.7	1.7
天然橡胶	20	40	70	游离硫, %	—	0.02	0.03
丁苯橡胶	80	45	20	无机硫, %	—	0.5	0.7
顺丁橡胶	—	15	10	灰分, %	3.1	4.2	3.8
橡胶含量, %				炭黑, %	—	30.7	26.3
直接法	—	23.7	40.2	SiO <sub>2</sub> , %	—	0.5	0.4
间接法	47.6	44.6	54.1	TiO <sub>2</sub> , %	—	0.1	—
相对密度	1.16	1.15	1.14	ZnO, %	—	1.6	1.2
丙酮抽出物, %	19.4	16.9	12.5	CaO, %	—	0.6	0.4
三氯甲烷抽出物, %	—	1.4	1.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	—	0.3	0.1
氢氧化钾的酒精溶液抽出物, %	—	0.5	0.4				

注: PC——乘用车轮胎;

LT——轻型载重汽车轮胎;

TB——载重汽车、大型乘用车轮胎。

表19-29 胶粉、再生胶、丁苯橡胶的胶料配方

原 材 料 名 称	胶 粉	再 生 胶	胶粉 + 丁苯橡胶	再生胶 + 丁苯橡胶	丁苯橡胶
收 粉	100	—	82	—	—
再 生 胶	—	100	—	82	—
丁苯橡胶(1500)	—	—	100	100	100
氧化锌	2	2	3	3	3
硬脂酸	1	1	3	3	3
防老剂 124	1	1	1	1	1
促进剂CZ	0.27	0.27	0.9	0.9	0.9
促进剂DPG	0.24	0.24	0.8	0.8	0.8
硫 黄	0.53	0.53	1.75	1.75	1.75
高耐磨炉黑	—	—	43	43	43
Dutac R	—	—	10	10	10

表19-30 胶粉、再生胶、丁苯橡胶胶料的物理机械性能

性 能	胶 粉	再 生 胶	胶粉 + 丁苯橡胶	再生胶 + 丁苯橡胶	丁苯橡胶
拉伸强度, MPa	13.2	7.4	21.4	15.9	23.7
扯断伸长率, %	320	360	540	520	580
100%定伸应力, MPa	2.3	1.6	1.6	1.6	1.5
300%定伸应力, MPa	12.4	5.7	8.8	7.2	8.9
硬度(IRHD)	64	55	64	62	63
撕裂强度, kN/m	85	58	107	—	115
磨耗量, (g/1000转)	0.45	0.80	0.20	0.24	0.13

#### 四、胶粉对胶料物理机械性能的影响

胶粉对胶料物理机械性能的影响因素是多方面的，其主要因素有：①胶粉的粒径；②胶粉的用量；③胶料的原料来源。此外，胶粉中含有杂质（纤维、金属、灰尘及水分等）的多少，粉碎方法的不同等，都会对胶料的物理机械性能带来影响。

##### （一）胶粉粒径对胶料性能的影响

胶粉的粒径和粉碎方法有直接关系，为反映粒径对胶料物理机械性能的影响，以同一种粉碎方法制得的不同粒径的胶粉，在同样配方和工艺条件下，进行胶料的物理机械性能的对比试验，以观察粒径对胶料的物理机械性能的影响。

##### 1. 冷冻法粉碎的不同粒径的胶粉对胶料性能的影响

冷冻法粉碎的不同粒径的胶粉对胶料物理机械性能的影响见表19-31。

表19-31 冷冻法粉碎的不同粒径的胶粉对胶料性能的影响

胶粉粒径, $\mu\text{m}$ 标准筛号, 目	无 胶 粉	<63 200	<100 120	<140 90	<160 80	<200 60	<250 50
300%定伸应力, MPa	12.5	12.2	12.1	12.0	11.4	11.2	11.0
拉伸强度, MPa	18.7	18.5	18.0	17.8	17.5	17.1	16.8
扯断伸长率, %	485	475	470	465	465	455	460
撕裂强度, kN/m	55	65	63	62	62	60	58
硬度(TM-2)	64	66	66	66	65	64	64
回弹率, %	32	31	32	32	32	32	32
拉伸疲劳 ( $\epsilon = 150\%$ ), 千次	9.1	30.5	26.4	24	22	17.4	15
弯曲疲劳, 千次	100	300	240	180	113	100	90
抗裂口增长, 千次	36.5	105	90	85	74	58	48
磨耗量, $\text{cm}^3/\text{J}$	19.2	19.5	19.8	19.5	19.8	20.1	20.3

注：配方为丁苯橡胶 75，顺丁橡胶 25，冷冻法胎面胶粉 40  
硫化条件  $143^\circ\text{C} \times 40\text{min}$

从表19-31可以看出，胶粉的粒径愈小，胶料的拉伸强度、扯断伸长率和磨耗等性能愈接近未加胶粉的胶料。加有胶粉胶料的耐疲劳性能和抗裂口增长等动态性能均比未加胶粉的胶料有不同程度的提高，而且胶粉的粒径愈小，提高的幅度愈大。

表19-32为在氯丁橡胶配方中添加了20%的氯丁橡胶胶粉的胶料物理机械性能。从表19-32可以看出，虽然胶粉的粒径不同，但其胶料的各种性能几乎没有变化。说明了氯丁橡胶胶粉的粒径对氯丁橡胶的硫化胶胶料的物理机械性能的影响不明显，故对其还应做进一步的探讨。

##### 2. 常温法粉碎的不同粒径的胶粉对胶料性能的影响

常温法粉碎的不同粒径的胶粉对胶料物理机械性能的影响见表19-33。从表19-33可以看出，常温法粉碎的胶粉，其粒径愈小，胶料的物理机械性能愈接近没有添加胶粉胶料的性能，拉伸强度和扯断伸长率随胶粉粒径的增大而降低，但抗屈挠裂口性能有明显的提高，其余各项性能与未加胶粉的胶料相近。

表19-32 冷冻粉碎的氯丁橡胶胶粉对氯丁橡胶硫化胶性能的影响

粒 径, 目 ( $\mu\text{m}$ )	20 (800)	40 (400)	60 (200)	120 (100)
硬 度 (邵尔A)	65	66	66	66
100%定伸应力, MPa	2.8	3.2	3.1	3.0
拉伸强度, MPa	10.9	11.4	11.4	11.6
扯断伸长率, %	300	290	300	330
撕裂强度, kN/m	26.3	26.3	27.1	27.1

表19-33 常温法粉碎的不同粒径的胶粉对胶料性能的影响

胶 粉 粒 径, $\mu\text{m}$ 标 准 筛 号, 目	无 胶 粉	< 130 100	< 160 80	< 210 60	< 320 40	< 400 32
硬度 (邵尔A)	69	70	69	69	69	68
拉伸强度, MPa	30.40	27.85	26.67	27.56	26.28	24.61
扯断伸长率, %	611	600	574	581	564	531
300%定伸应力, MPa	11.67	10.59	10.98	11.08	10.88	10.98
回弹率, %	38	37	37	38	37	38
生 热 ( $\Delta T$ ), $^{\circ}\text{C}$	37	38	37.5	38	37	36
撕裂强度, kN/m	101	101	94.1	105.9	106.9	101
磨耗量, $\text{cm}^3/1.61\text{km}$	0.267	0.310	0.312	0.308	0.290	0.302
屈挠龟裂, 万次/型	16/233	6/332	11/332	12/332	7/332	10/223
屈挠裂口, mm/45千次	11.4	—	—	9.1	—	8.0

注: 配方为天然橡胶 100, 中超耐磨炉黑 33, 槽法炭黑 15, 胎面胶胶粉 10。  
硫化条件  $143^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 。

## (二) 胶粉用量对胶料性能的影响

胶粉用量对胶料物理机械性能的影响, 这是配方设计者十分关心的一个问题, 下面从不同的试验结果来观察胶粉用量对胶料物理机械性能的影响。

### 1. 胶粉用量对胶料性能的影响

胶粉用量对其胶料的物理机械性能的影响见表19-34。胶粉规格见表19-35。

在表19-34中, 三种特种合成橡胶分别配合了5~40%的胶粉。氯橡胶配合胶粉后, 未硫化胶的粘度升高, 硫化胶的拉伸强度几乎没有什么变化, 胶粉用量达到20%时, 其胶料的压缩永久变形仍很稳定。氯丁橡胶配合胶粉后, 同样具有优异的性能保持率, 即使配合量达到20~40%, 其物理机械性能也只是稍有下降, 而且配合到40%时, 也未发现撕裂强度有什么变化。丁腈橡胶的物理机械性能虽然是随胶粉配合量的增加而稍有下降, 但其下降程度与通用橡胶相比还是很小的。

### 2. 冷冻法粉碎的胶粉用量对胶料性能的影响

冷冻法粉碎的胶粉用量对胶料物理机械性能的影响如表19-36所示。从表19-36可以看出, 冷冻法粉碎的胶粉(50目)在该配方中添加10份时, 对胶料的物理机械性能基本上没什么影响, 而对耐疲劳性能则有大幅度提高, 胶料的收缩率也有明显的降低。但随着胶粉用量的增加, 胶料的物理机械性能也相应地降低。

表19-34 胶粉用量对硫化胶物理机械性能的影响

生 胶 品 种	胶粉配合 量, %	硬 度 (邵尔 A)	100%定伸 应力, MPa	拉伸强度 MPa	扯 断 伸 长率, %	压缩永久 变形, %	撕裂强度 (C形), kN/m
氯 橡 胶	0	82	5.5	11.6	220	20 <sup>①</sup>	—
	5	82	6.1	12.1	220	18 <sup>①</sup>	—
	10	81	6.1	11.7	200	21 <sup>①</sup>	—
	20	81	5.9	11.7	200	21 <sup>①</sup>	—
	40	81	5.9	11.7	200	30 <sup>①</sup>	—
氯丁橡胶	0	69	4.1	12.4	300	12 <sup>②</sup>	26.3
	5	68	4.0	11.7	280	13 <sup>②</sup>	27.8
	10	67	3.8	12.1	280	13 <sup>②</sup>	26.1
	20	66	3.4	10.7	260	11 <sup>②</sup>	25.4
	40	65	2.8	10.7	260	13 <sup>②</sup>	24.7
丁腈橡胶	0	70	11.4 <sup>③</sup>	20.7	460	50 <sup>④</sup>	—
	5	70	10.3 <sup>③</sup>	18.3	450	50 <sup>④</sup>	—
	10	70	10.7 <sup>③</sup>	18.1	450	50 <sup>④</sup>	—
	20	70	9.0 <sup>③</sup>	14.5	440	54 <sup>④</sup>	—
	40	70	7.2 <sup>③</sup>	9.0	360	59 <sup>④</sup>	—

①200℃×70h。

②100℃×22h。

③300%定伸应力。

④100℃×70h。

表19-35 表19-34中配合用胶粉的规格

生 胶 品 种	胶 粉 规 格 (筛 目 通 过 量), %				
	20 目	40 目	60 目	80 目	100 目
氯 橡 胶	100	99	87	68	50
丁 腈 橡 胶	100	94	71	47	34
氯 丁 橡 胶	100	96	69	29	23

表19-36 冷冻法粉碎的胶粉用量对胶料性能的影响

胶粉用量, 份	0	10	20	30	50
100%定伸应力, MPa	3.8	3.2	2.1	1.96	1.96
拉伸强度, MPa	17.8	17.8	17	16.4	13.5
扯断伸长率, %	360	386	411	407	360
撕裂强度, kN/m	92	92	68	81	57
脆性温度, °C	-70	-69	-66	-64	-58
回弹率, %	44	43	43	42	38
硬 度 (TM-2)	68	66	65	65	60
伸长疲劳, ( $\delta = 150\%$ ), 千次	15	55.8	31.8	29.6	7.0
弯曲疲劳, ( $\delta = 30\%$ ), 千次	210	336	150	96	48
磨耗量, $\text{cm}^3/(\text{kW}\cdot\text{h})$	256	260	293	280	284
收缩率, %	17	7	6	6	4

注: 配方主要成分为 丁苯橡胶 60, 顺丁橡胶 40, 炭黑 65, 胶粉粒径 $<250\mu\text{m}$  (50目)。

### 3. 常温法粉碎的胶粉用量对胶料性能的影响

常温法粉碎的胶粉的用量对胶料物理机械性能的影响以及用胶粉代替部分炭黑的试验结果见表19-37。

表19-37 常温法粉碎的胶粉用量对胶料性能的影响

中超耐磨炉黑用量, 份	50	45	45	45	45	45	45	45
胶粉(80目)用量, 份	0	0	8 <sup>①</sup>	5	7.5	10	12.5	15
硫化胶密度, g/cm <sup>3</sup>	1.108	1.095	1.121	1.099	1.099	1.100	1.101	1.102
重量成本, 元/kg	4.03	4.10	3.95	4.00	3.95	3.91	3.87	3.83
体积成本, 元/L	4.47	4.49	4.43	4.39	4.34	4.30	4.26	4.22
硬度(邵尔A)	59	56	59	57	56	56	55	56
拉伸强度, MPa	23.24	23.34	23.74	21.18	21.18	21.08	20.20	19.32
扯断伸长率, %	625	667	614	615	627	630	620	612
300%定伸应力, MPa	8.53	7.55	8.83	7.45	7.25	7.35	7.15	6.77
生热( $\Delta T$ ), °C	38	35	34.5	35	35.5	36.5	36.5	37.5
撕裂强度, kN/m	49.03	75.51	70.61	73.55	71.59	66.90	63.74	78.45
回弹率, %	45	48	46	47	46	46	46	46
屈挠龟裂, 万次/型	50/000	50/000	50/000	50/000	50/000	50/000	50/200	50/000
屈挠裂口, mm/45千次	15.8	14.5	13.0	15.0	11.1	10.9	8.0	7.0
100°C × 48h 老化后老化系数	0.49	0.53	0.53	0.50	0.45	0.45	0.50	0.51
屈挠裂口, mm/45千次	13.6	14.5	10.3	12.5	10.7	9.5	7.0	7.2
磨耗量, cm <sup>3</sup> /1.61km	0.217	0.241	0.243	0.228	0.244	0.246	0.223	0.238

①为半补强炉黑。

配方主要成分为天然橡胶 50, 顺丁橡胶 50, 10号机油 6。

从表19-37的数据可以看出。配方中减少5份中超耐磨炉黑, 添加5~10份常温法粉碎的胎面胶的胶粉, 除拉伸强度稍有下降外, 其它各项性能均无明显的差异。当胶粉添加到15份时, 拉伸强度下降幅度较大, 但抗屈挠裂口性能有明显改善, 其它性能变化不大。同时, 胶料的成本随着胶粉用量的增加而降低。

### (三) 不同原料的胶粉对胶料性能的影响

为了考察不同原料来源的胶粉对胶料性能的影响, 曾对以天然橡胶为主的废胎的胶粉、以合成橡胶为主的废胎的胶粉以及翻胎时打磨和阿克隆磨耗试验磨下来的胶粉, 和未加胶粉的硫化胶进行了性能对比试验, 试验结果见表19-38。

从表19-38可以看出。①在配方中, 分别添加了以天然橡胶为主的废胎、以合成橡胶为主的废胎和翻胎打磨下来的胶粉的胶料, 其性能相近, 但拉伸强度和撕裂强度稍低于未加胶粉的配方, 抗屈挠裂口性能除翻胎打磨下来的胶粉配方外, 其余均优于未加胶粉的配方。由此试验可以说明, 虽然制做胶粉的原料(限轮胎类)来源不同, 但对胶料性能的影响不大。②将阿克隆磨耗试验磨下来的胶粉添加到胶料中去时, 对胶料的物理机械性能几乎没什么影响, 但撕裂强度稍低于未加胶粉的胶料, 而耐屈挠裂口和耐老化性能则优于未加胶粉的胶料。这可能是因为阿克隆磨耗试验磨下来的胶粉, 是由新胎面胶制成的, 尚未经过老化过程, 能较好地保持橡胶原有的性能。如果把各厂阿克隆磨耗试验和轮胎成品试验时磨下来的胶粉收集起来, 把物理试验和成品试验后的废橡胶收集起来单独进行粉碎, 则可以得到高质量的胶粉。

表19-38 不同原料的胶粉对胶料性能影响

胶 粉 来 源	无 胶 粉	以天然橡胶 为主的废胎	以合成橡胶 为主的废胎	翻 胎 打 磨 下来的胶粉	阿克隆磨耗 下来的胶粉
胶粉粒径, $\mu\text{m}$ (目)	—	160 (80)	160 (80)	400 (40)	800 (20)
硬 度 (邵尔 A)	57	59	60	59	58
拉伸强度, MPa	25.20	22.59	22.59	22.06	24.61
扯断伸长率, %	628	604	551	549	595
300%定伸应力, MPa	85	95	115	94	102
生 热 ( $\Delta T$ ), $^{\circ}\text{C}$	38	39.5	41.5	41	37.5
撕裂强度, kN/m	86.30	75.51	81.40	71.59	65.70
回弹率, %	45	42	41	22	43
屈挠龟裂, 万次/型	50/000	50/100	50/111	50/110	50/000
屈挠裂口, mm/45千次	9.2	4.3	5.5	9.4	5.5
100 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 48h 老化后 拉伸强度, MPa	16.77	16.67	16.48	14.71	19.14
扯断伸长率, %	350	386	367	334	404
老化系数	0.37	0.47	0.49	0.41	0.52
磨耗量, $\text{cm}^3/1.61\text{km}$	0.349	0.225	0.225	0.221	0.240

注: 配方主要成分为天然橡胶 50, 顺丁橡胶 50, 中超耐磨炭黑50, 胶粉 5。

五、胶粉对塑料物理机械性能的影响

在塑料(树脂)中掺用胶粉也是很有意义的。将经过异丙醇和苯抽提的粒径为200 $\mu\text{m}$ (60目)的冷冻粉碎的轮胎胶粉掺合于各种塑料中, 在机筒与压出腔的温度为117 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下压出成型, 所得复合体的物理机械性能见表19-39。胶粉也可掺用于酚醛树脂中, 在117 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 用平板硫化10分钟。但胶粉对酚醛树脂几乎没有改性作用。用于交联聚乙烯时, 需用有机过氧化物4%, 硫黄1%, 并在177 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 用15分钟的时间进行交联。在低密度聚乙烯中, 胶粉只起稀释作用; 在高密度聚乙烯中掺用胶粉, 其性能接近中密度聚乙烯。交联低密度聚乙烯在掺用胶粉后, 成型制品上面出现发泡现象, 这可能是配合不良所引起的。由表19-39可知, 如果在聚丙烯里掺用胶粉, 其耐冲击性便显著提高, 值得注意的是, 掺用30目(600 $\mu\text{m}$ )的要比掺用60目(200 $\mu\text{m}$ )的耐冲击性好。但是应力和拉伸强度都降低了。为便于参考, 在表19-39中将掺用玻璃纤维和轮胎胎体纤维所得的数据一并列出, 前者经硅烷处理过。在ABS树脂中掺用胶粉, 所有物理机械性能均降低了。而对聚苯乙烯来说, 加入胶粉则可提高耐冲击性, 掺用20%20目(800 $\mu\text{m}$ )的胶粉, 相当于典型中等耐冲击的聚苯乙烯。

总之, 从表19-39的试验结果可以看到, 添加胶粉能使原来耐冲击性不良的树脂得到不同程度的改善, 但拉伸强度等性能一般均呈下降趋势。

六、改进含胶粉聚合物物理机械性能的方法

改进含胶粉聚合物物理机械性能的方法有以下三种: ①机械方法; ②改进基础聚合物的配方; ③对胶粉表面进行化学处理。

(一) 机械方法

该法系指对胶料改变机械加工的方法, 如在炼胶中, 通过调整工艺条件的方法来提高和

改善聚合物的物理机械性能。

表19-39 低温粉碎的轮胎胶粉对塑料物理机械性能的影响

塑料名称	胶粉规格 目	配合量 (重量) %	弯曲模量 MPa	拉伸模量 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %	由悬臂梁冲击 式试验机测得 的耐冲击力 J/m
聚 丙 烯	无	0	—	952	31.0	37.1	1.9
	30	20	—	779	20.5	15.3	6.9
	30	20	690	821	20.2	12.0	4.6
	60	40	455	443	16.8	66.9	7.3
	60	50	425	382	13.4	46.8	6.8
	玻璃纤维	20	2760	1600	32.0	>32.9	13
	轮胎胎体纤维	20	1480	890	25.4	>23.6	11
A B S	无	0	1570	1210	39.3	9.98	35
	60	20	1140	945	25.4	5.84	6.2
	60	40	848	676	17.0	5.25	5.6
聚 苯 乙 烯	无	0	—	1700	35.0	2.20	3.6
	10~20	20	2040	1070	33.9	3.46	—
	20~30	20	2060	1310	31.0	3.13	6
	30	20	1940	1460	35.2	4.19	—
	60	20	1830	1290	24.5	3.17	—
	60	40	1240	945	18.8	2.19	—
	60	50	972	766	12.4	3.44	4.0
低密度聚乙烯	无	0	140	80	12.0	92	不破坏
	60	20	116	61	8.9	75	不破坏
高密度聚乙烯	无	0	1030	966	26.0	240	8.8
	60	20	869	490	18.8	33	9
	60	40	397	290	13.4	25	9.6
	60	60	260	167	8.7	24	10
氟 树 脂	无	0	6460	3000	43.7	1.7	2.0
	60	20	3520	1920	16.4	0.87	2.2
交联低密度聚乙烯	无	0	—	55.0	8.4	517	—
	60	20	—	37.0	6.5	110	—
	60	40	—	32.6	4.7	87	—
	60	60	—	21.6	3.1	116	—

## (二) 改进基础聚合物的配方

## 1. 添加第三物质

在橡胶配方中, 添加适量的六亚甲基四胺、间苯二酚或改性酚醛树脂, 可缓和因使用胶粉而造成的拉伸强度下降, 并可提高胶料的撕裂强度。尤其是在胶粉塑炼时, 加入间苯二酚和六亚甲基四胺具有显著的效果。

## 2. 调整硫化体系

配合了胶粉的胶料, 在硫化时硫黄由橡胶相向胶粉方面移动, 这样就导致了橡胶相, 特别是胶粉和橡胶界面处的硫黄浓度降低, 界面处的交联键减少。因此, 橡胶相的平均交联密度下降, 在界面上不能充分形成共交联键, 故配合了胶粉的硫化胶的拉伸强度等物理机械性能

下降。

为防止由上述原因造成的物理机械性能下降,可采取如下措施:

- ①提高橡胶中的硫黄浓度(见图19-9);
- ②采用硫化速度快的促进剂;
- ③采用过氧化物等无硫黄的硫化体系。

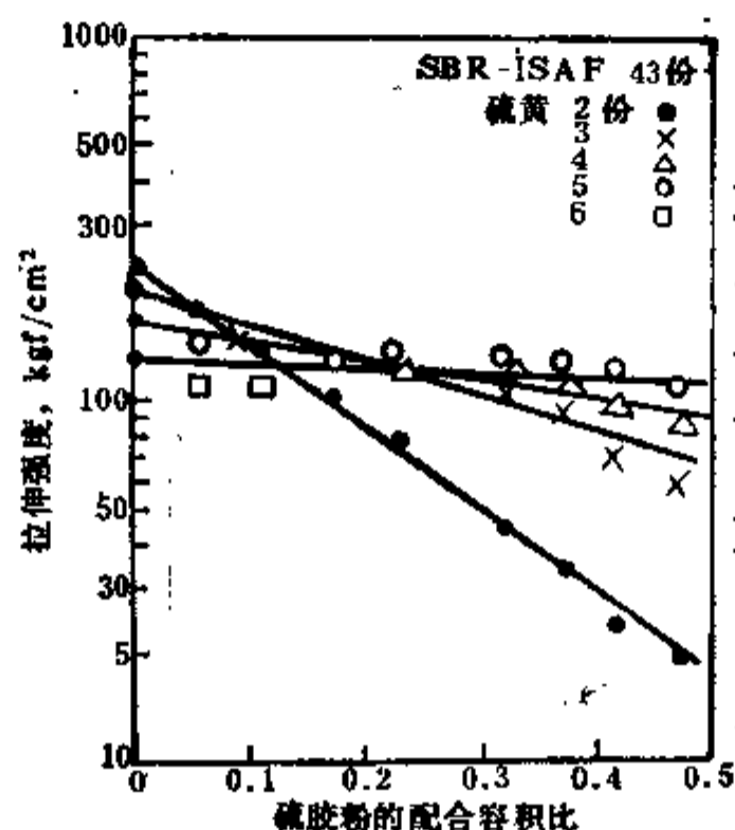


图19-9 硫黄用量对配合胶粉的炭黑补强丁苯硫化胶拉伸强度的影响

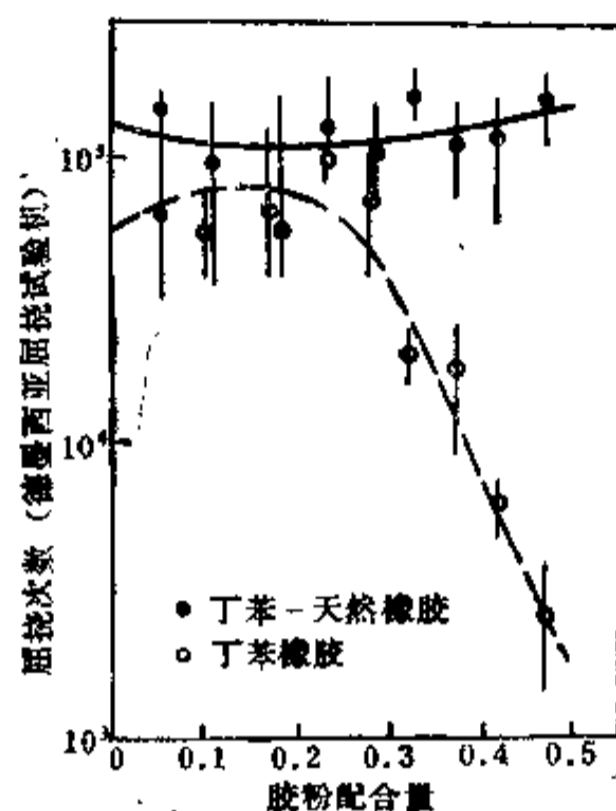


图19-10 胶粉配合量对丁苯橡胶/天然橡胶并用胶以及丁苯橡胶硫化胶屈挠寿命的影响

橡胶的硫化速度和硫化剂的溶解度因胶种而异。因此,有时可通过适当的橡胶并用,达到改善配合胶粉硫化胶的物理机械性能的目的(见图19-10)。

### 3. 橡胶的补强

采用有机或无机补强剂对橡胶进行补强,可以提高硫化胶的拉伸强度。

从以上不难看出,橡胶的配合及加工方法对配合胶粉的硫化胶的物理机械性能的影响是很大的,对拉伸强度的影响情况如图19-11所示。

表19-41为聚苯乙烯接枝处理的低温粉碎的胶粉[粒径为 $200\mu\text{m}$ (60目)]与聚苯乙烯树脂并用体的力学特性,由此可以看出接枝处理方法对并用体的影响。表19-41中所用的胶粉都是经过异丙醇和苯的抽提。使用接枝的胶粉,能显著提高聚苯乙烯的拉伸强度和伸长率,而游离基接枝的胶粉则赋予聚苯乙烯优良的耐冲击性能。

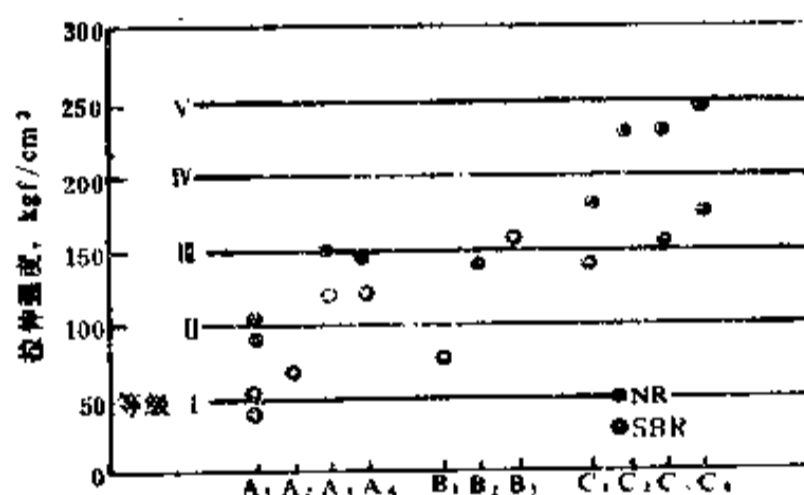


图19-11 配合剂和加工方法对配合100份胶粉的硫化胶拉伸强度的影响

- A<sub>1</sub>: 二苯并噻唑二硫化物  
A<sub>2</sub>: N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂CZ)  
A<sub>3</sub>: 促进剂TMTD  
A<sub>4</sub>: 硫黄  
B<sub>1</sub>: 树脂/促进剂  
B<sub>2</sub>: 过氧化二异丙苯  
B<sub>3</sub>: 互相贯穿的多链网状结构  
C<sub>1</sub>: 机械化学反应×机械粉碎  
C<sub>2</sub>: 促进剂×硫黄×机械化学反应  
C<sub>3</sub>: 树脂/促进剂×机械化学反应  
C<sub>4</sub>: 树脂/促进剂/硫黄×机械化学反应  
(1kgf/cm<sup>2</sup> = 9.80665 × 10<sup>4</sup> Pa)

表19-40 胶粉化学改性处理实例

处 理 方 法	处 理 后 的 生 成 物	处 理 的 目 的
机械化学反应	含有苯乙烯改性不饱和聚氨酯的胶粉	成为反应性填充剂
聚合物处理	用改性酚醛树脂、聚降冰片烯、间苯二酚甲醚处理的轮胎胶粉	橡胶配合用, 改善胶料的物理机械性能
脱 硫	再生胶粉末	橡胶配合用
接 枝	聚苯乙烯接枝胶粉 乙烯基聚合物接枝胶粉	改善聚苯乙烯的性能 亲水性胶粉
氯 化	氯化胶粉	成为丁腈橡胶的填充剂
磺 化	磺化胶粉	成为阳离子活性剂

表19-41 聚苯乙烯接枝处理的胶粉与聚苯乙烯树聚并用后的物理机械性能

处 理 方 法	胶 粉 配 合 量, (重量) %	弯曲模量 MPa	拉伸模量 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	电悬臂式冲击试 验机测得的冲击 力, J/m
未 处 理	0	3140	1500	31.0	2.22	3.0
接 枝	20	2430	876	22.0	4.14	4.3
游离基接枝	20	1930	1400	37.0	5.19	2.7
铬酸处理	20	2240	1080	26.9	3.33	4.8
铬酸处理(加热)	20	2630	1380	29.0	2.48	2.5
磺酸处理	20	2630	1210	28.5	2.96	2.9
磺酸处理	20	2500	959	23.7	2.88	2.5

## 七、应用实例

### (一) 胶粉应用于轮胎

苏联Ярославский 轮胎厂在胎面胶中添加了5份粒径在0.85mm翻胎打磨下来的胶粉试制载重汽车轮胎和乘用汽车轮胎, 其配方主要成分、物理机械性能和行驶里程如表19-42所示。从表19-42的数据可以看出, 胎面胶中添加了胶粉的轮胎比未加胶粉的轮胎, 载重汽车轮胎行驶里程提高了24%, 乘用汽车轮胎提高了8.3%。

### (二) 胶粉应用于胶管

本例所用胶粉为再生胶生产过程中, 经旋风分离器分离出来的废胶粉, 其中含有少量的细纤维, 经测定其纤维含量约为4% (重量百分比), 其粒径为90%通过100目筛网。

将上述胶粉掺用于胶料中, 用于生产埋线吸引胶管的中层胶和内层胶, 配方和物理机械性能见表19-43。

从表19-43试验结果可见, 配方1 (中层胶) 填加胶粉量较大, 几乎占胶料总重量的1/3, 但各项物理机械性能较好, 与配方2相比, 老化前强力较高, 老化后性能亦好。配方3 (内层胶) 与配方4可比性较大, 在胶种及其它配合剂大致相同的情况下, 配方3以90份胶粉代替配方4中的80份陶土, 无论老化前、老化后, 配方3的物理机械性能均优于配方4。

表19-42 胶粉对胎面胶的性能及行驶里程的影响

项 目	载重汽车轮胎		乘用汽车轮胎	
	对 比 试 验		对 比 试 验	
丁苯橡胶 (APKM-15)	66	66	40	40
顺丁橡胶	34	34	40	40
天然橡胶	—	—	20	20
炭 黑 (ПМ-75)	65	65	—	—
炭 黑 (ПМ-100)	—	—	64	64
油 (ПМ-60A)	17	17	8	8
胶 粉	0	5	0	5
300%定伸应力, MPa	8.04	8.04	11.08	10.79
拉伸强度, MPa	18.34	17.16	18.83	17.65
伸长率, %	540	585	475	465
撕裂强度, kN/m	63.74	61.78	86.30	84.34
抗裂口增长, 千次	86	92	20	22
磨耗量, $\text{cm}^3/(\text{kW}\cdot\text{h})$	250	263	196	204
收缩率, %	8	6	10.5	7.0
轮胎规格	260—508	260—508	7.35—14	7.35—14
试验数量, 条	14	14	102	105
行驶里程, 千公里	91.0 <sup>①</sup>	112.8 <sup>①</sup>	49.5	53.6
比率, %	100	124	100	108.3
终止原因	胎面花纹磨光		胎面花纹磨光	

①快速里程试验结果。

表19-43 埋线吸引胶管的中层胶和内层胶配方和物理机械性能

配方编号	1	2	3	4
原材料名称及性能				
标准橡胶 (SMR 20)	100	40	100	100
充油丁苯橡胶 (SBR 1707)	—	60	—	—
再 生 胶	250	220	220	220
硫 化 剂	3.6	2.9	3.6	3.6
促 进 剂	1.7	1.9	1.7	1.7
氧 化 锌	5	5	5	5
硬 脂 酸	2.5	2.5	2.5	2.5
防 老 剂	1.5	1.5	1.5	1.5
炭 黑	40	55	40	40
轻质碳酸钙	—	100	85	80
陶 土	—	—	—	80
胶 粉	200	—	90	—
软 化 剂	29	11	18	16
合 计	633.3	499.8	567.3	550.3
含胶率, %	15.8	20	17.6	18.2
拉伸强度, MPa	7.16	6.47	7.35	6.86
扯断伸长率, %	400	465	442	452
硬 度 (邵 尔 A)	72	70	74	74
老化后强力变化率, %	+3.8	-1.8	+2.7	-2.8
老化后伸长变化率, %	-5.6	-19.7	-13.1	-15.8

注: 硫化条件为 $140^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$ ; 老化条件为 $70^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 。

配方3和配方1经成品试验,各项物理机械性能均达到了中国的国家标准(见表19-44),成品解剖后证明,钢丝与中层胶、内层胶与织物的粘着性很好。

表19-44 成品物理机械性能

性能 \ 部位	内层胶	中层胶	性能 \ 部位	内层胶	中层胶
拉伸强度, MPa	6.17	6.96	粘着强度, kN/m		
扯断伸长率, %	492	499	内层胶与织物	2.04	
200%定伸应力, MPa	2.35	2.16	外层胶与织物	1.66	
扯断永久变形, %	24	24	中层胶与织物	2.35	
硬度(邵尔A)	57	56	胶布与胶布	1.75	

埋线吸引胶管中层胶、内层胶掺用胶粉,在保证物理机械性能的前提下,降低了含胶率,节约了生胶。配方1每公斤混炼胶降低成本0.158元,配方3降低0.0998元。每英寸米胶管可降低材料成本0.121元。

### (三) 胶粉应用于胶鞋

#### 1. 胶粉应用于胶鞋大底。

胶粉用于胶鞋大底可作为低活性的填料。除基本配方外,其用量一般不超过10%。据文献报道,就补强性能而论,胶粉在许多方面与无机填料有着根本的区别。譬如说,由于存在着双键和其它因机械降解而形成的反应活性中心,胶粉会再次硫化,故可制得具有一定物理机械性能的硫化胶。

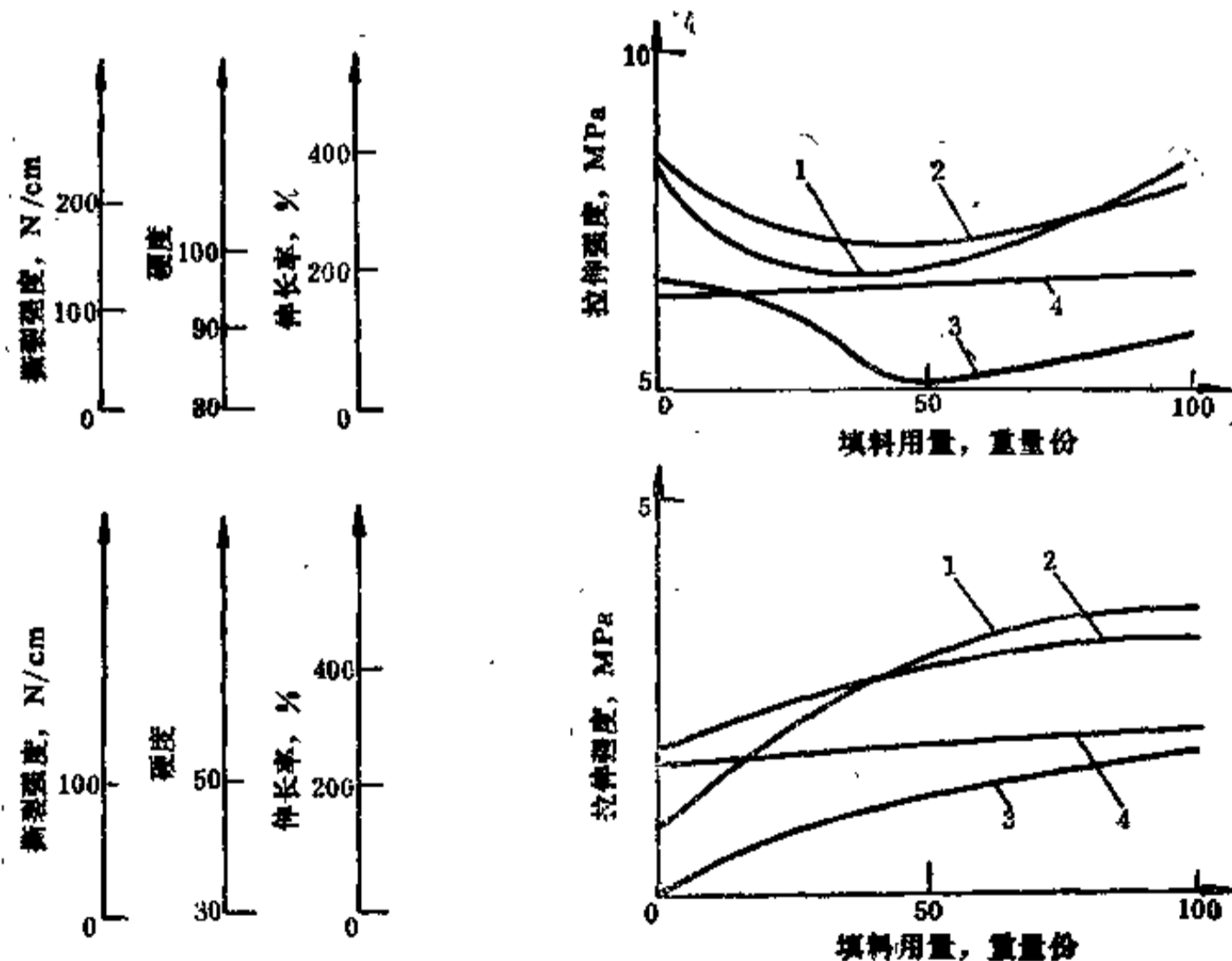


图19-12 胶粉用量(粒径为0.9mm)对由不同的生胶制成的硫化胶的物理机械性能的影响  
 上图—高苯乙烯橡胶BC-45AKH, 下图—甲基丁苯橡胶CKMC-30PII, 1—拉伸强度, 2—伸长率, 3—硬度, 4—撕裂强度

据测定，在100重量份高苯乙烯橡胶（BC-45AKH）中掺用100重量份粒径在0.9mm以下的胶粉，所得硫化胶的强度性能都会降低，但抗撕裂强度却增大，见图19-13。如使用甲基丁苯橡胶CKMC-30ПΠ见图19-12，则所得硫化胶的强度性能均有提高。

在粒径为0.1~0.9mm的胶粉的填充量为20重量份（以生胶为100重量份）时，硫化胶的物理机械性能与胶粉的粒径的关系见图19-13。据测定，粒径为0.2~0.3mm的胶粉填充橡胶后，硫化胶的物理机械性能最好，随着胶粉粒径增大到0.9mm，硫化胶的所有性能均有下降。

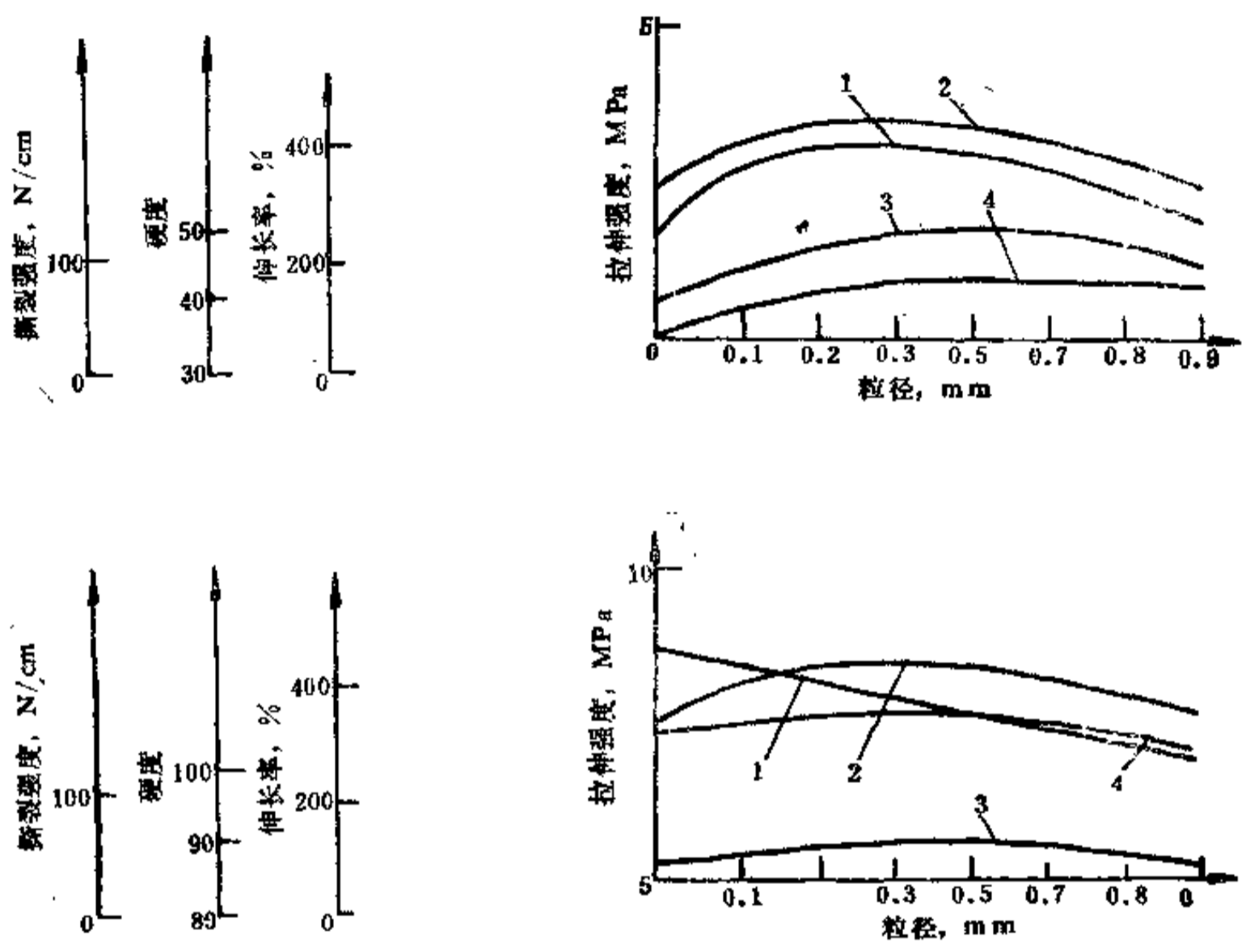


图19-13 胶粉的粒径对以不同的生胶为基础的硫化胶的物理机械性能的影响  
上图—甲基丁苯胶 CKMC-30ПΠ；下图—高苯乙烯橡胶 BC-45AKH；1—拉伸强度；2—伸长率；3—硬度；4—撕裂强度

在生产耐磨性鞋底胶料时，胶粉代替再生胶是完全可能的，就物理机械性能和工艺性能（见表19-45）而论，含有胶粉的硫化胶基本上与批量生产的含有再生胶的硫化胶等同，外

表19-45 含有胶粉和再生胶的胶料性能对比

性 能	含再生胶料	含胶粉胶料	性 能	含再生胶料	含胶粉胶料
拉伸强度, MPa	8.5	8.6	磨耗量, $\text{cm}^3/(\text{kW}\cdot\text{h})$	323	333
伸长率, %	520	505	200%定伸应力, MPa	3.5	3.8
永久变形, %	49	49	屈挠寿命, 千次	50	60
硬 度 (TM-2)	70	72	可 塑 度	0.55	0.53
撕裂强度, kN/m	14.0	13.8	从密炼机中卸料时胶料的温度, $^{\circ}\text{C}$	105	107

观也符合标准规定要求。

## 2. 胶粉应用于胶鞋中底、大底

本例介绍使用的胶粉，系再生胶生产过程中，被空气分离器分离出来的废胶粉，其中含有少量的纤维（约为4%），95%的胶粉可通过100目筛网，现将掺用这种胶粉生产的中底和大底情况简介如下。

将这种胶粉掺用于胶鞋中底中，掺用量从30、50、100，直到目前的189份，使用结果证明，只要配方设计合理，这是完全可行的。在配方设计中，除促进剂用量和软化剂品种、用量稍作调整外，其余成分基本不变，可以取得预期的物理机械性能，见表19-46，而且工艺性能良好，胶料收缩率从8%降为3%。同时，每公斤胶料成本降低0.10元。

表19-46 胶粉用于胶鞋中底、大底的配方及其物理机械性能

配方类别	中底胶	大底胶	配方类别	中底胶	大底胶
配方及性能			配方及性能		
标准橡胶 (SMR 20)	50	40	高耐磨炉黑 (HAF)	—	75
松香丁苯橡胶	—	15	古马隆	10	15
顺丁橡胶	—	45	机 油	12	13
鞋底再生胶	700	50	工业脂	松香 5	8
胶 粉	189	10	合 计	1000	236.5
硫 黄	10	2	硫化条件, 137°C × min	20	20
促 进 剂 M	5	1.5	硬 度 (邵 尔 A)	73	69
促 进 剂 D	3	1.1	伸长率, %	348	517
促 进 剂 DM	4	1.4	拉伸强度, MPa	4.9	13.3
氧 化 锌	3	5	300% 定伸应力, MPa	3.2	4.1
硬 脂 酸	6	3.5	永久变形, %	30	21
防 老 剂 D	3	1①	磨耗量, cm <sup>3</sup> /1.61km	—	0.34

①防老剂 RD。

在胶鞋大底配方中掺用10份胶粉，使大底的含胶率从40%降低到35%，而且物理机械性能完全达到设计要求（见表19-46）。此外，还用10份胶粉代替10份陶土进行配方对比试验，结果发现填充胶粉的胶料，各项物理机械性能均有所提高（约提高10%左右）。特别是磨耗量从0.44cm<sup>3</sup>/1.61km降至0.34cm<sup>3</sup>/1.61km，成本也有所降低。

## （四）胶粉应用于建筑材料

胶粉应用于建筑材料已较为普遍，如用于铺设运动场地，铺设轨道床基，铺设路面和屋顶等方面。

用胶粉铺设运动场地，并在胶粉层上涂以装饰层或涂敷聚氨酯橡胶等树脂层，使运动场地不仅美观，而且富于弹性，同时耐候老化性能好，容易维护管理，经久耐用。

用胶粉铺设轨道床基，不仅施工的劳动强度可大大地降低，而且可以防震，减少噪音。铺设轨道床基的胶粉，可采用乘用车轮胎的胶粉，其粒径分布为：0.210~0.297mm的占35%，0.149~0.210mm的占32%，0.149mm以下的占33%。将90%以上的上述胶粉和少量橡胶（天然橡胶、丁苯橡胶）并用，并加入炭黑、硫黄和可塑剂等配合剂，混炼均匀，然后用模具硫化，硫化后即成品。成品规格视道基需要而定，一般为240×100×2.5cm。硫化条件一般为140~160°C × 25~45min。

胶料沥青产品，系在沥青中添加胶粉（鞋底胶粉），在高温下搅拌混匀而成，用于铺路和屋顶防水层。这种胶粉沥青，防水效果和使用寿命均优于传统的材料。

### 主要参考文献

- 〔1〕(日)占部誠亮, ポリマーダイジェスト, 37, 1, 81~90 (1985)。
- 〔2〕(日)金子秀男, 日本ゴム協会誌, 48, 5, 330~338 (1975)。
- 〔3〕(日)奥野昌司, 日本ゴム協会誌, 48, 5, 314~319 (1975)。
- 〔4〕(日)箕浦有二, 日本ゴム協会誌, 48, 5, 257~262 (1975)。
- 〔5〕(日)西沢仁, ポリマーの友, 2, 114~122 (1977)。
- 〔6〕日本ゴム協会誌, 52, 5 (1979)。
- 〔7〕(日)山下晋三, 日本ゴム協会誌, 54, 6, 357~373 (1981)。
- 〔8〕Кириллов, А.А. и др, Каучук и Резина, 6, 16 (1979)。
- 〔9〕Макаров, В.М. и др, Каучук и Резина, 11, 20 (1974)。
- 〔10〕Серчева, Н.Л. и др, ПШРТ и АТИ, 1, 8 (1975)。
- 〔11〕Каданцева, Р.А., 橡胶译丛, 2, 39~40 (1982)。
- 〔12〕济南橡胶厂, 胶鞋工业, 2, 21~33 (1986)。
- 〔13〕康萍, 橡胶工业, 3, 43~46 (1986)。

## 第二十章 热塑性弹性体

### 第一节 概 述

#### 一、一般概念

热塑性弹性体 (thermoplastic elastomers) 是指在高温下能塑化成型, 在常温下又能显示橡胶弹性的一类材料。这类材料兼有热塑性塑料的加工成型的特征和硫化橡胶的橡胶弹性性能。所有热塑性弹性体一般都能满足 ASTM 关于弹性体的定义, 故热塑性弹性体归入弹性体之列。

热塑性弹性体具有类似于硫化橡胶的物理机械性能, 如较高的弹性、类似于硫化橡胶的强度、形变特性等。这样, 在性能满足使用要求的条件下, 热塑性弹性体可以代替一般硫化橡胶, 制成各种具有实用价值的橡胶制品。另一方面, 它具有类似于热塑性塑料的加工特性, 因而不需要使用传统的硫化橡胶加工的复杂硫化设备, 可以直接采用塑料加工工艺如注射、吹塑等成型工艺, 从而设备投资少, 工艺操作简单。由于热塑成型工艺通常比硫化橡胶常用的模压成型或传递模压成型速度快、周期短, 因而生产效率相应也高。此外, 热塑性弹性体具有主要以物理“交联”为主的结构特征, 这种交联具有可逆性, 因而, 它可以象塑料一样, 废品、成型过程中的“飞边”及溢流胶条、胶片, 可以再次重复加工使用, 原材料不会浪费, 对降低制品的原材料消耗有利。

#### 二、发展简史

1958年联邦德国 Bayer 公司首先试制成功热塑性聚氨酯。此后, 美国、英国、日本有几家公司先后进行了批量生产。

1963年美国 Phillips 石油公司首次生产了苯乙烯类嵌段共聚物, 商品牌号为 Solprene。1965年美国 Shell 化学公司用阴离子三步法也生产了同类产品, 商品牌号为 Kraton。此后, 日本、英国、联邦德国采用美国技术组织了生产。1967年美国 Phillips 石油公司推出星型嵌段共聚物 (SB)<sub>n</sub>R, 其性能与线型 SBS 相比有突出之特点。1974年 Kraton G 问世, 它是 SBS 的加氢产物, 用 SEBS 表示, 因为中间的橡胶链段是饱和的, 因而老化性能较 SBS 提高, 使用温度范围更宽。

1971年美国 Unirex 公司首先开发聚烯烃热塑性弹性体, 商品牌号为 TPR。此后美国 Du Pont 公司的 Somel, 荷兰 DSM 公司的 Keltan TP, 联邦德国 Hüls 公司的 Vesloprene, 美国 Monsanto 公司的 Santoprene 相继问世。与此同时, 美国 Allied Chemical 公司推出一种独特的热塑性弹性体, 是由丁基橡胶和聚乙烯进行接枝反应生成。丁基橡胶用苯酚树脂接枝到聚乙烯链上。其商品牌号为 Polymer ET。1974年美国 Hercules 公司的 Profax 上市。Profax SB-814 具有极高的耐冲击性、极好的低温屈挠性, 同时兼有高温挺性。

1972年美国 Du Pont 公司开始了聚酯型热塑性弹性体 Hytrel 的开发, 此产品的突出优点是抗水解, 抗化学腐蚀, 有优良的耐油性能, 使用温度范围宽。

在上述四大类热塑性弹性体开发和应用的发展进程中，人们仍在探索热塑性弹性体的新品种，如 Du Pont 公司早期开发的络合离子键型的 Surlyn A，加拿大 Polysar 公司的 Polysar 414，日本旭化成工业公司的 1,2-聚丁二烯 JSR-RB。与此同时，共混型热塑性天然橡胶和接枝型热塑性天然橡胶也相继问世。这些新品种正受到越来越多的关注。

### 三、结构特征

#### （一）交联形式

硫化橡胶具有弹性高的特点，该特点与橡胶硫化时在橡胶大分子链间形成交联键的结构特征有密切的关系，这种交联键的多寡直接影响了弹性的高低。硫化橡胶交联结构如图 20-1 所示。

热塑性弹性体显示硫化橡胶的性能，同样存在着大分子链间的“交联”，这种“交联”可以是化学“交联”或者是物理“交联”，但无论哪一种“交联”，均具有可逆性的特征，即当升高温度时，这种化学“交联”或物理“交联”消失；而当冷却到室温时，这种化学“交联”或物理“交联”又起到与硫化橡胶键类似的作用。就热塑性弹性体来说，物理“交联”是主要的交联形式。图 20-2 是苯乙烯和二烯烃热塑性三嵌段共聚物的结构示意图。显然，图 20-1 和图 20-2 具有类似的情况。



图 20-1 硫化橡胶交联结构示意图

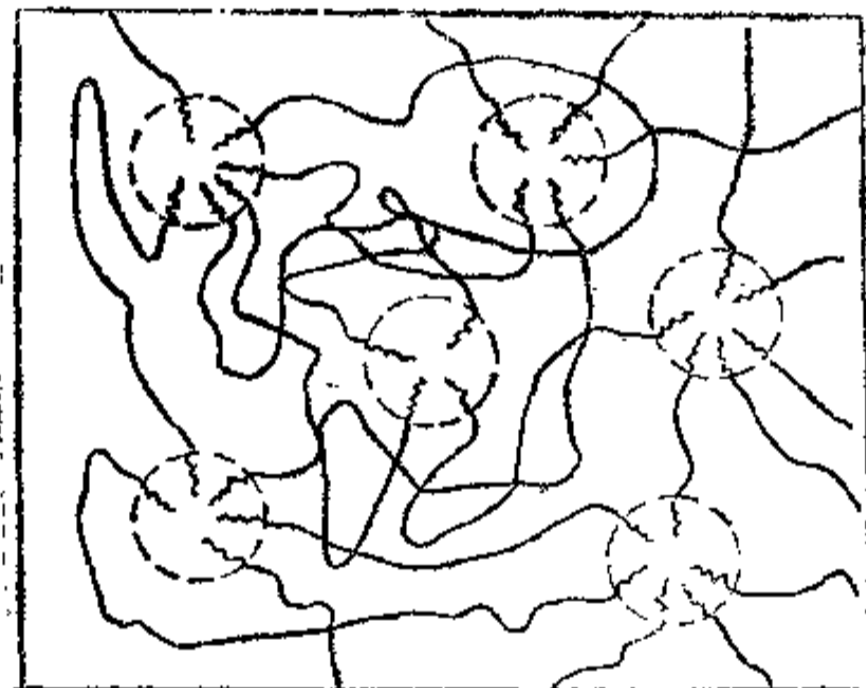


图 20-2 苯乙烯-丁二烯热塑性三嵌段共聚物的结构

#### （二）硬段和软段

硬段又称塑料段，软段又称橡胶段。热塑性弹性体高分子链的突出特点是它同时串联或接枝一些化学结构不同的硬段和软段。硬段要求链段间的作用力是以形成物理“交联”或“缔合”，或者具有在较高温度下能离解的化学键。软段则要求是自由旋转能力较大的高弹性链段。而要满足上述要求，硬段不能过长，软段不能过短；硬段和软段应有适当的排列次序和连接方式。硬段显示高度的刚性，软段显示高度的柔性。显然，硬段和软段各自的长度，或者说各自的分子量大小是热塑性弹性体性能的重要影响因素。另外，包括硬段和软段在内的整个热塑性弹性体分子链的大小则直接影响了构象数目的多少。

#### （三）微相分离结构

因为热塑性弹性体存在着同时串联或接枝的硬段和软段的结构，当热塑性弹性体从流动的熔融态或溶液状态过渡到固态时，分子间作用力较大的硬段首先凝集成不连续相，形成物

理交联区。这种物理交联区的大小、形状随硬段和软段的结构、数量比的不同而分别有球状、棒状、片状等各种形状，从而形成不同的微相分离结构。图20-3为苯乙烯类嵌段共聚物随嵌段组分发生变化时，分别形成球状、棒状、片状等结构的示意图。

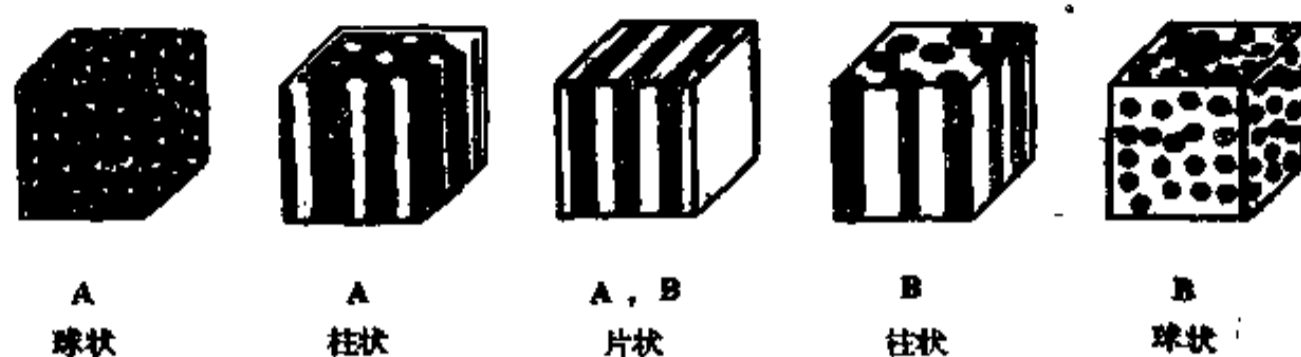
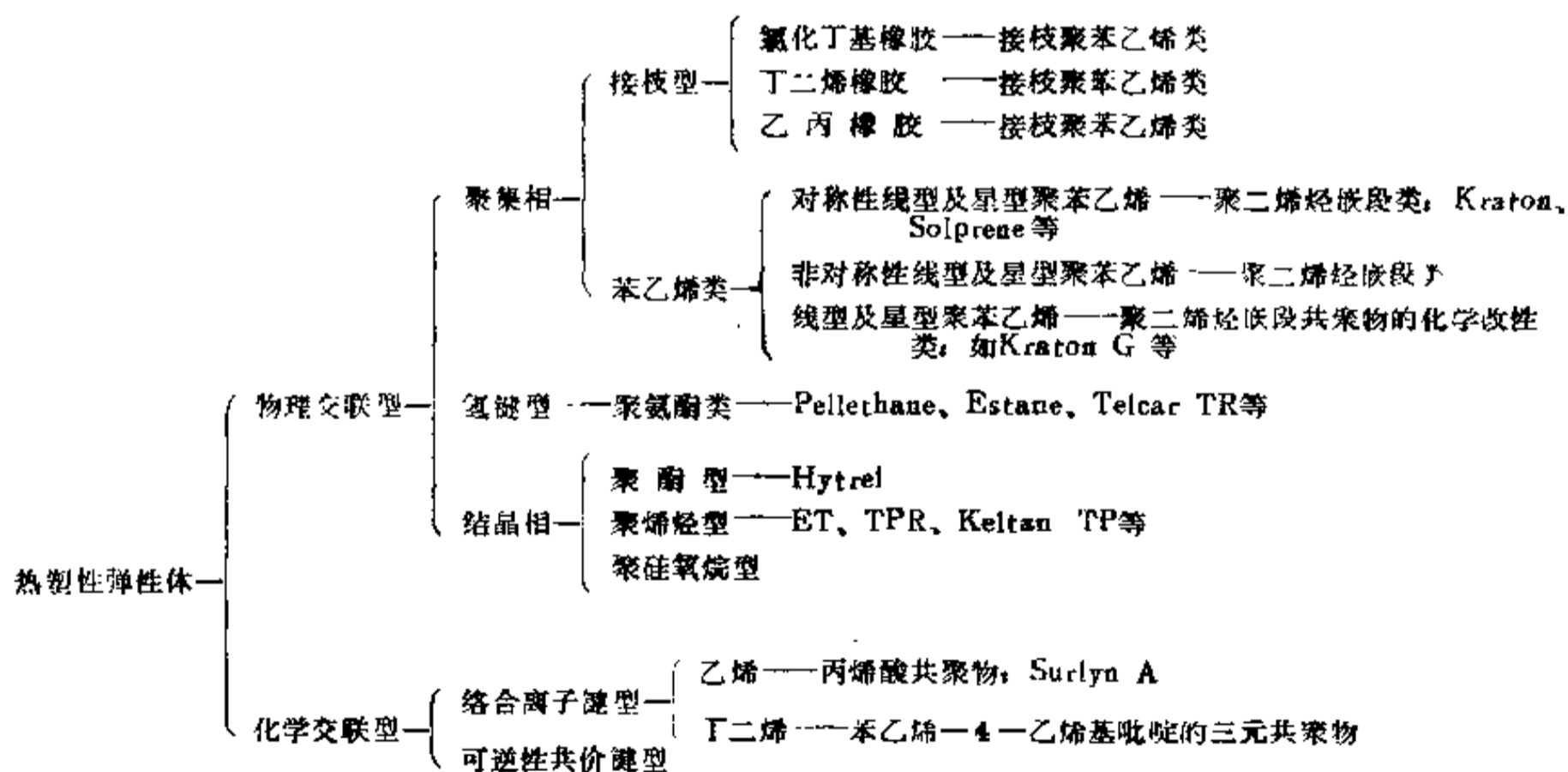


图20-3 相分离结构的形态学模型(A, B为两组分)  
A—组分增加, B—组分减少

#### 四、分类及各大类的典型性能

热塑性弹性体可以按交联性质的不同分类，也可以按高分子的结构特征分类。按前一种分类法主要可以分为物理交联型和化学交联型两大类。按高分子的结构特征，主要可以分为嵌段聚合物和接枝聚合物两大类。不过就目前有商品供应的热塑性弹性体来说，习惯分为聚烯烃类、苯乙烯嵌段共聚物类、聚氨酯类、聚酯类以及包括1,2-聚丁二烯、反式聚异戊二烯、热塑性天然橡胶等新品种在内的其它类。下面仅就前一种分类列表作一简要介绍。



各类热塑性弹性体的典型性能如表20-1。

图20-4至图20-6为各大类热塑性弹性体及硫化橡胶的温度使用范围、硬度范围及耐油性。从硬度范围可见，热塑性弹性体是硬度介于硫化橡胶和塑料之间的一大类材料。

表20-1 各类热塑性弹性体的典型性能

性能	硬度范围 (邵尔)	密度 kg/m <sup>3</sup>	拉伸强度 MPa	扯断伸长率%
类型				
热塑性天然橡胶 共混型 (TPNR)	70A~60D	910	6~20	200~500
热塑性天然橡胶 接枝型 (TPNR)	40A~95A	940	10~25	300~800
聚烯烃类 (TPO)	65A~60D	890	5~20	200~500
苯乙烯嵌段类 (TPS)	40A~95A	940	10~25	600~1200
聚氨酯类 (TPU)	70A~75D	1250	20~25	200~700
聚酯类 (TPEE)	40D~72D	1250	25~40	350~450

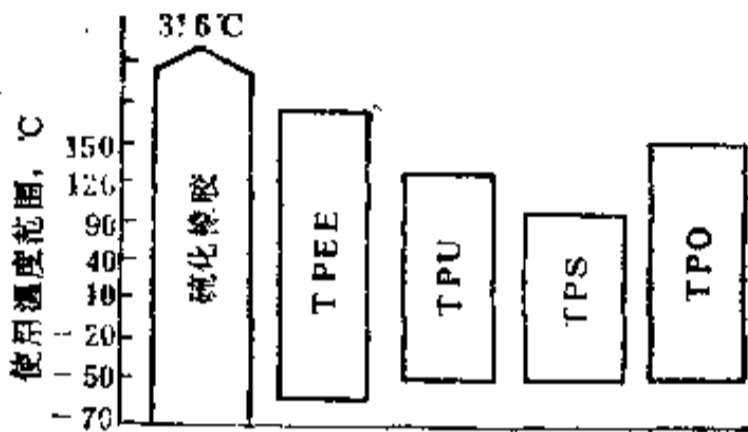


图20-4 四大类热塑性弹性体的使用温度范围

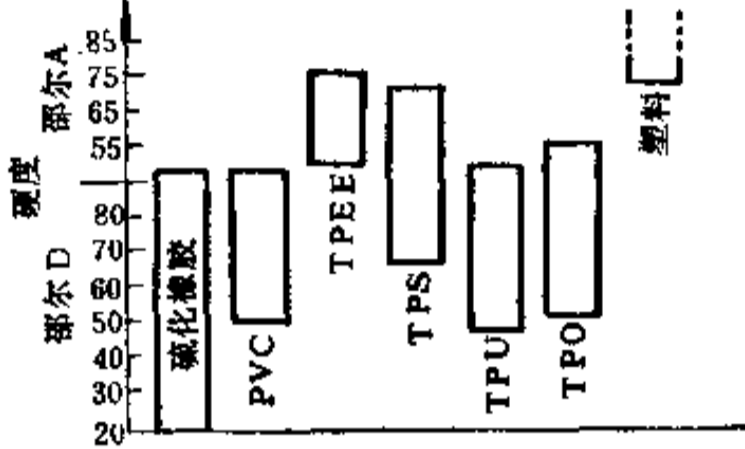


图20-5 四大类热塑性弹性体的硬度范围

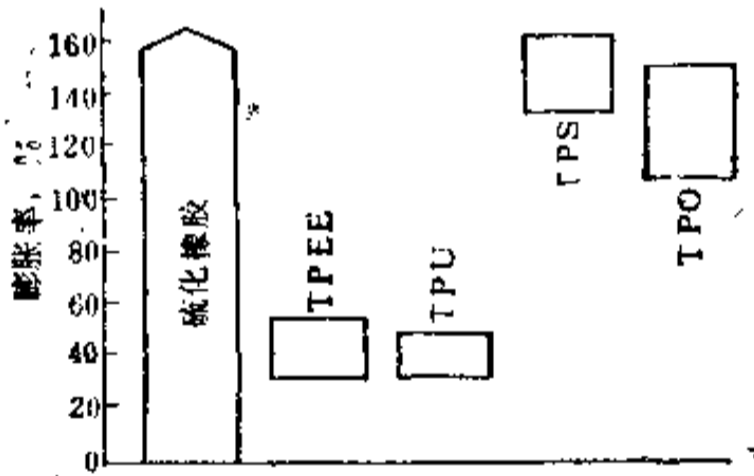


图20-6 四大类热塑性弹性体的耐油性能

### 五、主要用途

热塑性弹性体由于品种不同，因而在组成、物理性能和流动性能上不尽相同，但是它们都具有热塑性塑料易加工的特点，这种典型的易加工特点是它优于橡胶的重要方面。它的类似于硫化橡胶的弹性体性能，使它几乎可以制造除轮胎以外的一切橡胶制品。另一方面，热塑性弹性体也正在以更优越的性能逐步渗入原先由软质聚氯乙烯和某些热塑性塑料所占据的市场，如经过改性的热塑性弹性体在较宽的温度范围内具有挠性，其摩擦系数与普通硫化橡胶摩擦系数相同，比软质热塑性塑料高30~50%。这些特点使得热塑性弹性体应用范围十分广阔，表20-2为热塑性弹性体的部分用途。

热塑性弹性体在制鞋业、汽车制造业、胶粘剂工业以及在电线、电缆、软管及管材方面正显示着越来越广泛的应用前景。

表20-2 热塑性弹性体的部分用途

胶 粘 剂	热塑性塑料冲击性能改进剂	密封材料
沥青制品	食品包装材料	成本低廉的橡胶部件
涂 层	医疗和药物用品	板 材
管 材	汽车护板	农用软管
胶 带	机械零件(衬垫、垫圈、接合件、旋扭)	电线、电缆、绝缘材料体育用品、工具的手柄等
单元鞋大底和鞋后跟	体育用品(滑雪靴、游泳蛙鞋)	
布面鞋鞋底		

### 1. 制鞋业

制鞋工艺正经历着重大的革新,注射成型工艺正在取代手工制鞋工艺。这种革新为热塑性弹性体的应用提供了市场,从而使热塑性弹性体成为软质聚氯乙烯的竞争对象。热塑性弹性体具有类似橡胶的手感和抗滑性优良,这是它替代软质聚氯乙烯的有利因素。冷胶粘剂剂和冷粘技术的进展,为热塑性弹性体在制做单元鞋大底及冷粘鞋方面提供了必要的条件。

### 2. 汽车制造业

热塑性弹性体可用作汽车车体的延伸尾部、保险杠、方向盘及其它各种汽车配件,其用量越来越多。

### 3. 胶粘剂

用热塑性弹性体替代通用橡胶制造胶粘剂,这是热塑性弹性体的又一重要应用领域。无论是压敏胶粘剂、溶剂胶粘剂、建筑用胶粘剂及热熔胶粘剂,都显示了热塑性弹性体作为胶粘剂与其它类型胶粘剂的竞争能力。例如,苯乙烯嵌段共聚物的某些特点使它们作为胶粘剂使用非常合适,只有聚氨酯在胶粘剂的部分用途方面能与之竞争。

## 第二节 聚烯烃热塑性弹性体

聚烯烃类热塑性弹性体(olefinic thermoplastic elastomers)主要是指二元乙丙橡胶(EPM)成三元乙丙橡胶(EPDM)与聚烯烃树脂共混,无需硫化即可成型加工的一类热塑性弹性体材料。丁基橡胶接枝改性聚乙烯亦属此列。

### 一、热塑性乙丙橡胶的合成

#### (一) 部分结晶型热塑性乙丙橡胶

部分结晶型热塑性乙丙橡胶是特种乙丙橡胶和聚烯烃的共混料,其主要特点在于乙丙橡胶分子链中存在着部分结晶的链段,这种部分结晶链段,由于分子间凝聚力很大,显示出硬段的性质,起到了物理“交联”作用。这种物理“交联”点,在加热时呈现塑性行为,具有流动性,因而可以用热塑性塑料加工工艺进行成型加工;而聚合物中的弹性橡胶链段,借助于物理“交联”作用,表现出类似硫化橡胶的性能。

#### 1. 部分结晶型热塑性乙丙橡胶的合成

采用四氯化钛-苯甲酸乙酯-三乙基铝催化体系,或者改性的铝钛载体催化剂,都可以合成部分结晶型特种乙丙橡胶。单体原料及其配比、温度、压力、溶液浓度、催化剂浓度等因素,是影响乙丙橡胶的重要参数。部分结晶型热塑性特种乙丙橡胶的特点,在于共聚物弹性体的结构赋予该共聚物部分结晶的性质。其结晶度一般为10~20%(占共聚物的重量)。

#### 2. 部分结晶型乙丙橡胶与聚烯烃的共混

与部分结晶型热塑性特种乙丙橡胶共混的聚烯烃树脂，通常为聚乙烯或聚丙烯。在高密度、中密度、低密度聚乙烯中，以低密度 ( $<940\text{kg/m}^3$ ) 效果为好。全同或间同结构聚丙烯中，以全同结构为佳。理想的聚烯烃树脂为聚丙烯，共混比例随用途而异，理想的配比为100份乙丙橡胶混入25~100份聚丙烯。

混炼可以在开炼机、本伯里密炼机、挤出机等设备上实现。根据加工要求和橡胶制品的性能及应用要求，混炼过程中可以加进如防老剂、增塑剂、增粘剂、填充剂等各种添加剂。本伯里密炼机是最有效的混炼设备。要使乙丙橡胶和聚丙烯(或聚乙烯)达到最好的混炼，有几个基本因素。①强混使物料产生高剪切应力；②避免局部过热；③保证充分的混炼时间，以便分散组分的颗粒能达到理论平衡尺寸。事实上，本伯里密炼机至少可以借助于控制上顶栓压力及胶料停留时间来调整每批混炼胶料的剪切应力和所需的排胶温度。以实现良好混炼。局部过热虽然不会使所加工的材料本身发生降解或发生交联密度的变化，但大大增加了聚丙烯相的流动性，从而引起熔融的聚丙烯和变软的橡胶相界面的拉伸强度和耐撕裂性能下降。

## (二) 部分硫化型热塑性乙丙橡胶

部分硫化型热塑性乙丙橡胶是无定型乙丙橡胶与聚烯烃如聚丙烯、聚乙烯的共混料，其主要特点是控制无定型丙橡胶的硫化程度仅仅达到部分硫化(而不是大部分硫化或完全硫化)的程度。部分硫化所采用的硫化剂，主要是产生自由基的过氧化物或其它交联剂。也可以选用上述交联体系与硫黄硫化体系并用。可以通过测定凝胶含量、交联密度以及结合硫的多少，用以检验乙丙橡胶的硫化程度。实验证明，部分硫化用硫化剂为完全硫化时用硫化剂的 $1/4 \sim 2/3$ 。部分硫化是与混炼过程同时进行的，因此这种硫化作用称作动态硫化，硫化温度为 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ ，时间为 $5 \sim 10$ 分钟。

部分硫化乙丙橡胶与聚烯烃树脂的共混采用开炼机或本伯里密炼机进行。共混温度应高于热塑性聚烯烃的软化点。参与共混的聚烯烃树脂与部分结晶型热塑性特种乙丙橡胶一样，可以采用各种密度的聚乙烯，也可以采用结晶度高的全同或间同结构的聚丙烯。聚丙烯树脂较聚乙烯更加理想。

## 二、热塑性乙丙橡胶的结构特征和性能

### (一) 结构特征

热塑性弹性体高分子链结构的最大特点在于它同时串联或接枝一些化学结构不同的塑料段和橡胶段。热塑性乙丙橡胶之所以呈现热塑性塑料的加工特性和常温下显示橡胶特性的性能，同样是因为在大分子链结构中存在硬段和软段的结构特征。由特种乙丙橡胶和聚烯烃共混而成的部分结晶型热塑性乙丙橡胶，其物理交联是由该乙丙橡胶中的结晶链段与热塑性聚烯烃界面之间的较强的凝聚作用形成的。而乙丙橡胶中的非结晶长链为橡胶段。部分硫化型热塑性乙丙橡胶存在着由硫化剂在动态硫化条件下形成的化学交联，正是这种交联键使部分硫化型热塑性乙丙橡胶显示了硫化橡胶的性能。诚然，热塑性乙丙橡胶的性能主要取决于乙丙橡胶的结晶度以及与聚烯烃树脂的混合比例，或者硫化的条件。根据混合比例的不同。热塑性乙丙橡胶可按硬度高低分为软质型和硬质型。

由扫描电子显微镜或相差显微镜微观图象分析可见，热塑性乙丙橡胶为非均匀的两相结构。随着乙丙橡胶和聚烯烃树脂共混比例的不同以及两种组分在相对粘度上的差异，可以形成以橡胶为连续相，塑料的分散相，或塑料为连续相，橡胶为分散相，或者两种连续相互相

贯穿的结构。随着相形态的变化,热塑性乙丙橡胶性能也随之变化。当橡胶为连续相时,材料性能更接近于硫化橡胶;反之,当塑料为连续相时,材料性能更接近于塑料。

## (二) 性能

以乙丙橡胶为基础的聚烯烃热塑性弹性体的性能,取决于共混所用的原料种类及其用量比。最终制品的性能还受加工方法的影响。

### 1. 机械性能

随所并用的热塑性树脂的比例不同,热塑性弹性体的硬度(邵尔A)可以在55~95范围内变化,材料可以由橡胶特性变化到塑料特性。聚烯烃热塑性乙丙橡胶具有弹性高、永久变形小、耐磨、耐撕裂等性能,是一种综合机械性能良好的高聚物材料。美国 Uniroyal 公司工业化的聚烯烃热塑性弹性体种类最多,可提供六个系列的商品牌号为 TPR 的热塑性弹性体。TPR 1000 和 TPR 2000 系列是最早的工业化产品。本文以 TPR 1000 和 TPR 2000 系列为例,简要介绍聚烯烃热塑性弹性体的性能。见表 20-3。其中 TPR 1600 弹性大,柔性好;TPR 1900 弹性最小,硬度和强度最高,TPR 1700、TPR 1800 和 TPR 2800 硬度和性能居中,兼有橡胶和塑料两者的固有特性。表 20-3 中五种基本类型的 TPR 表明,随着硬度的升高,胶料的拉伸强度增高,永久变形也增加。此外,还有 TPR 3000、TPR 4000 和 TPR 5000 系列,各种不同系列产品均具有特殊用途。如 TPR 3000 系列,具有耐油和阻燃的特点;TPR 4000 系列和 TPR 5000 系列可用于柔软低压电缆绝缘层和保护层。美国 Monsanto 公司的聚烯烃热塑性弹性体的商品牌号为 Santoprene,据称其乙丙橡胶为完全硫化型的。通用型按照硬度的不同分为六个品级,除通用型外,尚有阻燃品级及其它一些特殊用途的品级。Santoprene 的典型机械性能见表 20-4。

### 2. 老化性能及使用温度范围

聚烯烃热塑性弹性体可以在  $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$  很宽的温度范围内使用。短时间的间歇使用,温度范围更宽。在低温下,具有良好的屈挠性和耐冲击性;在高温下,具有极好的机械性能保持性。实际使用表明,以乙丙橡胶为基础的聚烯烃热塑性弹性体在较高温度下性能保持率高于其它热塑性弹性体。美国 Monsanto 公司生产多种牌号的以 Santoprene 作商品名称的聚烯烃

表 20-3 TPR 1000/2000 系列的典型性能

牌 号	ASTM	Uniroyal	Uniroyal	Uniroyal	Uniroyal	Uniroyal
性 能	试 验 法	TPR 1600	TPR 1700	TPR 1800	TPR 1900	TPR 2800
密度, $\text{kg}/\text{m}^3$	D-297	880	880	880	880	880
硬度(邵尔A)	D-2240	67	77	88	92	87
拉伸强度, MPa	D-412	4.5	6.6	9.7	12.8	9.0
扯断伸长率, %	D-412	230	200	210	230	150
100%定伸应力, MPa	D-412	3.5	5.5	8.6	12.8	8.6
扯断永久变形, %	D-412	10	20	25	50	30
压缩永久变形, %	D-395-E					
23°C × 22h		25	30	35	40	30
70°C × 22h		45	50	64	70	70
弯曲模量, MPa	D-790	10.3	18.6	69	241.3	55.2
弹 性, %		50	50	43	45	50
磨耗, g/1000转	D-1044	0.6	0.3	0.3	0.4	0.3

表20-4 Santoprene热塑性弹性体典型机械性能

	ASTM	测试温度	Santoprene	Santoprene	Santoprene	Santoprene	Santoprene	Santoprene
	试验法	°C	201-64 101-64	201-73 101-73	201-80 101-80	201-87 101-87	203-40 103-40	203-50 103-50
密度, kg/m <sup>3</sup>	D-297	25	970	980	970	960	950	940
硬度 (邵尔)	D-2240	25	64A	73A	80A	87A	40D	50D
拉伸强度, MPa	D-412	25	6.9	8.3	11.0	15.9	19.0	27.6
扯断伸长率, %	D-412	25	400	375	450	530	600	600
100%定伸应力, MPa	D-412	25	2.3	3.2	4.8	6.9	8.6	10.0
撕裂强度, kN/m	D-624	25	24.5	27.8	34.0	48.7	64.6	90.0
		100	10.2	13.3	13.1	23.3	35.5	63.7
永久变形, %	D-412	25	10	14	20	33	48	61
压缩变形(168h), %	D-395	25	20	24	29	36	44	47
		100	36	40	45	58	67	70
脆性温度, °C	D-746	—	-60	-63	-63	-61	-57	-34
耐磨性能, NBS 指数	D-1630	25	—	54	84	201	572	>600

热塑性弹性体, 其热老化后机械性能保持率的数据列于表20-5。这些数据表明, 在125°C老化1000小时后拉伸强度、伸长率及100%定伸应力的保持率仍然在90%左右。

表20-5 Santoprene热塑性弹性体老化后机械性能保持率(老化温度125°C) 单位: %

老化时间	牌 号	Santoprene 201-64 101-64			Santoprene 201-73 101-73			Santoprene 201-80 101-80			Santoprene 201-87 101-87			Santoprene 203-40 103-40			Santoprene 203-50 103-50		
		性能			性能			性能			性能			性能			性能		
		拉 伸 强 度	伸 长 率	100% 定伸 应力	拉 伸 强 度	伸 长 率	100% 定伸 应力	拉 伸 强 度	伸 长 率	100% 定伸 应力	拉 伸 强 度	伸 长 率	100% 定伸 应力	拉 伸 强 度	伸 长 率	100% 定伸 应力	拉 伸 强 度	伸 长 率	100% 定伸 应力
24小时		102	100	99	97	91	107	94	86	106	102	98	108	103	100	109	96	90	113
168小时		107	103	101	104	93	111	109	93	111	98	93	107	101	100	112	97	90	117
360小时		111	106	103	111	95	130	109	91	117	106	96	109	99	92	119	100	93	120
720小时		108	101	107	114	93	120	104	84	117	110	96	113	105	94	119	92	84	120
1000小时		113	111	104	117	88	120	124	95	120	111	91	117	104	89	123	96	89	123

### 3. 耐介质性能

聚烯烃热塑性弹性体是比较稳定的高分子材料, 具有很好的耐无机酸和无机碱的能力。对水也很稳定。对大多数低分子有机溶剂, 如醇、醚、醛、酯等, 以及低分子烃衍生物如胺及酰胺, 化学稳定性相当好。但对某些高分子量的芳香烃, 化学稳定性不好, 产生明显的溶胀及表面腐蚀。通用型的聚烯烃热塑性弹性体耐油及燃料油性能欠佳, 但可以采用特殊配合, 以提高耐油性能。表20-6和表20-7为聚烯烃类热塑性弹性体几种牌号产品的耐介质性能。

### 4. 电性能

以乙丙橡胶为基础的热塑性弹性体, 是一种具有优良介电性能的材料, 其介电强度高于

表20-6 聚烯烃热塑性弹性体耐化学品性能

化 学 品 名 称	Du Pont公司 Somel	Uniroyal 公 司 TPR	Hercules 公 司 SB 814	Allied Chemical 公 司 ET Polymer
乙 酯	中			好
乙酸(水溶液)	好			
冰 醋 酸	中	好	中	
丙 酮	好		好	
氯化铝(水溶液)	好			
硫酸铝(水溶液)	好			
氨(水溶液)	好		好	好
氯化铵(水溶液)	好			
硫酸铵(水溶液)	好			
乙酸戊酯	好			
戊 醇	好			
苯 胺	中			
ASTM 1 号油	劣	中		好
ASTM 3 号油	劣	中		好
ASTM燃料油B		劣		劣
氢氧化钡	好			
苯 甲 醛	劣			
苯	劣			
苯甲酰氯	劣			
硼 砂(水溶液)	好			
硼 酸(水溶液)	好			
溴(无水)	劣	中		
丁 烷	中			
乙酸丁酯		好		
丁 醇		好		
奶 油		中		
丁 醛	中			
氯化钙(水溶液)	好			
氢氧化钙(水溶液)	好			
次氯酸钙	好			
四氯化碳	劣			劣
蓖 麻 油	中			
氯气(含水)	劣			
氯 仿	劣			
氯 磺 酸	劣			
Chlorox(水溶液)		好		
铬 酸	劣	好		
柠 檬 酸	好			
氯化铜(水溶液)	好			
硫酸铜(水溶液)	好			
棉 子 油	中		好	
木 醋 油	劣			
环 己 烷	劣			
环 己 酮			中	
洗 涤 剂		好		
邻苯二甲酸二丁酯	中		好	
癸二酸二乙酯	中			

续表

化 学 品 名 称	Da Pont公司 Somel	Uniroyal 公 司 TPR	Hercules 公 司 SB 814	Allied Chemical ET Polymer
邻苯二甲酸二辛酯	中			
导热姆 (Dowtherm)A	劣			
环氧氯丙烷	中			
乙酸乙酯	中	中	中	
乙 醇	好	好	好	
氯 乙 烷	中			
二氯乙烷	中			
乙 醚	劣			
乙 二 醇	好	好	好	
三氯化铁 (水溶液)	好			
甲 醛 (水溶液)	好	好		
甲 酸	好	好		
氟 里 昂	劣			
糠 醛	中	好		
汽 油	劣			
Genetron 113				劣
甘 油	好			
正 己 烷	劣	劣		劣
氯 氢 酸	中	好	中	
氟 氢 酸	好			
氟 氢 酸	中			

表20-7 TPR1622/1922耐化学品性的定量数据

化 学 介 质	浓 度 %	温 度 °C	体 积 变 化, %			
			TPR 1622		TPR 1922	
			24小时	168小时	24小时	168小时
ASTM 1 号油	100	22.8	8.7	—	2.9	—
ASTM 2 号油	100	65.6	55	179	25	101
ASTM 3 号油	100	22.8	31.8	—	10.5	—
ASTM 燃料油B	100	22.8	272	302	146	156
丙 酮	100	22.8	—	—	1.9	3.4
溴	100	22.8	4.1	3.3	3.0	2.3
	100	70.0	3.3	19.1	3.6	13.9
奶 油	100	22.8	5.7	5.2	—	—
铬 酸	12	22.8	—	—	0.1	—
	60	22.8	—	—	0.1	—
乙 醇	100	22.8	0.3	0.7	—	—
乙酸乙酯	80	22.8	3.6	3.2	—	—
乙 二 醇	100	137.8	0.1	0.1	—	—
甲 醛	37	22.8	—	—	0.2	0.4
甲 酸	90	22.8	—	—	0.4	1.2
糠 醛	80	22.8	0.9	1.0	—	—
己 烷	100	22.8	116	116	—	—
盐 酸	30	22.8	0.4	0.1	0.2	0.2
	30	70.0	0.6	2.1	0.3	0.4

续表

化 学 介 质	浓 度 %	温 度 °C	体 积 变 化, %			
			TPR 1622		TPR 1922	
			24小时	168小时	24小时	168小时
异 辛 烷	100	22.8	183	194	100	108
JP喷气燃料油	100	22.8	276	294	141	147
甲 醇	100	22.8	0.3	0.5	—	—
甲基丙烯酸甲酯	100	22.8	17	—	12	—
特种液压工作油500-B	100	22.8	1.4	3.6	0	0.5
	100	70.0	3.5	6.4	4.2	6.3
碳 酸 钠	5	22.8	—	—	—	0
氢氧化钠	1	65.6	—	—	0	0.1
	5	65.6	—	—	—	1.0
硫 酸	5	65.6	—	—	—	0.1
四氢呋喃	100	22.8	98	98	—	—
甲 苯	100	22.8	115	115	—	—
水	100	22.8	—	—	0.1	0.2
	100	90.6	—	—	—	1.5

热塑性塑料，也比一般硫化橡胶高，且这种性能不受湿度的影响。具体指标归纳如下：

体积电阻	$10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot m$
介电常数(1kHz)	2.1~2.2
损耗因子	$(4 \sim 6) \times 10^{-4}$

热塑性弹性体其介电常数比较低，且不受频率变化的影响；介电损耗系数也比较低，且随频率的增加而增高。其介电损耗因子比柔软的聚乙烯还要低。表20-8为三种TPR的电性能数据。

表20-8 TPR的电性能

性 能	ASTM 试 验 法	TPR 1600	TPR 1900	TPR 2800
介电强度, MV/m (V/mil)	D-149	23.6(600)	23.6(600)	25.2(640)
介电常数	D-150			
60Hz		2.21	2.23	2.22
1kHz		2.22	2.22	2.20
1MHz		2.20	2.20	2.19
介电损耗系数	D-150			
60Hz		0.0005	0.0003	0.0004
1kHz		0.0008	0.0008	0.0006
1MHz		0.0032	0.0021	0.0011
体积电阻, $\Omega \cdot cm$	D-257			
23°C, 50%相对湿度		$3 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{16}$	$4 \times 10^{16}$
绝缘电阻, $\Omega$	D-257			
23°C × 40h, 60%相对湿度		$>10^{13}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
35°C × 96h, 90%相对湿度		$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$
耐电弧性, s		$>180$	$>180$	$>180$
电阻率 (15.6°C)		—	$6.4 \times 10^5$	$2.4 \times 10^5$
介电常数 (75°C × 1d)		—	2.3	2.2
1~14天变化, %		—	1.9	4.3
7~14天变化, %		—	0.9	1.6

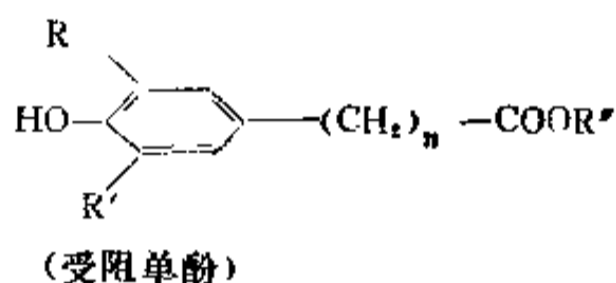
### 三、热塑性乙丙橡胶的配合及加工工艺

#### (一)配合

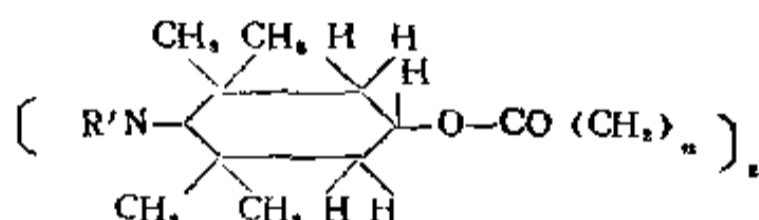
聚烯烃热塑性弹性体无需混炼和硫化，可直接通过模压和挤出成型制造产品，但在成型前通常要先制成小颗粒。虽然这种直接投入成型会使原料加工制造费用高，但成型周期短，挤出速度快，生产效率高，因而两者综合考虑，在经济效益上仍占优势。

大多数粒料为黑色和本色，根据需要也可以添加各种颜料以制成各种色料。很多厂家根据制品的使用要求，提供象耐油型、阻燃型、电稳定型以及可静电涂漆型等各种品级的特殊配方物料。因为从改善加工性能和制品的使用性能出发，在聚烯烃热塑性弹性体中仍然需要添加各种配合剂，包括抗氧剂、软化剂和色料等，加填充剂以降低成本，这在一般橡胶以及苯乙烯类热塑性弹性体中是切实可行的，但在聚烯烃热塑性弹性体的应用上受到一定的限制。

以乙丙橡胶为基础的聚烯烃热塑性弹性体通常在热加工及老化过程中比其它热塑性弹性体更加稳定，但一般还加入抗氧剂以进一步提高其老化性能。虽然胺类防老剂在硫化橡胶中使用最普遍，但因变色和污染限制了它的使用。聚烯烃热塑性弹性体一般用受阻酚衍生物作抗氧剂，具体结构式如下：



此处  $\text{R}'$  是  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$  的脂肪族烷基链， $n$  通常为 2。对以乙丙橡胶为基础的聚烯烃热塑性弹性体最有效的紫外光稳定剂是一种受阻胺衍生物，其典型的结构如下：



式中  $\text{R}'$  是 H 或  $\text{CH}_3$ ， $n$  是 3 ~ 4。按照防护要求，稳定剂的使用量可以在 0.2 ~ 0.5% 范围内变化。

当然，在可以使用炭黑的场合，炭黑是最便宜而又最有效的紫外光稳定剂。最适合用的是粒径为 20 ~ 25 nm 的炉法炭黑，其用量为 1 ~ 2%。

#### (二)加工工艺

##### 1. 流变特性

高聚物的流变特性直接影响它的加工性能，与热塑性塑料相比，聚烯烃热塑性弹性体熔融粘度高，流动性差。根据高聚物在毛细管中的流变特性分类，聚烯烃热塑性弹性体属于非牛顿型流体。按照牛顿型流体的流变学原理，其剪切速率  $\dot{\gamma}$  和剪切应力  $\tau$  之间有下列简单关系式：

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

式中  $\eta$  为粘度系数。 $\eta$  不随剪切应力或剪切速率而变化。而在非牛顿流体中，熔融粘度和剪切速率彼此存在着强烈的依存关系。图 20-7 展示了 TPR 热塑性橡胶在 204℃ 时的熔融粘度曲线。由图可见，四种牌号的 TPR 具有类似的熔融流变曲线。在相同的剪切速率下，TPR 1900 熔融粘度最低，表现为产品易于加工；TPR 1700 熔融粘度最高，表现为产品加工较难。

图20-8为 TPR 1900在四种不同温度下等温熔融流变曲线。在相同的剪切速率下，随着温度的提高，表观粘度下降。图20-9为剪切速率为 $1\text{s}^{-1}$ 时熔融粘度和温度的关系。由图可见，聚烯烃热塑性弹性体 TPR 与 ABS 树脂相比，随着温度的变化，表观粘度变化不大，说明对温度不敏感，因而温度的微小波动，不会影响热塑性弹性体 TPR 的加工行为。当然，采用提高温度来增加流动性从而改善加工性能的办法受到限制。

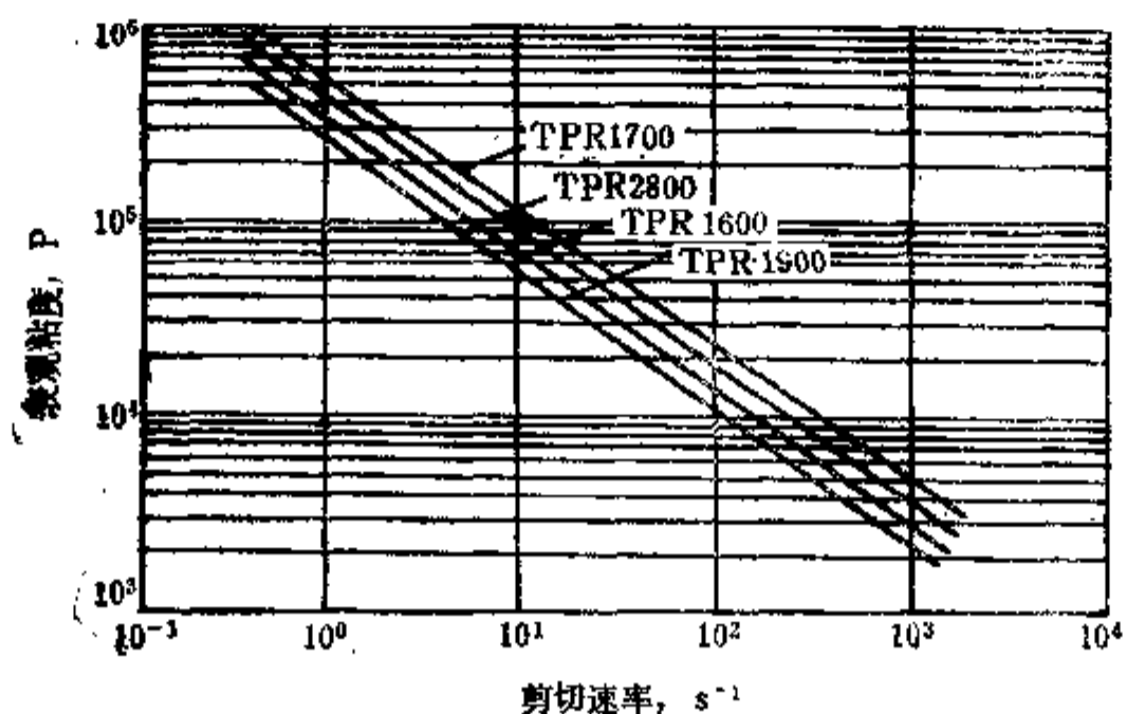


图20-7 TPR 热塑性橡胶在 $204^{\circ}\text{C}$ 时的熔融粘度曲线  
( $1P = 0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

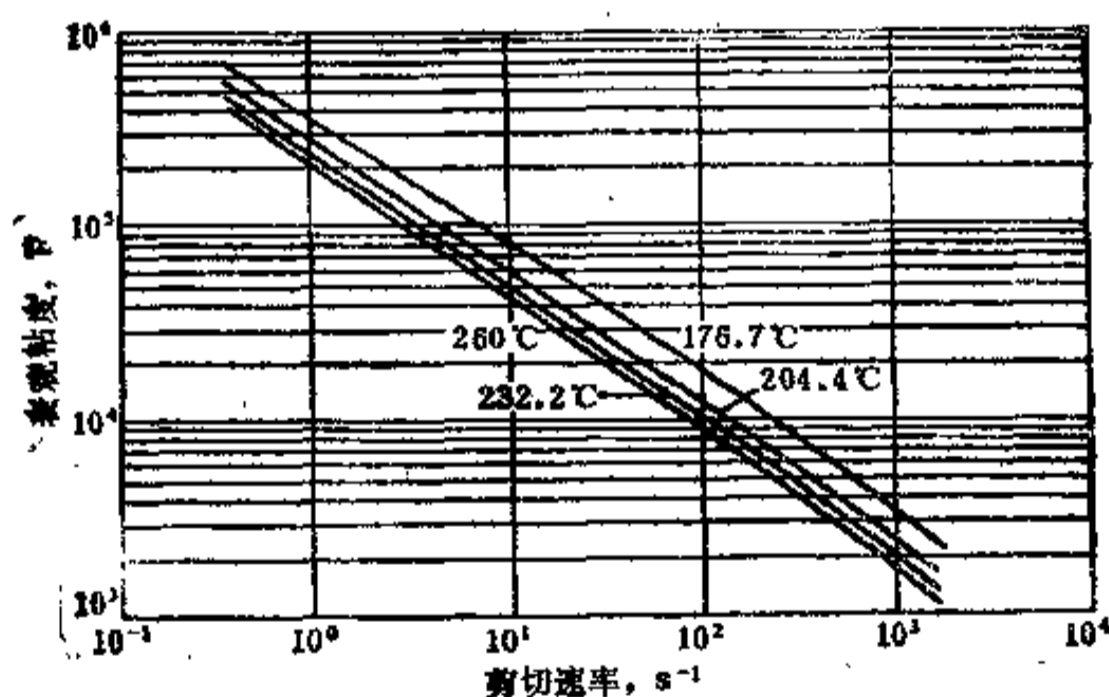


图20-8 TPR 1900的熔融粘度曲线  
( $1P = 0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

## 2. 注射成型

一般说来，用来加工热塑性塑料的注射机和橡胶用注射机都可以用来进行聚烯烃热塑性弹性体 TPR 的注射成型。不过，针对聚烯烃热塑性弹性体熔融粘度较高的特点，在加工条件上要作适当变更。如往复式螺旋注射机能够达到熔融均匀和较高压力，因而对加工聚烯烃

热塑性弹性体更为适宜。由于聚烯烃热塑性弹性体熔融粘度高,故成型加工温度也比一般热塑性弹性体为高。推荐的注射成型条件见表20-9。

注射压力的选择取决于热塑性弹性体的类型以及模具和制品的要求。对高粘度的聚烯烃热塑性弹性体,甚至可以采用高达103.4MPa的注射压力;对于低粘度热塑性弹性体,可以采取3.45MPa的注射压力。用提高注射温度的办法,可以适当降低注射压力。对高粘度的热塑性弹性体,易采用螺杆长径比较小(低于10:1)和压缩比也小(1.0~1.5)的螺杆注射机。

由于聚烯烃热塑性弹性体熔融粘度对剪切速率十分敏感,因而可以利用高速注射成型,从而降低物料的表现粘度,改善流动性,提高制品性能。

### 3. 挤出成型

根据聚烯烃热塑性弹性体的熔融粘度范围,聚烯烃热塑性弹性体象热塑性塑料一样,也可以采用挤出成型的办法加工成各种制品。由于聚烯烃热塑性弹性体熔融粘度高,因而和传统的挤出成型比较,挤出条件必须作相应的变更。表20-10为推荐的聚烯

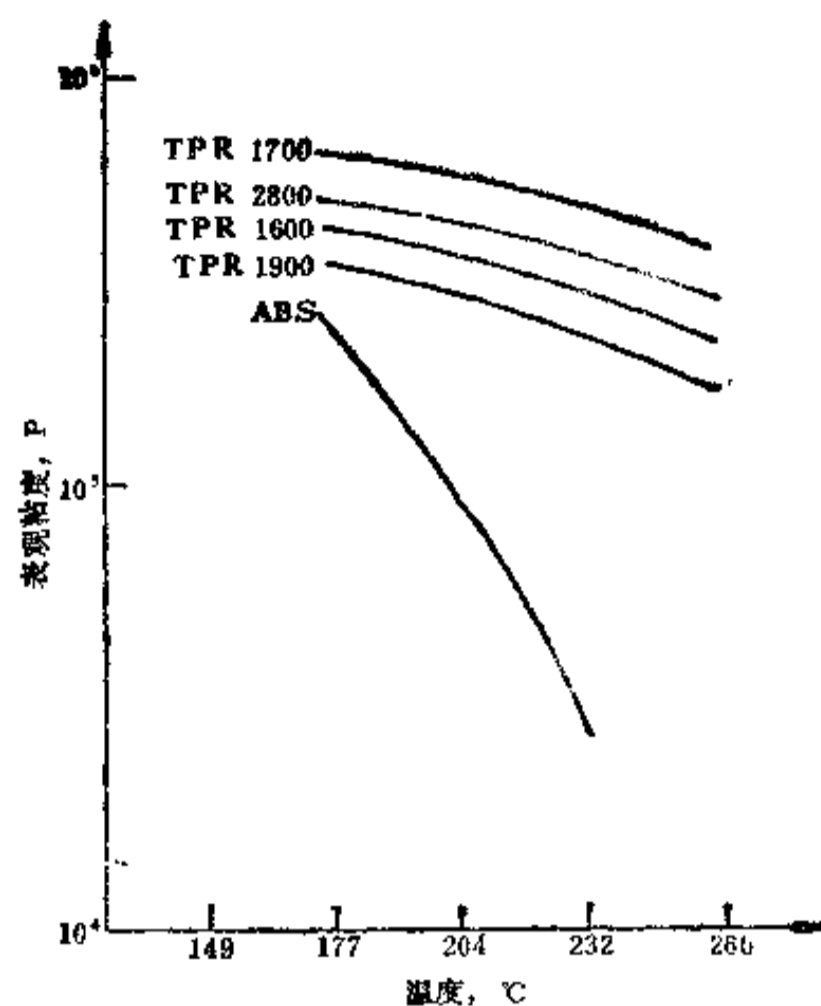


图20-9 剪切速率为 $1s^{-1}$ 时熔融粘度与温度的关系  
( $1P=0.1Pa\cdot s$ )

表20-9 聚烯烃热塑性弹性体注射成型条件

条 件	Uniroyal公司 TPR	Goodrich公司 Telcar	Du Pont公司 Somel	Allied Chemical 公司 ET Polymer	Hercules公司 Profax SB 814
筒体温度, °C					
后部	190~210	193~221	177~199	204~227	210
中部	204~221	204~232	190~221	204~232	232
前部	204~221	204~232	210~232	204~232	243
喷嘴	204~221	204~232	204~238	204~232	248
模具温度, °C	1~82	52~66	10~66	21	60
注射压力, MPa	3.4~47.5	89.6~96.5	—	—	82.7
保持压力, MPa	27.6~110.3	—	—	—	65.5
反压力, MPa	0.7~1.4	—	0.1~1.0	—	3.4
螺杆转速, r/min	—	—	25~75	—	60
注射速度	快	中	—	—	快
操作周期, s					
注射	3~15	—	—	15~25	—
保压	15~45	—	—	75	—
总计	18~60	45~50	30~45	90~100	—
夹紧压力, tf	—	—	2~4	—	—

挤出工艺条件。由于聚烯烃热塑性弹性体熔融粘度大,建议采用熔融均匀、生产效率高的有混合环或沟槽结构的挤出机。压缩比一般为2.0~3.5,螺杆长径比可为16:1~24:1。对粘度较低的热塑性弹性体,可以适当采用螺杆长径比大的挤出机。

表20-10 聚烯烃热塑性弹性体挤出条件

	TPR	Telcar	Somel	ET Polymer
筒体温度, °C				
后 部	163~191	149~163	177~199	177~183
中 部	177~205	163~179	188~210	191~199
前 部	177~215	169~193	199~221	204~221
机头温度, °C	—	169~182	204~227	218
模具温度, °C	215~232	169~182	204~227	232~260
熔融温度, °C	215~245	163~182	210~238	227~246
螺杆转速, r/min	30~150	—	10~50	—

#### 4. 压延成型

聚烯烃热塑性弹性体可以采用压延成型工艺进行薄板和薄膜制品的成型加工。对于TPR热塑性弹性体而言,要求胶料的温度高于177°C。这样,就必须对压延机各辊温进行有效的控制。采用压延机还可以进行聚烯烃热塑性弹性体与织物的涂胶胶布制品的加工。

#### 5. 吹塑成型

聚烯烃热塑性弹性体所用的挤出成型加工条件同样适用于吹塑成型。它可以在注射吹塑或挤出吹塑设备上进行吹塑成型。聚烯烃热塑性弹性体良好的挤出性能和热的延展性能,是进行吹塑成型的必要条件。严格控制坯料加工温度是保证加工精确度的重要一环。推荐吹塑成型的工艺条件是机头温度210~220°C,模腔温度210~230°C。

### 四、热塑性乙丙橡胶的应用

聚烯烃热塑性弹性体由于具有硫化橡胶的特性,因此,它可以在某些方面替代天然橡胶、丁苯橡胶和乙丙橡胶等来制造各种橡胶制品;又因可采用热塑性塑料的加工工艺,生产工艺简单,投资小,生产成本低,因而聚烯烃热塑性弹性体具有较强的竞争能力。聚烯烃热塑性弹性体的高温使用性能和低温抗屈挠性能优于一般热塑性塑料,因此,它又可以在某些方面代替塑料,从而获得广泛的应用。

#### (一) 汽车行业

聚烯烃热塑性弹性体在汽车行业的主要应用是做车体的外部配件,如保险杠罩、挡泥板部件、护板等,还可以做各种垫圈、防护条等。由于聚烯烃热塑性弹性体有极好的耐候性能,因此,它是十分理想的汽车外部配件材料。

聚烯烃热塑性弹性体也可以用作汽车的内部配件,其中包括方向盘、密封件、轴衬等,也还可用作装饰板。根据乙丙橡胶为基础的热塑性弹性体的使用特性,该材料作为汽车内部的某些配件是完全能胜任的。

#### (二) 电线、电缆

根据乙丙橡胶为基础的热塑性弹性体的优良的耐候性和高温使用性能,以及它在电性能方面的突出优点,用它作电线、电缆的包皮材料是很合适的。因此,电线、电缆的绝缘层是聚烯烃热塑性弹性体的又一个重要的应用方面。美国 Uniroyal 公司生产的聚烯烃乙丙橡胶

针对各种不同类型和使用要求的电线、电缆，有多种牌号，如用来代替乙丙橡胶、丁苯橡胶、聚乙烯等的一般电线、电缆绝缘层和护套的 TPR 1000/2000 系列；用于柔软电线、轻便动力电缆的 TPR 5100、TPR 5200 和 TPR 5400 系列。

### (三)其它用途

聚烯烃热塑性弹性体还可以用于文体用品、家用电器及生活用品，如滑雪长筒靴、鞋底和鞋后跟、各种手柄、软管、垫圈等方面。这些方面的应用，其耐磨性和耐屈挠性可以和普通硫化橡胶竞争。象胶管、胶带、模压橡胶制品、密封圈垫等均可用此类材料，它还可用作聚乙烯和聚丙烯的改性剂，以提高这些材料的抗冲击性能。

## 五、丁基橡胶和聚乙烯接枝的聚烯烃热塑性弹性体

所谓接枝型热塑性弹性体，是指采用嵌段或接枝共聚等化学方法，使两种不相同而又互不相容的聚合物链段强制结合，从而形成在同一聚合物链上具有不同性能支链链段的特殊的高聚物。严格控制接枝点的数目和接枝物的长度，就可以得到合乎要求的接枝聚合物。一般是以橡胶链作为主链，中间引入塑料段作为支链。橡胶链（软段）起连续相作用；塑料链（硬段）起分散相作用，是约束成分。在常温下，无数硬段聚集起来，形成物理“交联”区域，并起到补强作用。当温度升高时，这些约束成分消失其聚集作用而呈现塑性流动。冷却时，约束成分重新聚集。图 20-10 为接枝型热塑性弹性体两相分离示意图。

丁基橡胶和聚乙烯接枝的聚烯烃热塑性弹性体，是将丁基橡胶用苯酚树脂接枝到聚乙烯链上。苯酚树脂可以采用溴化羟甲基苯酚。在这种聚烯烃热塑性弹性体中，丁基橡胶形成软段，聚乙烯链段为硬段，利用聚乙烯的结晶性能从而形成物理“交联”，因此，这种聚烯烃热塑性弹性体兼有聚乙烯的塑性性能和丁基橡胶的橡胶特性。由丁基橡胶接枝到聚乙烯的聚

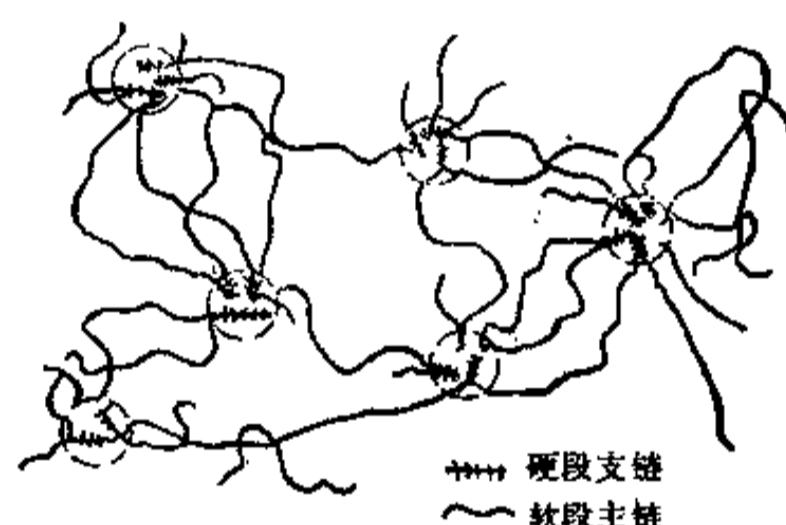


图20-10 接枝型热塑性弹性体两相分离示意图

烯烃热塑性弹性体目前已有工业化产品。美国 Allied Chemical 公司生产四种不同牌号产

表20-11 ET Polymer的典型性能

性 能 \ 牌 号	ASTM 试 验 法	ET Polymer L1100	ET Polymer H1100	ET Polymer L3100	ET Polymer H3100
密度, kg/m <sup>3</sup>	D-1505	923	939	920	944
硬度 (邵尔D)	D-1706	56	38	40	55
拉伸强度, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	D-412	11.40 (1650)	17.60 (2600)	12.10 (1750)	23.40 (3400)
屈服强度, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	D-412	3.80 (550)	7.60 (1100)	6.60 (950)	14.50 (2100)
伸长率, %	D-412	375	375	400	450
弯曲模量, MPa(lbf/in <sup>2</sup> )	D-796	27.60 (4000)	41.40 (6000)	69.00 (10,000)	414.0 (60,000)
压缩永久变形, %	D-395B	37	33	62	49
70°C × 22h		50	37	69	57
100°C × 22h					
Taber 磨耗	D-1044	0.012	0.003	0.012	0.003

品, 其中 ET Polymer L1100 为丁基橡胶与低密度聚乙烯 (50/50) 的接枝共聚物, ET Polymer H 1100 为丁基橡胶与高密度聚乙烯的接枝共聚物。前者弯曲模量与软质聚乙烯相当, 能在  $-73 \sim 88^{\circ}\text{C}$  温度范围内使用, 后者有较高的拉伸强度和弯曲模量, 高温性能保持良好。ET Polymer L 3100 和 ET Polymer H 3100 分别为丁基橡胶与低密度和高密度聚乙烯 (25/75) 的共聚物。其中 ET Polymer H 3100 是四种接枝聚合物中拉伸强度、伸长率和弯曲模量最高的材料。这几种接枝聚合物的机械性能列于表 20-11。表 20-12 为四种丁基橡胶接枝共聚物的耐环境老化性能。

表 20-12 ET Polymer 的耐环境老化性能

	ET Polymer L 1100	ET Polymer H 1100	ET Polymer L 3100	ET Polymer H 3100
光老化试验机 ( $126^{\circ}\text{C} \times 200\text{h}$ )				
拉伸强度保持率, %	94	97	94	95
伸长率保持率, %	100	100	100	100

表中数据可知, ET Polymer 热塑性弹性体在  $126^{\circ}\text{C}$  下老化 200 小时, 仍然保持较高的拉伸强度和伸长率。

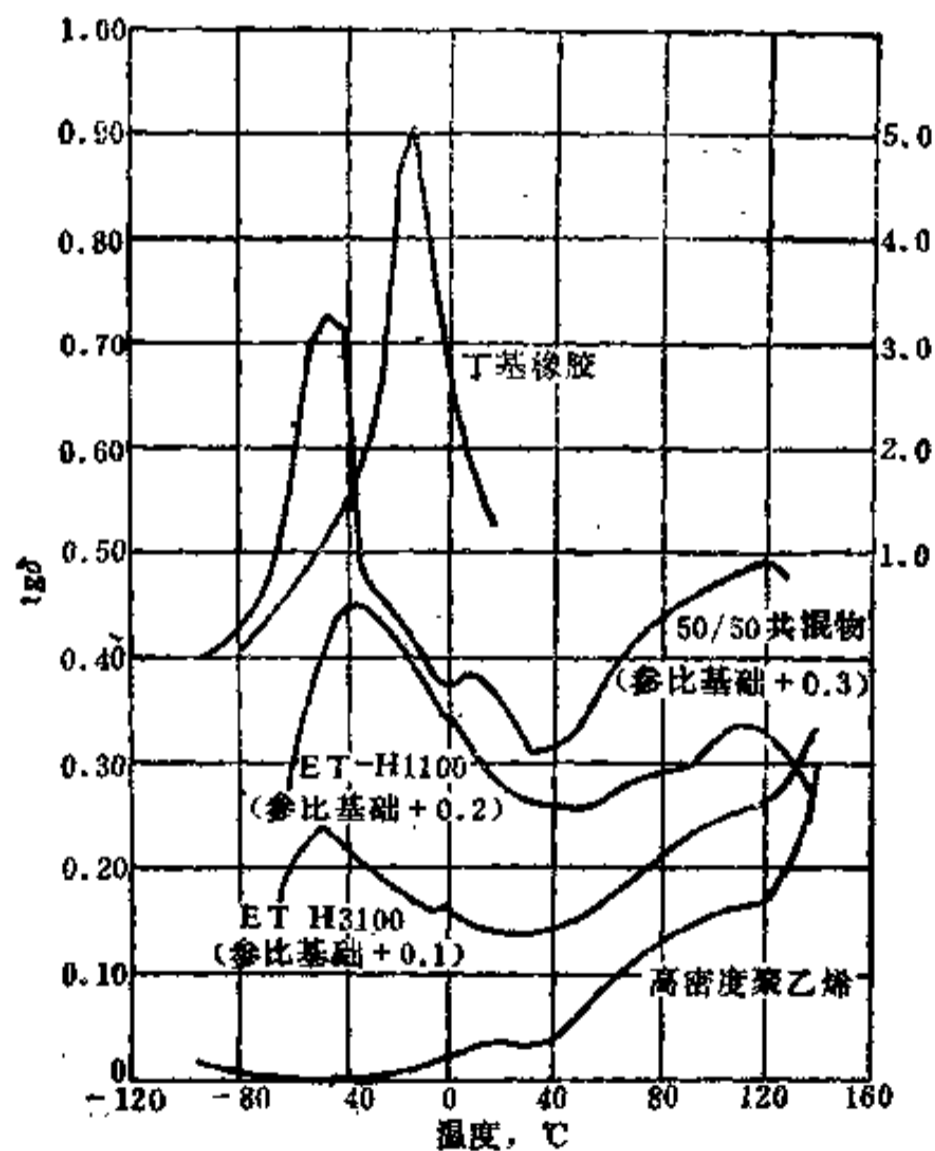


图 20-11 高密度聚乙烯为基础的 ET Polymer 阻尼系数与温度的关系

图 20-12 为 ET Polymer 和其它热塑性弹性体的熔融流动曲线。

图 20-11 为高密度聚乙烯为基础的 ET Polymer 阻尼系数与温度的关系。由图可见 ET Polymer H 1100 的玻璃化温度比参比物丁基橡胶低得多, 丁基橡胶为  $-14^{\circ}\text{C}$ , 而 ET Polymer H 1100 为  $-40^{\circ}\text{C}$ 。

表 20-13 为 ET Polymer 耐化学品性能的定量数据。与以乙丙橡胶为基础的聚烯烃热塑性弹性体一样, 这种接枝聚合物同样具有对多种化学介质的抵抗能力。它的耐油性能较 TPR 热塑性弹性体好得多。

与以乙丙橡胶为基础的聚烯烃热塑性弹性体 TPR 一样, ET Polymer 也是典型的优良电介质, 它具有介电强度大、体积电阻高等特点。ET Polymer 的介质损耗系数比起 TPR 热塑性弹性体要高, 而且, 在低频率范围内, 其介质损耗系数也仍然很高。表 20-14 为 ET Polymer 的电性能。

表20-13 ET Polymer 耐化学品性的定量数据

化 学 介 质	室温96小时后增重, %			
	ET Polymer H3100	ET Polymer H1100	ET Polymer L3100	ET Polymer L1100
ASTM 1 号油	0	1.3	0.8	3.4
ASTM 2 号油	0.5	2.0	2.1	3.2
ASTM 燃料油 A	5	28.6	17.5	41
氢氧化铵	1	1.3	1.3	2.4
硝 酸	0	0	0	0
硫 酸	0	0	0	0

化 学 介 质	室温120小时后体积变化, %			
	ET Polymer H3100	ET Polymer H1100	ET Polymer L3100	ET Polymer L1100
乙 酸	0	0.15	0	0
四氯化碳	12.3	25.5	20.8	32.5
Genetron 113	4.5	20	15	54
己 烷	17	48	—①	—
乙酸戊酯	8.5	7.7	4.5	12.5
丙 烷	0.3	7	4	5
四氯乙烯	25	54	63	54

①未做实验。

表20-14 ET Polymer 的电性能

	ASTM 试验法	ET Polymer L1100	ET Polymer H1100	ET Polymer L3100	ET Polymer H3100
介电强度, MV/m (V/mil)	D-149	24.8 (629)	29.0 (737)	29.0 (736)	31.6 (803)
介电常数	D-150				
60Hz		2.31	2.34	2.26	2.32
1kHz		2.29	2.32	2.24	2.31
介质损耗系数	D-150				
60Hz		0.0058	0.0054	0.0027	0.0025
1kHz		0.0069	0.0061	0.0032	0.0029
1MHz					
体积电阻, $\Omega\cdot\text{cm}$ (23°C, 50% 相对湿度)	D-257	$5.3 \times 10^{14}$	$1.58 \times 10^{17}$	$1.2 \times 10^{17}$	$1.1 \times 10^{16}$

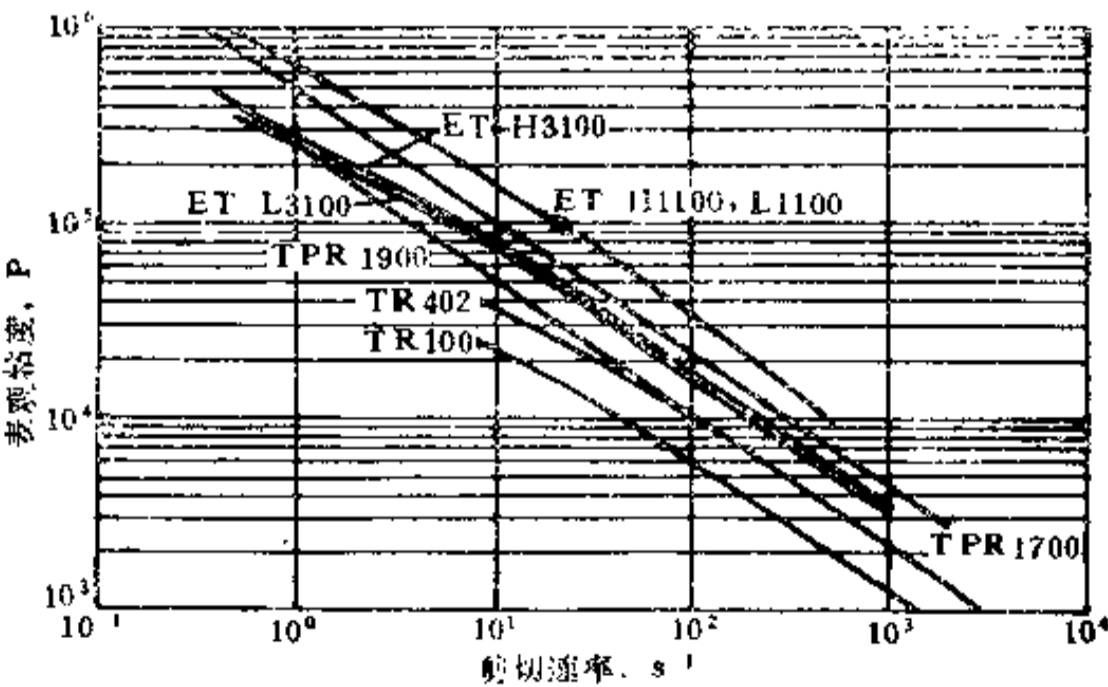


图20-12 各种热塑性弹性体在232.3°C时的熔融粘度曲线  
(1P = 0.1Pa·s)

由图可见, 在所有聚烯烃热塑性弹性体中, ET Polymer 的熔融温度最高, 因而也最难加工, 其中丁基橡胶含量较高的 ET Polymer 1100 (丁基橡胶/聚乙烯为 50/50) 较之 ET Polymer 3100 (丁基橡胶/聚乙烯为 25/75) 更难加工。和其它聚烯烃热塑性弹性体一样, ET Polymer 可以采用注射成型、挤出成型、吹塑成型等工艺进行加工。在挤出成型时, 与其它聚烯烃热塑性弹性体不同的

是, ET Polymer 异形挤出时, 模具的温度需要高于熔融温度。ET Polymer 可以吹塑成坚韧密实的薄膜, 薄膜耐撕裂、耐皱折及耐气体渗透都比聚乙烯好。

附表 聚烯烃热塑性弹性体主要品种牌号及生产厂家一览表

品种、商品名称	特 征	生 产 厂 家	国 别
Dutral TP 100	LDPE/IR = 50/50 LDPE/IR = 25/75 HDPE/IR = 50/50 HDPE/IR = 25/75	Montedison Inc	意大利
Dutral TP 201			
Dutralene 2059			
Dutralene 2079			
ET Polymer L1100		Allied Chemical Corporation	美国
ET Polymer L3100			
ET Polymer H1100			
ET Polymer H3100			
Kelten TP		Naamloze Vennootschap DSM	荷兰
Loveflex EP		Bayer A.G.	联邦德国
Milastomer 5030 B		Mitsui Petrochemical Industries, Ltd	日本
Milastomer 8030 B			
Milastomer 9070 B			
Milastomer M2600 B			
Milastomer M2400 B			
Milastomer M3800 B			
Milastomer M4400 B			
Milastomer M4800 B			
Milastomer 9020 N			
ProPathene TE312		ICI	英国
ProPathene TE353	阻燃型		
Profax SB814		Hercules Incorporated	美国
Renflex		Ciba Geigy	瑞士
Santoprene 201-64		Monsanto Company	美国
Santoprene 201-73			
Santoprene 201-80			
Santoprene 201-87			
Santoprene 203-40			
Santoprene 203-50			
Santoprene 251-80			
Santoprene 251-85	FDA级		
Santoprene 251-92			
Santoprene 251-36			
Santoprene 253-50			
Santoprene 271-64			
Santoprene 271-73	通用型 耐冲击型		
Santoprene 271-87			
Santoprene 271-40			
Santoprene 271-50			
Somel 301G		E.I. du Pont de Nemours & Company	美国
Somel 401T			
Somel 402T			
Taroprene		Taurus	(匈牙利)
Telcar TR100		B.F. Goodrich Co.	美国
Telcar TR101			
Telcar TR301			
Telcar TR302			

品种、商品名称	特 征	生 产 厂 家	国 别
Telcar TR400			
Telcar TR402			
Telcar TR405			
Uneprene 570		ISR Co.	美国
Uneprene 910			
Uniroyal TPR1600			
Uniroyal TPR1700			
Uniroyal TPR1800			
Uniroyal TPR1900			
Uniroyal TPR2800			
Uniroyal TPR3000	耐油、阻燃型	Uniroyal Inc.	美国
Uniroyal TPR4000			
5000	电缆用		
Uniroyal TPR6400	作改性剂用		
Uniroyal TPK6422			
Vestoprene		Huls	联邦德国
Vistaflex		Exxon	美国
住友 TPE 1000			日本
住友 TPE 1500			
住友 TPE 1600	柔软级	住友化学工業	
住友 TPE 1700			
住友 TPE 1800			
住友 TPE 1900			
住友 TPE 800			
住友 TPE 817			
住友 TPE 819			
住友 TPE 820	压出成型用		
住友 TPE 821			
住友 TPE 822			
住友 TPE 824			
住友 TPE 901			
住友 TPE 902			
住友 TPE 903	注射成型用		
住友 TPE 904			
住友 TPE 906			
住友 TPE 907			
ミラストマー 5510B			
ミラストマー 6510B	柔软级	三井石油化学工業	
ミラストマー 7520B			
ミラストマー 8530B			
ミラストマー 9590B	注射成型、压出、吹塑用		
ミラストマー M2400B			
ミラストマー M2600B			
ミラストマー M3800B	注射成型、压出、吹塑用		
ミラストマー M4400B			
ミラストマー M4800B			
JSR-サーモラン 2920	注射成型用	日本合成ゴム	日本
JSR-サーモラン 2994			

品名	商品名称	特 征	生 产 厂 家	国 别
JSR	サ・モラン 3620	注射成型用	日本合成ゴム	日本
JSR	サ・モラン 3700			
JSR	サ・イラン 3800			
JSR	サ・スラン 3920			
JSR	サ・ピラン 3950			
油化	サ・モラン 2920	压出、吹塑用	三菱油化	日本
油化	サ・モラン 3940			
油化	サ・モラン 3910			

### 第三节 苯乙烯类热塑性弹性体

苯乙烯类热塑性弹性体 (Styrenic thermoplastic elastomers) 是借助于阴离子无终止型聚合反应合成的嵌段共聚物, 因此, 又称作苯乙烯嵌段共聚物。

#### 一、合 成

##### (一) 线型三嵌段苯乙烯热塑性弹性体

合成线型三嵌段 ABA 型的苯乙烯类热塑性弹性体, 可以采用单官能团引发的三步合成, 也可以采用双官能团引发的两步合成, 或者单官能团的两步合成加偶联反应等多种方法。三步合成法采用烷基锂作引发剂, 依次进行苯乙烯的聚合, 二烯烃类单体的聚合, 再加进苯乙烯单体, 形成苯乙烯-二烯烃-苯乙烯三嵌段共聚物。双官能团的两步合成法是在强极性溶剂存在下, 用萘-锂和萘-钠作为引发剂, 首先形成活性双阴离子苯乙烯-二烯烃二聚体, 然后与苯乙烯和二烯烃发生反应。单官能团的两步合成及偶联反应, 同样是用烷基锂作引发剂, 使单体苯乙烯引发聚合, 形成活性聚苯乙烯, 它具有引发二烯烃聚合的能力, 加入二烯烃单体, 故形成  $AB_{1/2}^-Li^+$  的双嵌段共聚物, 用偶联剂  $RX_2$ , 从而形成 ABA 型嵌段聚合物。式中 X 可以是 Cl 或 Br。

##### (二) 星型苯乙烯类热塑性弹性体

星型苯乙烯类热塑性弹性体系采用单官能团活性双嵌段共聚物和多官能团偶联反应的办法合成。如采用 1,3,5-三氯代甲基苯三官能团偶联剂与双嵌段活性聚合物反应, 则生成三臂的星型嵌段共聚物; 如用四官能团的四氯化硅作偶联剂, 其结果得到四臂嵌段共聚物。依此类推, 可以得到五臂及更多臂的星型嵌段共聚物。当然, 随偶联剂官能团增多, 反应速度也相应减慢。

#### 二、结构特征和性能

##### (一) 结构特征

苯乙烯类热塑性弹性体是指聚苯乙烯链段和聚丁二烯 (或者聚异戊二烯) 链段组成的嵌段共聚物。聚苯乙烯链段作为硬段 (塑料段), 聚丁二烯 (或聚异戊二烯) 链段作为软段 (橡胶段)。在这种嵌段共聚物中, 相应于两个组分, 有两个分离相, 并有各自的玻璃化温度。对聚苯乙烯链段来说,  $T_g$  约为  $70\sim 80^\circ\text{C}$ , 而聚丁二烯链段的  $T_g$  约为  $-100^\circ\text{C}$ , 因此, 在室温下聚苯乙烯链段互相缔合或“交联”, 形成物理交联区域, 这些缔合区域的直径约为

30nm, 它们起到补强剂作用。这种由聚苯乙烯硬段和聚丁二烯(或聚异戊二烯)软段形成的交联网络结构, 与硫化橡胶中的交联网络结构有相似之处, 这是苯乙烯热塑性弹性体在常温下显示硫化橡胶特性, 高温下发生塑性流动的原因所在。

美国 Phillips 石油公司商品牌号为 Solprene 406、411、415、416、475、480 等品种为苯乙烯和丁二烯星型嵌段共聚物, 美国 Shell Chemical 公司生产的 Kraton 为线型结构的。中国石油化工总公司可以提供线型和星型两种结构的六个品种。有关线型和星型嵌段共聚物纯料性能、填充陶土的材料性能、填充炭黑补强体系的材料性能列于表20-15。

表20-15 线型和星型嵌段共聚物的性能比较

性 能	嵌段型式	BS	SBS	(SB) <sub>3</sub> R	(SB) <sub>4</sub> R
纯物料 性 能	苯乙烯/丁二烯 (S/B)	40/60	40/60	40/60	40/60
	生胶门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	9	14	81	76
	熔融指数, g/10min	176	270	0.93	0.93
	重均分子量 $\bar{M}_w$ (GPC), 万	6.7	7.4	19.8	24.5
	拉伸强度 (49°C) MPa	1.7	4.3	12.4	16.2
	伸长率, %	<100	850	680	650
	溶液粘度 (5.32%), Pa·s	$4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$14 \times 10^{-3}$	$15 \times 10^{-3}$
混合陶 土填充 料性能	生胶门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	6	15	74	73
	拉伸强度, MPa				
	25°C	0.8	3.2	12.8	11.7
	49°C	低	0.7	3.7	3.7
混合炭 黑填充 料性能	伸长率, %	<100	410	910	860
	胶料门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	10	17	60	62
	拉伸强度, MPa				
	25°C	0.8	4.2	17.6	17.9
混合炭 黑填充 料性能	49°C	0.3	0.8	4.5	5.3
	伸长率, %	<100	610	970	900

由表可见, 星型嵌段共聚物的门尼粘度比线型嵌段共聚物高得多。星型嵌段共聚物的拉伸强度不论生胶还是填充陶土或填充炭黑, 均比线型嵌段共聚物高很多。因此, 星型嵌段共聚物更适于高负荷的应用场合。同时, 随着温度的升高, 线型嵌段共聚物的拉伸强度下降幅度大, 而星型嵌段共聚物明显要小, 说明星型嵌段共聚物具有更好的耐热性能。星型和线型两种结构聚合物溶液粘度随分子量变化而变化, 随着分子量的增高, 溶液的粘度增高; 在相同分子量的条件下, 线型嵌段共聚物较星型嵌段共聚物的溶液粘度高。

嵌段共聚物中苯乙烯含量对材料的力学性能有重要影响。图 20-13 揭示嵌段共聚物中苯乙烯含量变化对应力应变

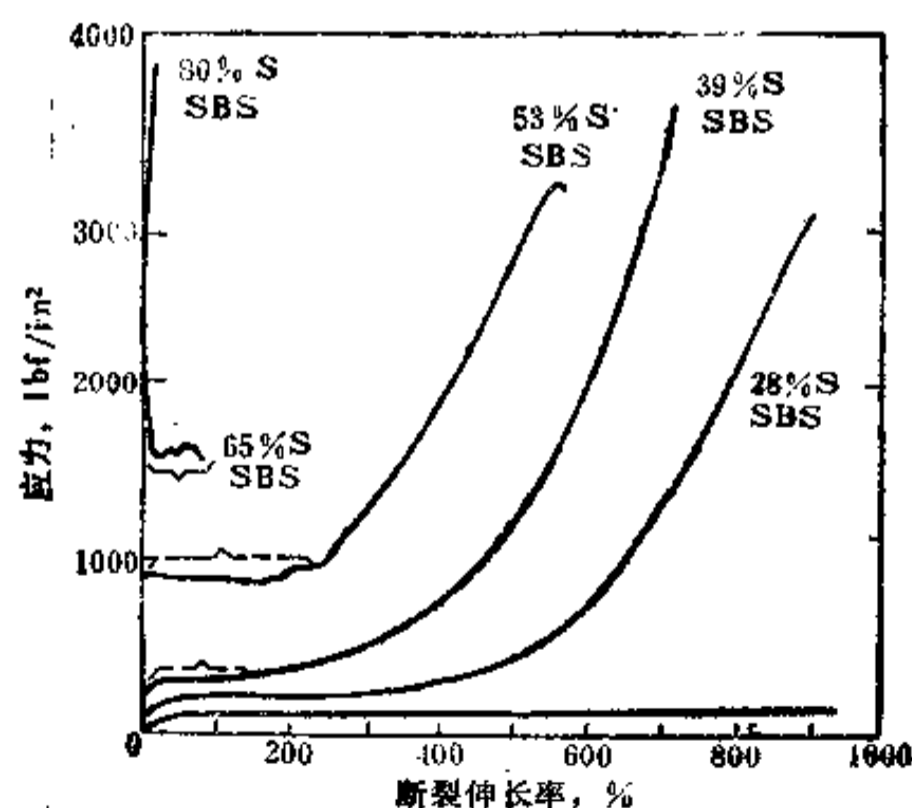


图20-13 S/B比值对产品应力—应变的影响  
(1lbf/in<sup>2</sup> = 6894.76Pa)。

的影响,随着苯乙烯含量的增加,胶料的拉伸强度和定伸应力增高,伸长率大幅度下降。

## (二)纯聚合物性能

纯聚合物是指苯乙烯/丁二烯(或异戊二烯)未经充油和未加任何添加剂或填料的纯嵌段共聚物。纯聚合物性能是以苯乙烯类热塑性弹性体为原料的橡胶制品使用性能的基础。诚如前述,共聚物的配料比、分子量、支化程度或其它结构上的差异,都是共聚物性能的影响因素。表20-16为国产SBS和充油SBS的主要物性指标。

表20-16 国产SBS和充油SBS的主要物性指标

	牌 号	YH-791	YH-792	YH-801	YH-802	YH-795	YH-805
	测试方法						
结 构		线 型	线 型	星 型	星 型	线 型	星 型
S/B		30/70	40/60	30/70	40/60	48/52	40/60
充油率, %						33	33
拉伸强度, MPa $\geq$	GB528—76	18.6	22.6	15.7	21.6	11.8	13.7
300%定伸应力, MPa $\geq$	GB528—76	2.0	2.9	2.0	2.9	1.4	1.2
扯断伸长率, % $\geq$	GB528—76	700	500	600	550	950	900
永久变形, % $\geq$	GB528—76	40	65	45	65	70	55
硬度(邵尔A) $\geq$	GB531—76	60	85	65	80	60	55

苯乙烯嵌段共聚物具有很好的生胶强度和弹性,其扯断永久变形比塑料要小得多,但比硫化橡胶稍高。当温度升高时,嵌段共聚物的拉伸强度和硬度下降,塑性增加,有利于加工。

苯乙烯嵌段共聚物的抗热氧老化、臭氧老化及紫外光老化的性能与丁苯橡胶类似,由于丁二烯链段中含有双键,因而对于耐老化性能要求苛刻的橡胶制品,该材料的应用受到限制。采用改性办法使双键饱和,或者橡胶链本身就是饱和链段,胶料的耐老化性能会明显提高。

与丁苯橡胶类似,苯乙烯嵌段共聚物可以与水、弱酸、碱等接触,但许多烃、酯、酮类化合物能使其溶解或溶胀。表20-17为该材料在燃料油、醇、酸、碱溶液等介质中的溶解或溶胀数据。其中正己烷、四氯化碳、燃料油均能使其溶解,在使用时应予注意。

苯乙烯嵌段共聚物具有优良的绝缘性能,可用作电线、电缆及电器材料,其电性能如表20-18所示。

表20-17 化学稳定性

中心嵌段类型	丁 二 烯	丁 二 烯	饱和烯烃	中心嵌段类型	丁 二 烯	丁 二 烯	饱和烯烃
苯乙烯/丁二烯(S/B)	30/70	40/60	30/70	丙 酮	41	57	19
在下列介质中25°C放置 22小时的体积膨胀, %				ASTM 1号油	10	9	8
10%氢氧化钠	0	1	0.4	ASTM 8号油	67	98	46
10%磷酸	0.2	0.7	0.3	ASTM燃料油A	溶 解	114	溶 解
二甘醇	0.1	0.5	0.4	ASTM燃料油C	溶 解	溶 解	溶 解
乙 醇	2	2	1	正 己 烷	溶 解	溶 解	溶 解
植物油(Wesson)	27	5	4	四氯化碳	溶 解	溶 解	溶 解
油漆用油(Avon)	20	9	61				

表20-18 电 性 能

中心嵌段类型	丁 二 烯	异 二 烯	饱和烯烃
苯乙烯/丁二烯 (S/B)	30/70	40/60	30/70
介电常数			
1kHz	2.51	2.53	2.30
1MHz	2.50	2.53	2.30
介电损耗系数			
1kHz	$4 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$13 \times 10^{-4}$
1MHz	$8 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$	$23 \times 10^{-4}$
体积电阻, $\Omega \cdot \text{cm}$			
1min	$3 \times 10^{16}$	$2 \times 10^{16}$	$9 \times 10^{16}$
5min	$1 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{16}$	$2 \times 10^{17}$

苯乙烯嵌段共聚物在溶液粘度和熔融流动上也有其特点。与普通丁苯橡胶和天然橡胶相比,在固体物含量相同时,该材料的溶液粘度比相应的丁苯橡胶、天然橡胶小得多。其熔融粘度高于相同分子量条件的均聚物或无规共聚物,且熔融粘度对剪切速率及分子量敏感。在低剪切速率下,此种流体是非牛顿型流体。对其熔融粘度高的这种现象,可用微相分离结构来解释。当物料温度处于  $150^\circ\text{C}$  以下时,虽然硬段已处于流动状态,但微相分离结构依然存在;  $150^\circ\text{C}$  以上时才产生由两相到单一的均相的相转变; 到  $160^\circ\text{C}$  时,聚合物才处于正常熔融流变状态,得到零剪切粘度。图 20-14 展示了剪切速率对纯聚合物和充油及填料聚合物表观粘度的影响。

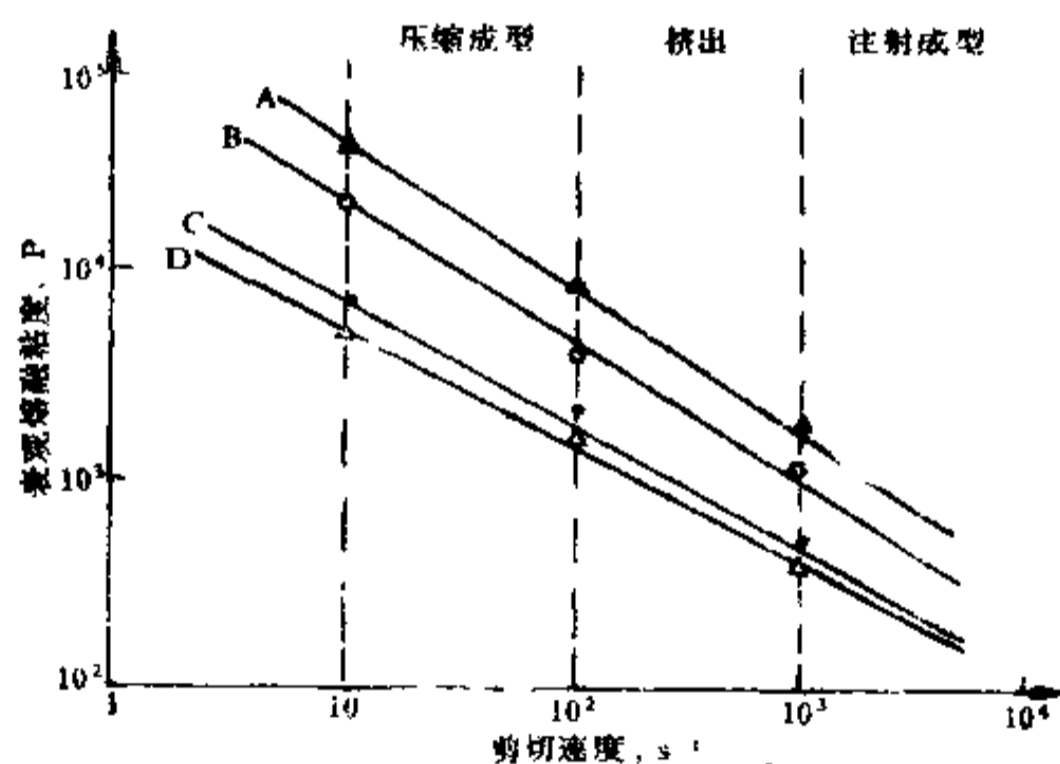


图20-14 剪切速率的影响

(1P = 0.1Pa·s)

- A: 丁二烯/苯乙烯(60/40), 支化型, 分子量23万, 含50份油  
 B: 丁二烯/苯乙烯(60/40), 支化型, 分子量23万, 含75份油  
 C、D: 以A为基础的胶料, 加过量的油、填料和树脂

### (三)氢化改性

苯乙烯嵌段共聚物由于丁二烯或异戊二烯橡胶链段含有不饱和双键,双键的存在使材料耐氧、臭氧、紫外光等耐老化性能受到影响。通过加氢使双键饱和的办法,可以大大改善胶

料的热稳定性和耐老化性能, 提高材料的使用温度。美国 Shell Chemical 公司首先推出加氢 SBS, 即 SEBS, 其商品名称为 Kraton G; 日本旭化成工业公司也进行工业开发。中国石油化工总公司进行了苯乙烯嵌段共聚物加氢的试验研究。商品 Solprene 512, Elexar 8421 等也属 SEBS 之列。

加氢程度的高低对胶料的物理机械性能有明显的影响。表 20-19 的数据表明, 拉伸强度随加氢度升高而增高, 伸长率相应下降。

苯乙烯嵌段共聚物经 80°C 热空气老化 48 小时, 其拉伸强度较老化前稍有增高; 加氢苯乙烯嵌段共聚物在同样的老化条件下, 其拉伸强度较老化前有明显提高。经过加氢改性的苯乙烯嵌段共聚物, 其使用温度相应提高。表 20-20 为经过加氢处理和未加氢处理的苯乙烯嵌段共聚物老化前后的性能对比。

加氢苯乙烯嵌段共聚物高温下稳定, 老化性能优良, 便于成型加工, 主要用作油品的添加剂, 如增稠剂, 还可用作鞋底、汽车部件、医疗器械、密封制品、家用电器及其它复合材料。

表 20-19 加氢度对 SEBS 的拉伸强度和伸长率的影响

原 材 料 编 号	加氢度, %	拉伸强度, MPa		伸长率, %	
		加 氢 前	加 氢 后	加 氢 前	加 氢 后
82-10-27	61	23.6	27.1	936	815
	70	23.6	35.1	936	790
	85	23.6	38.7	936	610
82-11-27	83	13.3	30.4	796	576
	85	13.3	33.7	796	656
	89	13.3	35.5	796	509
	91	13.3	36.2	796	557

表 20-20 苯乙烯嵌段共聚物加氢改性产品老化试验

80°C × 48h 热空气老化	未加氢样品 SBS		加氢样品 SEBS	
	老 化 前	老 化 后	老 化 前	老 化 后
硬度 (邵尔 A)	67	62	83	81
拉伸强度, MPa	7.4	8.1	31.2	37.2
300% 定伸应力, MPa	3.2	3.0	4.6	5.1
伸长率, %	702	645	528	517
永久变形, %	19	20	32	28

### 三、配合及混合料加工

#### (一) 混合料制备的一般方法

为了改善胶料的加工性能, 降低制品成本, 苯乙烯类热塑性弹性体通常采用并用其它高聚物材料和填料的方法制备混合料。并用有以下四种途径:

- (1) 用与橡胶相容的聚合物填充橡胶相;
- (2) 用与塑料相容的聚合物填充塑料相;

(3) 用添加象聚烯烃一类的高定伸应力的聚合物形成另外的附加相；

(4) 在橡胶连续相区内添加象无机填料这样的不连续相。

并用的方法分为溶液混合法、机械干混法及熔融混合法。溶液混合法采用一系列工业溶剂如环己烷、甲乙酮、甲苯或混合溶剂等。选择溶剂应注意溶剂对溶液的流变特性及涂膜性能的影响。机械干混法是应用最广泛的混合工艺，一般是苯乙烯嵌段共聚物小片或颗粒和增塑剂及其它添加剂在低于该聚合物熔化温度而足以使添加剂和聚合物胶料互相之间能混合均匀的温度下进行机械混炼。为减少能量损耗，混炼物料可以直接送入可加工粉料的捏合机，经熔化而后加工成最终产品。熔融混合法通常采用密炼机和双螺杆挤出机。采用密炼机加工，起始加工温度在 100℃ 左右，出料温度在 120~150℃ 的范围。物料的温度视其组成而定。如果充油量大，最好待苯乙烯嵌段共聚物和聚合物添加组分完全流动再加油，油最好预热。排料用开炼机压片，控制前辊辊温较后辊高 10℃，以便在前辊上包辊。挤出机以双螺杆型为好。机头装有割刀，采用气冷或水冷均可，只要控制好工艺条件，可生产质量均一的粒料。

## (二) 增塑剂

多种油和脂可用作苯乙烯嵌段共聚物的增塑剂。油和脂的作用是软化和塑化该共聚物中的橡胶相，以降低粘度，方便操作。环烷油、石蜡油是最常用的增塑剂。芳烃油因为能溶化聚苯乙烯相，使聚苯乙烯玻璃化温度明显下降，因此，应避免作填充油使用。无论哪一种油都会降低拉伸强度和耐磨性能，但硬度和定伸应力可以控制。增塑剂的采用可以改善抗屈挠裂口的增长。石蜡、聚乙烯齐聚物、烃类树脂或苯并呋喃-茚类树脂能与橡胶相相容，亦可用作增塑剂。

由于增塑剂和其它配合剂的加入，会使材料的耐紫外光曝晒性能有所下降，为此，需适当加入颜料或其它紫外光稳定剂。

## (三) 填充剂

苯乙烯嵌段共聚物中可以加入大量廉价的填充剂。填充剂通常可以和增塑剂及树脂混合加入。填充剂的加入起到降低成本和改进性能的作用。

通常情况下填充剂会降低熔融流动性能和拉伸强度，是对增加高温下的强度有利。补强性填充剂如炭黑、白炭黑（细粒子二氧化硅）及硬质陶土，可以提高定伸应力和硬度，增强剪切强度，提高耐疲劳寿命及耐磨性。非补强性填料其主要作用是降低成本，对胶料的定伸应力影响不大。表 20-21 为碳酸钙、硬质陶土及白炭黑三种填料的性能比较。

## (四) 与其它聚合物并用

苯乙烯嵌段共聚物可以加入树脂以改进某些性能，象聚苯乙烯、聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯、聚茚树脂、古马隆-茚树脂等都可作为聚合物添加剂与填充剂和增塑剂并用。树脂用量增加，定伸应力和硬度增高，但对拉伸强度影响不大。选择合适分子量的聚苯乙烯可以改善熔融流动性能，从而对注射模塑和其它加工操作带来方便。添加乙烯-甲苯共聚物、氢化松香季戊四醇，同样能起到增加熔融流动的效果。添加乙烯-乙酸乙烯酯，可以增强抗臭氧性能和耐溶剂性能。

苯乙烯嵌段共聚物还可以与大多数通用橡胶互容，象丁腈橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶、聚氨酯橡胶等都可以与之组成共混物。可以采取以通用橡胶为主体加进苯乙烯嵌段共聚物，以提高通用橡胶的拉伸强度和改善加工性能；也可以采取以苯乙烯嵌段共聚物为主体加进通用橡胶，以提高抗臭氧老化性能及耐溶剂性能。由于苯乙烯嵌段共聚物中聚丁二烯橡胶

链段中双键的存在,因而耐老化性能差。如在不饱和苯乙烯嵌段共聚物中加进15~30%的高生胶强度的三元乙丙橡胶,该混合料显示了优良的抗臭氧老化性能。表20-22为三元乙丙橡胶与苯乙烯嵌段共聚物不同共混比例对共混料性能的影响。随着共混料中三元乙丙橡胶含量的增加,共混料的拉伸强度明显降低,300%定伸应力和硬度也稍有下降。但是耐臭氧老化性能明显提高。

表20-21 填料对胶料性能的影响

聚合物(丁二烯/苯乙烯为60/40)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
碳酸钙	0	40	80	120	0	0	0	0	0	0
硬质陶土	0	0	0	0	40	80	120	0	0	0
细粒子二氧化硅	0	0	0	0	0	0	0	10	20	40
熔融流动(180°C/5kg <sup>①</sup> )	9	1.5	0.9	0.5	1.4	0.5	0	1	0.9	0
300%定伸应力, MPa(psi)	4.07 (590)	4.00 (580)	3.86 (560)	3.93 (570)	8.963 (1300)	11.86 (1720)	13.79 (2000)	5.52 (800)	6.27 (910)	8.963 (1300)
拉伸强度, MPa(psi)	27.58 (4000)	19.31 (2800)	13.44 (1950)	9.653 (1400)	17.93 (2600)	14.82 (2150)	13.79 (2000)	26.89 (3900)	25.86 (3750)	18.62 (2700)
伸长率, %	780	750	700	630	700	470	300	760	750	660
新月形剪切, kN/m(lbf/in)	33.5 (220)	36.8 (210)	38.5 (220)	33.3 (190)	61.3 (350)	66.5 (380)	73.5 (420)	49.0 (280)	70.0 (400)	98.0 (560)
硬度(邵尔D)	36	38	42	46	42	48	52	38	41	48
NBS <sup>②</sup> 磨耗指数 (RMA标准的百分数)	52	38	34	30	67	64	63	75	80	81
Ross弯曲(裂口增至 1.25cm的百万次弯曲 数)	3.5	23	40	13	>200	>200	30	50	>200	>200

①ASTM D-1238.

②美国国家标准局编写。

表20-22 EPDM/SBS共混比对共混料性能的影响

EPDM用量, 份	10	20	25	30	40
拉伸强度, MPa	8.5	6.7	3.6	3.2	2.3
300%定伸应力, MPa	1.2	1.3	1.2	1.1	0.9
扯断伸长率, %	900	830	680	700	700
扯断永久变形, %	21	22	16	16	21
硬度(邵尔A)	61	58	56	56	51
静态臭氧老化初裂时间, min	30	120	>6240	>6240	>6240

注: 臭氧老化条件为500pphm, 40°C, 拉伸40%。

### (五) 稳定剂

苯乙烯嵌段共聚物就其抗老化性能而言和丁苯橡胶或天然橡胶相近, 由于中心嵌段链段含有双键, 其稳定性比中心嵌段链段为完全饱和的要差。在热氧老化条件下, 含有丁二烯嵌段链段的共聚物氧化产生交联; 含有异戊二烯链段的共聚物氧化发生裂解。为防止共聚物在正常操作和贮存期间的降解, 往往加入足够量的稳定剂。根据制品的使用要求, 采用污染型的抗氧剂或非污染型抗氧剂。在特殊使用场合, 稳定剂尚需经过药理检验认可。

紫外光辐射是苯乙烯嵌段共聚物老化的一个重要因素，二丁基二硫代氨基甲酸镍、苯酮类化合物可以增加物料对紫外光的稳定性。

苯乙烯嵌段组成在应力条件下使用，应当考虑臭氧老化的因素，并用少量三元乙丙橡胶及乙烯-乙酸乙烯酯可以提高制品的耐臭氧老化性能；微晶石蜡、二丁基二硫代氨基甲酸镍、二丁基硫脲等在一定程度上也可以提高制品的抗氧老化性能。

#### (六)其它添加剂

其它添加剂是为了某种特殊需要而添加的，如为了改善加工性能而添加的加工助剂，如硬脂酸、硬脂酸镍、石蜡、低压聚乙烯等。

为了制品的色调而添加颜料、染料；其它如抗静电剂、阻燃剂、发泡剂、杀菌剂等，是为了某种专门的效应而添加的。当然，这些特殊的添加剂常常引起某些性能的变化，因此在配合时应予注意，并测定它们产生的影响。

### 四、成型加工

苯乙烯嵌段共聚物因兼有橡胶的高弹性和热塑性塑料的加工特性，因此，各种传统的塑料加工工艺技术，诸如开炼、挤出、注射、压延、吹塑及真空成型等均可利用。在橡胶加工中，一般橡胶的粘度随其分子量的降低而降低，而塑料的粘度受温度影响很大，粘度往往随温度的上升而下降，热塑性弹性体加工与塑料有类似之处，即温度升高时粘度降低，功率消耗减少，有利于成型加工和提高产品的质量。

#### (一)注射成型

注射成型可采用普通的塑料注射机如往复式螺杆注射机，也可以采用专门的橡胶注射机。注射温度一般控制在160~220℃的范围内。温度太低流动性差，产品会因为分子的强烈取向造成各向异性；温度太高则会引起物料分解。注射时间要尽可能短，为此浇口要大，流道和流槽要短。

热塑性弹性体收缩率小，摩擦阻力大，脱模比较困难，因此在模具设计时应予以注意，例如将模腔边角做成一定坡度和圆弧形，或者注意选择合适的脱模剂。典型的注射成型条件见表20-23。

表20-23 注射成型条件

注射机型号	STOKES	HPM	注射机型号	STOKES	HPM
筒体温度, °C			机头温度, °C	232	232
后部	221	218	模腔温度, °C	66	66
中部	227	227	注射时间, s	2	4
前部	227	227	保持时间, s	6	6

#### (二)模压成型

根据苯乙烯嵌段共聚物的特点，在模压成型时，共聚物或其胶料最好置于热模具中，模具的温度通常为120~180℃，温度的选择应使胶料在该温度下在模腔内流动性好，而制品出模时变形不大。为防止制品在出模时受力的作用而产生扭变，在启模前往往需要先行冷却模具。为脱模方便和有利制品的外观质量，往往采用脱模剂，从制品的性能考虑，建议不使用

含硅脱模剂。

### (三)挤出成型

嵌段共聚物 SBS 可以在一般塑料用挤出机上进行挤出。口形光滑呈锥形、螺紋深度大、压缩比低等条件有利于得到高质量的挤出物。

针对热塑性弹性体的粘度特性，挤出可选择在熔融温度（135~205℃）范围。由于热塑性弹性体的摩擦系数高，因而挤出速率通常比一般热塑性塑料高。

### (四)吹塑成型

热塑性塑料通用的吹塑机可用于苯乙烯嵌段共聚物的吹塑成型。其吹塑成型技术与聚乙烯相似，熔融温度在135~205℃之间，在较低温度下，可能会发生熔融断裂；而在较高温度下，则可能发生型坯下垂。型坯的口型膨胀率比一般塑性材料要小。

## 五、应 用

苯乙烯热塑性弹性体主要有三大用途：塑料和橡胶改性，胶粘剂，各种弹性体橡胶制品。

### (一)塑料改性和橡胶改性

两种或两种以上的高聚物共混，是高聚物改性的重要手段。苯乙烯嵌段共聚物可以用于橡胶和塑料改性的目的。YH-792, 802, 805及 Solprene 414, 475, Sol T 171, Tufprene A, Tufprene X 等均可用作塑料改性。

用苯乙烯嵌段共聚物对低密度聚乙烯进行改性，是塑料改性的一个例子。随着苯乙烯嵌段共聚物加入量的增加，聚乙烯的抗冲击性能提高很多。当其添加量由10%增加到20%时，低压聚乙烯的抗冲击强度由570kJ/m<sup>2</sup>提高到700kJ/m<sup>2</sup>，如果用星型结构的 Solprene 来改性低压聚乙烯，则用量少而能达到同样的效果。用 Solprene 414 改性低压聚乙烯，其用量由10%增加到20%时，其落锤冲击性能由220g/25μm提高到490g/25μm。其抗撕裂性能也随 Solprene 用量增加而提高。经过 Solprene 改性的低压聚乙烯，可用作“重负荷”包装袋，具有重要的经济价值。

同样，用苯乙烯嵌段共聚物来改善高压聚乙烯的性能，效果也很明显。

聚丙烯耐寒性和抗冲击强度差，在应用上有局限性，用苯乙烯嵌段共聚物来改性，可使耐寒性和抗冲击性能大大提高，而硬度并无显著变化，从而扩大了聚丙烯的应用领域。

聚苯乙烯的致命弱点是脆性，添加苯乙烯嵌段共聚物可使聚苯乙烯耐冲击性大为增加。且使透明性也有改善，从而可在透明板材、零部件、仪表壳及各种装饰设备上应用。

国外也有关于用苯乙烯嵌段共聚物如 Solprene 及 Cariflex TR 来改性天然橡胶和丁腈橡胶，以提高其粘接强度的报道。

### (二)沥青改性

沥青是重要的建筑用材料，然而沥青的缺点是冬脆夏软，因而应用受限制。过去人们用天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶改性沥青，虽然在不同程度上有效果，但同浓度相比，苯乙烯嵌段共聚物更为有效，且苯乙烯嵌段共聚物有热塑性，粘度低，容易互混。YH-801, Solprene 411, Sol T 161均可用于此目的。

### (三)胶粘剂

苯乙烯热塑性弹性体由于其组分及化学结构上的特点，兼有橡胶和塑料两种性能，因而用作胶粘剂有独到之处。

苯乙烯嵌段共聚物作为胶粘剂使用，除了具有同高弹性相结合的高粘结强度外，还具有

良好的低温曲挠性。用作胶粘剂的有 Cariflex TR-1101、TR-1102及 TR-1107。YH-791, 92, 805、Tufprene A、Tufprene X。

苯乙烯嵌段共聚物作为无溶剂的热熔胶粘剂，这是它本身所固有的结构特征及性能所决定的。

#### (四)制鞋工业

苯乙烯热塑性弹性体是制鞋工业的重要原料。用它代替 PVC 及硫化橡胶作大底，具有多方面的优点。这些优点是可以利用热塑性塑料加工设备进行加工，设备简单，投资小，穿着舒适，不易打滑，耐磨、曲挠龟裂性能优良。其大底性能可以与聚氨酯大底媲美，但成本低，加工方便，从目前苯乙烯嵌段共聚物的应用来说，制鞋工业应是主要用途之一。用于制鞋工业的有 YH-802, 795, 805, Solprene 414, 415, Kraton 4122, Sol T 171, Sol T 1776, Tufprene A, Tufprene X 等。

##### 1.直接鞋底

直接鞋底是用注射成型方法直接粘接在鞋帮上，各种运动鞋、旅游鞋都可以采用直接鞋底法加工。用这种方法加工的运动鞋、旅游鞋与聚氯乙烯鞋底比较，耐寒性能优良，抓着力好，不易打滑。

##### 2.单独鞋底

单独鞋底是先注射成大底，然后再用冷粘技术将大底粘接到鞋帮上，做成鞋子。如各种皮鞋、拖鞋等。单独鞋底可分为发泡型和非发泡型。单独鞋底做成的各种皮鞋、普通运动鞋等，手工劳动多，劳动力成本占总成本比例大，但总体说来，经济上仍然是合理的。

附表 苯乙烯类热塑性弹性体主要品种牌号及生产厂家一览表

品 种 牌 号	特 征	生产厂家	国 别
YH 791 YH 792 YH 795 YH 801 YH 802 YH 805	线型结构 线型结构 线型结构，充油33份 星型结构 星型结构 星型结构，充油33份	中国石化总公司	中 国
Cariflex TR 1101 Cariflex TR 1102 Cariflex TR 1112 Cariflex TR 1117 Cariflex TR 1107 Cariflex TR 4113 Cariflex TR 4112 Elexar 8421 Elexar 8431 Elexar 8613 Elexar 8614	SBS线性嵌段共聚物    SIS线性嵌段共聚物   SEBS	Shell Chemicals	美 国

品 种 牌 号	特 征	生产厂家	国 别
Kraton D-1101 Kraton D-1102 Kraton D-1116 Kraton D-1184 Kraton D-1167 Kraton D-1111 Kraton DX-1112 Kraton DX-1117 Kraton 2104 Kraton 2109 Kraton 2705 G Kraton D-4141 Kraton D-4122 Kraton D-4150 Kraton D-4153 Kraton DX-4240 Kraton 5119 Kraton 15122 Kraton 5148 Kraton 5152 Kraton 5230 Kraton 5151 Kraton TOB 450 Kraton TOB 954 Kraton TOB 955 Kraton TOB 956 Kraton TOB 957 Kraton G 1650 Kraton G 1652 Kraton G 1657 Kraton G 2700 Kraton G 7000 Kraton G 8000	线型结构  		

品 种 牌 号	特 征	生产厂家	国 别
Finaprene 411 Finaprene 414 Finaprene 416 Finaprene 475 Finaprene 480 Finaprene 484 Finaprene 485	充油型	Fina	比利时
Solprene 406 Solprene 411 Solprene 414 Solprene 416 Solprene 418 Solprene 475 Solprene 478 Solprene 480 Solprene 481 Solprene 512 JSR TR 2000 JSR TR 1000	星型结构  SIS  充油型  SEBS  充油型	Phillips Chemical Company	美 国
タフブレン(Tufprene) A タフブレン(Tufprene) X  Asaprene 406 Asaprene 414 Asaprene 431  Asaprene 475 Asaprene 450	线型结构S/B=40/60 充油型星型结构    充油型	旭化成	日 本
ソルブレン-T		日本ユラストマー	日 本
电化 STR		电气化学	日 本

#### 第四节 聚酯型热塑性弹性体

聚酯型热塑性弹性体 (thermoplastic polyether ester elastomers) 是一种线型嵌段共聚物, 它是热塑性弹性体中引起普遍重视的新品种。这种材料除了具有硫化橡胶所特有的性能, 特别是在室温和低温条件下的抗压及耐屈挠性优越外, 兼有热塑性塑料的加工特性。

目前世界上有美国 Du Pont 公司、荷兰 AKIO Chemie 公司、日本 Toyobo 公司等生产聚酯型热塑性弹性体。Du Pont 公司生产的商品牌号为 Hytrel, 按照硬度的不同, 有一系列的品种, 以硬度 (邵尔) 分别为 40D、55D、63D、72D。根据不同的使用要求, 又分为各种型号。表20-24为工业化 Hytrel 的型号、性能和用途。

表20-24 工业化生产的Hytrel 聚合物①

型 号	硬 度	简 介	性 能	用 途
4055	40D	通用型模压与挤出树脂	耐低温, 抗冲击, 弹性好, 耐曲挠。在适中温度下耐油、耐溶剂。温度范围: $-51\sim 107^{\circ}\text{C}$	管子、软管、薄膜、板材、胶带、汽车装饰部件、密封件、齿轮、其它模压部件
4056	40D	非污染型模压与挤出级	耐低温, 抗冲击, 弹性好, 耐曲挠。在适中温度下耐油、耐溶剂。温度范围: $-51\sim 107^{\circ}\text{C}$	管子、软管、薄膜、板材、胶带、汽车装饰部件、密封件、齿轮、其它模压部件
5526	55D	通用型非污染模压级, 也有些适用于挤出成型	有很好的高低温综合性能, 如柔软、耐冲击、抗蠕变、耐曲挠、耐磨损、耐油与溶剂。温度范围: $-51\sim 149^{\circ}\text{C}$	管子、软管、薄膜、板材、胶带、履带、密封件、包装材料、燃料油箱、旋转成型轮胎、模压部件
5555 HS	55D	热稳定级, 可长时间在 $131^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下使用, 包括在油中使用	有很好的高低温综合性能, 如柔软、耐冲击、抗蠕变、耐曲挠、耐磨损、耐油与溶剂。改善了在热空气和热油中的使用性能。温度范围: $-51\sim 149^{\circ}\text{C}$	液压软管和管子、各种配件、炉子及其它热区使用的胶带
5556	55D	非污染挤出级, 适用于某些模压制品	与5526相同, 用于彩色制品	液压软管和管子、各种配件、炉子及其它热区使用的胶带。主要用于管子与软管、各种异形件与其它挤出件
HTX-4275	55D	5556型的改性品种	提高了熔融粘度, 以保证吹塑成型的型坯稳定	容器、其它吹塑成型制品
6345	63D	通用型模压与挤出级	气密性与液密性优异, 耐油与溶剂的性能很好, 有优良的耐磨损、耐冲击和抗蠕变性能。温度范围: $-51\sim 163^{\circ}\text{C}$ 。可长时间地在 $131^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下曝露	管子、软管、薄膜、挤出异形体、齿轮、燃料油箱
6346	63D	非污染模压与挤出级	气密性与液密性优异, 耐油与溶剂的性能很好, 有优良的耐磨损、耐冲击和抗蠕变性能。温度范围: $-51\sim 163^{\circ}\text{C}$ 。可长时间地在 $131^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下曝露	管子、软管、薄膜、挤出异形体、齿轮、燃料油箱
7246	72D	通用型非污染模压与挤出级	非污染型树脂, 具有最低的渗透性和最好的耐油与溶剂性能。温度范围: $-51\sim 163^{\circ}\text{C}$ 。可长时间地在 $131^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下进行混炼	管子、电线与电缆套、模压制品
HTG-4450 (添加剂)		耐燃母炼胶	用于各种品级的Hytrel热塑性橡胶, 含有67% (重量) 的阻燃材料。建议每75份 Hytrel 添加25份 HTG-4450	
HTG-3539 (添加剂)		母炼胶, 提高了热老化与油老化能力	与Hytrel熔融混合, 保证了制品在 $131^{\circ}\text{C}$ 以上的温度长期使用时的耐热老化性能	
10MS		水解稳定剂母炼胶	在湿热环境中应用于其它品级, 使下降到10~1	

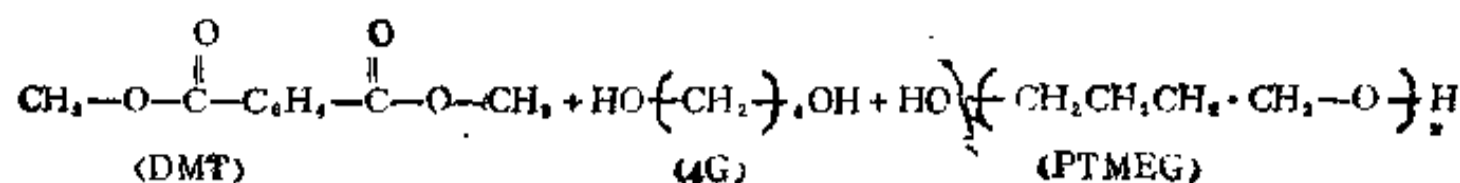
①几种硬度从邵尔A92到邵尔D72的 Hytrel 热塑性弹性体也可生产。还有一些用以改善性能的有关添加剂母炼胶。

## 一、合 成

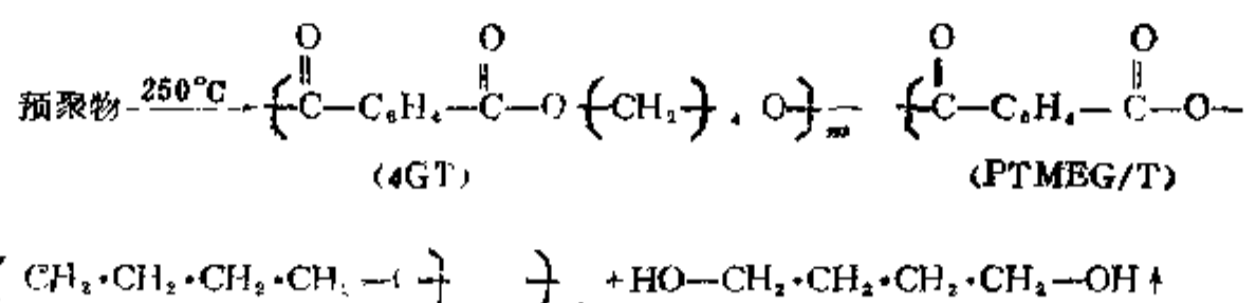
聚酯型热塑性弹性体通常是由二羧酸及其衍生物、长链二醇 (分子量 600~6000) 及低分子量二醇混合物通过熔融酯交换反应制备的。其中象对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,4-丁二醇、聚环氧丁烷二醇等, 由于原料易得, 制得的产品性能优良, 因而被优先采用。典型的制

备过程简述如下:

### 酯交换，预聚物制备


$$\xrightarrow[\text{催化剂}]{200^{\circ}\text{C}} \text{預聚物} + \text{CH}_3\text{OH} +$$

### 缩聚反应



其中 DMT 为对苯二甲酸二甲酯; 4G 为 1,4-丁二醇; PTMEG 为聚四亚甲基乙二醇醚, 4GT 为四亚甲基对苯二甲酯。

## 二、结构特征

由对苯二甲酸二甲酯、聚四亚甲基乙二醇醚和1,4-丁二醇通过酯交换反应得到的是长链的无规嵌段共聚物。这种共聚物除了含有对苯二甲酸和可聚合的聚四亚甲基乙二醇醚反应生成的链段较长的无定形软段外，尚含有对苯二甲酸和低分子二醇反应生成的结晶的短链硬段结构。在聚酯型热塑性弹性体中受热可变的物理“交联”，就是短的结晶链段所起的作用。

根据电子显微观察，聚酯型弹性体在低于结晶相熔点时，同样具有相分离结构，如图 20-15 所示。连续相由软段以及链长度不够或链缠结而不能结晶的其它聚酯嵌段构成。结晶相彼此相连。示差扫描量热法 (DSC) 绘制的热图如图 20-16 所示。对于硬度 (邵尔 D) 为



图20-15 聚酯型热塑性弹性体结构形态图  
A—结晶区；B—微晶连接区；C—没有结晶的硬段结构；D—共聚物的软段

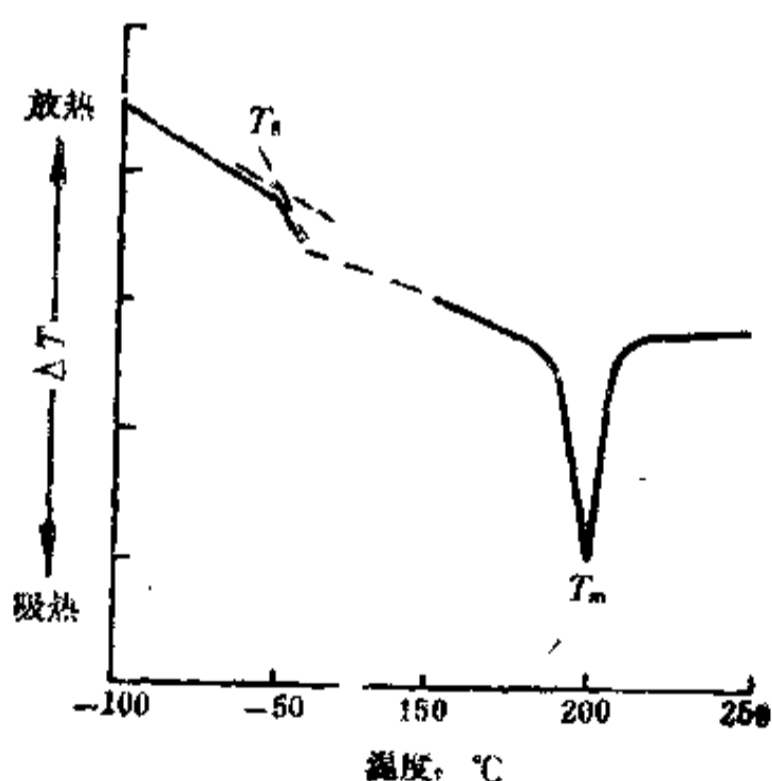


图20-16 硬度55D、4-GT含量58%的共  
聚酯差示扫描量热法热图  
(无定形相玻璃化温度 $T_g$ 为 $-50^{\circ}\text{C}$ , 结晶  
熔点 $T_m$ 为 $200^{\circ}\text{C}$ )

55, 硬段含量58% (重量) 的共聚物来说, 显示了两个温度转化点: 约  $-50^{\circ}\text{C}$  为无定形相的玻璃化转变点 ( $T_g$ ), 约  $200^{\circ}\text{C}$  为结晶熔点 ( $T_m$ )。聚酯型热塑性弹性体的低玻璃化温度和高结晶熔点, 是这种聚合物使用温度范围宽的重要原因。

### 三、性 能

聚酯型热塑性弹性体具有一系列的性能, 这些性能是指弹性好, 抗屈挠性能优异, 耐磨以及使用温度范围宽。此外还具有良好的耐化学介质、耐油、耐溶剂及耐大气老化等性能。

#### (一) 基本物理机械性能

现以美国 Du Pont 公司的四种不同硬度的 Hytrel 40D、55D、63D、72D, 展示聚酯型热塑性弹性体的基本物理机械性能。表20-25的数据表明, 四种不同硬度的 Hytrel 既有高的模量, 又有良好的耐曲挠性能。

表20-25 聚酯型热塑性弹性体的物理机械性能

	ASTM 试验方法	Hytrel 40D	Hytrel 55D	Hytrel 63D	Hytrel 72D
拉伸强度, MPa	D-638	25.6	38.0	39.3	39.3
扯断伸长率, %	D-638	450	450	350	350
100%定伸应力, MPa	D-412	6.4	14.5	18.6	28.3
25%, 压缩应力, MPa	D-695	13.8	30.0	—	—
弯曲模量(22.5°C), MPa	D-790	48.3	207	345	517.5
压缩永久变形, % (70°C × 22h 热处理后)	D-412	<8	38	50	不适用
撕裂强度, kN/m					
切口	D-470	29.8	35	—	—
裁刀B	D-624	110.4	163.6	184.6	不适用
裁刀C	D-624	122.5	157.5	148.8	不适用
德溪西亚曲挠, 万次	D-813	20	7	不适用	不适用
Taber磨耗, mg/1000转					
Cs-17轮, kg负荷	D-1044	3	5	8	13
H-18轮, kg负荷	D-1044	100	64	160	—
NBS磨耗, 标准%	D-1630	800	3540	2300	—
脆性温度, °C	D-746	< -34.6	< -34.5	< -34.5	< -34.5
软化点(Vicot), °C	D-1525	234	356	368	397
密度, kg/m <sup>3</sup>	D-720	1170	1200	1220	1250
巴肖氏弹性, %		62	53	43	不适用

聚酯型热塑性弹性体系列产品, 其弹性和刚性介于橡胶和塑料之间, 硬度为 40D 的 Hytrel, 其巴肖氏弹性超过60%, 显示了这类弹性体材料弹性高的突出优点。

与其它热塑性弹性体相比, 在低应变条件下, 聚酯型热塑性弹性体模量比相同硬度的其它热塑性弹性体高。这在以模量为重要设计因素时, 缩小制品的横切面积, 减少材料的用量是有利的。应变分别为 10% 和 20% 的各种不同硬度的 Hytrel 的拉伸应力随温度变化如图 20-17 和图 20-18 所示。

由图可见, 在应变较小的条件下, 这些不同硬度的 Hytrel 仍然保持优异的抗拉伸性能, 这就使得聚酯型热塑性弹性体可以在相当大的温度范围内具有使用价值。

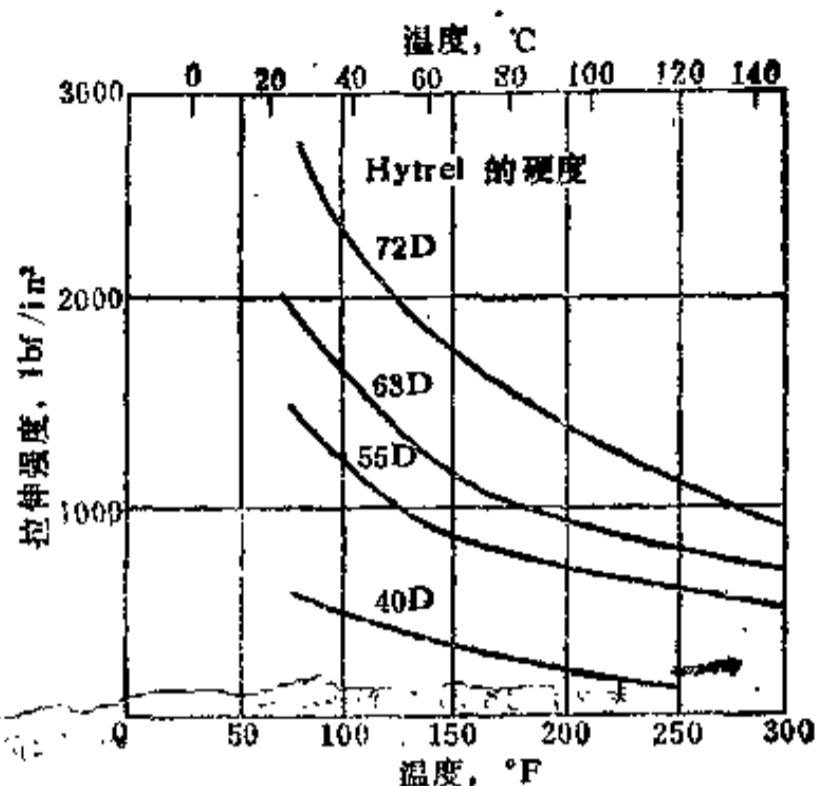


图20-17 各种硬度之Hytrel的拉伸强度  
(伸长: 10%, 温度: 23.9~148.9°C, 应变速率:  
25.4mm/min, 1psi=6894.76Pa)

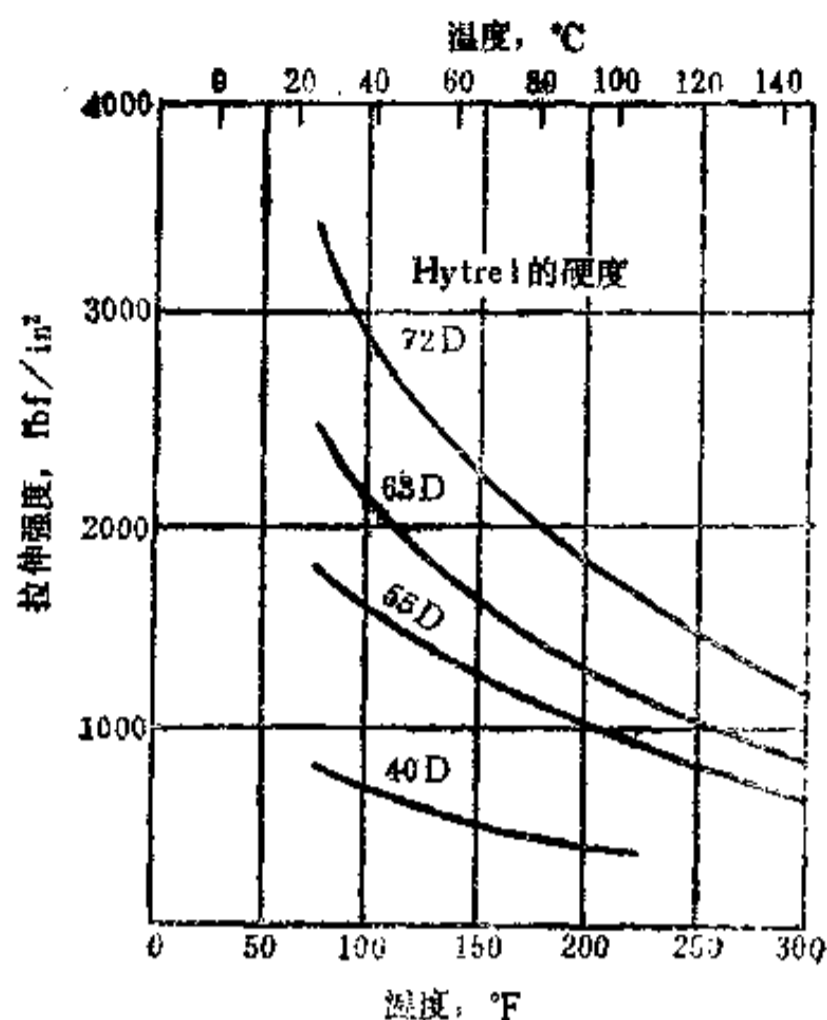


图20-18 各种硬度之Hytrel的拉伸应力  
(伸长: 20%, 温度: 23.9~148.9°C, 应变速率:  
25.4mm/min, 1Psi=6894.76Pa)

与其它热塑性弹性体相比, Hytrel具有弯曲模量高的特点, 因而这些材料适用于制备悬臂梁等制件。表20-26为Hytrel与聚氨酯耐弯曲疲劳性能的比较。表中数据表明, 由于Hytrel具有高弹性和低生热性能, 从而表现为优异的抗裂口增长性能。

表20-26 Hytrel与聚氨酯的耐弯曲疲劳性能的比较  
(数据由DeMattia与Ross弯曲试验①测得)

	硬 度 (ASTM D 3240)	DeMattia弯曲试验, 刺破的样品 (ASTM D-813)破坏弯曲, 千次		Ross弯曲试验刺破的样品 (ASTM D-1052)切口增长5倍, 千次	
		23°C	121°C	23°C	~40°C
Hytrel	40D(92A)	216	103	> 300 <sup>②</sup>	> 12 <sup>③</sup>
TPU-ESTER	80A	1.5	1.5	30	当即
TPU-ESTER	91A	216	18	> 300 <sup>②</sup>	当即
TPU-ETHER	90A	3	当即	144	当即
Hytrel	55D	72	18	> 300 <sup>②</sup>	> 12 <sup>④</sup>
TPU-ESTER	55D	1.5	当即	84	当即
Hytrel	63D	—	—	280	当即

注: 性能数据系用注射成型的试验样品测定。

①刺破的样品。

②曲挠30万次之后刺破部分的长度不变。

③切口增长3倍后试验终止。

④切口增长4倍后试验终止。

表20-27为四种硬度的Hytrel与聚氨酯压缩模量及拉伸模量的比较。由表可见, 硬度相同时, Hytrel的压缩模量与拉伸模量比聚氨酯高得多, 用相同硬度的Hytrel和聚氨酯制作同一零件, 前者可以承受更大的负载。

表20-27 四种硬度的Hytrel与聚氨酯压缩模量及拉伸模量的比较

	硬 度 (ASTM D-2240)	压缩模量 MPa(lbf/in <sup>2</sup> ) (ASTM D-695)	拉伸模量 MPa(lbf/in <sup>2</sup> ) (ASTM D-638)
Hytrel	40D(92A)	51.0(7400)	53.8(7800)
TPU-ESTER	91A	27.6(4000)	38.6(5600)
TPU-ETHER	90A	33.1(4800)	38.6(5600)
Hytrel	55D	86.2(12500)	138(20000)
TPU-ESTER	55D	60.7(8800)	—
TPU-ETHER	55D	—	—
Hytrel	63D	138(20000)	345(50000)
Hytrel	72D	—	517(75000)

注: 1.性能数据采用注射成型的试验样品测定。

2.拉伸强度为兆帕(MPa)。

聚酯型热塑性弹性体低温柔顺性好, 低温冲击强度高, 表20-28为三种硬度的Hytrel在室温和低温两种情况下与聚氨酯及增塑尼龙11的抗冲击性能的比较。数据表明, 该材料的抗冲击强度比其它材料要好。

表20-28 三种硬度之Hytrel的抗冲击性能在两种温度下与聚氨酯和增塑尼龙11的比较

材 料	硬 度	抗 冲 击 性 能				Gardner冲击强度 <sup>(1)</sup> N·m(-40°C)
		悬臂梁冲击强度 (ASTM D-256, A法) N·m/m				
		不带切口附		带切口的		
		23°C	-40°C	23°C	-40°C	
Hytrel	55D	>1068 未破裂	>1068 未破裂	>1068 未破裂	>1068 未破裂	214.0
TPU-ESTER	55D	1015 未破裂	>1068 未破裂	908 未破裂	未破裂	无数值
Hytrel	63D	>1068 未破裂	>1068 未破裂	1068 未破裂	27	133.3
增塑尼龙11	65D	>1015 未破裂	801	27	32	81.6
Hytrel	72D	2136 未破裂	2136 未破裂	204	43	111.5

注: 性能数据系根据注射成型试验样品测定。

(1)系根据1.91mm(75mil)胶板测定。

在低应变使用条件下, 聚酯型热塑性弹性体具有优异的耐疲劳性能, 且滞后损失少。滞后性能好也是聚酯型热塑性弹性体的一个特点。这一特点与高弹性相结合, 因此该材料成为多次循环负载使用条件下的理想材料, 齿轮、胶辊、挠性联轴节、皮带均可采用。

### (二)化学稳定性和耐介质性能

聚酯型热塑性弹性体在很多不同条件下, 如在水雾、臭氧、室外大气老化等条件下, 化学稳定性优良。象大多数热塑性弹性体一样, 在紫外光作用下会发生降解, 因此对于室外应用或制品受阳光照射的条件, 配方中应添加紫外光防护助剂, 其中包括炭黑和各种颜料或其它屏蔽材料。酚类防老剂和苯并型紫外光屏蔽剂并用, 能够有效地起到防护紫外光老化作用。

表20-29 Hytrel 热塑性弹性体耐化学品的能力

化 学 品	能 力	化 学 品	能 力
乙酸(20%)	A	氯 乙 酸	X
乙酸(30%)	A	氯 苯	X
冰 醋 酸	A	氯 仿	C(40,55D)
冰醋酸(38°C)	B	氯 仿	B(63,72D)
乙 酸 酐	T	氯 磺 酸	C
丙 酮	A	柠檬酸溶液	A
乙 炔	A	氯化铜溶液	A
氯化铝溶液	T	硫酸铜溶液	A
硫酸铝溶液	T	棉 子 油	A
氯化铵溶液	A	环 己 烷	A
氢氧化铵溶液	T	邻苯二甲酸二丁酯	A
硫酸铵溶液	B(40,55,63D)	癸二酸二乙酯	A
硫酸铵溶液	A(72D)	邻苯二甲酸二辛酯	A
乙酸戊酯	B	表 氯 醇	X
戊 醇	A	乙酸乙酯	B(40,55,63D)
苯 胺	C	乙酸乙酯	A(72D)
ASTM1号油(149°C)	A	乙 醇	A
ASTM3号油(149°C)	A	氯 乙 烷	C(40,55D)
ASTM参比燃料油A(70°C)	A	氯 乙 烷	B(63,72D)
ASTM参比燃料油B(70°C)	A	二氯乙烯	C(40,55D)
ASTM参比燃料油C	A	二氯乙烯	B(63,72D)
ASTM参比燃料油C(70°C)	B(40,55D)	乙 二 醇	A
ASTM参比燃料油C(70°C)	A(63,72D)	环氧乙烷	A
新 膏	T	氯化铁溶液	T
氢氧化钡溶液	T	氟 硅 酸	T
啤 酒	A	甲醛(40%)	B
苯	B(40,55D)	甲 酸	B
苯	A(63,72D)	氟里昂-11	A
硼砂溶液	A	氟里昂-12	A
硼酸溶液	A	氟里昂-113(55°C)	A
溴、无水液体	X	氟里昂-114	A
丁 烷	A	汽 油	A
乙酸丁酯	B(40,50D)	胶 水	A
乙酸丁酯	A(63,72D)	甘 油	A
氯化钙溶液	A	正 己 烷	A
氢氧化钙溶液	T	肼	C
次氯酸钙溶液(5%)	A	盐酸(20%)	B
二硫化碳	B(40,50D)	盐酸(37%)	C
二硫化碳	A(63,72D)	氢 氟 酸	T
二氧化碳	A	氢氟酸(48%)	X
一氧化碳	A	氢氟酸(75%)	X
四氯化碳	C(40D)	氢氟酸酐	X
四氯化碳	B(55,63D)	氧	A
四氯化碳	A(72D)	硫化氢	A
蓖 麻 油	B(40,55D)	异 辛 烷	A
蓖 麻 油	A(63,72D)	异 丙 醇	A
氯气(干)	X	JP-4喷气燃料油	A
氯气(湿)	X	煤 油	T

化 学 品	能 力	化 学 品	能 力
漆用溶剂	B(40,55D)	硅润滑油	A
漆用溶剂	A(63,72D)	SKYDROL500 <sup>②</sup>	A
乳 酸	T	皂 液	A
亚麻子油	T	氯化钠溶液	A
滑 油	A	重铬酸钠(20%)	T
氯化锰溶液	T	氢氧化钠(20%)	A
氢氧化锰溶液	T	氢氧化钠(46.5%)	B
氯化汞溶液	T	次氯酸钠(5%)	A
汞	A	豆 油	T
甲 醇	A	氯化亚锡(15%)	T
甲 乙 酮	B(40,55D)	蒸汽(100°C)	B
甲 乙 酮	A(63,72D)	蒸汽(110°C)	C
二氯甲烷	C	硬 脂 酸	T
矿 物 油	A	苯 乙 烯	X
石 脑 油	A	烯 酸 硫	T
苯	B(40,55D)	二氧化硫(液体)	T
苯	A(63,72D)	二氧化硫(气体)	T
硝酸(10%)	B	硫酸(50%以下)	A
硝酸(30%)	C	硫酸(50%以上)	C
硝酸(60%)	C	发烟硫酸(20%发烟硫酸)	C
硝酸(70%)	C	亚 硫 酸	B
发烟硝酸	C	丹宁酸(10%)	A
硝 基 苯	C	酒 石 酸	T
油 酸	A	四氢呋喃	E(40,55D)
发烟硫酸(20~25%)	C	四氢呋喃	A(63,72D)
棕 桐 酸	A	甲 苯	B(40,55D)
全氯乙烯	C(40,55D)	甲 苯	A(63,72D)
全氯乙烯	B(63,72D)	三氯乙烯	C(40,55D)
苯 酚	C	三氯乙烯	B(63,72D)
酸浸溶液(20%硝酸、4%HF)	X	三乙醇胺	C
酸浸溶液(17%硝酸、4%HF)	X	磷酸三钠溶液	A
重铬酸钾溶液	T	桐 油	T
氢氧化钾溶液	A	水(70°C)	A
PYDRAUL312 <sup>①</sup>	A	水(100°C)	B
吡 啶	X	二 甲 苯	B(40,55D)
SAE10油	A	二 甲 苯	A(63,72D)
海 水	A	氯化钾溶液	A

化 学 品	浸泡时间 d	浸泡温度 °C	体 积 溶 胀, %			
			Hytrel 40D	Hytrel 55D	Hytrel 63D	Hytrel 72D
油与液压液						
ASTM1号油	7	100	2	2	<1	<1
ASTM3号油	7	100	23	11	6	4
乙二醇	7	22	<1	<1	<1	<1
PYDRAUL312 <sup>①</sup>	7	100	110	61	20	15
SKYDROL500 <sup>②</sup>	7	100	—	22	15	—
溶剂与燃料油						
ASTM参比燃料油C	7	22	55	24	15	9

续表

化 学 品	浸泡时间 d	浸泡温度 °C	体 积 溶 胀, %			
			Hytrel 40D	Hytrel 55D	Hytrel 63D	Hytrel 72D
正 丁 醇	7	22	18	11	5	2
CELLOSOLVE乙酸酯 <sup>③</sup>	7	22	40	19	13	6
异 辛 烷	7	22	8	5	<1	<1
甲基异丁基甲酮	7	22	42	19	14	6
二 甲 苯	7	22	88	36	20	13
卤 化 烃						
氟里昂113 <sup>④</sup>	7	22	19	7	2	<1
全氯乙烯	7	22	81	32	19	10
三氯乙烯	7	22	溶解	67	41	25
酸 与 碱						
冰 醋 酸	7	38	无数据	39	22	16
乙酸(5%)	7	38	无数据	<1	<1	<1
浓 甲 酸	7	22	57	31	无数据	无数据
甲酸(50%)	7	22	11	8	无数据	无数据
氢氧化钠(20%)	7	22	<1	<1	<1	<1
硫酸(20%)	7	22	<1	<1	<1	<1

①PYDRAUL 312, 液压油。乙硅醚液体。Chevron chemical Co. Ornate Division, San Francisco, CA.

②SKYDROL 500B, 磷酸酯。Monsanto Chemical CO., St. Louis, MO.

③CELLOSOLVE乙酸酯。乙二醇-乙基乙酸酯。Union Carbide Corp., New York, NY.

④氟里昂113, 三氯三氟乙烷。E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, DE.

表中列举数据概括了多种化学品对 Hytrel 聚酯弹性体的影响。一般规律是, Hytrel 弹性体耐化学品的能力随其硬度的提高而提高。表中所示之耐化学品的能力, 如无特别注明, 适合于各种不同硬度的 Hytrel 热塑性弹性体。

耐化学品的能力代号:

A——影响小或无影响;

F——有小到中等程度的影响;

C——有严重影响;

T——无数据, 似有较小影响;

X——无数据, 似有严重影响。

耐化学品的能力系指22°C, 否则, 将特别注明。化学品水溶液的浓度系指饱和溶液, 特别注明者除外。

聚酯型热塑性弹性体具有良好的抗水解性能, 在70°C时抗水解性能仍然保持较好。添加聚碳酸亚胺稳定剂可以明显改善其抗水解性能。添加聚碳酸亚胺抗水解剂的 Hytrel 55D 样品, 在水中浸泡六个月后拉伸强度保持率为64%, 断裂伸长率保持率为98%。

聚酯型热塑性弹性体耐各种介质的性能也是十分优异的。对于硬度高于55D 的各种聚酯型热塑性弹性体, 高极性有机溶剂(酯、酮、胺等)对它均无影响; 对于硬度为40D 和55D 的聚酯型热塑性弹性体, 极性有机溶剂对它们有中等程度的溶胀作用; 非极性介质如水和各种油类, 即使在较高的温度条件下也不起作用。

聚酯型热塑性弹性体对大多数有机溶剂、燃料及气体的抗溶胀性能和抗渗透性能是好的。但是, 苯酚、低分子量有机酸和某几种氯代烃对它会发生作用, 作用的程度随材料硬段含量(即硬度)的增高而减弱。表20-29为聚酯型热塑性弹性体 Hytrel 耐化学药品的能力。表20-30和表20-31分别为 Hytrel 硬度为72D 和40D 的材料在各种不同化学药品中性能变化。

表20-30 Hytrel 72D的物理性能在不同化学品中的变化

化 学 品 名 称	浸泡时间 d	浸泡温度 °C	拉伸强度① (浸泡后为原 有的) %	伸长率① (浸泡后为原 有的) %	体积增加 %
油与液压液					
ASTM1号油	7	121	83	62	<1
ASTM1号油	7	150	98	88	1
ASTM3号油	7	121	92	62	5
ASTM3号油	7	150	83	31	6
自动传输液					
A型	7	121	97	70	1
A型	7	150	101	96	2
自动传输液					
F型	7	121	98	74	2
F型	7	150	99	94	2
PYDRAUL 312	7	121	97	121	15
溶剂与燃料油					
ASTM参比燃料油B	7	22	102	104	4
ASTM参比燃料油B	7	50	94	101	9
ASTM参比燃料油C	7	22	99	104	9
ASTM参比燃料油C	7	50	104	103	12
正丁醇	7	22	108	112	2
CELOSOLVE乙酸酯	7	22	104	112	6
异辛烷	7	22	98	112	<1
JP-4喷气燃料油	7	22	107	103	<1
JP-4喷气燃料油	7	38	112	106	<1
甲基异丁基甲酮	7	22	109	112	6
二甲苯	7	22	99	101	13
卤化烃					
四氯化碳	7	22	109	109	7
氟里昂113	7	22	106	110	<1
全氯乙烯	7	22	102	104	10
三氯乙烯	7	22	98	93	25
酸与碱					
冰醋酸	7	38	93	100	16
乙酸(5%)	7	38	107	113	<1
氢氧化钠(20%)	7	22	90	104	<1
氢氧化钠(10%)	7	22	109	110	<1
硫酸(20%)	7	22	110	117	<1
硫酸(10%)	7	22	102	110	<1
其 它					
苯 胺	7	22	82	88	31
邻苯二甲酸二丁酯	7	22	98	112	<1
乙 二 醇	7	22	100	114	<1
甲苯二异氰酸酯(2,4-异构体)	7	22	110	104	6
WESSON油	7	22	101	110	<1

①这些性能是于室温下测定的, 应变速率为51mm/min(2in/min), 所用哑铃状试片系从在标准条件下注射成型的胶板中裁切下来的。

原有性能: 拉伸强度为39.30MPa(50700 lbf/in<sup>2</sup>),

(22°C) 伸长率为350%,

100%定伸应力为17.24MPa(2500lbf/in<sup>2</sup>)。

表20-31 Hytrel 40D的物理性能在不同化学品中的变化

化学品名称	浸泡时间 d	浸泡温度 °C	拉伸强度 (浸泡后为原有的) %	伸 长 率 (浸泡后为原有的) %	100%定伸应力 (浸泡后为原有的) %	体积增加 %
油与液压液						
ASTM1号油	7	22	100	101	99	<1
ASTM1号油	7	100	83	103	111	2
ASTM3号油	7	22	99	107	95	0
ASTM3号油	7	100	78	96	100	23
原油(阿尔及利亚)	3	70	108	101	无数据	21
PYDRAUL312	7	22	90	112	78	40
PYDRAUL312	7	100	50	104	44	5
URSA油	7	22	112	110	100	1
URSA油	7	100	93	104	110	5

原有性能: 拉伸强度为25.51MPa(3700lbf/in<sup>2</sup>),  
(22°C) 伸长率为450%,  
100%定伸应力为7.584MPa(1100lbf/in<sup>2</sup>)。

### (三)电性能和抗辐射性能

聚酯型热塑性弹性体介电性能一般,适于低电压场合使用。表20-32为常温下 Hytrel 的电性能数据,电性能随湿度不同稍有变化;表20-33为 Hytrel 55D 和63D 两种不同硬度材料在五种温度条件下的电性能。随着温度的升高,体积电阻率下降,介电常数上升,功率因数上升的幅度较大。

聚酯型热塑性弹性体具有优良的抗辐射性能,这为该材料用于核辐射开辟了新的应用领域。表20-34为三种不同硬度的 Hytrel 抗辐射性能。数据表明,经过 10<sup>5</sup>Gy (10<sup>7</sup>rad) 的高能辐照, Hytrel 的拉伸强度及定伸应力变化不大,不致影响材料的使用。

表20-32 室温下Hytrel聚合物的电性能

电 性 能	ASMT 试验方法	Hytrel 40D	Hytrel 55D	Hytrel 63D	Hytrel 72D
介电强度, MV/m	D-149				
22°C, 50%相对湿度		35.4	33.3	32.1	25.4
22°C, 100%相对湿度		34.0	29.5	30.9	—
功率因数(1kHz), %	D-150				
22°C, 50%相对湿度		0.66	0.82	0.80	—
22°C, 100%相对湿度		0.77	0.87	0.91	—
介电常数(1kHz)	D-150				
22°C, 50%相对湿度		5.97	4.6	4.85	4.16
22°C, 100%相对湿度		6.01	4.9	4.96	—
体积电阻率, Ω·cm	D-257				
22°C, 50%相对湿度		2.25 × 10 <sup>13</sup>	5.6 × 10 <sup>13</sup>	1.43 × 10 <sup>13</sup>	4.45 × 10 <sup>14</sup>
22°C, 100%相对湿度		1.11 × 10 <sup>13</sup>	3.0 × 10 <sup>13</sup>	1.01 × 10 <sup>13</sup>	—

表20-33 Hytrel 55D和63D在五种温度下的电性能

温度, °C	体积电阻率(ASTM D-257) $\Omega \cdot \text{cm}$		介电常数(1kHz)(ASTM D-150)		功率因数(ASTM D-150), %	
	55D	63D	55D	63D	55D	63D
23	$3.0 \times 10^{18}$	$1.43 \times 10^{18}$	4.97	4.84	0.84	1.02
100	$9.3 \times 10^9$	$1.15 \times 10^{10}$	5.91	5.88	5.82	5.26
125	$6.0 \times 10^9$	$1.19 \times 10^{10}$	5.76	5.92	9.56	11.59
150	$2.6 \times 10^9$	$3.93 \times 10^9$	6.16	6.94	24.11	43.72
175	$1.0 \times 10^9$	$1.8 \times 10^9$	6.70	8.52	53.82	81.06

表20-34 Hytrel聚醚弹性体对于辐射电子束的稳定性

	Hytrel 40D	Hytrel 55D	Hytrel 63D
原有性能			
拉伸强度, MPa	25.5	35.1	36.1
伸长率, %	610	570	450
100%定伸应力, MPa	8.8	14.0	19.2
300%定伸应力, MPa	11.2	18.3	25.8
$10^3 \text{Gy}$ ( $10^5 \text{rad}$ ) 辐射			
拉伸强度, MPa	22.8	30.4	36.3
伸长率, %	595	525	425
100%定伸应力, MPa	8.2	13.6	18.9
300%定伸应力, MPa	11.2	11.5	26.4
$10^4 \text{Gy}$ ( $10^6 \text{rad}$ ) 辐射			
拉伸强度, MPa	24.1	29.5	33.8
伸长率, %	600	530	430
100%定伸应力, MPa	8.8	13.6	18.5
300%定伸应力, MPa	11.7	17.2	26.9
$10^5 \text{Gy}$ ( $10^7 \text{rad}$ ) 辐射			
拉伸强度, MPa	23.3	29.1	35.3
伸长率, %	535	450	415
100%定伸应力, MPa	8.5	14.8	19.6
300%定伸应力, MPa	12.1	18.5	27.6

注: 测试条件为 $3.2 \times 10^{-1} \text{J}$  (3.2MeV), 温度30°C, 湿度50%。

#### (四)老化性能

聚酯型热塑性弹性体具有优异的耐热性能。该材料在120℃以上温度使用时,其拉伸强度远远超过聚氨酯。添加紫外光屏蔽剂,其耐大气老化性能会明显提高。表20-35为Hytrel的热空气老化试验结果。结果表明,121℃热空气老化4周后,硬度为40D、55D和63D的三种材料拉伸强度保持率分别为67、83和70%;伸长率保持率分别为94、93和83%。在150℃热空气老化2周,材料的性能下降很大,就Hytrel 55D而言,拉伸强度保持率为33%,伸长率保持率为14%。但是经过稳定剂专门处理的聚合物,在150℃热空气老化2周,拉伸强度保持率为54%,伸长率保持率为67%,说明老化性能得到大大改善。

添加胺类防老剂,特别是RD即2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体类防老剂具有明显的效果。添加RD的Hytrel 5556 HS其耐老化性能较普通Hytrel 5556高8~10倍。

表20-35 Hytrel热空气老化性能

	Hytrel 92A	Hytrel 55D	Hytrel 63D
原有性能			
拉伸强度, MPa	40.7	41.1	43.4
伸长率, %	805	750	530
100%定伸应力, MPa	6.4	14.5	17.2
300%定伸应力, MPa	8.3	16.0	24.3
121℃老化四周后			
拉伸强度, MPa	27.6	36.9	30.3
伸长率, %	760	700	440
100%定伸应力, MPa	6.4	16.4	19.2
300%定伸应力, MPa	8.3	16.5	19.5
150℃老化2周后			
拉伸强度, MPa	—	14.80	23.1
伸长率, %	—	110	420
100%定伸应力, MPa	—	14.1	17.9
300%定伸应力, MPa	—	—	20.0
150℃老化2周后(此为经过处理的聚合物)			
拉伸强度, MPa	—	23.9	—
伸长率, %	—	500	—
100%定伸应力, MPa	—	14.5	—
300%定伸应力, MPa	—	—	—

#### 四、加工

聚酯型热塑性弹性体兼有熔融稳定性好和结晶速度快的特点,因而具有良好的加工性,适应多种加工工艺,用热塑性塑料加工的工艺及方法如挤出成型、注射成型、吹塑成型、旋转成型、热成型及熔融浇铸成型等,都可能得到性能优异的最终产品。

聚酯型热塑性弹性体耐水性能好,与空气中的水分不发生反应,但是长时间置于空气中则很容易吸收水分。如果空气中湿度比较大,材料水分含量达到0.1%时,在使用前应进行干燥处理。

聚酯型热塑性弹性体剪切速率和表观粘度的关系见图20-19。由图可见,在剪切速率较高时,例如注射成型和挤出成型所出现的情况,剪切速率对熔融粘度的影响是十分明显的;

当剪切速率较低时, 熔融粘度曲线平坦, 接近牛顿流体, 对加工是十分有利的。

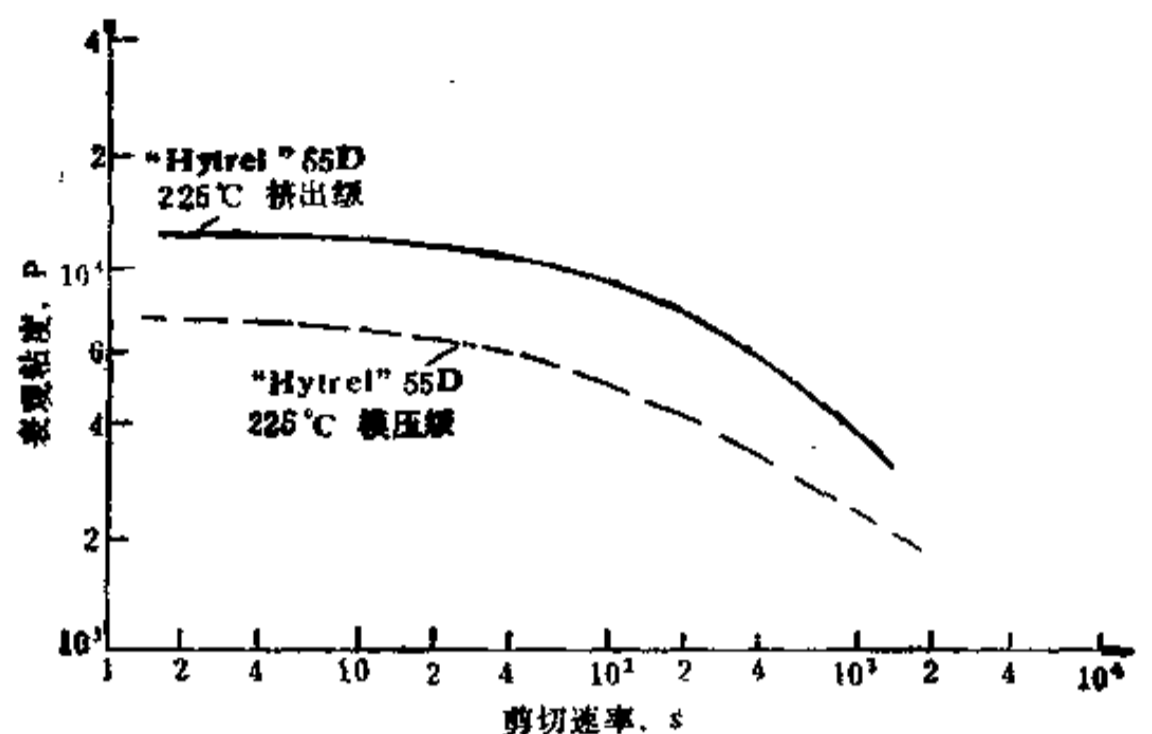


图20-19 Hytrel的粘度随着剪切速率的变化  
( $1P = 0.1Pa \cdot s$ )

### (一)注射成型

各种硬度 Hytrel 聚酯型热塑性弹性体的熔点如下:

Hytrel 40D	168°C	Hytrel 63D	206°C
Hytrel 55D	211°C	Hytrel 72D	213°C

用注射成型技术可以加工成各种形状和尺寸的制品, 一次注射量从几克到7kg。往复式螺杆型注射机由于能得到温度均匀一致的熔体而优先采用。Ram 型机器不适用于进行聚酯型热塑性弹性体的注射成型; 逐渐加热熔化的通用型螺杆注射机亦适用于加工聚酯型热塑性弹性体。如果物料输送途径短, 则会造成剪切过热, 而后发生热裂解。螺杆沟槽深度应逐渐变浅。推荐螺杆压缩比为3.0~3.5。压缩比过高, 功率消耗大; 压缩比过低, 则不能使物料熔融均匀。螺杆的长径比在18:1~24:1之间。较高的长径比能保证得到混合均一的熔体。典型的注射成型条件如表 20-36 所示。

表20-36 典型的注射成型条件

	40D(92A)	55D~63D	72D
柱塞温度, °C			
后部	154~171	199~216	210~227
中心	171~188	216~232	227~243
前部	171~193	216~238	227~249
注射口, °C	171~199	216~238	227~249
熔融温度, °C	171~199	216~238	227~249
螺杆速度, r/min	60	60	60
模温温度, °C	27	38	52
周期, s			
注射	20	10	10
升压	2	2	2
保持	30	30	30

表20-37 小型螺杆挤出机主要加工参数

	40D(92A)	55D~63D	72D
筒体温度, °C			
第一段	155~165	195~210	205~210
第二段	170~180	210~225	210~215
第三段	170~180	210~225	215~225
机头温度, °C	170~180	210~225	215~225
模具, °C	170~180	210~230	215~230
熔融温度, °C	170~190	210~230	215~230

## (二)挤出成型

采用普通塑料挤出机可以将聚酯型热塑性弹性体挤出成型为片材、管材、电线包皮和薄膜。挤出机长径比一般为20:1~24:1。挤出机筒体至少有三个独立控制的加热区。通常用于聚乙烯挤出的各种螺杆挤出机能够成功地用于挤出聚酯型热塑性弹性体。螺杆分为三个区,即加料区、压缩区和计量区。压缩比是指进料区螺纹深与计量区螺纹深之比。压缩比在2.7:1~4:1为好。聚酯型热塑性弹性体在小型螺旋挤出机上的挤出成型的主要温度参数如表20-37。

## (三)其它成型工艺

聚酯型热塑性弹性体还可用旋转成型、吹塑成型和熔融浇注成型等成型工艺制造产品。如用旋转成型工艺加工球、小型充气无内胎轮胎等。旋转成型要求使用35目粉料,并在短时间内使物料加热到370℃。采用吹塑成型工艺需要共聚物具有高的熔融粘度和熔融强度,相应熔融指数要低。美国Du Pont公司的Hytrel HTG-4275是能满足吹塑成型的聚酯型热塑性弹性体。采用熔融浇铸成型工艺,加工费用低,能保证产品的尺寸稳定性。

## 五、应 用

### 1. 液压软管、管线包覆层

用热塑性聚酯做成的软管具有强度高、柔软、使用温度范围宽、耐屈挠疲劳和蠕变低等特点,因而,适于多种场合下使用。如用Hytrel管与包皮制成的软管,即使很薄,强度也较大,温度使用范围可在-40~120℃。因为可以不加增塑剂,因而无增塑剂喷出胶管表面而使胶管表面变硬,不需要使用大量炭黑,胶料介电性能好,可以连续压出,无后硫化工序,可以减少设备投资,提高劳动生产率。

### 2. 浇铸轮胎

利用旋转成型工艺可以浇铸小型充气轮胎,此轮胎具有强度高、耐屈挠疲劳和负载能力高等特点。

### 3. 传动带

利用热塑性聚酯的高模量、低蠕变特点,可以用该材料制造传动带以代替织物—橡胶层压传动带,这种传动带可以在机器上直接续接,长度易于控制和调节。

### 4. 其它用途

根据聚酯型热塑性弹性体性能特点,可以用于很多其它方面,如挠性联轴节、垫圈、防震制品、阀门衬里,以及高压开关、电线和电缆护套、配电盘绝缘子等电气零配件等。

附表 聚酯型热塑性弹性体主要品种牌号及生产厂家一览表

品 种 牌 号	特 征	生 产 厂 家	国 别
Hytrel 4055	模压与挤出适用	E.I.dupont de Nemours & Company	美国
Hytrel 4056			
Hytrel 5526	模压、挤出适用		
Hytrel 5556			
Hytrel 5555 HS	热稳定型		
Hytrel 6345	模压与挤出适用		
Hytrel 6346			
Hytrel 7246			

续上表

品 种 牌 号	特 征	生 产 厂 家	国 别
Hytrel 10MS Hytrel G20UV Hytrel G30HS Hytrel G40CB Hytrel G4074 Hytrel G4766 Hytrel G6356 Hytrel HTG4275 Hytrel HTG4450 Hytrel HTG3539	水解稳定性母胶 紫外光稳定型 热稳定型  阻燃型母胶 耐热耐油母胶	E. I. du pont de Nemours & company	美国
ペルブレン H33 ペルブレン H50 ペルブレン H57 ペルブレン H63 ペルブレン H76 ペルブレン H84 ペルブレン P150M ペルブレン P150B ペルブレン P40H ペルブレン P40B ペルブレン S-1000 ペルブレン S-2000 ペルブレン S-3000 ペルブレン S-6000 ペルブレン S-9000		東洋紡績	日本
ハイトレル 4056 ハイトレル 4057 ハイトレル 4766 ハイトレル 5557 ハイトレル 7246 ハイトレル HTC 2351 ハイトレル HTC 2557 ハイトレル HTC 2611 ハイトレル HTC 4275		東レ・デュポン	日本
グリラックス E		大日本 化学工業	日本
Arnitel A04 102 Arnitel A04 900 Arnitel AV2 3605 Arnitel AV2 370 Arnitel T06 200 Arnitel T06 240 Arnitel TV4 260 Arnitel TV4 240		AKZO Chemie	意大利

## 第五节 其它热塑性弹性体

本节主要介绍热塑性天然橡胶，以聚硅氧烷为基础的热塑性弹性体、热塑性1,2-聚丁二烯、热塑性氟弹性体等，并简要讨论其它热塑性弹性体。

### 一、热塑性天然橡胶

热塑性天然橡胶 (thermoplastic natural rubber) 和其它热塑性弹性体一样，具有硫化橡胶的弹性和其它物理机械性能以及热塑性塑料的加工特性。与合成高分子材料一样，可以通过不同途径制成。

热塑性天然橡胶有两种加工制作方法：①天然橡胶和热塑性树脂(如等规聚丙烯)并用，采用机械混炼的方法；②天然橡胶和热塑性树脂(如聚苯乙烯)化学接枝。前者称作共混型热塑性天然橡胶，后者称为接枝型热塑性天然橡胶。这两种类型的热塑性天然橡胶中前者与聚烯烃热塑性弹性体相类似，后者与苯乙烯类热塑性弹性体相类似。

#### (一)共混型热塑性天然橡胶

各种规格的本伯里密炼机，小至1.18L，大到170L，均可用于共混型热塑性天然橡胶的制备。Shaw Intermixers 亦可用于此目的。温度的控制是共混的关键因素之一。初始温度一般控制在80~120℃，加料后温度立即上升到树脂熔点。高密度聚乙烯熔点为135℃，等规聚丙烯熔点为165℃。高混快速固然可取，但温度超过200℃，会引起天然橡胶的降解。控制温度在180℃左右是切实可行的。用3D本伯里密炼机，选用高转速和高柱塞压力可以在3~4分钟内使物料温度上升到聚丙烯的熔化温度。

扫描电子显微镜对天然橡胶/聚丙烯(60/40)的共混料照相得到的微观结构图象表明，天然橡胶和聚丙烯的相结构本质上都是连续相，并且由于熔融流动而引起的方向性也是十分清楚的。

与聚烯烃热塑性弹性体一样，天然橡胶的部分交联是在天然橡胶和聚丙烯共混过程中实现的。有机过氧化物或其它硫化体系都可以用于混炼过程中动态交联，在有机过氧化物作动态交联剂的场合，如采用酚类抗氧剂，添加抗氧剂应当在过氧化物交联反应完成之后。对于象RD之类的二氢化喹啉聚合物作为抗氧剂，抗氧剂可在添加过氧化物交联剂稍后加入。在硫黄-促进剂硫化体系的场合，抗氧剂和交联体系可以同时加入密炼机。

热塑性天然橡胶的性能取决于橡胶相和塑料相的比例。通常随着聚丙烯含量的增加，拉伸强度增高，伸长率下降。如图20-20和图20-21所示。

热塑性天然橡胶具有较高的使用温度，与苯乙烯嵌段共聚物相比，在150℃的温度条件下，该材料仍然保持原来的形状。热塑性天然橡胶低温性能也很好，在-40℃时材料仍不发脆。宽阔的温度使用范围对有些产品如汽车缓冲器是十分重要的，因为这种可弯曲缓冲配件的一个基本性能是要有从-30~70℃的温度使用范围。

在过氧化物作交联剂的场合，在天然橡胶/聚丙烯中，天然橡胶的比例较大时，随着过氧化物用量的增加，胶料硬度增加；相反，天然橡胶比例小时，过氧化物用量对胶料硬度的影响不明显。

未交联的天然橡胶/聚丙烯为75/25的热塑性天然橡胶，其压缩变形约为50%，添加0.2%的过氧化物进行动态硫化的胶料，其压缩变形下降到39%左右。

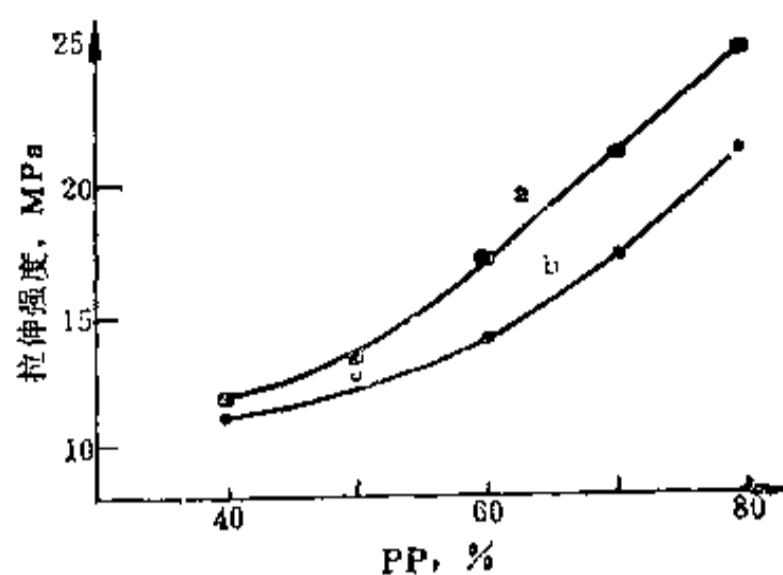


图20-20 聚丙烯(PP)含量对拉伸强度的影响  
a—垂直方向拉伸；b—横向拉伸  
(TPNR混合料，含30phr HAF)

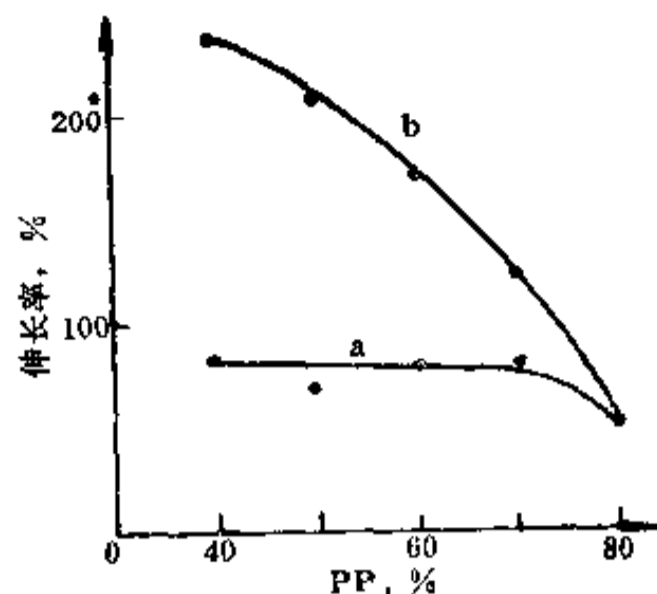


图20-21 聚丙烯(PP)含量对伸长率的影响  
a—垂直方向拉伸；b—横向拉伸  
(TPNR混合料，含30phr HAF)

应当指出，有机过氧化物在高温下会引起聚丙烯的氧化降解，如用熔融流动指数(MFI)的变化来衡量聚丙烯降解情况，在过氧化物用量高时，随热塑性天然橡胶中聚丙烯含量上升，熔融流动指数急剧上升；而过氧化物用量低时，熔融流动指数的变化比过氧化物用量高时平缓。

硫黄-促进剂硫化体系同样可以用于热塑性天然橡胶的部分交联。与过氧化物交联体系相比，硫黄硫化引起的部分交联仅仅导致熔融流动指数的降低；但在过氧化物交联的场合，除了因交联而引起的熔融流动指数降低因素外，尚存在着由于聚丙烯分子量的减小而引起的熔融流动指数的增高，后者在热塑性天然橡胶中聚丙烯比例高时更为突出。图20-22和图20-23为热塑性天然橡胶两种交联体系随聚丙烯用量变化的熔融流动指数的变化曲线。

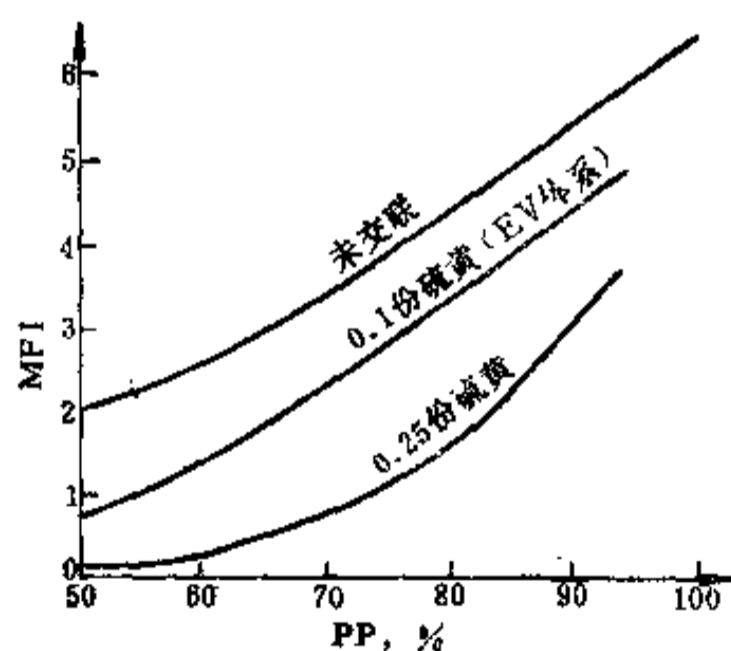


图20-22 TPNR混合料用硫黄(EV体系)使天然橡胶部分交联对MFI的影响

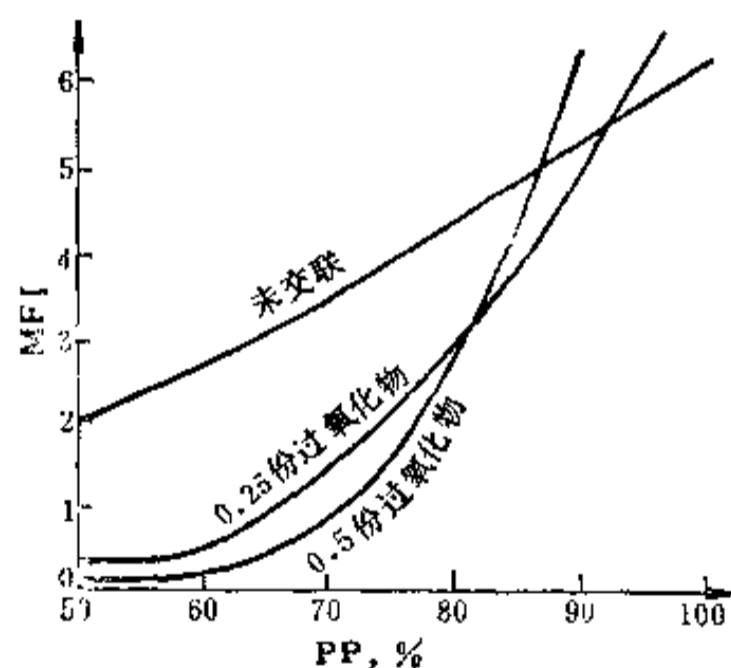


图20-23 TPNR混合料过氧化物使天然橡胶部分交联对MFI的影响

热塑性天然橡胶可以添加填充剂以降低成本，也可以添加矿物油以改善加工性能。通常在密炼机加工过程中混炼温度要求超过160℃，1~5%的炭黑或二氧化钛可以起到抗紫外光老化的作用。添加矿物油将降低胶料的硬度和熔融流动，一般推荐油用量为5~15%。

表 20-38 为热塑性天然橡胶典型的物理机械性能。

表20-38 热塑性天然橡胶的典型性能

配 方 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
颜 色	白	白	黑	橡胶色	黑	橡胶色	黑	黑
天然橡胶 SMRL	70	60	50	55	42	35	30	15
聚丙烯 GWM 101	30	50	50	—	—	—	—	—
RMT 6100	—	—	—	45	60	—	—	—
KMT 6100	—	—	—	—	—	65	70	—
FWM 22	—	—	—	—	—	—	—	85
软化剂 Sunpar 2280	15	—	—	—	8	—	—	—
白炭黑 VN3	15	—	—	—	—	—	—	—
二氧化钛	1	1	—	—	—	—	—	—
软质陶土	—	85	—	—	—	—	—	—
氧化锌	4	—	—	—	—	—	—	—
硬脂酸	1	—	—	—	—	—	—	—
促进剂 TMTD	1	—	—	—	—	—	—	—
石蜡	—	3	—	—	—	—	—	—
快压出炉黑(FEF)	—	—	—	—	8	—	—	—
高耐磨炉黑(HAF)	—	—	1	—	—	—	10	1
防老剂	CNS0.5	0.3	RD0.2	0.5	RD0.5	0.3	RD0.5	RD0.5
防老剂 (Irganox ps 800)	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紫外光吸收剂	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
性能								
密度, kg/m <sup>3</sup>	1020	1280	910	910	940	910	950	910
MFI (230°C/50N) ,g/10min	2.7	5	6	10	25	10	7	20
硬度 (邵尔A)	80	95	96	96	97	98	99	100
硬度 (邵尔D)	24	46	47	46	50	50	65	68
弯曲模量, MPa	—	200	300	290	260	600	700	800
拉伸强度, MPa	8	11	12	11	11	16	16	23
50%定伸应力, MPa	5	9	10	9	10	17	17	—
伸长率, %	300	300	350	350	325	400	400	—
撕裂强度, kN/m	40	75	80	—	92	150	—	—

由表可见, 随着聚丙烯用量的增加, 胶料的拉伸强度、定伸应力及弯曲模量增加。

和天然橡胶硫化胶相比, 热塑性天然橡胶有优良的抗热老化和大气老化性能。如典型的天然橡胶硫化胶试片在 100°C 老化 7 天, 拉伸强度下降到原始值的一半以上, 而热塑性天然橡胶在同样的老化条件下, 仅下降原始值的 10%, 其老化性能可以和乙丙橡胶和聚丙烯混合料媲美。胺类或酚类抗氧剂、1,2-二烷基硫代二丙酸酯和紫外光吸收剂并用, 可以大幅度提高抗氧化和大气老化性能。图 20-24 为各种防老剂配合的胶料老化后拉伸强度下降百分率。图中对比了 100°C 老化 7 天和户外曝晒的试验结果。热塑性天然橡胶的抗臭氧老化性能也很突出, 在抗臭氧龟裂上和天然橡胶/乙丙橡胶并用胶、天然橡胶/氯丁橡胶并用胶的性能相近。

与聚烯烃热塑性弹性体一样, 热塑性天然橡胶有一些值得引起注意的性能, 如高软化点和低温屈挠性能, 低温耐冲击性能, 耐酸、碱、盐水溶液性能, 低密度 (与聚氯乙烯或聚氨酯相比), 加工成本低等。图 20-25 为低温冲击强度性能。它的低温冲击强度和乙丙橡胶与聚丙烯共混料相近。上述性能展示了它的应用前景。热塑性 (混炼型) 天然橡胶可用于弹性

和拉伸强度要求不高的场合，以代替高定伸硫化橡胶；用于要求一定的弯曲模量的场合代替聚氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、低密度聚乙烯、聚氨酯；用于抗冲击性能要求高的场合代替聚丙烯等。

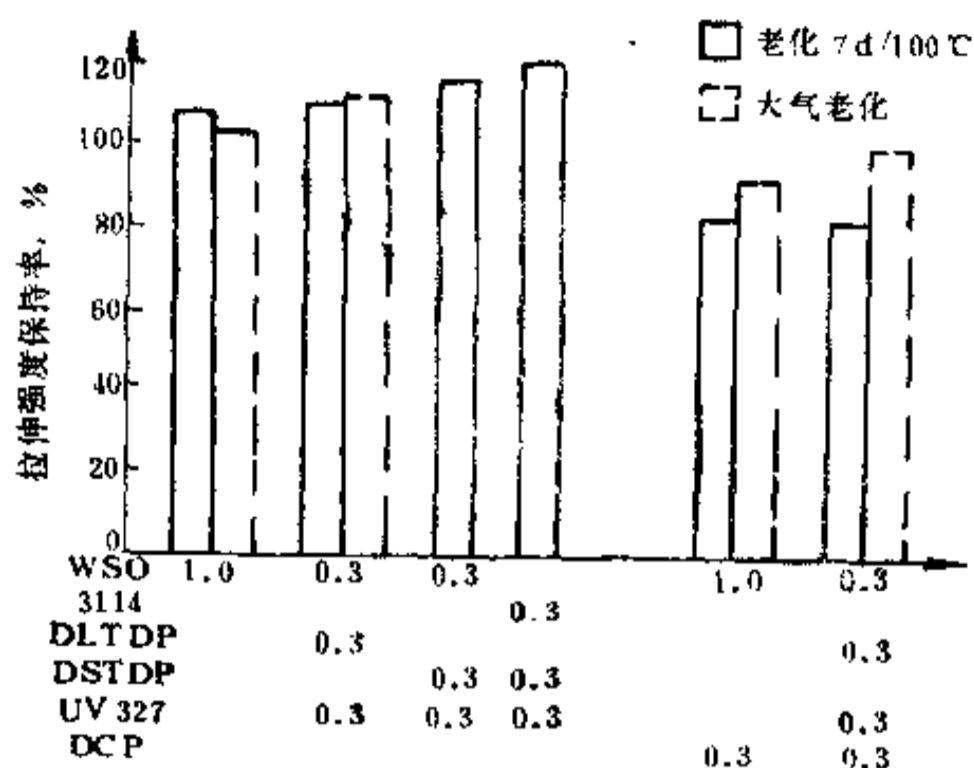


图20-24 各种防老剂配合胶料拉伸强度保持率  
老化条件: 100℃×7d

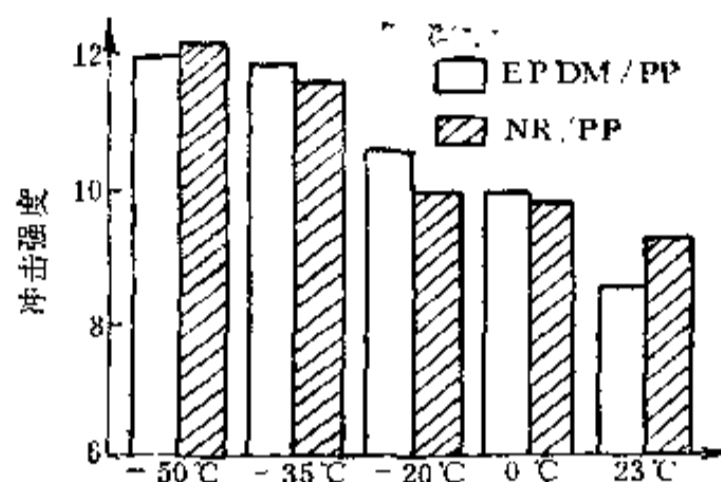


图20-25 热塑性天然橡胶的低温冲击性能

## (二)接枝型热塑性天然橡胶

接枝型热塑性天然橡胶 (thermoplastic natural rubber grafts) 是利用天然橡胶分子结构中存在的双键与偶氮二羧基化聚苯乙烯反应，形成如下的结构：

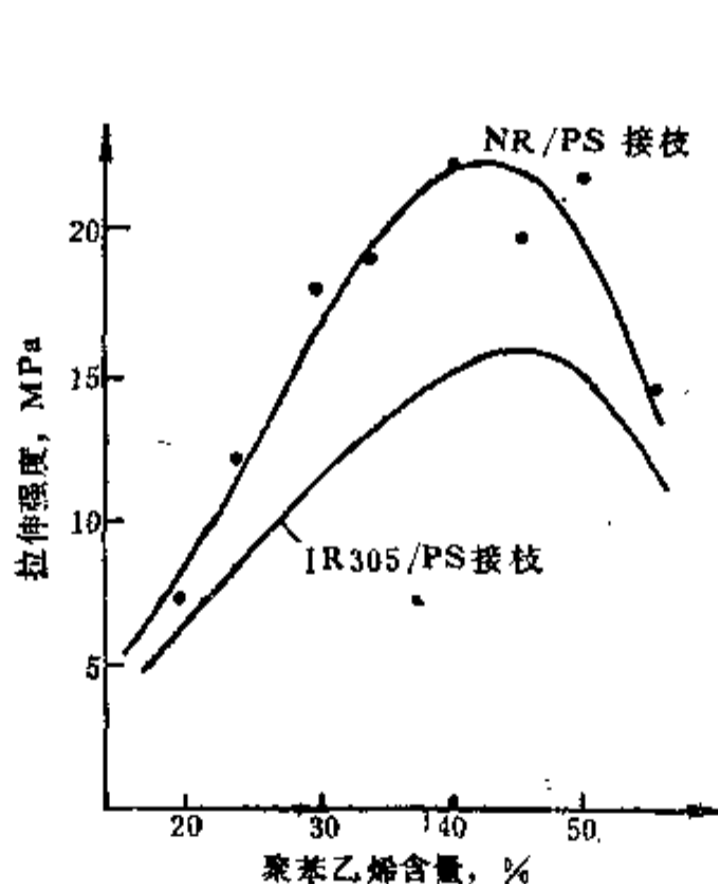
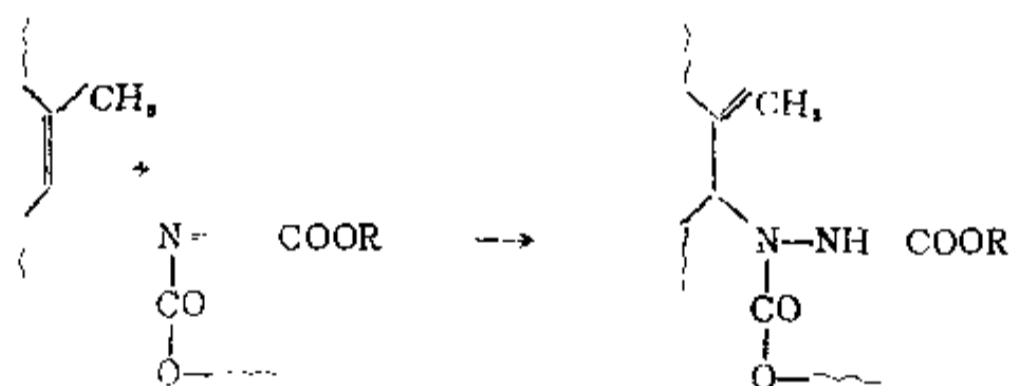


图20-26 聚苯乙烯含量对拉伸强度的影响

聚苯乙烯分子量在7000~8000之间，胶料的拉伸强度最高。聚苯乙烯含量在40%为宜。接枝型热塑性天然橡胶的较高的拉伸强度归结为高定伸应力，特别是在较高的伸长变形时，这是因为天然橡胶拉伸时结晶的缘故。图20-26为接枝型热塑性天然橡胶中聚苯乙烯含量对拉伸强度的影响；表20-39为几种不同对比对胶料性能的影响。



偶氮二羧基化聚苯乙烯的制备，首先是苯乙烯与丁基锂和氧化乙烯用阴离子聚合反应得到控制了一定分子量的羟基聚苯乙烯，而后和光气反应生成聚合物氯甲酸酯，再和氨基羧酸乙酯反应生成联胺，联胺氧化生成偶氮衍生物。聚苯乙烯的偶氮化合物和天然橡胶或合成聚异戊二烯的反应，可以在溶液中进行，也可以在密炼机中采用高剪切混炼的方法进行。混炼温度控制在聚苯乙烯熔融温度以上。聚

表20-39 胶料配方对接枝TPNR 性能影响

配 方	接枝型TPNR (40%PS)	100	100	100	100	100
	结晶PS	38	30	20	30	30
	环烷油	20	20	20	30	30
	重质碳酸钙	—	—	—	—	10
性 能	熔融流动指数(190°C2.16kg <sup>-1</sup> ), g/10min	6	11	11	27	21
	100%定伸应力, MPa	4.1	3.6	3.0	2.0	2.7
	200%定伸应力, MPa	9.9	10.0	7.0	6.6	7.6
	拉伸强度, MPa	10.8	11.9	9.5	10.0	10.5
	伸长率, %	335	355	370	410	370

接枝型热塑性天然橡胶采用类似于苯乙烯类热塑性弹性体同样的加工方法, 可以添加抗氧剂、操作油、填充剂和结晶聚苯乙烯, 以调节胶料的硬度、熔融粘度和成本, 它可以用于苯乙烯类热塑性弹性体应用的各种场合, 以取代苯乙烯类热塑性弹性体。

## 二、热塑性1,2-聚丁二烯

高1,2-结构的聚丁二烯 (high-vinyl poly butadiene) 是采用齐格勒型催化剂进行溶液聚合得到的, 其1,2-结构含量在90%以上, 结晶度达15~25%时, 材料显示了热塑性弹性体的典型性能, 结晶熔点在80~90°C, 可用塑料加工设备进行成型加工。日本合成ゴム公司 (JSR) 进行了产品的应用和市场开发, 推出了JSR RB805、810、820、830、840等系列产品。表20-40为JSR RB的典型物性。

表20-40 JSR RB典型物理性能

	试 验 方 法	JSR RB	JSR RB	JSR RB	JSR RB	JSR RB
		805	810	820	830	840
密度, kg/m <sup>3</sup>	密度—梯度管	899	901	906	909	913
1,2-结构含量, %	红外光谱法	90	90	92	93	96
结晶度, %	密度—梯度管	约15	约25			
熔融流动指数(MFI), g/10min (150°C, 2160g)	ASTM D1238	3	3	3	3	3
热性能,						
Vicat软化温度, °C	ASTM D1525	36	39	52	68	90
熔点, °C (升温20°C/min)	DSC法	70	75	80	90	110
玻璃化温度, °C	JIS K6301	-42	-40	-37	-35	-32
拉伸强度, MPa	JIS K6301	5	6	10	13	17
300%定伸应力, MPa	JIS K6301	3	4	6	8	10
伸长率, %	JIS K6301	780	750	700	670	630
撕裂强度, kN/m	JIS K6301	26	39	58	76	93
硬度 (邵尔D)	ASTM D1706	19	32	40	47	53
硬度 (JIS A)	JIS K6301	69	79	91	95	98
悬臂梁式冲击 (有切口, 室温)	ASTM D256B	未断裂	未断裂	未断裂	未断裂	未断裂
透光性, %	JIS K6714	—	91	91	—	—
浊度, %	ASTM D394	980	370	190	110	80
磨耗, cm <sup>3</sup> /kW·h	JIS K8741	—	1.0	1.0	—	—

图20-27为JSR RB的应力-应变曲线; 图20-28为JSR RB的温度与弹性模量曲线。由图20-27曲线可知, 1,2-聚丁二烯的应力-应变关系介于塑料和橡胶之间; 由图20-28可知, 1,2-聚丁二烯较低密度聚乙烯和软质聚氯乙烯的柔顺性更好, 这种在使用温度范围内的柔顺

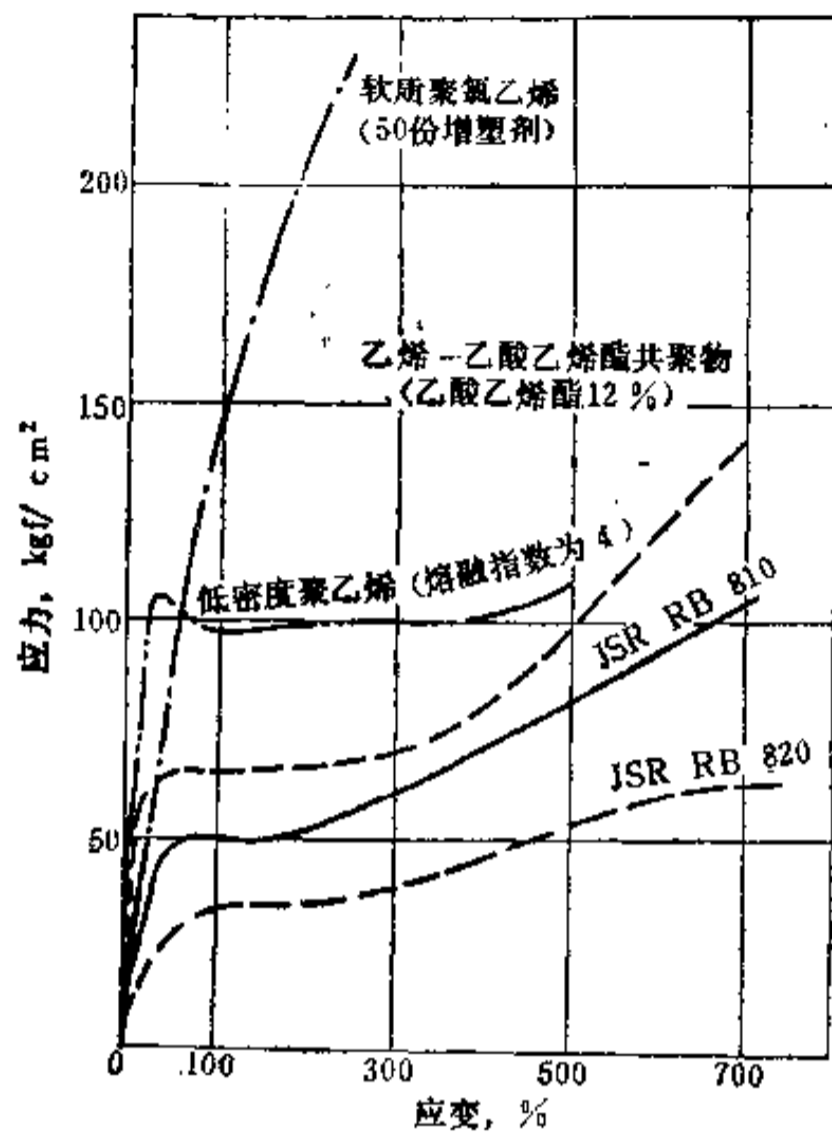


图20-27 1,2-聚丁二烯的应力-应变曲线  
(试片为1mm厚压片  $1\text{kgf/cm}^2 = 98.0665\text{kPa}$ )

性好的特点, 对于1,2-聚丁二烯的扩大应用是十分重要的。另外, 1,2-聚丁二烯由于结构上的特点, 显示了优良的耐候性和耐臭氧性, 其抗老化性能可以和三元乙丙橡胶抗争。

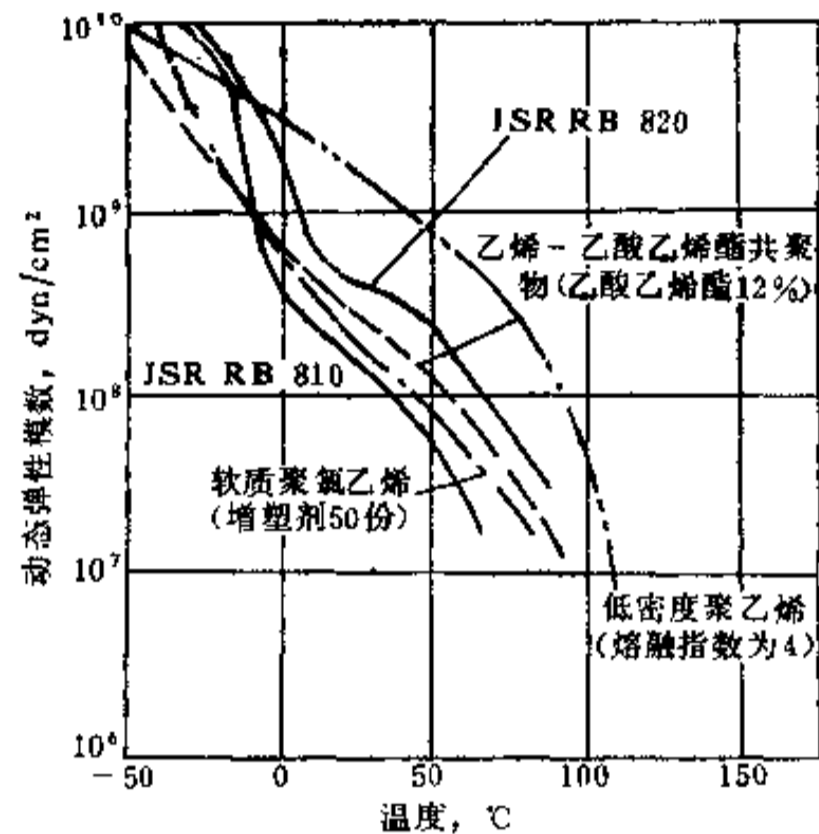


图20-28 JSR RB的温度-弹性模量曲线

表20-41 JSR RB薄膜和其它薄膜的性能

性 能	试 验 方 法	JSR RB 820	JSR RB 830	低密度 聚乙烯	软 质 PVC	EVA
薄膜厚度, $\mu\text{m}$		50	50	50	50	50
密度, $\text{kg/m}^3$		910	910	920	1260	930
拉伸强度, MPa						
纵向	JIS Z1702	20	24	17	23	17
横向		20	23	14	25	18
伸长率, %						
纵向	JIS Z1702	500	510	290	240	400
横向		570	600	410	240	500
撕裂强度, $\text{kN/m}$						
纵向	JIS Z1702	78	147	13	57	15
横向		98	157	32	66	19
透湿性, $\text{g}\cdot 0.1\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$	JIS Z0208	98	70	25	100	45
透气性, $\text{cm}^3\cdot 0.1\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$						
二氧化碳		$3.6 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-4}$	$7.9 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$
氧气	ASTM D1434	$6.9 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-3}$
环氧乙烷		$3.2 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-4}$	—	—
透光性, %	JIS K6714	92	92	80	92	88
浊度		1	1	14	1	6
光泽, %	JIS Z8741	130	130	15	130	70

注: 全部薄膜吹胀比为2.5, 为吹塑薄膜; 软质PVC系采用50份增塑剂; 低密度PE熔融流动指数为4; EVA中乙酸乙烯酯含量为12%。

1,2-聚丁二烯和低密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、软质聚氯乙烯等进行了性能对比,表20-41为JSR RB薄膜和其它薄膜的物理性能对比。表中数据表明,1,2-聚丁二烯抗撕裂性能好,摩擦系数高,透明度好,透气性优良,再加上热封温度低等特点,该材料作为食品包装或其它包装材料优于聚乙烯和聚氯乙烯,是十分理想的包装材料。

表20-42 JSR RB820挤出吹塑成型示例

挤出机	40mm	预调温度, °C	
螺杆		C <sub>1</sub>	100
类型	计量型	C <sub>2</sub>	120
L/D	24	C <sub>3</sub>	130
压缩比	2.0	D	150
口模		螺杆转速, r/min	42
孔径	75mm	树脂压力, MPa	
唇间隙	0.7mm	树脂温度, °C	145
		卸料速度, kg/h	10.7
		吹胀率	5.1
		牵引速度, km/min	10
		薄膜厚度, μm	18

1,2-聚丁二烯加工与聚乙烯十分相似,易用挤出吹塑加工工艺进行加工,表20-42为JSR RB820的挤出吹塑成型条件。在1,2-聚丁二烯加工过程中,建议加工温度不要太高,最高不超过150°C,其目的在于防止聚合物发生交联。

根据1,2-聚丁二烯的性能,该材料是用作薄膜的理想材料。另外还可用作注射成型制品、海绵制品。用该材料作成的不硫化发泡鞋底,其性能比乙烯-乙酸乙烯酯共聚物要好得多。由于热封温度低,适于作热熔胶粘剂使用。

### 三、聚硅氧烷为基础的热塑性弹性体

热塑性硅弹性体 (thermoplastic silicone elastomers) 中,最重要的是聚二甲基硅氧烷为基础的嵌段共聚物。美国 Dow Corning 公司研制的聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物,美国 General Electric 公司的聚双酚 A 碳酸酯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物,美国 Union Carbide 公司的聚砜-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物,都是聚二甲基硅氧烷作为柔性嵌段,聚苯乙烯、聚双酚 A 碳酸酯及聚砜分别作为结晶硬段的聚硅氧烷热塑性弹性体,结晶硬段起交联作用。图20-29为双酚 A 聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物的结构示意图。

#### (一) 聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物

聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物与聚苯乙烯-聚二烯烃类嵌段共聚物均属于嵌段共聚物热塑性弹性体,但在构成上是不同的。前者是多次交替的短嵌段链构成的 (BAB)<sub>n</sub> 嵌段共聚物,后者是严格的 A-B-A 三嵌段结构。且前者硬嵌段的分子量也比典型的 ABA 中硬嵌段分子量低。合成方法简述如下。

(1) 六甲基环三硅氧烷与活性  $\alpha, \omega$ -二锂聚苯乙烯的开环聚合,用活性锂硅醇官能团进行终止反应;

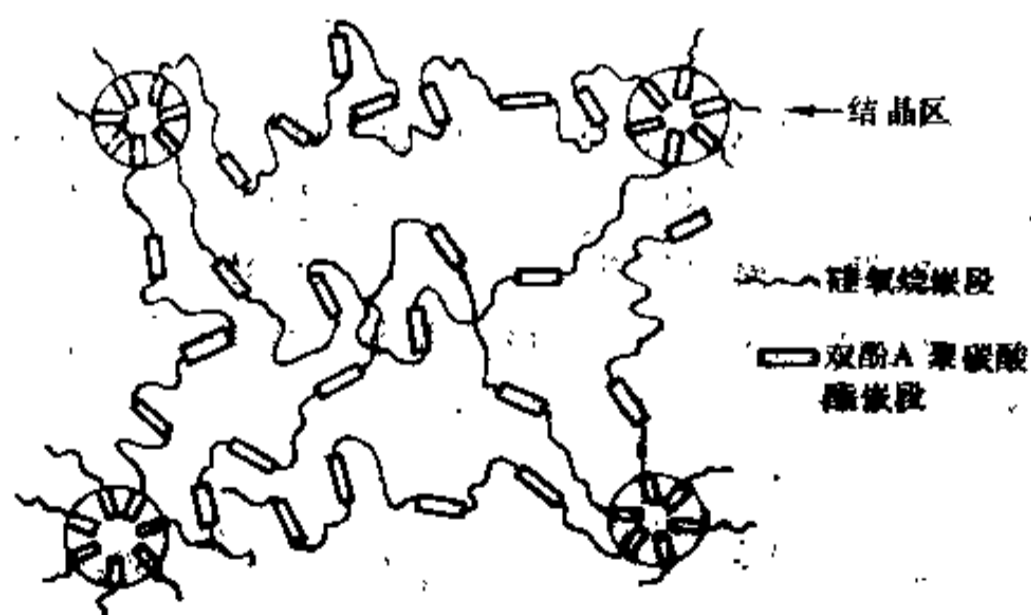
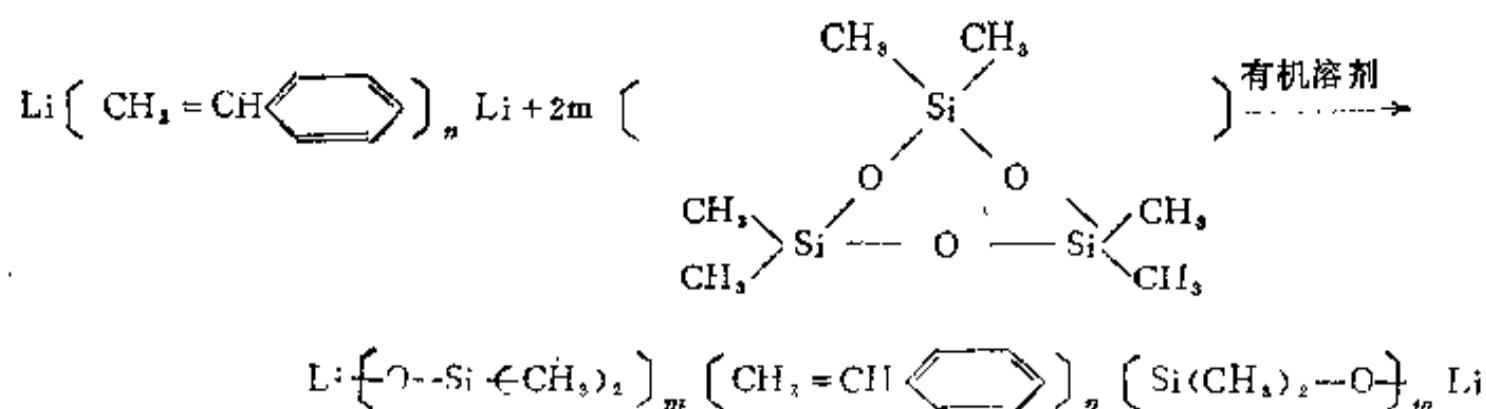
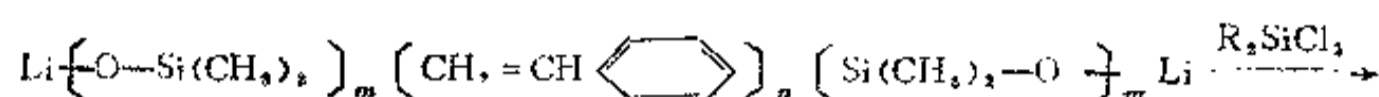


图20-29 聚硅氧烷嵌段共聚物结构示意图



(2) 与二烷基二氯硅烷聚合。用控制二烷基二氯硅烷的量来调节交替嵌段的构成:



这种共聚物的性能是由嵌段共聚物的分子量、硬段和软段的嵌段比例所决定的。当聚苯乙烯嵌段数及聚二甲基硅氧烷的嵌段分子量一定时, 随着嵌段共聚物总分子量的增加, 材料的拉伸强度和伸长率增加; 聚苯乙烯嵌段分子量的增加, 拉伸强度和伸长率亦增加, 但当聚苯乙烯嵌段分子量达到 12000 时, 拉伸强度和伸长率不再增加。表 20-43 展示了聚苯乙烯嵌段分子量大小对聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷 (30/70) 的嵌段共聚物性能的影响。

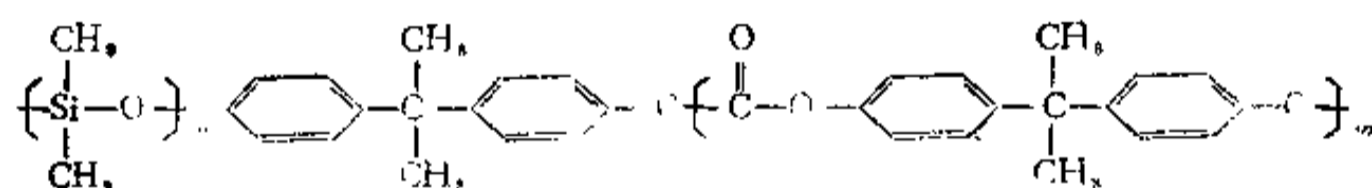
表 20-43 聚苯乙烯分子量对共聚物性能的影响

PS嵌段分子量 $M_n$	缩聚度 $\lambda$	拉伸强度, MPa	伸长率, %
4000	3.3	1.7	120
7700	3.6	4.8	260
11100	3.9	6.5	550
12300	3.5	7.0	350
13550	3.3	7.1	480

在嵌段共聚物中, 随着聚苯乙烯含量增加, 材料逐渐由弹性材料向塑性材料过渡。

### (二) 聚双酚 A 碳酸酯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物

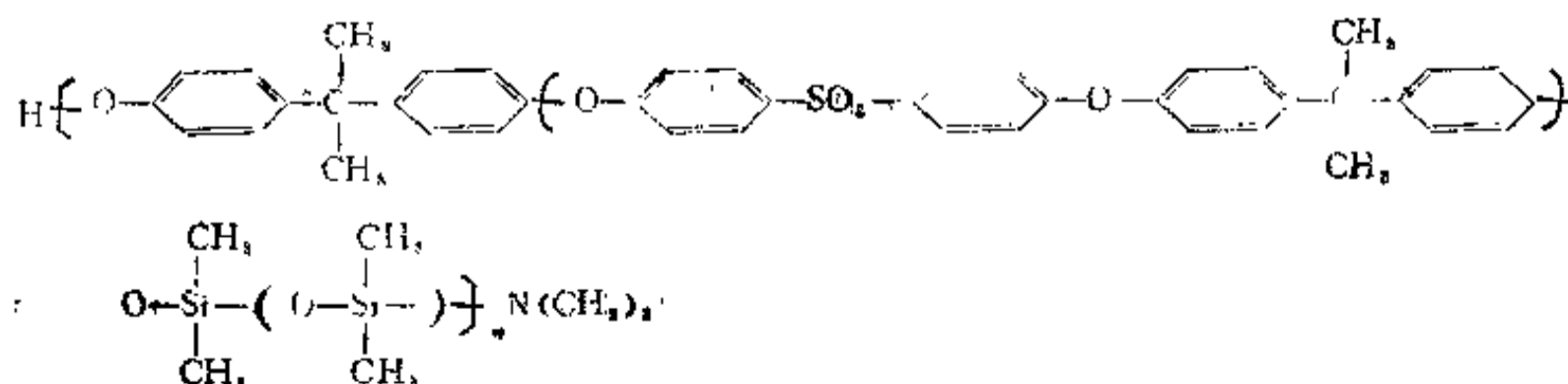
聚双酚 A 碳酸酯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物是一 ABABA 一型的交替无规嵌段共聚物, 其结构式如下:



随着共聚物中聚碳酸酯含量的增加, 材料由弹性体逐步向塑性材料过渡。当聚碳酸酯含量约为 40% 重量份时, 材料的拉伸强度可达 196 ~ 297 MPa。

### (三) 聚砜-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物

聚砜-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物是聚砜作硬段, 聚二甲基硅氧烷作软段的交替嵌段有序结构共聚物。其结构式如下:



该共聚物是由预制的带有不同活性端基的齐聚物合成的，其物理机械性能在很大程度上取决于这两种齐聚物的相对比例。对于热塑性弹性体来说，为了呈现弹性体性能，聚硅氧烷的含量至少必须50%。含量越高，弹性越好，就越接近交联的硅硫化橡胶。这些材料的抗氧化性能优越，可在170℃以下使用。该材料水解稳定性好。

#### 四、离子型聚合物

聚乙烯和甲基丙烯酸共聚物是美国 Du Pont 公司生产的商品牌号为 Surlyn 的离子型聚合物，与锌或钠等金属离子在某种特定条件下反应，形成具有共价键和离子键连接有机物和无机物并存的网络结构聚合物。这种材料的许多性能与聚烯烃相似，如耐化学药品的性能、熔融温度范围等。其加工技术与低密度聚乙烯和乙烯-乙酸乙烯酯相似，但是伸长率高，韧性强，冲击强度大，特别是在拉伸屈服点时具有很大伸长率，被拉长之后能恢复到原来的长度，显示了明显的弹性体特点。Surlyn 的一般性能见表20-44。

表20-44 Surlyn 的一般性能

密度, kg/m <sup>3</sup>	930~970	屈服强度, MPa	8.9~28.7
冲击强度, kN·m/m	0.30~0.78	伸长率, %	280~520
悬臂梁式		模量, MPa	68.3~375.4
拉伸 (23℃)	12.82~30.17	功率因素, 千次/s	0.001~0.003
(-40℃)	10.95~20.82	介电常数, 千次/s	2.4
脆性温度, °C	-71	Vicat软化点, °C	61~68
拉伸强度, MPa	14.3~30.0		

Surlyn 虽然为六十年代开发的产物，但一直未能作为一个大的品种而广泛应用。它的特点是硬度高，坚韧有弹性，但加工过程中严重粘辊，虽可填充大量惰性填料以提高模量降低伸长率，但仍局限于特别用途使用。日本三井·デュポンポリケシカル也开发了同类产品，商品牌号为ハイシラン。

#### 五、热塑性氟弹性体

热塑性氟弹性体 (thermoplastic fluoroelastomers) 是日本大金工业公司开发成功的，合成方法分两步：①在有机碘化合物  $I(CF_2)_4I$  和引发剂存在下，1,1-二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯进行乳液共聚，生成碘封端的三元共聚物；②在碘封端的三元共聚物乳液中进行硬嵌段组分聚合。

热塑性氟弹性体是嵌段共聚物，由含氟硬段和软段组成，常温下具有类似橡胶的弹性，在高于硬段熔点温度情况下呈现出热塑性树脂的行为，可用一般模压工艺成型。

热塑性氟弹性体商品名为 Dai-el Thermoplastic，有两个牌号 T-530 和 T-630，二者的区别在于硬嵌段的不同。

T-530 由乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物（硬段）和二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物（软段）组成，熔点 220℃，表观熔融粘度（280℃时）为  $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，无色透

明,耐化学品性能优异。

T-630 由聚偏氟乙烯(硬段)和二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物(软段)组成,熔点为160℃,表观熔融粘度(230℃时)为 $3 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,无色透明,溶于溶剂,硫化容易。

典型物理性能及其与氟硫化橡胶的对比,如表 20-45 所示。热塑性氟弹性体熔融加工最佳温度略高于硬段熔融温度,如表 20-46 所示。最高使用温度依使用时对其模制品施加的变形而异,如表 20-47 所示,压缩比大于10%时需经辐射硫化或化学硫化,最好用辐射硫化,以避免填充剂、硫化剂等污染聚合物。辐射硫化后的物理性能如表 20-48 所示。硫化可改善模制品的物理性能,尤其是辐射硫化可大幅度改善拉伸强度和压缩变形性能。

Dai-el Thermoplastics 耐化学品性能优于 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙三元共聚氟橡胶,如表 20-49 所示,此外,耐候性、透气性和电性能也优异。为改善其加工性能和物理性能,还可与一般氟弹性体掺混并用。

热塑性氟弹性体 Dai-el Thermoplastics T-530 和 T-630 可用于生物化学工业、医疗设备仪器,食品工业,其中 T-530 在半导体和医药工业方面的用途正在开发;T-630 能溶于溶剂,可用在纺织工业涂敷和浸渍制品。

表20-45 Dai-el热塑性氟橡胶性能

性 能	Dai-el Thermoplastics		普通氟弹性体硫化胶
	T-530	T-630	
密 度, (25℃) $\text{kg/m}^3$	1890	1890	1800~2100
硬 度 (JIS A)	67	61	55~90(胶料)
熔 点, °C	约 220	160	无
裂解引发温度, °C	380	400	>400
热 导 率, $\text{W/(m} \cdot \text{K)}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$2.5 \times 10^{-1}$
( $\text{cal/(cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$ ]	( $3.6 \times 10^{-4}$ )	( $3.6 \times 10^{-4}$ )	( $6.0 \times 10^{-4}$ )
比热容, $\text{J/(kg} \cdot \text{K)}$	$1.3 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$
( $\text{cal/(g} \cdot ^\circ\text{C})$ ]	(0.3)	(0.3)	(0.3)
低温扭转试验(吉曼, $T_{50}$ ), °C	-9	-10	-20~-8
拉伸强度, MPa	12	2	7~22
伸 长 率, %	650	>1000	600~150
撕裂强度, $\text{kN/m}$	28	21	17~25
回 弹 率, %	10	10	10~15
摩擦系数	0.6	0.4	0.6~0.7
Taber 磨耗, $\text{mg/1000转}$			
CS-17 1000g	2	2	6~70
H-22 1000g	10	2	46~113
压缩变形, %			
50℃×24h	11	80	5~27
100℃, 24h	—	89	4~25
电 性 能			(75℃ 胶料)
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{13}$
绝缘破坏强度, $\text{kV/0.15mm}$	16	19	9.3
介电常数 (23℃, $10^5$ 1kHz)	5.9	7.7	13.8

表20-46 Dai-el Thermoplastic模压方法和条件

模 压 方 法	T-530	T-630
熔融加工 挤压成型 注射成型 压模成型	230~250°C 230~260°C 240°C 大于3.4MPa(35kgf/cm <sup>2</sup> ) 压力	200~230°C  200°C 大于3.4MPa(35kgf/cm <sup>2</sup> )压力
硫化成型 过氧化物硫化 平 板 烘 箱 多羟基化合物硫化	160°C × 15min 180°C × 4h	160°C × 15min 180°C × 4 h  170°C × 20 min 230°C × 24 h
辐射硫化 (对每个模制样品)	2~10 × 10 <sup>4</sup> Gy (2~10 Mrad)	
溶 解 加 工	—	溶解在酮类化合物

表20-47 压缩比和使用温度 (根据P-24 O形环试验)

温度, °C	40	50	60	70	80	90	100	110	120	150	200
压缩比, %											
5									T-5		
10							T-5				
15					T-5						
20				T-5							
25			T-5							R	V

注: T-5为T-530; R为辐射硫化产品(10<sup>4</sup>Gy); V为化学硫化产品

表20-48 辐射硫化胶性能

性 能 辐射剂量 (在氮气中)	Dai-el. Thermoplastics								Dai-el. G-901			
	T-530				T-630							
	100%定 伸应力, MPa	拉 伸 强度, MPa	伸 长 率, %	压缩变 形, ① %	100%定 伸应力, MPa	拉 伸 强度, MPa	伸 长 率, %	压缩变 形, ① %	100%定 伸应力, MPa	拉 伸 强度, MPa	伸 长 率, %	压缩变 形, ① %
原始性能	1.9	9.1	637	—	1.2	2.0	1000<	100	2.5	21.3	370	16
1 × 10 <sup>4</sup> Gy	1.9	12.5	680	65	1.4	5.3	934	94				
3 × 10 <sup>4</sup> Gy	1.9	17.0	550	57	1.1	12.2	690	80				
10 × 10 <sup>4</sup> Gy	2.3	21.0	400	34	1.2	12.9	450	39				
20 × 10 <sup>4</sup> Gy	2.9	11.5	230	23	1.7	9.5	240	26				

①P-24, O形环在150°C下压缩25%, 70小时。

表20-49 耐化学药品性能

弹性体 试剂和条件	Dai-el Thermoplastics				Dai-el	FFKM
	T-530		T-630		G-901	(模制品)
	未硫化	硫化	未硫化	硫化		
有机和无机酸类						
盐酸 (35%, 40°C × 7d)	A		A		A <sup>c</sup>	A
硫酸 (98%, 100°C × 70h)	A	A <sup>c</sup>		A <sup>b</sup>	A	A
发烟硫酸, (40°C × 7d)	A		D		B <sup>c</sup>	A
硝酸 (70%, 100°C × 70h)	A	A <sup>b</sup>		A <sup>c</sup>	B	D
发烟硝酸 (40°C × 7d)	A	C <sup>b</sup>	B	C <sup>c</sup>	B <sup>c</sup>	A
磷酸 (85%, 100°C × 70h)	A	A <sup>b</sup>		A <sup>b</sup>	A	A
氢氟酸 (50%, 40°C × 7d)	A		A		A	A
甲酸 (88%, 100°C × 70h)		A <sup>b</sup>		A <sup>c</sup>	B	D
冰醋酸 (40°C × 7d)	D	D <sup>b</sup>		D <sup>b</sup>	D	A
草酸 (8%, 40°C × 7d)	A					C
苯酚 (100°C × 70h)	A	b <sup>b</sup>		A <sup>c</sup>	A	A
碱 类						
氢氧化钠 (50%, 40 × 7d)	A		A			
氨 (28%, 40°C × 7d)	A	C <sup>b</sup>		D <sup>b</sup>		A
次氯酸钠 (10%, 40°C × 7d)	A		A		A <sup>c</sup>	
羰基化合物						
丙酮, 甲乙酮 (40°C × 7d)	D	D <sup>b</sup>		D <sup>c</sup>		
甲醛 (35%, 40°C × 7d)	A		A		A <sup>c</sup>	A
苯甲醛 (40°C × 7d)	C	C <sup>c</sup>		C <sup>b</sup>	C <sup>c</sup>	
含氯有机溶剂						
四氯化碳 (40°C × 7d)	B	B <sup>b</sup>	B	B <sup>b</sup>	B <sup>c</sup>	B
氯仿 (40°C × 7d)	C	C <sup>b</sup>	C	C <sup>b</sup>	C <sup>c</sup>	
三氯乙烷 (40°C × 7d)	C	C <sup>b</sup>	C	C <sup>b</sup>	D <sup>c</sup>	B
二氯甲烷 (40°C × 7d)	C	C <sup>b</sup>	C	C <sup>b</sup>		
三氯乙烯 (40°C × 7d)	b	B <sup>c</sup>	C	C <sup>b</sup>	C <sup>c</sup>	B
醇 类						
甲醇 (40°C × 7d)	A	A	A	B <sup>b</sup>	A <sup>c</sup>	
乙醇 (40°C × 7d)	A	A <sup>b</sup>	A		A <sup>c</sup>	A
正戊醇 (40°C × 7d)	A		A		A <sup>c</sup>	
芳香族化合物						
苯 (40°C × 7d)	C	C <sup>c</sup>	C	C <sup>b</sup>	C <sup>c</sup>	
甲苯 (100°C × 70h)	C	C <sup>c</sup>		C <sup>b</sup>	C	
氯苯 (100°C × 70h)	C	C <sup>c</sup>		C <sup>b</sup>	C	A
氯苯 (40°C × 7d)	B	B <sup>b</sup>	B	C <sup>b</sup>	B <sup>c</sup>	
苯胺 (100°C × 70h)	A	A <sup>b</sup>		C <sup>b</sup>	A	
m-甲氧基酚 (40°C × 7d)	A		A		A <sup>c</sup>	
燃料油类						
燃油 A (异辛烷) (40°C × 7d)	A				A <sup>c</sup>	
燃油 B (40°C × 7d)	A	A <sup>c</sup>	A	A <sup>b</sup>	A	A
燃油 C (40°C × 7d)	A	B <sup>b</sup>	B	B <sup>b</sup>	B <sup>c</sup>	
燃油 C 和 甲醇 (20% 体积, 40°C × 7d)	C	C <sup>b</sup>	C	C <sup>b</sup>	B	

续表

弹性体  试剂和条件	Dai-el Thermoplastics				Dai-el  G-901	FFKM  (模制品)
	T-530		T-630			
	未硫化	硫化	未硫化	硫化		
加铅汽油 (40°C×7d) 煤油 (40°C×7d)	A A	B <sup>b</sup>	B A	B <sup>b</sup>	A A <sup>c</sup>	A
润滑油类						
JIS1号润滑油 (175°C×70h)	A	A <sup>b</sup>		A <sup>b</sup>	A	A
ASTM 3号油 (175°C×70h)	A	A <sup>b</sup>		A <sup>b</sup>	A	
油脂 (Stauffer) 掺合物7700 175°C×70h	A	A <sup>b</sup>		B <sup>b</sup>	A	
其它						
二硫化碳 (40°C×7d)	A		A		B	A
正己烷 (40°C×7d)	A		A		A	
环己烷 (40°C×7d)	A				A	
亚磷酸三(甲苯酯) (40°C×7d)	A		A		A	
磷酸二辛酯 (40°C×7d)	A		A		A	

注: A—体积增加0~5%; B—体积增加5~10%; C—体积增加10~20%; D—体积增加大于20%;  
a—过氧化物硫化; b—多羟基化合物硫化; c—无填充剂样品。

### 主要参考文献

- [1] B.M.沃克编, 朱绍忠等译, 《热塑性弹性体手册》, 19页, 化学工业出版社, 1984年。
- [2] Schdlenberger, C.S., et al., Rubber World, 137, 549 (1958).
- [3] Hsieh, H.L., Plastics Age, 40, 394 (1965).
- [4] Snider, A.V., Rubber world, 152, 4, 90 (1965).
- [5] Anon., Rubber Age, 103, 8, 91 (1971).
- [6] 金关泰, 合成橡胶工业, 2, 71 (1979).
- [7] Rubber World, 167, 5, 49 (1973).
- [8] Hartman, P.F., Eddy, C.L., Koo, G.P., Rubber World, 163, 1, 59 (1970).
- [9] Sigwalt, P., Report at the 4th, European Plastics and Rubbers Conference, Paris, 1974.
- [10] Ward, T.C., Tobolsky, A.V., J. Appl. Polymer Sci., 11, 2403 (1967).
- [11] (日) 奥后荣太郎, 日本ゴム协会誌, 57, 11, 717~722 (1984).
- [12] (日) 山田準吉, 日本ゴム协会誌, 57, 11, 768~776 (1984).
- [13] Whelan, A. and Lee, K.S., "Developments in Rubber Technology-3," Applied Science Publishers, London and New York, p203~232, 1982.
- [14] 金关泰、金日光等, 《热塑性弹性体》, 2页, 化学工业出版社, 1983年。
- [15] U.S. 3919358 (1975).
- [16] U.S. 4013823 (1977).
- [17] 金关泰, 合成橡胶工业, 5, 443 (1979).
- [18] 金关泰, 合成橡胶工业, 3, 271 (1979).
- [19] Hall, A.L., Holdem, G., The Use of Thermoplastic Rubber in Blends with Other plastics presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Minneapolis, Minnesota, April 26~30 (1976).
- [20] Noshay, A., McGrath, J.E., "Block Copolymers," Academic Press, Inc., p7~21, 1977.
- [21] (日) 青木间次郎, 工业材料, 24, 12, 17 (1976).

## 第二十一章 再生胶及新开发的橡胶

### 第一节 概 述

#### 一、再生胶概念

再生橡胶 (reclaimed rubber) 是指废旧硫化橡胶经过粉碎、加热、机械处理等物理化学过程, 使其从弹性状态变成具有塑性和粘性的、能够再硫化的橡胶, 简称再生胶。

再生胶是黑色或其它颜色的块状固体 (也有液体和颗粒状再生胶)。它具有一定的塑性和补强作用, 易与生胶和配合剂凝合, 加工性能好; 它能代替部分生胶掺入橡胶制品中, 降低成本和改善胶料的工艺性能。再生胶除与其它高聚物并用广泛应用于轮胎、力本胎、胶鞋、胶管、胶板等橡胶制品外, 亦可单独制做橡胶制品, 并在涂料、油毡、冷贴卷材、电缆防护层、铺路等方面得到应用。

#### 二、再生胶发展简史

1846年最早出现的再生胶是把硫化胶与石灰氟化物溶液煮沸后轧成片制成的。1858年出现了把硫化胶胶粉在罐中用直接蒸汽进行加热处理的方法, 这是最早的油法工艺 (即盘法)。后来为了降低成本, 简化工艺, 有人发明将化学溶剂加入胶粉中, 用加热溶解法代替机械除去纤维。1881年出现用硫酸除纤维 (即酸法), 1899年出现用碱除纤维 (即碱法)。酸碱虽然能溶掉纤维, 简化生产工艺, 但使产品质量降低, 已被逐渐淘汰。1913年有人发现, 用金属氯化物溶液为介质进行再生, 既不影响产品质量, 又无副作用, 较酸碱法优越, 称作中性法, 并在1936年实现工业化生产, 成为当时生产的主要方法之一。随着工业发展又相继出现了过热蒸汽法、密炼机法。1942年有人发明用水作传热介质, 在脱硫罐中加水和软化剂进行再生的方法 (即水油法)。1946年美国发明了用螺杆压出进行再生的方法 (即压出法), 此法欧美国家一直沿用至今。1971年一种用塑化器代替脱硫罐的新方法出现, 它利用高速搅拌使胶粉摩擦生热的原理, 造成胶粉和配合剂受热膨胀, 达到再生的目的 (即快速脱硫法)。1978年我国曾用该法生产再生胶, 但由于其工艺过程快, 操作难以控制, 产品质量不够稳定, 推广应用受到限制。1978年美国发表了用微波加热炉产生微波, 使胶粉分子断链进行再生的专利 (即微波脱硫法专利)。1979年美国维面又发表了低温相位移脱硫法专利, 它可以有选择地断裂硫化胶的多硫交联键, 其实用价值较微波脱硫好, 但目前尚未工业化生产。1981年瑞典发表了常温塑化法专利, 此法需加热至40℃, 使胶粉与配合剂混合并发生物理降解反应, 从而达到再生目的。

我国再生胶最早用翻胎胶粉与植物油混合加热制成, 后采用油法脱硫并提高了机械化程度。建国后, 建立了水油法生产厂, 产量和质量大幅度提高。60年代我国研制并应用了活化剂, 使再生技术有了新的突破。70年代以来, 又先后出现快速脱硫、低温塑化、高温连续脱硫等新的再生技术, 使再生胶工业有了更大发展。

再生胶工业的发展与石油工业和合成橡胶工业的发展密切相关。20世纪40年代, 由于丁

苯橡胶等合成橡胶的出现及应用,挤掉了部分再生胶市场,使欧美工业发达国家的再生胶产量一度下降。其原因是:①合成橡胶,尤其丁苯橡胶的价格低,应用范围逐渐扩大,代替了部分再生胶;②湿态再生方法(如水油法)在生产中产生大量废气、废水,造成环境污染,治理又需要大量投资和设备,影响经济效益。

60年代,各国相继研究了一些无污染、以机械处理为主的干态脱硫的新工艺、新设备,如大规格高效率的粉碎机、精炼机和动态干法脱硫新技术等。随着橡胶工业的发展,废旧橡胶制品日益增多,为了处理这些丢弃的废橡胶,美国首先研究出一种利用深冷粉碎废橡胶的技术。这种技术的出现使大量的废旧橡胶得到综合利用,并为橡胶制品工业直接应用胶粉提供了方便条件。据分析,今后再生胶的发展趋向是应用于干态脱硫法和高效率的技术装置,以提高经济效益,消除污染,使之向机械化、自动化全面发展。

## 第二节 废橡胶再生配合剂及脱硫配方

废旧橡胶的再生,单靠加热和机械处理很难达到再生目的,必须加入软化剂、活化剂、增粘剂、抗氧剂等才能生产出高质量的再生胶,这些废橡胶再生配合剂简称再生剂。胶粉和再生剂在脱硫中的实际投料比例及数量就是脱硫配方。

### 一、软化剂

#### (一)软化剂作用

##### 1. 渗透膨胀作用

软化剂的成分较复杂,其中低沸点物在再生过程中能渗透到橡胶分子中,由于受热面膨胀,使橡胶分子链之间和填充剂与橡胶分子链之间的作用力减弱,有助于断链。同时增大分子之间的距离,降低了结构化的可能。

##### 2. 增粘增塑作用

软化剂中的高沸点物在高温脱硫后能保留在胶料中,起增加胶料粘性和塑性的作用。

#### (二)软化剂分类

##### 1. 植物油类

植物油类包括松焦油、妥尔油、松香、松香裂化油、松节油、双戊烯、双萜烯等。

##### 2. 矿物油类

(1) 煤焦油系 包括煤焦油、煤沥青、古马隆树脂等。

(2) 石油系 包括重油、裂化渣油、石油沥青、残渣油等。

#### (三)常用软化剂的成分和性能

##### 1. 煤焦油

煤焦油系焦化厂用煤炼焦的副产品,是一种深棕色的粘稠液体(经加压处理可为固体)。它的成分较复杂,主要由酚类、烷基芳香烃、萘、蒽、吡啶、沥青等组成。用煤焦油作软化剂,再生胶具有较高的物理机械性能,但污染性大,不能用于浅色橡胶制品。在使用中,尤其在高温下低沸点物易挥发出来,有刺激性气味。煤焦油质量技术指标见表21-1。

##### 2. 松焦油

松焦油系松树根及树干干馏后的产物,为深棕色或黑色粘稠液体,污染轻微,无刺激气味,主要由树脂酸等组成。用松焦油制做再生胶,具有良好的工艺性能和物理机械性能,应用范围较煤焦油广泛,价格较煤焦油高。松焦油质量技术指标见表21-2。

表21-1 煤焦油质量技术指标

品 种	相对密度	水分, %≤	灰分, %≤	粘度, m <sup>2</sup> /S, E80≤	挥发分, %≤	机械杂质, %≤
一 级 品	1.12~1.22	4.00	0.15	36.2×10 <sup>-3</sup> (5.00)	8.00	0.50
二 级 品	1.12~1.22	4.00	0.15	36.2×10 <sup>-3</sup> (5.00)	10.00	0.50

表21-2 松焦油质量技术指标

品 种	相对密度	沸 点 ℃	水 分 %≤	灰 分 %≤	恩氏粘度 s	挥 发 分 %≤	酸 度 %≤	机械杂质
一 级 品	1.01~1.06	240~400	0.50	0.50	200~300	6.00	0.30	无
二 级 品	1.01~1.06	240~400	0.50	0.50	301~400	6.00	0.30	无
三 级 品	1.01~1.06	240~400	0.50	0.50	401~500	6.00	0.30	无

### 3. 松 香

松香由松树分泌的树脂经加工而成, 为透明黄色或橙黄色固体, 主要成分是松脂酸及松脂酸酐, 加热时呈粘稠状物, 能提高再生胶粘性和耐老化性能。一般不单用, 如松焦油、妥尔油作软化剂时可不加松香, 与煤焦油等并用时可加3%, 但最多不得超过5%, 否则, 将使再生胶耐老化性能下降。松香质量技术指标见表21-3。

表21-3 松香质量技术指标

品 种	相对密度	软化点(环球法) ℃≥	不 皂 化 物 %	酸 值 mg KOH/g≥	机 械 杂 质 %≤
松 香	1.10~1.50	70	—	164	0.07

### 4. 妥尔油

妥尔油系造纸工业的副产物, 是从木材造纸纸浆废液中经提炼净化而成的深棕色粘稠液体。其成分主要是树脂酸、脂肪酸; 各约占45%。在贮存中易分层析出松香。用时要经加热处理, 除去低挥发物使其质地均匀。高质量的妥尔油比松焦油好, 加工时不粘辊, 污染程度低。妥尔油质量技术指标见表21-4。

表21-4 妥尔油质量技术指标

品 种	相对密度 (15.5℃)	挥发分%	灰 分 %	机械杂质 %≤	恩氏粘度 s	酸 值 mgKOH/g
妥 尔 油	0.95~1.024	4.00~5.00	0.45~0.50	0.10	500~560	130~160

除上述常用软化剂之外, 重油、双戊烯、双萘烯、石油沥青、烷烃油、环烷烃油等也有少量应用。其中重油、石油沥青、石蜡烃油、环烷烃油是石油工业炼油过程中的副产物, 为深色粘稠液体或固体, 其主要成分为杂环化合物和脂肪烃等。上述物质价格低, 单用时再生胶物理机械性能差, 重油与双萘烯并用时, 能取得较好的脱硫效果。

## 二、活 化 剂

### (一)活化剂作用

在脱硫过程中,能加速脱硫过程的物质称作再生胶活化剂。使用活化剂可大幅度缩短脱硫时间,改善再生胶工艺性能,减少软化剂用量,提高再生胶产品质量。活化剂在高温下产生的自由基能与橡胶分子的自由基相结合,阻止橡胶分子断链后的再聚合,起到加快降解作用。

### (二)活化剂分类

活化剂种类较多,有硫酚类、硫酚锌盐类、芳烃二硫化物类、多烷基苯酚硫化物类、萘酚类、苯酚亚砷类、苯胺硫化物类等。从制备工艺和活性看,硫酚类活性较高,但质量不稳定,毒性大;硫酚锌盐类活性低,制备工艺复杂;芳烃二硫化物类活性较高,制备工艺简便,且毒性相对较小;多烷基苯酚硫化物和苯酚亚砷类都有较高活性,但制备工艺较复杂,且价格高。国外采用硫酚类较多,我国应用芳烃二硫化物类。国产主要品种见表21-5。60年代以来,我国先后研制近10个品种,其中“420”是目前大量生产的品种。

表21-5 国内活化剂品种

牌 号	外 观	化 学 组 成
463	黄褐色半固体	4, 6-二叔丁基-3 甲基苯酚二硫化物
420	深褐色粘稠液体	多烷基苯酚二硫化物
6810 (22-S)	黄色油状液体	间二甲苯二硫化物
901	深褐色油状液体	多烷基芳香烃二硫化物
703	深褐色油状液体	二甲苯二硫化物
2624	深褐色油状液体	2,4-异丙苯基苯酚二硫化物

活化剂应用后,使外胎类水油法脱硫时间由原来的6~8小时缩短到2~4小时;胶鞋类水油法脱硫时间由原来的4小时缩短到2小时左右。对油法脱硫也有同样效果。使用活化剂,不但经济效益明显提高,同时给各种废合成橡胶的再生也提供了良好的条件。

## 三、脱硫配方及实例

脱硫是再生胶生产过程中一个主要环节,是影响再生胶产品质量的一个关键工序。脱硫不是把硫黄从橡胶分子中脱出来,而是通过加热、氧化及再生剂的作用,使硫化胶中的C—S—C交联键断裂,发生降解,导致硫化胶从弹性状态变成塑性状态,以利于后期加工处理。

### (一)脱硫配方

脱硫配方是关系到再生胶脱硫效果好坏和后期加工难易的一个关键技术。制定配方要根据胶粉的种类、脱硫工艺条件、后期机械加工条件等综合因素,选择适宜软化剂、活化剂品种和用量。脱硫配方由胶粉、软化剂和活化剂等组成。确定软化剂及其用量要考虑三个因素。

#### 1. 胶粉种类及细度

胶粉(crumb, buffings)有外胎胶粉、胶鞋胶粉、杂胶胶粉三类,每类又分若干品种(详见本章第四节)。由于每种胶粉的胶质、含胶量及所含的配合剂不同,在选择软化剂时要首先考虑适应性。①非极性软化剂(饱和烷烃或环烷烃成分)与极性橡胶分子互容性差,在渗透

后只使分子溶胀,分子间距离增大,削弱分子间的作用力,使橡胶分子易于滑动变形,这类软化剂得到的再生胶塑性大,拉伸强度低。②有一定极性并含双键或活性基的软化剂,由于与极性橡胶分子中的活性基有近似结构,互容性好,在极性作用下产生相互诱导力,使分子间的作用力加强,这类软化剂得到的再生胶,其物理机械性能和工艺性能较好。③极性、化学性活泼、含有双键的环状化合物作软化剂,除使极性橡胶分子溶胀外,它还吸附在橡胶分子上,其结构中的 $\pi$ 电子云与橡胶分子双键中的 $\pi$ 电子云相重叠,而产生结合力,同时在极性作用下产生较强的取向力和诱导力。虽然由于渗透作用,在一定程度上削弱了橡胶分子间的作用力,但在极性作用下(结合力、诱导力、取向力)却使橡胶分子保持较高的相互作用力,此时再生胶具有较高的物理机械性能。

胶粉的细度一般要求在26~32目,胶粉细度越大,软化剂用量越少,否则反之。软化剂用量不足,将有一部分胶粉得不到膨胀,影响脱硫效果。用量过多,使工艺操作困难,产品质量下降。此外,软化剂用量还与胶粉所含的各种配合剂有关,如胶粉含有大量炭黑,则软化剂用量大;如胶粉含有大量软化剂、增塑剂,则软化剂用量可相对减少。

在脱硫配方中软化剂是主要成分,一般用量较大;其它再生剂如活化剂、增塑剂、抗氧化剂、增粘剂等,也是不可少的,尤其在一些特殊的胶种和再生工艺中,其作用更为明显,但用量要适当。

## 2. 脱硫工艺条件

脱硫工艺条件是指脱硫时的温度(或压力)和时间。脱硫温度是采用安全生产可能达到的最高限度温度,一般是固定不变的。脱硫时间可根据需要适当调整,从经济观点考虑,时间越短越好,但合理的脱硫时间应根据产品成本、质量、加工难易等方面综合考虑确定。软化剂用量与脱硫工艺条件有关,一般讲,脱硫温度高或时间长,软化剂用量少,否则反之。水油法脱硫工艺条件为 $180^{\circ}\text{C} \times 3 \sim 4\text{h}$ 。

## 3. 后期机械加工工艺条件

后期机械加工是指捏炼、滤胶、精炼等工序,它们对提高产品质量,尤其对提高物理机械性能和外观质量具有明显作用。在制定脱硫配方时,要根据后期机械加工工艺条件来考虑软化剂的用量。一般机械加工能力强,软化剂可适当少用,否则应适当多用。如果用量不足,胶料在捏炼时脱辊,既延长了提作时间,又增如了能量消耗;用量过多,胶料捏炼时粘辊难以捏作。有时为了提高产品质量也可对后期的机械加工工艺条件进行适当调整,以满足生产需要。

总之,制定脱硫配方既要考虑脱硫效果,又要考虑后期加工的难易程度,使最终产品符合产品质量标准。

再生胶脱硫配方是以胶粉为100(重量份,下同),参照上述因素确定各种软化剂、活化剂等的使用比例。

## (二) 脱硫配方实例

再生胶品种很多,每个品种都有相应的脱硫配方,现就水油法中产量大的三个品种举例如下。

外胎类一级品配方:

一级品胶粉	100	煤焦油	17.50
松香	3	活化剂“420”	0.25

脱硫工艺条件 蒸汽压 $0.93\text{MPa}$  ( $9.5\text{kgf/cm}^2$ ), 时间4小时。

### 外胎类二级品配方:

二级品胶粉	100	煤焦油	16.5
松香	3	活化剂“420”	0.2

脱硫工艺条件 蒸汽压0.93MPa (9.5kgf/cm<sup>2</sup>)，时间4小时。

### 胶鞋类二级品配方:

二级品胶粉	100	妥尔油	8.5
活化剂“420”	0.2		

脱硫工艺条件 蒸汽压0.93MPa (9.5kgf/cm<sup>2</sup>)，时间3.5小时。

上述配方的物理机械性能见表21-6。

如配方中各种配合剂比例不变，软化剂所含高沸点及低沸点物质的量与产品性能有关。高沸点物质多，产品可塑性、扯断伸长率、挥发物含量下降，拉伸强度上升；低沸点物质多，可塑性、挥发物含量上升，拉伸强度、丙酮抽出物含量下降，扯断伸长率变化不大。当活化剂用量增加时，可塑性、丙酮抽出物含量上升，拉伸强度、扯断伸长率下降。总之，制定合理配方，必须经过小型试验进行验证后才能确定生产配方。

表21-6 物理机械性能

性 能	品 种	外胎类 一级品	外胎类 二级品	胶鞋类 二级品
可塑性 (威廉)		0.42	0.44	0.45
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		11.5(117)	9.3(95)	7.3(74)
扯断伸长率, %		430	410	400

## 第三节 再生胶生产工艺

### 一、再生胶生产方法

再生胶生产方法很多，归纳为五大类。现将各种方法的脱硫工艺过程简要介绍如下。

#### (一)蒸汽法

##### 1.油法

将胶粉与再生剂混合均匀，放入铁盘中，送进卧式脱硫罐内，用直接蒸汽加热。蒸汽压力为0.5~0.7MPa (5~7 kgf/cm<sup>2</sup>)，脱硫时间为10小时左右。此法工艺设备简单。

##### 2.过热蒸汽法

将胶粉与再生剂混合均匀，放入带有电热器的脱硫罐中，通直接蒸汽，用电热器将温度提高到220~250℃，使胶粉中的纤维得到破坏，蒸汽压力为0.4MPa (4kgf/cm<sup>2</sup>)。

##### 3.高压法

将胶粉与再生剂混合均匀，放进密闭的高压容器内，通入4.9~6.9 MPa (50~70kgf/cm<sup>2</sup>) 直接蒸汽进行脱硫再生。此法设备要求高，投资较大。

##### 4.酸法

首先用稀硫酸浸泡胶粉，破坏其中的纤维物质，然后用碱将酸中和进行清洗，再通入直接蒸汽进行脱硫再生。此法需要耐腐蚀设备，耗用酸碱量大，工艺及设备复杂，成本高，产品易老化。

#### (二)蒸煮法

##### 1.水油法

此法脱硫设备为一立式带搅拌的脱硫罐，在夹套中通入0.9~0.98MPa (9~10kgf/cm<sup>2</sup>)

cm<sup>2</sup>) 的蒸汽。罐中注入温水(80℃)作为传热介质。脱硫时将已用机械除去纤维的胶粉和再生剂加入罐中, 搅拌时间约 3 小时。此法虽然设备较多, 但机械化程度高, 产品质量优良且稳定。

## 2. 中性法

中性法与水油法基本相似, 区别在于中性法不提前除去纤维, 而在脱硫过程中加入氯化锌溶液以除去纤维。效果不如水油法好。

## 3. 碱法

用氢氧化钠(5~10%浓度)来破坏胶粉中的纤维, 然后用酸中和并清洗, 再以直接蒸汽加热进行脱硫再生。此法设备易腐蚀, 产品质量低劣, 方法落后。

## (三) 机械法

### 1. 密炼机法

所采用的密炼机为超强度结构, 转子表面镀硬铬或堆焊耐磨合金。转速为 60~80r/min, 上顶栓压力为 1.24MPa (12.6kgf/cm<sup>2</sup>), 提作温度控制在 230~280℃, 时间 7~15 分钟。此法生产周期短, 效率高。

### 2. 螺杆压出法

主机为螺杆压出机(与橡胶压出机相似), 螺杆直径有 6、8、12in 三种。机壳内有夹套, 用蒸汽或油控制温度(200℃左右)。操作时将胶粉与再生剂提前混合均匀送入该机, 胶料在螺杆的剪切挤压作用下, 经过 3~6 分钟即可从出料口排出。此法为连续性生产, 周期短, 效率高, 产品质量优良, 但由于螺杆与内套磨损较大, 对设备的材质要求较高。

### 3. 快速脱硫法

主机为一特殊结构的搅拌机(与塑化机相似), 罐内有一挡料装置。搅拌速度可调节, 由直流电机带动。转速分为两挡, 低速控制在 720r/min, 高速为 1440r/min, 搅拌 10 分钟后, 隔绝空气逐渐冷却, 冷却是在冷却器中进行的。此法生产周期短, 搅拌速度快, 工艺不易控制, 产品质量不够稳定, 比较适宜废合成橡胶再生。

### 4. 旋转动态法

将胶粉与再生剂混合均匀后, 放入能旋转的脱硫罐中, 使胶粉在动态下均匀受热, 达到再生目的。此法产品质量稳定。

### 5. 连续法

将胶粉与再生剂混合均匀后, 放入带有一对空心螺杆的设备中, 利用油浴加热, 温度控制在 240~260℃, 进行连续性脱硫, 胶料经过 15 分钟即可达到脱硫再生目的。

## (四) 化学法

### 1. 溶解法

将胶粉和软化剂放入一个电加热的搅拌罐中, 加入 40~50% 的软化剂(以胶粉为 100%), 一般采用重油或残渣油等。温度控制在 200~220℃, 搅拌 2~3 小时。反应后的产物为半液体状的粘稠物。产品可直接用于橡胶制品, 代替部分软化剂, 也可应用于建筑行业作防水、防腐材料。

### 2. 接枝法

在脱硫过程中, 加入一些特殊性能的单体(如苯乙烯、丙烯酸酯等), 在 200~230℃ 的高温作用下, 使单体与胶料反应, 再经机械处理后, 得到具有该单体聚合物性能的再生胶(如耐磨、耐油等)。此法反应过程较难控制。

### 3. 分散法

在开炼机上加入胶粉和乳化剂、软化剂、活化剂等，进行拌合压炼，然后缓缓加入稀碱溶液，使胶粉成为糊状，再加水稀释，从炼胶机上刮下，加入1%浓度的乙酸，使其凝固，最后经干燥压片，即为成品。此法设备简单，工艺操作不易控制，为间歇式生产。

### 4. 低温塑化法

将胶粉与有机胺类或低分子聚酰胺、环烷酸金属盐类、脂肪族酸类和软化剂、活化剂等混合均匀，放置在80~100℃温度下塑化一定时间，即可通过氧化-还原反应达到再生目的。此法节省能量，设备简单，但产品可塑性低。

## (五) 物理法

### 1. 高温连续脱硫法

将胶粉与再生剂按要求混合均匀，然后送入一个卧式多层的螺杆输送机中，该输送机有夹套和远红外线加热装置，胶料在输送过程中受到远红外线的均匀加热，达到再生目的。此法为连续性生产，周期较短，质量较好，设备不复杂，是正在探索的一种新方法。

### 2. 微波法

将极性废硫化胶粉碎至9.5mm大小的胶粒，加入一定量的分散剂，输送到用玻璃或陶瓷制做的管道中，使胶粒按一定速度前进，接受微波发生器发出的能量。调节微波发生器的能量，致使胶粉分子中的C-S、S-S键断链，达到再生目的。

## 二、再生胶生产工艺

再生胶的生产方法虽多，但投入工业化生产的仍以机械法和蒸汽法（水油法、油法）为最多，物理法是正在发展中的方法。目前我国工业化生产的方法主要是水油法和油法，快速脱硫法也有小批量生产，其它方法象高温连续脱硫法、低温塑化法、微波法正处在研究试生产阶段。下面以水油法、油法为例介绍再生胶的生产工艺过程。

水油法和油法生产工艺过程基本相同，其区别在于脱硫工段。它们生产过程都分为粉碎、脱硫、精炼三个工段。每个工段又分为若干道工序。粉碎工段分为：原料的分类加工、切胶、水洗、粗碎、细碎、风选、过筛。水油法脱硫工段分为：脱硫、清洗、挤水、干燥（油法没有后三个工序，另有拌油工序）。精炼工段分为：捏炼、滤胶、回炼、精炼、出片。

### (一) 粉碎工段

#### 1. 原料的分类加工

将进厂的废旧橡胶按照外胎类、胶鞋类、杂胶类（包括胶管、胶带、内胎、皮鞋底等）进行分类，除去非橡胶杂质后，分别堆放（详细分类见本章第四节）。

#### 2. 切胶

经过分类加工的废旧橡胶，必须把大小厚薄不一的胶料进行切割，以便于水洗和粉碎，保证设备安全运行。具体要求是：外胎类宽在10cm，厚在3cm以下的，切割长度不大于25cm；厚在3cm以上的，切割长度不大于15cm。水胎、胶管、胶带等长条胶料厚度在2cm以下的，切割长度不大于30cm。胶鞋类和零星杂品胶可不切割。其它特殊胶料视具体情况确定切割的尺寸大小。切割时用剪切机，操作要注意安全，防止发生事故。

#### 3. 水洗

由于轮胎和胶鞋等废旧橡胶在使用过程中长期接触地面，夹带许多泥沙和杂质，如不清除，在粉碎过程中将造成尘土飞扬，污染环境，影响操作人员身体健康。而且，这些泥沙、

杂质若带入胶粉中,将使再生胶产品质量下降。因此在粉碎前应尽量除去这些泥沙杂质,做到文明生产和提高产品质量。水洗时将切割好的废旧橡胶定量定时的投入到锥形圆筒转鼓洗涤机中,投料要均匀,水量要充足,洗后的胶料要达到基本上无泥沙杂质,并保持清洁,晾干后,堆放在车间内备用。

#### 4.粗碎

粗碎是在粉碎机(也称破胶机)中进行的。粉碎机有三种规格,一是两个辊筒都有沟槽,称双沟辊粉碎机;二是两个辊筒没有沟槽(即光辊),称双光辊粉碎机;三是一个辊筒有沟槽,另一个辊筒无沟槽,称沟光辊粉碎机。其中双光辊粉碎机用作细碎,其它两种则用于粗碎。粗碎的目的是将大块的废旧橡胶破成较小的胶块,为下一步细碎打基础。操作时,将洗净的废旧橡胶经输送带投入到粗碎机中,供料要适量,补料要定时。辊筒外有一滚网筛,使合格的胶块漏下,不合格的胶块由滚网筛带回辊筒上重新进行破料。一般破胶的辊距控制在2mm左右,粗碎后的胶粒直径约在6~8mm。从滚网筛落下的合格胶粒经输送机送往下道工序进行细碎。

#### 5.细碎

粗碎合格的胶粒,由输送机经过风选机和磁选装置除去大部分纤维和金属杂质,再送到光辊粉碎机中送行细碎。光辊粉碎机的辊距控制在1mm左右,粉碎后的胶粒粒径应小于1mm。细碎后的胶粉应再经风选和磁选除去纤维杂质。一般1台粗碎机可同时向2~8台细碎机供料,操作人员应巡视检查,控制胶粉流量,以取得最佳的粉碎效果。

#### 6.风选

细碎合格的胶粉,由输送机送入旋风分离器进行分离,把纤维杂质从胶粉中进一步分出,然后由风机把胶粉送到小粉仓准备进行过筛。

#### 7.过筛

筛的形式分多层筛和单层筛,两种筛一般由电机带动曲柄轴做往复运动,习惯称振动筛(单层筒包括圆形转动筛)。筒网要求:外胎类为26~32目,胶鞋类和杂胶类为24~28目。过筛时仍有部分纤维与胶粉分离,合格的胶粉从筛网漏下,不合格的胶粉单独收集再返回细碎机进行粉碎。合格胶粉细度要求:外胎类粒径为0.8~1mm,胶鞋类和杂胶类粒径为0.9~1.1mm。筛选合格的胶粉由风机送入贮粉仓备用。清除出来的纤维和金属杂质分别集中贮存进行处理。

如采用沟光辊粉碎机进行粉碎,可使粗、细粉碎合为一步生产(单机生产),不用双沟辊粉碎机,简化了生产程序,但粉碎质量不如前者,一般中小企业采用较多。

### (二)脱硫工段

脱硫是再生胶生产中的一个主要环节,它关系到再生胶产品质量的好坏。脱硫前应选择好脱硫工艺条件和配方(详见本章第二节),一般应先进行小型模拟试验,待取得可靠数据后方可投入生产。如前所述,水油法与油法的区别主要是脱硫工段不同,当然所采用的设备及工艺条件和配方也不相同,而粉碎和精炼工段则是基本相似的。现将有关过程简介如下。

#### 1.水油法脱硫

(1)脱硫工序 水油法脱硫是在立式带搅拌的脱硫罐中进行的。首先将80℃的温水注入罐中,开动搅拌器(14~18r/min)。按照脱硫配方的实际用料,分别将软化剂、活化剂等投入,再将称量后的胶粉加入罐中(胶粉与水的比例为1:2)。罐由通入夹套的蒸汽进行加热,温度控制在180~190℃(或换算成蒸汽压)。升温时,可将蒸汽同时通入罐内和夹套

中,待温度(或蒸汽压)达到要求时,关闭通入罐内的直接蒸汽,由夹套蒸汽保温。保温时间的长短应由胶粉种类和配方的不同具体确定,一般为2~4小时。保温结束时,应先打开减压阀,将罐内汽压降至0.2~0.3MPa(2~3kgf/cm<sup>2</sup>),再开动排料阀将胶料排至清洗罐内。这个过程,操作人员应注意随时观察罐内温度(或蒸汽压)变化,做好记录,严禁高压排料,以防发生事故。

(2)清洗工序 脱硫后的胶料排入清洗罐中进行水洗。清洗罐为一立式无夹套的常压设备,规格大小与脱硫罐相同。胶料进罐后,放入温水(60~80℃)进行清洗,洗去多余的软化剂和少量纤维,然后打开罐底部的阀门,通入压缩空气,气压不超过0.3MPa(3kgf/cm<sup>2</sup>),使水鼓泡,并搅拌5~10分钟。清洗后一些纤维等悬浮物漂浮在罐体上部,由溢水口排出罐外。废水经罐底的滤网口排入污水池,将这些废水处理达到排污标准后,再排入地下污水管道。清洗后的胶料经滤水从罐底排料口排出罐外。

(3)挤水工序 由清洗罐排出的胶料进入挤水机上部的搅拌罐,将胶团搅拌打碎,再经可调节的出料口进入立式螺杆推进器,由挤水机进行挤水(挤水机与榨油机相似)。胶料中的水分从挤水机排条缝隙中排出,胶料由出口被挤出。操作中注意胶料应适量投入,不能忽多忽少,以保证挤水效果。挤水后的胶料一般含水量应控制在15%左右。

(4)干燥工序 干燥机有立式和卧式两种,一般采用卧式较多。其结构为带夹套的圆形管道,内有螺杆推进器。长短及摆布形式可根据厂房的具体情况而定。由夹套中的蒸汽加热来调节干燥温度,蒸汽压力控制在0.4MPa(4kgf/cm<sup>2</sup>)以上。干燥过程中蒸发出的水蒸汽由排气口排出,以保证干燥效率。干燥后的胶料含水量一般在7%左右(见表21-7),合格胶料堆放在车间内,保持清洁备用。

## 2. 油法脱硫

(1)拌油工序 按照脱硫配方将胶粉与再生剂放入拌合器中,开动机器使其拌合均匀。或者采用连续拌料,将再生剂预先按配比混合均匀,放在连续拌料机的上方,胶粉与再生剂按一定流量流入连续拌料机中拌合均匀。连续拌料机内有螺杆推进器,用蒸汽加热,温度控制在60~80℃。拌好的胶料堆积备用。

(2)脱硫工序 将拌好再生剂的胶料装入铁盘中,铁盘的大小应视卧式脱硫罐的大小而定,然后将铁盘放到装有滑轮的铁架上,推入卧式脱硫罐中进行加热。罐底部装有滑轮导轨便于进出料。加热用直接蒸汽,并定时排放冷凝水,以保持罐内温度(或蒸汽压)正常。油法脱硫温度一般控制在158~170℃或0.5~0.7MPa(5~7kgf/cm<sup>2</sup>蒸汽压),脱硫加热时间应视脱硫温度和配方而定,一般为10小时左右。脱硫后的胶料不需要水洗、挤水、干燥等工序,可直接放在清洁地方将胶团打碎冷却后备用。

## (三)精炼工段

水油法与油法一样包括捏炼、滤胶、回炼、精炼、出片五个工序。

### 1. 捏炼工序

经过脱硫后的胶料具有较低的可塑性,为提高其塑性必须进行捏炼。捏炼有以下两种方法。

(1)薄通连续捏炼 将开炼机2~3台排成机组,辊筒辊距定为1mm,辊温控制在70

表21-7 胶料干燥前后含水量指标

再生胶品种	干燥前含水量, % <	干燥后含水量, % <
胎类再生胶	12	7
胶鞋类再生胶	15	6
杂胶类再生胶	15	7

℃以下。捏炼时胶料通过第一台机器后，由刮刀从后辊刮下落在输送带上，送到第二台机器进行薄通，依次进行，可达到捏炼目的。此法连续生产，劳动强度低，生产效率高。

(2) 单机自动翻料捏炼 在一台开炼机上装有自动翻料装置，辊距为1~2 mm，辊温控制在70℃以下。胶料通过辊筒后落在翻料输送带上，由翻料装置将胶料重新返回炼胶机上进行多次反复捏炼。操作时间一般在10分钟左右。

上述两种方法，捏炼后胶料可塑性达到0.25~0.35。

## 2. 滤胶工序

滤胶的目的是为清除胶料中的杂质，尤其是金属杂质，以提高胶料的纯度，保证质量。滤胶机与挤出机相似，内有螺杆，外有夹套，夹套中通入蒸汽，机头温度控制在80~100℃，机身温度为50~60℃。操作时将已捏炼的胶料，卷成小卷放入滤胶机的进料口（胶料温度要保持在50℃以上），在滤胶机中胶料由螺杆推向机头部位，机头装有双层滤网，外层为8目，内层为24~30目，胶料通过机头时，杂质被滤网挡住，胶料成圆条状被挤出，然后用小车送到下道工序进行回炼。滤胶前应将机器充分预热，温度达到要求后关闭加热蒸汽，温度高时要通水进行冷却，保持机头温度在100℃左右，机身温度保持在60℃左右。滤胶温度高或滤胶时间长都容易使胶料焦烧，影响产品质量。对滤网要定时进行清理或更换，以保证滤胶质量。

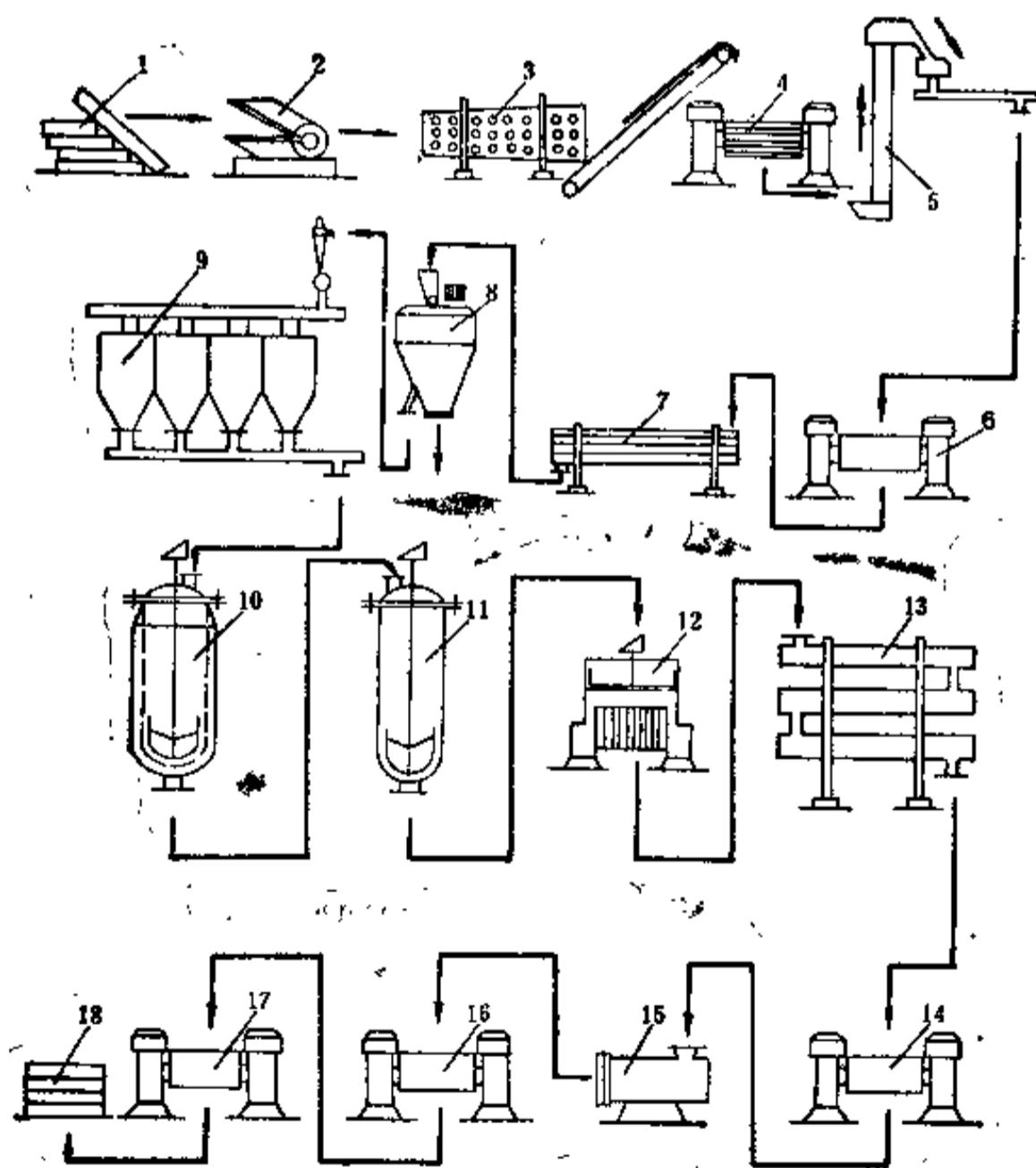


图21-1 水油法工艺流程图

1—生橡胶；2—剪切机；3—转鼓洗涤机；4—沟槽粉碎机；5—胶粉提升器；6—光辊粉碎机；7—振动筛；8—旋风分离器；9—胶粉贮仓；10—立式脱磁罐；11—清洗罐；12—挤水机；13—干燥机；14—开炼机；15—滤胶机；16—开炼机；17—精炼机；18—再生胶产品

### 3. 回炼工序

将滤胶后的胶条送到开炼机上进行压炼。辊距在 $1 \sim 1.5\text{mm}$ ，辊温控制在 $70^\circ\text{C}$ 以下。通过计时间（或次数），使胶料可塑性达到 $0.3 \sim 0.4$ ，下片后经输送带送到精炼机上进行精炼。

### 4. 精炼工序

精炼目的有二：一是精炼机速比大，利用剪切力使胶料的分子进一步断链；二是精炼机辊筒呈腰鼓形，在小辊距下能碾碎胶料中尚未脱硫好的硬颗粒，或将这种硬颗粒排到辊筒两端清除。精炼机是再生胶专用设备，外形与开炼机一样，只是辊筒直径中间稍大，速比较高。一般辊距控制在 $0.2 \sim 0.4\text{mm}$ ，辊温在 $90^\circ\text{C}$ 以下，辊温过高或胶片过薄都易使胶料性能下降，尤其辊温对再生胶产品质量影响较大。为了得到质量均匀一致的胶片，应严格控制温度，不得超过 $90^\circ\text{C}$ 并保持稳定。精炼时，胶料通过精炼机的次数一般为两次，可采取两台精炼机为一机组，各通过一次；或一台精炼机通过两次，应视设备条件具体确定。精炼后的胶料，外观质量要达到平整细腻，无明显颗粒和杂质。可塑性要达到 $0.35$ 以上（胶鞋类达到 $0.40$ 以上）。

### 5. 出片工序

从精炼机上下来的薄胶片，应绕卷在一个标有厂名、品种、日期等标志的转轴上，通过计次数或控制重量，由自动切割刀将胶片割开取下，即为再生胶成品，然后将大小一致，重量相近的成品，涂上隔离剂码放整齐存放，待化验合格后入库保存。水油法工艺流程见图21-1。

## 第四节 再生胶质量检验

### 一、检验标准

再生胶产品质量应按照化学工业部部标准HG4—390—82所规定的内容进行检验。内容包括：

- (1) 技术条件（质量指标）；
- (2) 检验规则；
- (3) 检验方法；
- (4) 包装、标志、贮存及运输；
- (5) 其它。

标准HG-4—390—82适用于水油法、油法生产的再生胶。

#### (一) 产品种类

再生胶产品种类的划分有两种方法，一是根据废旧橡胶种类划分，二是根据制造方法划分。根据废旧橡胶种类划分，不仅容易识别实物，而且能大致推测实物的质量好坏。根据制造方法分类，不容易识别实物和质量好坏。目前在国际交易中大都根据废旧橡胶种类来划分产品。我国采用废橡胶种类和制造方法相结合的方法来划分产品品种，目前分三类十个品种，见表21-8。

美国、英国、日本等国家是按废橡胶种类划分品种。美国有14个品种，英国有19个品种，日本有7个品种。

美国再生胶品种及所用废橡胶原料见表21-9。

表21-8 品种及使用的废旧橡胶原料

类 别	等 级	使用废旧橡胶原料的部位名称
水 油 法  外 胎 类	一 级 品 二 级 品  三 级 品  合 成 橡 胶	含天然橡胶比例大的充气轮胎胎面胶 (包括7.50—20及其以上规格) 含天然橡胶比例大的充气轮胎带有两层以下缓冲层的胎面胶 (包括7.50—20及其以上规格) 含天然橡胶比例大的充气轮胎的胶层厚度大于帘线层厚度的胎体胶 含天然橡胶比例大的充气轮胎的胶层厚度小于帘线层厚度的胎体胶 (以上两种规格包括7.50—20及其以上规格) 含合成橡胶比例大的充气轮胎的胎面胶及其胎体胶 (7.50—20以下规格)
水 油 法 胶 鞋 类	一 级 品 二 级 品	胶面胶鞋胶 布面胶鞋胶
油 法 胶 鞋 类	一 级 品 二 级 品	胶面胶鞋胶 布面胶鞋胶
水 油 法 油 法 杂 胶 类	一 级 品 二 级 品	内胎等杂胶 其它杂胶

表21-9 美国再生胶品种

品 种 名 称	所 用 废 橡 胶 原 料
全轮胎再生胶 改性轮胎再生胶 低污染全轮胎再生胶 剥离轮胎再生胶 胎体再生胶 内胎再生胶 工业制品再生胶 混合再生胶 纯胶再生胶 鞋底再生胶 含纤维再生胶 废杂胶再生胶 氯丁橡胶再生胶 丁腈橡胶再生胶	除掉钢丝圈的全轮胎胶 除掉钢丝圈的全轮胎胶, 加适量填充剂 不 详 轮胎、净胎面胶 胎体帘布层胶 (分灰、黑两种颜色) 天然橡胶、丁基橡胶内胎胶 (分黑、红两种颜色) 废工业制品胶 (分黑、浅两色) 硫化废胶边及废品胶 (分黑、浅两色) 含胶量高的纯废橡胶 鞋底及鞋底胶边胶 帘布层胶 (分黑、灰两色) 废杂胶等 废氯丁橡胶制品胶 废丁腈橡胶制品胶

表21-10 日本再生胶品种

种 类	品 种	所 用 废 橡 胶 原 料
内 胎 再 生 胶	天然橡胶(黑) 天然橡胶(赤) 丁 基 橡 胶	天然橡胶或含合成橡胶的汽车内胎胶 (黑色) 天然橡胶或含合成橡胶汽车内胎胶 (红色) 丁基橡胶汽车内胎胶
轮 胎 再 生 胶	一 级 品 二 级 品	汽车轮胎胶 汽车轮胎胶
杂 胶 再 生 胶	一 级 品 二 级 品	自行车内胎和胶面胶鞋胶或与其相当的废橡胶 胶鞋底和工业制品废橡胶或与其相当的废橡胶

日本再生胶品种及所用废橡胶见表21-10。

英国再生胶品种如下：

全轮胎再生胶	改性轮胎再生胶
低污染轮胎再生胶	胎面再生胶
帘布层再生胶	黑工业制品再生胶
红工业制品再生胶	含纤维再生胶
黑天然橡胶内胎再生胶	红天然橡胶内胎再生胶
丁基橡胶内胎再生胶	天然橡胶水胎再生胶
丁基橡胶水胎再生胶	精炼废料再生胶
鞋类再生胶	浅褐色再生胶
纯胶再生胶	氯丁橡胶再生胶
丁腈橡胶再生胶	

近年来，国外生产一种预混合再生胶，其制法是：将再生胶的半成品混入一些配合剂（硫化剂除外），这些配合剂在捏炼时加入，然后再经滤胶、精炼制成产品。这种再生胶优点是：使用方便，易混合加工，缩短混炼操作时间，硫化胶的物理机械性能比普遍方法混合胶料的性能有大幅度提高。其配合剂的参考用量如下：

再生胶	194	脂肪酸	5
碳酸钙	50	沥青软化剂	5
快压出炉黑	20	石蜡	5
氧化锌	5		

## (二) 产品性能指标

根据再生胶部颁标准 HG4—390—82 的规定，水油法、油法产品性能指标应符合表21-11的规定。

表21-11 再生胶性能指标

种 类	水 油 法 外 胎 类				水油法胶鞋类		油法胶鞋类		水油法、油法杂胶类	
	一级品	二级品	三级品	合成胶	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品
水分，% ≤	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
150℃加热失重，% ≤	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
灰分，% ≤	8.00	12.00	15.00	10.00	32.00	38.00	32.00	38.00	30.00	40.00
丙酮抽出物，% ≤	22.00	23.00	23.00	30.00	14.00	16.00	18.00	20.00	20.00	25.00
纤维含量，% ≤	0.10	0.70	1.00	0.70	0.60	0.80	1.50	2.00	0.10	1.00
可塑性（威廉）	0.35~ 0.55	0.35~ 0.55	0.35~ 0.55	0.25~ 0.45	0.40~ 0.55	0.40~ 0.55	0.40~ 0.55	0.40~ 0.55	0.40~ 0.60	0.30~ 0.55
拉伸强度，MPa (kgf/cm <sup>2</sup> ) >	8.3(85)	6.9(70)	5.4(55)	6.9(70)	5.4(55)	4.9(50)	4.9(50)	4.4(45)	5.9(60)	3.9(40)
扯断伸长率，% >	380	360	350	350	370	350	280	250	400	270

日本再生胶产品性能指标见表21-12。

苏联轮胎再生胶性能指标见表21-13。

表21-12 日本再生胶产品性能指标

指 标 项 目	种 类	内 胎 再 生 胶			轮 胎 再 生 胶		杂 胶 再 生 胶	
		天 然 橡 胶		丁基橡胶	一 级 品	二 级 品	一 级 品	二 级 品
		黑	红					
相对密度	≤	1.20	1.25	1.20	1.18	1.25	1.35	1.55
灰 分, %	≤	20	30	20	15	20	40	45
丙酮抽出物, %	≤	15	15	10	20	20	17	17
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	≥	6.4 (65)	5.4 (55)	5.9 (60)	6.4 (65)	5.4 (55)	3.9 (40)	2.9 (30)
扯断伸长率, %	≥	350	300	400	300	250	150	120
与天然橡胶混用拉伸强 度保持率, %	≥	70	60	—	60	60	45	40

表21-13 苏联轮胎再生胶性能指标

指标项目	种类	轮胎再生胶		帘布层再生胶	内胎再生胶	水胎再生胶	
		优	一级品	优	优	优	一级品
150℃加热失重, %	≤	2.35	2.60	1.40	1.75	1.00	1.30
灰分, %	≤	7.00	8.00	9.00	8.00	22.00	22.00
软化剂含量, %		33±5	33±5	31±3	32±3	≤30	≤30
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100℃)		31~51	21~51	30~60	25~55	30~65	30~65
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	≥	6.0 (61)	5.2 (53)	6.4 (65)	6.9 (70)	8.3 (85)	6.9 (70)
扯断伸长率, %	≥	425	425	450	450	475	475

## 二. 外观检验

再生胶成品外观应为颜色均一整齐的块状, 表面无明显颗粒和其它机械杂质。

在再生胶部颁标准 HG4—390—82 中, 没有明确规定对外观的检验, 为便于检验, 以实物样品作为检验和控制外观质量的标准, 建立“再生胶外观标样册”, 在行业内试行。这个标样册将合格的和优质的标准样胶, 以胶片形式列于一个册中, 供检验时对照检查。具体检验过程是: ①从每批产品中, 分别由五块产品的有效宽度 $\frac{1}{3}$ 处, 任意抽取与标准样胶大小相等的样品五块, 与标样对照; ②若其中有两块以上 (包括两块) 样品在颗粒多少、平整程度、细腻程度方面差于标样时, 应重新取五块样品进行对照, 如仍有两块以上 (包括两块) 样品差于标样时, 应视这批产品的外观质量不合格; ③经重新对这批产品进行加工处理后, 仍存在两块以上 (包括两块) 样品差于标样时, 这批产品应作等外品处理。为便于检验对照, 标样册将每个标准样胶分正、反两面放置。检验时, 应注意观察样品胶面的平整程度及颗粒大小和数量。

## 三. 检验方法

再生胶产品质量检验项目有八项 (不包括外观质量), 其中化学分析五项, 物理测试三项。现将物理项目的检验方法介绍如下 (化学分析检验方法见《橡胶工业手册》修订版第八分册)。

## (一)可塑性测定

测试物理性能的胶样,应首先按照表21-14规定的条件进行塑炼。

表21-14 塑炼条件

塑炼条件 胶样名称	试样重 g	炼胶机规格 mm	辊 距 mm	辊 温 ℃	通过次数 次
外 胎 类	800	$\phi 160 \times 320$	$1 \pm 0.1$	$40 \pm 5$	15
胶鞋及杂胶类	1000	$\phi 160 \times 320$	$1 \pm 0.1$	$40 \pm 5$	8

## 1. 试样制取

称取经过塑炼的胶样,外胎类220g,胶鞋及杂胶类250g,在 $\phi 160 \times 320\text{mm}$ 的炼胶机上,将胶样在1mm辊距下捏炼3分钟(挡板距离150mm,开刀落盘3次),然后在2mm辊距和4mm辊距下分别通过15次,最后在10mm以上辊距下再通过10次,制成无气孔胶块。如有气孔应重新取样轧炼,至无气孔为止。

## 2. 测试过程及计算

将轧炼的无气孔胶块,于室温下停放4小时后,在24小时内按HG 4—555—82“威廉塑性和弹性复原性试验方法”测定及计算再生胶可塑性。

## (二)拉伸强度和扯断伸长率的测定

## 1. 试样制取

称取经过塑炼的试样300g,按照表21-15规定的配方,在 $\phi 160 \times 320\text{mm}$ 炼胶机上进行混炼。

表21-15 混炼胶基本配方

配合剂名称	配合量(重量份)
再 生 胶	100.0
促 进 剂 M	0.9
氧化锌(间接法一级品)	2.5
硫 黄	1.5
合 计	104.9

表21-16 混炼胶加料顺序

配合剂名称	加料时间 min	炼胶机辊距 mm	炼胶机挡板 距离 mm
再 生 胶	2.0	1.5	$150 \pm 20$
促进剂M	1.0	1.5	$150 \pm 20$
氧 化 锌	1.5	1.5	$150 \pm 20$
硫 黄	1.5	1.5	$150 \pm 20$
薄 通	1.0	0.5~1.0	$150 \pm 20$
出 片	1.0	1.5~2.0	—
合 计	8.0	—	—

混炼时加料顺序及要求应按照表21-16的规定进行。加工后的混炼胶应置于清洁台板上,在18~28℃室温下停放4小时后,在24小时内进行硫化。硫化温度及时间如下:

硫化温度  $142 \pm 1^\circ\text{C}$

硫化时间 5、8、10、15、20分钟,五个硫化点

硫化后的试片应置于清洁台板上,在18~28℃室温下停放6小时以上,在24小时内按照GB 528—82“硫化橡胶拉伸性能测定方法”的规定进行试验(用 $6.0 \pm 0.4_{0.0}^{\text{mm}}$ 的哑铃状裁刀裁片)。测定中有关其它实验条件和要求,应按照GB 527—83的有关规定进行。其中,试验前硫化试片应在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的标准温度下,停放30分钟以上方可进行操作。试验后拉伸强度及扯断伸长率应参考硬度、变形等,按照正硫化点的取值方法取值。

## 第五节 再生胶新工艺

再生胶生产方法很多,各种方法都需经过粉碎、脱硫、精炼三个工艺过程(液体再生胶除外),区别在于脱硫工艺不同。七十年代以来,国内外报道了一些新的再生工艺,现将有参考价值的几种简介如下。

### 一、快速脱硫工艺

快速脱硫工艺属于机械法的一种,它的特点是不需要加热,靠高速旋转的搅拌桨叶与胶粉碰撞摩擦生热,产生的热量使脱硫装置内的温度急剧上升( $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ ),胶粉被迅速塑化。脱硫装置由脱硫罐和冷却罐组成。脱硫罐是带高速搅拌的单壁罐体,罐内有一挡板,用以增加胶粉与罐体的摩擦。搅拌速度可调节,用直流电机可控硅控制。冷却罐有搅拌器和夹套(通冷却水),搅拌速度较低,由交流电机经变速器带动。冷却罐罐口要密封,不得进入空气。脱硫罐与冷却罐之间用管道连接,中间有开关控制胶料通过。

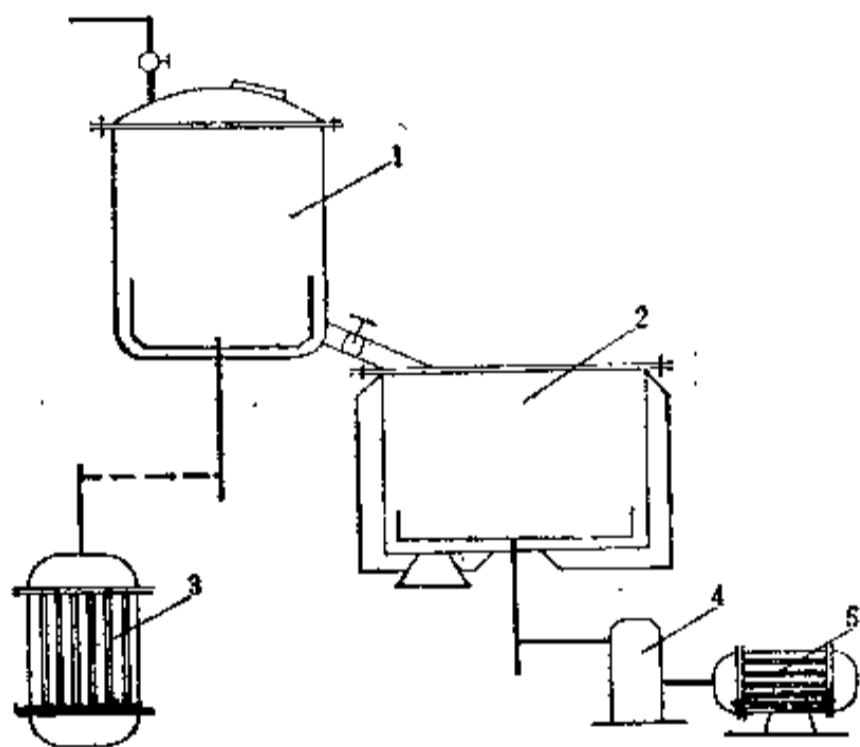


图21-2 快速脱硫工艺流程图

1—脱硫罐; 2—冷却罐; 3—直流电机; 4—变速器; 5—交流电机

这种方法脱硫周期较短( $10\sim 15$ 分钟),操作时,首先将脱硫罐的搅拌器调至低速( $720\text{r/min}$ ),由加料口将胶粉和再生剂加入,几分钟后,再调至高速( $1440\text{r/min}$ )搅拌 $7\sim 8$ 分钟,然后再调回低速排料。胶料进入冷却罐徐徐降温,搅拌速度控制在 $16\sim 18\text{r/min}$ ,冷却 $10\sim 15$ 分钟,排出后进行后期机械加工处理。工艺流程图见图21-2。

这种方法设备简单,节省能量,投资少,易上马投产。但由于脱硫周期短,工艺不易控制,造成质量波动,产品性能不够稳定。

### 二、低温塑化工艺

70年代,日本开始对废橡胶进行了室温塑化研究,并有很多报道;80年代初,瑞典发表了这方面的专利。我国也对此进行了一些试验研究,并取得一定成绩。在1981年瑞典提出的专利中,采用苯胍-氯化亚铁或二苯胍-氯化亚铁作为再生塑化剂,但苯胍及二苯胍毒性较大,后未见有工业化生产的报道。我国在研究中改变了用料路线,采用一般化学试剂,在 $40\sim 110^{\circ}\text{C}$ 温度下,形成催化氧化-还原反应系统,使胶粉分子发生断链,达到塑化目的。

这种方法能量消耗少,不产生废水、废气,工艺过程简便,投资少。它的设备比较简单,主要有混合器、加热器、开炼机和一些装胶粉容器等。混合器用于再生剂和胶粉的混合,搅拌速度为 $100\sim 120\text{r/min}$ 。加热器用于加热胶料,温度控制在 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 。开炼机用于捏炼胶料和提高胶料塑性。

它的工艺流程是:胶粉与再生剂混合搅拌→加热处理→机械加工→出片。操作时应将各种再生剂按配方比例称量,按顺序放入混合器中,在常温下搅拌 $5\sim 10$ 分钟。一些粘度大的

再生剂应预先加热,以保证混合均匀不结团。搅拌塑化后的胶料为粉状,可加入1%隔离剂,混合均匀包装出厂。若以片状料出厂,应在110℃温度下加热2小时,提高塑化程度便于机械加工处理。加热是在卧式硫化罐中进行,捏炼用开炼机,辊距为0.5~1.0mm,辊温在50~60℃,捏炼15~20分钟即可成片。

如前所述,这种方法的能量消耗低,据初步估算,用这种工艺生产每吨再生胶所用的电为水油法的80%,所用煤为水油法的20%,从节约能源看,是很有研究价值的一种新工艺,但因其工艺过程温度低,塑化程度差,产品质量尤其可塑性偏低,应用范围受到限制,有待进一步提高塑化程度和产品质量。

常温塑化工艺与低温塑化相似,都是用化学试剂为再生塑化剂对胶粉进行塑化,区别在于常温塑化的温度低(40℃),用双杂环——亚铜络合物、萜烯树脂等作塑化剂,是一个物理降解过程。它同低温塑化工艺一样能耗小,但产品质量达不到现有再生胶的水平。

### 三、高温连续脱硫工艺

高温连续脱硫属于干法脱硫工艺,它的特点是工艺简单,污染小,节省能量,产品质量较好,是目前正在探索中的一种新工艺。它利用波长为 $5.6 \sim 1000 \mu\text{m}$ (远红外线)的电磁波来加热胶料,升温快,温度高。被加热的胶料能迅速的由表及里的均匀受热,加快了分子运动。实践证明,物体反射、吸收、透过射线的程度与物体本身的性质、种类、表面形状等因素有关。由于橡胶、塑料等高分子材料的分子振动波长与远红外线的波长相同,因此这些材料吸收射线能力很强,同时由于硫化胶的颜色、颗粒及松散状态,更有利于吸收远红外线,所以用波长 $5.6 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的远红外线加热硫化胶进行脱硫再生是适宜的。本工艺的加热方式为间接式,射线不直接辐射胶料,避免因直接辐射使胶料在脱硫过程中产生的低沸点物和水蒸汽阻碍射线基板的辐射效率,降低加热效果。

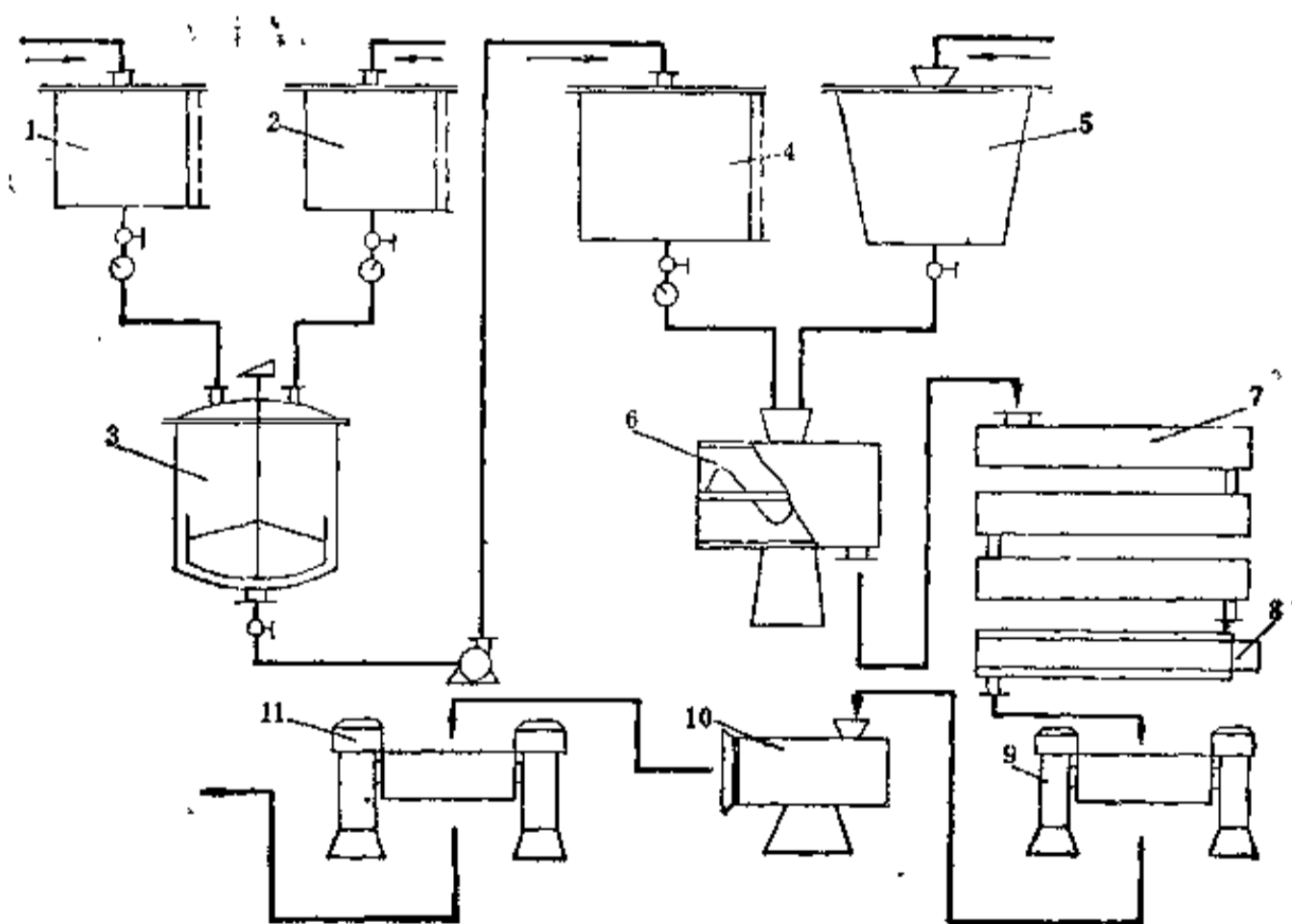


图21-3 高温连续脱硫工艺流程图

1—软化剂贮罐; 2—活化剂贮罐; 3—再生剂混合罐; 4—再生剂贮罐; 5—胶粉贮仓; 6—胶料混合器; 7—远红外线加热螺旋; 8—水冷却螺旋; 9—炼胶机; 10—滤胶机; 11—精炼机

本工艺的脱硫装置是由电磁调速电机、远红外线加热螺旋、夹套水冷却螺旋、传动装置等组成。其中，远红外线加热螺旋是这套装置的核心，硫化胶粉的热氧解聚过程在此进行。冷却螺旋的作用是降低胶料温度，防止胶料因温度过高而遭到破坏。

脱硫工艺流程见图21-3。

操作时，按配方要求将各种再生剂通过计量混合均匀，送入贮罐备用，温度保持在 $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。然后将胶粉和再生剂通过计量输送到混合器进行混合拌料，再由供料装置均匀的送入远红外线加热螺旋中进行脱硫，温度控制在 $240 \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，脱硫后的胶料经水冷却螺旋进行降温，温度控制在 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，温度过高，应开大冷却水阀门通水冷却，以防止因胶料温度过高而影响产品性能。冷却后的胶料再经捏炼、滤胶、精炼等工序进行加工处理，最后即为成品。本工艺为连续操作，脱硫温度高，时间短，能使胶料受热均匀，具有较好的物理机械性能。

#### 四、螺杆压出工艺

螺杆压出工艺是利用螺杆压出机的挤压作用，使拌入再生剂的胶粉在热、氧的作用下短时间内获得较高塑性的一种机械方法。该法的特点是设备简单，机械化程度高，可连续生产，脱硫中不产生废水。所用的压出机与橡胶、塑料挤出机相似，由螺杆和机套组成，机套中有夹层，通入蒸汽或用油浴加热。它的工艺流程是：胶粉与再生剂混合→螺杆压出→捏炼→滤胶→精炼→出片（成品）。操作时注意将胶粉与再生剂按比例混合均匀，以免在 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下胶料受热不均，造成质量波动。胶料由供料装置均匀地送入压出机，在螺杆的剪切挤压作用下得到塑化，从出料口排出。再经捏炼、滤胶、精炼等常规操作进行加工。由于硫化胶弹性大，在高温下易使机械磨损，造成螺杆与内套的配合间隙增大，生产效率下降。因此，一般以优质钢材制造压出机，以延长机器的使用寿命。此法在美国应用比较普遍，据报道，美国再生胶约有三分之一是用这种方法生产的。我国六十年代曾对此法进行过探索，后因设备材质等原因，中途停止了试验。目前有关部门准备继续开展此项工作的研究。

### 第六节 再生胶应用

#### 一、再生胶优缺点

##### （一）再生胶优点

众所周知，再生胶价格低廉，并且有良好的物理机械性能，除能代替部分生胶用于橡胶制品外，亦可单独用来制做一些低档橡胶制品，它不但能降低制品的成本，还能改善生产工艺，其优点是：

- （1）有良好的塑性，易与生胶和配合剂混合，节省工时，降低动力消耗；
- （2）收缩性小，能使制品有平滑的表面和准确的尺寸；
- （3）流动性好，易于制做模型制品；
- （4）耐老化性好，能改善橡胶制品的耐自然老化性能；
- （5）具有良好的耐热、耐油、耐酸碱性能；
- （6）硫化速度快，耐焦烧性好。

##### （二）再生胶缺点

（1）弹性差 再生胶是由弹性硫化胶经加工处理后得到的塑性材料，其本身塑性好、弹性差，再硫化后也不能恢复到原有的弹性水平。因此，应用时要注意选择好配合量，特别是

制造弹性好的产品，应尽量少用再生胶。

(2) 屈挠龟裂大 再生胶本身的耐屈挠龟裂性差，这是因为废硫化胶再生后其分子内的结合力减弱所致。对屈挠龟裂要求较高的一些特殊制品，掺用再生胶要斟酌使用，并注意使用量。

(3) 耐撕裂性差 影响耐撕裂性的因素较多，其中配合剂分散不均，制成的橡胶制品不仅物理机械性能低，耐老化性差，而且抗撕裂性也弱。再生胶在脱硫工艺过程中，由于拌料不均，再生剂分散不好，也是造成再生胶耐撕裂性差的一个因素。在应用时应注意这点。

## 二、再生胶橡胶烃含量

再生胶含有的橡胶烃是指废硫化胶中的弹性橡胶成分。日本工业标准 JIS K6313 对再生胶的橡胶烃含量做了如下推测：汽车轮胎再生胶橡胶烃含量为 45~50%；汽车内胎再生胶橡胶烃含量为 55%；胶鞋、杂胶再生胶橡胶烃含量为 30~40%。实验表明，轮胎再生胶的物理机械性能仅是原硫化胶性能的 50~60%。据此推算 100 份再生胶中含橡胶烃约 50 份，相当于原硫化胶性能的 30%，也就是说 100 份轮胎再生胶只能代替 30 份生胶使用，列成公式即：

$$70 \text{ 份生胶} + 100 \text{ 份再生胶} = 100 \text{ 份生胶}$$

## 三、再生胶应用

### (一) 应用形式及范围

再生胶应用有单用和并用两种形式，并用中有与天然橡胶或合成橡胶混用的情况，具体有如下四种：

- (1) 天然橡胶 + 再生胶；
- (2) 合成橡胶 + 再生胶；
- (3) 天然橡胶 + 合成橡胶 + 再生胶；
- (4) 再生胶。

再生胶的应用范围随着橡胶工业和其它工业的发展而逐渐扩大。目前已在轮胎、胶管、输送带、自行车胎、胶鞋、胶板等方面大量应用。除此之外，在建筑材料方面也有应用，如油毡、冷贴卷材、防水涂料、密封胶腻子等。在市政工程方面可做地下管道的防护层、电缆防护层、防水、防腐材料及铺路面的防龟裂材料等。

### (二) 应用实例

#### 1. 应用再生胶要注意的事项

- (1) 熟悉再生胶的优缺点。
- (2) 对进厂的再生胶一定要经检验后使用，掌握它的技术性能，便于制定配方时参考。
- (3) 制定配方时要根据橡胶烃的含量考虑硫黄和其它配合剂的正确用量，以收到理想的配合效果。

(4) 再生胶的相对密度、水分含量及所含的软化剂量都对产品有一定的影响，应用时要考虑这些因素，尤其要适当调整配方中软化剂的用量。

(5) 再生胶的用量要根据所制产品的具体要求，合理地考虑它的用量。用量过多或过少，都会对产品的质量 and 经济效益产生一定的影响。

(6) 再生胶应用前一定要经塑炼合格后方可使用。

#### 2. 应用配方举例

## (1) 再生胶胶板

轮胎再生胶	200	石蜡	7.5
促进剂DM	1.0	防老剂	0.5
氧化锌	2.5	硫黄	2.5
碳酸钙	50	合计	264.5
硬脂酸	0.5		

硫化条件 0.3MPa (3.2kgf/cm<sup>2</sup>) × 15min

产品物理机械性能拉伸强度为3.45MPa (35.2kgf/cm<sup>2</sup>)，扯断伸长率为150%；硬度为65。

## (2) 再生胶与天然橡胶、顺丁橡胶并用制轮胎垫带

天然橡胶8号	30	促进剂M	2
顺丁橡胶	70	防老剂A	1
轮胎再生胶	180	防老剂AM	1
氧化锌	5	轻质碳酸钙	11
硬脂酸	3	通用炉黑	55
松焦油	8	促进剂TT	0.1
石蜡	2	硫黄	3
		合计	371.1

硫化条件 0.3MPa (3kgf/cm<sup>2</sup>) × 10min

产品物理机械性能拉伸强度为7.8MPa (80kgf/cm<sup>2</sup>)，扯断伸长率为500%，硬度为55，相对密度为1.16。

## (3) 再生胶与天然橡胶、顺丁橡胶并用制皮鞋大底

天然橡胶8号	70	促进剂DM	1.3
顺丁橡胶	30	促进剂M	0.7
轮胎再生胶	150	促进剂D	0.5
硬脂酸	3	防老剂A	1
氧化锌	5	松香	0.5
高耐磨炉黑	20	石蜡	1
半补强炉黑	25	液体古马隆	3
陶土	20	硫黄	4
轻质碳酸钙	20	合计	355

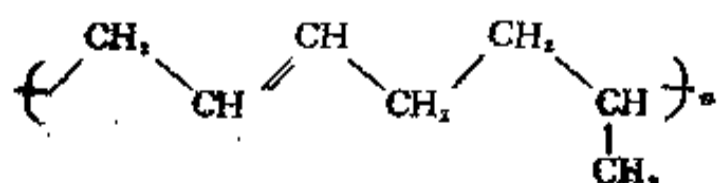
硫化条件 0.3MPa (3kgf/cm<sup>2</sup>) × 8min

物理机械性能拉伸强度为11.4MPa (116kgf/cm<sup>2</sup>)，扯断伸长率为435%，硬度为68，相对密度为1.296，屈挠为43万次/E，磨耗为0.67cm<sup>3</sup>/1.64km。

## 第七节 新开发的橡胶

## 一、丙烯-丁二烯交替共聚橡胶

丙烯-丁二烯交替共聚橡胶 (propylene-butadiene alternating copolymer rubber) 是由丙烯和丁二烯，在铝钒系或铝钛系催化剂作用下于-40~-30℃下，交替配位加成而得，其结构式为



理想化单元链节由一个丙烯分子和一个丁二烯分子构成，含六个碳原子和一个侧甲基。主链上丙烯链节和丁二烯链节交替排列，交替度高达97%以上，链结构规整。

丙烯-丁二烯交替共聚橡胶（简称交替丁丙橡胶，英文缩写为PBR，俄文缩写为CKBH-A）的微观结构，与所用聚合催化剂类型有关。

### （一）性能

#### 1. 生胶性能

交替丁丙橡胶，由于丙烯和丁二烯链节在聚合物链上交替排列并且每个单元链节有六个碳原子和一个侧甲基，因而具有一系列特殊的性能。

与异戊橡胶相比，交替丁丙橡胶单元链节长，因而结晶速度慢；玻璃化温度比异戊橡胶和丁苯橡胶等低；同丁二烯橡胶一样，交替丁丙橡胶有冷流倾向。其特性如表21-17所示。

表21-17 交替丁丙橡胶特性与通用橡胶的比较

性 能	PBR	IR (CKM-3)	BR	SBR
丁二烯链节含量，%				
反式-1, 4结构	80~95	—	3~8	70~75
顺式-1, 4结构	6~15	—	87~93	10~12
1, 2-结构	2~5	—	3~5	15~18
玻璃化温度，°C	-80~-75	-70~-68	-110~-105	-64~-60
最快结晶速度温度，°C	-50~-55	-26	-56	不 结 晶
结晶半衰期，min	1500~3000 <sup>①</sup> 200~300 <sup>②</sup>	500~1000	1~5	—
门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	45~55	66~74	45~50	48~58
机械塑炼性	不 很 大	强	非常不大	很 大
冷 流 性	大	无	中 等	无
密度，kg/m <sup>3</sup>	875~880	915	923	—

①—钛系胶。

②—钒系胶。

#### 2. 纯胶硫化胶性能

铝钒系纯胶硫化胶拉伸强度为8.3~15.5MPa (85~158kgf/cm<sup>2</sup>)，而丁二烯橡胶仅为3.1~3.8MPa (32~39kgf/cm<sup>2</sup>)；铝钛系纯胶硫化胶拉伸强度为2.9MPa (30kgf/cm<sup>2</sup>)，与丁二烯橡胶相当，远低于铝钒系纯胶硫化胶，其原因是前者的链规整度低于后者。而且铝钛系橡胶的结晶速度也低于铝钒系橡胶。

#### 3. 未硫化炭黑胶料性能

丁丙橡胶混炼胶收缩率大。加入增塑剂，塑解剂或与其它橡胶并用可改善其工艺性能。

热塑性较好，这对加压浇注有利。粘着性稍优于丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶。综合工艺性能优于丁二烯橡胶。强度性能优于丁苯橡胶、异戊橡胶和丁二烯橡胶，但低于天然橡胶。

充油(37.5份芳烃油)交替丁丙橡胶(OE—PBR)的门尼粘度，胶料强度和粘结性能，与标准级丁苯橡胶相当。

#### 4. 炭黑硫化胶性能

交替丁丙橡胶硫化速度居中，比异戊橡胶和丁二烯橡胶慢，比丁苯橡胶快。

胶料配方及硫化胶性能，如表21-18~表21-22所示。

从上列各表可见，交替丁丙橡胶硫化胶综合性能优良，强度性能相当好，耐寒性优于异戊橡胶，耐磨性仅次于顺丁橡胶，耐臭氧性、耐割口增长性均优，生热低，抗湿滑性优于溶

表21-18 胶料配方

组 分	PBR	SBR-1500	S-SBR	BR	IR	OE-PBR	OE-S-SBR
聚 合 物	100	100	100	100	100	100	100
高耐磨炭黑	50	50	50	50	50	—	—
炭黑HSAF	—	—	—	—	—	72.5	72.5
芳香烃油	5	5	5	5	5	37.5	—
防老剂D	1	1	1	1	1	1	1
氧化 锌	3	3	3	3	5	3	2
硬 脂 酸	2	2	2	2	2	2	2
促进剂MSA	0.8	—	1	1	0.2	1.2	—
促进剂CZ	—	1	—	—	—	—	1
硫 黄	0.6	1.75	1.6	1.5	2	0.8	1.7

注：OE-S-SBR为充油溶聚丁苯橡胶。

表21-19 几种硫化胶拉伸强度和撕裂强度等性能比较

性 能	PBR	SBR-1500	S-SBR	BR	IR	OE-PBR	OE-S-SBR
硫化仪硫化							
温度, °C	145	145	140	140	140	150	145
$t_{10}$ , min	15.5	12.1	12	12.8	7.5	12	11
$t_{90}$ , min	31	31	28	26	15.5	22	21
平板硫化							
温度, °C	145	145	140	140	140	150*	145
时间, min	45	50	45	40	25	30	45
在常温下							
300%定伸应力, MPa	10.0	13.1	9.7	9.4	12.3	9.1	8.9
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(102)	(134)	(99)	(96)	(125)	(93)	(91)
拉伸强度, MPa	28.9	26.0	24.7	19.9	27.6	23.3	21.4
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(295)	(265)	(252)	(203)	(281)	(238)	(218)
伸长率, %	600	530	590	530	580	620	630
撕裂强度, kN/m	52	49	47	35	102	51	43
(kgf/cm)	(53)	(50)	(48)	(36)	(104)	(52)	(44)
硬 度	64	64	62	59	60	62	64
在100°C下							
300%定伸应力, MPa	11	13.5	10.5	8.8	10.0	3.7	—
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(112)	(138)	(107)	(90)	(102)	(89)	—
拉伸强度, MPa	15.2	13.9	11.6	10.7	22.8	12.8	—
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(155)	(142)	(118)	(109)	(232)	(130)	—
伸长率, %	410	310	360	370	670	400	—
撕裂强度, kN/m	25	24	27	21	52	31	—
(kgf/cm)	(25)	(24)	(27)	(21)	(53)	(32)	—
回弹率, %	66	54	56	62	56	64	43

表21-20 几种硫化胶动态性能比较

性 能	PBR	SBR-1500	S-SBR	BR	IR	OE-PBR	OE-S-SBR
古德里奇屈挠试验							
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	16.3	20	21.3	20.3	10.8	19.8	45.8
永久变形, %	2.8	5.2	4.5	4.6	5.3	6.0	17.7
德马西亚割口增长, 常温, 2→15mm, 千 次	30	75	—	—	80	80	25
压缩变形, %	14.5	20.7	20.6	28.4	32.8	21.3	27
皮克磨耗	111	83	100	147	75	110	—
阿克隆磨耗, $\text{cm}^3/1.61\text{km}$	0.23	0.20	—	—	—	—	—
抗湿滑性	51	55	48	35	52	55	53
古曼冻点, $^\circ\text{C}$	-65	-44	—	—	—	—	—
德马西亚割口发生, 千 次							
发 生	1000	—	—	—	30	—	—
全 割 口	1000	—	—	—	200	—	—

表21-21 几种硫化胶耐热和耐候性能比较

性 能	PBR	SBR-1500	S-SBR	BR	IR	OE-PBR	OE-S-SBR
在100 $^\circ\text{C}$ 下老化48小时后							
300%定伸应力, MPa	12.4	23.1	18.2	14.1	12.9	12.4	—
( $\text{kgf/cm}^2$ )	(126)	(236)	(186)	(144)	(132)	(126)	—
拉伸强度, MPa	25.3	24.8	20.9	16.2	16.9	22.7	—
( $\text{kgf/cm}^2$ )	(258)	(253)	(213)	(165)	(172)	(231)	—
伸长率, %	480	320	320	320	380	500	—
在120 $^\circ\text{C}$ 下老化48小时后							
300%定伸应力, MPa	9.2	—	—	—	—	—	—
( $\text{kgf/cm}^2$ )	(94)	—	—	—	—	—	—
拉伸强度, MPa	20.6	23.5	15.1	7.7	3.0	—	—
( $\text{kgf/cm}^2$ )	(210)	(240)	(154)	(78)	(31)	—	—
伸长率, %	540	280	210	140	130	—	—
加速臭氧龟裂试验, 54小时							
龟裂等级	C-2	C-4	C-4	C-4	C-2	—	—

## (二)用途

交替丁丙橡胶是一种通用橡胶, 可用于制造轿车胎(子午线车胎除外); 由于生胶强度和撕裂强度低于天然橡胶和异戊橡胶, 因而不能作为主要组分用于重型胎和轿车子午线轮胎; 由于耐磨性、加工性能、耐候性、耐寒性优于丁苯橡胶, 在制鞋工业可取代丁苯橡胶; 由于粘结性和加工性能好, 可用于涂胶制品; 由于生热低, 压缩变形小、热稳定性和耐候性好, 可用于防震件以及各种输送带和包装材料等。

在轮胎工业中, 交替丁丙橡胶最好与其它通用橡胶并用。异戊橡胶与交替丁丙橡胶并用胶制造的胎面胶料, 在综合性能上与异戊橡胶和顺丁橡胶(70:30)并用胶料相同。

在轮胎和橡胶制品中, 可用于制造要求低温弹性较高、耐热老化性能好的制品。

交替丁丙橡胶可取代丁苯橡胶制造模制品和非模制品, 并且制品的耐寒性和技术性能有所改善。

表21-22 苏联产CKБП-A填充<sup>①</sup>硫化胶性能与其它通用橡胶的对比

性 能	CKБП A <sup>②</sup> (交替丁丙橡胶)	СКН-3 (异戊橡胶)	СКД (丁二烯橡胶)	СКС-30АРКП (丁苯橡胶)
原料胶门尼粘度(ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	40~60	65~74	45~50	48~58
拉伸强度, MPa	24~27.5	28~32	20~21	25~27
扯断伸长率, %	600~700	520~570	490~600	600~650
撕裂强度, kN/m	55~70	100~130	40~45	55~70
回弹性(20°C), %	60~70	37~42	54~56	35~40
热老化系数(100°C, 3天)				
按拉伸强度计	0.8~0.9	0.4~0.5	0.7~0.8	0.6~0.7
按伸长率计	0.55~0.65	0.45~0.55	0.4~0.5	0.5~0.6
耐磨性(试程40m), mm <sup>3</sup>	20~22	40~42	8~10	26~28
耐寒系数(-50°C)	0.25~0.3	<0.1	0.5~0.6	冻结
耐屈挠疲劳破坏性(18%)				
耐用性, min	180~360	>360	200~300	—

①加50质量份HAF炭黑(ПМ-75), 硫代次磺酰胺硫化体系。

②在配方中加0.7份硫黄, 其它橡胶加0.2份。

在用于制造电缆电线时, 交替丁丙橡胶可取代丁苯橡胶和顺丁橡胶并用胶。

总之, 几乎凡是使用丁苯橡胶的领域均可用交替丁丙橡胶取而代之。

### (三)经济评价

交替丁丙橡胶与丁苯橡胶的生产费用对比如表21-23所示。从表21-23可见, 在相同条件下交替丁丙橡胶的总生产费用可与丁苯橡胶竞争。在总生产费用构成中, 催化剂费用和制冷费用比丁苯橡胶高得多。因此提高聚合温度和开发高效催化体系具有重要意义。

表21-23 交替丁丙橡胶与丁苯橡胶生产费用对比

规模5万t/a	交 替 丁 丙 橡 胶		乳聚丁苯橡胶
	A	B	
总 投 资	112	104	100
总生产费用, 其中			
原 材 料	82	81	100
公用工程	217	174	100
固定费用	101	100	100
总 计	98	94	100

注: 从最后一台釜排出的胶液中, 聚合物/(聚合物+溶剂)之比, A时为0.15, B时为0.20。

## 二、反式聚辛烯橡胶

反式聚辛烯橡胶(trans-polyoctenamer)是环辛烯在有机氯化铝-氯化钨催化剂作用下开环聚合而成的, 英文缩写为TOR, 商品名称为VESTENAMER。

反式聚辛烯无凝胶, 粘度低(约120ml/g), 平均分子量为50000~60000, 反式结构含量约80%, 结晶度约33%, 晶体熔点为55°C, 非交联聚合物冻结温度为-75°C, 交联但无填充剂的聚合物冻结温度为-65°C, 含环状齐聚物15%(其分子量500以上)和85%非环状聚合物。

反式聚辛烯橡胶对热、化学作用和紫外线都很稳定，如表21-24所示。

表21-24 反式聚辛烯的耐热性

	TOR $J(\text{ml/g})$ , 凝胶, %	EPDM $J$ , 凝胶, %	SBR 1500 $J$ , 凝胶, %	BR $J$ , 凝胶, %
(未老化) Zero-stage	114 <2	170 <2	190 <2	200 <2
3 天	113 <2	172 <2	172 4	180 2
6 天	114 <2	170 <2	— 30	158 29

注: 1mm 厚试样, 于100℃热空气下老化橡胶 + 1% Renacit VII.

反式聚辛烯橡胶的粘度, 在熔融温度以下时很高, 在熔融温度以上时很低, 100℃时  $ML_{10}$  值为5左右, 因此, 加工容易, 可与多种橡胶如天然橡胶、丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶等共硫化, 用开炼机或密炼机混炼均可。

反式聚辛烯橡胶主要是与其它橡胶并用, 并用量通常在5~40% (重量) 范围内变化。

掺用反式聚辛烯橡胶可产生以下好处: 混入填充剂容易, 填充剂分散状况改善, 在加工温度下的胶料粘度显著降低, 能耗和排料温度降低, 如图21-4所示; 另一方面, 常温下的胶料粘度、刚性和尺寸稳定性及胶料强度都显著增加, 如图21-5和图21-6所示。应当指出, 并用反式聚辛烯的胶料, 在100℃或以上的温度下, 其胶料强度并不低于无反式聚辛烯的胶料强度。掺用反式聚辛烯后, 尽管并用胶料的门尼粘度(100℃)降低, 但压出件的尺寸稳定性在并用30%反式聚辛烯时最好, 并用量大于40%时尺寸稳定性降低, 如图21-7所示。据称, 只有门尼粘度在100以上的, 而且预交联的橡胶, 其热稳定性才优于反式聚辛烯的并用胶料。

在压延加工中, 向基料填加反式聚辛烯不仅减少压延胶片的收缩, 而且能减少甚至消除压延效应, 即纵横向收缩的各向异性, 如图21-8所示。与反式聚辛烯并用, 硫化胶的物理性能如高温弹性、耐磨耗性、耐溶胀性、滞后性能以及永久变形都得到不同程度的改善, 分别如图21-9~图21-11所示。

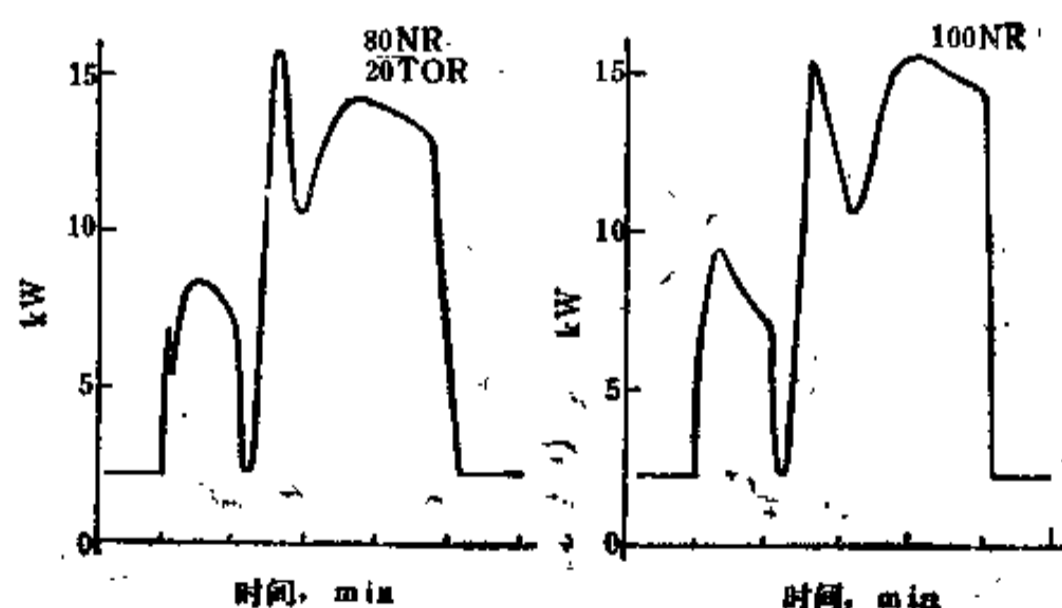


图21-4 加工能量消耗对比  
聚合物 100, 炭黑(N330) 60, 油 50

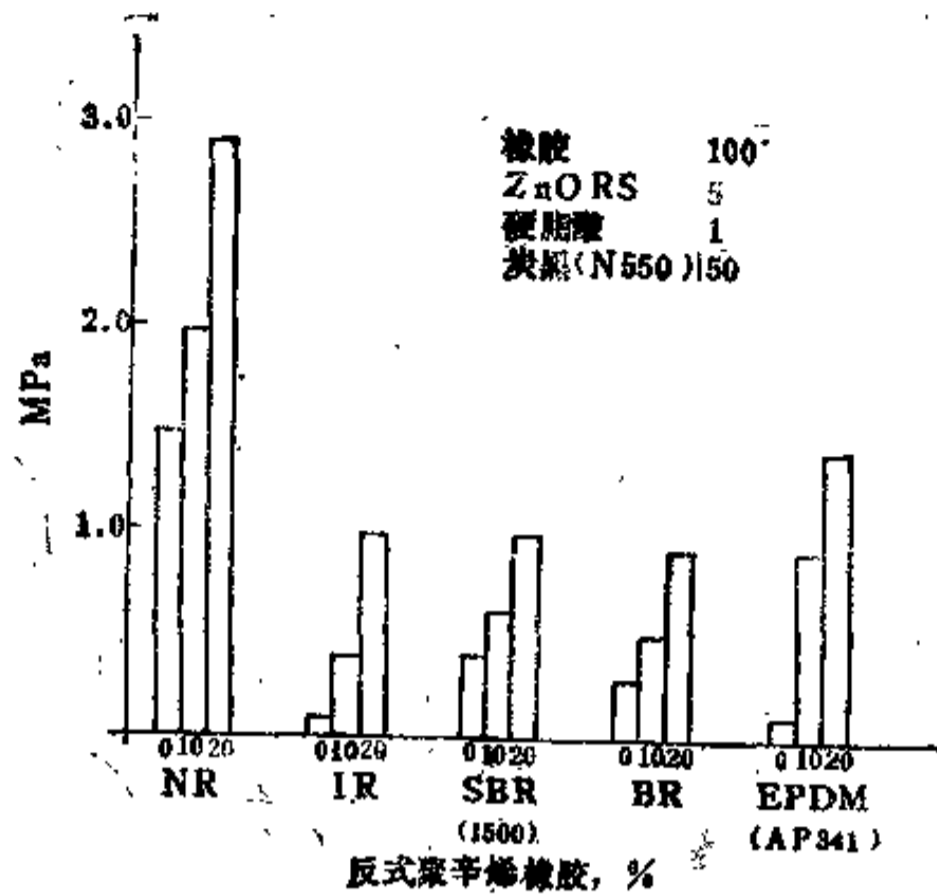


图21-5 各种橡胶和反式聚异戊二烯并用胶料的强度(22°C时)

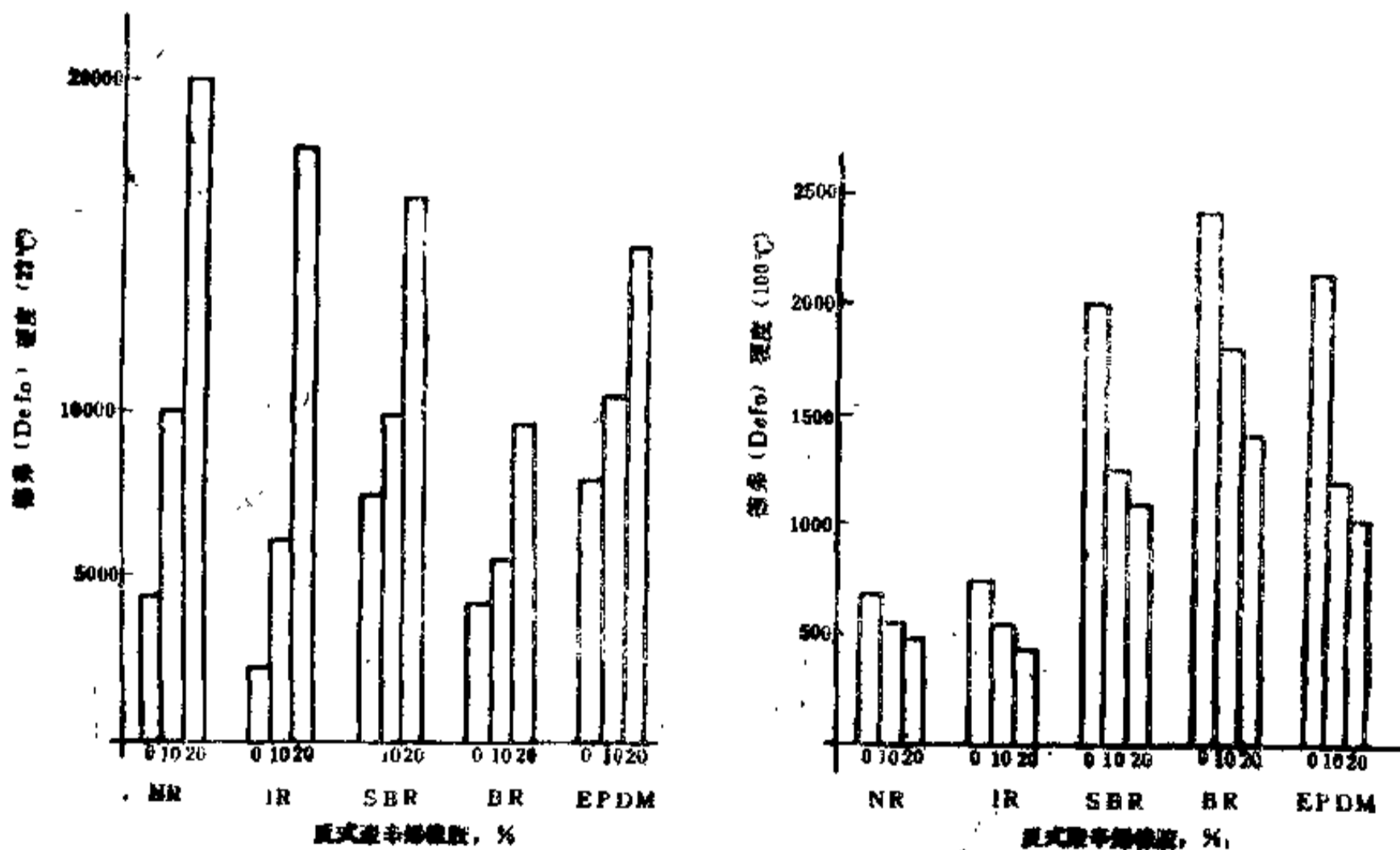


图21-6 并用反式聚异戊二烯后并用胶料的德弗(Defo)硬度

配方: 橡胶 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 炭黑(N550) 50

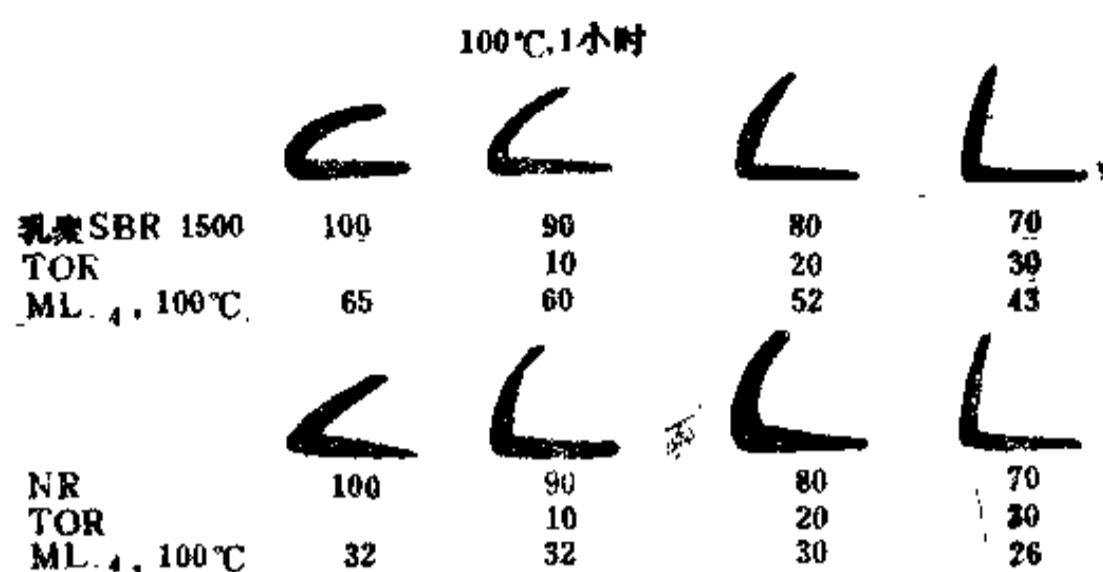


图21-7 SBR/TOR和NR/TOR并用胶压出物尺寸稳定性随反式聚辛烯并用量的变化(胶料含50份炭黑(N330), 无硫化剂)

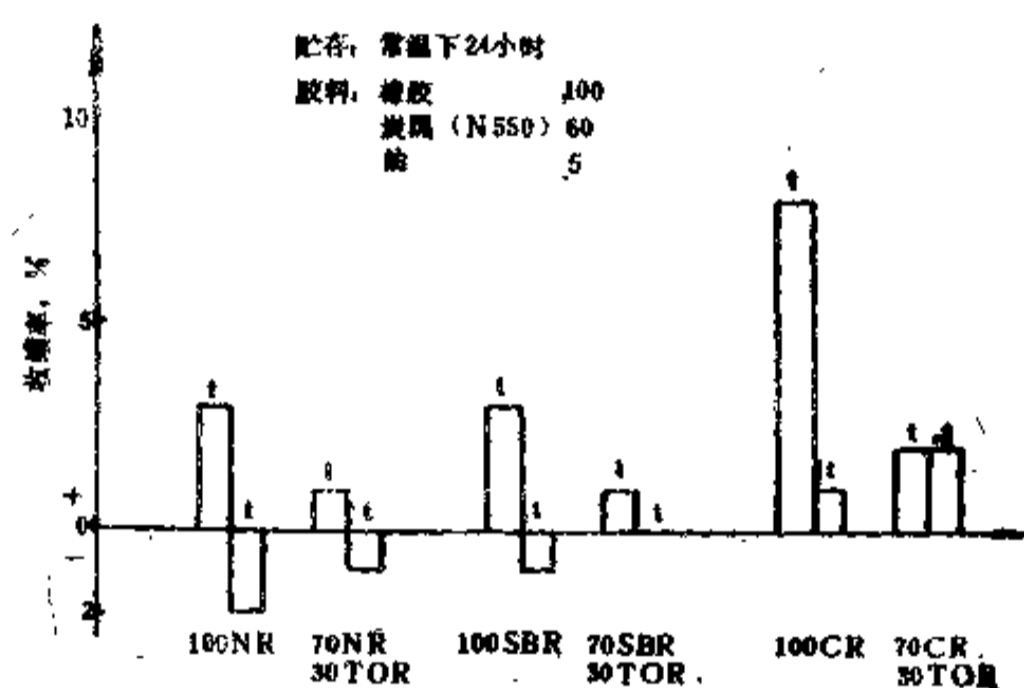


图21-8 压延胶片的纵横向收缩情况对比

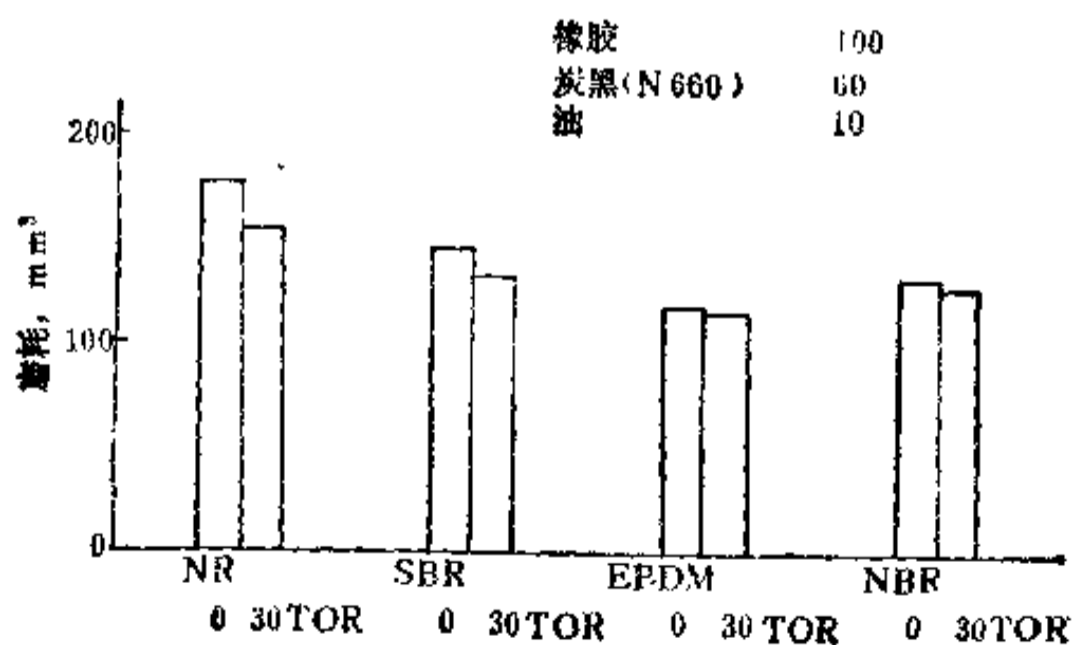


图21-9 耐磨耗情况对比(DIN53516)

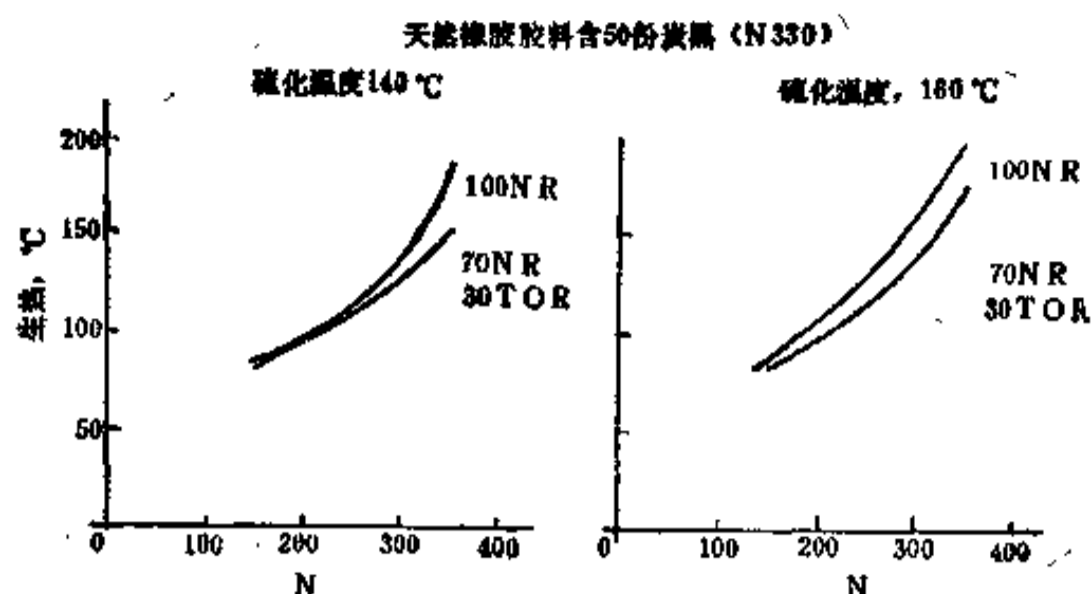


图21-10 动态生热(按Martens球试验)

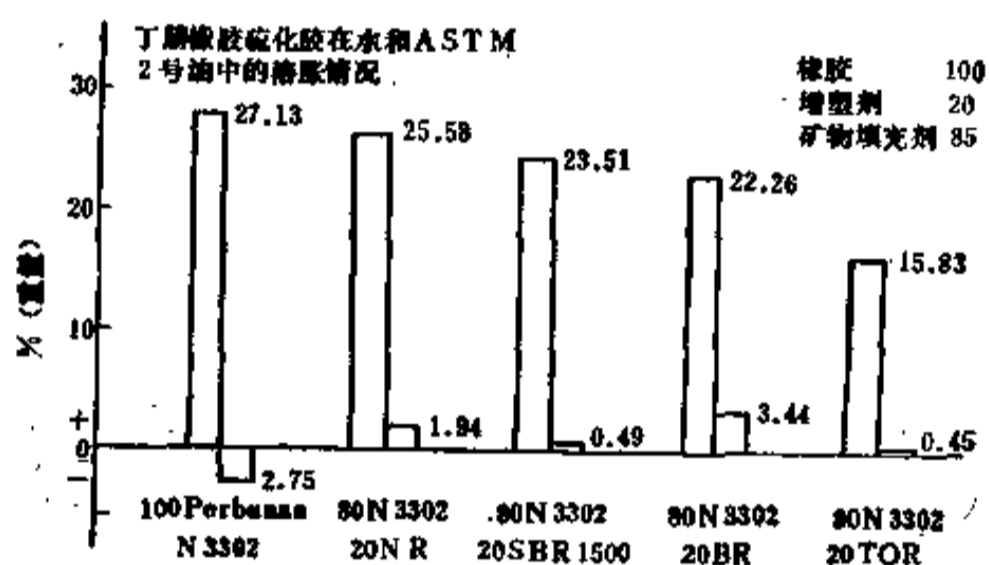


图21-11 各种并用胶耐溶胀性能对比(70°C×7d)

Perbunan—丁苯橡胶

反式聚辛烯橡胶用途广泛,可用于整体注塑,特别是用硬而流动性差的胶料注塑,注塑大型件和长流道注塑件情况下,并用反式聚辛烯可扩大注塑工艺应用领域。

在压出用的胶料中,并用反式聚辛烯橡胶可减少制品出口膨胀,提高压出速度和改善边角光滑度。特别在压出加工硬胶料时,可显著降低能耗。例如,在压出加工硬度(邵尔A)为82的充炭黑氯丁橡胶胶料时,如并用30%反式聚辛烯橡胶可降低能耗三分之一,加工浅色胶料时能耗降低更多。与反式聚辛烯并用的胶料,由于胶料强度优异,稳定性好,可用于制造绕制软管。

在压延制品生产中,并用反式聚辛烯可改善流动性,制品表面平整。

在衬胶和包胶作业中,由于原料胶料特别是丁腈橡胶胶料的流动性差,夹布层的接合经常不合格,造成废次品,并用反式聚辛烯可大大改善胶料流动性,避免废次品的产生。

在压模和注塑制品或制造橡胶/金属零件时,特别是要求并用胶料流动性好,生产多孔和发泡制品时,在低的单位模压力下硫化时,以及为改善高温硫化时天然橡胶的硫化返原现象,都可并用反式聚辛烯。

在加工不含增塑剂的胶料时，特别是三元乙丙胶料和丁腈胶料，亦可并用反式聚辛烯，可以消除由于加工和制品的原因而不能使用增塑剂带来的困难。

反式聚辛烯用于硬质胶中，可改善未硫化掺混胶料的粘度和硫化胶的冲击强度，对热态硬度又无影响。

胎体胶料中并用反式聚辛烯效果很好，可提高胶料强度和尺寸稳定性，使胎体在常温整个成形过程中保持几何形状，并能改善帘线穿入状况，获得更有利的动态性能，硫化时减少湿气吸入量。

### 主要参考文献

- [1] U.S. 4104205 (1978).
- [2] U.S. 4161464 (1979).
- [3] U.S. 4264481 (1981).
- [4] 北京橡胶制品研究所编，《橡胶工业原材料国内外技术条件》上册，737~752页，1981年(内部发行)。
- [5] 化学工业部，《再生胶标准HG 4—390—82》，标准出版社，1982年。
- [6] Nippon, Reclaimed Rubber, 59~64 (1970).
- [7] (日)JISゴム，日本工業規格JISK6313—1977.
- [8] Naimton, W.J.S., "The Applied Science of Rubber" chapter IV, Part tow, 1962.
- [9] 天津橡胶工业研究所译，苏联国家标准ГОСТ3350—1978。
- [10] 天津橡胶工业研究所，再生胶外观标样册，1979年(内部试行)。
- [11] Гармонова, И.В., "Синтетический Каучук" 2-е, Химия, 1983.
- [12] Mitsutani, A., CEER, 9, 17, 18~25 (1977).
- [13] Adolf Draxler, Elastomerics, 115, 2, 16~20 (1983).

## 第二十二章 常用塑料

### 第一节 概 述

塑料工业是近百年来迅速发展起来的一项新兴工业。以塑料品种而论，目前世界上生产的已有300多种，其中主要的有五、六十种，产量最大的是聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯和氨基塑料。

随着科学技术的发展，为获得综合性能理想的聚合物材料，对不同种类的聚合物采用物理或化学的方法共混，以改进原聚合物的性能或形成具有崭新性能的聚合物体系。

聚合物的共混物被人们称为“高分子合金”。聚合物共混物所呈现的优良性能是单一类型聚合物所难以具备的。聚合物共混物包括两种：一种是以某种树脂为基体，在其中掺混其它树脂或橡胶；另一种是以某种橡胶为基体，在其中掺混其它种类橡胶或塑料（树脂）。习惯上把后者称为橡胶的并用或橡胶与塑料并用。

橡胶与塑料并用是橡胶改性的一个途径。橡胶具有良好的弹性等优点，亦有不足之处，塑料（树脂）有某方面性能比橡胶优越，因此，在橡胶中掺入塑料，可以充分发挥橡胶的优良性能，又可克服不足之处，从而提高橡胶的物理机械性能，改善加工性能，降低产品成本。例如，丁腈橡胶与聚氯乙烯并用，其共混物的耐候、耐臭氧性能优于丁腈橡胶；天然橡胶、顺丁橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物并用，可用作制造变形小、轻型、颜色鲜艳的海绵制品的材料。塑料品种多，产量大，价格便宜，因此，橡塑并用有着宽广的前途。

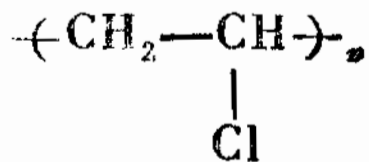
塑料（树脂）改性橡胶的技术发展很快，对并用物的形态结构、界面层以及聚合物的混容性等方面已作了大量的研究工作。新的并用物不断出现。橡胶与塑料（树脂）的并用不仅仅是橡胶改性的手段，而且可用以开发具有崭新性能的新材料。

橡胶可与热固性塑料（树脂）并用，也可与热塑性塑料（树脂）并用。本章主要阐述与橡胶并用的几种常用热塑性塑料（树脂）—聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯……等的特性，以及与橡胶并用的方法和效果。

### 第二节 聚 氯 乙 烯

#### 一、分子结构

聚氯乙烯（polyvinyl chloride）的分子结构式为：



聚氯乙烯是无定形的线型、非结晶的聚合物，基本无支链，链节排列规整。聚合度 $n$ 的数目一般为500~20000。

#### 二、品种型号

聚氯乙烯按聚合方法分四大类：悬浮法聚氯乙烯、乳液法聚氯乙烯、本体法聚氯乙烯、

溶液法聚氯乙烯。表22-1列出这四种聚氯乙烯的基本特性。

表22-1 聚氯乙烯树脂

品 种	悬 浮 法	乳 液 法	本 体 法	溶 液 法
特 性	不含金属离子,有良好的电绝缘性及热稳定性	颗粒较细,含杂质较多,电绝缘性及热稳定性不及悬浮法	含杂质极少,纯度高,热稳定性和电绝缘性优于悬浮法	含杂质少,纯度高,成本高,价格高。聚合物的分子量不高

悬浮法聚氯乙烯[polyvinyl chloride(suspension polymerization)]是目前产量最大的一个品种。按树脂结构又分疏松型和紧密型两种。紧密型聚氯乙烯树脂的粒子为表面光滑、无孔的实心球状结构。疏松型聚氯乙烯树脂粒子表面粗糙、疏松、多孔的不规则结构。它与紧密型相比,具有流动性好、吸油性好、易塑化等优点。

悬浮法聚氯乙烯按绝对粘度<sup>①</sup>分六个型号:XS-1、XS-2……XS-6;XJ-1、XJ-2……XJ-6。型号中各字母的意思:X—悬浮法;S—疏松型;J—紧密型。表22-2为国产悬浮法聚氯乙烯的特性。

乳液聚合生产所得的聚氯乙烯称乳液法聚氯乙烯[polyvinyl chloride (emulsion polymerization)]。它是糊状树脂,分子量较高,颗粒较细。乳液法聚氯乙烯的型号为RH-x-y,其中R—乳液法;H—糊状树脂;x—树脂稀溶液的绝对粘度;y—糊粘度<sup>②</sup>。x分1、2、3型,1型绝对粘度为2.01~2.4mPa·s,2型绝对粘度为1.81~2.00mPa·s,3型绝对粘度为1.60~1.80mPa·s。y分I、II、III号,I号糊粘度不大于3,000mPa·s,II号糊粘度为3,000~7,000mPa·s,III号糊粘度为7,000~10,000mPa·s。

表22-2 悬浮法聚氯乙烯树脂

树脂型号	绝对粘度, mPa·s	平均聚合度	树脂型号	绝对粘度, mPa·s	平均聚合度
XS-1 XJ-1	>2.10	≥1340	XS-4 XJ-4	1.70~1.80	850~980
XS-2 XJ-2	1.90~2.10	1110~1340	XS-5 XJ-5	1.60~1.70	720~850
XS-3 XJ-3	1.80~1.90	980~1110	XS-6 XJ-6	1.50~1.60	590~720

本体法聚氯乙烯[polyvinyl chloride (bulk polymerization)]我国尚未生产。溶液聚合聚氯乙烯树脂多用于表面涂层方面。在温度20~30℃或0℃以下的低温下进行悬浮法、乳液法或本体法聚合均称低温聚合。低温聚合的聚氯乙烯分子量高、结晶度高、结构规整性好;玻璃化温度高;耐热性、耐溶剂性好。但比普通聚氯乙烯难加工,冲击强度稍低,用作纤维及特殊塑料制品。

①指1%树脂的1,2-二氯乙烷溶液,20℃时测定的粘度。

②指聚氯乙烯与邻苯二甲酸二辛酯为1:1,在25℃放置24小时测定的粘度。

### 三、基本性能

聚氯乙烯树脂为白色粉末，相对密度约1.4。聚氯乙烯塑料有较高的机械强度，良好的化学稳定性。

聚氯乙烯分子中含有大量的氯，使其具有较大的极性，同时具有很好的耐燃性。

聚氯乙烯对光、热的稳定性较差。在不加热稳定剂的情况下，聚氯乙烯100℃时开始分解，130℃以上分解更快。受热分解出氯化氢气体，使其变色，由白色→浅黄色→红色→褐色→黑色。阳光中的紫外线和氧会使聚氯乙烯发生光氧化分解，因而使聚氯乙烯的柔性下降，最后发脆。

聚氯乙烯的抗冲击性能差，耐寒性不理想，硬质聚氯乙烯塑料的使用温度下限为-15℃，软质聚氯乙烯塑料为-30℃。

聚氯乙烯的透水汽率很低。硬聚氯乙烯长期浸入水中的吸水率小于0.5%，浸水24小时为0.05%，选用适当增塑剂的软聚氯乙烯吸水率不大于0.5%。

聚氯乙烯室温下的耐磨性超过普通橡胶。

聚氯乙烯的电性能取决于聚合物中残留物的数量和各种添加剂。聚氯乙烯的电性能还与受热情况有关，当聚氯乙烯受热分解时，由于氯离子的存在而降低其电绝缘性。

### 四、橡胶与聚氯乙烯并用

天然橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等非极性橡胶与聚氯乙烯缺乏相容性，因此它们与聚氯乙烯的共混物的物理性能不理想。

氯丁橡胶、丁腈橡胶为极性橡胶，由于分子中有极性基团的存在，橡胶与聚氯乙烯的相容性好，因而它们的共混物具有良好的物理性能。其中以丁腈橡胶与聚氯乙烯并用最佳，并已实现工业化生产。

#### (一)丁腈橡胶与聚氯乙烯并用

##### 1. 并用胶的品种型号

我国现生产的并用胶为NBR2707（丁腈橡胶—26）与悬浮法聚氯乙烯XS—3）以70/30比例并用。产品按共混方法分机械共混与乳液共沉两种。

国外丁腈橡胶与聚氯乙烯并用多采用乳液共沉法。并用比例多种，丁腈橡胶/聚氯乙烯为70/30、60/40、50/50等。表22-3为各国并用胶的牌号及性能。

##### 2. 丁腈橡胶与聚氯乙烯并用的配合体系

(1) 橡胶和聚氯乙烯（树脂）的选择 丁腈橡胶是极性橡胶，其极性随着丁腈橡胶中丙烯腈含量的增加而增加，相应地与聚氯乙烯的相容性也提高。丁腈橡胶型号的选择不仅关系到与聚氯乙烯的混容程度，而且影响并用胶的性能。

从热力学混容性分析，如果橡胶的溶解度参数与树脂的溶解度参数值比较接近，可以认为该橡胶与树脂并用具有热力学的混容性。丁腈橡胶的溶解度参数值与丙烯腈含量有关。表22-4为丁腈橡胶与聚氯乙烯的溶解度参数值。从表中可看到丁腈橡胶与聚氯乙烯的溶解度参数值相近，因此，两者有良好的混容性。相形态结构表明丁腈橡胶与聚氯乙烯既成分相状态又能形成良好过渡层的稳定体系。试验结果证明，中等丙烯腈含量的丁腈橡胶不但与聚氯乙烯有良好的混容性，而且其并用胶有良好的物理机械性能。

常用的聚氯乙烯有悬浮法与乳液法两种，悬浮法聚氯乙烯粒子直径一般为50~100nm，

在丁腈橡胶中不易分散。乳液法聚氯乙烯粒径很小, 平均为0.1~10nm, 在丁腈橡胶中容易分散, 并用效果良好。通常选用分子量中等的XS-3、RH<sub>2</sub>-I型的聚氯乙烯与丙烯腈含量中等的丁腈橡胶并用。并用比例取决于所需的物理机械性能, 可取丁腈橡胶/聚氯乙烯为70/30、60/40、50/50等。

表22-3 丁腈橡胶/聚氯乙烯并用胶<sup>①</sup>

生产厂家	商 品 名	NBR/PVC	产品污染性	门尼粘度 ML <sub>1+1</sub> (100°C)	相对密度
日 本 Japan Synthetic Rubber Co.	JSR NV80	85/15	轻微污染	65	1.01
	JSR NV81	85/15	轻微污染	52	1.04
	JSR NV72	70/30	非 污 染	75	1.07
	JSR NV73	70/30	非 污 染	68	1.07
	JSR NV75	70/30	轻微污染	68	1.06
	JSR NV76	70/30	轻微污染	60	1.06
	JSR NV60	65/35	轻微污染	63	1.10
	JSR NV61	65/35	轻微污染	85	1.16
法国Polysar France	BREON 504	70/30	非 污 染	45	1.08
民主德国Kombinat VEB Chemische Werke Buna	BUNA NB198	60/40	非 污 染	60	1.05
墨西哥 Huels Mexicanos	HUMEX N-850	50/50	非 污 染	60	1.15
	HUMEX N-870	70/30	非 污 染	60	
美国 B.F. Goodrich Chemical Group	HYCAR 1203F60	70/30	非 污 染	60	1.08
	HYCAR 1204X22		非 污 染	35 <sup>②</sup>	1.06
	HYCAR 1205	50/50	非 污 染	100	1.15
	HYCAR 503H			45	1.11
	HYCAR 503F-1			45	1.11
加拿大 POLYSAR 法国 Polysar France	KRYNAC NV850	50/50	非 污 染	65	1.15
加拿大 POLYSAR	KRYNAC NV870/60	70/30	非 污 染	60	1.07
法国 Polysar France	KRYNAC NV870/75		非 污 染	75	1
日 本 Nippon Zeon CO.	NIPOL 1203JN	70/30	非 污 染	63	1.07
	NIPOL DN-502	70/30	非 污 染	73	1.07
	NIPOL DN-508		非 污 染	45	1.08
美国 Copolymer Rubber & Chemical Corporation	NYsyn 35-V		非 污 染	90	1.00
美 国 Uniroyal Chemical Division of Uniroyal Inc.	PARACRIL OZO	70/30	非 污 染	57	1.06
	PARACRIL OZO-HA	70/30	非 污 染	72	1.12
	PARACRIL OZO-515	50/50	非 污 染	73	1.12
联邦德国 Bayer	PERBUNAN N/VC70	70/30	非 污 染	70	1.08

①JSR JAPAN SYNTHETIC CO. LTD. "DATA ON SYNTHETIC RUBBERS, 87".

②ML<sub>1+1</sub>, 121°C.

表22-4 丁腈橡胶和聚氯乙烯溶解度参数值

材 料	溶解度参数值, (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> [(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
丁腈橡胶中丙烯腈含量	
39%	21.1 (10.3)
30%	19.7 (9.64)
25%	19.2 (9.39)
18%	18 (8.7)
聚氯乙烯	20 (9.6)

(2) 稳定剂和防老剂的选择 聚氯乙烯树脂对光、热、紫外线不稳定, 特别是在加工过程中受热分解出氯化氢, 所以必须加入稳定剂, 以阻缓或阻止聚合物的分解。聚氯乙烯的稳定剂就其性质可分四类, 即氯化氢的受体、中和剂、抗氧剂和紫外线吸收剂。稳定剂的用量约为聚氯乙烯重量的 2~5%。常用的稳定剂有亚磷酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸镉、碱式硫酸铅 ( $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、碱式亚磷酸铅 ( $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )、月桂酸二丁基

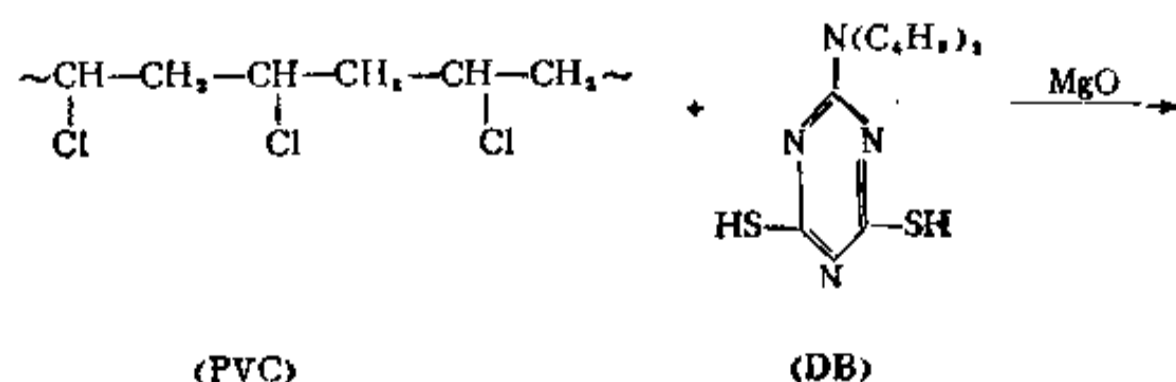
锡、环氧硬脂酸辛脂和环氧大豆油等。试验证明稳定剂并用比单一品种效果好。例如, 在丁腈橡胶/聚氯乙烯并用胶中常用硬脂酸镉与硬脂酸钡并用。

橡胶防老剂应避免使用胺类防老剂。胺类防老剂能促进聚氯乙烯的分解, 不宜使用, 选用酚类防老剂较合适。

(3) 增塑剂的选择 对增塑剂的基本要求是与聚氯乙烯树脂不发生化学作用, 具有良好的增塑作用, 且具有低挥发性、相容性、耐溶剂性和非迁移性等。聚氯乙烯的代表性增塑剂是邻苯二甲酸二辛脂 (DOP), 因为它具备上述优点。邻苯二甲酸二丁脂 (DBP) 因其价廉也广泛使用。聚氯乙烯的耐寒性增塑剂以癸二酸二辛酯 (DOS)、己二酸二辛酯 (DOA) 为主。环氧系增塑剂由于分子内有环氧基团, 与聚氯乙烯树脂混和性好, 且对聚氯乙烯分解的氯化氢有吸收作用, 因而也大量使用。具有代表性的是环氧脂肪酸酯。此外聚酯、氯化石蜡也可作聚氯乙烯的增塑剂。

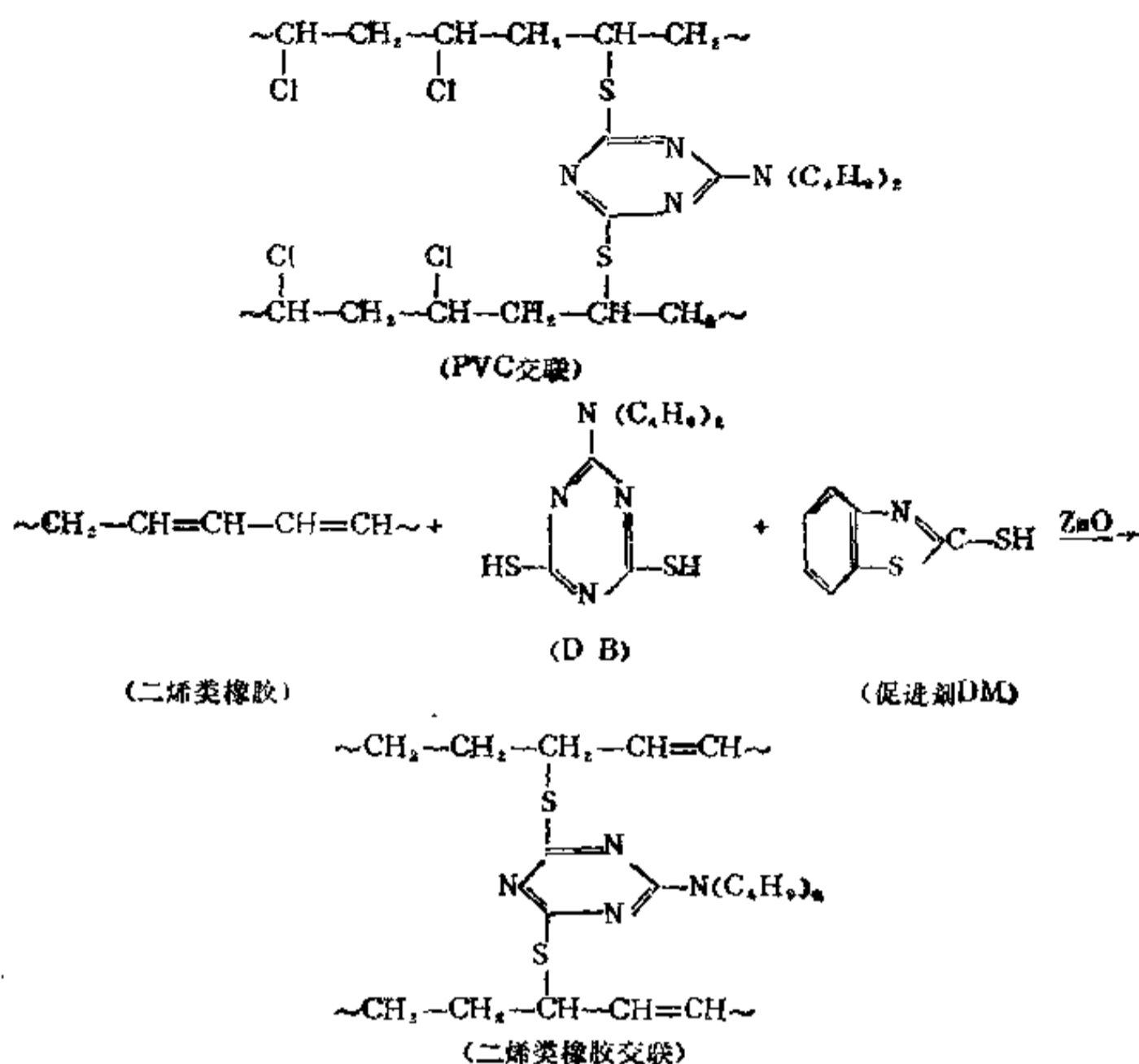
(4) 硫化体系的选择 并用胶胶料的硫化通常是丁腈橡胶之间的交联, 丁腈橡胶与聚氯乙烯并没有进行共交联, 故并用胶胶料的硫化体系通常是使用丁腈橡胶的硫化体系。采用硫磺硫化体系时以硫磺与促进剂 M 或 DM 的组合较好。须注意的是促进剂 TMTD 和促进剂 D 会使聚氯乙烯分解, 应少用或避免使用。在并用胶中由于聚氯乙烯的存在, 相应地降低了丁腈橡胶的浓度, 减缓胶料的硫化速度。因此, 硫化体系的用量不应以并用胶中丁腈橡胶量计算, 而应大于按丁腈橡胶量计算的值, 或把并用胶作 100% 丁腈橡胶计算。

若要丁腈橡胶与聚氯乙烯之间进行共交联可用三嗪化合物。据资料<sup>①</sup>介绍, 有效共交联体系是 DB—促进剂 DM— $\text{MgO}$ — $\text{ZnO}$  系统<sup>②</sup>。DB 用量为 3% 左右, 氧化镁为 5% 左右。促进剂 DM、氧化镁可以使聚氯乙烯交联, 而 DB、促进剂 DM、氧化锌可以交联二烯类橡胶。共交联胶料的耐热性能和压缩永久变形性能较好。下面为 DB 进行共交联的反应机理。



①北京橡胶研究设计院 1982年橡胶学会会议资料。

②DB为2, 4-二巯醇基-6-二丁胺基三嗪。



### 3. 聚氯乙烯与丁腈橡胶并用的方法

丁腈橡胶与聚氯乙烯并用有三种方法：乳液掺合、溶液掺合和机械掺合。

乳液掺合是使橡胶和塑料处于乳液状态下混合，然后通过共沉、干燥而得到干胶。此法不需在高温条件下掺合，具有较高的分散均匀性，胶料门尼粘度低，物理机械性能好。

溶液掺合法是将橡胶溶液和塑料溶液混合后，将其溶剂离析得干胶。这种方法适用于制作涂料、胶粘剂。

机械掺合法是把橡胶、塑料（树脂）在开炼机或密炼机上直接混合。该法简单方便，并用比例可以任意变更，是橡胶生产厂常用的掺合方法。

进行机械掺合前，为了使橡胶与聚氯乙烯掺合均匀，丁腈橡胶必须预先塑炼。目前国产丁腈橡胶多是高温聚合丁腈橡胶，分子中1, 4-结构含量较少，可塑性较小，因此必须进行塑炼。丁腈橡胶的可塑度（威廉）应控制在0.20~0.28为宜。

通常使用密炼机可把丁腈橡胶与聚氯乙烯的掺合与胶料的混炼同时进行。密炼机混炼时，密炼室的工作温度控制在140~145℃，胶温控制在170℃左右，聚氯乙烯先用增塑剂膨润。加料顺序通常如下：

丁腈橡胶→聚氯乙烯→小药、 $\frac{1}{2}$ 填料→增塑剂、 $\frac{1}{2}$ 填料→排料  
(已预膨润)

密炼机排下的胶料在开炼机上冷却后再加入硫黄、促进剂或过氧化物等。

采用开炼机掺合，按掺合温度分为三种：低温掺合(40~50℃)、中温掺合(80~90℃)和高温掺合(150~180℃)。

低温掺合、中温掺合辊温都低于聚氯乙烯的塑化温度。因此，在低温、中温掺合时聚氯

乙烯不塑化,而是以大分子集团分布在橡胶中,此时并用体系是一个多相不均匀体系。高温掺合时,由于掺合温度高,能使聚氯乙烯塑化,塑化好的聚氯乙烯在炼胶机的辊筒上呈透明状,分子链段呈无序状态,分子链间的吸引力最小,分子链段易产生移动,使聚氯乙烯能在橡胶中均匀分散,所得的并用胶质量均一,性能稳定。

丁腈橡胶与聚氯乙烯在不同温度下进行掺合,所得硫化胶的臭氧老化性能列于表22-5。试验说明掺合温度对胶料性能有影响,同时说明丙烯腈含量高的并用胶随掺合温度的升高,其耐臭氧性能的改善越明显。

表22-5 丁腈橡胶/聚氯乙烯  
硫化胶臭氧老化①

NBR/PVC 掺合温度, °C	裂纹出现时间, min		
	丁腈橡胶 -18	丁腈橡胶 -26	丁腈橡胶 -40
70	12	6	10
90	10	7	12
110	11	6	>300
130	12	90	>300
150	13	>300	>300

①臭氧浓度为0.01%,试样拉伸30%。

开炼机掺合,辊温应达到聚氯乙烯的软化温度(悬浮法聚氯乙烯为165~170℃、乳液法聚氯乙烯为95~100℃),先用小辊距进行聚氯乙烯的塑化,待聚氯乙烯全部塑化透明后,再与丁腈橡胶掺合,此时辊距要调大。丁腈橡胶在高温下能使性能下降,因此,在保证掺合均匀的前提下,丁腈橡胶高温掺合的时间越短越好,一般掺合过程需12~15分钟,其掺合工艺如下。

(1)聚氯乙烯预膨润 把聚氯乙烯间接加热至80℃,然后缓慢地加入增塑剂,边加边搅拌均匀。

(2)聚氯乙烯与丁腈橡胶掺合(高温炼胶机)工艺如下:

PVC(已预膨润)  $\xrightarrow{\text{小辊距}}$  塑化  $\xrightarrow{\text{放大辊距}}$  掺合丁腈橡胶  $\xrightarrow{\text{小辊距}}$  薄通过3次  $\xrightarrow{\text{大辊距}}$  下片

#### 4. 丁腈橡胶/聚氯乙烯并用胶的性能

丁腈橡胶并用聚氯乙烯以后,胶料的性能与原丁腈橡胶相比有较大的变化。表22-6为丁腈橡胶和丁腈橡胶与聚氯乙烯并用胶(70/30)的性能,表中的试验数据表明下列性能发生明显变化。

(1)粘度 丁腈橡胶与悬浮法聚氯乙烯并用胶的门尼粘度较高,门尼粘度(M<sub>L1+4</sub>,100℃)值达90,但与乳液法聚氯乙烯并用的胶料门尼粘度较低。

(2)耐臭氧性和耐候性 掺聚氯乙烯的丁腈橡胶所得的胶料有很好的耐臭氧、耐候性能。曾试验在高浓度的臭氧中,试片拉伸率相同的条件下,丁腈橡胶与聚氯乙烯的并用胶经20分钟不产生裂纹,氯丁橡胶9分钟、丁腈橡胶3分钟分别出现裂纹。曾在印度作并用胶室外试验,曝露18个月未见损坏。

(3)物理机械性能 聚氯乙烯在丁腈橡胶中起着补强剂的作用,它可以提高胶料的定伸应力、撕裂强度、耐磨性能。但并用胶的拉伸变形、压缩永久变形增加。

(4)耐油性和耐溶剂性 中等丙烯腈含量的丁腈橡胶与聚氯乙烯并用,耐油性可提高到丙烯腈含量高的丁腈橡胶的水平;耐芳香烃溶剂性能接近聚硫橡胶,而耐水性能大大超过聚硫橡胶。

(5)耐热老化性能 并用胶的热老化性能优于丁腈橡胶。并用胶的硫化胶试片经100℃×70h老化试验后,拉伸强度和扯断伸长率的变化都远远小于丁腈橡胶胶料。

(6)耐寒性 掺聚氯乙烯的丁腈橡胶的脆性温度升高,胶料的耐寒性能降低。但如果掺合时温度高于100℃,并用胶的脆性温度可达-72℃。

表22-6 丁腈橡胶和丁腈橡胶/聚氯乙烯胶料性能①

性 能	胶 料	NBR <sub>17.07</sub>	NBR <sub>17.07</sub> /PVC(RH <sub>2</sub> -II) (70/30)	NBR <sub>17.07</sub> /PVC(XS-3) (70/30)
门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)		40	58	90
相对密度		1.18	1.27	1.27
硬 度 (邵尔A)		56	77	79
扯断伸长率, %		865	444	285
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		19.3 (197)	15.5 (158)	12.8 (130)
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		4.5 (46)	1.3 (13)	—
扯断永久变形, %		30	20	14
撕裂强度, kN/m (kgf/cm)		41 (42)	45 (46)	48 (49)
回 弹 率, %		34	13	17
压缩永久变形 (100°C × 22h, s = 20%) %		51.8	63.3	74.8
脆性温度, °C		-45	-31	-29
臭氧老化 (500pphm, 试验5小 时 拉伸50%)		大量小裂纹	无 裂 纹	无 裂 纹
热空气老化后 (100°C × 70h)				
硬度变化		+7	0	+3
拉伸强度变化率, %		-29.4	+9.5	+16.0
扯断伸长率变化率, %		-59	-35.8	-37.8
胶料室温停放半年后				
硬度变化		+1	-2	-1
拉伸强度变化率, %		-1.5	+7.5	+9.2
扯断伸长率变化率, %		-19.2	+1.1	+17.2

①北京橡胶工业研究设计院试验报告。

上述各项物理机械性能随着并用胶中聚氯乙烯含量的变化而变化。通常当并用胶中聚氯乙烯含量增加时性能将发生如下变化。

a. 门尼粘度增加。

b. 拉伸强度、撕裂强度和定伸应力均增加。聚氯乙烯用量为30~40%时, 拉伸强度增加到最大值。这种趋势在非炭黑补强的胶料中更为明显。

c. 扯断伸长率、压缩永久变形增加。

d. 脆性温度上升, 低温性能变劣。当聚氯乙烯含量由0增至50份时, 脆性温度可由-34.5°C增高至-14.4°C。

e. 耐油性、耐溶剂性增加。

#### 5. 丁腈橡胶与聚氯乙烯并用胶的应用

丁腈橡胶与聚氯乙烯并用的硫化胶具有优异的耐臭氧、耐候性能, 而且有优良的耐各种腐蚀介质性能。因此有以下方面的用途。

(1) 橡胶胶管 耐油胶管、输水管、消防用胶管。

(2) 橡胶带 耐油输送带、煤矿用输送带。

(3) 汽车密封条、密封件。

(4) 电线、电缆外包胶。

(5) 橡胶辊 耐油胶辊。

(6) 橡胶板 耐油胶板、橡胶地板。

(7) 橡胶鞋 工业用胶鞋、耐油劳保鞋。

(8) 其它橡胶成品 纺织橡胶配件、防水胶片。

表22-7中列举丁腈橡胶与聚氯乙烯并用胶料作产品的配方。

表22-7 丁腈橡胶/聚氯乙烯胶料配方

胶料名称 配方及性能	胶管 (黑色)	胶管 (彩色)	胶 板	鞋 后 跟
丁腈橡胶 (NBR2707)	100	100	70	75
丁苯橡胶 (SBR1500)	—	—	—	25
聚氯乙烯	30	30	30	30
稳 定 剂	1.5	1.5	1	1
氧 化 锌	3	3	3	5
硬 脂 酸	1	1	1	1
石 蜡	1	1	—	—
高耐磨炉黑	—	—	—	50
快压出炉黑	50	—	—	—
半补强炉黑	—	—	40	—
喷雾炉黑	—	—	—	30
陶 土	—	20	—	—
白 炭 黑	—	30	—	—
碳 酸 钙	—	—	50	20
钛 白 粉	—	10	—	—
着 色 剂	—	2	—	—
增 塑 剂DOP	15	15	—	—
增 塑 剂DOS	10	10	—	—
增 塑 剂DBP	—	—	15	20
古马隆树脂	—	—	—	5
防 老 剂AW	1.5	—	2	1
防 老 剂SP	—	1.5	—	—
促 进 剂 M	1.5	1.5	0.5	0.8
促 进 剂 DM	—	—	1.5	1.0
促 进 剂 TMTS	0.5	0.5	—	—
促 进 剂 TMTD	—	—	0.2	0.2
硫 黄	1.5	1.5	1.5	2
合 计	185	197	245.7	237.0
物理机械性能				
硫化条件	150°C × 15min	150°C × 15min	150°C × 10min	150°C × 15min
硬度 (邵尔A)	73	71	76	80
300%定伸应力, MPa	14.4	5.7	8.5	12.9
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(147)	(58)	(87)	(132)
拉伸强度, MPa	19.0	19.0	10.6	14.6
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(193)	(193)	(109)	(149)
扯断伸长率, %	500	750	480	380
扯断永久变形, %	7	22	28	12
撕裂强度, kN/m	48	46	—	46
(kgf/cm)	(47)	(45)	—	(45)

## (二) 粉末丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶与聚氯乙烯并用

采用粉末丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂（粉状）并用具有混炼快的特点，并用胶料耐曲挠性好。

羧基丁腈橡胶由于羧基的存在，改变了丁腈橡胶的极性，增大了与聚氯乙烯树脂的相容性。

羧基丁腈橡胶与聚氯乙烯并用的胶料表面光滑，胶料硫化后拉伸强度和定伸应力较高，脆性温度低，伸长率小，硬度变化不大。

## (三) 氯丁橡胶与聚氯乙烯并用

氯丁橡胶与聚氯乙烯的相容性较丁腈橡胶与聚氯乙烯的相容性差，并用体系是非均相的。

聚氯乙烯的软化温度较高，而氯丁橡胶在高温下容易焦烧，因此不适合用高温机械共混。

曾试验用三嗪化合物（DB）作氯丁橡胶与聚氯乙烯并用胶的共交联剂。8份DB、1~1.5份防焦剂PVI（亦称CTP），5份氧化镁的体系可使并用胶胶料共交联。共交联可使胶料的物理机械性能明显提高。添加炭黑有一定的补强效果，加入增塑剂DOP可使胶料的伸长率增加。

## (四) 其它橡胶与聚氯乙烯并用

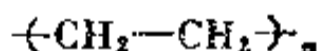
在生产中，为了改善加工工艺性能，或提高胶料某方面的性能，往往在胶料中加入少量聚氯乙烯。如丁苯橡胶中并用部分聚氯乙烯可以改善胶料的压出收缩率。在耐酸的天然橡胶胶料中加入聚氯乙烯可提高胶料的物理机械性能。

此外，还可采用两种橡胶与聚氯乙烯进行三者并用。如天然橡胶、丁腈橡胶、聚氯乙烯以50:25:25比例并用，其胶料的耐磨性较天然橡胶胶料优越。丁腈橡胶、丁苯橡胶、聚氯乙烯以60:30:10比例并用，可制作化工厂用的耐腐蚀胶板。

# 第三节 聚 乙 烯

## 一、分子结构

聚乙烯（polyethylene）的分子结构式为：



聚乙烯的分子结构为线型或支链型。低压聚乙烯的分子基本无支链。每1000个碳原子的分子主链上只有3~5个支链，分子量为5~100万。高压聚乙烯分子带有数目不等、长短不同的支链，每1000个碳原子的分子链上就有20~35个分支，分子量较低，大约2.5~5万。

## 二、品种型号

聚乙烯按生产方法可分为高压法、中压法及低压法三种。若按树脂密度则分低密度聚乙烯（low density polyethylene）和高密度聚乙烯（high density polyethylene）。

根据不同的工艺条件有三种不同的聚合方法，从而得到密度不同的聚乙烯。高压聚乙烯聚合所需的压力为147.1~294.2MPa（1500~3000kgf/cm<sup>2</sup>），温度为180~200℃，高压法所得的聚乙烯密度为0.910~0.925g/cm<sup>3</sup>，结晶度为55~65%。中压聚乙烯聚合所需的压力为1.8~7.8MPa（18~80kgf/cm<sup>2</sup>），温度为130~270℃，中压法所得的聚乙烯密度为0.926

~0.940g/cm<sup>3</sup>及0.941~0.965g/cm<sup>3</sup>两种,结晶度为90%。低压聚乙烯聚合所需的压力为1.4MPa (14kgf/cm<sup>2</sup>),温度为100℃,低压法聚合获得聚乙烯密度为0.941~0.965g/cm<sup>3</sup>,结晶度为85~90%。通常把密度为0.910~0.925g/cm<sup>3</sup>的聚乙烯称为低密度聚乙烯;密度为0.941~0.965g/cm<sup>3</sup>的聚乙烯称为高密度聚乙烯。

高压聚乙烯、低压聚乙烯按用途和熔融指数划分型号(熔融指数——用熔融指数仪测定。它是以树脂熔融流动状态来表示分子量的一种指标。树脂熔融后,在一定时间内从熔融指数仪的孔中压出的重量克数,常用10分钟压出的重量表示)。表22-8和表22-9为各种型号

表22-8 低密度聚乙烯<sup>①</sup>

型 号		熔融指数 g/10min	密 度 g/cm <sup>3</sup>	拉 伸 强 度 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> ) >		扯断伸长率 % <
重 膜	2F 0.3A	0.3	0.923	18.7	(190)	600
	2F 0.3A-1	0.3	0.923	18.7	(190)	600
	2F 0.4A	0.4	0.924	16.7	(170)	550
农 膜	2F 1.5B	1.5	0.924	14.7	(150)	550
	2F 1.5B-1	1.5	0.924	13.7	(140)	550
	2F 3B	2.5	0.924	13.7	(140)	500
轻 膜	2F 5B	5.0	0.925	12.7	(130)	450
	2F 7B	7.0	0.923	11.8	(120)	450
涂 层	IC7A	7.0	0.920	11.8	(120)	500
注 塑	1 I20A	20	0.920	9.81	(100)	400
	1 I2A-1	2.0	0.921	14.7	(150)	500
	1 I50A	50	0.916	—	—	—
电缆护套	2J0.25A	0.25	0.924	17.7	(180)	550
电缆绝缘	2K1.5A	1.5	0.923	14.7	(150)	500

①燕山石油化学工业总公司低密度聚乙烯。

表22-9 高密度聚乙烯<sup>①</sup>

型 号		熔融指数 g/10min	密 度 g/cm <sup>3</sup>	拉 伸 强 度 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )		扯断伸长率 %
注 塑	GA-7260	40~50	0.955~0.960	29.4~33.3	(300~340)	1000
	GB-7750	24~30	0.949~0.954	26.5~30.4	(270~310)	1000
	GC-7260	20~26	0.955~0.960	29.4~33.3	(300~340)	1000
	GD-7265	10~14	0.949~0.955	27.4~31.4	(280~320)	1000
吹 塑	GD-7760	5~8	0.956~0.961	30.4~34.3	(310~350)	1000
	GF-7755	1.3~1.9	0.946~0.960	27.4~31.4	(280~320)	1000
	GF-7745	1.3~1.9	0.941~0.945	23.5~27.4	(240~280)	1000
	GM-7255P	0.3~0.7	0.946~0.950	22.5~31.4	(230~320)	1000
	GM-7755P	0.3~0.7	0.942~0.947	23.5~27.4	(240~280)	1000
挤 塑	GF-7740F	1.3~2.0	0.940~0.946	21.6~25.5	(220~260)	1000
	GF-7750M	1.3~1.9	0.944~0.950	26.5~30.4	(270~310)	1000
	GM-5010M	0.25~0.5	0.943~0.948	21.6~25.5	(220~260)	800
	GF-7740	1.3~2.0	0.940~0.946	≥21.6	(≥220)	—
	GF-7750	1.3~1.9	0.944~0.950	≥24.5	(≥250)	—
	GF-7750J	1.9~2.8	0.951~0.956	≥26.5	(≥270)	—

①辽阳石油化学总公司的高密度聚乙烯。

的国产低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的性能。

聚乙烯还有一些特殊用途的品种，如低分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯、粉末聚乙烯、交联聚乙烯、辐射聚乙烯、氯化聚乙烯、玻璃纤维增强聚乙烯等。

### 三、基本性能

#### 1. 低密度聚乙烯和高密度聚乙烯

聚乙烯树脂是无臭、无毒、可燃的白色粉末或小颗粒。

聚乙烯的各种性能与密度、分子量分布及熔融指数有关。

聚乙烯分子规整，结晶度较高，因而具有较高的拉伸、抗压、抗弯、抗剪切强度。高密度聚乙烯这几方面的性能优越于低密度聚乙烯。聚乙烯的机械强度与密度成正比，但随着温度上升而下降，特别是对高支化度的聚乙烯情况更甚。

聚乙烯的耐磨性和耐冲击性优越，而高密度聚乙烯优于低密度聚乙烯。

由于聚乙烯分子链中不含有极性基团，因而具有十分优异的介电性能。不同密度的聚乙烯的介电性能很接近，但因高密度聚乙烯往往会存在有微量的金属杂质，因此低密度聚乙烯的介电性能略优于高密度聚乙烯。聚乙烯的介电性能与分子量无关。

聚乙烯有较好的化学稳定性，并耐酸、碱及盐类水溶液的腐蚀作用。高密度聚乙烯的化学稳定性优于低密度聚乙烯。

高密度聚乙烯的低温性能较低密度聚乙烯优越，最低使用温度为 $-70^{\circ}\text{C}$ 。

高密度聚乙烯的结晶熔点温度为 $126\sim 135^{\circ}\text{C}$ ，低密度聚乙烯的结晶熔点为 $108\sim 126^{\circ}\text{C}$ 。

聚乙烯耐候老化性能差，在空气中氧的作用或紫外线的照射下，分子链受破坏，因而使聚乙烯的电绝缘性变坏，机械性能下降，耐寒性能下降。

聚乙烯有良好的耐水性能，在高湿度或浸水的条件下，它的介电性能和物理机械性能不变。浓硫酸、浓硝酸及其它氧化剂会缓慢侵蚀聚乙烯。

表22-10中列出各种密度的聚乙烯特性，表22-11为聚乙烯密度、熔融指数和性能的关系。

#### 2. 特殊品种聚乙烯

(1) 低分子量聚乙烯 (low molecular weight polyethylene) 它是一种白色粉末或片蜡状物。分子量为 $500\sim 5000$ ，密度为 $0.92\sim 0.94\text{g/cm}^3$ ，软化点为 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，熔融指数不超过3.5，机械性能差。但它与其它塑料、弹性体和蜡有良好的掺和性，并能改进塑料和弹性体的加工性能。

表22-10 聚乙烯的特性

性 能	聚乙烯密度, $\text{g/cm}^3$		低 密 度			中 密 度			高 密 度	
	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97	0.98		
结 晶 度, %	65		75			85			95	
结晶熔点, $^{\circ}\text{C}$	$108\sim 126$		$126\sim 135$			$126\sim 130$			136	
拉伸强度, MPa	14.1		17.2			24.0			32.8	
( $\text{kgf/cm}^2$ )	(144)		(175)			(245)			(335)	
伸 长 率, %	500		300			(100)			25	
软化温度, $^{\circ}\text{C}$	105		118			124			127	
相对硬度	1		2			3			4	

表22-11 聚乙烯密度、熔融指数对性能的影响

性 能	密度上升	熔融指数增加	性 能	密度上升	熔融指数增加
拉 伸 强 度	↑	↓	耐化学腐蚀性	↑	↓
扯断伸长率	↓	↓	成型流动性	↓	↑
冲击强度	↓	↓	表面光泽	↑	↑
脆性温度	↓	↑	硬 度	↑	↓(稍)
耐应力开裂性	↓	↓	透 明 性	↓	↓
耐 磨 性	↑	↓			

注：↑表示性能提高，↓表示性能下降。

低分子量聚乙烯分非乳化型和可乳化型两种，非乳化型主要用作塑料、颜料的分散剂及塑料和弹性体的加工改性剂、纸张涂层、热熔性胶粘剂、油墨等。可乳化型主要用作地板抛光剂、处理织物等。

(2)超高分子量聚乙烯 (ultra high-molecular weight polyethylene) 它是分子量为25~500万的线型高聚物，密度为0.936~0.964g/cm<sup>3</sup>，熔融指数接近零，流动性极低，加工较困难。

超高分子量聚乙烯的机械性能远远超过一般高密度聚乙烯，它还具有优良的抗应力开裂性、抗高温蠕变性、高耐磨性、低摩擦系数、优良的自润滑性、卓越的抗化学腐蚀性和抗疲劳性；并且有最大的冲击强度和优良的噪声阻尼等性能。

(3)粉末聚乙烯 (polyethylene powder) 它是以一定规格的低密度聚乙烯或中、高密度聚乙烯为原料，经化学粉碎或机械粉碎而制得的。通过不同的制法可得到平均粒度不同的超微粉(平均粒度15μm)、微粉、细粉、粗粉。此种聚乙烯适用于火焰喷射、静电涂装、流动浸渍、静电流动浸渍等加工工艺以制作金属涂层；可作家庭用机电制品、农机部件；也可作树脂改性剂、颜料添加剂、纤维加工剂。

(4)交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene) 为了提高聚乙烯耐热性和其它物理机械性能，将线型结构的聚乙烯经适当方法处理后，生成网状或体型结构的交联聚乙烯。使聚乙烯转变成交联聚乙烯的方法是用高能射线如α-射线、电子射线，或用过氧化物通过化学反应使线型聚乙烯交联。交联聚乙烯较一般低压聚乙烯、高压聚乙烯具有更高的冲击强度和拉伸强度，突出的耐磨性，优良的耐热性(软化点为200℃)，耐热性可达140℃，而且有优越的电绝缘性、耐低温性和耐化学性，耐辐射性能也比较好。

交联聚乙烯主要用作火箭、导弹、电机、变压器等耐高电压的耐热绝缘材料，或电线、电缆复合物，耐化学药品的制品以及阻燃材料。

(5)辐射聚乙烯[polyethylene (by irradiation)] 辐射聚乙烯分子的支链是各种聚乙烯中最短的，因而它的结晶性能好，结晶度高于80%，密度在0.95g/cm<sup>3</sup>以上。分子量分布很窄，它的特性是机械强度高，耐蠕变性能好。

(6)氯化聚乙烯 (chlorinated polyethylene) 按生产方法，氯化聚乙烯可分三种，溶液法、悬浮法、悬浮溶剂法。它的分子中含有乙烯、氯乙烯、1,2-二氯乙烯的聚合体，氯含量为25~45%。随着树脂的分子量、含氯量及分子结构的不同，可呈现从硬质体到弹性体的不同特性。氯化聚乙烯是具有优良的耐候性、耐寒性、耐冲击性、耐化学药品性、耐油性

和电气性能的热塑性树脂。它与其它塑料和填充剂有良好的混容性。当含氯量大于25%时具有不燃性。它广泛用作聚乙烯、聚氯乙烯的改性剂。它可用金属氧化物、金属盐、有机过氧化物作交联剂，以得到交联树脂。

(7) 玻璃纤维增强聚乙烯 (glassfiber reinforced polyethylene) 将树脂与玻璃纤维充分混合，使纤维均匀分散在树脂中。增强后的树脂其拉伸强度、屈服强度和冲击强度显著提高，同时有较高的热变形温度和较低的吸水率。玻璃纤维一般含量不大于30%，产品的相对密度为1.17。这种增强聚乙烯可用压制、注射、挤出等成型方法制造管材、电器制品、汽车部件、机械零件、纺织和染印用辊等。

#### 四、橡胶与聚乙烯并用

聚乙烯的溶解度参数、极性与天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和丁基橡胶相近，都可以并用，而与极性橡胶如丁腈橡胶等的混容性较差。橡胶与聚乙烯并用的相结构是属于微观多相体系结构。通过相差显微镜或电子显微镜可以清楚地看到橡胶相和聚乙烯相的存在，当聚乙烯用量小于50%时，橡胶为连续相，聚乙烯为分散相。相结构与并用比例、并用工艺有较大关系。

目前生产的并用胶品种有兰州化学工业公司的丁苯橡胶与高压聚乙烯(70/30)，北京燕山石油化学工业总公司的顺丁橡胶与高压聚乙烯(70/30)、顺丁橡胶与低压聚乙烯(70/30)。生产方法均为机械共混法。

##### (一) 聚乙烯的选择

橡胶与不同类型的聚乙烯并用，并用胶的性能有较大的差别。表22-12为丁苯橡胶与高密度聚乙烯、低密度聚乙烯并用胶胶料的物理机械性能。

表22-12 丁苯橡胶/聚乙烯并用胶胶料物理机械性能

性 能	胶 料		性 能	胶 料	
	丁苯橡胶/ 高密度聚乙烯	丁苯橡胶/ 低密度聚乙烯		丁苯橡胶/ 高密度聚乙烯	丁苯橡胶/ 低密度聚乙烯
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.5 (97)	6.2 (63)	回 弹 率, %	76.7	77.7
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.7 (38)	2.5 (25)	硬 度 (邵尔A)	47	44
拉伸伸长率, %	640	650	93°C耐热系数 (按拉伸强度算)	0.23	0.18
压缩永久变形, %	18.2	27.6	生 热, °C	20.5	21.0
			氢气透气率, cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ·s	150	211
			门尼粘度 (ML <sub>1+1</sub> , 100°C)	29	27

注：丁苯橡胶/聚乙烯并用比为80/20。

丁苯橡胶与低密度聚乙烯、高密度聚乙烯并用，其硫化胶的曲挠性能如图22-1所示，图中的两条曲线为两种胶料的曲挠次数，从图可看到，丁苯橡胶与低密度聚乙烯并用胶胶料的曲挠性能大大低于丁苯橡胶与高密度聚乙烯并用胶的曲挠性。

表22-12和图22-1说明，不同类型的聚乙烯与丁苯橡胶并用，其胶料的性能有很大差异。从补强效果看，高密度聚乙烯大于低密度聚乙烯，为了提高胶料的性能，应当选用高密度聚乙烯，若为了改进胶料工艺性能或降低胶料成本，可选用低密度聚乙烯。

通常选用熔融指数为2左右的聚乙烯与橡胶并用，橡胶/聚乙烯并用比为90/10、80/20、75/25、60/40。

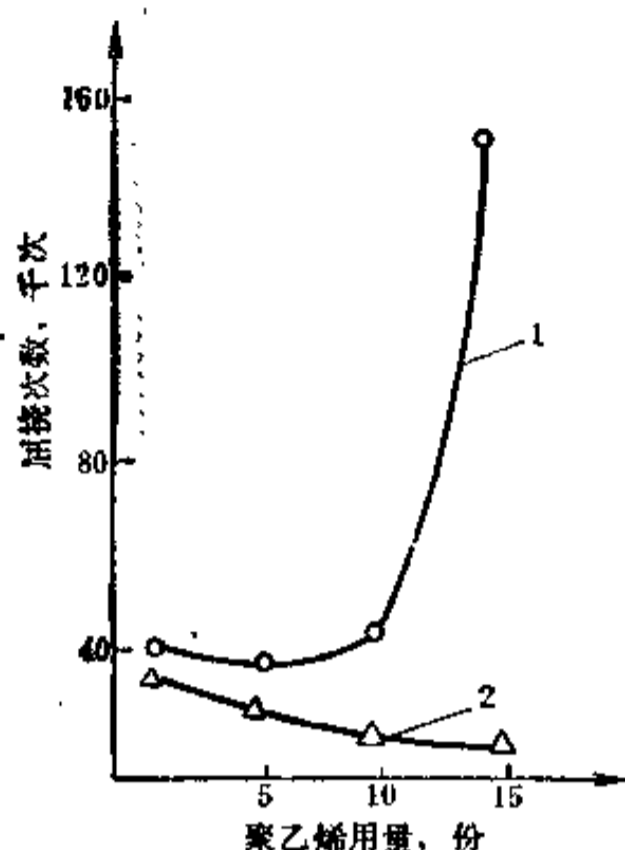


图22-1 丁苯橡胶/聚乙烯并用胶料曲挠性能  
1—高密度聚乙烯；2—低密度聚乙烯

## (二)橡胶与聚乙烯并用的配合体系

聚乙烯树脂的分子饱和度大，而且不存在活性官能团，因而聚乙烯与橡胶共硫化相当困难。采用硫黄和过氧化物组成的硫化体系，过氧化物分解产生自由基，通过自由基反应使聚乙烯产生交联。过氧化物的用量根据聚乙烯的量而选定。

硫化体系的选择对于基橡胶与聚乙烯并用尤其重要，制造耐寒产品可采用三氯蜜胺和氧化锌以及过氧化二异丙苯和对醌二肟成硝基苯。

聚乙烯树脂是热塑性树脂，它与橡胶并用的胶料在室温下硬度较大，且胶料的粘着性较差，因此应选用适当的增塑剂。为了提高粘着性，可选用歧化松香、松焦油或其它树脂，亦可采用两种增塑剂并用。

防老剂也可采用液体的 BLE，或者采用 BLE 与其它防老剂并用。

## (三)橡胶与聚乙烯并用工艺

### 1. 并用工艺

在橡胶制品工厂，采用机械共混方法进行并用，可采用开炼机或密炼机。采用开炼机时，首先用高混炼胶机将聚乙烯塑化，塑化时用小辊距，然后调大辊距加入橡胶，与塑化好的聚乙烯掺合均匀，再薄通3~5次便制成并用母胶。并用母胶再经开炼机进行混炼，按通常的混炼方法加入其它配合剂。

用密炼机进行并用时可分两步进行或一步直接并用与混炼。两步的方法是先制造并用胶，其工艺步骤是先加橡胶，然后加压1~2分钟，再加入聚乙烯，加压2分钟左右，使聚乙烯均匀分散在橡胶中，排料压片。经停放后再回到密炼机混炼，加入各种配合剂，其工艺与一般橡胶混炼工艺相同。当采用一步直接混炼时，可把上述制造并用胶与混炼工艺一次进行。采用密炼机混炼时一般控制排胶胶料的温度不超过145℃。

胶料物性对比表明，采用密炼机所得的共混胶料性能要比开炼机的胶料性能好。

### 2. 塑化温度对胶料性能的影响

不同的聚乙烯，因结构不同而具有不同的软化温度，因此橡胶与塑料并用时，塑化温度应根据聚乙烯的软化温度而定。通常高密度（低压）聚乙烯塑化温度为120~140℃，而低密度（高压）聚乙烯塑化温度为110~120℃。曾在80~170℃的范围内进行低密度聚乙烯与丁苯橡胶并用，结果是胶料的物理机械性能与塑化温度有关。表22-13为各种温度下进行塑化的并用胶性能。当塑化温度低于100℃和高于130℃时，胶料的性能不佳，所以塑化温度选用110~120℃为宜。

## (四)橡胶与聚乙烯树脂并用胶料性能

橡胶与聚乙烯并用后胶料在常温下的塑性和弹性降低，但并用胶料的塑性是与温度有很大关系的，对并用胶料加热，当胶料温度超过聚乙烯树脂的软化点时，胶料的塑性明显

表22-13 丁苯橡胶/低密度聚乙烯并用胶物理机械性能

性 能	塑化温度℃	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170
硬度 (邵尔A)		77	77	78	78	78	78	79	81	79	79
300%定伸应力, MPa		—	—	8.3	8.4	8.3	8.7	7.5	8.1	7.5	7.5
(kgf/cm <sup>2</sup> )		—	—	(85)	(86)	(85)	(89)	(77)	(83)	(76)	(76)
拉伸强度, MPa		7.1	6.0	10.3	10.9	10.1	10.1	9.9	10.5	9.3	9.9
(kgf/cm <sup>2</sup> )		(72)	(61)	(105)	(111)	(103)	(103)	(101)	(107)	(95)	(101)
扯断伸长率, %		300	290	460	438	395	402	440	436	430	448
永久变形, %		33	27	42	45	35	37	45	44	45	46
相对密度		1.18	1.18	1.19	1.19	1.19	1.20	1.19	1.19	1.19	1.19
磨耗, cm <sup>3</sup> /1.61km		1.43	1.58	1.86	0.87	0.85	0.76	0.72	0.73	0.76	0.72
曲挠, 万次/级		1.2/8	1.2/9	4.6/4	6.2/5	4.6/7	4.5/8	7.4/3	5.5/6	4.1/8	4.6/4
撕裂强度, kN/m		38.2	36.2	39.2	42.1	41.2	39.2	51.9	51.9	63.7	52.9
回弹率, %		31	31	31	29	29	28	28	29	28	28

注：湖南某橡胶厂试验报告。

增大。

并用聚乙烯后胶料的流动性提高，胶料的流动速度决定于并用比例，且呈曲线关系，出现最大值，当聚乙烯含量为5~10%时胶料的流动性较好。

并用低密度聚乙烯能提高胶料的耐磨性，改善胶料的工艺性能和硫化胶的外观质量。

并用高密度聚乙烯能提高硫化胶的物理机械性能，改善胶料的压延和压出半成品的收缩性能，提高硫化胶的拉伸强度、定伸应力，硬度及耐磨性能，但胶料的弹性、压缩永久变形性能下降。

丁苯橡胶与低密度聚乙烯并用时，低密度聚乙烯用量的增加，其并用胶的拉伸强度、扯断伸长率和回弹率下降，而定伸应力、永久变形及硬度增加，但胶料的耐磨性能有所提高。其变化规律如图22-2和图22-3所示。

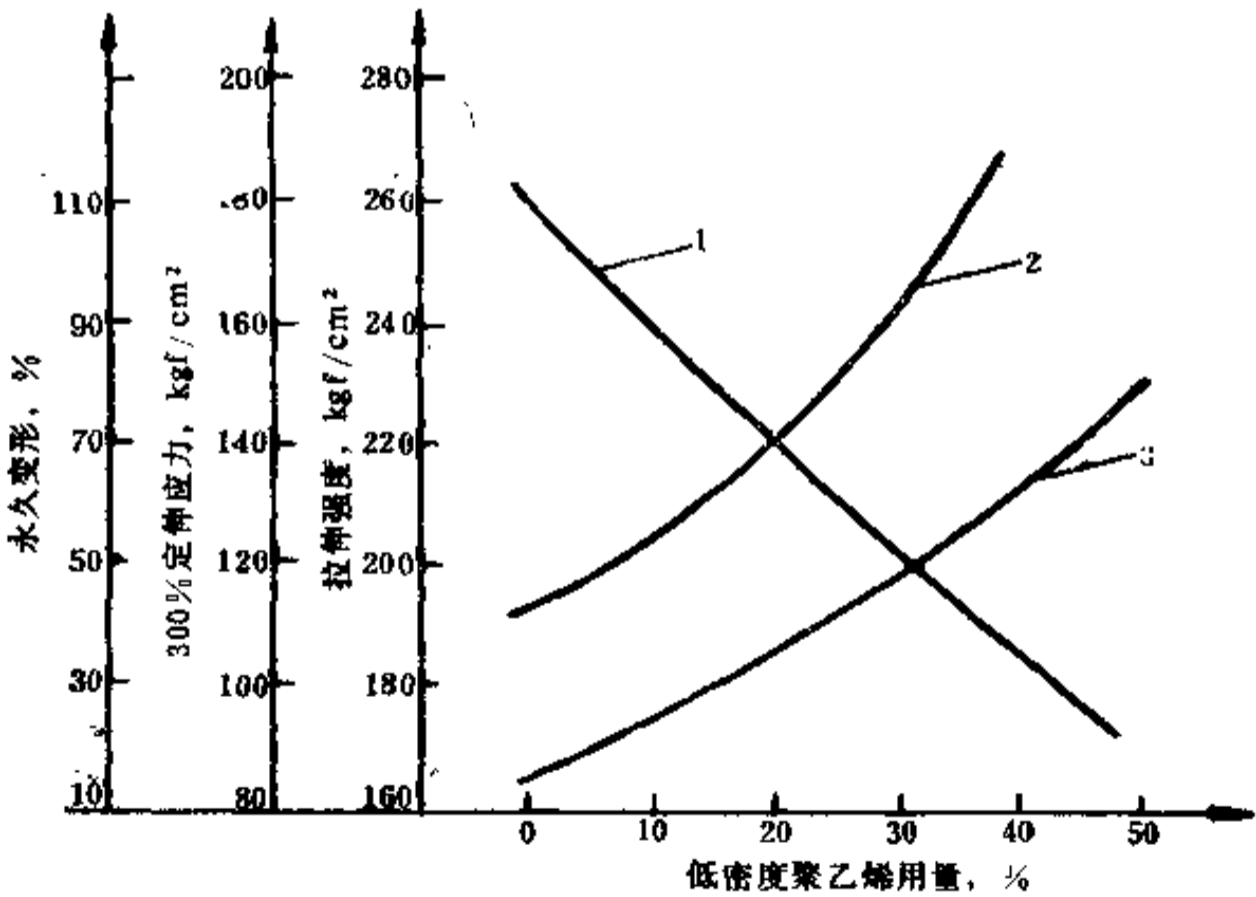


图22-2 丁苯橡胶/低密度聚乙烯并用胶料性能  
1—拉伸强度；2—300%定伸应力；3—扯断永久变形  
(1kgf/cm<sup>2</sup> = 98.0665kPa)

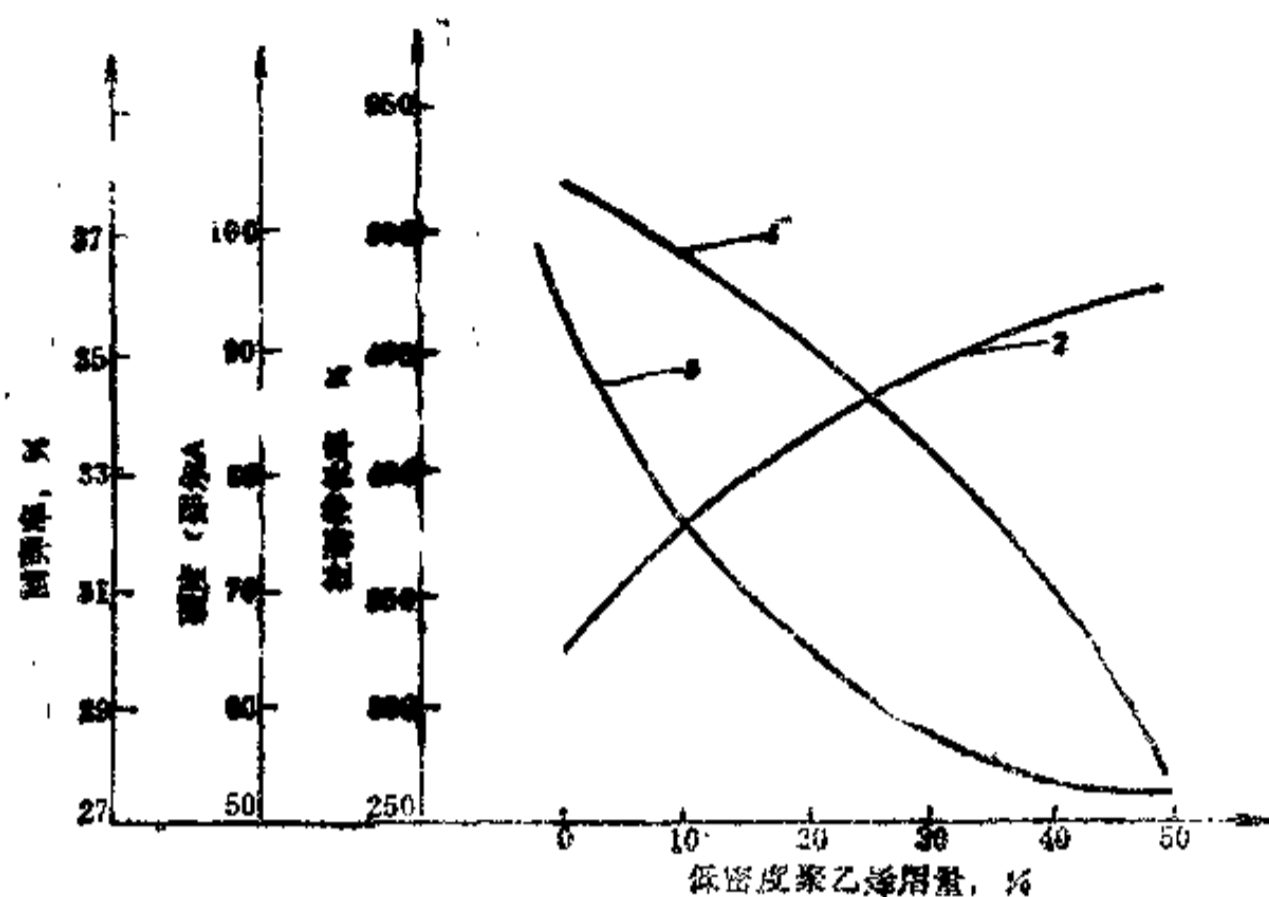


图22-3 丁苯橡胶/低密度聚乙烯并用胶胶料性能

1—扯断伸长率；2—硬度；3—回弹率

丁苯橡胶与高密度聚乙烯并用，其胶料的物理机械性能随着高密度聚乙烯用量的增加，拉伸强度、定伸应力和硬度增加，耐磨性能提高，屈挠龟裂性能亦有较大的提高。表 22-14 为100份丁苯橡胶与不同量高密度聚乙烯并用胶的性能。

表22-14 丁苯橡胶/高密度聚乙烯并用胶的性能

聚乙烯用量，份	0	10	20	30	40
门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	25	26	29	33	39
硬度(邵尔A)	33	38	47	56	64
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	1.6 (16)	4.6 (47)	9.5 (97)	11.4 (116)	14.1 (144)
300%定伸应力, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	1.3 (13)	1.7 (17)	2.7 (38)	5.0 (51)	5.8 (59)
压缩永久变形, %	19.0	24.8	18.2	21.6	32.1
生热, °C	15	19	42	25	30

顺丁橡胶与聚乙烯并用时可以增加胶料的挺性、耐磨性和硬度，伸长率降低，变形增大。

顺丁橡胶胶料加工过程中有脱辊现象，并用聚乙烯后，胶料的脱辊程度有所增加，因此多采用天然橡胶/顺丁橡胶/聚乙烯三者并用。表 22-15 为天然橡胶、顺丁橡胶、低密度聚乙烯并用胶胶料的物理机械性能。

丁基橡胶与聚乙烯并用胶胶料的硬度和定伸应力增加，胶料的工艺性能良好，改善原丁基橡胶的压出尺寸稳定性；与聚乙烯并用后能提高丁基橡胶的耐热性能、屈挠性能以及抗撕

表22-15 天然橡胶、顺丁橡胶、低密度聚乙烯并用胶的物理机械性能

并用量	天然橡胶	17	16	15	14	13	12
	顺丁橡胶	68	64	60	56	52	48
	低密度聚乙烯	15	20	25	30	35	40
硬 度 (邵尔A)		67	72	78	82	85	胶
拉伸强度, MPa		15.9	17.0	18.0	16.7	15.0	料
(kgf/cm <sup>2</sup> )		(162)	(173)	(184)	(170)	(153)	粘
扯断伸长率, %		619	563	511	547	448	度
300%定伸应力, MPa		8.0	13.8	11.5	11.2	12.0	较
(kgf/cm <sup>2</sup> )		(82)	(141)	(117)	(114)	(122)	高
扯断永久变形, %		39	51	52	66	63	难
撕裂强度, kN/m		90	47	52	51	48	以
(kgf/cm)		(92)	(48)	(53)	(52)	(49)	混
回弹率, %		37	35	36	35	34	炼
磨耗量, cm <sup>3</sup> /1.61km		0.125	0.189	0.188	0.166	0.170	

注：北京橡胶工业研究设计院、北京某橡胶厂试验报告。

裂性能。

#### (五)橡胶与聚乙烯树脂并用胶胶料的应用

国外橡胶与聚乙烯并用主要是与高密度聚乙烯并用，应用最多的是丁基橡胶与高密度聚乙烯并用，并用胶主要用于制造轮胎的内胎、胎体胎侧胶，此外，还用作耐腐蚀、耐油制品。

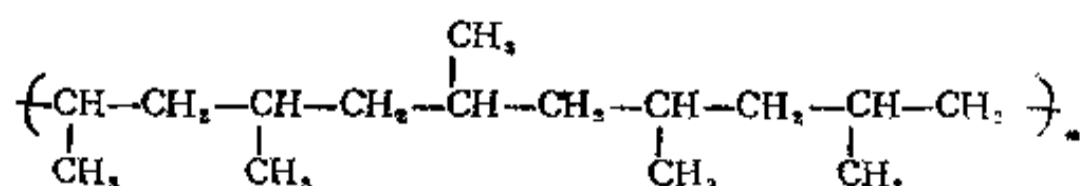
国内橡胶与聚乙烯并用较多的是丁苯橡胶与低密度聚乙烯并用，顺丁橡胶、天然橡胶与低密度聚乙烯并用，天然橡胶、天然橡胶与高密度聚乙烯并用。并用聚乙烯可以改善胶料的加工性能，提高胶料的物理机械性能，同时还可以降低成本。并用胶的主要用途：

- (1) 输送带覆盖胶；
- (2) 力车胎胎面胶；
- (3) 自行车外胎胎面胶；
- (4) 胶鞋鞋底、透明胶鞋底、棉鞋鞋底、微孔鞋底；
- (5) 夹布胶管和埋吸胶管外胶；
- (6) 轮胎垫带胶。

### 第四节 聚 丙 烯

#### 一、分子结构

聚丙烯 (polypropylene) 的分子结构式为：



聚丙烯的分子结构为典型的主体规整结构，为结晶聚合物，其分子量为10~50万。

## 二、品 种 型 号

## (一)等规聚丙烯、无规聚丙烯和间规聚丙烯

聚丙烯分子中含有甲基,按甲基排列位置分为等规聚丙烯(isotactic polypropylene)、无规聚丙烯(atactic polypropylene)和间规聚丙烯(syndiotactic polypropylene)。甲基排列在分子主链的同一侧称等规聚丙烯;若甲基无秩序地分布在分子主链的两侧称无规聚丙烯;当甲基交替排列在主链的两侧称间规聚丙烯。一般生产的聚丙烯树脂中,等规结构的含量(称等规度)约为95%,其余为无规或间规聚丙烯。我国现生产的聚丙烯树脂按熔融指数和所加入的助剂分类,表22-16中列举聚丙烯树脂的主要型号。

表22-16 聚丙烯的主要型号

型 号	熔 融 指 数 (MI) g/10min	等 规 度 %	拉 伸 强 度	
			MPa	(kgf/cm <sup>2</sup> )
吹 塑	1200	0.4~0.7	25.5	(260)
	1230	0.4~0.7	25.5	(260)
注 塑	1700	10~14	25.5	(260)
	1400	2.5~4	29.4	(300)
	1300	0.8~1.4	28.4	(290)
	1730	10~15	25.5	(260)
	1630	8~11	23.5	(240)
	1330	1.5~2.5	21.1	(215)
薄膜单丝	2600	9.5~12	30.4	(310)
	2601	5.5~8.5	30.4	(310)
	2630	8.5~11	23.5	(240)
	2635	8.5~11	23.5	(240)
	2705	12~14	31.4	(320)
	2402	2.0~3.5	29.4	(300)
	2302	1.2~2.0	28.4	(290)
纤 维	3701	12~15	31.4	(320)
	3600	5.5~8.5	30.4	(310)
	3400	2.0~3.5	29.4	(300)
	3401	4.5~6.5	30.4	(310)

注:为北京燕山石油化学工业总公司产品。

无规聚丙烯是生产等规聚丙烯的副产物。在生产等规聚丙烯中产生无规聚丙烯,通过分离方法把等规聚丙烯与无规聚丙烯分离。

间规聚丙烯为高弹热塑性材料,它有良好的拉伸强度。也可以象乙丙橡胶一样进行硫化。

## (二)氯化聚丙烯

氯化聚丙烯(chlorinated polypropylene)的氯含量最高达65%。氯化聚丙烯具有耐磨、耐酸和耐水等性能。常用作保护性涂料、油墨的填料,也可作胶粘剂、纸张涂层和薄膜。

### (三)增强聚丙烯

增强聚丙烯 (reinforced polypropylene) 是聚丙烯与玻璃纤维或有机纤维、石棉、或无机填料 (滑石粉、碳酸钙) 的混合物。

一般工业用的玻璃纤维增强聚丙烯中含 10~15% 的纤维。由于含有玻璃纤维而具有良好的耐热性和尺寸稳定性。

增强聚丙烯主要用于制造各种机械零件, 特别是汽车零件, 以及耐腐蚀性的管道、管件、阀门等。

### (四)接枝聚丙烯

聚丙烯与乙酸乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等进行接枝共聚, 目的是为了提高聚丙烯的拉伸强度、冲击强度以及与其它材料的粘合强度。

接枝聚丙烯 (graft polypropylene) 可用作烯烃胶粘剂、涂料以及防水涂层, 也可作管、板材料。

## 三、基本性能

聚丙烯树脂是无色、无味、无毒的可燃粉末或粒状物, 密度为  $0.90 \sim 0.91 \text{g/cm}^3$ , 属于密度低的树脂。它比聚乙烯更透明、更轻, 透气性也更低。

聚丙烯的分子结构规整, 是一种结晶聚合物, 一般具有球晶结构。聚合物的结晶度与其等规度有关, 等规度越高, 结晶度越大。聚丙烯的结晶度一般为 30~70%。结晶度直接影响密度, 聚丙烯结晶部分的密度为  $0.94 \text{g/cm}^3$ , 非结晶部分的密度为  $0.85 \text{g/cm}^3$ , 因此结晶度越高, 它的密度也越大。

聚丙烯的表面硬度比高密度聚乙烯大。它的拉伸强度比聚乙烯、聚苯乙烯和苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物 (ABS) 大, 特别是当温度超过  $80^\circ\text{C}$  时仍保持较高的强度, 即使  $100^\circ\text{C}$  时, 仍保留室温时拉伸强度的一半。聚丙烯在高温下有较高的冲击强度, 而低温冲击强度则比聚乙烯差。

聚丙烯具有优越的耐弯曲疲劳性, 这是聚丙烯的独特性能之一。

聚丙烯是廉价的树脂中耐热性最好的一种, 能在  $100^\circ\text{C}$  的苛刻条件下使用。

聚丙烯的熔点为  $164 \sim 170^\circ\text{C}$  (纯等规聚丙烯熔点为  $176^\circ\text{C}$ )。

聚丙烯与聚乙烯一样, 具有优良的电绝缘性, 且因为它不吸水 (吸水率  $< 0.02\%$ ), 故不受温度影响, 介电系数和介电损耗也小, 具有优良的高频特性。

聚丙烯有良好的化学稳定性, 它的化学稳定性随结晶度增加而增大, 除少数介质外, 对大多数介质都很稳定, 通常无机酸、碱或盐的溶液, 除具有强氧化性者外, 在  $100^\circ\text{C}$  温度下对聚丙烯几乎无破坏作用。聚丙烯分子中存在叔碳原子, 因此易被氧化性介质侵蚀。

聚丙烯对极性有机溶剂很稳定, 醇类、酚类、醛类、酮类和大多数羧酸等都不会使聚丙烯溶胀, 但芳烃和氯代烃在  $80^\circ\text{C}$  以上时对聚丙烯有溶解作用。

聚丙烯的玻璃化温度要比聚乙烯高, 实验证明, 聚丙烯的玻璃化温度在  $-10 \sim 27^\circ\text{C}$  范围。这是由于甲基的存在, 使分子链柔性下降, 链段移动困难。等规度对低温脆性影响不大, 而熔融指数对低温脆性影响较大。

聚丙烯在光、热以及空气中氧 (或臭氧) 的作用下会引起老化, 热使聚合物的链断裂, 发生解聚。聚丙烯氧化生成挥发性物质, 如乙酸、甲酸、酯类、水、丙酮。

#### 四、橡胶与聚丙烯并用

##### (一) 橡胶与等规聚丙烯并用

等规聚丙烯具有很高的结晶度和机械强度，当橡胶与它并用时能大大提高橡胶的模量及强度，即使并用少量的聚丙烯树脂，也能提高胶料的静态和动态模量以及撕裂强度。由于聚丙烯的低温性能差，并用胶胶料的低温性能较橡胶胶料差。

橡胶与聚丙烯树脂并用，辊温控制在 $170\sim 175^{\circ}\text{C}$ 范围。在高温炼胶机上进行聚丙烯塑化，然后与橡胶掺合均匀，再在普通炼胶机上进行混炼，加药顺序与橡胶混炼工艺相同。

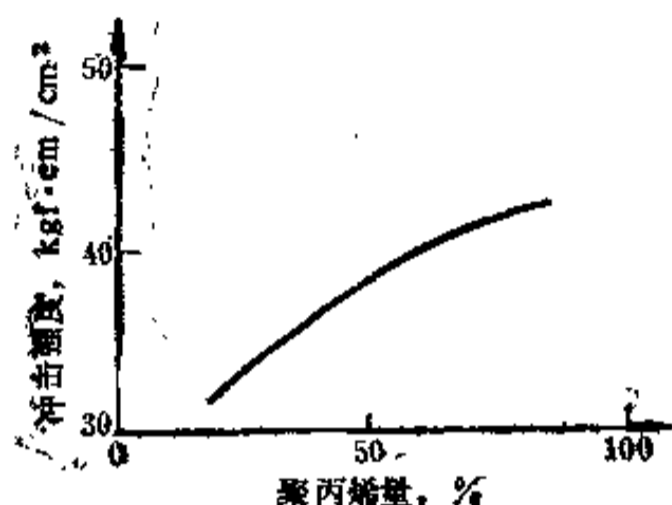


图22-4 乙丙橡胶/聚丙烯共混物的冲击强度  
( $1\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2 = 980.065\text{N}\cdot\text{m}/\text{m}^2$ )

乙丙橡胶与聚丙烯有一定的相容性，其相容性与橡胶中丙烯含量有关。图22-4为乙丙橡胶与聚丙烯（等规聚丙烯含量为80%）并用时，乙丙橡胶中丙烯含量对并用胶胶料冲击强度的影响。图中表明丙烯含量为80%的乙丙橡胶与聚丙烯树脂的并用胶胶料的冲击强度最高。通常聚丙烯树脂与乙丙橡胶共混以改进聚丙烯的耐冲击性和低温性能。此外，顺丁橡胶、丁基橡胶也常与聚丙烯共混以改进聚丙烯的耐冲击强度和低温性能。

##### (二) 橡胶与无规聚丙烯并用

无规聚丙烯分子结构是无规的，不结晶，分子量低，一般为1万左右，它与丁苯橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶等可以并用。并用胶胶料通过相差显微镜观察，其相结构是微观非均相体系。

丁苯橡胶、丁腈橡胶与无规聚丙烯并用胶随着无规聚丙烯用量的增加，胶料的门尼粘度、压延收缩率迅速下降，胶料表面光滑。硫化后胶料的硬度、定伸应力变化不大，拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度、回弹率显著下降。

天然橡胶、异戊橡胶与无规聚丙烯并用胶随着无规聚丙烯用量的增加，胶料的门尼粘度、收缩率下降，胶料压出性能良好，表面光滑。硫化胶的硬度、定伸应力和伸长率变化不大，拉伸强度、回弹率明显下降。天然橡胶与无规聚丙烯并用，其胶料撕裂强度增加，而对异戊橡胶则无变化；通常橡胶与无规聚丙烯并用胶胶料的屈挠性能下降，但天然橡胶与无规聚丙烯并用胶变化较少，而异戊橡胶与无规聚丙烯并用胶则明显下降。

顺丁橡胶与无规聚丙烯并用可改善顺丁橡胶的冷流性，提高摩擦系数，也就是说可改善顺丁橡胶的抗湿滑性能。试验证明，在相同的切变速率下，并用胶的脱辊温度高于顺丁橡胶，因而并用胶的包辊性能优于顺丁橡胶。

无规聚丙烯是生产聚丙烯树脂的副产品，价格便宜，而且它与橡胶并用工艺简单，不用塑化剂作母胶，可直接作配合剂进行混炼，因而橡胶厂能广泛使用。

我国已生产顺丁橡胶与无规聚丙烯的并用胶。

无规聚丙烯作丁苯橡胶添加剂可改进丁苯橡胶的可塑性，减少胶料的收缩率，改善胶料的压出工艺性能。

在氯丁橡胶中并用少量的无规聚丙烯可改善氯丁橡胶的加工性能。

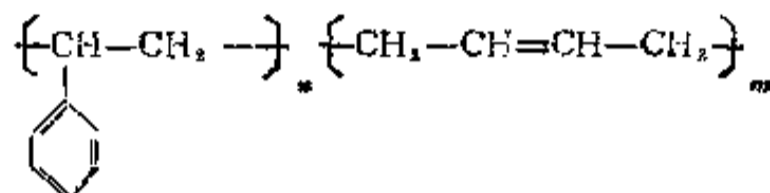
天然橡胶、顺丁橡胶与无规聚丙烯并用作轮胎胎面胶，可以增加胎面胶料的抗湿滑性能和抗刺扎性<sup>①</sup>。

橡胶胶板中掺用一定量的无规聚丙烯，可改善胶料的加工性能，还能提高胶板的外观质量，并且降低成本。

## 第五节 高苯乙烯树脂

### 一、分子结构

高苯乙烯树脂 (styrene-butadiene copolymer) 是苯乙烯与丁二烯的共聚物，其分子结构为：



在苯乙烯与丁二烯共聚物中，苯乙烯含量为50~60%者称高苯乙烯橡胶，苯乙烯含量在70%以上者称高苯乙烯树脂。高苯乙烯树脂有明显的塑料特性，常用的高苯乙烯树脂的苯乙烯含量约为85%。

### 二、基本性能

高苯乙烯树脂是一种透明、耐冲击性好的树脂，树脂性能与苯乙烯的含量有很大的关系，苯乙烯含量增加5%时，高苯乙烯树脂的软化温度可提高15℃左右，苯乙烯含量为70%的高苯乙烯树脂软化温度为50~60℃，苯乙烯含量为85~90%的高苯乙烯树脂软化温度为90~100℃。

随着苯乙烯含量的增加，高苯乙烯树脂的强度、刚度和硬度提高。

苯乙烯的含量决定了高苯乙烯树脂的主要特性，但聚合物分子链中链节的分布特点对性能也有很大影响。

### 三、橡胶与高苯乙烯树脂并用

高苯乙烯树脂的溶解度参数、极性和分子结构都与丁苯橡胶相近，所以它与丁苯橡胶并用效果很好，也能与天然橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶并用，但不宜与不饱和度低的橡胶如丁基橡胶并用。

#### (一) 橡胶与高苯乙烯树脂并用的配合体系

##### 1. 高苯乙烯的选择

当高苯乙烯树脂与橡胶并用时，通常选用苯乙烯含量为70~80%的树脂，因为这类树脂在橡胶中能良好分散，工艺性能良好。用量一般为15~50%。高苯乙烯树脂用量对胶料硬度影响较大。图22-5表示丁苯橡胶与高苯乙烯树脂并用胶的硬度与高苯乙烯用量的关系。高苯乙烯树脂用量在10~40份范围内基本上按每增2份，硬度增加1成直线变化，当含量达到50份以上，硬度就基本上不再增加。并用工艺如辊温、混炼时间对硬度亦有较大的影响。

① 北京橡胶工业研究设计院试验报告。

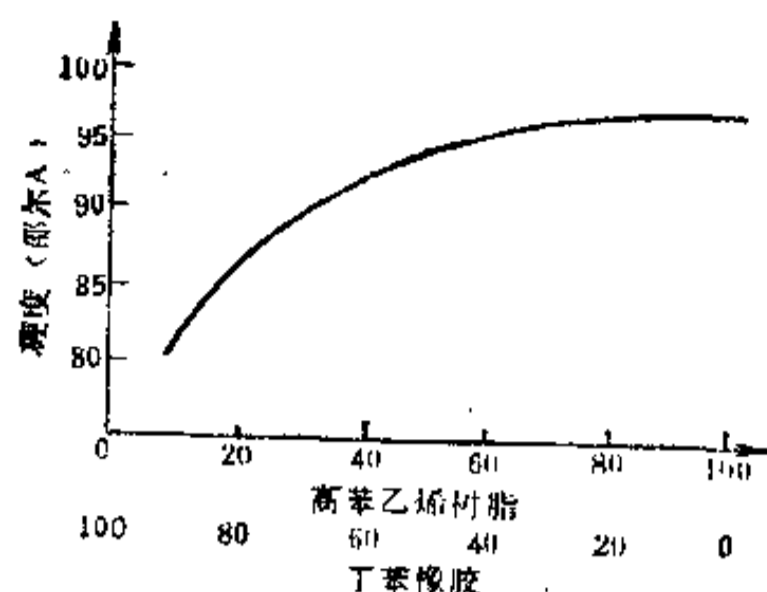


图22-5 丁苯橡胶/高苯乙烯树脂并用胶料硬度

高胶料的拉伸强度。无机填充剂对硫化胶拉伸强度影响不大。但对胶料的硬度、耐磨性、扯断伸长率和扯断永久变形有较大影响，对撕裂强度影响更大。

### 3. 并用工艺

高苯乙烯软化温度通常为80~90℃。树脂中苯乙烯含量高，硫化温度适当增高。

采用开炼机进行并用时，应用小辊距（约0.5mm左右），慢加料，待高苯乙烯树脂完全透明光滑（即完全塑化），调大辊距再加入橡胶，使橡胶与高苯乙烯树脂完全掺合均匀，得到并用胶。

并用好的胶按一般橡胶的混炼工艺加入各种配合剂。

采用密炼机并用时，树脂的塑化与胶料混炼一次进行。加料时，先加橡胶压炼约1分钟，然后加入高苯乙烯树脂，压炼约1分钟，然后再按橡胶混炼的工艺加入其它配合剂。

### 4. 橡胶与高苯乙烯树脂并用胶的物理机械性能

高苯乙烯树脂对胶料的门尼粘度以及门尼焦烧性能影响不大，曾作不同并用量的对比试验，试验结果如表22-17所示。高苯乙烯用量从0份增至50份，胶料的门尼粘度略有降低，门尼焦烧性能却有所改善。

表22-17 丁苯橡胶/高苯乙烯并用胶料粘度及焦烧性能

性能 高苯乙烯	门尼粘度(116℃)	门尼焦烧(137℃), min	性能 高苯乙烯	门尼粘度(116℃)	门尼焦烧(137℃), min
并用量, 份(重量)			并用量, 份(重量)		
0	95	29	30	86.5	37
10	89	30	40	84	38
20	85	35	50	87	43

高苯乙烯树脂能提高胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、耐磨性以及介电性能。

对比两种苯乙烯含量相同（45%）的胶料性能，一种为苯乙烯含量45%的丁苯橡胶胶料，另一种为高苯乙烯树脂与丁苯橡胶并用，苯乙烯总含量为45%。结果是并用胶的拉伸强度、弹性以及低温性能优于丁苯橡胶，最明显的差别是它们的热变形曲线，图22-6是它们的

## 2. 配合体系

高苯乙烯树脂分子含有双键，能与橡胶进行共交联，因此硫化体系的用量应考虑树脂中丁二烯的含量，实际使用中往往稍多于按丁二烯量计算的用量。

硫化体系多采用丁苯橡胶的硫化体系。

高苯乙烯树脂对橡胶有补强作用，填充剂会降低高苯乙烯树脂的补强效果，且填充剂的用量愈大，补强效果愈小。若并用高苯乙烯树脂的量不大时，加入高活性填充剂可以在一定程度上提

热变形曲线。

并用胶胶料的苯乙烯总含量不变, 当高苯乙烯树脂中苯乙烯含量增加时, 并用胶的物理机械性能将发生变化, 拉伸强度、硬度、撕裂强度、刚性、回弹率和耐寒性也随之提高, 但扯断伸长率下降, 永久变形增大, 耐热性能下降。表 22-18 为丁苯橡胶与三种苯乙烯含量不同的高苯乙烯树脂并用胶胶料 (苯乙烯总含量为 45%) 的物理机械性能。对比结果表明, 尽管苯乙烯总含量相同, 但胶料的性能与高苯乙烯树脂的种类有很大的关系。

橡胶与高苯乙烯树脂并用, 还可以改善胶料的工艺性能, 并用胶胶料的压出或压延的半成品表面光滑且收缩率减少。

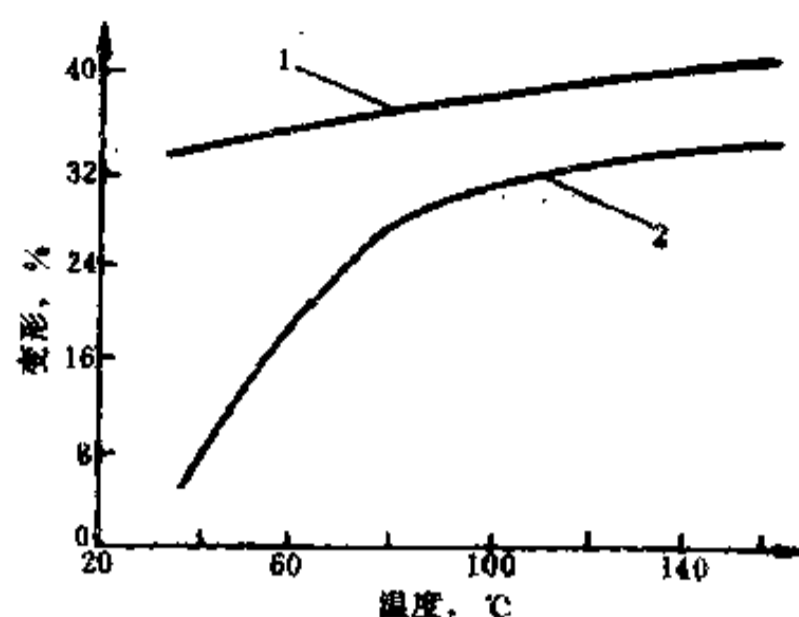


图 22-6 热变形曲线

1—丁苯橡胶; 2—丁苯橡胶/高苯乙烯树脂

表 22-18 丁苯橡胶/高苯乙烯树脂并用胶胶料性能

高苯乙烯树脂	树脂中苯乙烯含量, %			高苯乙烯树脂	树脂中苯乙烯含量, %		
	75	85	95		75	85	95
物理机械性能				物理机械性能			
拉伸强度, MPa	8.75	9.10	11.0	(kgf/cm)	(10.6)	(12.7)	(10.2)
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(89.2)	(92.8)	(112)	硬度 (邵尔 A)	84	90	91
扯断伸长率, %	398	313	304	回弹率, %	11	16	19
扯断永久变形, %	17	49	55	脆性温度, °C	-24	-27	-31
撕裂强度, kN/m	10.4	12.5	10.1				

#### 四、并用胶的应用

##### (一) 制造各种鞋用胶料

##### 1. 仿牛皮鞋底

丁苯橡胶、天然橡胶与高苯乙烯树脂并用或丁腈橡胶与高苯乙烯树脂并用所得的鞋底胶料有良好的韧性、弹性和耐磨性能, 不透水、耐曲挠、耐老化类似皮革性能, 因此又称仿牛皮鞋底。

##### 2. 制造雨靴鞋面胶

天然橡胶、丁苯橡胶与少量高苯乙烯树脂并用, 使胶料有良好的挺性和表面光滑<sup>①</sup>。

##### 3. 作微孔鞋底胶料

与高苯乙烯树脂并用的胶料制造泡沫鞋底, 特别适用制造闭孔式的微孔鞋底, 该鞋底既有一定的弹性、柔软性和耐屈挠性, 又有一定的挺性、耐磨性能。胶料的收缩性能较小, 可以避免微孔拖鞋容易收缩和穿着时容易下陷的毛病<sup>②</sup>。

① 武汉某橡胶厂高苯乙烯树脂应用于全胶鞋鞋面的试验, 1983年。

② 昆明某橡胶厂橡胶微孔劳保鞋底研究报告, 1983年。

## (二) 电缆胶料

在绝缘胶料中加入高苯乙烯树脂, 可以改善胶料的压出性能和耐寒性能, 减少吸水性, 提高电绝缘性能。

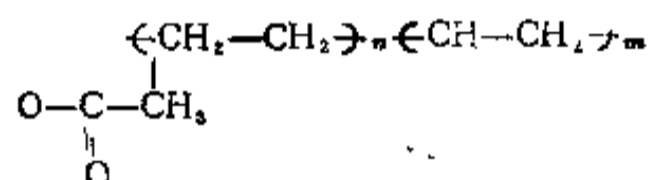
## (三) 磨米胶辊胶

磨米胶辊胶料中并用高苯乙烯树脂可增加胶料的硬度、耐磨性以及耐老化性能。

## 第六节 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物

## 一、分子结构

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (ethylene-vinyl acetate copolymer) 的分子结构式为:



乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (简称EVA) 是乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物。分子式中 $n$ 、 $m$ 的数字随乙烯-乙酸乙烯酯的生产方法不同而异, 高压法生产的乙烯-乙酸乙烯酯中乙酸乙烯酯 (简称VA) 含量为10~40%, 分子量2~50万。乳液法生产的乙烯-乙酸乙烯酯中乙酸乙烯酯的含量为70~95%。溶液法生产的乙烯-乙酸乙烯酯中乙酸乙烯酯含量为35%以上。

## 二、品种型号

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的品种型号是以共聚物中乙酸乙烯酯含量和熔融指数 (MI) 来划分。六十年代初期出现颗粒状的工业产品, 以后又开发出粉状产品。表22-19为我国乙烯-乙酸乙烯酯的主要品种, 表22-20为日本ポリケミカル公司生产的乙烯-乙酸乙烯酯品种。

表22-19 国产乙烯-乙酸乙烯酯的主要型号

牌 号	EVA14/5	EVA30/30	EVA28/150
性 能			
熔融指数, g/10min	5	30	150
VA含量, %	14	30	28
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.935	0.953	0.950
拉伸强度, MPa	9.81~12.8	4.3	2.9
(kgf/cm <sup>2</sup> )	(100~130)	(45)	(30)
扯断伸长率, %	650~700	800	500
硬度 (邵尔A)	93	70	71
维卡软化点, °C	100~105	90~94	89~93

注: 本表为上海化工研究院产品。

表22-20 日本三井ポリケミカル公司产品性能

性能 型号	熔融指数 g/10 min	VA含量 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	拉伸强度 MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	扯断伸长率 %	硬 度 (邵尔 A)	维卡软化温度 °C
Evaflex 150	30	33	0.97	8.3 (85)	900	69	<40
Evaflex 210	400	28	0.96	1.9 (20)	500	65	<40
Evaflex 220	150	28	0.95	4.4 (45)	950	70	<40
Evaflex 250	15	28	0.95	11.8 (120)	850	78	<40
Evaflex 260	6	28	0.95	17.8 (180)	800	81	42
Evaflex 310	400	25	0.95	2.4 (25)	400	72	<40
Evaflex 360	2	25	0.95	19.8 (200)	700	87	54
Evaflex 410	400	19	0.94	2.9 (30)	300	80	<40
Evaflex 420	150	19	0.94	6.3 (65)	600	86	42
Evaflex 450	15	19	0.94	12.8 (130)	650	90	59
Evaflex 460	25	19	0.94	19.8 (200)	800	92	64
Evaflex 550	15	14	0.93	13.8 (140)	700	92	66
Evaflex 560	35	14	0.93	17.8 (180)	650	94	68

### 三、基本性能

乙烯-乙酸乙烯酯树脂是在乙烯主链上引进乙酸乙烯酯的一种乙烯共聚物，由于乙酸乙烯酯的存在，破坏了聚乙烯的结构规整性，减少了结晶性，因而乙烯-乙酸乙烯酯在冲击强度、光学性能、粘结性能、耐低温及耐大气老化性能等方面均优于低密度聚乙烯。

乙烯-乙酸乙烯酯树脂具有良好的柔软性，类似橡胶的弹性，优良的低温性能，良好的曲挠性和耐化学药品性，此外，它还有优良的着色性和与其它填充剂掺和性。

良好的柔软性、低温性能是乙烯-乙酸乙烯酯性能的特点，乙酸乙烯酯含量为20~25%的乙烯-乙酸乙烯酯树脂在0℃的冲击强度可维持在常温的数值，它的脆性温度为-75℃。

乙烯-乙酸乙烯酯能耐碱、乙醇，但耐油性差。

乙烯-乙酸乙烯酯树脂还具有良好的耐候性和耐臭氧老化性能。其耐候性优于一般聚乙烯。

乙烯-乙酸乙烯酯树脂的物理性质主要取决于乙酸乙烯酯的含量和分子量（或熔融指数MI），图22-7和图22-8为乙酸乙烯酯含量与性能的关系。当熔融指数一定时，随着乙酸乙烯酯含量的增加，树脂的弹性、柔软性、粘合性及相容性提高；乙酸乙烯酯含量降低，树脂的刚性变大，耐磨性及电绝缘性增加。若乙酸乙烯酯一定，随着熔融指数的增加，树脂的软化点下降，强度降低，但加工性及表面光泽得到改善；反之，熔融指数减少，分子量增加，树脂的耐冲击性及应力开裂性得到提高。

各种乙酸乙烯酯含量不同的乙烯-乙酸乙烯酯树脂有着不同的用途，乙酸乙烯酯含量为10~30%的乙烯-乙酸乙烯酯树脂主要作塑料使用；乙酸乙烯酯含量超过30%时，乙烯-乙酸乙烯酯的性能类似橡胶；当乙酸乙烯酯含量为40~50%时，乙烯-乙酸乙烯酯可以用过氧化物使分子间发生交联；但当乙酸乙烯酯含量为60~70%时，虽经过氧化物交联后，乙烯-乙酸乙烯酯树脂的性能还不及乙酸乙烯酯含量为45%的。通常乙酸乙烯酯含量高的树脂常用作热熔胶粘剂和涂料。

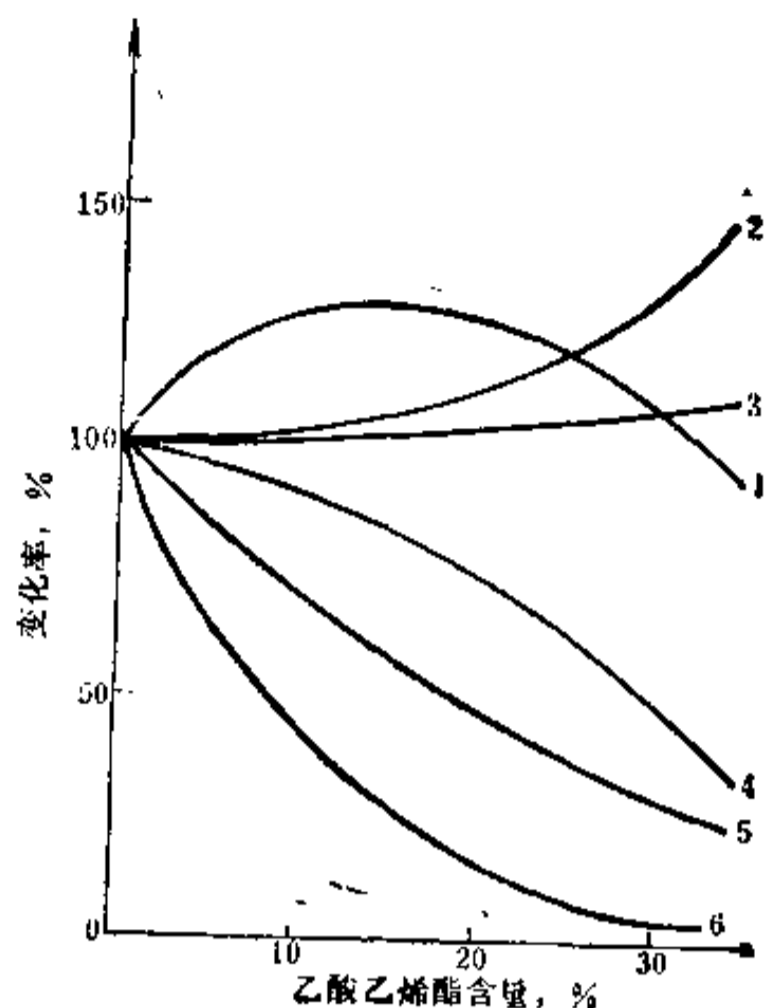


图22-7 乙酸乙烯酯含量与乙烯-乙酸乙

酯性能的关系

1—拉伸强度；2—伸长率；3—密度；4—硬度；  
5—软化温度；6—弯曲刚度

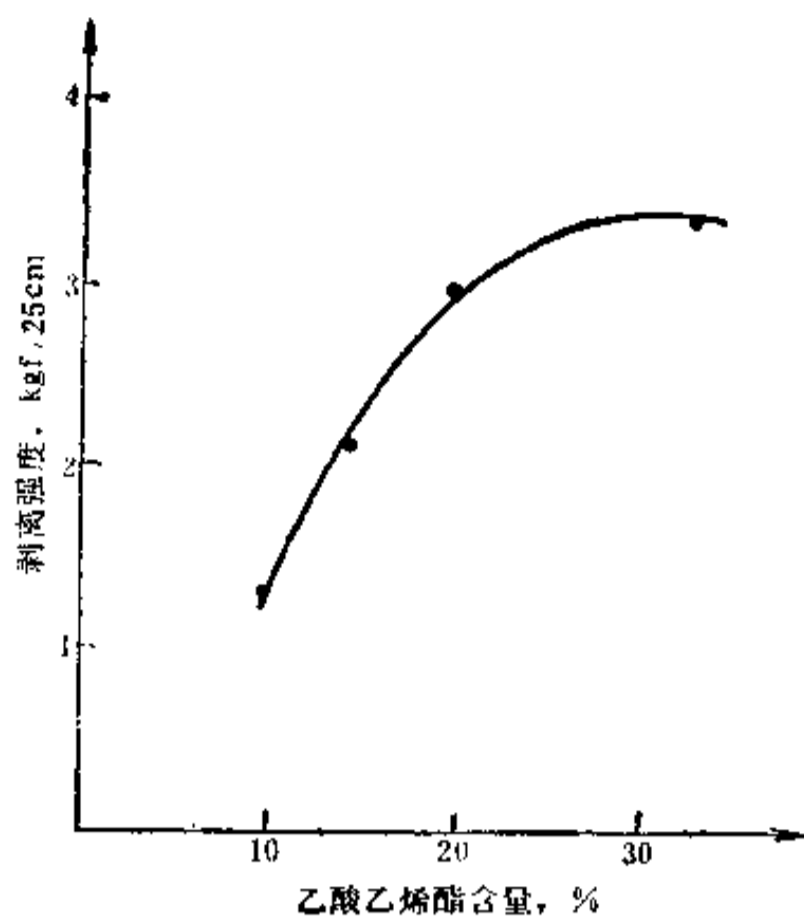


图22-8 乙酸乙烯酯含量与粘合力的关系

(1kgf = 9.80665N)

#### 四、橡胶与乙烯-乙酸乙酯树脂并用

##### (一) 橡胶与乙烯-乙酸乙酯并用的配合体系

###### 1. 乙烯-乙酸乙酯的选择

不同型号的乙烯-乙酸乙酯由于乙酸乙酯的含量不同和熔融指数不同，与橡胶并用后，并用胶的物理机械性能差异较大。在丁苯橡胶胶料中加入40份乙酸乙酯含量分别为18%、28%和40%的乙烯-乙酸乙酯树脂，并用后硫化胶的耐候性有明显不同。环状试片拉伸后在大气中曝露2个月，乙酸乙酯含量40%的试片不发生龟裂，由乙酸乙酯含量28%和18%的乙烯-乙酸乙酯树脂对丁苯橡胶的耐候性没有明显的改善。

通常选用乙酸乙酯含量为10~20%，熔融指数为1.0~3.0g/10min的乙烯-乙酸乙酯树脂与橡胶并用。

###### 2. 硫化体系

为了使并用胶胶料的硫化胶具有良好的物理机械性能，可以考虑乙烯-乙酸乙酯树脂的交联。采用过氧化物如过氧化二异丙苯（DCP）或2,5-二甲基-2,5-双叔丁基过氧化己烷（双2,5）等都可作交联剂。橡胶与乙烯-乙酸乙酯树脂并用胶胶料多用硫黄与DCP并用的硫化体系。亦可用磺酸化合物如2,5-二氯苯磺酸、2,4,5-三氯苯磺酸等，使乙烯-乙酸乙酯树脂带有官能团，并进一步产生双键，然后硫黄在双键处与橡胶共交联。

###### 3. 其它配合体系

橡胶用的填充剂有些是属于酸性的，如陶土、槽法炭黑、滑石粉、二氧化硅等，这些酸性物质对DCP的交联度影响较大，DCP在酸性介质中产生化学反应生成新的化合物，因此，

当配方中使用酸性填料时，应同时加入碱性物质，如三乙醇胺或金属氧化物（氧化镁、氧化锌等）。

当橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯并用胶料作微孔产品，常用发泡剂AC（偶氮二甲酰胺），并适当加入氧化锌、尿素、硬脂酸盐等活性剂，以降低发泡剂AC的分解温度。

### （二）橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯树脂并用的工艺

橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯树脂并用可采用开炼机或密炼机进行。开炼机并用时，辊温控制在75~85℃，用小辊距先将乙烯-乙酸乙烯酯塑化，使它包辊，然后加入已塑炼的橡胶，混炼均匀，薄通下片。混炼是在普通炼胶机上按橡胶混炼工艺进行，交联剂、硫黄、发泡剂在最后加入。

密炼机并用时，可将乙烯-乙酸乙烯酯塑化与混炼两工序同时进行，密炼机温度在90~100℃左右，加料顺序如下：

橡胶→EVA→小料→大料→排料

密炼机排料后在开炼机上加入硫黄、过氧化物（交联剂）、发泡剂。

### （三）并用胶的性能

橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯树脂并用，其硫化胶具有良好的弹性、耐曲挠性，并有较好的耐老化性能。并用胶料制造发泡（微孔）制品，其孔均匀，制品形状尺寸稳定，而且色泽鲜艳。

在天然橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯并用中，乙烯-乙酸乙烯酯的用量对胶料的硬度和拉伸强度等较大的影响，图22-9为天然橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯并用胶性能。图中曲线表明，随着乙烯-乙酸乙烯酯用量的增加，胶料的硬度增加，拉伸强度下降。

在丁基橡胶中并用少量的乙烯-乙酸乙烯酯可以提高胶料的撕裂强度，并能改善胶料的冷流性。

### （四）并用胶的应用

#### 1. 制造微孔制品

在天然橡胶或天然橡胶、顺丁橡胶中并用乙烯-乙酸乙烯酯制造微孔鞋底、拖鞋，这种微孔鞋底相对密度小，穿着舒适；挺性好，不产生塌陷的毛病；而且尺寸稳定，颜色鲜艳。

#### 2. 制造胶管

天然橡胶、丁苯橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯树脂并用作缠绕胶管、编织胶管、输水胶管。并用乙烯-乙酸乙烯酯后能增加胶料的挺性，有利于无芯充气成型工艺，并且胶料有良好的粘着性能●。

#### 3. 制造内胎

在丁基橡胶内胎的胶料中并用2~6份的乙烯-乙酸乙烯酯，能增加胶料的撕裂强度，而且能改善胶料的冷流性。

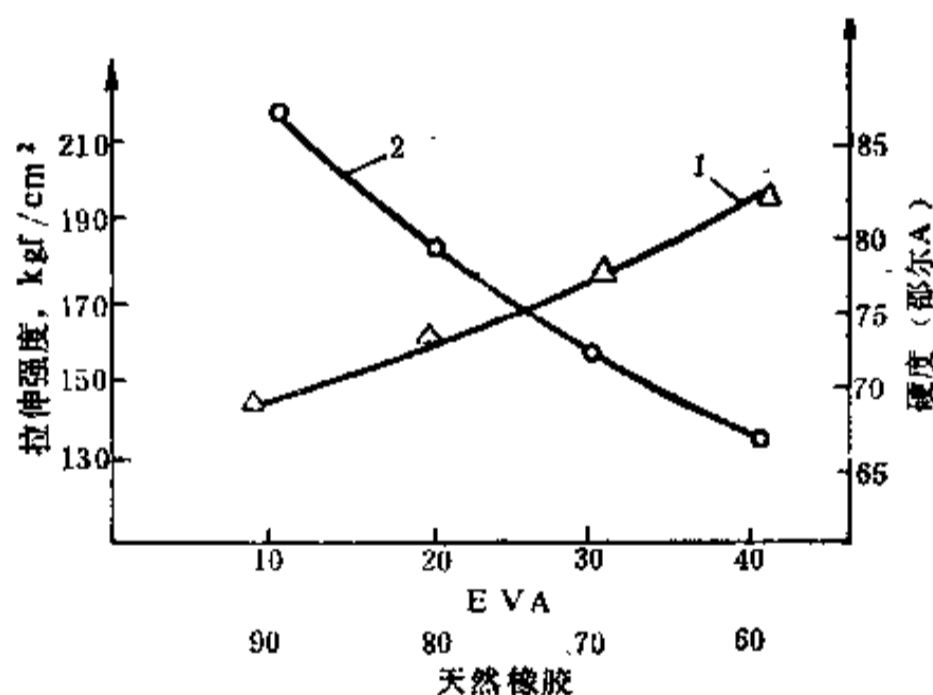


图22-9 天然橡胶/乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)并用胶性能  
(1kgf/cm² = 98.0665kPa)

● 广州某橡胶厂乙烯-乙酸乙烯酯与橡胶并用胶在胶管中的应用。

## 第七节 聚 酰 胺

## 一、分子结构

聚酰胺（尼龙）是一类主链上含有许多重复酰胺基团的高分子化合物，通常又称尼龙（nylon）。按分子结构分为两大类。

1. 尼龙  $m$   $n$ 

尼龙  $m$   $n$  的分子结构为：

2. 尼龙  $n$ 

尼龙  $n$  的分子结构为



尼龙分子主要由一个酰胺基—NHCO—和若干个亚甲基—CH<sub>2</sub>—或其它环烷基、芳香基构成。

尼龙  $m$   $n$  的命名由制取该尼龙的二元胺与二元酸中的碳原子数来决定， $m$  表示二元胺中的碳原子数， $n$  表示二元酸中的碳原子数。例如己二胺与己二酸都含 6 个碳原子，它们缩聚所得的化合物称尼龙 66。

尼龙  $n$  是由氨基酸自聚而制取， $n$  表示氨基酸中碳原子数。如己内酰胺含 6 个碳原子，它自聚而成的聚己内酰胺称尼龙 6。

## 二、品种型号

尼龙的品种已多至几十种，尼龙分子中都含有酰胺基—CONH—，它可以和不同的基团

表22-21 三种尼龙的化学结构

尼龙型号	化学名称	分子结构式
尼龙 6	聚己内酰胺	$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_5 \text{CO} \right]_n$
尼龙 66	聚己二酰己二胺	$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_4 \text{NHCO}(\text{CH}_2)_4 \text{CO} \right]_n$
尼龙 610	聚癸二酰己二胺	$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_4 \text{NHCO}(\text{CH}_2)_6 \text{CO} \right]_n$

表22-22 三种尼龙的性能

性能 \ 尼龙	尼龙 6	尼龙 66	尼龙 610
密度, g/cm <sup>3</sup>	1.12~1.14	1.13~1.15	1.07~1.09
硬度, (邵尔A)	R114(干)	R118(干)	R111
吸水率, % (65%RH)	4.4	3.8	1.8
熔点, °C	215~221	254~277	204~215
长期使用温度, °C	80~100	75~95	65~85
收缩率, %	0.8~1.5	1.5~2.0	1.2~1.8
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	67.9~87.8 (693~896)	48.7~70.0 (497~714)	54.5~67.2 (557~686)
扯断伸长率, %	100~300	40~230	20~300

或不同链长的基团连接而制成各种尼龙。

按品种分,以尼龙6(聚己内酰胺 polycaprolactam)、尼龙66(聚己二酰己二胺 poly-hexamethyleneadipamide)、尼龙610(聚癸二酰己二胺 polyhexamethylenesebacamide)三种为最常用。其分子结构和主要性能如表22-21和表22-22所示。

### 三、基本性能

尼龙与一般树脂相比,其特点是有较高的拉伸强度、抗冲击强度,其中尼龙6的抗冲击强度更优。

尼龙具有优良的耐磨性和自润滑性,能在无油润滑的条件使用(考虑除去摩擦热,使用时仍有必要用油或水润滑)。无油润滑的摩擦系数通常为0.1~0.3,是酚醛树脂的1/4,是巴比特合金的1/3。尼龙的摩擦系数与尼龙的种类无明显的关系。油润滑摩擦系数小,但水润滑的摩擦系数反而比干燥时更高。

尼龙有良好的电性能,在高湿度的条件下仍有较好的电绝缘性。

尼龙耐碱和耐芳香族化合物,耐大多数盐,但不耐酸,特别是强酸和氧化剂。

尼龙具有良好的耐寒性能。

尼龙耐光性差,在光的作用下容易老化。

尼龙受热时膨胀,尼龙6、尼龙66、尼龙610的线膨胀系数为金属的5~7倍,且随成品的热处理程度而异。而它们的导热系数大的是碳钢的1/200,黄铜的1/450。

吸水性是尼龙的另一特点,不同的尼龙吸水性有所不同,表22-23为三种主要尼龙的吸水性。吸水性对产品的尺寸稳定性有影响,对于尺寸要求精密的产品应使用尼龙610,若使用尼龙6、尼龙66时应作调湿和热处理。

表22-23 尼龙的吸水量

尼 龙	吸 水 量	
	相对湿度50%	饱 和
尼 龙 6	2.7	9.5
尼 龙 66	2.5	8.0
尼龙 610	1.5	3.5

### 四、丁腈橡胶与尼龙并用

#### (一)并用的配合体系

##### 1. 尼龙的选择

单元尼龙(只含一种尼龙)无论是尼龙6、尼龙66或尼龙610,它们的熔点都高达200℃以上,二元尼龙(二种尼龙的聚合物)的熔点在170~175℃左右,由于单元尼龙或二元尼龙熔点高,难与丁腈橡胶并用。三元尼龙(三种尼龙的聚合物)——548树脂是尼龙1010(polydecamethylene sebacamide)、尼龙66和尼龙6的聚合物,其熔点为155~165℃,它与丁腈橡胶并用工艺性较好。

尼龙与丁腈橡胶并用时用量一般为10~25份。

##### 2. 其它配合体系

丁腈橡胶与尼龙并用胶料一般都加入补强剂——炭黑或白炭黑等,加入补强剂可提高胶料的强伸性能,改善胶料的耐油性,减少恒压缩变形。炭黑的用量应随着尼龙用量的增加而减少。

为了使丁腈橡胶/尼龙并用胶料具有良好的低温性能,常使用酯类增塑剂。

并用胶料需加入1~2份防老剂,以提高它的耐老化性能。

### (二)并用工艺

尼龙和丁腈橡胶并用一般采用高温炼胶机进行,炼胶机的辊温应达到或稍高于(高5℃左右)尼龙的熔点温度,调小辊距,加入尼龙,当尼龙完全熔化成透明状后,调大辊距,加入已塑炼好的丁腈橡胶,割刀,混炼均匀,为使丁腈橡胶与尼龙掺合均匀,需用小辊距薄通2~3遍,即可下片。并用好的胶料按丁腈橡胶的混炼工艺在普通炼胶机上进行混炼。

### (三)并用胶的性能

丁腈橡胶与尼龙并用后胶料的硬度增加,耐油性能和耐低温性能提高,同时耐热老化性能也有所改善。表22-24为三元尼龙与丁腈橡胶-18并用的胶料性能。从表22-24中数据变化可以看到,丁腈橡胶-18并用尼龙后,胶料的耐油性能提高,随着并用尼龙量的增加,在油介质中胶料的重量变化和体积变化都比原丁腈橡胶-18的胶料减少;胶料的热老化性能提高;当尼龙用量在10~15%时,胶料的耐寒性能得到改善,但用量超过15%时胶料的耐寒性能改善不大,且恒压缩变形逐步增大。

表22-24 丁腈橡胶-18/三元尼龙并用胶料性能

性 能	90/10	85/15	70/30	60/40
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	17.3 (176)	13.1 (134)	16.1 (164)	20.5 (209)
扯断伸长率, %	120	135	162	196
扯断永久变形, %	2	4	4	6
硬度(邵尔A)	78	77	82	88
脆性温度, °C	-65未断	-65未断	-65未断	-65未断
耐寒系数(-45°C)	0.66	0.70	0.51	0.46
2号煤油常温×24h, ΔG, %	4.5	3.9	2.3	1.2
10号液压油70°C×24h, ΔG, %	3.1	2.9	0.9	2.3
热老化系数(40°C×48h) K <sub>伸</sub> 伸长率	0.66	0.67	0.71	0.75
恒压缩变形 70°C×22h (δ=20%), %	—	26.8	34.8	—

不同的丁腈橡胶与尼龙并用后胶料性能的变化亦不同,表22-25为三种丁腈橡胶与尼龙并用的效果。试验表明,尼龙对丁腈橡胶-18的低温性能及耐油性能有较大地提高。

在丁腈橡胶胶料中用等量的尼龙树脂代替炭黑作试验,其结果是尼龙代替10份炭黑时,胶料的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形的变化甚小,但200°C的热老化和190°C的压缩永久变形有所改善,但尼龙用量再增,压缩永久变形增大。

### (四)并用胶的应用

并用胶具有良好的低温性能和耐油性能,因此并用胶胶料常用作寒冷地区使用的耐油密封制品如“O”型圈、矩型圈等。

并用胶具有优良的耐磨性和自润滑性,故可作摩擦系数小的胶料或各种耐磨的工业制品。

表22-25 三种丁腈橡胶与三元尼龙并用(60/40)胶料性能

性 能	丁腈橡胶-40	丁腈橡胶-26	丁腈橡胶-18
拉伸强度, MPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	19.4 (198)	20.2 (206)	21.5 (219)
扯断伸长率, %	266	194	146
扯断永久变形, %	8	6	4
硬度 (邵尔A)	82	87	88
脆性温度, °C	-50	-65	-66
耐寒系数(-45°C)	0.13	0.21	0.46
撕裂强度, kN/m (kgf/cm)	43 (44)	38 (37)	32 (33)
2号煤油常温×24h, ΔG, %	-1.33	-1.03	1.19
10号液压油70°C×24h, ΔG, %	-7.88	-5.78	-2.31

## 主要参考文献

- [1] 化工部科技情报所,《合成树脂及塑料手册》,1979年。
- [2] 钱知勉编,《塑料性能应用手册》,上海科学技术文献出版社,1979年。
- [3] A. Г. 什瓦尔茨 Б. Н. 金兹布尔格著,江伟译,《橡胶与塑料及合成树脂的并用》,石油化学工业出版社,1976年。
- [4] 华南工学院编,《橡塑并用》,1981年。
- [5] (日)中村儀郎等,日本ゴム協会誌,52, 9, 584 (1979)。
- [6] (日)中村儀郎,日本ゴム協会誌,54, 4, 201 (1981)。
- [7] Затеєв, В.С., Каучук и Резина, 12, 15~16 (1966)。
- [8] (日)中村儀郎等,日本ゴム協会誌,50, 4, 240 (1979)。
- [9] 赵德仁编著,《聚乙烯》,上海科学技术出版社,1966年。
- [10] 宋銘柱、徐鴻生编,《塑料成型加工工艺》,19页,浙江科学技术出版社,1981年。
- [11] (日)井本稔等,日本ゴム協会誌,38, 12, 1073, 1080 (1965)。
- [12] (日)高木謙行等编著,向阳等译,《聚丙烯树脂》,科学出版社,1972年。
- [13] 朱绍男著,《聚丙烯塑料的应用与改性》,轻工业出版社,1982年。
- [14] (日)飯野博一等,日本ゴム協会誌,38, 1, 97 (1965)。
- [15] (日)飯野博一等,日本ゴム協会誌,38, 11, 993 (1965)。
- [16] (日)飯野博一等,日本ゴム協会誌,38, 6, 496 (1965)。
- [17] (日)布留宮晃,Plastics Age, 12, 3, 44 (1966)。
- [18] (日)宮川俊男,日本ゴム協会誌,49, 6, 482 (1976)。
- [19] European Rubber Journal, 160, 12 (1978)。
- [20] Rubber Journal, 150, 4, 35 (1968)。
- [21] (日)井本稔等,日本ゴム協会誌,38, 11, 1007 (1965)。

## 第二十三章 骨架材料的结构与性能

### 第一节 概 述

充气轮胎、传动带、输送带和其它橡胶工业制品，是由数种不同化学性质的材料或不同组织相的物体，经加工而组合成的复合体。通过复合并用不同的材料——橡胶、骨架材料、配合剂和胶粘剂等，达到克服单一材料的某些缺点，以利产品发挥综合性能，满足实际使用要求。

骨架材料的作用是承受来自橡胶制品内部和外部的作用力，提高橡胶制品的强度，并限制其变形量。它在很大程度上决定着橡胶制品的使用性能、使用寿命和使用价值。因此，绝大多数的橡胶制品均需采用骨架材料作增强材料。

骨架材料由纺织纤维（包括天然纤维和化学纤维）、钢丝、玻璃纤维等不同纤维经加工处理后制成。主要有帘布、帆布、线绳及针织品等类型。其中轮胎用帘布类用量最大。图23-1为世界轮胎帘布的消耗量。骨架材料在橡胶制品中的用量视不同制品而定。例如，雨衣用的骨架材料约占其总重的80~90%；输送带的约占65%；橡胶水坝的约占50%；轮胎类的约占10~15%。

骨架材料随着其制造、加工处理技术的不断改进和品种的更新换代，有力地促进橡胶制品性能的提高和完善。而骨架材料的性能在很大程度上取决于纤维材料的物化性能。一般说来，组成骨架材料的纤维应具有如下基本性能。

(1) 强度、模量和回弹率要高。该指标值是产品设计的主要参数。图23-2为轮胎用骨架材料纤维的强度和模量的关系。由图知芳纶纤维的强度和模量最优。

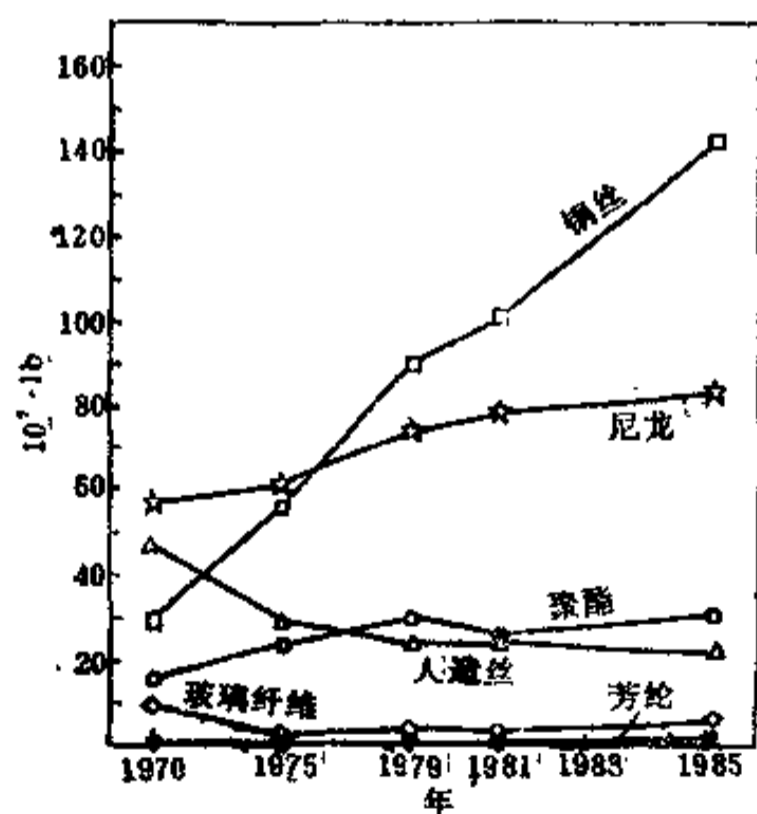


图23-1 世界轮胎帘线消耗量(Du Pont 82年1月)(除中国和东欧各国)  
(1lb = 0.45359237kg)

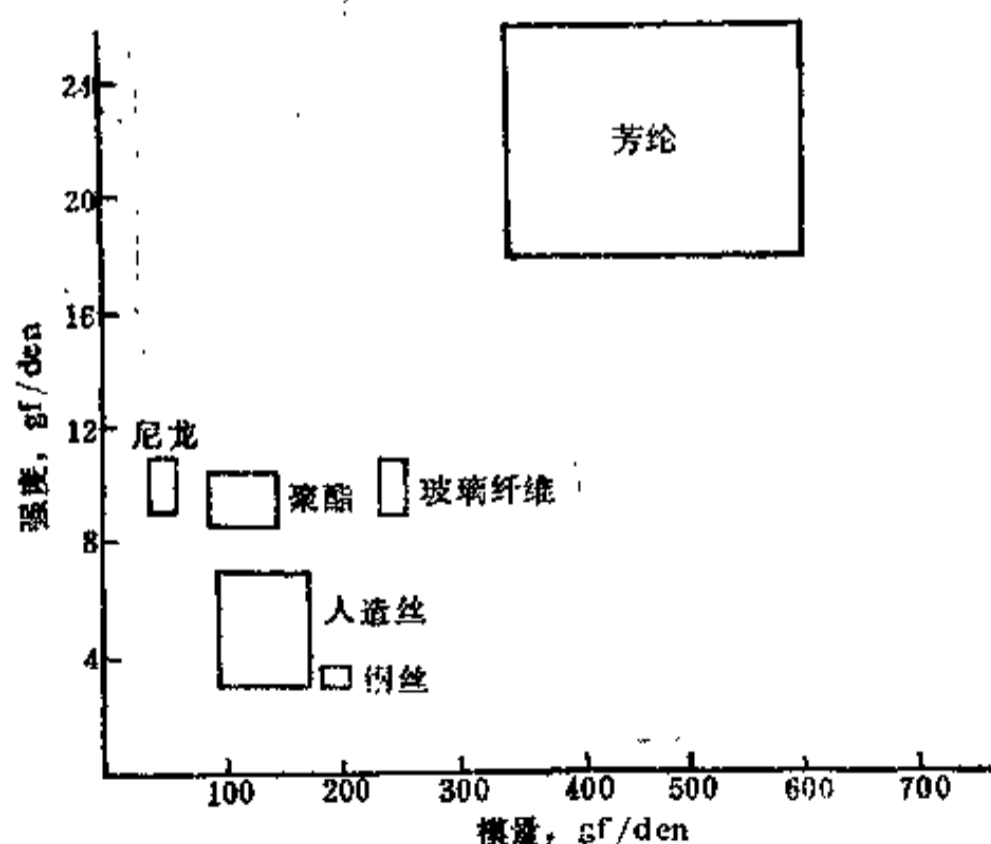


图23-2 轮胎用纤维的强度和模量的关系  
( $1gf/den = 0.088N/tex$ )

(2)耐热性能好。骨架材料在橡胶制品的加工制造过程及橡胶制品在使用过程中的生热,均能影响纤维的性能,所以要求有良好的耐热性及良好的耐湿热性。

(3)耐疲劳性好。橡胶制品在实际使用过程中,骨架材料往往受到反复循环的拉伸、压缩、弯曲等疲劳作用。而耐疲劳性的优劣与橡胶制品的使用寿命有关。

(4)尺寸稳定性要好。即在负荷时的变形及蠕变要小;热态时热收缩要小。

(5)和橡胶的粘着性好。

(6)价格低廉。

(7)相对密度小,有利于轻量化。

(8)具有良好的耐腐蚀性及耐燃性。

目前,橡胶工业用的骨架材料主要是锦纶(锦纶6和锦纶66)、涤纶、钢丝、强力粘胶丝(即二超或三超粘胶纤维);其次是维纶、玻璃纤维、芳纶等。某些产品尚仍采用棉纤维。

本章主要阐述非金属材料类骨架材料的分类及基本结构、性能和鉴别方法。

## 第二节 骨架材料的分类及基本性能

### 一、天然纤维

#### (一)种类

天然纤维(natural fiber)包括植物纤维、动物纤维和矿物纤维。

(1)植物纤维(纤维素类) 植物纤维(plant fiber)主要是棉纤维(属种子纤维)、苧麻和亚麻纤维(属茎纤维)。

(2)动物纤维(蛋白质类) 动物纤维(animal fiber)主要是羊毛纤维(属毛发纤维)。

(3)矿物纤维(无机物类) 矿物纤维(mineral fiber)主要是石棉、玻璃纤维。

#### (二)组成和基本性能

##### 1.棉纤维

在棉纤维(cotton fiber)中,可用作骨架材料的主要是使用纤维长度为25~50mm的优质长绒棉。成熟的棉纤维绝大部分由纤维素组成(占90~94%),其次是水分、脂肪、蜡质及灰分等。纤维素是一种碳水化合物,其元素组成为:碳44.4%,氢6.2%,氧49.4%。分子式为 $[C_6H_{10}O_5]_n$ ,式中 $n$ 为聚合度,一般可达10000~15000(最少在6000以上)。棉纤维的横断面是由许多同心层组成,主要的有初生层、次生层、中腔三个部分。棉纤维的外型呈纺锤形,纤维长度与宽度之比为1000~3000。

棉纤维的基本性能是:强力较低,湿强力较高,延伸率较低,与橡胶粘着性能好,但其耐高温性不佳(在120℃下强力下降35%)。因此,在要求强度高的橡胶制品中,就需增加线的密度或布的层数,致使制品重量和厚度增加,从而造成耐热和耐疲劳性能的下降。所以,对大多数橡胶制品来说,已不采用棉纤维作骨架材料,而被合成纤维所替代。棉纤维的基本性能见表23-1。

##### 2.麻纤维

麻纤维(bast fiber)是一年或多年生草本双子叶植物的韧皮纤维和单子叶植物的叶纤维的总称。以使用苧麻纤维(ramie fiber)和亚麻纤维(flax fiber)为主。主要用于胶

管、胶带、消防水龙带等制品。现已逐步被合成纤维替代。

麻纤维的组成物质与棉纤维相似。苧麻纤维细胞很长，一般达60~250mm，最长达550mm，宽为20~45μm。纤维细胞的断面形状有扁圆形、椭圆形、多角形等，细胞大小差异较大。亚麻单纤维的平均长度为17~20mm，宽为50~100μm。

苧麻纤维和亚麻纤维的基本性能：干、湿强度均较高（苧麻纤维的湿强度比干强度高20

表23-1 天然纤维基本性能

纤维名称 纤维性能		棉 纤 维	羊 毛 纤 维	苧 麻 纤 维
断裂强度, N/tex, (gf/den)	干态	0.26~0.43(3.0~4.9)	0.088~0.15(1.0~1.7)	0.49~0.57(5.6~6.5)
	湿态	0.29~0.56(3.3~6.4)	0.067~0.145(0.76~1.63)	0.51~0.68(5.8~7.7)
湿/干强度比, %		110~130	76~96	104~118
相对环扣强度, %		70	80	80~85
相对结节强度, %		90~100	85	—
断裂伸长率, %	干态	3~7	25~35	1.5~2.3
	湿态	—	25~50	2.0~2.4
回弹率, % (延伸2%时)		74.45(5%)	99.63(20%)	48
初始模量, N/tex, (gf/den)		5.98~8.18(68~93)	0.968~2.2(11~25)	17.6~22(200~250)
密度, g/cm <sup>3</sup>		1.54	1.32	1.54~1.55
回潮率, %				
20°C, 65%相对湿度		7	16	13
20°C, 95%相对湿度		24~27	22	
公定回潮率		11.1	15	12
耐 热 性		不软化, 不熔融, 在120°C下5小时发黄, 150°C分解	100°C开始变黄 130°C分解 300°C炭化	200°C分解
耐日光性		强度稍有下降	发黄, 强度下降	强度几乎不下降
耐 酸 性		热浓酸、冷浓酸可使其分解, 在冷稀酸中无影响	在热硫酸中会分解, 对其它强酸有抵抗性	热酸中受损伤, 浓硫酸中膨润溶解
耐 碱 性		在氢氧化钠溶液中膨润(丝光化)但不损伤强度	在强碱中分解, 弱碱对其有损伤	耐碱性好
耐溶剂性: 一般溶剂: 乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油、四氯化碳等		不溶于一般溶剂	不溶于一般溶剂	不溶于一般溶剂
耐虫蛀, 耐霉菌性		耐虫蛀, 不耐霉菌	耐霉菌, 不耐虫蛀	尚 好
耐 磨 性		尚 好	一般	

~30%)，延伸率低，初始模量高，耐腐蚀性较好。其性能见表23-1。

### 3. 毛纤维

用于橡胶制品的毛纤维 (wool fiber) 主要是指羊毛纤维。毛纤维的组成物质主要是蛋白质。羊毛是由许多细胞聚集构成，可分为三个组织部分：包复在毛干外部的鳞片层；组成羊毛实体主要部分的皮质层；由毛干中心不透明的毛髓组成的髓质层（细毛无髓质层）。

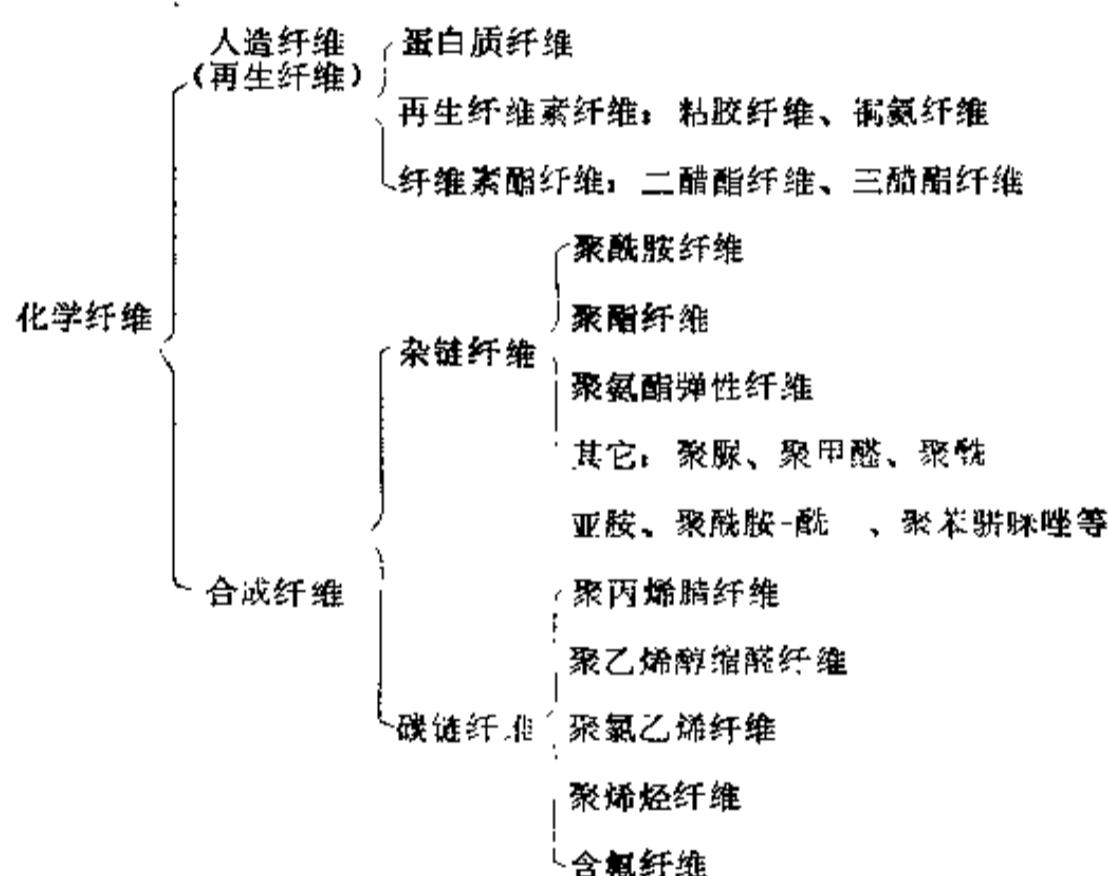
毛纤维的基本特性：弹性好，吸湿率较高，耐酸性好；但强度低，耐热和耐碱性较差，如表23-1所示。

毛纤维主要用于地毯、印刷胶版及某些鞋类。

## 二、化学纤维

化学纤维 (chemical fiber) 包括人造纤维（亦称再生纤维）和合成纤维。它是指用天然或合成的高分子物质作原料，经过化学处理与机械加工制造而成的纤维。化学纤维的分类可按高聚物的来源、结构组成、几何形状等方法。表23-2为主要化学纤维的分类。

表23-2 化学纤维的分类



### (一) 人造纤维

人造纤维 (man made fiber) 是以天然高聚物为原料，经过化学处理与机械加工而再生制得的纤维，所以人造纤维也称再生纤维。例如，粘胶纤维、铜氨纤维、醋酸纤维等，都是利用自然界中存在的含有纤维素的物质如棉短绒、木材等制成的纤维。作为橡胶工业用的骨架材料是指高强力粘胶纤维。

粘胶纤维 (viscose fiber) 发明于1891年，1909年正式投入工业化生产。粘胶纤维在50年代发展最快，到60年代发展趋于平衡，进入70年代，不仅发展缓慢而且产量从1974年开始下降，至1976年又稍有回升。目前全世界生产粘胶纤维的企业约有180个。橡胶工业用的粘胶纤维，仅是其中具有高强力、高模量的粘胶纤维。现已逐步被其它合成纤维和钢丝帘线所替代。粘胶纤维性能如下。

(1) 强度 干态强度较高，湿态强度较低。如普通粘胶纤维的湿态强度为干强度的45~55%，高强力粘胶纤维其湿态强度为干强度的70~80%。粘胶纤维的化学组成虽与棉纤维相

似，但由于粘胶纤维的聚合度、结晶度较棉纤维低，纤维中存在较多的无定形区，吸湿后纤维素发生膨化，长链分子间氢键被削弱，分子链较易产生滑移，故湿态强度较低。

(2)弹性 弹性模数较高，延伸率较低，回弹率较低。

(3)耐热性 在100~120℃下，强度不下降，而且还因高温使纤维含水量降低，以致强度有所提高。在无水分和氧气存在的情况下，温度提高到130~150℃，纤维强度也不发生明显变化。

(4)耐疲劳和耐候性 耐疲劳性较差，耐候性良好。

(5)密度、吸湿率及与橡胶粘着性 密度与棉纤维相近，吸湿率较高，与橡胶粘着性较差。

(6)化学稳定性 和棉纤维相比，易受酸的侵蚀（尤其是在温度较高时），在常温短时间用稀酸处理，性能无多大影响；但如经长时间处理，就易使纤维素长链分子产生裂解，物理机械性能也随之下降。如用浓无机酸处理，即使在常温下也能破坏纤维素，湿度愈高，则破坏愈严重。在常温下受有机酸的影响较小。在稀碱液内剧烈地膨胀；当有氧存在时，或在高温下，则其物理机械性能随着膨胀而急剧下降。

粘胶纤维能迅速地溶解在铜胺溶液内，对各种有机溶剂是稳定的，特别是在非极性有机溶剂（汽油、苯等）内，几乎不发生膨胀化。粘胶纤维基本性能如表23-3。

## (二)合成纤维

合成纤维(synthetic fiber)是由煤、石油、天然气、农副产品等低分子化合物为原料，经一系列化学反应，制成高分子化合物，再经加工而制得的纤维，如锦纶、涤纶、维纶、丙纶等纤维。根据大分子化学结构，合成纤维可分为杂链纤维和碳链纤维两类。

合成纤维工业是20世纪40年代初才开始发展起来的。在1935年美国Du Pont公司首先研究成功了第一种聚酰胺纤维——聚酰胺66纤维，1938年建立了中间试验工厂，1939~1940年开始工业化生产。在此期间，1938年德国发明了聚酰胺6纤维，并于1941年开始了工业化生产。随后，1950年聚乙烯醇纤维和聚丙烯腈纤维实现工业化，1953年聚酯纤维投入工业化生产，1957年聚丙烯纤维也实现了工业化生产。由于合成纤维性能优良，用途广泛，而且发展不受自然条件影响，因而得到迅速的发展。

50年代末，石油化学工业的发展，为合成纤维工业提供了新的丰富而价廉的原料。从60年代初起合成纤维的原料生产由以煤和电石向以石油和天然气为原料的生产方法转换，同时合成纤维工业仍保持相当高的发展速度。1960年世界合成纤维产量为70.2万吨●1970年合成纤维为470万吨，1980年为1048.7万吨，1984年为1442.0万吨，估计1990年达2000万吨。总之，合成纤维已由一个新兴的工业部门逐渐发展成具有成熟技术和广泛应用的工业部门。它的发展可归纳为如下几个阶段。

第一阶段：1938~1950年，主要发展锦纶（尼龙）纤维，同时集中探索新型合成纤维的高聚物。

第二阶段：1950~1956年，锦纶纤维以外的主要合成纤维涤纶、腈纶、维纶纤维实现工业化生产。

第三阶段：1956年~迄今，进入所谓“分子工程”阶段，即通过分子设计以合成具有预想结构和性能的高聚物，并制成纤维，或利用适当的化学改性和物理改性以制成具有特

● 该合成纤维产量不包括聚烯烃纤维。

表23-3 粘胶纤维基本性能

纤维名称 纤维性能		短纤维		长丝		高湿模量	
		普通	强力	普通	强力	短纤维	长丝
断裂强度 N/tex (gf/den)	干态	0.22~0.27 (2.5~3.1)	0.32~0.37 (3.6~4.2)	0.15~0.20 (1.7~2.3)	0.3~0.46 (3.4~5.2)	0.31~0.46 (3.5~5.2)	0.19~0.26 (2.2~2.9)
	湿态	0.12~0.18 (1.4~2.0)	0.24~0.29 (2.7~3.3)	0.07~0.11 (0.8~1.2)	0.22~0.36 (2.5~4.1)	0.23~0.37 (2.6~4.2)	0.11~0.17 (1.3~1.9)
湿/干强度比, %		60~65	70~75	45~55	70~80	70~80	55~70
相对环扣强度, %		25~40	35~45	30~65	40~70	20~40	—
相对结节强度, %		35~50	45~60	45~60	40~60	20~25	35~70
断裂伸长率, %	干态	16~22	19~24	10~24	7~15	7~14	8~12
	湿态	21~29	21~29	24~35	20~30	8~15	9~15
回弹率, % (延伸3%时)		55~80		60~80		60~85	55~80
初始模量, N/tex (gf/den)		2.6~6.2 (30~70)	4.4~7.9 (50~90)	5.7~7.5 (65~85)	9.68~14.1 (110~160)	6.2~9.68 (70~110)	5.3~8.8 (60~100)
密度, g/cm <sup>3</sup>		1.50~1.52					
回潮率, % 20°C, 65%相对湿度 20°C, 95%相对湿度 公定回潮率		12~14 25~30 13					
耐 热 性		不软化, 不熔融, 260~300°C开始变色分解					
耐日光性		强度下降					
耐 酸 性		热稀酸、冷浓酸能使其强度下降, 以至溶解, 5%盐酸、11%硫酸对纤维强度无甚影响					
耐 碱 性		强碱可使其膨润, 强度降低, 2%氢氧化钠溶液对其强度无甚影响			强碱能使其膨润、强度降低, 4.5% 氢氧化钠溶液对其强度无甚影响		
耐溶剂性一般溶剂: 乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油、四氯乙烷等		不溶于一般溶剂, 溶于铜氨溶液、铜乙二氨溶液					
耐虫蛀、耐霉菌性		耐虫蛀性优良, 耐霉菌性差					
耐 磨 性		较 差					

定性能的纤维。故亦称发展第二代合成纤维——改性纤维阶段，并成为合成纤维科技发展的重要方向。

1960年后积极开发特种纤维。此类纤维具有耐高温、难燃、高强度、高模量等非常优异的性能，主要用于工业上和技术上有特殊需要的领域。

目前世界上生产的合成纤维品种繁多，据统计有几十种。目前常用于橡胶工业作骨架材料的合成纤维为锦纶、涤纶、维纶及芳纶纤维。表23-4所示的为合成纤维的主要原料来源。

表23-5为合成纤维的主要品种及商品名。

表23-4 合成纤维的主要原料来源

煤(电 石、煤 焦油)	→乙酸乙烯→聚乙烯醇纤维(维纶)
	→己内酰胺→聚酰胺6纤维(锦纶6)
	→对苯二甲酸→聚酯纤维(涤纶)
	→氯乙烯→聚氯乙烯纤维(氯纶)
石  油	→乙酸乙烯→聚乙烯醇纤维(维纶)
	→乙烯→聚乙烯纤维(乙纶)
	→氯乙烯→聚氯乙烯纤维(氯纶)
	→己内酰胺→聚酰胺6纤维(锦纶6)
	→对苯二甲酸→聚酯纤维(涤纶)
	→丙烯→聚丙烯纤维(丙纶)
	→丙烯腈→聚丙烯腈纤维(腈纶)
	→聚酰胺66纤维(锦纶66)
天 然 气	→乙酸乙烯→聚乙烯醇纤维(维纶)
	→乙烯→聚乙烯纤维(乙纶)
	→氯乙烯→聚氯乙烯纤维(氯纶)
	→丙烯→聚丙烯纤维(丙纶)
	→丙烯腈→聚丙烯腈纤维(腈纶)
	→聚酰胺66纤维(锦纶66)
松节油	→对苯二甲酸→聚酯纤维(涤纶)
棉籽壳 玉米芯 甘蔗渣	→糠醛→聚酰胺66纤维(锦纶66)
蓖麻油	→癸二酸、癸二胺→聚酰胺1010纤维(锦纶1010)

### 1. 聚酰胺纤维

聚酰胺纤维(polyamide fiber)的品种很多。凡是分子主链由酰胺键(—CONH—)连接而成的一类合成纤维，统称聚酰胺纤维。美国称尼龙或锦纶( nylon)，我国商品名称锦纶纤维。

聚酰胺纤维可分为脂肪族、芳香族及脂肪族与芳香族缩聚而成的三类纤维。其中脂肪族聚酰胺纤维是常用的一类。

表23-5 合成纤维的主要品种

类别	学名	单体	主要重复单元的化学式	商品名称
聚酰胺纤维	聚酰胺 6	己内酰胺	$-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	锦纶、尼龙6、卡普纶、贝纶等
	聚酰胺66	己二胺、己二酸	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	尼龙66、阿尼特
	其它(包括曾经有过小批量生产或正在试验研究中的这类纤维)有: 聚酰胺3,4,7,9,11,610,612,1010等等			
	脂环族聚酰胺纤维	双(对氨基环己基)甲烷和十二二酸	$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ $-\text{NHOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	锦环纶、凯纳(Qiana)
	芳香族聚酰胺纤维	聚间苯二甲酰间苯二胺	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-$	芳纶13,13,诺曼克斯(Nomex), HTI
聚酯纤维(包括聚醚酯)	聚对苯二甲酰对苯二胺	对苯二胺、对苯二甲酸	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-$	芳纶1414, 凯美拉(Kevlar), 纤维B
	聚对苯甲酰胺	对氨基苯甲酸	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-$	芳纶14, 凯美拉49 (PRD-49)
	聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	对苯二甲酸(TPA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)、乙二醇或环氧乙烷	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	涤纶, 特丽纶, 达克纶, 帝特纶, 拉美桑等
	聚对苯二甲酸环己基-1,4-二甲酯	TPA或DMT, 环己烷-1,4-二甲醇	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$	柯台尔(Kodel)
聚丙烯腈纤维	聚对羟基苯甲酸乙二醇酯	对羟基苯甲酸、环氧乙烷	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	荣辉, A-Tell
	聚丙烯腈纤维(Acrylic Fibres)系指丙烯腈与少量(15%以下)其它单体的共聚物纤维	除丙烯腈(AN)外, 第二、三单体有: 丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲叉丁二酸等等	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$ (共聚结构未表明)	腈纶、奥纶、阿克列纶、克列丝纶、开司米纶、考妥、齐弗纶等
	改性聚丙烯腈纤维(Modacrylic Fibres)系指含多量(15%以上)第二组分的丙烯腈共聚物纤维	丙烯腈、氯乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$ (无规共聚物)	卡耐卡纶、达耐尔、维索N
聚丙烯腈纤维		丙烯腈、偏二氯乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})_2-$ (无规共聚物)	沙尼夫(Санив) 维列尔(Verel)

类 别	学 名	单 体	主要重复单元的化学式	商品名称
聚烯烃纤维	聚丙烯纤维	丙 烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	丙纶、梅拉克纶、帕纶
聚乙烯醇纤维	聚乙烯醇缩甲醛纤维	乙酸乙烯酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OH} \end{array}$ (缩醛化后结构未表明)	维纶、维尼纶、库拉纶、维纳尔
醇纤维	聚乙烯醇-氯乙烯接枝共聚纤维	氯乙烯、乙酸乙烯酯	PVA-PVC的接枝共聚物	维氯纶、柯泰纶、SE纤维
聚氯乙烯纤维	聚氯乙烯纤维	氯 乙 烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	氯纶、罗维尔、帝维纶、天美纶
	氯化聚氯乙烯(过氯乙烯)纤维	氯 乙 烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	过氯纶、合氯林、配采
	氯乙烯与偏二氯乙烯共聚纤维	氯乙烯、偏二氯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad \quad   \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl}_2 \end{array}$ (无规共聚物)	偏氯纶、沙纶
聚氟烯烃纤维	聚四氟乙烯纤维	四氟乙烯	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	氟纶、泰氟纶
碳纤维 石墨纤维	碳纤维、石墨纤维	(以聚丙烯腈纤维或粘胶纤维为原料,经高温氧化、碳化而成)		

聚酰胺的命名采用数字标号法,即以单元结构中所含有的碳原子数来命名。聚酰胺6(锦纶6或称尼龙6)为单元结构中含有6个碳原子的高聚物,分子结构式为 $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$ 。聚酰胺66(锦纶66或称尼龙66)为含有6个碳原子的己二胺和6个碳原子的己二酸制得的高聚物,分子结构式为 $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n$ ,式中 $n$ 为聚合度。

世界聚酰胺66纤维和聚酰胺6纤维的生产量是比较接近的。近年来,聚酰胺6纤维所占比重约为53%。在橡胶工业中作骨架材料使用的主要是锦纶66和锦纶6。

锦纶纤维的基本性能如下。

(1)强度高、耐冲击性好 锦纶是目前已工业化生产的合成纤维中强度较高的一种纤维。其单位重量强度比粘胶纤维约高1.5~1.8倍。工业用高强度锦纶纤维的强度为0.56~0.84N/tex(6.4~9.5gf/den)。由于锦纶纤维吸湿率较低,故其湿、干强度比可达90~95%。

(2)弹性高、耐疲劳性好 锦纶纤维的回弹率为98~100%(延伸3%时),其耐多次变形性仅次于涤纶纤维,而高于其它天然纤维和化学纤维。纤维的耐多次变形性一般采用使纤维来回挠折而断裂时所经受的次数来表示,它决定于高聚物的分子量及化学组成。锦纶纤维的弹性模量较低,延伸率大,故在使用过程中易变形。

(3)耐热性和热稳定性 锦纶纤维的耐热性较差。当温度上升时,纤维产生收缩,强度下降。锦纶纤维的耐热性与热稳定性比涤纶纤维差,在150℃下受热1小时后,强度保持率为59%。通常在100~110℃下长时间受热,锦纶纤维的性能不受损失。锦纶纤维耐热性不高的原因是纤维大分子末端的氨基容易氧化所致。表23-6为锦纶纤维的耐热性能。由表知锦纶66的耐热性比锦纶6优。

表23-6 锦纶纤维的耐热性能

项 目	锦纶 6	锦纶66	项 目	锦纶 6	锦纶66
最高熨烫温度, °C	150	205	最适宜的定型温度, °C	190	225
开始塑性流动温度, °C	160	220	强度降至零时的温度, °C	195	240
软化点温度, °C	180	235	熔点, °C	215~220	250~260

(4) 耐磨性好 耐磨性优于其它一切纤维, 比涤纶纤维约高4倍, 比粘胶纤维约高10倍。

(5) 密度 除聚丙烯和聚乙烯纤维外, 它是所有纤维中最轻者, 比棉纤维轻35%, 比粘胶纤维轻25%。

(6) 与橡胶粘着性 在橡胶制品的生产和使用过程中经常遇到粘合问题, 很多橡胶制品是用纤维、金属等作骨架材料的, 它们必须与橡胶牢固地粘合成为一个整体才能发挥其骨架作用。高聚物之间的粘合作用主要是靠分子间力和化学键合的作用, 与其互容性密切相关, 而这均与高聚物的极性有着重要的影响。在各种纤维分子中, 一般都含有极性基团(羧基、羟基或氨基等), 为此必须使胶乳中的高聚物分子也带有极性官能团(如丁吡胶乳), 以提供必要的粘合条件。锦纶纤维的极性很强、表面光滑, 故与橡胶的粘着性差, 需经含丁吡胶乳的浸渍剂处理(浸渍剂为间苯二酚-甲醛-胶乳浸液, 简称RFL), 在浸渍同时还需经热伸张处理。

(7) 化学稳定性 在室温下, 锦纶纤维能溶解于浓无机酸、液蚁酸、卤代乙酸、苯酸及其同系物中; 在加热时, 可溶解于冰醋酸、甲酰胺、苯甲醇和氯乙醇中。对于稀酸, 锦纶6比锦纶66纤维敏感。不溶于烃类、卤代烃、醇类、酮类和醚类等溶剂。室温下, 耐碱性好。耐虫蛀, 抗菌蚀。

(8) 耐光性差 这是因为其大分子中的酰胺键易受光的作用而发生断裂, 致使高聚物聚合度下降。

锦纶6与锦纶66相比各有优缺点。

a. 两者的强度大致相等。

b. 锦纶66熔点比锦纶6高, 耐干、湿热性能锦纶66较优。表23-7为二种纤维的耐热性能比较。

c. 初始模量及尺寸稳定性锦纶66较优。回弹率或蠕变率锦纶66均比锦纶6好。例如, 在伸长7%时, 锦纶66的回弹率为89%, 锦纶6为87%。在以负荷为0.088N/tex(1gf/den), 经25℃, 1小时后锦纶66的蠕变为4.8%, 锦纶6为5.5%。

d. 与橡胶粘着性锦纶6比锦纶66好。

e. 锦纶6纤维的原料合成工艺较简单, 成本较低, 技术较容易掌握。

锦纶纤维虽有很多优点, 但也有一些缺点。其主要缺点是弹性模量低, 尺寸稳定性差, 有平点效应。

锦纶纤维的基本性能指标见表23-8。

锦纶纤维广泛用作工业品。可制成各种工业用布、轮胎帘线、绳索、渔网、降落伞和各种军用织物等。

## 2. 聚酯纤维

表23-7 锦纶66和锦纶6的热老化性能比较

项 目	试 验 条 件	锦纶66	锦纶 6
干热老化强力保持率, %	100°C × 30d	95	90
	130°C × 30d	88	86
	150°C × 20d	80	74
	180°C × 1d	70	55
湿热老化强力保持率, %	160°C × 2h, 100% R.H.	99	97
	180°C × 2h, 60% R.H.	90	77
	180°C × 2h, 80% R.H.	80	—

注: 试样为931ex(840den)轮胎用帘线的原丝。

聚酯纤维 (polyester fiber) 简称PET纤维, 是由有机的二元酸与二元醇经缩聚而制得的高聚物纤维。该类纤维的大分子中均含有酯基 ( $-\text{C}-\text{O}-$ ), 故称聚酯纤维。目前, 该



类纤维的主要品种是聚对苯二甲酸乙二酯纤维。美国称达可纶、英国称涤纶, 苏联称拉夫纶, 我国商品名称涤纶纤维。分子结构式为  $[-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$ , 式中  $n$  为聚合度。

涤纶纤维的基本性能如下。

(1) 强度 涤纶纤维的强度比锦纶纤维稍低。高强度丝强度可达  $0.56 \sim 0.79 \text{ N/tex}$  ( $6.3 \sim 9.0 \text{ gf/den}$ )。湿态强度与干态强度大致相等。其耐冲击强度比聚酰胺纤维高4倍, 比粘胶纤维高20倍。

(2) 弹性 涤纶纤维的回弹性接近羊毛纤维。当延伸3%时, 回弹率为100%。其耐皱性最优, 耐疲劳性良好。

由于涤纶纤维的分子链含有苯核而富有刚性, 且结晶度高, 故初始模量高, 伸长率小, 尺寸稳定性较好。

(3) 耐热性和热稳定性 涤纶纤维的耐热性和热稳定性较好。在  $150^\circ\text{C}$  的热空气中加热168小时, 强度仅损失15~30%; 受热1000小时, 强度损失50%, 而一般纤维在此条件下经200~300小时即分解。

(4) 耐磨性 仅次于锦纶纤维, 优于其它天然纤维及聚丙烯腈纤维等。

(5) 密度和回湿率 密度较其它合成纤维高。由于涤纶纤维的大分子链中没有亲水基, 分子端基只有很小的吸湿能力, 故其回湿率极低。

(6) 化学稳定性 涤纶纤维耐酸不耐碱, 在室温下不溶于10%的氢氧化钠溶液, 但浓度增加或温度升高时, 涤纶即遭破坏。在一定的温度条件下, 涤纶纤维遇到氨类化合物能产生降解作用。该纤维对氧化剂及还原剂较稳定, 耐三氯乙烷、四氯化碳、丙酮、苯、甲苯、酒精、汽油及大多数石油产品, 但氯仿溶液、苯酚及其衍生物会使其溶胀, 甚至溶解。抗虫蛀, 耐菌蚀。

(7) 耐光性 涤纶纤维的耐日晒与耐候性均较好。它仅次于聚丙烯腈纤维而优于其它合成纤维。涤纶织物经2800小时曝晒后, 强度保持率为30~40%。

(8)与橡胶粘着性 涤纶纤维分子的极性较低,结晶度高,化学基团不活泼,以及纤维表面光滑,对橡胶粘着性差。故需添加专用的粘着剂,或在纤维表面进行特殊的预处理,然后再用浸渍剂(间苯二酚-甲醛-胶乳液)进行浸渍热伸张处理,以改善粘着性。一般浸渍分一次浸渍和二次浸液两种方法,发展的趋势是一次浸渍法。

涤纶纤维的基本性能指标见表23-8。

涤纶纤维在工业上用途甚广,可制作轮胎帘子线、三角带用线绳、输送带、工业滤布、胶管(包括输油软管)、医用人造血管、缝纫线等。

### 3. 聚乙烯醇纤维

聚乙烯醇纤维(polyvinyl alcohol fiber)简称PVA纤维,自1950年工业化生产以来,至今已有30余年历史。由于这种纤维原料易得,成本低廉,性能较好,使用范围较广,故在世界各国引起重视。随着石油化学工业的发展,其它性能优良的合成纤维相继开发成功,从而使聚乙烯醇纤维的产量增长减缓。该纤维是先由聚乙烯醇纺制成纤维,再经缩醛化即用醛类(甲醛)处理后而制得的聚乙烯醇缩甲醛纤维。我国商品名称维纶纤维。其分子结构式为 $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_2\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH} \right]_n$ 。式中 $n$ 为聚合度。

维纶纤维的基本性能如下。

(1)强度 维纶纤维的强度较高。高强度维纶纤维的强度可达 $0.53 \sim 0.84 \text{ N/tex}$  ( $6.0 \sim 9.5 \text{ gf/den}$ )。湿强度比干强度低 $10 \sim 25\%$ 。

(2)弹性 其回弹率较锦纶和涤纶纤维低,但高于粘胶纤维和棉纤维。初始模量较高。

(3)耐热性 耐热水性不好,在沸水中收缩达 $5\%$ 。若在沸水中连续煮沸 $3 \sim 4$ 小时,可使织物变形或发生部分溶解现象。在湿态下加热至 $115^\circ\text{C}$ 时,维纶纤维将产生显著收缩。但维纶在干态下的耐热性较好。

(4)耐磨性 耐磨性接近于锦纶纤维。

(5)耐光性 维纶纤维的耐光性很好,在长期日晒下强度几乎不变。

(6)密度和回潮率 维纶纤维的密度比棉纤维、粘胶纤维、涤纶纤维小。回潮率高于其它合成纤维。

(7)与橡胶粘着性 维纶与橡胶粘着性稍逊于锦纤维,而比其它纤维好。

(8)化学稳定性 维纶纤维耐碱性较好,但不耐强酸,浓度为 $80\%$ 的硫酸和浓盐酸、浓硝酸、浓甲酸等会使维纶溶解。在一般有机酸、醇、酯及石油等溶剂中不溶解。长期放在海水中、土中均无影响。耐虫蛀,耐菌蚀。

维纶纤维的基本性能指标见表23-8。

维纶在工业上应用较广,可用于胶管、胶带、胶鞋等制品;也可作渔网、缆绳、过滤布、包装材料;还可作自行车或拖拉机轮胎的帘线等。

### 4. 聚丙烯纤维

聚丙烯纤维(polypropylene fiber)是五十年代后期工业化的合成纤维品种,它的相对密度为 $0.91$ ,是现有纺织纤维中最轻的纤维品种。由于原料丙烯来源丰富,制造工艺简单,成本低廉,设备简单,投资少,投产快,为该纤维的发展提供了广阔前景,故发展迅速。成为世界四大合成纤维之一。

聚丙烯纤维是以丙烯为原料,经聚合纺丝制成的纤维,故称聚丙烯纤维,我国商品名称丙

表23-8a 合成纤维基本性能

纤维名称	聚酯纤维				锦纶纤维				聚丙烯腈纤维			
	涤纶		丙纶		锦纶		丙纶		腈纶		腈纶	
	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维
纤维性能	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维	短纤维	长纤维
断裂强度, N/tex (gf/den)	0.38~0.52 (4.3~7.0)	0.42~0.56 (4.8~6.4)	0.56~0.84 (6.4~9.5)	0.42~0.56 (4.8~6.4)	0.31~0.63 (3.5~7.2)	0.26~0.53 (3.0~6.0)	0.31~0.63 (3.5~7.2)	0.26~0.53 (3.0~6.0)	0.42~0.67 (4.8~8.5)	0.38~0.53 (4.3~6.0)	0.42~0.67 (4.8~8.5)	0.38~0.53 (4.3~6.0)
湿/干强度比, % 相对环扣强度, % 相对结节强度, %	0.32~0.55 (3.6~6.3)	0.37~0.52 (4.2~5.9)	0.52~0.70 (5.9~8.0)	0.37~0.52 (4.2~5.9)	0.26~0.54 (3.0~6.1)	0.23~0.46 (2.6~5.2)	0.26~0.54 (3.0~6.1)	0.23~0.46 (2.6~5.2)	0.42~0.57 (4.8~8.5)	0.38~0.53 (4.3~6.0)	0.42~0.57 (4.8~8.5)	0.38~0.53 (4.3~6.0)
断裂伸长率, %	25~60 27~63	28~45 36~52	16~25 20~30	28~45 36~52	16~66 18~68	25~65 30~70	16~66 18~68	25~65 30~70	35~50 35~50	20~32 20~32	35~50 35~50	20~32 20~32
回潮率, % (延伸3%时)	95~100	98~100	98~100	98~100	100(延伸4%时)	100(延伸4%时)	100(延伸4%时)	100(延伸4%时)	90~95	95~100	90~95	95~100
初始模量, N/tex (gf/den)	0.7~2.6 (8~30)	1.8~4.0 (20~45)	2.4~4.4 (27~50)	1.8~4.0 (20~45)	0.88~4.0 (10~45)	0.44~2.1 (5~24)	0.88~4.0 (10~45)	0.44~2.1 (5~24)	2.2~4.4 (25~50)	7.9~14.1 (90~160)	2.2~4.4 (25~50)	7.9~14.1 (90~160)
密度, g/cm <sup>3</sup> 回潮率, % 20°C, 65%相对湿度 20°C, 95%相对湿度 公定回潮率	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.14 3.5~5.0 8.0~9.0 4.5	1.38 0.4~0.5 0.6~0.7 0.4	1.38 0.4~0.5 0.6~0.7 0.4	1.38 0.4~0.5 0.6~0.7 0.4
耐热性	软化点, 180°C 熔点, 215~220°C	软化点, 180°C 熔点, 215~220°C	软化点, 180°C 熔点, 215~220°C	软化点, 180°C 熔点, 215~220°C	150°C稍发黄, 230~235°C 软化, 250~260°C熔融	150°C稍发黄, 230~235°C 软化, 250~260°C熔融	150°C稍发黄, 230~235°C 软化, 250~260°C熔融	150°C稍发黄, 230~235°C 软化, 250~260°C熔融	软化点238~240°C 熔点255~260°C	软化点238~240°C 熔点255~260°C	软化点238~240°C 熔点255~260°C	软化点238~240°C 熔点255~260°C
耐日光性	强度显著下降, 纤维发黄	强度显著下降, 纤维发黄	强度显著下降, 纤维发黄	强度显著下降, 纤维发黄	强度显著下降, 纤维发黄	强度显著下降, 纤维发黄	强度显著下降, 纤维发黄	强度显著下降, 纤维发黄	强度几乎不降低	强度几乎不降低	强度几乎不降低	强度几乎不降低
耐酸性	16%以上的浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸可使其部分分解而溶解	16%以上的浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸可使其部分分解而溶解	16%以上的浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸可使其部分分解而溶解	16%以上的浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸可使其部分分解而溶解	耐弱酸、溶于并部分分解于浓盐酸、硝酸和硫酸中	耐弱酸、溶于并部分分解于浓盐酸、硝酸和硫酸中	耐弱酸、溶于并部分分解于浓盐酸、硝酸和硫酸中	耐弱酸、溶于并部分分解于浓盐酸、硝酸和硫酸中	35%盐酸、75%硫酸、60%硝酸对其强度无影响; 在95%硫酸中会分解	35%盐酸、75%硫酸、60%硝酸对其强度无影响; 在95%硫酸中会分解	35%盐酸、75%硫酸、60%硝酸对其强度无影响; 在95%硫酸中会分解	35%盐酸、75%硫酸、60%硝酸对其强度无影响; 在95%硫酸中会分解
耐碱性	在50%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降	在50%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降	在50%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降	在50%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降	在室温下耐碱性良好, 但高于60°C时, 碱对纤维有破坏作用	在室温下耐碱性良好, 但高于60°C时, 碱对纤维有破坏作用	在室温下耐碱性良好, 但高于60°C时, 碱对纤维有破坏作用	在室温下耐碱性良好, 但高于60°C时, 碱对纤维有破坏作用	在10%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降; 遇强碱时要分解	在10%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降; 遇强碱时要分解	在10%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降; 遇强碱时要分解	在10%氢氧化钠溶液、28%氨水里, 强度几乎不下降; 遇强碱时要分解
耐溶剂性 一般溶剂: 乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油、四氢乙烷等	不溶于一般溶剂, 但溶于酚类(酚、间甲酚等)、浓硫酸中; 在冰醋酸里膨胀, 加热可使其溶解	不溶于一般溶剂, 但溶于酚类(酚、间甲酚等)、浓硫酸中; 在冰醋酸里膨胀, 加热可使其溶解	不溶于一般溶剂, 但溶于酚类(酚、间甲酚等)、浓硫酸中; 在冰醋酸里膨胀, 加热可使其溶解	不溶于一般溶剂, 但溶于酚类(酚、间甲酚等)、浓硫酸中; 在冰醋酸里膨胀, 加热可使其溶解	不溶于一般溶剂, 但溶于某些羧类化合物和90%甲酸中	不溶于一般溶剂, 但溶于某些羧类化合物和90%甲酸中	不溶于一般溶剂, 但溶于某些羧类化合物和90%甲酸中	不溶于一般溶剂, 但溶于某些羧类化合物和90%甲酸中	不溶于一般溶剂, 溶于热间甲酚、热二甲基甲酰胺及40°C的苯酚-四氯乙烷的混合剂	不溶于一般溶剂, 溶于热间甲酚、热二甲基甲酰胺及40°C的苯酚-四氯乙烷的混合剂	不溶于一般溶剂, 溶于热间甲酚、热二甲基甲酰胺及40°C的苯酚-四氯乙烷的混合剂	不溶于一般溶剂, 溶于热间甲酚、热二甲基甲酰胺及40°C的苯酚-四氯乙烷的混合剂
耐虫蛀、耐霉腐性	有良好的抵抗力	有良好的抵抗力	有良好的抵抗力	有良好的抵抗力	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐磨性	优良的抵抗力	优良的抵抗力	优良的抵抗力	优良的抵抗力	优良	优良	优良	优良	优良(仅次于聚酰胺纤维)	优良(仅次于聚酰胺纤维)	优良(仅次于聚酰胺纤维)	优良(仅次于聚酰胺纤维)

表23-8b 合成纤维基本性能

纤维名称 纤维性能		聚 乙 烯 醇 缩 甲 醛 纤 维				聚 丙 烯 纤 维	
		维 纶				丙 纶	
		短 纤 维		长 丝		短 纤 维	长 丝
		普 通	强 力	普 通	强 力		
断裂强度, N/tex (gf/den)	干 态	0.40~0.57 (4.6~6.5)	0.60~0.75 (6.8~8.5)	0.26~0.35 (3.0~4.0)	0.53~0.84 (6.0~9.5)	0.26~0.57 (3.0~6.5)	0.26~0.70 (3.0~8.0)
	湿 态	0.28~0.46 (3.2~5.2)	0.47~0.60 (5.3~6.8)	0.18~0.28 (2.1~3.2)	0.44~0.75 (5.0~8.5)	0.26~0.57 (3.0~6.5)	0.26~0.7 (3.0~8.0)
湿/干强度比, %		72~85	78~85	70~80	75~90	100	100
相对结节强度, %		65	65~70	80	46~50	70~90	70~90
相对环扣强度, %		40	35~40	88~94	62~65	90~95	—
断裂伸长率, %	干 态	12~26	11~17	17~22	9~22	20~80	20~80
	湿 态	12~26	11~17	17~25	10~26	20~80	20~80
回弹率, % (延伸3%时)		70~85	72~85	70~90	70~90	96~100	96~100
初始模量, N/tex (gf/den)		2.2~6.2 (25~70)	6.2~9.24 (70~107)	5.3~7.9 (60~90)	6.2~15.8 (70~180)	1.8~3.5 (20~40)	1.6~3.5 (18~40)
密度, g/cm <sup>3</sup>		1.26~1.30				0.9~0.91	
回潮率, %		4.5~5.0		3.5~4.5	3.0~5.0	—	
20°C, 65%相对湿度		10~12 5				0~0.1	
20°C, 95%相对湿度						0	
公定回潮率							
耐 热 性		软化点: 220~230°C 熔点: 不明显				软化点: 140~165°C 熔点: 160~177°C 在100°C时收缩0~5% 在130°C时收缩5~12%	
耐 日 光 性		强度稍有下降				强度显著下降 (加防老剂后有改善)	
耐 酸 性		浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸能使其膨润或分解, 10%盐酸、30%硫酸对纤维强度无影响				耐酸性优良 (氯磺酸、浓硝酸和某些氧化剂除外)	
耐 碱 性		在50%氢氧化钠溶液中强度几乎不下降				优 良	
耐溶剂性 一般溶剂: 乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油、四氯乙烯等		不溶于一般溶剂, 在酚、热吡啶、甲酚、浓蚁酸里膨润或溶解				不溶于脂肪醇、甘油、乙醚、二硫化碳和丙酮中, 在氯化烃中于室温下膨润, 在72~80°C溶解	
耐虫蛀、耐霉菌性		良 好				良 好	
耐 磨 性		良 好				良 好	

纶纤维。分子结构式为 $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ 。式中  $n$  为聚合度。

丙纶纤维的基本性能如下。

(1) 强度 丙纶纤维的强度可达  $0.66 \sim 0.79 \text{ N/tex}$  ( $7.5 \sim 9.0 \text{ gf/den}$ )，它可和高强力的锦纶、涤纶纤维相媲美。其高强度丙纶纤维强度可达  $1.14 \text{ N/tex}$  ( $13 \text{ gf/den}$ )。湿态时强度没有损失。

(2) 弹性 其回弹率与涤纶纤维相近，初始模量较低。

(3) 耐热性 丙纶纤维熔点低，在高温时较易氧化，故纤维热稳定性差。丙纶纤维耐湿热而不耐干热，当温度超过  $130^\circ\text{C}$  时产生变形，但在沸水中煮沸几小时并不变形。

(4) 耐磨性 其耐磨性接近于涤纶纤维，但低于锦纶纤维。

(5) 耐光性 丙纶纤维的耐光性能差，容易老化，为此在丙纶纤维制造时需添加防老剂、紫外光吸收剂。

(6) 密度和吸湿率 丙纶纤维的密度是现有纤维中最小的品种。它比棉纤维轻  $40\%$ ，比锦纶纤维轻  $20\%$ ，比涤纶纤维轻  $40\%$ 。由于丙纶纤维无亲水基，故不吸水。

(7) 与橡胶粘着性 它与橡胶粘着性比涤纶纤维还差。

(8) 化学稳定性 耐化学腐蚀性良好，特别是对无机酸、碱稳定性极好。耐化学溶剂性能较其它合成纤维好。抗虫蛀，耐菌蚀。

丙纶纤维的基本性能见表 23-8。

丙纶纤维在工业上用途甚广，可用于制作滤布、绳索、网具、帆布、橡胶工业垫布、无纺布、医用消毒纱布、地毯基布、手术衣和军需用品等。

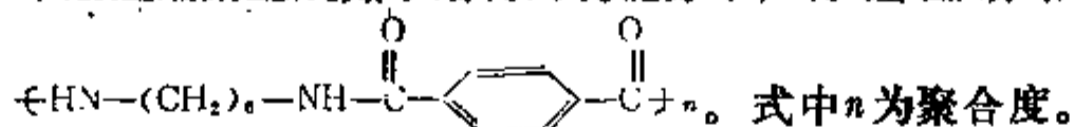
### 5. 芳香聚酰胺纤维

这是一类新合成纤维的统称，我国商品名称芳纶纤维，学名为芳香聚酰胺纤维 (aramid fiber)。这类纤维目前主要用于一些特殊的制品。

在芳香聚酰胺纤维中，特别是全芳基的芳香聚酰胺纤维中，由于在大分子长链中用芳香基取代了一般聚酰胺中的脂肪基，分子链的柔性减小，刚性增大，使纤维的玻璃化温度、耐热性以及弹性模量等都有显著提高。如表 23-9 所示。

随着科学技术的进步、工业化程度的提高和应用研究的开发，该类纤维的应用将日益扩大。

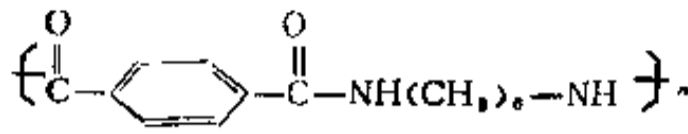
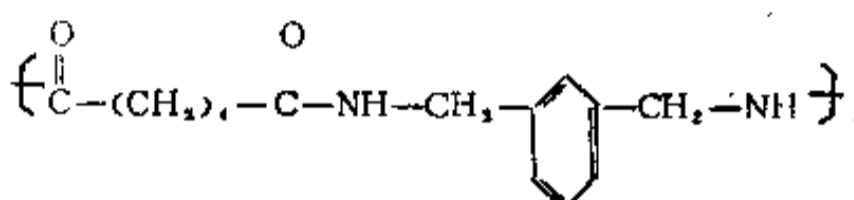
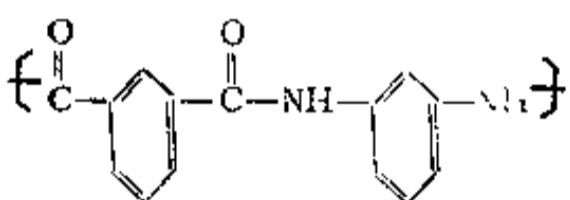
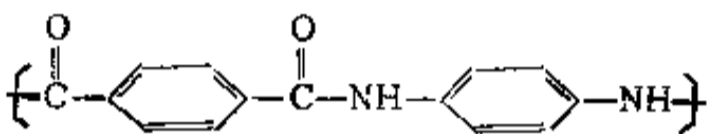
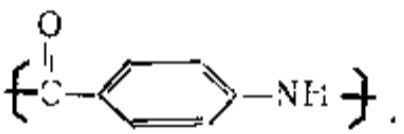
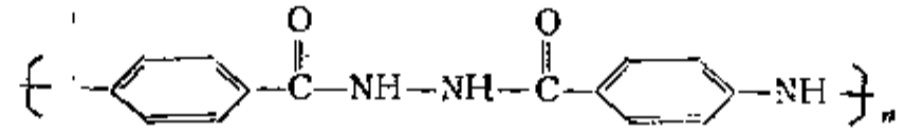
(1) 聚对苯二甲酰己二胺纤维 聚对苯二甲酰己二胺纤维 (polyhexamethylene terephthalamide fiber) 习称尼龙 6T，是由脂肪族二胺——己二胺和芳香族二元酸——对苯二甲酸经缩聚生成如下结构的长链分子，再经湿纺和后处理制得纤维。其分子结构式为



由于在长链分子中引进芳香环，聚合物的熔点 ( $350^\circ\text{C}$ ) 显著升高，密度相应增大，模量增高，耐热性明显改善。

该纤维兼有锦纶和涤纶纤维的性能，工业用长丝强度可达  $0.75 \text{ N/tex}$  ( $8.5 \text{ gf/den}$ )，高温下强度及尺寸稳定性优于锦纶，与涤纶相同。例如，在  $185^\circ\text{C}$  保持 5 小时，锦纶 66 的强度将下降  $50\%$ ，尼龙 6T 的强度则保持不变；在  $220^\circ\text{C}$  下经受 5 小时，锦纶 66 的强力损失殆尽，而尼龙 6T 纤维的强力保持率为  $60\%$ ，回弹率与耐磨性近似锦纶 66 纤维；耐碱性好；耐紫外线性好。由于模量高和尺寸稳定性好，适于作轮胎帘线，改善轮胎的平点现象。

表23-9 芳香聚酰胺纤维主要品种的性能

学 名	结 构 式	商品名	相对 密度	玻璃 化温 度°C	熔点 或分 解温 度°C	弹性模量 N/tex (kgf/mm <sup>2</sup> )
聚对苯二甲酰己二胺纤维		尼龙6T	1.21	180	350	4.05~7.29 (500~900)
聚己二酰间苯撑二胺纤维		MXD-6	1.22	90	243	11.43~7.23 (800~900)
聚间苯二甲酰间苯撑二胺纤维		芳纶1313 (诺曼克斯)	1.38	270	370	8.53~13.49 (1200~1900)
聚对苯二甲酰对苯撑二胺纤维		芳纶1414 (凯美拉)	1.43	340	500	41.14~47.99 (6000~7000)
聚对苯二甲酰苯胺纤维		芳纶14 (凯美拉49)	1.40	—	500	80.58~90.65 (12000~13500)
聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰胺纤维		X-500	1.47	—	525	58.7~70.7 (8800~10600)

该纤维的性能对原料要求甚严，在生产过程中，原料对苯二甲酸不允许含有其它如邻位或间位的异构物，否则会严重影响所得聚合物的热稳定性。如表 23-10 所示，含间位的聚合物熔点降为198℃。同时，该类缩聚物的熔点也随所用二胺类单体所含碳原子数的减少而增加，见表23-11。

(2) 聚己二酰间苯撑二甲胺纤维 聚己二酰间苯撑二甲胺纤维 (polymetaxylene adipamide fiber) 是芳香链和脂肪链各半的芳香聚酰胺纤维，成纤高聚物由芳香二胺和脂肪二酸缩聚而得，经纺丝和后处理制成纤维，称MXD-6纤维。

该类纤维具有锦纶和涤纶纤维两者之间的性能，其强度较高，可达0.69~0.85N/tex (7.8~9.7gf/den)，尺寸稳定性较好，耐热性在锦纶6和锦纶66之间，与橡胶粘着性较好。其分子结构式为  $\left[ \text{HN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ 。式中  $n$  为聚合度。

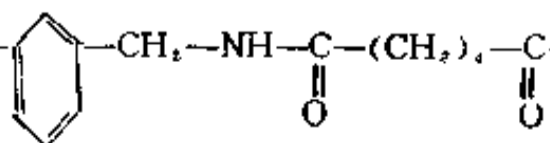


表23-10 邻、间、对苯二甲酸缩聚物的比较

单体 I	单体 II	缩聚物分子结构	熔点, °C
己二胺	邻苯二甲酸	得不到线型长链分子	—
己二胺	间苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{NH} \right]_n$	198
己二胺	对苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{NH} \right]_n$	370

表23-11 不同二胺类单体对缩聚物性能的影响

单体 I	单体 II	缩聚物分子结构	熔点, °C
己二胺	对苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{NH} \right]_n$	370
丁二胺	对苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{NH} \right]_n$	430
乙二胺	对苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{NH} \right]_n$	455
$N,N'$ -二甲基己二胺	对苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \right]_n$	260
$N,N'$ -二乙基己二胺	对苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \right]_n$	182
哌 嗪	对苯二甲酸	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{N} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{N} \right]_n$	350

该纤维在工业上可作轮胎帘线, 其性能指标如表23-12所示。

(3) 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维 (poly(m-phenylene isophthalamide) fiber) 是一种由芳香二胺和芳香二酸缩聚所得的全芳香基聚酰胺纤维, 我国

商品名称芳纶1313。分子式结构式为  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \right]_n$ 。式中  $n$  为聚合度。它是芳

香聚酰胺纤维中的主要品种之一。

表23-12 MXD-6纤维的性能

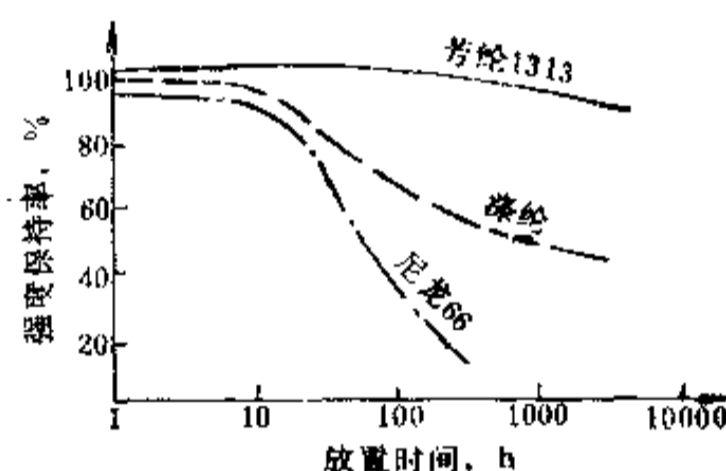
项 目	未 处 理	处 理	项 目	未 处 理	处 理
断裂强度, N/tex(gf/den)	0.69(7.8)	0.81(9.2)	相对密度	1.22	1.22
断裂伸长率, %	22	15	粘 着 性	良	良
初始模量, N/tex(kgf/mm <sup>2</sup> )	7.23(900)	6.43(800)	熔点, °C	243	243

该纤维于1960年试制成功, 1967年正式工业化生产, 是目前耐高温纤维中产量和应用面最广的一种。美国称 Nomex, 俗名 HT-1 (干法纺丝); 日本称 Conex (湿法纺丝); 苏联称 Фенилон。两种不同纺丝法的纤维性能比较见表23-13。

这种纤维具有良好的耐热性 (见图23-3)。如在260°C 下持续使用 1000小时, 其剩余强度仍能保持原强度的65~70%, 在火焰中不延燃, 具有较好的抗燃性。在热蒸气中经 400 小时, 其强度保持率达50%; 沸水中收缩率为1.5~2%。该纤维能耐大多数酸的作用; 对碱的稳定性亦很好, 但对强碱 (氢氧化钠) 不能长期接触。该纤维耐漂白剂、还原剂、有机溶剂性较好, 还具有良好的抗辐射性能; 与橡胶粘着性差。

表23-13 Nomex与Conex纤维  
的性能比较

指 标	Nomex (干法纺)	Conex (湿法纺)
密度, g/cm <sup>3</sup>	1.38	1.38
强度, N/tex(gf/den)	0.48(5.5)	0.44~0.48 (5.0~5.5)
延伸度, %	17	35~50
弹性模量, N/tex(gf/den)	13.2(150)	5.3~7.9 (60~90)
回潮率, %	4.2~4.9	5~5.5

图23-3 几种纤维在175°C空气中放置  
不同时间后的强度变化

这种纤维目前主要用于制做高温下使用的过滤材料、消防服、飞行服、降落伞、宇航服、电绝缘材料以及民航客机和高级轿车用的装饰织物等。其性能指标见表23-14。

(4) 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维 (poly (*p*-phenylene terephthalamide) fiber) 是按对位连接的全芳香基聚酰胺纤维。单体为对苯二甲酰氯和对苯二胺, 采用低温溶液缩聚法, 经干-湿法纺丝制成的纤维经水洗、150°C 空气干燥制成供帘线用纤维; 若经550°C下, 于氮气保护下经补充热处理, 进一步提高纤维的弹性模量和降低延伸率, 则制成做复合增强材料用的纤维。

该纤维是美国 Du Pont 公司发明, 原名纤维-B, 于1970年正式发表, 1971年中试, 1973年投入工业化生产, 并于同年命名为 Kevlar, 我国商品名称芳纶1414。它兼具耐高温、高强度

和高模量的特性, 是一种比较理想的骨架材料。其分子结构式为  $\left[ \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ 。式中  $n$  为聚合度。

表23-14 芳纶1313纤维的性能

断裂强度, N/tex(gf/den)	干 态	0.35~0.47 (4.0~5.3)
	湿 态	0.26~0.36 (3.0~4.1)
湿/干强度, %		90~95
相对环扣强度, %		最高95
断裂伸长率, %	干 态	30~30
	湿 态	20~30
初始模量, N/tex(gf/den)		12.3~13.2 (140~150)
相对密度		1.38
回潮率, % 20°C, 65%相对湿度下		6.5
耐热性		不熔, 285°C时强度为室温下的50%, 370°C分解
耐光性		在日光下曝晒60星期后, 强度降低50%
耐酸性		耐大部分酸, 长期在盐酸、硝酸和硫酸中强度有些降低
耐碱性		耐碱性良好, 但长期于浓氢氧化钠中强度有些降低
耐其它化学药品性		在次氯酸钠中强度略有损失
耐溶剂性		不溶于一般溶剂
耐磨性		良好
耐虫蛀、霉菌性		优

该纤维具有高强度(目前可达2.2N/tex (25gf/den)以上), 高模量(弹性模量可达47.5N/tex (540gf/den)), 约为一般锦纶纤维的9~10倍, 涤纶纤维的3~4倍。此种纤维的强度约为钢丝的7倍, 其模量为钢丝和玻璃纤维的2~3倍, 密度只有钢丝的1/5左右, 尺寸稳定性极好, 收缩率与蠕变率近似于无机纤维(玻璃纤维)。该纤维与橡胶有较好的粘着性(采用与涤纶纤维相似的浸渍剂处理)。由于芳纶1414性能优良, 故有“合成钢丝”之称, 是一种较理想的骨架材料。目前, 其产量的3/4被用作轮胎帘线及特种用途的橡胶制品中, 还可用于作防弹衣、宇航服、特种帆布和绳索。

(5) 聚对苯甲酰胺纤维 聚对苯甲酰胺纤维(poly(*p*-benzamide) fiber)是继芳纶1414之后于1972研制成功的。我国商品名称芳纶14。

生产该纤维的单体为对氨基苯甲酸。在聚合前先转化为对亚硫酸胺苯甲酰氯或对氨基苯甲酰氯的盐酸盐, 再溶解于溶剂中经低温溶液缩聚, 按干法或湿法纺丝及后处理制成纤维。

其分子式为 $\left[ \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_n$ 。式中 $n$ 为聚合度。

该纤维的性能与芳纶1414相似, 其强度比芳纶1414稍差, 但其弹性模量在所有有机合成纤维中居首位。由于密度小, 与各种工程材料的性能相比, 其比强度和比模量<sup>①</sup>仅稍次于玻璃纤维和价格昂贵的碳纤维与硼纤维(见表23-15)。

该种纤维主要用作复合材料, 如雷达天线罩、火箭发动机的外壳、防腐蚀容器等, 也可作高强度缆绳和涂覆织物使用。

① 指单位截面积所承受的强度和模量。

表23-15 芳纶14与其它工程材料用纤维的性能比较

材料名称	相对密度	弹性模量 N/tex(kgf/mm <sup>2</sup> )	抗拉强度 N/tex(kgf/mm <sup>2</sup> )	比强度 N/tex(kgf/mm <sup>2</sup> )	比模量 N/tex(kgf/mm <sup>2</sup> )
芳纶14	1.46	87.3 (13000)	1.37~1.5 (204~223)	0.94~1.02 (140~152)	60.4 (9000)
碳纤维	2.0	191~225.4 (39000~46000)	0.68~1.04 (140~213)	0.34~0.52 (70~106)	93.0~112.7 (19000~23000)
硼纤维	2.5	164.7 (42000)	1.11 (284)	0.45 (114)	66.67 (17000)
钢丝	7.8	26.4 (21000)	0.36~0.53 (284~425)	0.045~0.069 (36~55)	3.39 (2700)
玻璃纤维	2.5	35.3 (9000)	1.80 (460)	0.71 (180)	13.7 (3500)

(6)聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰肼纤维 聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰肼纤维 (poly(*p*-aminobenzhydrazone terephthaloyl) fiber) 是由美国 Monsanto 公司于70年代研制成功的, 商品名 X-500。单体为对苯二甲酰氯和对氨基苯甲酰肼, 采用低温溶液缩聚, 经干-湿法纺丝制得纤维。对纺制的纤维用85℃热水水洗, 并拉伸1.3~1.5倍, 经干燥即得 X-500E型产品。若干燥后再在300~350℃下进行第二次拉伸, 即得 X-500T型纤维。若最后再经适当热处理, 则得 X-500G型纤维。其分子式为  $\left[ \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ 。式中  $n$  为聚合度。

该纤维耐热性及抗水解性好, 热分解温度为525℃, 其强度为钢丝的4倍, 模量为玻璃纤维的2倍, 耐磨性、耐疲劳性优于玻璃纤维。因此适宜做帘线、织物, 雷达屏罩等。其中E型纤维具有较大的断裂功和延伸性, 适用于作抵抗冲击的器材; T型纤维主要用于作轮胎帘线; G型纤维主要用于作复合增强材料用的组成物等。

表23-16为 X-500与芳纶1414的物理性能比较, 表23-17为上述六种芳香聚酰胺纤维的物理性能。

#### 6. 复合纤维

复合纤维 (bicomponent fibers, conjugate fibers) 可分双组分纤维和多组分纤维。它是由两种或两种以上的聚合物以熔体或粘液的方式分别输入同一个纺丝头, 并从各个喷丝孔中同时纺出而成的纤维, 即在同一根纤维上存在两种或两种以上的聚合物, 故称复合纤维。此种生产工艺是纤维改性的方法之一。

表23-16 X-500与芳纶1414的物理性能比较

纤维名称	相对密度	回潮率%	强度 N/tex (gf/den)	延伸度, %	弹性模量 N/tex (gf/den)
X-500(E)	1.47	2	4.4~0.63 (5~6)	20~40	7.9~13.2 (90~160)
X-500(T)	1.47	2	0.7~0.79 (8~9)	15~20	22~26.4 (250~300)
X-500(G)	1.47	2	1.3~1.5 (16~17)	3~4	57.2~70.4 (650~800)
芳纶1414	1.43	2	1.85~1.94 (21~22)	3~5	42.2~47.5 (480~540)

表23-17 六种主要芳香聚酰胺纤维的物理性能

	尼龙6T	MXD-6	芳纶1313	芳纶1414	芳纶14	X-500
相对密度	1.21	1.22	1.38	1.43	1.46	1.47
断裂强度, N/tex (gf/den)	0.4(4.0)	0.69~0.85 (7.8~9.7)	0.48(5.5)	1.8~1.9 (21~22)	1.4~1.5 (16.5~17)	1.3~1.5 (15~17)
断裂伸长率, %	18	15~22	17	3~5	1.6	3~4
模量, N/tex(gf/den)	44~79.2 (500~900)	70.4~79.2 (800~900)	13.2(150)	42.2~47.5 (480~540)	90.60 (1030)	57.2~70.4 (650~800)
回潮率, %	4.5	4.5~5.5	4.2~4.9	2.0	2.0	2.0
熔点/分解点, °C	370/350	243/—	410/370	600/500	550/500	—/525
零强度的温度, °C	—	—	440	455	—	—
常用最高使用温度, °C	175	80~85	200~230	240	240	240
极限氧指数, LOI	—	—	26.5~30	26	24.5	—
特征及应用	帘子线	帘子线	耐高温	高模量	高模量	高模量

复合纤维的品种很多, 有并列型、皮芯型、散布型 (或称天星型), 如图23-4所示。

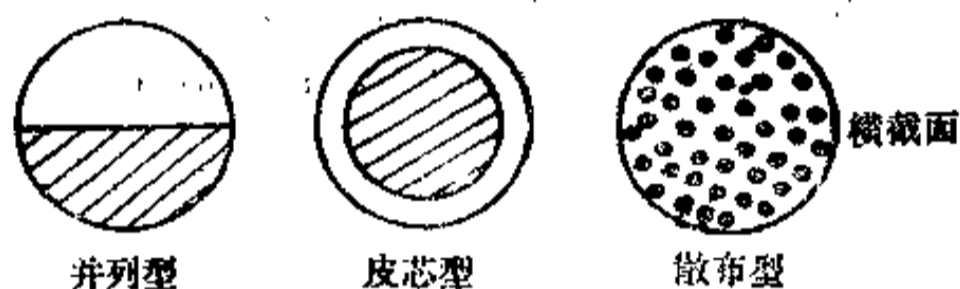


图23-4 三种类型复合纤维的横截面示意图

由72%的聚酰胺66和28%的芳香聚酰胺 (以间苯二甲酸为基础) 而制得的聚酰胺称 N-44G 纤维。由67%聚酰胺66和33%的芳香聚酰胺 (已撑对苯二甲酰胺) 制得的纤维称聚酰胺 X-88纤维。

由70%锦纶 (皮) 与30%涤纶 (芯) 制成的复合纤维, 是这类纤维中具有代表性的品种, 商品名 Source。该纤维强度高, 初始模量为锦纶6两倍; 耐酸、碱、耐日光、耐磨性与普通锦纶纤维相近。其性能指标如表23-18。

表23-18 Source纤维性能

断裂强度	干态	0.79 (9.0)	初始模量 N/tex (gf/den)	4.0~6.6 (45~75)
N/tex (gf/den)	湿态	—	相对密度	1.22
相对湿强度, %	—	—	吸湿率, %	2.7
相对环扣强度, %	—	—	耐热性	262°C 熔融
相对结节强度, %	—	—	耐酸性	耐弱酸, 在强无机酸中分解
断裂伸长率, %	干态	最高45	耐碱性	良好
	湿态	最高55	耐磨	优
回弹率, % (伸长3%时)	—	100	耐虫蛀、霉腐性	良好

该类纤维是利用不同组分的复合来改进现有品种的缺点。上述复合纤维的性能的初始模量较高, 延伸率较低, 从而减小轮胎的平点现象。

#### 7. 其它特种合成纤维

(1) 聚苯并咪唑纤维 聚苯并咪唑纤维 (polybenzimidazole fiber) 即2,2'-间苯撑-5,5'-二苯并咪唑纤维, 简称 PBI。此纤维是美国于六十年代中期研制成功的。在高温下的强度保持率和在火焰中的耐燃性均优于芳纶1313, 在176°C下长期使用强度保持不变。

该纤维以间苯二甲酸二苯酯和3,3'-二氨基联苯胺经缩聚、干纺(或湿纺)热处理制成。

分子结构式为  $\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right]_n$ 。式中  $n$  为聚合度。

该纤维主要用于宇航服、各种防护服及特种制动降落伞等。由于成本高, 售价昂贵, 至今仍为试生产规模。

(2) 聚双苯并咪唑苯并菲绕咻纤维 聚双苯并咪唑苯并菲绕咻纤维 (poly (bisbenzimidazo-benzophenanthroline) fiber) 简称 BBB 纤维, 是以 1,4,5,8-萘四甲酸和 3,3'-二氨基联

苯胺, 经缩聚和湿法纺丝及热处理而成。其分子结构式为  $\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right]_n$ 。

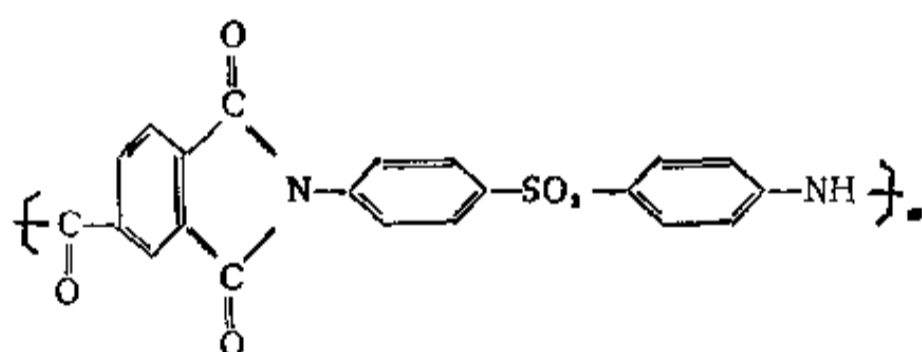
式中  $n$  为聚合度。

该纤维的耐高温性能比 PBI 纤维优, 能在 600℃ 的温度下短时间使用, 使纤维强度降至零的湿度高达 750℃ 以上。由于生产成本高昂, 至今尚未工业化生产。其用途和 PBI 纤维相似。

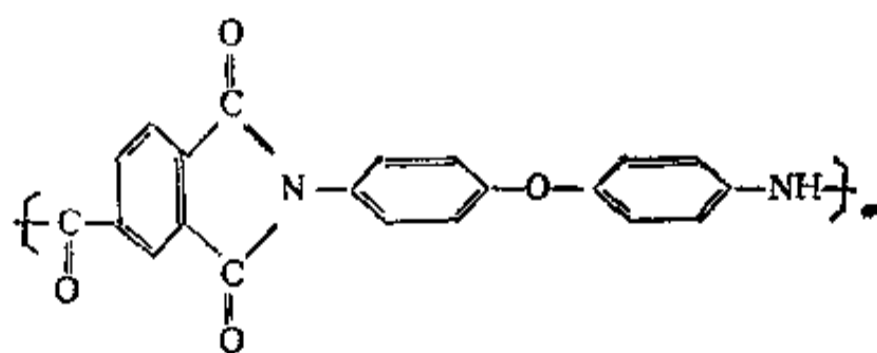
(3) 聚酰胺亚胺纤维 聚酰胺亚胺纤维 (polyamide imide fiber) 是在 1967 年由法国研制成功, 于 1970 年投入工业化生产。商品名 Kermel。该纤维的生产成本较低, 故在耐高温纤维中应用较广。

该纤维是由偏苯三酸酐和相应的芳香双异氰酸酯在极性溶剂中反应得到的高聚物, 再经干法纺丝及后处理制成纤维。其分子结构式按所用单体原料的不同, 有如下几种型号的结构式。

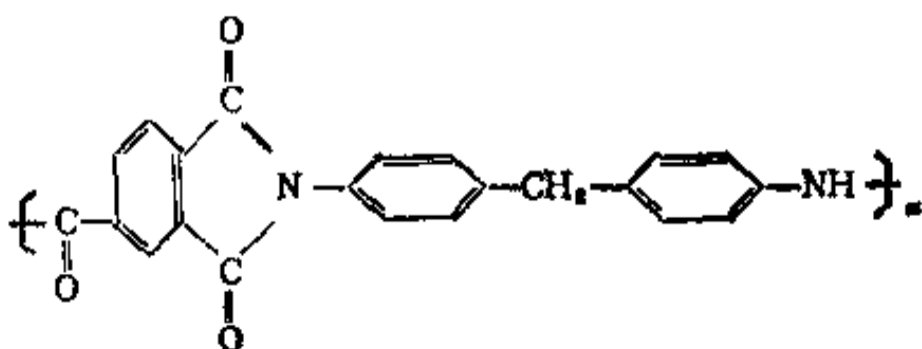
Kermel 201 型



Kermel 203 型

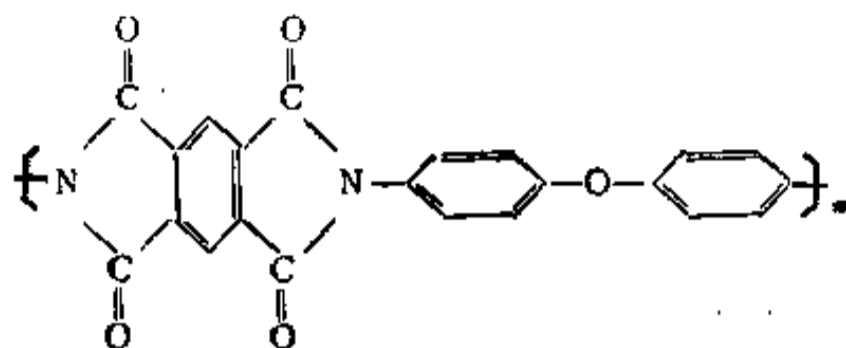


Kermel 233 型



该种纤维的产品有四种型号，其中201型、203型和233型为长丝，234型为短纤维或加捻丝。用此纤维与棉混纺，可提高织物的抗燃性、防皱性等。该纤维可用于高温气体或液体的过滤布、耐高温输送带、强热源的绝热幕、绝缘材料及在易燃易爆环境中工作的工作服。

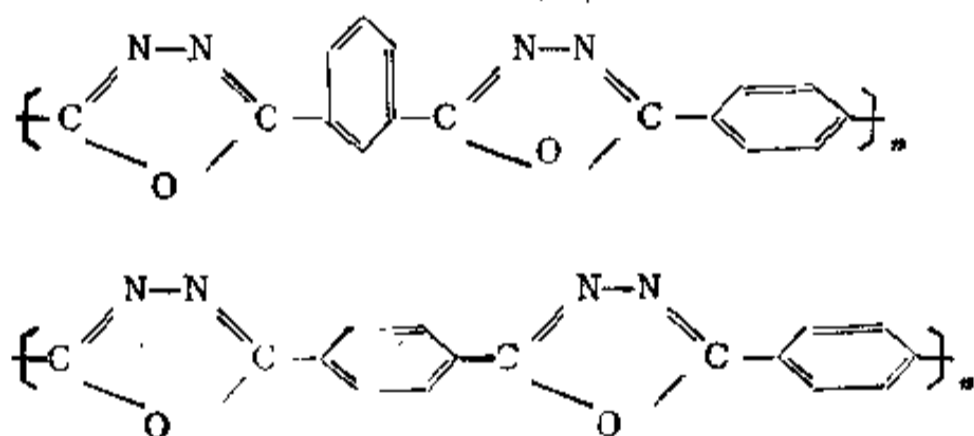
(4) 聚酰亚胺纤维 聚酰亚胺纤维 (polyimide fiber) 是以均苯四甲酸酐和某几种芳香族二胺，经聚合干法纺丝和多区拉伸而成，商品名 PRD-14(美)。其分子结构式为



式中  $n$  为聚合度。

该纤维具有优良的耐热性和耐辐射性，可在  $400^{\circ}\text{C}$  下短时间使用，一般使用温度为  $-150 \sim 340^{\circ}\text{C}$ ，使强度降至零的温度为  $560^{\circ}\text{C}$ ，分解温度高达  $700^{\circ}\text{C}$ ，在火焰中不燃烧；这种纤维在受剂量为  $2.58 \times 10^5 \text{C/kg}$  ( $10^{12} \text{R}$ ) 的  $\gamma$  射线照射 8000 次，仍能保持原有机械性能和电性能。该纤维可用作宇航制品和高温电绝缘材料。由于成本昂贵，故至今尚处于试验性生产阶段。

(5) 聚苯撑噁二唑纤维 聚苯撑噁二唑纤维 (polyphenylene oxadiazole fiber) 简称 PODE 纤维 是由间苯二甲酰肼或对苯二甲酰肼与对苯二甲酰氯缩聚与环化，经湿法或干-湿法纺丝和后处理制成。其分子结构有二种：



该纤维的特点是强度和模量很高，具有良好的耐高温性能，对酸、碱的稳定性好。该纤维在六十年代中后期就已试生产，由于成本较高，至今尚未工业化生产。

(6) 聚 2,6-二苯基对苯醚纤维 聚 2,6-二苯基对苯醚纤维 (poly-2,6-diphenyl-*p*-phenyleneoxy fiber) 纤维由环己酮制得聚 2,6-苯基苯醚，再经干法纺成纤维。纤维的商品名

Tenax。分子结构式为

该纤维的熔点高达  $480^{\circ}\text{C}$ ，在  $460^{\circ}\text{C}$  开始分解。它对水蒸汽的稳定性和化学稳定性、抗氧化性棉较好，对紫外光作用的稳定性稍差。

此种纤维是一种兼有耐高温性能和极佳电性能的特殊纤维。这种高聚物目前主要用于塑料、薄膜及清漆等，纤维尚处于试验性生产阶段。该纤维的主要用途是做合成纸、电缆用绝缘材料、过滤袋、高温用输送带及聚四氟乙烯塑料的增强织物等。

(7) 经抗燃处理的聚酰亚胺纤维 此种纤维是在60年代末期由美国 Monsanto 公司研制成功的耐燃纤维。纤维的单体是均苯四酸酐和己二胺，经聚合及湿法或干法纺丝制成纤维，再在400℃下进行半碳化处理而成。该纤维的商品名 Durette。

该纤维有两种型号，400型呈金黄色；410型呈黑色。该纤维在汽油火焰中不发生收缩，在600℃的火焰中暴露2分钟不发生明显变化，其着火温度高达900℃。主要用途是制造防燃及防护用品。

(8) 聚对苯二甲酰草酰双脒纤维 聚对苯二甲酰草酰双脒纤维 (poly(terephthaloyloxalic bisamidrazone) fiber) 是由对苯二甲酰氯和草酰双脒经缩聚，在酸性凝固液中纺得纤维，再经拉伸和用金属离子螯合而成。采用各种金属离子进行螯合，则制得各种颜色的纤维，如表23-19所示。其分子结构式为

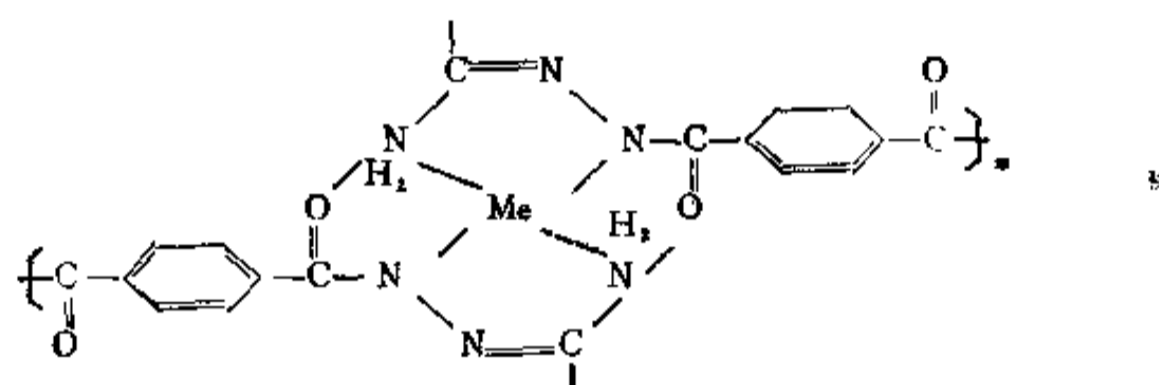


表23-19 不同螯合离子的纤维颜色

螯合离子	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
纤维颜色	棕	桔红	深黄	桔红	黄	深桔红	酒红	深红	橄榄绿	黑
金属/PTO	1	1/3	1	2	1/4	2	1	1	2/3	1

该纤维是在1971年由荷兰 AKZO 公司研制成功的，商品名 Enkatherm。该纤维的抗燃和绝热性能优良，主要用于各种防火织物和用品。其主要缺点是耐日光性稍差。

(9) 酚醛纤维 酚醛纤维 (polyphenol aldehyde fiber) 是一种三维交联型的纤维，交联度在85%以上。美国于1969年试制成功，商品名 Kynol。

该纤维的主要基本原料为苯酚和甲醛。目前有两种方法生产。

a. 采用热塑性线型酚醛树脂为原料，经熔融纺丝，再用甲醛在酸触媒下进行交联而得。为改善可纺性，也可添加适量聚酰胺与之共纺。

b. 采用热固性酚醛为原料，以40~50%的聚乙烯醇水溶液为载体进行乳液纺丝，再经含少量硼酸的硫酸钠水溶液处理及拉伸、交联而成。

该种纤维价格低廉，性能优良，因而受到各国重视。该纤维瞬时能耐2500℃高温（氧-乙炔火焰），在火焰中极难燃也不延燃，仅在暴露于火焰的部分发生表面碳化，但仍能保持纤维的原形及一定的物理机械性能；具有良好的绝缘性等。其缺点是强度较低，抗紫外光性、耐磨性稍差。该种纤维的主要用途是制作防火服、工业用滤布、防火罩布以及与其它纤维混纺增强织物的防燃性，也可用于特殊用品作增强材料等。

上述几种特别合成纤维的性能列于表23-20。

表23-20 部分特种合成纤维的性能

指 标	PBI	BBB	凯美尔	PRD-14	PODE	泰纳克斯	杜莱特	恩卡特姆	克诺尔
相对密度	1.32	1.5	1.34~1.39	1.41~1.43	1.43	1.14~1.17	1.43	1.7	1.25
强度, N/tex (gf/den)	0.4~0.5 (4.9~5.8)	0.5 (5.2)	0.5~0.6 (5.6~6.7)	0.4~0.6 (5~6.9)	0.5~0.7 (5.6~7.8)	0.3 (3.2)	0.2~0.24 (2.3~2.7)	0.2~0.25 (2.1~2.8)	0.15~0.24 (1.7~2.7)
断裂伸长率, (%)	19~24	3~3.5	8~10	6~13	4~8	12~15	17~20	22~26	20~30
模量, N/tex (gf/den)	9.2~12.3 (105~140)	13.2 (150)	4.8~9.4 (55~107)	6.3~7.0 (72~80)	20 (227)	4.4 (50)	3.8~4.4 (43~50)	4.9~5.2 (56~59)	3.1~4.0 (35~46)
回潮率, %	13~15	—	2.1~3.4	1~1.5	2.3	0.1	4~5	14	4~6
熔点/分解温 度, °C	—/560	—	—/380	—/700	—	480/460	930 <sup>①</sup>	1500 <sup>②</sup>	260 <sup>③</sup>
零强温度, °C	500	>750	—	560	>450	—	—	—	—
常用最高使 用温度, °C	250~300	300~350	200~230	340	200~250	200	—	—	—
极限氧指数 (LOI)	35~48	37~41	28~32	38	30~35	28~33	35~38	44~52	34~38
特 征	耐高温	耐高温	耐高温	耐高温	耐高温	耐高温	耐 燃	耐 燃	耐 燃

①着火点。

②碳化温度。

③能经受的最高温度。

### 三、玻 璃 纤 维

玻璃纤维 (glass fiber) 是一种人造无机纤维, 采用不同的原料组分和生产方法, 可以制出不同用途的玻璃纤维。

玻璃纤维具有一系列的优越性能, 如质轻高强度, 耐高温, 耐腐蚀, 伸长率小, 吸湿性低等, 因此是一种用途广泛的新型材料, 现已在工业、交通运输及国防工业中得到广泛应用。国外玻璃纤维工业的发展大致可分三个阶段。即试验研究阶段 (1930~1938年), 主要是探索生产方法, 并在1938年美国建成了第一个现代化的玻璃纤维工厂; 发展的第一阶段 (1938~1958年), 是玻璃钢工业的兴起, 并实现工业化生产, 促进了玻璃纤维工业的发展; 发展的第二阶段 (1958年~迄今), 随着纺丝工艺的改进, 池窑拉丝法的出现促使生产工艺简化, 效率提高, 产品质量不断提高; 随着新工艺、新产品的不断开发和完善, 应用范围日益扩大。

玻璃纤维作为橡胶工业的骨架材料, 是在60年代克服了防止玻璃纤维单丝间的相互摩擦, 提高耐屈挠和耐磨性, 以及玻璃纤维与橡胶的粘着性后才真正具有实用价值。美国于1966年开始采用玻璃纤维作轮胎帘线, 以后玻璃纤维作为橡胶用骨架材料的应用不断得到开发和扩大。

玻璃纤维的类型主要是按化学组成来划分。一段可分为E玻璃、C玻璃、S玻璃, 其化学成分如表23-21所示。也有按玻璃纤维的直径和长度来划分的。橡胶工业用的纤维是由E玻璃纺制而成的。其它为耐酸性优异化学用的C玻璃和高强度的S玻璃。

表23-21 玻璃纤维的成分(%)

类 型	二氧化硅	氧化铝	氧化钙	氧化镁	氧化硼	氧化钠	氧化钾
E玻璃	54.0	15.0	17.0	5.0	8.0	0.6	0.6
C玻璃	65.0	4.0	14.0	3.0	5.0	8.0	1.0
S玻璃	65.0	25.0	—	10.0	—	—	—

玻璃纤维的基本性能如下。

(1)强度高。

(2)模量高,延伸率低,尺寸稳定性好。

(3)耐热性好。在300℃时,于短时间内性能不受影响,经24小时强度下降20%;在480℃强度仅下降30%;816℃熔融。

(4)耐屈挠性较差。在玻璃纤维涂上合适的润滑剂,减少纤维之间的摩擦,屈挠性可大大提高;在玻璃纤维的组分中若含有适量的氧化铜,则该纤维具有较好的耐屈挠和耐磨性。

(5)耐磨性差。

(6)玻璃纤维的密度较大,吸湿性极低。

(7)化学稳定性好。它除了与氢氟酸和热磷酸发生作用外,不受油类、大部分酸类和腐蚀性蒸汽的影响;但弱碱的热溶液与强碱的冷溶液对其有腐蚀作用。它不溶于有机溶剂。耐虫蛀,抗菌蚀。

(8)与橡胶的粘着性较差。为了提高玻璃纤维与橡胶的粘着性,同时改善抗屈挠性,须采用预浸渍处理,否则不能满足使用要求。

预浸渍涂层的作用,一是保护玻璃纤维单丝,减少单丝间摩擦而损失强度,二是使玻璃纤维和橡胶之间实现牢固的粘着。该预浸渍涂层包括三部分组成,即偶联剂、浸润剂、间苯二酚-甲醛-胶乳液。其偶联剂和浸润剂是在玻璃纤维拉丝过程中应用,拉丝后经干燥,然后再经间苯二酚-甲醛-胶乳液处理。

(9)电绝缘性能极好。

玻璃纤维基本性能指标如表23-22所示。

玻璃纤维在橡胶工业中主要用于传动带和轮胎帘线,其它可用作玻璃钢(约占玻璃纤维总产量的70%)水泥制品的增强材料及军事国防工业。

表23-22 玻璃纤维性能表

断裂强度, N/tex(gf/den)	0.57~1.3(0.5~15)	耐 热 性	在300℃下经24小时后强力下降20%;
湿/干强度, %	85~95	耐 酸 性	而在480℃下则下降30%;
相对环扣强度, %	30~60		816℃熔融
相对结节强度, %	12~25	耐 碱 性	在氢氟酸、浓盐酸、浓硫酸及热磷酸中受腐蚀
延伸率, %	3~5	耐其它化学药品性	受强碱侵蚀,但耐弱碱
初始模数N/tex(gf/den)	19.4(220)	耐溶剂性	良好
相对密度	2.52~2.55	耐 磨 性	不溶于有机溶剂
吸湿率, % (在20℃、65%相对湿度下)	0	耐虫蛀、霉菌性	差
			良好

#### 四、石棉纤维

石棉纤维 (asbestos fiber) 是一种纤维状矿物。

石棉矿物一般可分为两类：一类是含有硅酸镁的蛇纹石（包括纤维蛇纹和硬蛇纹石），另一类是含硅酸盐的角闪石（包括青石棉、铁石棉及直闪石等）。橡胶和石棉制品用的石棉纤维，基本上为温石棉（即蛇纹石石棉）。

温石棉纤维的化学组成，因其蕴藏地区不同而异，一般组成为：二氧化硅39~43%，三氧化二铝0~1.5%，三氧化二铁+氧化铁0.2~0.5%，氧化镁40~41.5%，氧化钙+氢氧化钠0~0.3%，水13~14.5%。

温石棉纤维的特点是：绝热，能防火，电绝缘性好，防腐强度极腐，但耐酸性较差等。由于其加捻铁能差，石棉制的工业用品不能采用纯石棉来制造，一般宜和棉混纺（棉花含量约为5~20%）。温石棉纤维的铁能指标见表23-23。

表23-23 温石棉纤维性温

相对密度	2.2~2.4	最高使用温度极限, °C	600~800
柔软性	柔软	回潮率, %	1~3
刚性	强	耐酸性	强
传热系数, kW/(m·°C) (kcal/(cm·s·°C))	0.25(0.00060)	耐碱性	强
熔点, °C	1200~1600	铁质含量, %	4.5以下
使用温度°C	400	比强度, N/tex (kgf/mm <sup>2</sup> )	0.68(160)

### 第三节 基本概念

#### 一、强度

断裂强度是纤维、纱线及纺织物的重要指标之一。当纤维、纱线及其纺织物在外力作用下破坏时，主要的和基本的方式是纤维被拉断。对于工业用纤维，则一般要求强度愈高愈好。表达纤维和纱线抵抗拉伸能力的指标较多，通常有下述几种。

##### (一)绝对强力（扯断强力）

纤维或纱线在连续增加负荷的作用下，直至断裂时所能承受的最大负荷，称为绝对强力，一般用  $P$  表示，单位是 N（牛顿）。

##### (二)相对断裂强度

纤维或纱线由于粗细不同，绝对强力也不相同，因而对于不同粗细规格的纤维和纱线，其绝对强力就没有可比性。为了便于比较，可将绝对强力折合成规定粗细时的强度，即相对强度。由于折合标准粗细的规定不同，又有若干种，最常用的有三种表示法。

##### 1. 断裂应力

断裂应力表示纤维和纱线每单位面积 (mm<sup>2</sup>) 抵抗扯断所承受的力。一般用  $\sigma$  表示，标准单位是 N/mm<sup>2</sup>。由于纺织纤维和纱线的截面形状是不规则的，并含有缝隙，不易测得精确的截面积。故仅在理论研究时用此指标。可按下列式计算：

$$\sigma = \frac{P}{S}$$

式中  $S$ ——纤维、纱线的横截面积,  $\text{mm}^2$ ;  
 $P$ ——纤维、纱线拉断时所需的力,  $\text{N}$ 。

## 2. 相对强度

纺织纤维,特别是化学纤维的粗细,以纤度特( $\text{tex}$ )或分特( $\text{dtex}$ )表示。因而相对强度是指每特(或分特)纤维被拉断时所能承受的力。一般用 $P_0$ 表示,单位是 $\text{N/tex}$ 或 $\text{N/dtex}$ ,可按下列式计算:

$$P_0 = \frac{P}{\text{Tex}}$$

式中  $P$ ——绝对强力,  $\text{N}$ ;  
 $\text{Tex}$ ——纤维、纱线的纤度,  $\text{tex}$ 。

## 3. 断裂长度

它是指纤维或纱线在悬挂时受自身重量的作用而断裂时的长度(即纤维的重力等于绝对强力)。一般用 $L$ 表示,单位是 $\text{km}$ 。

在实际测定时不是用悬挂法,而是用绝对强力推算出的。可按下列式计算:

$$L = \frac{1}{1000} \times P \times N_m$$

式中  $P$ ——纤维、纱线的绝对强力;  
 $N_m$ ——纤维、纱线的公制支数。

由相对强度换算断裂长度( $\text{km}$ ):

$$L = 9 \times P_0$$

由断裂长度换算断裂应力( $\text{kgf/mm}^2$ ) ( $1\text{N/mm}^2 = 0.101972\text{kgf/mm}^2$ )

$$\sigma = L \times \gamma$$

式中  $\gamma$ ——纤维的密度,  $\text{g/cm}^3$ 。

上述的强度是指干燥状态下测定的值,因此又称干强度;在湿润状态下测定的强度称湿强度。

其它还有“环扣强度”和“结节强度”。前者是指两根纤维或纱线相互套成环状,然后将其拉断时所测定的强度;后者指一根纤维或纱线在中间打结,然后将其拉断时所测定的强度。此两种强度以干强度的百分比表示,或以 $\text{N/tex}$ 表示。

## 二、细 度

细度是表示纤维、纱线的粗细程度,它是纤维材料的重要指标之一。细度可以用直径或截面积来表示,但测量较繁而费时,误差较大。因此,一般采用与粗细有关的间接指标纤度来表示,常用的有以下三种方法。

### 1. 公支(支数)——定重制

单位重量(以克计)的纤维、纱线所具有的长度(以米计)称为公支或支数。例如,1g重的纤维长度为60米,则称60支。

$$N_m = \frac{L}{G}$$

式中  $N_m$ ——公支(支数);  
 $L$ ——纤维或纱线的长度,  $\text{m}$ ;  
 $G$ ——纤维或纱线的重量,  $\text{g}$ 。

对于同一种纤维而言,支数越高,表示纤维越细;反之,表示纤维越粗。但对于相对密度不同的纤维,则其粗细就不能用支数来直接比较。

## 2. 旦 (Denier) —— 定长制

单位长度 (9000米) 的纤维或纱线所具有的重量 (以克计) 称“旦”。对同一种纤维 (即纤维的相对密度为一定时) 旦数越大, 则纤维越粗。

$$D = \frac{G}{L/9000} = \frac{9000}{N_m}$$

式中  $D$ ——旦数;

$G$ ——纤维或纱线的重量, g;

$L$ ——纤维或纱线的长度, m。

## 3. 特 (tex) 或分特 (dtex) —— 定长制

单位长度 (1000米) 的纤维或纱线所具有的重量 (以克计) 称“特”; 若重量以分克计 (1/10g), 则称“分特”。

特或分特、支数和旦数的换算关系如下:

$$\text{旦数} \times \text{支数} = 9000$$

$$\text{特数} \times \text{支数} = 1000$$

$$\text{旦数} = 9 \times \text{特数}$$

$$\text{分特数} = 10 \times \text{特数}$$

$$\text{旦数} = \frac{9}{10} \times \text{分特数}$$

## 三、初始模量

在物理和工程上, 应力与相应的应变之比称为模量。模量是纤维抵抗外力作用下形变能力的量度。纤维的初始模量 (亦称杨氏模量) 为纤维受拉伸时, 当伸长为原长的 1% 时所需的应力, 即应力-应变曲线 (或称负荷-伸长曲线) 起始一段直线部分的斜率 ( $\tan \alpha$ ), 其单位为 gf/tex, N/m<sup>2</sup>, mN/dtex, N/tex。

如图23-5所示, 从负荷-伸长曲线上的  $D$  点, 作  $AD$  曲线的切线交伸长轴于  $O$  点,  $AO$  为纤维的卷曲被拉直而产生的伸长, 而纤维本身的伸长是从  $O$  点算起的。在曲线的切线上任找一点, 如  $D$  点作平行于坐标轴的直线交坐标轴于  $B$ 、 $C$ , 则此切线的斜率计算为:

$$E = \frac{OB}{\frac{OC}{L_0} \times D}$$

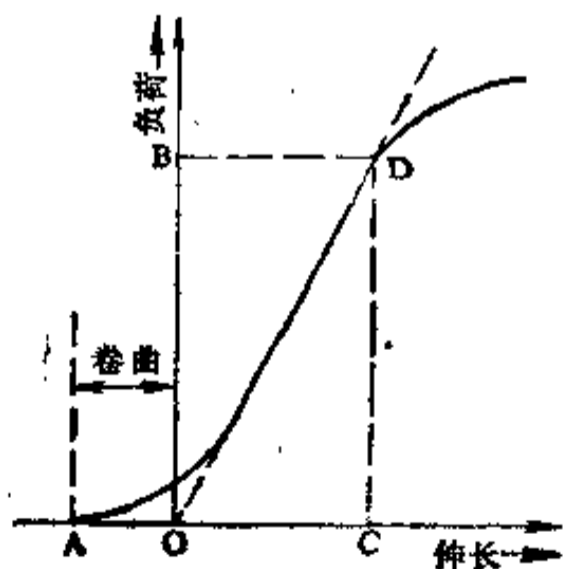


图23-5 纤维初始模量的求法

式中  $OB$ —— $D$  点所对应的负荷, gf;  
 $OC$ —— $D$  点所对应的伸长, mm;  
 $L_0$ ——试样原始长度, mm;  
 $D$ ——试样粗度, tex。

初始模量表征纤维对小延伸的抵抗能力, 或表征施加一定的负荷于纤维时, 纤维产生形变的大小。纤维的初始模量值高, 表示施加同样大小的负荷时不易产生形变, 即尺寸稳定性较好。纤维的初始模量取决于高聚物的化学结

构及分子间相互作用力的大小。对作橡胶骨架材料用的合成纤维，要求有较高的模量。

#### 四、断裂伸长率

材料在拉伸力的作用下，一般均产生伸长。纤维的断裂伸长是决定纤维加工条件及其制品使用价值的重要指标之一。断裂伸长率(亦称延伸率、延伸度)是指纤维或试样在拉伸至断裂时长度比原长度增加的百分数，一般用  $e$  表示，单位为%。通常在强度试验机上测定试样强力的同时也测得其延伸率。

$$e = \frac{L_1 - L}{L} \times 100\%$$

式中  $L_1$ ——试样拉断时的长度，mm；

$L$ ——试样原长，mm。

#### 五、断裂功

纤维或纱线在外力作用下，伸长  $dl$ ，则外力对纤维或纱线所作的功为  $F \cdot dl$ ，因此将该试样拉伸至断裂时所做的总功 ( $W$ ) 为：

$$W = \int_0^l F \cdot dl$$

即  $W$  为拉伸曲线下所包围的面积，如图23-6所示。外力对试样所作的总功，也就是试样受拉伸至断裂时所吸收的总能量，称为试样的断裂功。曲线下的面积可用求积仪或积分器求得。但曲线下的面积随纤维的纤度和试样的原长而变化，为了便于相互比较，常采用断裂比功。

断裂比功是指拉断单位纤维 (1cm长的纤维) 所需的能量。断裂功或断裂比功是量度纤维韧性的一个指标，可用来表征纤维耐冲击的能力，其单位为 N/tex。

$$\text{断裂比功} = \frac{\text{断裂功 (N} \cdot \text{cm)}}{\text{纤维的纤度 (tex)} \times \text{试样长度 (cm)}}$$

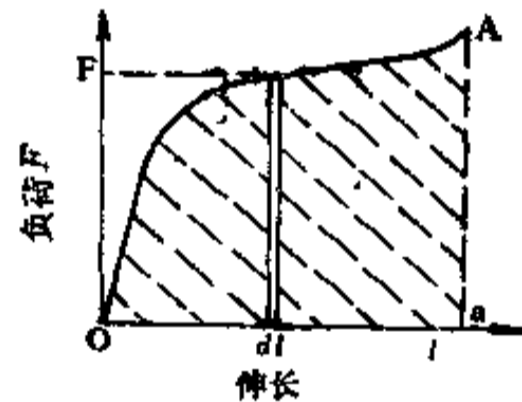


图23-6 纤维的断裂功

#### 六、回弹性

纤维在负荷作用下产生的形变包括：普弹形变、高弹形变和塑性形变。当作用的外力撤除后，可恢复的普弹形变和松弛时间较短的那部分高弹形变（急回弹形变）<sup>①</sup>将很快回缩，并留下一部分形变，即剩余形变，其中包括松弛时间长的高弹形变（缓回弹形变）和不可恢复的塑性形变。剩余形变值越小，纤维的回弹性越好。表征纤维回弹性的方法一般有两种。

##### （一）一次负荷回弹性质——回弹率和弹性功

测定方法是对试样施加一定的负荷（或使试样产生一定的伸长），然后撤去负荷，经松弛一定时间后（30秒或60秒，视测试仪器和方法而定），测定剩余伸长。如图23-7所示，则回弹率的表示如下：

$$\text{回弹率}(\%) = \frac{e_{\text{弹}}}{e_{\text{总}}} \times 100 = \frac{e_{\text{总}} - e_{\text{塑}}}{e_{\text{总}}} \times 100$$

① 高弹形变可分成两种过程：一种称做“急回弹形变”，其松弛时间小于30秒；另一种称做“缓回弹形变”，其松弛时间大于30秒。

式中  $\sigma_{\text{弹}}$ ——为可回复的弹性伸长, mm;

$\sigma_{\text{塑}}$ ——为不可回复的塑性伸长或剩余伸长, mm;

$\sigma_{\text{总}}$ ——总伸长, mm。

回弹率有两种测定方法:一种叫定负荷回弹率,测定时是对每个试样施加一定的负荷;另一种叫定伸长回弹率,测定时固定给予一定的伸长,如2%、3%或5%等。表23-24为几种主要纤维的回弹率。

$$\text{弹性功} = \frac{\text{卸荷时所回复的功}}{\text{伸长时所做的总功}} = \frac{CBDC \text{ 面积}}{ABDCA \text{ 的面积}}$$

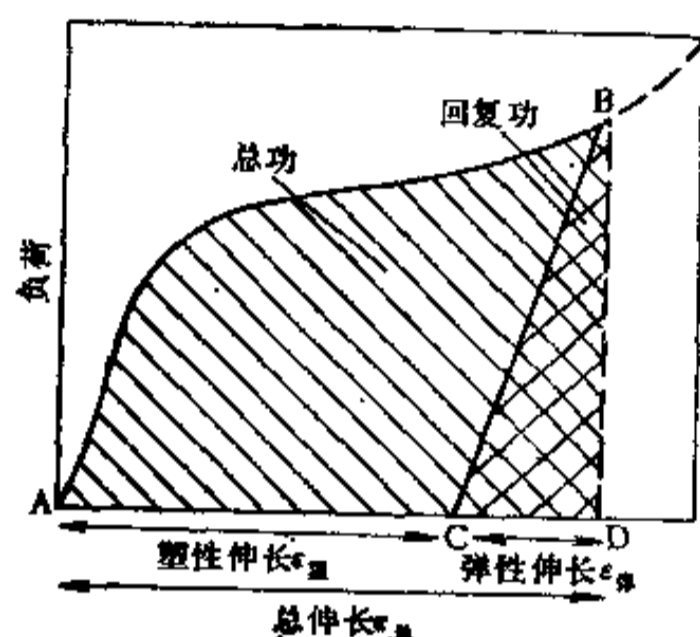


图23-7 形变时纤维的弹性和塑性伸长

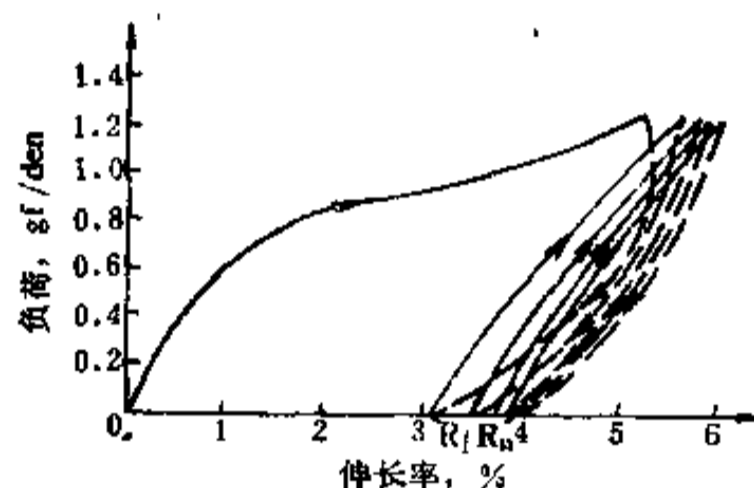


图23-8 纤维的多次循环负荷-伸长曲线

(1gf/den = 0.0883N/tex)

表23-24 几种主要合成纤维的定伸长(3%)回弹率

纤维	涤纶		锦纶		腈纶短纤维	维纶短纤维	氯纶短纤维
	长丝	短纤维	长丝	短纤维			
回弹率 %	95~100	90~95	98~100	95~100	90~95	70~85	70~85

## (二)多次循环负荷回弹性质

纤维在实际使用过程中是经受反复多次比较微弱面方向和频率经常变化的负荷,因此需要有相应的耐多次循环负荷的测定方法,才能正确反映使用过程中的性能。对试样进行重复多次的负荷和微除负荷,就得多次负荷-伸长曲线如图23-8。经过第一个循环负荷后,所得到的负荷-伸长曲线形成一个滞回圈,随着循环负荷的多次作用,纤维产生的测余形变值就不断累积,从 $CR_1$ 推移至 $OR_n$ ( $n$ 为循环的次数)。其剩余伸长 $CR_n$ 值是纤维经多次形变后回弹性质的量度。该试验能比较真实地反映纤维在实际使用过程中的弹性回复性。

## 七、吸湿性

纺织材料的吸湿性是关系到材料(即纤维)性能和加工工艺的一项重要特性。吸湿性对于决定各种纤维的应用范围有很大影响。各种不同的纤维其吸湿性有很大差异,同一种纤维的吸湿性也因环境温度和湿度的不同而有很大变化。纤维的吸湿性是指在标准湿度和湿度(温度 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $65 \pm 3\%$ )条件下纤维的吸水率。一般采用两种指标来表示:回

潮率（ $R$ ）和含湿率（亦称含水率，用 $M$ 表示）。二者都是吸湿平衡后的含水百分率，其计算公式如下。

$$\begin{aligned} \text{回潮率}(R) &= \frac{\text{试样所含水分的重量}}{\text{干燥试样重量}} \times 100\% \\ &= \frac{G_0 - G}{G} \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{含湿率}(M) &= \frac{\text{试样所含水分的重量}}{\text{未干燥试样重量}} \times 100\% \\ &= \frac{G_0 - G}{G_0} \times 100\% \end{aligned}$$

式中  $G$ ——试样干燥后的重量， $g$ ；  
 $G_0$ ——试样未干燥的重量（即湿重）， $g$ 。  
 二者间的换算：

$$\begin{aligned} R &= \frac{100M}{100 - M} \\ M &= \frac{100R}{100 + R} \end{aligned}$$

表23-25为几种常见纤维在不同相对湿度条件下的回潮率。

表23-25 几种常见纤维的回潮率

纤维种类	空气温度为20℃，相对湿度为 $\varphi$		
	$\varphi = 65\%$	$\varphi = 95\%$	$\varphi = 100\%$
原 棉	7~8	12~14	23~27
苧 麻	12~13		
细 羊 毛	15~17	26~27	33~36
桑 蚕 丝	8~9	19~22	36~39
普通粘胶纤维	13~15	29~35	35~45
富强纤维	12~14	25~35	
锦 纶 6	3.5~5	8~9	10~13
锦 纶 66	4.2~4.5	6~8	8~12
涤 纶	0.4~0.6	0.6~0.7	1.0~1.1
腈 纶	1.2~2	1.5~3	5~6.5
维 纶	4.5~5	8~12	26~30
丙 纶	0	0~0.1	0.1~0.2

在贸易和成本计算过程中，纺织纤维并不是处于标准状态。为了计重和核价需要，必须对各种纺织纤维的回潮率作统一规定，此种回潮率称公定回潮率，它是纯属为了工作业务方便而选定的，它接近于实际的回潮率。各国对于纺织纤维公定回潮率的规定并不相同。我国常见几种纤维的公定回潮率如表23-26。

纤维材料在公定回潮率时的重量称“标准重量”（简称“准重”），或称“公定重量”（简称“公量”）。其计算式如下：

$$\text{标准重量} = \text{试样的干重} \times \left( \frac{100 + \text{公定回潮率}}{100} \right)$$

表23-26 几种常用纤维的公定回潮率

纤维种类	公定回潮率, %	纤维种类	公定回潮率, %
原棉	11.1(含水率10%)	铜氨纤维	13
洗净毛	15	醋酸纤维	7
山羊绒	15	涤纶	0.4
干毛条	18.25	锦纶	4.5
油毛条	19	腈纶	2.0
桑蚕丝	11	维纶	5
苧麻	12	氯纶	0
黄麻	14	丙纶	0
亚麻	12	氨纶	1
粘胶纤维	13		

纤维材料的吸湿性对材料的重量、横断面积、密度、机械性能、加工工艺等均有影响。对机械性质的影响规律是绝大多数纤维随回潮率的增加,其强度下降,特别是粘胶纤维表现尤为明显;但棉、麻等天然纤维素纤维随着回潮率的上升,其强度也随之增加。而纤维的断裂伸长均随回潮率的增加而增大。表23~27为常见几种纤维在润湿状态下强伸度的变化率。

表23-27 几种常见纤维在润湿状态下强伸度的变化

纤维种类	棉	羊毛	粘胶纤维(短)	锦纶(短)	涤纶	维纶	腈纶
湿干强度比, %	110~130	76~94	40~60	80~90	100	85~90	90~95
湿干断裂伸长比, %	110~110	110~140	125~150	105~110	100	115~125	125左右

## 八、热收缩与热定型

合成纤维因受热作用,当温度超过一定值时将产生收缩,称热收缩。合成纤维在成形过程中,为了获得良好的物理机械性能,曾受到拉伸作用,因经受的拉伸倍数不同,受热后产生的收缩也不同。一般长丝受的拉伸倍数大,故热收缩率也大。例如,锦纶、涤纶长丝的沸水收缩率一般为6~10%,短纤维的收缩率为1%左右。纤维的热收缩率也随热处理的条件

不同而异。即处理温度高,则热收缩率大。当温度相同时,热处理和干热处理对纤维的影响也是不相同的。图23-9为锦纶6、锦纶66和涤纶三种长丝在不同受热条件下的收缩情况。

当把合成纤维或其织物加热到高于玻璃化温度而低于软化点及熔点的条件下,在一定张力作用下强迫其变形,使纤维内部分子链间部分原有的次价键拆开和在新的位置重新形成,冷却和撤除外力作用后,该合成纤维和织物的形状就会在新的分子排列状态下稳定下来。

只要温度不再超过玻璃化温度,纤维及其织物的形状和尺寸就不会有大的变化。合成纤维的

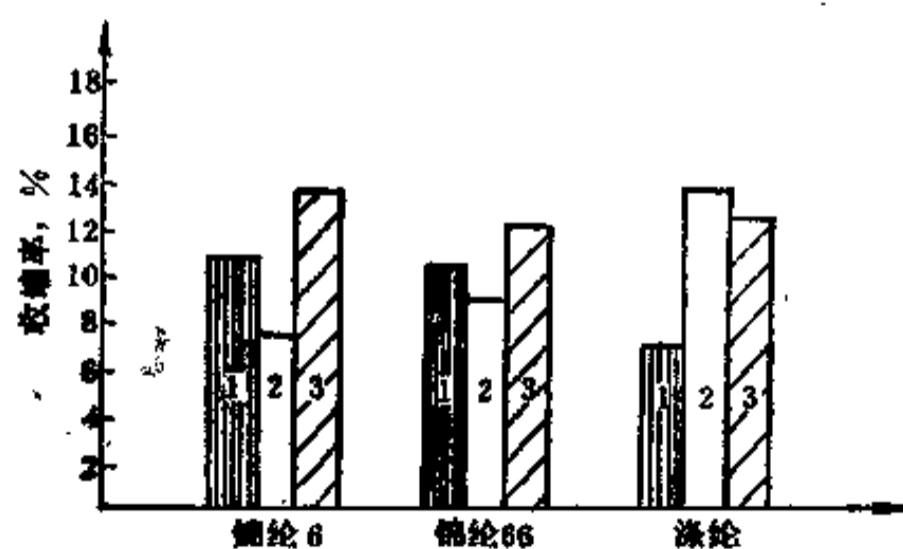


图23-9 锦纶6、锦纶66和涤纶长丝的热收缩  
1—沸水收缩; 2—热空气收缩(190°C, 15分钟); 3—饱和蒸汽收缩[125°C(锦纶6)、130°C(锦纶66和涤纶), 3分钟]

这种性质叫热塑性。该加工处理叫热定型。

影响热定型效果的主要因素是温度、张力和时间。合成纤维及织物经热定型处理后，织物及纤维的尺寸稳定性、弹性、抗折皱性等都有很大改善。表23-28为几种主要合成纤维织物的较适宜的热定型温度。

表23-28 几种合成纤维织物的热定型温度

纤维名称	热水定型, °C	蒸汽定型, °C	干热定型, °C
涤纶	120~130	120~130	180~210
锦纶6	100~110	110~120	160~180
锦纶66	100~120	110~120	170~190
丙纶	100~120	120~130	130~140

### 九、蠕变和松弛

纤维和纱线在一定拉伸力作用下，变形随时间而变化的现象称蠕变。

纤维和纱线在拉伸变形（伸长）恒定的条件下，应力（张力）随时间而不断地下降，该现象称松弛。

纤维的蠕变是由于在外力作用下，随着时间的延续，大分子主链局部旋转，使大分子伸展或取向，特别是大分子在结晶区中被抽拔滑动而致。

纤维的松弛是指在恒定拉伸伸长条件下随着缓弹性变形（亦称粘弹性变形）增大，相邻大分子相互滑移错位，各个大分子本身逐渐自动皱曲，张力逐渐减小而致。

纱线蠕变和松弛的原因与纤维相似，首先是纤维蠕变和松弛的存在，其次是纱线内纤维相互间也产生滑移和错位所致。

### 十、耐 热 性

纤维及其制品不仅在加工过程中要经受高温的作用（例如帘布的浸渍热伸张处理及轮胎硫化过程），而且当产品在使用过程中（例如轮胎在行驶过程中的生热）也遇到高温作用。

表23-29 纺织纤维的热学性能

材 料	温 度, °C				
	软化点	熔 点	分解点	玻璃化温度	洗涤最佳温度
棉	—	—	150	—	90~100
羊毛	—	—	135	—	30~40
蚕丝	—	—	150	—	30~40
锦纶6	180	215	—	47, 65	80~85
锦纶66	225	253	—	82	80~85
涤纶	235~240	256	—	80, 67, 90	70~100
腈纶	190~240	—	280~300	90	40~50
维纶	干: 220~230 水: 110	—	—	85	—
丙纶	145~150	163~175	—	-35	—
氯纶	90~100	200	—	82	30~40

因此,耐热性能对工业和技术用纤维甚为重要。一般纺织纤维当长时间受到低于熔点和分解点的高温处理时,纤维材料的机械性能会逐渐下降,下降的程度随温度的高低,时间的长短而不同。粘胶纤维有较好的耐热性,加热到180℃时,强度损失很少。在合成纤维中涤纶和腈纶耐热性较好,涤纶纤维在150℃左右加热168小时后,强力保持率达70%。锦纶的耐热性较差。表23-29为纺织材料的热学性能,表23-30为几种纺织材料的耐热性。

表23-30 主要纺织纤维的耐热性

材 料	剩 余 强 度, %				
	在20℃未加热	在100℃下		在130℃下	
		20天	80天	20天	80天
棉	100	92	68	38	10
亚麻	100	70	41	24	12
苧麻	100	62	26	12	6
蚕丝	100	73	39	—	—
粘胶纤维	100	90	62	44	32
锦纶	100	82	43	21	13
涤纶	100	100	96	95	75
腈纶	100	100	100	91	55
玻璃纤维	100	100	100	100	100

## 十一、燃 烧 性

各种不同的纺织纤维其燃烧性能是不同的。纤维素纤维与腈纶是易燃的,燃烧迅速。羊毛、锦纶、涤纶、维纶等是可燃的,容易燃烧,但燃烧速度较慢。石棉、玻璃纤维是不燃的,与火焰接触也不燃烧。

若在空气中将纤维靠近火焰时,如纤维产生热分解,并释放出可燃性气体而燃烧,其燃烧热使纤维继续分解,因而纤维继续燃烧,该种纤维称作可燃性纤维或称易燃性纤维。若纤维接触火焰时发生分解,但几乎不产生可燃性气体,而产生二氧化碳或卤素化合物等不燃性气体,当将纤维撤离火焰,即失去热源,燃烧的火焰就能自灭这种纤维称作难燃纤维。如表23-31所示。

表23-31 纤维的燃烧性分类

燃 烧 性	燃 烧 程 度	纤 维 种 类
易 燃 性	容易着火,燃烧速度快	丙纶、腈纶、棉、麻、粘胶
可 燃 性	能发烟燃烧,但较难着火,燃烧速度慢	涤纶、锦纶、维纶、醋纶、羊毛、蚕丝
难 燃 性	接触火焰时发烟燃烧,离开火焰就自灭	氟纶、氯纶、偏氯纶、改性腈纶、芳香聚酰胺纶
不 燃 性	不着火	玻璃纤维、金属纤维、石棉、含硼纤维

为了测定和表征纤维与其制品的燃烧性,国际规定采用“极限氧指数”(简称LOI)法。LOI是指使着了火的纤维离开火源,而纤维仍能继续燃烧时,环境中氮和氧混合气体内所含氧的最低分率,如下式:

$$LOI = \frac{O_2}{N_2 + O_2}$$

由于在空气中氧气占的分率为0.21, 因此若纤维的  $LOI < 0.21$ , 该纤维属可燃性或易燃性纤维; 若  $LOI > 0.21$ , 则纤维属难燃性纤维。表23-32为各种纤维的极限氧指数值。

表23-32 各种纤维的极限氧指数值

纤维	LOI	纤维	LOI
腈纶	0.182	锦纶	0.201
三醋酯纤维	0.184	涤纶	0.206
醋酯纤维	0.186	羊毛	0.252
丙纶	0.186	改性腈纶	0.267
维纶	0.197	Nomex	0.282
粘胶纤维	0.197	氯纶	0.371
棉	0.201	偏氯纶	0.45~0.48

提高纺织纤维的难燃性, 对某些橡胶制品是极重要的。例如矿用的阻燃输送带及工业用的耐热输送带, 均需应用难燃性优良的纤维作骨架材料。提高纤维的难燃性有两个途径, 即进行防火整理和制造难燃纤维。

对纤维素纤维及其纺织物的防火整理剂, 一般以有机磷化合物为主, 如四羟甲基氯化磷 (THPC)、四羟甲基氢氧化磷 (THPOH) 等; 另外还有金属卤化物、氨基磺酸盐等。锦纶纺织物的防火整理剂可用硫脲、羟基酰胺等; 涤纶织物可用三氧化二锑作阻燃助剂处理; 维纶织物可用四羟甲基氯化磷。

制造难燃纤维有两类: 一类是在纺丝原液中加入阻燃剂; 另一类是用合成难燃聚合物纺制而成, 如芳纶1313、酚醛纤维 (kynol) 等。

易燃纤维及其织物易引起火灾。各种纤维可能造成的危害程度, 与纤维的点燃温度、火焰传播的速度和范围以及燃烧时产生的热量有关。表23-33为几种主要纺织纤维的点燃温度和火焰最高温度值。

表23-33 纺织纤维的可燃性

纤维	点燃温度 $^{\circ}\text{C}$	火焰最高温度 $^{\circ}\text{C}$	纤维	点燃温度 $^{\circ}\text{C}$	火焰最高温度 $^{\circ}\text{C}$
棉	400	860	锦纶 6	530	875
粘胶纤维	420	850	锦纶 66	532	—
醋酯纤维	475	960	涤纶	450	697
三醋酯纤维	540	885	腈纶	560	855
羊毛	600	941	丙纶	570	839

## 十二、耐 候 性

纺织纤维及其制品在日光及大气中长期曝露, 会产生不同程度的降解。表现在纤维的强度降低、延伸率下降。降解的程度与照射的强度、时间、波长、纤维本身的高分子结构等因素有关。表23-34为各种主要纺织纤维的曝晒时间与强度损失的关系。涤纶纤维的耐候性优于锦纶纤维。

表23-34 纺织纤维的日晒时间与强度损失

纤维	日晒时间, h	强度损失, %	纤维	日晒时间, h	强度损失, %
棉	940	50	腈纶	900	16~25
羊毛	1120	50	蚕丝	200	50
亚麻、大麻	1100	60	锦纶	200	36
粘胶纤维	900	50	涤纶	600	60

为了提高合成纤维的耐光性,可在高聚物中引入少量紫外线吸收剂或加入少量光稳定剂和防老剂等;同时改进产品的包装。例如,经浸渍热处理后的粘胶帘布、锦纶帘布、涤纶帘布以及维绳等,均需采用黑色聚乙烯薄膜包装。

#### 第四节 骨架材料的鉴别方法

在剖析新产品和了解构成产品的原料种类及生产管理过程中,经常要对各种材料进行鉴别,根据各种纤维的基本特性采用合适的测试方法,确定构成该产品纤维的种类。

各种纤维的外观形态与内在性质有很多相似的地方,也有很多不同的地方。纤维鉴别就是利用各种纤维的外观形态或性能的差异,先确定类别,再分出品种,然后作最后的验证。

鉴别纤维的方法很多,有手感目测法、燃烧法、显微镜观察法、密度测定法、着色法、红外光谱法及溶剂溶解法等。

其中,手感目测法是鉴别骨架材料——纤维最简单的方法。根据纤维的外观形态、色泽、手感及手拉强度等,可以分出天然纤维(棉、毛、麻等)或粘胶纤维。对各种合成纤维,用此法则不易鉴别。

##### 一、燃烧鉴别法

燃烧法是一种比较简单的鉴别法。验证时是将一小撮纤维或从织物上分别抽出数根经线和纬线在火上点燃,仔细观察其燃烧时的状况,如燃烧的难易、火焰的颜色、燃烧时发出的气味、燃烧后剩余物的形状、硬度及灰烬的颜色等特征,即可大致判定该纤维的种类。表23-

表23-35 常见各种纤维在燃烧时的特征

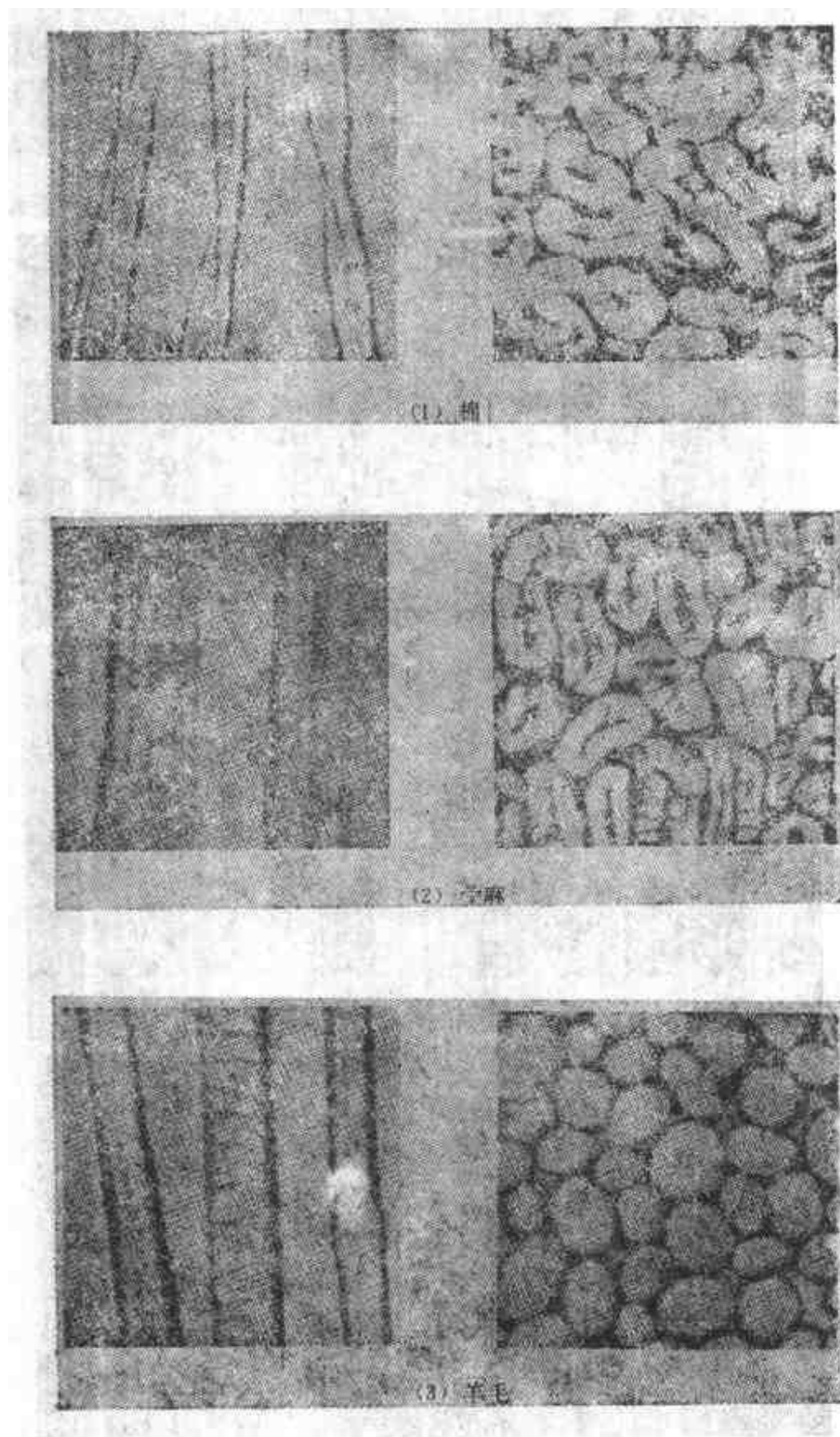
纤维名称	燃烧情况	气 味	灰烬颜色和形状
棉 纤维	易燃,产生黄色火焰及蓝烟,烧焦部分为黑褐色	有似烧纸的臭味	灰烬少,灰末细软,呈浅灰色或灰白色粉末状
羊毛纤维	一边徐徐冒烟起泡,一边燃烧	有烧毛发的臭味	灰烬多,为有光泽的黑色发脆块状
粘胶纤维	同棉纤维	同棉纤维	同棉纤维
涤纶纤维	燃烧时纤维卷缩,一边熔化,一边冒烟燃烧,有黄色火焰	有芳香族气味	灰烬为黑褐色硬块,用手可捻碎
锦纶纤维	一边熔化,一边缓慢燃烧,烧时无烟或略有白烟,火焰很小,呈蓝色	有似芹菜香味	灰为浅褐色硬块,不易捻碎
维纶纤维	燃烧时纤维迅速收缩,缓慢燃烧,火焰很小,呈红色	有特殊臭味	灰为褐色硬块,可用手捻碎
丙纶纤维	一边卷缩,一边熔化燃烧,火焰明亮,呈蓝色	有似蜡臭味	灰为硬块状,能捻碎
玻璃纤维	熔融不变色	无臭	呈玻璃纤维本色的球珠状物
石棉纤维	不熔,不燃	无臭	—

35为各种纤维的燃烧特征。

一般植物纤维或粘胶纤维（即纤维素纤维）易于燃烧，并发出火焰，剩余残物为灰白色轻灰；动物纤维燃烧较慢，燃烧后形成黑色易碎的圆珠，放出如毛发燃烧时之臭味；合成纤维燃烧时不冒出火焰，燃烧后残物成坚硬圆珠，并放出特异臭味。

## 二、显微镜鉴别法

借助显微镜配合切片方法（机切法和手切法）观察纤维材料的纵向外形和横向截面形状，或配合染色等法，可以较正确地地区分天然纤维和化学纤维。在天然纤维中，各种纤维的纵横截面，具有不同的特征，故能分清具体的纤维品种。但对某些截面呈圆形的化学纤维，在显微镜下就很难确切区别，尚需借助其它鉴别法。常见各种纤维其外形形态特征如表23-36所示，其纵向外观及横向截面形状见图23-10。



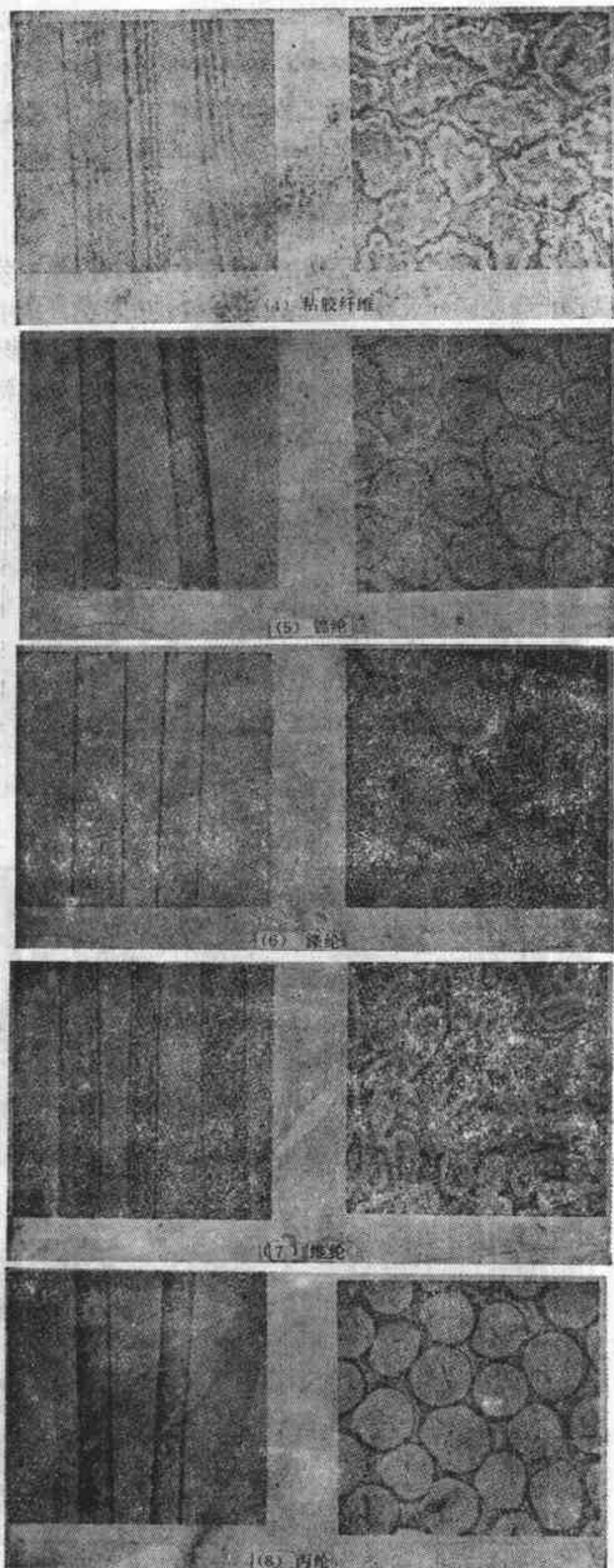


图23-10 几种纤维的纵向和横截面形态

表23-36 几种常见纤维的纵、横截面形态特征

纤维名称	纵向形态特征	断面形态特征
棉纤维	扁平带状, 有天然转曲	腰圆形, 有中腔
羊毛纤维	表面有鳞片状	圆形或接近圆形, 有些有毛髓
粘胶纤维	在纵向有沟槽条纹	呈锯齿形, 无芯层
维纶纤维	扁平状, 纵向有沟槽条纹	腰圆形, 中间有核层
锦纶纤维	表面光滑, 平直丰满	呈圆形
涤纶纤维	表面光滑, 平直丰满	呈圆形
丙纶纤维	表面光滑	呈圆形
玻璃纤维	表面光滑	呈圆形

## 三、密度法

纤维的密度是指单位体积纤维的质量 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。各种纤维材料的相对密度是不同的。最轻的为丙纶纤维, 其相对密度为0.91; 最重的为钢丝, 其相对密度为7.7~7.8。各种纤维的密度随着分子结构或超分子结构的变化而变化。另外, 可以用测定纤维的密度推算纤维的结晶度。

测定纤维密度的方法很多, 如液体浮力法、密度瓶法、气体容积法和密度梯度法等。不同的方法测得的密度值稍有不同, 目前用得较多的是密度梯度法。该方法是将两种密度不同而能相互混合的液体适当混合, 则密度大的液体(重液)在容器的下边, 密度小的液体(轻液)在容器的上边, 由于液体的扩散而形成密度梯度, 如图23-11。

在密度梯度管中, 从上部到下部的密度呈逐渐变大, 且连续分布。根据悬浮原理, 测定时将试样投入密度梯度管内, 待达到平衡, 在相当于平衡位置的液体密度, 即为该试样的密度值。

密度梯度管内每层液体的密度, 一般可用精密、标准的小球来标定。制备密度梯度的液体, 必须



图23-11 密度梯度形成示意图

表23-37 各种干燥纤维的密度

纤维	密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	纤维	密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	纤维	密度 $\text{g}/\text{cm}^3$
丙纶	0.91	维纶	1.32	麻	1.50
乙纶(低压法)	0.95	羊毛	1.32	粘胶纤维	1.50
锦纶6	1.14	醋酯纤维	1.32	铜氨纤维	1.50
锦纶66	1.14	蚕丝	1.00~1.36	棉	1.54
腈纶	1.17	聚醚酯纤维	1.34	偏氯纶纤维	1.70
腈纶	1.22	涤纶	1.38	碳纤维	1.77
(蛋白接枝纤维)				石墨纤维(气相法)	2.03
锦纶4	1.25	芳纶1313	1.38		
腈氯纶	1.23~1.28	氯纶	1.39	聚纶	2.30
维纶	1.26	芳纶14	1.46	碳纤维	2.36
克纶	1.27	芳纶1414	1.47	玻璃纤维	2.54
氨纶	1.0~1.30	聚酰胺酰胺纤维	1.47	石棉纤维	2.10~2.80

选用在混合时相互不起化学变化，不与纤维起化学反应，而且要求粘度低、不吸湿，否则会影影响测定的正确性。表23-37为各种纤维的密度值。

#### 四、溶 解 法

溶解法是利用各种纤维在不同的化学溶剂或溶液中的溶解性能来鉴别纤维的方法。该方法除了能够定性分析纤维的品种外，还能对各种混纺纱线织物进行混合比的定量分析。对双组分纤维的混合成分，也可用溶解法进行定性和定量分析。因此，用此方法鉴别纤维较正确可靠。但在采用本方法时，必须注意纤维的溶解性能不仅与溶剂的种类，而且与溶剂、溶液的浓度、溶解时的温度与作用时间等有关。因此在具体测定时，需严格控制试验条件。表23-38为常见种各纤维在一些溶剂和溶液中的溶解情况。

表23-38 常用几种纤维的溶解情况

试 剂	氢氧化钠	盐酸	硫酸	甲酸	冰醋酸	二甲基甲酰胺	苯 酚	四氢呋喃	铜氨溶液	丙 酮	氯苯
浓度, %	5	36	70	90						80	
温度, °C	煮沸	室温	室温	室温	煮沸	煮沸	95~100	室温	室温	23~25	煮沸
时间, min	15	15	10	5	5	15	10	10	30	30	5
棉	×	×	○	×	×	×	×	×	○	×	×
羊 毛	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
中 麻	×	×	○	×	×	×	×	×	○	×	×
粘胶纤维	×	○	○	×	×	×	×	×	○	×	×
涤纶	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×
锦纶6	×	○	○	○	○	×	○	×		×	×
维 纶	×	○	○	溶胀	×	×	溶胀	×	×	×	×
丙 纶	×	×	×	×	×	×	×	×		×	○

注：表中符号说明 ○——溶解；×——不溶解。

#### 五、熔 点 法

利用各种纤维的熔融特性测定其熔点，可作为鉴别纤维的方法之一。该方法一般不单独应用，而是作为证实某种纤维的辅助方法。几种常用纤维的熔点见表23-39。

表23-39 几种常用纤维的熔点

纤 维	熔 点, °C	纤 维	熔 点, °C
锦 纶 6	215~220	尼龙6T	370
锦 纶 66	250~260	MXD-6	243
涤 纶	255~260	芳纶1313	410
丙 纶	165~173	芳纶1414	600
维 纶	不 明 显	芳纶14	550
粘 胶	280~300分解		

#### 六、试剂着色法

根据试剂对各种纤维的作用不同，观察在与试剂作用后纤维的色泽变化以鉴别纤维的种

类。该法适宜于鉴别原色纤维和织物。常用各种纤维的着色反应见表23-40。

表23-40 几种常用纤维的着色反应

纤维	锡莱着色剂A着色	用碘、碘化钾液着色 <sup>①</sup>
棉	蓝	不染色
麻	紫蓝(亚麻)	不染色
蚕丝	褐	黄色
羊毛	鲜黄	黄色
粘胶纤维	紫红	青
铜氨纤维	阴紫	蓝
醋酯纤维	绿	蓝
维纶	褐	青褐
纶	淡黄	蓝
锦纶	不染色	褐色
氯纶	微红	不染色
腈纶	微红	不染色
涤纶	不染色	不染色
丙纶	不染色	不染色

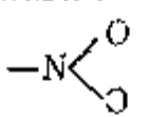
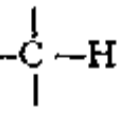
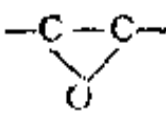
①用碘20g溶解于100ml的碘化钾饱和溶液中，把纤维浸入30秒到1分钟，然后放在水中冲洗干净，就可以判别。

七、红外光谱法

光谱法是近代研究分子结构，进行定性和定量分析的重要方法之一。红外光谱主要研究分子的振动与电磁辐射相互作用的关系。红外光谱是其分子结构的客观反映，谱图中的吸收峰都对应着分子中各基团的振动方式。即组成分子的各种基团，都有自己特定的红外吸收区域。通常把这种能代表某基团存在，并有较高强度的吸收峰称为基团的特征吸收峰，此峰所在的频率位置称为特征频率。

不同的化合物其红外光谱图是不相同的，尤其是光谱吸收峰的位置有明显的区别。利用各种纤维的特征基团不同，引起红外光谱不同，依此来区别和鉴定纤维品种。表23-41为各种基团的特征频率范围，图23-12为各种基团振动的特征频率和波长范围。

表23-41 各种基团的特征频率范围

结 构 单 位	波数, cm <sup>-1</sup>	结 构 单 位	波数, cm <sup>-1</sup>
O—H, N—H,	3800~3100	酰胺类C=O	1690~1650
≡C—H	3310~3200		1650~1500
=C—H	3100~3000	B—O, B—N, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1470~1310
—CH <sub>3</sub> , —CH <sub>2</sub> , 	2980~2850	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1400~1000
Si—H	2240	P=O	1300~1140
C≡C	2250~2150	CF <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub>	1350~1120
C=C	1650~1600	C—O	1300~1000
芳族C=C	1625~1575	Si—O	1110~1000
C≡N	2260~2225		834
C=O 酮	1860~1750	—C—Cl	730~630
C=O 酯、醛、酮、脲类	1780~1670		

在鉴别纤维时，经制样（包括样品处理）、测定，得试样的红外光谱图，然后与标准的纤维红外光谱图进行对照确定。图23-13为几种常用纤维的红外光谱图。

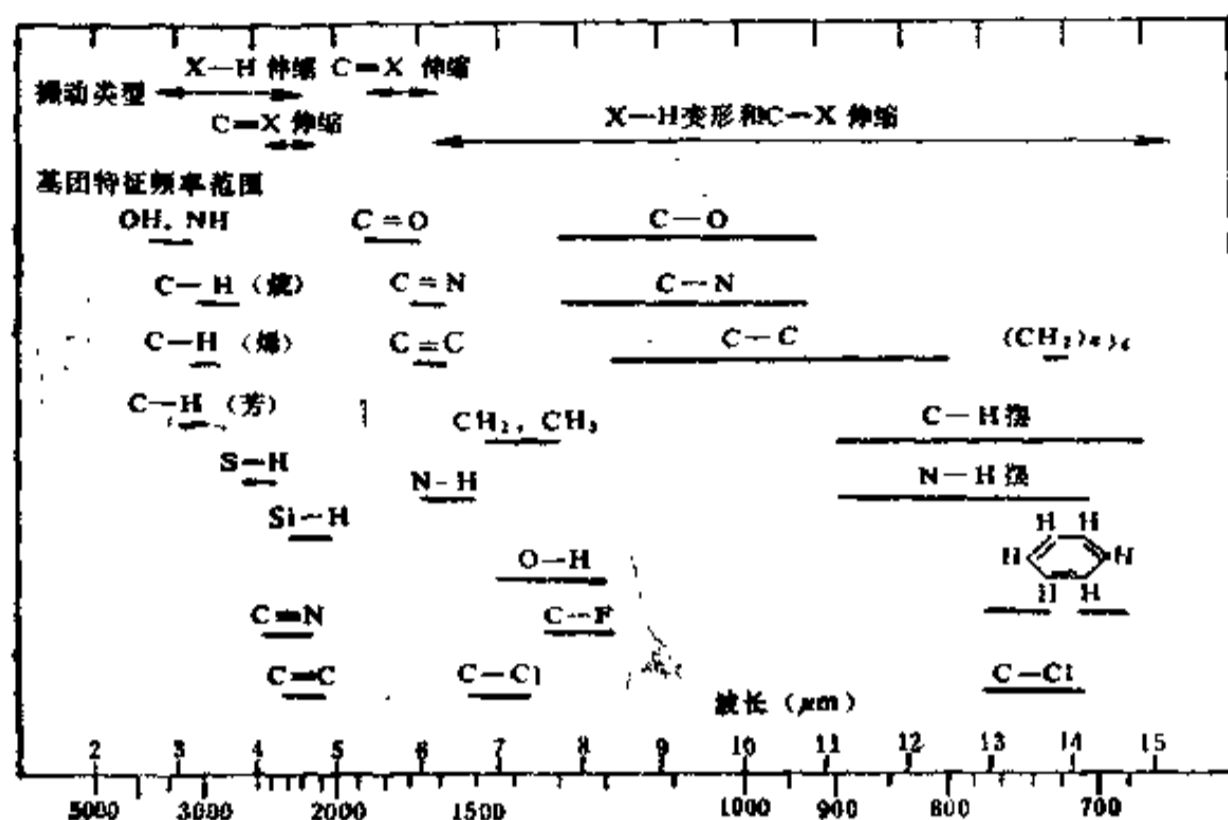
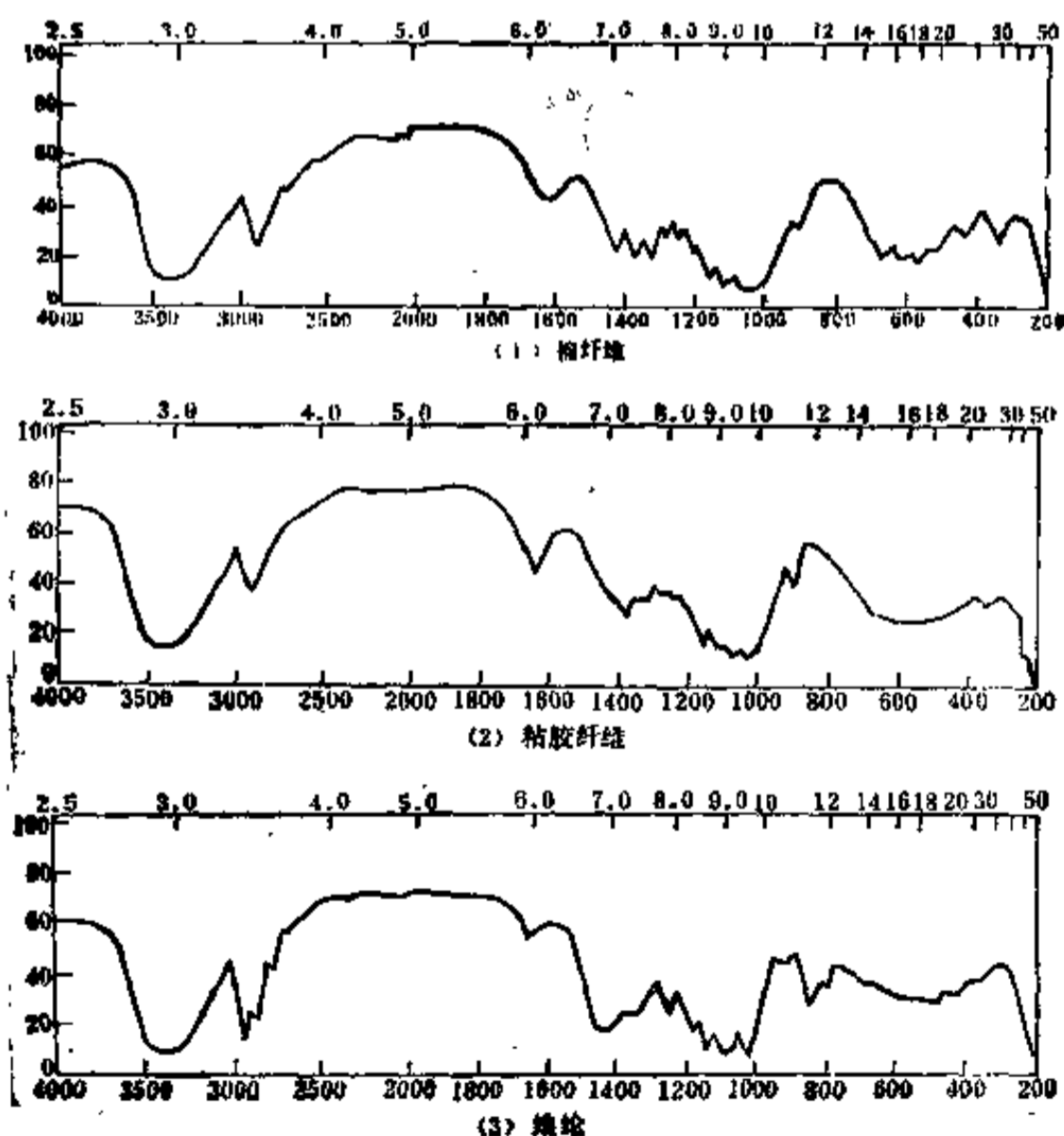


图23-12 各种基团振动的特征频率和波长范围



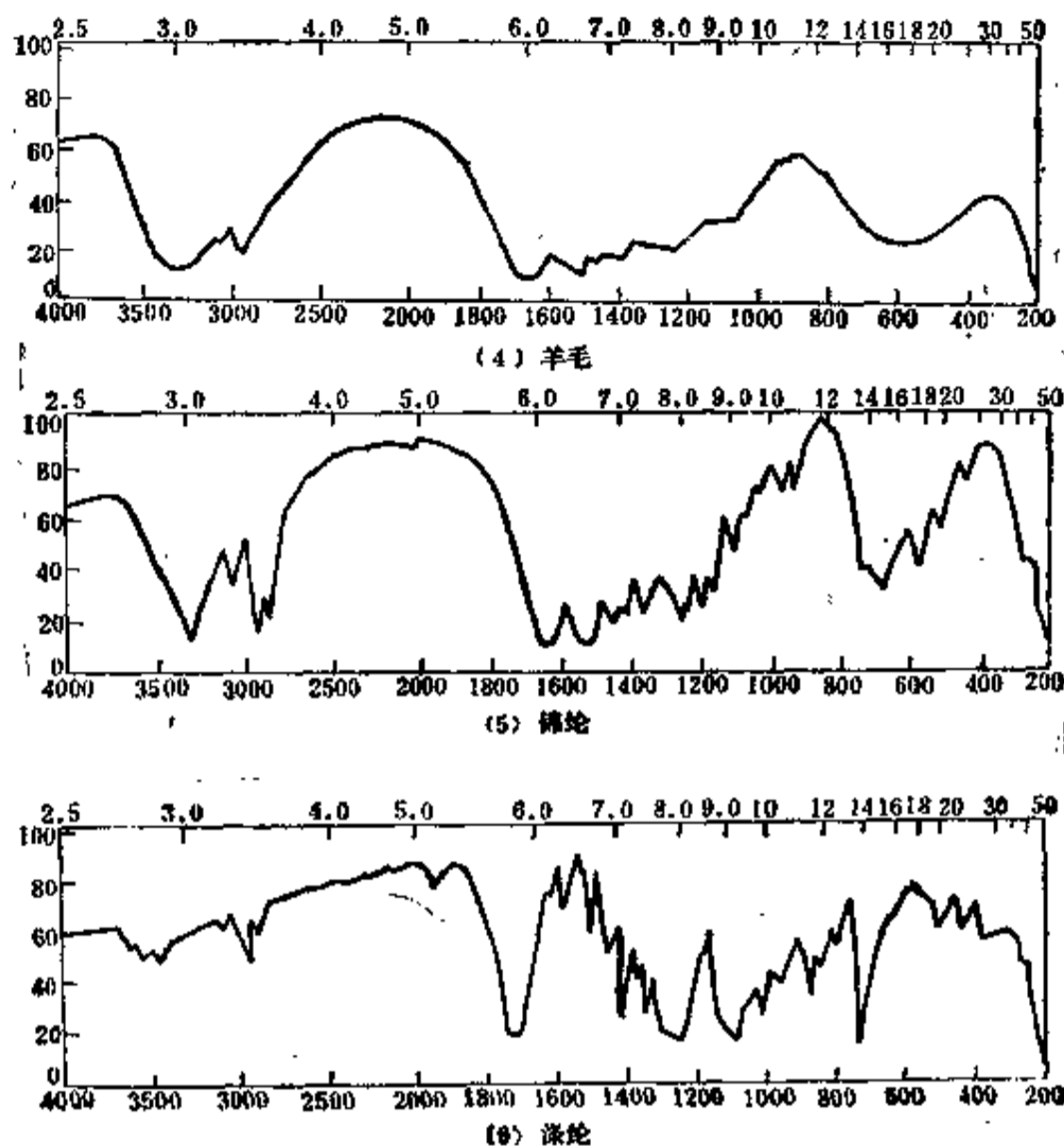


图23-13 几种常用纤维的红外吸收光谱

### 主要参考文献

- [1]《纺织材料学》编写组编，《纺织材料学》，纺织工业出版社，1982年。
- [2]中国科学技术大学高分子物理教研室编著，《高聚物的结构与性能》，科学出版社，1981年。
- [3]董纪震 孙桐 古大治等编，《合成纤维生产工艺学》(上、下)，纺织工业出版社，1981年。
- [4]南京玻璃纤维工业研究设计院编，《玻璃纤维的生产及应用》，35页，中国建筑工业出版社，1974年。
- [5]TEXTILE WORLD, 128, 8 (1978)。
- [6](日)桜田一郎 祖父江宽 久志宗成编集，“合成纖維”，朝倉書店株式会社，1964。
- [7]ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, Section 7 (1983)。

## 第二十四章 纤维骨架材料应用

### 第一节 织物结构的基本概念

#### 一、帘线结构

##### (一)帘线规格

帘线一般是由几股股线合并加捻制成,其结构用股线的粗细程度(以号数tex表示)和股数组合(中间用斜线划开)来表示。如 $140.0\text{tex}/2(1260\text{den}/2)$ 表示由2股 $140.0\text{tex}$ 的股线组成的帘线。如果由多股组成,而且是分两次合股加捻的,则第一次的合股数与第二次的合股数之间用乘号相连,如 $28\text{tex}/5 \times 3(21^{\circ}/5 \times 3)$ 表示第一次由5股 $28\text{tex}$ 加捻成股线,第二次由3股该股线加捻成帘线。化学纤维帘线的结构通常采用号数tex表示,多是经一次合股而制成帘线。线绳一般是由多股帘线经两次或两次以上合股加捻制成。棉帘线结构一般习惯用英制支数(s)表示,多是经三次合股而制成帘线。

帘线的合股数应不多于5股,因为小于5股合并时,在加捻过程中,各根纱线受力均匀,形成空心结构,股线的结构均匀稳定,股线强度高,当一次并捻单线的根数在6根以上时,其中一根或多根单线将处在中间位置,在加捻过程中,各根单线受力不均匀,外面单线的张力大于中间单线的张力,内外单线的位置会因张力不同而发生转移,结果使股线形成不均匀的实心结构,影响股线的强度。因此,在生产实际中,一次并捻的单线根数不宜超过5根。

帘线的结构,可根据轮胎对帘线性能的要求进行合理设计,使之既充分发挥纤维材料的性能,又满足轮胎使用的要求,一般常用的帘线规格有:

锦纶帘线  $93.3\text{tex}/2(840\text{den}/2)$ 、 $140.0\text{tex}/2(1260\text{den}/2)$ 、 $186.7\text{tex}/2(1680\text{den}/2)$ 、 $210.0\text{tex}/2(1890\text{den}/2)$ 。

粘胶帘线  $183.3\text{tex}/2(1650\text{den}/2)$ 、 $183.3\text{tex}/3(1650\text{den}/3)$ 。

聚酯帘线  $111.1\text{tex}/2(1000\text{den}/2)$ 、 $166.7\text{tex}/2(1500\text{den}/2)$ 、 $122.2\text{tex}/2(1100\text{den}/2)$ 、 $144.4\text{tex}/3(1300\text{den}/3)$ 。

芳纶帘线  $166.7\text{tex}/2(1500\text{den}/2)$ 、 $166.7\text{tex}/3(1500\text{den}/3)$ 。

棉帘线  $28\text{tex}/5 \times 3(21^{\circ}/5 \times 3)$ 。

近几年来帘线的规格向高号数方向发展。

##### (二)帘线细度

帘线的细度表示帘线的粗细程度,表示方法和纤维相似,可以用直径或截面积表示,但因截面形状不规则,而且易变形,因此测量直径或截面积不仅误差大,而且比较麻烦。为此纺织材料广泛采用的是与截面积成比例的间接指标——号数(tex)、纤度(den)与支数。

帘线的直径是帘布密度设计和轮胎设计的重要依据之一。对于浸胶处理后的帘线,其直径可用粗度计或者由光学投影仪直接测量。白坯帘线不宜用粗度计测量,因为帘线易被压扁,测得的数据不可靠,但可以用光学投影仪测定其细度。

另外帘线的直径还可用计算方法求得。

设帘线为圆柱体，长度为  $L(\text{mm})$ ，重量为  $G(\text{mg})$ ，截面积为  $S(\text{mm}^2)$ ，密度为  $\delta(\text{g/cm}^3)$ ，直径为  $d(\text{mm})$ 。

则

$$G = S \cdot L \cdot \delta = \frac{1}{4} \pi d^2 \cdot L \cdot \delta$$

$$d = \sqrt{\frac{4G}{\pi \cdot \delta \cdot L}}$$

### (三) 捻度与捻系数

#### 1. 捻度

纱线单位长度内的捻回数，称为捻度。

捻度分为特克斯制捻度  $T_t$  和英制支数制捻度  $T_o$ ，前者系以纱线  $10\text{cm}$  长度内的捻回数表示；后者系以  $1\text{in}$  的捻回数表示。一般帘线捻度  $T_m$  是以  $1\text{m}$  的捻回数表示。 $T_t$ 、 $T_o$ 、 $T_m$  三者间的关系为：

$$T_t = 3.94T_o = 0.1T_m;$$

$$T_o = 0.254T_t = 0.0254T_m;$$

$$T_m = 10T_t = 39.4T_o.$$

捻度的方向分为 Z 捻和 S 捻两种。股线中的单丝在加捻后，捻回的方向由下向上，自右至左的称之为 S 捻；由下而上，自左至右的称之为 Z 捻，如图 24-1 所示。

单股帘线的捻度称为初捻，捻向多是 Z 向；股线的捻度称为复捻，捻向则是 S 向。如果经过两次合股加捻，第一次是单纱捻向为 Z 捻，第二次为初捻，捻向则为 S 捻，第三次为复捻，捻向为 Z，这样帘线的捻度稳定。

帘线在加捻过程中，纱中的纤维受到张力作用，发生伸长变形，纱的外层纤维受到的张力和产生的伸长较大，内层纤维所受张力较小，因此，线中的纤维间产生了向心压力。随着捻度的增加，纤维的抱合力增加，使帘线的许多物理机械性能都发生了变化：如线的紧密度增加、直径减小、强度增大、手感变硬、疲劳性能显著增加等。由于加捻过程中纤维对帘线轴向有倾斜角，帘线的长度缩短，产生了捻缩。这种潜在的捻缩，当帘线受外力作用时，则很快伸长，这就导致了帘线的伸长稍大。正因为加捻会影响帘线的物理机械性能，因此选择帘线的合适捻度是十分重要的。

#### 2. 捻系数

帘线加捻后，纱的表层纤维对纱轴的倾角  $\beta$  称为捻角，如图 24-2 所示。捻角的大小表征帘线加捻程度，但是由于测定捻角很不方便，在实际工作中，比较纱线的加捻程度一般不用捻角，而用捻系数。捻度计算方法如下：

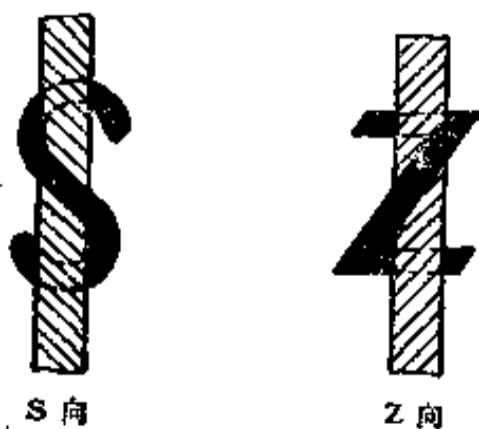


图24-1 帘线捻向示意图

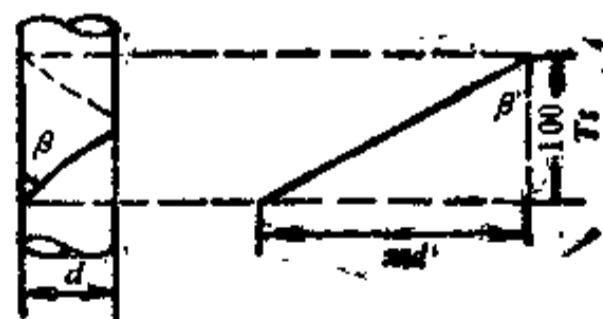


图24-2 帘线表层纤维螺旋线展开图

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\pi d}{h} = \frac{\pi d T_t}{100} = \frac{T_t}{892} \sqrt{\frac{N_t}{\delta}}$$

$$T_t = 892 \operatorname{tg} \beta \sqrt{\frac{\delta}{N_t}}$$

令

$$\alpha_t = 892 \operatorname{tg} \beta \sqrt{\delta}$$

则

$$T_t = \frac{\alpha_t}{\sqrt{N_t}}$$

或

$$\alpha_t = T_t \cdot \sqrt{N_t}$$

式中  $N_t$ ——帘线号数, tex; $\delta$ ——纤维密度, g/cm<sup>3</sup>; $d$ ——帘线直径, mm; $T_t$ ——帘线的捻度, 捻/10cm; $h$ ——捻距或螺距, mm; $\beta$ ——捻角;

其中

$$d = 0.03568 \sqrt{\frac{N_t}{\delta}},$$

$$h = \frac{100}{T_t}.$$

$\alpha_t$ 为捻系数, 当纤维的密度  $\delta$  一定时, 捻系数相同, 就表示捻角  $\beta$  相同, 表示加捻程度相等。在实际工作中, 对于一定号数的帘线, 根据帘线的用途, 在选定了捻系数以后, 可按公式计算捻度。同理, 当测出帘线的捻度以后, 也可按分式计算出帘线的捻系数。

当采用棉帘线英制支数  $N_e$  和英制捻度  $T_e$  时, 英制捻系数  $\alpha_e$  的公式为:

$$\alpha_e = \frac{T_e}{\sqrt{N_e}}$$

当采用公制支数  $N_m$  和公制捻度  $T_m$  时, 相应的公制捻系数  $\alpha_m$  公式为

$$\alpha_m = \frac{T_m}{\sqrt{N_m}}$$

在公定回潮率相同的条件下, 号制捻系数  $\alpha_t$  与公制捻系数  $\alpha_m$  间的关系, 以及公制捻系数  $\alpha_m$  与英制捻系数  $\alpha_e$  间的关系如下:

$$\alpha_t = 3.162 \alpha_m$$

$$\alpha_m = 30.25 \alpha_e.$$

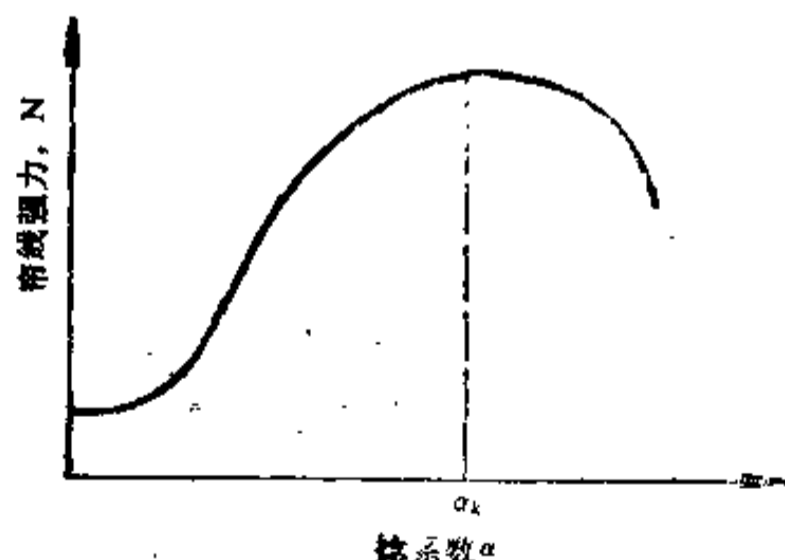


图24-3 帘线强度与捻系数关系

帘线加捻, 能增加纤维间的摩擦力, 有利于帘线的强力提高, 同时会使纤维产生预应力。特别是使纤维受到扭转力矩的作用, 会使纤维强度的轴向分力减小。因此捻度过大, 强力下降, 变形增加。但是捻度对疲劳性能也有影响, 捻度增加, 疲劳性能提高。为此选择帘线捻度时, 必须兼备较优的帘线的强度和疲劳性能。一般可参考纤维的临界捻度, 临界捻度即帘线强度达到最大值时的捻回数, 相对应的捻度系数, 称之为临界捻系数  $\alpha_k$  如图24-3。

## 二、帆布编织结构

根据胶带制品使用性能的要求，不仅是采用不同的骨架材料，同时织物的组织结构及编织方法也不相同。对于轻量级的胶带多数是用平纹组织，其图案如图24-4所示。

重量级的胶带，其织物结构可采用牛津式组织，即两根经线和一根纬线交织，这种结构可增强胶带的横向耐撕裂性能，其图案如图24-5所示。

为了使胶带减层，带子用重量级织物组成，选用高旦的纱线，四根经线和四根纬线编织坚固的织物组织单元，其织物的组织称之为四经破缎纹组织，其图案如图24-6所示。

篮式的织物组织是适用于经、纬向的负载性能相近的胶带，其组织结构是 $2 \times 2$ 编织，图案如图24-7所示。但根据胶带的扯断强力要求，可选用 $2 \times 2$ ， $3 \times 3$ 或 $4 \times 4$ 等。

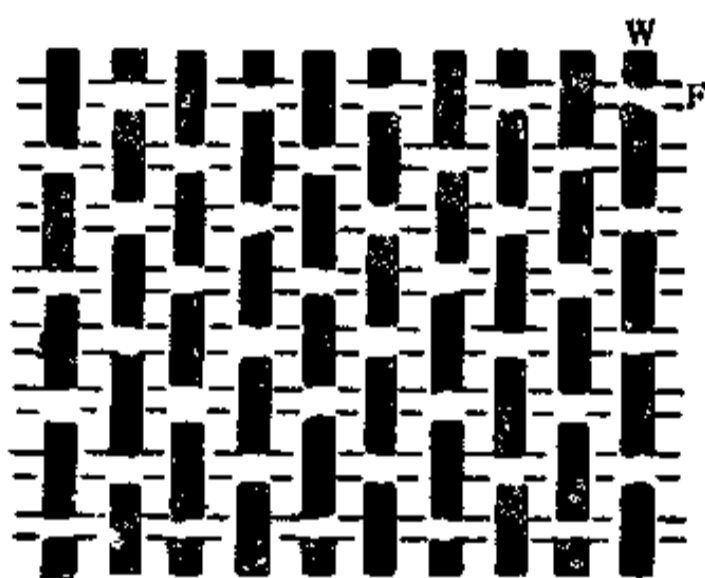


图24-4 平纹组织结构  
W——经线，F——纬线

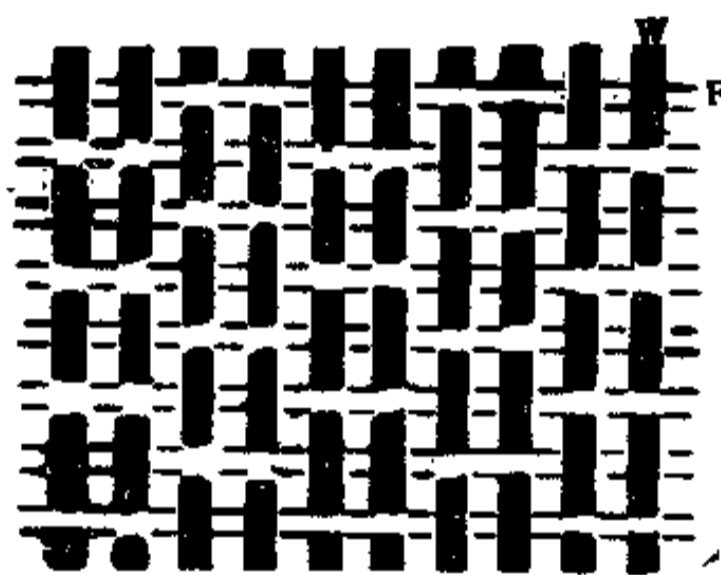


图24-5 牛津式组织结构  
W——经线，F——纬线

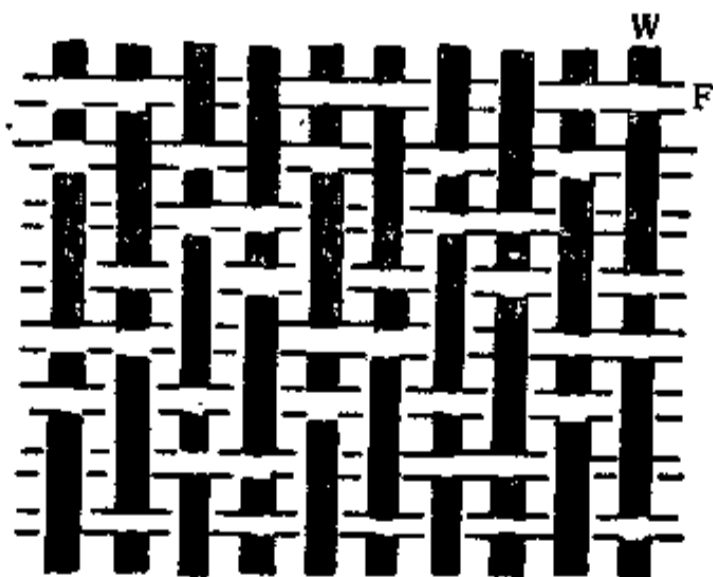


图24-6 四经破缎纹织物结构  
W——经线，F——纬线

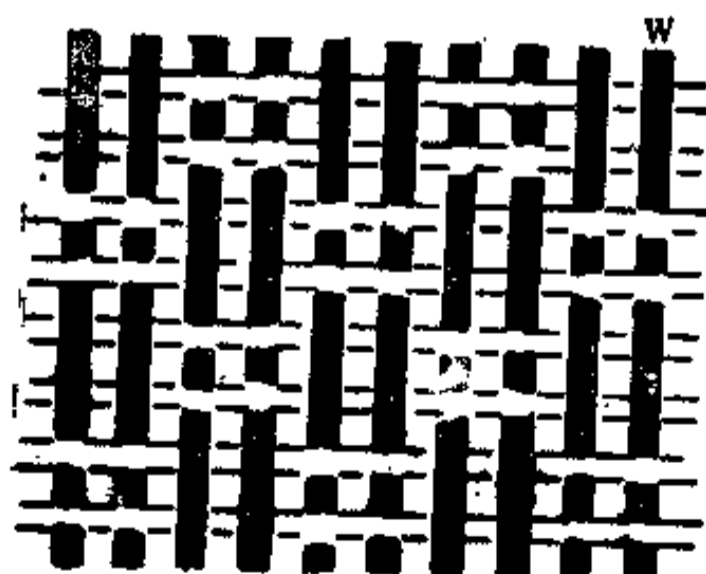


图24-7 篮式织物结构  
W——经线，F——纬线

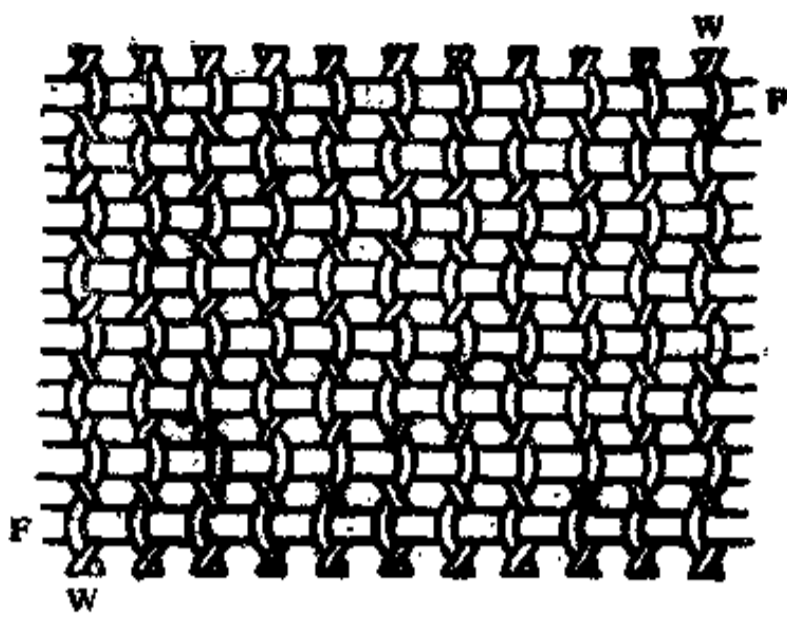


图24-8 网眼式织物结构  
W——经线，F——纬线

为了增加胶带承受负荷的骨架层与覆盖胶层之间的粘合性能，选用高捻度的纱线，编织具有敞开网眼式的织物，即称为网眼式的结构，这种织物应用极小。其图案如图24-8所示。

直经组织的织物，是经向强力很高的织物，这是以经线为基础组成带子的强力层，纬线铺在直经线的上面，通过另一根称之为连结经线的线，非常弯曲的缠绕在纬线上面，编织成织物。其图案如图24-9所示。

整体带芯织物，是由经线、纬线的复合层构成，整体带芯织物的组织结构较复杂，从物理机械性能上，可分为轻量级织物和重量级织物；从组织结构上，可分为双层经线、三层经线；又有单经线和双经线等多种组织结构。其图案如图24-10所示。

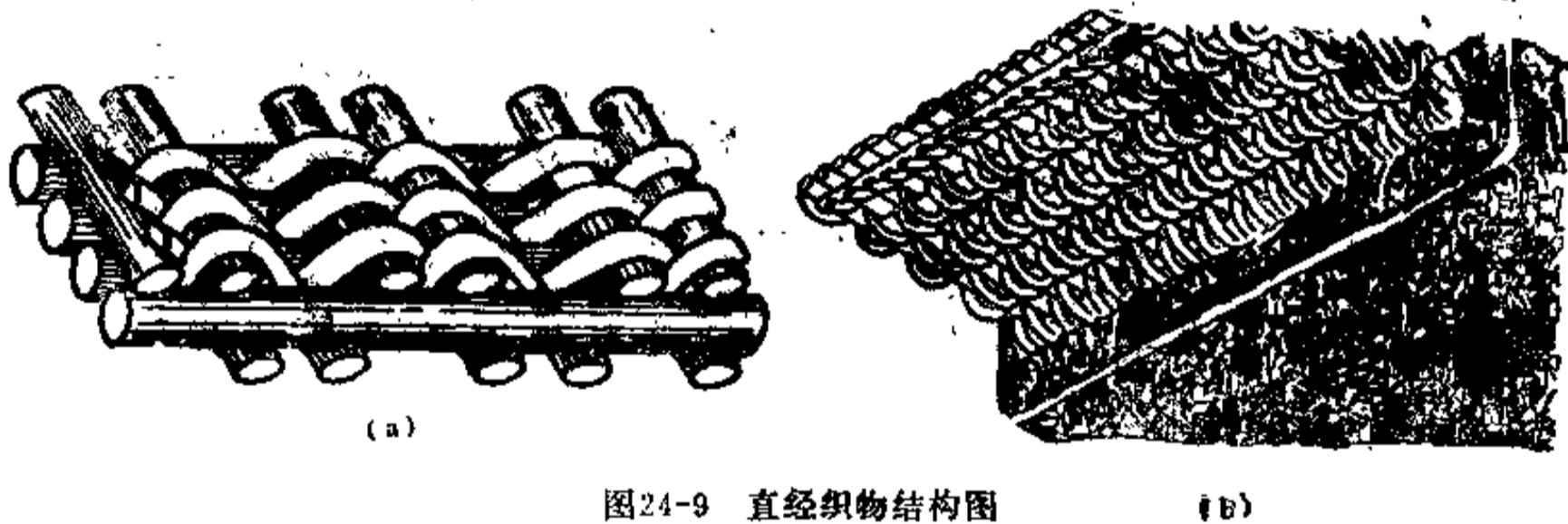


图24-9 直经织物结构图  
a. 直经结构图案，b. 直经织物图案  
W<sub>1</sub>——直经线，W<sub>2</sub>——连结经线，F——纬线

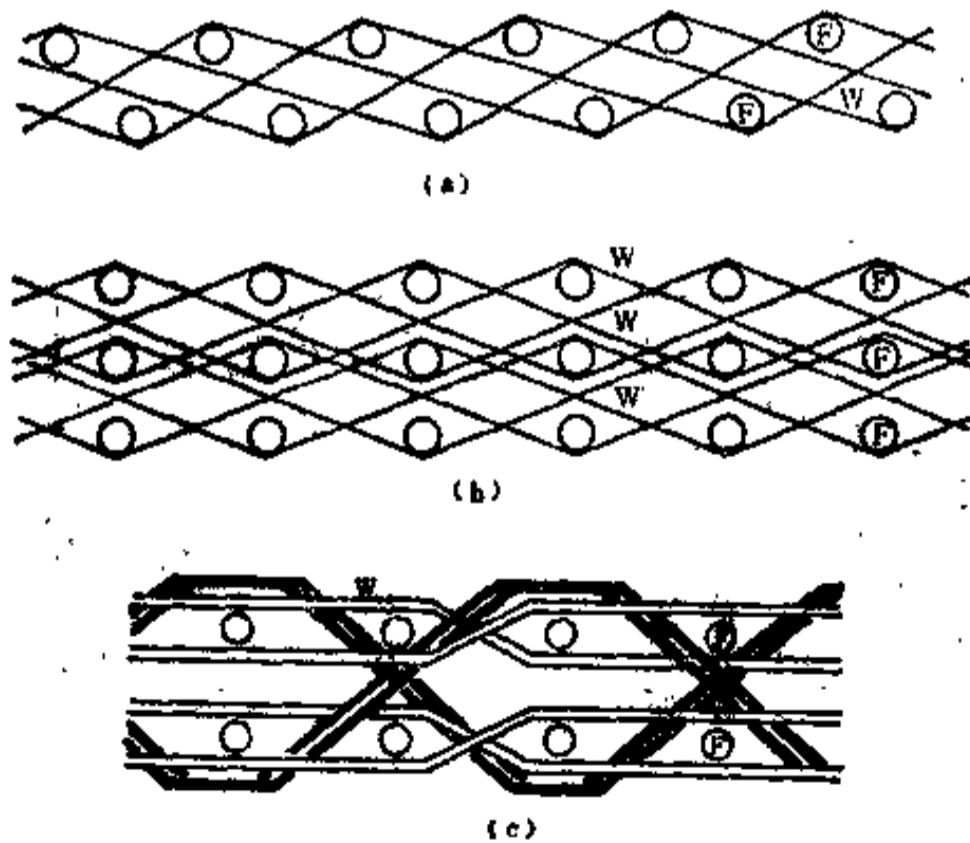


图24-10 整体带芯织物结构图案  
(a) 双层整体带芯织物编织结构 (b) 三层整体带芯织物编织结构 (c) 双经双层整体带芯织物编织结构图  
W——经线，F——纬线

## 第二节 帘线动态力学性能

轮胎在实际行驶中, 帘线承受了拉伸、压缩、弯曲、剪切及扭转力矩等各种应力的作用, 因此帘线只有良好的基本性能是不够的, 还必须具有优异的动态力学性能。

轮胎在运行过程中, 影响能量损耗的有三个因素, 即轮胎结构、帘线的粘弹性能及橡胶的粘弹性能。轮胎的能量损耗一般是用滚动阻力和生热速率表征, 帘线材料对轮胎胎体的滚动阻力的作用为20~80%, 这与轮胎的结构有关, 如图24-11和图24-12。表明帘线的动态力学性能具有实际应用价值。表征动态性能有下列几种。

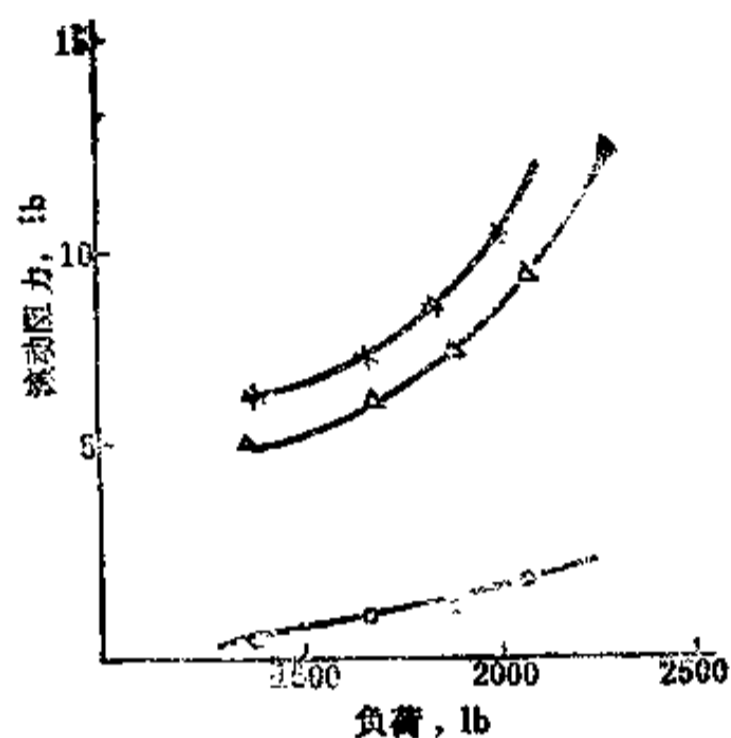


图24-11 普通结构乘用车滚动阻力与负荷关系  
△——帘线滚动阻力曲线；○——橡胶滚动阻力曲线；×——滚动阻力总计曲线  
(1lb = 4.454N)

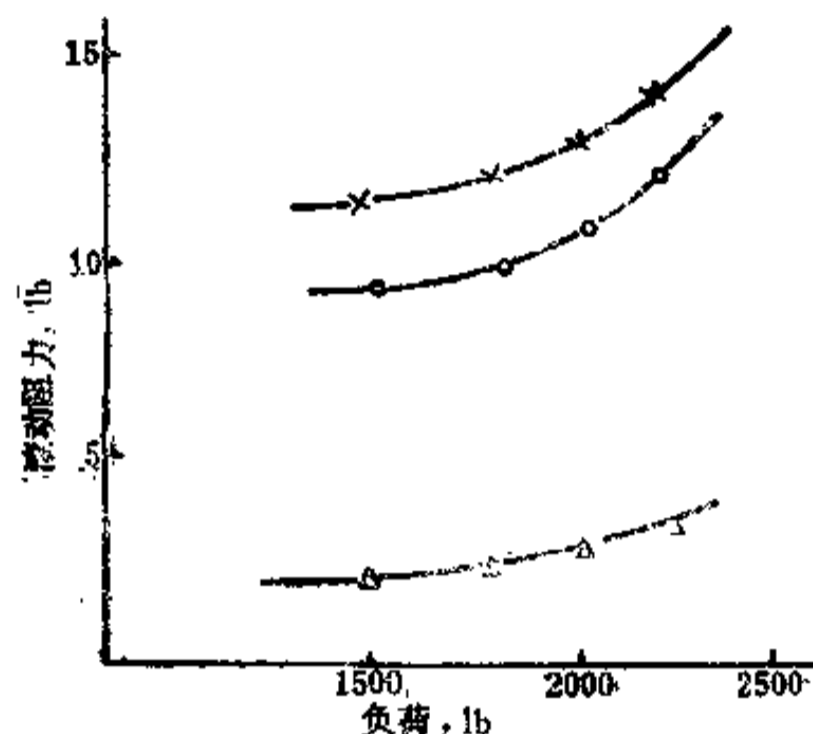


图24-12 乘用车子午线轮胎滚动阻力与负荷关系  
△——帘线滚动阻力曲线；○——橡胶滚动阻力曲线；×——滚动阻力总计曲线  
(1lb = 4.451N)

### 一、动态模量

对帘线或纤维在线性粘弹行为范围内, 施加交变应变, 同时测定其应力的变化, 当达到平衡时, 应力和应变两者均按正弦形式变化, 但应变滞后于应力。

应力由两个部分组成, 与应变同相, 可表征为帘线的弹性部分受力, 其大小为 $\sigma_0 \cos \delta$ ; 与应变相差 $\frac{\pi}{2}$ 的部分, 可表征为帘线的粘性部分受力, 其大小为 $\sigma_0 \sin \delta$ 。这两部分应力与其相对应的应变比值, 便可得到贮存模量 $E'$ 和损耗模量 $E''$ 。

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$$

式中  $\delta$ ——滞后相角。

复数模量 $E^*$ 的表示式, 如图24-13所示。

复数模量  $E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2}$ 。

$$\text{损耗因子 } \operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'}$$

一般用  $E' \operatorname{tg} \delta$  表征材料的动态力学行为。

损耗能量转变成热能而消耗，每一周能量的损耗  $\Delta H$  为

$$\Delta H = \pi E'' e_0^2$$

式中  $e_0$ ——每一周过程中应变的最大振幅。

各种帘线用 VES 型粘弹仪测定的动态模量和损耗与温度谱的变化关系的实例如图 24-14、24-15 损耗因子 ( $\operatorname{tg} \delta$ ) 与温度的关系如图 24-16。

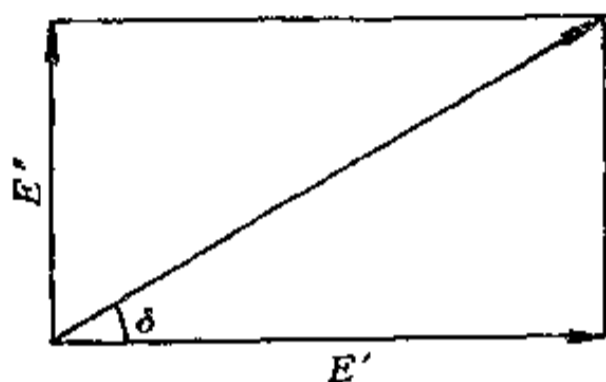


图24-13 模量示意图

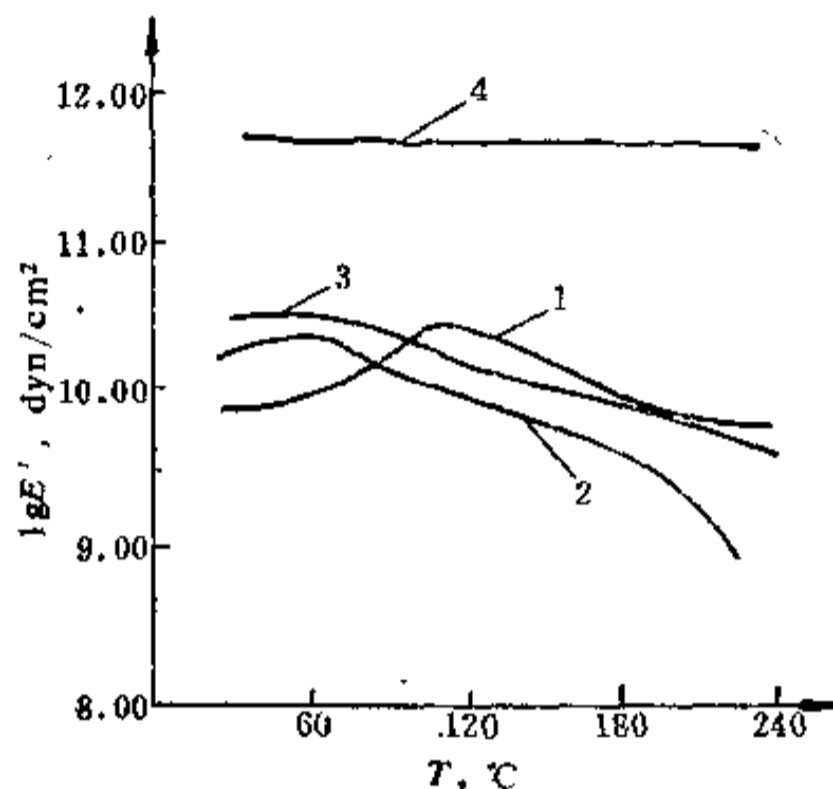


图24-14 轮胎帘线动态模量对数与温度关系

1——聚酯帘线；2——尼龙6帘线；3——尼龙66帘线；4——芳纶帘线  
( $1 \text{ dyn/cm}^2 = 0.1 \text{ Pa}$ )

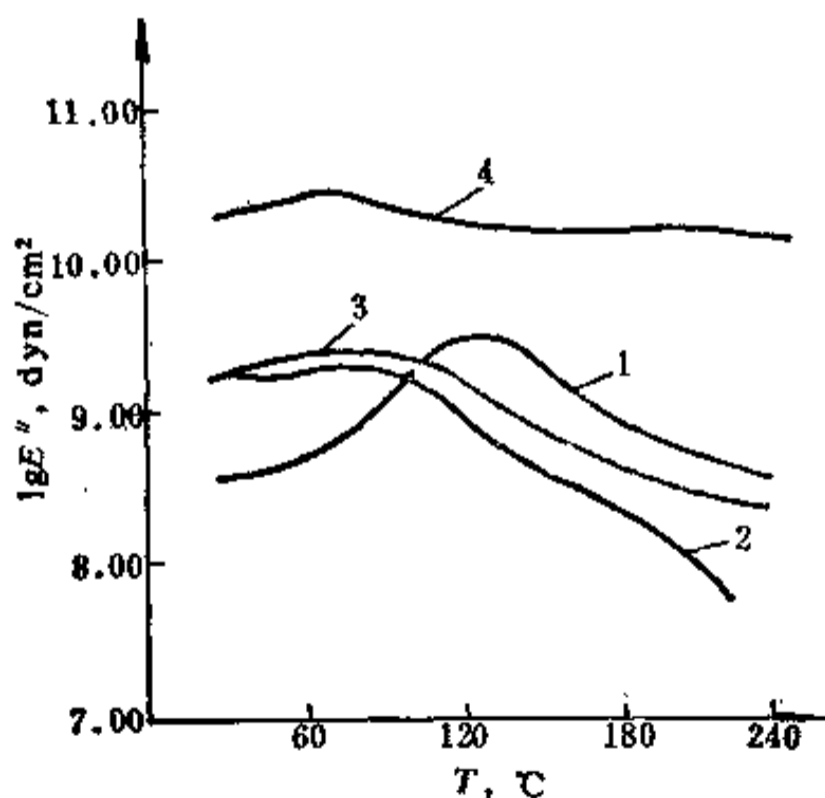


图24-15 轮胎帘线损耗模量  $E''$  对数与温度的关系

1——聚酯帘线；2——尼龙6帘线；3——尼龙66帘线；  
4——芳纶帘线

( $1 \text{ dyn/cm}^2 = 0.1 \text{ Pa}$ )

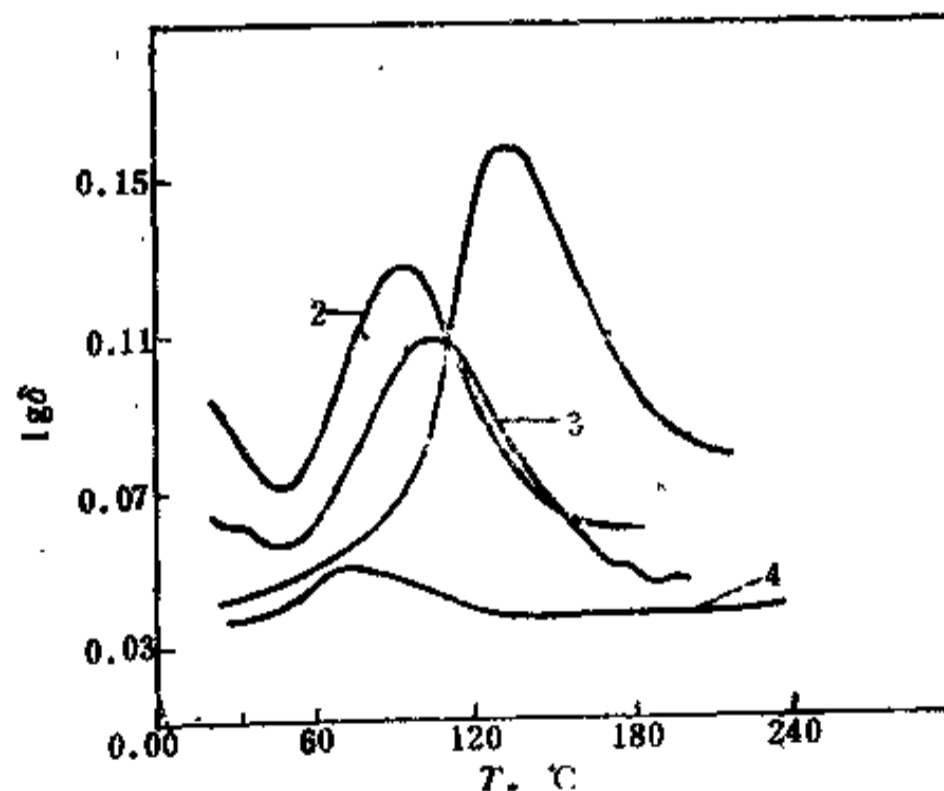


图24-16 轮胎帘线损耗因子与温度关系

1——聚酯帘线；2——尼龙6帘线；3——尼龙66帘线；4——芳纶帘线

## 二、往复拉伸性能

动态模量试验中一个很重要的试验条件,是应变振幅较小,这样可以保证帘线为线性粘弹行为。而轮胎在实际行驶中,帘线受到的应变远大于试验振幅,在大应变下,帘线是非线性的粘弹行为。不同的粘弹行为对轮胎行驶中的生热速率影响不同,如图24-17所示。可见小应变下测得的滞后损失与大应变下的滞后损失不同,要预测轮胎在实际行驶中帘线的能量损耗,可进行大应变的循环往复拉伸试验。

往复拉伸试验分为定负荷和定伸长两种,定负荷试验的负荷值的选择,可以参考轮胎设计中,轮胎各部位帘线受力的计算值,亦可以通过仪器的实际测量帘线的受力。定伸长试验,每周期的拉伸伸长值,可参考轮胎实际行驶中外缘尺寸膨胀率,亦可以参考轮胎设计中,选用的帘线的定负荷应力下的伸长率或伸长值,作为拉伸振幅。

定负荷拉伸试验曲线如图24-18所示。这种试验可以测定帘线在动态下的塑性变形,弹性变形以及这些变形在每周拉伸中的变化规律;可测定帘线在动态下的损耗功以及损耗功随拉伸周期的变化规律;还可表征帘线的拉伸疲劳性能。

往复拉伸过程中,拉伸是外力对帘线作机械功,即图25-18中的 $oab$ 所包围的面积,回缩时帘线对外力作的功,即 $acb$ 所包围的面积,这部分功,即是纤维释放出拉伸储存能量。 $oac$ 所包围的面积为外力对纤维作的净功,使纤维产生了局部破坏,通常称为损耗功,损耗功率

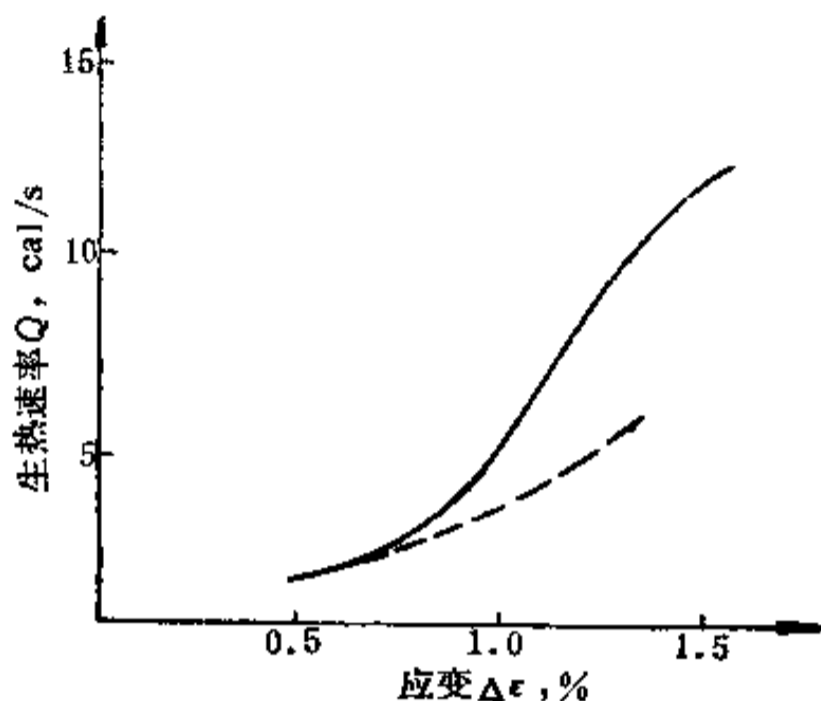


图24-17 聚酯帘线周期应变对生热速率 $Q$ 的影响  
——非线性粘弹行为; ---线性粘弹行为  
( $1\text{cal/s} = 4.186\text{W}$ )

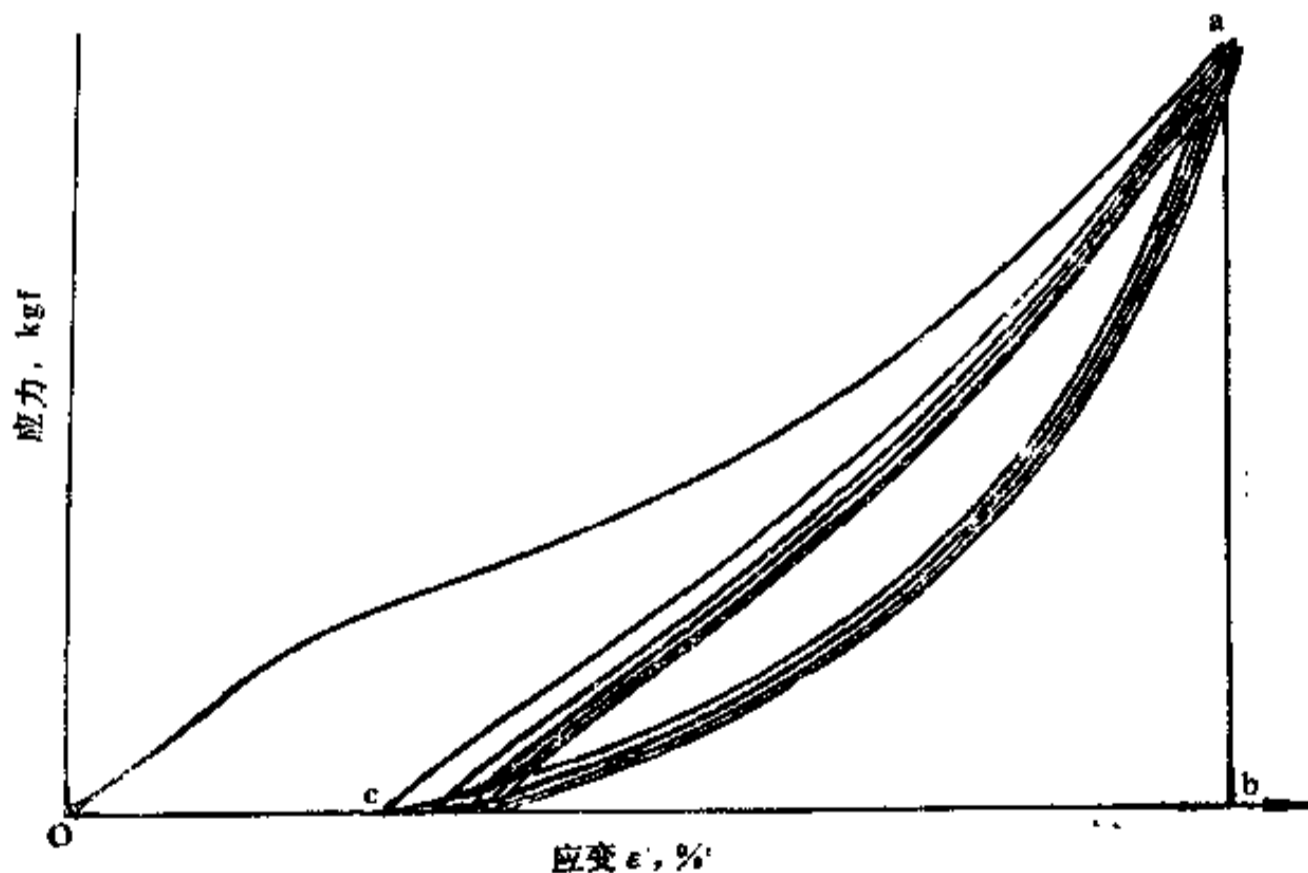


图24-18 定负荷往复拉伸示意图  
( $1\text{kgf} = 9.80665\text{N}$ )

$\eta$  为  $oac$  面积与  $oab$  面积的比值, 即

$$\eta = \frac{oac}{oab}$$

损耗功率愈小, 帘线受到的破坏愈小。其耐疲劳性能愈好。

在往复拉伸试验过程中, 局部破坏的区域, 部分得到恢复, 在下周拉伸中需要外力继续作功, 方能破坏已恢复的部分。因此, 从某种意义上说, 第一周拉伸所包围的面积与第二周拉伸所包围的面积之重叠部分, 即为第一周回缩过程中恢复起来的部分。

图25-18所示, 随着往复拉伸周期的增加, 帘线的塑性变形逐渐积累, 因此弹性变形和塑性变形量随着拉伸周期的增加而逐渐减小。即每一周期拉伸的曲线面积愈来愈小, 直到最后帘线内部结构的破坏积累到承受不住这外力的作用, 帘线解体破坏, 这也是一种疲劳现象。

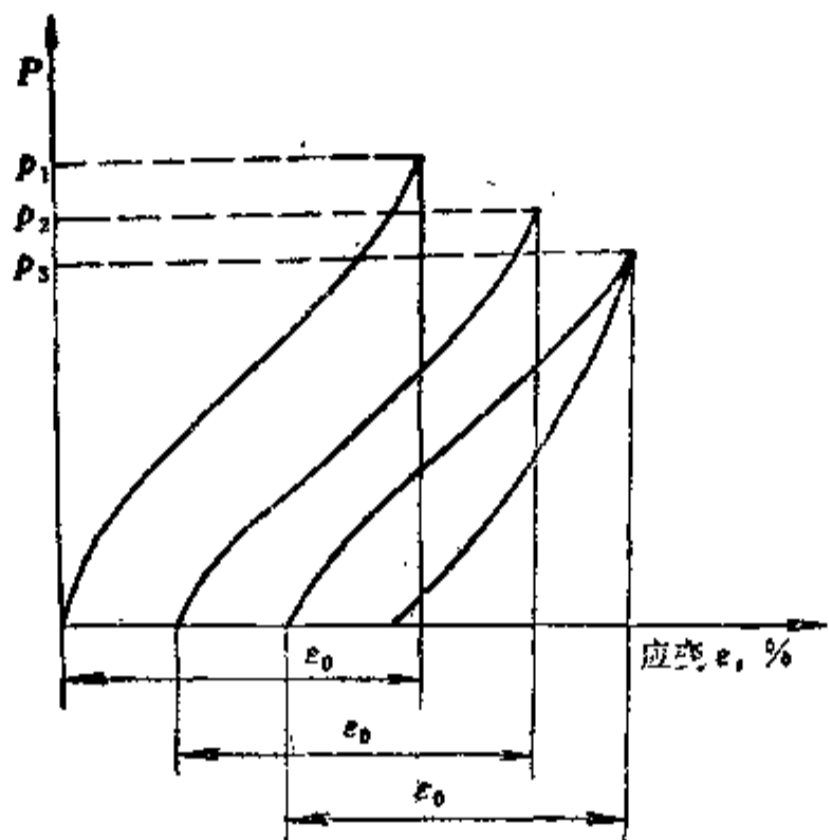


图24-19 定伸长循环拉伸曲线示意图

定伸长往复拉伸试验曲线如图24-19所示, 每周拉伸变形皆为  $\varepsilon_0$ , 但拉伸应力随拉伸周期增加而减小, 同时随循环拉伸周期增加, 帘线的塑性变形减小。而帘线本身的弹性恢复率愈来愈大, 损耗功率愈来愈小。需环拉伸到一定的周期, 再增加一周拉伸, 所增加的塑性变形量小到几乎测不出来, 拉伸-回缩曲线几乎每一循环都重叠在一起, 几乎呈现完全弹性的伸缩运动。每次拉伸外力对纤维所作的功, 几乎全部在回缩中抵消。从理论上, 近似地认为, 这时纤维材料几乎不会再被破坏, 如图24-20所示。

随着循环拉伸周期的增加, 拉伸应力逐渐松弛, 能承受的拉伸周期将明显地增加。图24-21表明在同一拉伸条件下, 锦纶帘线的拉伸应力比粘胶帘线的应力小, 这表征了锦纶帘线的变形大于粘胶帘线。帘线在循环往复拉伸中, 以滞后损耗功率表示, 则是粘胶帘线的滞后损耗比锦纶帘线的大, 如图24-22所示。

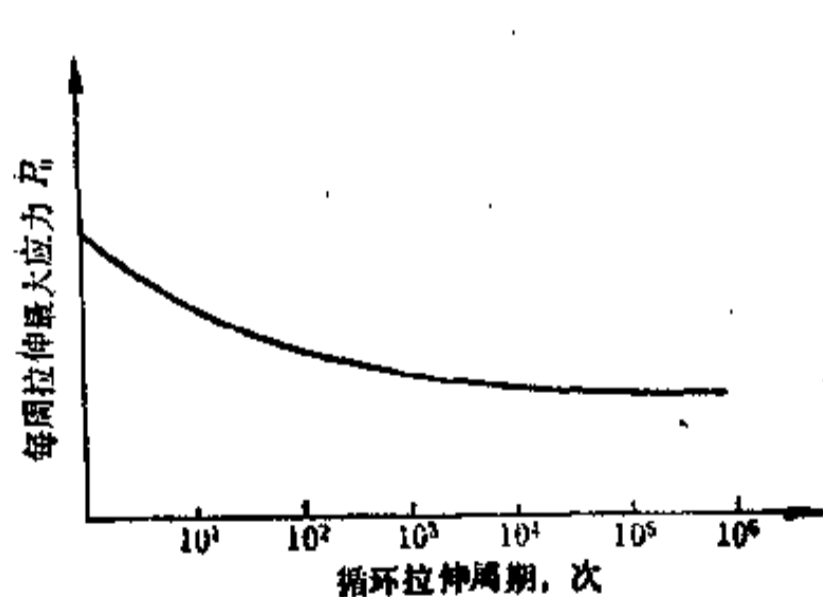


图24-20 定伸应力与周期的关系

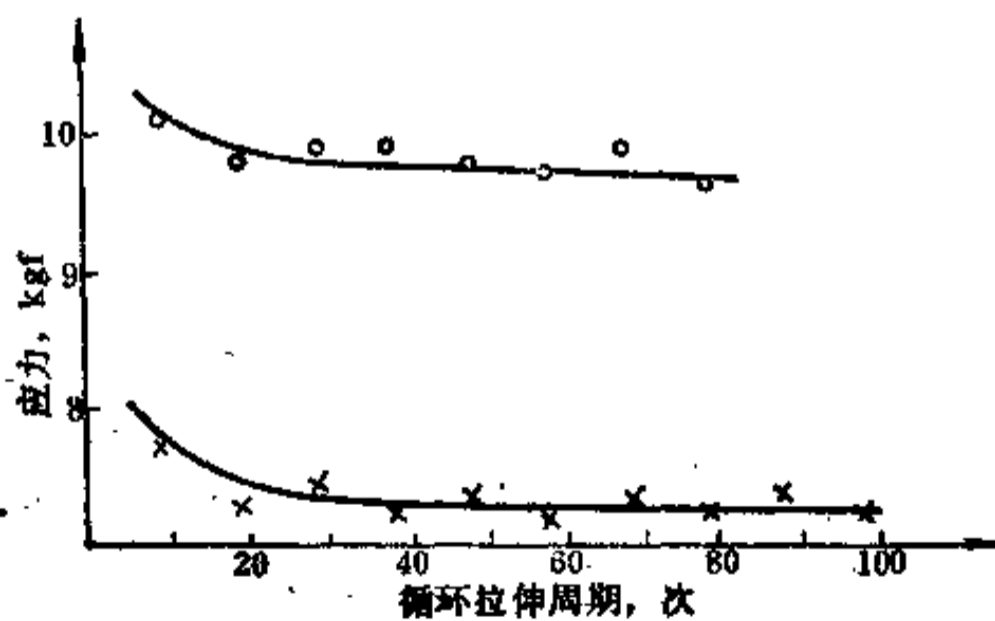


图24-21 帘线定伸长拉伸应力与周期关系  
x —— 锦纶帘线(140tex/2); · —— 粘胶帘线(183.3tex/3)  
(1kgf = 9.80665N)

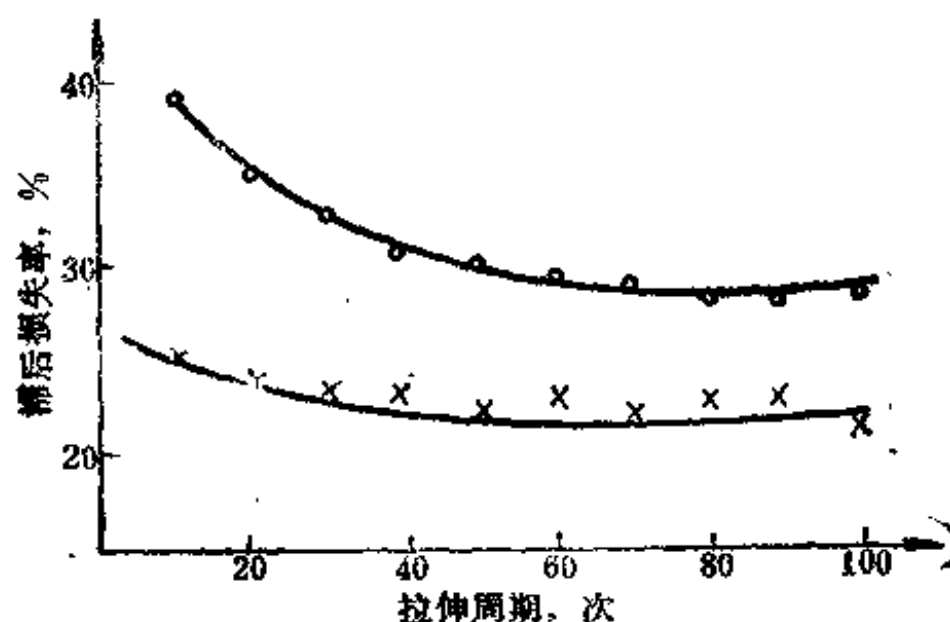


图24-22 帘线滞后损耗与周期的关系  
×——锦纶帘线；·——粘胶帘线

### 三、帘线弯曲疲劳性能

#### (一) 抗弯刚度

由材料力学可知，帘线和纤维在受横向力  $F$ （由  $F$  力产生弯矩）作用下所产生的弯曲变形挠度  $Y$  为：

$$Y = \frac{F \cdot f(L)}{a \cdot EI}$$

当帘线的  $EI$  值较大时，在  $F$  力作用下的弯曲变形挠度较小，表示帘线刚性比较大，故  $EI$  值称为抗弯刚度。

$$R_f = EI$$

式中  $R_f$ ——帘线或纤维抗弯刚度， $N \cdot cm^2$ ；

$E$ ——材料在弯曲作用下的弹性模量（实际上是拉伸弹性模量和压缩弹性模量的综合值）， $N/tex$ ；

$I$ ——帘线或纤维断面惯性矩， $cm^4$ 。

一般圆形截面物体半径为  $r_0$  时的断面惯性矩  $I_0$  为：

$$I_0 = \frac{\pi r_0^4}{4}$$

实际上帘线和纤维的截面形状一般都不是正圆形，为了简化计算起见，目前常用的方法是按下式计算：

$$I = \eta_f \cdot I_0$$

$$I = \frac{\pi}{4} \eta_f r^4$$

式中  $I$ ——帘线或纤维的断面惯性矩， $cm^4$ ；

$I_0$ ——帘线或纤维截面按等面积折合成正圆形时的断面惯性矩， $cm^4$ ；

$\eta_f$ ——弯曲时的截面形状系数，可以按  $I/I_0$  计算求得。

因而

$$R_f = \frac{\pi}{4} \eta_f E r^4$$

帘线和纤维的粗细度不同，其抗弯刚度也不同。为了便于比较并确切了解材料的性能可将其折合成相同粗细度（如1tex）的抗弯刚度。这时的抗弯刚度，则称为相对抗弯刚度 $R_{fr}$ 。常用的几种纤维的弯曲截面形状系数 $\eta_f$ 和相对抗弯刚度 $R_{fr}$ 的典型例子如表24-2所示。

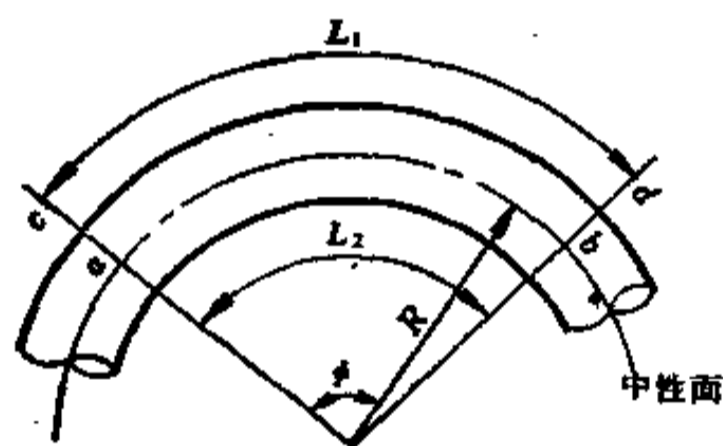
表24-2 几种纤维材料的抗弯性能

纤维材料	截面形状系数, $\eta_f$	密 度 $\text{g/cm}^3$	初始模量 $E_f$ $\text{N/tex}$ ( $\text{gf/tex}$ )	相对抗弯刚度 $R_{fr}$ , $\text{N}\cdot\text{cm}^2$ ( $\text{gf}\cdot\text{cm}^2$ )
长 絨 棉	0.79	1.51	8.77(896)	$36.5 \times 10^{-7}$ ( $3.73 \times 10^{-4}$ )
牛 麻	0.80	1.52	22.25(2270)	$93.2 \times 10^{-7}$ ( $9.51 \times 10^{-4}$ )
亚 麻	0.87	1.51	11.66(1190)	$49.6 \times 10^{-7}$ ( $5.06 \times 10^{-4}$ )
普通粘胶丝	0.75	1.52	5.15(526)	$20.3 \times 10^{-7}$ ( $2.07 \times 10^{-4}$ )
强力粘胶丝	0.77	1.52	7.74(790)	$31.2 \times 10^{-7}$ ( $3.18 \times 10^{-4}$ )
聚酯纤维	0.91	1.38	11.07(1130)	$58.2 \times 10^{-7}$ ( $5.94 \times 10^{-4}$ )
维 尼 纶	0.78	1.28	5.97(609)	$29.4 \times 10^{-7}$ ( $3.00 \times 10^{-4}$ )
锦 纶 6	0.92	1.14	2.06(210)	$13.2 \times 10^{-7}$ ( $1.35 \times 10^{-4}$ )
锦 纶 66	0.92	1.14	2.15(219)	$13.8 \times 10^{-7}$ ( $1.41 \times 10^{-4}$ )
玻璃纤维	1.00	2.52	27.05(2760)	$85.4 \times 10^{-7}$ ( $8.71 \times 10^{-4}$ )

## (二)弯曲疲劳

帘线和纤维在弯曲过程中，近似于梁的弯曲，各部位的变形是不同的，如图24-23所示。中性面以上受拉伸，中性面以下受压缩。弯曲的曲率愈大（曲率半径 $R$ 愈小），各层变形差异也愈大。曲率半径过小将发生折断。

当帘线或纤维的粗度为 $B$ 时，最外层的拉伸伸长率 $\varepsilon$ 为：



$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{\widehat{cd} - \widehat{ab}}{\widehat{ab}} \times 100\% \\ &= \frac{\left(R + \frac{B}{2}\right)\varphi - R\varphi}{R\varphi} \times 100\% \\ &= 50 \frac{B}{R} \%\end{aligned}$$

图24-23 帘线弯曲变形示意图

随 $R$ 减小， $\varepsilon$ 增大。当 $\varepsilon$ 增大到等于拉伸断裂伸长率时，最外层开始被拉断。为了防止折断，

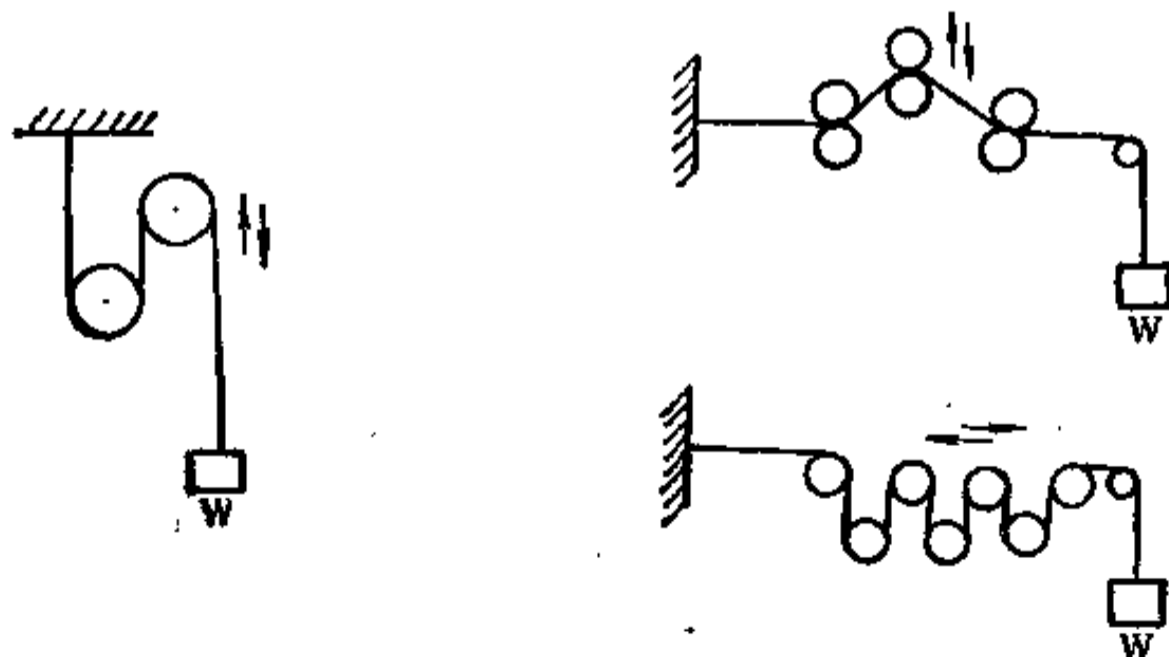


图24-24 帘线弯曲疲劳试验方法示意图

弯曲的最小允许曲率半径  $R$  为:

$$R \geq 50 \frac{B}{\varepsilon}$$

即当曲率半径一定时, 帘线和纤维愈细 ( $B$  愈小), 拉伸断裂伸长率  $\varepsilon$  愈小时, 愈不易折断。

帘线弯曲疲劳试验的方法很多, 其中常用的如图24-24所示。决定帘线疲劳寿命的主要因素有: 折弯曲度、试验张力及作用频率。

这种类型的往复弯曲疲劳试验仪, 对棉帘线和粘胶帘线用破坏时间考核其疲劳性能, 而对锦纶和聚酯等合成纤维帘线, 因为其疲劳性能优异, 故疲劳寿命很长, 因此一般可以疲劳一定时间, 然后测定帘线的强力保持率, 评价其疲劳性能的优劣, 如图24-25所示。

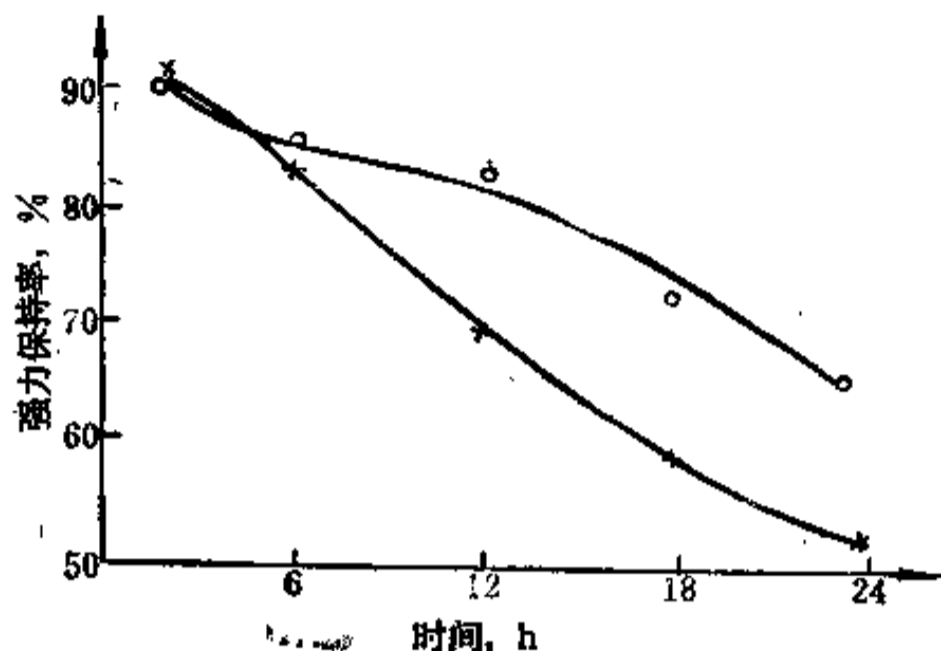


图24-25 锦纶帘线疲劳时间与强力保持率关系  
○——锦纶6(140tex/2); x——锦纶66(140tex/2)

#### 四、帘线的扭转性能

帘线和纤维与其它物体一样, 在受到扭力矩的作用, 会产生扭转变形, 如图24-26所示。当一个圆柱体在扭转力矩  $T$  的作用下, 上端面对下端面产生的扭转变形可用下式表示:

$$Q = \frac{T \cdot L}{G \cdot I_p}$$

式中  $Q$ ——扭转变形, rad;  
 $T$ ——扭转力矩, N·cm;  
 $L$ ——试样长度, cm;  
 $G$ ——剪切弹性模量, N/tex;  
 $I_p$ ——截面的极端面惯性矩, cm<sup>4</sup>。

在相同扭力矩条件下, 物体的扭转变形与参数  $G \cdot I_p$  成反比,  $G \cdot I_p$  愈大, 物体愈不易变形, 表示物体越刚硬。这个指标称之为抗扭转刚度  $R_t$  表示。

$$R_t = G I_p$$

当物体截面按面积折算成实心正圆的时候, 极端面惯性矩为:

$$I_{p0} = \frac{\pi r^4}{2}$$

式中  $I_{p0}$ ——截面按面积折算成实心正圆时极端面惯性矩, cm<sup>4</sup>;  
 $r$ ——截面按面积折算成实心正圆时的半径, cm。

通常帘线和纤维截面不是实心正圆, 为简化计算, 极端面惯性矩可用下式求得:

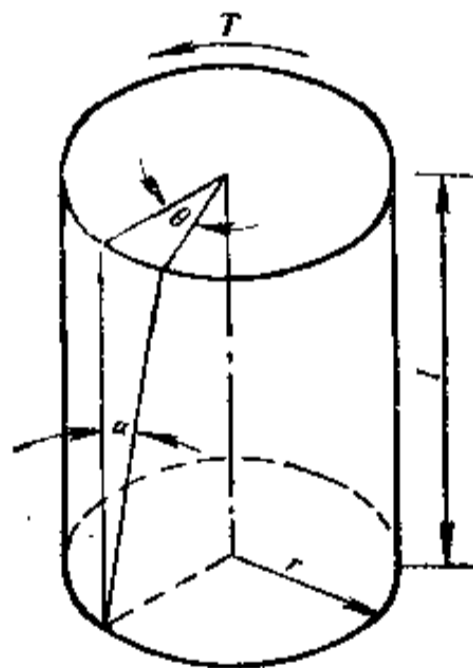


图24-26 扭转变形示意图

$$I_p = \eta_t \cdot I_{p0}$$

式中  $I_{p0}$ ——极端面惯性矩；

$\eta_t$ ——扭转截面形状系数，实际上  $\eta_t$  等于  $I_p$  与  $I_{p0}$  的比值。

因此

$$R_t = \frac{\pi r^3}{2} \eta_t \cdot G \cdot r$$

由于帘线的粗细程度不同，为了能正确表达和便于比较，通常将抗扭刚度统一折合成 1 tex 时的抗扭刚度，被称为相对抗扭刚度  $R_{tr}$ 。常用的几种纤维的扭转截面形状系数  $\eta_t$  和相对抗扭刚度  $R_{tr}$  的典型值如表 24-3 所示。

表 24-3 几种常用纤维的扭转性能

纤维材料	扭转截面 形状系数 $\eta_t$	剪切弹性模量 $G$		相对抗扭刚度 $R_t$	
		N/tex	(gf/tex)	N·cm <sup>2</sup>	(gf·cm <sup>2</sup> )
棉	0.71	1.62	(165)	$77 \times 10^{-7}$	$(7.9 \times 10^{-4})$
强力粘胶纤维	0.94	0.70	(71)	$44 \times 10^{-7}$	$(4.5 \times 10^{-4})$
聚酯纤维	0.99	0.64	(65)	$46 \times 10^{-7}$	$(4.7 \times 10^{-4})$
锦纶纤维	0.99	0.44	(45)	$39 \times 10^{-7}$	$(4.0 \times 10^{-4})$
维尼纶	0.67	0.74	(75)	$35 \times 10^{-7}$	$(3.6 \times 10^{-4})$
玻璃纤维	1.0	16.07	(1640)	$62 \times 10^{-7}$	$(64 \times 10^{-4})$

表 24-4 纤维的  $E/G$

纤维	棉	普通粘胶纤维	强力粘胶纤维	锦纶
$E/G$	3.7	8.2	23	5.8

拉伸弹性模量  $E$  和剪切弹性模量  $G$  之间，按材料力学基本原理，有下列关系：

$$E = G \cdot 2(1 + \mu)$$

式中  $\mu$ ——横向变形系数（普哇松系数）

纤维的  $E$  与  $G$  的比值见表 24-4。

随着帘线和纤维扭转变形的增加，相对抗扭转刚度将继续增加。因为纤维材料的应力-应变曲线，为非线性关系，所以相对抗扭刚度与扭转变形亦是非线性，如图 24-27 所示。

纤维在重复扭应力的作用下，也会出现疲劳而破坏。其规律与拉伸、弯曲疲劳相似。

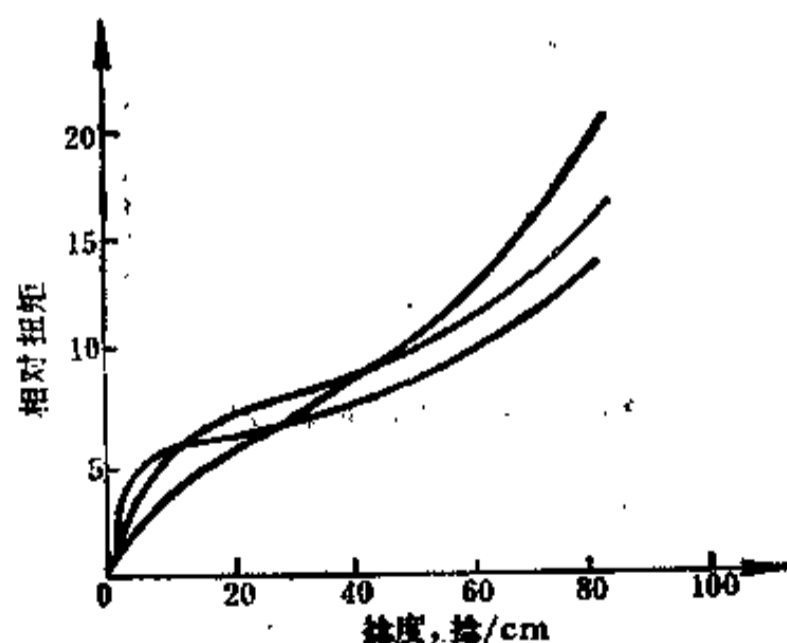


图 24-27 纤维扭力矩与扭转变形关系

1——强力粘胶纤维；2——锦纶 66 纤维；3——普通粘胶纤维

## 五、帘线的压缩性能

帘线在轮胎运行过程中,受到轴向压缩和横向压缩,轴向压缩性能的测定是极为困难的,因此纤维的压缩模量,是用纤维块来测定,受到压力后,纤维块的变形测量不够确切,故压缩变形改用密度测定,这样可以较方便地换算成截面不变时的厚度,即纤维块体堆砌成一定截面的柱体,在截面积不变,质量不变时,密度与厚度成反比。这样可以准确测定压缩变形。纤维的压缩模量如表24-5所示。

帘线和纤维受到横向压力的作用,则产生径向变形,如表24-6所示。

帘线的压缩强度远低于拉伸强度,因此帘线在轮胎行驶过程中,受到弯曲、扭转力矩及压缩应力对帘线的破坏作用远远大于拉伸应力的作用。

表24-5 纤维块体压缩模量

纤维	压缩弹性模量 E MPa (kgf/mm <sup>2</sup> )	纤维	压缩弹性模量 E MPa (kgf/mm <sup>2</sup> )
棉	$7.65 \times 10^3$ (765)	锦纶纤维	$1.53 \times 10^3$ (153)
粘胶纤维	$9.18 \times 10^3$ (918)	玻璃纤维	$61.20 \times 10^3$ (6120)

表24-6 纤维的横向压缩性能

纤维	各种压力下(N(gf))的直径变化, % <sup>①</sup>							除压后剩 余变形, % <sup>②</sup>
	0.49(50)	0.981(100)	1.96(200)	2.94(300)	3.92(400)	4.90(500)	6.87(650)	
粘胶纤维	17.5	26.5	39.0	47.7	53.5	58.0	65.1	48.5
锦纶纤维	12.5	21.5	37.0	42.4	55.5	60.0	66.4	33.1
聚酯纤维	7.5	15.0	29.0	41.0	49.0	55.5	62.2	47.2
玻璃纤维	1.5	3.0	5.0	6.4	8.0	9.0	11.3	0.0

①  $\frac{d_0 - d}{d_0} \times 100\%$  ( $d_0$  为原始直径,  $d$  为压缩后的直径)

②  $\frac{d_0 - d_1}{d_0} \times 100\%$  ( $d_1$  为压缩恢复后的直径)

## 六、管状帘线-橡胶复合材料动态疲劳性能

帘线的疲劳性能试验方法有多种,如表24-7所示。

表24-7中MPK、FV-05、FV-08和疲劳性能试验机,皆是用于单根帘线试样的疲劳性能试验。仪器MPK和FV-05适用于作单根帘线的多次伸张变形试验,仪器FV-08适用于测定帘线在多次屈挠下的疲劳性能,而疲劳性能试验机则适用于试验钢丝帘线的疲劳性能。其它的试验仪器,适用于测定单根帘线和橡胶-帘布复合材料体的试样,试验时帘线受到交变的伸张-压缩变形。

采用FV-09疲劳仪,对锦纶和粘胶帘布进行疲劳试验,得到疲劳强度图24-28,极限疲劳曲线( $e_{min}$ 和 $e_{max}$ )表示帘线受到一定次数的变形而不破坏的极限工作条件,利用疲劳强度图能够对轮胎内帘布的受力状况以及各种不同类型的帘布作对比鉴定。能够较全面地反映作为轮胎结构部件的帘布的疲劳性能。

表24-7 轮胎帘线疲劳性能的主要试验方法

仪器名称	技 术 参 数		负荷频率 $s^{-1}$	鉴 定 标 准
	应变, %	应力, N		
MPK和FV-05型 疲劳试验机	—	4.9~392	16~50	到破坏时的次数
FV-08	—	4.9~490	2	到破坏时的次数
Goodrich	—	3.9~9.8	1	到破坏时的次数或剩余扯断负荷
Goodyear	$\epsilon_{\text{伸张}} = 3 \sim 14$ $\epsilon_{\text{压缩}} = 3 \sim 14$	—	25	百万次后剩余扯断负荷
星西亚德	$\epsilon_{\text{伸张}} = 8$ $\epsilon_{\text{压缩}} = 8$	—	15	到破坏时的次数
FV-09型	$\epsilon_{\text{伸张}} = 2.5$ $\epsilon_{\text{压缩}} = 60$	—	3.3	剩余扯断负荷或到破坏时的次数
富利德曼振动机	$\epsilon_{\text{伸张}} = 65$ 以下 $\epsilon_{\text{压缩}} = 24$ 以下	—	25	破坏时次数
Firestone	—	—	23	剩余扯断负荷
邓禄普	—	294~1470	4	—
	—	294~1470	16	剩余扯断负荷

由图 24-28 看出, 在相同的应力下锦纶帘线较粘胶帘线能够承受更大的变形, 表明锦纶的耐疲劳性能优于粘胶帘线。

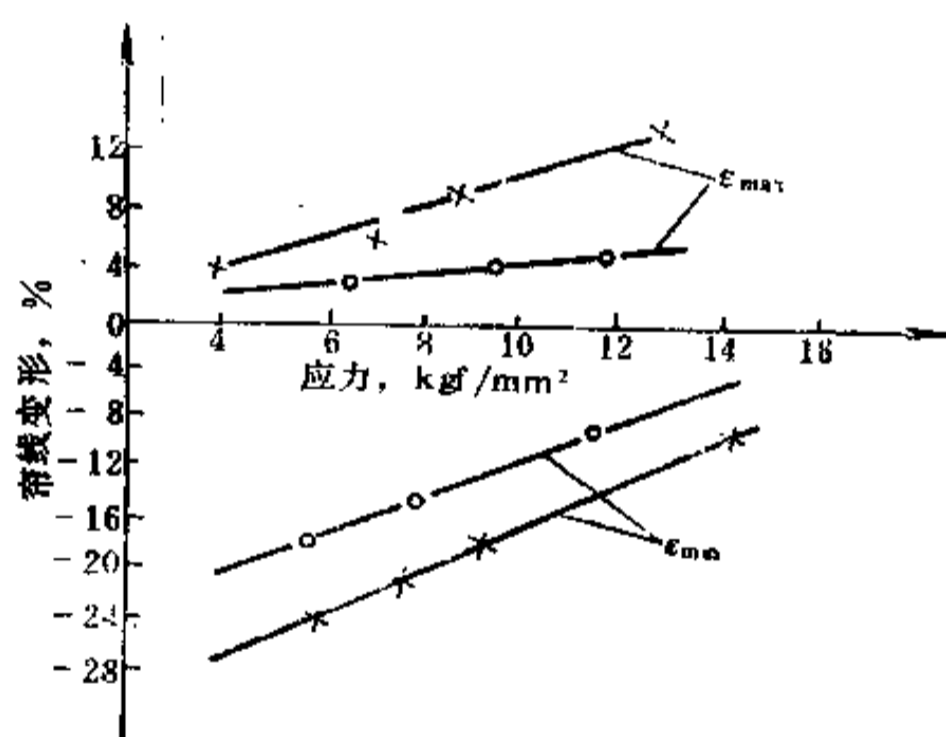


图24-28 帘线疲劳强度图  
 x——锦纶帘线；o——粘胶帘线  
 ( $1 \text{ kgf/mm}^2 = 9.80665$ )

轮胎在一般条件下, 帘布所受的力不会达到强力极限。帘布的疲劳损坏和轮胎行驶破坏, 是因多次反复弯曲、拉伸、压缩变形而造成的。某一种类型的疲劳试验结果难以全面表示轮胎中帘线受力的状况, 最好是用多种疲劳仪测定结果的综合分析, 方能更好的表征帘线的疲劳特性。

综上所述, 各种疲劳试验方法都各有特点, 具有一定的适用价值。管状帘线-橡胶复合材料体试验 (与 Goodyear 试验法相似) 比较结合轮胎行驶的实际情况, 含有拉伸、压缩、弯曲及扭转力矩等极其复杂力的作用。

试样如图 24-29, 帘线沿轴向按一定的密度均匀排列在胶芯管上, 外敷橡胶层, 然后均匀地沿轴向缠绕一层变形较小的外包线, 以便保证帘线层在硫化 and 试验过程中不散开, 类似于子午线结构轮胎的带束层, 最后再敷橡胶层。

管状复合材料疲劳试验如图 24-30, 试样弯成一定的曲率, 管内充一定的气压, 按规定的速度旋转。试样外部受拉伸、内部受压缩, 由内到外同时受到扭转力矩的作用。管状疲劳试验比轮胎实际行驶的条件更苛刻。

管状复合材料疲劳试验, 可测定试样的伸张变形率  $\epsilon$ 。

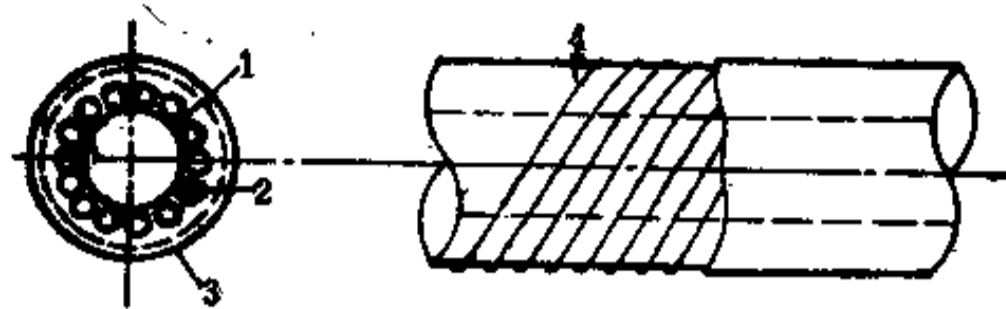


图24-29 管状帘线-橡胶复合材料体示意图

1——内层胶；2——帘布层；3——外层胶；4——加固线

$$e = 50 \frac{D}{r + \frac{D}{2}}$$

式中  $D$ ——试样外直径，mm；

$r$ ——试样曲率半径，mm。

管状疲劳试验，还可测定生热性能。固定所用胶料的组分，可测定不同帘布层的生热。同理，可固定帘线的品种，测定不同胶料的生热性能。曲率半径愈小，生热速率愈大，试样的表面温度愈高；充气压力愈高，生热也愈高。如图24-31和图24-32所示。

管状疲劳试验，可以测定试样的疲劳破坏时间，也可经疲劳一定时间后，测定帘线强力的降低率如图24-33所示。

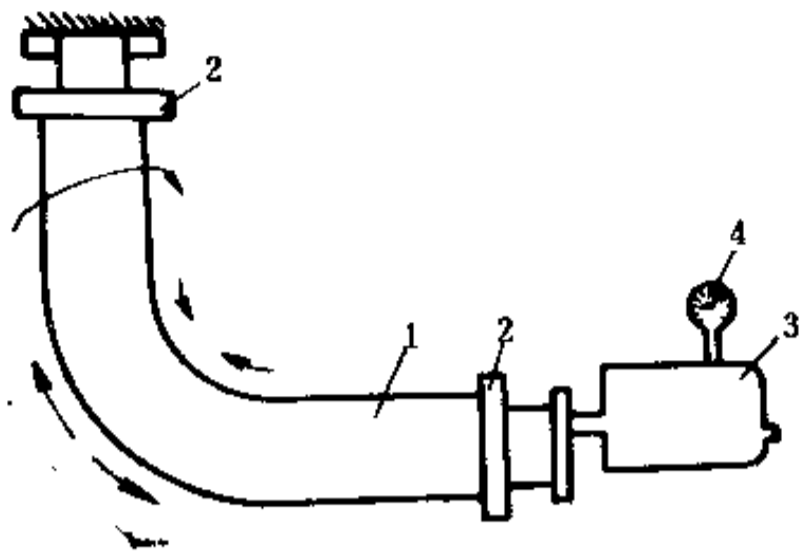


图24-30 管状疲劳试验示意图

1——试验样品；2——夹持器；3——气缸；4——气压表

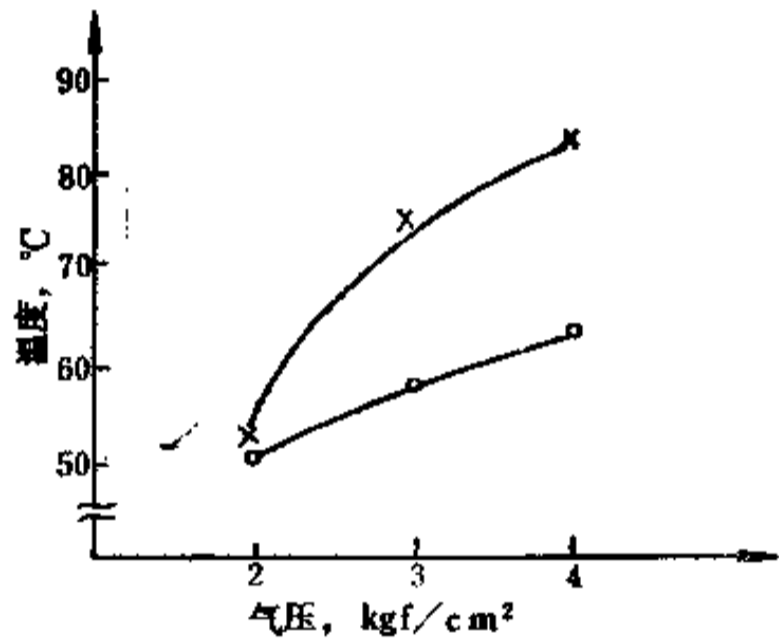


图24-31 气压与生热温度的关系

○——锦纶帘线；×——聚酯帘线  
(1kgf/cm² = 0.0980665MPa)

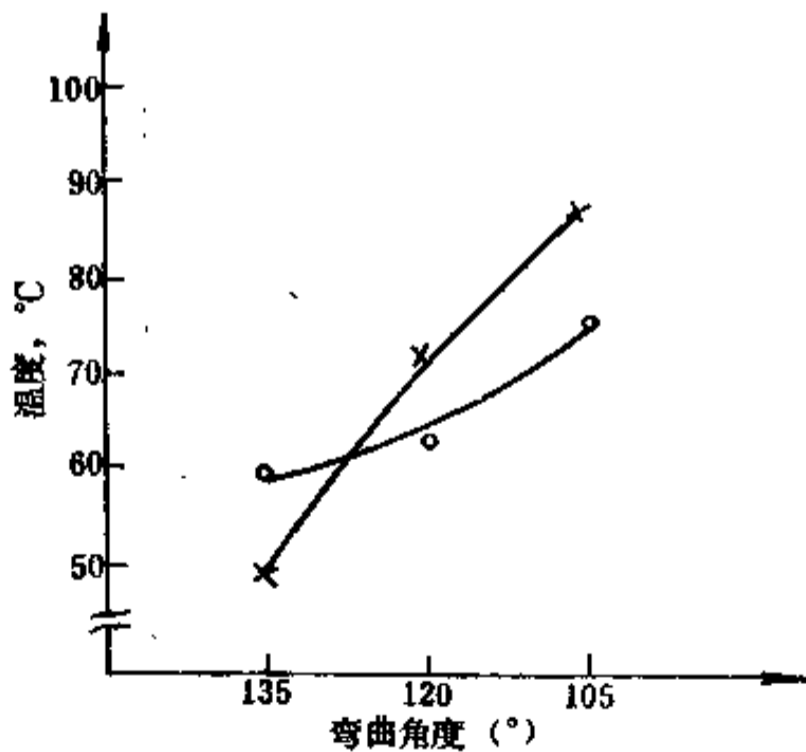


图24-32 弯曲角度与生热温度的关系

○——锦纶帘线；×——聚酯帘线

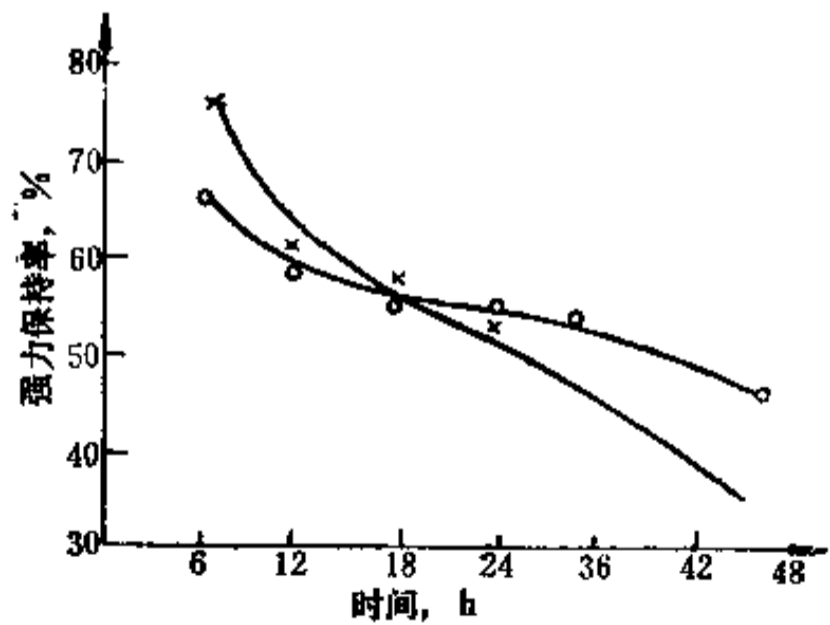


图24-33 疲劳时间与强力保持率的关系

○——锦纶6帘线；×——锦纶66帘线

### 第三节 轮胎帘布

帘布为轮胎的骨架材料, 轮胎在行驶过程中将承受内压力、径向、侧向牵引力和制动力等极其复杂的力作用, 而帘线将受到拉伸、压缩、剪切、弯曲及扭转力矩的作用。帘布既要承受外力的作用, 又要保持轮胎的尺寸稳定性, 保证轮胎的良好行驶性能。这就要求帘布具有高强度、高模量、耐疲劳、耐冲击、滞后损失小, 而且与橡胶有良好的粘合性能。

帘线材质的选择, 帘布结构、规格的选用, 必须与轮胎的结构、规格以及使用条件 and 经济效益等结合起来考虑。

当前轮胎工业用骨架材料, 主要有锦纶帘布、粘胶帘布、钢丝帘线及聚酯帘布。目前国内尚有小量的棉帘布在轮胎中应用, 而芳纶正处在试验阶段。其发展趋势将是棉帘布被淘汰, 而芳纶跨入橡胶工业的骨架材料的行列中来。

#### 一、棉 帘 布

棉帘布强力低, 耐疲劳性能差, 密度大, 不能适应轮胎的需要, 但是它也有其特点, 如湿态下强度高, 热态下不收缩, 浸渍处理工艺较简单。因此, 棉帘线还比较多地应用于畜力车轮胎、农业机械轮胎、摩托车胎及其它要求不高的轮胎。

表24-8 轮胎用棉帘组织规格

帘布 编号	经线组织 (号×股× 股)	经 线 捻 向	经线每米捻度		纬 线 号 数	10cm 内密度 (根数)		幅 宽 cm	总经根数		匹 长 m
			初捻	复捻		经线密度	纬线密度				
特1088	27×5×3	ZZS	800以上	400以上	27或28	$88^{+1}_{-2}$	$8 \pm 1$	91.5 130±2 140-1 147	806 1232 1144 1294	$\pm 2$	180±3
特1068	27×5×3	ZZS	800以上	400以上	27或28	$68^{+1}_{-2}$	$16 \pm 1$	91.5 130+3 140-1 147	622 952 884 1000	$\pm 2$	180±3
特1040	27×5×3	ZZS	800以上	400以上	27或28	$40^{+1}_{-2}$	$30 \pm 1$	91.5 130+3 140-1 147	366 560 520 588	$\pm 2$	180±3
1098	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	$98^{+1}_{-2}$	$6 \pm 1$ $8 \pm 1$	91.5 130+3 140-1 147	898 1372 1274 1442	$\pm 2$	180±3
1070	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	$70^{+1}_{-2}$	$8 \pm 1$ $10 \pm 1$	91.5 130+3 140-1 147	642 980 910 1030	$\pm 2$	180±3
1043	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	$46^{+1}_{-2}$	$12 \pm 1$ $16 \pm 1$	91.5 130±3 140-1 147	422 644 598 676	$\pm 2$	180±3
9098	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	$98^{+1}_{-2}$	$6 \pm 1$ $8 \pm 1$	91.5 130+1 140-1 147	898 1372 1274 1442	$\pm 2$	180±3
9070	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	$70^{+1}_{-2}$	$8 \pm 1$ $10 \pm 1$	91.5 130+3 140-1 147	642 980 910 1030	$\pm 2$	180±3

续表

帘布编号	经线组织 (号×股×股)	经线 捻向	经线每米捻度		纬 号 纱 数	10cm内密度(根数)		幅宽 cm	总经根数		匹长 m
			初捻	复捻		经线密度	纬线密度				
9046	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	46 <sup>+1</sup> <sub>-2</sub>	12 <sup>+1</sup> <sub>-1</sub>	91.5 130+2 140-1 147	422 644 598 676	±2	180±3
8598	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	98 <sup>+1</sup> <sub>-2</sub>	6 <sup>+1</sup> <sub>-1</sub>	91.5 130+3 140-1 147	898 1372 1274 1442	±2	180±3
8570	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	70 <sup>+1</sup> <sub>-2</sub>	8 <sup>+1</sup> <sub>-1</sub>	91.5 130+3 140-1 147	642 980 910 1030	±2	180±3
8546	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	46 <sup>+1</sup> <sub>-2</sub>	12 <sup>+1</sup> <sub>-1</sub>	91.5 130+3 140-1 147	422 644 598 676	±2	180±3

注: 1. 本表引自GB330-81。

2. 幅宽特殊规格由生产厂与使用双方协商决定。

3. 总经根数 = 经线密度 ×  $\frac{\text{标准幅宽}}{10}$  (小数四舍五入, 总经根数取偶数)。

表24-9 轮胎用棉帘布的物理性能

帘子布 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
	帘线扯断 强 力 N(kgf) ≥	帘线扯断 伸 长 率 %	强 力 不 匀 率 % ≤	扯断伸长 不 匀 率 % ≤	帘线直径 mm	初捻捻度 m	复捻捻度 m	4.5kgf 定荷伸长率 %
特1088	98.1 (10.0)	14.0±1.5	4.0	6.0	0.80±0.04	800以上	400以上	
特1068	98.1 (10.0)	14.0±1.5	4.0	6.0	0.80±0.04	800以上	400以上	
特1040	98.1 (10.0)	14.0±1.5	4.0	6.0	0.80±0.04	800以上	400以上	
1098	98.1 (10.0)	14.0±1.5	4.0	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	7.0±1
1070	98.1 (10.0)	14.0±1.5	4.0	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	7.0±1
1046	98.1 (10.0)	14.0±1.5	4.0	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	7.0±1
9098	88 (9.0)	14.0±1.5	4.5	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	7.5±1
9070	88 (9.0)	14.0±1.5	4.5	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	7.5±1
9046	88 (9.0)	14.0±1.5	4.5	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	7.5±1
8598	83 (8.5)	14.0±1.5	4.5	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	8.0±1
8570	83 (8.5)	14.0±1.5	4.5	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	8.0±1
8546	83 (8.5)	14.0±1.5	4.5	6.0	0.81±0.04	700以上	350以上	8.0±1

注：本表引自GB330—81。

物理机械性能评等

(1)物理机械性能分批试验，按批评等；

(2)物理机械性能指标分一等品和二等品，均属合格品，低于二等品者为等外品；

(3)1~7项指标全部合格者为一等品；

(4)1~4项指标中有一项不合格者，降为等外品；

(5)5~7项指标中两项不合格者，降为等外品；

(6)5~7项指标中一项不合格者，降为二等品；

(7)1~7项指标中有一项经初试不合格者，得对该不合格项目取双倍试样进行复试，以复试为准；

(8)4.5kgf定荷伸长率只进行试验，不作验收指标。

棉帘布的组织结构和物理机械性能早已标准化。其具体的组织规格和性能分别见表24-8和表24-9。

## 二、粘 胶 帘 布

粘胶帘线具有一定的强度、较高的模量和低延伸变形，特别是在热态下不收缩，有较好的耐热性能且与橡胶有良好的粘合性能。其缺点是吸湿率高，湿强力低。故一般是用作轿车胎、轻型载重胎、农业机械胎等的胎体和缓冲层。由于粘胶帘线的模量高，还特别适用于子午线轮胎。

### (一)粘胶帘线的结构与性能

目前，强力粘胶帘线和一超粘胶帘线在轮胎中很少应用，二超三超帘线应用最为广泛，超高模量粘胶帘线还处于研制或小量应用于子午线轮胎的阶段。其性能见表24-10。

表24-10 粘胶帘线性能

结 构 试验 项目	强 力 丝	一 超	二 超	三 超 ①		高模量②
	183.3tex/2 (1650den/2)	183.3tex/2 (1650den/2)	183.3tex/2 (1650den/2)	183.3tex/2 (1650den/2)	183.3tex/2 (1650den/2)	183.3tex/2 (1650den/2)
扯断强力, N (kgf)	126 (12.9)	137 (14.0)	162 (16.5)	172 (17.5)	185 (18.9)	237 (24.2)
44.1N(4.5kgf)伸长率, %	3.1	4.2	2.7~3.3	2.3	3.3	1.1
扯断伸长率, %	11.1	14.8	14	15	15.2	4.8

①联邦德国。

②日本。

从结构上看，(即22.2tex)/2(1100den/2)规格的粘胶帘线很少使用，183.3tex/2(1650den/2)的帘线应用最为广泛，但目前有被粗旦(如183.3tex/3(1650den/3)、244.4tex/2(2200den/2)及244.4tex/3(2200den/3)取代之势。其结构与性能见表24-11~表24-14所示。另外，无论轮胎胎体帘布层的经线是采用低旦帘线或高旦帘线，缓冲层用帘线一段是采用低旦，而且捻度较低，方可保证有良好的高强度低变形性能。

子午线轮胎要求帘线具有高强度、高模量、低伸长、耐疲劳的优质帘线其结构与性能见表24-15。

表24-11 轮胎用183.3tex(1650den/2)粘胶帘线组织规格

帘布规格	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
试验项目			
经线捻向	ZS	ZS	ZS
经线密度, 根/10cm	104±2.0	74±2.0	50±2.0
纬线密度, 根/10cm	8±1	10±1	16±1
纬纱支数, N	21	21	21
匹长, m	360±3%	360±3%	360±3%
幅宽, cm	133 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub>	133 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub>	133 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub>
布头长度, cm	7~10	7~10	7~10
布头纬纱支数/股数	21×5	21×5	21×5
布头纬密度, 根/10cm	42~45	42~45	42~45

注：1.V<sub>1</sub>——内层用帘线；V<sub>2</sub>——外层用帘线；V<sub>3</sub>——缓冲层用帘线。  
2.本表引自鄂 Q/FJ。

表24-12 183.3tex/2(1650den/2)粘胶帘布性能

等 级	优 等 品	一 等 品	合 格 品
试验项目			
扯断强力, N(kgf) ≥	161.7(16.5)	147.0 (15)	142.1 (14.5)
H抽出力, N(kgf) ≥	98(10.0)	98 (10.0)	88.2 (9.0)
44.1N(4.5kgf)伸长率, %	2.5±0.5	2.5±1.0	2.5±1.0
扯断伸长率, %	12.5±1.5	12.5±2.0	12.5±2.5
强力不匀率, %≤	4.0	5.0	5.0
伸长不匀率, %≤	6.0	7.0	7.0
附胶量, %≥	4.0	3.5	3.5
含水量, %≤	2.0	2.0	2.5
直 径, mm	0.7±0.03	0.7±0.03	0.7±0.03
捻度, 捻/m			
初 捻	470±20	470±20	470±20
复 捻	450±15	450±15	450±15

注：本表引自鄂 Q/FJ。

表24-13 183.3tex/3(1650den/3)粘胶帘布性能

帘布等级	两 超	一 等 品	二 等 品
试验项目			
扯断强力, N(kgf) ≥	21(22.0)	20(21.0)	181(18.5)
H抽出力, N(kgf) ≥	98(10)	88(9.0)	83(8.5)
44.1N(4.5kgf)伸长率, %	1.7±0.5	1.5±1.0	1.5±1.5
扯断伸长率, %	13.0±1.5	13.0±2.0	13.0±2.5
强力不匀率, %≤	4.0	5.0	5.0
伸长不匀率, %≤	6	7	7
含水率, %≤	2	2	2
附胶量, %≥	4.5	4.0	3.5
直径, mm	0.87±0.05	0.87±0.05	0.87±0.05
捻度, 捻/m			
初 捻	320±20	320±20	320±20
复 捻	290±15	290±15	290±15

注：本表引自鄂 Q/FJ。

表24-14 粘胶帘布性能

帘布牌号	帘线结构	直 径 mm	扯断强力 N(kgf) ≥	扯断强力变 异系数, % ≥	伸 长 率, %	
					44N(4.5kgf) 伸长率	扯断伸长率
17B	184tex×1×2	0.67±0.03	169.8(17.3)	5.0	3.5±0.5	14.5±1.5
172B	184tex×1×2	0.67±0.03	169.8(17.3)	5.0	3.5±0.5	14.5±1.5
173B	184tex×1×2	0.67±0.03	169.8(17.3)	5.0	3.5±0.5	14.5±1.5
22B	244tex×1×2	0.80 <sup>+0.02</sup> <sub>-0.03</sub>	215.8(22.0)	4.5	3.2±0.5	16.0±1.3
222B	244tex×1×2	0.80 <sup>+0.02</sup> <sub>-0.03</sub>	215.8(22.0)	4.5	3.2±0.5	16.0±1.3
172BP	184tex×1×2	0.58±0.03	176.6(18.0)	5.0	1.7±0.5	10.8±1.5
232BP	224tex×1×2	0.67±0.03	230.5(23.5)	4.5	1.5±0.5	12.0±1.5
233BP	244tex×1×2	0.67±0.03	230.5(23.5)	4.5	1.5±0.5	12.6±1.5

帘布牌号	捻度, 捻/m		与橡胶的粘 合 强力, N(kgf) ≥	帘布密度, 根数/10cm		平方米重量 g/m <sup>2</sup>
	初 捻	复 捻		经 线	纬 线	
17B	480±20	400±20	1569.6(160.0)	94±1	10±1	395±20
172B	480±20	400±20	1569.6(160.0)	75±1	12±1	315±15
173B	480±20	400±20	1569.6(160.0)	47±1	15±1	199±10
22B	420±20	360±20	1716.7(175.0)	89±1	10±1	504±25
222B	420±20	360±20	1716.7(175.0)	72±1	12±1	408±20
172BP	300±20	300±20	1373.4(140.0)	70±1	12±1	290±15
232BP	260±20	260±20	1716.7(175.0)	55±1	12±1	410±15
233BP	260±20	260±20	1716.7(175.0)	70±1	12±1	380±15

注: 本文引自 GOCT 24338—80。

表24-15 子午线轮胎缓冲层用粘胶帘线结构与性能

试验项目		捻 度	帘线直径	扯 断 强 力	44.1N(4.5 kgf)	扯 断 率
帘线结构		捻/m	mm	N(kgf)	伸长率%	%
二 超	183.3 tex/3 (1650 den/3)	260/260	0.8	245 (25.0)	1.5~2	8.5~10
二 超	244.4 tex/2 (2200 den/2)	260/260	0.7±0.03	235 (24.0)	1.5~2	8.5~10
三 超	183.3 tex/2 (1650 den/2)	300/300	0.53±0.03	176 (18.0)	1.4~2	8.5~10
三 超	122.2 tex/2 (1100 den/2)	400/400	0.45±0.03	127 (13.0)	1.4~2	8.5~10

**(二)帘布浸渍处理体系**

粘胶帘布的浸渍体系为 RFL 体系, 该体系由酚醛树脂和胶乳两部分组成的。

酚醛树脂液, 是间苯二酚和甲醛采用氢氧化钠作催化剂, 在室温下缩合6~12小时而成。然后将其与胶乳 (L) 混合, 或直接在胶乳中缩合。但在氮作稳定剂的胶乳中直接缩合是不

适宜的。因为氨与甲醛可能发生作用，生成六亚甲基四胺，从而影响树脂的缩合程度。

帘布浸渍干燥时，树脂进行第二段缩合。在橡胶-帘布体系硫化过程中，树脂进行最后一段缩合，使之形成体型结构。因此硫化前保持树脂中的活性基团是很重要的。

树脂的缩合度、粘度、结构及树脂中生成羟甲基的速度，决定于间苯二酚与甲醛的摩尔比，而摩尔比对帘线与橡胶的粘合性能以及对浸渍剂薄膜的综合物理机械性能的影响很大，如图24-34和图24-35所示。

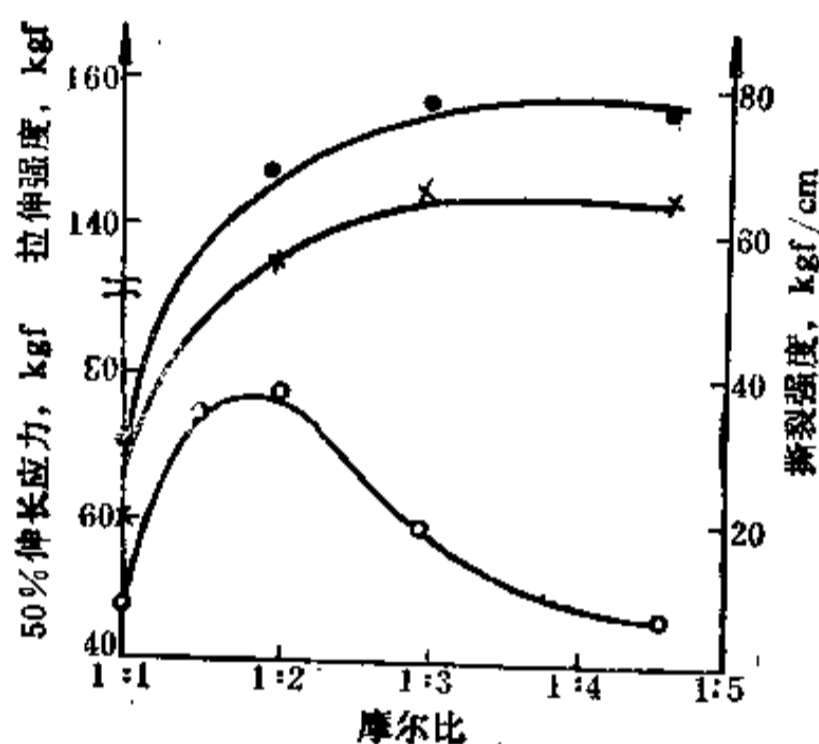


图24-34 间苯二酚与甲醛摩尔比对浸渍剂膜物理机械性能的影响

·——拉伸强度；×——50%伸长应力；×——撕裂强度  
(1kgf = 9.80665N, 1kgf/cm = 9.80665N/m)

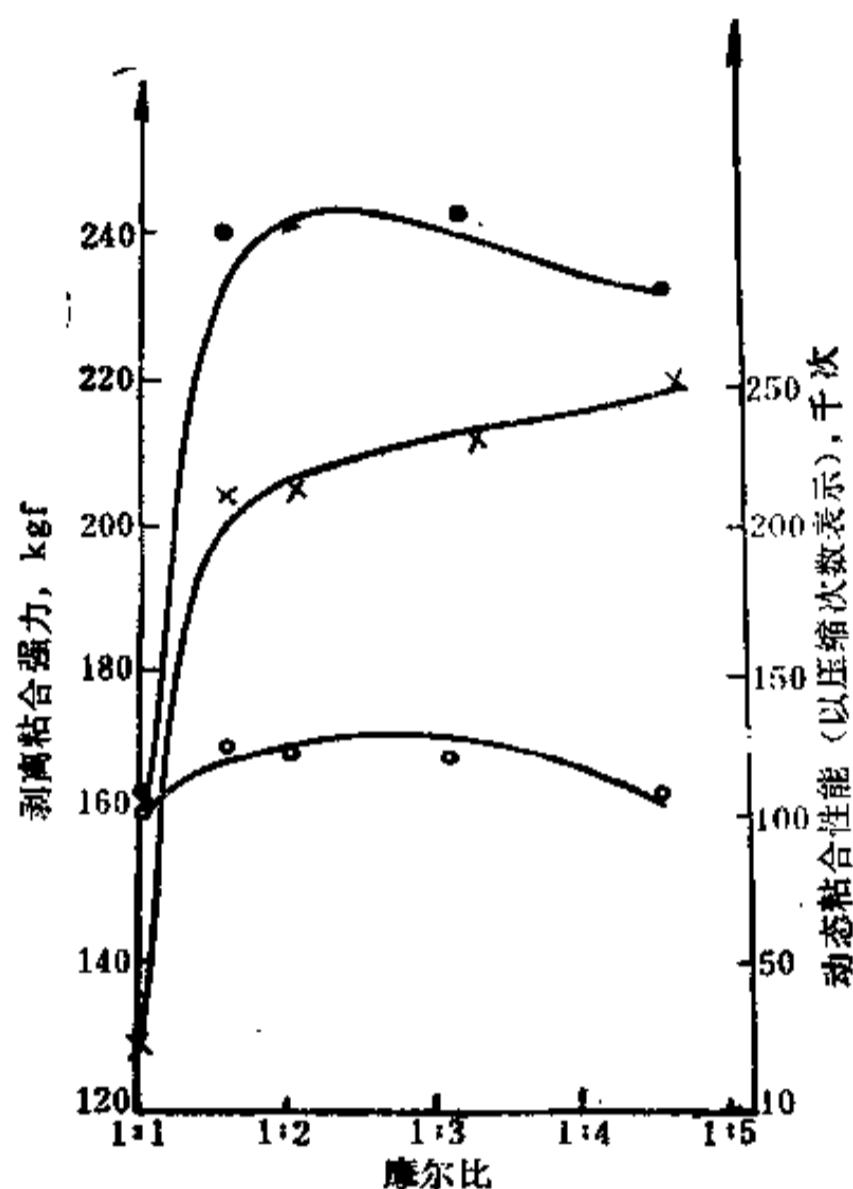


图24-35 间苯二酚与甲醛的摩尔比对粘合性能的影响

·——帘布层为天然橡胶的粘合强度（剥离试验法），  
×——帘布层为丁苯橡胶的粘合强度（动态压缩试验法），  
·——帘布层为丁苯橡胶的粘合强度（剥离试验法）  
(1kgf = 9.80665N)

试验表明粘胶帘线的浸渍剂中间苯二酚与甲醛的摩尔比为1:2~1为宜。

酚醛树脂在胶乳中的含量小，帘线与橡胶的粘合力差，含量过多，浸渍处理后的帘线硬性大，影响帘线性能。为了保证帘线具有良好的粘合性和柔软性，在100份胶乳中含有15~20份树脂为宜。

浸渍剂用的胶乳，要求有良好的稳定性和含有活性官能团的合成胶乳与天然胶乳并用，可以获得良好的粘合力。以丁二烯、苯乙烯及2-乙烯基吡啶三元共聚胶乳（简称丁苯吡胶乳）的粘合力最佳。粘胶帘布浸渍剂多是用天然胶乳为主（用量60~80%）与丁苯吡胶乳、丁苯胶乳并用。

胶乳的胶体化学特性，如pH值、表面张力、粘度、机械稳定性以及胶凝温度等，对帘布的浸渍是有影响的。pH值对粘合力的影响如表24-16所示。胶乳的表面张力，将影响对帘

布表面的浸润能力，浸渍用的丁苯胶乳表面张力为 $(55 \pm 5) \times 10^{-5} \text{N/cm}$ ， $(55 \pm 5 \text{dyn/cm})$ ，丁苯吡胶乳的表面张力稍高为 $50 \sim 60 \times 10^{-5} \text{N/cm}$  ( $50 \sim 60 \text{dyn/cm}$ )。

表24-16 丁苯胶乳pH值对粘合性能影响

pH 值	7.6	7.8	8.6	9.4	10.5	11.2	11.5	11.8
H扯出力, N/根	82.3	88.2	98	89.2	54.9	42.1	29.4	12.7
(kgf/根)	(8.4)	(9.0)	(10.0)	(9.1)	(5.6)	(4.3)	(3.0)	(1.3)

胶乳的稳定性极为重要，要求6个月的贮存期内，性能保持稳定，而且应具有足够低的胶凝温度，帘布浸渍用胶乳的胶凝温度应在 $5 \sim 0^\circ \text{C}$ 。

胶乳对于在生产中加入的其它物质（例如加水稀释）及机械作用（如用泵输送或搅拌）等，均应能保持良好的稳定性。

酚醛树脂胶乳浸渍剂的浓度一般在 $15 \sim 18\%$ 。

### (三)浸渍处理工艺

粘胶帘布的浸渍处理工艺流程如图24-36。

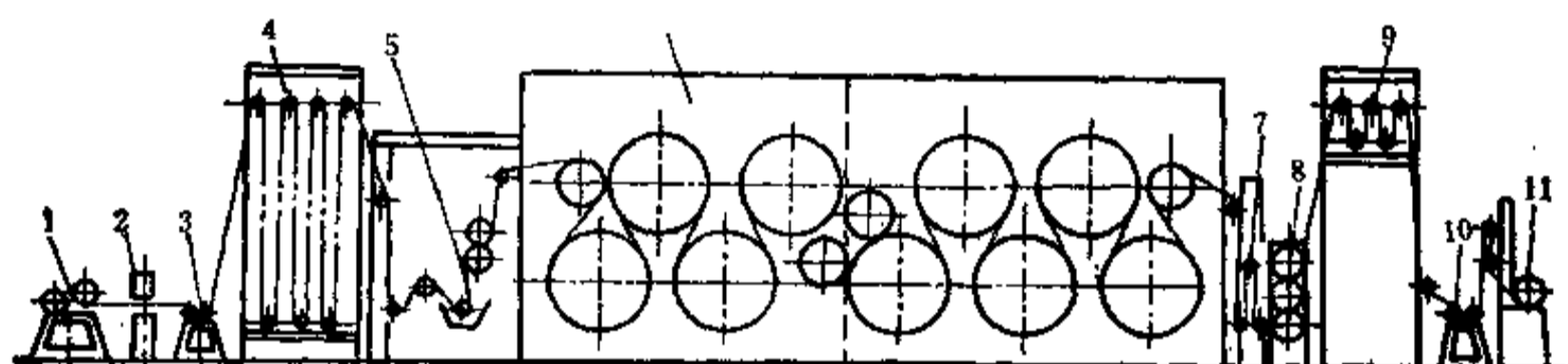


图24-36 粘胶帘布浸胶工艺流程

1—导开架；2—平板硫化接头机；3—前牵引机；4—前贮布架；5—浸胶装置；6—干燥室；7—单环张力调节器；8—伸张机组；9—后贮布架；10—后牵引机；11—卷取机

浸胶机的工作速度为 $8 \sim 32 \text{m/min}$ ，常用速度为 $12 \text{m/min}$ ，宽度为 $1500 \text{mm}$ ，布卷最大长度为 $500 \text{m}$ 。

粘胶帘布的浸渍处理工艺，主要的是浸胶和干燥，这两部分的工艺参数必须严格控制，方能保证帘布的质量。

浸渍时间 $3 \sim 7$ 秒，浸胶槽的流程如图24-37所示，一般采用a流程，当需要增加浸渍时间，则可选择b、c流程，浸渍时间受速度的影响。

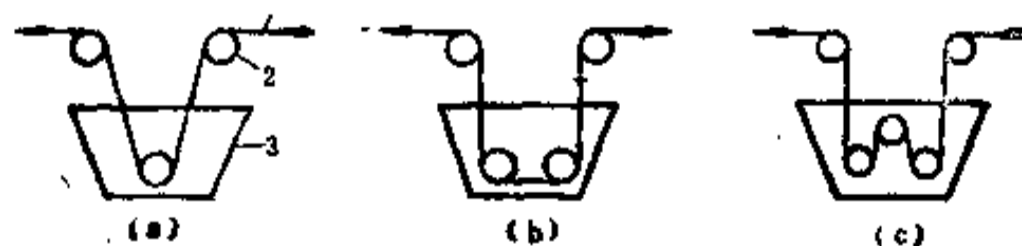


图24-37 浸胶槽流程示意图

1——帘布；2——导辊；3——浸胶槽

帘布上的多余浸渍液的排除，采用挤压和吹风或真空吸胶，如图 24-38 所示。其中挤压不仅能排除余胶，更重要的是能增加浸渍剂在帘线里的渗透程度，使帘线浸渍均匀。挤压可与吹风或真空吸胶同时使用，可控制附胶量，使帘线的粘合力均匀稳定。反之，可根据附胶量和渗透程度的要求，调节挤压力和吹风压力。

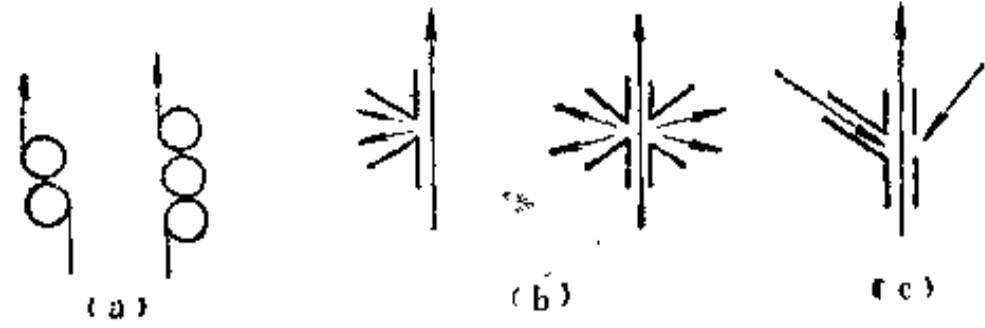


图24-38 排除余胶的装置示意图  
(a)—挤压；(b)—真空吸余胶；(c)—吹风法除余胶

浸渍区和干燥区的张力控制很重要，粘胶帘线具有亲水性，在水溶液中收缩。因此帘布在浸渍处理过程中，如果不加张力，帘布收缩就会导致帘线的强力降低、伸长率增加，影响帘线的物理机械性能，如图24-39所示。如果张力过大，则附胶量降低，粘合性能随之下降，如图 24-40 所示。为了保持帘线的高强力、低伸长率以及良好的粘合性能，粘胶帘布在由浸渍区到干燥区应逐步提高张力。以 1650den/2 规格的帘线为例，浸渍区的张力为 200~300g/根，干燥时张力为 450~1000g/根。

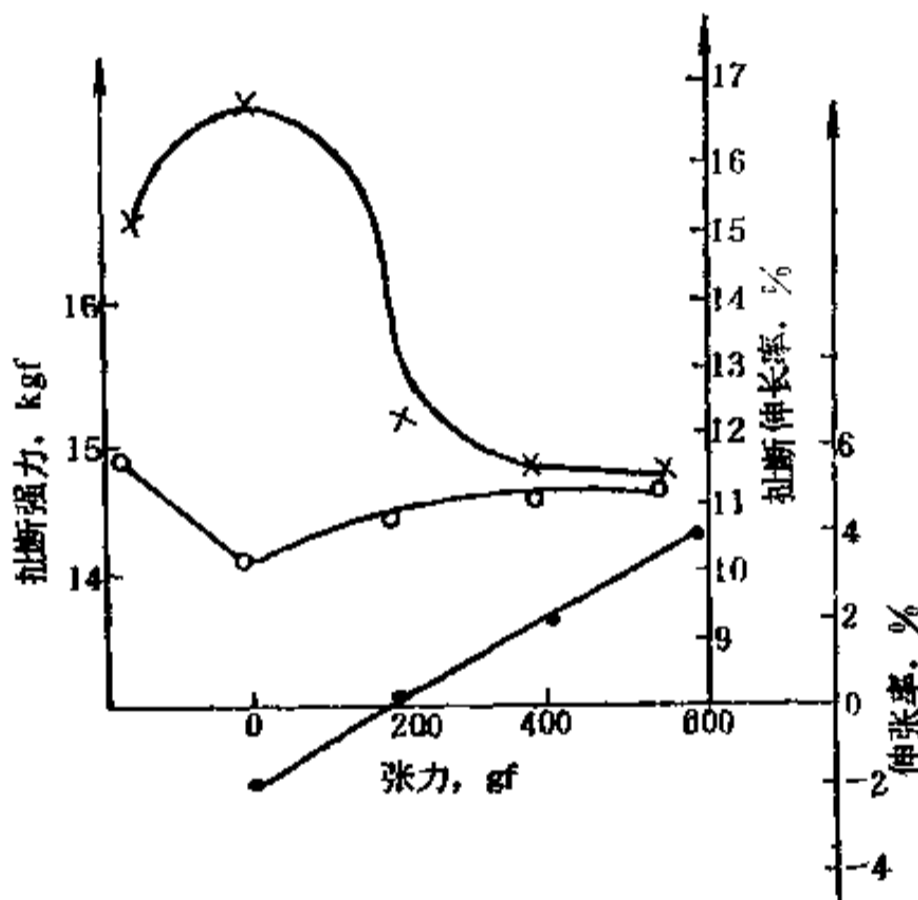


图24-39 粘胶帘线的机械性能与浸渍张力的关系  
—○— 扯断强力；×— 扯断伸长率；·— 伸张率  
(1kgf = 9.80665N)

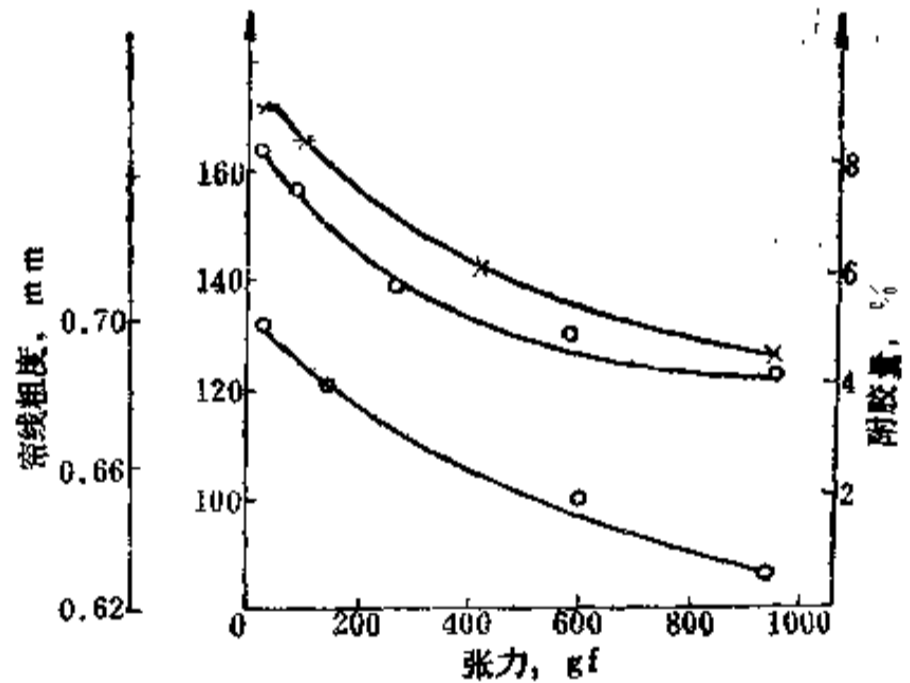


图24-40 浸渍张力与帘布附胶量及粘合力的关系  
—○— 粘合力；×— 附胶量；·— 帘线粗度  
(1kgf = 9.80665N)

干燥区的作用不仅是起干燥的作用，而且更重要的是使浸渍剂进行后缩合，提高帘线的粘合性能。干燥温度为 150℃，时间为 3~5 分钟，浸胶机的干燥区设有排湿气装置，可保证干燥区的效果。

#### (四)粘胶帘布应用注意事项

粘胶帘线的最大弊病，是吸湿率高，在标准条件下，含湿率为 11%，而且湿态下的强力

低、伸长变形大，与橡胶的粘合性能差。这必须引起轮胎制造者的极大注意。

浸胶处理的帘布必须尽快使用，贮存期要短，一般贮存半年，在贮存期要保持干燥，还要避免紫外线的作用，紫外线的照射会导致浸胶层的老化，影响粘合性能。

粘胶帘布使用前开包，开包后要及时使用，如果帘布停放时间长，含水率会迅速上升，影响轮胎质量。

粘胶帘布的压延工艺中，要严格控制加热辊筒的温度，一般应控制在110~120℃为宜，要求帘布进入压延辊之前的含水率保持在1%以下。

粘胶帘布压延后，要立即使用，而且垫布要采用吸湿性小的织物，一般用聚丙烯垫布为好，可保持覆胶帘布的表面新鲜。

## 二、锦纶帘布

锦纶帘布强力高、耐疲劳、耐冲击性能好，滞后损失小。主要应用于载重胎、工程机械胎、飞机胎、军用胎以及其它苛刻条件下使用的轮胎，也用于农业机械胎和乘用胎。但由于其尺寸稳定性差，模量低，特别在热态下模量更低，导致轮胎在停车之后产生平点现象。

### (一) 锦纶帘布结构与性能

锦纶帘布的生产与应用，量大面广，要经济合理地应用好锦纶帘布，帘线的结构、帘布的规格，应与轮胎规格的系列相适应。一般工程机械轮胎及大型载重轮胎的胎体，应选用高强度粗旦帘线，例如：140.0tex/3 (1260 den/3)、186.7tex/2 (1608 den/2) 和 210.0tex/2 (1890 den/2) 等锦纶帘布，缓冲层宜采用140.0tex/2 (1260 den/2)、93.3tex/2 (840 den/2)。

载重胎、轻型载重胎、工业用轮胎及大型拖拉机轮胎的胎体，可选用1260 den/2 锦纶帘布，缓冲层宜采用840 den/2。

轿车轮胎使用93.3tex/2 (840 den/2) 或140.0tex/2 (1260 den/2) 的锦纶帘布。

锦纶帘布包括锦纶66和锦纶6两种帘布，锦纶66帘布的规格与性能见表24-17和表24-18，锦纶6帘布的规格与性能见表24-19和表24-20所示。

日本和苏联的锦纶帘布的规格及性能如表24-21和表24-22。

表24-17 锦纶66浸胶帘布规格

项 目	140 tex/2 (1260 den/2)			186.67 tex/2 (1608 den/2)	
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>
经线密度，根/10cm	100	74	52	88	58.4
边经密度，根/10cm	105	78	55	92	72
纬线密度，根/10cm	8	10	14	9	9
纬纱规格	20 <sup>*</sup>	20 <sup>*</sup>	20 <sup>*</sup>	20 <sup>*</sup>	20 <sup>*</sup>
接头布长度，cm	10	10	10	10	10
幅宽，cm	145 ± 3	145 ± 3	145 ± 3	145 ± 3	145 ± 3
长度，m	1160 ± 12	1160 ± 12	1160 ± 12	1160 ± 12	1160 ± 12

注：1. V<sub>1</sub>——内层帘布；V<sub>2</sub>——外层帘布；V<sub>3</sub>——缓冲层用帘布。

2. 本表引自GB 466—83。

表24-18 锦纶66帘线技术指标

帘线结构 试验项目	140tex/2 (1260den/2)			186.7 tex/2 (1680den/2)		
	优等品	一等品	二等品	优等品	一等品	二等品
扯断强力, N(kgf) $\geq$	217.56 (22.2)	211.68 (21.6)	196 (20.0)	284.2 (29.0)	274.4 (28.0)	259.7 (26.5)
66.6N (6.8kgf) 伸长率, %	8.5 $\pm$ 0.4	8.5 $\pm$ 0.6	8.5 $\pm$ 1.0	—	—	—
88.2N (9.0kgf) 伸长率, %	—	—	—	8.5 $\pm$ 0.4	8.5 $\pm$ 0.6	8.5 $\pm$ 1.0
H抽出力, N/根(kgf/根) $\geq$	137.2 (14)	117.6 (12)	107.8 (11)	156.8 (16)	137.2 (14)	117.6 (12)
扯断强力不匀率, % $\leq$	2.5	3	4	2.5	3	4
扯断伸长不匀率, % $\leq$	4	5	6	4	5	6
附胶量, %	5 $\pm$ 0.9	5 $\pm$ 0.9	5 $\pm$ 1.5	5 $\pm$ 0.9	5 $\pm$ 0.9	5 $\pm$ 1.5
回潮率, % $\leq$	1	1	1	1	1	1
扯断伸长率, %	21.5 $\pm$ 2	21.5 $\pm$ 2	21.5 $\pm$ 2	22.5 $\pm$ 2	22.5 $\pm$ 2	22.5 $\pm$ 2
捻度, 捻/10cm 初捻	39 $\pm$ 2	39 $\pm$ 2	39 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2
复捻	37 $\pm$ 2	37 $\pm$ 2	37 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2
干热收缩率, % $\leq$	5	5	5	5	5	5
直径, mm	0.64 $\pm$ 0.03	0.64 $\pm$ 0.03	0.64 $\pm$ 0.03	0.74 $\pm$ 0.03	0.74 $\pm$ 0.03	0.74 $\pm$ 0.03

注: 1. 本表引自豫Q466—83。

2. 干热收缩条件 温度为150℃, 时间为30min。

表24-19 锦纶6 140tex/2(1260den/2)帘布结构

帘布结构 试验项目	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
经线密度, 根/10cm	100	74	52
纬线密度, 根/10cm	8	10	16
布 长, m	600	600	600
布 幅 宽, cm	145 $\pm$ 2	145 $\pm$ 2	145 $\pm$ 2
布 头			
纬线密度, 根/10cm	42~45	42~45	42~45
布头长, cm	35	35	35

注: V<sub>1</sub>——内层用帘布; V<sub>2</sub>——外层用帘布; V<sub>3</sub>——缓冲层用帘布。

表24-20 锦纶6 帘线技术指标

帘线结构 试验项目	140tex/2(1260den/2)		帘线结构 试验项目	140tex/2(1260den/2)	
	一等品	二等品		一等品	二等品
扯断强力, N(kgf) $\geq$	215.6 22.0	205.8 21.0	附胶量, %	4.5 $\pm$ 0.9	4.5 $\pm$ 1.2
66.6N(6.8kgf)伸长率, %	8.0 $\pm$ 0.5	8.0 $\pm$ 0.5	含水率, % $\leq$	1	1
H抽出力, N/根(kgf/根) $\geq$	118 (12.0)	118 12	扯断伸长率, %	22 $\pm$ 2	22 $\pm$ 2
强力不匀率, % $\leq$	4.0	4.0	粗度, mm	0.65 $\pm$ 0.03	0.65 $\pm$ 0.03
伸长不匀率, % $\leq$	6.0	6.0	捻度, 捻/m 初捻 Z	390 $\pm$ 15	390 $\pm$ 15
			复捻 S	370 $\pm$ 15	370 $\pm$ 15
			干热收缩率, % $\leq$	6.0	6.0

表24-21 锦纶帘布规格及性能

丝 的 型 号	T-521				
帘 线 结 构	93.3tex/1 (840den/1)	93.3tex/2 (840den/2)	140tex/2 (1260den/2)	186.67tex/2 (1680den/2)	210tex/2 (1890den/2)
捻 度, T/10cm	30	47 × 47	38 × 38	34 × 34	33 × 33
白坯帘线 \					
且 数	870	1890	2830	3750	4300
直 径, mm	0.31 ± 0.03	0.50 ± 0.03	0.61 ± 0.03	0.72 ± 0.03	0.77 ± 0.03
扯断强力, N/根(kgf/根)	74(7.5)	144(14.7)	221(22.5)	289(29.5)	314(32.0)
定负荷伸长, %					
44.1N (4.5kgf)	12.0 ± 2.0	12.5 ± 2.0			
66.15N (6.75kgf)			13.0 ± 2.0		
88.2N (9.07kgf)				13.0 ± 2.0	
99.96N (10.2kgf)					13.8 ± 2.0
扯断伸长率, %	20.5	29.0	30.5	32.0	33.0
浸胶帘线					
直 径, mm	0.36 ± 0.03	0.56 ± 0.03	0.67 ± 0.03	0.80 ± 0.03	0.85 ± 0.03
扯断强力N/根(kgf/根)	78(8.0)	147(15.0)	221(22.5)	294(30.0)	323(33.0)
定负荷伸长率, %					
44.1N (4.5kgf)	11.5 ± 1.5	8.0 ± 1.5			
66.15N (6.75kgf)			8.0 ± 1.5		
88.2N (9.0kgf)				8.0 ± 1.5	
99.96N (10.2kgf)					9.0 ± 1.5
扯断伸长, %	21.0	22.2	23.5	23.5	26.0
干热收缩率, % ≤					
150°C × 30min	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
T试验粘合力, N/根(kgf/根)	64(6.5)	142(14.5)	186(19.0)	225(23.0)	245(25.0)

注: 日本帘线性能。

### (二) 帘线浸渍处理体系

锦纶帘线的浸渍剂采用酚醛树脂胶乳(RFL)体系。其胶乳、酚醛树脂的主要成分与粘胶帘线的浸渍剂类同, 但锦纶比粘胶纤维的极性小, 而且聚合物分子具有较大的疏水性, 锦纶帘线与橡胶的粘合性能比粘胶帘线与线胶的粘合性能差。故锦纶帘线浸渍剂的特性参数是: 酚醛树脂中间苯二酚(R)与甲醛(F)的摩尔比为1:2~3; 酚醛树脂的浓度为6%左右; 酚醛树脂在100份干胶乳中的含量为15~20份; 酚醛树脂的缩合时间, 在室温下为4~8小时; 浸渍剂中的胶乳以丁苯吡胶乳为主, 一般用量为70~80%, 其余部分为天然胶乳或丁苯胶乳, 或者丁苯吡胶乳与天然胶乳、丁苯胶乳三种并用。浸渍剂的浓度为20%左右。

### (三) 热伸张工艺

锦纶帘线作为轮胎骨架材料, 具有许多优异性能, 但也存在变形大, 热收缩等弊病, 热伸张处理可减小锦纶帘线变形, 提高帘线模量, 同时经浸渍处理, 使帘线与橡胶获得了充足的粘合力。因此, 热伸张处理是改善锦纶帘线性能的有效方法。

热伸张工序, 包括浸渍处理区、干燥区、热伸张区和热定型区。热伸张工艺的基本参数是张力、温度和时间, 俗称“三T”参数, 它们之间有着内在的联系。

浸渍处理区的作用, 是将锦纶帘布的表面浸渍上粘合层, 使之与橡胶有良好的粘合性能。浸渍时间为3~7.5秒, 浸渍槽的容量为350L以140.0tex/2(1260den/2)规格帘线为例,

表24-22 锦纶布性能

布布牌号	布结构	粗 度 mm	扯断强力 N(kgf)	扯断强 力变率 系数%	伸 长 率 %			扯断伸 长变率 系数%	扯 度, 捻/m		耐热性 % ≥	与橡胶粘 合强力, N(kgf) ≥	宽 度 cm	密 度, 根/10cm	
					20N(2kgf) 伸 长 率	30N(4kgf) 伸 长 率	扯 断 伸 长 率		初 捻	复 捻				经 线	纬 线
12KHTC	93.5tex × 1 × 2	0.50 ± 0.03	125.0 (12.8)	3.2	8.0 ± 1.5	12.0 ± 1.5	27.0 ± 2.0	5.8	470 ± 20	470 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	132 ± 1	11 ± 1
122KHTC	93.5tex × 1 × 2	0.50 ± 0.03	125.0 (12.8)	3.2	8.0 ± 1.5	12.0 ± 1.5	27.0 ± 2.0	5.8	470 ± 20	470 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	94 ± 1	12 ± 1
123KHTC	93.5tex × 1 × 2	0.50 ± 0.03	125.0 (12.8)	3.2	8.0 ± 1.5	12.0 ± 1.5	27.0 ± 2.0	5.8	470 ± 20	470 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	61 ± 1	15 ± 1
23KHTC	187tex × 1 × 2	0.70 ± 0.03	230.0 (23.5)	3.5	4.5 ± 1.5	8.5 ± 1.5	27.0 ± 2.0	5.8	336 ± 20	338 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	94 ± 1	8 ± 1
232KHTC	187tex × 1 × 2	0.70 ± 0.03	230.0 (23.5)	3.5	4.5 ± 1.5	8.5 ± 1.5	27.0 ± 2.0	5.8	336 ± 20	338 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	75 ± 1	10 ± 1
25KHTC	187tex × 1 × 2	0.70 ± 0.03	245.0 (26.0)	3.5	4.5 ± 1.5	8.5 ± 1.5	28.0 ± 2.0	5.8	336 ± 20	338 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	94 ± 1	8 ± 1
252KHTC	187tex × 1 × 2	0.70 ± 0.03	245.0 (26.0)	3.5	4.5 ± 1.5	8.5 ± 1.5	28.0 ± 2.0	5.8	336 ± 20	338 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	75 ± 1	10 ± 1
26KHTC	187tex × 1 × 2	0.70 ± 0.03	255.0 (26.0)	3.5	4.5 ± 1.5	8.5 ± 1.5	28.0 ± 2.0	5.8	336 ± 20	338 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	94 ± 1	8 ± 1
262KHTC	187tex × 1 × 2	0.70 ± 0.03	255.0 (26.0)	3.5	4.5 ± 1.5	8.5 ± 1.5	28.0 ± 2.0	5.8	336 ± 20	338 ± 20	90	1765 (180.0)	148 ± 2	75 ± 1	10 ± 1

注: GOST-24221-80。

浸渍区的张力为1.96N/根(0.2kgf/根)左右。

干燥区的作用是将帘布浸渍层予以干燥。为了保证干燥效果,干燥区分为前干燥和后干燥两个部分。为了防止帘布表面干燥,过早形成胶膜,将帘布的水分包裹在帘线内部,而蒸发不出来。希望水分能从里向外扩散,因而前干燥区的温度较低、时间较短,温度110~130℃,加热路程为20m,干燥时间为40~60秒。后干燥区的温度为140~160℃,加热路程为30m,干燥时间为60~80秒,前后干燥区的张力均为4.9N/根(0.5kgf/根)左右。

热伸张区为锦纶帘线热伸张处理的主要区域。其作用是将帘布在高温作用下(温度要高于帘线的软化点)给予较大的张力拉伸,使锦纶的大分子沿施加外力的方向整齐排列,提高大分子的取向度和结晶度,从而减小帘线的变形、提高其模量,强力基本保持不变,甚至略有提高,但主要目的是改善帘线在外力作用下的变形性能。张力的选择,视白坯帘线的变形、规格而定。白坯帘布的变形大,则张力要适当增加;粗旦的帘线,张力应相应增加,以140.0tex/2(1260den/2)帘线计,张力一般为24.5~29.4N/根(2.5~3kgf/根)。温度视帘线的热性能而言,应与帘线的塑性流动温度相近,锦纶6的热伸张处理温度为185~195℃,锦纶66热伸张处理温度为210~230℃,时间一般为20~40秒。

热定型区的作用,主要是保持热伸张区处理的锦纶帘布的效果,热伸张处理后的聚酰胺大分子具有极大的内应力,要消除内应力、保持大分子的高度取向,使之在外力消失后帘线不产生回缩,必须热定型处理,该区的温度与热伸张区的温度相近,或者略低5~10℃,张力较热伸张区稍低,140.0tex/2(1260den/2)帘线的张力为19.6~24.5N(2~2.5kgf)/根,时间与热伸张区相近。

为了定型效果更好,应设有冷定型区,使帘线在张力作用下,温度降至聚酰胺玻璃化温度( $T_g$ : 50℃)以下,分子被冻结在已取向的状态,内应力消失,热伸张处理后的帘线性能得到保持。

三个区域的张力,也可用伸张率表征,干燥区的伸张率为0~2%,热伸张区的伸张率为8~10%,定型区的伸张率为-2%左右,总的伸张率为6~8%。

锦纶帘布热伸张工艺路线有两种,一为先浸胶后热伸张、热定型。二为先热伸张,后浸

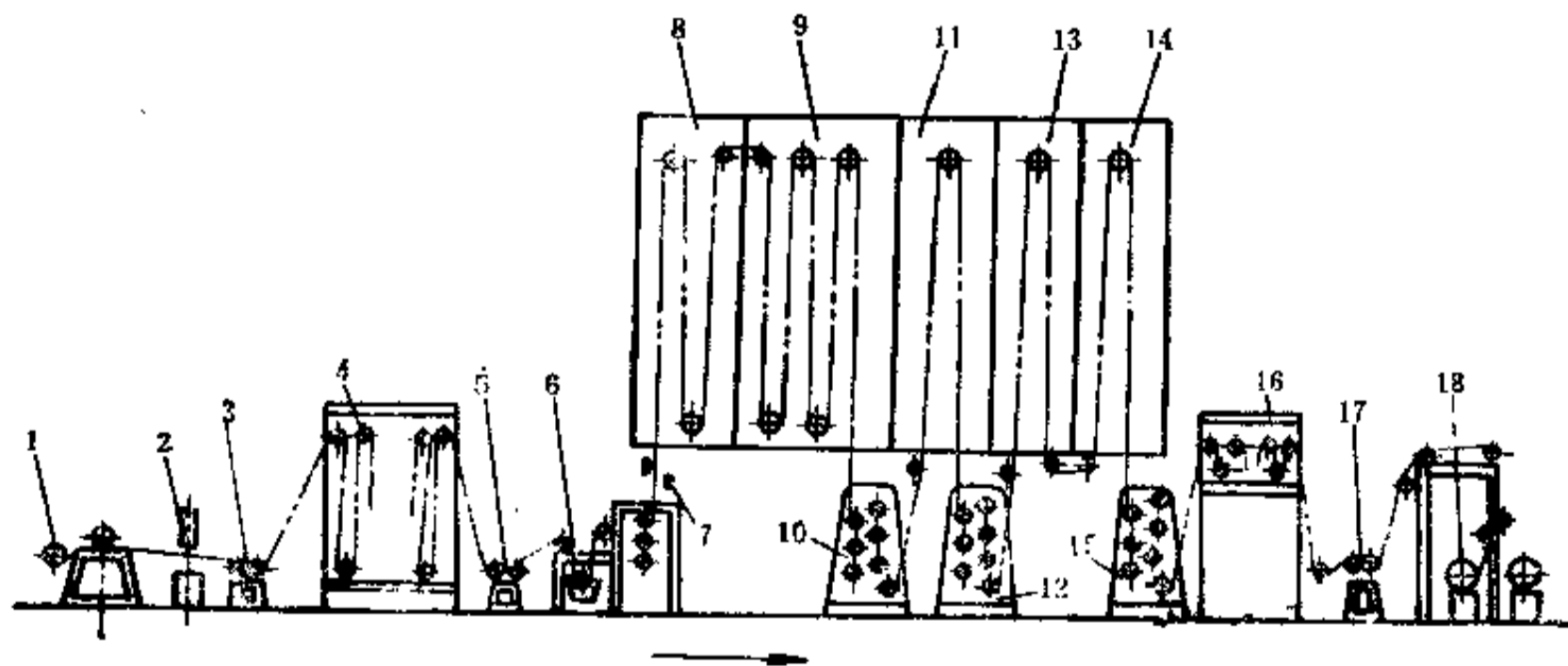


图24-41 锦纶帘布浸胶热伸张工艺图

1——导开架；2——缝制接头机；3——静牵引机；4——前贮布架；5——中牵引机；6——浸渍装置；7——真空吸胶；8——前干燥区；9——后干燥区；10——1号伸张辊组；11——热伸张区；12——2号伸张辊组；13——热定型区；14——冷却区；15——3号伸张辊组；16——后贮布架；17——后牵引机；18——卷取机

胶干燥、热定型。前者帘线附胶量高，一般为5~6%，而附着力稳定，帘线的硬度大，比较挺括，其工艺流程示意图如图24-41。后者附胶量约低3.5~4.5%，帘线较柔软，帘布在干燥定型时，含有大量的水分，实质上是湿热定型，湿热定型对帘线的定型效果好，帘线的形变性能较前者优，而且定型区的温度允许适当降低，因为锦纶的湿熔点低。其工艺流程如图24-42。

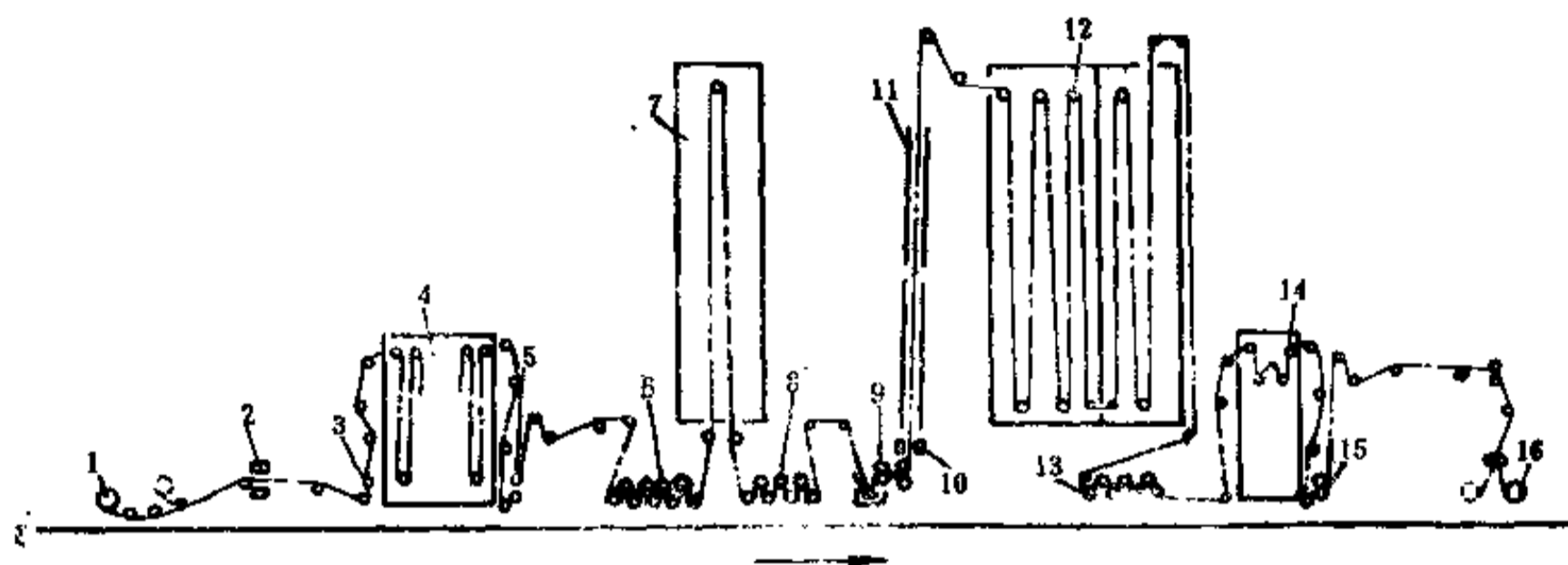


图24-42 锦纶帘布热伸张浸胶定型工艺图

1——导开架；2——缝纫接头机；3——前牵引机；4——前贮布架；5——中牵引机；6——1号伸张辊组；7——热伸张区；8——2号伸张辊组；9——浸渍装置；10——真空吸胶；11——红外线干燥；12——F燥定型区；13——3号伸张辊组；14——后贮布架；15——后牵引机；16——卷取机

目前生产中多用的是先浸胶后热伸张的工艺路线。其工艺参数如表24-23，热伸张装置如图24-43。

表24-23 锦纶6帘布热伸张工艺参数

区 域	温 度, °C	时 间, s	伸 张 率, %
干 燥 区	100~140	50~120	0~2
热 伸 张 区	190~210	20~40	5~10
热 定 型 区	190~210	20~40	0~-2

锦纶帘线热伸张处理后，帘线与橡胶的粘合性能和形变性能有着根本的改进，其强力、耐热性能及各项性能的均匀性都有所提高，唯有疲劳性能略有下降，但这对于具有优异疲劳性能的锦纶是微不足道的。热伸张“三T”参数与帘线性能的关系见表24-24，同时“三T”参数的选择与帘线的规格有关，热伸张处理后的各种规格帘线的性能变化如表24-25。

热伸张处理的帘布接头，有两种方法，一是多头缝纫机接头法，针数一般为8根，针号为24号，针间距为12mm，针脚允许范围为3~5mm，线的规格为32N/3×3涤纶线。龙门跨距为1800mm，单行速度为50~55次/s。二是用橡胶粘合接头法，即用胶条在液压平板硫化机上进行接头，接头用的胶料，因为是与白坯帘布粘合，故应含有活性更强的胶粘剂，例如

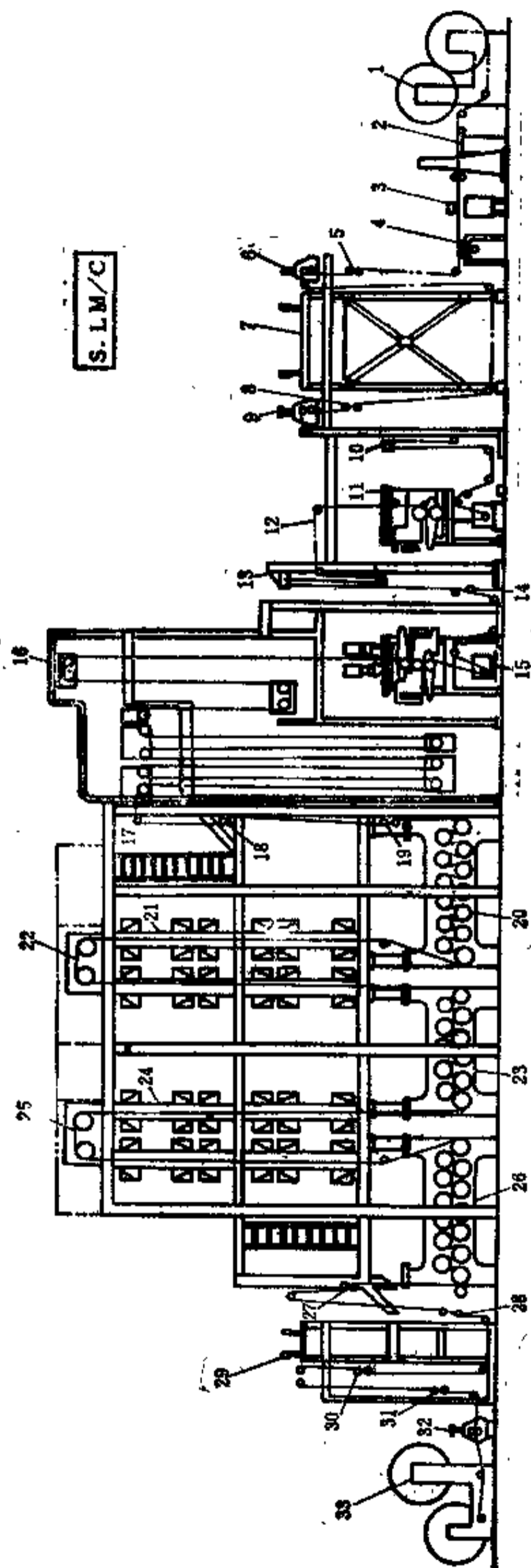


图24-43 涤纶布热伸张装置图

1——导开架；2——平板硫化接头机；3——缝纫接头机；4——导开调节器；5——定中心器；6——导开送布器；7——导开储布器；8——扩布器；9——1号浸胶输送带，10——1号调节器；11——1号浸胶槽；12——定中心器；13——2号调节器；14——扩布器；15——2号浸胶槽；16——干燥箱；17——张力测量器；18——高张力扩布器；19——高张力定中心器；20——1号伸张辊；21——热伸张箱；22——张力测定器；23——2号伸张辊；24——热定型箱；25——张力测定器；26——8号张力伸张辊；27——定中心器；28——扩布器；29——送取贮布器；30——定中心器；31——扩布器；32——卷取送布器；33——卷取

胶粘剂 RE、胶粘剂 A 或者是胶粘剂 A、RS、白炭黑等直接粘合体系。苏联用的胶粘剂有间苯二酚、PY-1 改进剂、白炭黑及胺类化合物等。帘布接头强度要求很高，要高于热伸张工序中的最大张力。

表24-24 锦纶帘线的性能与热伸张参数关系

干燥区							
试验项目 \ “三T”参数		时 间, s		温 度, °C		伸 张 率, %	
		10	80	125	150	0	4
强 力 (kgf)		→				→	
44.1N(4.5kgf)伸长率, %		→		→		↘△	
断裂伸长率, %		→		↗△		↘※	
干热收缩, %		→		→		↗※	
沸水收缩, %		↗△		→		↗※	
耐疲劳性 (GY型)		→		→		↘※	
热伸张区							
试验项目 \ “三T”参数		时 间, s		温 度, °C		伸 张 率, %	
		20	40	195	205	8	12
强 力, N		→		→		→	
44.1N(4.5kgf)伸长率, %		→		→		↘△	
扯断伸长率, %		→		↘△		→	
干热收缩率, %		→		→		→※	
沸水收缩率, %		↗		↘△		↗△	
耐疲劳性 (GY型)		→		↘△		↘※	
热定型区							
试验项目 \ “三T”参数		时 间, s		温 度, °C		伸 张 率, %	
		20	40	180	200	-2	0
强 力, N		→		→		→	
44.1N(4.5kgf)伸长率, %		→		↗		↘	
扯断伸长率, %		→		→		→	
干热收缩率, %		→		↗		↗	
沸水收缩率, %		↗		↗		↗	
耐疲劳性 (GY型)		→		↗		→	

注：→表示无变化；↗表示上升；↘表示下降；

△表示75%置信度；※表示95%置信度。

#### (四) 锦纶帘布应用注意事项

帘布虽然经热伸张处理，获得了良好的性能，但是其固有的热收缩特性仍然会导致帘线的变形。因此在轮胎制造工艺中要注意避免产生热收缩。

表24-25 热伸张处理后帘线性能变化

性能及处理条件		(840den/2)		(1260den/2)		(1890den/2)	
		未处理帘布	处理帘布	未处理帘布	处理帘布	未处理帘布	处理帘布
帘线性能	捻度, 捻/10cm						
	初捻	Z 47.8	45.4	Z 38.3	36.6	Z 32.2	30.2
	复捻	S 47.4	45.4	S 37.7	36.7	S 31.5	30.5
	扯断强力, N(kgf)	149(15.2)	149(15.2)	217(22.1)	219(22.4)	324(33.0)	324(33.0)
	44.1N(4.5kgf)伸长率, %	12.1	8.1				
	66.6N(6.8kgf)伸长率, %			12.0	8.5		
	146N(15.0kgf)伸长率, %					15.5	10.1
	扯断伸长率, %	28.4	23.5	29.3	24.1	30.1	22.2
	沸水收缩率, %	15.1	5.7	14.8	5.3	15.0	6.7
	干热收缩率, %	8.3	4.4	7.2	4.1	8.2	4.3
	直径, mm	0.51	0.55	0.61	0.66	0.76	0.80
	纤度 $D$	1899	1905	2840	2884	4259	4250
性能	附着力, N/根(kgf/根)	—	119.56(12.2)	—	154.86(15.8)	—	194.0(19.8)
	附胶量, %	—	5.4	—	5.2	—	4.9
工艺参数	速度, m/min		31.0		29.0		20.0
	温度, °C	干燥区	125		125		125
		热伸张区	195		195		198
		定型区	195		195		198
	时间, s	干燥区	126		138		192
		热伸张区	23		25		36
		定型区	23		25		36
	伸张率, %	干燥区	2.0		2.0		1.5
		热伸张区	8.0		8.0		9.0
		热定型区	-1.0		-1.0		-1.0

在压延过程中, 加热辊筒的温度要求在 105℃ 左右, 使帘线干燥, 保持帘布的含水率不大于 1%。为了防止帘线在热态下的收缩, 压延必须有张力装置, 以 1260D/2 帘线为例, 压延张力以 1kgf/根左右为宜。

硫化一后充气过程中, 对轮胎性能影响较大的工艺参数为后充气压力、硫化结束到后充气间隔时间、充气结束轮胎的温度。充气压力以 0.7MPa (7kgf/cm<sup>2</sup>) 为最佳, 硫化一充气间隔时间愈短愈好, 一般我国正常生产在 5 分钟左右, 充气结束后轮胎温度要求降至锦纶帘线的玻璃化温度以下 (约 40℃ 左右)。

锦纶帘布经浸胶热伸张处理后, 最好能及时使用, 贮存期要短, 一般贮存半年, 最长 10 个月。在贮存期除了要防潮外, 还应避免紫外线的照射, 紫外线的照射导致浸胶层老化, 影响粘合性能, 对长期贮存的锦纶帘布, 粘合性能下降, 其它物理机械性能均有所降低。可采用第二次浸渍及热伸张处理, 浸渍剂的浓度可以适当比第一次浸渍剂的浓度低, 热伸张工艺参数的选择视帘布的性能而定。

锦纶帘布使用前开包, 帘布的停放时间不能太长, 因为帘布的含水率会迅速上升, 影响轮胎质量。

锦纶帘布压延后, 要尽快使用, 而且垫布要采用吸湿性低的织物, 一般用聚丙烯垫布为

好, 可保持覆胶帘布的表面新鲜。

### 三、聚酯帘布

聚酯帘布具有高强度、高模量、低伸长、耐热性能好等优点, 因此聚酯轮胎的尺寸稳定性、乘坐舒适性优于锦纶轮胎。但是聚酯帘线遇胺类物质易降解, 使帘线强力下降, 因此应用聚酯帘布时, 助剂的选择和使用非常重要。聚酯帘线滞后损失较大, 聚酯轮胎在高速度和高负荷作用下, 生热较高, 因此聚酯帘线广泛地应用于乘用车胎、飞机胎和轻卡轮胎。聚酯帘布适用于子午线轮胎。

#### (一) 聚酯帘布结构与性能

聚酯帘线在轮胎中主要应用于轿车胎或子午线轻卡轮胎, 因此帘线的结构规格较小, 常用的帘线有 111.1tex/2(1000den/2)、122.2tex/2(1100den/2)、166.7tex/2(1500den/2)、144.4tex/3(1300den/3)等, 另外还有111.1tex/3(1000den/3)、222.2tex/2(2000den/2)用于乘用车子午线轮胎的带束层。其规格性能见表24-26~表24-28。

聚酯帘线生产技术的不断突破, 使其性能有了很大的改进, 相继成功地研究生产了四代产品。第一代帘线性能一般, 化学稳定性不够好, 现在仍有部分应用于轮胎和胶管; 第二代

表24-26 聚酯帘线性能

帘线结构	144.4tex/3 (1300den/2)	166.7tex/2 (1500den/2)	帘线结构	144.4tex/3 (1300den/2)	166.7tex/2 (1500den/2)
试验项目			试验项目		
扯断强力, N(kgf)	265(27.0)	213(21.7)	扯断伸长率, %	15.7	16.9
67N(6.8kgf)伸长率, %	3.9	4.7	直径, mm	0.74	0.66

表24-27 聚酯帘线结构与性能

帘线结构	白 坯 帘 线				浸 渍 处 理 后 帘 线			
	111.1tex/2 (1000den/2)		166.7tex/2 (1500den/2)		111.1tex/2 (1000den/2)		166.7tex/2 (1500den/2)	
试验项目	指 标	平 均 值	指 标	平 均 值	指 标	平 均 值	指 标	平 均 值
直径, mm		0.54		0.67		0.55		0.68
扯断强力, N(kgf)	≥142 (14.5)	>154 (15.7)	≥206 (21.0)	>227 (23.2)	≥132 (13.5)	>145 (14.8)	≥196 (20.0)	>218 (22.2)
44N(4.5kgf)伸长率, %		6.0			5.5±1.0	5.3		
67N(6.8kgf)伸长率, %				7.2			5.5±1.0	5.6
扯断伸长率, %		17.8		19.0		17.0		18.6
捻度, 捻/10cm								
复 捻	48±1.5	48.2	40±1.5	40.1		48.7		40.0
初 捻	48±1.5	48.5	40±1.5	40.5		50.5		42.5
捻 缩, %		11.2		11.3		8.5		8.6
干热收缩, % (150°C×30min)					≤5.0	3.7	≤5.0	4.1
粘合性能								
T试验, N/根(kgf/根)					≥98 (10.0)	144.1 (14.7)	≥137.2 (14.0)	186.2 (19.0)

注: 表引自日本帝人公司。

表24-28 聚酯帘线结构与性能

帘线结构 试验项目	活化处理白坯帘线				浸渍处理后帘线			
	111.1tex/2 (1000den/2)		111.1tex/3 (1000den/3)		111tex/2 (1000den/2)		111.1tex/3 (1000den/3)	
	指 标	平 均 值	指 标	平 均 值	指 标	平 均 值	指 标	平 均 值
直 径, mm		0.53		0.67		0.56		0.69
扯断强力, N(kgf)	≥137 (14.0)	147 (15.0)	≥196 (20.0)	224 (22.9)	≥127 (13.9)	139 (14.2)	≥176 (18.0)	198 (20.3)
44N(4.5kgf)伸长率, %		6.6			5.5±1.0	5.3		
67N(6.8kgf)伸长率, %				7.0			5.5±1.0	6.0
扯断伸长率, %		15.2		16.9		15.0		16.5
捻度, 捻/10cm								
复 捻	48±1.5	48.7	40±1.5	39.3		48.3		40.3
初 捻	48±1.5	48.2	40±1.5	41.8		50.5		43.1
捻 缩, %		11.6		12.9		8.0		10.4
干热收缩, % (150°C×30min)					≤5.0	4.0	≤5.0	3.7
粘合性能								
T试验, N/根(kgf/根)					≥98 (10)	134 (13.7)	≥137 (14.0)	181 (18.5)

注：本表引自日本帝人公司。

帘线的化学稳定性和耐热性能有所改进，1972年已开始应用于中型载重胎和输送带；第三代帘线于1977年开始生产，主要是化学稳定性有了较大的改进，提高了对轮胎高速行驶温度及对橡胶、促进剂胺解的抵抗能力，第三代聚酯帘线已具备应用于大型载重轮胎和耐热输送带的性能要求；第四代产品的热收缩率低、初始模量高、耐疲劳性能优、滞后损失小，这正是当前轮胎向子午线方向发展和轮胎轻量化的需要。因此聚酯帘线具有较高的竞争力。

## (二) 聚酯帘布浸渍处理体系

由于聚酯纤维的分子结构，决定了其化学惰性和难以与橡胶粘合的性能，故单纯使用粘胶帘线和锦纶帘线的酚醛树脂胶乳浸渍体系是无效的，为保证聚酯与橡胶的粘合，必须采用新的粘合体系。

聚酯浸渍体系和处理方法大致可分为三种。

### 1. 双浸法

双浸法一般是在一次浸渍热伸张处理工艺中设有两个浸胶槽和两个干燥区，一个热伸张和热定型区。第一次浸渍剂有异氰酸酯与RFL的混合液或环氧树脂与RFL的混合液，或Pexul与RFL的混合液。第二浸渍剂为RFL液。

#### 例1：第一浸渍剂

苯酚封闭的4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷	22g	水	100g
二辛基磷代琥珀酸钠	1.5g	金属有机化合物(如钛、钒、铬等)	适量
环氧树脂Epon812	9g		

#### 第二浸渍剂

丁苯吡胶乳(40%浓度)	100g	间苯二酚、甲醛缩合树脂	9g
氢氧化钠	2.5g	甲醛(37%)	4.5g

#### 例2：第一浸渍剂

软水	900g
间苯二酚	93g
甲醛(37%)	83g
氢氧化钠(12%)	61g
丁苯吡胶乳(41%)	1598g

丁苯胶乳	544g
水	1716g
缩合48小时	
Pexul(20%)	2000g
合计	6995g

### 第二浸渍剂

软水	2820g
间苯二酚	131g
甲醛(37%)	193g
氢氧化钠(12%)	31g
预缩合 8 小时	

丁苯吡胶乳(41%)	2184g
丁苯胶乳	746g
氨水(25%)	135g
软水	760g
合计	7000g

将双浸渍法的第一、第二浸渍剂配方适当调节合并为一次浸渍处理, 常采用的浸渍体系有: 环氧-酚醛树脂-丁苯吡胶乳浸渍剂; 异氰酸酯-环氧-丁苯吡胶乳浸渍剂;  $N_3$  (三丙烯基氰脲酰酯、间苯二酚和甲醛的预缩合物)-酚醛树脂-丁苯吡胶乳浸渍剂; Pexul (2,6-双-(2,4-二羟基苯-甲基)-4氯苯酚的氨溶液)-酚醛树脂-丁苯吡胶乳的浸渍剂。进行一次浸渍处理, 可获得良好的粘合效果。

### 3. 纤维表面活化处理

在聚酯纺丝过程中进行表面活化处理, 活化剂有封闭异氰酸酯、环氧树脂、油酸酯、三醇缩水甘油醚等。活化剂的使用方法有下列三种:

- ①在纺丝工序中, 涂上纺丝油剂后直接浸渍在未拉伸的单丝上;
- ②浸渍在拉伸后的单丝上, 或在拉伸后即将卷取前的单丝上浸渍。
- ③浸渍在加捻后的帘线上, 或在帘线加捻过程中浸渍。

经活化处理的帘线, 织成帘布, 最后用锦纶的酚醛树脂丁苯吡胶乳的浸渍剂处理, 即可得到良好的粘合效果。

表24-29 聚酯帘线浸渍热伸张  
工艺参数

处理区	第一区	第二区
工艺参数		
伸张率, %	2.5~4	0.5~4
干燥温度, °C	93~146	93~146
热伸张温度, °C	254~257	—
热定型温度, °C	—	249~257
时间, s	60~80	60~80

### (三) 聚酯帘线浸渍热伸张工艺

因聚酯帘线与橡胶粘合性能的需要, 一般在浸渍热伸张工艺中设计两次浸渍处理。该工艺分为两个区域, 第一区为浸渍、干燥及热伸张, 第二区为浸渍、干燥及热定型区。其工艺流程示意图24-44, 工艺参数如表24-29所示。

### (四) 聚酯帘线在应用中注意事项

一般轮胎应用的聚酯帘布, 大多是第二代产品, 因此帘线的胺解、滞后损失等特性, 在应用中要注意考虑。

胺解表现在橡胶中, 天然橡胶与合成橡胶相比, 天然橡胶中大约含有6%重量份的非橡胶成分, 包括脂肪酸、酯类、胺类和蛋白质等物质。这些物质易引起聚酯帘线的降解。图24-45表明帘线的强力保持率随丁苯橡胶和顺丁橡胶的用量增加而递增, 顺丁橡胶的效果更为明显。因此在使用聚酯作骨架材料的轮胎制品时, 橡胶品种的选用要适当。

橡胶用促进剂, 会在一定的条件下分解而产生胺, 例如次磺酰胺类促进剂受热后不稳定而产生脂肪族游离基, 秋兰姆类和二硫代氨基甲酸酯盐亦有同样的现象, 噻唑类促进剂分解后

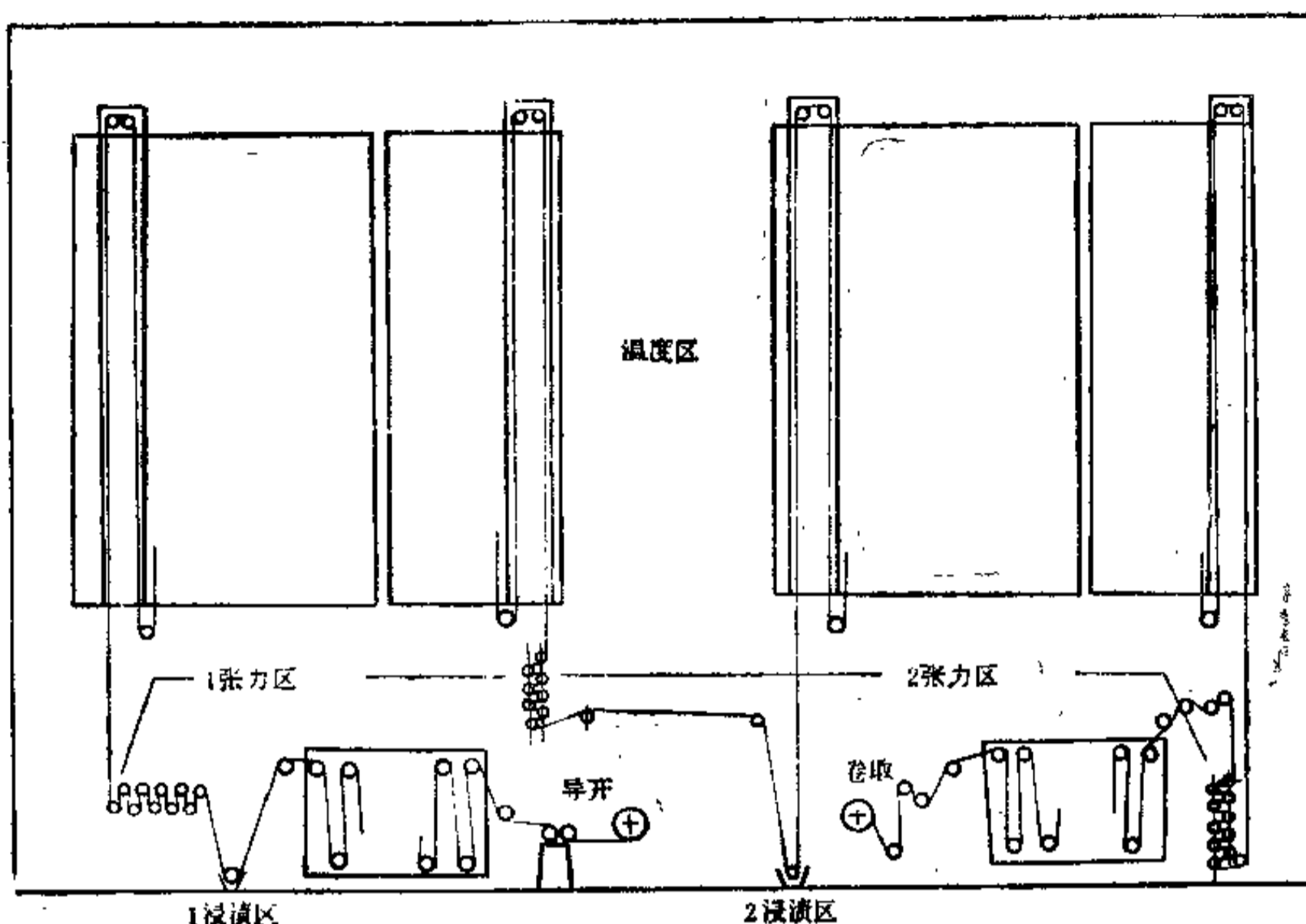
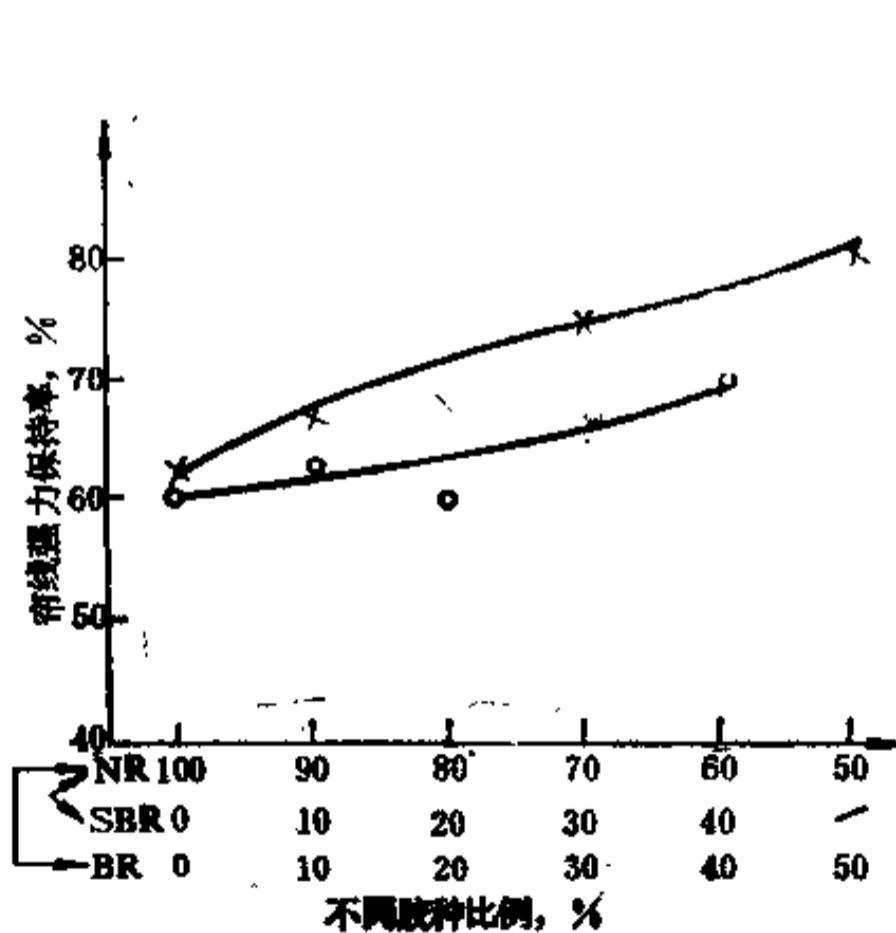
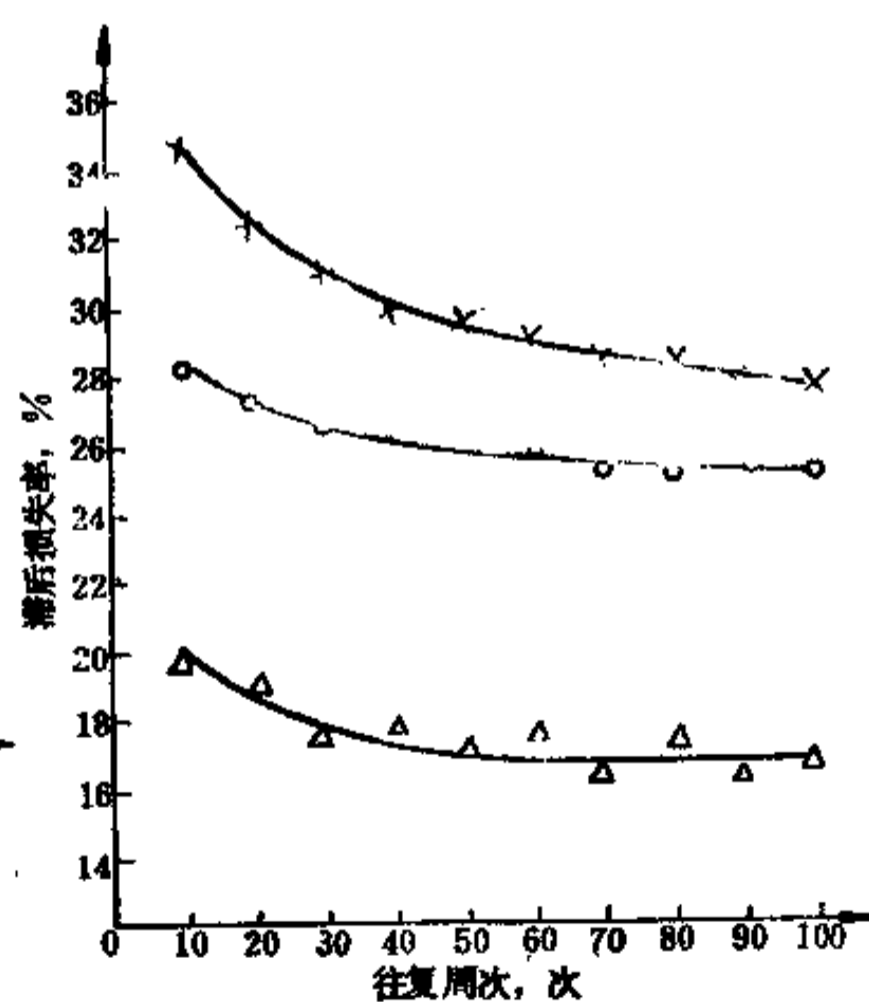


图24-44 聚酯帘线浸胶热伸张工艺流程示意图

图24-45 不同橡胶应用比例对帘线强力的影响  
×——NR、BR并用；○——NR、SBR并用图24-46 帘线的滞后损失率与往复周次数的关系  
×——聚酯帘线滞后损失曲线；○——锦纶帘线滞后损失曲线；△——芳纶帘线滞后损失曲线

不产生胺类物质。试验证明, 秋兰姆类对聚酯的胺解影响最严重, 次磺酰胺类影响较小, 噻唑类促进剂影响最小。防老剂亦是如此, 这就要在应用中考考虑筛选合适的助剂或者研制新型的非胺类高效助剂。

聚酯帘线的滞后损失率比芳纶、锦纶粘胶丝帘线都大, 如图 24-46 所示。滞后损耗与高分子材料的粘弹行为有关, 弹性大的材料, 滞后损失率小, 也就是阻尼小, 理想的弹性材料是没有阻尼的。试验证明了聚酯的塑性变形比锦纶大。在往复拉伸试验中, 锦纶在施加外力作用下的总变形比聚酯的总变形大, 如图 24-47, 但当解除外力时, 聚酯的塑性变形则大于锦纶的塑性变形, 如图 24-48 所示。塑性变形是聚酯帘线滞后损失大、生热高的因素之一。聚酯帘线生热规律与锦纶帘线也不同, 如图 24-31、24-32 所示。聚酯这一特性与动态模量试验中损耗因子的温度谱的变化规律有关。滞后损失表现在轮胎试验中, 聚酯子午线轿车胎比同规格的粘胶帘线子午线轮胎生热高  $10^{\circ}\text{C}$  左右。特别是轮胎在高速行驶、超负荷及气压不足时, 聚酯的生热将急剧增加。

聚酯帘线通过浸渍处理, 获得了良好的粘合性能, 但在胶料中掺用少量的胶粘剂, 则可进一步提高聚酯与橡胶的粘合性能。

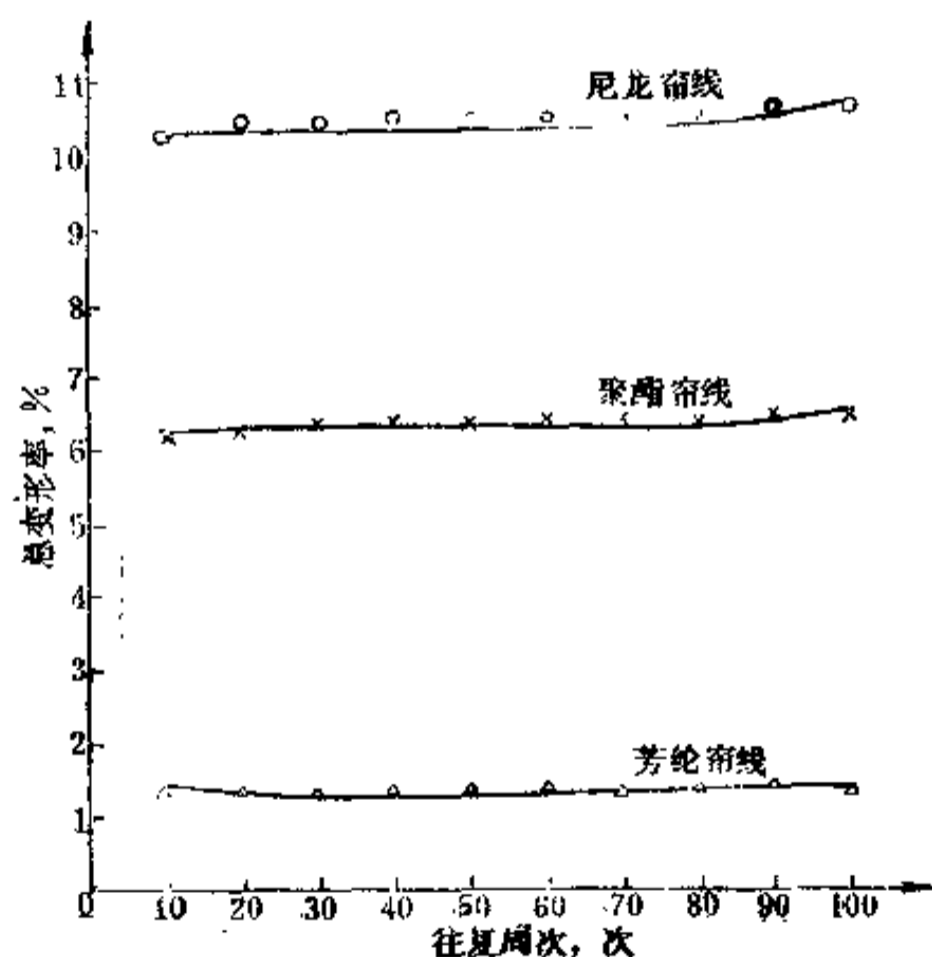


图 24-47 往复周次对帘线变形的影响

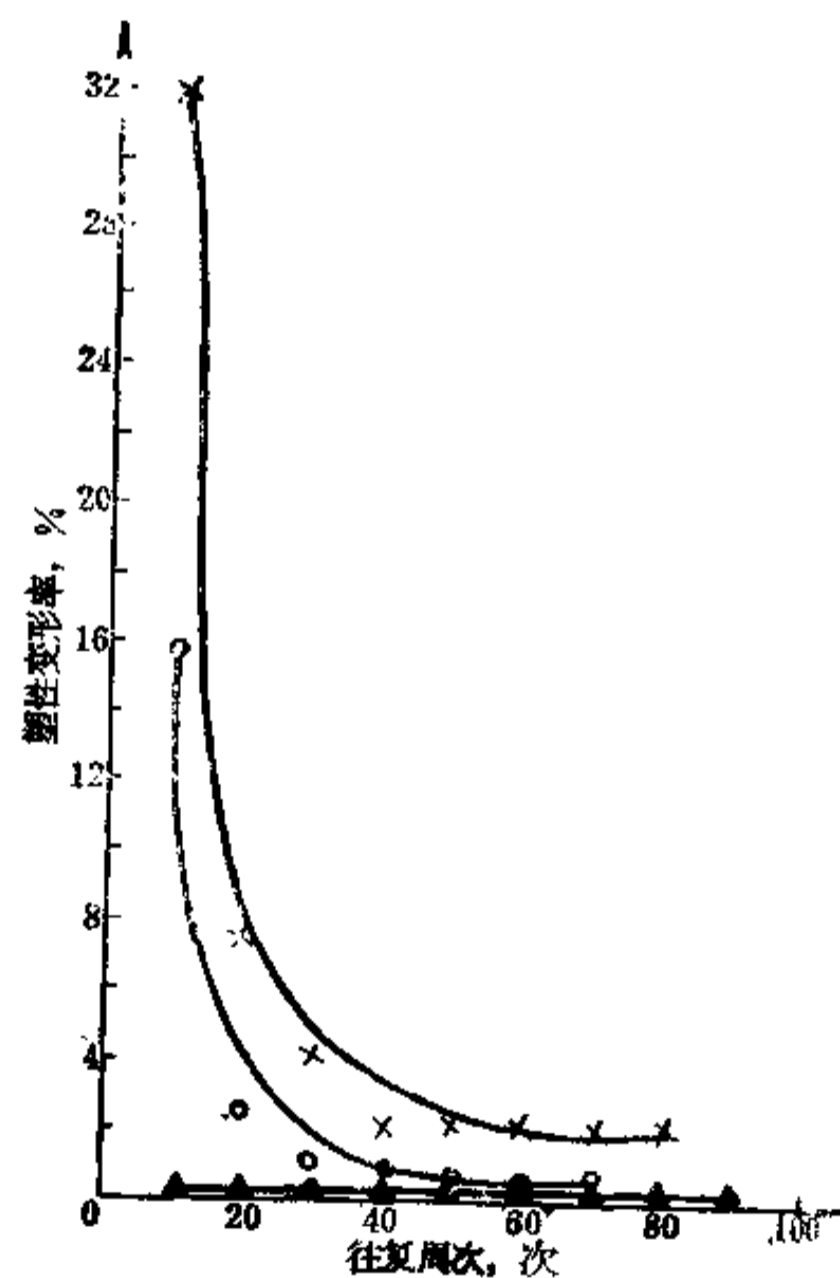


图 24-48 往复拉伸周次对帘线塑性变形的影响

×——聚酯帘线塑性变形曲线; ○——锦纶帘线塑性变形曲线; △——芳纶帘线塑性变形曲线

#### 四、芳纶帘线

芳纶纤维问世以来,发展很快,由于芳纶既具有高强度、高模量、耐高温及变形小的刚性,又具有相对密度小、耐疲劳、耐剪切的柔性,兼备了钢丝帘线和尼龙聚酯帘线的优异性能,因此享有“合成钢丝”之称,而且芳纶与橡胶的粘合问题业已解决,所以芳纶帘线成为橡胶工业理想的骨架材料。特别是子午线轮胎的开发,更需要芳纶增强材料。

##### (一)芳纶帘线结构与性能

虽然芳纶帘线在轮胎上的应用已经商品化,但因其价格高昂,主要还是应用于高级轿车

表24-30 芳纶帘线性能

规格 试验项目	166.6tex/2 (1500den/2)	166.6tex/3 (1500den/3)
扯断强力, N(kgf)	482(49.2)	786(80.2)
67N(6.8kgf)伸长率, %	1.2	—
88N(9.0kgf)伸长率, %	1.52	—
20N(20kgf)伸长率, %	—	1.9
扯断伸长率, %	5.7	5.9

胎或载重胎的带束层,用量较小,而且尚不广泛,因此,芳纶帘布的规格还比较单一,目前应用中较多的是166.7tex/2(1500den/2)或166.7tex/3(1500den/3),其性能如表24-30所示。

芳纶除了高强力、高模量、耐高温等基本性能优异外,动态性能也优于其它化学纤维,在动态模量试验中表明,芳纶的动态模量最高,而且随温度的增加变化不大,损耗因子( $\lg \delta$ )则最低,如图25-16所示。在往复拉伸试验中的滞后损失也是最低。

##### (二)芳纶帘线的浸渍处理

芳纶帘线的浸渍处理体系与聚酯帘线相似,可采用单浸法或双浸法处理。因为芳纶帘线的强度高,其与橡胶的粘合性能也要相应提高,所以必须研究探讨新的粘合体系。一般认为溶解度参数( $\delta$ )值与其相匹配,可提高芳纶与橡胶的粘合性能。环氧化物、聚乙烯亚胺,三羟甲基苯酚等均为芳纶帘线粘合增进剂。这些物质的溶解度参数在22~34范围内,芳纶的溶解度参数为29。因此芳纶与环氧化物、三羟甲基苯酚形成氢键,提高了粘合性能。

芳纶经紫外线照射后,将有降解现象发生,将其在加速曝晒箱中放置1000小时(约相当于放在室外3个月),表面未涂层的芳纶强力降低80%,涂有黑色氯丁橡胶的,在同一试验条件下强力没有损失。表明芳纶在使用中应注意避光。

#### 五、玻璃纤维帘布

玻璃纤维帘线强力高,模量高、伸长率低及耐热性能好,但质脆,且耐疲劳性能差。因此,玻璃纤维帘线仅限于用在受屈挠作用小的轮胎的带束层。

##### (一)帘线结构与性能

轮胎帘线用的玻璃纤维为无碱玻璃制成的,其单丝的直径为 $9\mu\text{m}$ ,帘线的规格主要有ECG150 10/0、1.5S捻/in,及ECG150 10/3, 2.5Z+1.5S捻/in两种。其性能如表24-31所示。

为了提高玻璃纤维帘线的耐疲劳性能,一方面是提高玻璃纤维的细度,使之增加柔性,例如,已经研制并使用的直径为 $3\mu\text{m}$ 左右的超细连续玻璃纤维试制轮胎。这种称之为贝他(Beta)纱的超细连续玻璃纤维,具有更高的强力和更好的屈挠疲劳寿命;同时也改进了帘线的结构,由原来的多股低根数的帘线,改为单股多根纤维,如单股2040根单丝帘线,这样浸渍剂更容易渗透到纤维内部,使每根单丝完全覆胶,减小纤维之间的摩擦,提高使用性

能。另一方面是改进帘线用的浸渍剂。

表24-31 玻璃纤维、帘线性能

帘线结构  试验项目	纤维  ECG	帘 线	
		ECG 150 10/0	ECG 150 10/3
扯断强度, N/tex (gf/den)	1.35(15.3)	1.06(12.4)	0.99(11.2)
扯断强力, N (kgf)	—	351(35.8)	977(99.7)
扯断伸长, %	4.76	4.83	4.84
模 量, N/tex (gf/den)	28.40(322)	22.840(259)	20.37(231)
相对密度	2.55	2.55	2.55

(二)帘布浸渍处理

玻璃纤维和橡胶之间的粘合性能较差，主要归因于玻璃表面的物理化学性质。玻璃纤维和有机纤维相比，其表面光滑，浸渍剂难于渗透到纤维内部，因而玻璃纤维和橡胶之间缺乏物理结合力；而且玻璃纤维表面和水分接触，在玻璃纤维表面吸附上一层水膜，这层水膜将成为纤维与橡胶的隔离剂。有损于两者的结合，必须对纤维表面进行活化处理。

1.偶联剂

偶联剂的作用，是以其烷氧基团经水解后和玻璃纤维表面的硅氧键相连接，而另一端的有机官能团则和浸渍剂中胶乳相连接，从而促进了玻璃纤维和橡胶的粘合。一般选用氨基硅烷或硫醇基硅烷等能参与橡胶硫化反应的硅烷。

2.浸润剂

浸润剂的作用是把单丝粘结成束，在加工过程中保护纤维表面。常用的浸润剂有 淀粉-油型、树脂型及石蜡型三种。并加入有机硅的偶联剂。浸润剂的含量一般为0.2~1.0%。浸润剂对玻璃纤维-浸渍剂-橡胶的粘合有较大的影响，并影响帘线的抗拉强度。优选浸润剂配方，可提高玻璃纤维的拉伸强度和粘合强度。浸润剂配方举例如下。

例 1

糊精化淀粉	8.0	$\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷	1.0
氢化植物油	1.8	(或 $\gamma$ -硫醇丙基三乙氧基硅烷)	(1.5)
月桂基胺乙酸酯	0.4	水	88.6
非离子乳化剂	0.2		

例 2

饱和聚酯树脂	3.2	聚乙烯吡咯烷酮	3.0
脂肪酸酰胺润滑剂	0.1	$\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷	0.3
聚乙烯异辛苯基醚Triton-X-100	0.1	(或 $\gamma$ -硫醇丙基三乙氧基硅烷)	(0.4)
聚乙烯醇	0.1	水	93.2

例 3

石蜡	0.2	$\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷	0.5
阳离子酰胺聚酯树脂	1.3	二元磷酸胺	0.1
聚乙二醇缩聚物	2.3	冰醋酸	0.2
明胶	0.25	水	91.5

3.浸渍剂

玻璃纤维的浸渍剂与有机纤维的浸渍剂相似，均用酚醛树脂胶乳（RFL）体系。常用胶乳有天然胶乳、丁苯胶乳、氯丁胶乳及丁苯吡胶乳。其中丁苯吡胶乳的粘合效果最佳。帘线

的附胶量为18~30%。据报道,在胶粘剂配方中用聚丁二烯胶乳代替部分丁苯吡胶乳,玻璃纤维在低温下的耐屈挠性能得到了很大的改善,其作用主要是因为聚丁二烯的  $T_g$  比丁苯吡胶乳的  $T_g$  低。还有用50:50的四羟甲基-3,α-甲基乙二醇尿和间苯二酚-甲醛树脂-丁苯吡胶乳处理玻璃纤维帘线的,这样可改善在高温条件下帘线的粘合性能。

另一种方法是用含有氨基硅烷的酚醛树脂胶乳浸渍剂,在拉丝时直接浸渍,使每根单丝都包敷上浸渍剂,免去原丝的预处理。这种方法有可能因RFL的粘度较大,使玻璃单丝之间胶结在一起。为此在浸渍RFL之后,立即在玻璃丝上涂一层凝固剂,使RFL尽快凝固。但这种凝固剂必须有利于粘合,或不影响粘合性能。

玻璃纤维帘线在高温下不收缩,因此在浸渍处理中不需要大的张力,这就使浸胶工艺设备简化了。

## 六、轮胎子口布

目前轮胎用子口布,主要有锦纶和棉子口布,近几年子口布的发展很快,子口布的组织结构品种较多,其结构性能见表24-32、24-33。对无内胎的子口布要求气密性能好,因此国

表24-32 锦纶子口布结构与性能

项 目	规 格			
	93.3tex/1 (840den/1)		140tex/1 (1260den/1)	
	经 线	纬 线	经 线	纬 线
扯断强力, N(kgf)≥	1058/15根 (108.0/15根)	1343/19根 (137.0/19根)	1588/15根 (162.0/15根)	2009/19根 (205.0/19根)
强力标准偏差, N(kgf)≤	19(2.0)	29(3.0)	29(3.0)	39(4.0)
扯断伸长率, %≤	28	28	28	28
捻度, 捻/m	20	20	17	17
热收缩率, (150℃× 30min), %≤	1.5	1.4	1.7	1.4
直 径, mm	0.57	0.57	0.7	0.7
剥离强度 N/cm(kgf/in)	65.6(17.0)		69.5(18.0)	
附 胶 量, %	10		10	
含 水 率, %≤	0.5		—	

表24-33 锦纶子口布结构与性能

项 目	结 构 tex (den)		经 纬		经 纬		经 纬		经 纬		经 纬	
	93/1		93/1		93/1		93/1		140/1		140/1	
	840/1	840/1	840/1	840/1	840/1	840/1	840/1	840/1	1260/1	1260/1	1260/1	1260/1
单线捻度, 捻/10cm	20	20	20	20	20	20	20	20	18	18	18	18
织物密度, 根/5cm	33	33	35	35	37	37	37	37	31	31	34	34
织物厚度, mm	0.45		0.48		0.51		0.70		0.72		0.72	
重 量, g/m <sup>2</sup>	152		162		172		215		236		236	
扯断强度, N/cm (kgf/cm)	480 (49.0)	470 (48.0)	510 (52.0)	500 (51.0)	535 (55.0)	529 (54.0)	637 (65.0)	627 (64.0)	696 (71.0)	686 (70.0)	696 (71.0)	686 (70.0)
扯断伸长率, %	33	38	34	40	35	43	37	40	38	42	38	42
干热收缩率 (150℃× 30min), %	2.8	1.8	2.8	1.8	2.8	1.8	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5
剥离力, N/cm(kgf/in)	96.5(25.0)		104(27.0)		108(28.0)		116(30.0)		127(33.0)		127(33.0)	

内正在研究应用无纺布，国外已广泛应用无纺布的子口布。

#### 第四节 力车胎帘布

力车胎骨架材料以棉帘布和粘胶帘布为主，其次是维纶帘布。近年来锦纶帘布的用量日益增加，该帘布的浸渍配方和浸渍工艺与轮胎帘布相近，而帘布的规格和性能则有所不同。

##### 一、棉 帘 布

目前力车胎用棉帘布的比例较大，历史较长，因此棉帘布的规格和物理机械性能均已标准化，其结构与性能见表24-34。

表24-34 力车胎用棉帘布的规格

帘子布 编 号	经线组织 (号×股×股)	经 线 捻 向	捻 度, 捻/m		经 纱 号 数	密 度, 根/10cm		幅 宽 cm	总经根数	匹 长 m
			初 捻	复 捻		经 线	纬 线			
8598	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	98 $\frac{+1}{-1}$	6 $\pm 1$ 8 $\pm 1$	91.5 $\frac{+3}{-1}$ 130 $\frac{-1}{-1}$	898 $\pm 2$ 1274 $\pm 2$	180 $\pm 3$
8592	27×5×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	92 $\frac{+1}{-1}$	6 $\pm 1$ 8 $\pm 1$	91.5 $\frac{+3}{-1}$ 130 $\frac{-1}{-1}$	842 $\pm 2$ 1196 $\pm 2$	180 $\pm 3$
72102	27×4×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	102 $\frac{+1}{-1}$	8 $\pm 1$	91.5 $\frac{+3}{-1}$ 130 $\frac{-1}{-1}$	934 $\pm 2$ 1326 $\pm 2$	180 $\pm 3$
72106	27×4×3	ZZS	700以上	350以上	27或28	106 $\frac{+1}{-1}$	8 $\pm 1$	91.5 $\frac{+3}{-1}$ 130 $\frac{-1}{-1}$	970 $\pm 2$ 1378 $\pm 2$	180 $\pm 3$
55106	27×3×3	ZZS	740以上	370以上	27或28	106 $\frac{+1}{-1}$	8 $\pm 1$	91.5 $\frac{+3}{-1}$ 130 $\frac{-1}{-1}$	970 $\pm 2$ 1378 $\pm 2$	180 $\pm 3$
35130	27×2×3	ZZS	800以上	400以上	27或28	130 $\frac{+1}{-1}$	12 $\pm 1$	91.5 $\frac{+3}{-1}$ 130 $\frac{-1}{-1}$	1190 $\pm 2$ 1690 $\pm 2$	180 $\pm 3$

注：1. 幅宽特殊规格由供需双方协商。

2. 总经根数 = 经线密度 ×  $\frac{\text{标准幅宽}}{10}$  (小数四舍五入，总经根数取偶数，如逢奇数，应增加一根为偶数)。

3. 本表引自 GB331—81。

表24-35 力车胎用棉帘布的物理性能

帘子布编号	1	2	3	4	5	6	7	8
	帘线扯断强力 N(kgf) ≥	帘线扯断伸长率 %	强 力 不匀率 % ≤	扯断伸长 不 匀 率 % ≤	帘 线 直 径 mm	初捻, 捻/m	复捻, 捻/m	4.5 kgf 定荷伸长率 %
8598	83 (8.5)	14.0 $\pm 1.5$	4.5	6.0	0.81 $\pm 0.04$	700以上	350以上	8.0 $\pm 1$
8592	83 (8.5)	14.0 $\pm 1.5$	4.5	6.0	0.81 $\pm 0.04$	700以上	350以上	8.0 $\pm 1$
72102	71 (7.2)	12.0 $\pm 2.0$	5.0	7.0	0.71 $\pm 0.04$	700以上	350以上	—
72106								
55106	54 (5.5)	10.0 $\pm 2.0$	5.5	7.0	0.60 $\pm 0.04$	740以上	370以上	—
35130	34 (3.5)	9.0 $\pm 2.0$	6.5	8.0	0.50 $\pm 0.04$	800以上	400以上	—

注：本表引自 GB331—81。

表24-38 自行车胎用棉市线规格与性能

项 目	规 格	30tex (20°)/4	30tex (20°)/6	30tex (20°)/8	30tex (20°)/9	30tex (20°)/12	30tex (20°)/15	公 差
长 度, m		100	100	100	100	100	100	+3% 0
幅 宽, cm		150 135	150 135	150 135	150 135	150 135	150 135	+1.5% -1
重 量	幅宽 150cm	29.9	38.1	47.5	52.9	59.7	69.1	+5% -3
kg/100m	幅宽 135cm	27.0	34.4	42.8	47.6	53.7	62.2	
密 度	幅宽 150cm	75	63	58	58	48	46	
根/5	幅宽 135cm	75	63	58	58	48	46	
cm	结 线	4	4	4	4	4	4	
经 向	幅宽 150cm	2250	1890	1740	1740	1440	1380	
总根数	幅宽 135cm	2025	1701	1566	1566	1286	1242	
支	经	4.70 (20/2/2°) { 30 tex × 2 × 2 }	3.03 (20/2/3°) { 30 tex × 2 × 3 }	2.25 (20/2/4°) { 30 tex × 2 × 4 }	1.99 (20/3/3°) { 30 tex × 3 × 3 }	1.44 (20/4/3°) { 30 tex × 4 × 3 }	1.12 (20/5/3°) { 30 tex × 5 × 3 }	+5% -3
数	纬	40°	40°	40°	40°	40°	40°	±3%
原 捻	单捻, 捻/2.54cm	18~21	18~21	18~21	18~21	18~21	18~21	
数	初捻, 捻/25.4cm	255	255	255	225	190	180	±6%
	复捻, 捻/25.4cm	150	97	85	90	88	80	±6%
	捻向(单、初、复)	ZSZ	ZSZ	ZSZ	ZSZ	ZSZ	ZSZ	
每根最低强力, N(kgf)		19.6 (2.0)	28.1 (2.9)	38.3 (3.9)	42.2 (4.3)	61.8 (6.3)	73.6 (7.5)	
伸 长 率, %		9~12	9~12	10~13	11~14	13~16	15~18	

注: 本表引自 JIS L3101—1978。

二、粘 胶 帘 布

粘胶帘布力车胎的使用性能较棉帘布为优，用于力车胎的一般为二超粘胶帘线，其规格主要是 183.3tex/2(1260den/2)，其帘布的规格和性能同轮胎用帘布的规格和性能，详见本章第三节的表24-11、24-12。

三、维 纶 帘 布

维纶帘布用于力车胎的量正在逐渐减小，其帘布的规格和性能如表 24-37 所示。

四、锦 纶 帘 布

锦纶帘布由于性能优异，在力车胎中的用量逐渐增加，目前业已广泛应用。特别在自行车胎中，锦纶帘布的骨架材料发展甚快。帘布

表24-37 维纶帘布结构与性能

帘线结构	34/3/2	34/2/2	29/2/2
试验项目			
扯断强力, N(kgf)	67(7.0)	46(4.7)	36(3.7)
扯断伸长率, %	22	22	21
19.6N (2kgf) 伸长率, %	8	8	16
直 径, mm	0.59	0.51	0.48
热收缩率, % (160℃ ×10min)	2.5	2.5	2.5

表24-38 锦纶帘布结构与性能

帘线结构	93.3 tex/1 (840den/1)	93.3 tex/2 (840den/2)	140tex/1 (1260den/1)	186.6tex/1 (1680den/1)				
项 目	一 等	二 等	一 等	二 等	一 等	二 等	一 等	二 等
扯断力, N (kgf) ≥	69 (7.0)	64 (6.5)	137(14.0)	132(13.5)	98.1(10.0)	93 (9.5)	137(14.0)	132(13.5)
H 抽出力, N(kgf) ≥	49 (5.0)	44 (4.5)	108(11.0)	98(10.0)	69(7.0)	59 (6.0)	108(11.0)	98(10.0)
23N (2.3kgf)定荷伸长, %	7.5 ± 1	7.5 ± 1						
44N (4.5kgf)定荷伸长, %			8 ± 0.5	8 ± 0.5	8 ± 1	8 ± 1		
67N (6.8kgf)定荷伸长, %							8 ± 1	8 ± 1
扯断伸长率, %	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 1	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2
强力不均匀率, % ≤	4.0	5.0	3.0	4.0	4.0	5.0	4.0	5.0
伸长不均匀率, % ≤	6.0	7.0	5.0	6.0	6.0	7.0	6.0	7.0
含水率, % ≤	1.5	2.0	1.5	2.0	1.5	2.0	1.5	2.0
帘线直径, mm	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.52 ± 0.02	0.52 ± 0.03	0.43 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.51 ± 0.03	0.51 ± 0.03
干热收缩率 (150℃ × 30 min), % ≤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
附胶量, %	4 ± 1	4 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	5 ± 1	5 ± 1

表24-39 各种锦纶帘布组织规格表

帘布编号	经 线 结 构	经线捻向	经线捻数 捻/m	纬纱支数	密度, 根/10cm	幅 宽 cm	匹 长 m
A86138	93.3tex/1 (840den/1)	Z	210 ± 10	棉 21S	86 ± 1.5 14 ± 1	133	540 ± 10
A106133	93.3tex/1 (840den/1)	Z	210 ± 10	棉 21S	106 ± 1.5 14 ± 1	51 ± 2	540 ± 10
A126133	93.3tex/2 (840den/2)	ZS	385 ± 10 335 ± 10	棉 21S	90 ± 1.5 10 ± 1		540 ± 10
B90133	140.0tex/1 (1260den/1)	Z	190 ± 10	棉 21S	90 ± 1.5 10 ± 1		540 ± 10
E106133	140.0tex/1 (1260den/1)	Z	190 ± 10	棉 21S	106 ± 1.5 10 ± 1		540 ± 10
C80133	186.6tex/1 (1680den/1)	Z	178 ± 10	棉 21S	80 ± 1.5 10 ± 1		540 ± 10

注：1.每卷帘布长540m中，每180m加有8~10cm机头布，便于生产掌握。  
2.帘布每15卷(约10吨)中应有1卷的布头加织样布，并需列有明显样布的标志。以便生产厂作抽验使用。

的规格品种也在增加。自行车胎用锦纶帘布的规格一般为 93.3tex/1(840den/1)、140tex/1(1260den/1)、186.6tex/1(1680den/1)。而加重自行车轮胎主要用 93.3tex/2(840den/2)、186.6tex/1(1680den/1)。帘布的结构与性能见表 24-38 和表 24-39。

### 第五节 胶带和胶管制品用织物

胶带和胶管用骨架材料,多年来是以天然纤维为主,近几年来化学纤维在逐渐取代棉织物。锦纶帆布、粘胶纤维帆布、聚酯帆布、维纶帆布,以及各种化学纤维线绳,逐渐应用于

表 24-40 橡胶工业用橡帆布规格

编 号	幅 宽 cm	匹 长 m	纱号×股(英制支数/股)		密 度,根/10cm	
			经 线	纬 线	经 向	纬 向
102	81、91.5、100、120、132±1	100±3	58×9(10/9)	58×8(10/8)	102±2	56±2
103	81、91.5、100、120、132±1	100±3	28×18(21/18)	28×12(21/12)	98±2	62±2
104	81、91.5、100、120、132±1	100±3	58×9(10/9)	58×6(10/6)	100±2	62±2
105	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×12(21/12)	28×12(21/12)	85±2	90±3
106	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×10(21/10)	28×10(21/10)	132±3	92±3
107	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×10(21/10)	28×10(21/10)	93±2	86±2
201	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×8(21/8)	28×8(21/8)	70±2	70±3
202	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×8(21/8)	28×8(21/8)	138±3	110±4
203-A	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×8(21/8)	28×8(21/8)	100±3	105±4
203-B	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×8(21/8)	28×8(21/8)	98±3	102±4
204	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×8(21/8)	28×8(21/8)	110±3	106±4
205	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×8(21/8)	28×8(21/8)	88±2	88±3
206	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×6(21/6)	28×6(21/6)	115±3	120±4
207-A	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×5(21/5)	28×5(21/5)	116±3	120±4
207-B	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×5(21/5)	28×3+3(21/3+3)	116±3	92±4
208	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×5(21/5)	28×5(21/5)	114±3	116±4
209	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×5(21/5)	28×5(21/5)	105±3	100±3
210	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×5(21/5)	28×5(21/5)	157±3	123±4
211	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×4(21/4)	28×4(21/4)	134±3	126±4
212	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×4(21/4)	28×4(21/4)	122±3	132±4
213	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×4(21/4)	28×4(21/4)	155±3	135±4
214	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×3(21/3)	28×3(21/3)	169±4	161±4
215	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×3(21/3)	28×3(21/3)	150±4	160±4
216	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×3(21/3)	28×3(21/3)	136±3	126±4
217	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×2(21/2)	28×2(21/2)	163±4	170±5
218	81、91.5、100、120、132±1	100±5	28×2(21/2)	28×2(21/2)	162±4	150±4

注: 1. 经、纬向断裂伸长率的标准值, 可由供需双方另行商定。

2. 本表引自 GB2009.1—82。

橡胶工业制品，其中聚酯织物为传送带和输送带制品理想的骨架材料。总之，胶带、胶管等橡胶制品用骨架材料正处于更新换代的时期。

## 一、棉 织 物

棉纤维由于单价便宜，资源丰富，应用技术成熟等原因，一些使用条件要求不高的橡胶制品，仍然广泛地应用棉织物。

目前，橡胶工业制品用棉帆布的结构规格品种较多，约有50余种，列入国家标准的有26种，其棉帆布的结构与性能见表24-40。

表24-41 橡胶工业用棉帆布性能

编 号	断裂强度, N/5×20cm (kgf/5×20cm)		断裂伸长率, %				厚 度 mm	干燥重量 g/m <sup>2</sup>	回潮率 %
	经 向	纬 向	经 向		纬 向				
			标准	公差	标准	公差			
102	3.53×10 <sup>3</sup> (360)	1.86×10 <sup>3</sup> (190)	32	±3.5	11	±3	1.75±0.10	850±40	8.0
103	3.53×10 <sup>3</sup> (360)	1.62×10 <sup>3</sup> (165)	32	±3.5	11	±3	1.70±0.10	790±40	8.0
104	3.43×10 <sup>3</sup> (350)	1.57×10 <sup>3</sup> (160)	32	±3.5	11	±3	1.70±0.10	790±40	8.0
105	2.06×10 <sup>3</sup> (210)	2.25×10 <sup>3</sup> (230)	31	±3.5	15	±3	1.25±0.10	640±30	8.0
106	2.45×10 <sup>3</sup> (250)	2.25×10 <sup>3</sup> (230)	30	±3	12	±3	1.20±0.10	700±30	8.0
107	1.96×10 <sup>3</sup> (200)	1.96×10 <sup>3</sup> (200)	30	±3	12	±3	1.20±0.10	670±30	8.0
201	0.88×10 <sup>3</sup> ( 90)	0.93×10 <sup>3</sup> ( 95)	27	±3	14	±3	0.82±0.07	300±20	8.0
202	1.97×10 <sup>3</sup> (195)	1.57×10 <sup>3</sup> (160)	30	±3	14	±3	1.10±0.10	560±20	8.0
203-A	1.57×10 <sup>3</sup> (160)	1.76×10 <sup>3</sup> (180)	34	±3	14	±3	1.05±0.10	490±20	8.0
203-B	1.47×10 <sup>3</sup> (150)	1.67×10 <sup>3</sup> (170)	20	±3	14	±3	1.02±0.10	480±20	8.0
204	1.67×10 <sup>3</sup> (170)	1.76×10 <sup>3</sup> (180)	31	±3	11	±3	1.05±0.10	520±20	8.0
205	1.27×10 <sup>3</sup> (130)	1.37×10 <sup>3</sup> (140)	28	±3	18	±3	1.05±0.10	420±20	8.0
206	1.37×10 <sup>3</sup> (140)	1.52×10 <sup>3</sup> (155)	31	±3	16	±3	0.92±0.09	420±20	8.0
207-A	1.08×10 <sup>3</sup> (110)	1.18×10 <sup>3</sup> (120)	30	±3	15	±3	0.82±0.07	340±20	8.0
207-B	1.08×10 <sup>3</sup> (110)	1.18×10 <sup>3</sup> (120)	22	±3	11	±3	0.82±0.07	340±20	8.0
208	1.03×10 <sup>3</sup> (105)	1.13×10 <sup>3</sup> (115)	27	±3	17	±3	0.80±0.07	320±20	8.0
209	0.93×10 <sup>3</sup> ( 95)	0.98×10 <sup>3</sup> (100)	23	±3	15	±3	0.82±0.07	300±20	8.0
210	1.57×10 <sup>3</sup> (160)	1.37×10 <sup>3</sup> (140)	32	±3	17	±3	0.90±0.09	420±20	8.0
211	0.98×10 <sup>3</sup> (100)	1.03×10 <sup>3</sup> (105)	26	±3	16	±3	0.75±0.07	320±20	8.0
212	0.88×10 <sup>3</sup> ( 90)	1.08×10 <sup>3</sup> (110)	24	±3	15	±3	0.75±0.07	270±20	8.0
213	1.18×10 <sup>3</sup> (120)	1.08×10 <sup>3</sup> (110)	28	±3	15	±3	0.75±0.07	325±20	8.0
214	0.88×10 <sup>3</sup> ( 90)	0.93×10 <sup>3</sup> ( 95)	28	±3	15	±3	0.70±0.05	300±20	8.0
215	0.83×10 <sup>3</sup> ( 85)	0.83×10 <sup>3</sup> ( 90)	25	±3	14	±3	0.68±0.05	265±20	8.0
216	0.64×10 <sup>3</sup> ( 65)	0.69×10 <sup>3</sup> ( 70)	17	±3	13	±3	0.65±0.05	220±20	8.0
217	0.49×10 <sup>3</sup> ( 50)	0.59×10 <sup>3</sup> ( 60)	14	±3	13	±3	0.50±0.05	185±20	8.0
218	0.45×10 <sup>3</sup> ( 46)	0.51×10 <sup>3</sup> ( 52)	12	±3	12	±3	0.50±0.05	170±20	8.0

注：本表引自 GB 2909.1—82。

## 日本用于胶管的棉帆布规格与性能标准见表24-42。

表24-42 胶管用棉帆布的规格与性能

项 目 种 类	组 织	纱 种 经 (支数)	tex	密 度 (根/5cm)		扯 断 强 力 N/3cm (kgf/3cm)		伸 长 率 %		幅 宽 cm		每卷长度 m		每卷重量 kg	
				经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线	规格	公差	规格	公差	重量	公差
				根数	公差	根数	公差	35以下	20以下	130	±1.0			134.0	+5% -3%
厚织 6	平	棉纱(10/10 <sup>5</sup> )59/59		37	±1	37	±1	1275(130)以上	1324(135)以上	130	±1.0			134.0	+5% -3%
厚织 17		棉纱(10/5 <sup>5</sup> )59/120		41	±1	43	±1	687(70)以上	736(75)以上	130	±1.0			74.0	+5% -3%
厚织 19		棉纱(10/4 <sup>5</sup> )59/145		43	±1	46	±1	588(60)以上	637(65)以上	130	±1.0			62.0	+5% -3%
厚织 22		棉纱(10/3 <sup>5</sup> )59/200		46	±1	47	±1	392(40)以上	441(45)以上	130	±1.0			48.5	+5% -3%
厚织 24		棉纱(10/2 <sup>5</sup> )59/300		63	±1	65	±1	343(35)以上	392(40)以上	130	±1.3			44.5	+5% -3%
厚织 25		棉纱(10/2 <sup>5</sup> )59/300		51	±1	51	±1	294(30)以上	343(35)以上	130	±1.0			34.5	+5% -3%
厚织 38		棉纱(20/14 <sup>5</sup> )30/42		39	±1	41	±1	1275(130)以上	1373(140)以上	130	±1.0			101.5	+5% -3%
厚织 40		棉纱(20/10 <sup>5</sup> )30/59		41	±1	43	±1	883(90)以上	1030(105)以上	130	±1.0			75.0	+5% -3%
厚织 41		棉纱(20/8 <sup>5</sup> )30/74		43	±1	45	±1	736(75)以上	785(80)以上	130	±1.0	100	+3 0	62.0	+5% -3%
厚织 43		棉纱(20/6 <sup>5</sup> )30/100		45	±1	47	±1	539(55)以上	588(60)以上	130	±1.0			48.5	+5% -3%
厚织 55	纹	棉纱(20/3 <sup>5</sup> )30/200		74	±2	74	±2	343(35)以上	392(40)以上	130	±1.3			39.0	+5% -3%
厚织 78		棉纱(14/2 <sup>5</sup> )42/300		59	±2	59	±2	265(27)以上	294(30)以上	130	±1.3			28.0	+5% -3%
厚织78特		棉纱(16/2 <sup>5</sup> )37/300		65	±2	65	±2	265(27)以上	294(30)以上	130	±1.3			27.0	+5% -3%
粗布 2		棉纱(20/2 <sup>5</sup> )30/300		80	±2	80	±2	245(25)以上	265(27)以上	130	±1.3			27.0	+5% -3%
粗布 11		棉纱(14/1 <sup>5</sup> )42/590		98	±3	98	±3	196(20)以上	196(20)以上	130	±1.3			24.0	+5% -3%
粗布11特		棉纱(16/1 <sup>5</sup> )37/590		100	±3	100	±3	196(20)以上	196(20)以上	130	±1.3			21.0	+5% -3%
印度 3		棉纱(20/1 <sup>5</sup> )30/590		108	±3	104	±3	157(16)以上	177(18)以上	130	±1.3			18.0	+5% -3%

注: 本表引自JIS L3107—1978。

编织胶管用棉帘线的结构与性能见表24-43。

表24-43 编织胶管用棉帘线的结构与性能

结 构	35.5/5/2	35.5/3/2
扯断强力, N(kgf) >	441(45.0)	343(35.0)
扯断伸长率, % ≤	15	15

## 二、麻 织 物

亚麻和苧麻具有高强度和低伸长的特点, 在胶管和胶带中均有少量的应用。

表24-44 胶管用亚麻帆布规格与性能

帆 布 规 格	扯 断 强 力, N (kgf)		扯 断 伸 长 率, %	
	经 向	纬 向	经 向	纬 向
一级 114 亚麻帆布	980(100)	980(100)	15	12
二级 114 亚麻帆布	882(90.0)	882(90.0)	14	10
三级 114 亚麻帆布	784(80.0)	784(80.0)	14	10

在合成纤维供应不足的情况下, 某些胶管用麻作骨架, 其性能大大优于棉胶管。

胶管用亚麻帆布和苧麻线绳的规格和性能见表24-44、24-45。

表24-45 胶管用苧麻线绳规格与性能

线绳规格	扯断强力, N(kgf)	直径, mm
9.5/9	265(27.0)	1.1~1.2
1/6	147(15.0)	0.8~0.9

## 三、维 纶 帆 布

维纶资源丰富, 成本较低, 性能优于棉纤维, 如扯断强力高, 耐磨性能好, 化学稳定性

能优, 其缺点是在湿热状态下易树脂化、产生收缩变形及强度降低。维纶是最早代替棉纤维而应用于胶带制品的, 目前生产能力很大, 但其中优质贝切纺维纶的产量较低。维纶作为骨架材料的应用分为三种形式: 一是采用维棉混纺; 其次是维棉交织帆布; 三是纯维纶织物。

维纶胶带有一定的经济效益, 维纶带芯的重量可比棉带芯减轻50%左右, 整条胶带的重量可减轻9~30%, 因此比棉胶带节约能源。由于带体薄, 运输时层间的剪切应力小, 可提高胶带的使用寿命。

目前, 应用于输送带的维纶帆布的结构、规格品种较多, 比较成熟的有34'/20×14, 36'/5×5, 20'/20×14等, 其性能见表24-46~表24-48。另外还有其它规格的维纶帆布见表24-49。

维纶帆布的浸渍剂一般是用酚醛树脂胶乳(RFL)液, 可达到较好的粘合效果, 只是维纶浸渍后织物变硬, 造成操作困难, 但不影响使用性能。维纶织物也可采用锦纶帘布与橡胶直接粘合的间甲粘合体系, 直接与橡胶粘合做成橡胶制品。

表24-46 维纶帆布规格与性能

幅 宽  cm	匹长  m	纱号×股数 (英制支数/ 股 数)		密 度  根/10cm		扯断强力 N/5×20cm(kgf/ 5×20cm) ≥		扯断伸长率, %				厚 度,  cm	每平方米 干 重,  g/m <sup>2</sup>	回潮 率,  %
		经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线	经 线		纬 线				
								标准	公差	标准	公差			
60 ± 1.5		30 × 20	30 × 14			6860	2842							
80 ± 1.5		(20 <sup>+</sup> /20)	(20 <sup>+</sup> /14)											
100 ± 1.5	100 ± 3			100 ± 2	36 ± 2	(700.0)	(290.0)	19	3	14	3	2.2 ± 0.10	860 ± 40	5.0
120 ± 1.5														
140 ± 1.5														

注：本表引自鲁 Q/QD 612—82。

表24-47 34/20×14维纶帆布的性能

项目 指标	结 构		密 度 根/10cm		扯 断 强 力 N/2.5cm (kgf/2.5cm)		扯断伸长率 %		厚 度 mm	重 量 g/m <sup>2</sup>	回潮率 %
	经向	纬向	经向	纬向	经 向	纬 向	经向	纬向			
平均值	34/20	34/14	101.9	36.2	8067 (823.2)	3273 (334)	19.9	36.2	2.14	864.3	3.85
最大值	34/20	34/14	104.8	37.6	8371 (854.2)	3366 (343.5)	21.3	13.0	2.19	876.5	4.23
最小值	34/20	34/14	99.1	35.2	7938 (779.4)	3126 (319)	19.1	12.4	2.09	850.8	3.43
订入标准值	34/20	34/14	100 ± 2	36 ± 2	7448 (760)	2940 (300)	20	14	2.1 ± 0.15	860 ± 40	5以下

表24-48 维纶帆布结构与性能

结 构	密 度 根/10cm		扯 断 强 力 N/5cm (kgf/5cm)		伸 长 率 %		厚 度 mm	重 量 g/m <sup>2</sup>
	经 向	纬 向	经 向	纬 向	经向	纬向		
30tex/20×14 (20 <sup>+</sup> /20×14)	100	38	8300 (847.0)	2410 (246.0)	23.4	12.2	2.02	866
30tex/16×10 (20 <sup>+</sup> /15×10)	80	47	6125 (625.0)	2254 (230.0)	25.6	14.8	1.59	755
30tex/13×7 (20 <sup>+</sup> /13×7)	104	66	3989 (407.0)	1715 (175.0)	37	19	1.39	634
30tex/20×14 (21 <sup>+</sup> /20×14)	—	—	—	—	—	—	—	—
30tex/9×6 (20 <sup>+</sup> /9×6)	106	63	4096 (418.0)	1637 (167.0)	21	20	0.99	445
30tex/10×5 (20 <sup>+</sup> /10×5)	—	—	4743 (484.0)	1774 (181.0)	25.3	13.1	1.18	412
28tex/24×6×2 (21 <sup>+</sup> /24×6×2)	98	25	8336 (850)	—	27.5	—	2.03	—

表24-49 维/棉帆布的结构与性能

帆布编号		61	154	156A	156	51	184	157
帆布结构		16tex/5×5 (36°/5×5)	16tex/5×5 (36°/5×5)	16tex/5×5 (36°/5×5)	16tex/5×5 (36°/5×5)	16tex/8×8 (36°/8×8)	16tex/8×8 (36°/8×8)	16tex/5×5 (36°/5×5)
混纺比例(维纶二棉)		棉 100%	40:60	60:40	60:40	棉 100%	40:60	75:25
厚度, mm		0.81	0.83	0.81	0.81	0.99	0.91	0.79
重量, g/m		381	390.1	379.2	379.8	526.6	529.2	364.2
密度, 根/10cm	经向	—	117.8	115.3	120.0	—	—	117.6
	纬向	—	124.4	121.7	132.8	—	—	118.4
扯断强力, N/5cm (kgf/5cm)	经向	1120 (114.3)	1380 (140.8)	1506 (153.7)	1539 (157.0)	1676 (171.0)	2138 (218.2)	1482 (151.2)
	纬向	1262 (128.8)	1523 (155.4)	1637 (167.0)	1777 (181.3)	1890 (192.9)	2359 (240.7)	1611 (164.4)
扯断伸长率, %	经向	29.7	35.4	38.2	40.3	34.0	36.6	35.2
	纬向	14.2	18.3	25.5	24.4	11.8	17.8	23.5
吸湿率, %		6.3	5.86/4.7	5.91/5.5	5.75/5.7	6.1	6.13/5.1	4.44/3.6
修正强力, N(kgf)		22.93(2.34)	25.6(2.61)	30.4(3.10)	30.4(3.10)	34.3(3.5)	38.8(3.96)	31.6(3.22)
强力不匀率, %		—	4.45	4.35	4.35	—	3.83	3.61
扯断伸长率, %		9.42	4.57	15.71	15.71	8.99	11.99	14.95
伸长不匀率, %		—	4.65	3.13	3.13	—	3.51	3.00
复捻度, 捻/m		324.8	310.6	323.6	323.6	120.0	120.0	326.8
捻合方法		干	干	干	干	干	干	干
捻向		S	S	S	S	S	S	S

## 四、粘胶纤维织物

粘胶纤维因强度较高, 模量较高, 具有一定的疲劳性能, 因此比较适用于胶管制品。但是由于粘胶织物的湿强度低等弊病, 近几年来在逐渐地被聚酯、尼龙取代或与之交织。

输送带用粘胶帆布, 有全粘胶型的帆布和粘胶(经线)/锦纶(纬线)交织型帆布。按经线分, 有单经和双经两种帆布。纬线采用锦纶帘线可改善帆布横向强伸性能和弹性, 使之增大胶带的成槽性和抗撕裂性。

双经帆布的断裂强力较高, 而且耐磨性能好, 其结构和性能见表24-50。

粘胶帆布除用于普通输送带外, 还常用于耐热输送带。

表24-50 双经粘胶帆布的结构与性能

帆布结构		密度, 根/10cm		扯断强力, N/cm (kgf/cm)		重量, g/m <sup>2</sup>	厚度, mm
经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	1285	2.85
107tex/1×3	16tex/4×5	160	45	2450	1176		
(5.5°/1/3)	(36°/4/5)			(250.0)	(120.0)		

传动带用粘胶帆布、线绳的结构和性能见表24-51和表24-52。

表24-51 传动带用粘胶帆布的结构与性能

经 线 结 构	183.3tex/1×2 (1650den/1×2)	经 线 结 构	183.3tex/1×2 (1650den/1×2)
扯断强力, N(kgf)	147~167(15.0~17.0)	纬 纱 支 数	40 <sup>+</sup> 棉纱
扯断伸长率, %	13±2	经线密度, 根/10cm 纬线密度, 根/10cm	106±1 10±1
44.1N(4.5kgf) 伸 长 率, %	3±1	厚 度, mm	0.67±0.03
初捻	480±20	幅 宽, cm	92±2.5
捻 度, 捻/m 复捻	400±20	匹 长, m	540±10

表24-52 传动带用粘胶线绳的结构与性能

结 构	183.3tex/2×3 (1650den/2×3)	183.3tex/5×3 (1650den/5×3)	结 构	183.3tex/2×3 (1650den/2×3)	183.3tex/5×3 (1650den/5×3)
直 径, mm	1.16±0.03	3.03±0.2	扯断伸长, %	—	16.5
扯断强力, N(kgf) ≥	333 (34.0)	833 (85.0)	吸 湿 率, %	130	13.0
25%负荷下伸长率, % ≤	2.0	2.4			

V 带用粘胶布布有两种规格 183.3tex/2(1650den/2)、183.3tex/3(1650den/3)。性能同轮胎用粘胶布布见表24-12和表24-13。其规格结构如表24-53所示。

表24-53 V带用粘胶布布规格结构

规 格	183.3tex/2 (1650den/2)	183.3tex/3 (1650den/3)	规 格	183.3tex/2 (1650den/2)	183.3tex/3 (1650den/3)
项 目			项 目		
经线密度, 根/10cm	104±2	92±1.5	布 幅 宽, cm	87 <sup>+2</sup> <sub>-1</sub>	136
总经线根数, 根	906	1250	布头长度, cm	7~10	20~25
纬线密度, 根/10cm	11±1	8±1	布头纬纱支数,	21/5	21/5
纬 纱 支 数	21	21	布头纬纱密度, 根/10cm	42~45	42~45
布匹长度, m	180	180			

注: 本表引自鄂 Q/FJ。

编织胶管用粘胶线绳的结构与性能如表 24-54 所示。

表24-54 编织胶管用粘胶线绳的结构与性能

结 构	183.3tex/1 (1650 den/1)	183.3tex/2 (1650 den/2)	183.3tex/3 (1650 den/3)	183.3tex/4 (1650 den/4)
直 径, mm	0.5±0.03	0.78±0.03	1±0.03	1.1±0.03
扯断强力, N(kgf) ≥	59(6.0)	108 (11.0)	162 (16.5)	191 (19.5)
扯断伸长率, % ≤	15	16	18	18
捻 度, 捻/m				
初捻	180±20	380	380	380
复捻	—	275±20	220±20	200±20
重 量, g/100m <sup>2</sup>	19±1	40±1	61±1	82±1

## 五、锦纶帆布

锦纶纤维具有高强度、耐疲劳,但模量低变形大,作为输送带的骨架材料,要求变形小。因此,锦纶必须是低伸长型,而且可将捻度减小到最低限度,从而使变形降低。输送带的用途不同,规格结构也就不同,因此帆布的规格品种较多,其结构与性能见表24-55~表24-57。

表24-55 锦纶帆布规格

帆布结构与规格		NN300 186.7tex/2×186.7tex/1 (1680den/2×1680den/1)		NN200 140.0tex/2×140.0tex/1 (1260den/2×1260den/1)	
项 目		N N 300-100	N N 300-120	N N 200-100	N N 200-120
布 幅, cm		113	134	112	133
经线密度, 根/10cm		130	130	130	130
纬线密度, 根/10cm		60	60	64	64
布 长, m		185	185	185	185
标准回潮率, %		4.5	4.5	4.5	4.5
经 线	帘线结构 tex(den)	186.7tex/2 (1680den/2)	186.7tex/2 (1680den/2)	140.0tex/2 (1260den/2)	140.0tex/2 (1260den/2)
	初 捻, 捻/m	60	60	60	60
	捻 向	Z	Z	Z	Z
	复 捻, 捻/m	120	120	120	120
	捻 向	S	S	S	S
帘线结构, tex(den)		186.7tex/1 (1680den/1)	186.7tex/1 (1680den/1)	186.7tex/1 (1680den/1)	186.7tex/1 (1680den/1)
捻 度, 捻/m		160	160	160	160
捻 向		Z	Z	Z	Z
织 法		平 纹 组 织			

表24-56 锦纶帆布性能

规 格		NN300—100 120		NN200—100 120	
项 目		一 等	二 等	一 等	二 等
密 度,	经 向	67	67	67	67
根/5cm	纬 向	28	28	30	30
扯断强力	经向 N(kgf)≥	3136 (320.0)	2940 (300.0)	2352 (240.0)	2058 (210.0)
	纬向 N(kgf)≥	735 (75.0)	686 (70.0)	637 (65.0)	588 (60.0)
扯断伸长率, %	经、向	23±2	23±4	23±2	23±4
	纬 向	26±2	26±4	26±2	26±4
10%负荷伸长率, %		3±1	3±1.5	3±1	3±1.5
厚 度, mm ≤		1.25	1.25	1.06	1.06
干热收缩率 (150℃×30min), % ≤		6.5	7.0	5.5	6.0
重 量, g/m <sup>2</sup>		720±30	720±40	600±25	600±35
布 长, m		200±4%			
幅 宽, cm		100±1.0	100±1.5	100±1.0	100±1.5
		120±1.0	120±1.5	120±1.0	120±1.5

表24-57 锦纶帆布的

帆布牌号		NN-100PEX		NN-120S		NN-150C		NN-200C	
		经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线
结 构		93.3 tex/1 (840 den/1)	93.3 tex/1 (840 den/1)	93.3 tex/1 (840 den/1)	93.3 tex/1 (840 den/1)	140tex/1 (1260 den/1)	140tex/1 (1260 den/1)	186.7 tex/1 (1680 den/1)	186.7 tex/1 (1680 den/1)
帆布密度, 根/5cm		93.5	38	98	39	85	34	82	30
扯断强力	平均值, N(kgf)	1313 (134.0)	500 (51.0)	1372 (140.0)	510 (52.0)	1784 (182.0)	676 (69.0)	2293 (234.0)	794 (81.0)
	最小值, N(kgf)	1156 (118.0)	441 (45.0)	1205 (123.0)	451 (46.0)	1578 (161.0)	588 (60.0)	2029 (207.0)	696 (71.0)
帆布重量, g/m <sup>2</sup>		284 ± 12		300 ± 12		390 ± 16		490 ± 20	
10%扯断强度伸长率, % ≤		2.5	—	2.5	—	2.5	—	2.5	—
扯断伸长率, % ≤		23.0	60.0	22.0	55.0	25.0	60.0	27.0	50.0
干热收缩率(150°C × 30min), % ≤		6.0	1.0	6.0	1.0	6.0	1.0	6.0	1.0
粘合强度, N/cm <sup>2</sup> (kgf/cm <sup>2</sup> )		77.2 (20.0)		77.2 (20.0)		77.2 (20.0)		77.2 (20.0)	
帆布厚度, mm		0.47 ± 0.05		0.46 ± 0.05		0.56 ± 0.06		0.72 ± 0.07	
帆布宽度, cm		165		165		170		175	
编织方法		平纹组织		平纹组织		平纹组织		平纹组织	

注: 本表引自日本帝人公司。

表25-58 输送带用聚

项 目		级 别	一 等 品	二 等 品
重 量, g/m <sup>2</sup> 密 度, 根/10cm, 纬 线 经 线			580 ± 30	580 ± 30
			122 ± 2	122 ± 2
			46 ± 2	46 ± 2
扯断强力	经 线 N (kgf) ≥		10300(1050.0)	9810(1000)
	纬 线 N (kgf) ≥		3924(400.0)	3434(350.0)
扯断伸长率, %				
经 线	≤		21	22
纬 线	≤		26	28

注: GOCT 12510—77。

## 规格与性能

NN-250LEX		NN-300		NN-400 EXB		NN-500		NN-630	
经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线
140 tex/2 (1260 den/2)	93.3 tex/2 (840 den/2)	140 tex/3 (1260 den/3)	140 tex/2 (1260 den/2)	186.7 tex/2 (1680 den/2)	186.7 tex/1 (1680 den/1)	140 tex/5×2 (1260 den/5×2)	140 tex/3 (1260 den/3)	210 tex/6×2 (1890 den/6×2)	210tex/2 (1890 den/2)
68	30	60	22	56	27	27	17	20	18
2852	794	3783	872	4704	715	5664	1068	6968	1068
(291.0)	(81.0)	(386.0)	(89.0)	(480.0)	(73.0)	(578.0)	(109.0)	(711.0)	(109.0)
2519	696	3332	764	1145	617	4998	882	6664	931
(257.0)	(71.0)	(340.0)	(78.0)	(423.0)	(63.0)	(510.0)	(90.0)	(680.0)	(95.0)
555 ± 23		700 ± 28		820 ± 33		1033 ± 41		1334 ± 55	
2.5	—	2.5	—	3.0	—	3.0	—	3.0	—
33.0	45.0	29.0	45.0	30.0	40.0	30.0	50.0	30.0	50.0
6.5	1.0	6.5	1.0	6.5	1.0	6.5	1.0	6.5	1.0
77.2 (20.0)		77.2 (20.0)		77.2 (20.0)		77.2 (20.0)		77.2 (20.0)	
0.22 ± 0.08		1.02 ± 0.10		1.16 ± 0.12		1.36 ± 0.14		1.46 ± 0.15	
180		180		190		180		180	
平纹组织		平纹组织		平纹组织		牛津组织		牛津组织	

## 酯、锦纶交织帆布

项 目		级 别	一 等 品	二 等 品
981N(100kgf) 伸长率, %经线 ≤			5.0	3.0
织物结构	经 线	НПЭФКТ111 tex/3		
	纬 线	HK 93.5 tex/3		
织物厚度, mm			1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
织物收缩率, %	经 线		5.0 ± 1.0	6.0 ± 1.0
	纬 线		5.5 ± 1.0	6.0 ± 1.0
纤维材料含量, %	聚 酯		76~78	76~78
	锦 纶		24~22	24~22

表24-59 聚酯-锦纶

帆布规格		TN-100C		TN-120C		TN-150C		TN-200A		TN-250C	
		经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线
		111.1 tex/1 (1000 den/1)	186.7 tex/1 (1680 den/1)	111.1 tex/1 (1000 den/1)	186.7 tex/1 (1680 den/1)	111.1 tex/1 (1000 den/2)	186.7 tex/1 (1680 den/1)	111.1 tex/3 (1000 den/3)	140 tex/2 (1260 den/2)	111.1 tex/4 (1000 den/4)	186.7 tex/2 (1680 den/2)
帆布密度, 根/5cm		100	30	120	30	73	30	61	22.5	60	20
扯断 强力	平均值, N/cm	1372	790	1646	790	2058	784	2470	889	3293	1054
	(kgf/cm)	(140.0)	(80.6)	(168.0)	(80.6)	(210.0)	(80.6)	(252.0)	(90.7)	(336.0)	(107.5)
	最小值, N/cm	1176	692	1411	692	1764	692	2117	778	2822	921
	(kgf/cm)	(120.0)	(70.6)	(144.0)	(70.6)	(180.0)	(70.6)	(216.0)	(79.4)	(288.0)	(94.0)
扯断伸长率, % $\leq$		18.0	65.0	18.0	60.0	21.0	60.0	22.0	65.0	23.0	55.0
10%扯断强度伸长率, % $\leq$		1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—
干热收缩率%, $\leq$ (150°C × 30min)		5.0	1.0	5.0	1.0	5.0	1.0	5.0	1.0	5.0	1.0
粘合力, N/cm(kgf/in) $\geq$		77.2(20.0)		77.2(20.0)		77.2(20.0)		77.2(20.0)		77.2(20.0)	
织物厚度, mm		0.58 ± 0.06		0.64 ± 0.06		0.69 ± 0.07		0.86 ± 0.09		1.07 ± 0.11	
织物宽度, cm		160		175		165		165		175	
织物重量, g/m <sup>2</sup>		410 ± 16		450 ± 17		530 ± 20		660 ± 25		790 ± 29	
织 法		平纹组织		平纹组织		平纹组织		平纹组织		平纹组织	

注: 1. 经线——聚酯, 纬线——锦纶。

2. 日本帝人公司。

为了扬长避短, 采用锦纶与聚酯交织型帆布, 聚酯为经线, 锦纶为纬线, 用于经线的聚酯纤维选用低伸长型, 锦纶则选用低收缩型, 而且易与橡胶粘合, 这种交织帆布应用广泛, 帆布的结构与性能见表24-58和表24-59。

## 六、聚 酯 织 物

聚酯纤维不仅强度高, 耐疲劳, 而且模量高, 伸长变形小, 特别适用于胶带制品如风扇带、V带、耐燃输送带等。

V带用的聚酯线绳的规格如表24-60, 线绳的结构与性能见表24-60和表24-61。

用于毛边胶带的聚酯线绳的规格与性能见表24-62。

胶管用聚酯帘线的结构与性能见表24-63。

风扇带用各种骨架材料线绳结构与性能见表24-64。

帆布规格与性能

TN-300		TN-350C		TN-400D		TN-500		TN-600	
经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线	经 线	纬 线
111.1 tex/3 (1000 den/3)	140 tex/2 (1260 den/2)	111.1 tex/5 (1000 den/5)	140 tex/2 (1260 den/2)	111.1 tex/4×2 (1000 den/4×2)	186.7 tex/2 (1680 den/2)	111.1 tex/5×2 (1000 den/5×2)	140 tex/3 (1260 den/3)	111.1 tex/7×2 (1000 den/7×2)	186.7 tex/3 (1680 den/3)
80	20	56	20.5	40	20	35.5	22.5	31.5	17
3430	794	4008	813	4577	1058	5361	1333	6468	1343
(350.0)	(81.0)	(409.0)	(83.0)	(467.0)	(108.0)	(547.0)	(136.0)	(660.0)	(137.0)
3195	696	3724	706	4263	921	4900	1166	6047	1176
(326.0)	(71.0)	(380.0)	(72.0)	(435.0)	(94.0)	(500.0)	(119.0)	(617.0)	(120.0)
20	40.0	20.0	40.0	20.0	50.0	25.0	45.0	25.0	50.0
1.5	—	1.0	—	2.0	—	2.5	—	—	—
5.0	1.0	5.0	1.0	6.0	1.0	6.0	1.0	6.0	1.0
77.2(20.0)		77.2(20.0)		77.2(20.0)		77.2(20.0)		77.2(20.0)	
1.00±0.10		1.16±0.12		1.25±0.13		1.36±0.14		1.64±0.16	
180		175		175		180		180	
760±29		894±34		1042±40		1214±49		1442±58	
平纹组织		平纹组织		牛津组织		牛津组织		牛津组织	

表24-60 V 带用线绳结构

V 带		织 物	
V带代号	扯 断 强 力 N (kgf)	多 股 线 绳 规 格	结 构 经线密度, 根/10cm
M	980 (100)	111.1tex/3×3(1000den/3×3)	—
A	1764 (180.0)	111.1tex/2×5(1000den/2×5)	—
B	2940 (300.0)	111.1tex/6×3(1000den/6×3)	—
C	4900 (500.0)	111.1tex/9×3(1000den/9×3)	—
D	9800 (1000)	111.1tex/12×3(1000den/12×3)	111.1tex/2(1000den/2)
E	14700 (1500.0)	111.1tex/18×3(1000den/18×3)	111.1tex/2(1000den/2)

表24-81 聚酯线绳结构与性能

牌号	型号	结构	捻度, 捻/10cm		扯断强力, N (kgf)		定负荷伸长率, %				扯断伸长率, %	直径, mm	干燥收缩率, % (150°C × 30')	N (kgf)	
			初 (Z)	复 (S)	平均值	最小值	176N (18kgf)	196N (20kgf)	294N (30kgf)	392N (40kgf)	490N (50kgf)			平均值	最小值
PS-23	S-503R	111.1tex/2×3 (1000den/2×3)	19.0±1.0	10.0±1.0	447 (45.6)	392 (40.0)	4.0±0.5	—	—	—	—	0.92	3.0±0.7	184 (18.8)	147 (15.0)
PS-33	S-503R	111.1tex/3×3 (1000den/3×3)	15.0±1.0	9.0±0.9	663 (67.7)	590 (60.2)	—	3.0±0.5	—	—	—	1.11	2.0±0.7	208 (21.2)	167 (17.0)
PS-25	S-503R	111.1tex/2×5 (1000den/2×5)	19.0±1.0	13.5±0.9	686 (70.0)	611 (62.3)	—	2.8±0.5	—	—	—	1.17	3.0±0.7	216 (22.0)	173 (17.6)
PS-43	S-503R	111.1tex/4×3 (1000den/4×3)	13.5±1.0	8.0±0.8	879 (89.7)	782 (79.8)	—	—	4.0±0.5	—	—	1.22	3.0±0.7	233 (23.8)	185 (18.9)
PS-35	S-503R	111.1tex/5×3 (1000den/5×3)	15.0±1.0	7.0±0.7	1032 (105.0)	918 (93.7)	—	—	3.5±0.5	—	—	1.49	3.0±0.7	255 (26.0)	204 (20.8)
PS-63	S-503R	111.1tex/6×3 (1000den/6×3)	10.0±1.0	6.5±0.7	1311 (133.8)	1167 (119.1)	—	—	—	3.2±0.5	—	1.56	2.0±0.7	278 (28.4)	222 (22.7)
PS-54	S-503R	111.1tex/4×5 (1000den/4×5)	12.0±1.0	6.0±0.6	1372 (140.0)	1221 (124.6)	—	—	—	3.4±0.5	—	1.71	3.0±0.7	294 (30.0)	235 (24.0)
PS-93	S-503R	111.1tex/9×3 (1000den/9×3)	9.0±0.9	5.5±0.6	1862 (190.0)	1658 (169.2)	—	—	—	—	3.4±0.5	1.98	3.0±0.7	349 (35.6)	279 (28.5)

注: 本表引自日本东人公司。

表24-62 作毛边皮带的聚酯线绳的规格与性能

牌 号	型 号	结 构	捻度, 捻/10cm		扯断强力, N (kgf)	定负荷伸长率, %	
			初 S	复 Z		176.4N (18kgf)	196N (20kgf)
AS-23	S503R	111.1tex/2×3 (1000D/2×3)	19.0±1.0	10.0±1.0	399 (40.7)	3.3	—
AS-33	S503R	111.1tex/3×3 (1000D/3×3)	15.0±1.0	9.0±0.9	606 (61.8)	—	2.3
AS-25	S503R	111.1tex/2×5 (1000D/2×5)	19.0±1.0	8.5±0.9	656 (66.9)	—	2.8
AS-43	S503R	111.1tex/4×3 (1000D/4×3)	13.5±1.0	8.0±0.8	823 (84.0)	—	—
AS-63	S503R	111.1tex/6×3 (1000D/6×3)	10.0±1.0	6.5±0.7	1220 (124.0)	—	—

牌 号	定负荷伸长率, %		扯断伸长率, %	直 径, mm	干热收缩率, % (150°C×30min)	粘合力, N/cm (kgf/cm)
	294N (30kgf)	392N (40kgf)				
AS-23	—	—	8.3	0.93	4.4	225 (23.0)
AS-33	—	—	9.1	1.16	4.16	274 (28.0)
AS-25	—	—	9.8	1.26	4.5	284 (29.0)
AS-43	3.7	—	9.8	1.3	4.4	314 (32.0)
AS-63	—	4.0	9.2	1.62	4.3	343 (35.0)

表24-63 胶管用聚酯帘线结构与性能

结 构	S503R				
	111.1tex/1 (1000den/1)	166.6tex/1 (1500den/1)	111.1tex/2 (1000den/2)	111.1tex/3 (1000den/3)	111.1tex/2 (1000den/2)
试验项目					
S-捻度, 捻/10cm	10±1	10±1	10±1	10±1	
扯断强力, N (kgf)					
平均值	77.42(7.9)	116(11.8)	154(15.7)	226(23.1)	
最小值	64 (6.5)	98(10.0)	132(13.5)	196(20.0)	
定负荷伸长率, %	19.6N (2kgf)				
44.1N (4.5kgf)	4.0±1.0	6.5±1.0	4.5±1.0	4.5±1.0	
66.6N (6.8kgf)					
扯断伸长率, % 平均值	16.5	17.5	17.5	17.0	
干热收缩率(150°C×30min), %					
平均值	1.2	1.2	1.2	1.5	
最大值	1.7	1.7	1.7	2.0	
帘线直径, mm 平均值	0.29	0.43	0.42	0.53	
粘合力T, 平均值	39 (4.0)	59 (6.0)	69(7.0)	88 (9.0)	
N/cm(kgf/cm) 最小值	23 (3.0)	39 (4.0)	49(5.0)	69 (7.0)	

注: 本表引自日本帝人公司。

表24-64 风扇带用线绳结构与性能

材料种类	结 构 tex (英制支数)	初 捻 捻/m	复 捻 捻/m	线绳直径 mm	扯断强力, N (kgf)	扯断伸长率, %
棉	14/2×18×5 (42 <sup>s</sup> /2×18×5)	110	110	2.45	392(40.0)	20
粘 胶	183.3/4×3 (1650 <sup>D</sup> /4×3)	100	80	2.00	588(60.0)	16
锦 纶	17/24×3 (34.5 <sup>s</sup> /24×3)	105	60	2.40	980(100)	18
锦 纶	17/15×3 (34.5 <sup>s</sup> /15×3)	105	60	1.50	686(70.0)	16
聚 酯	18/6×3×3 (32 <sup>s</sup> /6×3×3)	100	110	1.50	—	16
钢 丝	0.147mm/1×3×7	125	96	0.90	735(75.0)	—

## 七、芳纶织物

芳纶纤维的高强度、高模量、耐高温性能是特别适用于传送带，在一些大功率的传送带中发展到取代金属传动装置如减速箱、链条等，这既可简化机械设备，保证传动效率，又可减少噪音，净化工作环境。因此在石油勘探中芳纶窄 V 带已经开发应用。

芳纶在同步齿形带中，颇受欢迎，不仅可以提高齿形带的使用寿命，更重要的是可以保证齿形带的外缘尺寸公差精度。

芳纶应用于输送带，不仅是因为具有优异的基本性能，更重要的是它具有耐燃性能，这里列举了垂直点燃12秒钟的试验结果，如表 24-65 所示。

表24-65 垂直燃烧试验

样 品	燃烧时间, S	焦化长度 cm(in)	烧 耗 %
聚乙烯涂层尼龙	169	30(12)	100
聚乙烯涂层芳纶	12	4.1(1.6)	<10%自熄
聚氨酯涂层尼龙	117	24(9.4)	83
聚氨酯涂层芳纶	41	30(12)	仅涂层燃烧，织物保持完整

注：织物重量170g/m<sup>2</sup>（5盎司/码<sup>2</sup>）

试验结果表明：用耐燃性聚乙烯涂层的芳纶织物有自熄性；而尼龙为底布的试样却被全部烧尽；用聚氨酯涂层的尼龙织物烧毁而滴下；但以芳纶为底布的涂层织物在涂层烧尽后，底部保持完整，并具有一定的剩余抗拉强度。由此可见芳纶特别适用于耐燃输送带，但由于芳纶价格高昂等原因，考虑到耐燃输送带的价格较高，故目前在耐燃输送带中芳纶还不能广泛应用，但芳纶确为耐燃输送带最理想的骨架材料。

芳纶的线绳规格与聚酯相近。

## 第六节 胶鞋用织物

胶鞋用织物基本上以棉帆布为主，棉帆布又分为本色棉帆布和漂染棉帆布。鞋用本色棉

帆布品种规格甚多, 随着新品种的发展, 逐步形成系列。鞋用本色棉帆布的编号用四位数表示。

表24-66 鞋面用本色棉帆布的结构与性能

帆布 编号	幅宽 cm	规格, tex (英制支数)		总经根数 (±边纱 根数)	密度, 根/10cm		扯断强度, N/5×20cm (kgf/5×20cm)		组 织	备 注
		经 向	纬 向		经 向	纬 向	经 向	纬 向		
5101	80	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2392	299	98	1715 (175.0)	774 (79.0)	1+1/1	±边纱根数 由各生产厂 根据具体情 况制订
	86.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2586	299	98	1715 (175.0)	774 (79.0)	1+1/1	
5102	80	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2204	275.5	102	1578 (161.0)	813 (83.0)	1+1/1	
	84	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2314	275.5	102	1578 (161.0)	813 (83.0)	1+1/1	
	84.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2374	275.5	102	1578 (161.0)	813 (83.0)	1+1/1	
5102	87.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2410	275.5	102	1578 (161.0)	813 (83.0)	1+1/1	
	94	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2590	275.5	102	1578 (161.0)	813 (83.0)	1+1/1	
5103	80.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2276	283	102	1618 (165.0)	813 (83.0)	1+1/1	
5104	81	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2216	273.5	102	1568 (160.0)	813 (83.0)	1+1/1	
	81.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2236	273.5	102	1568 (160.0)	813 (83.0)	1+1/1	
5105	82.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2272	275.5	94	1578 (161.0)	735 (75.0)	1+1/1	
5106	83	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2408	263	110	1618 (165.0)	882 (90.0)	1+1/1	
5107	92.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2248	245	106	1401 (143.0)	653 (67.0)	1+1/1	
5108	83.5	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	28×4 (21 <sup>S</sup> /4)	2334	279.5	90	1597 (163.0)	755 (77.0)	1+1/1	
5109	82.5	18×2 (32 <sup>S</sup> /2)	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	3506	425	141.5	1068 (109.0)	794 (81.0)	1+1/1	
	84	18×2 (32 <sup>S</sup> /2)	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	3570	425	141.5	1068 (109.0)	794 (81.0)	1+1/1	
	87.5	18×2 (32 <sup>S</sup> /2)	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	3724	425	141.5	1068 (109.0)	794 (81.0)	1+1/1	
5110	81.5	18×2 (32 <sup>S</sup> /2)	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	3652	445	149.5	1137 (116.0)	863 (87.0)	1+1/1	
5111	80	28×2 (21 <sup>S</sup> /2)	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	2580	322.5	114	1137 (116.0)	617 (63.0)	1+1/1	
5112	80	14×2 (42 <sup>S</sup> /2)	28×3 (21 <sup>S</sup> /3)	3244	405.5	157	888 (850)	902 (92.0)	1+1/1	
5113	81	28×2 (21 <sup>S</sup> /2)	28×2 (21 <sup>S</sup> /2)	1868	230.5	200	813 (830)	706 (72.0)	1+1/1	

第一、二位数字表示品种类别：

51——鞋面帆布；

52——鞋里帆布；

53——双层鞋用帆布。

第三、四位数字是顺序号。

鞋面用本色棉帆布的组织结构与性能见表24-66。

鞋里用本色棉帆布的结构与性能见表24-67。

漂染棉帆布的编号用五位数字表示。

第一位数字表示加工类别：

1——漂白（包括经漂白的染色品种）；

表24-67 鞋里用本色棉帆布结构与性能

帆布 编号	幅宽 cm	规格, tex (英制支数)		总经 根数	密度, 根/10cm		扯断强度, (kgf/5× 20cm)		组织 组 织
		经 向	纬 向		经 向	纬 向	经 向	纬 向	
5201	77.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1554	200.5	157	666 (68.0)	578 (59.0)	1/1
	78.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1574	200.5	157	666 (68.0)	578 (59.0)	1/1
	91.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1836	200.5	157	666 (68.0)	578 (59.0)	1/1
5202	77.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1504	194	161	647 (66.0)	583 (60.0)	1/1
5203	80	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1576	197	165	657 (67.0)	602 (62.0)	1/1
5204	81	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1624	200.5	161	666 (68.0)	588 (60.0)	1/1
	81.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1634	200.5	161	666 (68.0)	588 (60.0)	1/1
	85	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1704	200.5	161	666 (68.0)	588 (60.0)	1/1
5205	81.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1924	236	173	813 (83.0)	637 (65.0)	1/1
5206	82	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1804	220	173	745 (76.0)	637 (65.0)	1/1
	82.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1816	220	173	745 (76.0)	637 (65.0)	1/1
5207	83	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	1568	189	142	627 (64.0)	510 (52.0)	1/1
5208	78.5	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	1052	134	134	706 (72.0)	801 (82.0)	1/1
5209	82.5	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	1592	193	128	1088 (111.0)	764 (78.0)	1/1
5210	90	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	1804	200.5	141.5	1137 (116.0)	862 (88.0)	1/1
双层帆布 5301	80	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	表404×2 里204×2	390×2	185×2	2068 (211.0)	1431 (146.0)	表1+1/1 里2/2
5302	82.5	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	表404×2 里204×2	391×2	173×2	1960 (200.0)	1499 (153.0)	表1+1/1 里2/2

表24-68 漂白棉帆布结构与性能

编 号	加工类别	幅宽, cm		纱支规格, tex (英制支数)		密度, 根/10cm		断裂强度, N/5×20cm (kgf/5×20cm)		断裂伸长, %		织物组织	回潮率, %
		原 坯	成 品	经 纱	纬 纱	经 纱	纬 纱	经 向	纬 向	经 向	纬 向		
15101	漂白棉帆布	80	75	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	314	92	1637 (167.0)	666 (68.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15102	漂白棉帆布	80	75	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	289	96	1509 (154.0)	706 (72.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15103	漂白棉帆布	80.5	76	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	298	96	1548 (158.0)	706 (72.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15104	漂白棉帆布	81	76	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	297	96	1509 (153.0)	706 (72.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15105	漂白棉帆布	82.5	78	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	289	88	1509 (154.0)	637 (65.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15106	漂白棉帆布	85	80	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	297	103	1539 (157.0)	764 (78.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15107	漂白棉帆布	92.5	87	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	257	100	1333 (136.0)	735 (75.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15108	漂白棉帆布	83.5	78	28×3 (21 <sup>5</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>5</sup> /4)	293	90	1529 (156.0)	657 (67.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15109	漂白棉帆布	82.5	78	18×2 (32 <sup>5</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>5</sup> /3)	447	133	1019 (104.0)	686 (70.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15110	漂白棉帆布	81.5	77	18×2 (32 <sup>5</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>5</sup> /3)	471	141	1088 (111.0)	735 (75.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15111	漂白棉帆布	80	75	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>5</sup> /3)	339	107	1088 (111.0)	529 (54.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15112	漂白棉帆布	80	75	14×2 (42 <sup>5</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>5</sup> /3)	426	148	784 (81.0)	784 (80.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
15113	漂白棉帆布	81	75	28×2 (21 <sup>5</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>5</sup> /3)	241	188	774 (79.0)	608 (62.0)	15-3	11-3	1+1 1	8

表24-89 染色棉帆布能结构与性能

编 号	加工类别	幅宽, cm		纱支规格, tex (英制支数)		密度, 根/10cm		断裂强度, N/5×20cm (kgf/5×20cm)		断裂伸长, %		织物组织	回潮率, %
		原 坯	成 品	经 纱	纬 纱	经 纱	纬 纱	经 纱	纬 纱	经 纱	纬 纱		
25101	染色棉帆布	80	77	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	298	92	1676 (171.0)	696 (71.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25102	染色棉帆布	80	77	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	284	96	1533 (157.0)	735 (75.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25103	染色棉帆布	80.5	77	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	291	96	1578 (161.0)	735 (75.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25104	染色棉帆布	81	78	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	281	96	1529 (156.0)	735 (75.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25105	染色棉帆布	82.5	79	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	284	88	1539 (157.0)	666 (68.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25106	染色棉帆布	85	82	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	291	103	1578 (161.0)	794 (81.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25107	染色棉帆布	92.5	89	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	252	100	1372 (140.0)	774 (79.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25108	染色棉帆布	83.5	80	28×3 (21 <sup>s</sup> /3)	27.8×4 (21 <sup>s</sup> /4)	288	90	1558 (159.0)	676 (69.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25109	染色棉帆布	82.5	79	18×2 (32 <sup>s</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>s</sup> /3)	438	133	1049 (107.0)	715 (73.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25110	染色棉帆布	81.5	78	18×2 (32 <sup>s</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>s</sup> /3)	422	141	1107 (113.0)	774 (79.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25111	染色棉帆布	80	77	28×2 (21 <sup>s</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>s</sup> /3)	532	107	1107 (113.0)	559 (57.0)	15-3	11-3	1+1 1	8
25112	染色棉帆布	80	77	14×2 (42 <sup>s</sup> /2)	27.8×3 (21 <sup>s</sup> /3)	426	148	833 (85.0)	813 (83.0)	13-3	11-3	1+1 1	8
25113	染色棉帆布	81	78	28×2 (21 <sup>s</sup> /2)	27.8×2 (21 <sup>s</sup> /2)	237	188	794 (81.0)	637 (65.0)	15-3	11-3	1+1 1	8

注: 1. 第一位数字表示加工类别。1—漂白(包括经漂白的染色品种); 2—染色(包括经丝光、本光、生还染色品种)。

2. 生还丝光染色品种, 标准规定幅宽加工系数为0.55。但不另列表。

2——染色（包括丝光、本光、生坏染色品种）。

其余四位数字的含义同本色棉帆布。

漂白棉帆布的组织结构与性能见表24-68。

染色棉帆布的结构与性能见表24-69。

鞋用漂染棉帆布的缩水率指标见表24-70。

鞋用漂染棉帆布的染色牢度指标，根据所用染料及不同加工工艺规定见表24-71。

近年来，胶鞋的花色品种不断增新，因此织物的材质和组织结构发展很快。尼龙网眼布、泡沫尼龙绸、防雨尼龙府绸等织物均已广泛的应用于鞋面或鞋里的局部部位。这些织物尚未规范化，正处于研究试制，因此所用的织物，大多是取之民用织物。另外皮革、合成革等各种新型材料也在日益增多。

表24-70 鞋用漂染棉帆布的缩水率

布 别	缩水率, %	
	经 向	纬 向
漂白帆布	11	2.5
染色帆布	12	2.5
生坏染色帆布	15	3

注：1.漂白棉帆布包括丝光染色和本光染色品种。  
2.染色棉帆布包括丝光染色和本光染色品种。  
3.生坏染色棉帆布系指不炼漂、不丝光直接染色的品种。  
4.本标准中15H2和25H2品种的纬向缩水率：漂白3.5%，染色4%。  
5.缩水率最低限度为-1.5%。

表24-71 鞋用漂染棉帆布的染色牢度指标

染料名称		日晒牢度	皂洗牢度		摩擦牢度		刷洗牢度
			原样退色	白布沾色	干摩	湿摩	
还原染料	深、中色	6~7	3~4	4~5	3	2	3
	浅 色	4	3~4	4~5	3~4	3	3~4
硫化染料	硫化白色布	7	2~3	2~3	2	1~2	2
	一般硫化色布	4	2~3	2~3	2~3	1~2	2~3
一般纳夫妥染料		4	3	3	2~3	1~2	3

## 第七节 橡胶工业用垫布

垫布（或称衬布）在橡胶工业中，保存未硫化胶料或敷橡胶的骨架材料，使之橡胶表面新鲜，防止灰尘污染，垫布一般分织物型和薄膜型两大类，织物型有棉垫布、丙纶垫布、涤纶垫布及涤纶垫布，其中大垫布主要用丙纶垫布，因为丙纶垫布质量轻，吸湿率极低，而且能延缓胶料喷霜，保持其表面新鲜。薄膜型是由聚乙烯薄膜表面压成凹凸花纹制成。

橡胶工业用垫布应具有下列要求：

- (1) 防皱折性能好，表面光滑；
- (2) 回潮率低；
- (3) 与各种橡胶有优良的隔离性；
- (4) 静电效应小；
- (5) 耐热性能较好，而且具有较高的强度和耐磨性能。

目前我国橡胶工业用的垫布主要有丙纶垫布、棉垫布和聚乙烯膜。垫布规格如表24-72。垫布性能如表24-73。

涤纶垫布性能如表24-74所示。

表24-72 各种垫布规格

品 种	规格 tex (den或英制支数)	组 织	门 幅 cm	密 度, 根/cm	重 量, g/m <sup>2</sup>
棉	28/2×2 (21 <sup>3</sup> /2×2)	平 纹	160	21×16	230
维尼纶	28/2×2 (21 <sup>3</sup> /2×2)	平 纹	170	22×16	245
聚酯	16.7/2×4 (150 <sup>D</sup> /2×4)	平 纹	160	44×12	250
丙纶 12011	16.7/1×1 (150 <sup>D</sup> /1×1)	平 纹	120	22×20	100
11521	16.7/2×1 (150 <sup>D</sup> /2×1)	平 纹	115	22×18	120
11022	16.7/2×2 (150 <sup>D</sup> /2×2)	平 纹	110	22×18	150
1264	16.7/2×4 (150 <sup>D</sup> /2×4)	平 纹	160	22×12	180
1363	16.7/3×3 (150 <sup>D</sup> /3×3)	平 纹	160	22×12	210
1464	16.7/4×4 (150 <sup>D</sup> /4×4)	平 纹	160	22×12	260
16022-3	23.3/2×2 (210 <sup>D</sup> /2×2)	提 花	160	22×18	200
9023-3	23.3/2×3 (210 <sup>D</sup> /2×3)	提 花	90	22×14	220
9033-3	23.3/3×3 (210 <sup>D</sup> /3×3)	提 花	90	22×14	280
16035-3	16.7/3×5 (150 <sup>D</sup> /3×5)	提 花	160	22×12	250

表24-73 垫 布 性 能

品 种	扯断强度, N/2.5cm(kgf/2.5cm)		扯断伸长率, %		磨平次数, 次	厚度, mm
	经	纬	经	纬		
棉	444 (45.3)	368 (37.6)	20.8	12.6	303.2	0.61
维尼纶	725 (74.1)	513 (52.3)	27.4	15.0	445.6	0.59
聚酯	1302 (132.8)	762 (77.8)	31.7	22.8	1477.5	0.49
丙纶 12011	549 (56.6)	371 (37.8)	27.0	32.9	180.2	0.29
11521	829 (84.5)	332 (33.8)	36.6	34.4	277.4	0.39
11022	795 (81.1)	558 (56.9)	41.5	26.7	406.0	0.45
1363	1078 (109.8)	647 (66.0)	56.0	29.2	1059.8	0.62
1464	1670 (169.2)	638 (65.1)	42.7	34.0	2297.4	0.69
16022-3	991.5 (101.1)	622 (63.5)	45.9	21.6	811.6	0.64
9023-3	520 (53.1)	1032 (105.3)	76.3	20.2	238.6	0.59
9023-3	1516 (154.6)	925 (94.8)	60.3	31.5	1104.8	0.88
16035-3	1167 (119.0)	1093 (111.4)	42.6	34.1	674	0.83

表24-74 涤纶垫布性能

牌 号	TFF-55		WP-1001	
丝 的 形 状	经 纱	纬 纱	经 纱	纬 纱
	长 丝	长 丝	变 形 纱	
规 格 tex (den)	55.6 (500)	55.6 (500)	50 (450)	50 (450)
扯断强度, N/5cm (kgf/5cm)	530 (54.0)	470 (48.0)	353 (36.0)	294 (30.0)
扯断伸长率, %	30	22	52	44
干热收缩率, % (150°C × 30min)	1.0	0	1.0	0
织物厚度, mm	0.32		0.41	
织物重量, g/m <sup>2</sup>	220		200	

## 主要参考文献

- [1]《纺织材料学》编写组编,《纺织材料学》第三版,262~266页,328~368页,纺织工业出版社,1982年。
- [2]I.M.沃德著,中国科学院化学所高聚物力学性能组译,《固体高聚物的力学性能》,82~118页,科学出版社,1980年。
- [3]L.E.尼尔生著,冯之榴等译,《高聚物的力学性能》,133~146页,上海科学技术出版社,1966年。
- [4]P.B.乌吉娜主编,北京橡胶工业研究所情报室译,《橡胶工业化学纤维帘布加工工艺学》,44~55页、110~126页,164~170页,石油化学工业出版社,1978年。

## 第二十五章 金属骨架材料

橡胶工业用的骨架材料,除纤维材料外,还有金属骨架材料(metal carcass material),无论是轮胎,还是胶管、胶带,均需大量使用金属骨架材料,而且使用的范围越来越大。例如在轮胎中,最早仅在胎圈部位使用金属材料,近代随着子午线轮胎的发展,在纤维子午线轮胎的带束层和全钢丝子午线轮胎的带束层和胎体层都使用了金属骨架材料——钢丝帘线(steel cord)。

金属骨架材料在化学组成、加工方法和物理性能等方面都和纤维材料不尽相同,本章将主要介绍橡胶工业用金属骨架材料的化学组成、物理性能、分类情况和应用技术、钢丝与橡胶的粘合性能及有关的试验方法。

### 第一节 金属骨架材料的分类及组成

#### 一、金属骨架材料的分类

橡胶工业用的金属骨架材料的品种很多,如轮胎用的镀黄铜钢丝帘线、轮胎胎圈钢丝、胶管用钢丝、胶带用钢丝帘线、钢丝编织帘布、异形橡胶制品用的各种金属骨架、轮船护舷用的金属板等,材料的品种性能各不相同。但其中用量较多的是轮胎钢丝帘线,轮胎胎圈钢丝和胶管、胶带用钢丝。各种类型的金属骨架材料分述如下。

##### (一) 轮胎用钢丝

轮胎用钢丝由于使用部位不同,而采用不同类型的钢丝,当然轮胎规格品种不同,选用的钢丝类型也有差异。一般用于轮胎的金属骨架材料可分为下述四种类型。

##### 1. 轮胎用钢丝帘线

轮胎用钢丝帘线一般由不同直径的单丝组成的股线捻制而成,其单丝根数和帘线的结构形式依轮胎的规格和使用部位的不同而各异,轮胎用钢丝帘线的表面镀有黄铜镀层。

##### 2. 轮胎用钢丝帘布

在特殊用途的轮胎中采用编织的钢丝帘布作为骨架材料。钢丝帘布是由不同规格的钢丝帘线与尼龙帘线或聚酯帘线编织而成的金属织物。

##### 3. 轮胎胎圈钢丝

轮胎胎圈钢丝的单丝直径远大于钢丝帘线中的单丝直径,按照不同规格轮胎的要求,钢丝生产厂制造不同直径的胎圈钢丝。胎圈钢丝的表面一般镀有青铜或黄铜镀层。

##### 4. 切割短钢丝

将镀黄铜钢丝切割成一定长度的短钢丝,把短钢丝与轮胎胎面胶混嵌在一起,可起增强耐磨的作用,同时还可提高胎面胶的耐切割性能。

##### (二) 胶管用钢丝

胶管用钢丝依不同用途胶管的需要,大致有三种类型的钢丝。

##### 1. 钢丝

用于编织胶管和部分缠绕胶管的钢丝,一般使用不同直径的单丝,钢丝表面镀黄铜。

## 2. 钢丝帘线

在输油胶管、矿山胶管 and 水泥胶管中一般使用不同规格的帘线作为胶管骨架，钢丝表面镀有黄铜。

## 3. 扁平钢丝

在输油胶管和钻探胶管中采用扁平钢丝，其横截面为扁平形状。

## (三) 胶带用钢丝

胶带用的钢丝主要分为两种类型，一为钢丝帘线，一为钢丝织物。

### 1. 钢丝帘线

胶带用钢丝帘线与轮胎用钢丝帘线在结构上有所不同，特别是重型输送带用的钢丝帘线结构较复杂，单丝根数很多，帘线直径较粗（10mm 以上），因此有的将重型输送带用的钢丝称为钢丝绳，钢丝表面均镀黄铜。

### 2. 钢丝织物

输送带用的钢丝织物目前有三种类型。

(1) 纤维纬线织物 这种织物的经线采用高伸长钢丝帘线，纬线用聚酯帘线编织成织物。

(2) 全钢丝织物 这种织物的经线和纬线均由高伸长钢丝帘线组成。

(3) 纤维经线织物 这种织物分为两种类型。一种为普通纤维经线织物，其经线用尼龙帘线，纬线用普通类型的钢丝帘线。这种织物的侧向刚性极好；另一种为专用纤维经线织物，这种织物的经线也由尼龙帘线组成，其纬线则由高伸长钢丝帘线组成，这种织物一般用作输送带的保护层。

## (四) 船舶护弦用的金属板

护弦用的金属板为不同厚度的钢板，其规格尺寸由护弦的大小而定。

## (五) 异形橡胶制品用的金属骨架

除轮胎以外的橡胶制品有数千种之多，其形状和用途各不相同，虽然其中大部分为纯橡胶制品，但有骨架材料的制品数目也很可观。由于这种橡胶制品的形状各异，所以骨架材料的形状也就随制品的要求而变。如骨架密封橡胶制品，使用圆形金属骨架，橡胶弹簧制品则使用片状、块状或线状金属骨架，还有使用复杂形状金属骨架的橡胶制品。

以上为橡胶工业用金属骨架材料的主要类别，每类材料的具体规格性能将在下节中介绍。

## 二、金属骨架材料的一般概念

金属骨架材料与纤维骨架材料是两种不同的物质类型，所以在表征金属骨架材料的化学组成、物理性能和结构特性等方面的技术术语与纤维材料有所不同，现将金属材料的一般概念简述如下。

### 1. 盘条

加工钢丝用的原料是不同化学组成的金属线材，一般直径为 6mm 缠绕为盘状，称为盘条。

### 2. 单丝

不同直径的单根细钢丝称为单丝，可用其组成股线。

### 3. 股线

两根以上的单丝加工而成的丝束称为股线。

### 4. 帘线

三根以上的单丝或两股以上的股线捻制而成的钢丝绳称为钢丝绳。

### 5. 外缠线

缠绕在钢丝绳表面的单丝称为外缠线。

### 6. 钢丝绳结构

钢丝绳规格结构的表示方法与其它骨架材料不同，它是用单丝直径、股数以及每股线中单丝的数量和是否带外缠线等几个参数组成的符号来表示的，其表达式为：

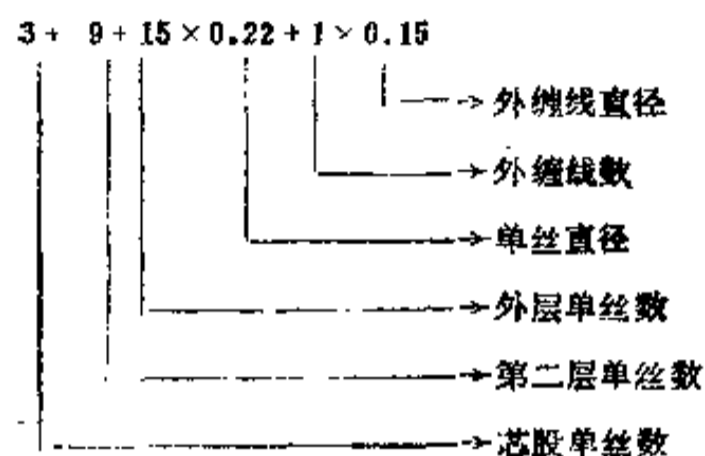
$$(N \times F) \times D + (N \times F) \times D + (N \times F) \times D + F \times D$$

其中  $N$ ——股线的数目；

$F$ ——单丝的数量；

$D$ ——单丝直径，mm。

例如：



根据橡胶产品的要求，依不同用途可以选用不同结构的钢丝绳，如轮胎的胎体和带束层所用钢丝绳结构是很不相同的，输送带所用钢丝绳结构则与轮胎帘线更不相同。在橡胶增强用钢丝绳结构中大致可分为下列几种类型。

(1) 简单结构帘线 由三根以上单丝捻制而成的帘线，为简单钢丝绳 (single construction cord)，其结构形式，如图25-1所示。

(2) 层状结构帘线 钢丝围绕芯线一层层的排列，形成层状，称为层状结构帘线 (layer constructions cord)。见图25-2。

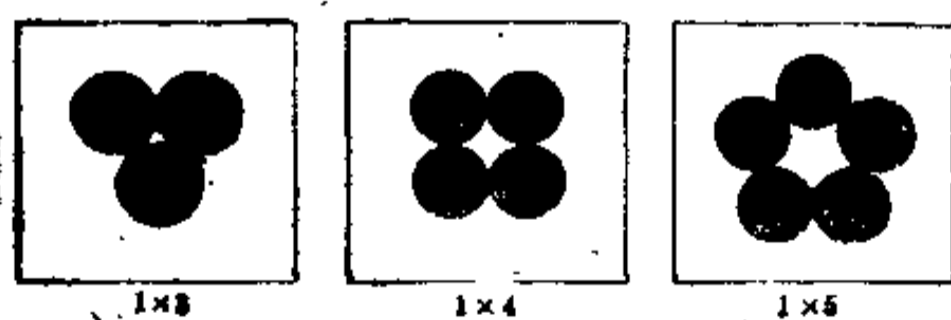


图25-1 简单结构钢丝绳

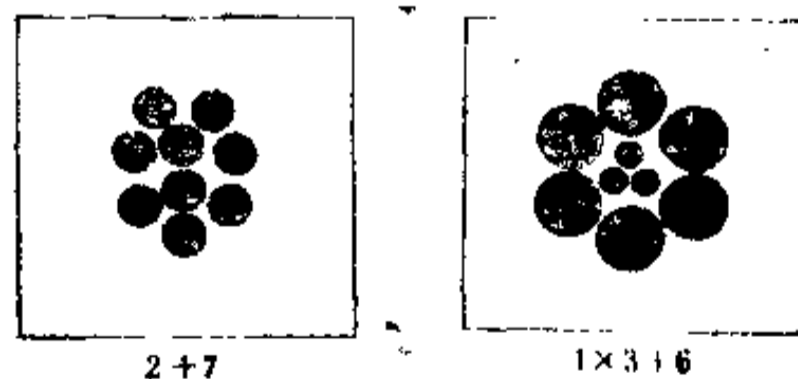


图25-2 层状结构钢丝绳

(3) 股线结构帘线 由多股股线捻制而成的帘线，称为股线结构帘线 (strand constructions cord)。其断面图如图25-3所示。

(4) 密集型结构帘线 由数根单丝平行排列，一次加捻制成的帘线为密集型结构帘线 (compact constructions cord)。其断面如图25-4所示。

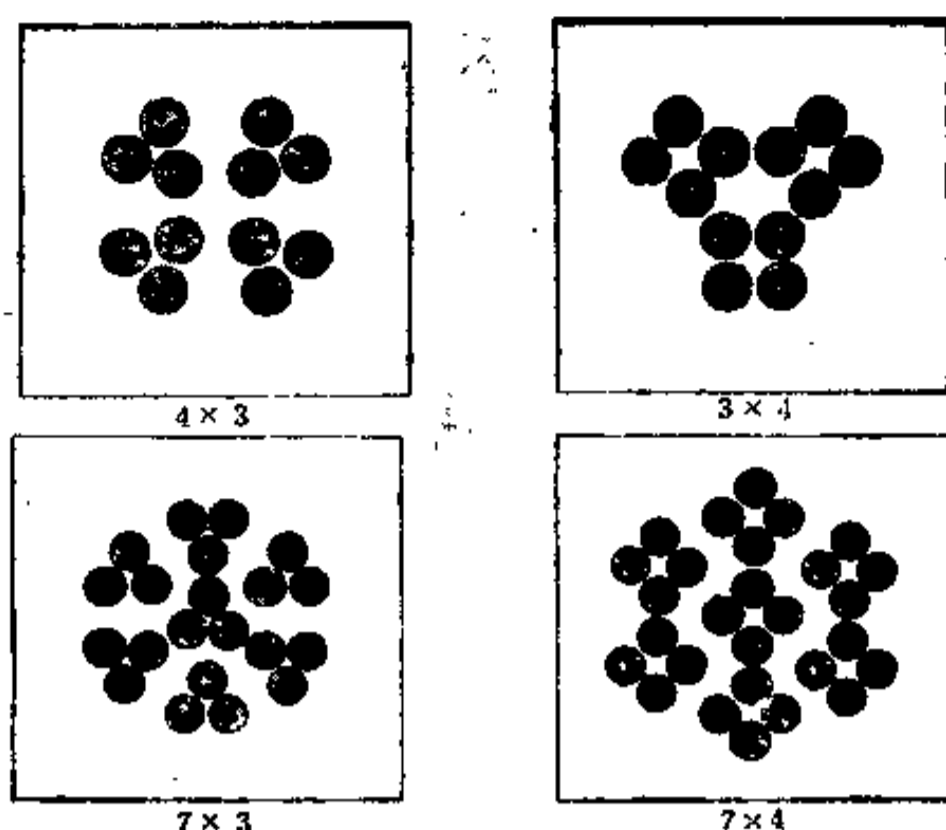


图25-3 股线结构钢丝绳

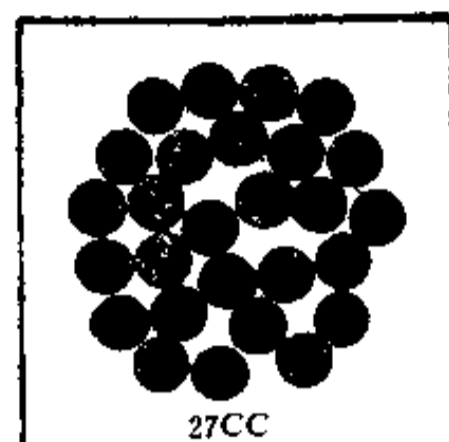


图25-4 密集型结构钢丝绳

### 7. 钢丝绳的捻度

在帘线加工中，机器以不同速度使股线旋转 $360^\circ$ ，即给帘线施加了捻度，表征捻度有三个参数。

(1) 帘线的捻向 帘线加工时，给帘线加上捻度的方向称为捻向。

当使帘线垂直时，围绕股线或帘线的中心轴捻度的螺旋线象“S”形则该股线或帘线便具有S捻或称左手捻。如果捻向呈“Z”字形，则称为Z捻或右手捻。

(2) 捻长 在股线或帘线中，股线或帘线旋转 $360^\circ$ 的轴间距离，定义为捻长。

(3) 帘线捻数 在一定长度的股线或帘线中施加捻度的数量，以捻数来表述，如10cm的帘线中有9个捻度，其捻数即为9/10cm。

### 8. 钢丝直径

用直径表示钢丝、股线或帘线的细度，单位为mm。

### 9. 拉伸性能

(1) 破断强力 在一确定的条件下，拉伸金属材料直到破断时，试验样品所能承受的最大的力称为破断强力。

(2) 拉伸强度 被测样品每单位面积的断裂负荷（或破断强力）即为拉伸强度。

(3) 伸长 拉伸时，材料断裂后所产生的变形长度称为断裂伸长，在一定负荷下，拉伸所测定的变形为定负荷伸长，其与原长之比为伸长率。

### 10. 线密度

一定长度的单丝、股线或帘线的重量定义为线密度，以g/m表示。

### 11. 平直度

将帘线置于平行距离为75mm的两光滑平面之间，对帘线不施加任何外力，帘线若不与两平行面相碰，即为平直，也就是帘线放平的能力称之为平直度。

### 12. 帘线端部松散数

在切割帘线时，若其端部的钢丝数开或股线端部散开是不合使用要求的，用松散部分的

长度表示端部松散程度。

### 13. 残余扭力

取一定长度的帘线，将其一端固定，另一端做自由旋转的转数称为残余扭力。用转/m表示。

### 14. 刚性

钢丝帘线的刚性是指其抗弯曲性能，一般以测定钢丝帘线在弯曲破坏时所需要的力来表征，也可以用钢丝帘线经受弯曲以后的回弹度来表示。

### 15. 钢丝表面的镀层

裸钢与橡胶的粘合性能不好，为了使钢丝能够满足与橡胶粘合的需要，必须在钢丝表面镀一层合金镀层，镀层在加工中也起拉拔润滑的作用。可以用四个特征表示镀层特性。

(1) 镀层成分 当钢丝镀黄铜时，镀层中铜和锌的比例是镀层的重要特性之一，应严格控制铜锌比。

(2) 镀层质量 镀层质量为单位钢丝重量中镀层的重量，以 g/kg 来表示。

(3) 镀层厚度 用原子吸收光谱可以测得镀层厚度，镀层的平均厚度用  $\mu\text{m}$  表示。

(4) 镀层结构 用 X 衍射仪观测镀层表面，一般为  $\alpha$  相的衍射峰，有时在钢丝加工过程中，由于工艺技术的变化，也会出现  $\beta$  相的衍射峰，镀层结构对粘合性能有影响。

### 16. 粘合强度

以埋在橡胶中的钢丝帘线的抽出力（或剥离力）的大小表示粘合强度。加上钢丝表面附胶的多少，综合表示粘合性能的好坏。在具体试验中还有静态粘合试验和动态粘合试验之分。

## 三、金属骨架材料的组成

### (一) 金属骨架材料所用原料的选择

橡胶产品用的骨架材料，由于在使用中承受主要的载荷，因此，对其要求较高，尤其是金属骨架材料。无论在轮胎中还是在胶带中，常以一层金属骨架材料代替数层纤维骨架材料，所以必须选用优质金属材料才能满足要求。金属骨架材料性能的优劣，除了受工艺技术、帘线结构状态等的影响之外，金属骨架材料材质的选择对其性能起着决定性的作用，所以一般钢丝厂都对制造橡胶用金属材质提出严格的要求。一般用平炉钢轧制的线材适于拉制优质钢丝，尤其是细规格的钢丝。

轮胎用钢丝要求采用优质钢线材加工，其盘条要求按国家标准 YB349—64 “制绳钢丝用盘条”规定的质量标准，其化学成分为：

碳	0.68~0.73%	锰	0.45~0.60%
硅	≤0.25%	硫	≤0.02%
磷	≤0.02%	铝	≤0.01%
铬	≤0.08%	铜	≤0.10%
镍	≤0.03%		

### 盘条的规格

直径	6.5mm
直径公差	±0.3mm
椭圆度	不得大于直径公差之半

上述元素有的以化合物状态存在于钢材中，有的溶解在钢材中，它们能够不同程度地影响钢材的化学性能、物理性能和机械性能。

### 1. 磷的影响

碳元素是钢材中最重要的化学成分。碳元素大部分以碳化铁  $\text{Fe}_3\text{C}$  的状态分布在钢中，它在钢材中虽然只占千分之几，却对钢材的软硬和机械性影响很大。含碳量高，钢材的强度就高，但延伸率低，塑性差。含碳量低，则强度差，但延伸率高，塑性好。

橡胶用钢丝要求强度高，变形小，所以采用高碳钢的线材。

## 2. 锰的影响

锰能提高钢的硬度、强度以及淬透性，而且又是冶炼脱氧的还原剂。但含量增多能使钢在加热时晶粒长大，影响耐冲击韧性。

## 3. 硅的影响

硅是钢的脱氧剂，对钢材起着均匀致密的作用，能够提高钢材的疲劳性能，但影响塑性。钢材中所含的硅，如以硅酸盐出现，则对拉拔不利。因为硅酸盐能加速拉丝模模壁的磨损，同时有抗酸洗倾向，对酸洗工艺不利。

## 4. 硫的影响

硫对钢材很不利，它导致钢材晶粒间失去联系，而形成裂缝（热脆性）。它在钢材中能形成脆性杂质，并能使金属生锈，难以镀锌，它能使金属降低塑性以及耐磨性和耐腐蚀性。

## 5. 磷的影响

磷对钢材也是非常不利的。它能使金属塑性恶化，产生冷脆性，它还能使钢材难以酸洗和镀锌困难。

## 6. 铝的影响

铝是冶炼的脱氧剂之一，它如以氧化铝状态出现在钢材中，这种极为微小颗粒的氧化铝，对拉丝模模壁起着一定的磨损作用。

## 7. 铜的影响

铜能提高钢材的耐蚀性，但降低了塑性，甚至含有少量的铜也会造成钢材的脆性，这在低碳钢中影响不大，而在含碳较高时影响较为明显。

## 8. 其它元素的影响

铬、镍能提高钢的淬透性，增加钢的强度和耐蚀性。含量多了会影响钢丝退火的组织转变过程，而且不利于酸洗。在优质钢中规定了铬镍的极限含量。

为了保证钢丝帘线的质量，钢丝生产厂对钢丝原料都严加控制其质量。如生产钢丝产量最大的比利时 Bekaeri 公司选用优质高碳钢制造钢丝，盘条使用前都要经过严格的检验分析，该公司制造轮胎帘线用的钢丝成分如下：

碳	最小含量为0.65%	锰	0.40~0.70%
硅	0.15~0.30%	硫	≤0.03%
磷	最大含量为0.03%	铜、铬、镍痕量	

苏联过去用 Y8A 号钢制造钢丝帘线，现用70号提纯钢制造钢丝帘线。其含碳率及有害杂质质量很少，可以改善帘线成品的耐疲劳性能。两种原料制造的钢丝帘线性能的比较如表 25-1 所示。

由表 25-1 可见，降低原料钢中碳、硫、铬、镍、铜的含量，可使帘线疲劳性能提高 10~50%，并能提高粘合力 4%，提高钢丝破断力 1%。

用 70 号提纯钢的钢丝帘线制造的轮胎，机床里程比 Y8A 钢丝帘线轮胎的里程高 30%。

## (二) 钢丝镀层特性

由于裸钢与橡胶的粘合性能较差，所以橡胶工业用钢丝一般均需有表面镀层，而且对镀

层特性有较严格的要求,如轮胎用钢丝镀层中铜含量的多少、镀层厚度、铜锌比例以及铜含量在镀层表面厚度梯度的分布情况,对钢丝与橡胶的粘合性能都有重要影响。因此,钢丝表面镀层性能的优劣,直接影响橡胶产品的质量和使用寿命。

表25-1 钢丝成分与性能的关系

项 目	钢丝帘线22J15 (Y8A号钢)	钢丝帘线22J15A (70号提纯钢)	项 目	钢丝帘线22J15 (Y8A号钢)	钢丝帘线22J15A (70号提纯钢)
碳	0.79	0.72	镍	0.07	0.03
锰	0.32	0.42	铜	0.09	0.04
磷	0.013	0.017	破断力, N(kgf)	882~931 (90.0~95.0)	955 (97.5)
硅	0.35	0.26	与橡胶粘合 力, N(kgf)	245~294 (25.0~30.0)	323 (33.0)
硫	0.018	0.011	相对弯曲 疲劳, %	100	110~150
铬	0.07	0.05			

不同橡胶产品所用钢丝表面镀层情况不尽相同,一般轮胎钢丝表面镀以黄铜,胶带钢丝有的为锌镀层,轮胎胎圈钢丝则镀青铜,也有镀黄铜的。

### 1. 钢丝镀黄铜

钢丝所镀黄铜为铜锌合金镀层,轮胎用钢丝一般采用铜:锌为60~70:30~40的黄铜镀层,镀黄铜钢丝埋入橡胶中,在硫化反应过程中形成交联键,在橡胶与钢丝的界面生成的硫化物( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ )对粘合力作出贡献。这种界面层的形成取决于镀层的性能和橡胶胶料组分(硫含量、促进剂类型和用量等)两方面,有关橡胶粘合性能将在本章第三节中阐述。

近年来,轮胎用钢丝帘线的黄铜镀层一般含铜量低于70%,根据用途不同,钢丝铜含量和镀层厚度有所不同,比利时 Bekaert 公司对镀层的控制如表25-2所示。

表25-2 钢丝镀层情况

镀 层 类 型	铜 含 量, %	镀 层 厚 度
特 殊 镀 层	$69 \pm 2.5$	$5.3 \pm 1.4 \text{ g/kg}^{①}$
正 常 镀 层	$67.5 \pm 2.5$	$5.0 \pm 2 \text{ g/kg}^{①}$
薄 镀 层	$67.5 \pm 2.5$	$\varphi < 0.30 \text{ mm}$ , 为 $0.18 \pm 0.06 \mu\text{m}$ $\varphi \geq 0.30 \text{ mm}$ , 为 $0.30 \pm 0.06 \mu\text{m}$
低 铜 镀 层	$63.5 \pm 2.5$	$\varphi < 0.20 \text{ mm}$ , 为 $0.20 \pm 0.06 \mu\text{m}$ $\varphi = 0.20 \sim 0.30 \text{ mm}$ 为 $0.24 \pm 0.06 \mu\text{m}$ $\varphi \geq 0.30 \text{ mm}$ , 为 $0.30 \pm 0.06 \mu\text{m}$

①黄铜镀层的质量,以g/kg表示。

镀黄铜工艺有氰化法与非氰镀铜之分,后者工艺技术要求较高。

(1) 氰化法镀黄铜 黄铜合金镀层具有较好的抗蚀性,在电镀工艺中,由于铜与锌的标准电位相差较大,因此,不可能从它们的单盐中(如硫酸盐中)同时获得铜与锌形成的合金镀层。在铜和锌形成氰化物络盐的电解液中,由于络盐的形成,铜与锌均趋向于负电位,其中铜离子较锌更甚,因而二者的电位就比较接近,在极低的电流密度下,铜与锌就能同时在阴极上还原。镀黄铜时,电解液中的主盐是以铜氰络盐  $\text{NaCu}(\text{CN})_3$  和锌氰络盐  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  的形式存在。

在氰化物电解液中镀黄铜,镀层结晶细致。但氰化法镀出的黄铜受镀槽温度、镀液组

分、电流密度和电镀时间等影响，这些因素对黄铜颗粒大小的影响如表25-3所示。

表25-3 影响钢丝镀层因素

电 镀 条 件	黄铜颗粒大小, $\mu\text{m}$	电 镀 条 件	黄铜颗粒大小, $\mu\text{m}$
电流密度		高	2.5~3.5
低	0.5~1.0	电镀时间	
高	1.0~2.0	短	0.5~1.0
镀槽温度		长	1.0~2.0
低	0.5~1.5		

(2) 非氰镀黄铜 以氰化钠为络合剂的镀液，虽然具有分散能力好，镀层结晶细等优点，但由于氰化物具有极大的毒性，所以近代出现无氰电镀。我国首先在胶管钢丝的生产中采用无氰电镀工艺。加工中先将钢丝经过严格的镀前处理，然后，先进行碱性镀铜，后进行酸性镀锌，最后通过热扩散作用，获得均匀的黄铜镀层。我国铜丝生产厂采用无氰电镀工艺制造轮胎钢丝的工艺流程为：

放线→电接触直接加热→铅淬火→水冷→电解酸洗→水洗→电镀铜→水洗→电镀锌→水洗→热扩散→水洗→收线。

电流的主要工艺参数为：

	镀 铜	镀 锌
电流密度, $\text{A}/\text{dm}^2$	5~45	10~30
温度, $^{\circ}\text{C}$	$45 \pm 5$	—
pH值	8~9	2~3

镀铜采用焦磷酸铜 ( $\text{CuP}_2\text{O}_7$ ) 和焦磷酸钾 ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) 配液，镀锌采用硫酸锌 ( $\text{ZnSO}_4$ )。

在一定的加热温度下，热扩散中镀在钢丝上的铜锌分子相互扩散成为黄铜合金。

我国江阴铜绳厂采用意大利单线高速热扩散镀黄铜机组，以无氰镀黄铜工艺镀铜，运行速度为5m/s，生产效率较高，钢丝镀层质量也好。

## 2. 镀青铜

青铜为铜锡合金，在不同电解液中和不同工艺条件下，获得不同色泽，硬度及不同性质的合金镀层。轮胎胎圈钢丝一般镀青铜，其耐磨性和耐腐蚀性较好。

镀层成分 铜含量90~98%

锡含量10~2%

镀层厚度 0.08~0.20 $\mu\text{m}$

## 第二节 金属骨架材料的结构和应用

### 一、轮胎用金属骨架材料的结构和性能

轮胎中所用金属骨架材料，主要有钢丝帘线、轮胎胎圈钢丝、混嵌于胎面中的切割短铜

丝, 以及轮胎用钢丝织物。本节将分别介绍上述材料的结构、性能和应用范围。

### (一) 轮胎用钢丝帘线的结构和性能

钢丝帘线具有许多优异的力学性能, 可改善轮胎的使用性能, 特别是子午线轮胎的发展, 使得钢丝帘线的用量与日俱增, 其应用范围也日益扩大。钢丝帘线具有较高的拉伸强度, 模量也很高。拉伸模量高可使轮胎尺寸稳定, 压缩模量高对轮胎转弯时带束展的侧向刚性有利。钢丝帘线的耐热性极好 (800℃时才熔化), 蠕变为零, 基本上没有收缩, 具有较好的耐冲击性能, 与其它类型的帘线相比滞后性最低。在轮胎中对于胎体层的钢丝帘线要求其拉伸强度要高, 耐疲劳性能好, 抗磨损, 具有良好的钢丝与橡胶的粘合性能。对于带束层钢丝帘线则要求具有较高的模量, 耐切割性好, 有足够高的刚性, 帘线径向柔软使轮胎滚动阻力减小, 当然还要具有优良的粘合性能。

钢丝帘线的结构对帘线的力学性能影响较大, 改变结构可以使帘线性能发生一定的变化。世界各钢丝生产厂家都制造许多不同结构的帘线以适应不同规格轮胎的需要。世界各国轮胎厂也根据各自的产品规格采用不同结构的钢丝帘线。近年来除通用的帘线结构外, 不断

表25-4 轻型载重车胎用钢丝帘线结构

轮胎类型	轮胎带束层	轮胎胎体层
小规格轮胎 欧洲 美国	4×0.25mm “开放” 结构帘线 4×0.28mm “开放” 结构帘线	3×4/3×3/3+9帘线 3×4/3×3/3+9帘线
大规格轮胎 欧洲 美国	3+9×0.22mm+外缠股 12根钢丝密集型帘线+高伸长帘线作顶层 3+6×0.27mm 3+9×0.28mm+1 12根钢丝密集型帘线+高伸长帘线作顶层	3+9×0.175mm+1  12根钢丝密集型帘线 3+9×0.175mm+1 12根钢丝密集型帘线

表25-5 大型载重车轮胎用的钢丝帘线结构

轮胎类型	轮胎带束层	轮胎胎体层
小规格轮胎 欧洲 美国	3+6×0.35mm作过渡层 3+9×0.22mm 12根钢丝密集型帘线+高伸长帘线作顶层 3+6×0.35作过渡层 3+9×0.28+1 12根钢丝密集型帘线+高伸长帘线作顶层	3+9×0.22mm+1 12根钢丝密集型帘线  3+9×0.22+1 12根钢丝密集型帘线
大规格轮胎 欧洲 美国	3+6×0.35作过渡层 3+9+15×0.22+1 27根钢丝密集型帘线+高伸长帘线作顶层 3+9×0.35作过渡层 3+9×0.28+1 12根钢丝密集型帘线+高伸长帘线作顶层	3+9+15×0.175+1  27根钢丝密集型帘线 3+9+15×0.175+1  19根钢丝密集型帘线

开发出一些新型结构的钢丝帘线，特别是带束层视轮胎规格的不同而有品种繁多的钢丝帘线搭配使用。对于载重轮胎若有四层带束层结构时，通常底层为过渡层，中间两层为强度较高的工作层，顶层为保护层，各层采用不同结构的钢丝帘线，例如轻型载重车轮胎用的钢丝帘线的结构，见表25-4。

近期欧美在大型载重车轮胎中所用钢丝帘线的结构如表25-5所示。

比利时 Bekaert 公司根据轮胎性能的要求，曾建议在不同规格轮胎中使用不同结构的钢丝帘线（见表25-6）。

表25-6 不同类型轮胎使用的钢丝帘线结构

轮 胎 类 型	使 用 部 位	钢 丝 帘 线 结 构
乘 用 车 胎	带束层	$4 \times 0.25$
	胎体层	$3 \times 3 \times 0.15 + 1 \times 0.15$
轻 型 卡 车 胎	带束层	$3 + 6 \times 0.27, 3 + 9 \times 0.22 + 1 \times 0.15$
	胎体层	$3 + 9 \times 0.175 + 1 \times 0.15, 7 \times 3 \times 0.15 + 1 \times 0.15$
载 重 车 胎	带束层	$3 + 6 \times 0.35$
	过渡层	$3 + 6 \times 0.35, 7 \times 4 \times 0.25 + 1 \times 0.15$
	工作层	$4 \times 4\text{HE}, 3 \times 7\text{HE}^{①}$
	保护层	
	胎体层	$7 \times 4 \times 0.175 + 1 \times 0.15, 3 + 9 \times 0.22 + 1 \times 0.15$
	小型轮胎 大型轮胎	$7 \times 4 \times 0.175 + 1 \times 0.15, 7 \times 4 \times 0.22 + 1 \times 0.15,$ $1 \times 3 + 5 \times 7 \times 0.15 + 1 \times 0.15$
工 程 胎	带束层	$4 \times 7\text{HE}^{①}$
	顶层	$3 + 9 + 15 \times 0.25 + 1 \times 0.15$
	工作层	$7 \times 7 \times 0.25 + 1 \times 0.15$
	胎体层	$7 \times 7 \times 0.25 + 1 \times 0.15$ $3 + 9 + 15 + 21 \times 0.25 + 1 \times 0.15$

①HE为High Elongation的缩写，即高伸长帘线。

随着子午线轮胎的发展，国产钢丝帘线的规格品种也日益增多。表25-7是上海钢丝厂生产的钢丝帘线的品种和性能。

我国江阴钢绳厂制造的钢丝帘线的规格性能如表25-8所示。

随着子午线轮胎的发展，对钢丝帘线的质量不断提出新的更高的要求，各钢丝生产厂也不断开发新型钢丝帘线以满足市场的需要，综合分析近年来钢丝帘线质量改进情况，并分析其发展趋势，有如下几个方面的特点。

#### 1. 缩小单丝直径的变化范围

钢丝帘线模量高，而屈挠性能差，过去为了提高钢丝帘线的耐疲劳性能，增加柔软度，一般采用较细的单丝。但随着轮胎工业的发展，特别是子午线轮胎要求钢丝帘线具有足够的刚性，因而目前各钢丝帘线生产厂都加粗了单丝的直径，缩小了各种规格帘线所用单丝直径的变化范围，基本上不用0.15mm的单丝，大部分采用0.175~0.38mm直径的单丝。一般胎体帘线选用较细的单丝，而带束层帘线则选用较粗的单丝。加粗单丝直径还可以减少生产成本，降低钢丝帘线的价格。

表25-7 上海钢丝厂制造的钢丝绳帘线的结构和性能

直径, mm	帘线结构	捻向	破断力, kN(kgf)	百米重量, kg
0.45	4×0.22	S	0.39(40)	0.12
0.60	4×0.25	S	0.44(45)	0.155
0.65	4×0.25	S	0.64(65)	0.192
0.90	7×3×0.15	Z/S	0.88(90)	0.295
0.90	3×0.15+6×0.30	Z/S	0.98(100)	0.375
1.05	7×3×0.175	Z/S	1.18(120)	0.410
1.20	1×3+6×7×0.15	Z/Z/S	1.57(160)	0.535
1.20	1×3+9+9×3×0.15	Z/Z/S	1.57(160)	0.540
1.35	7×7×0.15	Z/S	2.16(220)	0.660
1.40	7×4×0.20	S/Z	2.08(210)	0.610
1.55	7×4×0.22	S/Z	2.45(250)	0.860
0.85	5×0.25	S	0.62(63) <sup>①</sup>	—
1.41	3×7×0.22HE <sup>②</sup>	S/Z	1.53(156) <sup>①</sup>	—
1.125	3×7×0.175HE <sup>②</sup>	S/Z	1.14(116) <sup>①</sup>	—
1.25	4×4×0.22HE <sup>②</sup>	S/Z	1.13(115) <sup>①</sup>	—
0.82	3×0.15+6×0.27	Z/S	0.90(101) <sup>①</sup>	—
1.19	3×0.20+8×0.33	Z/S	1.25(129) <sup>①</sup>	—
0.88	3+9×0.22	Z/S	1.12(114) <sup>①</sup>	—

①为北京橡胶工业研究设计院1986年的实测数据。

②为高伸长钢丝绳帘线。

表25-8 江阴钢绳厂制造的钢丝绳帘线的结构和性能

帘线结构	直径, mm	破断力 kN(kgf)	线密度 g/m	帘线结构	直径, mm	破断力 kN(kgf)	线密度 g/m
1×3×0.25	0.54	0.35(36)	1.19	7×4×0.15	1.08	1.17(119)	4.02
1×4×0.22	0.52	0.37(38)	1.22	7×7×0.22	1.98	4.14(422)	15.30
1×5×0.22	0.60	0.48(49)	1.52	3+9+9×3×0.15	1.20	1.57(160)	5.50
3×3×0.15	0.64	0.39(40)	1.28	3×0.20+8×0.33	1.20	1.63(166)	6.30
3×4×0.16	0.72	0.52(53)	1.70	3×7×0.15HE <sup>①</sup>	1.02	0.78(79)	3.22
7×3×0.15	0.92	0.90(92)	3.00	4×4×0.22HE <sup>①</sup>	1.28	1.13(115)	5.35

① 为高伸长帘线。

法国Michelin公司通过疲劳试验发现帘线中心钢丝的疲劳性能远高于外围股钢丝, 如果帘线的内、外层钢丝粗度相等, 则经过长期重复弯曲后, 帘线外围股钢丝比中心钢丝断裂得早, 因此, 需要调整帘线中单丝的粗度, 也就是说帘线外围股采用较细的单丝, 中心采用较粗的钢丝。帘线中心钢丝加粗后, 单丝总根数可以减少, 而钢丝绳帘线的截面积保持不变。中心钢丝变粗也增加了帘线的抗轴向压缩性, 有利于轮胎的拉伸压缩变形。

帘线中心钢丝的直径与外围股钢丝直径之比, 应在1.25/1~1.30/1的范围内, 比值大于此范围时, 中心钢丝在长期弯曲变形下会发生早期断裂, 超过1.5/1, 则弊多利少。中心钢丝加粗还可以减少钢丝加工中的拉拔次数, 有利于降低成本。

为了避免中心钢丝与相邻层钢丝发生轴向滑移, 在某些应用中, 帘线的中心钢丝可以由多根单丝组成的股线来代替单丝。

图25-5所示钢丝绳帘线为由0.23mm和0.18mm两种单丝直径组成的帘线, 其结构为:

$3 + 9 \times 0.23 + 9 \times 4 \times 0.18$ , 粗钢丝和细钢丝的比值约为1.28/1。帘线的疲劳试验表明粗钢丝与细钢丝的断裂百分数相等。类似的结构还有:

$$3 + 9 \times 0.23 + 18 \times 0.18, 3 + 9 \times 0.28 + 8 + 6 \times 0.23, 3 + 9 \times 0.28 + 20 \times 0.18,$$

$$3 \times 0.28 + 10 \times 0.23 + 20 \times 0.18 \text{ 等。}$$

## 2. 高伸长钢丝帘线的应用

高伸长帘线 (high elongation steel cord) 为高捻度、同向捻的无芯股的帘线, 它具有较高的断裂伸长率, 部分负荷下的伸长率也高, 在张力下杨氏模量较低, 拉伸强度也稍低, 但由于它具有比较高的吸收能量和较高的抗冲击性能, 可以作为轮胎的保护层, 以减少帘线在使用过程中的断裂, 可以保护带束层中的工作层帘线, 减慢帘线磨损速度, 改善钢丝与橡胶的粘合耐久性, 延长轮胎的使用寿命。典型的高伸长帘线如  $3 \times 7$ ,  $4 \times 4$ ,  $4 \times 7$  其结构如图 25-6 所示。

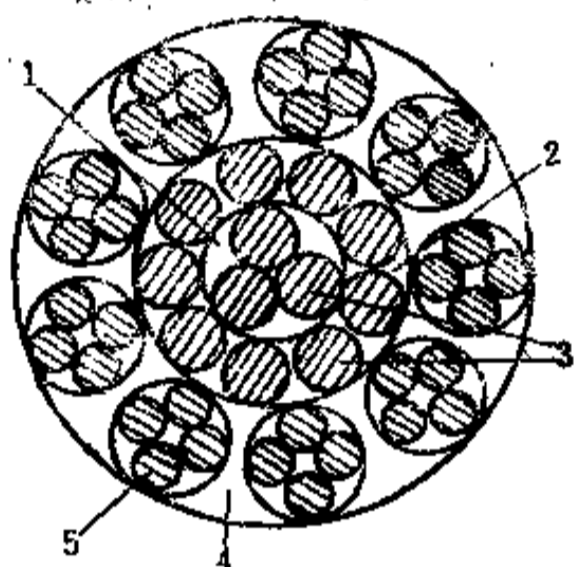


图25-5 两种单丝直径的帘线  
1—中心层; 2—第二层; 4—外层; 3—钢丝直径为0.23mm; 5—钢丝直径为0.18mm

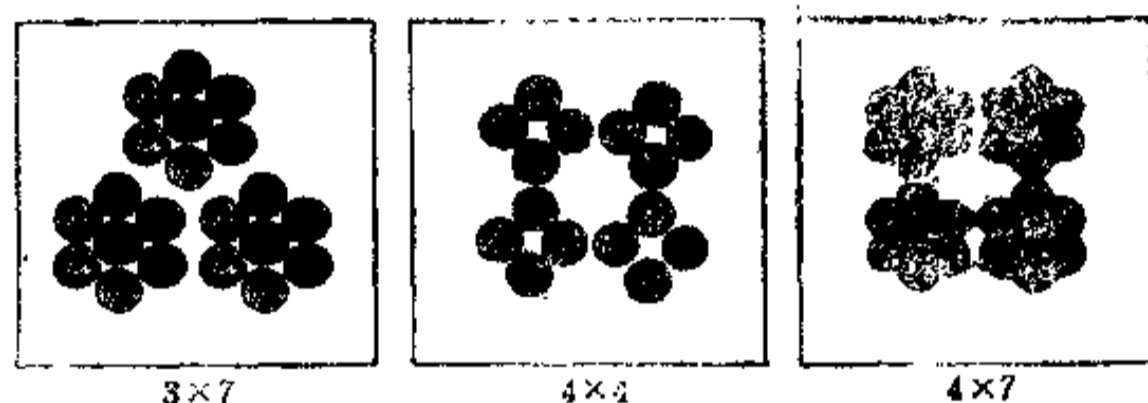


图25-6 高伸长钢丝帘线

高伸长钢丝帘线的断裂伸长率比普通结构帘线高1倍左右, 一般可达6~7%。高伸长帘线与普通帘线在拉伸时的应力-应变曲线的对比如图25-7所示。

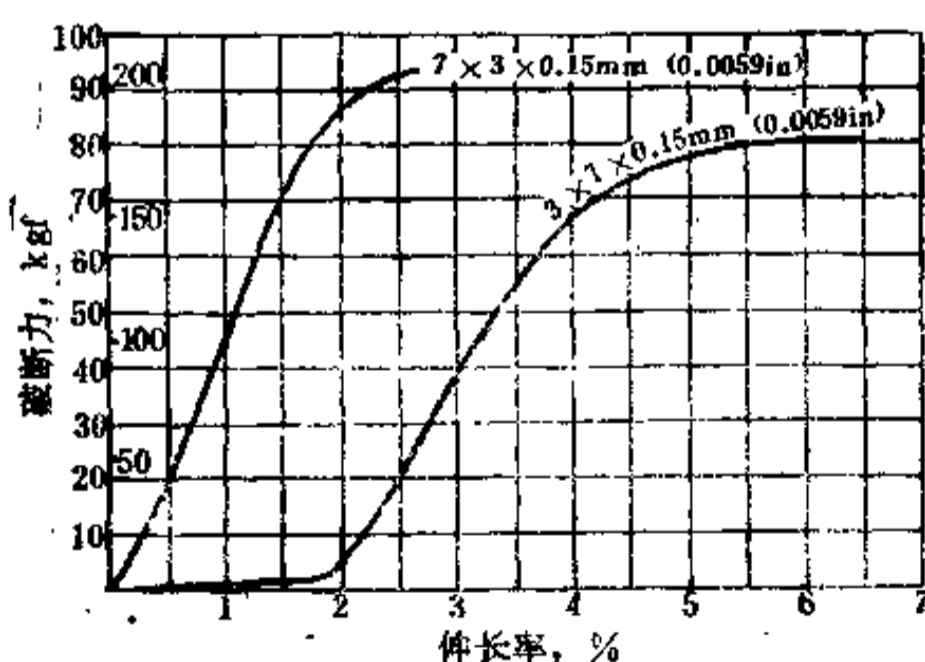


图25-7 高伸长钢丝帘线的应力-应变曲线  
(11. gf = 9.80665 N)

## 3. 耐磨蚀的钢丝帘线

轮胎中的钢丝帘线在使用中经受较大的弯曲或伸张应力, 因而相邻的丝束之间容易发生磨蚀, 使钢丝的截面积减小, 引起疲劳断裂。钢丝的磨蚀程度和钢丝帘线结构中丝束的接触状态有密切的关系, 点接触帘线使得应力高度局部集中 (见图25-8), 而线接触帘线则可使应力均匀地分布在较大的面积上, 因此可以大幅度的减轻磨蚀现象。

$7 \times 4$  结构的帘线有7股钢丝, 每股由4根单丝捻制而成。这种结构的帘线具有许多交叉点, 单丝之间为点接触 (如图25-9所

示), 磨蚀程度较高。

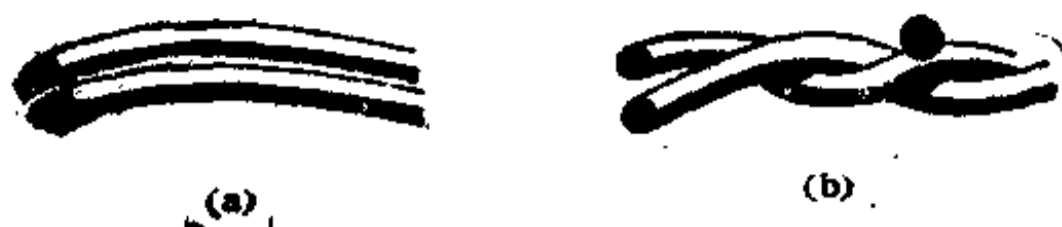
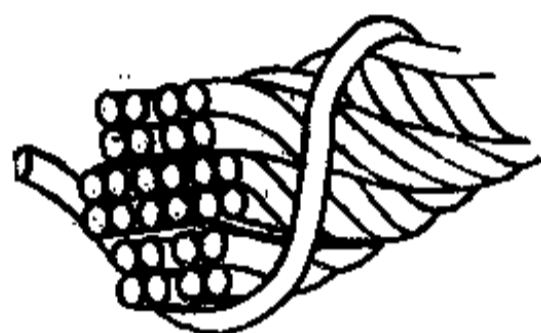


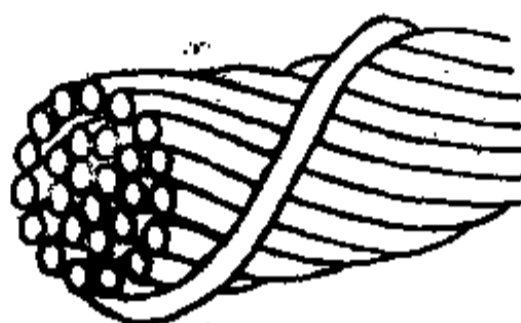
图25-8 帘线中单丝接触情况  
a—线接触, b—点接触

目前国际上研究采用新技术以减少帘线中单丝的接触点, 选用线接触的层状结构帘线, 层与层之间彼此平行 (如图25-10所示), 接触点较少, 磨蚀程度较低, 3+9+15 为典型的低磨损结构帘线。



7 × 4 × 0.175 + 1

图25-9 点接触帘线



3 + 9 + 15 × 0.175 + 1

图25-10 线接触的层状结构帘线

各种类型钢丝帘线的耐磨蚀情况列于表25-9。

表25-9 各类钢丝帘线磨蚀情况比较

帘 线 结 构	磨 损 率, %
3 + 9 + 15 × 0.175	3~8
3 + 9 × 0.22	1~6
7 × 4 × 0.175	7~16

#### 4. 密集型钢丝帘线的发展

比利时 Bekaert 公司制造的密集型帘线是一次加工成绳, 其每根单丝紧密地排列, 不仅单丝直径相同, 而且捻向也相同, 这种帘线的生产效率很低, 单丝之间接触点很少, 这种密集型帘线加工简单, 经济合理, 是一种较好的线接触结构的帘线, 其磨损低, 断裂强度高,

具有良好的耐冲击性能, 目前这种钢丝帘线的组成有12根单丝、19根单丝和27根单丝等结构, 其与普通类型帘线的性能比较如表 25-10 所示。

#### 5. 防锈蚀的“开放”型钢丝帘线的应用

为了防止因水分渗入钢丝之间而引起钢丝锈蚀, 可以使用“开放”型钢丝帘线或称“疏松”型帘线, 它能更好地使橡胶渗透到帘线的间隙之中, 能够避免帘线内部存有空气。“开放”型帘线既能改善钢丝的锈蚀程度, 又能提高其与橡胶的粘合性能。图25-11为4 × 0.25普通结构帘线与“开放”结构帘线的比较。从图中可以看出“开放”型帘线因其排列松散, 故胶料渗透性好, 使用中当轮胎受刺伤时, 湿气难以侵入到帘线之中, 即使水分侵入, 扩展也极为缓慢, 防止了钢丝帘线早期断裂, 增加了轮胎的安全性, 延长轮胎的使用寿命。

“开放”型帘线与普通帘线的性能比较如表25-11所示。

表25-10 密集型钢丝帘线性能比较

	3+9×0.22+1	12×0.22+1		3+9×0.22+1	12×0.22+1
直径, mm	1.17	1.14	胶料渗透, L/h	35	12
断裂负荷, kN(kgf)	1.16(118)	1.24(136)	耐冲击性, J	6.2	7.4

表25-11 “开放”型钢丝帘线的一般性能

项 目	结 构	普 通 结 构	“开放”型 结 构 帘 线			
		4×0.25	4×0.25	0.15+4×0.25	2+2×0.25	2+7×0.22+1
捻距, mm		10	14	10	14	6.3/12.5
直径, mm		0.602	0.628	0.65	0.666	1.10
椭圆度, mm		0.004	0.22	0.018	0.19	0.053
线密度, g/m		1.54	1.56	1.69	1.54	2.85
破断力, kN(kgf)		0.53(54)	0.52(53)	0.56(57)	0.52(53)	0.96(98)
断裂伸长率, %		2.60	2.97	2.58	2.04	2.05

以上阐述了轮胎用钢丝帘线的主要结构特征, 从发展趋势看, 今后一个时期应用较多的结构类型为密集型帘线、高伸长帘线和“开放”型帘线搭配使用, 若使用得当, 可以获得良好的使用效果。

下面介绍一些国家钢丝帘线的规格和性能。

国际上较大的轮胎公司一般都有自己的钢丝帘线生产厂, 例如法国 Michelin 公司有14个厂生产钢丝帘线, 以满足其每天 600 吨以上的钢丝帘线的需要量。世界上专门生产各种钢

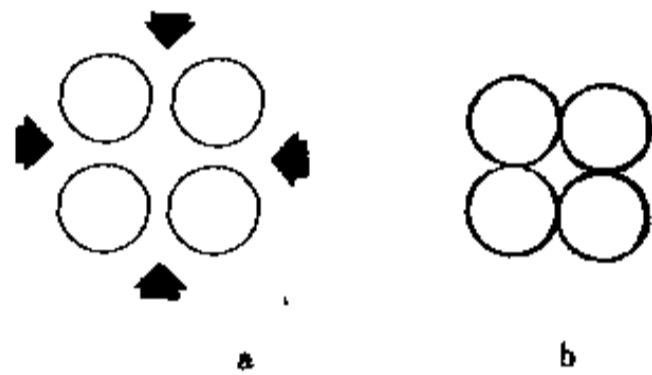


图25-11 “开放”帘线结构  
a—“开放”结构帘线; b—普通结构帘线

表25-12 普通钢丝帘线的结构和性能

项 目	捻 长	捻 向	帘线直径	破 断 力	线 密 度	每轴帘线长度
结 构	mm		mm	kN (kgf)	g/m	m
3×0.25	10	S	0.53	0.36(37)	1.17	17000
4×0.25	10	S	0.60	0.48(48)	1.57	13000
4×0.25	12.5	S	0.60	0.48(48)	1.56	13000
4×0.28	12.5	S	0.66	0.60(61)	1.96	10000
5×0.25	10	S	0.67	0.60(61)	1.95	10000
3×3×0.15	9/8	SZ	0.63	0.39(39)	1.27	13200
3×0.15+6×0.27	9/10	SZ	0.85	0.93(94)	3.17	6080
3×0.20+6×0.35	10/18	SZ	1.13	1.50(153)	5.34	3500
3×0.20+6×0.38	10/18	SZ	1.19	1.67(170)	6.18	3300
4×3×0.175	9/8	SZ	0.84	0.69(70)	2.32	7500
7×3×0.15	9/8	SZ	0.90	0.89(91)	2.96	6000
7×4×0.175	10/14	SZ	1.25	1.63(166)	5.43	3500
7×4×0.20	10/14	SZ	1.43	2.08(212)	7.15	2500
7×4×0.22	10/14	SZ	1.57	2.48(252)	8.65	2100

丝的最大厂家为比利时 Bekaert 公司。我国使用的钢丝帘线除国产钢丝以外，曾部分的从 Bekaert 公司进口，其钢丝帘线的规格性能如表 25-12 所示。

表 25-12 为不带外缠线的钢丝帘线的性能，表 25-13 列出带外缠线的钢丝帘线的结构和性能，目前这种帘线使用比较广泛，外缠线增加了帘线结构的紧密程度，并可防止切割时帘线散头。但这种帘线加工较复杂，成本也比较高，将来的发展趋势可能会取消带外缠线的钢丝帘线。

表 25-13 带外缠线钢丝帘线的结构和性能

钢 丝 帘 线 结 构	捻 长 mm	捻 向	帘线直径 mm	破 断 力 kN(kgf)	线 密 度 g/m	每轴帘线 长度, m
4×0.22+0.15	10/3.5	SZ	0.80	0.04(40)	1.38	10000
2+7×0.22+0.15	6.3/12.5/3.5	SSZ	1.10	0.87(89)	2.94	5200
2+7×0.22+0.15	6.3/12.5/5	SSZ	1.08	0.87(89)	2.91	5200
3×0.20+6×0.38+0.15	10/18/3.5	SZS	1.46	1.67(170)	6.39	3000
1×3+5×7×0.15+0.15	9/10/12.5/3.5	SSZS	1.48	1.62(165)	5.60	3000
3+9×0.175+0.15	5/10/3.5	SSZ	1.00	0.74(76)	2.49	6000
3+9×0.22+0.15	6.3/12.5/3.5	SSZ	1.18	1.13(115)	3.85	4000
7×3×0.15+0.15	9/8/3.5	SZS	1.18	0.89(91)	3.18	4700
7×3×0.175+0.15	9/18/3.5	SZS	1.33	1.25(128)	4.25	3500
3+9+15×0.175+0.15	5/10/18/3.5	SSZS	1.34	1.60(163)	5.42	3100
3+9+15×0.20+0.15	6.3/12.5/18/3.5	SSZS	1.50	2.03(207)	7.01	2500
3+9+15×0.22+0.15	6.3/12.5/18/3.5	SSZS	1.62	2.48(252)	8.50	2000
7×4×0.175+0.15	10/20/3.5	SZS	1.49	1.66(169)	5.62	2800
7×4×0.20+0.15	10/20/3.5	SZS	1.66	2.13(217)	7.35	2100
7×4×0.22+0.15	10/20/3.5	SZS	1.81	2.60(265)	8.85	1800
7×7×0.22+0.15	12.5/20/5	SZS	2.24	4.40(449)	15.3	1100
7×7×0.25+0.15	12.5/20/5	SZS	2.52	5.40(551)	20.0	800
7×19×0.20+0.15	6.3/10/22/5		3.29	9.50(969)	36.0	425

比利时 Bekaert 公司生产的高伸长帘线的性能比较好，用作轮胎带束层的顶层效果甚佳，如果选取的帘线压延密度合适，可以改善带束层的应力分布，提高钢丝与橡胶的粘合性能，减少脱层，进而提高轮胎的使用寿命。高伸长钢丝帘线的规格和性能如表 25-14 所示。

表 25-14 高伸长钢丝帘线的结构和性能

钢丝帘线的结构	帘线直径 mm	破 断 力 kN(kgf)	断 裂 伸 长 率 %	线 密 度 g/m	每轴帘线长度, m
3×4×0.22HE <sup>①</sup>	1.17	0.83(84)	7.5±2.5	4.04	4000
4×4×0.22HE <sup>①</sup>	1.35	1.13(115)	7.5±2.5	5.35	2800
3×7×0.175HE <sup>①</sup>	1.20	0.97(98)	7.5±2.5	4.40	4000
3×7×0.20HE <sup>①</sup>	1.35	1.26(128)	7.5±2.5	5.75	2800
3×7×0.22HE <sup>①</sup>	1.51	1.58(161)	7.5±2.5	8.95	2400

①HE 为 High Elongation 的缩写，即为高伸长帘线。

我国也曾经使用过日本东京制钢公司的某些产品，这家公司的部分钢丝帘线的性能如表 25-15 所示。

表25-15 钢丝帘线的结构和性能

钢丝帘线的结构	帘线直径 mm	破 断 力 kN (kgf)	线 密 度 g/m	捻 长 mm	捻 向
4×0.22	0.53	0.39(40)	1.20	10	S
4×0.25	0.60	0.50(51)	1.56	10	S
4×0.28	0.67	0.62(63)	1.95	12.5	S
5×0.22	0.60	0.50(51)	1.50	10	S
5×0.25	0.68	0.62(63)	1.95	10	S
2×2×0.25	0.78	0.50(51)	1.58	10	S
2×2×0.28	0.85	0.62(63)	1.95	12.5	S
3×2×0.22	0.77	0.60(61)	1.80	10	S
×2×0.25	0.89	0.75(76)	2.31	10	S
2+7×0.22+0.15	1.07	0.88(90)	2.96	6/12/5	SSZ
3×0.15+6×0.27	0.86	0.96(98)	3.14	10/12	SZ
3×0.20+6×0.35	1.13	1.60(163)	5.40	10/18	SZ
3×0.20+6×0.38	1.20	1.76(180)	6.16	10/18	SZ
3+9×0.22+0.15	1.19	1.19(121)	3.84	6/12/3.5	SSZ
7×3×0.175+0.15	1.32	1.23(126)	4.20	10/10/12/5	SSZS
7×4×0.175+0.15	1.48	1.70(173)	5.60	10/10/18/5	SSZS
3+5×7×0.15+0.15	1.49	1.70(173)	5.66	8.6/10/2.5/3.5	SSZS
7×4×0.22+0.15	1.83	2.66(271)	8.71	5/10/20/5	SSZS
3+9+15×0.22+0.15	1.60	2.58(263)	8.47	6/12/18/3.5	SSZS
7×0.275+6×7×0.25+0.15	2.55	5.68(579)	2.06	13/13/16/3.5	ZSZS
3×7×0.175HE <sup>①</sup>	1.20	1.07(109)	4.39	3.5/7	SS
×4×0.22HR <sup>①</sup>	1.37	1.18(121)	5.35	3.2/6.4	SS

①为高伸长帘线。

我国还曾经使用过意大利制造的部分钢丝帘线，在八十年代引进过意大利 *Pirelli* 公司的轮胎生产设备，以及意大利制造的钢丝帘线生产设备，下面介绍一下意大利制造的部分钢丝帘线的结构和性能（见表25-16）。

法国 *Michelin* 公司制造的钢丝子午线轮胎是举世公认的当今世界上质量最优的轮胎，该公司生产轮胎用的钢丝帘线是该公司自己生产制造的。表25-17所列是 *Michelin* 公司在不同规格轮胎中使用的钢丝帘线的结构和性能。

表25-18为法国 *Michelin* 公司制造载重车轮胎时，在带束层中使用的钢丝帘线的结构和性能。

## （二）轮胎胎圈钢丝的规格和性能

轮胎用胎圈钢丝要求较高的拉伸强度，比较小的扯断伸长率，最好的平直度，抗弯曲性能要好，并且具有良好的粘合性能，一般根据轮胎的不同规格和类型，选用不同直径的胎圈钢丝，我国生产的胎圈钢丝的性能指标如表25-19所示。

我国曾部分的使用日本的胎圈钢丝，表25-20所示为日本东京制钢公司生产的胎圈钢丝的规格和性能。

比利时 *Bekaert* 公司生产的轮胎胎圈钢丝的规格和性能如表25-21所示。

为了适应特种轮胎的需要，*Bekaert* 公司还制造一种比普通钢丝强力高的胎圈钢丝，其规格和性能如表25-22所示。

表25-16 钢丝绳线的结构和性能

钢丝绳线的结构	帘线直径 mm	捻 长 mm	捻 向	破 断 力 kN (kgf)	线 密 度 g/m
4×0.22	0.53	11.2	S	0.39(40)	1.20
4×0.22+1×0.15	0.78	10/5	SZ	0.39(40)	1.37
4×0.25	0.60	10	S	0.50(51)	1.56
4×0.25 ①	0.71	10	S	0.50(51)	1.56
2+2×0.25	0.74	14	S	0.50(51)	1.56
5×0.25	0.68	10	S	0.59(60)	2.00
5×0.25 ①	0.74	10	S	0.59(60)	2.00
4×0.28	0.66	16	S	0.59(60)	1.96
4×0.28 ①	0.66	16	S	0.59(60)	1.95
2+2×0.28	0.75	14	S	0.59(60)	1.95
7×0.20	0.66	8.65	S	0.55(56)	1.74
9×0.22+1×0.15	1.08	12.5/3.5	SZ	1.00(102)	2.92
27×0.175+1×0.15	1.31	16/3.5	SZ	1.69(172)	6.41
27×0.22+1×0.15	1.70	14/3.5	SZ	2.82(288)	8.76
2+7×0.22+1×0.15	1.11	6.3/12.5/3.5	SSZ	0.91(93)	2.95
7×3×0.15	0.90	8.6/8.6	ZS	0.89(91)	3.02
7×3×0.15+1×0.15	1.18	10/10/3.5	SZS	0.89(91)	3.20
3×0.15+6×0.27	0.85	9/12.5	SZ	1.01(103)	3.18
3×0.20+6×0.38	1.17	10/14	SZ	1.71(174)	6.15
3+5×7×0.15+0.15	1.48	9/10/12.5/3.5	SSZS	1.62(165)	5.65
7×3×0.20	1.22	10/10	SZ	1.60(163)	5.37
7×4×0.175	1.23	10/12.5	SZ	1.67(170)	5.43
7×4×0.175+0.15	1.48	10/18/3.5	SZS	1.67(170)	5.65
7×4×0.20	1.41	9/12.5	SZ	2.16(220)	7.14
7×4×0.20+0.15	1.66	10/18/3.5	SZS	2.16(220)	7.32
7×4×0.22	1.58	10/14	SZ	2.75(280)	8.65
7×4×0.22+0.15	1.85	10/20/3.5	SZS	2.75(280)	8.85
3×10×0.175	1.47	10/12.5	SZ	1.72(175)	5.80
3+9+15×0.175+0.15	1.31	5/10/16/3.5	SSZS	1.67(170)	5.41
3+9+15×0.22+0.15	1.62	6.5/12.5/18/3.5	SSZS	2.63(268)	8.49
3×4×0.22HE ②	1.28	3.9/6.4	SS	0.84(86)	4.00
3×7×0.175HE ②	1.20	4/6.3	SS	1.12(114)	4.45
3×7×0.20HE ②	1.34	4/6.3	SS	1.41(144)	5.75

①开放型帘线。

②高伸长帘线。

表25-17 载重车轮胎胎体用钢丝绳线的性能指标

轮 胎 规 格	胎体帘线结构	帘线直径 mm	破 断 力 kN(kgf)	年 分
10.00R20	3+9+15×0.18+0.15	1.30	1.43(146)	1982
10.00R20	7×4×0.17×0.15	1.46	1.83(187)	1979
11.00R20	3+9+15×0.18+0.15	1.35	1.71(174)	1983
11.00R20	3+9+15×0.23+0.15	1.67	2.75(281)	1981
11R22.5	7×3×0.17+0.15	1.04	0.94(96)	1979
11R22.5	7×3×0.17+0.15	1.36	1.42(145)	1982
10R20.5	3+9×0.19+0.15	1.00	0.84(85)	1983

表25-18 载重车胎带束层钢丝帘线的性能指标

轮胎规格	带束层层数	钢丝帘线结构	帘线直径, mm	破断力, kN(kgf)	年 份
10.00R20	1	3+9×0.23+0.13	1.07	1.04(106)	1982
	2~3	3+9+15×0.23+0.15	1.63	2.41(246)	1982
	4	4×4×0.23HE <sup>①</sup>	1.24	1.41(144)	1982
11.00R20	1~2	7×4×0.22+0.14	1.84	2.92(298)	1981
	3~4	3×7×0.22HE <sup>①</sup>	1.53	1.85(189)	
11.00R20	2~3	7×4×0.22+0.15	1.86	2.70(275)	1983
	4	3×7×0.22HE <sup>①</sup>	1.53	1.85(189)	
	1	3×9×0.23+0.15	1.69		1979
11R22.5	2~3	3+9+15×0.23+0.15	1.60	2.63(268)	
	4	4×4×0.25HE <sup>①</sup>	1.19	1.36(139)	
	1~2	7×4×0.22+0.15	1.89	2.72(277)	1982
11R22.5	3	4×4×0.23HE <sup>①</sup>	1.33	1.40(143)	

①HE为高伸长帘线。

表25-19 层产胎层钢丝的性能

钢丝直径, mm	破断力, kN(kgf)	弯曲次数 (r=2.5mm)	扭 转 次 数
1.00 <sup>①</sup>	1.76~2.21(180~225)	≥12	≥27
1.30 <sup>②</sup>	2.72(278) <sup>②</sup>	—	—

①我国冶金部YB254—64标准。

②北京橡胶工业研究设计院实测数据。

表25-20 轮胎胎面钢丝的规格和性能

直 径 mm	拉 伸 强 度 GPa(kgf/mm <sup>2</sup> )	破 断 力 (最小) kN(kgf)	断 裂 伸 长 率 (最小), %
0.94	1.96 (200)	1.29(132)	4.0
0.96	1.96 (200)	1.34(137)	4.0
1.00	1.96 (200)	1.46(149)	4.0
1.30	1.96 (200)	2.47(252)	4.0
1.60	1.86 (190)	3.55(362)	4.0

表25-21 普通轮胎胎面钢丝的规格和性能

钢 丝 直 径, mm	拉伸强度, GPa (kgf/mm <sup>2</sup> )	最小破断力, kN (kgf)
0.89	1.86~2.16(190~220)	1.16(118)
0.94	1.86~2.16(190~220)	1.29(132)
1.14	1.86~2.16(190~220)	1.90(194)
1.27	1.86~2.16(190~220)	2.36(241)
1.42	1.86~2.16(190~220)	2.95(301)
1.60	1.57~1.76(160~180)	3.16(310)
1.80	1.57~1.76(160~180)	3.99(407)

表25-22 高强力胎圈钢丝

钢 丝 直 径, mm	最小拉伸强度, GPa(kgf/mm <sup>2</sup> )	最小破断力, kN(kgf)
0.89	2.21(225)	1.37(140)
0.94	2.21(225)	1.54(157)

**(三) 轮胎用切割短钢丝的规格和性能**

近年许多轮胎制造厂采用切割短钢丝以增强轮胎胎面, 将切割的短钢丝加入到轮胎胎面之中, 可以提高强度, 增加刚性, 改善磨损性能, 同时能使轮胎耐切割耐刺扎, 改善轮胎的尺寸稳定性。

切割短钢丝的主要特性:

钢丝强度

1.37~3.04GPa(140~310kgf/mm<sup>2</sup>)

钢丝直径

0.15mm,            0.175mm,            0.20mm  
0.22mm,            0.25mm,            0.30mm  
0.38mm

钢丝长度

3mm,            6mm,            12.7mm  
25mm,            38mm

钢丝钢层

钢丝镀黄铜 镀层质量为4~8g/kg, 铜含量为69%, 锌含量为31%。

**(四) 轮胎用钢丝帘线织物的规格**

为了使钢丝帘线排列均匀, 增加整体性, 有的钢丝制造厂将钢丝帘线织成钢丝帘线织物。例如比利时 Bekaert 公司生产的轮胎用帘线织物, 纬线用钢丝帘线, 已经采用的帘线结构有: 3×0.25, 5×0.25, 4×3×0.15, 2+7×0.22, 7×4×0.175, 3×0.20+6×0.38, 经线用尼龙或聚酯帘线。经线密度为6~10g/10cm, 织物宽度1~1.45m, 织物卷取直径为1.5m。这种金属织物使用并不广泛。

**二、胶管用金属骨架材料的结构和性能**

胶管用金属骨架材料包括单根钢丝、钢丝帘线和扁平钢丝。编织胶管和编绕胶管一般使用不同直径的单根钢丝, 输油胶管和挖泥船胶管等使用钢丝帘线, 部分大口径胶管使用扁平钢丝作骨架。

**(一) 胶管用钢丝的规格和性能**

高压液压胶管可以用编织或缠绕方法成型, 其所用骨架材料为单根钢丝。蒸汽胶管、空气胶管、真空胶管和部分钻探胶管采用不同直径的钢丝作骨架材料。对胶管用钢丝要求具有足够的强度、良好的耐疲劳性和耐冲击性能, 须易于加工, 形状稳定性要好。我国上海钢丝厂生产的编织和缠绕胶管用钢丝的规格和性能如表25-23所示。

我国江阴钢绳厂生产的胶管钢丝的性能如表25-24所示。

比利时 Bekaert 公司生产的胶管用钢丝的规格和性能如表25-25所示。

表25-23 编织及缠绕胶管用钢丝的规格和性能

直径, mm	破断力, kN(kgf)	扭转, 100D	打扣率	百米重, kg	用途
0.30	2.35(240)	30次以上	>60%	0.056	高压软管
0.40	2.35(240)	30次以上	>60%	0.089	高压软管
0.50	2.16(220)	30次以上	>60%	0.156	缠绕软管
0.60	2.16(220)	30次以上	>60%	0.22	缠绕软管
1.60	1.96(200)	30次以上	弯曲 >11次	1.58	石油钻探管
1.80	1.86(190)	30次以上	弯曲 >11次	1.97	石油钻探管

表25-24 胶管用钢丝的性能

直径, mm	允许偏差, mm	破断力, N (kgf)	相对结节强度, %
0.22	±0.01	73(8.0)	60
0.30	±0.01	162(16.5)	60
0.50	±0.02	412(42.0)	58
0.60	±0.02	608(62.0)	58

表25-25 胶管钢丝的规格和性能

直径, mm	拉伸强度, GPa	破断力, kN(kgf)	捻度, $L = 100 \times \varphi$	每捻长度, m
0.25	2.15~2.45	0.113(11.5)	40	74000
0.25	2.75~3.05	0.142(14.5)	35	74000
0.28	2.15~2.45	0.142(14.5)	40	60000
0.28	2.75~3.05	0.179(18.3)	33	60000
0.30	2.15~2.45	0.163(16.6)	38	52000
0.30	2.75~3.05	0.205(20.9)	32	52000
0.32	2.15~2.45	0.185(19.0)	37	45000
0.32	2.75~3.05	0.233(23.8)	31	45000
0.38	2.15~2.45	0.261(26.6)	36	32000
0.38	2.75~3.05	0.329(33.6)	28	32000
0.40	2.45~2.75	0.327(33.3)	33	30000
0.45	2.15~2.45	0.366(37.3)	34	24500
0.50	2.15~2.45	0.452(46.1)	32	20000
0.56	2.15~2.45	0.565(57.6)	30	15000
0.60	2.15~2.45	0.650(66.3)	29	14000
0.65	2.15~2.45	0.765(78.0)	28	11000
0.71	2.15~2.45	0.910(92.8)	27	9500
0.71	2.45~2.75	1.030(105.0)	24	9500

日本东京制钢公司制造的胶管钢丝如表25-26所示。

## (二) 胶管用钢丝帘线的结构和性能

港口胶管、输油胶管、水泥胶管、矿山胶管、高压胶管和部分钻探胶管采用钢丝帘线作骨架材料。这些胶管使用的钢丝帘线要有较高的拉伸强度，很好的抗冲击性能，帘线要柔软

抗弯曲,要求帘线中的单丝尽量减少点接触,密集型帘线有较好的使用性能,还要求帘线具有较好的疲劳性能,良好的粘合性能。我国上海钢丝厂生产的胶管钢丝帘线的结构和性能列于表25-27。

表25-26 普通胶管钢丝的规格和性能

直 径 mm	拉 伸 强 度 GPa(kgf/mm <sup>2</sup> )	破 断 力 N (kgf)	直 径 mm	拉 伸 强 度 GPa(kgf/mm <sup>2</sup> )	破 断 力 N (kgf)
0.31	2.45(250)	176(17.9)	0.50	2.35(240)	438(44.7)
0.35	2.45(250)	223(22.8)	0.60	2.35(240)	632(64.4)
0.40	2.35(240)	280(28.6)	0.80	2.16(220)	1030(105.0)

表25-27 高压胶管用钢丝帘线的规格和性能

直径, mm	帘 线 结 构	破断力, kN(kgf)	百 米 重, kg	用 途
9.0	7×7×7×0.33	53.93(5500)	26.3	排泥胶管用
5.1	7×19×0.34	21.57(2200)	10.3	排泥胶管用
3.0	7×7×0.34	7.36(750)	3.9	排泥胶管用
1.2	7×3×0.20	1.57(160)	0.59	高压缠绕胶管
0.96	7×3×0.16	1.09(105)	0.34	高压缠绕胶管
0.60	3+9×0.15	0.49(50)	0.16	高压缠绕胶管

表25-28 高压胶管用能锌钢丝的性能

结 构	直 径 mm	破 断 力 kN (kgf)	重 量 g/m	结 构	直 径 mm	破 断 力 kN (kgf)	重 量 g/m
1×7	0.81	0.70 (72)	3.5	1×19	3.50	12.26 (1250)	63
	2.10	4.41 (450)	24		4.00	16.18 (1650)	82

表25-29 扁平钢丝的规格

宽度, mm	厚度, mm	最小破断力, kN(kgf)
8.0±0.12	0.8±0.015	9.31~11.17(950~1140)
10.0±0.15	0.8±0.015	11.66~13.92(1190~1420)
12.0±0.18	0.8±0.015	13.99~16.76(1430~1710)

我国江阴钢绳厂生产的胶管钢丝如表25-28所示。

### (三)胶管用扁平钢丝的规格

输油胶管、钻探胶管和部分大口径胶管采用扁平钢丝作骨架材料,这种骨架材料一般很少应用,制造者也不太多。表25-29列出几种扁平钢丝规格。

## 三、胶带用钢丝的结构和性能

### (一)胶带用钢丝帘线的结构和性能

胶带用钢丝包括钢丝绳和钢丝织物,钢丝绳可用于制造大型输送带、三角带、橡胶和聚

氨酯胶带。目前的发展要求钢丝绳要提高强力和耐疲劳性能，具有良好的抗冲击性能和耐腐蚀性，增加对胶料的渗透性，提高钢丝与橡胶的粘合性能。

我国上海钢丝厂生产的胶带用钢丝绳的性能如表25-30。

表25-30 输送带用钢丝绳的结构和性能

直径, mm	结 构	捻 向	破断力, kN(kgf)	百米重量, kg
4.5	7×19×0.30	S/Z	17.65(1800)	8.45
4.5	7×7×3×0.25	S/Z	13.73(1400)	6.50
6.75	7×7×7×0.25	S/Z	32.36(3300)	16.50
8.1	7×7×7×0.30	S/Z	42.17(4300)	22.60
10.3	7×7×7×0.38	S/Z	67.66(6900)	33.22
9.0	6×19×0.60+7×7×0.34	S/Z	63.74(6500)	31.11

我国江阴钢绳厂制造的胶带用钢丝绳帘线如表25-31所示。

表25-31 胶带用钢丝绳的结构和性能

结 构	直 径, mm	破断力, kN(kgf)	重量, g/m
7×19	4.50	16.18(1650)	78
	6.10	29.42(3000)	139
	6.40	33.44(3410)	160
	7.40	44.62(4550)	206
	8.10	51.09(5210)	247
	9.18	64.43(6570)	318
7×7×7	6.75	33.44(3410)	142
	8.10	42.17(4300)	226
	10.30	68.45(6980)	327

国际上生产胶带用钢丝及钢丝绳帘线的厂家很多，产品规格性能大体相同，表 25-32～表 25-34列出日本东京制钢公司生产的部分胶带钢绳规格指标。

(二)胶带用钢丝织物的结构

胶带的规格品种很多，其中用于运输矿砂、水泥的胶带，特别是输送长度过长，而钢丝绳帘线不适宜的输送带的骨架材料，采用钢丝织物比较好。例如用于采石场、港口、钢厂、废料厂，运送热材料的输送带，一般用钢丝织物作骨架材料，这种输送带与纤维输送带相比较，具有很好的韧性，无蠕动，伸长小，抗切割，接头容易，耐冲击性好，胶带的侧向刚性和纵向刚性好。这种输送带要求具有较好的粘合性能。输送带用的钢丝织物有三种类型。

1.全钢丝织物

全钢丝织物的经线和纬线均用高伸长钢丝绳帘线，用于长度较长的输送带之中，这种输送

表25-32 胶带用钢丝绳的结构和性能

钢丝绳的结构:  $7 \times 7, (1+6)+6 \times (1+6)$  $\delta'_1, \delta_1, \delta_2, \delta_3$ 

钢绳直径 mm	单 丝 直 径, mm			最 小 破 断 力 kN (kgf)	线密度, g/m	总 长 mm		
	$\delta'_1$	$\delta'_2$	$\delta_1, \delta_2$			股 线	中心股	线 绳
2.0	0.265	0.244	0.217	4.21(430)	15.6	6.2	11.0	13.9
2.1	0.280	0.255	0.230	4.71(481)	17.4	6.6	11.7	14.7
2.15	0.290	0.260	0.237	4.99(509)	18.5	6.8	12.0	15.2
2.3	0.305	0.275	0.250	5.56(567)	20.6	7.2	12.8	16.0
2.35	0.315	0.285	0.260	6.00(612)	22.2	7.5	13.6	16.5
2.45	0.330	0.300	0.270	6.30(643)	24.0	7.7	13.9	17.3
2.55	0.345	0.310	0.280	6.72(686)	25.8	8.1	14.1	18.0
2.7	0.360	0.325	0.295	7.45(760)	28.6	8.4	15.0	18.8
2.8	0.375	0.340	0.305	7.84(800)	30.7	8.7	15.4	19.4
2.9	0.390	0.355	0.320	8.41(858)	33.8	9.2	16.3	20.6
3.1	0.415	0.375	0.340	9.46(965)	38.0	9.7	17.3	21.7
3.2	0.430	0.385	0.350	10.09(1030)	40.2	10.0	17.8	22.4
3.3	0.445	0.405	0.365	10.98(1120)	43.8	10.5	18.6	23.4
3.5	0.465	0.420	0.380	11.86(1210)	47.5	10.9	19.4	24.4
3.7	0.485	0.440	0.400	13.13(1340)	52.5	11.4	20.3	25.5
3.8	0.510	0.460	0.415	14.11(1440)	56.7	11.9	21.1	26.6
4.0	0.530	0.480	0.435	14.90(1520)	62.2	12.4	22.0	27.8
4.1	0.545	0.495	0.445	15.68(1600)	65.2	12.8	22.7	28.6
4.2	0.555	0.500	0.455	16.27(1660)	68.0	13.0	23.0	29.0
4.3	0.580	0.525	0.475	17.84(1820)	74.2	13.5	24.0	30.3
4.5	0.605	0.545	0.495	19.31(1970)	80.5	14.1	25.1	31.6
4.8	0.630	0.570	0.525	20.78(2120)	90.1	15.0	26.6	33.5
4.9	0.660	0.595	0.540	22.05(2250)	95.8	15.4	27.4	34.5
5.1	0.690	0.620	0.560	23.81(2430)	103.3	16.0	28.6	36.0
5.4	0.720	0.650	0.590	26.36(2690)	114.4	16.8	30.0	37.5

带的耐切割性和抗冲击性能极好。

## 2. 纤维纬线织物

这种织物的经线用高伸长钢丝帘线, 纬线用聚酯帘线。用这种钢丝织物制造的输送带一般用于对耐剥离和耐冲击性能要求不太高的场合, 输送矿砂、水泥等。

## 3. 纤维经线织物

纤维经线织物中有两种类型, 一种为普通型的纤维经线织物, 其经线用尼龙帘线(表面用RFL浸渍过), 纬线用普通钢丝帘线。

另一种是专用的纤维经线织物, 这种织物的经线用尼龙帘线, 纬线用高伸长钢丝帘线, 高伸长钢丝帘线用作保护层, 其作用为提高耐剥离和耐冲击性能。

这类金属纬线织物中, 钢丝纬线的强度分为125MPa, 250MPa, 315MPa, 500MPa, 630MPa, 等几种, 这种骨架材料多用于立式输送带和防尘输送带。

表25-33 胶带用钢丝绳的性能

钢丝绳结构: $7 \times 19 (1 + 6 + 12) + 6 \times (1 + 6 + 12)$								
			$\delta_0' \delta_1' \delta_2$		$\delta_1$			
帘线直径,	单丝直径, mm			最小破断力		线密度	捻长, mm	
mm	$\delta_0'$	$\delta_0, \delta_1'$	$\delta_2$	kN(kgf)		g/m	股 线	股 线 帘 线
3.0	0.237	0.217	0.194	9.07(925)		34.6	4.7	9.3 20.6
3.1	0.244	0.224	0.200	9.66(985)		39.0	4.9	9.6 21.1
3.2	0.250	0.230	0.206	10.20(1040)		41.1	5.0	9.9 21.7
3.3	0.263	0.237	0.211	10.80(1100)		43.4	5.2	10.2 22.4
3.4	0.265	0.244	0.217	11.40(1160)		46.2	5.3	10.5 23.0
3.5	0.275	0.250	0.224	12.10(1230)		46.2	5.5	10.8 23.7
3.6	0.280	0.255	0.230	12.70(1300)		48.5	5.6	11.0 24.4
3.7	0.290	0.260	0.237	13.40(1370)		51.3	5.7	11.4 25.1
3.8	0.300	0.270	0.244	14.30(1460)		54.6	5.9	11.7 25.8
3.9	0.305	0.280	0.250	15.10(1540)		57.6	6.1	12.0 26.6
4.1	0.325	0.295	0.265	16.30(1660)		64.6	6.4	12.8 28.2
4.2	0.330	0.300	0.270	16.90(1720)		67.0	6.5	13.0 28.6
4.3	0.340	0.310	0.280	18.10(1850)		70.1	6.8	13.5 29.5
4.4	0.350	0.315	0.285	18.80(1920)		74.5	6.9	13.7 30.3
4.5	0.355	0.320	0.290	19.50(1990)		77.1	7.0	13.9 30.7
4.6	0.360	0.325	0.295	20.10(2050)		79.7	7.1	14.1 31.2
4.7	0.375	0.340	0.305	21.60(2200)		85.6	7.3	14.7 32.0
4.9	0.385	0.350	0.315	22.20(2260)		91.2	7.6	15.2 33.5
5.0	0.400	0.360	0.325	23.50(2400)		97.0	7.9	15.6 34.5
5.1	0.405	0.365	0.330	24.30(2480)		100	8.0	15.8 35.0
5.2	0.410	0.370	0.335	25.00(2550)		103	8.1	16.0 35.5
5.3	0.415	0.375	0.340	25.80(2630)		106	8.2	16.3 36.0
5.4	0.430	0.385	0.350	27.30(2780)		112	8.4	16.8 37.0
5.5	0.435	0.390	0.355	28.00(2860)		115	8.6	17.0 37.5
5.6	0.440	0.400	0.360	28.90(2950)		119	8.7	17.3 38.0
5.7	0.455	0.410	0.370	30.60(3120)		126	8.9	17.8 39.3
5.8	0.460	0.415	0.375	31.40(3200)		129	9.0	18.0 40.0
5.9	0.465	0.420	0.380	32.20(3280)		133	9.2	18.3 40.5
6.0	0.475	0.430	0.385	33.20(3390)		137	9.3	18.6 41.0
6.1	0.480	0.435	0.390	34.00(3470)		140	9.5	18.8 41.6
6.2	0.485	0.440	0.400	35.60(3630)		147	9.6	19.1 42.2
6.3	0.495	0.445	0.405	36.60(3720)		150	9.7	19.4 42.8
6.5	0.515	0.465	0.420	37.90(3860)		162	10.2	20.3 44.7
6.7	0.530	0.480	0.435	40.50(4130)		174	10.5	20.8 46.0
6.8	0.540	0.485	0.440	41.50(4230)		178	10.6	21.1 46.6
6.9	0.545	0.495	0.445	42.60(4340)		182	10.8	21.4 47.3
7.0	0.555	0.500	0.455	44.20(4510)		190	10.9	21.7 48.0
7.1	0.560	0.510	0.460	45.10(4630)		194	11.0	22.0 48.7
7.2	0.570	0.515	0.465	46.10(4730)		199	11.2	22.4 49.4
7.4	0.590	0.530	0.480	49.40(5040)		212	11.5	23.0 50.8
7.5	0.595	0.540	0.485	50.60(5160)		217	11.7	23.4 51.6
7.7	0.605	0.545	0.495	52.50(5350)		225	11.9	23.7 52.3
7.8	0.615	0.555	0.500	53.70(5480)		230	12.0	24.0 53.0
7.9	0.620	0.560	0.510	55.60(5670)		238	12.2	24.4 53.8
8.1	0.640	0.580	0.525	56.70(5780)		253	12.6	25.1 55.4
8.2	0.650	0.590	0.530	58.00(5910)		259	12.8	25.5 56.0
8.4	0.660	0.595	0.540	59.90(6110)		267	13.0	25.8 57.0
8.5	0.670	0.605	0.548	61.80(6300)		276	13.2	26.2 58.0
8.6	0.680	0.615	0.555	63.40(6475)		283	13.3	26.6 59.0
8.7	0.690	0.620	0.560	64.50(6630)		288	13.5	27.0 59.6
8.8	0.700	0.630	0.570	66.90(6820)		298	13.7	27.4 60.5
9.0	0.710	0.640	0.580	69.10(7050)		309	13.9	27.8 61.3
9.1	0.720	0.650	0.590	71.50(7290)		319	14.1	28.2 62.2
9.2	0.730	0.660	0.595	73.00(7440)		326	14.3	28.6 63.0
9.4	0.740	0.670	0.605	75.40(7690)		333	14.5	29.0 64.0
9.5	0.750	0.680	0.615	77.90(7940)		347	14.7	29.5 65.0
9.6	0.760	0.690	0.620	79.30(8090)		354	15.0	30.0 65.0
9.8	0.770	0.700	0.630	81.90(8350)		365	15.2	30.3 66.0

表25-34 胶带用钢丝帘线的性能

钢丝帘线结构: $7 \times 7 \times 7, (1+6)+6 \times (1+6)+6 \times \{ (1+6)+6 \times (1+6) \}$								
$\delta_0$			$\delta_1$					
帘线直径 mm	单丝直径, mm		最小破断力 kN (kgf)	线密度 g/m	捻长, mm			
	$\delta_0$	$\delta_1$			股线	中心股	表面股	帘线
5.7	0.237	0.211	25.50(2600)	103	12.8	18.0	19.1	46.0
5.9	0.244	0.217	27.00(2750)	109	13.2	18.6	19.7	47.3
6.2	0.255	0.230	29.80(3040)	122	13.9	19.7	20.8	50.0
6.7	0.280	0.250	34.40(3510)	144	15.2	21.4	22.7	54.6
7.0	0.290	0.260	36.70(3740)	156	15.8	22.4	23.7	57.0
7.3	0.300	0.270	39.50(4030)	168	16.3	23.0	24.4	59.0
7.5	0.310	0.280	42.50(4330)	180	17.0	24.0	25.5	61.3
7.9	0.325	0.295	47.00(4790)	200	17.8	25.1	26.6	64.0
8.2	0.340	0.305	48.00(4890)	214	18.6	26.2	27.8	67.0
8.6	0.355	0.320	52.10(5310)	236	19.4	27.4	29.0	70.0
9.0	0.370	0.335	57.10(5820)	258	20.3	28.6	30.3	73.0
9.8	0.405	0.365	67.80(6910)	307	22.0	31.2	33.0	79.0

### 第三节 钢丝与橡胶的粘合性能

任何一种骨架材料若不解决其与橡胶的粘合,是不能在橡胶制品中得到应用的,钢丝也是如此。橡胶与钢丝粘合的好坏对橡胶制品,特别是对轮胎的使用寿命有重要影响。改进橡胶与钢丝的粘合性能,必须考虑两方面的影响因素:一方面是钢丝的镀层,例如镀层组分、镀层厚度、镀层反应活性等对粘合性能的影响;另一方面是粘合胶料,例如橡胶的类型、粘合增进剂的效果、胶料含湿量、硫化体系与硫化条件的选择以及渗水引起的腐蚀问题等对粘合性能的影响。

国际上关于钢丝帘线与橡胶粘合的研究十分广泛深入。早先,一般在实用粘合配方基础上,设法提高初始粘合力。近年由于出现了新型电子能谱分析仪器,如X射线光电能谱仪和扫描俄歇电子能谱仪等,可以对黄铜层的表面、橡胶与钢丝粘合界面和粘合性能之间的关系进行分析研究,不断建立和完善粘合机理,并依据粘合理论,对钢丝帘线和粘合胶料配方提出某些改进途径。

由于影响橡胶与铜丝粘合的因素比较多,粘合技术是一门复杂的学科,国际上有关粘合问题的学术见解十分活跃,限于篇幅这里不可能把所有的粘合问题都包括进来,下面仅就与橡胶产品,特别是与轮胎有关的粘合技术进行简略的介绍。

#### 一、钢丝帘线镀层特性对粘合性能的影响

橡胶与钢丝帘线粘合的好坏是轮胎使用寿命的主要因素之一,欲提高粘合水平,除了改进粘合胶料配方外,更主要的是不断改善钢丝镀层性能,目前国际上在钢丝镀层的厚度和镀层组分等方面有如下一些新的进展。

##### (一) 镀层厚度的选择

钢丝帘线的镀层厚度对粘合性能有显著的影响,对于大多数工业用配方而言,最佳铜含量为68%左右。欲得最佳粘着性能,铜含量高于70%的则要求厚度小于 $0.2\mu\text{m}$ 的薄镀层,

而铜含量低的则要求厚的镀层。镀层薄而铜含量又低则达不到满意的粘着性能。在钢丝上的镀铜层乃至铜锌合金薄镀层, 如果其厚度不超过  $30\text{nm}$ , 则会产生较高的粘着强度。低镀层厚度及低铜含量是得不到满意的粘着效果。低铜含量 (62%) 与高镀层厚度 ( $0.45\mu\text{m}$ ) 结合在一起, 高铜含量 (74%) 与低镀层厚度 ( $0.13\mu\text{m}$ ) 结合在一起, 能够取得良好的粘着效果。此外, 在老化条件下, 高铜含量与低镀层厚度的钢丝帘线, 其粘着性能最佳 (见图 25-12)。当然这些结果在一定程度上取决于胶料配方是用的钴盐还是间甲白粘体系。

## (二) 镀层组分对粘着性能的影响

钢丝帘线镀层的组分对其与橡胶的粘着强度有很大的影响, 现在随着钢丝帘线规格品种的增多, 在镀层组分方面有如下几点改进。

### 1. 改进镀层组分

据日本专利介绍, 为了改进动态高温下粘着的耐久性, 将一般镀层为  $\text{Cu}:\text{Zn}=70:30$  改为铜锌比为  $75\sim 60:25\sim 40$  范围, 根据镀层厚度的不同, 铜和锌的含量有所变化, 在距镀层表面深  $15\text{nm}$  处铜锌比最少为  $25\sim 60:75\sim 40$  范围, 用电子能谱仪测试铜丝表面的结果如图 25-13 所示。

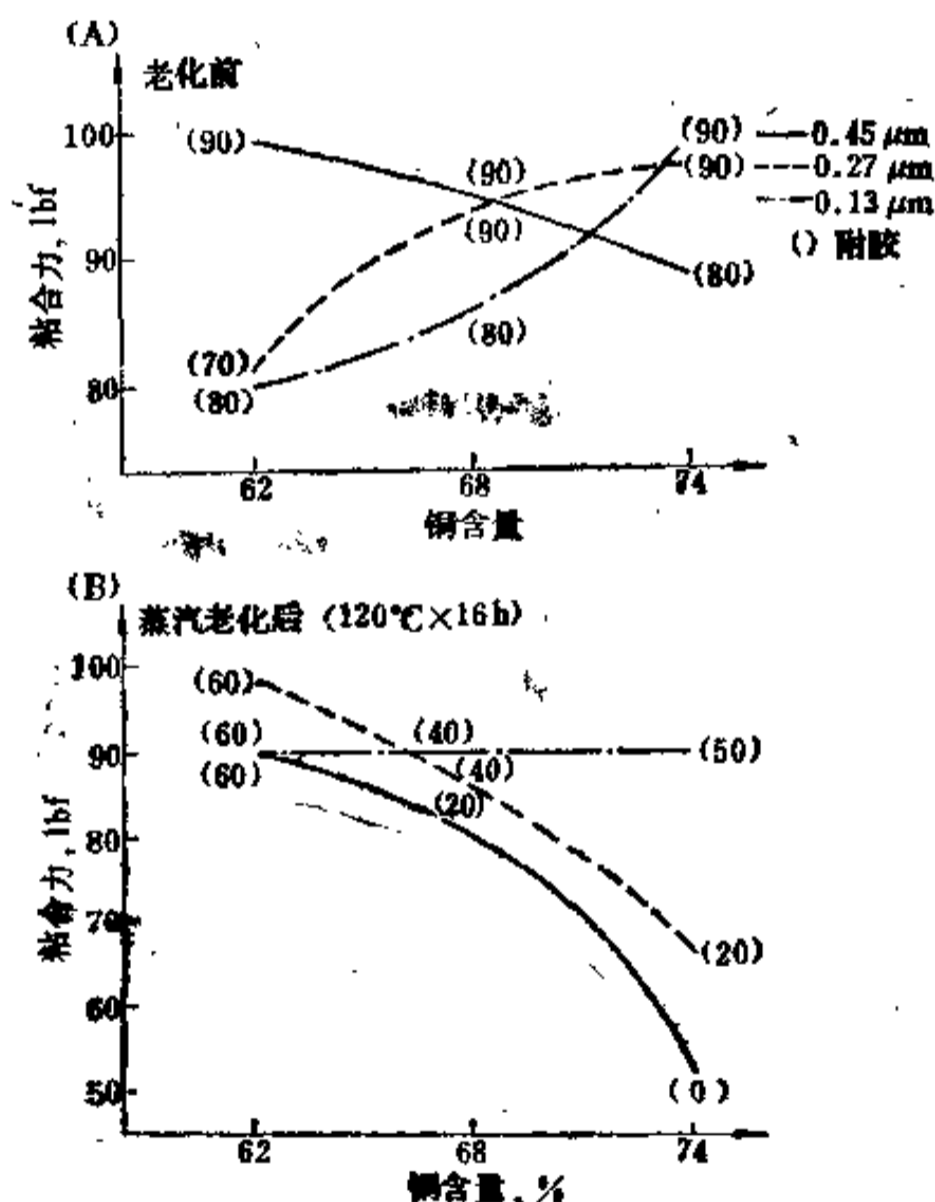


图25-12 铜含量与镀层厚度对帘线粘合力影响  
(1lbf = 4.44822N)

### 2. 钢丝帘线内部中心股钢丝表面镀锌

将钢丝帘线中心股钢丝表面镀锌, 这就是说在粘合胶料接触不到的帘线内部中心股上镀锌, 当橡胶和钢丝帘线受外伤侵入水分后, 锌被氧化, 而铜丝表面的铜和铁则不会生锈, 并且能够抑制铜丝和橡胶粘合界面附近的氧老化, 降低铜丝表面组胶的破坏程度。

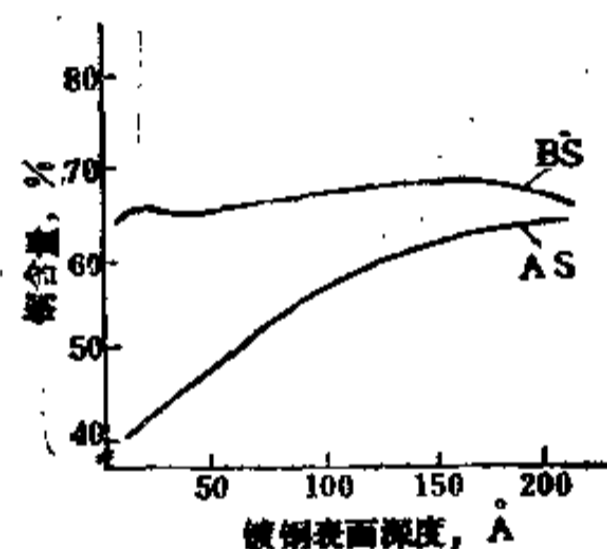


图25-13 钢丝表面深度的铜含量  
AS为间甲白钴粘体系胶料, BS为间甲白粘体系胶料  
(1Å =  $10^{-10}\text{m}$ )

### 3. 加镀锌的镀黄铜钢丝

为了增强橡胶与钢丝的粘合强度,在钢丝表面先镀上一层薄薄的锌,镀锌层重量在  $(5 \sim 50) \times 10^{-5} \text{mg/mm}^2$  范围内,经过拉拔后的钢丝,在其最外表面层厚度  $1\mu\text{m}$  的范围内,铜含量在  $20 \sim 50\%$  之间,最好使含铜量在  $62.5 \sim 70\%$  范围内,加镀锌以  $20 \times 10^{-5} \text{mg/mm}^2$  者为好。

加镀锌的钢丝可以改善胶料与钢丝的粘合性能,老化后的粘合性能尤能得到改善,加镀锌的钢丝与含水分的胶料的粘合强度比单镀黄铜钢丝高得多,含水率增大,两者粘合强度的差值也就增大,加镀锌钢丝的氧化速度慢,粘合试验的结果如表25-35所示。

表25-35 粘合试验结果

类 别	抽 出 力, kN (kg)		
	老 化 0 天	老 化 16 天	老 化 32 天
胶 料 A			
一般镀黄铜钢丝	0.30(31)	0.25(25)	0.23(23)
加镀锌钢丝	0.31(32)	0.29(30)	0.30(31)
胶 料 B			
一般镀黄铜钢丝	0.34(35)	0.41(42)	0.36(37)
加镀锌钢丝	0.38(39)	0.46(47)	0.45(46)
胶 料 C			
一般镀黄铜钢丝	0.34(35)	0.47(48)	0.40(41)
加镀锌钢丝	0.38(39)	0.50(51)	0.49(50)

注:胶料A为生胶+炭黑,胶料B为生胶+炭黑+树脂,胶料C为生胶+炭黑+白炭黑。

再从表25-36的数据中可以看出,加镀锌的黄铜钢丝,其粘合力比一般镀黄铜钢丝好一些,这种钢丝耐湿性较好。

表25-36 加镀锌钢丝耐湿性比较

项 目	制 丝 抽 出 力, kN (kg)		
胶料中含水率, %	0.3	0.3	1.2
胶 料 A			
一般镀黄铜钢丝	0.44(45)	0.20(20)	0.098(10)
加镀锌钢丝	0.54(55)	0.55(56)	0.50(51)
胶 料 B			
一般镀黄铜钢丝	0.54(55)	0.30(31)	0.43(19)
加镀锌钢丝	0.54(55)	0.51(52)	0.41(42)
胶 料 C			
一般镀黄铜钢丝	0.49(50)	0.28(29)	0.22(22)
加镀锌钢丝	0.54(55)	0.42(43)	0.39(40)

表25-36的试验结果说明,加镀锌的钢丝在含有水分的胶料中能够保持较高的粘合强度。

### 4. 三元合金镀层的钢丝帘线

采用  $\text{Cu/Zn/Co}$  三元合金镀层可以改善粘合性能。特别在老化以后的粘合性能方面超过标准黄铜镀层。采用  $\text{Co/Cu}$  和  $\text{Cu/Zn/Ni}$  合金镀层,其与橡胶粘合时对湿、盐、蒸汽完全不敏感,初始粘合和蒸汽老化后都获得100%的附胶,所以开发增进帘线粘合耐久性的方法

之一,是制备三元合金镀层的钢丝帘线。

钢丝表面镀有 Cu/Zn/Co 三元合金的效果很好,这种钢丝具有很好的拉拔性,与橡胶的粘合性极佳,对盐水有高度的抗腐蚀性。这种三元合金钢丝与任何铜锌比组成的二元合金相比在腐蚀条件下(如盐水)都和橡胶具有较高的粘合强度,并在选择与其粘合的胶料上适应性也比较好,产生这种效应的原因是在 Cu/Zn/Co 三元合金的钢丝和硫化胶界面所生成的含钴金属硫化物在物理和化学上是相当稳定的。

Cu/Zn/Co 合金镀层中的锌含量在 10~45% 之间,以 20~40% 为宜;钴含量通常在 0.5~50% 之间,以 0.5~30% 为宜,1~20% 更理想,最好是在 1~10% 之间,其余是铜。这样的比例基本上可以抑制  $\beta$  相析出,从钢丝拉拔性看来应该只允许  $\alpha$  相存在。三元合金镀层钢丝制成的帘线结构如表 25-37 所示。

表 25-37 镀有 Cu/Zn/Co 三元合金的钢丝帘线

帘线结构	Cu, %	Co, %	Zn, %
2+7×0.32+1	59.5	3.4	余量
1×5×0.22	63.3	4.4	余量
3×0.20+6×0.85	64.5	1.2	余量

选用 1×5×0.22 三元合金镀层的钢丝帘线进行粘合试验,其结果如表 25-38 所示。

表 25-38 不同钴含量的三元合金镀层钢丝帘线的粘合性能

钴含量 %	始 <sup>①</sup>		在盐水中 8 天后		在盐水中 7 天后	
	抽出力 <sup>②</sup> kN(kgf)	附胶 %	抽出力 kN(kgf)	附胶 %	抽出力 kN(kgf)	附胶 %
0.1	0.371(37.8)	90	0.329(33.6)	84	0.280(28.8)	63
1	0.393(40.1)	95	0.360(36.9)	87	0.324(33.1)	77
3	0.400(40.8)	95	0.363(37.0)	90	0.311(31.5)	71
5	0.402(41.1)	95	0.374(38.2)	91	0.347(35.5)	80
10	0.375(38.3)	95	0.363(37.0)	88	0.366(37.3)	75
20	0.363(37.0)	88	0.329(33.6)	75	0.318(32.5)	69
25	0.318(32.5)	80	0.309(31.5)	69	0.257(26.2)	43
50	0.377(38.5)	90	0.263(27.0)	53	0.136(13.9)	10

①试样硫化 1 天后的粘合值。

②抽出速度为 100mm/min,埋胶深度为 12.7mm。

从表 25-38 中可以看出,含钴量在 20% 以内的三元合金在改善钢丝帘线和橡胶在盐水中的粘合性能方面具有特殊效果。而不含钴的帘线经盐水腐蚀后粘合力下降幅度很大,附胶水平也极差。

法国 Michelin 公司曾报道过镀黄铜的专利,他们认为镀黄铜虽可促进钢丝与橡胶的粘合,但是镀黄铜钢丝容易受腐蚀,从而会有损于钢丝和橡胶间粘合的耐久性。

钢丝镀铜之前先镀一层镍会大大提高钢丝的使用寿命。这种镀层的工艺情况如下。

将常用直径为 0.95mm,含碳量为 0.7% 的硬钢丝按下述程序进行电镀。

(1)将钢丝置于碳酸钠槽内进行电解。

(2)将钢丝放在硫酸、盐酸槽内清洗。

(3)将钢丝放在镍电镀槽内镀镍。镀镍配方为硫酸镍 480g/L,硼酸 30g/L, pH 为 5.5,阴极电流密度为 20A/dm<sup>2</sup>,历时 45 秒。

(4)用水清洗。

(5)将钢丝放在镀铜槽中镀铜。镀铜配方为酒石酸 100g/L, 苏打 (碳酸钠) 150g/L, 酒石酸铜50g/L。阴极电流密度为3A/dm<sup>2</sup>, 历时80秒左右。

(6)用水清洗。

(7)将钢丝放在锌电镀槽内镀锌。镀锌配方为硫酸锌100g/L。阴极电流密度为4A/dm<sup>2</sup>, 历时35秒。

(8)用水清洗。

经过镀镍、镀铜和镀锌的钢丝在450℃下受热几秒钟, 此时钢-锌热扩散而成黄铜。然后将钢丝拉拔到直径为0.18mm。最终的钢丝芯含镍量为900mg/100g。表面黄铜镀层黄铜含量为400mg/100g, 铜锌比为70:30。

将镀镍黄铜钢丝与仅镀黄铜的钢丝进行重复疲劳试验, 试验温度为20℃, 相对湿度为60%, 应力为700MPa。经过15万次曲挠后, 后者的断裂比大于50%, 而前者只有10%。

同样, 在周期固定为10万次, 温度20℃, 相对湿度60%等试验条件下变更应力进行试验, 结果表明在低应力下镀镍-黄铜者要比镀黄铜者好得多 (见图25-14)。

从耐腐蚀和粘合性能看, 镀镍-黄铜钢丝亦比镀黄铜钢丝好得多。采用3×7×0.18结构的钢丝帘线, 将其埋入胶料之中进行硫化, 然后在55℃的0.5%盐水中浸泡不同时间后测其抽出力。酸试结果如表25-39所示。

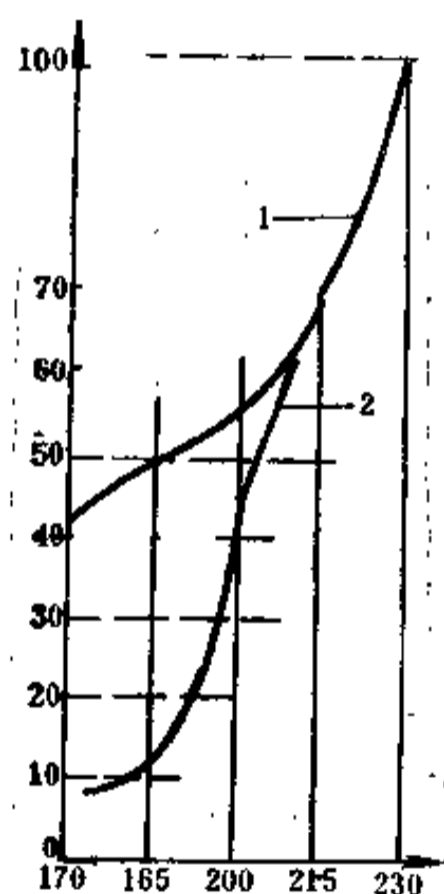


图25-14 镀黄铜钢丝与镀镍-黄铜钢丝断裂比较  
1—镀黄铜钢丝, 2—镀镍-黄铜钢丝

表25-39 镀黄铜与镀镍-黄铜  
钢丝粘合性能比较

条 件	抽出力, kN(kgf)	
	镀黄铜钢丝	镀镍-黄铜钢丝
起 始	0.77(79)	0.83(85)
浸泡24小时后	0.45(46)	0.53(54)
浸泡48小时后	0.32(33)	0.43(44)
浸泡72小时后	0.25(25)	0.41(42)
浸泡96小时后	0.20(20)	0.41(42)

## 二、改进粘合胶料对粘合性能的影响

### (一)橡胶类型的选择

橡胶胶料对钢丝的粘合起着很重要的作用, 胶料的主要成分为橡胶, 橡胶的类型对粘合性能有一定的影响, 一般说, 极性橡胶的粘合性能好, 极性越大, 粘合指数越高, 若以丁基橡胶的粘合指数为1, 丁苯橡胶则为3, 天然橡胶为4, 氯丁橡胶为8, 丁腈橡胶则为10。

每个胶种又因其极性基团的含量不同, 粘合值又有差异, 如丁苯橡胶因其苯乙烯含量不同而异, 丁腈橡胶因其丙烯腈含量不同而异, 丁基橡胶则随其不饱和度的大小而异。

天然橡胶虽然粘合指数居中, 但由于它有较高的强力和耐撕裂性能, 在钢丝子午线轮胎中, 尤其是大型子午线轮胎中仍以用天然橡胶为主, 为了提高胶料的抗返原性, 提高弹性, 改善耐屈挠性能, 往往采用天然橡胶和顺丁橡胶并用。

## (二) 硫化体系的应用

硫化体系在钢丝与橡胶的粘合中起着重要的作用, 硫化时钢丝表面铜层通过硫黄和橡胶发生化学反应, 在金属表面生成  $\text{Cu}_2\text{S}$  薄膜, 硫黄与橡胶烃的交联反应必须同硫黄与铜层的反应速度取得平衡, 如果粘合配方使用树脂类粘合增进剂, 则还必须同树脂化反应取得平衡, 三个反应平衡方能获得最佳粘合效果。在硫化过程中, 反应速率与使用温度和硫黄用量等因素有关。

### 1. 硫黄用量

采用天然橡胶胶料时, 在保持胶料的定伸应力不变的前提下, 粘合力随硫黄用量的增加而增加, 在用量超过 3 份时, 粘合力趋于平坦 (见图 25-15), 一般选用 3 ~ 4 份为宜, 也有用高于 4 份的。低硫体系能够改善胶料的老化性能, 但对粘合不利, 高硫体系虽能提高粘合力, 但胶料易喷霜, 抗硫化返原性差, 物理性能不佳。为了解决较高硫黄用量胶料半成品喷霜问题, 使用不溶性硫黄是个有效措施。

### 2. 促进剂的选择

选择促进剂时, 既要考虑粘合性能及其它物理机械性能, 又要考虑工艺操作的安全性, 对于钢丝粘合胶料要求具有一定的焦烧时间, 为了使得诱导期长, 平坦范围宽, 起硫后又能很快达到正硫化点, 一般认为次磺酰胺类促进剂比较理想, 在树脂粘合增进剂胶料中各类促进剂对粘合力的影响如图 25-16 所示。其中以促进剂 DZ 的效果最好。

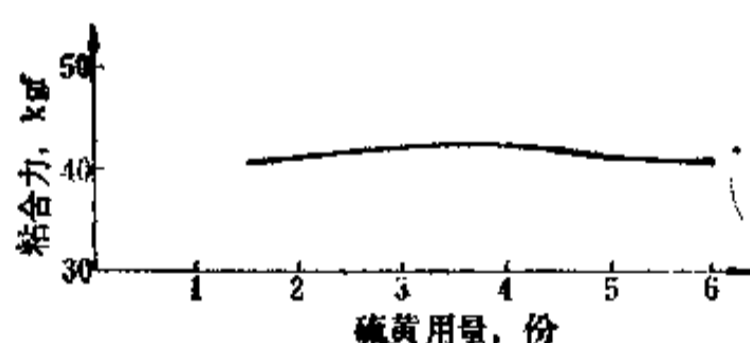


图 25-15 硫黄用量对粘合的影响

胶料配方: 天然橡胶 100, 高耐磨炉黑 45, 氧化锌 10, 硬脂酸 4, 防老剂 A 2, 白炭黑 15, 胶粘剂 A 2.5, 胶粘剂 RS 3, 促进剂 DZ 1.1  
(1kgf = 9.80665N)

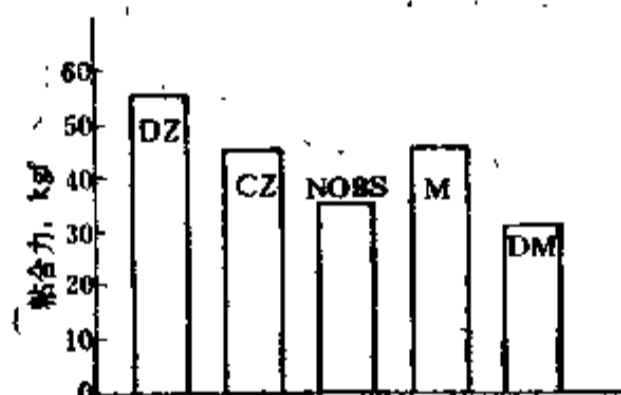


图 25-16 促进剂品种对粘合力的影响  
(1kgf = 9.80665N)

## (三) 补强体系的选择

补强体系对粘合有一定的影响, 在不损害物理机械性能的前提下, 加入补强材料的填充量, 以硫化胶硬度在 50 ~ 70 (邵尔) 之间为宜。

在粘合配方中选用炭黑应考虑以下因素。

(1) 炭黑表面的活性基团越多, 在天然橡胶中的粘合性能越好。如碱性炭黑中的一OH

基与橡胶中的一 $\text{CH}_3$ 基能生成化合键，对粘合有利。

(2) 炭黑粒度越细，比表面积越大，粘合性能越好。但与炭黑的结构关系较小。当然同时要考虑生热问题。

(3) 由于炭黑的 pH 值对硫化速度有一定的影响，采用酸性炭黑有利于改进粘合性能。

一般认为碘吸附值在  $40\text{mg/g}$  以上的炭黑，如中超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、快压出炉黑等，均宜用于钢丝粘合胶料中。

#### (四) 软化剂的选择

过去一般认为粘合胶料软化剂用量应越少越好。因为高油量胶料中的油，若向低油量胶料中迁移时，将明显改变胶料的物理性能，从而影响粘合性能。

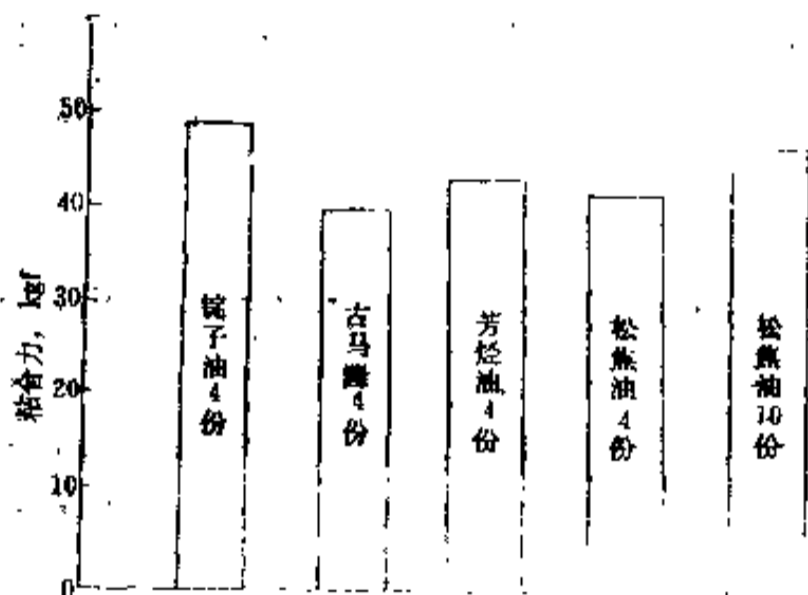


图25-17 软化剂对粘合力的影响

可是近年来，有人认为在保持胶料定伸强力不变的前提下，适当增加油的用量，不但能改善工艺性能，降低成本，而且有利于橡胶渗透到钢丝之中，提高粘合力，改善附胶。几种不同软化剂对粘合力的影响如图 25-17 所示，从图中可见几种软化剂对粘合力影响的差别不大，松焦油用量增加有利于粘合力的提高。

#### (五) 粘合增进剂的应用

为了提高钢丝与橡胶的粘合强度，各橡胶厂都在粘合胶料中添加粘合增进剂。虽然近年采用电子能谱仪分析出钢丝与橡胶粘合的真正胶粘剂是钢丝表面的黄铜镀层，但是在胶料中加入粘合增进剂可以不同程度的提高粘合水平，特别是可以提高老化后的粘合保持率。目前国际上所用粘合增进剂大体可分成三种类型：一为树脂类粘合体系；二为钴盐类粘合体系；三为树脂与钴盐并用粘合体系。各类粘合体系都有其独特的增进粘合的效果，下面分别予以介绍。

##### 1. 树脂类粘合体系

早在1938年人们就把间苯二酚-甲醛-胶乳用于轮胎生产中的橡胶与纤维帘线的粘合方面。到了60年代，各国相继将酚醛树脂发展成为橡胶与镀黄铜钢丝的粘合体系。

酚醛树脂粘合体系，通常是指两个组分的配合，一个是甲醛或亚甲基给予体，如六亚甲基四胺（简称甲），一个是接受体，如间苯二酚（简称间）。这种双组分的配合，使硫化过程中除了硫化剂的交联反应之外，还有这种给予体与接受体之间的树脂化反应。一般认为，如果这两个反应协同配合，就可以获得橡胶与镀黄铜钢丝的良好粘合性能。

常用的给予体是六甲氧基甲基蜜胺和六亚甲基四胺，常用的接受体是间苯二酚、间苯二酚-甲醛树脂和间苯二酚-乙醛树脂。另外再添加白炭黑，习惯称为间甲白体系。

间甲白粘合体系原系联邦德国 Bayer 公司1965年提出的专利，后经联邦德国 Degussa 公司和美国 PPG 公司提出补充专利。PPG 公司的间甲白体系为间苯二酚/六亚甲基四胺/白炭黑三组分体系，该体系可以使橡胶与镀黄铜钢丝获得良好的初始粘合强度。但六亚甲基四胺具有毒性。继后，Bayer 公司研制了 Cohedur 体系，即间苯二酚/六羟五醚/活性二氧化硅三组分体系，所获得的初始粘合强度比较理想，并且六羟五醚无毒性。近年来 PPG 公司已将

硫化剂 Cyrez966 (六甲氧基甲基蜜胺) 作为给予体, 这种 Cyrez966 与 CohedurA 和我国的胶粘剂 A 属同类产品, 三者的差别在于甲氧基值 (即醚化程度) 有所不同。

1. 树脂粘合体系, 一般都直接采用间苯二酚作为接受体。由于间苯二酚在低温混炼时难于分散, 高温混炼容易冒烟, 污染环境, 而且易引起喷霜, 粘合效力下降。为克服这种缺点, 美国用 R-6 树脂 (间苯二酚-甲醛树脂) 代替间苯二酚, 但只能达到部分目的, 因 R-6 容易吸湿、发粘、结块, 给胶料带进水分。北京橡胶工业研究设计院从 1975 年开始研究用 6 号树脂 (间苯二酚-乙醛树脂) 取代间苯二酚, 经使用表明工艺性能良好。橡胶与镀黄铜钢丝用树脂类型粘合体系的各种胶粘剂列于表 25-40。

表 25-40 橡胶与镀黄铜钢丝用树脂体系胶粘剂商品概况

商 品 名	组 分	功 能	生 产 厂 家
Cohedur A	六羟甲基蜜胺五甲醚	给 予 体	Bayer (联邦德国)
Cohedur RS	间苯二酚/硬脂酸	接 受 体	Bayer (联邦德国)
Cohedur RL	间苯二酚/六甲氧基甲基蜜胺	接受体/给予体	Bayer (联邦德国)
Vulcabond SW	卤代苯氧基三嗪化合物	接受体/给予体	ICI (英国)
Cyrez 966	六甲氧基甲基蜜胺	给 予 体	Cyanamid (荷兰)
R-6	间苯二酚-甲醛树脂	接 受 体	Uniroyal (美国)
Cofill 11	间苯二酚/二氧化硅	接 受 体	Degussa (联邦德国)
Aralene 7209	间苯二酚-甲醛树脂	接 受 体	Ashland (美国)
Py-1	六亚甲基四胺与间苯二酚络合物	给予体/接受体	(COCP) (苏联)
Vulklor	2,3,5,6-四氯苯醌	卤素给予体	Uniroyal (美国)
胶粘剂 A	六羟甲基蜜胺五甲醚	给 予 体	常州曙光化工厂
胶粘剂 RS	间苯二酚/硬脂酸	接 受 体	常州曙光化工厂
胶粘剂 RL	间苯二酚/六甲氧基甲基蜜胺	接受体/给予体	常州曙光化工厂
6 号树脂	间苯二酚-乙醛树脂	接 受 体	常州曙光化工厂

英国 ICI 公司于 1974 年公布了一种新型的橡胶与镀黄铜钢丝胶粘剂, 商品名 Vulcabond S W, 为卤代苯氧基三嗪化合物, 是特定的取代间苯二酚与蜜胺衍生物经逐级升温多次反应的产物。由于三嗪化合物的分子结构综合了给予体和接受体的特性, 所以能够单独加进胶料中, 从而获得良好的粘合效果。这种胶粘剂可以克服 Cohedur 体系的缺点, 而且是采用低硫硫化体系。

## 2. 钴盐粘合增进剂

钴盐很早就被用作橡胶与镀黄铜钢丝的粘合增进剂, 钴盐能增加胶料的塑性并适当提高焦烧安全性, 使钢丝表面有较多的附胶, 同时含钴盐的胶料对钢丝表面的黄铜镀层的适应性也大, 因而可明显改善橡胶与钢丝帘线的粘合性能。在国际上法国 Michelin 公司、美国 Goodyear 公司、美国 Firestone 公司、日本桥石公司等均采用钴盐粘合体系。

国际上已经商品化的钴盐品种很多, 例如油酸钴、硬脂酸钴、松香酸钴和环烷酸钴等, 下面介绍近期出现的新型钴盐粘合增进剂。

### (1) Manobond C-16 粘合增进剂

橡胶与镀铜钢丝帘线使用 Manobond C-16 的粘合效果最好, 采用这种粘合增进剂不仅提高镀黄铜钢丝帘线与橡胶的粘合力, 而且能够改善帘线端头裸露钢丝的粘合力。

Manobond C-16 是一种在钴和硼的基础上合成的独特的有机金属化合物, 足够的氧作为其连接的有机组成部分, 它和普通的脂肪酸钴的组分不同, 比相同浓度的脂肪酸钴粘合效

果更好。

钢丝镀铜要做到铜含量和镀层厚度非常均匀一致是很不容易的, 钴盐体系和其它粘合体系都要考虑镀层中铜含量的变化对粘合的影响, 一般镀层中铜含量的范围为66~70%, 在此范围内粘合值的变化可达到测量值的30%, 在类似试验条件下用 Manobond C-16 代替环烷酸钴(钴的浓度相等), 这种变化仅为测量值的7%。

#### Manobond C-16的主要特性

外观 深兰色粘稠液体  
钴含量 16%  
相对密度(25°C) 1.10

使用 Manobond C-16 的粘合胶料硬脂酸用量保持在 0.5 份的低水平。最好用次磺酰胺类促进剂。酸性迟延剂有损于 Manobond C-16 的粘合特性, 不宜掺用。硫黄用量高低均可, 但与镀铜钢丝粘合最佳用量为 2.5 份。氧化锌用量应在 5 份以上, 在轮胎和胶带中的用量为 8~15 份。Manobond C-16 在各种粘合胶料中的用量为 1.5~2.5 份, 常用量为 3 份, 使用 Manobond C-16 和环烷酸钴、间苯二酚粘合体系在有代表性的粘合层胶料中的对比试验结果如表 25-41 所示。

表 25-41 粘合胶料配方

组 分	编 号	A	B	C	D	E
天然橡胶		100	100	100	100	100
氧化 锌		5	5	5	5	5
硬 脂 酸		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
HAF		60	60	60	60	60
Dutirex 729 <sup>①</sup>		3	3	3	3	3
Santoflex 13 <sup>②</sup>		1	1	1	1	1
Flectal H <sup>③</sup>		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DZ <sup>②</sup>		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
S(is)D-75 <sup>④</sup>		4	4	4	4	4
SHD-65 <sup>⑤</sup>		—	2	—	—	1
Manobond C-16		—	—	—	3	1.5
间苯二酚		—	2.5	—	—	1.25
环烷酸钴(5%)		—	—	10	—	—

①Dutrox 719 是 Shell Chemical 公司产品。

②DZ 是联邦德国 Bayer 公司的产品。

③Santoflex 13 和 Flectol H 是 Monsanto 公司的产品。

④多分散性 S(is)D-75 是英国 Manchem 公司的产品, 在丁苯橡胶胶粘剂中含有 75% 的不溶性硫黄分散体。

⑤多分散性 SHD-65 是 Manchem 公司的产品, 在丁苯橡胶胶粘剂中含 65% 的环己四胺分散体。

上述五种胶料配方的粘合效果如表 25-42 所示。

从表 25-40 的结果可以看出单用 Manobond C-16 和与间苯二酚甲醛体系并用粘合效果都比较好。使用 Manobond C-16 最重要的优点是当条件变化时, 特别是钢丝组分变化时其粘合值能保持一致, 即其适应性较好。

#### (2) Manobond CN-10 粘合增进剂

粘合增进剂 Manobond CN-10 用于增进橡胶与黄铜、锌或裸铜丝的粘合, 其主要特征为:

化学组分 环烷酸钴  
钴含量 最低为10.5%  
环烷酸含量 最低为85.0%

外观 紫色固体  
软化点近70℃

表25-42 橡胶与钢丝的粘合性能

胶料编号	镀铜钢丝粘合力 N(kgf)	镀锌钢丝粘合力 N(kgf)
A	124(13.6)	24(2.6)
B	133(14.6)	38(4.2)
C	130(14.3)	48(5.3)
D	144(15.9)	65(7.2)
E	156(17.2)	88(9.7)

Manobond CN-10 在多种橡胶中都有效果, 如天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶, 常用量为2.5~6.0份。表25-43所示的试验数据显示出Manobond CN-10在天然橡胶的钢丝粘合胶料中的效果。

表25-41中的结果说明使用粘合增进剂Manobond CN-10比不加增合增进剂胶料的粘合力有显著的提高。与树脂体系并用粘合效果最好。

注: 试片按ASTM D-2229的规定制备, 钢丝埋入长度为1.27cm, 胶料硫化条件为153℃×15min。

表25-43 胶料配方和粘合性能

编 号	1	2	3	4
组 分				
天然橡胶(SMR-10)	90	90	90	90
Pepton44	0.12	0.12	0.12	0.12
丁二烯橡胶(BR1220)	10	10	10	10
高耐磨炭黑	50	50	50	50
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5
氧化锌	8.0	8.0	8.0	8.0
Outrex 729	4.0	4.0	4.0	4.0
Santoflex 13	1.0	1.0	1.0	1.0
Flectol-H	0.5	0.5	0.5	0.5
Manobond CN-10	—	5	—	2.5
间苯二酚	—	—	2.5	1.25
SHD-65	—	—	2.0	1.0
Vulkazoit DZ	0.7	0.7	0.7	0.7
S(is)D-75	4.0	4.0	4.0	4.0
150℃下最大转矩 N·m(lbf·in)	8.1(72)	9.0(80)	10(91)	10(89)
90%交联时间(最小), min	19	13	25	16
粘合力, kN(kgf)①				
镀黄铜帘线(7×4×0.175)	0.51(52)	0.70(71)	0.69(70)	0.84(85)
镀锌帘线(7×3×0.15)	$6 \times 10^{-3}$ (6)	0.34(35)	$9 \times 10^{-3}$ (9)	0.17(17)
钢丝(单股)	$1 \times 10^{-3}$ (1)	0.14(14)	0.14(14)	0.27(27)
硬度(BS)	63	70	73	76

①粘合试验埋胶深度为1.25cm。

### (3) Manobond 680C

Manobond 680C含有钴和硼, 是活性很高的粘合增进剂, 在橡胶胶料中溶解度极高, 与常用的钴二酸皂相比较, 具有优良的耐腐蚀性。其主要特征为:

物态 锭剂                      钴含量 23%  
颜色 深兰色                  相对密度 1.4

使用 Manobond 680C 锭粒, 使轮胎厂能够改善加工性能, 提高称量准确度, 可自动称

量,减少环境污染,而且用量很少即可收到良好的粘合效果。其用量与粘合的关系如图25-18所示。

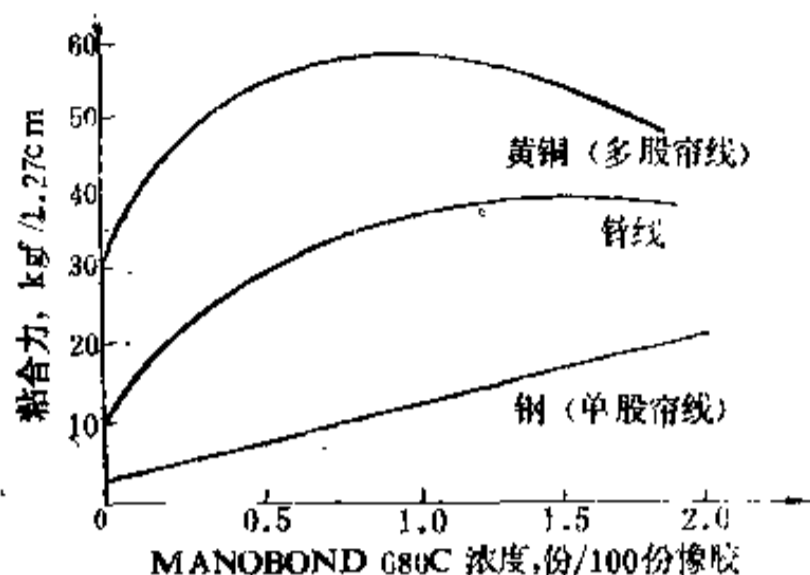


图25-18 Manobond 680C用量与粘合性能的关系  
(1kgf = 9.80665N)

示出最大的一致性,从而大大提高钢丝子午线轮胎的使用性能。上述胶料的物理性能和粘合水平如表25-45所示。

### 3. 钴盐与树脂粘合增进剂并用的效果

为了增进橡胶与金属的粘合,采用钴盐与树脂体系并用效果也很好。联邦德国密茨勒公司1978年研制一种在质量上先进,且工艺性能好的实用粘合胶料,在试验中列出四种胶料进行分析对比,胶料配方如表25-44所示。

钴盐和树脂并用的粘合体系胶料(4号配方)在动态和热应力下,对钢丝帘线具有较高的粘合力。这种胶料既不变软又不脆,在长期使用效应上显

表25-44 胶料配方

组分	特征	1	2	3	4	组分	特征	1	2	3	4
		间/甲/白	钴盐	减量 间/甲/白	间/甲/白 与钴盐并用			间/甲/白	钴盐	减量 间/甲/白	间/甲/白 与钴盐并用
天然橡胶		100	50	80	80	不溶性硫黄		5	6.7	4.5	4.5
异戊橡胶		—	50	—	—	间苯二酚和白炭黑混合物		5	—	1.6	1.6
丁二烯橡胶		—	—	20	20	(间苯二酚50%)		(2.5)	—	(0.8)	(0.8)
氧化锌		8	8	10	10	Vulkacit H30 (六亚甲基四胺)		1.6	—	0.6	0.6
硬脂酸		1.6	1.3	1.0	1.0	白炭黑		12	—	7.2	7.2
防老剂4010NA <sup>①</sup>		2.5	—	2.5	2.5	Saligen含钴8% <sup>④</sup>		—	3.4 (0.27)	—	2(0.16)
防老剂PBN <sup>①</sup>		—	2	—	—	促进剂 CZ		—	—	0.7	0.7
柯米新(Koresin) <sup>②</sup>		2	2	2	2	促进剂 DZ		—	0.7	—	—
炭黑(N 326) <sup>③</sup>		48	60	—	—	促进剂 Ureka Base		1.5	—	0.3	0.3
炭黑(N 330) <sup>③</sup>		—	—	55	55	防焦剂 PVI <sup>⑤</sup>		—	0.17	0.2	0.2
芳香矿物油		2.5	—	3	3						

①联邦德国Bayer公司的产品。

②联邦德国巴登苯胺纯碱公司的产品。

③联邦德国Degussa公司产品。

④联邦德国Hoechst公司的产品。

⑤美国Monsanto公司的产品。

从表25-43中可以看出并用胶料(4号配方)具有一定的优越性,这种胶料具有优越的硫化特性,老化前和老化后的粘合力都比较高,在130℃的条件下老化3天以后附胶良好,而其它胶料经老化后附胶极差。目前国际上有许多轮胎生产厂采用钴盐和树脂并用粘合体系,一般效果都比较好。

表25-45 并用胶料的粘合性能

项 目	1	2	3	4
硫化仪131°C(t10),min	2.4	3.1	3.6	3.5
硫化仪151°C(t75),min	10.6	7.6	9.9	9.1
硬度(邵尔A)	79	72	75	78
粘合力, kN(kgf)				
未老化	0.55(56)	0.45(46)	0.43(44)	0.61(62)
附    胶		附    胶	部分裸露钢丝	附    胶
100°C老化3天	0.46(47)	0.46(47)	0.38(39)	0.52(53)
附    胶		附    胶	附    胶	附    胶
130°C老化3天	0.42(43)	0.27(28)	0.32(33)	0.41(42)
部分裸露钢丝		裸露钢丝	部分裸露钢丝	

注: 试验用钢丝为 $4 \times 0.25\text{mm}$ 。

#### 第四节 钢丝帘线性能的测试

为了保证钢丝子午线轮胎的质量, 必须对轮胎的骨架材料——钢丝帘线进行系统的性能测试, 在获得满意的测试结果之后, 才能将钢丝帘线投入使用。为测试钢丝帘线而制定的某些方法不同于纤维材料的测试方法, 对于钢丝帘线来说, 除了拉伸特性之外, 对其刚性的测定极为重要, 对于钢丝与橡胶粘合性能的测定更是不可缺少的。这节中不仅介绍一些钢丝帘线的静态试验方法, 还将介绍一些动态试验方法, 以便能够全面的综合的评价钢丝帘线的质量。

##### 一、钢丝帘线一般性能的测定

###### (一) 钢丝帘线直径的测定

使用带有微调的精密测微器, 测量精度应达到 $0.01\text{mm}$ 。测量面的直径为 $25\text{mm}$ , 测量面应是平整抛光的, 两平面必须相互平行。试验时把试样放在两个测量平面之间, 测量面合拢时给帘线施加的力应为 $1.5 \pm 0.2\text{N}$ 。在沿帘线轴向相隔大约 $100\text{mm}$ 的三个地方测定帘线的粗度, 从测微器的刻度盘上读出数值, 计算三个读数的算术平均值, 即得出帘线的粗度。

###### (二) 线密度的测定

在 $10\text{N}$ 张力之下取三个 $1000\text{mm}$ 长的试样, 要求精确到 $1\text{mm}$ , 用分析天平对三段样品分别进行称量, 称量时要求精确到毫克, 得出每米长帘线的重量, 其平均值用 $\text{g/m}$ 表示, 就等于线密度。

###### (三) 钢丝帘线捻度的测定

###### 1. 捻向的观测

一般采用直观观察捻向, 垂直固定钢丝帘线, 观察螺旋的方向与字母Z或S的斜线相同, 或螺旋的方向从左下角(或右下角)向右上角(或向左上角), 则可确定股线或帘线为Z捻向或S捻向。

###### 2. 捻距的测定

捻距是在股线或帘线中使股线或帘线旋转 $360^\circ$ 需要的轴向距离。将帘线或股线样品解捻直至单丝或股线相互平行为止, 即可测得捻距。

捻距的测量可在纱线捻度机上进行,但必须根据钢丝的特点对捻度机进行必要的改装,例如更换适合于夹紧钢丝帘线的夹具,放置样品时要施加一定的张力,预加张力依据帘线的规格不同而有所不同,一般不超过 20N,如果帘线有外缠线,这根外缠线应从样品的中部剪断,并移近每个夹具然后将其除掉,将计数器恢复到 0。测量时开动捻度机分别测定每股钢丝解捻的读数,可计算出捻距。

$$\text{捻距} = \frac{l}{n}$$

式中  $l$ ——解捻之前样品的长度(一般为 500mm),

$n$ ——解捻时所读到的转数。

外缠线捻距的测定为将外缠帘线的平直部分,紧贴在平整的表面上,在帘线的上面放一张白纸,用铅笔摩擦纸和帘线约 10cm 长,测量在纸上留下的 10 个捻度的距离  $A$ ,缠绕线的捻距即等于  $A/10$ ,单位为 mm,计算到小数后二位。

#### (四)拉伸强度和断裂伸长的测定

测定钢丝帘线的强度和伸长率,过去一般用杠杆摆锤式强力试验机进行扯断试验。现在均采用英国产的 Instron 电子拉力机进行此项试验。这种机器装有电脑控制并记录试验结果,自动进行计算和打印及绘制应力-应变曲线,打印项目可以按照要求记录必须的数据,如记录断裂负荷、拉伸强度、帘线模量、伸长率和计算的标准偏差等。

测试时先在机器上换装好专测钢丝的气动夹具。夹具下降速度为 50mm/min,帘线的断裂点必须离夹口 2~3cm,此时为最佳断裂状况,断裂部位距夹持点不足 5mm 时,则试验无效,应再补充样品进行测试。测试后由机器记录钢丝的破断力、破断伸长,并计算出拉伸强度、断裂伸长率和标准偏差等数据。

#### (五)残余扭力的测定

残余扭力的大小对据丝帘线在应用中的加工性能有很大影响,也直接影响橡胶产品的质量,所以在帘线生产中必须严格控制。

测量时从线轴上先剪下 3m 长的帘线丢掉,再从线轴处拉出 25mm 帘线,弯成一个直角,将帘线的弯曲端紧紧地捏住,使它不能转动,拉出 6m 长的帘线,松开手,对帘线不施加张力,允许帘线的弯曲端缓慢转动,记录下旋转的次数,并记录旋转的方向。顺时针定为(+),逆时针定为(-)。正常产品每轴帘线的残余扭力最大为 0~±3 转/6m。高伸长帘线的残余扭力最大为 0~±5 转/6m。

#### (六)帘线平直度观测

从线轴上拉下 6m 长的帘线,将其置于平行间距为 75mm 的光滑的平面上,对帘线不施加任何张力,允许其自由转动,帘线不与平行的两边相碰,即认为帘线平直。

#### (七)帘线端部松散的分析

观测时,选取平直的钢丝帘线,用钳子切断后,分析股线或帘线松散长度,松散的长度越短越好,不散开更好。但松散程度与使用的切割工具有一定关系。

#### (八)帘线的刚性试验

刚性表示钢丝帘线抗弯曲变形特性,刚性对于钢丝帘线的加工工艺、轮胎制造中的裁断、成型工艺以及轮胎使用中都是非常重要的。测定钢丝帘线刚度最广泛采用的试验仪器是比利时 Bekaert 公司的 Taber 刚性计。测试时将钢丝帘线试样的一端固定在夹持器中,使试样的另一端弯曲成规定的角度,记下所需的力矩,同时记下试样恢复原状所需的力矩。刚度

按下列公式计算。

$$\frac{M_0 - M'_0}{M_0} \times 100$$

式中  $M_0$ ——弯曲力矩,即为将52.5mm长的帘线扭转 $15^\circ$ 角时所需要的弯曲力矩, gf·cm;  
 $M'_0$ ——试样恢复原状所需要的力矩, gf·cm。

在表25-46中例举了 Taber 刚度的典型数值, 弯曲变形以 TSU 表示( $1\text{TSU} = 98 \times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{mm}$ )。

表25-46 不同结构钢丝帘线的Taber 刚度

帘 线 结 构	$M_0$	$M'_0$	%	帘 线 结 构	$M_0$	$M'_0$	%
$7 \times 4 \times 0.175 + 1$	65	22.5	65	$5 \times 0.25$	30.5	1	97
$2 + 7 \times 0.22 + 1$	37	4.25	89	$12cc \times 0.22 + 1$ ①	62.5	12.5	80
$7 \times 4 \times 0.22 + 1$	14.5	40.0	72	$3 + 9 + 15 \times 0.22 + 1$	160	45	72
$7 \times 3 \times 0.15$	20.5	1.5	93	$3 + 9 \times 0.22 + 1$	56	8.5	85
$3 \times 0.20 + 6 \times 0.38$	188	5.0	97				

①c.c.是Compact cord的缩写,表示密集型帘线。

测定钢丝帘线刚度的方法,还有应用材料力学中两支点杆弯曲的原理。将一段钢丝帘线自由地放在两支点上,使帘线受到横向变形,刚度的测量单位是定负荷下的挠度值。也有用简单的帘线节结试验方法表示帘线刚度,即将自由节结的帘线在拉力机中拉紧并断裂,用拉伸曲线的非线性区下的面积表示钢丝帘线的刚度。

#### (九) 钢丝帘线疲劳试验

测定钢丝帘线疲劳性能的方法有许多种,常用者为三滑轮仪。其基本原理为将一端固定的帘线经过呈三角形排列的三个滑轮(见图25-19),使帘线受到曲挠变形,帘线的另一端加有载荷,在载荷作用下帘线在滑轮上运动直至断裂,以在滑轮上转动的时间表征帘线的耐疲劳性。

比利时 Bekaert 公司创制的一种帘线疲劳试验机适用于钢丝帘线,其结构简单,钢丝不与任何导辊接触,排除了帘线由于与导辊磨擦而破损的因素,试验结果完全为钢丝自身反复弯曲而疲劳损坏。这种试验机的示意图如25-20所示。

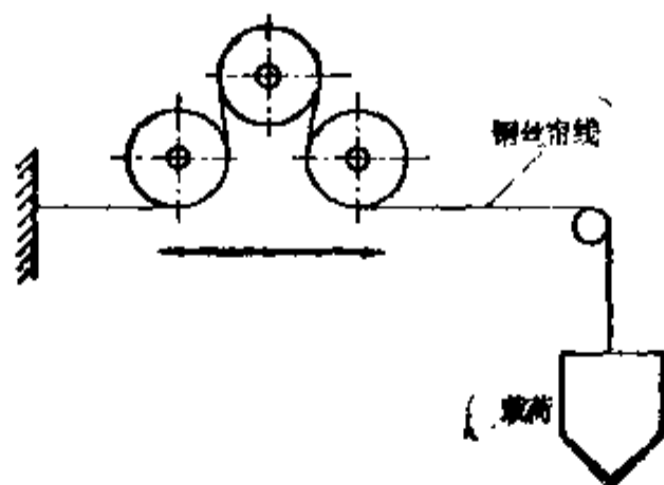


图25-19 三轮疲劳仪示意图

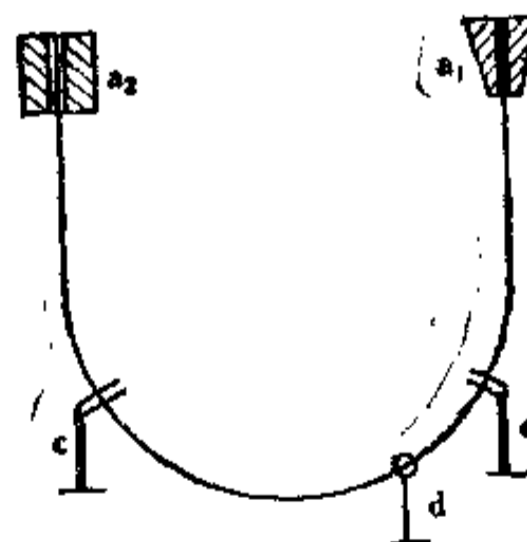


图25-20 疲劳试验机示意图

a—夹持器; b—钢丝帘线; c—缓冲器; d—控制开关

试验时将一定长度的钢丝帘线的端部固定在  $a_1, a_2$  中,  $a_1$  用马达驱动高速旋转,  $a_2$  从动旋转, 在旋转中钢丝反复弯曲, 其任意点都不断受到拉伸压缩应力的作用, 直至钢丝断裂, 当帘线中的单丝断裂而碰到控制开关  $d$  时, 仪器自动停机, 并记录旋转次数, 以疲劳次数的多少评定帘线疲劳性能的优劣。

## 二、黄铜镀层的质量和成分的测定

有许多方法可以测定黄铜成分和镀层质量。常用者有化学分析方法、原子吸收方法和 X 射线荧光光谱测定法。下面主要介绍比较简便的原子吸收法测定黄铜镀层。

### (一)基本原理

将黄铜镀层溶解在氨、过氧化氢中, 使其自帘线上剥离下来, 从而铜和锌被氧化成二价态, 而铁则不受影响, 再将溶液煮沸除去过氧化氢之后, 使用原子吸收分光光度计测定铜和锌的组成。

### (二)使用的仪器和试剂

#### 1. 原子吸收分光光度计

仪表精度为 1%,

选用的波长: 铜 324.75nm,

锌 213.86nm,

使用的气体混合物为空气或乙炔。

#### 2. 玻璃仪器

150ml 烧杯,

100 和 500ml 容量瓶,

25ml 带刻度的量筒,

5ml 带刻度的移液管,

1、2、3、4、5、6 和 10ml 移液管。

#### 3. 试剂

(1) 氨, 1 + 2: 将 1 体积份的 12mol/L 试剂级的氨与 2 体积份蒸馏水混合。

(2) 过氧化氢: 试剂级 30%。

(3) 盐酸: 试剂级 12mol/L。

(4) 标准铜溶液 1mg/ml: 把 500mg 电解铜溶解在 10ml 7mol/L 硝酸中, 用蒸馏水稀释, 煮沸以排除一氧化二氮气体, 冷却后在一个容量瓶中用蒸馏水稀释到 500ml。

(5) 标准锌溶液 1mg/ml: 取 500mg 锌粒(含量为 99.98% 或更高)溶解在 10ml 6mol/L 的盐酸中, 冷却后在容量瓶中用蒸馏水稀释到 500ml。

标准溶液应贮存在聚乙烯瓶中, 这样可保存几个月。

### (三)测定步骤

#### 1. 试样的准备

取 2g 左右的试样, 切成 3cm 长的小段, 解开帘线的捻度。

把切下来的小段钢丝放在 150ml 的烧杯中, 用汽油漂洗除去表面的油污, 然后放在 105℃ 的恒温箱中干燥 10 分钟, 再放入干燥器中冷却。

#### 2. 测试溶液的制备

准确称取 1g 左右的试样(精确到 0.1mg), 放入 150ml 烧杯中, 加入 15ml 氨水(1 体积 12mol/L 氨水 + 2 体积蒸馏水), 然后逐滴加入 30% 的过氧化氢, 分四次加入, 每次 0.25ml, 把溶液定量地转移到第二个 150ml 烧杯中。

将溶液煮沸直到显混浊为止，冷却到室温，加入1ml 盐酸进行酸化，然后把溶液定量地转移到100ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度摇匀。用移液管取5ml 溶液，放入100ml 容量瓶中，加蒸馏水至刻度，摇匀。空白试剂的制备也要按照同样方法进行，但不加试样，这样制备的溶液只能使用一天。

### 3. 标准溶液的制备

取10ml 铜的标准溶液，5ml 锌的标准溶液转移到150ml 的烧杯中，加入氨水 15ml，然后逐滴加入过氧化氢溶液，分四次加，每次0.5ml，把该溶液煮沸直至混浊为止，冷却至室温。

将上述溶液及1ml 盐酸放入到100ml 的容量瓶中，加蒸馏水稀释到刻度，摇匀。取6 个100ml 的容量瓶，在每个瓶中分别移入1、2、3、4、5和6ml 的上述溶液，加蒸馏水稀释到刻度。这样制备的溶液只能使用一天。

### 4. 铜和锌的测定

按照前面所介绍的操作条件，把铜的标准溶液按浓度增加的顺序及空白试剂放入原子吸收仪中，记录下吸收值。

上述测定应当重复进行一次，并计算出每个结果的平均值。

所有平均吸收值先经空白平均吸收值校正，然后绘制出平均吸收值与铜浓度 (mg/ml) 的关系曲线。

按照与铜的标准溶液测定条件来测定待测试样和空白试剂的吸收值。再重复测定一次，算出平均值，再经空白试剂校正，从检测曲线中便可求出被测溶液中铜的浓度 ( $x$ mg/ml)。用同样的方法也可测定和求出待测溶液中锌的浓度 ( $y$ mg/ml)。

根据下式求出黄铜镀层的质量及黄铜成分。

$$\text{黄铜镀层质量} = \frac{2(x+y)}{p} \text{ g/kg}$$

单位是每千克铜丝帘线上的黄铜质量。

黄铜镀层成分：

$$\text{铜含量} = \frac{100x}{x+y} \%$$

$$\text{锌含量} = \frac{100y}{x+y} \%$$

式中  $x$ ——每毫升被测溶液中所含铜的毫克数，

$y$ ——每毫升被测溶液中所含锌的毫克数，

$p$ ——所取被测分析试样的克数。

这种试验方法的精度为：镀层中黄铜含量精确到0.1g/kg，黄铜成分精确到0.1%。

## 三、橡胶与铜丝粘合性能试验

橡胶与铜丝粘合性能的试验，主要是通过测定埋入到橡胶中铜丝的抽出力的大小，来表征粘合性能的优劣，有静态和动态两类试验。

### (一) 静态抽出试验

静态抽出的基本原理为将埋入一定规格的橡胶试样中的单根铜丝帘线沿其轴向抽出时所需要的力，表示粘合强度。

帘线试样和橡胶一起用模型硫化，试样尺寸为200×12.5×12.5mm，铜丝帘线之间的起

隔为12.5mm, (见图25-21a)。

硫化前钢丝帘线及胶片表面要保持清洁, 不得沾有油污、灰尘等物。试样不应有缺胶、钢丝帘线被压扁等缺陷。

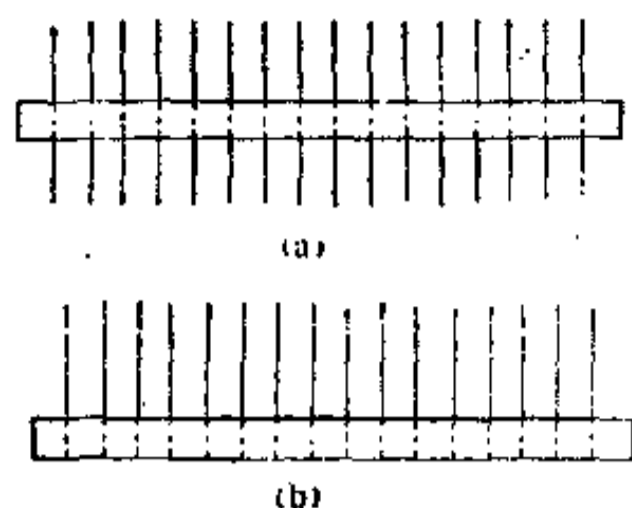


图25-21 硫化试样

硫化后把试样一侧的钢丝帘线连同流胶一起剪掉, 剪切处应尽量靠近胶块 (如图25-21b) 另一侧钢丝帘线保留, 并修剪掉流胶, 在修剪过程中应防止钢丝帘线往复抽动。硫化后的试样停放16小时后方可进行抽出试验, 但停放时间最长为120小时。试验前试样在标准试验室温度下停放时间应不少于8小时。

将硫化后修整好的试样在拉力机上进行钢丝抽出。试验时首先在拉力机上换装上抽出钢丝用的上、下夹持器, 夹持器的形状和尺寸如图25-22所示。然后调整拉力机, 使负荷指针指于零点, 夹持器下降速度为50~150mm/min, 波动范围为 $\pm 10$ mm/min。将试样置于下夹持器中, 使需要抽出的钢丝帘线位于夹持器圆孔中心, 再将钢丝帘线夹入上夹持器中, 开动拉力试验机, 将钢丝帘线从橡胶块中抽出, 记录抽出时的最大力。用15根钢丝的抽出力的算术平均值表示试验结果。

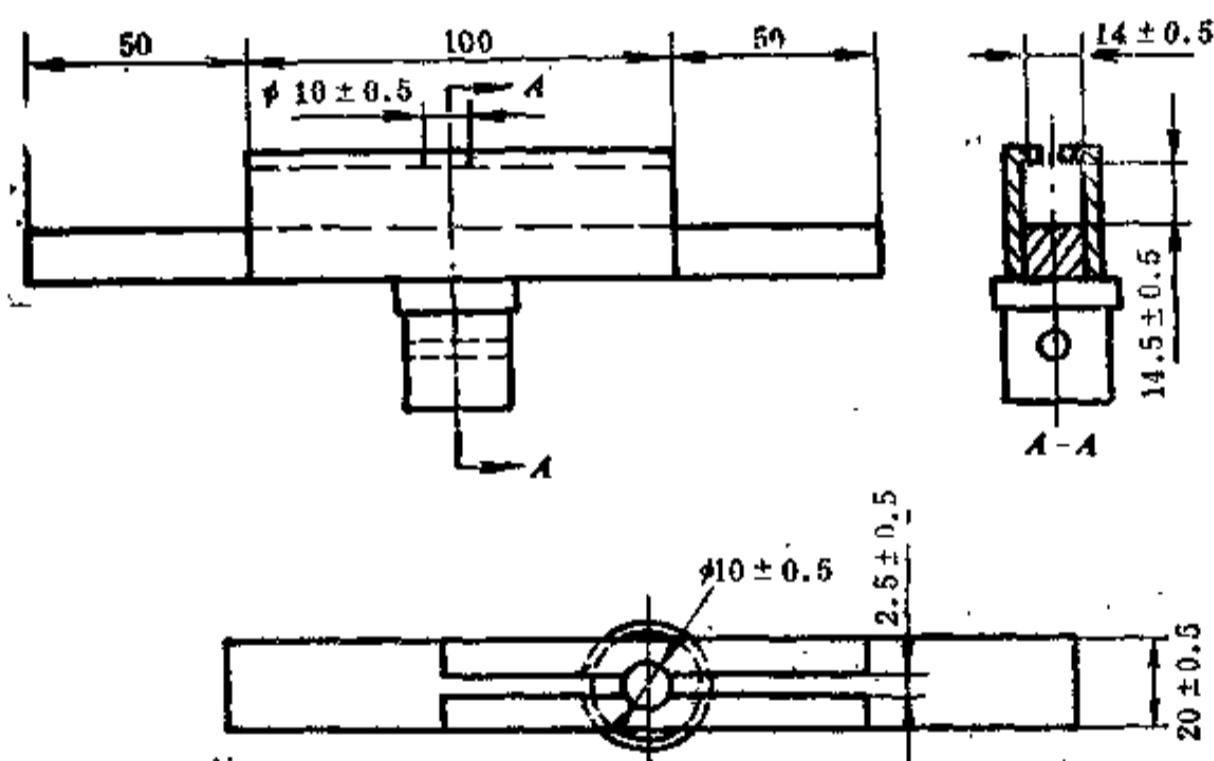


图25-22 抽出钢丝用夹持器

## (二)动态粘合试验

在粘合试验方法中, 虽然最先发展的是橡胶与钢丝静态抽出试验方法, 但其存在一个最大的缺点是橡胶与钢丝界面上切应力过高, 误差较大, 其与轮胎实际使用之间的相关性很差。基于这种原因很多人对静态抽出试验方法进行了改进。自七十年代以来 V. Kachur 用费尔斯通曲挠试验机改装成橡胶-钢丝曲挠粘合动态试验机, 并提出了试验方法, 探讨了用动态试验数据估计轮胎寿命的方法。而后 J. J. Vorachek 等对施加载荷的方法进行了研究, 提出了正弦型和半矢正弦型两种施力方法的试验机, 并使用电子微探针检验橡胶表面金属离子

的浓度变化等。粘合的动态试验方法由于发展较迟，存在问题较多，国际上尚未形成定型的试验机，也就尚无标准试验方法。

北京橡胶工业研究设计院于70年代末研究成功一种旋转式橡胶-钢丝粘合动态试验机，其基本原理考虑到轮胎在行驶过程中，胎身遭受到伸张、压缩和剪切力的作用，由于帘线与橡胶的定伸强力不同，在帘线与橡胶界面上产生切应力。动态试验方法为把这些极其复杂的力加以分析简化，参照轮胎各部件应力测量或计算的数据，确定动态试验方法所应采用的试验条件。基于上述原则研究成功的动态粘合试验机的具体情况将在下面简略描述。

### 1. 试验机的主要技术特征

旋转型钢丝粘合动态试验机的主要技术特征如下：

转速	500r/min	试样压缩负荷(用不等臂杠杆加负荷)	70kg
	700r/min		100kg
	1000r/min		150kg
帘线张力	50N(5kgf)	冲程范围	3mm, 4mm, 5mm, 7mm
	98N(10kgf)	温度调节范围	室温~150℃
	148N(15kgf)	温度调节方式	时间比例调节器
		温度记录范围	0~100℃
		变形记录范围	0~50%

### 2. 试验机的动作原理

动态粘合试验机所用试样为中央包着一根钢丝帘线的胶块，尺寸为 $25 \times 20 \times 15\text{mm}$ ，试样安装在两个圆盘状夹持器和恒温室的中央，为了防止试片滑动，上下圆盘刻有方槽，试验机的上盘装有不等臂杠杆负荷砣，作为试验的压缩负荷，下盘由电动机驱动，围绕上盘中心轴旋转，对试样施以周期性的切应力，使试样产生圆锥形剪切变形运动，圆冲程为绕上圆盘中心轴旋转的圆直径，钢丝帘线末端加以张力。试验机在运转条件下，使钢丝帘线与橡胶的结合界面上产生周期性的切应力，同时胶块将由于滞后作用而生热，在反复疲劳和生热作用下，结合面终将破坏，则钢丝帘线从胶块下脱出（见图25-23）。

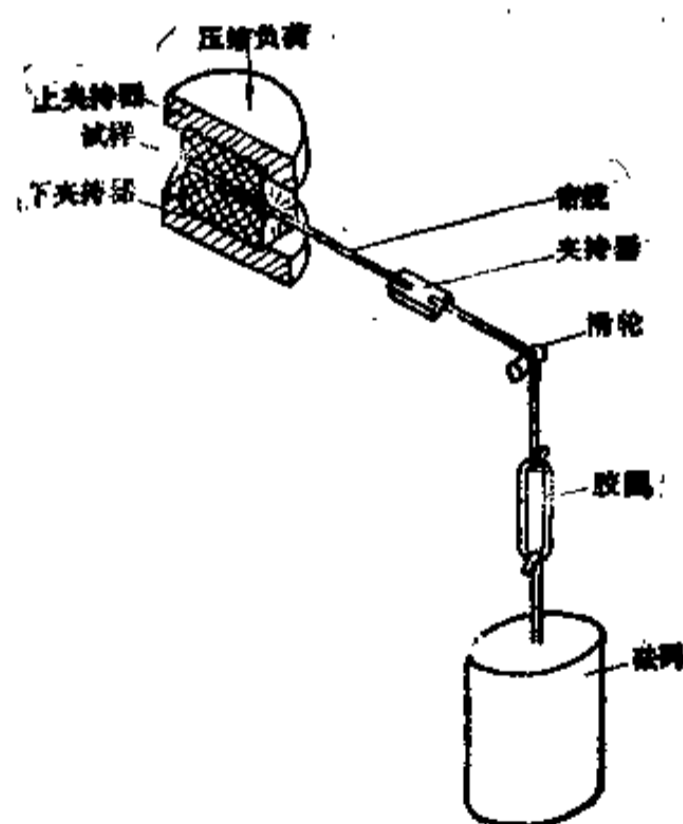


图25-23 粘合试验示意图

在试验过程中,为了精确测定试验终点的转数,试验机上装有数字显示盘,当机器运转时通过光电输入电路放大整形后,触发计数器,使数显管显示出试验转数,读数准确到一转。当试验结束时,自动停机后,电热器、稳压电源等电路仍处于工作状态,随时可进行新的试验。

在上、下夹持器室中可进行恒温控制,温度波动范围不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。根据试验要求可任意选择温度,按实测轮胎行驶中的温度为 $80^{\circ}\text{C}$ 左右,一般恒温温度可选定为 $80^{\circ}\text{C}$ 。

在一圆盘夹持器的轴上联接一压板,其与差动变压器铁芯的顶端相接触,以连续测定试样在试验过程中的变形。

### 3. 试验操作方法

试验前应将试样周围的余胶剪干净,按试验要求调节冲程,将杠杆调至水平,变形记录指针调到零点。打开温度指示调节仪,使恒温室内试样周围的温度达到要求的温度(如 $80^{\circ}\text{C}$ )。

将试样置于恒温室中上、下夹持器的方形槽内。放下压缩负荷,试样尾端钢丝经过滑轮加上张力负荷,试样在恒温室内预热10分钟,打开变形记录仪,数字显示置零,启动试验机(一般选定的速度为:500r/min),机器开动后,转数即自动累积显示,试验结束时,记下钢丝从试样中抽出时的转数,一般每种试样不应少于6个试块,取其算术平均值作为试验结果。

### 主要参考文献

- [1]袁世珍等,钢丝帘线结构及钢丝镀层的改进,化工部北京橡胶工业研究设计院,1983年4月。
- [2]比利时贝卡尔特公司钢丝帘线代表团来华技术交流情况汇编,化工部北京橡胶工业研究设计院,1984年5月。
- [3]国外轮胎工业技术资料 第二辑,167页,化工部橡胶工业科技情报中心站,1981年。
- [4]国外轮胎工业技术资料 第一辑,129~131页,化工部橡胶工业科技情报中心站,1981年7月。
- [5]蒋克昌著,《钢丝拉拔技术》,轻工业出版社,1976年。
- [6]“МЕТАЛЛОКОРД КАК АРМИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ШИН”, МОСКВА, 1984。
- [7]W.J. Van Ooij, Rubber Chemistry and Technology, 52, 3 (1979)。
- [8]关于轮胎中橡胶与镀黄铜钢丝粘合的研究,化工部北京橡胶工业研究设计院,1978年8月。

## 中文商品牌号索引

		甲基室温硫化硅橡胶107		573
<b>B</b>				
<b>ben</b>				
苯撑室温硫化硅橡胶	573			
苯基室温硫化硅橡胶108-1, 108-2	573			
苯醚室温硫化硅橡胶	573			
苯撑室温硫化氟硅橡胶	573			
<b>D</b>				
<b>ding</b>				
丁苯胶乳30	871			
丁苯胶乳50	871			
丁苯胶乳70	871			
丁腈胶乳	872			
丁腈胶乳40	871			
丁腈橡胶1704	395			
丁腈橡胶2707	395			
丁腈橡胶3604	395			
<b>F</b>				
<b>fu</b>				
氟橡胶23-11	607			
氟橡胶23-21	607			
氟橡胶246B	604			
氟橡胶246G	604			
氟橡胶26-41B	604			
氟橡胶26-41D	604			
氟橡胶26-41G	604			
<b>G</b>				
<b>gui</b>				
硅1201-1	541			
硅橡胶110-1	540			
硅橡胶110-2	540, 559			
硅橡胶110-3	540			
<b>J</b>				
<b>jia</b>				
		<b>L</b>		
		<b>liu</b>		
		氯苯胶乳	871	
		氯丁胶乳(60型)	893	
		氯丁胶乳(571型)	893	
		氯丁胶乳(601-A)	893	
		氯丁橡胶CG	328	
		氯丁橡胶GN	328	
		氯丁橡胶W	328	
		<b>N</b>		
		<b>nan</b>		
		南大701, 702, 703, 704, 705, 706	570	
		<b>S</b>		
		<b>shuang</b>		
		双力SBR1500	117	
		双力SBR1502	117	
		双力SBR1712	117	
		双力SBR1718	117	
		<b>suo</b>		
		羧基丁苯胶乳	871	
		羧基丁腈橡胶-18	396	
		羧基丁腈橡胶-26	396	
		羧基丁腈橡胶-40	396	
		羧基聚丁二烯胶乳	871	
		<b>T</b>		
		<b>tian</b>		
		天然浓缩胶乳	872	
		<b>tong</b>		
		通用型氯丁胶乳	871	
		<b>tuan</b>		
		团结SBR1500	117	
		团结SBR1712	117	

## X

## xing

60型氯丁胶乳	872
571型氯丁胶乳	872
21型氯丁橡胶	324
54-1型氯丁橡胶	324
54-2型氯丁橡胶	324
66-1型氯丁橡胶	324

## Y

## yang

阳离子氯丁胶乳	871
ye	
液体丁腈橡胶-18	396
液体丁腈橡胶-26	396
液体丁腈橡胶-40	396

## 外 文 索 引

## 1. 英文名称及商品牌号索引

## A

A	732	AFDENE BR 35	182
A-70, A-90, A-100, A-120	367	AFDENE BR 45	182
AC	369	AFDENE BR OE	182
AC-H	367	AFDENE BR 50	182
AC-M	367	Aflas 100	599, 603, 608
acrylate-modified ethylene-propylene rubber	315	Aflas 150	599, 603, 608
acrylate rubber	787	AFPOL 241	117
acrylate vinyl-acetate latex	917	AFPOL 537, -539, -541, -552	171
Acrylon BA-12	791	AFPOL 1006, -1500, -1502, -1507, -1712, -1714, -1778	117
Acrylon EA-5	791	AFSOL 70, -74, -703	154
Acrylon EA-9	791	AFSOL 750, -751, -752, -753,	154
acrylonitrile-butadiene alternating copolymer rubber	461	AG	380
acrylonitrile-butadiene rubber latex	893	Air drie sheete, ADS	18
acrylonitrile-butadiene styrene latex	917	Al	384
AC-S	367	AMERIPOL 1001, -1002, -1006, -1009, -1011, 1012, -1013, 4503	117
AD	369	AMERIPOL 1500, -1502 -1503, -1506, 1507, -1605, -1606, -1611, -1712, -1712G12, -1715, -1778, -1805, -1808, 1821, -1828, -1847, -1848, -1849, 4681, -4684, 4684G-1, -4717, -4753, 4768, -4774	118
AD-10, -20, -30, -40	367	Ameripol 1903, -1904, -4906	171
Adiprene 100	675	AMERIPOL 4768	182
Adiprene CM	678, 679, 680, 688	Ameripol CB441	175
Adiprene L100, -L167, -L200, -L315, L420	673		
AF.	384		

Ameripol CB 442	175	-4R	891
Ameripol SN-600	215, 218, 222	berone	387
Ameripol SN-606	215	bicomponent fiber	1125
animal fiber	1107	binary copolymer of chlorobutadiene	
anticrystallizing rubber	70	rubber latex	888
AR-801, -840, -860EX	792	bleached rubber	55
aramid fiber	1120	boron-silicone rubber	543
ARNIPOL	388	BR01 BR02 BR21 BR31	188
Arnitel A04 102, -A04 900, -AV2		Breon 112, -1001, -1041, -1041E3,	
3605, -AV2 370, -T06 200, -T06		1042, -1043	391
240, -TV4 240, TV6 260	1030	BRENO 504	1077
ARPOL 1500, -1502, -1608, -1712,		brominated ethylene propylene rubber	312
-1714, -1808	118, 119	brominated isobutene isoprene	
ARPOL 1913	171	rubber	525
Asaprene 406, -414, -431, -450, -475	1015	BS 2L, -5, -5L, -10, 20, 50	59
asbestos fiber	1132	Bucor Butyl 1000NS, -5000NS, -6000	
ASRC 1900	171	NS, -1000S, -5000S, -6000S	484
ASRC 1013HM, -1014S, -1019, -Flo-		BUDENE 501	180
sbrene, -1500, -1502, -1507, -1551,		BUDENE 1207	182
1707, -1712, -1712LM, -1713, -1714,		BUDENE 1208	182
-1721, -1778/45, -3205	119	BUDENE 1254	182
ASTM等级5, 等级10, 等级20, 等级50	59	BULTEX 1500, 1712	120
atactic polypropylene	1092	BUNA	388
AU 1110, 1102	688	BUNA 132	182
AU 2100, 2110, -2200, -2210, -2300,		BUNA AP147, -AP201, -AP241,	
2310, -2400, -2410, -2500, -2510,		AP251, -AP258, -AP301, AP321,	
-2600, -2610, 2700, -2710	606	-AP322, -AP331, -AP341, -AP344,	
AUSTRAPOL 1011, 1000, 1010, 1011,		AP457, -AP421, -AP447, -AP451,	
-1506, 1507, 1509, 1551, 1570,		-AP521, -AP541	253
1712, 1712EP, 9700	119, 120	BUNA CB10	180, 182
AUSTRAPOL 1900	171	BUNA CB11, -CB30, -CB35A,	
AUSTRAPOL BR 1202, -1220, -1220G2,		-CB35NF, -CB35NFA, CB45NF	
1252	182	CB55NF, -CB55NFA	182
Avcothane 51	539	BUNA EM1500, -1502, -1507, -1509,	
		-1516, -1572, -1573, -1605, -1609,	
		1618, -1619, -1630, -1622, -1707,	
		-1711, -1712, 1713, -1714, -1719,	
		-1720, 1721, -1778, -1779, -1805,	
		-1808, -1824, -1843	120, 121
		UNA NB198	1077
		BUNA S3, -SB100, -SB102, -SB109,	
		SB110, SB112, -SB150H, -SB152H,	
		-SB159H, -SB170H, -SB172H	120
		BUNA SB115	171

## B

B	732
balata	79
bast fibers	1107
Bayer CM 3610, -3630, -3631, -4230,	
-4231, 2552	811
Bayprene 110, -124, -130, -210, -211,	
214, 230, -320, -321, 610, -710	325
Baypren Latex B, -MKB, -T, -SK,	

BUNA SL703, -SL704, -SL705, -SL750, -SL751, -SL752, -SL754, -SL6673	154
BUNATEX VP	904
BUTACLOR	318
BUTACLOR MA-40, -MA-41, MC-10, -MC-20, -MC-30, -MC-31, -MH-10, -MH-30, -MH-31, -ME-20, -SC-10, -SC-11, -SC-20, -SC-22	325
BUTACRIL	388
BUTACRIL BT108, -BT208, -BT305, -BT405, -HT105, -HT205, -HT208, HT308, HT308G	391, 392, 395
BUTACRIL BT205, -BT308, -HT250, -HT289, -HT308G, -HT408, -Z70	391, 392, 395, 457
BUTACRIL BT389	392
BUTACRIL N540	901
BUTACRIL Z50, Z70	393
butadiene-acrylonitrile rubber	387
butadiene styrene vinyl-pyridine rubber latex	903
butadiene vinyl-pyridine rubber latex	903
BUTAKON	388
BUTAKON A 1100, -1200, -1300, -3003, -C -5502	395
BUTAKON A3052, -A3054, -A4051	391, 395
BUTAKON A3003, -XA1200, XA1300	395, 391, 392
BUTAKON SL-120, -ML-501, -ML -508, -ML-577, -ML-590	883
BUTAPRENE N400, -N401, -N300, NF, -NL, -NI, -NXM	895
BUTAPRENE PL-12, -PL-13, -PL-14, PL-33, PL-44, -174, -SL, XR-183, -COPO2000, COPO2101, COPO2102, COPO2105, COPO2108, COPO2109, COPO2110, COPO2111, COPO3852	873
UTAREZ CTL	921
YPRENE	318
YPRENE 220	955

## C

50, C-300, CE-050	384
PROLAN 85AK, 85AK	680

CARBOMIX-1805, -1610, -3650(a), -3651, -3652, -1805, -1811, -1815, -1828, -1847, -1848, -1849, -3781	123
carbon-black masterbatch	66
carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber latex	894
carboxylated chlorobutadiene rubber latex	898
carboxylated latex	907
carboxylic-styrene butadiene rubber	112
carboxylated styrene butadiene rubber latex	888
CARIFLEX BCP 803-BCP804 -BCP807 -BR1202 -BR1220	182
Cariflex IR 218, 222, 305, 307, 309, 310, -500, -510	216
CARIFLEX S 1500, -1502, -1509, -1513, -1707, -1712, -1713, -1714, -1721, -1778, -5700, -5820, -7703	121, 122
CARIFLEX S 1006, -1009, -1011, -1013, -1500, -1502, -1509, -1513, -1707, 1712, -1713, -1714, -1721, -1778, -5700, -5820, -7554, -7703	122
CARIFLEX SP-145, -SP-160	171
CARIFLEX SSCP 1215	154
CARIFLEX TR 1101, -1102, -1112, -1117	1013
Cariflex TR1001, -1002, -1107, -1112, -1117, -TR 4112, -TR 4113	1013
cast polyurethane elastomers	672
castilloa elastica	81
centrifuged concentrate latex	852
chemical fiber	1109
CHC	696, 699-700, 725-726
CHC-AGE	696
CHC-T	704
CHEMIGUM	387, 388
CHEMIGUM 235AHS, -235BHS, -235CHS, -236, -245AHS, -245B, -245CHS, -246, -247, -248, -250, -260, -200, -520*, -550*	895
CHEMIGUM 235AHS, -235CHS, -235BHS, -236, -245AHS, -245B, -245CHS, -246, -247, -248, -250,	

-260, -200, -520*, -550*,	901	No. 3 Compo	49
CHEMIGUM N8 KI	956	conex	1123
CHEMIGUMN-7, N-8, -N-608, -N625,		conjugate fiber	1125
-N625B	457, 391, 392	constant viscosity rubber	59
CHEMIGUM N3, -N5, -N6, -N6B,		COPERFLEX CF 35, -CF45	183
-N9, -N206, -N300, -N318B, -N325,		COPERFLEX CF 55	183
-N600, -N612B, -N615, -N615B	391~392, 394	COPERFLEX EOA 65/40	183
CHEMIGUM-N400, -N450, -N902	394	COPERFLEX EOB 65/40	183
CHEMIVIC 400, -800	393	COPO 1500, -1502, -1503, -1505, -1507,	
CHEMIVIC N7, -N8, -N300, -N325,		-1712, -1712LM, -1714, -1778	122, 123
-N600, -N608, -N612, -N615, -N625,		cotton fiber	1107
-N800	394	CR 1211, -1212, -1213, -1221, -1222,	
CHEMOSIL 210, -220	452, 738	-1223, -1231, -1232, -2321, -2322,	
chinese gutta percha rubber	79	-2323, -2341, -2342, -2343, -2441,	
chlorinated ethylene propylene rubber		-2442, -2461, -2462, -2481, -2482,	
	312	-3211, -3212, -3221, -3222	324, 333
chlorinated isobutene-isoprene rubber		CR 2321, -2323, -2341~2343, -2441~	
	505	2442, -2461~2462, 2481~2482, -3211~	
chlorinated polyethylene	1086	3212, -3221~3222	324
chlorinated polythylene	806	cream concentrate latex	852
chlorinated rubber	75	Crepes	18
chlorobutadiene rubber latex	888	Crosleno NA-10*, -NA-11*, -NA-12*,	
chlorobutadiene vinyl-acetate latex	918	-NS-16*	899
CHLOROBUTYL 1065, -1066, -1068	506	Croslene SA-20*, SA-21*, SK-50*	880
chloroprene rubber	317	crosslinked isoprene-isobutylene	
chlorosulfonated ethylene propylene		rubber	534
rubber	313	crosslinked Polythylene	1086
chlorosulforted polyethylene	757	crumb, buffings	1047
chlorinated polypropylene	1092	crumb rubber	18, 36
CHR	696, 699~700, 725	crusoe NS, -S	63
CHR-AGE	696	CSM-230, -300, -340, -350	757, 762
CIS 4, -1203, -1350	183	CSM-200, -2300(CSPE-45), -2910	
CIS 4, 1351	183	(CSPE-20), -3303, -3304, -3305,	
CISAMER 1202, -1203, -1220	183	-3308(CSPE-40), -4010(CSPE-30)	757, 760
CISDENE 100	180	Cyanacryl C	791
CISDENE 1203	183	Cyanacryl L, -R	791
clay-rubber masterbatch	67	Cyanaprene A8	675
CNR(Carboxyl Nitroso Fluororubber)		Cyanaprene A Series	688
	600, 601, 649	cyclized rubber	72
CO 3606	690	cup lump	60
compact cord	1218	CV 50, -55, CV -65, -70	60
compo crepes	49		
No. 1 Compo	49		
No. 2 Compo	49		

D

D03, D04, D05 570

Daiel G 501	603, 634	DIAPOL 1712, 1808, 1833, 1839	123
Daiel G-601	603	DIENE 35, -55	180
Daiel G-701	603	DIENE 531, -35NF, -45NF, -55NF	
D03, D04, D05	570	-35NFA, -55NFA, -35NFAC,	
Daiel G 501	603	-45NFAC, -55NFAC	183
Daiel G 701, G 601	603	dimethylallyl pyrophosphate	5
Daiel G-751	634	DOW CPE 0136, -0236, -0342, -0445,	
Daiel G-801	603, 608	-0548	811
Daiel G-901, -G-902	603, 608, 634, 1041	Dow Latex 300, -305, -308, -460, -612,	
Daiel Perfluor	656	-620, -630, -815, -816, -840, -859,	
Daiel T-530, T-630	1039	-859H, -880, -881, -885, -902	874
Daisolac P-304, -U303, -G235, -G245,		DPDB-6169	792
-H135, -MR104	811	DPR	921
dandelion rubber	82	DQJ-150, -170, -200, -270, -370	395
DAREX	387	Dry rubber	55
Darex C, -3L, -34L, -620L, -622L,		Du Pont N-750	889
-632L, -PL-250	873, 874	DURAGEN 1203	183
DBBD B-241	921	DURANIT B	171
DCPD-EPDM I型, -II型, III型	267	Durette	1129
DCR -20, -34, -36	386	Dutral CO 034, -CO 038, -CO 054,	
Denka Chloroprene	318	-CO 059, -CO 554	251
Denka A-90, EM-40, ES-70, M-30,		Dutralene 2050, -2079	1002
40, 41, 100, 120, PM-40, -40NS,		Dutral TER 036/D, -038/EP, 044/E,	
PT-60, S-40, 41, 40V, TA-85	325, 326	-045/E, -048/E, -048/E-2, -054/E,	
Dow-Badische	787	-058/E, -235/E-2, -334/E, -535/E	251
Denier	1134	Dutral TP 100, -TP201	1002
DC-401, -410, -430	540	Dylex K-52A, -K-53, -K-85, -K-500,	
DC-440	541	-K-500B, K-600B, K-600D, K-700B,	
DC3102, DC3110, DC3112	570	K-800D, K-900, K-900B, KCD80,	
DCPD-EPPM I型, II型, III型	267	KCD85, FR-S2000, FR-S2001,	
DC RTV 96-081	591	FR-S2003, FR-S2004, FR-S2006	
DC/RTV 96-3145	570	FR-S2105, FR-S110, FR-S174, FR-S176	
DCR-20, DCR-34, DCR-36	386	FR-S194 FR-S200, FR-S221, FR-S223,	
decanted concentrate latex	854	FR-S224, FR-S226, FR-S227, FR-S229,	
Denka A-90	326	FR-S230, FR-S234, FR-S237, FR-S240,	
denka chloroprene	318	FR-S243, FR-S244, FR-S246	874, 875
Denka chloroprene LM-50, LM-60,			
-LK-50, -LA-50, -LP-30	890		
Denka EM-40, -ES-70	325		
Denka M-30, -M-40, -M-41, -M-100,			
-M-120, -PM-40, -PM-40NS, -PT-60,			
-S-40, -S-40V, -S-41, -TA-85	325~326		
Desmopan	688		
Dexsil 201	543		
		<b>E</b>	
		E-301, -302	540
		E-350	541
		ecdysanthera utilis rubber	81
		ECO	689
		ECO 2406, -2408	690
		Elaprim	388

Elaprim D321, -D323, -D331, -D341, -D342, -D347	902	-2610, -2700, -2710	688
Elaprim S351, -S351EP	395	eucommia ulmoides	79
Elaprim S352, -S352EP, -S353, -S354, S356, -S361	391~392, 395	Europrene	387
Elaprim S354B, S352EPE	391, 392	Europrene 2000, -5570	886
Elasten(ユラスレン)301AE, -303A, -351A(E), -401A, -403A, -406A, -408A, -202B, -303B, -404B, 303C, -TR	811	EUROPRENE 1006, -1500, -1500C, -1502, -1503, -1507, -1509, -1512, -1605, -1606, -1609, -1707, -1708, -1712, -1712EP, -1714, -1721, -1778, -1805, -1808, -1824, -5502, -5520, -5543, -5544	123, 124
Elastolan	688	Europrene AG	1014
Elaxar 8421, -8431, -8613, -8614	1013	EUROPRENE cis	180, 183
emulsion polymerized butadiene rubber	207	EUROPRENE HS65	172
Enjay Butyl 035, -065, -150, -165, -215, -217, -218, -265, -267, -268, -325, -365	484	EUROPRENE IP 60, -IP80	216
Epcar 306, -346, -405, -505, -516, -545, -585, -587, -807, -816, -845, -847, -885, 4565, 5875	246	Europrene N2806	392
epichloro-hydrin rubber	689	EUROPRENE NAI, -NBI, -NBILT, -NBILT/BM, -NBLT, -NC, -NCLM, -NCLT	391, 392
EPM 2007, -3005, -4003, -5005, -5006	265	EUROPRENE SOL 1204, -1205, -1206	154
EPDM 3014, -3016, -3024, -3026, -5014, -5015, -5017	265	EUROPRENE SOLP 13	183
epoxidized natural rubber	73	EUROPRENE Sol T 161(S/B=30/70) Sol T 162(S/B=40/60) Sol T 163(S/B=30/70)	1614
Epsyn 33, -35, -40, -55, -3007, -2308	247	EUROPRENE Sol T 171(S/B=40/60) -Sol T 172(S/B=30/70) -Sol T 174(S/B=35/65) -Sol T 175(S/B=55/45) -Sol T 176(S/B=55/45)	1014
Epsyn 2506, -3506, -4506, -4906, -5206, -5508, -5509, -5557, -7506	248	Europrene Sol T 190	1014
Epsyn 40-A, -70-A, -E901, -N557, -N597, -N997, -P597, -P-597	247	EVA 14/5, -30/30, 28/150	1098
ESPENE 301, -301A, -305, -400, -501, -501A, -502, -505, -505A, -507, -512F, -522, -532, -601, -606, -600F	250	Evaflex 150, -210, -220, -250, -260, -310, -360, -410, -420, -450, -460, -550, -560	1099
Enkatherm	1129	Exxon Butyl 035, -078, -150, -215, -217, -218, -267, -325	481
Esso Butyl Latex 80-21	913	Exxon Butyl 065, -077, -165, -265, -268, -365	481
Esso Butyl Latex 90-01	913		
Estanes 4351, -4620, -8300	688		
estate brown crepes	49		
ethylene-propylene copolymer	307		
Ethylene Propylene Rubber	447, 240		
Ethylene-propylene rubber latex	913		
Ethylene-Ving Acetate Copolymer	1098		
ET polymer H1100, -L3100	1002		
ETR	596		
EU 2400, -2410, -2500, -2510, -2600,			

## F

1F4, 2F4	792
FA	732
FB	378, 381
FB crepes	29
FB crepes	29

FC	326, 381, 378	-1778/53, 9106	124, 125
FFKM	1042	GENTRO-JET 1601, -1606, -1608, -1609,	
figus elastica rubber	81	-1814, -1846, -1847, 1848, -1849,	
Finaprene 475, -480, 484, -485	1015	-9054, 9055, 9056, -9060, -9064,	
Finaprene 411, 414, 416	1015	-9068, -9166, -9294, -9296	125
firm rubber	55	Glass fiber	1130
FKM 5737	608	Glassfiber Reinforced Polyethylene	1087
flat bark crepes	50	GNA	325
flax fiber	1107	GN, GRT	325
Flosbrene 25	920	Good rite 2508, -2528	904
Fluorel 2140, 2141	599, 603, 605	good-rite 2570x1*, 2570x5, -2570x23,	
Fluorel 2145, -2230, -2178	603	2570x15	876
Fluorel 2460, -2690	608	GPS-2	572
Fluorel FC-2460, -FC-2690	603	Graft Polypropylene	1093
Fluorel KX-2146, -2150, -2151, -LCS		granular rubber	18, 36
-2160	605	GR-S II	872
fluore rubber	598	GRT	325
fluorosilicone rubber	541	GS	325
free-flowing natural rubber crumbs	63	GT 1	7
Frex-Wyssling particles	9	GT-3, -GT-4	572
FR-N	388	guayule rubber	76
FRN 500, -501, -502, -503, -504, -505,		gutta percha rubber	79
-506, -507, -600, -601, -602, -603			
	391~392, 394	H	
FR-N 506C	392	H-050, H-100	384
Frothy Sheets	55	HA-DC	857
F,-S 2004	912	Haloflex-227, -243	811
FR-S 220, -254, -262, -6415	904	Hard flat bark crepes	50
FR-S 110, -174, -176, -194, -200, -221,		HC	378
-223*, -226*, -227*, -229, -230, -234,		HC-434	921
-237, -240, -243*, -244, -246, -2000,		Heated rubber	55
-2001, -2003, -2004, -2006, -2105	875	Herclor C, -C-85, C-110, C-130	690
FTS	857	Herclor H	689
funtumia africana rubber	81	Hevea crumb	955
funtumia elastics rubber	81	Heveaplus MG rubber	70
		Heveatex	63
G		high Density Polyethylene	1083
G-001, -3	570	high cis-polybutadiene rubber	176
GD-401, -402, -404, -405, -406, -414	570	High elongation Steel Cord	1227
Gen F10, -62, -703*	875	highly saturated nitrile rubber	466
Gen Tac107, -Tac FS	904	high-performance fluorocarbon	
GENTRO 1502, -1503, -1506, -1507,		eastomer	654
-1509, -1551, -1712/37, -1712/48,		high trans-polypiperylene rubber	239
-1712/52, -1713, -1714/46, -1778/47,		high trans-1,4-polybutadiene	221

high trans-1,4 styrene-butadiene rubber	169	HYCAR 1203J	393, 394
high-vinyl polybutadiene	1935	HYCAR 1205	393, 394, 912
high-vinyl polybutadiene rubber	210	HYCAR 1312	394, 1249
Hostalex 227, 243	811	HYCAR 1401	391
Hostalit -12, -14	811	HYCAR 1401 H80	956
Hostalit Z 720/70, -840/70, -870/70	847	HYCAR 1402 H22	956
Hostalit Z 820/70	848	HYCAR 1402 H23	956
HSN	466	HYCAR 1402 H82	956
HT	378	HYCAR 1402 H83	956
HUMEX 1006, -1012, -1500, -1502, -1509, -1516X, -1712-1714, -1778, -10202	125, 126	Hycar 1403 H84	956
HUMEX 1900, -1904, -1907, -H260	171	Hycar 1411	391, 394, 956
HYCAR	888	Hycar 1412X2, -1422	956
HYCAR 503F-1, -503H, -1203F60, -1204X22, -1205	1077	Hycar 1431	394, 460
HYCAR 1000X88, 1000X132	394, 391	Hycar 1431 P-65	955, 956
HYCAR 1001	391, 394	Hycar 1432	391, 394, 460
HYCAR 1002	391, 394	Hycar 1432J	391
HYCAR 1014	392, 394	Hycar 1432 P-80	955, 956
HYCAR 1022	391, 394	Hycar 1434 P-80	956
HYCAR 1024	391~392, 394, 696	Hycar 1441, -1442	391, 394, 460
HYCAR 1031, -1032, -1032X23	391~392, 394	Hycar 1442×110	955, 956
HYCAR 1033	695	Hycar 1452	394, 460
HYCAR 1041	391, 394, 696	Hycar 1452 P-50	955, 956
HYCAR 1014L, -1041J	394, 697	Hycar 1472	392, 394, 460
HYCAR 1042	391~392, 394, 457, 697	Hycar 1492 P-80	956
HYCAR 1042X69, 1042X82	391~392, 394, 457	Hycar 1500×290	896
HYCAR 1042A	394	Hycar 1512, -1512×18	896
HYCAR 1042AL	394	Hycar 1516	902
HYCAR 1043	391, 394, 697	Hycar 1551	896, 900
HYCAR 1051	391, 394	Hycar 1552	896, 900
HYCAR 1052, 1052J	391, 394	Hycar 1561	896, 900
HYCAR 1052X3	391	Hycar 1561HI	902
HYCAR 1042X82	394	Hycar 1562	896, 900, 902
HYCAR 1051, 1052	394	Hycar 1562×103, -1562×105, -1562×116, -1562×117, -1570×20, -1570×21, -1570×26, -1570×32, -1570×36, -1570×42, 1570×45*	896, 897
HYCAR 1052J	391	Hycar 1570H6*	902
HYCAR 1053	391, 394	Hycar 1571	896, 900, 902
HYCAR 1072	392, 394, 455	Hycar 1572	896, 900
HYCAR 1203	393, 394	Hycar 1577	896, 900, 902
HYCAR 1203, F60	1077	Hycar 1852, -1852×9	896, 897
		Hycar 1870×3	912
		Hycar 1870×4*, -1871×1, -1872×6, -1877×8, -1890×3	897

Hycar 2007	456		
Hycar 2121×58, -2121×59, -2121×60	791		
Hycar 2550-5, -2550H-4, 2550H-7,		initial concentration rubber, ICR	24
-2550H-8, -2569S, -2570×1*, -2570×5*,		isobutylene-isoprene rubber latex	912
-2570H28*,	886	INTENE 45	180
Hycar 4021	697 791	INTENT 50, -50AC, -OE65	183
Hycar 4021×38, -4021×43	791	INTENT OE 65	183
Hycar 4031, -4032, -4040	792	International Standards of Quality	
Hycar 4041	721	and Packing for Natural Rubber	
Hycar 4042	697	Grades "THE GREEN BOOK"	18
Hycar 4050	792	Intex 100, -105, -164*, -177*, -191,	
Hycar/ciango	387	-082(F28)	883
Hycar CTB, -CTBN	921	INTOL 1500, -1502, -1509, -1712,	
Hycar DN-201, -ON-202, -DN-204,		-1712/c, -1714, -1778, -M402C	126
-DN-207, -DN302	391, 392	Intolan 36, -140, -140A, -155, -170,	
Hycar DR-15	400	-170A, -255, -260, -340, -340A,	
Hycar LX502	900	-370A, -401, -444, -473	252
Hycar NL125, -NL134, -NL424, -NL124	896	Intolene 50	202
Hydrin 100	690, 697, 727~728	ISNR 专用No.5, -No.5, -No.10, -No.20	
Hydrin 200	690, 696, 697, 718, 721, 725, 727, 729	No.50	123
Hydrin -200-70, -200-130	690	isobutylene-isoprene rubber	477
Hydrin 400	709, 718, 719	isobutylene-isoprene rubber latex	912
Hydrin 200-70, -200-130	690	isotactic polypropylene	1092
hydrochlorinated rubber	76		
3,3-hydroxy-methylglutaryl-CoA	4		
Hypalon-40	757, 761	Jectothane	688
Hypalon-45	757, 761	JLG-100(G-3), -111(G-7), -150(G-6),	
Hypalon-4085	761	-250, -300(G-2), -400, -500	732, 752, 753
Hypalon-20, -30, -48	757, 761	JLY-115, -115, Y-15, -121Y-13, -122,	
Hypalon S-2	757	Y-12, -124 Y-11 -155 Y-16, -215	
Hystl B-3000	923	Y-41, -324 Y-31	730
Hytrel 4055, -4056, -5526, -5555 HS,		JSR	387
5556, -6345, -6346, -7246	1016, 1029	JSR 0051, -0061	171
Hytrel HTX-4275, -HTG-4450, HTG		JSR 0115, -0120, -0202	126
3539, -10MS	1016, 1029	JSR 0561, -0590, -0591, -0601, -0668,	
Hytrel 5556 HS	1027	-0670, -0691, -2105, -2108	880
Hytrel G4074, -G4766, -G6356	1030	JSR 0650, -0652	904
Hytrel G20 UA -G30HS, -G40 CB	1030	JSR 0700	912
HUMEX 1006, -1012, -1500, -1502, -1509,		JSR 02L	69
-1516x, -1020z, -1712, -1714, -1778	126	JSR 1013N, -1500, -1502, -1503, -1507,	
HUMEX 1900, -1904, -1907, -H260	171	-1712, -1714, -1778, -1778N	126
HUMEX N-850, -N-870	1077	JSR 2105, -2108	880
		JSR BR01	180, 184, 187
		JSR BR02, -02L, -02LL, -11	184



Krynac 804	392	LA-TZ	857
Krynac 805, -806, -807	391	layer construction cord	1218
Krynac 808, -809	392	LA-ZDC	857
Krynac 811, -812, -822, -823	391	LCR	383
Krynac 886, -881	791	LDJ 120, 121, 230, 231, 240, 241, 244,	
Krynac 881×1, -882×1, -882×2	792	320	324
Krynac 34.50P	956	LDJ 2111	324
Krynac 34.50	955	LIM 1450, -2300, -2400, -2500, -2600,	
Krynac 34.80P	956	-2700	579
Krynac NV 850, -NV870/60, -NV870/75		Liquid natural rubber, LNR	73
	1077	Liquid polysulfide rubber	730
KRYNOL 1707, -1712, -1778, -7203,		Liquid Rubber	919
-7210	128	Litex F, -K61, -K75, -SB15, -SB25,	
KRYNOL 7210	128	-SB30, -SB40	884
Kuraray IR-10	215, 228	Lithene A	920
Kuraray LIR 30, 50	216	Lithene B	920
KYNOL	1129	Loveflex EP	1002
		Lovival-R	921
		low cis-polybutadiene rubber	177
		Low Density Polyethylene	1083
		Low Molecular Weight Polyethy-	
		lene	1085
LA-BA	857	low trans-polybutadiene rubber	175,209
Lacster 403		low vinyl-polybutadiene rubber	175,209
Lacster 400B	880, 881	low viscosity rubber	60
Lacster 610, -640, -641, -750, -840,		LP-2, -3, -5, -8, -12, -31, -32, -33	730~732
-880, -2570, -3833, -CD-1-78, -CD-1-78A		LP-205, -370	732
-CD-1-80-3, -LW-4113	899	LS-420	542
Lacster EL-2503*, -FA-210A*	881	LSR	577, 582, 583, 596
Lacster FA-210D*, -FA-210C*,		LSR 690	583
-FA-210E*	899	LV45, -LV, -LV55, -LV60, -LV65	0117
Lacster FA-210F*	881		
Lacster FA-210G*	899		
Lacster GZ-44NS, 8892*	881		
Lacster LW115*	899		
Lacster LW-1153*	881		
Lacster SB-3102*	881	MA-40S, -40T, -41H, -41K	367
Lacster SB-5154	899	manihot glaziovii rubber	81
Lacster SB-5175*	881	Man-made fiber	1109
Lacster TM-842A	899	Marbon 15330	897
Lacster TM-1274A	881	Marmix 2150*, -4950, -7345, -16123*,	
Lacster TM-2244B	899	-16310B, -16320, -18010*, -18940,	
Lacster TM-2580A, -TR-8255, -TR		21480*	876
-8255B	881	MD-600-55	913
Landolphia kirkii	81	Medical Adhesive Type A, B	596
LA-SPP	857	MDX-4-4210	596
Latex	850	medium vinyl-polybutadiene rubber	175

metal carcass material	1216	natural rubber latices	850
methyl vinyl phenyl polysiloxane rubber	541	NAUGAPOL K-50, -K-75	172
methyl vinyl polysiloxane rubber	540	Naugatex 2000, -2001, -2002, -2005, -2006, -2101, -2105, -2107, -2108, -2111, -2711, -2714, -2733, -2734, -2740, -2743, -2747, -2752, -2752*, -2814, -29049, -29428	876, 877
Methyl vinyl r-trifluoropropyl polysiloxane rubber	541	Naugatex 2617	881
MF	733	Naugatex 2711, -2714, -2733, -2734, -2740, -2743, -2747, -2752	881
MG 30, 49	70, 857	Naugatex J8146	881
Milastomer 5030B, -8030B, -9070B	1002	Naugatex J9049	881
Milastomer 9020N	1002	Naugatex J9428	881
Milastomer M2400B, -M2600B, M3800B, -4400B, 4800B	1002	NBR-18	421
Millable Polyurethane Elastomers	677	NBR-26	422
Millthane	688	NBR40	425
Mineral fiber	1107	NBR 1504, -1704	395
MITSUBI 0045, -1035, -1045, -1070, -1070L, -1071, -3045, -3070	249	NBR 1768	396
MITSUBI 3062E, -3072E, -3091, -4021, -4045, 4070, -4095, -5045, -5055	250	NBR 2007	395
MITSUBI EPT 103A	249	NBR 2368	396
MITSUBI X-3090E	250	NBR 2624, -2625, -2626, -2707, -2717, -2737, -2741, -2742, -2743	395, 396
MMA	0133	BR 3604, -3606	395
modified ethylene propylene rubber	312	NBR 3068, -3071, -3072	396
Mottled rubber	55	NBR/PVC 7007, 7025	396
MVPB	175	NE40, -41, 60, 61, -70, -71, 40F, -60F, -70F	298
MX	733	Neoprene 60, 400, 450, -460, 571, -572, -601A, -635, -650, -673, 735, 736, -750, -842A, -950	889, 891
<b>N</b>		Neoprene AC, AD, AF, AJ, CG	326
N3310	444	Neoprene KNR, FB, FC	326
N211 SL	461	Neoprene GN, GN-A, GRT, GS, GT	325
N220S, N222L	458, 459	Neoprene AG, HC, LA, S	326
N230S, N241H, N250S	459	Neoprene W, WB, WD, WK, WHV, WHV100, W-MJ, WX, WXJ, WRT	325
N234L	427	Nipol-122	180
Nairit	318	Nipol 124, 125, 424	900
Natsyn 200	215, 222~223	Nipol 1001	449
Natsyn 205	215	Nipol 1006, -1009	129
Natsyn 400	215, 223, 215	Nipol 1032, -1041, 1042	449
Natsyn 405	215	Nipol 1042F	956
Natsyn 410	215	Nipol 1203JN	1077
Natsyn 450	215	Nipol 1052-J, -1432-J	449
Natsyn 2200	215, 222		
Natsyn 2205, -2210	215		
Natural fiber	1107		
natural rubber	1		

Nipol 1500, -1502, -1507, -1712, -1714, -1778J	129	NSR-X	542
Nipol 4850(9570), -2507(5207)	881	Nylon 11, -4803, -5502	1102
Nipor 2508FS, -2518FS	904	NYsyn	387
Nipol 2570x5(5270x5)	881	NYsyn 35-V	1077
Nipol 5151, -5161, -5162, -5171, -5177	900		
Nipol-BR 1220, -1220S, -1441	184	oil-extended natural rubber, OENR	65
Nipol-BR 1240, BR1245	210	oil-extended polyisoprene	235
Nipol BR-1240, -1245	210	Olefinic Thermoplastic Elastomers	988~1004
Nipol CM100, -120, -300, -400	129		
Nipol DN101	727	Opaque sheets	
Nipol DN-502, -508	1077	over-smoked rubber	56
Nipol HF-01, -HF-21	956	oxidized rubber	56
Nipol HS750	129		
NIPOL HS860, -870SS	172		
Nipol IR-2200, -2205	215		
Nipol LX-110, -111	912		
Nipol LX-101, LX-102, LX-110, LX-112, LX-119, LX-201, LX-202, LX-204, LX-206, LX-303, LX-304, LX-401, LX-402, LX-407, LX-411, LX-415, LX-416, LX-418, LX-420, LX-424, LX-430	882		
Nipol LX811, -812, -814, -815	900		
Nipol NL-134	900		
Nipol SL-214, -246	882		
Nisso-PB	924		
Nisso-PB B	920		
Nisso PB C, -G	921		
Nitrex 2612, -2614, -2615, -2616, -2620, 2625	897		
nitrile-Modified ethylene propylene rubber	314		
Nitrile-silicone rubber	542		
nitrogenous silicone rubber	539		
Nitroso	600		
Nitroso Fluororubber	649		
Nomex	1123		
Non spiral wrapped cord			
Nordel 1040, -1070, -1070E, -1145, -1320, -1440, -1470, -1500, -1560, -1635, -1660, -1770, -2522, -2722, -2744, -2760	244		
NR, Meacorub Dynat	955		
		PA 57	61
		PA 80	61
		parabarium chinianum rubber	81, 194
		parabarium hainanensis rubber	81, 194
		parabarium micranthum rubber	194
		Paracril	388
		Paracril 2806, -2810	457, 392, 394
		Paracril 2821	394
		Paracril 3814	392
		Paracril ALT, -AJ, -AP, -B, -BJ, -BJLT, -18~80, BLT, -BP	394
		Paracril C	392, 394
		Paracril CLM	392
		Paracril CLT, -CV, -D	392, 394
		Paracril OZO	393, 1077
		Paracril OZO-50	393
		Paracril OZO-515	1077
		Paracril OZO-C	393
		Paracril OZO-IIA	1077
		Paracril 2806, -2810	457
		Parthenium argentatum	76
		PB 5	7
		PBR	1065
		PECO 1206	690
		Perbunan	388
		Perbunan 2818	902
		Perbunan N3302NS, -3307NS	394
		Perbunan 3310	395, 902
		Perbunan 3405M, -3415M, -3460M	902

Perbunan N3801	394	-2001, -2076, -2101, -2105, -2107, 5300,	
Perbunan 3810	902	5301, 5352, 5356, 5357, 5359, 5362	877, 878
Perbunan N2807NS	394	Pliolite 2104	912
Perbunan N2810	391, 394	Pliopare L-165K, L-170	878
Perbunan N2816	902	PNF-100, PNF-231, PNF232	657
Perbunan N2818NS	391, 394	PNF-200, -381	658
Perbunan N3302NS, -N3307NS, -N3310,		PNF-230	601
-N3312NS	391, 394	Polyamide fiber	1112
Perbunan N3807NS	391, 395	Polyamide imide fiber	1127
Perbunan N3810	391, 395	poly acrylate rubber latex	915
Perbunan NS	392	poly bd CN-15	921, 923
Perbunan N/VC 70	393, 394, 1077	poly bd CS-15	921, 923
Perbunan T	902	poly bd HTP-9	925
Perbunan C Latex, -SK, -GKM,		poly bd MP-9	925
-MKB, -4R	889	poly bd R-45	921, 923
Perfluoroelastmer	654	poly bd R-45HT	925
PETCIS 1202	184	poly bd R-45M	930
PETCIS 1203, 1220	184	polybenzimidazole fiber	1126
PET-KAUCUK 1500, -1502, -1509,		Poly(bisbenzimidazo-benzophenanth-	
-1712, -1778	127	roline)fiber	1127
PETROFLEX 1006, -1500, -1502, -1712,		Polybutadiene rubber	175
-1714/46, -1778, -1606	129	polybutadiene rubber latex	911
Petro-Tex Butyl D5, -D5NS	484	Polycaprolactam	1103
Petro-Tex Butyl F8, -F8NS	484	Polydecamethylene sebacamide	1103
Petro-Tex Butyl G5, -G5NS	484	polydimethyl siloxane rubber	540
Petro-Tex neoprene	318	polyco 350w, -356w	878
Phenylatylene silicone rubber	541	Polyco 423, -563	897
Phenylene polysiloxane rubber	541	Polyco 807, -2410, -2412, -2415, -2422,	
PHILPRENE 1502, -1503, -1506,		-2426, -2440*, -2460	878
-1512, -1708, -1778, -1601, -1605, -1606		Poly-2,6-diphenyl-p-phenylenoxyd	
-1608, -6772, -1805, -1815, -1821,		fiber	1128
-1846, -1847, -1848, -1849	129, 130	Polyethylene	1083
PIP30	7	Polyethylene(Bylrradidtion)	1086
PL-605	769	Polyethene Powder	1086
Plant fiber	1107	Polyhexamethyleneadipamide	1103
Plaskon CPE-102, -500	811	Polyhexamethylene terephthalamide	
PLIOFLEX 1006, -1027, -1028, -1500C,		fiber	1120
-1502, -1507, -1508, -1510, -1513,		Polyhexamethylenesebacamide	1103
-1551, -1551x4, -1712C, -1712C x 4,		Polyil Huls 110,130	920
-1713x5, 1778, 1805	130	Polyimide fiber	1128
PLIOFLEX 1900, -1905	172	polyisoprene rubber	213
PLIOFLEX RPE 3407, -4068	130	polyisoprene rubber latex	912
Pliolite 140, -151, -160, -440*, -460*,		Polyac AL-2*, -911	899
-480*, -600*, -610*, -620*, 2000,		Polymer ET	984, 999

polymetaxylene adipamide fiber	1121	Polyurethane	663
Poly(m-phenylene isophthalamide) fiber	1122	polyurethane rubber later	914
Poly(p-aminobenzhydrazite terephthaloyl) fiber	1125	polyvinyl acetate latex	916
Poly(p-benzamide) fiber	1124	Polyvinyl Chloride	1074
Polyphenol-aldehyde fiber	1129	Polyvinyl Chloride(Emulsion Polymerization)	1075
Polyphenylene oxadiazole fiber	1128	Polyvinyl Chloride(Suspension Polymerization)	1075
Poly(p-phenylene terephthalamide) fiber	1123	Polyvinyl Chloride(Bulk Polymerization)	1075
Polypiperylene rubber	238	polyvinyl chloride latex	916
Polypropylene	1091	powdered rubber	63,953
Polypropylene fiber	1117	PR 107	7
Polysar 710	912	Primol B-15, -HA-8	916
Polysar 721, -722, -725, -727, -741, -755*	885	Profax SB 814	997, 1002
Polysar 781	904	Propathane TE 312, -353	1002
POLYSAR 1900, -1904, -1906, -1907	172	propylene-butadiene alternating copolymer rubber	1064
Polysar Butyl, -102, -111, -300, -500	484	Pure smoked blanket crepes	50
Polysar Butyl 100, -101, -200, -301, -400, -402, -450, -600	481	purifide natural rubber	62
Polysar EPM 306, -405	254	Pyratex 1904, 5360	904
Polysar EPDM 346, -545, -585, -965, -5465, -5875, -6463	254	Q	
Polysar Latex 761 762	902	Q3-9590, -9591	579
Polysar Krynac	388	Q7-4700, -4840	896
Polysar Krynac 800, -801	394	Quintol A-500, -B-2000, -C-1000	920
Polysar Krynac 802	394	R	
Polysar Krynac 803	394	RA 135, 140	811
Polysar Krynac 804	394, 457	R-45M	934
Polysar Krynac 805, -806, -807, -808, -809	394, 457	Ramie fiber	1107
Polysar Krynac 822, -823, -833, -840, -850, -870	394	reclaimed rubber	1044
Polystyrene latex	917	Reinforced Polypropylene	1093
Poly(terephthaloyl-oxalic bisamidrazone) fiber	1129	Renflex	1002
polytetrafluoroethylene latex	914	Reppe	787
Polyvinyl alcohol fiber	1117	revertex	854
Polysar 414	985	Revinox 410, -430, -431, -480, -3410A -TM821AB	883
Polysar S, -1006, -1009EP, -1018	127	Revinox D211A, -D211A-HV, -D211A -LV, -D212A-HV	455
Polysar Tornac	466	Revinox EL2503*, -EL2640*, -EL3010*, -EL3046*, -EL3500*, -EL3510*, -EL4620*, -EL9010*, -EL9110*, -EL9210*, -10A10, -11B10	883
polysulfide rubber	730		
polysulfide rubber latex	915		

Ribbed Smoked Sheets, RSS	18, 22	SDL-1-35	573
Ricon 100, -150	920	SE-31, -33	540
Poadex	880	SE-51, -52	541
Rohm-Hass	787	SEBS	984
room temperature vulcanized silicone rubber	569	SE-76	540
Royalene 301T, -302, -305, -306, -359, -375, -400, -501, -502, -505, -509, -512, -522, -525	245	SE 845, -851, -871, -875, -897, -6035, -6075, -6140, -6160, -6180, -6250, -6335, -6350, -6370, -6635, -6660	544
Royalene 539	255	SEP	538
Royalene 552, -580HT, -611, -622, 2259, -2547	246	SEP-171, 172	590
RRIC 36	7	SF-1, -2, -3	542
RRIM 501, -513, -600, -605, -701, -703	7	shell IR-700	590
RTV11, -21, -31, -60, -88, -511, -560, -615, -616, -630, -664, -670	572	Silastic 370, 372, 373, 382	596
RTV 102, -106, -112, -133, -159, -161	571, 591	Silastic 740	589
RTV	570, 591	Silastic LS-53	601
RTV'S	569	Silastic LS-63	601, 696
Rucotex 1009, -2000LVC, -S-2000, -2006, -2101, -2105, -2107, -2108	878, 879	Silastic LSR 590, -591, -595, -596, -598, -599	578
S		Silastic RTV	591
S	378	Silastic RTV 730, -732, -734, -738	570
S484	423, 458	silicone rubber	538
S-300, -340, -380, -840	731	silicone rubber latex	914
S-5370, S-5392	596	Single construction cord	1218
Santoprene 101-64, -101-73, -101-80, -101-87, -103-40, -103-50	984, 1002	Sinoflao TP-1, -TP-2	603, 608, 609
Santoprene 201-64, -201-73, -201-80, -201-87, -203-40, -203-50	984, 1002, 1003	SIR 5, -10, -20, -50, -5CV, -5L, -5LV	57
Santoprene 251-80, -251-85, -251-92, -253-36, -253-50	1003	SIRBAN	388
Santoprene 271-64, -271-73, -271-87, -273-40, -273-50	1003	SKD 14111, -14121, -14131	185
SAVINEX	388	skim latex	56
SBR 1500	212	Skimmings	56
SBR1512	204	skim rubber	68
SBR1712	201, 202	SKN	388
SCR 2121, -2122, -2123	324	SKN-18, -28, -40	399
SD 33	573	SKN-18, -26, -40	404
SDG-A	570	Skyprene	318
SDL-1-41, -43, -95	572	SMR	56
		SMR 5, -10, -20, -50	57, 218
		SMR CV, -CV50, -CV60, -CV70, -GP, -L, -LV, -WF	57
		Soca Butyl S04, -14, -24, -26, -27, -34	484
		Soca Butyl N04, -14, -27, -34	484
		sodiumbutadiene rubber	177, 208
		solid polysulfide rubber	732
		SOLPRENE 201, -233	184

SOLPRENE 245, -248, -250, -255,	
-277	184
SOLPRENE 303, -306, -308, -375,	
-376	155
SOLPRENE 377, -379, -380, -381,	
-386, -387, -410, -476, -1206	155
Solprene 406	1004, 1015
Solprene 411, -414, -416, 1012, 1013, 1015	
Solprene -475, -478, -480, -481	
	1004, 1008, 1013
Solprene 512	1008, 1015
Solprene 418	1015
Solprene 1204, 1205	155, 157
Somel 301G, -401T, -402T	984, 993, 1003
Source	1126
Sol T 171	1012
Sound rubber	56
Specified Singapore Rubber	31
SSR	205
SSR, -5, -10, -20, -50	58
ST 1317	732, 752
Standard flat bark crepes	50
Standard Indonesian Rubber	31
STEREON 700, -702, -720, -750, -751	155
sticky rubber	56
strong rubber	56
strand constructions cord	1218
Styrene-Butadiene Copolymer	1095
styrene butadiene rubber latex	872
styrene thermoplastic elastomers	1004
SUMITOMO SBR 1500, -1502, -1507,	
-1712	181
superior processing rubber	60
Surlyn A	985, 1039
SYNAPRENE 1500, -1502, -1513,	
-1514, -1552, -1712, -1752	131
SYNAPRENE 1958, -1941	172
Syndiotatic Polypropylene	1092
SYNPOL 1002, -1009, -1011, -1061,	
-1500, -1502, 1551, 1606, 1707, 1708,	
1712L/Z, 1712O/Z, 1721, 1778, 1778/L,	
1815, 1847, 1848, -1849, -8000, -8107,	
-8110, -8114, -8116, -8161, -8214,	
8466	131, 132

SYNPOL 8140, -8142, -8144	172
SYNPOL E-BR8407, -8411, -8418,	
-8419, -8466	184, 208
synthetic balata rubber	237
Synthetic fiber	1110
Synthetic latices	870
Synthomen	388
Synthomer 430, -480, -3410A, -TM821AB,	
-1901*, -3040*, 3046*	884
Synthetic 3500*, 4620, 8140*, 9040*,	
3500*, TM789*, EL2503*	884

## T

TA-85, -95	367
TAC(U-BR250)	209
TAIPOL 1500, -1502, -1712, -1778	117
TAIPOL BRO15H, -0100, -0150, -153	185
TAKTENE 220, -441	185, 45
TAKTENE 221, -441, -469, -471, -480,	
-1202, -1203, -1220, -1252, -1364	185
TAKTENE 1221	180
Taroprene	1002
Technoflon NL, -NM, -NH	603
Technoflon SL, SH	603, 605
Technoflon T	603
Technoflon TF	603
Technoflon TH, -THF	603
Technoflon TH NL, -TH NM, -TH	
NH	606
Technoflon TN	603
Telagen CT	921
Telcar TR 100, -101, -301, -302, -400,	
-402, -405	997, 1002, 1003
Teonogia tonkinensis rubber	82
Tex	1134
Texin	688
Thermoplastic Elastomers	984
Thermoplastic fluoroclastomer	1039~1042
Thermoplastic natural rubber grafts	1034
thermoplastic natural rubber, TPNR	
	71, 1031
Thermoplastic polyether ester	
elastomers	1015~1024
Thermoplastic Polyurethane Elas-	

Homomers	681	Trans-1,4-polybutadiene rubber	290
Thermoplastic Silicone Elastomers		Trans-1,4-polyisoprene	237
1037~1039		TRT	280
Thiacryl 44	791	TSE 3450, -3451, -3454	579
Thiacryl 55	791	TTR	58
Thiacryl 65A	791	TUFENE 1000R, -2000A, -2000R,	
Thiacryl 76	791	-2100R, -2003, -4003, -1530, -1534,	
Thick blanket crepes No.2, (Amber)	50	-2530, -2630	150
Thick blanket crepes No.3, (Amber)	50	Tufprene A	1012
Thick blanket crepes No.4, (Amber)	50	Tufprene X	1012
Thick blanket crepes (Amber)	50	TW	386
Thick brown crepes No. 1X	49	Tylac	388
Thick brown crepes No. 2X	49	Tylac 10X106	457
Thick brown crepes No. 3X	49	Tylac 10X115	455
Thick pale crepes No. 1	48	Tylac 109A	392
Thick pale crepes No. 1X	48	Tylac 110A	392
Thick pale crepes No. 2	48	Tylac 110A-HV	391
Thick pale crepes No. 3	49	Tylac 110A-LV	392
Thin brown crepes No. 1	49	Tylac 111A, 111A-HV, -111A-LV,	
Thin brown crepes (Remills)	49	-112A, -112A-HV, -112A-LV, -112B	
Thin brown crepes No. 2	50	-HV, -113A, -121A, -121A-HV,	
Thin brown crepes No. 3	50	-130A-HV, -131A	391, 392
Thin brown crepes No. 4	50	Tylac 211A, -211A-HV, -211A-LV,	
Thin brown crepes No.2X	49	212A-HV, -221A	392
Thin brown crepes No.3X	49	Tylac 202A	455
Thin pale crepes No. 1	48	Tylac 318A	185
Thin pale crepes No. 1X	48	Tylac 110B	392
Thin pale crepes No. 2	48	Tylac 110B-HV	391
Thin pale crepes No. 3	49	Tylac 111B	391
Thin white crepes No.1	48	Tylac 111B-HV	391
Thin white crepes No. 1X	48	Tylac 112B	391
Thiokol B	698	Tylac 112B-HV	391
TJ	7	Tylac 420	879
TOR	1068	Tylac 430-XY	879
TP-2	599	Tylac 480	879
TPE 800, -817, -819, -820, -821, -822,		Tylac 1372*	898
-824	1003	Tylac 2830	898
TPE 901, -902, -903, -904, -906, -907	1003	Tylac 3042*	879
TPR 1000, -1500, -1600, -1700, -1800,		Tylac 4622	879
-1900, -2800	900, 1003	Tylac 5040	898
TPR 1622, -1922, -3000, -4000, -5000,		Tylac 8140*	879
-6400, -6422		Tylac CD-1-78*	898
TRANS PIP	216	Tylac LF-1023B	879
Trans polyoctenmer	1068	Tylac TM-1681*	879

Tylac FS-2431B*	879	vinyl-vinyl acetate latex	917
Tylac TM-2901*	879	VIP-1443	580
Typell	885	Virgin Rubber	59
Typel V	885	Viscose fiber	1109
Tyre rubber	64	viscosity stabilised rubber	59
Tyrin MX-2243-4, -6, -16, -25, -28	811	Vistalon 404	246, 309
U		Vistalon 457, -503, -707, -719, -1712	246
UBEPOL 150	180	Vistalon 2504, -3666, -3708, -3777,	
UBEPOL 150G, 153A, 15HB	185	-4608, -5600, -5630, -6505, -7000,	
UBEPOL BR 100	185	-MD722, -MD823	247
UBEPOL BR 250(U-BR250)	210	Vistalon 2504, -3708, -4608, -5630,	
UBEPOL VCR-309, -412	210	-5600, -6505, -6630	265
UFB crepes	29	Viton A	598, 599, 601
Ugitex 341	901	Viton A-35	604
Ugitex 350	901	Viton A-HV	598, 599, 603, 604
Ugitex 360	901	Viton B	598, 599, 601, 603, 606
Ugitex 540	901	Viton B-50, -B910	606
Ugitex 550, -651, -750, -850, -2000,		Viton C, D, E-60, E-60C	598, 605
-2008, -2105, -270	885	Viton C-10, -D-80, -E-60, -E-60C	604
Ugitex N-340	901	Viton GF, -GH	603, 608
UL 32	811	Viton GLT	608, 617
Ultra High-Molecular Weight		Viton LD-242, LD-925, -LM	604
Polyethylene	1086	VP-106	94
undeer-cured rubber	56	VPR 3003/70A, B	580
Uneprene 570, -910	1003	VTR-4590	608, 613
UNIDENE 5606, -5616, -5617, -5618	156	Vulkollan Series	688
Uniroyal TPR 1700, -1800	990~1003	W	
Uniroyal TPR 1600, -1900, -2800	990~1003	W	325
Uniroyal TPR 3000	999, 1003	W-97	541
Uniroyal TPR 4000, -5000	999, 1003	WD	325
Uniroyal TPR 6400, -6422	1003	WD-2	733
Urepan	688	WD-6	733
V		Weak rubber	56
VCN	698	White and pale crepes	29, 48
VCR	210	WHV	325
Vestoprene	1003	Wool fiber	1109
Vibrathane	688	WRT	325
Vibrathane 5004	679	WRT/WD	696
Viabrathane 6000 Series	688	WXJ	325
Vibrathane B Series	688	X	
vinylidene chloride-acrylonitrile		X-050, X-100, XA-100	384
latex	918	XJ-1, 2, 3, 4, 5, 6	1075

KNBR 1753, -2752, -3351 398  
XPRD B-241 321  
XS-1, -2, -3, -4, -5, -6 1075

Y

YF cсёpes 29  
YH-791, -792, -795, -801, -802, -805  
1006, 1012

Z

Zeptol 1020, -2020, -2010 466

2. 俄文商品牌号索引

Б

БС-45 АК 171  
БС-45 АКН 171

Н

НАЙРИТ ДИС-ПЕРСИМХ, Л-4, Л-14 890  
НАЙРИТ Л-1 890  
НАЙРИТ Л-2 890  
НАЙРИТ Л-3 890  
НАЙРИТ Л-4 890  
НАЙРИТ Л-7 890  
НАЙРИТ ЛНТ 890  
НАЙРИТ Л-МФФ 890  
НАЙРИТ Л-4КО-3 890  
НВТ 731  
НВІ 731  
НВІІ 731  
НСКТ 642

С

СКБ 208  
СКБМ 208  
СКБП-А 1065  
СКВ 208  
СКД 188  
СКД-3 176, 211  
СКН-3 340, 227  
СКИ 21111 216  
СКИ 21121 216  
СКИ-Л 216

СКН-5 898  
СКН-18 395  
СКН-26 315, 398  
СКН-40 395  
СКН-50 315  
СКН-40-1ГП 898  
СКН-40ИХ 898  
СКН-40К 898  
СКН-40ЦП 898  
СКН-5 898  
СКН-10П 898  
СКН-26МКП 898  
СКН-18МКП 898  
СКН-18М 395  
СКН-26М 395  
СКН-40М 395  
СКН-18П 898  
СКН-18П-У 898  
СКН-40П 898  
СКН-18РВДМ 395  
СКН-26РВДМ 395  
СКН-40Т 395  
СКС-31412(СКМС10) 132  
СКС-32412(СКМС50) 132  
СКС-33512(СКМС РП) 132  
СКС-33522(СКМС30РП) 132  
СКС-33532(СКМС30РП) 132  
СКС-34221(СКМС30АРКП) 132  
СКС-34231(СКС30АРКП) 132  
СКС-34311(СКС30АРПД) 132  
СКС-34411(СКМС30АРК) 132  
СКС-35211(СКС30АРКМ15) 133  
СКС-35221(СКС30АРКМ15) 133  
СКС-35411(СКМС30АРКМ15) 133  
СКС-35421(СКМС30АРКМ15) 133  
СКС-35521(СКМС30АРКМ27) 133  
СК(М)С-30АРК, -30АРПН, -30АРКМ-27, -30АРКМ-15, -30АРКМ-15 138  
СКС-30АРКП 133  
СКС-30АРКПН 133  
СКС-65ГП 880  
СКС-85ГП 880  
СКС-50ГЛС 880  
СКС-50И 879

СКС-30К	879	スカイプレン G-41	326
СКС-КГП	880	スカイプレン G-41H	322
СКС-30-КГП	880	スカイプレン G-41K	322
СКС-50КГП	880	スカイプレン G-40S	322
СКС-30П	879	スカイプレン G-40T	322
СКС-С	880	スカイプレン R-10	322, 325
СКС-30У	879	スカイプレン R-22	322, 325
СКС-25ОЖ	880	スカイプレン Y-20E	322
СКС-30Ш	879	スカイプレン Y-30	322, 325
СКС-30ШХП	879	スカイプレン Y-31	322, 325
СКТ	540	ゼオン 400×1503	726
СКТВ	540	ゼクロン 400, -1100, -3100	690
СКТФТ-100	542	ソルプレン-T	1015
СКФ-260, СКФ-460	598	ダイシラック-G235	811
СКФ-26	599, 604	ダイシラック-G245	811
СКФ-32	607	ダイシラック-H135	811
СКТФВ-803	541	ダイシラック-MR104	811
СКЭР-30, -40, -50, -60	254	ダイシラック-P304	811
СКЭПТ-30, -40, -50	254	ダイシラック-U303	811

ФЕНИЛОН 1123

### 3. 日文商名呼号索引

アロン 622	791	デンカクロロブレン A-70	322
▲ピクロマ-C, -G, -H	690	デンカクロロブレン A-90	322
エウスレン-301A(E)	811	デンカクロロブレン A-100	322
エウスレン-303A	811	デンカクロロブレン A-120	322
エウスレン-351A(E)	811	デンカクロロブレン A-400	322
エウスレン-401A	811	デンカクロロブレン EM-30	322
エウスレン-403A	811	デンカクロロブレン EM-40	322
エウスレン-406A	811	デンカクロロブレン ES-40	322
エウスレン-408A	811	デンカクロロブレン ES-70	322
エウスレン-202B	811	デンカクロロブレン M-30	322
エウスレン-303B	811	デンカクロロブレン M-40	322
エウスレン-404B	811	デンカクロロブレン M-41	322
エウスレン-303C	811	デンカクロロブレン M-100	322
エウスレン-TR	811	デンカクロロブレン M-120	322
グリラツケス E	1030	デンカクロロブレン M-130	322
クロスレン	987	デンカクロロブレン PM-40	322
スカイプレン B-10	322, 325	デンカクロロブレン PM-40N	322
スカイプレン B-30	322, 325	デンカクロロブレン PS-40	322
スカイプレン B-31	322, 325	デンカクロロブレン PT-60	322
スカイプレン G-40	326	デンカクロロブレン S-40	322
		デンカクロロブレン S-41	322
		デンカクロロブレン S-40V	322
		デンカクロロブレン TA-85	322
		デンカクロロブレン TA-95	322

デンカクロブレンTA-105	322	ネオブレンWXJ	325
デンカLCR C-300	946	ノクスタイトA-1095	791
デンカLCR X-050	944	ノクスタイトA-1165	791
デンカLCR X-100	944	ノクスタイトA-1180	791
デンカLCR XA	946	ハイトシル 4056, -4057, -4766, -5557, -7248	1030
デンカSTR	1015	ハイトシルHTC2351	1030
ナアアクロンAR-601	791	ハイトシルHTC2551	1030
ナアアクロンAR-740	791	ハイトシルHTC2611	1030
アアクロンAR-760	791	ハイトシルHTC4275	1030
ニール	387	バイブレン110	322
ニレンAC	326	バイブレン210	322
ネオブレンAC-Extra Hard	322	バイブレン211	322
ネオブレンAC-Hard	322	バイブレン214	322
ネオブレンAC-Medium	322	バイブレン230	322
ネオブレンAC-Soft	322	バイブレン320	322
ネオブレンAD	326	バイブレン321	322
ネオブレンAD-10	322	バイブレン330	322
ネオブレンAD-20	322	バイブレン331	322
ネオブレンAD-30	322	バイブレン610	322
ネオブレンAD-40	322	バイブレン710	322
ネオブレンAD-50	322	ハイミラン	1039
ネオブレンFB	944	ブタクロールMA-40S	322
ネオブレンFC	944	ブタクロールMA-40T	322
ネオブレンFM	944	ブタクロールMA-41H	322
ネオブレンGN, GN-M <sub>1</sub> , GN-M <sub>2</sub> , GN-M <sub>3</sub>	322, 325	ブタクロールMA-41K	322
ネオブレンGNA	325	ブタクロールMC-10	322
ネオブレンGNA-M <sub>1</sub>	322	ブタクロールMC-30	322
ネオブレンGNA-M <sub>2</sub>	322	ブタクロールMC-31	322
ネオブレンGNA-M <sub>3</sub>	322	ブタクロールME-20	322
ネオブレンGNA-M <sub>4</sub>	322	ブタクロールMH-10	322
ネオブレンGRT	322, 325	ブタクロールMH-30	322
ネオブレンGS	322	ブタクロールMH-31	322
ネオブレンGT	322	ブタクロールSC-10	322
ネオブレンW	322	ブタクロールSC-11	322
ネオブレンWB	322	ブタクロールSC-20	322
ネオブレンWD	322	ブタクロールSC-21	322
ネオブレンWHV	322	ブタクロールSC-22	322
ネオブレンWHV-100	322	ベルブレンH33	1030
ネオブレンWK	322	ベルブレンH50	1030
ネオブレンWM-1	322	ベルブレンH57	1030
ネオブレンWRJ	322	ベルブレンH63	1030
ネオブレンWRT	322, 325	ベルブレンH76	1030
ネオブレンWX	322	ベルブレンH84	1030

ベルブレン P150B	1030	ベルブレン S-6000	103
ベルブレン P150M	1030	ベルブレン S-9000	107
ベルブレン P40B	1030	ミラストマー 5510B, -6510B, -7520B,	
ベルブレン P40H	1030	-8530B, 9590B	1003
ベルブレン S-1000	1030	ミラストマー M2400B, -M2600B, -M3800B,	
ベルブレン S-2000	1030	-M4400B, -M4800B	100
ベルブレン S-3000	1030	ユカ - サ - モッソ 2920, -2940, -3910	

[ G e n e r a l   I n f o r m a t i o n ]

书名 = 橡胶工业手册      修订版      第一分册      生胶与骨架材料

作者 =

页数 = 1 0 0 0

S S 号 = 0

出版日期 =

封面  
书名  
版权  
前言  
目录  
正文