

最新

橡胶助剂品种优化选择与性能分析  
检测标准及应用工艺实用手册

第

一

卷

银声音像出版社

最新

橡胶助剂品种优化选择与性能分析  
检测标准及应用工艺实用手册

第

二

卷

银声音像出版社



最新

橡胶助剂品种优化选择与性能分析  
检测标准及应用工艺实用手册

第

三

卷

银声音像出版社

文本名称 《最新 橡胶助剂品种优化选择与性能分析  
检测标准及应用工艺实用手册》

---

文本主编 王益智  
光盘生产 河北彩虹（集团）有限公司  
出版单位 银声音像出版社  
出版时间 2004 年 10 月

---

光盘号 I S B N 7 - 88362 - 398 - 2  
定 价：798.00 元（1CD + 配套手册三卷）

# 编    委

主编：王益智

张弘力	夏清成	李  萍	陶  源
王卫星	章锐夫	吴世雄	李学军
杨福刚	刘铭达	王加林	马潞生
原崇信	马千真	符太增	茨志希
鲁  昕	李隆昌	王化文	翁礼华
李继纯	张子剑	刘红薇	张光荣

# 目 录

## 第一篇 助剂与使用综述

<b>第一章 助剂的概念与特点</b> .....	( 3 )
第一节 助剂的概念.....	( 3 )
第二节 助剂的特点.....	( 4 )
<b>第二章 助剂的功能与分类</b> .....	( 5 )
第一节 稳定化助剂.....	( 5 )
第二节 加工改性助剂.....	( 7 )
第三节 机械性能改进助剂.....	( 8 )
第四节 柔软化和轻量化助剂 .....	( 10 )
第五节 外观性能改进剂 .....	( 11 )
第六节 功能赋予剂 .....	( 12 )
<b>第三章 助剂的分离与分析</b> .....	( 14 )
第一节 橡胶中助剂的分离方法 .....	( 14 )
第二节 硫化剂的分离和分析 .....	( 17 )
第三节 纤维素的分离和鉴别 .....	( 19 )
第四节 硫化促进剂和防老剂的分离和鉴别 .....	( 21 )
第五节 硫化橡胶中无机物的分析 .....	( 38 )
第六节 橡胶中树脂的分离和鉴别 .....	( 42 )
第七节 硫化橡胶中炭黑含量的测定——硝酸消化法 .....	( 45 )
<b>第四章 助剂的应用与发展情况</b> .....	( 47 )
第一节 助剂的应用 .....	( 47 )
第二节 助剂工业的历史与现状 .....	( 49 )
第三节 助剂工业的动态与趋势 .....	( 52 )

## 第二篇 硫化体系助剂品种优化选择与性能分析检测标准及应用工艺

第一章 硫化剂的选择、检测、应用 .....	( 59 )
第一节 橡胶的硫化 .....	( 59 )
第二节 硫黄和硫黄给予体 .....	( 62 )
第三节 硫 化 剂 .....	( 68 )
第二章 促进剂的选择、检测、应用 .....	( 104 )
第一节 促进剂概述 .....	( 104 )
第二节 促进剂的分类 .....	( 105 )
第三节 促进剂的功能和选择 .....	( 106 )
第四节 促 进 剂 .....	( 107 )
第三章 硫化活性剂的选择、检测、应用 .....	( 180 )
第一节 硫化活性剂概述 .....	( 180 )
第二节 活化剂 .....	( 184 )
第四章 抗硫化返原剂的选择、检测、应用 .....	( 205 )
第一节 后硫化稳定剂 .....	( 205 )
第二节 抗硫化返原剂 .....	( 207 )
第三节 优化组成的锌皂混合物 .....	( 210 )
第四节 平衡硫化体系 .....	( 212 )
第五节 其他抗硫化返原剂 .....	( 213 )

## 第三篇 防护体系助剂品种优化选择与性能分析检测标准及应用工艺

第一章 防护体系助剂的品种、检测、应用 .....	( 221 )
第一节 概 述 .....	( 221 )
第二节 阻 燃 剂 .....	( 232 )
第二章 防老剂的选择、检测、应用 .....	( 241 )
第一节 胺类防老剂 .....	( 241 )
第二节 酚类防老剂 .....	( 270 )
第三节 杂环类防老剂 .....	( 279 )
第四节 亚磷酸酯类防老剂 .....	( 282 )
第五节 其他类防老剂 .....	( 284 )
第三章 阻燃剂的选择、检测、应用 .....	( 291 )

第一节	溴系阻燃剂	( 291 )
第二节	氯系阻燃剂	( 295 )
第三节	磷系阻燃剂	( 300 )
第四节	无机阻燃剂	( 302 )

## 第四篇 操作系统助剂品种优化选择与 性能分析检测标准及应用工艺

第一章	增塑剂的选择、检测、应用	( 309 )
第一节	增塑剂概述	( 309 )
第二节	增 塑 剂	( 318 )
第三节	增塑剂的发展趋势	( 334 )
第二章	分散剂的选择、检测、应用	( 338 )
第一节	分散剂概述	( 338 )
第二节	分 散 剂	( 340 )
第三章	均匀剂的选择、检测、应用	( 341 )
第一节	均匀剂概述	( 341 )
第二节	均 匀 剂	( 343 )
第四章	增黏剂的选择、检测、应用	( 345 )
第一节	增黏剂的概念	( 345 )
第二节	增黏剂的分类	( 345 )
第三节	增黏剂的增黏机理	( 346 )
第四节	增黏剂的选用和测试方法	( 348 )
第五节	增 黏 剂	( 355 )
第五章	脱模剂的选择、检测、应用	( 364 )
第一节	脱模剂概述	( 364 )
第二节	脱模剂	( 368 )
第六章	防焦剂的选择、检测、应用	( 370 )
第一节	防焦剂概述	( 370 )
第二节	防 焦 剂	( 377 )

## 第五篇 补强填充体系助剂品种优化 选择与性能分析检测标准及应用工艺

第一章	炭黑	( 389 )
第一节	炭黑概述	( 390 )

第二节 炭黑的性质 .....	( 412 )
第三节 炭黑的生成 .....	( 472 )
第四节 炭黑在橡胶工业中的应用 .....	( 517 )
第二章 白炭黑的选择、检测、应用 .....	( 622 )
第一节 白炭黑概述 .....	( 622 )
第二节 白炭黑 .....	( 622 )
第三章 无机补强剂和填充剂的选择、检测、应用 .....	( 634 )
第一节 无机补强剂和填充剂概述 .....	( 634 )
第二节 无机补强剂和填充剂 .....	( 637 )
第四章 有机补强剂和填充剂的选择、检测、应用 .....	( 670 )
第一节 有机补强剂和填充剂概述 .....	( 670 )
第二节 有机补强剂和填充剂 .....	( 670 )
第五章 炭黑凝胶的选择、检测、应用 .....	( 678 )
第一节 结合橡胶的概念与测定方法 .....	( 678 )
第六章 偶联剂的选择、检测、应用 .....	( 683 )
第一节 概 述 .....	( 683 )
第二节 偶联剂的合成 .....	( 696 )
第三节 偶联剂的应用 .....	( 702 )
第四节 填料表面改性的测定方法 .....	( 711 )
第五节 偶联剂的开发现状及发展趋势 .....	( 712 )

## 第六篇 黏合体系助剂的品种优化选择 与性能分析检测标准及应用工艺

第一章 黏合体系助剂的选择、检测、应用 .....	( 719 )
第一节 概 述 .....	( 719 )
第二节 分 类 .....	( 720 )
第三节 黏合剂 .....	( 721 )
第四节 黏合机理 .....	( 724 )
第五节 白炭黑在黏合中的作用 .....	( 736 )
第二章 间 - 甲 - 白体系黏合剂的选择、检测、应用 .....	( 739 )
第一节 间苯二酚给予体黏合剂 .....	( 739 )
第二节 亚甲基给予体黏合剂 .....	( 745 )
第三节 白炭黑 .....	( 751 )
第三章 钴盐黏合促进剂的选择、检测、应用 .....	( 753 )
第一节 环烷酸钴 .....	( 753 )

第二节 硼酰化钴 .....	( 754 )
第三节 新 癸 酸 钴 .....	( 755 )
第四节 硬 脂 酸 钴 .....	( 756 )
第四章 三嗪类黏合剂的选择、检测、应用 .....	( 757 )
第一节 黏合剂 TAR .....	( 757 )
第二节 黏合剂 TZ .....	( 758 )
第五章 浸渍黏合剂的选择、检测、应用 .....	( 759 )
第一节 RFL 间苯二酚 - 甲醛 - 胶乳浸渍黏合体系 .....	( 759 )
第二节 Pexul - RFL 浸渍黏合体系 .....	( 762 )
第三节 封端型异氰酸酯 - RFL 浸渍黏合体系 .....	( 764 )
第六章 胶黏剂的选择、检测、应用 .....	( 766 )
第一节 胶黏剂概述 .....	( 766 )
第二节 橡胶粘接用环氧树脂胶粘剂 .....	( 825 )
第三节 橡胶粘接用聚氨酯胶粘剂 .....	( 907 )
第四节 橡胶粘接用 $\alpha$ - 氰基丙烯酸酯胶粘剂 .....	( 925 )
第五节 橡胶粘接用氯磺化聚乙烯胶粘剂 .....	( 936 )
第六节 橡胶粘接用有机硅胶粘剂 .....	( 946 )
第七节 橡胶粘接用氯丁橡胶胶粘剂 .....	( 971 )
第八节 橡胶粘接用丁基类橡胶胶粘剂 .....	( 1007 )
第九节 橡胶粘接用丁腈橡胶胶粘剂 .....	( 1016 )
第十节 橡胶粘接用于苯橡胶类胶粘剂 .....	( 1038 )
第十一节 橡胶粘接用天然橡胶胶粘剂及其改性胶粘剂 .....	( 1049 )
第十二节 橡胶粘接用其它胶粘剂 .....	( 1073 )

## 第七篇 其他橡胶加工助剂品种优化选择

第一章 发泡剂与发泡助剂的选择、检测、应用 .....	( 1081 )
第一节 发泡剂与发泡助剂概述 .....	( 1081 )
第二节 发泡剂和发泡助剂 .....	( 1094 )
第三节 发泡剂的发展 .....	( 1111 )
第二章 消泡剂的选择、检测、应用 .....	( 1118 )
第一节 消泡剂概述 .....	( 1118 )
第二节 消泡剂 .....	( 1121 )
第三节 消泡剂的发展趋势 .....	( 1121 )
第三章 着色剂的选择、检测、应用 .....	( 1123 )
第一节 着色剂的分类 .....	( 1123 )
第二节 颜色的混合 .....	( 1124 )



第三节 着色剂的生色机理 .....	( 1126 )
第四节 着色剂的性能 .....	( 1131 )
第五节 着色剂 .....	( 1138 )
第四章 芳香剂和防霉剂的选择、检测、应用 .....	( 1155 )
第一节 芳香剂 .....	( 1155 )
第二节 防霉剂 .....	( 1157 )
第五章 防白蚁剂和润滑剂的选择、检测、应用 .....	( 1163 )
第一节 防白蚁剂 .....	( 1163 )
第二节 润滑剂 .....	( 1164 )
第六章 处理剂、修饰剂和清洗剂的选择、检测、应用 .....	( 1175 )
第一节 隔离垫布处理剂 .....	( 1175 )
第二节 制品表面修饰剂 .....	( 1176 )
第三节 模具清洗剂 .....	( 1178 )

## 第八篇 胶乳助剂品种优化选择与 性能分析检测标准及应用工艺

第一章 表面活性剂的选择、检测、应用 .....	( 1183 )
第一节 阴离子表面活性剂 .....	( 1183 )
第二节 非离子表面活性剂 .....	( 1188 )
第三节 阳离子表面活性剂 .....	( 1190 )
第四节 两性表面活性剂 .....	( 1191 )
第二章 稳定剂和乳化剂的选择、检测、应用 .....	( 1195 )
第一节 常用的稳定剂和乳化剂 .....	( 1195 )
第二节 部分稳定剂和乳化剂新产品 .....	( 1203 )
第三节 乳化剂的优化设计 & 创新使用 .....	( 1205 )
第三章 湿润剂的选择、检测、应用 .....	( 1230 )
第一节 主要湿润剂 .....	( 1230 )
第二节 部分湿润剂新产品 .....	( 1232 )
第四章 起泡剂、稳泡剂、发泡剂的选择、检测、应用 .....	( 1234 )
第一节 起泡剂、稳泡剂、发泡剂概述 .....	( 1234 )
第二节 起泡剂、稳泡剂、 .....	( 1236 )
第三节 发 泡 剂 .....	( 1237 )
第五章 消泡剂、抗泡剂、抗蹼剂的选择、检测、应用 .....	( 1256 )
第一节 有机硅乳液消泡剂 .....	( 1256 )

第二节	聚硅氧烷聚醚共聚型消泡剂 .....	( 1259 )
第三节	常用的消泡剂、抗泡剂和抗蹼剂 .....	( 1260 )
第四节	部分消泡剂、抗泡剂和抗蹼剂新产品 .....	( 1261 )
第六章	增稠剂和膏化剂的选择、检测、应用 .....	( 1264 )
第一节	常用增稠剂和膏化剂 .....	( 1266 )
第二节	部分增稠剂、黏度稳定剂和退黏剂、膏化剂新产品 .....	( 1268 )
第三节	增稠剂 .....	( 1270 )
第七章	防腐剂和保存剂的选择、检测、应用 .....	( 1287 )
第一节	常用防腐剂和保存剂 .....	( 1287 )
第二节	部分保存剂新产品 .....	( 1290 )
第八章	凝聚剂的选择、检测、应用 .....	( 1291 )
第一节	凝固剂的概述 .....	( 1291 )
第二节	凝聚剂 .....	( 1292 )
第九章	制品表面处理剂的选择、检测、应用 .....	( 1297 )
第一节	常用隔离剂和防黏剂 .....	( 1297 )
第二节	胶乳制品表面卤化处理剂 .....	( 1299 )
第三节	胶乳制品表面润滑剂 .....	( 1300 )
第四节	部分防黏剂、隔离剂和润滑剂新产品 .....	( 1302 )
第十章	交联剂的选择、检测、应用 .....	( 1306 )
第一节	交联剂的作用机理 .....	( 1306 )
第二节	交联剂的合成及特性 .....	( 1314 )
第十一章	特种橡胶与功能橡胶及其助剂的选择、检测、应用 .....	( 1335 )
第一节	耐热橡胶 .....	( 1335 )
第二节	耐寒橡胶 .....	( 1339 )
第三节	耐油橡胶 .....	( 1344 )
第四节	耐腐蚀橡胶 .....	( 1347 )
第五节	导电橡胶 .....	( 1350 )
第六节	电绝缘橡胶 .....	( 1356 )
第七节	减震橡胶 .....	( 1359 )
第八节	磁性橡胶 .....	( 1363 )
第九节	海绵橡胶 .....	( 1365 )
第十节	阻燃橡胶 .....	( 1370 )
第十一节	吸水膨胀橡胶 .....	( 1374 )
第十二节	透明橡胶 .....	( 1376 )

第十三节 医用橡胶 .....	( 1380 )
第十四节 低透气和真空橡胶 .....	( 1382 )

## 第九篇 相关技术标准规范

中华人民共和国国家标准橡胶配合剂氧化锌试验方法 .....	( 1389 )
中华人民共和国国家标准橡胶配合剂硫磺试验方法 .....	( 1395 )
中华人民共和国国家标准橡胶配合剂硬脂酸定义及试验方法 .....	( 1402 )
中华人民共和国化工行业标准橡胶配合剂简称 .....	( 1417 )
中华人民共和国国家标准防老剂 R D .....	( 1426 )
中华人民共和国国家标准防老剂甲 .....	( 1430 )
中华人民共和国国家标准防老剂 4010NA .....	( 1434 )
中华人民共和国国家标准硫化促进剂 NOBS .....	( 1438 )
中华人民共和国国家标准硫化促进剂 M .....	( 1441 )
中华人民共和国国家标准硫化促进剂 DM .....	( 1448 )
中华人民共和国化工行业标准硫化促进剂 CBS .....	( 1455 )
中华人民共和国化工行业标准偶氮二甲酰胺 ( 发泡剂 ADC ) .....	( 1458 )
中华人民共和国化工行业标准硫化促进剂 TMTD .....	( 1467 )
中华人民共和国化工行业标准硫化促进剂 DPG .....	( 1472 )
中华人民共和国化工行业标准硫化促进剂 ETU .....	( 1476 )
中华人民共和国化工行业标准硫化促进剂 TETD .....	( 1480 )
中华人民共和国化工行业标准抗氧剂 DL TDP .....	( 1484 )
中华人民共和国化工行业标准硫化促进剂 NS .....	( 1487 )
中华人民共和国化工行业标准防老剂 BLE .....	( 1491 )
中华人民共和国国家标准增塑剂灰分的测定 .....	( 1495 )
中华人民共和国国家标准增塑剂水分的测定 ( 比浊法 ) .....	( 1497 )
中华人民共和国国家标准增塑剂运动粘度的测定 .....	( 1498 )
中华人民共和国国家标准增塑剂运动粘度的测定 ( 恩氏法 ) .....	( 1502 )
中华人民共和国国家标准增塑剂结晶的测定 .....	( 1507 )
中华人民共和国国家标准增塑剂外观色度的测定 .....	( 1509 )
中华人民共和国国家标准增塑剂皂化值及酯含量的测定 .....	( 1512 )
中华人民共和国国家标准增塑剂酸值及酸度的测定 .....	( 1515 )
中华人民共和国国家标准增塑剂加热减量的测定 .....	( 1518 )
中华人民共和国国家标准增塑剂热稳定性试验 .....	( 1520 )
中华人民共和国国家标准增塑剂闪点的测定克利夫兰德开口杯法 .....	( 1522 )

中华人民共和国国家标准液体增塑剂体积电阻率的测定 .....	( 1528 )
中华人民共和国国家标准增塑剂碘值的测定 .....	( 1531 )
中华人民共和国国家标准增塑剂环氧值的测定 .....	( 1533 )
中华人民共和国国家标准增塑剂环氧值的测定 .....	( 1535 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂熔点测定方法 .....	( 1537 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂结晶点测定方法 .....	( 1540 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂软化点的测定 .....	( 1542 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量的测定方法 .....	( 1545 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物的测定方法 .....	( 1547 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂表观密度的测定 .....	( 1549 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂灰分的测定方法 .....	( 1551 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂粘度的测定方法旋转粘度计法 .....	( 1553 )
中华人民共和国国家标准橡胶防老剂、硫化促进剂盐酸不溶物含量的测定 .....	( 1555 )
中华人民共和国国家标准工业邻苯二甲酸二丁酯 .....	( 1557 )
中华人民共和国国家标准工业邻苯二甲酸二辛酯 .....	( 1561 )
中华人民共和国化工行业标准异丙苯基苯基磷酸酯 .....	( 1568 )
中华人民共和国化工行业标准氯化石蜡 - 70 .....	( 1571 )
中华人民共和国化工行业标准防老剂 4020 .....	( 1574 )
中华人民共和国化工行业标准硬脂酸锌 .....	( 1577 )

助剂与使用综述

第一篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 第一章 助剂的概念与特点

## 第一节 助剂的概念

助剂又称添加剂。广义地讲，助剂是泛指某些材料和产品在生产 and 加工过程中为改进生产工艺和产品的性能而加入的辅助物质。狭义地讲，加工助剂是指那些为改善某些材料的加工性能和最终产品的性能而分散在材料中，对材料结构无明显影响的少量化学物质。

助剂是精细化工行业中的一大类产品。它能赋予制品以特殊性能，延长其使用寿命，扩大其应用范围，能改善加工效率，能加速反应过程，提高产品收率。因此，助剂广泛应用于化学工业，特别是有机合成，塑料、纤维、橡胶等三大合成材料的制造加工，以及石油炼制，纺织，印染，农药，医药，涂料，造纸，食品，皮革等精细化工工业部门。

近年来，我国石油化工、合成材料和精细化工工业有了较大的发展，它们所需要的配套助剂品种和数量也愈来愈多，助剂的应用已遍及国民经济的各个领域。除上述工业部门外，还广泛用于化妆品，选矿，机械，金属加工，照相，染料，颜料，石油开采，洗涤剂等行业，成为工农业生产、尖端科学技术和人民生活中不可缺少的重要组成部分。

以塑料为例，如聚氯乙烯的加工温度和分解温度很接近，如果不用热稳定剂，就无法加工，从而丧失实用价值；又如聚氯乙烯是极性聚合物，分子敛集程度高，为一脆硬物，如果不加增塑剂，就不能制成软质聚氯乙烯；聚乙烯和聚丙烯在室外使用时非常容易老化，不加抗氧剂及光稳定剂，使用寿命大为缩短，聚丙烯在 150℃ 下，只需 0.5h 左右就严重老化，无法加工成制品，添加适当稳定剂后聚丙烯在上述温度下的老化寿命可以提高到 2000h 以上，从而使其获得迅速发展；没有阻燃剂、抗静电剂，塑料就无法用于航空航天、电子电器、建筑、交通等部门，没有染料或颜料之类的着色剂，塑料制品就会因色调单一而失去商品竞争价值。由此可见，没有助剂的配

合，就没有塑料工业的发展。

其他领域也是如此。如橡胶类：纯的丁苯硫化胶强度只有  $14 \sim 21\text{kg/cm}^2$ ，没有实用价值，以炭黑补强后，可以提高到  $170 \sim 245\text{kg/cm}^2$ ，成为应用最广的一种合成橡胶。再如，许多合成纤维由于吸湿性小，导电性差、摩擦系数大，不具可纺性。只有用适当油剂处理后，它们才能顺利地纺纱，得到深受消费者欢迎的各种纺织品。在科学研究和生产技术上遇到的许多难题，由于助剂的使用，而得到圆满的解决，从而使许多精细化工产品获得更有效地应用。因此，人们又称助剂为“工业味精”。

## 第二节 助剂的特点

助剂在量和质上的基本特点是小批量、多品种、特定功能，复配使用。

### 一、小批量、多品种

助剂是一个品目繁多的精细化工行业。尽管有的品种如增塑剂中邻苯二甲酸酯类，连续化生产装置最大规模已达 10 万 t/a，但与其他行业相比仍属于小批量。众多的助剂产品都是小批量生产。不同化学结构的助剂品种有成千上万，而同一化学结构的助剂品种，不同厂家赋予了不同的商品名称，故助剂品种繁多，型号各异，难以准确统计。

### 二、添加量不一

添加量根据制品要求而定，悬殊很大。有的助剂如抗氧剂、偶联剂等添加量为千分之几到百分之几，食品添加剂则以 ppm ( $10^{-6}$ ) 计；而有的助剂如相溶剂添加 10% 以上才有效，而补强剂和填充剂则可高达 200%。

### 三、类型不一

助剂类型有液体状，也有粉末状；有小分子结构的，也有大分子高聚物的；有无机的，也有有机的。因此选用助剂时，一定要有针对性，否则事倍功半。

### 四、多种助剂复配使用

一种材料往往需加多种功能助剂，大多数助剂都具有专门的功能，有些助剂兼具几种作用，但没有一种是万能的助剂。为了达到良好的效果，各类助剂常常配合使用。如果配合得当，不同助剂之间常常会相互增效，即达到所谓“协同作用”。

## 第二章 助剂的功能与分类

我们知道，助剂是聚合物工业的伴生产业，随着塑料制品、橡胶制品应用领域的不断拓宽和加工成型技术的不断进步，助剂的类别和品种亦呈增加之势。就化学结构而言，聚合物助剂几乎囊括了从无机到有机、从天然化合物到合成化合物、从单一组成的化合物到由多种组分复合而成的混合物、从低分子量单体化合物到高分子量聚合物等几乎所有的化学物质。根据应用对象，聚合物助剂可以分为橡胶助剂、塑料助剂等，塑料助剂依其树脂结构和加工方式的不同还可分为热固性塑料助剂和热塑性塑料助剂，但需要指出的是，这种以应用领域为目标的分类方法很难将聚合物助剂的全貌展示清楚，因为橡胶助剂与塑料助剂、热固型塑料助剂与热塑型塑料助剂之间并无严格的界限，除各自所需的特殊类型助剂外，绝大多数功能化助剂都具有通用性。

聚合物助剂的分类十分复杂，比较通行的方法是按照助剂的功能和作用进行分类。在功能相同的类别中，往往还要根据助剂的作用机理或化学结构进一步细分。概括地讲，塑料、橡胶等聚合物加工助剂依其功能和作用可以分为如下几大类型。

### 第一节 稳定化助剂

凡能抑制或延缓聚合物分子在贮运、加工和应用中的老化降解，旨在延长制品使用寿命的助剂统称为稳定化助剂，习惯上又有“防老剂”或“稳定剂”之称。聚合物制品的加工和应用环境复杂，导致其老化降解的因素很多，如氧、光、热、微生物、高能辐射、机械剪切和疲劳等都会成为聚合物老化降解的引发源。这些诱发因素的老化机理各不相同，因此稳定化助剂往往包含很多类型。

#### 一、抗氧剂

以抑制聚合物分子热氧降解为主要功能的助剂属于抗氧剂的范畴。抗氧剂是稳定化助剂的主体，其应用范围几乎涉及到所有的聚合物。在橡胶工业中，抗氧剂习惯称为“防老剂”。按照作用机理，传统的抗氧剂体系一般包括主抗氧剂、辅助抗氧剂、重金属离子钝化剂和抗臭氧剂等 4 种类型。主抗氧剂以捕获聚合物过氧自由基为主要功能，又有“过氧自由基捕获剂”之称，涉及芳胺类化合物和受阻酚类化合物两大系列产品。辅助抗氧剂具有分解聚合物过氧化合物，防止由其均裂诱发聚合物热氧降解



的作用，也称“过氧化物分解剂”，包括硫代二羧酸酯类和亚磷酸酯类化合物，通常和主抗氧化剂配合使用。重金属离子钝化剂俗称“抗铜剂”，能够络合过渡金属离子，防止其催化聚合物的氧化降解反应，典型结构如酰肼类化合物。抗臭氧剂主要针对臭氧对橡胶等聚合物键的破坏，有化学抗臭氧剂和物理抗臭氧剂之分。最近，随着聚合物抗氧化理论研究的深入，抗氧化剂的分类也发生了一定的变化，最突出的特征是引入了“碳自由基捕获剂”的概念，这种自由基捕获剂有别于传统意义上的主抗氧化剂，能够捕获聚合物烷基自由基，相当于在传统抗氧化体系中增设了一道防线。此类助剂目前主要包括芳基苯并呋喃酮类化合物、双酚单丙烯酸酯类化合物、受阻胺类化合物和羟胺类化合物等，它们与主抗氧化剂、辅助抗氧化剂配合共同构成的三元抗氧化体系能够显著提高聚合物的抗氧化稳定效果。还应当指出，胺类抗氧化剂具有着色污染性，多用于橡胶制品，而酚类抗氧化剂及其与碳自由基捕获剂、辅助抗氧化剂构成的复合抗氧化体系则主要用于塑料及艳色橡胶制品。

## 二、光稳定剂

光稳定剂也称紫外线稳定剂，是一类用来抑制聚合物的光氧降解，提高耐候性的稳定化助剂。根据作用机理的不同，光稳定剂可以分为光屏蔽剂、紫外线吸收剂、激发态淬灭剂和自由基捕获剂。光屏蔽剂多为炭黑、氧化锌和一些无机颜料或填料，其作用是通过屏蔽紫外线实现的。紫外线吸收剂对紫外线具有较强的吸收作用，并能通过分子内能量转化将有害的光能转变为无害热能形式释放，从而避免聚合物吸收紫外线而诱发光氧化反应。紫外线吸收剂所涉及的化合物类型较多，主要包括二苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、取代丙烯酸腈类和三嗪类等。激发态淬灭剂意在淬灭受激聚合物分子上的能量，使之回复到基态，防止其进一步导致聚合物链的断裂，激发态淬灭剂主要是一些镍的络合物。自由基捕获剂以受阻胺为官能团，其相应的氮氧自由基是捕获聚合物自由基的根本，而且由于这种氮氧自由基在稳定化过程中具有再生性，因此光稳定效果非常突出，迄今已发展成为品种最多、产耗量最大的光稳定剂类别。当然，受阻胺光稳定剂的光稳定作用并不仅仅局限在捕获自由基方面，研究表明，受阻胺光稳定剂往往同时兼备分解氢过氧化物、淬灭单线态氧等作用。

## 三、热稳定剂

如果不加说明，热稳定剂专指聚氯乙烯及氯乙烯共聚物加工所使用的稳定剂。聚氯乙烯及氯乙烯共聚物属热敏性树脂，它们在受热加工时极易释放氯化氢，进而引发热老化降解反应，热稳定剂一般通过吸收氯化氢，取代活泼氯和双键加成等方式达到热稳定化的目的。工业上广泛使用的热稳定剂品种大致包括盐基性铅盐类、金属皂类、有机锡类、有机锑类等主稳定剂和环氧化物类、亚磷酸酯类、多元醇类、 $\beta$ 二酮类等有机辅助稳定剂。由主稳定剂、辅助稳定剂与其他助剂配合而成的复合稳定剂品种在热稳定剂市场具有越来越突出的地位。

## 四、防霉剂

防霉剂又称抗微生物剂，是一类抑制霉菌等微生物生长，防止聚合物材料被微生物侵蚀而降解的稳定化助剂。绝大多数聚合物材料对霉菌都不敏感，但由于其制品在加工中添加了增塑剂、润滑剂、脂肪酸皂类热稳定剂等可以滋生霉菌类的物质而具有霉菌感受性。适用于塑料、橡胶的防霉剂化学物质很多，比较常见的品种包括有机金属化合物（如有机汞、有机锡、有机铜、有机砷等）、含氮有机化合物、含硫有机化合物、含卤有机化合物和酚类衍生物等。

## 第二节 加工改性助剂

加工改性助剂的作用体现在聚合物的加工成型过程，目的在于改善聚合物的加工性能，使之能够顺利通过成型过程并起到降低能耗、缩短成型周期、提高生产效率等作用。通常包括润滑剂、加工改性剂、脱模剂、分散剂、塑解剂、软化剂等。增塑剂亦有改善聚合物加工性能的作用，但纵观主要功能还是使制品柔软化，故未归入此类。

### 一、润滑剂和脱模剂

润滑剂是配合在聚合物中，旨在降低树脂粒子、聚合物熔体与加工设备之间以及树脂熔体内分子间摩擦，改善其成型时的流动性和脱模性的加工改性助剂，多用于热塑性聚合物的加工成型过程，包括烃类（如聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、石蜡等）、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酰胺、脂肪酸酯和脂肪酸皂等物质。脱模剂可涂敷于模具或成型机械表面，亦可添加于聚合物中，使模型制品易于脱模，并改善其表面光洁性。前者称为涂敷型脱模剂，是脱模剂的主体，后者为内脱模剂，具有操作简便等特点。硅油类物质是工业上应用最为普遍的脱模剂类型。

### 二、加工改性剂

传统意义上的加工改性剂几乎特指硬质聚氯乙烯加工过程所使用的旨在改善塑化性能、提高树脂熔体黏弹性和促进树脂熔融流动的改性助剂，此类助剂以丙烯酸酯类共聚物为主，在聚氯乙烯硬制品的加工中具有突出的作用。现代意义上的加工改性剂已延展到聚烯烃（如线性低密度聚乙烯）、工程热塑性树脂等领域、预计未来几年茂金属树脂实用化中还会出现更多更广的加工改性剂品种。

### 三、分散剂

聚合物制品实际上是由树脂或胶料与各种填料、颜料和助剂配合而成的混合体，填料、颜料和助剂在聚合物中的分散程度对聚合物制品性能的优劣起着至关重要的作用。分散剂是一类促进各种辅助材料在聚合物中均匀分散的助剂，多用于各种母料、着色制品和高填充制品。包括烃类（石蜡油、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡等）、脂肪酸皂类、脂肪酸酯类和脂肪酰胺类等。

### 四、软化剂

软化剂主要用于橡胶加工，用来改善胶料的加工性能。石油系软化剂和古马隆树脂是最重要的橡胶软化剂，特别是充油合成橡胶发展后，石油系软化剂的用量逐年递增。充油橡胶不仅加工性能好，而且成本比较低。

### 五、塑解剂

塑解剂是一类提高生胶塑性、缩短塑炼时间的橡胶加工用助剂。以化学塑解剂为主，其作用是切断生胶的分子链、增强生胶的塑炼效果。通常包括硫酚类化合物、烷基酚二硫化物、芳烃二硫化物等。

## 第三节 机械性能改进助剂

这一类助剂的功能是提高聚合物制品的某些物理性能和机械性能，如断裂强度、硬度、刚性、热变形温度、冲击强度等。具有这种作用的助剂包括聚合物的硫化（交联）体系助剂、增强剂、填充剂、偶联剂、抗冲改性剂等。

### 一、橡胶硫化体系助剂

橡胶的硫化是使橡胶分子由线性交联成网状结构的过程，经过硫化的橡胶机械强度、硬度、弹性、抗变定性、耐老化性和耐溶剂性都有显著的提高，而未经硫化的橡胶几乎没有实用价值。硫化体系的助剂大致包括硫化剂、硫化促进剂、防焦剂等。

（1）硫化剂 凡能与橡胶分子发生交联反应的化学品统称为橡胶硫化剂，单质硫（硫黄）是应用最早，也是目前最为广泛使用的硫化剂。除此之外，工业上常见的硫化剂还有有机过氧化物、有机多硫化物、对醌二肟及其衍生物、烷基酚醛树脂、金属氧化物等。

（2）硫化促进剂 亦称橡胶促进剂或促进剂，能够降低硫化温度、减少硫化剂用量、缩短硫化时间并改善硫化胶的性能。主要包括噻唑类及其衍生物、秋兰

姆类、二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸盐类、硫脲类、胍类和胺类等，其中噻唑类及其次磺酰胺衍生物在橡胶促进剂领域最为重要。

(3) 硫化活化剂 能够增加促进剂的活性，进而达到减少促进剂的用量或缩短硫化时间目的的助剂称为硫化活化剂，简称活化剂。以氧化锌和脂肪酸应用最多。

(4) 防焦剂 用于防止或延缓胶料在硫化前的加工或贮运中发生早期硫化（即“焦烧”现象）的助剂，亦有硫化延缓剂之称。包括亚硝基化合物、有机酸及其酸酐和硫代酰亚胺等类。

## 二、树脂的交联剂

尽管树脂的交联（硬化、固化）与橡胶的硫化在本质上是相同的，但所使用的交联助剂却有较大的差异。树脂的交联方式主要有辐射交联和化学交联两种方式，化学交联需要使用交联剂，有机过氧化物是工业上应用最广泛的交联剂类型。有时为了提高交联度和交联速度，常常需要并用一些助交联剂和交联促进剂。交联助剂是用来抑制有机过氧化物交联剂在交联过程中对聚合物主链可能产生的自由基断裂反应，提高交联效果，改善交联制品的性能，其作用在于稳定聚合物自由基。交联促进剂则以加快交联速度，缩短交联时间为主要功能。不饱和树脂和环氧树脂的固化剂亦属交联剂的范畴，常见类型如有机胺和有机酸酐。另外，紫外线辐射交联工艺中所使用的光敏化剂也可作为交联剂看待。

## 三、填充增强体系助剂

填充和增强是降低聚合物制品配合成本和提高制品机械强度的重要途径。增强剂也称补强剂，包括塑料工业中常用的玻璃纤维、碳纤维、金属晶须等纤维状材料和橡胶工业中普遍使用的炭黑等，由于其用量较大，有的已经自成一个行业体系，习惯上已不归加工助剂的范畴讨论，为保持本书的完整性，有关章节仅作了简要的说明，更为详尽的内容还需参看一些专著。填充剂是一种增量材料，具有较低的配合成本，包括碳酸钙、滑石粉、陶土、云母粉、二氧化硅、硫酸钙、粉煤灰、红泥以及木粉和纤维素等天然矿物、合成无机物和工业副产物。事实上，增强剂和填充剂之间很难区分清楚，因为几乎所有的填充剂都有增强作用。偶联剂实际上是无机增强材料和填充材料的表面改性剂。由于增强材料和填充材料多为无机材料，配合量又大，与有机聚合物直接配合往往会导致加工性能和应用性能的下降。偶联剂作为表面改性剂能够通过化学作用或物理作用使无机材料表面有机化，进而增加配合量并改善配合物的加工和应用性能。具有偶联作用的化学物质一般包括长碳链脂肪酸、硅烷化合物、有机铬化合物、钛酸酯化合物、锆酸酯化合物、铝酸酯化合物以及酸酐接枝的聚烯烃等。

## 四、抗冲改性剂

广义地讲，凡能提高硬质聚合物制品抗冲击性的助剂统称为抗冲改性剂。传统意

义上的抗冲改性剂基本是建立在弹性增韧理论基础上的，所涉及的化合物类型也几乎无一例外地属于共聚物，如硬质聚氯乙烯加工使用的氯化聚乙烯（CPE）、丙烯酸酯共聚物（ACR）、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物（MBS）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）等和聚丙烯抗冲改性用的三元乙丙橡胶（EPDM）等。20 世纪 80 年代以后，一种无机刚性粒子增韧聚合物的理论应运而生，加上近年来纳米技术的飞速发展，也赋予了抗冲改性剂新的含义，关于这方面的知识国内外已有大量的文献发表和专著出版，限于篇幅本书也未作详尽的讨论。

## 第四节 柔软化和轻量化助剂

柔软化和轻量化助剂是一类赋予聚合物制品柔软性和降低制品表观密度的助剂，包括增塑剂和发泡剂两种类型。

### 一、增塑剂

增塑剂是一类用来增加聚合物树脂塑性，赋予制品柔软性的助剂，也是目前产销量最大的聚合物助剂类别。增塑剂主要适用于聚氯乙烯，同时在纤维素类树脂等极性聚合物中亦有较为广泛的应用。其涉及的化合物类型大致包括邻苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯、偏苯三酸酯、环氧酯、烷基磺酸苯酯、磷酸酯和氯化石蜡等，尤以邻苯二甲酸酯类最为重要。

### 二、发泡剂

用于聚合物配合体系，旨在通过释放气体获得具有微孔结构的聚合物制品的助剂统称发泡剂。根据发泡过程产生气体方式的不同，发泡剂可以分为物理发泡剂和化学发泡剂两种主要类型。物理发泡剂一般依靠自身物理状态的变化释放气体，多为挥发性液体物质，氟氯烃（如氟里昂）、低烷烃（如戊烷）和压缩气体是物理发泡剂的代表。化学发泡剂则是基于化学分解释放出来的气体进行发泡，包括无机类化学发泡剂和有机类化学发泡剂。无机发泡剂主要是一些对热敏感的碳酸盐类（如碳酸钠、碳酸氢铵等）、亚硝酸盐类和硼氢化物类等，其特征是吸热发泡过程，也称吸热型发泡剂。有机发泡剂在发泡剂中具有非常突出的地位，比较常见的品种有偶氮类化合物、N-亚硝基化合物和磺酰肼类化合物等。有机发泡剂的发泡过程多伴随放热反应，又有放热型发泡剂之称。此外，一些具有调节发泡剂分解温度的助剂，即发泡助剂亦属发泡剂之列。

## 第五节 外观性能改进剂

以改变制品的表面光泽度、表面张力、表面电阻等表面性能和色彩、透明效果等感观性能为目的的助剂归入此类。它们包括抗静电剂、增光剂、流滴剂、着色剂、透明剂和防粘连剂等。润滑剂也有提高制品表面光洁度的作用，已在加工改性助剂中提及。

### 一、增光剂

增光剂用来提高聚合物制品的表面光泽，最常见的品种如具有外润滑功能的脂肪双酰胺类化合物，长碳链烃类化合物，褐煤蜡酸皂等。而对于聚丙烯制品，成核剂具有表面增光作用，目前已成为高光泽聚丙烯制品最重要的增光改性助剂。

### 二、防粘连剂

防粘连剂又称爽滑剂，在膜制品加工中常常称为开口剂，它是一类防止聚合物制品堆积时发生表面粘连现象的助剂，一般包括二氧化硅和脂肪酰胺类化合物等。

### 三、抗静电剂

抗静电剂的功能在于降低聚合物制品的表面电阻，消除静电积累可能导致的静电危害。按照使用方式的不同，抗静电剂可以分为内加型抗静电剂和涂敷型抗静电剂。内加型抗静电剂是以添加或共混的方式配合到聚合物制品内部，随后迁移到表面或形成导电网络，进而达到降低表面电阻、泄放静电的目的。涂敷型抗静电剂是以涂布或浸渍的方式附着在聚合物制品的表面，藉此吸收空气中的水分，形成能够泄放电荷的电解质层。从化学物质的组成来看，传统的抗静电剂几乎无一例外地属于表面活性剂类化合物，包括季铵盐类阳离子表面活性剂、烷基磺酸盐类阴离子表面活性剂、烷醇胺、烷醇酰胺和多元醇脂肪酸酯等非离子表面活性剂等。但是，近年来出现的“高分子量永久型抗静电剂”打破了这种常规，它们多系亲水性嵌段共聚物，以共混合金的方式与基础聚合物配合，通过形成导电通道传导电荷。严格地讲，碳素材料、金属粉末或纤维并不属于抗静电剂的范畴，本书将其归入此类是从保持完整性的角度出发考虑的。

### 四、流滴剂

流滴剂在许多文献中以“防雾剂”或“防雾滴剂”的形式出现，考虑到“防雾”和“防滴”功能上具有本质的差别，本书将其分开讨论。流滴剂属于表面性能改良

剂，其作用是增大薄膜制品的表面张力，从而使蒸发到薄膜表面的水分形成极薄的水膜顺壁流下，防止形成雾滴给包装物和农用大棚植物带来危害。流滴剂亦属表面活性剂类化合物，多系脂肪酸多元醇酯、脱水山梨醇脂肪酸酯及其环氧乙烷加合物和脂肪胺环氧乙烷加合物等复配物。

### 五、透明剂

透明剂是改善制品透明性的助剂。主要适用于聚烯烃、PET 等半结晶树脂，尤以聚丙烯的增透改性最为普遍。对于半结晶树脂而言，透明剂实际是成核剂的一个应用特例，目前市售聚烯烃透明剂主要包括二苄叉山梨醇（DBS）及其衍生物和芳基磷酸酯盐类化合物。

### 六、着色剂

着色剂泛指能够用于塑料、橡胶等聚合物着色，赋予制品色彩的物质。着色剂有很多形态，如色粉原粉、膏状着色剂、液体着色剂、着色母料等。其着色成分包括无机颜料、有机颜料和某些染料。无机颜料以钛白、铁红、铬黄、群青、炭黑等品种最为重要；有机颜料以偶氮类的黄色和红色颜料以及酞菁类的蓝色和绿色颜料最为常用。

荧光增白剂可视为一种着色剂。

## 第六节 功能赋予剂

功能赋予剂是一类赋予聚合物制品特殊功能的助剂类型，包括阻燃剂、红外线阻隔剂、转光剂、吸氧剂、紫外线滤除剂、降解剂等。而且随着聚合物制品应用领域的不断拓宽，对其功能的要求将更新更多，功能化助剂的范围还将继续扩大。

### 一、阻燃剂

聚合物材料多数具有易燃性，这对其制品的应用安全带来诸多隐患。准确地讲，阻燃剂称作难燃剂更为恰当，因为“难燃”包含着阻燃和抑烟两层含义，较阻燃剂的概念更为广泛。然而，长期以来人们已经习惯使用阻燃剂这一概念，所以目前文献中所指的阻燃剂实际上是阻燃作用助剂和抑烟功能助剂的总称。阻燃剂据其使用方式可以分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂。添加型阻燃剂一般以添加的方式配合到聚合物其体中，它们与合物之间仅仅是物理混合；反应型阻燃剂一般为分子内包含阻燃元素和反应性基团的单体，如卤代酸酐、卤代双酚和含磷多元醇等，由于具有反应性，可以化学键合到聚合物链上，成为聚合物的一部分。反应型阻燃剂多数结构还是合成添

加型阻燃剂的单体。按照化学组成不同，阻燃剂还可分为无机阻燃剂和有机阻燃剂。无机阻燃剂包括氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锑、硼酸锌和赤磷等，有机阻燃剂通常为卤代烃、有机溴化物、有机氯化物、磷酸酯、卤代磷酸酯、氮系阻燃剂和氮磷膨胀型阻燃剂等。抑烟剂的作用在于降低阻燃材料的发烟量和有毒有害气体的释放量，多为钼类化合物、锡类化合物和铁类化合物等。氧化锑和硼酸锌虽然亦有抑烟性，但常常作为阻燃协效剂使用，因此归为阻燃剂体系。

### 二、红外线阻隔剂

红外线阻隔剂又称保温剂，适用于农用大棚膜，旨在阻隔红外线，提高大棚膜的保温效果。其组成最主要的是无机高岭土和层状水滑石。最近亦有有机保温剂的文献见诸报道。

### 三、转光剂

转光剂俗有“光肥”之称，也是一种农膜功能化助剂，其作用是将太阳光中的紫外线等通过光物理过程转化为对大棚植物生长有益的特定波段“蓝光”或“红光”，提高棚内植物的产能和质量。

### 四、降解剂

降解剂是一种环保功能助剂，目的在于促进聚合物的降解，尽可能避免塑料废弃物对环境造成的危害。降解剂依其作用分为生物降解剂和光降解剂，生物降解剂以淀粉及其改性物为主，光降解剂则系光敏性物质，能够诱导聚合物发生光降解。降解剂主要适用于农用地膜的可控降解和食品袋，快餐盒等包装制品废弃物的降解。

### 五、吸氧剂

吸氧剂是一种新功能助剂，主要适用于食品和药物的包装材料，其作用是通过吸收包装容器内部的氧气，减少环境氧对被包装物的危害，进而延长被包装物的贮存期。据报道，这种新功能助剂系是具有还原作用的无机物。

### 六、紫外线过滤剂

紫外线过滤剂亦为包装材料的专用化助剂，具有滤除紫外线的作用，避免太阳光线或其他光源中紫外线对被包装物的侵害，延长被包装物的贮存稳定期，其组成为对不同波段紫外线具有吸收作用的紫外线吸收剂的混合物。

事实上，许多类型的助剂往往并不局限于一种功能，因此，上述分类只是聚合物助剂功能上的大致分类。



### 第三章 助剂的分离与分析

#### 第一节 橡胶中助剂的分离方法

配合于硫化胶中的助剂种类繁多，其溶解性又不一致，因此分离起来比较困难。目前，多采用溶剂抽提法分离橡胶中的防老剂、促进剂、软化剂等有机助剂，对于生胶和未硫化的混炼胶样品可以用甲醇沉淀法进行分离。为了确保尽可能完全、有效的分离，在制备试样时应将硫化胶中在辊距很小的辊筒上辊轧 7~8 次，使之破碎，或者用剪刀剪成每边小于 1mm 的条形试样，以便于溶剂抽出。目前常用的抽提器是索氏抽提器（见图 1-3-1）和快速抽提器（见图 1-3-2）。

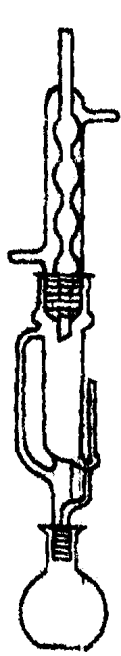


图 1-3-1  
索氏抽提器

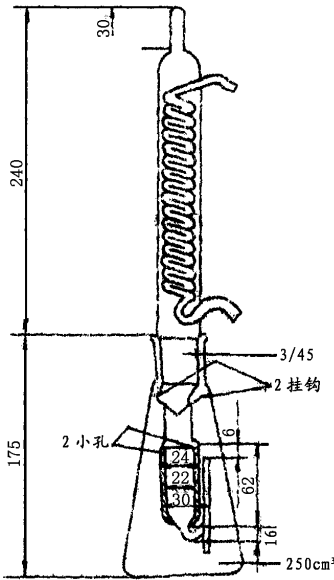
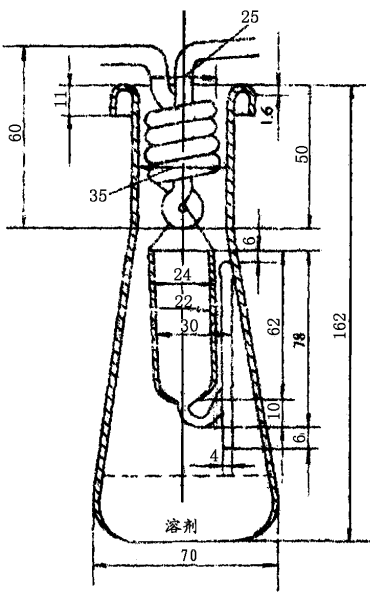


图 1-3-2 快速抽提器

使用索氏抽提器时，称取剪成截面积约为  $1\text{mm}^2$  的条形试样约  $2\text{g}$ （精确至  $0.001\text{g}$ ），装入用相应溶剂抽提过的滤纸筒（尼龙布袋，绸布袋，砂型坩埚均可）中，将滤纸筒放入虹吸杯，加入约为虹吸杯容积  $1.5$  倍（不超过接受瓶容积的  $2/3$ ）的溶剂于预先在  $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$  以下烘至恒重的接受瓶内，安装好索氏抽提器，置于加热浴上加热，以  $5 \sim 7\text{min}$  回流一次的速度，抽提  $(16 \pm 0.5)\text{h}$ 。取下抽提器，在  $100^\circ\text{C}$  水浴上蒸发除去溶剂，接受瓶在  $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$  恒温中干燥。取出，置于干燥器中，冷却至室温后称量。溶剂抽出物以质量分数表示，按下式计算：

$$\text{溶剂抽出物}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

式中  $m$ ——试样的质量， $\text{g}$ ；

$m_1$ ——接受瓶和抽出物的总质量， $\text{g}$ ；

$m_2$ ——接受瓶的质量， $\text{g}$ 。

使用快速抽提器时，称取剪成截面积约为  $1\text{mm}^2$  的条形试样约  $2\text{g}$ （精确至  $0.001\text{g}$ ），用相应溶剂抽提过的滤纸包好，放入虹吸杯中，在抽提器中注入  $100\text{ml}$  溶剂，置于水浴上加热，回流抽提  $(6 \pm 0.5)\text{h}$ 。取出滤纸包，将试样置于表面皿上晾干，将盛有试样的表面皿放入适当温度（根据不同抽提溶剂而定）的恒温烘箱中干燥  $1\text{h}$ 。取出，置于干燥器中，冷却至室温后称量。

溶剂抽出物以质量分数表示，按下式计算：

$$\text{溶剂抽出物}(\%) = \frac{m - m_3}{m} \times 100$$

式中  $m$ ——试样的质量， $\text{g}$ ；

$m_3$ ——经抽提和干燥后试样的质量， $\text{g}$ 。

在实际应用中，可根据不同的橡胶品种和主要分离的对象来确定所使用的抽提溶剂和抽提程序，以下介绍几种分离方法。

## 一、丙酮抽提法

使用丙酮做抽提溶剂，可抽出硫化胶中的游离硫黄、矿物油、石蜡、树脂、增塑剂、可溶于丙酮的防老剂和有机硫化促进剂或它们的分解物等。适用于天然橡胶、混炼胶、再生胶或硫化的天然橡胶、异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶和丁苯橡胶制品。

## 二、氯仿抽提法

将用丙酮抽提后的橡胶试料在烧瓶中以  $50 \sim 75\text{ml}$  的氯仿抽提  $4\text{h}$ （硬橡胶及总硫黄含量  $10\%$  以上的橡胶需  $24\text{h}$ ），然后在蒸汽浴上浓缩，除去溶剂，再于  $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$  干燥  $2\text{h}$ ，冷却后称重。抽出物包括不被丙酮抽出的沥青、焦油、矿物油及少量的橡胶烃。该抽提法不适用于生胶、未硫化胶及再生胶。

三、全抽提法

以丙酮和氯仿的混合溶剂（体积比 32：68）进行抽提，效果等于两者单独使用时的加和，抽提过程与上同。

四、氢氧化钾－乙醇溶液抽提法

氯仿抽提或全抽提后的试料干燥除去溶剂后，置于 200ml 锥形瓶中，加入 50ml 1 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液，回流 4h（硬橡胶需要 16h 以上）。过滤抽提液，滤液收集于 250ml 的烧杯中，分别用 25ml 热乙醇洗涤 3 次，用 25ml 沸水洗涤 3 次，并用盐酸溶液调节使溶液呈酸性（以刚果红为指示剂），再以 25ml 乙醚提取，用水将抽提液洗至不呈酸性后，通过预先洗净的吸附棉过滤之，收集滤液，蒸除溶剂，并于（100 ± 5）℃干燥至恒重。该抽提法可将试样中不溶于丙酮和三氯甲烷的硫化油膏、氧化油等皂化，再将皂化物转变为脂肪酸，重量法测定。适用于天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶和异成二烯橡胶中皂类、脂肪油、氧化油等含量的测定。

五、非皂化物的抽提

丙酮抽出物中含有蜡状烃或矿物油之类的非皂化物，其分离方法如下。向丙酮抽出物中（抽提 2g 试料）加入 50ml 1mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液，在蒸汽浴上回流 2h 后，加入 100ml 水，以 25ml 乙醚抽提。水层用乙醚洗涤 4 次，合并洗涤液和乙醚层。用水洗涤此乙醚溶液至洗涤水不呈碱性。蒸除乙醚，于（100 ± 5）℃干燥至恒重。

蜡状烃的分离过程是向非皂化物中加入 50ml 无水乙醇，在蒸汽浴上加热 30min 后，将烧瓶放入冰盐水冷至 5℃，放置 1h，以滤纸过滤，滤渣用冷却至 - 5℃以下的乙醇洗净，滤液供矿物油的定量用。滤渣再溶解于热氯仿中，倒入 100 ~ 150ml 烧杯中，浓缩、干燥、称量。

上述滤液层浓缩后加入 25ml 四氯化碳，倒入分液漏斗中，以硫酸反复洗至酸的着色消失后再加水洗涤。为了在水层上方形成清晰的乙醚和四氯化碳层需加入充分量的乙醚，水洗反复进行到乙醚层不呈酸性为止，将乙醚层移放到烧瓶中在蒸汽浴上以不沸腾的状态和空气流通下浓缩，于（100 ± 5）℃下干燥。

抽提各种橡胶所用的溶剂见表 1－3－1。

表 1－3－1 抽提各种橡胶所用的溶剂

橡 胶 品 种	硫化橡胶用溶剂	生胶和混炼胶用溶剂
天然橡胶	丙酮或丙酮－三氯甲烷混合溶剂	丙酮
顺丁橡胶		乙醇－甲苯混合溶剂
丁苯橡胶、充油丁苯橡胶	丙酮或丙酮－三氯甲烷混合溶剂	乙醇－甲苯混合溶剂
乙丙橡胶及上述橡胶的并用胶	丙酮或丙酮－三氯甲烷混合溶剂	

续表

橡 胶 品 种	硫化橡胶用溶剂	生胶和混炼胶用溶剂
氯丁橡胶	甲醇	异丙醇
丁腈橡胶	异丙醇	异丙醇
丁基橡胶	丁酮	丁酮

注：含沥青类的硫化橡胶试样必须使用混合溶剂；硫酸铝钾凝聚的生胶除外。

第二节 硫化剂的分离和分析

一、硫的氧瓶燃烧法鉴定

称取剪碎的试样 20 ~ 30mg，包在无灰滤纸中，夹在氧燃烧瓶的螺旋状铂丝中，以 10ml 1%过氧化氢作为吸收液，通入氧气进行燃烧，待吸收完全后加热煮沸，取此溶液 2ml 加入数滴 100g/L 氯化钡溶液，如有白色沉淀（成浑浊）表示有硫存在。

二、游离硫的分离和测定

橡胶中少量硫未与橡胶结合，成为游离状态的硫。游离硫用亚硫酸钠溶液抽出，以硫代硫酸钠的形式分离出来，用碘标准滴定溶液滴定所生成的硫代硫酸钠，从而换算出游离硫的含量。在丙酮抽提或全抽提的硫成分中，除含有元素硫黄外，还含有可溶性有机化合物中的硫。

称取 1mm<sup>3</sup> 以下的颗粒状试样 2g（称准至 0.001g），置于锥形瓶中，加入 100ml 亚硫酸钠溶液（50g/L）和 4~5 粒素烧瓷，以小漏斗覆盖，置于热浴上，在微沸状态下加热 4h。取出锥形瓶，加入 100ml 氯化锶溶液（5g/L）和 10ml 乙酸镉溶液（30g/L），摇匀后冷却至室温，用布氏漏斗抽滤（布氏漏斗上先铺一张滤纸，然后铺一层石棉，再铺一张滤纸。使用时只需经常更换上层滤纸，而石棉层可多次使用，不需更换）。以 100ml 乙酸镉洗液（1.2g/L）分 3 次洗涤，洗液与滤液合并于 500ml 锥形瓶中，加入 10ml 甲醛溶液，10ml 冰乙酸和 5ml 淀粉溶液（10g/L）。在冰浴或冰箱中将溶液冷至 15℃以下，以 0.05mol/L 碘标准滴定溶液滴定至溶液呈蓝色并在 30s 内不褪色即为终点。同时做一空白试验，空白试验消耗之碘标准溶液不得超过 0.3ml。游离硫的质量分数按下式计算：

游离硫( % ) =  $\frac{(V - V_0) \times C \times 0.03206}{m}$  × 100

式中 V——试样消耗的碘标准滴定溶液的体积，ml；

V<sub>0</sub>——空白消耗的碘标准滴定溶液的体积，ml；

c——碘标准滴定溶液的浓度，mol/L；

$m$ ——试样质量，g。

### 三、全硫量的测定

硫化橡胶中的硫，除游离硫以外，还有结合硫及有机化合物中的硫，全硫量可用氧瓶燃烧法测定（不包括无机硫化物和硫酸盐）。试样以铂丝为催化剂在氧气中燃烧，其中烃类化合物的碳、氢及硫被氧化。硫的氧化物被过氧化氢溶液吸收转化成硫酸。以钼试剂为指示剂，用氯化钡标准滴定溶液滴定。

称取 0.02 ~ 0.04g 试样（准确至 0.0001g），用无灰滤纸包好，夹在氧燃烧瓶的螺旋状铂丝中。瓶内加入 10ml 过氧化氢吸收液（2%）。连接贮氧钢瓶，通氧至少 30s。当瓶中充满氧气后，点燃滤纸末端，迅速断开通氧系统，将瓶塞塞上，并用手压紧，瓶口用少量水密封，燃烧完后停放 2h。瓶内应无黑灰残渣。

若吸收液中有干扰的阳离子（钙、镁、锌、锑、钡等），则将此溶液通过阳离子交换柱。溶液的流出速度以每秒 2 ~ 3 滴为宜。用 20ml 水分 3 次洗涤瓶子，洗涤液均应通过交换柱，并与溶液收集于同一容器中。

加入一定量的乙醇（无水或 95% 乙醇均可），使溶液中醇含量为 70% ~ 90%。加 3 滴钼试剂（2g/L），用 0.02mol/L 氯化钡标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为稳定的粉红色即为终点。用相同条件做一空白试验。

全硫质量分数按下式计算：

$$\text{全硫量}(\%) = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.03206}{m} \times 100$$

式中  $c$ ——氯化钡标准滴定溶液的浓度，mol/L；

$V$ ——试样消耗氯化钡标准滴定溶液的体积，ml；

$V_0$ ——空白消耗氯化钡标准滴定溶液的体积，ml；

$m$ ——试样的质量，g。

**阳离子交换柱** 取一下端具有活塞的玻璃管，内径约为 10mm，长约 250mm，底部填充约 10mm 厚的玻璃纤维，管中装入约 170mm 高的处理好的阳离子交换树脂。

**强酸性阳离子交换树脂** 树脂处理合格后使用约 10 次需要再生。

**再生方法：**将 10ml 2 mol/L 的盐酸溶液，以每秒 2 ~ 3 滴的速度通过树脂层，然后用水以较快的速度洗涤树脂层至无氯离子为止。

**氯化钡标准滴定溶液的配制和标定：**称取 5g 氯化钡（ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶解于 1L 蒸馏水中。称取 0.01g 对氨基苯磺酸，准确至 0.0001g，按上述测定方法进行。氯化钡标准滴定溶液的浓度（mol/L）按下式计算：

$$c(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{18.51 \times m}{(V - V_0) \times 3.206}$$

式中 18.51——对氨基苯磺酸中硫的含量，%；

$m$ ——对氨基苯磺酸的质量，g；

$V$ ——滴定对氨基苯磺酸消耗氯化钡标准滴定溶液的体积，ml；

$V_0$ ——空白消耗氯化钡标准滴定溶液的体积，ml。

**无灰滤纸：**定量滤纸用 4g/L 硝酸钾溶液浸湿并干燥，剪成旗形。

## 四、非硫黄硫化剂的鉴定

(1) 过氧化物的鉴定 有机过氧化物在交联过程中有些会被分解为苯乙酮、苯甲酸等产物, 可以通过对分解产物的鉴定来判断所添加的过氧化物的种类。

①苯乙酮的鉴定: 利用酮能与 2, 4-二硝基苯肼反应生成黄色、橙色或红色 2, 4-二硝基苯腙沉淀的特性反应加以鉴别。取 2ml 试样的丙酮抽提浓缩液于试管中, 加 1ml 2, 4-二硝基苯肼 (50ml 30% 高氯酸中溶解 1.2g 2, 4-二硝基苯肼, 贮于棕色瓶中), 若溶液中出现特性现象, 说明有苯乙酮存在, 可能为异丙基过氧化物的热分解物。

②苯甲酸的鉴定: 取 1ml 试样的丙酮抽出浓缩液于试管中, 加入少许固体钒酸铵, 置于水浴上加热, 不断摇动。冷却后用水稀释至 2~4ml, 若上层溶液为黄色, 表示有苯甲酸存在, 可能为过氧化苯甲酰或叔丁基过氧苯甲酸酯热解产物。

(2) 金属过氧化物和金属氧化物的鉴定 取一定量的硫化胶样, 在电炉上炭化, 在 550~600℃ 马福炉中烧去全部炭素, 用无机酸溶解灰分, 然后用阳离子定性分析法中相应离子的特性试验法分别予以鉴定。硫化橡胶中除了以硫化剂形式加入的金属离子, 可能还有以补强剂、填充剂、催化剂等其他助剂形式加入的金属离子, 应加以综合判断。

(3) 对苯醌对二肟的鉴定 试样的丙酮抽提液浓缩后, 在硅胶 G 薄层板上, 以石油醚 + 乙酸乙酯 (8+2) 为展开剂, 以浓氨水蒸气显色, 若在薄板上  $R_f$  值等于 0.6 处出现黄色或金黄色斑点, 表示有对苯醌二肟存在。

(4) 胺类硫化剂的鉴定 胺在硫化过程中会分解, 可用胺类的通用薄层色谱法鉴定作为参考。样品以乙醇 + 水 (1+1) 抽提, 在硅胶 G 薄层板上, 以乙醇 + 冰乙酸 + 水 (4+1+5) 为展开剂, 喷淋 1g/L 苯并茚三酮丁醇溶液, 并在 80℃ 烘箱中加热 10min, 未经过硫化的试样有葡萄紫色出现, 经硫化的试样  $R_f$  值等于 0.6 左右处出现黄红色斑点。

## 第三节 纤维素的分离和鉴别

用丙酮-氯仿混合溶剂抽提 0.5g 试样, 倒入加有 25ml 橡胶用矿物油的 250ml 烧瓶中, 在空气浴上于 150~165℃ 放置 3h 左右, 至微小粒子变为透明液, 以 15ml 苯和 200ml 石油醚稀释溶液, 过滤后用温丙酮充分洗涤残渣, 并用热盐酸反复洗涤, 直到残渣中的酸溶性填充剂消失, 然后用热水及少量丙酮将滤液洗至透明, 再用乙醇洗涤后于 105℃ 下干燥, 最后进行称量。

用于橡胶中的纤维素种类很多, 鉴别方法也有多种。一般可用燃烧法、酸碱性试验、溶解试验、碘-碘化钾溶液着色试验、薄层色谱法等进行综合分析, 加以准确鉴别。表 1-3-2 为部分纤维的燃烧特征和溶解性能。

燃烧试验法：取少许纤维试样，用酒精灯点燃，观察其接近火焰、在焰中及离开火焰时的状况，对燃烧难易程度，燃烧剩余物的形状、硬度及放出的气味等情况进行观察分析。

溶解试验法：将纤维试样投入盛有 20ml 溶剂的烧杯中，观察其溶解情况，必要时在电炉上加热。

表 1－3－2 部分纤维的燃烧特征和溶解性能

纤维种类	燃 烧 试 验 法			溶解试验法		
	燃烧特征	灰烬	气味	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85% 甲酸	冰乙酸
聚酰胺	燃 烧 慢， 遇火先收缩， 溶 融 淌 滴， 根 部 蓝 色， 上部黄色	玻 璃 状 残 渣，脆而硬	特殊臭味	溶解	溶解（快）	溶解（快）
维尼纶	遇火先收 缩，燃 烧 时 有白色沸腾 的 泡，根 部 蓝色少量黑 烟	黑色残渣	乙烯味	溶解	部分溶解	不溶
聚酯	易 燃，略 膨 胀，冒 黑 烟，发 响， 发亮	黑色玻 璃 状 残渣	酯的香味	不溶	不溶	不溶
玻璃丝	不 燃，遇 火后收缩成 白色的玻 璃 状态			不溶	不溶	不溶
黏胶纤维	易 燃，很 快连成一片， 并带响声	灰色细灰	似烧纸味	部分溶解	不溶	不溶
棉花	易 燃，很 快连成一片	灰白粉末	烧纸味	溶解	不溶	不溶

## 第四节 硫化促进剂和防老剂的分离和鉴别

从硫化胶中分离促进剂及防老剂的方法很多，有丙酮抽提法（图 1-3-3），氯仿抽提法（图 1-3-4），酸抽提法（图 1-3-5）及碱抽提法（图 1-3-6）等。此外还可使用柱层析分离法及纸上层析分离法等进行分离。

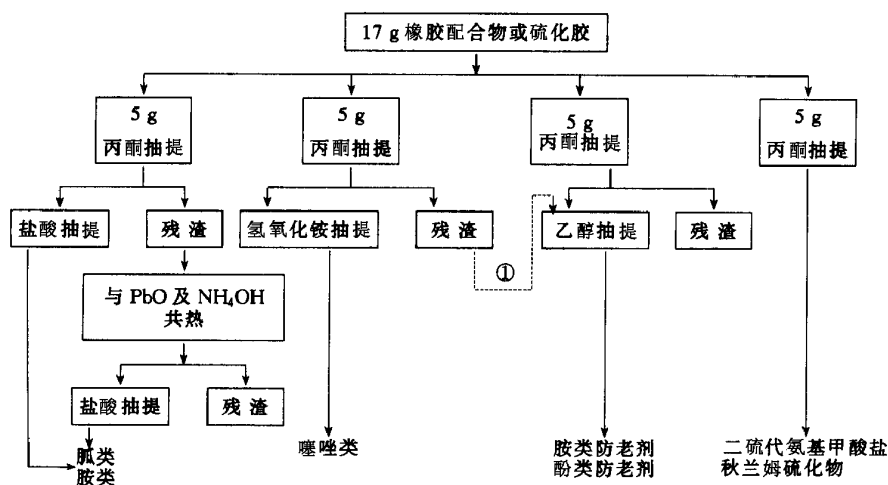


图 1-3-3 防老剂及硫化促进剂的分离操作（丙酮抽提法）

利用溶剂抽提法将防老剂和促进剂抽出以后，其鉴别方法有很多，如色谱法、光谱法、极谱法、电位滴定法及电导滴定法等。

### 一、薄层色谱法

薄层色谱法是目前国内外鉴定促进剂和防老剂最为普遍采用的方法。这种方法设备简单、测定快速、操作方便、效果较好。在薄层层析过程中，根据促进剂或防老剂及其转化物化学结构的不同，导致在液-固相中分配系数的差异，以此达到分离的目的。在涂有硅胶的玻璃板上进行点样、展开和显色。然后按形成的谱图中斑点的颜色、形状及比移值  $R_f$  来确定相应的助剂种类。

#### (1) 仪器

玻璃板：可选用规格为 200mm × 50mm、200mm × 70mm、200mm × 200mm 的玻璃板。

涂布器：能在上述规格玻璃板上均匀涂布厚度为 0.2 ~ 0.3mm 硅胶层的商品涂布器。

恒温烘箱：可控制温度为  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。



点样器：玻璃毛细管或微量注射器。

色谱展开缸：选用适合于放置上述玻璃板的密闭玻璃缸。

抽提装置：使用溶剂抽提物测定装置。

喷雾瓶：玻璃喷雾瓶或医用喉头喷雾器。

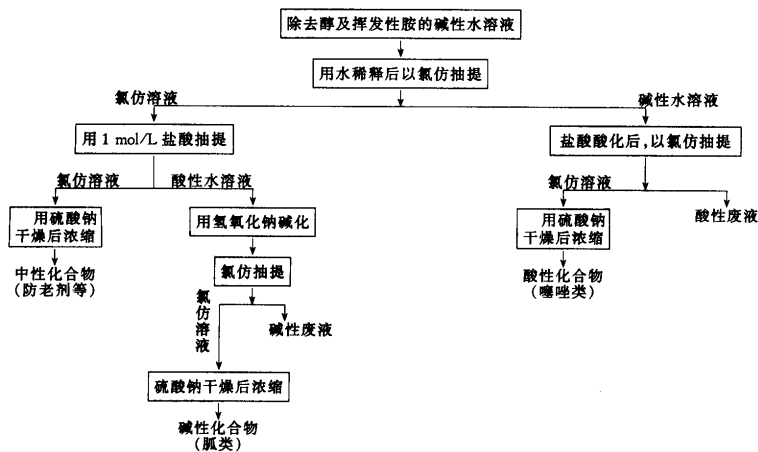


图 1-3-4 硫化促进剂及防老剂的分离操作（氯仿抽提法）

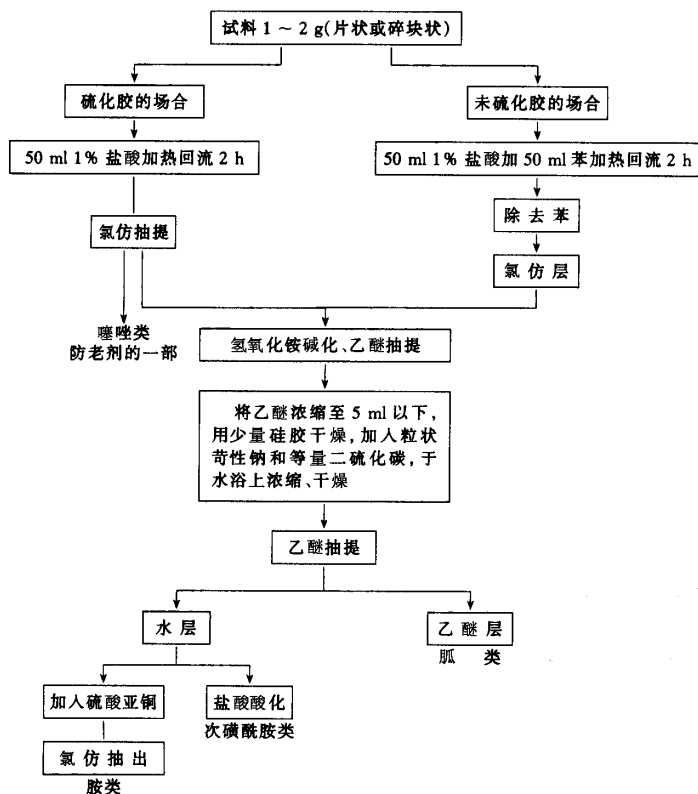


图 1-3-5 硫化促进剂的分离操作（酸抽提法）

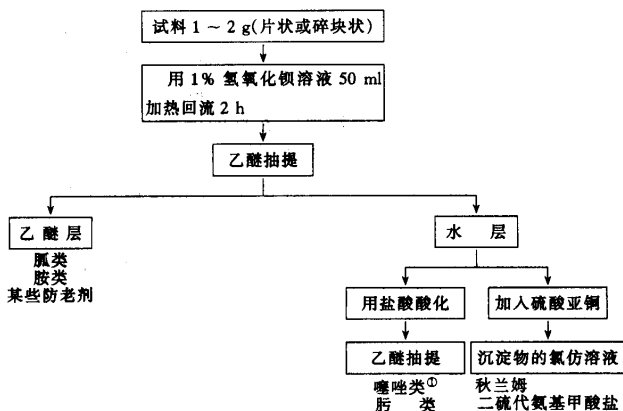


图 1-3-6 硫化促进剂的分离操作（碱抽提法）

## （2）薄层板及展开缸的准备

薄层板的制备：取 1g 硅胶 - G（薄层层析用），加约 2ml 前一天配制的 0.1% ~ 0.2% 羧甲基纤维素钠的清液，调成糊状，用涂布器将糊状硅胶涂于玻璃板上。在室温下放置干燥至硅胶固化。涂层厚度应保持在 0.2 ~ 0.3mm。然后放入恒温烘箱中，在  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$  下干燥活化 1.5 ~ 2h。活化后的薄层板应在干燥器内保存，但不得超过 4 天，否则应再次活化方可使用。

展开缸的准备：在展开缸内加入试验所选用的展开剂，液面距缸底 15 ~ 20mm。轻微搅拌，静置即可使用。展开剂可重复使用数次。

## （3）操作步骤

试样的制备：称取已剪成  $1\text{mm}^3$  的试样 2.0 ~ 3.0g，用滤纸包好放入抽提器中，用丙酮或无水乙醇抽提 2 ~ 4h，将抽提液在低于  $50^\circ\text{C}$  的温度下浓缩至 5ml 左右待用。为了避免助剂的热分解也可用其他方法，如用丙酮或无水乙醇在常温下浸泡过夜，也可用三氯甲烷在常温下浸泡 30min，取其清液待测。如果试样中含油量过大而影响测定结果时，可将点好试样抽出液的薄层板先在石油醚中展开至薄层板顶端，取出薄层板风干后，再在所需展开剂中展开，显色。

点样：在距薄层板一端 25mm 处轻划一条基线，距基线 150mm 处轻划一条上限线，用毛细管或微量注射器于基线上点样，点样斑点要尽可能小，直径最大不得超过 6mm，太大会影响分离效果。同一块板上可点数个斑点，各点间隔不小于 15 ~ 20mm，待斑点稍干后即可展开。点样体积在 0.005ml 左右时可得到最好的色谱图，最多不得超过 0.01ml。体积太大时展开后的斑点不易集中。为此可适当调节抽提液浓度以便在所限定的点样体积内得到最好的色谱图。

展开：将已点好试样抽提液的薄层板有点样斑点的一端朝下置于展开缸中（点样斑点不可浸泡在展开液中）。为保证在展开中缸内为展开剂蒸气所饱和，可在展开缸内壁上贴一张滤纸。在展开过程中勿打开展开缸盖，成饱和状态待展开剂上升至上限线时将板取出，晾干后显色。展开时环境温度不要低于  $18^\circ\text{C}$  以下，否则影响分辨率。

显色：将展开后薄展板用实验所选用的显色剂喷淋后斑点颜色即可显现。待显色稳定后（约 30min 左右）进行鉴定。

（4）展开剂的选择 在吸附薄层色谱中，展开剂的极性越大，则对同一化合物的洗脱能力也越大，比移值  $R_f$  值增加。因此如果用某一种展开剂展开某一成分，当发现它的  $R_f$  值太小时，就应该用另一种极性较大的展开剂，或者用两种或两种以上极性不同的溶剂相混合来调节，以适合于分离的要求。选择展开剂有两个原则。一是展开剂对被分离物质应有一定的解吸能力，但又不能太大。在一般情况下，展开剂的极性应该比被分离物质略小。二是展开剂应对被分离物质有一定的溶解度。在一般的促进剂或防老剂薄层色谱法鉴定中，可选用如下一些展开剂：

- ①甲苯 + 无水乙醇 + 浓氨水 = 100 + 0.5 + 0.05 一般分析均可选用。
- ②甲苯 + 丙酮 + 浓氨水 = 100 + 10 + 0.2 一般分析均可选用。
- ③甲苯 + 无水乙醇 + 冰乙酸 = 60 + 30 + 10 胍类促进剂可选用。
- ④正己烷 + 甲苯 + 无水乙醇 = 30 + 58 + 12 二硫代氨基甲酸盐类促进剂可选用。
- ⑤正己烷 + 甲苯 = 50 + 50 鉴定促进剂若有防老剂干扰时可选用。
- ⑤正庚烷 + 乙酸乙酯 = 90 + 10。
- ⑦甲苯。
- ⑧甲苯 + 正庚烷 = 50 + 50。

（5）显色剂的选择 薄层色谱法鉴定促进剂、防老剂常用显色剂的配制方法和适用对象见表 1-3-3。

表 1-3-3 薄层色谱法鉴定促进剂、防老剂常用显色剂一览表

显 色 剂 名 称	配 制 方 法	适 用 对 象
2, 6- 二氯醌氯亚胺	0.2%（质量分数）乙醇溶液（现配）；缓冲液：23.4g 四硼酸钠和 3.5g 氢氧化钠溶于 1L 蒸馏水中	一般分析均可选用
漂白粉	5% 水溶液（取其现配清液使用）	胍类促进剂
硫酸铜	1%（质量分数）水溶液	秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐类促进剂
苯并戊三酮	0.2%乙醇溶液	能产生胺类的促进剂
重氮化对氨基苯磺酸	1g 对氨基苯磺酸和 1g 亚硝酸钾和溶于 200ml 1mo/L 盐酸中	胺类防老剂

续表

显 色 剂 名 称	配 制 方 法	适 用 对 象
过氧化苯甲酰	4g 过氧化苯甲酰溶于 100ml 甲苯中（现配）	胺类防老剂
吐伦试剂	在 0.5ml 5% 硝酸银溶液中，加 2 滴 2 mol/L 氢氧化钠，再滴加 2% 氨水至沉淀消失，加入等体积 95% 乙醇（现配）	酚类防老剂
碘化钾－淀粉溶液	10% 碘化钾，1% 淀粉	原料次磺酰胺类与噻唑类促进剂
碘化钾－淀粉－硫酸溶液	10% 碘化钾，1% 淀粉，用稀硫酸酸化至 pH 值为 4~5	硫化二苯并噻唑类与 2-硫醇基苯并噻唑及其锌盐

（6）比移值  $R_f$  的计算

$$R_f = \frac{\alpha}{A}$$

式中  $\alpha$ ——基线至斑点中心的距离，mm；

$A$ ——基线至上限线的距离，mm。

（7）结果判别 参照各自实验室的标准谱图与试样谱图进行比较，按斑点的颜色、形状及  $R_f$  值初步确定添加剂类别，然后在同一块薄层板上将试样抽出液和预测的添加剂或其转化物溶解液按上述方法点样、展开、显色，进行对比即可确定鉴别结果。标准谱图可取原料添加剂作为标准样品用适合溶剂溶解后，配制成 1~10mg/ml 浓度的溶液，按上述方法点样、展开、显色，用彩色摄影或彩笔记录而得。

对于试样中添加剂成分复杂的样品，可先选用通用型展开剂展开，按照比移值  $R_f$  的大小划分成几组，再选择适当的展开剂分别予以展开分离。根据每次展开后的  $R_f$  值和显示的颜色，可作出初步判定，然后用已知物质作对照试验，就可进行准确鉴定。

表 1-3-4 为部分防老剂、促进剂以甲苯+乙醇+浓氨水 = 100+0.5+0.05 为展开剂，2, 6-二氯醌氯亚胺为显色剂，在硅胶 G 薄层板上的  $R_f$  值及斑点颜色。

表 1-3-4 部分防老剂、促进剂在甲苯混合液中的 *R<sub>f</sub>* 值和斑点颜色

序号	化学名称	溶剂	简称	<i>R<sub>f</sub></i> 值	颜色
1	<i>N</i> -异丙基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺	丙酮	IPPD (4010NA)	0.23	灰黄
2	<i>N</i> -环己基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺	丙酮	CPPD (4010)	0.29	灰色
3	<i>N</i> -(1,3-二甲基丁基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺	丙酮	4020	0.88	黄色
4	<i>N</i> , <i>N'</i> -双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺	三氯甲烷	BMPPD (4030)	0.09	红色
5	丙酮和二苯胺高温反应产物	丙酮	BLE	0.80	蓝色
6	<i>N</i> -苯基- $\alpha$ -萘胺	丙酮	PBNA (D)	0.85	紫色
7	<i>N</i> -苯基- $\beta$ -萘胺	丙酮	PANA (A)	0.87	黄色
8	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚	丙酮	2246	0.75	黄色
9	4,4'-二羟基联苯	丙酮	DOD	0.00	灰色
10	2,6'-二叔丁基-4-甲基苯酚	丙酮	264	0.95	黄色
11	亚磷酸三(壬基苯基)酯	丙酮	TNPP (TN)	0.90 0.30	紫色
12	<i>N</i> , <i>N'</i> -二苯基对苯二胺	丙酮	DPPD (H)	0.73	灰色
13	<i>N</i> , <i>N'</i> -二- $\beta$ -苯基对苯二胺	丙酮	DNP	0.51	红色
14	2,2-二硫代双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚	三氯甲烷	2246-2S	0.96	黄色
15	2-硫醇基苯并咪唑	丙酮	MB	0.00	红色

续表

序号	化学名称	溶剂	简称	R <sub>f</sub> 值	颜色
16	N - 环己基对甲氧基苯胺	乙醇	CEA	0.14	绿色
17	2 - 巯基苯并噻唑	三氯甲烷	MBT ( M )	0.17	红色
18	二硫化苯并噻唑	三氯甲烷	MBTS ( DM )	0.38	红色
19	N - 环己基 - 2 - 苯并噻唑次磺酰胺	三氯甲烷	CBS ( CZ )	0.33	褐色
20	2 - 吗啉基硫代苯并噻唑	三氯甲烷	MBS ( NOBS )	0.13	褐色
21	二硫化四甲基秋兰姆	三氯甲烷	TMTD	0.26	灰色
22	一硫化四甲基秋兰姆	三氯甲烷	TMTM	0.24	灰色
23	二苯胍	三氯甲烷	DPG ( D )	0.00	灰色
24	二甲基二硫代氨基甲酸锌	三氯甲烷	ZMDC ( PZ )	0.31	棕色
25	二乙基二硫代氨基甲酸锌	三氯甲烷	ZEDC ( ZDC )	0.51	褐色
26	六次甲基四胺	三氯甲烷	HMT ( H )	0.00	灰色
27	N , N' - 二苯基硫脲	丙酮	CA	0.11	黄色
28	亚乙基硫脲	乙醇	ETU ( NA22 )	0.00	灰色
29	2 - 硫醇苯并噻唑锌盐	丙酮	MZ	0.16	黄色
30	正丁基黄原酸钾	水	KBX	0.99	红色

二、气相色谱法

利用气相色谱法也可以有效地分离和测定防老剂和促进剂。在色谱分析前，需要把橡胶中含有的促进剂、防老剂等从样品中分离出来。一般用溶剂抽提法或甲醇沉淀法加以分离。R. W. Wisc 用 20% 阿皮松 L/ChromsorW 色谱柱，分离和测定了胺类防老剂的混合物。其色谱图见图 1-3-7。

三、高效液相色谱法

高效液相色谱具有高效分离的特点，使其在防老剂、促进剂的分离测定方面日益发挥重要的作用。用液相色谱法进行分离分析，是将未知试样成分与已知物成分在色谱的保留时间进行比较，两者一致时被认为是同一物质；如果两者不是同一物质而保留时间一致时，则需收集未知试样进行红外光谱、紫外光谱等加以鉴定。在液相色谱分析前，也应首先选用适当的方法将助剂从橡胶样品中分离出来。

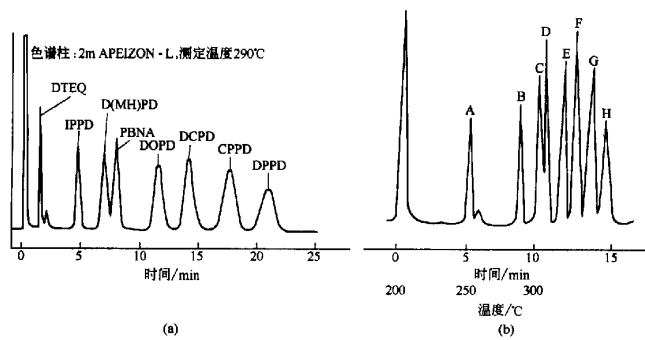


图 1-3-7 混合胺类防老剂气相色谱图（2m 阿皮松 L 柱）  
（a）定温（240℃）；（b）程序升温（220→325℃程序升温，11℃/min）  
A—DTEQ；B—IPPD；C—D（MH）PD；D—PBNA；  
E—DOPD；F—DCPD；G—CPPD；H—DPPD

部分促进剂在长 250mm，内径 4mm，Lichrosorb RP-18-5 $\mu$ m（C<sub>18</sub>改性的硅胶柱）柱上，以甲醇+水+碳酸铵（70+30+2，V/V/W）为流动相，流速为 1ml/min 条件下的保留时间见表 1-3-5。

表 1-3-5 部分促进剂在 Lichrosorb RP18-5 $\mu$ m 柱上的保留时间

促进剂名称	保留时间/min	促进剂名称	保留时间/min
2- 硫醇基苯并噻唑	3.2	2- 硫酸基噻唑啉	3.0
2- 硫醇基苯并咪唑	3.2	2- 硫醇基咪唑啉	2.75
硫化四甲基秋兰姆	3.8	二硫化四甲基秋兰姆	4.7
二硫代二甲基二苯基秋兰姆	22.5	二硫化四乙基秋兰姆	12.9

续表

促进剂名称	保留时间/min	促进剂名称	保留时间/min
<i>N</i> -乙苯基二硫代氨基甲酸锌	3.7	<i>N</i> -二乙基二硫代氨基甲酸锌	3.3
<i>N</i> -二甲基二硫代氨基甲酸锌	3.0	<i>N</i> -戊基甲基二硫代氨基甲酸锌	3.5
甲苯胍	3.3	二-邻甲胍	4.1
二苯胍	3.9	三苯胍	10.6

部分防老剂使用 2.6mm×250mm 3010<sup>#</sup> 日立胶柱，采用可调波长紫外检测器，流动相流量均为 1ml/min，选择对样品有最大吸收的波长，室温测定等条件下，在不同流动相中的保留时间见表 1-3-6。

表 1-3-6 部分防老剂在 2.6mm×250mm 日立胶柱上的保留时间

化学名称	简称	流动相					
		甲醇	甲醇 + 三氯甲烷			正己烷 + 乙醇	正己烷 + 异丙醇
			90 + 10	200 + 5	250 + 4	90 + 1	97 + 3
<i>N</i> -苯基- <i>α</i> -萘胺	A	6min50s	4min	6min2s	6min23s	7min4s	5min
<i>N</i> -苯基- <i>β</i> -萘胺	D	8min55s	4min	7min30s	7min45s	10min43s	6min42s
2-硫醇基苯并咪唑	MB	1min29s	1min52s	1min31s	1min47s	—	2min6s
<i>N</i> -环己基-对乙氧基苯二胺	CEA	4min	—	3min25s	3min30s	—	—
酚类	NKF	2min28s	1min55s	—	2min26s	—	—
<i>N</i> -异丙基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺	4010NA	3min12s	2min48s	—	—	—	—
<i>N</i> -(1,3-二甲基丁基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺	4020	4min12s	—	—	—	10min25s	—
<i>N</i> -环乙基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺	4010	5min34s	—	—	4min55s	—	—



续表

化学名称	简称	流动相					
		甲醇	甲醇 + 三氯甲烷			正己烷 + 乙醇	正己烷 + 异丙醇
			90 + 10	200 + 5	250 + 4	90 + 1	97 + 3
2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酚	264	2min20s	—	—	2min15s	—	—
2, 2 - 亚甲基 双(4 - 甲基 - 6 - 叔丁基)苯酚	2246	2min56s	—	2min26s	—	—	—
2, 2 - 硫代双 (4 - 甲基 - 6 - 叔丁基)苯酚	2246 - S	3min47s	—	3min30s	—	—	—
2, 2 - 二硫代 双(4 - 甲基 - 6 - 叔丁基)苯酚	2246.2S	6min12s	—	5min15s	—	—	—
<i>N</i> , <i>N</i> ' - 二苯 基对苯二胺	H	6min20s	—	5min27s	—	—	—
3, 5 - 二叔基 丁 - 4 - 羟基苄 吗啉	354	2min28s	—	—	—	—	—
对亚硝基二苯胺	—	3s	—	—	—	—	—
硫代双(3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基)苯酚	—	4min10s	—	—	—	—	—

几种胺类防老剂的液相色谱分离结果见图 1 - 3 - 8。几种酚类防老剂的液相色谱分离结果见图 1 - 3 - 9。

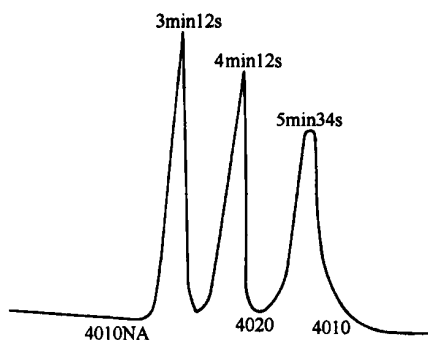


图 1-3-8 几种胺类防老剂色谱图  
(2.6mm×250mm 3010<sup>#</sup>柱, 流动相: 甲醇)

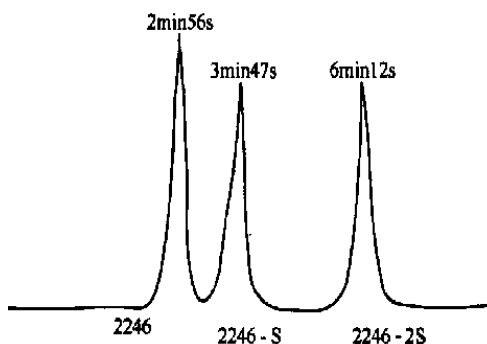


图 1-3-9 几种酚类防老剂色谱图  
(2.6mm×250mm 3010<sup>#</sup>柱, 流动相: 甲醇)

不同种类常用防老剂的液相色谱分离结果见图 1-3-10。

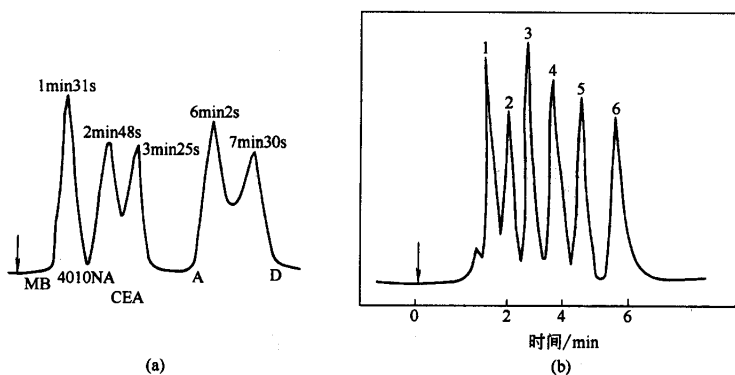


图 1-3-10 几种常用防老剂液相色谱图

(a) 2.6mm×250mm 3010<sup>#</sup>柱: 流动相: 甲醇+三氯甲烷=40+1

(b) 3mm×300mm Partisil-5 柱(无定形硅胶-5 $\mu$ m);

流动相: 正己烷+无水乙醇=90+10

1—DBH; 2—CEA; 3—D; 4—4010; 5—H; 6—MB

## 四、红外光谱法

应用红外光谱法对橡胶用促进剂、防老剂进行分析鉴定也是一种方便、有效的方法, 在分析鉴定前, 首先需要从聚合物中分离出添加剂, 然后根据分离物的不同情况, 采用适当的制样方法进行红外分析。测定聚合物溶剂抽提物的红外光谱可以大体上识别防老剂和促进剂, 当含量较高时也可进行定量分析。此时添加剂的分离效果将直接影响鉴定的准确性, 当抽提物所含成分复杂时, 先用色谱法分离后再进行红外光谱分析可得到更高的准确性。随着红外光谱仪本身的发展, 如傅里叶变换技术的应用, 使得测定低浓度添加剂成为可能。多种分析、分离方法的联用, 如以分离为主的毛细管气相色谱, 高效液相色谱与傅里叶红外光谱及计算机辅助设备联机操作已用于各种添加剂的分析鉴定。图 1-3-11 为部分促进剂及防老剂的红外光谱。

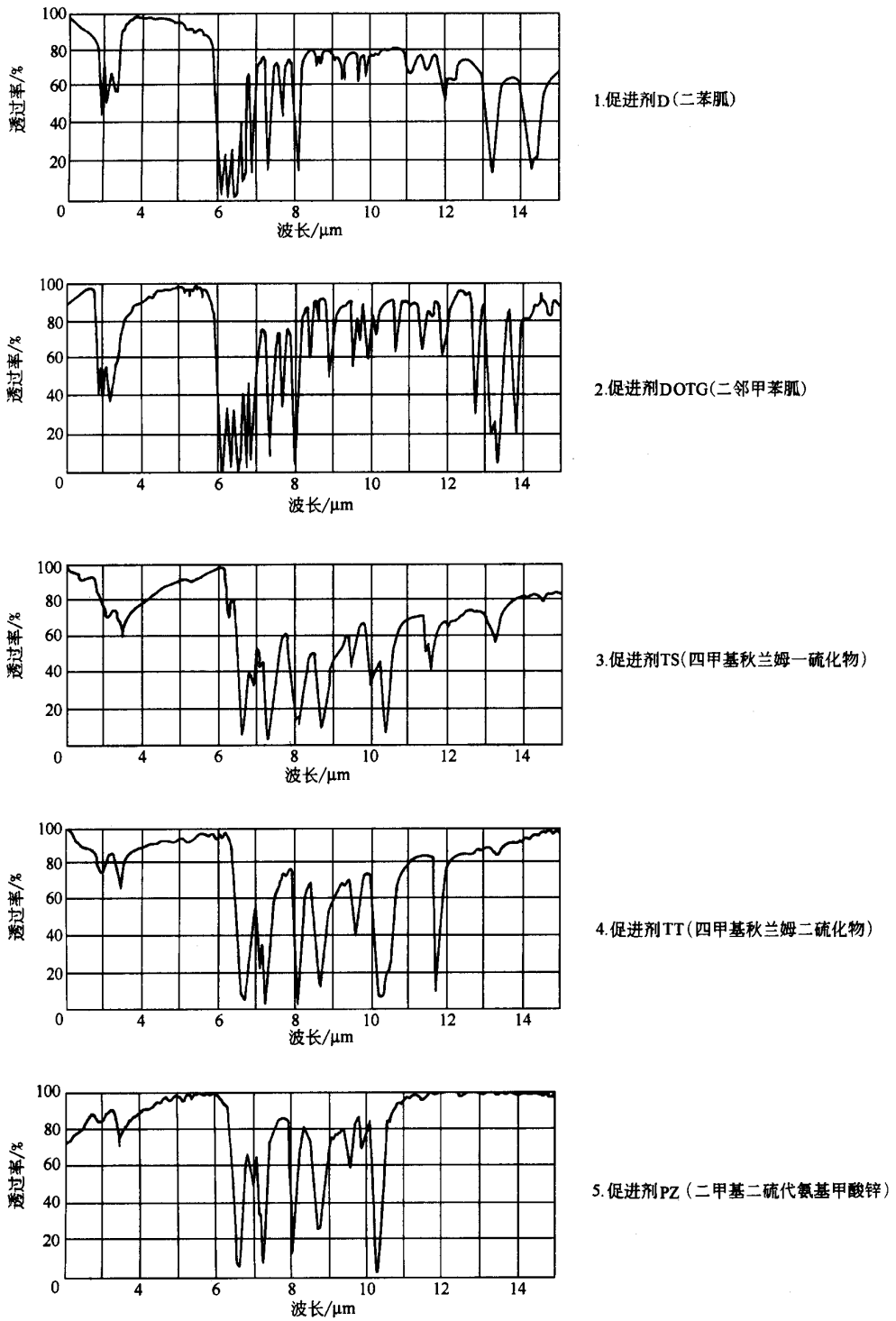
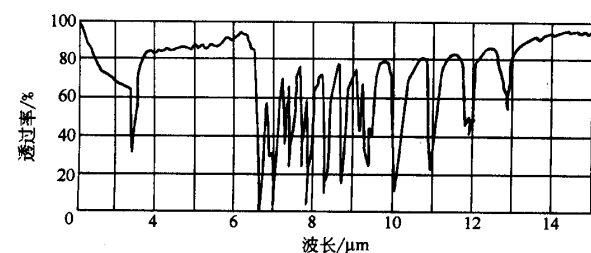
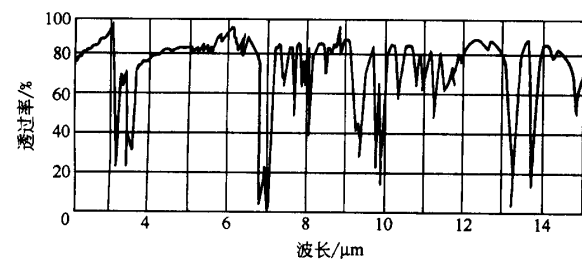


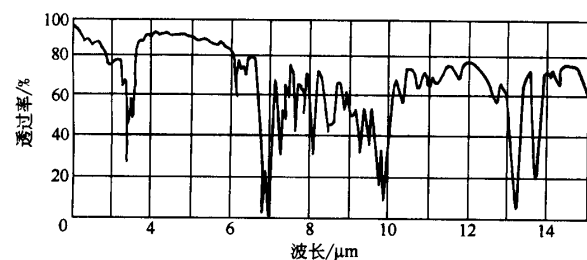
图 1-3-11 部分防老剂和促进剂的红外光谱 (1~5)



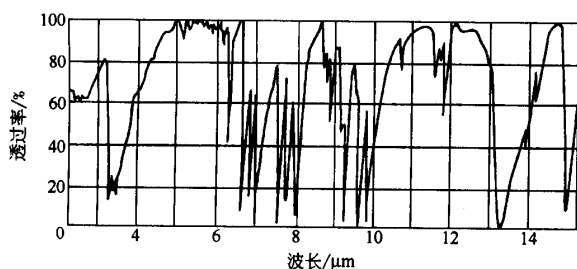
6. 促进剂EZ (二乙基二硫代氨基甲酸锌)



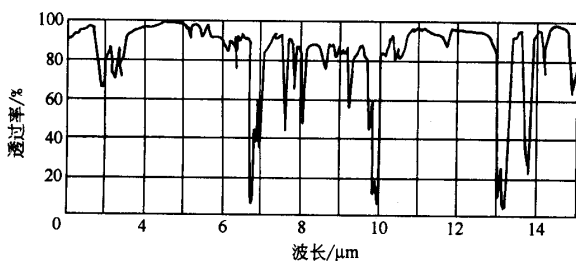
7. 促进剂CZ (N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)



8. (N-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺)

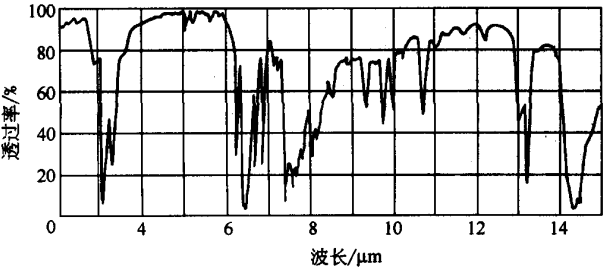


9. 促进剂M (2-巯基苯并噻唑)

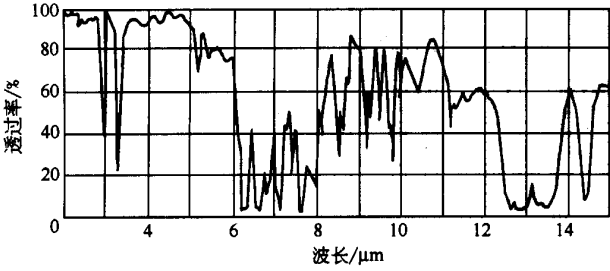


10. 促进剂DM (二苯并噻唑二硫化物)

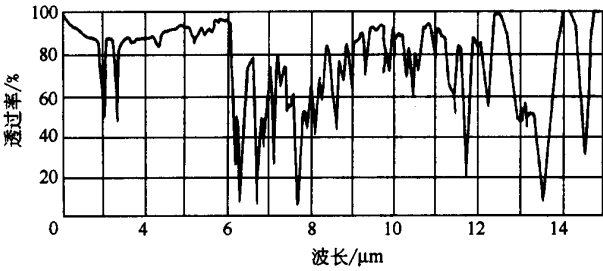
图 1-3-11 部分防老剂和促进剂的红外光谱 (6~10)



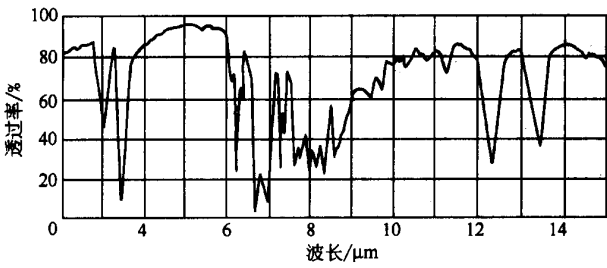
11. 促进剂 C (二苯基硫脲)



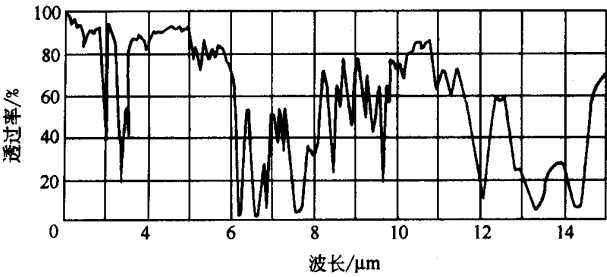
12. 防老剂 PA (苯基- $\alpha$ -萘胺)



13. 防老剂 D ( $\beta$ -苯基萘胺)

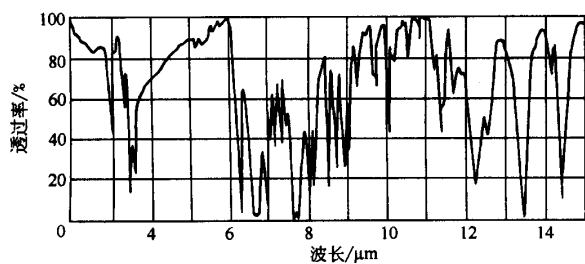


14. 防老剂 H (丙酮苯胺缩合物)

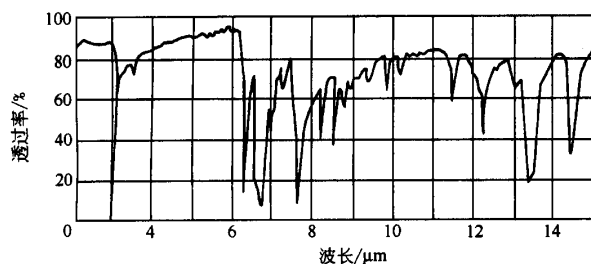


15. 防老剂 DDA (二苯胺衍生物)

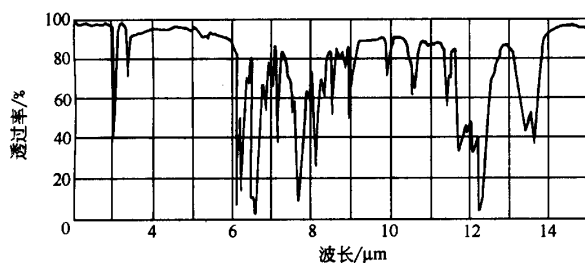
图 1-3-11 部分防老剂和促进剂的红外光谱 (11~15)



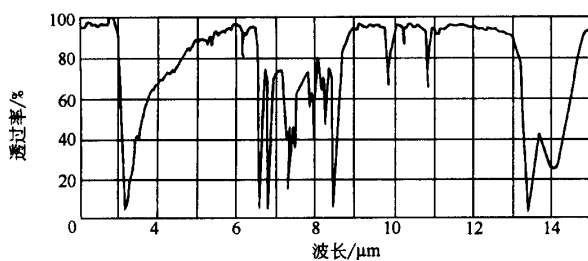
16. 防老剂4010(*N*-苯基-*N'*-环己基对苯二胺)



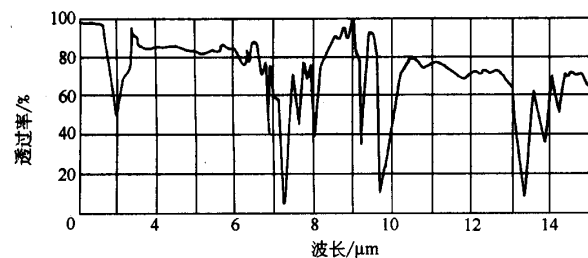
17. 防老剂DP(*N,N'*-二苯基对苯二胺)



18. 防老剂White(*N,N'*-二-β-萘基对苯二胺)



19. 防老剂MB(2-甲基苯并咪唑)



20. 防老剂MBZ(2-甲基苯并咪唑)

图 1-3-11 部分防老剂和促进剂的红外光谱 (16 ~ 20)

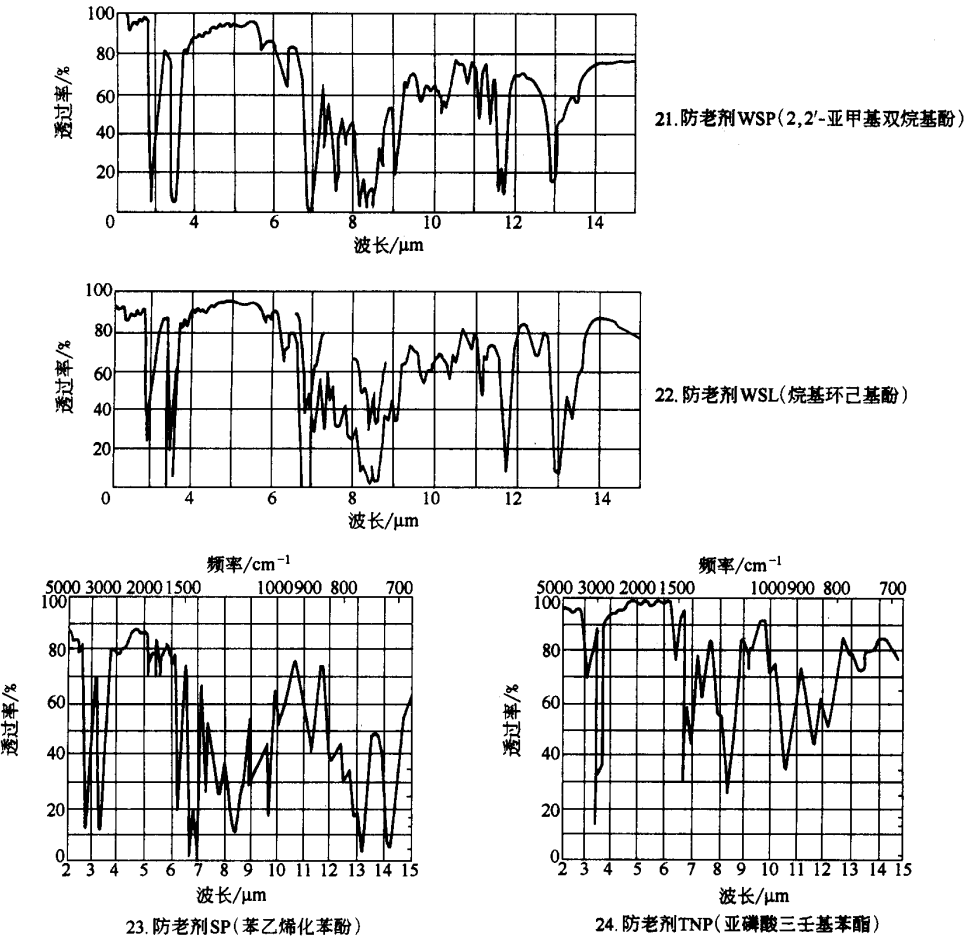


图 1-3-11 部分防老剂和促进剂的红外光谱 (21~24)

五、紫外光谱法

紫外吸收光谱也是对防老剂和促进剂进行定性和定量分析的有效方法。对于纯净的化合物可直接与已知的紫外吸收光谱相比较进行鉴定。对于添加到聚合物中的促进剂和防老剂的分析，一般应选择合适的溶剂从试样中抽提出待测组分，必要时再对抽提物进行有效的分离，如色层法分离等，然后用紫外光谱法鉴定。表 1-3-7 为部分品种的紫外吸收光谱的特征。生胶中防老剂的定量分析，可以用适当的溶剂溶解或抽提，稀释、定容后在选定的波长下直接测定溶液的吸光度，以标准曲线法求得防老剂的含量。胶料中的促进剂可以用选择抽提法或抽提分解法分离后进行定量测定。

表 1-3-7 促进剂、防老剂的紫外吸收光谱

类别		化合物	最大吸收 波长/nm	最小吸收 波长/nm	溶剂	浓度/ mg·(100ml) <sup>-1</sup>
促进剂	噻唑及其 次磺酰胺衍 生物	2-巯基苯并噻唑	238, 325	267	乙醇	1.00
		2-巯基苯并噻唑				
		二硫化二苯并噻唑				
		N-环己基-2-苯并噻唑	330	273	氯仿	1.00
		次磺酰胺	275	253	氯仿	2.50
			224, 246	244, 254	乙醇	2.00
			280, 288	286, 296		
		N-环己基-2-苯并噻唑	299		氯仿	2.00
		次磺酰胺	280, 299	256, 297	乙醇	2.00
		N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺	224, 274	252, 296		
			288, 299		氯仿	2.00
		N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺	275, 299	254, 297		
	噻唑啉类	2-巯基噻唑啉	275	225	乙醇	1.00
	咪唑啉类	2-巯基咪唑啉	240	—	乙醇	1.00
	胍类	邻甲苯基双胍	240	223	乙醇	2.00
		二邻甲苯胍	—	—	乙醇	3.00
		二苯胍	257	227	乙醇	2.00
	秋兰姆类	四甲基秋兰姆一硫化物	280	240	乙醇	1.00
		四甲基秋兰姆二硫化物	—	—	乙醇	2.00
		双五次甲基秋兰姆一硫化物	—	—	氯仿	1.82
	醛胺类	乙醛苯胺缩合物	250, 292	226, 278	乙醇	2.00
		丁醛苯胺缩合物	252.302	279	乙醇	2.00
	二硫代氨基 甲酸盐类	二甲基二硫代氨基甲酸锌	260, 278	275	氯仿	2.00
		二乙基二硫代氨基甲酸锌				
		二正丁基二硫代氨基甲酸锌				
		乙基苯基二硫代氨基甲酸锌				
		五次甲基二硫代基甲酸锌				
		五次甲基二硫代氨基甲酸哌啶盐				



续表

类别		化合物	最大吸收 波长/nm	最小吸收 波长/nm	溶剂	浓度/ mg·(100ml) <sup>-1</sup>
防 老 剂	萘胺类	丁间醇醛-α-萘胺	252, 335	240, 305	乙醇	1.00
		N-苯基-α-萘胺	253, 340	236, 285	乙醇	1.00
		N-苯基-β-萘胺	272,311,348	232,284,332	乙醇	1.00
	亚苯基二 胺类	N,N'-二苯基-对苯二胺	244,305	235,254	乙醇	1.00
		N-N'-二-β-萘基-对 苯二胺	320	295	氯仿	1.00
	二苯胺类	二甲氧基二苯胺	240, .285	230,255	乙醇	10.00
	酚类	4,4'-二羟基二苯基环己烷				
		2,2'-亚甲基双(4-甲基- 6-叔丁基苯酚)	278	254~258	乙醇	10.00
			282	248	乙醇	10.00
		2,6-二叔丁基-4-甲基苯 酚	280	252	乙醇	10.00

第五节 硫化橡胶中无机物的分析

硫化橡胶中无机物的来源有多种,大量的的是以添加剂的形式加入的,如作为活化剂加入的氧化锌,作为补强剂和填充剂加入的碳酸钙以及加入含有一定金属离子的助剂等,另外从催化剂、其他原材料以及生产工艺中带进的无机元素也很多,如铁、钙、钠、镁等元素。通常从硫化橡胶中分离无机物的方法是将硫化橡胶炭化、高温灰化使主体挥发掉,无机物残留在灰分中从而达到分离的目的。对于含碳、氧及氮等元素的饱和及不饱和硫化橡胶可直接炭化、灰化。对于含卤素的硫化橡胶,应加入浓硫酸缓慢炭化,以防止金属离子的损失,从而予以准确测定。

一、橡胶灰分的测定

称取 1~5g 粉碎的试样(精确至 0.1mg)于 50ml 已在(950±25)℃的马福炉中加热约 30min 冷却后称量的瓷坩埚中,在通风橱中用调温电炉慢慢加热坩埚,避免使试样着火,并防止试样溢出或溅出损失。当橡胶分解炭化后,逐渐升高温度至挥发性分解产物基本赶尽,只留下干的炭化残余物。将盛有残余物的坩埚移入炉温为(950±25)℃的马福炉中,微启炉门通入足量的空气使炭氧化。继续加热直至炭完全氧化成为净灰为止。从炉中取出盛灰的坩埚,放入干燥器中冷却至室温后称量并精确至 0.1mg。将此盛灰坩埚再放入(950±25)℃的马福炉中加热约 30min,取出放入干燥器中冷却至室温,再称

量,直至连续两次称量结果之差不大于灰分含量的 1% 为止。灰分的质量分数按下式计算:

$$\text{灰分}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100$$

式中  $m_0$ ——试样质量, g;

$m_1$ ——空坩埚质量, g;

$m_2$ ——坩埚与灰分质量之和, g。

对于含卤素的样品在灰化试样时加入 3.5ml 浓硫酸,防止部分无机物生成易挥发的氯化物等,使测定结果偏低。

## 二、灰分中无机物的分离

称取 2~3g 剪碎的试样,按上述方法制成灰分(如灰分呈蓝绿色,可能有钴存在),加 5ml 1mol/L 乙酸溶液,加热至沸腾,静止,取上层清液(试液 A)鉴定:钙离子、镁离子、锌离子、铅离子。残渣用乙酸溶液洗涤两次,加 5ml 盐酸,加热溶解,静止,取上层清液(试液 B)鉴定:铁离子、铝离子、锑离子。残渣用盐酸洗涤两次,再用蒸馏水洗至中性,干燥后移入铂坩埚,加 4g 等量的无水碳酸钠、无水碳酸钾混合物,搅拌均匀,放入 800℃ 的高温炉中熔融至透明,冷却,加 5ml 盐酸溶解(试液 C)鉴定:钡离子、钛离子和硅酸根离子。灰分中无机物的分离程序见图 1-3-12。

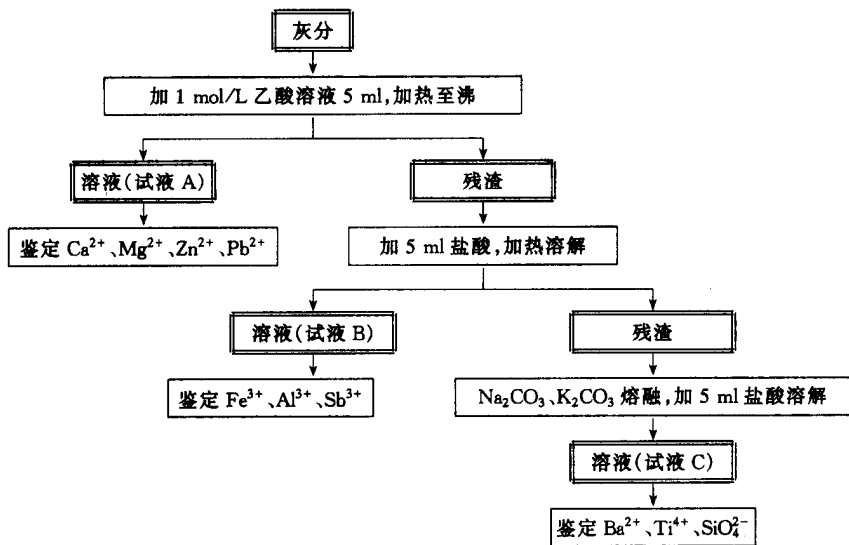


图 1-3-12 灰分中无机物的分离程序

## 三、无机离子的分别鉴定

鉴定各离子时需做空白试验和在试液中加入相应的比对溶液的比对试验。

(1) 钙离子的鉴定 取 1ml 试液 A 于试管中,加 3~5 滴氨水调至弱碱性。如出现沉淀,离心分离,取其清液,加入 0.5ml 草酸铵饱和溶液,加热,如出现白色沉淀,表示有钙离子存在。

(2) 镁离子的鉴定 取 2~3 滴试液 A,置于白色点滴板上,加 3~5 滴 250g/L NaOH 溶液调节溶液至强碱性。然后加 1~2 滴 0.01g/L 对硝基苯偶氮间苯二酚(镁试剂 I)溶液,用玻璃棒搅拌,如有天蓝色沉淀生成,表示有镁离子存在。

(3) 锌离子的鉴定 取 2~3 滴试液 A,置于白色点滴板上,加 1 滴 1g/L 硫酸铜溶液,1 滴 20g/L 硫氰酸汞铵溶液,用玻璃棒搅拌并摩擦点滴板,慢慢产生紫色沉淀,表示有锌离子存在。

(4) 铅离子的鉴定 取 1~2 滴试液 A(如按含卤素橡胶制取灰分的试样,则取试液 B),置于白色点滴板上,加 1~2 滴 100g/L 重铬酸钾溶液,如产生黄色沉淀,表示有铅离子存在。

(5) 铁离子的鉴定 取 2~3 滴试液 B,置于白色点滴板上,加入 1~2 滴 100g/L 亚铁氰化钾溶液,如有深蓝色沉淀产生,表示有三价铁离子存在。

(6) 铝离子的鉴定 在小条滤纸上滴 1 滴 100g/L 的亚铁氰化钾溶液,烤干后加 1 滴试液 B,将滤纸放在浓氨水瓶口熏 1~2min,然后加 1 滴 0.5g/L 1,2-二羟基蒽醌-3-磺酸钠(茜素磺酸钠)溶液于滤纸的潮湿斑点上。再用氨熏,小心烤干滤纸条,如滤纸上呈现玫瑰红色环,表示有铝离子存在。

(7) 锑离子的鉴定 取 2~3 滴试液 B,置于白色点滴板上,加一小粒固体亚硝酸钾,待剧烈作用停止后,加 1~2 滴 0.1g/L 罗丹明 B 溶液,如溶液变紫色,表示有锑离子存在。

(8) 钡离子的鉴定 将试液 C 用氨水调节 pH 值到 6~8,取 1 滴点在滤纸上,加 1 滴 5g/L 玫瑰红酸钠溶液,如出现红褐色斑点,再用盐酸溶液润湿斑点呈鲜红色,表示有钡离子存在。

(9) 钛离子的鉴定 取 2ml 试液 C 置于试管中,逐滴加入约 1ml 过氧化氢,同时振荡,如溶液呈现金黄色,再加 100g/L 氟化钾溶液,如黄色消失,表示有钛离子存在。

(10) 硅酸根离子的鉴定 取 2 滴试液 C 置于试管中,加 2 滴钼酸铵溶液,微微加热,待冷却后加 1 滴 1g/L 联苯胺乙酸溶液和 3~8 滴乙酸钠饱和溶液,如呈蓝色,表示有硅酸根离子存在。

定性分析橡胶中无机组分至关重要,对拟定下一步的定量分析方法和判断橡胶产品的性能均具有重要意义。除用上述化学法鉴定无机物外,还可以用发射光谱法、原子吸收光谱法、薄层色谱分析法、极谱法等加以鉴定。

## 四、无机元素的测定

橡胶中无机元素的定量测定方法有多种,如化学法、原子吸收光谱法、分光光度法、极谱法等。举例介绍如下。

(1) 硫化橡胶中锌含量的 EDTA 容量法测定 将试样灰化,用盐酸溶解灰分。如含硅则用氢氟酸与硫酸处理不溶性残渣。加入氯化铝和氟化铵,使钙、镁以六氟合铝酸盐的形式沉淀。铁和钛与过量的铝和氟离子生成络合物而消除或减小了干扰。对大量的

铁可以加入 2,4-戊二酮以进一步消除干扰。以双硫脲为指示剂,用 EDTA 二钠盐标准滴定溶液滴定锌。具体操作步骤如下:称取约 1g 试样(精确至 0.0001g)于 30ml 瓷坩埚中,在电炉上完全炭化(防止试样着火),在  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$  马福炉中烧去全部炭素,得到纯净的灰分。在灰分中加入 10ml 水和 10ml 浓盐酸,加热煮沸,冷却后过滤于 100ml 容量瓶中。从容量瓶中吸取 25ml 滤液于 250ml 具塞锥形瓶中,加 2ml 氯化铝溶液[ $c(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.1\text{mol/L}$ ],5ml 氯化镁溶液[ $c(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.1\text{mol/L}$ ]和 10ml 氟化铵溶液[ $c(\text{NH}_4\text{F}) = 3\text{mol/L}$ ],滴加氨水调至  $\text{pH} = 7$ 。煮沸 30s,冷却至室温。加 20ml 缓冲溶液( $\text{pH} = 4.7 \sim 4.8$ ),60ml 丙酮和 5ml 2,4-戊二酮溶液[10%(V/V)的丙酮溶液]。在冰浴中冷却后再加 5 滴双硫脲指示剂(1g/L 的丙酮溶液)和 1 滴次甲基蓝指示剂(1g/L 的乙醇溶液),用 0.01mol/L EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色即为终点。

测得的锌含量用氧化锌的质量分数表示,按下式计算:

$$\text{ZnO}(\%) = \frac{c \times V \times 0.08138}{m \times 25/100} \times 100$$

式中  $c$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度, mol/L;

$V$ ——滴定消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, ml;

$m$ ——试样的质量, g。

如果灰分中有较多不溶性残渣,则应将残渣连同滤纸一起转移到铂坩埚中,低温炭化滤纸,并于  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$  马福炉中灼烧至炭完全氧化为止。在坩埚中加几滴浓硫酸,再加 5ml 氢氟酸,轻轻摇动坩埚加热蒸发至干,重复处理两次。在坩埚中加入 10ml 水和 10ml 盐酸,加热煮沸,冷却后过滤于上述 100ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,然后测定。硫化橡胶中钙、镁、锌、铝、铁、钡、铅、钛等无机元素均可用容量法测定。

(2) 橡胶中铁含量的分光光度法测定 橡胶试样经灰化,灰分以盐酸溶解,用缓冲溶液调节  $\text{pH}$  值至 5 左右,再加盐酸羟胺和 1,10-菲罗琳溶液处理显色,形成红色铁络合物,用分光光度计在 510nm 波长处测定吸光度,用标准曲线法测定试样的铁含量。

称取经剪碎的试样 0.5 ~ 2g(称准至 0.1mg),置于 50ml 瓷坩埚中,按灰分测定法进行灰化,冷却后加入 5ml 盐酸和 5ml 水,置于水浴上溶解并蒸发至溶液剩留 1 ~ 2ml,如果溶液呈橘黄色,表明有大量的铁存在,这时应再加 5ml 盐酸,继续溶解并蒸发至 1 ~ 2ml。用少量水稀释溶液并过滤于 50ml 容量瓶中。若有残渣,把残渣转入 30ml 铂坩埚中,再进行灰化,待灰分冷却后,加几滴浓硫酸和 15ml 氢氟酸煮沸,蒸干。重复此操作一次,加 1 + 1 盐酸 5ml,然后并入上述 50ml 容量瓶中,用水稀释至刻度。

在一系列 50ml 容量瓶中,分别加入 0.0、0.5ml、1.0ml、5.0ml、10.0ml、15.0ml、20.0ml  $10\mu\text{g/ml}$  的铁标准溶液,各加入 1ml 盐酸、10ml  $\text{pH} = 5$  的乙酸-乙酸钠缓冲溶液、1ml  $100\text{g/L}$  盐酸羟胺溶液及 10ml  $1\text{g/L}$  1,10-菲罗琳溶液,用水稀释至刻度,静置 15min。在分光光度计波长 510nm 下以空白溶液为参比,用 1cm 比色皿测定吸光度。以 50ml 测定溶液中含铁量(微克)为横坐标,其相应吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

从上述处理好的 50ml 容量瓶样品溶液中吸取 2ml 到 50ml 容量瓶中,加入 10ml  $\text{pH} = 5$  的乙酸-乙酸钠缓冲溶液、1ml  $100\text{g/L}$  盐酸羟胺溶液及 10ml  $1\text{g/L}$  1,10-菲罗琳溶液,用水稀释至刻度,静置 15min。同时做空白试验,在与测定标准系列相同仪器条件下,以空白试验溶液为参比,测定吸光度。从标准曲线上查出铁的质量。

试样中铁的质量分数按下式计算：

$$Fe(\%) = \frac{m_1}{m \times 2/50 \times 10^6} \times 100$$

式中  $m_1$ ——标准曲线上查得铁的质量,  $\mu\text{g}$ ;

$m$ ——试样质量,  $\text{g}$ 。

(3) 硫化橡胶中铅的火焰原子吸收光谱法测定 含卤素试样用硝酸和硫酸进行处理, 蒸发掉残余酸。不含卤素试样用干法灰化。灰分与乙酸铵溶液共煮, 以溶解铅, 如有不溶性硅酸铅存在, 要用盐酸、硝酸和过氧化氢一起煮沸, 以转化成氯化物。试样溶解后, 配成适当浓度溶液, 以铅空心阴极灯为光源, 选定仪器最佳测试条件, 测定波长为  $283.3\text{nm}$  的吸光度。根据在相同条件下确定的铅标准工作曲线, 计算试样中铅含量。

称取约  $0.15\text{g}$  剪碎的试样(称准至  $0.0001\text{g}$ )于  $75\text{ml}$  瓷蒸发皿中, 在调温电炉上缓慢加热, 使有机组分分解至无浓烟逸出, 然后移入  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$  的马福炉中灰化  $1.5\text{h}$ 。如为含卤素试样, 则用湿法灰化。称取约  $0.15\text{g}$  剪细的试样(称准至  $0.0001\text{g}$ )于  $100\text{ml}$  烧杯中, 加  $3\text{ml}$  硫酸和硝酸的混合液  $(1+1)$ , 在电炉上缓慢加热到试样完全分解, 并冒白烟, 然后把它转移到  $75\text{ml}$  瓷蒸发皿中, 蒸发至近干, 移入  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$  的马福炉中灰化  $1.5\text{h}$ 。待灰分冷至室温后, 加  $15\text{ml}$   $180\text{g/L}$  乙酸铵溶液, 煮沸, 用定量滤纸过滤于  $100\text{ml}$  容量瓶中, 滤纸和残渣于  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$  的马福炉中再进行灰化, 冷至室温后, 加  $10\text{ml}$  盐酸、 $5\text{ml}$  硝酸和  $10$  滴过氧化氢, 煮沸约  $10\text{min}$ 。冷却, 过滤, 滤液收集于上述  $100\text{ml}$  容量瓶中, 用水洗涤残渣, 用  $1+100$  盐酸溶液稀释至刻度, 摇匀。

在一组  $6$  个  $100\text{ml}$  容量瓶中, 分别加入  $0.0$ 、 $2.0\text{ml}$ 、 $4.0\text{ml}$ 、 $6.0\text{ml}$ 、 $8.0\text{ml}$ 、 $10.0\text{ml}$   $100\mu\text{g/ml}$  铅标准溶液, 用  $1+100$  盐酸溶液稀释至刻度, 摇匀。在选定的仪器最佳分析条件下, 依次测定在波长为  $283.3\text{nm}$  处的吸光度。以每毫升标准溶液中含铅的微克数为横坐标, 相应的经过空白校正的吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

在相同的测试条件下测定试样的吸光度, 同时做空白试验。从标准曲线上查得试液和空白试验溶液中铅的含量, 按下式计算试样中铅的质量分数。

$$(Pb)(\%) = \frac{C_1 - C_0}{100 \times m}$$

式中  $C_1$ ——由标准曲线查得的空白溶液的铅含量,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$C_0$ ——由标准曲线查得的空白溶液的铅含量,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$m$ ——试样质量,  $\text{g}$ 。

原子吸收法具有灵敏度高、选择性好、抗干扰能力强, 能测定元素多等优点。对于测定硫化橡胶中微量金属元素具有快速、简便、准确的特点, 是一种有效的定性、定量分析手段。

## 第六节 橡胶中树脂的分离和鉴别

随着橡胶工业的发展, 添加到橡胶中的树脂逐渐增多, 根据树脂在其中所起的作用

不同,可将其分为3种类型:作软化剂用的古马隆树脂和松香改性树脂;作硫化剂用的环氧树脂和酚醛树脂;为改善橡胶制品的某些性能与橡胶并用的树脂,一般称为塑料。对这些树脂的鉴别,必须首先进行有效的分离才能取得满意的结果。

## 一、树脂的分离

从橡胶中分离树脂的方法主要有抽提法、溶解法和色谱法。目前最常用的分离方法是抽提法,即选择适当的溶剂在一定的温度下将树脂从橡胶中抽提出来。对于要求精细一些的分离,可进行多级抽提,先用一定的溶剂将干扰物抽提出来分离掉,然后再用适当溶剂将树脂抽提出来。抽出物中不同的树脂类型可用溶解法进一步加以分离。图1-3-13为橡胶抽出物中树脂的溶解性分离示例。

## 二、树脂的鉴别

在进行有效分离的基础上,对橡胶中不同树脂进行鉴别主要有化学反应显色法、薄层色谱法、红外光谱法、裂解气相色谱法等,简便易行的是前面两种方法。

### (1) 化学反应显色法

①环氧树脂的鉴定 取1~2ml试样的丙酮抽出浓缩液置于试管中,加入2ml冰乙酸,2滴5%的过碘酸和2ml 0.5mol/L硫酸溶液,用力振荡之后静止10min。然后加1.5ml亚硫酸和2滴席夫试剂,如果在10~30min以内出现玫瑰红色,则说明有环氧树脂存在。

席夫试剂的配制:取0.2g可溶性碱性品红溶解于100ml水中,然后通入二氧化硫使之褪色,如果仍有棕色可加入活性炭消色。

②古马隆树脂的检出 取试样0.1~0.5g用三氯甲烷溶解,加冰乙酸1ml及10%的溴-三氯甲烷溶液1ml,放置过夜。若呈红色,表示古马隆树脂存在。

③酚醛树脂的鉴定 将试样的丙酮抽出液或乙醇抽出液浓缩后,置于白色点滴板上,加入1滴饱和三氯化铁水溶液,立即出现绿环或蓝环,表示有酚醛树脂存在。

④松香的检出 取1ml抽提试液于试管中,加入1ml甲苯+乙酸酐(1+1)混合液,再加入1ml 50%硫酸,摇动1min后,静止分层,松香存在时下层出现砖红色,在紫外灯下呈紫红色(上层为土红色)。或者取数滴试液于白色点滴板上,然后将点滴板放在100℃烘箱中烘干,取出后加2滴乙酸酐、2滴50%的硫酸,如出现红紫色,过1~2min后红紫色带绿边,再过2~3min紫色消失,表示含有松香树脂。

⑤甲醛的检出 取1小片含有甲醛树脂的试样置于试管中,加(3+2)硫酸溶液2ml与少量铬变酸(1,8-二萘-3,6-二磺酸),在60~70℃水浴中保持10min,若变为紫色,表示样品中含有甲醛。

⑥间苯二酚试验 取含有树脂的样品0.5~1g和间苯二酚1.5~3g,加热裂解。冷却后,用沸水萃取,水萃取液加1滴50g/L的氢氧化钠溶液。若溶液变为红色,有特征绿色荧光,表示样品中有邻苯二甲酸存在。

⑦氯化聚醚的鉴定 取2g剪碎试样,用丙酮+二氯甲烷(1+1),抽提8h,弃去抽提

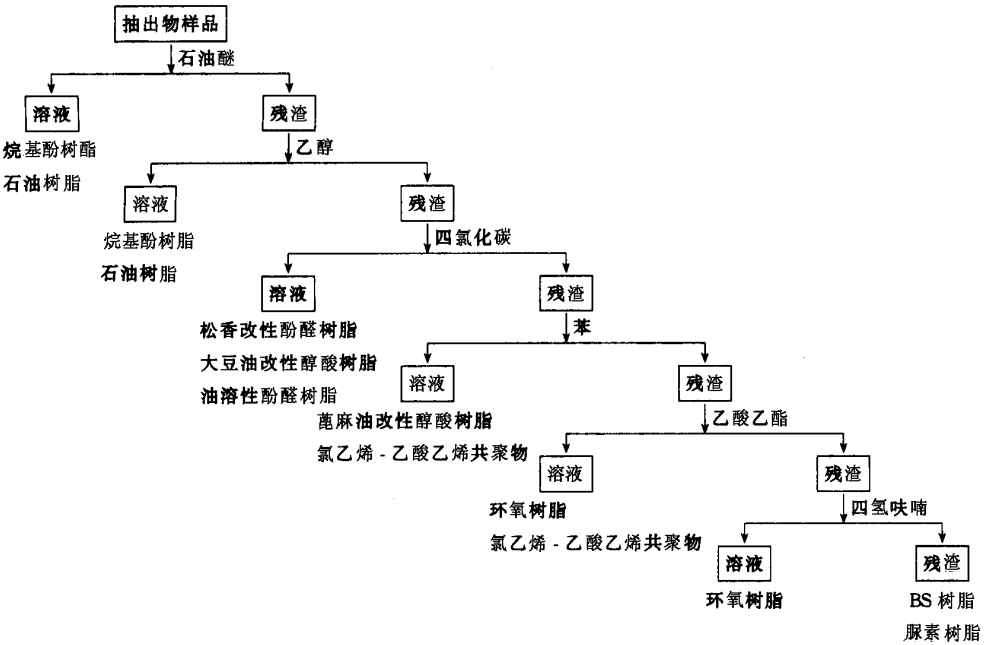


图 1-3-13 橡胶抽出物中树脂的溶解性分离示意图

液,再用二甲苯抽提 4h。取数滴抽提浓缩液于试管中,烘干后加少许草酸,在酒精灯上加。试管口处放置已被 2,6-双氯醌氯酰亚胺饱和苯溶液浸过的试纸条,然后将纸条移入氨气中显色,含羧酸酯类的化合物(如聚碳酸酯、环氧树脂和酚醛树脂等)均出现蓝绿色;氯化聚醚能使试纸迅速变成金黄色,用氨显色后变为蓝绿色,然后转化为蓝黑色并冒白烟。

⑧砒类塑料鉴定 取 2g 剪碎试样,用丙酮 + 三氯甲烷(1 + 1)抽 8h,弃去抽提液,再用二甲基甲酸胺抽提 4h。取数滴抽提浓缩液于试管中烘干,管口盖以氢氧化镍试纸(将滤纸浸入  $c[1/2N(OH)_2] = 1\text{mol/L}$  氢氧化镍溶液中,数分钟后取出用水冲洗,晾至近干即可),在酒精灯上加热试管,绿色试纸上出现黑色或灰色的圆斑点,表明有砒类塑料(聚砒、聚芳砒)存在,其他塑料均无此反应。

⑨聚甲醛的鉴定 取 2g 剪碎试样,用丙酮抽提 4 ~ 6h。再用二甲基甲酸胺或二甲基亚砒提出聚甲醛塑料。取少量抽提浓缩液于试管中烘干,加 3 ~ 4ml 12 mol/L 硫酸,再加入少量变色酸,在酒精灯上加热,若产生紫色,表示有聚甲醛存在。其他塑料均无此反应。

(2)薄层色谱法 薄层色谱法鉴定树脂是一种简便有效的仪器鉴定法。在进行薄层色谱操作前,首先需要根据不同的橡胶及所要分析的树脂种类选择合适的溶剂在快速抽提器中加热 4 ~ 8h,必要时进行多级抽提,使树脂进入抽提液。将抽提液加热浓缩,然后在硅胶 G 薄层板或三氧化二铝干板上点样、层析、显色、测  $R_f$  值,根据  $R_f$  值和斑点颜色即可判断树脂类别。常见树脂在硅胶 G 板上的薄层色谱  $R_f$  值和斑点颜色列于表 1-3-8。

表 1-3-8 常见树脂在硅胶 G 板上的薄层色谱数据

树脂名称	展开剂	R <sub>f</sub> 值	显色剂	斑点颜色
古马隆树脂	苯	0.96	3% 香草醛乙醇溶液	紫色
松香树脂	苯	0.37	3% 香草醛乙醇溶液	灰黑色
2402# 树脂	甲苯 + 乙醇 + 三氯甲烷 (2 + 1 + 0.2)	0.95	10% FeCl <sub>3</sub> 水溶液	灰褐色
2123# 树脂	甲苯 + 乙醇 + 三氯甲烷 (2 + 1 + 0.2)	0.67	10% FeCl <sub>3</sub> 水溶液	红色
210# 树脂	甲苯 + 乙醇 + 三氯甲烷 (2 + 1 + 0.2)	0.46	10% FeCl <sub>3</sub> 水溶液	黄色
548#	甲醇	0.93	1% 溴甲酚氯乙醇溶液	金黄色 - 黄绿色
聚氯乙烯树脂 (抽提液裂解)	己烷 + 二氯甲烷 + 甲苯 (15 + 10 + 25)	0.14	2% 二苯卡巴脲乙醇溶液	紫色
聚芳砜树脂	丙酮 + 己烷 (1 + 1)	0.45	碘蒸气熏	黄棕色(原点橙红色)
ABS 树脂	乙酸乙酯	0.99	碘蒸气熏	黄色
聚碳酸酯	乙酸乙酯 + 苯(1 + 1)	0.98	碘蒸气熏	黄色(原点粉红色)
氯化聚醚树脂 (抽提液裂解)	苯 + 三氯甲烷(1 + 1)	1.0	碘蒸气熏	黄色

第七节 硫化橡胶中炭黑含量的测定——硝酸消化法

试样用热硝酸消化,炭黑和不溶于酸的填料经过滤、洗涤、干燥、称量。再于高温下将炭黑烧尽,称量。二次质量之差为炭黑质量。

称取 0.5g 约 1mm<sup>3</sup> 的试样,称准至 0.0002g,用滤纸包好,经丙酮 - 三氯甲烷混合液抽提 4h,转移试样于 150ml 烧杯中。在水浴上加热至没有较大的三氯甲烷味,加 30ml 硝酸,盖上表面皿于水浴上消化至液面没有较多的泡沫和气泡为止(约 1 ~ 1.5h)。若按上述条件不能被消化的试样,则首先要在试样中加 5ml 硫酸和 1g 硫酸铵在水浴上加热约 20min 使其溶胀,冷却后加 30ml 硝酸消化。趁热把溶液和沉淀一并转移到古氏坩埚中,以真空泵抽滤,用 20ml 热硝酸洗涤,倾出硝酸滤液和洗涤液。之后用 20ml 热丙酮洗涤,再用 40ml1 + 1 丙酮 - 三氯甲烷混合液洗涤。取下古氏坩埚并擦净外壁,放入 (110 ± 2)℃ 的恒温烘箱中烘干,称量,直到恒重,再转移到 550 ~ 600℃ 的高温炉中灼烧赶尽炭,再称量,直至恒重。两个质量之差即为测定炭黑的质量。炭黑的质量分数按下



式计算：

$$\text{炭黑含量}(\%) = \frac{a - b}{1.05m} \times 100$$

式中  $m$ ——试样的质量,g;  
 $a$ ——110℃测得的坩埚及其内容物的质量,g;  
 $b$ ——550 ~ 600℃测得的坩埚的质量,g;  
1.05——测定值的经验系数。

古氏坩埚的准备:在古氏坩埚底部铺一张圆形无灰滤纸,用湿法铺一层石棉,厚度以炭黑不漏滤为宜(约 1g)。在石棉上压一块多孔圆瓷片,于( 110 ± 2 )℃恒温烘箱中烘干,再转移到 550 ~ 600℃高温炉灼烧至恒重。取出置于干燥器中备用。

炭黑是橡胶工业中使用的主要补强填料,它的类型也有多种,可用其悬浮溶液的比色指数和平均吸光度进行炭黑类型的鉴别。对于有条件的实验室,硫化橡胶中的炭黑含量,也可使用管式炉高温热解法进行测定。硫化橡胶中炭黑的鉴定和测定,由于聚合物的类型对测定结果有影响,惰性无机填料也妨碍测定,所以首先必须进行聚合物鉴定和无机定性之后,再进行炭黑的鉴定与测定,否则影响测定结果。

## 第四章 助剂的应用与发展情况

### 第一节 助剂的应用

助剂的应用非常复杂,不同结构官能团结构之间、官能团结构与基础聚合物结构之间都可能发生或正或负的相互作用,助剂选择或使用得当,可以显著提高制品的加工性能和应用性能,达到事半功倍的效果;相反,助剂选择或使用不当,不仅其本身的性能难以发挥,甚至导致加工或应用性能上的缺陷。因此,了解和掌握助剂应用的基本知识对配方设计至为重要。

#### 一、助剂配合中的协同作用与对抗作用

任何一件聚合物制品实际上都是由基础聚合物与多种助剂共同构成的配合体系,这些处于同配合体系中的助剂组分之间可能发生相互作用。一般认为,两种或两种以上不同助剂结构相互配合效果高于同一配合量下各单一组分应用效果的现象称之为“协同效应”,而配合效果低于单一组分应用效果的现象则称为“对抗效应”。聚合物配方设计的目的就是最大限度地发挥不同助剂之间的协同作用,避免发生对抗效应。从根本上讲,“协同”和“对抗”作用的发现是建立在应用测试基础上的,但理论上的判断将有助于简化部分测试工作。有关“协同效应”之例在聚合物配合中举不胜举,尤以聚合物稳定化体系最为明显。聚合物的老化降解是多种因素综合作用的结果,而每一种稳定化助剂都是以一种或两种途径实现稳定化为目的的,其中必然存在局限性,如果根据聚合物降解与稳定化理论,将两种或两种以上具有不同稳定机理的助剂配合使用,并在反复测试和评价的基础上确定最佳的配合比例,必然取得良好的协同效果。例如聚合物抗氧稳定体系涉及捕获碳中心自由基、过氧自由基和分解氢过氧化物等作用途径,碳自由基捕获剂、主抗氧剂和辅助抗氧剂分别具备上述 3 种功能,但单独使用往往很难达到理想的效果,如果将 3 种类型的抗氧剂组分配合使用,相当于在聚合物配合体系中设立了三道抗氧防线,提高综合抗氧效率。据报道,目前这种三元抗氧体系可使聚烯烃的加工耐热温度达到 340℃ 左右。对抗作用是配方设计中切忌的,这一方面典型之例如受阻胺光稳定剂的应用。受阻胺光稳定剂(HALS)是一种高效的光稳定剂,但其自身具有高碱性,当与酸性树脂或助剂配合时生成一种不溶性盐,这种盐不能再生为氮氧自由基,因此光稳定效果将会大打折扣,出现“对抗效应”。铅盐、镉盐类化合物是聚氯乙烯

热稳定剂重要品种,但它们与含硫稳定剂配合时可能产生“黑变”现象,其实质就是铅离子、镉离子与硫反应生成黑色的金属硫化物,这也是聚氯乙烯配方设计中必须注意的问题。协同机理和协同效应还是复合型聚合物助剂开发的重要依据。

## 二、助剂与聚合物的配伍性

助剂与聚合物的配伍性包括助剂在聚合物中的相容性与分散性和它们之间在稳定性方面的相互影响两个方面的内容。这也是聚合物配方设计时必须首先考虑的问题。

助剂与聚合物的相容性主要取决于它们结构的相似性,即符合相似相容的原理。例如极性较强的助剂一般在极性聚合物树脂或胶料中具有较好的相容性,而在非极性或弱极性聚合物中的相容性则较差。

对于多数助剂,尤其是稳定化助剂来说,助剂长期、稳定、均匀地存在于聚合物制品中是保证其持久发挥作用的根本,这就要求助剂在聚合物体系中必须具有良好的相容性。如果助剂与聚合物的相容性差,助剂就容易析出,一方面助剂的析出将导致聚合物配合体系中其浓度的降低,意味着功能的消弱或丧失;另一方面还可能造成制品表现性能的恶化。一般地讲,固体助剂的析出俗称“喷霜”,制品表面出现发雾现象;液体助剂的析出则称“渗出”或“出汗”,制品表面表现有发黏现象。当然,并非所有的助剂都要求与聚合物具有很好的相容性,相反,一些助剂恰恰利用了助剂与聚合物体系有限的相容性而发挥作用。这一方面比较典型的例子如表面活性剂类添加型抗静电剂。防雾滴剂、内添加型脱模剂和防粘连剂、润滑剂等。

相容性主要针对在聚合物中具有溶解性的助剂品种而言,而对于一些高熔点和在聚合物中不溶解的助剂来说,例如无机填料或颜料,它们在聚合物体系中是以非均相的形式存在的,不能用相容性的概念来描述,通常用分散性评价其在聚合物中的分散程度。此类助剂的分散性一般与粒径、表面活化性能密切相关,超细和经表面活化的无机填料或颜料易于分散。当然,对于轮胎工业中大量使用的炭黑填料和色母料与着色中使用的颜料,往往还需添加相应的分散性助剂。

助剂与聚合物的配伍性还涉及到另外一个重要问题,即稳定性问题。无论哪种助剂,都希望其在聚合物配合体系中能够稳定,持久地发挥作用,也就是说不能与基础聚合物或其他助剂体系发生有害的化学反应。值得注意的是,有些聚合物在加工或应用中不可避免地要发生分解,并可能释放出酸性或碱性组分,容易导致某些助剂的分解或失效。另一方面,有些助剂也可能对聚合物的降解起到促进作用。了解助剂与聚合物的配伍性是聚合物配方设计的重要环节。

## 三、助剂的耐久性

在聚合物制品的加工和应用中,助剂的损失包括 3 种基本途径,即挥发、抽出和迁移。挥发损失是指助剂在聚合物制品加工应用中由于受热等因素的影响而从熔体或表面挥发的损失途径,挥发性的大小在加工和应用确定的条件下主要取决于助剂本身的结构,一般地讲,分子量较低的助剂挥发性较大,支链化程度越高越容易挥发,蒸气压参数是表征助剂挥发性的一个重要指标,这也是当今世界聚合物助剂向高分子量化发展的重

要原因。抽出损失是指助剂被应用介质从制品中萃取或抽提而造成的损失,抽出性与助剂在各种不同介质中的溶解度直接相关,选择助剂品种时有必要了解制品的使用环境和介质,如对于易洗涤的制品要选用耐水和耐肥皂水抽出的助剂品种,而对于在液压油等介质中使用的聚合物制品则需考虑助剂的耐烃类油剂抽出性。迁移损失是指当两种不同的聚合物制品接触使用时,助剂从一种制品向另一种制品中转移的损失途径,迁移性的大小与助剂在不同聚合物中的溶解性有关,有些助剂的迁移还可能导致另一种制品引起“色变”等不良现象的发生。

#### 四、助剂对加工条件的适应性

聚合物制品形态各异,加工方式多样,在设计配方时必须考虑各种助剂对加工条件的适应性。助剂对加工条件的适应性主要考虑其耐热性,即要求助剂在加工温度下不分解、不易挥发和升华,这一点在现代聚合物加工要求高速率、高剪切的形势下显得非常重要。除耐热性外,助剂对加工条件的适应性还表现在对加工设备的保护方面,助剂品种在聚合物加工中不应应对加工设备或模具表面产生腐蚀,不积垢,易清洗。

#### 五、制品用途对助剂的制约

助剂的功能最终体现在制品的应用上,但应用领域对制品性能的要求往往是多方面的,因此,助剂不仅要满足自身功能的发挥,而且还必须考虑其外观(如色相)、气味、污染性、耐久性、电气性能、热性能、耐候性和卫生性等对制品的影响。例如,对苯二胺类抗氧剂的抗氧性能虽然卓越,但由于具有污染性,仅限于在黑色橡胶制品中应用,不能作为白色和艳色塑料、橡胶制品的抗氧剂使用。MBS 是聚氯乙烯性能优异的抗冲改性剂,由于其耐候性差而不宜在户外制品中使用。

助剂的卫生性是一个十分敏感的社会问题,本章还将作专门叙述,这里不再赘论。

## 第二节 助剂工业的历史与现状

聚合物助剂工业是聚合物工业的伴生产业,其形成和发展与聚合物工业的技术进步密切相关。纵观助剂工业发展的历史轨迹,大致可以分为如下几个主要时期。

### 一、萌生期

一般认为,聚合物助剂工业是从 Goodyear 和 Hancock 首先发现硫黄对天然橡胶的硫化交联作用,并使之成为有用材料而开始起步的。因此,聚合物助剂工业的萌生期可以上溯到 19 世纪 40 年代,这一时期一直延续到 20 世纪 30 年代,历经近一个世纪。其突出特征是人们以天然橡胶和为数不多的合成树脂或天然树脂的加工应用为对象,在众多的天然化合物或合成化合物中寻找能够改善和提高聚合物的加工性、稳定性和应

用性的物质。除硫黄作为天然橡胶的硫化剂外,铅白作为聚氯乙烯的热稳定剂赋予了这种树脂新的生命,樟脑、蓖麻油和简单酯类化合物作为 PVC、纤维素树脂等极性聚合物的增塑剂使其加工性和柔软性得到很好地改善。同时,磷酸酯类化合物的阻燃增塑作用、苯酚类化合物的抗氧功能等也都是这一时期发现并付诸实用的成功范例。

## 二、形成期

经过 20 世纪 30 年代到 50 年代约 30 年的演变过程,聚合物助剂工业开始由萌生期进入形成期。一方面,随着各种合成树脂、合成橡胶品种和数量的迅速增加,助剂在聚合物中的作用和地位逐渐为人们所认识,加之在萌生期发现和积累的经验和知识增多,科学家们开始寻求探讨各种助剂的改性机理和规律,增塑剂、抗氧剂、热稳定剂、阻燃剂、交联剂(包括硫化剂)、硫化促进剂等主要助剂类别的最朴素改性或稳定化理论体系开始建立;另一方面,以 PVC、聚苯乙烯、聚烯烃等热塑性树脂和天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等弹性体材料为主要应用对象的各种类型助剂的基本品种实现了工业化生产和商品化供应,聚合物助剂工业的基本雏形逐渐显露。但从助剂的门类、市售产品的数量、市场规模和质量管理、性能评价等多角度观察,聚合物助剂作为一个行业还处于非常幼稚的时代。

## 三、发展期

大约从 20 世纪 50 年代后期持续到 80 年代初。作为主要标志,聚合物助剂的门类趋于齐全,改性和稳定化机理研究更加深入,各种理论体系基本完善,品种开发和市场规模得到空前的发展。举例来说,这一时期建立和形成的聚合物抗氧稳定机理、PVC 热老化和热稳定机理、聚合物光降解和紫外线稳定化理论、橡胶硫化体系理论、聚合物阻燃和抗静电理论极大地推动了这些体系助剂品种的开发,期间应市的受阻酚类抗氧剂 1010、抗氧剂 1076。亚磷酸酯类辅助抗氧剂 168、对苯二胺类、酮胺类橡胶防老剂、苯并三唑类紫外线吸收剂。受阻胺光稳定剂、次磺酰胺类橡胶促进剂、有机锡热稳定剂、卤系阻燃剂、丙烯酸酯类加工和抗冲改性剂等迄今仍不失为聚合物助剂市场的主导产品。与此同时,一些通用型品种的生产技术得到进一步的改进,邻苯二甲酸酯类增塑剂的非酸催化和连续化生产成为现实。助剂的性能评价和质量保证体系也初步形成。可以说,这一时期塑料助剂和橡胶助剂(亦称橡胶化学品)已经成为一个独立的精细化工行业门类。从应用对象来看,其品种开发的对象已不仅仅局限于软质聚氯乙烯、天然橡胶等制品,而适用于聚烯烃、工程热塑性树脂、硬质 PVC、特种橡胶制品的高性能、多功能助剂品种不断涌现。

## 四、成熟期

自 20 世纪 80 年代开始,21 世纪仍将延续相当一段时间,最突出的特征表现在如下几个方面:其一,理论研究更加深入,功能化、专用化、复合化品种层出不穷,助剂在聚合物加工和改性中的作用愈加突出;其二,全球性卫生与安全、环境与生态保护的法规日趋严格和广泛,助剂的清洁生产技术和无毒、无公害品种的开发备受重视。

迄今为止,聚合物助剂(包括塑料助剂和橡胶助剂)已发展成为精细化工的一个重要分支。据统计,2000 年全球塑料助剂的总消耗量达 855 万 t(不包括填充剂),销售额约 16 亿美元,其中增塑剂的消耗量最大,占塑料助剂总消耗量的 59%,其次分别为阻燃剂 12%,加工和抗冲改性剂 8%,热稳定剂 6%,润滑剂和脱模剂 6%,抗氧剂 3%,有机过氧化物交联剂 2%,光稳定剂 1%,其余助剂 3%。从应用领域来看,聚氯乙烯仍然是塑料助剂最主要的消费对象,其消耗量约占整个塑料助剂市场的 85%左右。橡胶助剂的消耗量一般为生胶耗量的 4%,2000 年世界生胶耗量为 7700 万 t,橡胶助剂的消费量约 70 万 t。按功能统计,防老剂占 50%,促进剂占 40%,其余为其他类型助剂。从用途分析,轮胎对助剂的消耗量最大,占 65%,其次分别为工业橡胶制品 18.5%,鞋类 6%,乳胶制品 3.5%,电线电缆 1%。

相比之下,我国的聚合物助剂工业起步较世界发达国家至少晚了 30 年。20 世纪 50 年代,国家百废待兴,伴随轮胎工业和聚氯乙烯工业的发展,与之相配套的萘胺类防老剂、邻苯二甲酸酯类增塑剂、盐基性铅盐和硬脂酸皂类热稳定剂开始试制和生产,这些都无疑标志着我国聚合物助剂工业的诞生和起步。直到 1965 年,国内 PVC 树脂的产耗量首次突破 10 万 t 大关,轮胎和橡胶制品的生产亦初具规模,以 PVC 助剂(尤其是软质制品配套的增塑剂、热稳定剂等)为核心的塑料助剂和以硫化体系、防老体系助剂为主要内容的橡胶助剂引起了化工主管部门的关注,随后进行的全国性调研和组织起草的第一个“塑料橡胶助剂品种赶超规划(建议)”表明我国聚合物助剂行业开始步入形成期。这一时期大概经过了 15 年,延续到十一届三中全会前后。期间,增塑剂发展最快,数百套千吨级邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)装置雨后春笋般地出现在祖国各地。同时,橡胶促进剂、防老剂等形成了包括南京化工厂、沈阳东北助剂厂、兰化有机厂和黄岩助剂厂在内的四大基地。需要指出的是,受农业大棚、乙烯工程建设等因素的影响,抗氧剂、光稳定剂、阻燃剂、抗静电剂、发泡剂、防焦剂、塑解剂等助剂类别的基本品种得到开发和应用。塑料、橡胶助剂的信息、科研、规划、生产、标准化和质量检测体系基本建立。至此,我国聚合物助剂的行业框架已经形成。但总体来看,全国助剂工业的基础还比较薄弱,品种配套性不强,生产技术落后,长期依赖进口的局面还没有得到根本的改观。20 世纪 80 年代至 90 年代中叶是我国聚合物工业的高速发展时期,一方面,硬质 PVC 建材制品、包装塑料、农用塑料、工程和改性塑料、子午线轮胎生产线的建设为塑料、橡胶助剂提供了广阔的市场机遇,产耗量以前所未有的速度迅速增长,各种助剂的消费结构也趋于合理;另一方面,市场经济的调节作用大大激发了国有企业、集体和民营企业投资聚合物助剂产业的积极性,助剂开发和研究的力度明显加大,门类继续扩大、品种进一步增多,产量也大幅度地提高。增塑剂、热稳定剂的引进技术和装置得到很好的消化和吸收,实现了规模化生产,我国自行设计的年产 5 万 t 增塑剂生产线还首次走出国门,完成了从技术输入到技术输出的过程。据统计,截止 2000 年,全国塑料助剂总产能近 100 万 t,产量 55 万 t,从业单位近 1000 家,应市品种 300 余个。橡胶助剂总产能 10 万 t,产量 7 万 t,从业单位上百家。

应当指出,新的世纪来临之际,中国合成材料工业正面临着重大的结构调整,农用塑料、包装塑料、建筑塑料、子午线轮胎将得到长足的发展,助剂市场蕴藏着巨大潜力,为此,一些世界知名公司纷纷登陆抢滩,市场竞争的局面加剧。与此同时,中国已加入

WTO,国家卫生、消防、环境保护和知识产权等部门加大对各种法规的立法和执法力度,助剂品种开发也面临着新的挑战。在这种背景下,我国聚合物助剂工业将进入成熟期,预计这个阶段将持续到 2015 年以后。其主要特征是:(1)助剂研发力度加大,理论和创新研究进一步加强,功能化、专用化助剂品种不断涌现;(2)助剂的性能评价和服务体系更加完善;(3)卫生、环境保护法规更加严格,无毒、无公害品种及其清洁化生产技术的开发成为主流。

### 第三节 助剂工业的动态与趋势

如前所述,20 世纪 80 年代以来,世界聚合物助剂工业已经进入了成熟期,在这个时期,助剂工业呈现出如下动态和趋势。

#### 一、助剂的门类继续扩大,新功能助剂不断涌现

众所周知,基础聚合物确定之后,制品的加工和应用性能很大程度上取决于助剂的调节和改性作用。基于通用塑料工程化、工程塑料高性能化和轮胎子午胎化趋势的发展,助剂在塑料和橡胶工业中的作用和地位愈发突出,开发和应用新功能助剂始终是塑料、橡胶加工行业和助剂行业研究者们孜孜追求的目标。这里从目前出现的新功能助剂中择例说明。

1. 成核剂 成核剂是适用于聚烯烃等不完全结晶树脂,旨在通过改变树脂的结晶行为,加快结晶速度,增加结晶密度和促使晶粒尺寸微细化而达到缩短成型周期、提高制品透明性、表面光泽、光洁度、热变形温度、刚性、拉伸强度、冲击强度等物理机械性能的新功能塑料助剂。根据其对聚烯烃结晶形态诱发结果,一般分为  $\alpha$  晶型成核剂和  $\beta$  晶型成核剂。 $\alpha$  晶型成核剂诱导聚烯烃树脂以  $\alpha$  晶型结晶,具有提高制品透明性、表面光泽、刚性和缩短成型周期等作用,根据改性作用的不同,往往可以称为增透剂(或透明剂)、增光剂、增刚剂等。能够诱导聚烯烃树脂以  $\beta$  晶型结晶,提高制品热变形温度和抗冲强度的成核剂称为  $\beta$  晶型成核剂。成核剂的开发为聚合物的结晶改性奠定了基础。

2. 相容剂 相容剂是伴随聚合物共混技术的发展而出现的一类新型加工助剂,其结构中一般含有反应性的官能团,能够以化学键合或物理缠绕的方式促使两种或两种以上性质完全不同的树脂均匀共混,改善和提高塑料合金的相容性、加工性和应用性能。相容剂是塑料合金化技术的核心,往往因共混树脂组分的性质不同而异,最常见的品种如马来酸酐接枝聚烯烃、丙烯酸酯类共聚物和端噁唑啉类化合物等。除塑料合金外,一些缩合类树脂的再生加工往往也需要使用相容剂改性。合金化是改性塑料发展的重要方向,相容剂的开发具有广阔的前景。

3. PVC 热变形改性剂 硬质 PVC(UPVC)是建筑塑料的主体,以 PVC 门窗异型材、管材代替木质、铝合金门窗和铁质上下水管已成为一种时尚。由于 PVC 的热变形温度

低(一般为 70℃左右),在热水管或其他较高温度的应用场合常常受到尺寸变形的困扰,提高硬质 PVC 制品的热变形温度是多年来塑料加工行业梦寐以求的愿望。早在 20 世纪 80 年代中期,美国 Rohm&Haas 公司就曾首先报道了其成二酰亚胺类聚合物作为热变形改性剂的作用。最近,法国 Elf Atochem 等公司又相继发表了聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯-苯乙烯-丙烯腈)(AMSAN)作为 PVC 热变形温度改性剂的大量研究数据,并认为这种聚合物在提高 PVC 热变形温度方面的贡献归因于苯乙烯  $\alpha$  位上甲基基团的位阻效应。当然,提高制品的耐热变形性和抗冲击性是一对矛盾的两个方面,寻求二者的统一是未来 PVC 热变形改性剂开发和应用研究的关键。与戊二酰亚胺类热变形改性剂相比,AMSAN 还显示出较好的价格优势。

4. 消雾剂(防雾剂) 消雾剂是一种强的表面活性剂,其作用在于吸收环境中的水分(如大棚中产生的雾),从而使环境中的雾气降到最小程度,消除雾气对植物生长产生的不利影响。这种助剂主要适用于农用大棚薄膜,其组成包括氟表面活性剂、硅表面活性剂等,往往与流滴剂配合使用,以达到“防滴”与“防雾”性能相匹配的效果。

5. 抗硫化返原剂 硫化返原是指橡胶经硫黄硫化后由于过硫化可能产生多硫键,多硫键不够稳定,受热或疲劳情况下容易断键,导致物理机械性能的下降。提高硫黄硫化胶料的抗硫化返原性是改善轮胎等橡胶制品硫化质量和延长其使用寿命的技术关键。目前市售品种主要包括双马来酰亚胺类化合物和亚烷基二硫代硫酸盐类化合物等。随着汽车工业和橡胶工业的发展,抗硫化返原剂将越来越受到重视。

除此之外,前面提到的转光剂、红外线阻隔剂、吸氧剂、紫外线过滤剂和本书未提到的螺杆清洗剂、赋香剂等都是近年来出现的新功能助剂,而且随着聚合物加工和应用技术的进步,一些新功能的助剂类别还会不断涌现。

## 二、助剂的改性理论和应用技术研究更加深入,官能团结构和化合物类型趋于完善

毋庸置疑,助剂的功能往往是由其相应的官能团结构决定的。因此,提高和改善助剂应用性能的根本就在于完善助剂的官能团结构。20 世纪 90 年代以来,基于理论和应用研究的深入,一方面,一些传统的官能团结构得到改良,使常规的助剂品种应用性能更加完善;另一方面,新功能的官能团继续出现,助剂的改性和稳定化途径呈现出多样化的倾向。这里就目前研究和开发比较活跃的几个领域加以说明。

1. 碳中心自由基的捕获与碳自由基捕获剂 经典理论认为,聚合物在氧气氛下的氧化降解是以过氧自由基为中心进行的,聚合物断键形成的碳中心自由基存活寿命很短,不足以构成对聚合物降解的直接危害,在这种思想的支配下,聚合物抗氧稳定化的核心集中在捕获过氧自由基和有效分解氢过氧化物方面,受阻酚等主抗氧剂和亚磷酸酯、硫醚类等辅助抗氧剂及其构成的复合抗氧体系正是因此而设计的。然而,随着聚合物加工技术的进步,成型温度呈上升之势,这样以来传统抗氧体系就越来越难适应聚合物的加工稳定化要求。

20 世纪 80 年代以后,人们将提高聚合物热氧稳定性的目光投向捕获碳中心自由基,其目的一方面抑制无氧或缺氧状态下由于碳自由基的存在可能导致的断键、交联等纯老化现象,起到抗热老化作用;另一方面,在氧气氛下,碳自由基的捕获有助于降低随



后生成的过氧自由基浓度,从根本上减轻主辅抗氧剂的压力,提高抗氧稳定效果。应该说这种捕获碳自由基的理论是对传统抗氧稳定理论的有力补充,也是当今世界聚合物抗氧体系由二元复合向三元复合转变的重要理论依据,可以预计,碳自由基捕获机理的研究和碳自由基捕获剂的开发仍将是 21 世纪聚合物稳定化领域的一大主题。

2. 受阻酚邻位取代基对抗氧活性的影响 受阻酚是重要的主抗氧剂,其作用是捕获聚合物过氧自由基。长期以来,酚羟基邻位上以叔烷基取代几乎是受阻酚官能团结构不容争辩的事实。然而,最近日本学者提出的邻位取代基对受阻酚抗氧活性影响的观点值得引起注意。这种观点认为,受阻酚的酚羟基邻位取代基  $\alpha$  碳上氢原子对其抗氧活性具有积极的影响,由于氢原子可发生分子内转移,从而使受阻酚捕获过氧自由基后形成的酚氧自由基得到再生,因此提高抗氧活性。当然, $\alpha$  碳上吸电子基团的存在将有利于这种再生行为,即进一步提高抗氧稳定效能。需要指出的是,这种使受阻酚再生的理论目前尚处探讨和研究阶段,能否引起受阻酚官能团结构上的革命还难下结论,但至少为未来酚类抗氧剂的研究指出了一条途径。受阻酚抗氧剂酚羟基邻位取代基对抗氧性能的影响还表现在非对称(或半受阻酚)方面,一般的受阻酚抗氧剂多系对称结构(即酚羟基相邻位上为两个叔丁基取代基),而近年来研究表明,非对称结构的受阻酚(即酚羟基邻位上一个为叔丁基取代基,另一个为甲基取代基)较完全对称的受阻酚具有抗氧活性高、耐氧化氮着色性好和与硫酸类辅助抗氧剂协同效果突出等特点,其开发已受到关注。

3. 受阻胺的低碱性化 受阻胺光稳定剂(HALS)是 20 世纪 70 年代应市的一类高效光稳定剂,30 多年来得到了长足的发展和广泛的应用,迄今在光稳定剂市场居于主导地位。由于其结构以受阻哌啶为官能团,显示较强的碱性( $pK_a$  值大于 9),与酸性组分配因可能产生对抗作用而失效,因此低碱性化是受阻胺光稳定剂发展的必然趋势。受阻胺官能团的低碱性化包括两种途径,即受阻哌啶的  $N$ -烷氧基化或酰氧基化和官能团结构的多元化。如  $N$ -烷氧基化 HALS 的  $pK_a$  值可降低到 4.2 以下,而用受阻哌啶酮结构代替受阻哌啶结构亦可使其碱性大幅度地降低。这种低碱性化的受阻胺在含酸性组分的配合体系或酸性环境中应用的聚合物制品中具有良好的光稳定效果。

(4) 纳米粒子改性聚合物理论 纳米技术是未来世界科技发展的方向,也是近年来聚合物改性领域备受瞩目的“热点”课题。纳米粒子改性聚合物实际上是指在聚合物体系中配合具有纳米尺寸(1~100nm)的纳米粒子,进而构成聚合物基的纳米复合材料。一般来说,纳米粒子具有 3 个基本特征,即表面、界面特性,小尺寸效应和量子尺寸效应。纳米粒子的这些基本特征与聚合物的密度小、强度高、耐腐蚀、易加工等诸多优良特性的完美结合可使聚合物基的无机纳米复合材料呈现出不同于常规聚合物复合材料的特殊性能,如在明显提高制品的强度、刚性、韧性的同时,赋予制品优异的透光性、阻隔性、耐热性、杀菌防霉性、抗紫外线、导电、导热及吸波性。关于纳米粒子改性聚合物的内容已有大量专著问世,本书未作详细说明。

### 三、复合化技术日趋成熟

一剂多能是助剂开发和应用者们的多年愿望,但在同一分子内结合多种官能团,使之同时满足多种功能的要求既不经济也不现实。而在理论和应用研究的基础上,将显

示协同效应或具有不同功能的助剂配合在一起,构成一种复合品种或母料,这对助剂开发或应用者来说都具有事半功倍的效果,也是当今世界塑料和橡胶助剂复合化技术备受瞩目的原因。助剂的复合化包括混合型助剂和浓缩母料,前者系各种助剂的共混物,有“一包装(one packsg-ing)”之称;后者将助剂和分散剂等以较高的浓度附于载体树脂上,加工时稀释一定的倍数。复合助剂的共同特点是使助剂的应用简单化和方便化,因此,复合化技术目前已几乎渗透到塑料和橡胶助剂的各个领域。需要说明的是,与早期复合助剂相比,当今助剂的复合化技术已不再是几种助剂的简单堆砌,一些协效组分的配合显得十分关键和突出。显而易见,各种助剂组分之间协同机理的研究和协效组分的开发是未来助剂复合化技术发展的关键。

### 四、全球卫生审查制度更加严格,无毒、无害化是助剂品种开发的永恒主题

卫生安全性是人类社会文明进步的重要内容,也是十分敏感的社会问题。为此,世界各国对可能构成人体健康威胁的各种化学物质都制定了严格的卫生审查制度和限制使用法规。无毒、无害化已经成为助剂开发和应用的永恒主题。综观塑料、橡胶助剂行业现状,无毒、无害化趋势主要表现在如下几个方面。

1. 取缔和限制使用有毒重金属 聚合物助剂领域涉及的有毒重金属主要包括铅、镉热稳定剂,含铅、铬等重金属的有毒无机着色剂和有机镍猝灭剂等。目前有关其替代品的开发异常活跃,立法取缔和限制使用的进程明显加快。以 PVC 热稳定剂为例,铅、镉热稳定剂优异的价格/性能比决定了它们在热稳定剂市场的长期主导地位。早在 20 世纪 80 年代初,人们对铅、镉稳定剂的去向就提出了种种设想,甚至制定了具体的取代时间表,但时至今日,这个问题仍未得到很好的解决,即使在日本、西欧这样的发达国家,铅稳定剂的消费比例还保持在 50% 左右。可喜的是,从技术角度看,铅、镉替代品的开发已经取得明显的进步,尤其在困扰人们的电线电缆护套用铅稳定剂的替代方面,近年来出现了大量具有性能、价格可比性的钡/锌类和钙/锌类复合热稳定剂品种。当然,铅、镉替代技术的进展很大程度上得益于高效辅助热稳定剂的开发和应用。更为值得注意的是,最近 Ciba 精化公司和美国 Morton 公司分别开发了一类纯有机的热稳定剂品种,其性能达到了金属类热稳定剂的水平,从根本上消除了重金属的毒性隐患,代表了未来 PVC 热稳定剂发展的方向。我国铅、镉热稳定剂的取代集中在稀土复合热稳定剂开发方面,十多年来取得了令世人瞩目的成绩,涌现出一批适用于型材、管材等不同应用领域的品种。另一方面,世界范围内有关取代铅、镉稳定剂的立法呼声高涨,如丹麦根据不同制品提出 1~5 年内完全取缔铅稳定剂,瑞典“化学法规委员会”建议政府在 2007 年以前彻底禁用铅、镉稳定剂,挪威、荷兰等国也有类似的计划。可以预见,21 世纪取缔毒性重金属稳定剂指日可待。

2. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的有害性争议此起彼伏 邻苯二甲酸酯类增塑剂在塑料助剂市场的地位举足轻重,关于其有毒有害性的话题也自然十分引人注目。自 20 世纪 80 年代初 NCI 首次提出 DOP 有致癌嫌疑以来,国际社会给予了足够的重视,许多组织先后进行了更加深入的研究工作,并于 20 世纪 90 年代初得出了卫生安全的结论。然而,随后出现的“环境激素”风波又给 DOP 等邻苯二甲酸酯类增塑剂的应用蒙上了一

层阴影。据报道,有人怀疑邻苯二甲酸酯类增塑剂显示一定的雌性激素活性,可能导致内分泌紊乱,日本环境厅 1998 年将 DOP 列入“可能导致内分泌紊乱的可疑物质”清单。截止到目前为止,尽管全球尚无明确的全面禁用 DOP 等邻苯二甲酸酯类增塑剂迹象,但在某些领域限制使用的法规已经开始执行。举例来说,丹麦、奥地利等国已立法限制 DOP 在儿童玩具中使用。寻求卫生、安全、经济、有效的邻苯二甲酸酯类增塑剂的替代品将继续到 21 世纪。

3. 丁基化对甲苯酚(BHT)致癌嫌疑犹存,维生素 E 等“绿色”抗氧化剂在塑料加工中付诸实用 BHT 是受阻酚类抗氧化剂的基本品种,在塑料和橡胶工业中具有广泛的应用。由于其分子量小,挥发性大,易被抽出,又有使制品泛红之弊端,特别是有关其存在的制癌疑虑问题无形中带来了巨大的市场压力。作为卫生安全的措施,一方面高效、耐热的高分子量受阻酚抗氧化剂不断开发和应用;另一方面天然、无毒的抗氧化剂品种开始付诸实用。其中,维生素 E(主要为  $\alpha$ -生育酚,ATP)最具代表性。维生素 E 作为聚合物抗氧化剂很少单独使用,应市品种多系以维生素 E 为主体、与亚磷酸酯、甘油、聚乙二醇和高孔率树脂配合构成的固体复合抗氧化剂。基于人们对卫生安全和生态保护意识的增强,维生素 E 等“绿色”助剂的开发将备受瞩目。

4. 溴代联苯醚类阻燃剂燃烧释放苯并二噁英、苯并呋喃致癌物的阴云未散,无卤阻燃剂品种开发方兴未艾 在众多的阻燃剂品种中,溴系阻燃剂扮演着重要的角色。但 20 世纪 80 年代末由西欧引发的溴代联苯醚类阻燃剂燃烧时释放溴代苯并二噁英、溴代苯并呋喃致癌物风波却给阻燃剂市场带来巨大的影响。尽管目前尚无明令禁止的法规出台,助剂行业却给予了极大的重视。一方面不产生溴代苯并二噁英、溴代苯并呋喃等致癌物的替代品层出不穷;另一方面非卤阻燃剂品种的开发和应用方兴未艾。具体地讲,无机阻燃剂及其改性品种的消费比例逐年上升,氮磷系膨胀型阻燃剂品种开发异常活跃,这不仅归因于它们的卫生安全性,更取决于其可贵的抑烟性和无害性。

5. 萘胺类防老剂的致癌性不容置疑,退出市场指日可待 萘胺类防老剂是橡胶工业中常规的防老剂品种,自 20 世纪 70 年代报道其具有致癌性后引起世界范围的恐慌,为此各国都制订了全面禁用的法规,其销量也大幅度下降,相应地一些性能优异、卫生安全的防老剂品种,如对苯二胺类和酮胺类防老剂得到广泛地推广和应用。以我国为例,目前橡胶防老剂消费结构中对苯二胺类和酮胺类约占 60% 以上,而一度居于支配地位的萘胺类防老剂(如防老剂甲和防老剂丁)却下降到不足 8%。可以预计,萘胺类防老剂退出市场已为时不远。

6. 硫化促进剂的亚硝胺问题突现,替代品开发如火如荼,20 世纪 80 年代中期,德国科学家首先发表了有关某些橡胶促进剂品种在加工环境中可能释放亚硝胺致癌物的研究结论,立刻在西方世界引起轩然大波,一些国家已制定了限制使用的法规,即使在未明令禁止的国家,其产耗量也在迅速下降,作为对策,助剂行业积极寻求能够替代释放亚硝胺促进剂的化合物,新结构、新品种层出不穷,相信在未来的一个时期内,非释放亚硝胺促进剂品种开发仍将是橡胶硫化促进剂发展的一个重要议题。

与卫生安全性相关的还有助剂的挥发性、抽出性、迁移性和产品剂型等内容。一般地,易挥发、易抽出、易迁移的助剂产品往往难以达到卫生许可的标准,粉状剂型在计量和配合中不仅可能引起粉尘污染,恶化操作环境,而且容易因为静电、堆料等导致爆炸

和质量事故,因此,高分子量化、无粉尘化和耐挥发、耐抽出、耐迁移是聚合物助剂的重要趋势。

### 五、助剂工业顺应环境保护发展的要求

地球是我们人类赖以生存的家园,保护环境是社会赋予每一个公民的神圣职责。作为化学工作者,在改造物质世界的同时应当更多地承担起治理环境的历史使命。聚合物助剂包含两个方面的环境保护内容:其一是关于助剂生产过程所涉及的“三废”处理问题,属于“清洁化学”的内容;其二是助剂产品如何适应环境保护发展要示的问题,归为“绿色化学”的范畴,包含助剂产品对环境的适应性和环境保护对新功能助剂的需求两层含义。前者以氯氟烃(CFCs)的取代和助剂剂型的无尘化、易操作化处理为代表,后者则以治理“白色污染”的生物和光降解剂的出现为标志。CFCs在聚合物工业中一般作为物理发泡剂和气雾脱模剂的推动剂使用。由于其对臭氧层的破坏,全球范围内立法禁用的呼声很高,特别是蒙特利尔条约签署之后,替代品的开发进程明显加快,水基脱模剂、烃类发泡剂等替代品的开发和应用技术颇受关注。当然,CFCs的替代并非仅仅是助剂组成的简单更替,其中还包括整个配方的调整和优化。

总之,追求品种的高效、廉价、卫生安全和顺应环境保护发展的要求是聚合物助剂开发和应用永远遵循的原则。

硫化体系助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺

## 第二篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 第一章 硫化剂的选择、检测、应用

## 第一节 橡胶的硫化

### 一、概述

在橡胶最初为人们利用的时候，橡胶制品虽然有着不少珍贵的性能，但也存在着很大的缺点，如强度低、弹性小；冷则变硬、热则发黏；容易老化等。为了消除这些缺欠进行了大量的努力。1839 年和 1843 年固特异（Goodyear）和夸考克（Hancock）先后发现，将天然橡胶与硫黄共热后，就会变成坚实有弹性的物质，不复变黏，而且对热稳定。当时，将这一过程称为硫化，硫黄即硫化剂。硫化方法的发现极大地改进了生胶的性能，扩大了橡胶的应用范围，为橡胶的大规模工业生产打下了基础。直到现在，绝大多数橡胶还是用硫黄硫化的。

后来的研究证实，硫黄并非是惟一可用的硫化剂。1846 年帕克斯（Parkes）发现一氯化硫溶液或其蒸气可在室温下硫化橡胶。这就是所谓的“冷硫化法”，这一方法曾被广泛地用于薄型橡胶制品的硫化。1915 年奥斯特洛梅斯连斯基（Остромысленский）发现有机过氧化物和芳香族硝基化合物具有硫化效果。1939 年列瓦伊（Levi）研究了用重氮化合物使橡胶硫化的方法。随着合成橡胶品种的增加及其制品的发展，硫化方法和硫化剂的研究不断深入，发现了许多化合物具有硫化效果。因此，现在所称的硫化只是一个具有象征意义的工业术语，其实质就是使线型的橡胶分子交联形成立体网状结构，而一切具有这种作用的物质均可称为硫化剂。

目前作为商品生产的硫化剂约有 70 余种，从化学结构上可分为如下 8 类：①硫、硒、碲等元素；②含硫化合物（或称硫黄给予体）；③有机过氧化物；④醌类化合物；⑤金属氧化物；⑥胺类化合物；⑦树脂类；⑧其他特殊的硫化剂。

按所使用的硫化剂来分，橡胶的硫化大体分含硫硫化和非硫硫化两大类。硫化机理目前说法不一，原因是硫化是一个很复杂的过程，有些问题至今还未弄清。另外，随着生胶品种和硫化剂种类的不同，硫化过程中的反应亦各异，不能一概而论。以后各节中介绍的各类硫化剂的硫化机理是目前比较公认的机理。

## 二、硫化中的物性变化和正硫化

硫化工艺的基本任务在于通过橡胶分子的交联提高橡胶的物理机械性能。橡胶在硫化过程中物理机械性能的变化大体如图 2-1-1 所示。

由图 2-1-1 可以看出，硫化过程中各种性能变化的一个重要特点是都按照出现最高值或最低值的动力学曲线而变化。某一性能达到最高值时的硫化称为该性能的正硫化（或最宜硫化点）。确定正硫化条件在橡胶制品的制造过程中有着非常重要的意义。

硫化胶达到正硫化所需要的时间，主要决定于生胶的性质、硫化条件、配合剂，尤其是硫化体系的性质及其用量。

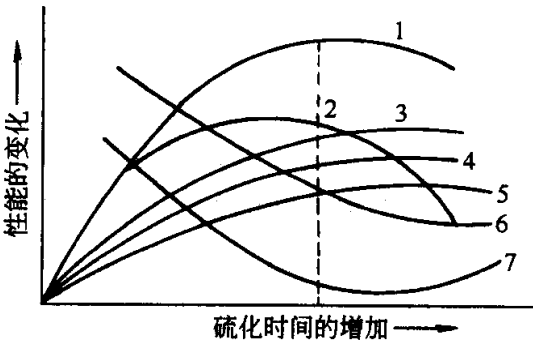


图 2-1-1 各种性能随硫化时间的变化

1—拉伸强度；2—抗撕裂强度；3—回弹性；

4—硬度；5—300%定伸强度；6—伸长率；7—永久变形

硫化过程中各项性能的变化速度是不同的，在同一硫化条件下不可能所有的性能都在同一时刻达到最佳值。以往橡胶工业中多将拉伸强度达到最大值的点作为正硫化点，这是很不全面的。特别是在多种合成橡胶出现的今天，有些合成橡胶的拉伸强度在硫化过程中并不显示最高值，而且有些胶种过硫化后对其老化性能并无太大的影响。因此，正硫化点的确定是一个很复杂的问题，没有一个统一的标准，在实际生产中应根据橡胶的特点、制品的种类及其应用目的加以确定。

## 三、硫化的历程

研究硫化的过程对于研究硫化配合剂和正确掌握配合技术极有裨益。说明硫化过程最简便的方法一般是利用各种硫化仪求出硫化曲线。图 2-1-2 为硫化曲线的一个示例。

按图 2-1-2 的硫化曲线可将硫化反应过程分为诱导期（或称焦烧时间）、硫化反应期和过硫化期 3 个阶段。

诱导期系指正式硫化开始前的时间，即胶料放入模腔内随着温度的上升开始变

软，黏度下降，尔后达到一个最低值。由于继续受热，胶料将开始硫化。从胶料放入模腔内至出现轻度硫化整个过程所需要的时间称诱导期，通常称作焦烧时间。这段时间的长短是衡量胶料在硫化前的各加工过程，如混炼、压延、压出或注射等过程中，受热的作用发生早期硫化（即焦烧）难易的尺度，该时间越长，越不容易发生焦烧，胶料的操作安全性越好。

硫化反应期系指正式硫化进行的过程，在此阶段物性随硫化时间而上升，以至达到正硫化。这段时间的长短是衡量硫化速度快慢的尺度，从理论上说该时间越短越好。

过硫化期系指达到正硫化后，如果继续硫化，硫化胶物性反而下降的过程。过硫化时，有的硫化胶变硬，有的则变软，后者通常称为硫化还原。从达到正硫化到出现过硫化所经过的时间称平坦硫化时间，在这段时间里硫化胶仍然保持良好的物性。平坦硫化时间越长，过硫化的危险性愈小，即硫化操作愈安全。

理想的硫化过程应像图 2-1-3 所示那样，诱导期或焦烧时间长，硫化速度快，平坦硫化时间长。

要实现理想的硫化过程，除选择最佳的硫化条件外，硫化配合剂的选择，特别是促进剂的选择具有决定性的意义。

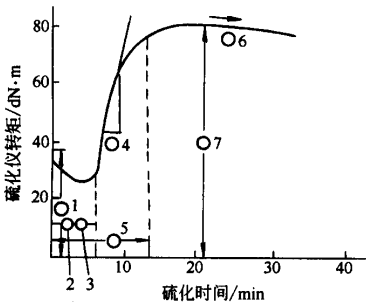


图 2-1-2 天然橡胶胎面胶配合的硫化曲线

1—初期黏度；2—诱导期；3—焦烧时间；  
4—硫化速度；5—正硫化时间；6—过硫化；7—硫化度

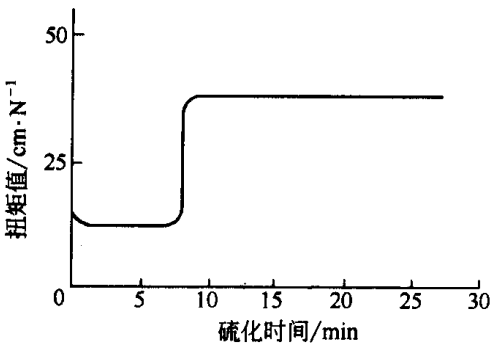


图 2-1-3 理想的硫化曲线

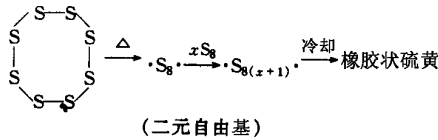


## 第二节 硫黄和硫黄给予体

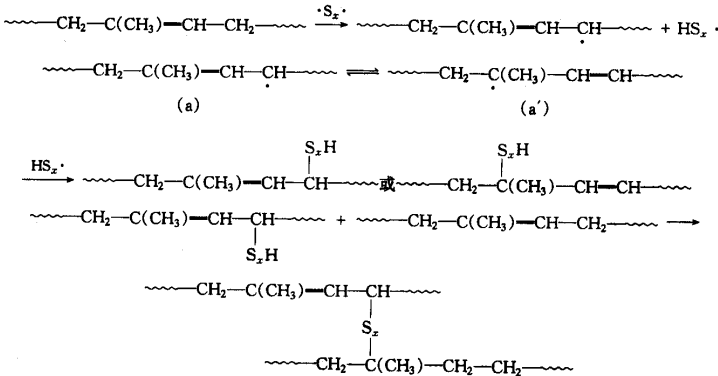
### 一、硫黄硫化机理

前面已经提到，硫化过程是非常复杂的，它不单是由橡胶烃和硫化剂所进行的简单的化学过程，而是由许多因素引起的多种物理化学变化汇集而成的复杂过程。这些过程的机理至今仍未完全弄清，很难对它作动力学和热力学的全面描述，主要原因是胶料中的成分众多，除了橡胶分子外，其他的配合剂或杂质也参与反应。再者也因为橡胶一经硫化后即变为不溶不熔物，很难对其反应产物进行分析鉴定。因此，在讨论硫化机理时，往往是推论多于证据。目前，对橡胶硫黄硫化的反应机理，主要有两种看法，一种认为是自由基型反应，一种认为是离子型反应。以下仅就前一种机理作简要介绍。应当指出，这里所介绍的只是单纯硫黄和橡胶分子之间的反应，没有涉及促进剂、填料等配合剂参与的反应。有关这些内容读者可参阅其他专著。

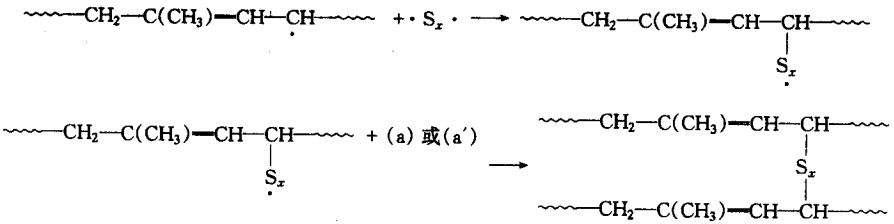
硫黄为  $S_8$  环状分子，加热后环被打开成为二元自由基，然后再与其他的  $S_8$  分子反应形成长链的硫黄自由基。



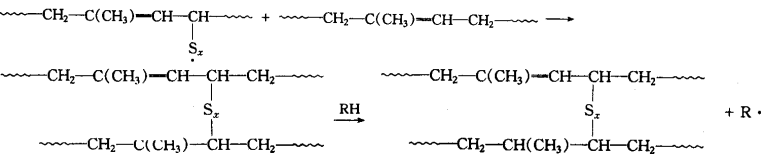
硫黄交联橡胶的反应一般认为是按照自由基链锁反应的机理进行的。反应始于硫黄的二元自由基夺取橡胶分子  $\alpha$ -亚甲基上的氢原子。这与氧与橡胶分子的反应极为相似。不过在氧的场合，基于生成的过氧化物分解，橡胶分子形成  $RO\cdot$ ，发生断链反应。而在硫黄的场合，生成的  $RS_x\cdot$  很稳定，不发生断链反应，而是与其他自由基进行再结合反应。反应过程如下：



除含硫分子对双键的加成反应外，硫化中还发生 $\cdot S_x \cdot$ 对橡胶烃自由基的加成反应，例如：



橡胶烃自由基 $RS \cdot$ 之间也发生结合反应。此外， $RS \cdot$ 还可攻击双键形成交联并产生新的自由基。例如：



实际上，硫黄交联橡胶的反应是极为复杂的，除以上所示的反应外，同时还发生许多其他的反应。硫黄在橡胶中的结合状态可用图 2-1-4 示意。

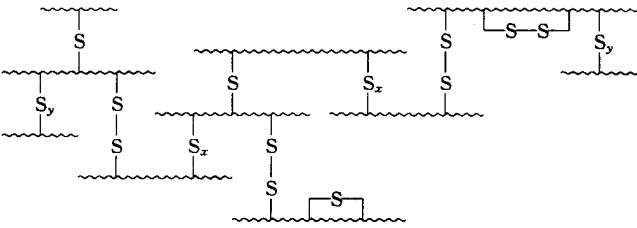


图 2-1-4 硫黄在橡胶中的结合状态

二、硒和碲

硒和碲在元素周期表中与硫位于同一族，化学性质上有相似之处，所以人们很早就推想这些元素也可和硫一样用作硫化剂。实践证明了这种推想的正确性。1918 年首次使用了硒作硫化剂。但其硫化速度太慢，135℃时仅为硫黄硫化速度的一半。因此，必须和有机促进剂（如秋兰姆类）并用。硒和硫黄混用可加速硫化作用，混合物中硒的最宜配合量为硫黄质量的 20% ~ 38.5%。含硒硫化的特征是能提高拉伸强度，增加耐热、耐磨、耐老化及绝缘性能。此外，还具有防止胶料喷霜，硫化胶不易燃烧及在脂肪烃中溶胀小等特点。硒在软质橡胶制品中一般用量约为 0.5 质量份。

碲对橡胶的硫化作用与硒相似，但性能较硒差，而且来源有限，价格昂贵，故在实际中绝少应用。

硒和碲均系有毒物品，使用时应特别小心。

### 三、硫黄给予体

除元素硫外,某些在硫化温度下能释放出活性硫的含硫化合物也可作硫化剂使用,通常将这类化合物称作硫黄给予体。

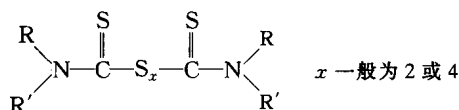
使用硫黄给予体硫化时,在较低的温度下不发生硫化作用,只有当温度升高到硫黄给予体分解放出活性硫后,硫化反应才开始进行。因此,一般操作安全,无焦烧之虞,而且胶料的喷硫现象比单独硫黄硫化时极大地减少。此外,硫黄给予体硫化与普通硫黄硫化的另一个不同点是形成的单硫键(键能 284.72kJ/mol)和双硫键(键能 267.97kJ/mol)交联多,而多硫键(键能小于 267.97kJ/mol)交联少,故所得硫化胶具有良好的耐热老化性能。

硫黄给予体可单独用于硫化，也可与硫黄并用，适于制造具有优良耐热性、高弹性及压缩永久变形性小的橡胶制品。

硫黄给予体主要有如下几类。

### 1. 秋兰姆类

秋兰姆化合物除用作天然橡胶和合成橡胶的促进剂外，也可作为二烯类橡胶的硫化剂。用作硫化剂的是秋兰姆二硫化物或多硫化物，其结构通式为



主要的秋兰姆硫化剂如表 2-1-1 所示。

表 2-1-1 秋兰姆硫化剂的主要品种

秋兰姆硫化剂	有效硫质量 分数/%	秋兰姆硫化剂	有效硫质量 分数/%
二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD)	约 13.3	二硫化双五次甲基秋兰姆	10
二硫化四乙基秋兰姆 (TETD)	11	四硫化四甲基秋兰姆	—
二硫化四丁基秋兰姆 (TBDT)	7.5	四硫化双五次甲基秋兰姆	25
二硫化二甲基二苯基秋兰姆	—	(TRA)	

秋兰姆硫化剂的用量一般为 2~5 质量份。为了提高硫化效果,胶料通常都配合以氧化锌和硬脂酸。在此场合,秋兰姆形成相应的二硫代氨基甲酸的锌盐,具有防止热老化的作用,因此制得的硫化胶耐热性良好,压缩永久变形小。

表 2-1-2 为秋兰姆与氧化锌、硬脂酸配合时对天然橡胶的硫化效果。可以看出, 含硫量多的品种硫化时间和焦烧时间均短, 在选择使用时应注意到两者的平衡。

表 2-1-2 秋兰姆硫化剂的效果比较

配方（质量份）：烟片胶 100，氧化锌 5，硬脂酸 1，硫化剂见表中

试料和量（质量份）	TMTD (2.5)	TETD (3.1)	TBTD (4.3)	试料和量（质量份）	TMTD (2.5)	TETD (3.1)	TBTD (4.3)
门尼焦烧时间（121℃） $t_5$ /min	17	29	23	300%定伸强度/MPa	6.37	6.37	5.88
门尼焦烧时间（121t） $t_{30}$ /min	24	47	38	拉伸强度/MPa	14.50	15.29	14.60
硫化条件（140℃）时间/min	15	30	45	伸长率/%	370	880	870
硬度（邵氏）	24	24	21				

注：焦烧性 TMTD>TETD>TBTD；硫化时间 TMTD>TETD>TBTD。

2. 含硫的吗啉衍生物和己内酰胺衍生物

含硫的吗啉衍生物有 DTDM、TTDM 和 MDB 等。DTDM 化学名称为二硫代二吗啉，是白色或淡黄色针形结晶，熔点 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ 。DTDM 是常用的一种硫黄给予体，由吗啉与一氯化硫在碱存在下，在有机溶剂中反应制得。DTDM 用作二烯类橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶等橡胶的硫化剂。DTDM 在硫化温度下分解放出活性硫，交联中主要形成单硫键。DT-DM 常用作有效和半有效硫化体系的硫黄给予体，所得硫化胶的耐热性能和耐热老化性能良好。DTDM 用量 3~4 质量份，单独使用时硫化速度慢，与常用的噻唑类、秋兰姆类二硫代氨基甲酸盐类并用可提高硫化速度，有时也并用少量硫黄。表 2-1-3 为 DTDM 和硫黄硫化的比较。可以看出，DTDM 硫化胶的物性比硫黄硫化的好。

由于 DTDM 在硫化过程中会与大气中的氮氧化物或其他亚硝化剂生成 N-亚硝基吗啉，属动物致癌物，所以，DTDM 有被其他安全硫化剂替代的趋势。

TTDM 化学名称为四硫代二吗啉，由 DTDM 与硫黄反应而制得。与 TMTD 相比，TTDM 能提供较高的硫化速度和硫化程度。可用于轮胎和电缆绝缘层。

MDB 化学名称为 4-（2-苯并噻唑基二硫代）吗啉，由 DM 与 DTDM 在碱存在下反应制得。MDB 是天然橡胶和二烯类合成橡胶的硫化剂和促进剂。作硫化剂时用量为 2.5~5 质量份，并加入少量秋兰姆或二硫代氨基甲酸盐促进剂提高硫化速度。可制得耐热、耐氧化和耐龟裂的硫化胶。

含硫的己内酰胺衍生物主要是 CDS，即二硫化-N，N'-二己内酰胺，由己内酰胺与一氯化硫在溶剂中、催化剂存在下反应、分离而制得。是天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶的硫化剂，可部分或全部取代硫黄。无形成 N-亚硝胺潜在性致癌物问题，能替代 DT-DM。CDS 易分散，操作安全，硫化胶耐热、耐老化、力学性能良好。

表 2－1－3 二硫化二吗啉硫化和硫黄硫化的比较

配方（质量份）：烟片胶 100，高耐磨炭黑 50，  
硬脂酸 3，氧化锌 5，防老剂丁 1，硫化剂和促进剂如表

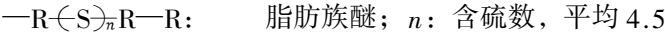
试料和质量份	二硫化二吗啉	0	1.0	1.5	2.0	2.2	3	3	3
	硫黄	2.5	1.5	1.0	0.5	0.3	0.2	0	0
	促进剂	CZ	CZ	CZ	CZ	CZ	DM	DM	DM
		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1	1	1
门尼黏度/min	WL <sub>1+4</sub> （125℃）	21.3	22.3	22.3	22.3	20.8	24.5	24.5	24.0
门尼焦烧/min	t <sub>5</sub> （125℃）	20.3	31.0	35.5	44.5	49.5	32.3	36.8	21.8
	t <sub>35</sub> （125℃）	22.1	33.7	38.9	49.1	55.3	37.2	42.6	26.8
	t <sub>△30</sub> （12℃）	2.0	2.7	3.4	4.6	5.8	4.9	5.8	5.0
硫化条件	（140℃）时间/min	20	20	20	30	30	20	30	20
热老化试验 （110℃×日）	0	69	70	68	68	70	68	70	71
	硬度 2	70	70	70	69	66	72	70	72
	4	75	70	67	63	63	73	68	71
	300%定伸 0	16.66	15.58	14.90	14.31	13.62	15.29	15.39	14.99
	强度/MPa 1	—			14.50	14.41	18.42	18.13	18.33
	1 拉伸强度/MPa 2 4	26.17	26.17	27.83	27.34	27.64	26.95	26.85	26.95
		4.9	8.62	9.90	11.76	10.88	18.62	18.82	18.91
		(-80) <sup>①</sup>	(-67)	(-64)	(-56)	(-58)	(-32)	(-30)	(-29)
		—	4.41	4.90	5.29	5.19	11.27	10.68	11.86
			(-83)	(-82)	(-80)	(-81)	(-58)	(-60)	(-56)
	0 伸长率/% 2 4	540	550	570	570	600	500	510	540
		160	220	280	320	350	310	340	350
		(-70)	(-60)	(-50)	(-44)	(-42)	(-44)	(-33)	(-35)
		—	610	210	280	300	270	290	280
			(-71)	(-63)	(-50)	(-50)	(-52)	(-43)	(-48)
撕裂强度/kN·cm <sup>-1</sup>		1.14	1.23	1.38	1.29	1.35	1.14	1.07	0.96
永久伸长/%		16	12	12	11	10	10	7	9
压缩永久变形/% <sup>②</sup>		78.1	73.5	74.6	73.6	67.5	65.4	60.0	63.2

①（ ）内为变化率（%）。

②100℃×22h，压缩 25%。

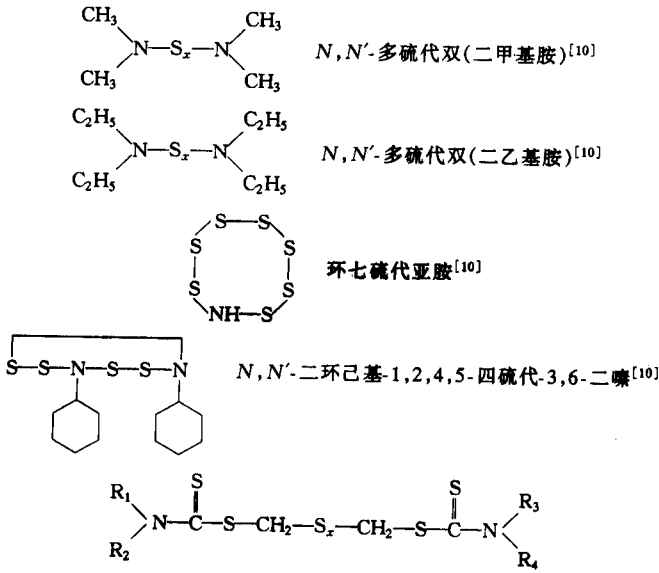
### 3. 多硫聚合物

由烷烃的二卤化物（通常是氯化物）与多硫化钠反应制得的多硫聚合物通常作为具有卓越抗油性和抗溶剂性的合成橡胶（即聚硫橡胶）使用，但液体的多硫聚合物也可用作二烯类橡胶的硫化剂。例如 VA-7 硫化剂就是一种具有如下结构的脂肪基多硫化物。



VA-7 多硫聚合物在橡胶中极易分散，其含硫的数值越高，硫化胶的定伸强度越大，压缩变形越小。当  $n$  为 4~5 时，使用 VA-7 硫化的丁苯橡胶在  $121^\circ\text{C} \times 70\text{h}$  的老化条件下，拉伸强度较用硫黄者大 60%，并且没有喷硫之虞，用量即使达 4%~5% 也不喷硫。一般，VA-7 在二烯类橡胶中的用量是 1.25~2 质量份。制得的硫化胶机械性能好，但由于交联中形成的多硫键较多，其耐老化性能不及吗啉衍生物的好。

后来研制出一些多硫化物，例如：



$R_1$ 、 $R_3$  为烷基或芳基；

$R_3$ 、 $R_4$  为烷基； $R_1$ 、 $R_2$ 、及  $R_3$ 、 $R_4$  可以成环

据报道，这些多硫化物作为天然橡胶和合成橡胶的硫化剂均具有较好的效果。

### 4. 烷基苯酚硫化物

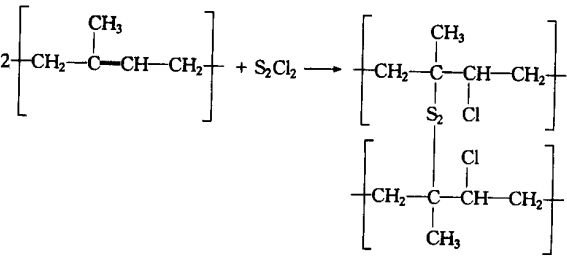
烷基苯酚的一硫化物和二硫化物皆可用作二烯类橡胶的硫化剂。表 2-1-4 为两者的性状，其结构至今尚未明了，但加热后能放出活性硫，产生硫化作用。其中二硫化物比一硫化物的硫化效果好。硫化胶不喷霜，拉伸强度高，并且具有优良的耐热性能。

表 2-1-4 烷基苯酚硫化物的性状

名称	外观	软化温度/℃	相对密度	含硫量/%
烷基苯酚一硫化物	棕色树脂状	45 ~ 55	1.11 ~ 1.12	13
烷基苯酚二硫化物	棕色树脂状或粉状	50 ~ 93	1.1 ~ 1.4	23

5. 氯化硫

氯化硫（S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）早在 1846 年已开始作为硫化剂使用，其特点是能在室温下硫化，有冷硫化剂之称。硫化机理如下：



氯化硫主要用于薄型橡胶制品的硫化，被硫化的制品置于氯化硫蒸气中或浸于氯化硫溶液中进行硫化。溶剂一般采用二硫化碳或二硫化碳与汽油的混合液，有时也使用四氯化碳或苯。硫化后制品上残存有硫化过程中形成的盐酸和多余的氯化硫，应将制品浸于氨溶液中除去。

氯化硫虽然具有室温硫化的优点，但因其本身及所用溶剂均具毒性，而且硫化胶易老化，故使用范围有限。

第三节 硫 化 剂

一、元素硫、硒、碲

1. 硫

其他名称 硫黄

元素符号 S

（1）硫黄粉 物化性质 黄色粉末，由硫黄块粉碎制得，硫黄块有结晶型和无定形两种。结晶型硫主要有两种同素异形体。在 95.6℃ 以下稳定的是 *d* - 硫或斜方硫，相对密度（20℃）2.07、熔点 112.8℃、折射率 1.957。在 95.6℃ 以上稳定的是 *β* - 硫或单斜硫，相对密度（20℃）1.96、熔点 119.25℃、折射率 2.038。不溶于水，稍溶

于乙醇和乙醚，溶于二硫化碳、四氯化碳和苯。无定形硫主要是弹性硫，是将熔融硫迅速注入冷水中而得，不稳定，很快转变为  $\alpha$  - 硫。

熔融硫相对密度（115℃）1.808，沸点 444.6℃，能燃烧，着火点 363℃。在橡胶工业中常用硫黄粉和不溶性硫。硫黄为二级易燃品，在运输、贮存、装卸中应与易燃品、食品等隔离。防止日晒雨淋，贮存处应通风良好，不得靠近上下水管及取暖设备，仓库炮应设有消防设施。

**制造方法** 将硫铁矿经焙烧、熔融冷却结晶制成的硫黄块，或将硫铁矿通过白煤、煤粉或煤气还原所得的硫黄块再在 150 ~ 160℃ 下熔化，并经去酸、除渣后，冷却、粉碎，即得硫黄粉。

工艺流程 硫黄块→**熔化精制**→**冷却**→**粉碎**→**包装**→硫黄粉

主要技术指标

指标		数值		
		优等品	一等品	合格品
硫（S）/%	≥	99.90	99.50	99.00
水分/%	≤	0.10	0.50	1.00
酸度（以 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ）计	≤	0.003	0.005	0.005
有机物/%	≤	0.03	0.30	0.80
灰分/%	≤	0.03	0.10	0.20
砷（As）/%	≤	0.0001	0.01	0.05
铁（Fe）/%	≤	0.003	0.005	
筛余物				
孔径 150μm%	≤	无	无	3.0
孔径 75μm	≤	0.5	1.0	4.0

（2）不溶性硫 物化性质 硫黄聚合体，不溶于二硫化碳和水。性质不稳定，易转化为可溶性硫黄。温度增高，转化速度加快。为防止转化可加入少量氯、溴、碘、一氯化硫或萘烃、二烯类烃。本品活性较普通硫黄粉大。将  $\alpha$  - 硫加热至高温（接近沸点），一俟呈黑褐色黏状液体后，迅速冷却即聚合成不溶性硫黄。亦可将过热硫黄蒸气喷于冷水中迅速冷却至 90℃ 以下制得。常用于特殊橡胶制品作硫化剂。使用不溶性硫黄能避免胶料喷硫，也不易产生早期硫化，并使胶料保持较好的黏性。

**用途** 本品为天然橡胶及合成橡胶最通用最重要的硫化剂。产品分为普通硫黄和不溶性硫黄两类。它在橡胶中的溶解度为 1%。普通硫黄在橡胶中的用量超过其溶解度部分在胶料冷却后会喷出表面，即喷霜。喷霜将影响半成品部件之间的黏性并对产品硫化均匀性带来不利影响，故在硫黄需用量较高时宜采用不溶性硫黄。不溶性硫黄是聚合态硫黄，它不溶于橡胶，只是均匀分散于混炼胶，胶料冷却贮存中亦不会喷出



表面，它不但能保持半成品部件间的黏性，有利于成型操作，而且确保产品硫化均匀性，保证产品质量稳定，在橡胶工业中获得了广泛应用。可用于制造轮胎、胶带、胶管、胶鞋、工业制品和乳胶制品等。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，普通硫黄宜在开炼机冷辊上加入，最好在其他配合剂加完后加。不溶性硫黄可在密炼机上加，但应在排胶前低于 90℃ 条件下加入。用于软质橡胶，一般用量为 0.2~5.0 份；用于硬质橡胶，用量可高达 25~40 份。

**注意事项** 噻唑类促进剂会增加普通硫黄喷霜的危险。在温度高于 90℃ 时，时间过长会引起不溶性硫黄向普通可溶性硫黄转化。本品易燃，贮存和使用应避明火。

## 2. 硒

**元素符号** Se

**物化性质** 红或灰色粉末。呈六方晶体为最稳定。相对密度 4.26~4.81，熔点 217℃，沸点 690℃，溶于二硫化碳、苯、喹啉等溶剂，不溶于水。性脆，有毒。能与金属直接化合，氧化时生成二氧化硒。

**制造方法** 可由燃烧硫铁矿的烟道气中提取，亦可由硫酸和精制铜工厂的矿泥残渣中制得。

**用途** 天然橡胶、异戊橡胶和丁苯橡胶用助硫化剂，单用本品不能硫化。与硫黄并用能缩短硫化时间，增加拉伸强度、定伸应力和耐磨性能，但会使伸长率降低。在秋兰姆无硫和低硫化体系胶料中能赋予优良的耐热、耐老化、耐屈挠和耐磨性能，还能改善绝缘性能，防止喷霜。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，在软质橡胶制品中一般用量为 0.5 份左右。在一般含硫胶料中最宜用量为硫黄用量的 20%~38.5%。

**注意事项** 本品有毒，不宜用于与食物接触的制品。

## 3. 碲

**元素符号** Te

**物化性质** 灰色粉末或结晶。相对密度 6.24，熔点 452℃，沸点 1390℃。易导电和传热。不溶于水和有机溶剂。溶于硫酸、硝酸、氢氧化钾及其溶液。有毒。在空气或氧中燃烧生成二氧化碲。

**制造方法** 在精制金、银、铝及铋的过程中副产制得。

**用途** 天然橡胶、异戊橡胶和丁苯橡胶的助硫化剂。在一般含硫胶料中，能缩短硫化时间、提高拉伸强度、定伸应力和耐磨性，可防止过硫，但降低伸长率。用于秋兰姆无硫或低硫体系胶料，能改善硫化程度、耐热性、耐老化性能和耐屈挠性能。亦可用于天然橡胶硬质胶制品，能缩短硫化时间。但其活性比硒差。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，其用量一般为 0.5~1.0 份。

**注意事项** 本品有毒，不宜用于与食物接触的制品。

## 二、含硫化合物

### 1. 一氯化硫

**结构式**  $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$

**物化性质** 红黄色发烟液体，有刺激性，带硫味，有毒。相对密度 1.68 ~ 1.71，沸点为 138℃，遇水分解，生成盐酸和亚硫酸等。

**制造方法** 由熔融硫黄直接通氯气制得。

**反应式**  $2\text{S} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2$

**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用硫化剂。特别适用于硫化胶乳及薄片模型橡胶制品，也可用于自然硫化胶浆。

**用法** 可于混炼时加入胶料或直接混合胶乳中。

**注意事项** 本品不适宜用于氯丁橡胶。由于有毒、有硫味、具刺激性，亦不宜用于与食物接触的制品。

### 2. 二氯化硫

**结构式**  $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$

**物化性质** 红棕色有氯臭液体。相对密度 1.62，沸点 59℃，64℃下分解，遇水分解。

**制造方法** 熔融硫黄通入氯气，当氯气过量时，即生成二氯化硫。或氯通入  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  制得。

**反应式**  $\text{S} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SCl}_2$

$\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{SCl}_2$

**用途** 天然橡胶、合成橡胶和胶乳用硫化剂。特别适用于胶乳及片型橡胶制品。

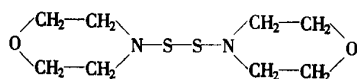
**用法** 可于混炼时加入胶料或直接混入胶乳。

**注意事项** 本品不宜用于氯丁橡胶。有毒，具氯臭，易分解和水解，不宜用于与食物接触的制品。

### 3. 二硫化二吗啡啉

**其他名称** 硫化剂 DTDM

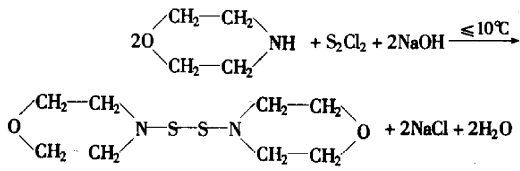
**结构式**



**物化性质** 灰棕色或白色结晶粉末。相对密度 1.32 ~ 1.38。熔点不低于 120℃。溶于乙醇、丙酮、苯、二氯乙烯，不溶于水和脂肪烃。干燥时有着火的危险。燃烧温度 140℃，自燃温度 290℃。粉尘 - 空气混合物有爆炸危险；燃烧浓度下限 20.g/m<sup>3</sup>。中等毒性。

**制造方法** 在甲苯和苯的混合溶剂中加入吗啡啉，然后在低于 10℃ 的温度下滴加一氯化硫 ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) 和氢氧化钠，即得硫化剂 DTDM。

反应式



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
外观	白至灰白色粉末	灰分/% ≤	0.5
熔点/℃ ≥	120	水分/% ≤	0.5

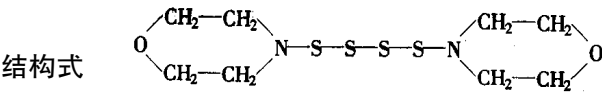
**用途** 天然橡胶及合成橡胶的硫化剂。由于它在硫化温度下能释放出活性硫，又称之为“硫黄给予体”。其有效硫含量为 27%。操作安全，即使使用碱性炉黑亦无焦烧之虞。单独使用硫化速度慢，与噻唑、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐并用能提高硫化速度。加入少量硫黄效果更好。本品不喷霜，不污染，不变色，易分散。尤其适用于丁基橡胶。硫化胶耐热、耐老化、变形小。亦可用作促进剂。主要用于制造轮胎、丁基内胎、胶带和耐热橡胶制品。

**用法** 可于混炼时加入，用量见下表。

胶型	作用	本品	次磷酰胺或秋兰姆
NR, IR	主促进剂	1.0 ~ 2.0	0.5 ~ 1.25
SBR, NBR	主促进剂	1.25 ~ 1.5	0.5 ~ 1.25
IIR	主促进剂	2.0 ~ 2.5	1.0 ~ 2.0
EPDM	主促进剂	0.5 ~ 1.5	秋兰姆 + 噻唑
	助促进剂		0.6 ~ 1.5

**注意事项** 易燃，有中等毒性，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。宜避光密闭贮存，以防分解。避免和皮肤及眼部接触。

4. 四硫化二吗啉



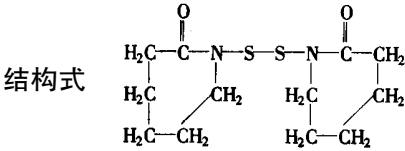
**物化性质** 淡黄色粉末，熔点 112 ~ 114℃。溶于苯、丙酮、二甲基甲酰胺，微溶于汽油、乙醇，不溶于水。可燃，燃烧温度为 160℃，在 240℃时自燃。

**用途** 二烯类合成橡胶及乙丙橡胶的硫化剂、促进剂。比 DTDM 有更快的硫化速度和更高的硫化程度。用于轮胎胎面胶和电缆绝缘层。

**用法** 可于混炼时直接混入胶料使用。由于它硫化时能释放出活性硫，故可减少配方中硫黄用量。

**注意事项** 其粉尘/空气混合物有爆炸危险，产品有微毒。

5. 二硫化 - N, N' - 二己内酰胺

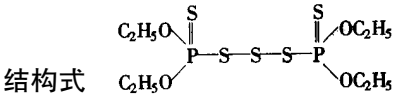


**物化性质** 乳黄色粉末，相对密度 1.3，熔点 100℃ 以上。溶于丙酮、苯、氯仿、乙醇、四氯化碳、乙酸乙酯。不溶于水。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶的硫化剂。可部分或全部替代硫黄。亦可用于天然胶乳。易分散，操作安全。硫化胶具有良好的力学性能，耐热，耐老化，压缩永久变形小。适用于制造电线、电缆、耐热制品、厚制品和医用栓塞。

**用法** 可于混炼时加入胶料或直接混入胶乳。在天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶中用量为 0.75 ~ 2.0 份。在丁基橡胶中用量为 1.5 ~ 2.5 份。在天然胶乳中用量为 1.8 ~ 2.2 份。

6. 三硫化双（二乙基硫代磷酰）



**物化性质** 乳白色粉末，相对密度 1.44。溶于甲醇、酒精、丙酮、乙酸乙酯、甲苯、石油醚等。不溶于水。贮存稳定。

**用途** 天然橡胶和三元乙丙橡胶等合成橡胶用硫化剂。可部分或全部取代硫黄。易分散，操作安全。适于高温硫化、注模和连续硫化。硫化胶力学性能良好，压缩永久变形小，耐热，耐老化。不污染，不变色。适用于制造胶管、天然纤维和聚酯纤维的贴胶胶料。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

7. 烷基苯酚一硫化物

**物化性质** 棕色树脂状物质。软化温度范围 45 ~ 55℃，相对密度 1.11 ~ 1.12。溶于各种有机溶剂。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化剂。含硫量为 13%。有增黏性，胶料易操作，硫化平坦性好。硫化胶有优良的耐热性能，亦能改善抗撕裂及耐屈挠龟裂性能。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

8. 烷基苯酚二硫化物

**物化性质** 棕色树脂状粉末固体。硫含量不同，其相对密度、软化点亦不同。相

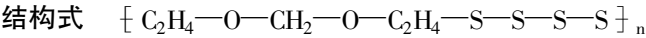
对密度范围为 1.1 ~ 1.4，软化温度范围 50 ~ 93℃。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化剂，也可用作增塑剂。亦用作丁苯橡胶和丁腈橡胶的增黏剂。能改善丁腈橡胶的操作，有利于成型。增加丁苯橡胶、丁苯/丁腈并用胶的混炼均匀性。能加快丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化速度。硫化胶不喷霜、拉伸强度和伸长率均高，并有优异的耐老化性能。在天然橡胶中能取代硫黄，对硫化影响很小。硫化效果比烷基苯酚一硫化物强。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

9. 脂肪族醚的多硫化物

**其他名称** 硫化剂 VA-7，硫化剂 JL-1

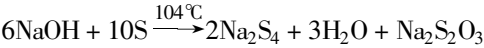


**物化性质** 灰白色液体，稍有硫酸气味。相对密度 1.42 ~ 1.47。

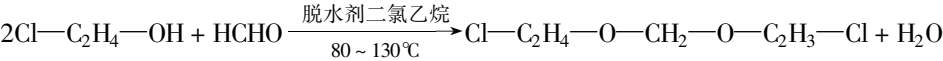
26.7℃时的黏度为 5 ~ 10Pa·s。

**制造方法** 氯乙醇、甲醛缩合后的单体（ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—O—CH<sub>2</sub>—O—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl）与多硫化钠反应即得液体聚合物 VA-7。

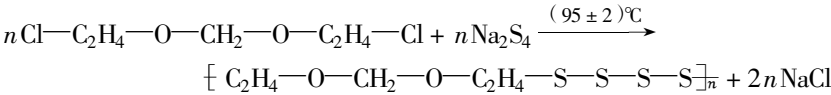
(1) 反应式 多硫化钠的制备



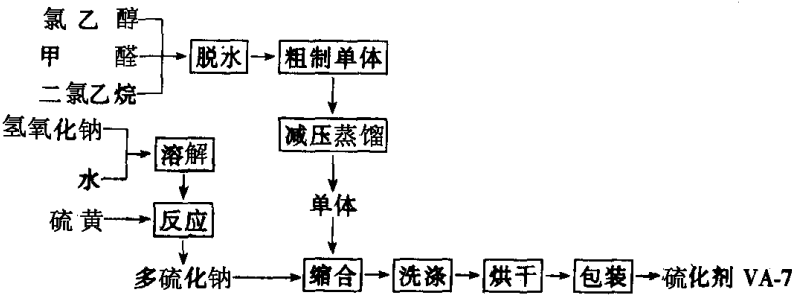
单体的制备



缩合反应



(2) 工艺流程



主要技术指标

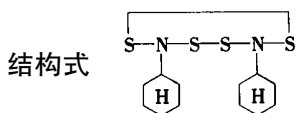
指标	数值	指标	数值
外观	灰白色稠厚液体，半透明	总氯量/%	≤4.0
总硫量/%	48 ~ 52	pH 值	6 ~ 8
水分/% ≤	0.1		

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶及其他不饱和橡胶的硫化剂。在橡胶中极易分散。用本品比用硫黄交联效率高，胶料不喷霜，硫化胶老化性能好。用于制造电线，由于没有游离硫，对铜不起腐蚀作用。用于合成橡胶在高温下力学性能仍很好。也可用于制造轮胎的白胎侧胶料。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，在天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶中一般用量为 1.25 ~ 2.0 份。

**注意事项** 本品稍有气味，使用无特殊要求。

#### 10. 二环己基四硫代二噻



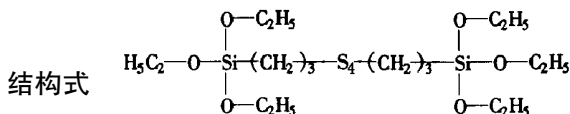
**物化性质** 小片状晶体。熔点为 128.5℃。

**用途** 天然橡胶及丁苯橡胶用硫化剂，亦可作为促进剂。硫化胶的拉伸强度高，耐老化性能良好。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，用量为 5.0 份左右。

#### 11. 双（3-三乙氧基硅烷基丙基）四硫化物

**其他名称** 硅-69，Si-69



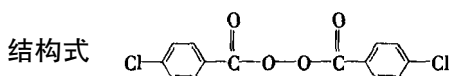
**物化性质** 淡黄色液体。有特殊臭味，相对密度 1.095，折射率 ( $n_D^{20}$ ) 1.4937，闪点高于 100℃，含硫量 > 22%，溶于醇、丙酮、苯、二甲苯、甲酰胺等有机溶剂，不溶于水。本品无毒、无腐蚀性。

**用途** 天然橡胶及合成橡胶的硫化剂。本品单独使用时效果较差，如与硫黄/促进剂体系并用则效果显著，它能显著改善硫化胶的抗返原性能和耐疲劳性能。亦可与白炭黑（二氧化硅）并用改善补强性能和抗撕裂性能。本品用于半有效硫化体系效果特别好。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

### 三、有机过氧化物

#### 1. 双对氯过氧化苯甲酰



**物化性质** 与 50% 硅油膏及含 10% 邻苯二甲酸丁酯组成的糊状物相对密度 1.17。

**制造方法** 4-氯苯甲酰氯在丙酮中与过氧化钠水溶液反应制得。作为硫化剂使

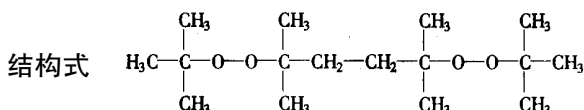
用时一般加入硅油膏，邻苯二甲酸酯类做成糊状物。

**用途** 硅橡胶的硫化剂。胶料中不能使用炭黑，本品对酸的敏感性很小，特别适用于薄膜制品。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料。

**注意事项** 贮存应避火、避热。

## 2.2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷

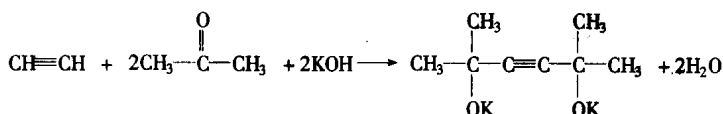


**其他名称** 硫化剂双 25

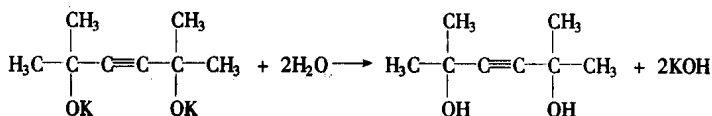
**物化性质** 浅黄色液体。相对密度 0.8650。熔点 8℃。沸点 50 ~ 52℃ (13Pa)。黏度 6.52MPa·s。溶于大部分的醇、醚、酯、酮、芳香烃等。不溶于水。

**制造方法** 乙炔与丙酮及氢氧化钾在二甲苯、丁醇溶剂中作用所得的产物经水解后制得 2, 5-二甲基乙炔二醇，后者在骨架镍催化下加氢所得之 2, 5-二甲基己二醇用过氧化氢进行过氧化，产物在硫酸的存在下用叔丁醇进行叔丁基化即得硫化剂双 25。

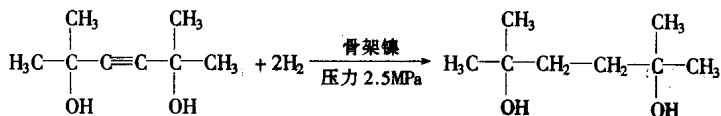
### (1) 反应式



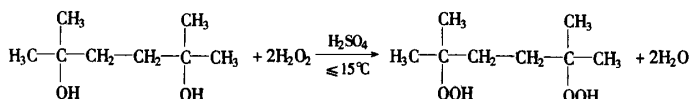
### 水解反应



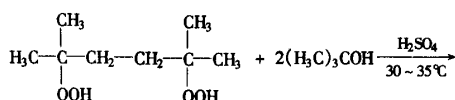
### 加氢反应

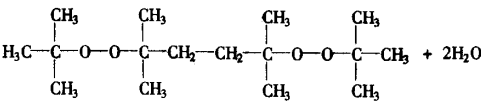


### 过氧化反应

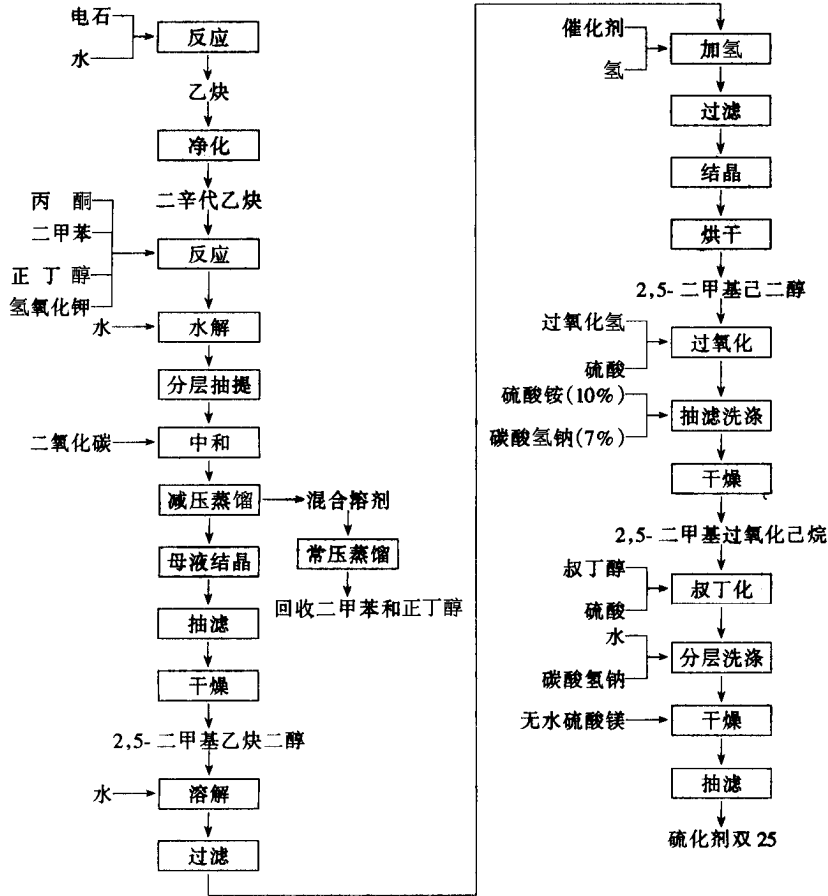


### 叔丁化反应





(2) 工艺流程



主要技术指标

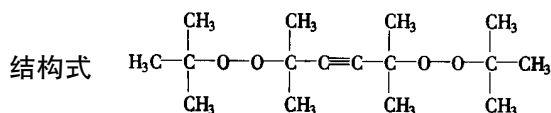
指标	数值	指标	数值
纯度/%	≥ 80	折射率 ( $n_D^{25}$ )	1.418 ~ 1.419
分解温度/℃	145 ± 2	相对密度 ( $d_4^{28}$ )	0.863 ~ 0.866

**用途** 硅橡胶用有效高温硫化剂。其硫化胶拉伸强度和硬度均高，而伸长率和压缩变形皆低。本品亦可交联聚乙烯、二元乙丙橡胶为三元乙丙橡胶。

**用法** 可于混炼时加入胶料使用。



### 3.2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧基-3-己炔



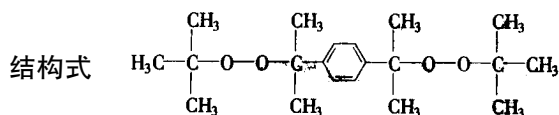
**物化性质** 浅黄色液体。相对密度 0.886。熔点 8℃。黏度 7.4mPa·s。溶于醇、脂肪烃、芳香烃、酯、醚、酮。不溶于水。

**制造方法** 参考硫化基双 25 部分合成 2, 5-二甲基乙炔二醇。2, 5-二甲基己炔二醇在酸催化下在较低温度先与过氧化氢反应, 然后再升高温度与叔丁醇进行叔丁化反应便得到本品。

**用途** 乙丙橡胶用硫化剂。亦用作聚乙烯、硅橡胶交联剂。抗焦烧性能好, 交联效率高。特别适用于厚壁制品及需要慢速硫化的大型制品。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

### 4.1, 4-双叔丁基过氧异丙基苯



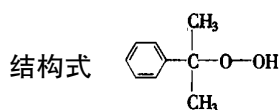
**物化性质** 浅棕色粉末。需密封, 不能近火、近热。贮藏温度不宜高于 25℃。熔点 50℃左右。部分溶于乙醚、己烷、苯、氯仿、四氯化碳。不溶于水。

**制造方法** 由对二过氧化氢异丙基苯与叔丁醇反应制得。

**用途** 二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶用硫化剂。用于丁腈橡胶交联效率高, 需用量小。硫化胶耐热性好, 压缩变形小, 脆性温度低, 低温曲挠性能好。

**用法** 可于混炼时加入胶料使用。

### 5. 过氧化氢异丙苯



**物化性质** 无色液体。相对密度 1.01 ~ 1.04, 闪点 61℃, 70%有效组分溶在酒精、酮、异丙苯混合液中。

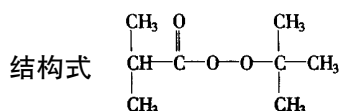
**制造方法** 异丙苯直接用空气氧化即得。

**用途** 用作丁苯橡胶硫化剂, 亦可作为氯乙烯、丙烯酸酯的聚合引发剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料。

**注意事项** 本品有毒、可燃、有爆炸危险。

### 6. 叔丁基碳酸异丙酯



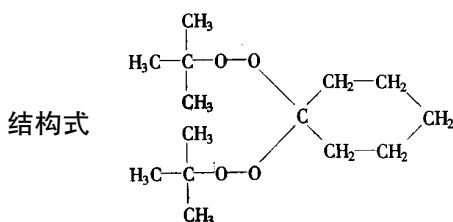
**物化性质** 淡黄色液体。理论活性氧量 9.08%。半衰期：57.3h（85℃）、8.7h（100℃）、1.4h（115℃）。分解温度 158℃（半衰期 1min、98~99℃（半衰期 10h）。活化能 141.2kJ/mol。

**制造方法** 由氯甲酸异丙酯与叔丁基过氧化钠反应制得。

**用途** 用作硅橡胶交联剂，亦可用于交联其他橡胶。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

### 7.1, 1-双（叔丁基过氧基）环己烷

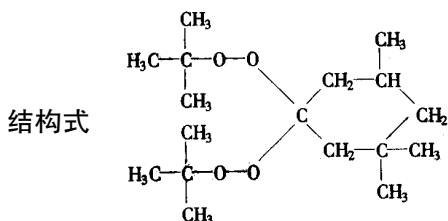


**物化性质** 理论活性氧量 10.6%，活化能 147.9kJ/mol，分解温度 153℃。

**用途** 二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶和丁苯橡胶的硫化剂。亦可用于交联乙烯-乙酸乙酯共聚物和不饱和聚酯树脂。

**用法** 通常将本品与碳酸钙或邻苯二甲酸酯类混合后使用。

### 8.1, 1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷



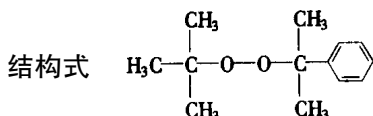
**物化性质** 无色液体。溶于大部分有机溶剂。临界温度为 70℃。相对密度 0.9039~0.9088。闪点 57℃，燃点 154℃，分解温度 153℃。

**用途** 乙丙橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、氯磺化聚乙烯和聚氨酯橡胶用硫化剂。

**用法** 可于混炼时加入胶料使用。

**注意事项** 应于低温、避火条件下贮存。

## 9. 叔丁基异丙苯基过氧化物



**其他名称** 叔丁基枯基过氧化物

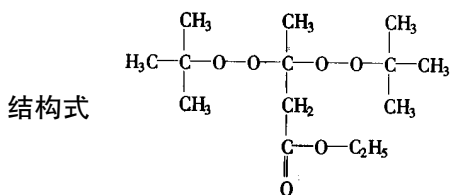
**物化性质** 无色或淡黄色液体。沸点为 60~69℃，相对密度 0.942，闪点 102℃，在 115℃以上自动分解。溶于乙醇、丙酮、酯、芳香烃及氯化烃，微溶于水。室温下稳定性良好。

**用途** 天然橡胶、一般合成橡胶和硅橡胶的硫化剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

**注意事项** 应避免使用酸性填料，如要用则需配用氧化锌。

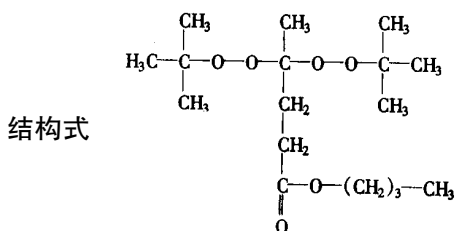
### 10.3, 3-双(叔丁基过氧)丁酸乙酯



**用途** 二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶和丁苯橡胶的硫化剂。亦可用于交联低密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙酯共聚物。在 149℃ 以上温度下还可作为不饱和聚酯树脂的硫化剂。

**用法** 本品通常与碳酸钙或邻苯二甲酸酯类混合后使用。

### 11.4, 4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯



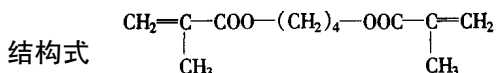
**物化性质** 黄色液体。相对密度 0.95。闪点 71℃，燃点 163℃，分解温度 165℃。理论活性氧量 9.58%，活化能 154.7 kJ/mol。

**用途** 天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶以及硅橡胶、聚氨酯橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的硫化剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。在乙丙橡胶中用量为 4.0~5.0 份，在其他橡胶中用量为 2.5~3.5 份。

**注意事项** 应贮存于低温、干燥、避光和避火的环境中。

### 12. 丁二醇(2-甲基丙烯酸)酯

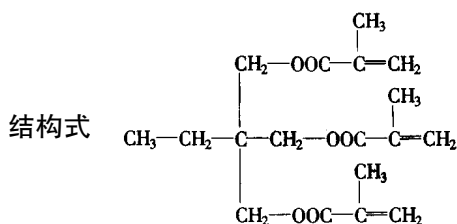


**物化性质** 本品与硅酸盐的混合物为非飞扬的压敏性粉末，相对密度为 1.19。纯品为液体，相对密度为 1.01。

**用途** 顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、二元乙丙橡胶及三元乙丙橡胶用过氧化物交联的共交联剂。混炼时有增塑作用，硫化时有增硬作用。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料。

### 13. 三羟甲基丙烷三(2-甲基丙烯酸)酯

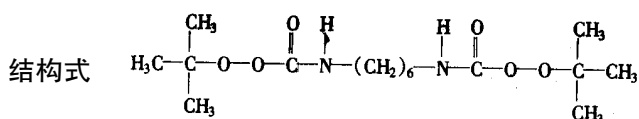


**物化性质** 纯品为液体；相对密度为 1.065。本品与硅酸盐的混合物为非飞扬压敏性粉末，相对密度为 1.23。

**用途** 顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶用过氧化物交联的共交联剂。混炼时有增塑作用，硫化时有增硬作用。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

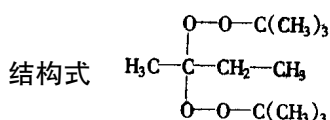
### 14. 六亚甲基-N,N'-双(叔丁基过氧化碳酸酯)



**用途** 氟橡胶交联剂。用本品交联的氟橡胶其硫化胶力学性能和耐热性能与采用过氧化物/共交联剂体系相当。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，用量为 2.0~3.0 份。

### 15.2, 2-双(过氧化叔丁基)丁烷

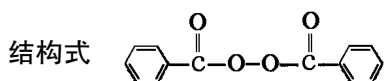


**物化性质** 理论活性氧量 13.68%。分解温度 199℃。活化能 107.8kJ/mol。商品通常是 50% 本品的邻苯二甲酸二甲酯溶液。

**用途** 硅橡胶硫化剂，也可作不饱和聚酯和硅橡胶的交联剂。

**用法** 可于混炼时加入胶料使用。

### 16. 硫化剂 BPO



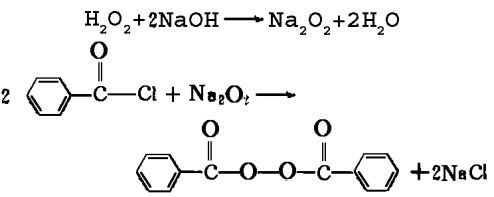
**化学名称** 过氧化苯甲酰

**分子式**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$

**分子量** 242.22

**性质** 白色或淡黄色吸湿粉末，熔点 104℃。溶于丙酮、二氯乙烷、苯、氯仿、乙酸乙酯、甲苯和苯乙烯。不溶于水。有燃烧和爆炸危险，燃烧温度 112℃。对冲击和摩擦都敏感，接触无机酸发生燃烧。当产品中含 25~30% 水时，爆炸危险性降低。本品有毒。

**制法** 双氧水与 30% 的液碱反应，生成过氧化钠溶液。再与苯甲酰氯反应，生成过氧化苯甲酰。反应应在 0℃ 左右进行，以防双氧水分解和苯甲酰氯水解影响收率，反应式如下：



质量标准

	二级	三级
外观	白色结晶	白色结晶
含量（干燥后不小于）/%	99	95
熔点范围（干品）/℃	102 ~ 106	102 ~ 106
水分/%	30	30
苯中溶解试验	合格	合格
酸碱性	合格	合格
磷化物/%	0.005	—

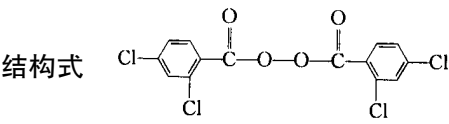
消耗定额（1t 产品）

苯甲酰氯（工业品，95% 以上）	1000kg
双氧水（工业品，30% 左右）	800kg
液体烧碱（工业品，40% 以上）	600kg

**用途** 橡胶加工用硫化剂。能够硫化硅橡胶，有时还用于制作织物的聚氨酯橡胶涂层，也用于硫化偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚制得的氟橡胶。该产品也可作高分子聚合引发剂、漂白剂和氧化剂。

**贮运** 应在低温下运输和贮存。本品为氧化剂，对冲击和摩擦敏感，应避免与金属粉末、活性炭及还原剂接触。贮存时还应注入 25% ~ 30% 的水。

17. 硫化剂 DCBP



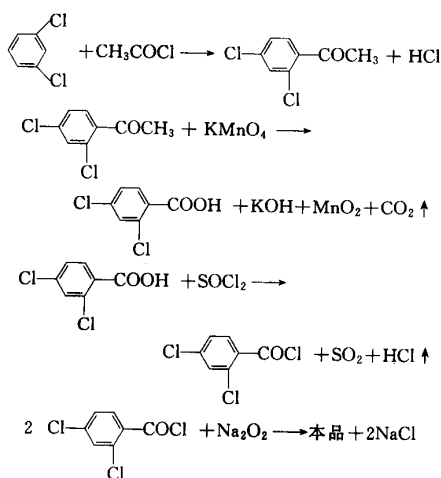
化学名称 过氧化双（2，4-二氯苯甲酰）

分子式 C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

分子量 380.10

**性质** 白色至浅黄色结晶粉末，或呈片状带滑感之粉末。相对密度 1.18，加热至 45℃ 会分解。在室温下稳定性良好，干燥后具有强烈的爆炸性。商品一般用硅油稀释成 50% 糊状物。

**制法** 间二氯苯在无水氯化铝存在下与乙酰氯反应生成 2,4-二氯苯乙酮，经高锰酸钾氧化制成 2,4-二氯苯甲酸。2,4-二氯苯甲酸与氯化亚砷作用得到 2,4-二氯苯甲酰，再与过氧化钠反应得到过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)，搅拌加入硅油即可得到过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)的无水糊状物。反应过程为：

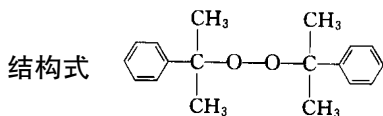


**用途** 硅橡胶硫化剂。适合于硅橡胶的无模硫化、热空气硫化，制品不会产生气孔。

**注意事项** 本品是强烈的氧化剂，纯度 95% 的产品活性氧含量为 4.0%。在干燥情况下需避免高温和强烈震动，避免与有机物接触。为安全起见，保存时宜加入一定量的水。

## 18. 硫化剂 DCP

**化学名称** 过氧化二异丙苯

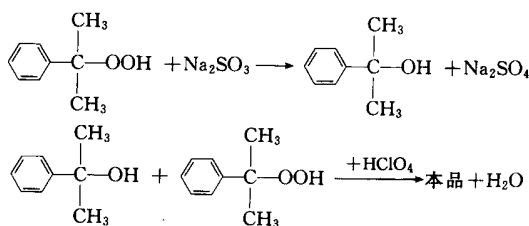


**分子式**  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$

**分子量** 270.67

**性质** 无色透明菱形结晶，相对密度 1.082 (20℃)，折射率 1.5360。熔点 42℃，分解温度 120~125℃ (迅速分解)，升华温度 100℃ (26.7Pa，不分解)，在室温下稳定。对震动敏感性不强。溶于乙醚，微溶于冷乙醇，不溶于水。

**制法** 亚硫酸钠与氢过氧化异丙苯在 62~65℃ 下反应生成  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄醇。然后在高氯酸催化剂的存在下，使  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄醇与氢过氧化异丙苯在 42~45℃ 缩合，得到过氧化二异丙苯缩合液。该缩合液经碱洗、提浓、重结晶等工序制得硫化剂 DCP。反应过程为：



**消耗定额** 工业品含量 97%。每吨产品消耗氢过氧化异丙苯（32% ~ 35%）1500kg，亚硫酸钠 978kg，高氯酸 2kg。

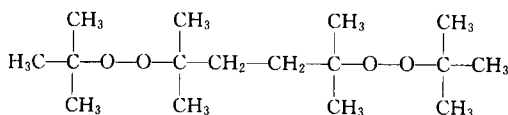
**用途** 天然胶、合成胶、聚乙烯树脂用硫化剂和交联剂，可用于白色、透明、压缩变形低及耐热制品，不用于丁基胶的硫化。适合于蒸汽硫化、惰性气体硫化和模型硫化。

**用法** 配合使用氧化锌能改善硫化胶的机械性能和耐老化性能。在硫化乙丙胶、乙烯-乙酸乙烯橡胶时，加入活性剂三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基磷酸酯或间亚苯基双顺丁烯二酰亚胺后，交联度可大大提高。用于硫化不饱和橡胶时，所得交联键为 C—C 键，因而制品耐老化性能很好。该产品用于硫化聚氨酯橡胶时用量为 3.5 ~ 5.0 份；用于丁腈胶时为 1.25 ~ 1.75 份，可赋予硫化胶良好的耐老化、耐寒性能。

## 19. 硫化剂双 2S

**化学名称** 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷

**结构式**



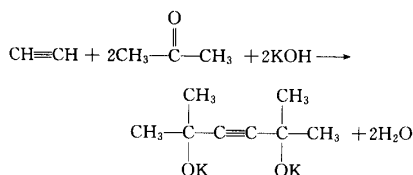
**分子式**  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_4$

**分子量** 290.45

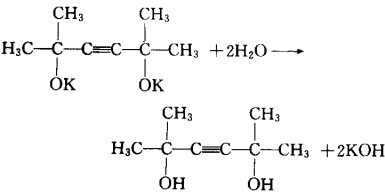
**性质** 淡黄色油状液体，有特殊臭味。相对密度 0.8650，折射率 ( $n_D^{28}$ ) 1.4185，熔点 8℃，闪点 85 ~ 88℃，分解温度 140 ~ 150℃（中等速度）。不溶于水，溶于大部分醇、醚、酯、酮、芳香烃等。

**制法** 乙炔与丙酮及氢氧化钾在二甲苯、丁醇溶剂中作用所得的产物经水解制得 2, 5-二甲基己-3-炔-2, 5-二醇。后者在骨架镍催化下加氢得到 2, 5-二甲基-2, 5-己二醇，经过氧化氢过氧化和叔丁醇的叔丁基化可得到硫化剂双 2S。

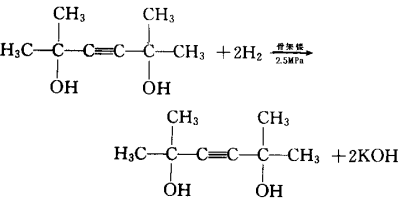
(1) 加成反应



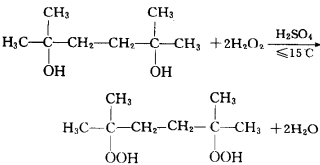
(2) 水解反应



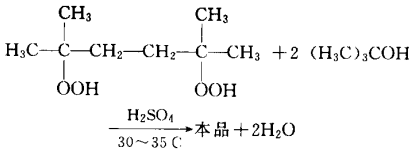
(3) 加氢反应



(4) 过氧化反应



(5) 叔丁基化反应



消耗定额（1t 产品）

电石（三级以上）	2000kg
丙酮（≥96.5%）	2000kg
氢氧化钾（≥95%）	1700kg
叔丁醇（≥95%）	910kg
过氧化氢（42%～48%）	2100kg

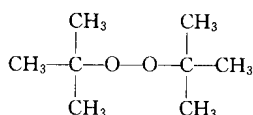
**用途** 硅橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙胶和其它橡胶用硫化剂，也可用作聚乙烯交联剂和聚酯硬化剂。作为乙烯基硅橡胶有效的高温硫化剂，制品的拉伸强度和硬度均高，伸长和压缩变形也比较低。

20. 硫化剂 DTBP

**化学名称** 过氧化二叔丁基

**结构式**



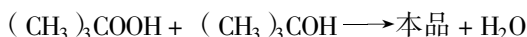
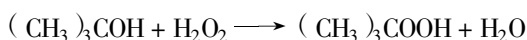


**分子式**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$

**分子量** 146.22

**性质** 无色至微黄色透明液体。相对密度 0.7940，沸点  $111^\circ\text{C}$ （常压），熔点  $-40^\circ\text{C}$ ，折射率  $n_D^{20} 1.3890$ 。不溶于水，溶于丙酮、甲苯等有机溶剂。

**制法** 在硫酸存在下，叔丁醇与双氧水反应得氢过氧化叔丁基，然后将其与叔丁醇进一步反应即得产品。反应式如下：



消耗定额（t 产品）

叔丁醇（ $\geq 95\%$ ） 1925kg

双氧水（30%重量） 1352kg

硫酸（95%） 2155kg

**质量标准**

纯度  $\geq 95\%$

含铁量  $\leq 5\text{mg/kg}$

氢过氧化叔丁基  $\leq 0.2\%$

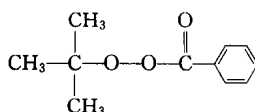
相对密度  $d_4^{20}$  0.793 ~ 0.803

折射率  $n_D^{25}$  1.385 ~ 1.392

**用途** 硅橡胶硫化剂。临界温度高，半衰期长，焦烧性能优良，硫化温度  $140 \sim 180^\circ\text{C}$ 。为了避免产生气味，须采用加压硫化。本品配成 2% 的白油溶液，可作高压聚乙烯用高温引发剂，也可作聚苯乙烯和聚酯聚合用引发剂。

## 21. 过苯甲酸叔丁酯

**结构式**



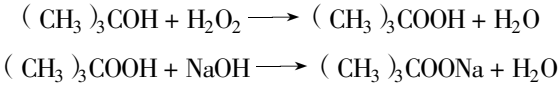
**分子式**  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$

**分子量** 194.23

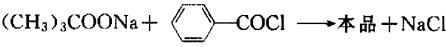
**性质** 淡黄色透明液体。不挥发，具有芳香味，相对密度 1.036 ~ 1.045，沸点  $124^\circ\text{C}$ ，熔点约  $8^\circ\text{C}$ ，折射率 1.495 ~ 1.499。不溶于水，能与大多数有机溶剂完全混合。

**制法** 以叔丁醇与双氧水反应，获得氢过氧化叔丁基，再与氢氧化钠和苯甲酰氯进行反应，即得过苯甲酸叔丁酯。

(1) 过氧化反应



(2) 合成反应



消耗定额 (1t 产品)

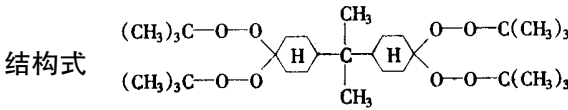
叔丁醇 (≥95%)	879kg
双氧水 (≥30%)	1352kg
苯甲酰氯 (≥95%)	1042kg
硫酸 (≥95%)	1032kg

质量标准

纯度/%	≥95%
氢过氧化叔丁基含量	≤1
折射率 $n_D^{25}$	1.495 ~ 1.500
相对密度	1.032 ~ 1.045
铁含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	≤5

**用途** 硅橡胶用硫化剂。操作安全，焦烧性能优良，用于要求高温硫化的制品。也用作高压聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯的聚合催化剂以及油和漆的干燥促进剂。

22.2, 2-双(4, 4-叔丁基过氧环己基)丙烷

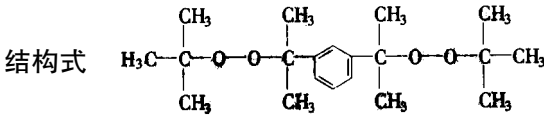


**物化性质** 结晶状物。理论活性氧量 11.43%。活化能 148.4kJ/mol。分解温度 154℃。

**用途** 硅橡胶硫化剂及不饱和聚酯的交联剂。

**用法** 可于混炼时加入胶料使用。

23.1, 3-双(2-叔丁基过氧基异丙基)苯



**物化性质** 白色结晶粉末。表现密度 0.32g/mL。活性氧量 > 9.26%。闪点 120℃。熔点 50 ~ 52℃，燃点 210℃。

**用途** 三元乙丙橡胶、丁腈橡胶及硅橡胶的硫化剂，亦可交联聚乙烯、乙烯乙酸

乙烯共聚物。本品熔点和分解温度高，易于使用。制品刺激性臭味小。

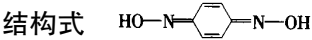
**用法** 可在混炼时加入胶料使用。在同等交联效果情况下，添加量仅为 DCP 的 2/3。

**注意事项** 本品可在常温下长期保存，使用无特殊要求。

四、醌类化合物

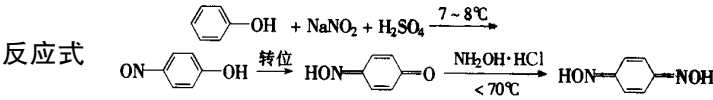
1. 对苯醌二肟

**其他名称** 对醌二肟



**物化性质** 纯品为浅黄色针状结晶。分解点 240℃。工业品为深褐色或紫褐色粉末，分解点较低。溶于乙醇，微溶于丙酮，不溶于水、苯和汽油。易燃。贮存稳定。

**制造方法** 苯酚在 7~8℃ 亚硝化生成对亚硝基苯酚。经转位成对醌单肟，再与盐酸羟胺在 <70℃ 下反应即得本品。



主要技术指标

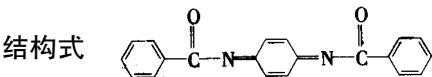
指标	数值	指标	数值
外观	黄色或黄褐色粉末	水分/%	≤0.2
含量/%	≥98	水解点/℃	235~242
灰分/%	≤0.1	乙醇溶解性	合格

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶和聚硫“ST”型橡胶的硫化剂。特别适用于丁基橡胶。四氧化三铅和二氧化铅对它有活性作用。在胶料中易分散，硫化速度快，定伸应力高。加入炭黑能改善力学性能。临界温度较低，有焦烧倾向。硫黄是温和的硫化延缓剂。防焦剂 NA、邻苯二甲酸酐及秋兰姆、噻唑、二硫代氨基甲酸盐类促进剂能有效改善其操作安全性。用四氯苯醌作活化剂时，活性比氧化铅强得多。本品主要用于制造胶囊、水胎、电线、电缆的绝缘层及耐热垫圈，亦用于自硫型胶黏剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，用于丁基橡胶时，用量为 1.0~2.0 份，并配以 10.0~6.0 份二氧化铅或四氧化三铅，亦可配以 4.0~2.0 份促进剂 DM。在聚硫橡胶中使用时用量为 1.5 份左右，并配以 0.5 份左右的氧化锌。

**注意事项** 本品有毒，可燃；其粉尘/空气混合物有爆炸危险。具有污染变色能力，不宜用于白色和浅色制品。一般不宜使用硬脂酸。

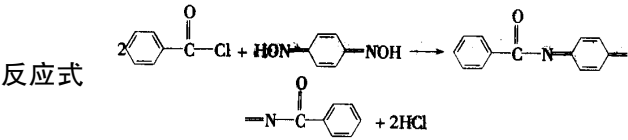
2. 对，对’-二苯甲酰对醌二肟



**其他名称** 二苯甲酰对醌二肼

**物化性质** 工业品为灰棕色粉末。相对密度 1.37。高于 200℃即分解。无毒。不溶于丙酮、苯、汽油、水和乙醇。贮存稳定。

**制造方法** 由苯甲酰氯和对醌二肼反应而成。



**主要技术指标**

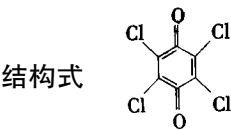
指标	数值
外观	浅棕色粉末
灰分/%	≤0.3
水分/%	≤0.5

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶用硫化剂。在胶料中易分散。由于含有苯甲酰基，故迟延性大。使用氧化物作活性剂，硫化速度快，定伸应力高。特别适用于丁基橡胶制造内胎、硫化胶囊、水胎、电线电缆绝缘层及一般制品。

**用法** 在含炭黑丁基橡胶胶料中用量为 6.0 份左右，并配以 10 份左右的四氧化三铅或氧化铁；在不含炭黑的丁基橡胶胶料中用量为 6.0 份左右，四氧化三铅或氧化铁的用量只需 4.0 份左右。

**注意事项** 本品不宜配用酸性物质如硬脂酸、槽黑等。本品有污染性，易变色，不宜用于白色和浅色制品。

3. 四氯代对苯醌



**物化性质** 金黄色粉末。无毒。相对密度 1.97。熔点不低于 270℃。有升华性质。贮藏稳定性良好。微溶于热乙醇，不溶于水、汽油、苯。在酸性介质中稳定，在碱性介质中产生分解。

**制造方法** 由 2, 3, 6-三氯苯酚进行氧化氯化制得。

**用途** 天然橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的无硫配合硫化剂。亦可用作丁基橡胶的活性剂。在胶料中分散性好，与金属黏合性能好。用于天然橡胶，既能加快硫化速度，又能提高定伸应力。用于丁腈橡胶可得耐热制品。在氯丁橡胶的无硫配合中如与秋兰姆或二乙基二硫代氨基甲酸硒并用也能得到良好的效果。本品对噻唑类促进剂有迟延作用。主要用于制造丁基橡胶内胎、硫化胶囊、耐热制品及绝缘电线等。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，一般用量为 0.5~1.0 份，并配以 1.0~2.0 份对醌二肼及 1.0~4.0 份促进剂 DM。

**注意事项** 本品易使胶料变色，不宜用于白色和浅色制品。

五、胺类化合物

1. 三亚乙基四胺

其他名称 三乙四胺

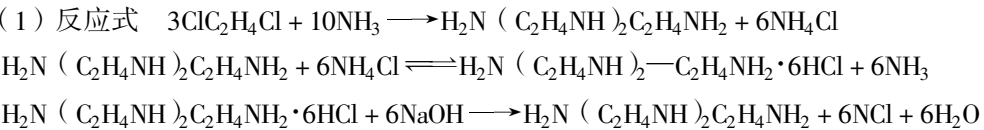
结构式  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_6-\text{NH}_2$

物化性质 为淡黄色黏稠液体。具氨味。有毒。易溶于水、乙醇，贮存时应防潮。三亚乙基四胺相对密度为 0.9818（20/4℃），熔点 12℃，沸点 277.5℃，折射率（ $n_D^{25}$ ）1.4951。

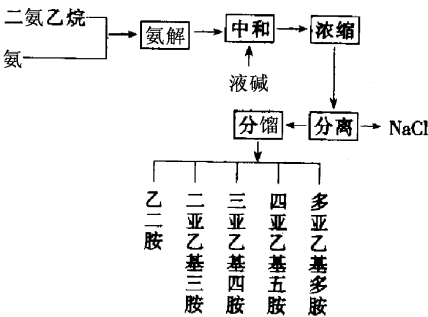
制造方法 二氯乙烷和氨水在管式反应器中进行热压氨解反应，反应温度 150 ~ 250℃，压力约 3.92MPa。以液碱中和，得到混合游离胺，浓缩分出氯化钠后，将粗品经减压分馏，收集三亚乙基四胺和四亚乙基五胺馏分，即得成品。

主要技术指标

指标	数值	
	三亚乙基四胺	四亚乙基五胺
外观	浅黄至橙黄液体	橙黄或橙红色液体
相对密度（ $d_4^{20}$ ）	0.975 ~ 0.990	0.990 ~ 1.000
总氮量/%	> 34	> 33
氯化物/%	< 0.1	< 0.1
灼烧残渣/%	< 0.1	< 0.1
馏程/%（质量）	（150 ~ 190℃/4kPa）	（160 ~ 210℃/1.3kPa）
	> 90	> 85



(2) 工艺流程



用途 氟橡胶和丙烯酸酯橡胶的硫化剂，用于橡胶工业制品。

用法 可于混炼时直接加入胶料。

注意事项 本品具胺味，有毒，贮存应防潮。

## 2. 四亚乙基五胺

结构式  $\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$

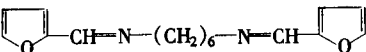
物化性质 液体，相对密度 0.999，沸点 151 ~ 152℃。25℃时折射率为 1.5015。溶于水。

制造方法 见三亚乙基四胺。

用途 氟橡胶硫化剂。

用法 可于混炼时直接加入胶料，一般用量为 6.0 份左右。

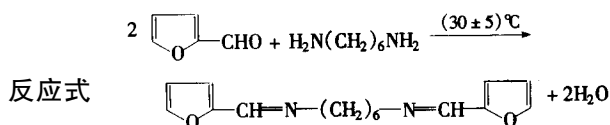
3. *N, N'* - 双呋喃亚甲基 - 1, 6 - 亚己基二亚胺

结构式 

其他名称 双呋喃亚甲基己二胺

物化性质 白色粉末，稍有氨味。相对密度 1.23。熔点 44 ~ 46℃。溶于苯、醇、酮、酸，不溶于水。有吸潮性。在光和空气作用下逐渐发黑。

制造方法 由过量糠醛和己二胺在常温下缩合，粗品经水洗精制而成。要求糠醛有较高的纯度，否则影响成品的外观。



## 主要技术指标

指标	数值
凝固点/℃	44.2 ~ 45
水分/%	≤ 1

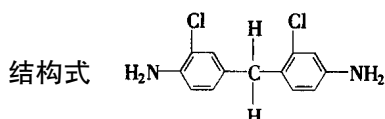
用途 氟橡胶用硫化剂。操作安全，硫化速度快。其硫化胶力学性能较佳。

用法 可于混炼时直接加入胶料，一般用量为 1.5 ~ 5.0 份。

注意事项 有吸潮性，在光和空气作用下会变黑。

## 4.3, 3' - 二氯 - 4, 4' - 二氨基二苯基甲烷

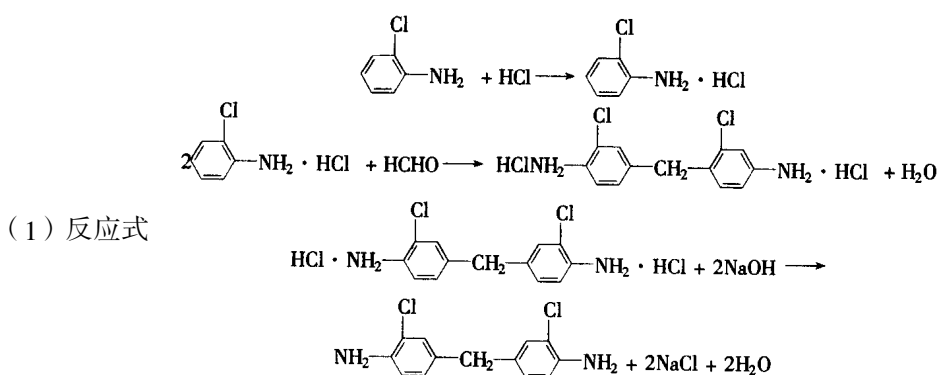
其他名称 硫化剂 MOCA，亚甲基双邻氯苯胺



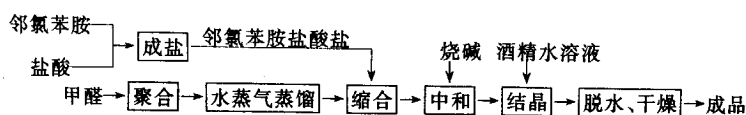
物化性质 白色至淡黄色疏松针状结晶。固体相对密度 1.44，熔融物相对密度 (107℃) 1.26。熔点范围 101 ~ 104℃。加热变黑色。溶于酮和芳香烃。微有吸湿性。在密闭容器中贮存具有一定的稳定性，注意避光、防潮。

制造方法 先将邻氯苯胺与盐酸反应生成邻氯苯胺盐酸盐，然后滴加甲醛缩合成 MOCA 粗品，加完甲醛后升温进行保温回流，再用烧碱中和至 pH 值 9 ~ 10。水蒸气蒸馏出过量邻氯苯胺，水洗，加入酒精水溶液，升温溶解 MOCA 粗品。在 80℃ 下保温

回流，然后放入结晶槽进行重结晶。结晶烘干后即得成品。



## (2) 工艺流程



## 主要技术指标

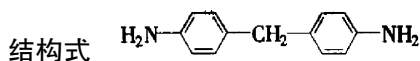
指标	数值
熔点/℃	101 ~ 104
含氟量/%	26 ± 0.1

**用途** 聚氨酯橡胶用硫化剂。也用于交联环氧树脂。在液体聚氨酯橡胶中能平衡适用期和硫化性能。用于交联聚醚型聚氨酯橡胶时，即使在 -40℃ 低温下硫化胶仍能保持柔顺性。

**用法** 可直接加入混炼胶或聚氨酯液体组分使用。

**注意事项** 本品加热变黑，有毒，有致癌性，有燃烧爆炸危险。

## 5. 对，对' - 二氨基二苯基甲烷



**物化性质** 白色结晶粉末。遇光时变暗色。熔点 90℃ 左右。相对密度 1.15。溶于丙酮、乙醇、苯、乙醚，基本不溶于水、有毒。

**制造方法** 由苯胺与盐酸反应生成苯胺盐酸盐，再滴加甲醛进行缩合制得。

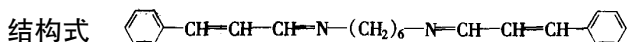
**用途** 用于快速交联聚氨酯橡胶，制造浇注制品及涂层。亦可交联环氧树脂，制造浇注制品、涂层、带纤维制品。可作氯丁橡胶的促进剂和活性剂，噻唑存在时，活化作用更明显。还可作天然橡胶、通用合成橡胶的防老剂，与氯化钠并用时能作含异

氰酸酯聚合物的硫化剂。

**用法** 通常用量为 1.0~5.0 份。

**注意事项** 本品应贮于避光环境，不宜制造与食物接触的制品。

6. N, N' - 二亚肉桂基 - 1, 6 - 己二胺



**物化性质** 褐色粉末，有毒，相对密度为 1.09。具肉桂味。熔点为 82~88℃。

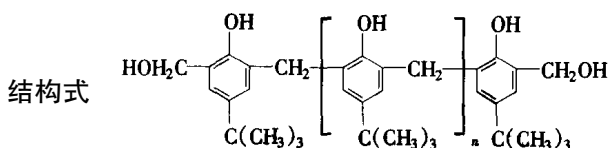
**用途** 氟橡胶硫化剂。操作安全，硫化胶性能优良。

**用法** 在含炭黑胶料中一般用量为 2.0~3.0 份，在填加填料胶料中用量为 3.0~4.0 份。通常采用 149℃ 一段模压硫化 30min，二段 204℃ 热空气硫化 24h。

**注意事项** 本品有肉桂味，有毒，不宜用于与食物接触的制品。

## 六、树脂类

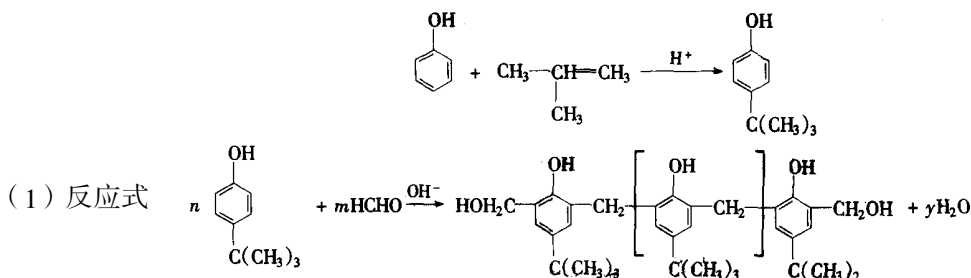
### 1. 对叔丁基苯酚甲醛树脂



**其他名称** 101 树脂，2402 树脂

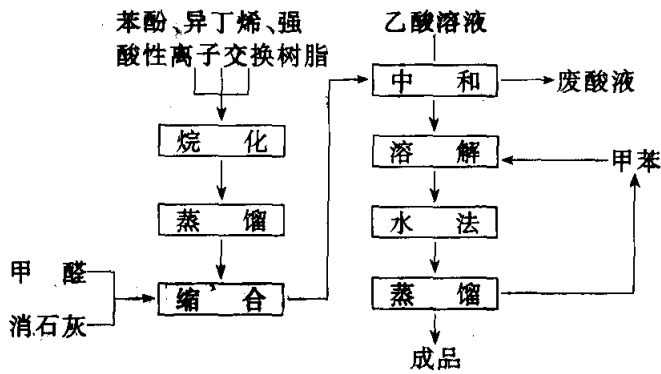
**物化性质** 浅黄色透明松香状固体，软化点 70℃ 以上。低于苯、二甲苯、汽油和乙酸乙酯。贮运时不宜放在过热的场所。以防结块，但对性能无影响。

**制造方法** 苯酚和异丁烯在硫酸或强酸性离子交换树脂催化下于 150℃ 左右烷基化生成对叔丁基苯酚，后者在碱性催化剂（消石灰或氢氧化钠）存在下与甲醛进行缩合，、缩合温度 95~100℃，时间约 4.5~5h，加入稀乙酸溶液或稀硫酸溶液中和、酸化、静置分掉废酸液，加入甲苯溶解树脂。用 50℃ 左右热水洗涤树脂的甲苯溶液至中性。真空下蒸出水分和甲苯（温度不超过 130℃），放出冷却后得成品。



### (2) 工艺流程





主要技术指标

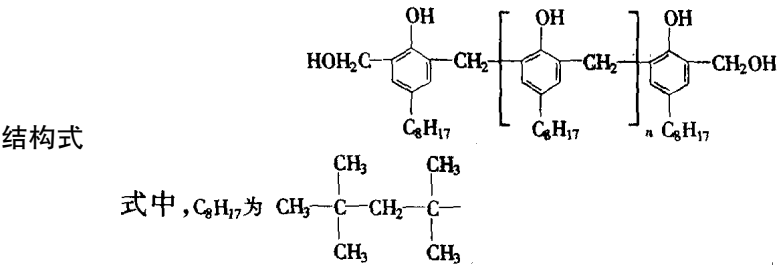
指标	数值	指标	数值
外观	黄至深褐色树脂状物	软化点/℃	80 ~ 105
水分/%	≤2.5	羟甲基含量/%	7 ~ 10
灰分/%	≤0.1	溶解性 (1:1)	在苯、甲苯、汽油中全溶
游离酚/%	≤4		

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶用有效硫化剂。主要用作丁基橡胶硫化剂。硫化胶具有优异的耐热性能，压缩变形小。为提高硫化胶的高温强度，宜加入大量补强炭黑。当用金属氯化物作硫化活性剂时，不应使用氧化锌，因它不但不能改善耐热性，反而会增加永久变形。若用氯磺化聚乙烯或溴化丁基橡胶作活性剂时，加入氧化锌则能增加耐热性，亦能减少压缩变形。主要用于制造胶囊，也用于天然橡胶、丁苯橡胶的胶黏剂。

**用法** 可于混炼时加入胶料，通常需配以氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、二氯化锡、三氯化铁等卤化物以提高其活性。一般用量在 12 份以下，硫化温度 125 ~ 300℃。

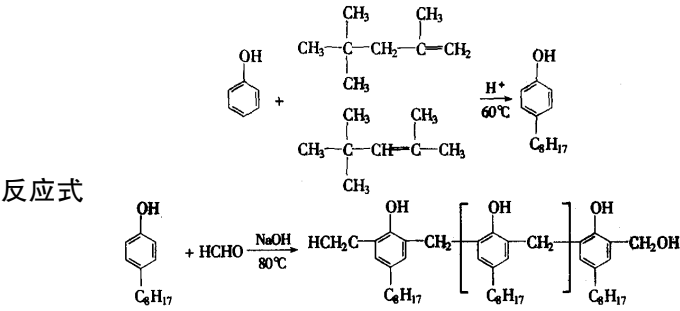
**注意事项** 本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

2. 对叔辛基苯酚甲醛树脂



**物化性质** 黄棕色至浅棕黑色松香状固体，软化点 75 ~ 90℃。不溶于水，溶于苯、甲苯、二甲苯、溶剂汽油、煤油、松节油、丙酮、乙酸乙酯、乙醚和硅油等有机溶剂。

**制造方法** 苯酚与二异丁烯烷化得对叔辛基苯酚，然后在碱性催化剂存在下与甲醛缩合而成。



主要技术指标

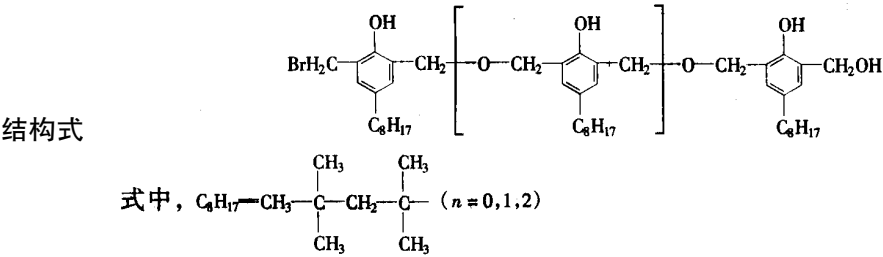
指标	数值
外观	淡黄至棕黄色透明树脂状固体
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.04
熔点/℃	65 ~ 75
羟甲基含量/%	≥6

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶的有效硫化剂。本品硫化速度稍快，硫化胶性能好。亦可用作丁基橡胶的增黏剂和聚丙烯纤维的热稳定剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料。

**注意事项** 本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

3. 溴甲基羟甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂

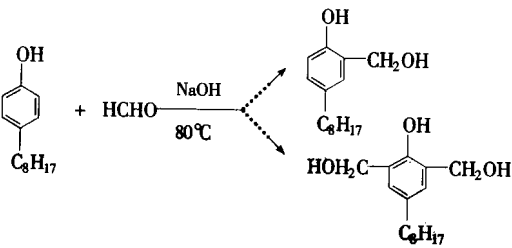


**物化性质** 黄棕色透明树脂状固体。相对密度 1.06。熔点 50 ~ 51℃。溶于苯、甲苯、二甲苯、乙醇、丙酮、溶剂汽油等有机溶剂。稍有卤素气味。

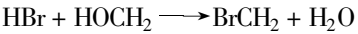
**制造方法** 本品的制备步骤和反应式如下。

(1) 烷基化 苯酚与二异丁烯在酸性催化剂（硫酸或以活性白土为主催化剂。磷酸为助催化剂的混合催化剂）存在下于 60℃ 左右进行烷基化反应，生成对叔辛基苯酚。

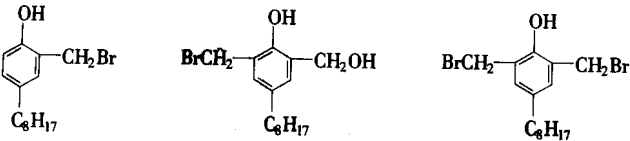
(2) 缩合 在氢氧化钠存在下，对叔辛基苯酚与甲醛缩合生成单和双羟甲基对叔辛基苯酚。



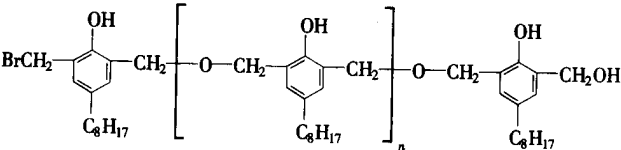
(3) 溴化反应 单和双羟甲基对叔辛基苯酚与氢溴酸（40%）反应，其中一部分羟基变为溴甲基，同时生成水。



这时反应混合物中除了单和双羟甲基对叔辛基苯酚外，还有以下三种组分：



以上五个组分进一步缩合生成溴化的酚醛树脂：



式中， $n = 0, 1, 2$ ，上式中苯环之间除了亚甲基醚键联结外，还有亚甲基键— $\text{CH}_2$ —联结。

主要技术指标

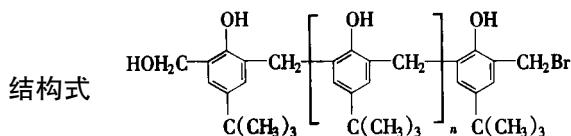
指标	数值	指标	数值
溴含量/%	4 ~ 5	相对分子质量	平均四聚体
熔点/℃	50 ~ 51	相对密度	1.06

**用途** 丁基橡胶用硫化剂。在操作温度下易分散。硫化速度快，在 166 ~ 177℃ 时，10 ~ 6min 即可充分硫化。抗焦烧性能良好。可配用一般炭黑，但不能用含碱性矿物填料，如碳酸钙中含有 0.2% 氧化钠杂质时即完全破坏硫化。使用本品硫化的丁基橡胶耐热老化性能优于其他树脂。热老化后的硫化胶具有高的拉伸强度、伸长率和优良的耐臭氧性能。耐屈挠、低的永久变形和耐力学老化性能均佳。广泛用于制造耐热制品，如硫化胶囊、输送带和垫圈等。用本品硫化的氯化丁基橡胶具有良好的耐臭氧性能，还具有优良的粘接性能，可用以制压敏胶黏剂。亦能用于其他橡胶的硫化。

**用法** 使用本品不需另加活性剂。在丁基橡胶中用量为 12 ~ 15 份，在氯化丁基橡胶中用 5 份左右。

**注意事项** 本品具有卤味，使用无特殊要求。

#### 4. 溴甲基对叔丁基苯酚甲醛树脂



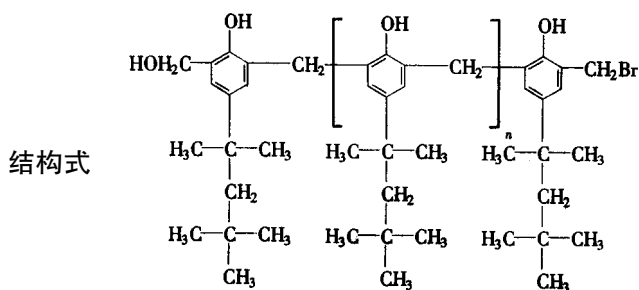
**物化性质** 淡黄到深棕色透明树脂。熔点 62 ~ 78℃。燃烧温度 206℃，自燃温度 357℃。溶于甲苯、苯、丙酮。不溶于水。

**用途** 丁基橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化剂。其活性随树脂中溴含量的提高而增高，本品能改善硫化胶的力学性能。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，用量为 3.0 ~ 8.0 份。硫化温度为 160 ~ 170℃。

**注意事项** 本品可燃，有中等毒性。

#### 5. 溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂



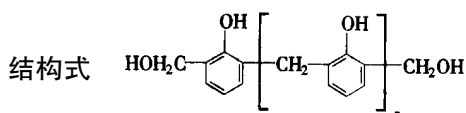
**物化性质** 淡黄到浅棕色树脂。熔点 54 ~ 67℃，燃烧温度 300℃，自燃温度 360℃。溶于丙酮、甲苯、苯、乙醇，不溶于水。

**用途** 是丁基橡胶、乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯以及液态二烯烃类橡胶用硫化剂。硫化胶力学性能及耐热性能优良，胶料与金属的粘接强度高。其活性随含溴量增加而提高。主要用于制造橡胶工业制品。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，用量为 2.0 ~ 10.0 份。硫化温度范围 25 ~ 100℃。

**注意事项** 本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

#### 6. 苯酚甲醛树脂

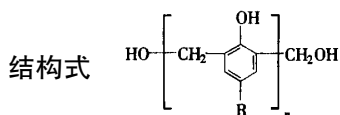


**物化性质** 黄至棕色透明固体。溶于酒精。

**用途** 丁基橡胶用硫化剂，也可用作胶黏剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

## 7. 烷基苯酚甲醛树脂

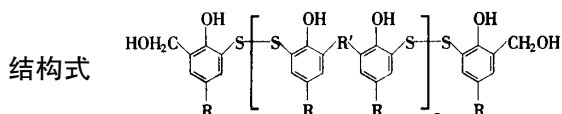


**物化性质** 琥珀色块状树脂，不同的  $n$  值及不同的烷基  $R$  的树脂其软化点、相对密度不同。溶于芳香烃及脂肪烃、干性油及酮。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶用有效硫化剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

## 8. 含硫的烷基苯酚醛树脂



其中  $R$  为  $H$ 、烷基、芳基； $R'$  为  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_2$ ； $n = 0 \sim 2$

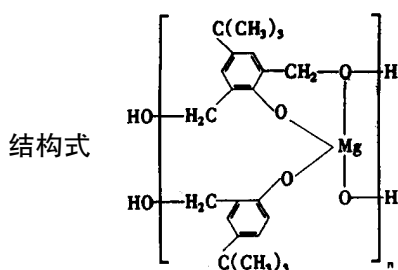
**物化性质** 深褐色固态物，其软化温度范围为  $80 \sim 95^\circ\text{C}$ 。

**用途** 是天然橡胶、二烯类合成橡胶及丁基橡胶的硫化剂。其硫化胶的性能优于次磺酰胺与硫黄体系的硫化胶。本品有多种功能，它还能用作稳定剂、分散剂和增塑剂，还能改善硫化胶的黏合性能。用于轮胎能将硫化温度提高到  $185 \sim 190^\circ\text{C}$ ，硫化效率提高  $30\% \sim 40\%$ 。

**用法** 可单独使用，亦可与硫黄并用以改善氯化丁基橡胶与有规立构橡胶的共硫化性能。用量为  $3.0 \sim 12$  份。

**注意事项** 本品有微毒。

## 9. 镁螯合的对叔丁基酚醛树脂



**物化性质** 黄绿色不飞扬粒状粉末。溶于丙酮、甲苯、汽油，不溶于水。可燃，燃烧温度  $200^\circ\text{C}$ ，自燃温度  $480^\circ\text{C}$ 。

**用途** 本品是冷固化氯丁橡胶胶黏剂的有效硫化剂。可缩短黏合界面固化时间，提高粘接强度。适用于输送带及胶浆。

**用法** 一般用量为  $10$  份左右。

**注意事项** 本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

## 10. 苯酚二醇树脂

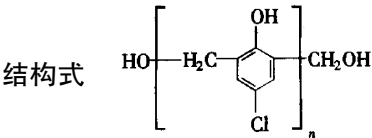
**物化性质** 黄至棕色半透明树脂，脆性，软化温度  $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 。

**用途** 丁基橡胶用硫化剂。能显著提高硫化胶的热稳定性，特别适用于丁基橡胶硫化胶囊。亦可用于制造蒸气胶管、耐热输送带、垫圈、水泵隔膜及耐化学品和耐热要求高的制品。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料，加入少量氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、溴化丁基橡胶和某些金属氯化物（如氯化亚锡三水合物）能增加本品的活性。

**注意事项** 无特殊要求。

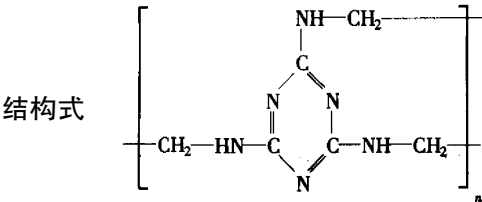
11.2, 6-二羟甲基-4-氯代苯酚树脂



**用途** 丁基橡胶用硫化剂。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

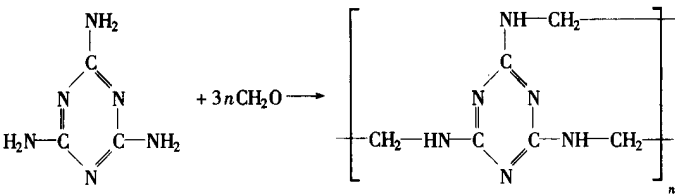
12. 蜜胺甲醛树脂



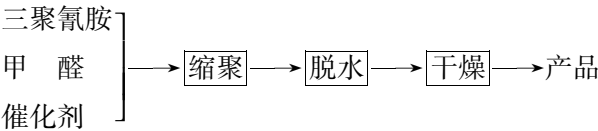
**物化性质** 黄色液体至白色粉末，无臭、无味、无毒。

**制造方法** 三聚氰胺、甲醛水溶液在酸催化下缩聚脱水制得。

(1) 反应式



(2) 工艺流程

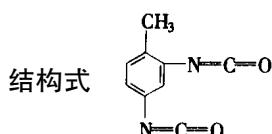


**用途** 羧基胶乳用硫化剂。

**用法** 可直接混入胶乳使用。

## 七、其他硫化剂

### 1.2, 4-甲苯二异氰酸酯

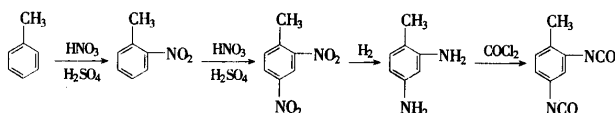


其他名称 硫化剂 TDI

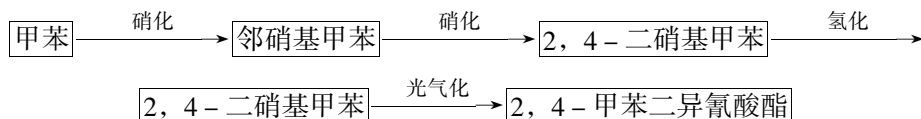
**物化性质** 无色至黄色透明液体。相对密度 1.22。熔点 21.7℃，沸点 250℃，闪点 132℃。具有强烈的刺激味。溶于芳香烃和含氯芳香烃、酯、醚、丙酮、硝基苯。吸水性强。在紫外线照射下会变黄。

**制造方法** 甲苯经硝化、加氢再光气化而制得。

#### (1) 反应式



#### (2) 工艺流程

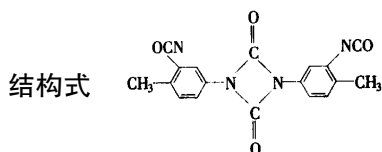


**用途** 聚氨酯橡胶的原料和硫化剂，适用于交联漆和清漆。还可作橡胶与金属的粘接剂。

**用法** 与聚酯型或聚醚型多元醇反应生成聚氨酯。

**注意事项** 需贮存于无水、无溶剂的密闭容器中，贮存期为一年。使用时避免与皮肤或眼睛接触。

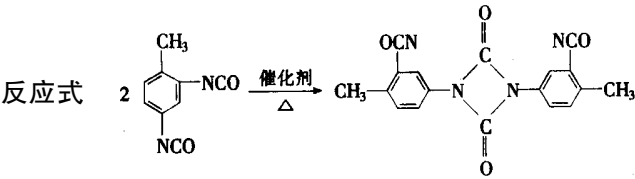
### 2.2, 4-甲苯二异氰酸酯二聚体



其他名称 硫化剂 TD

**物化性质** 白色粉末，有毒。分解温度 150℃。不溶于水，但易吸湿，使用前必须在 100℃烘箱中干燥 0.5h。

**制造方法** 2, 4-甲苯二异氰酸酯在三烷基磷或叔胺（如吡啶）催化下加热二聚而成。



主要技术指标

指标		数值
外观		白色至淡灰色细小结晶粉末
含量/%	≥	99
单体 2, 4 - TDI 含量/%	≤	0.5
异氰酸基含量/%	≥	24
表观密度/( g/cm <sup>3</sup> )		0.5 ~ 0.7
杂质/%	≤	1
细度 (40nm 筛网筛余物) / %	≤	1
熔点/℃	≥	145

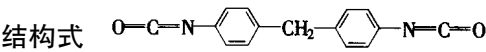
用途 聚氨酯橡胶的交联剂。

用法 一般用量 10 ~ 20 份。

注意事项 高温下胶料流动性大，易膨胀变成海绵，必须在压力下冷却至 100℃ 以下才能脱模。

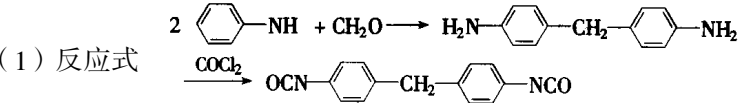
3. 二苯基甲烷 4, 4' - 二异氰酸酯

其他名称 硫化剂 MT、( MDI ) TX



物化性质 白色至微黄色固体。熔点 37.6℃。溶于烃、酯、醚及硝基苯，一般使用的是其二甲苯溶液。相对密度 1.27。对含 OH、NH<sub>2</sub> 基团的化合物活泼，以避免发生沉淀或结硬块。

制造方法 苯胺与甲醛缩合再光气化制得。



(2) 工艺流程 苯胺  $\xrightarrow{\text{HCl, CH}_2\text{O}}$  碱中和  $\rightarrow$  分离  $\rightarrow$  光气化  $\rightarrow$  产品

用途 聚氨酯橡胶室温交联剂，亦可用作橡胶与织物、玻璃、木材、皮革的粘接剂。

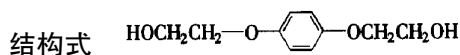
用法 使用前应搅匀。

注意事项 应贮存于无水、无溶剂的密闭容器中，避免与皮肤及眼睛接触。



#### 4.1, 4-双(β-羟基乙氧基苯)

其他名称 硫化剂氢醌二乙氧基醚



**物化性质** 外观为白色或几乎白色的细小晶状粉末。凝固点 104℃。相对密度 1.34。在 80℃与体积 3~5 份的热水产生澄清溶液。溶于多数有机溶剂中。硫化胶无味，制成的成品可与食物接触，但食物不能有脂肪或油。pH 值为 5~7，使用温度不超过 30℃。

**制造方法** 对苯二酚和环氧乙烷反应制得本品。

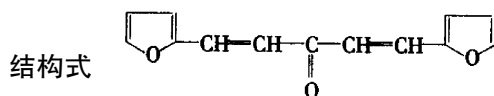
**用途** 聚氨酯橡胶辅助交联剂，通常与 TT 并用，其硫化曲线平坦部分宽，如无湿气浸入硫化胶不会返原。与 TT 并用，胶料不会喷霜。

**用法** 可单用，通常与硫化剂 TT 并用。

**注意事项** 本品易吸湿，应贮存于低温干燥处。

#### 5. 双-(糠基)-丙酮

其他名称 硫化剂双-(糠基)-丙酮



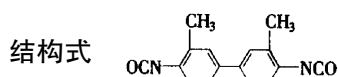
**物化性质** 外观为黄棕色粉末。熔点约 50℃。相对密度 1.30，溶于丙酮、乙醇，不溶于水，有催泪作用，在光作用下发黑。

**制造方法** 由糠醛与丙酮缩合制得。

**用途** 乙丙橡胶的助硫化剂，可获得耐热、高模量、无气味的硫化胶。

**用法** 通常配合过氧化物硫化剂使用，用量为 0.7~0.8 份。硫化温度 150℃。

#### 6. 联亚甲苯基二异氰酸酯

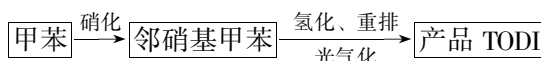
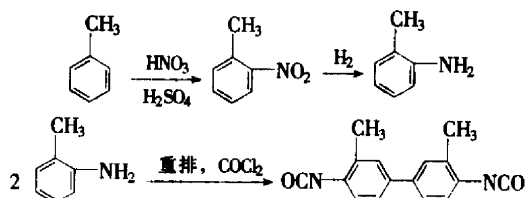


其他名称 硫化剂 TODI

**物化性质** 白至浅黄色片状物质。相对密度 1.197，熔点 69~71℃。

**制造方法** 甲苯经硝化、氢化、光气化制得。

##### (1) 反应式

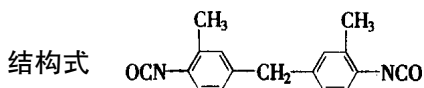


**用途** 聚氨酯橡胶交联剂。其硫化胶强力高，耐高温性能好。

**用法** 可作原料直接与多元醇混合使用。

### 7.3, 3'-二甲基二苯甲烷-4, 4'-二异氰酸酯

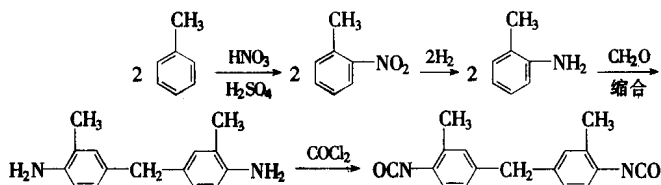
**其他名称** 硫化剂 DMMDI



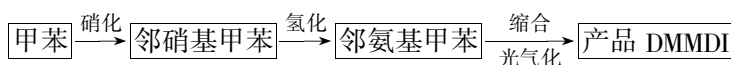
**物化性质** 白至黄色固体。相对密度 1.2。熔点 32.5 ~ 33.5℃。

**制造方法** 甲苯经硝化、氢化、缩合、光气化制得。

#### (1) 反应式



#### (2) 工艺流程

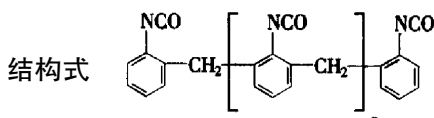


**用途** 聚氨酯橡胶交联剂。其硫化胶抗撕裂性能好，压缩变形低。

**用法** 可作原料直接与多元醇混合使用。

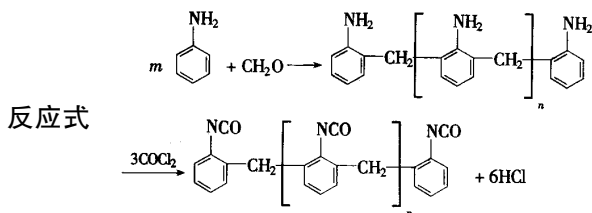
### 8. 聚亚甲基聚苯基异氰酸酯

**其他名称** 硫化剂 PAPI



**物化性质** 褐色透明液体。相对密度 1.2。黏度 1.5 ~ 7.5Pa·s。—NCO 含量 31.5%。燃点 218℃。

**制造方法** 苯胺、甲醛在盐酸存在下，按一定比例缩聚成多胺，再光气化精馏得产品。



**用途** 用作聚氨酯泡沫橡胶的硫化剂。也可用于天然橡胶和合成橡胶。还可作为橡胶与纤维材料的黏合剂。

**用法** 可加入胶料直接使用。

## 第二章 促进剂的选择、检测、应用

### 第一节 促进剂概述

加入到胶料后能缩短硫化时间、降低硫化温度的物质被称为硫化促进剂，简称促进剂。仅用硫黄（3 质量份）硫化天然橡胶（100 质量份）时，达到最佳硫化的时间为 5h，并用氧化锌（5 质量份）后需要 4h，再并用促进剂 M（2- 硫醇基苯并噻唑，1 质量份）和硬脂酸（1 质量份）后，只用 20~30min 即可完成硫化，而且所制硫化胶的物性要好得多。

促进剂的发明和发展就像固特异发明橡胶的硫化方法那样，几度借助于偶然性。奥恩斯拉格（Oenslager）在研究天然橡胶的质量稳定性时。于 1906 年在美国偶然发现了苯胺的硫化促进效能。为了抑制苯胺的挥发性和毒性，奥氏用苯胺与二硫化碳缩合制得的二苯基硫脲（CA）取代丁苯胺。贝福德（Bedford）为解决 CA 的焦烧问题，在研究其硫化机理时使用硫黄与之反应，结果发现了有促进效能的促进剂 M。1925 年贝福德和塞布雷（Sebrell）在美国获得促进剂 M 的专利，在此之前的 1920 年布鲁尼（Brunt）和罗迈尼（Roman）在意大利获得了促进剂 M 的专利，他们也发现了 M 的二硫化物及其金属盐作为促进剂的宝贵性能。噻唑类促进剂硫化操作安全，硫化胶物性良好，被视为促进剂发展的里程碑。在此期间人们还以 CA 为原料开发出促进剂 D（二苯胍）。紧接着，1931 年德国拜耳公司将 M 的胺盐氧化制得了次磺酰胺促进剂，具有硫化起步迟、硫化速度快的优点，被誉为迟效高速促进剂，一问世就受到世界各大轮胎公司的关注，得到迅猛发展，迄今尚无新类型能替代。

以上的促进剂都是以芳香胺为基础原料而开发的，此外，在研究如何防止合成橡胶氧化时，人们发现氮杂环己烷不仅能有效地防止橡胶氧化，而且有硫化促进作用。从这个结果得到强的有机碱都可作为天然橡胶硫化促进剂的概念。促进剂的研究范围扩大到了芳香族胺以外的脂肪族胺、脂环族胺和杂环胺，进而开发了胺与醛的反应产物，胺与二硫化碳和碱反应生成的二硫代氨基甲酸盐，二硫代氨基甲酸钠的氧化产物秋兰姆二硫化物。其中，1912 年霍夫曼（Fritz Hofmann）、德布鲁克（K. Delbrück）和包格曼（M. Bogmann）发现二硫代氨基甲酸盐可用作促进剂，莫罗尼（Molony）在 20 世纪 20 年代发现使用秋兰姆作促进剂可用于低硫配方。此外，奥斯特洛梅斯连斯基（Ostromislensky）在 1915 年最早使用烷基黄原酸锌作促进剂。

第二节 促进剂的分类

促进剂品种很多，难以系统分类。最初橡胶工业以使用天然橡胶为主，所以，基于对天然橡胶的使用效果，以促进剂 M（半超促进剂）为基准划分出超速促进剂、半超速促进剂、中速促进剂和低速促进剂。随着合成橡胶的发展，发现这种分类方法对合成橡胶却不适用。在天然橡胶中为超速促进剂的品种，在某些合成橡胶中可能为低速促进剂。两种以上弱促进剂（如促进剂 M 和促进剂 D）并用时，显示出强促进效能（协同作用）。再者，即使化学结构相近的促进剂，由于促进效能不同，往往有划入不同类别的情况。因此，这种分类方法不太妥当。

现在一般采用按化学结构分类的方法进行分类，结构相似的促进剂促进作用也相近。按化学结构将促进剂分为：噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、胍类、硫脲类、黄原酸盐类和醛氨类。混合型促进剂也有一些品种，所以，也可单独列为一类。以芳香族伯胺、脂肪族仲胺、脂肪醇和氨分别为基本原料，合成各类促进剂及合成路线。

除上述两种分类方法之外，还有一种分类方法，即以促进剂本身的酸碱性或与硫化氢反应生成物的酸碱性分类，各类促进剂的酸碱性见表 2-2-1。这一分类方法对并用效果有意义，但难以作为表示促进效能大小的标准。

表 2-2-1 促进剂的酸碱性

分 类	分 类 依 据	示 例
酸性促进剂	本身为酸性或与硫化氢反应生成酸性化合物	噻唑、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐等类
碱性促进剂	本身为碱性或与硫化氢反应生成碱性化合物	胍类、醛氨类
中性促进剂	与硫化氢反应同时生成酸性和碱性两种化合物或本身能解离成碱性和酸性化合物的盐类	次磺酰胺类、硫脲类

## 第三节 促进剂的功能和选择

### 一、促进剂应具备的功能

理想的促进剂的硫化曲线见图 2-2-1。如图 2-2-1 所示，理想的促进剂应具备如下功能：

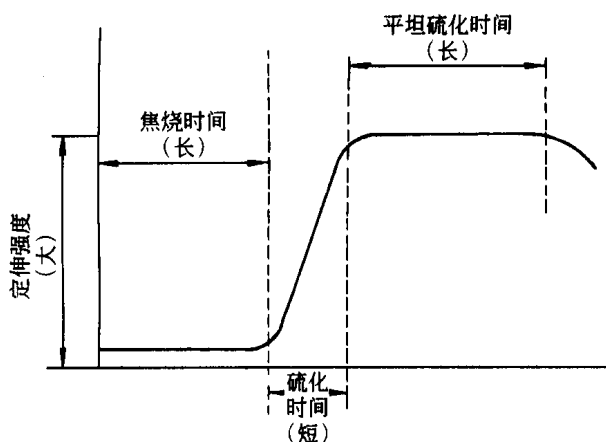


图 2-2-1 理想促进剂的硫化曲线

- ①焦烧时间长（硫化之前的加工安全性高）；
- ②硫化时间短（硫化起步快，生产效率高）；
- ③硫化曲线平坦（平坦硫化时间长，无硫化返原）；
- ④无毒，无污染性。

在实际生产中，将促进剂与其他硫化体系助剂一起加入橡胶中，在硫化之前的混炼、挤出等一系列加工过程中应绝对不发生焦烧，在硫化过程中则应尽可能短的时间内完成交联，此外不论硫化时间延长多久，硫化胶物性都不应下降。但是目前尚未找到全部满足上述条件的促进剂品种，只有次磺酰胺类促进剂比较理想。

### 二、不同橡胶选用的促进剂

配合促进剂的橡胶可分为高不饱和性橡胶、低不饱和性橡胶和其他类橡胶。天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶等高不饱和性橡胶一般以使用次磺酰胺类促进剂为主，并用胍类、噻唑类等促进剂。丁基橡胶、三元乙丙橡胶等低不饱和性橡胶采用秋兰姆类或二硫代氨基甲酸盐类的硫黄硫化体系、或对醌二肟类、或树脂类硫化体系。对其他

类橡胶，氯丁橡胶、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯等含卤橡胶可使用咪唑啉类或硫脲类促进剂。

三、各类促进剂的硫化特性

几类不同促进剂的硫化曲线见图 2-2-2，其特征各不相同。次磺酰胺类促进剂焦烧时间长，硫化起步快，有平坦性，性能优良，所以，现在大量使用。秋兰姆类促进剂焦烧时间很短，短时间内即可完成硫化。胍类促进剂硫化曲线呈缓坡型，噻唑类促进剂的硫化曲线有一定平坦性。

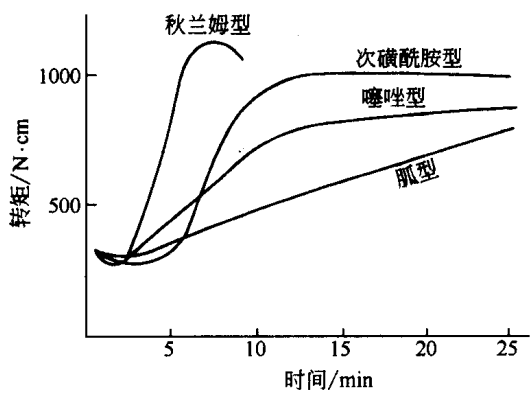


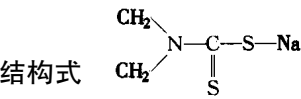
图 2-2-2 硫化促进剂的硫化曲线

第四节 促进剂

一、二硫代氨基甲酸盐

1. 二甲二硫代氨基甲酸钠

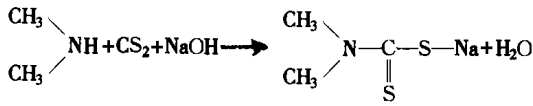
其他名称 福美钠、促进剂 S



物化性质 琥珀色至浅绿色结晶，或淡黄色至橘黄色液体。相对密度（ $d_4^{25}$ ）1.17~1.20，熔点 -1.5℃。

制造方法 以 40%浓度的二甲胺溶液与 15%浓度的氢氧化钠水溶液、98%浓度的二硫化碳进行缩合反应而得。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
纯度/%（质量）	20.0~21.0	氮/%（质量）	2.0~2.1
碱度（以氢氧化钠计）/%（质量）	0.02~0.25	pH 值	9.9~11.1
还原力	≥6.5	铜和锰/ $\times 10^{-6}$	≤5

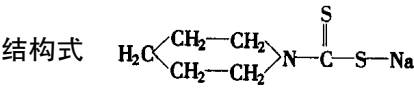
**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶及氯丁橡胶胶乳促进剂。不污染，适宜制造白色和透明制品。

**用法** 单用时促进效果不大，与促进剂 MZ 并用能提高硫化速度。一般用量为 0.5~1.5 份，并配以 2.0 份左右氧化锌和 2.0~1.0 份硫黄。也可以 40%~50% 溶液形式使用。

**注意事项** 本品有吸湿性，干品在 100℃ 时分解，铁能加速其分解，故应贮存在低温干燥的地方，不得用铁器贮存。

2.N-五亚甲基二硫代氨基甲酸钠

**其他名称** 促进剂 SPD



**物化性质** 本品为乳白色结晶粉末。相对密度 1.42。熔点 280℃。溶于水，不溶于有机溶剂，有特殊气味。本品与促进剂 STD 相似，主要用于胶乳，特别适于低温短时间硫化。加入氧化锌对本品有活化作用，硬脂酸对其性能无特别影响。

**制造方法** 六氢吡啶与二硫化碳、氢氧化钠反应便可制得本品。

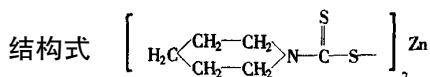
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的超促进剂，主要用于胶乳，适用于低温短时间硫化。用于制造一般胶乳制品、薄壁浸渍制品、医疗用品、气球、胶布和自硫胶浆。

**用法** 使用本品也需加少量氧化锌活化，但硬脂酸勿需加入，碳酸镁及防老剂 MB 对它抑制作用。

**注意事项** 本品在低温干燥条件下贮存稳定，但不宜在铁制容器中贮存。

## 3.1, 5-亚戊基二硫代氨基甲酸锌

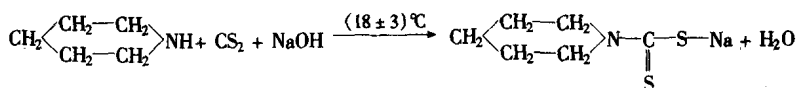
其他名称 促进剂 ZPD



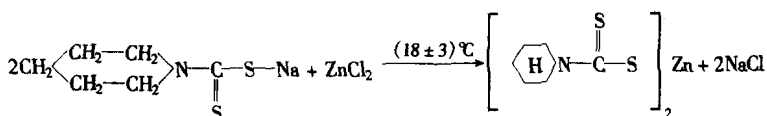
物化性质 白色粉末。相对密度 1.60。熔点 223 ~ 225℃。溶于二氯甲烷，微溶于汽油、苯、四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮，不溶于乙醇和水。贮存稳定期两年以上。

制造方法 六氢吡啶与二硫化碳、氢氧化钠反应得到 1, 5-亚戊基二硫代氨基甲酸钠，后者再与氯化锌反应即得促进剂 ZPD。

反应式 缩合反应



复分解反应



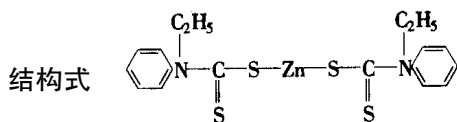
用途 用作天然橡胶、丁苯橡胶及胶乳用超促进剂。适用于快速加压硫化，也适用于热空气硫化和需要不溶于水的促进剂的胶乳。主要用于制造胶乳制品、胶布、胶鞋、自硫胶浆等。

用法 使用本品需配用氧化锌，除用作主促进剂外，亦可用作噻唑类的助促进剂。一般用量为 0.15 ~ 1.0 份。

注意事项 由于其硫化临界温度低，混炼时需特别注意防止焦烧。

## 4. 乙基苯基二硫代氨基甲酸锌

其他名称 促进剂 PX

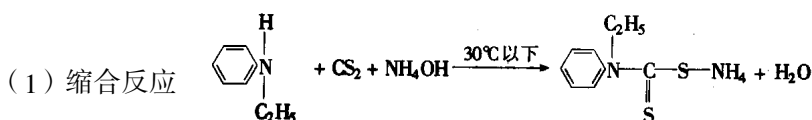


物化性质 白色或黄色粉末。相对密度 1.50。溶于热氯仿、热苯，不溶于丙酮、四氯化碳、乙醇和水，微溶于汽油、苯、热酒精，在橡胶中溶解度约为 0.25%。无臭、无味、无毒。贮藏稳定期在两年以上。

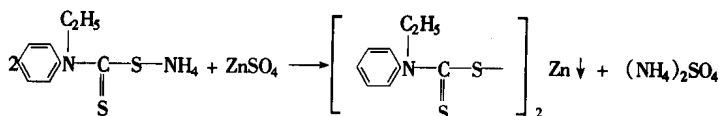
制造方法 乙基苯胺与氢氧化铵和二硫化碳在低于 30℃ 条件下缩合制得乙基苯基二硫代氨基甲酸铵，后者与硫酸锌进行复分解而制得促进剂 PX。

(1) 反应式

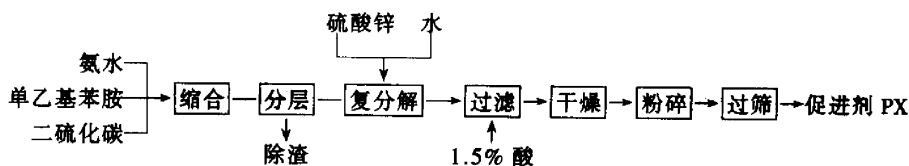




复分解反应



(2) 工艺流程



主要技术指标

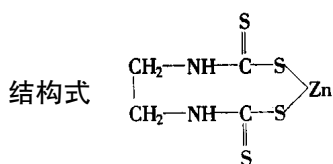
指标	数值	指标	数值
灰分/%	≤ 17 ~ 19	加热减量/%	≤ 0.5
熔点/℃	195		

**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶的超促进剂。可用于室温硫化，特别适用于胶乳硫化。由于本品无味、无毒、不污染、不变色，主要用于制造透明制品、彩色制品、医疗用品、胶乳模型制品、浸渍制品、胶乳海绵以及食物接触的橡胶制品、胶布和自硫胶浆等。

**用法** 用于室温硫化时必须加入氧化锌和硬脂酸，与碱性促进剂并用时适用于自硫胶料和黏合胶浆。在干胶胶料中一般用量为 0.2 ~ 1.5 份，在胶乳中为 0.5 ~ 2.0 份。

**注意事项** 本品贮存稳定，但其粉尘/空气混合物有爆炸危险。与促进剂 DM 并用能改善其抗焦烧性能。

#### 5. N, N' - 亚乙基二硫代氨基甲酸锌



**物化性质** 奶油色或天蓝色的无嗅粉末。熔点 240℃（分解）。溶于吡啶，基本上不溶于水。

**制造方法** 以二硫化碳硫代酰化亚乙基二胺，然后，在氨水介质中，有氧化锌或

氢氧化锌存在的条件下，使得到的产物与碳酸锌反应制得。

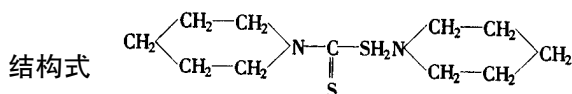
**用途** 用作天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶硫黄硫化体系的活性促进剂。主要用于电缆的绝缘胶料。

**用法** 可单用，亦可与秋兰姆类促进剂并用。用量一般为 0.1 ~ 1.0 份。用量高于 0.5 份时易焦烧，此时应加防焦剂改善安全性。

**注意事项** 本品无毒，但有爆炸危险。

## 6. 五亚甲基氨基羧酸六氢吡啶

**其他名称** 促进剂 PPD、五亚甲基二硫代氨基甲酸、N - 五亚甲基铵、哌啶羧酸哌啶



**物化性质** 黄白色结晶粉末。相对密度 1.15 ~ 1.20，熔点 160℃。溶于水、苯和四氯化碳，微溶于乙醇和丙酮。

**制造方法** 六氢吡啶与二硫化碳低温下反应便可制得本品。

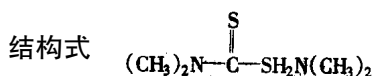
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的超促进剂，特别适用于胶乳。由于其硫化速度快，硫化胶平坦性差，宜用低温（< 115℃）硫化。主要用于自硫胶料、自硫胶浆、快速硫化修补胶料、浸渍制品和胶乳制品等。亦可用作 G 型氯丁橡胶的增塑剂和防焦剂。

**用法** 使用本品需配以氧化锌，但勿需用脂肪酸，也可用少量促进剂 M 或轻质氧化镁活化。当要求加快硫化速度时，可与促进剂 M 并用。如需减慢硫化速度，可加入硫化迟延剂、防老剂 MB 或一氧化铅加以抑制。在胶浆中一般用量为 0.25 ~ 2.0 份，并配以 3.0 ~ 1.0 份硫黄。

**注意事项** （1）长期贮存或遇日光、水蒸气即易分解，铁也能加速其分解，故应贮存于避光干燥的环境，不能在铁容器中贮存。

（2）在含硫黄胶料中使用时，停放过程中即易发生焦烧，通常预先制备两种母炼胶，分别含硫黄和促进剂，使用前混合，在 8h 以内用完，制备自硫胶浆亦可用此法。

## 7. 二甲基二硫代氨基甲酸二甲铵



**物化性质** 淡黄色小片或白色粉末。熔点 129 ~ 130℃。易溶于水和乙醇；有限溶解于乙醇和其他有机溶剂。

**制造方法** 以二硫化碳硫代酰化二甲胺制得。

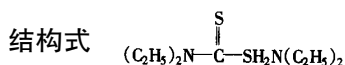
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的硫化促进剂，用于胶浆的低温硫化。对噻唑类促进剂有活化作用。通常用于橡胶工业制品、电缆绝缘层。

**用法** 在天然橡胶、合成橡胶配方中，用量为 0.5 ~ 3.0 份左右。在胶乳中，以

20% ~ 40% 水溶液形式使用。

**注意事项** 贮存稳定性不好，在空气或在无机盐作用下会分解。自燃温度 492℃。稍有毒性，使用时可能引起皮炎。

## 8. 二乙基二硫代氨基甲酸二乙铵



**物化性质** 白色结晶粉末。相对密度 1.1 ~ 1.2，熔点 80℃。溶于水和大多数有机溶剂。

**制造方法** 由二硫化碳硫代酰化二乙胺制得。

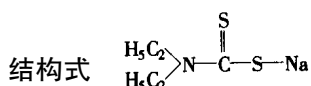
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的超促进剂，也用于自然硫化胶浆。作为黄原酸盐类促进剂的助促进剂时，能组成室温快速硫化体系。对噻唑类促进剂有活化作用。

**用法** 在配方中一般用量为 0.5 ~ 1.5 份，配以 1.0 份左右氧化锌和 2.0 ~ 1.0 份硫黄。

**注意事项** 本品在贮存中会逐步分解产生臭味，故不宜久存。使用本品对硫化胶有轻微的污染。

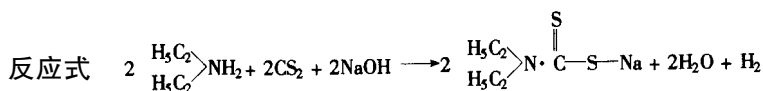
## 9. 二乙基二硫代氨基甲酸钠

**其他名称** 促进剂 ES、ESL、SDC、SED



**物化性质** 白色至淡黄色结晶粉末。相对密度 1.30 ~ 1.37。熔点 90 ~ 95℃。溶于水和乙醇，微溶于苯和氯仿。自燃温度 452℃。一般条件下可贮存 1 年。

**制造方法** 在氢氧化钠存在下，将二乙胺与二硫化碳反应制得。



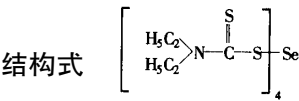
**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶胶乳促进剂。在硫化过程中不污染，遇光则会变色。主要用于制造胶乳制品、自硫胶浆、浸渍制品、胶布、气球和薄胶片等。

**用法** 在干胶中一般用量为 0.2 ~ 1.0 份，在胶乳中为 0.5 ~ 1.5 份。与促进剂 DDCN 并用，胶料能在室温下硫化。

**注意事项** 本品有吸湿性，应贮存在低温干燥条件下，不宜贮于铁制容器中。有微毒。

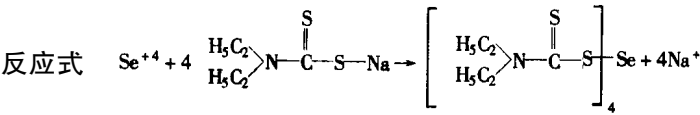
## 10. 二乙基二硫代氨基甲酸硒

**其他名称** 促进剂 SE、SL



**物化性质** 淡黄至橙黄色粉末，无味。相对密度 1.29 ~ 1.35。熔点 62℃ 以上。溶于丙酮、二氯乙烷、苯、二硫化碳和氯仿，不溶于汽油和水。贮存稳定。

**制造方法** 将水溶性硒盐的溶液和二乙基二硫代氨基甲酸的碱金属盐的水溶液反应而制得。



**用途** 用作天然橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶和三元乙丙橡胶的促进剂。由于加热时有少量硫和硒释出，故亦可用作硫化剂。本品易分散，不污染，不变色，主要用于制造电线、电缆。耐热工业制品。

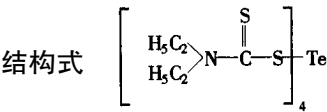
**用法** 使用本品一般需配用氧化锌和硬脂酸，一氧化铅对其亦有活化作用。可单用，亦可以噻唑并用，或用于秋兰姆无硫硫化体系。一般用量范围见下表。

胶型	作用	本品	噻唑	硫黄
NR. IR. BR	硫化剂	2.0 ~ 4.0	0 ~ 1.0	0.5 ~ 0
	主促进剂	0.3 ~ 1.0	0 ~ 1.0	3.0 ~ 0.75
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.0 ~ 1.5	3.0 ~ 2.0
SBR	硫化剂	2.0 ~ 4.0	0 ~ 1.0	0.5 ~ 0
	主促进剂	0.3 ~ 1.0	0 ~ 1.0	2.5 ~ 0.75
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.0 ~ 1.5	2.5 ~ 1.0
IIR	硫化剂	3.0 ~ 5.0	0 ~ 1.0	1.0 ~ 0
	主促进剂	1.0 ~ 2.0	0.5 ~ 2.0	2.0 ~ 1.0

**注意事项** 制造耐热胶料宜采用低硫或无硫配合。

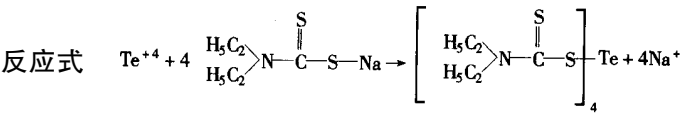
11. 二乙基二硫代氨基甲酸碲

**其他名称** 促进剂 TL、TE、TEL



**物化性质** 橙黄色粉末。稍有气味，无毒。相对密度 1.44。熔点 108 ~ 118℃。溶于苯、二硫化碳和氯仿，微溶于乙醇和汽油，不溶于水。

**制造方法** 将碲盐水溶液和二硫代氨基甲酸盐金属盐水溶液反应制得。



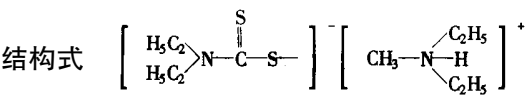
**用途** 用作天然橡胶及合成橡胶的快速硫化促进剂，特别适用于丁基橡胶和三元乙丙橡胶。主要用于制造胶囊、水胎、内胎、电缆绝缘层、胶布和模型制品等。

**用法** 可单用，亦可用噻唑并用改性。一般用量范围见表 2-2-2。

胶型	作用	本品	噻唑	硫黄
NR	主促进剂	0.3~1.0	1.5~0	3.0~1.0
	助促进剂	0.1~0.3	1.0~1.5	3.0~1.0
SBR, NBR	主促进剂	0.3~1.0	0~1.5	2.5~1.0
	助促进剂	0.1~0.3	1.0~1.5	2.5~1.0
EPDM	主促进剂	0.5~1.5	0.5~2.0	1.75~5.0
IIR	主促进剂	1.0~2.0	0.5~2.0	0.5~2.0

**注意事项** 本品使用安全，直接使用不会引起焦烧。

12. 二乙基二硫代氨基甲酸二乙基甲基铵



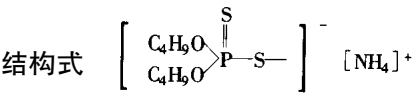
**物化性质** 棕黑色液体。相对密度 1.02~1.03。溶于大部分有机溶剂。不溶于水。有氨味。贮存期半年。

**用途** 胶乳用超促进剂。

**用法** 它不溶于水，可分散于胶乳中使用。

**注意事项** 贮存期短，易分解、应贮存于低温干燥的环境下。

13. 二丁基二硫代磷酸铵



**物化性质** 白色结晶粉末。相对密度 1.04。熔点 98~104℃。溶于丙酮、乙醇。微溶于苯，不溶于水。

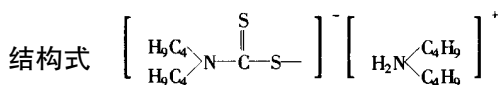
**用途** 用作二烯烃类橡胶和三元乙丙橡胶的快速促进剂，还可用作三元乙丙橡胶与丁基橡胶的共硫化剂。其活性高于二丁基二硫代磷酸铵。

**用法** 在三元乙丙橡胶中一般用量为 1.5~3.0 份，配以硫黄 2.5~1.5 份，噻唑类促进剂 2.5~1.5 份。

**注意事项** 本品贮存稳定，稍有味，不污染，不变色，在推荐用量下无毒。

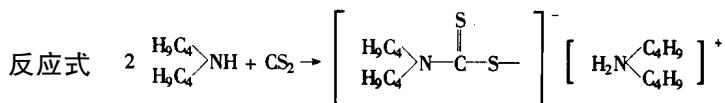
#### 14. 二丁基二硫代氨基甲酸二丁铵

**其他名称** 促进剂 DBUD



**物化性质** 金褐色结晶固体。熔点 45 ~ 50℃。溶于苯、汽油和一般橡胶溶剂，微溶于水。

**制造方法** 由二丁铵与二硫化碳缩合而得。



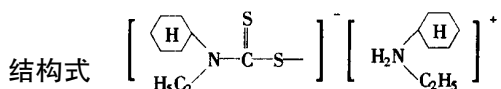
**用途** 是天然橡胶的超促进剂，丁苯橡胶中是促进剂 DM 的助促进剂，适用于制造胶布制品。

**用法** 在天然橡胶中用量为 0.375 ~ 1.0 份，配以硫黄 2.5 ~ 1.0 份。在丁苯橡胶中如促进剂 DM 为 1.0 份，则本品用 0.5 份。

**注意事项** 本品在低温干燥条件下可贮存两个月以上。属非污染型促进剂。

#### 15. 环己基乙基二硫代氨基甲酸 - N - 环己基乙基铵

**其他名称** 促进剂 774



**物化性质** 浅黄色结晶粉末。微有氨味，无毒。与皮肤接触有刺激作用。相对密度 1.08 ~ 1.11。熔点不低于 90℃。易溶于苯、四氯化碳、二氯甲烷、乙醇，可溶于乙酸乙酯、丙酮、水，难溶于汽油。贮存期少于 5 个月。

**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的超促进剂。本品适用于各种类型硫化，特别是在促进剂水溶液中的硫化；在热空气中硫化时作用较促进剂 PPD 稍慢。用于胶乳时即使在室温下也会产生早期硫化，但对胶乳稳定性没有影响。用于氯丁橡胶能降低其胶浆的黏度。本品主要用于自硫胶浆、自硫胶料、浸渍制品、胶乳制品、胶布、胶板及修补胶料。

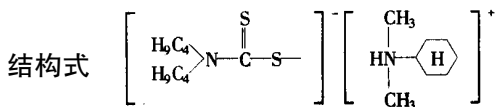
**用法** 使用本品需配以氧化锌，但不必用脂肪酸。促进剂 PPD、PX、PZ 能增加其活性，防焦剂 NA、苯二甲酸酐、苯甲酸、防老剂 MB 能迟延硫化起步，促进剂 M 能改善胶料贮存性能，在硫化温度下亦有活性作用。一般用量 0.3 ~ 0.8 份，与 PPD 并用时为 0 ~ 0.5 份，硫黄 3.0 ~ 2.0 份。

**注意事项** (1) 贮存时间过长或遇光遇潮会逐渐分解失效，铁能加速分解，故应贮存在避光干燥的地方，不得用铁容器贮存，贮存时间亦不宜过长。

(2) 在含硫黄胶料中使用时易产生焦烧, 故最好制备分别含硫黄和促进剂的两种母炼胶, 混用前混在一起, 混合速度要快, 混好后尽快使用, 不可停放太久。

#### 16. 二丁基二硫代氨基甲酸二甲基环己基铵

其他名称 促进剂 RZ-100



物化性质 褐色透明液体, 相对密度 0.96。

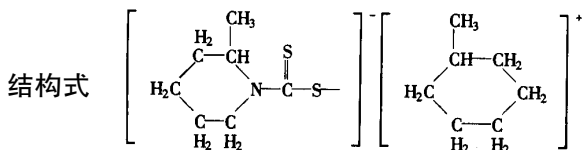
用途 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的超促进剂。它在室温下即有促进硫化的作用。所得制品不变色, 且有良好的耐老化性能。通常用于常温或稍高于常温硫化的橡胶制品。

用法 可单独使用或与促进剂 M 并用, 与促进剂 M 并用能加快硫化速度。

注意事项 无特殊要求。

#### 17. 甲基五亚甲基二硫代氨基甲酸哌啶

其他名称 促进剂 MP



物化性质 微黄白色粉末, 稍有气味。相对密度 1.16。熔点不低于 118℃。溶于水、苯、二硫化碳, 微溶于丙酮, 难溶于汽油。

用途 用作天然橡胶、异成橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶及其胶乳的超促进剂, 主要用于制造自硫胶料、自硫胶浆、快速硫化修补胶料、浸渍制品和胶乳制品。

用法 与促进剂 PPD 相似。

注意事项 在贮存过程中有逐渐分解的倾向, 故贮存时间不宜过长。

#### 18. 二硫化碳和 1, 1'-亚甲基二哌啶反应产物

物化性质 灰白色片状固体物质。相对密度 1.08 ~ 1.14。熔点不低于 55℃。溶于丙酮、苯、四氰化碳、乙醇和汽油。

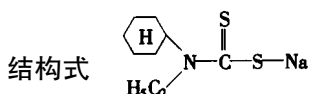
用途 用作天然胶乳、合成胶乳或胶浆, 硫化速度快, 性能好。

用法 可单独使用或以溶液形式用于表面涂层。

注意事项 有特殊气味, 使用时应避免吸入其粉尘。

#### 19. 环己基乙基二硫代氨基甲酸钠

其他名称 促进剂 WL



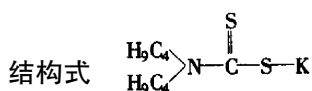
**物化性质** 淡黄色潮解性粉末。相对密度 1.25。熔点 90℃。溶于水。

**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的超促进剂。主要用于制造薄壁制品、胶布、胶乳制品和浸渍制品。

**用法** 本品不污染、不变色，可直接混入橡胶，亦可溶于热水，一般用量为 0.5~1.0 份。

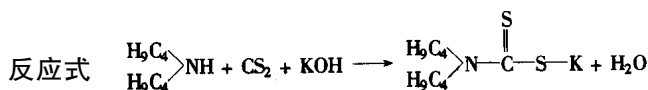
**注意事项** 本品不宜贮于铁制容器中。

## 20. 二丁基二硫代氨基甲酸钾



**物化性质** 淡黄色水溶液。相对密度 1.10。能用水稀释。

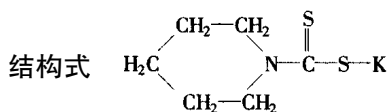
**制造方法** 二丁胺在水中乳化后与二硫化碳及氢氧化钾反应制得。



**用途** 胶乳用超促进剂，可用于室温硫化胶乳制品。

**用法** 可用水稀释后使用。

## 21. 五亚甲基二硫代氨基甲酸钾



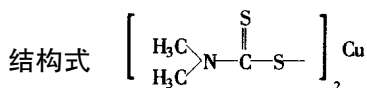
**物化性质** 琥珀色液体，无臭，无毒。相对密度 1.19。

**用途** 胶乳常用超促进剂，对胶乳配合有良好的防老化性能。用于一般胶乳制品和浸渍制品。

**用法** 常将本品与水按 1:1 混合后使用。可用醛胺、噻唑和秋兰姆类促进剂活化。用量为生胶的 0.5~2.0 份（用 1:1 的水稀释），并加入 1.0~2.0 份硫黄。

## 22. 二甲基二硫代氨基甲酸铜

**其他名称** 促进剂 CDD



**物化性质** 深棕色粉末。稍有气味，有毒。相对密度 1.70~1.78。分解温度 300℃。不溶于水、乙醇和汽油，溶于丙酮、苯和氯仿。贮存稳定。

**制造方法** 由二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠、二氧化铜反应制得。

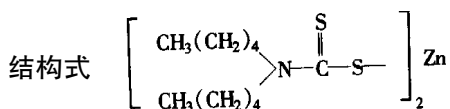
**用途** 用作丁苯橡胶、丁基橡胶和顺丁橡胶的快速硫化促进剂，一般不宜用于天然橡胶。易焦烧，通常用噻唑和次磺酰胺来改性以增加其加工安全性。主要用于制造电线、工业制品、胶带、压出制品等。



**用法** 在丁苯橡胶中用作主促进剂时，本品用 0.2 ~ 0.75 份，配以次磺酰胺 1.5 ~ 0.2 份和硫黄 2.0 ~ 0.5 份；作助促进剂时用本品 0.05 ~ 0.2 份，次磺酰胺 0.5 ~ 2.0 份，硫黄 2.5 ~ 1.5 份。在丁基橡胶中用作主促进剂时，本品用 1.0 ~ 2.0 份，配以次磺酰胺 0.5 ~ 2.0 份和硫黄 2.0 ~ 1.0 份。

**注意事项** 本品有污染性，不适宜用于白色或浅色制品。亦不宜用于与食物接触的制品。

### 23. 二戊基二硫代氨基甲酸锌



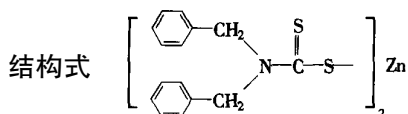
**物化性质** 淡黄色液体。相对密度 0.99。易溶于丙酮、甲苯、氯仿、石油醚。不溶于水。

**用途** 用作天然橡胶、异戊橡胶的促进剂，能提高胶料的动态性能。

**用法** 在含矿物填料的天然胶、异戊橡胶料中，可用次磺酰胺和二硫化四丁基秋兰姆与本品并用。

### 24. 二苄基二硫代氨基甲酸锌

**其他名称** 促进剂 DBZ



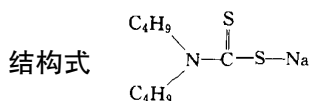
**物化性质** 白至乳白色粉末。相对密度 1.14。熔点 165 ~ 175℃。溶于乙醇、苯和氯仿，不溶于水。贮存稳定。

**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶等合成橡胶及其胶乳的超促进剂。其硫化活性温度较低，操作比较安全，是噻唑类促进剂优良的活性剂。

**用法** 使用本品时，氧化锌和硫黄的配合量一般，脂肪酸可用，可不用。它可以直接加入胶料，也可以做成分散体加入胶乳。用于胶浆胶料时，可在冷辊上直接混入，也可以溶液形式加入。

### 25. 促进剂 TP

**化学名称** 二丁基二硫代氨基甲酸钠



**分子式**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{Na}$

**分子量** 227

**性质** 工业品为橙黄色至橙红色粘性透明液体，相对密度 1.075 ~ 1.09，含量在 40% 以上。能与水混溶。无毒，不宜贮存于铁制容器。

**制法** 二丁胺在水中乳化后，与二硫化碳及氢氧化钠在  $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$  下反应制得。

反应式如下： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} + \text{CS}_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{(26 \pm 2)^\circ\text{C}} \text{本品} + \text{H}_2\text{O}$

### 主要技术指标

指标名称	指 标
外观	橙黄色至橙红色粘性透明液体
相对密度	1.075 ~ 1.09
含量/%	40

**用途** 本品系天然胶、丁苯胶、氯丁胶及其胶乳用超促进剂，也是二硫代氨基甲酸钠盐的典型代表。硫化速度较二硫代氨基甲酸铵盐慢得多，焦烧时间长。因此与水混溶，主要用于胶乳制品，在干胶中可以少量使用。对天然胶乳和丁苯胶乳来讲，本品适用于胶乳工业采用的各种硫化方法。加入本品后的胶乳料，在 125℃ 左右的温度下硫化时间短；高于 125℃ 时，硫化平坦性窄，易过硫。为了提高胶乳胶料的硫化速度，多与不溶于水的促进剂（如二硫代氨基甲酸锌）并用。也可以与促进剂 TMTM、TMTD 一起用于氯丁胶乳，所得制品强力高，耐老化性能好。本品还适于在热水溶液中硫化的薄断面制品，若并用二硫代氨基甲酸锌、促进剂 M 或 MZ，硫化速度将加快。使用本品时需用氧化锌活化，但不必加脂肪酸。若硫化速度过高，可用防焦剂或防老剂 MB 加以抑制。本品对噻唑类促进剂有活化作用。用本品制得的硫化胶不污染、不变色、无味，但稍有气味。用于制造一般胶乳制品、薄壁浸渍制品、医疗用品、气球、胶浆和自硫胶浆。

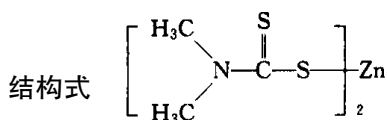
**用法** 在胶乳料中一般用量为 0.5 ~ 2 份，并配以 2 ~ 1 份硫黄或根据各厂配方使用。

**注意事项** 本品无毒。

**包装及贮运** 用塑料桶装。按一般化学品规定贮运。

## 26. 促进剂 PZ

**化学名称** 二甲基二硫代氨基甲酸锌



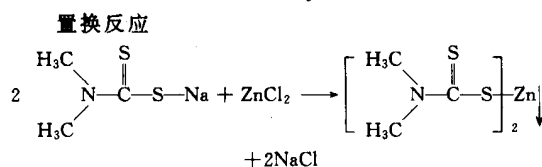
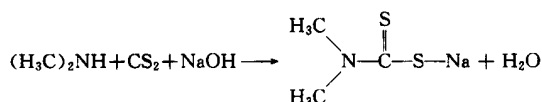
**分子式**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4\text{Zn}$

**分子量** 305.82

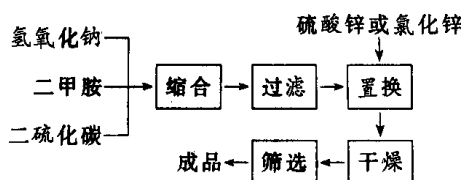
**性质** 白色或淡黄色粉末。从热氯仿、乙醇中得到的结晶，熔点 25℃，相对密度 1.66。几乎不溶于水，25℃ 时微溶于乙醇和四氯化碳。贮存稳定期为两年以上。

**制法** 在氢氧化钠和二甲胺的水溶液中加入二硫化碳，在低于 30℃ 的条件下缩合制得二甲基二硫化氨基甲酸钠；后者再用氯化锌置换，经过滤、干燥、粉碎、筛选后即得到成品。反应式如下：

## 缩合反应



## 工艺流程



## 主要技术指标

外观	白色或淡黄粉末
熔点/℃	≥ 170
灰分/%	≤ 0.3
水分/% ≤	0.3

细度 149 $\mu\text{m}$  筛全过, 74 $\mu\text{m}$  筛筛余物低于 0.5%

**用途** 本品系天然胶、合成胶用超促进剂及胶乳用一般促进剂。特别适用于要求压缩变形小的丁基胶和要求耐老化性能良好的丁腈胶, 也适用于三元乙丙胶。硫化温度甚低 (约 100℃), 活性与 TMTD 相似, 但低温时活性较强, 焦烧倾向大, 混炼时易引起早期硫化。本品对噻唑类、次碘酰胺类促进剂有活化作用, 可作第二促进剂。与促进剂 DM 并用时, 随 DM 用量的增加抗焦烧性能亦增加, 使用时需加氧化锌作活性剂, 一般也需加硬脂酸, 但硬脂酸用量较大时, 稍有延缓硫化的效应。本品在胶乳中单用时硫化速度较慢, 通常与其它促进剂并用。与噻唑类促进剂并用能提高制品的定伸应力和回弹性。本品在橡胶中易分散, 适用于浅色和艳色制品。主要用于胶乳制品, 也可用于自硫胶浆、胶布、冷硫制品以及食品用橡胶制品。

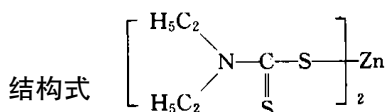
**用法** 在胶乳料中一般用量为 0.3~1 份。

**注意事项** 本品有毒。生产过程中应注意防泄漏, 操作人员应穿戴好防护用具。

**包装及贮运** 用编织袋包装。按有毒化学品规定贮运。

## 27. 促进剂 EZ (促进剂 ZDC)

**化学名称** 二乙基二硫代氨基甲酸锌



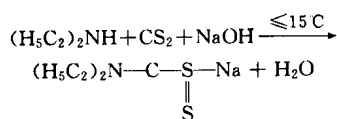
**分子式**  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2\text{Zn}$

**分子量** 361.91

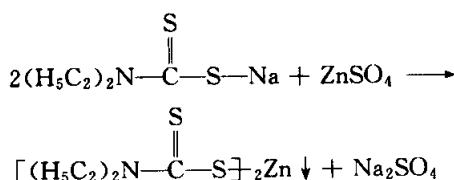
**性质** 白色粉末。相对密度 1.49。熔点  $175^\circ\text{C}$ 。溶于 1% 氢氧化钠、二硫化碳、苯、氯仿，不溶于汽油。贮存期不低于两年。

**制法** 二乙胺、二硫化碳于  $\text{PH}=8$  的碱性溶液中，在低于  $15^\circ\text{C}$  的条件下缩合制得二乙基二硫代氨基甲酸钠。后者再用硫酸或氯化锌置换得促进剂 ZDC。反应式如下：

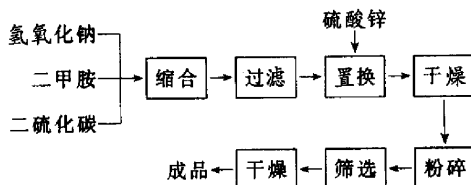
缩合反应



置换反应



工艺流程



主要技术指标

	一级	二级
外观	灰白色粉末	灰白色粉末
熔点/ $^\circ\text{C}$	170 ~ 180	171 以上
锌含量/%	17.5 ~ 20	17 ~ 21
水分/%	$\leq 0.3$	$\leq 0.5$
筛余物 (100 目)/%	$\leq 0.1$	$\leq 0.2$

**用途** 本品系天然胶与合成胶用超促进剂，亦为胶乳通用促进剂，系二硫代氨基甲酸锌盐的典型代表。虽然硫化临界温度低，易焦烧，但单用时活性不及促进剂 PZ。与二硫代氨基甲酸铵相比活性更差，但操作安全性有所改善。胶料在  $120 \sim 135^\circ\text{C}$  时硫化速度很快，硫化温度升高，硫化平坦性变窄，易产生过硫，故硫化温度一般不宜超过  $125^\circ\text{C}$ 。含本品的胶料加入少量促进剂 TMTD、DM、防焦剂或防老剂 MB，能改善胶料的贮藏性能，及迟延硫化起步。若与二硫代氨基甲酸铵或胺类促进剂并用，硫化

速度可大大提高。本品需用氧化锌活化，脂肪酸的使用并非特别需要，但加入少量脂肪酸能改善硫化胶的机械性能。本品是噻唑类和次磺酰胺类促进剂的良好活性剂。对含促进剂 M、TMTD 或 M 和 TMTD 并用的丁基胶料有很强的活化作用，可大大缩短其硫化时间，也可用于三元乙丙胶，但活化作用不及对丁基胶强。本品亦用作胶乳的非水溶性促进剂，对胶乳的稳定性影响很小。一般与水溶性促进剂（如二硫代氨基甲酸的铵盐或钠盐）或与另外不溶于水的促进剂（如其它二硫代氨基甲酸锌盐）并用以提高硫化速度。在胶乳中作噻唑类促进剂的第二促进剂时，所得制品老化性能良好，本品适于白色或艳色制品、透明制品。主要用于制造胶乳制品，也可用于制造医疗制品、胶布和自硫制品等。

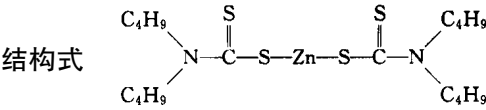
**用法** 在干胶胶料中一般用量为 0.1 ~ 1 份，在胶乳料中为 0.5 ~ 1 份。

**注意事项** 本品有毒。生产过程中应注意防泄漏，操作人员应穿戴好防护用具。

**包装及贮运** 编织袋内衬塑料袋包装。按有毒化学品规定贮运。

28. 促进剂 BZ

**化学名称** 二丁基二硫代氨基甲酸锌

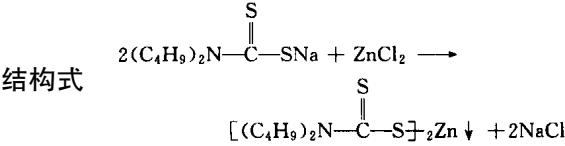


**分子式** C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Zn

**分子量** 474.14

**性质** 纯度在 98% 以上的工业品为白色或浅黄色粉末，相对密度 1.24，熔点 104℃ 以上。溶于二硫化碳、苯、氯仿，不溶于水，贮存稳定。

**制法** 二丁基二硫代氨基甲酸钠与氯化锌在 (25 ± 5)℃ 的条件下反应得促进剂 BZ。反应式如下：



主要技术指标

指标名称	指标
外观	淡黄或乳白色粉末
熔点/℃	≥ 104
相对密度	1.21 ~ 1.28

**用途** 本品系天然胶、合成胶及胶乳用超促进剂。在干胶和胶乳中的性能与促进剂 ZDC 相似，但活性更大。在 100℃ 以下硫化平坦性中等，高于 120℃ 时硫化平坦性窄，最宜硫化温度为 95 ~ 110℃。由于本品在有机溶剂中溶解度较大，常用于低温硫化胶浆。含有本品的胶乳可以使用一周而不致有早期硫化现象。氧化锌和硫黄配用量

一般，脂肪酸可用可不用。但是无论在干胶和胶乳中，欲制造高透明制品，应不用氧化锌作活化剂。用于干胶时通常只作第二促进剂，是噻唑类促进剂良好活性剂。在混炼中有防老化剂的作用，也能改善硫化胶的耐老性能。本品不变色、不污染，分散容易。

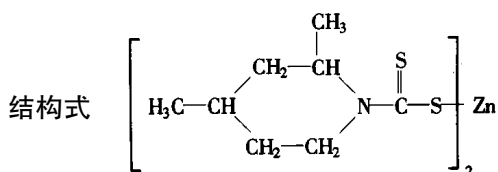
**用法** 根据硫化胶定伸应力、透明度和其它性能的要求，其用量从 0.5 ~ 2 份不等。或根据各厂配方使用。

**注意事项** 本品有毒。生产过程中应注意防漏，操作人员应穿戴好防护用具。

**包装及贮运** 编织袋内衬塑料袋包装。按有毒化学品规定贮运。

## 29.2, 4-二甲基-1, 5-亚戊基二硫代氨基甲酸锌

**其他名称** 促进剂 ZMPD

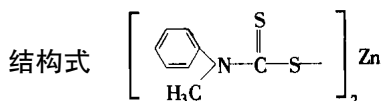


**物化性质** 淡黄褐色粉末，有特殊气味。相对密度 1.55 ~ 1.60。熔点范围 84 ~ 98℃。溶于苯、甲苯、二甲苯，微溶于汽油，不溶于水。贮存稳定。

**用途** 用作胶乳常温硫化促进剂。它不污染、不变色，可用于制造透明度高的橡胶制品。

**用法** 氧化锌可加，可不加，一般用量小于 1.0 份，另加硫黄 1.5 份。

## 30. 甲基苯基二硫代氨基甲酸锌



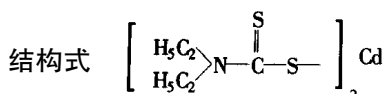
**物化性质** 黄白色粉末。相对密度 1.53。熔点 230℃。

**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的超促进剂，适用于低温硫化和热空气硫化，主要用于制造胶布、胶浆、胶水等。

**用法** 使用本品需配用氧化锌，本品用量约 0.7 ~ 1.0 份，另加 1.5 ~ 2.0 份硫黄。

## 31. 二乙基二硫代氨基甲酸镉

**其他名称** 促进剂 CED



**物化性质** 白至乳白色粉末。相对密度 1.36 ~ 1.42。分解温度 68 ~ 76℃。溶于苯、二硫化碳、氯仿，不溶于汽油和水。

**用途** 丁基橡胶、三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的主促进剂。

**用法** 使用本品需配用氧化锌发挥其活性，加入脂肪酸能改善硫化胶力学性能，

与促进剂 MDB 或 DYDM 并用可组成有效硫化体系，能改善天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶的耐热性能和压缩变形性能。推荐用量范围见表 2-2-3。

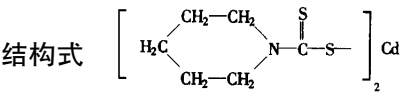
胶型	作用	本品	噻唑	硫黄
IIR	主促进剂	1.0~4.0	2.0~0	2.0~5.0
EPDM（黑） <sup>①</sup>	主促进剂	1.0~4.0	0.5~2.0	1.75~0.5
（非黑） <sup>②</sup>	主促进剂	1.0~4.0	0.5~2.0	4.0~1.0
NBR	主促进剂	3.0~4.0	0.25~0.75	0.75~0.25

①加黑色填料如炭黑。

②加非炭黑填料。

32.1，5-亚戊基二硫代氨基甲酸镉

其他名称 促进剂 CPD



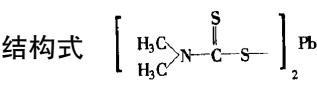
物化性质 白至淡黄色粉末，无味。相对密度 1.82。熔点 240~245℃。不溶于水 and 有机溶剂。贮存稳定。

用途 后效性促进剂，性能稳定。适于快速硫化，可用于加压硫化、热空气硫化和直接蒸气硫化。制品无臭无味，不变色。特别适于制造浅色制品和与食物接触的制品。

用法 可于混炼时直接加入胶料使用。

33. 二甲基二硫代氨基甲酸铅

其他名称 促进剂 LMD



物化性质 白至淡黄色粉末。相对密度为 2.43。分解温度 320℃。微溶于环己酮，不溶于苯、乙醇、汽油、二氯甲烷、四氯化碳和水。贮存稳定。

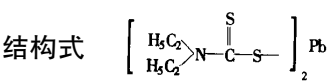
用途 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶和顺丁橡胶的高温快速硫化超促进剂，在连续硫化条件下仍有效。主要用于制造电缆绝缘制品、胶带、压出制品等。

用法 由于其硫化临界温度较高，虽混炼时不易焦烧，但硫化速度稍慢。通常用噻唑、次磺酰胺并用改性。一般用量范围见表 2-2-4。

胶型	作用	本品	噻唑、次磺酰胺	硫黄
NR	主促进剂	0.3 ~ 1.0	1.0 ~ 0	3.0 ~ 1.0
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.5 ~ 1.0	3.0 ~ 2.0
BR, IR	主促进剂	0.3 ~ 1.0	1.0 ~ 0	2.75 ~ 1.25
	助促进剂	0.1 ~ 0.5	1.5 ~ 1.0	2.75 ~ 1.25
SBR	主促进剂	0.3 ~ 1.0	1.0 ~ 0	2.5 ~ 1.0
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.5 ~ 1.0	2.5 ~ 15
IIR	主促进剂	1.0 ~ 2.0	2.0 ~ 0.5	2.0 ~ 1.0

**注意事项** 本品有毒性、有污染性，易使产品变色。

34. 二乙基二硫代氨基甲酸铅



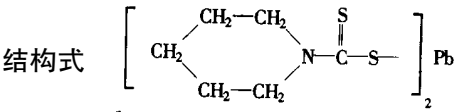
**物化性质** 浅灰色粉末。熔点 206 ~ 207℃。相对密度 1.87。

**用途** 用作连续硫化超促进剂，可改善硅橡胶压缩永久变形。

**用法** 一般用量为 0.1 ~ 1.0 份。

35.1, 5 - 亚戊基二硫代氨基甲酸铅

**其他名称** 促进剂 LPD



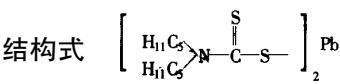
**物化性质** 灰白色粉末。无臭。相对密度 2.29。熔点 230 ~ 240℃。不溶于水和有机溶剂。贮存稳定。

**用途** 本品具有显著后效性，操作安全性好，一旦达到硫化温度，活性很高。特别适用于连续硫化，也可用于模压硫化和热空气硫化。

**用法** 本品可单用，亦可用作噻唑类的助促进剂。

**注意事项** 本品能使制品颜色变深。

36. 二戊基二硫代氨基甲酸铅



**物化性质** 淡黄色液体。相对密度 1.10。易溶于甲苯、氯仿、石油烃，不溶于丙酮。

**用途** 用作天然橡胶、异戊橡胶的促进剂，能改善硫化胶的动态特性。用于黑色填料填充的橡胶制品。

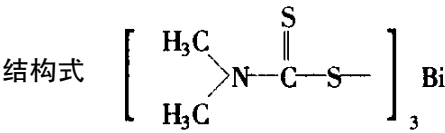


**用法** 可单用，亦可与二硫化四甲基秋兰姆和次磺酰胺并用。用量范围见表 2-2-5。

胶型	作用	本品	秋兰姆	次磺酰胺	硫黄
NR	主促进剂	0.75 ~ 1.0	0.5 ~ 0.65	1.5 ~ 1.85	0.6
IR	主促进剂	0.75 ~ 1.0	0.5 ~ 0.65	1.5 ~ 1.85	0.6

37. 二甲基二硫代氨基甲酸铋

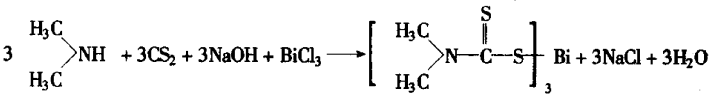
**其他名称** 促进剂 TTBi



**物化性质** 黄色粉末。相对密度 2.01 ~ 2.07。溶于苯、氯仿、二硫化碳、四氯化碳，不溶于水。燃烧温度 240℃。

**制造方法** 由二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠、三氯化铋反应制得。

**反应式**



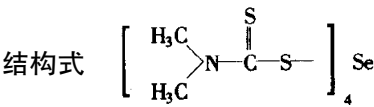
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的高温快速硫化促进剂，可用于秋兰姆无硫硫化体系。主要用于制造电线、工业制品、胶带和压出制品等。还可作为卤化橡胶的稳定剂、通用硫化胶的热稳定剂等。

**用法** 可单用，亦可用噻唑、次磺酰胺并用改性。用量范围见下表 2-2-6。

胶型	作用	本品	次磺酰胺	硫黄
NR IR, BR SBR	主促进剂	0.3 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	2.0 ~ 1.0
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.5 ~ 0.5	3.0 ~ 1.0
	主促进剂	0.3 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	2.0 ~ 1.0
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.5 ~ 1.0	2.5 ~ 1.5

**注意事项** 本品有中等毒性，有轻污染性，不宜用于白色或透明制品。其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

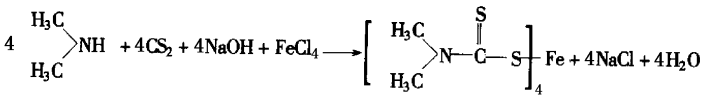
38. 二甲基二硫代氨基甲酸硒



**物化性质** 黄橙色粉末。相对密度 1.55 ~ 1.61。熔点 138 ~ 172℃。溶于苯、二硫化碳、氯仿，不溶于水和汽油。硒含量 13% ~ 15%。

**制造方法** 由二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠、四氯化硒反应制得。

**反应式**



**用途** 用作天然橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶及氯磺化聚乙烯橡胶的促进剂，亦可作为硫化剂使用。用于制造耐热橡胶制品。

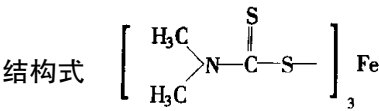
**用法** 可单用，亦可与秋兰姆和噻唑并用。用量范围见表 2-2-7。

**注意事项** 在制造耐热胶料时，宜采用低硫或无硫配合。

胶型	作用	本品	噻唑	硫黄
NR, IR, BR	硫化剂	2.0 ~ 4.0	0 ~ 1.0	0.5 ~ 0
	主促进剂	0.3 ~ 1.0	0 ~ 1.0	3.0 ~ 0.75
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.0 ~ 1.5	3.0 ~ 2.0
SBR	硫化剂	2.0 ~ 4.0	0 ~ 1.0	0.5 ~ 0
	主促进剂	0.3 ~ 1.0	0 ~ 1.0	2.5 ~ 0.75
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	1.0 ~ 1.5	2.5 ~ 1.0
IIR	硫化剂	3.0 ~ 5.0	0 ~ 1.0	1.0 ~ 0
	主促进剂	1.0 ~ 2.0	0.5 ~ 2.0	2.0 ~ 1.0

39. 二甲基二硫代氨基甲酸铁

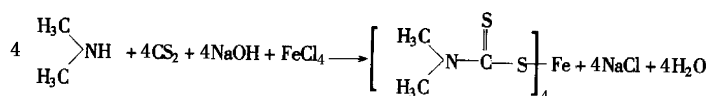
**其他名称** 促进剂 TTFE



**物化性质** 暗黑色粉末。溶于丙酮和甲苯，不溶于苯、四氯化碳和水。贮存稳定。

**制造方法** 由二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠和三氯化铁反应制得。

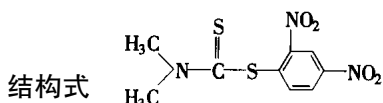
**反应式**



**用途** 用作丁基橡胶、三元乙丙橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的超促进剂，不适合用于天然橡胶。主要用于制造电线、工业制品、压出制品等。

**用法** 一般用量为 0.3 ~ 3.0 份。

#### 40. 二甲基二硫代氨基甲酸-2,4-二硝基苯酯



**物化性质** 淡黄色结晶粉末。相对密度 1.57。熔点 140 ~ 145℃ 加热即缓慢分解。能溶于苯和丙酮，不溶于汽油和水。

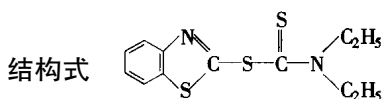
**用途** 用作天然橡胶及合成橡胶的半超速促进剂，在混炼时较安全，在硫化温度下作用很快。

**用法** 一般用量为 0.5 ~ 1.5 份。

**注意事项** 有轻度污染性，不宜用于白色或浅色制品。与皮肤接触会引起过敏性炎症。

#### 41. N,N-二乙基二硫代氨基甲酸苯并噻唑

**其他名称** 促进剂 E



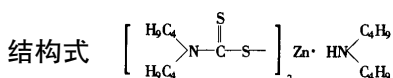
**物化性质** 浅黄至棕黄色粉末。相对密度 1.27。熔点 69 ~ 71℃。能溶于醇、酮等有机溶剂，难溶于水。

**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的主促进剂，抗焦烧性能好，硫化速度也快。

**用法** 可单用，也可与噻唑、次磺酰胺并用超助促进剂作用。

**注意事项** 本品不变色、不污染。

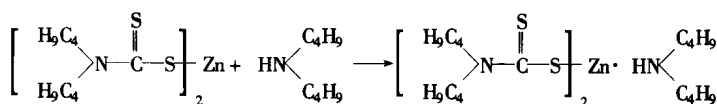
#### 42. 二丁基二硫代氨基甲酸锌与二丁胺的络合物



**物化性质** 金黄至褐色液体。相对密度 1.090 ~ 1.095。本品有强烈的二丁胺气味。与苯和石油能完全混溶，但不溶于水。贮存稳定。

**制造方法** 由二丁基二硫代氨基甲酸锌与二丁胺络合反应制得。

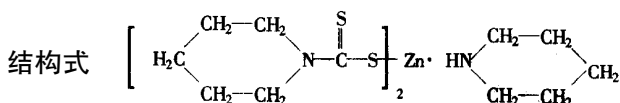
**反应式**



**用途** 用作低温硫化超促进剂，在胶乳中的活性比较高。

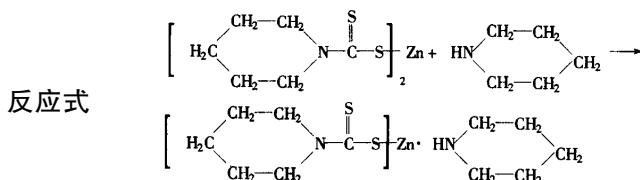
**用法** 可在室温下不加氧化锌进行硫化。

#### 43.1, 5-亚戊基二硫代氨基甲酸锌与哌啶的络合物



**物化性质** 白色粉末，有特殊气味。相对密度 1.45。熔点 140 ~ 150℃。微溶于丙酮。乙醇、苯和甲苯，不溶于水。

**制造方法** 由 1, 5-亚戊基二硫代氨基甲酸锌与哌啶络合反应制得。

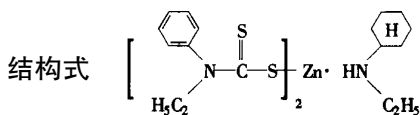


**用途** 用作天然橡胶和丁苯橡胶的超促进剂，在丁苯橡胶中也可用作活性剂，使用本品的硫化胶定伸应力高。

**用法** 可单用于含有机酸性物质（如白油膏）的胶料或膏浆。

**注意事项** 不污染，在低温密封条件下贮存稳定。

#### 44. 乙基苯基二硫代氨基甲酸锌和环己基乙基胺之络合物

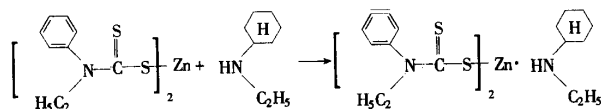


**物化性质** 白色粉末。微有胺味，相对密度 1.3。熔点 109℃，

易溶于苯、四氯化碳、氯烷，可溶于丙酮，乙酸乙酯，难溶于汽油。不溶于水。

**制造方法** 由乙基苯基二硫代氨基甲酸锌与环己基乙基胺络合反应制得。

**反应式**



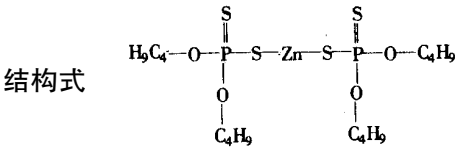
**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶及胶乳的超促进剂。主要用于自硫胶料、胶浆和修补胶料，在常温下数天后即能硫化，提高温度，硫化时间即可缩短。所

得制品定伸应力高，耐老化性能好。

**用法** 在干胶中用量为 1.0～5.0 份，配以硫黄 1.5～3.0 份。在胶乳中用量为 0.5～1.5 份，配以硫黄 1.5～2.5 份。

**注意事项** 使用时注意降低加工温度，本品在后期混入。胶料贮存时，最好将促进剂和硫黄分别制成两种母炼胶，用前再混合。

45. *o*，*o* - 二丁基二硫代磷酸锌



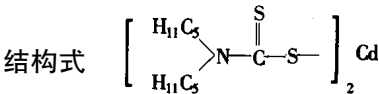
**物化性质** 透明黄绿色液体。相对密度 1.25。溶于苯、乙醇。可与油混溶。

**用途** 用作三元乙丙橡胶促进剂，亦可用作其他硫黄硫化橡胶的快速硫化体系，与 DM 并用于天然橡胶，可改进抗硫化返原性能。

**用法** 可单用，亦可与噻唑、秋兰姆、黄原酸类促进剂并用，以提高硫化速率。

**注意事项** 本品不喷霜、不污染，不变色。

46. 二戊基二硫代氨基甲酸镉



**物化性质** 浅琥珀色液体。相对密度 1.08。镉含量 9.7%～10.5%。闪点 157℃。溶于甲苯、丙酮、氯仿、石油烃、不溶于水。

**用途** 用作天然橡胶、异戊橡胶的促进剂，它能改善硫化胶的动态性能。

**用法** 可单用，通常与秋兰姆、次磺酰胺促进剂并用。一般用量范围见表 2-2-8。

胶型	作用	本品	秋兰姆	次磺酰胺	硫黄
NR	主促进剂	0.75～1.0	0.5～0.65	1.5～1.85	0.6
IR	主促进剂	0.75～1.0	0.5～0.65	1.5～1.85	0.6

47. 活性二硫代氨基甲酸盐

**物化性质** 浅红棕色液体。相对密度 1.01。闪点 40℃。溶于丙酮、甲苯、氯仿。醇、二硫化碳。可溶于汽油。

**用途** 用作天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶的低温硫化促进剂。主要用于制造胶浆和压延、压出制品。

**用法** 可单用，亦可与噻唑类促进剂并用。一般用量范围见表 2-2-9。

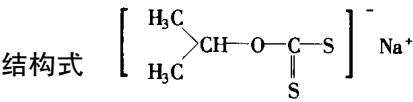
胶型	作用	本品	噻唑（DM）	硫黄
NR，IR	主促进剂	4.0	—	1.0~2.0
SBR，NBR	主促进剂	6.0	—	2.0~3.0
IIR	主促进剂	8.0	—	2.0~3.0
NR，IR （压出压延胶）	主促进剂	3.0	0.5~1.0	1.0~2.0
SBR，NBR （压出压延胶）	主促进剂	4.5	0.5~1.0	2.0~3.0
IIR （压出压延胶）	主促进剂	6.0	0.5~1.0	2.0~3.0

**注意事项** 胶料应在制好后 8~12h 内使用。

二、黄原酸盐

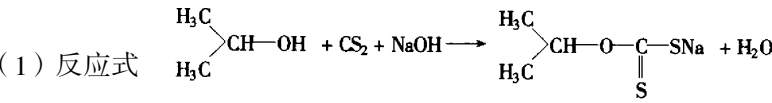
1. 异丙基黄原酸钠

**其他名称** 促进剂 SIP

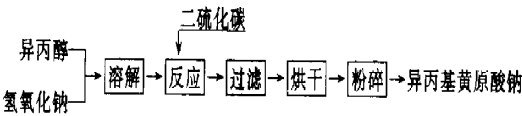


**物化性质** 白色或黄色结晶。相对密度 1.10~1.40，熔点 126℃，分解温度 150℃。溶于水和二硫化碳，微溶于乙醇和丙酮，难溶于汽油、四氯化碳、氯仿、苯、甲苯。

**制造方法** 异丙醇、二硫化碳及氢氧化钠在低于 20℃ 的条件下反应后即得到异丙基黄原酸钠。



(2) 工艺流程



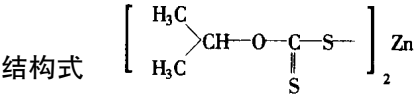
**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶及胶乳的常温硫化超促进剂。主要用于制造薄壁浸渍制品、胶浆和腻子。

**用法** 配用氧化锌，活性会进一步提高。本品一般用量为 0.5~2.0 份。

**注意事项** 本品需贮存于低温干燥阴暗处。它稍有不愉快气味，对皮肤、眼睛、黏膜和呼吸道有刺激作用。

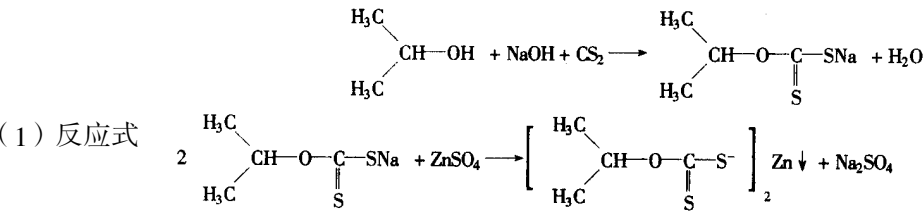
2. 异丙基黄原酸锌

**其他名称** 促进剂 ZIP

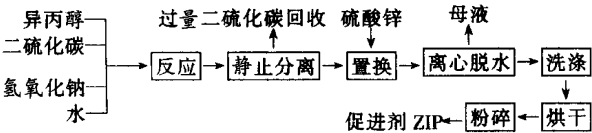


**物化性质** 乳白色或淡黄色粉末，有特殊气味。相对密度 1.53~1.55。熔点 145℃以上，并有分解。溶于二硫化碳，微溶于苯、甲苯、乙醇、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳，不溶于水。需低温贮存（10℃以下）。

**制造方法** 异丙醇、二硫化碳及氢氧化钠在低于 20℃的条件下反应得异丙基黄原酸钠，后者与可溶性锌盐置换后并经离心脱水、洗涤，于 55~60℃烘干、粉碎即得异丙基黄原酸锌。



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
外观	白色至淡黄色粉末	灰分/%	≤30.0
熔点/℃	≥145	水分/%	≤0.50

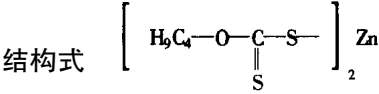
**用途** 本品是作用较强的超促进剂，主要用于室温硫化胶乳制品和胶浆。硫化临界温度为 100℃，硫化温度不宜超过 110℃。

**用法** 一般用量为 1.0~2.5 份，可用氧化锌活化，也可与噻唑、秋兰姆以及胺类促进剂并用。在自硫胶浆中宜与二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺并用。

**注意事项** 温度高于 110℃ 时，本品有分解倾向。加入胶乳会降低胶乳的稳定性，故使用时应加入稳定剂。

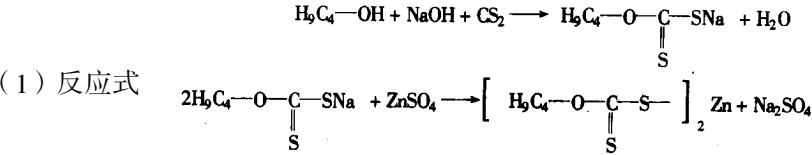
3. 正丁基黄原酸锌

**其他名称** 促进剂 ZBX

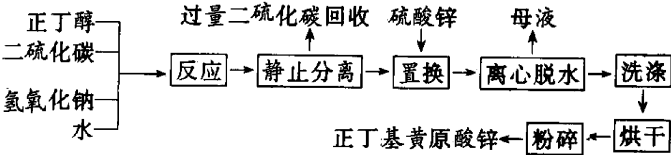


**物化性质** 白色至浅黄色粉末。相对密度 1.24 ~ 1.56，熔点不低于 105℃。稍溶于苯、乙酸及二氯乙烷，微溶于丙酮，不溶于水和汽油。无毒，有特殊气味。

**制造方法** 正丁醇、二硫化碳及氢氧化钠在低于 20℃ 的条件下反应得正丁基黄原酸钠，后者与可溶性锌盐置换后经离心脱水、洗涤、烘干、粉碎即得正丁基黄原酸锌。



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
外观	白色至浅黄色粉末	灰分/%	≤25.0
熔点/℃	≥105	水分/%	≤0.50

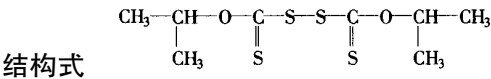
**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶及胶乳的超促进剂。不污染，特别适用于氯丁橡胶胶黏剂。

**用法** 一般用量为 1.0 份。可用胺类、醛胺类、胍类衍生物来活化本品。与二苄基胺和一苄基胺的混合物并用可作低温超促进剂。

**注意事项** 贮存中会缓慢分解，需在 10℃ 以下低温贮存。

4. 二硫化二异丙基黄原酸酯

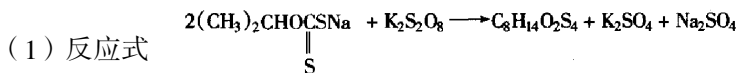
**其他名称** 促进剂 DIP



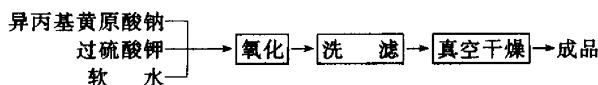


**物化性质** 工业品为淡黄色至黄绿色粒状结晶。相对密度 1.28。熔点不小于 52℃。不溶于水，溶于乙醇、丙酮、苯、汽油等有机溶剂。有毒！可引起皮肤过敏肿胀。

**制造方法** 以异丙基黄原酸钠与过硫酸钾（或过氧化氢）反应，经脱水干燥而得。



(2) 工艺流程



### 主要技术指标

指标	数值	指标	数值
纯度/%	≥96	苯不溶物/%	≤2
熔点/℃	52 ~ 56		

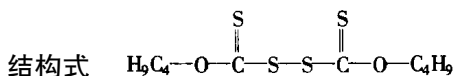
**用途** 天然橡胶及胶乳、丁苯橡胶及胶乳、丁腈橡胶和再生胶用超促进剂。主要用于制造胶布、医疗和手术用橡胶制品，胶鞋、防水布、自硫胶浆及胶乳制品等。

**用法** 一般用量为 2.0 份。

**注意事项** 本品有毒，可引起皮肤过敏肿胀。贮存运输时，严禁与过氧化物接触。

## 5. 二硫化二正丁基黄原酸酯

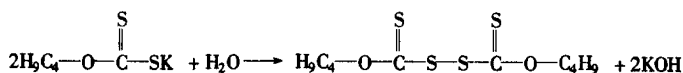
**其他名称** 促进剂 CPB



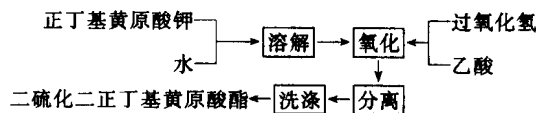
**物化性质** 琥珀色液体。相对密度 1.14 ~ 1.15。溶于汽油、苯、丙酮、氯乙烷，不溶于水。贮存稳定。

**制造方法** 正丁基黄原酸钾用过氧化氢氧化即得二硫化二正丁基黄原酸酯。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



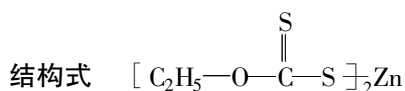
**用途** 用作天然胶乳、丁苯胶乳、天然橡胶、丁苯橡胶、再生胶的超促进剂。不适宜高温硫化。主要用于制造胶布、医疗和外科手术用橡胶制品，胶鞋、防水布、自硫胶浆及胶乳制品等。

**用法** 本品不污染、不变色、易分散。一般用量 2.0 份左右，并配以 2.0 份左右的二苄基胺和一苄基胺的混合物。

**注意事项** 槽黑、陶土及酸性配合剂对本品有抑制作用，故配合时只需加氧化锌和硫黄而不必加硬脂酸。由于它促进作用快，全部胶料应在规定的时间内处理完毕，过夜即成废品。

## 6. 乙基黄原酸锌

**其他名称** 促进剂 ZEX



**物化性质** 本品为白色或淡黄色粉末，相对密度 1.56，稍溶于苯、乙醇及二氯乙烷、微溶于丙酮，不溶于水。

**制造方法** 乙醇、二硫化碳、氢氧化钠三种化合物反应先制得乙基黄原酸钠。后者再与可溶性锌盐置换后并经离心脱水、洗涤、烘干、粉碎即得成品。

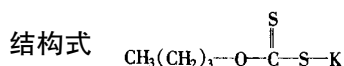
**用途** 本品为超促进剂，在硫化温度为 130℃ 时，只需 3min 即可完成硫化过程。用于胶乳会降低其稳定性，故使用时应加入稳定剂。主要用于自硫胶浆，还用于制造浸渍制品及模型制品、胶丝及防水织物等。

**用法** 一般用量为 1.0~2.5 份。

**注意事项** 本品热稳定性差，加热即分解。

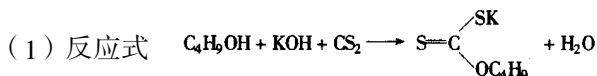
## 7. 正丁基黄原酸钾

**其他名称** 促进剂 KBX



**物化性质** 淡黄色结晶。加热即分解。溶于水，微溶于乙醇和丙醇，不溶于汽油。

**制造方法** 丁醇、氢氧化钾与二硫化碳反应制得。



(2) 工艺流程  $\boxed{\text{丁醇}} + \boxed{\text{氢氧化钾}} + \boxed{\text{二硫化碳}} \longrightarrow \text{本品}$

**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶及胶乳常温硫化的超促进剂。适宜制造薄壁浸渍制品，胶浆和腻子。

**用法** 一般用量为 0.5~2.0 份。加入氧化锌能进一步提高活性。

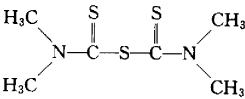
**注意事项** 本品贮存稳定性较好。

## 三、秋兰姆

### 1. 促进剂 TMTM

**化学名称** 一硫化四甲基秋兰姆

结构式

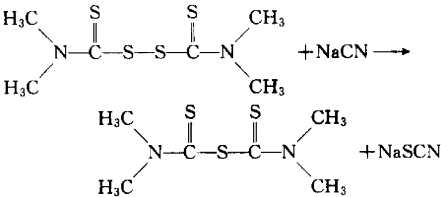


分子式 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

分子量 208.38

性质 黄色或淡黄色结晶粉末。相对密度 1.37 ~ 1.40，熔点 110℃。溶于苯、丙酮、二氯乙烷、二硫化碳、甲苯、氯仿，微溶于乙醇和乙醚，不溶于汽油和水。无臭、无味、无毒。贮藏稳定。

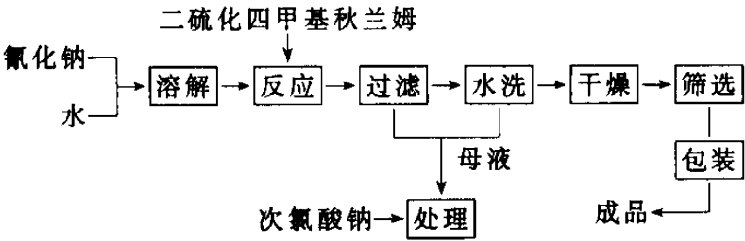
制法 将二硫化四甲基秋兰姆用氰化钠（或氰化钾）脱硫即得一硫化四甲基秋兰姆。反应式如下：



主要技术指标

初熔点/℃	≥100	水分/%	≤0.5
灰分/%	≤0.5	细度（40 目）	通过

工艺流程



用途 天然胶与合成胶用不变色、不污染超促进剂。活性较促进剂 TMTD 低 10% 左右，硫化胶定伸应力亦略低。硫化临界温度 121℃，后效性较二硫化秋兰姆类和二硫代氨基甲酸盐类促进剂都大，抗焦烧性能优良。硫化温度在 135℃ 下硫化较平坦。使用时硫黄用量范围较大，低硫配合时，硫化平坦性比较宽，硫化胶耐老化性能特佳。随硫黄用量的增加，硫化平坦性变窄。本品可单用，亦能与噻唑类、醛胺类、胍类等促进剂并用，系噻唑类促进剂之活性剂。本品需配氧化锌作活性剂。脂肪酸可以用，但并非特别必须。一氧化铅对其有抑制作用。用于丁基胶时，宜与噻唑类、醛胺类、胍类促进剂并用，一般不会出现早期硫化现象。

本品亦为 54-1 型（即 W 型）氯丁胶的弱促进剂，在通用型（GN-A 型）氯丁胶中有迟延硫化的效应。

在胶乳中与二硫化代氨基甲酸盐并用时，能减少胶料早期硫化的倾向。

用本品不能分解出活性硫，故不能用于无硫配合。

本品在胶料中易分散，能使混炼稍变黄色，但此种现象在硫化过程中即消失。主要用于制造电缆、轮胎、胶管、胶带、艳色制品和透明制品、鞋类、耐热制品等。

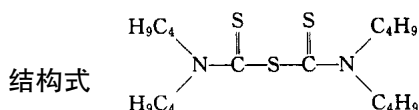
**用法** 按所制订配方使用。

**注意事项** 本品无臭、无味、无毒。

**包装及贮运** 编织袋内衬塑料袋包装。贮于阴凉、通风、干燥处。

## 2. 促进剂 TBTS

**化学名称** 一硫化四丁基秋兰姆

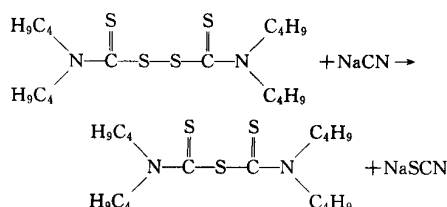


**分子式**  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_3$

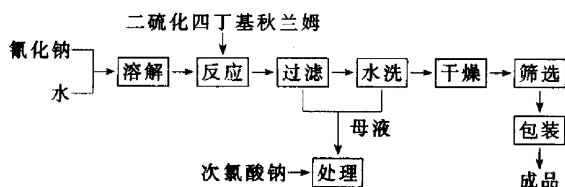
**分子量** 376

**性质** 棕色液体，无毒。相对密度 0.98。能溶于丙酮、乙醚、汽油、二氯乙烷，不溶于水。贮藏稳定。

**制法** 将二硫化四丁基秋兰姆在水（或乙醇）中用氰化钠（或氰化钾）于 40 ~ 50℃ 的条件下脱硫即得一硫化四丁基秋兰姆。反应式如下：



## 工艺流程



**用途** 性能与促进剂 TMTM 基本相似。在天然胶中单用时硫化平坦性较窄，但在操作温度下有显著的后效性。在苯胺中硫化平坦性中宽，也不易焦烧。本品是噻唑类

促进剂的良好活性剂，也可与醛胺类和肌类促进剂并用。本品在橡胶中不变色，不污染。硫黄和氧化锌的配合量一般，硬脂酸可用可不用。因其后效性较大，不适于低硫配合。主要用于制造内胎和一般工业制品。

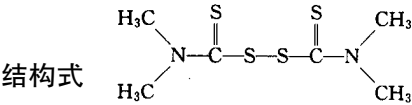
**用法** 按所制订配方使用。

**注意事项** 本品无毒。

**包装及贮运** 桶装。贮于阴凉、通风、干燥处。

3. 促进剂 TMTD

**化学名称** 二硫化四甲基秋兰姆

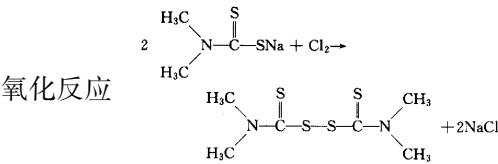
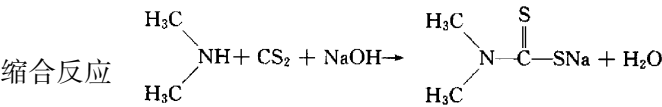


**分子式** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

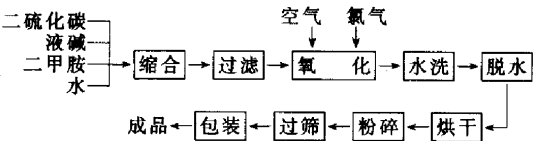
**分子量** 240.44

**性质** 白色结晶粉末。由氯仿、乙醇混合溶剂重结晶所得产品熔点 155 ~ 156℃，相对密度 1.29（20℃）。溶于苯、丙酮、氯仿、二硫化碳，微溶于乙醇和乙醚，不溶于水、稀碱、汽油，无味，但对呼吸道、皮肤有刺激作用，避免吸入其粉尘，避免与眼睛、皮肤等接触。贮藏稳定。与水共热生成二甲胺和二硫化碳。

**制法** 先用二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠在 30 ~ 40℃的条件下制成二甲基二硫代氨基甲酸钠，然后将 100：1 的空气与氯气通入合格的二甲基二硫代氨基甲酸钠中，氧化得二硫化四甲基秋兰姆。反应式如下：



工艺流程



主要技术指标

	一级品	合格品	油处理品
外观	白色、淡黄色粉末或粒状		
初熔点/℃	≥ 142.0	140.0	143.0

灰分/%	≤	0.30	0.40	0.40
加热减量/%	≤	0.40	0.50	0.30
100 目筛余物/%	≤	0.0	0.10	0.0
320 目筛余物/%	≤	—	—	0.20

注：1. 灰分每 10 批至少随机抽取一批进行测定。

2. 筛余物只适于粉状产品。

**用途** 天然胶、合成胶及胶乳用超促进剂，加热至 100℃ 以上即徐徐分解出游离硫，故也可作硫化剂，有效硫黄含量约 13.3%。作第一促进剂使用需加氧化锌活化，硬脂酸可以用，但并非特别必须。在透明橡胶制品中也可减少氧化锌的用量，一氧化铅对其有抑制作用。硫化临界温度较促进剂 TMTM 低，混炼时应注意早期硫化。硫黄用量较高的胶料硫化平坦性窄，作用激烈，降低硫黄用量，硫化平坦性变宽。本品是噻唑类促进剂优良的第二促进剂，亦可与其它促进剂并用作连续硫化胶料的促进剂。

用硫黄硫化丁基胶时，60% 的促进剂 TMTD 和 40% 的促进剂 M 及氧化锌是较好的促进剂配合体系，该体系可以用二硫代氨基甲酸盐进一步活化。若硫化速度仍然不高，往往再配以二硫代氨基甲酸硒或二硫代氨基甲酸碲。配合较大量的促进剂，不仅能克服丁基胶硫化困难的缺点，而且抗焦烧性能较用量低时也有所改善。本品亦能用于三元乙丙胶，通常也与促进剂 M 并用，其情况与丁基胶的硫化基本相似。

氯磺化聚乙烯橡胶用金属氧化物交联时，也往往加入本品。本品能迟延 G 型、GN 型氯丁胶的硫化。

在胶乳料中本品用量高时有喷雾现象，但不影响胶乳的稳定性。应用本品可以减少二硫代氨基甲酸盐类促进剂在胶乳中早期硫化的倾向。

本品主要用于制造轮胎、内胎、胶鞋、医疗用品、电缆、工业制品等。

本品在农业上用作杀菌剂和杀虫剂（商品名福美双），也可用作润滑油添加剂。

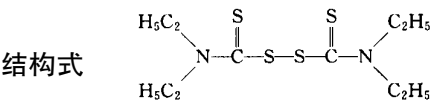
**用法** 作硫化剂时用量 2~4 份无焦烧危险，硫化胶老化性能及耐热性能均佳。作促进剂时一般用量为 0.2~0.3 份。或根据所制订配方使用。

**注意事项** 本品对呼吸道、皮肤、眼鼻等有刺激作用，应避免吸入其粉尘及避免与眼、皮肤等接触。

**包装及贮运** 编织袋内衬塑料袋包装。净重 25kg。

4. 促进剂 TETD

**化学名称** 二硫化四乙基秋兰姆



**分子式** C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

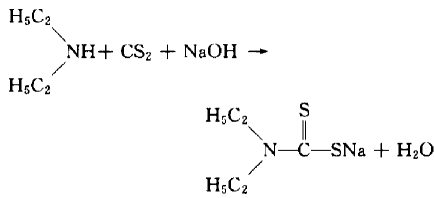
**分子量** 296.54

**性质** 白色粉末。相对密度 1.17~1.30，熔点 73℃。溶于苯、丙酮、甲苯、二硫化碳和氯仿，微溶于乙醇和汽油，不溶于水、稀碱和稀酸，无味，对皮肤和粘膜有

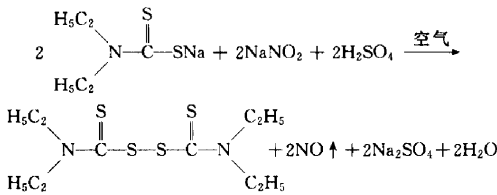
刺激作用。贮藏稳定。

**制法** 二乙胺、二硫化碳和氢氧化钠在 30 ~ 40℃ 的条件下制成二乙基二硫代氨基甲酸钠，然后在一氧化氮的存在下再将二乙基二硫代氨基甲酸钠在低于 10℃ 温度下用空气氧化得二硫化四乙基秋兰姆。反应式如下：

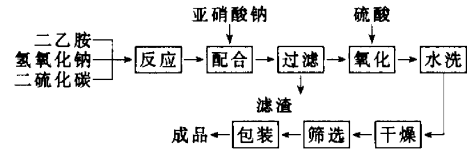
缩合反应



氧化反应



工艺流程



主要技术指标

	一级品	合格品
外观	淡黄色或灰白色粉末	
熔点/℃ ≥	67	66
水分/% ≤	0.30	0.40
灰分/% ≤	0.30	0.50
细度 (60 目筛余物)	无	无

**用途** 天然胶、丁苯胶、丁腈胶、顺丁胶及胶乳用超促进剂，亦可作硫化剂，有效硫含量为其重量的 11%。作促进剂时性能与促进剂 TMTD 相似，但其活性稍低，硫化临界温度介于促进剂 TMTD 和 TMTM 之间，不易焦烧，操作安全，喷雾倾向较小。在普通硫黄配合中硫化平坦性较窄；减少硫黄用量，硫化平坦性变宽，硫化胶耐老化性能也相应提高。作促进剂时最宜硫化温度为 120 ~ 145℃。本品是噻唑类促进剂优良的第二促进剂，对醛胺类及胍类促进剂亦有活化作用。用本品作第一促进剂时需配以氧化锌，但一氧化铅对其有抑制作用。

在无游离硫配合中作硫化剂时用量要加大，最宜硫化温度为 140 ~ 160℃。硫化胶耐老化性能、耐热性能特别好。若与促进剂 TMTD 并用喷雾现象极轻微。

本品与促进剂 NA-22 一起用于硫黄硫化 54-1 型（即 W 型）氯丁胶时有迟延硫化的效应。

本品在胶料中易分散，不污染、不变色。通常用于制造电缆、医疗用品、胶布、胶鞋、内胎、艳色制品等。

本品还可用作农业杀菌剂和杀虫剂。

**用法** 作第一促进剂时一般用量为 0.5~2 份；作噻唑类促进剂之第二促进剂时为 0.05~0.5 份，作硫化剂时为 3~5 份。

**注意事项** 本品对呼吸道、皮肤、眼鼻等有刺激作用，应避免吸入其粉尘及避免与眼、皮肤等接触。

**包装及贮运** 编织袋内衬塑料袋包装。

## 5. 促进剂 TBTD

**化学名称** 二硫化四丁基秋兰姆

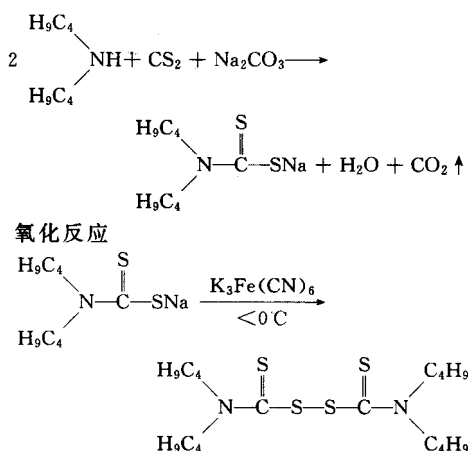
**分子式**  $C_{18}H_{36}N_2S_4$

**分子量** 408.7

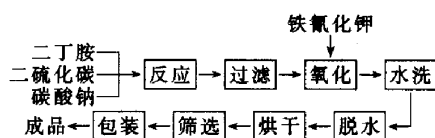
**性质** 暗褐色油状液体，冬季为固体。相对密度 1.05~1.1，凝固点不低于 20℃。溶于多数有机溶剂，不溶于水。

**制法** 二丁胺在水中与二硫化碳和碳酸钠于低于 -10~-15℃ 的温度下生成二丁基二硫代氨基甲酸钠，后者用铁氰化钾在低于 0℃ 的条件下氧化而生成二硫化四丁基秋兰姆。反应式如下：

二丁基二硫代氨基甲酸钠的制备



工艺流程





**用途** 天然胶及合成胶用超促进剂，亦可作硫化剂，有效含硫量为其重量的 7.5%。本品与促进剂 TMTD 和 TETD 性能基本相似，在普通硫黄硫化体系中硫化平坦性较窄，硫黄用量减少时硫化平坦性变宽，硫化胶的耐老化性亦相应提高。本品可与促进剂 PTD 或 TMTD 一起用于无硫配合胶料，所得制品耐老化性能和耐热性能均佳。

在 54-1 型（即 W 型）氯丁胶中本品与促进剂 NA-22 一起使用时有迟延硫化的作用。用对醌二肟硫化丁基胶时加入本品也可有迟延硫化的现象。

本品在橡胶中不喷霜，几乎不污染，分散性能良好，可用于制造内胎、胶鞋、胶布、工业制品等。

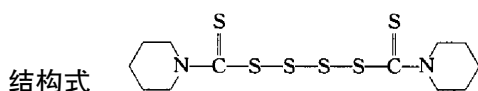
**用法** 在天然胶和合成胶中作促进剂时一般用量为 0.2 ~ 1.0 份；作硫化剂时则为 2 ~ 6 份。

**注意事项** 操作人员应穿戴好防护用具。

**包装及贮运** 桶装。贮阴凉、干燥、通风处。

## 6. 促进剂 DPTT（促进剂 TRA）

**化学名称** 四硫化双五亚甲基秋兰姆

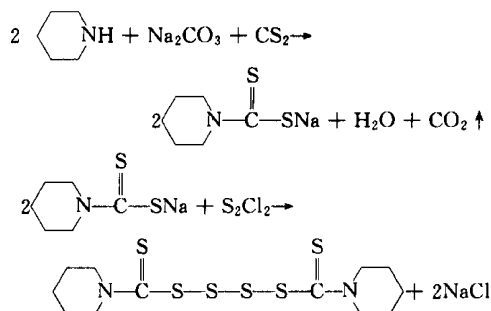


**分子式**  $C_{12}H_{20}N_2S_6$

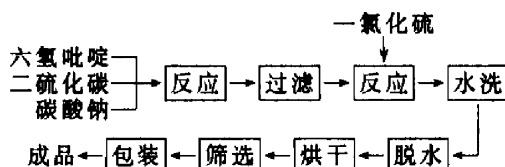
**分子量** 384.7

**性质** 白色或灰黄色粉末。相对密度 1.41 ~ 1.50，熔点不低于 110℃。溶于二硫化碳、氯仿、四氯化碳，不溶于水。无味、无毒。贮藏稳定。

**制法** 六氢吡啶、碳酸钠和二硫化碳反应制得五亚甲基二硫代氨基甲酸钠，后者用一氯化硫处理即得四硫化双五亚甲基秋兰姆。反应式如下：



## 工艺流程



**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用促进剂，加热能分解出游离硫，亦可作为硫化剂，有效含硫量为其重量的 25%。

本品作硫化剂时在操作温度下比较安全，硫化胶耐热、耐老化性能优良。

本品在氯磺化聚乙烯橡胶、丁苯胶、丁基胶中可作主促进剂。当与噻唑类促进剂并用时特别适用于丁腈胶，硫化胶压缩变形和耐热性能均佳。制造胶乳海绵时宜与促进剂 MZ 并用。

本品易分散于干橡胶中，亦易分散于水中，不污染。一般用于制造耐热制品、电缆等。

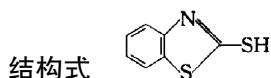
**用法** 在天然胶和通用合成胶中作硫化剂时用量为 1~3 份；作噻唑类促进剂的第二促进剂时为 0.1~1 份；在丁基胶中作硫化剂时用量为 2~5 份；作主促进剂时为 0.5~2 份；作噻唑类促进剂的第二促进剂时为 0.5~1 份。

**注意事项** 本品无味、无毒。

**包装及贮运** 编织袋内衬塑料袋包装。按一般化学品规定贮运。

## 7. 促进剂 M

**化学名称** 2-巯基苯并噻唑



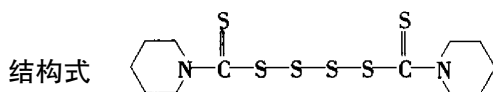
**分子式**  $C_7H_5NS_2$

**分子量** 167.25

**性质** 淡黄色单斜针状或片状结晶，相对密度 1.42，熔点  $180.2 \sim 181.7^\circ\text{C}$ ，遇明火能燃烧，闪点  $515 \sim 520^\circ\text{C}$ ，易溶于乙酸乙酯、丙酮，溶于二氯甲烷、乙醚、氯仿、乙醇等有机溶剂和碱及碱性碳酸盐溶液，微溶于苯，不溶于水和汽油。呈粉尘状时，爆炸下限为  $21\text{g/m}^3$ 。每公斤体重家鼠的致死量为 500mg，还未发现工业上使用该产品而致病的报道。粒状或粉状产品的贮存稳定性在两年以上。

## 8. 四硫化双五亚甲基秋兰姆

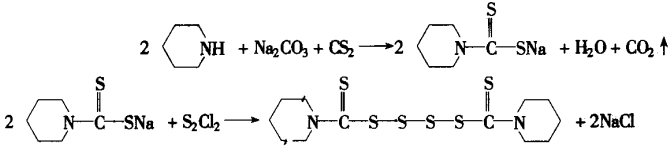
**其他名称** 促进剂 TRA



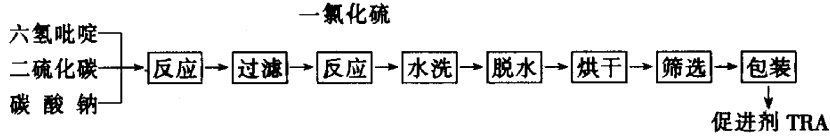
**物化性质** 白色或灰黄色粉末。相对密度 1.41~1.50，熔点不低于  $110^\circ\text{C}$ 。溶于二硫化碳、氯仿、四氯化碳，不溶于水。无味，无毒。贮藏稳定。

**制造方法** 六氢吡啶、碳酸钠和二硫化碳反应制得五亚甲基二硫代氨基甲酸钠，后者用一氯化硫处理即得四硫化双五亚甲基秋兰姆。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



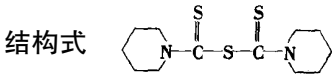
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳硫化促进剂。加热能释放出游离硫，亦可用作硫化剂，其有效硫含量为 25%。作硫化剂时，在操作温度下比较安全，硫化胶耐热、耐老化、性能优良。本品在氯磺化聚乙烯橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶中可作为主促进剂，与噻唑并用特别适用于丁腈橡胶，其硫化胶耐压缩变形和耐热性能均佳，用于制造胶乳海绵时宜与促进剂 MZ 并用。本品易分散于干胶中，也易分散于水中。不污染，一般用于制造电缆、耐热橡胶制品等。

**用法** 在天然橡胶和合成橡胶中作硫化剂时，用量为 1.0~3.0 份；作噻唑类的助促进剂时，用量为 0.1~1.0 份。在丁基橡胶中作硫化剂时，用量为 2.0~5.0 份；作主促进剂时，用量为 0.5~2.0 份；作噻唑类的助促进剂时，用量为 0.5~1.0 份。

**注意事项** 使用时避免和皮肤与眼部接触。

9. 一硫化双五亚甲基秋兰姆

**其他名称** 促进剂 PMTM



**物化性质** 本品为黄色结晶粉末。熔点  $\geq 110^\circ\text{C}$ 。相对密度 1.38。有特殊气味，溶于乙醇、丙酮、苯，不溶于汽油和水。贮藏稳定。

**制造方法** 本品的合成分为三步。第一，六氢吡啶与二硫化碳、氢氧化铵反应生成 2,5-次甲基二硫代氨基甲酸铵。第二，用硫酸、亚硝酸钠氧化使其生成二硫化物。第三，用氰化钾脱二硫化物的硫。经过这三步合成，便能得到本品。

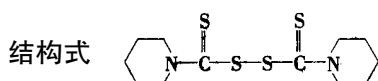
**用途** 用作天然橡胶与一般合成橡胶的后效性超促进剂。在氯丁橡胶中操作很安全。本品易分散，不污染，可用于制造橡胶海绵及食品工业用橡胶制品。

**用法** 使用本品需用氧化锌活化。除单用外，还可作噻唑类的助促进剂。一般用量为 0.3 份，配用硫黄 2.5 份。在要求老化性能好的胶料中本品用量为 2.5 份，硫黄为 0.5 份。

**注意事项** 本品稍有特殊气味。使用时避免与皮肤及眼部接触。

10. 二硫化双五亚甲基秋兰姆

**其他名称** 促进剂 PTD



**物化性质** 乳白色粉末。熔点  $\geq 110^{\circ}\text{C}$ 。相对密度 1.39。溶于乙醇、苯、丙酮，不溶于水和汽油。贮藏稳定。

**制造方法** 先由六氢吡啶、二硫化碳、氢氧化铵生成 2,5-次甲基硫代氨基甲酸铵。后者再用硫酸、亚硝酸氧化便可生成二硫化双五亚甲基秋兰姆。

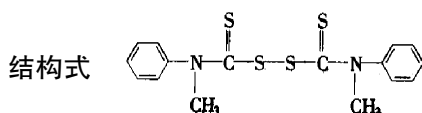
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶的促进剂。亦可作为硫化剂，其有效硫含量为 10%。本品在橡胶中易分散，不污染，能用于与食物接触的制品。

**用法** 使用本品需加氧化锌活化。可单用，亦可作噻唑的助促进剂。作硫化剂时，用量为 3.0~4.0 份；作促进剂时，用量为 0.2~1.5 份。

**注意事项** 避免和皮肤及眼部接触。

## 11. 二硫化二甲基二苯基秋兰姆

**其他名称** 促进剂 DDTS



**物化性质** 本品为白色晶状粉末。熔点  $\geq 175^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 1.33。能溶于苯、三氯甲烷，不易溶于丙酮，乙醇、四氯化碳、乙酸乙酯，不溶于汽油和水。本品无味、不吸湿，贮藏稳定。

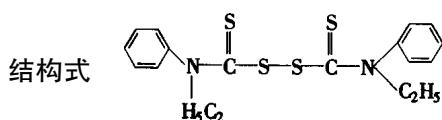
**制造方法** 先由苯甲胺与二硫化碳和氢氧化钠反应制得甲基苯基二硫代氨基甲酸钠。后者再与一氧化氮反应即得二硫化二甲基二苯基秋兰姆。

**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶的促进剂，亦可作硫化剂。硫化临界温度较高，有后效性。本品易分散，不变色，制品无臭，无味。主要用于制造浅色及彩色制品、快速硫化模型制品。浸渍制品和防水雨布等。

**用法** 使用本品需用氧化锌活化，最好配用硬脂酸。硫化温度为  $125 \sim 135^{\circ}\text{C}$  时，硫化比较平坦。碱性物质对本品有很强的活化作用。在低硫或无硫配合时制品耐老化性能优良，用作超促进剂的助促进剂时，能增加胶料操作的安全性。本品作硫化剂时用量为 3.0~4.0 份，作促进剂时，用量为 0.2~1.5 份。

**注意事项** 避免和皮肤及眼部接触。

## 12. 二硫化二乙基二苯基秋兰姆



**物化性质** 白色粉末。熔点  $174^{\circ}\text{C}$ 。相对密度 1.33。溶于苯、氯仿、三氯甲烷，有限溶于乙醇，不溶于水。微毒。

**制造方法** 由乙基苯胺与二硫化碳在碱性介质中缩合，而后在酸性介质中用亚硝

酸钠氧化苯基乙基二硫代氨基甲酸钠而制得。

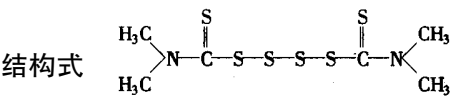
**用途** 用作天然橡胶和二烯烃类合成橡胶的快速硫化促进剂。有后效性，焦烧时间较长。用本品的制品有良好的热老化稳定性。基本不喷霜，可用于与食物接触的制品。宜在丁腈橡胶中使用。

**用法** 可单用，也可与次磺酰胺类促进剂并用。一般用量为 0.1 ~ 4.0 份。

**注意事项** 避免与皮肤和眼部接触。

13. 四硫化四甲基秋兰姆

**其他名称** 促进剂 TMTT



**物化性质** 灰黄色粉末。无味，无毒。熔点不低于 90℃。

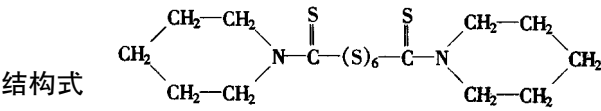
**用途** 作天然橡胶、合成橡胶及胶乳用快速硫化促进剂，亦为硫化剂，因加热分解产生较多的游离硫，特别适用于无硫硫化制品。

**用法** 一般用量为 0.6 ~ 2.0 份。

**注意事项** 避免与皮肤和眼部接触。

14. 六硫化双五亚甲基秋兰姆

**其他名称** 促进剂 DPTT



**物化性质** 淡黄色粉末。相对密度 1.50。熔点不低于 115℃。溶于氯仿、苯和丙酮，微溶于汽油和四氯化碳，不溶于水和稀碱。

**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶的促进剂。亦可作硫化剂，其有效硫含量为 32.5% ~ 35%。其硫化胶老化性能好。

**用法** 在天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶中可代替硫黄，也可以作助促进剂。用量见表 2 - 2 - 10。

胶型	作用	本品	噻唑	硫黄
NR	硫化剂	1.0 ~ 3.0	0 ~ 1.0	0.5 ~ 0
	助促进剂	0.1 ~ 0.3	0.5 ~ 2.0	3.0 ~ 1.0
SBR, NBR	硫化剂	1.0 ~ 3.0	0 ~ 1.0	0.5 ~ 0
	助促进剂	0.1 ~ 0.6	1.0 ~ 2.5	2.5 ~ 1.0
IIR	硫化剂	2.0 ~ 5.0	0 ~ 1.0	1.0 ~ 0

续表

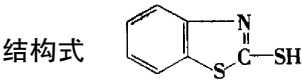
胶型	作用	本品	噻唑	硫黄
CSM	主促进剂	0.5~2.0	0~1.0	2.0~0.5
	助促进剂	0.5~1.0	0.5~1.5	2.0~1.0
	主促进剂	0.75~2.0	1.0~0	—

注意事项 使用时避免与皮肤和眼部接触。

四、噻唑类

1.2- 硫醇基苯并噻唑

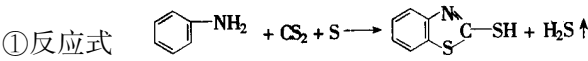
其他名称 促进剂 M



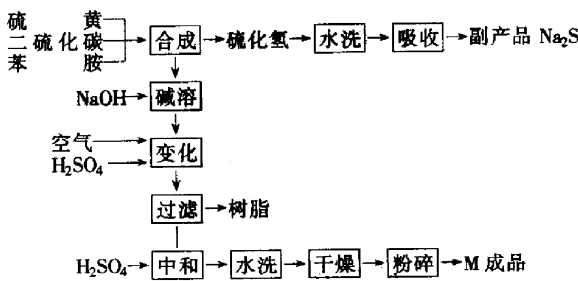
物化性质 淡黄色单斜针状或片状结晶，相对密度 1.42，熔点 180.2~181.7℃。遇明火能燃烧，闪点 515~520℃。易溶于乙酸乙酯、丙酮，溶于二氯甲烷、乙醚、氯仿、乙醇等有机溶剂和碱及碱性碳酸盐溶液中，微溶于苯，不溶于水和汽油。呈粉尘状时，爆炸下限为 21g/m³。每千克体重家鼠的致死量 500mg，还未发现工业上因使用该产品而致病的报道。粒状或粉状产品的贮存稳定性两年以上。

制造方法 有高压法和常压法两种。

(1) 高压法 将苯胺及溶有硫的二硫化碳投入温度为 200℃左右的反应釜内，然后在 8.0MPa 及 250~260℃条件下保持 2.5h，得到含 2- 硫醇基苯并噻唑及少量树脂的生成物。再将生成物用浓度为 1.05~1.6g/cm³（7~8 波美度）的氢氧化钠溶解制成促进剂 M 的钠盐。后经用 10 波美度的硫酸酸化（温度 30~32℃，pH 值为 9）、过滤、用 1.07g/cm³（10 波美度）的硫酸中和（温度 38~40℃）、水洗、干燥、粉碎、筛选、包装即得成品活性剂 M。

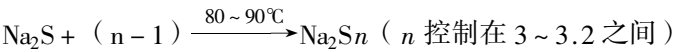


②工艺流程

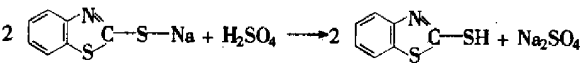
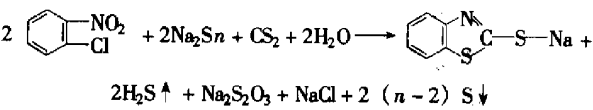


(2) 常压法 用硫黄、硫化钠在 80 ~ 90℃ 温度下制成多硫化钠，然后将多硫化钠、邻硝基氯苯、二硫化碳在 110 ~ 130℃，0.34MPa 的条件下缩合成 M 的钠盐。钠盐经用 25% ~ 30% 的硫酸一次酸化 (pH 值为 2 ~ 3)、水洗 (80℃)、氢氧化钠碱洗 (pH 值为 11.5 ~ 12)、过滤，再用硫酸进行二次酸化 (温度 60 ~ 65℃，pH 值为 4 ~ 5)，干燥、粉碎即得成品。

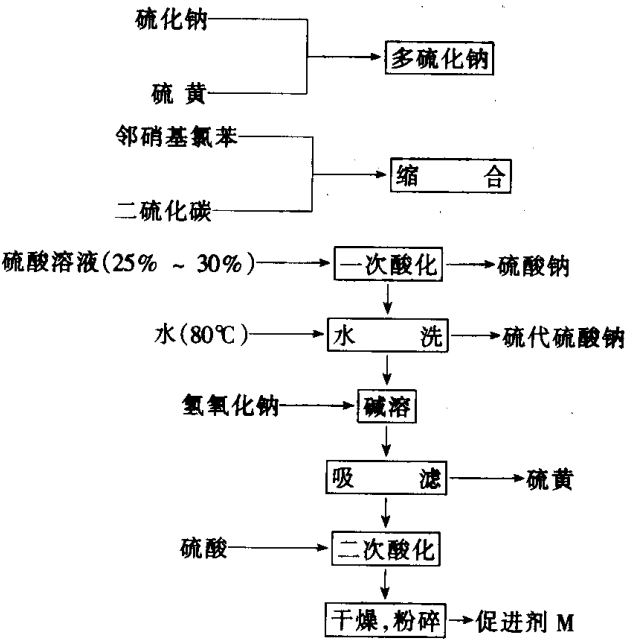
①反应式 多硫化钠制备



缩合反应



②工艺流程



主要技术指标 (GB 11407—89)

指标		数值			
		优级	一级	二级	油处理品
熔点/%	≥	173.0	171	170	171.0
加热减量/%	≤	0.3	0.4	0.5	0.40

灰分/%	≤	0.3	0.3	0.3	0.30
筛余物（100 目）/%		0.0	0.1	0.1	0.0
（320 目）/%		—	—	—	0.20

**用途** 是橡胶工业通用型促进剂，广泛用于各类橡胶。对天然橡胶和硫黄硫化合成橡胶具有快速硫化作用。其硫化临界温度低（125℃），混炼时尤其胶料含有补强型碱性炉黑时会出现焦烧，可加入防焦剂改善其安全性。在氯丁橡胶和无硫硫化体系中可作为硫化迟延剂和抗焦烧剂。与秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐并用可作丁基橡胶促进剂。与三碱式顺丁烯二酸铅并用可用于浅色耐水氯磺化聚乙烯胶料。本品可以氢氧化钠溶液形式在胶乳中应用。还可以作为化学塑解剂，用于生胶塑炼。本品在胶料中易分散，不污染，但有苦味，不适宜用于与食物接触的制品，主要用于轮胎、内胎、胶带、胶鞋和工业制品。

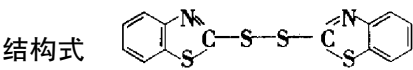
**用法** 本品需用氧化锌和硬脂酸活化，秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、醛胺、胍类促进剂以及一氧化铅、氧化镁、碳酸镁等都能增加其活性。一般用量见表 2-2-11。

胶型	作用	本品	超促进剂	硫黄
NR	主促进剂	1.0~2.0	0~0.15	3.5~2.0
	使用助促	0.25~0.75	0.1~0.3	3.5~2.0
	低硫主促	1.25	0.5~1.5	1.25~0.5
SBR	主促进剂	1.5~2.5	0~0.35	3.5~1.0
NBR	主促进剂	1.0~1.5	0~0.3	2.0~1.0
IIR	使用助促	0.5~1.0	1.0~3.0	2.0~1.0
EPDM	使用助促（黑色胶）	0.5~2.0	0.5~1.5	0.5~1.75
	（浅色胶）	0.5~2.0	0.5~1.5	0.1~4.0

**注意事项** 本品遇明火会燃烧，受研磨会带电，在粉尘状态下有爆炸危险。使用时避免与皮肤和眼部接触。

2. 二硫化二苯并噻唑

**其他名称** 促进剂 DM

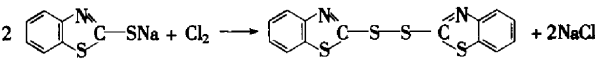


**物化性质** 由苯中重结晶的产品为浅黄色针状晶体，相对密度（ $d_4^{20}$ ）1.50，熔点 180℃（也有文献记载为 186℃）。室温下微溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、丙酮、乙醇、乙醚等，不溶于水、乙酸乙酯、汽油及碱中。毒性很小，不需要特别保护。粒状或粉末状产品的贮存稳定期在两年以上。

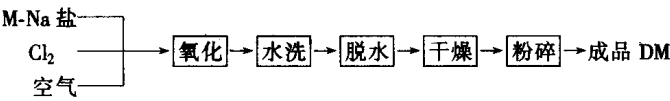


**制造方法** M 加碱生成 M 钠盐，M 钠盐在有氯气情况下通空气于 60℃左右氧化而制得 DM。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



**主要技术指标**（GB 11408－89）

指标		数值			
熔点/%	≥	170.0	165.0	160.0	165.0
加热减量/%	≤	0.3	0.4	0.5	0.40
灰分/%	≤	0.3	0.5	0.7	0.50
筛余物（100 目）/%		0.0	0.1	0.1	0.00
（320 目）/%		—	—	—	0.20

**用途** 作天然橡胶、合成橡胶、再生胶通用型促进剂。它的硫化临界温度较高（130℃），温度在 140℃以上活性增加，有显著的后效性，操作安全。在 G 型氯丁橡胶中可作迟延剂、增塑剂，在 W 型氯丁橡胶中作硫化改性剂。用于胶乳时，硫化速度较慢，但能减少含促进剂 EZ 胶乳胶料早期硫化的倾向。本品在胶料中易分散，不污染，但有苦味，不宜用于与食物接触的制品，主要用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、胶布和一般工业制品，也用于白色和浅色制品。

**用法** 本品需配用氧化锌和硬脂酸，一氧化铅活化作用比氧化锌强，但操作安全性下降。单用时硫化速度较慢，常与秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、醛胺、胍类促进剂并用以提高其活性。碱性物质也能使其活化。一般用量见表 2－2－12。

胶 型	作用	本品	超促进剂	硫黄
NR	主促进剂	1.0～2.0	0～0.15	3.5～2.0
	使用助促	0.4～1.5	0.3～0.75	2.5～1.0
IR, BR	主促进剂	1.0～2.0	0～0.2	3.0～1.25
	使用助促	0.5～1.5	0.5～0.2	2.0～1.25
SBR, NBR	主促进剂	1.5～2.5	0～0.35	3.5～2.0
	使用助促	0.4～1.5	0.4～0.1	3.5～1.0
CR	G 型迟延	0.5～1.0	—	—
	W 型改性	0.5～1.0	0.5～1.5	1.0～0.5

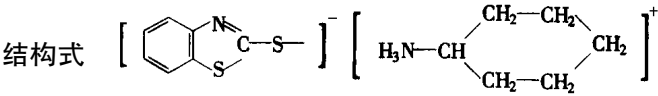
续表

胶 型	作用	本品	超促进剂	硫黄
IIR	活性剂	2.0 ~ 4.0	—	—
	使用助促	0.5 ~ 2.0	1.0 ~ 3.0	2.0 ~ 1.0
EPDM	主促进剂	0.5 ~ 1.5	1.5 ~ 3.0	0.5 ~ 1.5

**注意事项** 本品遇明火可燃烧，研磨时会带电，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。使用时避免与皮肤和眼部接触。

3.2 – 硫醇基苯并噻唑环己铵盐

**其他名称** 促进剂 MH



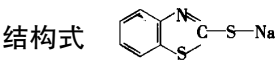
**物化性质** 黄白色粉末，味苦。熔点不低于 153℃。溶于水，有吸湿性。贮存稳定。

**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用超促进剂，硫化速度与秋兰姆相近，胶料易焦烧。使用本品的制品拉伸应力和定伸应力均高。本品对胶乳也有超促进剂效果。本品不污染，但味苦，不宜用于与食物接触的制品，主要用于制造胶鞋、胶布、胶浆、胶乳制品等。

**用法** 使用本品需配用氧化锌和硬脂酸作活化剂。可单用，也可作促进剂 M 和 DM 的助促进剂使用。用于胶乳低温硫化时必须与促进剂 ZDC 或 BZ 并用。

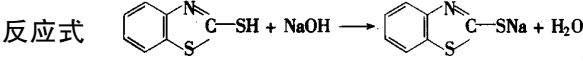
**注意事项** 本品有吸湿性，贮存时注意防潮。

4.2 – 硫醇基苯并噻唑钠盐



**物化性质** 淡黄色结晶粉末，味苦。有吸湿性。熔点不低于 280℃。溶于乙醇和水，微溶于甲苯和苯，不溶于三氯乙烷、粗汽油、庚烷、二甲苯和二硫化碳。

**制造方法** 促进剂 M 与氢氧化钠反应合成本品。

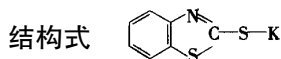


**用途** 胶乳助促进剂。易分散，适用于自然硫化胶浆和热水硫化制品。

**用法** 在天然和丁苯胶乳中作二硫代氨基甲酸盐的助促进剂。本品不污染，但味苦，不宜用于与食物接触的制品。

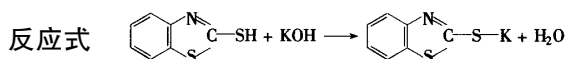
**注意事项** 有吸湿性，贮存应防潮，使用时避免与皮肤和眼部接触。

## 5.2 - 硫醇基苯并噻唑钾盐



**物化性质** 常制成 50% 水溶液使用，该溶液为琥珀色液体，无味，无毒。相对密度 1.28。

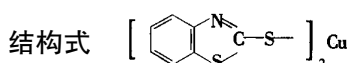
**制造方法** 促进剂 M 与氢氧化钾反应合成本品。



**用途** 胶乳硫化用强促进剂。与五亚甲基二硫代氨基甲酸钾并用可作胶乳通用型超速促进剂。

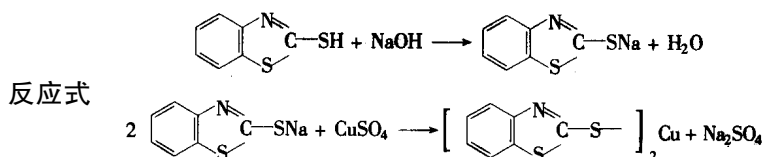
**用法** 一般用量为 0.5 ~ 2.0 份。常制成 50% 水溶液使用。

## 6.2 - 硫醇基苯并噻唑铜盐



**物化性质** 赤黄色粉末，无毒。相对密度约 1.60。熔点 300℃，超过 300℃ 即分解。

**制造方法** 先由促进剂 M 与氢氧化钠反应制成促进剂 M 的钠盐，后者再与硫酸铜置换即得促进剂 2 - 硫醇基苯并噻唑铜盐。

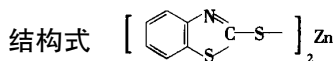


**用途** 天然橡胶、合成橡胶用强促进剂，特别适用于丁苯橡胶。还可以作为橡胶与铜合金的黏合增进剂。

**用法** 可单用，也可与二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用，并用后硫化速度很快，硫黄用量可减到 1.0 份。

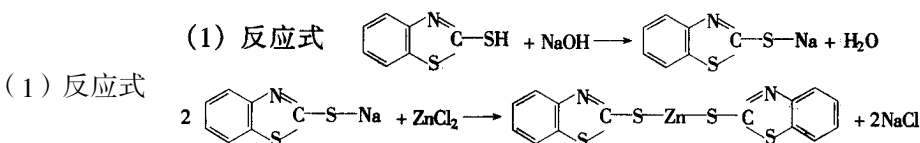
## 7.2 - 硫醇基苯并噻唑锌盐

**其他名称** 促进剂 MZ



**物化性质** 浅黄色粉末，相对密度 1.70 (25℃)，熔点 300℃ (分解)。微溶于丙酮，苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙醇，不溶于水和汽油。贮存稳定期超过二年。

**制造方法** 先将促进剂 M 与氢氧化钠制成促进剂 M 的钠盐，后者再与硫酸锌置换即得促进剂 MZ。



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值		
	一级	二级	
锌/%	15.5 ~ 17.5	15.0 ~ 18.0	
加热减量/%	≤	0.3	0.5
( 100 目 ) 筛余物/%	≤	0.2	0.3

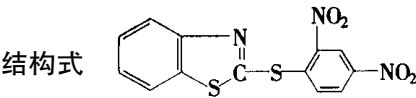
**用途** 天然橡胶、通用合成橡胶及胶乳用促进剂。其硫化临界温度高（138℃），不易产生早期硫化。秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、胍类及碱性物质对本品有活化作用。在氯丁橡胶中有迟延硫化的作用。本品还能提高橡胶和金属的黏合强度。是胶乳的一种重要热敏剂。本品在胶料中不污染，不变色，适用于制造胶乳制品、海绵制品、电缆、胶鞋、医疗卫生用品和与食物接触的制品等。

**用法** 使用本品需配用氧化锌和硬脂酸，一氧化铅的活化作用比氧化锌强，但安全性稍差。一般用量为 0.5－1.5 份，硫黄 2.0～3.0 份。

**注意事项** 本品遇强酸强碱即分解，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

8.2－（2，4－二硝基苯基硫代）苯并噻唑

**其他名称** 促进剂 DBM



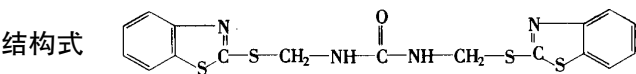
**物化性质** 黄色粉末，味苦。相对密度 1.61。熔点不低于 155℃。溶于苯、氯仿，微溶于水，不溶于稀酸。贮存稳定。

**用途** 天然橡胶、合成橡胶用促进剂。有污染性，适用于制造胶鞋、胶板、胶辊、工业制品等。

**用法** 单独使用操作安全，但硫化速度慢，加入碱性物质活化，可加快硫化速度。一般用量为 0.8～1.2 份，配用硫黄 2.0～3.0 份。

**注意事项** 味苦，不宜用于与食物接触的制品。

9.1，3－双（2－苯并噻唑基硫醇甲基）脲

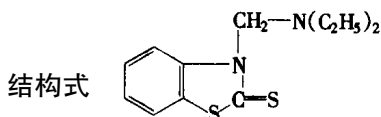


**物化性质** 米黄色粉末。相对密度 1.35～1.41。熔点 220℃。在大多数溶剂中有不同的溶解度。

**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用促进剂。在大多数胶料中操作性能和硫化胶性能优良，对于迟延性配合剂（如陶土）含量高的胶料促进效能较高。在三元乙丙橡胶中有超促进剂的效能。

**用法** 使用本品需配用氧化锌和硬脂酸。可单用，但与活性剂一起配用为宜。亦可用作噻唑类促进剂的有效活性剂使用。

#### 10.1 - (N, N - 二乙基氨基) - 2 - 苯并噻唑基硫酮



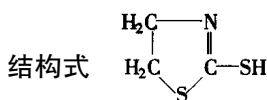
**物化性质** 黄色结晶粉末，气味与促进剂 M 相似。熔点 86 ~ 87℃，工业品为 79 ~ 81℃。溶于苯、四氯化碳、二氯乙烷、醇，难溶于水。

**用途** 天然橡胶、合成橡胶促进剂。其特点是硫化初期硫化速度比较快，特别适用于电缆的连续硫化。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 本品遇水即分解，故应贮存在低温干燥的地方。

#### 11.2 - 硫醇基噻唑啉

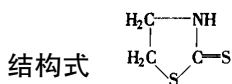


**物化性质** 白色粉末，无味，无毒。相对密度 1.50。熔点 104 ~ 105℃。

**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用促进剂。强度中等，硫化平坦性宽。不污染，不变色，主要用于制造轮胎、传动带、工业制品等。

**用法** 需配用 3.0 ~ 5.0 份氧化锌和 1.0 ~ 4.0 份硬脂酸作活化剂，本品一般用量 0.5 ~ 2.0 份。

#### 12. 四氢噻唑 - 2 - 硫酮



**物化性质** 浅黄色片状物，有硫黄气味。熔点 65℃。

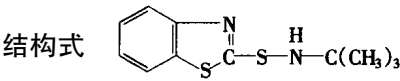
**用途** 氯丁橡胶、氯化丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶用促进剂，有后效性。

**用法** 可直接加入胶料，在胶料中易分散。

## 五、次磺酰胺

#### 1. H - 叔丁基 - 2 - 苯并噻唑次磺酰胺

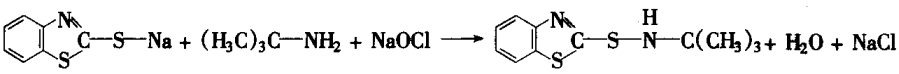
**其他名称** 促进剂 NS



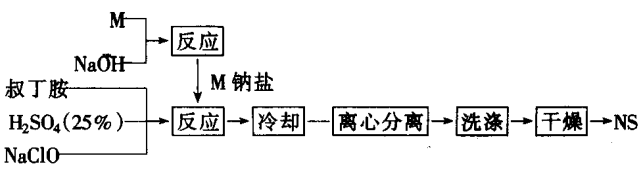
**物化性质** 工业品为淡黄棕色粉末，相对密度 1.26 ~ 1.32，熔点 104℃ 以上。易溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮、乙醇，溶于汽油，不溶于水。贮存稳定期为一年。

**制造方法** 向 0.5mol 的 13% 的促进剂 M 的钠盐溶液中慢慢加 0.75mol 叔丁胺，0.5h 后加入 0.36mol 的 25% 硫酸溶液，在 45 ~ 50℃ 的温度下反应 0.5h。再在 2h 内加入 0.6mol 的 15% 次氯酸钠。反应一定时间后，将混合物冷却、离心分离、洗涤，并在 50℃ 以下干燥得产品。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
熔点/℃	≥103	相对密度	1.29
灰分/%	≤0.5	(20 目) 筛余物/%	痕迹量
水分/%	≤0.5		

**用途** 天然橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶和天然橡胶再生胶的迟延性促进剂。在操作温度下非常安全。本品尤其适用于含碱性比较高的油炉法炭黑胶料，它能使胶料变色，有轻微污染。主要用于制造轮胎、内胎、胶管、胶带、胶鞋、电缆、翻胎，也可用于挤出制品。

**用法** 本品需配用氧化锌和硬脂酸，也可被秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、醛胺、胍类促进剂和酸性物质活化。一般用量见表 2-2-13。

胶型	作用	本品	超促进剂	硫黄
NR	主促进剂	0.35 ~ 1.1	0 ~ 0.15	2.5 ~ 1.7
	助促进剂	0.45 ~ 1.8	0.2 ~ 0.5	3.0 ~ 1.7
	主促进剂	0.7 ~ 1.35	0 ~ 0.2	3.0 ~ 1.25

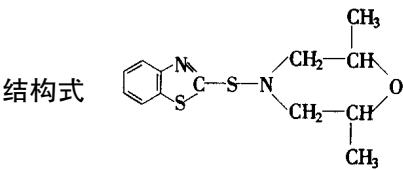
续表

胶型	作 用	本 品	超促进剂	硫 黄
IR, BR	助促进剂	0.45 ~ 1.35	0.2 ~ 0.5	2.5 ~ 1.25
	主促进剂	0.45 ~ 1.35	0 ~ 0.2	2.2 ~ 1.5
SBR	助促进剂	0.45 ~ 1.8	0.3 ~ 0.75	3.0 ~ 1.0

**注意事项** 应避免同皮肤和眼部接触。

2.2-（2，6-二甲基-4-吗啉基硫代）苯并噻唑

**其他名称** 促进剂 26



**物化性质** 乳白色至淡黄色粉末。相对密度 1.23 ~ 1.29。熔点 88℃。

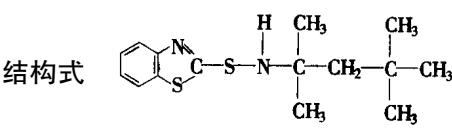
**制造方法** 由促进剂 M 与 2，6-二甲基-4-吗啡啉反应可合成本品。

**用途** 天然橡胶和合成橡胶的迟延性促进剂，操作安全性高。

**用法** 与一般次磺酰胺类促进剂相同。

**注意事项** 无特殊要求，避免与皮肤和眼部接触。

3.N-叔辛基-2-苯并噻唑次磺酰胺



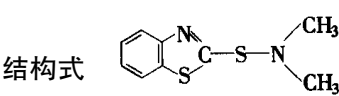
**物化性质** 乳白色颗粒，无味。相对密度 1.14。熔点约 100℃。溶于苯和氯仿，难溶于乙醇和汽油，不溶于水。

**用途** 天然橡胶与合成橡胶用迟延性促进剂，抗焦烧性能优良，硫化速度快，硫化平坦性好。用于含碱性炉法炭黑及二氧化硅的胶料操作安全。硫化胶力学性能和耐老化性能均好。主要用于制造轮胎、输送带和胶鞋等。

**用法** 在一般炭黑胶料中用量为 0.5 ~ 1.0 份，在含二氧化硅的胶料中用量为 3.0 份左右。

**注意事项** 避免同皮肤和眼部接触。

4.N，N'-二甲基-2-苯并噻唑次磺酰胺



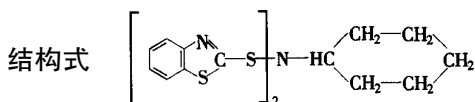
**物化性质** 白色粉末。相对密度 1.43 ~ 1.54。熔点 121 ~ 122℃。溶于苯、甲苯、丙酮、甲醇、四氯化碳和二硫化碳。稍有气味。

**用途** 天然橡胶和丁苯橡胶用迟延性促进剂。适用于轮胎、输送带等橡胶制品。

**用法** 在天然胶中用量为 0.8 ~ 1.5 份，配用硫黄 2.5 ~ 1.5 份；在丁苯橡胶中用量为 1.0 ~ 2.0 份，配用硫黄 2.0 ~ 1.5 份。

**注意事项** 本品稍有气味，应避免同皮肤和眼部接触。

#### 5. *N*, *N'* - 双(2-苯并噻唑硫代)环己胺



**物化性质** 无色结晶固体。熔点 133 ~ 134℃。相对密度 1.135。

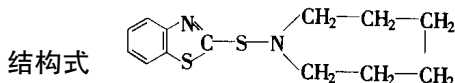
溶于苯、四氯化碳、氯仿、乙醚、汽油、丙酮、环己烷和热酒精，不溶于水。可燃，燃烧温度 190℃。

**用途** 天然橡胶和合成橡胶的高温硫化有效促进剂。与促进剂 CZ 相比，能提供更长的诱导期，抗焦烧性能更好。在硫化阶段有更高的硫化速率，硫化胶的定伸应力较高。可用于轮胎和其他橡胶制品。

**用法** 一般用量为 0.75 ~ 1.0 份，硫化温度范围 133 ~ 173℃。

**注意事项** 本品在 40.5℃ 时能自燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

#### 6. *N* - 六亚甲基 - 2 - 苯并噻唑次磺酰胺



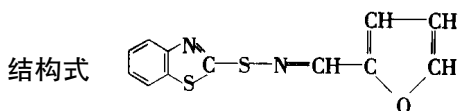
**物化性质** 黄色结晶粉末。熔点 92℃。

**用途** 天然橡胶和合成橡胶的迟延性促进剂。可用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、电缆和一般橡胶制品。

**用法** 一般用量为 0.5 ~ 2.0 份。

**注意事项** 无特殊要求。避免与皮肤和眼部接触。

#### 7. *H* - 亚糠基 - 2 - 苯并噻唑次磺酰胺



**物化性质** 棕黄色结晶粉末。熔点 114 ~ 115℃。溶于苯、乙醇、四氯化碳、乙醚、二氧杂环己烷。几乎不溶于水。可燃，燃烧温度 170℃。微毒。贮存稳定。

**用途** 天然橡胶和二烯烃类合成橡胶用迟延性促进剂。在天然橡胶中，其迟延作用略逊于促进剂 CZ。在丁苯橡胶中，其迟延作用略好于促进剂 CZ。与其他磺酰胺促进剂相比，增加用量不会降低其抗焦烧性能，故在多数情况下使用时勿需加入防焦



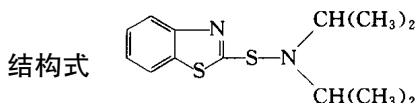
剂。本品能提高橡胶和骨架材料的黏合强度，故适用于制造轮胎和橡胶制品。

**用法** 一般用量为 0.4~2.0 份。

**注意事项** 避免与皮肤和眼部接触。

## 8. 促进剂 DZBS

**化学名称** *N,N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺

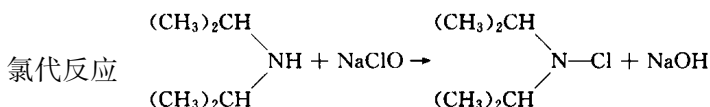


**分子式**  $C_{13}H_{18}N_2S_2$

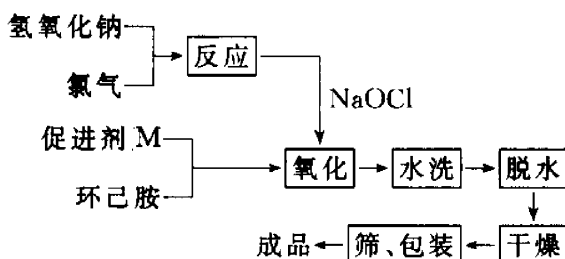
**分子量** 266.42

**性质** 工业品为浅黄色粉末，相对密度 1.21~1.23，熔点 55~60℃，溶于苯、丙酮、乙醚和甲醇，不溶于水，在室温下贮存稳定。

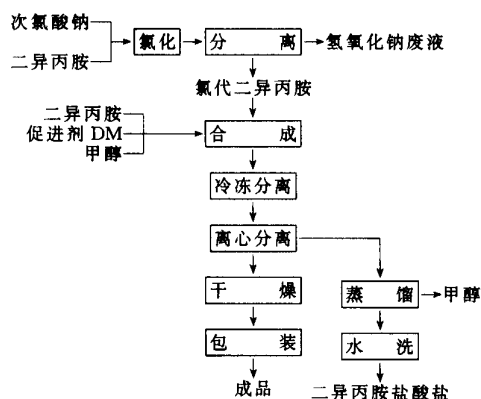
**制法** 二异丙胺与次氯酸钠在低于 25℃ 的条件下反应生成氯代二异丙胺，氯代二异丙胺与促进剂 DM、二异丙胺在甲醇溶液中于 65℃ 下合成得促进剂 DZBS，反应式如下：



**合成反应**



## 工艺流程



质量指标

外观	淡黄色，深黄色粉末
熔点/℃	56±4
灰分/%	≤1

**用途** 后效性促进剂，硫化平坦性宽，一般采用较高的硫化温度（130~160℃），常用于制造轮胎、胶管、胶带、工业橡胶制品等。

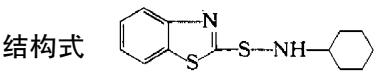
**用法** 使用时需配以氧化锌和硬脂酸，并可用促进剂 D、DOTG 和 TMTD 活化。一般用量为 0.4~1.5 份，并配以 2.5~0.5 份硫黄。

**注意事项** 本品低毒，小鼠灌胃 LD<sub>50</sub>3900mg/kg。保护方法参见“促进剂 M”。

**包装及贮运** 采用布袋内衬塑料袋包装。在室温下贮存稳定，贮存期 6 个月。

9. 促进剂 CZ

**化学名称** M-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺

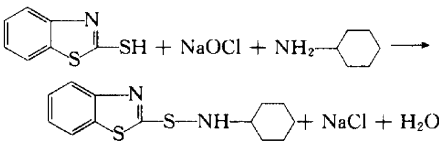


**分子式** C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

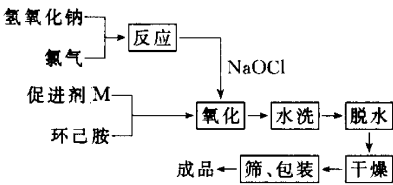
**分子量** 264.41

**性质** 乳白色或米色粉末。相对密度 1.31~1.34，熔点 100~93℃。溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮，微溶于乙醇和汽油。不溶于水。

**制法** 促进剂 M 与环己胺水溶液混合后，在搅拌下滴加次氯酸钠氧化而得促进剂 CZ。反应式如下：



工艺流程



质量指标

	优级品	一级品	合格品	油处理品
外观（目测）		灰白色或淡黄色粉末		
初熔点/%	≥ 99.0	98.0	96.0	98.0

加热减量/%	≤	0.20	0.30	0.50	0.30
灰分/%	≤	0.20	0.30	0.40	0.30
筛余物（100 目）/%	≤	0.00	0.05	0.10	0.00
（320 目/%）	≤	1	1	1	10.20

**用途** 本品为常用后效促进剂之一，抗焦烧性强，硫化时间短，能提高硫化胶的定伸应力。变色轻微，不喷霜，硫化胶耐老化性优良。主要用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、电缆等。

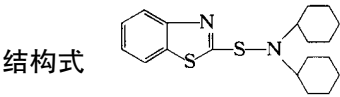
**用法** 使用时需配以氧化锌和硬脂酸，以促进剂 TMTD、TMTM、PZ、D 或其它碱性促进剂作第二促进剂，也能为 M 和 DM 所活化。一般用量为 0.5 至 2 份不等。

**注意事项** 本品低毒，生产设备应密闭，操作人员应穿戴劳动防护用品。

**包装及贮运** 采用聚丙烯编织袋内衬塑料袋包装。贮于阴凉、通风、干燥处。贮存期 6 个月。长期受热能逐渐分解。

10. 促进剂 DZ

**化学名称** *N,N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺

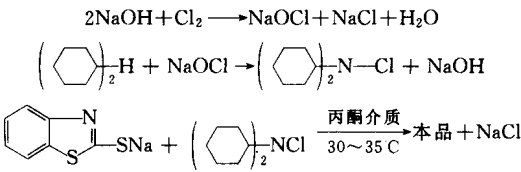


**分子式** C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

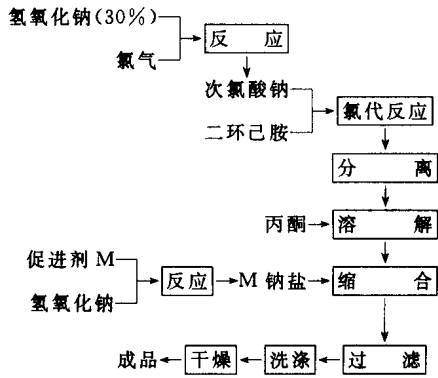
**分子量** 346.58

**性质** 浅黄色粉末，相对密度 1.2，熔点不低于 90℃，易溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳，溶于汽油、乙酸乙酯、乙醇，不溶于水，贮藏稳定期一年。

**制法** 将氯气通入 30% 的烧碱溶液中，温度维持在 20℃ 以下，激烈搅拌，反应至游离碱 ≤ 2%，有效氯 ≥ 25% 时为止，得次氯酸钠。将次氯酸钠在 90 ~ 120min 内连续滴加到装有环己胺的反应釜内，激烈搅拌，反应温度控制在 35 ~ 38℃，滴完后继续搅拌至氯化铵含量 ≥ 90% 为止，得氯代二环己胺。在激烈搅拌下，于 60 ~ 80min 内均匀滴加促进剂 M 钠盐，滴加时温度为 30 ~ 35℃，滴完后升温至 40 ~ 50℃，继续搅拌 30min，冷却至 10℃ 排料、洗涤、干燥，得成品促进剂 DZ。反应式如下：



工艺流程



质量指标

外观	微黄色或微红色粉末
熔点/℃	≥90
灰分/%	≤0.3
加热减量/%	≤0.6
筛余物（100目）/%	无

**用途** 本品为后效性促进剂，在橡胶中分散性能好，在胶料中烧焦时间长，操作安全性高。适用于高活性补强剂量大的胶料，因硫化胶有苦味，不适用于与食品接触的制品。主要用于制造轮胎、胶带、减震制品和翻修轮胎的挂背胶料等。

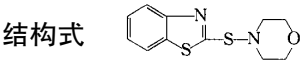
**用法** 一般用量为 0.5～1 份，硫黄 2.5 份左右。

**注意事项** 本品低毒，小鼠灌胃 LD<sub>50</sub>2700mg/kg。生产过程中使用的原料二环己胺毒性较大。生产设备应密闭，生产现场应加强通风，操作人员应穿戴劳动防护用品。

**包装及贮运** 采用木桶内衬塑料袋包装，每桶 25kg。贮于阴凉、通风、干燥处。贮存期为一年。

11. 促进剂 NOBS

**化学名称** N-氧联二（1，2-亚乙基）-2-苯并噻唑次磺酰胺

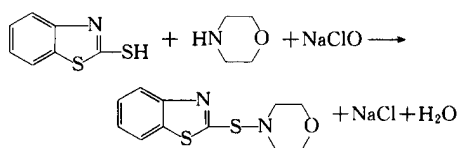


**分子式** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>

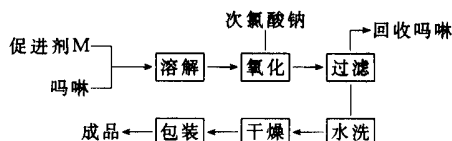
**分子量** 252.35

**性质** 本品为浅黄色粉末或小颗粒，相对密度为 1.34～1.40，易溶于二氯甲烷、丙酮，溶于苯、四氯化碳、乙酸、乙醇、乙酸乙酯、乙醚，微溶于汽油，不溶于水。贮存稳定期半年。若贮存超过半年，则使胶料焦烧倾向增加。遇热逐渐分解。

**制法** 将促进剂 M 加入吗啉水溶液中，在 23～56℃的条件下分次滴加次氯酸钠进行氧化，即得促进剂 NOBS 半成品，后经过滤、水洗、干燥，即得成品 NOBS。反应式如下：



## 工艺流程



## 质量指标

		一级品	合格品
初熔点/℃	≥	80	78
加热减量/%	≤	0.5	0.5
灰分/%	≤	0.3	0.3

**用途** 本品为后效性快速硫化促进剂，活性较小，迟延性较大，抗焦烧性强，操作安全，易分散，不喷霜，轻微变色。硫化胶物理性能及耐老化性能均佳。主要用于制造轮胎、内胎、胶鞋、胶带、翻修轮胎的胶料等。

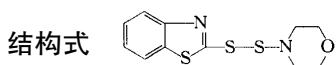
**用法** 一般用量为 0.5~2.5 份，并配以 2~0.5 份硫黄。

**注意事项** 本品毒性较促进剂 M 大，极限允许浓度（空气中）1.35mg/m<sup>3</sup>。原材料也有毒，生产过程中应严格执行国家颁布的有关安全生产和劳动保护条例。

**包装及贮运** 编织袋内衬塑料袋包装，净重 25kg。低温、通风保存。

## 12. 促进剂 MDB（促进剂 DS）

**化学名称** 2-（4-吗啉基二硫代）苯并噻唑



**分子式** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>3</sub>

**分子量** 284.25

**性质** 工业品为淡黄色粉末，相对密度 1.51。熔点 123~135℃。溶于氯仿，微溶于二硫化碳、丙酮，不溶于苯、石油醚、乙醇和水。贮存稳定。

### 制法

1. 促进剂 M 与吗啉、一氯化硫反应制得促进剂 MDB。
2. 将含有 20.5g 一硫化二吗啉的 100ml 乙醇溶液和含有 17g 促进剂 M 的 100ml 乙醇混合，反应 5h 后将混合物冷却过滤得促进剂 MDB。
3. 将 2.27g 一硫化二吗啉、3.65g 促进剂 DM、1g 吗啉和 10ml 甲醇在一起回流 1h 后，冷却过滤即得促进剂 MDB。
4. 将 26g 促进剂 NOBS、3.2g 硫黄、150ml 乙醇和 8.5g 吗啉（催化剂）在一起回

流 2h，混合物冷却过滤即得促进剂 MDB。

5. 将 36g 促进剂 M、36g 吗啉、7g 硫黄和 100ml 异丙醇加热至 60~70℃，然后将混合物慢慢用 120ml 1.5mol/L 的次氯酸钠处理，混合物在 65~55℃ 下搅拌 0.5h，经过滤洗涤后得到促进剂 MDB。

产品质量指标

外观	白色或淡黄色粉末
相对密度	1.51
熔点/℃	123~135

**用途** 天然胶及合成胶用后效性促进剂，亦可用作硫化剂。作促进剂时，在天然胶中性能与促进剂 CZ 相似，但迟延性较大。作硫化剂时，单用硫化速度慢，宜加入少量秋兰姆类或二硫代氨基甲酸盐类促进剂，制品耐老化性能优良。本品在橡胶中易分散，几乎没有污染性。主要用于制造轮胎、内胎、工业橡胶制品、胶鞋、海绵等。

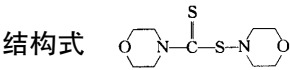
**用法** 作促进剂时一般用量为 0.4~1.5 份。作硫化剂时用量为 2.5~5 份，并配入 1 份左右促进剂 PZ。

**注意事项** 应按规定穿戴劳动防护用品，避免与身体直接接触。

**包装及贮运** 塑料袋内衬塑料薄膜袋包装。按有毒化学物品规定贮运。

13. 促进剂 OTOS

**化学名称** N-氧联二(1,2-亚乙基)二硫代氨基甲酰-N-氧联二(1,2-亚乙基)次磺酰胺



**分子式** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**分子量** 248

**性质** 白色粉末。相对密度 1.40。熔点 133℃ 以上。溶于苯、氯仿、醚、醇和四氢呋喃。不溶于水。

**制法** 制造方法有如下三种。

1. 吗啉与次氯酸钠反应，生成氯代吗啉，然后在氢氧化钠存在下再与吗啉，二硫化碳反应。

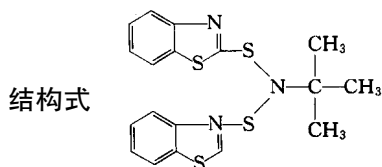
2. 在碘-碘化钾溶液或次氯酸钠存在下，二硫代氨基甲酸盐与吗啉反应制得。

3. 氯代吗啉与二硫代碳酸盐或四硫代碳酸盐在水-氯仿溶液中反应制得。

**用途** 本品适应于天然、顺丁、丁苯、丁腈等橡胶的硫化，具有硫化速度快、焦烧时间长、硫化胶定伸应力高、永久变形小、压缩生热低、弹性好等优良特性。

14. 促进剂 TBSI

**化学名称** H-叔丁基双(2-苯并噻唑次磺酰胺)

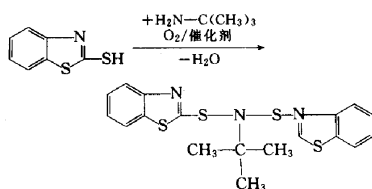


分子式  $C_{18}H_{17}N_3S_4$

分子量 403.61

性质 米色粉末，相对密度约 1.3，熔点  $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 。

制法 促进剂 M 或其盐与叔丁胺在氧气或空气中直接催化氧化得促进剂 TBSI。反应式如下。

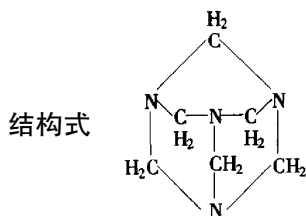


用途 特别适用于高度不饱和的聚合物，如天然橡胶或合成橡胶产品中。

## 六、胺及醛胺缩合物

### 1. 六次甲基四胺

其他名称 促进剂 H、乌洛托品、甲醛胺

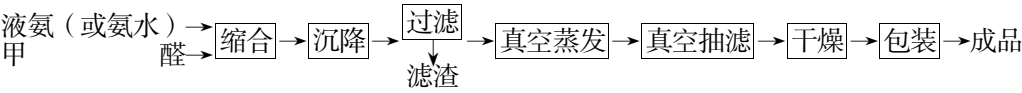


物化性质 白色斜晶体。相对密度 ( $d_4^{25}$ ) 1.27。230℃开始升华，263℃以上则部分分解。在封管中于 280℃炭化。无明确熔点，加压下熔点为 285℃。燃烧时无火焰。微甜、无臭。水溶液 pH 值 8~9，在过饱和的水溶液中有水合物  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  析出。易溶于水、氯仿、甲醇。难溶于四氯化碳、丙酮、苯、乙醚。不溶于石油醚、汽油。对皮肤有刺激性。吸湿性较强，一般用塑料袋包装。

制造方法 在反应釜中投入 40% 甲醛水溶液和氨水（或液氨），控制温度在 80℃ 以上，反应液中的酸度不高于 0.5%，至反应液中游离氨在 0.5%~0.8% 即结束缩合反应。然后进行沉淀、过滤。滤液进行真空蒸发（温度不低于 80℃，真空度 56kPa），蒸发至糊状后出料，然后在吸滤缸内进行真空抽滤，产物在沸腾干燥器内干燥即得成品。



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值		指标	数值	
	一级品	二级品		一级品	二级品
外观	白色结晶粉末	浅黄色结晶	水分/%	1	2
含量/%	99	98	灰分/%	0.03	0.08

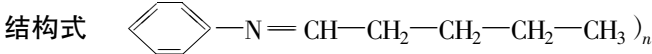
**用途** 是一种作用缓慢的弱促进剂。硫化临界温度为 140℃，硫化温度低时活性差，但焦烧危险性小。氧化锌可增加其活性，陶土和炭黑对它有抑制作用。本品多用作助促进剂，在胶料中易分散，不污染，不变色。与一氧化铅并用时有强烈的氨味。主要用于制造浅色制品、透明制品和厚制品等。本品亦可与间苯二酚和白炭黑（二氧化硅）组成“间甲白（HRH）”体系，对提高橡胶与纤维材料的黏合强度有显著作用。

**用法** 可单用，但常与其他促进剂并用。

**注意事项** 本品易燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

2. 正丁醛苯胺缩合物

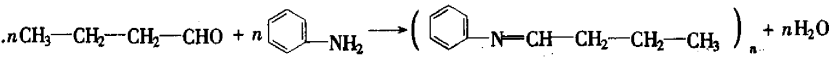
**其他名称** 促进剂 808



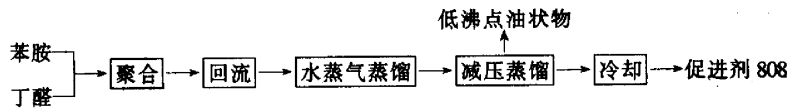
**物化性质** 棕红色或琥珀色粘稠油状液体，有特殊气味。闪点 135℃。溶于苯、乙醇、汽油，不溶于水。隔绝空气时贮藏稳定、否则贮藏过久，色泽变深，相对密度增加，但不影响促进效力。

**制造方法** 将苯胺加入 95% 以上的丁醛溶液中，在搅拌情况下进行缩聚，缩聚温度 30℃。然后经过回流、水蒸气蒸馏（蒸馏温度 104℃）、减压蒸馏、冷却而制得促进剂 808。

(1) 反应式



(2) 工艺流程





主要技术指标

指标	数值
外观	棕红色或琥珀色之笛厚油状液状
相对密度（20℃）	0.97 ± 0.02
水分	180℃前馏出物不大于 7 滴

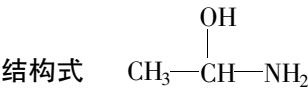
**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用较强的促进剂，也可用作酸性促进剂的活性剂。硫化临界温度为 120℃，最宜硫化温度范围为 120 ~ 160℃。适用于含再生胶的胶料和硬质胶，不宜用于氯丁橡胶，但可用于含一氧化铅的氯丁胶浆。在胶料中分散性好，易为瓦斯炭黑所吸附，当用量高于其吸附量时，硫化胶回弹率较高。秋兰姆、胍类及噻唑类促进剂能增加其活性，与这些促进剂并用可得到坚韧而耐老化的制品。在胶乳胶料中是一种较慢的促进剂。

**用法** 配用氧化锌能提高硫化胶定伸强力，无氧化锌时定伸应力低，适宜制造胶丝。将其乳化后便可用于胶乳。

**注意事项** 有特殊气味，需在隔绝空气下贮存。

3. 乙醛氨

**其他名称** 促进剂 AA



**物化性质** 白色结晶粉末，有氨味。相对密度约 1.6。熔点 97%。沸点 110%。

**制造方法** 由乙醛与过量的氨缩合而成。

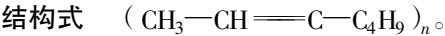
**用途** 天然橡胶的慢速促进剂，其硫化平坦性宽。所得制品不变色、柔软，耐老化性能优良。主要用于制造工业制品。

**用法** 使用本品需配用氧化锌，硫黄用量也较高。

**注意事项** 本品加热或遇水会分解。混炼时应特别注意冷却，以免胶料过热。

4. 丁醛丁胺缩合物

**其他名称** 促进剂 833



**物化性质** 琥珀色半透明液体，无毒，有特殊气味。相对密度 0.86。闪点 115.6℃。

**制造方法** 正丁醛与正丁胺缩聚可制得本品。

**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用强碱性促进剂。氧化锌、氧化铅及胺能增加其活性，其硫化胶力学性能和耐老化性能均佳。是自然硫化氯丁胶浆的良好促进剂。本品在胶料中易分散，但有污染性，不适宜用于制造浅色制品。

**用法** 适宜硫化温度为 115 - 152℃。可单用，也可与噻唑类、秋姆类酸性促进剂并用。

**注意事项** 本品有特殊气味，应在隔绝空气条件下贮存。

## 5. 甲醛苯胺缩合物

其他名称 促进剂 MA

结构式  $\left( \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}_2 \right)$

物化性质 浅棕色到棕色的黏稠状物质。熔点  $51^\circ\text{C}$ ，沸点  $180\sim 200^\circ\text{C}$  ( $100\sim 400\text{Pa}$ )。相对密度  $1.12\sim 1.16$ 。溶于大多数有机溶剂和盐酸，不溶于汽油、己烷和水。可燃，燃烧温度  $196^\circ\text{C}$ ，自燃温度  $511^\circ\text{C}$ 。

制造方法 甲醛与苯胺缩合制得。

用途 橡胶慢速促进剂，硫化平坦性宽，混炼时无早期焦烧的危险。通常用作噻唑类及胍类的助促进剂。遇光和热会变色，故不宜用于浅色制品。本品还有能使胶料软化的作用。

用法 单独使用时可以不加氧化锌和硬脂酸。

注意事项 有中等毒性，遇明火可燃烧。

## 6. 甲醛对甲苯胺缩合物

其他名称 促进剂 MT (No.3)

结构式  $\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}_2 \right]_n$

物化性质 白色或灰白色粉末，微毒。相对密度  $1.11\sim 1.17$ 。熔点  $178\sim 204^\circ\text{C}$ 。易溶于氯仿，微溶于苯、汽油和乙醇，不溶于水。

制造方法 由甲醛和对甲苯胺缩合而成。

用途 天然橡胶与合成橡胶用慢速促进剂，其硫化平坦性很宽，混炼时无早期硫化的危险，硫化温度以不低于  $140^\circ\text{C}$  为宜。适合用于制造高强度、高弹性及耐热性能良好的制品，也适用于制造需长时间均匀硫化的厚壁制品，如胶辊覆盖胶等。

用法 单独使用时其促进效能只相当于促进剂 D 的四分之一到三分之一，需加入氧化锌活化。它对促进剂 DM、MZ 有中等活化作用。

注意事项 本品对胶料有软化作用，但在硫化胶中软化效应消失。有微毒，不宜用于与食物接触的制品。

## 7. 苯胺乙醛缩合物

其他名称 促进剂 EA，促进剂 A-11

结构式  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$

物化性质 暗棕色或深樱红色黏稠液体，遇冷硬化为脆性硬块。溶于丙酮、乙醚、甲苯、苯、氯仿，微溶于乙醇和汽油，不溶于水、酸和碱水溶液。

制造方法 由苯胺和乙醛缩合而成。

用途 天然橡胶、二烯烃类合成橡胶以及丁基橡胶用中速促进剂。本品又是二硫代氨基甲酸盐和秋兰姆类促进剂的活性剂。炭黑和陶土对它有抑制作用。本品在橡胶

中分散性好，不会引起焦烧。主要用于制造蓄电池外壳等硬质胶制品、含再生胶的电缆外皮、弹性胶带等。

**用法** 使用本品需配用氧化锌和酸性促进剂进行活化。一般用量为 0.5~5.0 份。硫化温度范围为 121—134℃。

**注意事项** 本品有毒、可燃烧、并有爆炸危险。

商品名称及生产厂家

## 8. 庚醛苯胺缩合物



**物化性质** 深棕色液体。相对密度 0.92。

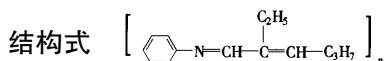
**制造方法** 由庚醛与苯胺作用可合成本品。

**用途** 天然橡胶用促进剂。硫化速度快，抗焦烧性能差，硫化平坦性中宽。槽法炭黑、陶土和酸性软化剂对它有抑制作用。碱性促进剂如促进剂 D、三乙基三次甲基三胺和氨均能增加其活性。本品是噻唑及秋兰姆类优良的助促进剂。它在浅色胶料中有轻微变色现象。

**用法** 本品宜配用常量硫黄和氧化锌。欲得透明纯胶制品可不加氧化锌。不需加入脂肪酸，也允许少量使用。

### 9. $\alpha$ -乙基- $\beta$ -苄丙基丙烯醛苯胺缩合物

其他名称 促进剂 576



**物化性质** 红棕色液体，具有芳香气味。相对密度 0.99。易溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、丙酮、乙醇和乙酸乙酯，能溶于汽油，不溶于水。

**制造方法** 本品由  $\alpha$ -乙基- $\beta$ -丙基丙烯醛与苯胺缩合而成。

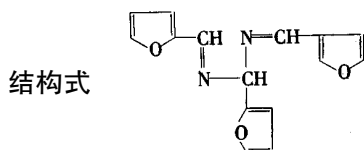
**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用促进剂，适用于高温快速硫化。在 135℃ 以上时硫化特性好，不易焦烧。本品适用于含大量再生胶的胶料，在乙丙橡胶中有优良的硫化特性。在胶乳中是优良的助促进剂。主要用于制造实心轮胎、内胎、输送带、硬质胶制品等。

**用法** 可单用，也可与噻唑、次磺酰胺、秋兰姆类促进剂并用，并用体系硫化胶力学性能、老化性能均佳。

**注意事项** 本品有变色之弊，不宜用于浅色制品。

## 10. 呋喃醛胺

其他名称 促进剂 FA



**物化性质** 本品为淡黄色粉末，有时带褐色。相对密度 1.15，易溶于乙醚、苯、丙酮、二甲苯和低级醇。


**制造方法** 由呋喃醛与氨缩合而成。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化促进剂。本品分散性好，可作促进剂 M、DM 的助促进剂。在天然橡胶中活性较高，丁苯橡胶中次之，在丁腈橡胶中活性较差。

**用法** 可单用，亦可与噻唑类促进剂并用。

### 11. 环己基乙基胺

**其他名称** 促进剂 HX

**结构式**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—}$  

**物化性质** 无色至淡黄色液体。相对密度 0.85。沸点 165℃。易溶于汽油、苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮、乙醇，不溶于水。

**制造方法** 由氯乙烷和环己胺反应合成。也可由氯代环己烷与乙胺反应合成。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶用弱碱性促进剂。主要用作二硫代氨基甲酸盐（如 DX）促进剂的助促进剂。专用于浸渍制品，雨衣布及自流胶浆。

**用法** 可单用或与其他促进剂并用。

**注意事项** 本品对皮肤有刺激作用，遇光会轻微变色。

### 12. 三乙基三亚甲基三胺

**其他名称** 促进剂 EFA

**结构式**  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{CH}_2)_3$

**物化性质** 深褐色黏稠液体，有氨味。相对密度 1.10。因其呈碱性，与皮肤长时间接触时有刺激作用。能与水和乙醇以任何比例混溶，与氯仿不混溶，不溶于苯和溶剂汽油。

**制造方法** 甲醛、氯乙烷及氨缩合反应制得。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶及其胶乳、氯丁胶浆用促进剂，亦可用作泡沫硬化剂。硫化速度中慢，硫化平坦性中宽，硫化临界温度比较低。本品对混炼胶有硬化作用，使无模硫化制品在硫化过程中不致下垂变形，也使模型制品花纹清晰。炭黑、陶土和酸性物质对它有抑制作用。它被炭黑吸附，故在含炭黑胶料中用量可增加。硫化胶无毒，定伸应力和硬度稍高而伸长率较低。制品变色轻微。主要用于热空气硫化胶鞋、胶布、人造革、胶乳海绵等。

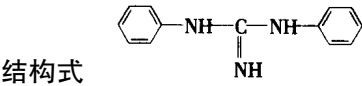
**用法** 本品常与胍类、噻唑类和秋兰姆类促进剂并用以提高硫化速度。与之配用的氧化锌和硫黄用量一般。硬脂酸稍有延迟硫化的作用。用量为 0.1 ~ 0.3 份时，能有效防止胶乳海绵表面收缩及内孔塌陷。

**注意事项** 本品对皮肤有刺激作用，宜在密封条件下贮存。

七、胍类

1. 二苯胍

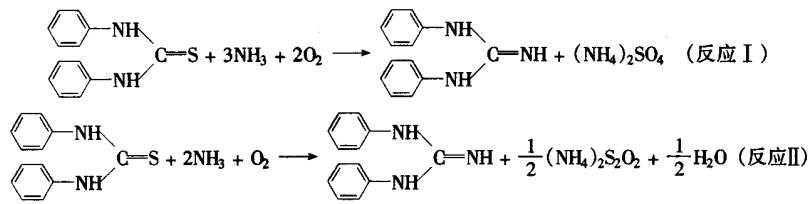
其他名称 促进剂 D，促进剂 DPG



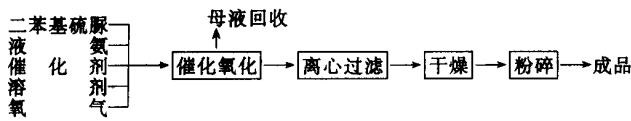
**物化性质** 白色粉末。无毒，但与皮肤接触时有刺激性。相对密度 1.13 ~ 1.19。熔点不低于 14.4℃。溶于苯、甲苯、氯仿、乙醇、丙酮、乙酸乙酯，不溶于汽油和水。贮藏稳定。

**制造方法** 用二硫化碳和苯胺缩合制得二苯基硫脲，再在氨水介质中催化氧化即得二苯胍。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



主要技术指标（HG 2342—92）

指标		数值	
		一等品	合格品
外观（目测）		白色或灰白色粉末	
初熔点/℃	≥	145.0	144.0
加热减量/%	≤	0.20	0.30
灰分/%	≤	0.30	0.40
筛余物（0.150mm）/%	≤	0.0	0.1

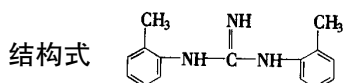
**用途** 天然橡胶与合成橡胶用中速促进剂。硫化临界温度 141℃，硫化平坦性较差。硫化胶耐老化性能好。常用作噻唑类、次磺酰胺类和秋兰姆类促进剂的活性剂。与促进剂 DN 或 TMTD 并用可用于连续硫化。本品可使胶乳增稠，也能引起胶凝，故不用于胶乳。在氯丁橡胶中起增塑剂、塑解剂的作用。主要用于制造轮胎、胶板、鞋底、工业制品、硬质胶制品和厚壁制品。

**用法** 使用本品需配以氧化锌和硬脂酸。硬脂酸用量超过 1 份时，能迟延硫化，降低拉伸强度。本品作主促进剂时，用量为 1.0~2.0 份；作助促进剂时，用量为 0.1~0.5 份。

**注意事项** 有毒，有中等污染性，不宜用于白色、浅色制品和与食物接触的制品。

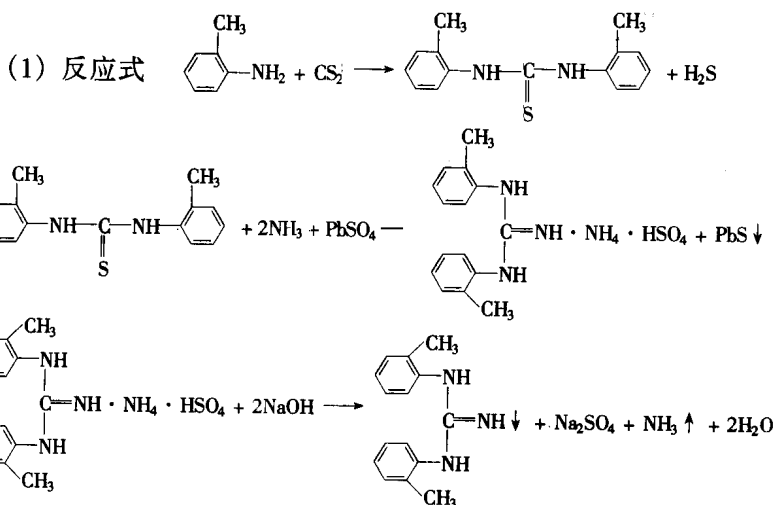
## 2. 二邻甲苯胍

**其他名称** 促进剂 DOTC



**物化性质** 白色粉末。相对密度 1.10~1.22。熔点 168~175℃。溶于氯仿、丙酮和乙醇，微溶于苯，不溶于汽油和水。无臭，无毒。贮藏稳定。

**制造方法** 邻甲苯胺与二硫化碳反应制得二邻甲苯基硫脲，再将二邻甲苯基硫脲在氨、硫酸铅、氢氧化钠存在的条件下脱硫制得二邻甲苯胍。



## (2) 工艺流程



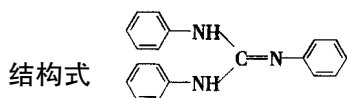
**用途** 天然橡胶及合成橡胶促进剂。在操作温度下活性很小，很安全。其硫化临界温度为 141℃，在此温度以上很活泼，硫化平坦性亦很好。本品可作 G 型和 GN 型氯丁橡胶的辅助增塑剂和室温硫化氯磺化聚乙烯的助促进剂。主要用于制造厚壁制品、胎面胶、缓冲层、胶辊覆盖胶等。

**用法** 使用本品需配以氧化锌，硬脂酸用量不超过 1 份，否则会迟延硫化。噻唑和秋兰姆类对本品有活化作用。使用本品，硫化胶不耐老化，需加防老剂改善老化性能。本品是酸性促进剂尤其是噻唑类、次磺酰胺类促进剂的重要活性剂，与促进剂 M 并用有超促进剂的效果。作为主促进剂使用时，用量一般为 0.8~1.5 份；作噻唑类的助促进剂使用时，一般用量为 0.1~0.5 份。

**注意事项** 本品味微苦，不宜用于与食物接触的橡胶制品。

### 3. 三苯胍

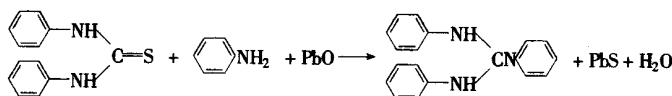
**其他名称** 促进剂 TPG



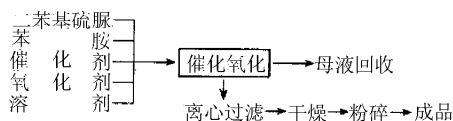
**物化性质** 白色粉末，无味，无毒。相对密度 1.10。熔点 141 ~ 142℃。溶于乙醇和稀酸，不溶于水。

**制造方法** 用二硫化碳和苯胺缩合得二苯基硫脲，再加苯胺经催化氧化，蒸去过剩苯胺，再用溶剂或稀酸收回三苯胍。

#### (1) 反应式



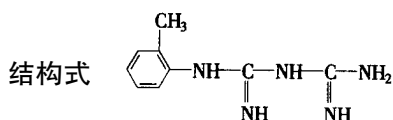
#### (2) 工艺流程



**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶用促进剂。硫化临界温度较高，无早期硫化危险。性能与促进剂 D 相似，主要用于制造胶鞋、胶板、工业制品、厚壁制品和硬质胶制品等。

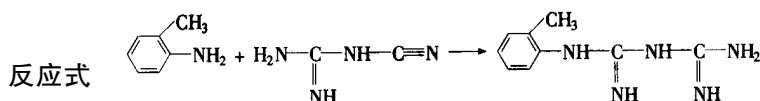
**用法** 可作主促进剂，亦可作为噻唑类的助促进剂。

### 4. 邻甲基二胍



**物化性质** 白色粉末，无味，无毒。相对密度 1.17。熔点不低于 140℃。溶于二氯甲烷、乙醇，不易溶于丙酮、乙酸乙酯和水，不溶于苯、四氯化碳和汽油。

**制造方法** 将邻甲苯胺溶于盐酸，在 50℃ 下与二脒二胺溶液作用。未反应的邻甲苯胺在常压下蒸去。残留液以氨水中和，活性碳脱色，过滤。滤液中加入氢氧化钠溶液，滤得的沉淀物经水洗、干燥即得本品。



**用途** 天然橡胶和合成橡胶中等强度的碱性促进剂。操作安全性好。与聚乙烯聚

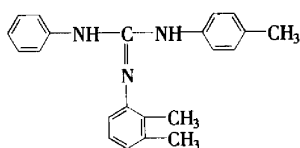
胺并用时可用于白油膏。因不溶于橡胶且在混炼胶或硫化胶中不会迁移到相邻的材料，故广泛用于某些修补胶料。硫化胶无臭无味，可用于与食物接触的橡胶制品。

**用法** 高用量（3.0—4.0 份）本品和常量硫黄的混炼胶存放几年后，在硫化温度下仍能快速硫化，适用于需长期贮存的快速硫化修补胶如翻胎修补胶。

**注意事项** 应在低温干燥条件下贮存。

#### 5. *N*-苯基-*N*-甲苯基-*N*'-二甲苯基胍

结构式



**物化性质** 褐色软树脂状物质，溶于苯。

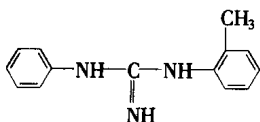
**用途** 天然橡胶和合成橡胶的中速促进剂。硫化胶耐老化性能好。常用作噻唑、次磺酰胺和秋兰姆类促进剂的活性剂。用于制造轮胎、胶鞋和工业橡胶制品。

**用法** 需配用氧化锌和硬脂酸。

**注意事项** 有毒，有中等污染性，不宜用于浅色和与食物接触的制品。

#### 6. 苯基邻甲苯基胍

结构式



**物化性质** 白色粉末，相对密度 1.10。

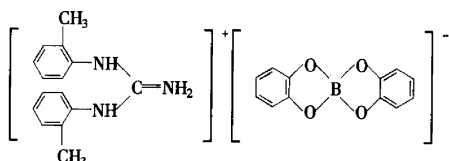
**用途** 天然橡胶和合成橡胶的中速促进剂。其硫化特性介于促进剂 D 和 DOTG 之间。

**用法** 需配用氧化锌和硬脂酸。

**注意事项** 有中度毒性。

#### 7. 邻苯二酚硼酸二邻甲苯基胍盐

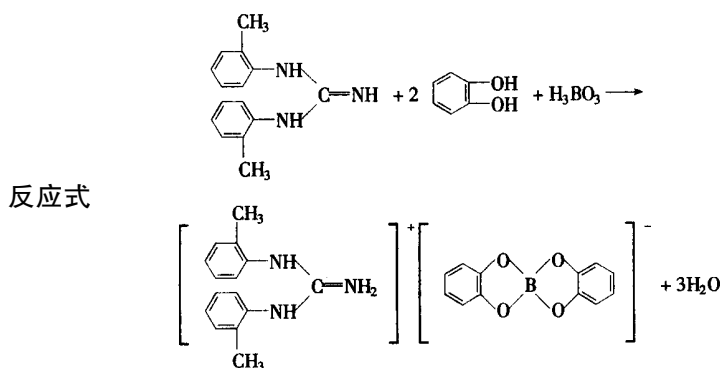
结构式



**物化性质** 浅棕色结晶粉末，无毒。相对密度 1.14。熔点不低于 165℃。闪点 232℃。溶于氯仿、乙醇、丙酮，不溶于环己烷、苯、乙醚和水。

**制造方法** 由二邻甲苯胍与邻苯二酚和硼酸反应制得。



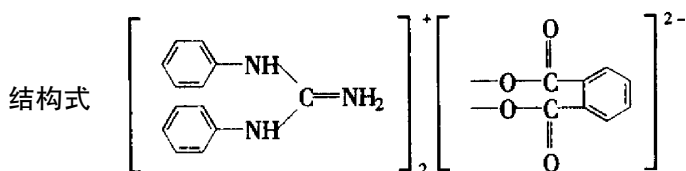


**用途** 天然橡胶和合成橡胶用促进剂。主要用作氯丁橡胶的快速促进剂，尤其适用于制造电缆、模型制品的 G 型氯丁橡胶胶料。在一些浅色天然橡胶和合成橡胶胶料中可用作防老剂。本品在胶料中易分散，在水中亦易分散，变色轻微，不污染。

**用法** 在氯丁橡胶中一般用量为 0.25 ~ 2.0 份，在其他橡胶中用量为 0.5 ~ 2.0 份。

**注意事项** 应在隔绝空气条件下贮存。

## 8. 苯二甲酸二苯胍



**物化性质** 白色粉末，无毒。相对密度 1.20 ~ 1.23。熔点不低于 178℃。溶于乙醇，不溶于苯、甲苯、汽油、水、稀酸和稀碱。

**用途** 天然橡胶、丁苯橡胶及其胶乳用促进剂。单用时硫化速度很慢，但操作安全，焦烧性能比促进剂 D 好。

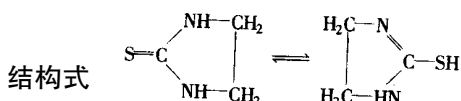
**用法** 通常只用作噻唑类的助促进剂。

**注意事项** 由于它使白色硫化胶变褐色，不适用于颜色要求苛刻的浅色制品。

## 八、硫脲类

### 1.2 - 硫醇基咪唑啉

**其他名称** 促进剂 NA - 22，乙烯硫脲

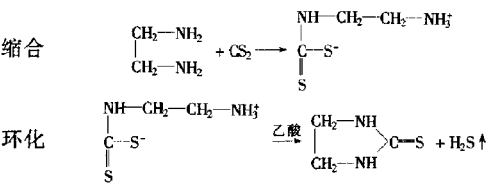


**物化性质** 由乙醇中结晶的产品为针状结晶，从戊醇中结晶的产品为柱状结晶，相对密度 1.42 ~ 1.43。熔点 203 ~ 204℃。易溶于水，溶于乙醇、甲醇、乙二醇和吡啶，不溶于丙酮、乙醚、氯仿等。

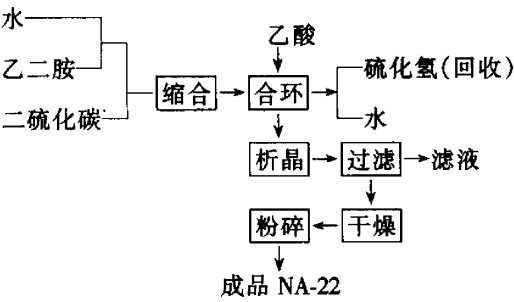
**制造方法** 在搅拌下将二乙胺滴加于水中，冷却，俟温度降至 20℃，再缓缓滴

入二硫化碳，控制温度在 35~40℃，保持在 40℃ 温度下，搅拌 30~40min。然后升温至 46~50℃，赶除未反应的二硫化碳。在搅拌下继续升温至 100℃ 左右，赶除硫化氢。加乙酸（水：乙酸为 2：1）至反应液 pH 值为 7。后经搅拌、析晶、过滤、干燥、粉碎得成品促进剂 NA-22。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值		指标		数值	
	一级	二级			一级	二级
熔点/℃	195~199	190~200	加热减量/%	≤	0.30	0.50
灰分/%	≤ 0.30	0.40	100 目筛余物/%	≤	0	0.15
水分/%	≤ 1	1				

**用途** 各种类型氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶用促进剂。适用于金属氧化物硫化，尤其以氧化镁、氧化锌作硫化剂效果更好。操作安全性好，不易焦烧。在正常硫化温度下硫化速度较快，随着用量增加，虽硫化速度仍能提高，但抗焦烧性能有所下降。用本品的硫化胶定伸应力高，压缩变形较小，弹性和耐热性能均好。本品特别适用于 W 型和 GN 型氯丁橡胶。对 W 型氯丁橡胶而言，可用一氧化铅或四氧化三铅作硫化剂制造耐水胶料。对 GN 型氯丁橡胶而言，使用本品操作安全性佳，贮存稳定性好。

**用法** 本品在胶料中易分散，不污染，不变色。并用 DM 可改善其抗焦烧性能，

硫黄对硫化作用没有直接影响。本品在一般制品中的用量为 0.25 ~ 1.5 份；在 W 型氯丁橡胶耐水制品中为 0.2 ~ 0.5 份，并配以 10.0 ~ 20.0 份一氧化铅。

**注意事项** 本品味苦，有中等毒性，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

2. *N*, *N'* - 二正丁基硫脲

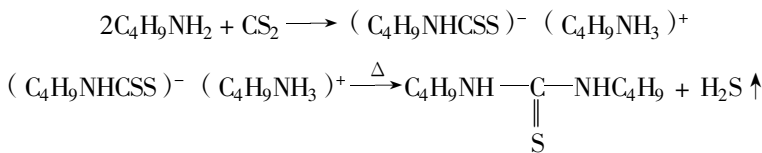
**其他名称** 促进剂 DBTU

**结构式** 
$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{—NH—}\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}_3$$

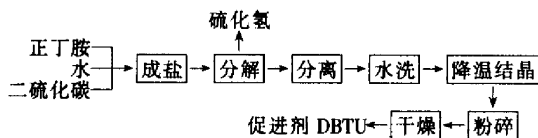
**物化性质** 白色至淡黄色结晶粉末。相对密度 1.061。熔点不低于 60℃，沸点 122 ~ 128℃。溶于乙醇，难溶于乙醚，不溶于水。

**制造方法** 正丁胺水溶液和二硫化碳在 20 ~ 30℃ 条件下反应，生成 *N* - 丁基二硫代氨基甲酸丁铵盐。冷却反应液在 96 ~ 100℃ 下此铵盐分解，放出硫化氢气体，再经过分离、水洗 (70 ~ 80℃)，降温结晶、粉碎、干燥 (30 ~ 40℃) 等工序，即得促进剂 DBTU。

(1) 反应式



(2) 工艺流程

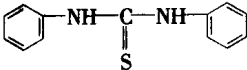


**用途** 氯丁橡胶用快速硫化促进剂。适用于硫化温度较低的胶料，制品的力学性能较好。对天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶的硫化也有促进作用。也是天然橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和丁苯橡胶的抗臭氧剂。它不污染、不变色，主要用于制造电线、工业制品和海绵制品等。

**用法** 一般用量为 0.25 ~ 1.0 份。

3. *N*, *N'* - 二苯基硫脲

**其他名称** 促进剂 CA

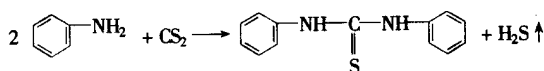
**结构式** 

**物化性质** 片状结晶 (从乙醇中重结晶)，相对密度 1.32，熔点 154 ~ 156℃。易溶于醇、乙醚、溶于水，不溶于二硫化碳。在碱性溶液中溶解，在酸性溶液中析出。非常苦。摩擦时发光。

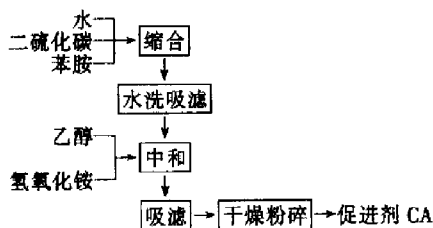
**制造方法** 二硫化碳和苯胺在 35℃ 和 5MPa 压力下缩合，后经水洗、吸滤、干燥

后制得二苯硫脲。

### (1) 反应式



### (2) 工艺流程



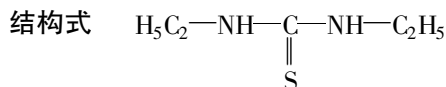
**用途** 天然胶乳、氯丁胶乳用快速促进剂。硫化临界温度为 80℃，混炼时需注意防止早期硫化。温度高于 100℃ 以上时活性较高。使用本品所得制品力学性能优良，但能使产品变色。主要用于制造硫化胶囊、水胎、补贴胶、电线、电缆、胶鞋和杂品等。

**用法** 使用本品需配用氧化锌，硬脂酸不是特殊需要。在胶料中一般用量为 3.5 ~ 4.0 份，硫黄为 3.5 ~ 2.0 份。

**注意事项** 有微毒，能自燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

### 4. *N*, *N'* - 二乙基硫脲

**其他名称** 促进剂 DETU



**物化性质** 本品为白色至淡黄色结晶粉末。相对密度 1.10，熔点 70 ~ 72℃。溶于醇，难溶于水。贮藏稳定。

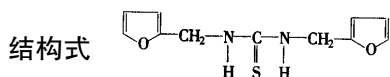
**制造方法** 乙胺盐酸盐与二硫化碳在加热的条件下反应可制得本品。

**用途** 氯丁橡胶用促进剂。硫化速度快，容易焦烧，但硫化平坦性好。用量较大时，可进行高温快速硫化。特别适用于压出制品的连续硫化。用本品制得的制品压缩变形小，耐老化性能佳。本品亦用作丁基橡胶促进剂，三元乙丙橡胶的硫化活性剂。对天然橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和丁苯橡胶有抗氧作用。易分散，不喷霜。主要用于制造工业制品、特种电线和海绵制品等。

**用法** 如用氧化铅作硫化剂进行低温硫化时，宜与二乙基二硫代氨基甲酸铋并用。促进剂 ZDC 和水杨酸对它活化作用，但促进剂 DM 和 TMTD 则能抑制其活性。在天然橡胶和丁苯橡胶中能活化噻唑和次磺酰胺类促进剂。在氯丁橡胶中一般用 0.25 ~ 1.0 份；用于高温快速硫化为 4.0 份。在天然橡胶和丁苯橡胶中一般用量为 0.3 ~ 1.5 份，并配以 0.3 ~ 1.5 份促进剂 DM。

### 5. *N*, *N'* - 二糠基硫脲

**其他名称** 促进剂 DFTU



**物化性质** 工业品为棕色蜡状固体。熔点 67 ~ 72℃。相对密度 1.23。

**制造方法** 糠醛与二硫化碳等反应合成本品。

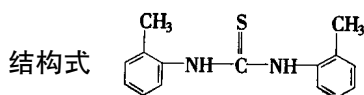
**用途** W 型氯丁橡胶用促进剂，可替代促进剂 NA - 22。易分散，抗焦烧性能优良。

**用法** 一般用量为 0.5 ~ 1.0 份。

**注意事项** 未硫化胶遇光会变色。不适合用于 G 型氯丁橡胶。

## 6. *N*, *N'* - 二邻甲苯基硫脲

**其他名称** 促进剂 DOTU



**物化性质** 白色粉末。熔点 149 ~ 153℃。溶于丙酮，微溶于二硫化碳和苯，不溶于水。贮藏稳定。

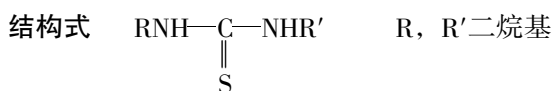
**制造方法** 由邻甲苯胺与二硫化碳反应制得。

**用途** 氯丁橡胶用促进剂，也可用于天然橡胶。

**用法** 直接加入胶料使用。

## 7. 二烷基硫脲混合剂

**其他名称** 促进剂 L



**物化性质** 琥珀色液体。相对密度 1.00。

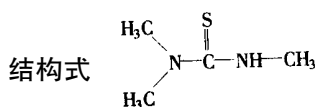
**制造方法** 由烷基胺与二硫化碳反应制得。

**用途** 氯丁橡胶用快速促进剂。亦可用于天然橡胶和丁苯橡胶。

**用法** 可直接加入胶料使用。

## 8. *N*, *N'*, *N''* - 三甲基硫脲

**其他名称** 促进剂 TMU



**物化性质** 白色至淡黄色粉末，无味。相对密度 1.20 ~ 1.26。熔点 68 ~ 78℃。易溶于水、苯和氯仿，溶于甲苯，不溶于石油醚。

**制造方法** 甲胺的盐酸盐在苛性钠的存在下与二硫化碳反应，所得的中间体用碘甲烷烃化，再以二甲胺处理便可制得本品。

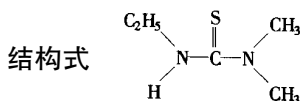
**用途** 氯丁橡胶用促进剂。硫化速度快，抗焦烧性能好，硫化胶力学性能好、压

缩变形小、老化性能好，可用于模型制品。在氯醚橡胶中本品可用作交联剂。

**用法** 一般用量为 0.7~1.5 份。

### 9. *N*-二甲基 *N'*-乙基硫脲

**其他名称** 促进剂 B



**物化性质** 红褐色液体。相对密度 1.03~1.07。溶于水，不溶于稀碱和汽油，微溶于苯、二硫化碳、氯仿、丙酮、乙醇。

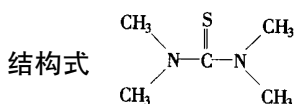
**制造方法** 由 *N*-乙基二硫代氨甲酸与二甲胺在加热条件下反应制得。

**用途** W 型氯丁橡胶用促进剂，制品压缩变形较低。

**用法** 可直接加入胶料使用。

### 10. 四甲基硫脲

**其他名称** 促进剂 NA-101



**物化性质** 片状固体。相对密度 1.2。熔点 70℃ 以上。

**制造方法** 由二甲胺与二硫化碳在加热条件下反应制得。

**用途** 氯丁橡胶用迟延性促进剂。操作安全性好。可与噻唑、次磺酰胺和秋兰姆促进剂并用而活化。其硫化胶力学性能好，压缩变形小，不污染，不变色。

**用法** 可单独使用，亦可与其他促进剂并用。

**注意事项** 本品有味，不宜用于与食物接触的制品。

### 第三章 硫化活性剂的选择、检测、应用

#### 第一节 硫化活性剂概述

硫化活性剂是能够增加促进剂活性、充分发挥促进剂的促进效力的物质，简称活性剂。活性剂分为无机活性剂和有机活性剂两类。

表 2-3-1 氧化锌-硬脂酸的活化作用

项 目	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
氧化锌/质量份	0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸/质量份	0	0	1.5	3.0
性能				
ML（1+4）（100℃）	102	102	78	70
振荡圆盘硫变仪数据				
t <sub>2</sub> /min	2.4	2.8	2.7	2.7
t <sub>90</sub> /min	8.6	5.4	6.8	7.2
硫化时间（160℃）/min	25	12	13	13
300%定伸应力/MJPa	4.4	9.5	11.9	14.2
拉伸强度/MPa	16.8	24.6	27.4	27.3
拉断伸长率/%	610	520	490	450
硬度（邵氏 A）	46	55	59	62

注：空白胶料配方（质量份） 1 号烟片胶 100，防老剂 RD0.8，炭黑 N330 40，促进剂 CZ0.5，硫黄 2.5。

活性剂以少量加入胶料中就能提高硫化度，增大硫化胶的性能。表 2-3-1 列出 4 组简化配方及其硫化胶的性能，对未加活性剂和加入活性剂的胶料进行对比，可以明显看到活性剂在硫黄硫化天然橡胶中的作用十分重要。虽然次磺酰胺类促进剂具有“迟效（焦烧时间长）高速（硫化速度快）”的特点，但是不加活性剂（氧化锌和硬脂酸）的 1<sup>#</sup> 胶料焦烧时间却短，正硫化时间却长；长时间硫化后 1<sup>#</sup> 硫化胶较软，强度

等物理性能不良。2#胶料中加有氧化锌，焦烧安全性得到了改善，强度等物理性能得到提高。在此基础上，3#胶料再加入完善硫化活性的硬脂酸，各项性能进一步改善。随着4#胶料中硬脂酸用量的增加，门尼黏度进一步降低，加工性能明显得到了改善。

一、无机硫化活性剂

无机硫化活性剂主要是金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐等物质，主要品种见表2-3-2 其中氧化锌是最重要、用量最大的无机活性剂。

表 2-3-2 无机硫化活性剂的主要品种

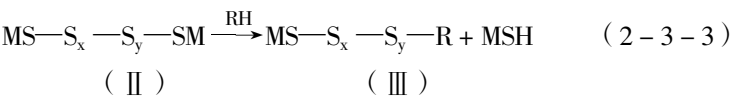
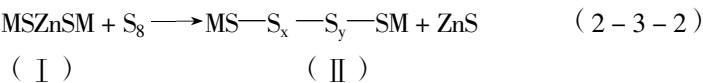
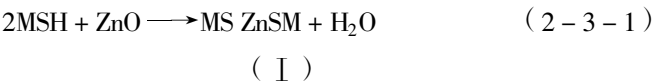
名 称	分 子 式	外 观	名 称	分 子 式	外 观
氧化锌	ZnO	白色粉末	一氧化铅	PbO	黄色粉末
碳酸锌	ZnCO <sub>3</sub>	白色结晶粉末	四氧化三铅	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	橙红色粉末
氧化镁	MgO	白色粉末	碱式碳酸铅	Pb(OH) <sub>2</sub> ·2PbCO <sub>3</sub>	白色粉末
碳酸镁	MgCO <sub>3</sub>	白色粉末	氧化镉	CdO	红棕色粉末
氧化钙	CaO	白色粉末	氯化亚锡	SnCl <sub>2</sub>	白色半透明晶体
氢氧化钙	Ca(OH) <sub>2</sub>	白色粉末			

1. 氧化锌

氧化锌是白色粉末，俗称锌白或锌氧粉。相对密度 5.41 ~ 5.67。按生产方法的不同（橡胶工业使用的氧化锌）一般有间接法、直接法和活性氧化锌 3 种。

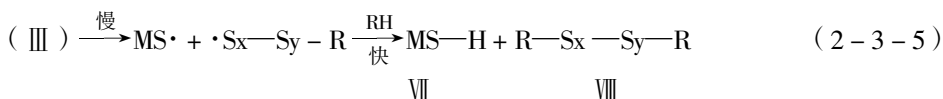
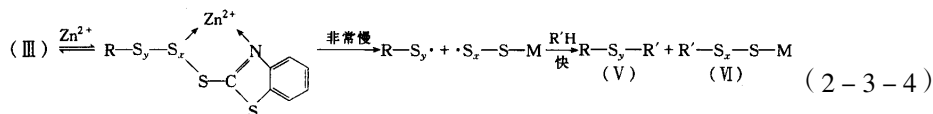
间接法氧化锌是将金属锌蒸汽用氧气氧化而得到的。直接法是将优质锌焙烧矿粉与煤混合后氧化而得到的。将氧化锌（低级）或锌矿砂等原料除去杂质后，用碳酸钠沉淀得碳酸锌，水洗、干燥，400℃下煅烧，得到活性氧化锌。活性氧化锌比表面积大，分散性优良，活性高；间接法氧化锌纯度高、粒子细，应用数量大；直接氧化法活性稍差，重金属含量较大。莱茵（Rhein）化学公司的 Rhenogran ZnO-80 品种为浅米色颗粒，是用 EPDM 和 EVA 充分包裹氧化锌的预分散体，能促进活性组分更好地分散，缩短混炼时间，适用自动称量操作，无粉尘和环境污染问题，已在轮胎行业广泛应用。

在活性剂存在下，硫黄和促进剂硫化橡胶的机理比较复杂，还不十分清楚。在硫黄、促进剂 M（MSH）和氧化锌硫化体系中，可考虑如下的反应过程（M 代表苯并噻唑基，RH 代表橡胶）





橡胶交联的前驱体 (3) 依照下列反应将橡胶分子间交联:



反应 (2-3-3) 和反应 (2-3-4) 分别生成 (III) 和 (VI), (III) 和 (VI) 是于橡胶分子上结合有硫化促进剂剩余基的多硫化物。通过反应 (2-3-4) 和反应 (2-3-5), 产生橡胶分子间的交联 (V) 和 (VIII)。反应 (2-3-3) 和反应 (2-3-4) 表明, 前驱体中结合的硫原子数随着硫化的进行而逐渐减少, 直到  $x = 0$  时而稳定。

作为活性剂的氧化锌配合 3~5 质量份即可。高于这个用量, 就有补强剂的作用, 使伸应力增高。大量配合氧化锌, 特别是使用细粒子氧化锌时, 使胶料变硬, 可防止硫化罐硫化时成型品变形。细粒子氧化锌加入较少量就有效。细粒子比粗粒子氧化锌可进一步增加次磺酰胺类促进剂的迟效作用。氧化锌活性剂用途广泛, 可用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳, 对噻唑类、次磺酰胺类、胍类、秋兰姆类促进剂均有活化作用。在通用橡胶中, 氧化锌常与硬脂酸配合使用, 这将在后面的有机活性剂中讨论。

## 2. 其他无机硫化活性剂

除氧化锌外的无机活性剂有氧化镁等品种, 生产工艺不大相同, 氧化镁通过煅烧碱式碳酸镁而制得, 氧化钙通过将石灰石或碳酸钙在 900℃ 以上热分解而制得, 碳酸锌通过碳酸钠与硫酸锌反应而制得, 碳酸镁通过苦卤与碱反应而制得, 碱式碳酸铅通过黄丹与冰乙酸反应, 再碳化而制得。莱茵化学公司将一些品种以聚合物预包裹活性组分的预分散体供货, 如氧化钙、氧化镁、一氧化铅和四氧化三铅, 所用的聚合物有二元乙丙橡胶、EVA 等。

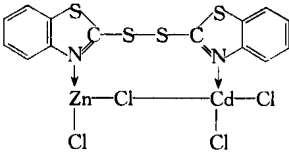
碳酸锌又名透明氧化锌, 有时可替代氧化锌, 在橡胶中的溶解度比细粒子氧化锌大, 硫化活性强, 用于透明橡胶制品。其硫化胶颜色浅, 透明度高, 硬化作用比氧化锌强。另外还能提高胶料的黏滞性, 提高挤出制品和自由硫化制品的形状稳定性, 改善硫化胶力学性能。

高耐热制品使用一氧化铅、四氧化三铅或氧化镉作活性剂, 能提高耐热性。氧化镁除用于天然橡胶和丁苯橡胶外, 还用作氯丁橡胶的硫化剂、活性剂。加有碳酸镁活性剂的硫化胶耐热性好, 生热低。氯化亚锡用作酚醛树脂硫化丁基橡胶的活性剂, 能大大缩短硫化时间。很细的氢氧化钙用作氟橡胶的硫化活性剂。

## 二、有机硫化活性剂

有机活性剂主要是脂肪酸、弱胺、皂类、多元醇和氨基醇等, 主要品种见表 2-3-3。

脂肪酸可进一步提高氧化锌在噻唑类促进剂中的活性作用。关于其作用机理，以硬脂酸为例，一般认为是硬脂酸与氧化锌生成硬脂酸锌可溶性盐，增加了活性剂对促进剂的活化能力。脂肪酸用量多了就具有软化剂的功用，有助于炭黑在胶料中的分散。硬脂酸作活性剂的一般用量为 0.5 ~ 2.0 质量份。油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸也可用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的活性剂，也可作增塑剂和软化剂，但因为不饱和，硫化胶的耐老化性不如硬脂酸。

名 称	分 子 式
硬脂酸	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$
油酸	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
亚油酸	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{CH}=\text{HCH}_2 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
硬脂酸锌	$[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COO}]_2 \text{Zn}$
三乙醇胺	$\text{N} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH})_3$
二乙醇胺	$\text{HN} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH})_2$
乙醇胺	$\text{H}_2 \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \text{OH}$
二甘醇	$\text{HOCH}_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$
活性剂 NH-1	<div></div> <p>(促进剂 DM - 氯化锌 - 氯化镉络合物)</p>

用硬脂酸锌可以代替氧化锌和硬脂酸，硫化活性高，在透明橡胶中能够多量配合。丙烯酸锌和二甲基丙烯酸锌能用作过氧化物硫化剂的活性助剂，与过氧化物一起用于橡胶的硫化，与橡胶分子链结合形成复杂的交联网络，不但提高交联效果，还能赋予橡胶高硬度和拉伸强度。在用过氧化物硫化三元乙丙橡胶和丁腈橡胶时，这两种锌盐都是非常有效的活性助剂，都能在增加橡胶硬度和拉伸性能的同时，保持很好的伸长率。而丙烯酸锌对于提高硫化胶硬度、提高拉伸性能和金属表面的粘接性最为有效，二甲基丙烯酸锌有比较好的综合性能。甲基丙烯酸酯类化合物是过氧化物硫化剂常用的活性助剂，如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，这在硫化剂部分已有讨论。在聚氨酯橡胶和 EVA 的过氧化物硫化中，三烯丙基化合物活性效果好，如氰脲酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯等。

对加有硅酸盐等白色无机填充剂的胶料，三乙醇胺等氨基醇类化合物是硫化活性剂，也能改善填充剂的分散性。白炭黑是橡胶工业广泛使用的白色补强填充剂，比表面积大，表面附有许多硅烷醇和游离水分，容易附着氧化锌和促进剂，使硫化速度和补强效果下降。使用活性剂既能避免氧化锌和促进剂被白炭黑吸附而影响硫化速度；

还能增加 pH 值（白炭黑 pH 值约 5.8~7.3，微酸性）；还能活化白炭黑表面，提高分散性，改善制品物理机械性能。工业上一般使用醇类和胺类物质作白炭黑胶料的活化剂，如二甘醇、聚乙二醇、莱茵化学公司的 Rhenofit 1987（尿素为主要成分的活性物质和表面活性剂的组合物，结合于高活性二氧化硅上）和 Rhenofit 3555（以胺为主要成分的活性物质的组合物，结合于高活性二氧化硅上）。这些品种的外观和优缺点见表 2-3-4。根据这些品种的特点，并用的活化效果好，而且经济。根据胶料中白炭黑用量的不同，推荐各品种并用的份数见表 2-3-5。通过使用这些活性剂，可提高制品的回弹力和耐磨性，改善白炭黑的分散性，促进硫化。

2-3-4 活性剂外观和优缺点

品名	二甘醇	聚乙二醇	Rhenofit 1987	Rhenofit 3555
外观	黏稠液体	蜡状物质或粉末	白色细粉末	白色粉末
优点	活性高，价格低	活性高，价格适中	适合透明、白色制品，不焦烧	活性极高，不喷霜
缺点	喷霜，吸潮，焦烧	喷霜，轻微焦烧	活性稍低	易焦烧

2-3-5 活性剂用量推荐表

用量 / 质量份 活 性 剂	100 质量份白炭黑				50 质量份白炭黑			
二甘醇	4	4			2	2		
聚乙二醇	2	2	6	6	1	1	3	3
Rhenfit 1987	2 ~ 4		2 ~ 4		1 ~ 2		1 ~ 2	
Rhenofit 3555		2 ~ 4		2 ~ 4		1 ~ 2		1 ~ 2
总计	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	4 ~ 5	4 ~ 5	4 ~ 5	4 ~ 5

第二节 活化剂

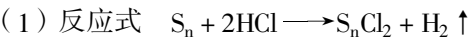
一、无机活化剂

1. 氯化亚锡

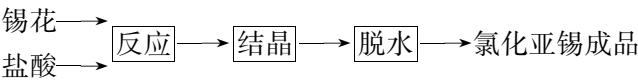
分子式 S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub>

**物理性质** 白色或半透明晶体。相对密度 3.95。熔点 246℃。沸点 623℃。溶于水、乙醇和乙醚。在空气中被氧化成不溶性氯化物。橡胶工业一般用其二水化合物。二水化合物为无色针状或片状晶体，相对密度 2.71，熔点 37.7℃，加热至 100℃ 时失去结晶水。溶于水和乙醇。

**制造方法** 盐酸法。将金属锡与盐酸直接反应而得。



(2) 工艺流程



**主要技术指标**

指标	数值	指标	数值
纯度/%	≥98	硫酸盐/%	≤0.05
铅/%	≤0.15	砷/%	≤0.01

**用途** 用作丁基橡胶酚醛树脂硫化时的活性剂，它能大大缩短胶料的硫化时间。

**用法** 混炼时直接加入胶料使用。

**注意事项** 对皮肤和呼吸器官有刺激作用，使用时要戴口罩和手套。

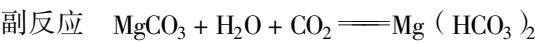
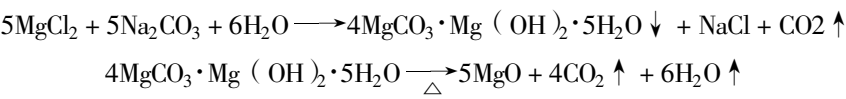
2. 氧化镁

**其他名称** 轻质氧化镁

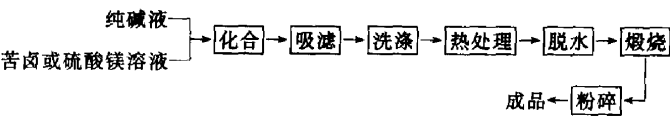
**物化性质** 白色轻松粉末，相对密度 3.20 ~ 3.23。不溶于水和乙醇，溶于酸和铵盐。

**制造方法** 将纯碱溶液和苦卤（主要成分为氯化镁）或硫酸镁溶液在 50 ~ 55℃ 反应，生成碱式碳酸镁沉淀。将沉淀过滤洗涤，经热处理后再脱水、煅烧、粉碎得成品。煅烧温度 900℃ 左右，时间约需 8h。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
氧化镁含量/%	≥ 95	硫酸盐（以 SO <sub>4</sub> 计）/%	≤ 0.2
灼烧减量/%	≤ 3	铁盐（以 Fe 计）/%	≤ 0.05
氧化钙/%	≤ 1	锰盐（以 Mn 计）/%	≤ 0.003
盐酸不溶物/%	≤ 0.1	筛余物（80 孔/cm <sup>2</sup> ）/%	≤ 0.1
氯化物（以 Cl 计）/%	≤ 0.035	表观密度/（mL/g）	7

**用途** 天然橡胶和丁苯橡胶的硫化活性剂和无机促进剂。在丁苯橡胶中能改善抗焦烧性能。可用于各类氯丁橡胶，用作硫化剂、活性剂和无机促进剂。在氟橡胶中可用作氟化氢的接受体，能提高热稳定性。用于氯磺化聚乙烯能改善硫化胶动力学性能。还可用作丁腈橡胶的补强剂。用于制造上述类型橡胶的制品，用于轮胎缓冲层胶料时，能提高屈挠性能和层间的黏合力。

**用法** 本品在含氧化锌的氯丁橡胶中使用时，用量可高达 5.0 份。用作硬质胶促进剂时，适于蒸汽硫化。

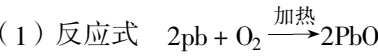
**注意事项** 在空气中能吸收水分和二氧化碳使其活性降低；故应密封贮存。

3. 一氧化铅

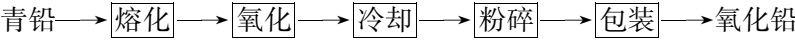
**其他名称** 黄丹、密陀僧

**物化性质** 黄色粉末，相对密度 9.53，熔点 888℃，沸点 1470℃，不溶于水、乙醇，溶于乙酸、稀硝酸。有毒！在 300~450℃的空气中可转化为 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，但在更高的温度下又转化为 PbO。贮存时应与酸碱隔离，并避免受潮。

**制造方法** 将青铅（电解铅）在铅锅中加热至 400℃左右使之熔化，然后在大铅锅中不断搅拌氧化，由鼓风机抽出灰丹，并在电炉中二次氧化生成一氧化铅，经冷却粉碎即为成品。



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
硝酸不溶物/%	≤ 0.2	100 目筛余物/%	≤ 0.05
纯度（一氧化铅）/%	≥ 99.0	加热减量/%	≤ 0.1

**用途** 天然橡胶及合成橡胶用硫化活性剂，对噻唑类、醛胺类促进剂有活性作用，能加快硫比速度，改善力学性能。也可用作无机促进剂。硫化速度中等，适于热空气、直接蒸汽和模压硫化。在氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯中可用作硫化剂，还能改善硫化胶的耐酸和耐水性能。用于氯醚橡胶能改善耐性和耐老化性能。对用对酞二肟作硫化剂的三元乙丙橡胶硫化也有活化作用。本品还是防射线制品的重要配合剂，可用于制造 X 光防护制品、硬质胶和绝缘制品等。

**用法** 本品有焦烧倾向，使用硬脂酸和松焦油能改善抗焦烧性能。与氧化镁并用，能改善耐热性能。

**注意事项** 本品相对密度大，有毒，在一般制品中不常用。它与胶料中的硫黄作用可主成黑色硫化铅，使制品变黑，不宜用于浅色制品。易吸潮，结团，影响分散，故应密封贮存。

4. 氧化锌

**其他名称** 锌白、锌氧粉

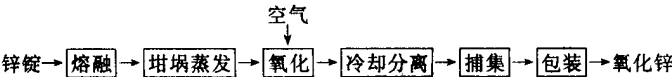
**分子式** ZnO

**物化性质** 白色六角晶体或粉末。相对密度 5.41 ~ 5.67。熔点 1975℃ (5.27MPa)。加热至 1800℃ 升华。在高温时呈黄色，冷后恢复白色。折射率 (n<sub>D</sub>) 2.0041。本品系两性氧化物。溶于酸、碱金属氢氧化物、氨水、碳酸铵和氯化铵溶液，不溶于水和乙醇，无嗅，无毒。在空气中能吸收二氧化碳和水。宜贮存于干燥处，并与酸性或碱性物质相隔离，以免变质。

**制造方法** (1) 间接法氧化锌 由电解锌锭在 600 ~ 700℃ 下经熔融后导入高温坩埚，金属锌在 1250 ~ 1300℃ 的坩埚内经蒸发后用热空气进行氧化，生成的氧化锌经冷却、分离捕集即得成品。

① 反应式  $2\text{Zn} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ZnO} + \text{CO}$

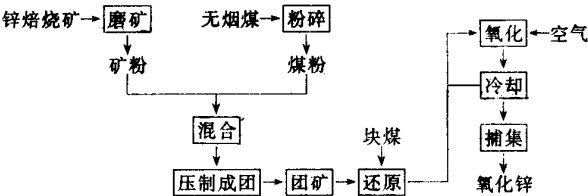
② 工艺流程



(2) 直接法氧化锌 将优质锌焙烧矿碾磨为矿粉，过 80 目筛。然后将矿粉与无烟煤粉混合，在一部分粘结剂的存在下压制成团矿，并将其放入一具有特殊炉篦的反射炉内（事先加有一层无烟块煤）鼓风加温，焙烧炉中的氧化锌即为碳或一氧化碳还原而放出锌蒸气，锌蒸气在氧化室内被进入室内的空气中的氧气、二氧化碳等氧化而成氧化锌。

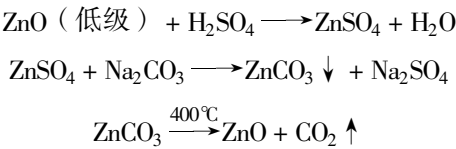
① 反应式 还原反应  $\text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}$   
 $\text{ZnO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$   
氧化反应  $2\text{ZnO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ZnO}$   
 $\text{Zn} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$

② 工艺流程

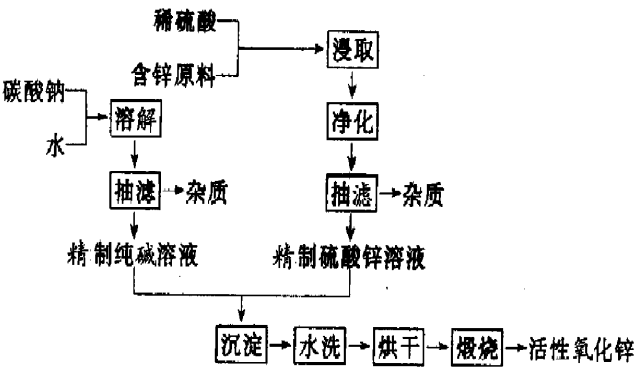


(3) 活性氧化锌（湿法） 将低级氧化锌或锌矿砂等含锌原料，用硫酸（或盐酸）在 pH 值为 5.4 的情况下浸取并除去杂质。所得精制硫酸锌溶液，经用碳酸钠沉淀获得碳酸锌，后者经水洗后于 120 ~ 140℃ 的温度下干燥，然后在 400℃ 的高温下煅烧，得活性氧化锌。

①反应式



②工艺流程



主要质量指标

(1) 间接法氧化锌

指标	数值		指标	数值	
	一级	二级		一级	二级
纯度（氧化锌）/%	≥ 99.5	99.0	氧化铜/%	≤ 无	0.0005
金属锌/%	≤ 无	0.008	灼烧减量/%	≤ 0.3	0.4
氧化铅/%	≤ 0.06	0.15	100 目筛余物/%	≤ 无	无
锰/%	≤ 无	0.0003			

(2) 直接法氧化锌

指标	数值		指标	数值	
	一级	二级		一级	二级
纯度（氧化锌）/%	≥ 99.0	99.0	盐酸不溶物/%	≤ 0.03	0.04
金属锌/%	≤ 无	无	灼烧减量/%	≤ 0.5	0.7
氧化铅/%	≤ 0.05	0.15	100 目筛余物/%	≤ 无	无
锰/%	≤ 0.0005	0.001	水溶性盐/%	≤ 0.3	0.4
氧化铜/%	≤ 0.001	0.006			

(3) 活性氧化锌

指标	数值	指标	数值
氧化锌含量/%	95 ~ 98	氧化铅/%	≤ 0.04
水分/%	≤ 0.7	氧化锰/%	≤ 0.0005
水溶性盐/%	≤ 0.7	氧化铜/%	≤ 0.0002
盐酸不溶物/%	≤ 0.02	100 目筛余物/%	≤ 0.1

**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳的活性剂。有时也用作补强剂和着色剂，亦可用作氯丁橡胶的硫化剂和改善导热性能的配合剂。按其生产方法不同可分为间接法氧化锌、直接法氧化锌和活性氧化锌三种。它是橡胶工业最重要的无机活性剂，加入胶料不仅能加快硫化速度，还能提高交联度。对噻唑类、次磺酰胺类、胍类、秋兰姆类促进剂有活化作用。在氯丁橡胶中可作酸接受体。广泛用于各类橡胶制品，尤其是用于透明橡胶制品和与食物接触的制品。

**用法** 一般用量为 3.0 ~ 5.0 份。用于氯丁橡胶作硫化剂时，宜与氧化镁并用，以改善抗焦烧性能。可以水分散体形式用于胶乳。

**注意事项** 在氯磺化聚乙烯中因能催化生成氯化氢，应避免使用。铅、铁、铜能使制品变色，镉能阻止氧化锌对某些促进剂的活化作用，这些微量金属还影响制品的老化性能，故所用氧化锌中必须使这些杂质含量降低，尤其不应含铅和镉。

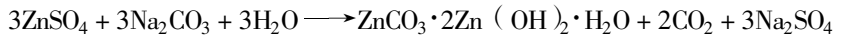
5. 碳酸锌

**分子式**  $\text{ZnCO}_3$

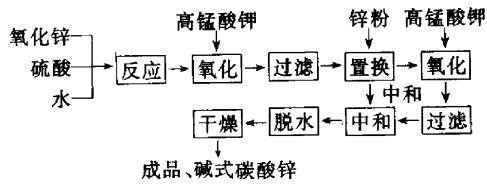
**物化性质** 白色结晶粉末，含不定量的氧化锌和水。相对密度 4.42。300℃失去二氧化碳而成氧化锌。

**制造方法** 采用硫酸锌法制得碳酸锌。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标	数值	指标	数值
纯度/%	≥ 57	重金属/%	≤ 0.05
灰分/%	70 ~ 74	200 目筛余物/%	≤ 6
水分/%	≤ 2.5%		



**用途** 用作天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶和氯磺化聚乙烯的活性剂，有时可替代氧化锌。由于分子量不同，要获得同样的硫化程度，用量要高于氧化锌。它在橡胶中的溶解度比细粒子氧化锌大，故在制造透明制品时可大量使用。其硫化胶颜色浅，透明度高，在胶料中硬化作用也较氧化锌强。它还能大大提高胶料的粘滞性，提高挤出制品和自由硫化制品的形状稳定性，改善硫化胶的力学性能。

**用法** 可于混炼时直接加入胶料使用。

**注意事项** 本品不溶于水和酸性有机溶剂，可稳定贮存两年以上。

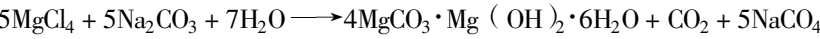
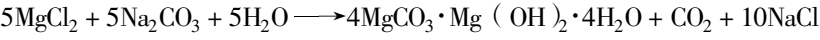
6. 碳酸镁

**分子式**  $MgCO_3$

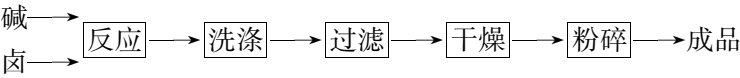
**物化性质** 白色粉末，无臭，几乎无味。相对密度 2.19。溶于酸，不溶于水及酒精。

**制造方法** 苦卤与碱反应制得。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



主要技术指标

指标		数值		指标		数值	
		一级	二级			一级	二级
水分/%	≤	2.5	3.5	氯根/%	≤	0.5	0.3
盐酸不溶物/%	≤	0.15	0.2	氧化镁/%		41 ~ 45	41 ~ 45
铁铝氧化物/%	≤	0.2	0.3	碱度 [ Mg ( OH ) <sub>2</sub> ]	≤	0.4	0.6
氧化钙/%	≤	0.6	1.2	40 目筛余物/%	≤	0	0.5
硫酸根/%	≤	0.15	0.3				

**用途** 用作天然橡胶和合成橡胶的硫化活性剂和补强填充剂。其硫化胶耐热性能好，生热低。常用于工业制品，特别适用于制造透明、半透明橡胶制品。多用于制造胶管、胶带、胶板、胶鞋及体育卫生制品。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 本品易吸湿，分散性不好，易焦烧。

7. 氧化钙

分子式 CaO

物化性质 白色粉末。相对密度 3.35。易溶于酸，难溶于水，但能与水化合成氢氧化钙。

制造方法 用石灰石或碳酸钙在 900℃ 以上热分解制取。

反应式  $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

用途 用作天然橡胶和合成橡胶的硫化活性剂，也是一种干燥剂。作活性剂时其所得制品易碎，耐老化性能较差。但它在胶料中能吸收硫化过程中产生的气体或水气，防止制品出现气孔。亦可用于低压硫化制品和对水分比较敏感的含尼龙纤维的胶料。本品亦用作橡胶与金属黏合中间层硬质胶较好的促进剂。

用法 可直接加入胶料使用。

注意事项 本品极易吸潮，应贮存于干燥环境中。

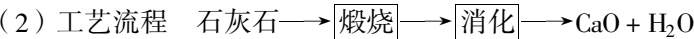
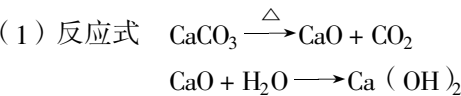
8. 氢氧化钙

其他名称 消石灰、熟石灰

分子式  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

物化性质 外形为细腻的白色粉末。相对密度 2.24。加热至 580℃ 失水成为氧化钙。在空气中吸收  $\text{CO}_2$  而变成为碳酸钙。溶于酸，难溶于水。溶于甘油，不溶于乙醇。

制造方法 石灰石煅烧成氧化钙，加水消化，得氢氧化钙。



主要技术指标

指标		数值	
Ca(OH) <sub>2</sub> 含量/%	≥	98	90.0
Fe 含量/%	≤	0.35	0.35
盐酸不溶物/%	≤	0.1	0.1
镁及碱金属 (MgO 计)/%	≤	0	2.0
细度 (100 目)		通过	通过
外观		白色粉末	

用途 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的硫化活性剂，能提高硫化速度。在丁苯胶料中，除含秋兰姆和槽法炭黑的胶料处，其活性较氧化锌强。大量用于再生胶，能防止产生气孔。还用作氟橡胶的活性剂，具有很低的压缩变形。亦可用作补强填充剂。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 有极强的吸湿性，能吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钙。应在密闭、干燥下贮存。

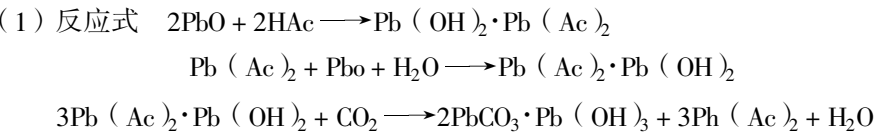
9. 碱式碳酸铅

**其他名称** 铅白、白铅粉

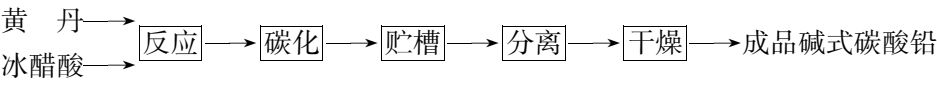
**分子式**  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$

**物化性质** 白色粉末，无味，有毒。相对密度 6.5 ~ 6.8。不溶于水，溶于酸时，可放出二氧化碳气体。

**制造方法** 将黄丹、冰醋酸与水在母液槽中混合，使黄丹中 PbO 的浓度达 230 ~ 250g/L 搅拌形成碱式醋酸碱，后进行碳化即得碱式碳酸铅。



(2) 工艺流程



**主要技术指标**

指标	数值	指标	数值
外观	松、白、滑	醋酸不溶物/%	≤ 0.5
纯度 $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2] / \%$	≥ 98.5	吸油量/%	8 ~ 12
水分/%	≤ 1		

**用途** 用作天然橡胶和合成橡胶的硫化活性剂，对噻唑类促进剂有活化作用。单独使用时可用作无机促进剂，但促进效果较弱。使用时容易操作。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 本品有毒，不能用于与食物接触的制品。

二、有机活性剂

1. 硬脂酸

**其他名称** 十八（烷）酸

**物化性质** 纯品是带有光泽的白色柔软小片。相对密度 0.9480（20℃），熔点 70 ~ 71℃，沸点 383℃。折射率（ $n_D^{20}$ ）1.4299。在 90 ~ 100℃下慢慢挥发。极微溶于水，能溶于乙醇、丙酮，易溶于苯、氯仿、乙醚、四氯化碳、二硫化碳、醋酸戊酯、甲苯。工业品为白色或微黄色颗粒或块状物，为硬脂酸和软脂酸混合物，亦含少量油酸。稍有脂肪味，无毒。宜贮于阴凉通风干燥处。

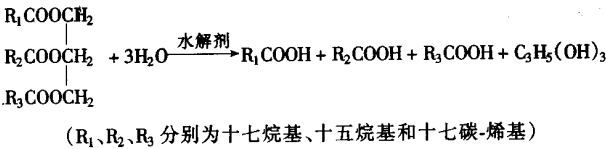
**制造方法** 工业硬脂酸的生产方法主要有分馏法和压榨法两种。

(1) 分馏法 在水解锅中加棉子油硬化油 6000kg，水解剂硬脂酸甲酚磺酸和硬脂酸萘磺酸 120kg。通入蒸汽加热至油层透明后，加水 4200kg。继续加热至沸。常压下反应 7.5h，沉清 0.5h，分离下层甘油水。此后再加水解剂 120kg。通入蒸汽加热到油层透明后，加水 3600kg，反应约 10h，当混合酸价达 190 以上时即为水解终点。此后沉清 0.5h，分离甘油水后，加盐 7kg、水 3600kg 进行水洗。再用盐 14kg、水 4200kg 进行二次洗涤。第一次洗涤后沉清 0.5h，第二次洗涤后沉清 2h 分尽下层酸水后，取上层混合脂肪酸备用。

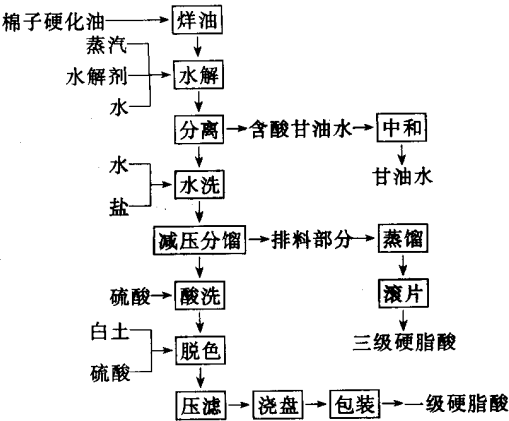
利用真空将混合脂肪酸 2000kg 吸入蒸馏釜内，进行减压分馏（釜温 250 – 255℃，塔温 210 ~ 220℃，顶温 200 ~ 210℃，预热温度 220℃，塔顶真空残压 0.5 ~ 0.9kPa，压差 2 ~ 2.67kPa）。在进料、出料和排料达平衡后，一面出料，一面进料，一面排料。比例是：出料 40%，排料 60%，进料 100%。排料用于制造三级硬脂酸。出料经分析碘值达 2 以下后，将 1000kg 硬脂酸和 3kg92.5% 的硫酸先后投入酸洗锅，煮沸洗涤。割尽酸脚后，取硬脂酸 450kg 投入脱色锅加热到 100℃，并先后加入化学纯硫酸 150ml 及干燥白土 11kg，然后在加热（105℃左右）、减压（真空残压 45.3 ~ 53.3kPa）及搅拌下脱色约 45min，此后经压滤、浇盘成型，即得一级硬脂酸。

取上述减压分馏的排料 640kg，在蒸馏釜内喷入过热蒸汽进行减压蒸馏（残压 22.7kPa）。一面出料，一面进料，总进料量 3200kg。收集 290 ~ 320℃ 馏分的脂肪酸，经脱水浇盘成块状三级硬脂酸，或经喷雾成粉状三级硬脂酸。

①反应式

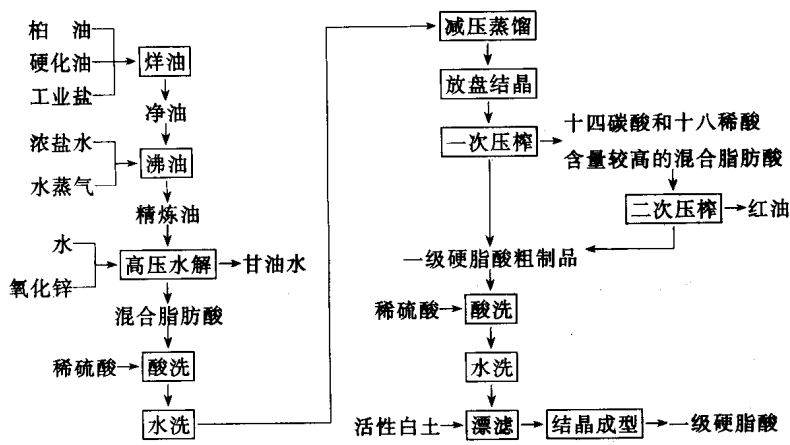


②工艺流程



(2) 压榨法 以动植物油为原料，在水解剂（如氧化锌）存在下经商压水解（压力 1.18 ~ 1.47MPa）、洗涤、减压蒸馏、压榨、漂白结晶等工艺制得一级硬脂酸。

工艺流程



主要技术指标

指标		数值			
		一级	二级	三级	四级
灰分/%	≤	0.03	0.03	0.03	0.04
凝固点/℃	≥	54 ~ 57	54	52	52
酸值/(mgKOH/g)		205 ~ 210	203 ~ 218	198 ~ 218	188 ~ 218
碘值	≤	2	4	8	16
pH 值		4 ~ 7	4 ~ 7	4 ~ 7	4 ~ 7

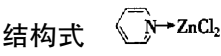
**用途** 天然橡胶、除丁基橡胶以外的合成橡胶及胶乳广泛使用的硫化活性剂。亦可用作增塑剂和软化剂。作活性剂时能起到酸型活化作用，能与金属氧化物形成可溶性盐，增加金属氧化物对促进剂的活化能力。在胶料中它是氢离子和硬脂酸根离子的来源，在硫化过程中起缓冲作用。尤其当氧化锌存在时，它为游离基反应氢原子的源泉。作软化剂时，能减少混炼时粘辊现象，有助于炭黑分散。

**用法** 一般用量为 0.5 ~ 2.0 份。如胶料含槽法炭黑，每 10 份炭黑应多加 0.5 份本品。

**注意事项** 本品能影响橡胶的结晶速度，提高纯胶胶料的 T-50 值，用量多时会喷出胶料表面，影响半成品粘着性能，并能迟延硫化反应。

2. 吡啶-氯化锌络合物

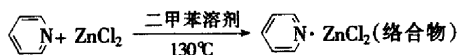
**其他名称** 活性剂 711



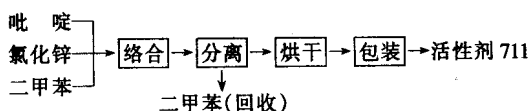
**物化性质** 白色结晶或白色粉末。熔点 136 ~ 157℃。表观密度 1.2 ~ 1.4g/cm<sup>3</sup>。贮藏稳定，但易吸水。

**制造方法** 吡啶和氯化锌在二甲苯溶剂中于 130℃ 下回流 3h，经分离，于 100℃ 下烘干即得成品。

### (1) 反应式



### (2) 工艺流程



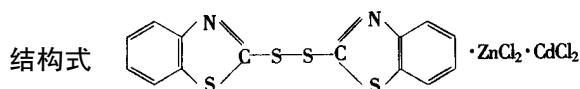
**用途** 硫黄硫化混炼型不饱和聚氨酯橡胶用硫化活性剂，在胶料中分散性良好。既用于纯胶胶料，也用于含炭黑胶料。还可用于天然橡胶和聚氨酯橡胶的并用胶，此时用本品代替氧化锌，可使两种胶统一硫化体系，改善硫化胶的性能。

**用法** 可直接混入橡胶，一般用量为 0.5~0.8 份，并配以 0.5 份硬脂酸镉和 3.5 份促进剂 DM 和 1.0 份左右的促进剂 M。

**注意事项** 易吸水，吸水后可在 70~80℃ 下烘干后使用。

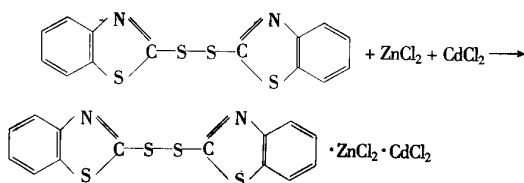
## 3. 二硫化二苯并噻唑 - 氯化锌 - 氯化镉络合物

**其他名称** 活性剂 NH-1

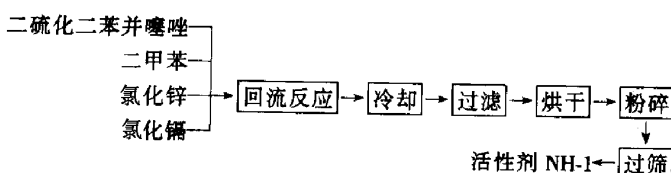


**物化性质** 浅黄色粉末，无味。熔点 213~220℃。不溶于水，难溶于苯及乙醇。在空气中不潮解。

**制造方法** 将二硫化二苯并噻唑置二甲苯中，并加入氯化锌、氯化镉，加热回流一定时间即得活性剂 NH-1。



### (2) 工艺流程



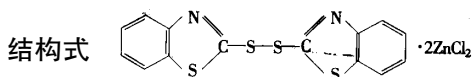
**用途** 硫黄硫化不饱和聚氨酯橡胶的硫化活性剂。在硫化温度下能分解出氯化锌和氯化镉，以促进硫化。硫化胶性能良好。

**用法** 一般用量为 0.5 ~ 1.0 份。

**注意事项** 宜贮存于阴凉干燥处。

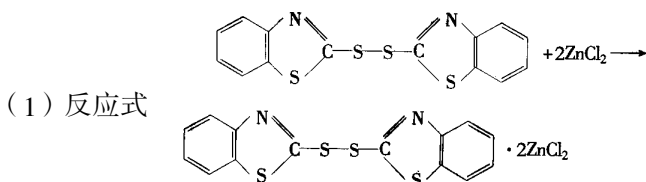
#### 4. 二硫化二苯并噻唑 - 氯化锌络合物

**其他名称** 活性剂 NH - 2



**物化性质** 黄色粉末。相对密度 1.85，不溶于水，难溶于苯及乙醇。基本无毒。

**制造方法** 将二硫化二苯并噻唑与二甲苯制成悬浮液，在搅拌下加入氯化锌，于 136 - 144℃ 回流一定时间后即得活性剂 NH - 2。



(2) 工艺流程 同活性剂 NH - 1

#### 主要技术指标

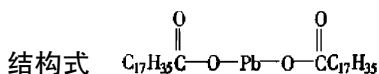
指标	数值
外观	黄色粉末
熔点/℃	222 ± 7
细度 (100 目筛余物)	无

**用途** 硫黄硫化不饱和聚氨酯橡胶硫化活性剂。能有效加快硫化速度，对操作安全性没有影响，对硫化胶的耐磨性及耐撕裂性能亦无损害。

**用法** 一般用量 0.5 ~ 1.0 份。

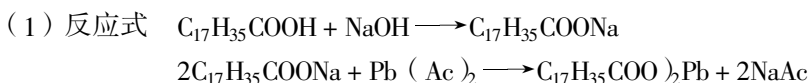
**注意事项** 宜贮存于阴凉干燥处。

#### 5. 硬脂酸铅

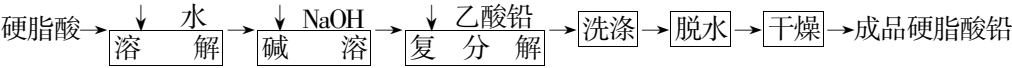


**物化性质** 白色微细粉末或粒状物。相对密度 1.37 (25℃)。熔点 104 ~ 109℃。游离硬脂酸 ≤ 1.0%。不溶于水，溶于热的乙醇和乙醚，微溶于松节油、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等。在有机溶剂中加热溶解后再经冷却变成胶状物。遇强酸分解为硬脂酸和相应的铅盐。在空气中有吸湿性。

**制造方法** 先将硬脂酸与烧碱制成稀皂液，再加乙酸铅进行复分解制得。



(2) 工艺流程



**用途** 是天然橡胶、合成橡胶和胶乳的硫化活性剂，有助于稳定硫化并在低级胶中有防止焦烧的作用。它还能作软化剂、化学稳定剂。在乙烯中可防止化学降解。

**用法** 混炼时可直接加入胶料使用。

**注意事项** 有很强的吸湿性，贮存时注意防潮。

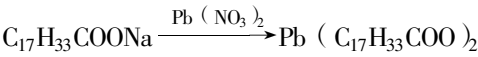
6. 油酸铅

**结构式**  $\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$

**物化性质** 白色粉末或蜡状固体。熔点 80℃，相对密度 1.25。溶于乙醇、苯、松节油、乙醚、二硫化碳，不溶于水。

**制造方法** 由油酸钠与硝酸铅作用而得。

**反应式**



**用途** 用于天然橡胶、合成橡胶及胶乳，作活化剂。也可用作增塑剂和软化剂。能改善胶料加工性能，防止胶料喷霜。还能稳定低级胶的硫化，有助于防止焦烧。

**用法** 混炼时直接加入胶料使用。

**注意事项** 有污染性，能使制品变黑。

7. 乙醇胺

**其他名称** 2-氨基乙醇

**结构式**  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

**物化性质** 五色透明液体，具氨味，有毒、呈强碱性。相对密度 1.017 ~ 1.021。熔点 10.5℃。沸点范围 166 ~ 174℃。闪点约 94℃。吸湿性颇强，可与水及乙醇以任意比例混溶，能溶于氯仿，微溶于乙醚。

**制造方法** 见二乙醇胺。

**用途** 用作非炭黑补强填料的活性剂，也可用作防水剂和分散剂。用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳。在丁苯橡胶中对某些促进剂有活化作用。

**用法** 可直接加入胶料及胶乳使用。

8. 二乙醇胺

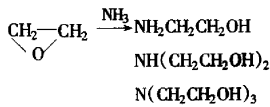
**其他名称** 2, 2'-亚胺基二乙醇

**结构式**  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

**物化性质** 白色结晶。熔点 28℃，沸点 270℃，相对密度 1.0966 (20/4℃)，折射率 1.4776。闪点 137℃。易溶于水、甲醇、丙酮；在 25℃ 苯中的溶解度为 4.2%，乙醚中为 0.8%，四氯化碳中为 0.1% 以下。熔化时为无色至微黄色黏稠液体。稍有氨味。另溶于乙醇，能溶于水，微溶于乙醚。



**制造方法** 由环氧乙烷与氨反应得到二乙醇胺，同时也得到一乙醇胺和三乙醇胺。

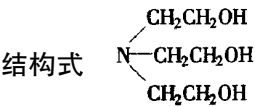


**用途** 用于丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶及胶乳。能中和陶土的酸性，缩短加工时间。

**用法** 可直接加入胶料及胶乳使用。

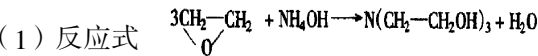
9. 三乙醇胺

**其他名称** 氨基三乙醇、2，2'，2''-三羟基三乙胺。

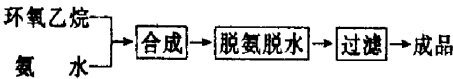


**物化性质** 无色吸湿性黏稠状液体，在空气中变黄褐色。易溶于水和乙醇，微溶于乙醚和苯。相对密度（ $d_4^{20}$ ）1.1242。折射率（ $n_D^{20}$ ）1.4852。沸点 360℃。黏度 0.6Pa·s（25℃）。闪点（开皿）190.55℃。熔点 20~21.2℃。有碱性，能吸收二氧化碳和硫化氢等气体。不能随水蒸气一同挥发。

**制造方法** 由液体环氧乙烷与氨水反应而制得。



**(2) 工艺流程**



**主要技术指标**

指标	数值
纯度/%	> 85
单乙醇胺和二乙醇胺含量/%	< 10
残渣/%	< 5

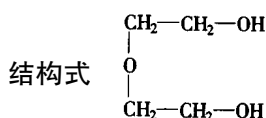
**用途** 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用硫化活性剂。在丁苯橡胶中与某些促进剂并用，在含白油膏的胶料中与促进剂 M 和 D 并用时活化作用较强。本品能中和陶土的酸性，改善操作性能，增加制品的气密性和抗撕裂性能。在干胶和胶乳中还有分散剂的功能。

**用法** 可直接加入胶乳和干胶中使用。

**注意事项** 本品有毒、有氨味，吸湿性强，应密闭贮存于阴凉干燥处。

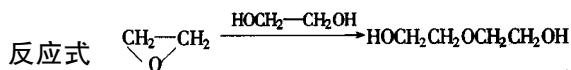
10. 二甘醇

**其他名称** 二羟二乙醚；二乙二醇醚；一缩二乙二醇



**物化性质** 无色透明浆状液体，无味。相对密度 1.17 ~ 1.120。无 230℃ 以下的馏出物，240℃ 以下的馏出物不大于 20%。闪点约 290℃。

**制造方法** 二甘醇为环氧乙烷制乙醇时的副产品。

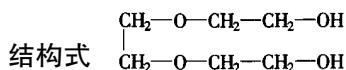


**用途** 用于天然橡胶、合成橡胶及胶乳，作活性剂，亦可作为增塑剂、软化剂、增强剂和防水剂。能改善胶料加工性能。与白炭黑等非炭黑补强填料共用时有防水作用，并能提高胶料硬度。

**用法** 可直接加入胶料使用。

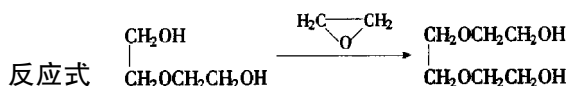
## 11. 三甘醇

**其他名称** 二缩三乙二醇



**物化性质** 无色透明液体。相对密度 1.121 ~ 1.135。沸点范围 275 ~ 300℃。闪点 160℃。具吸湿性。

**制造方法** 本品是环氧乙烷水合制乙二醇的副产品，由二甘醇进一步反应的产物。

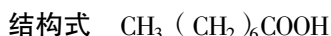


**用途** 在天然橡胶、合成橡胶及胶乳使用非炭黑填料时用作活性剂。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 贮存时注意防潮。

## 12. 辛酸



**物化性质** 油状液体。稍带恶臭味。熔点 16.7℃。相对密度 0.910。极易溶于水。溶于醇、三氯甲烷、醚、二硫化碳、石油醚等工业品为带色半固状物质。

**制造方法** 以辛醛为原料制得。

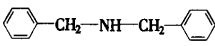
主要技术指标

指标	数值	指标	数值
酸值	366 ~ 396	重金属（以 Pb 计）/ × 10 <sup>-6</sup>	≤ 10
皂化值	366 ~ 398	碘值 ≤	2.0
脂肪酸冻点（凝固点）/ °C	8 ~ 15	灼烧残渣/ % ≤	0.1
相对密度（25/25 °C）	0.910	不皂化物/ % ≤	0.2
砷（以 As 计）/ × 10 <sup>-6</sup>	≤ 3	水分/ % ≤	0.4

**用途** 用作天然橡胶和合成橡胶的硫化活性剂，亦可用作增塑剂。

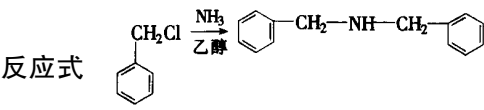
**用法** 可直接加入胶料使用。

13. 二苄基胺

**结构式** 

**物化性质** 无色至淡黄色油状液体。熔点 - 20 °C，沸点 300 °C（部分分解），270 °C（33.3 kPa），相对密度 1.0256（22.4 °C），折射率 1.5743（22 °C），闪点 143 °C。易溶于醇和醚，几乎不溶于水。有氨臭。

**制造方法** 由氯苄与液氨在乙醇中反应而得。



**用途** 用于天然橡胶和合成橡胶使用黄原酸盐促进剂的活性剂，亦用作促进剂。炭黑、陶土和脂肪酸对它抑制作用。在氯丁橡胶中有抗焦烧性能。

**用法** 可直接加入胶料使用，一般用量为 2 ~ 4 份。

14. 月桂酸

**其他名称** 十二酸，十二烷酸

**结构式** CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH

**物化性质** 白色固体，有特殊气味，无毒。相对密度约 0.85。熔点 40 ~ 50 °C。碘值不高于 0.5，酸值 273 ~ 283，皂化值 277 ~ 284。

**制造方法** 工业生产方法可归纳为两类：一是从天然植物油脂经过皂化或高温高压下分解得到；二是从合成树脂酸中分离。

**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的活性剂，亦用作增塑剂和软化剂。能改善加工性能。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 本品不适用于丁基橡胶。

15. 油酸

**其他名称** 顺式 - 9 - 十八烯酸；红油

**结构式** CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH = CH (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH

**物化性质** 无色或淡黄色油状液体，亦有呈红棕色者。有脂肪味，无毒，但不能食用。相对密度 0.89 ~ 0.90。熔点 8 ~ 14。闪点约 185℃。溶于乙醇、乙醚、苯和氯仿，不溶于水。酸值 188 ~ 203；碘值 90 ~ 95。

**制造方法** 将混合脂肪酸投入冷冻锅，搅拌冷却到 10 ~ 20℃，压榨时温度保持 16 ~ 20℃。压榨得到的固体酸继续精制生产硬脂酸；而液体酸进一步冷冻压榨分离饱和脂肪酸，再经脱水精制而得油酸。

主要质量指标

指 标	数 值
外观	淡黄色或黄棕色油状液体
酸值/（mgKOH/g）	185 ~ 202
皂化值/（mgKOH/g）	187 ~ 205
碘价/（g/100g）	80 ~ 100
水分/% ≤	5

**用途** 用于天然橡胶、合成橡胶及胶乳作活性剂，亦可作增塑剂和软化剂。它在胶料中起酸性活化作用，能改善加工性能，但硫化胶的耐老化性能不如硬脂酸。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 本品不适用于丁基橡胶。

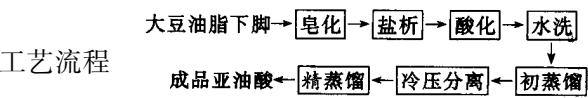
16. 亚油酸

**其他名称** 顺，顺 - 9，12 - 十八碳二烯酸

**结构式**  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

**物化性质** 无色液体。熔点 - 12℃。相对密度 0.901。碘值 181.1。溶于醚和无水的醇中。

**制造方法** 从大豆油皂脚中提取。

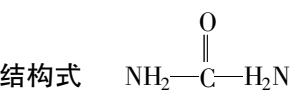


**用途** 用于天然橡胶、合成橡胶及胶乳作活性剂，亦可作增塑剂和软化剂。能改善压出性能和硫化胶的耐屈挠性，但对制品的耐老化性能不利。

**用法** 可直接加入胶料使用。

**注意事项** 本品不适用于丁基橡胶。

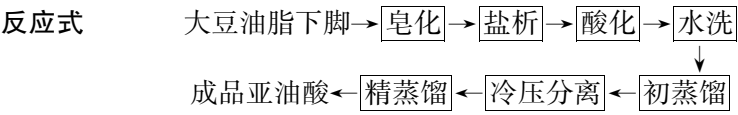
17. 尿素



**物化性质** 白色结晶。熔点 135℃；相对密度 1.323（2014℃）。加热至熔点以上时分解成缩二脲、氨和三聚氰酸。1g 本品可溶于 1mL 水、10mL95% 乙醇、1mL95% 沸

乙醇、20mL 无水乙醇、6mL 甲醇和 2mL 甘油。能溶于浓盐酸，几乎不溶于醚和氯仿。

**制造方法** 氨与二氧化碳反应制得。



**主要质量指标**

指标	数值		指标	数值	
	一级品	二级品		一级品	二级品
总含氮量（干基）/%	≥ 46.3	46.3	碱度（以 NH <sub>3</sub> 表示）/%	≤ 0.015	0.03
缩二脲含量/%	≤ 0.5	1.0	水不溶物/%	≤ 0.01	0.04
水分/%	≤ 0.5	1.0	粕度（φ0.8~2.5mm）/%	90	90
铁（Fe）/%	≤ 0.0005	0.001		≥	

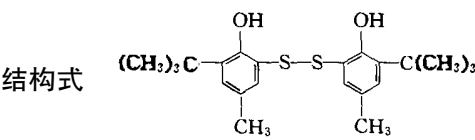
**用途** 本品是天然橡胶和合成橡胶用碱性促进剂的活化剂，亦可用作发泡剂。由于它硫化时分解出氨气，能使制品发泡，但不变色。其发泡孔径中等，分布均匀。

**用法** 可直接加入胶料使用。作发泡剂用时，用量为发泡剂 H 用量的 1.0~1.25 倍。

**注意事项** 温度超过熔点即分散。

18. 再生活化剂 420

**化学名称** 2，2' - 二硫代双（叔丁基对甲酚）

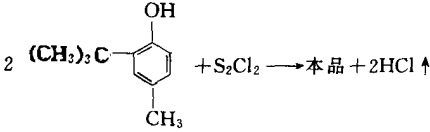


**分子式** C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**分子量** 390.6

**性质** 褐色树脂状物，加热至 40℃ 即成流动液体。全硫量 11% ~ 13%，游离硫 1.5% ~ 2.5%。

**制法** 由单叔丁基对甲酚与一氯化硫反应制得。

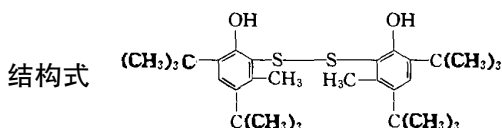


工业生产中采用对甲酚和异丁烯为原料生产抗氧化剂 264 时，产品结晶后的母液，升温至 120~130℃ 脱水后，于 70~80℃ 滴加一氯化硫，回流保温后于 135~140℃ 真空提纯制得活化剂 420。

**用途** 性能优良的再生活化剂。在天然胶、丁苯胶、丁腈胶和氯丁胶等废胶再生中用量 1.0%~2.0%。在中性和微酸性介质中效率较高，在碱性介质中活性急剧下降。

## 19. 再生活化剂 463

化学名称 2, 2' - 二硫代双 (4, 6 - 二叔丁基 - 3 - 甲基苯酚)

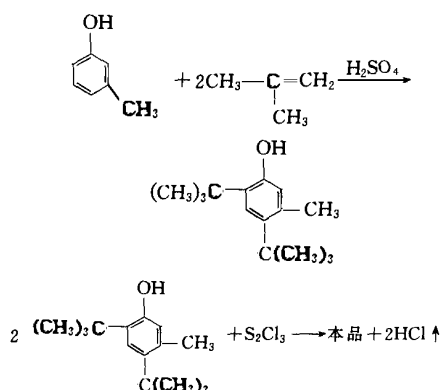


分子式  $C_{30}H_{46}O_2S_2$

分子量 502.7

性质 浅棕色至深棕色树脂状物, 软化点  $45^{\circ}\text{C}$  以上。

制法 间甲酚在硫酸催化下于  $60 \sim 65^{\circ}\text{C}$  与异丁烯烷基化, 得 4, 6 - 二叔丁基 - 3 - 甲基酚, 然后再与一氯化硫在四氯化碳溶剂中于  $70 \sim 75^{\circ}\text{C}$  反应制得。



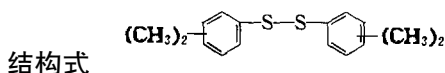
质量标准

外观	褐色树脂状物	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	$\geq 45$
挥发分/%	$\leq 8$		

用途 用作废橡胶的再生活化剂, 对天然胶和再生胶的再生都有较高的活性。本品中水油法、油法和压出法等再生工艺中均可适用, 特别适合于微酸性或中性脱硫介质, 在碱性介质中活性急剧下降。本品还可使再生胶贮存稳定性显著提高。其缺点是再生胶加工时易粘辊, 本身粘度大, 使用不方便, 还有较浓的刺激性气味。

## 20. 再生活化剂 703

化学名称 二硫代双二甲苯

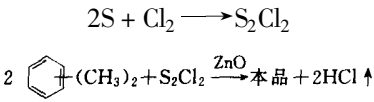


分子式  $C_{16}H_{18}S_2$

分子量 274.3

性质 棕黑色油状液体, 溶于汽油、煤油、苯。微酸性。相对密度 1.120 ( $20/4^{\circ}\text{C}$ )。

**制法** 硫黄与氯气在 70℃ 下合成一氯化硫。在活性氧化锌催化下，混合二甲苯与一氯化硫，在 (65 ± 5)℃ 反应得到二硫代双二甲苯。



消耗定额 (1t 产品)

混合二甲苯 (工业品)	920kg
硫黄 (>99.5%)	280kg
氯气 (>99%)	290kg
活性氧化锌 (含量 80%)	42kg

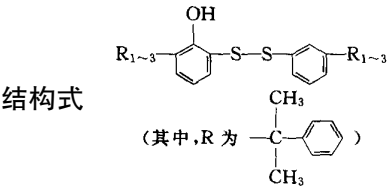
质量标准

相对密度	1.120 (20/4℃)
二甲苯含量/%	≤15
pH 值	5~6

**用途** 本品不但可用作废天然橡胶的再生活化剂，也是丁苯橡胶、氯丁橡胶，丁腈橡胶等合成橡胶的有效再生活化剂。对水油法和油法再生均有效果。在轮胎废胶中用量为 0.6% ~ 1.0%，在胶鞋废料中为 0.3% ~ 0.4% (油法 0.6% ~ 0.7%)。使用本品后，软化剂用量可减少，产品物理性能较好。因它溶于软化油中，易于搅油操作。

21. 再生活化剂 2624

**化学名称** 2, 2'-二硫代双 [单、双或三 (α, α-二甲基苄基) 苯酚]



**性质** 棕红色胶状物，在室温下无流动性，80℃ 时有良好的流动性。含硫量 7% 左右，沸点 > 180℃ (2.7 ~ 4.0kPa)。

**制法** 由苯酚与 α-甲基苯乙烯在硫酸催化下进行芳烷基化反应，生成 α-甲基苯乙烯化苯酚，再与一氯化硫反应而得。

**用途** 废橡胶的再生活化剂，适用于天然橡胶和合成橡胶的废胶再生。在天然橡胶中的用量为 0.3% ~ 0.4%，合成橡胶中的用量为 2% 左右。适用于中性或微酸性脱硫介质。使用本品时最好选用松焦油类的酸性软化剂，因在酸性软化剂中本品的活化效率较高。

## 第四章 抗硫化返原剂的选择、检测、应用

硫化返原是指硫交联键受热降解导致硫化橡胶物理性能下降及使用性能变差的现象。为此，人们研究开发了抗硫化返原剂。消除硫化返原现象。

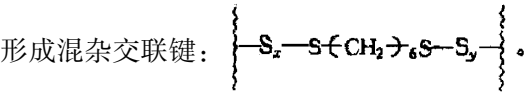
采用传统硫化体系硫化天然橡胶胶料时，硫黄用量多、促进剂用量少，硫化胶中70%以上是多硫交联键结构，其优点是在受力和热作用的条件下，易断裂并再生成，所以具有较高的机械强度。交联键越长，挠曲寿命主越长，撕裂强度越高。可惜多硫交联键的热稳定性较差，受热时间过长便发生断裂，最初形成的多硫交联键的数量下降是造成性能下降的主要原因。多年以来，已普遍采用有效硫化体系或半有效硫化体系，即高促低硫（或硫黄给予体）硫化体系，硫化胶中热稳定性良好的双硫交联键或单硫交联键结构较多，可明显抑制硫化返原、改善耐老化性能，但会使屈挠性能和强度性能下降，则这些性能在动态条件下极为重要。因此，橡胶行业一直在想办法减小硫化返原现象。

### 第一节 后硫化稳定剂

最早推出的专门具有抗硫化返原功效的助剂被称为后硫化稳定剂，是孟山都公司的 Du - ralinkHTS，化学组成为六亚甲基-1, 6-双硫代硫酸钠二水合物。我国山西省化工研究所这一产品的牌号为后硫化稳定剂 HS-258。这是一种白色粉末状产品，在使用过程中不会对制品造成颜色污染。HTS 结构式为： $\text{NaO}_3\text{SS}(\text{CH}_2)_6\text{SSO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

#### 一、作用机理

在二烯烃橡胶的硫化、促进剂硫化过程中，HTS 的六亚甲基双硫基插入多硫键中



当橡胶在硫化过程中或使用过程中受热时，上面的多硫混杂交联键逐渐地脱硫，



形成单硫混杂交联键： $\left\{ \text{S} \leftarrow \text{CH}_2 \right\}_n \text{S}$ 。这种热稳定的单硫混杂交联键比普通

单硫交联键具有更大的柔顺性。这种交联结构固有的柔顺性使耐疲劳性优异，就使得含 HTS 的胶料保持良好的动态性能，如撕裂强度和疲劳寿命。

在钢丝帘线胶料中，将 HTS 与硼酰化钴并用，以 HTS 部分代替钴盐类黏合增进剂，钢丝帘线在无氧盐老化条件下的耐剥离和耐蚀性更好，在不同老化条件下（NaCl 和 FeCl<sub>3</sub> 盐老化、蒸汽老化、有氧及无氧老化）。大部分物理性能的保持率也很好。关于其作用机理，既与上面提到的形成混杂交联键有关，也有钢丝帘线与橡胶中的粘合机理有关，至于 HTS 是如何参与粘合的，目前尚不清楚其作用机理。

二、应用性能

HTS 既用来改善抗返原性和动态稳定性，也能增强镀黄铜钢丝帘线与橡胶之间的粘合性能。HTS 对天然橡胶热老化和疲劳性的影响见表 2-4-1。如表 2-4-1 的结果所示，在传统硫化体系中加入 HTS 后，既可提高橡胶的耐热老化性能，又能保持良好的动态性能。而采用降低硫黄用量、提高促进剂用量虽然改善了耐热老化性能，却牺牲了动态性能。Byron HT 等人的研究还表明，向半有效硫化体系中加入 HTS，能改善耐热老化性和耐热氧老化性，同时还具有与传统硫化体系相同的疲劳性能。将 1~3 质量份 HTS 加入胶料中可以对抗硫化返原性和其他物理性能有一定程度的改善，但也会影响胶料的加工性和硫化性能。只有使整个硫化体系最佳化才能使使用性能获得最大程度的改善，R.N.Datta 等人为改善不同性能所建议的基础配方例见表 2-4-2。

表 2-4-1 HTS 对 NR 胶料热老化和疲劳性能的影响

项 目	数 据			项 目	数 据		
硫黄/质量份	2.5	2.5	1.2	$t_{90}$	73	89	91
促进剂 NS/质量份	0.6	0.6	1.75	(181℃)	—	—	—
HTS/质量份	0	2.0	2.0	$t_{90}$ (140℃)			
300%定伸应力保持率/%				疲劳破坏 (144℃)/千周	197	241	123
10× $t_{90}$ (144)℃	75	91	105	$t_{90}$	127	169	90
5× $t_{90}$ (181℃)	56	68	69	10× $t_{90}$			

表 2-4-2 HTS 配方例（质量份）

成 分	过 硫	高温硫化	低生热	一般用途
硫黄	2.2	1.0	1.3	1.1
促进剂	1.6	2.3	1.1	1.0
硬脂酸	2.7	0.7	2.4	1.6
HTS	1.8	1.6	3.0	2.8

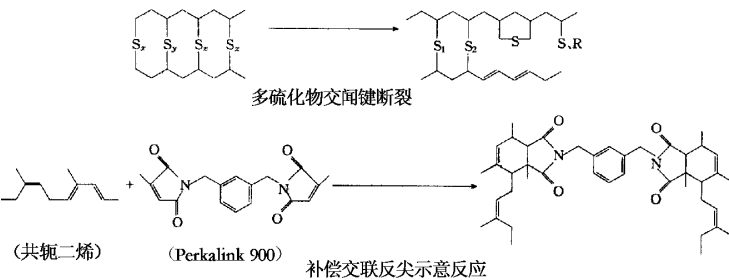
在天然橡胶、异戊橡胶和丁腈/丁苯橡胶胶料中加入 HTS 后，HTS 能改善镀黄铜钢丝帘线与橡胶的粘接保持力，但会降低初始粘接力。一般在钢丝帘线胶中加入 1.0 ~ 1.5 质量份 HTS，硫黄配合量最好在 1.5 质量份以上，给混杂交联键的形成创造一个最佳环境，并且必须加有硬脂酸和氧化锌。因为以钴盐为基础的粘接胶料配方中一般含有很少或不含硬脂酸，如果不补加硬脂酸，用 HTS 直接代替钴盐，效果不好。HTS 优于钴盐的益处还有一点：改善了胶料硫化前的贮存稳定性。应用经验表明，HTS 对纤维帘线橡胶的粘接没有任何不利影响。在镀锌钢丝粘接胶料中钴盐的用量高，相应地带来加工问题，用 HTS 代替一部分钴盐就能解决这一问题。

第二节 抗硫化返原剂

1995 年，工业化生产的抗硫化返原剂 Perkalink 900 由 AK20·Nobel 公司推向市场，这一新产品的化学名称是 1，3-双（柠康酰亚氨基甲基）苯。这一产品和上面介绍的后硫化稳定剂 HTS 目前均纳入后来成立的富莱克斯（Flexsys）公司的业务范畴。

一、作用机理

前面介绍的后硫化稳定剂 HTS 直接参与硫化反应，而 Perkalink 900 的作用机理与 HTS 不同，它不直接参与硫化反应。当硫化返原时，多硫化物交联键断裂，硫化橡胶中有环二硫化物和共轭二烯生成。这时，Perkalink 900 被活化，它与这些共轭二烯或三烯发生狄尔斯-阿德尔反应，生成热稳定的、柔性好的长（长度相当于 7 个硫原子形成的硫交联键）C—C 交联键，从而补偿硫化返原造成的硫交联键的损失。反应过程如下：



Perkalink 900 的补偿交联键不易再发生变化，就能维持交联密度不变，也就保证硫化胶的物理性能不变。除这种补偿效应外，共轭二烯或三烯链节浓度的降低对硫化胶的一些性能（如回弹性、疲劳破坏、热氧老化等性能）也有益处。Perkalink 900 的综合效应使硫化胶的物理性能保持率明显提高，使用性能明显改善，如生热降低，耐爆破性能提高。

另外，在钢丝帘线胶中加入 Perkalink 900 能改善钢丝的黏着性，但其作用机理还不十分明了。

二、应用性能

在传统硫化体系中加入 Perkalink 900 后，比半有效硫化体系的抗硫化返原性好或相当，且过硫一化后生热低、损耗角正切值低（表征滚动阻力低），同时保持传统硫化体系的优异挠曲性能，如同表 2－4－3 所列出的 Perkalink 900＋传统硫化体系与半有效硫化体系的性能一样。

Perkalink 900 的用量要根据所预期的硫化返原程度、促进剂/硫黄比来优化，表 2－4－4 给出了对于不同聚合物类型和硫化体系所推荐的用量。

在钢丝贴胶胶料中加入 Perkalink 900 能明显减少动态疲劳时的生热，老化后钢丝抽出力 and 钢丝附胶率都比空白样的大，损耗角正切值变化小，初始硫化曲线变化不大。这就改善了钢丝与橡胶的粘接耐久性，对硫化特性几乎无影响。

表 2－4－3 Perkalink 900＋传统硫化体系与半有效硫化体系的性能比较

性 能	半有效硫化体系 <sup>①</sup>	Perkalink 900＋ 传统硫化体系
用硫变仪测定的硫化返原率（150℃，60 min 后）/%	9	6
硫化反原后的 300%定伸应力/MPa		
$t_{90}$ ，150℃	15.5	15.2
60 min，150℃	13.5	14.6
耐疲劳，破坏的时次数（应变能 $3.5 \times 10^3 \text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ）/千周		
$t_{90}$ ，150℃	130	160
60 min，150℃	90	150
生热（100℃） $\triangle T$		
$t_{90}$ 150℃	27	30

续表

性 能	半有效硫化体系 <sup>①</sup>	Perkalink 900 + 传统硫化体系
60 min, 150℃ 爆破时间（100℃）/min	37	26
$t_{90}150℃$	14	12
60 $t_{90}150℃$	10	42

①半有效硫化体系胶料配方（质量份）：CMR CV 100，N-330 50，ZnO 5，硬脂酸 2，芳烃油 3，防老剂 4020 2，促进剂 CZ 1.4，硫黄 1.4；Perkalink 900 + 传统硫化体系配方（质量份）：SMR CV 100，N-330 50，ZnO 5，硬脂酸 2，芳烃油 3，防老剂 4020 2，促进剂 CZ 0.8，硫黄 2.5，Perkalink 900 1.0。

2-4-4 Perkalink 900 用量例

聚合物体系	硫化体系	Perkalink 900 用量/质量份
100% NR、IR 或与 > 50% NR、IR 的黄混胶	有效 - 半有效硫化体系	0.25 ~ 0.4
	半有效 - 传统硫化体系	0.5 ~ 0.75
	高硫黄含量体系	0.5 ~ 0.75
SBR/BR 黄混胶	半有效 - 传统硫化体系	0.25 ~ 0.40
其他不饱和聚合物（如 NBR）	半有效 - 传统硫化体系	0.25 ~ 0.5

三、与后硫化稳定剂 HTS 配合使用

Perkalink 900 和后硫化稳定剂都能提高抗硫化返原性和耐热老化性，但因作用机理不同，对使用性能的改善程度也不同，HTS 改善了抗撕裂和耐疲劳等性能，Perkalink 900 降低了生热、提高了抗爆破等使用性能。因此，可根据不同的制品要求来选择使用。在同一胶料中一同使用 HTS 和 Perkalink 900 能协同改善抗返原性和使用性能（如爆破性和耐疲劳性）。表 2-4-5 总结了这两个品种的不同效应和并用效果。

表 2-4-5 HTS 和 Perkalink 900 单独使用及并用性能

硫化体系	半有效硫化体系	传统硫化体系	传统硫化体系 + HTS	传统硫化体系 + Perkalink 900	Perkalink 900 + HTS
工艺性能					
焦烧安全性（ $t_{92}$ ）	100	- / =	-	=	=
最佳硫化时间（ $t_{90}$ ）	100	- / =	= / -	=	=
抗硫化返原性					

续表

硫化体系	半有效硫化体系	传统硫化体系	传统硫化体系 + HTS	传统硫化体系 + Perkalink 900	Perkalink 900 + HTS
长时间高温物理性能	100	—	+	++	+++
	100	-	+	++	+++
定伸应力	100	=	=/-	=	=
拉伸强度	100	=/+	=/+	=	+
扯断伸长率	100	+	=/+	=	=
使用性能					
生热	100	-	=/+	++	++
耐爆破性	100	-	+	+++	+++
疲劳破坏性能	100	+	+	=	+
撕裂性能	100	+	+	=	+
热稳定性	100	-	+	++	++

注：以 100 为基准，+ 号为高，- 号为低，= 为相等。

R.N.Datta 等人的研究表明，在加有钴盐的钢丝贴胶胶料中并用 HTS 和 Perkalink 900，能使蒸汽老化和盐老化后的钢丝粘着性保持率良好，抗返原性得到改善，模量增加，耐挠曲疲劳性提高，动态疲劳生热降低。对于间甲黏合体系，可成功地用 HTS 和 Perkalink 900 的组合物完全替代，对钢丝粘着性能无任何损失，还改善了焦烧安全性并提供了较慢的硫化速度，这些特性都会改善粘着特性，另外明显降低了生热，过硫化胶料的黏弹性和定伸应力更加稳定，曲挠和撕裂性能得到改善。

第三节 优化组成的锌皂混合物

美国 Struktol 公司和德国 Schill & Seilacher 公司共同以 Aktivator 73 的商品牌号推出活性剂，其抗返原作用优于普通的锌皂活性剂，橡胶行业将这一品种与 HTS 和 Perkalink 900 共同视为专门用来抗硫化返原的一类助剂，所以在抗硫化返原剂中讨论这类活性剂。

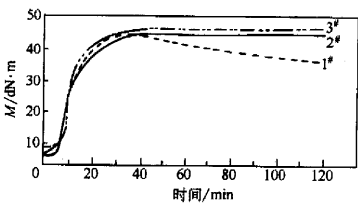


图 2-4-1 3 种配方的硫化曲线

Aktivator 73 是脂肪族和芳香族羧酸锌皂的混合物，我国类似品种是山西省化工研究所的活性剂 SL-272 和 SL-273。这些产品的软化点为 80~105℃，可以在混炼初期加入。这类助剂容易溶于橡胶网络，具有活性剂作用，可以部分或全部替代硬脂酸。这类助剂在硫化时能有效地改善硫化过程，促进硫黄形成热稳定的硫化网络，从而赋予硫化橡胶良好的抗硫化返原性。

于泳等人用国内外的锌皂混合物进行了应用研究。对比胶料配方（质量份）（1#胶料）：天然橡胶 100，炭黑 N660#42，操作油 4.5，防老剂等其他原料 15.5，采用传统硫化体系；2#胶料加有 Aktivator 73#2 份；3#胶料加有山西省化工研究所产 SL-273#2 份。硫化曲线如图 2-4-1 所示，2#胶料和 3#胶料的硫化曲线的平坦性良好。硫化特性和物理性能见表 2-4-6，可以看出，硫化橡胶的耐热氧化性得到提高。

在配合有炭黑，采用传统硫化体系的天然橡胶胶料中加入 Aktivator 73，硫化橡胶在过硫化或较高使用温度下的抗硫化返原性优异，动态生热降低，挠曲至破坏的时间延长。在配合有白炭黑，采用半有效硫化体系的丁苯/顺丁胶料中加有硅烷偶联剂，硅烷可以降低门尼黏度，改善流变性。用 Aktivator 73 代替部分硅烷可进一步改善流动性能，拉伸强度不受影响，300%定伸应力略有降低。20 世纪 90 年代推出的“绿色”轮胎具有降低滚动阻力等环保意义，这种胶料中二氧化硅添加量较大，加工困难，Aktivator 73 是这种胶料的良好加工助剂。

表 2-4-6 硫化特性和物理性能

项 目	1#	2#	3#	项 目	1#	2#	3#
硫化仪数据				300%定伸应力/MPa	13.5	13.2	14.0
ML/dN·m	4.36	6.15	7.24	邵氏 A 型硬度/度	64	67	67
MH/dN·M	46.51	47.21	48.80	130℃，24h 热空气老化后			
t <sub>90</sub> /min	7.13	7.32	7.70	拉伸强度/MPa	5.5	8.8	8.9
t <sub>90</sub> /min	19.98	25.07	26.75	扯断伸长率/%	121	168	166
物理性能				回弹值/%	57	55	56
拉伸强度/MPa	25.6	24.9	25.6	H 抽出力/kN	199	163	175
扯断伸长率/%	504	492	475				

注：硫化条件为 137℃，30 min。

Aktivator 73 也可以与其他的抗返原性助剂配合并用，进一步发挥效能。在缓冲器胶料中，用 Aktivator 73 与后硫化稳定剂 HTS 配合使用，能进一步改善抗硫化返原性，提高耐挠曲性和老化后的抗撕裂性，比单用 Aktivator 73 或 HTS 的效果更好。在实心轮胎胶料中，用 3.5 质量份 Aktivator 73 和 3 质量份硅烷偶联剂 Si 69 代替 4.5 质量份 Si 69，能进一步降低动态生热，这一性能对实心轮胎尤其重要。具体应用性能见表 2-4-7 和表 2-4-8。表 2-4-8 表征厚制品和防震材料中 Aktivator 73 的性能。

表 2-4-7 实心轮胎中 Aktivator 73 和 Si 69 性能对比<sup>①</sup>

项 目	A		B	
Si 69/质量份	4.75		3	
Aktivator 73/质量份	0		3.5	
$T_{90}$ , 150℃	22.8		20.2	
硫化时间（150℃）/min	40	120	40	120
伸长率/%	630	630	640	640
300%定伸应力/MPa	7.2	6.9	7.4	7.1
挠曲生热/℃（150℃，120 min 硫化胶	138		132	

①天然橡胶，50 质量份无机填料，促进剂用次磺酰胺和二苯胍。

表 2-4-8 原制品硫化和防震材料中 Aktivator 73 的性能

项 目	$T_{90}$	175℃下硫化 3 min	
		硬度	定伸应力
对照样	2.2	64	10.2
4 质量份 Aktivator 73	2.5	67	12.1
硫化时间（175℃）/min 压缩永久变形/%	压缩永久变形，70℃，22h（12.7mm 圆盘试样）		
	对照 4 质量份 A－73	对照 4 质量份 A－73	对照 4 质量份 A－73
	4 4	6 6	8 8
	34.4 32	25.1 19.6	23.2 16.8
硫化时间（175℃）/min 硬度 生热/℃	屈挠试验机（2.5cm×3.75cm×5cm 试样）		
	对照 4 质量份 A－73	对照 4 质量份 A－73	对照 4 质量份 A－73
	15 15	20 20	25 25
	58 65	58 65	58 65
	127 126	138 129	142 127

第四节 平衡硫化体系

德固萨（Degussa）公司 Wolff 等人提出平衡硫化的概念，这种硫化体系在正硫化之后相当长时间内，多硫交联键的断裂速率与再生速率保持平衡，使交联密度保持恒定，从而使硫化胶的力学性能保持不变。平衡硫化体系指在硫黄/促进剂体系中加入 Si 69 组成的体系。Si 69 化学名称为双（三乙氧基硅烷丙基）四硫化物，是橡胶工业常用的偶联剂。将 Si 69 与后硫化稳定剂 HTS 对比研究抗硫化返原性的结果表明，在绝氧热老化过程中，加 HTS 的传统硫化体系的性能保持率好；在半有效硫化体系中，加 Si 69 时性能保持率好。

平衡硫化体系的抗返原性优于传统硫化体系，相当于或优于半有效硫化体系；强度和耐疲劳性与传统硫化体系相当，优于半有效硫化体系和有效硫化体系。平衡硫化体系与传统硫化体系和半有效硫化体系的性能比较见表 2-4-9。

表 2-4-9 平衡硫化体系与半有效硫化体系和传统硫化体系的比较

配方和性能	平衡硫化体系		半有效硫化体系		传统硫化体系	
配方/质量份						
Si 69	3.6		0		0	
促进剂 CZ	1.77		0		0.8	
硫黄	1.72		0.5		2.5	
时间（143℃）/min	28	120	10.5	120	26	120
硬度（邵氏 A）	65	64	56	55	58	55
拉伸强度/MPa	21.9		18.6		16.3	
扯断伸长率/%	26.9	450	21.6	680	24.7	630
扯断永久变形/%	550	42	690	38.8	640	21.4
撕裂强度/kN·m <sup>-1</sup>	105.9	10.6	86.7	3.9	86.3	4.4
300%定伸应力/MPa	28	17	4.6	20	7.3	26
返原率/%	—	0	23	0	29	14.6
			—		—	

注：基本配方（质量份） 天然橡胶 100，氧化锌 5.0，防老剂 4010NA1.5，防老剂 D1.0，石蜡 1.2，松焦油 4.5，ISAF 50。

天然橡胶轮胎胎面胶平衡硫化体系中 Si 69/促进剂 M/硫黄的比例为 2.5/1.18/1.07。与促进剂 M 的传统硫化体系和半有效硫化体系相比，平衡硫化体系的弹性明显高，tgδ 和生热性明显低，裂口增长慢，100℃下老化 3 天后强度等性能的保持率高。可见平衡硫化体系的综合性能良好，只是成本较高。

第五节 其他抗硫化返原剂

除了上面介绍的几类抗硫化返原助剂外，还有一些物质具有抗硫化返原性。如二烷基多硫代磷酸锌、丙烯酸酯类、酰亚胺类化合物等。

二烷基多硫代磷酸锌可用作促进剂，其基本性能在促进剂一节中有所介绍。在传统硫化体系的天然橡胶胶料中加入二烷基多硫代磷酸锌，随其用量加大，抗返原性增强，硫化诱导期和正硫化时间缩短。随着硫化温度的升高，硫化诱导期和正硫化时间缩短，但硫化返原率增大（表示抗硫化返原效果变差）。不同温度下二烷基多硫代磷酸锌（SDT/G）对硫化返原率的影响见表 2-4-10。在加有次磺酰胺促进剂的硫化体



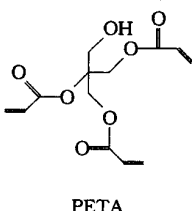
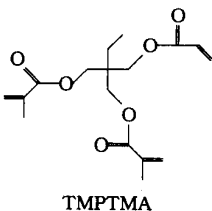
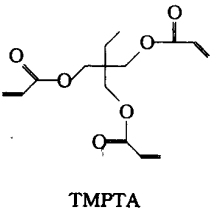
系中加入多硫代磷酸盐，通过形成稳定的交联网络来改善抗返原性。

表 2-4-10 不同温度下加有 SDT/G 的天然橡胶胶料的硫化返原率 R/%

SDT/G 用量/质量份	未加炭黑的天然橡胶胶料的 R			加 N330 的天然橡胶胶料的 R		
	150℃	170℃	190℃	150℃	170℃	190℃
0.9	17.0	28.8	39.5	17.4	26.1	35.6
1.8	11.3	21.8	32.9	11.0	19.3	28.4
2.7	6.6	16.8	27.9	6.5	13.3	21.0
3.6	6.1	12.7	22.9	6.1	12.7	16.4

E.J. Blok 等人研究了 3 种多官能团丙烯酸酯的性能，并与抗硫化返原剂 Perkalink 900 进行了对比。因为这些丙烯酸酯能像 Perkalink 900 一样发生狄尔斯-阿德尔反应，通过形成新的交联键降低返原程度。

研究的丙烯酸酯化合物有三丙烯酸三羟甲基丙烷酯（TMPTA）、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯（TMPTMA）和三丙烯酸季戊四醇酯（PETA），化学结构式如下：



不加抗硫化返原剂和加有 Perkalink 900、PETA、TMPTMA 及 TMPTA 的天然橡胶胶料在不同硫化时间下的性能见 2-4-11。由表 2-4-11 中数据可见，胶料 180℃ 下分别硫化 2.4min、8.4min 和 24min，所有胶料都达到了最大扭矩，尚未返原；硫化时间为 8.4min 时，胶料 2、胶料 3 和胶料 5 的返原程度最大；硫化时间为 24min 时，胶料 2 和胶料 3 又几乎达到了其初始扭矩值。不同的硫化时间表示时间越长，过硫化程度越严重。胶料 2 和胶料 3 硫化后定伸应力保持在较高水平，说明形成了新的交联键，以此补偿降解的多硫交联键。胶料 2、胶料 3 和胶料 5 的拉伸强度和撕裂强度的保持率比对比胶料高得多，但这些强度还是下降了。保持率高于对比胶料就说明总交联密度较高，抗返原性好；拉伸强度和撕裂强度比对比胶料低，就说明交联键的分布由多硫交联键向单硫交联键和双硫交联键转移。对硫化曲线的研究结果也表明，PETA 和 TMPTA 是有效的抗硫化返原剂。TMPTMA 抗返原效果不大，可能与其甲基基团的空间位阻效应有关。

表 2－4－11 不同硫化时间下天然橡胶硫化的性能

硫化胶	胶 料 号	1	2	3	4	5
	抗硫化反原剂	0	Perkalink 900 2.5 质量份	PETA 2.5 质量份	TMPTMA 2.5 质量份	TMPTA 2.5 质量份
155℃下硫化性能						
$t_{25}/\text{min}$						
3.85						
3.68						
3.74						
3.62						
3.64						
$t_{90}/\text{min}$						
6.94						
6.5						
7.12						
6.48						
6.70						
最小扭矩/N·m						
$2.11 \times 10^{-5}$						
$2.11 \times 10^{-5}$						
$2.24 \times 10^{-5}$						
$2.24 \times 10^{-5}$						
$2.24 \times 10^{-5}$						
最小扭矩/N·m						
$13.6 \times 10^{-5}$						
$13.26 \times 10^{-5}$						
$13.28 \times 10^{-5}$						
$12.8 \times 10^{-5}$						
$12.65 \times 10^{-5}$						
180℃下的硫化性能						
$t_{25}/\text{min}$						
0.9						
0.83						
0.88						
0.89						
0.9						
$t_{90}/\text{min}$						
1.48						
1.44						
1.5						
1.5						
1.54						
最小扭矩/N·m						
$2.04 \times 10^{-5}$						
$2.01 \times 10^{-5}$						
$2.04 \times 10^{-5}$						
$2.01 \times 10^{-5}$						
$2.19 \times 10^{-5}$						
最小扭矩/N·m						
$11.92 \times 10^{-5}$						
$12.12 \times 10^{-5}$						
$11.85 \times 10^{-5}$						
$11.53 \times 10^{-5}$						
$11.48 \times 10^{-5}$						
108℃下硫化 2.4 min						
300%定伸应力/MPa						
9.1						
8.8						
9.4						
8.7						
8.8						
拉伸强度/MPa						
22.6						
21.2						
22.2						
21.4						
22						
扯断伸长率/%						
570						
551						
561						
566						
583						
C 型撕裂强度( 室温 )/MPa						
3.21						
2.99						
2.78						
2.81						
2.9						
疲劳破坏/kC						
535						
461						
482						
461						
520						
RPA2000( 加工性能分析仪 )						
$G' 40\% \text{ kPa}$						
682						
682						
688						
678						
666						
$\text{tg}\delta 40\%$						
0.099						
0.098						
0.098						
0.088						
0.091						
300%定伸强度/MPa						
9.3						
8.1						
9.4						
7						
8.2						
拉伸强度/MPa						
18.6						
20.2						
20.7						
17.1						
19.5						
扯断伸长率/%						
570						
561						
525						
544						
554						
C 型撕裂强度( 室温 )/MPa						
2.19						
2.45						
2.31						
2.03						
2.18						
疲劳破坏/kC						
462						
420						
388						
363						
375						
RPA2000						
$G' 40\% \text{ kPa}$						
528						
603						
634						
509						
579						
$\text{tg}\delta 40\%$						
0.141						
0.126						
0.125						
0.141						
0.128						
180℃下硫化 24 min						
300%定伸应力/MPa						
5.9						
10						
10.4						
6.3						
9.1						

续表

硫化胶	胶 料 号	1	2	3	4	5
	抗硫化反原剂	0	Perkalink 900 2.5 质量份	PETA 2.5 质量份	TMPTMA 2.5 质量份	TMPTA 2.5 质量份
拉伸强度/MPa		13.1	18.1	18.3	13.8	18.4
扯断伸长率/%		503	465	456	503	501
C 型撕裂强度( 室温 )/MPa		1.89	2.38	2.34	1.74	2.29
疲劳破坏/kC		366	417	353	320	325
RPA2000						
G'40%kPa		454	724	737	480	652
tgδ40%		0.172	0.108	0.115	0.153	0.117

注:胶料配方( 质量份 ) 天然橡胶( TTR 块状橡胶 )100,N299 炭黑 46,环烷烃/石蜡操作油 10,硬脂酸 2,防老剂 40201,微晶蜡 1,二芳基对苯二胺混合物 0.5,抗硫化返原剂( 见本表 )。

山西省化工研究所在国内投产了第一个多功能抗硫化返原剂 DL-268,能够抗硫化返原、提高硫化胶抗撕裂性、提高过硫化和热老化后的物理性能保持率,无论正硫化还是热老化条件下都可提高橡胶-帘线之间的黏合力,可降低硫化胶的疲劳温升。DL-268 适用于轮胎胎肩、缓冲层,输送带等。表 2-4-12 为各个胶料的配方和硫化仪测试数据。 $t_{\max-1}$ 和 $t_{\max-2}$ 分别为转矩达到最大值后下降 1 dm·N 和 2 dm·N 所用的时间,时间越长,抗返原性越好。按 $t_{\max-1}$ 来看,I 组胶料中加 DL-268 的 2# 胶料抗返原效果最好;按 $t_{\max-2}$ 来看,Ⅲ组的加 DL-268 的 6# 胶料抗返原效果最好。

表 2-4-12 配方和硫化仪测试结果

项 目	I 组		Ⅱ 组		Ⅲ 组	
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
促进剂 DM	0.2	0.65			1.0	1.0
促进剂 CZ	0.65	0.65	0	0	0	0
促进剂 TMTD	0	0	0.75	0.75	0.03	0.03
抗硫化返原剂 DL-268	0	2	0	0	0	2
137℃ 硫化						
M <sub>L</sub> /dN·m	3.47	5.25	4.09	5.59	4.74	4.78
M <sub>H</sub> /dN·m	41.41	45.84	43.12	43.31	39.01	46.68
t <sub>92</sub> /min	6.30	6.85	7.75	7.90	4.85	5.28
t <sub>90</sub> /min	19.40	25.02	20.55	22.57	18.78	24.92

续表

项 目	I 组		II 组		III 组	
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
160℃硫化						
M <sub>L</sub> /dN·m	3.47	5.29	4.22	5.35	4.79	5.08
M <sub>H</sub> /dN·m	38.04	41.65	39.84	40.16	36.15	41.39
t <sub>92</sub> /min	1.82	1.90	1.98	1.97	1.67	1.82
t <sub>90</sub> /min	5.00	6.02	5.37	6.07	4.55	5.87
t <sub>max-1</sub>	3.00	7.00	4.17	6.50	2.00	5.50
t <sub>max-2</sub>	7.00	10.00	9.00	11.00	6.30	13.00

注:基本配方(质量份) 天然橡胶 95,丁苯橡胶 5,活性剂等 10.5,防老剂 3,软化剂 5,硫黄 2.3。

表 2-4-13 硫化胶的物理性能测试结果

项 目	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
137℃×30min 硫化胶性能						
300%定伸应力/MPa	12.9	14.0	13.8	14.0	12.4	14.6
拉伸强度/MPa	25.5	24.5	26.2	23.6	24.4	23.8
扯断伸长率/%	508	472	492	476	506	458
硬度(邵氏 A)	64	67	65	67	62	66
120℃×24h 老化后						
拉伸强度/MPa	6.0	7.2	5.3	7.0	8.4	9.2
扯断伸长率/%	133	145	129	150	130	132
120℃×48h 老化后						
拉伸强度/MPa	4.1	5.0	3.9	4.0	5.1	6.8
扯断伸长率/%	74	93	64	78	83	94
137℃×80min 硫化胶性能						
300%定伸应力/MPa	13.8	15.6	14.1	14.6	13.0	15.7
拉伸强度/MPa	24.5	23.6	24.5	22.0	24.2	20.8
扯断伸长率/%	489	430	443	429	485	384
硬度(邵氏 A)	64	68	66	69	63	68
撕裂强度/kN·m <sup>-1</sup>						
137℃×30min 硫化胶	159	157	161	159	163	148
160℃×40min 硫化胶	88	136	86	114	93	95
变化幅度	- 71	- 21	- 75	- 45	- 70	- 53
胶料与帘线 H 抽出力/N						
137℃×30min 硫化胶	54	98	48	96	74	122
160℃×40min 硫化胶	86	119	95	111	58	100

续表

项 目	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
硫化胶生热性能测试						
初动压缩率/%	18.5	17.3	18.0	19.8	21.0	17.1
终动压缩率/%	13.4	11.5	12.2	12.9	14.0	11.0
温升/℃	14.0	13.0	13.5	13.0	13.5	12.5

表 2-4-13 为上述 3 组、6 个胶料的硫化胶物理性能。在正硫化条件下,加入 DL-268 可提高硫化胶的定伸应力和硬度,降低扯断伸长率和拉伸强度,而在过硫化和热空气老化后,这些性能的保持率很好。在正硫化条件下,加入 DL-268 基本不影响撕裂强度;在过硫化状态下( 160℃,40min ),加入 DL-268 的撕裂强度远高于对比胶料,从 I 组和 II 组中能明显看到这一点。在正硫化条件下,加入 DL-268 能增大胶料与帘线之间的黏合力( H 抽出力 );经过过硫化( 160℃,40min )后,加 DL-268 的胶料的 H 抽出力保持性良好;另经测试发现( 表中未列 ):经过 120℃ × 24h 热空气老化后, I 组和 II 组硫化胶中加 DL-268 的 H 抽出力随老化程度的增大而增大。加入 DL-268 后,各组胶料的疲劳温升均有降低。

性能分析检测标准及应用工艺  
防护体系助剂品种优化选择与

第三篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 第一章 防护体系助剂 的选择、检测、应用

## 第一节 概 述

橡胶在加工、贮存和使用过程中,由于受到内外因素的综合影响,而逐渐失去其原有的优良性质,这种现象叫橡胶的老化。

由于胶种不同,贮存和使用的条件不同,橡胶的老化现象有多种表现,但最常见的老化是表面外观变软、发黏、发硬、龟裂、发脆等,从而体现为强度下降、弹性消失、绝缘性下降,其他的物理和化学性能也发生了变化。

影响老化的因素很多,主要有以下二方面。

(1) 物理因素 热、光、机械应力、超声波、高能辐射等。

(2) 化学因素 氧、臭氧、变价金属离子,各种化学介质如水、酸、碱、盐及微生物的作用。

一般说来氧、臭氧、热、光及机械应力是引起橡胶老化的主要外因,其中最重要的是氧和臭氧。

能防止(严格地说是能延缓)橡胶老化的物质叫防老剂,它是橡胶助剂中最重要的一种,其总量要占到整个橡胶助剂的 50%,因为橡胶老化的本质是橡胶氧化变质或臭氧氧化变质,所以橡胶防老剂又称橡胶抗氧剂或抗臭氧剂。

橡胶氧化的过程属自由基链反应,它不仅使橡胶分子链断裂,也能引起链交联,前者使分子量下降,表现为橡胶软化;而后者使分子量上升,表现为橡胶发硬。故防老剂按作用机理分类又分为自由基抑制剂和过氧化物分解剂。

由于引起橡胶老化的因素很多,按防护效应分,防老剂又可分为抗氧化、抗臭氧、抗疲劳、抗有害金属、抗紫外线等品种,尽管目前优良品种的防老剂可以对几种老化因素起作用,如防老剂 4010NA,但远还没有出现万能防老剂。

如按防老剂外观分又可分为污染型防老剂(如胺类防老剂)和非污染型防老剂(如酚类防老剂)。目前大多数橡胶防老剂都属污染型防老剂,因为它抗老化综合性能好。非污染性防老剂仅用于少数白色或浅色日用制品,如乳胶及食品工业中。

国内外学术书刊通常按防老剂的化学结构来分类,这样能反映它的本质,既有利于使用,又有利于它的合成。

防老剂按化学结构可分为五种：胺类、酚类、杂环类、亚磷酸酯类及其他类。

还有一类是物理防老剂，如橡胶防护蜡、微晶蜡，它们的加入能在橡胶制品表面形成薄膜，从而隔绝氧、臭氧的侵蚀。高效、多能、不污染、低毒、价廉是防老剂发展的主要方向。

## 一、高分子聚合物的氧化降解机理

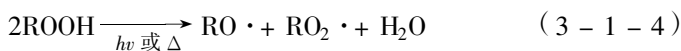
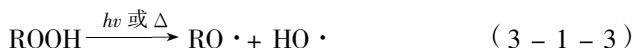
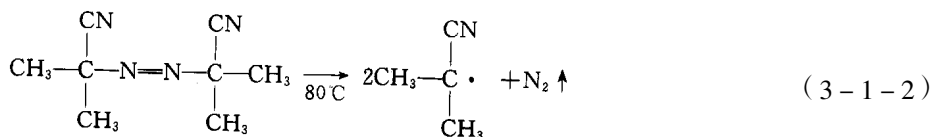
高分子聚合物的氧化老化是一种自动氧化反应。而所谓的自动氧化反应是指在室温至 150℃ 下，物质按照链式自由基机理进行的具有自动催化特征的氧化反应。所以高分子聚合物的氧化降解也是由链的引发、链的传递与增长，链的终止三个阶段所组成。

### 1. 链的引发

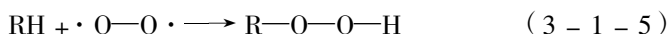
游离基链式反应的引发一般都是在光照、受热、引发剂的作用下或重金属离子的催化作用下发生的。对于高分子化合物而言，在上述因素的作用下，分子中的某些弱键有可能发生均裂而产生游离基。



一般情况下，高分子聚合物通过光照与受热所吸收的能量，尚不足以使某些弱键均裂而产生自由基，所以有人认为可能是高分子聚合材料中含有易产生游离基的杂质所致。例如象过氧化物，偶氮二异丁腈（AIBN）等物质。它们在较低的温度下就可以产生游离基，从而引发了自动氧化反应。



在 高分子聚合材料中如加入了含有弱键的添加剂则也能引发其氧化降解。另外聚合材料中所含有的微量重金属离子，如铜、铁、锰等也具有催化链式自由基反应的能力。再者，众所周知，氧气是以单线态和三线态两种形式存在的，而所谓的三线态是双自由基形态。所以在一定的温度下三线态的氧本身就可与高分子聚合物反应而产生游离基或过氧化物。

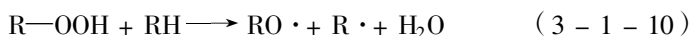
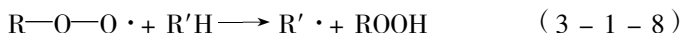


对于高分子聚合物而言，其氧化降解主要是由氢过氧化物分裂产生的自由基所引起的。引发是自动氧化反应最难进行的一步，但一旦发生，其反应速度将愈来愈快。



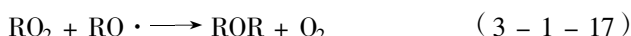
## 2. 链的传递与增长

在引发阶段所生成的高分子烷基自由基 ( $R\cdot$ ) 能迅速与空气中的氧结合, 产生高分子过氧自由基 ( $RO_2\cdot$ ), 该过氧自由基能夺取聚合物高分子中的氢而产生新的高分子烷基自由基 ( $R\cdot$ ) 和氢过氧化物。氢过氧化物又进一步产生新的游离基, 该新自由基又进一步与聚合物反应而造成了链的增长。

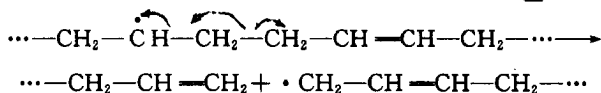
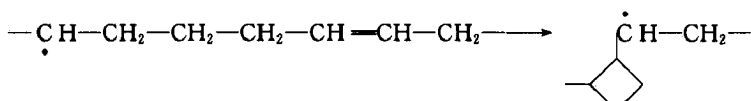
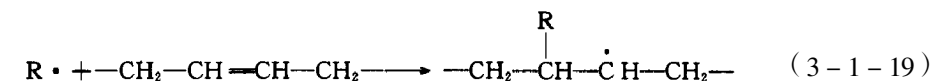
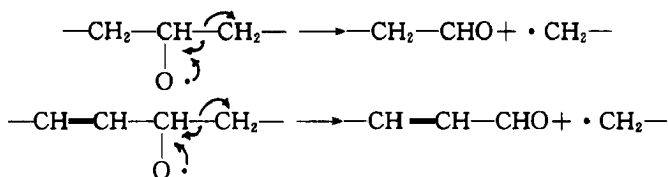


## 3. 链的终止

自由基之间相互结合而形成惰性产物, 即为链的终止阶段。



事实上, 在氧化过程中所产生的烷基自由基 ( $R\cdot$ ),  $RO_2\cdot$ ,  $ROOH$ , 尤其是烷氧自由基在参入自由基链式反应的同时还能进行分解、交联环合等各种类型的反应, 其中尤以分解反应为最。

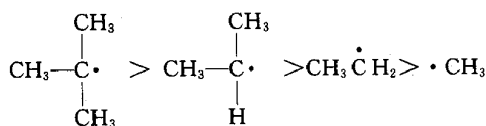


这样聚合物的高分子链就通过自由基重排、分解而造成断裂, 使分子量大幅度下降, 从而导致了高分子材料的机械性能下降。另一方面, 在反应过程中由于无序的交

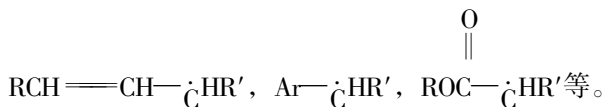
联，往往形成无控制的网状结构，这样又使分子量增大，并导致高分子材料的脆化、变硬、弹性下降等。

高分子材料耐氧化的性能与高分子材料的结构密切相关。在链的引发阶段，一般来说，高分子材料的结构决定了链自由基的相对稳定性，而所产生的游离基的相对稳定性决定了它们产生的难易程度，毫无疑问，在光和热的作用下越容易产生自由基的高分子材料，其耐氧化能力则越差。

众所周知，甲基、乙基、异丙基与叔丁基的稳定性顺序如下：



当带有不成对电子的碳原子与不饱和体系直接相联时，则此单电子能与不饱和体系共轭而使此游离基更加稳定，例如：



据此就不难理解为什么聚丙烯比聚乙烯容易氧化，而含有不饱和键的高分子材料，如天然橡胶就更容易氧化。

## 二、抗氧剂的作用机理

如前所述，抗氧剂是一类能够抑制或延缓高分子聚合物氧化降解的物质。根据上述的高分子聚合物的氧化降解机理，要想提高高分子材料的抗氧化能力，即阻止自动氧化链式反应的进行，要么设法防止游离基的产生，要么阻止游离基链的传递。这就是高分子材料抗氧剂的作用原理。

按照上述机理可将抗氧剂分为两大类。能终止氧化过程中自由基链的传递与增长的抗氧剂称做链终止型抗氧剂。此种抗氧剂能与自由基  $\text{R}\cdot$ ， $\text{RO}_2\cdot$  等结合，形成稳定的游离基或终止化合物中断链的增长。此类抗氧剂又称作主抗氧剂，以  $\text{AH}$  表示。



那些能够阻止或延缓高分子材料氧化降解过程中自由基产生的抗氧剂称作预防型抗氧剂，又称作辅助抗氧剂。这是由于在含有微量过氧化物与变价金属离子，而且主抗氧剂的加入在抑制氧化降解的同时能产生高分子的氢过氧化物。这些过氧化物是不稳定的，如前所述，在光或热的作用下产生新的自由基，再度引起自由基链反应。所以在高分子材料中除了需要加入主抗氧剂外，还需配合使用辅助抗氧剂，以分解高分子材料中所存在的过氧化物，使之生成稳定的化合物，从而阻止自由基产生。因此这类辅助抗氧剂又叫作过氧化氢分解剂。变价金属离子能够催化过氧化物产生游离基，所以也须加入辅助抗氧剂以抑制变价金属离子的催化作用。此类辅助抗氧

剂又称作金属离子钝化剂。

受阻酚与胺类抗氧化剂属于链终止型抗氧化剂，有机亚磷酸酯、硫代二丙酸酯、二硫代氨基甲酸金属盐类属于辅助抗氧化剂。其中某些胺类抗氧化剂，如  $N, N'$ -二取代对苯二胺兼具两种类型抗氧化剂的作用。

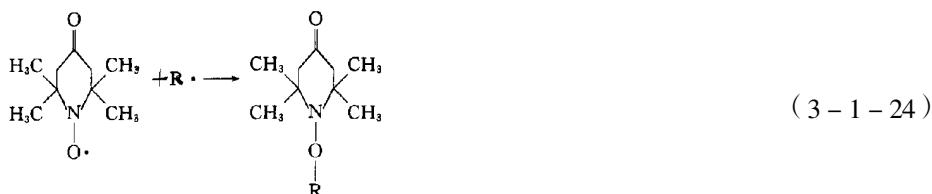
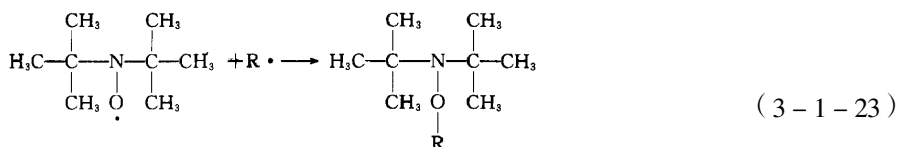
### 1. 链终止型抗氧化剂的作用原理

链终止型抗氧化剂是通过与高分子材料中所产生的自由基反应而达到抗氧化的目的。但不同结构的链终止型抗氧化剂与自由基的反应机理可能是不同的，归纳起来主要有如下三种类型。

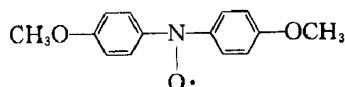
(1) 自由基捕获型 此类化合物是指那些与自由基反应使其不能再引发链反应的物质。常见的有醌、炭黑、某些多核芳烃以及某些稳定的自由基。醌与多核芳烃或烷基自由基  $R\cdot$  加成生成比较稳定的自由基。而炭黑除了含有抗氧能力的酚类外还有醌和多核芳烃结构，所以炭黑是一很有效的抗氧化剂。



在高分子材料中还可加入一种稳定的自由基，它只能与活泼的自由基反应，而不能与高分子材料发生夺取氢或与双键加成等反应。所以它本身不可能引发自由基链反应，但却可以捕获材料中产生的活泼自由基而终止自由基链反应。常见的有双叔丁基氮氧化物自由基与 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酮氮氧化物自由基，它们都能与自由基  $R\cdot$  反应生成稳定的化合物。

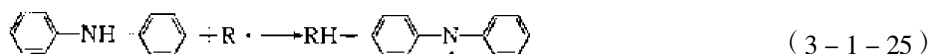


二芳基氮氧化物自由基比二烷基氮氧化物自由基更稳定，也能与  $R\cdot$  和  $\text{RO}_2\cdot$  反应。例如 4, 4'-二甲氧基二苯基氮氧化物自由基，结构如下。



上述的氮氧自由基很少用于高分子材料中，其抗氧化能力也比普通的链终止型抗氧化剂要低，但在实验室中却经常使用，例如 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶酮氮氧自由基的稳定性经常被用来鉴定某一反应是否是游离基反应。至于说它们的抗氧化能力低，是由于常用的链终止型抗氧化剂不仅具有氢给予体的作用而且也是自由基的捕获剂。例如二苯胺的作用机理如下：

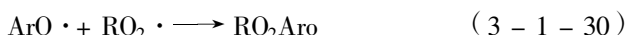
第一步产生的自由基比较稳定



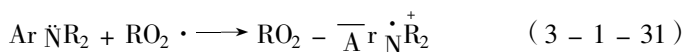
所以，能起到自由基捕获剂的作用。



再如，N - 羟基二苯胺和常用的酚类抗氧化剂都是如此。

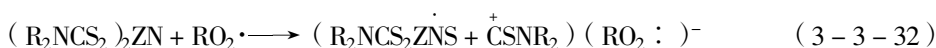


(2) 电子给予型 在链终止型抗氧化剂中属于电子给予体型的情况是比较小的。最常见的例子就是叔胺抗氧化剂。做链终止型抗氧化剂，叔胺不是稳定自由基，所以不是自由基捕获型；在氮原子上又不含氢，因此也肯定不是氢给予体型；而它的确具有抗氧化能力。究其原因就是电子转移所造成的，所以有人提出如下的机理。

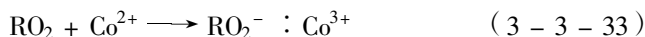


自由基阳离子

再如，二烷基二硫代氨基甲酸、二烷基二硫代磷酸和黄原酸的金属盐的链终止作用，均可按上述机理考虑。有证据表明二烷基二硫代氨基甲酸锌和  $\text{RO}_2\cdot$  反应生成下面产物。



另外，变价金属在一定条件下于低价态时可能具有抑制氧化的作用，例如：



(3) 氢给予体型 如前所述，链终止型抗氧化剂 AH 与高分子聚合材料中所产生的自由基反应，产生较稳定的自由基 A·而达到抗氧化的目的。AH 为氢给予体。事实上，在工业生产中所用的链终止型抗氧化剂大部分为氢给予体型。

对于此种类型的抗氧化剂必须有一先决条件，就是其分子中必须具有活泼的氢原子。这是因为它们必须与聚合物高分子竞争所产生的自由基  $R\cdot$  与  $RO_2\cdot$ ，如下所示：

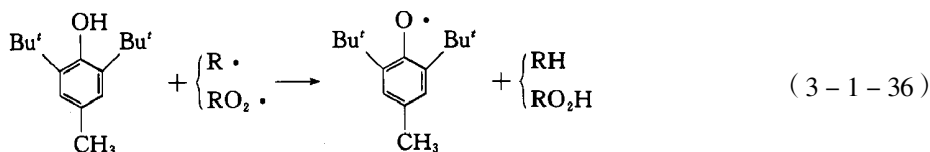


只有  $AH$  中的  $H$  比  $RH$  中的  $H$  活泼，才能使上述第一个反应不进行而阻止氧化降解的自由基链的传递与增长，达到抗热氧老化的目的。

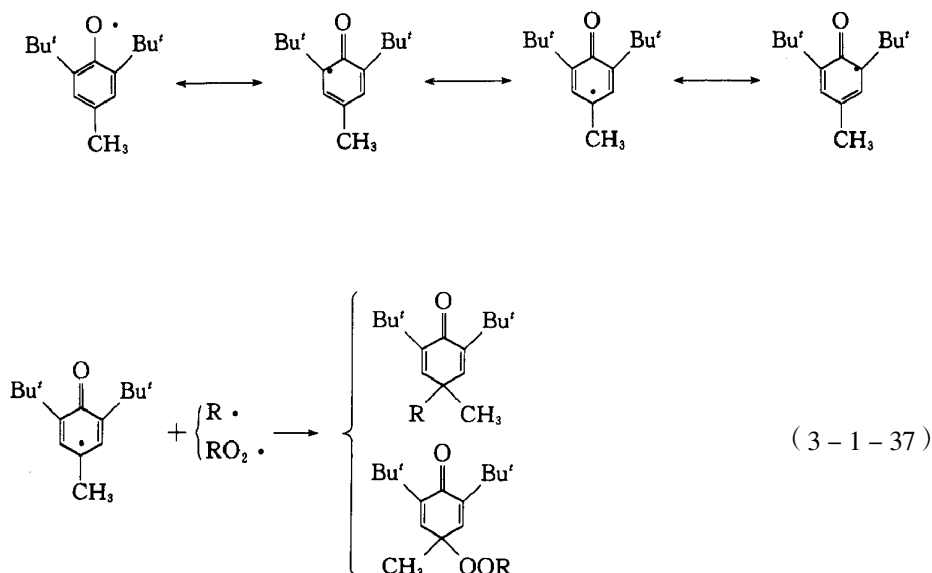
由于高分子聚合物中可以含有较为活泼的氢（例如天然橡胶中烯丙位上的氢）以及含有不饱和官能团的聚合物上的氢（如聚苯乙烯苄基位上的氢）等，其活泼性都是较高的，所以氢给予体型抗氧化剂要想具有更高活性的氢，一般就需在分子中含有反应性的氨基与羟基。这也是为什么受阻酚与芳胺是最常用的主抗氧化剂。

一般来说，氢越活泼，当与自由基发生氢交换反应时所生成的新自由基就越稳定。如前所述，稳定的自由基又可做为自由基捕获剂捕获高分子材料中因氧化所产生的自由基，从而进一步提高其抗氧化的能力。受阻酚与芳胺就具有这两方面的功能。

典型受阻酚抗氧化剂，2, 6-二叔丁基-4-甲酚，其抗氧化的作用可表示如下：



由于所生成的苯氧自由基中的单电子可与芳环大  $\pi$  体系共轭，具有许多共振结构，所以，此自由基非常稳定，何况 2, 6 位的两个叔丁基对于其稳定性有进一步的提高。



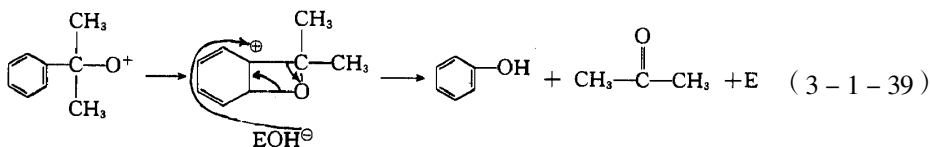
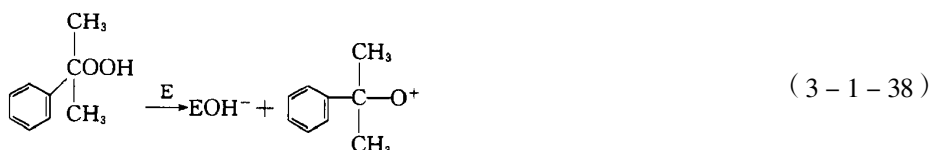
## 2. 辅助抗氧剂的作用机理

如前所述, 辅助抗氧剂主要包括过氧化物分解剂与金属离子钝化剂。能与过氧化物反应并生成稳定的化合物的物质叫过氧化物分解剂; 而能够钝化金属离子对过氧化物分解作用的物质叫金属离子钝化剂, 该部分的内容将在后续章节单独讨论。

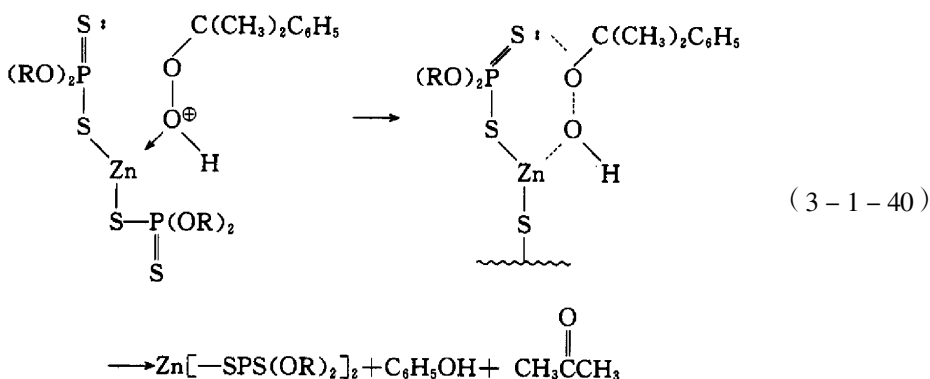
对于过氧化物分解剂而言, 有许多种类, 如某些酸的金属盐、硫化物、硫酯, 有机亚磷酸酯等。下面分别对其作用机理进行探讨。

(1) 金属盐类 Kemerly 与 Patterson 证明了二烷基二硫代磷酸金属盐能使油品中的过氧化氢异丙苯分解。有迹象表明, *N*, *N*'-二取代基二硫代氨基甲酸金属盐也能分解氢过氧化物, 从而抑制天然橡胶的热氧老化。

关于上述盐类分解过氧化物的机理尚不成熟, 下面仅给出两种比较流行的看法。

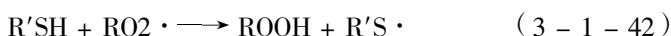
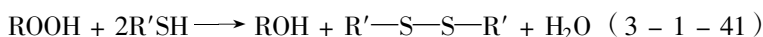


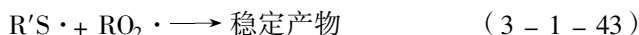
上述机理认为, 金属盐类可看做亲电质点, 通过亲电进攻, 重排, 再亲电进攻, 使过氧化物分解。



这是由 Burn 提出的环状过渡态反应机理。

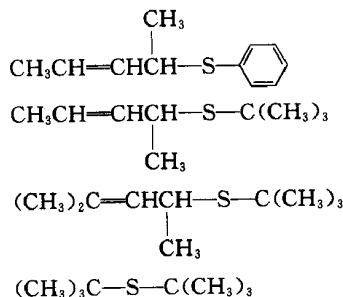
(2) 硫化物 包括硫醇, 一硫化物与二硫化物。其中硫醇具有较高的抗氧化能力, 其作用机理如下:





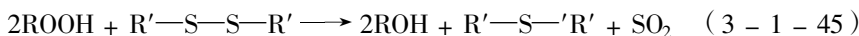
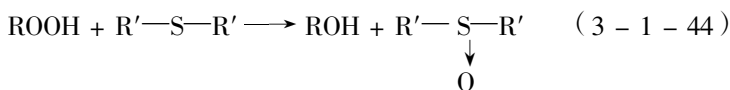
但硫醇化合物与高分子聚合材料的相容性差，而且常有难闻的气味。

人们曾尝试了许多的烷基和芳基一硫化物，发现只有具有特殊结构的一硫化物才具有抗氧化能力。有证据表明，下述结构的一硫化物具有较好的抗氧化能力。



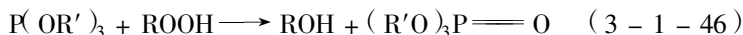
研究表明，抑制高分子聚合物自动氧化的有效成分并不是一硫化物本身，而是氢过氧化物与一硫化物反应生成的亚砷及其进一步的氧化分解产物。对于一硫化物的抗氧化作用机理尚没有普遍被接受，所以在此不予讨论。

与一硫化物不同的是大部分二硫化物在高分子材料中都有抗氧化能力。同样，二硫化物本身并不起抗氧化的作用，而是其与氢过氧化物反应生成的硫代亚磺酸酯及其进一步的氧化与分解产物。



硫代二丙酸酯类抗氧化剂〔如硫代二丙酸二月桂基酯（DLTP）〕是聚烯烃等塑料中常用的抗氧化剂。由吸氧动力学的研究表明，它的亚砷-β，β-亚磺酰基二丙酸二月桂基酯没有抗氧化的能力，而抑制氧化的有效成分是其进一步的氧化分解产物。

（3）亚磷酸酯 在低温下，亚磷酸酯是比硫代酯更好的过氧化物分解剂。目前已在塑料和橡胶工业中大量使用。同样，亚磷酸酯类抗氧化剂抗氧化的机理也是非常复杂的。一般认为，亚磷酸酯与氢过氧化物反应使其还原成醇，本身被氧化成磷酸酯。



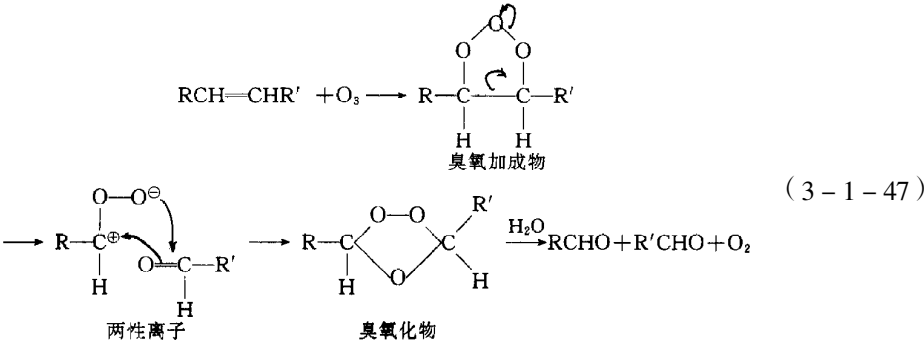
### 三、高分子材料的臭氧化与抗臭氧化

在高分子材料中，有些是不饱和的高分子或含有不饱和键的高分子材料（如天然橡胶），在其分子中含有碳碳双键。众所周知，人们生存的大气环境中含有微量的臭氧，碳碳双键很容易与臭氧反应产生臭氧加成物，此加成物不稳定而重排为臭氧化物，遇水会分解产生降解的羰基化合物。所以虽然大气中的臭氧浓度很低，但它能使含有不饱和碳碳键的高分子材料的寿命大为降低。所以臭氧化也是造成高分子材料老

化的重要因素之一。

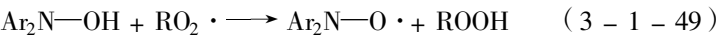
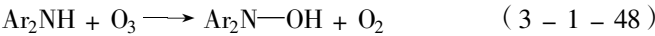
现在普遍被接受的观点是；高分子材料的臭氧化机理与简单烯烃和臭氧反应的机理是相似的，可用下式（3-1-47）表示。

可以看出，臭氧可使聚合材料中高分子链上的碳碳双键断裂，造成其分子量大幅度降低，严重影响高分子材料的机械性能。另外其降解产物，醛和酮是不稳定的化合物，可被进一步地氧化、降解。所以不饱和的高分子材料的抗臭氧化能力是关系到其使用寿命的一个重要因素。

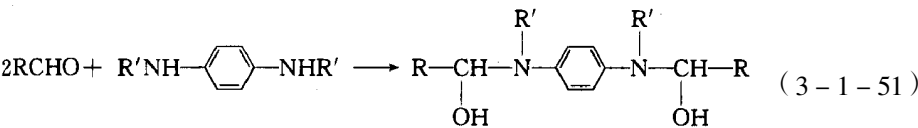


要解决高分子材料的臭氧化，其途径有二。

第一，在聚合材料中加入某一物质，此物质在臭氧与高分子碳碳双键反应前即与臭氧反应，生成稳定的化合物，从而消灭了臭氧，而达到抗臭氧化的目的。此类物质被称作抗臭氧剂或者臭氧捕获剂。例如芳胺类抗氧剂，它们不仅具有抗氧化作用，而且具有抗臭氧化的能力。基于它们的结构特点，它们极易被臭氧氧化，从而防止了高分子链受臭氧的攻击。



第二，通过向聚合材料中加入某一物质，该物质能与高分子臭氧化产物反应并生成稳定化合物，从而阻止了这些臭氧化产物的进一步的降解而达到抗臭氧化的目的。例如对苯二胺类的抗氧剂就具有此作用。此类化合物又称作抗臭氧剂。



综上所述，具有捕获臭氧或钝化臭氧化产物的物质可用作抗臭氧剂。如胺类抗氧剂、对苯二胺类抗氧剂以及过氧化氢分解剂中的硫化物和亚磷酸酯类都可用做抗臭氧剂。而酚类抗氧剂则没有抗臭氧的功能，这可能是因为胺、硫化物与亚磷酸酯可以被臭氧化，而受阻酚却难以被氧化的缘故。

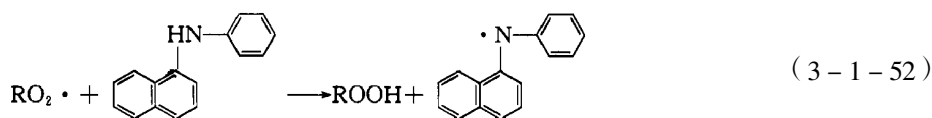


## 四、主抗氧剂的结构与其抗氧化能力的关系

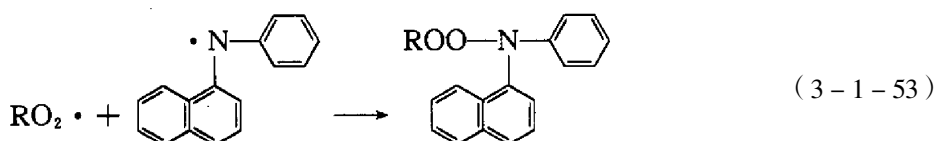
高分子材料的热氧老化是一自由基的链式过程。如果所采用的主抗氧剂为氢转移型的链终止剂 (AH), 那么如前所述, 要达到终止游离基链式反应的目的, 则必须满足两个先决条件:

- (1) 抗氧剂必须具有比高分子碳链上所有的氢更为活泼的氢;
- (2) 所生成的新抗氧剂游离基不能引发新的游离基链式反应。

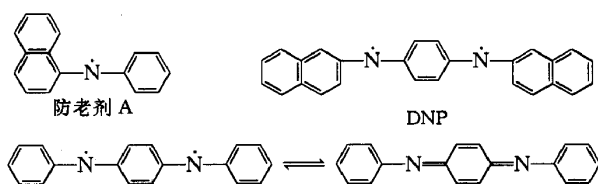
在高分子材料中常用的主抗氧剂是胺类与酚类抗氧剂, 由于氮和氧上的氢毫无疑问比高分子碳链上的氢活泼得多, 所以它们能首先与  $R\cdot$  或  $RO_2\cdot$  结合, 阻止游离基链的增长。例如防老剂 A 与自由基的作用。



那么剩下的问题就是新生成的抗氧剂自由基能否再引发新的自由基链式反应, 这是判断一个化合物是起促进剂作用还是起抗氧剂作用的关键。这就需要从新自由基的活泼与否来考虑。活性高则可以引起新的链式反应的进行, 而活性低的自由基, 则只能与另一个活性链自由基相结合, 再次终止一个链的链式反应, 而生成比较稳定的化合物。如:



可以说, 新生成的抗氧剂自由基的稳定性不仅决定了能否引发新的链式反应, 而且决定了主抗氧剂氢的活泼性, 所以抗氧剂自由基的稳定性与抗氧剂的抗氧化能力是紧密相关的。一般地说, 自由基越稳定, 其抗氧化能力越高。抗氧剂分子中有利于提高该自由基稳定性的结构因素就必然能提高抗氧剂的抗氧化能力。下面就来考察以下抗氧剂自由基的结构与稳定性。



不难看出, 上述的抗氧剂自由基都能与芳环共轭, 因此比较稳定; 而后两个双自

由基可转变成更稳定的醌型结构而非自由基，所以抗氧化能力很强。阻碍酚类抗氧化剂自由基也能与芳环体系共轭，但共轭能一般比芳胺类抗氧化剂小，所以酚类抗氧化剂的抗氧化能力低于胺类抗氧化剂的抗氧化能力。

曾经有不少人对于酚类抗氧化剂的结构与抗氧化能力关系进行了研究。一般来说，酚类抗氧化剂苯环上的供电子取代基使抗氧化能力提高，吸电子取代基使抗氧化能力下降。例如烷基酚类抗氧化剂，其羟基邻位如有甲基、甲氧基、叔丁基取代时抗氧化能力大有增加。特别是叔丁基，由于空间位阻效应使得苯氧自由基的稳定性有很大提高，从而大大提高了其抗氧化效率。所以在工业上常用的酚类抗氧化剂大部分是受阻酚类抗氧化剂。

另外，还有人研究了抗氧化剂抗氧化效率与氧化电位的关系。这些工作表明酚类抗氧化剂的效率随氧化电位的减小而增加。胺类抗氧化剂、抗臭氧剂的效率和氧化电位之间也存在着一定的关系。当胺类抗氧化剂的氧化电位为 0.4V 左右时，则它具有最大的抗氧化效率；当有 0.25V 的氧化电位时，则具有抗臭氧老化最适宜的条件。

综上所述，抗氧化剂应具备以下的性能：

- ①具有活泼的氢原子，它应比高分子链上的活泼氢原子更活泼；
- ②抗氧化剂自由基应具有足够的稳定性，
- ③抗氧化剂本身应较难氧化，否则自身被氧化而起不到抗氧化作用。

由于高分子材料（尤其是塑料）常在较高温度下加工成型，这就要求所使用的抗氧化剂具有足够的热稳定性和足够高的沸点。否则在加工温度下分解或挥发，就会严重影响其抗氧化的效果。通常可通过增加抗氧化剂的分子量来提高其沸点，降低其在加工温度下的挥发度。

抗氧化剂要与高分子材料具有良好的相容性，才能保证在高分子材料中的分散性好，才能更好地发挥其抗氧化的效能。

## 第二节 阻 燃 剂

为了赋予橡胶和橡胶制品以阻燃性，可以采用化学方法和物理方法。前者包括提高橡胶分子的交联度，在橡胶大分子中引入阻燃元素（卤、磷）或其他可提高橡胶热分解温度的基团（如对亚苯基）等；后者系往橡胶中加入添加型阻燃剂和阻燃填料，或者将具有阻燃效能的高聚物（如氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯）与橡胶共混改性。化学方法虽然能赋予橡胶较佳和永久的阻燃性能，但工艺复杂（常采用反应型阻燃剂），成本较高，应用有限，所以目前仍主要以物理方法阻燃橡胶。该法系在橡胶硫化之前，将生胶、阻燃剂及其他助剂在混炼机上充分混炼，使胶料混合均匀，然后再硫化加工成型而制得阻燃橡胶制品。用于橡胶的阻燃剂一般不是单一的，而是由几种阻燃剂、协效剂及抑烟剂组成的复合体系。

阻燃烃类橡胶（如乙丙橡胶、丁苯橡胶等），可通过将其与含卤高聚物共混改性、

加入阻燃填料（如氢氧化铝）、加入复合阻燃系统〔如由三（2，3-二溴丙基）三聚异氰酸酯、磷酸三（1，3-二氯丙基）酯、氯蜡及三氧化二锑组成的复合阻燃剂〕及提高橡胶分子的交联度等方法进行。

对含卤橡胶（如氯丁橡胶），由于其分子链上含有一定数量的卤原子，故其本身已具有一定的阻燃性，一般是通过加入含卤阻燃剂（如氯化石蜡、十溴二苯醚等）及协效剂三氧化二锑来进一步提高其阻燃性。

对主链上含杂原子的橡胶（如二甲基硅橡胶），可通过往分子链上引入对亚苯基（这可提高硅橡胶的热稳定性和减缓产生可燃气态产物的速度）和加入添加型阻燃剂以实现材料的阻燃化。

在含有卤素的阻燃橡胶的加工过程中，常会放出卤化氢气体，故应注意这类有害气体的吸收和消除。在配方中加入卤化氢的捕捉剂（如碳酸钙、氢氧化铝、氧化锌和氧化镁等）是适宜的。

## 一、阻燃剂国内外生产状况

早在公元前 83 年，Claudius 年鉴记载，在希腊港市 Pracus 的围攻中所使用的木质碉堡用矾溶液（铁和铝的硫酸复盐）处理，目的是阻燃，这是阻燃技术实践中的首次使用。1735 年，Wyld 发表了一篇英国专利，用明矾、硼砂、硫酸亚铁混合物使纤维纺织品和纸浆等阻燃，这是关于阻燃剂的第一篇专利。1820 年，盖-吕萨克受法国国王路易十八的委托，为保护巴黎剧院幕布而研制阻燃剂，他发现磷酸铵、氯化铵、硼砂等无机化合物对纤维的阻燃非常有效，他还发现上述某些化合物的混合体系可提高阻燃性，他是最早对织物阻燃进行系统研究的科学家。1913 年染料化学家 W.H.Perkin 不仅验证了前人的工作，还提出了较耐久的织物阻燃处理技术，即将绒布先用锡酸钠浸渍，再用硫酸铵溶液处理，然后水洗、干燥，使处理过程中生成的氧化锡阻燃剂进入纤维中。30 年代，随着合成材料的出现与发展，火灾威胁增加，因而阻燃剂和阻燃处理技术研究也随之发展。发现氧化锑，有机卤化物（如氯化石蜡）和树脂粘合剂混用，可使织物具有良好的耐久阻燃效果；在二次大战期间，利用此项技术制成的“四阶”帆布，用于户外。

阻燃剂是 50 年代后期才广泛应用的。70 年代则有了较大发展，阻燃机理研究的逐步发展，阻燃剂品种和数量的迅速增加，使阻燃剂的研究和应用大大发展，消耗量不断增加。美国是阻燃剂消费大国，占世界市场的 60%，其中 80% 用于塑料工业。90 年美国消耗阻燃剂超过 45.36 万 t，居塑料助剂（增强剂、填充剂除外）的第二位。阻燃剂中多以无机类为主；水合铝占 32.7%，磷酸盐占 19.5%，锑化物占 5%，卤化物占 14.9%。生产厂商有 70 多家。西欧阻燃剂消耗也很大，1989 年消耗 17.9 万 t，1991 年达 22.6 万 t，1993 年约达 25.9 万 t，预计 1991~1996 年的销售额增长率达到 25% 以上。其阻燃剂产品中，水合氧化铝用量最大，1993 年约达 11.3 万 t，占阻燃剂总量的 50%。日本阻燃剂用量占世界第三位，年消费量约 11~12 万 t，主要产品有四大类：无机类约占 60%，溴系阻燃剂占 19%，磷系约占 9.5%，氯系约占 4.7%。由

于对阻燃要求越来越强烈，所以对新产品的开发越来越活跃，已由单一型阻燃剂向复合形态发展，由单功能向多功能（即阻燃又可增塑、防老化作用等）发展，一些低廉、无毒、高效的新型阻燃剂不断问世。

国内阻燃剂的研制、生产和应用始于 60 年代，由于起步迟、发展慢、品种少而产量低。品种有三大类：即无机阻燃剂，卤素阻燃剂，磷系阻燃剂，约 45 种。近年来我国阻燃剂工业发展较快。1993 年阻燃剂产量约为 10 万 t。1995 年约为 11 万 t。主要品种有：氯系的，氯化石蜡 70、50 及 45；磷系的，三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三（β-氯乙基）磷酸酯；溴系的，四溴双酚 A、十溴二苯醚、四溴双酚 A（二溴丙基）醚、双（二溴丙基）反丁烯二酸酯、六溴环十二烷、三（二溴丙基）异氰酸酯、五溴甲苯等；此外还有三氯化锑、氧化锑、氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、红磷等。

二、聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理

（一）燃烧机理

维持燃烧的三要素：可燃物，氧，热。具备这三要素的燃烧过程，大致分为五个不同阶段。

（1）加热阶段 由外部热源产生的热量给予聚合物，使聚合物的温度逐渐升高，升温的速度取决于外界供给热量的多少，接触聚合物的体积大小，火焰温度的高低等；同时也取决于聚合物的比热容和导热系数的大小。

（2）降解阶段 聚合物被加热到一定温度，变化到一定程度后，聚合物分子中最弱的键断裂，即发生热降解，这取决于该键的键能大小。见表 3-1-1。

表 3-1-1 不同共价键的键能

键	键能/（kJ/mol）	键	键能/（kJ/mol）
O—O	146.7	C—H	414.8
C—N	305.9	O—H	465.1
C—Cl	339.4	C—F	431.6 ~ 515.4
C—C	347.8	C→C	611.7
C—O	360.3	C→O	750.0
N—H	389.7	C→N	892.5

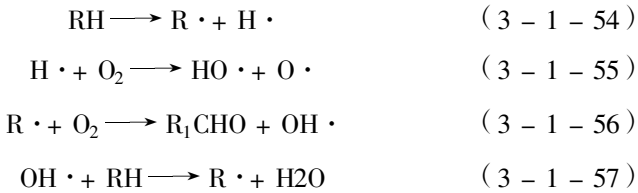
从表 3-1-1 可见，O—O 键是最弱的键，极易断裂：C—F 键是最强的键，不易断裂。另外，如果此阶段所发生的反应是吸热反应，则可减缓温度上升，对燃烧起一定的抑制作用；如果是放热反应，则加速燃烧。

(3) 分解阶段 当温度上升达到一定程度时，除弱键断裂外，主键也断裂，即发生裂解，产生低分子物：①可燃性气体， $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CO}$  等；②不燃性气体， $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  等；③液态产物，聚合物部分解聚为液态产物；④固态产物，聚合物可部分焦化为焦炭，也可不完全燃烧产生烟尘粒子（可形成烟雾，危害很大）等。

聚合物不同，其分解产物的组成也不同，但大多数为可燃烃类，而且所产生的气体较多是有毒或有腐蚀性的。

(4) 点燃阶段 当分解阶段所产生的可燃性气体达到一定浓度，且温度也达到其燃点或闪点，并有足够的氧或氧化剂存在时，开始出现火焰，这就是“点燃”，燃烧从此开始。

(5) 燃烧阶段 燃烧释出的能量和活性游离基引起的链锁反应，不断提供可燃物质，使燃烧自动传播和扩展，火焰愈来愈大。燃烧反应如下：



(二) 聚合物燃烧性标准

在实际应用中，聚合物的燃烧性可用燃烧速度和氧指数来表示。燃烧速度是指试样单位时间内燃烧的长度。燃烧速度是用水平燃烧法和垂直燃烧法等来测得。氧指数是指试样像蜡烛状持续燃烧时，在氮-氧混合气流中所必须的最低氧含量。氧指数 (OI) 可按下式求出。

$$\text{OI} = \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2} \quad \text{或} \quad \text{OI}(\%) = \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2} \times 100\%$$

式中  $\text{O}_2$ ——氧气流量；  
 $\text{N}_2$ ——氮气流量。

氧指数愈高，表示燃烧愈难。氧指数能很好地反映聚合物的燃烧性能，可用专门的仪器测定，也可用经验公式计算，几种塑料的燃烧速度和氧指数见表 (3-1-2)。

表 3-1-2 几种塑料的燃烧速度和氧指数

塑 料 名 称	燃烧速度/（mm/min）	OI/%	塑 料 名 称	燃烧速度/（mm/min）	OI/%
聚乙烯	7.6~30.5	17.5	尼龙 66	缓燃	24.3
聚丙烯	17.8~40.6	17.4	聚碳酸酯	缓燃	26.0
聚苯乙烯	12.7~63.5	18.1	聚氯乙烯	自燃	46.0
ABS	25.4~50.8	18.8	聚四氟乙烯	不燃	95.0
聚甲基丙烯酸 甲酯	15.2~40.6	17.3			

氧指数是评价各种材料相对燃烧性的一种表示方法。这种方法作为判断材料在空气中与火焰接触时燃烧的难易程度非常有效，并且可以用来给材料的燃烧性难易分级。这一方法的重现性较好，因此受到世界各地的重视。目前氧指数法不仅仅限于塑料（包括薄膜和泡沫塑料），在纤维，橡胶等方面都已得到广泛应用，也用于阻燃机理的研究。一般  $OI \geq 27$  的物质为阻燃物质。

（三）阻燃机理

不同的阻燃剂可起到不同的阻燃作用，它们能使燃烧的五个阶段中某一个或某几个阶段的速度加以抑制，最好能让燃烧在萌芽状态就被制止，即截断某一阶段来源或中断链锁反应，停止游离基的产生。

阻燃机理有多种，分述如下。

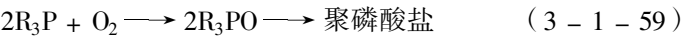
1. 保护膜机理

阻燃剂在燃烧温度下形成了一层不燃烧的保护膜，覆盖在材料上，隔离空气而阻燃。这又分为两种情况。

（1）玻璃状薄膜 阻燃剂在燃烧温度下的分解成为不挥发、不氧化的玻璃状薄膜，覆盖在材料的表面上，可隔离空气（或氧），且能使热量反射出去或具有低的导热系数，从而达到阻燃的目的。如使用卤代磷作阻燃剂就是这种情况。

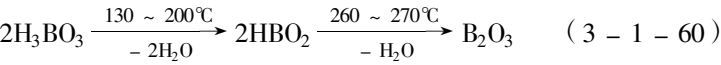


磷    烷基卤化物



磷氧化物    玻璃体

硼酸和水合硼酸盐都是低熔点的化合物，加热时形成玻璃状涂层，覆盖于聚合物之上。例如硼酸可用下式表示：

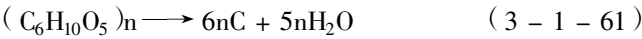


当温度高于 325℃ 时， $B_2O_3$  软化形成玻璃状物质，加热至 500℃ 时，呈多孔性物质。

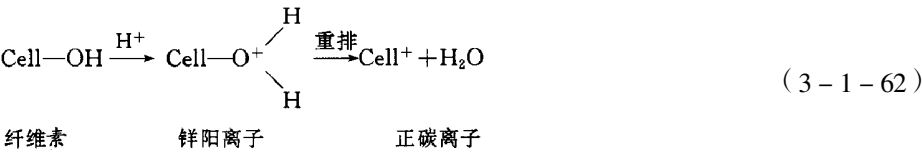
硼砂在空气中加热时，首先溶解在结晶水中，受热后膨胀成泡沫状物质，接着脱水，最后形成玻璃状熔体，粘附在聚合物之上，但不如  $\text{H}_2\text{BO}_3$  那样均匀。

FB 阻燃剂即硼酸锌  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ，这是目前使用最广泛的硼阻燃剂。它在  $300^\circ\text{C}$  以下稳定，受热至  $300^\circ\text{C}$  以上，释出结晶水，吸收大量热能；释出水分，最终生成  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃状薄膜，覆盖于聚合物上，起到隔热排氧的功能。

(2) 隔热焦炭层 阻燃剂在燃烧温度下可使材料表面脱水炭化，形成一层多孔性隔热焦炭层，从而阻止热的传导而起阻燃作用。如经磷化物处理过的纤维素，当受热时，纤维素首先分解出磷酸，它是一种有很好脱水作用的催化剂，与纤维素作用的结果，脱去水分留下焦炭。当受强热时，磷酸聚合成聚磷酸。后者是一种更强有力的脱水催化剂。



此过程可以用正碳离子来说明。

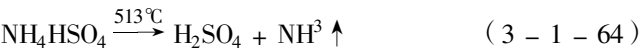
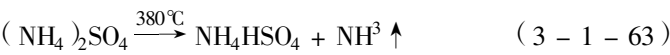


正碳离子失去  $\text{H}^+$ ，恢复成常态，继续作用，最后使纤维素只留下焦炭。

有人认为，生成磷酸或聚磷酸使纤维素发生磷酸化，特别是在含氮化合物存在下更易进行，纤维素磷酸化（主要是纤维素中  $-\text{CH}_2\text{OH}$  上发生酯化反应）使吡喃环易破裂，进行脱水反应。

实验中发现，生成的焦炭量在一定范围内与磷的含量呈很好的线性关系，生成的焦炭呈石墨状。焦炭层起着隔绝内部聚合物与氧的接触，使燃烧窒息的作用。同时焦炭层导热性差，使聚合物与外界热源隔绝，减缓热分解反应。

氮阻燃元素主要以铵盐形式使用，如  $(\text{NH}_2)\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$  等，受热时释放出  $\text{NH}_3$  并形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，起脱水碳化催化剂的作用。



锡元素阻燃机理主要是通过改变纤维热分解行为而达到的。糖类中羟基是金属原子的供电子体，易形成配位化合物，生成的  $\text{Sn}-\text{O}-\text{C}$  键有利于纤维素的脱水碳化，提高了它的阻燃作用。

2. 不燃性气体机理

阻燃剂能在中等温度下立即分解出不燃性气体，稀释可燃性气体和冲淡燃烧区氧的浓度，阻止燃烧发生。作为这类催化剂的代表为含卤阻燃剂，有机卤素化合物受热

后释出 HX。



卤化物          卤原子



聚合物

HX 是难燃性气体，不仅稀释空气中的氧，而且其相对密度比空气大，可替代空气形成保护层，使材料的燃烧速度减缓或熄灭，HBr 与 HCl 的重量比为 1：2.2，因而含溴阻燃剂的效能约为含氯阻燃剂效能的 2.2 倍。

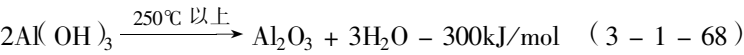
硼系阻燃剂，如硼酸、水合硼酸盐、FB 阻燃剂等，加热时脱去水分，稀释空气中的氧，抑制燃烧反应。

氮阻燃元素，主要以受热形成的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 起脱水碳化催化剂作用；同时释放出的氨气为难燃性气体，氨稀释空气中氧的浓度，起到阻燃作用。

3. 冷却机理

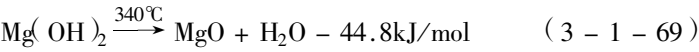
阻燃剂能使聚合物材料的固体表面在较低温度下熔化，吸收潜热或发生吸热反应，大量消耗掉热量，从而阻止燃烧继续进行。此类阻燃剂有氢氧化铝和氢氧化镁。

氢氧化铝即三水合氧化铝。当温度在 200℃ 以内时，水合分子与氧化铝结合非常紧密，不易释出，此时外部加入的热量，由于聚合物本身的熔化而吸收消耗掉，氢氧化铝仅作为填料存在于塑料内，当温度升高到大于 250℃、高聚物燃烧时，氢氧化铝发生分解，吸收大量热量，并生成水。



产生的水汽化，亦需吸收大量潜热，从而降低聚合物温度，减缓和阻止燃烧。

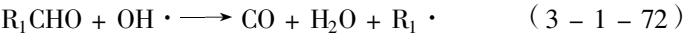
氢氧化镁与氢氧化铝类似，在 340℃ 左右开始吸热分解反应，



在 430℃ 下失重达最大值，490℃ 下分解反应终止。分解反应生成的水吸收大量热能，降低温度，达到阻燃。

4. 终止链锁反应机理

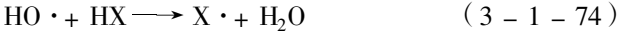
阻燃剂的分解产物易与活性游离基作用，降低某些游离基的浓度，使作为燃烧支柱的链锁反应不能顺利进行。聚合物燃烧时，一般分解为烃，烃在高温下进一步氧化分解成 OH· 游离基，见方程式。OH· 的链锁反应使得火焰燃烧持续下去。



因此，如能将发生链锁反应的 HO· 除去，则能有效地防止燃烧。



由于在上述众多的游离基中，HO·游离基能量很高，反应速度很大，所以燃烧速度取决于OH·的浓度大小。当有含卤阻燃剂存在时，由于它在燃烧温度下分解产生卤化氢HX，而HX能捕获高能量的OH·游离基，并生产X·和H<sub>2</sub>O，同时X·与聚合物分子反应生成HX，又可用来捕获HO·，如此循环下去，即可将HO·促成的链锁反应切断，这就终止了烃的燃烧，达到阻燃的目的。



在卤素氟、氯、溴、碘中，氟由于太活泼，而形成的氟分子又较稳定，可以阻燃性不好；有时氟与其他卤素一起使用，可增加化合物稳定性，减少化合物毒性。碘元素形成的化合物不稳定，常温下易分解，且价格昂贵，故也很少采用。所以，卤素阻燃剂以溴、氯为主。

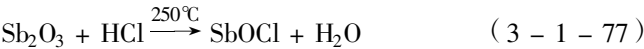
从有机物键能得知：C—C键能347.8kJ/mol，C—H键能414.8kJ/mol，C—Cl键能339.4kJ/mol，C—Br键能284.5kJ/mol。所以C—X键较C—C键容易断裂。阻燃剂受热时则释出HX，从H—X键键能看出：H—Cl433.54kJ/mol，H—Br365.8kJ/mol，H—Br键的键能小于H—Cl键的键能，HBr捕获游离基的能力比HCl强，所以含溴阻燃剂的效能比含氯阻燃剂的效能高。

5. 协同作用体系

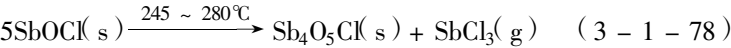
阻燃剂的复配是利用阻燃剂之间的相互作用，从而提高阻燃效能，称为协同作用体系。常用的协同作用体系有锑—卤体系，磷—卤体系，磷—氮体系。

(1) 锑—卤体系 锑常用的是Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，卤化物常用的是有机卤化物。

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—有机卤化物一起使用，能发挥阻燃作用，其机理认为：它与卤化物放出的卤化氢作用，生成SbOCl。



SbOCl热分解产生SbCl<sub>3</sub>。



SbCl<sub>3</sub>是沸点不太高的挥发性气体，这种气体相对密度大，能长时间停留在燃烧区内稀释可燃性气体，隔绝空气，起到阻燃作用；其次，它能捕获燃烧性的游离基H·，HO·，CH<sub>3</sub>·等，起到抑制火焰作用。另外，SbCl<sub>3</sub>在火焰的上空凝结成液滴式固体微粒，其壁效应散射大量热量，使燃烧速度减缓或停止，有人报道SbCl<sub>3</sub>可进一步还原成金属锑。它与聚合物脱HCl后形成的不饱和化合物反应，形成交联聚合物，提高了材料的热稳定性。

根据机理可知，氯与金属原子比以 3 : 1 为宜。

(2) 磷卤体系 磷与卤素共存于阻燃体系中并存在着相互作用。例如，将磷化物和溴代多元醇用作聚氨酯泡沫的阻燃剂，研究其阻燃效能（OI 值）及焦炭生成量与磷、溴含量之间的关系发现，阻燃剂中磷几乎全部转入到焦炭中，而且溴也转入到焦炭中，两者都促使焦炭生成量的提高；还发现 300℃ 以下生成的焦炭中，磷原子和溴原子比例为 1 : 1，在 500℃ 下生成焦炭中，它们的比例为 1 : 2.5 ~ 3.0。这表明磷和卤素间有着特殊的相互作用。当采用芳香族溴化物时，这种作用消失。

对磷—卤协同作用机理的研究还很不完善，磷—卤体系的相互作用不仅取决于聚合物，也取决于磷化物和卤化物的结构。例如，在聚烯烃、聚丙烯酸酯和环氧树脂中，其作用为协同作用；在聚丙烯腈中呈添加作用；在聚氨基甲酸酯中呈对抗作用。

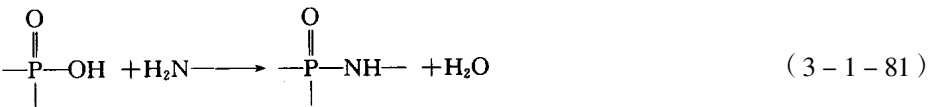
(3) 磷—氮体系 磷阻燃剂中加入含氮化合物后，常可减少磷阻燃剂用量，说明二者结合使用效果更好。例如，用磷酸和尿素将棉织物进行磷酰化，这是一种较早的棉织物阻燃处理方法，它们的结合降低了磷酸用量。

用 *N*-羟甲基二烷基磷丙酰胺处理儿童睡衣，用磷酸铵处理木材、纸、棉纤维，都是众所周知的过程。

关于磷—氮相互作用机理的研究还不够完善，文献中仅对纤维素物质中磷—氮相互作用提出一些观点，简介如下。

氮化物（如尿素、氰胺、胍、双氰胺，羟甲基三聚氰胺等）能促进磷酸与纤维素的磷酰化反应，其过程如下：

磷酸与含氮化合物反应形成磷酰胺。



形成的磷酰胺更易与纤维素发生成酯反应，这种酯的热稳定性较磷酸酯的热稳定性好。

磷—氮阻燃体系能促使酯类在较低温度下分解，形成焦炭和水，并增加焦炭残留物生成量，从而提高阻燃效能。

磷化物和氮化物在高温下形成膨涨性焦炭层，它起着隔热阻氧保护层的作用，含氮化合物起着发泡剂和焦炭增强剂的作用。

氮化物通过对磷的亲核袭击作用，使聚合物形成许多 P—N 键，P—N 键具有较大的极性，结果使磷原子的亲电性增加（即磷原子上缺乏电子程度增加），Lewis 酸性增加，有利于进行脱水碳化的反应。

含氮基团对磷化物中 R—O—P 键发生亲核进攻后，使磷以非挥发性胺盐形式保留下来，使之具有阻止暗火的作用。

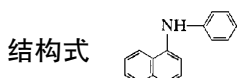
基于元素分析得知，残留物中含氮、磷、氧三种元素，它们在火焰温度下形成热稳定性无定形物，犹如玻璃体，作为纤维素的绝热保护层。

## 第二章 防老剂的选择、检测、应用

### 第一节 胺类防老剂

#### 1. 防老剂甲

化学名称 *N*-苯基-1-萘胺

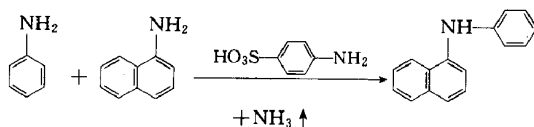


分子式  $C_{16}H_{13}N$

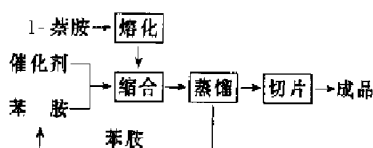
分子量 219.3

**性质** 黄褐色至紫色结晶块状物质，纯品为无色片状结晶。因含有少量甲萘胺及苯胺，有毒性。相对密度 1.16~1.17，熔点 62.0℃，沸点 335℃，闪点 188℃。易溶于丙酮、苯、乙醇、四氯化碳、氯仿，可溶于汽油，不溶于水，暴露于日光及空气中渐变为紫色，易燃。

**制法** 1-萘胺与苯胺在对氨基苯磺酸催化下，于 250℃进行缩合，再经分馏精制而得。反应式如下：



#### 工艺流程



质量标准 (HG 2—468—6)

外观

黄色至紫红色片状

水分/%	≤0.2
灰分/%	≤0.2
凝固点/℃≥53.0	
游离胺（以苯胺计）/%	≤0.2
机械杂质含量/%	≤0.1

海外产品商品名与技术指标

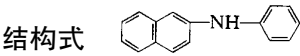
商品名	公司（国别 或地区）	外观	密度 /（g·cm <sup>-3</sup> ）	熔点/℃
Vulkanox	Bayer （德国） 大内 （日本） 俄罗斯	浅棕至 浅紫色片状	1.11 ± 0.0352	52
PAN		黄至紫色	1.21	50
Noerac		块状物		
PA		灰至褐色		
Heo3oh		块状物		54.4 ~ 55

**用途及用法** 本品主要用作橡胶防老剂。对氧、热和曲挠引起的老化有防护效能，对有害金属亦有一定的抑制作用。在氯丁胶中并有耐臭氧老化的效能。用于制造轮胎、胶管、胶鞋及其它黑色工业橡胶产品。本品亦作为丁苯橡胶的胶凝抑制剂，还可作染料中间体，用来制造维多利亚蓝 B 等染料。也可作为动力燃料燃烧时的防震剂等。本品有污染性，在日光下会使胶料变成暗棕色，不适用于浅色及艳色橡胶制品。

**包装及贮运** 用内层塑料袋，外层塑料编织袋或铁桶包装。应贮存于阴凉干燥处，贮运中应注意防火、防潮、防晒。按易燃有毒品规定执行。每袋净重 25kg。

2. 防老剂丁

**化学名称** N - 苯基 - 2 - 萘胺

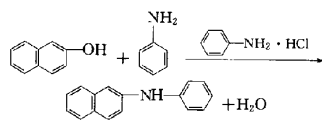


**分子式** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N

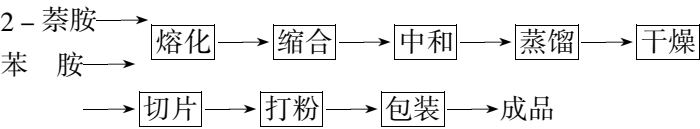
**分子量** 219.3

**性质** 浅灰至棕色粉末，纯品为白色粉末。相对密度 1.18，熔点 108℃，沸点 395.5℃。易溶于丙酮、乙酸乙酯、二硫化碳、氯仿，可溶于乙醇、四氯化碳，不溶于汽油和水，暴露于空气中及日光下渐变为灰红色，易燃。

**制法** 2 - 萘酚与苯胺在苯胺盐酸盐催化下于 250℃进行缩合，再经中和、蒸馏而得。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（HG 2—469—67）

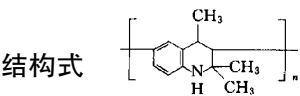
外观	浅灰至浅棕色粉末
水分/%	≤0.15
灰分/%	≤0.20
苯胺含量	经定性检验不呈紫色反应
干品初熔点/℃	≤105.0
筛余物（100目筛）/%	≤0.20
β-萘酚含量/%	≤0.60
用于电气工业中防老剂被磁铁吸出的铁及其化合物含量/%	≤0.008

**用途及用法** 本品是通用型防老剂之一。对氧、热、曲挠引起的老化有防护效能，对有害金属亦稍有防护作用。本品广泛用于天然橡胶及各种合成橡胶中，用于制造各种深色橡胶制品。还可用作各种合成橡胶处理和贮存时的稳定剂，亦可作为聚甲醛的抗热防老剂。本品有污染性，会使胶料变色，故不适用于浅色、艳色制品。在胶料中的用量一般为1~2份。

**包装及贮运** 用内层聚乙烯塑料袋、外层塑料编织袋包装。一般每袋 50kg。应贮存于阴凉、干燥处。贮运中防火、防潮、防晒。

3. 防老剂 RD

**化学名称** 2，2.4－三甲基－1，2－二氢化喹啉聚合物

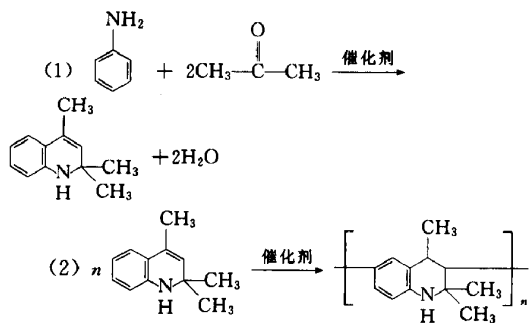


**分子式** （C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N）<sub>n</sub>

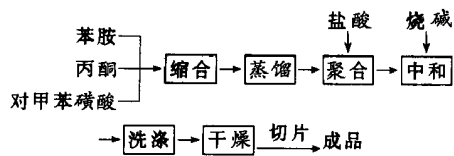
**分子量** （173.26）<sub>n</sub>

**性质** 纯品为琥珀色至灰白色粉末，无毒。软化点 74℃ 以上，相对密度 1.05。能溶于苯、氯仿、二硫化碳及丙酮，微溶于石油烃，不溶于水，可燃。

**制法** 苯胺与丙酮在对甲苯磺酸催化下于 155～165℃ 进行缩合，再进行减压蒸馏，收集单体，然后将单体在盐酸介质中于 95～98℃ 进行聚合，经中和、过滤、洗涤、干燥而得。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（企业标准）

	优级品	一级品
外观		琥珀色至棕色片状物
软化点/℃	80 ~ 100	80 ~ 100
灰分/%	≤0.3	≤0.5
加热减量/%	≤0.3	≤0.5

海外产品商品名与技术指标

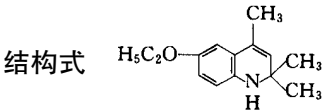
商品名	公司（国别 或地区）	外观	密度 /（g·cm <sup>-3</sup> ）	软化点/℃
Flectol	Flexsys	褐色树脂	1.10	83 ~ 90
TMR	（美，荷）	状锭剂		
RorteRD	顺聚（台湾）	棕色片状 或颗粒		80 ~ 110
Naugard	尤尼罗伊尔	琥珀色片	75	
Q	（美国）	状或颗粒		1.06
Nocrac 224	大内	浅褐色	1.09	
Aceinox	（日本）	颗粒		80 ~ 110
TQ	ICI	深棕色	1.08	
	（英国）	流动小球		74

**用途及用法** 主要用作橡胶防老剂。对热、氧引起的老化有极佳的防护效能，但对曲挠老化效果较差。对金属的催化氧化有较强抑制作用。适用于天然、丁苯、丁腈、氯丁等胶种。由于防老剂 RD 分子量较高，扩散损失少，防护性能保持性较长，宜用于高温受热设备和热带地区使用的橡胶制品。适用于制造各种轮胎、工业橡胶制品和电缆。本品污染性较低，在少量使用情况下仍可用于浅色橡胶制品。由于防老剂 RD 在橡胶中相容性好，在用量高达 5 份时仍不喷出，故可提高防老剂用量以改善胶料的老化性能。

**包装及贮运** 以木桶或编织袋内衬塑料袋严密包装，贮存于阴凉干燥处。贮运时注意防火、防晒、防潮。25kg/袋（桶）。

4. 防老剂 AW

**化学名称** 6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉

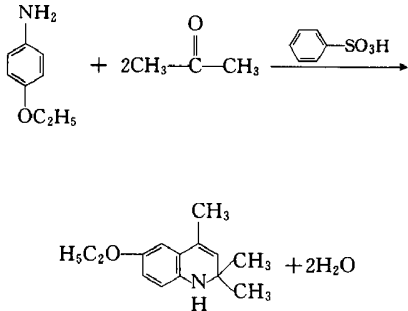


**分子式** C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO

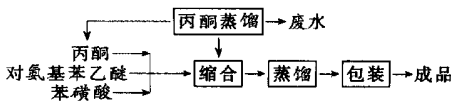
**分子量** 217.31

**性质** 纯品为浅褐色粘稠液体，无毒。相对密度 1.09 ~ 1.031（25℃），沸点 169℃（1.5kPa）。折射率 1.569 ~ 1.671（25℃）。能溶于苯、丙酮、二氯乙烷、四氯化碳、汽油、不溶于水。

**制法** 对氨基苯乙醚在苯磺酸催化剂下，于 155 ~ 165℃与丙酮进行缩合、再经蒸馏而得。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（企业标准）

外观	褐色粘稠状液体
挥发分/%	≤1.0
灰分/%	≤0.1
苯不溶物	痕迹

海外产品商品名与技术指标

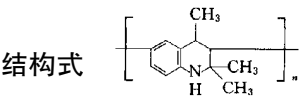
商品牌号	公司（国别 或地区）	外观	密度 /（g/cm <sup>3</sup> ℃）
SantoflexAW	Flexsys（美，荷）	红棕色液体	1.04
NocracAW	大内（日本）	暗红色液体	1.02 ~ 1.06
AntageAW	川口（日本）	暗棕色粘稠液体	
AntigeneAW	住友（日本）	黑色粘稠液体	1.03 ~ 1.04

**用途及用法** 本品对臭氧引起的龟裂具有优良的防护性能，特别适用于动态条件下使用的橡胶制品。与防老剂 H、防老剂丁和防老剂 4010NA 等配合使用可增加其效能。

**包装及贮运** 采用铁桶包装，每桶 200kg。长期保存不变质。贮存于阴凉通风处。注意防火、防晒、防潮。按一般化学品规定贮运。

5. 防老剂 FR

**化学名称** 2，2，4－三甲基－1，2－二氢化喹啉低聚物

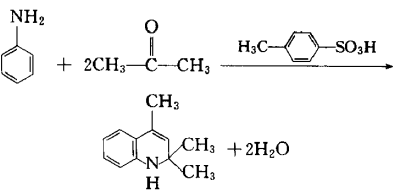


**分子式** （C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N）<sub>n</sub>

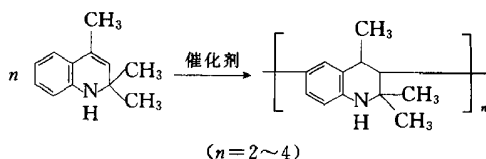
**分子量** （173.26）<sub>n</sub>

**性质** 淡褐色粒状，熔点 65 ~ 85℃，可溶于丙酮、甲苯、氯仿、二硫化碳，微溶于石油烃，不溶于水。

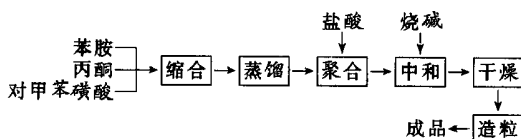
**制法** 苯胺与丙酮在对甲苯磺酸催化下于 155 ~ 165℃进行缩合，再进行减压蒸馏，收集单体。然后将单体在盐酸介质中于 95 ~ 98℃进行聚合，经中和、过滤、洗涤、干燥而得。反应式如下：







## 工艺流程



### 防老剂 FR 与 RD 组成的比较

名称	含 量/%			
	伯胺	二聚体	三聚体	四聚体
RD	6.3	6.0	5.4	4.3
FR	0.36	40.0	27.3	17.3

### 海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公司（国别 或地区）	外观	熔点/℃	加热 减量	灰分
Antlgene FR	住友 （日本）	淡褐色 粒状	65 ~ 85	< 0.5%	< 0.5%

本产品国内目前有南京化工厂、兰化有机厂、山东橡胶助剂厂在研制，主要控制标准为：伯胺含量  $< 1\%$ ，二聚体含量  $> 35\%$ ，三聚体含量  $> 25\%$ ，四聚体含量  $> 15\%$ 。

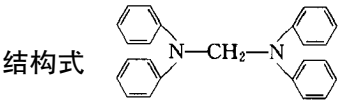
**用途及用法** 主要用作橡胶防老剂。对热、氧引起的老化有极佳的防护效能。在氯丁胶中有促进硫化的效能，对其它橡胶的硫化则无影响。可用于制造轮胎、胶管、电缆及其它工业橡胶制品。所得橡胶制品可用在受热设备和热带地区。本品有污染性，但不显著。本品还可用于制造胶乳制品及氯化聚醚。本品不喷霜，一般用量为

0.5~3 份，最高可达 5 份。在聚酰胺工程塑料中可防热、氧引起的老化，用量为 0.3 份。

**包装及贮运** 以木桶衬塑料纸包装，贮存于阴凉干燥处。贮运时注意防火、防晒、防潮。

6. 防老剂 350、防老剂 350C—35

**化学名称** *N, N, N', N'*-四苯基二氨基甲烷

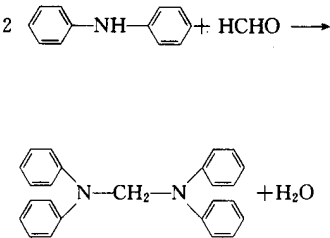


**分子式** C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>

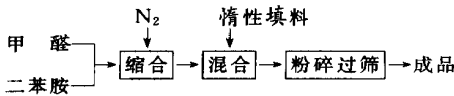
**分子量** 350.5

**性质** 纯品为白色固体粉末，无毒，无刺激性，为非污染性防老剂。工业品熔点低。

制法因该合成反应忌氧，故以二苯胺与甲醛在氮气保护下于 120~140℃进行缩合而成，并加入惰性填料成成品。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（企业标准）

外观	红褐色固体
熔点/℃	26~36
密度/(g/cm <sup>3</sup> )(25℃)	1.104~1.106
灰分/%(800℃)	≤0.15

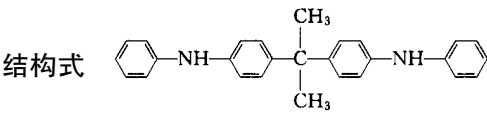
350C—35 技术标准（含轻质碳酸钙，企业标准）

外观	浅粉红色或灰白色粉末
主体物质含量/%	≥35
加热减量/%	≤0.6

**包装** 外编织袋，内塑料袋，中间 2~4 层牛皮纸袋，净重 25kg/袋。

7. 防老剂 AM

化学名称 丙酮与二苯胺低温缩合物

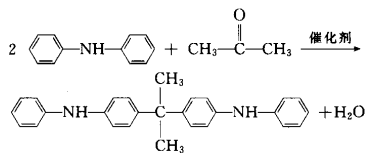


分子式 C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>

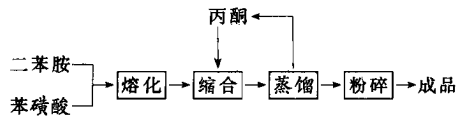
分子量 378.3

性质 浅黄色至深褐色树脂状粉末，相对密度 1.13，熔点 85 ~ 95℃，溶于丙酮、苯、氯仿、二氯乙烷，微溶于乙醇和汽油，不溶于水，贮藏稳定。

制法 丙酮与二苯胺在苯磺酸催化及在低于 200℃温度下进行缩合反应，经蒸馏精制而得。反应式如下：



工艺流程



技术标准

外观	浅黄色至深褐色	相对密度	1.13
	树脂状固体	熔点/℃	> 65

海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公司（国别或地区）	外观	密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	软化点/℃
Amlnox	Unroyal （美国） ICI（英国）	浅棕色片状	1.15	85 ~ 90
AccinoxB		暗棕色条状树脂	1.14	76 ~ 90

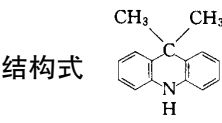
用途及用法 通用型橡胶抗氧剂，适用于天然橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和乳胶、抗氧、抗热性高，对曲挠疲劳也有防护作用，分散性好，不喷霜，对胶料的电性能无影响。可用于电绝缘制品。本品有着色和污染性，主要用于深色制品，但用量少

(0.25 份以下) 可用于浅色制品。

**包装及贮运** 无毒，贮藏稳定。

8. 防老剂 BLE (BLE—C, BLE—W)

**化学名称** 丙酮与二苯胺高温缩合物

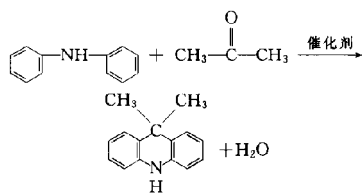


**分子式** C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N

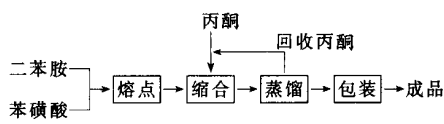
**分子量** 209.3

**性质** 深褐色粘稠液体，无毒，相对密度 1.09。易溶于丙酮、苯、氯仿、二硫化碳、乙醇，微溶于汽油，不溶于水。

**制法** 二苯胺与丙酮在苯磺酸催化下于 240~250℃进行缩合反应，反应后蒸出过量的丙酮即得成品 BLE。若在成品 BLE 中加入轻质碳酸钙，则为 BLE—C (内含 33% BLE)；若加入白炭黑，则为 BLE—W (内含 67% BLE)。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准 (HG 2—1483—83)

外观	深褐色粘稠液体	水分/%	≤0.3
粘度 (30 ℃) /Pa·s		挥发分/%	≤0.4
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.08~1.12		

海外产品商品名与技术标准

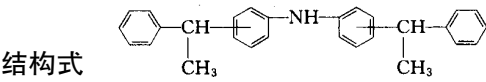
商品牌号	公司 (国别或地区)	外 观	密度/(g/cm <sup>3</sup> )
Antniene BLE	住友 (日本)	深棕色粘稠液体	1.10
Noerac B	大内 (日本)	深棕色粘稠液体	1.06~1.12
Accinox BL	ICI (英国)	深棕色粘稠液体	1.10

**用途及用法** 本品是一种通用的橡胶防老剂。对热、氧和屈挠疲劳老化有防护效能，也能防护天候和臭氧老化。对硫化无影响。在橡胶料中易分散。适用于天然及各种合成橡胶。用于制造轮胎、内胎、胶管、胶带及其它工业橡胶制品。本品有污染性，在光照下会变色。用量一般为 1~1.5 份。当用量达 4 份时亦不喷霜。

**包装及贮运** 贮存时以铁桶包装。贮运时注意防火。

9. 防老剂 DFC—34

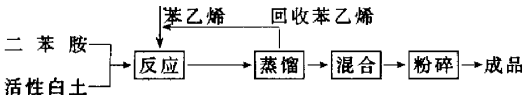
**化学名称** 苯乙烯化二苯胺缩合物



**性质** 该产品为混合物，以苯乙基二苯胺为主，外观为浅褐色粉末。

**制法** 二苯胺与苯乙烯在催化剂（如活性白土）作用下，于 204℃进行反应，反应产物滤去催化剂后再经蒸馏、与轻质碳酸钙搅拌混合而得成品。

**工艺流程**



**国内技术标准（企业标准）**

外观	浅褐色粉末
主成分含量/%	≥34
堆密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	0.64~0.66
加热减量/%	≤0.6
细度	全部通过 15 目筛

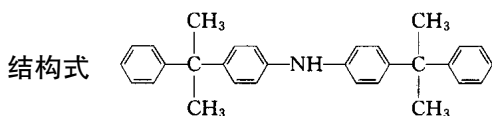
**海外产品商品名与技术标准**

商品牌号	公司（国别或地区）	外 观	密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	沸点/℃
Vulkanox	Bayer	褐色至棕色	1.09	300
DDA	（德国）	液体		
Wingstay 29	Goodyear	褐色至棕色		
	（美国）	液体		
Nocrac ODA	大内	红至黑色	0.95~1.05	
	（日本）	粘稠液体		
ДНФсhаmс		浅黄至红棕色	1.08~1.09	
	俄罗斯	粘稠液体		

**用途及用法** 本品对橡胶的热氧老化、臭氧老化和疲劳龟裂具有优良的防护作用，对变价金属有抑制作用。其挥发性比烷基化二苯胺小，污染性小，毒性低。用于天然橡胶和合成橡胶，用量为 1~3 份。

#### 10. 防老剂 KY—405

**化学名称** 4, 4'-双(α, α'-二甲基苯基)二苯胺

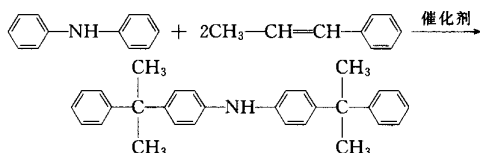


**分子式**  $C_{30}H_{31}N$

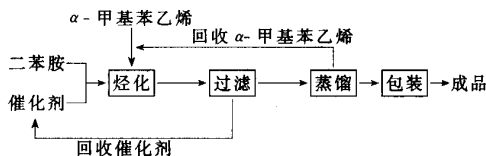
**分子量** 405.6

**性质** 本品为白色粉末，熔点大于 92℃，无毒。溶于丙酮、氯仿、苯、环己烷，微溶于水、乙醇。

**制法** 二苯胺与 α-甲基苯乙烯在催化剂（如活性白土）作用下，于 105~135℃ 进行反应，经过滤、蒸馏而得。反应式如下：



#### 工艺流程



#### 国内技术标准（企业标准）

熔点/℃	≥90
热分解温度/℃	272
加热减量/%	≤0.1
灰分/%	≤0.08
细度（通过 100 目筛）/%	100

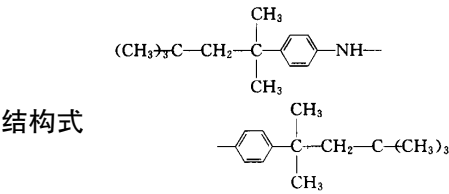
海外产品商品名与技术标准

商品牌号	公司（国别 或地区）	外 观	密度/ （g/cm <sup>3</sup> ）	熔点/℃
Nocrac CD	大内（日本）	灰白色粉末	1.11	> 90
Dusantox 86	Petrlmex （斯洛伐克）	浅紫色至 深紫色锭剂	1.18	80 ~ 95

**用途及用法** 本品主要用作天然橡胶和合成橡胶的抗氧剂，对氯丁橡胶特别有效，可赋予制品优良的热氧稳定性和抗屈挠龟裂性。喷霜性小，可单独使用，也可与其它抗氧剂并用，一般用量 0.5 ~ 3 份。含本品的制品经日晒后，有轻微着色的缺点。

11. 防老剂 ODA

**化学名称** 辛基化二苯胺

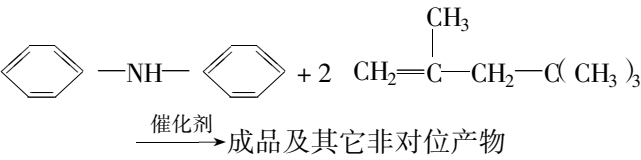


**分子式** C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>N

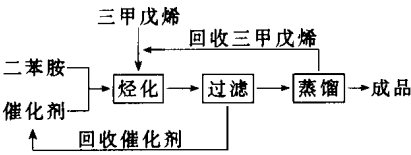
**分子量** 393

**性质** 浅棕色或灰色颗粒，相对密度 0.98 ~ 1.12，熔点 85 ~ 90℃溶于苯、二氯乙烷、二硫化碳、乙醇、丙酮和汽油，不溶于水。

**制法** 二苯胺与 2, 4, 4 - 三甲基戊烯在催化剂（如三氯化铝）作用下，于 110 ~ 130℃进行反应，经蒸馏提纯而得。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（企业标准）

熔点/℃	> 75	加热减量/%	≤1.3
灼热余量/%	≤0.5		

海外产品商品名与技术标准

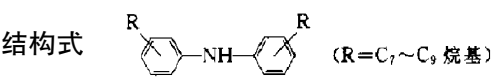
商品牌号	公司（国别 或地区）	外 观	密度/ （ g/cm <sup>3</sup> ）	熔点/℃
Octamline	Naugatuck （美国）	褐色蜡状物	0.99	75 ~ 85
Rorte OD	顺聚（台湾省）	棕色片状物		80
Octamine	Uniroyal（美国）	浅棕色片状	0.99	83
Permanax ODPA	Fllexsys（德、荷）	浅棕色片状		

**用途** 主要用作弱污染性的防老剂，特别适合于氯丁橡胶。

**包装** 纸桶，内衬塑料外套编织袋，每袋净重 30kg。

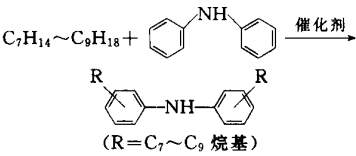
12. 防老剂 WH—02（HS—911）

**化学名称** 混合二芳烃化胺/惰性载体



**性质** 灰白色粉末或颗粒，主要成分为烷基化二苯胺的混合物，溶于苯、丙酮等有机溶剂，不溶于水。

**制法** 在催化剂存在下，二苯胺与烯烃进行烃化反应，经蒸馏得棕色流动液体，再经惰性载体轻质碳酸钙或白炭黑吸附，粉碎过筛即得产品。反应式如下：



国内技术标准（企业标准）

	HS—911	WH—02
外观		浅灰色至浅白色粉末或颗粒
主成分含量/%	≥34	≥40
加热减量/%	≤0.7	≤0.6

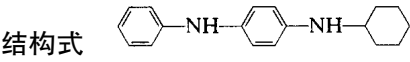


海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公司（国别 或地区）	外 观	密度/ （g/cm <sup>3</sup> ）
Naugard H	Uniroyal （美国）	棕色液体	0.99
Agerite NEPA	R. T. VandErbilt （美国）	琥珀色液体	0.935 ± 0.02
Antage OD	川口（日本）	棕褐色粘 稠液体	

13. 防老剂 4010

化学名称 从苯基 - N'- 环己基对苯二胺

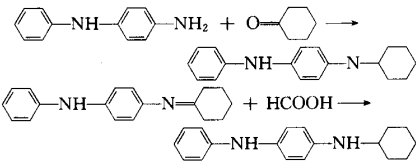


分子式 C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>

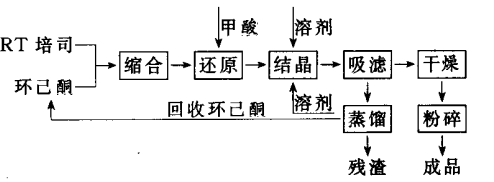
分子量 266.18

性质 纯品为白色粉末，相对密度 1.29，熔点不低于 110℃，极易溶于氯甲烷，易溶于苯、乙酸乙酯、丙酮，难溶于汽油，不溶于水，遇空气及见光会变色，但效力不减。

制法 4- 氨基二苯胺与环己酮在 150 ~ 180℃下进行缩合，再以甲酸还原，经溶剂（汽油）结晶，再经过滤、洗涤、干燥、粉碎而得。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（企业标准）

优级品                      一级品                      二级品

外观		青灰至浅灰色粉末	
干品初熔点/℃ ≥	113.0	110.0	108.0
灰分含量/% ≤	0.3	0.3	0.3
加热减量/% ≤	0.4	0.4	0.4
100 目筛余物/% ≤	0.5	0.5	0.5

海外产品商品名与技术指标

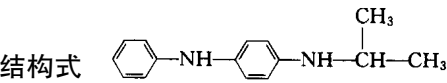
商品牌号	公司（国别或地区）	外 观	熔点/℃
Flexzone 6H	Uniroyal（美国）	灰至紫色粉末 或片状	103 ~ 110
ДН <sub>АФЕМ</sub> ФН	俄罗斯	浅灰色粉末	115

**用途及用法** 本品为一种高效防老剂，在天然橡胶及  
其它合成橡胶中特别有效。可用于制造飞机胎、汽车胎和力车胎的外胎，以及电  
缆和其它工业橡胶制品，亦可用于燃料油中。

**包装及贮运** 本品遇光变色，必须密封包装。采用塑料袋外套麻袋包装。每袋  
50kg。贮存于干燥阴凉通风处，可长期贮存。注意防晒、防潮、防水。

14. 防老剂 4010NA

**化学名称** *N* - 异丙基 - *N'* - 苯基对苯二胺

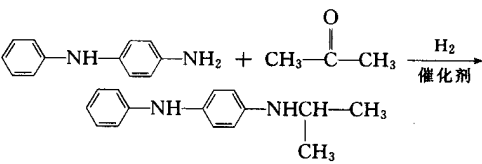


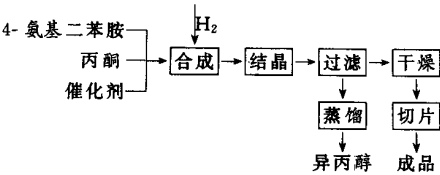
**分子式** C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>

**分子量** 226.31

**性质** 纯品为白色结晶，相对密度 1.14，熔点 80.5℃。溶于油类、丙酮、苯、  
四氯化碳、二硫化碳和乙醇，难溶于汽油，不溶于水，暴露于空气及阳光下会变色，  
毒性较小。

**制法** 4 - 氨基二苯胺与丙酮在催化剂存在下，于 160℃ 以上、氢压 6 ~ 6.5MPa  
条件下，进行缩合反应，反应产物经分离、结晶、过滤、干燥而得。反应式如下：





工艺流程

国内技术标准（GB—8828—88）

外观	浅红色至紫红色结晶粉末或片晶
干品初熔点/℃	70.0
加热减量/%	≤0.50
灰分/%	0.30

海外产品商品名与技术指标

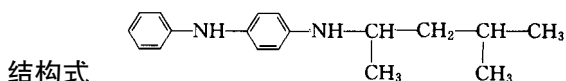
商品牌号	公司（国别或地区）	外 观	密度/ ( g/cm³ )	熔点/℃
Sontoflex IPPD	Flexsys ( 美、荷 )	深紫褐色片状	1.14	75 ~ 80
Vulkanox 4010NA	Bayer ( 德国 )	棕色半球状颗粒	1.11	> 76
Dusantox IPPD	Petrimex ( 斯洛伐克 )	紫色紫褐色锭剂	1.185	> 76
Rorte 3C	顺聚 ( 台湾省 )	棕紫色粉末或球状		> 70
Flexzone 3C	Uniroyal ( 美国 )	紫灰色片状	1.10	
Antigene 3C	住友 ( 日本 )	灰紫至紫褐色片状		> 70
Д <sub>NaФeM</sub> ΦH	俄罗斯	灰紫色鳞片	1.17	> 75

**用途及用法** 本品为污染性抗氧剂，具有优良的抗氧、抗臭氧、抗曲挠龟裂、抗日晒龟裂和抑制铜锰等有害金属离子的作用。主要用于天然橡胶和合成橡胶，分散性好，对硫化无影响。用量在 2 份以下时不喷霜，单独使用已具有良好防护效果，还可与 RD、BLE、AW 及微晶蜡并用。本品具污染性，不宜用于浅色制品。在塑料工业中，本品可作为聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸树脂的热氧稳定剂。

**包装及贮运** 本品贮存稳定性好。以塑料编织袋内衬塑料袋包装，净重 25kg/袋，贮存于阴凉干燥处，贮运时防火防晒。

## 15. 防老剂 4020

**化学名称** *N* - ( 1, 3 - 二甲基丁基 ) - *N'* - 苯基对苯二胺

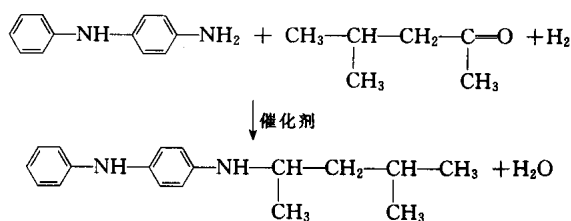


**分子式**  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$

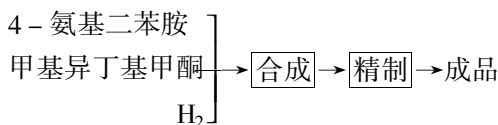
**分子量** 268.41

**性质** 灰黑色固体，相对密度 0.986 ~ 1.00，熔点 40 ~ 45℃。溶于苯、丙酮、乙酸乙酯、二氯乙烷及甲苯，不溶于水。贮藏稳定，但温度超过 35 ~ 40℃ 时，会慢慢结团，有毒。

**制法** 4 - 氨基二苯胺与甲基异丁基甲酮在 5 ~ 16MPa 氢压下进行催化加氢反应，反应产物经精制、分离、切片而得。反应式如下：



## 工艺流程



## 技术标准（企业标准）

	一级品	二级品
外观		黑褐色粒状或块状
凝固点/℃	≥44.0	≥40.0
加热减量/%	≤0.5	≤1.0
灰分/%	≤0.3	≤0.3

海外产品商品名与技术指标

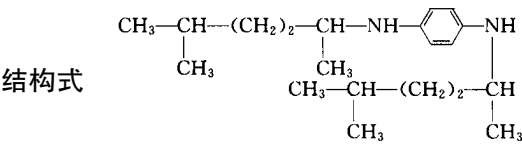
商品牌号	公司（国别 或地区）	外 观	密度/ （g/cm <sup>3</sup> ）	熔点/℃
Santoflex 6PPD	Flexsys （美、荷）	暗紫色锭剂	0.986 ~ 1.000	44 ~ 49.5
Vukanox 4020	Bayer （德国）	棕色半球状 颗粒	1.0	> 47
Dusantox 6PPD	Petrlmex （斯洛伐克）	紫至紫褐色 锭剂	1.0	44 ~ 45
Rorte 6C	顺聚 （台湾省）	深紫色粉末 或球状	1.0	44
Flexzone 7F	Unroyal （美国）	深紫色片状	1.07	45 ~ 50
Acelnox ZC	ICI（英国）	暗紫色颗粒	1.02	44

**用途及用法** 本品作为污染性抗氧化剂，除具有良好的抗氧化效能外，还有抗臭氧、抗曲挠和抑制铜锰等有害金属的作用。主要用于天然橡胶和合成橡胶。在胶料中分散性好，对胶料有软化作用。对硫化影响不大。一般用量为 0.5 ~ 1.5 份，用量高于 2.5 份时使硫化胶的拉伸强度和定伸应力稍有下降。本品污染性严重，不适于浅色制品。

**包装及贮运** 高压纸板桶衬塑料袋包装，净重 25kg/桶。

16. 防老剂 4030

**化学名称** *N,N*-双（1，4-二甲基戊基）对苯二胺

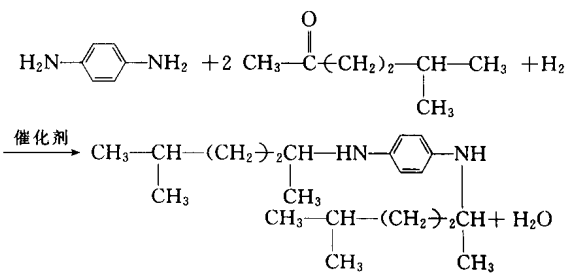


**分子式** C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>

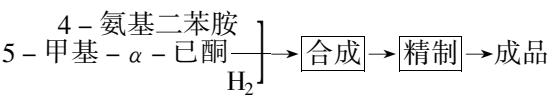
**分子量** 304.5

**性质** 暗红色液体，沸点 237℃，相对密度 0.894 ~ 0.906，闪点 203℃。溶于二硫化碳、氯仿、苯、石油醚、乙醇。不溶于水。毒性较小。

**制造方法** 对苯二胺与 5 - 甲基 - 2 - 己酮在催化剂存在下进行还原缩化反应而得。反应式如下：



工艺流程



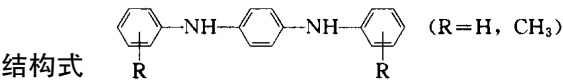
海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公司（国别 或地区）	外 观	相对密度
Sanotoflex 77PD	Flexsys（美、荷）	暗红色液体	0.9
Vulkanox 4030	Bayer（德国）	暗红色液体	0.9
Flexzone 4C	Uniroyal（美国）	暗红色液体	0.9
ДНатфД MA	俄罗斯	暗红色液体	0.9

**用途及用法** 本品为抗臭氧剂，主要用于天然橡胶和合成橡胶中。抗静态臭氧龟裂效能最佳，抗氧化性、热稳定性和抗屈挠龟裂性亦优，而且耐水抽出性好，与其它对苯二胺类抗氧剂并用有协同效应。本品污染性较大，不适用于浅色或艳色橡胶制品。在塑料工业中，本品可作聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸树脂的抗氧剂。

17. 防老剂 3100，DTPD

**化学名称** N，N′-二（甲基苯基）对苯二胺



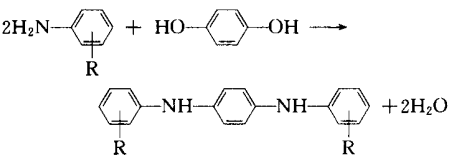
**分子式** C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>

**分子量** 288.3

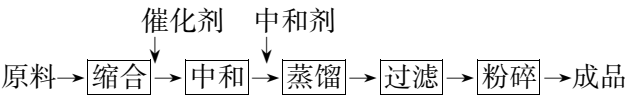
**性质** 本品为混合物，外观棕褐色固体粉末或片状，不溶于水，溶于苯、甲苯、

丙酮，微溶于乙醇。

**制法** 由甲苯胺和对苯二酚在催化剂存在下反应，再经中和、蒸馏、过滤粉碎即得。反应式如下：



工艺流程



技术标准（企业标准）

外观	棕色或蓝褐色片状或粉末
熔点/℃	90 ~ 100
灰分/%	≤0.4
加热减量/%	≤0.4

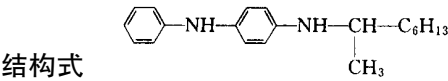
海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公 司 ( 国别或地区 )	外 观	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	熔点 /℃
Vulkanox 3100 Wingstay 100	Bayer ( 德国 ) Goodyear ( 美国 )	棕色片状 蓝棕色片状	1.2 1.085	> 95 92

- 用途** 子午线轮胎、斜交胎用。
- 包装** 聚丙烯内衬薄膜编织袋，净重 25kg/袋。
- 贮运** 防火，防潮，通风，干燥贮存。

18. 防老剂 688

**化学名称** *N* - 仲辛基 - *N'* - 苯基对苯二胺

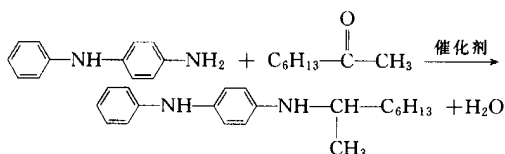


**分子式** C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>

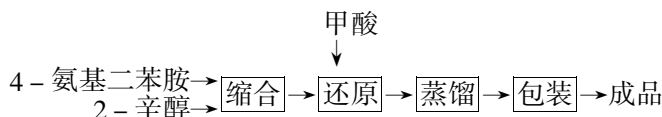
分子量 296.46

**性质** 暗棕色粘稠液体，密度  $1.003\text{g/cm}^3$ ，凝固点  $10^\circ\text{C}$ ，沸点  $430^\circ\text{C}$ ，闪点  $185^\circ\text{C}$ 。

**制法** 在催化剂存在下，2-辛酮与4-氨基二苯胺进行还原烃化而得。反应式如下：



## 工艺流程



## 技术标准

外观	暗棕色液体	沸点/℃	≥430
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.003	凝固点/℃	≥10

### 海外产品商品名与技术指标

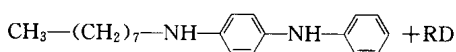
商品牌号	公 司 ( 国别或地区 )	外 观	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	粘度/ ( mPa·s )
Uop 688	Uop ( 美国 )	暗红色液体	1.003	111.3

**用途** 防老剂 688 主要用作橡胶防老剂。是优良的抗臭氧和曲挠龟裂的防老剂，对热、氧引起的老化亦有较好的防护性能。本品与橡胶的相容性好，挥发性低，略有促进硫化的作用。本品可用于天然橡胶及合成橡胶中，用以制造轮胎、汽车门窗密封胶条、胶管、胶带及其它黑色工业橡胶制品。有污染性。本品可单独使用，用量一般为 0.5~1.5 份。

**包装及贮运** 本品毒性较小。以铁桶包装。贮存于阴凉通风处，贮运时注意防火。

### 19. 防老剂 8PPD

化学名称 *N*-辛基-*N*-苯基对苯二胺与防老剂 RD 的复配物



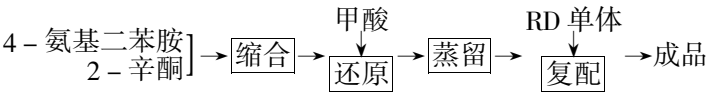
结构式



**性质** 暗褐色粘稠状液体，相对密度 1.024，粘度 2100mpa·S。

**制法** 4-氨基二苯胺与 2-辛酮在 190~200℃下缩合，再以甲酸还原，反应后经真空蒸馏得 *N*-辛基-*N'*-苯基对苯二胺，再将其在一定条件下与防老剂 RD 单体进行复配即得防老剂 8PPD。

工艺流程



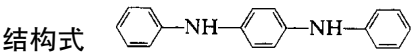
国内技术标准（企业标准）

外观	暗褐色粘稠状液体
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）（25℃）	1.00~1.03
加热减量/%	≤1.0
灰分/%	≤0.2
粘度（25℃）/（mPa·s）	1700~2200
4-基二苯胺含量/%	≤2.0。

**用途** 丁苯橡胶用稳定剂、橡胶防老剂。

20. 防老剂 H

**化学名称** *N*，*N'*-二苯基对苯二胺

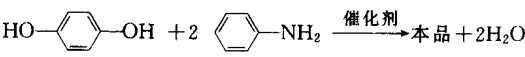


**分子式** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

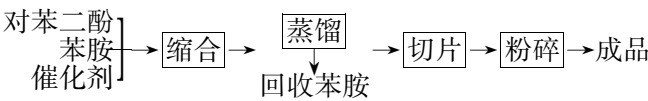
**分子量** 260.34

**性质** 纯品为银白色片状，相对密度 1.18~1.22，熔点 150~152℃，溶于苯、甲苯、氯苯、乙醚、丙酮、二硫化碳和氢仿，微溶于乙醇和汽油，不溶于水，遇热稀盐酸产生绿色反应，与硝酸、亚硫酸钠作用产生葡萄红及浑红色，有毒。

**制法** 对苯二酚与苯胺在催化剂（磷酸三乙酯）存在及加压下进行缩合，再经蒸馏、切片、粉碎而得。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（企业标准）

	优级品	工业品
外观		浅灰色至浅棕色粉末
加热减量/%	≤0.40	≤0.40
干品初熔点/℃	≥140	≥125

灰分含量/%	≤0.4	≤0.40
筛余物（150μ 筛）/%	≤1.0	≤1.0。

海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公 司 ( 国别或地区 )	外 观	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	熔点 /℃
Vulkanox DPPD	Bayer ( 德国 )	棕色片状	1.2	> 135
Д <sub>NaPhH</sub> ΦΦ	俄罗斯	深灰色粉末		> 136
Antage DP	川口 ( 日本 )	浅棕至灰色粉末		140
Nocrac DP	大内 ( 日本 )	浅灰至绿色粉末	1.26	> 130

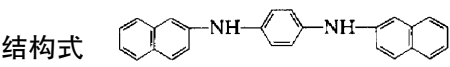
**用途** 本品作为防老剂，用于天然橡胶和丁苯、丁腈、聚丁二烯、聚异戊二烯等合成橡胶、胶乳和聚氯乙烯塑料。常用于制造各种轮胎和深色制品及胎面胶。

**注意事项** 慢性中毒可破坏动物的条件反射功能，与皮肤接触可引起皮炎。

**包装及贮运** 本品易燃、易氧化，用内衬塑料袋的编织袋密封包装，每桶净重 25kg，贮存于阴凉干燥处，贮运时防火、防潮、防晒，按一般化工产品贮运。

21. 防老剂 DNP

**化学名称** *N, N'*-二 ( β - 萘基 ) 对苯二胺

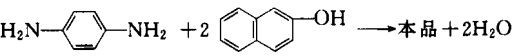


**分子式** C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>

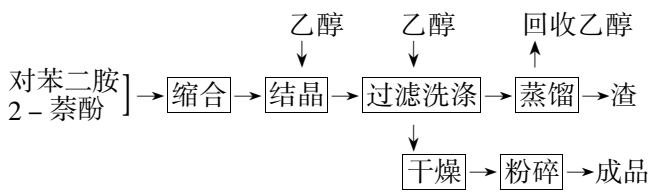
**分子量** 360.46

**性质** 纯品为浅色亮片状结晶，相对密度 1.26，熔点不低于 235℃，易溶于热苯胺及硝基苯，可溶于热乙酸，不易溶于苯、乙酸乙酯、氯甲烷、丙酮、乙醇和乙酸，不溶于汽油、四氯化碳、碱和水，长期曝光存放颜色逐渐变为暗红色，变质后效能降低，有毒。

**制法** 将对苯二胺与 2 - 萘酚于 260 ~ 265℃ 进行缩合，反应毕，将物料加入乙醇中回流、结晶，再经过乙醇洗涤、干燥、粉碎，即得成品。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准

外观	灰色粉末
干品初熔点/℃	≥225
灰分含量/%	≤0.5
2-萘酚含量/%	≤0.3
加热减量/%	≤0.5
细度（通过 1600 孔/cm <sup>2</sup> 过筛量）/%	≥99.5

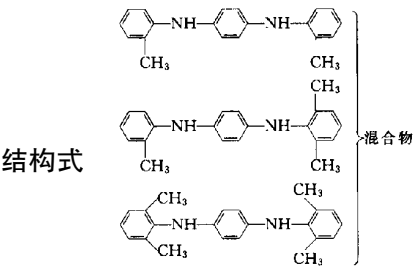
**用途** 本品主要用作橡胶、乳胶、塑料的抗氧剂、稳定剂及聚合反应的抑制剂。本品具有优良的耐热老化、耐天然老化和抗铜、锰等有害金属作用的性能，适用于天然橡胶、合成橡胶及其乳胶制品中。

**用法** 一般用量为 0.3% ~ 1%，与紫外线吸收剂并用有协同效应，可改善制品的耐候性。本品的污染性比其它胺类抗氧剂小，可用于浅色橡胶制品。本品在胶料中分散性好，对硫化无影响，用量不超过 2 份时无喷霜之弊。

**包装及贮运** 本品稳定性较好，用铝桶或铁桶包装，贮存于清洁干燥处，注意防火、防水、防尘。用汽车或火车运输，搬运时不得将桶口向下。

22. 防老剂 PPD - B

**化学名称** *N*-2-甲基苯基-*N'*-2-甲基苯基对苯二胺、*N'*-2-甲基苯基-*N*-2,6-二甲基苯基对苯二胺、*N*-2,6-二甲基苯基-*N'*-2,6-二甲基苯基对苯二胺混合物

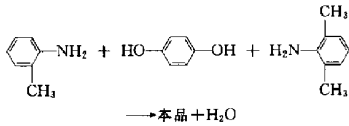


**分子式** C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>

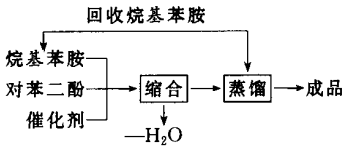
**性质** 本品为黑褐色粘稠液体，相对密度 1.090 ~ 1.095（50℃），1.075 ~ 1.085（70℃），易溶于丙酮、苯、氯仿，不溶于水。

**制法** 对苯二酚与烷基苯胺在酸性催化剂及一定条件下，经缩合脱水而得。反应

式如下：



工艺流程



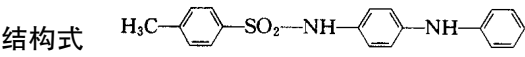
国内技术标准（企业标准）

外观	棕褐色至黑褐色粘稠液体
粘度/（mPa·s）	140～180

**用途** 该产品具有较好的抗氧和抗臭氧效能，熔点低，采用任何普通乳化剂都可以使其在水中乳化。易于均匀地掺入胶乳中，无粉尘现象。由于两侧芳基上烷基的存在，提高了防老剂在橡胶中的分散性，从而大大减轻了橡胶储存中防老剂的“喷霜”现象。

23. 防老剂 TPPD

**化学名称** *N* - （对甲苯磺酰） - *N'* - 苯基对苯二胺

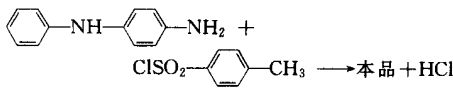


**分子式** C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>

**分子量** 338.44

**性质** 灰色粉末，无毒。相对密度 1.32，熔点不低于 135℃，溶于丙酮，微溶于二氯乙烷、苯、热水和热碱溶液，不溶于汽油和水。

**制法** 对甲苯磺酰氯与对氨基二苯胺在一定条件下反应而得。反应式如下：



国内技术标准（企业标准）

外观	灰色粉末	灰分/%	≤0.3
熔点/℃	> 135	筛余物/%	无
加热减量/%	≤0.3	（100 目）	

海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公 司 ( 国别或地区 )	外观	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	熔点 /℃
Aranox	Naugatuck ( 美国 )	灰色粉末	1.32	135
Д <sub>Naф</sub> еН <sup>φ</sup> С	俄罗斯	灰色粉末		135
NocracTD	大内 ( 日本 )	灰至灰紫色粉末	1.30	135

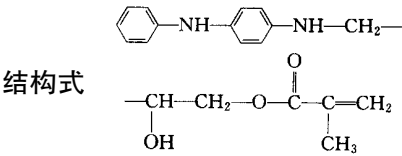
**用途** 本品主要用作橡胶防老剂，适用于天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶及胶乳等，抗氧和抗臭氧作用良好，并兼有抑制铜害和锰害的功能。制品的耐热性亦较好，但没有抗屈挠龟裂作用。本品分散性好，污染性较小，但用量大时易喷霜，对硫化稍有活化作用。本品对氯丁橡胶的制品特别有效，一般用量为 2~4 份。

**注意事项** 本品毒性低，可燃。须防火、防潮，通风干燥处保存。

**包装** 塑料编织袋，内衬 PVC 薄胶袋，20kg/袋。

24. 防老剂 G-1

**化学名称** *N*-苯基-*N'*-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)对苯二胺



**分子式** C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

**分子量** 326.40

**性质** 紫灰色粉末，熔点不低于 115℃，长期放置会渐渐变成绿色，属反应型防老剂。

**制法** 4-氨基二苯胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应制得。

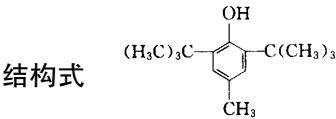
海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公 司 ( 国别或地区 )	外 观	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	熔点 /℃
Nocrac G-1	大内 ( 日本 )	浅紫灰色粉末	1.29	> 115

**用途** 本品可作为天然橡胶和合成橡胶的键合型防老剂，防护效能与 4010NA 类似，使用时，像普通防老剂一样，在混炼时加入到胶料中。因本品与橡胶可化学键合，故耐抽出和耐挥发性极好。

25. 防老剂 264

**化学名称** 2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酚

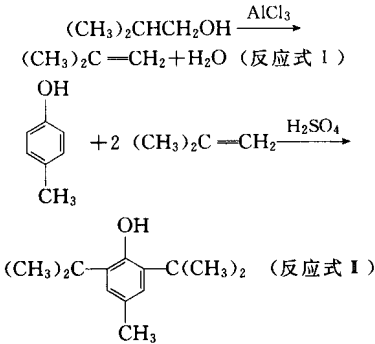


**分子式** C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O

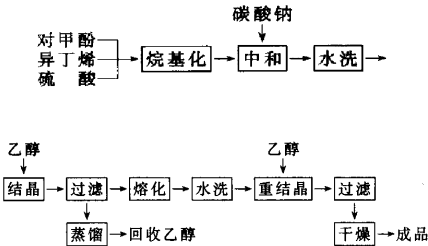
**分子量** 220.36

**性质** 纯品为白色结晶，相对密度 1.048，熔点 68 ~ 70℃，沸点 257 ~ 265℃，闪点 126.6℃，溶于苯、甲苯、丙醇、酮、四氯化碳、乙酸乙酯和汽油，不溶于水及稀烧碱溶液。本品无毒，在光照情况下贮存会渐渐变质，影响使用效果。

**制法** 异丁醇在三氯化铝催化剂存在下脱水得异丁烯，异丁烯与对甲酚在硫酸催化剂作用下进行烷基化反应，反应产物经乙醇重结晶、干燥而得。反应式如下：



工艺流程



国内技术标准（据 SY—1706 食品级 GB1900—80）

一级品	二级品	食品级
外观		白色晶体

初熔点/℃	≥69	≥68.5	69 ~ 70
游离酚/%	≤0.02	≤0.04	≤0.02
灰分/%	≤0.01	≤0.03	≤0.01
水分/%	≤0.06	≤1.0	≤0.1
砷（As <sup>3+</sup> ）/%			≤0.0001
重金属（以 Pb <sup>2+</sup> 计）/%			≤0.0004

海外产品商品名与技术指标

商品牌号	公司（国 别或地区）	外 观	密度/ （ g/cm <sup>3</sup> ）	凝固点 /℃
Vulkanox KB	Bayer （ 德国 ）	无色结晶粒状	1.03	69
Nocroc 200	大内 （ 日本 ）	白色结晶粉末	1.02	69
Antage BHT	川口 （ 日本 ）	白色结晶粉末		69
A <sub>НКОФсН7</sub>	俄罗斯	白至黄色结晶粉末		> 67

**用途**  本品可用作各种石油产品的优良抗氧剂。其油溶性良好，加入后不影响油品色泽，广泛使用于变压器油、透平油等。还可用作合成橡胶的处理和贮存的稳定剂及防老剂。

**注意事项**  本品低毒，接触皮肤能引起皮炎，可形成过敏症。溅于衣服、皮肤后立即用水冲洗。

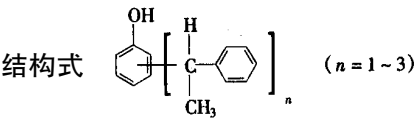
**包装及贮运**  用纸袋或木桶内衬塑料袋包装，受潮或光照都会引起变质。贮运时要避免日光直接照射，放于阴凉、干燥处，不宜长期存放。

## 第二节 酚类防老剂

### 一、烃化单核酚

#### 1. 苯乙烯化苯酚

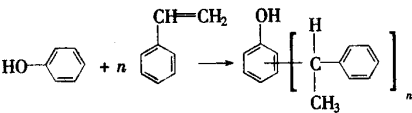
其他名称 防老剂 SP



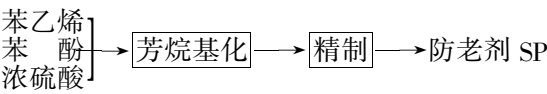
**物化性质** 浅黄色至琥珀色黏稠液体，相对密度 1.07 ~ 1.09，沸点高于 250℃，闪点 182℃。溶于苯、乙醇、丙酮、三氯乙烷，不溶于水，有毒。

**制造方法** 苯酚与苯乙烯在催化剂（硫酸）作用及 140 ~ 150℃下，进行芳烷基化反应，经精制而得防老剂 SP，若加入一定量的轻质碳酸钙，则为 SP - C，加入一定量的白炭黑，则为 SP - W。

#### (1) 反应式



#### (2) 工艺流程



### 国内技术指标（企业标准）

指标	数值		指标	数值	
	一级品	二级品		一级品	二级品
外观	浅黄至琥珀色黏稠液体		灰分/%	≤0.5	≤1
折射率（n <sub>D</sub> <sup>25</sup> ）	1.5985 ~ 1.6020		黏度（30℃）/（mPa·s）	3.0 ~ 5.0	.0 ~ 2.9
透光度/%	≥70	≥60			



海外产品技术指标

商品牌号	公 司	外 观	密度/( g/cm <sup>3</sup> )
Vulkanox SP	Bayer (德国)	浅黄色透明黏液	1.08
AntagSP	川口 (日本)	浅黄色透明黏液	—
FtheSP	顺聚 (中国台湾省)	浅黄色黏稠液体	—
NaugardSP	Uniroyal (美国)	浅黄色黏稠液体	1.028
Motaclere SPH	Flexsys (美国)	无色液体	1.08
Ankoφeh MB	— (俄罗斯)	黄至棕色流动液体	—

**用途** 本品为价格低廉广泛应用的非污染型防老剂重要品种。适用于天然橡胶、顺丁、丁苯。异戊、丁腈等合成橡胶及其胶乳。其防老化效能接近防老剂丁，属中等防护效果的防老剂品种。对热、氧、屈挠龟裂、光、天候老化均具有比较优良的防护效果。可用于浅色、艳色橡胶制品。主要用于制造胶鞋、胶布制品、胶乳海绵制品以及其他浅色、艳色橡胶制品。亦可用于透明橡胶制品。还可用作非污染型抗辐射橡胶制品。

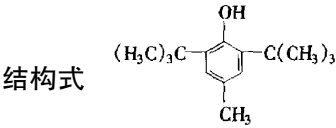
本品亦可用作丁苯、丁腈橡胶的非污染型稳定剂。

**用法** 本品在胶料中具有较好的分散性，溶解度较大，一般用量为 0.5 ~ 3 份，用量 2 份时无喷霜之虑。如用于胶乳制品，可用水乳化后加入。本品为黏稠液体，为方便自动称量加料，可用惰性填料作载体将黏稠物料加工成固体物料，本品的实际含量应按惰性载体的加入量进行换算。本品对胶料硫化速度无影响。如用于抗辐射橡胶制品，推荐用量为 1 - 2 份。

**注意事项** 成品控制指标应注意苯乙烯的残留量，以免苯乙烯残留含量高，成品具有气味；本品属无毒防老剂，LD<sub>50</sub>为 3550mg/kg。

2.2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酚

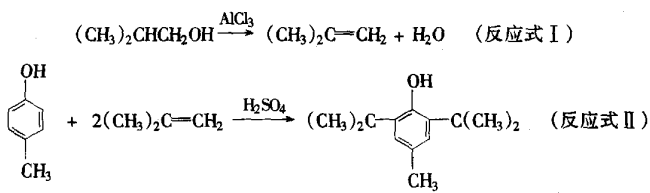
**其他名称** 防老剂 264



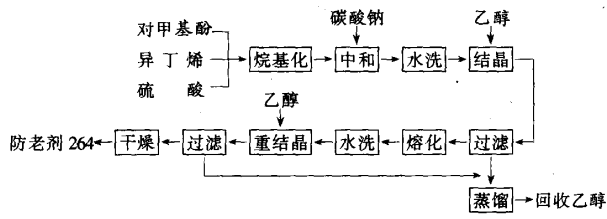
**物化性质** 纯品为白色结晶，相对密度 1.048，沸点 257 ~ 265℃，闪点 126.6℃。溶于苯、甲苯、丙醇、酮、四氯化碳、乙酸乙酯和汽油，不溶于水及稀烧碱溶液。本品无毒，在光照情况下贮存会渐渐变质，影响使用效果。

**制造方法** 异丁醇在三氯化铝催化剂存在下脱水得异丁烯，异丁烯与对甲酚在硫酸催化剂作用下进行烷基化反应，反应产物经乙醇重结晶、干燥而得。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



国内技术指标（据 SY—1706、食品级 GB1900 - 80）

指标	数值		
一级品	二级品		食品级
外观	白色晶体		
初熔点/℃	≥69	≥68.5	69 ~ 70
游离酚/%	≤0.02	≤0.04	≤0.02
灰分/%	≤0.01	≤0.03	≤0.01
水分/%	≤0.06	≤1.0	≤0.1
砷（As <sup>3+</sup> ）/%		≤0.0001	
重金属（以 Pb <sup>2+</sup> 计）/%		≤0.0004	

海外产品技术指标

商品牌号	公司	外观	密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	凝固点/℃
Vulkanox KB	Bayer（德国）	无色结晶粒状	1.03	69
Nocroc 200	大内（日本）	白色结晶粉末	1.02	69
Antage BHT	川口（日本）	白色结晶粉末	—	69
A <sub>ЖКО</sub> БН	—（俄罗斯）	白至黄色结晶粉末	—	> 67

**用途** 本品是非污染防老剂中重要品种，对天然橡胶和丁苯、异戊、氯丁、丁腈等合成橡胶的热氧老化均有一定的防护作用。对光老化及铜害也有防护作用。也可用作丁苯、丁腈、顺丁橡胶等合成橡胶的稳定剂。可用于制造白色、艳色、浅色、透明橡胶制品（如胶鞋、胶布制品）。因毒性低，还可用于制作医疗卫生制品和食品加工行业。

**用法** 本品在胶料中易分散，可直接混入橡胶，亦可制成分散体用于胶乳制品。

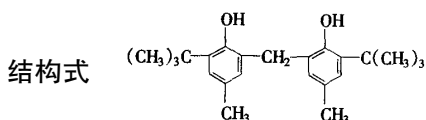
在胶料中溶解度较大，用量达 3~5 份也无喷霜之虑。一般浅色橡胶制品中用量为 0.5~2 份。对胶料硫化特性无影响，本品对疲劳老化及臭氧老化无明显防护效果，但和防老剂 MB、防老剂 TNP 等并用，对疲劳及臭氧老化的防护效能有一定提高。与抗臭氧剂和石蜡并用，可以提高耐天候老化性能。

**注意事项** 本品易挥发，在光照下贮存几周渐渐变质，不利使用，应避免光照下贮存。避光贮存稳定。无毒。

## 二、烃化双核酚

### 1.2, 2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)

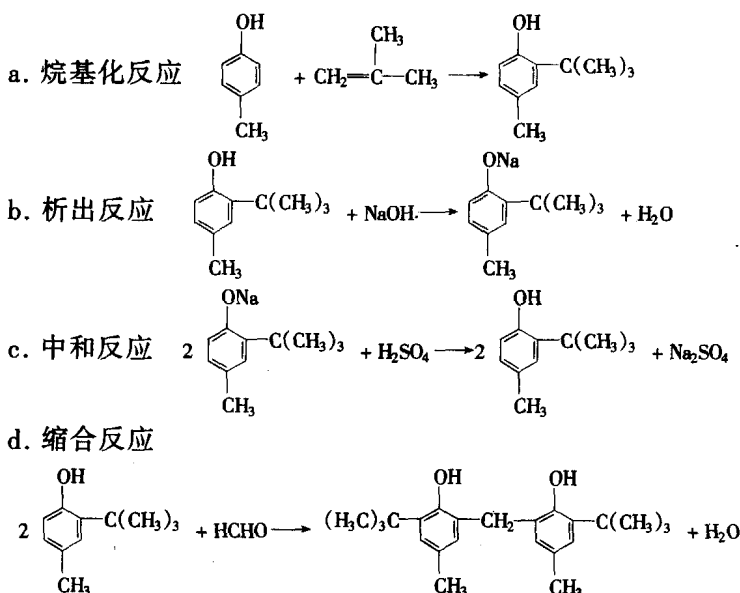
**其他名称** 防老剂 2246



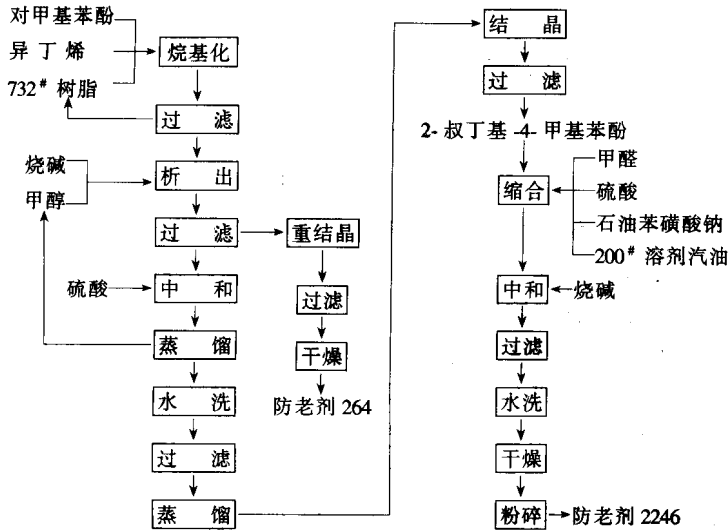
**物化性质** 纯品为白色粉末，相对密度约 1.04。易溶于苯、丙酮、四氯化碳、乙醇，不溶于水。长期贮存颜色略呈粉红色，但不影响其效能，在橡胶中溶解度高于 2% (室温)。

**制造方法** 对甲基苯酚与异丁烯在 732# 强酸性离子交换树脂催化下，于 6℃ 左右进行烷基化反应。反应结束后，滤去催化剂，将滤液加入甲醇-烧碱溶液中，使防老剂 264 析出，过滤，滤液经中和、蒸馏 (回收甲醇)、水洗、减压蒸馏、结晶、过滤得中间产品 2-叔丁基-4-甲基苯酚。再将该中间产品与甲醛在硫酸介质中于 90~95℃ 进行缩合反应，再经中和、过滤、水洗、干燥、粉碎而得防老剂 2246。

#### (1) 反应式



(2) 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值	指标	数值
外观	白色至乳白色粉末	灰分/%	≤0.4
干品初熔点/℃	≥120.0	1600 孔/cm <sup>2</sup> 筛余物/%	≤0.5
加热减量/%	≤2.0		

海外产品技术指标

商品 牌号	公 司	外观	密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	熔点/ ℃
Santowhite MBPG	Flexsys (美·荷)	—	—	—
Vulkanox BKF	Bayer (德国)	白色至浅棕色粉末	1.04	> 124
Nocrac NS-6	大内 (日本)	白色至灰白色粉末	1.08	> 120
B <sub>NcaJIKObcH</sub> BII	— (俄罗斯)	白色粉末	1.08	128 ~ 131
Antage W-500	川口 (日本)	白色至灰色粉末	—	> 119
Antioxidant 2246	Cyanamid (美国)	白色粉末	1.08	125 ~ 130

**用途** 本品为酚类非污染防老剂中的优秀品种，其对热氧、天候老化，屈挠老化及对变价金属的抑制作用远比防老剂 264 好得多，防护效能接近胺类防老剂甲和防老剂丁。可适用于天然橡胶和丁苯、丁腈、顺丁、氯丁、异戊、丁基等合成橡胶制品，

也可作为丁苯、丁腈、乙丙、丁基、氯丁合成橡胶的稳定剂。本品易分散于水，可用于胶乳制品。

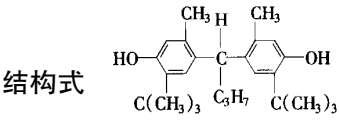
本品广泛用于对老化防老要求高的浅色、艳色橡胶制品、胶乳制品以及浸渍制品、医疗卫生制品。

**用法** 本品在胶料中有良好的分散性，溶解度高达 2%，当用量为 2 份时无喷霜之虑。对混炼胶的硫化特性无影响，对硫化胶的物性也无影响。本品可单独使用。和防老剂 MB、防老剂 DOD 并用，能提高防护效果。

**注意事项** 本品不挥发，贮存稳定性好，遇光会变成浅粉红色，但不影响其防护效能。纯白橡胶制品在强烈曝晒下会有轻微的变色；艳色橡胶制品基本保持色泽不变。本品属无毒防老剂，但应注意避免粉尘吸入。防老剂毒性 LD<sub>50</sub>为 10 000mg/kg。

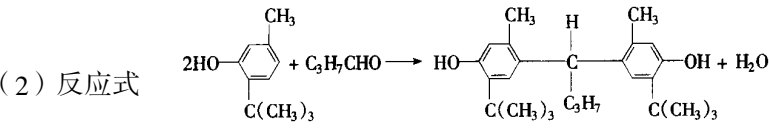
2.4、4'- 丁基 - 双（3 - 甲基 - 6 - 叔丁基苯酚）

**其他名称** 防老剂 W - 300



**物化性质** 白色粉末，无毒。相对密度 1.03 ~ 1.09，熔点为 208 ~ 212℃，溶于丙酮、丙醇、乙醚。

**制造方法** 5 - 甲基 - 2 - 叔丁基苯酚与油状丁醛在一定条件下缩合而得。



海外产品技术指标

商品 牌号	公 司	外 观	密度（g/ cm <sup>3</sup> ）	熔点/ ℃
Santowhite BBMC	Flexsts（美·荷）	白色结晶粉末	1.03	209
NcaJIKOφeHBMI	一（俄罗斯）	白色结晶粉末	1.02	212
Nocrac NS - 30	大内（日本）	白色粉末		208
AntageW - 300	川口（日本）	白色粉末		208

注：国内目前没有产品。

**用途** 本品为酚类非污染型防老剂的重要品种，适用于天然橡胶和丁苯、顺丁等

合成橡胶及其胶乳。对热氧老化特别是高温下的热氧老化的防护效果比较显著，可用于浅色、艳色橡胶制品。

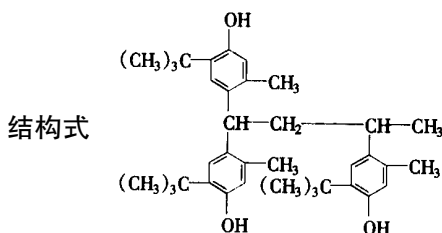
**用法** 本品在胶料中易分散，溶解度大，推荐用量为 1~4 份。当用量为 3 份时，无喷霜之虑。当用于高温混炼，无挥发及分解的危险。在天然橡胶配方中，对混炼胶硫化速度加快稍有影响，但对硫化胶物理机械性能无明显影响。可单独使用，对热氧老化的防护效能稍逊于防老剂 2246。其抗臭氧老化性能接近防老剂 2246。用量为 0.5 份时，能明显显示防护效果。对天候老化及日光曝晒有明显的防护效能。

**注意事项** 本品无毒，但应避免粉尘吸入。贮存稳定。毒性试验  $LD_{50}$  为 5000mg/kg。

### 三、烃化多核酚

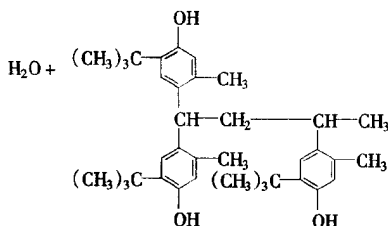
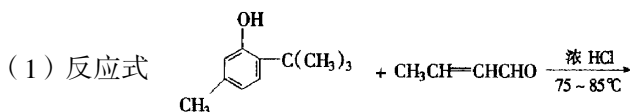
#### 1.1, 1, 3 - 三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷

**其他名称** 防老剂 CA

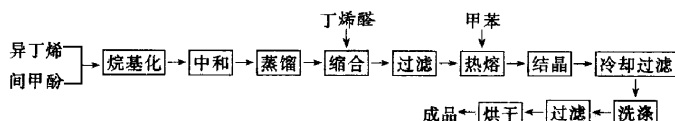


**物化性质** 白色结晶粉末，溶于丙酮、乙醇、乙醚、乙酸乙酯，挥发度低，毒性较小。

**制造方法** 间甲酚与异丁烯烷基化得 2-叔丁基-5-甲基苯酚，再与丁烯醛缩合而得。



#### (2) 工艺流程



海外产品技术指标

商品 牌号	公 司	外 观	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	熔点/ ℃
TopanolCA	ICI ( 英国 )	白色结晶粉末	0.5	185 ~ 188
T <sub>pNca</sub> IKO <sub>feh</sub> BNB	— ( 俄罗斯 )	白色结晶粉末		185 ~ 188

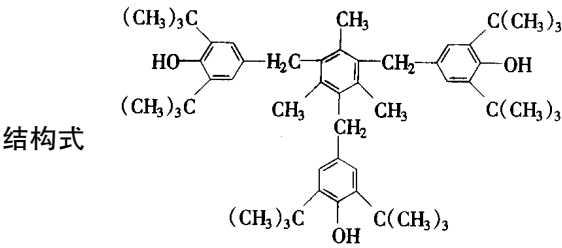
**用途** 本品为酚类非污染型防老剂品种之一。主要用作聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂及尼龙 6 的酚类抗氧化剂，对聚丙烯有特效。也可用作天然橡胶和丁苯、顺丁、丁腈、氯丁等合成橡胶的防老剂。亦可作丁腈等合成橡胶的稳定剂。可用于与食品接触的橡胶制品。

**用法** 本品在胶料中溶解度较大，用量稍多无喷霜之虑。对热氧老化防护效果明显，对抗屈挠龟裂防护效果一般。抗臭氧老化防护效果差。稍有变色。可单独使用，如和防老剂硫二丙酸二月桂酸酯（即防老剂 DLTP）并用有协同效应。

**注意事项** 本品分子量高，挥发性低，低毒，但应避免粉尘吸入。本品为可燃品，燃烧温度为 306℃，自燃温度为 400℃，且粉尘 - 空气混合物有爆炸危险，贮存时应予以注意。

2.1, 3, 5 - 三甲基 - 2, 4, 6 - 三 ( 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基 ) 苯

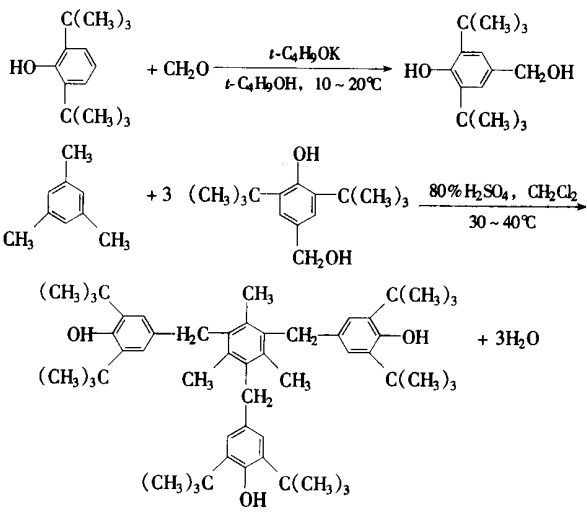
其他名称 防老剂 330



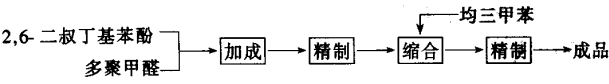
**物化性质** 白色结晶粉末，溶于苯、氯仿，不溶于水，无毒。

**制造方法** 2, 6 - 二叔丁基苯酚与多聚甲醛催化合成得到 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄醇。在硫酸存在下再与均三甲苯缩合而得。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



海外产品技术指标

商品牌号	公 司	外 观	熔点/℃
Ionox 330	Shell (美国)	白色结晶粉末	244
T <sub>p</sub> NcJLaKofehBД	— (俄罗斯)	白色结晶粉末	244

**用途** 本品为非污染酚类防老剂，具有高效、低挥发、加工稳定的特点，主要用作高密度聚乙烯的抗氧剂，亦可用于聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲醛等聚烯烃高聚物，亦可用作天然橡胶及合成橡胶的热、氧老化防护，防护效果明显。可用于浅色、艳色橡胶制品和与食品接触及医疗卫生橡胶制品。也可用作各种合成橡胶的稳定剂。

**用法** 本品熔点较高，用开炼机混炼时分散困难，且溶解度低，使用量一般为0.1%~0.5%。对聚烯烃的热氧防护作用，单独使用效果很好，如与抗氧剂DLTP并用，防护效果不比单用好。如用作合成橡胶的稳定剂，根据防护要求，用量在0.05%~5%范围。

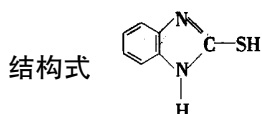
**注意事项** 本品熔点高，加工时应注意分散均匀。口服无毒，可用于与食品接触的制品。贮存稳定性好。



## 第三节 杂环类防老剂

### 一、2-巯基苯并咪唑

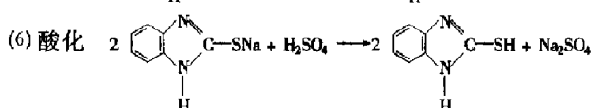
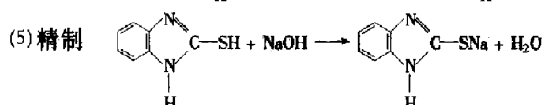
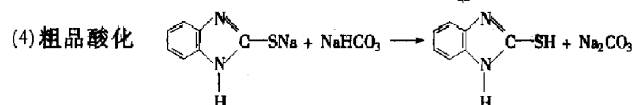
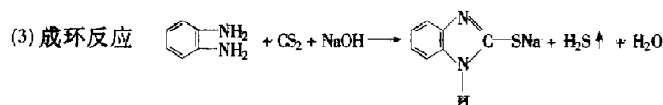
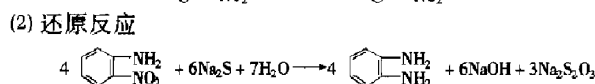
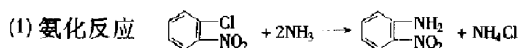
其他名称 防老剂 MB



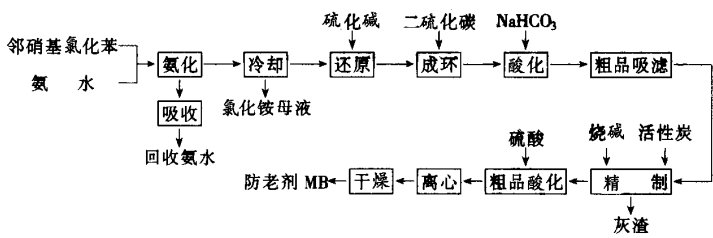
**物化性质** 纯品为白色或浅黄色细粉状结晶，无毒，有苦味。相对密度 1.40 ~ 1.44，可溶于乙醇、丙酮和乙酸乙酯，难溶于石油醚、二氯甲烷，不溶于四氯化碳、苯和水。

**制造方法** 邻硝基氯化苯与氨水在 180 ~ 185℃、2.94MPa 下进行氨化，再以硫化碱还原，再加入二硫化碳进行成环反应，所得粗品以酸、碱处理，经离心、过滤、干燥而得成品。

#### 1. 反应式



#### 2. 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值	指标	数值
外观	浅黄或灰白色粉末	灰分/%	≤0.5
熔点/℃	≥285.0	1600 孔/cm <sup>2</sup> 筛余物/%	≤0.5
水分/%	≤0.5		

海外产品技术指标

商品牌号	公 司	外 观	密度/( g/cm <sup>3</sup> )	熔点/℃
VulkanoxMB	Bayer（德国）	浅黄至灰白色微粒	1.4	> 290
NДароJMB	—（俄罗斯）	黄至白色粉末	—	304
NocraeMMB	大内（日本）	浅黄至白色粉末	1.35	> 250
AntageMB	川口（日本）	浅黄至白色粉末	—	280
ACCINOXMBI	I. C. I.（英国）	浅黄至白色粉末	1.42	288

**用途** 本品为非污染性防老剂重要品种，可用于天然橡胶和丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶及其胶乳。对热氧老化，天候老化有较好的防护作用，能有效地抑制有害金属离子的加速老化作用，是中等防护强度广泛用于制造透明橡胶制品、浅色、艳色、泡沫胶乳制品的有效防老剂。

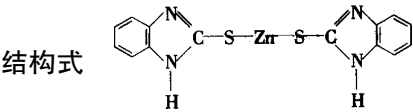
**用法** 本品在橡胶中易分散，但溶解度不大，当用量超过 2 份时会产生喷霜现象，本品可单独使用，通常采用和防老剂并用方式以增强防护效果。与防老剂 DNP、防老剂 AP 及其他非污染性防老剂并用有明显的协同效应。和防老剂丁、防老剂 4010NA、防老剂 RD 及防老剂 WA 并用，具有优良的耐热氧老化性能。和防老剂 WA、防老剂 264 及防老剂 MDP 并用，耐疲劳性能也很好。在无硫硫化及低硫高促进剂硫化体系中，具有对热蒸汽良好的防护效果，和防老剂 AP 并用效果更佳。上述硫化体系及和防老剂 AP 并用的丁腈橡胶耐油配合，制品具有良好的耐热、耐油介质性能，本品对某些促进剂有延缓硫化提高操作安全性的效果，亦可作为超促进的延缓剂使用。本品一般用量为 1~1.5 份，最高用量为 3 份。

**注意事项** 本品对氯丁橡胶无防护作用，但能促进硫化，加快硫化起步，改善硫化橡胶的抗撕裂性能。本品有苦味，不适宜用于与食品接触的橡胶制品，急性经口毒

性 LD<sub>50</sub> 约为 400mg/kg。

二、2 - 巯基苯并咪唑锌盐

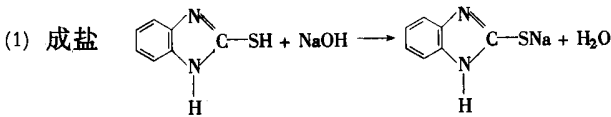
其他名称 防老剂 MBZ



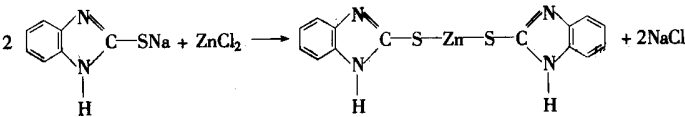
物化性质 纯品系白色粉末，无毒、无臭。有苦味，相对密度 1.63 ~ 1.64，熔点 300℃ 以上（同时分解），可溶于丙酮、乙醇，不溶于苯、汽油及水。

制造方法 将防老剂 MB 与烧碱配成浆状物，生成防老剂 MB 的钠盐，再与 20% 的氯化锌溶液于 30℃ 时进行反应，反应物经离心、洗涤、干燥得防老剂 MBZ。

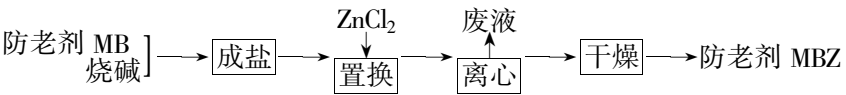
1. 反应式



(2) 置换



2. 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值
锌含量/%	18 ~ 20
水分/%	≤ 15

海外产品技术指标

商品名称	公 司	外 观	密度/（ g/cm <sup>3</sup> ）	熔点/℃
VulkanoxZMBZ	Bayer（德国）	白色至灰棕色粉末	1.8	> 300
NocracMBZ	大内（日本）	浅黄至白色粉末	1.81	> 270

用途 本品为非污染型防老剂重要品种之一，在性能上和防老剂 MB 相类似，可用于天然橡胶，丁苯、丁腈等合成橡胶，抗热老化作用明显，通常和胺类、酚类防老

剂并用具有协同效应，提高耐热氧老化性能。当与促进剂 M、促进剂 DM 一起使用时，具有抑制有害金属的加速老化作用。常用于透明橡胶制品，浅色和艳色橡胶制品。

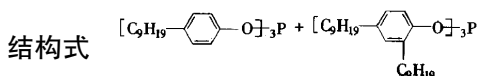
**用法** 本品在胶料中易分散，无污染，是浅色、艳色及透明橡胶制品防护助剂的最佳选择品种之一。对混炼胶硫化特性的影响明显小于防老剂 MB，通常情况下，不必因使用本品而调整硫化体系。本品在天然胶乳发泡制品中可作辅助敏化剂使用，泡沫结构均匀，其效果比防老剂 MB 好。

**注意事项** 本品贮存稳定，有苦味，不适于作与食品接触的橡胶制品。本品尚可作为氯丁橡胶的促进剂使用。

## 第四节 亚磷酸酯类防老剂

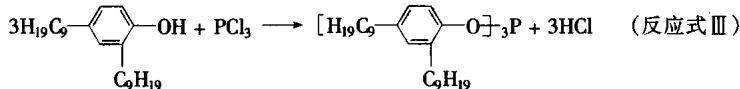
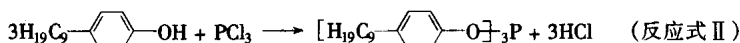
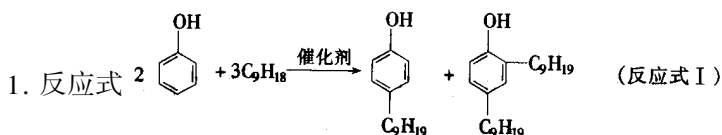
### 一、三（壬基苯基）亚磷酸酯

**其他名称** 防老剂 TNP

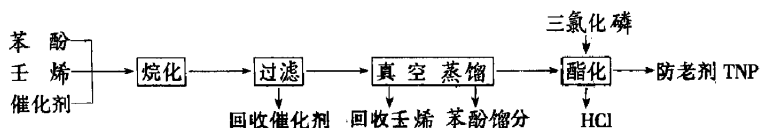


**物化性质** 琥珀色黏稠液体，无毒、无臭、无味，溶于丙酮、乙醇、苯、四氯化碳，不溶于水。

**制造方法** 由混合壬基化苯酚（4-壬基苯酚与 2,4-二壬基苯酚的混合物）与三氯化磷在 130℃ 下进行酯化反应而得。混合壬基化苯酚可由苯酚与壬烯在强酸性的离子交换树脂催化下经烷化、过滤、真空蒸馏而制得。



### 2. 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值	指标	数值
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	0.97~0.99	黏度/（mPa·s）	≥42.5
折射率（n <sub>D</sub> ）	1.520~1.526	磷含量/%	3.6~4.3

海外产品技术指标

商品牌号	公 司	外 观	密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	黏度/（mpa·s）
AntageTNP	川口（日本）	浅黄色透明黏稠液体	—	—
Forte TNP	顺聚（中国台湾省）	透明黏稠液体	—	5~8
Nocrac TNP	大内（日本）	淡黄色透明黏稠液体	0.97~0.99	>3
Naugard P	Uniroyal（美国）	浅黄色黏稠液体	0.978	8

**用途** 本品是天然橡胶和丁苯、丁腈、丁基等合成橡胶非污染性防老剂的重要品种，也可用作天然橡胶、合成橡胶及其胶乳的稳定剂。热氧老化防护效果明显。和酚类防老剂并用，防护效能提高。日光下不变色，适用于浅色橡胶制品及胶乳制品。

**用法** 本品为黏稠液体，自动称量加料困难，更适宜于开炼机混炼。可单独使用，一般用量 0.3~1 份；为加强防护效能，通常和酚类防老剂并用。和防老剂丁、防老剂 4010NA、防老剂 RD 等胺类防老剂及防老剂 WA 并用，耐热防护效果很好；和防老剂 264、防老剂 MDP 及防老剂 WA 并用时，除耐热防护效果提高外，耐疲劳防护效果也很明显，耐臭氧老化防护效果一般。作为合成橡胶稳定剂，能抑制凝胶生成和黏度的上升。有利于合成橡胶的贮存及成型加工。

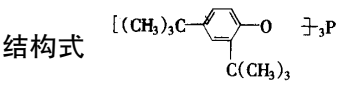
**注意事项** 本品贮存稳定，但需容器密闭存放，以免吸水，影响使用效果。本品为低毒或无毒防老剂，急性经口毒性口毒性 LD<sub>50</sub>为 19500mg/kg。

商品名称及生产厂家

商品名	生产厂家
防老剂 TNP	山东淄博临淄中兴化工厂

二、三（2，4-二叔丁基苯基）亚磷酸酯

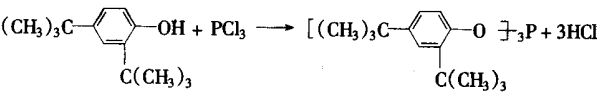
其他名称 防老剂 168，TBP



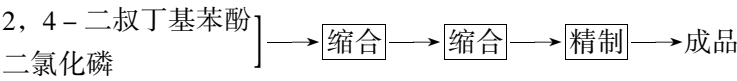
**物化性质** 白色散状结晶粉末，熔点 175~178℃，易溶于苯、丙酮、石油醚，不溶于水和冷醇。吸水性极小，抗水解能力强。

**制造方法** 2，4-二叔丁基苯酚与三氯化磷在一定条件下反应而得。

1. 反应式



2. 工艺流程



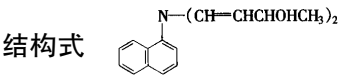
国内技术指标（企业标准）

指标	数值
外观	白色结晶粉末
熔点/℃	182 ~ 186
加热减量/%	≤0.5
溶解性（室温）	10g 样品溶于 100mL 甲苯中，澄清透明
透光率，425nm/%	≥97.0
500nm/%	≥98.0
纯度/%	≥99.0
2, 4-二叔丁基苯酚含量/%	≤0.4

第五节 其他类防老剂

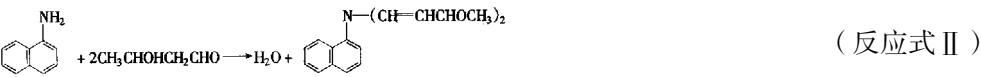
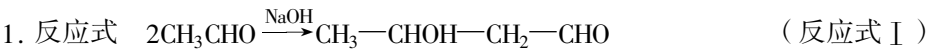
一、3-羟基丁醛-α-萘胺（高分子量树脂状）

其他名称 防老剂 AH

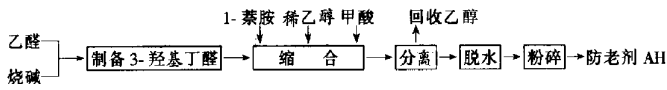


物化性质 淡黄色至红棕色脆性玻璃状树脂，相对密度 1.15 ~ 1.16，软化点 65 ~ 75℃，易溶于苯、丙酮、乙酸乙酯，溶于四氯化碳、二硫化碳，微溶于乙醇、汽油，不溶于水。

制造方法 在氢氧化钠存在下，乙醛于 0 ~ 20℃ 时进行缩合，得 3-羟基丁醛，再在甲酸催化下以乙醇作溶剂与 1-萘胺进行缩合，反应后取出下层黏稠状物并将其脱水，粉碎，再经干燥即得防老剂 AN。



2. 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值	指标	数值
外观	深黄色至棕红色树脂状物	灰分/%	≤0.3
熔点/℃	60~80	机械杂质含量/%	≤0.15
水分/%	≤1.0	10号筛筛余物/%	0

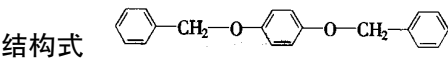
**用途** 本品为醛－胺类污染型耐热防老剂的重要品种，适用于天然橡胶和各种合成橡胶，对热、氧老化防护效果很好，对变价金属铜、锰、铁的抑制作用强，污染、变色严重，适用于不会变色、不怕污染的黑色橡胶制品，如黑棕色鞋底、黑色耐热工业橡胶制品和电线电缆等。

**用法** 本品易分散，在胶料中溶解度大，可大量使用而不喷霜。一般作防老剂使用量为 0.5~1.5 份，但作耐热橡胶制品可高达 5 份。对未硫化橡胶具有增塑和增黏效应，可延长未硫化胶的存放时间，延缓焦烧。但在高温条件下对噻唑类促进剂硫黄硫化体系及秋兰姆类硫黄硫化体系中的促进剂有活化作用。本品亦可作为丁腈耐热耐油胶料的增塑剂和增黏剂，其使用量为 1.5~10 份。为进一步提高胶料的耐热性能，可以和防老剂 MB、防老剂 MBZ 并用；本品抗屈挠龟裂性能和抗臭氧龟裂性能不明显，但可和防老剂 4010NA、防老剂丁并用以提高上述性能。可以根据性能要求，选择合适的并用比例。

**注意事项** 本品无毒或低毒性。但有特殊气味，且接触污染变色污染严重，不适于浅色橡胶制品及与食品接触的橡胶制品；熔点较低，贮存时要注意避免温度过高而结块。

二、对苯二酚二苄醚

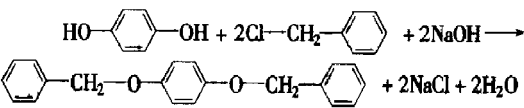
**其他名称** 防老剂 DBH



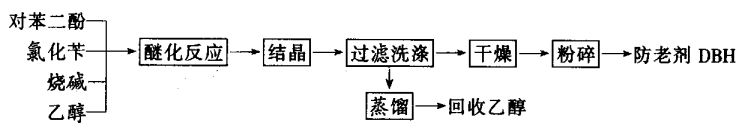
**物化优质** 白色至土白色粉末，纯品为银白色片状结晶，熔点 130℃，难溶于乙醇、汽油和水，易燃。

**制造方法** 将对苯二酚溶于乙醇中，加入固体烧碱，在回流情况下加入乙醇－氯化苄混合液，进行醚化反应，经冷却结晶，过滤、洗涤、干燥、粉碎即得防老剂 DBH。

1. 反应式



2. 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值	指标	数值
外观	白色至土白色粉末	水分/%	≤1.0
熔点/℃	≥125	灰分/%	≤0.5
游离氯含量（Cl <sup>-</sup> ）/%	≤0.03	100 目筛余物/%	≤0.5

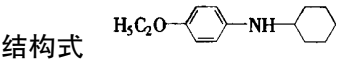
**用途** 本品为非污染型多元酚衍生物防老剂品种之一。适用于天然橡胶及各种合成橡胶及其胶乳。对热、光、屈挠均有一定的防护效能。对未硫化生胶的氧化也有一定的防护效能。在碱性胶乳中具有能使胶乳不产生凝结的效果，故特别适用于天然胶乳及合成胶乳制作的胶乳制品。本品不污染，在长期日光曝晒时亦不变色，特别适用于浅色橡胶制品。

**用法** 本品熔点较高，在胶料中溶解度不大，一般用量为 0.5~1 份，用量大时会产生喷霜现象。可单独使用。但因用量高时有喷霜之虑，故亦可和其他非污染型防老剂如防老剂 MB、防老剂 TNP 等并用，以提高对热氧老化、光老化、屈挠老化的防护效能。

**注意事项** 本品易燃，贮存时应防止与火接触；不适宜用于和食品及人体接触的橡胶制品。

三、N - 环己基对乙氧基苯胺

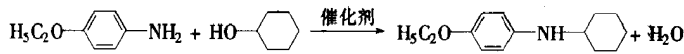
**其他名称** 防老剂 CEA



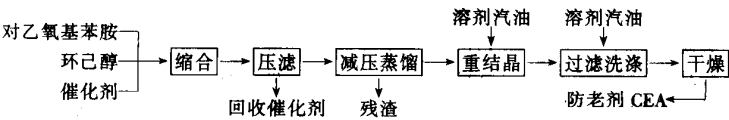
**物化性质** 纯品为白色结晶，熔点 58.5~60.5℃，溶于溶剂汽油、乙醇、苯，不溶于水。

**制造方法** 对乙氧基苯胺与环己醇在催化剂（骨架镍）作用下，于 170℃ 时进行缩合反应，经压滤、减压蒸馏、重结晶得粗品，再经过滤、洗涤、干燥而得成品。

1. 反应式



2. 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值	指标	数值
----	----	----	----



外观	白色结晶粉末	挥发分/%	≤2
熔点/℃	≥56	灰分/%	≤0.5

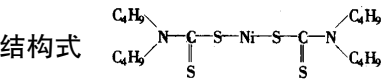
**用途** 本品为引入酚类结构的胺类防老剂，兼有酚类非污染防老剂及胺类耐臭氧老化，屈挠龟裂防护作用的性能，对臭氧老化及一般热氧、屈挠龟裂均有防护效能，是天然橡胶、合成橡胶及其胶乳的有效防老剂。在胶乳制品中对热老化、蒸煮老化有很好的防护效果，对透明橡胶制品的透明度无影响。广泛用于浅色橡胶制品、透明橡胶制品及胶乳制品。

**用法** 本品用量一般为 0.5~1 份，用量超过 1 份，从防护效能上无太大的影响。对使用条件苛刻、需要长期防护的橡胶制品，用量可适当增加，但用量高时应注意喷霜的问题。必要时可考虑和其他非污染型防老剂并用，以增强防护效能。

**注意事项** 本品污染性极小，制品在日光下曝晒无变色之虑，是浅色橡胶制品及胶乳制品首选的防老剂品种。一般用量为 1 份。

四、二丁基二硫代氨基甲酸镍

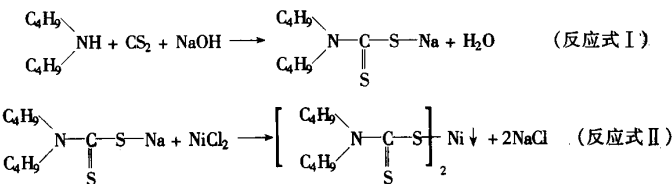
**其他名称** 防老剂 NBC



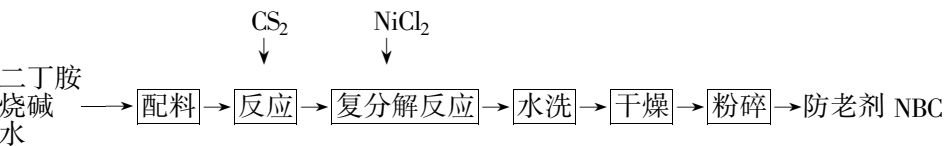
**物化性质** 深绿色粉末，闪点 263℃，溶于氯仿、苯、二硫化碳，微溶于丙酮、乙醇，不溶于水和汽油，贮藏稳定。

**制造方法** 二丁胺、二硫化碳与烧碱以 1.02：1：1（摩尔比）的配比，在 25~30℃下反应，生成二丁基二硫代氨基甲酸钠溶液，再往此溶液中加入浓度为 40%~50%的氯化镍溶液，在 20~30℃下进行复分解反应，沉淀经水洗、干燥、粉碎而得防老剂 NBC。

1. 反应式



2. 工艺流程



国内技术指标（企业标准）

指标	数值	指标	数值
外观	深绿色粉末	灰分/%	≤20

熔点/℃  
水分/%

≥85  
≤0.5

60 目筛余物/%

0

海外产品技术指标

商品牌号	公 司	外 观	密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	熔点/℃
Kapoonam BHN	一（俄罗斯）	绿色粉末	1.271	88
Nocrac NBC	大内（日本）	绿色粉末	1.25	85
Antage NBC	川口（日本）	绿色粉末		85

**用途** 本品为天然橡胶和氯丁橡胶、氯醚橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶用抗臭氧老化防护助剂。对日光老化也有明显的防护效能。可提高氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶的耐热性能。本品可使胶料着绿色，但不污染。适用于电线电缆及工业橡胶制品。

**用法** 本品在胶料中易分散，溶解度尚可。一般在氯丁橡胶中用量为 1～2 份，在丁苯橡胶中用量为 0.5～3 份。可单独使用于臭氧老化、屈挠龟裂及天候老化的各种场合。本品在丁苯橡胶中无抗热氧老化性能，欲提高抗热氧老化性能，可和防老剂 RD、防老剂 4010NA 并用。用于氯丁橡胶时，对硫化稍有延缓作用。

**注意事项** 本品在不同胶种中防护效能不尽相同，如在丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶中对臭氧老化防护效果突出；但在氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶中，耐热性能有较大提高。而对日光曝晒及屈挠龟裂的防护作用，对各种胶料都有不同程度的提高。本品贮存稳定，急性经口毒性为 LD<sub>50</sub>大于 2000mg/kg，按照规定分类，可视为近似无毒。

五、防护蜡

**其他名称** 橡胶防护蜡

**化学组成** 饱和直链烃精制蜡与饱和异构烃微晶蜡的混合物。

**物化性质** 白色或浅黄色颗粒，对于轮胎工业用的防护蜡，其主要指标如下。

指标	数值	指标	数值
直链烃含量/%	56～66	气谱分析分子量分布	
支链烃含量/%	34～44	C <sub>25～29</sub> /%	18～26
凝固点/℃	61～67	C <sub>30～34</sub> /%	36～48
黏度（100℃）/（mm <sup>2</sup> /s）	5.5～7.5	C <sub>35～39</sub> /%	18～26
折光指数（100℃）	1.4250～1.4350	最大分布	C <sub>31</sub> ～C <sub>33</sub>
灰分/%	≤0.1		

国内技术指标（企业标准）

指 标	数 值		
	BP－3 型	D 型	P 型
外观	淡黄色粒状		
凝固点/℃	62～66	60～66	60～66
黏度（100℃）/（mPa·s）	6～12	—	5～7
显微镜检测	主要微晶		
灰分/%	<0.1	<0.1	<0.1
平均相对分子质量 <i>M</i>	450	—	—
矿物酸性（加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ）/%	<0.01	<0.01	<0.01
企业标准	Q/sy—42015	Q/sy—42033	Q/sy—402032

**用途** 当防护蜡在胶料中的用量超过在橡胶中的溶解度时；硫化后即迁移至制品表面，形成一层物理保护层，能有效地防止制品的臭氧龟裂。最常用的防护蜡是直链石蜡和微晶石蜡的掺和物，能在较宽广的温度范围内起到最好的保护作用，防护蜡一般对静态臭氧龟裂有显著的防护效果。但由于化学抗臭氧剂在蜡中的溶解度高于在橡胶中的溶解度，而且蜡在橡胶中的迁移速度又较化学抗臭氧剂快，胶料中加入防护蜡后有助于化学抗臭氧剂的扩散，因此二者并用时，制品在动态条件下的抗臭氧龟裂性能也有显著增加。

产品可用于半、全钢丝轮胎、普通斜交胎及其他橡胶制品，是一种优良的橡胶物理防老剂。

**用法** 防护蜡一般在混炼时和其他橡胶配合剂一并加入橡胶胶料中，并混合均匀。一般用量为1~2份。本品对硫化反应无影响，本身还有加工助剂的作用。但根据橡胶制品如轮胎的使用特点和要求，选用合适的熔点范围的混合防护蜡。通常熔点为52~54℃的石蜡在低温下有良好的防护作用，但在较高温度下会溶解；熔点较高的66~68℃石蜡，在低温下因喷蜡过慢不起防护作用，在较高温度下能喷蜡起到防护作用。蜡在不同温度下的防护作用如下。

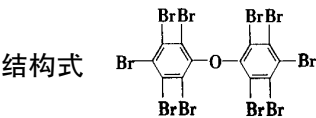
温度/℃	17	30	40	50
臭氧浓度/×10 <sub>-9</sub>	25	25	50	50
20℃以下预处理天数石蜡 用量为5份，熔点分别为	0	0或3	3	3
44~47℃	不龟裂	龟裂	龟裂	龟裂
46~50℃	不龟裂	喷蜡下面龟裂	龟裂	龟裂
50~54℃	不龟裂	不龟裂	龟裂	龟裂
57~61℃	不龟裂	不龟裂	不龟裂	龟裂
65~69℃	龟裂	不龟裂	不龟裂	不龟裂

# 第三章 阻燃剂的选择、检测、应用

## 第一节 溴系阻燃剂

### 一、十溴二苯醚

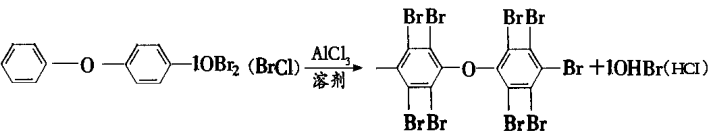
其他名称 FR-10, DBDPO, DBDPE, DBPO, DECA



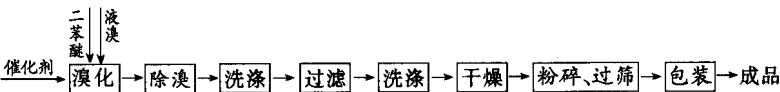
**物化性质** 白色或淡黄色粉末。分子式  $C_{12}OBr_{10}$ ，相对分子质量 959.22，理论溴含量 83.31%。加热减量 1%、5%、10% 及 50% 的相应温度分别为 319℃、353℃、370℃ 及 414℃。几乎不溶于水和所有有机溶剂，25℃ 时的溶解度（g/100g 溶剂）为：< 0.1（水，丙酮及甲醇），0.5（甲苯）。LD<sub>50</sub>（大鼠，口服）> 5000mg/kg。

**制造方法** 系溴化二苯醚制得。溴化剂可为液溴或氯化溴，常用催化剂为三氯化铝，可采用溶剂法或非溶剂法，前者以卤代烃为溶剂，后者以过量的液溴为溶剂。

#### 1. 反应式



#### 2. 工艺流程



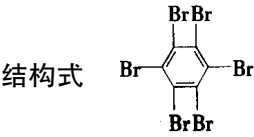
主要技术指标

指标	数值		
	利港化工厂	Albmarle 公司	DeadseaBromine 公司
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末
熔点/℃	295 ~ 315	不低于 300	300 ~ 305
溴含量/%	≥82	83	83
挥发分含量/% ≤	0.1	0.05	—
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	—	3.25	3.0
游离溴含量/× 10 <sup>-6</sup>	30 ~ 50	≤200（卤代物）	—
平均粒径/μm ≤	5	5	—
色度（APHA） ≤	—	10	—

**应用方法** 十溴二苯醚是应用最广泛的一种阻燃剂，它可用于橡胶（硅橡胶、三元乙丙橡胶）制品、电线、电缆包覆材料等的阻燃。此阻燃剂溴含量高，热稳定性好，与铈系协效剂并用时阻燃效率甚佳，且价格低廉，故就性能/价格比而言，现有的其他阻燃剂很难与之匹敌。其缺点是抗紫外线性能较差，可从高聚物中渗出。

二、六溴苯

**其他名称** HBB

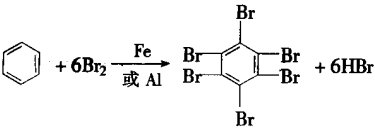


**物化性质** 白色或浅黄色粉末。

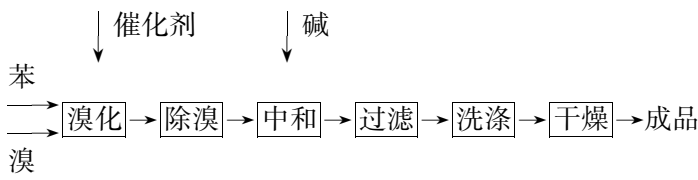
**分子式** C<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>，相对分子质量 551.52，理论溴含量 86.93%。不溶于水，微溶于乙醇及乙醚，溶于苯。分解温度 340℃。LD<sub>50</sub>（大鼠，口服）> 14.2g/kg。

**制造方法** 以过量溴为溶剂，铝粉或铁粉为催化剂，将苯溴化，随后中和、过滤、洗涤、干燥即得成品。

1. 反应式



2. 工艺流程



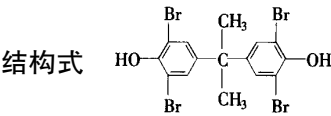
主要技术指标

指标	数值	指标	数值
外观	白色或浅黄色粉末	熔点/℃	320 ~ 326
溴含量/% ≥	85		

应用 溴含量极高，热稳定较好，可用于阻燃橡胶。以少量六溴苯及协效剂和适量无机填料阻燃的氯丁橡胶，材料的阻燃性可较大幅度提高。

三、四溴双酚 A

其他名称 2，2-双（3，5-二溴-4-羟苯基）丙烷 [2，2- bis（3，5- dibromo-4-hydroxyPhenyl）propane]，TBBPA，EBA，FR-4A。

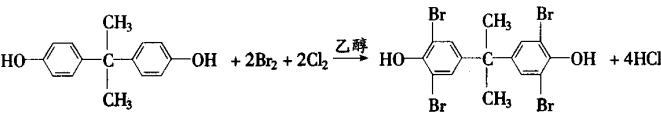


物化性质 为白色粉末。

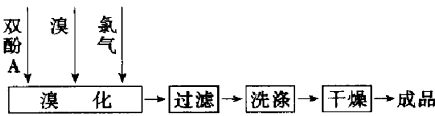
分子式  $C_{15}H_{12}O_2Br_4$ ，相对分子质量 543.85，理论溴含量 58.77%。熔点 181 ~ 182℃，密度为 2.18g/cm<sup>3</sup>，表观密度 1472kg/m<sup>3</sup>（密堆）或 1071kg/Cm<sup>3</sup>（松散）。加热失量 1%、5%、10%、50%和 90%的相应温度分别为 243℃、278℃。293℃、340℃和 434℃。25℃在水、苯乙烯及环氧树脂中的溶解度（g/100g 溶剂）均小于 0.1，在丙酮中为 69.6，甲醇中为 47.2，甲苯中为 6.4。LD<sub>50</sub>（口服，大鼠）>5000mg/kg。

制造方法 将双酚 A 溶于乙醇水溶液中，再加入溴和通入氯，即可生成四溴双酚 A。

1. 反应式



2. 工艺流程



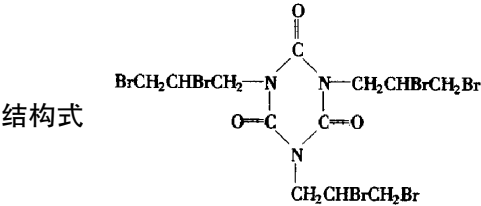
主要技术指标

指 标		数 值		
		天津合成材料 工业研究所	Albermarle 公司	Dead S Bromine 公司
外观		白色粉末	白色粉末	白色粉末
熔点/℃	≥	180	180	181 ~ 182
凝固点/℃	≥	178	—	—
溴含量/%	≥	58	57.8	58.5
纯度/%	≥	—	98.5 ( HPLC	99.0 ( HPLC 及 GC 分析 )
可水解溴化物含量/× 10 <sup>-6</sup>	≤	—	60	—
可离解溴化物含量/× 10 <sup>-6</sup>	≤	—	100	—
水含量/%	≤	—	0.1	0.10
铁含量/× 10 <sup>-6</sup>	≤	—	0.01	—
色度 ( APHA, 丙酮 )	≤	—	100	10

**应用方法** 以此阻燃剂阻燃天然橡胶及顺丁橡胶时，可采用下述配方（质量份）：天然橡胶 50，顺丁橡胶 50，四溴双酚 A10，三氧化二锑 5，氢氧化铝 100，硫酸钡 100，其他助剂（促进剂、防老剂、硫化剂、抗静电剂等）适量。

四、N，N′，N″-三（2，3-二溴丙基）异三聚氨酸酯

**其他名称** TBC，TAIC-6B。

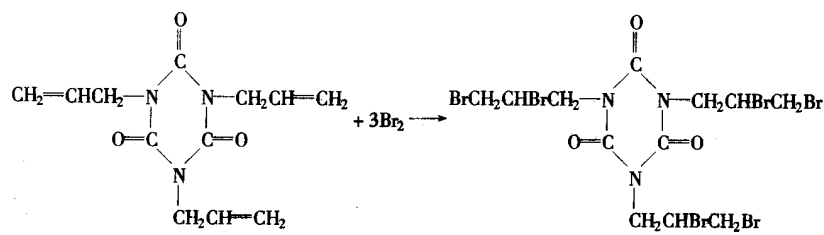


**物化性质** 白色粉末。**分子式** C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NBr<sub>6</sub>，相对分子质量 728.73，起始分解温度 219℃，265℃时加热失量 5%。不溶于水，微溶于甲醇，可溶于苯、甲苯、丙酮等。**LD<sub>50</sub>**（大鼠，口服）> 24g/kg。

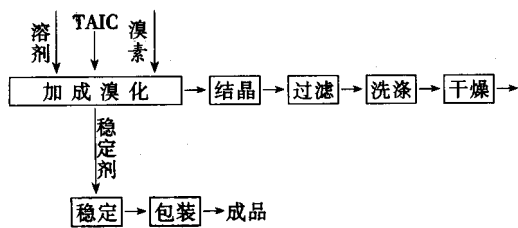
**制造方法** 由三烯丙基异三聚氨酸酯（TAIC）与溴加成制得。

1. 反应式





2. 工艺流程



主要技术指标（山东莱州盐场）

指标	数值	指标	数值
外观	白色粉末	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	2.50
熔点/℃	105~110	溴含量/%	≥ 65

**用途** 用于阻燃橡胶、橡塑制品、合成纤维、各种塑料和聚氨酯泡沫塑料。

**用法** 由 TBC、三氧化二锑、硼酸锌及氢氧化铝组成的复合阻燃剂特别适用于阻燃氯丁橡胶，上述 4 种组分在 100 份橡胶中的添加量可分别为 5~15 份、10~25 份、40~100 份及 15~30 份。这种阻燃氯丁橡胶的氧指数可达 40% 以上，可用于制造煤矿井下使用的输送带、导风管等橡胶制品。如在氯丁橡胶中还加入一定量磷酸酯或含卤磷酸酯，可进一步提高材料的塑性及阻燃性。

**作用** TBC 中的溴全部为脂肪族溴，故阻燃效率高，同时抗紫外线性能较佳，且基本无毒。它熔点低，热稳定性较差。

第二节 氯系阻燃剂

一、氯化石蜡 - 70

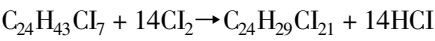
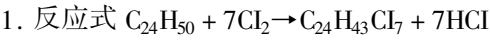
**其他名称** 氯蜡 - 70，氯烃 - 70，CP - 70。

**分子式** C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>22</sub>，C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>H<sub>21</sub>

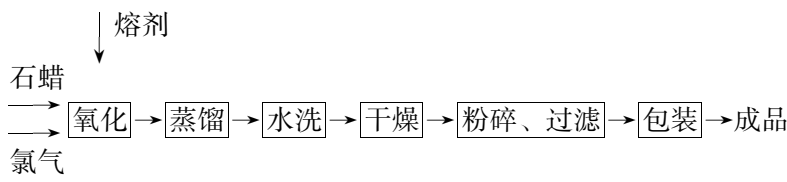
**物化性质** 白色或琥珀色树脂状粉末。平均相对分子质量 1060~1100，不溶于水和低级醇，溶于矿物油、芳烃、乙醚、氯代烃、酮、蓖麻油等。密度（25℃）1.50~1.70g/cm<sup>3</sup>，折射率（n<sub>D</sub><sup>25</sup>）1.560~1.580（95~120℃），体积电阻 1×10<sup>15</sup>Ω·cm。LD<sub>50</sub>

(大鼠，口服) > 4000mg/kg。

**制造方法** 可采用光氯化法、热氯化法或催化氯化法将石蜡氯化以制备。我国多以溶剂光氯化法生产氯蜡 - 70。该法系首先用氯气将石蜡氯化至含氯量达 40% ~ 50%，再用溶剂（如四氯化碳）将物料稀释，继续氯化至产品含氯量达 68% ~ 72%。



2. 工艺流程



**主要技术标准**（四川隆昌化工有限公司 Q/LCH001—96）

指标	数值	
外观	白色或琥珀色树脂状粉末	
氯含量/%	68 ~ 72	
水分含量/%	≤	1.0
软化点/℃	≥	95
酸值/（mgKOH/g）	≤	0.6
粒度（粒径小于 0.42mm 组分含量）/%	≥	98
热稳定性（175℃，4h 失重）/%	≤	0.3

**用途** 为添加型阻燃剂，用于天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等的阻燃处理，且通常与三氧化二锑及其他阻燃剂或阻燃协效剂并用。

**用法** 以氯蜡 - 70 阻燃橡胶时，很少单独使用，而往往是采用由多种阻燃剂组成的复合阻燃体系。下面列有三种阻燃橡胶的工艺配方（质量份）。

（1）阻燃丁苯橡胶 丁苯橡胶 100 份，氯蜡 - 7020 ~ 30 份，三氧化二锑 10 份，硫黄粉 2 ~ 3 份，硫化助剂适量，无机填料和补强剂适量。

（2）阻燃氯丁橡胶 氯丁橡胶（W 型）100 份，氯蜡 - 705 份；磷酸三甲苯酯 2.5 份，三氧化二锑 17.5 份，硼酸锌 17.5 份，氧化锌 5 份，氧化镁 4 份，陶土 45 份，硬脂酸 0.5 份，NA - 220.5 份，其他适量。

（3）多层阻燃橡胶输送带

组分	覆盖胶	贴胶	擦胶	组分	覆盖胶	贴胶	擦胶
氯丁橡胶	70	40	40	硫化剂	—	2	2
天然橡胶	—	60	60	促进剂	0.5	1.8	1.8

顺丁橡胶	30	—	—	防老剂	2	2.5	2.5
氯蜡 - 70	18.6	15	15	补强剂	30	20	14
三氧化二锑	12.4	10	10	填充剂	—20	15	
氧化锌	1	5	5	软化剂	10	4	14
氧化镁	7	3	3	润滑剂	4	—	—
硬脂酸	2	2	2				

作用 氯蜡 - 70 不仅具有持久的阻燃性，而且具有增塑、抗静电、防潮、防腐等功能。按上述配方制得的多层阻燃橡胶输送带遇火虽能燃烧，但火源移走后即很快自熄，且不会产生静电火花，其具体性能指标可满足煤炭部部颁标准 MT147—87 对煤矿输送带的阻燃要求。

二、氯化石蜡 - 52

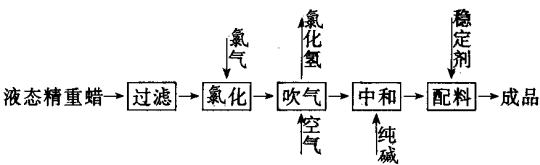
其他名称 氯蜡 - 52，氯烃 - 52，CP - 52。

分子式  $C_{15}H_{26}Cl_6$

物化性质 浅黄色清澈黏稠液体，平均相对分子质量约 420，不溶于水，微溶于醇，易溶于苯、醚。黏度（25℃）1.2 ~ 1.6Pa·s，比热容 1.34J/（g·℃），折射率（20℃）1.505 ~ 1.515。凝固点 - 30℃以下，热分解温度  $\geq 120^{\circ}C$ 。LD<sub>50</sub>（大鼠，口服）> 4000mg/kg。

制造方法 将过滤后的液体石蜡（C<sub>15</sub>）加入反应器，并加热至约 85℃，再往反应器中通入氯气使石蜡氯化。反应温度为 100℃左右。当反应物密度（25℃）达 1.24g/cm<sup>3</sup> 时，停止通氯。然后往反应器中吹入空气脱除氯化氢，最后用纯碱中和产物并配入适当稳定剂即得成品。

- 1. 反应式  $C_{15}H_{32} + 6Cl_2 \xrightarrow{85 \sim 100^{\circ}C} C_{15}H_{26}Cl_6 + 6HCl$
- 2. 工艺流程



主要技术指标（HG2—1382—80）

指标	数值	指标	数值
一级品	二级品	一级品	二级品

色泽（铂 - 钴）	≤	400	700	热分解 温度/℃	≥	120	115
密度（20℃）/ （g/cm <sup>3</sup> ）	≥	1.250	1.250	酸值/（mg KOH/g）	≤	0.71	0.20
含氯量/%		50 ~ 54	50 ~ 54	加热减量/%	≤	1.0	1.0

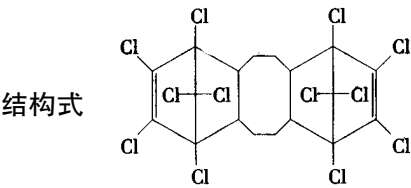
**用途** 为添加型阻燃剂。用作丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶及聚氨酯弹性体的阻燃，此品阻燃的材料主要用于制作电缆料、地板革、压延板材、软管及薄膜制品。其他见氯蜡 - 70。

**用法** 见氯蜡 - 70。

**作用** 氯蜡 - 52 不仅能赋予制品阻燃性，而且具有增塑、电绝缘、防潮、防腐等功能，以它处理的制品其光泽和强度也较好。本品主要用作阻燃增塑剂，以提高材料塑性。

三、双（六氯环戊二烯）环辛烷

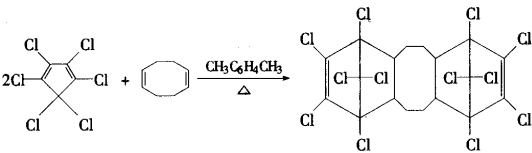
**其他名称** 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 13, 13, 14, 14 - 十二氯 - 1, 4, 4a, 5, 6, 6a, 7, 10, 10a, 11, 12, 12a - 十二氢 - 1, 4, 7, 10 - 二甲桥二苯环辛烯 [ 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 13, 13, 14, 14 - dodecachooro - 1, 4, 4a, 5, 6, 6a, 7, 10, 10a, 11, 12, 12a - dodecahydro - 1, 4, 7, 10 - dimetjampdobenzo ( a, e ) - cyclooctene ], 得克隆, 敌可燃, DechloranePlus



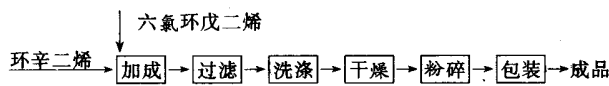
**物化性质** 相对分子质量 653, 68, 理论氯含量 65.08%。白色流散性固体。微溶于苯、二甲苯、苯乙烯及三氯乙烷。LD<sub>50</sub>（大鼠，口服）> 25000mg/kg。

**制造方法** 以二甲苯为溶剂，令六氯环戊二烯与环辛二烯进行 Diels - Alder 加成可制得得克隆。

1. 反应式



2. 工艺流程



主要技术指标

指标	数值
外观	白色结晶流散性固体
氯含量/%	65
熔点/℃	350（分解）
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.8~2.0
蒸气压（200℃）/Pa	≤ 0.8
表观密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	Dechlorane Plus515 及 25 为 0.61~0.67 Dechlorane Plus 1000 为 0.40~0.48
水-甲醇萃取液 pH 值	6.0~8.0
挥发量（100℃，660Pa，4h）/%	≤ 0.12
平均粒径/μm	≤ Dechlorane Plus 515 15 Dechlorane Plus 255 Dechlorane Plus 10002

用途 适用于一系列橡胶的阻燃。

用法 以此阻燃剂阻燃丁苯橡胶、乙丙橡胶及丁基橡胶时，如在 100 份橡胶中加入 30 份阻燃剂及 10~15 份三氧化二锑，阻燃橡胶均可自熄，三种橡胶的自熄时间分别为 3.4s、9.5s 及 1.1s。下面是几种阻燃橡胶的配方实例。

（1）阻燃乙丙共聚物改性橡胶配方（质量份）

乙丙共聚物 90，低密度聚乙烯 20，Dechloraneplus33，Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>12，ZnO5，石蜡 5，黄丹（氧化铅）分散体（90%）5，MBT2-硫醇基苯并噻唑 2，烧结黏土 60，乙烯基硅烷 1，过氧化二异丙苯基 3，SRF 炭黑 2。此配方的氧指数为 25%。

（2）阻燃聚氨酯弹性体配方（质量份）

组分	No.1	No.2	No.	No.4
聚氨酯	100	100	100	100
Dechlorane plus	—	30	20	10
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	15	10	5
炭黑	25	25	25	25
硬脂酸	2	2	2	2
过氧化二异丙苯基	4	4	4	4
其他	适量	适量	适量	适量
材料氧指数/%	—	30.2	27.7	24.9
平均燃烧时间/s	燃烧	1.7	8.3	燃烧

作用 促进成炭，降低生烟量，防止熔滴。着色性强，特别是能赋予阻燃材料优异的电气性能。

第三节 磷系阻燃剂

一、磷酸三（2-氯乙基）酯

其他名称 三（2-氯乙基）磷酸酯，磷酸三（β-氯乙基）酯，三（β-氯乙基）磷酸酯，TCEP。

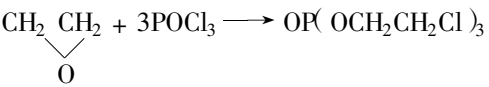
结构式  $O=P(OCH_2CH_2Cl)_3$

物化性质 为无色透明液体，工业产品带浅黄色，不溶于脂肪烃，微溶于水（20℃时为0.72g/100g），溶于醇、酮、酯、醚、苯、甲苯、二甲苯等，能与氯仿及四氯化碳混溶，与乙酸纤维素、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙基纤维素、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚丙烯酸酯等高聚物相容性良好。

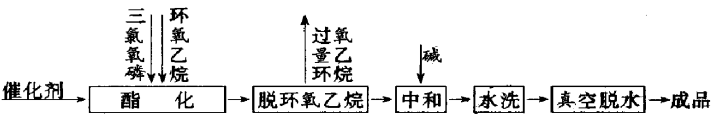
TCEP的相对分子质量为285.48，理论氯含量为37.25%，磷含量为10.85%，密度1.425g/cm<sup>3</sup>（20℃），凝固点-64℃，沸点145℃（0.67kPa）或194℃（1.3kPa），着火点291℃，热分解温度240~280℃，蒸气压1.33Pa（20℃），LD<sub>50</sub>（大鼠，口服）为200~400mg/kg。

制造方法 以偏钼酸钠为催化剂，在45~50℃下令环氧乙烷与三氯氧磷反应，反应产物经中和、水洗、真空蒸馏后即可制得工业TCEP。

1. 反应式



2. 工艺流程



主要技术指标

指 标	数 值	
	天津滨海化工厂	Akzo Nobel 公司
外观	无色或微黄色透明液体	无色液体
色泽（铂-钴）	≤ 100	50

续表

指    标	数    值	
	天津滨海化工厂	Akzo Nobel 公司
磷含量/%	—	≥10.8
氯含量/%	—	≥36.7
相对密度（25℃/25℃）	1.423 ~ 1.428（20℃/20℃）	1.42
黏度（25℃）/（mpa·s）	—	38
闪点（开杯法）/℃	≥225	—
折射率（n <sub>D</sub> <sup>20</sup> ）	1.470 ~ 1.479	—
酸值/（mgKOH/g）≤	1.0	0.05
水含量/%≤	0.3	0.05
灰分含量/%	—	≤0.5
水溶性（25℃）/（g/100g）	—	<1.0

应用方法  用于阻燃丁腈橡胶时可采用如下配方（质量份）。

组    方    号 配    分	1	2	3	4	5	6
丁腈橡胶	100	100	100	100	100	100
炭黑	60	60	60	60	60	60
PVC	40	—	20	30	40	30
TCEP	10	30	20	10	10	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	7	7	7	7	7
氧化锌	50	50	50	50	50	50
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
促进剂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
DOP	—	—	—	—	—	20

以 TCEP 阻燃丁苯橡胶时可采用如下配方（质量份）：丁苯橡胶 100，TCEP10，氯化石蜡 10，三氧化二锑 10，氢氧化铝 35，炭黑 62.5，氧化锌 5，其他助剂适量。

作用 TCEP 具有很佳的阻燃性、优良的抗低温性及抗紫外线性，其蒸气只有在 225℃用直接火焰方能点燃，且移走火源后即自熄。以 TCEP 为阻燃剂，不但可提高被阻燃材料的阻燃级别，而且可改善被阻燃材料的耐水性、耐酸性、耐寒性及抗静电性。

## 第四节 无机阻燃剂

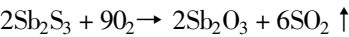
### 一、三氧化二锑

其他名称 氧化锑，锑白，锑氧，AO

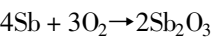
分子式  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

物化性质 为白色结晶，受热时略显黄色。相对分子质量 291.60，理论锑含量 83.54%。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  具有两种晶型，一种是立方晶型（稳定型），另一种为斜方晶型。在自然界中分别以方锑矿及锑华存在。以干法制得的工业  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  中主要是立方晶体，但也含有一定量的斜方晶体。立方晶型  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  由单个  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  组成，而斜方晶型  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  则由无限重复的链组成。两者在密度及折射率上略有差异，立方晶型的密度和折射率分别为  $5.2\text{g}/\text{cm}^3$  及 2.087，而斜方晶型的密度和折射率则分别为  $5.67\text{g}/\text{cm}^3$  和 2.180。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的熔点为  $656^\circ\text{C}$ ，沸点为  $1425^\circ\text{C}$ ，熔化热为  $54.4 \sim 55.3\text{kJ}/\text{mol}$ ，蒸发热为  $36.3 \sim 37.2\text{kJ}/\text{mol}$ ，标准生成焓为  $-692.5\text{kJ}/\text{mol}$ 。加热变黄，冷后又变成白色。不溶于水和乙醇，溶于浓碱、浓盐酸、浓硫酸、草酸、酒石酸和发烟硝酸，是一种两性化合物。LD<sub>50</sub>（白兔，皮肤吸入）为  $2.0\text{g}/\text{kg}$ 。

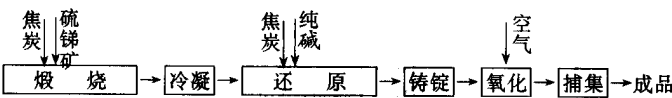
制造方法 多采用干法（亦称火法）制造。系先在焦炭存在下将硫锑矿于约  $1000^\circ\text{C}$  下煅烧生成粗  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，再以纯碱为助熔剂用焦炭将粗  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  还原为金属锑，最后在空气中将锑氧化为精  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。



1. 反应式  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{CO} \uparrow$



2. 工艺流程



应用  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  是最重要的无机阻燃剂之一，它们单独使用时阻燃作用很小（除非



被阻燃聚合物中已含有卤素), 但与卤系阻燃剂并用时, 可大大提高卤系阻燃剂的性能。因此, 它是几乎所有卤系阻燃剂不可缺少的协效剂而与卤系阻燃剂联用。具体配方见卤系阻燃剂。在阻燃丙烯酸酯橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶时,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  都是普遍使用的阻燃协效剂。

## 二、氢氧化铝

**其他名称** 三水合氧化铝 (aluminatrihydrate), ATH

**分子式**  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**物化性质** 氢氧化铝是正氢氧化铝 [三水合氧化铝  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] 和偏氢氧化铝 [单水合氧化铝  $\text{AlO}(\text{OH})$ ] 的统称。水合氧化铝并非真正的水合物, 而是一种结晶的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 铝和氢氧根之间的键是离子键, 且所有的氢氧根基本上是等价的。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  的相对分子质量为 78.00,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的相对分子质量为 156.00

水合氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 的变体很多, 如  $\alpha$ -三水合氧化铝 [ $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]、 $\beta$ -单水合氧化铝 [ $\beta$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ ] 等, 作为阻燃剂的氢氧化铝主要是  $\alpha$ -三水合氧化铝, 常以  $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  表示。

$\text{Al}(\text{OH})_3$  可以是结晶的或无定形的,  $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  属单斜晶系。工业生产的阻燃剂  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的纯度达 99.5%, 为白色粉末, 密度为  $2.42\text{g}/\text{cm}^3$ , 开始失水温度约  $200^\circ\text{C}$ 。不溶于水和醇, 能溶于无机酸和氢氧化钠水溶液中。

**制造方法** 有铝酸钠法、碳酸氢铵法、纯碱明矾法及回收法等几种, 下面介绍铝酸钠法。此法系将铝粉 (或铝土矿、铝灰) 分别与碱和硫酸反应制得铝酸钠及硫酸铝, 再令此两者反应以制得氢氧化铝。

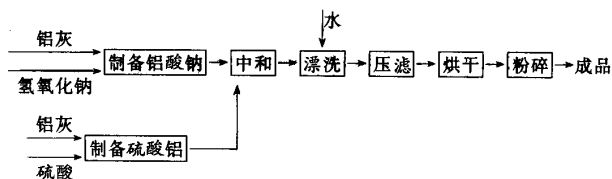
1. 反应式  $2\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$

或  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$6\text{NaAlO}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 8\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  2. 工艺流程



**用途** 是无机阻燃剂中最主要的一种, 就消耗量而言, 在所有的阻燃剂中稳居首位。目前全球  $\text{Al}(\text{OH})_3$  阻燃剂的消耗量约为 220kt 以上, 占阻燃剂总耗量的 45% ~ 50%, 占无机阻燃剂耗量的 70% ~ 75%。据预测, 在 1990 ~ 1994 年间,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  用量的年平均增长速度达 6.5%, 高于所有其他类阻燃剂。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  作为一种无毒、无卤及抑烟的阻燃剂, 广泛用于塑料、涂料、聚氨酯、弹性体和橡胶 (包括硅橡胶) 制

品，也用于无卤电线及电缆包覆材料和绝缘材料。

**用法**  $\text{Al}(\text{OH})_3$  用作橡胶制品（如输送带、胶管和地板等）的低烟阻燃填料时，一般采用超细型  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，但常与其他阻燃剂合用。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  用于阻燃乳胶及橡胶时，系代替陶土或碳酸钙以提高材料的阻燃级别，但用量常很大，一般是 100 份乳胶中加入平均粒径为  $3 \sim 2\mu\text{m}$  的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  20 ~ 150 份。

三、硼酸锌

**其他名称** ZB，FB 阻燃剂。

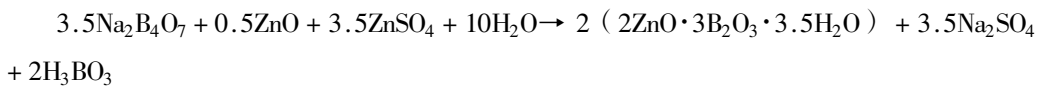
**分子式**  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  或  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

**物化性质** 为白色结晶。对  $3.5\text{H}_2\text{O}$  硼酸锌，相对分子质量为 434.75，熔点  $980^\circ\text{C}$ ，密度  $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，折射率 ( $n_D^{20}$ ) 1.58， $33^\circ\text{C}$  以上开始失去结晶水。不溶于水和一般有机溶剂，易溶于盐酸、硫酸、二甲基亚砷，可溶于氨水生成络盐。 $\text{LD}_{50}$ （大鼠，口服） $> 10\,000\text{mg}/\text{kg}$ 。

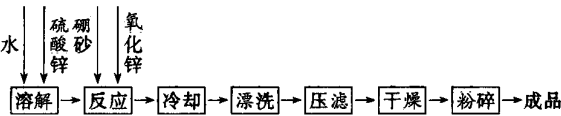
**制造方法** 可用硼砂法或硼酸法制造。

1. 硼砂法 由硼砂、氧化锌及硫酸锌在水溶液中反应制得，产物再经漂洗、压滤、干燥、粉碎即得成品。

(1) 反应式



(2) 工艺流程



2. 硼酸法 由硼酸与氧化锌在溶液中反应制得，其他处理工序同硼砂法，工艺流程也与硼砂法相同。

(1) 反应式  $2\text{ZnO} + 6\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 5.5\text{H}_2\text{O}$

(2) 工艺流程 同硼砂法。

**用途** 常与其他阻燃剂并用，以发挥阻燃协效作用和抑烟功能，可广泛用于各种橡胶（包括丁苯、氯丁、顺丁、氯磺化聚乙烯、氯化乙丙、乳胶）等。在硅橡胶中，单一的硼酸锌也具有优异的阻燃效率。

**用法** 用于氯丁橡胶时，可采用如下配方（质量份）。

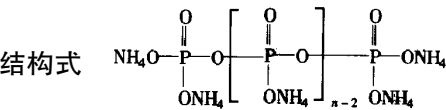
	No.1	No.2		No.1	No.2
氯丁橡胶	100	100	磷酸三甲苯酯	2.5	—
防老剂	1	—	硼酸锌	17.5	15
硬脂酸	0.5	—	碳酸钙	—	30
NA-22	0.5	—	氢氧化铝	—	100

氧化镁	4	4	三（2，3－二溴丙基）	—	5
氯化石蜡	5	—	异三聚氰酸酯		
陶土	45	70	防老剂	—	2
三氧化二锑	17.5	10	稳定剂	—	5
氧化锌	5	5	硫化剂	—	7

作用 硼酸锌是一种多功能添加剂，具有阻燃、成炭、抑烟、抑阴燃和防止生成熔滴等多种效能。在某些阻燃体系中，可部分甚至全部代替三氧化二锑，不致严重影响材料的阻燃性能，但能明显降低生烟量。

四、聚磷酸铵

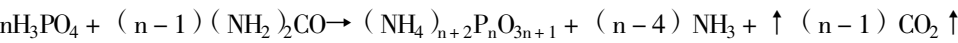
其他名称 APP。



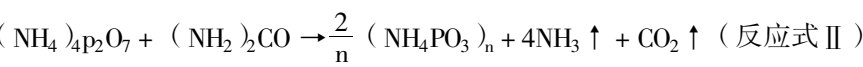
物化性质 分为短链 APP 及长链 APP 两种。 $n=10\sim 20$  时，为短链 APP，相对分子质量约 1000~2000； $n>20$  时，称长链 APP，相对分子质量在 2000 以上。为白色粉末，接近中性。短链者具有水溶性，长链者难溶于水。吸湿性随聚合度增加而降低，在 25℃ 及相对湿度大于 75% 的空气中贮存 7d，工业品吸湿量小于 10%。可水解，水解速度随粒径、温度及 pH 值而变化。LD<sub>50</sub>（大鼠，口服）>10g/kg。

制造方法 生产方法较多，目前常用的有磷酸－尿素热聚合法与磷酸二氢铵－尿素热聚法两种。

1. 反应式 磷酸－尿素热聚合法

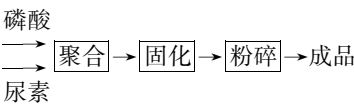


磷酸二氢铵－尿素热聚合法

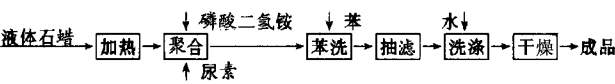


2. 工艺流程

磷酸－尿素热聚合法



磷酸二氢铵－尿素热聚合法



主要技术指标

指 标	数 值	
	昊天助剂厂	丰士阻燃化工厂
外观	白色粉末	白色粉末
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量/% ≥	65	65
氮含量/% ≥	12	12
聚合度（n） ≥	20	20
粒度	120 目筛余物 < 2%	—
分解温度/℃ ≥	250	—
常温水中溶解度/（g/100g） ≤	2	2

应用方法 以 APP 阻燃氯丁橡胶时，可采用下述配方（质量份）：氯丁橡胶 100，APP 50，双季戊四醇 67，三聚氰胺 48，氢氧化铝 33，其他适量。

性能分析检测标准及应用工艺  
操作系统助剂品种优化选择与

第  
四  
篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 第一章 增塑剂的选择、检测、应用

## 第一节 增塑剂概述

### 一、增塑剂（软化剂）的结构与作用

由于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶和三元乙丙橡胶的分子量很大，多为无官能团的无定型结构，且具有弹性，为了在加工时使这些非极性分子能够相对移动产生变形性，传统上是在混炼时添加一定量的无官能团结构的脂肪烃、环烷烃或芳香烃油品增塑剂或软化剂。对于极性橡胶，必须配用脂肪酸或其酯，或其卤化烃类极性增塑剂。软化剂与增塑剂在功用上并无太大的差异，都是为了增加胶料的润湿性、流动性和变形性。实际上都是增加胶料的可塑性，使加工操作变得容易。

### 二、增塑剂（软化剂）的分类与性质

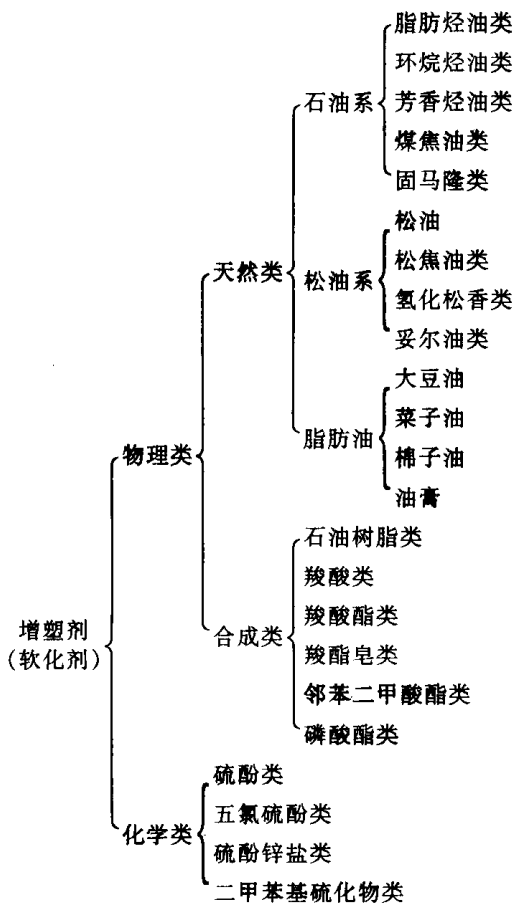
橡胶用增塑剂和软化剂有着相近的理论基础和应用方法，可以一同分类和叙述。橡胶常用增塑剂的分类可以按其来源分成天然类和合成类，也可以按作用分成物理类和化学类。由于增塑剂品类、品种繁多，其代表品种的分类如表 4-1-1。

物理系增塑剂或软化剂的基本性质如下：

- ①增塑效果大、用量少、速度快；
- ②与橡胶相容性好；
- ③挥发性小；
- ④不迁移；
- ⑤耐寒性好；
- ⑥耐水、耐油、耐溶剂；
- ⑦耐热、耐光性好；
- ⑧电绝缘性好；
- ⑨耐燃性好；
- ⑩耐菌性好；

⑪无色、无味、无嗅、无毒。

表 4-1-1 橡胶增塑剂分类



实际上，每种增塑剂或软化剂很难完全满足上述性能要求。因此，多数情况是两种或两种以上的增塑剂或软化剂合用，并把增塑效果大的叫“主增塑剂”，把起辅助作用的叫“助增塑剂”。在混炼时加到胶料中的石油系油品称为操作油或加工油。在合成橡胶生产时为了改善胶料的某些特定性能直接加到橡胶中的油品，其用量在 15 份以上时称填充油，14 份以下时称操作油。

化学增塑剂多为合成产品，在分子中引入了活泼原子或基团，增塑效力强，用量少，而且对胶料的物理机械性能几乎没有影响。化学增塑剂与物理增塑剂相比，可以降低塑炼温度，在 60℃下可以完成塑炼，可以提高塑炼速度，降低能耗。化学增塑剂的增塑作用通常在硫黄加入后即行终止。

三、物理增塑机理

1. 润滑理论

这个理论认为，增塑剂或软化剂在橡胶中的作用就像油在两个移动的物体之间起

到的润滑剂作用一样，都能促进在加工时橡胶大分子之间相互移动。这种橡胶分子外润滑作用的产生，主要是由于增塑剂或软化剂分子包围了橡胶大分子，小分子容易运动，带动了大分子相对运动，减低了橡胶分子上的界面能，减少了分子内部的抗形变，克服了橡胶分子之间直接的相互滑动摩擦和范德华力所产生的粘附力。

### 2. 凝胶理论

凝胶是橡胶分子在一定间隔尺寸上或多或少产生分子间的连接点，即凝胶点。如果这种凝胶点平均相距靠近，可以造成橡胶弹性极限降低，不能轻易靠分子内部作用方法使之变形，也难于在力的作用下完成分子相对运动。天然橡胶最容易产生凝胶现象。各种橡胶的混炼胶的轻微早期硫化也属于凝胶性质。

凝胶理论认为，增塑剂和软化剂的作用是把沿橡胶分子链间许多连接点隔断，同时把橡胶分子聚集在一起的作用力中心给遮蔽起来。这些作用力中心有分子间作用力、氢键、结晶或主价力。这就使得一些增塑剂或软化剂分子可以把橡胶分子链上的连接点的中心有选择性地溶剂化，其结果变得就像橡胶分子链上只有很少的连接点一样。而另一些增塑剂或软化剂分子虽然没有向橡胶分子集合，但可以使凝胶溶胀，促使橡胶分子相互移动，增加分子的柔顺性。

### 3. 自由体积理论

润滑理论和凝胶理论很容易由直观结构发展而来，并且两者都简单相似。自由体积理论是由结晶、玻璃态和液体性质发展起来的，要用大量数据推算证实其可靠性。弹性体的自由体积主要有三个因素的影响，即链端的移动、侧链的移动和主链的移动，而这些移动又与下列因素有关，即：

- (1) 润湿、表面吸附；
- (2) 表面溶解或表面混入；
- (3) 吸收、扩散、开始溶胀；
- (4) 极性基的离解与隔离，发生无定形区溶解；
- (5) 结构破坏，一些晶区发生松解、扩散和溶解；
- (6) 增塑剂作用平衡后重新建立结构。

可以看出，以自由体积概念为基础的自由体积理论，用以解释增塑剂对橡胶的增塑机理是一个复杂的数学处理过程。

## 四、化学增塑机理

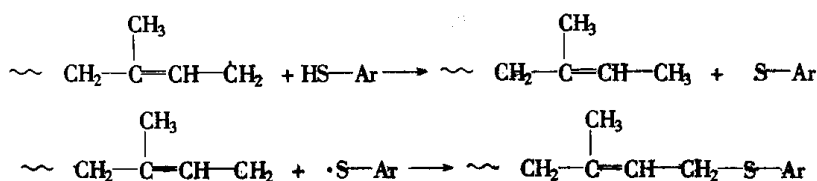
橡胶在加工之前，必须先进行塑炼，即用机械方法将橡胶分子破断，减小其相对分子质量，使橡胶由弹性状态转变为塑性状态后，才能够进行下一步的与其他助剂物料混炼加工。如果在真空或惰性气体（如氮或二氧化碳）中进行塑炼，可以观察到橡胶分子达不到分子破断的目的，因为被破断了的橡胶分子自由基（ $R\cdot$ ）会再行结合。假如在有氧存在下进行塑炼，氧可以与这些自由基化合，使破断了的橡胶分子得到稳定（ $RO_2$ ），由此达到橡胶塑性状态的目的。氧的需要量极微，如橡胶相对分子质量



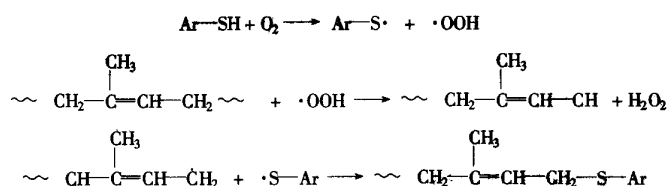
从 300 000 降至 150 000 大约只需氧 0.02%。在没有氧的条件下,某些化学药品(如各种硫酚或芳基硫化物)可以充当橡胶自由基的接受体。使自由基的断裂端得到有效稳定。

硫酚类塑解剂的塑解过程如下。

在低温缺氧条件下:



在高温有氧条件下:



五氯硫酚或其复合物是天然橡胶或合成橡胶的有效化学增塑剂或塑解剂,即热塑炼过程的催化剂,不仅可以提高塑炼速度,而且可以降低热塑炼开始进行的温度。

## 五、增塑剂与软化剂作用的区别

应当说,橡胶工业中的软化剂,特别是脂肪烃油、环烷烃油、芳香烃油、白油、机械油。均无官能团结构,在机械和热作用下只起到对橡胶烃的润湿、扩散、溶胀—松解整个橡胶分子并使之发生移动。若用物理增塑概念解释,软化剂只起到对橡胶分子的外增塑作用。而对于常用的脂肪酸、饱和或不饱和酸酯,或锌皂、镁皂、钙皂,存在有极性官能团,可以通过其极性力的化学作用改变橡胶分子侧链链端的极性力,或者因机械或氧造成的断链或链端自由基的双键使得到稳定,降低橡胶相对分子质量,提高其分子的移动能力,最终改善胶料的流动性。这种通过化学作用改善弹性体的可塑性。常称为内增塑作用。对于脂肪酸或其酯或其皂,除了化学增塑作用外,因其存在较大相对分子质量的脂肪酸基本身与橡胶有良好的相容性。因此也具有物理增塑作用,或外增塑作用。

无论是增塑剂还是软化剂,其作用都是增加弹性体分子间的移动,增加胶料流动性,降低混炼时的机械剪切力,减少能量输入,改善胶料加工的操作性能,提高劳动生产效率和橡胶制品的质量。

## 六、增塑剂的结构与增塑性能的关系

从以上介绍的各类增塑剂可以看出,增塑剂分子大多数具有极性和非极性两个部

分。极性 ( $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—OR}$ ), 氯原子, ( $\text{—Cl}$ ), 环氧基  $\left( \text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{CH}_2\text{—CH}}}\text{—} \right)$  等。含有不同

极性基团的化合物具有不同的特点: 如邻苯二甲酸酯的相容性, 增塑效果好, 性能比较全面, 常作为主增塑剂使用; 磷酸酯和氯化物具有阻燃性; 环氧化物、双季戊四醇酯的耐热性能好; 脂肪族二元碳酸的耐寒性优良; 烷基磺酸苯酯耐候性好; 柠檬酸酯及乙酰柠檬酸酯类具有抗菌性等。当然, 除极性基因外, 增塑剂分子中其他部分的结构对增塑性能也有很大影响。

1. 结构与相容性的关系

增塑剂与树脂的相容性跟增塑剂本身的极性及其二者的结构相似性有关。通常, 极性相近且结构相似的增塑剂与被增塑树脂相容性好。对于醋酸纤维素、硝酸纤维素、聚酰胺等强极性树脂而言, DMP, DEP, DBP 等作主增塑剂使用时相容性较好; 相反, 在聚丙烯、聚丁二烯、聚异丁烯和丁苯胶塑化中, 非极性及弱极性增塑剂常被选用。PVC 属极性聚合物, 其增塑剂多是酯型结构的极性化合物。

作为主增塑剂使用的烷基碳原子数为 4 ~ 10 个的邻苯二甲酸酯, 与 PVC 的相容性是良好的, 但随着烷基碳原子数的进一步增加, 其相容性急速下降。因而目前工业上使用的邻苯二甲酸酯类的增塑剂的烷基碳原子数都不超过 13 个。不同结构的烷基其相容性为: 芳环 > 脂环族 > 脂肪族, 如邻苯二甲酸二辛酯 > 四氢化邻苯二甲酸二辛酯 > 癸二酸二辛酯。

环氧化合物、脂肪族二羧酸酯、聚酯和氯化石蜡与 PVC 的相容性差, 多为辅助增塑剂。

2. 结构与增塑效率的关系

从化学结构上看, 低分子量的增塑剂较高分子量的增塑剂对 PVC 的增塑效率高。而随着增塑剂分子极性增加, 烷基支链化强度提高和芳环结构增多, 都会使增塑效率明显下降, 在烷基碳原子数和结构相同的情况下: 其增塑效率为己二酸酯 > 邻苯二甲酸酯 > 偏苯三酸酯。

另一方面, 具有支链烷基的增塑剂的增塑效率比相应的具有直链烷基的增塑剂的增塑效率差。也就是说, 增塑剂分子内极性的增加, 支链烷基的增加, 环状结构的增加, 都可能是造成其塑化效率降低的原因。

邻苯二甲酸酯类的烷基碳原子数和塑化效率之间的关系如图 4-1-1 所示。从图上可以看出, 烷基碳原子数在 4 左右增塑效率最好。碳原子数小于 4 的 DMP、DEP, 其塑化效率较差是由于它们分子内部极性部分比例过大的原因。

3. 结构与耐寒性的关系

通常, 相容性良好的增塑剂耐寒性都较差, 特别是当增塑剂含有环状结构时耐寒性显著降低。以直链亚甲基为主体的脂肪族酯类有着良好的耐寒性。具有直链烷基的增塑剂, 耐寒性是良好的。随着烷基支链的增加, 耐寒性也相应变差。一般烷基链越长, 耐寒性越好。当增塑剂具有环状结构或烷基具有支链结构时, 其耐寒性较差的原

因在于低温下环状结构或支链结构在聚合物分子链中的运动困难。不同结构的酯类增塑剂其耐寒性为：芳环 < 脂环族 < 脂肪族，如邻苯二甲酸二辛酯 < 四氢化邻苯二甲酸二辛酯 < 癸二酸二辛酯。

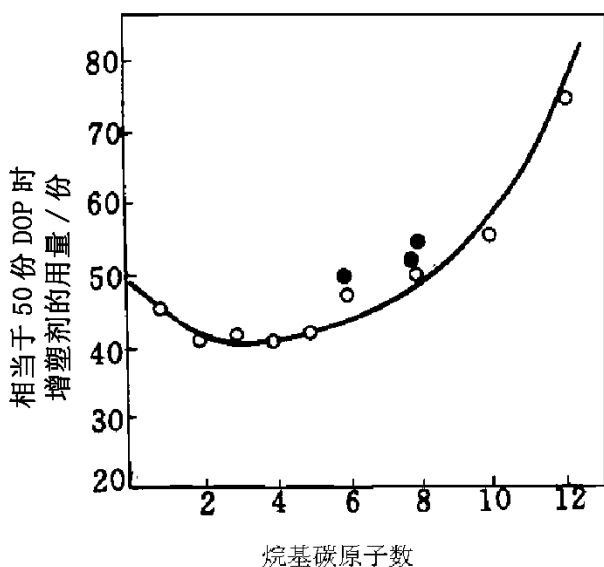
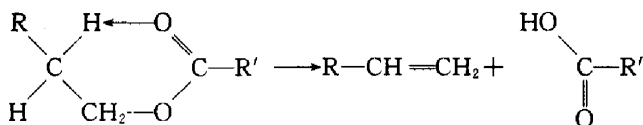


图 4-1-1 邻苯二甲酸酯烷基碳原子数  
与对 PVC 塑化效率的关系  
○—正构烷基； ●—异构烷基

目前作为耐寒性增塑剂使用的主要是脂肪族二元酸酯。直链醇的邻苯二甲酸酯、二元醇的脂肪酸以及环氧脂肪酸单酯等也都具有良好的低温性能。据报道，N, N-二取代脂肪族酰胺、环烷二羧酸酯以及氯甲基脂肪酸酯等也是低温性能良好的耐寒增塑剂。

#### 4. 结构与耐老化性的关系

塑化物的耐老化性与增塑剂有很大关系。塑化物在 200℃左右的加工温度下，一般酯类增塑剂会发生如下的热分解：



(4-1-1)

单从上式看，似乎 β-碳原子上氢原子少的醇，其热稳定性好。但实际上热稳定性为：

邻苯二甲酸二正辛酯 > 邻苯二甲酸二辛酯 (2-乙基己醇)

这是因为叔氢原子更容易受羰基吸引而氧化分解的缘故，换言之，烷基支链多的

增塑剂，耐热性就相对差些。具有支链醇酯增塑剂的耐热性比相应的正构醇酯差。支链较多的 DNP 由于具有新戊基的结构，所以热稳定性和 DOP 相比还略好一些。

在增塑剂如 DIDP，DOP 中加入抗氧剂可显著改善热稳定性。

具有  $R_1R_2RCH$  的碳链结构的增塑剂，因易生成叔丁基游离基，耐热性、抗氧化性差，但具有  $R_3R_2R_1RC$  的碳链结构的增塑剂，则对热、氧都稳定，这是因为季碳原子上没有氢的缘故。

环氧增塑剂不仅可以防止制品加工时的着色，而且还能使制品得到良好的耐候性。因此环氧增塑剂又可以作为稳定剂使用。

### 5. 结构与耐久性的关系

增塑剂的耐久性与增塑剂本身的分子量及分子结构有密切的关系。要得到良好的耐久性，增塑剂分子量在 350 以上是必要的，分子量在 1000 以上的聚酯类和苯多酸酯类（如偏苯三酸酯）增塑剂都有十分良好的耐久性。它们多用在电线电缆、汽车内制品等一些所谓永久性的制品上。

耐久性包括耐挥发性、耐抽出性和耐迁移性。

#### （1）与耐挥发性的关系

分子量小的增塑剂挥发性大，同时，一般与 PVC 树脂相容性好的增塑剂其挥发性较大。分子内具有体积较大的基团的增塑剂，由于它们在塑化物内扩散比较困难，所以挥发性较小。聚合型增塑剂（如聚酯类）由于分子量较大，所以耐挥发性良好。如果仅从耐挥发性来考虑，增塑剂的分子量最好在 500 以上。

在常用的邻苯二甲酸酯中 DBP 的挥发性最大，DIDP、DTDP 等挥发性较小。同时正构醇的邻苯二甲酸酯的挥发性比相应的支链醇酯的挥发性要小。在环氧类中，环氧化油类的挥发性最小，环氧四氢邻苯二甲酸酯类次之，而环氧脂肪酸单酯的挥发性较大。在常用的脂肪族二元酸酯中，DOS 的挥发性最小，DIDA、DOI 次之，而 DOA 的挥发性较大。

聚酯类、环氧化油类、DTDP，偏苯三酸酯和双季戊四醇酯类等低挥发性的耐热增塑剂，多用在电线电缆、汽车内制品等需要耐高温的地方。

#### （2）与耐抽出性的关系

耐抽出性包括耐油性、耐溶剂性、耐水和耐肥皂水性等等。

在增塑剂分子结构中，其烷基相对比例大些的，则被汽油或油类溶剂抽出的倾向大一些；相反，苯基、酯基多的极性增塑剂和烷基支链多的增塑剂就难被油抽出。这是因为增塑剂分子在塑化物中扩散更困难的缘故。例如在单体型增塑剂中，像 BBP、NDP、TCP<sup>①</sup>等是耐油性较好的增塑剂；相反，分子中烷基比例大的，耐水性和耐肥皂水性更良好。大部分的增塑剂都难于被水抽出，所以用普通的增塑剂生产的经常与水接触的或常用水洗涤的 PVC 软制品，可以比较长期地使用。但是在常与油类接触的情况下，由于一般增塑剂易被油类抽出，所以必须使用耐油性优良的聚酯类增塑剂。

聚酯类增塑剂的性质随着所用原料（二元酸、二元醇）的不同以及端基的不同而有差异，但对其性能影响最大的仍然是分子量。高分子量的聚酯耐挥发性、耐抽出性

和耐迁移性良好，但耐寒性和塑化效率较差。分子量在 1000 左右的聚酯类增塑剂的耐油性较差，所以不能无视其抽出性。聚酯的端基为长链醇或脂肪酸等时，耐油性略有降低。尽管如此，一般来讲，聚酯类增塑剂是耐久性优良的增塑剂，多用于需要耐油和耐热的制品中。

### （3）与耐迁移性的关系

增塑剂分子量大的，具有支链结构或环状结构的增塑剂是较难迁移的，如 DNP、TCP 及聚酯类增塑剂。

## 6. 结构与电绝缘性的关系

极性较弱的耐寒增塑剂（如癸二酸酯类），使塑化物的体积电阻降低甚多；相反，极性较强的增塑剂（如磷酸酯类）有较好的电性能。这是因为极性较弱的增塑剂允许聚合物链上的偶极有更大的自由度，从而导电率增加，电绝缘性降低；另一方面，分子内支链较多的，塑化效率差的增塑剂却有较好的电性能。例如，DNP 和 DOP 相比，使用前者时塑化物的体积电阻要低得多。支链多的 DNP、DTDP 以及 DIOP、DIDP 是电绝缘性良好的增塑剂。

氯化石蜡有优良的电性能，常用于电线电缆中。

## 7. 结构与难燃性的关系

具有阻燃性的增塑剂有磷酸酯类、氯化石蜡和氯化脂肪酸类。磷酸酯类增塑剂的最大特点是阻燃性强，广泛用作 PVC 和纤维素的增塑剂。氯化石蜡的阻燃性与含氯量有关，含氯量愈大，阻燃性愈好，但耐寒性会变差。所以作为增塑剂使用的氯化石蜡通常氯含量为 40% ~ 50%。

## 8. 结构与毒性的关系

一般的增塑剂（除少数品种外）或多或少都是有一定毒性的。例如，邻苯二甲酸酯类能引起所谓肺部休克现象。允许用于食品包装的邻苯二甲酸酯类品种，各国有不同的标准。

脂肪族二元酸酯是毒性很低的一类增塑剂。如 DBS 用于食品包装薄膜，对人基本上没有潜在的危险，据称是对皮肤无刺激的无毒增塑剂。

含氯增塑剂中氯化石蜡基本上无毒，但氯化芳香烃比氯化脂肪烃的毒性要强得多，氯化萘损害肝脏，氯化联苯类毒性更强，中毒后引起肝脏严重病变。

环氧增塑剂是毒性较低的一类增塑剂。

柠檬酸酯类增塑剂是无毒增塑剂。

磷酸酯是毒性较强的增塑剂，只有磷酸二苯、2-乙基己酯（DPO）是美国食品药品监督管理局（FDA）允许用于食品包装的唯一磷酸酯类增塑剂。

食品包装允许用的增塑剂，欧美各国都分别有自己的规定和限制，允许用的增塑剂品种也有差异。但美国、英国、法国、德国、意大利五国都允许使用的食品包装的增塑剂是 DOP、DBP、DBS、ATBC、环氧大豆油。

9. 结构与耐霉菌性的关系

增塑剂的组成和结构不同，受霉菌侵害的程度也不相同。从各种试验结果来看，长链的脂肪酸酯最容易受到侵害，脂肪族二元酸酯也易受侵害；反之，邻苯二甲酸酯类和磷酸酯类有强的抗菌性，特别是以酚类为原料的磷酸酯（如 TCP，TPP 等）是抗菌性强的增塑剂。而环氧化大豆油特别容易成为菌类的营养源，所以也容易受到侵害。

需要说明的是，酯基  $A-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OB$  与  $B-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OA$  结构的增塑剂性能差别不大，酯基通常是 2~3 个，一般酯基较多，混合性、透明性较好，由伯醇合成的酯与由仲醇合成的酯相比，相容性、透明性均好。

由此可见，结构与性能并不是平行关系，因此要根据被增塑物的性质，增塑剂价格等全面衡量。

七、增塑剂的工业概况及国内外生产现状

增塑技术可追溯到原始人类的发明，如粘土加水制成陶器，水是增塑剂。后来，明胶加水制软糖或甜点心，水也是增塑剂；皮革用鲸油柔软，则是最持久的增塑剂。古代人们把油类添加到沥青中作为船的嵌缝材料，油即起到增塑剂的作用。现代增塑剂工业的最直接渊源是表面涂料的开发。1856 年，巴黎的 MariusPellen 用火棉胶加蓖麻油制成一种不渗透氢气并可用于橡胶气球的“特殊漆”；AlexanderParkes 用低氮硝化纤维素与棉籽油或蓖麻油制成硝基漆；著名的 ParisBerard 利用硝酸纤维素与亚麻籽油及清漆混合制成有高度光泽的防水涂料，以及硝酸纤维素加焦油做屋顶涂料等，其中的蓖麻油、亚麻油和其他物质即起到增加塑性和坚韧性的作用。在工业上开始使用增塑剂是从 1868 年 Hyatt 用樟脑添加硝酸纤维素，制成可代替角质、象牙、骨骼等类似物质的特殊物质——赛璐珞。由于这种产品对未来的产品开发有深刻的影响，所以赛璐珞通常被认为是现代塑料和增塑剂工业的起点，也由此才开始产生了现代关于增塑剂和增塑作用的概念。而从 1933 年聚氯乙烯工业化以来，增塑剂工业才得到急速的发展。

1934 年约有 56 种适用于树脂的增塑剂能工业化生产，到 1943 年文献上记载的已有 2000 种，其中 150 种能工业化生产，60 种沿用至今。据报道，1945~1953 年期间约研制了 3000 种新增塑剂，即每月有 20~30 种有希望的增塑剂被筛选出来。1975 年全世界增塑剂的产量已接近 32 万 t，而 1996 年世界产量已达 450~500 万 t。

美国是增塑剂产量及消耗量最大的国家，国内需求增塑剂量 1989 年为 79.9 万 t，1994 年增长为 87.5 万 t，平均年增长率 1.08%。实际生产能力却远高于此数，据报道，1990 年美国增塑剂的总产量为 113.4 万 t，其中邻苯二甲酸酯类为 90.7 万 t，占总量的 80%，DOP（邻苯二甲酸二辛酯）产量为 15.9 万 t，占总量的 14%。美国增塑剂生产厂有 43 个，由 6 家大企业直接控制着增塑剂市场；其余的小企业以专用增塑剂见长。美国生产的增塑剂除了满足其国内需求外，其余用于出口。

西欧的增塑剂市场居美国之后，1990 年消耗量为 95 万 t，1991 年上升到 98.4 万 t，

1996 年为 100 万 t 左右，邻苯二甲酸酯类占 80%（其中 DOP 占 50%，DINP（邻苯二甲酸二异壬酯），DIDP（邻苯二甲酸二异癸酯）、直链邻苯二甲酸酯类占 40%。非邻苯酯类占 10%）。西欧增塑剂主要用于聚氯乙烯产品，占 80%，其余用于粘合剂、油漆、橡胶、润滑剂等。德国是西欧最大的增塑剂市场，1989 年消耗量达 37.6 万 t，占整个西欧市场的 40%，其中 DOP20.8 万 t，占近 60%，DINP 和 DIDP 为 5.4 万 t，DBP（邻苯二甲酸二丁酯）仅 2.3 万 t，其他邻苯二甲酸酯类 6.1 万 t。

日本每年消耗的增塑剂为 50 万 t，仅次于美国，其中邻苯二甲酸酯类约占 84%。1988 年增塑剂产量为 49.60 万 t，1989 年为 52.72 万 t，1990 年为 54.27 万 t。日本由于生产增塑剂的原料辛醇及苯酐比较短缺，所以 DOP 的产量一直增加缓慢。1990 年生产 29.54 万 t，比 1989 年的 29.22 万 t 仅增加了 1%；而实际消耗 31.2 万 t，比 1989 年增加 3%，不足部分靠进口解决。

我国增塑剂的生产始于 50 年代中期，1980 年总生产能力为 15 万 t，1993 年本土为 30.9 万 t。其中邻苯二甲酸酯类为 22.5 万 t，占增塑剂总量的 73%，（DOP 占邻苯二甲酸酯类的 62%，DBP 占 38%）；对苯二甲酸二辛酯产量为 0.65 万 t，占 2.1%；二元酸酯类产量为 921t，占 0.3%；烷基磺酸酯为 0.58 万 t，占 1.9%；环氧酯为 0.14 万 t，占 0.5%；氯化石蜡为 4 万 t，占 13%；磷酸酯类为 0.12 万 t，占 0.4%；其他类为 2.8 万 t，占 8.9%，目前我国增塑剂的年生产能力已超过 65 万 t，生产厂近 100 家。

增塑剂主要用于聚氯乙烯（PVC）的增塑。PVC 是五大通用塑料之一，其产量仅次于聚乙烯（PE）而居第二位。1993 年世界 PVC 产量约 1923 万 t，占当年世界塑料总产量 10761 万 t 的 17.8%。1994 年世界 PVC 生产能力已达 2331 万 t，比 1990 年增长 19.2%，年平均增长率 4.8%。1995 年生产能力达 2433 万 t，预计 2000 年可达到 2780 万 t。目前世界 PVC 的市场主要在西欧和北美，国外 52 个国家，422 家公司生产 PVC，其中年生产能力超过 55 万 t 的公司有 8 个。今后全球聚氯乙烯需求量将以每年 3.3%~5.3% 的速率继续增长。

不加或加入较少增塑剂（一般 < 10%）的 PVC 制品是硬质的，加入 10%~30% 的是半硬质的，而加入 30% 以上的是软质的。一般软质 PVC 制品需加增塑剂 30%~40%，目前软质 PVC 在西方工业化国家里约占 PVC 总消费量的 40%，在发展中国家其百分比更高，约占 60%~80%。因此，可以说，增塑剂工业与聚氯乙烯工业是相互依存的，它们的发展是同步的。

## 第二节 增 塑 剂

### 一、石油系列增塑剂

#### 1. 脂肪烃油

其他名称 石蜡油

**物化性质** 无色，半透明或浅棕色油状液体。冷却时无臭无味，加热时有较弱的石油味。主要成分为饱和链烷烃，其中芳烃含量 10% ~ 22%，沥青烯烃含量小于 0.1%，极性物含量 < 1%。饱和烃含量 > 65%。有渗透性，易乳化。密度 0.8591 ~ 0.89549g/cm<sup>3</sup>。苯胺点 99 ~ 126℃，闪点 > 200℃。不溶于水和乙醇，溶于挥发性油。

**制造方法** 石蜡基石油炼制过程中减压蒸馏后的脱蜡组分，再经磺化、精制而得。

**主要技术指标**（橡胶专用 60 号石蜡油）

指 标	数 值	指 标	数 值
脂肪烃碳数/% ≥	60	闪点（开口）/℃	≥200
芳香烃碳数/% ≤	10	凝固点/℃	- 3 ~ - 30
挥发分（170℃/90min）/% ≤	17	酸值/（mgKOH/g）	≤0.10
运动黏度（50℃）/× 10 <sup>-5</sup> （m <sup>2</sup> /s）	2.4 ~ 3.2	水分/%	无

**应用方法** 可以用作天然橡胶和通用合成橡胶的软化剂。污染性小，可用以制造浅色橡胶制品。与通用合成橡胶的相容性较差，对胶料力学性能、弹性、生热性影响较小。具有良好的耐寒性。

2. 芳香烃油

**物化性质** 深色黏稠液体。芳香烃含量 70% ~ 85%，饱和烃含量 20% ~ 35%，沥青烯烃含量小于 0.5%，极性物含量 < 25%。密度 0.9529 ~ 1.0188g/cm<sup>3</sup>。闪点 170 ~ 220℃。苯胺点约 36℃。

**制造方法** 由石油炼制所得重质油馏分，以特定溶剂提取精制，去除溶剂后，进一步蒸馏即得产品。

**主要技术指标**（橡胶用芳香烃油）

指 标	数 值	指 标	数 值
密度（15℃）/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.000 ~ 1.016	闪点/℃	> 200
黏度（60℃）/°	E12 ~ 15	凝固点/℃	> 5
黏度（99℃）/°	E2.4 ~ 2.7	加热减量（20℃/115min）/%	< 0.7
黏度比重常数	0.958 ~ 0.977	水分/%	< 0.1
苯胺点/℃ <	35	灰分/%	< 0.01
折射率（20℃）	1.5700 ~ 1.5800	总硫量/%	< 5.5

**应用方法** 芳香烃油与链烷烃油、环烷烃油相比，其加工性能最好。在橡胶中的配合量也较前两种高些。适用于天然橡胶和各种合成橡胶，广泛用作软化剂、增塑剂、操作油、填充油。作填充剂时用量可达 30 份以上，但有一定程度的污染性，宜用于深色橡胶制品。与链烷烃油和环烷烃油相比，使用芳香烃油的胶料的某些物理机械性能要受到一定影响。

3. 环烷烃油

**物化性质** 浅棕色油状液体。赛氏黏度（SUS/138℃）100 ~ 594s（100℃条件下为 38 ~ 152.4s）。沥青烯烃含量 < 0.3%，极性物含量 < 6%，饱和烃含量 35% ~ 65%。



**制造方法** 采用低硫环烷基原油炼制后的重质油馏分，经减压蒸馏，用糠醛－白土精制，添加抗氧剂后制得。

**主要技术指标（橡胶用环烷烃油）**

指 标	数 值	指 标	数 值
运动度 $U_{100}/\times 10^{-6} \text{ (m}^2/\text{s)}$	8 ~ 12	黏重常数 VGC	0.825 ~ 0.855
相对密度 ( $d_4^{20}$ )	0.8858 ~ 0.9200	比折光度 RI	1.040 ~ 1.049
闪点 (开口) /℃ >	190	色度 DI500 <	1.5
凝固点/℃ <	18	碳型分析/% <	
折射率 $n_D^{20}$	1.486 ~ 1.505	CA	2 ~ 7
酸值/(mgKOH/g) <	0.15	CN	38 ~ 49
苯胺点/℃	92 ~ 105	CP	47 ~ 57

**应用方法** 用作顺丁橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶的增塑剂或软化剂。还可用作 SBS 和 SBR 的填充油。具有非污染性，对光、热稳定，有良好的加工操作性能。

4. 机油

**物化性质** 棕黄色至褐色油状液体。无污染性。

**制造方法** 为天然石油的润滑油馏分经脱蜡后，再经白土脱色精制即得成品。

**主要技术指标（GB 443—84）**

指 标	数 值	指 标	数 值
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.91 ~ 0.93	闪点 (开口) /℃	165 ~ 200
恩式黏度 (50℃) /s	1.85 ~ 7.20	机械杂质/% <	0.07

**应用方法** 用作润滑性增塑剂，操作性能好。用量过多或质量变动时会喷出胶料表面，影响黏附力。特别适用于顺丁橡胶。

5. 煤焦油

**化学组分** 煤焦油成分极其复杂，估计约由 1 万种化合物组成。其中主要是萘（平均占 10%），其他占 1% 以上的化合物还有菲、芘、蒽烯、芴、蒾、蒽等 11 种。尚未查明的化合物占 45%。

**物化性质** 黑色黏稠液体，有特殊臭味。

**制造方法** 由煤高温炼焦产生的焦炉气，经冷凝后制得。

**主要技术指标（YB 294—75）**

指 标	数 值	指 标	数 值
密度/(g/cm <sup>3</sup> ) >	1.10	黏度 ( $E_{80}$ ) /s ≤	5.0
水分/% ≤	4	挥发分/%	8 ~ 10
灰分/% ≤	0.15	机械杂质/% ≤	0.5

**应用方法** 主要用作活性软化剂。与橡胶相容性好，可以改善胶料加工性能，有

助于炭黑分散。常用作再生胶生产过程中的脱硫塑解剂和普通的黑色低级胶料软化剂。本品在胶料中能溶解硫黄，因而可以阻止硫黄喷出。由于产品中含有少量酚类物质，因此有一定的防老剂作用，但有迟延硫化和脆性温度高的缺点。

二、松香系列增塑剂

1. 松香

其他名称 熟松香；松香酸；树脂酸

化学组分 松香是各种松香酸异构体（如松香酸、左旋海松酸、右旋海松酸、异右旋海松酸、新松香酸等）及松脂酸酐（C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>）之混合物。

物化性质 微黄至黄红色透明、硬脆、有松脂气味的玻璃状固体。不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、二氯乙烷、二硫化碳、松节油、石油醚、汽油等有机溶剂，并溶于油类及碱溶液。极细的粉尘与空气的混合物具有爆炸性。松香虽无剧毒，但其浓密蒸气可引起头痛、眩晕、咳嗽、气喘等急性中毒症状。由于松香是易燃品，燃烧时会产生大量浓黑烟，因此严禁与其他易燃易爆物在一起贮运。

制造方法按生产原料来源，其生产工艺分三类。

（1）脂松香 直接采自活松树的含油生松脂作为原料，进行水蒸气蒸馏，脱去松节油后制得。

（2）油松香 以硫酸盐法制木浆所产生废液表面上的粗浮油作原料，经洗涤、酸解、油水分离、干燥脱水、预热、真空分馏等工序制得。

（3）木松香 以松树桩、松根明子、松木碎片为原料，经破碎切成木片、筛选，再用溶剂（汽油等）萃取浸提、沉淀、脱色、蒸发回收溶剂和分馏制得。

主要技术指标（LY 204—74）

指    标			特级	一级	二级	三级	四级	五级
颜 色	色    泽		微黄	淡黄	黄色	深黄	黄棕	黄红
	不深于罗维邦色号	黄	12	20	30	40	50	60
		红	1.4	2.1	2.5	3.4	4.5	5.5
外    观			透    明					
软化点（环球法）/℃								

应用方法 本品是增加胶料黏性的增塑剂。主要用于擦布胶及胶浆中。松香是一种不饱和化合物，能促进胶料老化，并有迟延硫化的作用，因此在橡胶制品中不宜多用。

2. 氢化松香

其他名称 歧化松香

化学组分 本品含有脱氢松香酸  $C_{19}H_{27}COOH$ ，相对分子质量 300；二氢松香酸  $C_{19}H_{31}COOH$ ，相对分子质量 304；四氢松香酸  $C_{19}H_{33}COOH$ ，相对分子质量 306。

物化性质 微黄至黄红色带有蓝紫色荧光的透明硬脆玻璃状固体。

制造方法 将加热熔融的松香于  $(250 \pm 30)^{\circ}C$  下通过钨 - 炭催化剂后制得。

主要技术指标 ( ZB 72002—84 )

指 标	数 值		指 标	数 值	
	特级	一级		特级	一级
颜色，罗维邦色号			去氢枞酸含量 / % $\geq$	52.0	45.0
黄	2.0	40	软化点 ( 环球 ) / $^{\circ}C \geq$	75.0	75.0
红	2.1	3.4	酸值 / ( mgKOH / g ) $\geq$	155.0	150.0
枞酸含量 / % $\leq$	0.1	0.5	不皂化物 / % $\leq$	10.0	12.0

应用方法 用作天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、二元和三元乙丙橡胶和聚异丁烯的增塑剂，增黏剂，可直接加入胶料，能稍延迟硫化。能使胶料增加自黏性和提高黏合保持性。广泛用于医用和工业用橡皮膏中。

3. 妥尔油

其他名称 液体松香；纸浆浮油

化学组分 各种脂肪酸和树脂酸的混合物。脂肪酸和树脂酸约各占 45% ( 质量 )。

物化性质 棕褐色油状黏稠物。

制造方法 将硫酸盐法制木浆的蒸煮废液浓缩至 20% ~ 22% 后，以废液表面浮出的肥皂集中起来作原料，经澄清、洗皂、分离后加入 28% ~ 32% 的硫酸进行反应。反应物分离出木质素后进行水洗、干燥即得产品。

主要技术指标 ( 橡胶用妥尔油 )

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度	1.00 ~ 1.04	皂化值	142 ~ 185
恩式黏度 / s	500 ~ 560	不皂化物 / %	10
酸值 / ( mgKOW / g )	130	机械杂质 / % <	0.1

应用方法 本品是优良的再生胶增塑剂，适用于水油法和油法再生胶生产。它的增塑效果近于松焦油，可使再生胶光滑、柔软，并有一定的黏性和可塑性，硫化胶强度较高，不存在返黄污染的弊病。妥尔油再生胶的特点是冷胶料较硬，热胶料很软，混炼时配合剂容易分散均匀，一般用量 4 ~ 5 份。该产品也可以用作普通的橡胶增塑剂或软化剂使用。

4. 松焦油

其他名称 木焦油、松明油、松根焦油

**化学成分** 本品是一种复杂的混合物，主要成分有愈疮木酚、甲酚、苯酚、邻乙基苯酚、松节油、松脂等。

**物化性质** 深褐色至黑色黏稠液体或半固体。有特殊气味。微溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰醋酸、挥发油、氢氧化钠溶液等。不可曝晒，以防爆炸，注意防水。

**制造方法** 干馏松根、松明子后得松明油，再将松明油蒸馏去水分、乙酸和轻油，釜残物趁热经 200 目铜筛过滤即得产品。

主要技术指标（橡胶用松焦油）

指 标		数 值		
		1 号	2 号	3 号
恩氏黏度/s		200 ~ 300	300 ~ 400	400 ~ 500
水分/%	≤	0.5	0.5	0.5
挥发分/%	≤	0.6	0.6	0.6
酸度/%	≤	0.3	0.3	0.3
机械杂质		无	无	无

**应用方法** 通常用作通用橡胶增塑剂，有助配合剂分散，增进胶料黏性，提高橡胶制品的耐寒性。低温下有迟延硫化防止焦烧的作用。因有污染性，不适于制造浅色橡胶制品。对噻唑类促进剂有活化作用。本产品也可以用作再生胶的脱硫剂和软化剂。

三、植物油系列增塑剂

1. 硫化植物油

**其他名称** 黑油膏；硫化油；热化油膏

**物化性质** 本品为棕褐色非热塑性弹性固体。有轻微污染性。溶于芳烃溶剂，但较困难。

**制造方法** 将不饱和植物油（如菜油、亚麻仁油）加热至 150℃，于搅拌下投入硫黄，油与硫黄的配比约为 5.2: 1（质量）。加入硫黄后升温至 160 ~ 170℃。出料后经凝胶、压实、切块得产品。

主要技术指标（Q/HG 4—876—79）

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度	1.08 ~ 1.20	丙酮抽出物/%	15 ~ 30
灰分/%	≤ 0.5	加热减量/%	≤ 0.5
游离硫/%	≤ 1.0		

**应用方法** 用作橡胶加工增塑剂，能促进填充剂在胶料中很快分散，使胶料表面光滑、收缩小、挺性大，有助于压延、压出和注压操作，还能减少胶料中的硫黄喷出。具有耐日光、耐臭氧龟裂和电绝缘性能。因本品含有游离硫黄，配用时应当适当减少硫黄用量。该产品容易皂化，不能用于耐碱和耐油的橡胶制品。能促进丁苯橡胶

硫化，可减少促进剂用量。还可以作为氯丁橡胶的填充剂使用。

2. 氯化硫硫化植物油

其他名称 白油膏、冷法油膏

化学组分 不饱和植物油与一氯化硫的反应产物，化学结构尚不明了。

物化性质 白色松散固体。

制造方法 将菜子油 22 份（质量份，下同）、蓖麻油 14 份、5 号锭子油 12 份混合，加热至 150℃，然后降温至 55～60℃，倒入预先装有 74 份碳酸钙的反应缸中，于搅拌下加入 1.4 份一氯化硫即得产品。

主要技术指标（Q/HG 4—877—79）

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度	1.0～1.36	丙酮抽出物/% ≤	0.5
灰分/% <	40	加热减量/%	2.5～4.0
游离硫/% ≤	1.0		

应用方法 用作橡胶加工增塑剂，其作用与黑油膏相同，但对硫化胶物理机械性能降低较大，故不宜多用。一般用于浅色橡胶制品。含灰分 40% 的产品主要用于擦字橡皮中。

3. 环氧大豆油

化学组分 大豆油是一种甘油的脂肪酸酯混合物，其脂肪酸成分有亚油酸 51%～57%，油酸 32%～36%，棕榈酸 2.4%～6.8%，硬脂酸 4.4%～7.3%。因此环氧大豆油的成分也很复杂。平均相对分子质量约 950。

物化性质 浅黄色油状液体。溶于大多数有机溶剂和烃类。

制造方法 由精制大豆油在硫酸和甲酸（或冰醋酸）存在下用双氧水环氧化制得产品。

主要技术指标（橡胶用环氧大豆油）

指 标	数 值	指 标	数 值
沸点（533.29Pa）/℃	150	着火点/℃	304
流动点/℃	- 8	折射率（25℃）	1.4714
闪点（开口）/℃	299	黏度（25℃）/（Pa·s）	325×10 <sup>-3</sup>

应用方法 本品用作橡胶增塑剂，挥发度低，不易被抽出，无毒性，与胶料相容性好，能赋予橡胶制品以优良的耐热、耐光性能，并有良好的电性能和较好的低温柔软性。

四、有机酸类增塑剂

1. 硬脂酸

其他名称 十八烷酸

**结构式**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

**化学组分** 主成分为十八烷酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  及十六烷酸（软脂酸或棕榈酸） $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  的混合物，并含有少量不饱和酸（油酸）。

**物化性质** 白色或微黄色颗粒或块状物，略带脂肪气味。相对密度 0.9。溶于丙酮、苯，易溶于乙醚、氯仿、四氯化碳和二硫化碳。

**制造方法** 在硬化油中加入分解剂，然后水解制得粗脂肪酸，再经水洗、蒸馏、脱色即得成品。

**主要技术指标**（GB 9103—88）

指 标	数 值		指 标	数 值	
	一级	二级		一级	二级
碘值/（ $\text{gI}_2/100\text{g}$ ）<	2.0	8.0	凝固点/℃	54 ~ 57	≥52
皂化值/（ $\text{mgKOH/g}$ ）	206 ~ 211	193 ~ 220	无机酸/% ≤	0.001	0.001
酸值/（ $\text{mgKOH/g}$ ）	205 ~ 210	190 ~ 218	水分/% ≤	0.20	0.30
色泽（ $\text{H}_{\text{azeW}}$ ）≤	200	400			

**应用方法** 本品用作增塑剂与天然橡胶和合成橡胶均有较好的互容性（丁基橡胶除外），能促使炭黑、氧化锌等粉状配合剂在胶料中均匀分散。本品能与氧化锌或碱性促进剂反应增加其活性，所以又是主要的硫化促进剂。

2. 油酸

**结构式**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{—CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

**物化性质** 无色或淡黄色至红色油状液体，有脂肪味，无毒。熔点 13.2℃，沸点 233℃（2000Pa），相对密度（ $d_4^{20}$ ）0.895，折射率（ $n_D^{20}$ ）1.4599。露于空气中后可逐渐氧化而呈暗色，在空气中强烈加热可导致分解。几乎不溶于水，混溶于乙醇、乙醚、苯和挥发性及非挥发性油。

**制造方法** 用含有一定量油酸的油脂为原料，如牛油、猪油、棕榈油，使分解出脂肪酸，用溶剂使脂肪酸溶解并冷却，除去固体脂肪酸而得粗油酸。再用溶剂溶解，在低温下冷却使油酸结晶制得。

**主要技术指标**（FCC 1996）

指 标	数 值	指 标	数 值
酸值/ $\text{mgKOH/g}$ ）	196 ~ 204	皂化值/（ $\text{mgKOH/g}$ ）	196 ~ 206
重金属（以 Pb 计）/（ $\text{mg/kg}$ ）	≤ 10	凝固点/℃	≤ 10
碘值/（ $\text{gI}_2/100\text{g}$ ）	83 ~ 103	不皂化物/%	≤ 2.0
灼烧残渣/%	≤ 0.1	水分/%	≤ 0.4

**应用方法** 用作橡胶的增塑剂，起很好的软化作用，但有增加橡胶老化的倾向。因该产品可使氧化锌活化，所以又是天然橡胶和合成橡胶的硫化助促进剂。

3. 棕榈酸

结构式  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

**物化性质** 一种普通的脂肪酸，常含有少量硬脂酸。白色或带黄白色固体，偶为有光泽的结晶状固体，或为白色至黄白色粉末。具有特殊的香气和滋味。熔点 62.9℃，沸点 371.5℃，相对密度 ( $d_4^{20}$ ) 0.8414，折射率 ( $n_D^{20}$ ) 1.4309。几乎不溶于水，溶于乙醇、乙醚和氯仿。

**制造方法** 用米糠油、椰子油、棕榈仁油等的混合脂肪酸经真空分馏而得。

**主要技术指标** (FCC 1999)

指 标	数 值	指 标	数 值
酸值/(mgKOH/g)	204 ~ 220	皂化值/(mgKOH/g)	205 ~ 221
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg) ≤	10	凝固点/℃	53.1 ~ 62
碘值/(gI <sub>2</sub> /100g) ≤	2.0	不皂化物/% ≤	1.5
灼烧残渣/% ≤	0.1	水分/% ≤	0.2

**应用方法** 天然橡胶和合成橡胶的增塑剂作用与硬脂酸相同。能增加胶料黏性，但橡胶制品的老化性能不如硬脂酸。

五、酯类增塑剂

1. 邻苯二甲酸二甲酯

**物化性质** 无色油状液体，微具芳香物气味。

**制造方法** 由邻苯二甲酸酐和甲醇常压酯化制得。

**主要技术指标** (橡胶用邻苯二甲酸二甲酯)

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度(25℃)	1.189	着火点/℃	1.54
流动点/℃	5.5	折射率(20℃)	1.5155
沸点/℃	282	黏度(20℃)/(Pa·s)	$22 \times 10^{-3}$
闪点(开口)/℃	151		

**应用方法** 用作天然橡胶、合成橡胶，特别是氯丁橡胶和丁腈橡胶的增塑剂(或软化剂)，也适用于树脂。能缩短混炼时间，提高可塑度，有助加工。硫化胶柔软。对丁腈橡胶稍有活化作用。可以直接加入。与橡胶互容性强，黏性和耐水性良好，但挥发性较大，低温易结晶，因而常与其他增塑剂混用。

2. 邻苯二甲酸二乙酯

**物化性质** 无色油状流动液体，微具芳香族气味。溶于多数有机溶剂，部分溶于脂肪烃。

**制造方法** 由邻苯二甲酸酐与乙醇酯化制得。

主要技术指标（橡胶用邻苯二甲酸二乙酯）

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度（25℃）	1.120	着火点/℃	154.5
流动点/℃	- 4	折射率（25℃）	1.4990
沸点/℃	298	黏度（20℃）/（Pa·s）	$21 \times 10^{-3}$
闪点（开口）/℃	153		

3. 邻苯二甲酸二丁酯

**物化性质** 透明无色或微黄色液体，稍有芳香族气味。溶于大多数有机溶剂、树脂、油类和烃类。

**制造方法** 由邻苯二甲酸酐和正丁醇酯化而成。

主要技术指标（HG 2—465—75）

指 标		一级品	二级品
色泽（铂 - 钴）	≤	25	60
酯含量/%	≥	99.0	99.0
相对密度（ $d_{20}^{20}$ ）		1.044 ~ 1.048	1.044 ~ 1.048
酸值/（mgKOH/g）	≤	0.10	0.20
加热减量（125℃，3h）	≤	0.5	0.7
闪点（开口杯法）/℃	≥	160	160

**应用方法** 用作天然橡胶和合成橡胶增塑剂，特别适用于氯丁橡胶和丁腈橡胶，也适用于树脂。能缩短混炼时间，提高可塑度，有助于加工。硫化胶柔软。对丁腈橡胶稍有活化作用。可以直接加入胶料。有很好的增塑作用，稳定性、耐屈挠性、增黏性和防水性都好。但易挥发，在水中的溶解度较大，因此耐久性差，在低温下使用可以保持良好效果。

4. 邻苯二甲酸二（2 - 乙基）己酯

**物化性质** 本品是一种稳定的具有特殊气味的高沸点无色油状液体。微溶于甘油、乙二醇和一些胺类，溶于大多数有机溶剂、矿物油和烃类。

**制造方法** 由邻苯二甲酸酐和 2 - 乙基己醇在硫酸催化下减压酯化制得。

主要技术指标（HG 2—466—78）

指 标	绝缘材料级	一级品	二级品
外观与色泽（铂 - 钴）	透明油状液体， 不深于 40 号	透明油状液体， 不深于 40 号	透明油状液体， 不深于 40 号
酯含量/%	≥ 99.0	99.0	99.0
相对密度（ $d_{20}^{20}$ ）	0.982 ~ 0.988	0.982 ~ 0.988	0.982 ~ 0.988



酸值/（mgKOH/g）	≤	0.07	0.10	0.20
加热减量（125℃，3h）/%	≤	0.2	0.3	0.5
闪点（开口杯法）/℃	≥	195	192	190
体积电阻系数/（Ω·cm）	≥	1×10 <sup>11</sup>	—	—

**应用方法** 本品是使用最广的主增塑剂和耐寒剂，主要用于氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、乙烯基化合物及合成树脂。增塑效率高，挥发性低，低温柔软性好，耐水抽出，电绝缘性能高，耐热性和耐候性良好。胶料的弹性、压延、压出性好，模制橡胶品的拉伸强度高。

5. 己二酸二辛酯

**物化性质** 无色无臭液体。溶于大多数有机溶剂，微溶于乙二醇类，不溶于水。

**制造方法** 由己二酸和辛醇在硫酸催化下减压酯化制得。

**主要技术指标（橡胶用己二酸二辛酯）**

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度（20℃）	0.930	闪点（开口）/℃	193
沸点（101.32kPa）/℃	335	着火点/℃	235
凝固点/℃	-60	折射率（25℃）	1.448
黏度（20℃）/（Pa·s）	13×10 <sup>-3</sup>		

**应用方法** 主要用作天然橡胶、合成橡胶（特别是氯化弹性体）、树脂等加工的增塑剂或软化剂。可直接加入胶料，不影响硫化。能赋予橡胶制品良好的低温柔软性、弹性和电绝缘性。具有一定的耐热、耐光和耐水性。胶料压延和压出性能好。可用于调节塑溶胶的动度。橡胶制品可用于包装食品。

6. 癸二酸二正丁酯

**物化性质** 无色至浅黄色高沸点液体。有柔和香味，无毒。溶于大多数有机溶剂。

**制造方法** 由癸二酸和丁醇在 0.3% 硫酸催化下酯化制得。

**主要技术指标（橡胶用癸二酸二丁酯）**

指 标	数 值	指 标	数值
相对密度（20℃）	0.934~0.942	闪点（开口）/℃	202
折射率（20℃）	1.4423	着火点/℃	218
沸点（101.325kPa）/℃	349	黏度（25℃）/（Pa·s）	8.6×10 <sup>-3</sup>
凝固点/℃	-11	水中溶解度（20℃）/（g/L）	0.48

**应用方法** 本品是一种耐寒增塑剂，具有良好的热稳定性，又具有增黏性，可赋予橡胶制品良好的低温柔软性、弹性恢复力和耐光致黄变性。适用于丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶和胶乳。但挥发性大，易迁移，容易被水、皂水、洗涤液抽出，在制品中持久性差，因此多与邻苯二甲酸酯类并用。

7. 癸二酸二辛酯

**物化性质** 近乎无色，稳定的高沸点透明油状液体，微具酯味。不溶于水，溶于烃类、醇类、酮类、酯类、氯代烃类，不溶于二元醇类。黏度（25℃）25mPa·S。凝固点 - 40℃。沸点（0.101MPa）377℃。着火点 257 ~ 263℃。折射率（25℃）1.449 ~ 1.451。

**制造方法** 本品由癸二酸与辛醇酯化制得。

**主要技术指标**（HG 2—467—75）

指 标	一级品	二级品	指 标	一级品	二级品
色泽（铂 - 钴）≤	50	120	酸值/（mgKOH/g）≤	0.10	0.20
酯含量/% ≥	99.0	99.0	加热减量（125℃，3h）/% ≤	0.3	0.5
相对密度（d <sub>20</sub> <sup>20</sup> ）			闪点（开口杯法）/℃ ≥	210	205

**应用方法** 本品是一种优良的耐寒增塑剂，用于天然橡胶、合成橡胶及聚氯乙烯等。增塑效率高、挥发性低，具有优异的耐寒性、耐热性、耐光性和电绝缘性。迁移性较大，易被烃类溶剂抽出，耐水性不理想（比 DBS 好）。因此常与邻苯二甲酸酯类并用。

8. 磷酸三辛酯

**其他名称** TOP；磷酸三（2 - 乙基己基）酯



**结构式**  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O}]_3\text{P}=\text{O}$

**物化性质** 几乎无色、无臭、非挥发液体。能与矿物油和汽油混溶。

**制造方法** 由三氯氧磷和 2 - 乙基己醇反应制得。

**主要技术指标**（橡胶用磷酸三辛酯）

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度（20℃）	0.920	闪点/℃	216
沸点（533.29Pa）/℃	216	黏度（20℃）/（Pa·S）	14.1 × 10 <sup>-3</sup>
凝固点/℃ <	- 90	折射率（25℃）	1.441
流动点/℃	- 74		

**应用方法** 本品用作合成橡胶的增塑剂，与磷酸三甲苯酯性能相似，但低温性能有很大改善。能在较宽温度范围内起增塑作用，既能保持耐高温性能，又能改进低温屈挠性，还可提高橡胶制品的抗菌性。本品的加工性能不及增塑剂 TCP，热稳定性相当差。与增塑剂 DOP 等量并用，可获得自熄火性橡胶制品。广泛用于聚乙烯电缆和合成橡胶胶料中，即作增塑剂，又作操作助剂。使用时直接加入胶料，混炼容易，不影响硫化。有助于保持橡胶制品的高强度、高伸长率和低硬度。

9. 磷酸三苯酯

其他名称 TPP

物化性质 微具芳香气味的稳定的白色针状结晶。耐光性差。溶于丙酮、苯、邻二氯苯、乙酸乙酯、二氯乙烷、丁酮及二甲苯有机溶剂。

制造方法 由苯酚与三氯化磷反应，再通氯气、水解、减压蒸馏制得。

主要技术指标（HG 2—528—83）

指 标	电影胶片级	工业一级品	工业二级品
外观	白色片状或粉末状结晶	白色或微带颜色	片状或粉末状结晶
色泽（铂－钴）/号≤	80	100	150
凝固点/℃≥	47.0	46.5	45.0
酸值/（mgKOH/g）≤	0.10	0.15	0.20
游离酚含量/%≤	0.10	0.15	0.25
热稳定性 <sup>①</sup>			
加热后色泽（铂－钴）/号≤	150		
加热后酸值/（mgKOH/g）≤	0.25	—	—
苯中不溶物含量 <sup>①</sup> /％≤	0.05	—	—

①电影胶片级中的热稳定性和苯中不溶物为保证指标，每半个月抽查一次。

应用方法 用作天然橡胶、合成橡胶和纤维素树脂的阻燃性辅助增塑剂。挥发性低，阻燃效率高。具有优良力学性能保持率、透明性、柔软性和强韧性。耐光性较差，易变色，不适用于白色或浅色橡胶制品。配合量过多时有结晶析出现象，需要与邻苯二甲酸酯类增塑剂并用。

10. 磷酸三甲苯酯

物化性质 微具气味的清亮黏稠液体。无臭或略具酸气味。在－35℃下转变为透明无定形固体。溶于苯、醚类。本品有毒。其中邻位异构体毒性最大。

制造方法 由混合甲酚与三氯化磷反应后，加氯气、酯化、水解、真空蒸馏制得。

主要技术指标（HG 11—089—82）

指 标	一级品	二级品	指 标	一级品	二级品
色泽（铂－钴）/号≤	100	250	游离甲酚/%≤	0.15	0.20
相对密度（d <sub>20</sub> <sup>20</sup> ）≤	1.185	1.190	黏度（20℃）/（mpa·s）	73～185	
酸值/（mgKOH/g）≤	0.15	0.25	凝固点/℃<	－20	
加热减量/%≤	0.10	0.20	沸点（0.101MPa）/℃	410～440	
闪点（开口式）/℃≥	225	220	闪点（开口）/℃	215～230	

应用方法 用作丁苯橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶的阻燃型增塑剂。水解稳定性优良，耐油性和电绝缘性好，耐真菌性高。耐寒性较差，但可通过与其他耐寒性增塑剂并用得到改善。

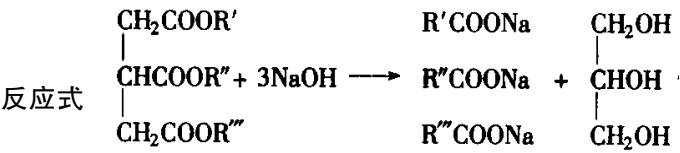
六、皂类增塑剂

1. 增塑剂 A

化学组成 高分子脂肪酸锌皂混合物

物化性质 浅黄色片状。密度 1.07g/cm<sup>3</sup>。溶于芳烃和极性溶剂以及天然橡胶和合成橡胶。在标准贮存条件下至少达 18 个月。

制造方法 将天然油脂经皂化、盐析、水洗、制片制得。



主要技术指标（BLC 1263—96）

指 标	数 值	指 标	数 值
碘值/（gI <sub>2</sub> /100g）	40 ~ 50	灰分/%	12 ~ 14
熔点/℃	98 ~ 104	无机酸（H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ）/% <	0.1
氧化锌含量/%	12 ~ 14		

应用方法 用作天然橡胶、异戊二烯橡胶和其他合成橡胶的并用胶的增塑剂，具有迟延硫化的作用。在混炼温度 60℃时，对天然橡胶和异戊二烯橡胶即可产生塑解作用，均匀地溶入橡胶而不喷霜。可以迟延硫化时间，并可用作所有填充剂的分散剂。由于含锌，可以激化硫化反应，无需加硬脂酸，可以减少氧化锌的配合量。可以缩短混炼时间，提高胶料的流动性。对橡胶与金属黏合无不利影响。配合量为 2 ~ 5 份，用作增塑剂时应在混炼开始时加入，用作活性剂时应随填料一起加入。

2. 复合金属皂

化学组成 有机金属复合物与高分子不饱和酸活性物的混合物。

物化性质 黄棕色片状。溶于二氯乙烯，不溶于水。

制造方法 用皂化法制得高分子脂肪酸锌皂后再与高分子不饱和脂肪酸复合制得成品。

主要技术指标（橡胶用复合金属皂）

指 标	数 值	指 标	数 值
密度（20℃）/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.08	熔点/℃	78
灰分/%	12 ~ 13		

应用方法 本品在 60℃下混炼时对天然橡胶和异戊二烯橡胶具有极强的塑解作用。胶料中一旦溶入了本品，橡胶分子可以均匀断裂而不会发生喷霜。在较高温度下塑炼天然橡胶和合成橡胶时，效果极佳，可以抑制聚合物（SBR）发生环化作用。可

以轻微延缓焦烧。可以缩短混炼时间，提高胶料的流动性。还可以用作炭黑的分散剂。可以在 60~160℃温度范围内混炼。因产品中含锌，可以激化硫化反应。对橡胶与金属黏合无不利影响。在用作增塑剂时应在混炼开始时加入，塑解效果最佳。在天然橡胶和异戊橡胶中配加 1~2 份，在丁苯橡胶和顺丁橡胶中配加 2~3 份。

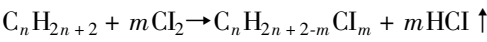
七、氯化物类增塑剂

1. 氯化石蜡 - 42

**结构式** 具有与聚氯乙烯类似的结构

**物化性质** 淡黄色黏稠油状液体。相对密度（ $d_{25}^{25}$ ）1.16。黏度（25℃）2.4Pa·s。凝固点 -30℃。不溶于水，溶于有机溶剂和各种矿物油。

**制造方法** 将液体石蜡精制后与氯气进行氯化反应。氯化分预氯化 and 主氯化两个阶段。半成品再经压缩空气脱气，并加稳定剂后即制得产品。氯化反应式如下。



**主要技术指标**（HG2—1381—80）

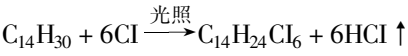
指 标	数 值			
		优级品	一级品	二级品
色泽（碘号）	≤	10	25	35
相对密度（ $d_4^{20}$ ）/	≥	1.160	1.160	1.160
酸值/（mgKOH/g）	≤	0.1	0.1	0.1
氯含量%		41~43	40~44	40~44
热分解温度/℃	≥	130	120	115

**应用方法** 用作橡胶增塑剂，挥发性低，不燃烧，无毒，但增塑作用较小。可以用于丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯等胶料作增塑剂。

2. 氯化石蜡 - 52

**物化性质** 浅黄色至黄色油状黏性液体。凝固点 < -20℃。黏度（25℃）0.7~1.5Pa·s。溶于苯、醚，微溶于醇，不溶于水。

**制造方法** 将液体石蜡精制后，通氯于紫外光照射下氯化，至氯含量达 52%。吹风除去氯化氢和游离氯后，配入热稳定剂后即得成品。氯化反应式如下。



**主要技术指标**（HG 2—1382—80）

指 标	数 值		
	一级品	二级品	优级品
色泽（Pt - C <sub>0</sub> ）	≤ 400	700	100
相对密度（ $d_4^{20}$ ）	≥ 1.2500	1.2500	1.2500
酸值/（mgKOH/g）	≤ 0.10	0.20	0.10

热分解温度/(℃)	≥	120	115	120
氯含量/%		50~54	50~54	50~54
加热减量/%	≤	1.0	1.0	1.0

**应用方法** 本品用作增塑剂时挥发性低，无毒，不燃。与橡胶的相容性和增塑性优于氯化石蜡-42。

八、化学增塑剂（塑解剂）

1. 五氯硫酚

**物化性质** 具有松节油气味的灰白色粉末。无污染性。微溶于石油、苯、氯仿、四氯化碳，不溶于水。熔点 200~210℃。密度 2.20g/cm³。

**制造方法** 由六氯苯与硫化钠反应制得。

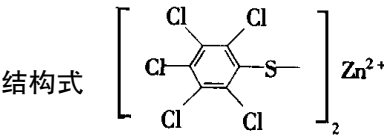
**主要技术指标**（BLC 1221—96）

指 标	数 值	指 标	数 值
氯含量/%	26~30	加热减量（65℃）/% <	1
硫含量/%	5~6	180 目筛余物/% <	1
灰分/%	43~48		

**应用方法** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、中丙烯腈含量丁腈橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶的化学增塑剂或塑解剂。无毒，操作安全。在很宽的温度范围内都有很高的活性，在 100-180℃下能充分发挥其效能，但当加入硫黄后化学塑解作用即终止。本品对硫化胶物理机械性能和耐老化性能无影响。还可以用作再生橡胶的再生活化剂。分散性能好。研磨后可制成水分散体。

2. 五氯硫酚锌盐

**其他名称** Renacit IV



**物化性质** 无臭，灰白色流动性粉末。无污染性。335℃熔融并分解。不溶于大多数有机溶剂和水。

**制造方法** 用六氯苯与二硫化钠制成五氯硫酚钠盐，在氨水中与氯化锌进一步作用制成锌盐产品。

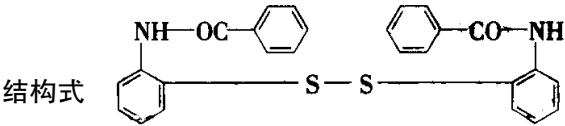
**主要技术指标**（橡胶用五氯硫酚锌盐）

指 标	数 值	指 标	数 值
外观	浅灰白色粉末	熔点/℃	340°分解
密度/(g/cm³)	2.3		

**应用方法** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶的塑解剂。对橡胶制品的物理机械性能及耐老化性能无影响。在天然胶料中的用量为 0.05% ~ 0.25%。本品还可用作天然橡胶的再生活化剂。

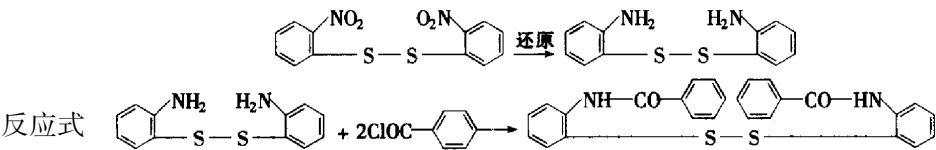
3.2, 2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物

**其他名称** 劈通 22



**物化性质** 黄色至深黄色或白色粉末。毒性低，无污染。溶于苯、乙醇、丙酮和其他有机溶剂，不溶于水。与皮肤接触会引起皮炎。具有最佳的贮存稳定性。

**制造方法** 将 2, 2'-硝基苯二硫化物还原为 2, 2'-二氨基二硫化物，再与苯甲酰氯反应即制得成品。



**主要技术指标（橡胶用劈通 22）**

指 标	数 值	指 标	数 值
外观	浅黄色结晶	熔点/℃	136 ~ 143
密度/( g/cm <sup>3</sup> )	2.0 (复合物)		

**应用方法** 天然橡胶或丁苯橡胶的增塑剂或塑解剂。宜在 120℃ 以上的温度下使用。特别适用于高温密炼加工，应在开始塑炼时加入。对橡胶制品老化性能无影响，亦无喷出现象。在天然橡胶中用量为 0.05% ~ 0.5%，在丁苯橡胶中用量为 0.5% ~ 3.0%。

第三节 增塑剂的发展趋势

提高增塑剂的耐久性、卫生性、寻求廉价原料以及开发功能性增塑剂是该领域今后发展的方向。

## 一、提高增塑剂的耐久性

近年来，人们愈来愈重视提高增塑剂的耐久性，使之能够在各种环境条件下长期使用。提高增塑剂耐久性的主要方法是增大增塑剂的分子量。

增塑剂的分子量与其性能如抽出性、防雾性、耐迁移性、不挥发性等密切相关。分子量大，则抽出性低、迁移性小，挥发性低，但相容性差，而且合成相对困难。近年来聚酯类增塑剂发展很快。

聚酯类增塑剂是目前增塑剂开发研究领域颇为活跃的研究课题。这是由于一些特殊的应用领域对 PVC 软制品的性能要求更加苛刻，传统的单体型增塑剂品种无法满足这些耐热、耐久和耐候性要求。提高分子量无疑是解决这些技术难题的关键，也符合塑料助剂品种开发的总体趋势。最近应市的许多品种在改善加工性和耐寒性方面取得了显著进展。如 Henkel 公司开发的 Plastolein9785 属于低成本壬二酸基聚酯增塑剂、色泽深、耐寒、耐候性好。适用于电线电缆线。日本旭电化公司开发的 HPN ~ 3130，属于非迁移性、耐候性、耐寒性好的聚酯类增塑剂。

## 二、提高增塑剂的卫生性

1980 年美国国家癌症研究所发表的资料认为，DOP、DOA 对大白鼠及小白鼠有致癌性，这引起人们对毒性问题的关注和议论。研究邻苯二甲酸酯和 DOA 等的代用品成为增塑剂开发的一大趋势。如无毒增塑剂乙酰柠檬酸酯等的开发，用植物油为原料制备增塑剂等。近年来，基于环氧化工艺的改进，一些满足高卫生性要求的低臭、低味环氧增塑剂品种相继见诸报道，比较著名的产品有 Witco 公司 Argus 部的非溶剂法环氧大豆油品种 Drapex6.8s、环氧妥尔油 Drapex4.4，这两种产品均能满足 PVC 饮料瓶的要求。另外，Atochem 公司也推出了牌号为 Vikoflex7170 - LO 的低挥发环氧大豆油产品，适用于食品包装材料。

最近国外报道了新开发的乙酰柠檬酸三丁酯品种 Estaflex，据称迁移性小，不仅用于食品包装的 PVC 膜，亦可作为（聚丙烯）PP 增塑剂。随着卫生法规的日益完善，世界范围内柠檬酸酯的消耗量正逐年上升。

## 三、寻求廉价原料、降低增塑剂成本

增塑剂的价格是市场竞争的一个重要因素，各国在这一方面均非常重视，投入了较大的力量，充分利用大工业的副产品 and 废料，制备价格低廉的增塑剂，现已取得了显著的效果。如近年来，国内外利用废涤纶水解制备对苯二甲酸酯增塑剂的工艺先后取得成功，降低了成本，从而为对苯二甲酸酯类增塑剂的推广使用奠定了基础。DOTP（对苯二甲酸二辛酯）是此类增塑剂的代表品种。

利用聚酰胺中间体己二酸生产时的副产戊二酸作为脂肪二元酸酯的原料，用以代替己二酸。美国自 80 年代初即已大量生产，现在的产量已超过己二酸酯，在脂肪族二元酸系列中占首位。近来又将戊二酸应用于聚酯增塑剂，已制成一些低、中分子量



的戊二酸聚酯增塑剂，应用于 PVC 制品的配方中，证明其性能是良好的。以后必将代替己二酸聚酯占领部分市场。

利用生产合成甘油时产生的多缩甘油馏余液，用  $C_5 \sim C_7$  脂肪酸酯化所得的产品，可以作为增塑剂应用。其主要性能不逊于 DOP，耐寒性则更好，但价格比 DOP 低 30% ~ 35%。

利用生产等规聚丙烯时副产的无规聚丙烯，通过氯化使含氯量达到 55% ~ 60%，就可用以取代一部分 DOP 作为辅助增塑剂应用，制品的拉伸强度和硬度均有所提高，加工性能也有所改善。

利用由废聚苯乙烯热裂解得到的 2, 4 - 二苯基 - 1 - 丁烯，合成邻苯二甲酸双(2, 4 - 二苯基)丁酯，用作增塑剂，除低温揉曲性较 DOP 稍差外，具有良好的相容性和热稳定性。

#### 四、开发功能性增塑剂

功能性增塑剂包括抗静电增塑剂，耐热型增塑剂，阻燃增塑剂，耐污染增塑剂等，除具有增塑性能外，同时又是具有某一特殊功能的助剂。

(1) 抗静电增塑剂 PVC 是良好的电绝缘体，但容易进行静电积累，静电的存在往往给许多应用带来麻烦甚至灾害。消除静电的一般方法是在其配方中添加抗静电剂，而在增塑剂分子内引入抗静电基团不失为积极举措。就结构而言，抗静电增塑剂的分子内多含醚基官能团。抗静电增塑剂的开发以日本较为盛行，著名产品如旭电化公司的 LV - 808 (己二酸类)、LV - 828 (聚酯类) 和 LV - 838 (邻苯二甲酸类)。

(2) 耐热型增塑剂 80 年代以后，家用电器、办公机器迅速普及并逐步追求轻量化、安全化和高性能，其中使用电线及其他软制品材料的耐热性显得相当重要，因此，耐热型增塑剂的市场进一步扩大。除偏苯三酸酯类增塑剂、耐热聚酯增塑剂外，以均苯四甲酸酯为代表的苯多酸酯类增塑剂也已应市。这些苯多酸酯类增塑剂无论在耐热性、非移动性和耐候性方面都优于偏苯三酸酯。另外，环戊烷四羧酸  $C_4 \sim C_{12}$  醇酯、联苯四羧酸  $C_2 \sim C_{18}$  醇酯以及二苯砜四羧酸酯都具有卓越的耐热性能，解决这些原料的工业化问题将是今后努力的方向。

(3) 阻燃增塑剂 PVC 树脂具有自熄性，而多数制品由于配合大量的可燃性增塑剂而使其阻燃性显著下降。阻燃增塑剂兼备阻燃和增塑两种功能，赋予制品良好的阻燃增塑效果。一般来说，阻燃增塑剂的分子内含有 P、Cl、Br 等阻燃性元素，除 2.3、3、2.3.6 节介绍的磷酸酯类增塑剂和氯化石蜡、氯化脂肪酸酯类增塑剂外，最近，国内外相继报道了溴代邻苯二甲酸酯类阻燃剂的合成及应用研究报告，有望付诸工业化应用。

(4) 耐污染增塑剂 耐污染性是高填充 PVC 地板料和挤塑制品对增塑剂的基本要求。在耐污染方面，BBP 极具代表性，而苯甲酸酯类增塑剂也显示了独特的性能。迄今比较著名的产品如 Eastman 公司的 TexanolAS (2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 3 - 戊二醇异丁酸酯) 和 Velsicol 化学公司的 Benoflex131 (异癸基苯甲酸酯) 等。作为最新进展，

HulsAmerica 公司最近应市了两个牌号为 Nuoplaz6543 和 6159 的苯甲酸酯类耐污染增塑剂，前者设计用于地板料、壁纸、汽车嵌缝料等场合，后者则专门用于汽车内软制品。可以预计，伴随汽车及建筑装饰业的蓬勃发展，耐污染增塑剂的市场前景十分广阔。

## 第二章 分散剂的选择、检测、应用

### 第一节 分散剂概述

分散剂主要用来改善胶料中粉料的分散性。分散剂一般是混合物，主要组分有脂肪酸、金属皂、蜡、脂肪醇和树脂等，能提高胶料的流动性，改善炭黑、白炭黑及配合剂在胶料中的分散性，减少胶料喷霜倾向。

#### 一、炭黑胶料的分散剂

适用于炭黑胶料的分散剂主要是金属皂、树脂和脂肪酸酸等物质，如锌皂类分散剂在国内应用较多。分散剂通过内润滑、润湿粉料粒子或弹性体表面，使不同性质和不同品类的粉料粒子之间或粉料粒子与弹性体之间减小相对移动的阻力，改善粒子间的亲和性，使粒料均匀分散在胶料中，并改善胶料的加工性。

FS-97 为合成界面活性剂的金属皂基混合物，外观为白色或浅灰色粉末，50℃ 加热减量  $\leq 2.5\%$ ，800℃ 灰分 28% ~ 32%，pH 值 4.0 ~ 6.8。在如下配方（质量份）的大配合胶料中试验：100 份 30/70 天然橡胶/合成橡胶，55 份炭黑，2.3 份硫黄和促进剂，4.0 份氧化锌，3.0 份硬脂酸，4.5 份防老剂，21.5 份其他助剂。添加 1.5 份 FS-97 的胶料的分散度为 5.0，高于空白胶料 4.8 的分散度，添加 FS-97 胶料的  $S$  值（ $S$  为未分散开的配合剂颗粒的面积占检测面积的百分比）为 5.9，低于空白胶料 7.0 的  $S$  值。说明炭黑和配合剂的分散效果得到改善。由此还减少了胶料中配合剂喷霜的倾向，将混炼胶暴露在空气中存放一段时间，观察到加有 FS-97 胶料的表面析出物明显少于空白胶料。

$N$ -脂-1，3-丙二胺甘油二硬脂酸酯是具有表面活性的加工助剂，简称 SAPA。用加有 50 质量份炭黑的天然橡胶胶料试验，用扫描电子显微镜观察炭黑分散性。从加有 2 质量份 SAPA 的混炼胶表面上可以观察到炭黑聚集体的均相微扩散，而不含 SAPA 的空白混炼胶料呈现出块状的未分散炭黑聚集体。这就证明 SAPA 有助于炭黑分散。

炭黑分散剂也可由树脂等制得：首先将 30% ~ 80% 的氧化聚乙烯蜡、20% ~ 70%

C<sub>5</sub> 石油树脂和 0 ~ 10% 的氢化松香混合，接着在 80 ~ 120℃ 下熔融，最后冷却制片得产品。另外，分散剂 Afux42 由高级脂肪酸醚化物与表面活性剂复配制得，主要用作胶料填充剂与化学品的分散剂。

二、白炭黑分散剂

白炭黑一般与偶联剂并用，硅烷偶联剂能有效地降低白炭黑填料 – 填料间的相互作用，同时提高聚合物 – 填料间的相互作用。但是，硅烷偶联剂价格昂贵，促使人们研究低成本分散剂，分散剂降低填料 – 填料间的相互作用，有助于混炼，相应降低偶联剂的用量。

目前研究的分散剂尚无公布确切的化学组成，只知其类型，例如，PPT – HDI 是一种低成本的极性材料。采用典型的白炭黑填充的客车轮胎胎面胶（配方见表 4 – 2 – 1），测试 PPT – HDI 的性能。采用传辊筒混炼机混炼，混炼期间能量损耗测量值见表（4 – 2 – 2）。从表（4 – 2 – 2）中数据可以看出，添加分散剂能够降低能量消耗和胶料温度。在研究中还发现，随着偶联剂和分散剂添加量的大幅下降，混炼消耗的能量迅速增加。说明分散剂使白炭黑粒子迅速破裂，并能提供更快的填料搀和作用。另外，因为白炭黑具有绝缘的特性，造成白炭黑填充的胶料会产生静电。加入 3 质量份的 PPT – HDI 能够迅速消除静电。

表 4 – 2 – 1 白炭黑填充胶料配方

材 料	质量份	材 料	质量份
橡胶 Duradene 706	70.0	防老剂 6PPD	1.5
Buden1 207	30.0	MC 蜡	1.0
白炭黑 Hi Sil 233	65.0	防老剂 TMQ	1.0
偶联剂 Degussa X 505	12.5	芳烃油	25.0
炭黑 N 110	10.0	促进剂 CBTS	1.6
氧化锌	3.0	促进剂 DPG	2.0
硬脂酸	2.0	硫黄	1.6

表 4 – 2 – 2 混炼期间能量损耗和胶料温度

项 目	分 散 剂		项 目	分 散 剂	
	0 质量份	3 质量份		0 质量份	3 质量份
能耗/kW	3.38	3.27	温度/℃	144.4	141.7
/kW·h	0.608	0.573	探测器温度/℃	165	158.3

## 第二节 分散剂

### 一、分散剂 W 33

**化学成分** 高分子天然脂肪酸、脂肪酸酯和脂肪酸皂的混合物。

**物化性质** 灰褐色片状。芳香烃气味。

**制造方法** 将天然脂肪酸与其酯化物和皂化物复合制得。

**主要技术指标（橡胶用分散剂）**

指 标	数 值	指 标	数 值
密度（20℃）/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.2	酸值/（mgKOH/g）	20
灰分/%	21	滴点/℃	90

**应用方法** 用作天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶和丁腈橡胶胶料中的各种高配合量填料之间的分散剂。

在高填充胶料中配合量为 2－5 份。可以改善混炼胶料分散均一性。可以缩短混炼时间，特别是可以加快在开放炼胶机上的混炼。胶料在模具中流动性良好。在高填充非炭黑填料的鞋品胶料中特别有效。可使海绵胶料发泡均匀。可以降低密炼机的混炼温度。

### 二、分散剂 AFLUX

**化学组成** 脱水极性物和表面活性剂的混合物。

**物化性质** 浅棕色片状。

**制造方法** 高级脂肪酸醚化物与表面活性剂复配制得。

**主要技术指标（橡胶用分散剂）**

指 标	数 值	指 标	数 值
密度（20℃）/（g/cm <sup>3</sup> ）	0.9	灰分/%	1.2

**应用方法** 本品主要用作胶料中填充剂与化学品的分散剂。可提高胶料的塑性、流动性和挤出率，增加挤出或压光胶片的光滑性。可以确保胶料焦烧安全，并不破坏硫化体系。对硫化胶无污染性。通常配合量为 2～10 份。主要用于各种模型橡胶制品。

### 第三章 均匀剂的选择、检测、应用

#### 第一节 均匀剂概述

均匀剂又称均化剂，主要功能是促进不同极性、不同黏度和不同溶解度参数的聚合物之间的快速混合，并具有增黏、提高炭黑分散性等功能。

##### 一、均匀剂的组成、性质和制法

均匀剂大多是脂肪族树脂、环烷族树脂和芳香族树脂等不同极性的低聚树脂的混合物。均匀剂中的树脂含有易溶于混炼胶中弹性体的链段，包括脂肪烃、环烷烃和芳香烃的链段，有湿润性，能减少混炼能耗，并使不相容的组分容易混匀。

均匀剂一般为热塑性树脂，可以将脂肪烃树脂和芳香烃树脂等组分按特定比例融合一体、然后造粒而制得；也可以将不饱和芳香烃单体、环烷烃单体和脂肪烃单体经热聚合制得。

均匀剂的技术指标与增黏树脂大体相同，德国 Schill&Seilacher 公司的产品 Struktol40MS 和 60NS 的技术指标见表（4-3-1）。德国石油化工公司（DOG）的均匀剂 H501 为不饱和碳氢化合物的聚合体，外观为琥珀色颗粒，密度 1.1mg/cm<sup>3</sup>，软化点 95~105℃，灰分<0.1%。

表 4-3-1 struktol 系列均匀剂主要性质

名 称	40MS（F）	40MS	60NS（F）	60NS
组成	脂肪族、芳香族 树脂混合物	脂肪族、芳香族 树脂混合物	脂肪族树 脂混合物	脂肪族树 脂混合物
色泽	暗褐色	暗褐色	琥珀色	琥珀色
外观	片状	树脂状	片状	树脂状
软化点/℃	95~105	50~60	95~105	50~60

##### 二、均匀剂的应用和作用机理

不同的橡胶共混是进行橡胶改性的重要方法，例如，为改善通用二烯类橡胶（天

然橡胶、顺丁橡胶等)的耐臭氧性,可将它们与三元乙丙橡胶并用;为提高轮胎气密层的气密性,可将天然橡胶与氯化丁基橡胶共混并用。但不同胶种间存在着相容性、共硫化性和配合剂分散性等问题,异致并用胶硫化制品的物理机械性能大都比单一橡胶下降。但均匀剂能够提高橡胶并用体系的混合效果,在不影响胶料硫化性能和硫化胶物理性能的前提下起作用。表 4-3-2 为均匀剂对并用胶抗臭氧性的影响,可以看出,添加均匀剂的并用胶的抗臭氧老化效果优于不添加均匀剂的并用胶。在没有均匀剂存在的条件下,三元乙丙橡胶难以通过共混来改善天然橡胶的抗臭氧性。

表 4-3-2 均匀剂对并用胶抗臭氧性的影响

试 样 编 号		1	2	3	4
1 号烟片胶		90	90	80	80
三元乙丙橡胶		10	10	20	20
均匀剂 HZI <sup>①</sup>		—	10	—	10
耐臭氧试验 <sup>②</sup>					
5%伸长率	2h	无变化	无变化	无变化	无变化
	4h	A-3	A-2	A-2	无变化
	15h	A-4	A-4	A-4	无变化
10%伸长率	1h	A-1	A-1	无变化	无变化
	2h	B-2	A-2	A-2	无变化
	6h	C-4	A-3	B-4	A-4

①HZI 为烃树脂类物质。  
②臭氧浓度  $50 \times 10^{-6}$ , 40℃ (JISK6301)。

采用子午线轮胎气密层天然橡胶/氯化丁基橡胶(共混质量比 30/70)共混体系,研究了均匀剂的作用机理。从分子极性角度看,天然橡胶是非极性橡胶,而氯化丁基橡胶略显极性;从分子链段的活动性来看,天然橡胶分子链段上只有一个侧甲基,链段活动性强,氯化丁基橡胶分子链段上侧甲基质量分数很高,体积效应大,所以链段活动性较低。这些差异造成两种橡胶溶解度参数和界面张力差值较大。加入均匀剂后,由极性不同的多种物质组成的均匀剂能与两种橡胶的大分子产生分子级互容,加快了不同胶相间的渗透与扩散速度,起到“增加相容”的作用。均匀剂在加工温度下处于黏流态,其流动性大大高于橡胶,可以降低橡胶分子间摩擦力,起到润滑作用。测试结果表明,均匀剂使共混胶的分散度及均一性得到不同程度的提高;均匀剂还降低了混炼胶的黏度,改善胶料的加工性能,降低了炭黑混炼胶的混炼功率;适量的均匀剂对硫化胶的物理机械性能和硫化特性影响不大。

研究了均匀剂在轮胎胎面胶中的应用效果表明。胎面胶一般选用天然橡胶/顺丁橡胶/丁苯橡胶共混胶,3 种橡胶的分子量、黏度、溶解度参数不同,加入均匀剂后,

硫化橡胶的胶料分散度、抗撕裂性和耐磨性都有较大改善。

第二节 均 匀 剂

一、均匀剂 MS 和 NS

**化学组成** 芳香烃树脂、环烷烃树脂和脂肪烃树脂的复合树脂。

**物化性质** 是一种热塑性树脂。粒状。

**制造方法** 将不饱和芳香烃单体、环烷烃单体和脂肪烃单体经热聚合制得。或者将芳香烃树脂、环烷烃树脂和脂肪烃树脂按特定比例融合一体、再经造粒制得。

**主要技术指标**（橡胶用均匀剂）

	指 标		数 值	
	40MS	40MS	60NS	60NS
	低污染型	低污染型	非污染型	非污染型
外观	深棕色块状	深棕色粒状	琥珀色块状	琥珀色粒状
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.0	1.1	1.0	1.0
软化点/℃	55	100	50	100
灰分/%	0.5	0.5	0.5	0.5
溶解性	芳香烃	易	易	易
	脂肪烃		易	易
	氯化烃	易	易	易

**应用方法** 可以用于各种橡胶或聚合物之间的分散均匀剂。对不同极性或黏度的聚合物之间的互混都能起到均匀分散的作用。对于单一聚合物的物料可以增进韧性，改善胶料光滑性，有助增强物料的分散。还可以有助于再生胶粉或短纤维填料的润湿和分散。配合量为4~6份。均匀剂还可以有效缩短混炼周期，节省能源，增加胶料的自黏性。本品在降低胶料黏度的同时并不损失硫化胶的硬度，有助提高黏合强力。配用均匀剂可以减小胶料批次间的误差。

二、均匀剂 TH

**化学组成** 脂肪烃和芳香烃树脂的混合物。

**物化性质** 热塑性树脂。

**制造方法** 将脂肪烃树脂和芳香烃树脂按特定比例复合即可制得。

**主要技术指标**（橡胶用均匀剂）



指 标	数 值		指 标	数 值	
	TH10	TH20		TH10	TH20
外观	琥珀色片状	深棕色片状	溶解性	脂肪烃	溶 溶
密度（20℃）/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.0	1.1		芳香烃	溶
软化点/℃	100	105		氯化烃	溶 溶
灰分/%	2	2			

**应用方法** 主要用作多数橡胶或聚合物的均匀剂和增黏剂。用于非极性橡胶或缺黏性的橡胶相互之间互混，可以有效达到物料均一化的目的。也可以用于单一聚合物与再生胶粉或短纤维增强填料之间的润湿与分散。还是一种性能良好的增黏剂。胶料中配加本品后可以减小混炼胶批次之间性能的误差。可以改善压出胶片的平滑度。

## 第四章 增黏剂的选择、检测、应用

### 第一节 增黏剂的概念

黏性是材料表面的基本化学性质。特别是轮胎工业，未硫化胶表面都必须具有一定的黏性或初始黏附力，才能将轮胎的各个部件胶料通过黏贴结合一体，直至成型。如果胶料缺乏黏性，特别是合成橡胶胶料，半成品胶件不仅因蠕变使尺寸变形，而且会因成型时的膨胀引起胶件黏贴部位脱开。解决胶料缺黏的传统方法是在黏贴、成型时涂刷汽油或胶浆进行增黏。这种增黏方法的结果，不仅因溶剂挥发造成污染环境、损害健康，而且由于溶剂挥发不完全被包存于轮胎体内，轮胎在行驶时生热会导致残存溶剂气化、鼓泡、增压，造成毁胎事故。所以开发和配用增黏剂，可以去除传统的涂浆工艺，实现混炼－压延－黏贴－成型联动化，改善环境，提高缺黏的合成橡胶的应用比例，确保轮胎质量。

在橡胶工业中，黏性（tack）被定义为两个未硫化胶片在低压力短时间接触后的耐分离的能力，或将这种条件压合的胶片剥离开来所做的功。按照定义，试验用的两个胶片应为同质胶料，所以又称为自黏性（autohesion），在轮胎生产中又特称为成型黏性（buidingtack）。

### 第二节 增黏剂的分类

胶料黏性的大小与所用橡胶的品类、化学结构和配合剂有关。对于缺乏自黏性的合成橡胶，如丁苯橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶、顺丁橡胶，为了提高其黏性和配用比例，在胶料中必须添加一些可以增加其黏性的树脂物质，即增黏剂（ackifier）。增黏剂品类很多，可以分成天然和合成两大类，见表4-4-1。

在各类增黏剂中，合成类比天然类增黏性能高；在合成增黏剂中，非热反应性烷基苯酚－甲醛树脂的初始增黏性能是石油树脂类增黏剂的2~3倍；而烷基苯酚－乙炔树脂和改性烷基酚醛树脂都属于长效、耐湿热的高性能超高增黏剂，将成为轮胎工业的首选增黏剂。

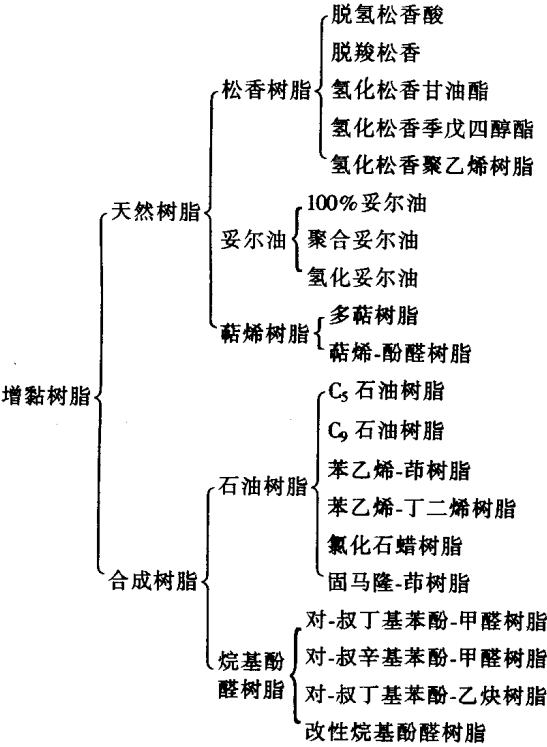


表 4-4-1 橡胶增黏剂分类

第三节 增黏剂的增黏机理

用作增黏剂的烷基酚醛树脂在化学结构上有 3 个特点：一是烷基处于酚羟基的对位，而树脂分子用对位烷基封端，这就决定了这种烷基酚醛树脂具有非热反应性质，即在硫化温度下不会发生化学反应；二是烷基上存在有叔碳原子，使烷基成支化结构，而且叔碳越多，支化度越高，树脂与橡胶的相容性越好；三是树脂存在有酚羟基的强极性结构，具有形成氢键的能力。

从试验得知，在胶料中配加低于 0.75 份这种增黏剂，并不显示出增黏性能。只有配合量达到 0.75 份才开始显示出增黏性能，而且随配合量增加，胶料黏性也增加。如果配合量达到 2 份，会出现黏性最佳值。这个事实说明，按分子尺寸，这时可以通过酚羟基的极性力在胶料界面部位形成一个氢键网络结构，从而获得最佳黏性。实际上，这时的特定量的增黏剂增加了胶料的内聚强度（cohesion strength）。虽然这类树脂因氢键作用自身具有内缩聚结构（见图 4-4-1）但是一旦混炼温度升高到相当于树脂的软化点，树脂的内缩聚结构被破坏而熔化。待树脂熔化后，塑化了的橡胶就作为一种流动载体（carrier-mobilizing），将增黏剂分子均一分布于胶料并带至其表面，当

两个这样的胶片产生接触 (contacting), 并在其界面通过相互穿插的氢键形成桥接 (bridging), 使两个胶片黏贴一体。这就是说, 这类增黏剂因氢键作用而增加了胶料的内聚强度。由此可以认为, 0.75 份可以视作开始形成氢键网络的最低量, 当然实用胶料添加这个量是不行的, 因为这还不能形成有效的氢键网络, 如图 4-4-1 所示。如果胶料中对叔丁基酚醛树脂增黏剂配用量不足, 胶料界面未形成有效氢键网络, 缺乏黏性 [图 4-4-2 (a)]; 如果配加足量的增黏剂, 在胶料界面形成了有效的氢键网络, 具有最佳的黏性 [图 4-4-2 (b)]。通常的实用胶料中, 增黏剂最好配合 2~6 份, 可以使胶料具有最佳的表面极性, 产生最佳黏性。

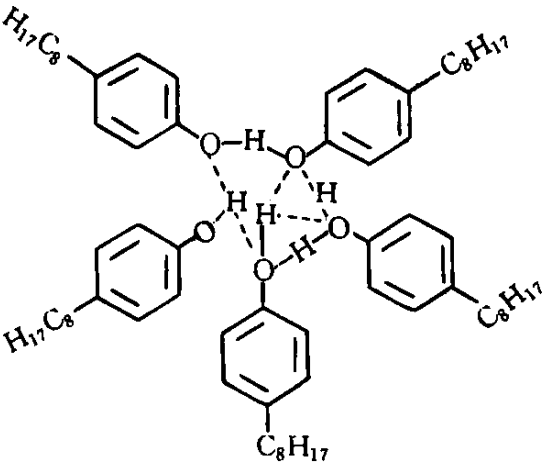


图 4-4-1 烷基酚醛树脂增黏剂的内缩聚结构

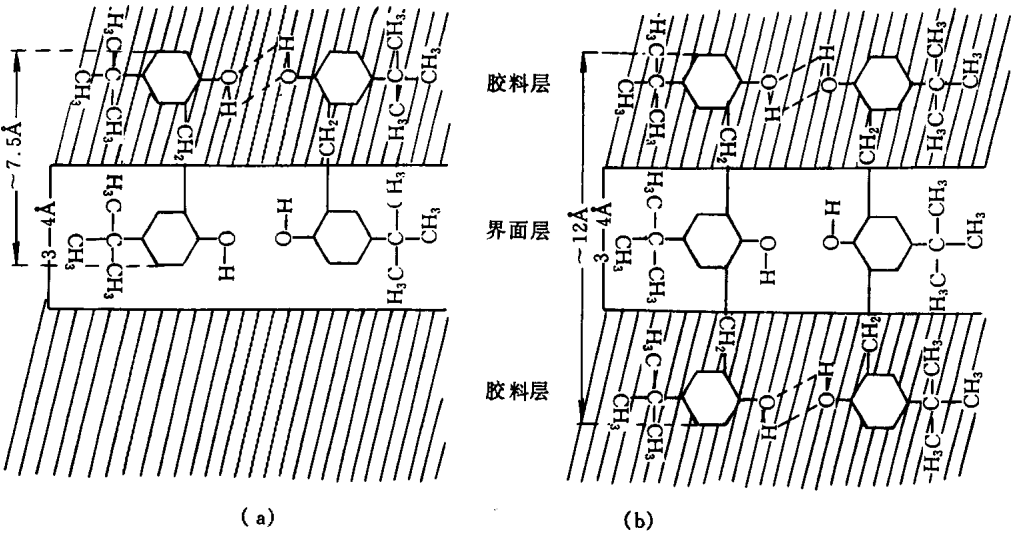


图 4-4-2 对叔丁基酚醛树脂氢键网络示意  
(1 Å = 0.1 nm)

烷基酚醛树脂在胶料中除了起增黏剂作用之外，因属于热塑性树脂，还起增塑剂作用，又因分子中烷基的支化度高，与橡胶相容性好，也可起软化剂作用。

第四节 增黏剂的选用和测试方法

一、增黏剂的运用

作为有效的橡胶增黏剂应具备以下几个条件：①与橡胶基质的相容性大，即增黏剂与橡胶的溶解度指数（SP 值）相近；②增黏剂本身具有很强的黏着性；③增黏效果持久且随时间的变化小；④不减低硫化速度及硫化胶的物理化学性能。

表 4-4-2 为部分合成橡胶的 SP 值。增粘剂的 SP 值根据表 4-4-3 和下式计算。

表 4-4-2 合成橡胶的 SP 值

合成橡胶	SP 值		合成橡胶	SP 值	
	理论值	实测值		理论值	实测值
硅橡胶（聚二甲基硅氧烷）	7.3	7.3	丁苯橡胶 60-40	8.6	8.5~8.7
丁基橡胶		7.7	聚硫橡胶		9.0~9.4
天然橡胶	8.15	7.9~8.1	顺丁橡胶	8.5	8.8
丁苯橡胶 <sup>①</sup>			氯丁橡胶	9.38	9.05
85-15	8.48	8.5	丁腈橡胶	9.25	9.4~9.5
75-25	8.54	8.4~8.6			

①包括 3 种不同的共聚比例。“85-15”表示其组成中 85%为丁二烯、15%为苯乙烯，余此类推。

二、增黏剂的测试

国内目前测定自黏性尚无统一标准，习惯采用剥离的方法来测定，初始黏性的测法如下。

1. 试样的制备

按配方准备胶料，混炼后在开炼机上压成 2.0mm 的胶片，胶片表面应光滑平整；下片后将胶片的一面用塑料薄膜贴敷，另一面用医用胶布贴敷，以保护新鲜表面；停

放 3~4h, 然后沿压延方向将胶片裁成 250mm×30mm 的长条形试样, 每个配方取 3 个平行样。

2. 测定

测定时分别取每个配方的两个试片, 轻轻揭去塑料垫布 (留下端部以便夹具夹持), 仔细把两个试片对贴, 在同一水平面上用压辊滚动压实, 然后施加 19.62N 负荷, 停放 2min; 用强力试验机以 50mm/min 测剥离强度。每个配方作 3 个平行试验, 取其平均值。

(1) 暴气试验 分别取每个配方的两个试片, 揭去塑料垫布 (留下端部以便夹持), 室温暴气停放 (如湿度 42%, 温度 22℃下分别暴气 24h、48h、72h 和 120h 等) 到达规定时间后, 按上述 2 的测定方法测定。

(2) 润热黏性试验 与暴气试验过程类似, 老化条件为较高温度、较高润度 (如 80% 润度, 40℃或 80℃)。

(3) 热老化黏性的测定 将揭去塑料垫布的试片在热老化箱内停放 (如 80℃、90℃, 停放 2h 或 3h), 待冷却后, 按上面 2 的方法测定黏性。

表 4-4-3 分子引力常数 (25℃)

取代基	常数 G	取代基	常数 G	取代基	常数 G	取代基	常数 G
—CH <sub>3</sub>	214	共轭双键	20~30	苯基	735	(Cl)—CCl <sub>3</sub>	250
—CH <sub>2</sub> —	133	活泼氢	80~100	亚苯基 (邻、对、间位)	658	Br	340
 —CH—	28	—O—	70	萘基	1 146	I	425
		—CO—	275	五环	105~115	S	225
 —C— 	-93	—COO—	310	六环	95~105	SH	315
		—CN	410	Cl (一个)	270	ONO <sub>3</sub>	~440
CH <sub>2</sub> ==	190	Cl (平均)	260	(Cl) \ CCl <sub>2</sub>	260	NO <sub>3</sub>	~440
—CH==	111	CH≡C—	285				
\ C== /	19	—C≡C—	222				

SP = dΣG / M

式中 d——增黏剂的密度;  
ΣG——增黏剂分子中原子和原子团的分子引力常数( G )的总和;  
M——增黏剂的分子量。

三、增黏剂类型介绍

1. 松香类树脂

松香为透明的玻璃状脆性物质，根据制法不同有脂松香、木松香和妥儿油松香等品种。服松香系由松树切割后分泌出的树脂制得；木松香由溶剂抽出松树的根或枝块而得；妥儿油松香是制造硫酸盐木浆或牛皮纸浆时的副产物。

松香是多种树脂酸的混合物，有 9 种以上的异性体，主要成分是松香酸。图 4-4-3 为松香酸和其他树脂酸的失系。由于松香系天然产物，故组成随松木种类、树龄、产地、季节、制造工艺等多种因素而异。

松香的分子结构中既具有能与烃类良好相容的氢化菲核，又含有高极性的羟基，因此有着广泛的溶解性能，从正烷烃到低级醇类中均可溶解，而且对弹性体有着良好的相容性。松香中的各种树脂酸在纯物质时熔点范围为 160~170℃，但在互混状态时则为软化点 70~80℃的不定形树脂状，这正好在增黏刻的使用范围。此外，由于松香中含有立体障碍大的氢化菲核，使其对高分子化合物有很大的增塑效果，这些宝贵的性能是其他增塑剂所无可比拟的。

松香中的树脂酸，有的含有共轭双键（如松香酸），故反应性高，不稳定，易氧化。为了提高其耐氧化性能，可将松香改性，改性的方法一般有 3 种：①通过加氢反应制成二氧化（或四氢化）松香酸（氢化松香）；②通过歧化反应形成苯核，失去共振能，成为稳定的脱氢松香酸（歧化松香）；③通过聚合失去共轭双键，成为稳定的聚合松香。表 4-4-4 为改性松香与未改性松香耐氧化性能的比较，可以看出改性的效果是很明显的。

表 4-4-4 改性松香与未改性松香的抗氧化性比较

松香种类	吸氧后的质量增加率/% <sup>①</sup>	松香种类	吸氧后的质量增加率/% <sup>①</sup>	松香种类	吸氧后的质量增加率/% <sup>①</sup>
脂松香	9.40	25% 聚合松香	1.01	80% 聚合松香	0.29
木松香	9.26	歧化松香	0.46	氢化松香	0.20

①在 2.1MPa 的氧气中，25℃下经 7 天后的质量增加率。

松香中的羧酸在苛刻条件下能成为形成过氧化物游离基的起点，为避免这一危害，一般是将其做成各种醇类的酯化物，即松香酯，从而将羧基掩蔽起来，松香酯与松香一样也是一种效果良好的增黏剂，其性能随软化点而异，软化点低者黏附力大，内聚力低，软化点上升则性能向相反方向转化。松香及松香酯的共同缺点是耐热性差。表 4-4-5 为各种松香酯的软化点。

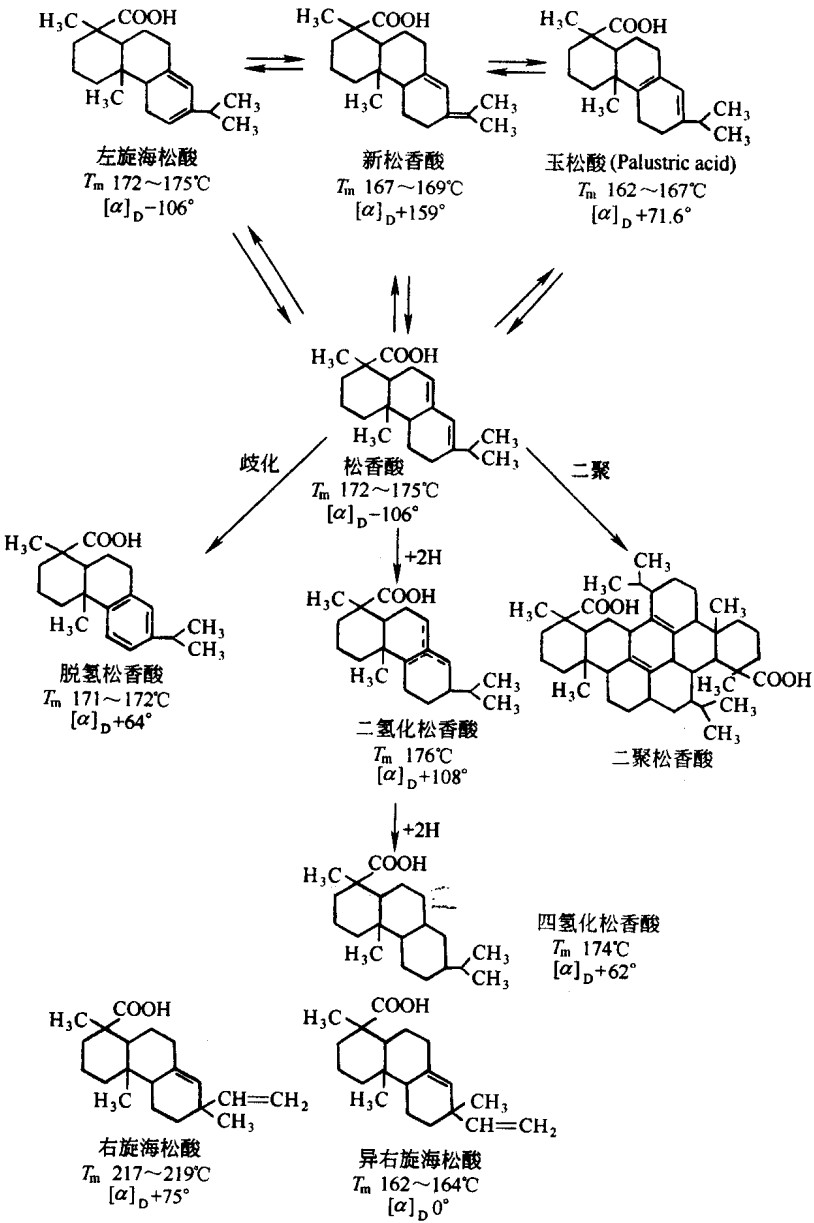


图 4-4-3 松香中的树脂酸及其异性化的关系

山西省化工研究所自行研制生产的 207 树脂系改性妥尔油松香树脂，软化点 55 ~ 68℃。用作天然橡胶和合成橡胶的增黏剂，与橡胶具有良好的相容性，并具有软化剂的功效。用于子午胎和斜交胎的生产，增加胶料黏性，提高成型质量。

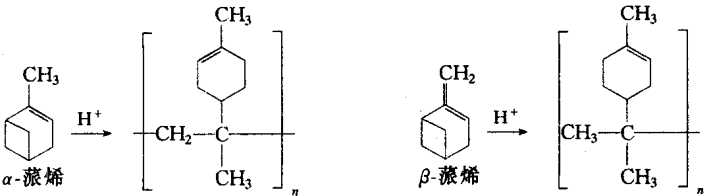


表 4-4-5 各种松香酯的软化点

松香酸种类	醇的种类	软化点/℃	松香酸种类	醇的种类	软化点/℃
松香	甲醇	膏状	25% 聚合松香	二甘醇	65 ~ 80
氢化松香	二甘醇	膏状		乙二醇	71 ~ 79
过氢化松香	三甘醇	膏状		丙三醇	100 ~ 110
	乙二醇	48 ~ 58		季戊四醇	117 ~ 127
	丙三醇	82 ~ 88		季戊四醇	170 ~ 180
	季戊四醇	95 ~ 105	80% 聚合松香		

2. 萜烯树脂

松节油中含有大量萜烯，将其中的  $\alpha$ -蒎烯和  $\beta$ -蒎烯分离出来，分别在阳离子树脂催化下聚合，经酸化、分离、脱溶剂后制得  $\alpha$ -蒎烯聚合物和  $\beta$ -蒎烯聚合物，反应式如下：

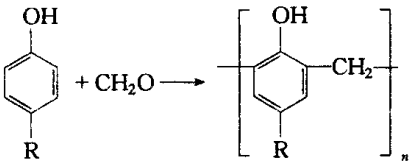


这些树脂主要用作浅色橡胶制品的增黏剂。与天然橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和聚异丁烯的相容性良好。

3. 烷基酚醛树脂

用作橡胶增黏树脂的烷基酚醛树脂是对烷基苯酚-甲醛树脂及其改性树脂。习惯上也将对叔丁基苯酚-乙炔树脂纳入这一类树脂的范围。

(1) 对烷基酚醛树脂 在酸性催化剂存在下，将对烷基苯酚与甲醛缩合而得树脂，系热塑性树脂。常用的品种是对叔辛基酚醛树脂（简称 203 树脂，软化点 85 ~ 100℃）和对叔丁基酚醛树脂（简称 204 树脂，软化点 130 ~ 157℃）。反应式如下：

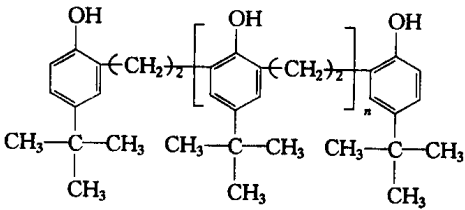


树脂分子结构上存在酚羟基极性结构，具有相互形成氢键的能力，而胶片的表面

上都均匀地分布着增黏树脂，就会在胶片界面部位形成氢键网络结构，使胶片粘贴成一体。所以，酚醛树脂的增黏性能明显优于石油树脂。203 树脂和 204 树脂中的烷基都是支化结构，存在着叔碳原子，与橡胶的相容性好，尤其是 203 树脂比 204 树脂的烷基支化度大，所以，特别能增加胶料的初始黏性。但这种初始黏性会因胶料中芳烃类增塑剂向表面迁移而下降。

203 树脂和 204 树脂可以用于天然橡胶和合成橡胶，制造轮胎、输送带、胶管、胶辊和电线电缆等。推荐用量 2~6 质量份。除具有增黏剂作用外，还具有增塑剂和软化剂的作用。

(2) 对叔丁基苯酚-乙炔树脂 德国 BASF 公司生产的 Koresin 树脂系对叔丁酚与乙炔催化聚合而制得的树脂，结构式如下：



Koresin 的指标如下：外观为黄褐色粉末或颗粒，水分质量分数  $\leq 0.005\%$ ，灰分质量分数  $< 0.5\%$ ，软化点  $125 \sim 145^\circ\text{C}$ ，pH 值 6~8，密度  $1.02 \sim 1.05\text{g/cm}^3$ 。

Koresin 树脂与其他树脂的增黏性见表 16-20。加入不同增黏树脂的胶料的初始黏性相当，均明显高于空白胶料。经过暴气试验后，加 203 树脂的胶料黏合强度下降较快，加 Koresin 的胶料的自黏性保持良好。经湿热老化后，加 Koresin 树脂的胶料仍保持良好的自黏性。从热老化结果看，加入不同增黏树脂的胶料无明显差别。在车间生产时，胶料自黏性和互黏性能结果与表 4-4-6 是一致的。Koresin 树脂还是比较好的加工助剂，可降低胶料的混炼能耗，改善胶料的加工性能。

Koresin 树脂是优秀的长效增黏树脂，能使胶料在数周之内保持良好的成型黏性。适用于需要高黏性的未硫化胶，如轮胎胶料、翻胎胶料、V 型带、胶管、胶辊、橡胶衬里等。配合量 2~5 质量份。用密炼机混炼，在高于  $130^\circ\text{C}$  时与软化剂一起在混炼初期加入。也可用其 2%~50% 的溶液涂于胶料表面来增黏。

(3) 改性烷基酚醛树脂 改性烷基酚醛树脂是以不同结构的烷基酚与甲醛和改性剂经多步缩合制得的产品。为黄色至棕褐色的热塑性树脂。我国山西省化工研究所生产的 213 树脂和 219 树脂及常州常京化学有限公司生产的 TKM 系列树脂都属于这类产品。

这类产品具有长效、耐湿热、高增黏的特点，具有与 Koresin 树脂类似的性能，对热老化和湿热老化后胶料的黏性具有良好的保持性。适用于轮胎、翻胎、输送带等。特别当橡胶半成品部件存放时间过长，环境湿度过大或存放温度过高时，改性烷基酚醛树脂比 203 树脂和 204 树脂的黏性保持率好，胶料黏性不会很快下降，半成品部件合格率高。

表 4-4-6 加入不同增黏树脂的胶料的自黏性/ $\text{KN}\cdot\text{m}^{-1}$

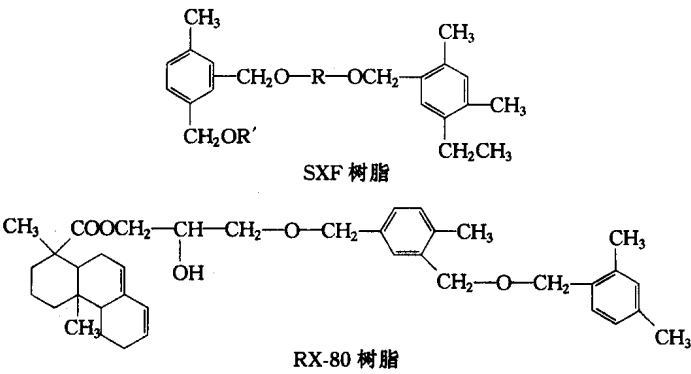
项 目	空 白	203 树脂	204 树脂	Koresin 树脂
初始黏性	0.46	撕不开 <sup>①</sup>	撕不开	撕不开
暴气试验（相对湿度 42%，27℃）				
24h	0.33	撕不开	撕不开	撕不开
48h	0.28	0.66	0.96	撕不开
72h	0.23	0.58	0.83	1.20
120h	0.12	0.35	0.70	0.96
240h	0.08	0.23	0.55	0.85
湿热老化试验（相对湿度 80%，32℃）				
24h	0.10	0.90	撕不开	撕不开
48h	0.10	0.40	0.53	0.87
热老化试验（90℃，3h）	0.80	1.35	1.40	1.38

①由于该试验属非标准试验，“撕不开”表示黏合强度超过试样本身的强度。以上数据系国泰轮胎有限公司测定结果。

注：胶料配方（质量份）天然橡胶 100，炭黑 45，增黏树脂 4，其他 11。

4. 改性二甲苯树脂

改性二甲苯树脂的主要品种是 SXF 树脂和 RX-80 树脂。两个树脂的结构式如下：



用间二甲苯与甲醛在酸催化下反应制得二甲苯树脂，再经多元醇醚化，制得 SXF 树脂。该树脂的软化点（环球法）为 75 ~ 105℃，酸值 < 7.5mgKOH/g。

SXF 树脂具有增黏和增塑的作用，还能抗胶料表面氧化，促进粉料分散。

RX-80 树脂是以二甲苯甲醛树脂为主体，在催化剂存在下与松香和甘油进行酯化和醚化反应而制得，软化点 85℃左右。RX-80 在橡胶中以增黏为主要功能，另具补强、增塑等多种功能。RX-80 结构中的羟甲基和醚基与橡胶之间能形成化学键或氢键，起到增黏作用；酯基起到软化和增塑作用；在硫化时，RX-80 能进一步缩合，具有一定的补强作用。

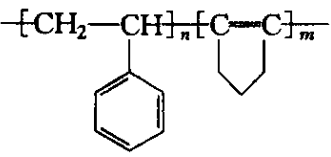
RX-80 适用于天然橡胶和各种合成橡胶，制造胶鞋、轮胎、胶带，也可用于胶黏剂、胶黏带、压敏胶的制造。对纸、布、化纤织物、玻璃纤维有良好的黏合性能。

5. 石油树脂

用作增黏剂的石油树脂主要是 C<sub>5</sub> 树脂和苯乙烯-茛树脂。这些树脂的增黏效果比古马隆-茛树脂高，但比烷基酚醛树脂增黏效果低。

关于 C<sub>5</sub> 树脂的制法和性质参见软化剂。

苯乙烯-茛树脂结构式如下：



苯乙烯-茛树脂为浅黄色片状物，技术指标见表 4-4-7。它可用作天然橡胶和合成橡胶的增黏剂和增强剂，特别推荐用在低塑性或需大量填充剂的配方中。

表 4-4-7 苯乙烯-茛树脂技术指标

指 标	90 型	100 型
软化点（环球法）/℃	90~10	100~115
灰分/%	≤0.2	≤0.2
加热减量/%	≤0.2	≤0.2
水萃取液 pH 值	5~8	5~8
溴值/gBr <sub>2</sub> ·(100g) <sup>-1</sup>	60	60

第五节 增 黏 剂

一、古马隆-茛树脂

古马隆-茛树脂是工业上最早（1890 年）大量生产的人造树脂，当时作为松香的代用品。古马隆-茛树脂的主要用途是作为橡胶的软化剂，此外还用 in 清漆、油墨、地板漆、电气绝缘材料、纸张涂层以及热固性塑料的改性剂等方面。古马隆-茛树脂对天然橡胶的作用并不十分显著，但合成橡胶加入此树脂后可使胶料的可塑性、黏性增加，并改善填充剂的分散性。因此随着合成橡胶用量的不断增加，对古马隆-

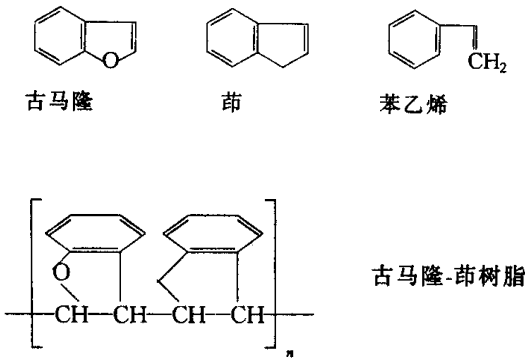
茛树脂的需要量也越来越大。

古马隆 - 茛树脂主要是从煤焦油的溶剂石脑油馏分制得的，是古马隆（Coumarone）、茛（Indene）、苯乙烯、环戊二烯等的共聚体。随着聚合条件的不同，而得到形形色色的具有不同性质和分子量的树脂。这些树脂都具有很类似的性质，惟有软化点不同是它们的主要差别。古马隆 - 茛树脂是热塑性的树脂，耐热和耐化学性良好。与大多数有机溶剂相溶，与蜡的混合性良好。

古马隆 - 茛树脂是橡胶极重要的配合剂，软化点低的树脂作为生胶的增黏剂、软化剂以及填充剂的分散剂等；软化点高的硬质树脂是良好的有机补强性填充剂。总之使用古马隆 - 茛树脂可以改善橡胶的加工性。古马隆 - 茛树脂在化学上是中性的，能耐弱的酸或碱，对硫化过程影响小，不变质。所以不会引起橡胶的老化，白色制品也能使用，而且效果比一般软化剂好。

（一）古马隆 - 茛树脂的制法

古马隆（氧茛）和茛均为无色油状液体，沸点分别为 172℃ 和 182℃。古马隆和茛的分子结构和苯乙烯有极类似的地方，分子内都含有双键，故均能进行聚合反应。



182℃两个馏分，前者大部分是古马隆，后者主要是茛。然后分别单独的或按任意比例混合进行聚合。所以古马隆-茛树脂随着原料的种类和制法的不同，有硬度（软化点）、透明度、色泽、溶解度、极性等不同的形形色色的制品。

聚合过程是一个强烈的放热过程，因此在聚合反应中往往加入稀释剂，以防止茛等在聚合时放热过猛。

为了改善古马隆-茛树脂的耐光性，防止透明的制品变黄，在生产古马隆-茛树脂时，可采用加压氢化、漂白土处理或添加酚类抗氧化剂等方法。

## （二）橡胶用古马隆-茛树脂的性质和应用

古马隆-茛树脂相对密度为 1.08 ~ 1.14，折射率 1.60 ~ 1.65，化学上是中性的，不皂化，能耐弱的酸碱（在 pH 值为 4 ~ 11 的范围内是稳定的），耐光性好，与盐类的溶液也不发生作用。无毒，碘值一般为 23 ~ 39gI<sub>2</sub>/100g，电绝缘性良好。古马隆-茛树脂对热是稳定的，在不太高的温度下经长时间其性质是永久可塑性的，尤其是黏度不会变化。但在 275 ~ 300℃ 的温度下即开始发生吸热分解，分解为分子量较低的聚合物及古马隆、茛等单体，但是冷却后又稳定下来，不会继续发生分解。对大多数溶剂、油脂、蜡类该树脂是可溶的或是可混合的。改性古马隆-茛树脂也能溶于乙醇等醇类和石油溶剂。由于古马隆-茛树脂的品质不同，与各种橡胶的相容性也有差异，在 107℃ 用开放式炼胶机混炼时与 SBR、NBR、IIR、CR、聚硫橡胶、BR、硅橡胶、聚乙烯等均能以不同的比例相容。

橡胶用古马隆-茛树脂根据软化点的不同，大致可以分为 3 类。

软化点 5 ~ 35℃ 的黏稠液体，用作天然橡胶和合成橡胶（除 IIR 外）的软化剂和增黏剂，再生橡胶的再生剂。

软化点 35 ~ 75℃ 的为带黏性的固体，主要作为橡胶的软化剂，增黏剂或辅助补强剂等。

软化点 75 ~ 135℃ 的为脆的固体，作为橡胶的有机补强剂及辅助软化剂。高软化点的树脂作为透明橡胶制品的有机补强剂是很好的。在高软化点的树脂中还可以加入石油系软化剂使软化点降低，从而扩大使用的范围。

古马隆-茛树脂与橡胶相容性良好，是溶剂型软化剂。同时与橡胶不起化学反应，是纯粹的软化剂。古马隆-茛树脂能起到无机填充剂和橡胶之间的良好“润湿”作用，显著地改善填充剂的分散性。古马隆-茛树脂对硫具有强的溶解力，能与其质量 50% 的硫混容，并清晰透明。由于能帮助硫的分散，从而防止了局部的不均匀硫化 and 焦烧，提高了硫化胶的物理性能。古马隆-茛树脂还能使橡胶制品表面光洁，易于脱模，从而提高了制品耐酸碱及海水的能为。同时古马隆-茛树脂能使合成橡胶具有像天然橡胶那样的自黏，因此能提高制品的拉伸强度和抗撕裂性，且使制品的疏水性更强。

在 SBR 中加入 10 ~ 20 质量份古马隆-茛树脂，在用微粒碳酸钙增量的情况下，能使拉伸强度和伸长率得到显著改善。对补强性炭黑、二氧化硅、白土等补强性高的填充剂，则反有使补强性下降的倾向。

古马隆－茛树脂在 SBR、NBR 和 CR 中的应用效果如表 4－4－8，表 4－4－9 和表 4－4－10 所示。对于 IIR，碘值高的古马隆－茛树脂是不适宜的。在再生橡胶的生产上古马隆－茛树脂可以和再生活化剂并用，所得到的再生橡胶拉伸强度大，抗磨耗也良好。因为古马隆－茛树脂是完全热塑性的树脂，所以用量多的制品在高温时会软化、在低温时又会硬化，曲挠性也会变差，所以在温度范围变化较大的场合使用的制品，要注意其用量。

表 4－4－8 SBR 填充锌钡白时古马隆树脂的效果

配方/质量份		硫化条件（158℃，15min）				
SBR	100	树脂添加量/质量份	0	10	20	40
锌钡白	207.5	300%定伸强度/MPa	1.90	1.04	1.04	0.52
氧化锌	10	500%定伸强度/MPa	—	3.11	1.90	10.39
古马隆－茛树脂	变量	拉伸强度/MPa	3.27	4.31	10.51	12.25
硫	2.5	伸长率/%	400	540	715	870
DM	0.5	硬度（邵氏 A）	58	55	49	39

表 4－4－9 NBR 中古马隆树脂的效果

配方/质量份	NBR	100	100
	古马隆－茛树脂 <sup>①</sup>	—	25
	FT 炭黑 <sup>②</sup>	50	50
	氧化锌	5	5
	硬脂酸	1	1
	硫	1.25	1.25
	DM	1.5	1.5
	ML <sub>4</sub> －100℃ <sup>③</sup>	119	67
硫化条件		152℃，30min	
性能	300%定伸强度/MPa	7.23	3.44
	500%定伸强度/MPa	—	7.58
	拉伸强度/MPa	12.40	17.22
	伸长率/%	400	600
	硬度（邵氏 A）	70	60

①软化点 20～28℃。

②细粒子热裂炭黑。

③在 100℃下，4min 后的门尼黏度。

表 4-4-10 CR 中古马隆树脂的效果

配方/质量份	CR	100	100	100
	古马隆-茛树脂			
	(软化点 20~28℃)	—	10	—
	(软化点 99~107℃)	—	—	10
	XICMgO	4	4	4
	碳酸钙 <sup>①</sup>	25	25	25
	硬脂酸	0.5	0.5	0.5
	氧化锌	1	1	1
	威氏可塑度	205	137	150
硫化条件		157℃, 15min		
性能	300%定伸强度/MPa	2.75	2.06	1.89
	500%定伸强度/MPa	5.16	4.14	4.30
	拉伸强度/MPa	17.22	15.85	20.58
	伸长率/%	810	860	910
	硬度(邵氏 A)	61	55	55

①用脂肪酸表面处理过的微粒碳酸钙。

在使用古马隆-茛树脂时首先要注意它的软化点和色泽，然而对合成橡胶来说仅以软化点并不能完全体现树脂的性质。因此，将 7 质量份树脂和 3 质量份 Nujol（一种苯胺点为 103~105℃的白色矿物油）混合，然后测定加热时的溶解温度即浑浊点。并且将浑浊点作为古马隆-茛树脂与橡胶相容性的一个指标（见表 4-4-11）。

表 4-4-11 古马隆-茛树脂的浊点

浑浊点/℃	软化点/℃	相对密度	浑浊点/℃	软化点/℃	相对密度
0	84.5	1.09	62	150.1	1.14
46	120.8	1.13	93	102.1	1.08
49	134.5	1.13	113	133.3	—

浑浊点低的树脂有延迟硫化的倾向，在用量增多的时候这种倾向更加明显，通过碘值的测定考虑是不饱和成分所致。另一方面，古马隆-茛树脂的浑浊点与橡胶的 Williams 可塑度有密切的失系。

二、石油树脂

石油树脂又称烃类树脂，是以石油裂解副产的 C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub> 以上的液态不饱和烃为原



料制得的树脂。根据原料和聚合方法的不同，一般分为 4 大类：C<sub>5</sub> 树脂（又称脂肪烃树脂）、C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub> 树脂（脂肪烃－芳香烃树脂）、C<sub>9</sub> 树脂（芳香烃树脂）和环烷烃树脂。

1. 石油树脂的生产和性质

一般将所需要的馏分在三氯化铝等催化剂存在下聚合，然后加入石灰乳破坏催化剂，再经水洗、减压蒸馏（除去未聚合的轻馏分）而得成品石油树脂。用 C<sub>5</sub> 馏分聚合就制得 C<sub>5</sub> 树脂，用 C<sub>9</sub> 馏分（主要是各种甲基苯乙烯、茚及衍生物、丙烯基衍生物和古马隆等）聚合就制得 C<sub>9</sub> 树脂，由 C<sub>9</sub> 和 C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub> 馏分共聚就制得 C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub> 树脂，将环戊二烯组分聚合就制得环烷烃树脂。

软化点是衡量石油树脂性能的重要指标之一，它取决于分子量。橡胶工业常用石油树脂的软化点为 90～110℃，相对分子质量在 1000～1400 之间。石油树脂易溶于石油系溶剂，与橡胶具有较好的相容性。

2. 石油树脂在橡胶中的应用

石油树脂是天然橡胶和合成橡胶价廉物美的助胶，作为软化剂使用，加入 5～10 质量份后能明显地改善橡胶的混炼，并提高胶料的塑性和黏性；石油树脂作补强剂时，配合 10～15 质量份可使橡胶的拉伸强度和扯断伸长率分别提高 10%～30%。

石油树脂一剂多能，兼具软化、增黏等多种功能。因为石油树脂的酸值小，对硫化过程的干扰少。C<sub>5</sub> 石油树脂与二甲苯树脂的物理性能见表 4-4-12，胶料性能见表 4-4-13。加有石油树脂的丁基橡胶硫化胶 105℃热永久变形小，说明硫化橡胶使用后期变形小，有利于提高使用寿命。石油树脂还使硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均有提高。实际应用中还发现，加有 C<sub>5</sub> 石油树脂的丁基橡胶胶料挺性好，完全可以用于丁基橡胶内胎的生产中。

表 4-4-12 C<sub>5</sub> 石油树脂和 SXF 树脂物理性质

品 种	软化点/℃	酸值/mgKOH·g <sup>-1</sup>	灰分/%
C <sub>5</sub> 石油树脂	70～100	≤0.5	≤0.1
二甲苯树脂 SXF	75～90	≤7.5	—

三、煤焦油和沥青

1. 煤焦油

煤焦油为黑色黏稠液体，具有强烈的特殊臭味。在常温下相对密度大于 1.10。煤焦油的成分极为复杂，其中已经查明的化合物在 400 种以上，主要有萘（平均占 10%），其他占 1%以上的还有蒽、菲、咔唑、芘、茚、茚、蒄等 10 余种。由于煤焦

油的主要成分是芳香稠环烃和杂环化合物，所以和橡胶相容性良好，为极有效的活性软化胶，有助于塑炼、压延、挤出等加工。在橡胶工业中，煤焦油主要作为再生橡胶生产过程中的脱硫软化剂，也可作为黑色低级胶料的软化剂。

由于使用煤焦油的橡胶制品脆性温度高，所以对于低温下使用的橡胶制品要限制用量。另一方面煤焦油有延迟硫化的作用，应予注意。

表 4-4-13 丁基橡胶胶料性能

性 能	促进剂 DM0.6, SXF 树脂 2 质量份	促进剂 DM1.5 质量份, C <sub>5</sub> 石油脂 2 质量份
门尼黏度 ML <sub>4</sub> <sup>100℃</sup> <sub>+4</sub>	50.2	49.4
门尼焦烧时间（135℃）/min	14.3	13.2
永久变形（105℃）/%		
24min	20.24	18.0
30min	21.25	20.0
300%定伸应力/MPa	3.7	5.3
拉伸强度/MPa	12.8	13.0
扯断伸长率/%	633	567
撕裂强度/KN·m <sup>-1</sup>	26	31

2. 沥青

沥青为黑色固体或半固体物质，具有臭味。石油沥青系石油蒸馏的残渣。橡胶工业中用的石油沥青相对密度 1.0 ~ 1.15，软化点 35 ~ 140℃。高软化点（120 ~ 150℃）的沥青也称矿质橡胶。石油沥青作为软化剂使用能提高胶料的黏性，且对橡胶制品兼有补强作用。一般用量为 5 ~ 10 质量份。由于沥青与硫黄作用会生成不溶性物质，所以有延迟硫化的作用，使用时应略增加硫黄的用量。

煤沥青是煤焦油提炼后的残渣，作为软化剂使用性能和石油沥青相仿。

四、松油类软化剂

松油类软化剂包括松焦油、妥尔油、松香、氢化松香和松根焦油等。松油类软化剂中多含有有机酸成分，能提高胶料的黏性和有助于其他配合剂的分散，但一般对硫化过程有延迟作用。

1. 松焦油

松焦油为深褐色或黑色黏稠液体，有特殊气味。相对密度 1.01 ~ 1.06，沸点范围

240~400℃，挥发分小于6%。从干馏松明子、松根得到的松明油中，蒸取松节油后所剩下的残留物质即是松焦油。松焦油的成分很复杂，含有邻甲氧基苯酚、甲酚、苯乙基苯酚、苯酚、松节油和松脂等。松焦油是溶剂型软化剂，软化力强。作为天然橡胶的软化剂能增加胶料的黏性，改善炭黑等填充剂的分散性。由于松焦油具有一定的酸性，有延迟硫化的作用，与炭黑配合时有助于减少焦烧。然而像 SBR、NBR、IIR 等合成橡胶，由于硫化都比天然橡胶迟缓，所以如果松焦油用量较多时会使硫化困难。同时松焦油也大量用作再生橡胶生产过程中的脱硫软化剂。

松根焦油性质与松焦油相仿，但含酚较多，有毒。

## 2. 妥尔油

妥尔油也称塔尔油或松浆油，是造纸厂用松木为原料以硫酸盐法制木浆过程中的副产物。妥尔油为棕褐色油状液体，系各种脂肪酸和树脂酸的混合物，相对密度 0.950~1.024 (15.5℃)，碘值 135~216 $\text{cgI}_2/\text{g}$ ，皂化值 142~185 $\text{mgKOH/g}$ 。

粗妥尔油可直接用作橡胶的软化剂和选矿的浮选剂等。粗妥尔油经氧化改性得到的精制妥尔油是优良的再生橡胶脱硫软化剂，适用于水油法和油法再生橡胶的生产，其软化效果近似于松焦油。妥尔油再生胶的特点是冷料较硬，而热料很软，混炼时配合剂容易分散均匀。一般用量为 4~5 质量份。

# 五、硫化油膏

硫化油膏主要有白油膏和黑油膏。

## 1. 白油膏

白油膏也称冷法油膏，系精制的菜籽油在室温下与一氯化硫的反应产物，其中游离硫含量较低，在 0.1% 左右，相对密度 1.06~1.29。因为硫化反应激烈，所以需要冷却或添加锭子油等稀释剂以抑制温度的上升。加入锭子油后所得到的制品为半透明硫化油膏，相对密度 1.01~1.04。为了中和制品中残存的氯化氢以提高制品的稳定性，可以加入氧化镁、碳酸镁、碳酸钙等。加入碳酸钙等后的白油膏为白色松散固体，相对密度约 1.06~1.36。饴糖用的白油膏制备的其一氯化硫的添加量较少，所以残存的氯化氢量也少，稳定性好。

## 2. 黑油膏

黑油膏也称热法油膏。黑油膏是在不饱和植物油中加入 15~20 质量份硫黄，在 160~180℃ 下反应制得的，其中游离硫含量较高，为 0.6%~3.0%，相对密度 1.05~1.08。亚麻仁油、橄榄油、棉籽油、菜籽油、鱼油等都可以作为生产黑油膏的原料。

由于硫化油膏的主要原料是植物油，来源比较困难，所以从第二次世界大战后用量已逐渐减少。硫化油膏能显著地改善橡胶的加工性、在压延和挤出加工时能防止橡胶的收缩和膨胀，得到具有平滑表面的橡胶制品。SBR 在压延加工时有收缩和膨胀的重大缺点，加入 2.5~6.0 质量份硫化油膏能显著克服这个缺点。为了防止使用硫化油膏时出现过硫化现象，需适当减少促进剂用量。硫化油膏的用量过多时，会使硫化

胶的拉伸强度、伸长率、回弹性、曲挠性、耐磨耗等大幅度降低，所以在擦字橡皮中大量使用含灰分 40% 的白油膏。

六、其他增黏剂

1. 其他树脂

化学名称 辛基酚增粘树脂

性质 浅黄色松香状固体，软化点 85 ~ 100℃。

产品技术指标

软化点/℃（环球法）	85 ~ 100	灰分含量/%	≤0.5
酸值/（mgKOH/g）	25 ~ 42	羟甲基含量/%	≤1.0

用途 天然胶及合成胶的有效增粘剂，广泛用于轮胎、运输带以及其它橡胶制品，是目前树脂增粘剂中最优良的品种之一，尤其适合于子午胎，有效地解决了胶料粘性問題，可提高胎胚成型质量及成品性能，达到理想的设计效果。

2. 其他树脂

化学名称 叔丁酚醛增粘树脂

性质 黄色至绿褐色片状树脂，软化点 130 ~ 157℃。

产品技术指标

外观	黄至绿褐色薄片	皂化值/（mgKOH/g）	60
软化点/℃（环球法）	130 ~ 157	游离酚含量/%	≤2.0

用途 主要用于改善天然胶和多种合成胶的粘性，广泛用于轮胎、运输带以及其它橡胶制品，是目前树脂增粘剂中最优良的品种之一。该产品与橡胶相容性大，粘性保持好，不影响硫化胶的物理性能和化学性能，还可改善硫化胶的耐老化性能和化学稳定性能，尤其适用于子午轮胎。

3. 其他树脂

化学名称 改性妥尔油松香增粘树脂

性质 橙黄色至红棕色半透明块状固体，软化点 55 ~ 68℃

产品技术指标

外观	橙黄至红棕色半透明块状物
软化点/℃（环球法）	55 ~ 68
酸值/（mgKOH/g）	120 ~ 150
灰分含量/%	≤0.1

用途 天然胶和合成胶优良的树脂增粘剂，不仅与弹性体有良好的相容性，而且具有优秀的增塑剂和软化剂之特殊功效，可增大填充量，减少软化剂配量。由于其价格较低，不仅成功用于子午胎解决胶料粘性問題，提高成型质量，而且在斜交胎的应用中，也取得显著效果。

# 第五章 脱模剂的选择、检测、应用

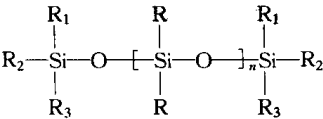
## 第一节 脱模剂概述

脱模剂又称为脱模润滑剂或离模润滑剂，是一种能防止聚合物材料加工时与模具黏着的一类物质，是一种特殊性能的润滑剂。

### 一、脱模剂的品种与性能

常用的脱模剂有无机物、有机物和高聚物三类。无机物脱模剂有石墨粉、二硫化钼、滑石粉等粉末，在塑料工业中不常用。有机脱模剂有脂肪酸、脂肪酸皂、石蜡、乙二醇等，也常作润滑剂使用。高聚物脱模剂主要有有机硅（硅油、硅橡胶、硅树脂等）、聚乙烯醇、醋酸纤维素及氟塑料粉末等，其中有机硅是最重要的脱模剂。

1. 有机硅脱模剂 用作脱模剂的有机硅化合物为有机硅氧烷（也称作聚硅酮），分子通式为：



根据这些烃基的种类及性能不同可构成不同的有机硅，常用的有硅油、硅橡胶和乳化硅油等。与一般脱模剂相比有机硅类脱模剂有以下优点。

- （1）分子间作用力小，表面张力低，易形成均匀的膜。
- （2）具有化学稳定性，在模具上受热不分解，抗氧化性好。
- （3）使用方便、安全，对模具无腐蚀作用，无飞尘，不冒烟，不成垢，对制品表面不会产生不良影响。
- （4）脱模效果好，对聚合物材料有抗黏作用。
- （5）成本较低，有机硅虽价格较高，但用量小，一次涂刷后，可使用很久，因此总的来说成本低。
- （6）应用范围广，在各种塑料的压延、挤出、浇注、层压等操作中均可使用。

2. 聚乙烯醇脱模剂 聚乙烯醇脱模剂是低聚合度聚乙烯醇溶解于水中或溶于水和乙醇中形成的具有一定浓度（3% ~ 10%）的溶液，有时还加入少量的丙酮或甘油。聚乙烯醇脱模剂成膜性能好，干燥较快，清除方便，无毒，使用温度较高（可达150℃），主要用于不饱和聚酯、环氧树脂的成型过程中。

3. 氟塑料脱模剂 氟塑料脱模剂具有表面能很低，热稳定性高，脱模性好等特点，为固体粉末。可用水作分散剂构成分散体系或直接热熔涂布均可，常用于脱模困难的场合。

4. 醋酸纤维素脱模剂 醋酸纤维素水溶液作脱模剂时一般不与树脂直接接触，通常是在醋酸纤维素涂膜上再涂聚乙烯醇等脱模剂，由于它成膜光滑，强度高，因此能提高其他脱模剂的成膜质量。

5. 其他类型脱模剂 石蜡类、脂肪酸金属皂类，还有些脂肪酸（如油酸）均可作脱模剂使用，但热稳定性，成模性均不太好，只能作一般使用，如对外观与后加工要求不高的工件的脱模。

二、脱模剂的脱模机理

脱模剂都是一些表面张力小的物质，能在聚合物与模具之间形成连续的防黏性薄膜，按其作用方式可分为短寿命和半永久性的脱模两种情况。

短寿命脱模剂在使用时具有一定的流变性。能充满两个表面之间，如图 4-5-1 所示。

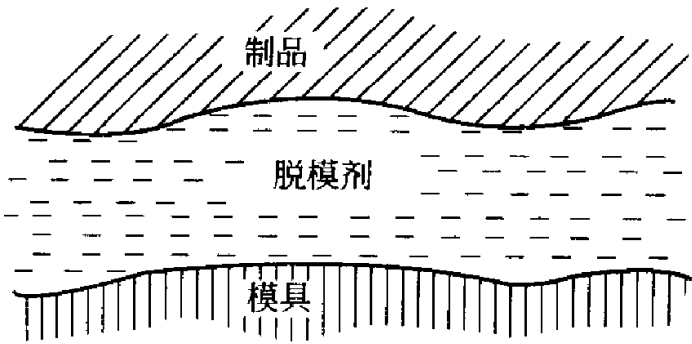


图 4-5-1 脱模剂的使用方式

在取出制品时，因脱模剂层分裂成两个部分，使制品与模具分离。脱模剂的黏度大，脱模效果好，涂刷一次使用的次数多，因为黏度低时脱模剂容易渗透到制品表面的微孔中，使取出制品时较多的脱模剂保留在制品上，减少了模具上的脱模剂。脱模剂黏度越大，则向制品表面的微孔中渗透变难，保留在模具上的脱模剂就越多。

半永久性脱模剂是以固化膜的形式形成脱模剂层的。由于涂布时经特殊的操作方法和施工条件处理，因此能在模具表面形成一层坚实的薄膜。在模塑后，取出制品容易，且较少影响膜层，因此能较长时间使用。

### 三、脱模剂的使用方法

#### (一) 使用操作方法

1. 溶液法 将脱模剂溶于一定的溶剂中配成一定浓度的溶液，然后用喷涂、抹涂和浸渍等方法涂布于模具上，等溶剂挥发后即可使用。溶液法是用得最多的一种方法，绝大多数脱模剂都可用此法涂布。

2. 乳液法 将脱模剂制成水乳液再涂布，例如甲基乙氧基硅油常制成 30% ~ 40% 的乳液使用。

3. 热熔法 难溶性高分子量脱模剂及室温下是固态的某些脱模剂可采用加热熔化后再行涂布。例如含氟塑料粉末、石蜡等常用此法涂布。

4. 油膏法 有些在室温下使用的脱模剂，可将它们配成膏状直接涂布。例如蜡膏是 3 份石蜡与 2 份凡士林的混合物。

5. 薄膜法 有些防黏性好的聚合物可制成薄膜直接用于隔离。例如聚酯薄膜、氟塑料薄膜、锡纸、玻璃纸等。不过这种方法虽使用方便，但不能用于复杂制品的加工中。

#### (二) 几种脱模剂的使用方法

##### 1. 有机硅脱模剂

聚氯乙烯、聚乙烯、氟塑料、有机玻璃、醋酸纤维素、三聚氰胺、聚酯等各种塑料的压延、挤出、浇注、层压等成型工艺都可用有机硅脱模剂。此外，聚苯乙烯、酚醛树脂也可使用此类脱模剂。有机硅脱模剂特别适用于构型复杂的精细塑料制品如塑料花的脱模。

在进行脱模操作时，一般情况下都可选用硅油，如硅油黏附在制品表面会引起不良影响则可用硅橡胶或硅树脂，使其在模具表面形成半永久性的固体膜层，也可用在挤出机、压延机及压纹机的滚筒上。

最有代表性的硅油是聚二甲基硅氧烷，也就是二甲基硅油。黏度较高的硅油可以溶在有机溶剂中使用，可用的溶剂有汽油、甲苯、二甲苯、多氯乙烷等，也可制成乳化液使用，此时通常还要加入适量的平平加、聚乙烯醇等。但在模温较低时不宜使用乳化液，因水分不易蒸发，会影响使用效果。

硅油溶液可采用喷涂、刷涂及浸渍工艺，适用于低温成型及乳液不适用的场合。乳化硅油使用时需加温水（40℃以上）稀释，可用喷涂或抹涂，喷雾要细，模具一定要预热，否则不能形成连续的膜。把硅油和填料掺和一起做成膏状物，可以在垂直面上涂布。

硅橡胶有两种用法。第一种方法是把硅橡胶溶于有机溶剂，然后涂在模上，溶剂

挥发后即形成一层硅橡胶薄膜。这层膜可以硫化，如晨光化工研究院生产的 SD-33 硅橡胶用溶剂稀释后与催化剂（常用二月桂酸二丁基锡）、交联剂（常用正硅酸乙酯）混和，加适当有机硅偶联剂，一起喷涂在制品或模具表面，经室温硫化后，可形成半永久性薄膜。也可不硫化，不硫化的膜实际上是一层黏度极高的硅油膜，这种膜的脱模效果很好，还可以重复涂布，例如在聚乙烯、聚苯乙烯板材及环氧树脂层压板的生产中用甲基硅橡胶作脱模剂，效果良好。使用时将甲基硅橡胶溶于甲苯中，稀释至 1%~2%，将溶液用绸布均匀涂在钢板上，在压机上加热于 180℃，1.5~2h。

另一种方法是用硅橡胶制成模具，硫化后使用。这种模具富有弹性，可以制造有凹陷的制件，并有优良的复制性。

硅树脂是一种可长期使用的固体脱模剂，涂布固化后在模具表面形成一层坚实的膜。一般要求在 150~200℃ 下固化几小时，因而限制了其用途。

## 2. 聚乙烯醇脱模剂

聚乙烯醇脱模剂是用低聚合度聚乙烯醇与水和酒精按一定比例配制成的一种黏性透明液体，黏度约为 10~100mPa·s，干燥时间约 30min。为了保证脱模效果，常用于打蜡模具上成膜。使用时可按聚乙烯醇 5~8 份、水 60~65 份、酒精 35~60 份和少量洗衣粉的配比，用部分水预先浸泡聚乙烯醇固体至基本溶解，如不易溶解可加热到 60~70℃，然后加足水，并充分搅拌，再慢慢加入酒精及溶解好的洗衣粉，混合至白色析出物溶解完全即可，主要用作不饱和聚酯和环氧树脂成型过程中的脱模剂。

## 3. 醋酸纤维素脱模剂

醋酸纤维素脱模剂一般不与树脂直接接触，在模具做好后先用虫胶液或脲醛树脂喷漆等涂敷，待干燥后再涂醋酸纤维素溶液，仍让其干燥，制模时涂以脱模剂。实用时多以醋酸纤维素起中间层作用，由于它成膜光滑，强度高，其上面涂敷聚乙烯醇或聚丙烯酰胺脱模剂后能获得较好的成膜质量。

## 4. 其他脱模剂

聚酰胺如聚丙烯酰胺膜难溶于大多数常见溶剂，其制法与聚乙烯醇类相似，也普遍作为不饱和聚酯、环氧树脂手糊成型时的脱模剂。聚乙烯膜宜作未硫化橡胶、纸张层压加工时的脱模剂。聚氟乙烯膜可用作酚醛、环氧、不饱和聚酯及其他增强塑料的脱模介质。硬脂酸锌是透明聚碳酸酯、有机玻璃以及其他塑料的有效脱模剂。虽然它的脱模性能优良，但存在容易用得过量而沉积在模内的缺点。

某些热固性树脂如环氧树脂、双酚 A-环氧改性的聚酯以及用氯化单体为交联剂的聚酯等黏附力都很强，有的甚至可粘到玻璃上。对这类树脂，脱模剂最好复合使用。预先在模子上均匀涂一层汽车腊之类的油膏型脱模剂，用绒布或绸布反复抛光，再涂一层聚乙烯醇或聚丙烯酰胺溶液，待干后，再进行层糊操作，这种方法能满足一般制品的脱模要求。如用这种方法还难以脱模，则可涂刷一层同样溶液型脱模剂。如模子材质好，表面光洁度高，制件外形轮廓简单，造形不太复杂的话，可不上蜡而直接涂溶液型脱模剂。



## 第二节 脱模剂

### 一、半永久脱模剂

**化学组分** 碳氢化合物  
**物化性质** 清澈液体  
**制造方法** 将可成膜碳氢化合物与表面活性剂、防蚀剂混合成均匀透明液体。  
**主要技术指标**（橡胶用脱模剂）

项 目	指 标	项 目	指 标
外观	清澈液体	溶解性	溶于水
密度	0.998g/cm <sup>3</sup>		

**5. 应用方法** 本品可以在模具的表面形成黏性很好的膜层。这种膜层可以经多次脱模，而不会转移到橡胶制品表面。这样，模具就得到了保护，并保持了清洁。模内最高温度可以达到约 250℃。使用时将产品喷涂于干燥清洁的模具表面，形成薄、湿、滑的膜层。首先在低于 60℃时喷涂上 RhenedivRR5cold，5min 后升温至 95℃，再喷涂一层 RhenedivRR5hot，然后在室温下让膜层干燥 10 ~ 20min 或在 120 ~ 180℃下干燥 5 ~ 10 分钟。必要时，可以在热模上再喷涂一遍 RhenedivRR 5hot。喷涂时必须保证空气绝对干燥。可以广泛用于模制品和鞋底制造。

### 二、水乳化有机硅脱模剂

**化学组成** 有机硅油和水  
**物化性质** 白色乳浊液。应盛于密封容器内贮存在干燥阴凉处，避免日光直射及温度变动过大，以防冻结破坏乳化性能。  
**制造方法** 用水溶性有机硅油与水在乳化剂存在下乳化制得。  
**主要技术指标**（橡胶用通用脱模剂）

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度（25℃）	1.00 ~ 1.02	pH 值	4.5 ~ 5.5
不容发分/%	35		

**应用方法** 适用于 100℃以上模制温度的橡胶和塑料工业制品脱模。用水稀释，使用方便，无毒性。由于各种模制情况不同，脱模剂使用浓度也不同。为获得最好的脱模效果，使用前需要进行试验，即先以 1 份水乳型有机硅脱模剂用 30 份（质量）软水（或蒸馏水）稀释试行脱模，检查模制品表面，若结果不好，则需提高脱模剂浓

度，直至满意为止，如果 30 份软化水稀释也可得到良好效好，可以继续增加稀释水寻求最好的效果。对铜铁铸模，为防止铸模锈蚀，稀释水中可以加入 0.02% ~ 0.1% 亚硝酸钠（对水质量）。使用后铸模温度必须在 100 ~ 110℃ 以上除尽水分。另外，为了获得最好的脱模效果，无论新模或旧模，其表面的铁锈、有机物、油污、炭粒等杂质必须除尽。

## 第六章 防焦剂的选择、检测、应用

### 第一节 防焦剂概述

防焦剂是防止胶料在操作期间产生早期硫化，同时又不影响促进剂在硫化温度下正常作用的物质。

橡胶加工过程包括混炼、压延，硫化等一系列操作，胶料或半成品在硬化前要经受不同温度和不同时间的处理，由于机械生热或高温条件，往往使胶料产生早期硫化，失去流动性和再加工能力，即所谓的焦烧。特别是现代橡胶工业为了提高生产效率，一方面提高混炼压延温度；另一方面在配方上采用高温快速硫化体系和其他易引起焦烧的助剂（如补强树脂、间甲白黏合体系、碱性较高的炭黑等），使焦烧问题更容易发生。可以考虑通过冷却来改善胶料贮藏或加工条件，但这需要复杂的设备。改变配方也可防止焦烧，但会改变胶料的性能。所以，现在一般采用防焦剂简单而有效地防止焦烧。按化学结构分，橡胶用防焦剂主要有，有机酸类、亚硝基化合物和次磺酰胺类。

#### 一、有机酸类防焦剂

有机酸类是应用较早的一类防焦剂。邻苯二甲酸酐内邻二甲苯氧化法或苯催化氧化法制得；苯甲酸由甲苯空气氧化而制得；将苯酚钠与二氧化碳羧化得水杨酸钠，再用硫酸酸化，精制，制得水杨酸；将水杨酸用乙酸酐酰化而制得乙酰水杨酸。这类防焦剂大多为有机化工原料，价格较低，污染小，适用于浅色或白色制品，但对促进剂品种选择性大，对促进剂 NOBS、TMTD 等无效。

#### 二、亚硝基化合物

亚硝基化合物如 *N*-亚硝基二苯胺、*N*-亚硝基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物用作防焦剂。*N*-亚硝基二苯胺简称防焦剂 NA，由二苯胺与亚硝酸钠和硫酸反应而制得。防焦剂 NA 在 80℃ 以上分解放出氧化氮（与空气反应生成二氧化氮），二氧化氮键合到橡胶上，从而抑制早期硫化。

防焦剂 NA 适用于天然橡胶和合成橡胶（丁基橡胶除外），对含有次磺酰胺类、胍类、噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类等促进剂的胶料有效，对醛胺类促进剂作用不大，不适合秋兰姆无硫化胶料。不适用于浅色和白色胶料。防焦剂 NA 添加量 0.3 ~ 1.0 质量份。

N - 亚硝基 - 2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 2 - 二氢化喹啉聚合物是在酸性介质中由亚硝酸与 2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 2 - 二氢化喹啉聚合物反应制得的，为软化点  $\geq 110^{\circ}\text{C}$  的棕色粉末，适用于天然橡胶和合成橡胶，对含有次磺酰胺类和噻唑类促进剂的胶料特别有效，用量 0.5 ~ 1 质量份。总的说来，亚硝基类防焦剂的防焦烧效果优于有机酸类。

三、次磺酰胺类防焦剂

次磺酰胺类防焦剂分子中有 SN 结构，其分子结构通式为  $\text{RSNR}_2\text{R}_3$ 。这类防焦剂通过与促进剂的反应抑制早期硫化，延长焦烧时间，不影响硫化速度，克服了以前各类防焦剂的缺陷。有机酸类防焦剂有效效率较低、降低硫化速度等不足；亚硝基化合物有引起橡胶发泡的问题。次磺酰胺类防焦剂获得了广泛的使用，在同等效应的情况下，用量仅为有机酸或亚硝基化合物的 1/3 ~ 1/2。

1. 防焦剂 CTP

防焦剂 CTP 化学名称为 N - 环己基硫代邻苯二甲酰亚胺。也称为防焦剂 PVI，因为孟山都公司首先以 SantogsrdPVI 的商品牌号推出这一产品。CTP 是目前应用广泛且公认的优秀防焦剂品种，国内外众多公司都在生产和应用。CTP 与其他防焦剂的性能比较见表 4 - 6 - 1，从中可以看到 CTP 优异的防焦烧效果。

（1）CTP 的生产方法和质量指标 CTP 的合成路线有环己醇法，环己硫醇法和环己烷法 3 种，是依据初始原料的不同而划分的。工业上多采用环己醇法，因为第一步反应制得的是氯代环己烷，而一些公司不自制，是采购氯代环己烷作原料的，所以，又称为氯代环己烷法。也有采用环己硫醇法的公司。

表 4 - 6 - 1 防焦剂 CTP 与其他品种的性能比较

项 目	A	B	C	D	E	F
邻苯二甲酸酐		1.00				
邻羟基苯甲酸			1.00			
N - 亚硝基二苯胺				1.00		
CTP					0.20	0.40
门尼焦烧时间 $t_5$ ( $135^{\circ}\text{C}$ ) /min	22.7	20.4	18.5	23.3	30.0	37.0
硫化仪 $153^{\circ}\text{C}$ , $T_2$ /min	11.0	9.3	8.3	11.0	13.0	15.0

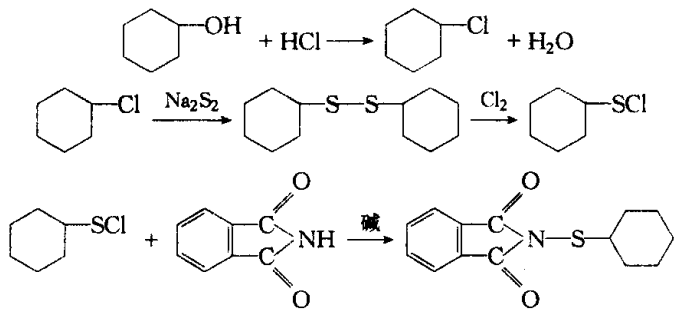
续表

项 目	A	B	C	D	E	F
T <sub>90</sub> /min	27.0	29.3	26.6	28.7	28.2	33.3
最大扭矩/N·m	5.79	5.40	5.98	5.69	5.79	5.79
硫化时间（153℃）/min	55	55	55	55	55	55
硬度（邵氏 A）	58	60	58	57	58	58
300%定伸强度/MPa	10.49	9.21	10.00	10.39	10.39	10.19
伸长率/%	540	590	560	530	530	550

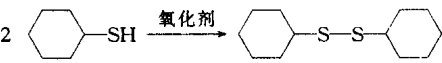
注：基本配方（质量份）丁苯橡胶 137.5，中超耐磨炭黑 65.0，氧化锌 3.0，硬脂酸 1.0，操作油 1.5，防老剂 H2.0，促进剂 NS2.0，硫黄 2.0，防焦剂变量。

环己醇法工艺如下：环己醇和盐酸溶液反应，制得氯代环己烷；氯代环己烷与二硫化钠溶液反应，或在含有硫黄的碱水溶液中沸腾反应制得二环己基二硫化物；再经氯气氯化，得到环己基次磺酰氯；再与邻苯二甲酰亚胺在溶剂中、碱（三乙胺或氢氧化钠等有机或无机碱）存在下反应；然后，脱除溶剂，再加入其他溶剂，使 CTP 结晶析出，过滤，干燥，得成品。

反应式如下：



环己硫醇法工艺如下：环己硫醇在惰性溶剂（如芳烃、烷烃）中，在较低温度下，加入氧化剂（如氧气）氧化，制得二环己基二硫化物。后面的反应与环己醇法相同。反应式如下：



原则性工艺流程图见图 4-6-1。

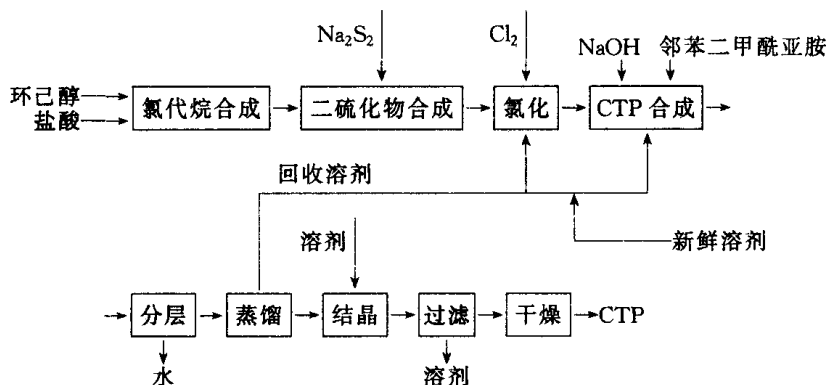
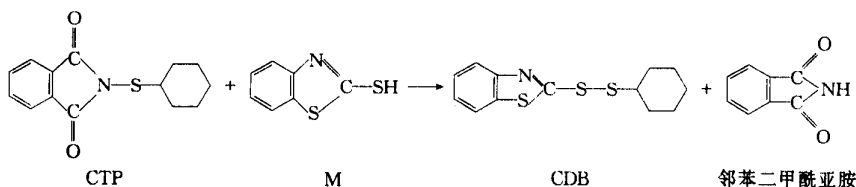


图 4-6-1 防焦剂 CTP 工艺流程图

环己硫醇法流程短，产品质量好，收率高，但环己硫醇有强烈的恶臭味，除非有特定的原料来源，工业上一般不宜采用。采用环己醇为原料，无恶臭味，货源较多，不足之处是环己醇法反应周期长，收率不高。

各公司防焦剂 CTP 的质量指标不尽相同。国内企业目前的质量指标如下：外观为淡黄色至白色粉末，熔点  $86 \sim 91^{\circ}\text{C}$ ，灰分  $\leq 0.5\%$ ，加热减量 ( $72^{\circ}\text{C}$ ,  $2\text{h}$ )  $\leq 0.5\%$ ，100 目筛余物  $\leq 0.2\%$ 。国外公司的质量指标大多比国内的项目多，例如一般都控制甲苯不溶物含量国内子午胎企业也要求这一指标。富莱克斯公司 PVI 质量指标如下：外观为浅白至棕黄色粉末，纯度  $\geq 95\%$ ，熔点  $87 \sim 94^{\circ}\text{C}$ ，加热减量  $\leq 0.4\%$ ，甲苯不溶物  $\leq 0.1\%$ ，灰分  $\leq 0.2\%$ ，筛余物 (2.0mm 筛孔)  $\leq 0.01\%$ ，密度为  $1.33\text{g}/\text{cm}^3$ ，堆积密度  $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，产品有无尘粉状和多种造型颗粒。

(2) 作用机理 一般认为，防焦剂 CTP 能很快地与促进剂 M 反应，其速度比促进剂 M 与次磺酰胺的反应快得多，延缓了促进剂 M 对次磺酰胺和硫黄反应的促进作用。CTP 与促进剂 M 反应生成的是 CDB (环己基二硫代苯并噻唑) 和邻苯二甲酰亚胺。待 CTP 消耗完后，胶料中开始有促进剂 M 的含量积累，CDB 也释放出促进剂 M，继而发生由促进剂 M 促进的橡胶硫化反应。所以 CTP 的作用是阻止促进剂 M 起作用，从而延迟交联前促进剂与硫黄生成多硫自由基的反应，达到延迟硫化作用的防焦烧目的。CTP 与促进剂 M 的反应式如下：



CTP是一种高效防焦剂，一般每 100 质量份橡胶中添加 0.1 ~ 0.45 质量份。CTP 的防焦烧效果与硫黄用量密切相关，硫黄 1.5 ~ 3.0 质量份时效果最佳。不同配合量 CTP 在丁苯橡胶中的效果在表 4-6-1 中已有表述，不同配合量 CTP 在天然橡胶中的应用效果见表 4-6-2。由表 4-6-2 中的性能可以看出，CTP 添加量越大，防焦烧效果越好（焦烧时间越长），明显提高加工安全性，对硫化速度和硫化胶物性几乎没有影响。

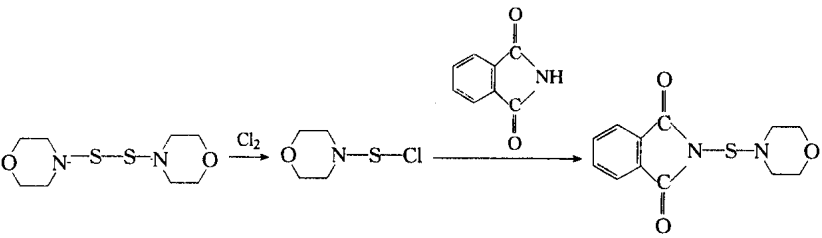
表 4-6-2 不同配合量 CTP 的应用效果

批 号	A	B	C	D
CTP 配合量/质量份	—	0.1	0.2	0.4
门尼焦烧时间 t <sub>5</sub> （121℃）/min	41.9	60.0	73.8	98.7
t <sub>5</sub> （135℃）/min	17.8	23.0	28.0	37.0
硫化时间（144℃）/min	45	50	50	55
硬度（邵氏 A）	58	59	60	58
300%定伸强度/MPa	11.76	12.35	11.76	11.86
拉伸强度/MPa	26.17	27.54	26.85	26.85
伸长率/%	570	550	560	580
固德里奇曲挠温升△T/℃	28	28	28	30
100℃，48h，拉伸强度/MPa	14.50	14.50	15.19	15.19
老化后的物性伸长率/%	280	290	290	300

注：基本配方（质量份）烟片胶 75.5，聚丁二烯 25.0，中超耐磨炭黑 45.0，氧化锌 3.0，硬脂酸 2.0，加工油 5.0，防老剂 H2.0，促进剂 NOBS0.65，硫黄 1.75，CTP 变量。

2. 其他次磺酰胺类防焦剂

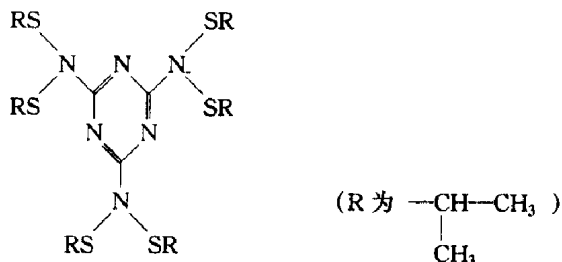
除 CTP 之外，还有一些次磺酰胺类防焦剂品种，如 MTP 等。MTP 的化学名称是 N-吗啉硫代邻苯二甲酰亚胺，我国有研究和生产。MTP 生产方法如下：用氯气将二硫代吗啉氯化，得到吗啉基次磺酰氯，再与邻苯二甲酰亚胺缩合，得到 MTP。反应式：



MTP 用作天然橡胶和丁腈橡胶的防焦剂，在硫黄硫化体系中大大延长硫化时间。MTP 还可用作硫化剂，在用量较大和高温下即使无硫黄存在，胶料也能硫化。

德国拜耳公司的 VulkalentE/C 为白色至粉棕色粉末，活性成分是 *N*-三氯甲硫基-苯磺酰基苯胺。适用于带硫醇基的促进剂和秋兰姆硫化体系，提高胶料在操作温度下的安全性，延长胶料在硫化温度下的流动时间。适合制造浅色和深色制品。

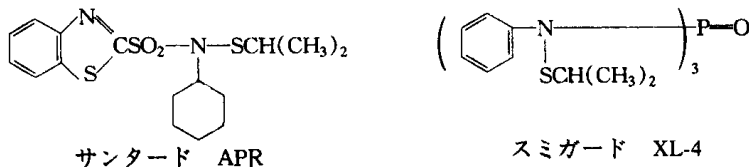
继防焦剂 CTP 成功地生产和销售以后，又开发了六（仲烷基硫代）蜜胺类化合物，如 HTM 是六（异丙基硫代）蜜胺，AK-8038 是六（环己基硫代）蜜胺，AK-8107 是六（仲丁基硫代）蜜胺。已将 HTM 推向市场。HTM 化学结构式如下：



HTM 的防焦烧机理与 CTP 相同，由于每个分子上有 6 个仲烷基硫代基团，所以 1 质量份 HTM 的防焦烧活性高于 1 质量份 CTP。HTM 适用于各种橡胶和各种促进剂，尤其对高速促进剂有效，这些高速促进剂包括二硫代氨基甲酸盐类、二硫代磷酸盐类和噻唑类等。

HTM 的制备实例：搅拌含有 0.1mol 蜜胺、0.7mol 三乙胺和 125ml 乙腈的溶液，室温下约 2h 将 0.6mol 2-丙基次磺酰氯的 300ml 甲苯溶液慢慢滴加到上述溶液中，得到的悬浮液再搅拌 1h，然后蒸馏滤液，剩余物用乙腈洗涤，再在乙醇中重结晶，得到产品。

日本三新化学公司的サソタード APR 是 *N*-异丙基硫代-2-环己基苯并噻唑基磺酰胺，住友化学公司从英国 ICI 公司引进技术生产的スミガード XL-4 是异丙基硫代苯氨基磷酸酯。这两个品种的化学结构如下：



ARR 和 XL-4 都是含有一 S—N 键的化合物，其用作防焦剂的特征如下：

- ①分子延迟焦烧的基团是与 N 相结合的一SR 基；
- ②仅以极少的添加量就能达到延缓焦烧的目的，焦烧时间与添加量成正比；

③对硫化速度和交联度基本没有影响，根据橡胶种类不同，需加入与防焦剂成正比比例的极少量硫黄，以保证交联度；



- ④无污染，不发泡，防焦烧效果比有机酸类和亚硝基类防焦剂显著；
- ⑤可用作各种促进剂的防焦剂，对次磺酰胺类促进特别有效。

四、其他品种

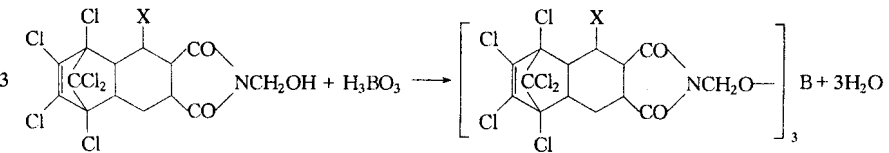
近年还开发出一些新型结构的防焦剂，效果独特，以下介绍基主要品种，尤其是 B. F. Goodrich 公司开发的 TiBTM 已经面市。TiBTM 化学名称是 *N, N, N', N'*- 硫化四异丁基秋兰姆，既是防焦剂，又具有次磺酰胺类促进剂的促进剂的作用。表 4-6-3 列出了对于丁苯橡胶/顺丁橡胶和天然橡胶两种胶料硫黄硫化条件下、分别与 NS 和 CZ 两种促进剂并用时，TiBTM 和 CTP 对硫化速度和焦烧时间的影响（以不加防焦剂的胶料为基准）。由表 4-6-3 中数据可见，在丁苯橡胶/顺丁橡胶胶料中，当 TiBTM 和 CTP 分别与 NS 和 CZ 并用时，两种防焦剂对焦烧时间的延迟程度一样；TiBTM 同时还使硫化速度明显加快，而 CTP 不能使硫化速度加快，有时还会引起下降。因此，在 SBR/BR 这样的合成橡胶中，TiBTM 是防焦剂剂和助促进剂两种功能集于一身的多功能助剂。在天然橡胶胶料中，与 NS 或 CZ 并用时，CTP 对焦烧时间的延迟至少是 TiBTM 的两倍，CTP 使硫化速度指数下降大约 10%，而 TiBTM 则大幅度提高硫化速度指数。也就是说，在天然橡胶胶料中，TiBTM 虽然也是多功能助剂，但作为助促进剂的效果要比防焦剂的效果大。此外，TiBTM 能增加天然橡胶胶实的抗硫化返原性。无论是提高硫化温度、变化硫黄用量，还是加入白炭黑，都不会影响 TiBTM 防焦烧和提高硫化速度的能力。TiBTM 对硫化橡胶的物理性能无不良影响。

表 4-6-3 在 SBR/BR 胶料中，TiBTM 和 CTP 分别与 NS 和 CZ 并用时焦烧时间和硫化速度的变化

胶 料	促 进 剂	门尼焦烧时间的延长, $\Delta t/\text{min}$		硫化速度指数变化率/%	
		TiBTM	CTP	TiBTM	CTP
SBR/BR 胶料	NS	2.1	2.1	+ 9	- 9
	CZ	1.0	0.9	+ 13	+ 2
NR 胶料	NS	2.2	4.2	+ 47	- 10
	CZ	1.0	3.9	+ 30	- 10

注：TiBTM 和 CTP 的用量均为 0.1 质量份。

在硫黄硫化的丁腈橡胶胶料中，多氯化三硼酸酯具有防焦烧作用。这类化合物是用相应的二羟酸 *N*-羟甲基酰亚胺与硼酸反应制得的，反应式如下：

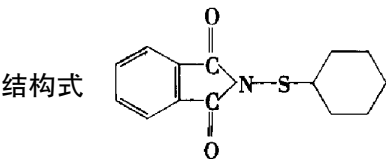


用以下两种硼酸盐做了试验：三 {1, 2, 3, 4, 11, 11 - 六氯三环 [6, 2, 1, 0<sup>5,10</sup>] - 2 - 十一碳烯 - 7, 8 - 二羧基酰亚胺甲基} 硼酸盐（熔点 196℃），三 {1, 2, 3, 4, 11, 11 - 六氯 - 6 - 甲基 - 三环 [6, 2, 1, 0<sup>5,10</sup>] - 2 - 十一碳烯 - 7, 8 - 二羧基酰亚胺甲基} 硼酸盐。将这两种化合物加入硫黄硫化的丁腈橡胶胶料中，焦烧时间明显延长，最佳硫化时间显著缩短，硫化橡胶的物理机械性能获得改善，并具有阻燃性。

第二节 防焦剂

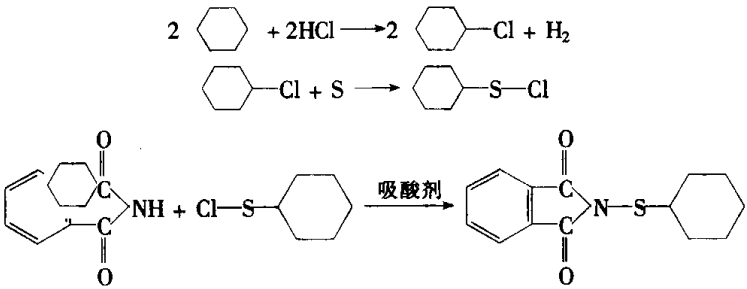
一、N - 环己基硫代邻苯二甲酰亚胺

其他名称 焦烧迟延剂；早期硫化阻止剂；防焦剂 CTP；防焦剂 PVI



物化性质 淡黄褐色结晶。从正庚烷中重结晶的产品为白色晶体。溶于丙酮、苯、甲苯、乙醚和乙酸乙酯，不溶于水。可溶于热的四氯化碳、乙醇和庚烷。贮存时应避免过高或过低的温度和湿度。可燃，低毒。

制造方法 将环己烷与盐酸反应，生成氯化环己烷。再用硫进行硫化制得氯硫代环己烷。最后用邻苯二甲酰亚胺与氯硫代环己烷在吸酸剂存在下反应制得产品。



主要技术指标（橡胶用防焦剂）

指 标	数 值	指 标	数 值
相对密度	1.25 ~ 1.35	甲苯不溶物/%	≤2.0
加热减量/%	≤ 0.5	熔点/℃	90
灰分/%	≤ 0.5		

**应用方法** CTP 广泛应用于可用硫黄硫化的弹性体，与各种通用促进剂并用都有良好的防焦效果。配用 CTP，无论是开放或高温快速密炼，均可以采用一段混炼工艺而有效阻止焦烧。可以与促进剂 M、DM、TMTD 和有效或半有效硫化体系并用改善胶料性能。可以提高压延和压出的生产效率。有利提高橡胶与镀黄铜钢丝的粘合。被广泛应用于各种通用型橡胶以及包括丁腈橡胶、乙丙或三元乙丙橡胶、丁基橡胶和氯丁橡胶等特种橡胶。

**CTP 的活性：**CTP 是理想的高活性防焦剂。在 100 份橡胶中添加 0.1~0.4 份就可以大幅度提高胶料的加工安全性。这种防焦活性可以从 100 份天然橡胶/2.5 份硫黄/0.6 份促进剂 NS 的胶料按 CTP 用量与门尼值的关系图 4-6-2 (a) 和硫化特性图 4-6-2 (b) 看到。即配用 0.1~0.3 份 CTP，除了可以提高加工过程的安全性外，对硫化速度（硫化时间）和最终硫化模量并无显著影响。相反若用其他类型防焦剂，通常会降低硫化速率而增加硫化时间。

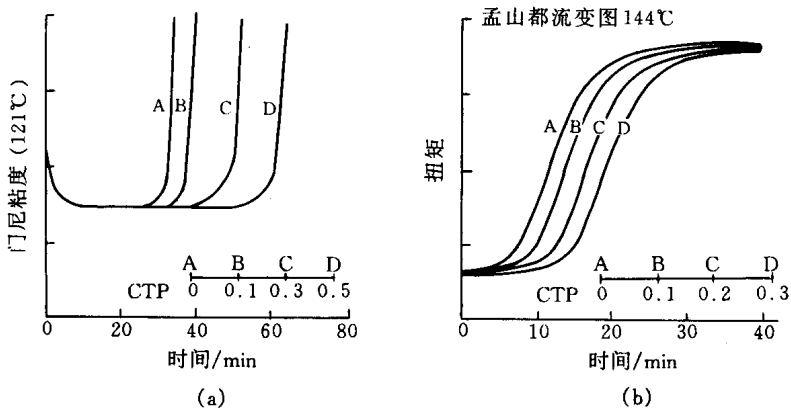


图 4-6-2 CTP 用量与门尼粘度 (a) 和硫化特性 (b) 的关系

**CTP 的配用量和加工温度的可预见性：**只要配用防焦剂 CTP，可以根据橡胶制品需要设计不同加工温度，这被称为 CTP 配用量和加工温度的可预见性。图 4-6-3 表明 CTP 与三种不同次磺酰胺促进剂配用时，其用量与门尼焦烧值均成线性关系。因此利用这种线性函数关系，想要从既定的加工安全性提高到另一个安全性，只要确定配用所需的 CTP 的准确用量即可。此外还可以预见最佳加工温度 and 安全性。图 4-6-4 表明加工温度和 CTP 在配方中的效应。因为 CTP 不像其他防焦剂，它在正常加工过程中和硫化温度内，不会发生分解，利用其防焦效能中分子结构的不变性及其线性关系，可以做到其用量对加工温度及安全性的依从性的预测。图 4-6-4 中实线代表丁苯胶料中未加 CYP，虚线代表加 0.25 份 CTP。从实线 A 点（横坐标 135℃，纵坐标 10min）向上作垂线交虚线于 B 点（横坐标 135℃，纵坐标 20min），其加工安全值（ $T_2$ ）约 20min。因此，在同一加工温度时，配方中含有 CTP 的安全性增加了 1 倍。同样，如果保持一定的加工安全值（ $T_2 = 10\text{min}$ ）增加产量，那就可以从 A 点划一平行线与虚线交于 C 点，相当于 145℃，即是说，可以将加工温度从 135℃ 提高到 145℃

时具有同样的安全性，但产量可以增加。

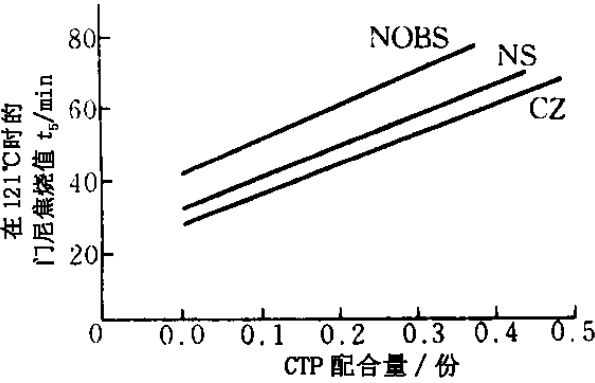


图 4-6-3 CIP 的配合量与门尼焦烧值的线性关系

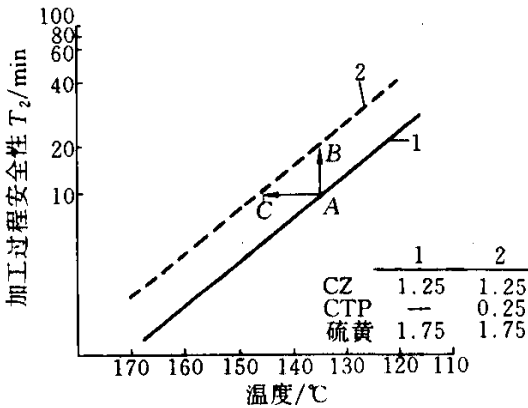


图 4-6-4 硫化温度与加工安全性的预测

一般说来，橡胶加工的安全性与 CTP 用量成线性关系，其直线的斜率位置取决于配方中的成分，如弹性体种类、促进剂、硫化剂、填充剂的类型和用量等。CTP 可以适用于所有可用硫黄硫化的橡胶和几乎所有促进剂。但是，对于配用过氧化物、树脂或金属氧化物的硫化体系无效，而且一般不用于胶乳配方中。CTP 对次磺酰胺/硫黄硫化体系防焦效用最佳，其效果次序如下：

天然橡胶 > 丁腈橡胶 > 丁苯橡胶 > 乙丙橡胶 > 丁基橡胶 > 氯丁橡胶。CTP 在含秋兰姆类、硫代氨基甲酸盐类促进剂的硫化体系中，效用较低。CTP 的防焦效果与硫黄用量关系密切，通常硫黄用量 1.5 ~ 3.0 份时最佳。CTP 用量通常为 0.1 ~ 0.45 份范围内，对硫化胶的模量、弹性、蠕变、永久变形、热量贮存、磨耗、抗油溶胀等性能均无影响，对橡胶与化纤织物或钢丝黏合也无不良影响。如果用量超过 0.45 份时，要特别注意硫化后的模量，可能略有下降，并对压缩变形、生热、弹性、蠕变也有一定影响。发生这种问题后的补救办法是稍许增加硫黄用量（增加量为 CTP 用量的 40%）或增加促进剂用量（增加量为 CTP 用量的 20%），这样可以使模量得到调整。本品使

白色制品轻微变色，不适用于白色或浅色制品。有低毒，避免用于与食物接触的制品。

二、邻苯二甲酸酐

其他名称 苯酐

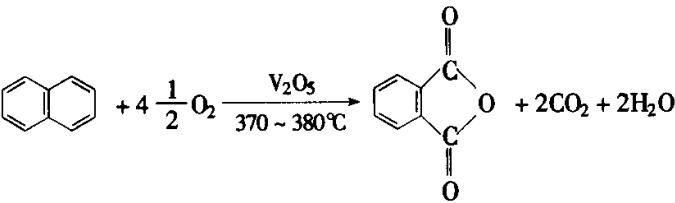


1. 物化性质

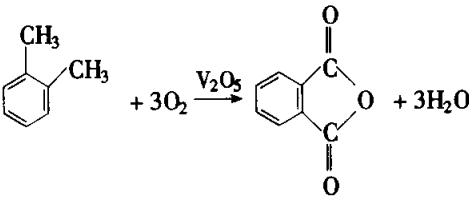
白色针状晶体。易燃。在沸点以下易升华。具有轻微气味。可溶于丙酮、乙醇，微溶于苯、乙醚，常温下不溶于汽油和水。但易溶于热水。

2. 制造方法

(1) 萘催化氧化法 将萘熔融之后与空气在沸腾床或固定床反应器内，在催化剂五氧化二钒存在下氧化成苯酐气体，经冷凝、热熔制得粗酐，通过热处理后再经减压蒸馏、冷凝、分离而得精制苯酐。



(2) 邻二甲苯氧化法 以邻二甲苯为原料与空气在五氧化二钒等催化剂存在下，在固定床反应器中气相氧化成苯酐，再精制得产品。



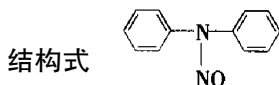
主要技术指标（HG 2—319—94）

指 标	数 值		指 标		数 值	
	一级	二级			一级	二级
外观	白色鳞片状	白色粉状	凝固点/℃	≥	130.5	130.2
色度（Rt - Co）/号	≤ 60	150	苯二甲酸含量/%	≤	0.6	0.6
总酸度/%	≥ 99.7	99.2				

**应用方法** 用作天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶或各种胶乳的防焦剂。能改善操作安全性，对正硫化时间和制品的老化性能影响很小，对含噻唑/胍和噻唑/秋兰姆促进体系及配有碱性促进剂的胶料特别有效，但不适宜秋兰姆无硫硫化。易分散，不喷霜。硫化和老化后无污染。但白色胶料遇光会变色。与碳酸钠一起用于高促进剂海绵制品胶料的，本品能增加发泡作用。可于混炼时直接加入胶料，一般用量为 0.5 ~ 1.0 份，用量加大会延迟硫化时间。本品可燃、有毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

### 三、N-亚硝基二苯胺

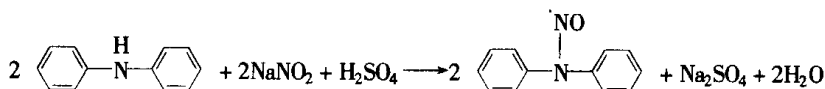
**其他名称** 防焦剂 NA，高效阻聚剂 N-NO



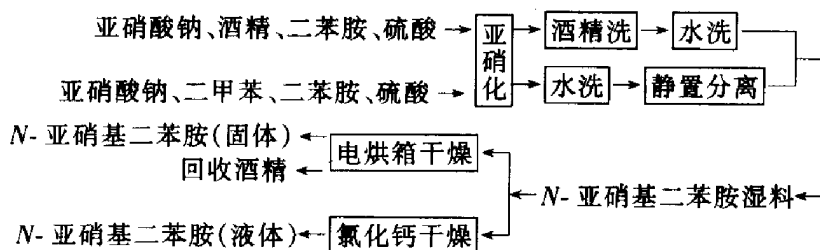
**物化性质** 黄色单斜晶体，相对密度 1.24，熔点 66.5℃。以氯苯或二甲苯为溶剂所得到的产品溶液为红棕色透明液体。不溶于水，易溶于丙酮，热苯、热酒精、乙酸乙酯、二氯甲烷、四氯化碳、乙醚、二硫化碳等有机溶剂。在盐酸甲醇溶液中能发生移位反应，转化为对亚硝基二苯胺。本品易氧化，应严密包装并注意防火防晒。

**制造方法** 由二苯胺与亚硝酸钠和硫酸反应而制得。以酒精作溶剂得固体产品，以氯苯或二甲苯作溶剂得液体产品。

#### (1) 反应式



#### (2) 工艺流程



主要技术指标

指 标	数 值	
	固体产品	液体产品
外观	黄色或黄绿色结晶	红棕色透明液体
相对密度	—	0.930 ~ 0.950
熔点/℃	63 ~ 67	—
水分/% ≤	0.5	目测无可见游离水（18 ~ 25℃）
灰分/% ≤	0.1	目测无可见机械杂质

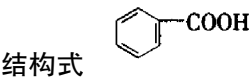
**应用方法** 天然橡胶及合成橡胶（丁基橡胶除外）用防焦剂。它能增加混炼胶操作安全性，也可作为已出现轻微焦烧的胶料再塑化剂。作防焦剂使用时，能延长硫化起步前胶料的流动时间，一旦达到硫化起步温度，对硫化又有活化作用，故总的硫化时间不会延长。本品对含噻唑、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、碱性促进剂的胶料很有效，对含醛胺类促进剂的胶料作用不大，不适用于秋兰姆无硫硫化体系胶料。本品易分解，不喷霜，但会使胶料变色，不宜用于白色和浅色制品。

应于混炼初期直接加入胶料，稍有焦烧的胶料加入本品后可在冷辊上重新塑化。作防焦剂时用量为 0.3 ~ 1.0 份，作再塑化剂时用量为 1.0 份左右。

本品不宜用于热空气硫化，采用无模蒸汽硫化时应小心，防止产生气孔。本品有毒，可燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

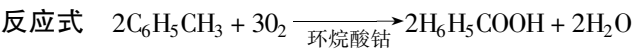
四、苯甲酸

其他名称 安息香酸



**物化性质** 白色结晶，无毒。相对密度 1.27。熔点不低于 120℃。沸点 249℃。闪点 121℃。易溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯等有机溶剂。微溶于水。燃烧温度 121℃，气凝胶的自燃温度 532℃。燃烧温度下限 39.5g/m<sup>3</sup>，气凝胶的自燃温度 604℃。中等毒性。

**制造方法** 甲苯和空气通入盛有环烷酸钴催化剂的反应器中，在 140 ~ 160℃ 和 0.2 ~ 0.3MPa 压力下反应制得。



主要技术指标（HG 3—987—76）

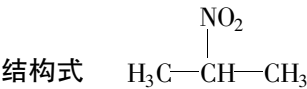
指 标	数 值	指 标	数 值
含量/% ≥	99.0	铁（Fe <sup>3+</sup> ）/%	0.001
熔点/℃	121.0 ~ 123.0	重金属（Pb <sup>2+</sup> 计）/%	0.001

灼烧残渣（以硫酸盐计）/%	0.02	易氧化物测定	—
氯化物/%	0.02	易炭化物测定	合格
硫化物（以 $\text{SO}_4^{2-}$ 计）/%	0.005		

**应用方法** 天然橡胶、合成橡胶及胶浆用硫化延缓剂。能提高许多促进剂的硫化临界温度，增加胶料的抗焦烧性能。加入本品能使未硫化胶变软而硫化胶变硬，这对含有大量填料的胶料加工特别有意义。本品不污染，不喷霜，可用于白色和浅色制品，但不适用于秋兰姆无硫硫化体系。无毒、无味，可用于与食物接触的橡胶制品。可于混炼的直接加入胶料，一般用量为 0.5~3.0 份。

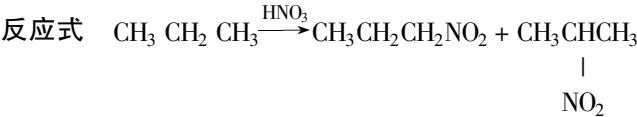
本品可燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

五、2-硝基丙烷



**物化性质** 无色液体，有特殊气味。相对密度 0.99。沸点约 120℃。溶于醇和醚，不溶于水。

**制造方法** 由丙烷经硝化而得。



**应用方法** 用于胶浆防凝固，蒸发后即开始起硫化作用。可直接混入胶浆使用。

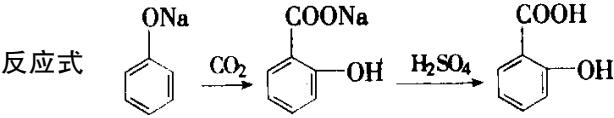
六、水杨酸

**其他名称** 邻羟基苯甲酸；抑酸



**物化性质** 白色微带黄色和淡粉红色的块状或粉末，无味，对皮肤有侵蚀作用。纯度≥99%。相对密度 1.443。熔点不低于 156℃（在低于其熔点时即开始升华，升华速度随温度升高而加快）。闪点 160℃。溶于氯仿、乙醇和乙醚。微溶于水。贮藏稳定。

**制造方法** 由苯醇钠盐与二氧化碳羧基化后再经酸化而得。





主要技术指标（HG 2—303—80）

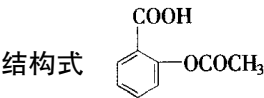
指 标	数 值	指 标	数 值
含量/%	≥ 99.0	易炭化物/不得深于	6 号
初熔点/℃	≥ 158.0	黑点个数	≤ 12
水分/%	≤ 0.40	异物个数	≤ 5
游离酚/%	≤ 0.20		

**应用方法** 用于天然橡胶、合成橡胶及胶浆作酸性促进剂的硫化迟延剂，混炼时有显著的抗焦烧性能，在硫化温度下又能起活性剂作用。本品不变色，不污染，可用于白色和浅色制品。在橡胶中易分散，加入少量脂肪酸可进一步提高其分散性能。可直接混入胶料或胶浆使用，用量约为促进剂量的 0.25~0.5。

其粉末与空气混合可产生爆炸，操作时注意通风。

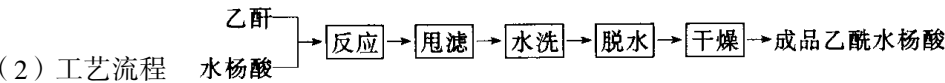
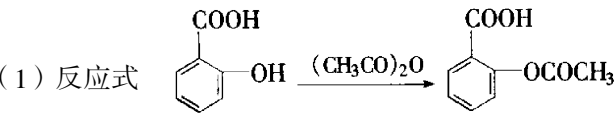
七、乙酰水杨酸

**其他名称** 阿司匹林；乙酰基抑酸；酯抑酸



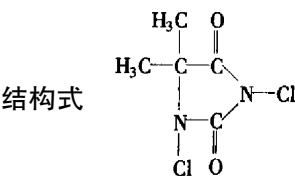
**物化性质** 乳白色粉末。相对密度 1.28。熔点不低于 131℃。溶于氯仿、乙醇和乙醚，微溶于水。

**制造方法** 水杨酸乙酰化而得。



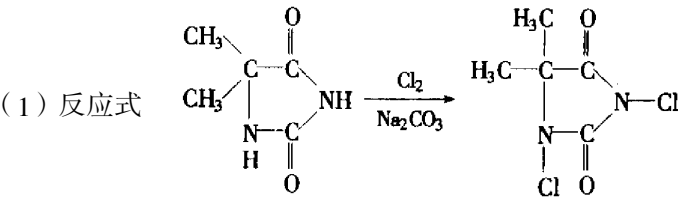
**应用方法** 是天然橡胶、合成橡胶的防焦剂，能改善操作安全性。不变色，不污染。加入硬脂酸可改善分散性。用于制造橡胶地板、胶鞋和一般工业制品。可直接混入胶料使用，一般用量为 1~2 份。

八、1，3-二氯-5，5-二甲基乙内酰脲



**物化性质** 白色粉末。熔点 132℃，在 100℃ 升华，相对密度 1.5（20/20℃）。在强碱强酸中分解，在水中部分分解，分解时冒出氯气，水溶液的 pH 值约 4.4。溶于氯仿、乙醇和苯。

**制造方法** 由 5，5 - 二甲基乙内酰脲经氯化而得。



(2) 工艺流程

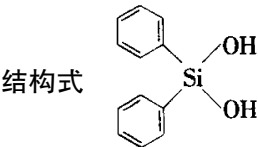
5，5 - 二甲基乙内酰脲 → 溶解 → 反应 → 过滤 → 干燥 → 成品

**应用方法** 用作天然橡胶、丁苯橡胶等合成橡胶防焦剂。使用本品的胶料有良好的抗焦烧性能，但在硫化温度下对硫化没有迟延作用。硫化胶不变色，也不影响力学性能。可直接加入胶料使用。

使用时应考虑本品所含的氯。

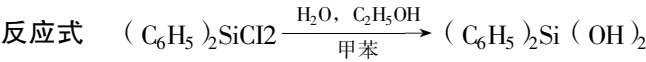
九、二苯基硅醇

**其他名称** 二苯基二羟基硅烷



**物化性质** 白色晶结粉末。略有苯酚的臭味。熔点 155℃。溶于甲醇、乙醇、丙酮，不溶于水。有火灾和爆炸的危险。毒性低。

**制造方法** 由二苯基二氯硅烷水解而得。



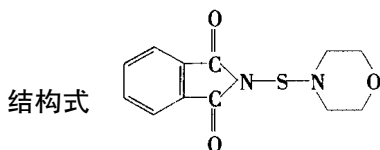
**主要技术指标**

指 标	数 值	指 标	数 值
外观	白色粉末	水抽出液的 pH 值	6.0 ~ 7.0
初熔点/℃ ≥	140	在甲醇中的溶解度	完全溶解，允许稍浑浊
羟基含量/%	14.0 ~ 16.0		

**应用方法** 用作含活性填料硅橡胶的防焦剂，能提高强度和伸长率，还有热稳定作用。可直接加入胶料使用。用量约 10 份。

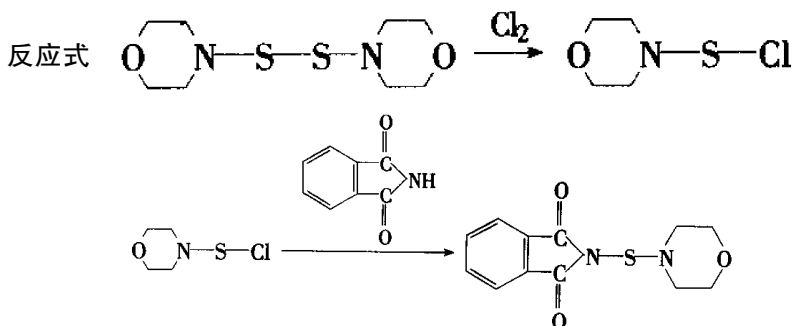
十、*N*-吗啉硫化邻苯二甲酰亚胺

其他名称 防焦剂 MTP



**物化性质** 白色粉末。熔点 180。能溶于甲醇、乙醇，不溶于丙酮、甲苯、二甲苯、苯、四氯化碳和水。

**制造方法** 由二硫化吗啉出发制备。二硫代吗啉用氯气氯化，得到吗啉基次磺酰氯，再同酞酰亚胺缩合，得到本品。



**用途** 用作天然橡胶和丁腈橡胶的防焦剂，在硫黄硫化体系中能大大延长焦烧时间，保持胶料良好的流动性。本品还可作为硫化剂，在用量较大和高温下即使无硫黄存在，胶料也能硫化，但在常温时硫化太慢。可直接加入胶料使用。

本品用量大时容易喷霜。

与 补  
性 强  
能 填  
分 充  
析 体  
检 系  
测 助  
标 剂  
准 品  
及 种  
应 优  
用 化  
工 选  
艺 择

## 第 五 篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 第一章 炭 黑

是以桐油及其他动、植物油为原料，在空气不足的情况下烧制而成的。早期的炭黑只是用来制造墨、墨汁和黑色颜料。

自本世纪初英国人发现炭黑对橡胶的补强作用之后，炭黑生产技术不断发展、进步，炭黑产量和用量迅速增长。第二次世界大战前，炭黑主要是作为天然橡胶的补强剂，通常以天然气为原料生产槽法、热裂法和气炉法炭黑。第二次世界大战之后，随着合成橡胶工业的迅速崛起，人们对炭黑的性质和炭黑对橡胶的补强机理的认识逐渐深化，相继开发出油炉法炭黑和新工艺炭黑。

炭黑（Carbon black）是由碳氢化合物通过不完全燃烧或热裂解制得的，主要由元素碳组成，是以近于球状的胶态粒子及胶态尺寸的聚结粒子聚集体形式存在的物质，从外观上看为疏松的黑色细粉。

炭黑用于橡胶工业作补强剂，在塑料工业中用作紫外线屏蔽剂、着色剂和导电剂，在油墨、油漆、涂料、化纤、皮革化工等行业作着色剂，在干电池工业作吸电解剂。

在橡胶工业中，炭黑是仅次于橡胶居第二位的重要原料。炭黑总量的 90% ~ 95% 用于橡胶工业，其耗用量约为橡胶用量的 40%。炭黑不仅能提高橡胶制品的强度，而且能改善胶料的加工性能，并赋予制品以良好的耐磨耗、耐撕裂、耐热、耐寒、耐油等多种性能，可延长制品的使用寿命。

炭黑的性质及其同胶料性能的关系

## 1. 粒子大小和比表面积

炭黑的粒子大小通常以平均粒径或比表面积表示，其测定方法有电子显微镜法、低温氮吸附法、大分子吸附法（CTAB 法）和碘吸附法等。橡胶用炭黑的粒径一般在 11 ~ 500nm 之间。炭黑粒径越小（即比表面积越大），其补强性能越好，因此炭黑的粒径（或比表面积）是评价炭黑性能的主要指标之一。

## 2. 结构性

炭黑的结构性即炭黑的总结构，它包括炭黑粒子聚集成链枝状的一次结构（或称永久结构）和聚集体附聚在一起形成的二次结构（或称暂时结构）。炭黑的结构性通常以单位质量炭黑中聚集体之间空隙。

## 第一节 炭黑概述

### 一、炭黑及其种类

#### (一) 炭黑的定义

炭黑是由许多烃类物质（固态、液态或气态）经不完全燃烧或裂解生成的。当今，“炭黑”这一术语，通常指由炉法炭黑、槽法炭黑、热裂法炭黑和灯烟炭黑等所构成的一组工业产品。它主要由碳元素组成，其微晶具有准石墨结构，且呈同心取向，其粒子是近乎球形的胶体粒子，而这些粒子大都熔结成聚集体。

“炭黑”一词，实际上是包含着各种用途的炭黑产品在内的总称。每一种炭黑有其特定的物理化学性质，这种性质与所使用的原料、燃烧裂解过程、生产方式和工艺操作条件紧密相关。炉法炭黑是烃类在反应炉内不完全燃烧制取的。槽法炭黑是天然气火焰与槽钢相接触制取的。乙炔炭黑则是热裂炭黑的特殊品种，它是由乙炔放热热解制得的。灯烟炭黑是在敞口浅盘中燃烧烃类制取的。

按炭黑定义，重油造气副产炭黑原则上也属于炭黑的范畴之内。

把炭黑在真空或惰性气体中，经高温处理，其粒子的准石墨微晶结构趋于向石墨晶体的有序排列，称为石墨化炭黑。这不但对研究炭黑粒子微观结构具有重要意义，而且在碳素工业上也有其实用价值。

“白炭黑”，即二氧化硅（ $\text{SiO}_2$ ），因其对橡胶有补强填充功能，与炭黑几乎相同，但颜色呈白色，我国习惯上称之为“白炭黑”，它的主要组成是水合二氧化硅，与炭黑的组成是截然不同的。

#### (二) 炭黑的分类和命名

炭黑的分类方法，大体上说来可归纳为两类，即按制造方法分类与按用途和使用特点分类。

##### 1. 按制造方法分类

将炭黑生成分为两种形式，即不完全燃烧和热分解法，见表 5-1-1。

##### (1) 接触法炭黑

接触法是把原料气燃烧的火焰同温度较低的收集面接触，使裂解产生的炭黑冷却并附着在收集面上，而后加以收集。用这种方法生产的炭黑称为接触法炭黑，其中包括槽法炭黑、滚筒法炭黑和圆盘法炭黑。

①槽法炭黑 以天然气为原料，通过特制的火嘴，在火房内与空气进行不完全燃烧，其火焰的还原层与缓慢往复运动的槽钢相接触，使炭黑沉积在槽钢表面，通过刮刀，将炭黑刮下，掉入漏斗内，而后输出并加以收集。因其原料主要使用以甲烷为主

要成分的天然气或煤层气，故又称为天然气槽法炭黑或瓦斯槽法炭黑。

表 5－1－1  炭黑按制造方法分类

制    造    方    法		主    要    原    料
不完全燃烧法	接触法 ┌→槽法 ├→滚筒法 └→圆盘法	天然气、煤层气（煤矿瓦斯）、焦炉煤气、芳烃油
	油炉法	芳烃油
	气炉法	天然气、煤层气（煤矿瓦斯）
	灯烟法	矿物油、植物油
热分解法	热解法 乙炔热分解法	天然气 乙炔

利用固体烃类（如萘、蒽等）或液体烃类（蒽油、防腐油等），辅以焦炉煤气或甲烷含量较低的煤层气，以这种油－气为主要原料所生产的炭黑称为槽法混气炭黑，也称为粗蒽炭黑。当去掉槽钢时，称为无槽混气炭黑或混气炭黑。

槽法炭黑是一种工艺古老而质量上乘的炭黑品种，是接触法炭黑典型代表。

②滚筒法炭黑  采用回转运行的钢制水冷滚筒为冷却收集面，使之与燃烧火焰接触，并加以收集，这种生产方法称为滚筒法，其原料为焦炉煤气，或水煤气与防腐油或蒽油等混配。

③圆盘法炭黑  将火焰接触收集面，由槽钢、滚筒改为钢制圆盘，用这种方法生产的炭黑称为圆盘法炭黑，但早已被淘汰。

（2）炉法炭黑

将气态烃、液态烃或气态烃和液态烃混合作为原料，供以适量的空气，在反应炉内高温燃烧、裂解，生成的炭黑悬浮在烟气中，经冷却、收集，这种生产炭黑的方法称为炉法。只使用气态烃原料，如天然气、油田伴生气或煤层气（煤矿瓦斯）生产的炭黑，称为气炉法。而只使用液态烃原料，如煤焦油系统或石油系统的油类生产的炭黑，称为油炉法；以气态烃为燃料、液态烃为原料生产的炭黑也称为油炉法。灯烟炭黑是在炉子内，把液烃原料加入敞口浅盘中，在限制空气量的条件下，进行大火焰燃烧，用这种方法生产的炭黑称为灯烟法。

（3）热裂法炭黑

指在已预热的反应炉内，将天然气或乙炔气，在隔绝空气条件下，进行间歇（即燃烧蓄热和热分解两阶段）或连续（单一的热分解）热裂解生产炭黑的一种方法，以天然气为原料经裂解生成的炭黑称为热裂炭黑；以乙炔气为原料经热裂生成的炭黑称

为乙炔炭黑。

2. 按用途和使用特点分类

可将炭黑分为两大类，即橡胶用炭黑和非橡胶用炭黑（或称特种炭黑，专用炭黑），包括色素炭黑、导电炭黑、塑料用炭黑以及各种专用炭黑等。

（1）橡胶用炭黑

在橡胶制品中加入一定数量的炭黑，可以起到填充和补强作用，以概善橡胶制品的性能。橡胶用炭黑品种繁多，其生产方法有接触法、炉法和热裂法。在橡胶工业中，为了表示炭黑对橡胶的补强效果，将炭黑分为硬质和软质炭黑。硬质炭黑对橡胶补强作用大，而软质炭黑较小，在很大程度上起到填充作用。

根据炭黑在橡胶中的使用特点，炉法炭黑分为超耐磨炭黑、中超耐磨炭黑、高耐磨炭黑、快压出炭黑、通用炭黑和半补强炭黑等。接触法炭黑分为难混炭黑（HPC）、可混炭黑（MPC）和易混炭黑（EPC）等。热裂法炭黑分为细粒子热裂炭黑（FT）和中粒子热裂炭黑（MT）等。

在我国，橡胶用炭黑的国家标准为 GB3778—94。它是等效采用美国试验与材料协会标准 ASTMD1765—91a《橡胶用炭黑分类命名》。把炭黑胶料的硫化速度、炭黑的粒径和结构性等联系起来作为命名的原则。通常采用一个字头和三个数字的命名法，字头 N 或 S 代表硫化速度，其中 N 表示正常硫化速度，S 表示缓慢硫化速度。三个数字的第一个数字表示粒径范围，划分成由。0~9 十个等级，见表 5-1-2。第二、第三个数字可以任意选定。

表 5-1-2 橡胶用炭黑以粒径范围划分的等级

组 序	平均粒径/nm	炭 黑 品 种	英文缩写符号
0	1~10		
1	11~19	超耐磨炉黑	SAF
2	20~25	中超耐磨炉黑	ISAF
3	26~30	高耐磨炉黑	HAF
4	31~39	细粒子炉黑	FF
5	40~48	快压出炉黑	FEF
6	49~60	通用炉黑	GPF
7	61~100	半补强炉黑	SRF
8	102~200	细粒子热裂炭黑	FT
9	201~500	中粒子热裂炭黑	MT

根据 1997 年元月发布的 ASTMD1765—96a，橡胶用炭黑不再以粒径范围来划分，而以氮比表面积的平均值来划分，见表 5-1-3。



表 5－1－3 橡胶用炭黑的氮比表面积划分的等级

组 序	平均氮比表面积/（m <sup>2</sup> /g）	组 序	平均氮比表面积/（m <sup>2</sup> /g）
0	> 150	5	40 ~ 49
1	121 ~ 150	6	33 ~ 39
2	100 ~ 120	7	21 ~ 32
3	70 ~ 99	8	11 ~ 20
4	50 ~ 59	9	0 ~ 10

（2）非橡胶用炭黑

①色素炭黑 国外色素炭黑习惯上分为：高色素槽黑（HCC）、高色素炉黑（HCF）、中色素槽黑（MCC）、中色素炉黑（MCF）、普通色素槽黑（RCC）、普通色素炉黑（RCF）和低色素炉黑（LCF）。

我国国家标准为，按照各类色素炭黑的粒径范围分为高色素炭黑、中色素炭黑和普通色素炭黑三种类型，其品种名称由四个符号表示，见表 5－1－4。第一个符号 C，代表“色素”；第二个符号是一个数字，表示色素炭黑类别，“1”表示“高色素”，“3”表示“中色素”，“6”表示“普通色素”；第三个符号表示生产方式及后处理情况，1~4 表示接触法炭黑，其中的偶数表示经过后处理；5~9 表示炉法炭黑，其中的偶数表示经过后处理；第四个符号表示色素炭黑结构高低，其中 1~4 表示 DBP 吸收值大于 1.0ml/g，5~9 表示 DBP 吸收值等于或小于 1.0ml/g。

表 5－1－4 色素炭黑分类及品种

分 类	粒径范围/nm	品种	相当于原国标品种
高色素接触法炭黑 HCC	9 ~ 17	C111	1 号
		C12	12 号
C151			
C161			
高色素炉法炭黑 HCF	18 ~ 25	C311	3 号
中色素炉法炭黑 MCF		C312	
		C151	
		C161	
中色素接触法炭黑 MCC	26 ~ 37	C661	6 号
普通色素炉法炭黑 RCF		C655	
		C665	

在油墨工业中，按照炭黑在基料中的粘度和流动度不同，又分为长流动、中流动和短流动炭黑，用各种化学后处理方法，可使炭黑在油墨中的流动度增加。

②导电炭黑 某些炭黑具有低电阻或高电阻性能，用于不同的制品，如干电池、导电橡胶、电缆料、无线电元件等，称为导电炭黑。乙炔炭黑具有较多的链枝结构，导电性能良好，主要用于干电池，分为三类：粉状品，50%压缩品和75%压缩品（即将粉状乙炔炭黑压缩，使它的视比容分别达到粉状的1/2和1/4左右）。随着不同行业对导电炭黑的需求日益增多，新型的导电炭黑系列产品相断问世，它们不仅具有优良的导电性能，而且分散性好，加工性能也好。

③塑料用炭黑 炭黑在塑料制品中作为着色剂、紫外光屏蔽剂和抗静电剂。

④其他专用炭黑 根据使用要求，生产适合某种用途的专用炭黑，如合成革用炭黑、黑色农膜用炭黑等。

### （三）炭黑的品种

将炭黑分散到橡胶、油墨、涂料或塑料的基料中，赋予补强性、黑度或导电等功能，其主要因素是炭黑的粒径、结构和表面的物理化学性能，通常称为炭黑的三大基本特性。由此组合，可生产出各种各样的炭黑品种，现正式纳入我国国家标准的品种有橡胶用炭黑、色素炭黑和乙炔炭黑。

#### 1. 橡胶用炭黑

我国的国家标准，等效采用了美国材料试验协会 ASTM D1765 的规定，以配合胶料的硫化速度和粒径为主，也包括结构程度在内，考虑到国内三个保留品种，划分为十一类，46个品种（详见国家标准橡胶用炭黑 GB3778—94）。分类如下：

- （1）N100 系列；
- （2）N200、5200 系列；
- （3）N300、S300 系列；
- （4）N472 导电炭黑；
- （5）N500 系列；
- （6）N600 系列；
- （7）N700 系列；
- （8）N800 系列；
- （9）混气炭黑；
- （10）天然气半补强炉黑；
- （11）天然气槽法炭黑。

#### 2. 色素炭黑

色素炭黑以粒径为主划分为三类，11个品种（详见国家标准色素炭黑 GB/T7044—93）。分类如下：

- （1）高色素炭黑，粒径范围为 9~17nm；
- （2）中色素炭黑，粒径范围为 18~25nm；
- （3）普通色素炭黑，粒径范围为 26~37nm。

#### 3. 乙炔炭黑

乙炔炭黑划分为三类，即粉状品，50%压缩品和75%压缩品（详见国家标准乙

快炭黑 GB/T 3782—93 )。

现在炭黑应用范围日益扩大，市场需求不断增加：随着炭黑原料生产方法的不断改进，许多炭黑新品种生产出来了，如导电炭黑系列品种，塑料用炭黑系列品种以及各种专用炭黑等，目前均按企业标准进行生产。

## 二、国内外炭黑工业现状及发展

### (一) 国外炭黑工业现状与展望

#### 1. 炭黑生产能力

据有关资料统计，2000 年国外炭黑总生产能力为 7069kt，其中美国为 1840kt，日本为 796kt，韩国为 515kt，德国为 316kt，独联体为 575kt，见表 5－1－5。

#### 2. 炭黑生产量

据不完全统计，2000 年国外炭黑产量为 5959kt，其中美国为 1600kt，日本为 740kt，韩国为 415kt，独联体为 300kt，德国为 250kt，见表 5－1－6。

表 5－1－5 国外炭黑生产能力统计表

国 家	生产能力/kt	公司（工厂） 数量	国 家	生产能力/kt	公司（工厂） 数量
美 国	1840	7（21）	日 本	796	8（14）
加拿大	217	3（3）	韩 国	515	4（5）
墨西哥	96	1（1）	澳大利亚	84	2（2）
巴 西	208	2（2）	西班牙	100	2（2）
委内瑞拉	70	1（1）	葡萄牙	20	1（1）
哥伦比亚	35	2（2）	意大利	210	3（3）
阿根廷	60	1（1）	法 国	281	4（4）
尼日利亚	18	1（1）	荷 兰	150	2（2）
南非	65	1（1）	比利时	8	1（1）
埃及	40	1（1）	瑞 士	15	1（1）
以色列	12	1（1）	德 国	316	4（4）
土耳其	34	1（1）	英 国	183	2（2）
伊 朗	42	1（1）	瑞 典	40	1（1）
印 度	320	7（8）	波 兰	60	2（2）
巴基斯坦	10	1（1）	罗马尼亚	70	2（2）
泰 国	200	2（2）	捷 克	58	2（2）
马来西亚	90	1（1）	克罗地亚	30	1（1）
新加坡	12	1（1）	匈牙利	50	1（1）
印度尼西亚	120	2（2）	独联体	575	
菲律宾	19	2（2）	合 计	7069	

表 5－1－6 2000 年国外炭黑生产量统计表

国 家	产量/kt	国 家	产量/kt	国 家	产量/kt
美 国	1600	印 度	250	荷 兰	125
日 本	740	巴 西	205	西班牙	90
韩 国	415	意大利	180	澳大利亚	75
独联体	300	加拿大	170	其他国家	999
德 国	250	泰 国	165	合 计	5959
法 国	250	英 国	145		

3. 炭黑供需情况

(1) 北美

北美炭黑市场是以美国为主，占 85%。

美国

美国目前的炭黑工业布局与 1930 年前后大相径庭。30 年代以前是槽法炭黑时代，辽阔的得克萨斯州平原是炭黑的主要产区，第一次世界大战使轮胎的需求急剧增加，炭黑成为重要的军需物资之一。第二次世界大战时，合成橡胶的迅猛发展，促进油炉法炭黑的开发和生产。当时槽法与油炉法炭黑的生产技术并举，至 1945 年第二次世界大战结束时，炭黑产量为 480kt，槽法与油炉法炭黑各占一半。之后随着合成橡胶的大量发展，进一步开发了油炉法炭黑的生产技术，加上槽法炭黑耗能过大，污染较严重，至 1960 年油炉法炭黑产量占 90% 以上，1976 年槽法炭黑停止生产。

美国炭黑消耗量在 1978 ~ 1979 年处于高峰后，从 80 年代开始，需求量下落，较长时间徘徊在 1200kt 左右，直至 1992 年逐步回升。其原因在于当时美国经济衰退，但这只是部分的原因，更重要的因素是汽车和轮胎产业发生了变化。汽车行业需要小型轮胎，当时日本汽车大量进口，再加上轮胎使用寿命延长等。这些因素都影响到炭黑的需求。炭黑生产能力也随之缩小，1990 年炭黑生产能力比 1980 年减少 12%。从 1992 年起，汽车和轮胎的需求开始增加，炭黑需求量也随之上升，见表 5－1－8。在 1990 ~ 1995 年期间，新增生产能力仅为 91kt，低于需求量的增长。分析为何需求量增加而炭黑企业不大量增加生产能力，其主要原因是价格问题。这是因为炭黑市场虽然紧俏，但政府对企业的环保要求越来越严格。企业为改善作业环境，达到环保要求，势必增加很多的投入。1994 年出现了出售工厂的形势。由此促进了炭黑价格的提高。从 1993 年末至 1995 年中期，炭黑价格上涨了 40% 左右。1996 ~ 1998 年新增生产能力 318kt。目前北美炭黑市场处于买方市场。

表 5－1－7  美国汽车、轮胎与炭黑需求的变化

年份	汽车产量/千辆	橡胶耗量/kt	轮胎产量/千条	炭黑产量/kt	比上年相比/%
1983	9225	2548	186928	1132	8.4
1984	10925	2812	209375	1312	15.9
1985	11652	2726	196923	1166	－11.1
1986	11335	2763	190289	1172	0.5
1987	10908	2807	202978	1236	5.4
1988	11190	2875	211300	1323	5.0
1989	10874	2918	212870	1321	－0.1
1990	9781	2628	210662	1301	－1.5
1991	8806	2524	202391	1235	－5.1
1992	9703	2870	230250	1368	10.8
1993	10899	2968	237447	1462	6.9
1994	12250	3119	243377	1520	4.0
1996	11975	3176	255154	1540	1.3
1996	11832	3192	255316	1570	1.9
1997	12149	3383	—	1600	1.9

表 5－1－8  近 5 年美国炭黑品种的变化                    单位：t

<div>品  种</div> <div>年份</div>	超用耐磨 炉黑	中超耐磨 炉黑	高耐磨 炉黑	快压出 炉黑	通用炭黑	半补强 炉黑	合计
1993	53068	238018	581593	125435	343369	120821	1462304
1994	55000	255000	600000	130000	360000	120000	1520000
1995	60000	230000	620000	135000	370000	125000	1540000
1996	60000	240000	630000	135000	380000	125000	1570000
1997	60000	245000	640000	140000	390000	125000	1600000

加拿大

1953 年美国卡博特公司、哥伦比亚公司，1972 年美国阿什兰公司相继进入加拿大炭黑市场。1984 年阿什兰公司将其经营权转让给卡博特公司。此外，1973 年加拿大 Cancarb 公司热裂法炭黑投入生产，每年向日本出口该产品 1500～2000t。加拿大的炭黑市场对美国的依赖性较强，1997 年炭黑出口 139kt，其中美国占 55%；进口 116kt，美国占 64%。加拿大汽车、轮胎与炭黑需求的变化见表 5－1－9。

(2) 西欧

在西欧，炭黑市场供需不平衡，供不应求。该地区炭黑年产量为 1100～1150kt，而需求量为 1200kt。故每年进口炭黑，而且进口量逐年增多。1990 年进口 30kt，1995 年增至 58kt，1996 年为 66kt。大部分从亚洲和俄罗斯进口。近年来，沉淀白炭黑被用

于制造“绿色轮胎”(GreenTire)。因为白炭黑具有低滚动阻力的特性,可以达到降低油耗,减少公害的目的,但目前主要用于乘用车胎。1996年,大约耗用沉淀白炭黑60kt,主要在西欧。到了2003年,卡车轮胎也使用了沉淀白炭黑,需量将达到150kt。

表 5-1-9 加拿大汽车、轮胎与炭黑需求的变化

年 份	汽车产量/千辆	橡胶耗量/kt	轮胎产量/千条	炭黑产量/kt
1988	1977	285	25032	181
1989	1965	276	20664	190
1990	1926	269	25333	—
1991	1877	260	24700	—
1992	1921	285	27637	135
1993	2246	292	28718	—
1994	2322	311	32655	150
1995	2407	319	31402	160
1996	2393	361	33416	165
1997	2578	390	—	170

德国

最著名的德固萨公司是以生产接触法炭黑起家的。第二次世界大战以前,该公司生产的滚筒法炭黑,其质量可与美国的槽法炭黑相媲美。高色素炭黑主要是以槽法或滚筒法生产的。第二次世界大战后,由美国引进油炉法炭黑的生产技术,从而扩大了炭黑品种和使用范围。1986年德固萨公司收购了欧洲南部一个工厂和南非以及美国的飞利浦公司的炭黑设备。该公司在国内拥有生产橡胶用炭黑150kt和非橡胶用炭黑50kt的年生产能力。德国汽车、轮胎与炭黑需求的变化见表5-1-10。

表 5-1-10 德国汽车、轮胎与炭黑需求的变化

年 份	汽车产量/千辆	橡胶耗量/kt	轮胎产量/千条	炭黑产量/kt
1988	4625	675	48644	392
1989	4852	697	49467	414
1990	4977	720	48752	394
1991	5034	713	49611	380
1992	5194	719	50137	376
1993	3991	663	45629	334
1994	4356	699	45643	297
1995	4843	638	47932	300
1996	4844	671	48332	300
1997	5023	716	—	250

法国

炭黑产业随着汽车和轮胎工业的发展，保持着稳定增长的势头，轮胎出口量达4180千条，自诩为世界第一出口国。现炭黑产量为250kt左右。法国汽车、轮胎与炭黑需求的变化见表5-1-11。

表5-1-11 法国汽车、轮胎与炭黑需求的变化

年 份	汽车产量/千辆	橡胶耗量/kt	轮胎产量/千条	炭黑产量/kt
1988	3698	496	59846	241
1989	3920	542	60920	270
1990	3769	530	57518	254
1991	3611	525	60537	266
1992	3768	544	62496	232
1993	3156	483	55914	205
1994	3558	580	57700	240
1995	3475	606	59273	240
1996	3591	618	62720	240
1997	3830	609	—	250

英国

从1974年到1981年7年间汽车生产减少了40%，轮胎减少了14%，炭黑减少了30%。至80年代末，汽车和橡胶工业相对稳定，炭黑产量保持在一定的水平，见表5-1-12。

表5-1-12 英国汽车、轮胎与炭黑需求的变化

年 份	汽车产量/千辆	橡胶耗量/kt	轮胎产量/千条	炭黑产量/kt
1988	1245	367	30204	135
1989	1626	373	31081	145
1990	1566	359	29320	145
1991	1454	320	28505	130
1992	1540	356	30404	130
1993	1569	331	29257	130
1994	1694	352	30412	150
1995	1765	351	32047	150
1996	1924	388	30965	150
1997	1936	356	—	145

西班牙

位于欧洲西部，汽车产量超过英国，但橡胶耗量不及英国，炭黑产量在 90 ~ 100kt 之间，见表 5 - 1 - 13。

表 5 - 1 - 13 西班牙汽车、橡胶耗量与炭需求情况

年 份	汽车产量/千辆	橡胶耗量/kt	炭黑产量/kt
1993	2123	274	100
1993	1768	248	90
1994	2142	286	100
1995	2334	322	90
1996	2414	331	90
1997	2562	335	90

(3) 亚太地区

亚太地区炭黑市场兴旺。随着汽车工业的飞跃发展，对胎、炭黑的需求量越来越多，市场潜力很大，炭黑潜力的生产能力也随之扩大（除日本外）。据美国一家咨询公司，到 2000 年全球炭黑耗量将超过 7000kt。发展最快的国家将是中国、印度、韩国和巴西。

日本

日本在公元 600 年从中国传入了制墨法，其原料之一炭黑，是用松烟和油烟制取的。1901 年开始进口炭黑。第一次世界大战后，从欧美各国进口的炭黑是橡胶用量的一半以上，日本生产炭黑是从当时侵占的中国台湾的热裂法（1931 年）和朝鲜的灯烟法（1941 年）开始的。1937 年日本帝国主义侵略中国，将炭黑作为短缺的战略的物资进行了产业化的技术开发。1941 ~ 1943 年东海碳、电气化学、三井、三菱化学等公司相继生产炭黑。50 年代旭碳、新日铁化学等公司也开始生产炭黑。生产方法是以油炉法为主。

1948 年日本炭黑协会诞生。随着汽车工业的迅速发展，日本确立了合成橡胶国产化的政策，这对炭黑的需求无论从数量、质量或品种上越来越大。1959 ~ 1961 年，先后有 4 家公司从美国引进了炭黑生产技术，其他公司则大力开发自己的生产技术。炭黑产量节节上升，1991 ~ 1992 年到 780kt。1997 年炭黑生产能力为 796kt，实际产量为 763kt，市场需求 861kt，不足部分同泰国、韩国等国家进口约 100kt 左右，见表 5 - 1 - 14 ~ 表 5 - 1 - 16。不仅橡胶用炭黑的需求量增多，非橡胶用炭黑如油墨、涂料和塑料等工业对炭黑的需求也日益增加。有些公司加强了该领域的技术开发。1991 年



美国卡博特公司的专用炭黑生产装置投入了生产。1997 年日本炭黑出口量为 17kt，见表 5-1-17。

表 5-1-14  日本炭黑需求量情况

单位：t

<div>年 份</div> <div>品 种</div>	1993	1994	1995	1996	1997
中超耐磨炉黑	142964 ( 21.4 )	147445 ( 21.8 )	166017 ( 22.2 )	163705 ( 21.6 )	179955 ( 22.4 )
高耐磨炉黑	279116 ( 41.9 )	290275 ( 43.0 )	333556 ( 44.5 )	347730 ( 45.8 )	366469 ( 45.7 )
硬质炭黑小计	422080 ( 63.3 )	438720 ( 64.8 )	499573 ( 66.7 )	511435 ( 67.4 )	546424 ( 68.1 )
快压出炉黑	129329 ( 19.4 )	125098 ( 18.4 )	129377 ( 17.3 )	130800 ( 17.2 )	137509 ( 17.1 )
通用炭黑	74141 ( 11.1 )	72317 ( 10.7 )	78314 ( 10.4 )	76506 ( 10.1 )	75821 ( 9.5 )
半补强炉黑	31234 ( 4.7 )	31316 ( 4.6 )	31481 ( 4.2 )	30451 ( 4.2 )	32467 ( 4.0 )
热裂法炭黑	10116 ( 1.5 )	10070 ( 1.5 )	10219 ( 1.4 )	9837 ( 1.3 )	10147 ( 1.3 )
软质炭黑小计	244820 ( 36.7 )	238800 ( 35.2 )	249391 ( 33.3 )	247594 ( 32.6 )	255944 ( 31.9 )
橡胶用炭黑合计	666900	677520	748964	759029	802368
非橡胶用炭黑	53789	54191	56778	56853	59580
总 计	720689	731711	805742	815882	861948

注：括号内数据为所占比重（ % ）。

表 5－1－15日本炭黑生产情况

单位：t

<div>年 份</div>					
<div>品 种</div>	1993	1994	1995	1996	1997
中超耐磨炉黑	136390	141494	147560	145207	141027
高耐磨炉黑	276211	283865	531237	325937	336431
快压出炉黑	125447	114950	120024	119779	124946
通用炭黑	73250	70367	76215	75369	74722
半补强炉黑	30607	30608	31803	29370	32912
热裂法炭黑	8443	8290	8498	8442	8123
橡胶用炭黑	650348	649574	699337	704140	718161
非橡胶用炭黑	41060	42532	44232	44241	44878
总 计	641408	692106	743569	748345	763039

表 5－1－16日本炭黑进口情况

单位：t

<div>年 份</div>					
<div>国家和地区</div>	1993	1994	1995	1996	1997
美国	8177	6336	4811	5350	4815
加拿大	1721	1724	1954	1516	1801
德国	1243	1136	1359	1394	1598
法国	483	312	235	133	146
韩国	6460	8044	12521	15934	36670
泰国	3707	12356	24742	28215	50774
新加坡	281	38	10	1	0
中国台湾	541	355	262	535	1913
其他国家	850	737	6880	5390	1862
合 计	23550	31141	54397	60191	99959

表 5－1－17日本炭黑出口情况

年 份	出 口 量/t	年 份	出 口 量/t
1993	15537	1996	16421
1994	17304	1997	17538
1995	20393		

韩国

从 1968 年韩国乐喜公司与美国大陆碳公司合并为乐喜大陆碳公司下属富平化工厂投产开始生产炭黑后，80 年代又新建了丽川化工厂，1995 年公司名称改为乐喜化学公司。1981 年冶金化学公司依靠美国阿什兰公司的技术兴建了炭黑厂。韩国从此形成了炭黑产业。90 年代汽车工业有了飞跃的发展，产量翻番，东南亚、东亚对韩国的汽车需求呈急剧上升趋势，这就促使轮胎、炭黑工业同步快速增长。近几年炭黑制造商大幅度地增加生产能力。1995 年乐喜化学公司富平化工厂的生产能力增至 65kt，丽川化工厂增至 150kt，合计生产能力为 215kt，成为世界有名的炭黑制造商之一。1988 年冶金化学公司将生产能力扩大到 90kt，1992 年依靠日本东海碳的技术新建了年产 50kt 的工厂，1995 年又进一步扩建。目前韩国炭黑的年生产能力已达 515kt，其中有 20% 剩余，用于出口。1997 年 7 月泰国发生的金融危机也波及到韩国，其影响极大，炭黑销售大幅度下降。迫使乐喜化学公司出售炭黑企业，并于 1998 年 11 月签约转让给德国的德因萨公司。韩国汽车、轮胎与炭黑需求见表 5-1-18。

表 5-1-18 韩国汽车、轮胎与炭黑需求的变化

年 份	汽车产量/千辆	橡胶耗量/kt	轮胎产量/千条	炭黑产量/kt
1991	1498	515	32769	223
1992	1730	551	38109	249
1993	2050	578	42285	297
1994	2312	610	48698	303
1995	2526	687	53412	303
1996	2813	740	57779	344
1997	2818	742	—	416

注：韩国 1997 年进口炭黑 9200t，出口炭黑 115600t。

泰国

天然橡胶的生产促进了原料加工业。1997 年橡胶耗量为 270kt。泰国现有 2 家炭黑工厂，年生产能力为 200kt。1997 年炭黑产量为 165kt。其中出口 28kt。

印度

由于交通工具机械化推动了汽车工业发展，1997 年生产汽车 750 千辆，橡胶耗量 250kt，促进了炭黑产业的发展。现有 7 家炭黑公司，除美国卡博特等外国公司外，民族资本的炭黑公司逐渐增多，市场充满活力。现有 8 个炭黑工厂，年生产能力为 320kt，1997 年炭黑产量为 250kt。

印度尼西亚

印度尼西亚的天然橡胶资源丰富，橡胶产业（包括炭黑）将有较大的发展。1997

年橡胶耗量达 290kt，炭黑需求量为 120kt，1997 年本国生产炭黑仅为 95kt，不足部分依靠进口。

(4) 独联体

前苏联的炭黑生产能力曾达 1300kt，1989 年产量达 1240kt，主要分布在俄罗斯、乌克兰和土库曼斯坦，工厂不多，但规模很大，如在鄂木斯克、雅罗斯拉夫尔及伏尔加格勒的三个厂标称能力各为 250kt，在索斯诺尔斯克的 Severgazprom 和在克拉斯诺活茨克的两个厂各为 70kt。

苏联解体后，汽车产量由 1989 年的 205.6 万辆降到 1997 年的 114.5 万辆，生胶消费量由 1989 年的 2420kt 降为 1997 年的 534kt，近几年炭黑产量约为 300kt。

据国外估计，独联体现有标称生产能力约 1100kt。因此目前炭黑厂家除满足内需外，还积极向东欧、西欧出口，为此有的厂家已开始进行现代化的技术改造，采用 ASTM 标准，改善包装等来提高其市场竞争能力。如乌克兰克里明斯克的 DMV 公司生产能力为 84kt，1998 年技改后可达 120kt，该公司 1998 年获得了 ISO9002 认证，1997 年产量为 48kt，一半出口东欧，另一半出口到西欧。雅罗斯拉夫尔厂产量为 56kt，并正在进行技改和兴建尾气发电装置。Severgazprom 工厂以天然气为原料生产的槽法炭黑、炉法炭黑和热裂法炭黑也在积极向外出口，据该公司宣称其出口量达到其产量的 50%。

4. 国外主要炭黑企业及生产能力

国外主要炭黑企业分布如表 5-1-19。其中美国卡博特公司、哥伦比亚公司和德国德固萨公司均为跨国公司，其独资或合资企业分布于世界各地，近几年均在亚太地区投资建厂。1995 年美国休伯公司将其转让给美国 Grantrade 公司，改名为工程碳公司。中国台湾省中国合成橡胶公司收购了美国大陆碳公司，1998 年 11 月德国德固萨公司收购了韩国乐喜公司总公司生产能力 215kt 的炭黑厂。

表 5-1-19 国外主要炭黑公司 1997 年生产能力

公 司 名 称	国家或所在地	生产能力/kt
卡博特	美国	1525
德因萨	德国	860
哥伦比亚	美国	783
工程碳	美国	277
理查逊	美国	244
东海碳	日本	230
乐喜（德固萨）	韩国	215
大陆碳（中橡）	美国	200

上述各大公司占有市场份额共约 65%左右。

5. 国外炭黑原料油

炭黑原料油是属于芳烃含量高的重质油，划分为三类：煤焦油、乙烯焦油和催化裂化渣油。煤焦油及其馏出油（包括蒽油、防腐油等），芳烃含量较高，BMCI 值大，硫含量低，是理想的炭黑原料油。但这种原料油的供应已达顶点，供应量已开始逐渐下落。乙烯焦油，在中国、日本和欧洲一些国家，因以石脑油裂解生产乙烯，其焦油的收率和芳烃含量较高，且硫含量较低，用来生产炭黑，也是一种很好的资源。但在美国，以轻烃或粗柴油裂解生产乙烯，前者收率较低，后者沥青质含量偏高，总的可供炭黑生产的资源较少。故在美国，大量使用催化裂化渣油生产炭黑。但由于这种渣油含硫量较高，因此必须经加工处理后方可使用。

美国是炭黑原料油最大出口国。亚太地区主要是日本和韩国，是进口炭黑原料最多的地区。1996 年美国供应炭黑原料油为 5307kt，其中本国使用 2800kt，亚太地区 1431kt，欧洲 740kt，其他地区为 336kt。按油种分，催化裂化渣油为 4927kt，煤焦油和乙烯焦油各为 380kt，供需平衡。

1997 年炭黑原料油供需出现不平衡。美国国内需求量仍保持 2800kt，欧洲仍为 740kt。但亚太地区需求量增至 1610kt。南美、南非和埃及等增至 390kt，总计需求量为 5540kt，缺口为 310kt。因此，从 1997 年及今后若干年，炭黑原料油供应将偏紧。表 5－1－20 反映了 1996 年世界重质芳烃油供需情况；表 5－1－21 反映了 2001 年芳烃油供应情况。从表中看出，世界炭黑原料油以催化裂化渣油为主，乙烯焦油次之，煤焦油第三。

表 5－1－20  1996 年世界重质芳烃油供需情况

品  种	产量/kt	炭黑原料油/kt	燃料及其他/kt	年增长率/%
催化裂化渣油	28700	7000	21700	1.6
乙烯焦油	5800	1700	4100	3.5
条酚油	4000	3000	1000	－1.0
合  计	38500	11700	26800	1.7

表 5－1－21  2001 后世界重质芳烃油供应预测

品  种	产量/kt	炭黑原料油/kt	燃料及其他/kt
催化裂化渣油	31100	8000	23100
乙烯焦油	6900	2000	4900
杂酚油	3800	3000	800
合  计 41800	13000	28800	

6. 国外炭黑生产技术与展望

(1) 主要特点

当今国外炭黑生产技术的发展特点如下。

- ①生产装置大型化，每套装置的生产能力一般为 20000t/a，有的发展到 45000t/a。
- ②技术装备水平不断提高，如采用新型耐高温的反应炉，800℃高温空气预热器以及 DCS 微机控制系统等。
- ③品种精细化、专用化，新的品种不断问世，适应市场各个方面的需求。
- ④环保和综合利用水平提高，采用高效、使用寿命较长的滤材和高效尾气锅炉等。
- ⑤不断采用新技术来改进现有的生产工艺，降低能耗，提高效率。如采用富氧技术生产炭黑等。

(2) 低滚动阻力炭黑的开发与应用

国外特别是发达国家，十分重视能源的有效利用和空气的净化。煤和石油的资源是有限的，它们燃烧后产生大量二氧化碳，空气被污染并产生温室效应。鉴于此，国外正在发展绿色轮胎，因其具有滚动阻力小的特点，故可降低油耗，减少公害。近年炭黑的开发与应用主要有以下几方面。

①沉淀法白炭黑的应用 在西欧，沉淀法白炭黑已被用于制造“绿色轮胎”。与炭黑相比，白炭黑具有不同的表面化学性能，其粒子表面被许多—OH 基团覆盖，具有更多的极性，与胶料不亲和。因此，使用白炭黑时需加入一种硅烷偶联剂，以改善其表面化学性能。现广泛使用的偶联剂为三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷（Triethoxysilylpropyl tetrasulfane），简称为 TESPT。这种偶联剂与白炭黑的反应机理见图 5-1-1。TESPT 键的一端与白炭黑结合，另一端与胶料结合，以提高其耐磨性能。实验表明，白炭黑加上偶联剂与 N234 炭黑使用同一种胶料，其滚动阻力可减少 12% ~ 14%。

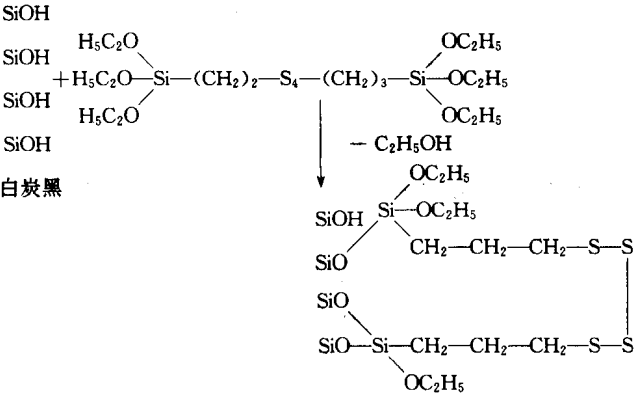


图 5-1-1 TESPT 偶联剂与白炭黑反应机理

②新一代低滚动阻力炭黑（Low rolling resistance carbon black）新一代低滚动阻力炭黑称之为“转化炭黑”（Inversion carbon black）。这种炭黑不是从常规的油炉法生产

的。其化学－物理性能与常规炭黑相似，但其着色强度较低，聚集体大小分布较宽，见表 5－1－22。通过扫描隧道电子显微镜观察，这种炭黑与常规炭黑相比，其微晶更细小，表面更粗糙。实验表明，这种炭黑在胶料中，与相同结构和比表面积的常规炭黑相比，0℃时，胶料的  $\tan\delta$  相差不大，而 60℃时，其  $\tan\delta$  大幅度降低，比低滞后炭黑（Low hysteresis carbon black）的  $\tan\delta$  还要低。实验结果，不仅可以减少滚动阻力，而且不会改变其耐磨性和湿路面的耐滑性。简言之，这种炭黑具有一种特殊的性能——可改变胶料中温度对  $\tan\delta$  的影响，故名“转化炭黑”。

表 1－1－22 转化炭黑与常规炭黑性能对比

项 目	N220	EB111
CATB/（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）	109	112
吸碘量/（ $\text{mg}/\text{g}$ ）	119	113
氮比表面积/（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）	116	115
DBP 吸碘值/（ $\text{ml}/100\text{g}$ ）	112	108
CDBP 吸收值/（ $\text{ml}/100\text{g}$ ）	98	94
着色强度/%	119	113
Dmode/nm	77	73
$\triangle D_{50}/\text{nm}$	58	76

试验结果表明，转化炭黑 EB111 的滚动阻力比常规炭黑 N220 减少 6%～7%。

③经国外市场分析，得出如下结论。

- a. 低滚动阻力轮胎的开发和使用是不可逆转的趋势，其推广应用的速度，取决于汽车工业的需求，各国政府的鼓励和规范，燃料价格的上升，对环保的要求以及卡车轮胎的应用等因素。
- b. 对低滚动阻力轮胎的进一步开发研究，白炭黑与新一代炭黑并用，扬长避短，将有可能被大量采用，但两者的比例尚待研究。
- c. 新型白炭黑与偶联剂、新一代炭黑等的开发与应用将持续下去。

（二）国内炭黑工业现状及前景

我国炭黑工业在改革开放方针指引下，不论在产量、质量、品种或生产规模上都

有了较大的发展。炭黑企业通过技术改造、装置扩建，特别是万吨级炭黑生产装置的陆续兴建，使我国炭黑工业上了一个新的台阶，产品质量明显提高，能耗大幅度下降。品种增加，完全能满足橡胶工业特别是子午胎的需求。

1. 全国炭黑企业分布情况

据统计，2000 年全国炭黑企业约 80 家，分布在全国各地（西藏、内蒙、海南除外）。总的年生产能力约 800kt。主要炭黑生产企业 19 家，其中原化学工业部统计重点企业 10 家，生产规模较大的 9 家。见表 5－1－23。

表 5－1－23 主要炭黑企业及生产能力情况

公司、厂名称	生产能力/kt	公司、厂名称	生产能力/kt
原化学工业部统计重点企业		生产规模较大企业	
1. 天津海豚炭黑有限公司	70	1. 上海卡博特化工有限公司	70
2. 抚顺化工总厂	45	2. 青岛德因萨化学有限公司	50
3. 抚顺炭黑股份有限公司	45	3. 青州化工股份有限公司	38
4. 苏州炭黑厂	30	4. 上海立事化工有限公司	35
5. 鞍山化工二厂	30	5. 马鞍山金星化工公司炭黑厂	28
6. 宣钢炭黑厂	18	6. 宜兴炭黑厂	28
7. 茂名永业集团公司	23	7. 青岛 9732 厂	22
8. 邵阳炭黑厂	15	8. 永川化工厂	20
9. 自贡炭黑厂	15	9. 温州三维集团公司炭黑厂	15
10. 武汉葛化集团炭黑厂	10	合 计	306
合 计	301	19 家企业总计	607

2. 炭黑产销情况

1998 年全国炭黑产量为 570kt。1990 年以来，炭黑产量增长情况见表 5－1－24。产品销售率为 93%左右，产销基本平衡。

3. 炭黑生产装备情况

国内 90%的炭黑产品是用油炉法生产的，其生产装置分为三种类型。

①从国外成套引进的有五条生产线，即天津海豚炭黑有限公司从美国大陆碳公司引进的 15000t/a 硬质炭黑生产线 1 套；上海卡博特化工有限公司 28000t/a 硬质炭黑生产线 1 套和 40000t/a 软质炭黑生产线 1 套；青岛德固萨化学有限公司 16500t/a 硬质炭黑生产线 1 套和 13500t/a 软质炭黑生产线 1 套。



②万吨级新工艺炭黑大型生产装置 2000 年底已建成 18 套。

③装置规模在 2500 ~ 10000t/a 之间的炭黑生产线已建有 100 条。

4. 炭黑进出口情况

1995 年和 1996 年，我国炭黑出口创历史最好水平。出口增多的主要原因是国际市场对炭黑的需求增加，汽车工业复苏，对轮胎、炭黑的需求随之上升；另一个因素是出口炭黑，其资金回收较内销为快，但从亚洲金融危机以来，炭黑出口量骤降，见表 5 - 1 - 25。

表 5 - 1 - 24 炭黑生产情况

年 份	产量/kt	年 份	产量/kt
1990	327	1995	480
1991	334	1996	500
1992	361	1997	520
1993	434	1998	570
1994	463		

表 5 - 1 - 25 炭黑出口情况

年 份	出口量/t	年 份	出口量/t
1990	22056	1995	33989
1991	22527	1996	27148
1992	21961	1997	22520
1993	14128	1998	17068
1994	13180		

至于炭黑进口，为数不多，主要是特种炭黑如色素炭黑、导电炭黑等。但近年来，由于外资轮胎企业增多，橡胶用炭黑进口数量有所增加。

5. 国内市场预测

炭黑主要用于橡胶工业，特别是汽车轮胎。因此对炭黑的需求将随着我国汽车工业的发展而增长。1995 年汽车产量为 1453 千辆，1996 年为 1474 千辆，1997 年为 1582 千辆，1998 年达 1679 千辆。2000 年汽车产量达 2400 ~ 2500 千辆，预测到 2010 年将为 6000 千辆。从轮胎产量看，1995 年为 71187 千条，1996 年为 71370 千条，1997 年为 7352 千条，1998 年为 76000 千条。2000 年轮胎产量达 95000 千条，预测到 2010 年将为 130000 千条。除轮胎外，其他橡胶制品都有不同程度的增长，再加上油墨、涂料、塑料等工业的需求，2000 年炭黑需求量为 650 ~ 700kt，预测到 2010 年将达 1000kt。

6. 炭黑原料油供需情况

目前，万吨级以上炭黑生产装置，每生产 1t 炭黑需用原料油约 2.2t（包括库运耗等），万吨级以下的炭黑生产装置生产 1t 炭黑需用原料油约为 2.5t。1995 年国内炭黑原料油供应情况见表 5 - 1 - 26。

表 5－1－26 1995 年炭黑原料油市场情况

油 种	市场供应量/kt	油种比例/%
煤焦油	500	53.2
防腐油及葱油	220	23.4
乙烯焦油	160	17.0
重油及其他燃料油	60	6.4
合 计	949	100.0

从表中可以看出，国内炭黑原料油是以煤焦油及其馏出物为主，占总量的 76.6%。

我国年产粗煤焦油 2800～2900kt，焦油加工能力为 2300kt，实际加工量约 1500kt，年产葱油、防腐油约 300 多 kt，除供应其他行业外，每年用作炭黑原料油约 200 多 kt。“九五”期间，新增葱油产量还不足 100kt。

我国乙烯装置总的生产能力约 2450kt，每年副产乙烯焦油约 600～700kt，主要用于燃料，供应炭黑行业作为原料油的仅 160kt。“九五”期间，新增乙烯装置生产能力约 1200kt。但因乙烯裂解所用的原料轻质化，副产乙烯焦油相对减少，仅增加 200～250kt，而且也只有部分供应炭黑行业。

2004 年预测炭黑产量为 650kt，每吨炭黑平均油耗以 2.3t 计算，共需原料油约 1500kt。如将粗煤焦油计算在内，可供炭黑原料油的数量是足够的。但其中适用于万吨级以上装置用的乙烯焦油和葱油可供资源仅有 600～700kt。解决的办法：一是适当提高油价，使乙烯焦油由燃料转为炭黑原料，使焦化厂多生产葱油；二是从技术上解决万吨级以上的炭黑生产装置多用些粗煤焦油的问题；三是即使用国产的，同时从国外进口部分催化裂化渣油。

7. 今后技术发展方向

提高炭黑行业整体技术装备水平，实现装置大型化集约化，提高产品质量，降低原料油消耗，提高劳动生产率，发展新品种，更好地满足市场需求。

（1）大力推广万吨以上新工艺炭黑生产技术，重点企业要将全部装置改造成单炉能力在万吨以上。采用湿法造粒，同时开发能使用不同原料油的工艺软件和微机控制软件。一般企业也要将单炉能力提高到 5000t 以上，生产装置配套采用微机控制，高温空气预热器，微粒粉碎机等。通过整体技术装备水平的提高，使产品质量达到国际先进水平，油耗以 N330 为例，达到 1.8～2.0t。在此基础上，努力开发和设计出生产

规模更大，工艺、设备更先进的大型生产装置，赶超国外先进水平。

（2）开发炭黑新品种。在研究开发新炉型和新工艺的基础上，开发能降低轮胎滚动阻力和提高轮胎综合性能的橡胶用炭黑新品种，如低滞后炭黑和转化炭黑等。同时，也要开发满足塑料、油墨和涂料等行业为同需要的特种炭黑新品种。

（3）采用新技术，如 800℃高温空气预热器、富氧生产炭黑和 2100℃高温耐火材料等，进一步提高产品质量和收率，取得更大的经济效益。

（4）扩大原料油来源，为解决今后炭黑原料油的不足，着手研究新的油种，开辟新的资源。

（5）研究开发等离子氧化和炭黑接技等新技术，使产品性能更好地适应不同用途，满足市场需求。

8. 中国台湾省的炭黑工业现状

1973 年台湾省中国合成橡胶公司与美国大陆碳公司签约专利及专门技术使用权后，开始在高雄筹建炭黑厂，1975 年工厂建成投产。这是中国台湾唯一生产炭黑的工厂。后经改造扩建，现拥有三条生产线，其中有两条生产硬质炭黑，一条生产软质炭黑。年生产能力 105kt，生产和贸易情况见表 5－1－27。1995 年该公司收购美国大陆碳公司（包括三座炭黑厂和一座实验厂），生产能力增加到 300kt。

表 5－1－27  中国台湾炭黑生产和贸易情况

1991	60330	20630	8467
1992	65409	20987	7290
1993	62527	28680	9053
1994	80691	23490	19168
1995	90384	22598	22034
1996	100233	19754	26299
1997	103450	27704	29054

## 第二节 炭黑的性质

### 一、微观结构和形态

#### （一）微观结构

自然界中，由碳组成的固态物质可以分为晶体和无定形体两类。木炭、煤、骨炭属于无定形碳，木炭等无定形碳内部的碳原子排列不规则，所以没有一定的结晶外形。而像金刚石、石墨一类物质，由于组成它们的碳原子有规则的排列在空间的一定点上，所以有一定的几何形状，称为晶体。晶体中的质点（离子、原子或分子）在三维空间以有规律的重复方式排列在空间的一定点上，这些点的总和叫晶体或点阵。也就是说物质质点在晶体中的分布具有对称性和周期性。物质质点在空间重复的最小单位称为周期或晶格常数。

结晶状态以对称性为基础分为七个晶系，石墨属六方晶系。理想的石墨是由许多叠合的层面所组成，每一层面碳原子分布在正六角形平面的顶角上，三个相邻的碳原子以共价键连结，成为一个二维空间的平面网络，叫做基面。叠在一起的相邻基面互相错开，上面一层碳原子处在下面一层碳原子六角网络的中央（如图 5-1-2 所示），每隔一层，碳原子的位置相同，成为 ABABAB……的三维空间排列。每层之间的结合力很小，就像一副叠起的纸牌一样，很容易滑动。层间距为 0.335nm，基面上的原子间距为 0.142nm。

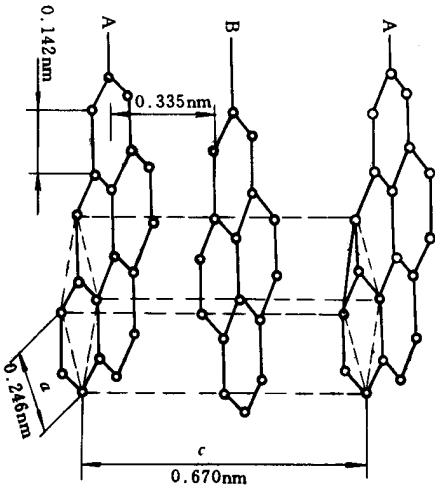


图 5-1-2 石墨的晶体结构及碳原子排列

对炭黑的微观结构人们做了大量研究工作。沃伦（Warren）首先使用 X 射线衍射方法研究炭黑粒子内部结构，提出炭黑是由微小的平行排列的石墨层构成的，在石墨层内碳原子也位于对称的六角形平面上，构成二维有序的层平面（基面）的网状排列，紧接着富兰克林、拉斯顿（Ruston）及沃伦等人发展了 X 衍射理论，并详细研究了不同的炭黑，结果表明，炭黑 X 射线衍射图形由（001）三维和（hk）二维反射构成，层平面六角形排列的原子间距正是石墨的间距（0.142nm）。这样的层平面排成 3~5 层（乙炔炭黑 6~7 层之间），平行层间距比石墨中对应的间距要大些，石墨的为 0.335nm，炭黑通常在 0.348~0.356nm 之间，依炭黑的品种不同而异。这些层平面大致是平行等距的，但也存在扭曲和某一层插在某二层之间的无序堆积状态，炭黑的这种排列状态称为“乱层结构”，如图 5-1-3 所示。

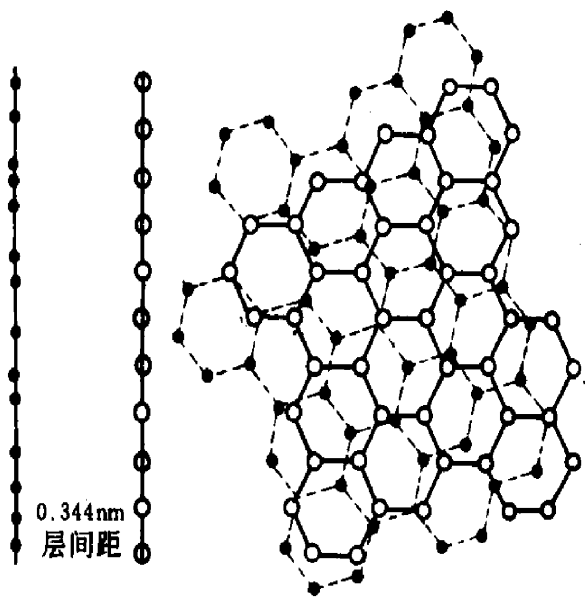


图 5-1-3 炭黑微晶的乱层结构

垂直于平面层方向的平均微晶线度  $L_c$ ，即微晶的高度，可用 X 射线线宽法由（002）或（004）确定，对补强炉黑和半补强炉黑是介于 1.3~1.6nm 之间。平行于平面层方向的平均微晶线度，即平面层平均直径  $L_a$ （或称微晶厚度）可用 X 射线线宽法由（10）和（11）确定。补强炉黑的  $L_a$  值大约在 1.8~2.4nm 之间。各种炭黑的内部结构特性见表 5-1-28。

表 5－1－28 X 射线法测定的各种炭黑内部结构特性

炭黑品种	ASTM 代号	微晶尺寸/nm			碳/%			层平面数概率	
		La		Lc	无序	平行层	单层	3	4
		( 10 )	( 11 )	( 002 )					
Acetylene	—	2.6	2.6	2.5	4	96	0	—	—
Vulcan SC	N294	2.0	1.6	1.06	8	90	2	1.0	0
Sterling SO	N550	1.6	1.4	1.13	11	83	5	0.8	0.2
Philblack A	N550	2.0	1.5	1.24	5	70	25	0.5	0.5
Kosmos 50	N550	1.8	1.4	1.24	11	79	10	0.5	0.5
Philblack O	N330	2.0	1.6	1.17	15	83	2	0.7	0.3
Philblack I	N220	1.9	1.6	1.13	16	80	4	0.8	0.2
Philblack E	N110	1.4	1.6	1.13	15	79	6	0.8	0.2
Sterling V	N660	2.0	1.5	1.24	13	74	13	0.5	0.5
Statex B	N440	2.0	1.6	1.17	5	89	6	0.7	0.3
Kosmos 40	N601	2.2	2.2	1.34	7	63	30	0.2	0.8
Pelletex	N770	2.0	1.6	1.34	8	83	9	0.2	0.8
ThermaX	N990	2.4	1.7	1.38	4	90	6	0.1	0.9
P－33	N880	2.4	1.9	1.34	8	82	10	0.2	0.8
Spheron 3	—	1.6	1.6	1.12	9	67	24	0.9	0.1
Spheron 6	S301	2.0	1.6	1.17	6	80	14	0.7	0.3
Spheron 9	S300	1.6	1.4	1.17	15	81	4	0.7	0.3
Carbolac	HCC	1.6	1.5	1.12	26	74	0	0.85	0.15

在表 5－1－28 中，乙炔炭黑的值略有不同，除了粒径较大的热裂炭黑具有较大的 La 和 Lc 值外，其余各种炭黑的微晶大小没有很大的差别。此外，用 X 射线衍射分析法由（10）和（11）所求得的 La 值并非一致，对大多数炭黑来说，由（10）所求得的值往往比（11）所求得值为大。这是由于层的畸变所致，这种畸变可能因空穴或杂原子而引起的。

基于 X 射线衍射研究，以图 5－1－4 表示炭黑微观结构模型，这是炭黑微观结构的早期模型。图（a）为单个炭黑粒子内随机取向微晶排列，图（b）为典型石墨微晶分层结构，图（c）表示单个石墨结晶单元及参数。可见每隔一层上下碳原子相对应与平面呈一垂线（ABA 堆积）。石墨结构类似于“卡片”式堆积，而炭黑则不同。炭黑“乱层”结构中石墨层面偏转或沿层面方向水平移动。克梅特科（Kmetko）在研究槽黑石墨化时，提出了微晶取向平行于粒子表面的假设。

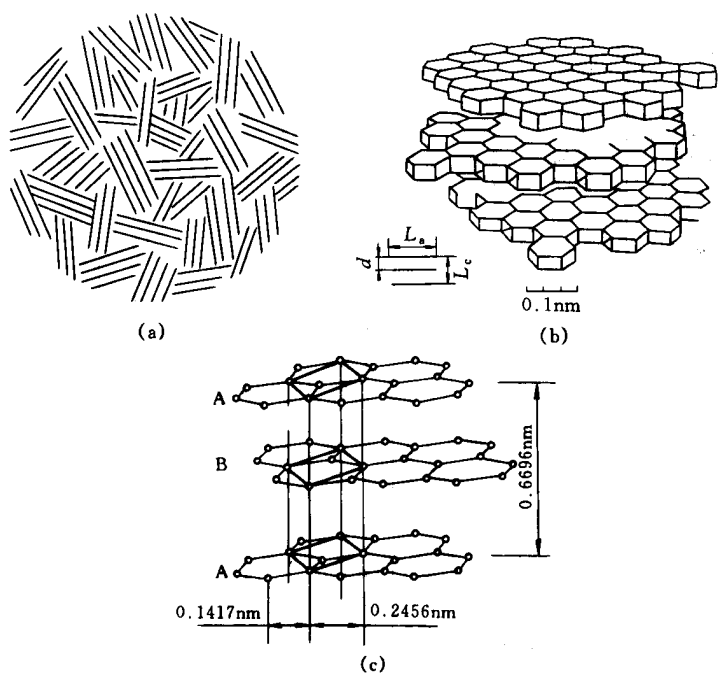


图 5-1-4 炭黑早期微观结构模型

(a) 炭黑粒子内随机取向微晶排列；(b) 典型的石墨微晶分层结构；  
(c) 石墨结晶单元

科索托奇金 (Kosototshkin) 采用电子衍射法证明了由 X 射线衍射分析所发现的平行取向。1966 年赫克曼 (Heckman) 和哈林 (Harling) 综合较新的研究成果，提出同心微观结构模型如图 5-1-5 所示。

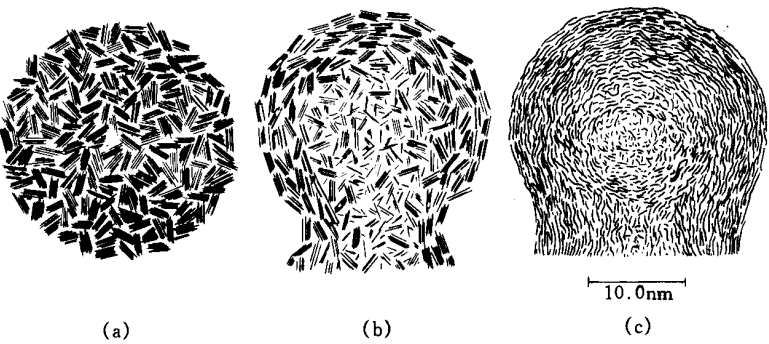


图 5-1-5 同心取向微观结构模型

(a) 早期随机取向 (堆砌) 微晶模型；(b) 1966 年赫克曼提出的模型；  
(c) 1968 年赫克曼提出的模型

用电子显微镜研究炭黑的微观结构，改变了早期人们普遍接受的炭黑微观结构概念。霍尔 (Hall) 使用暗场透射式电子显微镜比较热裂炭黑和其他大粒子炭黑的结晶

取向，从而否定了图 5-1-4 (a) 的微晶随机堆砌模型。但当时由于受电子显微镜分辨本领的限制，难于对其他粒子较小炭黑得出确切结论。

一些研究人员应用透射式电子显微镜研究炭黑的氧化图形。莱德 (Ladd) 应用热和酸两种方法氧化不同类型炭黑研究微观结构。热裂炭黑 (N990) 在酸氧化下，一旦渗入粒子内部，则中心部分碳完全被氧化掉，留下未被破坏的外壳，称为“空壳”或“胶囊”结构，表明粒子外部像石墨结晶那样，比较有序，而粒子内部有序性较差，容易被氧化除掉。道奈等人的进一步研究完全证实了上述见解。

炭黑微观结构研究的重大进展是高分辨率相衬电子显微术的采用。这种显微技术使用的电子显微镜的分辨本领优于 0.5nm，并设有防磁、防振和防试样污染装置，采用尖端灯丝发射的高速电子束，通过轴向主电子束和周期注入样品中心的 002d 衍射的干涉作用，可精细地控制聚焦形成清晰的微观结构图像。当电子显微镜的电子放大 30 万倍，再加 10 倍的光学放大时，可以在电子显微镜的荧光屏上直接观察炭黑粒子内部结构细节，通过相衬电子显微术研究，形成了明确的炭黑微观结构概念。

第一张高分辨率相衬电子显微镜图像是在较有序的高温热处理炭黑样品上拍摄的。图 5-1-6 为加热近 3000℃ 的 N220 炭黑样品的相衬电子显微镜图像，该样品通过 X 射线测量的  $d(002)$  为 0.344nm。图像中每一亮线到另一亮线（或一暗线到另一暗线）为一石墨层，可清晰地看到外壳边缘围绕着无规则分布于粒子中的不同中心弯曲取向，并明显地看到由于炭黑石墨化，表面逐渐形成多面体结构。1968 年赫斯和班恩以及哈林和赫克曼用相衬电子显微镜研究了未处理的炭黑，这些炭黑包括由油炉法、槽法、乙炔法和热裂法生产的炭黑。所有商品炭黑的相衬电子显微镜图像都清晰地表明，炭黑中石墨层围绕一个或几个中心形成连续地同心取向网络 [见图 5-1-6 (b)]，它构成了粒子的基础，而不是石墨微晶体组合或堆砌。炭黑粒子的平行层取向结构模型见图 5-1-5 (b)。

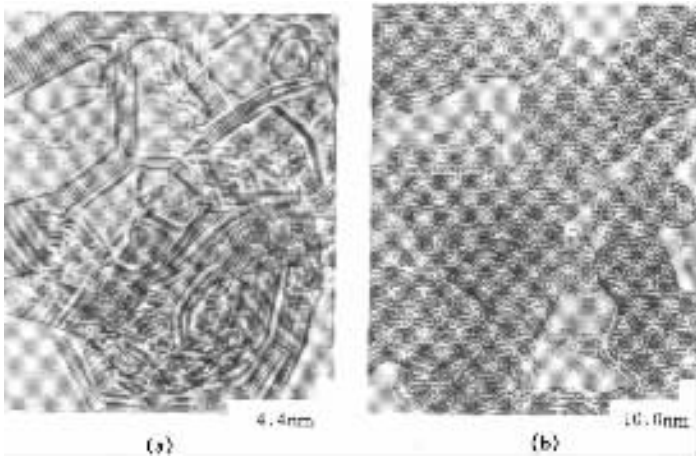


图 5-1-6 一种 N220，炭黑的高分辨相衬电子显微镜照片  
(a) 2700℃热处理样品；(b) 未处理样品



马什 (Marsh) 及其同事使用相衬电子显微镜测量了从 N220 到 N990 炭黑的  $d$  (002) 空间分布。如不考虑炭黑的粒径和结构,  $d$  间距分布较宽, 从 0.35 ~ 0.41nm, 炉黑的  $d$  间距分布在 0.383 ~ 0.392nm 之间的变化。明显地较 X 射线衍射测量的  $d$  间距 (0.352 ~ 0.356nm) 为大。但相衬电子显微镜测量的所有炭黑的  $d$  间距与 X 射线衍射测量值有相对良好的一致性。仅 N990 (0.363nm) 和乙炔炭黑 (0.355nm) 比炉黑和槽黑 (MPC) 的平均  $d$  间距较低。石墨化炭黑的  $d$  间距较正常炭黑数值较低并分布较狭。这是由于相衬电子显微镜所测定的层间距包括了弯曲部分的层面间距, 这种畸变层比直的平行层面的间距更宽。而 X 射线只能测定直的平行层面间距而畸变弯曲面部分未包括在内造成的。因此电子显微术比 X 射线衍射所得出的炭黑粒子中石墨层的层间距数据更可靠。

班恩 (Ban) 及其同事 1972 年也研究了 N220 和 N990 一系列炭黑样品加热处理前和后的  $d$  (002) 间距分布。他使用一种高分辨率显微照片 X 射线衍射法, 炭黑样品在一种感应电阻炉中的加热温度从 900 ~ 1400℃。测量的  $d$  间距大约在 - 0.309 ~ 0.324nm 之间变化。较大的层间距是由于石墨层扭曲造成的。在热处理炭黑中, 尽管随热处理温度的升高, 石墨层有序程度在增加, 但较大的层间距依然存在。N990 与 N220 炭黑相比层间距分布较窄, 平均值亦较低。在热处理炭黑样品中保留较大的层间距, 直至很高的处理温度, 如 N220 炭黑至 1400℃, 这与马什等人以前报道的结果是一致的。当炭黑的热处理温度继续提高, 石墨层面结构逐渐发生变化, 趋于完全石墨化。如在 3000℃ 热处理 N990 炭黑, 它已形成较完整的多面体结构。

## (二) 形态与聚集体

过去人们常以“粒径”和“结构”描述炭黑的形态, 认为炭黑是由球形或近球形粒子单个的或几个聚结成链枝状聚集体组成的, 如图 5-1-7 (a) 所示。

高分辨率的电子显微镜问世之后, 人们可以清晰地看到炭黑粒子内部的精细结构, 从而建立了炭黑形态的新概念。新形态概念认为只有热裂炭黑呈单个球形或椭球形粒子存在, 石墨层面围绕一个核心分布, 其余炭黑则是由层平面围绕多个生长核心分布, 各层常常是弯曲的、连续的。也可以看到一层挤在某两层之间的情形, 而较外层连续地围绕聚集体内所有核心分布, 形成完整的聚集体, 称为准石墨单元 (简称单元)。过去称之为原生“粒子”的则定义为旋转石墨层取向区域 (简称区域), 图 5-1-7 (b) 为炭黑新形态概念模型。

因为炭黑单独存在的最小实体是聚集体, 而不是球形粒子。所以, 也可说炭黑形态学主要是研究炭黑聚集体的形态。另外, 由于聚集体是炭黑可单独存在的最小实体, 并以聚集体的形式存在于所应用的体系中, 所以它的形态特性直接影响炭黑的应用性能。20 世纪 70 年代以后, 一些学者对炭黑形态的研究做了大量工作, 提出了不同的炭黑聚集体模型, 力图客观、确切地表征聚集体形态特征。

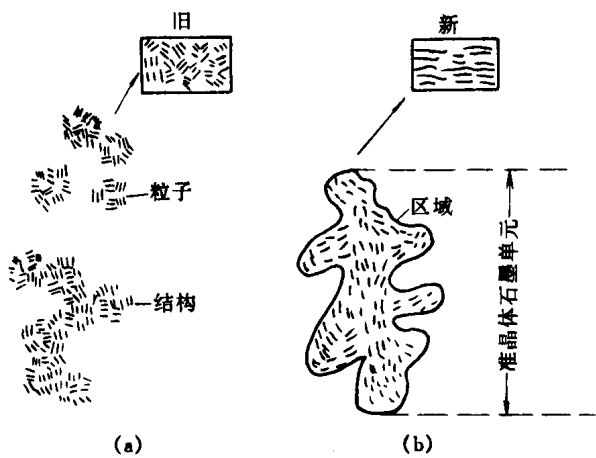


图 5-1-7 炭黑形态的新旧概念  
(a) 旧形态概念模型；(b) 新形态概念模型

梅达利 (Medalia) 椭球模型 梅达利主张用椭球模型表征炭黑聚集体的形态。最初利用炭黑聚集体电子显微镜照片进行手工摹图，后来发展成比图法以确定聚集体单个图像等效椭圆半径的主轴，用计算机进行统计分析。测量炭黑聚集体的三个形态参数：二维投影面积、不等轴度和轮廓比（见图 5-1-8）以及聚集体中平均粒径  $d$  和每个聚集体中粒子数  $N_p$  等参数。

轮廓比			
1.08	1.54	1.57	1.24
不等轴度			
1.37	1.74	2.04	3.01

图 5-1-8 聚集体的轮廓比与不等轴度

投影面积：  $A$

不等轴度：  $Q = K_A / K_B$

轮廓比：  $B = \text{投影面积} / \text{椭圆面积} = \frac{4\pi K_A / K_B}{A}$

结构因数：  $I = QB - 1$

式中，  $K_A$ 、  $K_B$  分别为围绕等值椭圆中心主轴回转的长半径和短半径。

梅达利认为，炭黑形态最主要的特征是平均粒径  $d$  和每个聚集体的粒子数目  $N_p$ ，而在大多数的炭黑品种中不等轴度的差异则很小，但却有助于给出炭黑形态学的完整概念。

梅达利用比图法把炭黑聚集体的形态分成球形、椭球形和纤维形三大类和八小类，见图 5-1-9 各种炭黑的各类聚集体分布频率见表 5-1-29。

表 5-1-29  五种炭黑各类聚集体的分布频率

炭黑品种	球形	椭球形			纤维形			
		1	2	3	1	2	3	4
N347	1.4	1.6	14.2	11.3	5.5	33.4	33.4	19.8
N330	8.6	5.8	23.4	8.4	5.3	26.5	26.5	14.5
N327	15.4	7.5	40.7	11.1	8.2	14.2	14.2	1.9
N472	2.5	1.5	16.1	3.4	30.7	21.2	21.2	19.7
N990	85.5	10.3	3.8	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0

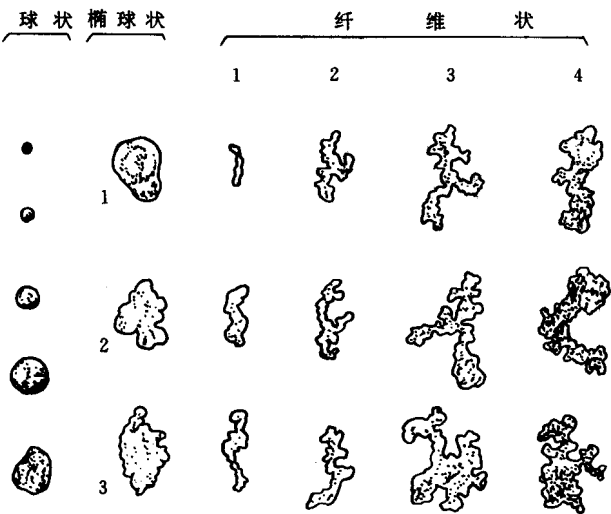


图 5-1-9  炭黑聚集体的形态分类

梅达利用炭黑聚集体的形态参数算出的空隙容积与用吸油值法所测定的 DBP 吸收值是非常一致的，而炭黑的空隙容积，即结构性与未硫化胶料的压出性能有良好的相关性，从而利用等效球的概念解释了胶料的压出收缩。另外，证明  $d$  和  $N_p$  值与炭黑的性质也密切相关。

椭球模型的缺点是测定炭黑形态参数相当费时，整个测定过程需要 4h 以上，而且有些纤维状的聚集体的小触角还易被剪掉，与炭黑聚集体的实际形态有些出入。

**赫斯形态概念模型** 主张真实地测量炭黑聚集体的区域和单元，采用昆蒂梅特 (Quantimet) 自动图像分析仪测量炭黑的形态参数。它是一种自动化的电视扫描装置，与电子显微镜联机直接扫描图像，也可以分开扫描电子显微镜照片。目前该法已列入 ASTM 标准 (ASTM D 3849)。QTM720 自动图像分析仪系统，可在 15min 内测出 500 ~ 1000 个炭黑单元的形态参数。聚集体主要形态参数如下 (见表 5-1-30)

(1) 单元平均投影面积 ( $A$ )

炭黑聚集体图像的二维投影面积，按下式计算：

$$A = \frac{\sum A}{N} \cdot \left(\frac{K}{M}\right)^2 \quad (5-1-1)$$

式中  $A$ ——一个聚集体的投影面积；

$N$ ——被测量的聚集体总计数；

$K$ ——把图像分析计算机显示的量纲换算成 nm 的转换因子；

$M$ ——线性放大倍数。

(2) 弦长

在一确定方向上越过聚集体的扫描线段的长度。平均弦长 ( $\pi A/P$ ) 是聚集体在所有方向上的平均宽度。(3) 周长 ( $P$ )

一个聚集体边界的总长度，单位 nm。平均周长 ( $P$ ) 按下式计算：

$$P = \frac{\sum P}{N} \cdot \frac{K}{M} \quad (5-1-2)$$

(4) 炭黑的费里 (Feret) 直径

在一指定方向上聚集体的两条互相平行的切线间的距离。平均费里直径 ( $L$ ) 是在特定再增量下多次测量结果的平均值。

(5) 长度 ( $L_1$ )

一个聚集体的最长费里直径，其平均值  $L_1$  计算如下：

$$\overline{L_1} = \frac{\sum L_1}{N} \cdot \frac{K}{M} \quad (5-1-3)$$

(6) 宽度 ( $W$ )

垂直于聚集体最长投影方向的平均弦长。平均宽度 ( $W_1$ ) 是指平均弦长 ( $\pi A/P$ )。

即

$$\overline{W_1} = \frac{\sum W_1}{N} \cdot \frac{K}{M} \quad (5-1-4)$$

(7) 体积 ( $V$ )

炭黑聚集体的空间大小。可用扫描显微密度计直接测量出  $V$ 。也可用几何学公式计算几何体积  $V_1$ ：

$$V_1 = 8A^2/3P \quad (5-1-5)$$

聚集体的无因次形状参数如下。

(8) 圆度系数 (CF)

二维投影的聚集体面积与圆的偏差量，以下式表示：

$$CF = P^2/4\pi A \tag{5-1-6}$$

(9) 形状因子

聚集体的长度与宽度之比。常用的形状因子如下：

$$F_1 = L_1/W_1 \tag{5-1-7}$$

$$F_2 = L_1/W_2 \tag{5-1-8}$$

$$F_3 = L_1/W_3 \tag{5-1-9}$$

(10) 球度因子 (SF)

投影的聚集体图像与球体的偏差量，以下式表示：

$$SF = P^3/6\pi^2 V \tag{5-1-10}$$

$$\overline{SF} = \frac{\sum (P^3/6\pi^2 V)}{N}$$

表 5-1-30 几种炭黑形态参数文献值

炭黑品种	面积/nm <sup>2</sup>	长度/nm	宽度/nm	形状因子 F	体积/1000nm <sup>3</sup>
SAF-HS	—	151.4	37.6	4.03	259.5
SAF	5943	127.4	35.8	3.56	179.7
ISAF-HS	7620	160.4	40.3	3.98	295.1
ISAF	6760	144.6	40.2	3.60	261.7
HAF-HS	10884	203.5	49.6	4.10	553.0
HAF	8739	158.1	46.7	3.39	375.6
IRBZ # (HAF)	8314	172	44.0	3.92	—

离心沉降技术与“三球”模型

离心沉降技术也用于研究炭黑聚集体的形态特性，并定量地测定炭黑聚集体的尺寸大小及其分布。该技术的主要原理是将炭黑分散于一种悬浮液中，在离心力的作用下炭黑进行沉降，由于聚集体的大小及形态不同，沉降速度亦不同，从而可确定炭黑形态差异及分布。

该法假定炭黑聚集体的密度（真密度）是相同的，并且是均匀的。并用三种“当量球”模型（如图 5-1-10）表示由不同方法测定的球形直径。

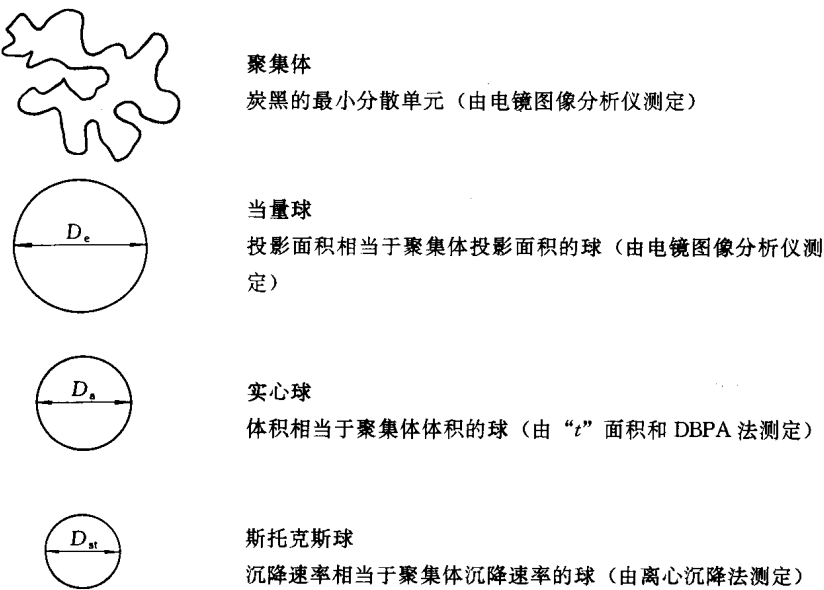


图 5-1-10 聚集体形态的三种当量球模型

当量球、实心球、斯托克斯球的直径分别以  $A_e$ 、 $D_a$  和  $D_{st}$  表示

雷德曼（Redman）等人应用离心沉降仪测定了各种炭黑的斯托克斯直径（ $D_{st}$ ），发现“ $t$ ”表面积与  $D_{st}$  直径有良好的相关性，即随“ $t$ ”增加， $D_{st}$  减小，结构 DBPA 增加，沉降速率增加，即  $D_{st}$  增加，主要是 DBPA 增加，表明聚集体中平均粒子数  $N_p$  值增加，沉降速率加快。雷德曼等人又利用这种技术研究了新工艺炭黑和老工艺炭黑。指出新老工艺炭黑的形态不同，在两类炭黑聚集体中的平均粒子数（ $N_p$ ）相同的情况下，新工艺炭黑聚集体的离心沉降速率较慢，从而测定的  $D_{st}$  值较小，他们认为这是由于新工艺炭黑的聚集体形态较“开放”，而老工艺炭黑的形态较“封闭”所致。他们利用梅达利的经验公式计算了新老工艺炭黑  $D_e$ 、 $D_a$ 、 $D_{st}$  值以及  $D_e/D_a$ 、 $D_e/D_{st}$ 、 $D_a/D_{st}$  比值，见表 5-1-31 和表 5-1-32。

从表 5-1-32 可以看出，对于老工艺炭黑，由方程计算的  $D_a$  值比较一致， $D_a/D_{st}$  接近于 1，而新工艺炭黑，则  $D_a$  与  $D_{st}$  值相差较大， $D_a/D_{st}$  平均为 1.26。这种差异主要来自于方程。梅达利方程是基于老工艺炭黑的比表面积和结构数据导出的，当时新工艺炭黑还没有开发，所以，离心沉降测定的  $D_{st}$  值较接近于计算的实心球直径值。而新工艺炭黑的形态较“开放”，其沉降特性与老工艺炭黑有差异。沉降较慢，平均斯托克斯直径  $D_{st}$  较小，而计算的直径比之较大， $D_a/D_{st}$  大于 1。新老工艺炭黑表现出沉降特性差异，使我们可利用离心沉降法作为区分新老工艺炭黑的方法之一。

表 5－1－31  新老工艺炭黑的  $D_e$ 、 $D_a$ 、 $D_{st}$  值

炭黑品种	$D_e$ /nm (图像分析法)	$D_a$ /nm (DBPA 和 “t” 面积法)	$D_{st}$ /nm (离心沉降法)
N220 CT	149	95	95
N234 NT	159	96	74
N375 NT	168	115	91
N339 NT	175	120	96
N351 NT	219	156	127

注：CT 为传统工艺，即老工艺；NT 为新工艺。

表 5－1－32  新老工艺炭黑形态差异

炭黑品种	“t” 面积/( $m^2/g$ )	$D_e/D_a$	$D_e/D_{st}$	$D_a/D_{st}$
N220 CT	112	1.57	1.57	1.00
N234 NT	121	1.66	2.15	1.30
N375 NT	94	1.46	1.84	1.26
N339 NT	93	1.46	1.83	1.26
N351 NT	72	1.40	1.73	1.23

利用离心沉降法也可以方便地测定炭黑聚集体大小分布（以斯托克斯直径表示）。新老工艺炭黑聚集体的斯托克斯直径分布不同，新工艺炭黑的聚集体直径分布较窄而老工艺炭黑较宽，这也是新工艺炭黑特性之一。

二、空隙体积、结构及其测定

（一）空隙体积与结构

如前所述，炭黑聚集体的形状是非常复杂的，呈链枝状，而聚集体之间又彼此吸引形成更大的附聚体团块，统称为炭黑的结构。由于炭黑聚集体构形复杂，炭黑中存在大量的空隙，其体积称空隙体积。大多数刚收集炭黑的密度为  $30 \sim 48kg/m^3$ ，此时空隙体积达  $97\% \sim 98\%$ （炭黑的密度按  $1900kg/m^3$  计算）；造粒起致密作用，如成粒炭黑的密度为  $384kg/m^3$ ，其空隙体积为  $80\%$ 。炭黑粒子间如没有任何聚结，堆积密度将是很大的。如四面体堆积，均一球体的堆积体系中有大约  $36\%$  的空隙体积。不规则聚集体会阻碍比较紧密的堆积，需施加上百兆帕的高压力方能使炭黑的堆积达到相当于均匀球体粒子接触堆积时的空隙体积。

炭黑空隙体积与结构有直接关系，结构高的炭黑存在较大的空隙体积，结构低的

炭黑则空隙体积较小，所以，空隙体积是炭黑结构的量度。炭黑结构是传统的炭黑链枝程度或炭黑聚集体不规整性的表示法。炭黑结构分为一次结构，或称原生结构和二次结构两种。一次结构是指原生聚集体形成的结构，原生结构是坚实和牢固的，在混炼加工中不易破坏，所以，一次结构是炭黑在橡胶或其他配合体系中实际存在的结构。二次结构是炭黑聚集体靠范德华力凝聚形成的附聚体，二次结构不牢固，易受压缩或混炼加工影响而改变。

炭黑空隙体积的测定有两种方法，即吸液法和压缩比容测定法。

## （二）吸液法

在吸液测定中是将对炭黑润湿良好的液体如亚麻仁油、矿物油、邻苯二甲酸二丁酯（DBP），或稀盐酸溶液加入炭黑空隙中去，然后测定充满一定质量炭黑的空隙所需要的液体量，以此值表示炭黑的结构。由于 DBP 质量稳定，故在试验方法标准中炭黑结构测定多年来一直采用 DBP 吸收值测定法。在乙炔炭黑标准中则采用盐酸吸液量。

吸油值法是基于测定充满炭黑链枝或纤维结构的空隙及表面浸润所需的最低邻苯二甲酸二丁酯（DBP）的量，称之为 DBP 吸收值，并常简称为吸油值。高结构炭黑比低结构炭黑的聚集体具有较发达的链枝或纤维结构，堆积时要松散，因此具有较高的吸油值，反之亦然。炭黑的吸油值与比表面积也有一定关系，在相同结构程度的情况下，比表面积大（粒子小）的炭黑具有较高的吸油值，换言之，只有在比表面积相同时，吸油值才能客观地反映炭黑的结构性。

测定吸油值可采用手工法或吸油计法（或称自动滴定法）。手工吸油值测定法是将一定量的炭黑试样放在玻璃板上，然后用滴定管滴加邻苯二甲酸二丁酯（DBP），并用玻璃棒不断均匀轻轻调和碾压，使炭黑试样润湿。继续滴加 DBP，直至所有炭黑-油混合物滚在玻璃棒上，玻璃板上不留油迹时为终点，此时所耗油量除以试样质量即为该炭黑吸油值。手工操作法具有操作简便，试样量少，结果与吸油计法一致等优点，缺点是受操作人员熟练程度及用力不同等人为影响。

自动滴定法是使用卡博特吸油计代替手工操作。该仪器由带转矩测量装置的混合室和一个自动滴定管组成。测定时，先将一定量炭黑试样加入混合室，然后启动仪器，混合叶片开始搅拌，与此同时，恒速自动滴定管滴入 DBP 液体，随着 DBP 的加入，炭黑-油混合物从自由流动粉末状态变成半塑料流体，粘度增加，力矩急剧上升，当达到最大转矩的 70% 时（相当于 DBP 刚好充满炭黑试样空隙）时，联动开关关闭自动滴定管和搅拌器（当设定最大转矩 70%），此时即为终点。DBP 吸油值以  $\text{cm}^3/\text{g}$  或  $\text{cm}^3/100\text{g}$  表示。自动滴定法以仪器代替手工操作，消除了不同操作者之间的系统误差，测定结果重现性好，为国际标准（ISO）和美国 ASTM 标准采用的方法。中国国家标准同时采用上述两种方法。

吸油值法所测定的值代表炭黑一次结构和二次结构的总和。如将炭黑在一定的压力下压缩，消除聚集体附聚作用产生的二次结构。则测定的吸油值为炭黑的一次结构。这种方法称压缩吸油值测定法。它是由多林格（Dollinger）1967 年首先提出来的。



他将炭黑试样在 165MPa 压力下压缩 4 次，每次压缩后都将试样用小铲破碎。经 4 次压缩后测定的吸油值代表炭黑的一次结构。此法列入国际标准（ISO 6894）和美国 ASTM 标准（ASTM D 3493）表 5－1－33 列出了橡胶用炭黑的典型聚集体性能和试样压缩前与压缩后吸油值。从表中可以看出，低 DBP 吸收值的炭黑如 N326 和 N990 的正常试样和压缩后试样的 DBP 吸收值变化较小。结构的破坏程度随粒径增加和结构增加而增加。然而，像 N550、N650 炭黑较可比粒径的其他橡胶用炭黑，在压缩后结构变化突出的大，这可能是在这种较粗粒径炭黑中，线性聚集体所占的份数较高所致。

表 5－1－33 橡胶用炭黑典型聚集体特性及试样压缩油 DBP 吸收值

炭黑品种	聚 集 体 直 径			BP 吸收值 /（cm <sup>3</sup> /100g）	压缩试样 DBP 吸收值 /（cm <sup>3</sup> /100g）
	<i>D</i> w/nm	<i>M</i> /nm	<i>W</i> m/nm		
N110	85	68	135	113	101
N121	—	77	151	133	110
N220	—	78	158	114	99
N234	97	80	164	125	109
N299	—	93	181	124	104
N326	98	87	177	71	68
N330	133	105	225	101	85
N339	104	103	211	121	104
N351	126	129	253	120	92
N358	153	136	275	155	110
N550	240	234	482	122	81
N630	—	220	440	77	69
N650	—	271	566	126	83
N660	283	252	535	91	73
N762	—	255	482	65	62
N774	261	228	470	77	67
N990	436	483	811	38	34

（三）比容测量

炭黑的比容通常是在特定的条件下测定的。比如，对炭黑试样施加一定的压力测定其比容值。所以炭黑的比容称为压缩比容，并指明所施加压力。炭黑的压缩比容与结构有关，所以炭黑的压缩比容也作为炭黑结构的量度。史蒂倍克（Studebaker）在 5.06MPa 的压力下测定了不同橡胶用炭黑的比容值，其结果与 DBP 吸收值呈良好的相关性。沃埃特（Voet）和惠顿（Whitten）应用英洛佐夫斯基的方法，在更宽的压力范

围内对橡胶用炭黑和其他炭黑进行了比容研究，他们发现，除在小于 0.07MPa 以下的低压或在大于 69MPa 以上的高压外，炭黑比容与外加压力的对数呈线性关系。大多数炉黑从 N200 ~ N700 的直线能外推到一个公共点，该点为 90MPa，此时空隙容积接近于球体无序堆积的空隙容积，如图 5 - 1 - 11 所示。由此，可以在线性范围内选择一点压力比较炭黑的比容值，即结构性。

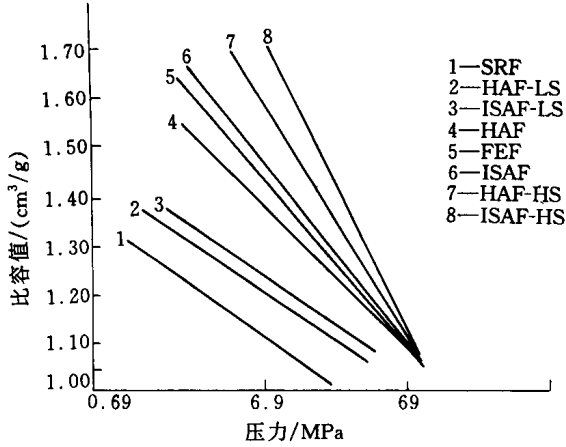


图 5 - 1 - 11 炭黑的压缩比容与压力相关曲线

沃埃特等人认为 9.79MPa 的压力是比较不同炭黑压缩比容最合适的一点。梅达利则选用多点压力（直至 51.7MPa），在一不锈钢的压缩缸中压缩炭黑测其空隙比  $\sigma$ ：

$$\sigma = A + B (\lg p) \tag{5 - 1 - 11}$$

式中  $p$ ——压力；

$A, B$ ——常数，分别代表线性曲线的截距和斜率。

斜率  $B$  与吸油值相关性很好，而截距  $A$  等于在大约 0.007MPa 下的空隙比，并代表未压缩的成粒炭黑的空隙比。

从炭黑压缩的研究表明，炭黑受到压缩能破坏二次结构，将压缩炭黑的饼状物重新破碎时又有一部分二次结构暂时恢复，但炭黑的一次结构大体上是不破坏的。因为将炭黑重新弄成粉状物再压缩其比容与压力的对数关系与原来的直线十分接近。从压力与比表面积的研究发现，多孔的导电炭黑（CF）在大约 5.3MPa 的压力下，由于压碎效应，其孔隙性似乎丧失，形成了平滑表面。当压力达到 210MPa 时，炭黑的粒子已被压碎。较低表面积的无孔炭黑在高压下压缩产生的影响是很小的。炭黑水分含量和含氧基团对压缩数据没有明显影响。炭黑加热到 800 ~ 1200℃ 时，其比容先是出现极大值，随后下降。热处理温度曲线的极值是由于从炭黑内部挥发出气体产物所致；曲线下降是炭黑在高温下烧结作用造成的。

中国炭黑工作者通常采用 10MPa 的压力下测定炭黑比容值。测定时在一内表面光滑的金属圆筒内，加入已知质量的炭黑（4 ~ 5g），然后插入表面光滑的金属柱塞，在 10MPa 下测定其比容值，结果以  $\text{cm}^3/\text{g}$  表示。

$$\text{比容 (cm}^3\text{/g)} = \frac{\text{压缩缸的横面积 (cm}^2\text{)} \times \text{炭黑圆柱高度 (cm)}}{\text{炭黑试样质量 (g)}}$$

不同炭黑的压缩比容值见表 5-1-34。

表 5-1-34 不同炭黑的压缩比容和吸油值

炭黑品种及代号		粒子形状	比容/( cm <sup>3</sup> /g)	吸油值/( ml/100g)
细粒子热裂	PT	造粒	0.861	45
半补强炉黑	SRF	造粒	1.088	68
高定伸炉黑	HMF	造粒	1.158	71
通用炉黑	GPF	造粒	1.203	77
快压出炉黑	FEF	造粒	1.413	117
低结构高耐磨炉黑	HAF-LS	造粒	1.176	76
正常结构高耐磨炉黑	HM-RS	造粒	1.359	101
高结构高耐磨炉黑	HAF-HS	造粒	1.535	131
低结构中超耐磨炉黑	ISAF-LS	造粒	1.214	82
中超耐磨炉黑	ISAF-RS	造粒	1.381	111
高结构中超耐磨炉黑	ISAF-HS	造粒	1.671	166
低结构超耐磨炉黑	SAF-LS	造粒	1.300	72
超耐磨炉黑	SAF-RS	造粒	1.359	101
导电炉黑	CF	造粒	1.459	225
乙炔炭黑	ACET	不造粒	1.740	413
易混槽黑	EPC	造粒	1.269	81
易混槽黑	EPC	不造粒	1.346	88
高耐磨炉黑	HSF-RS	不造粒	1.455	143
中超耐磨炉黑	ISAF-RS	不造粒	1.550	157
Carbolac1		不造粒	1.530	160

压汞法（或称水银孔率计法，汞渗透法）也是一种有价值的炭黑孔隙容积测定法。测定原理是将水银加压克服表面张力以将其压入炭黑孔隙中的一种方法。逐渐升高压力，水银可进入不同大小的孔隙。如假定炭黑的孔隙为圆柱形，可用经典的拉普莱斯（Laplace）方程确定孔隙的大小及分布。

$$\rho 2\gamma \cos\theta / r$$

(5-1-13)

式中  $\rho$ ——对水银施加的平衡压力；

$\gamma$ ——孔隙半径；  
 $\theta$ ——润湿角。

从式 5-1-12 可看出，渗入的孔隙的直径越小，所需压力越高。逐渐加大渗入压力，可测定炭黑中的孔隙大小及分布。图 5-1-12 表示用压汞法测定的炭黑孔隙分布曲线的一般形状。

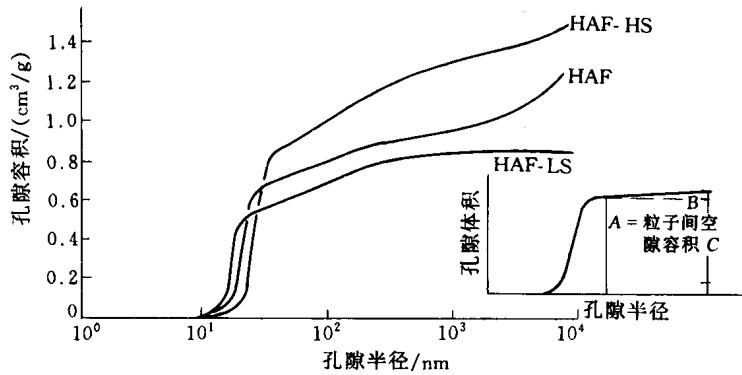


图 5-1-12 压汞法得到的炭黑孔隙曲线

孔隙曲线拐点处的孔隙体积  $A$  表示粒子间的空隙体积； $B$  表示聚集体的孔隙体积； $C$  为测定的总孔隙体积与测定的吸油值一致。

三、粒径和分布

在炭黑形态中已经提到炭黑粒径，并谈到除热裂炭黑外，几乎所有炭黑的球形粒子都不是单独存在的，而是在炭黑生成过程中聚融在一起形成炭黑聚集体的一个区域。聚集体是炭黑单独存在的最小单元。但尽管如此，炭黑粒子大小与分布仍然是炭黑的重要基本性能之一。粒径直接影响炭黑的其他性能和使用性能。

炭黑粒径主要是通过电子显微镜法测定的。电镜法是直接观察和测定炭黑粒径的唯一方法。通常测定植于的平均几何直径，简称粒径，以  $\text{nm}$  表示。测定步骤包括制备试样、成像拍摄、放大倍数校正以及统计计数。电子显微镜测定可以先拍摄照片，然后用粒径分析仪或其他显微测定装置测量照片或底片上粒子直径大小，再统计算术平均粒径，也可以直接与图像分析仪联机使用在成像时直接测量。无论采用哪种方法，都需要测量几百个甚至上千个粒子直径才有代表性。

电子显微镜可以测量以下几个重要参数：

平均算术直径（ $\text{nm}$ ）

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n} \tag{5-1-14}$$

平均表面直径（ $\text{nm}$ ）

$$d_A = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \tag{5-1-15}$$

电镜比表面积（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）

$$S_A = \frac{60000}{d_A \cdot \rho} \qquad (5-1-16)$$

式中， $\rho$  为炭黑的真密度，通常采用  $1.86\text{m/cm}^3$ 。

从图 5-1-13 粒径分布曲线可以看出，粒径越小的炭黑，粒径分布范围越窄，说明粒径较小的炭黑粒子大小较均一。反之粒子较大的炭黑，粒径分布较宽，粒子更不均一。另外，也可以看出，大多数炭黑，特别是粒径小的炭黑的粒径分布曲线不是完全对称的正态分布，而是向着粒径较大方向偏斜，也就是说峰值的右侧所占的粒子较多，这种现象称之为“右偏斜”。

炭黑的粒子大小及其分布对其使用性能有较大的影响。如在橡胶应用中，粒子越小，填充橡胶硫化胶的强度如拉伸强度、定伸应力、抗撕裂性能越好，耐磨性能也越高，反之上述性能降低。但随着炭黑粒子直径增加，弹性好，生热低。所以，根据橡胶工业的不同使用要求选用不同品种炭黑。轮胎工业要求粒子细、质量好的炭黑品种用于胎面胶，以提高轮胎的耐磨性和抗撕裂性能，从而提高轮胎的寿命和行驶里程。胎侧胶、内胎则要用粒子较粗的一些品种炭黑，以适应这些部位胶的弹性好、屈挠性能好、低生热等要求。在涂料工业和塑料工业中，炭黑是最好的黑色着色剂和导电剂，炭黑粒子越小，黑度越高，导电性能越好。粒径分布对炭黑在不同使用中产生一定影响。如在橡胶工业中，炭黑的粒子细、分布窄则强伸性能和耐磨性能好，新工艺炭黑特性之一是粒径分布较相同粒径的旧工艺炭黑窄。粒径分布窄也有助于着色强度的提高。但近年来，新开发的低滞后炭黑却与之相反。低滞后炭黑粒径分布较宽，使胶料的滞后性能好、生热低，有效地降低了轮胎的滚动阻力，降低油耗，而耐磨性，却与同类新工艺炭黑相当。

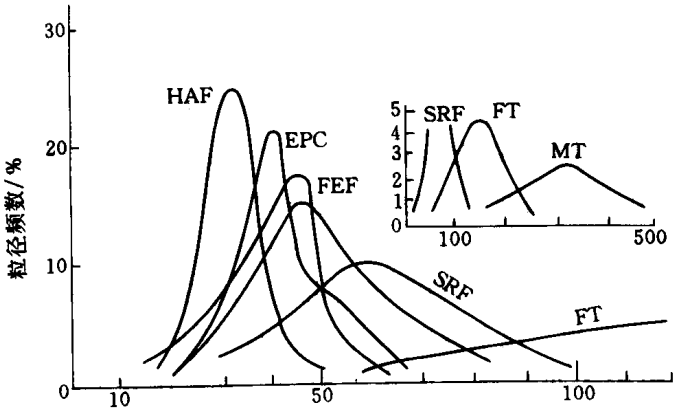


图 5-1-13 各种炭黑的粒径分布曲线

反射率法也可以间接地测定炭黑的粒径。反射率法的原理是炭黑的粒径越小，对入射光吸收的越多，反射光的强度（定向反射和漫反射光的总量）越弱。特别是漫反

射光与炭黑粒径成良好的幂函数关系，其关系式为：

$$I = 4.7D^{0.65} \text{ 或 } D = 0.0925I^{1.34} \quad (5-1-17)$$

式中  $I$ ——干炭黑反射率；

$D$ ——炭黑粒径，nm

测定时将一束稳定的光以  $45^\circ$  角照射在平整的干炭黑表面上，在  $90^\circ$ （即平面法线方向）接收反射光（此方向主要是漫反射光），测定反射率值，一般采用反射率测定仪进行测定。反射率法测定简便易行，不需要贵重仪器，可代替电子显微镜间接和方便地测定炭黑的粒径。

#### 四、比表面积

炭黑比表面积是指单位质量或单位体积内炭黑粒子表面积的总和，单位为  $\text{m}^2/\text{g}$  或  $103\text{m}^2/\text{kg}$ 。比表面积与粒径一样是炭黑的基本性能之一。对表面光滑的炭黑来说，比表面积与粒径成反比，即粒径越小比表面积越大，反之亦然。所以，如把炭黑粒子假定为球形，可由粒径的数据计算比表面积。

炭黑的比表面积是很大的，因炭黑的粒子很小，在胶体范围。不同品种炭黑具有不同的比表面积，如橡胶用炭黑，粒子最细的超耐磨炭黑 N115 氮吸附表面积为  $145\text{m}^2/\text{g}$ ；而粒子最粗的中热裂炭黑比表面积仅为  $7\text{m}^2/\text{g}$ ；其他各种炭黑也具有相应的比表面积值。橡胶用炭黑粒子表面一般是比较光滑的、无孔的。粒子较细的中超耐磨炭黑和超耐磨炭黑表面带有少量微孔。色素炭黑由于生成条件不同或经后处理，表面有一定程度氧化，粒子表面积大于相同粒径的橡胶用炭黑，如高色素炭黑的粒子大小与超耐磨炭黑相当，但其比表面积却在  $150 \sim 710\text{m}^2/\text{g}$  之间。

炭黑的比表面积分为外比表面积（或称光滑比表面积）、内比表面积（或称孔隙内比表面积）和总比表面积。总比表面积等于外比表面积和内比表面积的总和。比表面积的测定方法很多，常用的有氮吸附法（BET 法）、吸碘值法、CTAB 法（大分子吸附法）、 $t$  值法以及电子显微镜法等。

①氮吸附法 是基于 BET 多分子层吸附理论和导出的二常数方程为基础测定物质比表面积的方法。使用氮（或氦、氩）分子作吸附质，在液氮温度（ $-196^\circ\text{C}$ ）和不同氮蒸气比压下（要求在  $0.05 \sim 0.35$  范围内）测定  $4 \sim 6$  点炭黑对氮的吸附量，并且由下述 BET 公式求出单分子层饱和吸附量  $V_m$ ：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (5-1-18)$$

式中  $P$ ——平衡压力；

$P_0$ ——在测定温度（ $-196^\circ\text{C}$ ）下，被吸附气体（氮）的饱和蒸气压；

$V$ ——平衡压力为  $P$  时被吸附气体的吸附量（以体积计）；

$V_m$ ——单分子层饱和吸附量（以体积计）；

$C$ ——与吸附热有关的常数。

若以  $P/V(P_0 - P)$  对  $P/P_0$  作图，则得一直线，其斜率为  $C - 1/V_m C$ ，截距为  $1/V_m C$ 。

$V_m C$ , 由直线的斜率和截距可求出  $V_m$  值。比表面积  $S$  由下列公式计算:

$$S = \frac{NAV_m}{M_v W} \quad (5-1-19)$$

式中  $N$ ——阿佛加德罗常数, 等于  $6.023 \times 10^{23}$ ;

$A$ ——单个吸附质分子所占的面积, 氮分子截面积为  $0.162 \text{ nm}^2$ ;

$M_v$ —— $1 \text{ mol}$  吸附质的体积 ( $22.4 \text{ L}$ );

$W$ ——样品质量,  $\text{g}$ 。

BET 法有完整的吸附理论, 测定物质的比表面积准确可靠。特别是近代采用了气相色谱技术, 如连续流动法, 简化了测定操作, 加快了测试速度, 已成为炭黑比表面积测定主要方法, 并列入国际标准和先进国家标准。近年来, 比表面积又取代了粒径作为炭黑品种分类的主要依据。BET 法使用氮作吸附质, 分子直径很小 ( $0.5 \text{ nm}$ ), 几乎可以进入炭黑表面的所有孔隙, 测定的比表面积为总比表面积。

①BET 一点法 为快速的测定炭黑的比表面积, 常采用 BET 一点法。此法仍然利用 BET 二常数作方程。对炭黑来说, 截距是很小的, 可忽略不计, 所以可在一定比压范围内只测定一点, 在  $P/V(P_0 - P)$  与  $P/P_0$  的坐标中, 将此点直接与坐标原点相连, 该直线斜率的倒数即为单分子层饱和吸附量  $V_m$ , 计算 BET 比表面积。BET 一点法已列入国际标准和国家标准。使用  $\text{Ni} - \text{Co}_{\mu\text{mt}} - 1$  表面积仪, 操作简便、快速, 已广泛用于日常产品检验。

②吸碘值法 该法是橡胶用炭黑常用的比表面积测定法。单位以每克 (或每千克) 炭黑吸附碘的质量 (以毫克或克) 表示。由于该法使用仪器简单、操作方便、快速, 所以常用作炉法炭黑生产质量控制方法。炭黑对碘分子吸附主要是物理吸附, 吸附等温线为朗格缪尔单分子层类型。在较低的碘浓度范围内, 曲线呈现很长的平坦段, 所以选用平坦段内一点浓度测定炭黑的吸碘值。根据早期斯诺 (C.W.Snow) 的研究, 如碘液浓度为  $0.0473 \text{ mol/L}$ , 碘化钾与碘之比为  $9.5:1$  时, 炭黑表面每吸附  $1 \text{ mg}$  碘刚好相当于 BET 法测定的  $1 \text{ m}^2$  表面积。所以可直接用吸碘值表示炭黑的比表面积。碘分子吸附截面积为  $0.353 \text{ nm}^2$ , 大于氮分子的吸附截面积  $0.162 \text{ nm}^2$ , 但远小于十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 分子, 可进入较大的孔隙, 但对于表面存在有微孔的炭黑, 吸碘稍低于氮吸附表面积值。炭黑表面的含氧复合物和残留的焦油状物质会干扰碘的吸附, 使测定结果偏低, 所以, 碘值测定法不适于测定氧化炭黑和槽法炭黑。这些炭黑的表面积一般采用 BET 法测定。如用吸碘法必须先进行脱挥处理, 或有机溶剂抽提后再进行吸碘值测定。

③CTAB 比表面积测定法 亦称表面活性剂法, 大分子吸附法。CTAB (十六烷基三甲基溴化胺) 在炭黑表面上吸附等温线属朗格缪尔单分子吸附层类型, 有较长的平坦段。平坦曲线的高度相应于形成单分子吸附层时的吸附量, 所以可选取平坦区内一点溶液浓度测定炭黑的 CTAB 表面积。

CTAB 分子较大, 相对分子质量为  $364.47$ , 分子截面积为  $0.616 \text{ nm}^2$ , 在一定浓度范围内又形成胶束, 以胶束的形式吸附在炭黑表面上。胶团粒于很大, 不能进入炭黑

表面的孔隙，所测定的 CTAB 表面积为炭黑的外表面积或称光滑表面积。橡胶烃分子较大，不能接近炭黑孔隙内表面。所以，对橡胶用炭黑来说，外表面积相当于橡胶与炭黑的真实界面，CTAB 表面积法成为测定炭黑外表面积的重要方法。

④统计层厚度法 亦称 STSA（Statistical Thickness SurfaceArea）法，也是外表面积比较准确的测定方法。该法是在 BET 法基础上，选用一参比物质（史密斯选用经过抽提的热裂炭黑）与样品在选定的比压下对比测定，在该点下炭黑表面上微孔发生填充，而热裂炭黑表面光滑无孔。通过大量数据统计计算推导出炭黑统计层厚度  $t$  值的计算经验公式。

$$t = 0.88 \left( P/P_0 \right)^2 + 6.45 \left( P/P_0 \right) + 29.8 \qquad (5-1-20)$$

式中  $P/P_0$ ——为比压，ASTMD5816 定为 0.2~0.5 范围。

以  $t$ （x 轴）对  $V_a$ （y 轴）作图，求斜率  $M$ ，STSA（统计层厚度法表面积）如下：

$$STSA = M \times 15.47 \qquad (5-1-21)$$

式中  $M$ —— $V_a - t$  曲线的斜率；

15.47——氮气转换为液氮体积以及单位  $m^2/g$  的换算系数。

电镜法用电子显微镜也可以测定比表面积，如 2.2.4 节所述，它是在假定炭黑粒子完全为球形时，通过测定的平均表面直径和炭黑密度计算的比表面积。该比表面积为炭黑的外表面积，与 CTAB 法、 $t$  值法所测比表面积较为一致。因为它排除了炭黑表面的孔隙。但是，它包括了炭黑粒子融接部分实际上不存在的表面积，所以除了极少数如热裂炭黑（完全为球形粒子，并单独存在）外，其余炭黑的电镜比表面积与吸附法所测外表面积都存在一些差异。几种方法测定的炭黑比表面积见表 5-1-35。

表 5-1-35 几种方法测定的炭黑比表面积

炭 黑 品 种	电镜法 比表面积 /（ $m^2/g$ ）	CTAB 比表面积 /（ $m^2/g$ ）	氮吸附 比表面积 /（ $m^2/g$ ）	吸碘值 /（ $mg/g$ ）	反射率法 比表面积 /（ $m^2/g$ ）
超耐磨炉黑	123	135	148	152	134
高结构超耐磨炉黑	108	127	146	145	113
代槽炉黑	99	111	121	97	104
低结构超耐磨炉黑	99	109	115	118	104
高定伸中超耐磨炉黑	92	121	122	129	106
高结构中超耐磨炉黑	108	117	128	131	118
代槽炉黑	80	93	90	69	87
结构高耐磨炉黑	86	85	83	82	85
高耐磨炉黑	83	81	79	82	73
高结构高耐磨炉黑	80	83	85	86	85



续表

炭 黑 品 种	电镜法 比表面积 / ( m <sup>2</sup> /g )	CTAB 比表面积 / ( m <sup>2</sup> /g )	氮吸附 比表面积 / ( m <sup>2</sup> /g )	吸碘值 / ( mg/g )	反射率法 比表面积 / ( m <sup>2</sup> /g )
低结构快压出炉黑	53	46	45	43	47
快压出炉黑	56	49	47	44	51
通用炉黑	42	37	31	—	37
高结构半补强炉黑	42	31	28	28.5	34
非污染高定伸半补强炉黑	37	34	32	32	35

炭黑比表面积是炭黑的重要指标，比表面积的大小是划分炭黑品种的主要指标，比表面积大的炭黑，特别是外比表面积较大的炭黑，在橡胶应用中赋予橡胶优异的补强性能，在着色用的油漆、油墨和塑料等工业中也赋予高的着色力。反之比表面积较小的炭黑，则黑度较低，但具有良好分散性、流动性和色相。

五、孔 隙 性

炭黑孔隙性的研究一直受到人们的重视。正如前面提到的，炭黑表面孔隙影响表面积测定结果，使其表面更复杂。在炭黑的实际应用中，表面孔隙也产生不同影响。

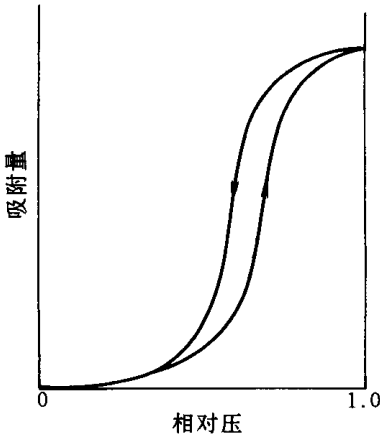


图 5 - 1 - 14    吸附 - 解吸附等温线

一般来说，绝大多数炭黑表面是光滑无孔的，如炉法炭黑和热裂法炭黑。但槽法炭黑、氧化后处理炭黑，却存在较多的孔隙，较细的炉法炭黑如中超耐磨炉黑和超耐

磨炉黑表面也含有少量微孔。炭黑中的孔可分为两类，即开口孔和封闭孔。炭黑经过氧化，聚集体粒子（亦称区域）中心形成空洞，此时较小的气体吸附质可进入，此种内部的孔亦属于开口孔。多孔性物质的孔按孔径大小，可分为三类：a.  $> 50\text{nm}$  的孔，称为大孔；b.  $< 50\text{nm}$  和  $> 2\text{nm}$  的孔为中孔；c.  $< 2\text{nm}$  的孔，称为微孔。炭黑表面的孔隙多属微孔。具有微孔的物质之吸附等温线，其形状与无孔物质没什么不同。当有中孔和大孔时，其吸附—解吸附等温线形成滞后环，如图 5-1-14 所示，它是由毛细管凝结作用产生的。由于吸附质在孔壁上结成液膜，孔被凝结的液体吸附质充满。但脱吸附时，凝结液是从孔隙口处液面蒸发出来的，两者机理不同，产生了在相同比压下，两者吸附量之差。形成了封闭的滞后环。

利用有孔物质在一定比压范围内的吸附和滞后，可以研究有孔物质孔的大小及分布。凯尔文（Kelvin）方程确立了凝结的吸附质与其蒸气间的平衡关系：

$$\ln P/P_0 = -2\gamma V \cos \theta / rRT \quad (5-1-22)$$

式中  $P$ ——压力；

$P_0$ ——温度为  $T$  时吸附质的饱和蒸气压；

$\gamma$ ——液体吸附质的表面张力；

$V$ ——液体吸附质的摩尔体积；

$\theta$ ——液体和孔壁间的接触角；

$r$ ——孔隙半径；

$R$ ——气体常数。

凯尔文方程把吸附质的压力和孔隙半径、直径联系起来。凯尔文方程是一个基本方程式，由它可以导出气体吸附和孔隙直径之间所有定量关系。多孔材料的吸附—脱附等温线滞后环，一般在 0.3 比压左右闭合，依据凯尔文方程，相对应的孔径为  $1.5\text{nm}$ 。德博尔（DeBoer）研究了孔隙材料的孔结构表明，滞后环与孔形有关。他认为 5 种不同的滞后环代表 5 种不同类型的孔，即槽形、楔形、细颈楔形、瓶颈形孔等。对炭黑而言，绝大多数炭黑，包括高度氧化炭黑，如高孔隙性的高色素炭黑（HCF），吸附—脱附等温线滞后环不明显，证实炭黑表面的孔隙主要在微孔范围，即小于  $2\text{nm}$  的孔。

沃埃特（Voet）在假定炭黑的微孔没有毛细管凝结作用的基础上，提出了一种计算微孔数据的方法。该法是从观测随比压升高，被测样品与无孔炭黑表面相比氮吸附量的减少计算微孔的。沃埃特的数据表明，氧化对炭黑孔隙性的影响是明显的。随着氧化作用的增强，更多的孔隙产生了。如未经氧化的槽黑 EPC 孔面积占的百分数几乎为零，经过一定程度氧化的槽黑 S300 孔面积为 18%，中色素 Monarch71 的孔面积为 25%；高度氧化的高色素槽黑 Carbolacel 总孔面积达到 55%。

阿特金斯（Atkins）用改进的 BJH（Briet Joyner and Halenda）法计算了几种炭黑的累积表面积。无孔的石墨化炭黑其累积表面积与 BET 表面积一致；然而高度氧化的炭黑具有小于  $1.0\text{nm}$  直径的孔，则 BET 表面积高于真实值（光滑表面积值），BJH 法测定的累计表面积较低。用这种方法测定的孔径大小低限为  $1\text{nm}$ 。

对炭黑最有价值的一种微孔分析法称为“*t*”值法，亦称统计层厚度法（STS），用该法测定“*t*”表面积。节将介绍通过  $V_a - t$  曲线分析炭黑表面微孔。

以氮吸附容积  $V_a$  对氮统计层厚度  $t$  作图，求  $V_a - t$  曲线。 $t$  值可由下式计算：

$$t = 0.354 (V_a / V_m) \tag{5-1-23}$$

式中  $t$ ——氮统计吸附层厚度，nm；

0.354——氮分子单层厚度，假定  $N_2$  在  $-196^\circ\text{C}$  的密度为  $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ ，并具有几何球形和六角形堆积；

$V_a$ ——某一比压下的氮吸附体积；

$V_m$ ——氮单分子层吸附时体积；

$V_a / V_m$ ——为某一比压下氮吸附层数。

对一个理想的、光滑的平坦表面，其层厚度与吸附体积  $V_a$  成正比。因此， $V_a - t$  曲线可用通过原点的直线表示。但有孔隙时，如能产生毛细管凝结的孔隙，由于吸附的气体比单纯因吸附层增加所需的气体多，所以， $V_a - t$  直线即成为向上弯曲的曲线，如图 5-1-15 所示。

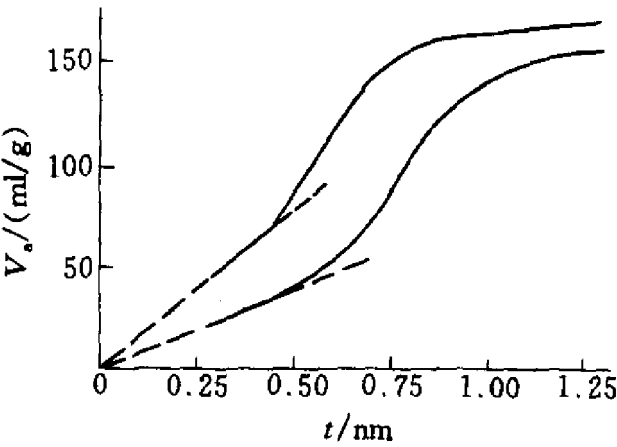


图 5-1-15 呈毛细管凝结的  $V_a - t$  曲线

当物质表面有不呈毛细管凝结的孔隙，诸如狭缝形等微孔时，在一定孔径的孔充满后，吸附的表面积极剧下降，如图 5-1-16 所示，曲线向下折。

从  $V_a - t$  直线的斜率可求得表面积。图 5-1-14 中，样品单一尺寸孔的孔隙面积，可从两直线的斜率差计算出来。孔隙宽度或孔隙直径  $d$  由方程（5-1-24）求出，因为孔隙被凝结在孔壁上的吸附层所填满，而每一吸附层厚度为  $t$  如下：

$$d = 2t \tag{5-1-24}$$

若超过某个  $t$  值后， $V_a - t$  关系连续改变，则可把该曲线分成若干小的区间。每一区间的曲线正切表示它的比表面积，而每一区间的表面积可由与前一个区间的差求得。

只要能找到与多孔样品具有相同表面性质的无孔参考物质，即可确定无孔时的

$V_a - t$  关系, 这样就能用  $t$  值法测定孔隙大小和孔隙大小分布。统计层厚度法, 即  $t$  值法比表面积, 就是用  $t$  值法计算的不包括孔隙的光滑表面积。

一些研究人员用  $t$  值法或改进的方法研究了炭黑的孔隙度, 取得了有益的结果。德博尔 (De Boer) 和利佩斯 (Lippens) 等人分析了 5 种炭黑, 只发现有  $0.7 \sim 1.5\text{nm}$  很小的孔存在, 他们认为属槽形孔, 因为  $V_a - t$  曲线向下折, 氧化槽黑存在  $< 0.7\text{nm}$  的孔,  $V_a - t$  曲线不通过原点, 存在截距。然而, 由于  $t$  值法的限制, 他们未能对这些孔大小进行定量。

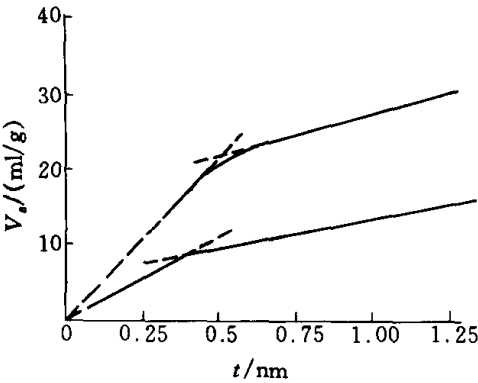


图 5-1-16 不呈毛细管凝结的  $V_a - t$  曲线

沃埃特、拉蒙德 (Lamond) 和斯威格特 (SWeigart) 对各类炭黑进行了深入的研究, 这些炭黑包括有正常炉黑、槽黑、乙炔炭黑、氧化炭黑以及部分石墨化炭黑样品, 石墨化炭黑是在  $1400^{\circ}\text{C}$  下, 惰性气氛中进行热处理 3h 的样品。氧化炭黑的测定结果, 曲线不通过原点, 存在截距, 这与德博尔的结果是一致的。对于 BETC 值为  $200 \sim 400$  的低孔隙性的正常炉黑的  $V_a - t$  曲线也不通过原点。他们认为这是由于表面上微晶位置形成时残留的表面均一性 (homogeneity) 引起的。在  $t = 0.450\text{nm}$  时, 这些位置就不再有影响了。在这一点  $V_a - t$  曲线通过原点。从  $t = 0.450\text{nm}$  这一点开始的  $V_a - t$  直线得到的表面积与 BET 曲线得到的表面积值非常一致, 这种事实证明上述观点是对的。对石墨化炭黑, 这种表面均一性扩展到  $t = 0.60\text{nm}$ , 随着非零截距的出现 (直到  $t = 0.60\text{nm}$  止),  $V_a$  明显降低, 石墨化炭黑未发现孔隙。氧化炭黑与其处理前相比出现了大量的孔隙。表 5-1-36 列出了几种正常炉黑和氧化炭黑的孔隙度数据。表中  $S_t$  为总 BET 氮吸附表面积,  $S_x$  为外表面积, 或总表面积减总孔隙表面积  $S_p$  之值。从表中数据可见, 孔隙总量在孔隙度  $< 0.9\mu\text{m}$  时, 随着氧化作用的增加而增加。BET 常数  $C$  也随着氧化作用增加而增加, 由于出现了孔表面积, 使吸附质与吸附剂相互作用增强了。

图 5-1-17  $V_a - t$  曲线都出现有转折, 说明孔的宽度是不连续的。证实了德博尔等人观测的结果。沃埃特等人也注意到, 观测的各种孔隙宽度相差  $0.35\text{nm}$ , 其孔径分别为  $0.55\text{nm}$ 、 $0.90\text{nm}$ 、 $1.25\text{nm}$  和  $1.60\text{nm}$ 。因为  $0.35\text{nm}$  刚好是炭黑的结晶石墨层

的层间距，所以他们断定，孔隙必然是由于粒子在生成阶段结晶不完整或因氧化除掉一个或几个碳平面所致。

表 5-1-36 正常和氧化炭黑表面积和孔隙度数据

炭黑品种	$S_t$ / $(m^2/g)$	$S_x$ / $(m_2/g)$	不同宽度 (nm) 的孔面积/%				孔面积 /%	BET C 值
			0.55	0.90	1.25	1.60		
N110	133.0	99.3	0	13.9	44	7.0	25.3	290
N220	116.9	91.0	0	0	16.9	5.3	22.2	
N330	88.7	70.2	0	8.6	10.7	3.5	22.8	
N330 (氧化) <sup>②</sup>	97.6	44.1	19.6	10.7	13.1	11.9	55.3	
SRF (N700)	22.5	18.6	0	0	9.3	8.3	17.6	
SRF (N700 氧化) <sup>②</sup>	39.3	24.8	11.5	7.1	10.4	7.9	36.9	700
	Mogul; A <sup>③</sup>	275.4	107.4	52.4	1.0	0	7.6	3950
Carbolac I <sup>③</sup>	942.0	375.0	48.8	3.2	0	8.2	60.2	2000

- ①槽形孔宽度假定为  $2t$ 。
- ②氧化温度为  $300^{\circ}\text{C}$ 。
- ③高度氧化、高着色槽黑。

史密斯和卡斯頓 (kasten) 也使用  $t$  值法分析了几种油炉黑 (N110、N220、N330、N347、N550)，他们选用一种细热裂炭黑 (FTN880)，假定它是无孔的，用这种炭黑的  $V_a - t$  曲线作为平坦无孔炭黑的标准曲线。以此为基础，上述油炉黑似乎也是无孔的， $V_a - t$  曲线没出现转折，也没观测到非零截距，而是直线通过原点，但上述炭黑如使用德博尔  $t$  值，则他们确实也观察到了  $V_a - t$  曲线不通过原点并出现非零截距。这种差异可以认为是由于采用的无孔表面的基础  $V_a - t$  值数据不一致造成的。应该说，史密斯等人利用热裂黑为基础 的  $V_a - t$  值更可靠一些。

炭黑表面的孔隙性也常用“粗糙度”表示。粗糙度是指炭黑总表面积与光滑表面积（外表面积）的比值。BET 表面积代表总表面积，电镜或 CTAB 表面积为光滑表面积。如炭黑表面光滑无孔，两种表面积相同，粗糙度系数为 1。表面粗糙多孔，总比表面积大于光滑比表面积，两者比值大于 1。

炭黑表面孔隙性直接影响其使用性能，对橡胶应用来说，要求炭黑表面光滑无孔，因为橡胶烃分子不可能接近炭黑微孔的内表面，孔隙面积对橡胶补强实际上是无意义的，而且，炭黑表面粗糙多孔，使填充硫化胶压缩生热值明显升高。新工艺炭黑与传统工艺炭黑相比具有表面光滑等特点。与橡胶用炭黑相反，油漆、油墨等工业需要炭黑表面进行氧化后处理，以增加表面含氧基团，提高炭黑与连结料之间相容性和流动度。经氧化的炭黑表面粗糙多孔。导电炭黑除要求炭黑粒子细、结构高外，多孔的炭黑有利于提高橡胶或塑料的导电性能，这归因于炭黑表面多孔，体积增加聚集体间距离减小，增加导电通道，从而提高导电性。

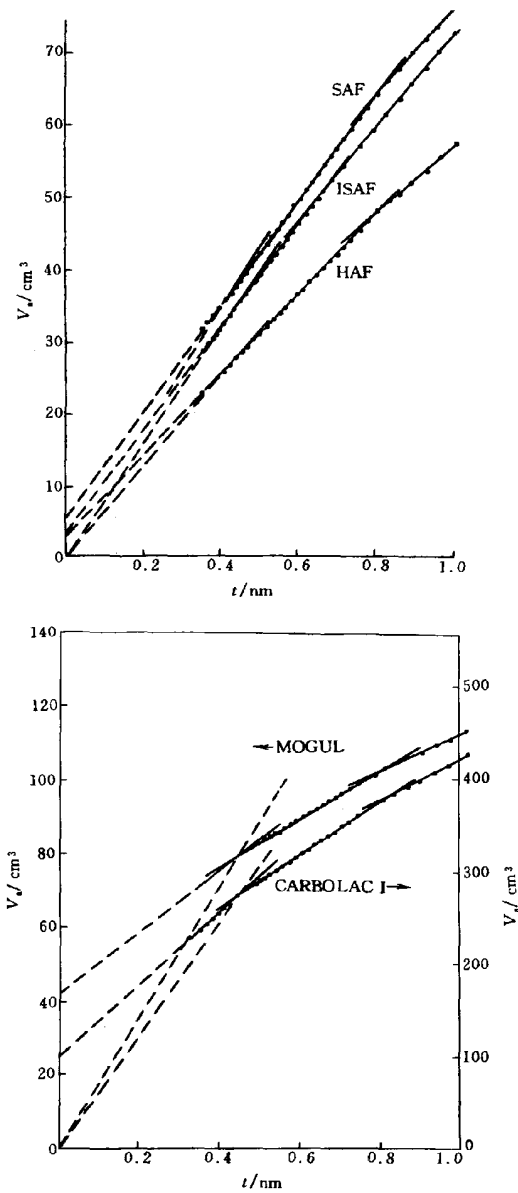


图 5-1-17 正常炉黑 (N110、SAF、N220、ISAF; N330、HAF) 和两种高氧化高色素炭黑 HCF (Mogul、CarbolacI) 的  $V_a - t$  曲线

## 六、其他物理性质

### (一) 密度

密度是指单位体积某种物质的质量，以  $\text{g}/\text{cm}^3$  或  $\text{kg}/\text{m}^3$  来表示。炭黑的密度分真密度和视密度两种。

炭黑的真密度是指由 X 射线衍射法测量炭黑石墨准晶体参数所计算的密度或由

气体（如氦）和液体置换法完全充满炭黑的所有孔隙时所测定的密度，称为炭黑的真密度。由于密度是由组成物质的元素及物质结构（或晶体结构）决定的，所以是一个稳定的物理常数，与炭黑粒子大小结构以及压缩程度、表面孔隙性等均无关。各种炭黑的不同密度测量结果见表 5－1－37。

表 5－1－37  炭黑的密度

炭黑名称	代  号	密度/（g/cm <sup>3</sup> ）			孔隙度/%	
		X 射线法	氦气法	孔隙计法	闭  孔	总  孔
Carbolac I	HCC	2.08	2.02	1.43	3	32
Monarch	HCC	2.04	2.04	1.33	0	35
Excelsior	MCC	2.05	2.01	1.38	2	33
Spheron 6	S300	2.07	1.94	1.35	6	35
Vulcan 3	N330	2.08	2.06	1.31	1	37
Sterling S	N770	2.10	1.93	1.64	8	22
Sterling FT	N880	2.11	1.88	1.66	11	21
Sterling MT	N990	2.11	1.84	1.81	13	14
乙炔炭黑	ACET	2.09	1.87	1.42	11	32

（1）X 射线衍射密度测量法

罗斯曼（Rossman）和史密斯（Smith）等人使用 X 射线衍射法对不同炭黑的密度值进行了测量，炭黑的密度与晶格参数  $C_0$  成反比。 $C_0$  是沿着垂直于结晶层平面  $C$  轴的单元晶胞的尺寸。通常从  $d_{(002)}$  方向得出  $C_0$ ， $C_0$  等于层平面间距的 2 倍。

科特伦斯其（Kotlensky）与瓦尔克（Walker）计算了石墨与广泛范围的炭黑的 X 射线衍射法密度。所有炭黑都在惰性气氛中在 2500℃或 2800℃下热处理，测定了样品热处理前后 X 射线密度值，图 5－1－18 是测量结果，以 11 种热处理前后炭黑的 X 射线衍射法密度对  $d(002)$  所作的曲线。测量结果表明，未处理炭黑的密度在 2.04～2.11g/cm<sup>3</sup> 之间，较粗粒子炭黑的密度有增加趋势。较大粒径的油炉黑和热裂炭黑经热处理之后，其密度增加的趋势依然存在。如细粒子热裂炭黑（FT）样品在 2700℃热处理后的密度值为 2.249/cm<sup>3</sup>，中粒子热裂炭黑（MT）样品在 2800℃热处理之后的密度为 2.259/cm<sup>3</sup>，接近石墨样品的密度值 2.26g/cm<sup>3</sup> 水平。

X 射线衍射法密度是基于晶格参数数据为基础，应该说所测量的密度是很精确的，但实际炭黑粒子内部结晶较表面更不完整，所以 X 射线衍射法密度与炭黑实际密度存在一走偏差。

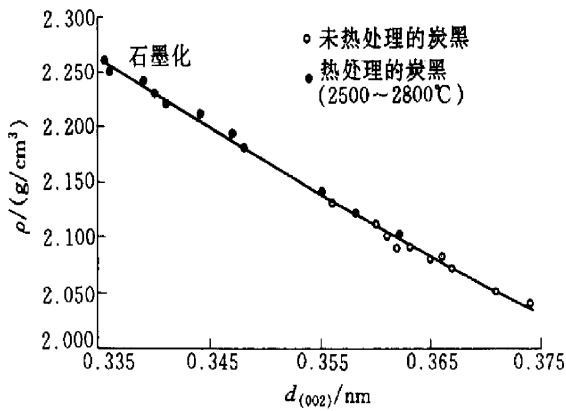


图 5-1-18 炭黑的 X 射线衍射密度与微晶  
体平均间距  $d_{(002)}$  关系

(2) 比重瓶（计）密度测量法

通常使用气体或液体置换炭黑粒子表面和孔隙所吸附的空气来测量炭黑的密度。然而，对于炭黑这样的有孔材料来说，使用的液体或气体渗入样品中的程度将直接影响测定值，所以通常要注明所使用的气体或液体，称作该种气体或液体密度，如“氦密度”。如使用的气体或液体分子直径很小，能渗入样品的所有孔隙，则测定的密度就是炭黑的真密度。

氦气置换法亦称氦密度法。氦气分子很小，常温下也是最少吸附的，所以能进入炭黑的所有孔隙。用氦置换法所测定的密度值高而且准确，接近于 X 射线衍射法的密度值，所测定的密度为真密度，氦气置换与压汞法、X 射线衍射法所测密度测定值相比，由于孔隙的影响，氦密度值大于压汞法（水银孔隙计法）而小于 X 射线衍射法密度值。

以苯或其他液体烃为置换液体所测定的密度值，依据分子所能进入炭黑孔隙的程度不同而不同。由于这些液态化合物的分子比氦分子大的多，所以只能进入炭黑较大的孔隙，所测定的密度值要小。尽管如此，液体置换法在炭黑应用中有其实际意义，如炭黑在橡胶和其他聚合物应用中，这些高分子聚合物也不能进入炭黑的微孔，所以炭黑在这些应用场合的有效密更为重要。表（5-1-38）列出了几种比重瓶（计）法密度值。

在橡胶工业中，经常采用另一种方法测定炭黑的密度。具体作法是，用已知质量分数的炭黑以常规混炼法配合到已知密度的橡胶中，由测定胶料密度算出该炭黑的密度。用此法所测定的橡胶用炭黑的相对密度在 1.80 ~ 1.86 范围，更接近于炭黑在橡胶胶料中实际密度。橡胶工业通常采用炭黑的密度为 1.86。



表 5－1－38  不同炭黑的比重瓶法测定密度

炭 黑 品 种	N <sub>2</sub> SA/（m <sup>2</sup> /g）	密 度/（g/cm <sup>3</sup> ）	
		氮	苯
HCC	900	2.02	2.00
HCF	430	2.03	—
N110	133	2.02	1.73
N121	132	1.97	—
N121（HT1500℃）	128	1.81	—
N220	113	2.01	1.79
N330	83	1.97	1.80
N330（HT1500℃）	80	1.88	—
N550	39	1.94	—
N650	38	1.92	1.82
N650（HT1500℃）	36	1.94	1.8
N990	9	1.85	—

（二）导电性

炭黑是一种半导体材料，常用电导率或它的倒数电阻率表示它的电性能。炭黑的导电性与其微观结构、粒子大小、结构、表面性质等密切相关。

炭黑的微观结构赋予炭黑导电性。天然石墨单晶（NSC）或高度定向的热裂解石墨的电性能类似于半金属性质，即它的价电子与导电电子带之间的能带很低，小于0.04eV。而且，由于石墨层的取向，在电性能方面也存在着明显的各向异性。石墨单晶在α轴方向的比电阻大约为 $5\times10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ ，但在垂直于石墨层的C轴方向的比电阻则为 $5\times10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ ，高出 $10^4$ 倍。对炭黑聚集体而言，由于石墨层取向的同心圆性质，绝大部分接触都是沿着C轴方向，其电阻率要高于石墨。

炭黑的物理化学性质与其导电性有关。一般来说，粒子越小，导电性能越好，这是由于增加了单位体积内炭黑的粒子数，从而增加了接触点或在分散体系中减小了粒子间距，使电阻减小，导电性增加。细粒子炭黑具有很高的导电性。炭黑结构也是影响炭黑导电性的最重要因素，高结构炭黑较正常结构或低结构炭黑具有良好的导电性。这显然是由于炭黑的链枝结构（纤维结构）的存在，交织联结形成了更多的导电通路所致。炭黑表面挥发物或残留的焦油状物质（即溶剂抽出物）使炭黑表面覆盖一层含氧化合物的膜或油状烃分子薄膜，形成了绝缘层，增加了炭黑的电阻，使导电性降低。将炭黑在真空或惰性气氛中加热除去含氧基团和油状物质后，导电性会明显增加。炭黑表面粗糙度，即孔隙性也影响炭黑的导电性。表面粗糙多孔的炭黑其导电性增加，这是由于当填充量一定时，多孔的炭黑粒子比实心粒子的粒子间距要小。所以，导电性能好的炭黑要具备粒子细、结构高、表面纯净、粗糙多孔的特点。

炭黑电阻的测量一般是在压缩状态下进行。因为未压缩的粉状炭黑体积多变，并含有高达 90% 以上的空隙。经造粒密实的炭黑中仍有 80% 左右的空隙，大多数炭黑如按粒子堆积计算，其空隙体积为 40% 左右。炭黑中存在这么多的空隙，并易变，如不经一定程度压缩则无法准确的测量其比电阻。压缩主要是消除炭黑中过多的空隙，并增加聚集体间接触或缩小粒子间距，因此在一定的压力条件下才能比较不同炭黑的导电性。总的来说，压缩炭黑的电阻率随所施加压力（压强）的增加而减小。

在通常的压力下测量了几种结构不同的橡胶用炭黑的电阻率与压力的关系，此时由于未达到紧密堆积因而粒子不发生形变。电阻率的对数与给定压力下比容的立方根关系曲线见图 5-1-19。从图 5-1-19 可见，各种炭黑均为直线，这些直线延长后均交于一点，这一点显然相当于炭黑固体粒子堆积时的电阻。从这些数据可以断定在常规压力下炭黑的电阻率是粒子平均距离的指数函数。

姆罗佐斯基（Mrozowsk）研究了压力高达 100MPa 下的粉体炭黑电阻的变化，他发现通常电阻率的对数和压力对数间呈直线关系，这是因为弹性及加压变形引起粉体粒子间接触面积改变所致。

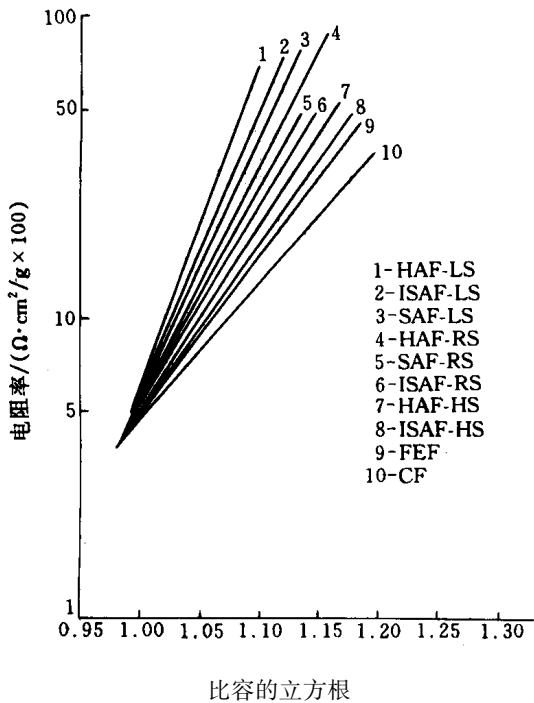


图 5-1-19 不同炭黑电阻率的对数  
与比容立方根关系曲线

电流通过炭黑的导电行为是由内场致发射和电子隧道效应两种机理决定的。沃特指出，电阻不是由导电粒子的链长度决定一，而是由链与链之间的间隙决定的，这些间隙在所施加的压力下不到 1nm，因此，在这些局部的间隙可能出现高场强。在足够高的电势差下会引起内场致发射使电子穿过势垒。而在一些情况下，产生电子隧道效

应，通过大量的导电通路（隧道）导电。大量填充炭黑的硫化胶的非欧姆特性也是由内场致发射和电子隧道效应引起的。这使得电流密度和场强间呈指数函数关系。但在低场强下，电流呈现欧姆特性。炭黑在应用体系中填充量与导电性亦有关。在一定聚合物材料中，中等炭黑填充量，具有高度开放链枝结构的炭黑能产生较高的导电性，结构较低的炭黑则导电性很低。但在很高的填充量下，大部分炭黑都趋于接近极限的同一导电性水平。因为在高填充量下或者高压下，干炭黑聚集体受到压缩紧密填实，如果接触电阻很低，则此时导电机理近似于石墨电流呈欧姆特性。

热处理对炭黑的导电性也产生影响。谢弗（Schaefer）等人将炭黑在惰性气氛中加热，温度直至 2400℃。并将热处理炭黑在 1.06MPa 压力下测定电阻率，发现所有热处理炭黑最初（温度约在 1200℃）电阻率最小，而后随温度升高而电阻率逐渐增加。1200℃时出现最小电阻率可能与炭黑聚集体中开始产生石墨层和取向有关。在此温度之上，随石墨层增大，并沿聚集体边缘逐渐形成连续封闭的石墨壳层，这样，沿着聚集体间  $\alpha$  轴方向导电通路减少，电阻率升高。

图 5-1-21 为 4 种炭黑的电阻率与热处理温度关系曲线

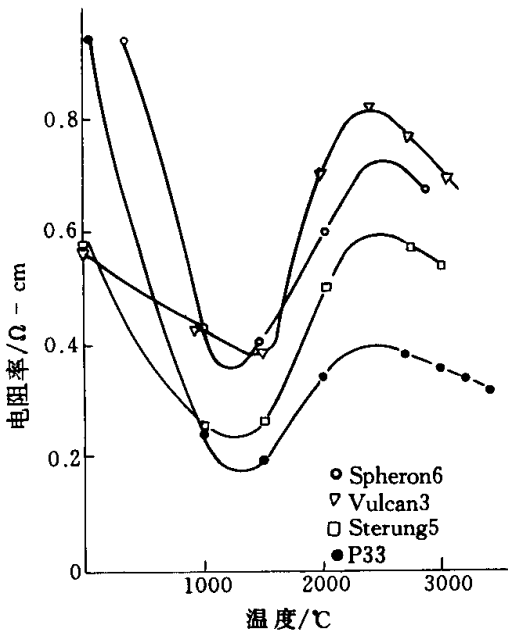


图 5-1-20 4 种炭黑的电阻率与热处理温度关系曲线。

炭黑的导电性在实际应用中具有重要的实际意义，在复合材料中炭黑是最好的导电填料，因为炭黑可赋予不同的导电性，增强（橡胶）或不损害塑料复合物的强力，以及很小的比重可满足不同的产品的使用要求。在橡胶、塑料、电子元件、电池、磁性材料等工业中广泛使用不同品种的导电炭黑。如橡胶和塑料工业广泛使用的 VulcanXC-72 (N472) 炭黑，结构高，聚集体和粒子的尺寸分布极宽，表面具有孔

隙，在橡胶导电制品和塑料电力电缆等使用中具有导电性好，易分散等特点。特种导电炭黑 Ketjen Black EC 由带孔或空心粒子所组成，密度小，在一定填充量下，粒子间距小，其导电性能极好，但分散较为困难。其他高性能导电炭黑，如美国卡博特公司的 Vulcan P、哥伦比亚化学公司的 Conductex975、日本三菱公司的 # 3350 以及我国炭黑研究院开发的 V7、V4、V1 等系列导电炭黑都具有粒子细，结构高，表面粗糙多孔等特点，在导电橡胶、导电塑料、防静电、电磁屏蔽，以及电子照像记录材料等应用中广泛使用。乙炔炭黑结构也很高，是橡胶制品和电池常用的导电炭黑。一些导电炭黑及其物理化学性质见表 5-1-39。

表 5-1-39 部分导电炭黑的物理化学性质

炭黑品种及牌号	粒径/nm	吸油值 / ( ml/100g )	BET 表面积 / ( m <sup>2</sup> /g )	CTAB 表面积 / ( m <sup>2</sup> /g )	挥发分 /%
ASTMN293 ( CF )	23	100	130	114	—
Vulcan P	20	117	140	—	1.5
ASTMN294 ( SCP )	24	116	179	—	1.5
ASTMN472 ( ECF )	—	178	270	145	—
VulcanXC-72	30	174	254	—	—
Ketuenblack EC	30	320	950	480	1.0
BlackPearls 2000	15	324	1286	669	2.0
V7	—	120	277	186	1.2
V4	—	111	232	150	0.8
V1	—	125	149	122	0.8
乙炔炭黑 ( 50% 压缩 )	36	165	65	78	—

(三) 磁性能

材料的体积磁化率  $k$  可由下式表达：

$$M = kH$$
 (5-1-25)

式中  $M$ ——诱导磁性；  
 $H$ ——磁场强度。

质量磁化率  $X$  等于

$$X = 1000K/\rho$$
 (5-1-26)

式中  $\rho$ ——材料密度，g/cm<sup>3</sup>。

如  $K$  或  $X$  是正值的材料叫做顺磁体。磁化率为负值的材料是抗磁体。

炭黑的质量磁化率是抗磁性的，而且，随着石墨化程度的增高而变得更具抗磁性。炭黑中也存在着与未成对电子的浓度成比例的顺磁性成分。电子顺磁共振（电子

自旋共振、ESR）已用于研究炭黑中未成对电子，发现了一些顺磁中心。已经确定了炭黑表面上有不成对电子和表面不成对电子的运动能力。但与橡胶补强性能的关系尚无定论。

克劳斯（Kraus）和科林斯（Collings）对广泛范围的不同类型炭黑测定了磁化率和电子自旋浓度数据列于表 5-1-40 中，他们也将质量磁化率值分类为各个炭黑的抗磁与顺磁的成分。后者是从自由电子的自旋浓度和磁化率中得出的。

表 5-1-40  炭黑的电子自旋浓度

炭黑名称	碳/% （摩尔分数）	自旋浓度 × 10 <sup>19</sup> /（自旋数/g）	质量磁化率 × 10 <sup>6</sup>		
			纯净的	顺磁的	抗磁的
N550	95.77	10.0	- 0.82	0.21	- 1.03
N330	95.75	8.0	- 0.79	0.17	- 0.96
N220	—	9.2	- 0.76	0.19	- 0.95
N110	94.78	8.1	- 0.73	0.17	- 0.90
N300（EPC）	89.70	15.0	- 0.50	0.32	- 0.91
S301（MPC）	92.00	13.9	- 0.66	0.29	- 0.95
N880	94.39	5.9	- 0.95	0.13	- 1.08
乙炔炭黑	99.12	3.8	- 2.6	0.08	- 2.68
Graphon	99.66	1.1	- 2.8	0.02	- 2.82

除较粗的 N550 炭黑具有稍高的抗磁成分（较大的石墨层）和顺磁成分（较高的自旋浓度）外，炉法炭黑（N110、N220、N330）的结果都是十分相似的。细热裂炭黑（N880）的抗磁性与炉法炭黑相近，但自旋浓度较低。高度石墨化的乙炔炭黑和 3000℃热处理的槽黑（Spheron6<sup>#</sup>）样品抗磁性高，而电子自旋浓度明显低。易混槽黑（EPC）和可混槽黑（MPC），表面较高的氧含量增大了顺磁灵敏度，所以顺性磁化率高。

（四）热导率

材料的热导率（亦称导热系数）定义为热稳定状态下，在垂直于等温表面方向上和单位温度梯度下通过单位面积的热流速度，单位为 W/（m·K）。用隔热金属板（ASTMC175-45）试验法测定炭黑的热导率是比较好的方法。在严格控制的条件下，可以比较准确地测量从一块热金属板通过所测物质（如炭黑）到另一块冷金属板的热流量，从而计算热导率。

炭黑的热导率很小，几乎与静止的空气相同，数值在 0.023~0.035W/（m·K）范围。炭黑的热导率与加工情况有关。造粒炭黑要比粉状炭黑的传热系数大得多，因为

炭黑密实程度不同，则孔隙的变化影响传热系数的变化。炭黑的热导率与所施加压力的平方根成正比。未造粒炭黑的热导率甚至比得上理想的绝热材料，比软木的热导率 $[0.045\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 还要小，所以，炭黑也是一种良好的绝热材料。炭黑粒子的真正热导率还无法直接测定。据推测，真正热导率接近于石墨的热导率 $[0.908\text{w}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 。表 5-1-41 列出了沃埃特等人在一定压力下测定的不同结构炭黑的热导率。

表 5-1-41 不同结构炭黑的热导率

炭黑品种及代号		吸油值/ $(\text{g}/100\text{g})$	热导率/ $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})]$
N326	HAF-LS	76	0.020
N330	HAF	103	0.027
N347	HAF-HS	138	0.031
实验炭黑	HAF-VHS	165	0.034
实验炭黑	HAF-VHS	264	0.045
N242	ISAF-HS	212	0.028
N472	XCF	257	0.035

从表 5-1-41 可以看出，结构较高的炭黑比结构较低的炭黑的热导率高。导电炉黑结构非常高，导电率最高，但热导率却不是最高的。这可能是由于这种炭黑的多孔隙性造成的，多孔性对导电是有利的，但对导热却起绝缘作用。

阿特金（Atkin）与沙利文（Sullivan）测定了含有粒径范围很宽的炭黑（N110 ~ N900）的丁基橡胶的热导率。数据表明，随炭黑结构的增加热导率也有增高的趋势。中热裂黑（MT）的热导率低，而 N472 此时则与填充前不同，其热导率最高。在整个炭黑范围内，热导率值从最低到最高仅变化 18%。在标准炉黑品种（N100 ~ N700）之间，热导率的变化范围仅为 8%。

西尔卡（Sircar）和威尔斯（Wells）（258）用扫描微量量热计研究了炭黑品种和填充量对胶料热导率的影响。发现不同商品炭黑对胶料的热导率影响并不大。但是，填充量的影响却很显著。例如，当 N299 炭黑的体积分数从 0.02 增加到 0.17 时，丁基胶料的热导率从  $0.28\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  增至  $0.59\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在天然橡胶中填充不同炭黑，可得不同测定结果（填充量 50 份），如表 5-1-42。相应的未填充炭黑时纯橡胶的热导率为  $0.155\text{w}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。不同胶料的热导率值范围在  $0.365 \sim 0.425\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。从最低值到最高值增加了 16%。从表中数据可以看到炭黑粒径对热导率的影响

很小。热导率随结构的提高而稍有增大。表 5 - 1 - 42 中胶料热导率测定时，温度均为 40℃。

表 5 - 1 - 42  炭黑结构和粒径对填充天然橡胶（NR）料热导率影响

炭黑品种	电镜表面积 /（m <sup>2</sup> /g）	DBP 吸收值 /（cm <sup>3</sup> /100g）	胶料热导率 /〔W/（m·K）〕
N220	133	114	0.365
N219	127	79	0.357
N293	135	102	0.386
N242	129	123	0.392
N285	119	123	0.392
N234	135	125	0.387
N330	103	103	0.373
N550	68	123	0.425
N660	47	90	0.425
N762	35	62	0.399
N990	7.8	43	0.375

注：炭黑的比热容，在 0 ~ 1100℃ 范围内为 1.532kJ/（kg·K），但也有 0.854kg/（kg·K）的报道。

（五）炭黑的着火温度与燃烧

当炭黑在空气或含氧气流中加热到一定温度时会发生自燃。在炭黑生产过程中如外部空气渗入后部收集和风送系统中，也极易发生自燃，甚至引起系统中的可燃尾气发生爆炸。在一定条件下，炭黑发生自燃的最低温度称为着火温度。用热天平可以测定炭黑的着火温度和燃烧曲线。图 5 - 1 - 22 为炭黑的燃烧曲线。从图可以看出，开始是一部分水分和部分挥发分逸出，当加热到着火温度时，质量急剧减少，曲线上升。此时，在氧的作用下，炭黑燃烧放出二氧化碳。燃烧结束后，残留下灰分而达到恒重。尽管炭黑品种不同，但所有炭黑燃烧曲线的形状均相似。

炭黑燃烧曲线的直线部分的延长线与温度坐标轴的交点称为着火温度。各种炭黑的着火温度不同，炉黑的着火温度为 350 ~ 380℃，槽黑的着火温度一般在 290℃左右。炭黑的着火温度与其密度、挥发分含量、灰分含量以及组成有关。各种炭黑的着火温度如表 5 - 1 - 43 所示。

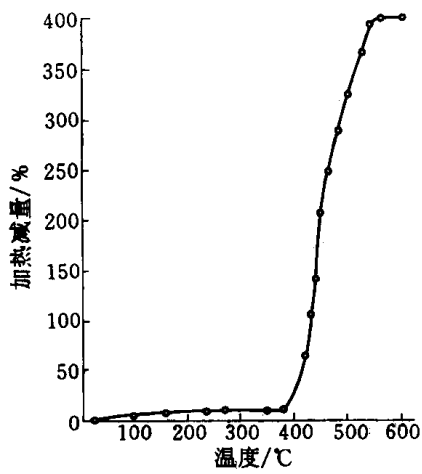


图 5 - 1 - 22 炭黑的燃烧曲线

表 5 - 1 - 43 各种炭黑的着火温度

试样及代号	真密度	热天平法挥发分 ( 15 ~ 1300℃ ) / %	着火温度/℃
A HAF	1.813	1.50	380
B HAF	1.793	1.90	363
C HAF	1.782	2.73	365
D HAF	1.792	2.49	353
E HAF	1.801	3.39	349
F SAF	1.780	2.83	350
G FEF	1.797	2.18	385
H 槽法炭黑	1.762	6.11	290
P ISAF	1.800	2.06	385
R ISAF	1.782	2.54	355
人选石墨	—	—	575

炭黑具有着火温度较高和燃烧缓慢的特点。如炭黑中残留有“火种”或已发生局部自燃，即使停放较长时间，也不会熄滅，并有进一步扩大使炭黑温度升高和发生燃烧的可能。在炭黑生产和贮运过程中，为防止炭黑燃烧事故发生，后部收集系统不能渗入空气，包装炭黑的温度不能过高，一般应在 100℃ 以下比较安全。

（六）光学性质

当光通过炭黑分散体时，即产生吸收和散射。散射强度取决于观测角度，该角度可定义为对未散射光束的偏离角度，消光就是总的光强度的减少，它等于吸收光和散射光的总和。



显然，光的吸收和散射两者都与展色剂中炭黑的动力学单元物理特性诸如大小、形状、浓度与展色剂折射率之差以及入射光的波长有关。不透光的炭黑浓分散体的漫散射同样取决于分散炭黑粒子的性质。炭黑在涂料和印刷油墨的应用中漫反射也是很重要的。

麦厄（Mie）理论对细粒子分散体的透光性与小单分散球形粒子之间的光学行为的关系是比较确切的。但对炭黑而言，必须对麦厄理论做较大修正才能使用。因为炭黑不是以基本球形粒子存在的，而是不规则大小约  $1\mu\text{m}$  的附聚体的粒子团组成的。因此，只有对麦厄理论进行修正才能适合炭黑分散体。

沃埃特（Voet）指出，在可见光范围内比尔定律也适用于炭黑稀分散体。比尔定律表达式：

$$\lg I_o/I_t = EI_c \tag{5-1-27}$$

式中  $I_o$ ——为人射光强度；  
 $I_t$ ——为透射光强度；  
 $E$ ——消光系数；  
 $l$ ——光程长度；  
 $c$ ——分散相浓度，g/ml。

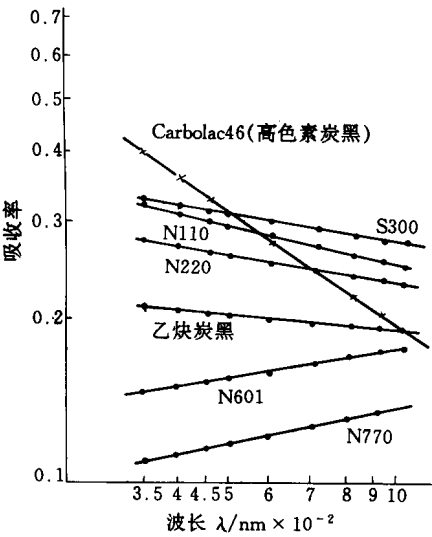


图 5-1-23 吸收率对数与波长关系曲线

道奈（Donnet）也证明在白色光中炭黑分散体水溶液符合比尔定律。吸收率取决于入射光波长  $\lambda$ 。另外，从可见光到红外光的一系列试验中，沃埃特还指出，所有稀释炭黑分散体都符合安斯特罗姆（Angstrom）近似方程：

$$\lg A = b - n\lg \lambda \tag{5-1-28}$$

式中  $A$ ——光密度（吸收率）；

$\lambda$ ——入射光波长；  
 $b$ ——常数；  
 $n$ ——系数。

常数  $b$  和系数  $n$  可从  $1gA - 1g\lambda$  关系曲线（图 5-1-23）求出。

实际的  $n$  和  $b$  值在高色素炭黑（Carbolac1）的 0.71 和 2.20 到半补强炉黑（N770）的 -0.19 和 -1.65 之间变化。这两个系数与炭黑基本粒子的比表面积（或粒径）的对数呈线性关系（见图 5-1-24）同样入射光波长  $\lambda$  为 284nm 时炭黑分散体的吸收率与炭黑比表面积之间亦呈线性关系，见图 5-1-25。

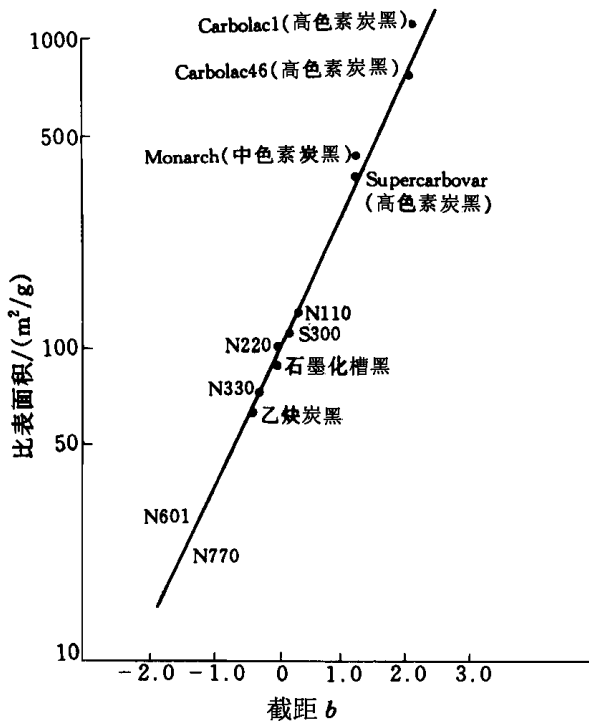


图 5-1-24 截距  $b$  与比表面积关系

海门兹（Hiemenz）和沃尔德（Vold）研究了炭黑在烃类液体分散体中附聚体大小与消光值的关系，提出了一种半经验的方法。他们假定附聚体是球形的，其折射率与炭黑粒径无关。这些假定对炭黑分散体来说其适用性是有限的。附聚体往往是高度不等轴体。用电子显微镜研究附聚体也发现随着附聚体大小的增加，附聚体变得更开放而且更庞大，因此，更多的液体被包容，结果较大的附聚体其折射率减小。

道奈（Donnet）及其同事测定了基本粒子直径相同而结构相差很大的炭黑水分散体的不对称因子  $Z$ 。因子  $Z$  的定义是散射角为  $45^\circ$  和  $135^\circ$  处的散射光强度之比。分散前先用臭氧处理炭黑使其适度氧化，并具有亲水性，以制成稳定的炭黑分散体。发现因子  $Z$  取决于以吸油值表示的炭黑结构大小，也与炭黑填充硫化胶的弹性模量有关。

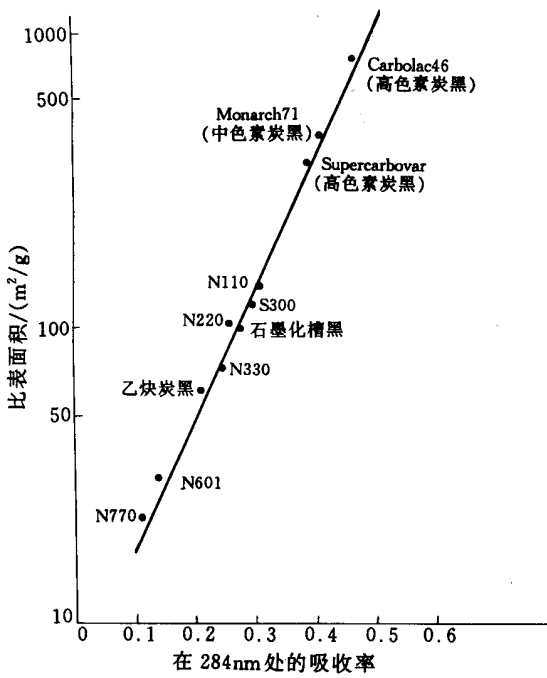


图 5-1-25 入射光波长 284nm 处吸收率与比表面积关系

多诺安 (Donoiam) 和梅达利对炭黑分散体的光学性质进行了广泛的研究。他们用贝克曼 DK2 型分光光度计测定了分散体的消光。用消光与散射之差计算吸收率，曾发现当波长为 54.6nm 时，在浓度为 10mg/L 的高色素炭黑稀水分散体中吸收率以消光为主。例如，用 71 型光度计测定时，高达 95.2% 的消光是被吸收的，散射只有 4.8%，向前散射通常比向后散射强一些。发现不同类型炭黑的前后散射的强度的比是不同的，中色素炭黑和槽黑是 2.0~3.0，高色素炭黑是 5.0，大多数炉黑是 3~6，热裂炭黑则高达 23。不同炭黑的光散射以及吸收、散射和总消光（波长 546nm）分别见图 5-1-26 和图 5-1-27。

干炭黑粉末的反射率也可以直接测定。并能间接测出炭黑的粒子大小。其原理基于炭黑粒子对入射光的吸收。炭黑的粒子越小，即越黑则反射越低。罗斯 (Rose) 证明粉状炭黑的光学性质与炭黑液体分散体的光学性质是相似的，这是因为炭黑粉料，通常有 90% 以上的空隙容积，可以认为是炭黑在空气中的分散体。利用反射率测定粒径的方法已列入中国国家标准。图 5-1-28 为反射率和炭黑粒径的关系。反射率与粒径的关系方程为：

$$I = 4.7D^{0.65} \tag{5-1-29}$$

式中  $I$ ——干炭黑反射率；  
 $D$ ——炭黑粒子直径，nm。

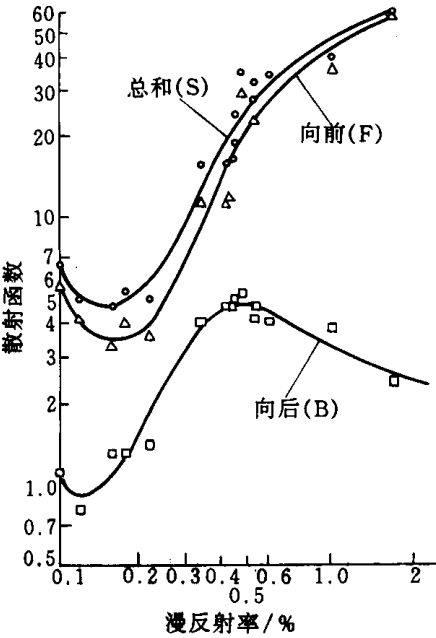


图 5 - 1 - 26 不同炭黑的前  
和后光散射 ( 546nm )

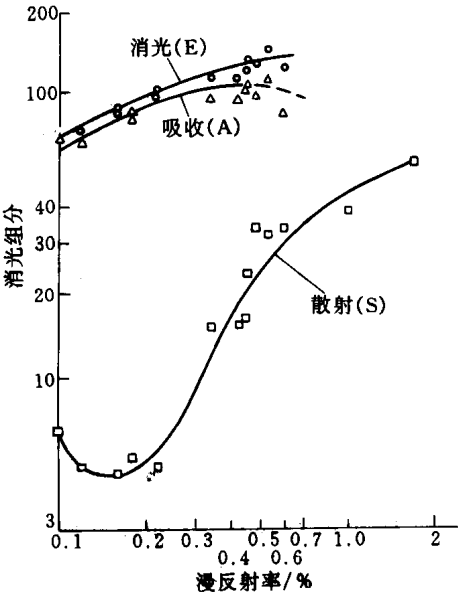


图 5 - 1 - 27 吸收、散射和总消光 ( 546nm )

作为粒径指标所用的另一个炭黑光学性质是对白色颜料的遮蔽染黑能力，即着色强度，它原是油墨和涂料工业中最重要指标。它与粒子大小以及粒子均一性有关，当用于橡胶用炭黑时是鉴别新工艺的重要方法之一。

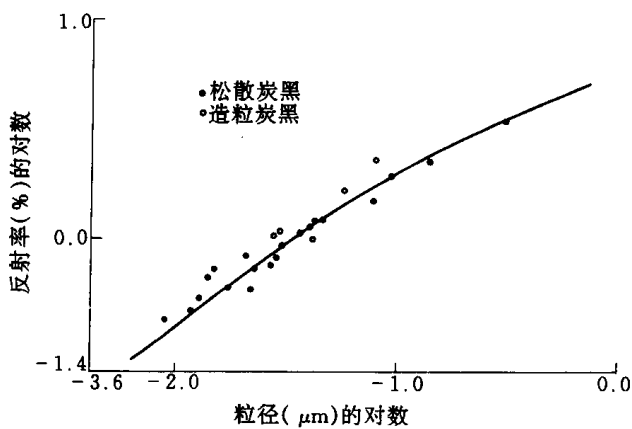


图 5-1-28 反射率和炭黑粒径的关系

梅达利 (Medalia) 和理查德 (Richards) 研究了炭黑着色强度相关时指出, 着色强度值与采用一些假定的麦厄 (Mie) 理论所计算的比吸收率有直线关系。因此, 聚集体可以作为一个含有相同炭黑体积的实心球体来处理。从不同数据计算的实心球体炭黑的折射率, 可用作聚集体的折射率。粒径通常用麦厄理论参数  $a$  来表示, 其定义为:

$$\alpha = \pi \frac{D}{\lambda_s} \tag{5-1-30}$$

式中  $D$ ——粒径, 此处表示聚集体粒径, 它是从与炭黑含量相同的实心球体  $D_a$  来计算的;

$\lambda_s$ ——悬浮介质中光的波长。

他们的计算表明, 当粒子比相应的  $a = 0.7$  小时, 相对着色强度实际与固体球的大小无关。在粒径较大的时候, 着色强度逐渐减少, 最终逐渐变为与  $1/a$  成正比。这些计算结果与实验值的一致性是非常满意的, 如图 5-1-29 所示。

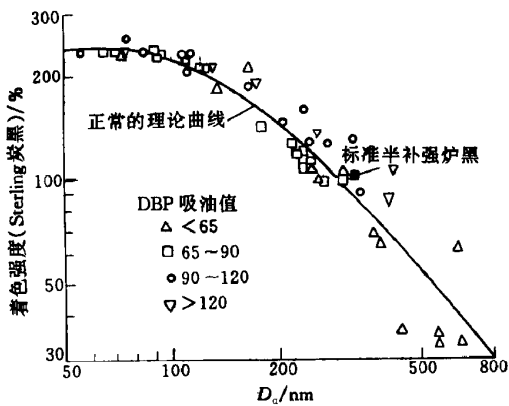


图 5-1-29 炭黑着色强度与实心球直径关系

炭黑的结构对着色强度的影响也是明显的。一定粒径的炭黑，从实心球大小增加的观点来看，结构（DBP 吸收值）越高，着色强度也越低，反之亦然。

## 七、炭黑的表面能

炭黑与橡胶的相互作用主要取决于粒径（或表面积）、结构（聚集体形态）和表面活性。粒径和结构是相瓦作用的广度和形状因素，而表面活性是相互作用的基础。炭黑与未硫化胶的结合胶含量反映了炭黑表面活性的大小。表面活性从化学角度看，涉及到炭黑表面的各种官能团和橡胶分子间的化学反应；而从物理学角度看，炭黑表面能（或称表面自由能）则表示炭黑的吸附能力，并对炭黑对橡胶的补强起重要作用。因此在生产或应用炭黑过程中应对炭黑的表面能有所了解。

### （一）表面自由能及其测量

表面自由能  $\gamma_s$  可定义为产生一个新的液面或固体表面所需要的功  $W$ 。对大多数物质来说，固体表面自由能  $\gamma_s$  等于不同附聚力如分散力、偶极间力、氢键力等之和；

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (5-1-31)$$

式中  $\gamma_s^d$ ——表面能的分散分量。

$\gamma_s^p$ ——表面能的其他分量之和。

如两种物质 1 和 2 之间的相互作用可用其表面能直接测定。相互作用仅包含分散过程时，根据 Fowkes 模型，附聚能  $W_a^d$  等于其表面能的分散分量的几何平均值：

$$W_a^d = 2 (\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{1/2} \quad (5-1-32)$$

同样，附聚能的极性分量  $W_a^p$  可用表面自由能的极性分量表示。

因此，总附聚能可用下式求出：

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^h$$

$$\text{或} \quad W_a = 2 (\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{1/2} + W_a^p + W_a^h \quad (5-1-33)$$

式中  $W_a^h$ ——附聚能中的氢键分量。

很长时间以来，对炭黑表面能研究做了大量工作，但因缺乏有效精确的测量手段进展不大。最近，由于使用了反相气体色谱法（IGC）研究填料表面能而取得了新的进展。

用反相气体色谱法（Inverse gas chromatography）研究炭黑时，炭黑为固定相，注入的溶剂称为探针或探测剂（probe）。当在对探测剂无限稀释情况下测定时，填料表面对探测剂的吸附能  $\Delta G^\circ$  和附聚能  $W_a$  可以从净保留体积来计算：

$$\Delta G^\circ = N_a W_a = -RT \ln \frac{CV_n}{Sg} \quad (5-1-34)$$

式中  $V_n$ ——对气体压缩率和温度进行校正后的净保留体积；

$S$ ——填料比表面积；

$g$ ——吸附柱中炭黑（固定相）质量；

$C$ ——常数；

$N$ ——阿佛加德罗常数；

$\alpha$ ——探测剂分子截面积。

道奈 (Donnet) 等应用 IGC 采用烷烃和苯等作探测剂, 在无限稀释条件下直接由净保留体积算出探测剂在炭黑表面上的吸附自由能变化值  $\Delta G$ 。将一系列正烷烃的吸附自由能增量  $\Delta G$  与探测的碳原子数的对应关系作图, 由所得的直线的斜率可以导出每摩尔亚甲基 ( $-\text{CH}_2-$ ) 的吸附自由能增量  $\Delta G_{\text{CH}_2}$ 。用  $\Delta G_{\text{CH}_2}$  可算出  $\gamma_s^d$ :

$$\gamma_s^d \frac{= \Delta G_{\text{CH}_2}}{4 N^2 \alpha_{\text{CH}_2}^2 \gamma_{\text{CH}_2}} \tag{5-1-35}$$

式中  $\alpha_{\text{CH}_2}$ ——一个亚甲基所覆盖的面积 ( $0.06\text{nm}^2$ );  
 $\gamma_{\text{CH}_2}$ ——一个亚甲基所组成的聚乙烯的表面自由能 ( $35\text{mJ}/\text{m}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ );  
 $N$ ——阿佛加德罗常数。

$\gamma_s^{\text{sp}}$  可由炭黑与极性探测剂交换的比相互作用能  $I^{\text{sp}}$  来测定。王梦蛟等人提出,  $I^{\text{sp}}$  可以根据极性探测剂吸附能和具有相同分子表面积 的烷烃的吸附能之差计算出来。此吸附能用  $\Delta\Delta G$  表示,

$$I^{\text{sp}} = \frac{-\Delta\Delta G}{N_{\text{ap}}} \tag{5-1-36}$$

式中  $N_{\text{ap}}$ ——极性探测剂分子表面积。

(二) 炭黑表面能的分微分量  $\gamma_s^d$

表 5-1-44 列出了炭黑的  $\gamma_s^d$  和  $I^{\text{sp}}$ , 表 5-1-45 为另一 IGC 测定的  $\gamma_s^{\text{ds}}$  值。由表可见,  $\gamma_s^d$  随炭黑比表面积增大而升高, 如图 5-1-30 所示。这一关系实质上反映出炭黑表面能显然受微观结构的影响。一般来说, 微晶尺寸随比表面积增大而缩小。图 5-1-31 所示为  $\gamma_s^d$  与炭黑微晶高度  $L_c$  的关系。由图可见, 表面能随微晶尺寸增大而下降。炭黑粒子越细, 产生的微晶边缘、晶格缺陷和不饱和电荷越多, 也就是表面活性点和高能部位越多。这可由炭黑石墨化后表面能的降低得到证明。湿法造粒炭黑 N375 石墨化处理后,  $\gamma_s^d$  从  $275.1\text{mJ}/\text{m}^2$  急剧下降到  $188.\text{gmJ}/\text{m}^2$ 。这显然是由于微晶的生长和晶格缺陷等活性点的减少造成的, 见表 5-1-46。

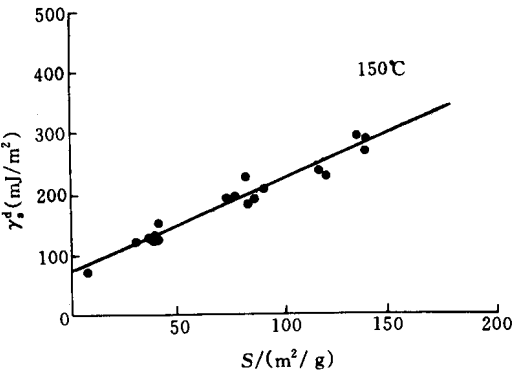


图 5-1-30  $\gamma_s^d$  与干法造粒炭黑  
氮吸附比表面积关系

表 5 - 1 - 44 各种炭黑的  $\gamma_s^d$  和  $I^{sp}$  值

炭黑名称	$\gamma_s^d / ( \text{mJ/m}^2 )$	$I^{sp1} / ( \text{mJ/m}^2 )$	$I^{sp2} / ( \text{mJ/m}^2 )$
N110	270.4	120.0	212.6
N110HS	296.7	107.7	189.6
N110LS	284.2	101.0	182.2
N220	253.2	103.9	179.1
N234	226.9	90.4	180.5
N326	186.5	90.2	164.8
N330	196.9	85.9	193.7
N332	207.3	91.3	182.6
N339	232.4	100.8	178.0
N347	192.9	87.9	160.7
N375	196.0	90.7	158.2
N539	153.2	77.1	176.4
N550	134.4	75.0	165.0
N660	124.7	71.1	158.0
N683	125.6	70.5	155.9
N762	126.4	77.7	155.6
N765	128.9	77.9	169.8
N990	71.8	56.6	122.0
SiIcaP1 <sup>①</sup>	22.9	64.0	252.0
SiIcaP2 <sup>①</sup>	34.3	71.9	285.0
SiIcaA1 <sup>①</sup>	30.7	45.4	155.9
SiIIcA2 <sup>①</sup>	44.3	55.1	173.0

①德固萨公司产品：P1 Ultrasil VN2；P2 Ultrasil VN3；A1，Aerosil130；A2，Aerosil200。

$I^{sp1}$ ：以苯为探测剂； $I^{sp2}$ ：以乙腈为探测剂。

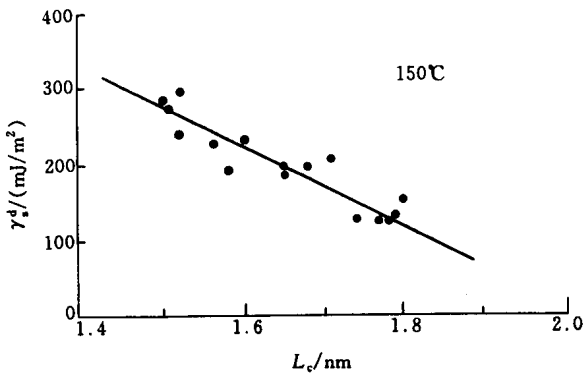


图 5 - 1 - 31  $\gamma_s^d$  与干法造粒炭黑的  $L_c$  关系



表 5－1－45  IGC 测定的  $\gamma_s^d$

炭黑名称	温度/℃	压力/kPa	流率/（cm <sup>3</sup> /min）	$\gamma_s^d$ /（mJ/m <sup>2</sup> ）	R
N110	200	543	25.0	403.9	—
N220 <sup>①</sup>	200	137	16.0	447.4	—
N220 <sup>①</sup>	200	42	19.3	505.3	0.9999
N330	200	40	11.7	241.0	0.9992
N550	200	128	12.0	135.9	0.9967
N660 <sup>②</sup>	200	42	8.01	15.3	0.9996
N660	200	18	5.3	117.9	0.9989
N774	200	482	27.0	95.3	0.9995
N330A	200	66	8.7	299.8	0.9999
N330B	200	40	11.7	241.0	0.9992
N330C	200	64	9.5	213.0	0.9996

①测定条件不同。  
②测定条件不同。

表 5－1－46  N375 炭黑石墨化对表面能的影响

表  面  能	未石墨化 N375	石墨化 N375
$\gamma_s^d$ /（mJ/m <sup>2</sup> ）	257.1	188.9
$\triangle G$ （苯）/（kJ/mol）	24.1	19.2
$\triangle G$ （乙腈）/（kJ/mol）	13.9	4.5
$I^{sp}$ （苯）/（mJ/m <sup>2</sup> ）	93	60
$I^{sp}$ （乙腈）/（mJ/m <sup>2</sup> ）	183	100

（三）炭黑表面能的其他分量  $\gamma_s^{sp}$

炭黑表面能的其他分量  $\gamma_s^{sp}$  是用极性探测剂如苯和乙腈的  $I^{sp}$ 来近似计算的。因为苯能借助于大  $\pi$  键体系的电子定位和表面含氧官能团等极性部分发生相互作用，而且在使用乙腈的场合有可能涉及到氢键，所以苯和乙腈的  $I^{sp}$ 能够反映出炭黑的  $\gamma_s^{sp}$ 大小。图 5－1－32 和图 5－1－23 分别表示苯和乙腈的  $I^{sp}$ 与炭黑比表面积的关系。由图可见，炭黑粒子越细，与极性探测剂的相互作用更强。 $I^{sp}$ 与比表面积的依赖关系和  $\gamma_s^d$ 的情形相似。这更说明炭黑表面能与微晶结构和表面化学性质有关。

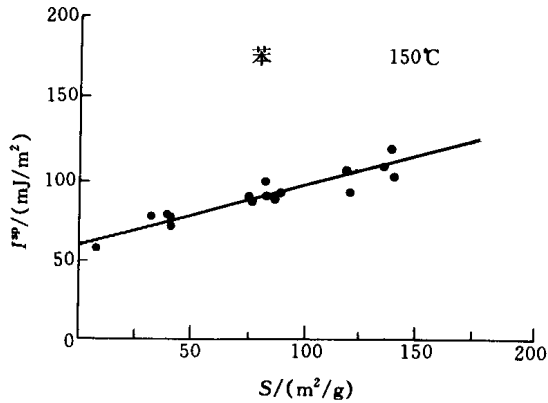


图 5-1-32 苯的  $I^{\text{sp}}$ 干法造粒炭黑  
氮吸附比表面积关系

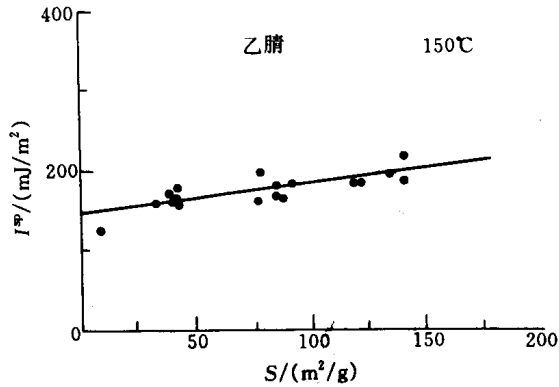


图 5-1-33 乙腈的  $I^{\text{sp}}$ 与干法造粒炭黑氮  
吸附比表面积的关系

(四) 炭黑表面能的不均匀性

炭黑表面能的分布是不均匀的，炭黑表面存在少数高能量的活性部位，而其余大部分表面则表面能较低。在无限稀释条件下用 IGC 测定的  $\gamma_s^d$  值，只代表了探测剂分子在极少数高活性部位的吸附结果。如果用有限浓度下 IGC 测定，则较容易测定烷烃或苯系探测剂的吸附等温线和各种热力学值，从而计算出炭黑的表面能。

$$\gamma_s^d = \frac{(\pi_e + 2\gamma_L^d)^2}{4\gamma_L} \tag{5-1-37}$$

式中  $\gamma_L, \gamma_L^d$ ——分别为注入探测剂的表面能及其分散分量；  
 $\pi_e$ —— $P = P_0$  时的扩展压力，可由吸附等温线算出。

$I^{\text{sp}}$  计算如下：

$$I^{\text{sp}} = \pi_e + 2\gamma_L - (\gamma_L^d \gamma_s^d)^{1/2} \tag{5-1-38}$$

采用有限浓度下 IGC 测定的  $\gamma_s^d$ ，大大低于无限稀释条件下 IGC 的测定结果，此时  $\gamma_{ds}$  则代表整个炭黑的表面能状态。

采用有限浓度下用 IGC 研究了炭黑表面能的不均匀性。图 5-1-34 和图 5-1-35 分别为苯和环己烷在不同炭黑上的吸附能分布曲线。从图可见，分布曲线呈有偏斜的正态分布，在高能量一侧拖尾相当长。炭黑的能量分布曲线范围宽，意味着表面能分布的不均匀性很高。另一方面，除 N990 外，各种炭黑的能量分布峰所对应的能量都很接近，在吸附质为苯时为 31kJ/mol，而在吸附质为环己烷时为 33kJ/mol。这说明不同品种炭黑在中、低活性部位浓度相差不大。分布曲线的差别主要在高能量一侧。而且，随着炭黑比表面积增大，高能量部位浓度相应增加。

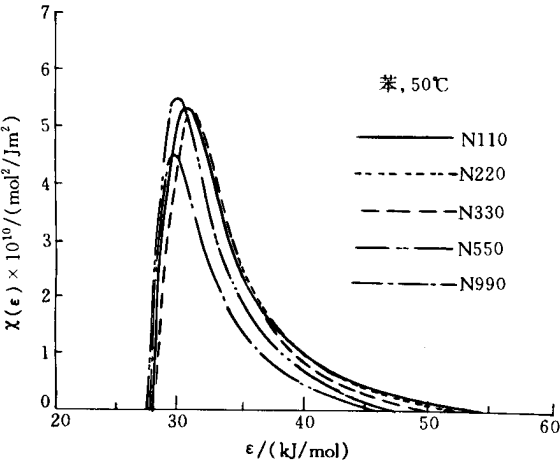


图 5-1-34 苯在不同炭黑上的吸附能分布函数曲线

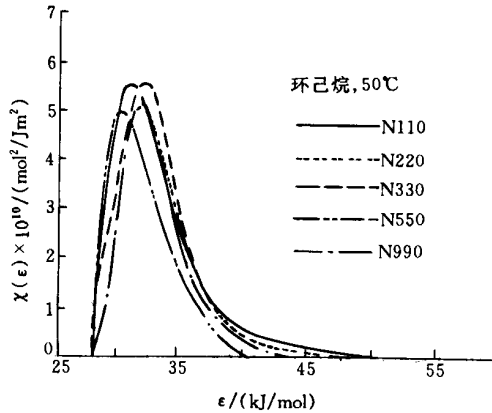


图 5-1-35 环己烷在不同炭黑上的吸附能分布函数曲线

图 5-1-36 为 N110 炭黑石墨化和未石墨化苯吸附能分布曲线的比较。明显看出，石墨化后，吸附能分布曲线变窄，表明微晶上高能量的和低能量的部位消失。高能部位的消失可认为是晶格缺陷和微晶边缘棱角的消失造成的，低能部位的减少可能是由于炭黑表面原有的化学基团的去除所致。从过去对炭黑石墨化的研究看，石墨化使炭黑的补强作用显著降低，因此可以设想炭黑表面的高能部位在炭黑对弹性体补强中起着主导作用。

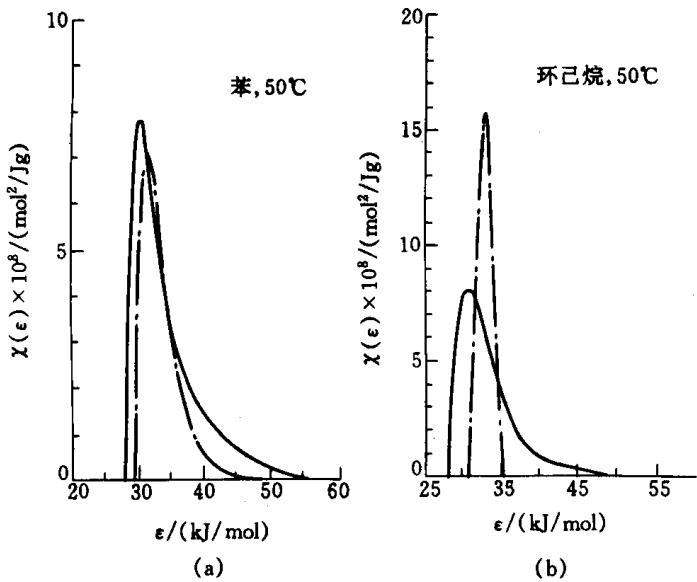


图 5-1-36 N110 炭黑未石墨化和石墨化对苯  
(a) 和环己烷 (b) 吸附能分布的比较  
——未石墨化；——石墨化

## 八、炭黑的化学性质

### (一) 炭黑的元素组成

炭黑主要是由碳元素组成的，含碳量为 90% ~ 99% 左右。也含有少量的氧、氢、氮和硫等元素。这些元素主要来自于炭黑的原料，在炭黑生成及后部氧化时被带入炭黑中，除少量氢存在于炭黑粒子内部外，多数的“杂原子”键合在炭黑的粒子表面，形成不同的官能团。

槽法炭黑的氧含量最多，在 3% ~ 8% 范围内，氢含量小于 1%，而热裂炭黑的氧、氢含量均比较少。炭黑中的硫来源于原料油或原料气（如天然气）。炉法炭黑的硫含量一般为 0.6% 左右，而热裂炭黑几乎不含硫。色素炭黑含有大量的氧，这是由色素炭黑在生成时接触较多的氧或经过后期氧化处理所致，特别是在 400℃ 左右氧化时最易形成含氧基因。见表 5-1-47。

表 5 - 1 - 47  不同炭黑中的氧和氢含量

炭黑品种	氧含量 /%	氢含量 /%	炭 黑 品 种	氧含量 /%	氢含量 /%
炉法炭黑			槽法炭黑		
Pelletex	0.22	0.38	Spheron - 9	3.49	0.62
Kosmos - 40	0.23	0.35	Spheron - 6	3.10	0.55
Statex - B	0.43	0.36	Spheron - 4	3.28	0.47
PhiNack - A	0.58	0.35	Spheron - C	3.14	0.33
Phiklack - O	0.79	0.30	色素炭黑		
Philblack - I	1.17	0.29	ELF - O	4.89	0.47
Phiklack - E	1.01	0.31	Mogul - A	7.63	0.51
Vulcan - SC	1.18	0.17	Mogul	8.22	0.48

X 射线衍射研究表明，炭黑的这些“杂原子”主要是键合在碳的稠环晶体结构的边缘和角部，或在晶格缺陷部位的碳原子上，极少数则渗入内部形成杂环体系。这些少量元素及其在炭黑表面形成的复合物的存在改善了炭黑在橡胶、塑料和涂料中的使用性质。

（二）炭黑表面官能团

（1）碳 - 氧表面基团

在炭黑粒子表面上，生成的含氧基团是最重要的表面基团，它影响着炭黑的理化性能，如湿润性、催化活性以及电化学性能。这些含氧基团分为酸性氧化物、碱性氧化物和中性氧化物三类。当碳与氧在温度达 400℃时处理或者在室温碳与氧化溶液接触，则生成酸性氧化物。这些表面基团的热稳定性较差，在 300 ~ 800℃的惰性气氛中或真空条件下热处理时便会分解，析出 CO<sub>2</sub> 和水蒸气。这些酸性表面基团主要为羧基、酚羟基、醌基、内酯基或 CO<sub>2</sub> 凝结层，酸性主要来源于羧基。炭黑在氧气中表面成为极性。

当炭黑在 1000℃的惰性气氛或真空中热处理时，释放出所有表面复合物，之后冷却至室温，并与氧气接触，此时产生碱性表面氧化物。加坦（Garten）和威斯（Weiss）为其碱性氧化物为吡喃酮型结构，它们是一些弱碱，能生成盐类，生成的盐可水解。里文（Rivin）的研究证实，在酸存在下氧化处理过的炭黑表面上存在着阳离子表面点。说明炭黑表面的键合氧可产生正电荷。当然也不排除存在碳 - 氧键，如酯氧键合的可能，这部分氧在功能上也可能参与生成石墨层上的碱性基团。

中性表面氧化物是由于在碳表面上的不饱和区（烯类）对氧的不可逆吸附而形成的。氧原子组成—C—C—O—O—C 键，在真空热处理时，分解成 CO<sub>2</sub>，中性表面氧化物比酸性表面氧化物更为稳定，它在 500 ~ 600℃时才开始分解。

## （2）碳－氢表面基团

氢是以化学吸附水、部分羟基、酚基和氢醌基团的方式存在于炭黑中，此外，也有少量的氢原子直接键合在碳原子上，构成 C—H 键。元素分析炭黑中氢含量在 0.01% ~ 0.7%（质量分数）范围内。炉法炭黑中，氢含量有随炭黑比表面积降低而增加的趋势。炭黑中的氢集中分布在碳的表面上，仅有少量位于碳的晶格内。

与碳－氧表面复合物相比，碳－氢复合物更为稳定，在惰性气氛或真空中高温热处理时，逸出水和元素氢。当温度约 700℃ 时有少量的氢被解吸。在 1000 ~ 1200℃，大量的氢开始解吸。然而，即使在 1200℃ 时，仍然有一定比例的化学吸附氢滞留在炭黑内，直至 1600℃ 时，最后残留的吸附氢才会被排出。

## （3）其他化学官能团

除氧和氢以外，炭黑中也存在其他元素与碳形成官能团。这些元素有的是炭黑原料如油和气带入的，有的则是炭黑后处理时形成的。

硫在炭黑中的含量可达 1%，并以多种形式存在，如元素硫、无机硫酸盐和有机硫合物。元素硫约占硫含量的 10%，在橡胶应用中，它有助于胶料硫化时的交联。化学吸附硫以碳－硫表面复合物的形式出现，热稳定性较高。当用强回流或在 1000℃ 真空或惰性气体中加热也不会分解。但是，当在 500 ~ 700℃ 用氢作热处理时，可完全解吸为  $\text{H}_2\text{S}$ 。

正常生产的炭黑中不含卤族元素，碳－卤素表面复合物是在使用卤族化合物处理炭黑时生成的。例如，在气相或水相用卤素或卤素化合物处理炭黑，形成稳定的碳－卤素表面复合物。吸附量取决于碳表面特性、氧和氢含量、实验条件以及卤族化合物种类。卤素对碳的反应性按氯 > 溴 > 碘的顺序降低，相应的碳－卤素表面复合物的稳定性亦按相同的次序而变化。但总的来说，碳－卤素表面复合物的稳定性较高，如果碳没有残余的氢，即使在高达 1000℃ 真空下热处理也无法解吸。但是当用氨气或碱处理时部分卤素被置换出来。

## （三）炭黑氧化

正常生产的炭黑存放时，由于与空气和水蒸气接触发生缓慢自然氧化，这种现象在炭黑新生产的头三个月内较为明显，以后比较稳定。自然氧化的结果使炭黑表面高活性吸附点减少，表面复合物增加，炭黑吸碘值和 pH 值稍有降低。

本文所提的炭黑氧化是指为改善炭黑的某种性能以满足不同使用需要或研究目的进行的氧化。炭黑氧化方法通常分为两类：气相氧化和液相氧化。

### （1）炭黑的气相氧化

为了改善炭黑在涂料或油墨中的性能，常常应用所谓热空气氧化的方法进行处理。此法是在一定的温度下，让空气与炭黑接触进行氧化。为了使炭黑与加热的氧气充分反应，可以用沸腾床进行热氧化处理。实验证明，用空气热氧化处理炭黑时，处理温度一般不要超过着火点，以避免发生燃烧使炭黑过多的损失，或氧化过度使炭黑表面粗糙多孔反而不利于在涂料或油墨中的应用。曾对炉黑分别在不同温度不同时间进行热氧化处理，结果如表 5-1-48 所示。表 5-1-48 表明炭黑的比表面积在

300℃温度以下处理 5h 时没有什么大的变化，但超过上述处理条件则比表面积显著增加。在 400℃下处理 10h，炭黑的比表面积比未处理试样几乎增加 5 倍以上。随着处理温度的提高，时间增加，炭黑表面的总酸量、强酸值以及总含氧量增加，pH 值减小比表面积不断增加。炭黑在气相中的反应速度也受炭黑微晶的有序程度影响，微晶的有序度越高，则氧化速度越慢，石墨化炭黑最慢。炭黑中的无机灰分对氧化也起催化作用。

表 5－1－48  炉黑热空气氧化处理与表面性质的变化

炉  黑		表  面  性  质					
处理温度 /℃	处理时间 /h	比表面积 /（m <sup>2</sup> /g）	总酸值 /（mol/m <sup>2</sup> ）	强酸值 /（mol/m <sup>2</sup> ）	弱酸值 /（mol/m <sup>2</sup> ）	氧/%	pH 值
未处理		91.4	3.4×10 <sup>-4</sup>	0.4×10 <sup>-4</sup>	3.0×10 <sup>-4</sup>	0.20	7.4
200	5	86.8	4.1×10 <sup>-4</sup>	1.2×10 <sup>-4</sup>	2.9×10 <sup>-4</sup>	1.55	6.0
300	5	99.8	9.6×10 <sup>-4</sup>	4.5×10 <sup>-4</sup>	1.1×10 <sup>-4</sup>	2.16	4.7
300	10	170.2	7.4×10 <sup>-4</sup>	4.7×10 <sup>-4</sup>	2.7×10 <sup>-4</sup>	2.97	3.8
400	10	498.7	8.3×10 <sup>-4</sup>	5.1×10 <sup>-4</sup>	3.2×10 <sup>-4</sup>	6.70	2.9

臭氧氧化  臭氧氧化是炭黑气相氧化的主要方法，具有氧化温和、炭黑损失少、工艺容易实现等优点。臭氧（O<sub>3</sub>）是一种极强的氧化剂，氧化还原电势在水中为  $E = -2.07V$ ，比氧（ $-2.8V$ ）高。氧化用的臭氧是在臭氧发生器中用高压（电压一般应达到 10kV）放电或电晕放电的原理，使通过的干燥空气中氧电离，并形成臭氧。含臭氧的空气通入沸腾床或滚筒式氧化装置与炭黑充分接触使炭黑氧化。氧化的深度取决于混合气体中臭氧的浓度、接触时间等因素。

（2）炭黑的液相氧化

炭黑也可以用各种强氧化剂溶液，如硝酸、过氧化氢、高锰酸钾、次氯酸钠和溴水等，进行液相氧化。炭黑液相氧化时产生二氧化碳，并在炭黑粒子表面上生成氧化基团。这些基因主要是碳基、羟基和羧基。此外，还生成降解产物——可溶性酸。

硝酸氧化  用硝酸溶液氧化处理炭黑是液相氧化的典型代表，当炭黑与硝酸溶液作用时，粒子表面受到氧化，生成降解产物和二氧化碳。降解生成物是一些芳香族多元酸，称石墨酸。氧化的温度、时间、硝酸溶液浓度以及与炭黑比例对氧化结果都很影响，用硝酸氧化可使吸油值、吸碘值、pH 值降低，挥发分和羧基含量增加，而粒径则无大的变化。用硝酸氧化可达到臭氧氧化的效果，甚至在色相等方面有更好的效果，但工业化比较困难。

用溴水、过氧化氢的酸性溶液氧化处理也可以达到使炭黑亲水的目的，并能改善其在基料中的性能。

### (3) 氧化炭黑

经过不同方法制成的氧化炭黑具有许多良好的使用性能。槽法炭黑在生成时已被空气氧化。高色素炭黑和长流动炭黑是将槽黑或低结构粒子较细的炉黑氧化后处理（大多数是用空气氧化）制成的。这些炭黑用于高级印刷油墨和涂料。氧化炭黑，如槽黑用于某些橡胶有较好的性能。如天然橡胶使用天然气槽法炭黑，能充分发挥天然橡胶的高强伸性能特点，氧化炭黑对丁基胶的补强性能也大大优于非氧化炭黑。在钢丝子午胎中使用氧化炭黑，其钢丝（表面一般镀有黄铜）与橡胶的粘合力比非氧化炭黑好。鉴于此，性能与槽黑相近的代槽炉黑广泛用于橡胶工业。代槽炉黑就是炉黑通过不同方法处理的氧化炭黑。

### (4) 热脱附

炭黑与氧相互作用形成的含氧基团是比较稳定的，无论其形成的温度高低，即使在低于  $200^{\circ}\text{C}$  的真空下。它们的稳定性也相当高。在较高的温度下加热时，产生  $\text{CO}_2$  和水蒸气，在更高温度时会生成  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ ，在  $1000^{\circ}\text{C}$  时表面基团几乎完全被解吸。

普利（Pun）和本沙（Bansal）在温度高达  $1200^{\circ}\text{C}$  和真空条件下，处理 15 件有代表性的炉黑、槽黑和色素炭黑。在处理过程中，以  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  形式脱出气体的总氧量完全符合炭黑的元素分析得到的含氧量值，见表 5-1-49。而以水蒸气和游离氢释出的总氢量要比元素分析得到的氢含量少约 30%；这表明氢的牢固性要强的多。 $\text{CO}$  的表面基团稳定性大于  $\text{CO}_2$  基团。从表 5-1-50 可以看出，大约在  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$  时开始释出  $\text{CO}_2$ ，约  $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$  时停止释放；而在  $500 \sim 700^{\circ}\text{C}$  时才开始放出  $\text{CO}$ ，在  $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  时中止。游离氢在  $500 \sim 700^{\circ}\text{C}$  被释出，即使在  $1200^{\circ}\text{C}$  也在继续释放。总氧量或部分氧量和总氧量或部分氢量之间不存在相关性。

从表 5-1-47 看出，炉黑中总氧量保持在 1.5% 以下，槽黑中为 3% ~ 4%，色素炭黑为 4% ~ 8%。色素炭黑的较高含氧量与在  $400^{\circ}\text{C}$  空气氧化的结果相吻合，即在  $400^{\circ}\text{C}$  下把色素炭黑置于空气中氧化，该温度对固定氧而言是最适宜的温度，则在槽黑和色素炭黑中，按  $\text{CO}_2$  形式逸出（热脱附）的氧分别占总氧量的 14% ~ 17% 和 30%。炉黑中的总氧量很低，释出的  $\text{CO}_2$  量很小。如将槽黑暴露在  $600^{\circ}\text{C}$  空气中氧化， $\text{CO}_2$  的比例较少，这是由于在该温度下，该含氧复合物（热释放出  $\text{CO}_2$  含氧复合物）具有不稳定性。在大多数炭黑试样中， $\text{CO}$  复合物（热解时释放  $\text{CO}$ ）约占总含氧量的 50% ~ 60%，从广义上讲，炉黑、槽黑与炉黑和色素炭黑分别含有 9、25 和 30mg 氧/  $100\text{m}^2$  炭黑表面。从表 5-1-49 可以看出：槽黑与炉黑在同一水平上，释放出的  $\text{CO}_2$  复合物较低，为 3mg/  $100\text{m}^2$ ，而色素炭黑在单位表面上放出的  $\text{CO}$  复合物较高，约为 16mg/  $100\text{m}^2$ ，分析其原因是：槽黑在形成过程中已经经历了大约  $600^{\circ}\text{C}$  的空气处理，从而排除了大量的  $\text{CO}_2$  复合物，而未损害  $\text{CO}$  复合物。

在  $1000^{\circ}\text{C}$ ，Spheren-6 炭黑的表面复合物的热分解稳定性顺序为  $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{CO}_2$  的复合物，由此可以看出，炭黑表面基团与碳的结合具有不同能级区域，释放  $\text{CO}_2$  的表面基团的化学结构较为不稳定，在  $300^{\circ}\text{C}$  时便开始分解，这种基团是羧基或内酯基。释放  $\text{CO}$  的基团为酚基或酯基，其化学结构的稳定性较好，当温度超过  $500^{\circ}\text{C}$  时才开



始分解。

表 5-1-49 不同炭黑的表面氧和氢复合物

炭黑牌号	炭黑类型	氮表面积 / ( m <sup>2</sup> /g )	在 1200℃脱出的氧化物 / ( g/100g )				元素分 析氧含 量/%	在 1200℃下脱出的 氢化物/ ( g/100g )			元素分 析氢含 量/%
			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	合计		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	合计	
Pelletex	炉黑	27.1	0.051	0.331	0.133	0.52	0.22	0.016	0.238	0.25	0.38
KOSSOS-40	炉黑	31.2	0.088	0.320	0.017	0.48	0.23	0.009	0.209	0.22	0.35
Staex-B	炉黑	48.3	0.115	0.400	0.089	0.60	0.43	0.011	0.248	0.26	0.36
Phiblack-A	炉黑	45.8	0.187	0.343	0.000	0.53	0.58	0.000	0.209	0.21	0.35
Phiblack-O	炉黑	79.6	0.209	0.428	0.107	0.74	0.79	0.013	0.207	0.22	0.30
Phiblack-I	炉黑	116.8	0.348	0.628	0.355	1.33	1.17	0.042	0.139	0.18	0.29
Phiblack-E	炉黑	135.1	0.401	0.411	0.435	1.26	1.01	0.054	0.137	0.19	0.31
Vulcan-SC	炉黑	194.4	0.428	0.800	0.133	1.36	1.18	0.016	0.094	0.11	0.17
Sphron-9	槽黑	115.8	0.536	1.928	0.710	3.17	3.49	0.089	0.321	0.41	0.62
Sphron-6	槽黑	120.0	0.500	2.122	0.462	3.08	3.10	0.058	0.284	0.34	0.55
Spheron-4	槽黑	152.7	0.547	2.829	0.689	4.06	3.28	0.086	0.232	0.32	0.47
Sphron-C	色素炭黑	253.7	0.575	2.000	0.600	3.17	3.14	0.075	0.152	0.23	0.33
ELF-O	色素炭黑	171.0	1.176	2.170	0.710	4.05	4.89	0.089	0.247	0.34	0.47
Maogngul-A	色素炭黑	228.4	1.894	4.228	0.979	7.10	7.63	0.122	0.236	0.36	0.51
Mogul	色素炭黑	308.0	2.205	4.180	1.440	7.82	8.22	0.180	0.132	0.31	0.48

在热脱附过程中，释放出的气体产物中的氧量，除用不同生产方式生产的炭黑不同外，主要随每类炭黑比表面的不同而不同，并随比表面积的增加而增加，如图 5-1-37 和图 5-1-38 所示。图 5-1-37 表示以 CO<sub>2</sub> 形式排出的氧量与炭黑比表面积的关系曲线了；图 5-1-38 表示以 CO 形式排出的氧量与炭黑比表面积的关系，两者虽然是在不同温度下的热脱附，但两种形式排出的氧量随比表面积增加而增加的趋势是相同的。图 5-1-39 表示 SPheron 6 炭黑随热解的温度增加而排出的 CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub> 气体曲线，对这类炭黑有其代表性。

炭黑表面官能团的分析方法比较多，但主要采用化学法、热分解法以及仪器分析法。热分解法即分析热脱附时的热解产物，然后基于不同基团的热稳定性以及分解产物而定性定量判定热解基团及含量。化学法是炭黑表面基团的最直接的基团分析方法，采用不同试剂与炭黑表面基团的不同特征反应可以比较准确地鉴别出炭黑表面存在的几乎所有基团。表 5-1-51 列出了用化学法和热分解分析炭黑表面基团的结果。表 5-1-52 分别列出了炭黑表面基团分析所使用的反应物或反应方式，以及鉴定炭黑表面各种基团的反应及条件。

表 5 - 1 - 50 不同湿度下 Mogul 和 Mogul - A 炭黑真空脱出气体分析

温度/℃	脱出氧化物的质量/%				脱出氢化物的质量/%		
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	总 量	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	总量
Mogul							
30 ~ 200	无	无	无	无	无	无	无
200 ~ 300	0.220	无	0.178	0.398	0.022	无	0.022
300 ~ 400	0.661	无	0.417	1.078	0.052	无	0.052
400 ~ 500	0.655	无	0.791	1.446	0.099	无	0.099
500 ~ 700	0.371	1.314	0.009	1.694	0.001	0.030	0.031
700 ~ 800	0.269	2.000	0.019	2.288	0.002	0.085	0.087
800 ~ 1000	0.008	0.612	0.026	0.646	0.003	0.082	0.085
1000 ~ 1200	0.014	0.251	0.009	0.274	0.001	0.007	0.008
Mogul - A							
30 ~ 200	无	无	无	无	无	无	无
200 ~ 300	0.356	无	0.196	0.552	0.024	无	0.024
300 ~ 400	0.579	无	0.160	0.739	0.020	无	0.020
400 ~ 500	0.519	无	0.533	1.052	0.067	无	0.067
500 ~ 700	0.417	1.071	0.044	0.532	0.005	0.035	0.040
700 ~ 800	0.004	0.739	0.045	1.788	0.006	0.092	0.098
800 ~ 1000	0.010	0.830	0.000	0.840	0.000	0.084	0.084
1000 ~ 1200	0.000	0.590	无	0.590	无	0.025	0.025

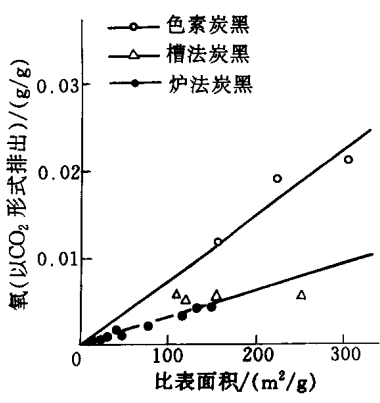


图 5 - 1 - 37 氧 ( 以 CO<sub>2</sub> 形式脱出 )  
与炭黑比表面积关系

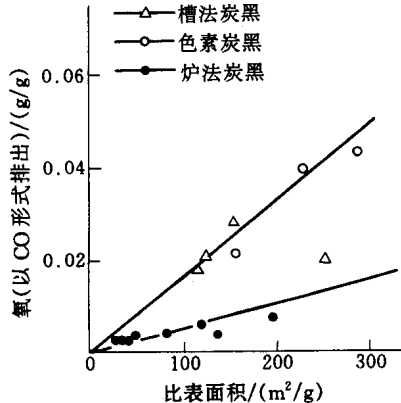


图 5 - 1 - 38 氧 ( 以 CO 形式脱出 )  
与炭黑比表面积关系

表 5 - 1 - 51    化学法和热分解法分析炭黑表面基团

炭黑牌号	类型	表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	挥发 物/%	H <sub>2</sub> / (m mol/g)	CO <sup>2-</sup> / (mm ol/g)	CO/ ( m mol/g)	>—CO OH ( m eq/g)	>—OH/ ( meq/g)	> = O/ ( meq/g)	> CO <sub>2</sub> / ( meq/g)	>—H / ( me q/g)
Black Pearls2	C <sup>①</sup>	744	15.8	0.47	4.74	1.46	0.45	2.00	2.81	0.02	0.47
Black PearlsA	C	299	12.6	0.52	3.53	1.80	0.28	1.30	2.29	0.24	2.02
Black Pearls74	C <sup>②</sup>	322	4.85	0.18	1.31	1.32	0.06	0.89	0.49	0.12	1.69
Vulcan 6	F <sup>③</sup>	114	2.47	0.18	0.51	0.70	0.02	0.56	0.00	0.16	0.82
Regal 600	F	108	2.19	0.13	0.51	0.50	0.02	0.54	0.02	0.00	0.46
Sterling S	F	23	1.09	0.05	0.17	0.68	0.00	1.18	0.02	0.05	3.18
Regul SRF	F	30	1.46	0.07	0.28	1.47	0.00	0.21	0.11	0.07	2.73
Streling MT	T	6	0.54	0.02	0.07	1.12	0.00	0.10	0.00	0.02	2.14

①槽黑；②炉黑；③热裂炭黑。  
注：表中数据取自 Rivin.D.R.C.T.44.307。

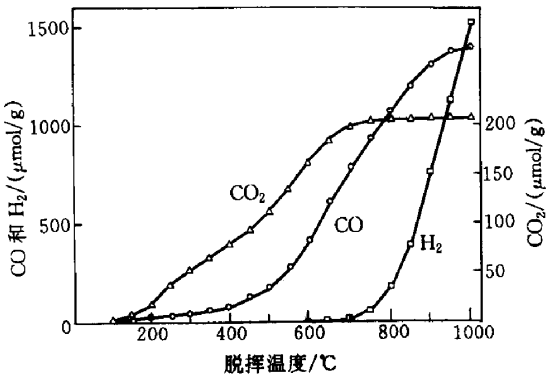


图 5 - 1 - 39    在不同温度下热解脱出的 CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的量

表 5－1－52 炭黑表面基团的分析

反应物或反应方式	鉴定反应时所用羧基
碱（KOH、NaOH）等	$R-COOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$
$Na_2CO_3$	$2R-COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RCOONa + CO_2 + H_2O$
$NaHCO_3$	$R-COOH + NaHCO \longrightarrow RCOONa + CO_2 + H_2O$
乙酸钠	$R-COOH + CH_3COONa \longrightarrow RCOONa + CH_3COOH$
格利雅试剂	$R-COOH + CH_3MgI \longrightarrow RCOOMgI + CH_4$
重氮甲烷	$R-OOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOOCH_3 + N_2$
$LiAlH_4$	$4R-COOH + 3LiAlH_4 + LiAl(CH_2OR)_4 + 2LiAlO_2 + 4H_2$
氯化酰基	$R-COOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$
硫酸二甲酯	$2R-COOH + SO_2(OCH_3)_2 \longrightarrow 2RCOOCH + H_2SO_4$
热分解	$R-COOH > \xrightarrow{>600^{\circ}C} RH + CO_2$ 酚 基
格利雅试剂	$R-OH + CH_3MgI \longrightarrow ROMgI + CH_4$
重氮甲烷	$R-OH + CH_2N_2 \longrightarrow ROCH_3 + N_2$
$LiAlH_4$	$4R-OH + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OR)_4 + LiAlO_2 + 4H_2$
苯酰化硝基氯苯	$ROH + NO_2(C_6H_4)COCl \longrightarrow RO(CO)(C_6H_4)NO_2 + HCl$
硫酸二甲酯	$R-OH + SO_2(OCH_3)_2 \longrightarrow ROCH_3 + SO_2(OH)OCH_3$
热分解	$R-OH \xrightarrow{>600^{\circ}C} RH + CO_2$ 醌 基
重氮甲烷	$>=O + CH_2N_2 \longrightarrow >-OH$
催化氢气	$>=O + H_2 \longrightarrow >-OH$
$NaBH_4$	$>=O + NaBH_4 + H_2O \longrightarrow >-OH + NaBO_2$
$LiAlH_4$	$>=O + LiAlH_4 \longrightarrow >-OH + Li^+ + 3Al^{3+}$
$Ti^{3+}$	$>= + Ti^3 + \longrightarrow -O^- + Ti^{4+}$
$Sn^{2+}$	$>=O + Sn^{2+} \longrightarrow >-O^- + Sn^{4+}$

续表

反应物或反应方式	鉴定反应时所用羧基
羟胺	$>C=O + NH_2OH \longrightarrow >C=N-OH + H_2O$
热分解	$>C=O + \xrightarrow{600^{\circ}C} >CO$ <p>内酯基</p>
氨	$\begin{array}{c} >C=O + NH_3 \longrightarrow >C(O)NH_2 \\ \uparrow \\ >-O \text{ (在甲醇中)} >-OH \end{array}$
HBr	$\begin{array}{c} >C=O + HBr \longrightarrow >C(O)OH \\ \uparrow \\ >-O >-Br \end{array}$
LiAlH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} >C=O + LiAlH_4 \longrightarrow >C(O)OH \\ \uparrow \\ >-O >-OH \end{array}$
热分解	$\begin{array}{c} >C=O \xrightarrow{600^{\circ}C} \\ \uparrow \\ >-O \longrightarrow CO_2 \end{array}$

九、炭黑不纯物

炭黑都含有非炭黑的不纯物，主要是颗粒状杂质、水分、溶剂抽出物和无机盐类等非碳成分。炭黑中的不纯物虽然含量很少，但对炭黑产品的质量及应用均有不良影响。所以，在炭黑生产中要严格控制，使其含量不能超过指标规定的界限。而在一些应用领域，如汽车用油漆、印刷油墨、橡胶和塑料薄壳制品以及电缆料、密封件等制品中，使用的炭黑要求杂质含量更低，以确保制品使用性能和外观。

（一）杂质

炭黑中的颗粒状杂质主要有硬炭、铁屑、炉料碎屑以及包装运输过程中混入的异物等。硬炭是在炭黑生成反应过程中由原料油液滴未经气化直接炭化形成的焦粒状物质。硬炭的多少取决于原料油的品质、雾化和工艺条件等多种因素。炭黑的杂质，一般是通过不同规格的分样筛进行测定的。将不能通过 20 目筛（筛孔直径 840μm）的过大颗粒称为杂质，不能通过 35 目筛（筛孔直径 500μm）的残留部分称为 35 目筛余物，不能通过 325 目筛（筛孔直径 45μm）的部分称为 325 目筛余物。正常的炭黑产品不允许有过大的颗粒杂质（>840μm）存在。35 目筛余物不允许超过 0.001%，325 目筛余物也不允许超过 0.1%。炭黑杂质（筛余物）的含量和颗粒大小对制品的性能均有不利影响。史蒂倍克（M·L·Studebaker）等人研究了不同含量和颗粒大小杂质、筛余物对炭黑填充硫化胶料的影响，见图 5-1-40 ~ 图 5-1-42。研究结果表明，随着 325 目筛余物含量的增加，硫化胶的拉伸强度逐渐降低，到一较低水平后再缓慢降低。35 目筛余物的影响尤为明显。当 35 目筛余物含量为 1.0% 时，拉伸强度显著降

低。对屈挠龟裂和扯断伸长率的影响也与 325 目筛余物的影响趋势一致。

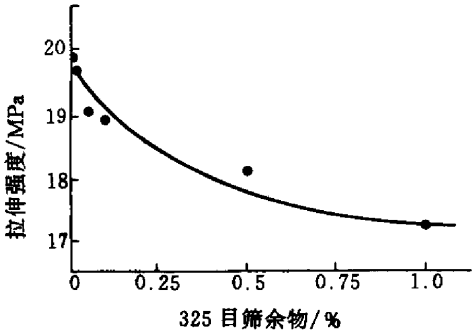


图 5-1-40 325 目筛余物含量对  
拉伸强度的影响

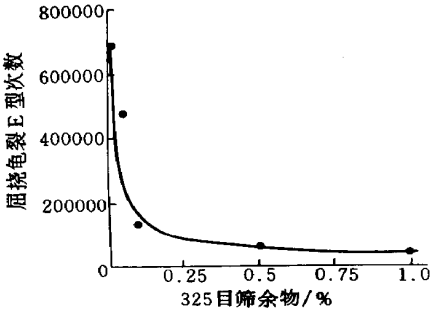


图 5-1-41 325 目筛余物含量对  
屈挠龟裂的影响

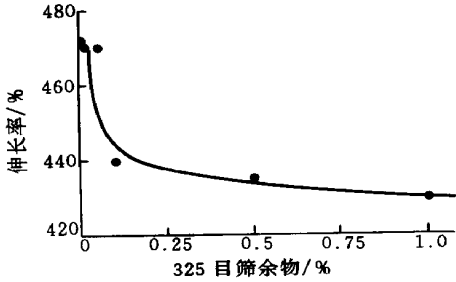


图 5-1-42 目筛余物含量对  
伸长率的影响

为消除杂质、筛余物的不良影响，提高制品性能和外观，近年来一些公司先后研制纯净度更高的炭黑，称为高纯炭黑，并扩大高纯炭黑的应用领域。高纯炭黑比普通炭黑的筛余物含量低一个数量级，对粗粒子也有相应的规定，如德因萨公司的 Purex HS 45, Purex LS 30, Purex HS 25, ECI MT，没有大于  $200\mu\text{m}$  的粗粒，325 目（ $45\mu\text{m}$ ）筛余物的含量不大于 0.002%。

哥伦比亚公司的 Ultra 系列的 CD1001Ultra 的高纯炭黑的筛余物与德因萨公司的相近，粗粒子直径不大于  $500\mu\text{m}$ 。卡博特公司的 Spheron 系列高纯炭黑中的焦粒含量更低。

## （二）溶剂抽出物

溶剂抽出物是指在炭黑生成过程中残留在炭黑表面上未完全裂解的有机聚合物。

残留聚合物的量可用丙酮、苯、甲苯等有机溶剂抽提进行测定。正常生产的炭黑溶剂抽出物含量不多，对应用影响不大。但生产不正常，特别是炉温偏低，裂解不完全时会产生过高的溶剂抽出物。溶剂抽出物一般用丙酮抽提法测定。甲苯抽出物透光度也是炭黑生产日常检验抽出物的标准方法。

### （三）水分

炭黑中的水分主要是在生产过程中吸附烟气中的水分。在包装、运输和贮存过程中如与空气接触，也会吸附空气中的水分而增加炭黑的水分含量。炭黑中的水分，多数是物理吸附在炭黑粒子表面和孔隙内部，但极少量水分子则与炭黑表面化学基团结合形成难于挥发的结合水。

炭黑的水分含量随生产方法、炭黑种类及粒子大小不同。一般来讲，正常生产的炉法炭黑的水分含量在 2.5% 以下；槽法炭黑或氧化后处理炭黑的水分也在 4% 以下。炭黑粒子越细（表面积越高），表面含氧基团越多，水分含量也越高。

炭黑正常含水量对加工和应用没有不利影响，但水分过高，容易造成加工困难。如在橡胶和塑料加工中产生气泡，影响外观和其他使用性能。所以在炭黑生产包装和贮存过程中要注意预防炭黑吸潮。

### （四）灰分

炭黑的灰分可定义为在高温炉中燃烧后残留物的量。灼烧的温度为 550℃，时间约 16h，或以 825℃，灼烧约 3 ~ 4h 代替。碳在具有充足氧气的气氛中燃烧完全，残留物为无机盐灰分。选定在 550℃ 灼烧主要避免灰分中的碳酸盐类分解。在 825℃ 灼烧可缩短灰分测定时间，但由于灰分中的碳酸盐类分解，会使测定结果偏低 12% 左右。

炭黑中的灰分主要来源于原料油和工艺用水（急冷、湿法造粒）中的无机杂质和溶解的无机盐类。通常炭黑的灰分含量小于 0.5%，不会对炭黑的应用产生影响。但在一些特殊应用中，如电缆料中的导电炭黑，则要求杂质和灰分含量都很低，否则会产生放电等事故而损害制品。正如前节所述，近几年开发的高纯炭黑的灰分含量很低，小于 0.1%。生产低杂质、低灰分的高纯炭黑，首先要严格选择原料，并净化处理，控制急冷和造粒用水的质量，选用优质的耐火材料砌筑反应炉，后部分离、收集系统也要全部使用不锈钢制造，以防止炉渣、铁锈以及其他杂质混入炭黑。在生产中严格控制工艺和原料油喷入方式，使其充分雾化，不结焦，不形成硬炭。系统中也要设置超细粉碎设备，对较大的杂质颗粒进行粉碎。

## 十、粒状炭黑特性

未经造粒的粉状炭黑的表现密度（亦称倾注密度）很小，只在 80 ~ 190kg/m<sup>3</sup> 之间。其体积较大又易飞扬，给炭黑的包装、输送、仓贮以及混炼加工和分散都造成困难，所以除少量色素炭黑要求粉状外，几乎所有工业生产的商品炭黑都要经过湿法或干法造粒或压缩（乙炔炭黑）。造粒加工的增密作用有效地减小了单位质量炭黑的视

体积。经过造粒的粒状炭黑的倾注密度约在  $300 \sim 500\text{kg}/\text{m}^3$  之间。

造粒不但大大地减小了炭黑的视体积，而且使粒子成球形，并有一定的机械强度，在收集包装输送以及橡胶配料混炼中易流动，不飞扬。经过造粒，特别是湿法造粒，大大改善了炭黑生产和使用的作业环境，减少了污染。

为控制粒状炭黑的质量，对粒状炭黑制定了一系列检验方法。主要控制粒状炭黑的倾注密度、粒子尺寸分布、堆积强度、单个粒子破碎强度和细粉含量等指标。

(1) 倾注密度是粒状炭黑的主要指标 美国 ASTM D 1765 列出了所有橡胶用炭黑的典型倾注密度值，可以利用各种炭黑的倾注密度值在运输、装卸以及配料中进行质量和体积之间换算。

(2) 粒子尺寸大小分布 为便于粒状炭黑的散装输送和分散，对粒状炭黑的粒子大小和分布也有一定要求。ISO 8511 规定了测定方法。主要通过不同分样筛进行测定。5 种分样筛的筛孔分别为： $2000\mu\text{m}$ （10 目）、 $1000\mu\text{m}$ （18 目）、 $500\mu\text{m}$ （35 目）、 $250\mu\text{m}$ （60 目）和  $125\mu\text{m}$ （120 目）。测定  $< 125\mu\text{m}$ 、 $125 \sim 250\mu\text{m}$ 、 $250 \sim 500\mu\text{m}$ 、 $500 \sim 1000\mu\text{m}$ 、 $1000 \sim 2000\mu\text{m}$  和  $> 2000\mu\text{m}$  各种尺寸间隔的粒子部分的质量，并计算相应部分的百分数。

(3) 粒子堆积强度和单个粒子破碎强度 它是反映粒状炭黑粒子对压碎的阻力，也就是粒子的坚实程度的指标。造粒既要求粒子要有一定的强度，在贮存堆放中不易破碎，而又不要太硬，以便于混炼和分散。ASTM D 1937 标准方法是测定刚好使炭黑密集成块时的最小力。如测出的力在一定界限以上，说明粒子过硬，炭黑混炼时分散困难；如测出的力过低，说明容易破碎成粉状而后密实成块状，这种粒子在装运贮存中容易堵塞管道和设备，使输送困难，混炼操作时又容易飞扬。ASTM D 3313 为测定单颗粒子破碎所需的力（mN）。该法总计测定 20 个粒子，然后计算平均压碎强度，在结果表示中也要表示最大和最小粒子强度值。商品炭黑的堆积强度一般在  $40 \sim 70\text{N}$  范围；单个粒子的平均压碎强度在  $10 \sim 50\text{mN}$  之间。

(4) 细粉含量 粒状炭黑中也含有少量未成粒或破碎的炭黑粉末，称为细粉含量，细粉含量越少越好，通常不希望超过百分之几。

## 第三节 炭黑的生成

### 一、炭黑的生成机理

烃类不完全燃烧或热裂解可以获取炭黑。烃和空气在离开燃烧器前混合，为预混火焰；而在离开燃烧器后氧扩散进入烃气流中，为扩散火焰。烃裂解可能生成两种类型的碳。第一种是由反应炉壁上的沉积物形成的，称为炭焦；第二种是在气相中生成的颗粒状物质，称为炭黑或烟炱（soot）。炭黑是一种工业化制造的碳质材料，以球形



或近似球形融合的聚集体粒子，聚集体的尺寸在  $100 \sim 1000\text{nm}$  范围。“烟炱”是在火焰中随机形成的炭粒子，除炭化还含有大量有机和无机的混杂物，人们在研究燃烧和火焰的同时，对“烟炱”的生成机理（也是炭黑的生成机理）进行了大量的研究工作，在下文中将有关文献中的烟炱，统称之为炭黑。炭焦是在炭黑制造过程中应避免产生的物质。

炭黑的元素组成以碳为主（ $>98\%$ ），还有一些氢、氧、硫等其他元素。炭黑的微观结构可以描述为：它是由一个或多个围绕生长中心——晶核同心取向的石墨平面层连成的连续网络组成的单元。从一个颗粒到相邻颗粒的石墨层取向同炭黑单元的外形一致。而在生长中心——晶核的石墨层是随机取向的。炭黑单元（聚集体）的有序程度介于结晶和无定形炭之间的形态，视为石墨的“准晶体”。每一个炭黑聚集体都有其独特的外形，它们各向异性，是不规则的。炭黑聚集体示意图见图 5-1-43。

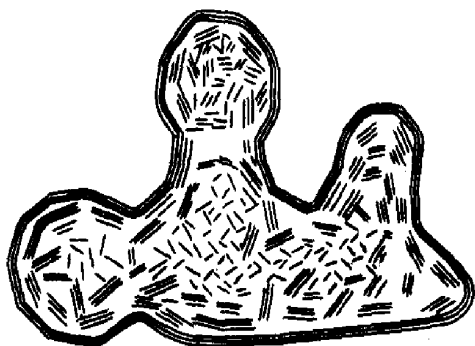


图 5-1-43 炭黑聚集体示意图

近一个世纪以来，大量的研究者对炭黑的生成机理做过许多研究。研究了燃烧和裂解领域，虽然对这个似乎很清楚，但对烃在毫秒级瞬间转化为炭黑的机理尚不完全清楚。至今还没有一个机理能完美的解释，不管原料的类型和性质怎样，从所有的火焰中生成炭黑的历程。或许原料类型、性质不同，其炭黑生成历程也各异。

目前的研究表明，炭黑的生成包括五个不同的阶段。

- ①初期反应 炭黑生成的先兆和开始，包括分子体系向粒子体系的转化。
- ②成核作用 晶核生成和晶核长大。
- ③粒子聚集 在成核作用下生成直径  $1 \sim 2\text{nm}$  细小粒子间的碰撞，生成具有直径  $10 \sim 50\text{nm}$  的球形颗粒和熔融成葡萄串状单元（聚集体）。
- ④聚集体表面增长 聚集体表面聚集或附聚，生成约  $100 \sim 1000\text{nm}$  长的链状物。
- ⑤氧化作用 炭黑生成和增长之后，由于氧化过程，生成表面官能团。

炭黑生成的五个阶段中，初期反应和成核作用阶段在化学反应动力学中是最重要的，又是了解得最不充分的阶段。

(一) 炭黑生成理论

炭黑生成过程包括自由基、离子向分子的转化, 进而形成含有数万个原子和高 C/H 比的相对大的粒子。这个过程在预混火焰中, 仅在几个毫秒中就完成; 在扩散火焰中要稍微慢些。

用探针在炭黑生成前后不同的火焰中抽样, 其质谱分析表明存在有大量的分子混合物、基团和离子。简单的自由基和分子有;  $C_2$ 、CH、 $C_2H$ 、CHO、OH、 $CO_2$ 、CO、 $H_2O$ ; 小的烃类有  $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_4$ 、 $C_4H_2$ 、 $C_4H_3$  等。

以离子作为成核剂的炭黑生成全过程示于图 5-1-44。

质谱分析表明, 火焰中还存在着相对分子质量大于 300 原子单位 (amu) 和一些带有 21 个环的多环芳烃, 比如丁二烯、丁二炔或乙烯基乙炔等等。

由烃类原料脱氢后再聚合, 或先聚合为多环芳烃再脱氢生成炭黑的可能路径示于图 5-1-45。

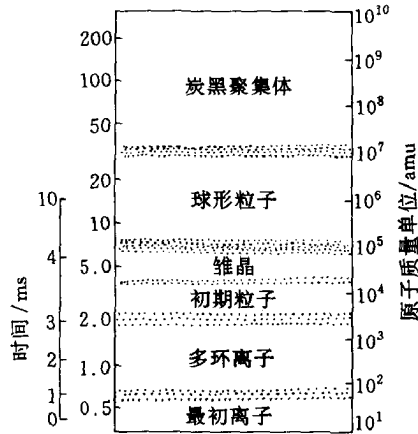


图 5-1-44 假定离子是成核剂的炭黑生成过程

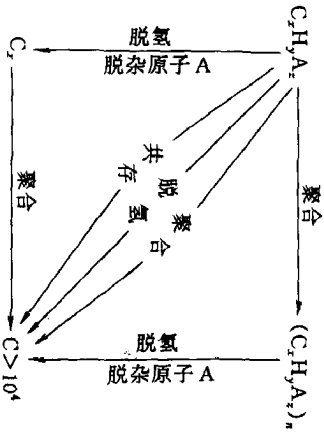
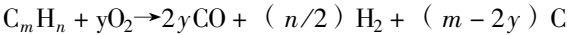


图 5-1-45 炭黑生成的可能路径

在炭黑生成过程中, 脱氢过程和聚合过程占有主导地位。

炭黑生成的热力学方程可以写为:



按照这个方程, 仅在  $m > 2y$  时才能生成炭黑, 即 C/O 比大于 1 才能生成炭黑。

1. 初期反应和晶核生成

烃分子在高温下裂解、脱氢、聚合和环化凝聚生成晶核的先驱物质, 这是炭黑生成的先兆和开始。

对  $C_2H_2$  或  $C_2H_4$  与氧的预混层流火焰抽样的质谱分析表明, 聚乙炔的生成对炭黑粒子生成和长大起着重要的作用。

在氧炔焰的燃烧段中，聚乙炔浓度先通过一个最大值，然后在燃烧后的气体中达到一恒定的最终值，见图 5-1-46。

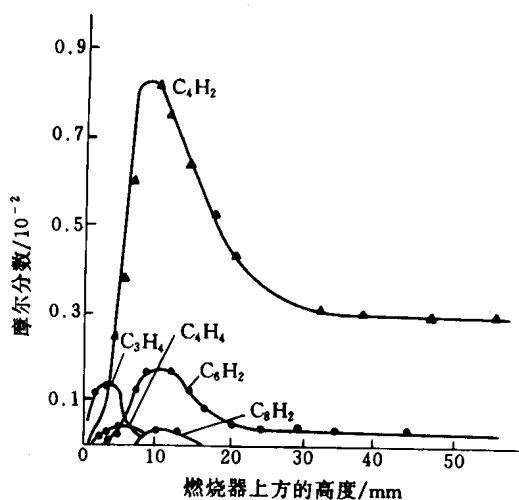
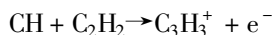


图 5-1-46 2.67kPa 压力，未燃气流密度 50cm/s  
条件下的层流氧炔焰 ( $C_2H_2$ :  
 $O_2 = 0.95$ ) 中的抽样浓度曲线

在其后氧化段的一个很短距离内，可检测出炭粒子。在这个区域中，聚乙炔浓度减小，小粒子聚集使粒子尺寸增加。最后一个阶段，生成的炭粒子直径、粒子数量和总量达到一恒定值。

质谱分析观察到在形成聚乙炔后也形成了多环芳烃，它们的浓度在过程中不断下降，甚至在炭黑生成速度降至零后还在减小。这表明多环芳烃对炭黑生成和长大的作用。

所有火焰都含有离子。作为离子-分子相互作用比分子-分子或原子团-分子相互作用快。在炭黑的生成中离子可能起着重要的作用。在氧炔焰中最占优势的离子是  $C_3H_3^+$ ，它由下述反应生成。



对于炭黑生成的临界物质的量比检测分析中（见图 5-1-47）发现  $C_3H_3^+$  浓度迅速减少，结果生成较大的离子，如借助于和乙炔、聚乙炔的反应，生成  $C_5H_5^+$ 、 $C_7H_5^+$ 、 $C_4H_3^+$ 、 $C_6H_3^+$ 、 $C_{13}H_9^+$ 、 $C_{19}H_{11}^+$  等，其中  $C_{13}H_9^+$  和  $C_{19}H_{11}^+$  的浓度是较大的。

质谱研究表明，这些离子很快重排成较稳定的聚合原子核或芳烃结构（见图 5-1-48），这是炭黑生成的先驱物质。

火焰中总离子浓度在衰减，伴有中性的多环芳烃的生成，再产生离子成核作用，形成较大的离子，致使分子-离子快速反应，生成炭黑，使炭黑浓度在增加。

阴影区为炭黑生成的最小物质的量比所有的生成炭黑的火焰都含有芳烃。多环芳烃在氧化和炭黑生成段之间的边界面有很强的活性，芳烃类的凝聚是在火焰中炭黑生

成的一个重要途径，即在炭黑生成中，多环芳烃起着重要的作用。

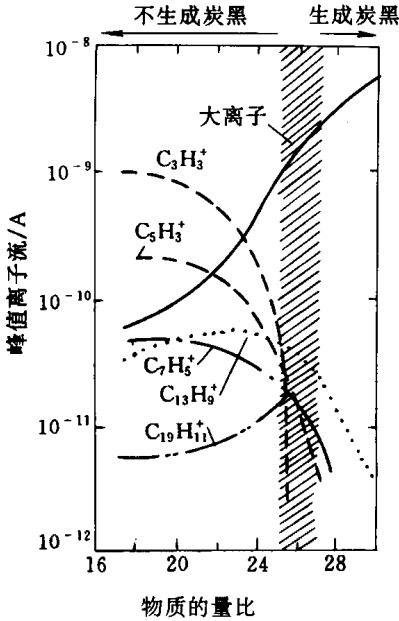


图 5-1-47 在 2.0kPa 氧-乙炔焰  
中物质的量比（乙炔和氧）对峰  
值离子流的影响  
阴影区为炭黑生成的最小物质的量比

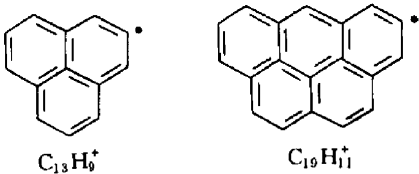


图 5-1-48 质量为 165 和 239 的两  
个大烃离子的结构

苯和苯基离子的聚芳烃化生成炭黑的反应见图 5-1-49。

沿甲烷扩散火焰轴向测得的激光散射和荧光强度曲线，观察到由多环芳烃给出的荧光信号在炭黑生成开始时通过一最大值然后明显减小。见图 5-1-50。

在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 扁平预混火焰生成炭黑的情况下，从对波长为 488 ~ 1100nm 之间的光吸收中，发现在中间次先驱层中，生长动力学与高分子量烃（> 500amu）一致，得出芳烃先驱物质（分子量约 1000amu）对炭黑的生成有重大贡献，直至它们耗尽时为止。

在萘的一个位置上用甲基取代生成苯甲基反应，释放出氢原子，乙炔加入这个原

子基团可以导致环化。在非芳烃情况下，芳烃原子团的生成速率决定多环芳烃生成动力学级数。

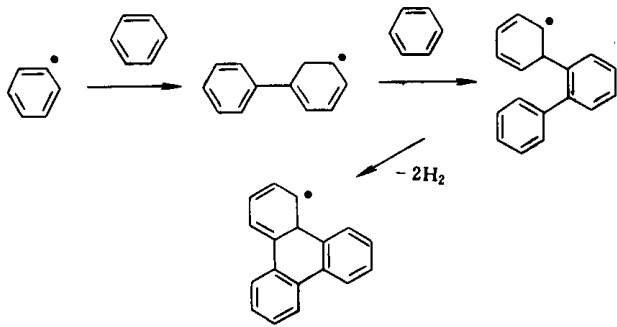


图 5-1-49 苯和苯离子的聚其烃化生成炭黑的反应

乙炔-1,3-丁二烯和苯-乙烯火焰振动管热裂解实验表明，仅在它的初期反应阶段，对于生成第一个芳环的连续反应，受到燃料分子结构的影响。

对于层流扩散火焰，在火焰初期区域的停留时间是炭黑生成的一个控制参数。

炭黑从多环烃生成，作为炭黑生成的先驱物质，是具有质量、尺寸、结构和一定范围 C/H 比的一种或多种基团。然而炭黑生成前兆的先驱物质转化为炭黑将取决于燃烧条件、局部组成和燃烧火焰的温度。

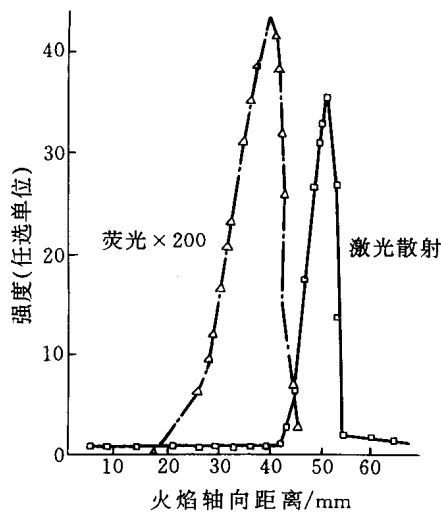


图 5-1-50 对于甲烷层流扩散火焰在 90℃ 的散射和荧光强度轴向曲线图

炭黑的生成，是经过在所有的火焰中都存在的芳烃发生的。这些芳烃的结构能导致分子的增长，生成聚合多环芳烃；通过芳烃基加入不饱和脂肪烃，比如乙炔类物质来稳定原子团的能力，导致炭黑的生成，因此脂肪烃和不饱和脂肪烃对于炭黑的生成

过程是重要的。

烃分子通过火焰界面衰变成乙炔、聚乙炔、多环芳烃的自由基的结合，进行分子重排、环化，这可能是炭黑开始生成和成核机理的关键。

因为在最大的炭黑生成先驱物质和第一个炭黑粒子之间的性质的不同是不很清楚的。炭黑生成过程是在高温、高速下发生（几十微秒瞬间），实验观察，没有真实的晶核生成作用，因此多环芳烃和炭黑晶核之间没有连续性。在多环芳烃脱氢作用期间，多环芳烃尺寸长大，表征炭黑的性质在逐渐地发展。

## 2. 粒子的聚集

在所有的系统里，炭黑都是由大量的粒子组成，粒子碰撞生成较大的球形粒子，进一步熔结成最后的炭黑聚集体。聚集体的数量密度，不论热裂解条件或燃烧条件，都几乎相同，代表值为  $10^{16}/\text{m}^3$ 。

粒子增长涉及两个过程，即含碳物质在粒子表面的沉积和小颗粒聚结成较大颗粒。

在粒子粘性碰撞过程中，颗粒数量密度变化率  $dN/dt$  可以表示为：

$$\frac{dN}{dt} = N'_n + N'_c \quad (5-1-39)$$

式中  $N'_n$ ——成核速率；

$N'_c$ ——聚集速率。

仅在过程的早期， $N'_n$  是重要的，很快就由  $N'_c$  代之。一总的粒子体积  $V_p$  的增长速率  $dV_p/dt$  为：

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{4}{3}\pi a_0^3 N'_n + 4\pi \sum n_i s_i^* a_i^2 \quad (5-1-40)$$

式中  $a_0$ ——初始粒子半径；

$s_i^*$ ——半径为  $a_i$  的粒子的表面积增长速率；

$n_i s_i^*$ ——浓度，包括表面反应和半径小于  $a_0$  的粒子的沉积作用的贡献，

$\sum$  则考虑粒子尺寸贡献和表面反应对粒子尺寸可能的依赖关系。

聚集速率常数  $N'_c$  是采用单分散体系实验测定，用下述方程表示。

$$N'_c = (k/2) n^2 \quad (5-1-41)$$

联立方程（5-1-39）和方程（5-1-41）得到方程

$$\frac{d(1/n)}{dt} = \frac{k}{2} - \frac{N'_n}{n^2} \quad (5-1-42)$$

上式在预混扁平氧-乙炔火焰中得到证实，并有相当好的一致性。

考虑这个体系在自由分子区内（努森准数  $kn > 10$ ），恒定的体积分数和温度下由 Lahaye 提出：

$$N = N_0 (1 + 9.03 \times 10^{-13} N_0^{5/6} T^{1/2} \int_v^{1/6} dt)^{-5/6} \quad (5-1-43)$$

式中  $N_0$ ——初始粒子数密度；

$N$ ——在时间  $t$  时粒子数密度；

$T$ ——开氏温度，K；

$f_v$ ——粒子的体积分数（每个单位容积的粒子体积，无因次量）。

对于  $N_0$  足够大时（典型值  $N_0 > 10^{18}/\text{m}^3$ ），方程（5-1-43）可简化为：

$$N = 2.84 \times 10^{14} (T^{1/2} f_v^{6/5} t)^{-5/6} \quad (5-1-44)$$

这个理论表述表明，最终粒子数密度  $N$  独立于初始粒子数密度  $N_0$ ，研究人员用激光束吸收/散射方法测量在预混的丙烷/氧火焰中的粒子数密度。图 5-1-51 为实验粒子数密度和计算粒子数密度对燃烧器上方高度的曲线。

由图 5-1-51 可见，除了靠近过程的尾端，都显示了较好的一致性。由于聚集体是非球形，在尾端用光学法测量粒子数目可能是不准确的。

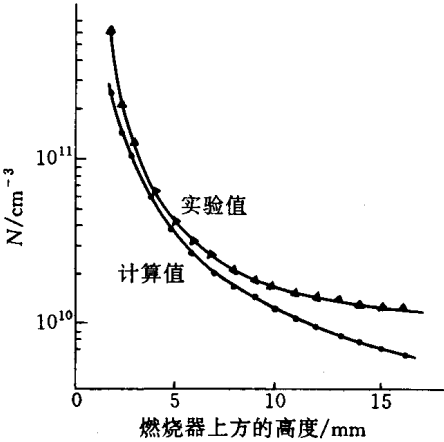


图 5-1-51 聚集体的实验和  
计算粒子数密度 ( $N$ )

丙烷/氧预混火焰，燃料物质的量比产率

$F/A = 2.5$ ，冷态气流速度  $5.5\text{cm/s}$

3. 聚集体表面增长

炭黑粒子成核作用的开始，是炭黑生成的最重要过程。然而在开端过程期间，产生的炭黑质量仅是 10%，在预混火焰和扩散火焰中，生成的炭黑有 90% 的质量来自表面增长过程。表面增长相当于比首先可观察的炭黑粒子还小的粒子在炭黑粒子上的联结或合并。表面增长速率和火焰炭黑动力学指出，是乙炔而不是多环芳烃对炭黑的增长起到主要贡献。这是由于多环芳烃的浓度还没有高到足以起重要贡献的程度。

炭黑体积因数  $f_v$  的增长用下述方程表述：

$$\frac{df_v}{dt} = K_E (f_v^* - f_v) \quad (5-1-45)$$

式中  $K_E$ ——与表面活性衰变速率相关的常数；

$f_v^*$ ——与耗尽为炭黑增长的蓄积原料相应的实验值。

$f_v^*$  取决于火焰的性质。虽然  $K_E$  和  $f_v^*$  没有清晰的动力学含义，但对模型的表述是方便的。

炭黑体积因数  $f_v$  可用表面积增长式来描述：

$$\frac{d(f_v)}{dt} = K_s \cdot S \tag{5-1-46}$$

式中  $S$ ——炭黑总表面积浓度；  
 $K_s$ ——与给定的乙炔分压有关的比率常数。

$$K_s = K_{C_2H_2} \cdot P_{C_2H_2} \tag{5-1-47}$$

式中， $f_v$  接近一个极限值时， $K_s = K_{C_2H_2}$  随时间衰变。

用相衬电子显微镜，通过光干涉模式来目视观察炭黑的层面。炭黑聚集体的一个显微图像示意图（图 5-1-52）示出了表面增长发生在单个粒子和聚集体连续的炭黑的网状物表面。聚集体的表面增长起到聚集体的稳定作用。

4. 炭黑的氧化

炭黑生成和增长的后期，炭黑粒子数密度和质量通常要有所减少，这是氧化过程的结果。炭黑粒子是留下还是烧掉，这依赖于局部火焰条件，诸如温度、氧浓度，流速和燃料种类（或燃料的 C/H 比，燃料和空气的 C/O 比）。观察甲烷层流扩散火焰，炭黑的氧化破坏在聚集体达到最大直径之前就已经开始了。

在炭黑生成段，炭黑的生成和炭黑的氧化同时进行，消除它们间的相互影响是困难的。然后在火焰的贫燃料部位仅能发生炭黑的氧化作用。多种物质诸如分子氧、原子氧、羟基都能氧化炭黑粒子。炭黑粒子的氧化是在整个表面的无规氧化。氧化面向聚集体中心渐进深入。当氧化消耗炭黑聚集体约 80% 对，聚集体发生毁损。在分子氧的情况下，碰撞效率是很低的，结果氧分子优先攻击炭黑粒子的缺陷，进而穿透聚集体，而形成孔隙。

炭黑的氧化作用，导致炭黑的孔隙度增加（氧化程度高时会引起聚集体损毁）和炭黑表面官能团的生成。

炭黑表面存在着羟基（—OH）、醛基（—CHO）、羰基（—C=O）、羧基（—COOH）和内酯基（—COOCH<sub>3</sub>）以及其他形式的官能团。在燃烧气体中的含氧组分 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 等同生成的炭黑聚集体表面碳原子间发生反应，生成了炭黑表面官能团。还伴有下列反应：

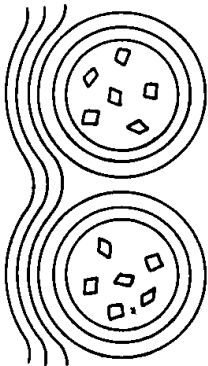
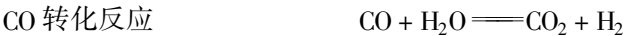


图 5-1-52 炭黑聚集体的  
相衬电子显微镜  
照片示意图



炭黑的  $\text{H}_2\text{O}$  消耗反应  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

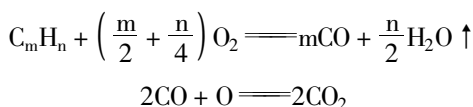
炭黑的消耗反应降低了炭黑收率，损害了炭黑的补强性能，所以在炭黑生产中必须有效地控制急冷位置，及时终止炭黑生成反应。

## (二) 炭黑生成机理图

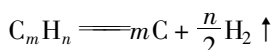
综合炭黑生成的初期反应和晶核生成、粒子的聚集、聚集体表面增长和炭黑的氧化过程的研究成果，梳理出的炭黑生成机理示于图 5-1-53，并作如下说明。

炭黑的生成反应，除了乙炔炭黑，都是吸热反应，因此，必须用烃的燃烧或其他方法提供  $1000^\circ\text{C}$  以上的炭黑生成温度的“过热”体系。

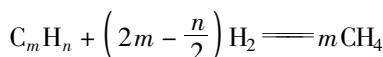
提供炭黑生成条件的烃的燃烧反应：



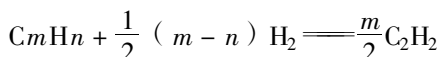
并伴有烃的脱氢反应



甲烷化反应



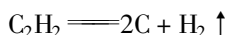
乙炔化反应



一氧化碳转化反应



乙炔耗反应



发生诸多化学反应。

烃分子在高温下裂解、脱氧和环化凝聚生成晶核的先驱物质。不同的烃经过不同的路径形成晶核的先驱物质后，经过相同的历程生成炭黑。

甲烷  $\text{CH}_4$  在高温下裂解成  $\text{C}_2^+$  自由基，脱氧环化成苯基，缩聚成共轭芳烃基，这是生成炭黑的先驱物质。

石蜡烃断链脱氧成丁二烯、丁二炔，脱氢环化成共轭芳烃基。

芳烃，具有稳定的共轭结构，不容易断裂而容易脱氢生成共轭芳烃基。

甲烷和芳烃一起高温裂解，分别经过自身路径，达到共轭芳烃基。

高活性、高度凝聚的共轭芳烃基团相互作用经六角形的晶格面，生成晶核和晶核增长。

不同的烃，从初期反应到晶核生成到  $1 \sim 2\text{nm}$  的微晶，时间是不同的。高芳烃的防腐油此过程时间为  $(2 \sim 4) \times 10^{-14}\text{s}$ ，甲苯为  $13 \times 10^{-4}\text{s}$ ，石蜡烃和甲烷更为滞后。

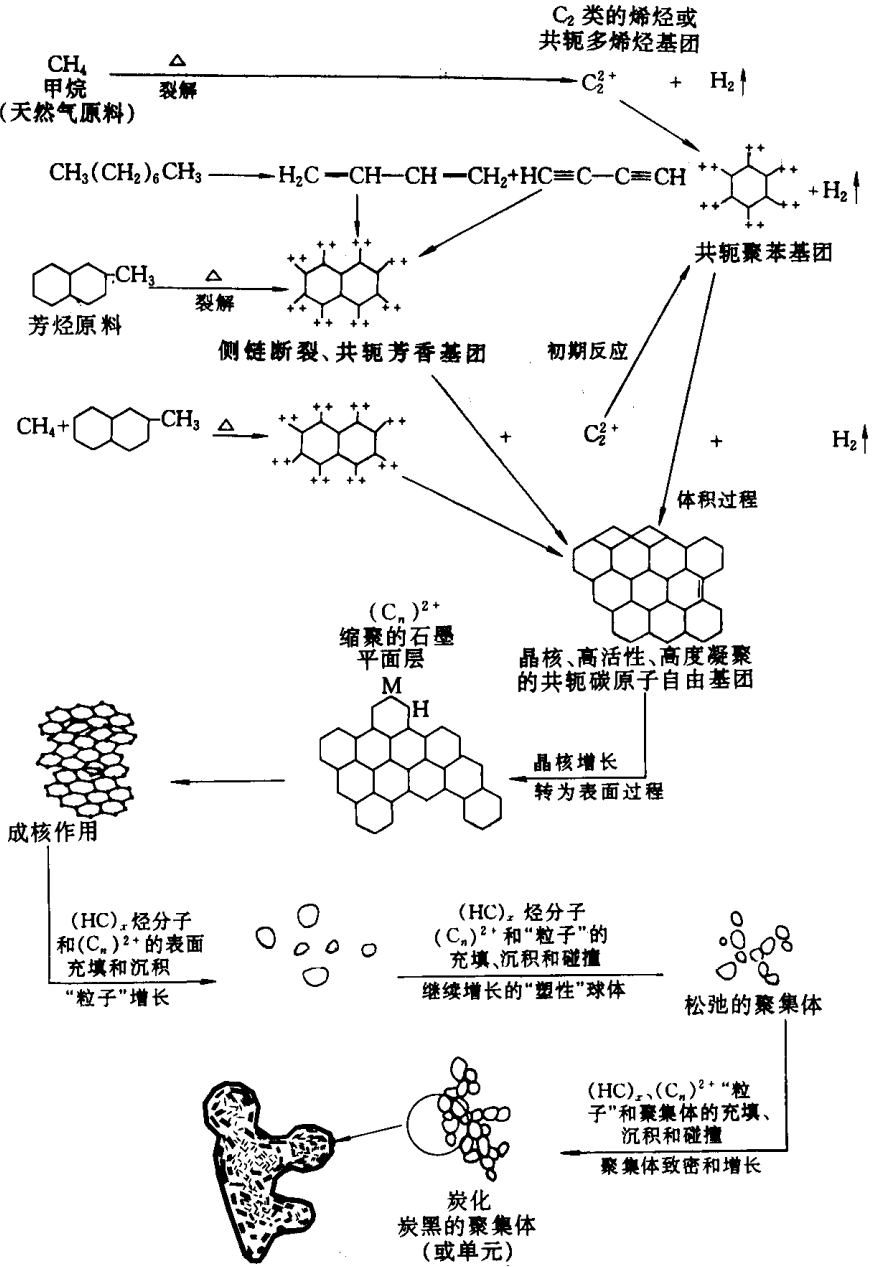


图 5-1-53 炭黑生成机理图

从物相转变观察成核作用，烃类经初期反应，生成晶核的高活性、高度凝聚的先驱物质。它的蒸气随停留时间的增长而增大，一直达到某一过饱和值，蒸气凝成微细液滴。这些液态核心的形成，使蒸气压力迅速下降，因而不能再形成其他核心，晶核的生成是个体积过程，一旦晶核生成，就迅速出现晶核长大过程，这个过程是表面增长过程。

晶核生成速率越多、越快，相应地，晶核长大的速率就受到限制。因为晶核在瞬间大量生成，体系中高活性烃基团数量大减，而限制了晶核的长大。晶核生成速率越多、越快，这样生成的炭黑聚集体越小，形态越均匀。

如果体系的热力学条件，不能使晶核大量迅速生成，则活性烃基团就消耗于晶核长大上，生成更大的“粒子”，成为分散固相物质。

晶核表面吸引烃分子  $(\text{HC})_x$  和芳烃基团  $(\text{C}_n)^+$ ，围绕在其周围表面上，形成绕生长中心同心取向的石墨平面层连续网络。由于初期反应时间和空间条件，使晶核内的石墨层都是无组织、非正规排列。这些围绕晶核同心取向继续长大的，大体呈球形的“塑性”质点，与烃分子  $(\text{HC})_x$  和芳烃基团  $(\text{C}_n)^+$ ，继续碰撞、沉积和充填，生成直径  $1 \sim 2\text{nm}$  细小粒子。

细小粒子间的相互吸引、碰撞，成为更大的、多中心葡萄串状的松弛聚熔体。 $(\text{HC})_x$ 、 $(\text{C}_n)^+$ 、“粒子”和聚熔体的充填、沉积和碰撞，增加了与聚熔体外形。粒子外形一致取向的石墨层厚度，使聚熔体致密和增长，在高温气氛中迅速炭化，形成炭黑聚集体。

从烃的初期反应到成核作用阶段与粒子聚集到聚集体表面增长阶段比较，前者处于较高温的高能级水平，且发生的时间更短暂。

一般说，成核作用决定了炭黑粒子数；数子聚集和聚集体表面增长过程决定了粒子大小，结构在上述的总和过程中形成。结构取决于过程粒子的碰撞频率。

在炭黑的生成阶段就伴有炭黑的氧化，生成表面官能团。

在反应炉下游，用急冷水冷却炭黑烟气终止炭黑反应，停止聚集体的增长和副反应，保证炭黑的质量和产量。

炭黑粒子周边的原子不是相互连接而成开放边缘，这是结晶增长中断的结果。开放边缘引起的键角变形和基面翘曲的“离相堆砌”，这是炭黑对橡胶补强的主要因素之一。

炭黑聚集体，在炭黑烟气中相互碰撞，在范德华力作用下形成炭黑附聚体。附聚体生成的炭黑结构在外力作用下易破坏。对应于聚集体的结构（一次结构），附聚体增加的结构称为二次结构。急冷水喷入炭黑烟气终止了炭黑的附聚作用。

## 二、炭黑的生产方法简介

从化学观点可本质地把炭黑的生产方法分为热氧化分解和热裂解两大类。从量方面看，热氧化分解法，即不完全燃烧法，是一个最重要的生产方法；热裂解法，即在无氧条件下烃类热裂解，仅起到一个很有限的作用。

热氧化过程可按确定气流的标准进一步细化为在扩散流中生成的炭黑和在湍流中生成的炭黑。

燃烧蜡烛是一个众所周知的扩散火焰的例子。蜡烛的火焰由焰心、内焰和外焰等几层组成。在最外层，从周围空气获有充足的氧，含碳物质几乎完全燃烧。同时，生成的热使蜡熔化和汽化形成焰心。内层在缺氧条件，由于氧的扩散速率低于分解速

率，形成的炭粒引起火焰发光。一般情况，分解得到的炭黑一达到含充足氧的较外层就燃烧。但如果火焰接触到冷物体，火焰反应温度下降，燃烧将减少到炭黑不再燃烧的程度，且沉积在冷物体的表面上。这个过程是一个开放的系统，由于来自周围空气的氧能自由进入扩散的火焰，氧的缺乏仅是局部的、暂时的。

燃油锅炉的火焰即可以作为一个湍流火焰的例子。在湍流环境中炭黑的生成需要一个气流设计适宜的反应器，一个密闭系统。这样的反应器可以精确控制进入的各种物料量和生产过程，并有相互独立的过程调节的灵活性。另外密闭系统还便于防止从生产装置进入周围环境的炭黑损失，避免环境污染。

按上述标准，生产炭黑的方法的分类示于表 5－1－53。

表 5－1－53 炭黑的生产方法

化 学 过 程		生 产 方 法	种 类 名 称	原 料
热氧化分解	开放系统 (扩散火焰)	接触法	天然气槽法炭黑 混气炭黑 滚筒炭黑	天然气 煤气、液态烃、固态烃 煤气、液态烃
	密闭系统 (湍流火焰)	炉法	气炉法炭黑 油炉法炭黑	天然气、煤层气 液态烃
		其他方法	灯烟炭黑 重油造气副产炭黑	液态烃 液态烃
热裂解	不连续	热裂法	热裂解炭黑	天然气、液态烃
	连续	乙炔法	乙炔炭黑	乙炔

(一) 接触法炭黑

接触法炭黑，按原料和冷却方式的不同，分为天然气槽法炭黑、混气炭黑和滚筒炭黑。

1. 天然气槽法炭黑

槽法炭黑的名称来自它的冷却收集面槽钢。将槽钢缓慢地作水平往复运动，使天然气火焰与之接触而生成炭黑，再以固定的刮刀刮取。

它是以天然气为主要原料，所以也称作天然气槽法炭黑或瓦斯槽法炭黑。

(1) 工艺过程和设备

槽法炭黑的生产工艺流程如图 5－1－54 所示。

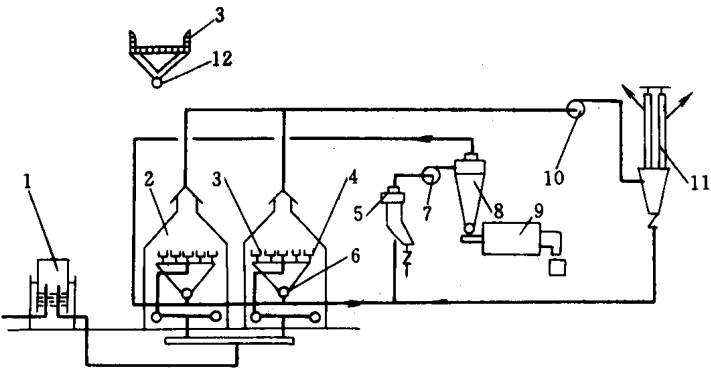


图 5-1-54 槽法炭黑生产工艺流程

- 1—脱硫后的天然气贮罐；2—火房，3—槽钢；4—炭黑收集斗；  
5—除渣器；6—螺旋输送机，7—风送风机；8—旋风分离器；  
9—造粒机；10—排气风机；11—排气袋滤器；12—火嘴

经脱硫精制的天然气，经天然气贮罐稳压，由环形布置的天然气管网送入火房，在槽钢下的火嘴中燃烧，由于槽钢温度（约 540℃）低于火焰温度（1200～1400℃），槽钢附近又不断地有燃余气通过，所以火焰与槽钢接触时，燃烧过程中断，炭黑沉积在槽铁面上。槽钢以一定的速度水平往复运动，炭黑被刮刀刮下，落入收集斗中。经斗底的螺旋输送机送出火房。由风送风机抽吸螺旋输送机端部气密阀排出的炭黑经除渣器进入旋风分离器，捕集下的炭黑进入造粒机。造粒后，包装成产品。由旋风分离器顶部排出的烟气经管道接入风送系统构成闭路循环。由火房排出的气体用排气风机送入排气袋滤器收集，捕集下的炭黑与火房收集的炭黑一起进入风送系统去制成产品。

一座槽法炭黑工厂由几十至几百个火房组成。每个火房长 30～45m，宽 3～4m，高 3～3.5m。火房四壁用砖砌，顶部盖有镀锌铁皮。在火房里，有天然气管、分配管和火嘴组成的灯车、槽钢、滑车、炭黑收集斗和与斗接通的螺旋输送机等。

每座火房，水平设置 8～10 根槽钢，其宽度一般为 150～200mm，两根相邻的槽钢之间留有一定的间隙。槽钢用平头螺栓固定在滑车上。滑车轮沿平行于槽钢的钢轨以 3～4mm/s 的速度往复移动。

在槽钢下面，每 1.5～2m 设一炭黑收集斗。每座火房一般有 20～30 个收集斗，每个斗上之间有一架灯车。灯车的燃烧气管的排数与其上的槽钢相对应，每排位于槽钢的中心线下，管上安有瓷质火嘴。

天然气从火嘴槽口喷出，形成火焰，火嘴沿燃烧气管间距为 70～140mm。火嘴顶部与槽钢面的距离为 50～90mm。每座火房有 2000～4000 个火嘴。

火焰燃烧所需的空气量和燃余气的排出速度，由火房两侧下部的风门和火房顶部

的排气管蝶阀来调节。

从火房排气管线排出的燃余气中含相当于炭黑产量 5% ~ 20% 的炭黑。生产炭黑的粒径愈小，燃余气中含炭黑量愈大。在燃余气从火房顶排气管自然放空的年代，在火房上形成一片黑云，数公里远就可看见。近年来，为了减轻炭黑对大气的污染，已把燃余气经袋滤器净化后放空。

槽法炭黑的生产设备除了火房外，还有除渣器、旋风分离器、造粒机、袋滤器等。

由旋风分离器收集下的槽黑表观密度约为  $80\text{kg}/\text{m}^3$ ，经造粒后表观密度可达  $300\text{kg}/\text{m}^3$ ，包装成产品。

(2) 工艺条件与炭黑性能、收率的关系

影响槽法炭黑性能收率的工艺参数主要有：火嘴形式、单个火嘴耗气量、火嘴与槽钢间距、火嘴间距、加入火房的一次空气量、二次空气量或惰性气体量、原料气中烃含量、烟幕高度和气象条件等。

火嘴的形状和尺寸对火焰的形状和尺寸起着决定性的影响。

图 5-1-55 示出槽法炭黑生产使用的三种火嘴。

鱼尾形火嘴，其顶端为两个圆孔，且中心线呈一定角度。这种火嘴火焰不够稳定，可用于生产较细粒径的高色素炭黑。鼠尾形火嘴，其顶端为圆孔，适用于生产中色素炭黑。蝙蝠形火嘴，其顶端开有槽缝，火焰稳定，炭黑收率较高，质量均匀，还可对原料气进行油富化，多用于生产橡胶用炭黑和普通色素炭黑。

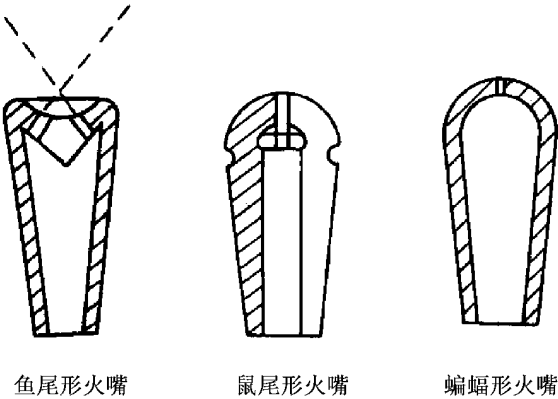


图 5-1-55 槽法炭黑生产用火嘴结构

火嘴的外截面积与内截面积的比是恒定的，其槽口（孔）的宽窄取决于生产炭黑的性能和原料气的组成。火嘴槽口变窄，炭黑粒径变小，收率下降。

火嘴槽口变窄，火焰长度也相应变短变薄，要相应缩小火嘴与槽钢底面距离和火嘴间距。一般槽钢嵌入火焰自由高度约  $2/3$  处。火嘴的槽四尺寸变化，通过调整火嘴与槽钢底面距离，仍可以生产出相同性能和收率的炭黑。

火嘴间距在 114 ~ 140mm 范围内可获的最佳炭黑产量。火嘴间距减小需降低火嘴

气流率，火嘴间距过大，又限制了供给火房原料气的总流量。上述火嘴间距是为保护火房内设备所取的最小间距，即火嘴原料气流率上限。如果火嘴原料气流率再大，在火房放出的热量过多，会使槽钢温度过高而挠曲变形，导致槽钢不能正常运转。

如果外加热量于生成炭黑的火焰上，炭黑收率增加。用护罩返回来自火焰的部分辐射热可提高炭黑收率。预热原料气和进入火房空气温度来提高整个火房的温度，也使收率提高。夏季的收率高于冬季，一阵暴雨总要使收率下降，火房周围土壤的湿气也会降低炭黑收率。

随着火房的原料气量增加，火房温度升高。随火焰的加大，炭黑收率下降，炭黑产量增加。这种增加产量的方法常用在天然气廉价的地区，但最后要损坏槽钢，使其挠曲变形甚至氧化剥落脱层。

原料气成分对炭黑性能和收率均有影响。天然气的平均分子量愈大，即天然气中乙烷、丙烷、丁烷或其他较重烃含量愈高，炭黑收率愈高。

原料气用油富化生产较大粒径的炭黑。为了减小炭黑粒径，可把火嘴槽口宽度减至 0.6mm，用适量空气稀释原料气来实现。我国槽法炭黑厂除用煤焦油的馏出油富化外，还曾用葱、蒽，由汽化釜汽化后，用天然气带入火房。

火房的空气供应量大约  $1\text{m}^3$  天然气供  $25 \sim 35\text{m}^3$  空气，即为理论空气量的 2.5 ~ 3.5 倍。进入火房的空气量，由火房两侧进风门和火房顶部排气蝶阀调节。当空气适量时，烟幕浮动于火房上部，浓黑的烟幕的底弦和槽钢底面相平，原料气燃烧形成稳定的橙黄色火焰。当空气量过少时，火焰发蓝，烟幕下降，靠近火房两侧的几排火焰不稳，轮廓不清或部分熄灭。当空气量过多时，烟幕上升，火焰发亮并强烈飘动，炭黑收率下降，炭黑过度氧化。在生产中，常以火房中烟幕位置调整合适的空气量。

年产 500t 橡胶用槽法炭黑装置，设 20 座火房，其生产工艺参数范围见表 5-1-54。

## 2. 混气炭黑

混气炭黑是由固态烃或液态烃经气化，和可燃性气体（又称作载燃气）的混合气作为原料制成的炭黑而得名。混气炭黑生产流程除了原料气的制取装置外，大体与槽法炭黑相同。

常用的固态烃为粗蒽，液态烃有防腐油、蒽油等。常用的载燃气有焦炉煤气、城市煤气、水煤气、发生炉煤气、高炉煤气，也有用低甲烷含量的煤层气的。

混气炭黑生产工艺的关键是如何使固态烃或液态烃气化并与载燃气混合。一种是用气化釜气化烃料的生产方法，另一种是管式炉气化烃料的方法。混合气在火房的火嘴上生成炭黑后，与槽钢冷却面接触收集的，是有槽混气炭黑，其后演变为在火房里不设槽钢冷却面生产的炭黑，称作无槽混气炭黑。

### （1）用气化釜生产

用气化釜气化烃料的工艺，是原始的生产方法。生产工艺流程如图 5-1-56 所示。其生产工序大体与槽法炭黑相似，仅增加了原料气制备工序。固态烃或液态烃料经熔化、脱水，除去机械杂质后，在气化釜中气化，并与预热的载燃气混合，制备成

原料气。炭黑经槽钢冷却面收集，燃余气中的炭黑用袋滤器收集。

表 5 - 1 - 54 槽法炭黑生产工艺参数

项 目	指 标	项 目	指 标
原料气压力/Pa	100 ~ 250 40	火嘴与火嘴间距/	70 ~ 140
火嘴进口		每个火嘴气流量/( m <sup>3</sup> /d)	1 ~ 2.9
火嘴出口		每个火嘴炭黑产量/( g/h)	0.25 ~ 1.6
火房内温度/℃	205 ~ 220 500 ~ 550 1200 ~ 1400 340 ~ 360	炭黑收率 (全碳收率)/%	[ 1 ~ 6 (未 加油富化) g/m <sup>3</sup> ] 6 ~ 30
火房地面上 0.3m 处		尾气组成/% (体积)	氢 0.1 氮 80 ~ 81 氧 15 ~ 17
槽钢底面			
火焰			
排出烟气			
火嘴	0.6 ~ 1.2 50 ~ 90	甲烷 0.1 ~ 0.2	
火嘴槽口宽度/mm		一氧化碳 0.1	
火嘴与槽钢面距离/mm		二氧化碳 2 ~ 3	

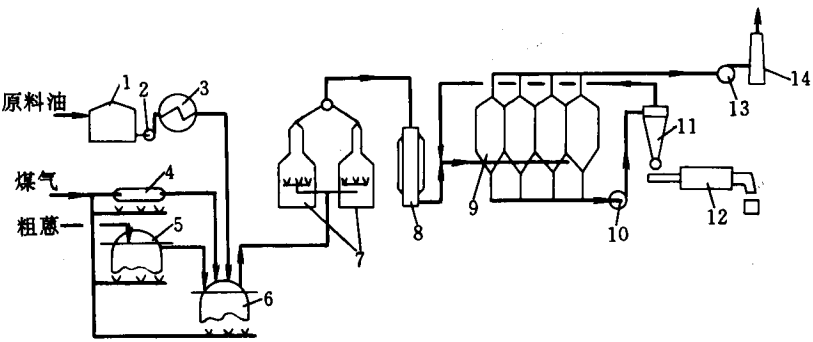


图 5 - 1 - 56 混气炭黑生产工艺流程

1—贮油罐；2—油泵；3—油预热器；4—煤气预热器；5—熔化釜；6—气化釜；7—火房；8—冷却塔；9—袋滤器；10—风送风机；11—旋风分离器；12—造粒机；13—排气风机；14—烟囱

混气炭黑常以粗蒽或防腐油为原料。用皮带输送机把粗蒽加到熔化釜中加热。熔化釜（其结构与下述气化釜相似）一般保持在 140 ~ 165℃，粗蒽熔化成液体，机械杂质沉于釜底。防腐油在油预热器中加热静置脱水，温度在 105 ~ 120℃，经脱水、除渣



后的熔融原料，用齿轮泵定时送入气化釜。

气化釜的结构如图 5-1-57 所示。它通常由铸铜釜底、钢板釜身和釜盖组成。年产 2000t 混气炭黑的气化釜直径 3.4m，高 1.33m；熔化釜直径 3m，高 1.35m。气化釜上部设有深 340~700mm，间隔 270~280mm 的螺旋折流板，以增加进釜的预热载燃气的流速和与液态原料的接触时间，夹带出更多的烃蒸气。

熔化釜和气化釜均需周期性出渣和清扫，故需各为两套，一套生产，一套备用。

熔化釜和气化釜的温度、压力和液面位置，由安装在釜盖上的温度计、测压管和浮标液面计测量。

高温载燃气进入气化釜中，载燃气流经加热着的液体原料表面，表面层的烃原料迅速气化，形成混合原料气，从气化釜出口经混合气总管进入火房。

为了调节原料气中烃蒸气的含量（即油气比），还设有载燃气直通管道，用于使预热载燃气不经气化釜直接进入混合气总管。

混气火房内部结构同槽法炭黑火房相似。但是，由于原料气中含有大量的芳烃蒸气，其火焰外形尺寸较小，因此火房内可设较多的、规格较小的槽钢，火嘴间距也可缩短。例如，每座火房中设置 10 排宽 140mm 的槽钢，火嘴间距 68mm。

混气从火嘴中喷出，形成火焰。火焰外层（氧化焰）燃烧，传递热量到火焰内层（还原层）使混合气裂解成炭黑。一部分炭黑沉积在往复移动的槽钢底面上，由刮刀刮集于收集斗中，然后由斗底的螺旋输送机送出火房。有一部分炭黑随燃余气一起从火房顶上的排气管排出，经冷却塔，由排气风机送入袋滤器捕集。

火房槽钢收集的炭黑和袋滤器捕集的炭黑，均经气密阀进入风送系统，送到造粒机造粒。

在生产操作中，气化釜操作均衡，是混气炭黑性能和产量稳定的关键。气化釜中液态烃，的气化量要保持均匀，以便得到稳定的混气浓度。

气化釜加热范围和温升速率，是根据所用原料的馏出曲线不同制定相应的温升曲线。加温的范围，控制在 10% 馏出物温度到 80% 馏出物温度，且低于干点的范围。同名油类来自不同产地，其馏出曲线也不尽相同，故加温范围也略有不同。用防腐油，有 220~340℃，也有 280~380℃ 的情况；用粗蒽时为 270~360℃。汽化釜温升速率，根据不同温度下的馏出量来决定。如防腐油，在 280℃ 以下，可较快升温；280~320℃ 段要较慢升温；320℃ 以上，气化量最大，要缓慢升温。

固态烃，如粗蒽，由于组分较纯，气化范围较窄，因此，气化釜的气化量，几乎和温升成正比，易掌握操作。气化釜每 8h 升温 2℃ 左右。若气化釜温升速率过快，

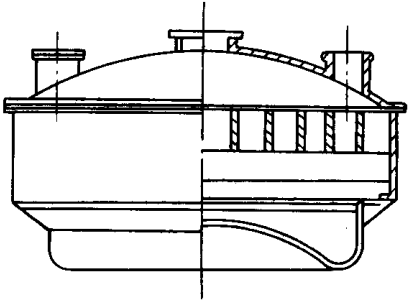


图 5-1-57 混气炭黑气  
化釜结构

将使火房排气不良，火嘴挂结“灯花”，破坏了火焰的稳定燃烧，原料分解不完全，燃余气中含大量烃蒸气，这不仅影响炭黑收率，也使炭黑的丙酮抽出物过高。

随着生产日期的增长，升温速度逐步上升，平均日升温 4~6℃。气化釜运转一定时间后，需排渣和清扫（见表 5-1-55）。

表 5-1-55 气化釜排渣周期

油料名称	加温范围/℃	排渣周期（以气化油料 kg 计）
防腐油	280~380	$(60\sim80)\times10^3\text{kg}$
粗 蒽	270~350	$140\times10^3\text{kg}$

混气火房生产工况受大气条件，如气温、湿度、大气压等影响较大。为保证生成炭黑的最佳燃烧裂解条件，需根据要生产的炭黑品种和大气条件，调整适宜的油气比。夏季温度高，空气湿度大，需少用些油，多用些载燃气，即油气比偏低些；春、秋两季气温适宜，空气湿度不大，油气比偏高些；冬季或暴雨天气，油和载燃气的流量都要大些，以保证火房的温度。通常油气比为 0.4~0.5kg/m<sup>3</sup>；若原料气中添加有一定空气时，油气比可提高到 0.6~0.7kg/m<sup>3</sup>。生产粒径较粗的炭黑，也有油气比到 0.8~1kg/m<sup>3</sup> 的情况。

混气炭黑载燃气中的烃含量不高，炭黑主要由气化后的固态烃或液态烃裂解而来，所以固态烃或液态烃的芳烃含量直接影响炭黑的收率。

原料中水分不应超过 1%，否则容易发生气化釜溢锅现象。原料的沥青质含量不要过高，否则，釜底抽沥青操作频繁，气化釜温度上下波动大。如果拍沥青不及时，沥青液面相对升高，当釜内液体气化时，沥青容易被载燃气带入混气管路，在管路内冷凝，堵塞管路，影响生产。

2000t/a 混气炭黑装置典型工艺参数见表 5-1-56。

(2) 用管式炉生产

为了解决气化釜不能连续排沥青，以及抽沥青时污染环境和生产能力低等问题，改进用管式炉气化烃料工艺。流程见图 5-1-58。

防腐油由供油罐 1 经油过滤器 3 用泵 5 送入管式加热炉 6 的对流段，把油加热至 130~160℃，然后进入蒸发塔 8 蒸发水分，油落入塔底，蒸发出的水蒸气经冷凝器 9 凝结为水，油水分离后，把水放掉。分离出的油与蒸发塔放出的油一起由泵 7 送入管式加热炉的辐射段加热到 400℃左右，送至气化塔 10 气化。没有气化的沥青由气化塔底放入沥青贮槽 11，再放入油桶 12。载燃气经载燃气加热器 4 加热到 530℃后进入气化塔，与防腐油的气化气一起经过混气总管供至火房 12。

表 5-1-56  混气炭黑生产工艺参数

项 目	指 标	项 目	指 标
载燃气流率/（m <sup>3</sup> /h）（标准）	1000	火嘴	
固态烃或液态烃流率/（kg/h）	600	火嘴孔径/mm	0.8~1.0
		火嘴与槽钢面距离/mm	50~60
		火嘴与火嘴间距/mm	68
温度/℃		每个火嘴炭黑产量/（g/h）	21
载燃气预热温度	1400±410		
熔化釜温    粗蒽	140~165	火房	
预热罐温    防腐油	1105~120	长×宽×高/m	36×3.6×4
气化釜温    粗蒽	270~350	火嘴个数	6772
防腐油	1280~380	火房应数	2
混气总管温度（比气化釜高）	15~10	火嘴总数	13544
火房槽钢底面	500~600	熔化釜台数	2
冷却塔出口	270~280	气化釜台数	2
		载燃气预热器	2
压力/Pa			
熔化釜	常压	炭黑收率/%	50
气化釜	2000~2300	炭黑产量/（kg/h）	300

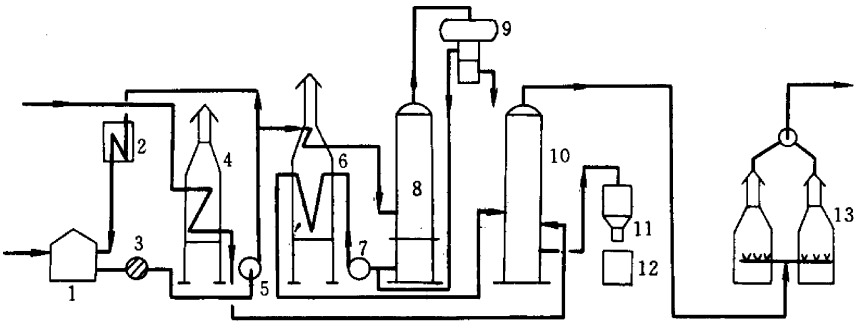


图 5-1-58  管式炉化生产混气炭黑流程

- 1—供油罐；2—油冷却器；3—油过滤器；4—煤气预热器；  
5，7—油泵；6—加热炉；8—蒸发塔；9—冷凝分离器；  
10—气化塔；11—沥青贮槽；12—油桶；13—火房

为了强化生产，取消了火房里的槽钢。原来的混气火房里，每根槽钢下面只能对应设置一根燃烧气管，而每根燃烧气管上在火嘴间距又不能太近，以免槽钢由于温度

过高而烧毁。取消了槽钢，两根燃烧气管的间距可以缩小，火嘴间距也可以缩小。无槽混气火房中的火嘴可增加 20% 以上，而且每个火嘴气流率可以加大 20%，从而提高了火房的生产能力。由于取消了槽钢，相应地节省了使槽钢往复运动的传动设备和火房内炭黑收集和输送设备，也节省了动力消耗。无槽混气炭黑与有槽混气炭黑相比，前者的 CTAB 比表面积较小，炭黑收率较低。

管式加热炉是本生产装置中的一个关键设备。它的对流段是为原料油闪蒸脱水供给适宜的热量而设置的，油加热到 130 ~ 160℃ 后进入蒸发塔，油中水变成水蒸气从塔顶流出。为了控制适宜的加热油温，由对流段直通阀进行调节。其辐射段是为脱水后的油提供气化热量而设置的。辐射段油管中油压 2MPa，加热温度控制在 400℃，进入气化塔后，油中馏分全部气化，达到出气率高。辐射段也有直通阀用于调节油温。管式加热炉底部的煤气无焰燃烧器提供热量，使辐射段、对流段的油温同时达到工艺要求，故两段的匹配调节是至关重要的。

辐射油管受明火加热，控制不当容易结焦，以致毁坏油管，需谨慎操作。开炉时，油先循环，各设备都运转正常后，再点火加热；停炉时，先熄火，待循环油温降至 150℃ 后，停止油循环，再用过热蒸汽或压缩空气吹除辐射段和对流段中的油。紧急停电时，立即熄火，同时进行油管吹扫。

载燃气管式炉，用明火把载燃气（煤气）加热到 530℃，保证从气化塔下部通入获得高气化率；混气温度达 410℃，以保证气化烃在到火房火嘴时不冷凝；并控制由气化塔底连续外排沥青的质量。加热煤气的流率与原料油流率相匹配，以保证生产要求的油气比。

冷凝分离器把从蒸发塔顶流出的原料油中的水蒸气和轻质油分，用间接冷却水降温使之冷凝，并把油、水分离。分离出的轻质油可混入进辐射段的原料油中，这有利于气化操作，提高混气热值，节约能源。

管式炉气化烃料制混气的生产工艺，是一连续、稳定的化工操作。操作中，需严格地控制原料油的流量和温度，以实现连续稳定的混气制备过程。

一座 8000t/a 管式炉气化生产无槽混气炭黑装置的典型工艺参数见表 5 - 1 - 57。

表 5 - 1 - 57 管式炉气化生产无槽混气炭黑装置工艺参数

项 目	指 标	项 目	指 标
处理量		蒸发塔进油温度	130
载燃气流率/（m <sup>3</sup> /h）（标准）	4480	蒸发塔塔顶温度	125
防腐油流率/（kg/h）	2240	蒸发塔塔底温度	120
温度/℃		气化塔进油温度	400
载燃气预热温度	535 ~ 545	气化塔进载燃气温度	530
对流段油预热温度	130 ~ 160	气化塔塔底温度	380
辐射段油预热温度	405 ~ 415		

续表

项 目	指 标	项 目	指 标
压力/kPa	0.14	火嘴个数	8064
蒸发塔		火房座数	4
气化塔		火嘴总数	32256
火嘴	0.8~1.0	载燃气预热炉/台	1
火嘴孔径/mm		原料油管式加热炉/台	2(其中一台备用)
火嘴与槽钢面距离/mm		蒸发塔/台	1
火嘴与火嘴间距/mm		气化塔/台	1
每个火嘴炭黑产量/(/h)		炭黑收率/%	50
火房	28.8×4.2×3.4	炭黑产量/(kg/h)	1120
长×宽×高/m			

3. 滚筒炭黑

滚筒炭黑的火焰接触面是回转运动的内通冷水的圆筒。原料气的制备方法大体与混气炭黑相同，见图 5-1-59。原料油通过液面自动加料阀将油加入油预热釜 2，煤气经煤气预热管利用烟道气预热到 360℃，然后进入油气化釜 4，与油的气化混合后通过保温的混气管，经放油罐 6，析出少量凝析油后分送到火房的灯管中燃烧。调节阀 3 是煤气直通阀，用以调节油气比。定时把气化釜中的沥青放入沥青冷却罐 5 中冷却，然后放出，这样便避免沥青黄烟污染环境。

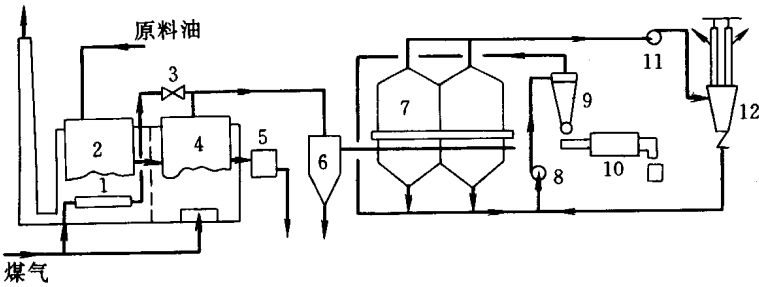


图 5-1-59 滚筒炭黑生产工艺流程

- 1—煤气预热管；2—油预热釜；3—调节阀；4—气化釜；  
5—沥青冷却罐；6—放油罐；7—火房；8—风送风机；  
9—旋风分离器；10—造粒机；11—排气风机；12—排气袋滤器

与混气炭黑的气化装置相比，油气化釜的热烟道气预热了油和煤气，充分利用了余热，节约了燃料，煤气预热温度可达 360℃，提高了台时产量。

生产滚筒炭黑的基本设备如图 5-1-60 所示。混合原料气由铜制混气管上的圆形灯孔喷出，形成鼠尾型火焰，与回转滚筒接触，炭黑沉积在筒面上。滚筒回转到刮刀处，炭黑被刮下，落入炭黑贮斗中，经螺旋输送机送出火房，进入风送系统回收造粒。

灯孔大小、灯孔距、灯孔和滚筒沉积面间距、油气比、煤气压力等影响炭黑的品种和收率。

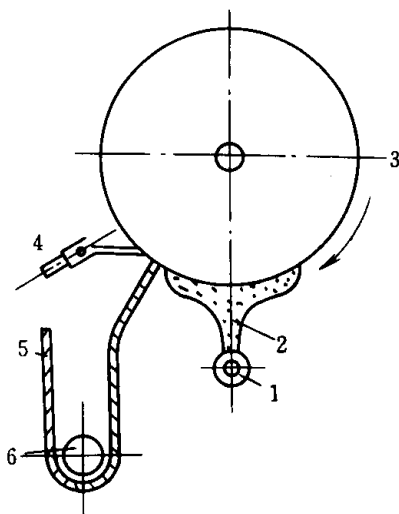


图 5-1-60 滚筒炭黑生产设备示意图

1—输气管；2—火嘴；3—滚筒；

4—刮刀，5—炭黑贮斗；6—螺旋输送机

用不同的原料油（防腐油、重油、页岩油、松香、高馏分油、低馏分油）进行不同工艺条件试验，结果表明，原料油对色素炭黑影响较小，工艺条件对其影响较大。综合考虑成本、产量、质量等因素，以采用防腐油或其混合油作为原料油为好。

改变滚筒速度对炭黑的 DBP 吸收值影响较大。滚筒 5~6r/min，DBP 吸收值  $190 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ ，黑度好，配油易研磨；滚筒静止时，DBP 吸收值  $295 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ ，黑度差，配油不能研磨。

灯孔孔径越小，黑度越好，但灯孔过小，塞孔现象严重。

生产要求煤气压力固定。煤气压力提高到 2400~2600Pa，台时产量下降，煤气单耗上升，不仅炭黑成本高，而且质量不佳。工艺控制煤气压力在 1800~2000Pa。

混气管用  $\phi 28 \times 1.5$ 、 $\phi 55 \times 1.5$  几种规格的铜管制成。

滚筒炭黑生产工艺参数见表 5-1-58。

## （二）炉法炭黑

炉法炭黑生产在炭黑生产中占有绝对优势。用天然气既作燃料又作原料的炉法生

产，称为气炉法。气炉法是本世纪 30 年代第一个工业化的炉黑生产方法。随着天然气成功的远距离输送，天然气综合利用的开发和能源的紧缺，造成气价的高扬，使这类炭黑的生产日趋衰落。用液烃作为原料的炉法生产，叫做油炉法。今天，油炉法炭黑已在很大的程度上取代了气炉法炭黑。

表 5-1-58  滚筒炭黑生产工艺参数

种品黑炭	滚筒炭黑	高色素炭黑
工艺参数		
滚筒直径/mm	φ250	φ250
滚筒转速/（r/min）	5~7	12~14
灯孔径/mm	0.5~0.55	0.45~0.5
孔距/mm	10	10
灯孔与滚筒沉积面间距/mm	50~54	45~50
煤气压力/Pa	1800~2000	1800~2000
煤气流率/[m <sup>3</sup> /（台·h）]	12	10~12
油量/[kg/（台·h）]	4.6	3
油气比/（kg/m <sup>3</sup> ）	0.38	0.25~0.3
炭黑产量/[kg/（台·h）] 炭黑收率 （炭黑/油）/%	2.56 55	1.2 40

1. 气炉法炭黑

天然气在耐火砖砌的反应炉中不完全燃烧即制得气炉法炭黑，其流程如图 5-1-61 所示。

天然气经脱硫、减压和稳压后，通过套管式火嘴箱或导流式火嘴箱进入反应炉。同时，鼓风机将一定量的空气沿切线方向通过火嘴箱送入反应炉。在反应炉内，天然气与空气混合形成旋流。一部分天然气燃烧，放出热量，炉内温度可达 1250~1450℃，另一部分天然气在高温下裂解生成炭黑。炭黑悬浮于燃余气中形成烟气，烟气送入烟道进一步活化后送至冷却塔。在冷却塔中喷入冷却水使烟气温度约由 1000℃降至 350~400℃。冷却后的烟气送入袋滤器收集炭黑。炭黑经筛选和精制后送造粒机造粒，包装成产品。

国外气炉法曾生产过三个品种，即细粒子炉黑、高定伸炉黑和半补强炉黑，现在都可以用油炉法生产的相似品种来取代。目前国内气炉法仅生产一种半补强炉黑，但其粒径较国外同类产品大，结构也较低，细粒子炉黑和高定伸炉黑在国外已淘汰，我国一直没有生产过。

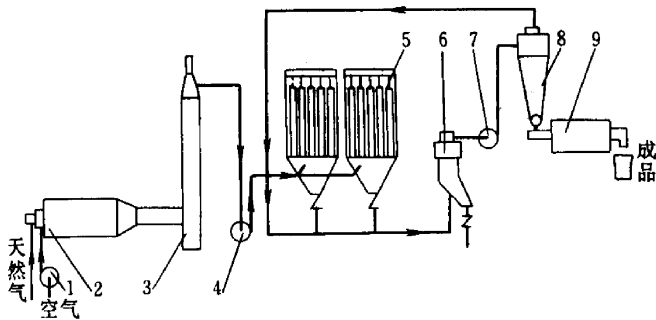


图 5 - 1 - 61 气炉法炭黑生产工艺流程

1—鼓风机；2—反应炉；3—冷却塔；4—排风机；5—袋滤器；  
6—风筛机；7—风送风机；8—旋风分离器；9—造粒机

气炉法炭黑反应炉，炉子外形多为圆柱形，外为钢板焊制的炉壳，内层从里到外用粘土砖和轻质砖砌筑，现也有用耐火浇注料和绝热浇注料代替的。炉膛和烟道的尺寸根据炭黑产率确定。反应炉有单炉头、双炉头和多炉头三种。通常，两个炉头为一组，一个总烟道。炉头装有天然气 - 空气火嘴箱，紧接着反应炉炉膛出口处设置一段由耐火砖或耐火浇注料浇注的较长烟道，用于延长炭黑在高温区的停留时间，起到活化炭黑的作用。一个炉子或几个炉子的气流在烟道中汇集通向冷却塔。烟气进入冷却塔的温度在 950 ~ 1050℃ 范围内，即不喷水或少喷水急冷就可终止炭黑反应。冷却塔喷水降温至 350 ~ 400℃，是为了保证袋滤器的正常使用。

影响气炉法炭黑性质和收率的因素较多，如天然气成分、炉温及烟道温度、空气和天然气比例等。控制空气和天然气比例（通称风气比）是气炉法炭黑生产中最重要 的工艺条件。实际上，炉温也是由空气与天然气量之比来控制的。空气量越多，完全 燃烧的天然气量越多，炉温越高，炭黑收率及单炉能力下降，炭黑粒子变细。当加大 天然气处理量和降低炉温，会提高炭黑的 DBP 吸收值。

气炉法半补强炉黑的主要工艺条件见表 5 - 1 - 59。

表 5 - 1 - 59 气炉法半补强炉黑生产工艺参数

项 目	指 标
空气与天然气比例（风气比）	3.5 ~ 4.5: 1
高温区停留时间/s	4 ~ 6
炉内温度/℃	1250 ~ 1450



续表

项    目	指    标
冷却塔入口烟气温度/℃	950 ~ 1050
冷却塔出口烟气温度/℃	350 ~ 400
袋滤器入口烟气温度/℃	
玻纤滤袋	280 ~ 300
玻纤针刺毡滤袋	220 ~ 250
火嘴箱压力/Pa	1000 ~ 3000
滤袋压力/Pa	900 ~ 1500
炭黑收率/( g/m <sup>3</sup> )	140 ~ 150
碳收率/%	25 ~ 30

气炉法炭黑生产技术近年来实施了两项改进：加油富化和富氧生产。

加油富化是在气炉法炭黑火嘴箱的中心，插入一根带有机械雾化喷嘴的喷油管，向炉内喷入葱油或煤焦油。加油富化提高了产量，降低了成本，取得了较好的经济效益。

富氧生产是以富氧空气代替空气通入反应炉来生产炭黑。炭黑生产需要的是空气中的氧，而空气中的氮气在反应过程中被加热到系统相同的温度，吸收了热量，最后随尾气排出，浪费了热量。富氧生产降低了气耗，可以提高处理量；降低了炭黑尾气的总量，相当于增加了后部收集设备的能力；降低了尾气中的氮含量，相对提高了一氧化碳和氢的含量，使氮氢比适于作合成氨的原料气，实现富氧生产气炉法炭黑联产合成氨。

采用空气生产半补强炉黑，若每吨炭黑耗气 6315m<sup>3</sup>，尾气量 6035m<sup>3</sup>；采用富氧空气（氧含量 33.5%），则每吨炭黑耗气量 4769m<sup>3</sup>，尾气量 1717m<sup>3</sup>，可生产合成氨 2.24t，且尾气不再排放大气，消除了尾气对环境的污染。

采用富氧生产取得较好效益的关键是较低的制氧成本，采用变压吸附制氧装置比采用深冷空分制氧成本低；再者尾气必须利用作合成氨或化工原料气。

### 2. 油炉法炭黑

油炉法生产是炭黑生产最现代的工艺过程。它具有极大的灵活性和经济性。用化学反应方法来评价，炉法过程是利用热氧化分解原理，在一密闭的反应炉中，在高流速、高湍流状况下，连续地制造炭黑。

油炉法生产是把液烃原料喷射到火焰中来制取炭黑的一种方法。又细分为用天然气作为燃料产生火焰的炉法生产，称为油－气炉法；用液烃（油）作为燃料产生火焰的炉法生产，为油－油炉法。

由于油炉法炭黑是当代炭黑工业最主要的生产方法，这个过程将较详细地予以叙述。

(1) 工艺过程

工业规模的油炉法炭黑生产装置（湿法造粒）的工艺流程如图 5-1-62 和图 5-1-63 所示。

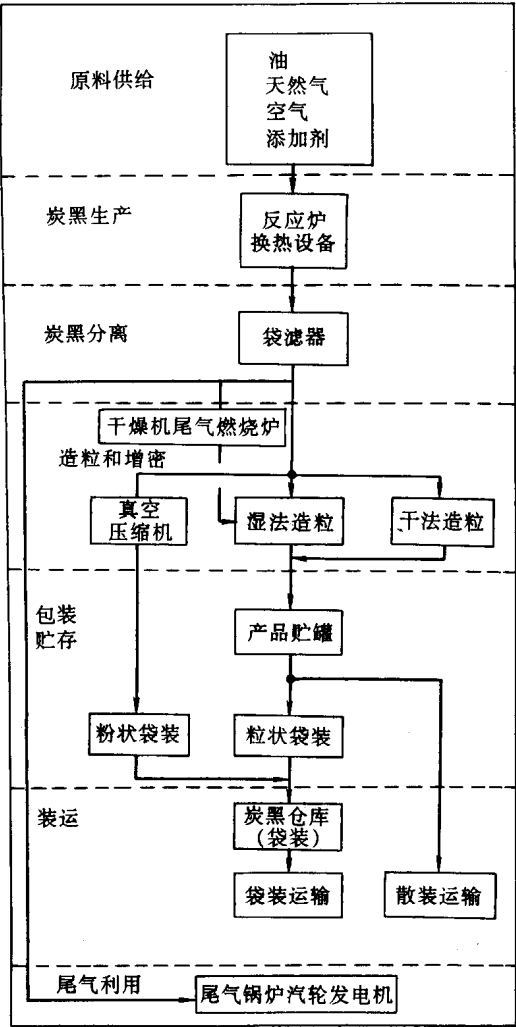


图 5-1-62 炭黑生产装置单元

炭黑生产用燃料、添加剂和经空气预热器 2 预热过的过程空气一起进入反应炉 1 的燃烧段燃烧，产生高温燃烧气体。气体进入反应炉混合段（喉管），高温高速剪切由原料油泵 5 经原料油预热器 3 预热后送至混合段油喷嘴注入的原料油，高温气体和原料油混合后，进入反应炉反应段生成炭黑。从原料油注入后的可调整距离处，喷入由急冷水泵 6 送来的急冷水，终止炭黑的生成并冷却炭黑烟气。在换热设备 2 和 3 进一步冷却后，炭黑烟气直接进入主袋滤器 4。分离出炭黑的尾气，一部分送干燥机尾气燃烧炉燃烧，产生的燃烧排出气作干燥机 10 干燥湿法炭黑的热源，其余的尾气送尾气锅炉作为燃料燃烧，既处理了尾气中的有害气体又回收利用了尾气的能量。由主

袋滤器捕集下来的炭黑进入风送系统经微米粉碎机 7，由风送风机 8 送至收集旋风分离器 19，分离出炭黑的尾气由回流风机 17 送回主袋滤器。捕集下来的炭黑进入粉状炭黑贮罐 20，再进入湿法造粒机 9，与造粒水混合，润湿、造粒后，进入干燥机 10。湿的炭黑颗粒在干燥机内受到来自干燥机尾气燃烧炉的燃烧排出气的加热干燥后，进入斗式提升机 11，带走湿法炭黑水分和炭黑粉尘的燃烧排出气进入排气袋滤器 21，捕集下的炭黑进入生产系统，净化后的气体直接放空。干燥后的炭黑经筛分机 22 分离出大粒子进入不合格品罐 12，其余的炭黑进入磁选机 23。经磁选，分离出的铁磁性物质进入铁锈桶 13，产品炭黑经螺旋输送机 24 送至产品罐 14。不合格品罐中的炭黑，逐渐地由再处理风机送至再处理袋滤器，捕集下的炭黑进入生产系统，分离炭黑后的气体直接放空。产品罐中的炭黑，或由包装机袋装或由火车槽车（汽车槽车）散装。

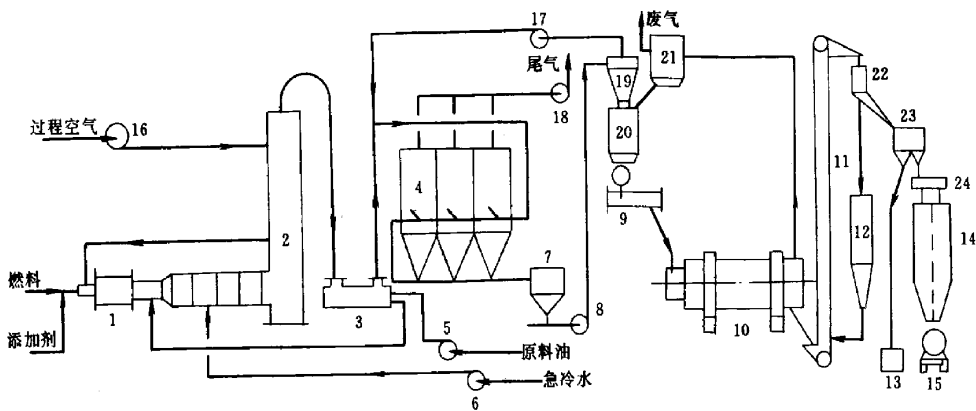


图 5-1-63 油炉法炭黑生产工艺流程

- 1—反应炉；2—空气预热器；3—原料油预热器；4—主袋滤器；5—原料油泵；  
6—急冷水泵；7—微米粉碎机；8—风送风机；9—湿法造粒机；10—干燥机；  
11—斗式提升机，12—不合格品罐；13—铁锈桶；14—产品罐；15—槽车；16—  
主供风机；17—回流风机；18—尾气风机；19—收集旋风分离器；20—粉状炭  
黑贮槽；21—排气袋滤器；22—筛分机；23—磁选机；24—螺旋输送机

不合格品罐中的炭黑与后继生产的炭黑的混合速率，根据炭黑产品的品种和质量偏差的大小来精心控制，以达到处理后全部为合格产品。

(2) 炉法炭黑反应炉

①一般结构 炭黑反应炉是炭黑生产装置的核心设备。

在炉法炭黑生产初期，炭黑反应炉是一个简单的气密性钢制圆筒体，内衬耐火砖构成内径均一的单室炉。接着根据将燃烧与裂解分开，以提高炭黑质量和收率的理论，出现了油-气双室炉和油-油双室炉。双室炉由燃烧室、反应室两部分组成，燃

烧室具有双切向的燃气（油）通道内衬耐火砖的钢制外壳；反应室是内衬耐火砖的钢制圆筒外壳。其典型的炉内径和长度为：燃烧室  $\phi 3A \times A$  + 反应室  $\phi A \times 10A$ 。菲利浦切向反应炉就是属于第一代炭黑反应炉，见图 5-1-64。

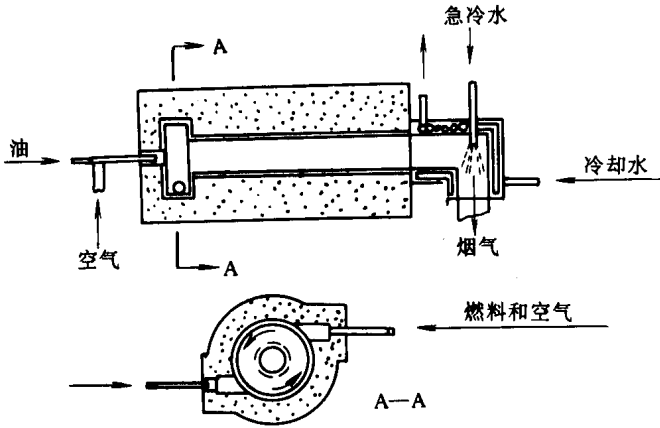


图 5-1-64 菲利浦切向反应炉

1971 年，国际上出现了一系列新品种胎面炭黑，称为新工艺炭黑或改良炭黑。由于它的收率高，性能好，发展相当迅速。这种炭黑是在新工艺炭黑反应炉中生成的。

新工艺炭黑反应炉的问世，才把燃烧与裂解较好地分开，和原用的反应炉相比，其炭黑收率提高 15%，其产品质量和原生产的品种相比，在结构、表面积和原有品种水平相近时，耐磨性能可以达到高一个级别炭黑的水平。

新工艺炭黑反应炉，一般称为第二代反应炉。

燃料完全燃烧，提供合适的总能量，获得最理想的原料裂解率，是炭黑反应的核心。合理燃烧是炭黑反应的先决条件，由反应炉的燃烧段来完成。在混合段实现把原料油保质保量地注入系统和分散。在反应段中完成炭黑生成反应，核心的生成和成长。急冷段中用水急冷，终止炭黑反应。停留段实现急冷水的完全汽化，形成温度均一的炭黑烟气流。

炭黑反应炉的设计，主要包括炉体内部尺寸的确定、喷燃器和油喷嘴结构的选定，耐火炉衬以及炉壳的设计等。虽然任一给定的反应炉可生产出若于品种的炭黑，但各个炭黑制造商还是使用不同的反应炉和不同的反应炉尺寸来生产各种炭黑：

第二代反应炉如哥伦比亚碳公司反应炉；卡博特公司反应炉和炭黑工业研究设计院反应炉分别示于图 5-1-65、图 5-1-67 和图 5-1-67。

第二代反应炉的特征是，原料油在最高流速处由径向从外向内或从内向外喷射。反应炉的第一段是燃烧段，在这里燃料在过剩的过程空气中燃烧。第二段是混合段，在这里注入炭黑原料并与从燃烧段来的热气体尽可能地混合均匀。第三段是反应段，

一小部分原料和从燃烧段来的剩余氧反应，但原料的主要部分裂解成炭黑和排出气。接着是急冷段，反应得到的混合物被急冷水冷却。

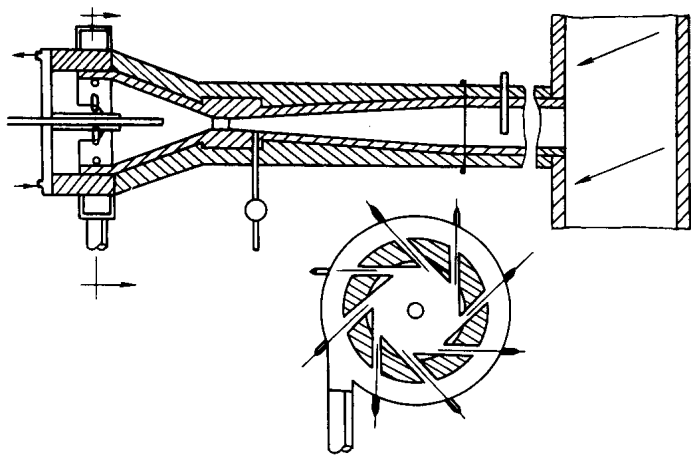


图 5-1-65 文丘里型应炉（哥伦比亚碳公司）

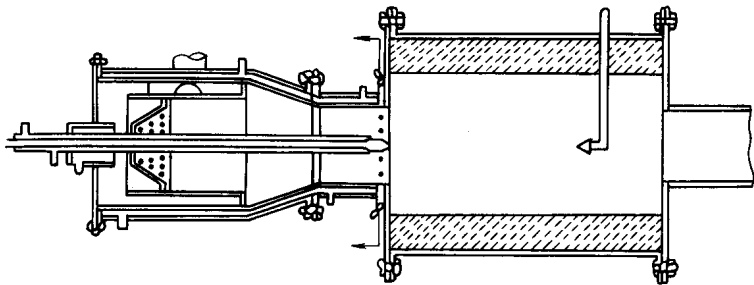


图 5-1-66 燃烧段混合段水夹套式反应炉（卡博特公司）

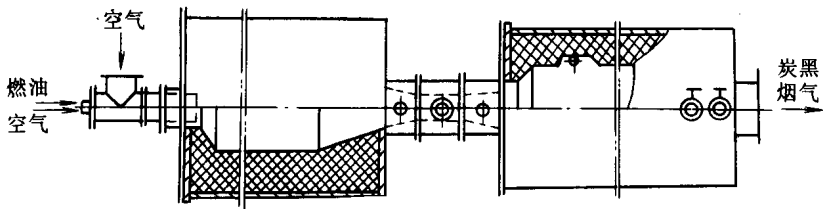


图 5-1-67 CCBI 型反应炉（炭黑工业研究设计院）

1980 年以来，轮胎的改进已不再仅把焦点集中在磨耗方面。其他特性诸如滚动阻力、生热和路面抓着力等有关的节能和安全性的轮胎受到日益增加的重视。因此，对反应炉提出了要有高应变性，能生产具有宽分布的粒径和聚集体尺寸等性质，结构稳定和可控制孔隙度的炭黑，即低滞后炭黑的需求。这个 PIER 型反应炉（图 5-1-68）可以认为是第三代反应炉，它是由菲利浦石油公司改进成功的。

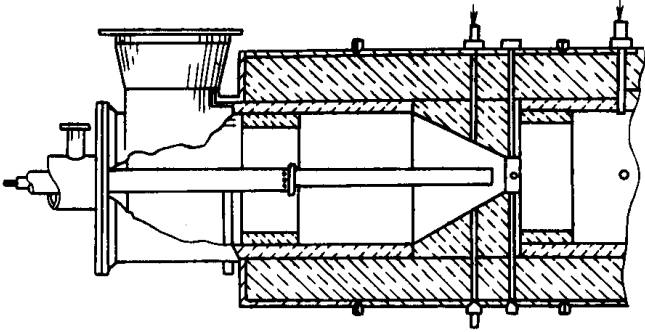


图 5-1-68 PIER 型反应炉（菲利浦/德吉萨公司）

第三代反应炉是生产低滞后炭黑的炉型。它值得注意的特征是原料油已不再仅由最高流速处喷入，根据所期望炭黑的性质，原料可在混合段上游、下游或中游处注入。优先选择原料径向从外向内注入，也可采用附加原料的轴向注入。炭黑性质的进一步变化，可由在不同位置不对称排列的喷嘴注入原料油来得到。有趣的是这些发展没有导致反应炉的进一步的变化，而在不同的炭黑制造商的反应炉结构之间又多了几分相似。

②反应炉炉料 反应炉最内层（即直接接触火焰的层面）采用具有最大耐热性和气密性的耐火材料，次内层用具有较大热阻的耐火材料，外层用绝热材料以减小热损失。

在原料油入炉部位前面，即燃烧段，炉内气氛为氧化气氛；后面，即反应段，为还原气氛。

燃烧段是反应炉温度最高的部位，其最内层的选材要着重考虑耐氧化性高温性能。混合段和反应段，不仅要考虑前部的氧化性，还要考虑后部的还原性高温性能，并要能耐受高速气流的冲刷。

急冷段的选材要充分考虑材料自身的热稳定性和在高温下对还原气氛的抵抗能力。

急冷段后是烟道（停留段），因受空气预热器入口温度的限制，在烘炉和生产中最高温度不超过 960℃，故需充分考虑材料的中温强度。各部位选用的耐火材料需有良好的热稳定性，即良好的耐急冷急热性能。

燃烧段的温度高于 1900℃，甚至超过 2000℃，熔点在 1900℃ 以上的化合物有氧

化物、碳化物、硼化物和氮化物。在氧化性气氛中，氧化物材料可以稳定地使用到甚至接近熔点的温度；而碳化物只能使用于还原气氛中，在较高温度下容易被氧化破坏。氯化物、硼化物介于两者之间。由于炭黑反应炉在高温部位以氧化性气氛为主，所以在炭黑炉高温部位采用氧化物类耐火材料较适宜。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  是目前研究最多的三种。由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  这两种材料价格很高， $\text{Al}_2\text{O}_3$  是目前炭黑行业广泛应用的一种。用  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  耐火料，允许使用温度高于  $1900^\circ\text{C}$ ，当采用  $\text{ZrO}_2$ ，允许使用温度甚至可超过  $2000^\circ\text{C}$ ，但这种材料的使用限于氧化气氛中。

炭黑反应炉，一般最内层炉衬直接接触高温气流，采用含铬质刚玉浇注料，它较刚玉制品具有更优的高温力学性能和抗渣蚀性，次内层用轻质氧化铝空心球浇注料，它在高温下保持优异的绝热性能，外层用轻质隔热耐火浇注料。

混合段和反应段是反应炉最易损坏的部位，尤其是混合段工作条件苛刻。这两部分的内衬可采用  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  结合刚玉浇注料或高纯刚玉砖。高纯钢玉砖纯度高，成型压力大，烧成温度高，除热震稳定性指标外，其他指标均优于浇注料。外层选用氧化铝空心球浇注料。

急冷段采用厚度较薄的刚玉砖砌体，外层用一层轻质隔热耐火浇注料。

③反应炉燃烧热力学 在反应炉燃烧段的反应取决于过程空气、燃料的质量流量和温度以及燃料的组成，因为它们决定了生成气体的流量、组成和温度，所以这些是重要的参数。

燃料/空气比函数是反应炉燃烧热力学的一个关键模型。

$$F/A = f(t_a, t_f, \text{Composi.f}) \tag{5-1-48}$$

式中  $F$ ——燃料质量流量；  
 $A$ ——过程空气质量流量；  
 $t_a$ ——过程空气温度；  
 $t_f$ ——燃料温度；  
 $\text{Composi.f}$ ——燃料的组成。

空气消耗因数  $K$  是对  $F/A$  的一个很好的描述。空气消耗因数  $K$  定义为，燃料完全燃烧消耗的过程空气的总含氧量的百分数。对于气体燃料：

$$K = 100 \cdot f_g \cdot \text{gas/air} \tag{5-1-49}$$

式中  $f_g$ ——化学当量因数， $\text{m}^3\text{air}/\text{m}^3\text{gas}$ ；  
 $\text{gas}$ ——燃料气流率， $\text{m}^3/\text{h}$ ；  
 $\text{air}$ ——过程空气流率， $\text{m}^3/\text{h}$ 。

对于液体燃料：

$$K = 100 \cdot f_s \cdot \text{fuel/air} \tag{5-1-50}$$

式中  $f_s$ ——化学当量因数， $\text{m}^3\text{air}/\text{kgfuel}$ ；  
 $\text{fuel}$ ——液体燃料流率， $\text{kg}/\text{h}$ ；  
 $\text{air}$ ——过程空气流率， $\text{m}^3/\text{h}$ 。

实际上，空气消耗因数在 30% ~ 80% 之间。在用高温过程空气情况下，为避免

燃烧过热，空气消耗因数必须低于 80%，反之若空气消耗因数低于 30%，因为降低了点燃速度，将会导致回火问题。

当用不同的燃料时，K 值可有效地比较燃烧工况，计算排出燃烧段气体的流量、组成和温度。图 5-1-69 示出了空气消耗因数对燃烧生成气体组成的关系。

由过程空气带人的显热和燃料的燃烧热可以估算输入的能量。输入的能量  $H_i$  可由下式计算：

$$H_i = C \cdot \text{air} \cdot T_{\text{air}} + \text{gas} \cdot H_u \tag{5-1-51}$$

式中  $T_{\text{air}}$ ——过程空气量温度，℃；  
 $H_u$ ——燃料气低热值，kJ/m<sup>3</sup>；  
 $C$ ——空气定压比热容，kJ/(m<sup>3</sup>·℃)。

$$C_{600^\circ\text{C}} = 1.357; C_{700^\circ\text{C}} = 1.369; C_{800^\circ\text{C}} = 1.381;$$

$$C_{900^\circ\text{C}} = 1.394; C_{1000^\circ\text{C}} = 1.406$$

作为输入能量的近似值  $H_i$ ：

$$H_i = 1.357 \cdot \text{air} \cdot T_{\text{air}} + \text{gas} \cdot H_u \tag{5-1-52}$$

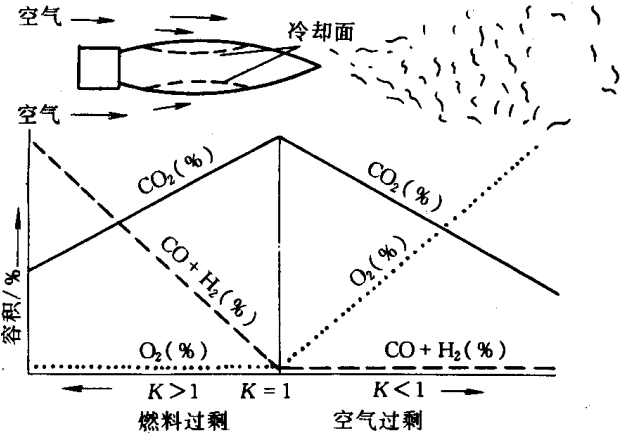


图 5-1-69 无保护层火焰空气消耗因数  
对于燃烧生成气体组成的关系

图 5-1-70 示出了离开燃烧段气体的温度对空气消耗因数和空气温度的关系。从图上看，温度很易超过 2000℃。因为常用的高铝质耐火材料的上限是 1900℃。除非已采取特别预防措施去消散热量外，必须调节过程空气温度和空气消耗因数，以防止过热。

正如上面指出的，燃料类型也可以改变。只要燃料仅含烷烃，在烃的低热值和化学当量因数之间有一个好的关联。经回归分析的出关联式 ( $r = 0.9999$ ):

$$H_u = 4085 \cdot f_g - 3567 \tag{5-1-53}$$

式中  $H_u$ ——燃料燃烧低热值，kJ/m<sup>3</sup>。

联立方程式 (5-1-49)、式 (5-1-52) 和式 (5-1-53)，对于任一给定的燃



料，向燃烧段输入的热量  $H_i$  为：

$$H_i = (1.357 \cdot T_{air} + 40.85 \cdot K - 35.67 \cdot K/fg) \cdot air \quad (5-1-54)$$

在混合段，原料被注入来自燃烧段的高温气流中。在这个区域里，由于截面变化，引起的高剪切力和由于高气流速度引起的高湍流，且两者都因涡动作用而增强。对现代反应炉气体速度的典型值为 0.3 ~ 0.8 马赫。

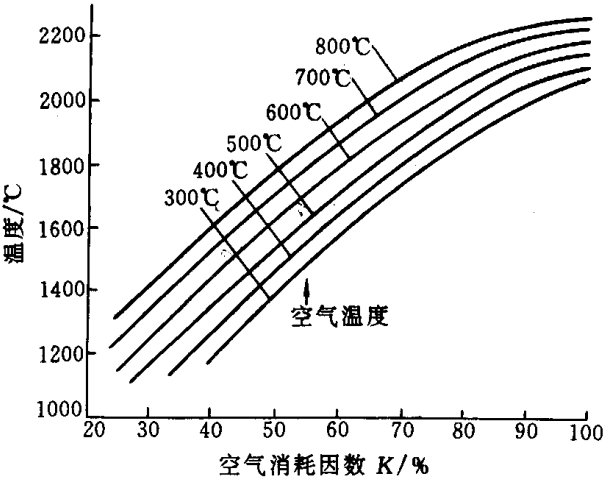


图 5-1-70 离开燃烧段气体的温度对空气消耗因数和空气温度的关系

在反应炉的反应段，用空气消耗因数  $K$  值，也可有效地比较不同原料和裂解工况。

④反应炉的混合段、反应段和急冷段 混合段是反应炉最敏感的部分。它的几何结构对生成炭黑的性质有直接的影响，它的径向截面积决定了反应炉的生产能力。

原料油注入的位置，一些反应炉通过在炉中心安置的喷嘴轴向喷入；另一些反应炉，则在炉的中心或炉壁安置的喷嘴径向喷入，也有轴向和径向喷入相结合的炉型。

炭黑原料油可以在最高流速位置的上游、下游或直接在最高流速处注入，也可以是不同位置的组合。

混合段的进口和出口，不是圆锥形就是阶梯形。

在混合段后的反应段里，原料烃完全雾化和气化。离开燃烧段的气体仍含有一些氧，它的部分原料烃蒸气发生燃烧反应。绝大部分的原料烃蒸气发生裂解反应，它是吸热反应。反应段的温度对于炭黑原生粒子的大小有极大的作用，因此特别重要。

炭黑反应炉内衬耐火材料的耐热性限制了反应炉的最高温度和炭黑粒子的细度。

对于炭黑生产，仅能由汽相烃裂解生成炭黑。若由于过程参数或原料性质的缘故，在它们气化前油滴被裂解，生成污染最终产品的球状焦粒。当液相原料烃碰到反应炉壁时，也能生成焦粒。因此，在反应段发生裂解前，原料的完全气化及良好的流体力学环境是非常重要的。

反应炉的尺寸，主要取决于生产能力和完成炭黑生成反应所需要的停留时间。为了得到期望的停留时间，必须有依据生产的炭黑品种进行调整的能力，这靠沿反应段轴向设置的急冷水喷嘴注入急冷水终止炭黑反应来实现。

在急冷段，主要反应是喷入急冷水，把炭黑烟气温降至  $1000^{\circ}\text{C}$  以下。一般是一组喷嘴在上游终止反应急冷温度在  $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  范围，一组喷嘴在下游控制反应炉出口温度在  $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  范围。反应炉出口温度取决于空气预热器结构和材质所能承受的温度。

不同喷射特性的雾化喷嘴（空心型、锥面型、平面型）可用于注入急冷水，以轴向、径向方式喷入都是可行的。喷嘴的位置间隔、数量和注入的水量提供了细调炭黑质量参数的附加方法。

### （3）热交换器

通常反应炉烟道直接连着热交换器——空气预热器和油预热器等。

在空气预热器里，含炭黑的反应炉排出气（炭黑烟气）被冷却，由主供风机以  $60 \sim 80\text{kPa}$ （表压）供应的过程空气被加热。它通常为列管式热交换器。炭黑烟气走管程，空气走壳程。空气预热器由直径  $50 \sim 100\text{mm}$  的  $50 \sim 200$  根管组成。炭黑烟气的流速要充分高，以防止炭黑沉积在预热管壁上，但压降要小于  $7\text{kPa}$ ，有的空气预热器还采用了特殊的清扫系统以清除管壁沉积的炭黑防止堵管。通常，炭黑烟气温度进口为  $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，出口为  $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，预热后的过程空气温度在  $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$  的范围内。大型炭黑装置常用的空气预热温度为  $650^{\circ}\text{C}$  和  $750^{\circ}\text{C}$ ，更高的预热温度是可能的，但它要求热交换器使用特殊而且昂贵的材料。空气预热器进口设有椭圆形管板和空气冷却层，出口设有带单管膨胀节的固定管板，管间设圆缺形或环形折流板。入口烟气管和出口烟气管的结构使炭黑烟气在列管中的分配尽量均匀，并尽量消除高温和温度变化时产生的热应力，从而提高其热效率和使用寿命。

依据能量节约的观点，获得尽可能高的空气预热温度是恰当的，因为受到反应炉燃烧温度的制约和炭黑性质的限制，空气预热温度有一个上限。

炭黑烟气离开空气预热器的温度最低  $400^{\circ}\text{C}$ 。在它进入炭黑分离单元前，必须进一步冷却到它所能承担的温度  $260 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，通过原料油预热器，或尾气燃烧炉用空气预热器、废热锅炉以及直接喷水等方式来达到。

尾气燃烧炉用空气预热器也是列管式热交换器。从废热锅炉产生的蒸汽可以用于装置的蒸汽自用或其他的加热目的。

如果在一级空气预热器后仅安装一个原料油预热器，喷水附加冷却就不得不成为一个正常的工艺措施了，这将增加炭黑烟气中水蒸气含量，增加袋滤器负荷，减少装置生产能力，降低尾气热值，对生产装置和尾气锅炉的运行都带来一定的不利影响。

原料油预热器通常为卧式回弯头蛇管型，油流经管内，炭黑烟气走管外。原料油通常预热到  $260 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，残碳值和沥青质含量较高的油料预热温度要控制低些，以防止管壁油膜的焦化和增厚甚至堵管。

### （4）炭黑的分离

来自热交换器的炭黑烟气，用袋滤器来分离烟气中的炭黑。目前用得最多的有两种袋滤器，即反吹风袋滤器和脉冲袋滤器。

反吹风袋滤器，滤袋呈圆筒形，直径为 120 ~ 300mm，长度为 3 ~ 10m，滤袋下开口端用弹簧卡环嵌入花板嵌口中，滤袋上封闭端吊在袋滤器顶部滤袋固定架上，使滤袋保持适当的张力。炭黑工业广泛使用硅油、石墨、聚四氟乙烯处理过的玻璃纤维滤袋。

袋滤器压降在 1.3 ~ 2.5kPa。当过滤时，滤袋表面积存一层疏松的炭黑滤饼，因而增加了过滤阻力，减少了气体流量。为了清除滤饼，通常在其他箱体处于过滤状态时，一个箱体由过滤后的气体——尾气通过反吹风机加压后，反吹沉积在滤袋上的炭黑。过滤和反吹在周期性地运行着。

典型的炭黑烟气过滤风速 0.3 ~ 0.5m/min。

脉冲袋滤器，用压缩空气的脉冲力去清扫过滤袋。过滤风速 0.6 ~ 0.8m/min。近来开发的聚四氟乙烯薄膜玻璃纤维针刺毡滤料，过滤风速可达 0.8 ~ 1.1m/min，使用多微孔聚四氟乙烯薄膜滤料离线脉冲袋滤器，可把过滤风速提高到 0.9 ~ 1.2m/min。薄膜滤袋的使用寿命可达 3 年以上，排出的尾气中炭黑浓度 < 18mg/m<sup>3</sup>。

脉冲袋滤器，如果用压缩空气作为清扫介质，空气的量必须限制到与尾气形成的混合物的空气量（氧含量）小于气体爆炸下限的安全范围。

所有类型的袋滤器，从滤袋上清除的炭黑落入袋滤器下锥斗，锥斗中炭黑由螺旋输送机和气密阀排出。

目前国内多先用旋风分离器从炭黑烟气中预分离炭黑再进主袋滤器分离炭黑，这种方式在国外已很少见了。

炭黑烟气中含 40% ~ 50% 的水蒸气，它的一部分来自炭黑反应生成的水，另一部分是由急冷水汽化而成。袋滤器的操作温度必须高于气体的露点温度，并低于滤袋的极限工作温度。

烟气中含有来自原料油的硫转化来的 SO<sub>2</sub>，若低于露点运行，将冷凝成稀亚硫酸雾，腐蚀滤袋织物，加速金属腐蚀并阻碍炭黑流动。烟气露点取决于尾气中的硫含量，并随烟气含硫量的增加而上升，见表 5-1-60。

炭黑烟气是含有 H<sub>2</sub> 7% ~ 14%，CO 9% ~ 16%，CH<sub>4</sub> 1% ~ 3% 的还原性气体，属于有爆炸极限的可燃气体。其爆炸极限因炭黑品种而异。一般，其爆炸下限含氧体积百分数为 4.5%，上限为 18%。经袋滤器滤去炭黑的尾气，作为低热值气体，通过燃烧的方法，除去对环境有害的 CO、CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>。有较高温度的尾气才能有助于燃烧，所以操作温度最好要高些。袋滤器箱壁上有沉积的炭黑，因炭黑的良好绝热性，箱壁温度远低于袋滤中烟气温度，为减缓或防止箱壁腐蚀，要求箱壁温度高于烟气露点温度。玻璃纤维滤袋的允许操作温度最高为 280℃。聚四氟乙烯滤袋的允许温度最高为 260℃，除售价较贵外，这也是阻碍它应用的一个因素。

袋滤器烟气进口温度一般为 260 ~ 280℃。袋滤器要有良好的保温，使箱壁温度高于烟气露点。

表 5-1-60 烟气露点与 SO<sub>2</sub> 含量、水蒸气含量的关系

烟气中 SO <sub>2</sub> 含量/%	0.010					0.003				
烟气中水分含量/%	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
烟气露点/℃	161.7	167.7	171.3	173.9	175.9	148.7	155.3	159	162.2	164.4
烟气中 SO <sub>2</sub> 含量/%	0.001					0.0002				
烟气中水分含量/%	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
烟气露点/℃	137.5	144.5	148.4	151.9	154.3	122.1	129.7	134.4	137.8	140.4

滤袋通常由特殊表面处理的玻璃纤维滤布制造。滤袋使用寿命在操作得当和原料油含硫量较低时可达 2 年以上。净化后尾气的残留炭黑含量，因炭黑品种不同有微小变化，可以达到 5 ~ 18mg/m<sup>3</sup>。

尾气约有 1/3 作为干燥机尾气燃烧炉的燃料，生成气体用来干燥湿法炭黑，其余的作为尾气锅炉的燃料，产生蒸汽，一部分蒸汽自用，但大部分被售出或用来发电。一个现代炭黑厂，能产生约自身消耗电力的 3 倍的电力。通常超出部分卖给地区电网。

炭黑从袋滤器内捕集经气密间进入风力输送管道送到炭黑造粒单元。一般，或用空气或用炭黑烟气作为输送载体。两个系统各有长处。在用炭黑烟气的情况下，从进入主袋滤器的炭黑烟气中取气，风送炭黑至回收旋风分离器，循环进入主袋滤器，这样袋滤器的气密阀不需特别严密，较易保证风送气体高于尾气露点操作，这种输送，称为热烟气风送。当采用空气作为输送载体的情况，可以防止可燃尾气进入造粒工段，炭黑与空气间的反应可能发生在风送系统，这种输送称为开放式空气风送。

炭黑通常用旋风分离器从风送系统中分离，在开放式空气风送系统，为了清除从旋风分离器排出的气体中的炭黑，须增设一个风送袋滤器；而在热烟气风送情况下，因尾气循环返回主袋滤器，就不会有上面的麻烦。

(5) 炭黑精制

炭黑含有少量的固体污染物如焦粒、硬渣、耐火材料碎末和铁锈等。最有效除去固体污染物的设备是硬渣分离器，它是利用炭黑和固体污染物不同的沉降速度来分离的。用转动体产生高离心力，调节转动体的速度和辅助空气量，在一个较宽的范围内改变来有效地分离出炭黑中硬渣。用微米粉碎机把炭黑中的固体污染物粉碎到 325 目以下，达到不影响在橡胶制品中应用的程度。用自动清洗的磁选机分离出以铁锈或以金属擦损物形式存在的铁磁性污染物。然而为了减小铁锈生成的可能，多数炭黑工厂增加了不锈钢和其他抗锈材料的应用。

(6) 造粒和增密

从微米粉碎机风送后分离出的疏松炭黑含有相当可观的气体，密度很小（40 ~ 50kg/m<sup>3</sup>），因此，在作为产品出售前必须进一步增密。增密的程度和方法取决于炭黑的用途。

在粉状炭黑贮罐里设置一个搅拌器。它的缓慢搅动，起到初级增密作用，而且通过搅拌器下的可调气密阀保证一定流量的炭黑进入后续增密过程。为了达到稳定生产，需维持进入粉罐的炭黑和排出的炭黑相平衡。它用粉罐的料位计或电子秤称重作

参数,调整气密阀的转数来实现。

粉状炭黑增密形式最多的是真空增密。炭黑通过一个多微孔可透滤的滚筒上方,滚筒里抽真空,还有一个滚筒与可透滤滚筒平行并留有一定间隙,两滚筒相对转动,炭黑通过其间达到增密效果。对于要求以粉状形式很易分散的色素炭黑,主要采用这种方式增密。

较高的炭黑增密用造粒方式得到。炭黑造粒有干法造粒和湿法造粒两种形式。

干法造粒是将炭黑连续通过一个旋转圆筒,使粉状炭黑因其物理附聚力而成为球状颗粒。干法造粒设备简单,造粒成本低,耗能少,但粒子强度低,在散装输送中粒子易破坏,不利于橡胶厂的炭黑气力输送、罐贮和密炼机加料。干法造粒,炭黑结构越高造粒越困难。按一定比例回流粒子炭黑作为“种子”,与新加入的粉料一起造粒,以提高造粒能力。

湿法造粒是将炭黑同一定比例的造粒水混合,在搅齿式湿法造粒机中,经混合、润湿和搅拌,成粒后再经干燥,除去其中水分,成为粒状炭黑产品。这种方法粒子坚固度好,可散装运输,以减少炭黑在运输和使用过程中的污染,便于生产贮运和使用过程的机械化和密闭化,改善劳动条件,同时也便于增加后处理在线化的调节手段。湿法造粒虽然设备复杂,似乎能耗大,成本高。详细的经济评价表明,湿法造粒比干法造粒使炭黑成本提高8%,但从包装(散装运输,节约包装袋)、运输费和减少炭黑污染损失等方面的节约相当于炭黑成本的10%,可见还有少许经济效益。

湿法造粒机,筒体内径为0.5~0.7m,长度约3m。在机中心安有直径为0.2m的转轴,沿着轴向螺旋排列着搅齿,搅齿与筒壁距离为1.5~12mm。这个轴以400~700r/min旋转。造粒水通过沿造粒机轴向不同位置的喷嘴注入造粒机内。水/炭黑比,对于大部分炭黑大约为1:1。借助于搅齿的机械作用,形成直径0.5~2mm的湿粒子。如果需要,加入一定比例的粘结剂,比如精蜜、木质素磺酸盐来提高粒子的强度。

因为水/炭黑比影响粒子尺寸和增密程度,这个比值是控制湿法造粒的一个主要参数。

对于同一种炭黑,随着水/炭黑比的加大,造粒机功率在增加。当水/炭黑比过小时,则颗粒易碎,甚至不成粒。在一适宜水/炭黑比条件下,炭黑成粒状况良好。水/炭黑比过大,造出的粒子过软,并增大了干燥机的负荷。造粒机的功率对水/炭黑比很敏感,故用造粒机的功率来决定进入造粒机的水量。当水量增加时,功率增加,功率变送器将这一信号送到控制器,经负荷反馈,由控制器送一信号到造粒水流量调节器来降低水量,使造粒水紧跟造粒机功率的变化,使炭黑粒子状态得到稳定的控制。用湿法造粒功率与造粒水流量的串级调节来保持水/炭黑比的恒定。水/炭黑比主要取决于炭黑的DBP吸附值。

离开湿法造粒机的湿粒子进入干燥机,经干燥除去水分,使炭黑加热减量在2.5%以下,得到最终的粒状产品。

干燥机的主体为一卧式回转圆筒(转鼓)。转鼓的两端与静止的进口、出口端密封配合。转鼓一端以链轮方式转动,另一端安有滚圈把转鼓架在托轮上。转鼓除了传动部分外,用一耐火材料砌筑的烤箱罩上。炭黑尾气在干燥机尾气燃烧炉中燃烧产生约1100℃热烟气,进入烤箱,经转鼓壁间接加热湿炭黑后,由转鼓另一端的开口进入转鼓内,与湿炭黑直接接触,进行传质传热干燥。

转鼓内壁设有许多抄板,随着转鼓的转动,把炭黑粒子抄起,再撒落下来,增加

炭黑粒子与热气流的接触，以提高干燥效率。

干燥机的处理量取决于转鼓的直径、长度、运行条件、物料与气流的流向等因素。现在有处理量 2~4t/h 炭黑的干燥机，其直径 2~3m，长度 15~20m，转速 2~6r/min。

干燥机出口炭黑温度控制在 180~240℃ 范围内（高于热气流的露点），既要完成最终干燥，又要控制稍低的温度，以减少炭黑表面的氧化反应。

另外，还出现了“加油造粒”。加油造粒对于干法造粒炭黑和湿法造粒炭黑两者都可以实施。在造粒期间，把 1%~10% 的油加到炭黑中，油湿润了炭黑的表面，在后续的应用中，有利于炭黑的分散。

### （7）炭黑的贮存和包装

来自干燥机的完成干燥的湿法造粒炭黑，由斗式提升机经筛分机筛分，炭黑大粒进入不合格品罐，产品炭黑进入磁选机。炭黑在磁选机中除去炭黑中的铁磁性物质后，经输送带或螺旋输送机输送到单一或多格的炭黑产品贮罐。贮罐容量在 100~1000t 范围。

产品贮罐中的炭黑，由高速自动包装机包装成 20kg 的袋，每层平放 5 袋，堆放 5 到 10 层，在装货托板上，外用聚乙烯薄膜包装，红外线照射紧缩，准备运输。一些炭黑工厂也有用 500kg 或 1000kg 大袋包装和运输的。还有一些工厂用容积 20t 和 45t 的汽车槽车或火车罐车散装运送到炭黑用户。

## （三）乙炔炭黑

乙炔炭黑（或称乙炔黑），正如其名称那样，是由乙炔为原料制成的炭黑。乙炔炭黑曾有下列三种已工业化的制造方法。

①不完全燃烧法 是一种类似于天然气槽法炭黑的制造方法。因炭黑收率很低，表面含氧基因多，其导电性能不好，现在一般不采用。

②爆炸法 将乙炔气压缩到 0.3MPa，在高温火花下引发、导致强烈的爆炸反应，使乙炔裂解为炭黑。因难于控制，设备和操作较复杂，已很少采用。

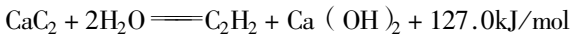
③热裂法 在预热过的裂解炉中，导入乙炔气，隔绝空气热裂分解，生成乙炔炭黑。由于乙炔裂解是放热反应，故此过程可以继续运行，乙炔热裂解技术 1925 年在加拿大开始实现工业化。由于热裂解法收率高，设备简单，工艺操作容易，所以被广泛采用。

### 1. 工艺流程和设备

热裂法乙炔炭黑生产过程由乙炔气制备工序、乙炔裂解、炭黑收集、压缩和包装工序和制氮设施等组成。

工业制取乙炔，有电石法（分湿式和干式）、甲烷裂解法和炔类裂解法等，等离子法正在研究之中。其中电石法制乙炔，具有产品纯度高，工艺流程短，易操作等优点。目前国内乙炔炭黑工厂均采用湿式电石法制取乙炔气。

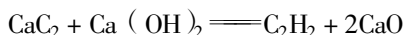
将电石加入乙炔发生器中，与水反应即得乙炔气。其反应如下：



即纯电石 1kg，理论需水 0.5625kg，生成 0.406kg（0.35m<sup>3</sup>）乙炔气，1.156kg 熟石灰，放出 1068.7kJ 的热量。

水量不足，电石分解可能使反应区的温度上升很高。如温度超过 2000℃，由发

生下述反应：



反应生成的氧化钙在电石块上形成密实的外皮，致使电石块淤积并产生剧烈的过热现象。过热温度可达  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，这时乙炔气有可能燃烧，乙炔-空气混合气也就会随即爆炸，所以这种过热现象是危险的。故在乙炔气的制备中要充分保证水的用量。

从乙炔发生器出来的乙炔气，绝对压力为  $7 \sim 9\text{kPa}$ 。乙炔气经冷却、洗涤净化、汽水分离进入气柜供乙炔炭黑生产用。热裂法乙炔炭黑的工艺流程如图 5-1-71 所示。

来自乙炔气柜的乙炔气，经阻火器、水封、孔板流量计，由乙炔气嘴进入裂解炉中。隔绝空气裂解生成乙炔炭黑和氢气。在裂解炉倒锥上部引进由后部返回的低温富氢尾气，截焰冷却，终止炭黑反应。炭黑和氢气由炉底排出，经带水夹套的螺旋输送机边输送边冷却，经两级螺旋输送机后，炭黑进入研磨机，磨碎粗粒，除去焦块。由输送风机经除渣器送入串联的两级旋风分离器，捕集下的炭黑经各自的贮斗，由气密阀排出。由二级旋风分离器蜗壳排出的富氢尾气经脉冲袋滤器进一步捕集炭黑后，一部分经氢气回流管返回裂解炉；其余部分送至燃烧或其他综合利用装置，也有的工厂直接排放。

由两级旋风分离器气密阀和脉冲袋滤器气密阀排出的炭黑经螺旋输送机，进入螺旋压缩机压缩，然后以每袋  $5\text{kg}$  包装成产品。由螺旋压缩机抽出的气体经水环真空泵排入大气。

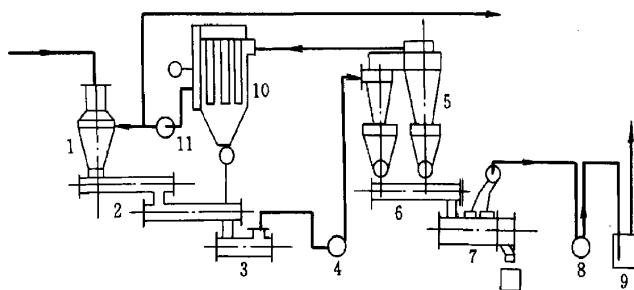


图 5-1-71 乙炔炭黑生产工艺流程

- 1—裂解炉；2—螺旋输送机；3—研磨机；4—风机；5—  
旋风分离器；6—螺旋输送机；7—螺旋压缩机；8—水环式  
真空泵；9—气、水分离器；10—脉冲袋滤器；11—风机

炭黑在螺旋压缩机中，脱掉炭黑中的空气并进行压缩，以达到 50% 或 100% 的压缩品即为最终产品。如压缩前的粉状乙炔炭黑的视比容为  $33.4\text{cm}^3/\text{g}$ ，50% 压缩品为粉状炭黑视比容的  $1/2$ ，即  $16.67\text{cm}^3/\text{g}$ ；100% 压缩品为 50% 压缩品视比容的  $1/2$ ，即  $8.32\text{cm}^3/\text{g}$ 。

裂解炉结构如图 5-1-72 所示。乙炔气经乙炔气嘴进入裂解炉。炉内裂解段衬以  $90 \sim 100\text{mm}$  厚的石墨砖，炉外用水冷却以保护炉衬，并带走部分多余的热量。裂解炉内装有环形刮刀及乙炔气嘴捅焦器，以  $1\text{次}/\text{min}$  的频率作上下往复运动，刮掉附聚于炉壁上的炭黑，捅掉乙炔气嘴头部形成的焦块。炉内设备、刮刀和乙炔气嘴均

设有水冷夹套冷却。炉温以保持在  $1800^{\circ}\text{C}$  左右为宜。炉温过高，产品性能下降；炉温过低，又可能终止裂解反应。

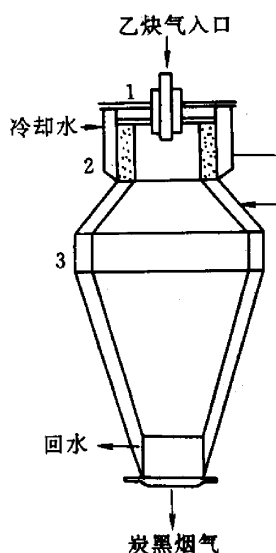


图 5-1-72 乙炔裂解炉结构

1—乙炔气喷嘴；2—石墨

砖；3—水冷夹套

螺旋压缩机是生产中的重要设备，如图 5-1-73 所示。产品经输送段螺旋 2 送入压缩段螺旋 3 进行一次压缩，压缩段轴上镶的一个圆形外套，外径由小逐渐变大，锥形套上安有螺距由大逐渐缩小，外径相等的螺旋叶片，随着螺旋轴的转动，乙炔炭黑的体积由大变小，被送往出料喇叭口 4，喇叭口 4 内塞有一个可调位置的顶锥 5。调节顶锥与喇叭口的相对距离，对乙炔炭黑进行二次压缩，排出的压缩成品包装成产品。压缩出的气体由分布在压缩段筒体上的抽气口，经水环式真空泵抽走。

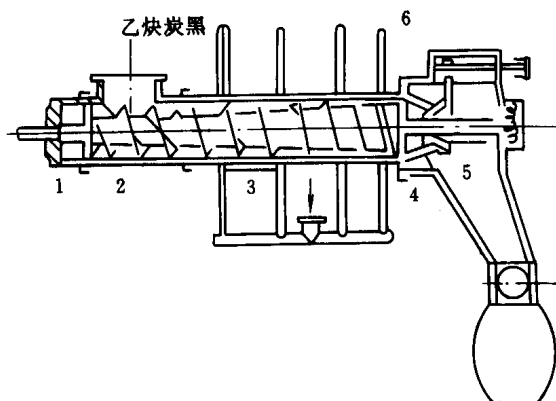


图 5-1-73 螺旋压缩机结构

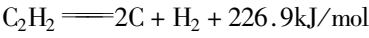
1—压缩机壳；2—输送段螺旋；3—压缩段螺旋；

4—出料喇叭口；5—顶锥；6—真空抽气管



2. 生产的理论和工艺条件

乙炔气裂解为乙炔炭黑，其反应式如下：



乙炔炭黑生产的技术特点是：①裂解炉有极高的反应热强度（ $10.3\text{kJ}/\text{dm}^3$ ），比其他火焰制取炭黑的热强度大 10 倍以上；②反应生成烟气有极高的炭黑浓度约  $1070\text{g}/\text{m}^3$ （标准），比其他生产方法得到的炭黑浓度高 10 倍以上。

在工业生产中，由于热强度极高，可使温度高于  $2500^\circ\text{C}$ ，这样的高温还原火焰，需要裂解炉内衬碳质（石墨）耐热层。一旦裂解炉内部预热温度超过  $800^\circ\text{C}$ ，通入乙炔后就开始裂解过程。因裂解是放热反应，炉温将逐步上升。为防止超温而引起生成的乙炔炭黑石墨化，炉温需控制在  $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ 。这样，就需及时地把多余的反应热移走，保持炉温恒定，故裂解炉必须设有水冷夹套。

极高浓度的炭黑冷却终止反应和从炉中排出与输送是乙炔炭黑生产的另一个技术困难。问题是用何种气体稀释，完成截焰冷却并利用其排出和输送。

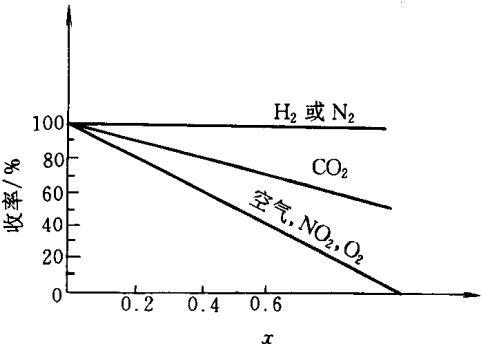
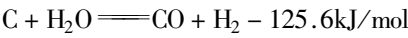


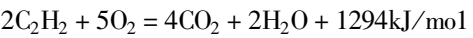
图 5-1-74 用各种气体稀释乙炔  
气体同炭黑收率的关系

实验表明图 5-1-74，引入含氧气体，明显影响炭黑收率，而  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  对收率无影响，乙炔炭黑尾气富含氢气，故可将它部分回流到裂解炉中部以完成截焰冷却，并稀释烟气中的炭黑浓度以便进行气力输送。炭黑收率主要受到乙炔气体中水蒸气的影响。在热裂解反应时也附加有水煤气反应：



碳化钙加水生成乙炔气，如在使用前不进行气水分离，一般将含有  $2\% \sim 3\%$  的水分。由于水分的存在，会使炭黑收率降低  $2\% \sim 3\%$ ，这说明引入乙炔气中的水分是影响收率的重要因素。

当裂解炉内或乙炔气内有微量的氧（空气）时，还附加了乙炔气的燃烧反应：



从图 5-1-74 也能看出，裂解炉漏进空气对炭黑收率的影响。

理论计算，生产 1kg 乙炔炭黑需 1.0839kg 乙炔气（0.9325m<sup>3</sup>），产生 0.0839kg 氢气（0.9325m<sup>3</sup>）。

推算到化学纯电石，生产 1kg 乙炔炭黑需 2.66kg 化学纯电石，0.527kg 水，产生 3.0844kg 氢氧化钙。

工业生产每吨乙炔炭黑需电石 3.5～4.2t。电石消耗取决于电石的等级，即电石的发气量（纯度）和粒度，乙炔发生器的效率和裂解炉的转化率等因素。乙炔炭黑生产用原料气、尾气的组成，见表 5-1-61；生产工艺参数见表 5-1-61。

乙炔发生器制乙炔气的原料电石属于甲类火灾危险性物品。乙炔生产属于甲类生产。

乙炔气是一种易燃易爆气体，乙炔在高温（550℃以上）、加压到 0.25MPa 和有某些杂质存在时，能发生爆炸分解，爆炸速度可达 1800～3000m/s，爆炸气浪压力比原压力提高 11～13 倍。因此在乙炔炭黑生产过程中必须注意采取充分和有效的防火防爆措施。

表 5-1-61 乙炔炭黑生产原料乙炔气和尾气的组成  
单位：%（体积分数）

别类体气	原料乙炔气	尾 气
组成		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	96～97	—
H <sub>2</sub>	—	80～92
N <sub>2</sub>	1.9～2.0	3.2～17
CH <sub>4</sub>	—	0.5～2.9
O <sub>2</sub>	0.9	0.5～0.9
CO	—	0.1～4.4
CO <sub>2</sub>	0.2	0～0.3
H <sub>2</sub> O	0.2～1.0	2.1～12

表 5-1-62 乙炔炭黑生产工艺条件

工 艺 条 件	数 据	工 艺 条 件	数 据
乙炔气进气压力/Pa	0±1000	炭黑产量/（kg/h）	140～160
乙炔气处理量/（m <sup>3</sup> /h）	140±160	裂解炉炉温/℃	1600～1800
循环气进炉压力/Pa	0±1100		

（四）热裂法炭黑

热裂法炭黑是现有炭黑品种谱系中表面积最低和粒径最大的一类：氮吸附表面积

$(6 \sim 14) \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，粒径  $130 \sim 470 \text{ nm}$ 。其含氧量很少而结构也很低。这类炭黑实际上没有结构，基本上是单个球形粒子组成。

热裂法炭黑是烃类原料在无氧（隔绝空气）无火焰的条件下，热裂解而成。以天然气或焦炉气为原料但也有以重质液烃经气化后作为原料进行生产的。先通入空气和燃料气，在炉内燃烧并加热格子砖，然后停止通空气和燃料气，用格子砖蓄存的热量裂解通入的原料气而生成炭黑这样周而复始地循环操作。

热裂法炭黑的生产工艺流程见图 5-1-75。

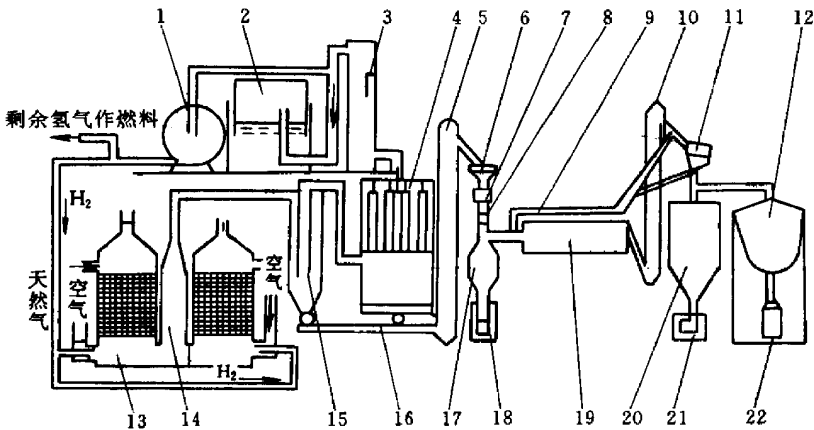


图 5-1-75 热裂法炭黑工艺流程

- 1—氢气鼓风机，2—氢气贮罐；3—氢气洗涤塔；4—袋滤器；  
5，10—斗式提升机；6—振动筛；7—磁选机；8—微粒粉碎机；9—皮带运输机；11—粉尘和过大粒子分离器；12—散装贮罐；13—裂解炉；14—冷却塔；15—旋风分离器；16—螺旋输送机；17—带搅拌器的贮罐；18—粉状炭黑装袋机；19—造粒机；20—袋装贮罐；21—粒装炭黑半自动包装机；22—散装槽车

反应工段有两台内衬耐火材料的裂解炉，炉内用耐火砖砌成花格，构成方型通道。反应炉直径  $3.7 \sim 4.6 \text{ m}$ ，高  $7.6 \sim 10.7 \text{ m}$ 。两台炉子于循环操作，一台炉子处于蓄热周期时，另一台则处于生产周期，反应亦然。这样，连续的带有炭黑的烟气连续的排往后部设备。在蓄热周期的炉子，燃料气与空气消耗因数略小于 1 的空气，经炉体上部的燃烧—喷射器进入炉内，进一步完全燃烧，热能蓄存在炉内格子砖中，燃余气预热原料气后，经烟道放空。当炉子升温到  $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$  后，燃烧—喷射器停止燃料气和空气的供给，完成蓄热周期。原料气经燃烧—喷射器进入炉内，依靠炉内蓄热，高温裂解生成炭黑和氢气。由于裂解是吸热反应，格子砖冷却到  $800^\circ\text{C}$  时，停止供原料气，完成生产周期。上述过程是由分散型控制系统（DCS）来完成其蓄热周期和生产周期的互换。一般蓄热周期和裂解周期各  $5 \text{ min}$ ，即一个蓄热—裂解周期为  $10 \text{ min}$ 。生产周期从裂解炉排出的带有炭黑的气体经冷却塔喷水降温，经旋风分离器、袋滤器捕

集炭黑，收集下来的炭黑由螺旋输送机输送，经提升、筛分、磁选，再经造粒后包装。粉状炭黑经螺旋压缩机压实后包装。

英国一家工厂用重质液烃（与油炉黑生产相同的油类）来生产中热裂法炭黑。工艺操作除以下几点差异外，均与上述过程相似。其差异是，油既用作蓄热的燃料又用作生产的原料；在生产周期中油和水蒸气混合以促进气化。裂解炉的整个操作程序为，蓄热 2.5min，生产 2.5min，吹扫 1min。从炉内排出的炭黑烟气，经冷却由旋风分离器分离炭黑和尾气后，残留在尾气中的炭黑由水洗涤塔除去，含水炭黑浆再经喷雾干燥回收炭黑，尾气用作锅炉燃料或它用。收率一般为原料油质量的 70% ~ 80%。

袋滤器排出的富氢尾气，经冷却、脱湿、加压用作裂解炉蓄热周期的燃料气送回裂解炉中。多余的尾气进入气柜，可用作锅炉燃料或其他用途。

生产细热裂法炭黑，每单位体积的天然气（原料气）用 2 倍的富氢尾气稀释、生产的炭黑比中热裂法炭黑具有较小的粒径和较高的表面积，但目前已不生产。

生产中热裂法炭黑，天然气直接作为原料不必稀释。生产不污染的中热裂法炭黑，炉温要稍高，进料速率要低，延长炭黑炉内停留时间，以便更完全地除去沉积在炭黑表面的重质芳烃，除去芳烃导致的炭黑表面污染。

当生产周期终了时，停原料气，短时间不进空气，仅开富氢尾气吹扫沉积在格子砖上的炭黑，然后再进空气，开始蓄积周期，这样可提高炭黑收率。

中热裂法炭黑的收率为 0.28 ~ 0.32kg/m<sup>3</sup> 天然气，细热裂法炭黑的收率则稍低。热裂法炭黑生产过程的原料气和尾气组成见表 5 - 1 - 63。

表 5 - 1 - 63 热裂法炭黑生产的原料气和尾气组成

单位：%（体积分数）

别 类 体 气 组 成	原料气	尾 气
甲烷	93.6	6.0
不饱和烃	0.7	1.0
一氧化碳	—	1.1
二氧化碳	0.4	0.9
氢	0.3	85
氮	5.1	6.0

热裂法炭黑的生产过程与其他炭黑生产过程相比，其品种适应性较差。可用改变燃料气、原料气的进气流率，改变进气点的位置，或通过改变格子砖的空间排列（格子砖间隙越小，生产的炭黑粒子越细）来生产不同品种。高度均一性的产品可用严格控制裂解炉燃料气、空气和原料气的进气流率，严格控制蓄热 - 生产周期等措施来达到。近年来，由于天然气价格上涨，英国有用油炉法生产类似于热裂法炭黑的低表面积大粒子炭黑的工业化装置。

## 第四节 炭黑在橡胶工业中的应用

炭黑是橡胶工业的重要补强原材料，它能赋予橡胶制品以一系列优异性能，尤其在合成橡胶制品中，更是不可缺少的原材料。纯橡胶轮胎磨耗寿命不足 5000km，而加入 50 份左右适宜品种的炭黑后，其磨耗寿命可达 5 万 km 以上。纯硫化合成橡胶，如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶等的拉伸强度只有 2MPa 左右，实际上没有多大应用价值，而配合了炭黑后，拉伸强度可提高 10 倍左右。可以说，没有炭黑就不可能有今天的汽车运输和航空事业。在橡胶中炭黑的平均用量为 40% 左右，而炭黑总产量的 90% 以上用于橡胶工业，炭黑工业是在橡胶工业发展的基础上发展起来的，而橡胶工业的发展也离不开炭黑工业的贡献。

炭黑是橡胶的重要的补强剂。所谓补强剂，是指能提高硫化胶的耐磨性、撕裂强度、拉伸强度等特性的橡胶配合剂。炭黑对于橡胶的补强性是由于炭黑粒子表面和橡胶分子链之间相互作用的结果。这种作用一个是物理作用，一个是化学作用。以范德华力形式表现的物理吸附虽然较弱，但由于炭黑比表面积相当大，而且能被橡胶分子所“湿润”，所以，这种物理吸附是构成炭黑补强作用的一个重要因素。当然，化学吸附对于补强性具有更重大的作用。因为炭黑边缘有缺陷的地方具有较大的活性点，数量虽然不多，但是具有较强的吸附能力或化学反应能力，因此可以形成炭黑和橡胶之间的牢固结合。实际上，橡胶的补强性是一个极其复杂的问题，不仅与炭黑和橡胶的基本性质有关，也与橡胶加工条件有关。如何提高炭黑对于橡胶的补强性，这是人们极为关注的问题，应从理论上和实践上加以探讨解决。

### 一、炭黑对橡胶的补强机理

炭黑对于橡胶的补强作用，是由炭黑所特有的基本性质所决定的。

已知炭黑粒子越细，补强性能越好，实验证明，炭黑比表面积大于  $50\text{m}^2/\text{g}$  ( $\text{N}100 \sim \text{N}400$ ) 时，才能表现出较好的补强性。因为只有当炭黑粒径在 50nm 以下时，才能小于硫化胶交联点间链段的长度，橡胶分子才能充分吸附在炭黑粒子表面上，两者牢牢地结合在一起（图 5-1-76）。炭黑聚集体形态与吸留橡胶含量有关，吸留橡胶的存在使炭黑的有效容积增大，因此，炭黑结构越高，胶料定伸应力越大。另外，炭黑表面活性的高低，表明了炭黑对橡胶亲和力的大小，因而直接影响到补强性能。

关于炭黑对橡胶补强机理，过去人们作过许多研究，提出了许多补强理论，力求说明橡胶和炭黑的相互作用机制。例如，基于炭黑聚集体的流体力学作用的 Goth - Gold 公式；基于被吸藏在复杂形状的炭黑聚集体内的“吸留橡胶”的作用；基于炭黑

表面活性和聚集体形态学特性的“结合胶”行为；基于炭黑的含氢量及表面能的表面化学特性；基于聚集体间距离的“填料网络”理论；基于最先进的分析仪器对于炭黑表面微细构造的新发现等等众多补强理论观点，下面将分别加以介绍。

今后随着橡胶补强理论研究的深入和炭黑生产技术的发展，在改进炭黑三大基本特性的基础上，加上形态学特性和表面微细构造的控制，可以预计，炭黑的使用性能将更加提高，以满足橡胶工业日益发展的需要。

### （一）流体力学作用

古典的炭黑补强理论认为，炭黑的补强性能是由于炭黑粒子的流体力学相互作用产生的，亦即炭黑的容积效应产生的。炭黑分散于无定形橡胶中，可看作是胶体微粒悬浮于流体连续相中，其最基本的效应就是增加橡胶基体的粘度，炭黑混炼胶的许多力学性质都和炭黑的增粘作用有关。炭黑混炼胶的粘度可用 Grth - Gold 公式表示如下：

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5C + 14.5C^2) \quad (5-1-55)$$

式中  $\eta$ ——炭黑混炼胶粘度；  
 $\eta_0$ ——橡胶本身粘度；  
 $C$ ——炭黑体积比。

炭黑对于混炼胶弹性模量的影响，也可用类似于 Gugh - Gold 公式的下式表示：

$$E = E_0 (1 + 2.5C + 14.5C^2) \quad (5-1-56)$$

式中  $E$ ——炭黑硫化胶弹性模量；  
 $E_0$ ——纯硫化胶的弹性模量；  
 $C$ ——炭黑体积比。

然而，该公式对于具有高比表面积和高结构的活性炭黑来说不太适用，活性炭黑胶料的强度要高得多，所以用流体力学理论来描述炭黑的补强作用需要进一步完善。

### （二）结合胶

将炭黑混炼胶浸渍在某些溶剂，如苯、汽油等之中时，本来可以完全溶解的橡胶却有一部分变得不能溶于该溶液中了，好象被局部硫化了一样。由于这种不溶橡胶是沿炭黑表面吸附形成的，所以将这部分橡胶称为“结合胶”，而将炭黑和橡胶的复合体叫作“炭黑凝胶”，其模型如图 5-1-76 (b) 所示。

结合胶的生成有两个原因，一是橡胶大分子链在炭黑粒子表面上的物理吸附，要同时解脱所有被炭黑吸附的大分子链并不是很容易的，只要有一、二个被吸附的链节没有除掉，就有可能使整个分子链成为结合胶；第二个原因是吸附在炭黑表面上的橡

胶分子链与炭黑的表面基团结合，或者橡胶在加工过程中经过混炼和硫化产生大量橡胶自由基或离子与炭黑结合，发生化学吸附，这是生成结合胶的主要原因。

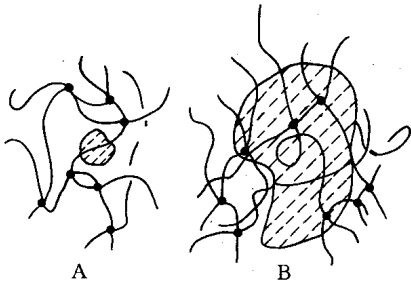


图 5-1-76 (a) 炭黑粒径与交联点

间链段相差较大的状态

A—粒往远小于交联点链段长度；

B—粒径远大于交联点链段长度

炭黑凝胶使得炭黑和橡胶之间形成网络构造，它的存在对于橡胶的补强起重大作用。

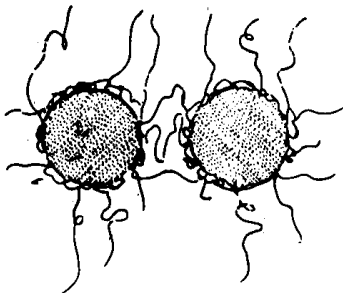


图 5-1-76 结合胶模型示意图

炭黑凝胶的生成量主要与炭黑性质有关，细粒子、高结构、高活性、高配合量时，容易生成大量的结合胶。另外，结合胶量同橡胶的不饱和度及分子量有关，不饱和度高，分子量大的橡胶，生成的结合胶多。工艺条件对炭黑凝胶量也有影响，除丁基橡胶外，炭黑凝胶量随回炼薄通次数的增加而增加，随混炼温度的降低而提高。另外，将炭黑胶料加热处理，可增加结合胶量，随着炭黑凝胶的增加，硫化胶模量、耐磨性和滞后性能等均有所改善，所以结合胶量常被作为补强性的量度。

(三) 炭黑周边的橡胶多维构造

1. 壳层橡胶模型

由于炭黑粒子与橡胶分子链的相互作用，在炭黑粒子表面上形成一层牢固结合的橡胶层，该层中橡胶分子链的运动性受到严格的限制，这部分橡胶层呈现准玻璃态，被称为“壳层橡胶”。该层玻璃态转移点温度 ( $T_g$ ) 比自由橡胶高。可以从温度对损耗角  $\delta$  的影响推算出壳层橡胶的厚度及  $T_g$  值，已知炭黑对于  $T_g$  值基本无影响。壳层橡胶结构遍布硫化胶整体，形成三维构造，因而提高了硫化胶的综合性能，体现了补强作用。

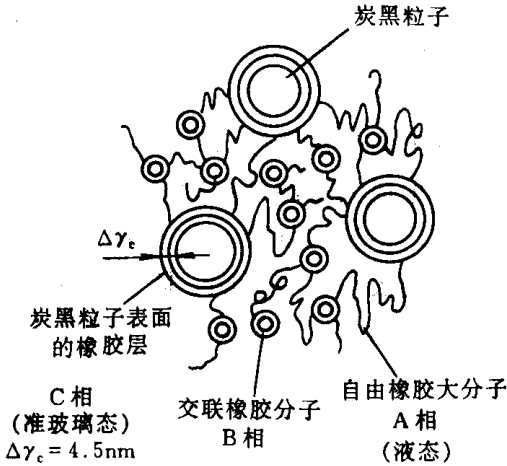


图 5-1-77 炭黑硫化胶的非均质构造模型

- A 相——可自由热运动的橡胶分子链相；
- B 相——交联密度高、分子运动受束缚相；
- C 相——由于和炭黑的相互作用，橡胶分子密集，接近准玻璃状态相

2. 硫化胶的三相结构模型

根据核磁共振 (NMR)，膨润网络测定，小角 X 线散射及力学刺激 (疲劳) 等方法研究结果，藤本邦彦等人提出了炭黑硫化胶的三相结构模型，如图 5-1-77 所示。

如图所示，A 相由未被炭黑粒子吸附的橡胶分子组成，该相中橡胶分子链能进行自由的微布朗运动，接近于液体状态；B 相由交联的橡胶分子链组成，直径大小约为 10nm，该相中分子运动受到一定的限制；C 相为橡胶分子在炭黑粒子表面形成稠密的二维取向状态的“壳层橡胶”，该层中橡胶分子活动性极低，呈现准玻璃态，壳层厚度炭黑因性质而异，ISAF 为 4.5nm 左右，GPF 约为 1.5 $\mu\text{m}$ 。

在硫化胶中，C 相起着“骨架”作用，通过这种骨架与具有弹性的 A 相和 B 相相



连，构成一个由炭黑与橡胶大分子链结合在一起的整体网络结构。在疲劳前，C相和A相的边界并不明确，但受到交变应力反复作用后，两相逐渐向热力学稳定方向变化，A相分子运动更容易，呈液相状态，C相分子更紧密交联，呈固体状态，疲劳加强了网络结构。另外，由于A相接近液相，炭黑聚集体可发生旋转和移动。

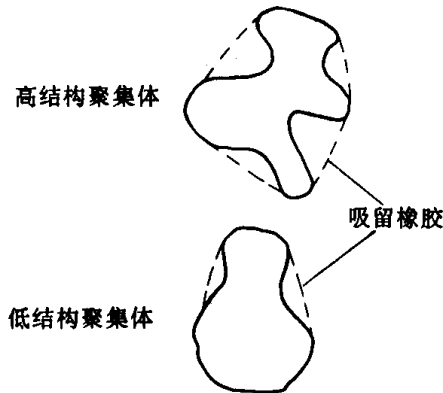


图 5-1-78 吸留橡胶量示意图

（四）吸留橡胶

补强性炭黑和单纯的球形体不同，它形成复杂形状的聚集体。在混炼橡胶时，炭黑聚集体可以把橡胶分子捕捉包藏在聚集体空隙内，显示“笼子”的作用，该被吸藏的橡胶被称为“吸留橡胶”，亦称“包容橡胶”，如图所示。由图可知高结构炭黑吸留橡胶量多。

对于来自外部的应力，吸留橡胶受到有效保护。另外，吸留橡胶的存在，增加了炭黑聚集体在橡胶中的有效浓度，因而提高了补强性。由此，Gnth - Gold 公式可变形如下：

$$E = E_0 (1 + 2.5 C' + 14.5 C'^2) \tag{5-1-57}$$

式中  $E$ ——炭黑混炼胶弹性模量；

$E_0$ ——纯橡胶弹性模量；

$C'$ ——炭黑的有效浓度，即炭黑容积比（ $C$ ）和吸留橡胶容积比之和。

$$C' = C (1 + 0.02139 \text{DBP}) / 1.46 \tag{5-1-58}$$

“吸留橡胶”和“结合胶”在概念上是有区别的。结合胶主要是指橡胶分子链与炭黑表面活性点结合生成的牢固结合体，它是度量炭黑化学活性的；而吸留橡胶则是度量存在于炭黑结构中变形受到限制的橡胶量。结合胶受炭黑比表面积、表面状态及橡胶性质的影响较强，受结构的影响较弱；而吸留橡胶只受炭黑结构的影响，不受其

他性质的影响。

(五) 应力软化效应

将橡胶拉伸后再收缩，使应力变为零，如此反复拉伸时，其应力 - 应变曲线如图 5 - 1 - 79 所示。

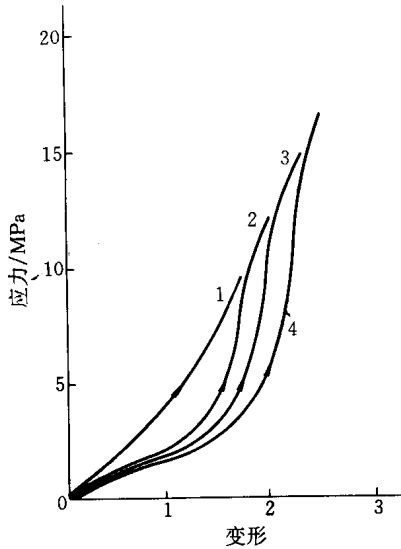


图 5 - 1 - 79 应力软化现象说明图

图上 1, 2, 3, 4 表示第一次至第四次拉伸

第一次拉伸到给定伸长时，所需要的应力最大，第二次拉伸到同一伸长时，所需应力降低很多，以后的拉伸应力均低于前回，这种现象就叫应力软化（或松弛）效应，亦称 Mullins（莫林斯）效应。这是所有弹性体，不论是填充胶还是未填充胶，也不论是否经过硫化，在某种程度上都有的现象。天然橡胶由于结晶构造的补强作用，这种效应很强。而丁苯橡胶因其强力很低，这种效应就很弱，填充了炭黑的硫化胶，应力软化现象更加明显。炭黑会大大影响弹性体的应力软化程度。

第一次拉伸收缩的应力 - 应变回路曲线面积最大，该回路面积为滞后能，以后拉伸的滞后因面积逐渐减小。另外，仅在低于前一次变形的伸长时，才有应力软化效应，如果超过前一次的最大伸长，则与前一次的应力 - 应变曲线重合。随着填充剂补强性的提高，配合胶的软化效应也增加，高结构炭黑和高交联度橡胶显示出较高的软化效应。

Bueche 认为，如图 5 - 1 - 80 模型所示，相邻的炭黑粒子间的网络构造在拉伸时遭到破坏，所以发生软化现象。

拉伸试样时，首先是最短的橡胶分子链 A 被破坏，其次是 B 链。在没有达到足够的伸长时，分子链 C 不会破坏。当试样恢复到原状后再次拉伸时，已被破坏的 A 链和 B 链已经不能抵抗变形，所以应力降低。

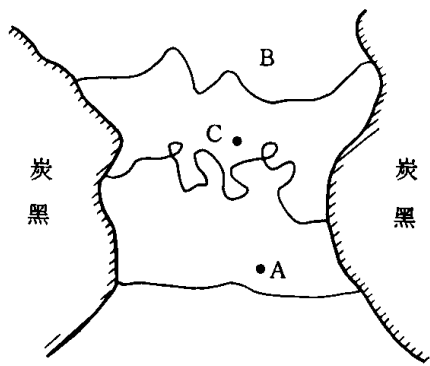


图 5-1-80 Bueche 的模型图

然而，如果对已经软化的试样经过适当的处理，如热处理，或用适当的溶剂进行膨润-脱膨润处理，可以恢复到软化前的状态。这点则和上述分子链被切断的解释相矛盾，下节所述的分子链滑动学说可以解释这一点。

应力软化效应是滞后损失和能量消耗的根源，并由此对于补强作用作出贡献。滞后损耗具有重要的实际意义，因为它能吸收冲击能量并消耗掉一部分转化为热量，这种缓和作用可使橡胶不致遭到破坏。

(六) 分子链滑动学说

这种补强理论认为，被吸附在炭黑粒子表面的橡胶分子链有一定的活动能力，在应力作用下，被吸附的分子链能在炭黑粒子表面上发生滑动，促使应力重新分布，阻止了由于应力集中而引起的分子链断裂，从而提高了橡胶的断裂强度。该过程首先是通过分子链的重排，吸收应变能，然后通过分子链的滑动，以摩擦热的形式耗散掉，这是产生滞后现象的一个主要原因，滑动补强示意图如图 5-1-81 所示。

图中 (a) 是分子链原始松弛状态；(b) 是开始拉伸时最短的链完全伸长的状态；(c) 为进一步拉伸时，伸直的链产生滑动。这是因为，滑动所需要的能量远比链被切断或脱落时所需要的能量小。中间链上的十记号表示开始滑动前，链与炭黑粒子接触部分的位置。图中 (d) 为进一步拉伸达到最大变形时的状况。最长的链也完全张开，和前述二条链一起承受应力，使受力均等化，因此可以增强硫化胶的强度。此时因内摩擦生热而消耗部分能量。图中 (e) 是除掉外力，收缩缓和后的状态。由于硫化胶

网状结构在应变下发生破坏和再生，所以不能完全复原。更重要的是，由于分子链滑动，粒子间的三条链长度变得相等，所以再次伸长时，没有紧张的链，使得应力降低，即发生“应力软化效应”。图中（f）是试样停放一定时间后，由于分子运动，链的长度变得不规则，链段在炭黑粒子表面上发生滑动和重排，最终、该体系几乎恢复到拉伸前的松弛状态（但不会恢复到原状）。滑动机理可以同时说明补强现象和应力软化的原因。

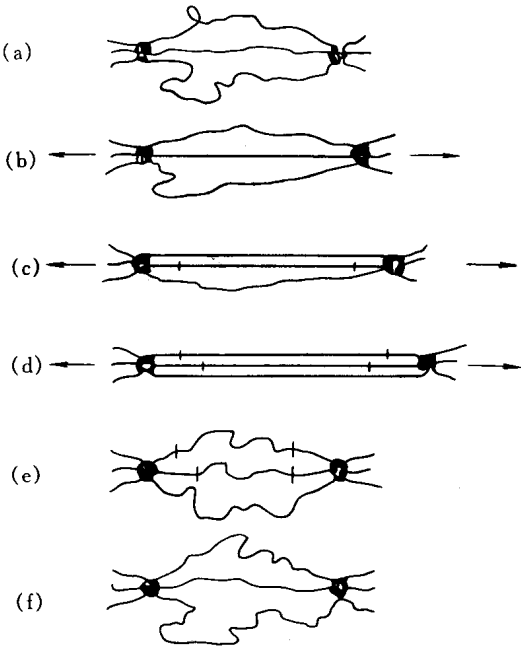


图 5-1-81 分子链滑动补强机理模型图

（七）填料网络理论

随着炭黑配合量的增加，炭黑之间可以形成填料网络构造。填料和填料之间、填料和聚合物之间的相互作用，以及聚集体间的距离，是形成填料网络的重要影响因素，而与炭黑品种无关。

最近的研究结果，开始形成填料网络（此时填料临界体积比为  $\phi_0$ ）时的聚集体间距离  $\delta$  计算公式如下：

$$\delta = \frac{6000}{\rho S} \left( k\phi^{-1/3} - 1 \right) \beta^{1.43} \tag{5-1-59}$$

式中  $\beta = \frac{1 + 0.0181CDBP}{1.59}$ ;  
 $k$ ——聚集体排列方式确定的常数;  
 $\phi$ ——炭黑的体积比;  
 $\rho$ ——炭黑密度;  
 $S$ ——比表面积;

CDBP——24M4DBP 吸油值。

公式中考虑了炭黑基本性质，由该公式算出的各种炭黑聚集体间的距离在形成填料网络时基本相等。

时田（Tokita）等人采用立方晶格模型，并考虑到聚集体的形态、聚集体直径分布以及吸留橡胶概念，导出了聚集体间距离的计算公式如下：

$$S_a=f\cdot D_{st}\left[\frac{0.86}{(\phi\cdot\beta)^{2/3}}-1\right]$$

(5-1-60)

式中  $f=\exp\left[\frac{\triangle D_{50}}{2D_{st}}\right]^2;$

$$\beta=\frac{1+0.0181\cdot\text{CDBP}}{1.59}$$

$\phi$ ——炭黑体积比；

CDBP——24M4DBP 吸油值；

$D_{st}$ ——离心沉降法聚集体形态直径；

$\triangle D_{50}$ —— $D_{st}$ 的半值宽度。

根据该公式算出的各种炭黑在 SBR1712 和 SBR1500 配方中，在最佳配合量（ $\phi_o$ ）下耐磨性最大时的聚集体间距离为 20~24nm（表 5-1-64）。这一结果表明，耐磨性取决于聚集体间距离，不受橡胶配方和炭黑种类的影响。

如果考虑到炭黑聚集体表面被一层厚度为 5~8nm 的分子运动性低的橡胶层所覆盖，那么，由于范德华力的作用，聚集体间距离将变得接近。但由于其间高分子链的干预，又不至于互相结合一起，当聚集体间的距离为 20nm 左右时，则形成填料网络构造，由于聚集体的接触或相互作用而对橡胶产生补强作用，此时配合胶耐磨性最大。

表 5-1-64 耐磨性最大时聚集体间距离（ $S_o$ ）（SBR1712）

炭黑	最佳份数 <i>Phr</i>	临界容积 $\phi_o$	CDBP /（ $\text{cm}^3/100\text{g}$ ）	$\beta$	$D_{st}$ /nm	$\triangle D_{50}$ /nm	$f$	$S_a$ /nm
N110	71.6	0.207	98	1.74	86	60	1.13	20.2
N220	73.6	0.211	100	1.77	100	72	1.14	22.0
N234	70.5	0.204	100	1.77	86	54	1.10	19.7
N339	73.6	0.215	100	1.77	98	62	1.11	20.3
N351	81.1	0.228	96	1.72	118	68	1.09	22.3
N375	75.6	0.216	97	1.73	100	70	1.13	21.9
N330	82.0	0.230	89	1.64	116	74	1.11	24.3
N326	93.3	0.253	69	1.41	96	68	1.13	23.4

(八) 炭黑表面的微细构造

在 60 年代，人们根据透射型电子显微镜（TEM）的解析，提出了种种炭黑结构模型。最近，Donnet 等人根据扫描隧道型电子显微镜（STM）和原子力型显微镜（AFM）对于炭黑表面进行解析，更加弄清了炭黑表面的微细构造。并由此说明炭黑对于橡胶的补强性。

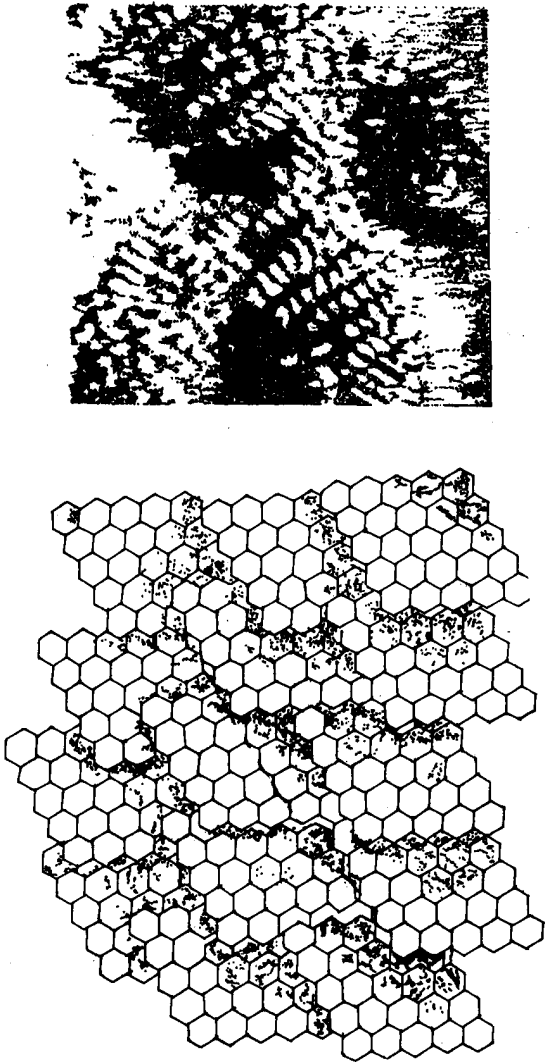


图 5-1-82 炭黑粒子表面的 STM 图像  
(上) 和表面模型 (下)

他们发现，与以往的 TEM 法相比，炭黑粒子表面更加凹凸不平，其高度为 2 ~ 3nm，宽度为 3 ~ 5nm，粒子表面具有尖锐的棱角，表面由许多 V 型石墨结晶层构成，它们互相形成不规则的倾斜的叠置形状（图 5-1-82）由此提出了新型的炭黑的结

构模型（图 5-1-83）。图中还表示了聚合物分子链吸附在炭黑粒子表面凹凸构造上的情形。他们认为，炭黑的纳米级凹凸构造，对于炭黑的体积效应和对于填料-聚合物的相互作用起着巨大的作用。

另外，Goritz 等人对于 AFM 图像的表面的解析结果和橡胶补强进行了系统的研究。根据 N110 和 N762 的比较结果发现，补强效果好的 N110 炭黑结晶较小，而且呈现较大倾斜的排列。这种构造作为吸附聚合物的吸附点，可以有效地发挥作用，可形成牢固的结合胶，另外和平滑表面相比，能够避免橡胶分子链的滑动，因而提高了炭黑的补强效果。

Forster 和 Freund 介绍了一种在炭黑表面微细构造方面具有特长的新型炭黑——“INVERSONBLACK”（转化炭黑或反性炭黑）。

这种炭黑具有和常规炭黑相反的特性，着色强度低，聚集体尺寸分布宽，石墨结晶小，而且呈不规则的排列，表面构造粗糙等特点，因而高能量的棱角部分和尖刺部分较多，除了可以增强吸附聚合物的能力以外，还可以控制聚合物分子链的滑动，可提高  $0^{\circ}\text{Ctan}\delta$  与  $60^{\circ}\text{Ctan}\delta$  之比值，改善胶料的滚动阻力。

## 二、炭黑混炼胶的机械特性

### （一）粘度和流动性

传统橡胶制品，在加工生产过程中，通常都要经过混炼、回炼以及压出、压延或注射等成型工序，因此，在生产现场，未硫化胶的粘度和流动性是一个重要的技术课题。

炭黑胶料是颇为复杂的复合体系，它的流动性受多种因素制约。当剪切速度较低时胶料可呈牛顿流动；而当剪切速度较高时，由于橡胶分子链的断裂、解开或缠结，导致粘度不可逆性降低。填充炭黑的分散体系由于多种原因，一般均变为非牛顿体系。例如：

- I. 炭黑与胶料形成网络结构和吸留橡胶，使流动困难，粘度增大；
- II. 在较高剪切速度下，一些网状结构被破坏，粘度降低；
- III. 吸留橡胶的减少，使胶料中炭黑有效浓度降低，粘度减小；
- IV. 炭黑优先吸附分子量较大的橡胶分子，使橡胶基体的分子量变小，粘度减小；
- V. 吸附胶的分子链和自由胶（即可溶胶）的分子链发生缠结，影响粘度等。

总之，炭黑胶料流动单元的大小和形状变化错综复杂，不能简单地用流体力学理论来描述炭黑的增粘作用。

定性上看，橡胶的门尼粘度，随着炭黑粒径的减小，结构的增大，填充量的增加而急剧上升（图 5-1-84），混炼生热增高。在结构水平相近时，炭黑表面积越大，所生成的结合胶量就越高，因而胶料粘度也就越高。而结构性越高，吸留橡胶量就越多，使得炭黑的有效容积比增大，导致混炼胶粘度增高。另外，炭黑用量增大，同样

也会促进炭黑结合胶的生成，因此也会提高胶料门尼粘度。再有，随着混炼分散过程的进行，由于吸留橡胶的释放，门尼粘度会降低（图 5-1-85）。

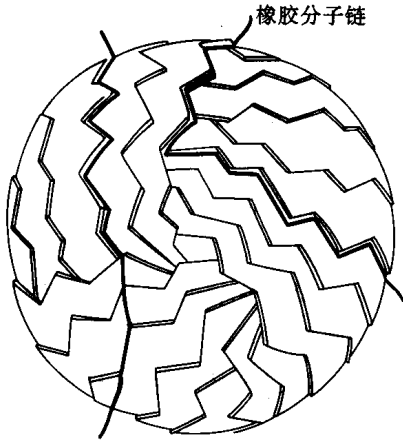


图 5-1-83 Donnet 提议的炭黑粒子模型

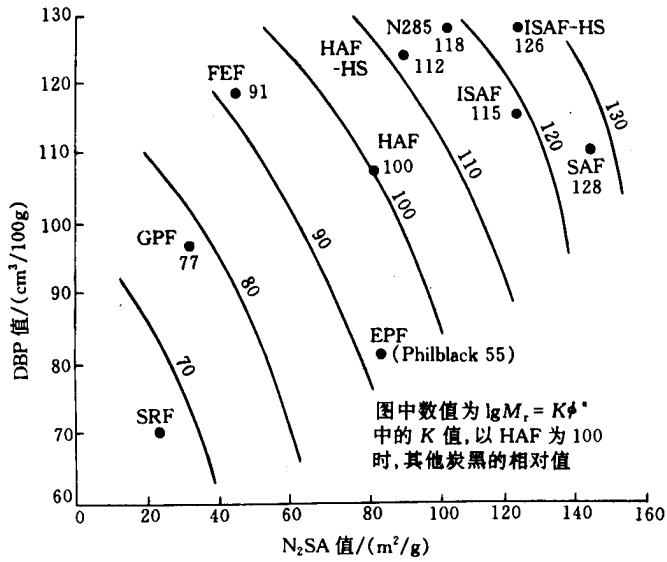


图 5-1-84 炭黑比表面积和结构对于门尼粘度的影响  
图中数字为相对门尼粘度 N<sub>2</sub>SA 值——氮吸附比表面积

Boonstra 认为，在混炼的初期阶段，虽然有因橡胶分子链的切断和温度的升高造成粘度下降。但是，由于混入填充剂的影响，掩盖了这一现象，所以混炼刚开始时可见粘度急剧升高的现象，这是由于橡胶浸入炭黑附聚体内的空隙中，使得炭黑的有效容积增大，因而橡胶的粘度增大。然而，当混炼胶粘度过高时，由此产生的高剪切力将会使炭黑附聚体发生破坏，释放出吸留橡胶，同时橡胶分子链被切断，结果，粘度



达到一最大值后逐渐下降。

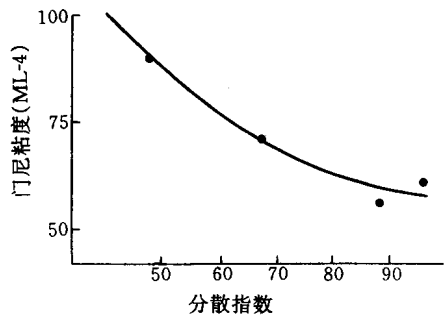


图 5-1-85 N339 配合 SBR/BR 胶  
料分散度与粘度关系

(二) 粘弹性

理想弹性材料的受力行为服从虎克定律，应力与应变成正比，但对实际弹性体来说，除了具有弹性材料的一些特性外，还具有粘性液体的某些特性，所以高聚物也被称作粘弹性材料。就是说，粘弹性体材料因外力作用而产生形变，当外力除掉后，不能恢复到原来的状态，称为永久变形。另外有一种“蠕变”现象，是指弹性体在恒定应力作用下，形变不断增大的现象，而“应力松弛现象”则是指在一定形变条件下，应力不断降低的现象。蠕变、应力松弛、永久变形都是粘弹性材料性能的重要表现形式。

弹性体材料由于应力 - 应变之间不呈线性关系，甚至在较小伸长下也不呈直线性，所以这种材料不能用一般的拉伸杨氏模量表示，只有用给定伸长下的弹性模量表示才合理。在橡胶技术中，通常用一定伸长下的应力，即“定伸应力”来表示模量，就是这个道理。

橡胶制品的弹性完全是由卷曲高分子构象的变化产生的。由于结构性高的炭黑会形成吸留橡胶复合体，相对减少了橡胶体积，所以高填充高结构炭黑时，对橡胶回弹性损失最大。试验表明，在丁腈橡胶中填充粒径较大的热裂炭黑时有较好的弹性。

(三) 溶胀性

众所周知，将橡胶放在溶剂中浸泡一定时间后，体积会发生膨胀，直至溶解，而配合炭黑后，由于生成交联结构，溶胀性将会减少。

采用硫化胶在溶剂中的平衡溶胀度，可以计算硫化胶的交联密度。配合炭黑时，硫化胶溶胀性下降，高配合量，高补强炭黑的硫化胶溶胀性更小，这主要是由于弹性体对炭黑粒子的粘着作用产生的。

炭黑结构的高低也会影响溶胀程度。在配合量相同时，同一粒径等级的炭黑，高结构比低结构的溶胀限制作用更大，这是由于被吸留的橡胶受到炭黑聚集体的限制所致，已知炭黑结构越高，被包容的程度就越高，因而，溶胀程度越小。

炭黑不仅影响硫化胶在平衡状态下的溶胀程度，而且也影响溶胀速度。实验发现，在丁苯橡胶中，炭黑用量比较低时，初始溶胀速度类似于纯硫化胶，但是在较高炭黑用量时，硫化胶的初始溶胀速度要比来填充炭黑的硫化胶慢得多，但在后期要比纯硫化胶快得多。

（四）拉伸特性

所谓的拉伸特性，通常是指“拉伸强度”、“定伸应力”、“扯断伸长率”、“扯断永久变形”等性能，这些性能是橡胶的最基本力学性能。但是如果过高地强调拉伸性能，则有可能失去和其他橡胶性能的平衡性。

将 ISAF 炭黑在 300℃高温下进行 1h 石墨化处理后，配合在丁苯橡胶中，其物理机械性能变化如表 5-1-65 所示。

表 5-1-65 石墨化处理对丁苯橡胶的影响

性 能	ISAF - HS		ISAF	
	未处理	石墨化	未处理	石墨化
比表面积/（m <sup>2</sup> /g）	116	86	108	88
吸油值/（cm <sup>3</sup> /g）	1.76	1.78	1.33	1.54
结合胶/%	34.4	5.6	30.6	5.8
200%定伸应力/MPa	14.4	3.5	10.3	2.9
拉伸强度/MPa	26.2	23.4	27.6	22.7
扯断伸长率/%	450	730	630	750
相对磨耗	100	34	100	47

从表 5-1-65 可见，经石墨化处理后，结合胶量大减，但拉伸强度没有多大变化，亦即仍有补强性。这一点无法用结合胶理论加以解释，然而，从定伸应力和耐磨性显著下降这点来看，也不能认为范德华力产生的相互作用是补强的主要原因。由此可见，时至今日还没有尽善尽美的补强理论。

决定纯橡胶拉伸特性的是它的粘弹性质，而对于炭黑配合胶来说，由于已变成非均质材料，所以，拉伸破坏行为变得极其复杂。采用高速拉伸试验机在同一温度下进行拉伸试验的结果表明，在纯橡胶（SBR）场合，随着拉伸速度的提高，拉伸强度均匀地上升，而在炭黑配合胶场合，仅在某一拉伸速度下，拉伸强度显示有最高值。另外，在天然橡胶一类结晶性橡胶场合，这种现象则变得更加复杂，在高速和低温下显示不出炭黑的补强效果，而在适当的速度和通常温度条件下，才能充分发挥炭黑的补强效果。

拉伸强度与伸长率密切相关，要想使制品真正获得高伸长率，必须要求胶料具有较高的拉伸强度，以保证在形变中不会因局部缺陷（如裂纹、弱键等）过多，强度不

够而导致破坏。所以，具有相当的拉伸强度是实现高伸长率的必要条件，添加补强性炭黑会使橡胶伸长率降低，粒径越小，结构越高，伸长率越低。

（五）滞后特性

如果对橡胶施以应力变形，则变形能量的一部分将以热能的形式耗散掉，该能量损耗现象被称为滞后特性。从单循环应力-应变回路曲线（图 5-1-86）的面积可以算出该滞后能，即拉伸能的滞后损失，而应力-应变曲线和横轴之间的面积相当于拉伸能。

从而，要了解典型性能的拉伸强度和滞后特性的关系，以“拉伸能”代替拉伸强度更为合理。在拉伸强度的测定中，使橡胶达到破坏时的能量叫作“破坏能”。炭黑的存在，不仅可以使配合胶中的基本形变应力增加，而且要有较大的破坏能。

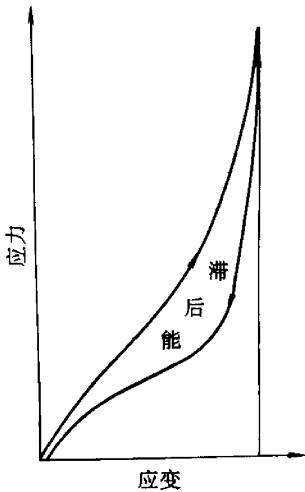


图 5-1-86 表示滞后特性的应力-应变曲线（纯 SBR）

从图 5-1-86 计算出的纯丁苯橡胶（SBR）破坏能  $U_B$  和滞后能  $H_B$ （-40 ~ 144℃）的关系表示在图 5-1-87，并有如下经验公式：

$$U_B = K \cdot H_B^{2/3} \tag{5-1-61}$$

式中， $K$  为常数。

由式（5-1-61）（或图 5-1-87）可知，拉伸橡胶时一部分能量变成热能消耗掉，因此，破坏时所需要的能量将增大。即滞后性大的橡胶，拉伸强度大。

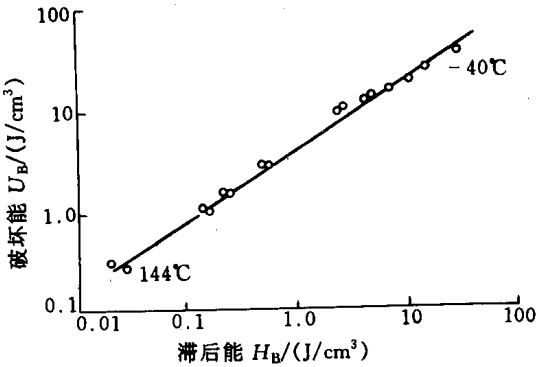


图 5-1-87 纯 SBR 的破坏能  $U_B$  和滞后能  $H_B$  的关系

如果在 SBR 中混以 30~80 份 HAF,  $U_B$  和  $H_B$  之间也有同样的关系, 随着炭黑配合量的增加, 滞后性也增加, 拉伸强度亦增大。这说明, 拉伸过程中, 滞后现象是非常重要的, 至少是补强机理的一个重要因素。另外, 拉伸强度和滞后性均与应力软化有很大关系, 在有炭黑存在的情况下尤为显著, 最初拉伸过程的滞后损失远比第二次以后拉伸的滞后损失大, 所以专门把它叫作最大滞后损失, 以示区别。滞后损失与炭黑种类没多大关系, 主要依赖于输入能, 输入能越大, 滞后损失越大。

### (六) 撕裂特性

通常所说的破坏, 是指在固体内形成新的自由表面的现象。一般情况, 没有完全均质的固体材料, 其中必然含有某种形状和大小的“伤痕”, 当整个固体材料受到应力作用时, “伤痕”部分的局部应力将增大, 当它所保持的固体结合力低于抵抗限度时, 则形成新的表面。由于无法准确求出这个最大应力值, 可以用能量指标代替应力。已知撕裂能依赖于拉伸速度和温度。高速、低温场合显示较高的撕裂能。液体的流动性可用粘度表示, 固体的强度可用撕裂能表示, 它是与液体粘度相当的重要参数。将炭黑配合到橡胶中时, 可使胶料撕裂能大大提高, 这可能与橡胶分子链在炭黑表面滑动作用有关。配合了 N330 炭黑的丁苯橡胶、顺丁橡胶等的撕裂能为纯胶的 2 倍左右, 但在天然橡胶、丁基橡胶场合, 因其结晶性产生的阻抗, 使得炭黑的配合效果不明显。撕裂能和拉伸强度同样取决于胶料的内部粘度(内部摩擦)。由于存在内部粘度, 通过试样整体供给的能量必然大于实际分子链切断时所需要的能量, 用以克服橡胶粘性, 并转换成内部摩擦能。

采用显微镜照片观察试样的撕裂面时, 可以看到撕裂面不是简单的平面, 撕裂的路径具有追寻炭黑粒子的倾向, 并通过炭黑粒子的周边, 所以在撕裂面上的炭黑含量要比平均配合比高, 因而造成粗糙的撕裂面。由于补强性炭黑和橡胶的结合力较强, 撕裂发生在炭黑附近的基体中, 炭黑依然存留在橡胶中, 所以不会很快发生断裂, 撕裂应力也会提高。

随着炭黑粒径的减小, 抗撕裂强度增加。另外, 能赋予高伸长率的炭黑也能提高抗撕裂强度。但是, 撕裂强度与拉伸强度之间没有直接的关系, 撕裂强度与橡胶应力-应变曲线形状和粘弹行为有关, 粘弹损耗大的胶料具有较高的撕裂强度。

### (七) 疲劳特性

当橡胶受到反复交变应力作用时, 材料的结构或性能发生变化的现象叫作“疲劳”, 随着疲劳的进行, 导致材料发生破坏的现象叫作“疲劳破坏”, 二者概念不能等同。这里论述的只限于龟裂成长所引起的橡胶的破坏。疲劳破坏对于经受反复应力或变形的制品影响非常大。龟裂首先是从预先已存在于材料中的应力集中部位(伤痕点)开始的, 如果混炼不充分时, 橡胶中较大的炭黑聚集体本身则以相当于易引起破坏的伤痕点起作用。龟裂成长速度受到制品的形状、变形的程度和性质、环境条件及橡胶成分, 特别是橡胶的种类影响很大。一个或数个裂纹发展下去的结果, 制品或者被切断, 或者因某种原因变得不耐使用。

一般情况，最初伤痕的大小主要依赖于炭黑粒径的大小，而龟裂成长速度则依赖于炭黑结构的高低。在一定变形条件下，大粒径炭黑的配合胶寿命较长，结构只起一定的作用，只有在一定应力条件下，结构的效果较明显，如表 5 - 1 - 66 所示。

表 5 - 1 - 66 疲劳试验寿命值受炭黑配合的影响

炭 黑	比表面积/（ m <sup>2</sup> /g）	DBP 吸油值/（ cm <sup>3</sup> /100g）	寿命值
N327	95	51	11.5
N347	94	125	50.2
N761	23	68	299.1
N765	33	117	423.2

注：橡胶为 SBR，炭黑量为 70 份。

- （1）由于炭黑的配合，橡胶形成不均质构造，富于运动性的 A 相处于分子容易运动的状态，炭黑周边的 C 相向着密集化和增厚的方向变化，形成热力学稳定的构造，因而，全系统成为更加不均质构造。
- （2）炭黑聚集体按应力方向旋转排列，形成间距约 0.5 $\mu$ m 的层状分布构造（图 5 - 1 - 88）。
- （3）由于炭黑聚集体层状分布构造的干扰，使得层内的橡胶分子链变成顺着层方向排列，而层间的橡胶分子链变成自由体积增大的随机构造，即异向性构造。
- （4）按照垂直于应力的方向切断了层状构造，发生裂缝，随后因疲劳作用，裂缝沿平行于层状构造的方向发展，产生条状层间剥离。
- （5）应力和疲劳具有良好的对应关系，疲劳度增大时，可在较低应力下发生层状破坏。

（八）磨耗特性

采用碳化硅砂布，在一定荷重下，在 6.45cm<sup>2</sup>（1in<sup>2</sup>）的丁苯橡胶、丁腈橡胶或异戊二烯橡胶纯硫化胶试样上滑动。在这种情况下，单位荷重，单位滑行距离下产生的磨耗量被称为磨耗系数（A），也有把在单位磨耗能量（ $\mu$ ）下所损失的磨耗量（A/ $\mu$ ）作为磨耗值的。

磨耗现象可以看作是一种粘性过程，磨耗机制和拉伸强度之间有着密切的相关性。在轮胎行驶试验中，橡胶粒子从轮胎本体上剥离这种摩擦损耗，是由于轮胎与路面尖锐突起物接触时发生破坏性撕裂造成的。

在磨耗试验中，甚至在平稳的速度下，胶料的微小单元都以极高的有效变形速度反复接受较大的变形。这种变形速度以及由此产生的升温，远比普通拉伸试验条件下的大，由此可见，磨耗主要是由于疲劳产生的。在尖锐粗糙路面上行驶的载重汽车轮胎，磨耗现象主要是受到橡胶拉伸强度的影响，由于炭黑能使拉伸强度增加，所以可使轮胎耐磨性提高。

长期在恶劣路面上行驶的汽车轮胎，将会产生掉块现象，充分证明了上述观点。疲劳机理和过程可用图 5-1-88 表示。

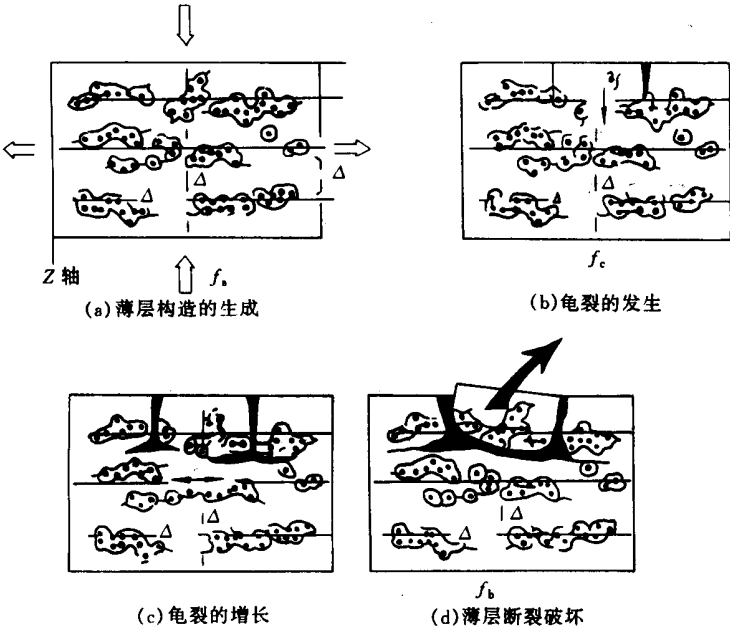


图 5-1-88 炭黑配合硫化胶的疲劳破坏过程

与此不同的观点认为，表面损伤是橡胶烃分子因热氧化而被切断的化学过程，橡胶的耐磨性取决于对热氧化的阻抗性。由于反复的机械作用及滑动接触，胶料产生升温，造成热氧化损耗。橡胶受到反复变形时，在其表面上不仅发生静态的热氧化或热老化，而且也发生动态的（应力变化）老化或氧化等，使原有性能下降，摩擦作用则使表面相继剥离下去。

试验表明，磨耗只与拉伸破坏能（ $U_B$ ）有关。炭黑粒径越细，即比表面积越大时，由于拉伸破坏能随着拉伸强度一起增加，磨耗量当然减少。在和缓条件下，炭黑结构的影响较小，但是在苛刻的条件下，结构低时，耐磨性显著降低。然而，这种倾向是指乘用车斜交胎的情况，在子午胎场合稍有不同。高结构对子午胎贡献较小，而表面积影响相同或稍大，这说明炭黑特性对于耐磨性的影响极其复杂。

### 三、炭黑对硫化胶基本性能的影响

#### （一）硬度

硬度是硫化胶的重要性能之一。近年来，由于橡胶制品应用范围日益广泛，使用条件要求越来越苛刻，所以，硬度重要性日益突出。在硫化胶的配方设计中，影响硬度的主要因素有，炭黑的品种、配合量及操作油量等，另外也与硫化程度有关。硬度随胶料交联密度的增加而增加。考虑到兼顾其他橡胶性能和成本等，应尽量使配方

设计最佳化。

1. 硬度和炭黑配合量的关系

硬度是硫化胶的刚性之一，与未硫化胶的粘度、硫化胶的定伸应力一样，随炭黑配合量的增加而提高。另外，硬度也和操作油量有关（图 5-1-89）。

硬度大体上与炭黑配合量成比例增加，但是结晶性橡胶的增长幅度比非结晶性橡胶高，即在同一炭黑配合量下，结晶性橡胶硬度高。高比表面积、高结构的炭黑，其配合量稍有变化时，硬度则随之明显变化。实际应用中，炭黑用量有一定限度，单用炭黑，硬度很难达到 90 邵尔 A）以上。

2. 硬度和炭黑性质的关系

胶料硬度与炭黑性质有关，比表面积越大，胶料硬度越大，所以，通常把比表面积大的补强性炭黑叫作“硬质炭黑”，而把比表面积小的低补强性炭黑叫作“软质炭黑”。炭黑结构也能使胶料硬度增加，但是其影响程度不如表面积大。图 5-1-90 为炭黑比表面积和结构的乘积与硬度的关系。

3. 硬度和其他硫化胶性能的关系

和纯硫化胶一样，越接近玻璃化温度时，配合炭黑的硫化胶硬度越大。另外，硬度高时，胶料动态弹性模量（ $E'$ ）和定伸应力增加，而伸长率和回弹性下降，拉伸强度有一最大值。因为定伸应力和硬度的相关性较强，所以各种因素对二者的影响趋势相同，二者均表征胶料产生一定形变时所需要的应力，所不同的是，定伸应力与拉伸形变有关，而硬度与压缩形变有关。

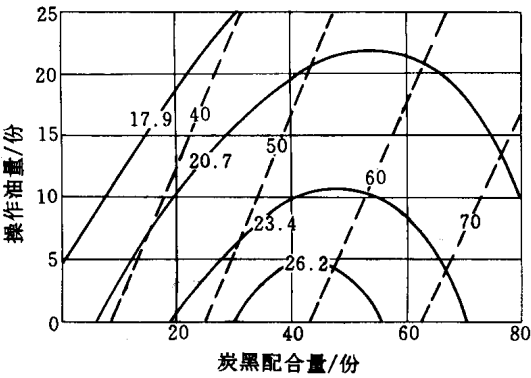


图 5-1-89 天然橡胶中炭黑配合量和操作油量对于硬度的影响

--- 硬度（邵尔 A）；——拉伸强度（MPa）

（二）定伸应力

定伸应力实质上是反映了硫化胶网状结构在外力作用下抵抗变形的能力。将硫化胶试样拉伸到一定伸长时所需的应力，除以试样拉伸前的横切面积，所得到的值叫定伸应力或模量。拉伸 300% 时定伸应力记作 M300，常被用作衡量硫化胶补强性的尺

度。硫化胶的定伸应力与炭黑的配合量及性质有关，也与硫化程度有关。定伸应力随着胶料交联密度的增加而增加，凡是有利于形成交联结构的因素都将使定伸应力提高。

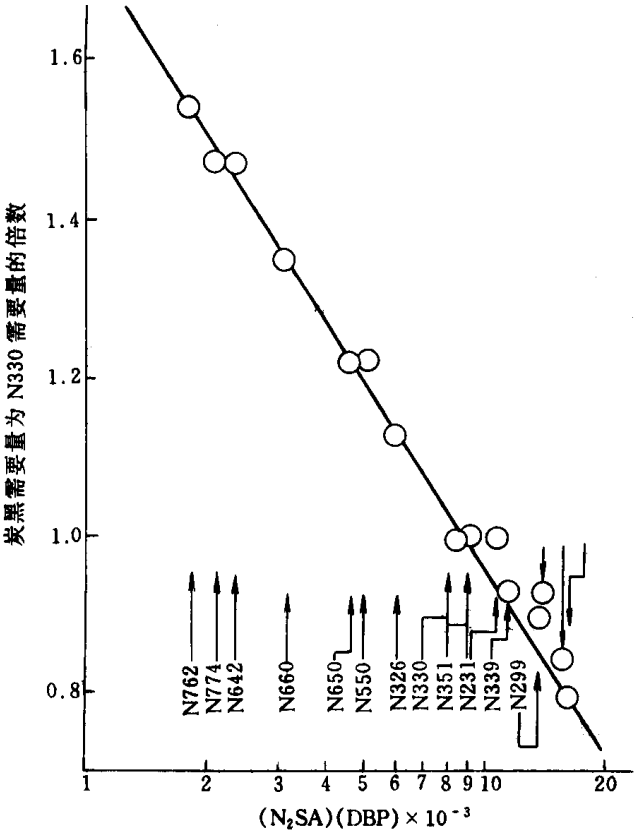


图 5-1-90 为使度提高一定值炭黑所需  
量与比表面积和结构乘积的关系

1. 定伸应力和炭黑配合量的关系

定伸应力和硬度一样，是硫化胶的刚性之一，也和未硫化胶的粘度一样，遵从 Guth-Gold 公式 [ 式 ( 5-1-62 ) ]，随着炭黑配合量的增加，定伸应力也增加 ( 图 5-1-91 )。

$$G/G_B = (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \tag{5-1-62}$$

式中  $G$ ——炭黑配合胶定伸应力；  
 $G_B$ ——未加配合剂的纯硫化胶定伸应力；  
 $\phi$ ——炭黑容积比。

实际上，硫化胶定伸应力不仅与炭黑配合量有关，而且也与炭黑特性有关。因为结合胶的存在对于补强性起到一定的贡献，因此上式的中应改为有效容积比  $\phi'$ ，即炭黑容积比加上结合胶容积比更为恰当。另外，用吸留橡胶概念也可以说明定伸力等补强性。高结构炭黑聚集体可将橡胶分子吸留在里面形成一个整体，像“笼子”一样起



作用，这样，基体橡胶就好像减少了一部分，相当于增加了炭黑配合量。

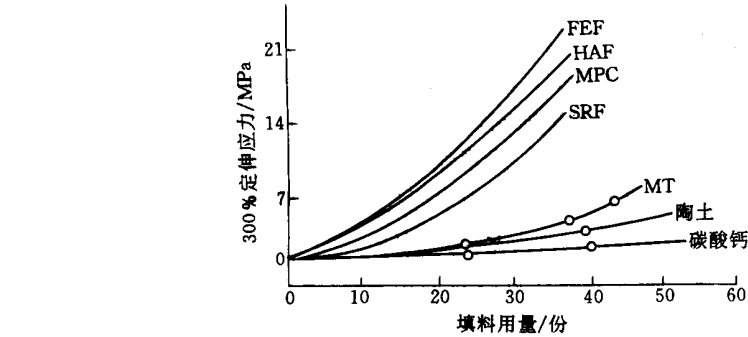


图 5-1-91 不同填料用量对定伸应力的影响

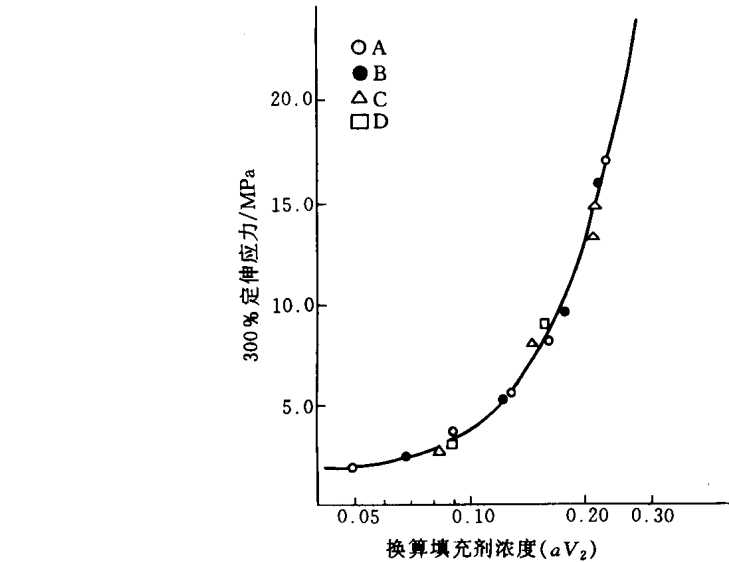


图 5-1-92 在一定应变速度下测定的 300%定伸应力和换算填充剂浓度 ( $aV_2$ ) 的关系  
 $a$ —结构指数； $V_2$ —填料容积比

几种炭黑的 DBP 及结构的换算因子值

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	24M4DBP/ ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	$a$ 值 (测量)	$a$ 值 (计算)
A	117	46	0.60	0.61
B	101	67	0.81	0.80
C <sup>①</sup>	98	90	1.00	1.00
D	110	100	1.08	1.09

①C 是参考炭黑，将其因子作为 1。

2. 定伸应力和炭黑特性的关系

在配合炭黑的硫化胶中，定伸应力遵从结构－浓度等价法则，即高配合量－低结构炭黑和低配合量－高结构炭黑显示等价性（图 5－1－93）。

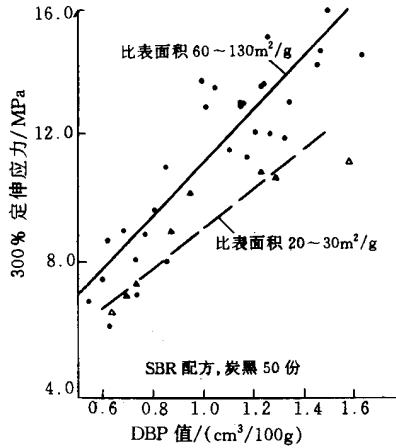


图 5-1-93 炭黑结构和 300% 定伸应力的关系

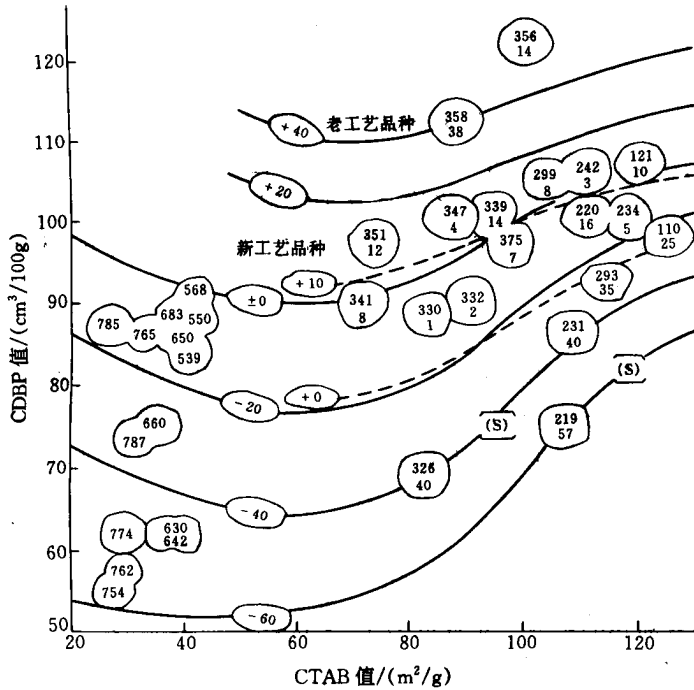


图 5-1-94 CTAB 表面积和 CDBP 对于 300% 定伸应力的影响曲线上的数字为对于参比炭黑定伸应力的差值 (0.102MPa)，天然橡胶

定伸应力受炭黑结构的影响较大，结构升高，定伸应力随之上升（图 5-1-93）另外，定伸应力与炭黑比表面积及表面活性也有一定的关系（图 5-1-94）。在硬质炭黑系列中，随着比表面积的增大，定伸应力下降，在软质炭黑系列中，随着比表面积的减少，定伸应力下降。二者之间在某一比表面积处（ $60\text{m}^2/\text{g}$  左右）有一最大值。再有，表面活性越高，则定伸应力越大。

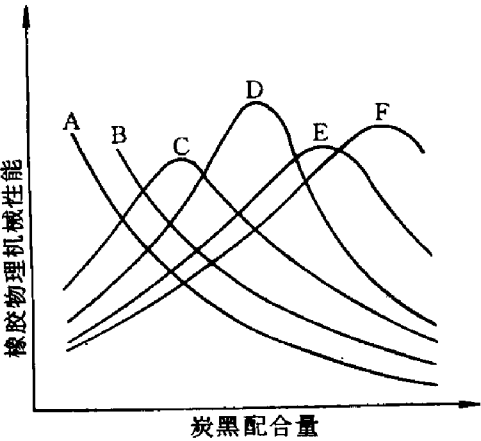


图 5-1-95 各橡胶特性与炭黑配合量的关系示意图

A—回弹性；B—粘接性；C—伸长；  
拉伸强度；E—撕裂强度；F—耐磨性

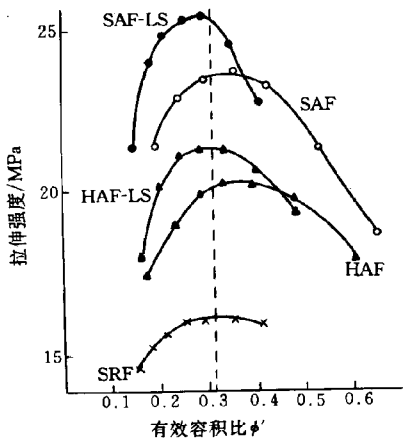


图 5-1-96 有效容积比 ( $\phi'$ ) 对比拉伸强度的影响  
(SBR1712 中 40~120 份炭黑)

总的说来，补强性高的炭黑，能赋予硫化胶较高的定伸应力和硬度。这是由于橡胶和炭黑相互作用增强，结合胶生成量增加之故。新工艺炭黑定伸应力之所以较高，认为是由于结构较高，表面活性较大以及具有特有的形态学特征的缘故。

3. 定伸应力和其他硫化胶性能的关系

和纯硫化胶一样，温度越高，配合硫化胶定伸应力越低，而耐磨性则随定伸应力的升高而有所改善。另外，定伸应力高时硬度大。

(三) 拉伸强度

拉伸强度表征制品能够抵抗拉伸破坏的极限能力，是评价硫化胶质量的重要依据之一。拉伸强度、耐磨性、抗撕裂强度是配合炭黑的硫化胶的三大补强特性。在配方设计中，常以拉伸强度作为硫化胶的基准性能。通常将拉伸强度 ( $T_B$ ) 和扯断伸长率 ( $E_B$ ) 之积称为抗张积，可作为衡量扯断能的尺度。和定伸应力一样，伸长和扯断能也遵从结构-浓度等价法测。

1. 拉伸强度和炭黑配合量的关系

和撕裂特性一样，如果增大炭黑配合量，拉伸强度逐渐增加，经过一最大值后又下降，根据不同橡胶种类、拉伸强度、抗撕裂强度、耐磨性等显示最大值时炭黑配合量也不同（图 5-1-95）。

天然橡胶和氯丁橡胶的拉伸强度—配合量曲线能否出现最大值，要由胶料的性质和混炼条件决定。在丁苯橡胶一类非结晶性橡胶中，用显存在有最大值。而在丁基橡胶和乙丙橡胶一类低不饱和橡胶中，看不到有最大值。另外，随着炭黑比表面积的增加，显示最大拉伸强度值时的炭黑配合量降低。此时，炭黑有效容积比为 0.3 左右（图 5-1-96）。在结晶性橡胶中大量配合非补强性填充剂时，拉伸强度反而降低，这就是填充剂和补强剂的区别所在。

2. 拉伸强度和炭黑特性的关系

拉伸强度和炭黑比表面积呈正比关系，而与结构的相关性不明显。然而，在较高配合量和较低配合量这两个领域中，结构对拉伸强度的影响增大。例如，在 20 份配合量时，拉伸强度随结构的增高而增强，而在 80 份配合量时，拉伸强度则随结构的增高而降低，认为这与炭黑形态学特性有关。

3. 拉伸强度和其他硫化胶性能的关系

作为衡量补强性尺度的拉伸强度、撕裂强度及耐磨性这三者之间具有良好的相关性（图 5-1-97）。

随着炭黑比表面积的增加，这三种补强性能均增加，而与结构的关系不够明显。一般情况，结构性越高，耐磨性越强，而撕裂强度减弱。

另外，随着温度的升高，拉伸强度减弱。当比表面积较高或配合较多时，在高温下，拉伸强度的降低程度较小，尤其值得注意的是，在常温时拉伸强度呈现最高值时的炭黑配合量要比高温时低。

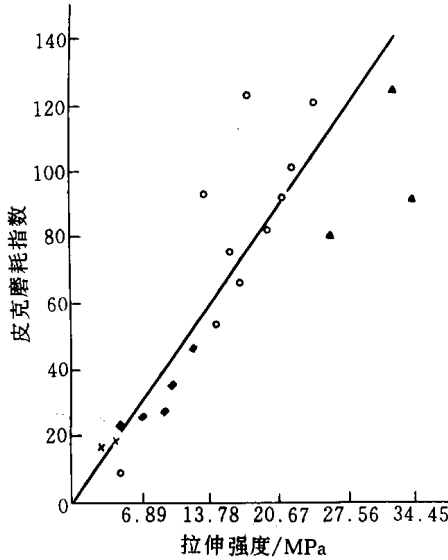


图 5-1-97 21 种实用配方的拉伸强度和皮克磨耗指数的关系

（四）耐磨性

在配合了炭黑的橡胶中，耐磨性也是表示补强的三大主要特性之一。关于橡胶磨损机理，已知有疲劳磨损和磨损失磨损两种类型。其中，疲劳磨损由两个阶段组成，第

一阶段是橡胶表面层机械热氧化过程，第二阶段是界面上因滑动引起的橡胶老化剥离过程。

表 5－1－67 炭黑对硫化胶磨耗性的影响

炭黑因素		对于磨耗性的影响
基本特性	比表面积	随着比表面积的增大耐磨性上升；当比表面积较大时，耐磨性有一最佳点
	结构	随着结构的升高，耐磨性上升；在高苛刻度磨耗条件下，结构比比表面积效果大
	着色强度	着色强度高时，耐磨性上升，但低结构炭黑例外
形态学特性	粒子大小及分布	随着粒子变小，耐磨性上升；粒径分布窄时，耐磨性上升
	聚集体大小及分布	随着聚集体减小，耐磨性上升；聚集体分布情况对耐磨性无影响
表面性质	表面化学性	结合胶量越多，耐磨性越强
	孔隙度	孔隙度高时，耐磨性呈下降趋势
后处理	热处理	在 600～800℃惰性气体中热处理炭黑时，可看到耐磨性有一最大值；进一步高温石墨化处理时，耐磨性下降
	接枝聚合物	炭黑表面上接枝聚合物时，耐磨性下降
	表面活性剂被覆	用 CTAB 被覆炭黑表面时，耐磨性下降
混炼	配合量	增加炭黑配合量时，耐磨性上升，经过最大值后下降，有一最佳配合量
	含有杂质	大于 1μm 的粗粒子达 10% 时，耐磨性下降
	分散	随着分散度的增大，耐磨性上升
	分布	在聚合物中炭黑分布不均匀时，具有改善滞后性的效果，但对耐磨性没多大影响
	二段混炼	二段混炼，有改善滞后性的效果，对耐磨性没多大影响
橡胶物性	粘弹特性	补强系数大时，耐磨性好
	硫化胶物性	断裂能大时，耐磨性好；滞后性大时，耐磨性好

如前所述，断裂能可用拉伸强度和伸长的乘积——抗张积（TBEB）来表示，断裂能越大，摩擦系数越小，则耐磨性越高。为了提高耐磨性，必须增强炭黑和橡胶之间的相互作用，随着炭黑配合量、比表面积、结构性和分散度的提高，耐磨性将随之提高。炭黑对于硫化胶耐磨性的影响如表 5-1-67 所示。试验室磨耗试验有阿克隆、兰朋、皮克、威廉斯、NBS、Dim（邵坡尔）、台伯尔等方法，实用上采用轮胎里程磨耗试验，外观检查，花纹沟深度测定等。

1. 耐磨性和炭黑配合量的关系

和拉伸强度一样，对于耐磨性来说，也有一最佳炭黑配合量，增加炭黑配合量时，胶料耐磨性先上升，达到一最大值后下降。比表面积大的炭黑，最佳配合量较少。

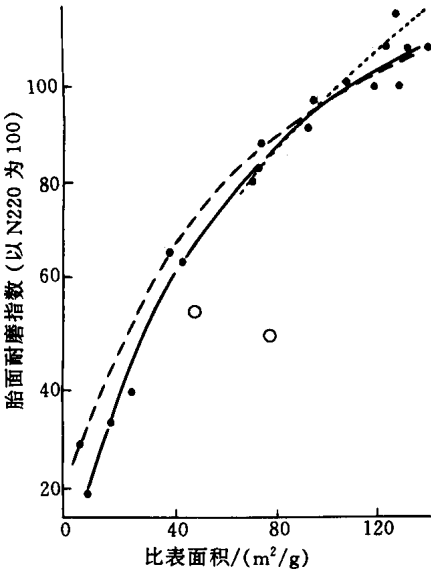


图 5-1-98 胎面耐磨指数和比表面积的关系

2. 耐磨性和炭黑特性的关系

按照 ASTM 标准的旧称呼，炭黑品种的划分是从小粒径、大表面积的方向开始，依次称之为超耐磨炭黑（SAF）、中超耐磨炭黑（ISAF）、高耐磨炭黑（HAF）等，即耐磨性随着炭黑比表面积的增加可增高（图 5-1-98）。然而，如果比表面积过大（140m²/g 以上），则耐磨性达到某一临界值（称临界点）后反而下降，这是由于在混炼时细粒子炭黑分散度难以提高的缘故。另外，即使在同样配合量下，也会由于比表面积过高，众多的炭黑聚集体相互之间将会由于立体障碍，使得聚合物分子链发生过度变形，生热增大，容易发生氧化反应等，造成耐磨性下降。

新工艺炭黑比常规炭黑耐磨性优越，而且临界点向比表面积大的方向偏移，这是

由于新工艺炭黑着色强度较高，表面活性较大的缘故。结构的影响也是同样，结构越高，耐磨性越好。但是，根据磨耗试验条件（苛刻度）的不同，耐磨性和结构的关系也不同。比表面积和结构对胎面实际磨耗情况如图 5-1-99 所示。另外。在一定比表面积和结构条件下，着色强度高时，耐磨性高。在比表面积、结构、着色强度这三大炭黑基本特性中，着色强度和苛刻度指数的相关性最好。

3. 耐磨性和炭黑形态学特性的关系

自从新工艺炭黑问世以来，仅用以往的比表面积、结构等基本特性表征炭黑已经不够充分，对于炭黑聚集体进行直接分析的结果发现，炭黑形态与硫化胶性能也有很大关系。粒径小，粒子分布均匀的炭黑，耐磨性高。由于炭黑聚集体是在橡胶中的最小分散单元，如果聚集体过小，则分散困难，所以耐磨性不一定高；另外发现，即使聚集体分布较宽，在低苛刻条件下的耐磨性也不会降低。具有一定形态学特征的炭黑，可以在较低的配合量条件下改善耐磨性和滞后性能的平衡关系（图 5-1-100）。

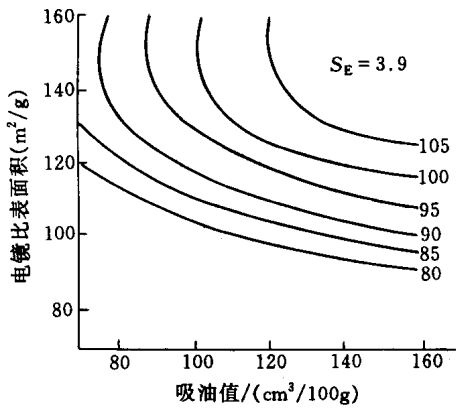


图 5-1-99 炭黑吸油值和电镜比表面积  
对于胎面耐磨指数的影响

4. 耐磨性和炭黑表面性质的关系

如图 5-1-101 所示，耐磨性与结合胶量有良好的相关性。炭黑和橡胶相互作用的度量尺度可用结合胶量表示。比表面积大、结构高的炭黑，结合胶生成量也多。如前所述，如果比表面积过大，虽然和橡胶的接触增大了，但是由于立体障碍，将阻碍炭黑和橡胶的结合。同时，炭黑表面活性也将相对降低，因此抑制了结合胶的生成。有些比表面积大的炭黑，表面存在许多细孔，由于细孔直径比表面活性剂 CTAB 等大分子的吸附断面小。所以不参与炭黑和橡胶的相互作用，亦即减少了相互作用的有效面积，因此，耐磨性降低（图 5-1-102）。另外，炭黑表面官能团数量和耐磨性也有关，等离子氧化的炭黑耐磨性提高。表面活性和形态学特征对于耐磨性的重要性如图 5-1-103 所示。

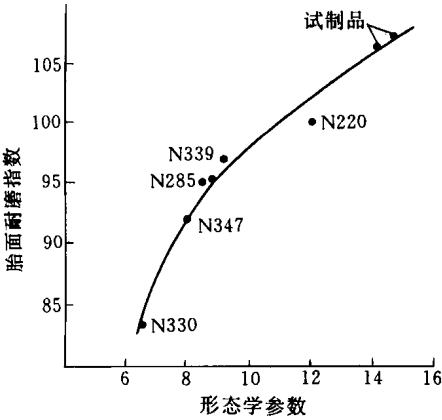


图 5-1-100 胎面耐磨指数和炭黑形态学参数的关系 (形态学参数 = 比表面积 × 形态因子/聚集体宽度)

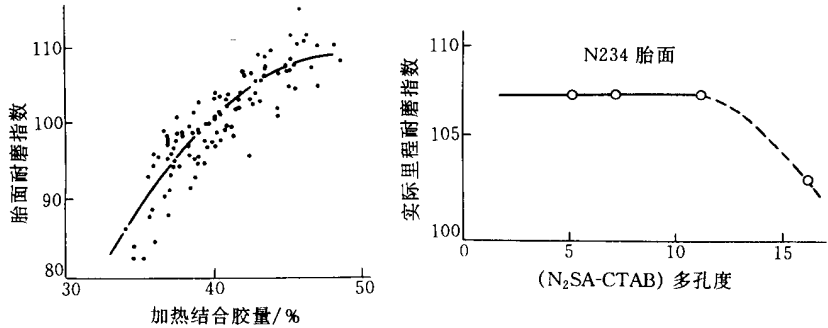


图 5-1-101 胎面耐磨指数和加热结合胶量的关系

图 5-1-102 实际里程耐磨指数和炭黑多孔性的关系

5. 耐磨性和炭黑后处理的关系

将炭黑置于惰性气体中进行加热脱挥处理，在 600 ~ 800℃时，耐磨性显示最大值 (图 5-1-104) 此时结合胶生成量也最多，推测这是由，炭黑表面的氢原子对于表面活性起较大作用的结果。处理温度进一步提高时，由于发生石墨化，故耐磨性下降。

如果用某种物质被覆炭黑表面，例如，在炭黑表面接枝聚苯乙烯或聚异戊二烯等，或者用表面活性剂 (如 CTAB 等) 被覆炭黑表面，以阻碍炭黑和橡胶分子的直接接触，减少结合胶量，耐磨性则降低，同时，其他橡胶性能，如定伸应力、拉伸强度也将下降，而生热性和电阻值将升高。

6. 耐磨性和混炼的关系

在混炼炭黑和橡胶时，如果没有充分分散，那么，不管炭黑具有多么优越的性



能，也不会充分发挥它的补强性。分散不良时，拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度及耐磨性等补强性能将会降低，滞后性能、如弹性、生热、 $\tan\delta$  等将会恶化。所以，在混炼炭黑时，必须细心注意它的分散性（图 5-1-105）。另外，在硬度为一定的配方中，如果增加炭黑及操作油的配合量，则耐磨性等补强性下降（图 5-1-106）。在并用胶中，炭黑的分布情况对耐磨性有很大的影响。

耐磨性随拉伸强度的提高而提高。定伸应力对耐磨性的影响比较复杂，就磨损磨耗而言，提高定伸应力，对耐磨性有利，但对疲劳磨耗则有相反影响。另外，在疲劳磨耗条件下，硬度会使磨耗量增大，而在磨损磨耗时，则会使磨耗量下降。增加橡胶弹性，也会使耐磨性提高。耐磨性几乎和硫化胶所有性能都有关系，因此，在配方设计时，要设法取得各种性能的综合平衡。

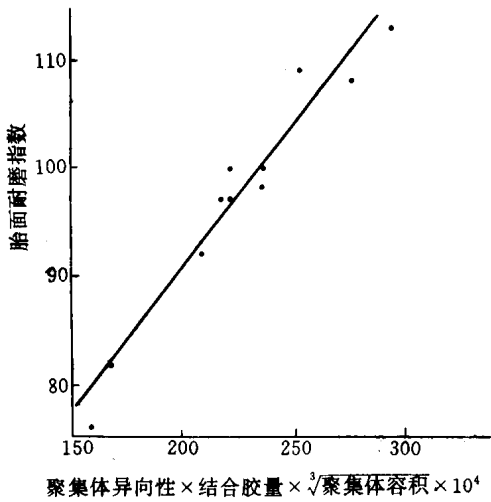


图 5-1-103 表面活性和形态特性因子对于胎面耐磨指数的影响

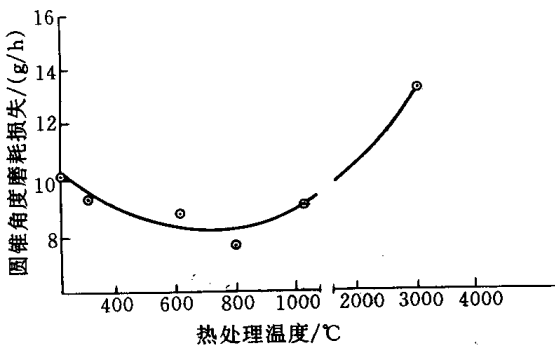


图 5-1-104 在 SBR 配方中圆锥角度磨耗损失与热处理温度的关系

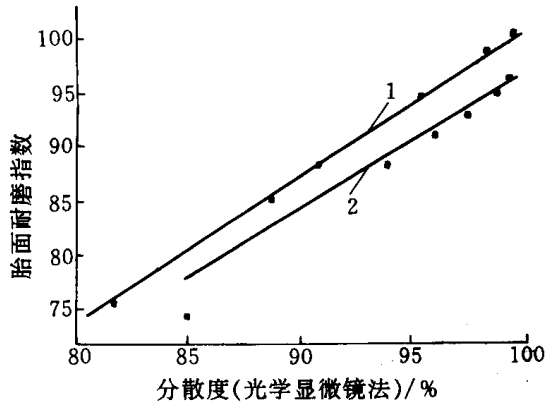


图 5-1-105 胎面耐磨指数和分散度的关系  
1—5 条花纹沟的轮胎；2—8 条花纹沟的轮胎

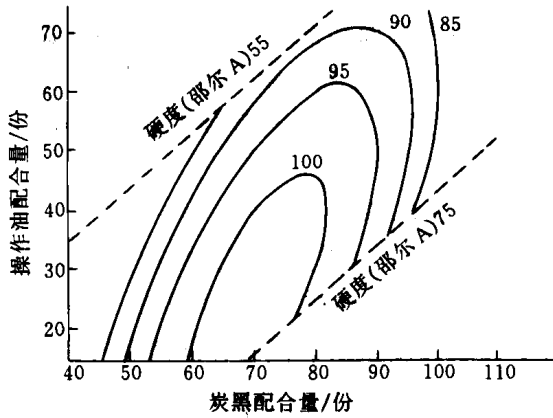


图 5-1-106 炭黑配合量和总操作油配合量对于胎面耐磨指数的影响

7. 耐磨性和其他硫化胶性能的关系

如同耐磨性和弹性的关系一样（图 5-1-107），在一般情况下，抗破坏性和滞后性二者不能兼得。但是，近年来开发的炭黑新品种，依靠调节炭黑表面活性和形态特性，较好地解决了这一难题。

8. 磨耗试验条件的影响

进行磨耗试验时，磨耗苛刻度越高，炭黑品种之间的差别就越明显。在低苛刻度条件下，耐磨性与炭黑比表面积相关性较强，表面积大，耐磨性好。在高苛刻度条件下，与结构的相关性较强（图 5-1-108）结构高，耐磨性好。然而，在低苛刻度时如果结构过高，耐磨性将下降。另外，试验温度高时，磨耗量增加。

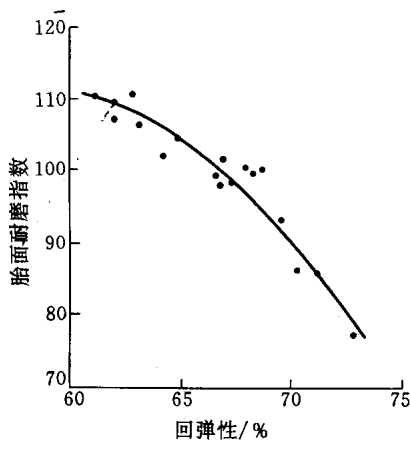


图 5-1-107 回弹性和胎面耐磨指数的关系

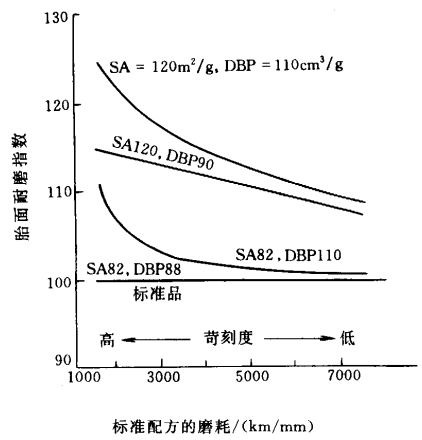


图 5-1-108 不同苛刻度条件下胎面耐磨指数和比表面积及结构的相关性  
SBR1712/BR 配方，炭黑 70 份

四、硫化胶的动态特性

(一) 基本概念

工业用橡胶制品绝大部分是用炭黑填充补强的，而占橡胶消耗量主导地位的产品，如轮胎、输送带及防振胶垫等，都是在动态情况下使用的。一般情况下，不管是哪种天然橡胶或合成橡胶，配合炭黑的硫化胶耐磨性等机械特性和弹性、生热等动态特性二者属于典型的“二律背反”（逻辑学用语）特性，二者难以兼顾。所以，讨论炭黑对橡胶动态性能的影响更有实际意义；

常规检验橡胶物理性能的定伸应力、拉伸强度等均属于静态性质，测定时试样应

变较大，这种性能是与胶料抗破坏强度相关联的。而动态性能的特点是，应变（振幅）量小，通常不大于 10%，但是频率较高，这是测定试样没有破坏时的使用性能。橡胶是典型的粘弹性材料，弹性体的动态力学特性，是指在交变应力和应变作用下所发生的滞后现象和力学损耗。在这种情况下，应力（ $\sigma$ ）和应变（ $\epsilon$ ）都是时间的函数，但应变落后于应力一个相位角（ $\delta$ ），即滞后损耗角（图 5-1-109），一定变形条件下的应力和应变之比称为模量（ $E$  或  $G$ ）。变形量的一个峰值高度为振幅，两个峰值的总高度称为“双振幅”。

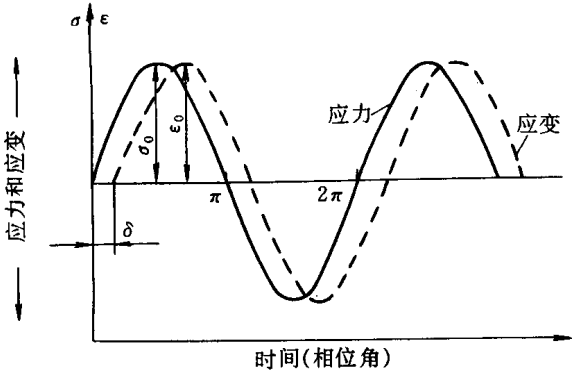


图 5-1-109 正弦波应力和应变与时间（相位角）的关系

在切变情况下的复合弹性模量  $G^*$ （亦称复数模量）由两部分组成：

$$G^* = G' + iG'' \tag{5-1-63}$$

$$G^{*2} = G'^2 + iG''^2 \tag{5-1-64}$$

式中， $i = \sqrt{-1}$ ， $G'$  为复合弹性模量的实数部分，是与变形同相位的，故称弹性模量，亦称贮存模量。 $G''$  为复合弹性模量的虚数部分，是用于克服粘滞阻力的，故称为粘性模量，亦称损耗模量，这部分能量化为热量，使胶料温度升高而被损耗掉。它们之间的关系可清楚地用图解表示（图 5-1-110）。另外，与压缩或延伸有关的弹性模量则用  $E$  表示，以示和  $G$  有所区别。

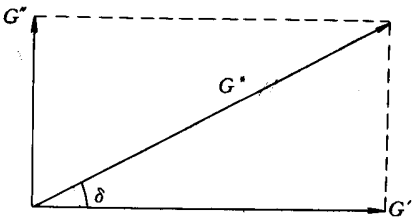


图 5-1-110 复数模量图解

图中， $\tan \delta = G''/G'$ ， $\tan \delta$  称为损耗系数，或损耗角正切，或称内耗因子。

$$J^* = 1/G^* = J' + iJ'' \tag{5-1-65}$$

$$J' = G'/G^{*2} \tag{5-1-66}$$

$$J'' = G''/G'^2$$

(5-1-67)

式中  $J^*$ ——复数柔量;  
 $J'$ ——贮存柔量;  
 $J''$ ——损耗柔量。

由上述可知,弹性体材料受到形变时,部分能量将转变为势能贮存起来,另一部分能量则转变为热能损耗掉,热耗的能量表现为力学阻尼,亦称滞后损失。

高聚合物材料的这种力学阻尼特性,在飞机、建筑物等所有类似结构材料中,会减少不必要的振动,可使共振振幅减少到安全极限以内,并且能够抑制音频振动,减少噪声、此外,为了增加材料的韧性,提高轮胎对路面的抗湿滑能力,这种高阻尼特性是必要的。但是另一方面,高阻尼性能会使材料发热量增大,在高频下这种现象尤为显著。例如,高速行驶下的汽车轮胎,胎面温度可达 100℃ 以上,致使橡胶材料很快降解,轮胎过早破损。所以,人们应根据各种制品的使用条件,设计出具有不同阻尼值的材料制品。

众所周知,炭黑聚集体间的相互作用对于动态弹性模量的影响最大。炭黑的加入,可使橡胶的动态性能加以改变,如贮存模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  均有增加。增加的程度与外力作用时的振幅、频率及温度有关,与炭黑的比表面积、结构、活性及用量有关。以下讨论硫化胶动态特性参数——复合弹性模量和应变振幅、频率、温度以及胶料的弹性和生热的关系。

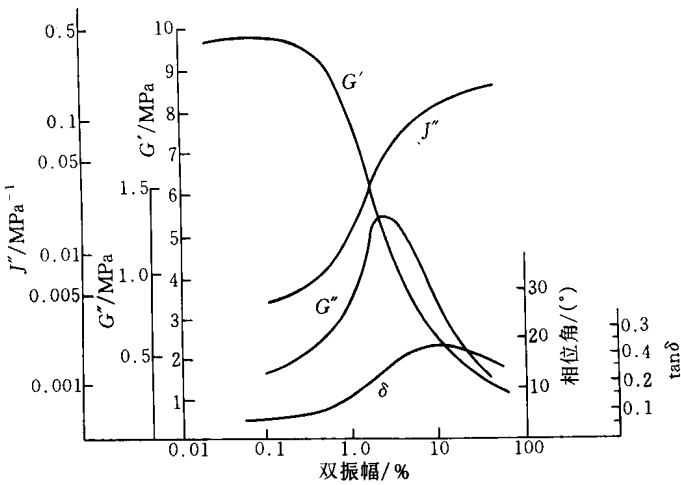


图 5-1-111 应变与动态性质的相关性  
N330 配合量为 23.2%, IIR

(二) 和振幅的关系

1. 概述

在丁基橡胶 (IIR) 中配合体积比为 0~23.2% 的高耐磨炉黑 (HAF), 对其一系列试样测定贮存模量  $G'$  值, 损耗模量  $G''$  及滞后角  $\delta$  值, 将其和振幅关系作图 (图 5

- 1 - 111 及图 5 - 1 - 112)。

从图 5 - 11 - 111 可见，随着振幅的增加，贮存模量  $G'$  大幅度降低，而损耗模量  $G''$  和损耗系数  $\tan\delta$  显示有最大值，同时还可看到，损耗模量  $G''$  的峰值处于贮存模量  $G'$  变化最激烈的振幅领域。

从图 5 - 1 - 112 (a) 可见，在低振幅领域和高振幅领域， $G'$  值分别趋向一恒定值。纯橡胶的弹性模量很低，而且不变化。炭黑配合量越多，弹性模量越高，但是在低配合量下弹性模量变化不大。另外，在低振幅领域，不同配合量的弹性模量差别很大，而在高振幅领域时，弹性模量值接近。从图 5 - 1 - 112 (b)、(c) 可见，损耗模量  $G''$  值和损耗角  $\delta$  (亦称滞后角) 均随配合量的增加而增加，而且峰值明显升高，当炭黑配合量减少时，峰值趋于平坦。

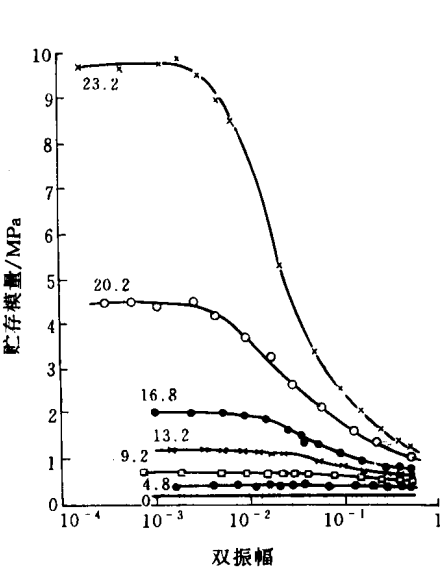


图 5 - 1 - 112 (a) 贮存模量  $G'$  和应变的相关性  
(在 IIR 中配合 N330, 曲线上的数字为 N330 的容积百分数, 室温, 频率 0.1Hz)

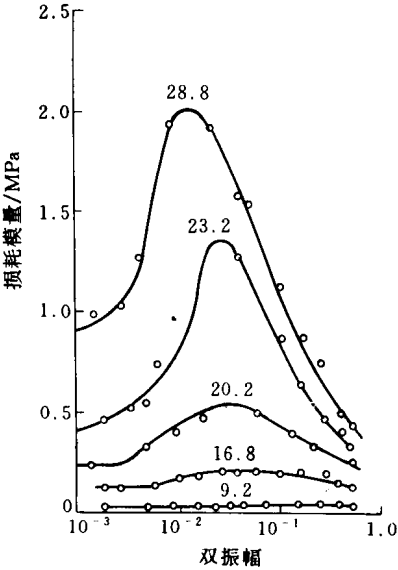


图 5 - 1 - 112 (b) 损耗模量  $G''$  和应变的相关性 (配方同前)

贮存模量  $G'$  与振幅的关系如图 5 - 1 - 113 所示。随着振幅的增加 (即剪切应变增加),  $G'$  曲线降低渐趋平坦, 该恒定值用  $G'' \propto$  表示, 而在极小振幅下的  $G'$  值用  $G_0$  表示, 二者之差值 ( $\Delta G'$ ) 主要与炭黑聚集体间因范德华力相互作用产生的结合有关, 即所谓的 Payne (潘恩) 效应产生的, 故可用  $\Delta G'$  表示炭黑网络构造的程度, 其余的弹性模量是由以下三部分组成的: ①炭黑和橡胶的结合产生的; ②炭黑的体积效应产生的; ③橡胶本身的模量产生的。 $\Delta G'$  越小, 表明炭黑聚集体间的相互作用越小, 网络程度越低, 而炭黑和橡胶间的相互作用相对较大。

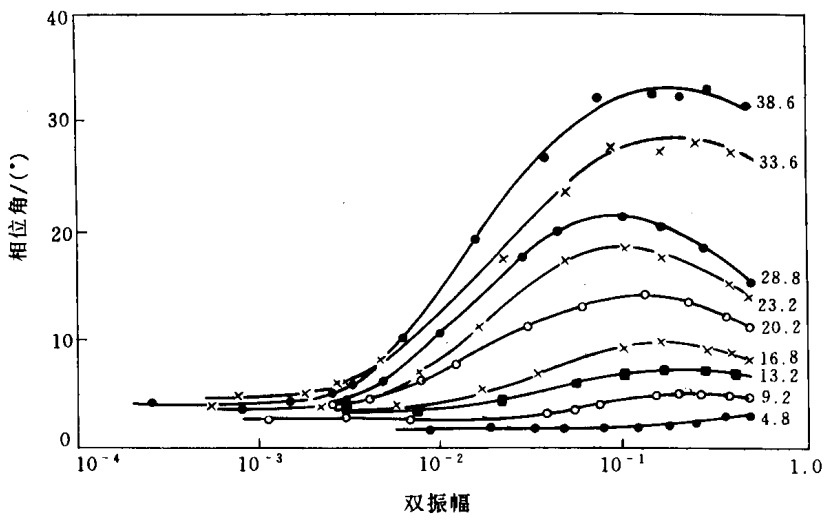


图 5-1-112 相角和应变的  
相关性（配方同前）

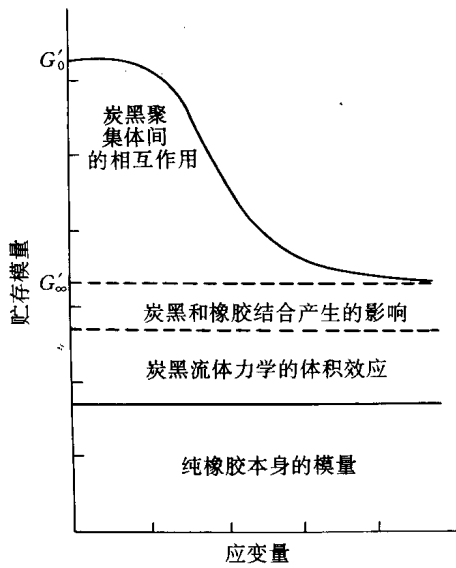


图 5-1-113 贮存模量和振幅  
（应变）的关系

根据研究资料显示，在低变形领域内，炭黑（或白炭黑）的硫化胶的动态弹性模量  $G'$  和  $G''$  值明显减小，而损耗系数  $\tan\delta$  和损耗柔量  $J''$  值明显增大（5-1-114）。几乎所有应力软化现象都是在第一次拉伸变形时完成，在以后的变形中这种效应就很

弱，胶料在室温下存放一段时间后（如 16h）或经热处理，或在溶剂中溶胀处理，则可以部分恢复应力松弛效应（白炭黑胶料恢复速度较慢）。应力松弛效应与振幅、温度、频率和橡胶配方（特别是填料）密切相关，而振幅影响尤为显著。Mullins 效应主要受硫化胶结构（聚合物网络、填料网络、填料 - 聚合物相互作用）的影响。

2. 炭黑配合量的影响

配合炭黑的丁基橡胶（IIR）、天然橡胶（NR）、丁苯橡胶（SBR1712）及溴化丁基橡胶（BIIR）等胶料的动态弹性模量与振幅的关系曲线类似于图 5 - 1 - 115 形状，即不管是哪种橡胶，炭黑配合量的影响倾向都没有多大的区别，配合量高时， $G'$ 、 $G''$ 、 $\tan\delta$  均大。

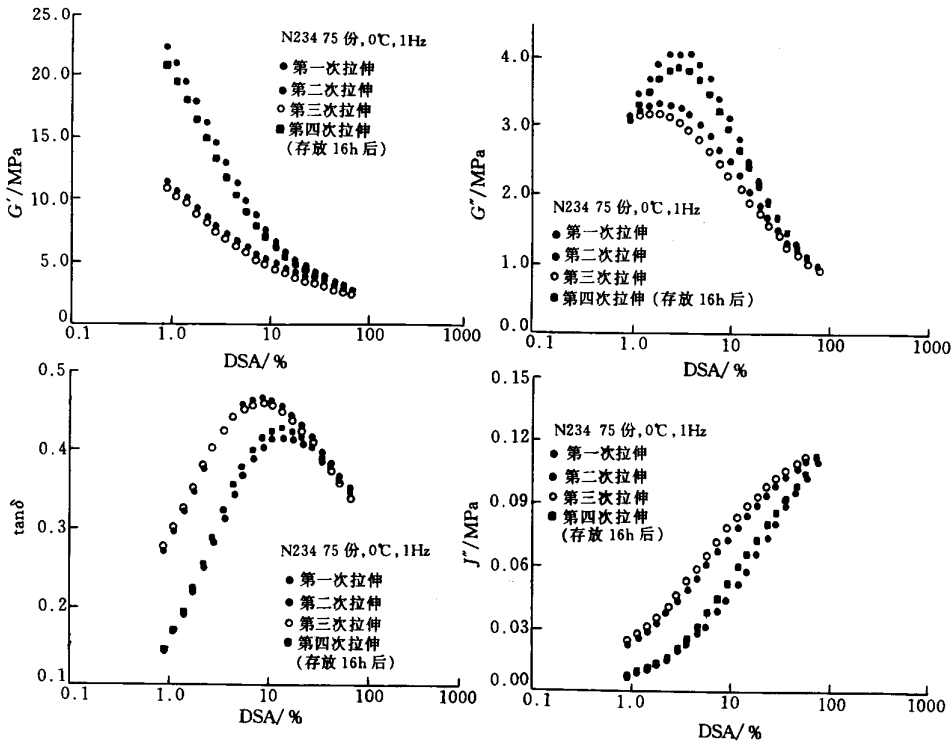


图 5 - 1 - 114 拉伸次数及存放对  
动态应力松弛效应的影响

从定义可知， $\tan\delta = G''/G'$ ，实际上它反映了两次拉伸变形时结构度之比，是 Payne 效应的另一种表达方式，多次变形时， $G'$  和  $G''$  值都减小，但  $\tan\delta$  值增大，这说明  $G'$  值比  $G''$  值减小速度更快。在变形一定时，能量损耗与  $G''$  成正比，与  $G'$ （刚性）成反比。与损耗柔量  $J''$  成正比。

图 5 - 1 - 115 为 BIIR 胶料在不同频率下  $\tan\delta$  和振幅的关系曲线变化过程。由图



可知，在炭黑配合量较低时， $\tan\delta$  值受频率变化的影响较大，在高频 - 低振幅领域，以及在低频 - 高振幅领域，炭黑配合量的影响很大。

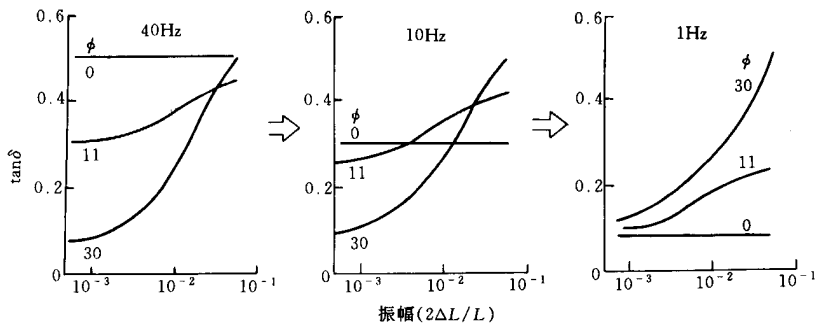


图 5 - 1 - 115 随着频率的降低配合 N220 的 BIIR 胶  $\tan\delta$  和振幅相关性的变化 (图中数字为炭黑体积百分比, 25℃测定)

3. 炭黑品种的影响

炭黑性质，如比表面积、结构及化学活性等都与硫化胶动态性质有关。当振幅较小时，主要与炭黑比表面积有关，而与结构关系不大，当振幅较大时，则与炭黑比表面积和结构都有关 (图 5 - 1 - 116)。

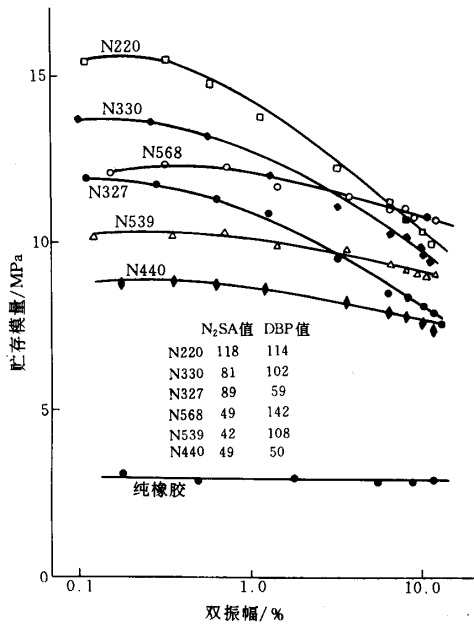


图 5 - 1 - 116 炭黑品种对 SBR1500 配合胶贮存模量和振幅相关性的影响 (50 份, 25℃, 0.25Hz)

比表面积大结构高的炭黑，其硫化胶的弹性模量和  $\tan\delta$  值都高，这点也可以从吸留橡胶的概念加以解释。吸留橡胶的存在阻碍了橡胶基体的变形，从而提高了胶料模量。在较高振幅下，由于受到大变形力的作用，炭黑的结构遭到破坏，物理结合力下降，因而  $E'$  值下降，而且表面积影响因素减弱。

70 年代开发成功的新工艺炭黑的拉伸强度、耐磨性等补强性能很好。但是，随着着色强度和耐磨性的提高，橡胶的混炼加工性能降低，动态性能劣化和高滞后化，随着国际性汽车低燃料消耗和轮胎高性能化的要求日益迫切，强烈希望能开发出可以兼顾上述相反性能的新品种炭黑以满足需要。

目前已知解决这一问题的有力途径，主要是对炭黑聚集体进行形态分析并且加以控制，特别是依靠悬浮液离心沉降法（DCF）定量评价炭黑聚集体的大小及其分布构造并加以控制。近年来，有关这方面的专利申请很多，例如，在同一结构水平下，扩大炭黑聚集体的分布幅度，或者使炭黑聚集体尺寸分布具有多个峰值等等。可以说，炭黑聚集体分布构造的形态分析和控制技术的开发，对于兼顾炭黑胶料相反特性的实现具有里程碑意义。

4. 炭黑和聚合物的相互作用的影响

添加促进剂或交联剂以促进炭黑表面和聚合物的反应性，或者对炭黑混炼胶坯料进行热处理，或者对聚合物进行改性处理，使之容易和炭黑表面官能团发生反应，则硫化胶的贮存模量、损耗模量及损耗系数与振幅的相关性下降（图 5-1-117 ~ 图 5-1-120）。

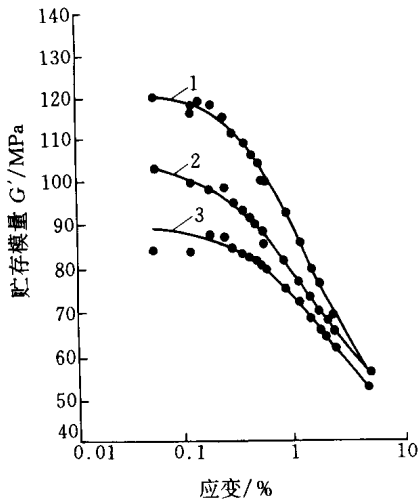


图 5-1-117 交联剂 BNAH 对于贮存模量和应变相关性的影响

1—未加 BNAH；2—加 0.33 份 BNAH；  
3—加 0.67 份 BNAH

5. 炭黑的分散及分布的影响

如果延长混炼时间（图 5 - 1 - 121），或者在混入炭黑后加入操作油，以求提高炭黑的分散度，或者在并用胶中用其中一种聚合物稀释另一种已经加入炭黑的聚合物，则弹性模量及相位角与振幅的相关性可减少。

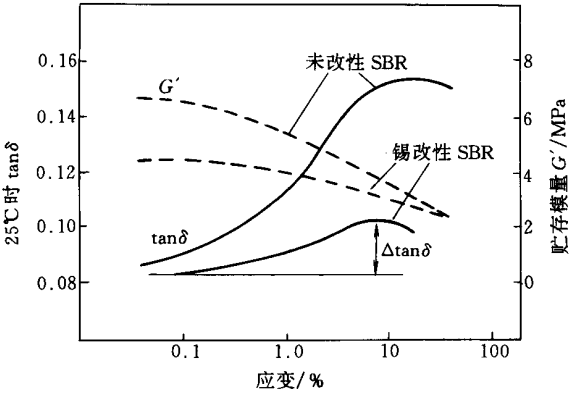


图 5 - 1 - 118 锡改性处理 SBR 对于  $G'$  和  $\tan\delta$  与应变相关性的影响

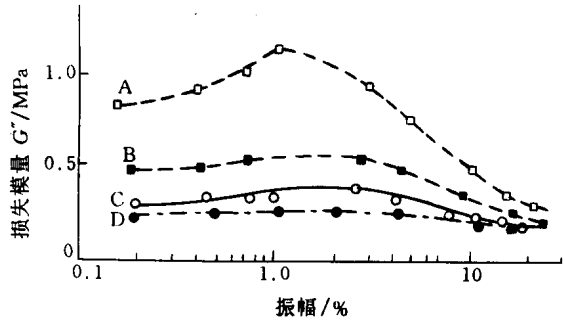


图 5 - 1 - 119 EAB 改性剂处理对于  $G'$  和应变相关性的影响  
用溶液混合法制成炭黑和 SBR 试样，N330，50  
份 A—SBR/N330；B—EAB 改性 SBR/N330；C—SBR  
（正丁基 EAB 表面处理 N330）；D—EAB 改性 SBR/  
正丁基 EAB 表面处理 N330

6. 炭黑网络构造的影响

炭黑之所以能提高硫化胶的动态模量，认为是由于炭黑的暂时结构（亦称二次结构或附聚体）在橡胶中形成了网络构造，呈现弹性结构体作用。当炭黑填充量较多时，这种构造就能有效抵抗橡胶的流动变形，因而提高了胶料动态模量。但是，在高振幅下，这种结构遭到破坏，于是胶料模量下降，当振幅较大时（例如 10% 以上），这些构造差不多完全破坏，因而胶料模量趋于定值，但是仍比纯胶模量大。这是由于

炭黑的流体力学体积效应以及炭黑和橡胶之间的相互作用产生的。也有人认为这是吸留橡胶产生的。通常采用高振幅下和低振幅下的模量之差 $\Delta G'$ 表示炭黑网络构造的程度。

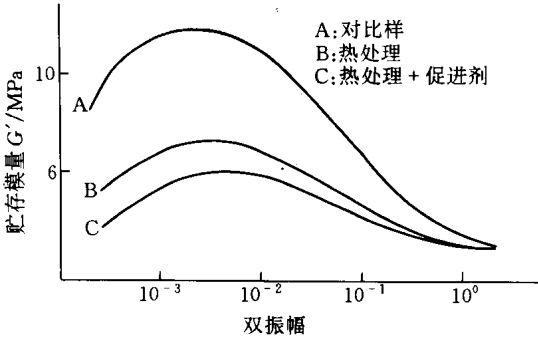


图 5-1-120 热处理及配合促进剂对  $G'$  和振幅相关性的影响  
在 CIIR/BR 并用胶中，将全部炭黑混入 CIIR 中后和 BR 混炼

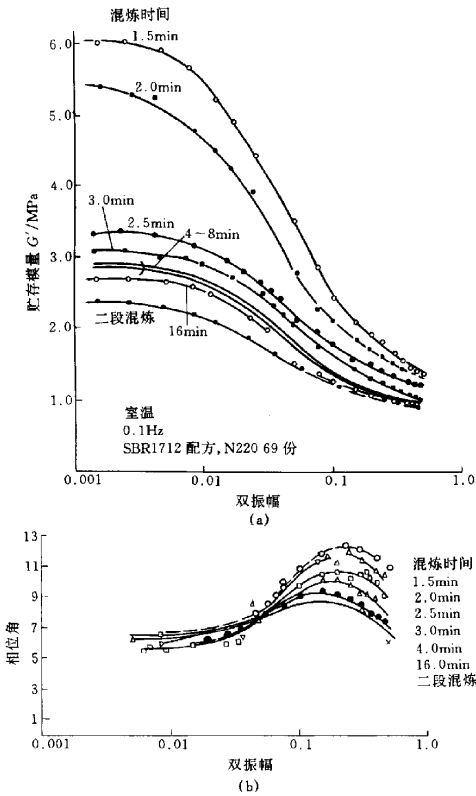


图 5-1-121 炭黑的分散对于  $G'$ 、 $\delta$  和应变相关性的影响  
(室温 0.1h, SBR1712 配合 69 份 N220)

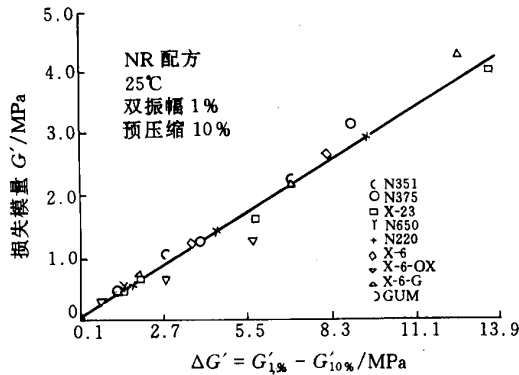


图 5-1-122 NR 硫化胶  $\Delta G'$  和  $G'$  的关系

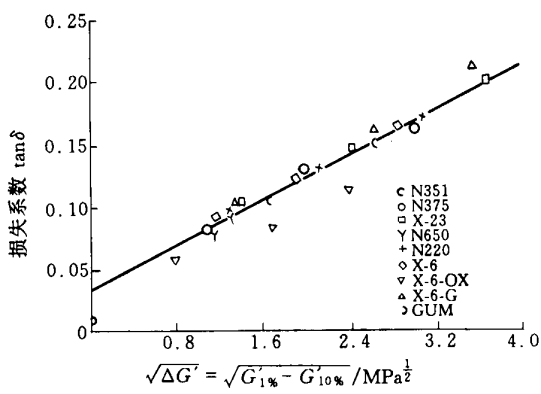


图 5-1-123 NR 硫化胶  $\tan\delta$  和  $\Delta G'$  的关系

$\Delta G'$  与滞后参数——损耗模量及损耗系数有关（图 5-1-122 和图 5-1-123），与炭黑吸碘量也有关，（图 5-1-124）。

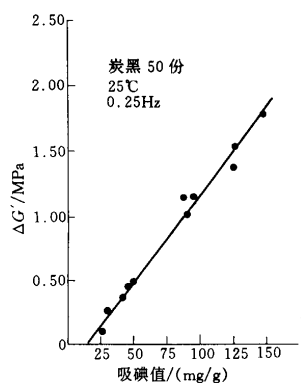


图 5-1-124 炭黑吸碘量和网络  
尺度  $\Delta G'$  的相关性

$$\Delta G' = G'_{0.5\%} - G'_{10\%}$$

另外， $\Delta G'$ 符合比表面积－配合量换算法则（图 5-1-125）。在 1% 振幅下和在 25% 振幅下的贮存模量之比值  $\eta$  ( $\eta = G'_{1\%}/G'_{25\%}$ ) 称为网络系数，它和炭黑比表面积、结构有关（图 5-1-126 和图 5-1-127），在不同聚合物中网络系数具有某种相关性。

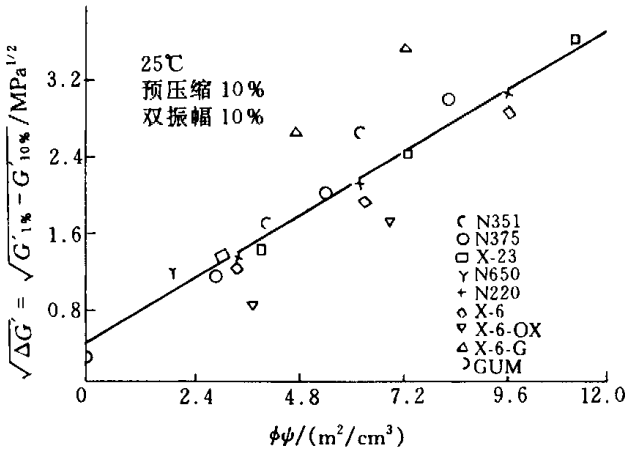


图 5-1-125 NR 配合胶 $\Delta G'$ 和配合界面面积参数  $\phi\psi$  的关系

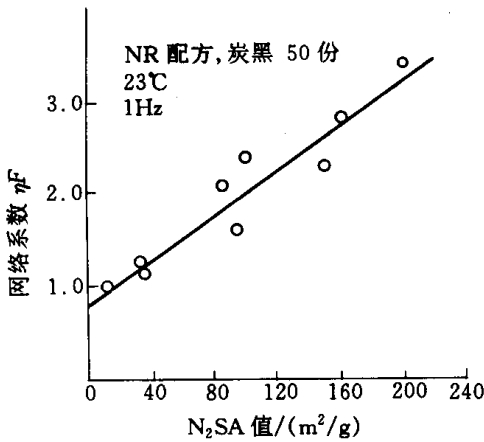


图 5-1-126 炭黑表面积和网络系数的关系

$$\eta F = \frac{G'_{1\%}}{G'_{10\%}}$$

如果将炭黑在 1500℃ 下进行热处理的话，网络系数  $\eta$  将激增。可将  $\sigma/\eta$  作为衡量炭黑活性的尺度（ $\sigma$  为伸长为  $\lambda$  时的应力）。如前所述，当面  $\Delta G'$  或  $\eta$  值较低时，炭黑聚集体和聚合物之间的相互作用较强，聚集体能良好地分散，意味着炭黑聚集体本身之间相互作用较弱。

7. 硫化度的影响

振幅和应力之乘积称为功当量，亦称应变能，功当量与贮存模量  $G'$  的关系如图 5-1-128 和图 5-1-129 所示。由图可见，贮存模量之差值  $\Delta G'$  与硫黄量无关，而且硫化胶和未硫化胶的  $\Delta G'$  值几乎不受影响。这表明，炭黑聚集体和聚合物之间的相互作用不能采用硫化剂来调节。

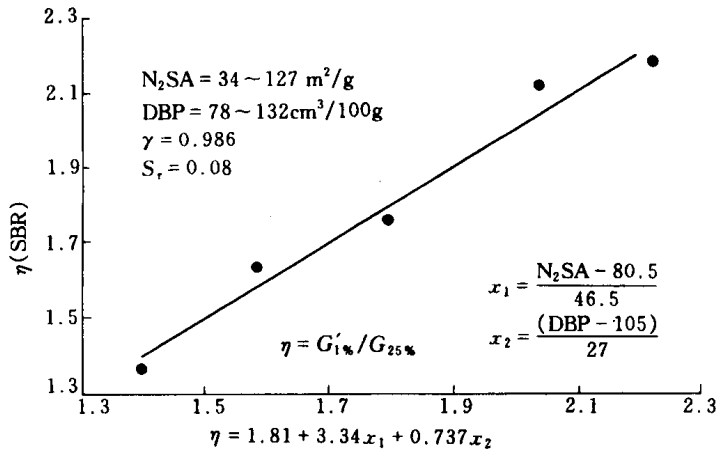


图 5-1-127 SBR 配合胶中炭黑表面积和 DBP 值与  $\eta$  的关系

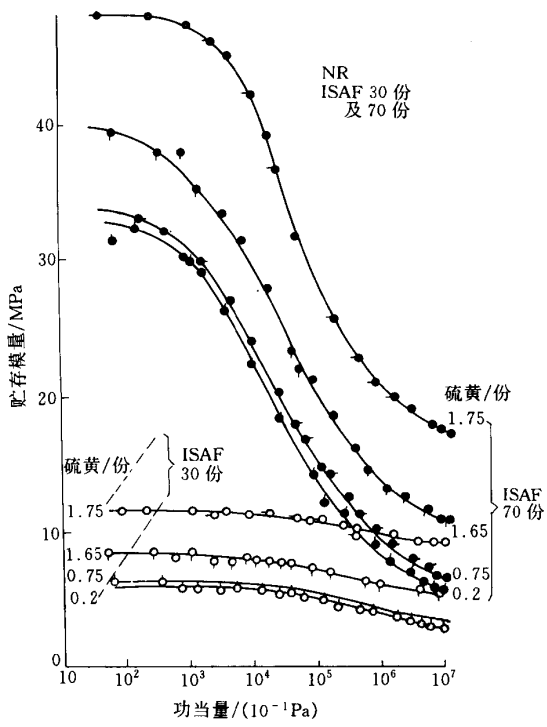


图 5-1-128 硫化交联度和炭黑配合量对于  
贮存模量和功当量相关性的影响

8. 聚合物的影响

轮胎胎面通用橡胶，如天然橡胶（NR）、顺丁橡胶（BR）、异戊橡胶（IR）及丁苯橡胶（SBR）等的 $\Delta G'$ 值，明显地比特种橡胶，如丁腈橡胶（NBR）、氯丁橡胶（CR）、氯化丁基橡胶（CIIR）及乙丙橡胶（EPDM）要低。这表明在通用橡胶中，炭黑聚集体和橡胶之间的相互作用较低（图 5-1-129）。

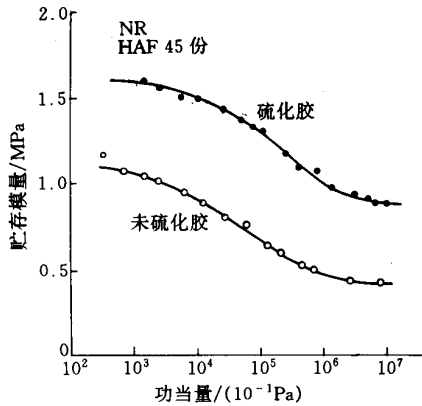


图 5-1-129 硫化对于贮存模量和功当量相关性的影响

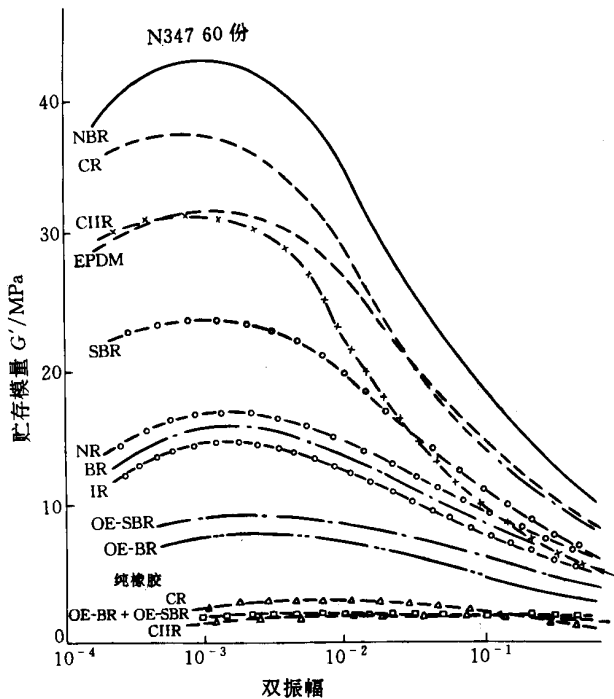


图 5-1-130 纯橡胶及配合 60 份 N347 的各种橡胶中贮存模量和应变的相关性



9. 温度的影响

温度升高时，贮存模量与振幅的相关性降低（图 5-1-131）。

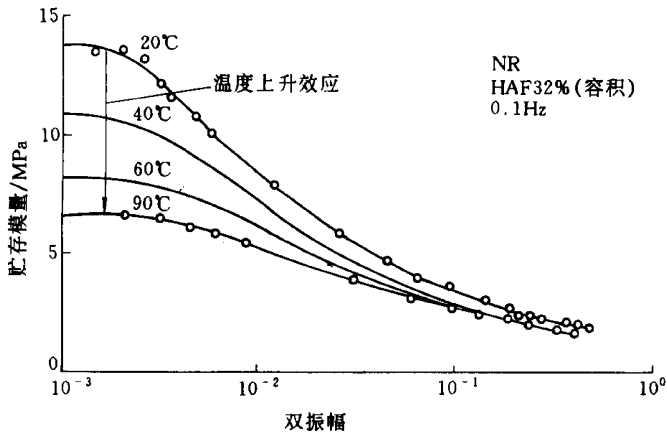


图 5-1-131 温度对于贮存模量和应变相关性的影响

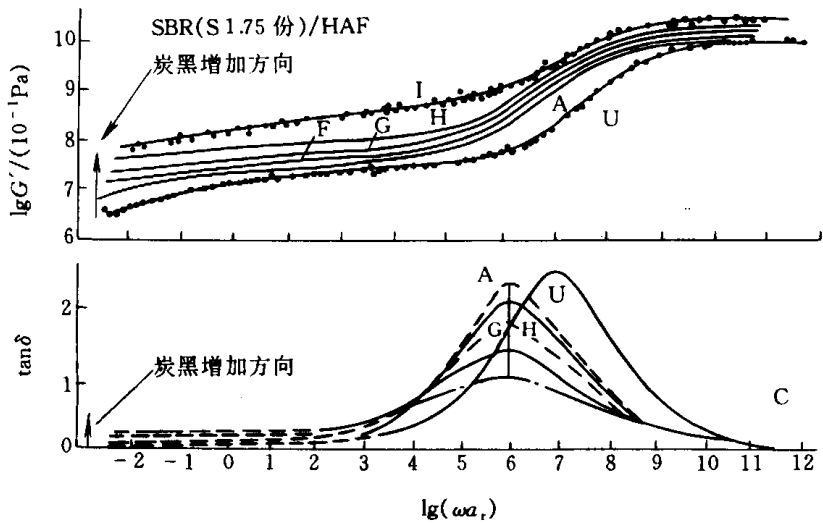


图 5-1-132 炭黑量增加时对于  $G'$  和  $\tan \delta$  与频率的相关性的影响

(三) 和频率的关系

橡胶的动态弹性模量和损耗系数的图形位置依据温度和频率而定。炭黑配合量增加时，贮存模量  $G'$  增加。在低频领域，损耗系数  $\tan \delta$  微有增加，在中频领域，损耗系数的峰值降低，而且位置几乎不变（图 5-1-132 和图 5-1-133）。

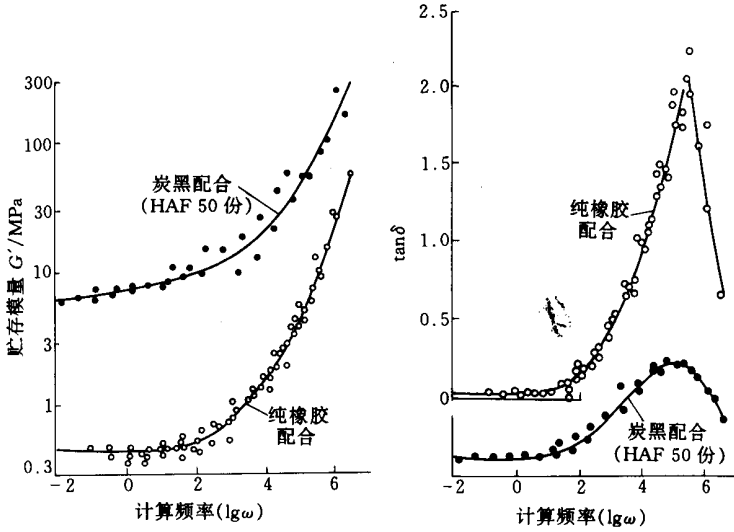


图 5-1-133 NR 配合胶中  $G'$  和  $\tan\delta$  与频率的关系

炭黑配合量增加时，损耗模量  $G''$  也增加，而且峰值也不偏移（图 5-1-134）。就是说，炭黑量的增加具有扩大  $G'$ 、 $G''$  和  $\tan\delta$  三者之间与频率相关性的作用。

图中的频率值是根据温度 - 频率换算法则算出的。为了提高炭黑表面官能团和聚合物之间的相互作用，可以使用交联剂和促进剂（图 5-1-135），或者对聚合物进行改性处理，由此可以扩大动态模量和频率的相关性。

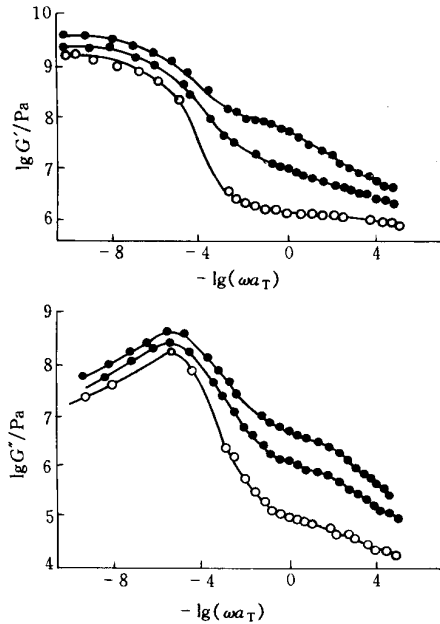


图 5-1-134 SBR 配合胶中  $G'$  和  $G''$  与频率的关系

按温度 - 频率换算法则

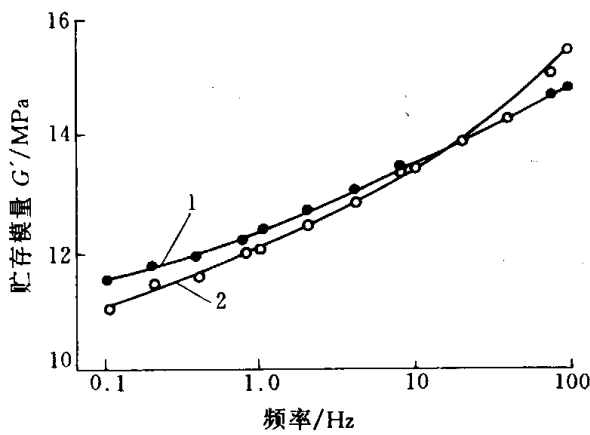


图 5-1-135 交联剂 BNAH 对于  $G'$  和频率相关性  
的影响 NR/BR = 80/20, N330 40 份  
1—加 0.67BNAH; 2—未加 BNAH

为了隔音和防震动，应该对于动态弹性模量和频率的相关性给予足够的重视。即为了控制车轴和发动机的振动，应该提高低频领域 10 ~ 15Hz（应变为  $\pm 0.8\%$ ）的  $\tan\delta$  值。另外，为了控制驾驶舱内的噪音和来自车外的冲击声，必须减少高频领域 100Hz（应变约  $\pm 0.2\%$ ）的“动倍数”（ $E_d/E_s$ ），即动态弹性模量和静态弹性模量之比。

在天然橡胶配方中，当改变各种炭黑的配合量时，从动倍数和损耗系数上（图 5-1-136），看不出有高损耗系数—低动倍数的组合现象。其次，作为一个重要的特性，如果用高硬度（与  $E_s$  对应）—低动倍数的观点重新评价的话，使用 GPF 或 APF（N683；GPF-HS）一类高结构软质炭黑则是有利的（图 5-1-137）。

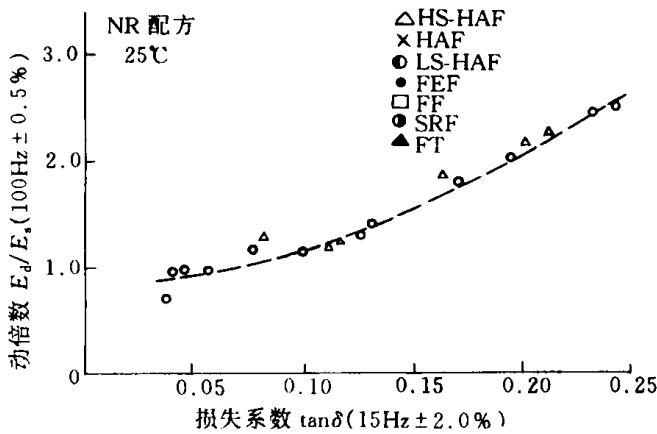


图 5-1-136 改变炭黑品种和配合量时  $E_d/E_s$  和  $\tan\delta$  的关系

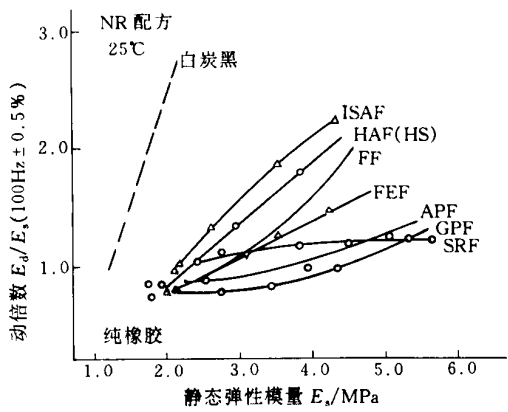


图 5-1-137 炭黑品种和配合量对于动模数和静态弹性模量  $E_s$  关系的影响

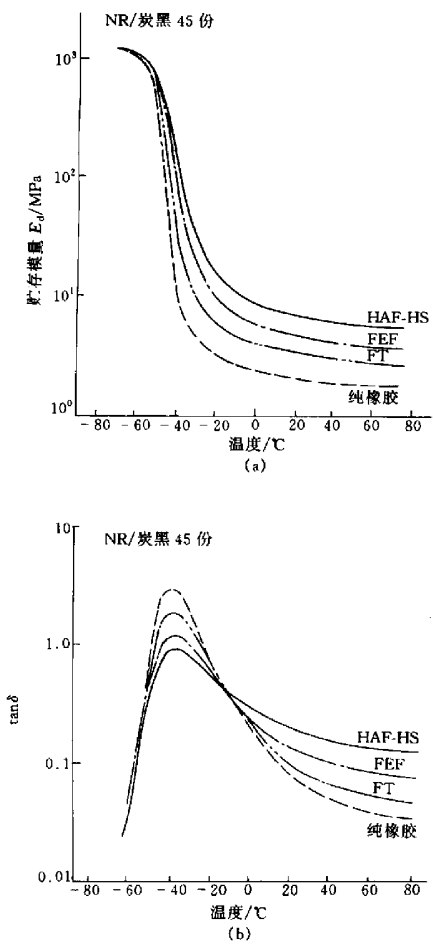


图 5-1-138 NR 配合胶中炭黑品种对于  $E_d$  和  $\tan \delta$  与温度的相关性的影响

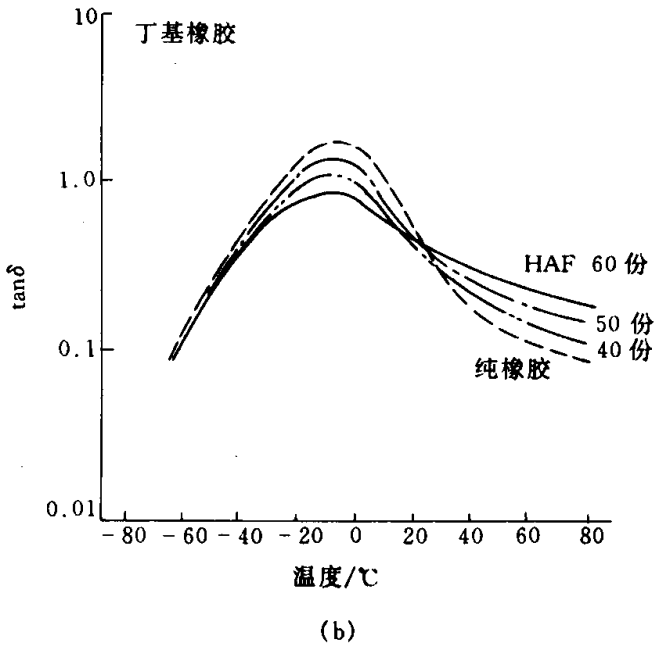
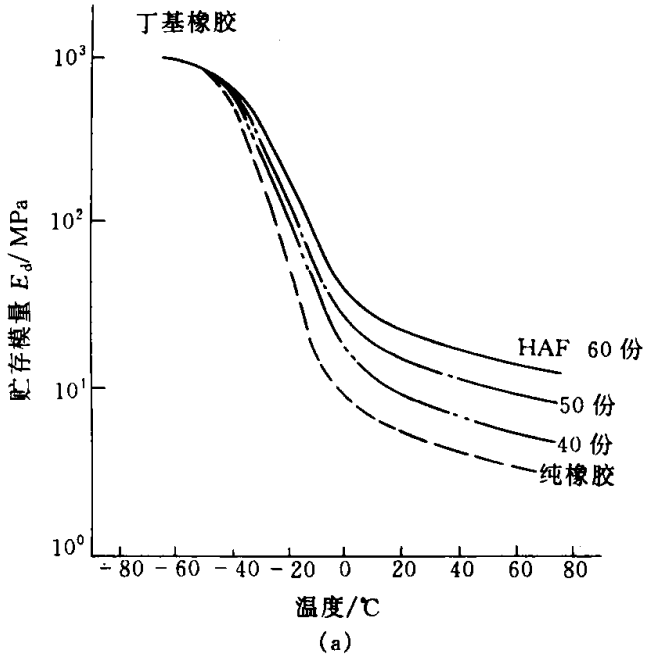


图 5-1-139 IIR 配合胶中炭黑配合量对于  $E_d$  和  $\tan \delta$  与温度的相关性的影响

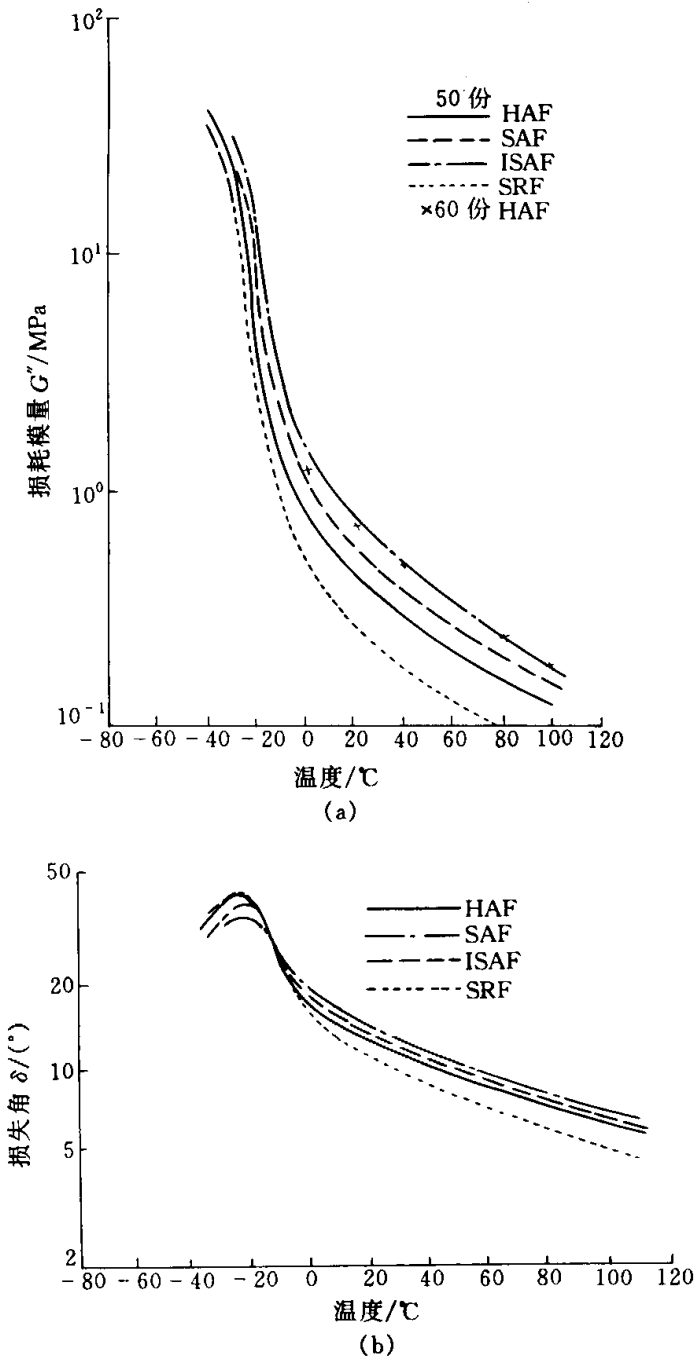


图 5-1-140 SBR 配合胶中炭黑品种对于  $G''$  和  $\delta$  与温度的相关性的影响

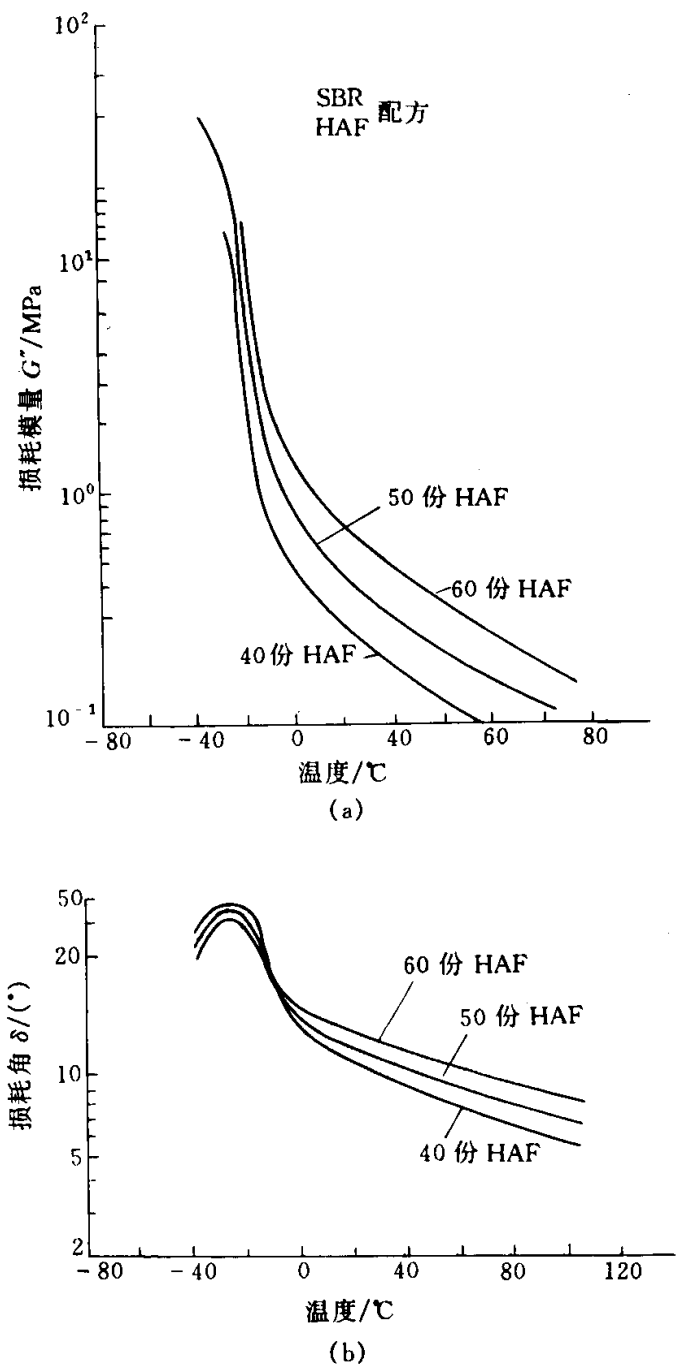


图 5-1-141 SBR 配合胶中炭黑 (HAF) 配合量对于  $G''$  和  $\delta$  与温度的相关性的影响

（四）和温度的关系

贮存模量、损耗模量及损耗系数与温度的关系如图 5-1-138 ~ 图 5-1-142 所示。损耗模量与温度的相关性要比贮存模量与温度的相关性大。而损耗系数与温度的关系是，如果增加炭黑配合量，或者配合高比表面积的炭黑，则可以降低低温侧的  $\tan\delta$ ，提高高温侧的  $\tan\delta$ ；如果减少炭黑配合量或配合低表面积炭黑，则可降低高温侧的  $\tan\delta$ ，提高低温侧的  $\tan\delta$ 。而且，当处于某一温度时相交于一点，从该点可推断被炭黑表面牢固吸附的橡胶壳层的玻璃化温度（ $T_g$ ）。

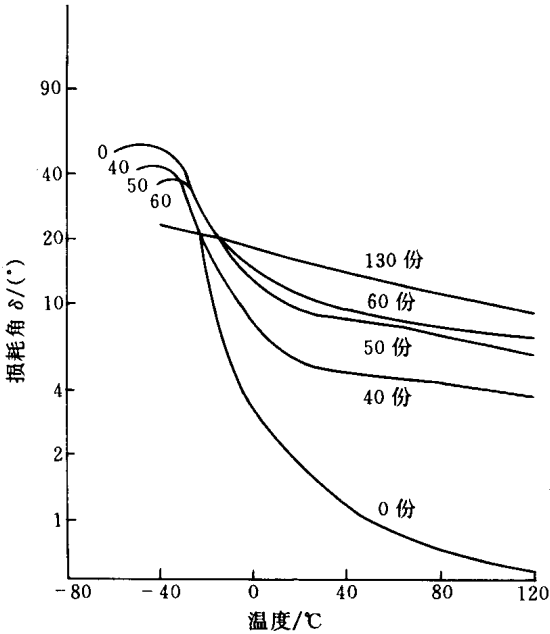


图 5-1-142 NR 配合胶中炭黑 (ISAF) 配合量  
对于损耗角和温度相关性的影响

由图可知，与玻璃态转移点（ $T_g$ ）有关的损耗系数（或损耗角）峰值温度基本上不受炭黑品种和配合量的影响，这一点对应于和频率的相关性。

近年来，人们对于汽车轮胎提出了更高的要求，要求轮胎在冰雪上的制动性要好，同时又要求节省燃料费用，这就要求胶料在低温时（ $-60 \sim 0^\circ\text{C}$ ） $\tan\delta$  高，而在高温时（ $30 \sim 70^\circ\text{C}$ ） $\tan\delta$  要低（图 5-1-143）。故低比表面积低配合量的炭黑符合这一要求（图 5-1-138（b）、图 5-1-139（b）、图 5-1-140（b）和图 5-1-141（b）），为了弥补耐磨性和机械强度不足，可以采用提高炭黑结构性等辅助手段，或者使用交联剂、促进剂等也可改善损耗系数与温度的相关性（图 5-1-144）。

（五）回弹性

回弹性反映了橡胶的弹性特征。加入炭黑以后，橡胶的回弹性降低，而且随着炭黑粒径的减小，弹性下降。弹性与硫化胶的滞后损失、生热等有关。细粒子高结构的



活性炭黑，由于对橡胶的变形（分子运动）阻碍很大，使橡胶的弹性下降。炭黑粒子越小，往复变形时的内摩擦就越大，因而生热增高，胶料温度上升，加大了滞后损耗，所以，回弹性减小。胶料的弹性下降与疲劳升温呈直线关系，即弹性下降越大，温升越高。

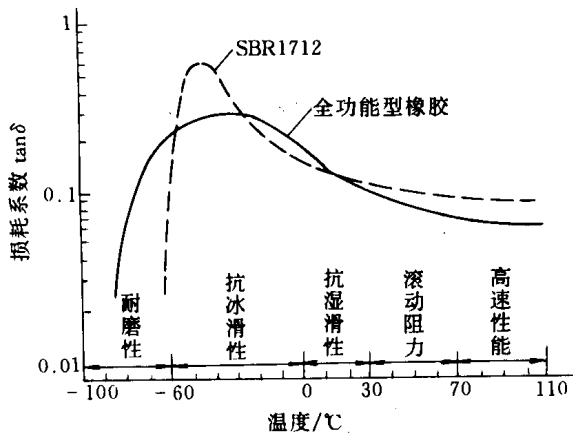


图 5-1-143 在损耗系数和温度的相关性中全能橡胶（五个性能都平衡的橡胶）模型和 SBR 的比较

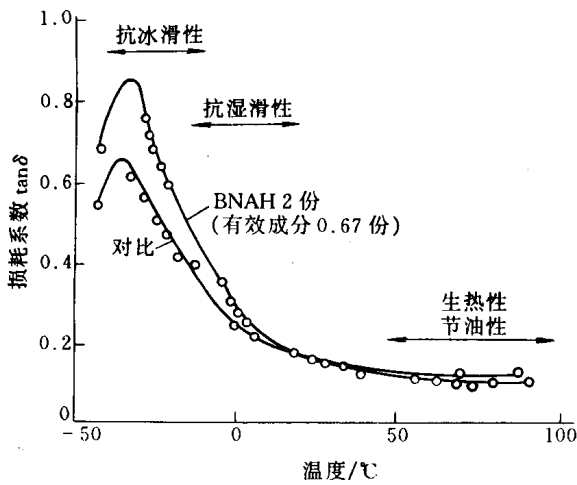


图 5-1-144 交联剂 BNAH 对于  $\tan\delta$  和温度的相关性的影响

1. 和损耗系数的关系

回弹性是输入一定能量时的一种滞后特性。 $\tan\delta$  高时，弹性小。弹性和  $\tan\delta$  的最大值（通常在 1% ~ 10% 振幅之间出现）之间呈直线关系（图 5-1-145）。

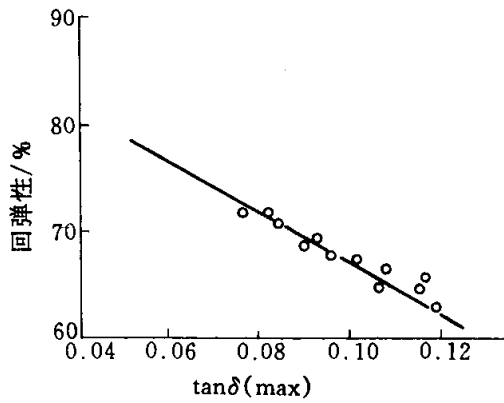


图 4-1-145 相位角显示最大时的损耗系数和回弹性（邓录普摆锤式弹性计）的关系

2. 和炭黑特性的关系

炭黑比表面积和配合量对于弹性有一定的影响。比表面积小，配合量大时，弹性下降（图 5-1-146），结构性的影响较小，结构性有利于提高合成橡胶的弹性，而在天然橡胶中，由于结构具有切断橡胶分子的作用，所以天然橡胶配合低结构炭黑时弹性高，而在合成橡胶（如 SBR）中配合高结构炭黑时弹性较高。

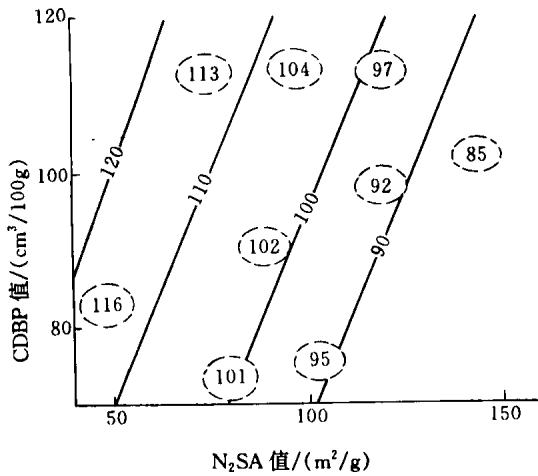


图 5-1-146 比表面积和结构与回弹性的关系  
采用 ASTM-SBR 配方，同时试验，对于 IRB6 # 的百分数，图中数据为 2~4 个试样平均弹性

炭黑聚集体的形态特性对于弹性也有一定影响。所谓形态特性，是指聚集体的形状系数（长宽比  $E = L/W$ ）、面积（ $A$ ）及粒径（ $d$ ）等，其中粒径的影响最大。另外，聚集体的分布状况也有影响，分布较宽时，由于大聚集体中间的空隙可以有效地

容纳小的聚集体，形成嵌入状态，因而减弱了聚集体间的相互作用，同时也妨碍了网络的生成，从而，在小变形下的贮存模量（ $G'$ ）、损耗模量（ $G''$ ）及损耗系数（ $\tan\delta$ ）均降低，而弹性升高（图 5-1-147 和图 5-1-148）。

3. 和滚动阻力的关系

滚动阻力和回弹性的相关性较高，甚至比和损耗模量及损耗柔量  $J''$ （即弹性变形）的相关性还高（图 5-1-149）。为了降低 5% 的滚动阻力，回弹性需要增加 3~4 个单位，或者  $\tan\delta$  需要降低 0.023 个单位。

4. 并用胶情况

如果先在一种聚合物中加入全部炭黑，然后用另一种聚合物稀释，则可得到高弹性体，这种方法也可用于单一聚合物，即制成炭黑母炼胶后，再用纯胶稀释。

5. 混炼和硫化的影响

一般情况，炭黑分散较好的胶料，弹性较高（图 5-1-150）。N347 结构较高，易切断橡胶分子，故可看到弹性有一最大值，但对 N326 来说，因其附聚体非常坚牢，故弹性反而下降，如果将 N326 和操作油同时投料，则可提高弹性。

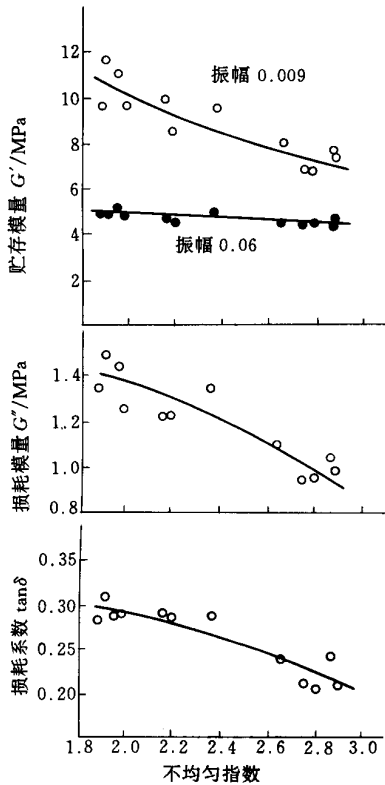


图 5-1-147 SBR/BR 配合胶中胎面级炭黑聚集体的不均匀指数对贮存模量  $G'$ 、损耗模量  $G''$  和损耗系数  $\tan\delta$  的影响

如果使用交联剂 TSEPT 以增加聚硫键时，则可提高胶料弹性。  
如果采用某种处理方法增强炭黑和聚合物相互作用时，可提高弹性。

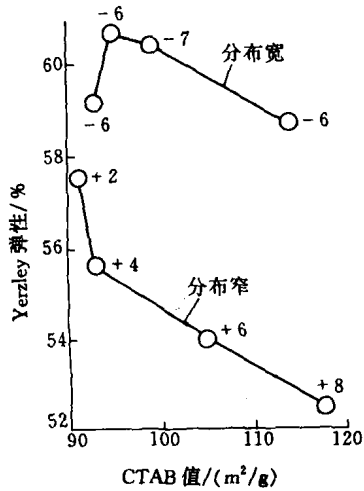


图 5-1-148 胎面级炭黑的聚集体  
尺寸分布和弹性的关系  
图中数值表示 $\Delta \text{tint}$  越小，分布越宽， $\Delta \text{tint}$   
为实测值和理论值之差，SBR/BR 配合胶

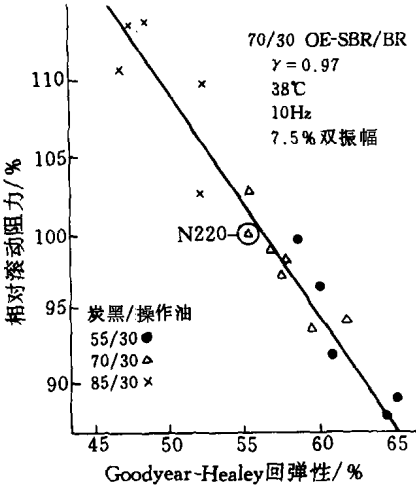


图 5-1-149 滚动阻力和  
回弹性的关系

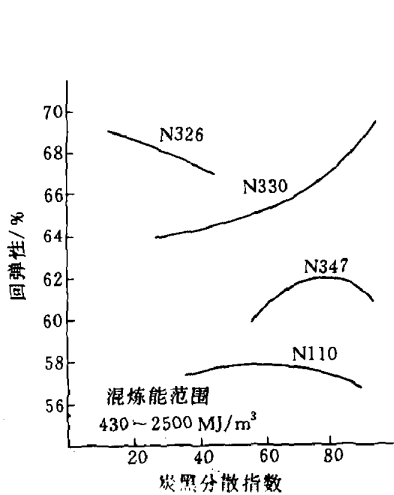


图 5-1-150 NR/BR 载重汽车轮胎  
配合胶中各种炭黑的分散  
性对于回弹性的影响

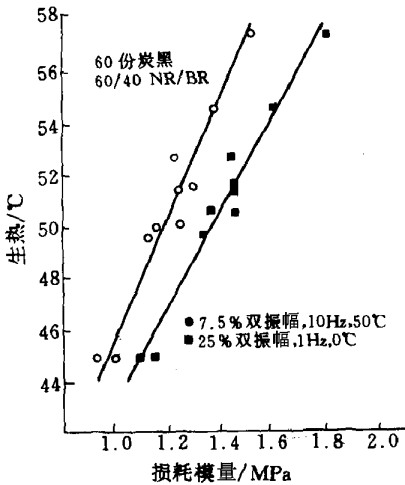


图 5-1-151 炭黑品种及损耗模  
量与 NR/BR 配合胶生热的关系  
古德里奇屈挠试验仪法

(六) 生热性

配合炭黑的胶料受到往复变形时，因内摩擦作用生热而使胶料温度上升。炭黑的

粒径大小对生热的影响比结构的影响大。当温度升高后，炭黑的补强性能明显地下降。细粒子高结构炭黑配合量高时，胶料生热量大，所以，应根据制品的使用条件合理选择炭黑。

压缩或延伸时的生热量（ $H$ ）与损耗模量（ $G''$ ）成正比。与振幅（ $\overline{DSA},\%$ ）的平方成正比（公式（5-1-68），图 5-1-151 和图 5-1-152）。

$$H = \frac{\pi}{4} (\overline{DSA}/100)^2 \cdot G'' \tag{5-1-68}$$

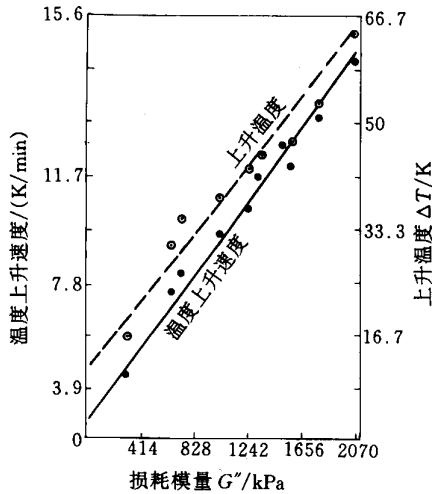


图 5-1-152 损耗模量和升温速度及上升温度的关系

1. 和炭黑特性的关系

炭黑比表面积高，结构高时，生热性高（图 5-1-153）。

当聚集体尺寸较大，分布较宽时，生热较低（图 5-1-154 和图 5-1-155）。这是由于大聚集体中间的空隙可以有效地容纳小聚集体，难以生成网络，而网络是滞后的主要原因，所以生热低。另外，聚集体形状系数（ $F = L/W$ ）越小，粒径越大。生热越低（5-1-16）。

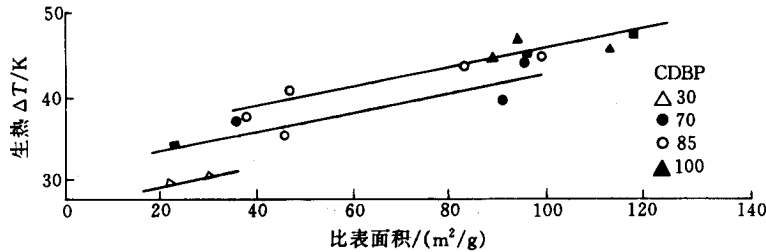


图 5-1-153 配合 50 份炭黑的 SBR 中炭黑比表面积和结构（CDBP 值）与生热的关系

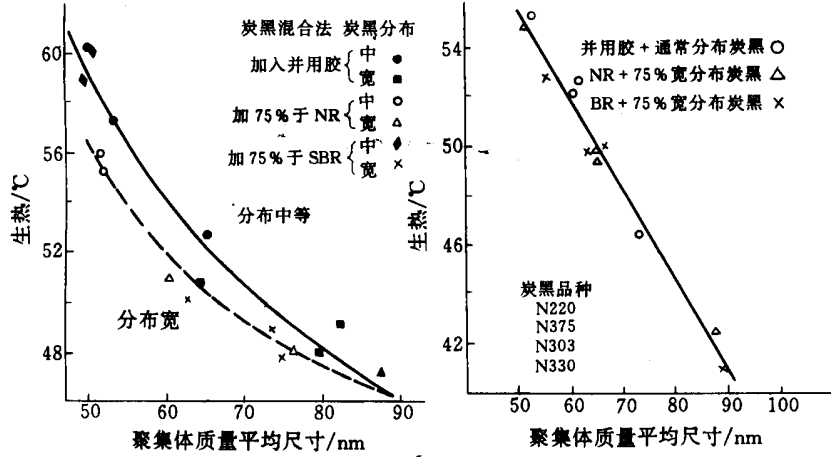


图 5-1-154 在 NR/SBR (50/50) 配合胶中炭黑聚集体的大小和分布对于生热的影响

图 5-1-155 在 NR/BR 中炭黑聚集体的大小和分布对于生热的影响

2. 并用胶情况

如果先在一种聚合物中加入炭黑，然后用另一种（或同种）聚合物稀释，则可得到高弹性聚合物，其滞后性降低，因而也就降低了生热性。特别是聚集体分布宽的炭黑，在并用胶中不均匀分布时，可有降低生热性的效果（图 5-1-154）。

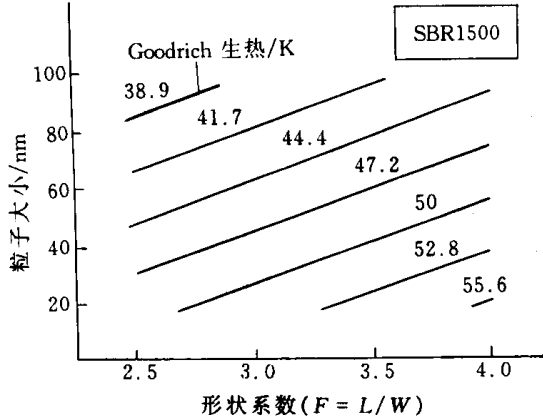


图 5-1-156 SBR 1500 生热性与炭黑聚集体大小和形状系数的关系

3. 混炼和硫化的影响

一般情况下，提高炭黑的分散性时，生热性降低（图 5-1-157），但是，对于

丁基橡胶（IIR）来说，由于混炼时被切断的分子较多，弹性下降，所以生热升高（图-1-158）。

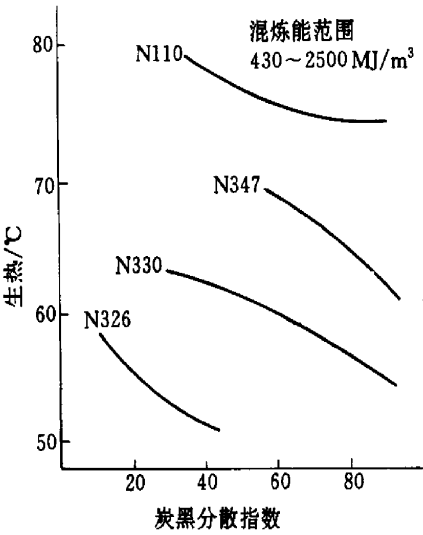


图 5-1-157 在 NR/BR 载重车胎面配合胶中炭黑品种和分散性对于生热的影响

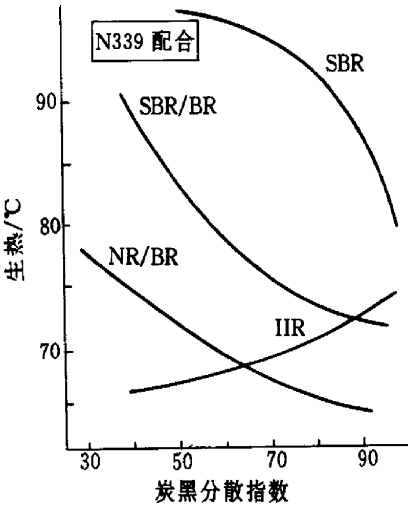


图 5-1-158 各种聚合物的生热性和炭黑（N339）分散性的关系

提高交联密度，或者使用交联剂 TSEPT 以增加聚硫键时，可以抑制生热。

4. 炭黑和聚合物相互作用的影响

同弹性一样，采用热处理，交联剂（或促进剂）处理，或者对聚合物进行改性处理方法，提高炭黑表面官能团和聚合物的相互作用时，可将炭黑聚集体相互隔离开，因而可抑制生热性。

5. 对耐磨性的影响

乘用车轮胎表面温度上升 1℃时，耐磨性将降低 2%，特别是在行驶条件比较苛刻时，生热对轮胎耐磨性的影响更大，因而限制了高比表面积高结构炭黑的配合量。在这种情况下，调节炭黑聚集体的形态特性或表面活性就显得尤为重要。

（七）贮存模量和损耗系数的平衡

在通常情况下，贮存模量（ $G'$ ）增加时，损耗系数（ $\tan\delta$ ）也增加，因而在实际应用时，应分别进行调节。

1. 用炭黑调节

在同一贮存模量（ $G'$ ）条件下，低比表面积炭黑高配合量时，或者配合高结构炭黑，可使损耗系数（ $\tan\delta$ ）降低（图 5-1-159）。另外，配合聚集体分布宽的炭黑，也可降低  $\tan\delta$ （参见图 5-1-147）。

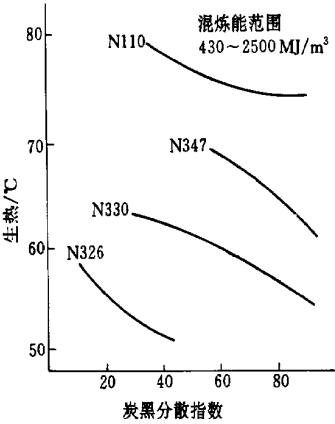


图 5-1-159 炭黑结构对贮存模量和损耗系数相互关系的影响

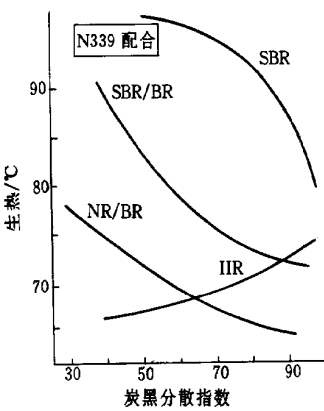


图 5-1-160 增加操作油配方中四种聚合物的滞后性和钢度的变化比较

2. 用操作油调节

操作油对于不同聚合物的影响多少有些不同。在天然橡胶 (NR) 中, 增加操作油量时, 贮存模量  $G'$  降低,  $\tan\delta$  增加; 但是在丁苯橡胶 (SBR) 和乙丙橡胶 (EPDM) 中, 仅  $G'$  值降低, 而  $\tan\delta$  几乎不受影响; 而在丁基橡胶 (IIR) 中,  $G'$  和  $\tan\delta$  均下降 (图 5-1-160)。另外, 操作油的组成也有一定影响。

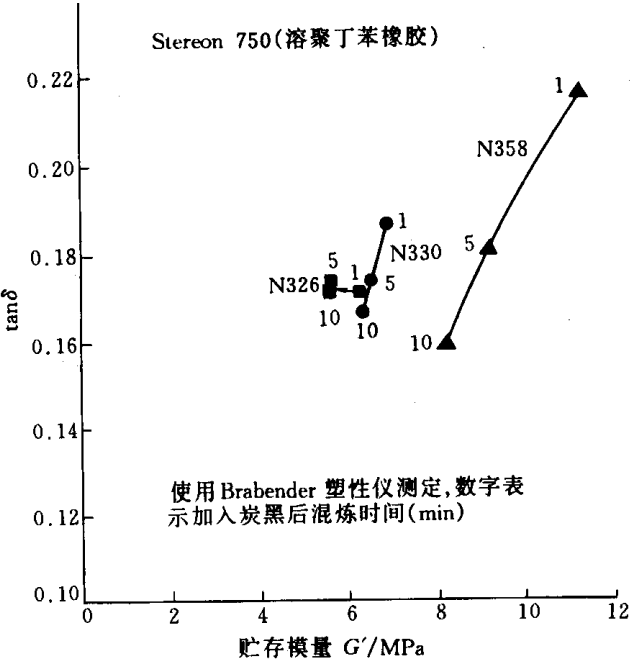


图 5-1-161 贮存模量和损耗系数  $\tan\delta$  与混炼时间相关性的变化



3. 用分散性调节

提高炭黑在胶料中的分散性时, 贮存模量  $G'$  和损耗系数  $\tan\delta$  均降低, 而且  $\tan\delta$  降低幅度更大 (图 5-1-161)。

4. 用硫化剂调节

增加硫化剂用量, 提高交联密度 (图 5-1-162), 或者采用聚硫键交联的方式较多时 (图 5-1163), 损耗系数  $\tan\delta$  相对降低。

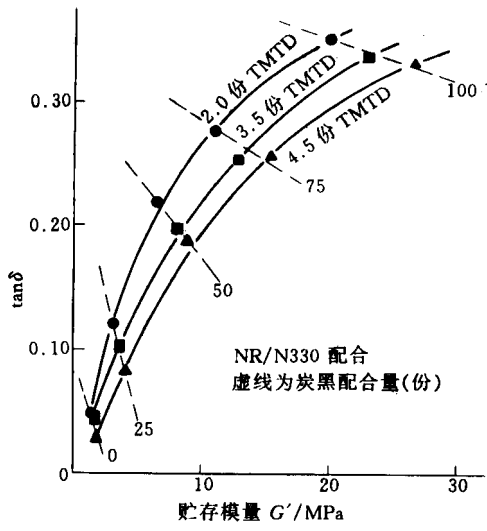


图 5-1-162 炭黑和硫化剂 (TMTD) 的配合量对于刚度及滞后性的相关性的影响

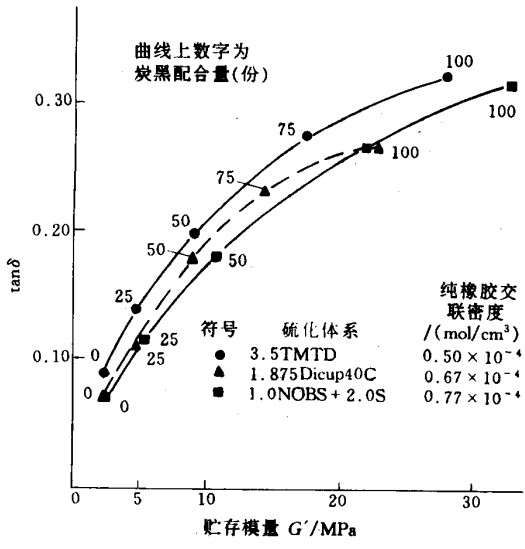


图 5-1-163 在 N330 的 SBR1500 配合胶中炭黑和硫化剂对于刚度和  $\tan\delta$  相关性影响

五、炭黑对橡胶加工性能的影响

(一) 混炼

橡胶与炭黑的总接触面积非常大，若炭黑的比表面积为  $100\text{m}^2/\text{g}$ ，则每含  $10\text{kg}$  炭黑的胎面胶料炭黑粒子与橡胶的总接触面积可达  $1\text{km}^2$ ，因此，炭黑在橡胶中，只有适当充分的分散，才有可能对硫化胶起着应有的补强作用。由于混炼条件不同。分散程度不同，硫化胶的机械性能可以有很大的变化。实验证明，炭黑在密炼机中混炼时，在混炼开始后不久就会迅速达到一定分散程度（图 5-1-164），门尼粘度急剧下降，以后趋于平坦，拉伸强度及伸长率提高。压出收缩率在混炼初期增高，随后又逐渐降低，这是由于橡胶分子量逐步下降以及降解的大分子链被炭黑所吸附的结果。另外，随着炭黑分散性的增加，定伸应力、永久变形、裂口增长、生热量、磨耗、硬度等随之下降，而电阻升高。

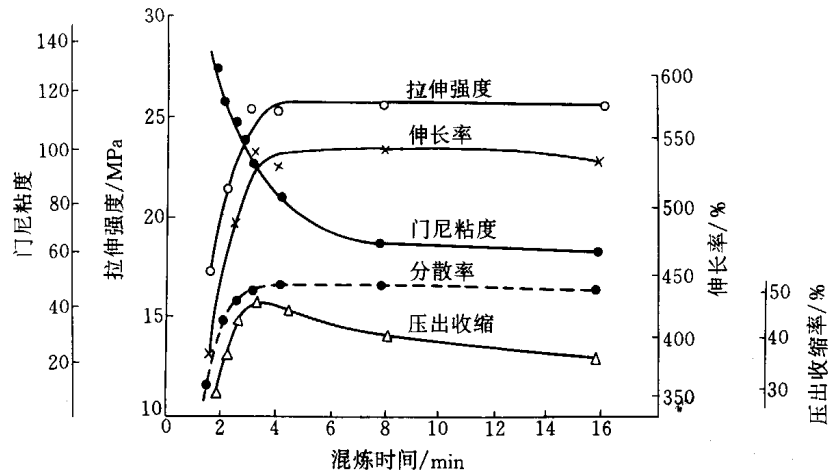


图 5-1-164 混炼时间与胶料流变性及硫化胶强伸性的关系（充油 SBR + ISAF，69 份）

1. 混炼机理

混炼的目的是使炭黑均匀地分散在橡胶基体之中，以充分发挥炭黑的补强性，已提出了许多关于橡胶的混炼机理，诸如：

- ①如图 5-1-165 所示的将橡胶压入到炭黑聚集体和附聚体的空隙之内的混入机理；
- ②如图 5-1-166（a）所示的橡胶在大变形之后因缓和作用产生的对炭黑聚集体的层压机理；
- ③如图 5-1-166（b）所示的橡胶和炭黑经过粉碎后相互混合的，粉碎机理；

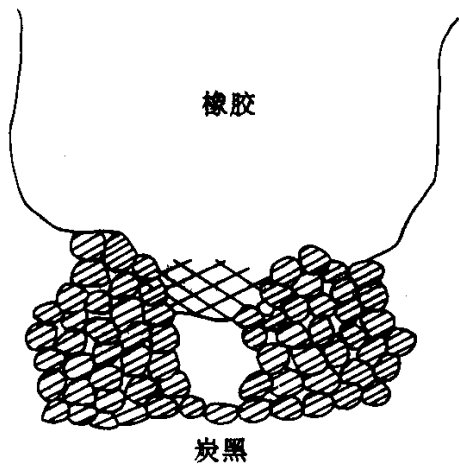


图 5-1-165 橡胶因压入渗透作用混入炭黑

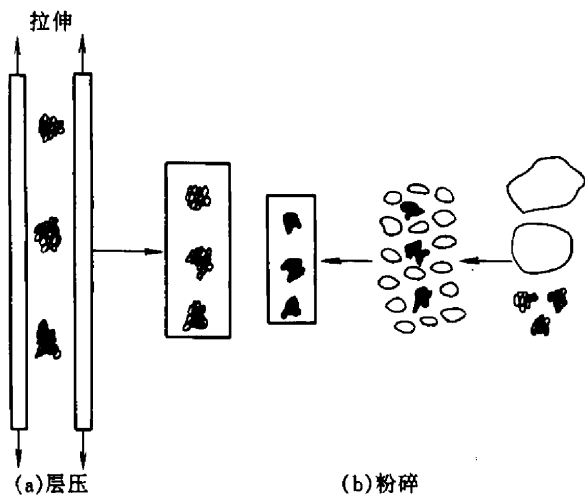


图 5-1-166 炭黑因大变形及缓和作用与炭黑层压的机理 (a)、炭黑和橡胶粉碎后相混合的机理 (b)

- ④如图 5-1-167 所示的用附聚体的大小、聚合物的粘度、变形速度以及聚集体之间的凝聚力等来说明分散性的机理；
- ⑤如图 5-1-168 所示的将混炼过程分为粉碎、混入、分散及单纯混合这四个过程的机理等等。
- 从图 5-1-167 可知，高结构 ( $R_e$  大)、大粒径 ( $c$  小) 的炭黑容易分散，另外，橡胶粘度和剪切速度较高时，可提高分散性。

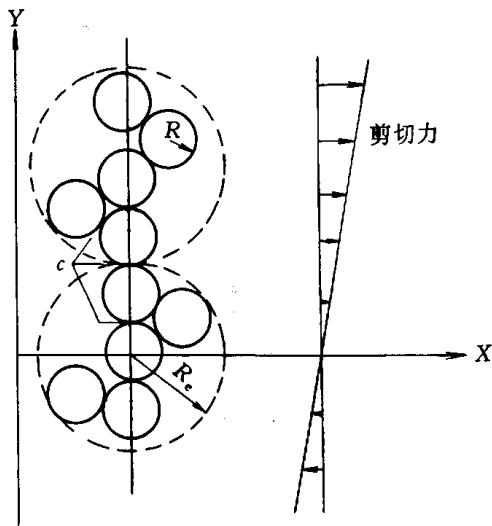


图 5-1-167 Mckelvey 提出的炭黑附聚体分散机理

$$K = 6\pi R_e \mu \gamma / c$$

K: 分散性; R: 聚集体有效直径; R<sub>e</sub>: 附聚体有效直径; C: 聚集体间凝聚力; μ: 橡胶粘度; γ: 剪切速度

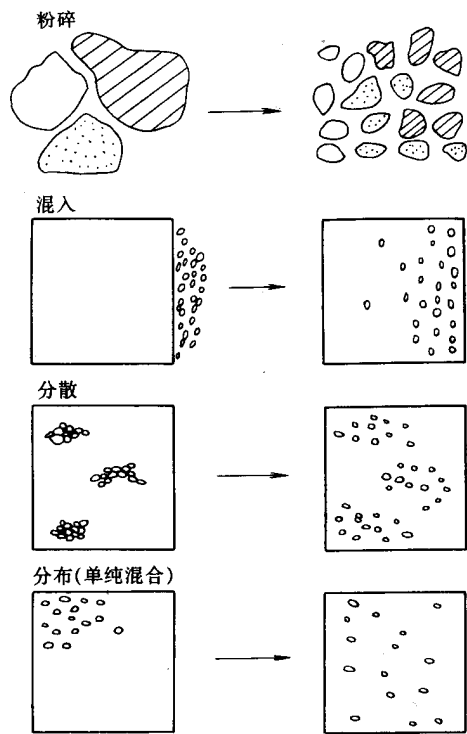


图 5-1-168 炭黑在橡胶中的混合过程

2. 密炼机功率 - 时间曲线

将四种炭黑分别一次性投入丁苯橡胶、顺丁橡胶或丁腈橡胶等之中进行混炼时，得到的具有两个峰值的功率 - 时间曲线，如图 5 - 1 - 169 所示。

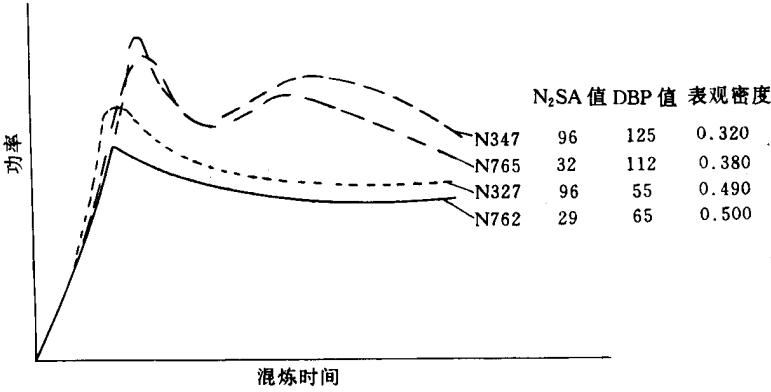


图 5 - 1 - 169 密炼机功率 - 时间曲线

在第二个峰值附近，游离的炭黑已基本消失，所以，一般把到达第二个峰值的时间（ $T_2$ ）称为炭黑混入时间（BIT），混入时间可作为炭黑混入速度的量度。混入时间随炭黑比表面积、结构、着色强度及视密度的增加而延长，随着炭黑表面活性降低而缩短，如果表面积或结构极低时，将不出现第二个峰值。

Cotten 提出，混入时间可由结合胶量（BR），DBP 值及着色强度（ $T_{int}$ ）推算，公式如下：

$$T_2 = 0.0947 (BR) - 0.006 (DBP) + 2.61 \quad (5-5-69)$$

或 
$$T_2 = 0.0625 (BR) - 0.012 (T_{int}) + 1.550 \quad (5-1-70)$$

另外，混入时间随炭黑配合量的增加而延长，随操作油量的增加而缩短，存在着混入时间最短的混炼温度。由于结合胶量与众多因素有关，所以常采用结合胶量推算混入时间（图 5 - 1 - 170）。

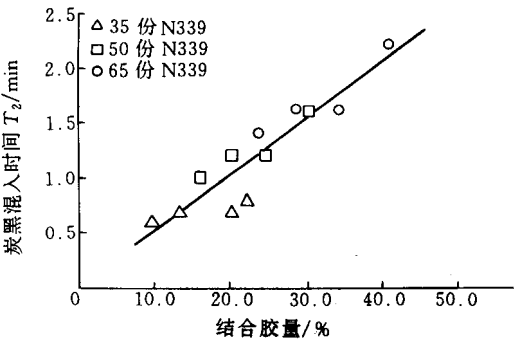


图 5 - 1 - 170 结合胶量和炭黑混入时间的关系  
以聚合物和操作油总质量为 100%

炭黑混入时间（BIT）（第二峰值）和其他物性的关系如下：

- （1）在 BIT 点及其之后，压出膨胀最大，该点之后结合胶生成量增加幅度减小；
- （2）在 BIT 点附近，门尼粘度的减小速度减缓；
- （3）从 BIT 点之前的功率低谷（或 BIT 点）开始，混炼胶坯料表观容积基本上不再减少；
- （4）在 BIT 点之后，功率下降速度与吸留橡胶的消失速度有关，与炭黑分散速度成比例关系。

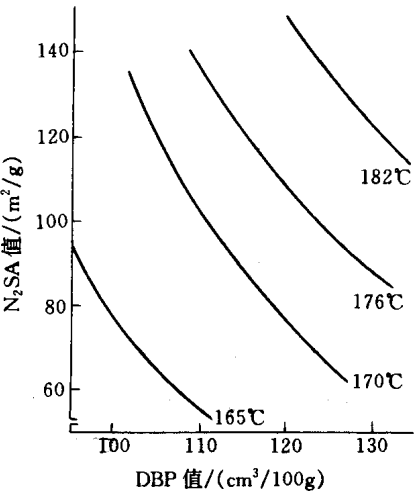


图 5-1-171 炭黑表面积及结构与混炼生热关系

3. 单位容积混炼能

如果采用单位容积（或单位质量）胶料的混炼能来评价加工性和配合胶的性质的话，高比表面积、高结构性的高补强炭黑混入时间较长（图 5-1-170）、生热大（图 5-1-171），混炼能高时，轮胎耐磨指数也高（图 5-1-172）。

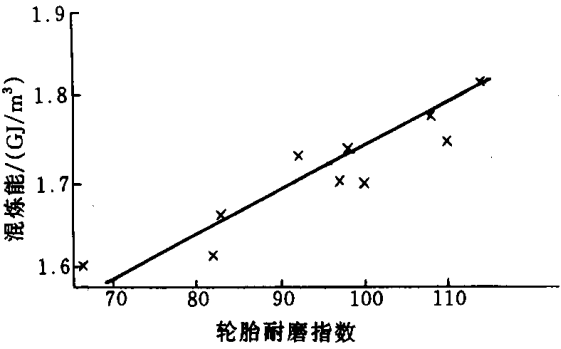


图 5-1-172 耐磨性与混炼能的指数

另外，加工因素对于炭黑分散性也有一定的影响（表 5－1－68）。

表 5－1－68  加工诸因素对于最终分散性的影响<sup>①</sup>

加工因素的变化 <sup>②</sup>	评 价 基 准			
	温度一定	时间一定	能量一定	热过程相当
提高转辊速度	+	=	=	-
提高总压力	+	=	=	-
提高冷却水温	-	-	=	-
提高胶料粘度	+	=	=	=
提高密炼机尺寸	-	-	=	-

① = 分散无变化；+ 分散改良；- 分散降低。

②以中等水平为起点。

4. 吸留橡胶的影响

炭黑结构越高，聚集体凹陷部位吸留的橡胶就越多。用吸留橡胶的概念也可以说明胶料经过混炼后门尼粘度下降及压出口型膨胀的变化等。假定炭黑为单纯的球形粒子（如图 5－1－173），即使炭黑完全被聚合物湿润，炭黑附聚体也不会分散开，炭黑粒子相互集合在一起，把橡胶吸留在该附聚体中（图 5－1－173（a）），如果施加的应力小于临界值，含有吸留橡胶的附聚体则以整体的粒子起作用，就是说，未分散的炭黑集合体的有效容积比实际的炭黑体积大。

随着分散的进行，吸留橡胶量减少（图 5－1－173（b）），炭黑被单独分开， $\phi_e = \phi$ ，在外力作用下将以单个粒子起作用，有效容积下降，结果，胶料压出口型膨胀增大。然而，具有不规则形状的高结构炭黑，在分散后仍残留有部分吸留橡胶。而与之不同的结合胶，它是炭黑表面与橡胶以化学力或牢固的物理力结合的凝胶，即使延长混炼时间，结合胶量也不会减少。

5. 炭黑在并用胶中的不均匀分布

所谓的并用胶，是指两种以上的聚合物通过共混，制成宏观均匀的聚合物共混物（Polymer Blends）。并用可以提高弹性体的使用性能，改善弹性体加工工艺性能，并能降低生产成本。

往并用胶中混入炭黑时，显然，炭黑不会在两种聚合物中均等分布。一般情况，容易偏向分布在饱和度较高的聚合物中（图 5－1－174）。炭黑经过氧化处理后，这种分配不均匀性将有所减少。按照炭黑偏向分布的顺序，可将聚合物排列如下：

$$\text{SBR} > \text{BR} > \text{CR} > \text{NBR} > \text{NR} > \text{EPDM} > \text{IIR}, \text{CIIR}$$

将事先分别制取的不同胶种的炭黑母炼胶放在一起进行混炼时，炭黑将在聚合物之间发生迁移，或者向亲和性较强的聚合物边界靠近。例如，在 NBR/NR 的并用胶中，炭黑容易从 NR 相迁移到 NBR 相之中。这种迁移行为团聚合物的不饱和度、粘

度、热过程或机械过程、极性、炭黑配合量等因素而有所不同。可以从炭黑在橡胶中形成结合胶及网络构造来解释炭黑的迁移原因。

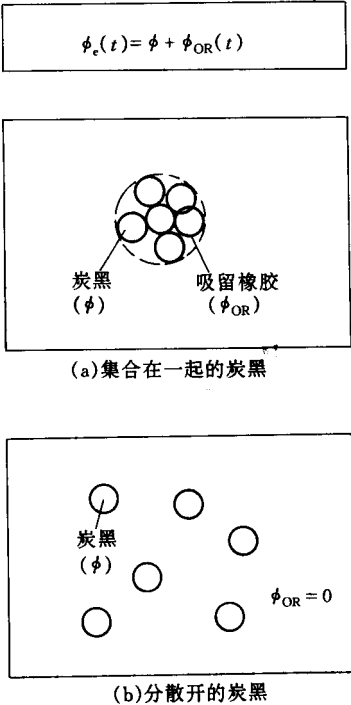


图 5-1-173 随着分散的进行  
吸留橡胶消失模型  
 $\phi_e$ —炭黑有效体积； $\phi$ —炭黑本身体积； $\phi_{OR}$ —吸留橡胶体积

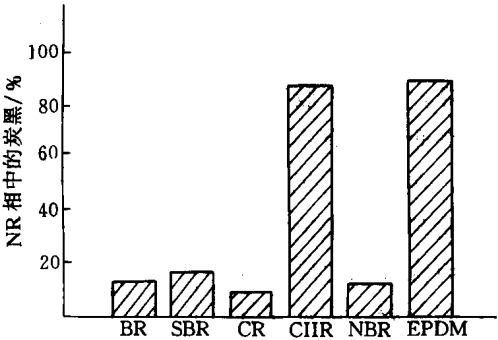


图 5-1-174 NR 与各种橡胶等量混合体系中炭黑在 NR 相中的分布 (50/50 预混后加入 40 份 ISAF)

当将炭黑加入并用胶中进行混炼时，首先，炭黑容易被粘度较小的橡胶湿润并分散在其中，使该组分炭黑含量较多。随着炭黑的进一步混入和分散，原来粘度较小的



橡胶粘度增大，使得两种并用橡胶的粘度接近，炭黑便可同时进入两个组分中。这样会有利于外力对分散相的破碎，能使并用胶胶相结构趋于更均匀细化，这对橡胶制品的性能提高非常有利。

6. 混炼中炭黑聚集体和聚合物的变化

在混炼时，炭黑聚集体将发生部分性破坏。结构、表面积、表面活性及配合量越高，混炼胶体系的粘度就越大。所以，剪切力增大，聚集体容易破坏，高结构炭黑破坏程度更大，DBP 值随薄通次数的增加而减少，随着聚集体的破坏，炭黑形状的复杂性减小而接近球形，即斯托克斯直径（ $D_{st}$ ）减小。

在炭黑聚集体被破坏的同时，聚合物和炭黑表面发生反应，由于分子量高的聚合物链优先反应，以及没反应的溶胶部分因高剪切力作用也会发生切断，所以溶胶部分的分子量下降。炭黑结构越高，或聚集体形状越复杂，聚合物分子链被切断的越多，溶胶部分的分子量分布也就越加变得狭窄。用高分辨力电子显微镜观察表明，炭黑粒子表面的结合胶并非形成均匀的层状物，没有被覆盖的炭黑表面更多，因此，高分子量聚合物成分和炭黑表面的反应要比高分子链的切断更占优势。

7. 促进炭黑和聚合物反应的方法

采用高温混炼或热处理的方法，可以使不含硫化剂的炭黑母炼胶压出口型膨胀增加，硬度降低，高伸长下的定伸应力上升，拉伸强度和撕裂强度下降，生热降低，电阻率和耐磨性增加（表 5-1-69）。采用这种方法可以防止硫化时在不希望的方向上发生凝集和重排。但是，用于实际的轮胎生产时，将会引起胎面的花纹沟龟裂。

表 5-1-69 炭黑配合胶坯料<sup>①</sup>热处理影响

性 能	SBR		NR		NBR	
	通常 <sup>②</sup>	处理 <sup>③</sup>	通常 <sup>②</sup>	处理 <sup>③</sup>	通常 <sup>②</sup>	处理 <sup>③</sup>
拉伸强度/MPa	27.0	22.7	27.3	23.5	20.3	20.7
300%定伸应力/MPa	11.2	15.4	14.7	17.1	13.6	14.5
扯断伸长率/%	550	430	460	380	260	240
硬度（邵氏 A）	68	67	66	63	76	76
撕裂强度/（N/cm）	471	343	490	265	314	255
弹性/%	60.2	62.5	68.8	72.2	51.6	51.5
扭曲滞后	0.137	0.094	0.152	0.082	—	—
磨耗/（cm <sup>3</sup> /10 <sup>4</sup> 次）	209	217	328	263	366	350
电阻率/（Ω·cm）	10 <sup>6</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>

①50 份 HAF。  
②密炼机混炼。  
③将 150℃下混炼的母炼胶在 170℃处理 1h。

由于仅用热处理方法并不能使炭黑表面和聚合物之间充分进行交联反应，所以，可以同时添加化学促进剂（或交联剂），或者对聚合物进行改性处理，以促进炭黑和聚合物的反应，由此，可以改善胶料的动态弹性模量，减少损耗系数  $\tan\delta$  和应变的相关性，降低滞后损耗，提高轮胎的制动性能和燃料效率。

### 8. 宏观分散和微观分散

工业上通常采用分散相小于  $6\mu\text{m}$  的颗粒所占面积的百分数表征分散率。实验证明，被分散物料尺寸若大于  $6\mu\text{m}$ ，则相当于一个“伤痕”，受力时容易产生裂口，会对材料物理性能造成不良影响。但是，也不必分散至炭黑最小单位聚集体的尺寸，因为过度地混炼将会造成弹性体分子量急剧下降，同样会影响材料物理性能。

然而，按常规以微米级单位评价炭黑集合体的分散性时，有时会遇到很难解释的现象。例如，经过某一混炼时间之后，炭黑微米级分散度即使已达到了 100%，然而胶料的动态性质或电阻值随着混炼时间的延长仍会继续变化，这表明微观分散仍在继续进行。一般将大于  $10\mu\text{m}$  以上的粒子分散叫作宏观分散，小于  $10\mu\text{m}$  的粒子分散叫作微观分散。

由于炭黑集合体的分散单元远比常规级别更小，所以必须采用电子显微镜或超高倍率的光学显微镜进行观测。这种方法可用于混炼后期的质量管理。而比较简单的分散度测定方法是测定胶料表面的反射率和表面粗糙度，这种方法可用于混炼初期的质量管理。

### 9. 炭黑分散度的测定方法及其比较

橡胶制品的外观、强度、使用寿命等性能受炭黑分散度的影响很大。如何提高炭黑在橡胶中的分散度一直是橡胶工艺人员的重要技术课题，人们不断探讨如何用较小的混炼能量而达到较高的分散性，以及如何正确评价炭黑在橡胶中的分散性。

随着橡胶工业的发展，人们开发了各种评价炭黑分散度的方法（表 5-1-70），大体上可分为直接测定法和间接测定法两种。这里只简单介绍一下被 ASTM D2663 采纳的三种方法和 R-S 法及其改进方法（GB6030 和分散度计）。

#### （1）ASTM D2663 A 法

这是现在广泛使用的测定方法，用放大镜（10 倍）或双目显微镜观察橡胶的切断面或撕裂面，与标准照片（五级）对比，定性判断炭黑的分散度，这种方法比较简单、迅速，可用于现场混炼工序的质量管理，但是精度低，并且存在人为误差。

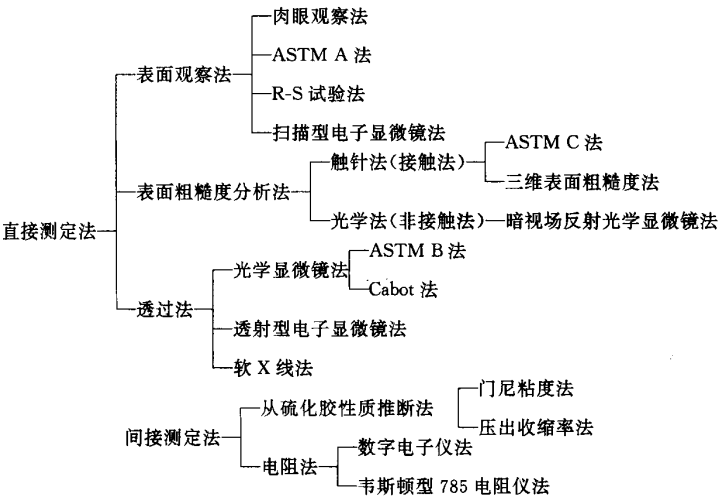
#### （2）ASTM D2663 B 法

也称凝聚块计数法，属于定量性质的方法，这是判断炭黑分散度的最高级评价方法。它是用切片机将冷冻的橡胶试样切成薄片，在光学显微镜下计数橡胶中未分散的炭黑凝聚块数（ $5\mu\text{m}$  以上），算出所占总面积比。这种方法不受聚合物种类的影响，精度高，具有再现性，可作为科研监测用，但是，比较费时，要求熟练的技术，不宜用于工序质量管理。

#### （3）ASTMD 2663 C 法

属于表面粗糙度触针测试法。用钻石针尖扫描橡胶试样切片表面，检测表面凹凸不平的峰值数目和峰值高度，该测定仪附有切片装置和数据处理装置。测定时间短（不到 4min），精度高，可量化，不受橡胶种类和炭黑配合量的影响，和 ASTM B 法对应性较强，所以适用范围较广。

表 5-1-70 橡胶中炭黑分散度测定方法



(4) R-S 法

这是比较简单常用的分散度测定方法。预先将已知分散状态不同的混炼胶试样切片，将切断面放大 30 倍进行显微镜照相，制成 10 个等级的标准试样照片，将现场硫化胶试样切断后照像，和上述标准照片比较，确定分散等级。据称 R-S 法和 ASTM B 法对应性较强，可作为现场质量管理。

实践证明，R-S 法很适合我国国情，在对该方法作了适当改进后，遂被列为国家标准（GB 6030—85）。改进地方有两点，一是采用特制刀具，简化了原来的设备，而且经济实用；二是对被测切面的水平程度和平整度、斜光照射方向与试样切割方向的关系，都作了明确的规定，提高了检测质量，与 ASIM 法对应关系见表 5-1-71。

表 5-1-71 GB 6030—85 与 ASTM A、B 法对应关系

GB 6030—85（R-S 法）		ASTM D2663—88	
分散等级	分散程度	A 法，分散等级	B 法，分散度/%
1~2	很差	1	70
3~4	差	2	80
5~6	较好	3	91
7~8	好	4	96
9~10	极好	5	99

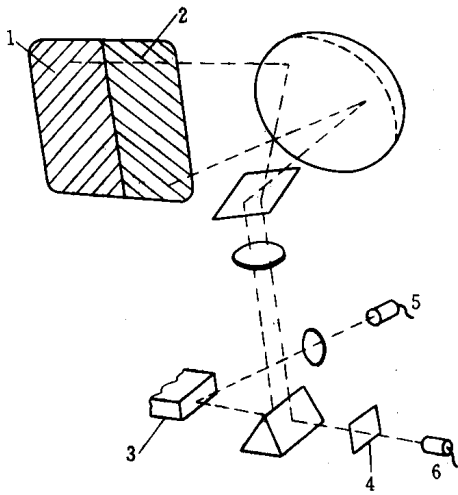


图 5-1-175 分散度计的原理图

1—标准等级投影；2—试样投影；3—试样  
4—标准等级幻灯片；5、6—灯光

1982 年，瑞典根据 R-S 法原理，研制成功分散度测定仪（Dispergater），可以快速而准确地测定炭黑分散度。图 5-1-175 是分散度计的原理图。这种分散度计采用分视场反射光显微镜，用显像管同时显示被测胶料和 R-S 法分散度等级的可互换照片，以便进行对比，确定分散度等级，分散度计附有试样裁切装置，可以大幅度缩短测试时间。

然而，R-S 法毕竟是以宏观分散作为对象的，对于较大的不均匀团块的分散能够敏锐地对应。但是，随着分散的进行，接近聚集体状态的胶体分散，则不起作用。同样的道理，采用触针法的 ASTM C 法，在已达到良好的分散状态时敏感度明显下降。由此可见，在混炼初期，直接测定法的 R-S 法和触针法可以和分散状态充分对应，但在分散后期未必能敏锐对应。

上述几种方法均属直接测定法，下面再简单介绍一下属于间接测定法的电阻法。已知在混炼的初期，胶料的电阻值几乎不发生变化。但是，当混炼达到某一程度时，电阻值急剧上升，就是说，电阻法能够充分地描述后期的微观分散状态。由此可见，对于不同的分散阶段，应选择适当的测定方法，但从总体上说，光学显微镜法更为优越。各种方法比较如下。

①混炼初期

表面粗糙度法 > 光学显微镜法 > 扫描型电子显微镜法 > 电阻法②混炼中期  
光学显微镜法 > 扫描型电子显微镜法 = 电阻法 > 表面粗糙度法

③混炼后期

光学显微镜法 > 扫描型电子显微镜法 > 电阻法 = 表面粗糙度法

10. 高效混炼方法

随着橡胶加工工艺过程的合理化，要求缩短混炼周期。另外，相应的混炼设备也

趋向高速化。究竟采用哪种混炼方法才能使配合剂充分地分散，只有通过实验才能确定。为提高混炼效率，一般多采用以下几种方法。

①从单位工作量看，采用密炼机和开炼机组合的方法比仅用开炼机时工效可提高2~3倍。

②采用适当的填充率的混炼方法要比高负荷、长时间混炼的方法好，这样可以提高炭黑分散性、胶料性能及生产效率。

③从第二功率峰值（BIT）时未混入的炭黑量来看，粗粒子炭黑填充率可以比细粒子炭黑高一些。

④实验表明，比表面积大，结构低的炭黑分散能力差，混炼时不得将操作油和炭黑同时投料，必须先混炼炭黑，再投入操作油，否则，炭黑容易结成硬块，不易分散且无法挽救。并用几种炭黑时，将操作油和容易分散的炭黑品种一起加入较好。

⑤对于并用胶 NR/BR 或 SBR/BR 的母炼胶，应该先将 NR 或 SBR 母炼胶的粘度调节到 BR 的1~3倍较好，否则分散性较差。

⑥采用颠倒式混炼方法，即按照“炭黑—操作油—橡胶”的顺序陆续投料，然后加压混炼的方法，可以提高分散性和胶料物理性能300%定伸应力和拉伸强度，此法特别适用于以较短时间混炼好高结构炭黑和 EPDM 橡胶。为了抑制分散性的降低，提高胶料性能和生产率，可以将操作油分为两次投入，在混入炭黑后再投入剩下的部分；或者将橡胶分为两次投入，在混入炭黑和操作油后再投入剩下的橡胶，这种方法可使混炼机填充率提高15%~20%。

⑦根据功率—时间曲线来控制混炼的方法要比用温度控制法更稳定。但是，对于 BR 等通用橡胶来说，最好是采用高温混炼法，这样，可以缩短混入时间，也可提高炭黑分散性。

⑧采用连续变速，连续增压的新型混炼方法，可以提高分散性，可以抑制或破坏炭黑二次结构的生成。

## 11. 混炼和炭黑造粒特性的关系

造粒炭黑粒子的大小和微粉量与混入速度有关，和分散度关系轻微，粒子硬度与分散性关系较大。粒子较大时，混入时间长，硬度大时，混入时间缩短，但分散性下降。另外操作油量增加时，分散性下降。

## 12. 炭黑的网络构造

有时从分散性来看并没有什么区别，仅仅是相邻的炭黑聚集体之间位置的改变，也会使胶料导电性和动态弹性模量发生较大的变化，这一占可用葡萄串模型解释。以葡萄串比喻炭黑的聚集体，附聚体及网络构造，如图5-1-176所示。图（a）是由5个聚集体（15串葡萄）集合成的附聚体，图（b）是各个聚集体完全脱离开的状态，图（c）是各聚集体之间以较弱的羽状排列形成的网络构造。目视或用光学显微镜观察，认为图（b）和图（c）的分散均良好。但是，在硫化中产生图（c）网络构造时，导电性大大提高，弹性模量也增加。当施以动态变形时，这种网络构造可以反

复被切断和再生。高比表面积、低活性的炭黑容易形成网络构造。可用极小振幅下和高振幅下的动态弹性模量之比 ( $E'_0/E'$ ) 测定网络程度。

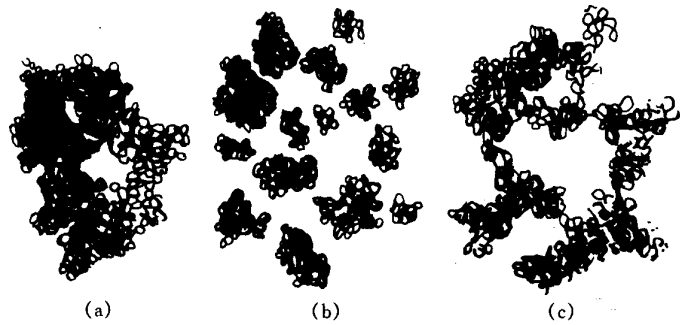


图 5-1-176 以葡萄串代表炭黑聚集体的分散模型

(a) 聚集体集成附聚体 (分散初期阶段);

(b) 聚集体完全分离开 (理想分散的最终阶段);

(c) 聚集体间形成网络构造 (分散的中间过程或在硫化过程中)

## (二) 压出

压出是使胶料通过压出机连续地制成各种不同形状半成品的工艺过程。胶料的膨胀率影响压出产品的尺寸稳定性及表面状况。

压出特性通常多指压出方向的长度收缩率, 或者是指压出断面大小的膨胀率 (或称口型膨胀), 二者可以互相换算。此外, 压出毛坯的外观和压出速度也是压出特性的重要问题。口型膨胀与压出速度、压出口径的长径比、温度、炭黑品种和用量等有关。

### 1. 炭黑特性和压出膨胀的关系

胶料的压出膨胀率影响产品的尺寸稳定性以及表面状况, 影响胶料压出膨胀率最强烈的因素是炭黑的结构性 (图 5-1-177), 粒径的影响不大, 炭黑表面积增大时, 压出膨胀率稍有增加 (图 5-1-178)。结构高配合量多时, 压出膨胀率低。这从炭黑吸留橡胶等方面考虑是不难理解的, 吸留橡胶具有不流动性, 炭黑本身又是不具膨胀性的。另外, 炭黑结构高时, 可加快压出速度, 并改善压出品的外观, 炭黑用量增加时, 也可提高压出速度。再有, 炭黑对于丁腈橡胶、乙丙橡胶压出收缩率的影响最显著, 而对天然橡胶及异戊橡胶的影响不大。

实际上, 结构性与配合量存在等效关系, 低结构、多用量时的膨胀率与同结构、少用量时的情况是等效的, 但大量配合硬质炭黑时会给压出带来相应的困难, 故用量不宜过多。

### 2. 吸留橡胶对压出膨胀的影响

随着炭黑的分散, 炭黑聚集体逐渐释放出吸留橡胶, 同时溶胶成分中聚合物分子链被切断, 分子量下降。由于这二者的复合效果, 表现在压出膨胀曲线上有一最大

值。这是因为，在混炼时炭黑结构降低，有效容积减小，使得压出收缩率增大，而聚合物分子链的断裂，使得压出收缩率减小。

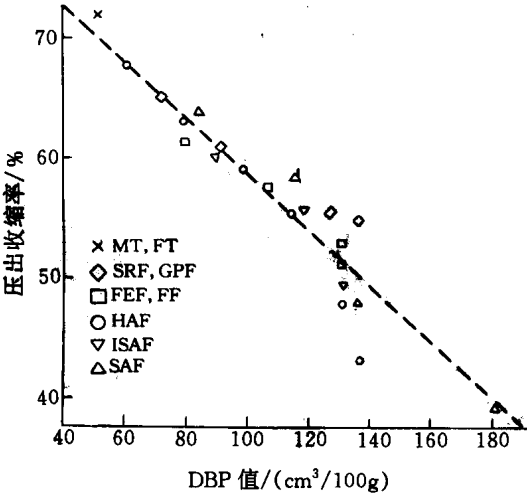


图 5-1-177 炭黑的 DBP 值和压出收缩率的关系 (SBR 中配合 50 份炭黑)

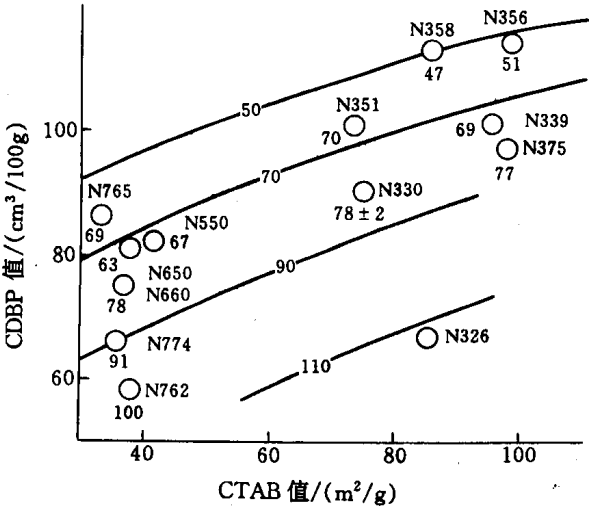


图 5-1-178 N300 ~ N700 系列炭黑和压出口型膨胀率的关系 (SBR1500 配方)

3. 剪切应力和压出膨胀的关系

压出膨胀随着剪切应力的增加而增加 (图 5-1-179)。由于在一定的剪切应力 (或压力) 下测定的压出膨胀率与压出温度或口型尺寸无关，所以通常固定压出机转速，采用压力大小来控制压出工序。

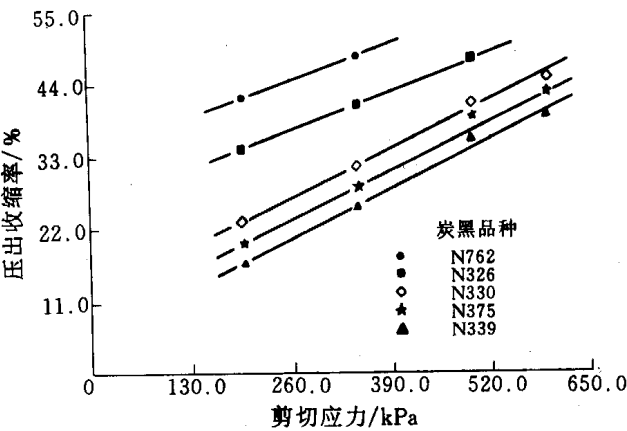


图 5-1-179 剪切应力和压出收缩率的关系 (SBR 1500 配方)

4. 松弛时间和压出膨胀的关系

胶料压出膨胀率的大小主要取决于胶料松弛时间的长短。胶料从压出机口型出来之后急速收缩缓和后，约经 0.1s 以后缓和速度减缓，经过 4min 后大体恢复到一定形状。松弛时间长，可恢复弹性形变时，则弹性记忆效应大，膨胀率大。从配方设计上就要考虑如何降低弹性形变和缩短松弛时间。

(三) 硫化

硫化过程的实质是把塑性的胶料转变为具有高弹性胶料的工艺过程。该过程要经历一个结构上的转变，即柔软的长链状橡胶分子在特定条件下变成为立体网状结构的过程。使大分子链的相对运动受到一定的限制，因而产生较高的强度和定伸应力，这个过程也称交联作用。硫原子与橡胶分子链形成交联结构。橡胶工业主要的硫化剂是硫黄，还有其他非硫硫化剂。

已知在一定温度、压力下有一最佳硫化时间，称为正硫化时间，此时硫化胶具有最佳性能，欠硫和过硫都将使制品性能下降。所谓的焦烧，是指胶料在存放或在加工过程中产生的早期硫化现象，为使胶料取得足够的加工安全性，应设法改善焦烧性能。

1. 炭黑中硫的影响

炭黑中硫主要来自原料油，多数是以多环芳烃内的结合硫形式（例如噻吩）存在的，其余不到 10% 是硫酸盐。炭黑中含硫量一般在 0.5% 以下，当炭黑中硫含量在 1.2% 以上时，胶料焦烧时间要快些，但对定伸应力没有什么影响。在硫化时炭黑表面的结合硫将有一部分进入聚合物分子链中，与促进剂和硫化剂的硫互相置换。

对于表面残留有未反应的原料油分较多，而且含硫量较多的炭黑，可以在空气中



进行高温干燥，则可延迟硫化时间。

## 2. 炭黑对硫化胶结构的影响

由于炭黑粒子表面存在各种含氧官能团及未配对电子的自由基，所以表面活性很大。硫化过程中，在炭黑粒子巨大表面上发生硫化剂与硫化促进剂的相互作用，生成不稳定的中间化合物，这些中间化合物分解，在炭黑表面析出活性硫，生成的活性硫再与炭黑粒子表面上的活性基团以及与橡胶大分子相结合，构成网状结构，因而提高了胶料交联密度，改善了硫化胶的性能，体现出炭黑的补强效果。

实验证明，炭黑配合量越多，粒径越小，表面醌基氧越多，抗硫化返原性（Reversion）就越大，同时也能抑制聚合物基体的膨润。

## 3. 硫化速度和焦烧性能

二苯胍促进剂 D 是一种常用的硫化促进剂，而炭黑具有吸附促进剂 D 的能力。如果炭黑表面酸性基团含量较多，表面粗糙度和比表面积较大，则对于促进剂 D 的吸附量大，相应地减少了促进剂 D 的用量，因而会延迟硫化。炭黑表面酸性基团能阻碍自由基的形成，又能在硫化初期抑制双基硫的产生，所以会延迟硫化，起到较好的防焦烧作用。

由于硫化剂主要与运动性较大的分子链发生交联反应，而填充炭黑所生成的结合胶中部分大分子链处于受束缚状态，降低了橡胶分子链的运动性，从而降低了橡胶与硫化剂的反应能力，延迟了硫化作用。

已知补强性高的炭黑生成结合胶量大，可赋予较低的硫化速度，同时，随着炭黑用量的增加，硫化速度将下降。但是，总的交联数量仍然增大。另外，随着炭黑的结构增大，粒径减小，用量增加，将会促进焦烧，因为这些因素都能促使结合胶交联密度提高，阻碍大分子链活动性，因而缩短了胶料的焦烧时间。

众所周知，新工艺炭黑由于粒子较小，分布较窄，结构较高，表面活性大，故结合胶量较多，焦烧时间较短，应该从加工工艺上和配方加以调整解决。

炭黑的 pH 值、挥发分和表面含氧量对于硫化速度的影响如图 5-1-180 和图 5-1-181 所示。当 pH 值 = 5~10 时，硫化速度和 pH 值的相关性较低。炭黑的 pH 值也受生产过程中急冷水和造粒水水质的影响。另外，随着炭黑存放时间的加长，挥发分将增加，和 pH 值一样，不仅反映了炭黑表面官能团的情况，也和硫化行为有关。

## 4. 炭黑和硫化剂的关系

由于炭黑和橡胶之间相互作用的结果形成结合胶，硫化时结合胶中不溶或少溶硫化剂，使得硫化剂主要集中在其余可溶橡胶成分中，所以，配合胶比纯橡胶具有相对较高的网络浓度（交联密度），从而使得胶料模量和硬度提高，而焦烧倾向增大，因此，硫化剂的添加时间，以及含有硫化剂母炼胶的使用，均会对胶料产生影响。

能够使耐磨性达到最大值的适宜硫黄用量与炭黑的结构性有关（图 5-1-182）。结构越高，适宜硫黄量就越少，如上所述，这是由于可溶胶部分网络浓度增加的缘故。

炭黑配合量增多时，普通硫化、非硫化及有效硫化（EV）这三种硫化工艺的差别减小，各种硫化促进剂。（如促进剂 GBS，MBT）对于焦烧的影响差别，也因炭黑用量的增加而减小。

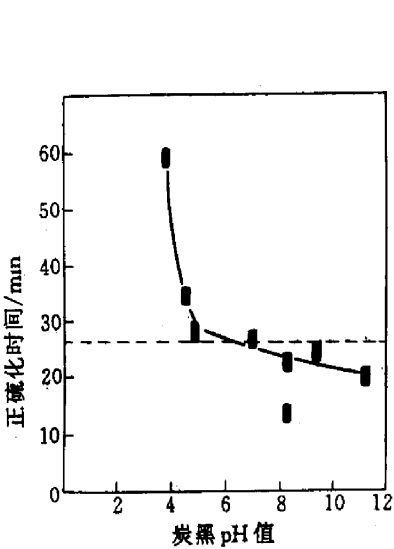


图 5-1-180 使用促进剂 D 的 NR 配合胶中炭黑的 pH 值和硫化时间的关系

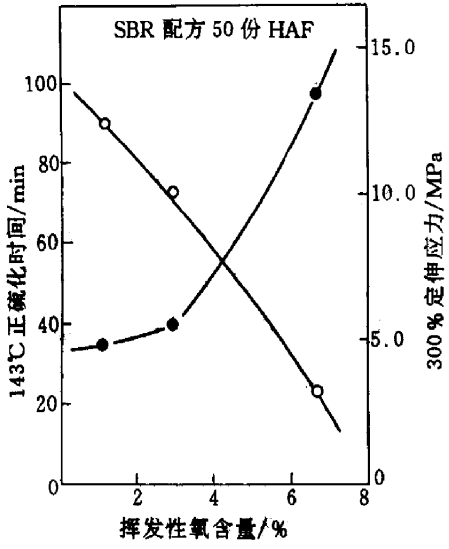


图 5-1-181 炭黑在 20~480℃ 热空气中氧化后的挥发分含氧量和硫化时间的关系

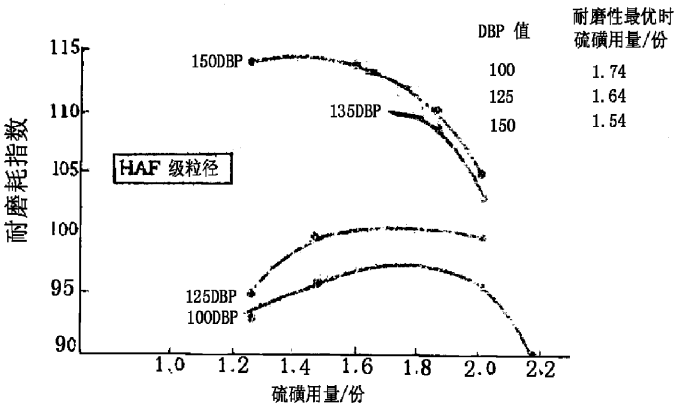


图 5-1-182 HAF 结构性及硫黄量与耐磨指数的关系

六、胎面胶滚动阻力和牵引力

为了节省汽车的燃料油消耗，必须降低汽车轮胎面胶的滚动阻力，亦即降低胶料的滞后损失；而为了提高汽车操纵的稳定性，则必须提高牵引力，就得提高胶料的滞后性。因此，一般情况下，二者很难兼得。如图 5-1-183 所示。当以硬度和损耗系数为函数时，耐磨性、滚动阻力和牵引力三者改善的方向互相矛盾。由此可知，要想同时改善这三个实用性能是何等的困难。众所周知，耐磨性与使用寿命有关，湿滑路面的引力（或抓着力）与安全性有关，滚动阻力（亦即滞后性）和燃料消耗有关。

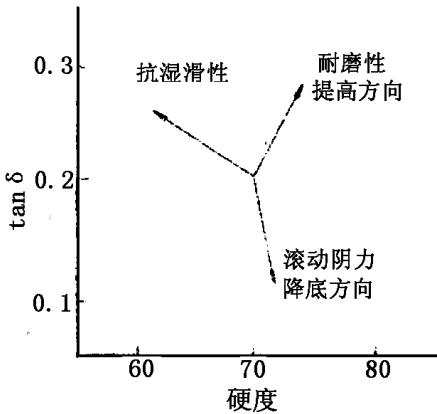


图 5-1-183 与硬度和损耗系数相关的滚动阻力、湿路面牵引力和耐磨性的改善方向

在橡胶配合中，炭黑可以提高胶料的补强性，但胶料的动态弹性模量和滞后损失将同时增大，在 1%~10% 应变范围内，滞后损失最大，由图 5-1-183 可知，轮胎的使用性能—磨耗性、湿滑力、滚动阻力三者都与胎面胶料的能量滞后损失密切相关，这里将探讨如何改善这三者的平衡关系。

(一) 滚动阻力与回弹性及损耗系数的关系

和滚动阻力关系较为密切的是回弹性，回弹性高时，滚动阻力小，已知回弹性是在施加一定能量时的一种滞后特性。另外，滚动阻力和损耗系数的相关性也较高（图 5-1-184）。相对滚动阻力  $R$  和损耗系数  $\tan\delta$  之间有如下关系式成立。损耗系数大时，滚动阻力大。

$$R = 219 \tan\delta + 64 \tag{5-1-71}$$

(二) 牵引力与损耗柔量及损耗模量的关系

干路面或湿路面的牵引力和损耗柔量  $J''$  ( $J'' = G'' / [G'^2 + G''^2]$ ) 的相关性较高（图 5-1-185 和图 5-1-186）。也有的报道认为，湿路面牵引力和损耗模量  $G''$  (1Hz,  $\pm 2.5\%$  压缩,  $0^\circ\text{C}$ ) 的相关性较高，可认为这是由于振幅较低的缘故。

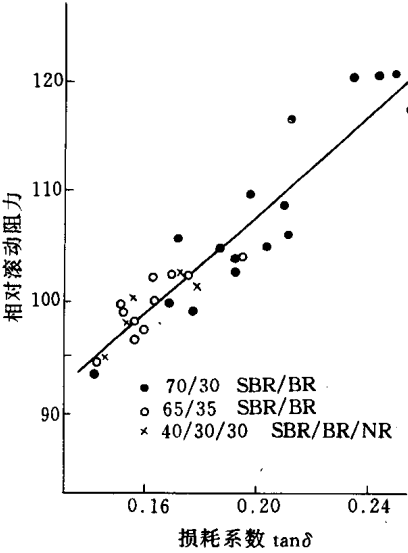


图 5-1-184 滚动阻力和  
损耗系数的关系

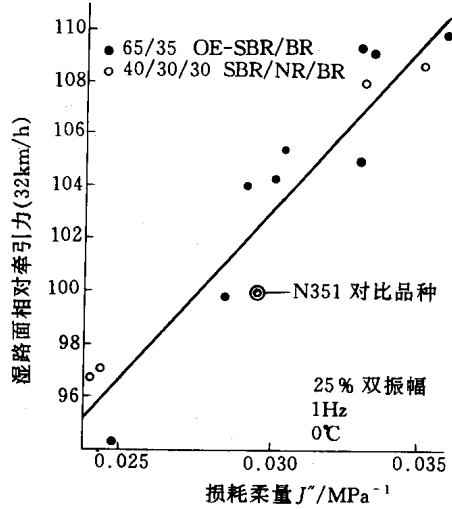


图 5-1-185 损耗柔量和  
湿路面牵引力的关系

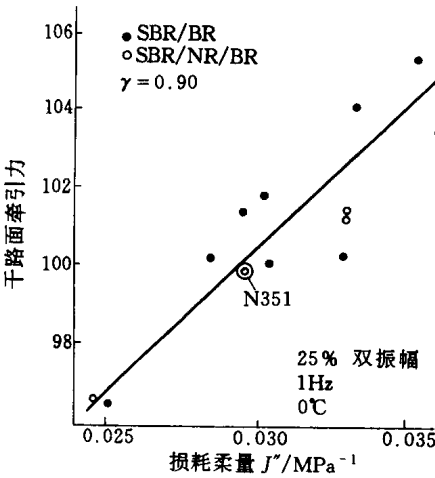


图 5-1-186 损耗柔量和干  
路面牵引力的关系

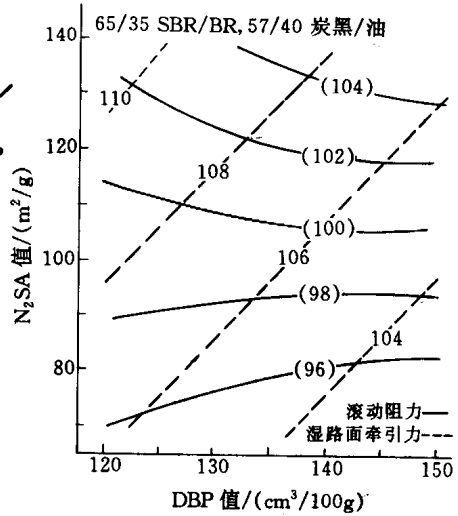


图 5-1-187 滚动阻力和湿路  
面牵引力与炭黑品种的关系

### (三) 炭黑特性的影响

由于滚动阻力和回弹性及损耗系数有密切关系，所以炭黑表面积、结构、聚集体形态特性及分布和配合量的影响，也和回弹性一样，即炭黑比表面积高时，滚动阻力

和牵引力均上升，只是对牵引力的影响程度要小些（图 5-1-187）。炭黑结构对于弹性和滚动阻力几乎无影响。如图 5-1-188 所示（滚动阻力和损耗系数相对应，牵引力和损耗柔量相对应）。在炭黑比表面积较高的领域，结构的影响程度较大，在天然橡胶中，由于炭黑结构过度切断了橡胶分子，所以使损耗系数增加，回弹性下降。而在丁苯橡胶中，炭黑结构对弹性没有什么影响。

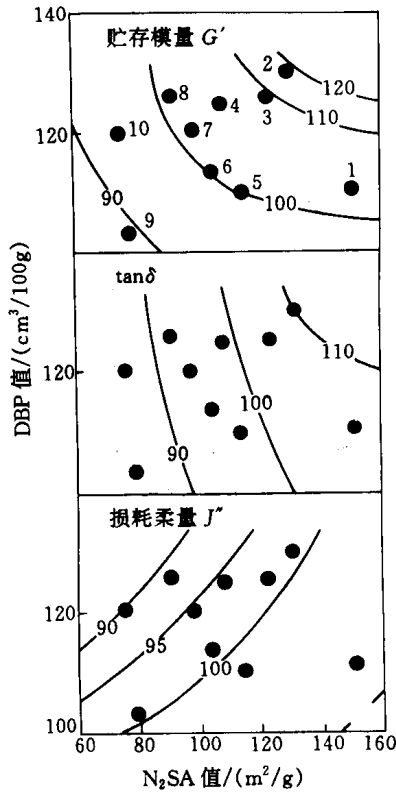


图 5-1-188 贮存模量、损耗系数及损耗柔量与炭黑比表面积及结构的关系  
NR/BR = 60/40 胎面胶

在同一表面积和结构条件下，调节炭黑聚集体的形态和分布，也可以调节滚动阻力，这一点和弹性的情况相同。减少高比表面积、高结构炭黑的配合量，可以改善乘用车轮胎胎面胶的滚动阻力、牵引力和耐磨性三者的平衡关系。

（四）炭黑和操作油配合量的影响

在 SBR/BR 并用胶配方中，少量配合高结构炭黑，多量配合操作油时，可以提高湿路面滑动阻力（即牵引力）（图 5-1-189），但是同时也增加了滚动阻力（图 5-1-190）。所以，从耐磨性方面考虑，最好还是采用普通结构的炭黑品种，并且少量配合操作油。

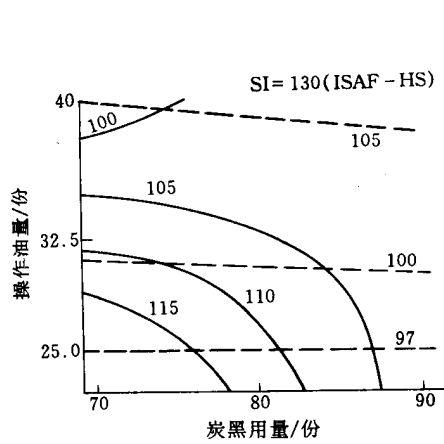


图 5-1-189 实际里程耐磨性和湿滑阻力与炭黑及操作油配合量的关系  
——实际里程耐磨指数；  
- - - -湿沥青路面 ( $\mu=0.65$ )

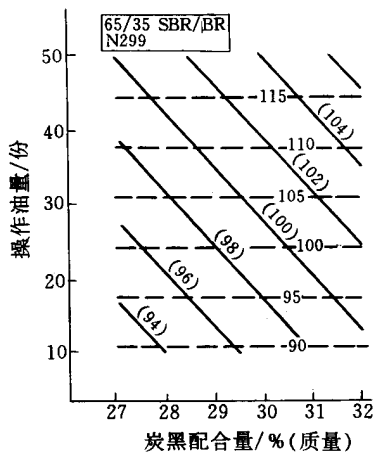


图 5-1-190 滚动阻力和牵引力与炭黑和操作油配合量的关系  
——滚动阻力；- - - -牵引力

为了提高牵引力，则需要提高滞后性，但是不能使硬度降低。虽然降低硬度可增加和路面的接触面积，但是，在高速行驶条件下，由于水膜变厚，容易打滑。而采用高硬度时，由于难以发生弹性变形，反而会增加和路面的接触面积，有利于防滑。另外，从“转弯刚度”（Cornering Stiffness）方面考虑，也希望采用低操作油，高炭黑配合方式。然而，应该从牵引力和滚动阻力的平衡方面加以考虑，不能单纯注意某一方面（5-1-191）。如果从转弯刚度（与贮存模量相对应）和滚动阻力（与损耗系数相对应）二者相平衡方面考虑，那么，采用高结构炭黑更为有利。

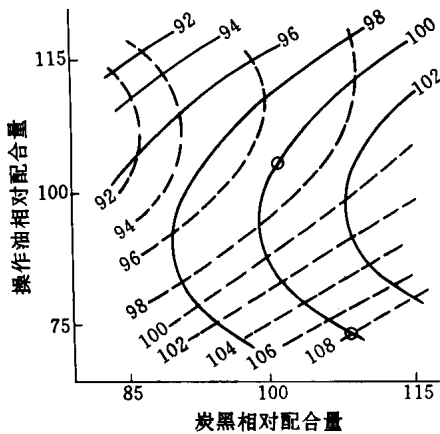


图 5-1-191 试制品轮胎的滚动损失（rolling loss）和转弯刚度与炭黑和操作油配合量的关系  
——相对滚动阻力；- - - -相对转弯刚度

(五) 炭黑和聚合物间相互作用的影响

为了增强炭黑和聚合物间的相互作用，采用交联剂或者对聚合物进行改性处理（如在丁二烯部分高乙烯基化，或者在末端引入基团，见图 5-1-192），则可以分别增加低温侧的损耗系数和减少高温侧的损耗系数，可以同时改善冰上制动性和滚动阻力。

(六) 耐磨性和滚动阻力的平衡

在一般情况下，仅靠调节炭黑的配合量和比表面积，很难兼顾高耐磨性和低滚动阻力双方。

在同一回弹性（与滚动阻力有关）条件下，高结构炭黑可以提高耐磨性（图 5-1-193）。如果扩大炭黑聚集体尺寸的分布，则可以在普通苛刻度和低苛刻度条件下，既保持耐磨性，同时降低滞后性。但是，如果同时扩大炭黑粒径的分布，耐磨性则降低。此外，提高炭黑表面活性，也可以改善耐磨性和滞后性的平衡关系。

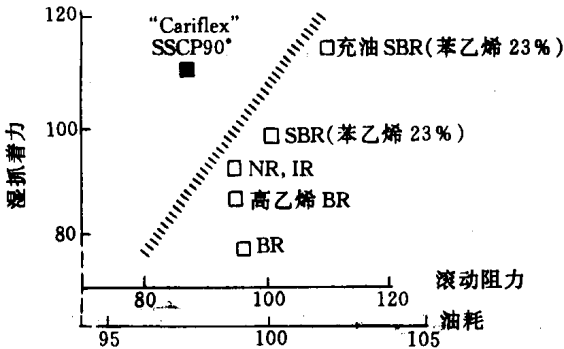


图 5-1-192 各种弹性体的滚动阻力和湿路面抓着力关系

末端结合的苯乙烯较多，丁二烯部分与乙烯基结合较多的溶液聚合 SBR (SSCP90°)

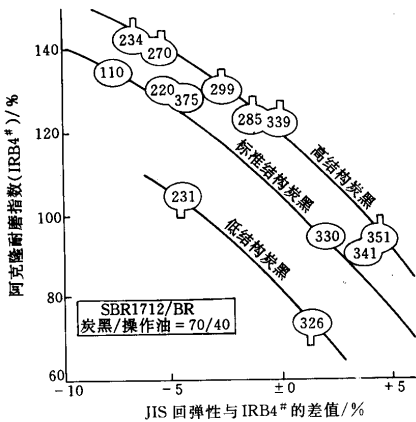


图 5-1-193 回弹性和磨耗的关系

为了兼顾加工性、滞后性和耐磨性三者的平衡关系，可以采用“最佳炭黑配合量”（OL）这一概念。所谓的最佳配合量，是指炭黑聚集体之间的相互作用开始激增前的炭黑配合量。有一种超高结构中超耐磨炭黑，兼有聚集体尺寸分布较宽、表面活性较高的特点可在比通常炭黑配合量低得多的情况下，仍然具有足够的耐磨性和相当低的滞后性。

当前，白炭黑的开发研究引起了人们的极大兴趣，白炭黑的成功应用归功于硅烷交联剂的使用。白炭黑配合胶滚动阻力较低，湿路面抓着力高，并具有耐切口增长性，抗撕裂性，与覆盖层粘接力高。但是胶料耐磨性不如炭黑配合胶，而且加工性（主要指流动性）较差，导电性较低，生产成本较高。然而，采用并用炭黑和白炭黑的方法，则可较好地解决这一问题。

七、橡胶的老化疲劳和机械破坏

（一）橡胶的老化疲劳

橡胶的疲劳现象大致可分为化学老化和机械老化两种。化学老化因素有：存放、金属、热、光、气体等。受热和存放产生的老化，是由于氧分子切断了橡胶分子链产生的，金属老化的典型例子是铜离子对天然橡胶产生的恶劣影响，铜离子起到了催化剂的作用，促进了氧化老化。光老化是由于光的能量作用于橡胶表面发生的。在惰性气体中几乎不发生老化现象，所以可以认为是氧分子作用的结果。为了防止光学老化，配合炭黑可以起到遮挡光线的作用。臭氧龟裂是由于空气中的臭氧作用产生的，它和应力方向垂直。炭黑表面的活性点可以促进氧化，炭黑抗热老化的性能不如白炭黑。

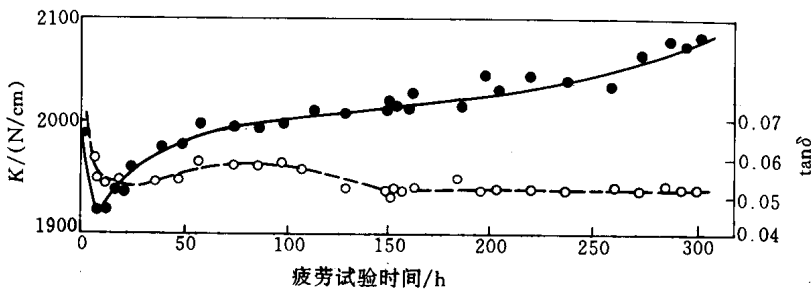


图 5-1-194 疲劳过程曲线  
图上实线为 K，虚线为 tanδ

橡胶的老化疲劳过程，大体上可分为三个阶段。

第一阶段是橡胶在受力后，交联密度降低的期间。由于填充剂表面的较弱的物理结合被切断，而使交联密度降低。如果在受力初期停止疲劳作用，该阶段被切断的物理结合有一部分可以恢复结合。

第二阶段是交联构造缓慢变化直到橡胶表面发生细微裂纹的期间。在此期间，只



要试样温度不是太高，交联密度将会增加，炭黑配合量越多，增加得越快，试样发生硬化现象。在此期间将会发生各种变化，如物理结合的变化，分子链的切断，交联度的变化，填充剂分散状态的变化等。因此，这是疲劳现象的最重要的阶段。可以说，第一阶段和第二阶段是疲劳过程中配合硫化胶的弹力系数、损失系数的时间变化阶段（图 5-1-194）。

第三阶段是从裂纹出现到发生断裂的期间。橡胶在往复形变下，材料中产生的应力松弛过程在形变周期内来不及完成，结果能量向某一局部集中，出现裂纹，直至断裂。从电镜照片上可以看到，配合硫化胶受到反复的力学刺激后，炭黑分散（分布）状态发生了变化，炭黑在硫化胶中发生旋转或者位移取向，所以这也是应力集中，发生疲劳现象的一个原因。

橡胶受到反复周期变形会导致刚性变化和机械强度损失，图 5-1-195 和图 5-1-196 为填充炭黑的天然橡胶硫化胶在一定的负荷下发生多次伸长变形时物理性能的变化。由图可以看到，随着疲劳过程的发展，拉伸强度先是上升，经过极大值后趋于下降；而撕裂强度、动态弹性模量和损耗系数则先是减小，至极小值后转而增大。各种性能在疲劳过程中都发生了变化。导致物理性能变化的原因在于疲劳引起结构的一系列变化。交联密度先是升高，达到极大值后急剧下降。

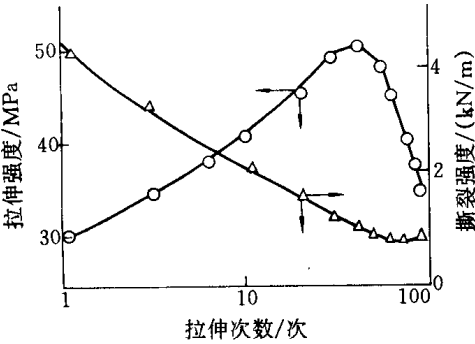


图 5-1-195 拉伸次数与拉伸强度和撕裂强度的关系

此外，由于橡胶是一种粘弹体，它的形变包括可逆形变和不可逆形变。在周期性形变中不可逆形变产生滞后损失，这部分能量转化为热能，使材料内部温度升高。高分子材料强度一般都是随着温度的上升而下降，从而导致橡胶的疲劳寿命缩短。另一方面，高温促进了橡胶的老化，亦促进了橡胶的疲劳破坏过程。总之，橡胶的疲劳破坏不单纯是力学疲劳破坏，往往也伴随有热疲劳破坏。

已知补强性好，结构性高的炭黑，耐疲劳破坏性较好。另外，炭黑的用量存在一最佳值，随着炭黑用量的增加，交联密度也增大，当炭黑用量超过某一极限时，材料基本不再保持连续性，此时耐疲劳破坏性能变坏。

（二）耐切割性

要刺穿和剥离轮胎表面，必须有足够的切割力。轮胎表面碰到尖锐的物体时，逐

渐产生碎屑乃至掉块，轮胎表面被破坏。一般情况下，在天然橡胶中，如果炭黑粒径较小，结构较低时，则耐切割性良好。在 SBR/BR 并用胶中，如果炭黑粒径较小，耐切割性也良好，但结构较低时，容易发生裂纹（图 5-1-197 和图 5-1-198）。而在 NR/BR 并用胶中，配合低结构炭黑时。则较少发生裂纹（图 5-1-199）。另外，损耗系数  $\tan\delta$  高时，耐切割性也高（图 5-1-200）。皮科试验表明，各种炭黑的耐切割性差别不大（图 5-1-201）。

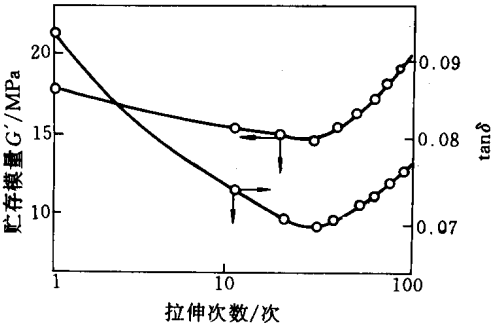


图 5-1-196 拉伸次数与贮存模量和损耗系数的关系

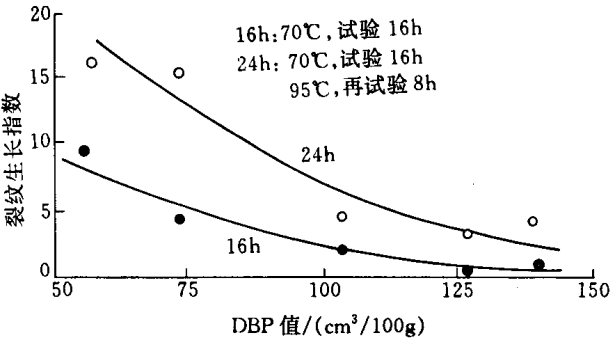


图 5-1-197 SBR/BR 配合胶中炭黑结构和裂纹生长的关系

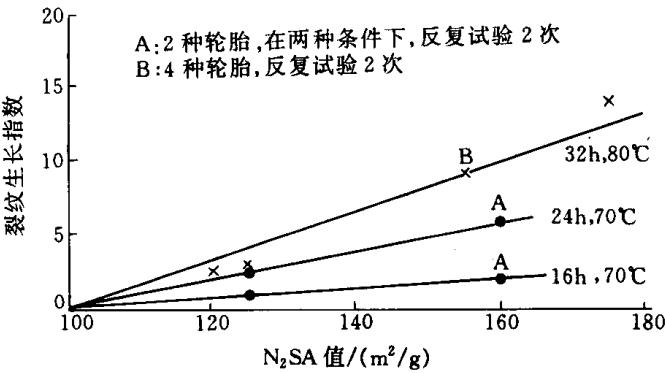


图 5-1-198 SBR/BR 配合胶中炭黑比表面积和裂纹生长的关系

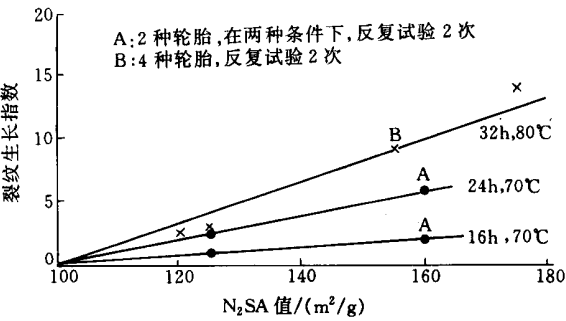


图 5-1-199 NR/BR 配合胶中炭黑结构和裂纹生长的关系

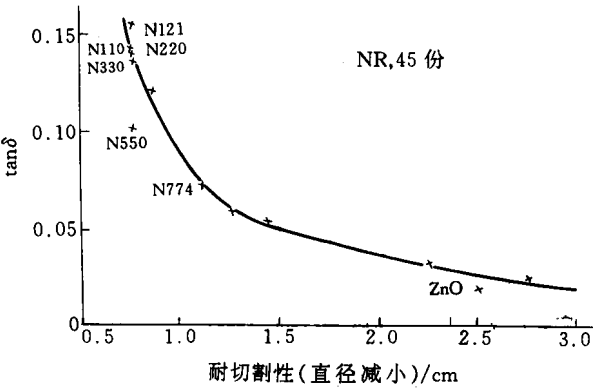


图 5-1-200 滞后和切割性的关系

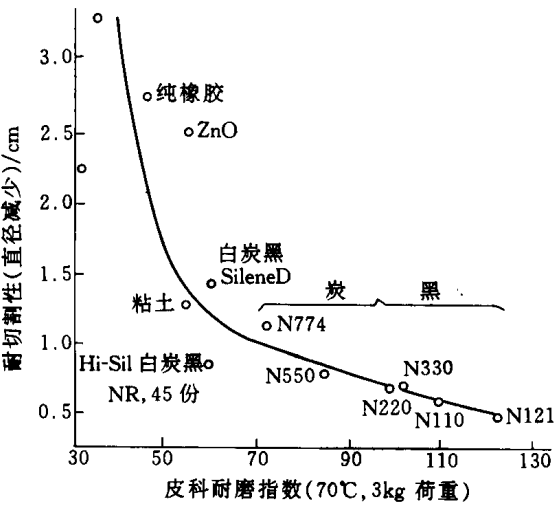


图 5-1-201 耐切割性和皮科磨耗指数的关系

（三）抗撕裂性

配合 N220 的溴化丁基橡胶（BIIR），在某一配合量下撕裂强度最大。如图 5-1-202 所示。撕裂点的应力和最大应力之间存在一差值，炭黑配合量多时，该差值增大。

从撕裂面上可以看到，炭黑配合量在 50 份以下时，首先是出现许多小的撕裂线，然后出现间隔较宽的大撕裂线。在超过了最高撕裂强度点之后，在 70 份配合中，可以看到撕裂面上首先出现斜的较大的撕裂线，然后出现许多小的撕裂线，它们和断面方向呈平行走向。

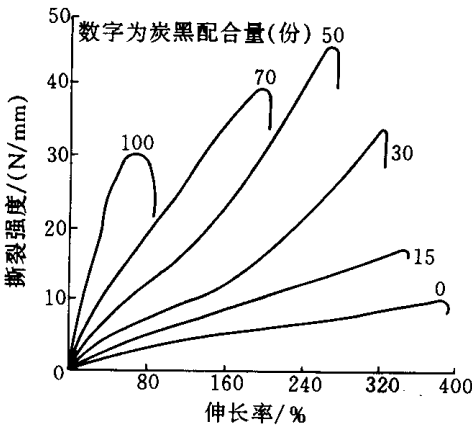


图 5-1-202 炭黑配合量对撕裂强度的影响

在纯橡胶中，各龟裂之间的尖端互相连接，以该连接处为中心，龟裂扩大。配合炭黑的胶料与此不同，龟裂的尖端与炭黑相连。在配合炭黑的丁苯橡胶中，断面变化比纯橡胶时剧烈；而在天然橡胶中，不论配合炭黑与否，断面变化不大。

（四）耐屈挠性

橡胶的耐屈挠性，与臭氧龟裂、往复变形时的生热、疲劳等有密切的关系。因此，应该以使用天然橡胶（NR）、顺丁橡胶（BR）一类生热性较小的橡胶为主要原料，补强剂宜选用大粒径软质炭黑，硫化体系配合设计为多硫键型交联结构。考虑到由于生热而产生的后期老化问题，硫化时间宜选用正硫化阶段的前期。防老剂的用量也要多一些。耐屈挠性随着炭黑配合量的增加而降低。

八、硫化胶的导电性和传热性

（一）导电性

炭黑属于半导体物质。在电气绝缘性的橡胶中配合有炭黑时，可用作电气相关材料。一般情况下，用作绝缘体的胶料，电阻值必须大于  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。例如，电缆线的绝缘护套层要求较高的电阻值，而抗静电涂料则要求更高的电阻值（图 5-1-203）。

炭黑配合胶的导电机理有两种学说，一种观点认为，炭黑粒子形成链状， $\pi$  电子沿着炭黑链传导，即导电通路学说。另一种观点认为，炭黑聚集体之间夹着聚合物薄层，导电是由于  $\pi$  电子跃迁现象产生的，即隧道效应导电学说。根据电子显微镜的观察和拉伸橡胶时的导电现象都说明，即使炭黑粒子没有形成链状连接，也能出现导电现象，所以隧道效应学说居于主导地位。

在隧道效应导电学说中，为了考察炭黑配合胶的导电性，首先应该考察炭黑聚集体之间的距离问题。该距离的远近，与炭黑的配合量、粒径、聚集体的形状和大小等均有关。如果炭黑聚集体之间的距离较短时，电子飞越绝缘层聚合物的路程变短，因而导电性提高。炭黑配合量越多，粒径越小，聚集体的结构越高时，该距离则越短，炭黑在橡胶中的分散性较好时，炭黑聚集体的间隔则变宽，因而电阻值增大。如果炭黑聚集体能形成网络结构时，导电性能更能提高。粒径对于导电性的影响要比结构的影响程度大（图 5-1-205）。另外，配合 60 份 N330 时，电阻值仍高达  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  左右，而配合 Ketjen EC 炭黑时，即使配合量在 20 份以下，电阻值也非常小（图 5-1-206 和表 5-1-72），认为是由于 Ketjen EC 炭黑所具有的特异性质所决定的（中空壳层构造，多孔性等）。

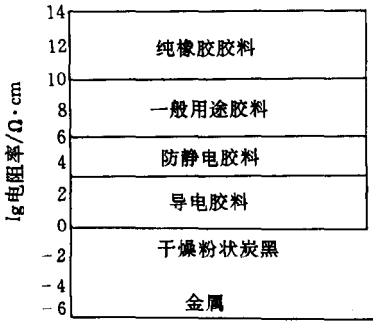


图 5-1-204 按电阻值划分的胶料分类

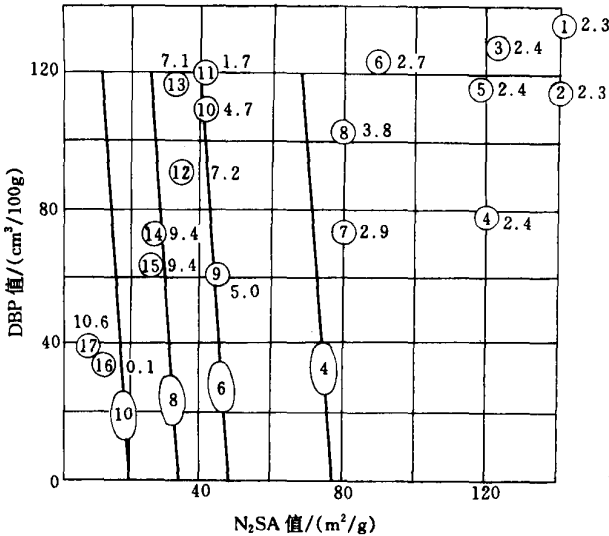


图 5-1-205 炭黑表面积和结构与电阻的关系  
圆形符号内数字为炭黑编号，圆旁数字和椭圆形符号内数值为电阻值的对数

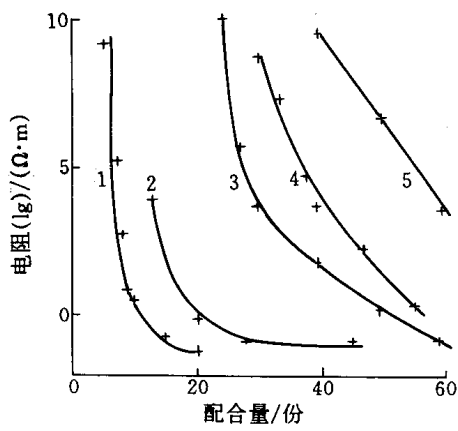


图 5-1-206 SBR 配合胶的电阻  
值与炭黑量的关系

1—Ketjen EC；2—Carbolac 1，热氧化（900℃）；  
3—Vulcan X-72；4—乙炔炭黑；5—N330

表 5-1-72 导电炭黑和 HAF 的物理特性

黑 炭	Ketjen EC	Carbolack 热氧化 (900℃)	Vulcan XC72	乙炔炭黑	HAF (N330)
性 能					
N <sub>2</sub> SA 值/（m <sup>2</sup> /g）	929	753	180	70	110
DBP 值/（cm <sup>3</sup> /100g）	350	230	178	250	102
CTAB 值/（m <sup>2</sup> /g）	480	367	86	78	105
电镜面积/（m <sup>2</sup> /g）	108	323	111	77	111
粒径/nm	30	10	29	42	29
微孔面积（N <sub>2</sub> SA-CTAB）/（m <sup>2</sup> /g）	449	386	94	0	5

增加炭黑配合量，可以降低胶料的电阻值，但是，配合量有一饱和值，超过此配合量时，电阻不再变化。少量配合就能显示高导电性的炭黑胶料，炭黑配合量所引起的电阻值变化较为显著，并且迅速达到饱和状态。另外需要注意，炭黑配合量增多时，伸长率降低，胶料变脆。

硫化胶的动态变化对于电阻和导电性也有影响。配合了普通炭黑的硫化胶，在初期拉伸时，电阻值增加，如果继续拉伸，电阻值又开始下降。然而配合了 KetjenEC 炭黑的胶料，电阻值一直增加（图 5-1-207）。在低剪切应力下，N234 配合天然橡胶的电阻值和振幅的关系如图 5-1-208 所示，在 0.1% 以下的微小振幅时，电阻值基本不变，而当振幅高于 0.1% 时，电阻值大幅度下降。另外，添加助聚剂亚硝基苯胺时，振幅对电阻值的影响程度发生变化（图 5-1-209），认为这是由于亚硝基苯胺改善了炭黑和橡胶的结合状况，使炭黑在橡胶中的分散状态趋于稳定的缘故。

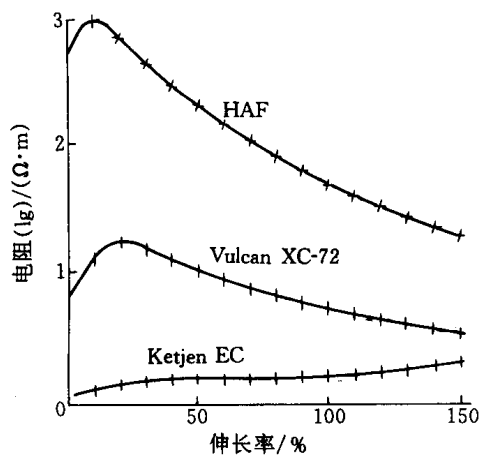


图 5-1-207 SBR 硫化胶拉伸时电阻的变化

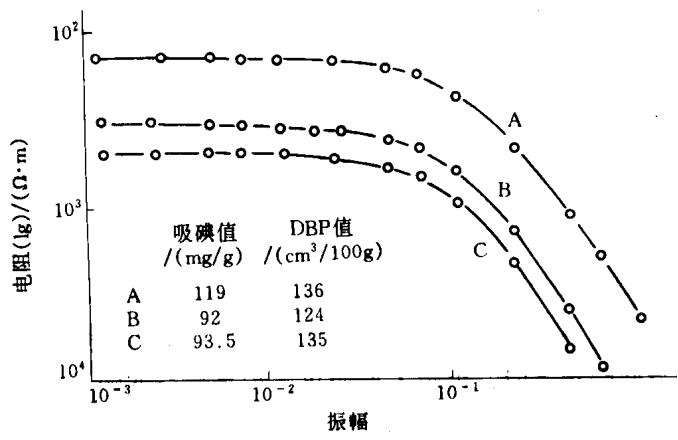


图 5-1-208 在低剪切应力下 NR 配合 N234 时的电阻变化

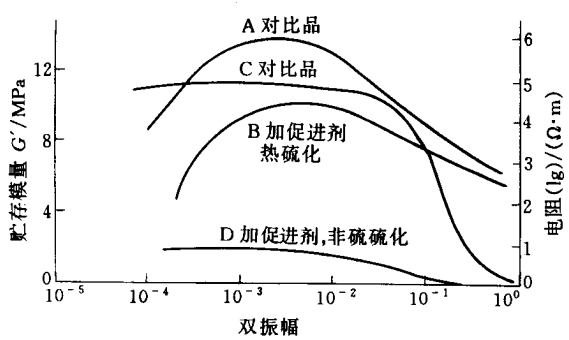


图 5-209 HAF-HS50 份配合聚异丁烯的  
动态模量和固有导电率

一般情况下，温度升高时，硫化胶的电阻值下降，降低程度因炭黑品种而异，配合 N330 的顺丁橡胶，电阻降低的程度要比配合 N220 时的程度大。

炭黑表面的含氧官能团妨碍导电，经过热处理脱挥的炭黑，电阻值大幅度降低。然而，如果热处理温度达到 1500℃ 以上时，由于炭黑内部发生石墨化，容积比变化，所以电阻值稍有增加（图 5-1-210）。

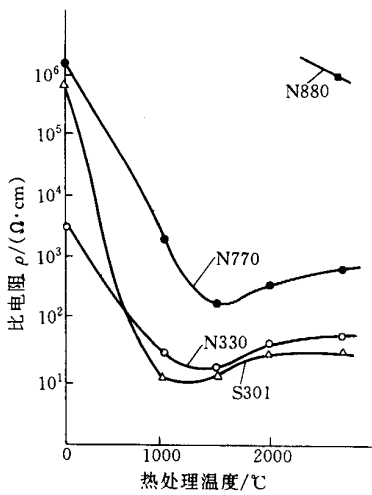


图 5-1-210 热处理炭黑 50 份  
配合 NR 的 DC 电阻

(二) 传热性

配合炭黑的天然橡胶硫化胶，其传热性基本上不受炭黑品种的影响，然而热裂法炭黑的传热性较高（图 5-1-211 和表 5-1-73）。另外，结构高时具有增加热导率的倾向，但不明显。特高结构的炭黑虽然导电性较高，但是并不具有较高的热导率，这是由于炉法炭黑和导电炭黑表面状态不同的缘故，导电炭黑表面多孔，妨碍了传热。再有，增加炭黑的配合量，胶料热导率升高（图 5-1-211），这是由于炭黑的热导率比橡胶高的缘故。

表 5-1-73 炭黑特性对于天然橡胶热导率（40℃）的影响

炭黑（50 份）	电镜面积/（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）	DBP 值/（ $\text{cm}^3/100\text{g}$ ）	热导率/〔 $\text{W}/（\text{m}\cdot\text{K}）$ 〕
纯橡胶	—	—	0.155
N220	133	114	0.365
N330	103	103	0.418
N550	68	123	0.425
N660	47	89.8	0.425
N762	35	62	0.399
N990	7.8	43	0.375



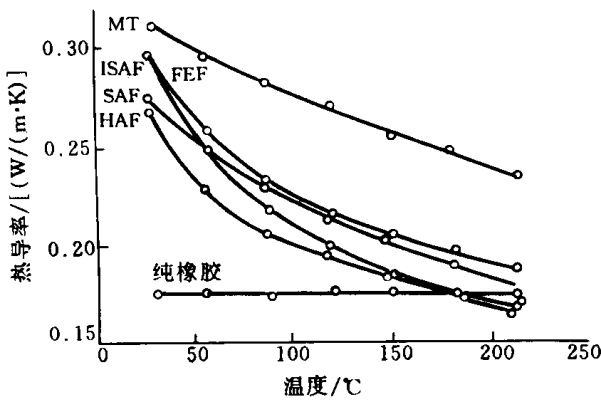


图 5-1-211 配合 60 份炭黑的天然橡胶热导率与温度的关系

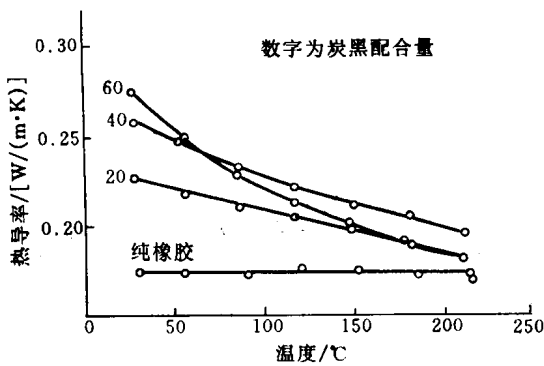


图 5-1-212 SAF 配合天然橡胶热导率与温度的关系

由图 5-1-211 和图 5-1-212 可见，不配合炭黑的硫化胶的热导率不受温度的影响，而配合炭黑的硫化胶，随着炭黑配合量的增加，当温度升高时，热导率急剧降低，尤其是 ISAF 炭黑。

九、橡胶配方设计

所谓配方设计，就是根据产品的性能要求和工艺条件合理地选用原材料，确定各种原材料的用量配比关系。橡胶材料是生胶与多种配合剂构成的多相体系，橡胶材料中各个组分之间存在着复杂的化学和物理作用，配方设计的目的就是根据聚合物结构理论与橡胶制品性能之间的有机联系，寻求各种配合剂的最佳配比组合，使橡胶制品的使用性能、生产成本和工艺可行性三方面取得最佳的综合平衡。另外，由于橡胶加工工艺条件的不同，即使相同的原材料配方，橡胶制品的性能也不会完全相同。对

此，应提醒配方工作者给以充分的注意。

(一) 炭黑品种的选择

炭黑在橡胶中的补强作用是很复杂的，而且有时是互相矛盾的，为了兼顾各项橡胶性能和成本等，在配方设计时应全面考虑，尽量使配方设计合理化。例如，胎面胶和输送带的覆盖胶是以耐磨和抗穿刺为主，宜选用耐磨性高的硬质炭黑。如果对强度的要求不太严格，同时又需要保持一定柔软性的制品，可选用 SRF 和 GPF 等软质炭黑。特别是当胶料硬度（邵尔）达到 80 以上时，硬质炭黑和软质炭黑拉伸强度的差别已经缩小，选用软质炭黑可以降低生产成本。

一般来讲，各种炭黑的配合效果如下。

- (1) 以普通补强为主导的：FF > FEF > GPF > SRF。
- (2) 以耐磨耗为主导的：SAF > ISAF > HAF > MAF（FEF）。
- (3) 以拉伸强度为主导的：SAF - LS > ISAF - LS > HAF - LS（CRF）。
- (4) 以撕裂强度为主导的：MPC > EPC，瓦斯槽黑 ≥ 滚筒炭黑 > 混气槽黑。
- (5) 以定伸应力为主导的：SAF - HS > ISAF - HS，ISF - HM > HAFHS。
- (6) 以导电为主导的：ECF > SCF > CF，乙炔炭黑。
- (7) 以弹性及压缩变形为主导的：MT > FT，灯烟炭黑 > 喷雾炭黑。

选用炭黑时还应考虑橡胶本身的性质，例如，顺丁橡胶本身的粘度低、弹性高、较柔软，但是模量及强度较低，故宜选用结构性较高的细粒子炉法炭黑，如 ISAF、HAF 等炭黑，以提高它的模量和强度。丁苯橡胶本身弹性较差，强度不高，动态变形时生热较大，故不宜使用粒子太细的 SAF 及 ISAF 炭黑，可配用粒子稍大的 HAF 炭黑。丁基橡胶由于不饱和度很低，本身化学活性小，分子构型特点又决定了它的弹性差，滞后损失大，所以不能采用高结构的炭黑，而应选用粒子细、结构低、活性高的槽法炭黑或代槽炉黑 CRF。槽法炭黑由于收率低，成本高，易污染环境，现在产量和用量均已很小，主要用于高强度、高撕裂强度的大型工程轮胎等特殊制品。滚筒炭黑、混气炭黑也多被标准结构或低结构油炉法炭黑取代。

表 5 - 1 - 74 为常用橡胶所选用的炭黑品种，可供配方时参考。

表 5 - 1 - 74 胶种与炭黑品种适应性的选择

炭 黑 品 种 橡胶种类	N110	N220	N330	N440	N550	N660	N770	N880	N990	S300
	SAF	ISAF	HAF	FF	FEF	GPF	SRF	FT	MT	EPC
天然橡胶（NR）	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎
异戊橡胶（IR）	○	◎	○		○		○			○
丁二烯橡胶（BR）	△	○	◎		○		○			△
丁苯橡胶（SBR）	△	○	◎	○	○	○	○			△
氯丁橡胶（CR）	×		△		○	○	◎			

续表

炭黑品种	N110	N220	N330	N440	N550	N660	N770	N880	N990	S300
橡胶种类	SAF	ISAF	HAF	FF	FEF	GPF	SRF	FT	MT	EPC
丁腈橡胶（NBR）	×		△	○	○		◎	○	○	
丁基橡胶（IIR）			○		◎	○	○			○
乙丙橡胶（EPDM）	○	○	○		◎	○	○			
氯磺化聚乙烯				○	○		◎			○
聚氨酯橡胶			○				○			
丙烯酸酯橡胶			◎		○	○	○	○		
聚硫橡胶							○	○	○	◎
乙烯－乙酸乙烯橡胶							○			
氯醚橡胶					○		○			
硅橡胶										乙炔
氟橡胶			○				○	○	○	炭黑

注：◎最适合；○一般；△较差；×不适。

有时为了平衡硫化胶的工艺性能和物理机械性能及成本，人们常常采用不同品种的炭黑搭配使用。然而，最近孟隋（Monthey）指出，在并用炭黑时，其理化性质并不呈简单的加权性，由于不同粒径和结构的炭黑混入橡胶的速度不同而导致胶料中的炭黑分布不均，因此达不到预期效果，甚至性能会更差。炭黑的基本性质与胶料工艺加工和硫化胶性质相关如表 5－1－75。

（二）炭黑配合量的选择

炭黑在胶料中的用量，直接影响硫化胶的性能，诸如强度、耐磨性、硬度、伸长率、耐屈挠性等，均有一个最佳炭黑用量。所以，在配方设计时，炭黑用量的合理选择是十分重要的。例如，硬度、定伸应力、生热等，均随炭黑用量的增加而增加（表 5－1－75），而回弹性、膨胀率、伸长率、电阻率、耐屈挠性等，均随炭黑用量的增加而降低。但拉伸强度、撕裂强度及耐磨性等，却随炭黑用量的增加而有一极大值。因此，应根据要求的性能，抓住主要矛盾，兼顾其他，合理选择炭黑用量。例如，为了提高胶料的耐磨耗性，选用细粒子炭黑时用量较少，而选用高结构细粒子炭黑，用量还可减少，这样就不至于因为用量过大而降低回弹性，有利于保持较高的耐屈挠龟裂性能和回弹性，减少生热，保证在实际使用中有较好的耐磨性能。

一般地说，在胶料中炭黑聚集体间的相互作用开始急剧增加时的炭黑配合量为最佳配合量（OL），炭黑粒径越小，表面活性越大，结构越高，达到最大拉伸强度时的炭黑用量就趋于减少，通常炭黑用量在 40～60 份时即能赋予橡胶制品较好的性能指标。最佳配合量（容积比），硬质炭黑在 20%～23% 左右，软质炭黑在 23%～26% 左右。

表 5－1－75 炭黑品种和用量对橡胶性能的影响

橡胶状态	性 能	比表面积增大	结构增大	配合量增大
未硫化胶	混入时间	延长	延长	延长
	分散性	变坏	变坏	变坏
	粘辊性	增加	增加	—
	粘度	增加	增加	—
	焦烧时间	变短	变短	变短
	膨胀性	变大	变小	变小
	压出性	变坏	—	—
硫化胶	定伸应力	有最大值	增高	增高
	拉伸强度	变高	—	有最大值
	伸长率	有最小值	变低	有最大值
	硬度	增高	增高	增高
	撕裂强度	变高	变低	有最大值
	耐磨耗性	变好	变好	有最大值
	回弹性	变低	—	变低
	生热性	变高	稍变高	增大
	导电性	增大	增大	增大

炭黑最佳配合量对于不同橡胶，不同温度是不相同的，对于结晶性天然橡胶来说，最佳配合量是使橡胶分子链在大变形时易于取向生成结晶，因而炭黑用量较少；而对于非结晶型的丁苯橡胶而言，则是增加分子链间的吸引力，由此增加弹性体的强度，获得补强效果，因而炭黑用量较多。另外，同一弹性体和同一填料，在混炼温度为 100℃时的最佳填充量比 20℃时的填充量大。

炭黑比橡胶价格低，故一般配方倾向于多用炭黑。但是，如果炭黑用量过多，反而会使硫化胶的物理性能下降，达不到应有的补强效果。一是由于相对减少了橡胶用量，二是由于分散性不好，削弱了橡胶和炭黑间的相互作用，所以强度下降。故应该综合考虑胶料的加工性、滞后性以及破坏特性，选用适当配合量。

炭黑的最大填充量可用炭黑的 DBP 吸收值预先测定。例如，ISAF 的 DBP 吸附值为 1.25cm<sup>3</sup>/g，橡胶的相对密度为 0.95，则 100g 炭黑至少可配合 118g 橡胶（1.25 × 0.95 = 1.18），或是 100g 橡胶最大可容纳 85g 炭黑（ISAF）。同理，低结构炭黑容量可以更多。如果炭黑填充量过多，则容易结团，无法进一步分散。实际上，只有炭黑母炼胶才能达到如此高的炭黑浓度。

（三）硬度的调节方法

在各种橡胶制品中，硬度是很重要的指标。当炭黑用量相同时，各种炭黑赋予橡

胶不同的硬度。对要求具有一定硬度的胶料，不同的炭黑所需要的量各不相同。在硬度相等时，不同的炭黑对于橡胶机械性能的影响是不一样的（图 5-1-213），所以，在配方设计时，必须慎重考虑这一情况。

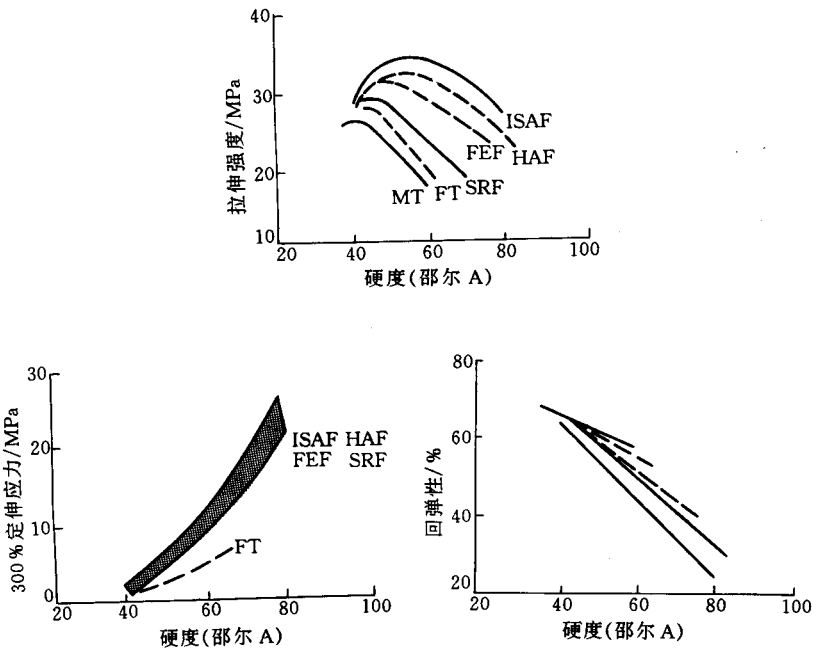


图 5-1-213 NR 在等硬度下各种炭黑对物理机械性能的影响

根据炭黑的品种和用量及操作油的用量可推断胶料的硬度，如表 5-1-76 所示。聚合物的结晶性和相对密度的不同，硬度也不同。炭黑的比表面积和结构的不同，硬度也不同。如果知道了炭黑的比表面积和结构，则可以进行当量置换

表 5-1-76 不同填料用量时硬度的估算

胶 料	纯橡胶基本硬度	填料品种	估 算 硬 度
天然橡胶（NR）	40	FEF，HAF，MPC	纯 橡 胶 基 本 硬 度 { + 1/2 × 份数 + 1/2 × 份数 + 2 + 1/2 × 份数 + 4 + 1/3 × 份数 + 1/4 × 份数 + 1/7 × 份数 - 1/5 × 份数 - 1/2 × 份数
丁苯橡胶（SBR）	40	ISAF	
氯丁橡胶（CR）	44	SAF	
丁腈橡胶（NBR）	44	SRF	
丁基橡胶（IIR）	35	陶土，FT，MT	
顺丁橡胶（BR）	41	C <sub>a</sub> CO <sub>3</sub>	
		矿质胶 操作油	

(四) 配方实例

生产上使用的实用配方至少应满足以下几项条件：

- ①配方成本低（为产品出厂价的 30% ~ 50% 以下）；
- ②加工性能好且操作安全（不合格率低于 3%）。
- ③质量波动小（标准误差低于 10%）；
- ④物性标准保证率高（在 110% 以上）；
- ⑤质量价值高（外观及手感好）；
- ⑥通用性强（容易替代，可转向其他制品）。

以下橡胶制品实用配方示例未必是最佳配方设计，仅供参考（配方中均按质量份数计算）。

(1) 汽车轮胎胎面胶（NR）

原材料名称	A	B	C	D
烟片胶	100	100  5 3 — 1.5 防老剂 124 ( 1.5 ) 50 —/7	100	100
氧化锌	5		5	3
硬脂酸	3.5		4	3
防老剂 D	1.5		PBN	—
防老剂 4010NA	1.0		—	—
防老剂 H	0.3		—	1
防老剂 BLE/AW	—		—	1/1.5
炭黑	47		50	45
松焦油/操作油	3.5/—		—/5	5/—
石蜡	1.0	—	—	—
促进剂 M	0.8	—	1	—
促进剂 DBS	—	—	—	0.5
促进剂 CZ	—	0.65	—	
硫黄	2.75	2.5	3	2.5
合计	166.35	171.15	169	162.5

(2) 汽车轮胎胎面胶（天然橡胶与丁苯橡胶并用胶）

原材料名称	A	B	C	D
NR	70	70	75	50
SBR	30	30	25	50
ZnO	3	5	5	5

续表

原材料名称	A	B	C	D
硬脂酸	2	3	3	2
石蜡	1	1	—	—
三线油	10	6	—	—
防老剂 D	1.0	1.5	—	—
防老剂 4010	1.5	1.0	—	—
防老剂 PBN	—	—	0.75	0.5
操作油	—	—	6.25	7.5
HAF	43	25	—	—
SRF	8	—	—	—
混气槽黑	—	20	50	50
促进剂 CZ	0.65	0.6	—	—
促进剂 DM	0.15	—	—	—
促进剂 M	—	—	1.13	1.25
硫黄	1.8	2.0	2.75	2.5
合计	172.1	165.1	168.88	168.75

（3）汽车轮胎胎面胶（NR/BR）

原材料名称	A	B	C	D
烟片胶	50	60	50	50
BR	50	40（充油）	50	50
硫黄	1.2	1.4	1.5	1.2
促进剂 NOBS	—	0.8	—	—
促进剂 DBS	—	—	0.85	0.90
促进剂 CZ	0.6	—	—	—
ZnO	4.0	5.0	3	3
硬脂酸	3.5	2.0	2	3
防老剂 A	—	1	—	—
防老剂 D	1.5	—	—	1.0
防老剂 4010	—	1	—	1.2
防老剂 BLE/AW	—	1/—	1/1.5	防老剂 H0.3
防老剂 BLE/H	—	—	1	—
石蜡	1.0	1	—	1
SAF	40	55	50	25
HAF	—	—	—	28
瓦斯炭黑	10	—	—	—

续表

原材料名称	A	B	C	D
混气槽黑	—	—	—	—
松焦油	—	—	5	—
操作油	—	—	4	—
机油	6.0	2	—	—
三线油	—	—	10	10
合计	169.3	170.2	169.85	174.6

(4) 汽车轮胎胎面胶（NR/SBR/BR）

原材料名称	A	B	C
NR	20	30	30
SBR	30	35	20
BR	50	35	50
硫黄	1.2	0.8	1.0
ZnO	3.5	3.0	4.0
硬脂酸	2	2.0	3.0
促进剂 NOBS	1.4	—	—
促进剂 CZ	—	2.0	1.0
促进剂 D	—	—	0.21
防老剂 RD	0.7	—	—
防老剂 4010	1.5	1.5	1.5
防老剂 D	—	1.0	1.0
ISAF	42	—	50
HAF	12	55	—
操作油	10	—	—
石蜡	0.8	1.0	1.0
机油	—	—	5.0
古马隆	2	—	—
六线油	—	10	—
合计	177.1	176.3	167.7



(5) 汽车外胎帘布层胶料

原材料名称	A	B	C	D
烟片胶	100	100	100	100
硫黄	2.7	2.6	2.5	2.5
促进剂	1.5	1.3	1.7	1.1
ZnO	5	7.5	5	7.5
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.0
瓦斯炭黑	—	10	—	—
混气炭黑	25	—	15	—
HAF	—	12	10	15
GPF	17	—	—	—
SRF	—	20	15	25
松焦油	3.5	3.5	3.0	3.0
防老剂	2.5	2.5	2	2
合计	159.7	161.9	156.7	158.1

(6) 汽车内胎胶料

原材料名称	A	B	C
NR	100	70	—
松香软丁苯橡胶	—	30	—
IIR	—	—	100
ZnO	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0	—
SRF	30	15	25
HAF	—	10	FEF25
松焦油	3.0	5.0	—
混气炭黑	—	10	—
防老剂 A	10	—	—
防老剂 D	1.0	1.2	1
防老剂 4010	—	1.2	—
石蜡	1.0	1.2	—
沥青	—	4.0	—

续表

原材料名称	A	B	C
促进剂 M/DM	—/0.7	0.3/0.4	0.5/—
促进剂 TMTD	0.06	CZ0.7	1
促进剂 ZDC	—	—	1.5
软化剂	—	—	3
硫黄	2.0	2.0	2.0
合计	159.59	159	163

（7）汽车外胎胎侧胶

烟片胶	100	再生胶	30	防老剂	0.75
松焦油	1.5	可混槽黑	20	SRF	30
ZnO	5	硬脂酸	3	促进剂 M	0.7
硫黄	3.5			合计	194.45

（8）通用胶管胶料

原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶
NR	10	30	石蜡	—	1.5
SBR	70	—	操作油	5	16
BR	20	20	沥青	8	—
CR	—	50	石油系树脂	10	6
再生胶	80	—	HAF	40	—
ZnO	4.5	4.0	MT	—	20
MgO	—	2.5	SRF	—	15
硫黄	2.4	0.5	防老剂	2.5	3
促进剂 DM	2.7	—	C <sub>a</sub> CO <sub>3</sub>	84.5	99.2
促进剂 CZ	1.6	—	陶土	45	31
促进剂 NOBS	—	0.9	防焦剂	1	1
硬脂酸	2.5	2	合计	389.7	302.6

(9) 普通输送带胶料

原材料名称	覆盖胶	缓冲胶	帆布擦贴胶
NR	48	70	70
BR	52	30	—
SBR	—	—	30
促进剂 M	—	0.35	0.5
促进剂 DM	1.2	0.70	1.6
促进剂 CZ	0.8	—	—
促进剂 TT	—	0.08	0.25
硫黄	1.25	1.8	2.5
ZnO	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.3	2.0
防老剂 A	0.5	1.0	1.0
防老剂 D	0.5	1.0	1.5
防老剂 BLE	1.5	—	—
松焦油	6.0	4.0	7.0
机油	3.6	—	—
固体古乌隆	6.0	4.0	10
石蜡	1.0	—	—
松香	—	2.0	—
轻质 C <sub>a</sub> CO <sub>3</sub>	—	75	64
HAF	52	—	—
SRF	12	5	—
合计	192	200.23	200.35

(10) 密封制品胶料

原材料名称	高硬度 O 形圈 Y 形圈胶料	耐压油封胶料
NBR	100	NBR – 26 100
促进剂 DM	2	2
促进剂 DTDM	3	2
DCP	1	1

续表

原材料名称	高硬度 O 形圈 Y 形圈胶料	耐压油封胶料
HAF	80	喷雾炭黑 75
甲基丙烯酸聚酯	15	15
ZnO	5	5
硬脂酸	1	1
防老剂 MB	1	1
防老剂 RD	2	1
合计	210	193

十、炭黑母炼胶

（一）概述

为了使炭黑易于分散在胶料中，防止炭黑结团，减少在混炼过程中飞扬损失，改善工艺条件，可以预先用较高配合量的炭黑和生胶制成简单组分的半成品胶料——炭黑母炼胶（CMB）。

炭黑母炼胶对于改善炭黑的分散性，获得高分散性的混炼胶是很有成效的。这是因为，炭黑母炼胶在加工成胶料时又得到进一步的混炼。近年来，一些国家为了节约能源，减少公害，陆续建立了一些专业炼胶工厂生产炭黑母炼胶，以供应橡胶制品厂使用。橡胶制品厂使用母炼胶时，应根据母炼胶中炭黑的浓度，换算成胶料配方中所规定的炭黑配合量，再与生胶和其他配合剂一起进行混炼。

炭黑母炼胶有两种生产方法，一种是干法，采用班伯里密炼机或捏合机等混炼机将炭黑分散到橡胶中去（记作 DRY - CMB）；另一种是湿法，在胶乳或胶浆（橡胶在溶剂中呈溶解状态）中，添加炭黑浆料，再使其共凝（记作 WET - CMB）。

最早出现的炭黑母炼胶是以天然橡胶胶乳为基料的湿法母炼胶，于 1922 年申请专利并商业化生产。后来由于炭黑的供应问题和贮存老化问题等而没有继续生产。在第二次世界大战时，美国为了确保橡胶原料的供应，努力开发合成橡胶（SBR），并进行湿法母炼胶的研究。开始采用分散剂法，后来转为机械分散法，现在世界上生产的湿法母炼胶全部采用这种方法。

干法母炼胶的生产开始于 1947 年，现在各国基本上都是用小规模设备生产，或者是橡胶厂在混炼设备休闲时期接受外来订货。日本每年生产的 DRY - CMB 约 20 万 t，WET - CMB 约 10 万 t。我国萍乡已建成年产 2 万 t DRY - CMB 的生产线。

由于全球性环境保护意识的提高，橡胶制品厂为了解决环境污染和生产过程的合

理化、自动化、节能化等问题，开始大量采用炭黑母炼胶，母炼胶生产厂也力求满足用户的多样化高质量要求，同时尽力降低生产成本。炭黑母炼胶是一种具有高附加值的产品。

## （二）干法炭黑母炼胶

干法炭黑母炼胶生产工序基本上和轮胎用橡胶的混炼工序相同，对炭黑的要求如下：

- （1）混炼、贮运时粉尘量小；
- （2）在橡胶中容易分散；
- （3）质量波动小，硬粒金属等杂质少，吸湿性及起泡性低。

DRY - CMB 的特性如下：

- （1）混炼时可防止炭黑等填料发生的环境污染；
- （2）对可减少设备投资和维修费用；
- （3）节约原料及辅助材料的保管费用；
- （4）可以克服精炼工序人员的不足问题。

## （三）湿法炭黑母炼胶

湿法炭黑母炼胶是用胶体磨等机械分散方法制造的。将炭黑浆料和胶乳、操作油等混合，再使其共凝，水洗，脱水，干燥和成型。共凝剂可以用酸而不用盐，因而可使 WET - CMB 具有低灰分，低氯含量特点，适于在有腐蚀性问题的橡胶配件或垫片中应用。由于 WET - CMB 是炭黑和胶乳在同一水介质中共聚制成的，因此炭黑和橡胶界面触变性良好，在使用 WET - CMB 施加微小的剪切力就可使炭黑在胶料中良好分散，因而可使胶料加工性能和机械性能良好，并有较高的生产效率。

WET - CMB 的特性如下：

- （1）可防止混炼时炭黑对环境的污染；
- （2）可节省混炼时间和混炼能耗；
- （3）可提高硫化胶的物理性能及耐水性、耐蒸汽性和耐金属腐蚀性。

现在世界各国生产的 WET - CMB 主要是乳化聚合法 SBR 及 BR 的母炼胶，所含操作油在 14 份以下时编号为 1600 #，在 14 份以上时为 1800 #。

WET - CMB 的最大特点在于，在橡胶中分散困难的细粒子炭黑，如果预先制成母炼胶，那么，在通常的混炼条件下，也可以在短时间内分散到橡胶中去。因此，在轮胎胎面胶、输送带一类要求高耐磨性的橡胶制品中，常使用已配合了 HAF、ISAF 或 SAF 一类高补强性炭黑的母炼胶。

## 第二章 白炭黑的选择、检测、应用

### 第一节 白炭黑概述

白炭黑（Silica），曾泛指白色粉末状的无定形二氧化硅（硅酸）和硅酸盐，由于其在橡胶中有近于炭黑的补强性能，故国外称之为 Whitecarbon，即白炭黑。但由于硅酸盐用量减少，目前已趋于专指沉淀法和气相法白炭黑。

白炭黑在橡胶工业中主要用作补强剂和改性剂其补强效果优于炭黑以外的其他补强填充剂。白炭黑还是塑料、造纸、农药、涂料、油墨等行业的原材料。沉淀法炭黑主要用于橡胶补强剂、塑料的填充剂、纸张的上胶剂和强化剂，牙膏的摩擦剂、涂料和油墨的消光剂和增稠剂，农药的防结块剂等。气相白炭黑因价格昂贵在橡胶行业中仅用于硅橡胶补强，主要用于涂料等其他行业中，性能较沉淀白炭黑更好。

### 第二节 白炭黑

#### 1. 白炭黑

其他名称 水合二氧化硅；二氧化硅；沉淀二氧化硅；微细硅胶；

分子式  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**性状** 白色无定型微细粉末。真密度  $2000 \sim 2600\text{kg/m}^3$ 。熔点  $1750^\circ\text{C}$ 。折射率 1.46。沉淀法白炭黑粒径为  $20 \sim 40\text{nm}$ ，含水量  $10\% \sim 14\%$ ；气相法白炭黑粒径为  $10 \sim 25\text{nm}$ ，含水量小于  $2\%$ 。本品不溶于水和酸。溶于苛性碱及氢氟酸。受热不分解。吸水性强，在空气中易吸潮。绝缘性好。

**制法** （1）沉淀法又称液相法或凝胶法

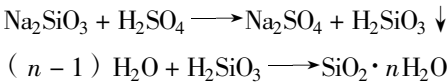
①原料配置 将模数为  $3.1 \sim 3.4$  的工业级水玻璃用泵送至陶瓷缸或陶瓷容器中，在搅拌下加入自来水，稀释至二氧化硅含量在  $15\%$  左右，停止搅拌，自然沉降  $48\text{h}$  后即可进行后续工艺处理。

②中和成胶 在搪瓷成胶釜中加入自来水 52.16 份，再将上述配置的水玻璃 57.94 份加入釜中，搅拌均匀，配成二氧化硅含量为 9% 的水玻璃溶液，釜内温度升至 30℃。边搅拌，一边滴加硫酸（40% 浓度），滴加速度为 0.21 ~ 0.23 份/min。共加酸 5.58 份，加酸时间约 25min，此时釜内出现白色凝胶，停止加酸，继续搅拌 5min，测定 pH 值，如 pH 值达 10.5，准备酸化。

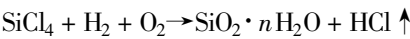
③酸化和老化 加热升温使釜内温度达 80℃ 时，在搅拌下滴加硫酸，加酸速度 0.172 ~ 0.173 份/min，酸的浓度为 40% 的溶液。酸化终点为 pH 值等于 3。然后继续搅拌，将釜温升至 100℃，保持 1h 进行老化。

④洗涤过滤 将上述制备的水凝胶用泵送到板框压滤机，泵出口压力不超过 0.3MPa，一般为 0.22MPa，压滤至无滤液流出。然后将清水从洗涤口以 0.3MPa 的压力压入，进行洗涤。再用 0.2MPa 左右压力的压缩空气正吹 15min，使滤饼易于卸下。滤饼卸出后放入打浆罐，加水并开启搅拌，将滤饼搅拌成均匀的水凝胶悬浮液，然后用泵送到压滤机再次过滤。如上述操作重复两次，再用去离子水洗两次，分析滤饼的钠离子含量是否小于 0.2%。若未小于 0.2%，需再用去离子水洗涤、压滤。达到要求后，将滤饼卸下，其同含量约为 18% ~ 20%。

⑤喷雾干燥 将滤饼配成均匀的悬浮液，由加料泵送到离心雾化干燥器的进日，调节热空气进口温度为 300℃，出口温度为 130℃，风量 100kg/h，可得球形较好的细粒度二氧化硅。粒径分布为 10 ~ 20μm 的粒子占 12.6%，粒径 0 ~ 10μm 的占 70%，小于 2μm 的粒子占 17.4%。



(2) 气化法又称燃烧法 将四氯化硅在高温下气化，四氯化硅气体在氢气和空气的均匀混合物中于 1000 ~ 1200℃ 下，进行气相水解反应，生成极微细、的白炭黑。然后通过旋风分离器，将白炭黑与气体分离，再在白炭黑中吹入氨或干空气进行脱酸。即可包装。



产品规格

沉淀法白炭黑的质量标准（HG1 - 125—64）

项目指标	通用级	绝缘级
SiO <sub>2</sub> 含量/% ≥	86.0	90.0
碱金属氧化物含量/% ≤	0.4	0.4
水分含量（150℃恒重）/% ≤	6.0	6.4
挥发分含量（950℃恒重）/% ≤	13.0	9.0
pH 值	6 ~ 8	6 ~ 8
假密度/（kg/m <sup>3</sup> ） ≤	250	250

气相法白炭黑的质量标准（企业标准）

项目标准	指 标			
	2 #	3 #	4 #	5 #
SiO <sub>2</sub> 含量（干基/% ≥	99.5	99.5	99.5	99.5
游离水（110℃，2h）/% ≤	3	4	4	5
灼烧失重（900℃，2h）/% ≤	5	5	6	7
铝含量/% ≤	0.02	0.02	0.02	0.02
铁含量/% ≤	0.01	0.01	0.005	0.01
pH 值	4~6	4~6	3.5~5	4~6
假密度/（kg/m <sup>3</sup> ）	30~50	30~50	40~60	30~50
机械杂质	微量	微量	微量	微量
比表面积（染料吸附）/（m <sup>2</sup> /g）	80~100	80~150	150~200	80~150
吸油值/（mg/g）	2.6~2.8	2.8~3.5	3.5 以上	23~3.5
胺含量/% ≤	0.03	—	—	0.03

**用途** 本品是广泛用于橡胶和塑料工业中的一种补强填充剂。白炭黑硫化胶抗张强度高、伸长率大、弹性及耐热性能好，抗撕裂强度较高。在天然~丁苯胶、天然~顺丁胶的载重轮胎胎面中加入 5~10 份白炭黑以代替部分炭黑，能改善胶料的抗撕裂强度，减少胎面的崩花掉块，并改善硫化胶的热稳定性。在硅橡胶中加入适量的白炭黑，其硫化胶的抗张强度可提高 10~30 倍。白炭黑的电绝缘性好，并具有生热低、颜色浅、不污染等优点，广泛用于胶管、胶带、耐热垫片、胶辊、医疗制品中。在塑料工业中可赋予塑料制品低的吸水性和良好的介电性能并能改善加工性能。还可用作合成树脂的填充剂、油墨的增稠剂、金属的软性抛光剂等。

2. 陶土

**其他名称** 水合硅酸铝；高岭土；

**分子式** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

**相对分子质量** 240

性状浅灰色至浅黄色粉末。是一种单晶双层水合硅酸铝，具有六角片状的结构。纯品的相对密度 2.58~2.63。折射率 1.56~1.62。常温下微溶于盐酸和醋酸，遇氟硅酸（H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>）即分解。在大多数塑料中很容易分散。

**制法** （1）空气浮悬法 此法所得高岭土是由干燥的矿石通过具有内部空气分级装置的辊磨以除去粗粒杂质并将其按粒度的自然状态加以分层、可生产两种品级的产品，一种颗粒细和表面积人，另一种产物较粗糙、结晶度较高。

（2）水沥滤法 将高岭土原矿粉碎，配置成水悬浮液并用脱色剂进行处理，然后



离心分离到特定的粒度分布，最后经真空抽滤以除去可溶性杂质。将滤饼干燥就得到较粗品级的产物；如将滤饼先配制成水悬浮液后，再于 2000℃ 左右喷雾干燥则得到较细品种的产物。

两种情况下所得的干燥产物均需再经研磨以减少在塑料中应用时的结团现象。

(3) 煅烧法 通常用水沥法高岭土作为原料制取煅烧类高岭土。为获得卓越的电性能在 450℃ 进行低温煅烧，而要求特殊的白度时则用高温煅烧，温度超过 600℃。为减少煅烧时的强烈结团现象，所用原料都应经过研磨。

(4) 表面处理法 上述各种方法所得的陶土用胺类或表面活性剂进行处理，可提高其分散性能、电性能、耐水性能及增强作用。

每吨产品消耗高岭土原矿约 1500kg，干燥用煤（热值约 29300kJ），110 ~ 120kg，水量由于制法不同而耗量不同。

产品规格

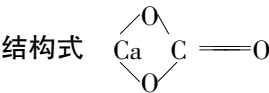
产品质量标准以苏州陶土为例

二氧化硅/%	40 ~ 50	筛余物（100 目）/	%—
三氧化二铝/%	40 ~ 30	二苯胍吸着率/%	6 ~ 12
三氧化二铁/%	12 ~ 2.0	沉淀体积/%	4 ~ 3
锰/%	0.0045 ~ 0.007	pH 值	5 ~ 8
灼烧减量/%	12 ~ 11	相对密度	2.5 ~ 26
加热减量/%	1.5	折射率	1.56

用途 本品是橡胶、塑料工业中用量最大的填料之一。在橡胶工业中，配合本品的胶料加工容易，胶料表面光滑。和炭黑并用时，有利于炭黑在胶料中的分散。配有本品的硫化胶抗张强度、定伸强度较高，耐磨性较好，但撕裂强度较差。本品广泛用于胶管、胶带、鞋底、电线绝缘外皮。用量一般为 10 ~ 60 份。在塑料工业中，本品主要应用于热固性增强塑料，由于其扁平形状和较高的粘度起到预防模压表面的纤维“起霜”作用或预防纤维表露现象的作用，较细粒径的本品（特别是表面处理型的高岭土）对于提高低玻璃化温度（T<sub>g</sub>）的热塑性塑料的抗张强度和模量特别有效，同时又不显著降低其延伸和冲击强度。

3. 轻质碳酸钙

其他名称 碳酸钙；沉淀碳酸钙；



分子式 CaCO<sub>3</sub>

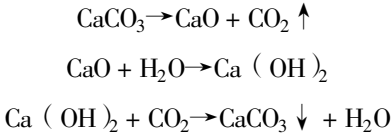
相对分子质量 100.09

性状 白色轻质粉末，无味，无臭。相对密度 2.6 ~ 2.7。熔点 1339℃。825 ~ 896.6℃ 分解。粒径范围 1.0 ~ 16μm，比表面积 5 ~ 25m<sup>2</sup>/g。pH 值 10 左右。折射率 1.49。不溶于水和乙醇，遇酸分解，放出二氧化碳。在空气中稳定，有轻微的吸潮能力。

**制法** 由石灰石生产轻质碳酸钙包括煅烧、消化、碳化、分理、干燥、粉碎等工序。原料石灰石中的碳酸钙含量应在 96% 以上，含镁盐 1% 左右，含铁、铝氧化物在 0.5% 以下。因此石灰石在使用前要挑选，并破碎至 50 ~ 150mm。煤要求白煤，首先应破碎至 38 ~ 50mm 的粒度。

石灰窑为立窑，连续操作。将煤与石灰石之比为 1 : 8 ~ 1 : 11 的比例混合好，从顶上加入窑中，于 900 ~ 1100℃ 下煅烧。原料从窑顶连续加入，生成的氧化钙从窑底不断取出。分解反应生成的二氧化碳经除尘、洗涤、干燥、压缩送到碳化工序。氧化钙加到化灰池中，用 3 ~ 5 倍的水进行消化，消化温度为 90℃ 左右，时间 1.5 ~ 2h。消化后的石灰乳浓度为 10 ~ 18°Bé。经过滤除去杂质后放于生浆储池，搅拌下送至碳化塔中，碳化塔为立式气体鼓泡反应器。将经过精制的二氧化碳气体压缩后，从碳化塔底部引入，通过气体分布器进入塔内，与石灰乳接触发生碳化反应。碳化温度为 60 ~ 70℃，碳化压力为 0.08MPa 左右，碳化反应时间与二氧化碳的浓度，流量及料液容积而不同。碳化终点可用 pH 值的测定决定，当 pH 值为 7 左右时，即为终点。

碳化后的碳酸钙浆料为熟浆，放于熟浆池中，然后用离心机脱水，脱水后的碳酸钙含水在 32% 至 42% 之间，称为湿粉。将湿粉连续地输入回转干燥炉进行干燥，干燥炉出料的物料含水低于 0.3%。再经冷却、粉碎、过筛，即得成品。

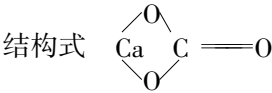


每吨产品消耗石灰石（含 CaO 大于 54%）1100 ~ 1200kg，煤（热值 29300kJ）150 ~ 200kg。

**用途** 本品是橡胶工业和塑料工业中使用最早，用量最大的填充剂之一。在橡胶工业中，广泛用于胶管、胶板、胶布、胶鞋及医疗制品中，是降低制品成本的良好填料。在塑料工业中，主要用于软聚氯乙烯复合物，塑料溶胶及玻璃纤维增强聚酯复合物等方面，如电线外皮、人造革及其他压出压延制品，一般用量为 20 份左右。在钙塑材料中也有大量应用，如硬聚氯乙烯管材，板材等。另外，本品还广泛用于造纸、涂料、油墨工业及日用化工产品中。

4. 活性碳酸钙

**其他名称** 碳酸钙；胶体碳酸钙；白艳华。



分子式  $\text{CaCO}_3$

相对分子质量 100.09

**性状** 白色细腻、轻质粉末，无味无臭。属方解石型结晶，粒子近于球状。粒径小于 0.1μm。比表面积 25 ~ 85m<sup>2</sup>/g。折射率 1.49。相对密度 2.65。不溶于水和醇、遇酸分解，放出二氧化碳。灼烧至 800℃ 时分解为氧化钙和二氧化碳。与轻质碳酸钙比较，粒径较细。粒子表面涂覆有一层有机物，可提高补强性，且易分散于胶料中，改

善加工性能。

**制法** 生产原理与轻质碳酸钙的生产原理基本相同。不同之处是碳化条件控制严格，以生成细微颗粒的碳酸钙并加入 1% ~ 5% 的硬脂酸、树脂酸、木质素或阳离子表面活性剂等进行表面处理，以调整粒子的凝聚状态并阻止结晶粒子长大。

产品规格

部颁标准  HG1 - 517—74

指标名称	指  标		
	一级品	二级品	日用化学品
碳酸钙（以 CaCO <sub>3</sub> 计）/ %   ≥	98.2	96.5	98.2
盐酸不溶物/ %   ≤	0.10	0.20	0.10
氧化铁（Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ）/ %   ≤	0.15	0.20	0.15
水分/ %   ≤	0.30	0.40	0.50
锰/ %   ≤	0.0045	0.0045	—
游离碱（以 CaO 计）/ %   ≤	0.10	0.15	0.10
120 目筛余物/ %   ≤	0	0.005—	0
硫化物/ %   ≤	—	—	符合检验
还原性硫/ %   ≤	—	2.5	0.0005
沉降体积/（mg/L）   ≥	2.8		2.8

以硬脂酸法为例介绍如下。

（1）胶的配制  取 4.5kg36°Bé 的氢氧化钠，加入 70℃ 热水 40kg，搅拌为溶液。将 15kg 硬脂酸和 40kg 水加热溶解后，在搅拌下缓缓加入上述配制的碱液中，生成硬脂酸钠。然后，再加入 6kg 太古油。将溶液调至中性，再加水至总重量为 162kg。此胶量可供 3 吨成品表面处理。

（2）施胶操作  在生产轻质碳酸钙的过程中，从石灰石煅烧到碳化的所有设备及操作均适用于活性碳酸钙的生产。将碳化后所生成的碳酸钙浆状物放入热浆池中，在搅拌下，缓缓加入上述配制好的硬脂酸钠 - 太古油胶液。每吨产品加胶量 54kg，要求成品中含酯量为 0.5%。加完胶后继续搅拌一段时间，使物料充分混合。

（3）后处理  施胶后的碳酸钙经离心脱水后，置于干燥器内，先经自然或常温通风风干，使含水量降至 10% ~ 15%，再于 80℃ 下烘干，使含水量在 0.5% 以下。然后先过 24 目筛、再过 100 目筛，即得成品。

轻工业部橡胶局标准

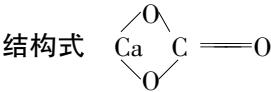
指标名称	一级品	二级品
含量/ %	93	88
外观	白色粉末	白色粉末

水分/% <	0.2	0.3
盐酸不溶物/% <	0.3	0.3
含酯量/%	3 ~ 5	3 ~ 5
细度/目	100	100
相对密度	1.99 ~ 2.01	1.99 ~ 2.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / % <	0.4	0.6
Mn/% <	0.0045	0.0045

**用途** 本品广泛用于橡胶补强剂和塑料填充剂。使用本品的橡胶，色泽光艳，伸展度大，抗张力高，耐磨性良好。常用于轮胎缓冲层、内胎、自行车内胎和外胎，传动带覆盖胶、胶管、胶布、胶鞋等制品中。用作塑料填充剂，可提高制品的耐冲击性能，赋予制品以高度光泽及光滑的表面。由于表面处理剂的作用而改善了填料与树脂的润湿性和相容性，能减轻制品在弯曲时的白化现象。较粗粒径的活性碳酸钙在聚酯和环氧树脂中用作粘度调整剂。本品还用于人造革、涂料、油墨、造纸等工业中。

5. 重质碳酸钙

**其他名称** 碳酸钙；单飞粉；双飞粉；三飞粉；四飞粉。



分子式 CaCO<sub>3</sub>

相对分子质量 100.09

**性状** 白色粉末，无臭无味。相对密度 2.710 ~ 2.930。熔点 1339℃。在空气中稳定。几乎不溶于水，在含有铵盐或三氧化二铁的水中微溶解。在稀醋酸、稀盐酸和稀硝酸中发生泡沸而溶解，加热分解成氧化钙和二氧化碳。

首先将含有 CaCO<sub>3</sub> 在 90% 以上的白石在旋转式破碎机或颚式破碎机中进行粗粉碎，使大块岩石被破碎至能通过 76mm（3 英寸）的筛网。然后在锤式粉碎机，旋转锤式磨、鼠笼式粉碎机或捣碎机、旋辊磨、硬磨机或轮碾机中进行细粉碎，使 CaCO<sub>3</sub> 破碎到能通过 100 目的筛网。最后再经附有粉碎收集器和真空管的雷蒙德真空磨或砾磨机进行粉化。再经空气分离，即利用反作用“旋转”或多叶片“导向板”依靠离心分离作用除去过大尺寸的粒料。所得物料经筛选分级即得成品。按粉碎细度不同，工业上分为四种不同规格：单飞、双飞、三飞和四飞。

产品规格

企业标准

指标名称	单飞粉	双飞粉	三飞粉	四飞粉
含量 (CaCO <sub>3</sub> )% ≥	95	95	95	95
三氧化二铁/% ≤	0.1	0.1	0.1	0.1
盐酸不溶物/% ≤	0.5	0.5	0.5	0.5
细度/目	200	325	325	400
过筛率/% ≥	95	99	99.9	99.95

**用途** 单飞粉用于生产无水氯化钙，是重铬酸钠生产的辅助原料。还用于建筑材料和家禽饲料等；双飞粉是生产无水氯化钙和玻璃的原料，也是油漆和橡胶的白色填料，还用于建筑材料等；三飞粉用作塑料、涂料及油漆的白色填料；四飞粉用作电线绝缘层的填料，橡胶模压制品以及沥青制油毡的填料。

## 6. 钛白粉

**其他名称** 二氧化钛；钛氧；

**分子式**  $\text{TiO}_2$

**相对分子质量** 79.89

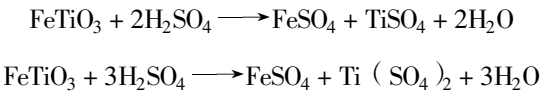
**性状** 白色粉末，无毒无臭无味。熔点  $1560 \sim 1580^\circ\text{C}$ 。折射率  $2.55 \sim 2.70$ 。相对密度  $3.84 \sim 4.3$ 。平均粒度  $0.3 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。小溶于水、有机酸、稀无机酸、有机溶剂和油，微溶于碱，在浓硫酸和氢氟酸中长时间煮沸可完全溶解。含铁量  $\leq 0.5\%$ ，水溶物含量  $\leq 0.5\%$ ，加热减量  $\leq 0.5\%$ 。在塑料或橡胶中应用的有两种结晶形态：金红石型（简称 R 型），相对密度 4.26，折射率 2.72；锐钛型（简称 A 型），相对密度 3.84，折射率 2.55。

**制法** 将主要成分为二氧化钛、氧化铁及三氧化二铁的钛铁矿预先粉碎至 325 目。按钛铁矿 1 份、硫酸（92% ~ 93%）1.7 ~ 1.8 份，三氧化二锑 0.002 份的配比进行酸解。酸解反应器采用压缩空气鼓泡型搅拌，反应废气设有处理装置。先将硫酸加入釜内，通入空气进行搅拌，再加入钛铁矿粉和二氧化二锑。加热升温至  $110 \sim 120^\circ\text{C}$ ，此时有白烟放出，反应物变蓝，粘度增大。加热至  $150^\circ\text{C}$  时反应剧烈，物料迅速变稠变硬，此时需加大空气的通入量进行激烈搅拌，避免物料硬结在釜底器壁上。在低于  $200^\circ\text{C}$  情况下保持反应半小时后，冷却至室温。加入矿粉和硫酸总量相等的水量，搅拌下溶解 1h，再微微加热，以加速酸解产物的溶解，但温度不得超过  $70^\circ\text{C}$ ，以免硫酸氢钛过早水解。然后进行吸滤，滤渣用适量水洗涤后，将滤液和洗水合并送入搅拌槽中，在搅拌下加入铁粉和硫化铁，继续搅拌至溶液变成紫黑色为止。铁粉将三价铁离子还原成二价铁离子，还可将四价钛离子还原为紫色的三价钛离子。硫化铁可加速酸解杂质的析出沉淀，使生成的硫化锑与未分解的杂质和胶体一起凝聚。吸滤后将吸滤液送往冷冻器，冷冻至  $-2^\circ\text{C}$  左右，硫酸亚铁结晶析出，经过滤得硫酸钛溶液。将此溶液送至浓缩装置进行减压蒸发，当相对密度达到  $1.49 \sim 1.51$  时，含二氧化钛为  $200 \sim 210\text{g/L}$ ，停止浓缩。

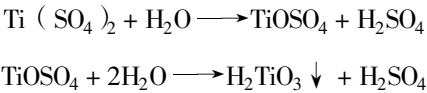
将浓缩液加入到水解反应器内，在不断搅拌下加入总钛量 10% 的晶种，用蒸汽加热至沸进行水解生成偏钛酸，水解时间约 2h。然后冷却、过滤，获得粗偏钛酸。粗偏钛酸先用 10% 稀硫酸洗，再用热水洗，直到检测不到二价铁为止。然后加入锌和稀硫酸少量进行漂白，再水洗，再用少量碳酸钾和磷酸进行盐处理，经过滤、洗涤，获得纯净的偏钛酸。

将偏钛酸送入回转炉中煅烧，在  $800 \sim 850^\circ\text{C}$  的温度下偏钛酸脱水生成二氧化钛。再经粉碎，即可作为成品。若用作颜料，还需将二氧化钛经分级水选，表面处理等工序，最后喷雾干燥得合格产品。

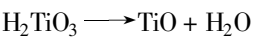
酸解



水解



煅烧



产品规格

GB1705 - 79

指标名称	一级品	二级品
白度 [与标样 B - 101 (2#) 比]	不低于标样	无明显差异
二氧化钛含量/% ≥	97	97
着色力 [与标样 B - 101 (2#) 比] /% ≥	100	90
吸油量/% ≤	30	35
细度 (320 目筛, 孔径 49μm 筛余物) ≤	0.3	0.5
水溶性盐/% ≤	0.4	0.6
水萃取液 pH 值	6.8 ~ 8.0	6.0 ~ 8.0
水分/% ≤	0.5	0.5

**用途** 本品是橡胶、塑料的重要填充剂和着色剂。钛白粉是白色颜料中着色力最强的品种，具有优良的遮盖力和着色牢度，适用于不透明的白色制品。金红石型钛白粉的耐光性较差，适用于室内使用的塑料和橡胶制品。此外，钛白粉还广泛用于涂料、搪瓷、电容器、电焊条、合成纤维等工业。本品无毒，可用于与食品接触的制品。

7. 活性白炭黑

**其他名称** 水合二氧化硅；活性二氧化硅；

**分子式**  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**相对式子质量** 60.09 (未包含结晶水)

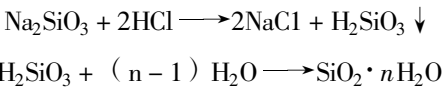
**性状** 无定形白色疏松粉末混粒状。具有优良的活性度和吸附率。分散性良好。熔点 1750℃，折射率 1.46。略呈微酸性。相对密度 1.95 ~ 2.00。比表面积 (BET 法) 250m<sup>2</sup>/g。由于其表面上的硅醇基团与橡胶在硫化过程中起交联作用，而产生强的补强效果。

**制法** (1) 溶胶的制备 将工业盐酸配制成 10 ~ 12% 的盐酸溶液；将工业硅酸

钠沉淀去渣后，配制成 20°Bé 的溶液。在溶胶配制槽中先加入上述配制的 10 ~ 12°Bé 盐酸为底液。在搅拌下加入上述配好的 20°Bé 的硅酸钠溶液，控制好投料速度，待溶液中二氧化硅含量达到 6.5% ~ 8.5% 时。便得溶胶。

(2) 中和反应 反应器可采用搪瓷搅拌或不锈钢搅拌釜。将工业硅酸钠配制成 10°Bé 的水溶液投入反应釜，搅拌下微微加热并缓缓加入上述配制的胶液，同时加入 12°Bé 氯化钠溶液。在加胶的过程中，控制反应温度 70℃ 左右。当反应过程中析出沉淀和 pH 值达到 7.8 ~ 8.2 时，要注意随时用碱性调节液调节反应物料的 pH 值，保持 pH 值为 7.8 ~ 8.2，直到反应结束。然后加入浓盐酸，使反应系统微酸性，保温下陈化半小时，放料。

(3) 漂洗和干燥 将反应产物中沉淀物与溶液分离，沉淀物用自来水漂洗、过滤，直到氯化钠含量小于 1.5% 为止，然后用去离子水再洗涤、过滤 1 ~ 2 次。漂洗好的沉淀物在 150℃ 下静态干燥 6h，即可除去大部分水，最后控制其含水量小于 6%。若产品量较大，需采用其他干燥方式，如喷雾干燥、沸腾干燥等。



每吨产品消耗硅酸钠（即水玻璃，模数 2.4）4.5 吨，工业盐酸（30%）1.5 吨，氯化钠 0.2 吨。

产品规格

水分/%	6	吸油值（熟亚麻位油）	
二氧化硅含量/%	92.0	/（mg/100g）	200
氯化钠含量/%	1.5	视密度（1000r/min，20min）	
铜、锰含量	待定	/（mg/ml）	220
灼烧失重（1000℃）/%	10	三氧化二物含量/%	1.5
pH 值（10% 水悬浊液）	6.0 ~ 7.5	折射率	1.45
细度（200 目筛余物）/%	0.0	粒径/μm	22

（上述含量除水分外，均以干基计）

用途 本品用作橡胶的补强剂，其硫化胶制品的抗张强度、硬度、曲挠、撕裂、磨耗、热老化等方面表现出优良的特性，远超过普通沉淀白炭黑。在透明和彩色胶制品中是不可缺少的材料。主要用于彩电电缆、电线套管。橡胶透明鞋底。还用于乳胶、塑料薄膜、皮革、涂料、粘合剂、造纸、农药、化妆品、消光剂、增稠剂、触变剂等。

8. 轻质碳酸镁

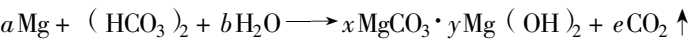
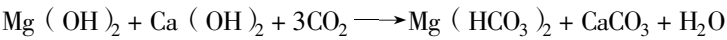
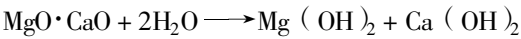
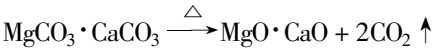
其他名称 碱式碳酸镁；

分子式  $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

性状 白色单斜结晶或无定形粉末。无毒，无味。在空气中稳定。相对密度

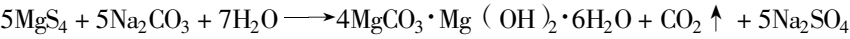
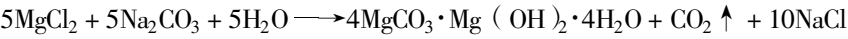
2.16. 微溶于水，水溶液呈弱碱性。在水中的溶解度为 0.02%（15℃）。易溶于酸和铵盐溶液，遇稀酸即分解放出 H 氧化碳。加热至 300℃ 以上时即分解，生成水、二氧化碳和氧化镁。

**制法** （1）白云石碳化法 将含有 MgO17% 以上的白云石与煤混合并粉碎后，加入炉中于 950℃ 左右进行煅烧，生成氧化镁和氧化钙。出料后加水消化，生成氢氧化镁和氢氧化钙，加水量约反应物料的 3~5 倍，消化温度约 90℃，时间为 1.5~2h。消化后的灰乳搅拌下送入碳化塔，于 60~70℃，用煅烧和热解产生的二氧化碳进行碳化，生成碳酸氢镁和碳酸钙。然后经压滤除去碳酸钙，剩余的碳酸氢镁加入到热解槽中，用直接蒸汽进行热解。过程中产生的二氧化碳气与白云石煅烧产生的二氧化碳合并后，经水洗，加入碳化塔。主产物经压滤脱水后，于 200℃ 左右进行干燥，然后粉碎、包装，即得成品。



每吨产品消耗白云石（MgO≥17%）5.5 吨，煤 4.0 吨，电 1073kw·h。

（2）纯碱法 将每升含氯化镁 150g 的苦卤加入反应釜，搅拌下徐徐加入碳酸钠溶液。反应体系的粘度很快增大，反应物变为豆腐般粘滞状态，然后反应体系的粘度逐渐变小，反应物恢复流动性，即可停止搅拌。反应产物经真空过滤后，水洗除去反应产生的盐，再经破碎，于 100~200℃ 下干燥、粉碎、风选、包装、即得成品。



每吨产品消耗苦卤（MgCl<sub>2</sub>150g/L）13.5m<sup>3</sup>，煤 1.5 吨。

**用途** 用作橡胶制品的优良填充剂和增稠剂，能提高橡胶制品的产量与质量。在医药上用作解酸剂。还可用作干燥剂、护色剂、载体、抗结块剂。也可用来制造高级玻璃制品、镁盐、颜料、油漆和日用化学品等。

产品规格

部颁标准

HG1-516-77

指标名称	特级	一级	二级
水分含量/% ≤	2.5	2.5	5.0
盐酸不溶物/% ≤	0.1	0.15	—
氧化钙（CaO）/% ≤	0.45	1.0	
氧化镁（MgO）/%	41~45	41~45	38~45
硫酸盐（SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ）/% ≤	0.15	—	—



氯化物（Cl <sup>-</sup> ）% ≤	0.15	0.30	—
铁盐（Fe）/% ≤	0.03	—	—
锰盐（Mn）% ≤	0.004	—	—
碱度 [ Mg（OH） <sub>2</sub> ] /% ≤	0.5	0.5	—
筛余物（40 孔/cm）/% ≤	0.025	0.030	1.0
比容/（ml/g） ≤	5.4	5.4	4.6

## 第三章 无机补强剂和填充剂的选择、检测、应用

### 第一节 无机补强剂和填充剂概述

无机补强剂（含已介绍的白炭黑）和填充剂，亦统称之为无机填料。用于橡胶工业的无机填料品种繁多，尚无统一的分类方法，有按其化学组成分的，有按其来源或制造方法分的，本节将按如下的分类为序来叙述。

#### 一、天然产品

- （1）水合硅酸铝——陶土；
- （2）重质碳酸钙——石灰石粉、大理石粉、白垩粉、贝壳粉；
- （3）碳酸钙镁——白云石粉；
- （4）硅酸镁——硅灰石粉；
- （5）硅酸镁——滑石粉、海泡石粉、石棉；
- （6）硅酸铝钾——云母粉、长石粉；
- （7）二氧化硅——硅藻土、硅土粉、硅粉、活性硅粉；
- （8）硅酸铝镁钠——凹凸棒土粉；
- （9）硫酸钡——重晶石粉；
- （10）硫酸钙——石膏粉；
- （11）无定形碳——细煤粉、石油焦粉；
- （12）硅酸铝 + 碳——煤矸石粉（硅铝炭黑）；
- （13）硅酸铝——粉煤灰；

#### 二、沉淀法产品

- （1）沉淀法水合二氧化硅（白炭黑）；
- （2）轻质碳酸钙、活性碳酸钙；
- （3）水合硅酸铝钠；

- (4) 硅酸钙;
- (5) 轻质碳酸镁;
- (6) 沉淀硫酸钡;
- (7) 硫酸铵;
- (8) 立德粉 ( 锌钡白 );

### 三、金属氧化物

- ①氧化锌、活性氧化锌;
- ②二氧化钛;
- ③氧化镁;
- ④氧化铁;
- ⑤磁粉;

无机填料在橡胶工业的用量, 在国外以美国 80 年代中期耗量为例, 1985 年使用炭黑和无机填料共 172 万 t, 其中炭黑 122 万 t, 无机填料为 50 万 t。在无机填料用量中陶土占 58%, 碳酸钙占 26%, 沉淀法白炭黑占 12%, 滑石粉和其他占 4%。我国 1995 年炭黑用量约 45 万 t, 无机填料约 25 万 t, 其中碳酸钙占 40%, 陶土占 28%。沉淀法白炭黑占 12%, 其他约 20%。

无机填料在胶料中的作用和炭黑、白炭黑一样, 也受其粒径、结构和表面化学性质三项基本性质所制约。

(1) 粒径 无机填料的粒径对天然产品来说, 取决于其碾磨、粉碎的条件, 对工业产品来说, 取决于制造工艺和设备。人们早就发现, 当填料粒径小于  $1\mu\text{m}$  ( $100\text{nm}$ ) 时, 会产生补强效应, 而且粒径愈细补强效果愈好。粒径在  $1 \sim 10\mu\text{m}$  主要起填充增容作用, 当粒径大于  $10\mu\text{m}$  时, 则会对橡胶胶料和硫化胶的物理机械能产生有害的影响。

粒子愈小, 则其比表面积愈大, 与橡胶表面积化学结合的机会愈多, 故补强效果愈好。炭黑和白炭黑的粒径最小, 故补强效果最好。在其他无机填料中: 硬质陶土较软质陶土粒径小, 前者就有一定补强作用, 而后者主要起填充作用; 超细碳酸钙比轻质和重质碳酸钙粒径小, 也有类似的表现。

由于各种无机填料的相对密度差别甚大, 而增容又常是填料填充的主要目的, 故用体积比表面积 ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) 较质量比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 更适合于不同相对密度填料的补强性能对比。例如沉淀白炭黑和硅酸盐的体积比表面积达到了半补强炭黑乃至补强炭黑的范围, 陶土、滑石粉和半补强炭黑相近, 轻质碳酸钙则近于热裂法炭黑, 等等。

(2) 结构 如前文所述, 炭黑和白炭黑由于粒径很小, 存在着一次结构和二次结构。而无机填料粒径较粗, 其链状结构性较低或不存在, 但其聚集或结晶形态都有较大差异, 如白炭黑为球形, 陶土为六角形薄板片状, 轻质碳酸钙为纺锤状等。含非球形填料的胶料常表现有各向异性, 应用时宜加注意。

(3) 表面化学性质 无机填料的表面化学性质对橡胶加工的影响很大, 因为橡胶

与填料的结合只发生在两者的表面之间，表面化学性质在很大程度上受表面成分（含何种官能团及官能团的数量）和表面酸碱性的影响。

例如白炭黑和陶土表面含有众多的羟基，化学活性较大，故补强效果较好。

表面酸碱性则与胶料硫化速度密切相关，白炭黑和陶土有迟延硫化作用，就因为它们的表面呈酸性。但多数无机填料的表面是中性或微碱性。

无机填料中，天然产品占较大比例，价格低廉是其优势，但除白炭黑外，补强性能均比炭黑低得多，其原因是：

- ①无机填料和橡胶的相互作用弱，结合胶形成少；
- ②粒径小、表面积大的无机填料在胶料中不易分散；
- ③表面呈酸性的填料会迟延硫化，降低了胶料的硫化程度；
- ④聚集体（或粒子之间）附聚力较弱，在胶料中形不成网络结构。

在胶料中添加适当的表面活性剂和偶联剂或对填料表面进行改性处理，可以克服填料的上述弱点，改善其补强性能。如用硬脂酸处理碳酸钙、滑石粉和氧化锌，可以改善其分散性；用脂肪胺处理白炭黑和陶土，可以加速其硫化过程；以硅烷等处理沉淀法白炭黑可以使其由亲水变为疏水，从而可以增强其与橡胶的结合。因此出现了许多经过改性处理过的品种，如活性陶土、活性碳酸钙、活性硅铝炭黑、活性氧化锌等，它们的补强性能均比处理前好。但由于改性剂价格较高，其成本及价格相应提高。

选用无机填料时首先是要改变其性能能否满足制品质量要求，其次是价格。现将1996年国内部分无机填料以及炭黑和白炭黑的参考价格列于表5-3-1中。

表 5-3-1 1996 年国内主要补强填充剂的参考价格<sup>①</sup>

名 称	价格/ (人民币 元/t)	价格 指数 <sup>②</sup> /%	名 称	价格/ (人民币 元/t)	价格 指数 <sup>②</sup> /%
炭黑			天然气槽法炭黑	18500	4625
N110		1625	混气炭黑	6400	1600
N115	6500	1875	喷雾炭黑	5700	1425
N121	7500	1550	导电炭黑	8800	2200
N219	6200	1275	乙炔炭黑	12000	3000
N220	5100	1225	气相法白炭黑	42000	10500
N234	5200	1300	沉淀法白炭黑	6000	1500
N326	5000	1250	超细活性碳酸钙	1500	375
N330	4600	1150	轻质碳酸钙	500	125
N339	4700	1175	重质碳酸钙	400	100
N347	4700	1175	陶土	500	125
N351	4700	1175	硅铝炭黑	800	200

续表

名 称	价格/ (人民币 元/t)	价格 指数 <sup>②</sup> /%	名 称	价格/ (人民币 元/t)	价格 指数 <sup>②</sup> /%
N375	4700	1175	活性硅铝炭黑	1200	300
N539	4700	1175	硫化胶粉	2800	700
N550	4650	1163	再生胶	2200	550
N630	4450	1113	钛白粉（B101）	11000	2750
N642	4450	1113	钛白粉（R-930）	18000	4500
N650	4500	1150	立德粉	3200	800
N660	4600	1125	氧化锌	8700	2175
N774	4500	1113	活性氧化锌	10000	2500
N754	4450	1113	滑石粉	400	100
N762	4500	1113	云母粉	830	208
天然气半补强（纯天然气）	5100	1275			

①表中价格为 1996 年市售价。  
②价格指数以重质碳酸钙为 100。

第二节  无机补强剂和填充剂

一、天然产品

1. 陶土（clay）

其他名称  高岭土，水合硅酸铝，瓷土，白土，皂土。

化学组成  水合硅酸铝的分子式  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，理论化学组成是： $\text{Al}_2\text{O}_3$  39.5%， $\text{SiO}_2$  46.54%， $\text{H}_2\text{O}$  13.96%。高岭土是由火成岩和变质岩中的长石或其他铝硅酸盐类岩石风化而形成，或在含硫酸或硅酸的热液作用而成，常伴生有伊利石、蒙脱石、叶蜡石等黏土矿，还有石英等非黏土矿。我国北方高岭土多为沉积型，含较  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和有机质，黏性较大。南方则多为火成岩风化后形成，含较多  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，有机质少，黏性和吸附性较小。国内陶上的实际化学组成是： $\text{SiO}_2$  40.31% ~ 68.91%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  21.44% ~ 40.48%， $\text{K}_2\text{O}$  0.03% ~ 1.65%， $\text{Na}_2\text{O}$  0.22% ~ 1.57%， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.17% ~ 1.12%， $\text{TiO}_2$  0.02% ~ 0.07%， $\text{CaO}$  0.14% ~ 1.35%， $\text{MgO}$  0.05% ~ 2.14%， $\text{MnO}$  0.007% 左右，灼烧减量 8.57% ~ 21.58%，随产地不同而异。

**物化性质** 纯净陶土为白色、无毒微细晶实体，实际有白、灰、紫红、黑色不等，常见者为浅灰至浅黄色粉末，粒子呈六角形片状结晶。相对密度约 2.6，折射率 1.56，pH 值为 3.5～5，呈弱酸性（有的产品经用碱或胺中和，故不同产品的 pH 值可以从 3.5 到 9.5。常温下稍溶于盐酸或醋酸，遇氟硅酸则分解。

陶土按其细度可分为硬质陶土和软质陶土，硬质陶土指小于 2 $\mu$ m 粒子占 80%，大于 5 $\mu$ m 占 4%～8%的产品，软质陶土指小于 2 $\mu$ m 占 50%～74%以上，大于 5 $\mu$ m 占 8%～30%。硬、软质之分和产地及化学成分无关，硬质陶土的补强性能优于软质陶土。

**制造方法** 陶土按其制造方法可分为干法、湿法、精制、煅烧、表面处理等五类。

干法类是将陶土矿粉碎、风选而得，其粒子较粗，但成本较低。

湿法类是将陶土矿粉碎并制成水悬浮液，再加脱色剂处理，然后以离心分离以得到特定的细度分布，最后真空抽滤除去可溶性杂质，将滤饼干燥粉碎就可得到较粗品级的产品，如将滤饼打浆后喷雾干燥即可得到较细品级的产品。

精制类是以物理或化学的方法除去那些有害带色物质以得到白度很高的产品。

煅烧类是以湿法陶土作为原料进行煅烧，为了制得电绝缘性能良好的产品在较低温度煅烧，如要得到白度高的产品则用高温煅烧，煅烧后陶土的补强性能下降。

表 5-3-2 高岭土填料的性质

性 质	干 法 类		湿 法 类			精 制 类		
	粗	细	粗	中	细	粗	中	细
相对密度								
pH 值（水中，20%）	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58
硬度（莫氏）	3.5～5.5	3.8～5.5	3.8～7.5	3.8～7.5	3.8～7.5	3.9～7.5	3.8～7.5	3.8～7.5
折射率	2	2	2	2	2	2	2	2
BET 表面积/（m <sup>2</sup> ，g）	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56
吸 油 值（ASTM，D281）/（mL/100g）	10～12	20～24	6～10	14～16	18～22	7～8	10～14	18～22
平均粒度（摩尔直径） $\mu$ m	28～32	34～40	28～32	32～40	40～48	50～60	45～55	40～50
最大自由水含量/%	1.5～1.8	0.3	4～9	1.8～0.7	0.7～0.2	2.0～3.0	1.5～2.5	0.5～1.0
白度（MgO 标样）/%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
相对价格	74～84	70～80	79～85	85～87	87～90	85～86	86～88	89～91
	30～40	25～35	70～75	75～80	80～175	90～95	100～105	105～120
性 质	煅 烧 类				表面改性类			
	不 充 分		充 分		硅 烷	树 脂	阳 离 子	
相对密度	2.58		2.58		2.58	2.58	2.58	
pH 值（水中，20%）	4.2～6.0		4.2～6.0		4.0～9.0	6.5～7.5	7.0～8.0	

续表

性 质	煅 烧 类		表面改性类		
	不充分	充 分	硅 烷	树 脂	阳离子
硬度（莫氏）					
折射率	4~6	6~8	2	2	2
BET 表面积/（m <sup>2</sup> /g）	1.62	1.62	1.56~1.62	1.56	1.56
吸 油 值（ASTMD281）/	5~12	5~12	8~24	14~16	14~16
（mL/100g）	15~60	45~90	28~60	28~31	21~33
平均粒度（摩尔直径）/μm	1.5~1.8	0.9~3.0	0.3~3.0	0.7	0.6~4.5
最大自由水含量/%	0.5	0.5	0.5~1.0	0.5~1.0	0.5~1.0
白度（MgO 标样）/%	85~90	90~96	74~92	85~87	80~87
相对价格	140~235	124~240	110~310	200~300	115~125

表面处理类，是以上述四类产品中的任一类为原料经硬脂酸、硅烷或其他表面改性剂处理，以改进其在橡胶和塑料中的分散及补强性能。耐水性和电性能。

五类陶土的性质见表 5-3-2~表 5-3-5。

表 5-3-3  高岭土典型的化学成分

元 素	含量计算依据	含水高岭土	煅烧高岭土
硅/%	SiO <sub>2</sub>	45.4	52.1~52.9
铝/%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.8	44.1~45.2
铁/%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	痕迹量
钛/%	TiO <sub>2</sub>	1.5	0.8~2.0
钙/%	CaO	0.1	—
钠/%	Na <sub>2</sub> O	0.1	—
钾/%	K <sub>2</sub> O	痕迹量	—
灼烧减量/%	H <sub>2</sub> O	13.8	0.5~0.9

①表内分析数据中，含量较大的成分是与硅酸铝复合在一起，而非呈游离氧化物存在。

表 5-3-4  湿法高岭土的痕迹金属分析

金 属	质量分数/×10 <sup>-6</sup>	金 属	质量分数/×10 <sup>-6</sup>
汞	3	铅	1~9
砷	10	锌	10~90
钡	10~90	镉、铋、锑、锡、钴、钼、锰	未测出
铜	1~9		

主要技术指标 国家标准 GB/T 14563。

国家标准 GB/T14563 将橡胶工业用高岭土分为 XT-0、XT-1、XT-2 三级，对其外观质量要求是：XT-0 白色；XT-1 灰白色、微黄色及其他浅色；XT-2 米黄、浅灰等色。

橡胶工业用高岭土粉各级产品化学成分和物理性能要求见表 5-3-6。

表 5-3-5 美国 Engelhard 公司产系列规格

品牌名称	制 法	相对 密度	平均 粒径 / $\mu\text{m}$	水分 /% $\leq$	325 目筛 余物/ % $\leq$	pH 使	用 途
ASP 072	湿法、喷雾干燥	2.58	0.3	1.0	0.01	6~7	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 101	湿法、粉碎、硬脂 酸改性	2.58	0.4	1.0	0.03	3.5~5.0	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 102	湿法、喷雾干燥	2.58	0.4	1.0	0.01	6~8	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 170	湿法、粉碎	2.58	0.4	1.0	0.01	6~8	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 172	湿法、喷雾干燥	2.58	0.4	1.0	0.01	6~8	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 200	湿法、粉碎	2.58	0.4	1.0	0.01	3.5~5.0	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 400	湿法	2.58	4.8	1.0	0.15	3.5~5.0	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 400P	湿法、粉碎	2.58	4.1	1.0	0.15	3.5~5.0	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASI 600	湿法、粉碎	2.58	0.6	1.0	0.015	3.5~5.0	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 602	湿法、喷雾干燥	2.58	0.6	1.0	0.01	6~8	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP 900	湿法	2.58	1.5	1.0	0.15	4~5	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP NC	湿法、粉碎	2.58	0.7	1.0	0.01	6~8	EIDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
Delaminated							但长径比较大，补强性较好
ASP NC2	湿法、粉碎	2.58	1.3	1.0	0.01	6~8	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
Delaminated							但长径比较大，补强性较好
ASP NCF	湿法、粉碎	2.58	0.4	1.0	0.01	6~8	同 ASPNC
Delaminated							
ASP RO	湿法、粉碎	2.58	0.4	1.0	0.01	6~8	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
ASP Superfine	湿法、粉碎	2.58	0.3	1.0	0.01	6~8	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂
Satintone 5	湿法、粉碎、煅烧	2.6	0.8	0.5	0.015	5~6	EPDM、SBR、NBR 等的补强填充剂 电绝缘性好
Satintone OP	湿法、粉碎、煅烧	2.56	1.3	0.5	0.02	5~6	同 Satintone OP
Satintone Plus	湿法、粉碎、煅烧	2.6	0.8~0.2	0.5	0.05	5~6	同 Satintone OP
Satintine Sp-33	湿法、粉碎、煅烧	2.5	1.4	0.5	0.05	5~6	同 Satinone OP
fatintine sppxial	湿法、粉碎、煅烧	2.6	1.2	0.5	0.01	5~6	同 Satintone OP
Satintine Whitetex	湿法、粉碎、煅烧	2.63	1.4	0.5	0.02	5~6	同 Satintone OP



表 5-3-6 高岭土化学成分和物理性能

产品 代号	二苯胍吸 着率/%	pH 值	沉降体积 /（ mL/g ） ≥	125μm 筛余物 /% ≤	Cu /% ≤	Mn /% ≤	水分 /% ≤	SiO <sub>2</sub> （ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ） /% ≤	白度 % ≥
XT-0	6.0~10.0	5.0~8.0	4.0	0.02	0.005	0.01	1.50	1.5	78.0
XT-1			3.0						65.0
XT-2	4.0~10.0		—	0.05				1.8	—

**用途** 是橡胶和塑料行业用量最大的填充剂。

**用法** 本品可用于天然橡胶、各种合成橡胶和胶乳。使用陶土的胶料加工容易，压出表面光滑。特别适用于耐油、耐热、耐酸碱制品。也适用于胶管、胶带、胶垫、电线、电缆外部绝缘层、鞋类和各种工业制品。用量可为数十份到 200 份。一般宜选用干法或湿法生产的粒径较细的品种，煅烧品种多用于塑料填充，在橡胶中主要只用于电绝缘橡胶制品。对补强性能要求较高的胶料则宜采用改性产品。如在轮胎胎面或胎体中用少量陶土替代炭黑或白炭黑，可保持一定补强水平且可降低成本。

陶土因 DPG 吸着率较高，有迟延硫化倾向，故如在丁苯橡胶中大量填充时可添加适量活化剂（如亚乙基乙二醇等），可以调整硫化速度，并改善补强性能。

陶土容易混入胶料，但会使胶料变软，硬质陶土有黏辊倾向，特别是在使用丁基橡胶时，添加少量氧化镁可以解决。

**作用** 陶土的六角板状晶体结构有羟基存在，故有一定的补强作用，粒径较细的硬质陶土补强效果优于其他白色填充剂，改性陶土的补强效果可近于沉淀白炭黑。填充硬质陶土的胶料，其硬度、定伸应力和耐磨性均提高，但耐撕裂性不好，故适用于胶料硫化前后比较硬韧而且成本要低的制品。

2. 重质碳酸钙

其他名称天然碳酸钙，石灰石粉，白垩粉，贝壳粉。

**化学组成** 主要成分为 CdC<sub>3</sub>。

**物化性质** 无毒、无气味的白色粉末，如有杂质则呈不同色泽，粒子形状不规则，粒径 1~10μm，平均约为 3μm，也有更细的产品（平均粒径为 1~2μm），则称为重质微细碳酸钙。相对密度 2.71，折射率 1.65，莫氏硬度 3。不溶于水和醇，遇酸反应生成二氧化碳，灼烧至 825℃分解为氧化钙和二氧化碳，在空气中有轻微的吸潮能力。

**制造方法** 橡胶用重质碳酸钙一般是将天然石灰石如方解石、白垩或贝壳磨细而得，原料以软体动物化石最好，可直接粉碎得到白度高、粒度好、硬度低的产品，即结晶型石灰石。白垩型石灰石也较好，差一点的是方解石型和大理石型，一般的石灰石只能做普通产品，其工艺流程如下。

石灰石→粗碎<sub>150mm</sub>→水洗→风干→中碎<sub>20~30mm</sub>→磨细→分级→包装→成品

主要技术指标 中华人民共和国专业标准 ZBG——12009—88。

指 标		优 等 品	一 等 品	合 格 品
碳酸钙（干基计）含量/%	≥	98.0	96.0	94.0
105℃挥发物含量/%	≤	0.2	0.3	0.4
盐酸不溶物含量/%	≤	1.0	2.0	4.0
水溶物含量/%	≤	0.2	0.3	0.5
pH 值	≤	8~10	8~10	8~11
锰（Mn）含量 <sup>①</sup> /%	≤	0.02	—	—
铜（Cu）含量/%	≤	0.001	—	—
筛余物 <sup>②</sup> /%	≤	符合供需双方协商确定的要求		

- ①当用户要求时检验。
- ②供需双方协商确定指标参数。

**用途** 用于橡胶作填充剂或增容剂，也可用作橡胶加工过程的隔离剂和脱模剂。还是塑料、涂料、造纸的填充剂以及防老剂和其他化学药品的载体。

**用法** 本品适用于天然橡胶、合成橡胶和乳胶。

本品在橡胶中的用量一般都较高。如在天然橡胶胶布中用量可高于 200 份；在天然橡胶、丁腈橡胶耐磨胶管中和 N330 炭黑并用时，用量可高达 80 份；在天然橡胶、顺丁橡胶输送带中与硫酸钡并用时用量可为 50 份。适当的用量对橡胶的物理性能没有影响。

本品适用于制造鞋类、胶板、胶管、模制品、压出制品及发泡制品等。

**作用** 本品分散容易，不影响硫化并可使胶料坚挺。本品无污染性，故可制成白色或艳色制品，本品细度不及软质碳酸钙和活性碳酸钙，故其硫化胶的力学性能也不如软质或活性碳酸钙，但因其价低易得，故在橡胶行业的实际用量较多。

3. 白云石粉

**其他名称** 碳酸钙镁，钙镁粉。

**化学组成** 主要化学成分为碳酸钙和碳酸镁的复盐，化学式可写为 Ca（Mg）CO<sub>3</sub>，实际化学组成随产地而异。以河北易县的一个样品为例：CaO 26.62%，MgO 19.33%，SiO<sub>2</sub> 11.30%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.53%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.45%，灼烧损失为 39.35%。

**物化性质** 白色、无毒、无气味粉末，有时呈珍珠光泽，相对密度 2.8~2.9，表观密度 1090~1310kg/m<sup>3</sup>，商品细度一般为 45μm 筛基本通过，平均粒径 5~6μm。

**制造方法** 由天然白云石粉碎、分级而成。

**主要技术指标** 只有企业标准，主要质量指标为细度。

**用途** 用于橡胶作填充剂或白色颜料。也可用于涂料作填充剂。

**用法和作用** 本品在橡胶中容易分散，不影响硫化速度，配有本品的胶料挺性好，压出收缩和膨胀系数小，可大量填充，补强性能和用法用量和轻质碳酸钙相同，但售价较低。本品可用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳。适用于胶鞋、印刷胶辊、防水卷材等。

4. 硅灰石粉

**其他名称** 天然偏硅酸钙。

**化学组成** 天然偏硅酸钙的理论化学式为  $\text{CaSiO}_3$ ，其中  $\text{SiO}_2$  占 51.7%； $\text{CaO}$  占 48.3%。实际硅灰石成分除  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}$  外，尚有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和灼烧减量等物质组成，其含量因产地不同而略有不同。

物化性质相对密度 2.7~2.9，白色、无毒、针状粒子，长径比 3：1~20：1，平均直径 3.5~10 $\mu\text{m}$ ，常用细度有 200 目、325 目两种，也有细到 1250 目的产品，粒子越细，白度越高。暴露在紫外光和水渍条件下有不变色的优点。pH 值为 7.5~9.0，硅灰石吸水率低，有极高的介电性，高的耐热性，并有较好的化学稳定性，耐酸碱及化学腐蚀。

**制造方法** 由天然硅灰石经粉碎、风选后的产品。也有经表面改性处理的产品，如 EM 粉是用硅烷偶联剂处理的。活性漂白硅酸钙是经高温处理和漂白的产品。

**主要技术指标** 只有企业标准或其典型值。

品 名	相对密度	细度/ $\mu\text{m}$	pH 值	白度/%
RB 硅灰石粉	2.8	45	8.2	89
EM4201, 4211, 4221	2.7	45	7~8.5	白
漂白活性硅酸钙	2.3~2.4	45	7~8.5	97~98
VANIL W-10	2.90±0.03	75 <sup>①</sup>	—	白
VANSIL W-20	2.90±0.03	45 <sup>②</sup>	—	白
VANIL W-30	2.90±0.03	45 <sup>②</sup>	—	白

①W-10≥97.5%通过 75 $\mu\text{m}$  筛。  
②W-20≥98.0%通过 45 $\mu\text{m}$  筛，W-30≥99.9%通过 45 $\mu\text{m}$  筛。

**用途** 是天然橡胶。合成橡胶的填充剂，适用于白色和浅色橡胶制品。

**用法** 本品混炼容易，分散性好，胶料收缩性小，并可缩短硫化时间（比陶土稍短），用量以 30 份为宜，在制鞋的白色胶料中可与立德粉并用，这样既能降低成本，并可减轻多用立德粉胶料曝晒后变黄的缺点，也可少量代替钛白粉使用。

**作用** 在橡胶中与硅酸钙相似，除增白外，对结晶橡胶有一定补强作用，配用本品的胶料其耐磨、屈挠、伸长等性能提高。

5. 滑石粉

其他名称 硅酸镁

化学组成 主要成分为水合硅酸镁，分子式  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，通常含有少量三氧化二铝及三氧化二铁。

物化性质 纯品为白色鳞片状结晶，属单斜晶系，呈六方形或菱形的片状微粒，含有杂质者呈淡黄、淡绿或浅绿色，粒径  $2 \sim 6\mu\text{m}$ ，相对密度  $2.7 \sim 2.8$ ，粉体柔软，有滑腻感，不溶于水，具有润滑性、耐火性、绝缘性和抗酸碱性。化学性质不活泼。

制造方法 将天然滑石粉经机械粉碎研磨分级而得。为提高纯度还可经稀酸处理。

主要技术指标 仅有企业标准。

指 标	数 值	指 标	数 值
二氧化硅/%	58 ~ 62	密度/( g/cm <sup>3</sup> )	2.7 ~ 2.8
氧化镁/%	28 ~ 31	300 目筛余物/% ≥	99
三氧化二铝/%	0.5 ~ 5.0	白度/%	65 ~ 92
三氧化二铁/%	0.3 ~ 5.0	pH 值	7.5 ~ 9.5
灼烧减量/%	4.5 ~ 6.0	水分/%	0.5

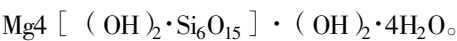
用途 本品在橡胶工业中主要用作隔离剂，也可作填充剂，细粒子产品可用作补强填充剂。

用法和作用 本品适用于天然橡胶和合成橡胶，粗粒子产品多用作隔离剂，细粒子或改性处理产品作填充剂多用于耐酸耐碱及电绝缘制品，也适用于压出制品、电线电缆、复杂形状的模制品和海绵制品等。

本品能赋予胶料以较低的黏度，增进压出性能，降低口型膨胀和未硫化胶的强度。能赋予硫化胶以良好的不透气和抗溶胀性以及良好的导电绝缘性。其用量可达 100 份以上，其增量对胶料的门尼黏度影响不大，容易分散，不影响硫化特性，还可改善发干胶料的包辊性能。

6. 海泡石粉

化学组成 海泡石是一种富镁纤维硅酸盐黏土矿物，化学式为：



物化性质 海泡石为斜方晶系晶体，但晶体少见，通常为细粒状，结核状或土状，呈灰白色，质软而轻，有蜡状光泽，相对密度  $1 \sim 2.2$ ，晶体结构中有较多孔道，故有很强的吸附性能，比表面积达  $200 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$  或更高，吸油值  $200\text{mL}/100\text{g}$ ，pH 值为 8。此外还具有隔热和电绝缘性能。

制法 由海泡石矿经精选、粉碎和分级而成。国产海泡石粉 LY862 是经硅偶联剂

改性处理的产品。

**主要技术指标**  仅有企业标准。

品  名	相对密度	比表面积, ( m <sup>2</sup> , g )	pH 值	外  观
LY86	2.06	30	6.5 ~ 8.0	白
Pansil	2.0	288 ~ 340	8 ~ 9	—

**用途**  用作橡胶的补强填充剂，也可用作胶料的喷霜阻止剂。

**用法和作用**  可用于天然橡胶或各种合成橡胶，在浅色橡胶制品中，其补强性能仅次于白炭黑而优于其他非炭黑填料。改性产品补强性能可近于白炭黑。

适合于浅色胶鞋大底或沿条，可代替立德粉，但其折射率较差，不宜用于透明底或牛筋底。在黑大底中可代替 40 ~ 60 份炭黑。

本品加工时不飞扬、吃粉块、分散好，但用量较高时，会降低胶料流动性，黏性较差，影响胶料的贴合成型工艺，使用时宜加注意。

7. 石棉

**其他名称**  温石棉，水合硅酸镁。

**分子式**  Mg [ ( OH )<sub>4</sub>SiO<sub>3</sub> ]<sub>2</sub>

**物化性质**  石棉是指蛇纹及角门石系是无机矿物纤维，橡胶工业常用的是蛇纹岩系石棉，即温石棉。温石棉为白色至灰白色纤维状物质，化学组成为氧化镁 43.46%，二氧化硅 43.5%，水 13.04%，相对密度 2.4 ~ 2.6，熔点 1500℃。可长期耐热 500℃，短期耐热 700℃，折射率 1.50 ~ 1.57。化学性质不活泼。它耐热、耐水、耐火，除酸和强碱外对其他化学品都很稳定，是电和热的不良导体。

**制造方法**  将蛇纹岩矿石粉碎、风选和筛分即可得到石棉纤维。

**主要技术指标**

等级	纤维长度 /mm	筛余物/%  ≥			四层（满底） /%	砂粒粉尘 含量/%  ≤	
		一层（12.7）	二层（4.8）	三层（1.35）		总  计	其中砂粒
1	15	65	25	4	6	2.5	1.5
2	12	30	50	14	7	2.5	1.5
3	8		50	38	12	5	2
4	5		5	70	25	7	2
5	2.5			50	50	14	3
6	1.5			20	80	27	4

**用途** 是橡胶和塑料的填充剂。

**用法和作用** 在橡胶中纤维状石棉或粉状石棉都用作填充剂，没有补强作用。可直接加入橡胶中，使胶料硬度增加，不影响硫化。可用于制造耐热、耐化学腐蚀和电绝缘的制品，如耐热胶垫、化工管道衬里、水暖设备低压密封胶板和高压设备密封胶垫等。

**注意事项** 石棉有致癌性，石棉粉尘能导致硅肺，使用时必须有防护措施。

8. 云母粉

**化学组成** 云母的组成非常复杂，是铝、钾、钠、镁、铁等金属的硅酸盐化合物，大多数云母的主要成分是硅酸钾、铝。橡胶工业常用的是白云母，为铝硅酸钾盐，分子式为： $K_2Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$ 。

**物化性质** 云母由于化学的组成不同而呈不同色泽，橡胶工业中常用的云母粉呈白色、淡黄色、淡棕色或粉红色，相对密度为 2.76~3.2。有优良的耐热性、耐酸碱性及电绝缘性能，和其他填充剂相容性亦较好。

**制造方法** 由天然云母粉碎，分级而得。

**主要技术指标**

指 标		数 值
加热减量/%	≤	0.1
100 目筛余物/%	≤	0.5

**用途** 本品在橡胶工业中大量用作隔离剂、脱模剂、表面处理剂，也用作填充剂。用作填充剂时，主要用于制造耐热、耐酸、耐碱及高绝缘制品。

**用法和作用** 可直接混入橡胶中，不影响硫化。在天然橡胶和合成橡胶都能使用。本品无毒，可用于与食品接触的制品。云母粉有防紫外线功能，可制成防辐射吸收或扩散能量制品，对人体可起防护作用。

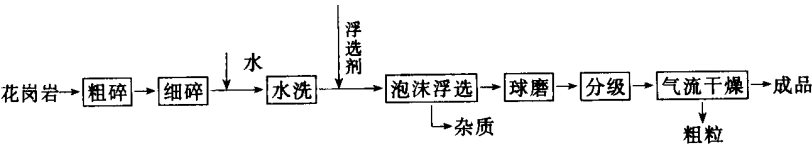
白色云母粉可用于浅色或彩色橡胶制品，其细粒子产品可部分代替钛白粉使用。

9. 长石粉

**化学组成** 属无水碱性硅酸铝，典型的化学组成为二氧化硅 67.8%，氧化铝 19.4%，氧化钠 7%，氧化钾 3.8%，氧化钙 1.7%，还有微量其他金属氧化物。化学式可写为： $0.9(Na, K)(AlSi_3O_8)0.09[Ca(Al_2Si_2O_8)]$ 。随其钠、钾、钙的氧化物含量不同而可分为钠长石、钾长石及钙长石。钠长石耐酸，铝长石不耐酸。

**物化性质** 白色、不燃、无毒粉末，相对密度 2.6，折射率 1.53，pH 值 7~9，平均粒径小的为  $4\mu m$ ，较大的为  $12\mu m$ 。比表面积  $0.8\sim 2.8m^2/g$ ，吸油值  $16\sim 24mL/100g$ 。

制造方法  工艺流程如下



主要技术指标  美国长石（Fwldspar）公司规格。

指 标	FELEX C－325	C－Fill	指 标	FEIEX C－325	G－Fill
pH 值	9.0	9.0	白度/%	91.0	90.0
吸油值/（ mL/100g）	23.0	22.0	表观密度（ 松散 ）/（ kg/m <sup>3</sup> ）	545	593
比表面积/（ m <sup>2</sup> /g）	2.8	1.05	表观密度（ 压实 ）/（ kg/m <sup>3</sup> ）	770	1394

用途  用于胶乳、聚氨酯橡胶和聚氯乙烯作填充剂。

用法和作用  在乳胶中易分散，不溶，不会破坏皂液的游离离子，可防止胶乳的附聚作用。

在丁苯橡胶 SBR1500 胶料中的加工及物理性能和硅灰石粉比较（均填充 75 份），钠长石粉硫化速度较快，拉伸强度和伸长率较低，唯永久变形较小。

白度高的产品适用于浅色橡胶制品。

10. 硅藻土

其他名称  粉石英

化学组成  以 SiO<sub>2</sub> 为主要成分。

物化性质  白色或浅黄色粉末，多孔质轻，手感柔软。粒径 1.1~40μm，相对密度 1.9~2.35，表观密度 0.15~0.45g/cm<sup>3</sup>，pH 值 7~10。吸水性强，易磨成粉末。不溶于酸，能溶于强碱溶液。是热、声、电的不良导体，无毒。

制造方法  以天然硅藻土为原料，经粉碎、高温煅烧、除去有机杂质而得。

主要技术指标

指 标	数 值	指 标	数 值
外观	白色或微灰色粉末	盐酸可溶物/%	≤ 0.2
氢氧化钠溶液中的可溶物/% ≥	75	硫酸盐/ %	≤ 0.5
灼烧减量/% ≤	10	水浸液反应	合格

**用途** 用作橡胶和塑料的轻质填料，也可用作操作助剂和隔离剂。

**用法和作用** 本品加工无困难，混炼加料快，不飞扬，能使胶料坚挺。并可降低胶料密度，增加绝热性能。适用于制造绝缘胶料、模型制品、压出及泡沫制品。用于硬质橡胶可提高软化温度。

11. 硅土粉

**化学组成** 主要成分是二氧化硅（75% ~ 90%），三氧化二铝（约 10%），其他杂质较少。

**物化性质** 浅黄白色粉末，相对密度 2.5 ~ 2.8，其矿物成分和结构是由微细粒石英或玉髓（也是石英的一种）和六边形鳞片状高岭石组成为叠层式相互镶嵌结构。

**制造方法** 天然矿物经开采，烘干，粉碎，筛分而成。

**主要技术指标** 广西柳江县穿山硅土矿产品企业标准。

指 标	数 值	指 标	数 值
45 $\mu$ m 筛余物/%	≤ 2.0	SiO <sub>2</sub> /%	80 ~ 90
水分/%	≤ 1.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / % FeO <sub>3</sub> / %	6 ~ 12
pH 值	60 ~ 6.5	CuO/%	2 ~ 7
密度/（g/mL）	2.5 ~ 2.8	TiO <sub>2</sub>	0.002 ~ 0.004
灼烧减量/%	2 ~ 6		少量

**用途** 可用于橡胶作填充剂。

**用法和作用** 本品可用于胶管、胶带和其他橡胶制品，硅粉的填充胶料混炼容易、分散性好，可高用量填充，其压延半成品表面光滑。其硫化胶强伸性能近于陶土，和轻质碳酸钙相当，黏附强度和扯断永久变形优于陶土。耐磨性和弹性优于陶土和轻质碳酸钙，耐热老化性能也较好。价格则低于陶土和碳酸钙。

**注意事项** 硅土粉表面有羟基，会吸收空气中水分，故在贮运中要注意保持其干燥。

12. 硅粉

**其他名称** 石英粉、二氧化硅

**物化性质** 白色或浅灰色、无毒、无味粉末。有无定形、微晶状等不同类型。无定形的相对密度 2.1，平均粒径 0.1 $\mu$ m；微晶状的相对密度 2.65，粒径有 1.5 ~ 9.0 $\mu$ m 的不同产品；晶体状的相对密度 2.65，粒径有 8 ~ 25 $\mu$ m 的不同品种。

**制造方法** 天然矿物经粉碎加工而成。

国内未见产品，故将国外典型产品简介如表（5-3-7）。



表 5－3－7 几种硅粉的性质和应用

商品名称	生产厂家	物化性质	应 用
Harwick silicaS	Harwick Chem. (美国)	无定形、灰色粉末，相对密度 2.1，无定形二氧化硅 > 93%，平均粒径 0.1μm，加热减量 ≤ 1%	表面活性高，补强作用近于热裂法炭黑。和硅烷并用可增进其补强作用。和聚乙烯乙二醇并用可保持硫化性能。和其他含硅填料不同的是本品不会增加胶料的黏度和硬度
IMSLA 10, 15, 25, 108	Unimin Specialty Minerals, (美国)	微晶二氧化硅，二氧化硅 (99.0±0.5)%，无味、无毒、白色粉末，相对密度 2.65；粒径：A-1098% ≤ 10μm，A-15 ≤ 15μm，A-25 ≤ 25μm，A-108 ≤ 8μm	为硅橡胶、胶乳和塑料的惰性填充剂、增量剂。可大量填充，黏度随填充量增加不多，适用于鞋类、胶管、胶带、橡胶地毯、模压制品和压出制品等
Min-U-Sil 5, 10, 15, 30	Summit Chem. (美国)	二氧化硅，相对密度 2.65，pH7，折射率 1.547，粒径和比表面积分别为：Min-U-Sil 5: 1.5μm，2.06m <sup>2</sup> /g；Min-U-Sil 10: 3μm，1.1m <sup>2</sup> /g；Min-U-Sil 15: 4.5μm，0.84m <sup>2</sup> /g；Min-U-Sil 30: 9.0μm：9.0μm，0.54m <sup>2</sup> /g	为天然橡胶、各种合成橡胶和塑料的填充剂
PV-S35, 45	Polymer Valley Chem. (美国)	二氧化硅，相对密度 2.1，白度 89%，高纯结晶二氧化硅，除去了金属杂质，PV-S45：比表面积 0.5m <sup>2</sup> /g，pH 值 7	PV-S35 为硅橡胶的填充和增量剂；PV-S45 适用于轮胎、工业橡胶制品、胶管、鞋类等，具有低粉尘、低生热特点，可用于连续硫化体系

13. 活性硅粉

**化学组成** 主要成分是二氧化硅（RH-I SiO<sub>2</sub> 大于 90%，RH-II 为 86% ~ 90%）。

**物化性质** 无毒、无味、白色粉末（RH-II 为灰黑色粉末），具有无定形、非晶质，多微孔等特点。

**制造方法** 以含有约 20% SiO<sub>2</sub> 的稻壳为原料，经筛选、漂洗、焙烧（1100℃），球磨、筛分而成。

**主要技术指标**
 仅有企业标准见表 5-3-8 和表 5-3-9。

表 5-3-8 某化工原料厂 RH-I 活性硅粉物化指标

指 标	数 值	实 测
白度/% ≤	94	94
SiO <sub>2</sub> / % ≤	95	91.4 ~ 92.7
水分/% ≤	1.5	0.5
灼烧减量/% ≤	2	1.5
比表面积/（m <sup>2</sup> /g） ≥	80	80 ~ 150
吸油值/（mL/100g） ≤	55	55
pH 值	7 ~ 9	7
相对密度	2.2 ~ 2.3	1.8
200 目筛余物/% ≤	0	0
平均粒径/ $\mu$ m	—	6

表 5-3-9 某化工原料厂活性硅粉 RH-I 和 RH-II 的技术指标

指 标	RH-I	RH-II
外观	白色	灰色或黑色
二氧化硅/%	93 ~ 97	86 ~ 90
加热减量/% ≤	3.0	3.0
DBP 吸收值/（mL/g）	0.5 ~ 1.10	0.5 ~ 1.10
45 $\mu$ m 筛余物/%		≤1.0

**用途**
 用于橡胶作补强填充剂。

**用法和作用**
 本品补强性能较好，可部分替代炭黑用于农用轮胎、力车胎和其他橡胶制品中。RH-I 活性硅粉外观白度较好，可和立德粉、钛白粉并用于胶鞋的白色胶料部件中。

本品混炼容易，吃粉速度快，不飞扬，压型表纹清晰，挺性好。硫化曲线平坦，无迟延硫化或焦烧现象。硫化胶的硬度、扯断伸长率、300%定伸应力比用炭黑均有不同程度的降低，加入 RH-II 比 RH-I 的胶料下降幅度更大，但硫化胶的回弹性和耐热老化性均有所提高。

14. 硅酸铝镁钠

**其他名称**
 凹凸棒土粉。

**化学组成**
 凹凸棒土的典型化学组成为：SiO<sub>2</sub> 55.8% ~ 61.4%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.3% ~

14.3%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5.6% ~ 6.2%，CaO 1.6% ~ 2.1%，MnO 0.00 ~ 0.05%，MgO 5.0% ~ 6.0%，Na<sub>2</sub>O 0.05% ~ 0.15%，K<sub>2</sub>O 0.62% ~ 1.24%，TiO<sub>2</sub> 0.28% ~ 0.56%。

**物化性质** 为白色细长纤维棒状，长约 1μm，宽约 0.01 ~ 0.25μm，棒表面有凹凸沟槽，棒内有贯穿孔道，相间布满沟槽，有较大的比表面积（157m<sup>2</sup>/g），故有良好的吸附、脱色性能，以及有很强的吸水性。

**制造方法** 由硅酸铝镁矿物精选加工而成。

**主要技术指标** 仅有企业标准。

品 名	相对密度	平均粒径/μm	比表面积/（ m <sup>2</sup> /g）	pH 值	白度/%
凹凸棒土粉	—	—	157	—	—
白云石凹凸棒土粉	—	—	66	—	—
蒙脱石凹凸棒土粉	—	—	82	—	—
Hydrex N	2.1	3	70	6.5	98
Hydrex R	2.1	4	70	6.5	98

**用途** 在橡胶中用作半补强型填充剂，在浅色橡胶制品中用作钛白粉增容剂。

**用法和作用** 本品适用于各种橡胶，其混炼性能较好，不飞扬，吃料快（但较陶土慢）。对硫化稍有迟延作用，加入三乙醇胺或 TO 活化剂可改善其硫化特性。

在丁苯胶料中使用凹凸棒土可明显提高其硫化胶的抗撕裂性能，优于陶土，远高于碳酸钙，并有较好的拉伸强度、扯断伸长率和定伸应力，老化性能也较好。硅烷偶联剂可有效改善凹凸棒土的补强效果。

国外产品胶料压出压延性能好，可大量填充。

15. 重晶石粉

**化学组成** 以硫酸钡为主要成分，含 BaSO<sub>4</sub> 85% ~ 99%。

**物化性质** 白色或微黄色粉末，纯晶体为白色，具有玻璃光泽。无味、无毒、不溶于水、酸、碱及其他有机溶剂。相对密度 4.0 ~ 4.6，粒径 2 ~ 5μm，盐酸不溶物 ≥ 93%；加热减量 ≤ 0.5%；100 目筛余物 ≤ 0.05%。

**制造方法** 以天然重晶石矿石为原料，经粉碎、水洗、干燥后制得。

**用途** 和沉淀硫酸钡相似，在橡胶工业中作着色剂和填充剂。

**用法** 本品适用于天然橡胶、合成橡胶、胶乳和聚氨酯泡沫制品。主要用于浅色胶料，宜用于涂覆制品、V 带、传动带、胶垫以及模压或泡沫制品，O 形圈、油封、摩擦带、胶鞋中底等。

**作用** 本品为惰性填料，无机颜料，可直接添加，对硫化无影响，能使制品有高的相对密度，隔音及耐化学腐蚀。

**注意事项** 本品勿和有色原材料共贮、混运。

16. 硫酸钙

**其他名称** 石膏粉

分子式  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**物化性质** 白色晶状粉末，无味，无毒，不溶于酸和碱，但在 120 ~ 130℃失水而成熟石膏（ $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），在更高温度煅烧则成无水石膏（ $\text{CaSO}_4$ ）。相对密度 2.36，折射率 1.52。

**制造方法** 由天然石膏经粉碎、分级加工而成。

**用途** 用作橡胶和塑料的填充剂。

**用法** 适用于天然橡胶、合成橡胶及胶乳。使用本品的胶料加工容易，而且不影响硫化速度。

**作用** 因其折射率与橡胶相近，适合于制造透明橡胶制品。

**注意事项** 本品无毒，可用于与食品接触的制品。

17. 细煤粉

**其他名称** 半无烟煤粉、烟煤粉

**物化性质** 主要成分是碳，其次是二氧化硅、三氧化二铝等，为黑色细粉，相对密度在 1.2 ~ 1.8 之间。

**制造方法** 由褐煤、烟煤类无烟煤或石油焦经机械粉碎、筛选而成，有的产品还加入了偶联剂、分散剂或表面活性剂等加工助剂。

**主要技术指标** 随不同企业所用原材料而不同，故只有企业标准，以国内几种产品为例。

项 目	MC ( 烟煤 )	NRF701 ( 烟煤 )	NRF702 ( 烟煤 )	YDN801 ( 褐煤 )	YDN802 ( 石油焦 )
加热减量/%	≤ 2.5	3	3	—	—
灰分/%	≤20	18 ~ 19.5	10.5 ~ 11.5	—	—
pH 值	7.5 ~ 10	9.5 ~ 10.5	9.5 ~ 10.5	9.5 ~ 10.4	9.0 ~ 10.4
吸油值 ( mL/g )	0.5 ~ 1.0				0.50
100 目筛余物/%	≤ 0.02	0.3	0.3	—	—
粒度/目	—	200	200	—	—
相对密度	—	1.4 ~ 1.6	1.5 ~ 1.8	—	—
拉伸强度/MPa	≥16.0	—	—	19.0	17.0
扯断伸长率/%	≥5000	—	—	520	520
300%定伸应力/MPa	≥4.0	—	—	7.0	6.5

注：表中硫化胶的橡胶物理机械性能因试验配方不同故不可比。

**用途** 可用作橡胶填充剂。

**用法和作用** 本品具有相对密度小和易分散特点，具有一定的补强作用，胶料永

久变形小，生热低，并能改善加工性能，降低成本，故可在橡胶制品中部分替代半补强炭黑、陶土或碳酸钙等填料。可应用于轮胎内层帘布胶、垫带、V带包布胶和普通夹布胶管中。

18. 硅铝炭黑

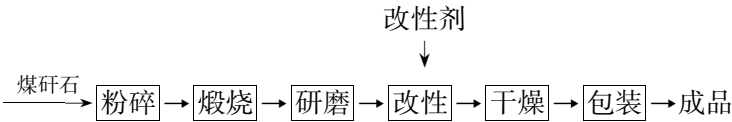
其他名称 SAC，煤矸石粉。

化学组成 主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和以碳元素为主要成分的高分子化合物，其含量随产地而异，以徐州的一个样品为例：

$\text{SiO}_2$  45.96%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  19.95%，挥发分 26.65%，其余成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.02%， $\text{CaO}$  1.47%， $\text{MgO}$  0.75%，含硫化物 1.35%。其中挥发分是煤矸石中的可燃成分，是一种表面带有活性羟基类炭黑的复杂芳香杂环或稠杂环类的有机物质。

物化性质 为黑灰色细粉，细度为  $45\mu\text{m}$  筛基本能全通过，表观密度约  $500\text{kg}/\text{m}^3$ ，因其原料、生产工艺和加入改性剂的不同而划分为若干个品种，其性能亦有差异。

制造方法 工艺流程如下。



主要技术指标 某炭厂企标（QJ/XG02.44—96）

指 标		数 值
吸碘值/（g/kg）		25 ~ 50
DBP 吸收值/（ $\text{cm}^3/100\text{g}$ ）		25 ~ 50
pH 值		8 ~ 11
加热减量/%	≤	1.5
灼烧减量/%	≤	30
$150\mu\text{m}$ 筛余物/%	≤	0.02
杂质		无
拉伸强度/MPa	≥	19
扯断伸长率/%	≥	500
300%定伸应力/MPa		3.4 ~ 6.6

用途 用于橡胶作半补强型填充剂。

用法和作用 本品可用于轮胎的帘布层、油皮胶和垫带、力车胎、胶管、胶带、胶鞋及其他橡胶制品中。

本品容易混入橡胶，分散良好，可降低加工能耗。本品补强性能：粒径较粗、比表面积较低的品种如 SAC - 1 和陶土相近；粒径较细、比表面积较高的品种如 SAC - 3

则优于陶土，近于天然气半补强炭黑。本品对硫化速度有迟延作用，故 MSAC 和 ASAC 均加有能调节硫化速度的改性剂。

本品在配方中替代部分炭黑（如在轮胎油皮胶中使用半补强炭黑 30 份及硅铝炭黑 20 份），可在保持胶料性能符合要求基础上降低成本，而有较好使用效果。

19. 粉煤灰

**化学组成** 主要成分为硅酸铝，一般含  $\text{SiO}_2$  50% ~ 60%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  20% ~ 30%，此外还有少量的钙、钾、钠、镁、铁、钛的氧化物，硫和未烧尽的碳。

**物化性质** 粉煤灰外观为灰色细粉，在显微镜下观察呈中空玻璃球状，球内充满  $\text{CO}_2$  及  $\text{N}_2$  气体，粒径约 5 ~ 50 $\mu\text{m}$ ，相对密度 2.1 ~ 2.5。表观密度 600 ~ 700 $\text{kg}/\text{m}^3$ ，耐热性及化学稳定性好。

**制造方法** 粉煤灰空心微珠，是取自于电厂灰池中的沉积物，经粉碎、干燥、筛分而得，也可经表面改性处理后再用。

**用途** 可用于橡胶、塑料作填充剂。

**用法和作用** 未改性的粉煤灰可用于胶板、胶管、蓄电池、绝缘胶布的胶料中代替碳酸钙或陶土。活性粉煤灰补强性能较未改性的好，可在橡胶制品中部分取代半补强炭黑，并有胶料永久变形小、弹性好的优点。粉煤灰可直接加入橡胶，混炼、压出工艺性能良好，压出胶料表面光滑。

二、沉淀法产品

白炭黑已在上面做了介绍，以下介绍沉淀法产品其他品种。

1. 轻质碳酸钙

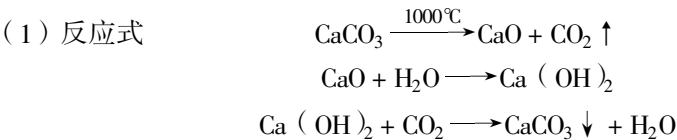
**其他名称** 沉淀碳酸钙

**分子式**  $\text{CaCO}_3$

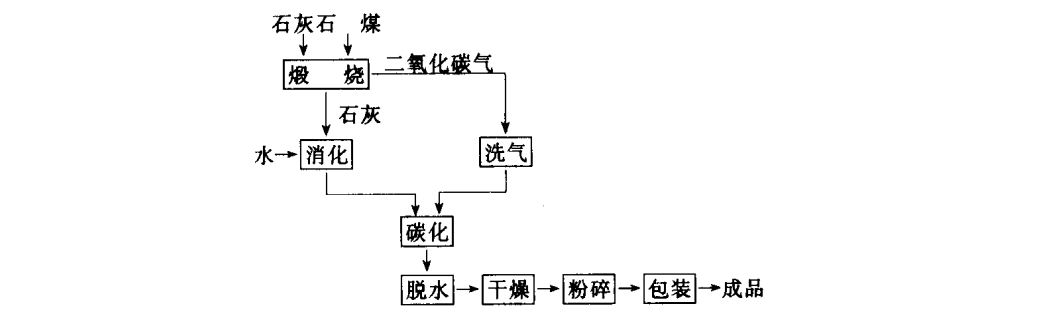
**物化性质** 白色、无味。无毒极细轻质粉末，平均粒径 1 ~ 3 $\mu\text{m}$ ，粒子多呈纺锤形，相对密度 2.6 ~ 2.7，折射率 1.65，莫氏硬度 3，比表面积约 5 $\text{m}^2/\text{g}$ ，易于着色，不含结晶水。不溶于水和醇，灼烧至 800℃ 分解为二氧化碳和氧化钙，遇酸则放出二氧化碳，在空气中有轻微吸潮能力。

**制造方法** 多用碳化法生产，也可以是生产纯碱、烧碱或其他化工产品时的副产品。

碳化法的反应式和工艺流程如下。



(2) 工艺流程



主要技术指标  HG2226——91  工业沉淀碳酸钙。

指    标	优等品	一等品	合格品
主含量（以 CaCO <sub>3</sub> ）/%	93.0～100.0	97.0～100.0	97.0～100.0
pH 值（10%悬浮液）	8.0～10.0	8.0～10.5	9.0～11.0
挥发物含量 <sup>①</sup> （105℃）/%	≤0.40	0.70	1.00
盐酸不溶物含量/%	≤0.10	0.20	0.30
沉降体积，（mL/g）	≤2.8	2.6	2.4
铁（Fe）/%	≤0.08	0.10	0.10
锰（Mn）/%	≤0.006	0.008	0.010
筛余物 125μm 试验筛/%	≤0.005	0.010	0.015
45μm 试验筛/%	≤0.30	0.40	0.50
白度/%	≥90.0	90.0	—

①为出厂时检验结果。

**用途**  本品用于橡胶作填充剂，也是涂料、塑料和造纸工业用的填充剂。

**用法**  适用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳。常用于输送带、胶管、胶板、胶布、胶鞋和医药用橡胶制品中。可大量填充或与其他补强剂如炭黑、白炭黑、陶土或活性碳酸钙并用。用量随制品而异，如在天然橡胶、丁苯橡胶中和重晶石并用，用量可达140份，在天然橡胶胶管中与活性碳酸钙并用，用量可达120份（其中轻质碳酸钙40份，活性碳酸钙80份），在氯丁橡胶胶辊中用量为20份，在胶布制品中与活性碳酸钙、陶土并用，用量可达260份（其中轻质碳酸钙160份，活性碳酸钙和陶土各50份）。

**作用**  本品在高填充时不会导致胶料有过高的定伸应力。本品易分散，不迟延硫化，能增加胶料的挺性并能改善硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性。

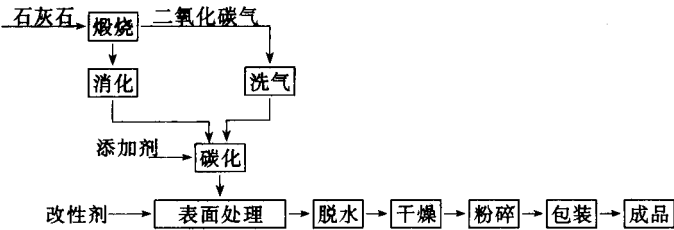
2. 活性碳酸钙

**其他名称**  超细活性碳酸钙，表面涂覆碳酸钙，白艳华（日本白石工业最先生产活性碳酸钙，并以白艳华作为商品名称，故国内俗称活性碳酸钙为白艳华）。

**化学组成** 碳酸钙及表面改性剂（硬脂酸、磷酸酯偶联剂、硅烷偶联剂等）。

**物化性质** 和轻质碳酸钙基本相同，但粒子直径更细，平均粒径在 0.03 ~ 0.10 $\mu\text{m}$  之间，故亦称超细活性碳酸钙。因表面涂覆有有机物质，灼烧时除放出二氧化碳外，表面会变为焦黑色。按产品粒径粗细和处理剂的不同，可再细分品种，其性质亦有差异。

**制造方法** 通常是在轻质碳酸钙生产装置上碳化时加入适当添加剂使粒子微细化，在此基础上在碳化后加入改性剂进行表面活化处理。其工艺流程如下。



也有在重质微细碳酸钙生产过程中，粒子磨细并分级后加入改性剂进行表面活化处理的产品，宣称之为活性重质微细碳酸钙。

**主要技术指标** 广平化工实业有限公司企业标准。

产 品		白艳华 CC	白艳华 CCR	白艳华 DD	白艳华 OT
指 标					
外观		白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末
相对密度		2.57	2.52	2.55	2.56
粒径/ $\mu\text{m}$		0.04	0.08	0.04	0.03
比表面积/ $(\text{m}^2/\text{g})$		30	22	30	50
白度/%	$\geq$	90	91.5	91	90
表观密度/ $(\text{mL}/\text{g})$	$\geq$	1.5	1.3	1.5	1.6
吸油值/ $(\text{mL}/100\text{g})$		28	28.9	25	35.7
pH 值		8.5~9.3	8.5~9.3	8.5~9.3	8.5~9.3
晶体结构		锁链状	锁链状	锁链状	锁链状
CaO/%		52.5	52.5	52.5	52
MgO/%	$\geq$	0.35	0.35	0.35	0.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	$\leq$	0.22	0.22	0.22	0.22
SiO <sub>2</sub> /%	$\leq$	0.11	0.10	0.11	0.20
灼烧减量/%	$\leq$	44±1	44±1	44±1	44±1
水分/%	$\leq$	1.0	1.0	1.0	1.0
表面处理		脂肪酸	脂肪酸	树脂酸	树脂酸



**用途** 用于白色或浅色橡胶制品作补强填充剂，也是涂料、油墨和造纸业的填充剂。

**用法** 适用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳，在合成橡胶中补强效果更明显。

本品可与其他补强填充剂并用，多用于轮胎缓冲胶、内胎、自行车内外胎，传动带覆盖胶、胶管、胶布及鞋类等。

**作用** 本品粒径细、比表面积大（特别是白艳华 AA 和 O），故补强性能和白炭黑相近，比其他无机填充剂均好。用本品补强可有较高的拉伸强度、撕裂强度，但定伸应力较低。

如将几种碳酸钙的补强性能对比，超细活性碳酸钙优于超细碳酸钙，而超细碳酸钙又优于轻质碳酸钙。

本品着色性能也较好。本品易分散，但发热量较大。活化产品的硫化速度加快。

### 3. 合成硅酸铝钠

**其他名称** 水合硅酸铝钠，沉淀硅酸铝钠。

**化学组成** 主要成分是  $\text{SiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$ ，以德国 Dcgussa 公司的 Siltex AS 7 为例，含  $\text{SiO}_2$  73%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  7%， $\text{Na}_2\text{O}$  7%，S 0.6%，灼烧减量 12%，另有水分 6%。

**物化性质** 本品白度较水合硅酸钙高，比表面积在  $70 \sim 130\text{m}^2/\text{g}$  之间，对橡胶有半补强性能，故曾被作为广义的白炭黑中的一种。

**用途** 用于橡胶作补强填充剂。

**用法和作用** 可用于各种橡胶，特别是丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶和氯丁橡胶。能赋予胶料以良好的挺性、压延和压出性能，其硫化胶有良好的耐磨性及耐屈挠性能。可用于轮胎、胶管、胶带、鞋类、模型制品和压出制品，特别是白色或浅色制品。

**Zeolex 80** 白度好可用作钛白粉的增容剂或代用品。

除 Zeolex 80 pH 值为 7.0 不影响硫化速度外，对 pH 值较高的产品可加适量胺类或二元醇类活化剂，以调整硫化速度改善胶料性能。

### 4. 硅酸钙

**其他名称** 沉淀水合硅酸钙硅白粉

**分子式**  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**物化性质** 无味、无毒、白色粉末，不溶于水、酒精和碱，能溶于酸中。硅酸钙含二氧化硅 65%，氧化钙 19%。

**制造方法** 以氯化钙及硅酸钠为原料制得。其工艺流程与沉淀白炭黑相近。

**用途** 主要用作补强剂，可取代或部分取代白炭黑，亦可取代部分钛白粉做白色颜料。

**用法和作用** 对橡胶的补强性能在浅色填料中仅次于白炭黑。所得胶料挺性好，又有一定增白作用。混炼时不飞扬，易压出，所得成品外观光泽，挺性及花纹清晰度均好。能赋予胶料以较高的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能。适用于天然橡胶和合成

橡胶，可用于胶管、胶带、胶辊、鞋底和电气硬质胶等。

主要技术指标 某化工公司企标。

指 标	数 值	指 标	数 值
白度/%	94	表观密度/（kg/m <sup>3</sup> ）	250
50 目筛余物/%	99	DBP 吸收值/（L/g）	2.2
pH 值	8.5±0.5	外形	块状，受压后粉化
水分/%	6.0±2		

注意事项 本品在胶料中分散较困难，生热较大。

5. 轻质碳酸镁

其他名称 碱式碳酸镁

分子式  $x\text{MgCO}_3\cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$

物化性质 白色疏松无定形粉末，无毒、无臭，微溶于水，使水呈弱碱性，易溶于酸。遇稀酸分解，放出二氧化碳。加热到 300℃以上即分解，生成二氧化碳、水和氧化镁。相对密度 2.2，折射率 1.5~1.6。

制造方法 以石灰石煅烧后与苦卤反应再通二氧化碳制成，或以白云石（含氧化镁约 17%）碳化制得，也有以纯碱和硫酸镁反应制得。此外在氯碱工业以氨碱法制纯盐水精制时所得“白泥”碳化后亦可制得。

主要技术指标 GB1612——88

指 标		数 值		
		优等品	一等品	合格品
水分/%	≤	2.0 <sup>①</sup>	3.0	4.0
盐酸不溶物/%	≤	0.10	0.15	0.20
氧化钙/%	≤	0.43	0.70	1.0
氧化镁/%	≥	41.0	40.0	38.0

①优等品的水分是指包装时的数值，水分含量应在明显地方标出。

用途 用于橡胶工业作补强、填充剂。也是制造镁盐、建材、涂料、日用化工等行业的原材料。

用法和作用 本品适用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳。其补强效果优于陶土和碳酸钙。含本品的硫化胶，耐热性好，生热也低。但在胶料中分散稍差，胶料硫化速度较快（故亦可作硫化活性剂，使用本品时宜多加软化剂）。本品折射率与天然橡胶相

近，故很适于制造透明或半透明制品如胶丝、胶带及体育卫生制品，也可用于制造胶布、胶管和橡胶条件。

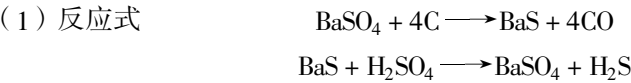
6. 沉淀硫酸钡

其他名称 硫酸钡

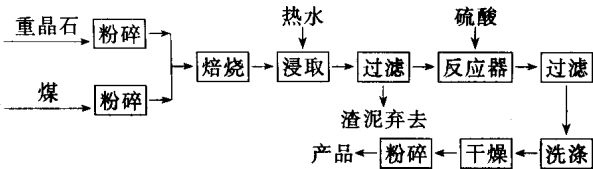
分子式 BaSO<sub>4</sub>

物化性质 无色斜方晶系结晶或无定形白色粉末，无味。相对密度 4.3~4.5，粒径 0.5~2.0<sub>μ</sub>m，几乎不溶于水、乙醇等有机溶剂与稀酸。溶于热浓硫酸和熔融的碱中，微溶于沸腾的盐酸。

制造方法 有两种制法，一种是以天然重晶石粉为原料和煤炭混合在 1000~1100℃焙烧，使之还原为水溶性的硫化钡，然后再和硫酸或芒硝反应沉淀生成硫酸钡，另一种是以富含钡盐的盐卤与芒硝反应沉淀生成硫酸钡。以第一种为例。



(2) 工艺流程



主要技术指标 GB2899—82

指 标		数 值		
		一 级	二 级	膏 状
外观			白色无定形粉末	
硫酸钡（以干基计）/%	≥	98.0	97.0	98.0
pH 值		6.5~8.0	6.5~8.5	6.5~7.5
水溶物/%	≤	0.20	0.30	0.20
乙酸溶物/%	≤	0.60	1.00	0.60
铁（以 Fe 计）/%	≤	0.004	0.006	0.004
硫化物/%	≤	0.003	0.005	0.003
水分/%	≤	0.20	0.20	28.0
43 <sub>μ</sub> m 筛余物/%	≤	0.10	0.30	0.10
粒径分布 < 10 <sub>μ</sub> m/%	≥	80.0		90.0
< 5 <sub>μ</sub> m%	≥	60.0		70.0

续表

指 标	数 值		
	一 级	二 级	膏 状
$< 2\mu\text{m}\%$	$\geq$	25.0	50.0
吸油值/%	$\geq$	15 ~ 25	15 ~ 25
白度	$\geq$	标准样品	标准样品

注：本标准适用于 BaS 与 NaSO<sub>4</sub> 制得的 BaSO<sub>4</sub>。

**用途** 本品在橡胶工业中作填充剂和着色剂。也是塑料、油漆、油墨、造纸等行业的原料和填充剂，还可用于蓄电池、陶瓷、搪瓷和颜料等行业。

**用法** 本品适用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳。特别适用于氯丁橡胶以制造胶管、胶带、胶布、胶辊等制品。在天然橡胶中和滑石粉并用制造耐酸碱胶管含量达 50 份；在天然橡胶、顺丁橡胶中和碳酸钙并用，用量达 25 份，在天然橡胶、氯丁橡胶耐热胶管中与滑石粉或陶土并用，用量达 30 份。

**作用** 本品耐酸性甚好，故多用于耐酸制品，但因其有增加产品重量的特点，其他制品也常使用。含本品硫化胶的永久变形小，撕裂强度高。本品还可赋予与橡胶和塑料制品以 X 射线不透过性；并可提高氯丁橡胶的耐燃效果。

**注意事项** 硫酸钡本身无毒，但工业硫酸钡往往含有可溶性钡等有毒杂质，使用时应注意。应贮存在干燥的库房中，本品用作白色颜料时不要与有色物料共贮混运。运输时防止雨淋受潮。

7. 硫酸铵

**其他名称** 硫铵，肥田粉

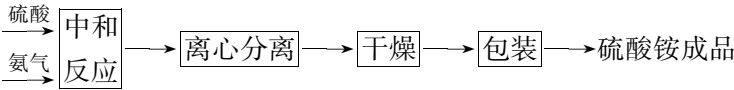
**分子式** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**物化性质** 纯品是无色斜方晶体，工业品为白色或黄灰色。相对密度 1.769，熔点约 140℃，280℃开始分解放出氨气而变为酸式碳酸铵。不溶于乙醇、丙酮，易溶于水，溶解时吸收热量，水溶液呈酸性反应，有辛辣咸味，无毒。

**制造方法** 一般采用中和法，即将氨气和硫酸分别送入中和器中反应，然后经离心分离和干燥而得成品。常在焦炉煤气净化过程中以稀硫酸溶液回收煤气中的氨而得硫酸铵。

(1) 反应式 2NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(2) 工艺流程



主要技术指标   GB535—79

指  标		一级品	二级品	三级品
氨（干基计）/%	≥	21.0	20.8	20.6
水分/%	≤	0.1	1.0	2.0
游离酸（H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ）/%	≤	0.05	0.2	0.3
硫氰酸盐		符合本标准第 11 条规定		
60 目筛余物/%	≤	75.0	—	—

**用途**   是常用的氮肥和化工原材料，在橡胶工业中可用作天然橡胶、合成橡胶及天然胶乳的填充剂，也可用作胶乳的胶凝剂。

**用法和作用**   本品可直接加入橡胶，或以水溶液加入胶乳，在橡胶中容易分散，不影响硫化。可使胶料变硬坚挺，但使用有限。

**注意事项**   本品有吸湿性，贮运时要防止受潮结块。不可和碱性物质如水泥、纯碱等共贮。

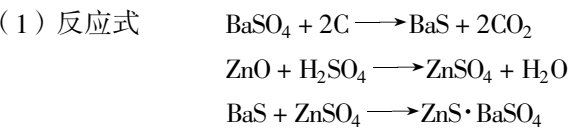
8. 立德粉

**其他名称**   锌钡白。

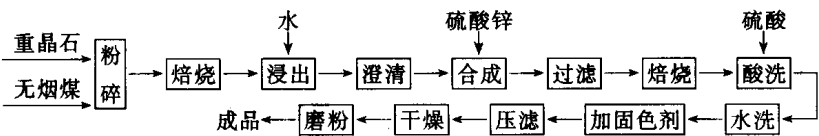
**化学组成**   由近似于等分子比的硫化锌（ZnS）和硫酸钡（BaSO<sub>4</sub>）组成的混合物。

**物化性质**   白色，无毒粉末。平均粒径 0.3~0.5 $\mu$ m，相对密度 4.1~4.3，折射率 1.70~2.25，不溶于水，与硫化氢及碱溶液不起作用，遇酸则和硫化锌起作用放出硫化氢，并残留硫酸钡。在长期日晒下变为微黄色。

**制造方法**   将重晶石与煤粉混合在转窑中焙烧，还原生成硫化钡。再将焙烧过的锌矿石与硫酸反应，制成粗硫酸锌溶液，用高锰酸钾除去杂质，并用锌粉置换出铜、镉、镍，便制得精硫酸锌。然后使硫化钡溶液和硫酸锌溶液反应即生成锌钡白浆状物，经压滤等工序后即得成品。



(2) 工艺流程



主要技术指标 GB1707—86

立德粉分为四种类型：B301、B302、B311 和 B312。B302、B312 经表面处理，B311、B312 含有较高的硫化锌量。每种类型按用途分两级，一级用于涂料、油墨、橡胶、塑料等工业，二级用于油墨、橡胶、塑料工业。

本标准参照采用国际标准 ISO 473—1982 《色漆用立德粉颜料——规格和试验方法》。

指 标	数 值								验方法
	B301		B302		B311		B312		
	一级	二级	一级	二级	一级	二级	一级	二级	
以硫化锌计的总锌和硫酸钡的总和/% ≥	99	—	99	—	99	—	99	—	2.1
总锌量（以硫化锌计）/% ≥	28	28	28	28	—	—	—	—	2.1
氧化锌/% ≤	0.6	0.7	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2	2.2
硫化锌/% ≤	—	—	—	—	30	30	30	30	2.3
挥发物（105℃）/% ≤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	GB 5211.3——85
水溶物/% ≤	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4	GB 5211.2——85 称取试样 10g
63μm 筛余物/% ≤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	附录 A
颜色	与标样相近								附录 B
水萃取液碱度	中 性								GB 5211.13——86 称取试样 10g
吸油值/（g/100g） ≤	14	14	11	11	10	10	8.5	8.5	附录 C
消色力	不低于标样								附录 E
遮盖力（对比率）	不低于标样的 5%								附录 E

注：遮盖力项目，生产正常时，每月抽样检验两次。试验方法前无标准号者即 GB1707—86，附录 A、B、C、E 为本标准附录。

**用途** 立德粉作为白色颜料或填充剂，主要用于油漆工业，也可用于造纸、油墨、搪瓷等工业。在橡胶工业中，本品用作天然橡胶。合成橡胶及胶乳的着色剂，也可用作填充剂。

**用法** 可直接加入橡胶中，但较难分散，易结团（B302 表面处理过，分散较 B301 容易）。可将本品与碳酸钙并用。用于天然橡胶的编织胶管，用量达 30 份，在医用橡胶制品中用量为 20~25 份，在食品包装材料中用量为 20 份。亦可和钛白粉并

用于旅游鞋的白沿条中。

**作用** 使用本品的胶料有很好的耐老化性能。

**注意事项** 使用时要注意其铜、铁、锰等金属的含量。宜贮存于阴凉、通风、干燥的库房中，避免日光直射，与有色粉末隔离，以防污染。

### 三、金属氧化物

#### 1. 氧化锌

**其他名称** 锌氧粉，锌白粉。

**分子式** ZnO

**物化性质** 无毒、无臭白色粉末，相对密度 5.6。细度 0.1 ~ 0.27 $\mu$ m。是一种两性化合物，可溶于酸、碱、氯化铵溶液和氨水中，不溶于水和醇。长期存放于潮湿空气中，会吸收空气中的二氧化碳，逐渐变为碱式碳酸锌。

**制造方法** 橡胶工业用氧化锌常以间接法制造，即将电解法锌锭高温熔融蒸发产生的锌蒸气在热空气中氧化制得。

(1) 反应式  $2\text{Zn} + 2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ZnO}$

(2) 工艺流程

锌锭→熔锭→坩埚蒸发→氧化→冷却分离→捕集→包装→成品  
锌锭溶锭坩埚蒸发氧化冷却分离捕集包装成品

**主要技术指标** GB318——82（间接法氧化锌）。

指 标		一级品	二级品	三级品
外观		白色粉末	白色粉末	白色粉末
氧化锌（以干品计）/%	≥	99.7	99.5	99.4
金属物（以锌计）/%	≤	无	无	0.008
氧化铅/%	≤	0.037	0.056	0.14
氧化锰/%	≤	0.0001	0.0001	0.0003
氧化铜/%	≤	0.0001	0.0001	0.0005
盐酸不溶物/%	≤	0.006	0.008	0.05
灼烧减量/%	≤	0.2	0.2	0.2
320 目筛余物，%	≤	0.10	0.15	0.20
水溶物/%	≤	0.10	0.10	0.15

**用途** 本品为橡胶工业最重要的无机硫化活性剂，也可用作补强剂。本品也是涂

料、印染、玻璃、医药、化工、陶瓷等行业的原材料。

**用法和作用** 本品可以直接加入橡胶，亦可以水分散体形式加入胶乳。

本品既能加快硫化速度，亦能提高硫化程度。用作活性剂时，用量为 3～5 份。用量再增加时，即出现填充效应，其补强效果与陶土相近，可用于胶鞋的透明部件。在炭黑问世前，用作天然橡胶的补强剂，相对密度大是其缺点。含本品的胶料黏性可以改善，并可提高硫化胶的导热性，适合于制造白色或浅色导热制品。

**注意事项** 氧化锌中常含有重金属杂质，铅、铁、钢能使制品变色，镉能阻止氧化锌对某些促进剂的活化作用，铜、锰能损害制品的耐老化性能。因此橡胶工业用氧化锌中，上述杂质应尽量低，尤其不宜含铅和镉。

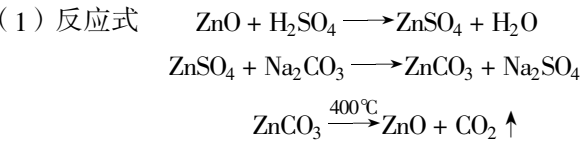
本品贮运时应注意防潮，并不得和酸、碱性物质共贮。

2. 活性氧化锌

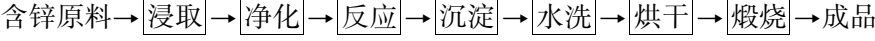
**分子式** ZnO

**物化性质** 白色或微黄色球状微细粉末，无臭、无味，相对密度 5.2～5.47，粒径约为 0.05 $\mu$ m，氮吸附比表面积约为 45m<sup>2</sup>/g。溶于酸、碱和氯化铁溶液中，不溶于水和醇。

**制造方法** 以低级氧化锌为原料，以稀硫酸浸取并除去杂质得精制硫酸锌，再和碳酸钠反应获得碳酸锌，然后 400℃左右煅烧即得本品。



(2) 工艺流程



**主要技术指标** 活性氧化锌企业标准。

指 标		数 值	指 标		数 值
外观		微黄色粉末	氧化铅/%	≤	0.02
氧化锌/%		95～98	铜/%	≤	0.001
灼烧减量/%		0.5～0.3	锰/%	≤	0.002
硫酸盐（以 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 计）/%	≤	0.4	目筛余物/%	≤	0.1
氯化物（以 Cl <sup>-</sup> 计）/%	≤	0.1			

**用途** 用作橡胶工业的活性剂、白色着色剂及补强填充剂。

**用法和作用** 本品较氧化锌粒子细、活性高，分散性好，能加速硫化，制得透明



度更高的产品。用作活性剂时用量可比氧化锌少。

**注意事项** 注意防潮，不可和酸、碱性物质共贮运。

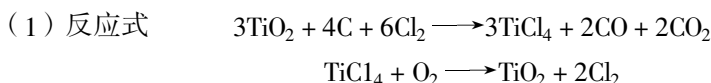
### 3. 二氧化钛

其他名称 钛白粉、钛白。

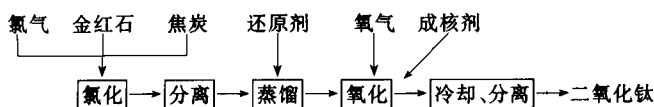
分子式  $\text{TiO}_2$ 。

**物化性质** 白色粉末，无臭、无味、无毒。熔点 1580℃，常用者因制法不同有金红石型和锐钛型两种晶体，金红石型的相对密度为 4.26，折射率为 2.70，锐钛型的相对密度为 3.84，折射率为 2.55。二氧化钛不溶于水、稀无机酸、有机溶剂和油，微溶于碱。

**制造方法** 有硫酸法和氯化法两种，前者主要生产锐钛型，后者则只生产金红石型。现以氯化法为例简述如下。



## (2) 工艺流程



主要技术指标 GB1706—88

指    标		数    值 <sup>①</sup>						验方法 <sup>②</sup>
		BA01－01		BA01－02		BA01－03		
		一级品	合格品	一级品	合格品	一级品	合格品	
TiO/%	≥	98	97	94	92	92	90	5.1 条
颜色（与标样比）		不低于	近似	不低于	近似	不低于	近似	5.2 条
消色力（与标样比）/%	≥	100	90	100	90	100	90	GB 5211.16
105℃挥发分（验收时）/%	≤	0.5	0.5	0.5	0.8	1.0	1.0	GB 5211.3
经（23±2）℃及相对湿度 （50±5）%预处理 24h 后，105℃		0.5	0.5	0.5	0.8	1.5	1.5	5.5 条
挥发分/%	≤							
水溶物/%	≤	0.4	0.6	0.2	0.5	0.5	0.6	GB 1717
		6.0～	6.0～	6.0～	6.0～	6.0～	6.0～	
水悬浮液 pH 值								GB 5211.2
		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	

续表

指 标		数 值 <sup>①</sup>						验方法 <sup>②</sup>
		BA01－01		BA01－02		BA01－03		
		一级品	合格品	一级品	合格品	一级品	合格品	
吸油值/（g/100g）	≤	26	30	26	30	26	30	GB 5211.15
45μm 筛余物/%	≤	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	GB 5211.14
水萃取液电阻率/Ω·m	≥	1.6×10	1.6×10	0.5×10 <sup>2</sup>	0.5×10 <sup>2</sup>	0.5×10 <sup>2</sup>	0.5×10 <sup>2</sup>	GB 5211.12

①BA01－01, 02 为锐钛型, BA01－03 为金红石型。本标准参照采用 ISO 591—1977。

②除注明标准外, 均为该标准条款。

**用途** 是白色颜料中着色力最强的品种, 具有优良的遮盖力和着色牢度。其中金红石型耐候性较好, 不易变黄, 适用于室外用制品。

锐钛型耐候性较差, 但白度较好, 且带蓝相, 适用于室内制品。钛白粉在橡胶工业中主要用作着色剂, 但也可用作填充剂（因售价高, 一般不用作填充）。此外, 还是涂料、油墨、塑料、搪瓷、造纸等行业常用的颜料。

**用法和作用** 本品在干胶中使用时, 分散性良好, 用量高达 40 份时, 对含噻唑类和次磺胺类促进剂的胶料硫化速度基本没有影响, 本品在硅橡胶中有补强作用, 在其他橡胶中则是一种惰性填料。如需制作纯白制品, 宜加入少量蓝色着色剂（如群青）, 其配比可为 25 份钛白粉与 1.5 份群青。

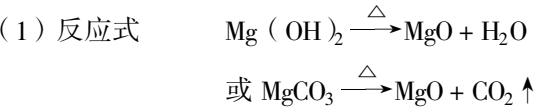
**注意事项** 宜贮存在通风干燥的仓库中, 以防受潮结块。勿与酸、碱性物质及有色物质共贮运。

4. 氧化镁

**分子式** MgO

**物化性质** 氧化镁有轻质和重质之分, 轻质氧化镁的表观密度小于或等于 0.50g/mL, 重质约为轻质的三倍。轻质为白色无定形粉末, 无臭、无毒; 重质则为白色或米黄色粉末。相对密度 3.58, 几乎不溶于水和乙醇, 能溶于稀酸和按盐溶液。熔点 2800℃, 有高度的耐火性和绝热性。长久置于潮湿的空气中, 会吸收水分和二氧化碳, 生成酸式碳酸镁而变质, 轻质品比重质品更容易吸收水分和二氧化碳。

**制造方法** 将碳酸镁或氢氧化镁加水漂洗沉淀后, 经烘干、粉碎, 置于反射炉中, 升温至 800~900℃, 煅烧 5~6h, 冷却后, 过筛即得成品轻质氧化镁。如煅烧的温度在 900℃以上, 其所得成品即重质氧化镁。



(2) 工艺流程

碳酸镁或

氢氧化镁→漂洗→烘干→粉碎→煅烧→筛分→氧化镁成品

(苦土粉)

主要技术指标 GB9004—88

指 标		数 值		
		优等品	一等品	合格品
氧化镁 (MgO) /%	≤	95.0	93.0	92.0
氧化钙 (CaO) /%	≤	1.0	1.5	2.0
盐酸不溶物 /%	≤	0.10	0.15	0.20
铁 (Fe) /%	≤	0.05	0.06	0.10
硫酸盐 (以 SO <sub>4</sub> 计) /%	≤	0.20	0.30	0.40
灼烧减量 /%	≤	3.5	5.5	5.5
氯化物 (以 Cl 计) /%	≤	0.035	0.070	0.15
锰 (Mn) /%	≤	0.003	0.003	0.007
150μm 筛余物 /%	≤	0.03	0.05	0.1
表观密度 / (g/mL)	≤	0.45	0.45	0.50

**用途** 轻质氧化镁用作橡胶、塑料的填充剂和增强剂。在橡胶工业中亦可用作硫化活性剂和无机促进剂。在医药工业中用作抑酸剂，在化学工业中用作催化剂和其他镁化合物的原料，还是油脂、染料、陶瓷、搪瓷、玻璃等行业的原材料。重质氧化镁主要用于制造耐火材料及绝热保温材料。

**用法和作用** 在丁腈橡胶中用作耐热胶料的补强剂，如加入 100 份氧化镁的丁腈橡胶能耐热 177℃。

在氯丁橡胶中加入适量氧化镁可提高其硫化胶的拉伸强度、定伸应力和硬度，并能中和其在硫化期间或产品在阳光照射下产生的少量氯化氢，但耐水性稍差。

**注意事项** 氧化镁宜以聚乙烯袋包装并密封，外套以保护袋。贮运过程需注意防潮，贮存期限以少于 6~12 个月为宜。

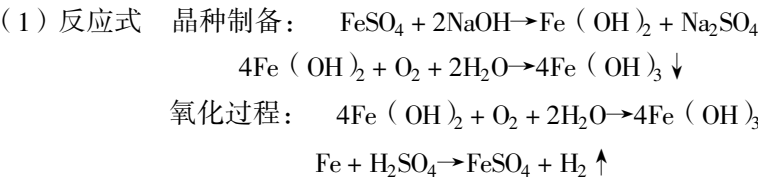
5. 氧化铁

**其他名称** 氧化铁红、铁红。

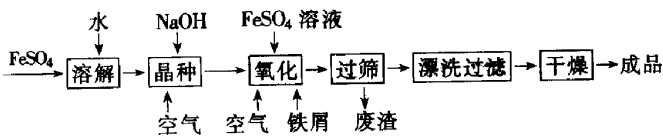
**分子式** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**物化性质** 红色或深红色无定形粉末，无毒，相对密度 5.24。不溶于水，溶于盐酸、硫酸、微溶于硝酸。

**制造方法** 可分为湿法和干法两大类，以湿法中的硫酸亚铁法为例：先将铁屑和硫酸反应生成硫酸亚铁，然后用硫酸亚铁与氢氧化钠反应生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀，经空气氧化后形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  晶种，然后再将硫酸亚铁氧化为高铁盐后水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，脱水后即得成品。



(2) 工艺流程



主要技术指标 GB1862——80

指 标	数 值					
	H101		H102		H103	
	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品
色光（与标准样品相比	近似~微	稍	近似~微	稍	近似~微	稍
吸油值/%	15~25	15~30	15~25	15~30	13~20	13~20
水分/%	1	1.5	1	1.5	1	1.5
320 目筛余物/% ≤	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5
水萃取液 pH 值	5~7	5~7	5~7	5~7	5~7	5~7
遮盖力/(g/m <sup>3</sup> ) ≤	10	10	10	10	10	10
水溶物/% ≤	0.3	0.5	0.3	0.5	1	2
三氧化二铁/% ≥	95	90	94	88	75	65

**用途** 用于橡胶工业主要作红色着色剂，也可作填充剂。还是油墨、涂料、塑料和建材工业的着色剂。

**用法和作用** 适用于天然橡胶和合成橡胶，含本品胶料耐高温、耐酸、耐碱、并能增加胶料和金属的附着力。

6. 磁粉

**化学组成** 有铝镍钴体、铝镍铁体、钡铁氧体等品种。钡铁氧体的分子式可写为  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

**物化性质** 橡胶用磁粉具有永久磁性，铝镍钴体磁性最强，铝镍铁体次之，钡铁氧体较差。细度为 150 目全通过。商品牌号为 Perma - CalW - 7 等。钡铁氧体磁粉粒

径为  $1.6 \sim 1.8\mu\text{m}$ 。

**制造方法** 以价格较便宜、使用较多的钡铁氧体为例，是以三氧化二铁为原料添加钡的氧化物或碳酸盐为原料，经混合、研磨、干燥、粉碎、煅烧而成。

**用途** 用于橡胶作磁性填充剂。

**用法** 磁粉可用于天然橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯中，用量多时磁性高，但胶料的拉伸强度和伸长率下降。故选择不同磁性的品种和用量很重要。钡铁氧体虽磁性不太高，但综合性能较好，价格较低，故可作通用磁性材料。磁粉在天然橡胶和氯丁橡胶中分散较好，在丁腈橡胶中分散较差。用 W 型氯丁橡胶制得的磁性橡胶性能较好。磁粉用量可达生胶的  $25 \sim 30$  倍，制得的磁性橡胶重且硬。磁性橡胶磁性大小与制成品受磁化程度有关，故硫化后的磁性橡胶应在大于  $795.8\text{kA/m}$  以上的磁场中充磁至饱和，以获得最大磁性。上述磁粉都是电的绝缘体，因此制出的磁性橡胶有良好的绝缘性能。

## 第四章 有机补强剂和填充剂的选择、检测、应用

### 第一节 有机补强剂和填充剂概述

有机补强剂和填充剂包括补强树脂、再生胶、硫化胶粉、短纤维和木粉等类品种。

可作为补强剂使用的树脂有酚醛树脂、石油树脂、高苯乙烯树脂、蜜胺－甲醛树脂和古马隆树脂等品种，它们同时兼有软化剂、分散剂、增黏剂或橡胶改性剂的功能。本节只介绍主要侧重于作补强剂的酚醛树脂和石油树脂，其他品种请参看有关软化剂章节中的介绍。

再生胶和硫化胶粉在胶料中的应用，不仅降低胶料成本还可改善胶料的加工和成品性能，并能变废为宝，消除废旧轮胎和橡胶制品对环境的污染。特别是硫化胶粉的制造方法不断改进，使得胶粉性能日益改善，更有利于大量应用。

短纤维的应用，将橡胶的柔软性、弹性和纤维的刚性结合起来，使硫化胶料性能在不增加硬度前提下提高强度，因此也是近年来提高橡胶制品性能的一项有力措施。

总之，在应用炭黑、白炭黑、无机补强剂和填充剂的同时，对有机补强剂和填充剂的应用宜加重视。

### 第二节 有机补强剂和填充剂

#### 1. 酚醛树脂

**化学组成** 酚类与醛类的缩聚产物。

**物化性质** 酚醛树脂随其原料和工艺的不同，其产品性质和用途也不同，通常分为热塑性和热固性两大类。

橡胶工业用酚醛树脂依其使用功能的不同，又可分为增黏型、补强型和硫化型三

类，在此只介绍补强型树脂。

橡胶用酚醛补强树脂为浅黄、棕黄至红褐色块状体或粉末，相对密度 1.14 ~ 1.19，耐酸、耐碱、耐热，不溶于水，但能溶于乙醇、丙酮及其他有机溶剂中。

**制造方法** 由苯酚与甲醛在酸或碱催化剂存在下经缩聚反应而成。有些品牌加入了改性剂或固化剂。

商品名称、生产厂家及技术指标

商品名	生产厂家	相对 密度	软化点/℃	灰分/% ≤	游离苯酚 /% ≤	备注
BQ 205	太原有机化工厂	—	92 ~ 100	1.0	1.0	改性
BQ 205	山西省化工研究所	—	—	—	—	
补强树脂	沈阳树脂厂	—	90 ~ 100	1.0	1.0	
DUREZ 28391	Occidental (美国)	—	102	—	1.0	
DUREZ 31459	Occidental (美国)	—	114	—	0.5	
DUREZ 32336	Occidental (美国)	—	99	—	1.0	
DUREZ 30581	Occidental (美国)	—	75	—	1.0	
FRJ - 179	Schenectary (美国)	1.16	(熔点) 60 ~ 75	—	—	
SP - 6600、6601	Schenectary (美国)	1.17	(熔点) 60 ~ 75	—	—	
SP - 6700、6701	Schenectary (美国)	1.16	95	—	—	
R7517	CECA (法国)	—	95 ~ 115	0.5	1.0	油改性
R7557, 7559,	CECA (法国)	—	95 ~ 105	0.1	0.1	
XRll183						
KOBEFORTEHC9873	BASF (德国)	—	90 ~ 105	—	—	油改性
KOREFORTEHC5211	BASF (德国)	—	100 ~ 110	0.1	0.5	

**用途** 用于橡胶作补强剂、硬化剂，也起增塑剂和分散剂的作用。

**用法** 本品适用于丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、顺丁橡胶及天然橡胶，但对合成橡胶的补强效果较好。

橡胶用酚醛补强树脂通常是热塑性的，需加入固化剂如六次甲基四胺（HMTA）或六甲氧基甲基三聚氰胺（HMMM）使之固化。有些品牌的树脂已加入了 3% ~ 8% 的固化剂，有的则需在使用时再加。固化剂的加入量每 100 份酚醛树脂以 6 份

左右为宜。

本品可用于轮胎的胎冠胶、三角胶、钢丝夹胶、胶管和地板衬里等。用量一般为10~40份。

**作用** 能在胶料结构中形成与橡胶网络结构相互作用的三维网络结构（通过树脂和固化剂即次甲基给予体反应形成），因而在胶料中与炭黑协同作用，使胶料的变形小、定伸应力高、拉伸强度高，硬度及耐撕性能好，特别是能显著提高胶料的硬度，并使胶料有良好的屈挠和补强性能。

当胶料中填料用量高，流动性差，加工困难时，用酚醛树脂可改善加工性能，且不会降低硫化胶的硬度。

2. 油改性酚醛树脂

**其他名称** 热固性酚醛二阶树脂；桉树油改性补强树脂。

**物化性质** 黄至褐色片状或粒状，密度（20℃）1.25g/cm<sup>3</sup>。溶于芳烃和乙醇，不溶于水。

**制造方法** 将苯酚与甲醛按摩尔比大于1的比例在酸或碱催化下缩合、充油制得。

**主要技术指标（橡胶用油改性补强树脂）**

指标	数 值		
	PF - P	PF - C	PF - O
软化点（环球）/℃	75 ~ 90	85 ~ 110	80 ~ 100
灰分（850℃）/%	< 0.5	0.5	0.5
加热减量（60℃）%/>	< 0.5	0.5	0.5

**应用方法** 该系列树脂主要应用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶及氯丁橡胶作补强剂。在各种配合情况下，都必须配加相当补强树脂质量10%的六亚甲基四胺作树脂交联剂。该系列产品是现代轮胎的胎面和子口胶料，以及鞋底、长统靴、地板覆盖胶、衬里、胶辊等产品的主要补强增硬剂。

该系列产品能有效增加硫化胶的硬度及弹性模量。由于树脂本身是热塑性的，在混炼时可以在较低的温度下进行。因该系列树脂还具有增塑剂和软化剂作用，有助于粉料分散。这些特殊性能是普通炭黑补强剂达不到的。

该系列树脂的推荐配合量为10~15份，特殊配合可以达到50份。为了达到理想的增硬效果，都必须配合六亚甲基四胺交联剂。在混炼温度上，可以根据补强树脂的软化点进行选择，在不高于110℃时可以进行一段混炼，高于110℃时应当采取分段混炼，并且树脂要在最后阶段添加。

3. 石油树脂

**化学组成** 由烯烃或环烯烃的缩聚物，或它们与醛类、芳烃、萜烯类化合物共聚的热塑性树脂。有脂肪烃（C<sub>5</sub>）石油树脂，芳香烃（C<sub>9</sub>）石油树脂，以及烷基化石油树脂三种类型。

**物化性质** 为浅黄至深褐色片状固体，相对密度0.97~1.12，软化点40~150℃，



酸值低，耐水、耐候及耐化学性好。溶于脂肪烃、芳烃及氯化烃，不溶于低级醇和酮。

**制造方法** 以石油裂解的 C<sub>5</sub> 或 C<sub>9</sub> 为原料，在催化剂存在下聚合，然后将催化剂分解，经水洗，蒸馏而得，烷基化石油树脂则需再加氢。

商品名称、生产厂家及技术指标

商品名	生产厂家	相对密度	软化点 ℃	酸值/ (mgKOH/ g)	灰分 /%	pH 值	备注
C <sub>5</sub> 树脂	山东淄博化工厂	—	90	2	—	—	
C <sub>5-17</sub> 树脂	南京前卫化工厂	—	104	1	0.5	—	
C <sub>5-18</sub> 树脂	南京前卫化工厂	—	105	1	0.15	—	
ZSZ-9204	江苏武进县奔牛 日用助剂厂	—	100	—	0.07	6.0	C <sub>9</sub> 树脂
Petro-ez 100	Ahaem (美国)	1.07	100	≤1	≤0.1	—	C <sub>9</sub> 树脂
Petro-Rez 103	Akrochen (美国)	1.07	100	≤1	≤0.1	—	C <sub>9</sub> 树脂
Retro-Rez 200	Akrochem (美国)	1.07	97~100	—	—	—	C <sub>9</sub> 树脂
Nevex 100	Neville chem (美国)	1.12	100	—	—	—	C <sub>9</sub> 树脂
Nevchem Resin series	Nevillechem (美国)	—	72~150	—	—	—	C <sub>9</sub> 树脂
Picco 6000 series	Hereules (美国)	1.03~ 1.08	70~140	—	—	—	C <sub>9</sub> 树脂

注：Petro-Rez 100, 103, 200 的 gardner 色度指数（50%在甲苯中）分别为 10、11 和 13，100 颜色最浅，反应性最低，可用于浅色橡胶制品，但其售价较高，200 最深，反应性最大，但价格最低。

**用途** 石油树脂可用于天然橡胶及合成橡胶作补强填充剂，并兼有加工助剂、分散剂和软化剂功能。一般高软化点的产品补强作用较好，低软化点的产品则可改善加工和分散。

**用法** 本品可替代古马隆树脂或芳烃操作油用于农用轮胎的胎面胶（6 份）、丁基橡胶内胎（2 份），也可用于胶管、胶鞋、模具等制品及压出制品和电绝缘制品中。

**作用** 加入石油树脂可使胶料易于加工，并使成型黏性及胶料在混炼中的黏度得到改善。使用 C<sub>9</sub> 石油树脂的农用轮胎胎面胶，拉伸强度、扯断伸长率、永久变形等性能与使用古马隆树脂的胎面胶相当，而撕裂强度和耐磨性能则优于后者，而 C<sub>9</sub> 价格比古马隆树脂低。

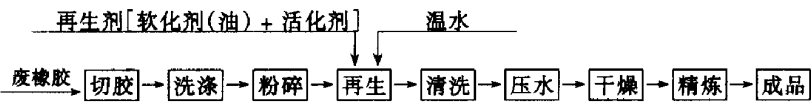
4. 再生胶

**物化性质** 本品外观多呈黑色，为色泽均一，规格整齐的块状，是硫化胶部分解聚的产物。一般含有 30% ~ 55% 可用三氯甲烷溶剂抽提的橡胶烃。与生胶相比，再生胶的补强性能，即硫化胶的拉伸强度、伸长率和定伸应力明显不如生胶。但还有如下特点。

(1) 优点 弹性小、塑性大、易于加工；收缩性小，膨胀也小，流动性及黏着性大，有利于模压、压延和压出成型；硫化速度较快，且不易焦烧；硫化胶的生热小，耐屈挠、耐寒、耐热、耐油、耐老化性均较好。

(2) 缺点 耐磨性差，耐疲劳性不好，耐吸水性也不好。

**制造方法** 以废旧橡胶为原料，有多种生产方法，国内常用的是水油法和水法，其差别在于再生（脱硫）工序，现以能生产质量较好的再生胶的水油法为例，其工艺流程如下：



主要技术指标 GB/T13460——92

品 种		轮胎再生橡胶			胶鞋再生橡胶		杂品再生橡胶	
指 标		优级	一级	合格	优级	一级	一级	合格
水分/%	≤	1.20	1.20	1.20	1.30	1.50	1.20	1.50
灰分/%	≤	10.00	12.00	15.00	32.00	38.00	30.00	40.00
丙酮抽出物/%	≤	20.00	25.00	28.00	17.00	19.00	20.00	25.00
拉伸强度/MPa	≥	9.50	8.00	6.00	5.50	4.00	5.50	3.50
扯断伸长率/%	≥	390	360	320	350	230	350	230
门尼黏度，( ML <sub>1+4</sub> <sup>100℃</sup> )	≤	70	75	80	80	80	70	80

各种专用再生橡胶、特殊性能或出口再生橡胶的指标可由供需双方协商议定。

**用途** 除某些低档橡胶制品可全用再生胶替代生胶作原料外，再生胶可视为有机填充剂。

**用法** 除丁基橡胶外，再生胶可与天然橡胶及其他合成橡胶兼容，如可用于轮胎的垫带，和其他次要部位的胶料如钢丝圈胶、三角胶条等；也可用于胶管、胶带、胶板和各种压出制品、模型制品，以及胶鞋的橡胶海绵、鞋底等。

**作用** 在对橡胶物理机械性能要求不高的制品中，使用再生胶，既可改善加工性能，也可降低成本。

**注意事项** 本品在贮运过程中均需有遮盖物，防止杂质进入，勿和酸、碱、油放在一起，应距热源 1m 以外，并隔离火源、火种，贮存期以 3 个月为宜。

5. 硫化胶粉

**物化性质** 硫化胶粉是将废轮胎粉碎而成的细粉，其细度及性能随原料（载重胎或乘用胎）和粉碎方法的不同而不同。不同方法制出胶粉细度如表 5－3－8。

表 5－3－8 胶粉的分类

粉碎方法	类 别	细 度		要设备
		$\mu\text{m}$	目数	
常温粉碎	粗胶粉	1400～500	12～30	粗碎机，回转破碎机
	细胶粉	500～300	30～47	细碎机，回转破碎机
低温粉碎	微细胶粉	300～25	47～200	冷冻粉碎装置
超微细粉碎 (RAPRA)	超微细胶粉	< 75	> 200	磨盘式胶体碾磨机

填充胶粉和使用生胶相比，胶料的拉伸强度、扯断伸长率和耐磨等性能均将降低，但胶粉愈细则降低愈少，也就是接近未添加胶粉时的水平，但胶粉愈细粉碎成本愈高。

常温法胶粉由于是利用剪切力进行粉碎，故胶粉粒子表面有无数的凹凸呈毛刺状态，而用低温冷冻粉碎的胶粉主要是冲击力的作用，胶粉表面比较平滑。冷冻法胶粉和常温法胶粉相比，由于平均粒度较小，热老化和氧化现象少，故其性能略优于常温法胶粉。

为了提高胶粉与基体胶的相容性和胶粉的表面活性，以达到提高胶粉的物理性能和加大其在胶料中填充量的目的，常在胶粉中添加膨润剂、活性剂和偶联剂进行改性处理而得活化胶粉。常温法胶粉因表面的众多凹凸、表面积较大，对活化改性处理有利。

**制造方法** 除上表所列方法外尚有高压粉碎法和挤出机挤出法。在国内已工业化的为常温法。

**主要技术指标** 常温法 40 目活化胶粉质量指标。

指 标		数值	指 标		数值
加热减量（80℃）/%	≤	1.20	拉伸强度/MPa <sup>①</sup>	≥	12
灰分/%	≤	12	扯断伸长率/%	≥	500
丙酮抽出物/%	≤	20			

①在天然橡胶中加胶粉 50 份。

**用途** 在橡胶中用作填充剂，也可以用作沥青的改性材料用于路面和体育场跑道，可解决其夏季熔化和冬季开裂问题。

**用法** 可用于天然橡胶、合成橡胶及塑料，它可以在 200 份以上的高填充量下，赋予胶料以低硬度、低永久变形及良好的热稳定性能，故可节约生胶，降低成本。

使用本品的胶料无加工困难，混炼胶坚挺，但胶料焦烧时间和正硫化点稍提前。

在轮胎胎面或轮胎胎侧胶料中使用 40 目活化胶粉 5 ~ 10 份，拉伸强度降低，但生热和耐疲劳性能改善，成品耐久性和耐磨性指标提高。

本品可在自行车胎胎面、铁路和桥梁枕垫、防水材料、胶带、鞋底和其他橡胶制品中应用。

**作用** 本品在橡胶制品中可大量填充，在同等填充量前提下，胶料性能较再生胶好。

**注意事项** 本品不得和酸、碱、油存放在一起，距热源 1m 以上，并注意防火、防潮。

## 6. 短纤维

**化学组成** 有棉、麻、聚酰胺、聚酯、人造丝的短纤维或其混合物，其他合成纤维。玻璃纤维和碳纤维的短纤维亦在开发应用中。物化性质 随纤维来源不同而异，作填充剂以长 10 ~ 15mm，长径比 40 ~ 250 为宜。棉、麻纤维湿强力较高，而延伸率较低，与橡胶的黏着性能较好，但耐高温性不佳，强力较低，纤维较粗。合成纤维中聚酰胺纤维强度高，耐热、耐疲劳、柔性好。缺点是弹性模量低而促使纤维伸长，不耐光氧化，纤维表面光滑，不利于与其他聚合物黏合。聚酯纤维与聚酰胺纤维比，具有动模量高、弹性高和耐温高等特点，但表面更光滑。玻璃纤维有高强度、高弹性模量及低的延伸性等特点，但性能和聚合物的黏合性也不好。碳纤维有高强度、高硬度、高化学稳定性，质轻且有导电性，但必须经过特殊处理才适于橡胶加工。

**制造方法** 以不同纤维切碎加工或利用再生胶厂废弃纤维加工而得。

**用途** 用于橡胶、塑料作填充剂或增强剂。

**用法** 本品可用于天然橡胶、合成橡胶或胶料。可直接加入橡胶，也可作成母炼胶用。一般适用于做鞋底、鞋跟及工业橡胶制品的填充剂或骨架材料。

高质量的短纤维可用作短纤维橡胶复合材料制造胶管。使用适当黏合体系，可改善短纤维与橡胶的结合。也可用于轮胎某些部分的胶料乃至胎面胶料中。短纤维用量在 15 ~ 30 份时，强度达到最高，但伸长率最低。

**作用** 在橡胶中加入本品，可将纤维的刚性和橡胶的柔性结合在一起。使胶料既保持高弹性，又显著提高模量。从而提高胶料的定伸应力、硬度和撕裂强度，改善胶料的耐刺扎性、减震性和耐溶胀性，但伸长率和耐磨性下降。和使用炭黑来达到高定伸应力、高撕裂强度相比，可以防止大量加用炭黑而带来的加工困难、生热高和其他性能降低等缺点。但要发挥短纤维的补强作用必须解决好短纤维在胶料中的均匀分散，以及短纤维和橡胶的黏结等问题。

7. 木粉

**物化性质** 根据原料的不同可分为硬质木材、软质木材、软木（栓皮）等木粉，为白色，淡黄色乃至褐色细粉，有特殊气味，相对密度 1.1 ~ 1.25，细度可细至 200 目。主要成分是木质素。

**制造方法** 将木材干燥、粉碎而成。

**主要技术指标** 某软木厂软木粉企业标准。

指 标		数 值	指 标		数 值
挥发分/%	≤	7.00	沉降体积, cm <sup>3</sup> /g	≥	10
灰分/%	≤	2.00	60 目筛余物, %	≤	1.0

**用途** 用于橡胶、塑料作填充或增容剂，亦可用作塑料制品的抛光剂。

**用法和作用** 可用于天然橡胶、合成橡胶及胶乳，不影响硫化，能使胶料坚挺，并能控制半成品的收缩率。适用于制造鞋底、蓄电池外壳和玩具的胶料。

小于 200 目筛的细粒木粉可用于增加胶浆的体积，调节其混合物的黏度，方便刮浆或喷涂操作，并有利于胶浆在胶片上的渗透。

软木粉用于耐油、耐水胶料具有最低体积膨胀值。可在耐油橡胶制品中取代有毒的石棉。一个综合性能较好的耐油密封制品的配方（质量百分数）是：丁腈橡胶（NBR-26）15%，软木粉（40 目）35%；其他填料（碳酸钙：滑石粉：硫酸钡：陶土 = 5：2：1：1）45%；其他配合剂 5%。

# 第五章 炭黑凝胶的选择、检测、应用

## 第一节 结合橡胶的概念与测定方法

### 1. 结合橡胶的概念

结合橡胶也称为炭黑凝胶，指填充的未硫化混炼胶中不能被它的良溶剂溶解的那部分橡胶。实质上是填料表面上吸附的橡胶，也就是填料与橡胶间的界面层中的橡胶，具有类似玻璃态的特点（参见本章炭黑的补强机理）。结合橡胶多则补强性强，所以结合橡胶是衡量炭黑补强能力的标尺。

核磁共振研究已证实，炭黑结合胶层的厚度大约 0.50nm，紧靠填料表面一面厚度约 0.5nm 左右，这部分是玻璃态的。在稍远的地方，也就是靠橡胶母体这一面的呈亚玻璃态，厚度大约 4.5nm。

### 2. 测定方法

结合橡胶虽然很重要，但测定方法及表示方法并未统一。下面提供一种参考方法，即将混炼后室温下放置至少一周的填充混炼胶剪成约 1mm<sup>3</sup> 的小碎块，精确（0.0002g）称取约 0.5g（W<sub>1</sub>）封包于线型橡胶大分子能透过而凝胶不能透过的已知质量（W<sub>2</sub>）清洁的不锈钢网中或滤纸中，浸于 100ml 甲苯中室温下浸泡 48h，然后重新换溶剂再浸 24h，取出滤网真空干燥至恒量（W<sub>3</sub>），根据胶料中填料的质量分数或橡胶的质量分数，按下式计算结合橡胶量，结果以每克填料吸附的橡胶质量（g）表示，或以胶料中橡胶变成结合胶的质量百分数表示（若进一步提高试验准确性应做未填充胶的空白试验，纯胶中若有凝胶应从结合胶中减去）。

$$\text{结合橡胶} = \frac{W_3 - W_2 - W_1 \times \text{混炼胶中填料质量分数}}{W_1 \times \text{混炼胶中填料质量分数}} g/g \quad (5-5-1)$$

$$\text{结合橡胶} = \frac{W_3 - W_2 - W_1 \times \text{混炼胶中填料质量分数}}{W_1 \times \text{混炼胶中橡胶质量分数}} \times 100 \quad (5-5-2)$$

## 二、影响结合橡胶的因素

结合橡胶是由于填料表面对橡胶的吸附产生的，所以任何影响这种吸附的因素均

会影响结合橡胶，其因素是多方面的，以炭黑为典型分述如下。

1. 炭黑比表面积的影响

结合胶几乎与填料的比表面积成正比增加，图 5-5-2 是 11 种炭黑在天然橡胶中填充 50 份时的试验结果。CC 炭黑是色素炭黑，HMF 炭黑是高定伸炉法炭黑。随比表面积增大，与橡胶形成的界面积增大（当分散程度相同情况下），吸附表面积增大，吸附量增大，即结合橡胶增加。

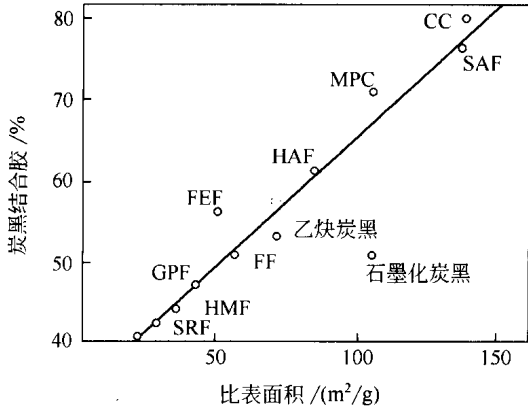


图 5-5-1 炭黑比表面积与结合橡胶的关系

2. 混炼薄通次数的影响

为了试验的准确性，采用溶液混合方法，即将炭黑加到橡胶溶液中混合均匀，冷冻干燥，再薄通不同次数，取样测结合橡胶。

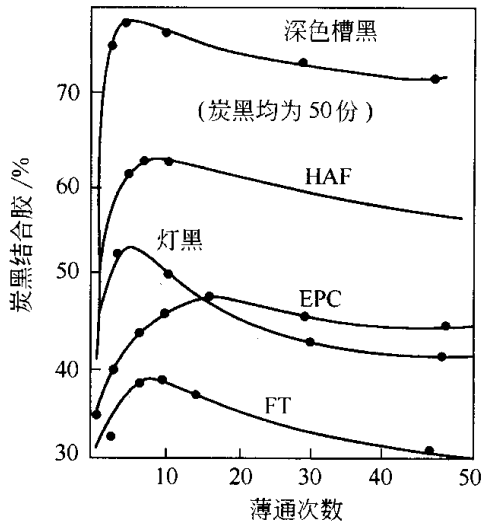


图 5-5-2 天然橡胶和 50 份炭黑混炼时生成的结合橡胶与薄通次数的关系

在天然橡胶中试验了 5 种炭黑，用量 50 份，薄通次数从 0~50 次，结果见图 5-5-2。由图可见，结合胶约在 10 次时为最高，以后有些下降，约在 30 次后趋于平稳。开始的增加是由于混炼增加了分散性，增加湿润的作用，同时也增加了大分子的断链。天然橡胶是一种很容易产生氧化降解的物质，那些只有一两点吸附的大分子链的自由链部分可能存在于玻璃态层及亚玻璃层外面。这部分橡胶分子链薄通时同样会产生力学断链及氧化断链。这种断链可能切断了吸附点的连接，这样就会使结合胶量下降。

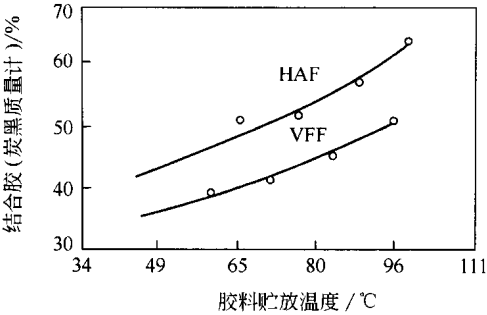


图 5-5-3 胶料停放温度与结合橡胶量的关系

50 份炭黑填充的氯丁橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶随薄通次数的变化如下：氯丁橡胶、丁苯橡胶结合胶随薄通次数增加而增加，大约到 30 次后趋于平衡；而丁基橡胶一开始就下降，也是约 30 次后趋于平衡。丁基橡胶下降的原因类似于天然橡胶。

3. 温度的影响

试样仍采用上述溶液混合，冷冻干燥法制备，将混好的试样放在不同温度下保持一定时间后测结合橡胶量，结果见图 5-5-3。随处理温度升高，即吸附温度提高，结合胶量提高，这种现象和吸附规律是一致的。

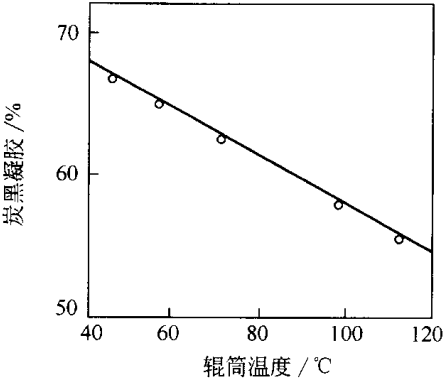


图 5-5-4 结合橡胶与炼胶辊筒温度的关系



与上述现象相反，混炼温度对结合胶的影响却是混炼温度越高则结合胶越少。这可能是因为温度升高，橡胶变得柔软而不易被机械力破坏断链形成大分子自由基，炭黑在这样柔软的橡胶环境中也不易产生断链形成自由基，因此在高温炼胶时形成的结合胶比低温炼胶时的少。

当然在上述静态高温条件下增加吸附产生的作用在高温炼胶时也存在，但增加的结合橡胶量小于因混炼温度升高而减少的结合胶量。综合作用的结果是炼胶温度升高，结合胶下降，见图 5-5-4。

4. 橡胶相对分子质量的影响

由表 5-5-1 可见，随丁苯橡胶相对分子质量增加，结合胶增加。这是因为一个分子可能只有一两点被吸附住，但这时它的其余链部分都是结合胶，所以相对分子质量大，结合胶就多。

表 5-5-1 橡胶相对分子质量对结合胶的影响

SBR 相对分子质量 $M_r$	$M_r/M_{2000}$	结合胶/ (mg/g)	结合胶比率 (以 $M_v = 2000$ 的为 1)
2000	1	45.7	1
13400	6.7	60.9	1.3
300000	150	145.0	3.2

5. 溶剂溶解温度的影响

取丁苯橡胶加入 25 份在 950℃ × 1h 下除去表面含氧基团挥发分的 N347 炭黑，混炼 30min，室温下停放 48h 后。再分别用四种不同沸点的溶剂：苯（80℃）、甲苯（110℃）、邻二甲苯（144℃）、邻二氯苯（182℃）分别回流 100h 后测结合橡胶量，结果见图 5-5-5 随溶解温度提高，结合胶量下降，这一现象再一次说明了炭黑表面吸附能的不均匀性。四个温度点的结合胶可连成一条直线延长与横轴相交，该交点温度记作  $T_m$ ，不同炭黑的直线不同，活性低的或用量小的在下面。 $T_m$  点的温度就是结合胶完全解除的温度。

丁苯橡胶填充 N347 的  $T_m$  为 375℃，而丁苯橡胶填充石墨化炭黑的  $T_m$  为 210℃。这也说明石墨化炭黑对丁苯橡胶结合能低于 N347 炭黑对丁苯橡胶的结合能。

对丁基橡胶，试验得出类似的结果，但丁基橡胶与 N347 的  $T_m$  为 245℃，说明丁基橡胶比丁苯橡胶对炭黑的结合能低。

6. 停放时间的影响

试验表明，混炼后随停放时间增加，结合胶量增加，大约一周后趋于平衡。因为固体填料对橡胶大分子的吸附不像对气体或小分子吸附那么容易。另外化学吸附部分较慢，也需要一定时间。

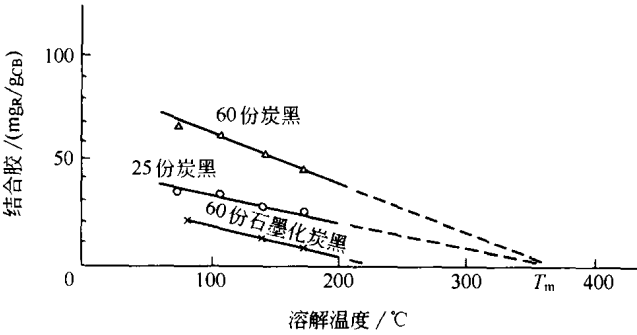


图 5-5-5 丁苯橡胶的 HAF 和石墨化炭黑的结构胶与溶解温度关系

表 5-5-2 处理温度与 N121 炭黑表面基因和结构关系

温度/°C	氮比表面积/( m <sup>2</sup> /g)	CTAB/( m <sup>2</sup> /g)	氢含量/× 10 <sup>-6</sup>	L <sub>c</sub> /nm
空白	131	124	3046	1.46
1000	144	127	2820	1.49
1100	140	131	1965	1.55
1500	128	132	106	2.71

7. 炭黑中氢含量的影响

J.A.Ayala 等人将 N121 炭黑在氮气环境中分别加热到 1000℃、1100℃、1500℃，在该峰值温度下保持 30min，再在氮气中冷却，制得的试样氢含量和性能见表 5-5-2。

用表 5-5-2 的炭黑 45 份与丁苯橡胶混炼（布拉本德混炼）。甲苯为溶剂，以每 100m<sup>2</sup> 炭黑表面上所吸附的不溶解橡胶的质量百分率表示结合胶量，试验结果如图 5-5-6 所示。结合胶随着炭黑氢含量的增加而线性增加。

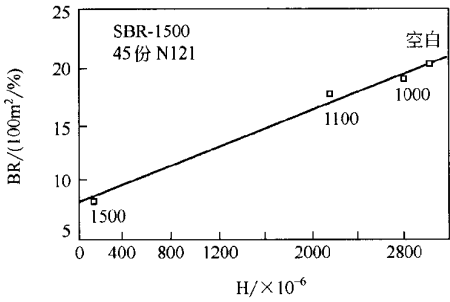


图 5-5-6 结合胶与炭黑氢含量的关系

# 第六章 偶联剂的选择、检测、应用

## 第一节 概 述

以聚合物为基材、无机矿物为填充材，通过熔融混炼加工成型即可得到新的改性材料，即复合材料。这种复合化的目的是提高材料的性能或使材料功能化，例如增强材料的强度，改善制品的机械、电绝缘及抗老化等综合性能。随着石油危机、油价上涨，一些聚合物及其原材料价格也相应上升，为了提高塑料制品的竞争力，降低产品成本，提高产量，这种填充大量廉价无机填料的改性方法，更受到各国的重视。

然而无机填料和高聚物分子在化学结构和物理形态上极不相同，它缺乏亲和性，仅仅起到增量的作用。同时由于大量填充无机填料而导致聚合物复合材料的粘度显著提高，以致使材料的加工性能受到影响。另外，由于填料与聚合物之间混合不均匀，且粘合力弱，制品的力学性能降低，造成这种大量填加廉价无机填料的方法具有一定的局限性。从理论上分析，这种填充复合材料的结构是以基材树脂构成连续相，以填料等物质构成分散相。正是由于高分子复合材料大多具有非均相结构，因而其内部存在明显的相界面。以无机矿物作为填充材料进行塑料复合化，使材料综合性能得到提高，确保填充材和界面间的亲和性，就成为重要课题。

长期以来，人们就十分重视无机填料的表面改性，设法把活性的有机官能团接到无机填料表面，以改变其固有的亲水性，提高它与有机聚合物的相容性及分散性。这样无机填料在塑料中就不仅具有增量作用，而且还能起到增强改性的效果，如提高复合材料的耐热性和改进尺寸的稳定性。曾试用过多种表面活性剂处理无机填料，并且取得了相当的成功。在此基础上偶联剂则应运而生，由于其良好的性能而被广泛地应用于复合材料领域。

### 一、偶联剂的定义和分类

偶联剂是指能改善填料与高分子材料之间界面特性的一类物质。其分子结构中存在两种官能团：一种官能团可与高分子基体发生化学反应或至少有好的相容性；另一种官能团可与无机填料形成化学键。偶联剂可以改善高分子材料与填料之间的界面性

能，提高界面的粘合性，改善填充或增强后的高分子材料的性能。

偶联剂最早由美国联合碳化物公司（UCC）为发展玻璃纤维增强塑料而开发。早在 40 年代，当玻璃纤维首次用作有机树脂的增强材料，制备目前广泛使用的玻璃钢时，发现当它们长期置于潮气中，其强度会因为树脂与亲水性的玻璃纤维脱粘而明显下降，进而不能得到耐水复合材料。鉴于含有机官能团的有机硅材料是同时与二氧化硅（即玻璃纤维的主要成分）和树脂有两亲关系的有机材料及无机材料的“杂交”体，试用它作为“粘合剂”或偶联剂，来改善有机树脂与无机表面的粘接，以达到改善聚合物性能的目的，就成为科技工作者的一大设想，并在实际应用中取得了较好的效果。因此自 40 年代初至 60 年代是偶联剂产生和发展时期，并形成了第一代硅烷类偶联剂。目前，工业上使用偶联剂按照化学结构分类可分为：硅烷类，钛酸酯类，铝酸酯类，有机铬络合物，硼化物，磷酸酯，锆酸酯，锡酸酯等。它们广泛地应用在塑料橡胶等高分子材料领域之中。

### 1. 硅烷类偶联剂

在众多的偶联剂品种中，硅烷类偶联剂是研究得最早且被广泛应用的品种之一。这类偶联剂的通式可写为  $\text{RSiX}_3$ ，其中 R 是与聚合物分子有亲和力和反应能力的活性官能团，如乙烯基氯丙基、环氧基、甲基丙烯酰基、胺基和流基等；X 为能够水解的烷氧基，如甲氧基、乙氧基等。硅烷的偶联作用常常被简单的描述成排列整齐的硅烷系分子层在聚合物和填料之间形成共价键桥。硅烷偶联剂对含有极性基团的或引入极性基团的填充体系偶联效果较明显，而对非极性体系则效果不显著，对碳酸钙填充复合体系效果不佳。

### 2. 钛酸酯偶联剂

钛酸酯偶联剂是 70 年代后期由美国肯利奇石油化学公司开发的一种新型偶联剂。对于热塑型聚合物和干燥的填料，有良好的偶联效果，这类偶联剂可用通式： $(\text{RO})_{4-n}\text{Ti}(\text{OX}-\text{R}'\text{Y})_n$  ( $n=2, 3$ ) 表示。其中  $\text{RO}-$  是可水解的短碳链烷氧基，能与无机物表面羟基起反应，从而达到化学偶联的目的； $\text{OX}-$  可以是羧基、烷氧基、磺酸基、磷基等，这些基团很重要，决定钛酸酯所具有的特殊性能，如磺酸基赋予有机聚合物一定的触变性；焦磷酸基有阻燃、防锈和增强粘接的性能；亚磷酸基可提供抗氧、耐燃性能等，因此通过  $\text{OX}-$  的选择，可使钛酸酯兼具偶联和其他特殊性能； $\text{R}'-$  是长碳键烷烃基，它比较柔软，能和有机聚合物进行弯曲缠结，使有机物和无机物的相容性得到改善，提高材料的抗冲击强度；Y 是羟基、氨基、环氧基或含双键基团等，这些基团连接在钛酸酯分子的末端，可与有机聚合物进行化学反应而结合在一起。钛酸酯偶联剂进一步扩大了硅烷偶联剂的使用范围，使非极性的钙塑填充体系的偶联效果明显提高。

此外根据特殊官能团的不同，又可以分为单烷氧基类，螯合型及配位型三种。以上两种类偶联剂是目前广泛生产和使用的品种，下面将重点介绍。

### 3. 铝酸酯偶联剂

这类偶联剂是国内自行开发的品种，铝酸酯偶联剂目前有四个牌号。可改善制品

的物理机械性能，如提高冲击强度，提高热变型温度，可与酞酸酯偶联剂相媲美。另外其成本低，价格仅为钛酸酯偶联剂的一半，具有色浅，无毒，使用方便等特点，热稳定性比酞酸酯还好，它与钛系偶联剂的最大差异在于对炭黑等颜料的分散性有极优的效果，因此在涂料方面的应用甚多。

4. 有机铬络合物偶联剂

这类偶联剂由美国杜邦公司开发，是一种由羧酸与三价铬氯化物形成的配位络合物，牌号为 Volan。多年来，铬与甲基丙烯酸的络合物一直被用作聚酯和环氧树酯增强用的玻璃纤维的标准处理剂，玻璃纤维的 Volan 处理剂还能赋予玻璃纤维优良的抗静电性和别的工艺性能，因此由铬产生的绿色普遍看作是“偶联了的”玻璃纤维对塑料增强的标准。

5. 其他类型偶联剂

多种无机酸盐都曾被用作增强塑料的偶联剂，并取得应用。它们包括磷酸酯，硼酸酯、锡酸酯、锆酸酯以及锆铝酸酯等。同时有人在碳酸钙填充聚丙烯复合体中，将碳酸钙用丙烯酸丁酯作为表面处理剂处理后，也能提高碳酸钙在聚丙烯中的分散性和相容性，使复合材料的性能提高。若在上述复合体系中，分别加入聚丙烯与马来酸酐或丙烯酸丁酯的接枝共聚物后，也能改进复合体系的分散性和相容性，以及提高复合材料的各种性能。

偶联剂的新品种仍在不断开发过程中。

二、偶联剂的作用机理

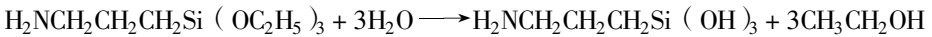
偶联剂的作用和效果已被人们认识和肯定，但界面上极少量的偶联剂为什么会复合材料的性能产生如此显著的影响，现在还没有一套完整的偶联机理来解释。偶联剂在两种不同性质材料之间界面上的作用机理已有不少研究，并提出了化学键合和物理吸着等解释。其中化学键合理论是最古老却又是迄今为止被认为是比较成功的一种理论。

1. 化学键合理论

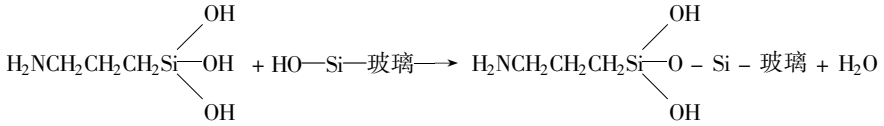
该理论认为偶联剂含有一种化学官能团，能与玻璃纤维表面的硅醇基团或其他无机填料表面的分子作用形成共价键；此外，偶联剂还含有至少一种别的不同的官能团与聚合分子键合，以获得良好的界面结合，偶联剂就起着在无机相与有机相之间相互连接的桥梁似的作用。

下面以硅烷偶联剂为例说明化学键理论。例如氨丙基三乙氧基硅烷  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}_2\text{H}_5)_3$ ，当用它首先处理无机填料时（如玻璃纤维等），硅烷首先水解变成硅醇，接着硅醇基与无机填料表面发生脱水反应，进行化学键连接，反应式如下：

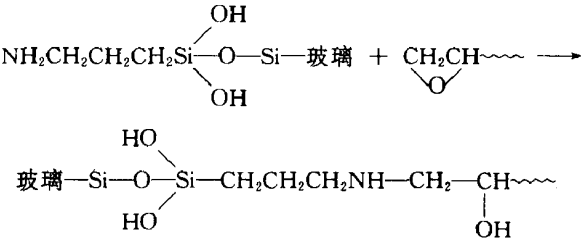
硅烷中基团的水解



水解后羟基与无机填料反应



经偶联剂处理的无机填料进行填充制备复合材料时，偶联剂中的 Y 基团将和有机高聚物相互作用，最终搭起无机填料和有机物间的桥梁，如和环氧树脂的偶联作用。



硅烷偶联剂品种很多，通式中 Y 基团的不同，偶联剂所适合的聚合物种类也不同，这是因为基团 Y 对聚合物的反应有选择性，例如含有乙烯基（ $\text{CH}_2 = \text{CH}$ ）和甲基丙烯酰基的硅烷偶联剂，对不饱和聚酯树脂及丙烯酸树脂特别有效。其原因是偶联剂中的不饱和双键和树脂中的不饱和双键在引发剂和促进剂的作用下发生了化学反应的结果。但是含有这两种基团的偶联剂用于环氧树脂和酚醛树脂时，则效果不明显，因为偶联剂中的双键不参与环氧树脂和酚醛树脂的固化反应。但环氧基团的硅烷偶联剂则对环氧树脂特别有效，又因环氧基可与不饱和聚酯中的羟基反应，所以含环氧基硅烷对不饱和聚酯也适用；而含胺基的硅烷偶联剂则对环氧、酚醛、三聚氰胺、聚氨酯等树脂有效。含—SH 的硅烷偶联剂则是橡胶工业应用广泛的品种。

通过以上两反应，硅烷偶联剂通过化学键结合改善了复合材料中高聚物和无机填料之间的粘接性，使其性能大大改善，那么偶联剂的处理效果如何？可以通过理论粘接力的推算进行表征。

根据界面化学的粘接理论，胶粘剂与被粘物之间单位面积的次价键粘接力  $\sigma_{\text{adh}}$  主要考虑色散力，可用公式计算：

$$\sigma_{\text{adh}} = \frac{2\Phi_L\Phi_s(\gamma_s \cdot \gamma_L)^{1/2}}{R_s + R_L}$$

式中  $\gamma_s$ 、 $\gamma_L$ ——分别是被粘物和胶粘剂的表示张力；

$R_s$ 、 $R_L$ ——分别是被粘物和胶粘剂的分子半径；

$\Phi$ ——为不平衡因子。

根据此式可算得线性聚酯与玻璃的粘合力  $\sigma_{\text{adh}} = 0.25 \times 10^9 \text{Pa}$ 。

当胶粘剂与被粘物之间通过偶联剂形成化学键后，则就按其价键结合力来计算粘

接力。

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{2} anV_o$$

式中  $a$ ——键的自然振动数；  
 $n$ ——被粘物表面上粘符键的数目；  
 $V_o$ ——原子之间平衡距离最低势能位的键能。

用 X 衍射和应力扭变曲线可测得 C—C 键的  $V_o = 1.602 \times 10^{-19} \text{J}$ ,  $a = 1.025 \times 10^{10} \text{m}^{-1}$ 。

以乙烯基硅烷处理玻璃表面为例，当用不饱和聚酯树脂为胶粘剂，使其固化为三维网状结构时，可根据偶联剂和交联剂的添加量，从平均的键间距离推得  $n = 2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ ，就是说，对于不饱和聚酯和玻璃的粘接，两种粘接力分别为：

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{adh}} &= 0.25 \times 10^8 \text{Pa} \\ \sigma_{\max} &= 0.21 \times 10^9 \text{Pa}\end{aligned}$$

换句话说，用硅烷偶联剂处理形成其价键的粘接力  $\sigma_{\max}$ ，比由次价键而引起的粘接力  $\sigma_{\text{adh}}$  大一个数量级。这从理论上说明了用偶联剂处理可使胶接件强度得到大幅度提高的原因。

2. 浸润效应和表面能理论

1963 年，Zisman 在回顾与粘合有关的表面化学和表面能的已知方面内容时，曾得出结论，在复合材料的制造中，液态树脂对被粘物的良好浸润是头等重要的，如果能获的完全的浸润，那么树脂对高能表面的物理吸附将提供高于有机树脂的内聚强度的粘接强度。

3. 可变形层理论

为了缓和复合材料冷却时由于树脂和填料之间热收缩率的不同而产生的界面应力，就希望与处理过的无机物邻接的树脂界面是一个柔曲性的可变形相，这样复合材料的韧性最大。偶联剂处理过的无机物表面可能会择优吸收树脂中的某一配合剂，相间区域的不均衡固化，可能导致一个比偶联剂在聚合物与填料之间的多分子层厚得多的挠性树脂层。这一层就被称之为可变形层。该层能松弛界面应力，阻止界面裂缝的扩展，因而改善了界面的结合强度，提高了复合材料的机械性能。

4. 约束层理论

与可变形层理论相对，约束层理论认为在无机填料区域内的树脂应具有某种介于无机填料和基质树脂之间的模量，而偶联剂的功能就在于将聚合物结构“紧束”在相间区域内。从增强后的复合材料的性能来看，要获得最大的粘接力 and 耐水解性能，需要在界面处有一约束层。

至于钛酸酯系偶联剂，其在热塑体系中及含填料的热固性复合物中与有机聚合物

的结合，主要以长链烷基的相溶和相互缠绕为主，并和无机填料形成共价键。如图 5-6-1 及图 5-6-2 所示。

以上假设均从不同的理论侧面反应了偶联剂的偶联机制。在实际过程中，往往是几种机制共同作用的结果。

三、市售偶联剂主要品种

表 5-6-1、表 5-6-2 分别列举了目前国际及国内市场常用的硅烷系和钛酸酯系偶联剂的结构及商品牌号。表 5-6-3 比较了两大类偶联剂的应用性能。

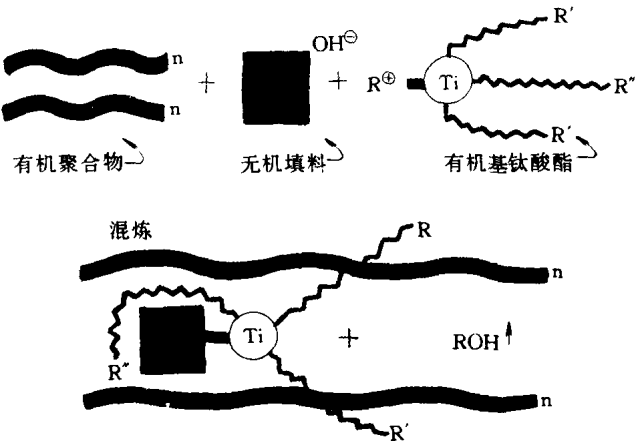


图 5-6-1 在热塑性塑料体系中钛酸酯的偶联作用

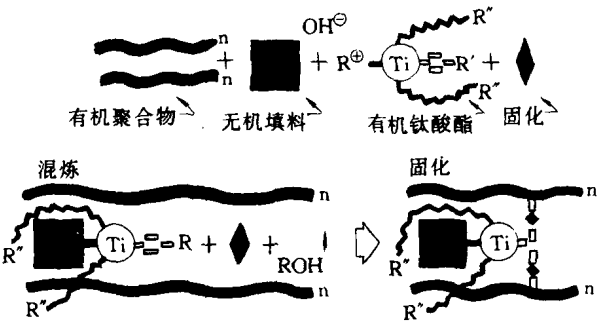
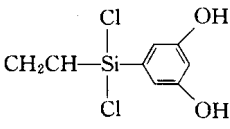
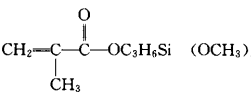


图 5-6-2 在含填料的热固性聚合物  
体系中钛酸酯的偶联作用




表 5-6-1  硅烷偶联剂结构、适用的聚合物体系、国内外牌号

序号	化学名称	结    构    式	国内商 品名 <sup>a</sup>	国外商 品名 <sup>b</sup>	适用的聚合物体系
1	乙烯基三乙氧基硅烷	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	A-151④	A-151① FinishGF56② KBM1003③	乙丙橡胶，硅橡胶，不饱和聚酯，聚烯烃，聚酰亚胺
2	乙烯基三甲氧基硅烷	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Y4302①	A-171①	
3	乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	~①, ⑧, ⑩	A-172① Finish GF58② KBC 1003③	乙丙橡胶，顺丁橡胶，聚酯，环氧，聚丙烯
4	乙烯基三氯硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	~①	A-150① Finishb GF-54② KA1003③	聚酯，玻纤偶联剂
5	乙烯基间苯二酚二氯硅烷				聚酯，环氧，酚醛，聚邻苯二甲酸二烯丙酯，丁苯树脂，1,2-聚丁二烯
6	乙烯基三乙酰氧基硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)_3$	~①, ④	A-15① FinishGF62② KBE1003③ SH6075④	顺丁橡胶，乙丙橡胶
7	丙烯基三乙氧基硅烷	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	~⑫		乙丙橡胶，顺丁橡胶，聚酯，环氧，聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚烯烃
8	γ-甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷		KH570②, ④, ⑦, ⑬	A-174① KBM-503③ Z-6030⑥	
9	甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷		南大-NS⑥		不饱和聚酯，聚丙烯酸酯

续表

序号	化学名称	结 构 式	国内商 品名 <sup>a</sup>	国外商 品名 <sup>b</sup>	适用的聚合物体系
10	γ- 氨丙基三 乙氧基硅烷	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	KH550②, ⑦, ⑨	A - 1100, ①, ⑦	乙丙橡胶, 氯丁橡胶, 丁腈橡胶, 聚氨酯, 环 氧, 酚醛, 尼龙, 聚酯, 聚烯烃
11	苯 胺 甲 基 三 乙 氧 基硅烷	$\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	南大 - 42⑥		RTV 硅橡胶, 聚氨酯, 环氧, 酚醛, 尼龙
12	苯 胺 甲 基 三 甲 氧 基硅烷		南大 - 43⑥		
13	γ- 乙二 胺 基 三 乙 氧基硅烷	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	B202⑤		
14	乙 二 胺 甲 基 三 乙 氧基硅烷	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	南大 - 24		
15	γ - ( 乙 二 胺 基 ) 丙 基 三 甲 氧基硅烷	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	KH792①, ⑦	A - 1120 ① Finish GF9.91 ② KBM603 ③ Z6020⑥	酚醛, 三聚氰胺, 尼 龙, 聚碳酸酯
16	N - β - ( 氨 乙 基 ) - γ 氨 丙 基 二 甲 氧 基硅烷	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{—Si}(\text{OCH}_3)_2$   CH <sub>3</sub>		KBM602③	环氧, 酚醛
17	α - ( 已 二 胺 ) 甲 基 三 乙 氧 基硅烷	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{NHCH}_2(\text{SiOC}_2\text{H}_5)_3$	APM⑫		酚醛, 三聚氰胺, 尼龙, 聚碳酸酯
18	二 乙 烯 三 胺 基 丙 基 三 甲 氧 基硅烷	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	B201⑤	A - 5162	

序号	化学名称	结 构 式	国内商 品名 <sup>a</sup>	国外商 品名 <sup>b</sup>	适用的聚合物体系
19	γ - ( 多 亚 乙 基 氨 基 ) 丙 基 三 甲 氧 基 硅 烷	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$		sh - 6050⑥	酚醛，三聚氰胺，尼 龙，聚碳酸酯
20	γ - 脲基 丙 基 三 乙 氧 基 硅 烷	$\text{H}_2\text{NCNHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		A - 1160①	
21	N, N - 双 ( β - 羟 乙 基 ) - γ - 胺 基 丙 基 三 乙 氧 基 硅 烷	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	702 处理剂 ②	A - 1111 Y - 2967	
22	γ - 脒基硫 代 丙 基 三 羟 基 硅 烷	$\text{N}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})=\text{S}-\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}(\text{OH})_3$		QZ - 8 - 5456 ⑤, ⑥	
23	γ - ( 2, 3 - 环 氧 丙 氧 基 ) 丙 基 三 甲 氧 基 硅 烷	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6(\text{OCH}_3)_3$	KH560, ①, ⑬	A - 187 ① FinishGF81 ② KBM403 ③ SH6040 ③, ⑤	氯醚橡胶，聚酯，环 氧，酚醛，三聚氰胺， 聚碳酸酯，尼龙，聚苯 乙烯，聚丙烯
24	β - ( 3, 4 - 环 氧 环 己 基 ) 乙 基 三 甲 氧 基 硅 烷			A - 186①, ⑦ KBM303③	同上
25	硫 醇 基 乙 基 三 乙 氧 基 硅 烷	$\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		A - 1893	聚硫橡胶，乙丙橡胶， 丁苯橡胶，丁腈橡胶， 氯丁橡胶，聚氨酯， 聚苯乙烯，大部分热 固性树脂
26	γ - 硫醇 基 丙 基 三 乙 氧 基 硅 烷	$\text{HSC}_3\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	KH580②		

续表

序号	化学名称	结 构 式	国内商 品名 <sup>a</sup>	国外商 品名 <sup>b</sup>	适用的聚合物体系
27	γ - 硫醇 基 丙 基 三 甲 氧 基 硅 烷	$\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	KH590 <sup>②</sup> , ③, ⑦	A - 189 <sup>①</sup> , FinishGF - 70 ②, KBM803 <sup>③</sup> , Z6062 <sup>⑥</sup>	聚氨酯, 胶粘剂
28	γ - 氯丙 基 三 乙 氧 基 硅 烷	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	~ ②	Si230	
29	γ - 氯丙 基 三 甲 氧 基 硅 烷	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$		A - 143 <sup>①</sup> , ⑦ SH6076 ⑥	
30	异 硫 氰 基 丙 基 三 乙 氧 基 硅 烷	$\text{CNSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	KH408		
31	甲 基 三 甲 氧 基 硅 烷	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	~ ①	A - 163 <sup>①</sup>	玻纤、SiO <sub>2</sub> 的偶联剂
32	戊 基 三 甲 氧 基 硅 烷	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$		Y2815	尼龙, 聚苯乙烯, 聚丙烯腈
33	甲 基 三 乙 酰 氧 基 硅 烷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{C})_3\text{SiCH}_3 \end{array}$	~ ①		硅橡胶 (胶粘剂)
34	含 甲 基 丙 烯 基 团 的 阳 离 子 硅 烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ $(\text{H}_3\text{CO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	Z - 6031	Z - 6031	多适用热固性树脂 - 玻纤, 多适用热塑性树 脂 - 玻纤
35	盐酸, N - ( N' - 乙 烯 氧 基 氨 甲 基 ), γ - 三 甲 氧 基 硅 烷 基 丙 基 胺	$\text{CH}_2=\text{CHONHCH}_2\text{NH}$ $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{HCl}$	X2 - 8 - 5059	X2 - 8 - 5059	适用热固性树脂 - 玻 纤, 多适用热塑性树 脂 - 玻纤

续表

序号	化学名称	结 构 式	国内商 品名 <sup>a</sup>	国外商 品名 <sup>b</sup>	适用的聚合物体系
36	盐酸 - N - - ( N' - 乙 烯氧基氨乙 基), γ - 三 甲氧基硅烷 基丙基胺	$\text{CH}_2=\text{CHONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{HCl}$	X2 - 8 - 5069	X2 - 8 - 5069	热塑性树脂 - 玻纤
37	盐酸·N - ( N' - 3 - 乙 烯苄基氨乙 基), γ - 三 甲氧基硅烷 基丙基胺	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ $(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{HCl}$		QZ - 8 - 5069⑥	
38	乙 烯 基 三 叔 丁 基 过 氧 化 硅 烷 ( VIPS )	$\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]_3$	~ ①, Y - 4310⑥	A—1010①	各种聚合物 ( 橡胶与 塑料 ) 与金属或某些无 机物的偶合粘接, 聚合 物 - 聚合物的偶合粘接
39	丙 烯 基 三 叔 丁 基 过 氧 化 硅 烷	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}[\text{O}-\text{O}(\text{CH}_3)_3]_3$	~ ⑥		
40	甲 基 三 叔 丁 基 过 氧 化 硅 烷 ( MTPS )	$\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$	~ 1, ⑥ 12—1⑭		硅氟橡胶, 乙丙橡胶 与金属或织物的偶合粘 接
41	双 ( 3 - 三 乙 氧 基 甲 硅 烷 基 丙 基 ) 四 硫化物	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6[\text{S}-\text{S}]_2$	KH845 - 4 ⑦ Si - 69②, ⑪	Si - 69 X - 50A⑧	多功能硅烷偶联剂

a. ~ 表示商品名与化学名称相同。商品名后加圆圈的数字, 表示生产厂家, 它们是: ①哈尔滨化工研究所; ②辽宁盖县化工厂; ③中国科学院北京化学研究所; ④天津试剂一厂; ⑤山东化工厂; ⑥南京大学; ⑦南京曙光化工厂; ⑧南京化学试剂厂; ⑨南京战斗化工厂; ⑩江苏秣陵化工厂; ⑪南京前卫公司; ⑫上海橡胶制品研究所; ⑬上海耀华玻璃厂; ⑭西北橡胶工业研究所。

b. 国外生产厂家是: ①美国 Union CarbideCo; ②西德 Wacker Chemie; ③日本信越化学公司; ④美国 Dow Chem.Co; ⑤日本トーメレ.ミリコン; ⑥美国 DowCorning; ⑦日本コニカー; ⑧西德 Degussa。

表 5-6-2 钛酸酯偶联剂一览表

类别	化学名称	化学结构	牌 号	
			化学所	国 外
单 烷 氧 型	异丙基三（硬脂酰基）钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left[ \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \right]_3$	KHT-101	TTS
	异丙基三（羟基十八碳烯-9-酰基）钛酸酯	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{OTi}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3$	KHT-102	TTR-27
	异丙基三（十二烷基苯磺酰基）钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left[ \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3 \right]_3$	KHT-103	TTBS-9S KR-9S
	异丙基三（甲基丙烯酰基）钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left[ \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \right]_3$	KHT-104	TTM-335
	异丙基三〔N-β-（氨基乙基）-β-氨基氧基〕钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left[ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \right]_3$	KHT-105	KR-44
	异丙基二甲基丙烯酰基二异辛基焦磷酸基钛酸酯	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{OTi}(\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2 \left( \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{OC}_8\text{H}_{17} \right)$	KHT-106	
	异丙基三（异辛酰基）钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left[ \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}-\text{C}_4\text{H}_9 \right]_3$	KHT-107	

续表

类别	化学名称	化学结构	牌 号	
			化学所	国 外
单 烷 氧 型	异丙基三 (癸酰基)钛酸 酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\right]_3$	KHT-108	
磷 酸 酯 型	异丙基三 (二异辛基焦磷 酰基)钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{OH}\right]_3$	KHT-201	TTOPP-38/ KR-38S
	异丙基三 (二异辛基磷酰 基)钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})_2\right]_3$	KHT-202	TTOP-12
	二乙酰基二 (二异辛基焦磷 酰基)钛酸酯	$(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O})_2-\text{Ti}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{OH}\right]_2$	KHT-203	
	二(二异辛 基焦磷酰基) 甲基羟乙酸钛 酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{OH}\right]_2$	KHT-301	KR-138S
螯 合 型	二(二异辛 基磷酰基)钛 酸乙二酯	$\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{O}}{\text{O}}-\text{Ti}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})-\text{OH}\right]_2$	KHT-302	ETDOP-212 KR-238S
	二(二异辛 基磷酰基)甲 基羟乙酸钛酸 酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{i-OC}_8\text{H}_{17})_2\right]_2$	KHT-303	GTDOP-112

续表

类别	化学名称	化学结构	牌 号	
			化学所	国 外
螯合型	二（二异辛基焦磷酰基）钛酸二乙胺二乙酯		KHT - 304	
	二（甲基丙烯酰基）甲基羟乙酸钛酸酯		KHT - 305	
	二（顺式十八碳烯-9-酰基）钛酸乙二酯		KHT - 306	

表 5－6－3 钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂的比较

	钛 酸 酯	硅 烷
①对树脂的适用性	热固性和热塑性树脂	只适用于热固性树脂
②对无机填料的适用性	适用范围广	适用范围有限
③性能上的主要特征	不增加强度 赋予挠曲性	增加强度 赋予刚性
④其他	主要在加工工艺性能方面发挥作用	优、缺点很明显

第二节 偶联剂的合成

本节重点介绍有机硅烷偶联剂及钛酸酯系偶联剂的合成方法。

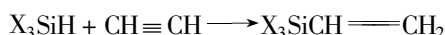
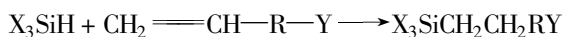
一、硅烷偶联剂的合成

硅烷的“偶联作用”机理决定于 X<sub>3</sub>SiY 结构中的有机官能团 Y 和可水解基团 X 之间的稳定联接。有机官能团 Y 的选择，要求做到对聚合物呈现反应性或相容性，而



可水解基团 X 仅仅是生成硅醇基过程中的中间体, 借以对无机物表面形成粘接键。因此硅烷偶联剂的合成, 关键在于在硅原子上有选择的引入 X 及 Y 两类基团。由第一节可知, 一般情况下, 易水解基团一般可为甲氧基、乙氧基及卤基等; 有机官能团一般为乙烯基、胺基、硫醇基、环氧基等。本节分别讨论这些基团的引入方法。

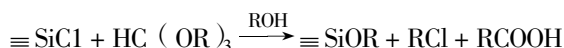
用于合成偶联剂的硅烷一般均为市售的简单硅烷化合物。硅的氢化物对取代烯烃及乙炔的加成是最重要的实验室制备方法和工业化生产方法:



只要把上述试剂放在一起加热, 就可能在液相或气相中发生加成反应。如在过氧化物、叔胺或铂盐催化剂存在下效果更佳。硅烷分子  $X_3SiRY$  中的两个端基都可能参加化学反应, 而且它们既可能单独参加各自的反应, 也可能同时起反应。通过对反应条件的适当控制, 可以在不改变 Y 基团的前提下取代 X 基团, 或者在保留 X 基团的情况下, 使 Y 基团改性。

## 1. 硅原子上可水解基团的引入

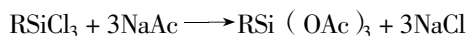
(1) 烷氧基 这类基团是硅烷偶联剂应用最多的一种。烷氧基硅烷通常是通过氯硅烷的烷氧基化反应而制备的。这个反应很容易发生, 无需催化剂, 但是要求能有效的除去反应中放出的氯化氢。工业生产中最好采用无水氯化氢的排放和回收措施。实验室制备时, 可采用诸如叔胺或醇钠之类的氯化氢吸收剂。一种简单的实现完全烷氧基化的方法是, 在乙醇存在的条件下将氯硅烷与适当的原甲酸酯一起共热。



除去 1mol 的氯化物要消耗 1mol 的原甲酸酯。

为了在中性条件下能有效地进行  $RSi(OR)_3$  的烷氧基互换反应, 可以选择无机酸、路易斯酸或强碱作催化剂; 但反应条件必须适合于硅原子上的有机官能团。例如当碱催化剂存在时缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷可能会醇解, 然而如果想保留环氧基团, 很显然不能选择酸作催化剂, 这是必须注意的。

(2) 乙酰氧基 在无水溶剂中, 氯硅烷与乙酸钠反应, 生成乙酰氧基硅烷。



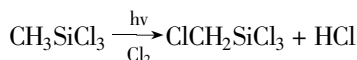
氯硅烷与乙酸酐一起共热并除去挥发性的乙酰氯, 可避免生成盐的沉淀。



含乙酰氧基的可水解官能团还未见于国内开发的偶联剂品种之中。

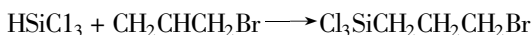
## 2. 硅原子上有机官能团的引入

(1) 卤代烷基 氯两基三甲基硅烷有商品面市。氯甲基三氯硅烷可采用光照氯化方法通过甲基三氯硅烷制备



为了避免生成聚氯甲基硅烷, 可采用循环法。

把三氯硅烷加到烯丙基溴中便可以制备 3-溴丙基硅烷。



以三氯硅烷与乙烯基氯苄的双键加成，可以制得高活性的含氯官能团硅烷。

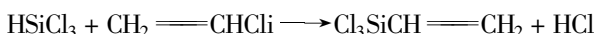


而碘烷基硅烷最好用氯烷基硅烷与 NaI 的互换反应制备：

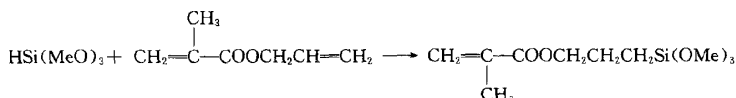


在复合材料的生产温度下含卤代烷基的硅烷能与树脂发生反应，可作为偶联剂使用。例如，氯丙烷基硅烷对于聚苯乙烯（极少量  $\text{FeCl}_3$  存在）或高温固化的环氧树脂都是有效的偶联剂。但由于它很易与氨或胺反应，生成胺基官能团硅烷，与硫化氢反应生成含硫基硅烷，或发生取代反应及裂解反应生成异腈酸酯等反应性基团，因此卤代烷基硅烷一般作为合成偶联剂的重要中间体而广泛应用。

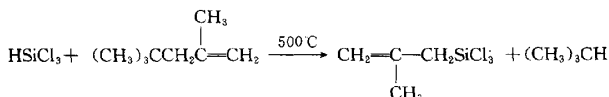
(2) 不饱和烷基 乙烯基三氯硅烷是通过三氯硅烷对乙炔的单分子加成而制备的。这一反应中要采用过量的乙炔，尽量减少双分子加成反应的发生。高温条件下，三氯硅烷也会与烯丙基氯或乙烯基氯反应，生成不饱和硅烷。



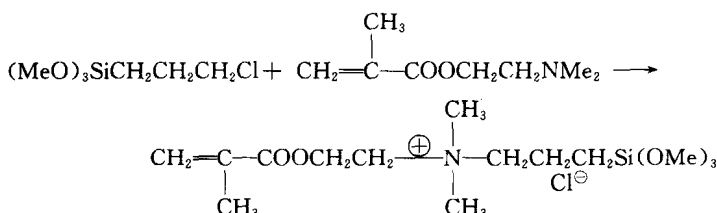
硅烷会优先与诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等不饱和酸的烯丙酯中的烯丙基发生加成反应，其中最重要的是由甲基丙烯酸烯丙酯制得的硅烷。这是硅烷偶联剂一重要品种，商品号为 A-174。

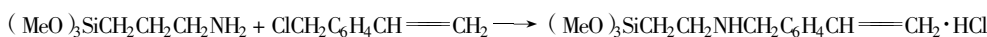


三氯硅烷与商品级异丁烯二聚体（3，5，5-三甲基-1-戊烯）在高温下反应可制得高收率的甲基烯两基三氯硅烷。

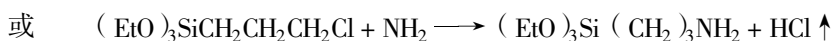
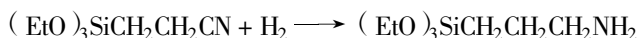


不饱和硅烷主要用作偶联剂，但也可以用作制造化工产品的中间体。乙烯基官能团硅烷作为工业用不饱和聚酯的偶联剂，通常被甲基丙烯酸酯官能团硅烷所取代，但它仍广泛地应用于含填料的聚乙烯中，它能改善电缆包覆层的电绝缘性能。由乙烯苄基氯制得的阳离子型苯乙烯官能团硅烷，其独特之处是它对几乎所有的热固性树脂和热塑性树脂都是有效的偶联剂。合成方法如下：

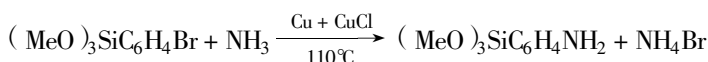




(3) 胺烷基 商品牌号为 A-1100 的氨丙基三烷氧基硅烷可由三烷氧基硅烷与烯丙胺的加成反应制备。由于烯丙胺的毒性很大, 因此制取这种硅烷的比较方便的方法是对氧乙基硅烷加氢或借助于氯丙基三甲氧基硅烷与氨或胺反应。

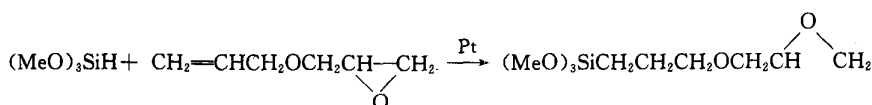


氨苯基三甲氧基硅烷是在 CuCl 催化剂及 Cu 的存在下, 通过溴苯基三甲氧基硅烷与过量的氨反应制备。



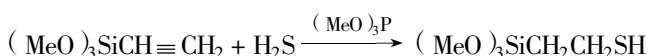
氨基官能团硅烷可以用作几乎所有缩合型热固性聚合物(诸如环氧、酚醛、密胺、呋喃异氰酸酯等树脂)的偶联剂, 但却不适合于不饱和和聚酯树脂。至于芳香烃和脂肪烃含氨基的硅烷, 虽然前者有更好的热稳定性, 但作为耐高温偶联剂并无多大的优越性。

(4) 环氧基 这类有机基团可通过硅烷与不饱和环氧化物的加成反应或与含双键的不饱和硅烷的环氧化反应来制备。例如, 商品牌号为 A-187 的  $\gamma$ -(2, 3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷和丙烯氧基环氧丙烷反应制备。

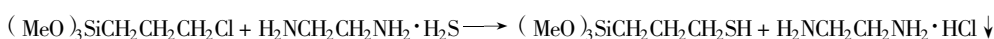


(5) 巯基 巯基官能团硅烷是乙烯基聚合中方便的链增长调节剂, 并能通过链转移反应在每一个聚合物分子中引入三甲氧基硅烷官能团。含巯基官能团的硅烷偶联剂可用作处理颗粒状无机物料的偶联剂, 借以使这类物料升级成为硫化胶中的补强填料, 亦可实现热塑性塑料对玻璃的粘合。

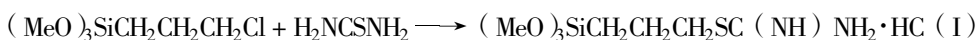
巯基官能团硅烷可以通过不饱和硅烷或氯烷基硅烷来制备。例如在紫外光辐照下, 借助于亚磷酸三甲酯的促进作用使硫化氢与不饱和三甲氧基硅烷反应, 可制备硫烷基三甲氧基硅烷, 方程式为:



硫烷基硅烷可由氯烷基硅烷和硫化氢的铵盐制得, 采用硫化氢的乙二胺盐作为反应试剂, 制得产物可通过液层分离制备。

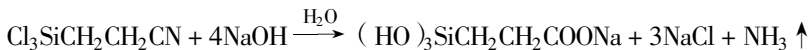


此外, 氯烷基硅烷很易与硫脲反应生成异硫脲盐。这种盐受氨作用分解后, 生成硫烷基硅烷, 而且没有二烷基硫化物之类的副产物生成。



一般含巯基的偶联剂大多用于橡胶的增强。

(6) 羧基 含羧基官能团的有机硅酸酯是环氧树脂优良的偶联剂。使含有腈基或酯基官能团的硅烷皂化是制备含羧基官能团有机硅烷酸的最简便方法。 $\text{HSiCl}_3$  与丙烯腈进行碱催化加成可得到氰烷基硅烷:



由  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$  水解而生成的甲苯有机硅, 被碱性的过锰酸盐氧化, 即可得到可溶性的硅酸羧苯酯。经过过滤, 可以把它与  $\text{MnO}_2$  分离开来, 酸化滤出液即得到固态的羧苯基硅氧烷醇低聚物, 它在丙酮/水中能形成稳定的溶液。

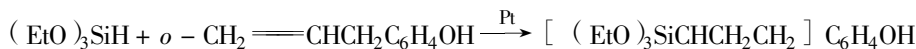


有机硅酸羧苯酯具有极佳的热稳定性, 可用于聚苯并咪唑复合材料中, 但不适用于聚酰亚胺中。

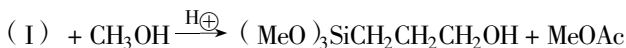
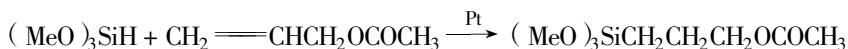
(7) 羟基 在铂催化剂存在下, 硅烷对不饱和醇直接加成, 其生成物较复杂。



但对不饱和仲醇或苯酚的加成, 反应比较容易进行, 并生成含有双键的加成产物。



硅烷对烯丙酯的加成物可能醇化成羧丙基硅烷。



通过以上的合成步骤即可制备含有不同基团的硅烷偶联剂。

## 二、钛酸酯偶联剂的合成

按化学结构分类, 钛酸酯可分为四种类型: 即单烷氧基型, 单烷氧基焦磷酸酯型, 螯合型, 配位型。钛酸酯偶联剂的合成方法一般分为两步; 第一步四烷基钛酸酯的合成, 四烷基钛酸酯有多种合成方法, 其中最常用的是直接法, 即由四氯化钛和相应的醇直接反应而合成; 第二步为成品偶联剂的合成, 由四烷基钛酸酯进一步和不同的脂肪酸反应, 即可得到不同类型的钛酸酯偶联剂。

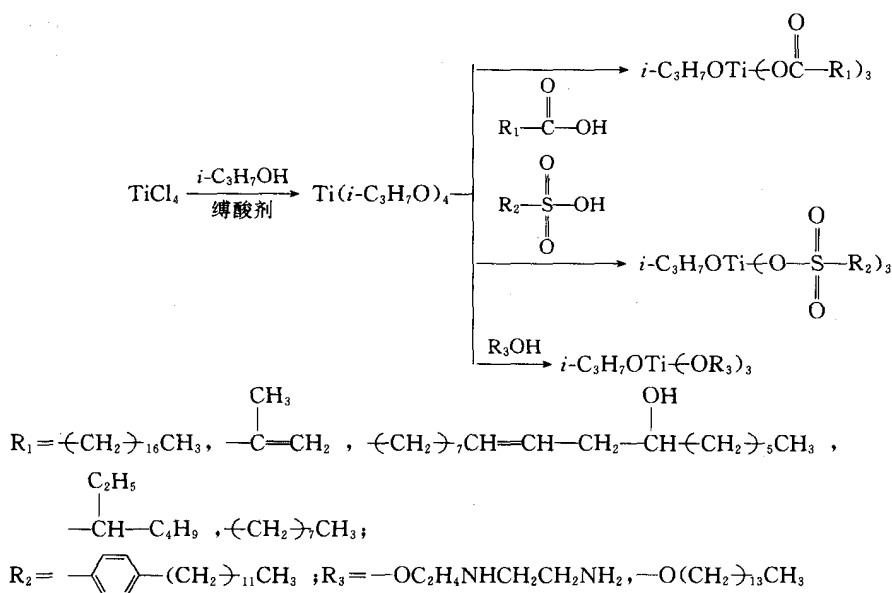
美国、英国、前苏联及日本等国在钛偶联剂的制备方法上大同小异, 只是第一步在使用溶剂及通入气体的种类及时间上各有不同, 总收率一般在 80% ~ 85%。我国生产厂家参照国外工艺, 方法大致相同, 还提出了钛酸酯偶联剂一步法合成新工艺, 改造了传统的二步法, 具有工艺简单、产品纯度高、性能好的特点。

下面分别对各类偶联剂的合成举例说明。

### 1. 单烷氧基钛酸酯的合成

这类钛酸酯通过四氯化钛的醇解反应, 再与长碳键的羧酸、磺酸、磷酸酯、醇和

醇胶的交换反应制得。其反应式为：

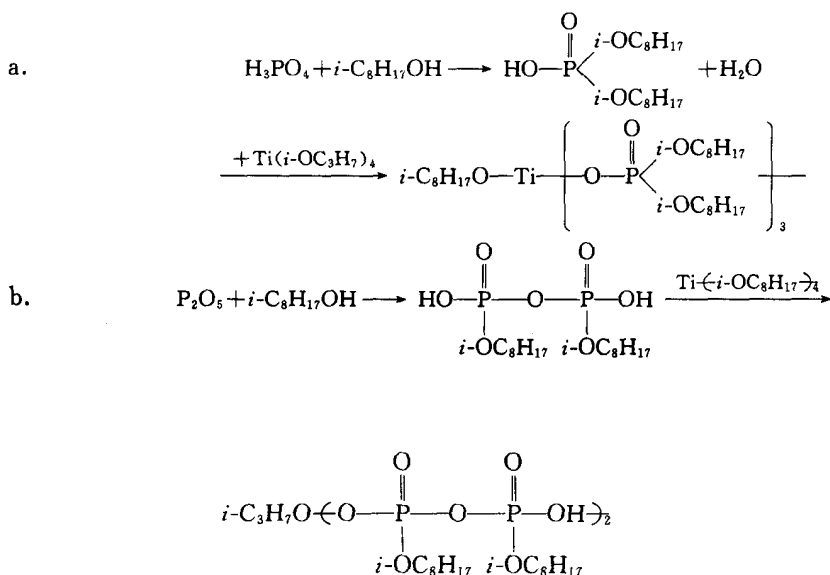


这类反应容易发生，尤其是与有机酸的反应更容易进行，一般在 80 ~ 90℃，无溶剂存在下，经反应半小时就可完成。例如 KHT-103 的制备。

将十二烷基基本磺酸 19.6g 置于 100ml 装有搅拌、冷凝器和干燥管的三口瓶中，在室温滴加钛酸异丙酯 5.7g (10.02mol)。反应放热，瓶壁逐渐有异丙醇回流液产生。滴加完毕后，瓶内温度上升到 87℃，加热保持 90℃ 反应半小时，减压抽净异丙醇，得棕色粘稠液 21.4g，产率 99%。

## 2. 磷酸酯型钛酸的合成

其反应一般通过两步完成：

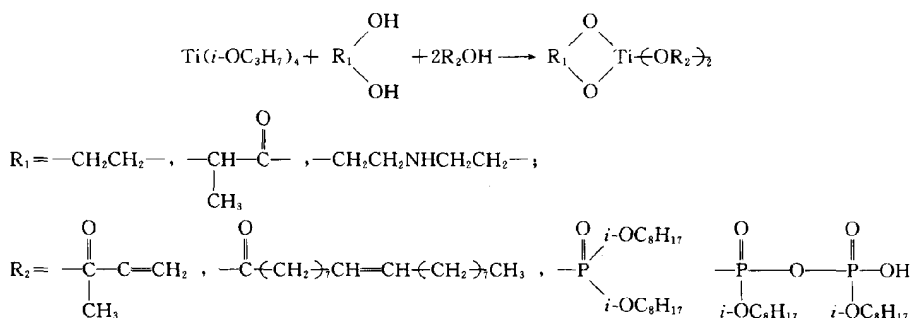


在第一步反应中，磷酸与醇的反应是可逆的，通常反应很慢，而且反应进行到一定时间后，反应物与生成物便达到平衡。为了加快反应速度，提高生成物的产量，可选用硫酸作催化剂并增大醇的用量，在此条件下可采用分水器，尽可能把反应生成的水分出并促进反应完全。焦磷酸酯的合成按 Moor 法完成。它与制备磷酸酯相比，反应较易发生，而且没有副产物生成。例如 TTOPP-38（或 KR-385）的合成。

称取钛酸异丙酯 11.4g（0.04mol）置于 100ml 装有搅拌、冷凝器和干燥管的三口瓶中，室温下滴加焦磷酸二异辛酯 45g（0.12mol）。反应微微放热，滴加完毕后，瓶内温度上升到 47℃，加热到 90℃继续反应 1h，冷凝管处的异丙醇回流液逐渐增多。减压抽净异丙醇，得淡黄色粘稠液体 51.5g，产率 98%，分解温度 260℃。

### 3. 整合型钛酸酯的合成

这类钛酸酯是通过钛酸异丙酯与羧酸或酸酯的交换反应而制得。其反应方程式如下：



在室温搅拌下，将磷酸二异辛酯 64.5g（0.2mol）的一半量滴加到钛酸异丙酯 28.4g（0.1mol）中。反应微微放热，滴毕，反应瓶内温度升到 45℃。称取乳酸 9g（0.1mol），滴加到上述反应液中，滴毕，瓶内温度略有升高，反应液呈淡黄色透明粘稠状。继续将剩余的另一半磷酸异辛酯滴加到此反应液中，并慢慢加热至 85~90℃，10mm 后瓶壁可见异丙醇回流液产生，反应物逐渐变浑浊。反应 1h 后，减压抽净异丙醇，得黄色膏状固体 74g，产率 95%，分解温度 275℃。

配位型钛酸酯偶联剂目前应用较少，其合成方法这里不作介绍。

## 第三节 偶联剂的应用

在偶联剂市场方面，以硅烷系的需求量最大。90 年代初就达 3000 余吨并可望以 20% 的年增长率增长。钛酸酯系、锆系、铝系、氨基酸系等，利用其各自特征形成了

独自的市场。硅烷系最早是用来作玻璃纤维增强塑料（GFRP）中玻璃纤维的表面处理剂，以使玻璃纤维能同树脂更好的熔融。这种用途尽管约占市场的 70%，但其市场构成比却呈相对减少之势，现在的构成比约为 30%。这是因为在玻璃纤维之后，树脂改性、胶粘剂（含密封剂）封装材料等有了较大进步，用途也向多元化发展。尤其是树脂改性方面，今后的市场潜力很大，成了该行业各公司共同追逐的目标。另一方面钛酸酯系的需求量已超过 100t，锆系也已达数十吨的规模。钛酸酯系的特征是具有高分散性和低粘度，主要是在树脂中进行磁性材料及各种填料的高填充时使用。锆系虽比钛酸酯系的价格高，但因具有不变黄，着色性好等特点，所以用于树脂的改性涂料与油墨、催化剂等方面。铝系主要用于涂料与油墨，以发挥其对炭黑分散性好的性能。最近还在各种填料方面得到应用。氨基酸系的特点在于能够改善润滑性等，主要用于磁带、小型磁盘表面与内部润滑，以提高石蜡类、树脂的耐磨特性等。本节主要针对硅烷系及钛酸酯系两大类偶联剂的应用进行讨论。

一、硅烷系偶联剂的应用

1. 硅烷偶联剂的使用方法

硅烷偶联剂的使用方法主要包括预处理法和整体掺合法。

预处理法就是先用硅烷偶联剂对无机填料进行表面处理，然后再加入到聚合物中。根据处理方式不同又可分为干式处理法和湿式处理法。干式处理是在高速搅拌机中，首先加入无机填料，在搅拌的同时将预先配制的硅烷偶联剂溶液慢慢加入，并均匀分散在填料表面进行处理。湿式处理则是在填料的制作过程中，用硅烷偶联剂处理液进行浸渍或将硅烷偶联剂添加到填料的浆液中，然后再进行干燥。无论是干式处理还是湿式处理，要使硅烷偶联剂均匀涂布在无机填料表面，都必须重视处理工序，尤其要注意搅拌和干燥条件。

在不能使用预处理的情况下，或者仅用预处理法还不够充分时，可以采用整体掺合法，即将硅烷偶联剂掺入无机填料和聚合物中，一起进行混炼。此法的优点是偶联剂的用量可以随意调整，并且一步完成配料，因此在工业上经常使用。但与预处理法相比较，若要得到同样的改性效果，整体掺合法必须使用更多的硅烷偶联剂。

2. 硅烷偶联剂的用量

由于实际使用中真正起到偶联作用的是很少的偶联剂所形成的单分子层，因此过多地添加硅烷偶联剂是不必要的。硅烷偶联剂的使用量与其种类以及填料的表面积有关，当填料面积不确定时，硅烷偶联剂的用量可以确定为填料量的 1.0% 左右。

$$\text{硅烷偶联剂的用量} = \frac{\text{填料用量 (g)} \times \text{填料表面积 (m}^2\text{/m)}}{\text{硅烷最小包覆面积 (m}^2\text{/g)}}$$

另外，当使用整体掺合法处理时，其用量也可选定为聚合物重量的 1.0%，适当增减以求出最佳用量。

3. 硅烷偶联剂的应用性能

这里，分别介绍硅烷偶联剂在不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂等方面的应用。

（1）不饱和聚酯 对于大多数通用聚酯来说，最好选择含甲基丙烯酸酯的硅烷。阳离子型乙烯基硅烷用于乙烯类树脂（丙烯酸改性的环氧树脂）能赋予最佳性能。在紫外线固化的乙烯类树脂与石英纤维的粘接中，乙烯基硅烷也是一种有效的硅烷偶联剂。

含有可聚合增塑剂的柔性聚合物可象不饱和聚酯那样处理。反应型的不饱和硅烷可用作底胶或添加剂以形成对无机物表面的耐水粘接。甲基丙烯酸酯基三甲氧基硅烷以及阳离子型苯乙烯基硅烷可用于含可聚合增塑剂的聚氯乙烯溶胶中。透明的乙烯－醋酸乙酯共聚物（EVA）或乙烯－甲基丙烯酸酯共聚物（EVA）可用少量的丙烯酸单体交联，以获得可供太阳能电池使用的透明，无蠕变的封装材料，胺与丙烯酸雨酯三甲基硅烷的混合物作底胶或添加剂时，对可交联的 EVA 与各种表示的粘接很有效。

（2）环氧树脂 环氧树脂是树脂中的一大类，为数众多的含有机官能团的硅烷对环氧树脂都相当有效。可以制定一些通则为其特定体系选择最适宜的硅烷。偶联剂的反应性至少与环氧树脂对所用的特定固化体系的反应性相当。对任何一种含缩水甘油官能团的环氧树脂来说，显然是选用缩水甘油氧丙基硅烷为宜。对于脂环族环氧化物或任何用酸酐固化的环氧树脂，建议应用脂环族硅烷。使用含伯胺基官能团的硅烷，可使室温固化的环氧树脂获得最佳性能。但这类硅烷不适合于以酸酐固化的环氧树脂，这是因为有很大一部分伯胺基官能团会消耗，而含氯树脂是一种很可靠的偶联剂。

除此之外，当环氧乙烷树脂应用于印刷线路板，结构用层压板以及胶粘剂和涂料时，均可选择适当的硅烷偶联剂以达到绝缘，改善介电常数，提高力学强度，以及防腐蝕等目的，表 5－6－4 是经硅烷处理后复合材料电性能的变化。

表 5－6－4 硅烷偶联剂对填充型复合材料电性能的影响

偶 联 剂	石英/环氧乙烷				硅酸钙/环氧乙烷			
	介电常数		损耗因子		介电常数		损耗因子	
	初始	72h 水煮	初始	72h 水煮	初始	72h 水煮	初始	72h 水煮
无	3.39	14.60	0.017	0.035	3.48	22.10	0.009	0.238
A－187	3.40	3.44	0.016	0.024	3.30	3.32	0.014	0.016
A1100	3.46	3.47	0.013	0.023	3.48	3.55	0.017	0.028

（3）酚醛树脂 硅烷偶联剂可以用来改善几乎所有含有酚醛树脂的无机复合材料的性能。含氨基官能团的硅烷与酚醛树脂粘接料一起用于玻璃纤维绝缘材料上；与间



苯二酚－甲醛胶乳浸渍液中的间苯二酚－甲醛树脂一起用于玻璃纤维轮胎帘线上；与呋喃树脂与酚醛树脂一起用作金属铸造用的砂芯的粘接料。有人亦曾建议以氨基硅烷与酚醛树脂并用，可用于油井中的砂层的固定。

硅烷偶联剂作为酚醛树脂砂芯粘接料中的添加剂突出了在一些硅烷－树脂体系中存在的问题。硅烷添加剂在室温下对树脂具有反应性，但仅放数小时后，硅烷便会失去偶联作用。为使之有效，硅烷必须以单体形式存在，这样它能在固化前迅速向填料或增强剂迁移。硅烷与树脂过早反应就降低了它的流动性，以致使少量的硅烷填加剂失去了增进粘接的效果。对填料进行预处理，可以充分利用硅烷的增进粘接的作用，但其代价要比把硅烷作为添加剂直接加入高得多。

硅烷偶联剂通常用于处理颗粒状的氧化铝和碳化硅，以提高树脂的浸润作用以及胶接砂轮的机械强度。以无机物填充的酚醛模塑材料是可以通过硅烷来提高性能的另一领域。

（4）特种底胶  有机聚合物对无机物及其他有机聚合物表面的粘接，是人们常见的材料处理方法，如热塑性橡胶对铝的粘接，含热塑料芯的金属夹层结构以及热塑性橡胶对有机物表面的粘接等，均可采用硅烷偶联剂的改性而实现。其中，有些普遍原则可供参照：

- ①底胶能与上层涂层反应或自身反应，形成强力的界面层；
- ②最终的界面层应具有粘性或刚性，并兼有足够的韧性和强度，以承受施于复合材料上的机械负荷；
- ③界面层应具有能与无机物成键的极性官能团（最好是在硅原子上）；
- ④底胶膜应对基质聚合物具有部分相容性；
- ⑤底胶膜应能耐上层涂层中的全部溶液，即它应能在界面处形成边界层；
- ⑥底胶边界应受得住上层涂层所必须经受的任何环境的影响。

表5－6－5 列出不同热塑弹性体对铝的粘接情况，可以看出，在一定条件下可大大提高剥离强度。

表 5－6－5  热塑性弹性体对铝的粘合（200℃压合）

弹性体类型	铝的剥离强度/（N/cm）			
	无底胶	树脂	硅烷	树脂＋硅烷
乙丙橡胶	1.1	12.2	12.2	24.5
三元乙丙橡胶	1.9	8.8	5.7	40.3
乙烯－醋酸乙烯酯	9.8	2.2	38.5	147.0（内聚破坏）
聚氨酯	1.1	8.8	3.5	136.4（内聚破坏）

(5) 工程塑料 硅烷偶联剂能够改善无机填料在聚合物中的分散效果和粘接性能，因此在其他聚合物的填充改性中具有广泛的用途。表 5-6-6 为几种在热塑性增强塑料中的应用效果。可以看出，通过偶联剂处理可大大提高塑料的强度。

表 5-6-6 硅烷偶联剂在热塑性增强塑料中的应用效果

塑料种类	聚苯乙烯		ABS		PMMA		聚碳酸酯	
被纤/%	40		38		43		47	
弯曲强度	强度/MPa	强度比	强度/MPa	强度比	强度/MPa	强度比	强度/MPa	强度比
无偶联剂	172	100	133	100	300	100	271	100
A-174	340	198	314	239	330	110	—	—
A-186	301	175	288	216	308	103	315	116
A-187	—	—	326	246	237	79	318	118
A-1100	211	123	202	151	438	146	360	133

实践证明，硅烷偶联剂在填充复合材料中具有较好的应用效果，这方面其他的实例还很多。如采用硅烷偶联剂对云母进行预处理，可以明显提高方母填充聚丙烯复合材料的力学性能、热性能和电性能；用硅烷偶联剂处理石英填充聚氯乙烯复合材料，也能显著增强其力学强度。

(6) 其他用途 硅烷偶联剂除用于一般用途的复合材料改性外，还可以根据其结构特性用于更广泛的领域。如用于色谱中，常以三甲基氯硅烷或其他挥发性甲硅基烷基化剂处理气-液色谱柱用的二氧化硅填料，以减少极性有机物的拖尾现象；并可用于电荷转移色谱的分离稠环或多核芳烃。含螯合官能团的硅烷可进行水溶液中离子的预富集或作为固定化的金属络合物催化剂。与表面键合的有机硅季铵氯化物有增强抗菌与灭藻的作用，可用作抗微生物剂。也可用于多肽的合成与分析以及固定化酶的研究中。同时也可用以改善液晶图像的清晰度及持久性。用硅烷偶联剂包覆快淬 NdFeB 磁粉可改善其抗氧化性，并可提高粘接 NdFeB 的磁性能和压缩强度，亦可用于对非金属矿物表示改性剂以及水泥的性能改良。随着技术的开发，其应用范围会愈来愈广泛。

二、钛酸酯系偶联剂的应用

1. 钛酸酯的使用原则

由于钛酸酯偶联剂适应的无机填料非常广泛，特别是对硅烷偶联剂不能有效处理

的碳酸钙、滑石粉等廉价的非硅系填料有明显的作用而具有较高的使用价值，一般为获得最大的偶联效果，应遵循如下原则：

- ①不要另外再添加表面活性剂，因为它会干扰钛酸酯在填料表面上的反应；
- ②氧化锌和硬脂酸具有某种程度的表面活性剂作用，故应在钛酸酯处理过的填料、聚合物以及增塑剂充分混合后再添加它们；
- ③大多数钛酸酯具有酯基转移反应活性，所以会不同程度地与酯类或聚酯类增塑剂反应，因此酯类增塑剂一般在混炼后再掺加；
- ④钛酸酯及硅烷并用，有时会产生加和增效作用；
- ⑤用螯合型钛酸酯处理已浸渍过硅烷的玻璃纤维，可以产生双层护套的作用；
- ⑥单烷氧基钛酸酯用于经干燥和锻烧处理过的无机填料，效果最好；
- ⑦空气潮气（0.1% ~ 3%）的存在，能形成极佳的反应位置，而不会产生有害的影响，如像  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  中的结晶小，对偶联剂也是有用的反应位置。

## 2. 酞酸酯的使用方法

用酞酸酯处理填料的方法有如下几种。

（1）干法 也称直接加料法。即将树脂、填料、偶联剂及溶剂与助溶剂按一定比例混合均匀后再加入其他助剂，然后再混匀。这种方法具有经济性、灵活性以及方法简单等特点。

（2）预处理法 分为溶剂浆液处理法和水相浆料处理法两种。前者是把钛酸酯溶解在溶剂中，再与无机填料接触，然后蒸去溶剂即得预处理的填料。如按量先将填料烘干，然后滴加用惰性无水的增塑剂或溶剂稀释的偶联剂，搅拌分散均匀，在高速混合机中于  $90 \sim 100^\circ\text{C}$  搅拌 15min，从而形成高分子有机膜。后者是采用均化器或乳化剂，把偶联剂强制乳化在水中，或者先让钛酸酯与胺反应，使之生成水溶性盐后，再溶于水，用以处理填料。预处理一般宜由填料生产厂进行。这种处理方法的好处是，填料和偶联剂单独处理可以保证最大的偶联效果；处理好的无机物被偶联剂所包覆，空气中水分对它的侵袭得到有效屏蔽，故无机填料性能稳定。

## 3. 钛酸酯偶联剂的用量

关于使用量，目前国内外仍处于经验或半经验状态，以无机填料为基础，一般为 0.5% ~ 2.5% 的偶联剂即可满足应用要求，但适宜的用量要根据填料的种类、粒度、使用聚合物的性质、制品的最终用途等作出选择。实践中，可通过多种实验考察性能改善程度来确定。

## 4. 钛酸酯偶联剂的应用性能

使用钛酸酯类偶联剂的目的是提高复合材料加工时填料的分散性，填料的高填充，提高流动性，降低粘度，改善延伸率和耐冲击性，以改善对金属的粘着性等；此外，提高涂料的分散性，改进涂料的耐腐蚀性，提高复合材料的耐燃性等也是应用的重要范围。为了充分发挥钛酸酯偶联剂的效果，应根据所用树脂和填充料的种类选择适应的偶联剂品种。下面分别举例说明。

(1) 聚乙烯 采用钛酸酯偶联剂处理碳酸钙填料，可以克服在填充过量时聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂流动性降低、加工困难等缺点。以低密度聚乙烯为例，如图 5-6-3 所示，可以看出，改性后其抗张强度及伸长率均有明显的改善。采用钛酸酯处理高密度聚乙烯—重质碳酸钙体系，可使其流动性比通常采用硬脂酸表面处理剂处理所得的流动性大许多。

(2) 聚氯乙烯 对于硬质聚氯乙烯，通过钛酸酯处理后可改进其加工工艺及强度。表 5-6-7 是一组实验对比数据，可以看出，当加入偶联剂后，强度等各项指标均可提高或保持一定水平。但对于软质聚氯乙烯，由于其间加入了增塑剂，因此使用偶联剂一般较难奏效。对于聚氯乙烯糊，钛酸酯的效果不仅在于可降低其粘度，而且可以保持配合料的粘度不变；同时还具有发泡体的微孔细小均匀的效果。

(3) 环氧树脂 对于以环氧树脂为代表的热固性树脂，采用钛酸酯也能收到降低配合料的粘度、实现高填充化的效果。而且钛酸酯对环氧树脂的固化不仅没延迟作用，反而能降低其固化时可能达到的最高放热温度，对提高成型品的尺寸稳定性有利。

(4) 聚氨酯树脂 有报告提到，钛酸酯偶联剂对于聚氨酯的补强型反应性注压成型 (R-RIM) 有效。钛酸酯是异氰酸酯与聚醚型聚醇反应的有效催化剂。其活性与钛酸酯的化学结构有关，一般活性顺序为：氨基烷氧基 > 配位型 > 酰基型 > 焦磷酸酯 ≈ 正磷酸酯。若要在一般情况下进一步增加填充剂用量，就必须使用偶联剂，它可以使配合料的粘度降低 15% ~ 25%。

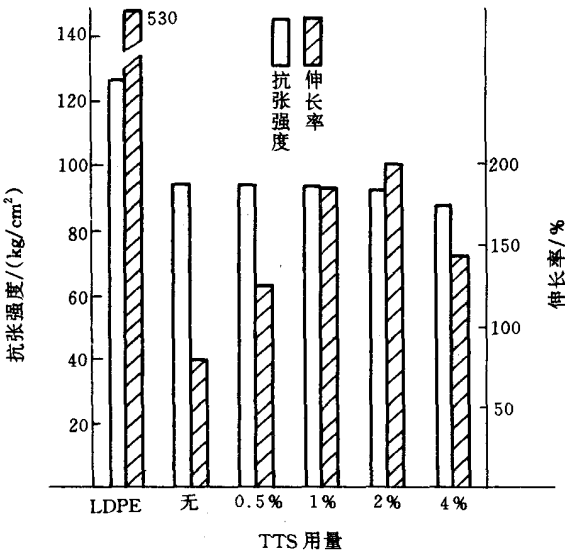


图 5-6-3 钛酸酯在 LDPE—CaCO<sub>3</sub>  
(轻质)体系中的效果

(5) 橡胶 目前工业发达国家，大部分橡胶用无机填料都经过表面处理。用钛酸

酯处理无机填料，如碳酸钙等，不仅可以提高橡胶的力学性能，而且使胶料混炼及压出容易，出片光滑并可节约能源。白炭黑填充的丁腈胶体系，使用钛偶联剂可使其扯断强度提高近 30%，伸长率增加 15%。

表 5－6－7  钛偶联剂在硬质聚氯乙烯 CaCO<sub>3</sub> 体系中效果

	拉伸强度/（N/m）	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/（kJ/m <sup>2</sup> ）
空白	249.2	661.7	7.8
加钛偶联剂	403.9	742.2	7.7

碳酸钙作为白色填充料，具有易混、柔软、利于压延等特点，是橡胶行业广泛应用的无机填料，如果用钛酸酯对其进行表面改性处理并用于胶料中，就可发挥较好的补强作用，其效果可与沉淀白炭黑及通用炭黑相当，但价格只有它们的 1/3。如在热塑性橡胶中借助 TTS 偶联剂就可以填充高达 50 重量份的碳酸钙，并使抗张强度提高 1/3，定伸强度、伸长和永久变型保持不变。

此外，在一些特种胶中，如氟橡胶，聚硫胶以及硅橡胶中，钛酸酯偶联剂可改进其某些性能。

（6）涂料  偶联剂在涂料中可以改进许多性能，如有效地促进颜料的分散，降低醇酸树脂、密胺树脂之类涂料的烘烤温度，改变涂料的触变性，减少溶剂量或实现粉末涂敷，改进水基涂料的密着性、耐腐蚀性，防止沉降，缩短研磨时间，改善制品和漆膜的性能等。

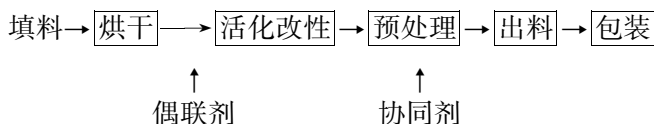
（7）其他应用领域  近期的日本特许公报应用实例可汇总如下：

- 磁性材料  粘接磁石，复印机辊，小型马达，磁性记录，发送体，带，磁盘；
  - 导电材料  解调器接口，电火花检测器对应的涂料及制品，导电油墨，导电静电复合材料；
  - 阻燃材料  阻燃剂均一分散，低发烟复合材，电线，建材；
  - 金属材料  夹层材，减振，防音，提高粘接性，可进行复杂加工；
  - 颜    料  对涂料、油墨，可使分散性粘着性提高，粘度下降并防止沉降；
  - 其    他  各种功能材料的高填充，可提高可搅性、加工性和耐冲击性。
- 可以看出，钛酸酯偶联剂已渗透到电子、汽车、建材、磁性材料等重要的工业领域及部门，随着其研究和开发工作的深入，将在应用领域取得更广泛的进展。

三、其他偶联剂的应用

1. 铝酸酯偶联剂

铝酸酯偶联剂对填料的改性一般采用预处理法。其工艺路线如下：



填料先在预热到 110℃ ~ 130℃ 的高速捏合机中搅拌，敞口烘干 10min，分两次加入计量的偶联剂，每次间隔 3 ~ 4min，再加入少量硬脂酸等协同剂，搅拌 3 ~ 4min 后出料即可。

经上述的制成品可直接用于 PVC 和橡胶制品的生产, 亦可制成母粒用于 PE、PP、ABS 和 PS 等以粒状树脂为原料制品的生产, 如用在 PVC 微孔泡沫拖鞋中, 可使  $\text{CaCO}_3$  的填充是由 20 份增加至 50 份, 不影响综合性能, 且产品外观良好, 泡沫结构细密均匀, 制品成本明显降低。将 30% ~ 50% 的 PEP 改性母粒作填充料生产的 PP 打包带外观花纹清晰, 手感好, 不起毛, 纵向不劈裂。并在其他领域具有较好的使用效果。

用它处理的活性碳酸钙广泛适用于聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氨酯等填充塑料中，降低制品的成本，且填充量大。

## 2. 硼化合物

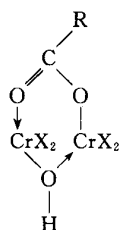
硼化物偶联剂除用于塑料等复合材料的增强外,还可用于丁羟推进剂的性能改造中。其研究表明,硼化物偶联剂对推进剂的工艺性能没有不良影响,含有它的推进剂药浆,起始粘度低,适用期长,可满足大型发动机装药的要求,因此,硼化物作为固体推进剂的偶联剂具有广阔前景。

### 3. 氨基酸表面处理剂

*N*-月桂酰赖氨酸及 *N*-十二烷基天冬氨酸- $\beta$ -月桂醇酯均为白色结晶粉末, 不溶于一般溶剂中, 它们的偶联效果与钛系几乎完全相同。前者为非常滑润的板状结晶, 可作为固体润滑剂, 也可用于化妆品中; 后者对工程塑料具有润滑剂作用, 最近又在汽车领域和树脂改性、陶瓷烧结助剂等应用领域得到推广。

#### 4. 有机铬偶联剂

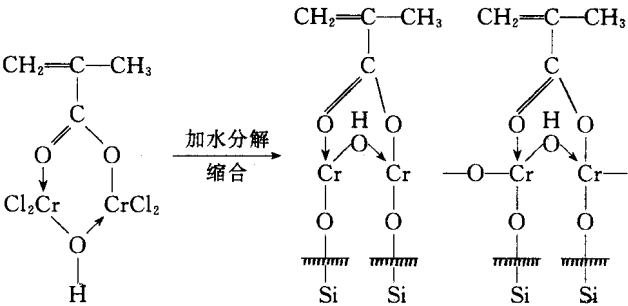
即络合物偶联剂，系由不饱和有机酸与三价铬原子形成的配位型金属络合物。通式可表示为：



X=无机酸根,  $\text{NO}_3$ , Cl 等, R=烷基

有机铬偶联剂虽开发较早,使用历史长,合成与应用技术比较成熟,成本低,但由于品种单调,故不及硅烷和酞酸酯应用广泛,常见品种如表 5-6-8 所示。

其偶联机理为:



## 一、填料的润湿性

众所周知，反映体系亲和性好坏首先是其界面的润湿性如何，一般要通过静态测定（铈剂法也叫液滴形状法）和动态测定（渗透速度法）进行评议。静态测定法需先对填料进行必要的处理，然后取试料 0.1 ~ 0.2g，用铈剂成型器压成直径为 1cm 的铈剂，然后在其表面滴下溶剂 2.5 $\mu$ l，于 23℃ 下 0.25 ~ 30s 的速度拍下液滴的形状，再由  $\tan\theta = 2h/d$ （ $h$  为液滴的高度， $d$  为液滴的直径）求得接触角  $\theta$ 。

## 二、填料的分散性

把试料 0.5g 放在试管中，加入分散溶剂至 10ml，搅拌并振荡 30s 之后静置，观察其沉降体积的变化。还可通过显微镜观察其悬浊液的分散状态，观察在 25℃ 下进行。

上述分析方法认为，接触角小的填料表面润滑性好，填料的分散性好，则其粘度低。偶联剂的品种不同，效果也不相同，从而改性效果也不同。

另外，可通过红外光谱、DSC、DTA 等手段测定偶联剂与填料的结合情况，并通过填充塑料混炼制样，测定其拉伸强度、伸长率、冲击强度、热变形温度、硬度及熔体流动速率等来判断偶联体系的性能。

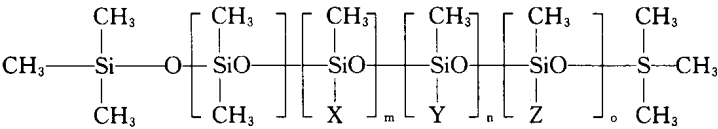
# 第五节 偶联剂的开发现状及发展趋势

我国对偶联剂的研究起步较晚，但硅烷类是开发最早、品种最多、应用较广的一类。经过 20 余年的发展，已能批量生产 20 余种硅烷偶联剂，当前使用的大都是基本的硅烷产品，且规模不大，成本昂贵。近年来，我国对偶联剂的开发应用日益活跃，生产厂家逐年增加，但品种和质量仍落后于需求。主要产品还是硅烷类和钛酸酯类。全国偶联剂生产厂大约 30 家，年产量 2000t。

随着复合材料的不断发展，对硅烷偶联剂的性能提出更高的要求，从而促使人们研制大量不同功能、适合于不同需要的新品种，最近开发的一些硅烷偶联剂在某些性能上都进行了相应的改进。其中，新开发的环氧型硅烷偶联剂间隔基链变长，并且不含醚氧结合键，因此具有优良的耐热性和耐水性。异氰酸酯型硅烷偶联剂分子内含有反应性极强的异氰酸根，可以提高树脂的粘接性能。螯合型硅烷偶联剂分子中含有  $\beta$ -酮酯结构，具有与金属配位的能力，可用于金属离子定位或定位金属触媒。而含氟硅烷则能赋予材料表面润滑性、防水性和防污性，对含氟树脂亲和力强，适合干含氟树脂粘接底层的涂料使用。具有不同官能团和不同间隔基链长的乙烯基硅烷偶联剂可赋予有机树脂室温固化性、粘接性、耐候性和耐溶剂性。表 5-6-9 列出了部分新型硅烷偶联剂。



最近对硅烷偶联剂的功能要求越来越高。日本 NUC 公司开发了一种新型高分子型偶联剂（MMCA），就是在聚硅氧烷的主键上具有硅烷偶联剂基本功能的水解基团和各种有机官能团的高分子化合物。MMCA 除具备有机－无机界面的粘合助剂的功能外，还可赋予复合材料耐热性、耐磨性、耐药品性、耐冲击性以及疏水性等。因此 MMCA 可在使用硅烷偶联剂的所有领域广泛的应用。其结构式如下：



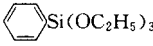
- X——烷氧甲基硅烷；
- Y——具有反应性的官能基（环氧基、按基、一元醇基等）；
- Z——与有机物相容性高的单元（聚酯、烷基、芳烷基等）。

表 5－6－9 部分新型硅烷偶联剂品种

牌 号	化 学 结 构	牌 号	化 学 结 构
环氧硅烷 X－12－692 X－12－699	<div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}</math><div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}</math></div></div>	含氟硅烷 KBM－7103 KBM－7803	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$
		乙烯基硅烷 KBM－1063 KBM－1103 KBM－1203  KBM－1303  KBM－1403 KBM－5103	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}=\text{CH}_2$ <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{10}\text{COCH}=\text{CH}_2 \end{array}</math><div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}</math><div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCCH}=\text{CH}_2 \end{array}</math></div></div></div>
异氰酸酯型硅烷 KBM－9007 KBE－9007 KBM－9207 KBE－9207	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6-\text{NCO}$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}_3\text{H}_6-\text{NCO}$ <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiC}_3\text{H}_6-\text{NCO} \end{array}</math><div><math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiC}_3\text{H}_6-\text{NCO} \end{array}</math></div></div>		
螯合型硅烷 X－12－715	<div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ (\text{CH}_3\text{O})\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}</math></div>		

表 5-6-10 列出了国际上主要硅烷单体和新开发品种。

表 5-6-10 主要硅烷单体和新发品种

制品名	化 学 名 称	结 构 式	用 途
A-153	苯基三乙氧基硅烷		赋予疏水性、耐热性、流动性，作树脂合成用催化剂等
A-162	甲基三乙氧基硅烷	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	赋予疏水性、分散性、流动性，作树脂合成用催化剂及各种有机硅类树脂原料等
A-163	甲基三甲氧基硅烷	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	赋予疏水性、分散性、流动性，作树脂合成用催化剂及各种有机硅类树脂原料等
Y-9338	聚乙烯氧化物改性硅烷单体	$\text{R}'\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_3$	赋予各种颜料的分散性、抗静电性、防雾性和平坦性
AZ-6101	聚甲乙氧基硅氧烷	$\text{Si}_m\text{O}_{m-1} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{OSi})_n\text{OEt} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{2m+2}$	赋予疏水性、分散性和流动性
A-166	六甲基二硅烷	$(\text{CH}_3)_3\text{SiHSi}(\text{CH}_3)_3$	赋予疏水性、分散性、流动性，作为医药合成用原料等

至于钛酸酯偶联剂，世界上主要生产厂家是美国的肯里奇石油化学公司，已开发 40 多个品种，美国的年需求量也增长迅速，1985 年已达 5000t 左右。

在国外 70 年代中期市场上刚出现钛偶联剂时，我国的一些科研院所和大专院校，如上海有机所，南京大学、山西化工研究所等，就投入了科研力量进行研究和开发。到 80 年代初期已能生产几个品种，小规模应用，取得较为明显的经济效益。目前，我国能够生产 20 多个品种的钛偶联剂。生产量 1000 多吨。主要生产厂家有南京曙光

化工厂，安徽天山县化工厂，上海有机所实验场等十几个厂家。但钛偶联剂在塑料、橡胶、涂料等几大行业中尚未受到应有的重视，要普遍地推广还将是一个比较艰巨的长期工作。

其他类型偶联剂，除铝系形成一定的生产规模外，均处于研制开发阶段。相信随着市场经济的发展，对材质性能及要求的提高，将对偶联剂提出更高更新的要求。

黏合体系助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺

第 六 篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 第一章 黏合体系助剂 的选择、检测、应用

## 第一节 概 述

在橡胶工业中，黏合是指橡胶与同质或异质材料表面相接触，靠范德华力的物理作用或键合力的化学作用所产生的结合。通常，把能够将材料相邻表面结合一体的物质称作黏合剂。实际上，黏合和黏合剂是广义的概念，在叫法上就有胶黏剂、黏结剂、黏着剂、键合剂。黏合促进剂和增黏剂多种，十分混乱。严格地说，真正意义上的黏合剂应当分成胶黏剂和键合剂更为确切。

### 一、胶黏剂

胶黏剂（adhesive）通常包括胶水、胶糊、胶泥、黏带等多种类型。胶黏剂产品大多是由黏料（橡胶、树脂）、固化剂、稀释剂和其他助剂配制成的混合物，其中黏料是主要成分。如果所用黏料中的橡胶和树脂具有反应活性，称作反应型胶黏剂，如反应型丁腈橡胶胶黏剂、氯丁橡胶胶黏剂等。与之相反，所用黏料中的橡胶和树脂不具有反应活性（至少在使用温度下不可能起反应），则称作非反应型胶黏剂，如胶水、黏带等。胶黏剂通常采用喷、涂、贴等工艺达到黏合目的。在两材料表面之间形成以黏料为主成分的中间黏合层是胶黏剂黏合作用的重要特征。

### 二、键合剂

在轮胎、输送带、胶管等橡胶制品加工中，要配加一种或多种具有反应活性的化学物质，该物质在硫化温度下可以发生橡胶与纤维织物或钢丝骨架材料的化学键合，这类化学物质就是键合剂（bonding agent），习惯上称为黏合剂。由于这类黏合剂是在混炼胶料时随其他助剂一起直接加入胶料中，因此又称添加型直接黏合剂，如亚甲基给予体-间苯二酚给予体-白炭黑（Hexamethoxymethylmelamien-Resorcinol-Hydrated silica 或者 Hexamethylenetetramine-Resorcinol-Hydrated silica），即间-甲-白黏合体系或 HRH 黏合体系。这种键合型黏合剂，在产生结合的两个材料的表面上并不存在以黏

合剂为主成分的中间层，只存在着黏合剂成分经反应生成新物质并在橡胶与骨架材料之间形成的化学键合特征。

三、黏合促进剂

自身不直接产生材料之间的物理吸附作用或化学键合作用，但是能够促进黏合作用发生的化学物质称作黏合促进剂或黏合增进剂（adhesion promoted agent），如有机钴盐在橡胶与镀黄铜钢丝帘线黏合过程中显示的促进黏合的作用。这种黏合促进剂也是作为配合剂直接加入胶料中并在硫化温度下达到两种材料相互结合，习惯上也称作黏合剂。

四、浸渍黏合剂

将间苯二酚、甲醛和胶乳三组分的苛性碱乳液通过浸渍工艺附着在纤维织物表面黏合剂胶膜，可以在硫化温度下产生橡胶与织物的化学键合，这种间苯二酚－甲醛－胶乳（Resorcinol－Formaldbyyd－Latex）浸渍液称为浸渍黏合剂或 RFL 浸渍黏合剂。为区别于添加型直接黏合剂，又被称为间接黏合剂。

第二节 分 类

在橡胶加工中，根据不同的橡胶制品（如轮胎、输送带、平型传动带、胶管以及各种橡胶－金属复合制品），即不同的被黏材料，将采用不同类型的黏合剂。这些黏合剂的分类见表 6－1－1。

表 6－1－1 橡胶黏合剂的分类

类 型	工艺特征	品 种	黏合材料
胶黏剂	喷、刷、贴	天然橡胶胶黏剂 丁苯橡胶胶黏剂 丁腈橡胶胶黏剂 氯丁橡胶胶黏剂 丁基橡胶胶黏剂 异氰酸酯胶黏剂	橡胶、织物、金属、木材、 混凝土

续表

类 型	工艺特征	品 种	黏合材料
直接黏合剂	配合、混炼	间 - 甲 - 白体系 间：间苯二酚、RS、RS - 11、 RH、RE、RF、R - 80 甲：HMT、A、RA、RA - 50、 RA - 65、H - 80 白：白炭黑	橡胶 - 织物、橡胶 - 黄铜、 橡胶 - 锌
浸渍黏合剂	浸渍	RFL 体系	橡胶、织物
黏合促进剂	配合、混炼	硼酞化钴 RC - B23 硼酸化钴 RC - B16 新癸酸钴 RC - D20 环烷酸钴 RC - N10 环烷酸钴 RC - N12 硬脂酸钴 RC - S95 金属复盐 RM - 23 金属复盐 RM - 20	橡胶 - 黄铜、橡胶 - 锌、 橡胶 - 织物

第三节 黏合剂

黏合的两种材料通过界面的相互作用产生黏合力，由这种黏合力将两种材料粘接一体。黏合力的性质决定于黏合剂和被黏材料的化学结构，分主价键力和次价键力。主价键力即化学键合力，存在于原子或离子之间，包括离子键、共价键和金属键。次价键力即分子间作用力，包括取向力、诱导力、色散力（以上诸力合称范德华力）和氢键。

一、化学键力

1. 离子键 又称电价键。依靠正、负离子间的静电引力而产生的一种化学键。由原子间通过价电子转移而形成。无方向性和饱和性。其强度与正负离子电价的乘积成正比，与正负离子间的距离成反比。
2. 共价键 又称原子键。一般指由两个原子通过共用电子对而产生的一种化学

键。每一共用电子对产生一个共价键。如果电子对是两个原子平均共有的，称做非极性共价键。如果电子对不是平均共有，而是偏属于某一原子的，称做极性共价键。极性共价键因其原子对偏属程度不同，而具有不同程度的极性。如果两个原子形成共价键所需要的共用电子对由其中一个原子单独供给，这种特殊的共价键称做配价键。

3. 金属键 金属原子依靠流动的自由电子相互结合形成金属键。无论金属或合金，在其晶体或熔融体中，金属原子的自由电子（由原子上脱落下来的电子）都可移动或流动形成金属键。

各种主价键键能的数值见表 6－1－2。主价键具有较高的键能。在黏合界面上，如能引入主价键连接，其黏合强度将有显著提高。

表 6－1－2 主价键的键能/（kJ/mol）

主价键种类	键能数值	主价键种类	键能数值
离子键	585.2 ~ 1045	金属键	112.86 ~ 346.94
共价键	62.7 ~ 710.6		

二、分子间作用力

1. 取向力 极性分子永久偶极之间产生的引力。取向力与分子的偶极矩（分子内正负电荷中心间距离与所带电荷的乘积）的平方成正比，与两分子距离的六次方成反比。分子的极性越大，分子之间距离越靠近，产生的取向力就越大。取向力与绝对温度成反比。绝对温度越高，分子的取向力越弱。

2. 诱导力 分子固有偶极和诱导偶极之间的静电引力。而诱导偶极的产生，是由极性分子和非极性分子相互靠近时，极性分子固有偶极的电场作用使非极性分子的电子云吸向偶极的正端，非极性分子的电子云与原子核之间因诱导发生了相对位移，由此产生静电引力。诱导力与极性分子偶极矩的平方成正比，与被诱导分子的变形度成正比，与两分子间距离的六次方成反比。诱导力与温度无关。

3. 色散力 是分子色散作用产生的引力。所谓色散作用，是指分子内电子对原子核的瞬间不对称状态。由于电子是处于不断运动之中，正负电荷中心的瞬时不重合状态总是存在的。由这种瞬时的不重合作用产生了瞬时偶极，瞬时偶极又诱导邻近分子产生瞬时诱导偶极。色散力与分子间距离的六次方成反比，与环境温度无关。低分子物质的色散力较弱，由于色散力具有加和性，所以高分子物质的色散力相当可观。



非极性高分子物质中，色散力占全部分子作用力的 80% ~ 100%。

取向力、诱导力和色散力的共同点是随分子距离增大而急剧下降。上述力的有效距离在 1nm 左右，其作用过程没有方向性和饱和性。

4. 氢键 化合物分子中，凡是和电负性较大的原子相连的氢原子都有可能再和同一分子或另一分子电负性较大的原子相连接，这样形成的键称做氢键。能形成氢键的电负性原子（如 N、O、F 等）都具有较小的原子半径和共用电子对。氢键与普通键不同，其键长较长而键能较小，容易遭到破坏。氢键力的强弱与电负性原子的电负性有关。电负性越大，氢键力也越大。此外，电负性原子的半径越小，邻近氢原子接近它的机会越多，其氢键力也越大。氢键可以发生在分子内（称分子内氢键），也可以发生在分子之间（称分子间氢键）。氢键力比主价键力小得多，但大于范德华力。氢键力有饱和性和方向性。

分子间作用力广泛地存在于所有的黏合体系中。分子间作用能的数值见表 6-1-3。

表 6-1-3 分子间的作用能（kJ/mol）

次价键种类	键 能	次价键种类	键 能
氢键	~ 50.16	取向力	~ 20.9
色散力	~ 41.8	诱导力	~ 2.09

三、界面静电引力

当金属与非金属材料（如高分子胶黏剂）紧密接触时，由于金属对电子的亲合力低，容易失去电子，而非金属材料对电子的亲合力高，容易得到电子，所以电子可以从金属移向非金属材料，使黏合界面两侧产生接触电势，由此形成双电层而产生了静电引力。除了这种金-非金属材料相互接触能够形成双电层外，一切具有电子给予体和电子接受体性质的两种材料接触时，都可能产生界面静电引力。

四、机械作用力

从物理化学观点看，机械作用不是产生黏合力的因素，只能认为因摩擦能增进黏合效果。

## 第四节 黏合机理

### 一、胶黏剂的黏合机理

由胶黏剂与被黏物形成的黏合，存在着三种理论解释。

1. 吸附作用与吸附理论 该理论认为，粘接力主要产生于胶黏体系的分子作用。胶黏剂分子与被黏物表面分子的相互作用过程有两个阶段。第一阶段是液体胶黏剂分子借助于热布朗运动向被黏物表面扩散。使二者所有的极性基团或链节相互靠近。在此过程中，升温、施加接触压力、降低胶黏剂黏度等因素都有利于热布朗运动的加强。第二阶段是吸附力的产生。当胶黏剂与被黏物两种分子间的距离达到  $1 \sim 0.9\text{nm}$  时，两种分子便产生相互吸引作用，并使分子间的距离进一步缩短到能够处于最大稳定状态的距离。这种吸附理论正确地把黏接现象与分子力的作用联系起来。粘接力的与胶黏剂极性有关，但最主要的是决定于胶黏体系分子在接触区的稠密程度。

2. 静电作用与静电理论 当胶黏剂 - 被黏物体系是由一种电子给予体 - 电子接受体的组合形式时，由于电子从给予体（如金属）转移到接受体（如聚合物），在界面区两侧形成了双电层。双电层电荷的性质相反，从而产生了静电引力。如果把被黏物剥离，就像分开电容器的两个极板一样，能产生电位差。电位差的数值随极板间隙的增大而升高，到了一定程度时便开始放电。在干燥环境中从金属表面快速剥离胶层时，可用仪器或肉眼观察到放电的光、声现象，这就证实了黏合界面上静电作用的存在。但静电作用仅存在于能够形成双电层的黏合体系，因此不具有普遍性。被认为只有双电层的电荷密度达到  $10^{21}\text{C}/\text{cm}^2$  时，静电吸引力才能对黏合强度产生较明显的影响。而双电层迁移电荷产生电荷密度的最大值只有  $10^{19}\text{C}/\text{cm}^2$ 。因此，静电引力虽然确实存在于某些特殊的黏合体系，但绝不是对黏合起主导作用的因素。

3. 扩散作用与扩散理论 两种聚合物在具有相容性的前提下，当它们相互紧密接触时，由于分子的布朗运动或链段的摆动会产生相互扩散现象。这种扩散作用是在聚合物 - 胶黏剂 - 聚合物上相互穿越界面进行的。扩散的结果导致界面的消失和过渡区的产生。黏合体系借助扩散作用形成了牢固的黏合结构。在黏合体系中，适当降低胶黏剂的分子量有助于提高扩散系数，改善黏合性能。如天然橡胶通过适当的塑炼降解，可显著提高黏合性能。聚合物分子链排列堆集的紧密程度不同，其扩散行为有显著不同。大分子内有空穴或分子间有空洞结构者，扩散作用就比较强。扩散作用还受到两聚合物的接触时间、黏合温度等因素的影响。一般是接触温度越高，时间越长，

其扩散作用也越强，由扩散作用产生的黏合力就越高。

## 二、HRH 直接黏合体系

1. 命名 在橡胶与纤维、织物、镀黄铜或镀锌钢丝等骨架材料的干胶黏合技术中，采用间苯二酚（resorcinol）或其衍生物作为间苯二酚给予体，六亚甲基四胺（hexamethylenetetramine）或六甲氧基甲基蜜胺（hexamethoxymethylmelamine）作为亚甲基给予体，白炭黑（水化二氧化硅，Hydrated silica）作为黏合增进剂，直接加入胶料中，由这三个组分成间一甲一白黏合体系，国际上叫做 HRH 黏合体系。HRH 体系的黏合功能表现在间苯二酚与亚甲基化合物在硫化温度下反应，生成具有很强黏合活性间苯二酚树脂，所以又称为间苯二酚树脂型黏合剂。

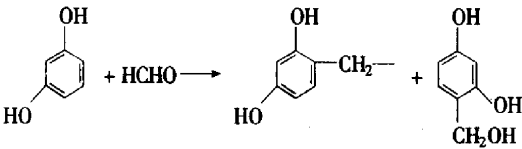
间 - 甲 - 白黏合体系是目前国内外制造轮胎、输送带、平型传动带、胶管的主要黏合剂品种。在我国，常用产品有以下几类。

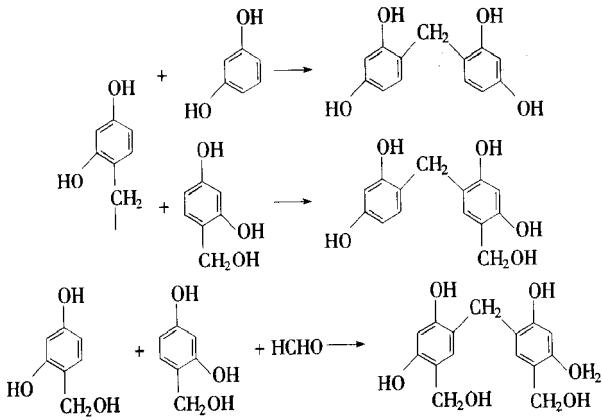
（1）间苯二酚给予体 间苯二酚、间苯二酚复合物（R - 80、RS、RS - 11）、过量间苯二酚的预缩合树脂（RF、RE）、间苯二酚 - 六亚甲基四胺络合物（RH）。

（2）亚甲基给予体 六亚甲基四胺（HMT）、六亚甲基四胺复合物（H - 80）、六甲氧基甲基蜜胺（黏合剂 A）、六甲氧基甲基蜜胺复合物（RA、RA - 50、RA - 60、RA - 65）。

HRH 体系黏合机理是一个包容多方面的理论问题。其中既有不同间苯二酚给予体与不同亚甲基给予体的匹配并与不同橡胶的黏合理论，也有直接黏合的所谓干胶黏合理论和间接黏合的浸渍黏合理论。但是，可以认为，间甲 - 白黏合机理的核心都是由间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应生成具有继续反应能力的黏合树脂，而这种树脂几乎同时再进行与纤维织物的以化学键合和分子间作用双重特征的黏合反应，以及与橡胶的以亚甲基桥和氧杂萘结构为特征的硫化反应。白炭黑因其粒子表面具有酸性硅烷醇结构，对间 - 甲黏合树脂的生成起催化作用。也是由于白炭黑的酸性，迟延了硫黄的硫化反应，使硫化温度下进行的硫化反应与黏合反应同步，所以白炭黑是这两个反应的调节剂。

2. 间苯二酚 - 甲醛树脂直接黏合机理 在碱性催化剂作用下，间苯二酚与甲醛反应生成活性间苯二酚 - 甲醛树脂，如 RF 树脂。也可以由间苯二酚与乙醛反应生成活性间苯二酚 - 乙醛树脂，如 RE 树脂。间苯二酚与甲醛反应如下：





实际上，能够继续进行黏合反应和硫化反应的间苯二酚－甲醛树脂具有网状结构（图 6-1-1）和线型结构（图 6-1-2）。

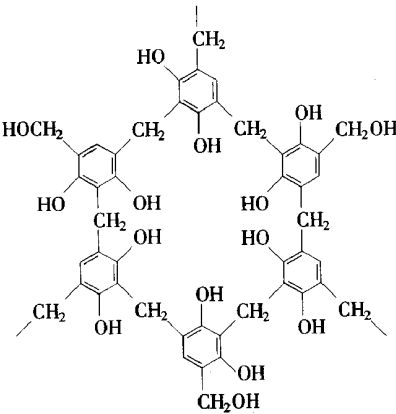


图 6-1-1 间苯二酚－甲醛型树脂的网状结构

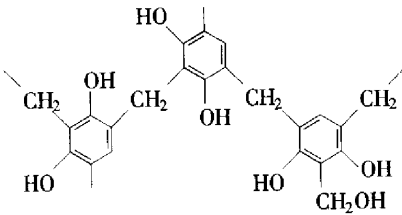
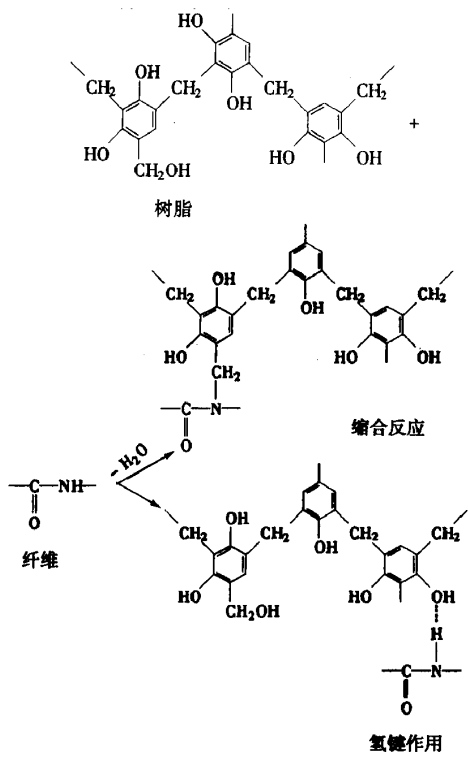


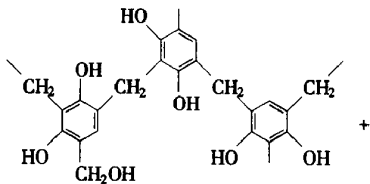
图 6-1-2 间苯二酚－甲醛型树脂的线型结构

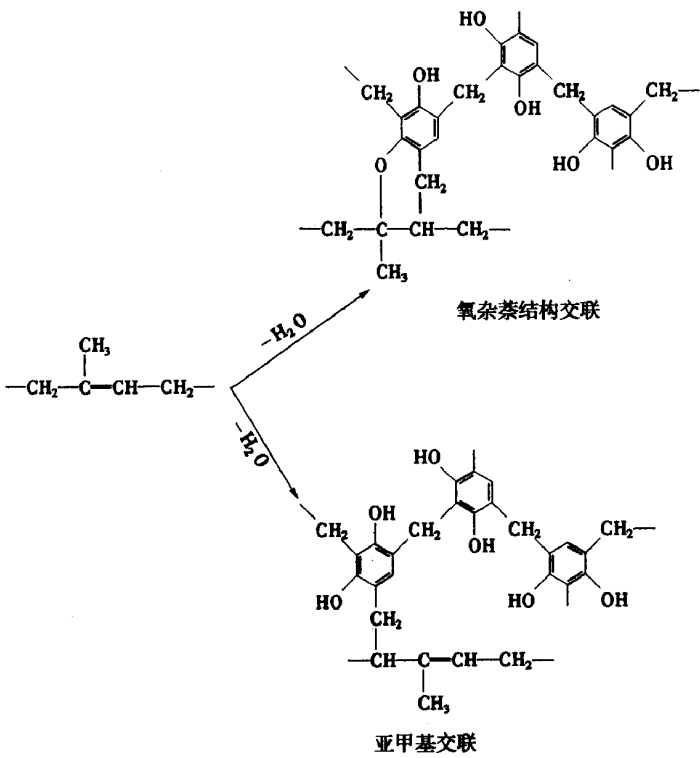
无论哪种间苯二酚-甲醛型树脂，羟基甲基与聚酰胺纤维的酰胺基会发生缩合反应，酚羟基的氧原子与酰胺基的氢原子形成氢键。间苯二酚树脂与纤维的黏合反应如下：



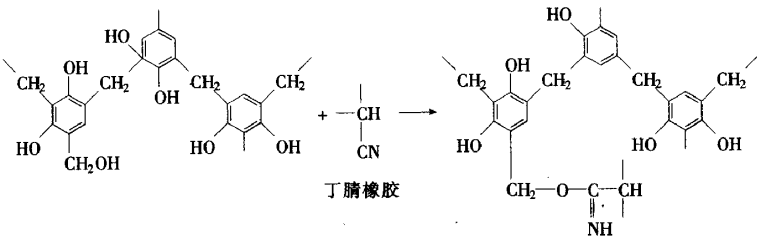
间苯二酚-蜜胺型树脂与聚酰胺纤维可以发生类似的黏合反应。

与此同时，间苯二酚-甲醛型树脂上的羟甲基可以通过脱水作用与二烯类橡胶的碳-碳双键缩合生成氧杂萘结构交联，与亚甲基缩合生成亚甲基交联：

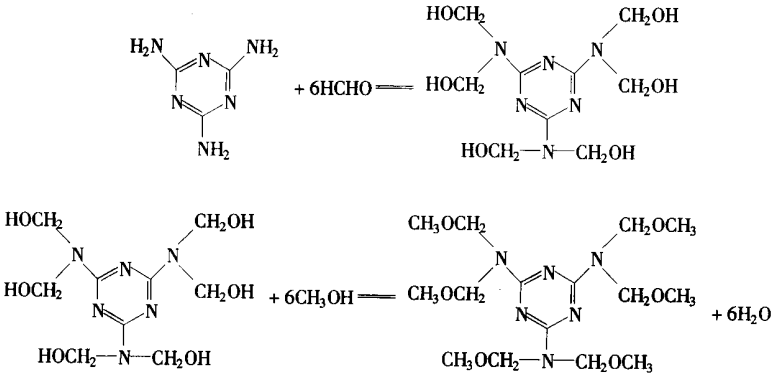




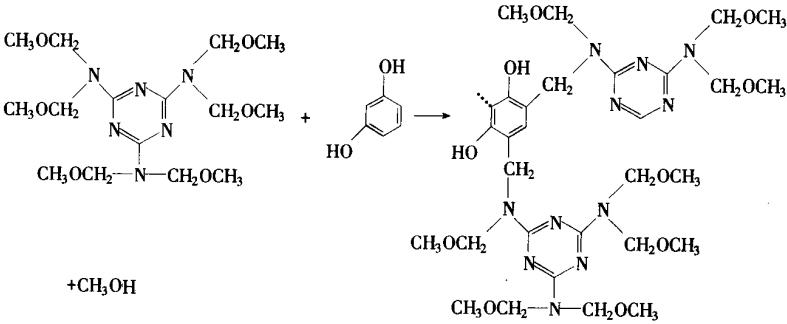
对于丁腈橡胶，间苯二酚－甲醛型树脂上的羟甲基可以与腈基进行加成反应：



3. 间苯二酚－密胺型树脂直接黏合机理 由三聚氰胺和甲醛在酸催化下生成的六羟甲基蜜胺，再用甲醇醚化，可以制得蜜胺型亚甲基给予体黏合剂 A 或复合产品 RA-50 和 RA-65。

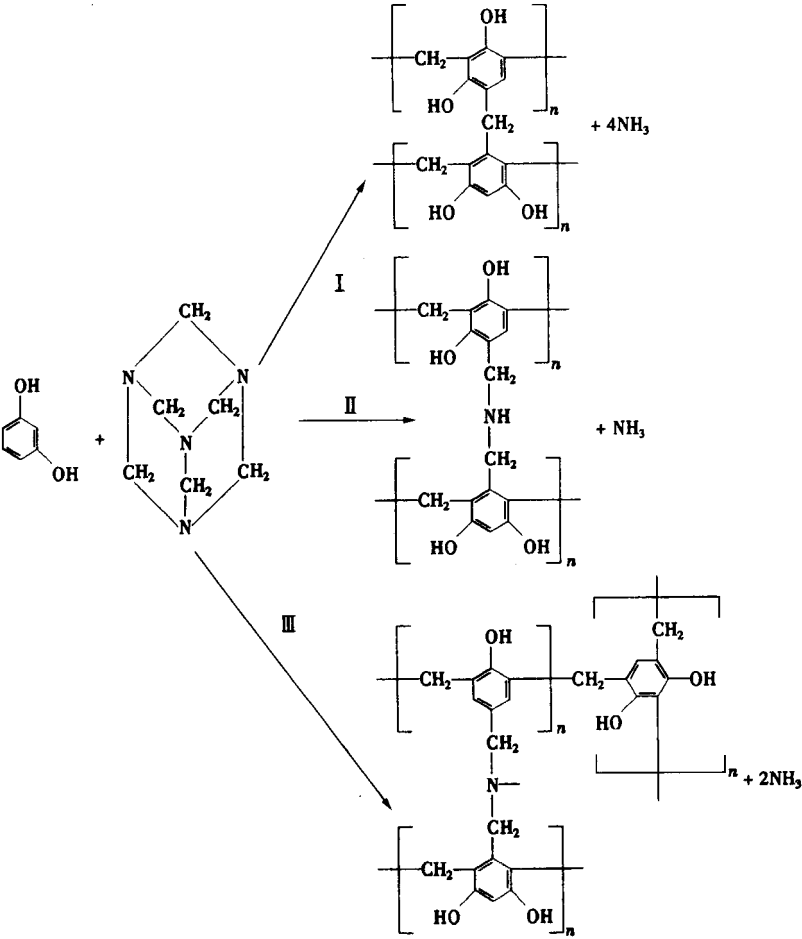


间苯二酚或其给予体可以与这种蜜胺型亚甲基给予体缩合生成具有继续反应能力的间苯二酚 - 蜜胺型树脂。



这种具有活性的间苯二酚 - 蜜胺型树脂具有与间苯二酚 - 甲醛型树脂类似的与纤维织物的黏合反应和与橡胶的硫化反应。

4. 间苯二酚 - 六亚甲基四胺直接黏合机理 间苯二酚与六亚甲基四胺首先生成多种以含氮亚甲基结构特征的活性氨基间苯二酚型树脂。



如果提高硫化温度，更有利于 I 和 III 反应进行，生成具有典型的氨基亚甲基— $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—}$  结构特征的树脂（图 6-1-3）。这种氨基间苯二酚—甲醛型树脂

与间苯二酚—甲醛型树脂和间苯二酚—蜜胺型树脂一样，可以继续与纤维织物的黏合反应和与橡胶的硫化反应。

三、RFL 浸渍体系黏合机理

橡胶与纤维织物的黏合除间—甲—白（HRH）直接黏合法之外，还有间苯二酚—甲醛—胶乳（Resorcinol—Formaldehyde—Latex, RFL）浸渍黏合法，或者是直接法与浸渍法两种方法并用的黏合技术。RFL 浸渍法广泛用于尼龙聚酯、人造丝、玻璃纤维与橡胶的黏合，黏合强度几乎与直接黏合法相同。但是直接黏合法对于未浸渍的聚酯织



物是无效的。

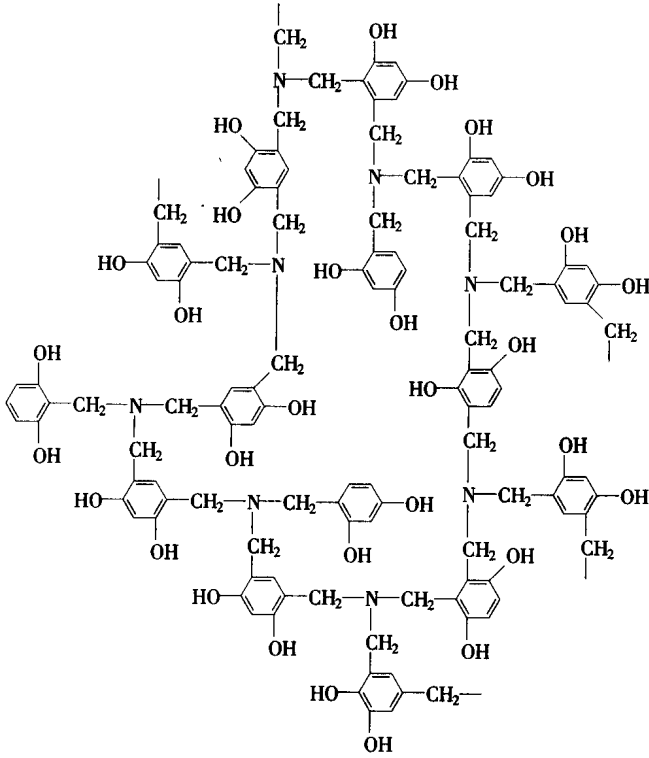
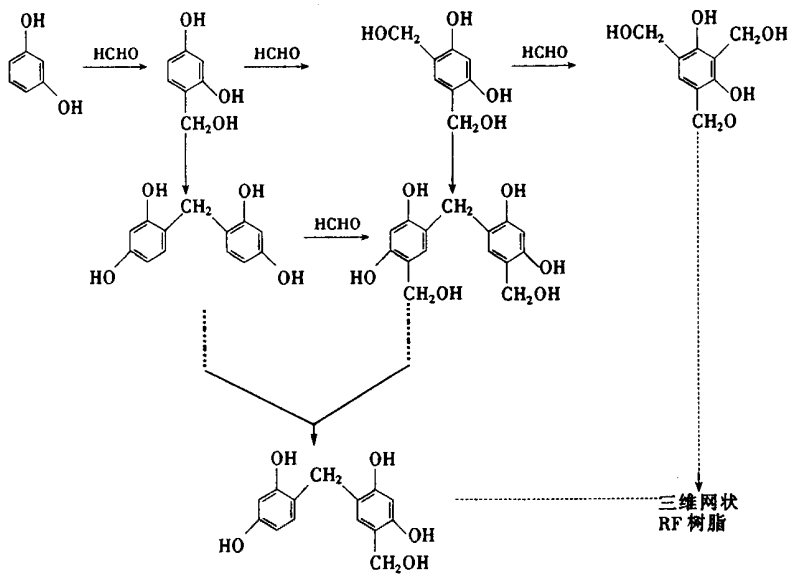


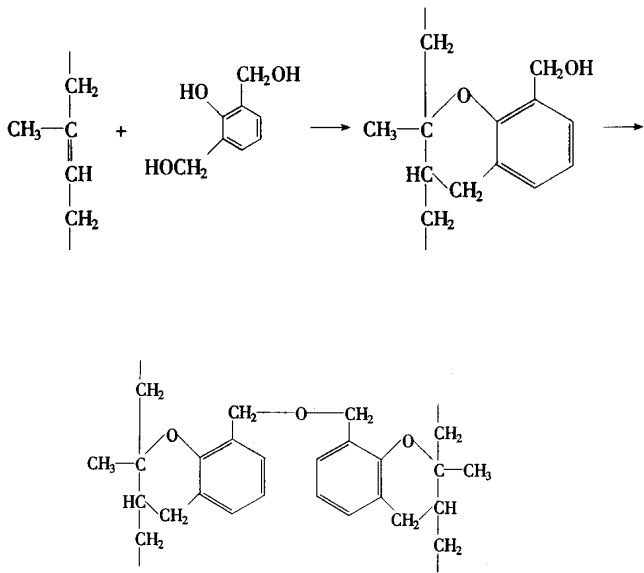
图 6-1-3 间苯二酚-六亚甲基四胺型黏合树脂结构

由于橡胶与纤维在模量、分子极性和化学活性方面存在很大差异，因此要求 RFL 浸渍液的三个组分相匹配的黏合剂的性质具有介乎二者之间的模量、分子极性和化学活性，为此通常采用极活的活性树脂。橡胶-织物结合界面尽可能柔软，具有类橡胶状的柔性。结合界面具有耐热和耐疲劳的性质，能形成三维网状结构，在高温高压下不流动，有韧性。RF（间苯二酚-甲醛）树脂组分在干燥过程中是流体，干燥后要有高韧性。

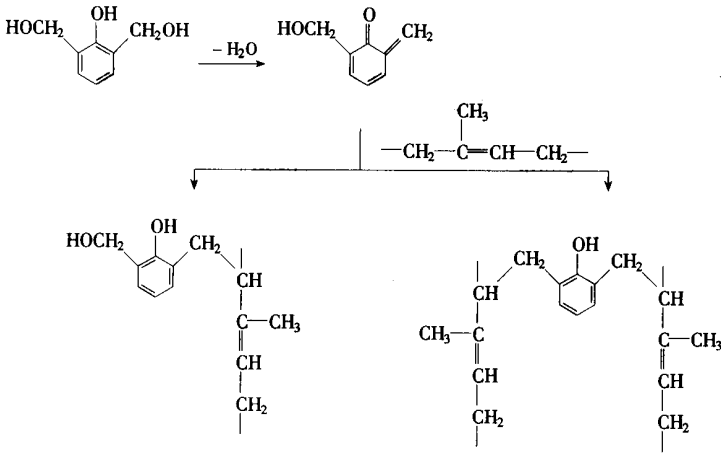
在 RF 浸渍液中，RF 树脂属于直接黏合剂，L（胶乳）提供柔性。这种具有高活性的酚醛树脂被吸附在胶乳表面上，再随胶乳向纤维织物扩散，差不多被吸附在纤维的无定形区的表面。在浸渍的干燥过程中，可以推断间苯二酚与甲醛缩合生成含有羟甲基的间苯二酚，再由羟甲基自动氧化生成含有亚甲基和羟甲基的可溶性 RF 树脂，进而生成具有韧性和能够继续反应的三维网状 RF 树脂。RF 树脂生成过程如下：



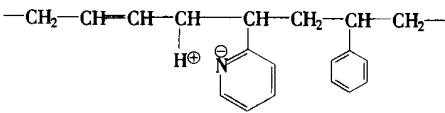
RF 树脂与橡胶产生化学键合，形成氧杂萘结构：



或者，通过羟甲基自动氧化成亚甲基醌后再进行化学反应：



如果在 RFL 浸渍液中的 L 不是普通胶乳，而采用丁吡胶乳，那就不仅是发生上述反应，而且还可以发生丁吡基的氮原子与邻近的  $\alpha$ -亚甲基相互极化，使氮原子也可以与 RF 树脂的酚羟基之间形成氢键。



RFL 浸渍体系中的 RF 树脂与聚酰胺的反应与 HRH 直接黏合体系相似，既有形成  $\text{—C(=O)—N—CH}_2\text{—}$  键合的化学作用，也有聚酰胺的仲氨基氢原子与酚羟基氧原子之间的氢键作用。对于人造丝，RF 树脂可以通过酚羟基与人造丝的六圆环上的羟基脱水生成醚键键合。

#### 四、Pexul - RFL 浸渍体系黏合机理

商品名为 Pexul 的树脂是由间苯二酚 - 对氯苯酚 - 甲醛的预缩合树脂。在 RFL 浸渍液中配加这种 Pexul 树脂，可以专门用于聚酯纤维与橡胶的黏合。因为 Pexul - RFL 浸渍树脂的内聚能密度与聚酯氧原子与酚羟基之间的氢键相互协调，Pexul 热缩聚所交联成的强韧性薄膜通过 RFL 作用与橡胶键合成一个整体。

此外，聚酯纤维与橡胶黏合还有异氰酸酯与 RFL 并用体系，如 Aminimind - RFL、D417 - RFL、Santobond 体系。

#### 五、钴盐促进黏合的作用

1. 产品结构 有机酸钴盐是橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线或绳的专用黏合促进剂，可以单独用于高性能钢丝子午线轮胎、高负荷钢丝输送带、高压钢丝胶管的制造。目前在国内外广泛使用的钴盐品种有环烷酸钴、硬脂酸钴、新癸酸钴和硼酰化

钴。我国生产的钴盐产品 RC 系列的技术特征见表 6-1-4。

表 6-1-4 我国钴盐黏合促进剂 RC 系列的技术特征

品 类	品 种	钴含量/%	化 学 结 构
环烷酸钴	RC-N10	10	$(C_nH_{2n+1}COO)_2Co + (C_nH_{2n-3}COO)_2$
	RC-N12	12	$(C_nH_{2n+1}COO)_2Co + (C_nH_{2n-3}COO)_2Co$
硬脂酸钴	RC-S95	9.5	$(C_{17}H_{35}COO)_2Co$
新癸酸钴	RC-D20	20	$[C_5H_8(CH_3)2C_2H_5COO]_2CO$
硼酰化钴	RC-B11	11	RC-B16 + 活性填料
	RC-B16	15.5	$[C_5H_8(CH_3)_2(C_2H_5)COOCO]_3B$
	RC-B23	22.5	$[C_5H_8(CH_3)_2(C_2H_5)COOCO]_3B$

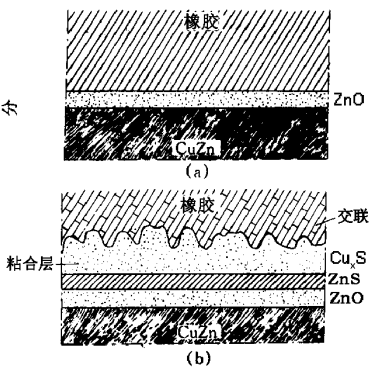
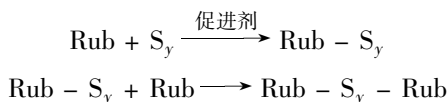


图 6-1-4 有机钴盐对橡胶  
与镀黄铜黏合的促进作用  
(a) 硫化前；(b) 硫化后

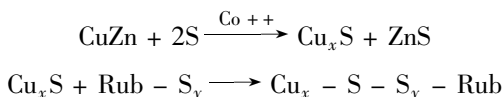
2. 促进黏合的机理 无论哪种有机钴盐产品，起促进黏合作用的都是钴离子。加有钴盐的胶料在硫化之前，橡胶与镀黄铜只是存在简单的接触，橡胶、氧化锌、镀黄铜在界面分布单调，见图 6-1-4 (a)。待胶料完成硫化后，可以观测到橡胶与镀黄铜之间形成了新的物质层，特别是形成了金属硫化物层，即不可化学计量的硫化亚铜层  $Cu_xS$  和硫化锌层  $ZnS$ ，其中只有硫化亚铜  $Cu_xS$  才是真正的黏合结构层。因为只有硫化亚铜  $Cu_xS$  才具有继续反应的活性，它可以扩散到界面层并通过硫桥与橡胶硫化物  $Rub-S_y$  生成硫化亚铜-橡胶硫化物  $Cu_x-S-S_y-Rub$  形式的化学键合，即产生了橡胶与镀黄铜的黏合反应，见图 6-1-4 (a)。可以看到，在橡胶与镀黄铜的黏合键中并没有钴原子或羧基结构。有机钴盐中的二价钴离子只是对活性硫化亚铜  $Cu_xS$

的生成起促进作用,即有机钴盐促进黏合的作用。在硫化温度下,黏合反应与硫化反应必须协同进行。反应历程如下。

橡胶与硫黄的硫化反应:



橡胶与镀黄铜的黏合反应:



3、黏合的控制 对于橡胶与镀黄铜的黏合关键是控制硫化与黏合两个反应的协同作用。主要控制因素如下。

(1) 控制硫黄量 在胶料中必须配加高量硫黄,以满足硫化和黏合两个反应对硫黄的需要,硫黄的配合量一般为 5~7 份。与此同时,还必须配用退效性促进剂,否则会使硫化反应超前和过度,影响橡胶与镀黄铜的化学键合。

(2) 控制硫化亚铜  $\text{Cu}_x\text{S}$  的生成速率 如果生成速度过快,活性硫化亚铜会继续反应,生成二价的非活性硫化铜  $\text{CuS}$ ,会直接影响橡胶与镀黄铜的化学键合。要控制硫化亚铜  $\text{Cu}_x\text{S}$  的生成速率,应当选用合适的有机钴盐产品和配合量。由于不同的钴盐溶解性不同,释放金属钴离子的速率也不同。通过测定 130℃ 下各种钴盐在含有硫化体系助剂的  $\alpha$ -甲基苯乙烯溶液中的溶解性和生成硫化铜的速率可知,不同的钴盐释放出钴离子的速率也是不同的。各种钴盐的反应活性顺序为:硼酰化钴 > 新癸酸钴 > 环烷酸钴 > 硬脂酸钴。

由于硼酰化钴和新癸酸钴产品中金属钴含量高,反应活性高,具有良好的耐湿热和耐盐水的优点,在国内外获得广泛应用。经验表明,硼酰化钴、新癸酸钴、环烷酸钴、硬脂酸钴都是橡胶与镀黄铜的有效黏合促进剂,但是无论哪种钴盐都必须严格控制胶料中的金属钴的含量,通常是橡胶烃质量的 0.3%,即 100 份橡胶烃中按金属钴计约为 0.3 份。若胶料中钴离子含量过高,不仅促进生成大量非活性硫化铜  $\text{CuS}$ ,而且会催化橡胶烃加速老化。钴离子含量过低,黄铜难于激活与硫黄生成活性硫化亚铜  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,以致不能获得良好的黏合。

(3) 控制黄铜镀层的铜锌比 铜原子化学性质活泼,钢丝镀纯铜使生成硫化铜的反应剧烈,难于控制。黄铜中的锌不仅与铜的合金具有满足作为橡胶用金属骨架材料的动态力学性质,而且是铜的稀释剂,可以调节黄铜的反应活性。所以,对于不同的橡胶-镀黄铜制品,选择具有合适铜铸比的镀黄铜金属骨架材料也是必要的。

4、硼酰化钴的耐蚀性 在图 6-1-5 中,硼酰化钴分子结构 [星形 (a) 和三角形 (b)] 与普通癸酸钴环烷酸钴、硬脂酸钴等二酸钴的分子结构 [图 6-1-5 (c)] 相比,硼酰化钴分子中的酸/钴摩尔比为 1,而二酸钴为 2。显然,在合等摩尔金属钴的胶料中,二酸钴的成酸或成盐的羧基浓度为硼酰化钴的两倍,所以硼酰化钴有优异的耐蚀性。通过加热测定含有钴盐的丁醇/水溶液对定量镀黄铜钢丝的失重率知道,

环烷酸钴的腐蚀速率是硼酰化钴的 3 倍。对于硼酰化钴的这种缓蚀作用，可以归因于无论是星形或三角形结构的硼酸基具有两性作用。在热激发下，解离出来的硼酸基“沉淀”在镀黄铜或镀锌钢丝的周围胶料中，吸收酸或碱性介质、盐分或水分，可以保持胶料的 pH 值在 7~9 之间，具有缓冲剂和抑止剂的作用，以此阻止腐蚀作用的发生。

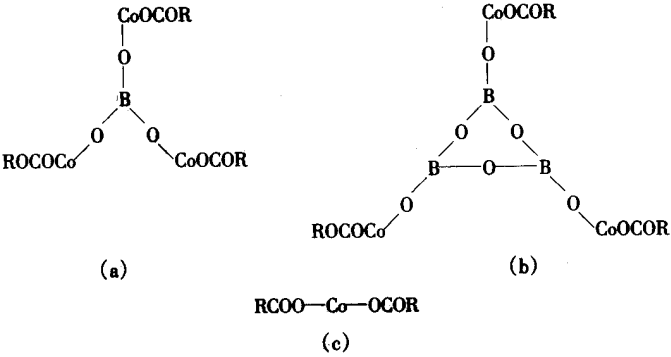


图 6-1-5 钴盐黏合促进剂的分子结构

## 第五节 白炭黑在黏合中的作用

### 一、白炭黑的化学结构

白炭黑即二氧化硅，分子式  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。白炭黑粒子实际上是通过氢键作用相互吸附在一起的聚集结构，并具有三维点阵的结构性。其聚集态的形成机理见图 6-1-6。

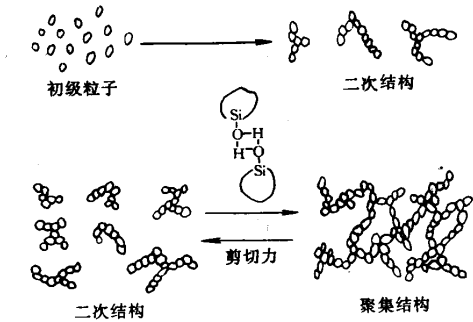


图 6-1-6 白炭黑的形态变化机理

从白炭黑粒子表面化学模型知道，其表面有硅氧烷结构、间隔羟基结构和相邻羟基结构。实际上，白炭黑粒子表面是一个反应活性很强的以硅烷醇结构为特征的酸性表面，见图和图 6-1-7 和图 6-1-8。

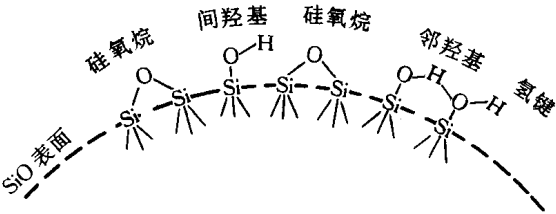


图 6-1-7 白炭黑粒子的表面化学模型

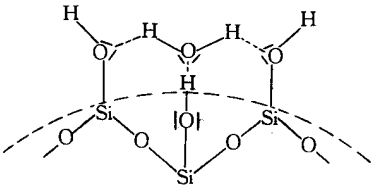


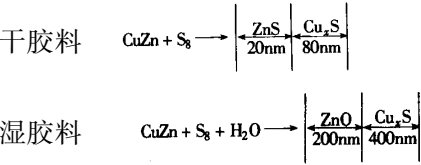
图 6-1-8 白炭黑粒子  
表面的氢键作用

## 二、白炭黑在黏合中的作用

关于白炭黑对橡胶与镀黄铜或纤维织物的黏合作用，可以从试验看出。在加白炭黑的胶料中，有意通过白炭黑粉料表面吸附 3% ~ 10% 的水。结果发现，尽管各个胶料的含水量有如此大的差异，但是橡胶与镀黄铜的黏合力却无多大差别。与之相反，在不加白炭黑的胶料中，虽然含水白炭黑粒子表面的氢键作用量只有 0.4%，却导致黏合强力剧烈下降。因此，可以认为，这种未加白炭黑的胶料，尽管含水量不大，但是由于它们大部分是以游离态水存在，而且富集在橡胶与镀黄铜之间的界面上，产生催化作用，形成了若干活性物质，而这些活性物质一方面与界面胶料中的硫黄反应，另一方面与铜反应生成不起黏合反应的硫化铜  $\text{CuS}$ ，因而导致了橡胶与镀黄铜的黏合强力下降。而在配加白炭黑的胶料中，水分被吸附于白炭黑粒子的活性表面，与硅烷醇产生氢键作用，最终以化学态水存在。由于这种靠氢键作用将水束缚并均匀分布于整个胶料中，这就大大减少了水在镀黄铜界面上富集，阻止了水对黏合结构的破坏。

另外，在进行 XPS 法（X-衍射光谱法）试验时，用氩离子轰击含 HRH 体系黏合剂胶料与镀黄铜的黏合界面时发现，干胶料和含水 1% 的湿胶料经过硫化反应后，两者的界面层的组成和厚度都发生了极大的差异。湿胶料界面层的厚度为干胶料的 6 倍，并且界面上没有或很少有硫化锌  $\text{ZnS}$  生成，而是形成了大量的氧化锌  $\text{ZnO}$ 。同

时，还观察到 Cu、Zn、S 在干或湿胶料中的电子束缚能差异甚微。这就说明，在湿胶料中水的净效应表现为所生成的大量氧化锌对界面层的增厚起了促进作用。对两种胶料界面层的反应产物及其厚度的分析结果表示如下：



显然，在湿胶料中，锌与水的反应活性超过了锌与硫的反应，结果无硫化锌 ZnS 生成，使胶料中的水分在镀黄铜表面生成大量氧化锌 ZnO，并增加了界面层的厚度。实际测定还表明，湿胶料形成的 ZnO - Cu<sub>x</sub>S 界面层的抗张力总比干胶料形成的 ZnS - Cu<sub>x</sub>S 界面层低。这就是为什么说胶料与镀黄铜的黏合张力随胶料中水分增加以及随界面厚度增加而降低的原因。

以上试验事实证明，白炭黑因氢键作用可以将胶料中游离态水吸附生成化学态水，阻止了水对黏合结构的破坏，从而增进了橡胶与镇黄铜或纤维织物的黏合。

白炭黑因具弱酸性，还是 HRH 发生黏合反应的催化剂。

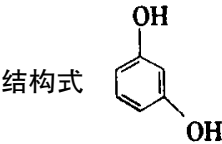


## 第二章 间 - 甲 - 白体系 黏合剂的选择、检测、应用

### 第一节 间苯二酚给予体黏合剂

#### 1. 间苯二酚

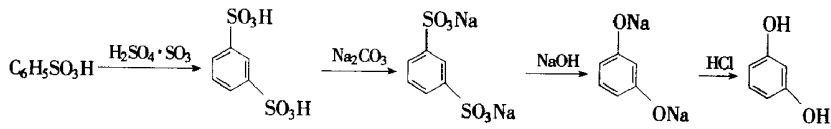
其他名称 雷锁辛



**物化性质** 白色针形晶体。暴露于光和空气或与铁接触会变为粉红色。有甜味。可燃。毒性中等。沸点 280.8℃（280 ~ 281℃）。闪点 127℃。燃点 585℃。自燃点 607.7℃。溶于水、乙醇、戊醇，易溶于乙醚、甘油，微溶于氯仿、二硫化碳，略溶于苯。

**制造方法** 将苯磺酸用发烟硫酸磷化、中和，再经碱熔、酸化、正丁醇萃取，蒸去溶剂，蒸馏即得成品。

反应式



主要技术指标（橡胶工业用）

指 标	数 值	
	意大利 Pirelli 公司	日本住友株式会社
外观	白色片状	白色至浅黄色粉末或片状

续表

指 标	数 值	
	意大利 Pirelli 公司	日本住友株式会社
熔点/℃	108 ~ 112	> 100
灰分/%	< 0.1	< 0.05
水分/%		< 0.3
密度 ( g/cm <sup>3</sup> )	1.275	
纯度/%		99
pH 值		4.3 ± 0.7

**应用方法** 间苯二酚为结晶片状，用作间苯二酚给予体难于分散。橡胶工业常用间苯二酚要用 2% 硬脂酸锌进行表面处理，制成流动性粉状产品。

在橡胶与尼龙、人造丝、聚酯、玻璃纤维和镀黄钢钢丝的直接黏合体系中，可以用间苯二酚给予体与蜜胺型或六亚甲基四胺类亚甲基给予体配合。

在天然橡胶/丁苯橡胶并用的炭黑胶料中，间苯二酚/黏合剂 A 按 1.5/3.25 份配合，与镀黄钢钢丝的初始黏合后，再经蒸汽老化和热氧老化后抽出力分别为 666N/根、623N/根、700N/根，而未加黏合剂的黏合值分别为 516N/根、526N/根、291N/根。

在丁腈橡胶胶黏剂中，间苯二酚/黏合剂 A 按 2.5/2.5 份配合，橡胶与经处理尼龙 - 6 帆布的黏合强度为 40N/cm，未处理时为 34N/cm，而未加黏合剂时处理和未处理尼龙 - 6 帆布黏合强度分别为 13N/cm 和 22N/cm。

2. 黏合剂 RS

**其他名称** 间苯二酚给予体

**化学组成** 间苯二酚与硬脂酸按 2：1 的熔体。

**物化性质** 浅灰色或褐色片状固体。软化点 60℃。是间苯二酚在硬脂酸中的预分散体，比纯间苯二酚在胶料中易分散，减少冒烟。能与聚甲醛、六亚甲基四胺、黏合剂 A 反应生成活性 RF 树脂，能与纤维织物和橡胶产生粘合反应。应避免光贮存。遇空气颜色变暗，但不影响粘合性能。

**制造方法** 将间苯二酚与硬脂酸在 80 ~ 90℃ 下熔融，搅拌均匀后制片或造粒。

**主要技术指标** HG/T 2188—91

指标	数值	指标	数值
外观	灰色或浅褐色片状	灰分/% ≤	0.10
间苯二酚含量/%	58.0 ~ 62.0	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	1.102 ~ 1.160

**应用方法** RS 是间苯二酚给予体。与黏合剂 A 和白炭黑组成 HRH 三组分直接黏

合体系，可用于天然橡胶或各种合成橡胶与尼龙。聚酯、维尼纶、人造丝、棉、玻璃纤维和镀黄铜钢丝帘线粘合。也可以将制成的间一甲双组分胶料再溶于胶乳制成胶浆，用于织物预浸渍，即 RFL 浸渍黏合法。有时还可以将合间 - 甲双组分胶料溶于有机溶剂用作涂刷型胶黏剂。

在 HRH 直接黏合体系中，通常的配合量按 RS2.5 ~ 3.8 份、黏合剂 A1.5 ~ 2.5 份，白炭黑 10 ~ 30 份，视胶料性能需要而定。在炼胶工艺上，RS 应在混炼前段加入，黏合剂 A 在后段随促进剂、硫黄一起加入，并且要在低于 90℃ 温度完成混炼，以避免胶料过早发生树脂化反应和减轻间苯二酚升华放出刺激性烟雾。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与已浸渍尼龙帘线粘合中，RS/黏合剂 A 按 1.8/1.5 份配合，老化前和老化后的抽出力分别为 119.0N/cm 和 125.1N/cm，而不加黏合剂时分别为 97.5N/cm 和 96.2N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝帘线粘合中，RS/黏合剂 A 按 2.5/3.25 份配合，老化前、蒸汽老化和热氧老化后的抽出力分别为 669N/根、564N/根和 659N/根，而不加黏合剂时分别为 516N/根、526N/根和 291N/根。

3. 黏合剂 RS - 11

其他名称 间苯二酚给予体

化学组成 间苯二酚与二氧化硅按 1 : 1 的复合物。

物化性质 白色或浅棕色粉末。无粉尘，易分散。贮存时间长，会因空气氧化由白色变成棕色，即部分间苯二酚氧化成醌式结构，但不会影响黏合性能。

制造方法 将间苯二酚、白炭黑和少量稳定剂经复合、制粉，即得产品。

主要技术指标（Q/320400GH024—95）

指标	数值	指标	数值
外观	白色或浅红棕色粉末	筛余物/%	≤ 5
灰分/%	42 ~ 48		

应用方法 RS - 11 是间苯二酚给予体粘合剂，与各种亚甲基给予体匹配成 HRH 三组分直接黏合体系，可以使天然橡胶和各种合成橡胶与纤维织物或镀黄铜获得良好黏合，也可以改善 PVC 与织物的黏合。

为了使含 RS - 11 亚回黏合剂的胶料具有更好的黏合效果，在配合上要添加稍多的硬脂酸或者添加一定量的苯甲酸以防焦烧。最好配用噻唑类或次磺酰胺类作第一促进剂，胍类或秋兰姆类作第二促进剂。配用松焦油作软化剂或者配用邻苯二甲酸作防焦剂时对黏合有抑止作用。在胶料中的配合量为 5 ~ 6 份可以显著提高黏合强力，但焦烧安全性要受到影响。在氯丁胶料中配合量为 3 - 份，在 PVC 的黏合胶料中配合量可以为 5 ~ 7 份。

在加工工艺上，可以用普通混炼法，也可以实施两段混炼法。在两段混炼时，RS - 11 可以在第一段或第二段加入，而亚甲基给予体和氧化锌应当随促进剂和硫黄在第二段加入。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与已浸渍的聚酯帘线粘合中，RS - 11/RA - 50 按

2.1/3.1 份配合，老化前和老化后的抽出力分别为 148.7N/cm 和 119.8N/cm，而未加黏合剂时分别为 68.2N/cm 和 82.7N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝帘线黏合中，RS - 11/RA - 50 按 3.0/6.5 份配合，老化前、蒸汽老化后和热氧老化后的抽出力分别为 755N/根、576N/根和 729N/根，而未加黏合剂时分别为 516N/根、526N/根和 291N/根。

4. 黏合剂 R - 80

其他名称 间苯二酚给予体

化学组成 80%的间苯二酚与 20%聚合物的复合物。

制造方法 在加热下将间苯二酚、分散剂、聚合物捏合、制粒。

主要技术指标 （德国 Rhein Chime 公司）

指标	数值	指标	数值
外观	白色或浅灰色颗粒	间苯二酚含量/% >	99
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.19	灰分及不溶性含量/% <	0.005
间苯二酚指标		水分/% <	0.2

应用方法 R - 80 是间苯二酚给予体，与亚甲基给予体 H - 80、A、RA - 50、RA - 65 的配合组成 HRH 直接黏合体系。由于间苯二酚已经预分散到含分散剂的聚合物载体中，不仅提高了间苯二酚在胶料中的分散性，而且减弱了混炼操作中的刺激性烟雾。用量为 3 ~ 4 份。用于橡胶与纤维织物或者镀黄铜和镀锌钢丝的黏合，制造轮胎、力车胎、输送带、V 带、消防胶管和其他增强胶管。

5. 黏合剂 RL

其他名称 间苯二酚给予体与亚甲基给予体的复合体

化学组成 间苯二酚与黏合剂 A 按 1 : 1 的混合物。

物化性质 棕色高黏性液体。溶于乙醇、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃，不溶于水、汽油、苯、甲苯和氯化烃。在 20℃下贮存期 6 个月。高温贮存会进一步增加黏度，有树脂化的危险，使丧失黏合作用。为此，产品中通常添加 10% 邻苯二甲酸二丁酯作为稀释稳定剂。

制造方法 将等量的黏合剂 A 与间苯二酚与相当间一甲组分 10% 质量的邻苯二甲酸二丁酯，在不高于 50℃下搅拌，直至成为棕色黏稠状透明液体。

主要技术指标（德国 Bopr 公司）

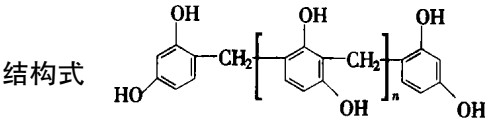
指标	数值
外观	高黏性棕色液体
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.2
溶解性	溶于醇、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮、不溶于水、汽油、苯、甲苯、氯化烃
贮存稳定性	20℃下 6 个月内黏合有效

应用方法 黏合剂 RL 是间 - 甲双组分复合黏合剂。在任何温度下混炼，都容易在胶料中均一分散。可以与白炭黑组成 HRH 直接黏合体系。通常配合量为 5 份可以获得最高黏合强力。如果不需要黏合强度很高，可以减少配合量，但不可低于 3 份。

对尼龙纤维可高于 5 份。对聚酯、人造丝纤维，超过 5 份对黏合强力提高不大。对于钢丝和玻璃纤维应当高于 5 份。必须防止高温混炼时提前产生树脂化反应，以免丧失黏合性能。由于 RL 是高浓度、高黏度和高活性双组分合于一体的产品，务必在存放有效期内配用。如果发现产品有进一步增稠现象，或者有明显的甲醛刺激气味，说明产品开始发生树脂化反应，已经不宜配用。

6. 黏合剂 RF

其他名称 间苯二酚给予体；间苯二酚－甲醛树脂



**物化性质** 琥珀色固体。毛细管法熔点 70～85℃、80～110℃和 85～115℃。密度控制为 1.31g/cm<sup>3</sup>。溶于水、酮、醇、乙烯醇和聚乙烯醇，不溶于非极性溶剂。

**制造方法** 间苯二酚与聚甲醛或 C<sub>1-4</sub>脂肪酸在酸性条件下缩合、脱水制得。

**主要技术指标**（美国 IndespeC 公司）

指标	数值	指标	数值
外观	琥珀色片状或粒状	水分/% <	0.5
软化点/℃	80～95，90～120，95～130	游离间苯二酚/% >	18
灰分/% <	2	pH 值（50%水溶液）	4.7

**应用方法** RF 用作间苯二酚给予体，组成 R－F 或 HRH 直接黏合体系，用于橡胶与纤维织物或镀黄铜钢丝帘线黏合。在天然橡胶与镀黄铜钢丝黏合结果如下。

**配方**（质量份）：天然橡胶 100、HAF－HS55、环烷油 10、防老剂 RD2、硬脂酸 2、促进剂 MDB0.8、氧化锌 5、不溶性硫黄 IS－HS4。

硫化仪特性如下：

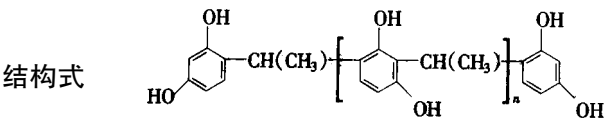
	1	2	3
	无粘合剂	RF 3 份 RA 2.5 份	RF 3 份 H－80 2.5 份
转矩 $M_L$ （kg·cm）	11	12	14
$M_H$ /（kg·cm）	50	49	69
硫化时间/min			
90% $M_H$	12.0	25.5	9.5
$M_H$	23.5	47.0	21.5
返原	52.0	> 60.0	> 60.0

硫化胶性能（149℃×30min）

300%定伸应力/MPa	117	106	171
拉伸应力/MPa	180	140	175
伸长率/%	460	450	400
静态抽出力/(N/根)			
钢丝帘线 3×0.20+6×0.38mm			
室温	565	935	1140
121℃	335	590	790
钢丝帘线 3×1+5×7×0.38mm			
室温	820	1075	1085
121℃	310	410	480
钢丝帘线 3×5+0.05mm			
室温	610	870	920
121℃	315	420	495

7. 黏合剂 RE

其他名称 间苯地酚给予体；6# 树脂



**物化性质** 琥珀色固体。易溶于水、丙酮、丁酮，不溶于苯、甲苯、正庚烷。易吸湿。应贮存于干燥风凉处。

**制造方法** 按过量间苯二酚与含量为 40% 的乙醛水溶液在酸性条件下缩合，脱水后即得产品。

**主要技术指标**（HG/T2189—91）

指标	数值	指标	数值
外观	琥珀状固体	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.295~1.335
软化点(环球法)/℃	60~85		

**应用方法** RE 是间苯二酚给予体。可以与各种亚甲基给予体组成 HRH 直接黏合体系，用于天然橡胶与各种合成橡胶与尼龙、聚酯。人造丝、镀黄铜钢丝帘线黏合，可以保持甚至提高老化后的黏合强度。硫化速度稍慢，不喷霜。在轮胎胶料中一般配用量 2~3 份，在丁腈胶料中配用量为 4~6 份。特别是在 RE 与 RH 组成的间—甲黏合体系中，即使不配加白炭黑也可以获得良好的黏合。当 RE 与氯醌类黏合剂 Rq 按 2：1 配用时，可以使天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶胶料与黄铜、青铜、镍、铅、锌、锡、银等金属实现良好黏合，无论在室温或高温下都具有较高的黏合强度，而且在老化后具有良好的保持性。

在混炼工艺上，一般是先制成 RE、硬脂酸、氧化锌的母胶，然后再分段加入其他化学药品。由于 RE 是间苯二酚与乙醛的预缩合物，游离间苯二酚含量很低，所以在混炼温度下因间苯二酚升华冒烟问题可以获得较好的解决。参见黏合剂 RH。

8. 黏合剂 RK

**其他名称** 封闭型间苯二酚给予体

**化学组成** 间苯二酚衍生物按 1：1 与活性填料的混合物。

**物化性质** 白色粉末。在光照下可由微黄变成微棕色。至少可稳定存放一年。

**制造方法** 将间苯二酚与有机酸酯化后，再将其衍生物与活性填料按 1：1 质量捏合成均一粉末。

**主要技术指标**（德国 Bayer 公司）

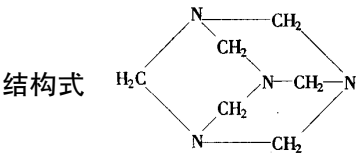
指标	数值
外观	白色或浅棕色粉末
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.55

**应用方法** RK 是间苯二酚给予体，可以与亚甲基给予体和白炭黑组成 HRH 直接黏合体系，用于氯丁橡胶制造特种橡胶制品，具有焦烧安全性的优点。但与六亚甲基给予体并用，耐焦烧安全性的优点消失。配合量为 RK8/黏合剂 A2.3～4.6/白炭黑 10～30。RK 也可以用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶及其并用胶的直接黏合胶料。RK 不喷霜，因此即使硫化胶具有间苯二酚树脂的典型红棕色，但不扩散至相邻的浅色胶料。具有良好的黏合力，可以改善硫化胶的拉伸强度、定伸应力、邵氏 A 硬度，但伸长率和弹性略有下降。RK 最适合氯丁橡胶制品。

第二节 亚甲基给予体黏合剂

1. 六亚甲基四胺

**其他名称** 乌洛托品；HMT；改性六亚甲基四胺



分子式 (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>

**物化性质** 白色吸湿性结晶粉末或白色有光泽的菱形结晶。可燃。熔点 263℃。如超过此熔点即升华分解，但不熔融。升温至 300 时放出氰化氢。温度再升高时，则分解为甲烷、氢和氨。相对密度（ $d_4^{20}$ ）1.331。闪点 250℃。几乎无臭，味甜而苦。可溶于水和氯仿。难溶于四氯化碳、丙酮、苯和乙醚，不溶于石油醚。在弱酸溶液中分解为氨和甲醛。

**制造方法** 由甲醛和氨缩合制得。将甲醛溶液置于反应器中，通氨，在碱性溶液中进行缩合反应。反应温度保持在 50～70℃。料液冷却进入液膜真空蒸发器，于 60～80℃下蒸发，使其浓度从 24% 提高到 38%～42%。过滤，真空蒸发结晶。抽滤干燥即得成品。橡胶工业用产品还要用 2% 润滑剂进行表面处理，使成为流动性粉末。

**主要技术指标（GB 10517～10530）**

指标	数值	指标	数值
外观	白色流动性粉末	加热失量（65℃）/% <	0.5
含量/% >	96	筛余物（180 目）/% <	0.3
灰分（550℃）/%	0.3～1.0		

**应用方法** 纯粹的六亚甲基四胺为结晶，易结硬块，在胶料中难于分散。橡胶工业用于黏合技术的六亚甲基四肢，要经过 2% 润滑剂表面处理，制成流动性粉末，或者与无机或有机载体制成预分散复合制品。

六亚甲基四肢用作亚甲基给予体，可以与各种间苯二酚给予体和白炭黑组成各种 HRH 直接黏合体系，用于橡胶与钢丝或纤维黏合。

在天然橡胶/炭黑胶料中，按 HMT 1.5/RS-11 5/白炭黑 13 配合，与镀黄铜和裸钢丝帘线的黏合强度分别为 32N/cm 和 14N/cm，不加黏合剂时分别为 21N/cm 和 8N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶（50/50）并用炭黑胶料中，按 HMT1.6/RS-116/白炭黑 12 配合，与各种纤维的黏合水平见表 6-2-1。

表 6-2-1 尼龙和人造丝 HRH 黏合值/（N/cm）

项 目	尼龙帘线		尼龙布		人造丝帘线	
	空白	HPRH	空白	HPRH	空白	HPRH
未浸渍	3	17	5	41	2	10
老化（100℃/3 天）	2	18	4	41	2	11
浸渍	14	19	11	53	11	13
老化（100℃/3 天）	12	19	9	50	10	14

2. 黏合剂 H-80

**其他名称** 聚合物复合型六亚甲基四肢

**化学组成** 80% 六亚甲基四胺与 20% 含分散剂的复合物。

**制造方法** 在加热下将六亚甲基四胺、分散剂和聚合物进行复合、制粒。

**主要技术指标（德国 Rhein Chemie 公司）**

指标	数值
外观	米黄色粒状
密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.25



六亚甲基四肢规格：

含量/% ≥	98.5
密度/( g/cm <sup>3</sup> )	1.27

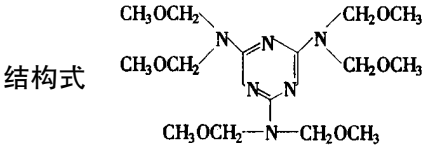
**应用方法** H-80 是亚甲基给予体，可以与各种间苯二酚给予体和白炭黑组合成 HRH 直接黏合体系。由于六亚甲基四胺与合分散剂的热塑性聚合物进行了预分散，这就可以在混炼时极易被胶料均匀吸收。H-80 与 R-80 配合比为 1.3~1.6/2.5~3.2。H-80 与 RF 按 2.5/3 配合的天然橡胶/炭黑胶料与钢丝帘线黏合参见黏合剂 RF。

在把 H-80 当作硫化促进剂时，是将其作为弱碱性促进剂，硫化速度慢，但可提高交联密度。当与噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用时，可以活化这些促进剂的促进作用，用量不超过 1 份。

当把 H-80 用作补强树脂增硬剂的交联剂时，配合量为 1~1.5 份。

3. 黏合剂 A

**其他名称** 六甲氧基甲基蜜胺；HMMM；蜜胺型亚甲基给予体

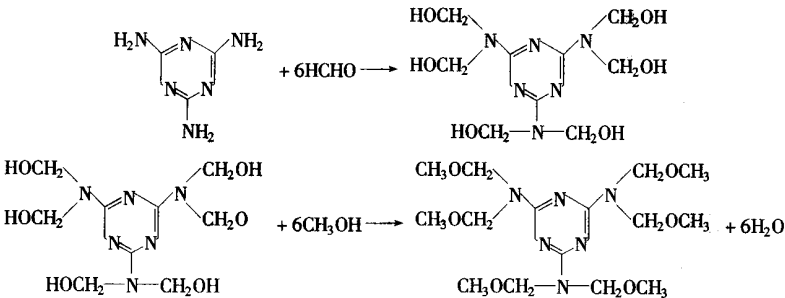


**分子式** C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>

**物化性质** 无色透明粘性液体或蜡状固体。相对分子质量 390.291。无毒。易溶于水 and 多数有机溶剂。在存放过程中产品会由透明液体变浑浊或絮状，但并不影响黏合性能。在低于 40℃ 下长期存放时性能稳定。

**制造方法** 将三聚氰胺在甲醛水溶液中缓缓溶解后，静置，制得中间体六羟甲基蜜胺，再与甲醇缩合，经脱水分离后制得产品。

反应式



主要技术指标（HG/T 2191—91）

指标	数值	指标	数值
外观	无色透明液体或蜡状体	结合甲醛含量/% ≥	40.0
游离甲醛含量/% ≤	5.0	密度/( g/cm <sup>3</sup> )	1.205~1.220

**应用方法** 黏合剂 A 是蜜胺型亚甲基给予体，因为是液体或蜡状，在胶料中极

易分散，比六亚甲基四胺加工性能优异。可以与各种间苯二酚给予体组成 HRH 直接黏合体系，广泛用于各种橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、玻璃纤维和镀黄铜或镀锌钢丝帘线的黏合，制造轮胎、输送带、胶管和胶布。如果将直接黏合胶料再溶解胶乳制成胶浆，可用于织物浸渍法的黏合技术。还可以将含黏合剂 A 的 HRH 直接黏合胶料溶于有机溶剂，用作织物的涂刷型黏合剂。

在 HRH 直接黏合体系中，黏合机制被认为是黏合剂 A 在硫化温度释放出甲醛，与间苯二酚给予体发生树脂化反应。白炭黑粒子的酸性表面对黏合树脂的生成起催化作用。

在炼胶工艺上，间苯二酚给予体黏合剂应在混炼前段加入，黏合剂 A 在后期随促进剂、硫黄一起加入，并且最好在低于 90℃ 完成混炼。这样，一方面避免胶料过早释放甲醛发生树脂化反应，另方面减少间苯二酚冒出太多的刺激性烟雾。黏合剂 A 的黏合性能参见黏合剂间苯二酚和 RS-11 的应用方法。

4. 黏合剂 RA

**其他名称** 固型黏合剂 A；蜜胺型亚甲基给予体

**化学组成** 六甲氧基甲基密胺与有机和无机载体的复合物。

**物化性质** 白色流动粉末。不飞扬、易分散。贮存稳定。

**制造方法** 将黏合剂 A 与无机或有机填料和分散剂经复合、制粉，即得成品。

**主要技术指标**

指标	数值		
	RA-65	RA-50C	RA-50S
	Q/320400GH004	Q/320400GH023	Q/320400GH022
	—98	—95	—95
外观	白色流动性粉末	白色流动性粉末	白色流动性粉末
灰分（850℃）/%	30~38	30~35	40~48
水分（共沸法）/%≤	4.5	4.5	—
细度（320 目，湿法）/%<	0.3	—	—
筛余物/%≤	—	—	0.5

**应用方法** RA 系列是亚甲基给予体黏合剂。RA-50、RA-60 和 RA-65 分别是含黏合剂 A50%、60% 和 65% 的预分散固体蜜胺型亚甲基给予体。可以与各种间苯二酚给予体组成 HRH 三组分或间一甲双组分直接黏合体系。在配合时，应按黏合剂 A 的含量计算配合量。但是由于其中的活性载体对黏合的增进作用，试验表明含有活性载体的 M 在等量替换黏合剂 A 时，黏合水平无明显影响。在混炼时，RA 一般在最后随硫黄加入。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与已浸渍的聚酯帘线黏合中，RA-65/RS-11 按

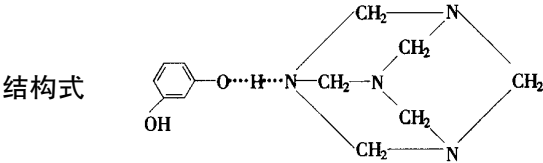
2.5/2.1 配合，老化前和老化后的黏合强度分别为 138.8N/cm 和 115.8N/cm，而未加黏合剂时分别为 68.2N/cm 和 82.7N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与镀黄钢钢丝帘线黏合中，RA - 65/RS - 11 按 5.0/3.0 配合，老化前、蒸汽老化后和热氧老化后的黏合强度分别为 704N/cm、548N/cm 和 705N/cm，而未加黏合剂时分别为 516N/cm、526N/cm 和 291N/cm。

RA 系列是新型的蜜胺型亚甲基给予体，广泛用于轮胎、输送带、平型传动带和胶管的制造。

5. 黏合剂 RH

其他名称 间苯二酚给予体与亚甲基给予体的复合体；间苯二酚 - 六亚甲基四胺络合物；16# 络合物



分子式  $C_6H_4(OH)_2 \cdot (CH_2)_6N_4$

物化性质 白色或粉红色粉末。微溶于水。几乎不溶于有机溶剂。在 110 ~ 120℃ 下会发生缩合反应，放出氨生成不溶性树脂。

制造方法 将间苯二酚的醇溶液与六亚甲基四肢的醇溶液在 50℃ 下络合，过滤、洗涤、干燥后即得产品。

主要技术指标 (HG/T 2190—91)

指标	数值	指标	数值
外观	粉红色或淡褐色粉末	加热减量/%	≤ 1.0
氮含量/%	21.5 ± 1.0	80 目筛余物/%	≤ 1.0

应用方法 黏合剂 RH 是间苯二酚给予体和亚甲基给予体的复合体，与白炭黑组成 HRH 直接黏合体系。常用配合量 RH4 份，白炭黑 10 份。在密炼机上混炼时，应当在排胶后待胶料温度降至 100℃ 以下再加入 RH，以避免因温度高而过早地发生树脂化反应。

黏合剂 RH 主要用作亚甲基给予体，因为一个络合分子中含 1mol 间苯二酚和 6mol 亚甲基。这样大量的亚甲基除了与络合分子中的间苯二酚发生缩合反应外，多余部分就成了亚甲基给予体。所以黏合剂 RH 更多的是作为亚甲基给予体，与间苯二酚给予体 RE 并用，而且在等量并用时不配合白炭黑也可以获得良好的黏合。但在炼胶工艺上要控制 RH 应在较低温度下混入胶料，以免过早分解，失去黏合作用。试验表明，用同一配方的两个胶料与未浸渍尼龙帘线黏合时，将 RH 放在低温下加硫磺前加入胶料，抽出力为 26 ~ 30N/根；而将 RH 与 RE 在高温密炼时一同加入，抽出力只有 6N/根，几乎丧失黏合能力。只要 RH/RE 配合适量，工艺合理，用未浸渍尼龙帘线试制的 9.00—20 轮胎，行驶里程不低于浸渍尼龙轮胎。参见黏合剂 RE。

6. 黏合剂 AB-30

化学组成 六甲氧基甲基蜜胺与多元酚的衍生物

物化性质 60℃下为白色蜡状固体。易溶于烃。

制造方法 将黏合剂 A 与多元酚加热熔融，再搅拌 20h，使呈黏性液体。排料，冷至室温，得蜡状产品。

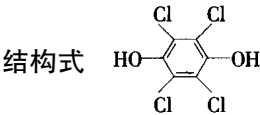
主要技术指标

指标	数值
外观	白色蜡状固体
羟值/(mgKOH/g)	40~50

应用方法 AB-30 是亚甲基给予体与类间苯二酚给予体的衍生物，可以单独配用，也可以与白炭黑配用，还可以与钠盐并用。适用于橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、玻璃纤维和钢丝的黏合。用量为 4.5 份。在胶料中易分散，可提高胶料的塑性，生热低，不污染胶料。老化后具有良好的黏合保持性。

7. 黏合剂 Rq

其他名称 四氯苯酮；四氯氢醌



分子式 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

物化性质 纯品为金黄色。溶于二甲基甲酰胺和石脑油，微溶于丙酮和苯，不溶于二氯乙烯、甲醇、汽油二丁基酞酸酯、四氯化碳和乙酸乙酯。橡胶与之接触不污染，不褪色。在密闭容器中远离热源存放稳定，遇紫外光会缓慢分解。

制造方法 通过用氯酸钾和盐酸处理对苯二胺或苯酚制得。

主要技术指标 (美国 Uniroyal 公司)

指标	数值	指标	数值
外观	黄色粉末	复合颗粒	熔程/℃
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.97	1.49	285~295

应用方法 Rq 与树脂型间苯二酚给予体 RE 或 RF 在硫化温度下能快速反应，获得橡胶与镀黄铜的优异黏合。

(1) 混炼 分两段混炼。先把 RE 或 RF 在 105℃下加入炭黑母胶或预混胶料中，分散均一。降低胶料温度下把 Rq 随促进剂和硫黄最后加入。

(2) 配合 通常按 Rq 1/RE 或 RF 2 配合胶料，与镀黄铜钢丝帘线的黏合强度可以达到 HRH 或间-甲-钴体系的水平。参见黏合剂 RE。

(3) 黏合 在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝黏合中，Rq/RE 按 1/2 配合，表现出黏合结构具有优异的耐老化的能力，结果见表 6-2-2。

Rq/RE 黏合体系可以适用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、

表 6-2-2 Rq/RE 黏合体系的水平

配 合	未加黏合剂	Rq/RE（1：2）
未老化/N/cm	68	112
老化（121℃/1d）/（N/cm）	43	110
附交/%	0	100
老化（121℃/49d）/（N/cm）	46	100
附胶/%	10	100

三元乙丙橡胶、异成橡胶等二烯类橡胶与多种金属或合金的黏合，如镀黄铜或镀青铜钢丝或锌、铅、铜、锡、铝、银的合金，伍德合金、罗森合金，以及其他合金，如锌-钛、铅-铜、铅-锡、铝-铜、铅-金。铝-锌、铝-锡、铅-锑、钙-锌、铜-钙、锡-钢、银-锡、银-锌、铜-锌、锑-锡、锑-锌、铜-铝、道氏合金、焊铜和焊料合金等。

第三节 白炭黑

白炭黑

其他名称 二氧化硅

分子式  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

物化性质 本品按制造方法不同分气相法自炭黑和沉淀法白炭黑。

制造方法 主要技术指标（从略）

应用方法 由于白炭黑粒子的氢键作用，使其具有很强的吸附作用，对液体显示出增稠性和触变性。正是因为这种结构特性，使白炭黑在很多领域得到应用。

在橡胶工业中，白炭黑除用作补强剂之外，还是 HRH 直接黏合体系的重要组分，广泛用于各种橡胶与纤维和钢丝的黏合，制造橡胶与骨架材料的复合橡胶制品。在 HRH 黏合体系中，白炭黑配合量通常为 10~30 份。白炭黑对黏合的贡献主要显示在其粒子表面硅烷醇结构的酸性，可以催化间-甲黏合树脂的生成。白炭黑还可以通过偶联剂的偶联作用产生与橡胶和金属的化学键合。

在配合时，必须考虑自炭黑的弱酸性对促进剂的吸附所引起的迟延硫化作用。为避免这种情况的发生，可以配合适量的胶类或醇类活化剂。在含白炭黑的胶料中，氧化锌的配合量要少，一般以 3~4 份为宜。胶料可以用普通硫黄体系、有效或半有效硫化体系和过氧化物硫化体系。

在炼胶工艺上，由于白炭黑的二次结构性，在胶料中分散比较困难，为此，通常在初始混炼时要提高或尽可能保持高剪切力，破坏其聚集状态，但要照顾这时不致使

橡胶分子发生过多的机械降解。要避免大批量混炼，否则会使胶料过分生热变硬。混炼时加料要慢，待白炭黑加完后再加软化剂。先加软化剂无助于白炭黑分散。

在配合上，可以把白炭黑加到任何间 - 甲体系黏合剂中组成 HRH 直接黏合体系。在不同胶料中，按黏合剂 A2 ~ 2.5 份、RS3 ~ 3.8 份。白炭黑 15 ~ 30 份配合，黏合水平见表 6 - 2 - 3。

表 6 - 2 - 3 含白炭黑胶料的黏合水平 / ( N/cm )

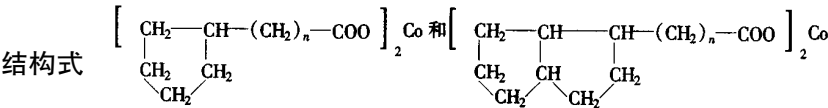
类 别	NR 胶料		SBR 胶料		CR 胶料		NBR 胶料	
	空白	HRH	空白	HRH	空白	HRH	空白	HRH
人造丝	12	68	12	116	80	230	12	61
尼龙	4	76	4	236	20	236	8	240
聚酯	12	74	12	140	64	140	8	64

在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与无镀层、镀黄铜和镀锌钢丝帘线黏合，含白炭黑的 HRH 胶料黏合强度分别为 90N/cm、285N/cm 和 215N/cm，不含 HRH 的分别为 35N/cm、175N/cm 和 50N/cm。

### 第三章 钴盐黏合促进剂 的选择、检测、应用

#### 第一节 环 烷 酸 钴

其他名称 萘酸钴



化学组分 通常为  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2\text{Co}$  和  $(\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COO})_2\text{Co}$  的混合物。

物化性质 橡胶工业用环烷酸钴为棕褐色无定形或紫色粒状固体。密度 1.14g/cm<sup>3</sup>。不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、苯。甲苯、氯仿、松节油、烃溶剂。组成不定。

制造方法 将环烷酸用纯碱皂化生成环烷酸钠，再与预先配制好的硝酸钴、硫酸钴或氯化钴溶液于 90℃ 进行交换反应，再用溶剂溶解以除去无机杂质，脱去溶剂，造粒得成品。

主要技术指标（Q/321100HW010—97）

指标	数值	指标	数值
外观	紫褐色颗粒	加热减量/% ≤	1.5
钴含量/% ≥	10	软化点（环球）/℃	80 ~ 95
环烷酸含量/% ≥	80	庚烷不溶物/% ≤	0.2
酸值/（mgKOH/g）（按萃取环烷酸）	190 ~ 245		

应用方法 环烷酸钴同硬脂酸钴、辛酸钴、新癸酸钴和树脂酸钴一样，都是有机酸的皂化物，是橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线的黏合促进剂。

环烷酸钴原本是油漆工业用的典型催干剂，被移植用作橡胶与镀黄铜黏合反应的促进剂。由于环烷酸是环烷基石油炼制的副产物，其非酸性杂质高达 15% ~ 30%，因此用作催干剂的液体环烷酸钴，还要用溶剂调配，钴含量低，通常只有 6% ~ 8%，当被用作黏合促进剂时，黏合结构不耐热老化，还会诱发橡胶分子迅速氧化，破断，在一定条件下反而促进交联。这种低钴含量的环烷酸钴用作黏合促进剂，一般要配加

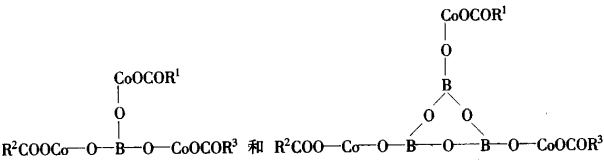
足量的高活性防老剂（如对苯二胺类）。如果防老剂配合不足量，橡胶可以通过钴的催化作用产生树脂化交联；如果钴的配合量不足，又会发生橡胶的正常返原作用与交联作用的失调。

固体型环烷酸钴 RC-N10 由高纯度环烷酸制得。因钴含量较高，提高了环烷酸钴产品促进黏合的活性。在黏合胶料中，配合量为 3~6 份。在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝帘线黏合中，RC-NO 配合量为 3 份时，老化前、85℃/250h 老化、80℃/相对湿度 98%/140h 老化、100℃/10h 蒸汽老化和 10% NaCl 盐水浸泡 14 天的抽出力分别为 452N/根、440N/根、400N/根、380N/根和 340N/根，不加 RC-N10 时分别为 358N/根、339N/根、326N/根、333N/根和 381N/根。

第二节 硼 酰 化 钴

其他名称 羧酸硼酰化钴；羧酸硼酸复合钴

结构式



式中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 为 C<sub>8-11</sub>不同支化度的烷基。

**物化性质** 蓝紫色颗粒。密度 1.4g/cm<sup>3</sup>。易溶于甲苯、二甲苯、烃，不溶于水。由于烷基文化度高，在胶料中容易分散。因分子结构中心为硼酸基，能吸附胶料中酸性或碱性介质，对钢丝有缓蚀作用。由于硼元素的存在，由此提高了黏合结构的耐热性。

**制造方法** 将亚钴粉与羧酸在搅拌下完全皂化。回收皂化水后投入硼酰化剂。回收溶剂和酸化副产物。经稳定化后造粒。

**主要技术指标**（Q/321100HW008—97）

指标	数值		
	RC-B23	RC-B16	RC-B11
外观	蓝紫色粒状	蓝紫色粒状	浅蓝色粉末
钴含量/%	22.5±0.5	15.5±0.5	11.0±0.2
庚烷不溶物/%	8.0±1.0	—	—
硼	定性	定性	定性
加热减量/% ≤	1.5	—	—

**应用方法** 硼酰化钴用作橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝的动合促进剂，能赋予剩合结构具有耐热、耐湿、耐蒸汽和耐盐水的特性，广泛用于钢丝子午线轮胎、钢丝输送



带、钢丝胶管等橡胶－金属复合制品的制造。

硼酞化钴的分子特征是由硼－氧－钴－羧基组成的三角形结构。这种分子结构能赋予硼酞化钴促进动合的活性。表现在两方面，一是硼－氧－钴键合力弱，活性钴会快这解良出来。二是分子中钴/羧基摩尔比为 1，比环烷酸钴和硬脂酸钴的钴/羧基摩尔比为 2 要高出 1 倍，这就提高了活性钴的浓度。也就提高了活性硫化亚钴的生成速率，提高了胶料的剩合活性。

从硼酞化钴分子结构知道，梭酸基/钴的摩尔比为 1，要比环烷酸钴和硬脂酸钴的摩尔比为 2 要低 1 倍，这就显示出硼酞化钴比环烷酸钴和硬脂酸钴具有良好的耐蚀性。在硫化温度下解离出来的硼酸基能有效吸收胶料中的酸或碱腐蚀性介质，从而阻止了钢丝被腐蚀。

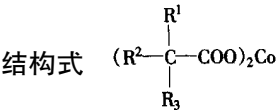
在配合上，硼酞化钴适用于天然橡胶和合成橡胶或它们的并用胶料。为了保护钢丝少受酸的腐蚀，硬脂酸用量不可高于 1 份。若配用白炭黑，应将从炭黑量中等量扣除。可以配用 4010NA 或 4020、124 或 BLE 防老剂。若配用充油不溶性硫黄，应当扣除油的质量。最好配用迟效性促进剂。硼酞化钴的配合量一般按 0.25～0.45 份金属钴计算，即 RC－B23 为 1.0～2.0 份，RC－B16 为 1.5～2.8 份，RC－B11 为 2.2～4.0 份。硼酞化钴如与间－甲体系或 HRH 体系并用，缴合水平还会有提高。

在混炼工艺上，如果混炼温度高于 100℃，可以在任何阶段加入硼酞化钴颗粒料。早期加入能够降低胶料粘度，提高其流动性，有利级合。

在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶与镀黄铜钢丝帘线激合中，RC－B23 配合 1.3 份时，老化前、85℃/250h 老化、80℃/相对湿度 98%/140h 老化、100℃/10h 蒸汽老化和 10% NaCl 盐浸泡 14 天的抽出力分别为 540N/根、514N/根、464N/根、381N/根和 436N/根，未加 RC－B23 时分别为 358N/根、339N/根、326N/根、333N/根和 381N/根。

### 第三节 新 癸 酸 钴

其他名称 癸酸钴



式中 25% 的质量为  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ， $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_{13}$   
50% 的质量为  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ， $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ， $\text{R}^3 = \text{C}_5\text{H}_{11}$   
16% 的质量为  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ， $\text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7$ ， $\text{R}^3 = \text{C}_4\text{H}_9$   
6% 的质量为  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ， $\text{R}^3 = \text{C}_4\text{H}_9$   
3% 的质量为  $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ， $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_3\text{H}_7$

**物化性质** 蓝紫色颗粒。易溶于甲苯、二甲苯、氯仿、烃类溶剂，不溶于水。钴含量不低于 20%。是橡胶与镀黄铜或镀锌金属的优异的新合促进剂。

**制造方法** 将新癸酸与亚钴粉进行中和反应，或用复合型氧化剂氧化金属钴粉与新癸酸的浆液，脱水后造粒即得成品。

**主要技术指标**（Q/321100HW009—97）

指标	数值	指标	数值
外观	蓝紫色颗粒	加热减量/% ≤	1.0
钴含量/%	20.5 ± 0.5	软化点（环球）/%	85 ~ 100

**应用方法** 由于 RC - D20 产品钴含量高和新癸酸基的高度支化，使新癸酸钴与橡胶具有良好的互混性和促进黏合的活性。配合量为 1.3 ~ 2.3 份。在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与镀黄钢钢丝黏合中，RC - D20 配用量为 1.5 份时，老化前、85℃/250h 老化、80℃/相对湿度 98%/140h 老化、100℃/10h 蒸汽老化和 10% NaCl 溶液中浸泡 14 天的抽出力分别为 494N/根、491N/根、386N/根、402N/根和 401N/根，未加 RC - D20 时分别为 358N/根、339N/根、326N/根、333N/根和 381N/根。

第四节 硬 脂 酸 钴

**分子式** （C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO）<sub>2</sub>Co

**物化性质** 紫色颗粒。密度 1.09g/cm<sup>3</sup>。不溶于水，溶于甲苯。二甲苯和烃溶剂。

**制造方法** 将亚钴粉、硬脂酸、溶剂在回流温度下皂化，脱水后造粒得成品。

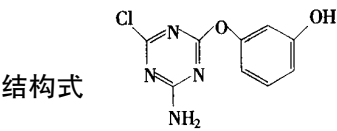
**主要技术指标**（Q/32100HW011—97）

指标	数值	指标	数值
外观	紫红色颗粒	灰分/% ≤	13.8
钴含量/%	9.6 ± 0.6	加热减量/% ≤	2.0
软化点（环球）/℃	80 ~ 100		

**应用方法** 由于工业用硬脂酸为十八碳酸（C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH）和十六碳酸（C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH）为主成分，其中还含有少量十八碳烯酸（C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH），均为直链脂肪酸，因此硬脂酸钴与橡胶的相容性稍差。因钴含量低，配合量较大，一般 2.8 ~ 5.0 份。应用参见黏合剂环烷酸钴。

## 第四章 三嗪类黏合剂 的选择、检测、应用

### 第一节 黏合剂 TAR



**物化性质** 白色或浅灰色粉末。密度  $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 。溶于多数溶剂，不溶于水。不是所有人都可以接触，能刺激眼睛和皮肤。

**制造方法** 将氨水和氢氧化钠水溶液在  $0\sim 5^\circ\text{C}$  下滴加到氰脲酰氯的丙酮悬浮液中。保温后再滴加间苯二酚水溶液和氢氧化钠水溶液。保温后在  $10^\circ\text{C}$  下过滤，水洗，干燥后得成品。

**主要技术指标**（英国 ICI 公司）

指标	数据	指标	数据
外观	白色或浅灰色粉末	熔点/ $^\circ\text{C}$	$> 200$
含量/ $\%$	$\geq 79$	加热减量/ $\%$	$\leq 0.5$
有机分散剂/ $\%$	$\geq 19$	灰分/ $\%$	$\leq 0.5$

**应用方法** 黏合剂 TAN 适用于天然橡胶和各种合成橡胶与镀黄铜的各种金属、45# 钢、 $A_3$  钢以及聚酯和尼龙的直接黏合，制造轮胎、输送带、胶管、胶辊、护舷、减震器等橡胶金属复合制品。

在配合上推荐方法如下。

在 100 份天然橡胶中，不溶性硫黄 IS - HS - 7020 4.0 份/促进剂 DZ1.1 份/TAR2.5 份。

在 100 份丁腈橡胶中，不溶性硫黄 IS - HS - 6033 2.5 份/促进剂 DM1.0 份/TMTM0.5 份/TAR2.5 份。

在 100 份氯丁橡胶中，不溶性硫黄 IS - HS - 6033 1.5 份/促进剂 DPG1.0 份，

TMTM1.0 份/TAR3.0 份。

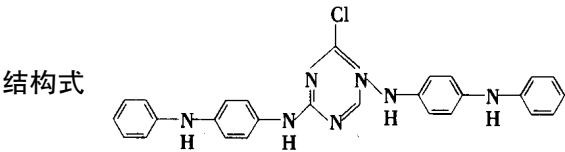
在 100 份三元乙丙橡胶中，不溶性硫黄 IS - HS - 7020 2.2 份/促进剂 M1.5 份，TMTM1.5 份/TAR2.5 份。

在各种橡胶并用时，硫化 - 黏合体系作适当调整即可。

在以上各种黏合配合中，如果配用 15 份白炭黑等量替代炭黑，可以提高黏合的保持性。

三嗪黏合剂 TAN 是直接黏合剂，可以使硫化胶硬度适中，疲劳性好。不存在 HRH 体系间苯二酚树脂化带来的不安全性。不需间 - 甲双组分所必须的分段混炼以及由此带来的繁琐操作。TAR 在胶料中易分散，不喷霜，焦烧安全性好。这种单组分黏合剂的黏合水平并不逊于 HRH 多组分体系。由于组分单一，用量不大，一般为 2~3 份。

## 第二节 黏合剂 TZ



**物化性质** 灰色结晶粉末。溶于少数溶剂，不溶于水。不是所有人都可以接触，能刺激眼睛和皮肤。具有低毒性。保质期 1 年。

**制造方法** 在 30℃下将苯基苯二胺与氰脲酰氯在氢氧化钠水介质中反应。保温。过滤，洗涤，干燥后得产品。

**主要技术指标**（美国 Uniroyal 公司）

指标	数值	指标	数值
外观	灰色结晶粉末	密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	1.13
熔点/℃	200~205		

**应用方法** 在天然橡胶或天然橡胶与丁苯橡胶或顺丁橡胶的并用胶中，以单组分方式配用 2 份黏合剂 TZ，就可以获得与镀黄铜钢丝的良好粘合。在胶料中只加 1 份粘合剂 TZ，与镀锌钢丝的黏合水平与 HRH 体系相近。黏合剂 TZ 在高温或低温下都容易溶入胶料。在加工操作中无特殊要求。

## 第五章 浸渍黏合剂的选择、检测、应用

### 第一节 RFL 间苯二酚 - 甲醛 - 胶乳浸渍黏合体系

橡胶与未浸渍纤维织物用 HRH 直接黏合体系黏合后，其黏合强度达不到橡胶一织物复合橡胶制品的使用要求。为此，织物在与含有 HRH 直接黏合体系的胶料黏合之前，必须对织物进行化学和物理的预处理，即用特定的液体黏合剂浸渍织物，让黏合剂组分渗透到纤维分子之间，特别是分子结构的非晶区。织物经过这种浸渍法预处理之后，才能在硫化温度下使含 HRH 直接黏合体系的胶料与织物形成有效的黏合结构。

RFL 是纤维织物的基本浸渍黏合体系，主要用于人造丝和尼龙。RFL 浸渍体系对聚酯织物是基本无效的。但是，如果在 RFL 浸渍液中再加入特定的黏合组分，如间苯二酚 - 对氯苯酚 - 甲醛树脂或水溶性异氰酸酯，可以获得聚酯织物与橡胶的有效黏合。

RFL 浸渍体系又分两类，一类的 R 组分是直接配用间苯二酚，即间苯二酚型 RFL 浸渍体系。另一类的 R 组分是配用水溶性间苯二酚 - 甲醛预缩合树脂，即间苯二酚树脂型 RFL 浸渍体系。

1. 间苯二酚型胍浸渍体系 在间苯二酚 - 甲醛 - 胶乳浸渍黏合体系中，影响黏合性能的因素有酚/醛配比、树脂生成条件、溶液 pH 值、胶乳类型及其对树脂的比例、催化剂组合以及浸渍液的固体总量等。要获得人造丝的最优黏合，间苯二酚与甲醛的摩尔比应在 1 : 1.5 ~ 1 : 2.5 之间；对于尼龙则在 1 : 2 ~ 1 : 3 之间。尼龙之所以需要较高的甲醛量，是因为在尼龙帘线中，未起作用的酸胺基因要消耗额外的甲醛而生成羟甲基。

用于人造丝的乙烯基吡啶胶乳浸渍液，胶乳含量至少为 20% ~ 25% 才能获得最佳的静态黏合强度。在严苛的使用条件下，为改善黏合性能，可以使用含量更高的胶乳。通常，含量为 80% ~ 100% 的乙烯基吡啶胶乳用作尼龙的浸渍液。在一定的烘焙条件下，由基质黏合剂在织物中产生的黏合强度，与所生成的树脂中每个间苯二酚交

联点的平均数密切相关。在浸渍后的各步操作中，树脂会进一步产生缩合反应，硫化是最后决定交联点数目（即决定黏合强度）的操作。浸渍液不管是一段还是两段浸渍，树脂缩合反应都取决于碱浓度、熟成时间及温度。要取得浸渍尼龙的最大黏合强度，有必要对胶料的 pH 值作调整。标准的人造丝及尼龙帘线，浸渍附胶量要达到 4% ~ 6%。人造丝帘线的烘焙条件为 150 ~ 170℃/2 ~ 3min。尼龙 6、尼龙 66 及其他聚酰胺纤维的静态黏合强度，主要取决于 RFL 浸渍和烘焙条件（时间、温度），并且在一定的浸渍时间内，黏合强度开始随烘焙温度快速上升，在聚酰胺的特性温度下达到峰值。尼龙 66 用含 100% 乙烯基吡啶胶乳的特定的 RFL 浸渍液浸胶，在 238℃/20s ~ 200℃/120s 的条件下焙烘，可以获得最优黏合强度。尼龙 6 达到最佳黏合强度的温度稍低。为了防止帘线的膨胀，尼龙帘布必须在浸渍后于高温下经过热伸张处理。通常，浸渍液中的 RF 两组分在与胶乳相混之前尚未熟化，因此，一般分两段处理，第一段是在 150℃下进行干燥，第二段进行热伸张，这样可以得到最优黏合。要注意，如果这两段处理法操作时间长，会使胶浆中的 RF 焙烘过分，以致缩短帘布的使用寿命。

例：尼龙帘线浸渍配方/kg  
酚醛液

	总量	净重
间苯二酚	10.716	10.716
甲醛（37%）	25.672	9.6
苛性钠（10%）	2.88	0.288
水	191.148	
合计	230.416	20.564
+ 苛性钠（10%）	20.20	2.20
+ 水	230.416	
胶乳		
丁苯胶乳（40%）	138.0	55.2
丁吡胶乳（40%）	138.0	55.2
丁腈胶乳（60%）	79.0	47.4
水	163.968	
总计	1000.000	180.324

浸渍配方中，间苯二酚与甲醛的摩尔比为 1：3.25，间苯二酚甲醛与胶乳质量比回 1：7.8，丁苯胶乳/丁吡胶乳/丁腈胶乳质量比 35：35：30，总固体含量 18.03%。

浸渍液的制备 先用少量水将间苯二酚溶解，再倒入定量水中，然后加入 10% 苛性钠，并搅拌，最后加甲醛。按下列条件熟成：

液温/℃	熟成时间/h	液温/℃	熟成时间/h
15 ~ 16	7.0	21 ~ 22	6.0
17 ~ 20	6.5		

熟成时要保持一定温度，并要慢慢搅拌。熟成终了后，加入规定水量进行稀释，用 10% 苛性钠调整其 pH 值约 8.5。这样就制得了酚醛液。

将丁苯胶乳、丁吡胶乳、丁腈胶乳分别用水稀释，然后徐徐倒入酚醛液中，并进行搅拌。这样配制成的浸渍液，使用温度限定在 20℃ 以下，可以保持 72h。

此外，尼龙浸渍热处理时应当掌握下列最佳条件：

	工艺	最佳条件
伸长/%	干燥区	1 ~ 4
	热伸长区	5.9
	热稳定区	4 ~ 0
温度/℃	干燥区前一段	90 ~ 100
	干燥区后一段	100 ~ 130
	热伸张区	180 ~ 210
	热稳定区	180 ~ 200
速度/（m/min）		20 ~ 24
浸渍剂吸附量/%		7 ± 1

2. 间苯二酚树脂型 RFL 浸渍液 间苯二酚型树脂就是间苯二酚－甲醛预缩合树脂。由于这种预缩合树脂具有进一步与甲醛或纤维和橡胶的反应能力，因此这种树脂可以用作间苯二酚给予体与亚甲基给予体组成 HRH 直接黏合体系，也可以与甲醛和胶乳配制成 RFL 浸渍液，对尼龙、人造丝、聚酯、芳纶、玻璃纤维进行黏合预浸渍处理。

用于浸渍的间苯二酚－甲醛预缩合树脂产品有美国 Indspec 公司生产的 Penecolite Resin R－2170 和 R－2200。两种树脂都是水溶性的液态树脂。

主要技术指标（Indspec 公司）

指标	数值	指标	数值
----	----	----	----

	R - 2170	R - 2200		R - 2170	R - 2200
树脂含量/%	75	70	游离间苯二酚/%	15 ~ 18	15 ~ 18
pH 值	0.9	1.1	闪点/℃	> 225	225
黏度/(Pa·s)	5.0	1.3			

典型浸渍配方（按湿基质量份计）

	尼龙	人造丝		尼龙	人造丝
R - 2200（70%）	18.0	18.0	乙烯基吡啶胶乳（41%）	244.0	48.9
水	285.7	238.1	丁苯胶乳（42%）	—	190.5
氢氧化钠（50%）	0.9	1.0	总固体含量/%	21	18
甲醛（37%）	12.2	12.2			

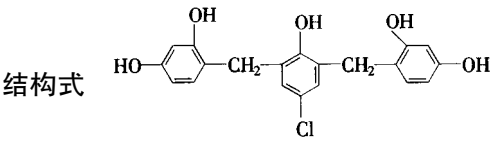
浸渍液的制备 这种间苯二酚树脂型 RFL 浸渍液制备简单、迅速。先将氢氧化钠、R - 2200 树脂和甲醛加到一半量的稀释水中。冷至 10 ~ 18℃，把间苯二酚树脂与甲醛的反应能力降到最低。再把剩下一半的水和树脂液加到胶乳中。充分搅拌、混匀后，可以直接浸渍。稀释水的用量按胶乳的固体含量而定。通常，人造丝用总固体量为 15% ~ 18%，尼龙为 19% ~ 22%。作为浸渍用胶乳，品种很多，但以乙烯基吡啶胶乳最佳，具有优异的黏合强度和操作性能，可以广泛用于尼龙、聚酯、芳纶、玻璃纤维。混合胶乳以乙烯基吡啶胶乳与丁苯胶乳等量（干基）最为适当。含 20 份乙烯基吡啶胶乳和 80 份丁苯胶乳适用于人造丝，但需要较低量甲醛。为了提高轮胎帘线的黏性和黏合强度，可以在合成胶乳中添加 20 份天然胶乳。

第二节 Pexul - RFL 浸渍黏合体系

这是一种用于聚酯织物的浸渍黏合体系，由一种间苯二酚 - 对氯苯酚 - 甲醛预缩合黏合剂 Pexul 和普通的 RFL 浸渍液组成。

黏合剂 Pexul 为英国 ICI 公司首创，在我国同类黏合剂商品名为 RP。

化学名称 2，6 - 双（2，4 - 二羟基苯甲基） - 4 - 氯 - 苯酚 [ 2，6 - bis（2，4 - di - hydroxyphenyl - methyl） - 4 - chloro - phenol



物化性质 粉红色固体。在 5mol/L 氨水中 20% 的水溶液即 Pexul 黏合剂。最好在 2 ~ 25℃ 下保存于密封容器中。有效期为 18 个月。当容器开口后，愈快使用愈好，比如在 6 ~ 8 星期之内用完。尽管 Pexul 的黏合力并不因放久而劣化，但溶液的黏度会增



加，使操作困难。黏度的增大会因热和暴露于空气而加快。毒性低，但溅入眼和口会有刺激性，此时应立即用水冲洗。只对极少数人有过敏。

**制造方法** 先将对氯苯酚与甲醛在碱性条件下缩合成二羟基对氯苯酚中间体。在 100℃ 下再与间苯二酚缩合，过滤、水洗、干燥后，即得黏合剂 Pexul 组分。

**主要技术指标**（英国 ICI 公司）

指标	数值	指标	数值
外观	粉红色固体	熔点/℃	180 ~ 200

**应用方法** 如果将 Pexul（5mol/L）氨水的 20% 水溶液溶入普通的 RFL 浸渍液中，可以实施一浴浸渍法。如果先将 Pexul 稀溶液浸渍在聚酯织物上作基层，即一段浸渍，然后再进行 RFL 液浸渍作为外层，这就是二浴法。经过浸渍后的这种胶乳黏合剂，在烘焙过程中进行 Pexul 树脂与甲醛的预缩合反应。

1. Pexul – RFL 一段浸渍法 RFL 浸渍液配方如下（按质量份）：

RF 液	水	60	RFL 液	丁吡胶乳（40%）	310
	间等二酚	25		水	591
	甲醛（37%）	14		RF 液	99
	合计	99		总量	1000
	RF 液浓度/%	30.5		RF 液浓度/%	15.4
	RF 缩合条件：	25℃ 90min		RFL 熟成条件：	室温下 48h

（1）Pexul 液 将 Pexul 固体物用 5mol/L 氨水配制成 20% 的水溶液。

（2）Pexul – RFL 浸渍液 将 RFL/Pexul 按比例配制成一浴法用 Pexul – RFL 浓度为 18% 和 20% 的浸渍液，抽出力分别为 13.2N/根和 150N/根，附胶量分别为 2.8% 和 3.9%。

（3）掺合 Pexul 液与 RFL 液的掺合是个技术问题，容易产生操作障碍。要控制好 RF 液的缩合条件并使 RFL 液充分熟成。有时在掺合时导致胶乳凝固，这是由于使用了未经熟成的胶乳。游离甲醛和氨反应可以产生局部热点使胶乳沉淀。RFL 液与 Pexul 掺合时，应当快速地将 RFL 液加到 Pexul 液中，并徐徐搅拌。掺合好的浸渍液可以封存于容器内保存，否则应尽快使用。

（4）浸渍处理 织物经过 Pexul – RFL 液浸渍之后，要在 220 ~ 245℃ 下进行处理，处理时间视机械设备效率和织物结构、帘线支数而定。例如 1100 dte × 2 ×（2/1000den）在 235℃ 下需 30s，而 1100 dtex × 4 × 3（3/4/1000 den）在 235℃ 下需 100s。这种热处理不仅是浸渍工艺需要，而且也是对帘线或织物进行热定型，以获得物理性能的最佳平衡，因此还要选择拉伸和松弛的处理条件。

2. Pexul – RFL 两段浸渍 Pexul – RFL 一段浸渍是最经济的方法。Pexul 液可以作为两段浸渍法中的第一段。Pexul 浸渍轮胎帘线的附胶量在 1.5% 时可以获得最佳黏合

强度。RFL 液第二段浸渍要超过 2% ~ 2.5% 的附胶量是困难的。如果在两段浸渍时都采用高温熟化，就完全能够做到高附胶量。

### 第三节 封端型异氰酸酯 - RFL 浸渍黏合体系

轮胎用聚酯帘线与 RFL 浸渍黏合体系之间几乎没有黏合性，可能是由于聚酯分子结构降低了形成氢键的能力、缺少活泼氢和它的疏水性。用封端型异氰酸酯对聚酯帘线浸渍处理，也是实现聚酯织物与橡胶黏合的一个重要方法。异氰酸酯的 -NCO 基对聚酯和橡胶具有特别的活性。在通常浸渍工艺上，先用水溶性封端型异氰酸酯液浸渍，在纤维表面形成黏合基质层，即一段浸渍，然后用 RFL 液进行第二段浸渍。如果浸渍用普通非封端异氰酸酯，一段浸渍就需用有机溶剂稀释，这就带来溶剂回收、通风和毒性问题，完成工业化的技术成本会很高。

封端型异氰酸酯是异氰酸酯与含有中等活泼氢的化合物如苯酚、肟、内酰胺和丙二酸酯反应形成的可逆性加成产物。亚甲基 - 双（4 - 苯基异氰酸酯）用苯酚封端的反应如下：



这种封端异氰酸酯的加成物对水是稳定的，可以取代非封端异氰酸酯并能制成水性浸渍液。美国 Du pont 公司最早开发的 D417 就是苯酚封端异氰酸酯 - RFL 两段浸渍体系。第一段是含封端异氰酸酯的浸渍液，其中含有环氧树脂 5% 的固体分散液，润湿剂和增稠剂；第二段仍然采用 RFL 浸渍液。美国 Ashland 公司开发的 Aminimide - RFL 两段浸渍体系，第一段采用掺和有环氧树脂的水溶性二异氰酸酯浸渍液；第二段采用 RFL 浸渍液。这些封端异氰酸酯浸渍液由于都是水溶性的，容易制备，不刺激皮肤，无毒，稳定性好。

D417 浸渍液配方（质量份） 封端异氰酸酯 Hylene MP（40% 分散液：Hylene MP 38.72，润湿剂 Aerosol OT 1.28，水 60.00）9.0，环氧树脂 Epon 812 1.36，黄菁树胶（2%）2.0，水 87.64，合计 100.00 份。或者 Hylene MP 3.50，环氧树脂 Nagase 010A 1.34，润湿剂 Aerosol OT 0.10，水 95.00，合计 100.00 份。

Aminimide AL - X - 300 浸渍液配方（质量份） 第一段（固体总量 7.5%）：封端异氰酸酯 AI - X - 300 2.0，环氧树脂 E<sub>pon</sub> 812 1.0，甲醛（37%）0.94，润湿剂 Aerosol OT（75%）0.15，水 42.07 份。在配制时将 AL - X - 300 和 Aerosol OT 溶于水中，然后

在快速搅拌下加入 Epon 812，直到 Epon 812 的少量不溶物在搅拌下呈悬浮状态再加甲醛。第二段（20 RFL）：间苯二酚 - 甲醛树脂（75%）8.55，水 40.0，甲醛（37%）5.7，氢氧化钠（1 mol/L）至 pH7.5，丁吡胶乳（41%）122，浓氢氧化按至 pH 值 10 ~ 10.5，加至总量 292.5 份。在配制时将间苯二酚 - 甲醛树脂与氢氧化钠溶于（40 份）水中，然后加入甲醛，在搅拌下陈化 1h 后即得树脂母体。在胶乳中加入 75 份水，然后同时慢慢加入树脂母体和氢氧化铵，最后加水至 292.5 份。

## 第六章 胶黏剂的选择、检测、应用

### 第一节 胶黏剂概述

#### 一、胶粘剂的组成

胶粘剂一般是由基料、固化剂、稀释剂、增塑剂、填料、偶联剂、剂等多种成分构成的混合物。

##### 1. 基料

基料即主体高分子材料，是赋予胶粘剂胶粘性的根本成分，有树脂型和橡胶型两大类，有均聚物也有共聚物，有热固性的，也有热塑性的。粘接接头的性能主要受基料性能的影响，而基料的流变性、极性、结晶性、分子量及分布又影响着物理机械性能，这里对配制胶粘剂中基料的主要要求作一简要说明。

##### (1) 流变性

对胶粘剂用作粘接材料有许多要求，首先是要求其能润湿被粘材料和在施工过程中有一定的流动性。因此，胶粘剂基料应是具有流动性的液态物质或者能在溶剂、分散剂、热、压力参与作用下具有一定流动性的物质，目前用作胶粘剂的酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、天然橡胶、氯丁橡胶以及淀粉、虫胶、酪朊等都属于这类物质。

对于某些本身是固态，在热及压力下不流动或流动性很差，又不溶于普通溶剂的高分子如氟树脂、涤纶、尼龙等是难以用来配制胶粘剂的。

某一种高分子材料能否用于配制胶黏剂，可以从它能否溶于烷烃、芳烃、卤烃、醇、酮、酯及水等溶剂来判断，能溶的则一般可用于配制胶粘剂，不溶的则一般不适用于配制胶粘剂。

##### (2) 高分子材料的极性

高分子材料的极性对粘接力有很大影响，以极性大的主体材料配制的胶粘剂，对极性材料有较好的粘接力。

胶粘剂的粘接力与胶粘剂主体高分子的基团的极性大小和数量多少成正比。但是高分子化合物分子中，如果极性基团过多，又因其相互作用往往会约束其链段的扩散活动能力，从而降低粘接力。例如，用氯化聚乙烯胶粘剂粘接赛璐珞，开始时，随着氯含量的增加其粘接强度相应增加，但到一定程度后便开始下降；又如用丁腈橡胶粘接尼龙，当丁腈胶中 CN 极性基团增加到一定值时，其粘接强度最高，若超过此限度则强度下降。丁腈橡胶中丙烯腈含量与剥离强度的关系如图 6-6-1 所示。

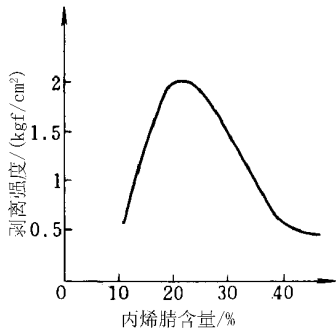


图 6-6-1 丁腈橡胶中，腈基  
含量与剥离强度关系

注：1kgf/cm<sup>2</sup> = 98.0665kPa

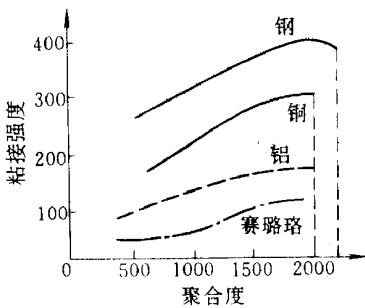


图 6-6-2 聚乙酸乙烯树脂  
聚合度与粘接强度的关系

(3) 高分子材料的结晶性

高分子材料的结晶性是对粘接性能影响较大的因素之一，适当的结晶性（如聚异丁烯、氯丁橡胶）可以提高高分子材料本身的内聚强度和初粘力，因而有利于粘接，但如果结晶性过高则影响粘接力，不能用做胶粘剂，这主要因为结晶度高的高分子材料；一方面分子中极性基因受束缚，不利移动；另一方面结晶度越高，高分子材料的溶解性越差。一般聚乙烯、尼龙等结晶聚合物，具有良好的结晶能力；此外，随着分子中极性基团的增加，结晶能力也增高。

常见的高分子材料中，从结构规整观点来看，聚乙烯、无规聚丙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯、聚甲醛等都具有简单规整结构，因而容易结晶；聚酯类、聚酰胺

类，链结构较复杂，但因规整，对称，空间位阻小，加之酯基或酰氨基的极性，也较易于结晶。

用共聚等方法破坏高分子材料的结构规整可阻止结晶，如共聚聚酯、共聚尼龙、羟甲基尼龙等，因结晶性被破坏可用之配制胶粘剂，无规聚丙烯也因同样原因可用于压敏胶。

(4) 高分子材料的分子量及其分布

对热塑性树脂胶粘剂，主体材料的分子量大小及其分布对粘接强度有一定影响。分子量小，分子的活动能力和胶液对被粘接材料的润湿能力强；分子量太低，又会使材料缺乏足够的内聚强度，而降低粘接强度。因此，在选择热塑性树脂配制胶粘剂时，一般要选择分子量分布较为均匀的树脂。图 6-6-2 表示聚乙酸乙烯树脂聚合度与粘接强度的关系。对热固性树脂胶粘剂来说，高聚物的分子量对粘接强度的影响，主要是由胶粘剂固化剂的扩散速度。交联密度不同及其产物的韧性和内聚强度不同所引起的。固化剂的分子量小，活动能力强，固化后有利于提高粘接强度，但会因交联密度大，导致脆性增加。因此，对热固性树脂胶粘剂的配制也要选择分子量适当，或高、低分子相互配合适宜的树脂。环氧树脂的分子量对粘接强度的影响如表 6-6-1 所示。

表 6-6-1 环氧树脂分子量对粘接强度的影响

序 号	环氧树脂	分子量	剪切强度 /MPa
1	630 环氧树脂	约 150	< 9.8
2	618 环氧树脂	约 340	17.64
3	634 环氧树脂	约 450	16.17
4	610 环氧树脂	约 1000	14.7

①以二亚乙基三胺为固化剂。

2. 固化剂

固化剂是一种可使单体或低聚物变为线型高聚物或网状体型高聚物的物质，固化剂又称为硬化剂或熟化剂，有些场合称交联剂或硫化剂。

按被困化对象不同可将固化分为物理固化和化学固化。物理固化主要由于溶剂的挥发，乳液的凝聚，熔融体的凝固等。化学固化实质是低分子化合物与固化剂起化学反应变为大分子，或线型分子与固化剂反应变成网状大分子。

固化剂的选择应根据胶粘剂的主体材料的品种和性能不同而定。由于基料品种多，因此，固化剂也是很多的，下面仅就固化剂的共性问题作一简要的叙述。

- (1) 固化剂最好是液体，并且无毒、无味、无色。
- (2) 固化剂与被困化物反应要平稳、放热少，以减少胶层的内应力。
- (3) 需要提高耐热性时，应选用分子中具有反应基因较多的固化剂。
- (4) 需要提高韧性时，应选用分子链较长的固化剂。

3. 溶剂

有些胶粘剂需用溶剂，在胶粘剂配方中常用的溶剂多是低粘度的液体物质，其种类很多，主要有脂肪烃、酯类、醇类、酮类、氯代烃类、醇类、醚类、矾类和酰胺类等，如表 6-6-2 所示。

表 6-6-2 常用有机溶剂

类 别	品 种	密度/( g/cm <sup>3</sup> )	沸点/℃	适 用 范 围
脂肪烃	汽油	0.8 ~ 0.9	80 ~ 200	橡胶胶粘剂
环烷烃	环己烷	—	80.7	
芳香烃	苯	0.88	80	橡胶胶粘剂、聚苯乙烯胶等
	甲苯	0.861	110	
	二甲苯	0.891	140	
卤 烃	二氯甲烷	1.355	40 ~ 41	
	二氯乙烷	1.24	90	
	三氯甲烷		61.7	
	四氯甲烷		76.5	
	四氯乙烷	1.6	147.2	
	卤代苯	1.1	132	
醚 类	四氢呋喃	0.89	64	PVC 树脂胶
	乙醚	0.7135	34.5	
	二氧六环	1.333	101.3	
醇 类	甲酸	0.79	64.65	酚醛树脂胶、缩醛胶、虫胶等
	乙醇	0.79	78.4	酚醛树脂胶、缩醛胶、虫胶等
	正丁醇	0.81	115 ~ 118	
	乙二醇	1.1132	197.2	

续表

类 别	品 种	密度/（ g/cm <sup>3</sup> ）	沸点/℃	适 用 范 围
醇醚	苯甲醇	1.0419	206.3	酚醛树脂胶
	乙二醇单甲醚	0.9297	135.1	
酮类	丙酮	0.79	56	酚醛、环氧、聚氨酯、缩醛胶
	丁酮	0.81	79.6	纤维素胶、PVC 胶
酯类	环乙酮	0.95	136.7	酚醛、环氧、氯丁、聚氨酯等胶
	乙酸甲酯	0.9333	56.95	
	乙酸乙酯	0.89	77.1	
	乙酸丁酯	0.86	112 ~ 119	
	乙酸戊酯	0.86	110 ~ 115	
酰胺类	二甲基甲酰胺	0.945	152 ~ 158	聚酰亚胺、聚苯并咪唑胶
	二甲基乙酸胺	—	165	
砒类	二甲基亚砒	1.1	189	聚风胶等

溶剂在胶粘剂中起着重要作用。由于用于配胶的高分子物质是固态或粘稠的液体，不便施工，而加入合适的溶剂可降低胶粘剂的粘度，使其便于施工。其次，溶剂能增加胶粘剂的润湿能力和分子活动能力，从而提高粘接力。再次，溶剂可提高胶粘剂的流平性，避免胶层厚薄不匀。

胶粘剂用溶剂极性的大小，不但影响主体材料与被粘物的结合，也是与主体材料互溶性好坏的标志，因此选择溶剂要注意溶剂的极性，通常宜选择与胶粘剂基料极性相同或相近的溶剂。一般说来极性相近的物质具有良好的相溶性，因此，高分子材料的良溶剂必须是与其极性相同或相近的液体，高分子材料与溶剂的溶解度参数  $\delta$  越接近，相溶性越好，用良溶剂配制的胶，不但易于涂布，而且主体材料分子在良溶剂中是舒展的，容易移动，有利于提高粘接力。选择溶剂时，可以参考溶剂和高分子材料的溶解度参数  $\delta$  值，如表 6-6-3 和表 6-6-4 所示。



表 6-6-3 聚合物的溶解度参数  $\delta$  值

聚 合 物	$\delta$ 实验 / ( $\text{J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ )		$\delta$ 计算 / ( $\text{J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ )
	下限	上限	
聚乙烯	15.8	17.1	16.0
聚丙烯	16.8	18.8	17.0
聚异丁烯	15.4	16.0	16.1
聚苯乙烯	17.4	19.0	19.1
聚氯乙烯	19.2	22.1	19.7
聚溴乙烯	19.4		20.3
聚偏氯乙烯	20.3	25.0	20.6
聚三氟氯乙烯	14.7	16.2	15.7
聚乙烯醇	25.8	29.1	
聚乙酸乙烯酯	19.1	22.6	19.6
聚丙烯酸甲酯	19.9	21.3	19.9
聚甲基丙烯酸苄酯	20.1	20.5	19.3
聚甲基丙烯酸乙氧基乙酯	18.4	20.3	18.6
聚异丁烯腈	21.9		22.8
聚丙烯腈	25.6	31.5	25.7
聚丙烯酸 $\alpha$ -氰基甲酯	28.7	29.7	
聚丁二烯	16.6	17.6	17.5
聚异戊二烯	16.2	20.5	17.4
聚氯丁二烯	16.8	18.9	19.2
聚甲醛	20.9	22.5	20.5
聚正丁醚	17.0	17.5	17.6
聚氧化丙烯 ( 聚 1, 2-丙二醇 )	15.4	20.3	18.9
聚对苯二甲酸乙二酯	19.9	21.9	20.5

续表

聚 合 物	δ 实验/ ( J <sup>0.5</sup> /cm <sup>1.5</sup> )		δ 计算/ ( J <sup>0.5</sup> /cm <sup>1.5</sup> )
	下限	上限	
聚丙烯酸乙酯	18.8	19.2	
聚丙烯酸丙酯	18.5		18.7
聚丙烯酸丁酯	18.0	18.6	18.3
聚丙烯酸异丁酯	17.8	22.5	18.7
聚丙烯酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 – 七	13.7		15.8
氟丁酯			
聚甲基丙烯酸甲酯	18.6	18.7	18.6
聚甲基丙烯酸丁酯	17.8	18.4	17.9
聚甲基丙烯酸异丁酯	16.8	21.5	18.3
聚 8 – 氨基辛酸	26.0		
尼龙 66	27.8		
天然橡胶	16.2		
丁二烯 – 丙烯腈 ( 75/25 ) 共聚体	19.4		
丁二烯 – 苯乙烯 ( 75/25 ) 共聚体	17.6		
苯乙烯 – 丙烯腈 ( 75/25 ) 共聚体	19.6		
聚碳酸酯 ( 双酚 A )	20.1		
聚砜 ( 双酚 A )	22.1		
醋酸纤维素	22.3		
聚环氧氯丙烷	19.2		
聚硫化苯乙烯	19.0		

表 6-6-4 溶剂的溶解度参数  $\delta$  值

溶 剂	$\delta$ 实验 ( $J^{0.5}/cm^{1.5}$ )		溶剂	$\delta$ 实验/ ( $J^{0.5}/cm^{1.5}$ )	
	上限	下限		上限	下限
烃类			2 - 丁氧基乙醇 (丁基溶纤剂)	21.0	—
已烷	14.8	14.9	酯类		
庚烷	15.2	—	乙醚	15.2	15.6
辛烷	15.6		丁醚	14.5	15.9
环己烷	16.7	—	四氢呋喃	19.5	—
苯	18.5	18.8	二𐝹恶烷	19.9	20.5
甲苯	18.2	18.3	1 - 氯 - 2, 3 - 环 丙烷	21.9	—
邻二甲苯	18.4	—	酯类		
间二甲苯	18.0	—	甲酸乙酯	19.2	19.6
对二甲苯	17.9	18.0	乙酸乙酯	18.6	—
苯乙烯	18.0	19.0	乙酸丁酯	17.3	17.4
1, 2, 3, 4 - 四氢化萘	19.5	—	乙酸戊酯	17.4	—
十氢化萘	18.0	—	乳酸丁酯	19.2	19.8
卤代烃			乙酸 2 - 乙氧基乙 酯 (乙酸溶纤剂酯)	19.7	
二氯甲烷	19.9	—	碳酸乙二酯	29.6	30.9
三氯甲烷	18.9	19.0	酸类		
1, 2 - 二氯乙烷	20.0	21.0	甲酸	24.9	25.0
1, 1, 1 - 三氯乙烷	17.5	—	乙酸	13.8	25.0
氯苯	19.5	19.6	乙酸酐	21.3	22.2
1 - 溴萘	21.0	—	含氮化合物		
1, 1, 2 - 三氟 - 1, 2, 2 -	14.8		丙胺	18.4	—
三氯乙烷 (氟利昂 113)			苯胺	22.6	24.2
酮类和醛类					
丙酮	20.0	20.5			

续表

溶 剂	$\delta$ 实验 ( $\text{J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ )		溶剂	$\delta$ 实验/ ( $\text{J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ )	
	上限	下限		上限	下限
2-丁酮	19.0	—			
环己酮	19.0	20.2	2-羟基乙胺（氨基乙醇）	33.7	—
甲基苯甲基酮	19.8	—	硝基乙烷	22.7	—
3, 4, 5-三甲基环己烯-	19.9	—	硝基苯	20.5	21.0
2-酮-1（异佛尔酮）			乙腈	24.1	24.5
4-羟基-4-甲基	18.8	20.8	二甲基甲酰胺	24.9	—
2-戊酮（双丙酮醇）			二甲基乙酰胺	22.1	22.8
乙醛	20.1	—	1, 1, 3, 3-四甲基脲	21.7	—
丁内酯（4-羟丁酸内酯）	26.2	31.7	吡啶（氮苯）	21.7	21.9
苯甲醛	19.2	21.3	吗啉（1, 4-氧氮杂环己烷）	21.5	—
醇类					
甲醇	29.2	29.7	2-吡咯酮	28.4	—
乙醇	26.0	26.5			
丙醇-1（正丙醇）	24.4	24.5	N-甲基-2-吡咯烷酮	22.9	—
丙醇-2（异丙醇）	23.1	—	含硫化合物		
正丁醇	23.1	23.3	二甲基硫	18.4	—
正戊醇	21.7	—	二乙基硫	17.3	—
苯酚	25.6	—	二硫化碳	20.4	20.5
苯甲醇（苄醇）	22.1	24.8	二甲基亚砷	26.5	26.7
乙二醇	29.1	33.4	其它化合物		
丙二醇	30.0	—	磷酸三乙酯	22.3	—
丁二醇	29.0	—	氧化三（二甲胺）磷	23.3	
丙三醇（甘油）	33.8	43.2	水	47.9	48.1
2-甲氧基乙醇（甲基溶纤剂）	24.7	—			
2-乙氧基乙醇（乙基溶纤剂）	24.3	—			

其次，在选择溶剂时，一般要求选择挥发速度适当的溶剂或快、慢混合的溶剂。溶剂挥发过快，一方面会使胶液表面结膜，膜下溶剂来不及挥发掉；另一方面挥发是吸热过程，如挥发过快会使胶膜表面温度降低而凝结水汽，影响粘接质量，溶剂挥发过慢，需要延长晾晒时间，影响工效。常用溶剂挥发速度如表 6-6-5 所示。

表 6-6-5 常用溶剂的挥发速度

溶剂	沸 点/℃	闪 点/℃	挥发速度/ ( min/25℃·5ml )
松节油	180 ~ 200	35	450
松香水	150 ~ 240	27 ~ 38	400 ~ 450
120# 汽油	80 ~ 150	- 10	25
煤 油	174 ~ 274	71 ~ 73.5	4000
苯	80	- 11	12 ~ 15
甲苯	110	4.4 ~ 5	36
二甲苯	140	17.1	81
丙 酮	56	- 20	5
乙酸乙酯	77.1	- 5	10.5
乙酸丁酯	112 ~ 119	21 ~ 25	65
乙酸戊酯	110 ~ 150	24.4	90
乙 醇	78.4	12.6	32

此外，选择溶剂时，也要考虑溶剂的价格、毒性和是否易得等。

4. 增塑剂

增塑剂是一种能降低高分子化合物玻璃化温度和熔融温度，改善胶层脆性，增进熔融流动性的物质。按其作用可分为两种类型，即内增塑剂和外增塑剂。内增塑剂是可与高分子化合物发生化学反应的物质，如聚硫橡胶、液体丁腈橡胶、不饱和聚酯树脂、聚酰胺树脂等。外增塑剂是不与高分子化合物发生任何化学反应的物质，如各种酯类等。

(1) 增塑剂的作用

①增塑剂能“屏散”高分子化合物的活性基因，减弱分子间作用力，从而降低了分子间的相互作用，如图 6-6-3 和图 6-6-4 所示。

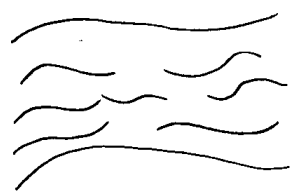


图 6-6-3 未加增塑剂的高分子化合物

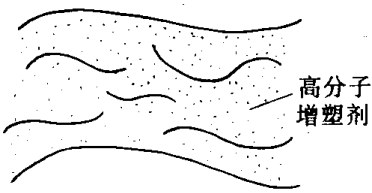


图 6-6-4 加入了增塑剂的高分子化合物

②增加高分子化合物的韧性、延伸率和耐寒性，降低其内聚强度、弹性模量及耐热性，如加入量适宜，还可提高剪切强度和不均匀扯离强度，若加入量过多，反而有害。如表 6-6-6 所示。

表 6-6-6 增塑剂对环氧树脂胶粘强度的影响

增 塑 剂	用 量/ ( g/100g 树脂 <sup>①</sup> )	剪切强度 ( Al ) /MPa	不均扯强 ( Al/Al ) / ( N/m )
磷酸二甲酚酯	无	12.25	50
	5	14.12	80
	10	14.50	85
	15	16.66	88
	20	15.68	100
	30	12.74	90
邻苯二甲酸二丁酯	10	13.72	83
	20	16.17	105
	30	12.54	85
不饱和聚酯 304	20	14.7	120
聚乙烯醇缩丁醛	20	20.57	220
液体丁腈橡胶	20	21.56	250
四硫橡胶 ( 分子量 2000 )	20	19.60	180
二甲苯甲醛树脂	20	19.11	180

①胶粘胶其它组分是：100 份 618 环氧树脂 + 8 份二亚乙基三胺。

(2) 增塑剂的选择

①极性 增塑剂极性大小是选择时应首先考虑的指标，由于希望增塑剂永久地留在胶粘剂组分中，故增塑剂极性大小对胶的性能影响往往比溶剂还要大。极性大能增加胶粘剂与极性被粘材料的吸引力，如丁腈橡胶为增塑剂时比邻苯二甲酸二丁酯所配制的环氧胶粘剂粘强度要大。极性大小影响增塑剂与主体材料的相溶性，其原理同溶剂作用。表 6-6-7 中列出了高分子化合物与常用增塑剂之间的相溶性。

表 6-6-7 高分子化合物和增塑剂的相溶性

高 分 子 化 合 物 \ 相 溶 性 增 塑 剂	邻 苯 二 甲 酸 二 丁 酯	邻 苯 二 甲 酸 二 辛 酯	邻 苯 二 甲 酸 二 苯 酯	磷 酸 三 甲 酚 酯	磷 酸 三 辛 酯	磷 酸 二 甲 苯 酯	己 二 酸 二 癸 酯	己 二 酸 二 辛 酯	癸 二 酸 二 辛 酯
聚乙酸乙烯	C	A	C	A	A	C	A	C	C
聚氯乙烯	A	A	A	A	A	A	B	A	A
聚乙烯醇缩丁醛	B	A	B	A	A	A	B	C	B
聚苯乙烯	A	A	A	A	B	—	A	A	A
硝基纤维素	A	A	A	A	A	A	B	A	A
醋酸纤维素	C	A	C	B	B	B	C	C	C
丙烯酸酯树脂	A	A		A	A	A	B	C	C
氯化橡胶	A	A	A	A	A	B	A	A	A
丁腈橡胶	A	A	A	A	A	A	A	A	A
环氧树脂	B	C	C	A	A	C	B	C	C
聚氨酯	A	A	A	A	A	A	A	B	B
聚酰胺	A	C	A	A	A	A	A	A	A

注：A—溶，>25%；B—可溶，5%~25%；C—不溶，<5%。

②持久性 增塑剂在使用过程中，由于渗出、迁移、挥发而损失影响胶的物理机械性能，为此宜选用高沸点的增塑剂或高分子量的增塑剂，如聚酯树脂等。

③分子量及状态 实验表明，在其它条件相同的情况下，增塑剂分子量越高，所配的胶液粘接强度越好，如环氧树脂胶选用树脂型或橡胶型增塑剂的粘接强度比选用邻苯二甲酸二丁酯的要好。

(3) 常用增塑剂

配胶用的增塑剂主要有邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类、己二酸酯和癸二酸酯等，常用的增塑剂品种如表 6-6-8 所示。

5. 填料

在胶粘剂组分中不与主体材料起化学反应，但可以改变其性能，降低成本的固体材料叫填料。

(1) 填料的分类

根据成分分为无机填料和有机填料。无机填料主要是矿物填料，它的加入会使胶相对密度增加，脆性增加（个别影响例外），但耐热性、介质性能、收缩率等都会有所改善。有机填料可以改善树脂的脆性，同时密度小，但一般吸湿性高，耐热性低。

表 6－6－8 常用的增塑剂

类 别	名 称	缩写	外 观	相对密度	沸点/℃	性 质
邻 苯 二 甲 酸 酯	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	无色粘稠液体	1.118	295	不 溶 于 水、 溶于乙醚乙醇
	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	无色液体	1.193	283	
	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	无色油状液体	1.050	335	
	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	无色粘稠液体	1.022	342	
	邻苯二甲酸二异辛酯	DOP	无色粘稠液体	0.9860	231/5mm	溶 于 乙 醚 乙 醇
	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	无色粘稠液体	0.914 ~ 0.918		溶 于 乙 醚 乙 醇
磷 酸 酯	磷酸三丁酯	TBP	无色粘稠液体		289	
	磷酸三苯酯	TPP	白色结晶			
	磷酸二甲酚酯	TCP	无色粘稠液体		240	
	磷酸三甲苯酯	TPP	晶 体	1.160 ~ 1.180	295/ 13mm	
癸 二 酸 酯	癸二酸二辛酯		无色粘稠液体			
液 体 橡 胶	聚异丁烯	PIB	半 固 态			
	丁腈橡胶	ABR	浅黄色粘稠液体			



续表

类 别	名 称	缩写	外 观	相对密度	沸点/℃	性 质
线型树脂	羟基丁腈橡胶		浅黄色粘稠液体			
	聚硫橡胶		黑褐色粘稠体			
	聚酯树脂		黑褐色粘稠体			
	聚乙烯醇缩甲醛	PVF	白色粉末			
	聚乙烯醇缩丁醛	PVB	白色粉末			
	低分子聚酰胺		棕色粘稠液体			
	二甲苯甲醛树脂	XF	浅黄色粘稠液体			

根据填料形状可分为粉末状、纤维状和片状等。粉末状填料有大理石粉、瓷粉、高岭土粉、石墨粉、氧化铝粉、金刚砂粉、玻璃粉、石棉粉、锌粉、粉末尼龙、软木粉等；纤维状填料有亚麻、麻、棉纤维、石棉纤维、玻璃以及碳纤维等；片状填料有纸、棉花、绸布、亚麻布、麻布与玻璃布等。但也有些粉末状的填料，例如云母粉，从严格定义看，它应为薄片。人们有时将片状的填料切成一定大小的小块，我们习惯称之为碎屑状，其强度和性能一般介于纤维状与片状之间，在国外还使用了一种空心微球，例如酚醛树脂的空心微球。

一般说来，从填料的形状来看其机械性能是片状>纤维状>粉末状。但是必须注意，对单向强度而言，同一原料成分则纤维填料大于片状，例如玻璃纤维，这是由于纤维再加工成布时，在加捻与纺织过程中，玻纤的强度损失了，以致玻纤的单向强度大于它所组成布后片状材料的强度。

在胶粘剂中，粉末状填料应用最多，而纤维状与片状填料一般都是用在增强方面。

(2) 填料的作用

在胶粘剂中适当地加入填料，可相对减少树脂的用量，降低成本。同时也可改善物理机械性能，如增加弹性模数，降低线膨胀系数，减少固化收缩率，增加导热率，增加抗冲击韧性，增加分电性能（电击穿强度），增加硬化后胶膜吸收振动的能力，增高使用温度，增加耐磨性能，增加粘接强度，以及改善耐水、耐介质性能。

但填料的加入也有些副作用，如增加了粘度不利于涂布施工，丧失了透明度，容易造成气孔缺陷；增加了强度，使后加工困难，减少了耐冲击性能（对纤维状填料加入除外）与抗拉强度；增加了介电常数与介电损失角正切值。

（3）填料的选择

填料的种类、颗粒度、形状及添加量等对胶的性能影响很大（如表 6－6－9 所示），应根据不同的使用要求而进行选择。选择时一般应注意以下几点。

表 6－6－9 填料对环氧树脂胶粘接强度的影响

填 料	用量/（g/ 100g 树脂）	剪切强度 （硬 Al）/MPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉	0	11.76
	25	17.15
	50	22.05
	75	21.07
	100	16.66
	150	12.74
铝 粉	50	23.52
	100	25.97
	150	24.01
锌 粉	50	24.01
	100	27.44
	150	24.50
氧化铁粉	50	20.58
石英粉	50	17.15
石 墨 粉	25	26.95
	50	25.48
	100	19.6

- （1）无活性，与胶粘剂中其它组分不起化学反应。
- （2）应符合胶粘剂的特殊性能要求，如耐热性或导电性等。
- （3）易于分散且与基料有良好的润湿性。
- （4）不含水分、有害气体和油脂，不易吸湿性等。
- （5）具有一定粒度大小，且颗粒均匀。
- （6）无毒。
- （7）来源广泛，加工方便，成本低廉。
- （8）填料的密度与树脂的密度不能相差太大，否则易造成分层。

(9) 用量应适宜，过多胶太稠，不能保证填料都润湿到，操作也困难。

(10) 填料的加入使树脂具有填料的颜色。

(4) 常用的填料

配胶时使用填料品种很多，一些典型填料及常用填料的特性如表 6-6-10 和表 6-6-11 所示。

表 6-6-10 一些典型填料的特性

名 称	组成	外形	表面系数 表面积/体积	松密度/ ( kg/m³ )	用 途
大理石粉	CaCO <sub>3</sub> 、MgCO <sub>3</sub>	粒状	中 等	110 ~ 1300	通用性填料，用于浇注
白 垩 粉	沉淀 CaCO <sub>3</sub>	结晶状	高	800 ~ 880	通用性填料，用于浇注
二氧化硅	磨碎石英	粒 状	中	990 ~ 1150	电气浇注填料
云 母 粉	白云母（硅酸盐）	薄片状	高	304 ~ 384	用于耐热冲击抗裂纹
石 粉	石头	片状	中	690 ~ 880	通用填料、抗磨性好
锆石粉	锆石	粉状	中	1690 ~ 1930	通用填料、抗磨性好
砂	石英，常不含其它矿物	球 状	低	1490 ~ 1700	通用填料、抗压性好
硅 石	石英	可剥性片状	高	96 ~ 144	质轻，体积效应好
铝 粉	金属铝	粉 状	中	990 ~ 1110	改善导电热性
石棉绒	温石棉（硅酸盐）	纤维状	中	384 ~ 1196	耐冲击性好
短玻璃丝	低碱玻璃	纤维状	中	96 ~ 240	耐冲击性好
酚醛微球	酚醛树脂	空心球	中	96 ~ 144	质轻，体积效应好

表 6-6-11 常用填料的特性

类 型	品 种	密度/ ( g/cm³ )	用量/ ( g/100g 树脂 )	特 性
金属粉	铁粉	7.8	50 ~ 200	价廉，密度大
	铜粉	8.9	200 ~ 300	导热、导电好
	铝粉	2.7	50 ~ 100	提高粘接强度
	锌粉	7.14	50 ~ 100	提高粘接强度
	银粉	10.5	200 ~ 300	导电、导热好

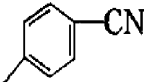
续表

类 型	品 种	密度/ ( g/cm <sup>3</sup> )	用量/ ( g/100g 树脂 )	特 性
氧 化 物 粉	氧化铝粉	3.7 ~ 3.9	50 ~ 80	提高粘接强度和硬度
	氧化铁粉	3.23	50 ~ 80	提高粘接强度和硬度
	氧化镁粉	5.6	300 ~ 50	提高粘接强度和硬度
	石英粉	2.2 ~ 2.6	50 ~ 100	提高硬度
	二氧化二硼粉	1.85	50 ~ 80	活性填料, 提高耐热性
	五氧化二砷粉	4.08	50 ~ 80	活性填料, 提高耐热性
	氧化铍粉	3.06 ~ 3.2	50 ~ 100	提高导热性
矿 物 粉	云母粉	2.8 ~ 3.1	5 ~ 20	提高粘接强度和硬度
	滑石粉	2.9	30 ~ 80	价廉
	石墨粉	1.6 ~ 2.2	20 ~ 100	提高粘接强度和耐热性
	碳化硅粉	3.06 ~ 3.2	50 ~ 100	提高硬度
	陶土	1.98 ~ 2.02	30 ~ 100	价廉, 提高粘度
纤 维	玻璃纤维	2.6	10 ~ 410	提高粘接强度和冲击强度
	碳纤维	1.6 ~ 2.62	10 ~ 40	提高粘接强度和冲击强度

6. 偶联剂

偶联剂是能同时与极性物质和非极性产生一定结合力的化合物, 其特点是分子中同时具有极性和非极性部分的物质, 它在胶粘剂工业中得到广泛地应用。

(1) 偶联剂的分类

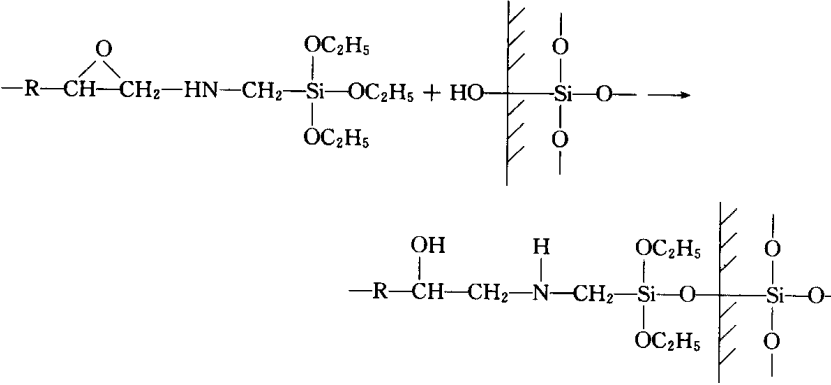
偶联剂主要有有机铬偶联剂、有机硅偶联剂和钛酸酯偶联剂。在胶粘剂中常用的为有机硅偶联剂, 其一般结构通式为  $RSiX_3$ , 其中 R 为有机基团, 如  $C_6H_5-$ ,  $-CH=CH_2$ , ,  $-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$  等, 能与树脂结合; X 为水解基因, 如  $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-Cl$  等, 能与无机物表面很好地亲和。

(2) 偶联剂的作用

①偶联剂加入后增加了主体树脂分子本身的分子间作用力, 提高了胶粘剂的内聚强度。

②增加了主体树脂与被粘物之间的结合, 起了一定的“架桥”作用。

硅烷偶联剂, 其反应机理可示意如下:



(3) 偶联剂的选择

偶联剂能与树脂中的官能团起化学反应，但不同偶联剂具有不同的反应基团，反应基团不同其活性也不同，对粘接性能的改善程度也不同。例如，不饱和聚酯树脂对 KH-570 效果好，环氧树脂对 KH-560 效果好。通用性好的有 KH-550，但对聚酯效果不好。

从理论来分析，树脂和偶联剂都具有一定的表面能，如前者为  $\gamma_s$ ，后者为  $\gamma_c$ ，要获得良好的偶联作用，要求  $\gamma_c > \gamma_s$ 。几种常用偶联剂的表面能如表 6-6-12 所示。

表 6-6-12 几种常用偶联剂的表面能

偶 联 剂 的 化 学 结 构	表面能 $\gamma_c^{10-5\text{N/cm}}$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	28
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	25
$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	35
$\text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{-O(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 	42.5
$\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$	41
$\text{Cl-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ 	45.5

(4) 常用的偶联剂

胶粘剂中常用的偶联剂如表 6-6-13 所示。

表 6-6-13 常用偶联剂

类 别	牌 号	名 称	用量	适 用 范 围
有机硅烷	A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	1~3	丙烯酸树脂、不饱和 聚酯胶、有机硅胶
	A-132	乙烯基-三(β-甲氧基乙氧基)硅烷	1~3	
	A-174	γ-甲基丙烯酰氧基		
	(KH-570)	丙基三甲氧基硅烷	1~3	
	A-186	β-(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷	1~3	
	A-187	γ-缩水甘油氧化丙基三甲氧基硅烷	1~3	丙烯酸环氧聚氨酯、 酚醛树脂
	(KH-560)	γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷		
	A-189	γ-硫醇基丙基三甲氧基硅烷	1~3	氨基树脂
	A-1120	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	1~3	
	(KH-550)			
	A-1120	N-β-(氨基乙基)-氨基丙基三甲氧基硅烷		
有机硅烷	南大-22	二乙基氨甲基三乙氧基硅烷	1~3	环氧有机硅胶
	南大-42	苯胺甲基三乙氧基硅烷	1~3	环氧酚醛、氨基、聚 氨酯胶
有机羧酸类	乙 酸	乙 酸	5~10	酚醛树脂胶
	乳 酸	乳 酸	5~10	
	一氯乙酸	一氯乙酸	5~10	
	丙 酸	丙 酸	5~10	
	丁 酸	丁 酸	5~10	
钛酸酯	钛 酸	钛酸正丁酯	5	环氧树脂胶
多异氰酸酯	JQ-1	聚异氰酸酯	10	氯丁胶等橡胶粘剂
	南大-73	苯胺甲基三甲氧基硅烷		$R = C_nH_{2n+1}$
	702 处理剂	N,N-双(β-羧乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷		$R' = C_7H_{15}$

(5) 使用偶联剂时应注意的事项

①通常把硅烷偶联剂配成 0.5% ~ 1% 浓度的乙醇溶液, 使用时涂在清洁的被粘物表面干燥后即可上胶, 所以偶联剂又称为表面处理剂, 它改善了被粘物的表面性能, 增进了粘接强度。

②硅烷偶联剂也可以按树脂量的 1% ~ 5% 直接加到胶粘剂中, 依靠分子的扩散作用, 迁移到界面处, 效果也好。

③偶联剂的水解和缩合速度取决于取代基 X, 如  $\text{RSiCl}_3$  水解很快, 放出的  $\text{HCl}$  成为  $\text{Si-OH}$  基进一步缩合的强烈催化剂, 使之很快自聚, 缩合生成高分子, 这样就不易在表面形成均匀薄膜, 当 X 为  $-\text{OCH}_3$  或  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  时, 其水解速度比较缓慢, 水解产物也比较稳定, 而  $-\text{OCH}_3$  又比  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  中的溶解性更好。

④偶联剂  $\text{RSiX}_3$  中的 R 基因也要有所选择, 当 R 为无反应性的烷基或芳基时, 对极性树脂是不起作用的, 但可用于非极性树脂, 如硅橡胶、聚苯乙烯等的粘接中, 当 R 含反应性官能团, 如  $-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{SH}$  等, 要注意它与所用胶粘剂的反应性及相容性, 当 R 含氨基时, 是属于催化性的, 能在酚醛、脲醛、三聚氰胺甲醛聚合中作催化剂, 也可作环氧和聚氨酯固化剂, 这时偶联剂完全与之反应形成新键, 氨基硅烷类的偶联剂属于通用型, 几乎能与各种树脂起偶联剂作用, 但聚酯树脂例外。

⑤硅烷偶联剂宜在使用前配成低浓度的水溶液, 并在一定时间里用完, 放久了, 会缓缓水解缩合而失去与表面作用的能力, 影响偶联剂效果, 硅烷偶联剂的非水溶液也要密封贮存, 以保持干燥。

实验使用时, 偶联剂常常在表面形成一个沉积层, 但真正起作用只是单分子层就行了, 因此, 不必过多地使用偶联剂。

## 7. 其它辅助材料

### (1) 引发剂

引发剂是在一定条件下能分解产生自由基的物质, 一般含有不饱和键的化合物如不饱和和聚酯胶、厌氧胶、光敏胶等都加入某些引发剂。

常用的引发剂有过氧化二苯甲酰、过氧化环己酮、过氧化异丙苯、偶氮二异丁腈等。

### (2) 促进剂

促进剂(催化剂)是能降低引发剂分解温度或加速固化剂与树脂、橡胶反应的物质, 很多胶粘剂为了降低固化温度、缩短固化时间往往都添加一些促进剂。

### (3) 防老剂

防老剂是能延缓高分子化合物老化的物质, 对于在高温、曝晒下使用的胶粘剂和橡胶胶粘剂由于容易老化变质, 一般在配胶时都加入少量防老剂。

### (4) 增稠剂

有些胶粘剂的粘度很低, 涂胶时容易流失或渗入被粘物孔隙中而产生缺胶等弊病, 需要在这些胶中加入一些能增加粘度的物质即增稠剂。增稠剂的选择应与胶粘剂主体材料有很好的相容性。

常用的增稠剂有: 气相二氧化硅、气溶胶、丙烯酸树脂等。

### (5) 阻聚剂和稳定剂

阻聚剂是可以阻止或延缓胶粘剂中含有不饱和键的树脂、单体在贮存过程中自行交联的物质，常用的有对苯二酚等。

稳定剂是一种能提高胶在贮存时具有对热稳定性和光稳定性的物质。如氰基丙烯酸酯胶等常加入稳定剂  $\text{SO}_2$ 。

### (6) 络合剂

某些络合能力强的络合剂，可以与被粘材料形成电荷转移配价键，从而增强胶粘剂的粘接强度，由于很多胶粘剂的主体材料，如环氧树脂、丁腈橡胶等和固化剂如乙二胺等都有络合能力，所以必须选择络合能力很强的络合剂。常用的有 8-羟基喹啉、邻氨基酚等。

### (7) 乳化剂

能使两种以上互不相容（或部分互溶）的液体（如油和水）形成稳定的分散体系（乳状液）的物质，称为乳化剂。其作用是降低连续相与分散相之间的界面能，使它们易于乳化，并且在液滴（直径  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ ）表面上形成双电层或薄膜，从而阻止液滴之间的相互凝结，促使乳状液稳定化。

根据亲水基团的性质可分为四类，即阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型。阴离子型有十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠等，阳离子型有季铵盐类，两性型有氨基酸类，非离子型有聚醚如 OP、OP-10、OP-7 等。

## 二、粘接机理

### 1. 界面接触与粘接

为了达到较强的粘接强度，紧密的分子接触是必需的，即是说，所用的胶粘剂应能扩展到固体的表面，并取代存在于表面的空气或其它附着物。要满足这一要求，必需具备以下条件：

- ①液体的接触角应为  $0^\circ$ ，或接近于  $0^\circ$ ；
- ②粘度要低，即不得大于几  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ；
- ③能驱除被粘物接头间所夹的空气。

为了能满足以上 3 个条件，必须考虑以下四个因素：

- ①浸润平衡；②胶粘剂和被粘物的表面自由能，以及胶粘剂被粘物界面间的自由能；③浸润过程的动力学测定；④粘接操作方法。

#### (1) 表面张力

表面张力是分子间力的直接表现，表面张力产生是由于物体主体对表面层吸引的结果，这一吸引力使得表面区域的分子数减少，从而导致分子间的距离增大。增大分子间的距离则需作功，而要使得体系回复为正常状态就需要回复功作用于体系上，因而产生了表面张力，也有了表面自由能。



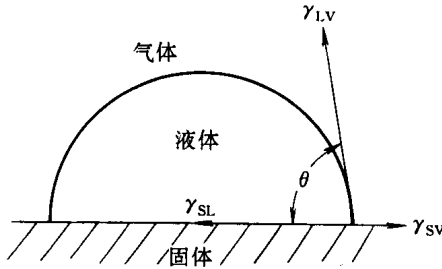


图 6-6-5 液体在固态表面的平衡

## (2) 浸润平衡

### ①理论上的描述

液滴在固体表面上的状况及浸润可由图 6-6-5 表示，图中相接触处的张力分别以  $\gamma_{LV}$ 、 $\gamma_{SL}$ 、 $\gamma_{SV}$  表示，代表液气接触，固/液接触和固/气接触，这些张力在平衡状态下与平衡状态接触角  $\theta$  的关系可以用 Young 氏公式表示：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6-6-1)$$

$\gamma_{SV}$  表示固体物质的表面自由能，它是由于由固体对液体的蒸气吸附而产生的。在数值上，它可能比固体在真空里的表面自由能  $\gamma_s$  小得多。这一减少值被定义为平衡扩展压  $\Pi_s$ ，它表示固体表面覆盖一层服从理想气体定律的蒸气后，其表面自由能的减少为：

$$\Pi_s = \gamma_s - \gamma_{SV} = RT \int_0^P \Gamma d(\ln P) \quad (6-6-2)$$

式中  $P$  为蒸气压， $P_0$  为平衡蒸气压， $R$  为气体常数， $T$  为绝对温度， $\Gamma$  为被吸附蒸气的表面浓度。以真空中固体的表面自由能表示时，Young 氏公式则改写为：

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \Pi_s \quad (6-6-3)$$

当  $\theta > 0^\circ$  时，液体不能在固体表面扩展，而当  $\theta = 0^\circ$ ，液体对固体完全浸润，且自发地扩展到表面上。其扩展速率取决于多种因素，例如液体的粘度和固体表面的粗糙度。由以上的理论分析可知，要能产生自发浸润，必须满足

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (6-6-4)$$

$$\gamma_s \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + \Pi_s \quad (6-6-5)$$

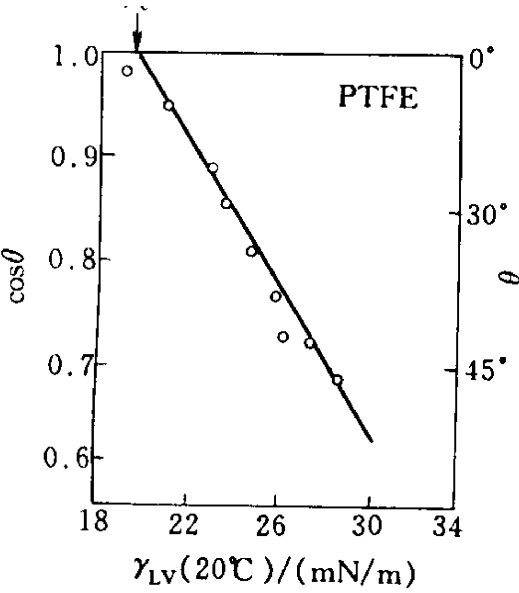
当然，当  $\theta > 0^\circ$  时，也可以使用压力使得液体在固体表面上扩展。

### (3) 表面及界面自由能

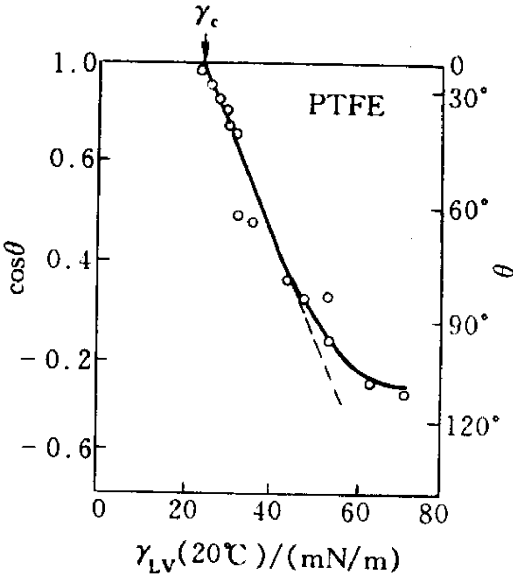
有机物，如某些聚合物的表面自由能小于  $1 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ ，金属、金属氧化物、陶瓷的表面能大于  $5 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ ，前者属低能固体表面，后者属高能固体表面。

#### ①低能表面

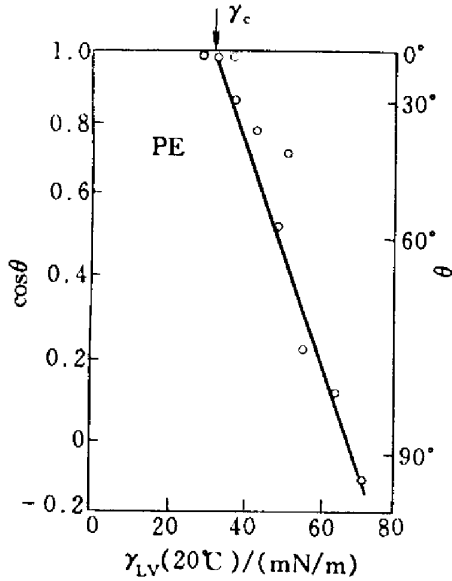
A. 临界表面张力 Zisman 等首先按经验关系表征低能聚合物的表面，他们发现低能固体及许多液体间，接触角的余弦值  $\cos\theta$  与该浸润液体的表面张力  $\gamma_{LV}$  存在一直线关系，如图 6-6-6 所示。



(a)



(b)



(c)

图 6-6-6 Zisman 对各低能聚合物表面的作图

Zisman 提出一临界表面张力  $\gamma_c$ ，即将  $\gamma_{LV}$  直线外推到  $\cos\theta$  趋近于 1，或  $\theta$  角趋近于 0，也即是浸润液体扩展到表面上接触角为 0 时的表面张力，并发现很多液体同系物和固体表面表现相似。他将一系列极性液体的  $\cos\theta$  对  $\gamma_{LV}$  作图，这些点都近似地落在一条直线上。然而也观察到了一些偏差，有些固体表面具有非常低的  $\gamma_c$  值 ( $\gamma_c < 20\text{mN/m}$ )，如图 6-6-6 (b) 所示。由于广泛存在的是  $\cos\theta$  和  $\gamma_{LV}$  间的直线关系，因而 Zisman 应用这一临界表面张力来表征和比较各种不同的低能表面，表 6-6-14 列出了一些典型聚合物固体的  $\gamma_s$  值。临界表面张力对低能固体的表征是一个特别有用的参数，甚至有人推导出  $\gamma_c$  与玻璃化温度间的经验关系。Zisman 一再强调， $\gamma_c$  并不是材料的表面自由能，仅仅只是表面自由能所表现出的一个相对上的经验数值，后来仍有作者假设这两个参数是相等的。

表 6-6-14 室温下几种所得的塑料、橡胶及复合材料的表面自由能

固体表面	临界表面张力 $\gamma_C/(\text{mN/m})$	$\gamma_S^D/(\text{mJ/m}^2)$ 式(6-6-12) 计算值	式(6-6-14) 计算值 $/(\text{mJ/m}^2)$			熔融聚合 物表面张力 $(\text{mN/m})$
			$\gamma_1^D$	$\gamma_2^D$	$\gamma_3^D$	
聚六氟丙烯	16.2 ~ 17.1	18.0	11.7	0.7	12.4	—
聚四氟乙烯	18.5	19.5	18.6	0.5	19.1	26.5
聚氟化磷乙烯	25	—	23.2	7.1	30.3	—
聚氟代乙烯	28	—	31.3	5.4	36.7	—
聚三氟氯乙烯	31	30.8	31.4	2.1	33.5	31.1
聚乙烯	31	35.0	31.3	1.1	32.4	
聚丙烯	31	30.2	—	—	—	—
聚苯乙烯	32.8	44.0	38.4	2.2	40.6	40.7
聚氟乙烯	39	—	40.0	1.5	41.5	—
尼龙 66	42.5	—	33.6	7.8	41.4	—
聚对苯二甲酸乙二醇酯	43	—	41.8	3.3	45.1	—
胺固化环氧树脂	—	—	41.2	5.0	46.2	—
橡胶增韧环氧树脂	—	—	37.2	8.3	45.5	—
丁腈橡胶	—	—	26.5	9.5	36.0	—
碳纤维增强塑料(打磨过)	—	—	27.4	30.6	58.0	—

有人发现，对某一聚合物表面来说，不同系列的液体具有不同的  $\gamma_S$  值，而且接触角的余弦与液体表面张力通常为指数曲线形式而不是直线。Good - Giritalco 的处理可以解释这一现象。

B.Good - Giritalco 处理方法 Good 和 Giritalco 以纯净相的表面自由能来描述界面的自由能，他们确定一  $\varphi$ ，使它具有整体的最大值，并定义为分子几何形状及通过相

邻相间的相互作用力。如以相 a 和相 b 的表面自由能来表示, 则两相间的界面自由能  $\gamma_{ab}$  为:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\varphi(\gamma_a\gamma_b)^{1/2} \quad (6-6-6)$$

式中  $\gamma_a$  和  $\gamma_b$  为相 a 和相 b 的表面自由能, 将此式和式 (6-6-3) 相结合, 则得:

$$\gamma_a = \frac{[\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) + \Pi_s]^2}{4\varphi^2\gamma_{LV}} \quad (6-6-7)$$

对于在表面上只能得到有限接触的液体, 其扩展压  $\Pi_s$  可以忽略不计, 即是说相对高能的液体不被吸附, 也不能降低低能固体的  $\gamma_s$ , 如式 (6-6-7) 式可写成:

$$\gamma_a = \frac{\gamma_{LV}(1 + \cos\theta)}{4\varphi^2} \quad (6-6-8)$$

设  $\theta = 0$ , 则很明显  $\gamma_s$  和  $\gamma_c$  的关系:

$$\gamma_s = \varphi^2\gamma_c \quad (6-6-9)$$

既然可以测量出接触角, 液体表面张力, 也知道  $\varphi$ , 则  $\gamma_s$  值即可以确定也可通过 (6-6-6) 式计算出  $\gamma_{SL}$  值。

C. 分量加和原则 Fowkes 首先提出一纯净相的表面自由能  $\gamma_s$  可由各种力分量的总和来表示, 他提出的分量至少有 7 个。Schultz 等总结出表面自由能可由色散力和极性力两个分量来表示

$$\gamma_s = \gamma_a^D + \gamma_a^P \quad (6-6-10)$$

式中  $\gamma_a^D$  为色散力分量,  $\gamma_a^P$  为极性力分量, 后者包含了所有非色散力的分量。Fowkes 提出色散力分量的几何平均值可作为界面色散力所引起的相互作用能的可靠预测, 因而对只有色散力的相互作用

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2(\gamma_a^D\gamma_b^D)^{1/2} \quad (6-6-11)$$

将上式与 (6-6-3) 式结合, 并推广应用于固/液体系得到:

$$\cos\theta = \frac{-\gamma_{LV} + 2(\gamma_a^D\gamma_{LV}^D)^{1/2}}{\gamma_{LV}} - \frac{\Pi_s}{\gamma_{LV}} \quad (6-6-12)$$

引入非色散力的分量后:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2(\gamma_a^D\gamma_b^D)^{1/2} - 2(\gamma_a^P\gamma_b^P)^{1/2} \quad (6-6-13)$$

对于固/液体系, 将 (6-6-13) 式与 (6-6-3) 式结合, 消去界面自由能, 并假设扩展压可忽略不计, 则:

$$1 + \cos\theta = \frac{2(\gamma_s^D)^{1/2}(\gamma_{LV}^D)^{1/2}(\gamma_{LV}^D)^{1/2}}{\gamma_{LV}} + \frac{2(\gamma_s^P)^{1/2}(\gamma_{LV}^P)^{1/2}}{\gamma_{LV}} \quad (6-6-14)$$

表 6-6-15 列出的一些  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{LV}^P$  和  $\gamma_{LV}^D$  液体的和值是应用上述概念得到的。如果有两种液体在同一固体表面测量其接触角, 则可从式 (6-6-14) 得到一联立方程, 而此固体的表面自由能  $\gamma_s$  就是这些分量的加和。表 6-6-14 中列出了一些应用此方法得到的低能固体表面自由能。

表 6－6－15 用于测量接触角液体的表面自由能

液 体	表面自由能/（ mJ/m <sup>2</sup> ）			液体	表面自由能/（ mJ/m <sup>2</sup> ）		
	$\gamma_{LV}^D$	$\gamma_{LV}^P$	$\gamma_{LV}$		$\gamma_{LV}^D$	$\gamma_{LV}^P$	$\gamma_{LV}$
水	22.0	50.2	72.2	二甲基甲酰胺	32.4	4.9	37.3
甘油	34.0	30.0	64.0	聚乙二醇 E200	28.2	15.3	43.5
甲 酰 胺	32.0	26.3	58.3	聚乙二醇 15－200	26.0	10.6	36.6
二碘甲烷	48.5	2.3	50.8	2－乙氧基乙醇	23.6	4.5	40.7
1，2－乙二醇	29.3	19.0	48.3	十六烷	27.6	0.0	27.6
1－溴萘	44.6	0.0	44.6	十四烷	26.7	0.0	26.7
二甲亚砩	34.9	8.7	43.6	癸烷	23.9	0.0	23.9
磷酸三甲苯酯	36.2	4.5	40.7	辛烷	21.8	0.0	21.8
吡啶	37.2	0.8	38.0	己烷	18.4	0.0	18.4

对分量加和原则持不同意见也有一些人，主要的看法有如下几点。a. 由于液体和固体间明显地存在相互作用能，所以应用几何平均值之类的关系来推测固体或液体内的极性力相互作用是不恰当的，例如水可以与聚苯乙烯的 n 轨道形成氢键，但在聚苯乙烯内却无氢键；b. 高分子链的柔性使得其极性基团会依据其表面上的液体性质而作一定的取向；c. 加和原则与液体的电动力学及相互作用理论相矛盾。吴守恒等应用加和原则的基本方法来推导界面间相互作用的色散力和极性力，同时也探讨了应用另一些关系的可能性，如以谐量平均值代替几何平均值。对应用几何平均值来讨论色散力和非色散力，在实验和理论上都作了一些修正。

总而言之，表面力分量的加和原则已经是明确地建立起来了，也证明了在了解和预测粘接现象中是极为有用的。很明显，如果所用的液体与团体的相互作用和胶粘剂的作用是同样的形式的话，则  $\gamma_{\xi}^D$ 、 $\gamma_{\xi}^P$  值对粘接技术相当有用。

D. 酸－碱相互作用 1923 年，Lewis 提出碱是电子给予体，而酸是电子受体的酸碱理论，1984 年，Fowkes 及其同事将氢键按 Lewis 酸碱相互作用的子集处理，并提出在胶接技术中，胶粘剂和被粘物界面间的酸－碱键起着关键作用。这种处理方法认为，极性力间界面相互作用可以用上面所述的几何平均值关系测算，但一般这种力的界面相互作用可以忽略不计。而酸－碱相互作用（包括氢键）则更为重要，这些却不能应用几何平均值测算，这些力的作用可用如下关系推导：

$$-\Delta H^{AB} = C^A C^B + E^A E^B \qquad (6-6-15)$$

式中  $\Delta H^{AB}$  为酸碱相互作用能的， $C^A$ 、 $E^A$  为酸的特性常数， $C^B$ 、 $E^B$  为碱的特性常数。

对这一处理方法的精确性亦有不少争论，而且由于 C 和 E 值的缺乏，更使得这

一方法在粘接技术上的应用受到限制。

②高能表面 如前所述,金属、金属氧化物、陶瓷等物体表面自由能大于  $500\text{mJ/m}^2$ ,它们属于高能表面,这方面的研究很多,也采用了一些新技术和新的处理方法。

X 射线照相术、扫描电子显微照相都应用于研究高能表面的表面自由能  $\gamma_s$ ,而对此固体自由能的色散力分量也推导出来。对具有立方晶系和正方晶系的金属 (Cu、Fe、Co、Ni、Pb、W、Ti、Al、Sn 及碱金属)

$$\gamma_s^D/\gamma_s \cong 0.07 \quad (6-6-16)$$

对于四、六方晶系的金属 (如 Hg、Sb、Cd、Zn、Mg 和 Bi)

$$\gamma_s^D/\gamma_s \cong 0.04 \quad (6-6-17)$$

一些文献所列的临界表面张力和表面自由能是对纯净的表面而言的,在粘接时,情况不太一样。

③界面上的取向 要在界面上得到紧密的分子接触,还必须考虑胶粘剂或底料分子吸附在被粘物表面上的形态。当然,被吸附分子的形态受到多种因素的制约,其中包括吸附物质及被粘物表面的物理、化学性质,吸附物质的浓度、分子量以及温度等。

对于分子量较低的物质,如胶粘剂 (或底料) 的单体或预聚体,将按能量准则以最佳构型吸附,这就会使得由几种材料混合的胶粘剂中,其中一组分的吸附突出,对分子紧密接触有影响。

对于具有较高分子量的胶粘剂,分子则可能取多种构型,如一个

分子可有多处吸附点,在它的吸附点之间及分子链的末端则可能形成圈及尾的形式,而圈和尾部的长度及对表面的取向则取决于吸附能。在低能下,主要形成长圈,留下长尾,并与被粘物取垂直方向的构型,在高吸附能时,则主要形成小圈和短尾,此时形成平伏构型。如果在吸附过程中包含有这种构型转换,它并不会使分子紧密接触的倾向减小,而是使得接触过程减慢,即是改变其动力学过程。

两性分子 (如硬脂酸) 的单层取向后可用作非常有效的胶粘剂,粘接聚乙烯和铝。而多层吸附则降低了接头的强度,这并不是因为两性分子对被粘物的粘度低而是因为厚胶层的内聚力低而形成较弱的粘接层。

(4) 浸润动力学

以上讨论的都是浸润的热力学问题,而浸润的动力学同样重要,有时虽然热力学指出紧密分子接触是可行的,而动力学却起着决定性因素。

①表面张力梯度 以干涉显微技术发现,如果接触角为 0 时,在液体扩展的前方会形成一表面张力梯度,它可妨碍或阻止液体扩展。这种表面张力梯度由热梯度产生,或者由于液体含有不同表面能的挥发性组分 (如少量杂质) 产生的浓度梯度。此梯度对扩展速率的影响不大,如聚异丁烯在抛光的钢上约为  $0.1\mu\text{m/s}$ 。

②动态接触角 当用胶粘剂时,一般是将它在外力作用下,让它在被粘物表面上扩展,如果此液体的粘度超过几十  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  的话,用外力使它迅速在固体表面通过,则

靠近表面的液体不能同前面的保持一致，这就使得动态接触角比平衡接触角大。对于粘度在  $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  范围内的液体，其动态接触角  $\theta_d$  可用 Frit 方程表示：

$$\tan \theta_d = m \left( \frac{\eta V_s}{\gamma_{LV}} \right)^n \quad (6-6-18)$$

式中  $\eta$  为粘度， $V_s$  为速度， $m$  和  $n$  为常数。

③表面粗糙的影响 表面粗糙度对浸润动力学也同样有影响。如果液体和固体表面形成的接触角小于  $90^\circ$ ，尽管它不会自发地浸润平面，但它能依靠毛细作用沿着小孔、刮痕，或其它不均匀部位在固体表面上扩展。

如果是一牛顿液体，流过一个半径为  $\gamma_0$  的圆孔，在外加压力为  $P_r$  时，按泊肃叶定律，流到  $L_p$  深时与所需时间  $t$  之间有如下关系：

$$L_p \frac{dL_p}{dt} = \frac{\gamma_0^2 P_r}{8\eta} \quad (6-6-19)$$

如外压 ( $P_r$ ) 以毛细压力 ( $2\gamma_{LV}\cos\theta/\gamma_0$ ) 代替，则上式积分后得：

$$L_p^2 = \frac{\gamma_0 \gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} t \quad (6-6-20)$$

即是说，液体灌注小孔的深度为  $L_p$  时，所需的时间与孔的半径成反比，且粘度  $\eta$  越小所需的时间越少。

④时间—温度的影响很明显，浸润时，接触角  $\theta$  值随着时间的推移而减小直至达到平衡。而升高温度又可使得达到平衡的时间缩短，考虑到这些关系，结合泊肃叶定律，时间—温度和接触角关系可表达为下式：

$$L_p^2 = \frac{\gamma_0 \gamma_{LV} \cos \theta_\infty}{2\eta} \cdot \left[ t - \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2} \right] \quad (6-6-21)$$

式中  $k_1$ ， $k_2$  为常数， $t$  为时间。式 (6-6-21) 表明，在时刻  $t$  的接触角值比平衡时值  $\theta_\infty$  大，则导致浸润程度比开始低。而式中  $\gamma_{LV}/\eta$  的比值显然在决定浸润动力学中是一个重要参数，它与温度密切相关。由上式可以看到，温度越高，达到平衡的时间就越短，即是说升高温度有助于浸润。

## 2. 粘接机理

以上讨论了取得强而稳定的胶接接头的第一步，是得到胶粘剂和被粘物界面间的分子紧密接触。下一步则是形成跨过界面的粘接力，而此力的本质和大小都是极重要的。目前主要有四种理论解释粘接力产生机理，即 (a) 机械互锁理论，(b) 扩散理论，(c) 电子理论和 (d) 吸附理论。

### (1) 机械互锁理论

这种理论认为粘接力的产生，主要是由于胶粘剂在不平的被粘物表面形成机械互锁力。任何物体的表面即使用肉眼看来十分光滑，但放大起来看还是十分粗糙、遍布沟壑的，有些表面还是多孔性的，胶粘剂渗透到这些凹凸不平的沟痕或孔隙中去，固化之后就像许多小钩子似地把胶粘剂和被粘物连结在一起，因而这种理论又称为抛锚理论。但它对于非多孔性的平滑表面，要得到很好的解释还是困难的。



(2) 扩散理论

扩散理论的主要倡导人是 Voyutskii, 扩散理论用图 6-6-7 来描述粘接作用, 即扩散在被粘物的界面上进行, 最后结果使得界面消失。

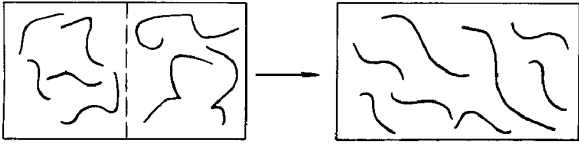


图 6-6-7 扩散越过相接的两聚合物的界面

这一扩散过程发生的必要条件是被粘物界面上分子运动的程度要高, 而且有足够的相容性, 由于这一严格的要求, 所以此理论应用得最好的是未交联的弹性体间的自我粘接, 自粘现象 (Autohesion) 这一术语即是描述这一现象的。使用能量分布、X 射线分析 (EDX) 和电子显微镜技术, 已经证明聚氯乙烯 (PVC) 和聚  $\epsilon$ -己内酯界面间存在着扩散, 用光学显微镜也观察到聚乙烯和聚异丁烯界面的消失。

图 6-6-8 所示为橡胶和橡胶, 橡胶和玻璃的粘性与接触时间的关系。

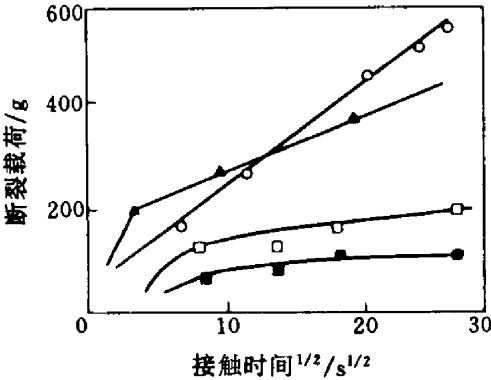


图 6-6-8 不同接触时间的粘度

在图 6-6-8 所示系统中, 影响粘性有两个因素, 即聚合物粘流引起的两表面间直接接触的扩展, 以及聚合物链段越过界面的扩散。在聚合物与玻璃间并不产生扩散, 而苯乙烯-丁二烯橡胶与丁基橡胶间的较低粘性也显示出它们之间较低的扩散。相似聚合物间较高的自粘扩展, 可归结为越过界面间的扩散。

由于粘流及扩散都决定于相同的摩擦系数, 因而影响扩散  $D$  的因素必然以同样方式影响粘度  $\eta$ , 这就使得我们很难区别这两个参数的作用。

丁苯橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶以及天然橡胶自粘系数都具有同样的  $\lg D - \lg M$  分子量曲线, 因而可以认为分子大小是决定这些非极性材料自粘系数  $D$  的基本因素。某些天然橡胶当分子量增加时, 抗拉强度随着增加, 而当分子量超过 30000 后, 则粘性随分子量而下降。某些丁二烯-丙烯腈共聚物的剥离强度与分子量间也有相似的关系。

系。有一种看法提出，只有分子量小于 300000 的分子才能足够地移动，有的则认为仅只有分子末端部分可以扩散。无论如何，链的端部使得聚合物松散是有证据的。

在定量关系上，对自扩散系数与分子量的关系也作过一些测量，用氚标记的未硫化天然橡胶测得  $D$  和  $\overline{M}$  在 100℃ 下具有如下的关系：

$$D = 6.6 \times 10^{-12} \overline{M}^{-1.31} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

聚乙烯在 150℃ 时的自扩散系数  $D$  与分子量  $\overline{M}^{-5/3}$  成比例。

很多实验都显示粘性与时间的关系，其基本特征是瞬时粘性大于 0，而随着时间的推移达到极大值，可能由于相互扩散产生这一现象，不同的橡胶要达到粘接强度所需的接触时间有着相当的差别，如丁基橡胶 3 ~ 5min，天然橡胶 4 ~ 5h，丁苯橡胶 14 ~ 17h。

轻微交联的硅橡胶与玻璃、石英或此橡胶的另一样品的剥离强度随着接触时间在几天以内都呈线性增长，直到最后达到橡胶断裂强度，由剥离强度随时间的增长速率可得到活化能约  $60\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这一过程可由水和氨加速。这一现象的解释归结到扩散的粘接体系并无不可，但 Gent 等解释认为是由于聚合物的水解使得生成反应性基团，这些基团与基质表面基团连接的结果。

从扩散理论的观点来看，接头上加压仅只是提供被粘物的直接接触，即对任何接头而言，都有一临界压力，高于这一压力并不会增加更大的自粘力，对于聚异丁烯表面而言，这压力为  $50\text{g}/\text{cm}^2$ 。

链节的结构以同样方式影响  $D$  和  $\eta$ ，聚氯丁二烯和丁腈橡胶中引入了极性基团，增加了分子间和分子内的力，因而导致比天然橡胶差的自粘力。含不同比例丙烯腈的丁腈橡胶的剥离强度表明，增加丙烯腈含量不仅降低了剥离强度，同时增加了剥离活化能。例如含 11.7% 丙烯腈，活化能为  $6.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当丙烯腈含量增到 36.9% 时，活化性能为  $69\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

交联使得分子移动困难，从而阻止了粘流，硫化橡胶不具备显著的自粘现象。同样地，结晶度也限制了分子移动，以两对结构相似的聚合物为例，聚异丁烯和聚乙烯为无定形体，在常温下显示出自粘性；天然橡胶（聚顺 1, 4 - 异戊二烯）和杜仲胶（聚反 1, 4 - 异戊二烯）为部分结晶体，在常温下并不显示自粘性，而当温度高于晶体熔点时，两对聚合物都显示出自粘性。

聚苯乙烯和双酚 A 聚碳酸酯之间可用溶剂溶胀，然后粘接在一起。这种情况下，溶剂使玻璃化温度降低到低于工作温度，使得当被粘物接在一起时，分子有足够程度的移动导致产生扩散。粘接后，绝大多数溶剂从接头处扩散出来，最后挥发掉。Titow 等检验用二氯甲烷或 1, 2 - 二氯乙烷粘接起来的聚碳酸酯接头的强度和结构，发现整个粘接区域相对应含有 99% 原溶剂的区域，其宽度约 1mm，中心有一 0.2mm

宽的区域稍有双折射现象，它相应于被溶剂高度溶胀的区域。原来的界面已完全消失，而且没有分离面的迹象。

粘接扩散理论仍然是引起争论的课题，而且由于粘流和扩散的独立性，很难区别引起自粘现象是直接接触的建立还是相互扩散。

(3) 电子理论

这一理论根据胶膜从被粘物表面剥离时的放电现象提出了所谓“静电理论”。该理论认为胶粘剂和被粘物之间存在着双电层，而粘附力主要由双电层的静电引力所引起，若被粘物是平面，根据平行板电容器所储存的能量很容易计算出粘附功  $W_A$ ：

$$W_A = \frac{2\pi\delta^2 h}{D}$$

其中， $\delta$  为电荷密度， $D$  为介电常数， $h$  为电容器平板之间的距离。建立静电理论的主要依据是实验测得剥离时所消耗的能量与按双电层模型计算出的粘附功相符合。

显然，由于表面电荷的存在，胶接面破裂时可以观察到复杂的静电现象。但是静电效应对于粘附强度究竟有多大贡献是值得怀疑的。双电层模型遭到许多研究者的反对，其主要理由如下。

①在建立静电理论时并没有证明剥离实验时破坏肯定完全发生在界面中，因此用剥离时所消耗的能量来代表粘附功的根据是不充分的。

②静电理论不能解释温度、湿度及其它各种因素对剥离实验结果的影响。

③根据模型计算，只有当电荷密度达到  $10^{21}$  个电子/ $\text{cm}^3$  时静电引力才有显著的作用，但是实验测得的电荷密度只有  $10^{19}$  个电子/ $\text{cm}^3$ ，因此即使界面中静电作用存在，它对于强度的贡献也可以忽略不计。

因此可以认为静电理论并没有得到严格的证明。但是如果撇开双电层模型，坚持静电理论的学者的有些实验还是有意义的，这些实验实际上从另一角度支持了胶粘剂和被粘物之间形成化学键结合的可能性。

(4) 吸附理论

进一步把表面放大到分子大小的范围来看，被粘物表面是由原子和分子组成，根据近代物理学的研究，原子一分子之间都存在着相互的作用力，这些作用力可以分为强的作用力，即主价力或化学键，和弱的作用力，即次价力或范德华力。各种作用力的能量见表 6-6-16。

固体表面由于范德华力的作用能够吸附液体和气体，这种作用称为物理吸附。许多人认为物理吸附是胶粘剂和被胶粘物之间牢固结合的普遍性原因，这就是吸附理论。

表 6-6-16 各种原子-分子作用力的能量

类 型	作用力种类	能量/（kJ/mol）
化学键	离子键	140 ~ 250
	共价键	15 ~ 170
	金属键	27 ~ 83
范德华力	氢键	< 12
	偶极力	< 5
	诱导偶极力	< 0.5
	色散力	< 10

范德华力包括偶极力、诱导偶极力和色散力。众所周知，正电荷与负电荷之间能够互相吸引。原子是由带正电的原子核与绕核运动的带负电的电子所组成，不同的原子结合成为分子或基团之后，由于各种原子核对电子的亲合性不同，在分子或基团中就产生偶极。带有偶极性分子或基团之间正负电荷互相吸引的作用力称为偶极力。若一个分子带有偶极，另一个分子没有偶极，由于极性分子的作用，那个非极性分子也会产生诱导偶极，极性分子的偶极和非极性分子的诱导偶极之间同样存在正、负电荷的互相吸引，这种作用力称为诱导力。此外，对于一非极性分子来说，虽然由于原子核的正电荷与电子的负电荷平均起来互相抵销了，所以没有永久偶极，但在每一瞬间来看，还是正、负电荷互相分开的，也就是说存在着瞬时偶极，由于这种瞬时偶极所产生出来的互相间的吸引力称为色散力。色散力存在于一切分子和原子之间。

氢键是由电负性强的原子共有质子而产生的，它的键能比其它的次价力大得多，接近于弱的化学键。因此可以把它包括在范德华力之内看作一种特殊的偶极力，也可以不包括在范德华力中，把它看作一种弱的配位键。

根据计算，当两个理想的平面距离为 1mm 时，由于范德华力的作用，它们之间的吸引力可达  $10^2 \sim 10^3 \text{kg/cm}^2$ ；距离为 0.3 ~ 0.4mm 时可达  $10^3 \sim 10^4 \text{kg/cm}^2$ 。这个数值远远超过了现代最好的结构胶粘剂所能达到的强度，因此有人认为只要两个物体接触得很好，仅仅色散力起作用就足以产生很高的粘附强度。

在两个物体都是固体的情况下，这种理想的状况是很难实现的，即使经过精密抛光，两个平面之间的接触面还不到总面积的百分之一。如果一个物体是液体，这种互相吻合的要求就不难满足，只要液体完全浸润固体的表面就行了。

从吸附理论可以得到这样的结论：只要胶粘剂在固化之前完全浸润被粘物表面，分子之间的作用力便足以产生很高的粘附强度。从这角度出发，Bikerman 进一步断定：“对于一个正常的胶接接头，在机械力作用下粘附破坏是不可能的。”他还认为如

果一个粘接接头强度不高，若不是胶粘剂本身的强度低便是由于存在“薄弱表面层”。于是提高粘接强度的办法便是设法去除“薄弱表面层”。他的理论根据如下。

①可以假定胶粘剂分子和被粘物分子之间的作用力是两者内聚力的几何平均值，这样裂缝沿界面传播通过  $n + 1$  个分子的机率是  $(1/3)^n$  或  $(1/7)^n$ ，也就是说裂缝沿界面传播的机率可以忽略不计。

②根据缺陷理论，产生缺陷的机率正比于厚度，因此界面中存在缺陷的机率要比胶层中存在缺陷的机率小  $2^3 \sim 2^5$ 。

③因为表面是粗糙的，因此从微观角度看裂缝沿界面传播时要平行于应力的方向，这是很不可能的。

④一般试验中如果表面上看不见胶粘剂就认为发生了粘附破坏，这种判断方法是不正确的，因为如果胶粘剂透明，表面上  $20\mu\text{m}$  厚的胶层就很容易被忽略掉。

关于这个问题国际上还存在着激烈的争论，Huntsberger 和 Good 首先从理论上对 Bikerman 进行了批评，他们指出：

①假定胶粘剂分子和被粘物分子之间的作用力可以用两者的内聚力的几何平均值来计算是没有根据，如果在界面中不存在化学吸附，界面中的吸附力要比胶粘剂的内聚力低得多，因此裂缝沿界面传播的机率不是  $(1/3)^n$  或  $(1/7)^n$ ；如果内聚力比粘附力高一个数量级，那么粘附破坏就不可避免了；

②把缺陷机率理论无限外推到分子大小的范围是不允许的；

③胶接接头中的应力不是单轴应力、而是双轴应力，如果被粘物和胶粘剂的弹性模量相差很大，裂缝不管发生在什么地方都会传播到界面中，并沿界面扩展。

现在人们并不怀疑在一般的情况下机械破坏不可能造成完全的界面分离，条件非常苛刻的剥离实验也不可能达到真正的完全界面分离，经过剥离之后在金属箔片的表面上虽然用显微镜观察不到残留的胶粘剂。但是用放射性同位素标记的方法很容易测定出残留的胶粘剂的量。像聚四氟乙烯那样的难粘材料，未经表面处理用环氧树脂来胶接虽然强度很低，但在机械分离之后环氧树脂表面上残留着聚四氟乙烯，聚四氟乙烯表面上也残留着环氧树脂。

前面已经谈过，由于材料的表面性质和内部不同，存在“薄弱表面层”是可能的，因此在制备交接接头时必须加以注意。

许多事实证明，完全浸润是产生良好粘附的必要条件，但并不是充分条件。例如一种金属经不同方法表面处理之后，即使都被一种胶粘剂所完全浸润，但是胶接强度有可能相差很大，另一个明显的例子是，室温熟化硅胶的表面张力很小，无疑能完全浸润各种金属表面，但是粘附强度很低，而金属表面经硅烷偶联剂处理之后粘附强度大大提高了，这些情况说明，仅仅是物理吸附，对于要得到性能优良的粘接接头是不够的，范德华力无疑对粘附强度作出贡献，但是根据范德华力的大小计算出的理论强度与实际情况相差很大。这是因为固体的机械强度是一种力学性质而不是分子性质；强度的大小取决于材料的每一个局部的性质，而不取决于分子作用力总和的大小。

此外对于一个性能优良的胶接接头来说，除了必须有良好的机械强度之外还必须

经受各种使用环境的作用。物理吸附的特点是容易发生解吸，许多研究已经证明，水对高能表面的吸附热远远超过许多有机物。如果胶粘剂和被粘物之间仅仅发生了物理吸附，胶粘剂必然会被空气中的水气所解吸。

因此除了物理吸附之外，研究胶粘剂和被粘物之间其它的结合形式，对于胶粘剂和胶接工艺的发展是十分重要的。

### 三、胶粘剂的测试

胶粘剂的性能测试在科研和生产中具有重要的意义，通过胶粘剂性能的测试，为科研提供数据，评定胶粘剂产品的性能和质量，正确地使用胶粘剂。

胶粘剂的性能测试方法依据胶粘剂的性能而定，胶粘剂的性能分为工艺性能、物理机械性能以及化学结构性能。胶粘剂的工艺性能指使用胶粘剂时的涂布性、流动性与使用寿命（又称为活性期）等；胶粘剂的物理机械性能指外观、状态、粘度（稠度）、有效贮存期、胶接强度、耐介质性能、耐老化性能等；胶粘剂的化学结构性能指化学组分的测定、结构的测定、分子量分布、热转变温度等。此外用破坏性方法或非破坏方法对胶接质量进行控制与检验。

目前，国外对胶粘剂性能的测试制定了大量的标准，国内也已制定出相应标准，即胶粘剂的测试根据自身特点，借鉴了塑料、橡胶、高分子等学科的测试方法。测试手段除一般所用的拉力试验机外，还用到了红外、核磁、裂解色谱、电镜、粘弹谱仪、凝胶渗透色谱等近代先进的科学仪器。

#### （一）胶接接头的破坏类型

由于胶粘剂是粘弹性体，被粘物有不同类型，在承受外力作用时，应力分布非常复杂，因此，有下列 4 种胶接接头的破坏类型，如图 6-6-9 所示。

（1）被粘物破坏如图 6-6-9a 所示，此时，由于应力在接头的邻近处最为集中，故一般破坏在该处发生，但此时的破坏强度和原被粘物材料本身的强度并不完全相同

（2）内聚破坏如图 6-6-9b 所示，此时接头的破坏强度主要取决于胶粘剂的内聚强度，但胶粘剂强度和胶粘剂本体浇铸料的破坏强度不完全相同。

（3）界面破坏 如图 6-6-9c 所示，此时破坏强度与胶粘剂和被粘物表面层强度有关，也与胶粘剂和被粘物之间的“粘附强度”有关。

（4）混合破坏如图 6-6-9d 所示，接头各部分强度相近时发生。

若比较胶接接头的破坏情况必须在接头的形式、尺寸、测试条件一定的情况下进行。

#### （二）应力、应力集中

用假想的截面  $m-m$  将物体截开，在截面  $m-m$  上  $A$  点的周围取一很小的面积  $\Delta F$  上分布内力的合和为  $\Delta P$ （图 6-6-10a），由于在一般情况下分布内力并非均匀

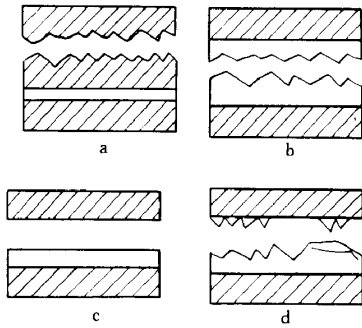


图 6-6-9 胶接头的破坏类型  
a—被粘物破坏；b—丙聚破坏；  
c—界面破坏；d—混合破坏

分布的，故取  $\Delta P/\Delta F$ ，此值在所取的  $\Delta F$  无限地趋近于零时的极限值（如式（6-6-23））定义为  $A$  点处分布内力的集度，通常又称其为总应力。

$$P = \lim_{\Delta F \rightarrow 0} \frac{\Delta P}{\Delta F} \tag{6-6-23}$$

总应力是矢量，常用两个分量来表示，一个是沿截面法线方向的分量，称为正应力或法向应力（矢量），以  $\sigma$  表示，另一个是沿截面切线方向的分量，称为剪应力或切向应力（矢量），以  $\tau$  表示（图 6-6-10b）。应力的量纲为  $\frac{[\text{力}]}{[\text{长度}^2]}$ ，在工程计算中常用的单位是 MPa，计算式为：

$$\sigma = P \cos \alpha \tag{6-6-24a}$$

$$\tau = P \sin \alpha \tag{6-6-24b}$$

正应力和剪应力有明确的物理意义，正应力和材料的拉断断裂现象相对应，剪切应力和材料的剪切错动断裂现象相对应。

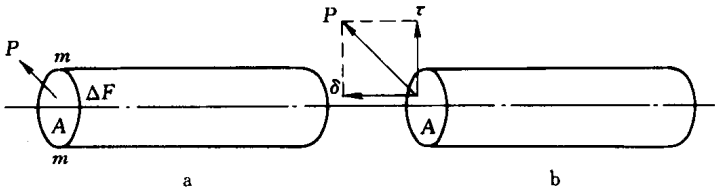


图 6-6-10 应力示意图

工程上常有一些构件，由于实际需要，制成切口、切槽、开孔及螺纹等等，因而截面尺寸有急剧改变。物体在加工过程中，也不可避免地要产生一些沟纹、孔洞，形成截面上尺寸急剧改变，在这些截面突变，附近某些局部小范围内，应力数值急剧增加，而离开这个区域稍远，应力即大为降低，趋于均匀，这种现象称为应力集中。图 6-6-11 为应力集中示意图，其中  $\sigma_{cp}$  表示平均应力， $\sigma_{max}$  表示最大应力。

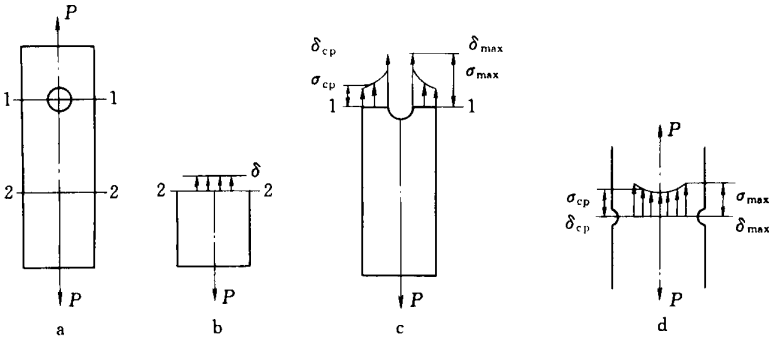


图 6-6-11 应力集中示意图

### (三) 胶粘剂物理性能测定

胶粘剂物理性能是胶粘剂最基本的指标，其主要的性能有外观、相对密度、粘度、不挥发物含量、酸值、适用期、固化速度、灰分等，下面讲述它们的测定方法。

#### 1. 外观

方法一，将 20~50g 液体胶粘剂倒入 50~100ml 的玻璃烧杯中，用干燥洁净的玻璃棒或匙勺放入胶粘剂中，然后将玻璃棒或匙勺提起，提起的高度约距离烧杯口 20cm，观察流动的胶液，胶液应该均匀，不含其它机械杂质或凝结物。

方法二，取一玻璃瓶，装入一定数量的胶粘剂，将瓶子倾斜，让胶液润湿瓶子上部，然后将瓶子竖直，观察从瓶子上部沿玻璃瓶壁下流的胶液均匀情况。

对于使用寿命较短的胶粘剂，必须使用新配制的试样。

#### 2. 相对密度

依据胶粘剂的类型及所要求的精确度选择相对密度的测定方法。

(1) 比重瓶法 液体胶粘剂相对密度的测定，选用比重瓶法测定最为精确，在精确度为万分之二的天平上，将 25ml 的比重瓶装满蒸馏水，放入 25℃ 恒温槽中恒温半小时，称重，再将比重瓶装满待测的液体胶粘剂，放入 25℃ 的恒温槽中恒温半小时，称重，由此，可求得液体胶粘剂的相对密度如下：

$$d = \frac{W}{W_{\text{水}}} \times d_{\text{水}} \quad (6-6-25)$$

式中  $W$ ， $W_{\text{水}}$ ——分别为液体胶粘剂和水的重量；

$d_{\text{水}}$ ——25℃ 蒸馏水密度。

固体胶粘剂也可用比重瓶法，所不同的是，比重瓶中所装入的固体胶粘剂约  $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ ，然后加满蒸馏水，胶粘剂的相对密度为：



$$d = \frac{W}{W_1 + W - W_2} \times d_{\text{水}} \quad (6-6-26)$$

式中  $W$ ——25℃蒸馏水重加瓶重。

$W_1$ ——固体胶粘剂质量。

$W_2$ ——固体胶粘剂加 25℃蒸馏水加瓶重。

对于糊育状的胶粘剂，相对密度测定比较复杂，当其粘度特别大时，不宜用比重瓶法测定。

(2) 比重计法 用比重计测定液体胶粘剂的相对密度较简便迅速，测定方法为：将液体胶粘剂沿玻璃棒小心注入玻璃量筒内，试样温度与周围环境温度相差不得超过  $\pm 5^\circ\text{C}$ ，用手拿住比重计上端，将其小心慢慢地放入试样中，当比重计在试样中停止摇动后，即记下相当于液面上边缘的读数，含有沉淀物的胶粘剂不适用于此法。

(3) 注射器法 取 15 ~ 30ml 医用注射器一支，装满胶粘剂（若为液体，注射器上装粗针头；若为糊膏状，则不装针头），排掉气泡，将胶粘剂注入已经称量过的带磨口锥形瓶中，称重，算出胶粘剂的质量。类似，得出同体积蒸馏水的质量，即可求得胶粘剂相对密度，计算公式同式 6-6-25。

### 3. 粘度

粘度是物体抵抗流动变形能力的一种量度，它是评价胶粘剂质量的一项重要指标，粘度过大，制造加工不易，涂胶困难，对被胶接件润湿性差，胶接强度亦差；粘度太小，流胶现象严重，要达到要求的胶层厚度，必须增加涂胶次数，否则影响强度，特别是用于多孔性材料的胶接时（如木材），更应加以注意，因此，使用每种胶粘剂时必须选择最适宜的粘度，最适宜的粘度是通过实验根据具体情况确定的。

粘度的国际单位制为  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

测定粘度的仪器有好几种类型，随所用仪器的不同，粘度值有差异，国家标准中所采用的粘度计为旋转粘度计，而工业上普遍采用的，适合测定粘度的粘度计有涂-4 粘度计、落球粘度计、运动粘度计等。

(1) 旋转粘度计 用于测定胶粘剂的绝对粘度，要求所用旋转粘度计的测量误差小于 1.5%，测试在  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  的温度下进行（试样和转子温度均为  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ），读出转子旋转  $(60 \pm 2)\text{s}$  时的数值，即可得知粘度值，测高粘度试样时，读转子旋转  $(120 \pm 2)\text{s}$  时的读数。

(2) 涂-4 粘度计 测定粘度范围为 10 ~ 150S，仪器构造如图 6-6-12。涂-4 粘度计有塑料制的和金属制的两种，一般以采用金属制的粘度计，粘度计容量是 100ml。

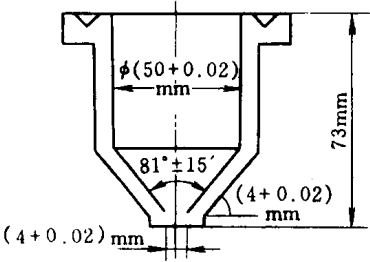


图 6-6-12 涂-4 粘度计

测定时，调节粘度计成水平状态，在粘度计下放一个 150ml 的烧杯，用球形阀或手指堵住漏嘴孔，将胶液倒满粘度计，然后使胶液流出，同时开动秒表至胶液流丝中断，停止秒表，该时间即为胶液的条件粘度，重复测定一次，误差不大于平均值的 3%。

(3) 落球式粘度计 适用于测定粘度较透明胶粘剂的粘度，其结构如图 6-6-13 所示，由玻璃管和钢球组成，钢球直径  $(8 \pm 0.05)$  mm，重 2.091g。

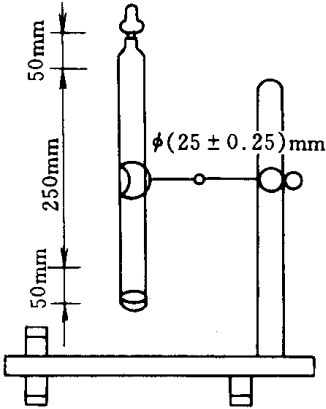


图 6-6-13 落球式粘度计

测定时，将透明胶液倒入管中，高于上线 4cm，放入钢球，塞上带铁钉的软木塞，上置永久磁铁，将管子颠倒使铁钉吸住，再翻转过来，固定在架时，用铅锤调节使其垂直，拿走永久磁铁，钢球自由落下，用秒表记录钢球通过上下刻度线的时间，即为胶液条件粘度，测定胶液温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，可用水浴调节，重复测定值之差应不大于平均值的 3%。

(4) 胶粘剂运动粘度测定 在  $0^\circ\text{C}$  以上采用一组奥氏细管粘度计（如图 6-6-14 所示），一组共 11 支，各支毛细管的内径分别为 0.4mm，0.6mm，0.8mm，1.0mm，1.2mm，1.5mm，2.0mm，2.5mm，3.0mm，3.5mm 和 4.0mm。

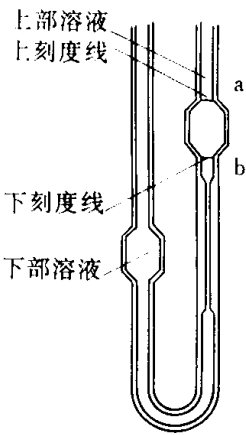


图 6-6-14 奥氏粘度计

在 0℃ 以下测定时采用一组乌氏毛细管粘度计（如图 6-6-15 所示），各支毛细管内径分别为 0.8mm，1.0mm，1.2mm，1.5mm，2.0mm，2.5mm，3.0mm，3.5mm 和 4.0mm。

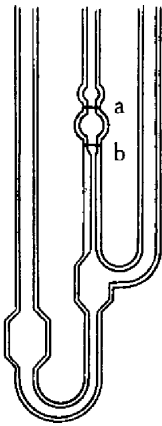


图 6-6-15 乌氏粘度计

每支粘度计都有粘度计常数，测定胶粘剂的运动粘度时，应根据实验时温度选用适当的粘度计，使胶粘剂的流动时间能在 120 ~ 180s 范围内。

使用奥氏粘度计时，选定合乎标准的干燥毛细管，将橡皮管套在支管上，用手指堵住管身的管口，同时倒置粘度计，然后将管身插入装有胶粘剂溶液的容器中，利用橡皮球等物将胶液吸到标线 b，从容器中提起粘度计并恢复正常状态，擦去管外部胶液，并从支管取下橡皮套管套在管身上，放入恒温器并成垂直状态，利用橡皮套管将胶液吸入，胶液面稍高于 a，观察流动情况，到达标线 a 开动秒表，液面到 b 停止秒表，重复测定，至少 3 次。

使用乌氏粘度计时，将橡皮管套在支管之后，用手指堵住管身的管口，同时倒置

粘度计，然后将管身插入装着胶粘剂的容器中，利用橡皮球等物将胶液吸至标线  $c$ ，提起粘度计恢复正常状态，接着在管身上套上一条带有玻璃塞的橡皮管，胶液流入之后，将玻璃栓关住，逐渐冷却到实验温度，转动玻璃塞，使管身与大气相通，以后操作同乌氏粘度计。

胶液在温度  $t$  时的运动粘度  $V_t$  按下式计算。

$$V_t = C\tau_t \quad (6-6-27)$$

式中  $V_t$ ——运动粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；

$C$ ——粘度计常数， $\text{Pa}\cdot\text{s}/\text{s}$ ；

$\tau_t$ ——胶液平均从  $a$  到  $b$  流动时间， $\text{s}$ 。

粘度计常数  $C$  可以用已知粘度的校标液体（如油类）来测定，常数  $C$  按下式计算：

$$C = \frac{V_t^0}{\tau_t^0} \quad (6-6-28)$$

式中  $V_t^0$ ——校标液体在  $20^\circ\text{C}$  时的粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；

$\tau_t^0$ ——校标液体从  $a$  流过  $b$  所需时间， $\text{s}$ 。

粘度的单位常用  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  表示，可通过下式将相对密度换算成  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

$$\eta = Kt \times d \quad (6-6-29)$$

式中  $\eta$ ——粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；

$K$ ——粘度计常数， $25^\circ\text{C}$  时以纯甘油的粘度为  $6.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，或 60% 的糖水的粘度为  $56.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，确定粘度计常数；

$t$ ——胶粘剂试样从  $a$  至  $b$  时间， $\text{s}$ ；

$d$ ——胶粘剂在  $25^\circ\text{C}$  时的相对密度（与  $4^\circ\text{C}$  的水相比）。

上式中的  $K$ ，可用校准液（纯甘油或 60% 的糖水）用下式确定：

$$K = \frac{\eta_c}{d_c t_c} \quad (6-6-30)$$

式中  $\eta_c$ ——校准液体的粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；

$d_c$ ——校准液体的相对密度；

$t_c$ ——校准液体流出的时间， $\text{s}$ 。

#### 4. 不挥发物含量

为便于涂胶量的确定，以及确定相应的配方，含有溶剂的胶粘剂必须测定组分中的不挥发物含量或固体含量（浓度）。

测定方法：称取  $1 \sim 1.5\text{g}$  试样（对于浓度较小的可适当增加称量），置于干燥洁净的称量容器中，将容器置于通风橱中，用  $250\text{W}$  红外灯加热（控制灯下温度不超过实验温度），干燥至试样不流动后，放入已按实验温度调好的鼓风恒温箱内加热  $1.5\text{h}$ （以丙酮、乙酸乙酯、乙醇等作溶剂者为  $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，以甲苯、汽油等溶剂者为  $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ），取出放入干燥器中，冷却至室温，称重。然后再次将试样放入鼓风恒温箱烘

箱内加热半小时。取出，放入干燥器中冷却至室温，称重。实验至两次称重的质量差不大于 0.01g 为止（全部称量准确至 0.001g）。

不挥发含量  $X$ （%）按下式计算：

$$X = \frac{G_1}{G} \times 100\% \quad (6-6-31)$$

式中  $G_1$ ——干燥后试样的质量，g；

$G$ ——干燥前试样的质量，g。

实验结果取两次平行实验数值的平均值，两次平行实验数值之差不大于 1%

### 5. 氢离子浓度（酸值）

某些胶粘剂在组分中含有酸性物质，当用这种胶粘剂粘接金属或木材时，会引起金属腐蚀或引木质纤维水解，因此必须测定胶粘剂的酸值。酸值测定一般有四种方法：电位差法，比色法，容量法和试纸法。

用 pH 试纸测定相当简便，但较粗略；容量法较简单，即以一定浓度的碱液中和胶粘剂里的酸，工厂已普遍采用此法；电位差法最为精确，其测定可参见石油产品检验方法进行，比色法的测定可按下法进行，将胶粘剂试样涂敷在硅酸盐玻璃板上，制成厚度为 0.5mm 左右的胶膜，室温干燥 12 ~ 15h，取下胶膜，放入研钵中磨成细粉，称取  $Z_g$  左右的试样粉末，放入石英玻璃杯中，加入 10ml 蒸馏水，15min 后用比色计测定 pH 值，比色计由标准缓冲溶液加入指示剂制成，。可参考有关分析化学实验内容。

### 6. 适用期

胶粘剂的适用期（使用寿命）是使用中检验胶液质量的重要工艺指标。适用期是指胶粘剂从各组分混合均匀开始，到能维持其可用性能的时间 [如胶液粘度增大到不宜涂敷到被粘物表面（不宜施工）时为止的时间]。

测定方法：把待测胶粘剂的各组分放置在  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  的实验温度下，至少放 4h，在比配胶量大 1/3 体积的 G17 低型烧杯中，按胶粘剂配制使用说明书配制不少于 250ml 的胶粘剂，待各组分充分混合便计时，作为胶粘剂适用期的起始时刻，然后把配制好的胶粘剂尽快地均分成若干份（不少于 5 份），保存在 60ml 的带盖小容器内，至少充满容器体积的 3/4，每一容器中的胶粘剂试样供测定一个粘度值和制备一组胶接试样，从适用期起始时刻起，经一定的时间间隔，按照国家标准，重复进行粘度测定和制备胶接试样测定强度，将粘度和胶接强度对时间作图，以粘度迅速突变上升的时间和胶接强度下降到指标值以下的时间中，较短的时间确定为胶粘剂的适用期（对于混合放热量较多的胶粘剂，其一次混合物量一般以 25g 为宜，对于放热量较小的溶剂型胶粘剂，若它的近似适用期为 8h，则物量以 500ml 为宜）。

胶粘剂的适用期与胶粘剂的组分、配胶量的大小和使用时的温度有很大关系，故测定粘度间隔的时间也有长、有短，如 30min 时间间隔，5min 时间间隔，甚至更短的

时间间隔。

7. 固化速度

固化速度的测定是研究各种胶粘剂固化条件的重要数据，可作为检验胶粘剂成品性能、鉴定配方是否准确的一项简单易行的方法。

固化速度的测定方法是称取 0.5 ~ 2g 胶粘剂试样放在加热板上，加热板温度自始至终保持恒温（一般规定为 150℃，但对环氧—脂肪胺体系胶粘剂及其类似室温能快速固化的胶粘剂温度应规定更低一些，如 80℃或 120℃）并用玻璃棒不断搅拌，观察胶粘剂加热固化的情况，胶粘剂转为不熔状态所需的时间则是固化速度。

8. 灰分

测定胶粘剂组分的灰分含量以及分析灰分成分，目的是确定无机填料的含量及其化学性质。

测定方法：称取一定质量的胶粘剂，放在坩埚中小心地灼烧，开始用喷灯，然后放入高温炉中，为了加速灼烧，并使灼烧完全，可滴入少量硝酸或 30% 过氧化氢作为氧化剂，但氧化剂的加入应在主要成分燃尽，坩埚冷却后加入。灼烧后，称量并计算灰分的百分含量。

9. 导电胶电阻率的测定

用一恒定电流（10A/cm<sup>2</sup>）同时通过标准电阻和被测电阻的串联电路，然后分别测量在标准电阻和被测电阻上产生的电压降，并按下式计算被测电阻。

$$R_x = E_x / E_s \cdot R_s \tag{6-6-32}$$

式中  $R_x$ ——被测电阻，Ω；

$R_s$ ——标准电阻，Ω；

$E_x$ ——电流在被测电阻上的电压降，V；

$E_s$ ——电流在标准电阻上的电压降，V。

测量线路如图 6-6-16 所示。

试样制备和电阻率计算，如下。

取厚度均匀一致的玻璃或其它坚硬绝缘平板，切割成标准尺寸长 × 宽 × 厚为 160mm × 10mm × 2mm 和 120mm × 10mm × 2mm 两种各一片组成一组，表面处理干燥，两片重叠并用千分尺精确测量其厚度。每片分别涂胶，叠合，并用 0.03 ~ 0.05mm 铜箔或铝箔做引线（见图 6-6-17，胶层团化后按图 6-6-16 测试并计算得  $R_x$ ，同时测定试样厚度，减去试片厚度得胶层厚度  $\delta$ （cm），量出试样宽度  $d$ （cm）和两电位接头之间的距离  $L$ （cm），导电胶体积电阻率按下式计算：

$$\rho_v = R_x \frac{\delta d}{L} (\Omega \cdot cm) \tag{6-6-33}$$

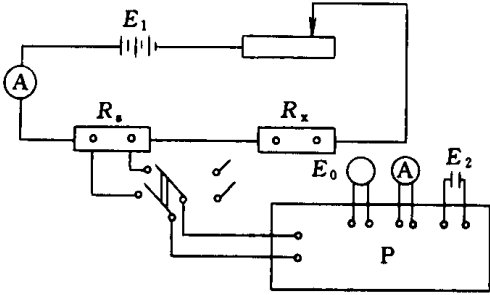


图 6-6-16 测量导电胶电阻率用仪器线路图

$E_1$ —电池（2 ~ 2.4V）；A—毫安表（量程 500mA）；R—保护电阻；  
 $R_s$ —标准电阻（0.1 ~ 11 $\Omega$ ），一级； $R_x$ —被测电阻； $E_0$ —标准电池；  
P—308 型精密电位差计； $E_2$ —电池（按电位差计要求选用）

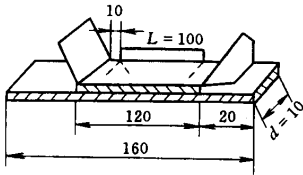


图 6-6-17 测量导电胶电阻率试样

测定试样不少于 3 件，取其平均值。在工厂中普遍采用 401 型、802 型凯尔文双臂电桥和 102 型惠斯登双臂电桥测量  $R_x$  很方便。用 102 型惠斯登双臂电桥时试样准备同上。胶固化后用夹头夹住引线，连接于电桥标明“未知”两接线柱上，调整电桥各电阻，则能立即读出所测电阻，减去导电阻就是导电胶电阻，再按上式计算  $\rho_v$ ，这种方法很好，既快也准确，所测电阻精度达 0.001 $\Omega$ 。

（四）胶粘剂的老化试验

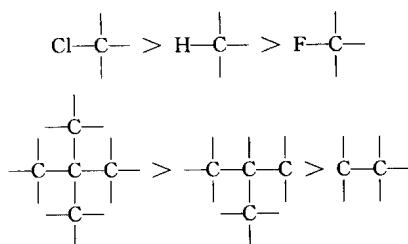
胶接件使用过程中，胶接接头受到太阳光、空气中的氧、湿热、水分、臭氧、工业腐蚀气体、盐雾、霉菌以及其它介质的长期作用，会使胶粘剂及胶接接头的各种性能破坏，这种现象称为胶粘剂的老化。老化实验的目的是了解胶粘剂耐受各种介质的情况，以确定胶粘剂适应各种介质的能力，估计并进而确定胶接接头的使用寿命。

目前各种胶粘剂多数系高分子化合物组成。测定胶粘剂老化现象的方法和机理多沿用一般高分子材料（如橡胶、塑料等）的老化方法，但是胶粘剂的老化比一般高分子材料复杂，在这方面还缺乏系统研究。

高分子化合物老化的原因，主要是受介质作用后高分子链发生交联与降解。此外，某些卤代高分子化合物热氧时会放出卤化氢，以及某些高分子化合物增塑剂的散失等。

一般认为，太阳光，特别是波长为 290 ~ 400nm 的紫外光对高分子材料的老化有

显著的影响。胶粘剂在紫外光作用下能引起光化学反应，使聚合物中的大分子链破坏，但对于多数胶粘剂，紫外光还不是主要老化原因，湿热的综合作用对胶粘剂的老化影响更为显著。单纯水分，湿度能破坏胶粘剂中可以水解的基因（酯基、羧基等），洗去胶粘剂表面可溶于水的添加剂（抗氧剂、稳定剂、防老剂等），加速胶粘剂的老化。热振动可使高分子材料发生裂解，其裂解程度一般随聚合深度大而增大，同时热可使高聚物分解，这种分解随聚合深度增加而降低。就热作用而言，高聚物键能越大，耐老化性能就越好，如键能大小顺序：



一般说来，在碳—碳主键中靠近叔碳原子或季碳原子的键易断。不饱和碳链聚合物比饱和碳链聚合物不耐老化。湿、热对胶粘剂老化的综合作用要比单一作用强烈得多。

随使用环境不同,介质对胶粘剂的老化作用也不同,现在还不能笼统说某种胶粘剂耐老化性能就好,另一种就不好,只能相对比较说,哪一种胶粘剂耐某种介质老化性能较好。所以,应根据具体使用情况分别作胶粘剂的老化试验。

由于介质种类繁多，因而胶粘剂老化试验方法也有多种，这里主要介绍通用的一些老化试验方法。主要有大气老化（自然老化），大气加速老化，人工老化等。人工老化中主要介绍人工模拟自然老化、湿热老化和盐雾老化等。

### 1. 大气老化试验

(1) 方法要点 在每种气候类型区域里选择一代表点, 使胶接试件充分受到太阳光及大气中各种介质的综合作用。以不同的曝露时间、不同地方、胶接试件外观和物理性能及机械性能的变化, 来评定胶粘剂的耐气候性能。

## (2) 曝露场地选择与设施

①根据胶接件实际使用范围可在湿热地区或亚热带、温带、寒温带三个气候区里,或工业区与沿海地带设立曝露场地,如湿热曝露场地可以选择在我国海南岛、广州及浙江温州等处;温带曝露场地可以选择在全年平均湿度较小,比较具有大陆性气候的兰州、西安等地;寒温带曝露场地可以选择在哈尔滨、长春等处。

②曝露场地必须四周空旷。周围障碍物至曝露场地边缘的距离，至少超过障碍物 3 倍以上。场地平坦，草高不超过 30cm，其它应保持自然状。场地附近无工厂烟囱、通风口等。在工业区的曝露场地，应尽量在当地主导方向上风处。

③曝露地附近的气象资料可以利用当地气象资料,也可以自行测定。工业区曝露场地还应定期或不定期测定大气中腐蚀气体和杂质含量。沿海地区曝露场应测定大气



中氰化钠和其它盐含量。

(3) 曝露试样 曝露架一般用钢材经焊接制成,涂浅灰色或草绿色保护漆。倾斜角 $\phi$ 等于当地地理纬度值,曝露架的曝露面朝南,牢固固地。也可用可调角度的曝露架。曝露架上安装固定试样用的木质框架,通常用 $500\text{mm} \times \text{X}20\text{mm} \times 15\text{mm}$ 平直木条,曝露试样可采用各种标准胶接试样。

#### (4) 试验步骤

①曝露前试样应在 $(20 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度为 $(65 \pm 5)\%$ 的条件下放置 $24 \sim 48\text{h}$ ,然后对试样按标准进行物理机械性能测试和其它性能试验。也可将试样放入室温硅胶干燥中处理 $24 \sim 48\text{h}$ 后,测试性能。

②试样用不锈钢金属丝固定于试样架上,试样之间距离不小于 $10\text{mm}$ 。胶接试样曝露时间一般至少一年。曝露一年的试样,每月测定一次性能,曝露三年的,一季度测定一次性能。可以根据试验情况酌情缩短和延长曝露时间。由曝露架取下测试性能的试样也应按①处理后再进行试验。

③胶粘剂老化指标根据使用情况确定,结构胶粘剂一般降到原设计允许的单位面积承受的最小负荷为止,或者降到原始胶接强度的 $50\%$ 为止。

对于室内使用的胶粘剂及某些特殊用途的胶粘剂可以不进行大气老化,仅进行其它介质老化试验。

老化以后测定各胶接试件的各种性能并与老化前的情况对比,并完整反映试验的条件、试验目的等,作系统实验报告。

大气老化试验虽然可靠而且实际,但需要很长时间才能得到结果,而且我国幅员广阔,气候变化大,不可能有固定的实验条件,因而试验结果的重现性不好,实际使用也受到限制。因此,胶粘剂的加速老化试验得到了迅速发展。目前国内外都致力于这方面的研究。我国采用的加速大气老化方法有两种:一种是大气加速老化试验,另一种是人工模拟大气条件加速老化试验。它们各有优劣,现分述之。

### 2. 大气加速老化试验

大气加速老化试验在大气加速老化试验机上进行。试验机是一种户外使用,整天跟踪太阳的自动曝露架。当太阳光线偏转时,其光电探头发出信号,通过光继电装置,带动可逆电动机,然后通过变速机构使旋转轴转动,从而使反射镜始终对准太阳。反射镜将阳光聚焦反射到试样架的试样上,使试样始终受到比自然曝露时强得多的光照。据测DJ-1型大气加速老化试验机光能量增加倍数为:紫外光能量增加2.5倍,可见光能量增加3.5倍,红外光能量增加3.5倍,并且反射光与太阳光在光谱分布上极为相似,从而加速了老化过程。而其它环境要素(如风、雨、露、霜、空气成分等)与天然环境很接近,因此模拟性优良。同时,可以通过增减反射镜数量来调节平均光强的增加倍数,从而可控制光加速老化的效能。机上还装有自动控制鼓风冷却装置和喷水装置,为模拟典型气候和做条件加速试验创造了条件。试验机设有运转(光照)时间光电自动累积装置,可自动记录试验时间,为计算加速倍数和推算老化寿命给出了计算数据。

实践证明,这种试验机模拟性好,比普通大气老化缩短很多时间,不足之处是对外界依赖性较大,但它是一种有发展前途的老化试验方法。

### 3. 人工模拟气候加速老化试验

多数胶接件是在大气中使用的,且胶粘剂又多为高分子材料组成,因此胶粘剂的老化试验也可沿用高分子材料人工加速老化方法。目前人工模拟气候加速老化试验的设备与方法还很不完善,所以这种老化目前还不能代替大气老化试验。不过这种难度的试验条件重现性好,有一定加速作用,可以缩短试验周期。因此,它可以相对比较和定性地了解各种胶粘剂的老化情况。

我国生产的 LZ-2 型、LH-1 型、LH-2 型和 HOK-6 型人工老化设备,以及国外生产的人工老化设备,如日本产的 WE-SH-2C 型和 WE-SUN-HC 型等,其结构和工作原理都大同小异。

人工气候加速老化试验的关键就是详细了解胶粘剂使用地区的情况和胶粘剂的特性,尽量合理地制订试验条件和试验方法。在作这种人工气候加速老化的同时进行大气老化,逐步探索出各种人工气候加速老化与大气老化的规律,以及它们之间的换算关系。人工气候加速老化试验条件选择时注意如下几点。

(1) 光源的选择 阳光是自然界中最重要的因素,它对胶粘剂影响也较大。因此,合理选择光源就很重要。到达地面的太阳光谱能量分布范围很广,约在紫外线的 290nm 附近所占能量最大,300~400nm 紫外区次之,300nm 以下能量大大减少。一般认为 300~400nm 左右的紫外光能使大部分高分子材料,特别是塑料老化。因此,目前这类高分子材料和大多数胶粘剂的人工老化光源的选择,主要考虑其紫外部分与太阳光谱能量的分布相似性和发出的紫外光的能量,当然其它可见光、红外光也不能忽视。

目前用于胶粘剂人工气候老化的光源有三种。

①紫外线碳弧灯 它的光谱能量分布,在 380~390nm 处能量最大,而 350nm 以下能量大减,300nm 以下几乎没有。这种光谱能量分布与太阳光相差较大,因此模拟性差。

②阳光碳弧灯 所用碳棒内加添了发光计钨,使得紫外部分延伸到 278nm 处,可见光部分增加,红外线部分能量较少,与太阳光情况比较接,模拟性好。

③氙气灯 它的紫外线部分可见光部分和太阳光情况相近,有人工“小太阳”之称,模拟性好。由于其红外光部分能量较大,试样及环境易发热升温,使得大功率氙气灯的应用存在困难,目前常用的是 1.5kW。

显然,大多数塑料光老化是由 300~400nm 左右紫外所引起,而且目前主要考虑其紫外光部分与太阳光谱能量分布的相似性。但对于大多数胶粘剂,目前还没有系统的实验证明上述三种光源中哪一种加速老化作用较好。有人曾研究过与胶粘剂在某些方面相似的某些涂料的人工老化情况。实验证明,阳光型人工加速老化设备(WE-SUN 型),在温度( $50 \pm 2$ )℃,相对湿度( $75 \pm 5$ )%,降雨 2min/h 的条件下,比大气

曝晒破坏速度快,少者快2~3倍,大多数快5~6倍,甚至有的快10倍左右,而紫外光型人工老化设备(WE-SH型)较阳光型慢2~3倍。胶粘剂的老化情况较为复杂,它与胶粘剂组分,被胶接材料以及胶接件制造过程中的各种工艺因素,如温度、压力、被胶接表面处理方法等均有关系。所以,要探索胶粘剂的老化情况,仅用目前供塑料或其它高分子材料使用的老化设备是不够的,必须有适应胶粘剂人工老化的设备。

(2) 试验环境条件的确定 许多实验表明,试样的含湿量与温度对它的气候老化情况影响很大。许多胶粘剂在仅仅高湿或仅仅高温条件下老化一定时间后胶接强度变化不大,而高温高湿同时存在时老化较快。但目前多数试验设备的调湿系统不够完善或根本没有。所以当开灯后,灯源散发大量热能,使环境温度升高,从而使湿度下降,试样就无法保持大气中正常状态下的含湿量。如靠周期喷水,试样吸湿量变化不大,只是表面温度有所下降。因此改进现场发湿、调温装置,是迫切的任务。开灯后,无法保持温度的时候,可以采用交变试验办法,尽量保持高湿、高温。

### (3) 试验操作

①实验须无应力地装在试样架上,保持空气流通。试样要求状态及调节处理与大气老化相同。

②试样如为上下两排,则应每日变换位置,使试样均受光照、湿度、温度和喷水的作用。水为软水。

③光源的灯罩长期使用后会变色,透光率也发生变化,所以最好几只同时轮流使用,可使长期受照均匀。当灯罩发生明显变色时,即不能再用。更换碳棒时,应用去污粉及水洗净灯罩再装上。若碳棒点燃寿命明显低于20h,则可能灯罩密封不良,应将灯的遮蔽罩密封面机械加工平整、磨平,使其密封良好,防止碳棒氧化。

## 4. 湿热老化

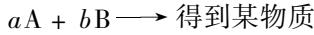
近年来,国内外一系列的研究工作表明。高分子绝缘材料在高湿热环境下的老化是由于水分渗入了材料的内部并引起了材料分子链降解的缘故。因此,易水解的化学键基因(如酯基、羟基、羧基)的存在,交联密度的大小以及分子链的柔顺性皆影响材料的湿热老化性能。

对于多数合成胶粘剂,高温和高湿的共同作用是胶粘剂老化的主要原因。这种老化其一是湿气在高温和高湿作用下渗进胶粘剂层内部,破坏胶粘剂的易水解的化学键,使胶粘剂分子链降解,胶接性能降低;其二是水分子渗入胶与被胶物界面,使其分离,胶接性能变坏;其三,湿气进入胶粘剂内部,由于交联密度的不同,使胶粘剂分子链柔顺性关系发生变化,水分起着一种物理增塑剂的作用,这种增塑有时可逆,从而使胶粘剂某些性能变差。许多研究者认为,胶粘剂的老化与被粘物表面处理状态、胶粘剂的化学结构有关,其化学结构对老化规律与程度的影响与高分子绝缘材料相类似。

国内胶粘剂的湿热老化试验,均在各种调温调湿箱中进行。试验多为恒湿,这种试验多数仅用于考核各种胶粘剂相对耐湿热的性能,或考核在一定温度和湿度条件

下,某种胶粘剂耐湿热老化的变化趋势。有关人员经过研究,用这种试验推导出某种胶粘剂在各种温度、湿度下能经受多少时间而老化,其经验公式如下。

根据质量作用定律



式中  $a, b$ ——系数;

$A, B$ ——某二种物质。

当水分子进入胶粘剂内部,打开某些易水解的弱键,使胶粘剂老化,这种反应速度为:

$$-\frac{dC_B}{dt} = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (6-6-34)$$

式中  $C_B$ ——弱键浓度;

$C_A$ ——水气体浓度即湿度。

根据阿累尼乌斯定律

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (6-6-35)$$

式中  $A$ ——系数;

$E$ ——活化能;

$R$ ——气体常数。

将(6-6-35)式代入(6-6-34)式得:

$$-\frac{dC_B}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (6-6-36)$$

而弱键浓度与弱键强度/ $f$ 有关,即:

$$C_B = \beta \cdot f \quad (6-6-37)$$

将(6-6-37)式代入(6-6-36)式,得:

$$-\frac{\beta \cdot df}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A^a \cdot \beta^b \cdot f^b \quad (6-6-38)$$

设  $A' = \frac{A \cdot \beta^b}{\beta}$  得:

$$-\frac{df}{f^b} = A' \cdot C_A^a \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dt \quad (6-6-39)$$

若胶粘剂老化后极限强度要求  $\tau$  ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ), 它的老化时间为  $H$  ( $\text{h}$ ), 积分得:

$$-\int_{f_0}^f \frac{df}{f^b} = \int_0^H A' \cdot C_A^a \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dt = A' \cdot C_A^a \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot H \quad (6-6-40)$$

设  $\alpha_o = \frac{-\int_{f_0}^f \frac{dt}{f^b}}{\alpha'}$ ,  $\beta_o = \frac{E}{R}$  代入(6-6-40)式即得某种胶粘剂湿然老化到极限强度  $\tau$  ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) 所需时间为:

$$H = \frac{\alpha_0}{\alpha' \cdot C_A^a} \times e^{\beta_o/\tau} \quad (6-6-41)$$

表 6-6-17 相对湿度 100%条件下温度与  $C_A$  的关系

温度/℃	$C_A$	温度/℃	$C_A$	温度/℃	$C_A$	温度/℃	$C_A$
1	0.004890	27	0.02536	53	0.09545	79	0.2825
2	0.005640	28	0.02733	54	0.09988	80	0.2934
3	0.005994	29	0.02880	55	0.1045	81	0.3047
4	0.006408	30	0.03047	56	0.1098	82	0.3164
5	0.006847	31	0.03215	57	0.1143	83	0.3284
6	0.007311	32	0.03392	58	0.1194	84	0.3408
7	0.007804	33	0.03576	59	0.1248	85	0.3535
8	0.008325	34	0.03769	60	0.1303	86	0.3663
9	0.008875	35	0.03971	61	0.1361	87	0.3803
10	0.009457	36	0.04182	62	0.1421	88	0.3913
11	0.01007	37	0.04403	63	0.1433	89	0.4088
12	0.01072	38	0.04634	6	0.1574	90	0.4236
13	0.01141	39	0.04875	65	0.1643	91	0.4349
14	0.01213	40	0.05127	66	0.1682	92	0.4546
15	0.01230	41	0.05389	67	0.1753	93	0.4708
16	0.01370	42	0.05663	68	0.1827	94	0.4075
17	0.01455	43	0.05949	69	0.1903	95	0.5046
18	0.01544	44	0.06246	70	0.1982	96	0.5222
19	0.01638	45	0.06557	71	0.2064	97	0.5404
20	0.01737	46	0.06880	72	0.2149	98	0.5590
21	0.01841	47	0.07217	73	0.2236	98.5	0.5686
22	0.01951	48	0.07568	74	0.2326	99	0.5782
23	0.02066	49	0.07933	75	0.2428	99.5	0.5880
24	0.02187	50	0.08913	76	0.2516	100	0.5979
25	0.02335	51	0.08708	77	0.2616		
26	0.02446	52	0.9118	78	0.2719		

式中， $C_A$  可在表 6-6-17 中查，表 6-6-17 是饱和蒸汽（相对湿度 100%）的  $C_A$ ，若需求相对湿度  $m\%$  的  $C_A$ ，则为 100%湿度的  $C_A \times m\%$  即可。

$e$  为常数；  
 $T$  为绝对温度。

$\alpha_a$ 、 $\beta_0$  和  $\alpha$  未知，用试验求出，方法如下。

取自然对数：

$$\ln(H \cdot C_A^a) = \ln \alpha_0 + \frac{\beta_0}{T} \quad (6-6-42)$$

并设  $Y = \ln(HC_A^a)$ ,  $X = \frac{1}{T}$ , 则得:

$$Y = \ln \alpha_0 + \beta_0 X \quad (6-6-43)$$

固定相对湿度在 100%，选择各个温度分别为  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_i, \dots$ , 在试验室中作湿热老化试验, 使试样都老化到某一大于或等于极限强度  $\tau$  的恒定值。这个试验温度可以选择在较高的温度, 从而可缩短试验时间。各次试验到恒定值老化时间分别为  $H_1, H_2, H_3, \dots, H_i$  等。将  $H_1, H_2, H_3, \dots, H_i$  代入  $Y = \ln(HC_A^a)$ , 则以求出  $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_i$ 。因为  $C_A$  可由表 6-6-17 查得,  $\alpha$  根据经验一般为整数, 所以可以先定它为 1, 求出  $Y_i, t_1, t_2, t_3, \dots, t_i$ , 代入  $X = \frac{1}{T} = \frac{1}{273 + t_i}$  则可求得  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i$ , 根据  $X_i, Y_i$  关系作图 (见图 6-6-18 得一直线, 若不为直线,  $a$  可取 2、3 等, 或者 1.5, 直到成一近似直线为止, 这样求得  $\alpha$ ,  $\ln \alpha$  是图 6-6-18 的截距,  $\beta$  是斜率, 按下式求出:

$$n \ln \alpha_0 + \beta_0 \sum X_i = \sum Y_i \quad (6-6-44)$$

$$\ln \alpha_0 \sum X_i + \beta_0 \sum X_i^2 = \sum X_i Y_i \quad (6-6-45)$$

式中  $n$ ——试验次数。

将  $\alpha_0 \beta_0$  和  $\alpha$  代入 (6-6-41) 式, 得某种胶粘剂在任何温度和湿度下老化的经验公式。

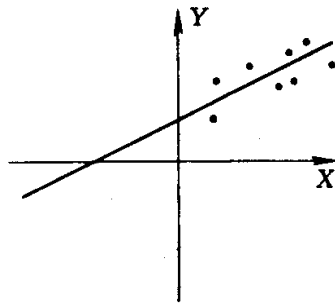


图 6-6-18 湿热老化关系

在大自然中湿热老化时间计算按下式进行。

$$B = \frac{1}{\frac{h_1(T_1, R_1)}{H_1(T_1, R_1)} + \frac{h_2(T_2, R_2)}{H_2(T_2, R_2)} + \dots + \frac{H_i(T_i, R_i)}{H_i(T_i, R_i)}} \quad (6-6-46)$$

式中  $h_1, h_2, \dots, h_i$  分别为某地某个温度和湿度下一年共有多少时间;  $H_1, H_2, \dots, H_i$  分别为  $h_1, h_2, \dots, h_i$  相对应的温度、湿度条件下, 按某种胶粘剂的经验公式 (6-6-41) 计算的老化时间。

高温高湿试件处理与大气老化前相同, 若为恒温恒湿条件, 温度可以选择在  $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $(55 \pm 1)^\circ\text{C}$  等, 相对湿度都大于或等于 95%, 倘若需按经验公式

测定某胶粘剂湿热老化情况，温度可以提高（例如 60℃，70℃），以缩短试验周期，湿度最好保持 100%。

5. 盐雾腐蚀试验

我国海岸线长，有许多地方使用的胶粘剂接触海水及其蒸汽，所以作盐雾腐蚀试验是必要的。尽管目前没有统一的试验方法，不过可以参照一些试验方法进行。盐雾腐蚀试验设备可采用各种盐雾腐蚀试验箱（如 DL120 型盐腐蚀试验箱），所用试片处理与自然老化相同。所用盐水配方如下：

NaCl	27	CaCl <sub>2</sub> （无水）/KCl	1
MgCl <sub>2</sub> （无水）	6	H <sub>2</sub> O	67

pH 值为 6.5 ~ 7.2，所用试剂纯度在 4 级以上，水为蒸馏水。

试验以后用少量棉花蘸少量水，去除试片上的盐粒观察外观，存放 24h 以后测定各种性能。将其与空白试验所得到的性能加以比较，判断该胶粘剂的耐盐雾腐蚀的性能。

此外，胶接件在实际使用过程中，有的可能长期受热，所以需作热老化试验，这种试验，在普通的热老化箱中进行，短时的也可以在电热鼓风干燥箱中进行。选用老化温度一般为 80℃，100℃，120℃，150℃，200℃，250℃，300℃ 和 350℃ 等。时间一般 100 ~ 3000h。有的胶接件可能接触臭氧、水、各种油类、化学介质及其它杂质等，这都需要根据设计及使用要求选择一定的条件作老化试验，观察胶接件性能的变化。有的胶接件使用时，可能在某个较高温度突然降至某个较低温度，且反复进行，如航空工业上采用的胶接结构，这就需要作高温、低温交变老化试验，观察胶接性能的变化，为设计这种胶接件结构提供参考数据。多数胶粘剂为有机化合物，在一定条件下可能长霉，这就有必要进行胶接件防霉试验，这种试验可在国产各类霉菌试验箱中进行。以上各种老化试验所用标准试片，金属建议采用单搭接拉伸剪切长 × 宽 × 厚为 60mm × 20mm × 2mm 的试样。总之，结合各种具体情况，模拟该种情况作胶粘剂的老化试验，无论对设计还是指导生产都具有重要意义。

（五）胶接质量的非破坏性检验

胶接件所用胶粘剂除了进行必要的试验及测试胶接强度外，在实际生产使用中，如何保证胶接件的质量是一个重要问题，虽然使用前胶粘剂进行了必要的物理、化学性能鉴定，标准试件胶接强度的测定，但是它不能代替实际生产中的胶接件强度的检定。因为，虽然胶粘剂相同，但胶接接头几何形状不同，操作者偶尔的疏忽大意，胶接强度即有所不同。以前这种质量检定是在成批胶接件中抽出一定量（如 5%）来作破坏性试验以确定其胶接强度，这种方法既浪费，又可能产生漏检而保证不了质量，目前，由于胶接在各方面尤其是在航空方面的大量采用，通用的无损检验方法就成为实际生产使用中的一个基本要求。

胶接接头强度是由胶粘剂与被胶接件的粘附强度和胶粘剂自身的内聚强度构成的。这里叙述胶接结构的无损检验方法，都以粘附强度大于内聚强度为先决条件。无

损检验方法，国内外研究者不少，然而多数仍处于无损探伤的范围，而不能反映胶接强度，在我国自制的胶接质量检验仪能间接提供胶接强度的数值。除此之外，能检验胶接质量的还有全息摄影法、红外线法、声学检验、X射线透视检验以及其它检验方法等。现结合我国目前研制、使用情况选择其主要介绍如下。

1. 国产胶接强度检验仪

这种仪器是根据福克仪研制而成的，它是借助于高频振动检验胶接质量的仪器。经有关研究证明，胶层的弹性和胶接内聚强度之间存在近似线性的统计关系。这样，用一个压电晶体做成的换能器（探头）激发胶接件震动，胶接件的震动阻抗构成换能器某些特性的测量，借助破坏实验的统计关系曲线/间接测量胶接件质量，检测如图 6-6-19 所示。

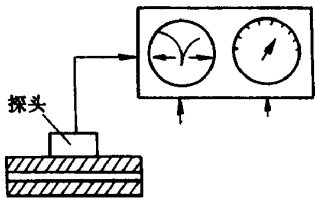


图 6-6-19 胶接质量  
检测示意

当测试板与板胶接强度时，用一个短圆柱形的换能器压电晶体，它的震动方式如图 6-6-20 所示。其轴向不等幅的分量通过耦合剂传递到被测胶接件，激发胶接件产生弯曲共振。由于上下板伸长程度不同而在胶层中造成拉伸剪切应力  $\tau$ 。由于胶层内聚强度的变化，引起胶层剪切应力的相应变化，被测胶接件振动阻抗也随之变化，换能器的特性也随着发生变化，在仪器显示器上得到的频率（主要是共振频率）也就不同，我们可以作几组标准的不同内聚质量的剪切试片，这种试片是靠改变胶粘剂的固化压力或是在单位面积上使用相同的数量的方法来达到的。不同内聚质量的试片，显示频率不同，对应不同的胶接强度，根据显示共振频率的变化和相应的胶接强度，就可以绘出标准关系曲线（见图 6-6-21）。以后就可用这条曲线与未知强度胶接件对比，来判断每次胶接质量的优劣。条件是未知胶接件的材料、板厚、所用胶粘剂以及各种工艺参数都应相同。

对于面板与夹芯的胶接件试验，使用的换能器由于耦合较弱，它的振动可以近似地看作厚度振动，当换能器与胶接件耦合时，换能器激发胶接件做厚度振动。由于胶粘剂内聚质量的变化，引起拉伸力的相应变化，从而给出被测胶接件振动阻抗的变化。这一变化导致振能器特性发生变化，在仪器的显示器上得到主要谐振幅，同样作几组不同内聚质量的抗拉强度试片进行测试，根据显示不同，对应于破坏抗拉强度的



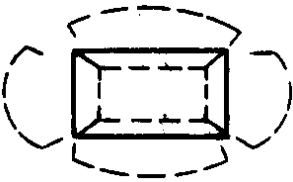


图 6-6-20

第一耦合共振振动方式

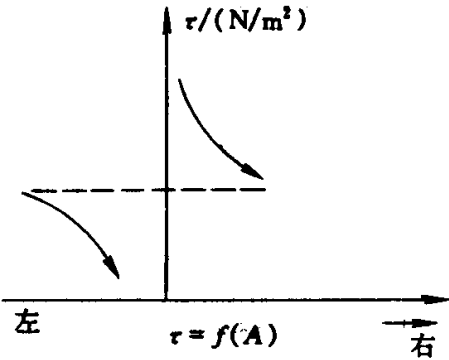


图 6-6-21 标准关系曲线

变化，作出面板与夹芯的胶接强度曲线，如图 6-6-22 所示，以后则用它检定未知强度的面板与夹芯的抗拉强度。

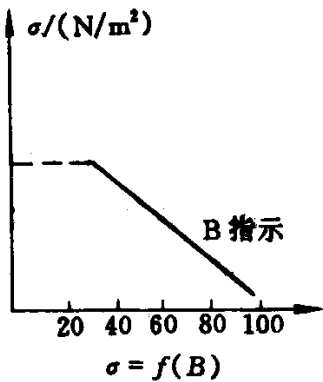


图 6-6-22 胶接强度曲线

2. 胶接质量的全息摄影检验

全息摄影的简单原理是利用物体光束和参考光束的相干，在照相乳胶底板上形成如小环、花瓣、斑点类的黑白相间的条纹，经过显影的底板就是全息图。它的简单摄影过程见图 6-6-23，全息记录了物体的一全部信息，在适当光源照射下，可逼真地重现原物体的立体影像。若改变观察方向，还可以看到被前面物体所遮住的后面物体。完全再现物体在空间中的情况。

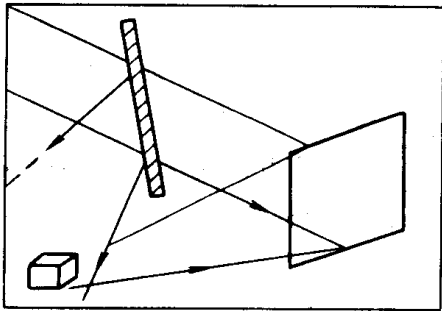


图 6-6-23 简单全息摄影的过程

在利用光学全息摄影检查胶接质量时，装置周围要避免噪声、空气流和温度梯度的干扰，必须把被检验物体适当的隔起来，使它不受外界振动的干扰。它可以检验各种胶接结构的质量，尤其适于胶接蜂窝的检验。检验的唯一条件是必须通过加热、压力变化以及声振动等，使试样表面发生至少 0.001mm 的位移。利用二次曝光法，观察干涉条纹的形状和分布，能明显地反映出藏缺陷的位置、形状和尺寸。

光学全息照相检验缺点是：较厚的胶接件内胶粘剂在无损加力时，所发生的表面位移很小，造成两次全息图重迭后，产生干涉条纹过密，以致难于分辨，难于观察出缺陷。改进的方法，据报道可利用共振干涉全息摄影法来评定内聚质量。

3. 热或红外线检验

胶接结构的热无损检验方法，据报道有红外线法、示湿涂层法、液晶等。它们的共同点是利用胶接件受热时，由于胶层内聚强度（包括胶层厚度、密度）不同，吸热或放热不同来判断胶接质量，这种判定有的采用示湿涂层，有的采用现代化红外线测温设备，摄制加热板件的红外线照片，或者用点状热源扫描，并立即测量面板上所形成的温度或测量该处的热辐射，把板件的温度图案记录下来，有的采用液晶利用颜色变化来观察胶接质量。显然，热或红外线法对热传导非常好的某些金属胶接件，较厚的且胶层空隙又小的胶接件是很难检验的。

现在使用的液晶和金属无损探伤一样，是胆甾型液晶，它的特点是对温度特别敏感和对有机物的强烈污染。使用时用一个热源（如碘钨灯）均匀加热胶接件，由于被胶接件表面预先涂有一层液晶，因此，如果有胶接触接缺陷存在，那么缺陷处的质量比热容和导热性能与完好处不一样，从而导致热传导的不均匀，它反映到物体表面，造成表面温度的不均匀。依靠这种温度的微小变化，胆甾型液晶态的螺距  $P$  就会发生相应的改变。每一个不同的  $P_i$  值与可见光范围内的某一定波长（ $\lambda_i$ ）的光相对应，因此就能目视出各种不同的颜色，从而揭示出胶接的缺陷位置与大小。

图 6-6-24 为无损探伤 54 型液晶温度与液晶不同颜色的曲线。这种液晶的成分如下：

壬酸                      0.25m                      吡啶                      0.25mol

氯化亚砷	0.5mol	渗透液组成：煤油	1000ml
胆固醇	0.25mol	苏丹 IV	lg

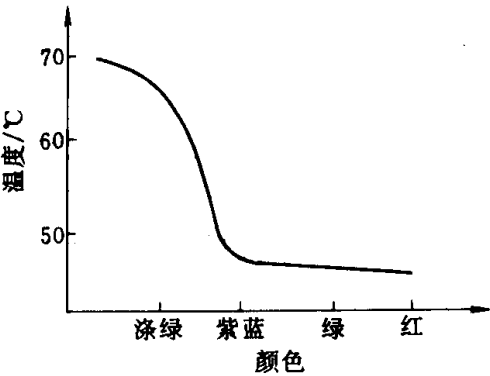


图 6-6-24 液晶温度与颜色的关系曲线

目前国内外已采用上述的原理和方法，对飞机上使用的一些胶接结构，特别是胶接蜂窝结构进行质量检验。在蒙皮为 0.5mm 的符合结构上取得良好的效果。它可以确定的最小缺陷是一个内接回直径为 1.6mm 的正六边形，对于蒙皮厚度为 5mm 复合结构，可确定的最小缺陷为 6.45cm<sup>2</sup>，同时对各种材料的胶接窝夹层进行了研究和试验，用胆甾型液晶检查各种蜂窝夹层结构的缺陷有 100% 的可靠性。

4. X 光探伤

X 光用于检验胶接结构比用于检验金属的伤痕困难得多。因为胶粘剂的密度比金属小得多，所以胶粘剂中放入金属粉末填料，才能较好的检查胶接缺陷。X 光探伤现在主要用在检验各种蜂窝胶接的质量情况，如水的浸入、空洞等。

5. 声学检验

据研究，声速  $C$  和声阻  $Z$  与材料弹性模数  $E$  和密度  $\rho$  有关，其关系如下：

$$C = (E/\rho)^{1/2} = (Z \cdot \rho)^{1/2} \tag{6-6-47}$$

另外贴紧的两种材料界面上的声波反射，特别是金属与胶层间界面，依赖于这两种材料的声阻  $Z_1$  和  $Z_2$ 。反射波振幅和入射波振幅之比的反射系数  $R$  可用下式表示：

$$R = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \tag{6-6-48}$$

这样当胶层中泡缺陷时， $Z_2$  趋于零，可达全辐射， $R = 1$ ；当阻抗值  $Z_2$  分别为  $Z_1$  值的 25% 或 50% 时，反射系数  $R$  则为 0.6 或 0.33，即胶层的阻抗越大，反射越弱，穿过胶接件的声能量越多，胶接的质量就越好。

超声波检验胶接质量又分为穿透法和脉冲反射法。

穿透法目前多数是将需要检验的胶接件浸入一种液体中，又多数为水中进行，见示意图 6-6-25。

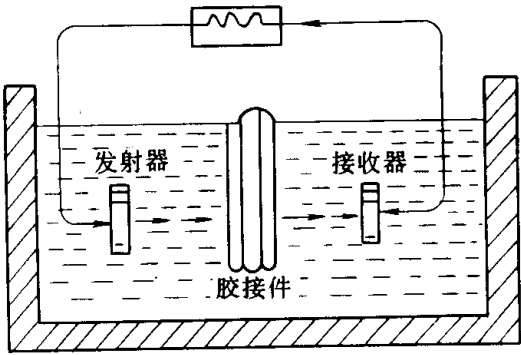


图 6-6-25 穿透法探伤示意图

发射器由控制电子管、多谐振荡器、功率放大器、整流器及直流放大器组成，最后经阴极射线管显示。显然这种方法有很多缺点，如设备庞大，操作不方便，对大型工件不适用等，所以应受到限制。而脉冲反射法则没有上述缺点，它的应用范围很广，如图 6-6-26 所示。

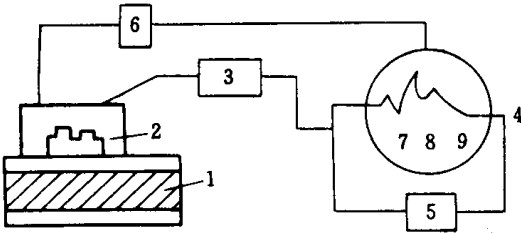


图 6-6-26 脉冲反射法探伤示意图

- 1—胶接件；2—探头；3—脉冲振荡发生器；  
4—放大器，5—扫描发生器；6—示波器显像管，  
7—入射蜂，8—胶接缺陷反射信号；  
9—底部信号

脉冲反射探伤的探头是将发射探头和接收探头合并为一，当胶接件胶层内没有缺陷，超声波即从被胶接件发射回来，在指示仪上出现一个信号，如果胶接件胶层有缺陷（缺胶、气泡、脱胶），则一部分超声波信号先被反射回来，出现一个信号，且在底部反射信号之前，从而判定缺陷的存在。

此外，国内外目前还研究使用了涡流声振探伤、抗声阻探伤以及其它探伤设备等。总之，胶接质量的无损检验，对于指导、监督生产有重大意义，今后随着胶接技术的更广泛应用，它必然得到进一步完善和发展。

## 四、胶粘剂工业的发展趋势

### 1. 天然胶的改性

从胶粘剂发展历史看,合成胶粘剂正在逐步取代天然产品,但在相当长时间内,天然胶仍将占有重要的市场。天然胶的特点是价廉、易得,大多为水性胶,无污染,在包装工业中占重要地位,国外很重视这类胶的改性,以提高其粘接性能,我国也进行了许多如天然胶的改性工作,但在质量上与国外比尚有差距,因此还必须继续这方面的研究开发。

### 2. 无溶剂型胶粘剂

政府部门和公众对溶剂往环境中散发都越来越关注,这是由于以下的三个原因。其一,溶剂向大气层的挥发是造成光化学烟雾环境的因素之一;其二,某些溶剂可能会使得生产工人和应用人员产生慢性中毒;其三,现代的理论研究认为,溶剂的挥发(特别是卤化物溶剂)可能会破坏大气层中臭氧层,而臭氧层对于保护地球不受过量紫外线辐射起着非常重要的作用。

这样就造成一个非常重要的趋势,即溶剂型胶粘剂将不断向非溶剂胶粘剂过渡,如热熔胶、反应型胶和水基型的胶粘剂。以水基型胶粘剂代替有机溶剂型受到干燥时间的限制,因而热熔型和反应型胶粘剂看来更会受以后市场的青睐。

热熔胶粘剂具有快速粘接、节能、无公害、低成本等特点,适用于高速生产流水线,因而得到快速增长。70年代各国产量平均增长10%~20%,80年代后增长速度仍然很快,如美国平均增长率达8.8%,消耗量从1980年的23.9万t增至1996年的48.5万t。在日本新近上的装置几乎全部为热熔胶装置,热熔胶中以EVA、PE和无规PP树脂占绝大部分。以美国为例,热熔胶主要用于包装和书籍装订(占2/3),其次是压敏胶带(占11%),生产公司约有130家。

70年代后期,我国开始研制热熔胶,主要是EVA型,用于书籍无线装订,塑料制品粘接,因受原料及涂布设备的限制,使其特长不能得到充分发挥,发展不及国外迅速,品种也不够多样。进入80年代后,我国轻纺工业(服装、印刷包装、食品)、电子工业、建筑业、汽车工业等迅速发展,各种生产线纷纷引进,使固化速度快,适于自动化流水线生产的热熔胶得到了迅猛的发展,反应型热熔胶也已问世。目前,我国可以生产的热熔胶的品种有:EVA、聚酯、聚氨酯、聚烯烃类热塑性弹性体等,目前用于热熔胶的几种主要原料(EVA, PA, PBT, PE, SBS等)尚需大量进口,国产原料不能满足要求。此外尚需根据引进先进自动流水线的需要和使用要求,研制开发新品种,其中有:(1)高速无线装订用热熔胶;(2)偏转线圈专用热熔胶;(3)木工封边用热熔胶;(4)热熔压敏卫生用胶;(5)纺织用胶中有热熔地毯胶,服装粘接衬胶,静电植绒胶;(6)包装用胶等。

反应性胶粘剂除环氧树脂、聚氨酯、有机硅和厌氧胶粘剂外,另一典型代表是所谓第二代丙烯酸酯胶,例如湖北大学研制的WH-901,它是70年代中期首先由杜邦

公司开发成功的。该胶的特点是：室温快速固化，且速度可调；二组分不需严格计量调配，使用方便；粘接材料广泛，且适用于油面；该胶适用于机械、电子、建筑等部门的结构粘接和次结构粘接，最近在医疗牙科方面也取得了显著的成效。现在已出现了第三代丙烯酸酯胶，它是在第二代基础上，去掉引发剂、促进剂，代之以光敏剂、增感剂，单组分包装，应用更方便。

近年来，各国针对丙烯酸酯胶的不足之处仍在进行改进提高工作，如新的单体，新促进剂的研制，对其耐水性、毒性，气味，贮存稳定性的研究等。

水基胶粘剂是指基料溶解或分散在水中的高分子物质组成的胶粘剂，分散在水中的经常以乳液形态存在，故又称为乳液胶粘剂，乳液胶粘剂的发展趋势是多元共聚，多品种掺混以达到改性，降低成本，扩大应用的目的。我国主要为聚乙酸乙烯乳液，聚丙烯酸酯乳液 EVA 乳液和三醛胶，而水性聚氨酯和水乳性环氧胶尚处于开发试制阶段。

中国胶粘剂工业用会于 1988 年 11 月在连云港市成立了合成树脂乳液专业组，并在湖北大学编辑出版《聚合物乳液通讯》杂志，现更名为《胶体与聚合物》，并在国内外公开发行人，国内的乳液胶粘剂的研究开发与生产将会向更高层次发展。

### 3. 新材料的应用

新的高分子材料发展及胶粘剂工业的发展，在很大程度上还要依赖其它高分子工业的发展。如塑料、涂料工业发展中开发出的新产品，也必定会在胶粘剂工业中找到应用。另外宇航工业中对一些高性能材料的要求也反映到胶粘剂工业中，如耐高温的一些材料，聚苯并咪唑、聚酰亚胺、聚喹啉等。应用这些材料制备的胶粘剂可以在 530℃ 短期应用，230℃ 下长期应用。所以胶粘剂的发展必须紧密注视其它工业的发展。

### 4. 与胶粘剂工业相关的技术发展

胶粘剂工业的发展离不开原料、助剂，适应的设备装置和包装材料等开发和制备，更离不开胶粘技术和工艺的进步及应用领域的开辟。因此，国外很重视这方面的研究，具体表现在以下几方面。

(1) 对胶粘剂、密封剂性能测试，国际标准化要求加强了，各国的测试标准正在逐渐统一。

(2) 正努力研究粘接接头无损检测方法，提高粘接可靠性。

(3) 致力开发胶粘剂专用原料、助剂及填料、表面处理剂和处理技术。

(4) 电子计算机已用于设计胶粘剂最佳配方。

(5) 机器人涂胶在发展，日、美正在汽车电子元器件装配线中应用。

(6) 涂胶设备精确化，开发出适用于宽配料比范围和宽粘度范围的可手动、半自动、自动双组分胶粘剂台式涂布机。

(7) 包装容器小型化和新型化，如双组分采用双注射器一体化或一个小塑料袋装入胶液和固化剂，外用夹子使其分隔开来，使用时去掉夹子使其混合而供一次性应用。

## 第二节 橡胶粘接用环氧树脂胶粘剂

凡含有环氧基团的高分子化合物统称为环氧树脂。以环氧树脂为基料的胶粘剂称之为环氧树脂胶粘剂，俗名“万能胶”。

与其它胶粘剂相比，环氧树脂胶粘剂具有很多优点，如高的粘接性、良好的工艺性、适当的韧性及耐化学药品性。此外，它使用温度广、收缩率低并可与多种改性剂合并使用，从而可广泛用于金属与非金属材料的粘接。

环氧树脂胶粘剂可用于塑料、复合材料自身的粘接，也可用于塑料与其它材料的粘接，但对聚乙烯、聚四氟乙烯等塑料难于粘接。由于它有以上优点，使它在胶粘剂工业中占有重要地位，被各工业部门广泛采用。

随着新型环氧树脂与多种固化剂的合成以及各种添加剂的开发，出现了不同类型改性的环氧树脂胶粘剂，现已发展成为军、民用工业制品粘接不可缺少的胶粘剂之一。

### 一、环氧树脂胶粘剂的原材料

环氧树脂胶粘剂的主要成分是环氧树脂和固化剂，根据不同的性能要求，还可加入其它添加剂，如增塑料剂、增韧剂、稀释剂、填充剂、偶联剂等。

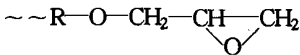
#### （一）环氧树脂

##### 1. 环氧树脂的分类和代号

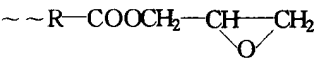
环氧树脂不能单独使用，只有用固化剂固化后才能交联成热固性树脂。环氧树脂的品种很多，在胶粘剂配方中使用的环氧树脂可分为两大类：

第一类属于缩水甘油基型环氧树脂。这类结构的环氧树脂是由环氧氯丙烷与含有活泼氢原子的有机化合物如多元酚与多元醇、多元酸、多元胺等缩聚而成；第二类属于环氧化烯烃型环氧树脂，这类结构的环氧化合物是由含不饱和双键的低分子量的直链或环状化合物被过氧化物环氧化而成。在这两大类中，各根据其分子结构特征，可进一步细分为五类。其中 1~3 类属缩水甘油基型，4~5 类属环氧化烯烃型。

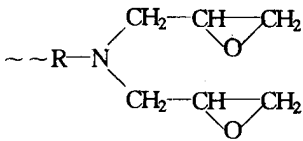
缩水甘油配类



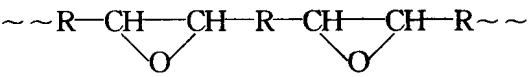
缩水甘油酯类



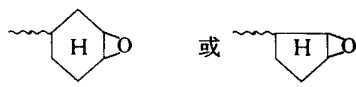
缩水甘油胺类



线性脂肪族类



脂环族类



上列诸式中，—R—为二价基。实际上，以上分类范围还是比较大的，还可进一步细分，例如缩水甘油醚类环氧树脂，又可分为二酚基丙烷型（简称双酚 A 型）、二酚基甲烷型（简称双酚 F 型）、二酚基砒型（简称双酚 S 型）、环氧化酚醛型、间苯二酚型、均苯三酚型、四酚基乙烷型、脂肪族多元醇型等等。而且，仅双酚 A 型又可再分为溴改性双酚 A 型、氯改性双酚 A 型、硅改性双酚 A 型、钛改性双酚 A 型等。为了使用方便，对环氧树脂的分类型号及命名，我国已颁发了国家标准。其规定如下：

（1）分类

环氧树脂按其主要组成物质不同而分类，并分别给以代号。例如 E 代表二酚基丙烷型，F 代表酚醛多环氧型等，详见表 6-6-18。

表 6-6-18 环氧树脂的分类及其代号（GB—1630—79）

代号	类别
E	二酚基丙烷环氧树脂
ET	有机钛改性二酚基丙烷环氧树脂
EG	有机硅改性二酚基丙烷环氧树脂
EX	溴改性二酚基丙烷环氧树脂
EL	氯改性二酚基丙烷环氧树脂
EI	二酚基丙烷侧链型环氧树脂



续表

代号	类别
F	酚醛多环氧树脂
B	丙三醇环氧树脂
ZQ	脂肪酸甘油酯环氧树脂
IQ	脂环族缩水甘油酯
L	有机磷环氧树脂
G	硅环氧树脂
N	酚酞环氧树脂
S	四酚基环氧树脂
J	间苯二酚环氧树脂
A	三聚氰酸的环氧树脂
R	二氧化双环戊二烯环氧树脂
Y	二氧化乙烯基环己烯环氧树脂
W	二氧化双环氧戊基醚
D	聚丁二烯环氧树脂
H	3，4－环氧基－6－甲基环己烷甲酸－3′，4′－环氧基－6′－甲基环己烷甲酯

（2）型号

A 环氧树脂是以一个或二个汉语拼音字母与二位阿拉伯数字作为型号，表示类别及品种。

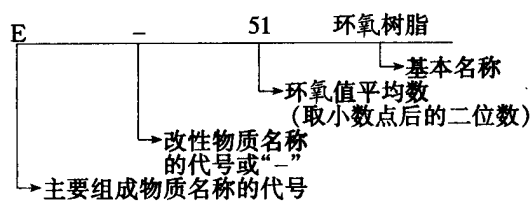
B 型号的第一位采用主要组成物质名称。取其主要组成物质汉语拼音的第一字母，若遇相同取其第二字母，以此类推。

C 第二位是组成中若有改性物质，则也是用汉语拼音字母，若不是改性则划一横。

D 第三和第四位是标志出该产品的主要性能环氧值平均数。

举例

某一牌号环氧树脂，以二酚基丙烷为主要物质，其环氧值指标为 0.48 ~ 0.54 (eq/100g)，则其平均值为 0.51，该树脂的全称为“E－51 环氧树脂”。



(3) 环氧树脂的新旧牌号对照

环氧树脂的新旧牌号对照见表 6-6-19。

表 6-6-19 环氧树脂生产厂产品牌号与国家统一牌号对照表

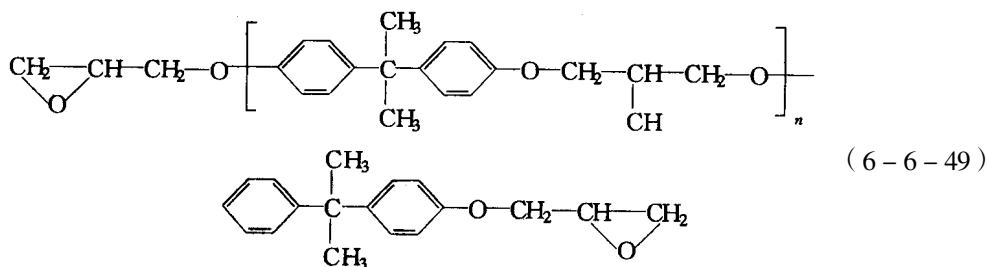
国家统一牌号	原产品牌号	国家统一牌号	原产品牌号
E-03	609	B-63	662
E-06	607	A-95	695
E-12	604	ET-40	670
E-14	603	EG-02	605
E-20	601	G-71	6201
E-31	638	R-122	6207
E-35	637	W-95	6300
E-42	634	W-95	6400
E-44	6101	YJ-118	6269
E-51	618	Y-132	6206
F-44	644	D-17	6200
F-46	648		

2. 环氧树脂的性能

(1) 双酚 A 型环氧树脂的组成、结构和性能

虽然环氧树脂有许多种类，然而，发展是不均衡的。其中双酚 A 型环氧树脂最早商品化，综合性能好，产量也最大，占环氧树脂总产量的 90%，也是环氧胶粘剂中应用最普遍、工艺最成熟的一种环氧树脂。了解双酚 A 型环氧树脂的组成、结构和性能，是从事环氧胶粘剂实践的基础，也是对整个环氧胶粘剂领域认识的起点，因而是很重要的。

双酚 A 型环氧树脂是双酚 A 与环氧氯丙烷在碱催化下的缩聚产物。视反应条件不同，生成低分子量或中等分子量的树脂，通常其组成可用以下理想的结构式表达：



式中,  $n$  为缩聚度, 同时  $n$  也表示分子链中的羟基数目。当树脂的分子链短时 ( $n \leq 2$ ), 在常温下为黄色至琥珀色粘稠的糖浆状液体; 当分子链较长时 ( $2 < n < 10$ ), 常温下为琥珀色固体。当  $n = 0$  时, 则环氧树脂的分子量为 340, 实际上是低分子环氧化物。

表 6-6-20 列出了国产双酚 A 型环氧树脂的型号与物性。其中, 液体 618 和 6101 环氧树脂在环氧胶粘剂配方中用得最多; 固体 637 和 601 环氧树脂有时在制备胶模中用到。后两种环氧树脂的环氧值相当低, 即树脂的分子量较高。在很多场合, 环氧树脂固化机理或固化反应速率与羟基含量有关, 故在粘接技术中, 人们把 618 环氧树脂定为标准环氧树脂, 作为各种类型环氧树脂性能相对比较的标准。618 环氧树脂相当于国外型号中的 Epon 828 (Shell)、Aradite 6010 (Ciba)、D.E.R.331 (Dow) 和 ERL 2774 (U.C.C) 等。曾对 618 环氧树脂进行凝胶层析, 确定其中  $n=0$  组分占 87.2%,  $n=1$  组分占 11.1%,  $n=2$  组分仅占 1.5%。

表 6-6-20 双酚 A 环氧树脂的物理化学性能

型 号 ( 部颁型号 )	25℃粘度/Pa·s ( 软化点/℃ )	环氧值/ ( eq/100g )	<i>n</i> 值
616 ( E—55 )	6 ~ 8	0.54—0.56	0.1
618 ( E—51 )	10 ~ 16	0.48 ~ 0.54	0.2
6101 ( E—44 )	20 ~ 40 ( 12 ~ 20 ) )	0.41 ~ 0.47	0.4
634 ( E—42 )	> 90 ( 21 ~ 27 )	0.38 ~ 0.45	0.5
637 ( E—33 )	( 30 ~ 35 )	0.28 ~ 0.38	1.4
601 ( E—20 )	( 64 ~ 76 )	0.18 ~ 0.22	2.3

由表 6-6-20 可见, 双酚 A 型环氧树脂随  $n$  值的增加粘度或软化点也增加, 而环氧值则降低。通常, 每种树脂都有其特定的粘度、软化点、环氧值和外观, 统称环

氧树脂的物性。其中，粘度是低分子量环氧树脂的必测性能，也是与胶粘剂使用工艺有关的指标。粘度低、流动性好，有利于胶粘剂润湿制件表面。软化点是中等分子量环氧树脂的必测性能。环氧值是在环氧树脂使用时，确定配方中固化剂用量的计算依据，因此是十分重要的指标。环氧值是指 100g 环氧树脂内所含环氧基克当量数，环氧值愈大，树脂分子量愈小。国内习惯上采用环氧值表示环氧树脂中环氧基的含量，国外标准则常采用环氧当量来表示。环氧当量是指含有一克当量环氧基的环氧树脂克数，环氧当量愈高，树脂分子量愈大。环氧当量与环氧值两者本质上是相同的。环氧值与环氧当量的乘积恰好等于 100，故可相互进行换算。

下面再来看一下双酚 A 型环氧树脂的物理化学性能。由 (6-6-49) 式可见，分子中两个环氧基分别位于分子两端，中间含有醚键、次甲基键、苯环、异丙叉基以及少量的羟基侧链。一般情况下，中间部位的基团比较稳定，主要赋予分子链以力学性能。如苯环赋予它刚性，次甲基、醚键等赋予它柔性，刚性柔性的结合使它在固化后具有良好的承载性能和适当的热性能。两端的环氧基是活泼的，在固化过程中可进一步形成羟基和醚键，赋予固化树脂有较高的内聚力和对被粘物表面产生很强的粘附力。侧链的羟基则对环氧树脂的固化起着有利的作用。应当指出，双酚 A 型环氧树脂的结构，还赋予它对极性溶剂、增塑剂、稀释剂、固化剂及极性聚合物有良好的溶解性和相容性，这也促进了它在粘接技术中的应用。

在双酚 A 环氧树脂中所含的环氧基为三元环醚，由于三元环的张力、氧原子与乙烯型  $\pi$  键的结合，使该三元环相当不稳定，碳—氧键容易发生断裂，因而环氧基显示活性。同时，双酚 A 型环氧树脂中的环氧基具不对称结构，环氧基通过次甲基与醚键相邻。醚键中的氧原子具电负性，能对环氧基发生静态亲电诱导效应 ( - I )；醚键的另一端为苯环，氧原子对苯环也存在 ( - I ) 效应。同时，氧原子上未共享电子对又与苯环上  $\pi$  电子云形成 P- $\pi$  共轭体系，具有超共轭效应 ( + C )。氧原子与苯环结合，( - I ) 效应使苯环电子云密度降低；( + C ) 效应使苯环电子云密度增加。在反应时，动态共轭效应占主导地位。换句话说，苯环使醚键上氧原子未共享电子对与本身共轭，这就加强了氧原子对环氧基的 ( - I ) 效应，使环氧基上的碳原子更具正电性，更易受亲核攻击而开环。上述诸效应可表达如下：



可见，双酚 A 型环氧树脂的结构，决定了它适宜的开环活性，这是它具有良好贮存稳定性和工艺性的内在原因。

双酚 A 型环氧树脂在胶粘剂中应用了几十年，并未发现明显的中毒症状。动物试验表明，这类树脂属于无毒，有人将试验动物置于双酚 A 型环氧树脂的蒸汽中 50 天，亦无显著毒性可见。

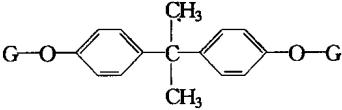
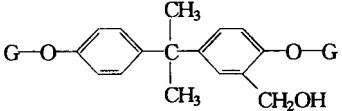
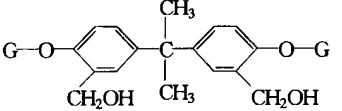
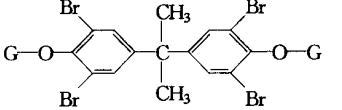
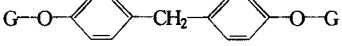
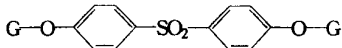
## (2) 非双酚 A 型缩水甘油醚环氧树脂的结构和性能

由于双酚 A 型环氧树脂生产的发展，带动了其它类型缩水甘油醚环氧树脂的研

究和应用。从胶粘剂的应用角度看，很多部门的大型或精细部件需要在室温甚至低温进行粘接，因而希望新开发的环氧树脂有足够的活性。

以双酚 A 型环氧树脂作参考标准。以胺为固化剂，若干缩水甘油醚环氧树脂的结构与活性见表 6-6-21。

表 6-6-21 缩水甘油醚环氧树脂的结构与活性

序号	名 称	结构式	相对活性
1	双酚 A 双缩水甘油醚		1
2	邻羟甲基双酚 A 双缩水甘油醚		10
3	邻，邻'-二羟甲基双酚 A 双缩水甘油醚		20
4	四溴双酚 A 双缩水甘油醚		< 1
5	双酚 F 双缩水甘油醚		1.2
6	双酚 S 双缩水甘油醚		略 > 1.2

续表

序号	名 称	结构式	相对活性
7	间苯二酚二缩水甘油醚		10
8	均苯三酚三缩水甘油醚		20
9	季戊四醇双缩水甘油醚		9

由表 6-6-21 可见，在缩水甘油醚键的邻位有羟甲基存在时，有利于提高该环氧基的开环活性。如在双酚 A 双缩水甘油醚环氧基的邻位引入一个羟甲基，活性提高 9 倍；如在其中两个环氧基的邻位引入两个羟甲基，活性提高 19 倍。这类树脂可在室温快速固化，甚至可作为在 -10℃ 左右低温固化的环氧胶粘剂。这不仅是因为羟甲基具吸电子性，由于电子效应的传递，影响到醚键上氧原子的未共享电子对倾向于苯环，从而有助于提高环氧基的活性；而且由于含羟基物质对使用胺类固化剂固化的环氧树脂开环有促进作用，故活性大大增加。相反，在双酚 A 双缩水甘油醚环氧基的邻位引入四个溴原子时，会降低环氧基的活性，这显然是溴原子的存在，降低了醚键上氧原子的未共享电子对与苯环的共轭效应之故。类似的道理在单环多元酚缩水甘油醚中也存在。由于间位氧原子上未共享电子对与苯环的共轭效应，大大加强环氧基的活性，故均苯三酚三缩水甘油醚显示最高的活性。间苯二酚二缩水甘油醚的活性也为双酚 A 型环氧树脂的 10 倍。

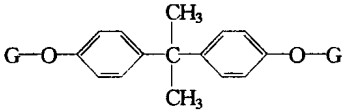
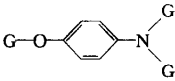
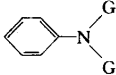
邻羟甲基对环氧化合物活性的影响在脂肪族结构中也存在，如季戊四醇双缩水甘油醚的活性高达双酚 A 型环氧树脂的 9 倍，看来其中羟基对胺固化剂的促进作用也是十分重要的。至于两个苯环之间二价基不同的影响，比苯环上其它取代基的影响要小。例如，双酚 A 型环氧树脂苯环之间的异丙叉换成次甲基时，双酚 A 型环氧树脂的活性与双酚 F 型环氧树脂相当，由于甲基的斥电子性，后者的活性略大于前者。同理，当双酚 A 型环氧树脂中的异丙叉换成强极性的砵基时，由于砵基的吸电子性，增加了环氧基的开环活性，其活性超过双酚 F 型环氧树脂。应当指出，反应活性与反

应程度不应混淆，如均苯三酚三缩水甘油醚活性比间苯二酚二缩水甘油醚大一倍，但由于它官能度较高，随三向网络开始形成而影响分子链的活动能力，在室温凝胶后活性逐渐被冻结，限制其反应程度。相比之下，间苯二酚二缩水甘油醚的反应活性相当高，也可在室温达到相当高的反应程度，故可配制成一种室温固化的快速修补用胶粘剂，用于航空工业部门。对于官能度高的环氧树脂，考虑其反应程度是应当引起注意的。

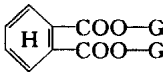
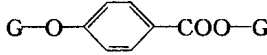
(3) 其它缩水甘油基型环氧树脂的结构和性能


除缩水甘油醚型环氧树脂外，其它缩水甘油基型环氧树脂也在环氧树脂胶粘剂配方中成为有用的品种。例如缩水甘油酯型环氧树脂，一般都具有粘度低、活性高、胶接强度大的优点，固化制品的电性能、耐候性和光学透明性也不错，可作为环氧树脂胶粘剂的基料或稀释剂。又如缩水甘油胺型环氧树脂，粘度低、活性高，可与缩水甘油醚型环氧树脂混用。以双酚 A 型环氧树脂为标准，几种缩水甘油基型环氧树脂的相对活性见表 6-6-22。由表 6-6-22 可见，缩水甘油酯环氧树脂的开环活性大约比双酚 A 型环氧树脂高一倍，而缩水甘油胺环氧树脂的活性则为双酚 A 型环氧树脂的 4~5 倍。这同样可用环氧树脂的开环活性由本身结构，包括取代基的电子效应所决定的道理给以阐明，这里就不再重复了。

表 6-6-22 其它缩水甘油基环氧树脂的相对活性

序号	名称	结构式①	相对活性
1	双酚 A 双缩水甘油醚		1
2	对 ( N , N - 二缩水甘油基 ) 一氨基苯酚缩水甘油醚		5
3	N , N - 二缩水甘油基苯胺		4

续表

序号	名称	结构式①	相对活性
4	四氢化苯二甲酸二缩水甘油酯		2
5	对（缩水甘油基）羧基苯酚一缩水甘油醚		2

①G 代表缩水甘油基 。

（4）脂环族环氧树脂和脂肪族环氧化物

在脂环族环氧树脂中，环氧基大都直接位于胸环骨架上，具有结构紧密的特点。固化制品的热变形温度较高，耐化学药品性及耐候性也是突出的。不少脂环族环氧树脂是低粘度液体，可作为高粘度环氧树脂的活性稀释剂，并不影响性能。

与双酚 A 型环氧树脂不同，脂环族环氧树脂对脂肪族胺类反应活性很低，咪唑及叔胺几乎不固化脂环族环氧树脂。从结构上看，脂环族环氧树脂的环不具共轭结构，其上的环氧基也不与极性基团相连，与环氧基相邻的键一般都具有斥电子性，因而脂环族的环氧基不缺电子，也就不易受亲核试剂的进攻。就脂肪族环氧树脂的环氧基而言，也不与极性基团相连，但环氧基不在脂环上，位于柔性脂肪链的中间或位于侧链，因此反应活性稍大，可用芳香胺在含羟基化合物促进的条件下固化。

此外，环氧化烯烃由于结构与缩水甘油基环氧树脂不同而造成性能的差异，在胶粘剂配方设计时应予重视。

（5）非双酚 A 型环氧树脂性能

除双酚 A 型环氧树脂经常使用外，为了达到胶粘剂的某些性能指标，常常要用到其它类型的环氧树脂，因此有必要在这里对几种比较有用的品种，作一简单的介绍。

环氧化线型酚醛树脂。由于它提高了官能度（平均 2.5~5.8）而增加了固化制品的交联度，常用于耐热胶粘剂配方。这种树脂室温固化程度不太高，要高温后处理。树脂中常含有少量酚羟基，往往引起环氧基开环自聚，存放期较短，活性也较大。环氧化酚醛的粘度较高，常与低粘度的其它环氧树脂混用。

1，1，2，2-四（对羟基苯基）乙烷四缩水甘油醚。平均官能度为 3.2~3.5，用于 200~250℃耐热性能高的场合，熔点 80℃左右，常与其它环氧树脂混用。

对羟基苯甲酸缩水甘油酯型环氧树脂。它粘度低，活性高，粘接强度大，电性能



好，可用于电气工业。

氨基四官能环氧树脂。实际官能度约为 3 ~ 3.5。固化后树脂交联密度高，在高温下热稳定性好。

双（2，3 - 环氧基环戊基）醚。这是一种顺、反异构体的混合物。顺便指出，有的书上把这种化合物说成是具有顺式、反式、顺一反式三种异构体，这显然是错误的。其中顺式异构体是低熔点固体，熔区 40 ~ 60℃；反式异构体是低粘度液体，25℃时为 0.03 ~ 0.05Pa·s。在无促进剂存在下树脂凝胶时间较长，如添加 0.5% 左右辛酸亚锡等促进剂则可缩短凝胶时间而不影响性能。用该树脂配成的胶粘剂固化后强度高，韧性好，可用于耐热场合，也可配成优良的导电胶粘剂。

环氧化聚了二烯树脂。随聚了二烯类型不同而有低粘度或高粘度等不同品种，可用酸酐固化。由于其中除了环氧基外还存在不饱和双键，可作为良好的改性剂以改进环氧树脂的柔性，可用于铜箔印刷电路层压板的粘接。

季戊四醇双缩水甘油醚。实际官能度比 2 略大，固化活性高，可溶于水，与其它环氧树脂混用时有助于降低体系粘度，并可粘接潮湿的表面而显示良好的粘接性能。

从上述各类环氧树脂的结构和性能可以看出，树脂的粘度、软化点、环氧值是胶粘剂的重要技术指标。为便于查找，现将部分常用环氧树脂的主要技术指标列于表 6 - 6 - 23。

表 6 - 6 - 23 部分常用环氧树脂的性能

牌号	外观	粘度/Pa·s	软化点/℃	环氧值/ (eq/100g)
E - 51	浅黄色至浅棕色 高粘度透明液体	11 ~ 14 (优等品) (25℃) 7 ~ 20 (一等品) 6 ~ 26 (合格品)		0.48 ~ 0.54
E - 55	浅黄色透明粘性 液体	5 ~ 7 (25℃)		0.54 ~ 0.56
E - 56	略微淡黄色透明 粘性液体	4 ~ 6 (25℃)		0.55 ~ 0.57
E - 42	黄至琥珀色高粘 度液体		21 ~ 27	0.38 ~ 0.45
E - 44	黄色至琥珀色高 粘度液体	20 ~ 40 (25℃)	12 ~ 20	0.41 ~ 0.47

续表

牌号	外观	粘度/Pa·s	软化点/℃	环氧值/ (eq/100g)
E-20	黄色至琥珀色透明固体	—	64~76	0.18~0.22
E-35	黄色至琥珀色透明液体		20~35	0.30~0.40
E-12	黄色至琥珀色透明液体		90~102	0.09~0.15
			优等品 85~104	
			一等品 85~106	
			合格品	
F-76	橙黄色粘稠液体	20~27 (75℃)		0.75~0.77
F-44	浅黄色固体		≤40	0.40
F-46	浅黄色固体		≤70	>0.44
JF-43	黄色至琥珀色固体		65~75	0.40~0.48
JF-45	黄色至琥珀色固体		55~65	0.42~0.50
AFG-90	棕色粘稠液体	1.6~2.3 (25℃)	—	0.85~0.95
TDE-85	浅黄色粘性液体	1.5~2.0 (25℃)		0.85
BE-4	浅黄色至琥珀色液体		17~25	0.38~0.45
BE-1938	浅黄色至琥珀色液体		25~32	0.34~0.41
BE-2620	浅黄色至琥珀色固体		60~70	0.18~0.22
HBE	浅黄色透明液体		63~66	0.23~0.27

续表

牌号	外观	粘度/Pa·s	软化点/℃	环氧值/ (eq/100g)
712	浅黄色粘稠液体	25 ~ 60 ( 40℃ )	60 ~ 63	0.40 ~ 0.50
731	黄色粘稠液体	0.8 ( 25℃ )		0.60 ~ 0.65
732	白色固体粉末			0.60 ~ 0.65
FA - 68				0.68 ~ 0.72
AG - 80	红棕色至琥珀色 粘稠液体	8.0 ~ 120 ( 25℃ )		0.70 ~ 0.80
EA - 70	浅黄色透明液体	≤0.3 ( 25℃ )		≤0.70
A95	白色结晶粉末			0.90 ~ 0.95
W - 95	白色结晶体			0.95
( 300 <sup>#</sup> )				
W - 95	琥珀色液体	0.038 ( 25℃ )		0.95
( 400 <sup>#</sup> )				
双酚 S	白色结晶固体		162 ~ 163	≥0.40

(二) 配合剂

1. 固化剂

环氧树脂加入适量固化剂后，线型结构的环氧树脂分子交联成网状结构的环氧树脂大分子，而使其胶粘剂显示出各种优异性能。因此，固化剂是构成环氧树脂胶粘剂不可缺少的重要组分。其种类繁多，可以根据它所要求的固化温度大致分为：室温固化剂、中温固化剂和高温固化剂。一般说来，可室温固化的有脂肪族多元伯胺、仲胺，低分子聚酰胺等。芳族多元伯胺及叔胺、咪唑为中温固化剂，酸酐类则为高温固化剂。环氧树脂胶粘剂常用固化剂见表 6 - 6 - 24。

表 6－6－24 环氧树脂胶粘剂常用的部分固化剂

名 称	英文缩写 或组成	状 态	用量/（g/ 100g 树脂）	固化条件
乙二胺	EDA	有刺激性臭味， 淡黄色液体	6～8	室温 1 天或 80℃，3h
二亚乙基三 胺	DTA	有刺激臭味，淡 黄色液体	8～11	室温 1 天或 100℃，2h
三亚乙基四 胺	TTA	无色粘稠液体	9～11	室温 2～7 天或 100℃， 2h
多亚乙基多 胺	PEDA	棕色粘稠液体	14～15	室温 2～7 天或 100℃， 2h
三乙醇胺			10	120～140℃，4～6h
间苯二胺	MPDA	淡黄色结晶	14～16	120～150℃，2h
双氰胺		白色结晶	6	150℃，4h
105 缩胺	改性苯二甲胺	浅黄色油状液体	12～14	室温
苕基二甲胺			6	80℃，3h
咪唑		结晶固体	3～5	60～80℃，6～8h
2－乙基－4 －甲基咪唑		常温下为过冷液 体	2～5	60～80℃，6～8h
2－甲基咪唑		结晶固体	3～5	60～80℃，6～8h

续表

名 称	英文缩写 或组成	状 态	用量/（g/ 100g 树脂）	固化条件
704	2－甲基咪唑与 环氧丙烷丁基 醚反应物	棕黑色液体	10	70℃，6h
邻苯二甲酸 酐	PA	白色结晶	30～45	130℃，2h，再 150℃， 4h
顺丁烯二酸 酐	MA	白色结晶	30～40	160～200℃，2～4h
308 酸酐	桐油改性顺丁 烯二酸酐		20	80℃，2h，再 100℃， 5h
均苯四甲酸 酐	PMDA	白色粉末	50～60	180℃，15min
六氢邻苯二 甲酸酐	HHPA	玻璃状固体	80	80℃，1h，再 200℃， 1h 或 150℃，4h
203	亚油酸二聚酯 与二亚乙基三 胺反应物	棕黄色液体	40～100	80℃，1h，再 200℃， 1h 或 150℃，4h
300	亚油酸二聚酯 与三亚乙基四 胺反应物	棕红色液体	40～100	80℃，1h，再 200℃， 1h 或 150℃，4h
3051	亚油酸二聚酯 与四亚乙基五 胺反应物	棕红色液体	40～100	80℃，1h，再 200℃， 1h 或 150℃，4h
400	二聚桐油酸与 二亚乙基三胺 反应物	棕红色稠液	40～100	80℃，1h，再 200℃， 1h 或 150℃，4h

续表

名 称	英文缩写 或组成	状 态	用量/（g/ 100g 树脂）	固化条件
500	二聚桐油酸甲酯与三亚乙基四胺反应物	棕黄色液体	40 ~ 100	80℃， 1h， 再 200℃， 1h 或 150℃， 4h
600	己内酰胺与二亚乙基三胺反应物	棕黄色液体	20 ~ 30	80℃， 1h， 再 200℃， 1h 或 150℃， 4h
650	低分子量聚酰胺树脂（又称 H-4 固化剂）	棕色液体	80 ~ 100	常温或 65℃， 3h
651	低分子量聚酰胺树脂	浅黄色液体	45 ~ 65	常温或 65℃， 3h

除表中的固化剂外，还有一些高聚物固化剂如酚醛树脂等。

2. 增韧剂

环氧树脂固化后脆性较大，往往需要加入增韧剂改进韧性。按其是否参与固化反应可分为惰性增韧剂和活性增韧剂。惰性增韧剂也叫作增塑剂。惰性增韧剂加入环氧树脂中只是物理混合，并不参与固化反应，时间长了可能会离析，用量一般为 5% ~ 20%。常用的惰性增韧剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三丁酯等高沸点液体物质。惰性增韧剂的加入可使胶粘剂的粘度降低，适当延长胶的适用期。活性增韧剂既能参与环氧树脂的固化反应，又可起增韧作用。常用的活性增韧剂为液体聚硫橡胶、液体丁腈橡胶、液体氯丁橡胶、液体聚醚等。

3. 稀释剂

环氧树脂胶粘剂较粘稠，为便于操作，可加入稀释剂稀释。稀释剂有惰性稀释剂和活性稀释剂两类。胶粘剂的溶剂都能作稀释剂用。用溶剂作稀释剂时，不参与固化反应，最终要从胶层中挥发出去的称之为惰性稀释剂。应选择溶解性强，易从胶粘剂中挥发出来的溶剂，以防溶剂包藏于固化了的胶层中而降低胶接强度。但室温固化胶粘剂最好不使用溶剂。此外，还要尽可能选择低毒性溶剂，以免对环境对人体造成危害。常用的惰性稀释剂有邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三乙酯等；溶剂有丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、甲乙酮、环己酮、正丁醇等。

活性稀释剂能够参与固化反应，可成为交联结构的组成物。这类稀释剂主要有环氧基化合物或低粘度的环氧树脂。其用量一般不大于 5% ~ 10%。常用的活性稀释剂有丁基缩水甘油醚、甘油环氧树脂、间苯二酚双缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲酚类缩水甘油醚等。

4. 填充剂（填料）

根据产品的要求，在环氧树脂胶粘剂中加入适当填料，不仅可以相对地减少树脂的用量，降低成本，还可以改善胶粘剂的物理机械性能。许多有机物和无机物都能作填充剂，但常用金属粉、金属氧化物粉、某些矿物粉、玻璃粉、粘土等，也可以使用石棉纤维、玻璃纤维、玻璃布及合成纤维织物。

填充剂使用前必须使其充分干燥除去吸收的水分和其它气体。水分会影响胶对填充粒子的润湿性。润湿不好的填充粒子会导致胶接强度的降低。还应注意，填充剂的颗粒要细而均匀，用量应适当，一般为树脂量的 3% ~ 200%。常用填充剂及其作用见表 6-6-25。

表 6-6-25 常用的填料

名 称	作 用	参考用量/%
石英粉	提高硬度，降低成本，绝缘	50 ~ 100
氯化铝粉	提高粘接强度和硬度	20 ~ 80
钛白粉	提高粘附力，增白，介电，耐老化	30 ~ 100
云母粉	提高强度和耐热性及吸湿稳定性，并可降低成本、绝缘	20 ~ 25
氧化铁粉	提高粘接强度	50 ~ 80
生石灰	吸水	30 ~ 50
氧化锌粉	提高粘接强度	30 ~ 50
三氧化二硼粉	提高耐热性	50 ~ 80
三氧化二锑粉	提高耐热性，并具阻燃性	10 ~ 30
五氧化二砷粉	增强高温耐老化性	30 ~ 50
二氧化二铬	提高耐腐蚀性	20 ~ 30
二硫化钼	提高耐磨性	20 ~ 100
氧化铍粉	增加导热性	30 ~ 50

续表

名 称	作 用	参考用量/%
石墨粉	增加耐磨性、导热性、导电性	20 ~ 80
铬酸锌	耐盐雾	
硼酸锌	具有阻燃性	
硅酸铝	增加吸温稳定性	
立德粉	增加粘度，降低收缩率	40 ~ 80
滑石粉	提高润滑性，降低成本	20 ~ 80
石棉粉	提高耐热性	10 ~ 50
金刚砂	提高硬度	40 ~ 100
白炭黑	增加触变性、分散性	1 ~ 10
瓷 粉	提高耐电弧性	40 ~ 80
膨润土	增加触变性	30 ~ 60
陶土	提高强度，降低成本	30 ~ 90
轻质碳酸钙	增加粘度，降低成本，增白	10 ~ 50
铁粉	导热，增粘	40 ~ 200
铜粉	导热和导电性	100 ~ 200
锌粉	提高粘接强度，加速固化反应	30 ~ 100
铝粉	提高粘接强度，耐高温，导热	20 ~ 100
银粉	导电性	200 ~ 300
水泥	增加粘度，降低成本	50 ~ 150
羰基铁粉	增加导磁性	50 ~ 60
玻璃纤维	提高强度，抗冲击性和耐久性	10 ~ 40
石棉纤维	提高抗冲击强度和耐热性	10 ~ 30
碳纤维	提高强度和耐烧蚀性	10 ~ 40
炭黑	导热，导电，着色，耐老化	30 ~ 100



5. 偶联剂

偶联剂是分子两端含有性质不同基团的化合物，其分子的一端可与被粘物表面反应，另一端与胶粘剂分子反应，以化学键的形式将被粘表面与胶粘剂紧密地连接在一起。

偶联剂用之较多的是有机硅偶联剂，如  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -硫醇丙基三乙氧基硅烷等，见表 6-6-26。

表 6-6-26 有机硅烷偶联剂

牌 号	名 称	化 学 结 构 式
KH - 550 ( - 1100 )	$\gamma$ -氨基丙基 三乙氧基硅烷	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
KH - 560 ( A - 187、 KBM - 403 )	$\gamma$ -环氧丙氧 基丙基三甲氧 基硅烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{OCH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{O} \end{array}$
KH - 570 ( A - 174、 KBM - 503 )	$\gamma$ -甲基丙烯 酸酯丙基三甲 氧基硅烷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \mid \\ \text{CH}_3 \end{array}$
KH - 580 ( Z - 6062 )	$\gamma$ -硫酸丙基 三乙氧基硅烷	$\text{HS} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
KH - 590 ( VTPS )	乙烯基三叔 丁基过氧化硅 烷	$\text{CH}_3 \text{=CHSi} [ \text{OOC} (\text{CH}_3)_3 ]_3$
702	$\beta$ -羟乙基 - $\gamma$ -氨基丙基三 乙氧基硅烷	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

续表

牌 号	名 称	化 学 结 构 式
南大 - 42	苯胺甲基三乙氧基硅烷	$C_6H_5NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$
B - 201	二亚乙基三胺基丙基三乙氧基硅烷	$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$
南大 - 73	苯胺甲基三甲氧基硅烷	$C_6H_5NHCH_2Si(OCH_3)_3$
NS	$\alpha$ - 甲基三乙氧基硅烷	$CH_2=C(CH_3)C(=O)CH_2Si(OC_2H_5)_3$
A - 151	乙烯基三乙氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$
A - 172	乙烯基三 ( $\beta$ - 甲氧乙氧基 ) 硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_4OC_3)_3$

理论上讲，偶联剂只需在被粘表面构成一个单分子层就可以。因此偶联剂的用量很少，一般为 0.1% ~ 3%。可以直接将它加到胶液里，也可以将偶联剂配制成稀溶液浸渍或涂在被粘物表面。然而，对不同的胶粘剂和被粘物体系，应选用不同的偶联剂。这是因为品种不同的偶联剂在性能上是有差异的。例如， $\gamma$  - 氨基丙基三乙氧基硅烷适合环氧树脂胶粘剂，但对聚酯胶粘剂则效果不够理想。实际操作中，人们应根据胶粘剂的用途和性能来选择使用偶联剂。

## 6. 阻燃剂

为提高环氧树脂胶粘剂的阻燃性能，可以加入阻燃剂，常用的阻燃剂为三氧化二锑、磷酸三乙酯、硼酸锌、氢氧化铝、氯化石蜡等。

## 7. 着色剂

为改变胶粘剂的颜色,可加入着色剂。国内已有白、黄、红、绿、蓝、棕黑色等,这些着色剂能使环氧树脂染上均匀、规则、色泽稳定、漂亮的颜色。人们可根据应用范围选择合适的着色剂。

## 二、环氧树脂的固化原理

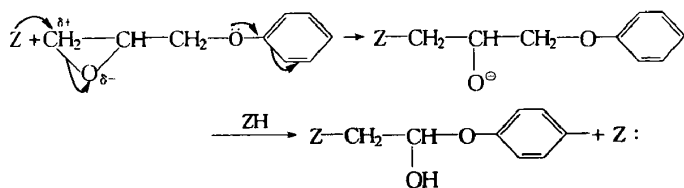
固化反应本质上涉及环氧树脂大分子链中环氧基的开环反应。由于开环反应没有小分子放出，不会在胶层或粘接界面形成气泡，因而不必加压固化。开环反应通常要在固化剂参与下进行，因而固化制品的性能不仅取决于环氧树脂的类型、结构，在很大程度上还与固化剂的类型与结构有关。按固化剂的结构，可分为碱性及酸性两类：前者包括脂肪族二胺或多胺，改性多胺，芳胺以及双氰双胺、咪唑类化合物；后者如有机酸、酸酐及三氟化硼络合物等。有的固化剂可在低温（-5℃）或常温下使环氧树脂初步固化；有的固化剂只有在高温下才使环氧树脂固化。为了能从理论上掌握环氧树脂的固化原理，有必要对环氧化物的开环反应进行探讨。

### (一) 环氧树脂中环氧基的开环反应

从化学结构看，环氧基是一个三元环醚，环的键角平均为  $60^\circ$ ，比正常的四面体碳的  $109.5^\circ$  键角或开链醚的二价氧的  $110^\circ$  键角要小得多。由于原子所处的位置不能使轨道有最大的交叠，因此这类键比一般的醚键要弱，即环氧基的稳定性差，容易开环。

环氧基的开环反应，随固化剂属碱性或酸性的差异而有不同的历程。

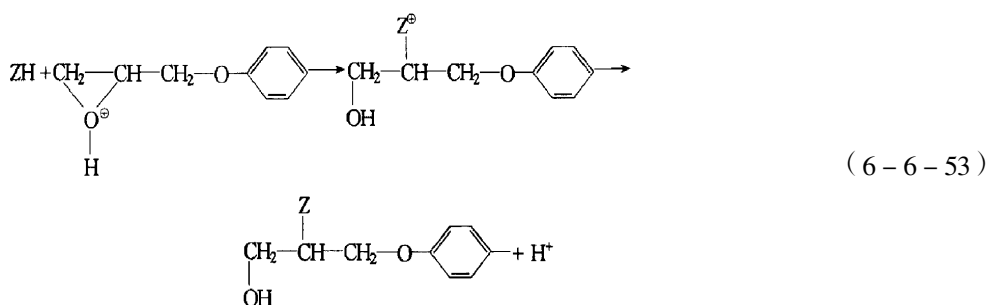
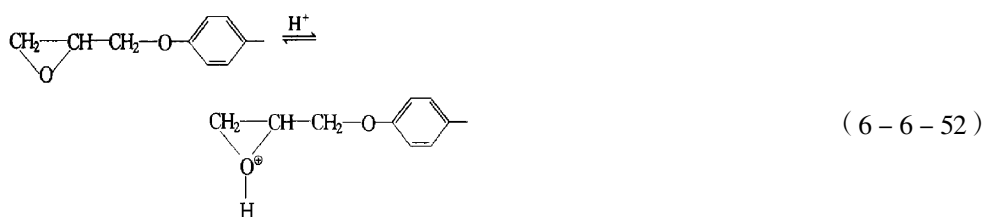
在碱性条件下环醚与普通醚不一样，可开环。碱性固化剂起亲核试剂的作用，它所攻击的是环醚本身。以双酚 A 环氧树脂为例：



( 6 - 6 - 51 )

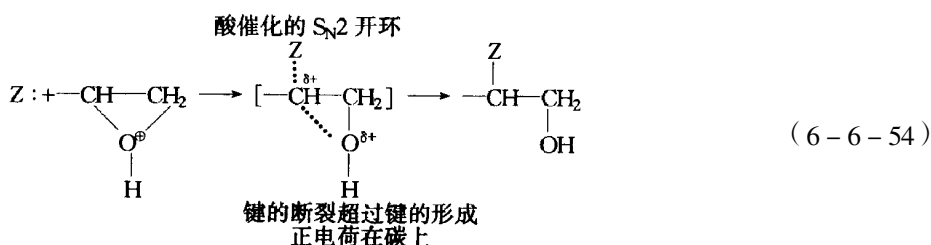
式中, Z: 代表亲核试剂, 它进攻环醚上的  $C_6^+$  原子。顺便指出, 在合成各种缩水甘油基树脂时, 正是基于亲核试剂对单体环氧氯丙烷的进攻, 发生加成反应, 再经碱作用闭环而得。

酸催化环氧基开环的历程与碱催化的情况不一样。在酸作用下环醚和普通醚一样,易转化为质子化的环醚,然后再与亲核试剂作用。仍以双酚 A 型环氧树脂为例:



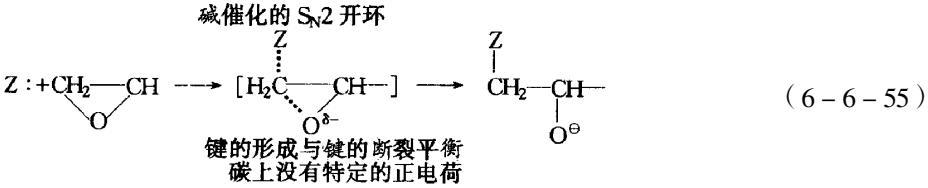
这里，ZH 表示亲核试剂。可以看出，在酸催化环氧基开环反应的过程中，中性分子 ZH 已能使质子化环醚的环打开；而在碱催化环氧基开环时，未质子化环氧化物的活性低（相对于质子化环氧基而言）要用碱性较强、亲核性较强的试剂来补偿。例如所用的胺类固化剂要有足够的碱性。

下面再讨论环醚开环反应的取向问题。因为在绝大多数环氧树脂中，环氧基都具有不对称结构，所以三元环醚中的两个碳原子是不等同的。那么优先进攻那一个呢？结论是优先的进攻点主要随反应是酸催化还是碱催化而定。一般说来，酸催化开环中，亲核试剂进攻取代较多的碳，而在碱催化开环中则进攻取代较少的碳。实验证明，不论酸催化开环或碱催化开环，一般遵守  $\text{S}_{\text{N}}2$  机理，因而在过渡状态中都包括键的断裂和形成。在酸催化开环时，质子化使碳氧键进一步削弱，键的断裂比键的形成更甚一些，离子基团所带走的电荷比亲核试剂带来的电荷更多一些。这就使碳获得相当程度的正电荷。同时，由于离去基团与亲核试剂之间离得较远，主体障碍显得不重要，过渡态的稳定性主要由电子因素而不是由主体因素决定，故进攻不发生在位阻较小的碳上，而是发生在最能容纳正电荷的碳上：



在碱催化开环时，亲核试剂是一个碱性的试剂，离去基团也是一个碱性的负离子，键的断裂和键的形成差不多平衡。这时反应活性像通常一样，是由立体因素所控制的，

故进攻发生在位阻较小的碳上：

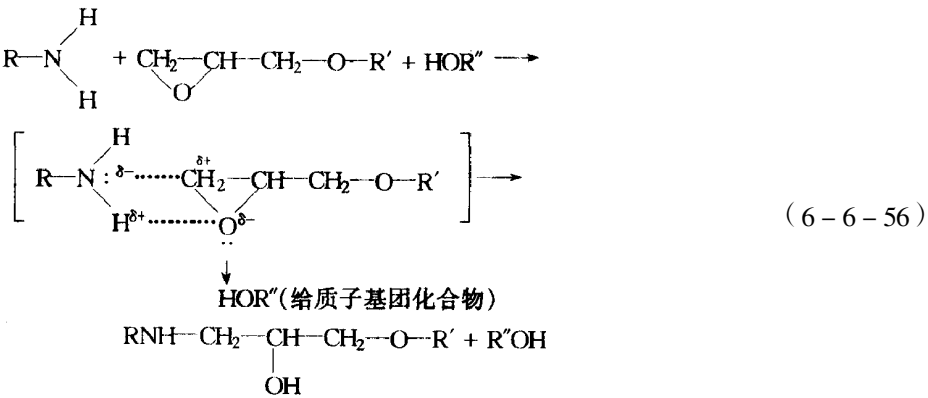


### (二) 有机胺类固化剂固化机理

有机胺是氨的衍生物，视氮原子上取代基数目不同分为伯胺、仲胺和叔胺；视分子中氮原子数目不同又可分为单胺、二胺和多胺；按结构又可分为脂肪胺、脂环胺和芳香族胺类。

已知伯胺对环氧树脂的固化作用是按亲核加成机理进行的。氨基上每一个活泼氢都可打开一个环氧基，使之交联固化。与此同时，原来的胺转化为次一级的胺。固化时胺参加交联结构，因此形成杂聚物。

深入研究表明，如果体系不存在羟基或其它给质子基团，那么胺类和环氧基几乎不发生反应。这一点与上面的理论分析是完全一致的。事实上，双酚 A 型环氧树脂本身总有一些羟基存在，因而容易发生反应。若在固化体系中加入含有给质子基团的化合物如酚类，则可促进胺类固化。其机理可用下式描述：



而且，各种羟基化合物对胺固化的促进作用，按羧酸 > 苯酚 > 醇类次序；醇类中按伯醇 > 仲醇 > 叔醇次序。在胶粘剂配方中，有时加入这类促进剂，可加速室温固化。反之，如果固化体系中有羰基、腈基、硝基等吸电子基团，则会抑制胺类的固化作用。

叔胺属催化型固化剂，可引发环氧基开环自聚而交联；虽然用伯胺或仲胺固化的环氧树脂分子中会形成叔胺结构，但由于立体阻碍效应，此种叔胺几乎不再起催化作

用。

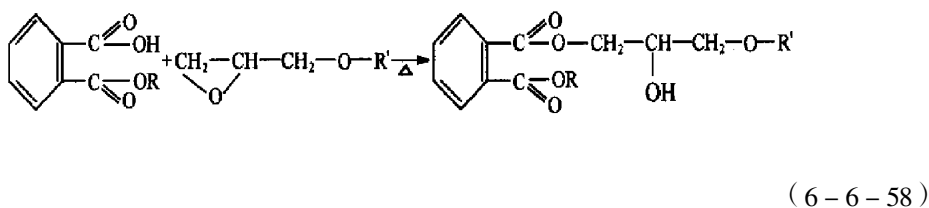
胺类固化剂若是多胺，用量亦需符合当量关系：

胺用量 (phr) = 胺当量  $\times$  环氧值 = 胺分子量 / 活泼氢数  $\times$  环氧值式中，phr 为 100 份环氧树脂中胺用量的份数。为得到适宜的工艺性能，常过量 10% 左右。芳香胺碱性较弱，又有位阻，单独使用时要加热固化，但可被醇、酚、三氟化硼、辛酸亚锡等加速。多胺类化合物有刺激性，可与环氧乙烷、丙烯腈、二聚亚油酸等反应而改性。商品 DMP-30 (2, 4, 6-*N,N*-二甲氨基甲基苯酚) 对改性多胺的活性有促进作用。有一类改性胺是由酮类与多元伯胺反应制得的产物，即所谓酮亚胺，与环氧树脂混合后隔绝空气相当稳定，遇水立即恢复为原来的多元伯胺，可用于潮湿环境中固化的粘接场合。

### (三) 有机酸酐的固化机理

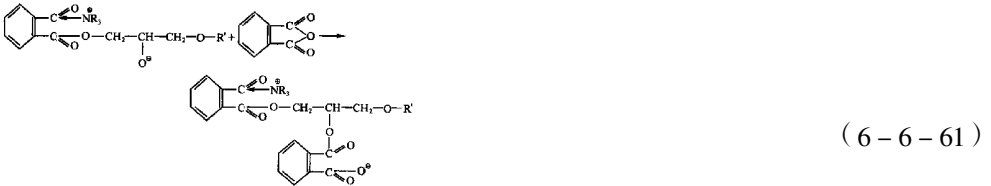
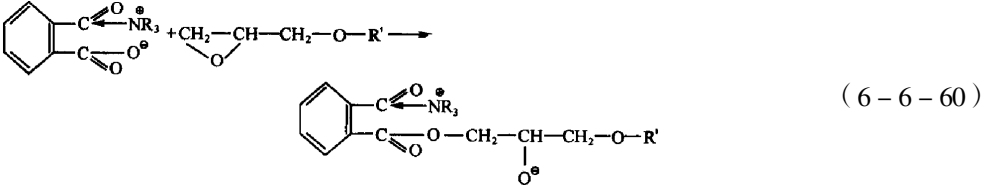
酸酐很难直接与环氧基作用，一般先要打开酸酐的环。酸酐开环通常有两种形式：

其一，酸酐受活泼氢化合物影响而开环。一般双酚 A 型环氧树脂中有羟基，可以打开酸酐的环。加入含羟基的化合物如乙二醇、丙三醇、端羟基聚醚等可加速酸酐开环。酸酐开环反应产生的羟基，再与环氧基加成，形成酯基。一个羟基与一个环氧基加成，这是酸酐固化的主要形式。以苯酐为例：



酯化反应生成的羟基，可进一步使酸酐开环。故一般活泼氢化合物用量为 1 ~ 5phr。应当注意，若固化温度较高，羟基也可催化环氧基开环，生成醚键为主的结构，这里是醚化反应。

其二，酸酐受叔胺影响而开环。叔胺可与酸酐结合并开环成羧酸盐离子 (6-6-59)；羧酸盐离子可打开环氧基形成酯键，同时形成烷氧阴离子 (6-6-60)；烷氧阴离子和酸酐反应再生成酯 (6-6-61)。重复上述反应，导致生成含酯键结构的固化产物。以苯酐为例：



由上可见，这里仍然是一个羧基和一个环氧基加成。叔胺用量一般也是 1 ~ 5phr。应当注意，温度较高时烷氧阴离子也会与环氧基作用形成醚键。在实际工作中，不论用哪一种方式使酸酐开环，主要是形成酯键而固化，同时也形成少量醚键。因此酸酐固化时不一定按当量计算，酸酐通常使用环氧当量的 70% ~ 90% 即可，可按下式计算：

$$W = K \cdot A_E \cdot E_V$$

式中 W——每 100g 环氧树脂所需酸酐之克数；

$A_E$ ——酸酐当量；

$E_V$ ——环氧值；

K——系数，在 0.7 ~ 0.9 之间，由经验决定。

酸酐类固化剂本身熔点较高，而双烯加成改性的顺酐则为液态，但不论熔点如何均需加热固化，用芳香族高熔点多元酸酐固化的环氧树脂制品耐热性较高。

#### (四) 催化型固化剂固化机理

前述胺固化及酸酐固化，一般认为属逐步加成型，而催化型固化剂的作用在于打开环氧基，生成以醚键为主要结构的均聚物。催化型固化剂亦可分酸性和碱性两类，前者如三氟化硼、辛酸亚锡等，后者如叔胺、咪唑等。

叔胺对双酚 A 型环氧树脂反应活性大，粘附性好，但耐热性较低。一般认为，叔胺中氮原子上未共享电子对可进攻环氧基上  $\text{C}^\delta+$  原子形成一个负离子中心，体系中羟基的存在可使环氧基上的 C—O 键极化，有利于  $\text{C}^\delta+$  原子和叔胺形成活性中心，遇

环氧基形成负离子中心的转移。这个转移过程也是链增长和交联的过程。最终的活性中心往往被冻结在交联网络之中而不再继续反应。

决定叔胺类活性的主要因素是氮原子取代基的位阻效应和氮原子上电子云密度。其中位阻对活性的影响更大。除叔胺催化剂外，2-乙基-4-甲基咪唑毒性低，与环氧树脂混溶性好。双氰双胺可与双酚 A 型环氧树脂配成单组分体系，适用期可达半年到一年，加热立即固化，故称潜伏型固化剂，胶接强度也很好。

三氟化硼络合物是一类重要的固化剂。硼原子有空电子轨道，可以接纳配位电子，可与含氧、氮化合物络合。因为给电子体碱性越强，形成的络合物也越稳定，所以三氟化硼和胺的络合物活性较低。它与环氧树脂混合后室温下很稳定，而在高温便自动分解，迅速使环氧树脂固化，所以也是一种潜伏型固化剂。三氟化硼的胺络合物固化环氧树脂的机理是阴离子链式反应机理，固化产物结构中也是醚键占主要优势。

(五) 固化剂与固化促进剂

1. 环氧材脂胶粘剂的固化剂

(1) 固化剂的分类

固化剂的品种很多，并且目前尚无统一的分类方法，可以按照固化剂和环氧树脂的固化反应机理及固化剂的化学结构来分类（如图 6-6-27 所示）：

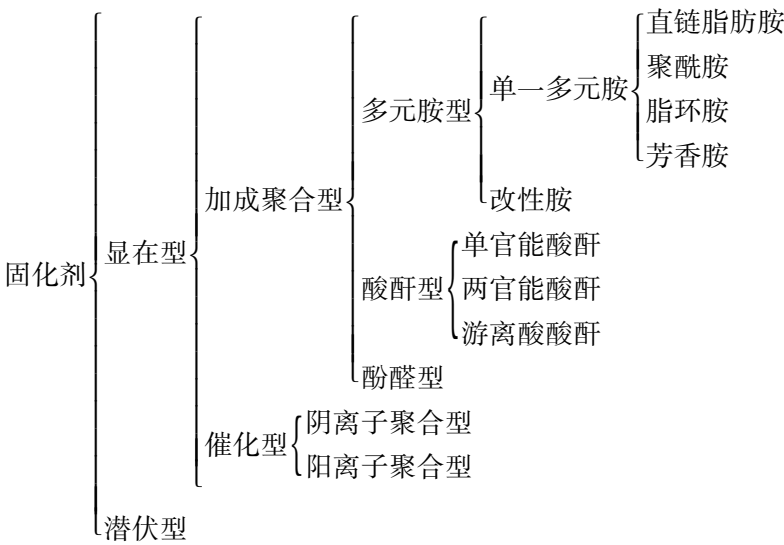


图 6-6-27 固化剂分类示意图

显在型固化剂（以下简称固化剂）即为普通的固化剂。分为加成聚合型和催化型。加成聚合即打开环氧树脂中的环氧基进行加成聚合反应。由于具有两个或两个以上活泼氢的化合物皆可作为固化剂，所以种类很多。这种加成聚合反应，固化剂本身参加到已形成的三维网络结构中，如果其用量不足，则固化产物中还存在着未反应的



环氧基团。因此,就这类固化剂的加入量来说,要有一个合适的配比量。催化型固化剂以阳离子方式或以阴离子方式使环氧基开环进行加成聚合,而本身不参加三维网络结构中,因此就不存在等当量反应的配比量,增加其用量反使固化反应速度加快,不利于固化产物性能的稳定。潜伏型固化剂也都可以列入到加成聚合型催化剂中,它们具有加成聚合型催化剂所不具有的潜伏特性和使用方便性。

一般来说,固化剂化合物可以以原来状态单独使用,也可以改性或以共融混合物状态来使用。图 6-6-27 主要给出了单一的固化剂,关于改性固化剂和共融混合固化剂在以后各节中再作介绍。

潜伏型固化剂,则是与环氧树脂以配合形式,在一定温度(25℃)长期稳定贮存,一旦暴露于热、光和湿气中则容易发生固化反应。这类固化剂基本上是用物理和化学方法封闭固化剂的活性。潜伏型固化剂简化了环氧树脂的使用方法,由于其应用范围日益扩大,同时在实际使用上有诸多优点,可以说是现在研究与开发的重点。

环氧树脂固化剂也可分为碱性和酸性两类:

碱性固化剂包括脂肪族二胺和多胺,如二乙烯基三胺、芳香族多胺等。它们含氮化合物,如双氰双胺(即氰基胍)及咪唑类化合物亦在内。此外还有改性脂肪胺,如低分子聚酰胺和其他胺类加成物。

酸性固化剂如有机酸、酸酐:邻苯二甲酸酐,还有三氟化硼及其络合物。

还可按固化温度分类分为:低温、室温、中温和高温固化的固化剂以及按固化条件分为潮湿型、水下型和特种型固化剂等。


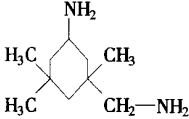
## (2) 脂肪族与脂环族胺类

脂肪族多胺是最早应用的环氧树脂固化剂。能在室温下很快固化双酚 A 环氧树脂。但对缩水甘油环氧树脂以外的其他环氧树脂活性不大。典型的脂肪族和脂环族胺类列入表 6-6-27。脂肪族多胺固化的环氧树脂胶粘剂在室温下,可以交接金属、玻璃、陶瓷、木材和塑料等多种材料,使用范围非常广泛。加热固化可以提高高温强度。但是固化后树脂比较脆,不适宜作为结构胶使用。脂环族多胺在胶粘剂中应用不如脂肪族胺普遍。

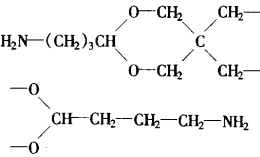
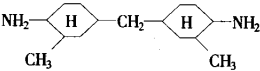
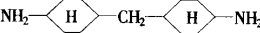
此类胺固化环氧树脂时是加成聚合伴随着剧烈的放热反应,加速了反应的进程。当一次用量几千克时,如不设法控制放热反应,则会导致部分脂肪族多元胺挥发、树脂内部烧焦、表面发泡,其结果只能得到一个性能低劣的固化产物。

脂肪族多元胺有较大的毒性,主要表现为对皮肤和粘膜的刺激,例如:乙二胺等沸点较低,操作人员接触过多次,会引发皮肤红斑、水肿,个别人有过敏性哮喘及持久性头痛等症状。

表 6-6-27 常用脂肪族和脂肪族固化剂

名称	结构	分子中 活泼氢 数目	当量	固化剂 用量①/ g	25℃ 适用/ 期/min	固化 条件	热形变 温度/℃	性能
乙 二 胺	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	4	15	8	20( 40g )	20℃ 4d 或 100℃ 30min	95 ~ 115	粘度低,可室温 快速固化环氧, 固化产物耐介质 性能好,中间两 种常用但配料精 确,否则发热适 用期短。固化产 物脆。固化剂对 皮肤有刺激
二 乙 烯 三 胺	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	5	20.6	11	25( 50g )			
三 乙 烯 四 胺	$\text{H}_2\text{N}[-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}]_2(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	6	24.3	13	26( 50g )			
四 乙 烯 五 胺	$\text{H}_2\text{N}[-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}]_3(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	7	27	14	27( 50g )	20℃ 7d 或 100℃ 30min	95 ~ 115	
己 二 胺	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	4	29	15		80 ~ 100℃ 2h	60	室温 固化不完 全;固化后柔性 好、耐水性能好
N, N - 二 乙 基 氨 基 丙胺	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	2	65	8	120 ( 450g )	60 ~ 80℃ 4h 或 120℃ 1h	78 ~ 94	需加热固化,胶 接强度高,性能 胶,较通用
盖 烷 二胺		4	43	22	480 ( 1000g )	80℃ 2h 或 130℃ 30min	148 ~ 158	粘度低、可灌注、 适用期长,热变 温高强度高
N - ( β - 氨 基 乙基 ) 吡 嗪	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}$ 	3	43	23	17 ( 50g )	20℃ 3h 或 200℃ 1h	110	粘度低,冲击性 能好,耐水耐介 质差;加热固化
间 苯 二 甲 胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{C}$ 	4	35	20	50 ( 100g )	20℃ 4d 或 70℃ 1h		粘度低,可室温 固化,毒性小
异 佛 尔 酮 二胺		4	41	24	60 ( 100g )	80℃ 4h 或 150℃ 1h	149	色浅粘度低适用 期长,热变形温 度高,加热固化

续表

名称	结构	分子中 活泼氢 数目	当量	固化剂 用量①/ g	25℃ 适用/ 期/min	固化 条件	热形变 温度/℃	性能
3,9- 双(3- 胺 丙基)- 2, 4,8, 10- 四氧 杂螺 十一 烷加 成物		4	95	50	80	室温 7d 或 80℃	78	可常温固化, 韧 性好, 可潮湿面 施工
双(4- 胺 基-3 甲基 环己 基)甲 烷		4	57	31 ~ 33		80℃ 2h 或 150℃ 1h	150	热变形温度高, 需加热固化
双(4- 胺 基环 己基) 甲烷		4	53	30		60℃ 或 150℃ 2h	150	热变形温度高, 需加热固化

① 固化剂用量为每 100g 双酚 A 环氧树脂的固化剂用量。

脂肪族多元胺易吸收空气中的水分,使整个环氧树脂固化产物发浑和白化,又易和空气中的二氧化碳反应生成盐类,影响固化反应。由于上述诸原因,目前脂肪族多元胺直接用作环氧树脂固化剂的情况很少,决大部分应用其加成物。

脂肪族多元胺有明确的分子结构,其中伯胺、仲胺,根据氢原子上活泼氢数目和分子量之比,可以计算出活泼氢当量,再根据环氧树脂环氧值或环氧当量即可计算出这种脂肪族多元胺作为固化剂的理论用量。

例如:乙二胺  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  的相对分子质量为 60。氮原子上有 4 个活泼氢,因此活泼氢当量为  $60/4 = 15$ 。以克为单位即 15g/eq;如果环氧树脂的环氧值为 0.5eq/100g 树脂的话,其理论用量 =  $0.5\text{eq}/100\text{g} \times 15\text{g}/\text{eq} = 7.5\text{g}/100\text{g}$ ,即环氧值为 0.5, 100g 环氧树脂中加入乙二胺的理论量应为 7.5g。为此环氧树脂固化剂用量常以 phr 为单位(每 100 份树脂中的添加固化剂份数)。

以上固化剂的理论用量计算公式可归纳为:

$$G_1 = M/H_n \times E$$

式中  $M$ ——胺的相对分子质量;

$H_n$ ——氮原子上的活泼氢数目;

$E$ ——环氧树脂的环氧值;

$G_1$ ——每 100g 树脂所需胺的克数。

这个公式同样适用于脂肪族胺、脂环族胺及芳香族胺类用量的计算。

如果以环氧当量表示环氧基含量时,可以用以下公式计算伯胺、仲胺固化剂用量:

胺固化剂质量分数 = 胺分子量  $\times$  100/氮原子上活泼氢数目  $\times$  环氧当量

若以环氧基百分含量表示环氧基含量,上述公式演变为:

胺固化剂质量分数 = 胺分子量/氮原子上活泼氢数目  $\times$  环氧基百分含量/环氧基分子量

#### ①乙二胺:

乙二胺(简称 EDA)每个分子可以和 4 个环氧基反应。通常用量:常温下(下同)固化 100 克环氧树脂一般用量 8g(以环氧值 0.5 的树脂为例)。固化条件:室温 4~7 天或 120℃下 3h,或 150℃下 2h。它和环氧树脂是放热反应,适用期很短。为了防止爆聚,每次配量不宜太多,混合温度较低为好。

乙二胺是一种具有刺激性臭味的无色液体,在常温下挥发性很大,对皮肤、粘膜均有刺激作用。使用时务必注意不要接触皮肤,不要吸入呼吸道。

乙二胺虽然可以使环氧树脂在室温固化,但其性能较差,现已很少单独使用。

#### ②二乙烯三胺和三乙烯四胺:

二乙烯三胺(简称 DTA)和三乙烯四胺(简称 TTA、TETA)是低粘度的浅黄色的液体。与 100g 环氧树脂反应,二乙烯三胺用参考量 12g;三乙烯四胺是 14g。它们固化时与乙二胺一样,是放热反应,注意事项基本同乙二胺。

在脂肪族胺中,随分子量增加,分子活性减小。乙二胺活性最高;二乙烯三胺活性也大,三乙烯四胺较次之。

二乙烯三胺在 25℃下,与环氧树脂反应,一天之后可以基本固化,4d 固化完全。如果 70~90℃固化则性能较好。三乙烯四胺也可在室温初步固化环氧树脂,但加温固化性能较好。在较合理的配方完全固化后,产物的热变形温度约 95℃,但最高不超过 125℃,这限制了脂肪族胺类固化的环氧树脂胶粘剂的应用范围。

它们有较好的耐化学介质性能,完全固化的产物可耐 20%硝酸、25%硫酸、10%盐酸;耐 30%以下的浓碱;但不耐二氯甲烷和浓醋酸与三氯乙烷的混合液。

二乙烯三胺和三乙烯四胺虽然分子量较乙二胺大一些,但接触皮肤仍有过敏现象;挥发之气味对口腔、呼吸道粘膜也仍有刺激等。使用它们时要注意。

### ③四乙烯五胺、多乙烯多胺:

四乙烯五胺(简称 TPA、TEPA)和多乙烯多胺与上述固化剂是同一类型,性能等基本相似。当环氧树脂胶粘剂的固化剂使用时,配合量要加大,因为它们的分子量增大了。

### ④N,N-二甲基氨基丙胺和N,N-二乙基丙胺:

N,N-二甲基氨基丙胺(DMAPA)和N,N-二乙基丙胺(DEAPA)是一类粘度较低的液体,后者较常用,前者因其闪点(35℃)低、毒性较大,现已很少使用。

N,N-二乙基丙胺的分子一端是一级胺,有两个活泼氢;在分子的另一端是三级胺,在氮原子上有两个斥电子乙基,活泼性大,可以催化环氧基开环自聚。用25%当量的N,N-二乙基丙胺就可以使95%的环氧基聚合。100g环氧树脂,其固化剂用量10g为佳。在室温下,500g左右混合后的胶粘剂,适用期100~130min。N,N-二乙基丙胺在室温固化低分子量的双酚A环氧树脂,反应不完全,加热固化效果较好,但热变形温度不超过95℃。

N,N-二乙基丙胺的固化过程,是一级胺上两个活泼氢原子先与环氧基加成,然后三级胺催化环氧基自聚交联。在此过程中产生较多醚键,制作胶粘剂时粘接性能好、柔韧性能好。缺点是耐化学介质性能差些。

### ⑤己二胺:

己二胺(简称 HDA)1,6-己二胺又称亚己基二胺、六亚乙基二胺、1,6-二胺基己烷。白色片状结晶体,溶于乙醇、乙醚、苯,微溶于水。暴露空气中,能吸收空气中水分和二氧化碳。对皮肤和呼吸道有刺激性。

用作环氧树脂的固化剂时,参考用量12~15g,固化条件:室温4d或80~100℃2~3h。因为它是固体,在使用时不方便,可以对其进行改性,使之成液体状态,或其他胺互溶后混用,以方便施工。

### ⑥脂环族多胺:

脂环族多胺是一种固化反应很缓和的有机胺。适用于制作大型注塑件等。因为脂肪族胺类固化时放热速度太快,而芳香族胺类人们怀疑它毒性大,所以想用脂环族胺类固化剂取代之;再是脂环族胺类的固化物耐化学介质、耐候性能优于脂肪族胺类,其耐热性与芳香族胺类基本相当。目前国内生产厂家少、价格高。

苺烯二胺(简称 MDA)是一种低粘度液体固化剂。它用于胶粘剂作固化剂,适用期长,固化物着色少,热变形温度高,耐介质性能好。但如果在160~200℃的高温下长期使用,其物性下降。

### ⑦异佛尔酮二胺:

异佛尔酮二胺(简称 IPDA)是由丙酮和腈,环化后再加氢制成的。它是无色至淡黄色、低粘度液体,略带氨味。和100g双酚A型环氧树脂配合参考量为24g,由于脂环有一定的空间位阻,异佛尔酮二胺和环氧树脂在室温下只能起加成开环反应,完全固化要

依靠加热,要求 80℃ 以上固化,最好为 120℃;或加入促进剂,如苯酚、水杨酸等。

由于异佛尔酮二胺的粘度低,固化产物色泽浅且不易泛黄,所以常用于环氧树脂胶粘剂体系中。虽然它的挥发性小,但对皮肤仍有刺激性,使用时应加强劳动保护意识。

#### ⑧ *N*-乙氨基呱嗍

*N*-乙氨基呱嗍(简称 AEP)分子中既有一级胺,也有二级胺和三级胺,还有环状结构,它是一种特种固化剂。可以制得耐冲击性能优良的固化剂。*N*-乙氨基呱嗍以活泼氢当量数与环氧树脂固化可得到热变形温度为 110℃ 的固化物,冲击强度为 18kN/m,是二乙烯三固化物的 3 倍。但这是在 100℃ 下固化 2h 以上所得的结果,如果在室温固化,其结果则与二乙烯三胺的相当。这是因为 *N*-乙氨基呱嗍在室温的固化速度与脂肪族胺类相同,必须进行加热固化。

#### (3) 芳香族胺类

芳香族胺类指胺基直接与芳香环相连接的胺类固化剂。由于苯环和胺基直接相连,氮原子上电子云密度降低,碱性弱,所以芳香族胺类活性比脂肪族胺类低,要加温才能固化环氧树脂。因为固化过程所产生的三级胺对环氧基开环不起催化效应,因此芳香族胺类用量也是按环氧基当量计算的。

芳香族胺类固化的双酚 A 型环氧树脂的固化物,可在 100~150℃ 下长期使用。所制作的胶粘剂粘接强度高,耐化学介质性能好。但作为结构胶粘剂,其韧性差,还需要经过改性。

##### ① 间苯二胺

间苯二胺(简称 MPDA、MPD)为无色或淡黄色结晶体,熔点 63℃。在空气中放置容易被氧化,颜色变黑,但对固化性能无影响。间苯二胺相对分子质量为 108,分子中含有 4 个活泼氢原子,能与 4 个环氧基反应。间苯二胺作固化剂,用量可按(2)脂肪族与脂环族胺类所列计算方法求出。间苯二胺对双酚 A 型环氧树脂 100g(环氧当量 185g/mol)的用量参考值为 15g,适用期比乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺等长。50g 胶粘剂在 50℃ 有 2.5h 的适用期。固化反应经 80℃ 2h,150℃ 2h 固化后的产物,热变形温度 150℃。固化物的耐化学介质性能好,电气性能优良。

间苯二胺由于必须在热态下与环氧树脂混溶,这就缩短了它的适用期,加热时又易挥发出对人体有害之物质,产物色泽也易变黑,因此一般都不直接使用它,只把它作为改性胺来使用。

##### ② 二氨基二苯基甲烷:

二氨基二苯基甲烷(简称 DDM、MDA)为浅黄色固体,毒性较小,活性比间苯二胺低。对双酚 A 型环氧树脂的用量为 20%~30%,固化物的色泽比使用间苯二胺的好,但其固化物在日光下暴露,长时间也能变成黑色。固化物性能与间苯二胺大体相当。

脂肪胺是常温固化剂,但为了提高固化物耐热性能,可将其加热固化。这一点对芳香族胺类也同样适用,改变其固化条件,可以改善固化物耐热性能,而且比脂肪胺来的更大些。

##### ③ 二氨基二苯基砷

二氨基二苯基砒(简称 DDS)是一种耐热性能好的固化剂,并且吸湿性小。

由于二氨基二苯基砒的碱性低,反应迟缓,适用期非常长,100℃在下也有约 3h 的适用期。与液态环氧树脂的混合物在低温下粘度高,用于浇注时,必需将物料升温到 100℃或更高的温度。

为了加速固化,在胶粘剂中可以加入酸性促进剂,能缩短固化时间,适用期也缩短,在 100℃变为 1h。另外当使用促进剂时,其用量要比计算量稍微少些。

其固化物与其他芳香胺比,热变形温度高,而且在高温下亦能保持其机械强度。

#### ④间苯二甲二胺:

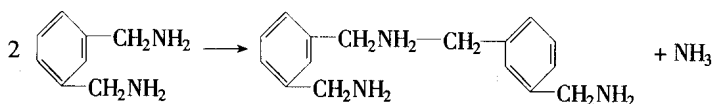
间苯二甲二胺是一种含有苯环的脂肪族二胺,室温呈液体,市售商品中约含有 30%的对二甲苯二胺,外观为无色至黄色透明液体,密度  $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,粘度  $0.007\text{mPa}\cdot\text{s}$ /20℃,熔点 14℃,闪点(开口)134℃,能溶于水、芳香烃、低碳脂肪醇等,难溶于正己烷、环己烷。

间苯二甲二胺由于结构的特点,能在室温固化,而且固化产物的耐热性能比脂肪族胺类高,适用期较长。间苯二甲二胺对 100g E-51 环氧树脂的用量约为 18g。推荐固化条件为:常温固化 24h,再加上 70℃ 1h,或常温固化 4d。固化物的热变形温度约为 130~135℃。

间苯二甲二胺易吸收空气中的二氧化碳形成氨基甲酸盐,此物一旦混入环氧树脂胶粘剂中受热会产生二氧化碳气体,使产品气泡而影响机械强度。为了克服此缺点,研制出了间苯二甲胺迈克尔加成物和曼尼期加成物。

由于这种固化剂具有苯环和脂肪链共存的机构,因此固化速度和产物性能得到了很好的平衡,如有较好的柔韧性。是胶粘剂中应用的优良助剂。它毒性虽小,但对皮肤、眼睛还是有刺激性的。

在加热条件下,间苯二甲二胺的每两个分子进行缩合,可得一分子量较大、挥发性更小、而固化物性能更优的缩胺固化剂。因其分子中又多一个苯核,而使其耐温、耐介质及其他综合性能更优。缺点是粘度稍大。现在在环氧树脂胶粘剂配方中,也有不少使用此种缩胺的胶种。反应式如下:



#### ⑤芳香族胺类共混低熔点固化剂:

此类固化剂中使用最多是:60%~75%(质量)的间苯二甲胺与 40%~25%的二氨基二苯甲烷的共熔物。它们加热融化后,形成一种暗褐色的液体。对环氧树脂 100g 的使用量为 20g 左右,500g 胶粘剂,在 50℃有近 2h 适用期;经 80~150℃各 2h,固化后产物热变形温度达 145℃。

又如:由芳香二胺和咪唑组成的固化剂,在室温下,呈液体状态,并且挥发性低,毒性小。可在较低温度固化环氧树脂。性能与单独使用一种芳香族胺类固化剂相近。每

100g 双酚 A 环氧树脂, 此类固化剂用量 15g 左右。

#### (4) 改性胺类固化剂

##### ① 进行胺类改性的原因:

在环氧树脂胶粘剂的固化剂中, 胺类固化剂用量较多。但直接采用未改性胺作固化剂存在如下不足:

A. 未改性胺常温下挥发性大, 刺激皮肤、呼吸道, 毒性也大。固化速度偏快, 反应热偏高, 不能大量配胶、使用不方便、配比严格等, 使应用范围受到限制。

B. 有的胺类固化剂, 如: 己二胺等, 大多数芳香族胺类常温下为固体, 与环氧树脂混合不易均匀, 必须加热融化, 操作烦琐, 而且适用期短, 配胶量不能大。

C. 直接采用胺类固化剂, 胶粘剂固化物中含有较多的低分子聚合物, 表面易发生皱皮脱落现象, 而且有较强的吸湿性。吸二氧化碳性, 吸收后使其表皮出现发白(胺闪蒸)现象。

D. 大量的实验证明; 直接采用低级脂肪族胺类固化环氧树脂, 存在韧性低、强度差等缺点。

E. 直接采用胺类固化剂已远远不能满足当前电子工业、建材行业、建筑 and 环境保护等方面的飞速发展。这些是对胺类化合物需要进行改性的主要原因。

为了克服上述缺陷, 改进其理化性能, 调整固化反应速度、粘度、浸润性、相溶性、液态化和提高强度, 常采用多种化学方法和物理方法进行改性。改性胺类固化剂具有如下特点:

A. 固化剂液态化, 使之与环氧树脂容易混合, 而且相溶性好。

B. 改性胺类固化剂常温下挥发性小, 毒性低等。

C. 固化速度适中, 配比、用量要求不严格, 而且胶粘剂固化产物性能较好。

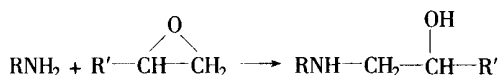
D. 有的改性胺固化剂, 可改善低温、潮湿、水下或其他特殊条件下的固化特性, 增加固化物韧性, 拓宽其应用范围。

E. 可以有针对对胺类固化剂固化环氧树脂的某一方面存在的性能缺陷进行改性, 以满足特殊专业的特殊要求。

胺类改性的共同点是: 利用胺类化合物的活泼氢(—NH<sub>2</sub>), 或相连基团的活性与改性物进行加成或缩合反应, 以得到改性胺。现将几种改性方法, 和部分相应牌号的固化剂简述如下。

##### ② 环氧基加成反应:

带有环氧基的化合物, 均可与许多二元胺进行加成反应, 制得改性胺。其反应式如下:



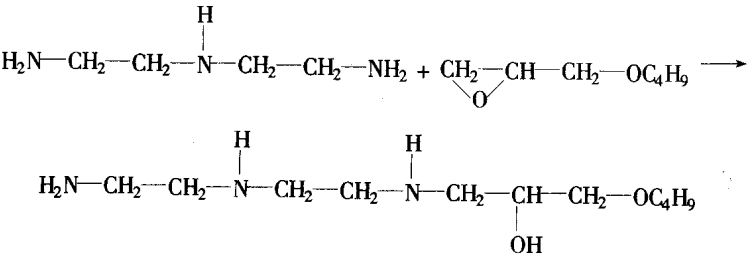
常用的胺有乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、间苯二甲胺、二氨基二苯基甲烷等; 常用的叔胺类有咪唑、2-甲基咪唑等; 常用的环氧化合物有: 环氧氯丙烷、缩水甘油醚



和环氧树脂等。此类改性方法在改性胺中占有极其重要的地位。以下就加成反应所用原料的不同分别加以说明：

A. 缩水甘油醚与胺类化合物的加成：

593 固化剂是此类改性胺固化剂的典型代表。它是由二乙烯三胺与环氧丙烷丁基醚在催化剂( 骨架镍 )存在下,经加热加成反应而制得。反应式如下：



从上式的反应产物结构中,可以看到 593 固化剂仍保留着伯胺、仲胺基,所以能在室温下和环氧树脂起固化反应;由于导入了环氧丙烷丁基醚,减少了一个伯胺基而增长了分子量。和二亚乙基三胺相比,它的活性有所下降,适用期有所延长,而对湿气和空气中的二氧化碳的敏感性有了明显下降。还由于其分子呈链状,固化产物的韧性有明显增加。用 593 和二亚乙基三胺作固化剂所制成浇注件的性能对比。列入表 6-6-28 中。

表 6-6-28 593 与二亚乙基三胺配制成浇注件性能对比

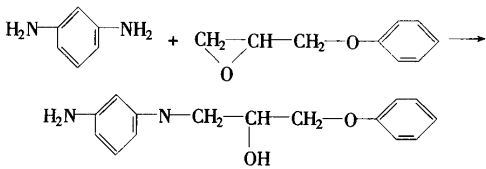
项 目	原料名称	配方 1	配方 2
配 方	E-41 环氧树脂	100	100
	593 固化剂	23	
	二亚乙基三胺		9
	碳化硅	100	100
	三氧化二铝	50	50
性 能	压缩强度/MPa	126.6	110
	拉伸强度/MPa	38.4	37.5
	弯曲强度/MPa	88.3	90
	冲击强度/(J/cm <sup>2</sup> )	0.62	0.45
	硬度(HB)	27.6	32

注:固化条件 20~50℃、24h 或 80℃、3h。

表中可看出 593 作固化剂使用,使固化物冲击强度提高,硬度稍有下降。

593 现在已成为我国主要改性胺类的环氧树脂固化剂产品之一,593 固化剂与环氧树脂等已配制出各种类型环氧树脂胶粘剂。

590 固化剂是由间苯二胺和苯基缩水甘油醚反应制得。反应式如下：



590 固化剂外观呈黄棕色粘稠液体,软化点在 20℃以下。E - 51 环氧树脂 100g,与 590 固化剂 30g 混合,在 40℃左右适用期约 2h。590 固化剂一般用量为 25 ~ 30g。固化条件:25℃1 周;或 60 ~ 80℃ 4h;或 150℃下 2h。

使用 590 固化剂时,必须注意避免与皮肤直接接触,加热反应时,应避免吸入其蒸气而刺激呼吸道。

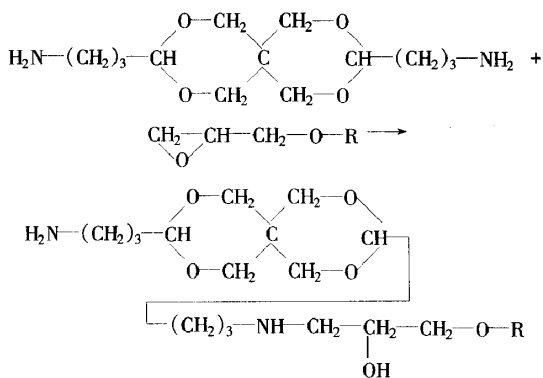
3,9 - 双( γ - 氨丙基 ) - 2,4,8,10 - 四氧杂螺环十一烷( 即螺环二胺 )。

这类固化剂可在水下或高潮湿界面固化环氧树脂,固化后的产物具有收缩率低、强度高、韧性好的特点,其性能可与低分子聚酰胺比美,在改性胺固化剂中占的比重很大。另一个特点是透光性好,表 6 - 6 - 29 列出这类带螺环结构的胺类固化剂和三乙烯四胺对双酚 A 型环氧树脂水下固化后性能的影响。

表 6 - 6 - 29 双酚 A 型环氧树脂水下固化后的性能

固 化 剂	用 量	剪切强度/MPa
三乙烯四胺	9	6.1 ~ 99
C - 001	30	11.8 ~ 15.0
B - 001	30	14.0 ~ 19.2

表中 C - 001 和 B - 001 分别是 3,9 - 双( γ - 氨基丙基 )2,4,8,10 - 四氧杂螺环十一烷与环氧稀释剂的加成物。反应式如下：



在 C-001 中, R 为 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}, \text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_3 - \text{C}_4$$

在 B-001 中, R 为  $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

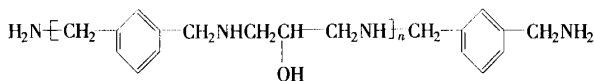
### B. 环氧树脂与胺类的加成反应:

例如,二乙烯三胺可与低分子量双酚 A 型环氧树脂的加成反应。加成物在室温可快速固化环氧树脂。固化后的树脂性能和未改性前胺的性能相仿。热变形温度约 92℃。加成物对皮肤的刺激性小,使用时,对配料比要求不严,每 100g 环氧树脂,加成物用量 25g 左右。

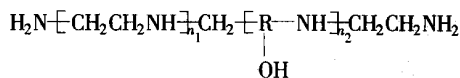
制备方法(实验室)如下:在搅拌过程中,把 52g 二乙烯三胺加热至 75℃。控制稳温度,小心加入 46 双酚 A 型环氧树脂,反应完全冷至 55℃,再加入 2g 苯酚作为固化促进剂。按此法制备的加成物,粘度 7000~8000Pa·s(室温)。胺当量为 45g/当量。

### C. 环氧氯丙烷与胺类的反应:

例如,间苯二甲胺与环氧氯丙烷反应,脱除 HCl 后得到链状多胺,结构式为:



式中  $n = 1 \sim 3$ 。此类固化剂具有良好的耐介质性能、机械强度、耐胺闪蒸性,树脂固化物韧性高,粘接剥离强度高。WB-112 型固化剂也具有类似结构,结构式如下:



式中  $n_1 = 2 \sim 4$ ,  $n_2 = 1 \sim 3$ 。此固化剂可以水下、带水、带锈固化,主要用作防腐涂层,固化后的涂膜有很好的柔韧性、冲击强度、耐化学介质性能及耐腐蚀性能等。

D. 环氧乙烷、环氧丙烷与胺类的加成反应:

环氧乙烷、环氧丙烷与低级脂肪族多元伯胺加成反应得到的固化剂,既可常温固

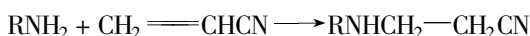
化,又可中温固化。此类改性胺毒性低,工艺性能好,固化时放热峰值低,适用期长,对空气中的水汽和二氧化碳敏感度低。

典型的固化剂如: $\beta$ -羟乙基乙二胺(120 固化剂)、 $\beta$ -羟乙基二乙烯三胺。 $\beta$ -羟乙基己二胺、羟甲基己二胺等。

简介  $\beta$ -羟乙基乙二胺,又称  $N$ -羟乙基乙二胺,俗称 120 固化剂。结构式: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,相对分子质量 92.06。外观为无色或淡黄色透明粘稠液体,微有氨气味。呈碱性。与水、乙醇混溶,微溶于乙醚。毒性低。

### ③迈克尔加成多元胺类:

胺的活泼氢,对  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和键能迅速起加成反应,该反应称迈克尔反应(Michael reaction)。特别是丙烯腈的加成反应,生成腈乙基化合物(Cyanoethylation),在延续反应性,改善与环氧树脂的相溶性方面均是有效的。典型的反应式如下:



591 固化剂是这类改性胺的典型例子。它由二乙烯三胺与丙烯腈加成反应制得。学名: $\beta$ -腈乙基二乙烯三胺。591 固化剂是浅黄色液体,毒性低。分子量 156,与 E-51 环氧树脂配合使用时的参考用量 20~25 份,适用期较长。固化条件:室温 4d 或 80~100℃ 2h,固化物热变形温度 50~70℃。591 可作潮湿面固化剂使用。

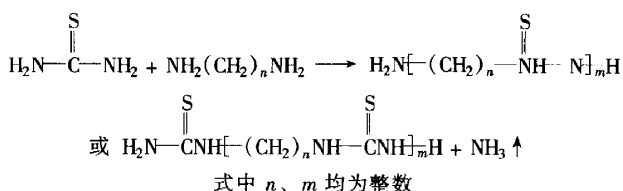
591 固化剂可以在实验室自己合成。其方法是:将一定量的二乙烯三胺与乙醚加入三口瓶中,再滴加丙烯腈,因为是放热反应,注意控制滴加速度,使反应温度在 30℃。滴加完后,升至 60℃并保持 2h,脱乙醚即得 591 固化剂。

此外,此类固化剂还有市售 A-50 固化剂、793 固化剂(间苯二甲胺、丙烯腈、环氧化物的改性加成物)等。用螺环二胺与丙烯腈加成也可得性能优良的液体固化剂。

### ④硫脲-多元胺缩合物:

双酚 A 型环氧树脂和脂肪族多元胺在气温降到 5℃ 以下,或常温下配料量只有几克时,其固化速度十分缓慢,尤其是在低温情况下,某些固化剂呈结晶析出,无法应用。在这种情况下,硫脲-多元胺缩合物。多硫醇化合物可以作为环氧树脂的快速固化剂和低温固化剂。

硫脲和脂肪族多元胺在加热到 100℃ 以上进行缩合反应,放出  $\text{NH}_3$  生成缩合物。反应式如下:



反应在氮气保护下进行可制得浅黄色的液体,在空气中进行反应,因胺易被氧化,所制得的产物为褐色液体。常用的多元胺为二乙烯三胺和己二胺。

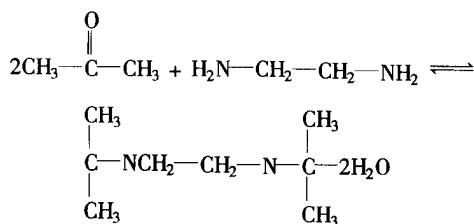
硫脲—多元胺缩合物在叔胺和某些醇类催化剂下,进一步加速和环氧树脂的固化反应,可以制得在 0℃ 条件下使用的胶粘剂。其中硫脲—己二胺的固化产物,比硫脲—二乙烯三胺的韧性要好得多。

硫脲—多元胺缩合物的原料易得,制造较方便,但因其固化产物易变黄,所以不宜在玻璃、陶瓷等对外观有要求的地方或物品中应用。

应用十分广泛的农机 I 号胶就是采用胺类与硫脲的缩合物作为环氧树脂快速固化剂的。农机 I 号胶固化剂的实验室合成方法是:将三乙烯四胺 217g,硫脲 28g,E-51 环氧树脂 65g,DMP-3059g,二甲基咪唑 31g,装入三口瓶中,通氮气后,充分搅拌,升温至 116~121℃ 保持 45~90min,得一黄色或棕色透明粘稠液体,除气泡即得产品。

#### ⑤ 酮亚胺化改性胺(与羰基化合物反应)

酮亚胺即酮类封闭的多元胺。它是由酮类与多元伯胺反应制得的缩合物。缩合反应式如下:

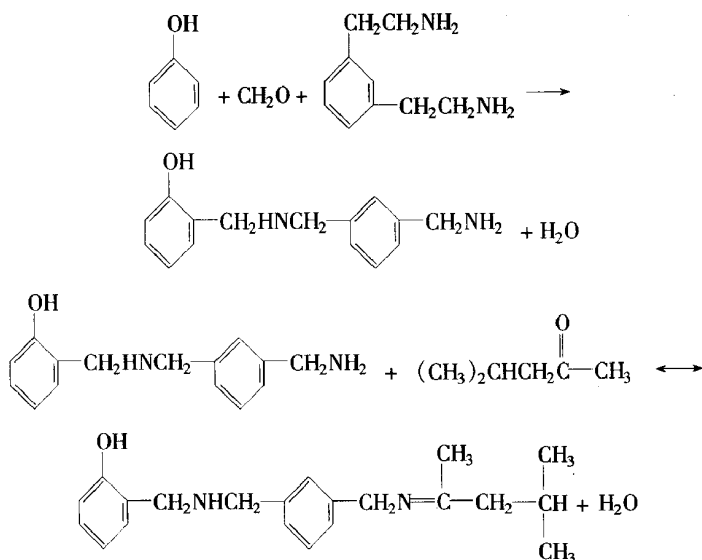


此缩合反应常用的胺类有乙二胺、二乙烯三胺等,酮类有甲乙酮、丙酮、丁酮。甲基异丁基酮等。此反应为可逆反应,必须在反应过程中用吸水剂(如无水  $\text{AlCl}_3$ )移走生成的水,使反应向生成酮亚胺方向进行,反应结束就可得到红棕色粘稠液体。此产品必须密闭保存,防止水汽进入。这种固化剂属于常温潜伏型,一遇到水分即离解为多元伯胺和相应的酮,多元伯胺与环氧树脂固化反应,因此可以作为潮湿性固化剂,离解出的酮则挥发掉。要求酮类具有良好的挥发性。涂膜不宜过厚,否则酮亚胺离解困难,涂膜内层的酮不易挥发,被外层树脂固化物所包裹,内层固化不完全,影响固化物性能。

一种酮亚胺的实验室合成方法:

将乙二胺 1mol,丙酮 0.5mol,甲苯 3.2mol(或按此比例增减),投入三口瓶中,在不断搅拌下加热回流,反应生成的水,被甲苯带走并在水分离器内被分出。其水达到理论值时,反应可视为终点。将此反应物减压蒸馏,可得到酮亚胺精产品。

在酮亚胺品种中,酚醛改性酮亚胺是一种各项性能指标较优的固化剂。其合成方法是,先由苯酚、甲醛、间苯二甲胺反应,生成酚醛亚胺,再与甲基异丁基酮反应生成酚醛改性酮亚胺。其反应式如下:



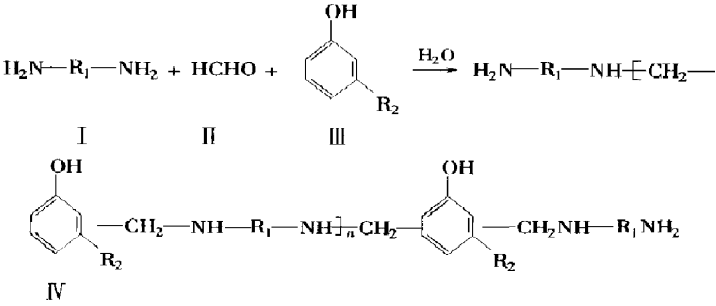
此酚醛改性酮亚胺不仅具有潮湿和低温固化特性,而且带有酚醛的骨架结构,进一步提高了固化物的耐湿性和耐腐蚀性。

以往此类固化剂采用低分子胺为基础,故粘接力和韧性较差。国外生产厂家是以长链脂环族胺为基础,不仅韧性增加,而且挥发性低,减小了对皮肤的刺激,同时在固化剂分子结构中引入起固化促进作用的羟基加速固化。常作为无溶剂高固态胶粘剂的固化剂。水、苯酚及脂肪胺对酮亚胺的固化反应有促进作用,它们称之为酮亚胺的促进剂。促进剂的参考用量:苯酚用量为树脂的 3%,水用量为酮亚胺的 0.5% ~ 2%,二乙烯三胺为酮亚胺的 0.5% ~ 3%。

#### ⑥曼尼期(Mannich)反应改性胺

曼尼期反应也称胺甲基化反应。它是 20 世纪初逐步发展起来的一个重要的有机反应。曼尼期反应及曼尼期碱近 10 年来有超过 500 篇的文献,其中包括大量环氧树脂固化剂的。

曼尼期反应是三种组分不对称缩合过程,可以用下列反应式表示:



美、日、欧等发达国家于 20 世纪 60 年代就将曼尼期碱引入环氧树脂固化剂领域，并大获成功。曼尼期型固化剂已成为改性胺中最重要的的一大类品种。

此类改性胺固化剂，具有如下优点：降低了低级胺的挥发性、刺激性和毒性。液化与环氧树脂混合容易，相溶性好。配比不用太严格。可按需要调节固化速度。能提高树脂及原辅材料的亲和性。分子内引入酚醛骨架结构，提高了化合物的热变形温度。分子内引入酚羟基，使固化反应的活性大大加强了。

曼尼期型固化剂所具有的这些优点恰好适应了国内外环氧树脂固化剂的发展趋势，因而促进了竞相研制开发的局面。

A. 工艺路线。

综合国内外文献报道，合成曼尼期固化剂有两种方法可供选择：

其一：一步法合成。

按所选甲醛不同，又分为滴加液体甲醛法和多次加入固体甲醛法。

滴加液体甲醛法：在带有回流冷凝器、搅拌器的反应釜中，加入苯酚和乙二胺，升温溶解后，在 50~60℃ 时，滴加 37% 的液体甲醛溶液，并严格控制滴加速度，以调节反应进程。甲醛滴加完毕，升温至 80℃，回流反应约 2h，然后降温至 60℃，真空脱水，控制脱水量及粘度，就可得一粘稠液体产品。滴加液体甲醛工艺示意如图 6-6-28 所示。

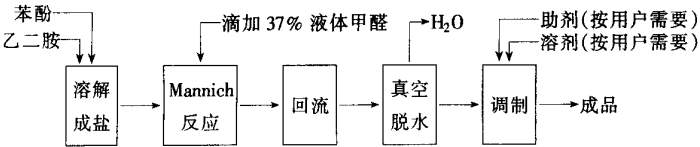


图 6-6-28 滴加液体甲醛法工艺方框示意图

注：要严格控制甲醛的滴加速度，否则引起爆聚，产生树脂状物或增加粘度，降低固化剂操作性能。37% 甲醛的使用，在反应体系中引入大量水，这样产品脱水时间长；废水多能耗大，既影响产品质量又造成苯酚、胺损失。此反应时间长，副产多，产品色泽深。

固体甲醛（低分子量多聚甲醛）法：在带有回流冷凝器和搅拌器的反应釜中室温下，投入定量的烷基酚和多元胺，加热使之溶解，然后将多聚甲醛分多次加入溶解的液体

中,将体系升温至 75℃,这时固体甲醛开始溶解,反映也开始,停止加热,利用自身反应热使体系温度升到 100℃,待体系温度下降至不再变化后,得一澄清液体;然后升温至 120℃,真空脱水后得到产品。整个过程约 2~4h。

固体甲醛法与液体甲醛法相比的突出优点如下:采用固体甲醛引入的水量少,产生的废水不多。缩短了反应时间和脱水时间,能耗降低了。产品透明度好、质量高。反应条件温和,易于工业化。生产成本低等。

其二:两步法合成曼尼期固化剂。

按照工艺过程的不同,又可分为酚、醛缩合物与胺的加成;酚、胺缩合物与甲醛的加成;多元胺与甲醛缩合物与烷基酚的加成。

两步法工艺流程烦琐,操作难度较大,生产周期长,三废较严重,而且产品质量不稳定,设备利用率低,国内外仅有个别厂家采用。

B. 曼尼期型固化剂的常用品种。

701 固化剂:是改性胺类固化剂,由苯酚、甲醛、己二胺缩合制得。棕红色粘稠液体,胺值 460~500mg KOH/g。挥发性小。用于环氧树脂的固化剂,参考用量 25~35g。固化条件室温 4~8h。也可在 0~15℃及潮湿条件固化。701 固化剂因为引入己二胺,所以其综合性能较优,但价格稍高。

702 固化剂:是改性胺类固化剂,由苯酚、甲醛、苯二甲胺缩合而成。棕红色粘稠液体,胺值 460~500mg KOH/g。挥发性小、低毒。用作环氧树脂的固化剂,约 30~40g。固化条件室温 4~8h。也可在 0~15℃及潮湿条件固化。因 702 固化剂中有苯环,为芳香族胺类改性,其耐温性能较好。

703 固化剂(T-31 固化剂):是改性胺类固化剂,由酚、甲醛、乙二胺缩合而成。棕红色粘稠液体,胺值 480~520mgKOH/g。易溶于乙醇、丙酮、二甲苯等,微溶于水。挥发性小、低毒。用作环氧树脂的固化剂,约 20g。固化条件室温 4~8h。也可在 0~15℃及潮湿条件固化。加入 1~3h DMP-30 可室温快速固化。此类固化剂在合适的配方里,均可于 -5℃下进行固化,而且可在潮湿面上施工。

C. 曼尼期固化剂的进一步发展。

由于曼尼期改性固化剂应用很广,目前的研发工作正在深入进行,并将有更好的品种提供使用。例如:

在缩合反应中采用长链脂肪族胺类或脂环族胺类,使曼尼期固化剂分子中引入长的柔性链,就可改善树脂固化物的脆性和柔韧性,根据经典有机化学烯烃在其炔上取代反应的原理,利用苯酚环上羟基邻对位三个活泼氢位置中的一个引入带有共轭双键的柔性长链,余下的两个活泼氢位置仍能发生曼尼期伏特。由此得到的改性产物与环氧树脂固化时,固化剂分子中的长的柔性链参与固化结构,极大地改善了树脂固化物的脆性和柔韧性,提高固化物的附着力及粘接性能。

用长链烷基酚取代苯酚,生产无毒及水下固化剂。如采用一步法中的固体甲醛法工艺,由壬基酚、甲醛、乙二胺合成的曼尼期改性胺固化剂,具有无毒及不溶于水,快速固化的特性,可用于城市饮用水工程、水下工程等领域,在国内是一种很有发展前景的固化剂。

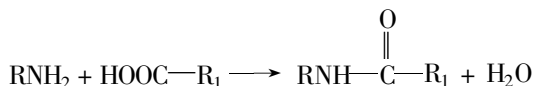


用混合胺代替单一胺,制造综合性能优异的固化剂。用羟基甲醛取代甲醛,合成快速固化剂。用甲酚代替苯酚,制造增塑性能优异的曼尼期型改性胺类固化剂等。

桐油改性曼尼期碱固化剂就是曼尼期改性固化剂进一步改性的例子。它是拟克服脆性较大、韧性较小和提高粘附力的例子。其桐油在我国南方资源丰富,价格低廉。其合成方法:在催化剂存在下,用一步法制得的产品,与 E-44 环氧树脂配合使用,不加增韧剂其不均匀扯离强度可达 35kN/m,可在 0℃和 90%的湿度条件下进行施工。耐腐蚀性能优。

#### ⑦有机羧酸的改性胺:

有机羧酸与胺的加成反应式如下:



常采用的有机酸为植物脂肪酸的二聚体,如桐油酸二聚体-亚麻油酸二聚体,再与多元伯胺在高温(300℃)下反应即得到聚酰胺树脂。生产方法有高压法、间接法(油酸甲酯法)和直接常压法。

用作环氧树脂固化剂的聚酰胺常为液态低分子量树脂,与树脂相溶性好,对固化物有增韧效果,提高了冲击强度。挥发性低,毒性小,对皮肤刺激性弱等。因常温下不易固化完全,常需加入促进剂,如 DMP-30 等。不足之处是耐热性较差,固化物热变形温度仅 60℃左右。将低分子量聚酰胺与间苯二甲胺或 4,4'-二氨基二苯基甲烷混用,热变形温度可提高到 100℃左右,胶接强度也大大提高。

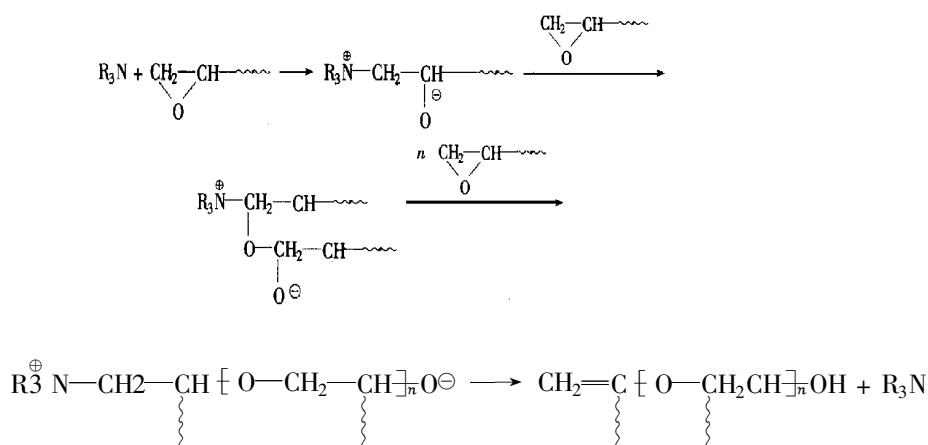
#### ⑧其他改性胺的途径:

除上述几种改性方法外,还有其他途径。例如:苯胺、甲醛缩聚成苯胺甲醛树脂作为环氧树脂的固化剂。由硼酸正丁酯、一缩二乙二醇(或丙二醇)、改性二甲基乙醇胺可以得各项性能指标优异的中温固化剂 594(或 595)。由三氟化硼(BF<sub>3</sub>)与胺类,如乙胺、伯胺、对甲基苯胺、N-甲基苯胺等形成络合物,室温下具有极好的稳定性,15~30℃下可保存 6 个月以上,高温下则快速分解,放出胺类迅速固化,因此是一个很好的潜伏型固化剂。由邻苯二甲酸酐与二乙烯三胺反应生成邻苯二酰胺环化物,25℃放置 6 个月稳定,80℃左右则分解为邻苯二甲酰亚胺和二乙烯三胺固化环氧树脂。

胺类化合物极其活泼,改性方法很多,可以开发适用期长、毒性低、常温固化、中温使用、各项性能指标较好的改性胺固化剂产品,继而开发出专业配套产品,将成为发展的方向。

#### (5)叔胺固化剂

叔胺的氮原子上没有活泼氢,因此不能和环氧树脂起开环聚合反应;它可作环氧基之间聚合反应的催化剂,使环氧树脂固化,其反应机理反应式如下:



从上式可见叔胺是阴离子型聚合催化剂,并且一般也称作固化剂。

作为环氧树脂固化剂的叔胺,其碱性越强,反应活性也越大。因此像二甲基苯胺的芳香族叔胺就不能固化环氧树脂,而苄基二甲胺及三(二甲胺基甲基)苯酚之类的叔胺在脂肪链上,却可作为固化剂。此外叔胺还是脂肪多元胺、芳香族多元胺、聚酰胺及酸酐等固化剂的反应促进剂。促进效果与其分子结构中氮原子上的电子密度及分子链长度有关,氮原子上电子密度越大,分子链越短,促进效果就越好。

叔胺固化环氧树脂的用量通常是 5~10g,它虽然能在室温下固化环氧树脂,但若经加热固化其产物的性能会更好。叔胺由于固化时的放热量较大,而不单独用于浇注,常用于胶粘剂、涂料配方中。它对被粘、涂物表面有较好的浸润性,因此附着力。粘接强度很好。常用的品种有:

#### ①DMP-30

2,4,6,三(二甲胺基甲基)苯酚是 DMP-30 的学名。DMP-30 是 2,4,6,-三(二甲胺基甲基)苯酚的商品名(又称 K-54)。它是环氧树脂胶粘剂固化反应中重要的促进剂。DMP-30 为淡黄色液体,沸点为 250℃,相对密度为 0.98(20℃),水分 ≤0.5%,纯度 ≥97%。

DMP-30 单独作固化剂时的用量为 10g,以环氧当量 185~195g/mol 双酚 A 型环氧树脂为例,30g 的组成物在 25℃下仅有 40min 的适用期,组成物在 80℃反应 1h,固化后热变形温度为 90℃。

DMP-30 作为环氧树脂固化剂促进剂的用量为 0.1%~3%,常与聚酰胺配合使用,在环氧树脂聚硫橡胶体系中作常温固化剂,用量为 10~15g,作加热固化剂用量为 6g。

DMP-30 和 2-乙基己酸反应制成的叔胺可延长使用期。

#### ②苄基二甲胺

苄基二甲胺(简称 BDMA)又称 N,N-二甲基苄胺、二甲基替苄胺。其外观为淡黄色液体,分子量为 135,沸程 175~184℃。

苄基二甲胺是配制滴浸型无溶剂环氧树脂胶粘剂的固化剂。它与树脂配合时的用量约为 15g,这个体系的起始粘度很低,在 25℃时 500g 胶液的适用期约 75min 左右。固化条件为:室温 3h 后升温至 80℃ 0.5h 或 50℃ 1h 后升温至 80℃ 1h。苄基二甲胺又常

作为环氧-酸酐体系的固化促进剂,用量为环氧树脂的 0.5 ~ 1g。

### ③三乙醇胺

三乙醇胺又称 2,2',2''-三羟基乙胺(简称 TEOA)。其外观为无色至黄色液体,分子量 149,熔点为 21.2℃,沸点 355 ~ 360℃。

三乙醇胺是一种含有羟基的叔胺,催化型室温固化剂,其氮原子上有未成键电子对,因此具有亲核性。它进攻环氧基上的碳原子,形成一个负离子中心,使环氧树脂按阴离子反应进行固化,这和一般的叔胺并没有什么不同。但在三乙醇胺上的羟基可使环氧基上的 C—O 键极化,利于碳原子和叔胺形成离子对。这个正负离子对是链增长活化中心。环氧基不断插入正负离子对中,形成负离子中心的转移,从而使分子链增长和交联。最终的活性正负离子对可能被冻结在交联网络之中,而终止反应。也可能是叔胺端基消除,原子转移,形成双键而终止反应。

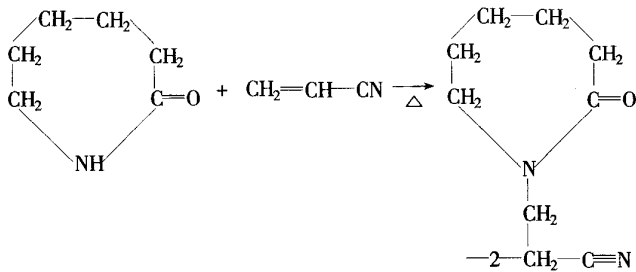
三乙醇胺在标准双酚 A 型环氧树脂中的用量为 10g,虽然在室温下 7d 也能将树脂固化,但较适宜的固化条件为:120 ~ 140℃ 4 ~ 6h。

### ④双环咪固化剂:

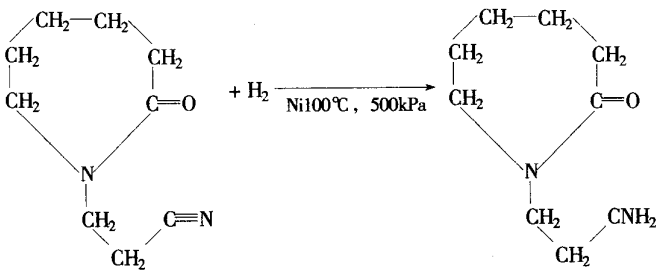
1,8,-二氮杂-双环[5.4.0]十一烯,简称 DBU。是一种性能优良的环氧树脂中温固化剂和固化促进剂。

双环咪固化剂的合成是以己内酰胺和丙烯腈为基本原料,在碱催化下,经腈乙基化反应生成 N-(2-腈乙基)己内酰胺后,在镍催化剂存在下,进行高压加氢,制成 N-(3-氨基丙基)己内酰胺,再进行脱水环化而得。反应式如下:

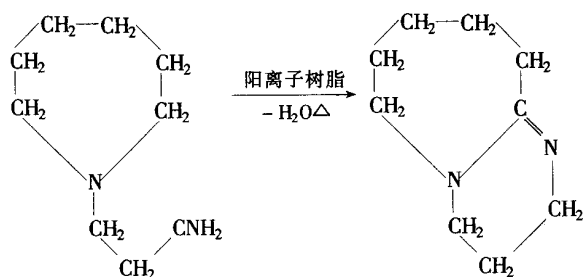
#### A. 腈丙基化:



#### B. 加氢



#### C. 脱水



双环咪固化剂外观为无色至淡黄色、透明、油状液体，基本无气味。能溶于水、醇、苯、丙酮、乙酸乙酯、四氯化碳、二甲基甲酰胺、二甲亚砷等多种溶剂；难溶于石油醚。常压下沸点 225℃。

双环咪固化剂的离子化常数为 1.5，其 4% 的水溶液  $\text{pH} = 10.8$ ，显示出极强的碱性，因此它具有极高的催化活性。它在室温至 40℃ 范围内几乎不和环氧树脂起反应，而温度升到 100℃ 时，15min 内就可使环氧树脂凝胶。

双环咪固化剂和 2-乙基己酸、酚类、线型酚醛树脂能很快地生成盐，这种盐类挥发分小，无氨的臭味，作为固化促进剂时，没有其他上述胺和盐的高温黄变现象。

双环咪固化剂的沸点高、挥发分小、是低毒化合物，其  $LD_{50}$  低（小白鼠口服）为 0.056g/kg，是乙二胺的 4 倍。

双环咪固化剂或其盐类用于环氧树脂固化时，生成无色透明的硬化树脂。可在室温下固化，也可加热进行。例如 20g 环氧当量 190 的环氧树脂，分别用 5、10、15g 此类固化剂反应，在 80℃ 时固化时间相应为 30、16、13min。

用双环咪固化剂固化的树脂比使用苕基二甲胺的热变形温度高 30 ~ 50℃。

#### (6) 咪唑类固化剂

咪唑是五环化合物，分子中含有两个氮原子，它是由乙二醛和氨合成的。工业生产主要是在 2,4 位上引入取代基的一组化合物，其中重要的有 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等。

咪唑类固化剂是近几年发展起来的一类固化剂。咪唑类化合物作为环氧树脂的新型固化剂和促进剂，具有独到之处：它不需要高温固化，因为它的固化机理和叔胺相似，是阴离子型催化聚合，但又没有叔胺那样的链转移需高温固化，所以中温固化就足够了。固化物的热变形温度高，其他性能与芳香族胺类固化剂比较大体相同。咪唑类固化剂的碱性比较弱，挥发度低无臭味，毒性也较脂肪族、芳香族胺类小得多；热稳定性好，通常它们在 250℃ 下几乎不分解。

固化双酚 A 型环氧树脂的温度在 80 ~ 120℃ 范围内。固化物有较好的机械强度, 较低的挥发性和毒性, 但不如芳香族胺类耐介质、湿热和老化破坏。为了改进这些缺陷, 又派生了一些改性咪唑固化剂。常用的品种有:

#### ①2-乙基-4-甲基咪唑:

2-乙基-4-甲基咪唑, 简称 EMI-24、2E4MI。广泛用于环氧树脂的固化剂或促进剂。2-乙基-4-甲基咪唑的特性如下: 虽然是淡黄色低熔点(45℃)的固体, 但加热熔化后, 可以冷却成一种过冷液体, 与环氧树脂混合很方便。对 100g 双酚 A 型环氧树脂的用量为 4 ~ 10g, 60℃ 下 6 ~ 8h 可固化。固化物的热变形温度为 80 ~ 130℃。耐热老化比用间苯二胺固化的环氧树脂好。对酸酐固化环氧树脂有促进作用。对双脒胺固化环氧树脂有协同加速效应, 可降低固化温度。但吸水率较高, 耐湿热老化性能较差。

2-乙基-4-甲基咪唑固化剂的耐热性能非常好, 特别是配合量非常少, 仅 1 ~ 2g 就能得到非常高的耐热性和高交联密度的固化剂; 在配方中加入 300g 石英等填料后, 固化物的热变形温度在 200℃ 以上。

2-乙基-4-甲基咪唑的过冷液态不是真正相平衡态, 这种状态一旦遭到破坏就会很快结晶固化。其实 2-乙基-4-甲基咪唑在储存和运输过程中, 受到激烈振动、摩擦或混入异物, 都会促使它生成晶核, 晶体很快便在结晶核上生成, 直至全部结晶。此时它与环氧树脂的混溶性就变得很差, 必须将其加热融化后再用。这样既费时又耗能很不经济。为了防止 2-乙基-4-甲基咪唑结晶化使其保持液态, 添加结晶抑制剂 4,4-亚甲基-双-(2-乙基-5-甲基)咪唑, 不但可推迟结晶化, 而且还保持原有的固化特性。另一种方法是 3 种咪唑(2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、丁基-2-甲基咪唑), 按一定的比例共混, 这种混合物即使冷却到 0℃, 也有 3 个月的液态化时间。

#### ②咪唑:

咪唑又称为 1,3-二氮杂环戊二烯、1,3-二氮唑、间二氮茂。相对分子质量 68.08, 白色或淡黄色结晶, 熔点 89 ~ 90℃, 沸点 257℃。咪唑易溶于乙醇、乙醚、氯仿、吡啶、水, 微溶于苯, 难溶于石油醚。呈弱碱性, 有毒, 对皮肤、粘膜有刺激性和腐蚀性, 空气中最高允许浓度 0.001%。

咪唑应贮存于通风、干燥、阴凉处, 远离火种、热源, 要防热、防潮、防晒。

咪唑用作环氧树脂的固化剂, 其参考用量为 4 ~ 8g。固化条件 70℃ 8h, 或 150℃ 4h 即可。

#### ③2-甲基咪唑:

2-甲基咪唑又称 2-甲基-1,3-氮杂茂, 简称 2-MI。相对分子质量为 82.09, 白色或淡黄色结晶, 熔点 142 ~ 143℃, 沸点 267℃, 有吸湿性。溶于水、乙醇, 难溶于苯。

有毒,对皮肤、粘膜有刺激性和腐蚀性,空气中最高允许浓度 0.001%。

2-甲基咪唑用作环氧树脂的中温固化剂,环氧树脂 100g 参考用量为 3~10g。固化条件:70℃固化 8h,或 150℃固化 4h,或 80℃固化 2h 加上 120℃固化 1h 再加上 150℃固化 2h。由于 2-甲基咪唑熔点高,使用时可先用溶剂(如一缩二乙二醇)溶解。固化物热变形温度高。

储存于阴凉、通风、干燥库房内,远离火种、热源,要防热、防潮、防晒。

#### ④2-乙基咪唑:

2-乙基咪唑简称 2-EI,相对分子质量 96。白色或淡黄色结晶粉末。熔点 61~69℃,它用作环氧树脂中温固化剂,100 克环氧树脂参考用量 2~5g。固化条件 70~85℃ 3h。

#### ⑤163 固化剂:

163 固化剂是 2-甲基咪唑与环氧丙烷异辛基醚的反应物,深棕色液体,低毒。用作 100 克环氧树脂固化剂的参考用量 15g。固化条件 100℃固化 8h。

#### ⑥704 固化剂:

704 固化剂是 2-甲基咪唑与环氧丙烷丁基醚的加成物。外观为棕红色粘稠液体,低毒。

它用作环氧树脂(100g)的固化剂用量,约 10g。固化条件 70℃固化 6h,或 80℃固化 4h 或 120℃ 1h。固化产物性能与 2-乙基-4-甲基咪唑固化的产物相近。

#### ⑦705 固化剂:

705 固化剂是 2-甲基咪唑与环氧丙基异辛基醚的加成物。外观为棕红色粘稠液体,低毒。

705 固化剂在 100g 环氧树脂用量约 15g。固化条件 70℃固化 6h,或 80℃固化 4h 或 120℃ 1h。固化产物性能与 2-乙基-4-甲基咪唑固化的产物相近。

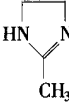
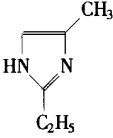
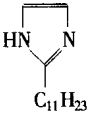
#### ⑧708 固化剂:

708 固化剂是间苯二胺、二氨基二苯甲烷和咪唑的熔融化合物,外观为棕黑色粘稠液体。

用作 100g 环氧树脂的固化剂,参考用量 15g。固化条件 100℃固化 8h。

有代表性的咪唑化合物的结构与性质如表 6-6-30 所示。

表 6-6-30 有代表性咪唑化合物的结构与性质

名称	简称	化学结构	熔点/ ℃	沸点/ ℃	外观	凝胶时 间/h	适用 期/h
2-甲基咪唑	2MZ		137 ~ 145	177 ~ 178 (40 托)	淡黄色 粉末	0.28 (0.81)	3.5
2-乙基-4-甲基咪唑	2E4MZ		—	160 ~ 166 (20 托)	淡黄色 液体或 固体	0.70 (1.92)	9
2-十一烷基咪唑	C <sub>11</sub> Z		70 ~ 74	217 (6 托)	白色 粉末	1.66 (4.41)	120

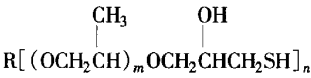
(7)多硫酸固化剂

硫醇基在三级胺存在下,能迅速与环氧树脂中的环氧基发生加成反应。添加多胺类可降低它的反应温度:在-15℃下也能进行固化反应。利用它的这些反应特性,可将分子内具有两个或两个以上硫醇基的一系列化合物作为环氧树脂的快速固化剂,或低温固化的固化剂。

硫醇基与环氧基之所以能这样迅速发生反应,是因为在碱性催化剂的参与下,生成

的硫醇盐离子与环氧基反应,而该硫醇盐的相对亲核置换反应速度,比苯酚、羧基、胺类等要大得多。室温下,多硫醇固化剂在几小时内能使环氧树脂基本固化完全。

多硫醇的制造方法:过量的低分子二硫醇与环氧化合物加成是一种。第二种方法是多环氧化合物(环氧树脂)与硫化氢反应。第三是硫化乳酸或硫基二醇酸与多元醇的酯化等。实验室的合成方法可以是:将低分子聚醚与环氧氯丙烷,在路易斯酸催化剂存在下进行缩合得一中问体(含氯聚醚);然后再与硫化氢钠合成,中间体的氯与多硫氢化钠发生亲核取代反应,得到几乎无色透明的粘稠液体——多硫醇固化剂。此固化剂的结构式如下:



多硫醇固化剂的特点是能快速固化环氧树脂,同时由于它是一种柔性长链固化剂,还能对环氧树脂进行增韧改性。但只有在叔胺存在下才能发挥其特点,常用的促进剂DMP-30。市售的多硫醇固化剂商品均加入了促进剂,所配置的“环氧胶粘剂”多为日常家用或修理用。有较好的粘接强度。我国尚无正式产品,但有些单位在实验室已有合成样品。

(8)聚酰胺固化剂

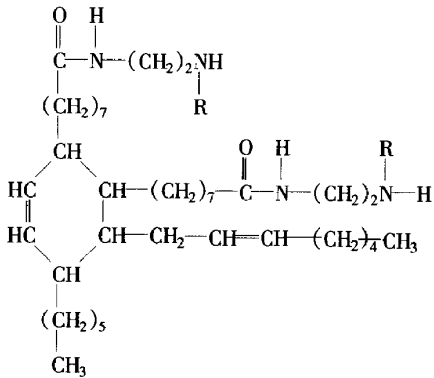
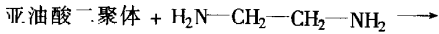
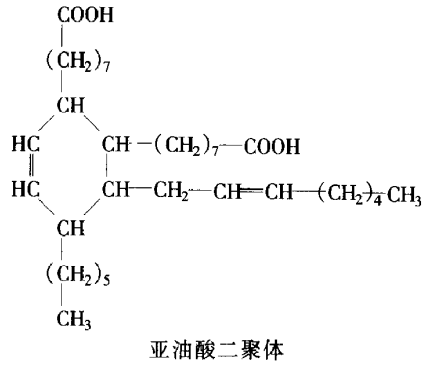
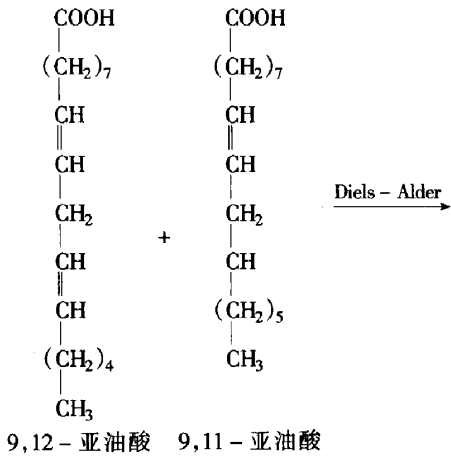
在环氧树脂胶粘剂中,低分子聚酰胺是应用很广的一种固化剂。我国聚酰胺大都是由植物油的二聚体或三聚体或不饱和脂肪酸,与多元胺进行缩合反应而制得的。

聚酰胺由于结构中含有较长的脂肪酸碳链和氨基,可使固化产物具有高的弹性、粘接力和耐水性;配料比例比较宽;它的施工性能较好,甚至能在潮湿的金属、混凝土表面施工。基本上无挥发物,毒性小。但它的缺陷是耐热性比较低,热变形温度只有 50 ~ 60℃,耐汽油、烃类溶剂性能差。

为了满足不同的使用要求,现已研制开发出新的聚酰胺系列品种,如低粘度型、水(自乳化)型、快固化型、高粘接性型、低毒性型等。某些特殊品种,可赋予固化产物高的剥离强度。例如一种聚酰胺固化剂,可使环氧胶粘剂剥离强度 > 100N/cm,是普通脂肪族胺类的 5 倍。

聚酰胺固化剂的制备:作为环氧树脂固化剂用的聚酰胺制备主要原料为:不饱和脂肪酸与多元脂肪胺,其中以亚油酸、桐油酸、妥尔油酸为主,多元胺大都采用乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺等。以亚油酸为例,制备聚酰胺的两种主要反应:亚油酸的二聚化反应;二聚体和多元胺的缩合反应。反应式如下:





式中 R 为 H 或亚油酸二聚体。

聚酰胺固化剂特点是聚酰胺的实际结构非常复杂,除了二聚油酸外,还有三聚油酸和单油酸结构。这些长碳链结构对环氧树脂,可起到增韧作用,因此聚酰胺环氧固化剂具有很好的韧性和高冲击强度;它与环氧树脂相溶性好、不挥发、适用期长、固化物尺寸稳定性好、收缩率低( $<0.03\%$ )、电性能优良;耐水性较好等。聚酰胺中能起固化反应的有伯、仲氨基和酰氨基,它们与环氧基的反应活性是不同的,再加上氨基接有庞大的环体,所以在室温下它虽然和环氧树脂能发生固化反应,但反应速度慢且不完全;如果提高固化温度,反应加速进行,120℃固化 0.5h 后,就相当于室温固化 7d。

为了促进聚酰胺和环氧树脂的室温固化反应,可添加 3% - 5% 的苯酚,1% ~ 3% 的 DMP - 30。聚酰胺的用量,对环氧树脂胶粘剂固化产物的机械性能和耐热性能有一定影响。增加聚酰胺的用量,会使固化产物的韧性和耐冲击性能提高,但却导致刚性、耐热性能及耐介质性能下降。为了改善其耐热性能,可以加入芳香族胺类进行复配。聚酰胺固化剂与环氧树脂组成的胶粘剂,最大的应用领域是在土木工程中,其次是做室温固化的防腐耐水工程。胶粘剂中常用的品种有:

#### ①200# 低分子聚酰胺:

200# 低分子聚酰胺是以亚油酸二聚体与三乙烯四胺反应而制得。外观为棕黄色粘稠液体树脂,相对分子质量 1000 ~ 1500。胺值 215 左右,粘度(40℃)20 ~ 80mPa·s,可以在室温固化环氧树脂,对金属、玻璃、陶瓷及木材等均有良好的粘接力。

200# 低分子聚酰胺用作环氧树脂的韧性固化剂,参考用量 40 ~ 100g,固化条件室温 7d,或 65℃ 3h。

#### ②203# 分子聚酰胺:

203# 分子聚酰胺是以亚油酸二聚体与二乙烯三胺反应而生成的。外观为棕黄色粘稠液体,胺值 200 左右,粘度(40℃)2000 ~ 10000mPa·s,无毒。用作环氧树脂的韧性固化剂,参考用量 50 ~ 150g,固化条件室温固化 2 ~ 5d,或 40℃ 固化 6 ~ 8h,或 60℃ 4h,或 100℃ 2h,或 120℃0.5 ~ 1h。

#### ③300# 低分子聚酰胺:

300# 低分子聚酰胺是以亚油酸二聚体与三乙烯四胺反应而生成的。外观为棕红色粘稠液体,相对分子质量 700 ~ 800,粘度(40℃)6000 ~ 20000mPa·s,胺值 305 左右,无毒。用作环氧树脂的韧性固化剂,参考用量 10 ~ 100g,固化条件室温固化 2 ~ 5d,或 65℃ 固化 3h。

#### ④650# 低分子聚酰胺:

650# 低分子聚酰胺又称 H - 4 环氧固化剂,是以桐油酸二聚体与二乙烯三胺反应而生成的。外观为棕黄色粘稠液体,胺值 220 左右,相对分子质量 600 ~ 1100,粘度(40℃)15 ~ 50mPa·s,无毒。用作环氧树脂的韧性固化剂,参考用量 80 ~ 100g,固化条件室温固化 2 ~ 5d,或 65℃ 固化 4h。

#### ⑤651# 低分子聚酰胺:

651# 低分子聚酰胺是以桐油酸二聚体与二乙烯三胺反应而生成的。外观为浅黄色粘稠液体,胺值 400 左右,粘度(40℃)2000~7000mPa·s,无毒。用作环氧树脂的韧性固化剂,参考用量 45~65g。固化条件室温固化 2~3d,或 65℃4h。

⑥600# 低分子聚酰胺:

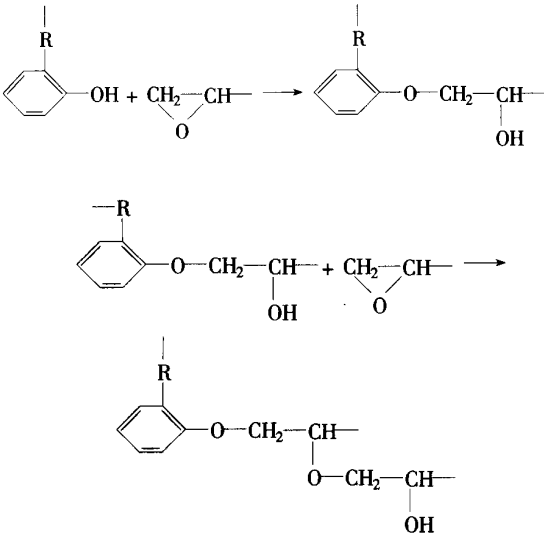
600# 低分子聚酰胺是己内酰胺与二乙烯三胺反应而生成的。外观为棕黄色粘稠液体,胺值 650 左右。粘度(40℃)100~300mPa·s,无毒。用作环氧树脂的韧性固化剂,参考用量 20~30g,固化条件室温固化 1~2d,或 65℃固化 3h。

(9)高聚物固化剂

一些高聚物因为带有:氨基、酚羟基、羧酸基等活性基团的高分子预聚体,被广泛用作环氧树脂的固化剂。例如聚氨酯、酚醛树脂、氨基树脂、端羧基聚酯,它们在使环氧树脂固化的同时又较多地赋予本身的性能。主要品种有:

①酚醛树脂:

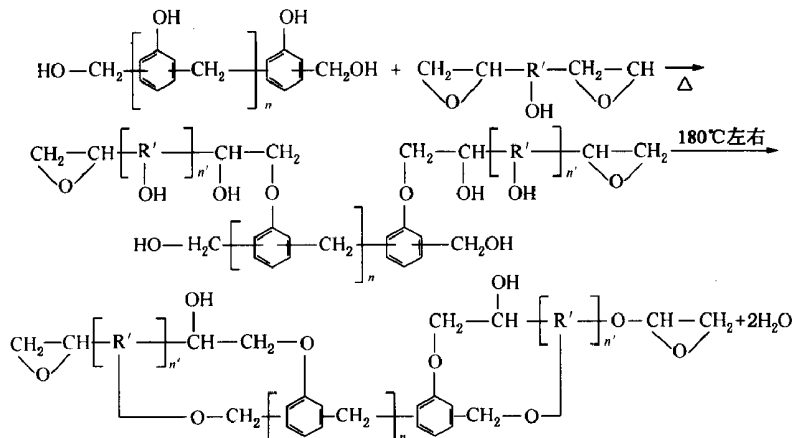
线型酚醛树脂可作环氧树脂的固化剂。它的特点是:原料易得价格低廉,和环氧树脂反应所得的固化产物具有较高的耐热性能、耐水性能、耐介质及机械性能均好。因此在胶粘剂等行业中获得广泛的应用。环氧树脂和酚醛树脂的固化反应主要是环氧基和酚羟基的交联。反应式如下:



环氧树脂与酚醛树脂混合,不添加固化促进剂时,在常温下有数月的适用期,于 150℃下加热数小时才固化。若添加 1%~2%(质量)苄基二甲胺时,于 150℃40min 就固化。若添加 DMP-30、DBO,反应进行得更快;室温下的适用期也大大的缩短了,若要延长,需要在 5℃以下保存。

有时为了获得涂层坚韧、耐酸碱、耐化学品性能优良的固化产物,常采用中、高分子量的环氧树脂为粘料,这时环氧树脂的羟基成了主要活性基团。为了使这些羟基能起交联反应,必须选用以带有羟甲基为主的酚醛树脂。这种称为 Resol 型酚醛树脂,溶解于醇类、酮类溶剂中。

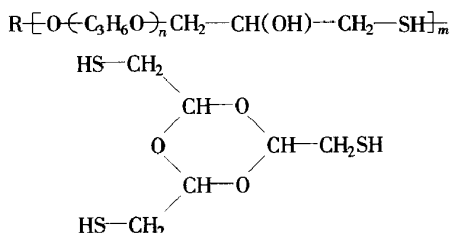
环氧树脂和 Resol 型酚醛树脂固化反应示意式如下：



丁醇醚化二酚基丙烷甲醛树脂与高分子量环氧树脂并用时,可制得机械强度高、耐介质性能好的胶粘剂,这种单组分胶粘剂有较好的贮存稳定性。脲醛树脂、三聚氰胺树脂,也可以作环氧树脂的固化剂,但目前已较少使用。

## ②聚硫橡胶

液态聚硫橡胶是一种低分子量的粘稠液体,相对分子质量一般为 1000 ~ 4000。聚硫橡胶自身硫化后,具有很好的弹性和粘附性,耐介质性能优良,并且耐油,是一种通用密封材料。它以多种产品提供使用,有代表性的结构如下所示：

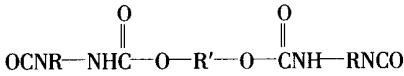


聚硫橡胶常作为增加可挠性的固化剂使用。它在常温下为液体与环氧树脂相溶。当它们混合后,聚硫橡胶末端的硫醇基(—SH)和环氧基发生化学反应,从而参加到固化后的环氧树脂结构中,赋予环氧树脂固化物较好的柔韧性能。在室温下和环氧树脂能固化,但固化速度慢。单独使用时固化不完全。因此常与三乙烯四胺(TETA)、DMP-30 等叔胺并用。其固化反应机理与醇类相似。

聚硫橡胶对环氧树脂的用量为 50 ~ 200g。以聚硫橡胶改性的胺为固化剂,则剥离强度、冲击强度、弯曲强度、老化性能、耐介质性能等都显著提高。例如把聚硫橡胶(环氧树脂量的 1/3)加到环氧树脂中,在 120℃固化,其室温下剪切强度为 26MPa。

## ③聚氨酯：

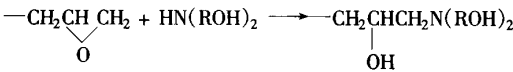
聚氨酯的结构式如下：



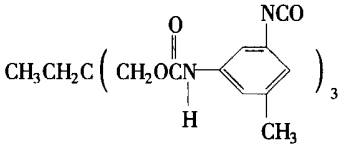
聚氨酯中的氨基与环氧树脂中的环氧基发生开环反应;异氰酸酯基与环氧树脂中的羟基或开环反应生成的羟基发生反应,而使环氧树脂固化。由于把聚氨酯中的醚键引进到环氧树脂交联的网络中,所以固化物的柔韧性能较好,此外固化物还具有低的透湿性和吸水性。

多胺及多氨基酰胺固化剂在 10℃ 以下的温度下固化反应非常缓慢,尤其是在冬季环境温度下施工,固化速度不易提高,固化产物性能很难满足要求。因此在冬季低温期采用性能好的改性环氧树脂,用在低温也能进行固化反应的多异氰酸酯做固化剂。

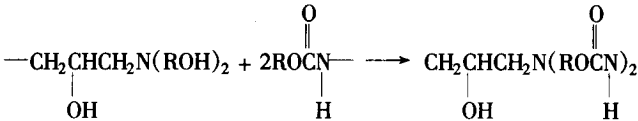
高分子量环氧树脂中的羟基虽然也可以直接用反应性强的多异氰酸酯(C-MDI)固化,但现在主要是将环氧树脂改性(做成以环氧树脂为基础的多元醇),再用异氰酸酯(TDI 加成物)固化。改性的方法是把二烷醇胺加到环氧树脂上,从而使环氧基变成羟基。反应式如下:



这里所说的二烷醇胺常用二乙醇胺或二异丙醇胺,二乙醇胺的反应性能好一些。固化剂用甲苯二异氰酸酯三羟甲基丙烷的加成物溶液。结构式如下:



基本反应式如下:



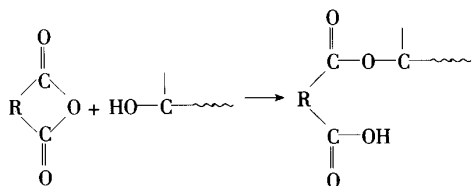
使用的改性剂二烷醇胺中的氨基对该反应有促进作用。在 -20℃ 低温下也能进行固化反应。这种固化体系主要用于涂料和一般胶粘剂,其粘接性能好,涂膜强韧,耐介质性能优良。

掩蔽异氰酸酯用苯酚、醇、己内酰胺等和异氰酸基反应,把异氰酸基掩蔽起来。经这样处理过的异氰酸酯称为掩蔽异氰酸酯。

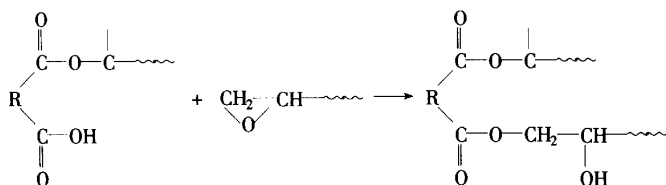
#### (10) 酸酐类固化剂

酸酐类固化剂是环氧树脂的又一重要固化剂,它仅次于胺类及氨基酰胺类。它们的固化反应速度缓慢,放热量小,收缩率低;固化产物的耐热性能高、机械强度好、电性能优良,尤其在电绝缘方面的用量很大。

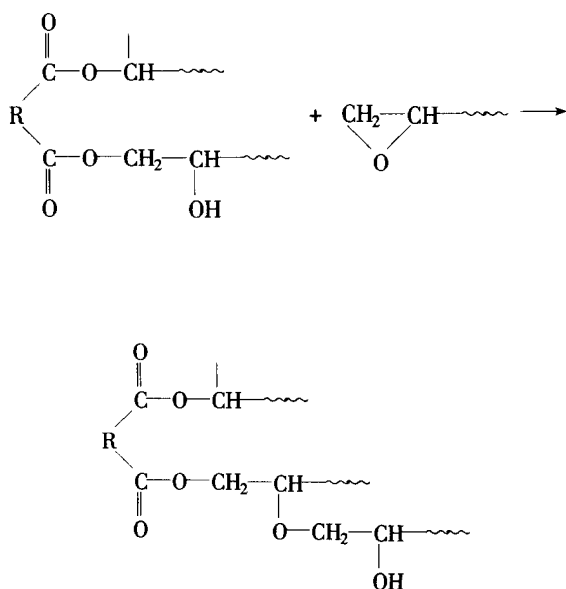
酸酐和环氧树脂的反应机理与其有无促进剂存在而有所区别。无促进剂存在时,首先由环氧树脂的羟基与酸酐反应生成含酯链的羧酸。反应式如下:



羧酸和环氧树脂的环氧基进行开环加成反应生成仲羟基。反应式如下:

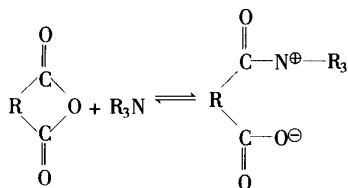


仲羟基再和另一个环氧基反应,反应式如下:

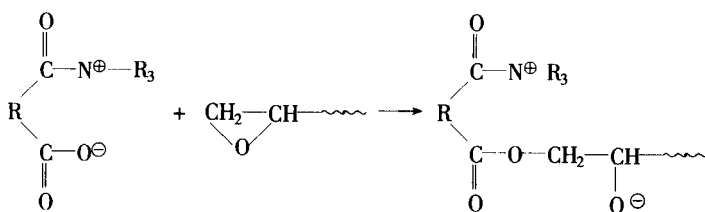


从以上反应机理可以看出,环氧树脂中羟基的浓度支配着酸酐与环氧树脂的固化速度。羟基浓度低反应速度慢,反之羟基浓度高反应速度就快。

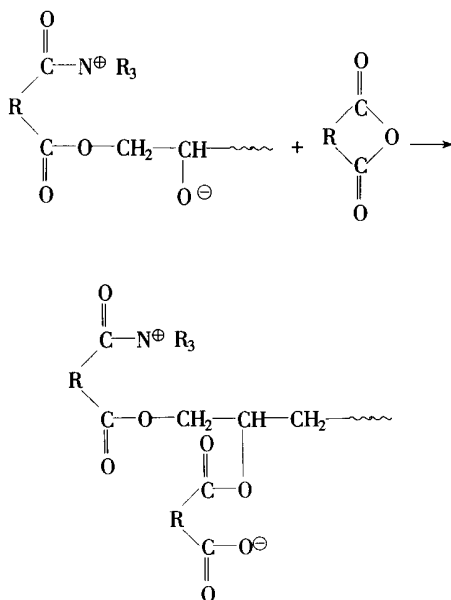
有促进剂存在时:如路易斯碱(叔胺)作促进剂时反应机理为首先叔胺和酸酐生成羧酸盐阴离子。反应式如下:



羧酸盐阴离子和环氧基反应生成氧阴离子,反应式如下:



氧阴离子再与另一个酸酐进行反应,再生成羧酸盐阴离子,反应式如下:



从上述机理可以看出有促进剂存在时,酸酐和环氧树脂的固化速度不受体系中的羟基浓度支配;有促进剂的存在,酸酐对低分子液态环氧树脂的固化非常有效,在 120~150℃就能完成固化。固体环氧树脂的羟基含量高,如果使用促进剂要注意适用期明显缩短的问题。

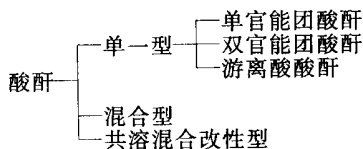
酸酐作为环氧树脂固化剂的用量为实际计算值。计算公式如下:

$$\begin{aligned}\text{酸酐用量( phr )} &= \text{酸酐当量} / \text{环氧当量} \times 100 \times K \\ &= (\text{酸酐相对分子量} \times 100) / (\text{酸酐官能团数} \times \text{环氧当量}) \times K \\ &= \text{酸酐相对分子量} / \text{酸酐官能团数} \times \text{环氧值} \times K\end{aligned}$$

无促进剂存在时,  $K$  值为 0.8 ~ 0.9

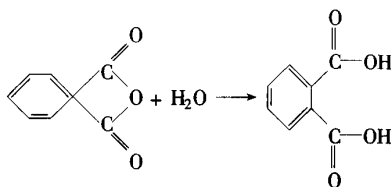
有促进剂存在时,  $K$  值为 1.0

酸酐类固化剂可以分成以下几类:



如果按化学结构分类, 又可分类为脂肪族酸酐、脂环族酸酐、芳香族酸酐、卤素酸酐。

酸酐作为环氧树脂的固化剂, 有以下特征: 酸酐类固化剂与环氧树脂的配比量, 比胺类固化剂的量大, 粘度相对低, 利于添加填料, 降低成本。其次是反应速度较胺类要慢一些, 若添加三级胺类催化剂可加快反应。再是固化产物热变形温度高, 电性能、机械性能优良。但因酸酐易吸收空气中的水分生成游离酸, 而影响固化物的性能, 所以必须密封保存。吸水的反应式如下:



酸酐固化剂的主要品种:

①邻苯二甲酸酐:

邻苯二甲酸酐(简称 PA), 它是使用最早的环氧树脂固化剂, 属于芳香族酸酐。邻苯二甲酸酐的相对分子质量 148, 熔点 128℃。它的特点是固化时放热量小, 耐介质性能好。

邻苯二甲酸酐的固化条件为 150℃ 下固化 6h。固化物的电性能好, 价格低廉; 但混合时需要加热, 有升华现象。

②顺丁烯二酸酐:

顺丁烯二酸酐(简称 MA), 为白色晶体, 熔点 53℃, 沸点 202℃。顺丁烯二酸酐的固化条件为 160℃ 固化 4h, 或 200℃ 2h。

因为它的熔点低, 只要先将环氧树脂预热到 60℃, 在搅拌中将其加入即可熔融, 并且在 25℃ 下能有 2 ~ 3d 的适用期。又因其升华现象比邻苯二甲酸酐还要严重, 现已很少单独使用。但它是作为混合酸酐和通过狄斯 - 阿尔德( Diels - alder )反应制备各种改

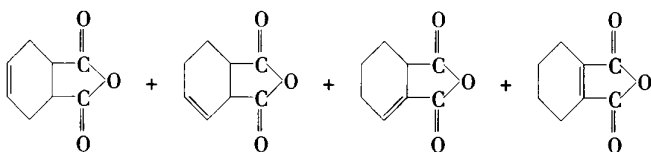


性酸酐的主要原料值得重视。

### ③四氢邻苯二甲酸酐：

四氢邻苯二甲酸酐(简称 THPA),是由丁二烯和顺丁烯二酸酐按狄斯 - 阿尔德反应制得的。四氢邻苯二甲酸酐没有升华现象,对人体的刺激性很小。适用期也较前两种酸酐长。

但四氢邻苯二甲酸酐的熔点还是在  $100^{\circ}\text{C}$  以上,给胶粘剂配制带来不便,因此有改性的必要。四氢邻苯二甲酸酐在硫酸、五氧化二磷等强酸存在下,加热到  $194 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $5 \sim 7\text{h}$  后,它的六元环上的双键会发生由 4 位转至 3 位、2 位、1 位的变化,生成 4 种如下结构的同分异构体混合物,结构式如下：



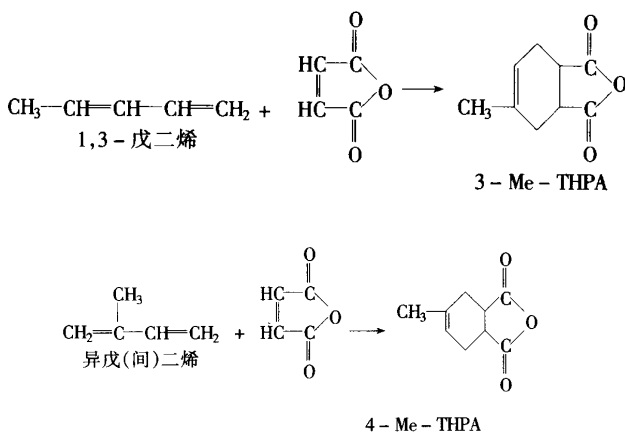
4 位异构体最容易转位成 2 位体,随着反应时间的延长再转位成 3 位和 1 位异构体。这两种异构体混合物在室温下为液体,容易和环氧树脂混溶,对使用带来了方便。

### ④甲基四氢邻苯二甲酸酐：

在酸酐固化剂中,现在使用较多的是脂环族液体酸酐。3(或 4)-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐,就是其中的一种,还有甲基六氢邻苯二甲酸酐等液体酸酐。因为它们室温下是低粘度液体,使用方便,所以应用范围很广。

3(或 4)-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐简称甲基四氢邻苯二甲酸酐(Me-THPA),它是淡黄色液体,能溶于苯、甲苯、丙酮、四氯化碳、氯仿醋酸乙酯等。

甲基四氢邻苯二甲酸酐是由 1,3-戊二烯和异戊(间)二烯,分别与顺丁烯二酸酐反应制得的混合物。反应式如下：

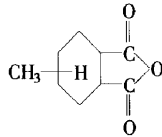


由于分子结构中有甲基存在,与羧酸碳原子较近的有一定的空间位阻,甲基同时又提供电子基团,因而有诱导效应存在,这两种作用使羧基碳原子亲电性下降,降低了酸酐的活性,使甲基四氢邻苯二甲酸酐和环氧树脂的混合物比由顺丁烯二酸酐、四氢邻苯二甲酸酐组成的环氧树脂混合物在室温下有更长的适用期。

甲基四氢邻苯二甲酸酐的挥发性小,毒性低,又是低粘度液体,和环氧树脂在室温下就能混溶,为制备胶粘剂创造了便利条件。为了加快甲基四氢邻苯二甲酸酐和环氧树脂的固化反应速度,常在配方中添加叔胺。

⑤甲基六氢邻苯二甲酸酐:

将甲基四氢邻苯二甲酸酐在高压下氢化就能得到甲基六氢邻苯二甲酸酐(简称 Me-HH-PA)。其分子式为:



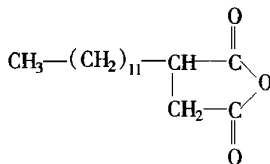
甲基六氢邻苯二甲酸酐是 3-甲基和 4-甲基六氢邻苯二甲酸酐的混合物。

甲基六氢邻苯二甲酸酐除了具有液态酸酐的粘度低、易于环氧树脂混溶、适用期长、固化放热量小、电绝缘性能好的共性外,其最大的优点是固化产物色泽浅、耐老化性好,在紫外线照射和长期受热状态下色泽变化很小,这与它是高纯度的脂环型结构有关,尤其它和脂环族环氧树脂配合,这种耐老化性能更为特出。因此甲基六氢邻苯二甲酸酐绝大多数应用于大型户外电气绝缘制品的浇注件和发光二极管的制造。

⑥正十二烷基丁二酸酐:

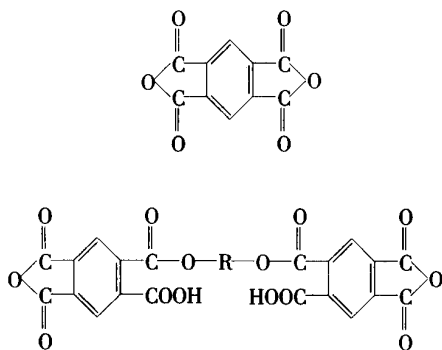
正十二烷基丁二酸酐(简称 DDSA),结构式如下:

正十二烷基丁二酸酐的相对分子质量 266,在室温下是淡黄色液体。由于它具有长的脂肪链,能使环氧树脂固化物具有很好的韧性。但由于耐热和耐介质性能差,所以它只能与其他酸酐混合是用。



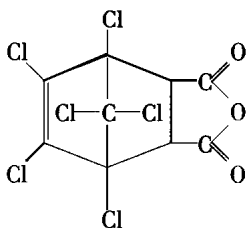
## ⑦均苯四甲酸二酐及其改性体:

均苯四甲酸二酐(简称 PMDA)结构式为:白色粉末,相对分子质量 128,熔点 286℃。它具有 2 个酸酐结构反应活性很高,使固化产物热变形温度高、高温稳定性性能好。但因熔点太高,和环氧树脂混溶颇费周折,为了降低均苯四甲酸二酐的熔点,对其改性,改性后的结构式如下:



## ⑧六氯内次甲基邻苯二甲酸酐:

六氯内次甲基邻苯二甲酸酐(氯桥酸酐 X CA),又称克鲁瑞狄克酸酐。结构式如下:它是六氯环戊二烯与顺丁烯二酸酐的反应加成物。相对分子质量 370,熔点 239℃ 的黄白色结晶体。



六氯内次甲基邻苯二甲酸酐的结构中,含氯原子,这类含氯、溴等卤素原子的酸酐,它们的固化产物具有阻燃性,六氯内次甲基邻苯二甲酸酐也不例外。他和低熔点的酸酐混合使用,其熔点可降低。

由于近年来溴化环氧树脂的普及,除了特殊需要,此类酸酐已很少使用。

## ⑨桐油酸酐:

液体桐油酸酐(308),是利用我国特产桐油改性的顺丁烯二酸酐。双酚 A 型环氧树脂每 100g 需要用固化剂桐油酸酐的量是 200g。固化条件为 100~120℃ 4h。固化物的柔韧性好,但热变形温度低,可在 60℃ 以下使用。

## ⑩70 酸酐

70 酸酐是由丁二烯与顺丁烯二酸酐合成的。毒性低、挥发性小。用量为计算值的 80%。固化条件是 150℃ 4h,或 180℃ 2h。固化物热变形温度 100℃。

## ⑪647 酸酐:

647 酸酐是由双环戊二烯与顺丁烯二酸酐的内式(endo)、外式(exo)加成物以及部

分未反应的顺丁烯二酸酐组成的低熔点混合酸酐。熔点低于  $40^{\circ}\text{C}$ 。酸酐当量为 137 ~ 147。实际用量为计算值的 80% ~ 90%。固化条件为  $150 \sim 169^{\circ}\text{C}$  4h。固化物热变形温度为  $150^{\circ}\text{C}$  左右。

#### ⑫聚壬二酸酐。

聚壬二酸酐是一种高分子量的脂肪族酸酐。相对分子质量约 2000 ~ 5000。分子链的两端是羟基,分子链节以酸酐相连。它是白色粉状物,熔点约  $60^{\circ}\text{C}$ 。易吸水降解,须密闭贮存。 $60^{\circ}\text{C}$  时熔融粘度为  $800 \sim 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。每 100g 双酚 A 环氧树脂固化剂用量为 70g。用三级胺促进在  $150^{\circ}\text{C}$  固化 4h,固化物的延伸率可达 100%,并有较好的热稳定性。如在  $150^{\circ}\text{C}$  热老化 8 周后,失重低于 1%。它还可以与其他酸酐混用,以改进固化物的柔性。

#### ⑬二苯酮四酸二酐:

二苯酮四酸二酐是高熔点的白色固体,熔点是  $236^{\circ}\text{C}$ 。酸酐当量为 161。每 100g 双酚 A 型环氧树脂(环氧值为 0.52),酸酐固化剂用量为 60 ~ 75。使用时先将二苯酮四酸二酐分散在环氧树脂中,然后在三滚磨上混炼,可得到酸酐分散得很均匀的混合体系。

用二苯酮四酸二酐(它属于芳香族多元酸酐)做固化剂,配制的环氧树脂胶粘剂,其耐高温性能好。此环氧树脂胶粘剂固化后,固化产物在  $260^{\circ}\text{C}$  老化 1000h,其高温强度仍有 85% 的保持率。

#### ⑭均苯四酸二酐:

均苯四酸二酐为白色晶体。熔点  $286^{\circ}\text{C}$ 。酸酐当量 109。100g 双酚 A 型环氧树脂(环氧值 0.52),固化剂酸酐的用量为 45 ~ 55g。它研磨后以粉状形式悬浮于环氧树脂之中。

它的分子是一个很紧密的分子,苯环上对称的分布两个酸酐。固化后的环氧树脂产物交联密度高,热变形温度大于  $200^{\circ}\text{C}$ ,属于芳香族多元酸酐,可用作耐高温胶粘剂的固化剂。

#### ⑮二苯醚四酸二酐:

二苯醚四酸二酐为白色晶体。熔点为  $221 \sim 223^{\circ}\text{C}$ 。酸酐当量 155,100g 双酚 A 型环氧树脂(环氧值 0.52)酸酐用量 60 ~ 75g。它的固体粉末可均匀分散在环氧树脂中,随着升温加热而溶解在环氧树脂中。

二苯醚有两个官能基,可以产生高的交联密度,分子结构中又有柔性的醚键,因此可以作为耐高温环氧树脂胶粘剂的主体固化剂,或与六氢苯二甲酸酐、MNA 酸酐混用,改善耐高温性能和湿热老化稳定性。

### (11) 潜伏型固化剂

一般胶粘剂是双组分配制,在使用时有如下不方便之处:现场操作难以避免计量差错;由于混合有时不均匀,性能测试出现波动;操作过程中随时间的增长胶粘剂胶液粘度增大;又由于它们的适用期有限,得多次配料。而潜伏型固化剂可使上述问题得到相当程度的解决。

在胶粘剂中潜伏型固化剂,是指能与主树脂粘料混合在一起,在常温常压下可长时

间放置,一旦需要就可按外加能量迅速起固化反应,如热、光、湿气或压力的作用,引发解潜立刻进行固化反应的固化剂。有些潜伏型固化剂虽然解潜的方法相同但反映机理仍是多种多样的。

①潜伏型固化剂的分类:

潜伏型固化剂可以根据自身的特性,也就是按打开的解潜方法的分类,如图 6-6-29 所示:

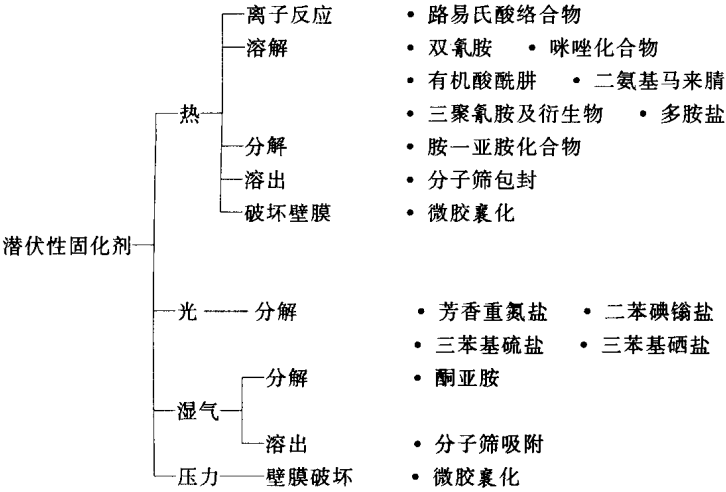


图 6-6-29 潜伏型固化剂分类示意图

潜伏型固化剂可分为阳离子固化型(已介绍)、溶解固化型。热分解固化型、光固化型、潮湿固化型、分子筛固化型、微胶囊固化型等。

②潜伏分散型固化剂:

某些室温为固体的固化剂,在胶粘剂配制中,它不溶于环氧树脂,在加热至熔点附近时,开始溶解并迅速进行固化反应。这类固化剂是以微粒分散于环氧树脂中,作为分散加热固化型的潜伏型固化剂而起作用的。此类有代表性的品种可以举出  $\text{BF}_3$  的络合物、咪唑衍生物、双氰胺及其衍生物、聚酰胺类、有机酞肼类、二氨基马来腈及其衍生物、三聚氰胺及其衍生物等。此类固化剂的温度较高,适当加入促进剂,可降低固化温度,也使适用期缩短一些。

③潜伏热分解型固化剂:

这些固化剂在室温下很稳定,如加热就被分解为叔胺和异氰酸酯,然后与环氧树脂起固化反应。羧酸酯、甲肼以及由环氧化合物合成的胺基亚胺都属于这类固化剂。此类产品有固体的也有液体的,在  $150^\circ\text{C}$  30~60min 和  $185^\circ\text{C}$  20~30min 可以固化,可作单独的固化剂也可作酸酐和双氰胺的促进剂使用。

④光分解型固化剂:

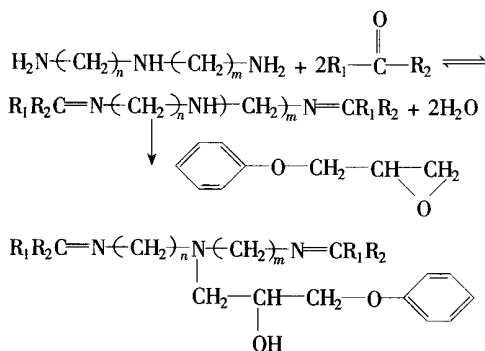
此类固化剂配合于环氧树脂中如原封不动一样稳定,经紫外光或可见光照射既可分解,产生出作为固化剂的一系列化合物:有芳香族重氮盐、二苯基碘鎓盐、三苯基硫鎓

盐和三苯基硒啉盐为代表的化合物。

芳香族重氮盐用紫外线照射时分解释放出路易斯酸,起固化作用,最大吸收波长的变化取决于偶氮残基的结构。二苯基碘𬝓盐用紫外线照射时也分解释放出路易斯酸,最大吸收波长视碘𬝓盐阳离子种类不同而变化。因为固化速度对阴离子依存性很大。三苯基硫𬝓盐和三苯基硒𬝓盐与二苯基碘𬝓盐一样,按同样的机理释放出路易斯酸。

#### ⑤潜伏潮湿固化型固化剂:

如前所述的酮亚胺化合物可作为潮湿固化剂。酮亚胺化合物是由脂肪族多胺 (DETA、TETA、PDA 或 *m*-XDA 等) 和酮 (如 MEK、MIBK 等) 合成, 而且酮亚胺中残存的多胺必须用单环氧化物进行封锁。反应式如下:



混合有酮亚胺的环氧树脂配合物,如果涂成薄膜,吸收空气中的水分,按上述反应式逆向进行,再生成多胺,在常温下固化,而且固化速度不太快,适用期也不像其他潜伏性固化剂那样长,一般有 8h 左右,若加入水分或用脂肪族多胺作促进剂,则固化速度就可加快,固化物的性质与原料多胺化合物基本相同。因为固化时要吸收水分,所以不适合厚膜固化物。

#### ⑥分子筛吸附型固化剂:

潜伏型固化剂可以吸附在多孔的分子筛上。此分子筛为  $1 \sim 3\mu\text{m}$  大小的立体结晶的金属铝硅酸盐粒子,具有优良的化学稳定性:除强酸外不受侵蚀;此粒子直径为  $4 \sim 10\text{\AA}$  左右,有连通小孔约 1 亿个。这些微孔吸附脂肪族多胺的分子筛,可起到潮湿固化剂的作用。配合此固化剂的环氧树脂胶粘剂具有一年的适用期,在涂敷 200 以下薄膜时,于  $30^\circ\text{C}$  经过 4h 即可固化。

⑦微胶囊型固化剂:

把环氧树脂的室温固化剂(如多元胺或改性胺)采用微细的油滴膜(或其他材料)进行包裹,可形成微胶囊固化剂。此固化剂平时可以与环氧树脂混合在一起保存,制成“单组分”胶粘剂。因为固化剂外面有一层薄膜与树脂隔离,贮存期间也不会发生固化反应。使用时,只需通过加热或研磨使外表的胶囊破裂释放出胺类固化剂,即可与树脂接触混合而发生固化反应。

利用烷基酚使胺“固化”或降低流动性然后进行包裹。当显碱性的多元胺与一种或几种显酸性的烷基酚(烷基部分含7~10碳原子,如己基酚、壬基酚、辛基酚)或多元酚

(如间苯二酚)结合而使多元胺流动性降低易被固定,也有利形成微胶囊后的保存。在多元胺中加入的烷基酚占总质量的 55% ~ 65% 为最佳。一般加入烷基酚的量越多,形成微胶囊越容易。适合做多元胺微胶囊壁材的物质有海藻酸钠或者海藻酸钠与聚乙烯醇、聚氧乙烯、聚丙烯酸等合成高聚物以及与明胶的混合物。一种制备多元胺微胶囊的工艺为:用挤压-凝固浴法把多元胺与酚混合的囊心用含有 5% 的海藻酸钠、3% 的完全水解的聚乙烯醇、0.5% ~ 1% 的明胶水溶液包裹,再滴入氯化钙的凝固浴中即可形成。这是现在常用的制造方法。

又如把二乙基三胺与等质量壬基酚形成的混合物囊心用含 3% 海藻酸钠、2% 聚乙烯醇、1% 明胶和少量表面活性剂、防腐剂组成的水溶液,用同轴双锐孔包覆后,挤压到氯化钙水溶液中得到圆球状微胶囊。在空气中干燥后可得到细小固体颗粒。检验结果:微胶囊中囊心占 50%,而且 30% 以上是多元胺。贮存期间多元胺基本没有损失,所制成的“单”组分环氧树脂胶粘剂不发生固化反应。

还有一些其他方法,如用 5% 的葵二酰氯的三氯乙烯溶液或 5% 的葵二酰氯的二甲苯溶液,从喷管中滴下 10% 的 TETA 水溶液形成油滴的表面被聚酰氯包覆即为胶囊,保留在二甲苯和三氯乙烯的溶液中。

目前微胶囊的“单”组分胶粘剂,其造价太高,且微胶囊物质加入还影响其粘接强度,而限制其广泛使用。

#### ⑧ 主要几种潜伏型固化剂:

A. 双氰双胺潜伏型固化剂及其固化促进剂 双氰双胺是白色结晶,其相对分子质量为 84,熔点为 207 ~ 209℃,毒性小。为使其与环氧树脂更好的混合,可加入 2% ~ 4% 的气相  $\text{SiO}_2$ ,在三滚磨中混炼,有助于双氰双胺均匀分散,并具有触变性。每 100g 双酚 A 型环氧树脂(环氧值 0.5)双氰双胺的用量为 6 ~ 12g。

由于其分子中共轭双键和氰基的作用,使烷基取代胍的碱性大大降低,使它和环氧树脂的混合物在常温下很稳定,适用期可达 6 个月或更长。当温度在 170 ~ 180℃ 时,则很快起固化反应,故称之为潜伏型固化剂,而且是最常用的。

B. 固化产物热变形温度在 100 ~ 150℃,并且具有粘接强度高、韧性好的特点。但由于它至少要 150℃ 才能固化环氧树脂,并且 170℃ 以上固化反应才能比较完全,因此要加入固化促进剂,使其固化温度在 120℃ 就可进行。常用促进剂有:

C. 双氰双胺的固化促进剂——脲的衍生物  $N$ -对氯代苯基  $N'$ ,  $N''$ -二甲基脲(商品名 Monuron)是对双氰双胺的固化促进效果特别显著的一种脲的衍生物。反应温度可降至 120℃,但适用期也缩短了 3 ~ 6 周。此外  $N$ -苯基- $N'$ ,  $N''$ -二甲基脲也是双氰双胺的固化促进剂。

D. 双氰双胺的固化促进剂——咪唑衍生物 咪唑化合物对双氰双胺固化有协同加速效应。如 100g 双酚 A 型环氧树脂,双氰双胺为 8g,加入促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑 1g,再加入 3g 气相  $\text{SiO}_2$ ,这种胶粘剂在 120℃ 用固化 1h 剪切强度可达 24MPa。用 2-乙基-4-甲基咪唑作为固化促进剂其缺点是胶粘剂的贮存期短。

F. 双氰双胺的固化促进剂——四甲基胍 在 100g 双酚 A 环氧树脂和双氰双胺混

合物中,加入 0.1 ~ 0.5g 四甲基胍,在 110℃ 1h 就可基本完全固化。但贮存期只有 6d。

G. 三氟化硼的胺类络合物 三氟化硼胺类络合物在室温下与环氧树脂混合很稳定,不能使环氧树脂固化;但在高温下,络合物自动分解,很快固化环氧树脂,所以是一类潜伏型固化剂。三氟化硼胺类络合物的稳定性取决于其胺类碱性强弱。三氟化硼的脂肪胺络合物很稳定,活性较低,与环氧树脂混合后有较长的适用期。三氟化硼的芳香胺络合物稳当性较差,活性较大。所有三氟化硼胺类络合物都是固体。与双酚 A 环氧树脂配合,三氟化硼胺类络合物的用量为其 1% ~ 5%。100℃ 以下搞活速度很慢,而温度升到 120℃ 以上,固化速度很快,固化过程是放热反应,因此大量使用时必须注意。固化物虽然热变形温度较高,延伸率为 1% ~ 3%,但耐碱、耐湿性能差,耐冲击强度低,因此在一般胶粘剂配方中不常用。

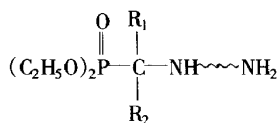
## (12) 其他特种类型固化剂

为满足不同应用领域的各种性能上的特殊需要,合成新的功能性环氧树脂粘合剂的固化剂,受到国内外业内人士的关注和重视。

功能性固化剂现已成为人们开发研究的热点。

### ① 阻燃性固化剂:

含卤素的酸酐是一种阻燃固化剂,磷胺化合物也是一类重要的阻燃固化剂,如含磷的芳香胺和脂肪胺固化剂,固化环氧树脂时有良好的阻燃性能,其中含磷芳香胺,在树脂中还有提高相容性及显著降低固化温度的特点。磷胺固化剂的分子结构通式如下:



其主要品种有:二乙烯三氨基异丙基亚磷酸二乙酯、三乙烯四胺基异丙基亚磷酸二乙酯、四乙烯五氨基异丙基亚磷酸二乙酯、4-[(4'-氨基)苯甲基]苯胺基异丙基亚磷酸二乙酯、4-[(4'-氨基)苯甲基]苯胺基仲丁基亚磷酸二乙酯等。

含磷的反应型胺类固化剂,从其分子结构可看出,它不仅保留了胺类固化剂的特性,同时又将磷通过稳定的“P—C—N”键键合到环氧树脂固化物的交联网络中,这就更有利于固化物的阻燃性及水解稳定性。

### ② 耐热性固化剂:

为了改善环氧树脂的耐热(耐高温)性能,人们把注意力集中到环氧-酰亚胺树脂上,认为这种树脂作为高温胶粘剂的固化剂最有希望。采用芳香族二胺与 4-羟基邻苯二甲酸酐反应,合成了双羟基邻苯二甲酰亚胺,再与环氧树脂反应,便得到环氧酰亚胺树脂;从而将胺酰亚胺的耐热结构引入到环氧树脂的结构中,提高了环氧树脂的耐热性。热失重分析结果表明:耐热温度可达 540℃;粘接强度随温度的变化结果说明:在室温下粘接强度良好,可达 32MPa,在 175℃ 下,仍保留 15MPa。

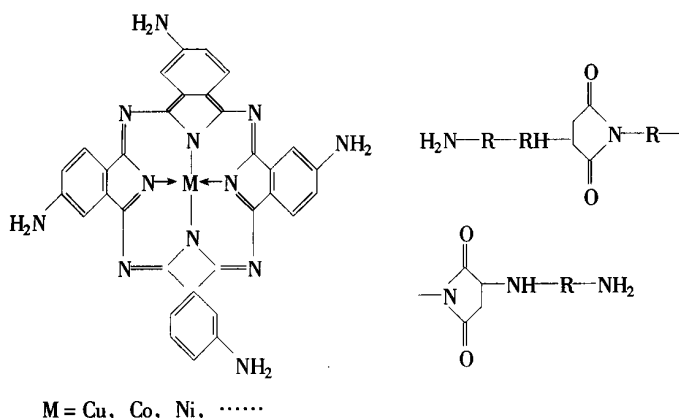
又如采用芳香族二胺与 1,2,4-苯三酸酐反应,合成双羟基邻苯二甲酰亚胺,再与双酚 A 环氧(GY-250)反应,也可得到环氧酰亚胺树脂。通过上述反应,先形成大分子



固化剂,继续反应,就使环氧固化剂中生成酰亚胺基团,从而提高了环氧树脂的耐热性能。环氧固化物经 DSC 测定的玻璃化转变温度( $T_g$ )可达  $118^{\circ}\text{C}$ ,热失重分析表明体系在  $370\sim 380^{\circ}\text{C}$  仍很稳定。

我国西安还生产了一种 SP 树脂,它也是一种耐高温的环氧树脂固化剂,经  $180^{\circ}\text{C}$  固化 2h 后,可以在  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$  下短期使用。该树脂固化剂因其含磷,还有阻燃性能。

酞箐有很好的耐热性能,因此 4,4',4'',4'''-酞箐四胺及其 Cu、Co、Ni 等金属的加成物可作为环氧树脂的耐热固化剂。此类固化剂的结构式如下:



这一类化合物能很容易溶于 DMF 等溶剂中,因此与树脂能很好的混合。固化时要加入少量  $\text{BF}_3$  为促进剂。先在  $180^{\circ}\text{C}$  下固化 4h,再于  $250^{\circ}\text{C}$  固化 1h。所得固化物的  $T_g$  为  $186^{\circ}\text{C}$ ,热分解温度:在空气中是  $375^{\circ}\text{C}$ ,在氮气中  $370^{\circ}\text{C}$ 。可制得耐热性能优良的复合材料。

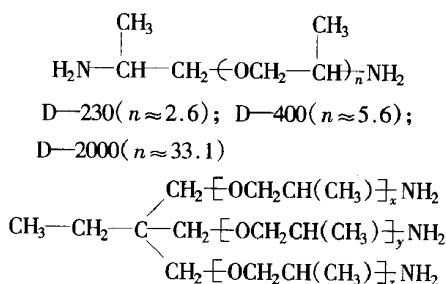
### ③柔韧性固化剂:

链烯基琥珀是液体酸酐的一种,它是由  $\alpha$ -链烯烃与顺酐通过双烯合成反应获得,之所以能引起人们的极大兴趣,是它的结构中具有较长的线型烯基侧链。由此固化剂与环氧树脂形成的体系中,均匀分布着大量柔性链状“嵌段物”,此物加大了分子内的塑性,降低了环氧树脂的脆性。当受到冷热温度冲击作用时,链段有较大的“自由空间”可以移动,电性能等则不受影响。

在胺的碳链上引入氧,能增加其柔韧性。3,9-双(3-丙胺基)-2,4,8,10-四氧螺环(5,5)十一烷(ATU)及其改性物就具有这样的结构。这类固化剂的毒性、对皮肤刺激性小。使用寿命比脂肪族多胺长。在室温下可固化,固化速度较快,固化产物收缩率小、透明,强韧性、可挠性、耐冲击性好,粘接性能优良。

向直链脂肪族二胺中引入醚键后形成的固化剂,如二乙醇双丙基胺。比起脂肪族二胺来,它可使固化物的柔韧性及耐冲击性略有改善。

现又开发出一种二胺和三胺固化剂。实际它们是聚丙醇的两个末端连有氨基的物质。其结构式如下:



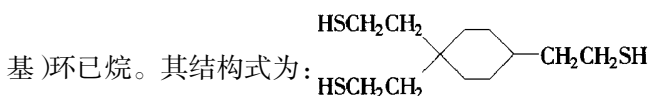
此类聚醚类胺具有不易着色、粘度低等特点。在室温下可进行固化反应,但速度慢,要用促进剂。固化物在低温下也具有柔韧性,耐冲击性好,而且耐磨。

此外还有聚羟基乙烯的二胺等。

#### ④低温型固化剂:

目前低温型固化剂普遍使用脂肪族多胺类固化剂,其毒性较大,对人体皮肤刺激性强烈,在空气中能吸收  $\text{CO}_2$  生成胺盐,与环氧树脂反应体系放热量大、适用期短、固化物柔性差。为了满足各领域要求,必须对多元胺进行改性。一般使用的方法为:多元胺羟基化、酮亚胺化、氰乙基化、和多元胺与丙烯酸酯类的加成等。我国学者对己二胺进行了改性研究,即己二胺经与环氧树脂进行羟烷基化及与丙烯腈进行氰乙基化反应,制备出了 TG301 室温固化剂,从而达到了低熔点、低毒性、低脆性的综合效果。乙二胺、二乙烯三胺经氰乙基化和羟烷基化改性后,得到了液态固化剂,而且保持了室温固化剂的优点,使用方便,受用户欢迎。

某些巯基化合物在叔胺存在下,也能作为环氧树脂的低温固化剂。例如三( 硫烷基 )环己烷。其结构式为:



在合理的配方下,即使在  $-20^\circ\text{C}$  也能固化,金属剪切强度可达 18MPa。

#### ⑤B 阶段状态固化剂:

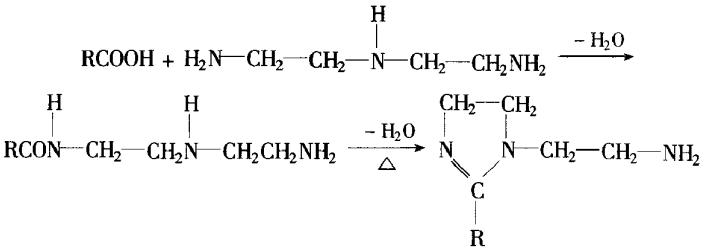
环氧树脂作为复合材料的粘接胶其重要性在不断增加,现在开发出了一种能使胶粘剂在室温下贮存的固化剂 2,5-二甲基-2,5-己二胺(DMHDA)。它的 2,5 位上有两个甲基,由于空间效应,当它加入双酚 A 环氧树脂中时,室温下只有一级胺参加固化反应,使环氧树脂初步固化(B 阶段状态)长期稳定,一旦加热就会克服上述的空间效应,在  $150^\circ\text{C}$  下固化 1h,就能固化完全。

DMHDA 以外的能制得 B 阶段状态度固化剂也在探索之中。芋烯二胺(MDA)的连接氨基的碳上也连有甲基,由于甲基的空间效应,也可以固化得到稳定的 B 阶段状态胶粘剂。它的固化物的  $T_g$  比 DMHDA 高,可望用作复合材料。

同样具有空间效应当胺类固化剂还有 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶。贮存稳定性好,毒性低。

⑥自乳化型固化剂:

在含水量较大的物体,例如新老混凝土上,亲油性的环氧树脂胶粘剂难以展开和浸润,而能溶于水的固化剂又会影响环氧树脂的充分交联固化。为了克服上述这些缺点,要既能乳化环氧树脂又能作为固化剂使用的物质,是咪唑啉(简称 ISEEC)。咪唑啉的合成方法一般为:有机羧酸和胺先进行酰胺化反应,再经环化脱水反应当二步法工艺。反应式如下:



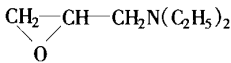
它的粘度(35℃)可以控制在 0.03 ~ 0.05Pa·s,是一种粘度低又能和环氧树脂混溶的固化剂。

ISEEC 与环氧树脂有良好的相容性,同时还具有一定的表面活性,所以在于环氧树脂混合后形成的组成物也相应地具有一定的亲水性。ISEEC 的加入明显地提高了环氧树脂在水面上的展开能力,从而有利于环氧树脂在潮湿表面的展开浸润,为良好粘接提供了条件,而且不影响固化效果。避免了由于固化剂溶于水使界面上环氧树脂发白,固化不完全的缺点。

用 ISEEC 可不加任何稀释剂,环氧树脂就能达到可用程度,转移、涂抹都很方便,节省了不必要的开支。ISEEC 的自乳化作用,给施工应用带来的另一方便是在施工中的器皿和工具可用水清洗,而其他固化剂与环氧树脂混合,清洗时需用有机溶剂清洗。

⑦多功能型固化剂:

如 N,N-二乙氨环氧丙烷,结构式如下:



多功能表现在这以下方面:

- A. 固化剂功能——因它含有叔胺基团,可以催化环氧树脂开环起到固化作用。
- B. 稀释剂功能——它是自身带有环氧基的小分子化合物,在体系中起到了活性稀释剂的作用。

C. 增韧剂功能——它的环氧基开环生成柔顺的聚醚链,又可作为环氧树脂的增韧剂。

总之,此固化剂克服了传统固化剂如胺类、酸酐、酰胺等等给固化后的环氧树脂性能所造成的局限性;可解决环氧树脂在室温下粘度大、施工操作不方便等问题。它在体系中对环氧树脂可以同时起到固化、稀释和增韧的作用,因而是一种多功能型固化剂。

又如:偏苯三酸酐是一种固态酸酐,它与环氧树脂的固化物具有优良的耐热性、机械性能、耐介质性能,同时也能显著改善环氧固化物的脆性。但它熔点高,使用中工艺不够理想,因此发展了一系列改性品,其中有与各种酸酐的低共融混合物、偏苯三酸酐乙醇酯、偏苯二酸酐丙三醇酯等。目前已成为有发展前途的固化剂品种。

## 2. 环氧树脂胶粘剂的固化促进剂

在环氧树脂胶粘剂的配制中,常常加入固化促进剂。促进剂的加入,可以加快固化反应、降低固化温度、缩短固化时间。促进剂的加入,对固化反应起到催化作用,大多数参加固化反应,改变固化机制,从而降低了固化内应力,改善了固化后胶层的韧性。强度、耐热、耐水等综合性能。

一些胺类、咪唑类、三氟化硼类固化剂同时也是某种固化体系中的固化促进剂。其加量较少。固化促进剂有如下几类:

### (1) 胺类固化促进剂

#### ① DMP-30:

DMP-30 是目前环氧树脂胶粘剂中常用的固化促进剂。对高温固化体系有明显的促进作用,用量以 2%~6% 为宜,并且可以使粘接强度提高约 8%。对室温固化的环氧、聚酰胺胶粘剂体系的促进作用亦很明显。

DMP-30 的三(2-乙基己酸)盐与环氧树脂配成的胶粘剂,在室温下处于稳定状态,适用期很长,但是在 100℃ 左右时,则迅速分解生成叔胺,产生催化效果,这种催化剂被称为潜伏性固化促进剂。

#### ② 叔胺类固化促进剂:

叔胺类固化促进剂有三乙胺,三乙醇胺、苄基二甲胺(BD-MA)、二环咪(DBU)、DMP-10、吡啶。主要用于酸酐类固化剂的促进剂。

#### ③ 季铵盐类固化促进剂:

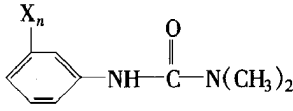
季铵盐例如苄基三乙基氯化铵,当温度 < 80℃ 时,按阳离子催化机理进行固化反应;而在 120℃ 以上季铵盐分解成叔胺和卤代烷,按阴离子机理催化固化反应。季铵盐固化促进剂在温度约为 80℃ 时,比叔胺固化促进剂体系储存期长,在室温下体系的储存期比叔胺促进剂体系长 6~8 倍。

④脂肪胺类固化促进剂:

脂肪胺类固化促进剂仅对低分子聚酰胺固化剂有促进剂作用。

(2)取代脲固化促进剂

取代脲是优良的固化促进剂,其结构式为:



具体品种有  $N$ -对氯苯基- $N'$ , $N''$ -二甲基脲(氯脲)、 $N$ -(3,4-二氯苯基)- $N'$ , $N''$ -二甲基脲  $N$ -(3-苯基)- $N'$ , $N''$ -二甲基脲  $N$ -(4-苯基)- $N'$ , $N''$ -二甲基脲、2-甲基咪唑脲等。还有硫脲也是一种有效的固化促进剂。

取代脲固化促进剂可使双氰胺、己二酸二酰肼等固化剂对环氧树脂的固化温度降低 40~50℃,并且使室温储存期为 1~3 个月。

(3)咪唑及其盐类固化促进剂

2-乙基-4-甲基咪唑具有良好的固化促进剂作用,可以大幅度降低双氰胺、有机酰肼、酸酐、二氨基二苯砜(DDS)的固化温度,缺点是储存期短只有几天时间,耐水性和耐热性能较差。

将咪唑与  $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}_2$  等无机盐在一定浓度的甲醇溶液中进行反应,经过滤、洗涤、干燥即得到相应的咪唑盐络合物,生成了潜伏性固化促进剂,延长了储存期,但耐水性仍较差。由于咪唑衍生物都是高熔点的固体粉末,因为它们有庞大取代基而钝化,潜伏性有改进,固化物也有良好的耐热性和耐水性。

(4)金属有机酸盐固化促进剂

金属羧酸盐如环烷酸锌、辛酸锌等对环氧树脂与酸酐的固化反应能起催化作用,因为金属羧酸盐中的金属离子在反应前期有空轨道,能与环氧基形成配位络合物进行催化聚合反应。后期因为放热金属羧酸盐分解为羧酸根阴离子进行催化反应,所以有两种不同的催化机制,使固化物中即有酯键又有醚键结构。除锌之外,锰、钴、钙、铅等金属羧酸盐也可用作固化促进剂。

又发现过渡金属元素的乙酰丙酮络合物,是酸酐、双氰胺、有机酰肼与环氧树脂体

系非常有效的潜伏性固化促进剂。其结构通式为:

$$\text{(CH}_3\text{---C(=O)---CH}_2\text{---C(=O)---CH}_3\text{)}_n$$

金属乙酰丙酮络合物的加入,有效地降低了固化温度,缩短了固化时间,并且不影响储存期,能提高粘接强度。耐热性、耐水性。

研究表明,铬的乙酸丙酮金属络合物,是环氧树脂与酸酐体系最有效的固化促进剂;锌和铜的乙酸丙酮络合物,是环氧树脂与双氰胺、有机酰肼最有效的固化促进剂;锰的乙酰丙酮络合物,是环氧树脂与胺类固化体系的高活性固化促进剂。金属乙酸丙酮络合物,是很有发展前途的固化促进剂。

### (5) 膦类化合物固化促进剂

四元膦化物是环氧树脂与酸酐体系的又一非常好的固化促进剂。其中三苯基膦和三环六膦等可以用作环氧树脂与双氰胺、环氧树脂与三聚氰胺的固化促进剂,可使固化温度降低 50℃左右,固化物还具有良好的阻燃性能和耐热性能。

膦类化合物固化促进剂还有三氟化硼三乙基膦、三氟化硼三异丙基膦、三甲基膦、三苯基膦及其衍生物、环三脚和膦胺化合物等。

### (6) 三氟化硼胺络合物固化促进剂

三氟化硼胺络合物属亲电型固化促进剂。主要用作环氧树脂与胺类固化体系的固化促进剂。也可促进环氧树脂与酸酐的固化反应,对环氧基与羧基酸化反应有利,缺点是适用期较短。

### (7) 复合纳米 $\text{TiO}_2$ 固化促进剂

复合纳米  $\text{TiO}_2$  表面主要带有碱性,可用作环氧树脂与酸酐体系的固化促进剂,与叔胺促进剂相似,按阴离子机理固化反应,可以使环氧树脂与苯酐的固化温度降低约 50℃。

### (8) 酚类固化促进剂

酚类固化促进剂主要有苯酚、间苯二酚、间甲酚、双酚 A 等,用作胺类固化剂的促进剂。

## 三、配方设计要点和配胶工艺

### (一) 配方设计要点

环氧胶粘剂种类繁多,工艺配方较为复杂。如果自行配制,就得进行配方设计,即该用哪些组分?应加入多少量?

目前配方设计尚无系统资料,仅能根据环氧树脂组分的不同特性,综合考虑各种因素,来进行配方设计。其要点为:

了解被粘材料的性能、组成和形状;了解被粘材料的使用环境和工作条件;了解所配制胶粘剂各组分的性能、作用等;了解胶粘剂的工艺性能及成本等。

### (二) 胶粘剂配制工艺

当环氧树脂胶粘剂的配方确定后,一般可按配方将各组分按顺序放入容器内搅拌均匀后涂胶使用。但具体说来,环氧树脂胶粘剂的配方确定后,既可配制成双组分的,也可配制成单组分的。所谓双组分胶粘剂是以环氧树脂和改性剂等作为一种组分,而固化剂、促进剂为另一组分。两组分分别贮存,使用前再按确定的比例混合。单组分胶粘剂是将固化剂预先加入到环氧树脂和其它各组分中充分混合,构成一混合体,可以直接使用,使用前不需再调配。

单组分和双组分环氧树脂胶粘剂的配制工序如下:

原材料和器具准备→按配方准确称量→混合搅拌均匀→质量检验。

#### (1) 原料及器具准备

常用的环氧树脂的粘度都比较大(E-51除外)。

E-44和E-42环氧树脂在室温低于15℃时很粘稠,不宜于从容器中取出与其它组分相混合,可通过加热降低粘度,增加流动性。若在水浴上加热,温度控制在50~60℃即可。应特别注意不要使水蒸气凝结在环氧树脂里。

对于小量配制,如果用烧杯盛装,可盖上表玻璃,直接放入烘箱内,保持一定时间。也可将烧杯放在带有石棉网的电炉上加热,切勿局部过热,一定要搅拌。

对于固体环氧树脂,可以用加热法熔化,也可以溶剂法溶解,或将其研细过筛之后,再与其它组分混合。

配制环氧树脂胶粘剂用的无机固体填料,应在添加前于110~120℃烘干2h,以除去水分及所吸附的气体。有的填料须在600~900℃高温下进行活化。填料的干燥最好是现用现烘,也可预干后,置入密闭的容器内贮存,但放置时间不宜太久。

对于固体状态的固化剂,最好是变成液体形式加入。为了能与环氧树脂混合均匀,其方法是使用前加热熔化或溶剂溶解,也可制成过冷液体,如间苯二胺。若是以固态形式加入树脂内,则需研细过筛(一般为75 $\mu$ m),以利分散均匀。

配制环氧树脂胶粘剂用的容器可以是金属或搪瓷的,为了减少环氧树脂与器壁的粘连,便于清理和反复使用,最好器壁是镀铬抛光或涂硅树脂漆。

如果配胶量较小,最好使用聚烯烃塑料或橡皮制的容器,残余的环氧树脂胶粘剂即使固化了,也易弯曲剥离脱落。也可用小烧杯配制环氧树脂胶粘剂,用后及时清洗干净。

配制剂量较大,可用不锈钢或镀铬钢做成的搅拌器。至于用量较小的手工混合,可用玻璃棒、竹棒或铜棒搅拌。

应当注意,配胶用的容器、搅拌器或其它辅助工具,都要求洁净干燥,无油污或脏物。取用甲、乙二组分的工具不可串用,否则未用的二组分可能局部混合固化,会影响胶粘剂的性能。

### (2)准确称量

各组分的称量必须准确无误,不可马虎大意,尤其是低分子胺类固化剂用量要求非常严格,如不加以控制,加多加少都会带来不良后果。

每次使用前都要对天平进行零点校正,以确保称量准确。

### (3)混合均匀

配制环氧树脂胶粘剂时,将各组分混合均匀相当重要,否则就难以确保性能的一致性,也有可能造成粘接的失败。配制双组分胶粘剂或单组分胶粘剂,最好是将各液体组分和固体组分先各自分别混合均匀后,再将其二者放在一起最后混合均匀。

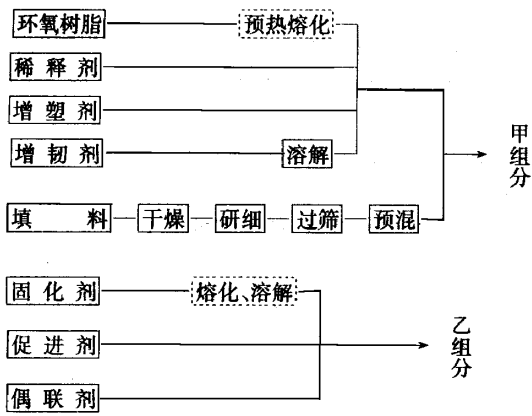
若是一次配成可固化的环氧树脂胶粘剂或单组分胶粘剂,应将树脂与填料混合均匀后,再添加固化剂混合。

若能将填料加热到50~60℃左右进行热混,有利于环氧树脂与填料的浸润,效果较好。

搅拌应上下左右依次反复进行,不能留有死角,直至均匀一致为止。

配好的环氧树脂胶粘剂应进行质量检查,尤其是从外观上看不应有混合不均的迹象,也不允许有沉淀、分层、疙瘩、杂质的存在。

现将双组分环氧树脂胶粘剂的配制工艺示于下图。



(注:虚线框表示可有可无)

#### 四、环氧树脂胶粘剂的性能

环氧树脂胶粘剂是以环氧树脂为基本成分配制而成的。环氧树脂大分子的末端有环氧基,链中间有羟基和醚键,并在固化过程中还会继续产生羟基和醚键。其本身的结构决定环氧树脂胶粘剂具有以下 8 个方面的特点。

##### (一) 粘接强度高

一般环氧树脂结构中含有羟基(—OH)、醚键(—O—)等极性基团,使它对多种材料具有高的粘接性。由于这些极性基团的存在,因此能使相邻界面产生电磁力,在固化过程中,可随固化剂的一化学作用进一步生成羟基和醚键。环氧树脂进而固化后不仅内聚力很大,而且也产生很强的粘附力,所以环氧树脂胶粘剂对许多材料如金属、塑料、玻璃等都具有很高的粘接强度,被人们称之为“万能胶”。

##### (二) 收缩率低

环氧树脂的分子排布紧密,固化时几乎不放出低分子物,线胀率受温度的影响也小,因此粘接件尺寸稳定性好。如果填料选用适当,可使收缩率降至 0.1% ~ 1% 左右。单纯环氧树脂固化后的收缩率为 2% ~ 3%。

##### (三) 耐化学药品性好

由于环氧树脂分子中含有醚键、稳定的苯环,决定了环氧树脂胶粘剂具有对大气、潮湿、细菌具有很强的抵抗力,而且能耐溶剂、耐油、耐酸、耐碱、耐水等。故而该胶可在许多较为苛刻的环境中应用。

##### (四) 工艺性能好

环氧树脂胶粘剂按其选用固化剂的种类分别可在常温、中温和高温下固化。通常



情况下只需一定压力即可。大部分环氧树脂胶粘剂不含溶剂,操作方便。一般说来,环氧树脂胶粘剂的施工粘度、固化速度、适用期限均可通过配方调节,甚为方便。

#### (五)耐热性高、吸水性小

通常情况下,双酚 A 型环氧树脂的使用温度约为  $-60 \sim 175^{\circ}\text{C}$ ,短时可达  $200^{\circ}\text{C}$ 。若使用耐高、低温的环氧树脂,则使用温度可更高或更低一些,而且其吸水性小。

#### (六)适应性强

改变环氧树脂胶粘剂的组成(固化剂、增韧剂、填充剂等)可以获得一系列性能不同的胶粘剂配方,以适应不同的应用要求。若再应用许多改性剂,还可制成各种性能不同的胶粘剂。

#### (七)毒性低

环氧树脂胶粘剂固化物无毒、无味,对人体无害。

#### (八)电绝缘性良好

环氧树脂固化后具有良好的电绝缘性能,其介电强度约为  $35 \sim 50\text{kV/mm}$ ,体积电阻率约为  $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$  介电常数为  $3 \sim 4$  ( $50\text{Hz}$ ),耐电弧性约为  $100 \sim 140\text{s}$ 。

### 五、应用范围

环氧树脂胶粘剂在塑料工业中可用于玻璃钢、有机玻璃、聚碳酸酯、聚氯乙烯、ABS 树脂、聚苯乙烯和某些泡沫塑料的粘接,也可用于上述材料与金属的粘接等。

### 六、环氧树脂胶粘剂的改性

未经改性的环氧树脂胶粘剂虽有较大的粘接强度,但因脆性大、耐热性差、韧性不好而限制了它的应用。若在环氧树脂中加入一些高分子化合物和填充剂进行改性,成为聚合物复合体系,可制得强度高、韧性好、耐热性好的环氧树脂胶粘剂。

用于改性环氧树脂胶粘剂的高分子化合物种类很多,其中主要是酚醛树脂、液体聚硫橡胶、丁腈橡胶、聚酰胺、聚砒、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚氯乙烯、过氯乙烯、苯乙烯等。下面仅介绍几个与塑料粘接有关的胶粘剂。

#### (一)酚醛树脂对环氧树脂胶粘剂的改性

利用酚醛树脂的粘接性和耐热性,对环氧树脂进行改进。在环氧树脂中加入耐热性高、可与环氧树脂生成高交联度的高分子化合物酚醛树脂,可使环氧树脂胶粘剂的工作温度显著提高。用于环氧树脂胶粘剂改性的酚醛树脂多为弱碱性催化剂所制成的树脂,如钡酚醛树脂、氨酚醛树脂等。这类酚醛树脂含有很多活性羟甲基,可与环氧树脂中的环氧基和羟基反应,获得一个高度交联的固化体系。这种高度交链键可保证树脂体系有良好的耐热性能。

环氧一酚醛胶粘剂可在短时间内耐 260℃ 的高温,能在 177℃ 下连续使用,但在 > 204℃ 连续使用时,由于氧化作用使粘接强度大大下降。为了进一步提高耐热性,可在胶粘剂中加入五硫化砷或三聚氰胺作交联剂。

环氧一酚醛胶粘剂比酚醛树脂柔软,但也相当硬,剥离强度较低。对于蜂窝结构体的粘接,必须添加少量聚乙烯醇缩甲醛或丁腈橡胶,以增加塑性。

这类胶粘剂通常以玻璃布作载体,浸渍糊状胶粘剂后制成胶带状使用,也可制成单组分的糊剂。糊剂中含有溶剂,在施胶后必须在室温干燥,或稍经加热干燥。其固化温度一般为 163 ~ 167℃,或 77 ~ 93℃ 的较低温度下固化。

这种胶粘剂固化时有挥发性物质产生,可对缝隙起填充作用,因此可作大间隙填充胶使用。

## (二) 液体聚硫橡胶对环氧树脂胶粘剂的改性

液体聚硫橡胶的分子两端含有一 SH 基,能与环氧树脂发生反应,赋予环氧胶粘剂很好的韧性、耐油性、密封性和耐老化性等。

其用量一般为 20% ~ 40%,对于特殊用途可达 100%。为使环氧树脂一聚硫橡胶体系快速固化,完全固化,除了固化剂外还可加入促进剂 DMP - 30。聚硫橡胶的牌号有 JLY - 121、JLY - 122、JLY - 124、JLY - 215、JLY - 115、JLY - 155、JLY - 324 等。

## (三) 丁腈橡胶对环氧树脂胶粘剂的改性

丁腈橡胶改性的环氧树脂胶粘剂具有强度高、韧性好、耐油。耐热、耐老化性好等优异性能。可用于改性环氧树脂胶粘剂的丁腈橡胶有固体丁腈橡胶、液体丁腈橡胶、羧基液体丁腈橡胶等。固体丁腈橡胶需以溶剂配合,羧基液体丁腈橡胶的效果比液体丁腈橡胶 40 好。液体丁腈橡胶的用量一般为 10% ~ 20%,羧基液体丁腈橡胶的用量一般为 10% ~ 25%。配胶时,应根据用途选择丁腈橡胶品种和使用量。

## (四) 缩醛对环氧树脂胶粘剂的改性

缩醛是聚乙烯醇缩醛的简称。它是热塑性线型高分子化合物。该种化合物的羟基可与环氧树脂的羟基和环氧基发生醚化反应,起到增韧作用,使环氧树脂胶粘剂的剥离强度、冲击强度和剪切强度得到提高。用于改性环氧树脂胶粘剂的缩醛有聚乙烯醇缩丁醛和聚乙醇缩甲醛。

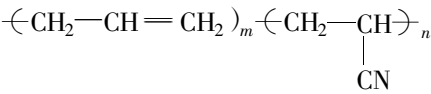
## (五) 有机硅树脂对环氧树脂胶粘剂的改性

用于改性环氧树脂胶粘剂的有机硅树脂是由氯硅烷经水解缩合而制得的两端含有羟基的线型聚有机硅氧烷。该树脂与环氧树脂的混溶性好,其羟基在高温下能与环氧树脂的环氧基和羟基反应,形成高度交联的体型结构,可赋予环氧树脂胶粘剂很高的耐热性。

七、环氧树脂胶粘剂的制备实例

(一)环氧-橡胶类胶粘剂

用于改性环氧的橡胶,多为与环氧树脂混溶性好的液体丁腈橡胶和羧基丁基橡胶。只有少数配方采用丁腈混炼胶。丁腈橡胶是丁二烯与丙烯腈的共聚物,其结构式为:



一般常用丙烯腈含量为40%的橡胶,它较丙烯腈含量低的橡胶有较好的粘接性能和耐介质性能。

含羧基的丁腈橡胶可与环氧树脂反应,其反应情况与酸酐和环氧树脂的反应相似。反应效果是橡胶分子链嵌入胶的组成中,固化产物有较高的粘接强度。

1. 配方

环氧-丁腈橡胶的配方很多,其典型配方如表6-6-31。

表 6-6-31 环氧-丁腈橡胶胶粘剂的配方

组 成	质量份	组 成	质量份
E-51 环氧树脂	100	氧化铝粉(29μm/2.54	50
丁腈橡胶(丁腈-40)	4	cm,900℃灼烧2h)	
磷酸三酚酯	1.5	三亚乙基三胺	12.5

2. 制备方法

按配方顺序将各组分加入制胶容器搅拌均匀即可。

3. 性能

用丁腈橡胶改性环氧树脂胶粘剂,其冲击强度和耐热性能均有所提高。

4. 用途

可用于粘接塑料、金属、橡胶和木材等。

(二)环氧-酚醛胶粘剂

1. 原料

主要原料有环氧树脂、酚醛树脂等。

酚醛树脂虽是较老的树脂品种,但其粘接力和耐热性是相当好的。用于改性环氧树脂的有氨酚醛、钡酚醛树脂等。这类树脂可赋予环氧树脂体系良好的耐热性。

2. 配方

该胶粘剂的典型配方见表 6－6－32。

表 6－6－32 环氧－酚醛胶粘剂的配方

组 成	质量份	组 成	质量份
E－42 环氧树脂 氨酚醛树脂	100 22.5～50	间苯二酚(交联剂)	7.5～10

3. 胶粘剂的配制

(1)氨酚醛树脂的制造

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的三口烧瓶中,按苯酚：甲醛液＝1：1 的比例加入熔化了苯酚和 37% 的甲醛溶液,再加入氨水 6 份,搅拌升温至开始回流时起计算时间,反应 25～45min 后停止。在 0.08～0.09MPa 真空度下脱水,瓶内温度升至 87～90℃时停止脱水。

(2)胶液配制

将环氧树脂和氨酚醛树脂和其它成分按配方顺序加入制胶容器搅拌均匀即可使用。

(3)固化条件

胶粘剂配制好后涂刷在预热的被粘面上,置于 80℃烘箱中加热固化 30min 使胶预固化,并排除产生的水分。然后将被粘物粘合,加 0.3～0.5MPa 压力,放入烘箱升温固化。升温方式为:105℃下预热 60min,然后在 60min 内由 105℃升至 150℃,于 150℃保温 10h,最后自然冷却而成。

4. 性能

环氧树脂采用酚醛树脂改性之后,耐热性明显提高。但也带来一些缺点,如胶粘剂的固化时间延长,而且胶层具有酚醛树脂的脆性。所以该胶粘剂不适宜在受冲击或剥离力的情况下使用。

5. 用途

环氧－酚醛胶粘剂广泛应用于以金属为面板的耐热性夹层材料的粘接,以玻璃纤维作为填料的增强塑料的粘接。国外军工部门将其用于导弹及机舱夹层板的粘接。

(三)环氧－缩醛改性胶粘剂

1. 原料

双酚 A 环氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛、200# 低分子聚酰胺、KH－550 偶联剂等。

2. 配方

配方见表 6－6－33。

表 6－6－33 环氧－缩醛胶粘剂的配方

组 成	质 量 份	
	甲组分	乙组分
E－51 环氧树脂	100	
聚乙酸缩丁醛	20	
200# 低分子聚酰胺		100
KH－550( $\gamma$ －氯丙基三乙氧基硅烷 )		2
无水乙醇		12

3. 制备方法

将甲乙两组分分别配制包装,使用时按 100∶250 的配比混合均匀即可使用。

4. 性能

可直接粘接、室温固化,粘接强度高。

5. 用途

可用于塑料、橡胶、金属的粘接。

八、橡胶粘接用环氧橡胶胶粘剂

(一)组成与配方

环氧橡胶胶粘剂是以环氧 E－51 树脂为主体材料,配以丁腈橡胶－40 液或端羧基液体丁腈橡胶,以间苯二胺为固化剂配制成的一种胶粘剂,其配方见表 6－6－34。

表 6－6－34 橡胶粘接用环氧橡胶胶粘剂配方

组 成	配方号/质量份	
	1	2
E－51 环氧树脂	100	100
丁腈橡胶－40 液	18～20	
端羧基液体丁腈橡胶		25～35
2－乙基－4－甲基咪唑	4	10
间苯二胺	14	
二氧化硅( 气相法 )		0～2

(二)制备方法

按配方,将环氧树脂、丁腈橡胶-40、2-乙基-4-甲基咪唑混合均匀,再加入间苯二胺,混合搅拌均匀即成。

(三)性能与用法

本品具有很强的粘接性能和耐介质性能,韧性好,适合于橡胶的粘接。  
用配好的胶涂刷在事先预热到 60℃ 的被粘物的两表面上,在 80℃ 烘箱中烘烤 30min;然后加 0.49MPa 的压力,再放入烘箱中升温固化,在 105℃ 固化 1h。

九、橡胶粘接用环氧 65—01 胶粘剂

(一)组成与配方

65-胶粘剂是一种双组分的环氧树脂基胶粘剂,其组成配方见表 6-6-35。

表 6-6-35 65-01 胶粘剂配方

组分	原 料	质量份	组分	原 料	质量份
甲组分	E-51 环氧树脂	100	甲组分	三氧化二铝(300 目)	50
	丁腈橡胶-40	4	乙组分	间苯二胺	15
	磷酸三甲酚酯	15		甲:乙=100:8.87	

(二)性能指标

65-01 胶粘剂用于橡胶与金属、玻璃钢的粘接,其粘接性能见表 6-6-36。

表 6-6-36 65-01 胶粘剂对橡胶与金属等的粘接性能

粘接材料	拉伸强度/MPa	剥离强度/N·cm <sup>-1</sup>
钢-50%天然胶+50%软丁苯胶	4.2~6.3	—
钢-30%顺丁胶+70%天然胶	5.9~6.3	80~90
钢-30%丁苯胶+70%天然胶	4.3~5.5	80~90
钢-丁苯橡胶	5.5~9.5	70~90
铝-丁苯橡胶	—	60
玻璃钢-丁腈橡胶	—	160~200

65-01 胶粘剂的抗冲击强度为 5kJ/cm<sup>2</sup>。

(三)用途及特点

65-01 胶粘剂的使用温度范围为-55~+120℃;用于金属与橡胶硫化粘接。对丁

腈橡胶、氟丁橡胶粘接最好。

十、橡胶粘接用环氧 64－02 胶粘剂

用丁腈橡胶改性的环氧树脂胶粘剂,能提高其耐热性和抗冲击强度。国产 64－02 胶和 E－5 胶即属此类。它们为单组分的环氧胶粘剂,适用于橡胶粘接。

(一)组成与配方

64－02 胶粘剂的组成配方见表 6－6－37。

表 6－6－37 胶粘剂组成配方

原 料	质量份
E－51 环氧树脂	100
丁腈橡胶－40	4
磷酸三月酚酯	1.5
氧化铝粉( 300 目/2.54cm,900℃灼烧 2h )	50
二亚乙基三胺	12.5

(二)固化条件

25～30℃下固化 48h 或 80～90℃下固化 2～3h。

十一、聚氨酯橡胶与不锈钢粘接用改性环氧树脂底胶

浇注型聚氨酯橡胶具有较强的耐油性、耐磨性、耐海水性和抗老化性能,还具有良好的密封、透声性能。采用浇注法成型工艺可制备较厚的制件,其加工性能良好,应用领域十分广泛。但当其直接与金属粘合硫化时,剥离强度较低,密封不可靠。据报道,在金属表面涂敷一层底胶用于金属与聚氨酯橡胶的粘合时,具有较高的粘接强度,并已在汽车轮胎制造和水声换能器的透声密封中得到应用。

(一)原料及配方设计

以环氧树脂胶粘剂作为聚氨酯橡胶和不锈钢粘接的底胶时,通常采用环氧树脂/多元胺( 脂肪族多元胺或低分子聚酰胺 )体系。这是因为此体系与聚氨酯具有较好的相容性,且与聚氨酯橡胶共固化反应时在粘接界面上能同异氰酸酯的官能基反应,参与聚氨酯网络的交联反应,因而可提高与聚氨酯的粘接强度。

用于聚氨酯橡胶和不锈钢粘接的改性环氧底胶选用环氧树脂 CYD－128 为主体材料。所用的辅助材料有:室温固化剂 NC－1( 低毒性改性脂肪族胺 ),端羟基液体丁腈橡胶( HTBN ),偶联剂 KH－550,聚醚型聚氨酯橡胶板及其浇注料。本设计的改性双酚 A 环氧胶配方见表 6－6－38。

表 6-6-38 改性环氧胶粘剂配方		质量份
1	2	3
4	5	6
7	8	9
10	11	12
13	14	15
16	17	18
19	20	21
22	23	24
25	26	27
28	29	30
31	32	33
34	35	36
37	38	39
40	41	42
43	44	45
46	47	48
49	50	51
52	53	54
55	56	57
58	59	60
61	62	63
64	65	66
67	68	69
70	71	72
73	74	75
76	77	78
79	80	81
82	83	84
85	86	87
88	89	90
91	92	93
94	95	96
97	98	99
100	101	102
103	104	105
106	107	108
109	110	111
112	113	114
115	116	117
118	119	120
121	122	123
124	125	126
127	128	129
130	131	132
133	134	135
136	137	138
139	140	141
142	143	144
145	146	147
148	149	150
151	152	153
154	155	156
157	158	159
160	161	162
163	164	165
166	167	168
169	170	171
172	173	174
175	176	177
178	179	180
181	182	183
184	185	186
187	188	189
190	191	192
193	194	195
196	197	198
199	200	201
202	203	204
205	206	207
208	209	210
211	212	213
214	215	216
217	218	219
220	221	222
223	224	225
226	227	228
229	230	231
232	233	234
235	236	237
238	239	240
241	242	243
244	245	246
247	248	249
250	251	252
253	254	255
256	257	258
259	260	261
262	263	264
265	266	267
268	269	270
271	272	273
274	275	276
277	278	279
280	281	282
283	284	285
286	287	288
289	290	291
292	293	294
295	296	297
298	299	300
301	302	303
304	305	306
307	308	309
310	311	312
313	314	315
316	317	318
319	320	321
322	323	324
325	326	327
328	329	330
331	332	333
334	335	336
337	338	339
340	341	342
343	344	345
346	347	348
349	350	351
352	353	354
355	356	357
358	359	360
361	362	363
364	365	366

原 料	配方 A	配方 B	配方 C	配方 D
CYD – 128 环氧树脂	70	60	63	62
HTBN	—	—	7	7
KH – 550	—	—	—	1
NC – 1 固化剂	30	40	30	30

## (二)底胶的配制

将环氧树脂与端羟基液体丁腈橡胶按比例混合配制成 A 组分, 室温固化剂和偶联剂按比例混合配制成 B 组分。然后将 A、B 组分按比例混合均匀即配制出底胶。

### (三) 粘接性能

对上述 A、B、C、D 四种配方配制的改性环氧树脂胶粘剂进行的性能测试表明, B、C 配方的拉伸剪切强度分别达到 14.3MPa 和 19.8MPa, 180℃剥离强度(聚氨酯橡胶/不锈钢)因在测试中聚氨酯橡胶胶条断裂而未被剥离开, 测定值都大于 11.0kN/m。由此可见, B、C 配方改性环氧树脂胶粘剂用于浇注型聚氨酯橡胶与不锈钢的粘接比较理想, 其中 C 配方性能最好。

将如此设计的 C 配方改性环氧树脂胶粘剂与异氰酸酯胶粘剂(JQ-6)、氯化橡胶/异氰酸酯-氯丁橡胶/异氰酸酯胶粘剂(CIR/PI-CR/PL)进行了性能对比,见表 6-6-39。

表 6-6-39 3 种胶粘剂的粘接性能

胶粘剂名称	180°剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
JQ-6 <sup>①</sup>	6.50
CIR/PI—CR/PI <sup>②</sup>	14.4~16.0
C 配方	>11.0,未剥离开,聚氨酯橡胶条断

① 钢与浇注聚醚型聚氨酯橡胶粘接。

### ② 钢与浇注型聚氨酯橡胶粘接。

由表 6-6-39 可见,C 配方改性环氧树脂胶粘剂的  $180^\circ$ 剥离强度测定值比 JQ-6



胶的大。由于聚氨酯橡胶胶条断裂而未被剥离开,可以断定它的粘接强度高于此测定值,具有较好的粘接性能。

(四)应用

由环氧树脂、NC-1 低毒改性室温固化剂和 HTBN 组成的改性环氧底胶用于不锈钢与浇注型聚氨酯橡胶的粘接,其拉伸剪切强度达到 19.8MPa, 180°剥离强度大于 11.0kN/m,粘接处经 0~4.3MPa 循环水压测试而不漏,超过了技术性能指标,并成功地应用于深海水声换能器的粘接密封中。

第三节 橡胶粘接用聚氨酯胶粘剂

一、聚氨酯胶粘剂的分子设计

在制备聚氨酯胶粘剂(PU 胶粘剂)时,选用原料不同,制得的聚氨酯性能也不相同。如原料的官能度不同,可制成线型或交联型的聚氨酯胶粘剂,既可制成热塑性的,又可制成热固性的。在聚氨酯分子中链段一般是柔性的,也可以制成刚性的。所以在制备聚氨酯胶粘剂时,要根据聚氨酯胶粘剂的目标性能,进行分子设计,确定制备方案。

从二方面考虑,即根据聚氨酯胶粘剂的本体性质和使用性质进行设计,以满足不同基材和使用条件的需要。

(一)根据聚氨酯胶粘剂的本体性质进行分子设计

胶粘剂的本体性质取决于胶粘剂的化学结构和物理结构。聚氨酯胶粘剂可看作是一种含软链段和硬链段的嵌段共聚物。由于两链段的热力学不相容,产生相分离,在聚合物基体内部形成相区和微相区。聚氨酯中存在的氨基基和脲键产生氢键对硬段相区的形成有较大的贡献,硬段相区起增强作用,而软段基体被硬段相区交联,所以聚氨酯具有柔韧性和宽范围的物性。因此可以通过改变软硬链段的结构大幅度地改变其各种性能,从而满足不同材料之间的粘接。

1. 软段结构设计

软段是由低聚物多元醇构成,多数为聚酯或聚醚多元醇,用不同的低聚物多元醇或酯制得的聚氨酯胶粘剂性能各不相同。表 6-6-40 列出了各种低聚物与聚氨酯胶粘剂性能的关系。

表 6－6－40 低聚物多元醇的种类与所制聚氨酯胶粘剂性能的关系

	名 称	聚 氨 酯					
		结晶 性	耐寒 性	耐水 性	耐热 性	耐油 性	机械 强度
聚醚	聚氧丙二醇( PPG )	×	✓	✓	△	△	△
	聚氧乙二醇( PEG )	○	✓	×	○	△	○
	聚丁二醇( PTMG )	○	✓	✓	○	△	○
	共聚醚二醇 P( EO/PO )	×	✓	○	△	△	○
	共聚醚二醇 P( THF/PO )	×	✓	✓	△	△	○
聚酯	聚己二酸乙二醇酯( PEA )	○	△	△	✓	✓	✓
	聚己二酸一缩二乙二醇酯( PDEA )	×	△	×	○	✓	✓
	聚己二酸－1,2－丙二醇酯( PPA )	×	△	△	✓	✓	✓
	聚己二酸－1,4－丁二醇酯( PBA )	✓	✓	○	✓	✓	○
	聚己二酸－1,6－己二醇酯( PHA )	✓	△	○	✓	✓	△
	聚己二酸新戊二醇酯( PNA )	×	△	○	✓	○	○
	P( E/DE )A 无规共聚酯	△	△	×	✓	✓	✓
	P( E/P )A	△	△	△	✓	✓	✓
	聚 ε－己内酯( PCL )	○	✓	○	✓	✓	✓

注:✓—优, ×—差, ○—良, △—一般。

聚酯型聚氨酯胶粘剂一般比聚醚型聚氨酯胶粘剂具有较高的强度和硬度,且耐热性和抗氧化性较优。这是因为酯基的极性大,内聚能比醚基的内聚能高。但聚酯型聚氨酯胶粘剂易水解,且原料来源不如聚醚多元醇的原料易得、价廉。在聚醚的分子结构中,含有醚键,较易旋转,链的柔顺性比酯键好,因此聚醚型的聚氨酯胶粘剂软化温度低,耐低温性能好,有较好的韧性和延伸性。无论是聚酯型还是聚醚型的聚氨酯胶粘剂,其软段的结晶性对聚氨酯胶粘剂的最终机械强度和模量都有较大的影响。聚氨酯胶粘剂的结晶度由表 6－6－41 所示:

表 6－6－41 聚氨酯胶粘剂的结晶度

PU 类型	PEA 型	PBA 型	PHA 型
结晶度/ %	~ 0	9.2	12.3

可见聚氨酯胶粘剂的结晶度 PHA 型 > PBA 型 > PEA 型,这是因为软段的结构单元的规整性影响着聚氨酯的结晶性。侧基越小,醚或酯间亚甲基数目越多,软段分子量越高,链越柔顺,且聚氨酯的结晶性越高。由于结晶作用,能成倍地增加粘接层的内聚力和粘接力,并且初粘性好。图 6-6-30 是 PEA 型、PBA 型、PHA 型的聚氨酯胶粘剂粘接强度与时间的关系。

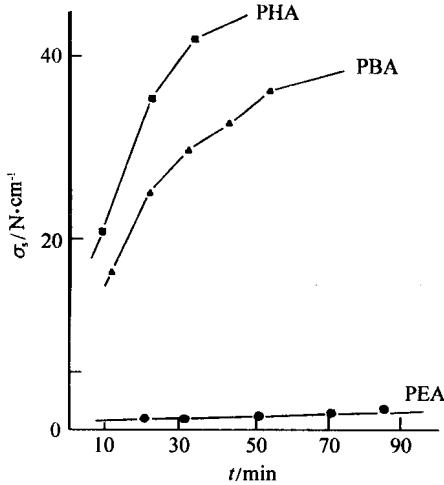


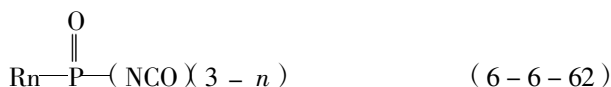
图 6-6-30 三种聚氨酯胶粘剂  
粘接强度与时间的关系

聚氨酯胶粘剂的初粘力,从图 6-6-30 中可看出,PHA 型 > PBA 型 > PEA 型。这种初粘力主要与胶粘剂本身的结晶能力有关,一般来说,结晶能力强的聚酯或聚醚合成的聚氨酯胶粘剂,相应的初始粘接强度也高一些。但是含适度侧基的聚酯,如含侧基新成二醇制得的聚酯,侧基对酯键起保护作用,能改善聚氨酯胶粘剂的抗热氧化、抗水解和抗霉菌性能。如在聚酯预聚体中,引入芳环结构可显著提高其熔融温度,从而提高聚氨酯胶粘剂的耐温性。

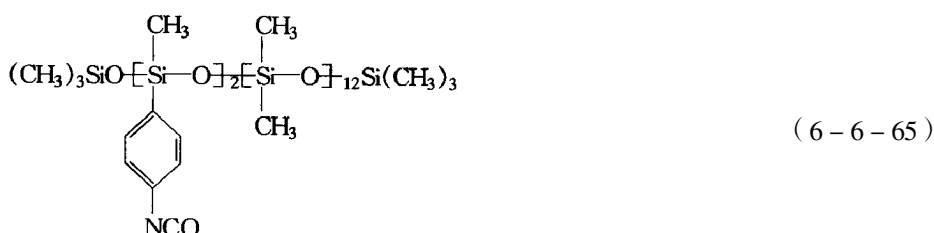
2. 硬段结构设计

多异氰酸酯形成的硬段结构对聚氨酯胶粘剂的性能,特别是刚性和强度有很大的影响。MDI 比 TDI 制备的聚氨酯具有较高的模量和撕裂强度。这是因为 MDI 对称,产生结构规整有序的相区结构。芳香族异氰酸酯制备的聚氨酯由于具有刚性的芳环,硬段内聚能增大,其强度比来自脂肪族异氰酸酯的聚氨酯大,并且抗热氧化性能也好。但是在 TDI 和 MDI 的结构中,有一个共同特点是异氰酸酯基团直接与苯核上碳原子相联,这样异氰酸酯基团与苯核形成醌型结构易于氧化变黄,抗紫外线降解性能较差。近几年出现了不少新品种,如不变黄异氰酸酯,苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)。在其结构中苯环与异氰酸酯基团之间多了一个次甲基(—CH<sub>2</sub>—),破坏了醌电子结构的形成,所以 XDI 对光、热均匀稳定。还有 HDI 及 HDI 的衍生物 IPDI 等一类饱和脂肪族有机异氰酸酯制得的 PU 对光稳定,不会泛黄。为了提高聚氨酯胶粘剂的阻燃性能,可选用新型

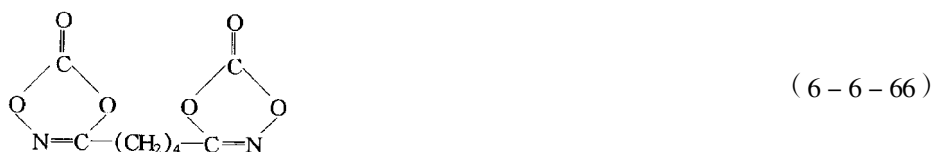
阻燃异氰酸酯,有两大类,一种是含磷有机异氰酸酯,另一种是卤代有机异氰酸酯。如式(6-6-62、6-6-63、6-6-64)等。



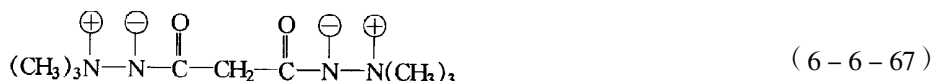
为了提高聚氨酯胶粘剂的表面防水性及耐热性,可选用有机硅异氰酸酯,例如式(6-6-65)



一般异氰酸酯化合物的化学活性很大,常温下能与含活泼氢化合物发生化学反应,以致贮藏稳定性差。为了克服这一缺陷,可选用一些隐蔽性异氰酸酯化合物。如碳酸己二腈(ADNC),其结构式为(6-6-66)



三甲胺甲基丙烯酰亚胺(TAMI),其结构式为(6-6-67)

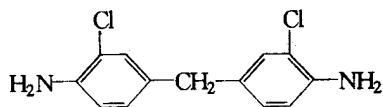


这些化合物在与其它物料反应时,先释放出异氰酸酯基团,然后参与反应。

### 3. 扩链剂结构设计

扩链剂一般是小分子二元醇,如乙二醇、1,4-丁二醇等。含芳环的二元醇比脂肪族二元醇有较好的强度。二元胺作扩链剂能形成脲键,极性比氨酯键强,所以比二元醇扩链的PU具有更高的机械强度、模量、粘附性、耐热性,并且还有较好的低温性能。有

时为了提高胶层的硬度,可采用芳香族受阻型二元胺,如 3,3'-二氯-4,4'-二苯胺甲烷,其结构式为(6-6-68)



## (二)根据聚氨酯胶粘剂的使用性质进行分子设计

使用性质主要是指胶粘剂对不同基材的粘接及接头强度和耐久性。聚氨酯胶粘剂对不同基材的粘接有不同的机理,因而要根据对不同基材的粘接进行分子设计。

如聚氯乙烯、PET 等塑料表面的极性基团能与胶粘剂中的氨酯键、酯键、醚键等基团形成氢键,形成有一定强度的粘接接头。而对非极性塑料,如聚乙烯、聚丙烯,一般溶剂很难使它们溶胀,并且表面能很低,用极性的聚氨酯粘接会遇到困难,可用异氰酸酯作增粘剂或通过物理或化学的方法改变烯烃材料的界面性质,再进行粘接。

## (三)根据一些特殊性能对聚氨酯胶粘剂进行分子设计

聚氨酯胶粘剂在使用过程中,发现在不同的行业、不同的基材、不同的环境中对其往往有一些特殊的要求。如食品包装行业中,要求铝箔与塑料薄膜复合的胶粘剂耐高温、耐蒸煮。在许多生产流水线上,要求快速固化的聚氨酯胶粘剂。这些特殊性能,除了上面论述的从聚氨酯的本体性质进行设计以外,还可以考虑采用共混改性、加入添加剂、接枝、嵌段共聚、IPN 技术等手段来进行设计,以满足这些特殊的粘接性能。

### 1. 耐高温性能的分子设计

因为聚氨酯胶粘剂最大的缺点是耐高温性能差。提高聚氨酯的耐热性,可以采用 IPN 技术,因为 IPN 是高聚物共混改性,提高聚合物相容性的有效途径。针对聚氨酯的特点,可以选用环氧、PSA(聚砜酰胺)等耐高温树脂同聚氨酯互穿,以便两者相辅相成,刚柔并济得到预期的耐高温胶粘剂。

### 2. 耐低温性能的分子设计

聚氨酯胶粘剂具有较好的耐低温性能,主要是指聚醚型为原料制备的胶粘剂。而聚酯型的胶粘剂耐低温性能则较差,在制备中,添加扩链剂可使聚氨酯分子量增大,以促使低温性能改善,也可采用分子链段较长的交联剂如 1,4-丁二醇以及具有位阻基团的交联剂如新戊二醇,防止支化交联过大,也可以改进低温性能。

### 3. 耐水解性能的分子设计

聚酯型聚氨酯胶粘剂耐水解性能较差,可通过添加碳化二亚胺之类的耐水解稳定剂加以改善。在聚酯中掺入部分聚醚共混制成的胶粘剂,耐水解性能也可改进。在胶粘剂中添加 0.5%~5% 的有机硅烷偶联剂,例如常用的  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550), $\gamma$ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷(KH-560), $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷(KH-590)、 $\beta$ -[3,4]-环氧环己基乙基硅烷、环氧丙基三甲氧基硅烷等,都能提高胶粘剂的

耐水解性能。

#### 4. 快速固化性能的分子设计

一般聚氨酯胶粘剂固化速度慢,若要加速固化速度,使起始粘合力提高,可添加1%~3%的三乙醇胺或二乙胺基乙醇。也可以采取以甲基丙烯酸羟丙酯等作封端剂,将烯键引入聚氨酯链中。使用时以紫外光照引发,得到快速固化的胶粘剂。

此外,在胶粘剂中还可通过加入一定量的填料(如高岭土、硅藻土、气相二氧化硅等),来增加粘接层的硬度及耐热性。若在胶粘剂中添加以还原法制备的银粉,即成聚氨酯导电胶粘剂。

## 二、多异氰酸酯胶粘剂

多异氰酸酯胶粘剂的主要成分是多异氰酸酯,其活性的一NCO基与被粘材料表面的极性基团进行反应。几乎所有的塑料、橡胶都能用多异氰酸酯胶粘剂进行粘接,特别是难粘接的聚烯烃,可用异氰酸酯作增粘剂或改变聚烯烃材料的界面性质后,用一般胶粘剂进行粘接。聚烯烃难粘合的原因主要是非极性,在表面上存在低聚合度的弱界面层。聚烯烃表面材料上涂上一层多异氰酸酯胶粘剂后,在聚烯烃加热熔融时,多异氰酸酯在热的活化聚烯烃表面上进行扩散,使得弱界面层强化,因而促使聚烯烃与其它材料的粘合。

目前应用最多的多异氰酸酯胶粘剂品种是二苯基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4'4"-三异氰酸酯、硫代磷酸三(4-苯基)异氰酸酯、三羟甲基丙烷-TDI的加成物和制鞋用的各种异氰酸酯胶粘剂等。

### (一)二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯胶粘剂

将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)用氯苯或邻二氯苯配成50%的溶液即成MDI胶粘剂,国外牌号有MDI-50及Hylene M-50。这种胶粘剂主要用作氯丁橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶、人造丝、棉织物、尼龙以及金属的粘合。经硫化后橡胶与金属之间会形成优越的粘附能力。二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯胶粘剂的粘接强度与三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯胶粘剂相近,但其耐热性能较好。MDI胶粘剂贮存稳定性差,易于自聚变色。

#### 1. 橡胶-金属的粘接

先将金属表面经喷砂处理使之粗糙,用溶剂清洗,涂上二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯胶粘剂,并使之干燥,然后粘贴上刚压延出的有新鲜面的橡胶薄板,加压或用热空气进行硫化。用该法制得的橡胶与金属粘接件的粘接强度见表6-6-42。

表 6-6-42 以 MDI 胶粘剂粘接橡胶与金属时的粘接强度

被粘材料	粘接强度/MPa	被粘材料	粘接强度/MPa
氯丁橡胶-钢	7.6	氯丁橡胶-铝	9.1
氯丁橡胶-不锈钢	8.3	天然橡胶(烟片)-钢	8.3
氯丁橡胶-铜	6.6	丁腈橡胶-钢	5.9
氯丁橡胶-黄铜	7.2		

2. 橡胶-织物的粘接

将天然橡胶(烟片)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶分别在炼胶机上塑炼,降低分子量。然后在 100 份橡胶中加入 900 份甲苯,搅拌使其溶解。在搅拌下加入 40 份 MDI-50,分别配置成天然橡胶/MDI-50、氯丁橡胶/MDI-50、丁苯橡胶/MDI-50 三种胶粘剂。将三种胶粘剂分别涂在织物上。涂胶量为织物质量的 10%~15%。除去溶剂后进行橡胶的粘贴,再经热板硫化制成织物-橡胶的粘接件。其剥离强度见表 6-6-43。

表 6-6-43 橡胶/MDI-50 胶粘剂粘接织物-橡胶的剥离强度

被粘材料	胶粘剂品种		
	氯丁橡胶/MDI-50	天然橡胶/MDI-50	丁苯橡胶/MDI-50
人造丝-天然橡胶	6.1	3.3	5.3
人造丝-氯丁橡胶	5.3	6.3	5.8
人造丝-丁苯橡胶	6.5	4.9	6.1
棉织物-天然橡胶	4.4	4.4	—
棉织物-氯丁橡胶	4.2	6.1	—
棉织物-丁苯橡胶	5.1	4.7	—
尼龙-天然橡胶	3.5	2.6	—
尼龙-氯丁橡胶	3.2	4.9	—
尼龙-丁苯橡胶	3.9	3.5	—

3. 注意事项

二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯胶粘剂在保存时应注意防潮,在常温下容易自聚成二聚体而发生沉淀,一般在避光低温下储存,添加少量的亚磷酸酯可使其稳定。

(二)三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯胶粘剂(TTI)

1. 原料与制备

三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯简称 TTI,又称列克纳,商品牌号为 JQ-1。它是由对氨基苯甲醛与苯胺缩合制成的三(4-氨基苯基)甲烷为主要原料,配制成副品红氯苯溶液,滴加到光气氯苯溶液中,经低温光气化后,缓慢升温而进行高温光气化。反应结束后,再用氮气赶走剩余光气和 HCl,再降温过滤、蒸馏制得产品。其商品胶粘剂一般是配制成二氯甲烷或氯苯溶液出售。

2. 配方

配方见表 6-6-44。

表 6-6-44 三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯粘剂的配方

组 成	质量份
三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯	20
氯 苯	80

3. 性能

该胶粘剂外观是绿黄色易流动的液体。其颜色可以变成暗紫色,但这种颜色不影响胶粘剂的质量,单组分包装。

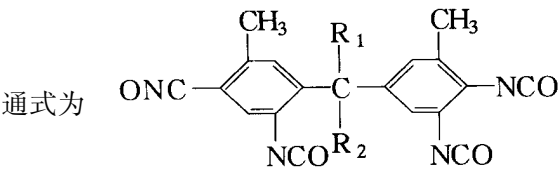
该胶易溶于苯、甲苯、氯苯、氯代烃等有机溶剂。

4. 用途

可用于聚氯乙烯,经处理的聚四氟乙烯与丁腈橡胶的粘接,皮革、纤维织物等的粘接,天然橡胶、丁苯橡胶、丁纳橡胶、氯丁橡胶与金属(钢材)的粘接。该胶还用于硬质丁腈橡胶与钢材粘接,共粘接强度可达 10MPa

(三)二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯胶粘剂

1. 制备





( $R_1 = C_{1\sim 18}$ 烷基或苯基; $R_2 = H$ 或 $R_1$ )的二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯胶粘剂是由甲苯二胺与苯甲醛缩合,生成二甲基三苯基甲烷四胺、经光气化、活性炭脱色处理、抽滤浓缩或用溶剂配制而成。该种胶粘剂牌号为“7900”胶。

2. 性能

该种胶粘剂是一种性能优良的多异氰酸酯胶粘剂,其胶层颜色浅,不会产生变色现象。该胶粘剂有溶液型和粉末型,其性能指标见表 6-6-45。

表 6-6-45 二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯胶粘剂的技术指标

项 目	溶液型	粉末型
外观	浅棕色至棕色	浅黄色或棕黄色
NCO 含量/%	$\geq 7.7$	$\geq 34.6$
固含量/%	$20 \pm 1$	$90 \pm 1$
细度(通过 106 $\mu m$ ,最小)		95
贮存性/年	0.5	1.5

3. 用途

该胶粘剂适用于塑料、橡胶、皮革等材料的粘接。

(四)“七异氰酸酯”胶粘剂

1. 制备

国内生产的七异氰酸酯胶粘剂是由二氯甲烷和四异氰酸酯为原料,在常温下反应而制得。异氰酸酯含量为 30%~40%的预聚物,再向预聚物加入三苯三烷基三异氰酸酯,反应完毕后即制得“七异氰酸酯”胶粘剂产品。其异氰酸酯含量为 20%~35%。

2. 性能

该种胶粘剂的分子量为 1800~2500,固体含量为 15%~35%。其制造方法和使用简便,粘合强度高,弹性好,耐低温、耐疲劳、耐振动,适应性强。

3. 用途

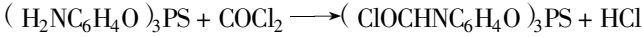
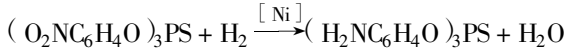
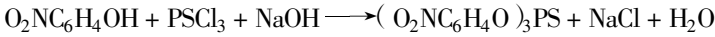
该种胶粘剂可用于塑料、橡胶、帆布、皮革、人造革等的粘接。

(五)硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯)胶粘剂

1. 组成及制备工艺

硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯)简称 TPT I。其生产工艺如下。对硝苯酚与三氯硫磷在碱性介质中进行缩合。其产物经精制后再于乙醇溶液中,以 Raney-Ni 为催化

剂进行加氢,制得三氨基三苯基硫代磷酸酯(TPTA)。再将 TPTA 以冷-热两步法进行光气化制成硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯)。合成反应式如下:



硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯)

硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯)胶粘剂又称 JQ-4 胶粘剂。国产 JQ-4 胶粘剂是以 TPT I、氯化苯配制成含量为 20% 的溶液。单组分包装。该胶粘剂呈浅柠檬色的清晰溶液,不会变色。

## 2. 性能

JQ-4 胶粘剂溶于二氯乙烯、乙酸乙酯、苯以及甲苯等溶剂,在极性溶剂中的溶解度比 JQ-1 胶粘剂好。该胶粘剂贮存稳定性比较好。

JQ-4 胶粘剂的主要质量指标为 NCO 含量 5.3% ~ 5.5%。3<sup>#</sup> 钢-5470 橡胶粘接强度为 4.0MPa,硬铝-5470 橡胶粘接强度为 4.0MPa。

## 3. 应用

JQ-4 胶粘剂主要用于橡胶和金属之间的粘接,鞋用胶粘剂等。

## 4. 品种

### (1) Desmodur RF

德国 Bayer 公司的商品牌号为 Desmodur RF,是以二氯甲烷为溶剂配制的硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯)胶粘剂。其固体含量约 20%,NCO 含量(5.4 ± 0.2)%,密度(20℃)1.32g/cm<sup>3</sup>,粘度(20℃)(3.0 ± 1.0)mPa·s,外观为浅黄棕色透明溶液,对阳光稳定性较好,无变色现象。国内牌号为 JQ-4,其溶剂为氯苯。

Desmodur RF 胶粘剂颜色较浅,其胶层不受光线影响,可代替三苯基三异氰酸酯胶粘剂(Desmodur R)用于粘接浅色材料。

### (2) Desmodur RFE

最近几年,德国 Bayer 公司在制鞋工业中推荐商品牌号为 Desmodur RFE 的胶粘剂。其主成分仍是硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯),其溶剂是以乙酸乙酯代替 Desmodur RF 中有毒的氯甲烷,从而在使用时更加安全。Desmodur RFE 与 Desmodur RF 一样,主要用于粘接浅色材料的天然橡胶、合成橡胶,以及作为羟基聚氨酯胶粘剂的交联剂。

Desmodur RFE 的化学组成是硫代磷酸三(4-苯基异氰酸酯)的乙酸乙酯溶液。其

产品技术指标参见表 6-6-46。

Resmodur RFE 必须用密封的容器包装。从大容器分装成小容器包装时,必须在隔断湿气和空气中的水分条件下操作。包装容器用铝或玻璃制做,密封用的螺旋盖由聚乙烯材料制成。该产品在低温贮存时会产生结晶体,加热至室温即可溶解。

表 6-6-46 Desmodur RFE 的技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
外观	浅黄棕色透明液体	粘度( 23℃ )/MPa·s	约 3.0
NCO 含量/%	7.2±0.2	密度( 23℃ )/g·cm <sup>-3</sup>	0.9~1.0
固体含量/%	约 27	闪点/℃	约 -3.0

Desmodur RFE 含有挥发性低的硫代磷酸三( 4- 苯基异氰酸酯 )和挥发性大的、易燃的乙酸乙酯。因此在使用时必须注意有机溶剂的燃烧。当采用含有 Desmodur RFE 的胶粘剂进行喷雾施胶时,必须在抽气排风的设备下进行操作,以保证施工者的安全。

Desmodur RFE 可用乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮以及甲苯进行稀释,但溶剂内必须不含有水分和醇。

Desmodur RFE 作为交联剂配制成的双组分胶粘剂,其适用期一般为几个小时到一日( 工作日 )。适用期的长短不仅取决于胶粘剂的含量,而且决定于配合剂的选择,如树脂、抗氧剂以及溶剂。超过适用期的胶粘剂其粘度迅速升高,难以操作,最后会使胶粘剂变成不可逆的凝胶而不能进行施胶。

( 六 )用橡胶改性的多异氰酸酯胶粘剂

该胶粘剂中多异氰酸酯用作交联剂,其制法是:将多异氰酸酯和通常的橡胶或塑料在无水的惰性溶剂中混合,制成均匀的腻子,涂在被粘物表面,干燥后在室温或加热下进行硫化。由于交联作用,能得到更强的粘接力。

在天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶等合成橡胶中加入少量的三苯基甲烷三异氰酸酯( 即 JQ-1 胶 )或二苯基甲烷二异氰酸酯( MDI ),使异氰酸酯与橡胶中的活泼氢反应而达到粘接的目的。这种用橡胶改性的多异氰酸酯胶粘剂可用于粘接金属和橡胶、橡胶和橡胶、橡胶与织物等。

例如,在氯化橡胶胶粘剂中掺入 JQ-1 胶液,可提高氯化橡胶胶粘剂的粘接性能( 见表 6-6-47 )。

表 6-6-47 JQ-1 胶液对氯化橡胶的增粘效果

胶粘剂组分/质量份	剥离强度 $\times 0.4/\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	拉伸强度/MPa
氯化橡胶：二氯乙烯 = 25：75	125	2.7
氯化橡胶：二氯乙烯：20%JQ-1 = 25：75：50	200 ~ 435	—

这种改性型的胶粘剂用于粘接天然橡胶和氯丁橡胶与钢时,效果良好,剥离强度可达 150 ~ 520N/2.5cm。缺点是初粘性较差,不易粘贴成型。

(七)熊猫牌 202 胶粘剂

1. 组成与配方

熊猫牌 202 胶粘剂是以聚三苯基甲烷三异氰酸酯为主体成分,用氯丁橡胶及其它配合剂改性的一种双组分胶粘剂。其组成配方见表 6-6-48。

表 6-6-48 熊猫牌 202 胶粘剂配方

组分	原 料	质量份	组分	原 料	质量份
甲组分	聚三苯基甲烷三异氰酸酯	100	乙组分	氧化镁	4
乙组分	氯丁橡胶			防老剂丁	2
	氧化锌				

注:甲：乙 = 5：1。溶剂为甲苯：乙酸乙酯 = 2：1。

2. 工艺条件

被粘材料两面都涂胶,并在常温下放置 5 ~ 15min,使溶剂挥发,但勿干燥过度,然后贴合,用力压紧至次日即可,为常温固化。

3. 特点及用途

熊猫 202 胶粘剂使用温度范围在 - 20 ~ + 60℃,可用于粘接皮革、橡胶、织物、各种软泡沫塑料、聚氯乙烯等非金属材料。它对金属材料(钢、铝等)也有一定粘接强度,不同材料也可互相粘接,橡胶与不锈钢粘接,15℃其剥离强度 > 50N/cm。常温下胶膜柔软,具有一定的耐酸、耐水、耐碱等性能。

(八)熊猫牌 404 胶粘剂

1. 组成与配方

熊猫牌 404 胶粘剂组成与配方见表 6-6-49。

表 6－6－49 熊猫牌 404 胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
聚酯型聚氨酯	1	蓖麻油聚酯树脂	0.7～1

2. 工艺条件

该 404 胶适用期为 3h,常温或加温固化。

3. 技术指标

甲组分外观为浅黄色透明液体,固含量(55±2)%,游离异氰酸基团 11%～13%。

乙组分外观为黄色粘稠液体,羟值 140～150mg KOH/g,酸值小于 2mg KOH/g,水分小于 2%。

4. 性能与应用

该胶粘剂使用温度范围为－50～＋80℃,常温下能粘接橡胶、皮革、金属、玻璃、木材和塑料等。粘接橡胶的剥离强度为 20～25N/2.5cm,粘接皮革的剥离强度为 30～40N/2.5cm。胶膜柔软,且具有良好的耐水、耐磨和耐老化性。用溶剂稀释后可用作各种材料的上光涂料。

(九)J－38 胶粘剂

1. 组成与配方

J－38 胶粘剂组成与配方见表 6－6－59。

表 6－6－59 J－38 胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
JQ－1 胶	100	对亚硝基－N,N'－二甲基苯胺	10

2. 工艺条件

①配胶:二组分互溶后 15min 可使用;②涂胶:涂胶二次,每次凉 10min;固化:压力 0.2MPa,常温 48h 或 60℃ 5h。

3. 性能与应用

用于粘接金属与橡胶,可常温固化。用于电子设备减震垫圈粘接等。用于粘接硬铝与天然橡胶,经 - 69℃、常温 和 + 160℃ 剪切试验和常温拉伸及剥离试验,橡胶均破坏。经  $133.3 \times 10^{-6} \text{Pa}$  ( $10^{-6} \text{mm Hg}$ ) 真空及电子质子辐照,均未发现粘接强度下降。

三、异氰酸酯 – 丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂

聚氨酯由于具有良好的物理机械性能、优异的耐寒性、弹性及高光泽度等,在胶粘剂领域得到广泛的应用,特别是由溶剂型向乳液型转化后,不仅可节省大量有机溶剂,且降低了成本,减少了环境污染。

但已工业化的聚氨酯乳液稳定性能差、性能单一,影响着聚氨酯乳液的开发和应用推广,因此必须对其进行改性。近几年有人研制出一种与含有羟基和羧基的丙烯酸酯进行共聚并在含有碱性介质的水中分散形成稳定的、性能优良的、用途广泛的聚氨酯乳液胶粘剂。

(一)聚丙烯酸酯的制备

1. 原料

乙酸乙酯	化学纯
丙烯酸	工业品
丙烯酸 – 2 – 羟乙酯	工业品
丙烯酸 – 2 – 乙基己酯	工业品
甲基丙烯酸甲酯	工业品
苯乙烯	工业品
巯基乙酸	工业品
偶氮二异丁腈	化学纯

2. 配方

其配方见表 6 – 6 – 51。

3. 聚合

在四口烧瓶中,先加入乙酸乙酯,升温至回流温度,在氮气保护下,滴加表 6 – 6 – 51 中所列各成分的混合液。控制在 3h 内加完,然后保温 4h。

表 6-6-51 聚丙烯酸酯配方

原 料	配方/质量份				
	1	2	3	4	5
乙酸乙酯(化学纯)	200	200	200	280	200
丙烯酸(工业品)	30	20	30	50	10
丙烯酸-2-羟乙酯(工业品)	30	40	30	40	30
丙烯酸-2-乙基己酯(工业品)	30	20	30	20	30
甲基丙烯酸甲酯(工业品)	110	80	110	90	130
苯乙烯(工业品)	—	40	—	—	—
巯基乙酸(工业品)	2	2	2	2	2
偶氮二异丁腈(化学纯)	4	4	4	4	4
总 计	406	406	406	486	406
酸值/(mg KOH/g)	119	81	119	195	43
羟值/(mg KOH/g)	70	94	70	94	70

(二)聚氨酯预聚体的制备

1. 原料

乙酸乙酯	化学纯
聚乙二醇	$\overline{M} = 300$
聚乙二醇	$\overline{M} = 200$
甲苯二异氰酸酯(TDI)	工业品
乙醇	无水
聚酯多元醇	羟值 55 ~ 60
二月桂酸二丁基锡	工业品
三甲基戊二醇	化学纯

2. 配方

其配方见表 6-6-52。

3. 预聚体聚合

在四口烧瓶中,按表 6-6-52 配方先加入乙酸乙酯和多元醇,搅拌溶解后,在常温下滴加 TDI。反应放热,温度升至 40 ~ 50℃,保温反应 1h,然后加入无水乙醇,在同温度下再反应 1h。

表 6－6－52 聚氨酯预聚体配方

原 料	配方/质量份				
	1	2	3	4	5
乙酸乙酯(化学纯)	100	100	100	100	100
聚乙二醇(M=300)	56.7	—	—	—	—
甲苯二异氰酸酯(TDI)	41.1	152	134	50.7	50.7
乙醇(无水)	2.2	2.8	3.0	2.7	2.7
二月桂酸二丁基锡(工业品)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
聚乙二醇(M=200)	—	38.3	—	46.6	46.6
三甲基戊二醇	—	7	—	—	—
聚酯多元醇(羟值 55~60mg KOH/g)	—	—	66.5	—	—
多元醇：TDI：乙醇(摩尔比)	4：5：1	4：5：1	2：3：1	4：5：1	4：5：1
末端平均—NCO 数	1	1	1	1	1

(三)共聚乳液胶粘剂的制备

1. 配方

配方见表 6－6－53 和表 6－6－54。

表 6－6－53 共聚体乳液的配方

原 料	配方/质量份				
	1	2	3	4	5
聚丙烯酸酯	48	47.8	64.5	87	47
聚氨酯预聚体	100	100	82	75	100
乙醇(无水)	4	5	4.8	4	2
NCO/OH(mol)	1：1.33	1：1.4	1：2.2	1：2.87	1：108
酸值/(mg KOH/g)	40	27	37	98	15



表 6-6-54 共聚物乳液胶粘剂的配方

原 料	配方/质量份				
	1	2	3	4	5
共聚物	152	152.8	151.3	166	149
二甲基乙醇胺	5.5	3.8	5.0	14	2.3
去离子水	175	175	170	170	172
固含量/%	30	30	30	30	30
pH	7.4	8.5	8.3	8.3	8.1

2. 共聚乳液胶粘剂的制备

第一步:先向四口烧瓶中,按表 6-6-53 配方,加入计算量的聚丙烯酸酯液和聚氨酯预聚体液。搅拌,升温至 70~80℃反应 2h,加入无水乙醇,再继续反应 30min。制得预聚体。

第二步:在四口烧瓶中,按表 6-6-54 配方先加入共聚物液,在负压下加热蒸馏去大部分乙酸乙酯;然后加入二甲基乙醇胺和去离子水,充分搅拌分散,再在约 70℃下,减压蒸馏 1h,除去残留的乙酸乙酯。而后加入去离子水,稀释成要求的固含量,即得到稳定的共聚物乳液胶粘剂。

3. 配方设计和工艺要点

利用异氰酸酯与低分子量聚酯(或聚醚)进行扩链,形成低分子量的聚氨酯预聚物。在配方设计时,必须保证在分子链中有一个游离的—NCO 基,这样在与含羟基的聚丙烯酸酯共聚时,才能进一步扩链形成分子中含有聚丙烯酸酯链段的大分子。

(1)共聚体

关键是计算好 NCO/OH 的比值。为保证—NCO 基反应充分,—OH 基必须过量,一般按 1:1.3 以上较合适。低于此值则会消耗羧基,使共聚物中羧基含量降低,若共聚物中酸值低于 20 则经中和后会降低其乳液的稳定性。

(2)分散乳液

经共聚后的共聚物中,必须先蒸馏除去大部分溶剂,再加入二甲基乙醇胺进行中和,至 pH 值达 7.5~8.5 为宜。最后根据使用要求,加入去离子水进行稀释,至所要求的固含量。

(四)性能

该种胶粘剂除具有聚氨酯的优异性能外,还兼有丙烯酸酯的优异性能。以上五个配方合成的改性乳液,其性能见表 6-6-55。

表 6-6-55 异氰酸酯-丙烯酸酯共聚乳液的性能

技术指标	序 号				
	1	2	3	4	5
外 观	稳定乳液	稳定乳液	稳定乳液	稳定乳液	24h 后沉淀
涂 膜	透明	透明	透明	透明	混浊
耐水性	优良	优良	优良	优良	吸水变形
耐候性	不变色	不变色	不变色	不变色	变黄

(五)用途

可用于塑料、金属、橡胶等材料的粘接。

四、丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液胶粘剂

水性聚氨酯乳液具有耐低温、柔韧性等优点,但也有耐高温性能不佳、耐水性差等缺点。丙烯酸酯乳液具有较好的耐水性、耐候性,但存在硬度大、不耐溶剂等缺点。采用在水性聚氨酯乳液中滴加丙烯酸酯,进行乳液聚合的方法制造出的聚氨酯改性胶粘剂,可把二者的优点结合起来并克服了各自的缺点。

(一)主要原料

水性聚氨酯乳液,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸混合液,丙烯酸胺(化学纯),OP-10,十二烷基硫酸钠, $K_2S_2O_8$  等。

(二)配方

该乳液胶粘剂的配方见表 6-6-56。

表 6－6－56 丙烯酸改性水性聚氨酯乳液胶粘剂的配方

组 成	质量份	组 成	质量份
水性聚氨酯乳液	60 ~ 80	丙烯酰胺	2.5 ~ 4.0
甲基丙烯酸甲酯		十二烷基硫酸钠	1 ~ 1.2
丙烯酸丁酯	35 ~ 40	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	适量
丙烯酸			

(三)制备过程

在四口烧瓶中加入水性聚氨酯和乳化剂,快速搅拌乳化 0.5h。在 80℃下滴加丙烯酸酯混合单体及丙烯酰胺,并滴加 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,3h 内滴加完毕。在 80℃下保温反应 2h 后,冷却出料。

(四)性能

用丙烯酸酯对水性聚氨酯乳液进行共聚改性,可得到具有核壳结构的水性聚氨酯乳液胶粘剂。该乳液胶粘剂具有良好的耐溶剂性、热稳定性和机械性能。

(五)用途

可用于多种材料的粘接。

第四节 橡胶粘接用  
α－氰基丙烯酸酯胶粘剂

α－氰基丙烯酸酯胶粘剂是美国的 Eastman 公司于 20 世纪 50 年代中期在合成一系列乙烯类化合物时偶尔发现的。1959 年美国研制出牌号为“Eastman 910”的胶粘剂。自这种 α－氰基丙烯酸酯胶粘剂问世以来,各种类型 α－氰基丙烯酸酯胶粘剂相继出现,因以室温快速固化而著称,故又叫“瞬干胶粘剂”或“快干胶粘剂”等。目前,这种胶粘剂已广泛用于机械制造、仪表制造、电工、电子、光学等许多部门。

一、原材料简介

制造 α－氰基丙烯酸酯胶粘剂的主要原料有 α－氰基丙烯酸酯单体(主要成分)、增塑剂、增稠剂、稳定剂和阻聚剂。

1.  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯树脂单体

此树脂是由氰基乙酸酯与甲醛在碱性催化剂作用下进行缩聚反应,制得低分子量的氰基丙烯酸酯聚合物(树脂状),然后在真空下,加热分解成  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯单体。这种单体结构中,碳原子连接着吸附电子的基团(氰基与羧基),因此单体具有很强的亲电性,遇到亲核性较弱的物质(如水分或醇类)都会迅速发生阴离子聚合反应。

用于氰基丙烯酸酯胶粘剂的单体是氰基丙烯酸的烷基酯,如氰基丙烯酸丙酯、丁酯、甲酯、乙酯、异丁酯等。在工业上大多采用氰基丙烯酸甲酯和乙酯。各种氰基丙烯酸酯单体的物理性能见表 6-6-57。

表 6-6-57 某些  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯单体的物理性质

酯 基	沸点/ ( $^{\circ}\text{C}/\text{Pa}$ )	冰点/ $^{\circ}\text{C}$	相对密度 ( $D_4^{20}$ )	折射率 ( $n_D^{20}$ )	分子折射 实测值	蒸发潜热/ $\text{kJ}\cdot(\text{mol})^{-1}$
甲 酯	60/800	1.75	1.1000	1.4438	26.8	59.86
乙 酯	65/800	- 20	1.0565	1.4391	31.2	60.70
丙 酯	73/800		1.0070	1.4401	32.8	59.44
异丙酯	69/800		1.0038	1.4337	36.1	60.21
正丁酯	92/800		0.9860	1.4415	41.3	59.86
异丁酯	82/800		0.9900	1.4390	52.1	61.53
异戊酯	97/800		0.9795	1.4425	60.0	60.70
环己酯	120/800		0.9859	1.4687	50.6	66.56

2. 增塑剂

氰基丙烯酸酯胶粘剂性脆,特别是自然老化之后具有增塑作用的单体耗尽,会进一步脆化。通过内增塑和外增塑的方法可改善其脆性。所谓内增塑就是在单体中加入塑性好的单体与之共聚。外增塑就是加入增塑剂。加入增塑剂之后往往会带来  $T_g$  降低、固化速度减慢等副作用,所以应严格控制加入量。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯等。

3. 增稠剂

$\alpha$  - 氰基丙烯酸酯单体粘度很低,只有  $0.002\text{Pa}\cdot\text{s}$  左右,胶接时会流淌到不需要的部位,同时也不适用于多孔材料及间隙大的填充性粘接,为此必须提高其粘稠度。常用的增稠剂有聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚氰基丙烯酸酯、纤维素衍生物等。

4. 稳定剂

因这种胶粘剂较易发生聚合,只能在低温干燥条件下贮存,贮存期为 6~12 个月,

因此该胶粘剂中除加入对苯二酚与二氧化硫阻聚剂外,还应添加稳定剂。常用的稳定剂有芳香族磺酸、脂肪族磺酸、磺酰氨等稳定剂,用以延长其有效使用时间。

表 6-6-58 氰基丙烯酸酯胶粘剂耐热改性剂

改 性 剂	加入量/%	作用功能	耐高温性	耐热老化性
二官能氰基丙烯酸酯	5 ~ 30	交联剂	有	有
双氰基戊二烯酸酯	—	交联剂	有	有
氰基戊二烯酸酯	> 50	交联剂	有	有
氰基戊二烯酸酯	10 ~ 30	交联剂	—	有
二(甲基)丙烯酸酯	0.5 ~ 2.0	交联剂	—	有
(甲基)丙烯酸酯/双马来酰胺	0.1 ~ 10/ 0.1 ~ 10	交联剂	有	有
异氰酸酯	10 ~ 30	交联剂	—	有
马来酸酐	0.1 ~ 5	改善高温 粘附性	有	有
衣康酸酐	0.1 ~ 5	改善高温 粘附性	—	有
二酸酐	0.001 ~ 0.5	改善高温 粘附性	—	有
邻苯二甲酸酐	0.1 ~ 5	改善高温 粘附性	—	有
五倍子酸	0.1	改善高温 粘附性		90℃老化 7 天 交联密度降低 40%
BDTA(二苯甲酮四羧酸二酐)	0.1	改善高温 粘附性		90℃老化 7 天 交联密度增加 5.2%

氰基丙烯酸酯胶粘剂耐热性不好的原因:一是它聚合后为线型高分子,温度高时变软,超过  $T_g$  则流动;二是当温度高于  $T_g$  时,聚合物降解;三是受热时变脆,对被粘表面的粘接力降低甚至丧失。如氰基丙烯酸乙酯胶粘剂,70℃老化 3 天强度降低了近 70%。

针对上述原因采取以下措施提高其耐热性:①加入交联剂,使线型大分子之间产生交联提高其  $T_g$ ;②加入耐热的粘附改性剂,使胶层受热时粘接力不致丧失。各种耐热改性剂列于表 6-6-58。其中 BDTA 改性效果最佳。

二、塑料粘接用  $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯胶粘剂

1. 原料

主要有  $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯、稳定剂、增塑剂、增稠剂等。

2. 配方

该胶粘剂的配方见表 6-6-59 和 6-6-60。

表 6-6-59  $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯胶粘剂的配方(1)

组 成	质量份	组 成	质量份
$\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯	100	磷酸三甲酚酯	15
甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯共聚粉末	3	对苯二酚	少量
		二氧化硫	微量

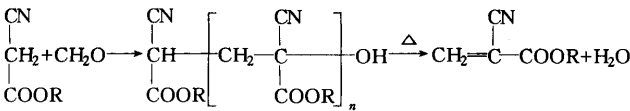
表 6-6-60  $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯胶粘剂的配方(2)

组 成	质量份	组 成	质量份
$\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯	90.7	聚甲基丙烯酸甲酯	6.0
对苯二酚	0.01	癸二酸二甲酯	3.3
二氧化硫	0.01 ~ 0.10		

3. 制备工艺

(1)单体合成

工业上多采用以氰乙酸乙酯与甲醛缩合反应制得聚合物,再通过加热解聚制得单体的方法,其反应式为:



所制取的粗单体在酸性阻聚剂的存在下进行精制。

国内也有人采用甲醛水溶液－二氯乙烷法制造  $\alpha$ －氰基丙烯酸乙酯。即以甲醛水溶液( 37%左右 )与氰乙酸乙酯在二氯乙烷( 或其它惰性溶剂 )中,以六氢吡啶为催化剂进行加成缩合反应。反应后,用稀盐酸中和并洗涤,静止分层后除去水层,在加热下共沸脱水,然后除去二氯乙烷,再在加热和减压下裂解得到粗单体,在减压下重蒸馏得产物。此法特点是生产周期大为缩短,产率达 70%左右,而且质量较好。

( 2 )胶粘剂的配制

按配方依次称量,混合均匀即可。

4. 性能

使用温度为－40～70℃,快速固化。表 6－6－61 示出了该胶的固化速度。强度较高,脆性较大,耐热性和耐水性差。

表 6－6－61  $\alpha$ －氰基丙烯酸酯胶粘剂的固化速度

被 粘 物	固化时间/s	被 粘 物	固化时间/s
硬聚氯乙烯	10～15	三聚氰胺	10～30
有机玻璃	10～15	聚酯	10～15
ABS	7～10	尼龙	20～30
聚苯乙烯	10～15	酚醛	10～15
聚碳酸酯	10～15		

5. 用途

可粘接多种塑料,也可粘接金属、橡胶和玻璃。

6. 注意事项

( 1 )贮存容器

单体的容器对贮存期与单体能否变质十分重要。聚乙烯容器有微孔易吸潮会使单体聚合。单体最好密封于玻璃封管中或棕色的带聚乙烯盖的玻璃瓶中,贮存期在室温下可达一年以上。

( 2 )工作场所通风

为避免长时间吸入氰基丙烯酸酯蒸气,应采用能充分通风的设备。氰基丙烯酸酯胶粘剂有刺激性的不愉快气味,对眼睛有轻微的催泪性,对其它粘膜也有刺激性。在工作场合,应该有良好的通风,或局部的排风,要求保持在刺激的浓度水平之下。

三、橡胶粘接用  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯胶粘剂

1. 原料

主要有  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯单体、增稠剂、增塑剂、稳定剂等。

2. 配方

该胶粘剂的配方见表 6 - 6 - 62。

表 6 - 6 - 62  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯胶粘剂配方

原 料	质量份
$\alpha$ - 氰基丙烯酸乙酯	94
甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸甲酯共聚物	3
磷酸三甲酚酯	3
对苯二酚与二氧化硫	微量

3. 制备方法与固化时间

接配方依次称量,混合均匀。固化时间见表 6 - 6 - 63。

表 6 - 6 - 63  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯胶粘剂的固化时间

被粘接材料	$\alpha$ - 氰基丙烯酸甲酯	$\alpha$ - 氰基丙烯酸乙酯
天然橡胶 - 天然橡胶	10 ~ 15	10 ~ 15
氯丁橡胶 - 氯丁橡胶	10 ~ 15	10 ~ 15
丁腈橡胶 - 丁腈橡胶	5 ~ 7	10 ~ 15
丁基橡胶 - 丁基橡胶	1 ~ 5	5 ~ 15

注:温度为 20 ~ 25℃,相对湿度为 55%。

4.  $\alpha$  - 氰基丙烯酸酯胶粘剂的优缺点

$\alpha$  - 氰基丙烯酸酯胶粘剂的优点如下:

- ①单组分液体,使用时不必加入固化剂及溶剂,比较方便,并且没有因加入溶剂而产生的环境污染、易燃、收缩率高等问题;
- ②通常,被粘接表面不必进行特殊预处理;
- ③粘度容易调节,因粘度较低,单位面积的涂胶量少,大约在 5mg/cm<sup>2</sup> 左右;



- ④电气性能良好,相当于电气工程用酚醛塑料的性能;
- ⑤耐药品性、耐候性、耐寒性良好;
- ⑥固化时不必加热、加压,固化快速,便于流水作业生产;
- ⑦固化后胶层透明无色、外观平整。

$\alpha$ - 氰基丙烯酸酯胶粘剂的主要缺点如下:

- ①冲击性能差,尤以粘接缺乏柔软性材料时更为明显;
- ②耐热性差,未经改性的产品只能在 70 ~ 80℃下使用;
- ③耐酸碱性及耐水性能极差;
- ④固化迅速,难用于大面积的粘接。若未加以增粘,难用于充填性粘接;
- ⑤贮存期较短,一般为半年左右;
- ⑥虽然对人体无毒,但对粘膜有一定的刺激性。

5. 橡胶粘接用  $\alpha$ - 氰基丙烯酸酯胶粘剂应用举例

$\alpha$ - 氰基丙烯酸酯胶粘剂用于橡胶粘接时,对天然橡胶、氯丁橡胶等橡胶材料较易粘接。对难粘接的材料包括聚乙烯、聚丙烯、含氟及合硅塑料与橡胶,软质聚氯乙烯等,其固化速度相当慢,粘接强度较低,必须预先进行特殊的表面处理。氰基丙烯酸酯胶粘剂对橡胶材料的粘接强度见表 6-6-64。

表 6-6-64 氰基丙烯酸酯胶粘剂对橡胶材料的粘度强度

被粘接材料		拉伸强/MPa		拉伸剪切强度/MPa	
		氰基丙烯 酸甲酯	氰基丙烯 酸乙酯	氰基丙烯 酸甲酯	氰基丙烯 酸乙酯
同种材料 粘接	丁腈橡胶	6.5	6.6	材料破坏	材料破坏
	天然橡胶	1.7	1.8	材料破坏	材料破坏
	丁基橡胶	—	—	材料破坏	材料破坏
异种材料 粘接	氯丁橡胶与钢	3.5	3.6	—	—
	丁腈橡胶与铝	6.4	6.3	—	—
	氯丁橡胶-三聚氰胺涂板	2.4	2.5	—	—

$\alpha$ - 氰基丙烯酸酯胶粘剂在橡胶、塑料、金属表面上的适宜涂布量是( 5 ± 1 )mg/cm<sup>2</sup>,这时可获得最大的粘接强度,也就是说滴下一滴该胶粘剂( 约 20mg )就可粘接 3 ~ 5cm<sup>2</sup> 的面积。涂布量太少或过多都会降低粘接强度。

$\alpha$ - 氰基丙烯酸酯胶粘剂的应用粘接例如下:

- ①在实际应用中往往需要特殊规格的 O 型密封圈,可用  $\alpha$ - 氰基丙烯酸酯胶粘剂

涂于量好尺寸橡胶带的横截面。将两头横截面粘接好,就制成合适的橡胶密封圈。

②电子工业中铁氧体磁芯与印刷电路板的连接,继电器与开关的粘接,插入式接头与印刷电路的安装,扬声器中纸盘、橡胶膜片、纸环等的装配都能用  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂进行粘接。

#### 四、 $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂的改进

为克服  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂脆性大,不抗冲击,不耐高温,耐水性差等缺点,人们开展了各种改性研究。

##### 1. 冲击性能的改进

冲击强度的改进可采用共聚、加入增塑剂、增长单体烷基酯碳原子数目等方法。

##### 2. 贮存稳定性的改进

$\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂在低温下可贮存半年至一年。在胶粘剂配方中除采用对苯二酚与二氧化硫阻聚剂外,还可采用芳香族磺酸、脂脂族磺酸、磺酰氨等稳定剂。

##### 3. 耐热性改进

此胶粘剂的实际使用温度最高是  $80^{\circ}\text{C}$ ,若添加少量的改性剂可提高其使用温度。如加入马来酸酐可制得在  $100^{\circ}\text{C}$  左右应用的胶粘剂,添加  $N, N'$ -一二取代双马来酰亚胺可制得在  $200^{\circ}\text{C}$  左右应用的胶粘剂。

#### 五、制备过程中常见问题的解决方法

①  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯单体遇到微量的水很容易聚合。

在制备过程中,不管除水操作如何严格控制,也很难避免在加热解聚过程中,在蒸馏器、冷凝器等设备中聚合,严重时堵塞,操作不得不中止,致使收率降低,而且增加了设备的清洗工作,降低了设备的使用效率。这样得到的  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯单体质量不稳定,易聚合,贮存期短。为了解决这个问题,日本田冈染料制造公司将缩合反应得到的中间齐聚物,用适当的溶剂溶解(如磷酸三甲苯酯等),将这种溶液用 5% 的盐酸水溶液进行激烈振荡洗涤后静置分层,弃去水层。再将油层减压蒸馏进一步除去残留的水分和反应溶剂,最后进行真空下的加热解聚操作。这样处理后,不但有效地避免了在设备中的聚合堵塞,而且制得的  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯单体质量稳定,不易聚合,收率也可达 90%。美国罗姆·哈斯公司则采用将缩合反应混合物用无水乙酸或无水丙酸进行处理后再进行脱水和加热解聚操作。这样也可有效地避免在设备中的聚合堵塞,提高了所得  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯的质量,收率也很容易达到 90%。

②在以往的制备方法中,缩合反应得到的  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯齐聚中间体,除去水和反应溶剂后变得很粘稠。

这样的中间体在加热解聚操作中带来了搅拌和传热等方面的困难。因此,必须在加热解聚前加入某些高沸点有机溶剂(如磷酸三甲苯酯等),使齐聚中间体溶解稀释,降

低其粘度来解决搅拌和传热方面的困难。美国伊斯特曼·科达公司采用严格控制甲醛和氰基乙酸酯的摩尔比(最好采用 1:1.25)来控制  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯齐聚中间体的平均聚合度的方法,使齐聚中间体去水后仍然呈较稀的液体状态,在加热解聚前无需加入高沸点溶剂,也不会产生搅拌和传热方面的麻烦。

③在以往的制备方法中,缩合反应多采用苯、醇类作反应溶剂,生成的水不易除去。

在以甲醇或异丙醇为反应溶剂的制备方法中,伴随反应生成的水和醇形成互溶的均一状态,在反应过程中不易除去,必须在反应结束后加入苯使之与醇、水以三元混合物的形式除去水。若用苯作反应溶剂,虽然生成的水与苯再生成二元共沸混合物被除去,但采用苯不仅不安全,而且苯和水很容易产生乳白,回收苯较困难,因此用于工业化是不适宜的。日本东亚合成化学公司在完成缩合反应的这一过程中,对各种反应溶剂进行探索性研究发现常压下沸点为 70℃ 以上的氯代烷烃或氯代烯烃是一种较理想的反应溶剂。

## 六、 $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂生产中的废液利用

为减少氰基丙烯酸酯胶粘剂生产废液对环境污染,增收节支,充分利用资源,有人探索出一条回收利用方法,使废液中的有效成分回收率达 85% 以上,回收的邻苯二甲酸二辛酯用于再生产,可提高  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂收率在 5% 以上。

### 1. 仪器与试剂

真空泵;

电热器 1~2kW 或 5000mL 电热锅;

蒸馏烧瓶 三口瓶 5000mL;

冷凝管 40~50cm;

氢氧化钠 化学纯或工业级;

碳酸钠 工业级;

氯乙酸乙酯  $\geq 95\%$ ;

甲醛  $(37 \pm 0.5)\%$ ,工业级;

二氯丙烷 工业级;

六氢吡啶 工业级。

### 2. 处理方案

#### (1)直接蒸馏法

取适量(一般 2000~3000mL)废液于三口烧瓶中,在 655~5320Pa 真空下蒸馏,收集 160~260℃ 的馏分。

此工艺因废液中成分较复杂,处理过程中多泡、易冲料、蒸馏时间长。有时苯酐易凝于冷凝管壁造成堵塞,使实验难以进行,即使能进行也会使对苯二酚一起蒸出,在反复回收使用邻苯二甲酸二辛酯时,其含量越积越多,影响胶粘剂的质量和产量。

#### (2)醇稀释活性炭脱色法

取废液加丁醇或乙醇,使丁醇:废液为 3:1,加活性炭 1%~5%,搅拌 10~20min,减压抽滤。反复处理 2~3 次,蒸去丁醇,得黄褐色邻苯二甲酸二辛酯,收率约 70% 左右。

在此过程中,用丁醇比乙醇好,后者要分层,失去稀释作用,使抽滤难以进行。尽管加热减压过滤可加快处理,但因吸附量有限,又蒸去醇,处理时间较长,得酯颜色较深不利于使用。

### (3) 洗涤活性炭脱色法

采取三种不同条件、不同物质洗涤活性炭脱色。

①碱洗涤活性炭脱色法:用氢氧化钠和碳酸钠两种碱洗,浓度分别为 5%、10%、20%,体积比为 1:1、1:0.5、1:0.25,洗 2~3 次,热水洗一次,盐酸中和至弱酸性,酯层加醇 1:1 稀释,加活性炭 0.5%~1%。搅拌抽滤,再加活性炭重复处理 1~2 次,蒸去醇,酯回用。本法回收的邻苯二甲酸二辛酯收率在 65% 左右。其中用烧碱比纯碱好,易洗、易分层。该法如采用浓度较高的碱,酯含量也越高,但不能过高以免引起邻苯二甲酸二辛酯本身分解。

②酸洗涤活性炭脱色法:用 5%、10% 的硫酸或盐酸洗涤 1~3 次,分层后碱中和,水洗一次,同①法加活性炭处理。

③酸碱洗涤活性炭脱色法:用 10% 氢氧化钠和 5% 硫酸洗涤,下同碱洗。

上述过程中,不管用何法,均能除去大量杂质。高浓度的碱可以除去残留于酯中的胶粘剂、酚、磷酸盐。酸洗可以除去酚、磷酸、无机金属和非金属盐类。加醇起到稀释作用,可降低粘度,便于过滤,也可用作加快分层、除去水分。活性炭脱色,进一步吸附杂质,得到较纯的酯,颜色为棕黄色。本法需洗涤、分层、过滤,还要蒸去醇和水,流程较长,收率在 65%~75% 左右。

### (4) 洗涤蒸馏法

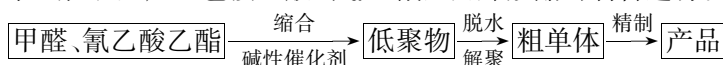
用酸碱水洗可除去大量杂质,蒸馏可以控制馏程摘除不必要馏分,也可将无机盐及高分子化合物除去。本试验按下列三法进行。

碱、水洗蒸馏法,碱酸洗涤蒸馏法,直接水洗蒸馏法,其步骤基本上与洗涤活性炭脱色法同。只是在馏程上碱洗取 180~260℃ 馏分,水洗取 120~260℃ 馏分,真空度均为 665~5320Pa。

上述洗涤中,洗出的废液呈褐色,蒸馏时认真操作,最后有深色蒸出即时摘除,完全可以得到浅亮黄色透明液体,收率可在 85% 以上。本过程可以洗去酚、磷酸及其盐,蒸馏又可以截去高分子树脂类化合物和在高温解聚时放出结晶水而影响胶粘剂质量的无机盐,如铁盐。由此工艺回收的邻苯二甲酸二辛酯符合再生产的要求。该馏分中保留了溶解于酯中的胶粘剂。该法洗涤次数少、得率高、经济快速。

## 3. 采用回收的邻苯二甲酸二辛酯制作胶粘剂

本试验和生产工艺按一般的  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯的制备进行。流程如下:



邻苯二甲酸二辛酯的加入量,以氰乙酸乙酯与邻苯二甲酸二辛酯的比值为 1.45 的量加入。试验结果如表 6-6-65。

表 6-6-65 回收邻苯二甲酸二辛酯制成的  
 $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂的试验结果

回收方案 序 号	制得质量/g	收率/% (以甲醛计)	固化时间/s	剪切强度 <sup>①</sup> / MPa	热稳定性	色观
1	595	84.41	5~10	8.217	合格	合格
2	575	81.86	10~30	7.122	合格	合格
3	300	85.10	20~30	8.403	合格	合格
4	290	82.26	5~15	7.274	合格	合格

① 于 100kg 拉力机试验测得粘接长度为 0.6~0.7cm,面积为 1.2~1.4cm<sup>2</sup>。

试验证明,回收的邻苯二甲酸二辛酯可完全用于  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯的生产中,质量可与新的邻苯二甲酸二辛酯生产的胶粘剂相一致。

七、应用注意事项

采用  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂粘接的部件的剪切强度特别高,但其剥离强度较差,因此在接头设计和粘接结构设计时要特别注意以下问题,不然会造成粘接强度差或粘接失败。

①用  $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂粘接铭牌时,要在粘接铭牌位置的部件上加工成凹状结构,可显著地提高其剥离强度。

②粘接时先将胶粘剂涂于经过处理的被粘物表面上,涂胶量以 40~60g/m<sup>2</sup> 为宜,在空气中晾置 5s 至数分钟。将被粘物叠合在一起并加以接触压力。

③消除“银斑现象”。在粘接时, $\alpha$ -氰基丙烯酸单体在空气中蒸发后会在粘接面附近聚合成白色粉末,这种粉末的聚合体贴附在部件上从而形成银斑,特别是热塑性塑料制品更易产生银斑。这种银斑很难除去,从而影响制品的美观。

消除“银斑现象”的办法:一是准确控制胶粘剂的用量;二是将被粘接好的部件放于通风的地方;三是部件的粘接面周围先涂上有机硅酯或油酯,或用压敏胶带覆盖起来;四是操作人员带上聚乙烯制的手套。

④固化时间。 $\alpha$ -氰基丙烯酸酯胶粘剂用于各种材料时要达到最高的粘接强度,在常温下需固化 24h;

⑤表面处理时,可按一般方法进行;

⑥被粘材料两面形状与材质相同时,只在一侧涂胶即可;若两侧形状与材质不同

时,则应在粘接面朝上的一面、难以渗透的一面或难以固化的一面涂胶;

⑦粘接时操作环境的最宜相对湿度为 50% ~ 60%,温度为 15 ~ 35℃。在用胶时较大而又集中的工作场所,要求有一定的自然通风或机械通风,以排除二氧化硫或单体的气味。为防止单体液滴溅出,应戴眼镜。

## 第五节 橡胶粘接用氯磺化聚乙烯胶粘剂

### 一、氯磺化聚乙烯胶粘剂用原料及配方设计

由于氯磺化聚乙烯橡胶具有完全的饱和结构,分子中没有能形成交联结合的双键结构,其硫化机理不同于其它弹性体,除了在极高温下使用外,一般无需加防老剂。

#### (一)氯磺化聚乙烯

由于聚乙烯分子结构的差别和氯、二氧化硫含量的不同,可以合成不同品种的氯磺化聚乙烯。每种产品各具特点,其外观无多大差异,主要差别在于门尼粘度。氯磺化聚乙烯 20 和 40 最适合制造胶粘剂。

聚磺化聚乙烯作为其胶粘剂的主体材料可用各种固化剂进行交联。因为分子中的氯磺酰基可与金属氧化物、胺类等起反应,活性氯原子可与胺类、硫醇类等起反应而放出氯化氢,并形成交联键。

氯磺化聚乙烯在市场上常按美国 Du Pont 公司的商品名海帕隆出售。

#### (二)硫化剂(固化剂)

硫化剂(固化剂)目前研究较多的有二大类:一类是多价金属氧化物;另一类是有机酸的盐类。也可用环氧树脂作固化剂。

##### 1. 金属氧化物

一金属氧化物在胶粘剂中起交联作用,它除了在硫化温度下与有机酸反应,析出水引发硫化并又与磺酸基反应形成交联结合外,又能在氯磺酰基水解析出氯化氢的时候,起酸接受体的作用。

常用的金属氧化物是一氧化铅、氧化镁或两者并用。在使用氧化镁时,以采用轻质煅烧氧化镁为宜。氧化镁单独使用时一般为 10 份,一氧化铅为 20 份,两者并用时为氧化镁 5 份、一氧化铅 10 份。

能使氯磺化聚乙烯交联的其它金属氧化物是四氧化三铅和三碱式马来酸铅。因其硫化速率均较迟缓,一般配方中不宜使用。然而由于三碱式马来酸铅系白色粉末,密度较一氧化铅小,因此在要求浅色或要避免沉降的胶粘剂溶液配方中及要求耐水性的场合是比较适宜的。

## 2. 有机酸

有机酸在硫化温度下能与金属氧化物反应,析出水面产生硫化作用。最佳的有机酸是氢化松香、歧化松香等。这些有机酸既是硫化剂,又是促进剂,能提高粘接强度。有机酸的用量一般在 5 份左右。

## 3. 有机硫化剂

使用金属氧化物的缺点是用一氧化铅时密度较大,且不适合食品工业的用途。使用氧化镁时会吸收氯化氢而生成氯化镁,不宜于耐水用途。为此,近年来发展了氯磺化聚乙烯的有机硫化剂,其中最具有实用价值的是环氧树脂。

用环氧树脂代替金属氧化物,克服了金属氧化物的缺点。环氧树脂加工安全性大,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、耐热性、耐酸性,永久变形低,密度小和无毒性等。含环氧树脂的胶料,焦烧倾向较小,粘接、加工性能良好。与金属氧化物体系相比,使用环氧树脂时在较低温度下混炼时间较短,粘度降低,填充胶料粘辊的倾向下降,因而能用较小的能量完成混炼。

环氧树脂在配方中还可以作为酸接受体使用,这时需同时并用硫黄和促进剂,可以制得物理性能和耐水性俱佳的白色或浅色硫化胶。然而,含环氧树脂的胶料尺寸稳定性较差,但这一缺点可以加入 10~15 体积份填料克服。对于直射阳光,应采取适当的紫外线遮蔽剂。

用环氧树脂交联是由于各种聚合物链的磺酰氯基和树脂分子的环氧基之间的反应造成的。

### (三) 硫化促进剂

为使氯磺化聚乙烯胶粘剂能经济地在合理的时间内完成硫化,往往必须采用一种或多种有机促进剂,最常用的有 2-羟基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、二硫化四甲基秋兰姆、四硫化双戊亚甲基秋兰姆(Tetrone A)、二苯胍、二邻甲苯胍(DOTG)和亚乙基硫脲(NA-22)等。2-羟基苯并噻唑用于胶料时,其硫化速度常常比二硫化二苯并噻唑快得多,因而导致焦烧。另外,二硫化二苯并噻唑对某些用途的胶料硫化不够快,因而常与其它促进剂,特别是秋兰姆和胍类促进剂并用。在秋兰姆促进剂中,Tetrone A 有时比 TMTD 好,因为前者硫化速度稍快。胍类促进剂中的二邻甲苯胍(DOTG)活性较大,故经常使用。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,可以使硫化速度很快且无多大的焦烧危险。乙烯基硫脲则特别合适,因为其硫化时间较短,可减少胶料的受热时间,并能改善胶料的贮存稳定性。

### (四) 填充剂

细粒子沉淀碳酸钙能提供优良的非黑色制品,天然碳酸钙、陶土、二氧化钛、沉淀硫酸钡和软质炭黑等其它类型填充剂能提供较软并富有屈挠性的硫化胶。水合二氧化硅与硅酸钙能提高撕裂强度和硬度,但是在这些填充剂中存在的结晶水会提高硫化速度,降低加工安全性。

(五)着色剂

氯磺化聚乙烯在硫化时或多或少有变色倾向,因此着色剂的选择应予充分注意。此外,尽管氯磺化聚乙烯的耐候性很好,但在紫外线的照射下会发生若干解聚现象,采用适当的着色剂(如白色)还可以同时起紫外线遮蔽剂的效果。表 6-6-66 示出了在日光下不易褪色的各种基础色泽颜料及其用量。

表 6-6-66 着色剂类型及用量

颜色	使用的颜料	最低用量/质量份	颜色	使用的颜料	最低用量/质量份
白	金红石型钛白粉	35	红	甲基苯胺红	6
黄	铬黄	6		氧化铁	10
	甲基苯胺黄	6	绿	酞菁绿	3
橙	钼橙	6	蓝	酞菁蓝	3
			黑	炭黑	3

(六)溶剂

如前所述,氯磺化聚乙烯 20 和 40 最适宜制备胶粘剂。一般芳香烃溶剂,如甲苯、二甲苯、氯化烃和含高芳香烃的矿油精等都能溶解氯磺化聚乙烯 20 和 40 的胶料。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。表 6-6-67 列举了氯磺化聚乙烯在混合溶剂中的溶解情况。

表 6-6-67 氯磺化聚乙烯在不同溶剂中溶解状况  
(胶架浓度为纯胶:溶剂=1:3)

溶剂	溶剂配比	溶解状况	溶 剂	溶剂配比	溶解状况
苯:丙酮	70:30	溶解	汽油:丙酮	70:30	溶解
甲苯:丙酮	70:30	溶解	汽油:甲乙酮	70:30	溶解
二甲苯:丙酮	70:30	溶解	乙酸乙酯:汽油	70:30	溶解
丙酮	100	不溶解	甲苯:丁醇	90:10	溶解



氯磺化聚乙烯纯胶在各种溶剂中浸放 24h 后,除在丙酮中能单独溶解外,在其它混合溶剂中都能溶解。以苯系溶剂/丙酮、甲苯/丁醇、汽油/甲乙酮这些溶剂的胶浆挥发速度较为适宜,胶浆没有表面起膜现象,而汽油/丙酮、乙酸乙酯/汽油混合溶剂所调制的胶浆挥发速度较快,胶浆易起膜。

(七)注意事项

在大多数弹性体胶粘剂中所必需的氧化锌,在氯磺化聚乙烯胶粘剂中一般不能使用,因为它对氯磺化聚乙烯在高温下氯化氢的析出有促进作用。

选择溶剂时,在满足技术要求的前提下,应选择对人体无害或毒害性较少的溶剂。

二、橡胶粘接用氯磺化聚乙烯胶粘剂举例

(一)基本配方设计

氯磺化聚乙烯胶浆的典型配方如表 6-6-68 所示。

表 6-6-68 氯磺化聚乙烯胶浆配方

原 料	质 量 份
氯磺化聚乙烯 20	100
多价金属氧化物	10 ~ 20
松 香	2 ~ 10
防老剂	0.5 ~ 2
促进剂	1 ~ 5
填充剂	0 ~ 30
溶剂( 甲苯、二甲苯 )	适 量

在必要时还可以掺加有机增量剂,如沥青、聚异丁烯、油膏、松香油及高沸点酯类等 0 ~ 20 份。

一般以采用氧化铅和松香及并用一种或几种促进剂,效果最佳。最宜硫化条件为 100 ~ 160℃, 10 ~ 60min。

(二)橡胶与金属粘接用氯磺化聚乙烯胶粘剂

若用以粘接各种橡胶和金属时,可在上述的氯磺化聚乙烯基本配方胶粘剂中掺加氯化橡胶和多异氰酸酯等,经硫化后剪切强度可达 1.7 ~ 2.7MPa。用于金属与乙丙橡胶粘接时,剥离强度达 3.92 ~ 5.1kN/m,其配方见表 6-6-69。

表 6－6－69 橡胶与金属粘接用氯磺化聚乙烯胶粘剂配方

原 料	质 量 份
混炼胶( 含氯磺化聚乙烯 100 份,硫 8 份,炉法炭黑 20 份 )	100
氯化橡胶	100
甲苯多异氰酸酯	88
二甲苯	780

氯磺化聚乙烯橡胶经特殊配合而成的胶粘剂,可粘接除硅橡胶与氟橡胶以外的几乎所有天然橡胶、合成橡胶与金属。一般配方见表 6－6－70。

表 6－6－70 氯磺化聚乙烯胶料配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯磷化聚乙烯橡胶	100	炉法炭黑	20
硫	8		

将上述胶料混炼后配成氯磺化聚乙烯胶粘剂配方见表 6－6－71。

表 6－6－71 氯磺化聚乙烯胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯磺化聚乙烯胶料	100	多甲撑异氰酸酯	88
氯化橡胶	100	二甲苯	780

按上述两配方配制的氯磺化聚乙烯胶粘剂可用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶与金属的粘接。粘接前金属表面进行处理。上述橡胶与不锈钢粘接强度可超过 1.75MPa,有时达到 2.8MPa。

氯磺化聚乙烯橡胶胶粘剂组分中,加入对二硝基苯、聚氨酯及甲阶酚醛树脂等,可提高粘接性熊。其典型配方见表 6－6－72。

表 6-6-72 氯磺化聚乙烯胶粘剂典型配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯 磺 化 聚 乙 烯 橡 胶 ( 含 氯 34.5% , 硫 0.9% )	400	三氯乙烷	400
氯化橡胶	500	甲阶酚醛树脂	400
对二硝基苯	100	软质炭黑	280
聚氨酯	560	氧化锌	140
		二甲苯	7360

上述配方中的甲阶酚醛树脂用水稀释,在 20℃下在 80%乙醇液中粘度为 4.5Pa·s。聚氨酯有多种类型,需根据用途选择。

氯磺化聚乙烯橡胶胶粘剂组分中加入对二硝基苯、聚氨酯及甲阶酚醛树脂等配制的胶粘剂(配方见表 6-6-72),可用于各种橡胶与金属的粘接。粘接前,金属件表面应进行处理。表 6-6-73 列出了这种胶粘剂对各种橡胶与钢的剥离强度。

表 6-6-73 氯磺经聚乙烯胶粘剂对各种橡胶与钢的粘接性能

被粘橡胶种类	剥离强度/N·(2.5cm) <sup>-1</sup>	测试破坏情况
天然橡胶	100 ~ 170	橡胶扯破
丁苯橡胶	300 ~ 360	橡胶扯破
氯丁橡胶	180 ~ 270	橡胶扯破
丁腈橡胶	210 ~ 250	橡胶扯破
丁基橡胶	200 ~ 230	橡胶扯破

(三)氯磺化聚乙烯胶布粘接用 JX-11 胶粘剂

1. 组成及配方

JX-11 胶粘剂是一种氯磺化聚乙烯胶,其组成配方见表 6-6-74。

表 6-6-74 JX-11 胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯磺化聚乙烯	100	歧化松香	5
四硫化二戊次甲基秋兰姆	1	E-44 环氧树脂	10
促进剂 NA-22	1	甲 苯	534
促进剂 DOTG	1		

2. 工艺条件

适用期 > 8h,涂胶 4 次,每次停放 15 ~ 20min。硫化条件:100℃下滚压 5min,常温 7 天。

3. 性能指标及用途

JX - 11 胶粘剂外观呈淡黄色半透明液体,用于氯磺化聚乙烯胶布的粘接,使用温度 100℃ 以下。胶布粘接的剪切强度 > 13MPa,T 型剥离强度 > 150N/5cm。

以甲苯为溶剂的室温硫化型氯磺化聚乙烯胶粘剂,用环氧树脂作为硫化剂,由混炼氯磺化聚乙烯、环氧树脂溶于甲苯而成。这种胶粘剂粘接氯磺化聚乙烯胶布以及与其它橡胶粘接时,室温硫化六天后其剪切强度可达 1.62MPa,剥离强度达 45N/cm。其组成配方见表 6 - 6 - 75。

表 6 - 6 - 75    环氧树脂改性氯磺化聚乙烯胶粘剂配方

原   料	质量份	原   料	质量份
氯磺化聚乙烯	100	促进剂( NA - 22 )	1
环氧树脂( E - 44 )	10	促进剂( DOTG )	1
歧化松香	5	甲苯溶剂	534
四硫化二戊次甲基秋兰姆	1		

三、氯磺化聚乙烯胶粘剂的制备工艺

氯磺化聚乙烯胶粘剂的制备有三种工艺方法:球磨法、混炼法、三辊碾磨机法。

( 一 )球磨法

采用球磨机时的操作步骤是:首先把干的配合剂装入罐内与 2 种或 3 种溶液一起球磨后,分批加入生胶,继续球磨至获得均匀的胶液为止。适于球磨机的配方如表 6 - 6 - 76 所示,表中 B 和 C 均以球磨机混合,至 B + C 球磨均匀后将其倾入 A 部分,剧烈搅和。

表 6－6－76 适用于球磨机的配方

生胶溶液( A )		球磨部分( B )		生胶溶液( C )	
配合原料	质量份	配合原料	质量份	配合原料	质量份
海帕隆 20	95	甲 苯	40	甲 苯	25
氢化松香	3	矿油精	25	海帕隆	5
甲 苯	300	丁 醇	25		
丁醇	$\frac{75}{473}$	三盐基马来酸铅	40	整个球磨部分 ( B + C )	223.5
		邻苯二甲酸	2		
		沉淀碳酸钙	10		
		二氧化钛	50		
		颜料	适量		
		秋兰姆 E	$\frac{1.5}{193.5}$		

(二)三辊碾磨机法

氯磺化聚乙烯胶液也可在三辊碾磨机上混合。这时可先将生胶溶解在甲苯中,配

成 25% 溶液,以 3 份固态配合剂与 1 份上述生胶溶液在三辊碾磨机中混合,最后把混好的胶料倾入剩余的生胶溶液中,充分搅拌即可。

以三辊碾磨机轧炼代替搅拌作业制备氯磺化聚乙烯胶液的工艺,尚有将混炼胶料加入溶剂(如甲苯),置于室温中溶胀,溶胀 3 天后,在三辊碾磨上薄通二次即全部溶解均匀无结块。

### (三)混炼法

制备氯磺化聚乙烯胶粘剂的工艺方法大多为混炼与捏和搅拌的方法,一般胶粘剂为双组分,制作时须分别进行。

#### 1. 混炼

由于氯磺化聚乙烯具有饱和的化学结构,分子不易被破坏,所以其塑炼效果不显著。但是,它具有热塑性,因热量增高,在炼胶机上会迅速软化而包辊。为了避免过度热软化而导致配合剂分散不良,在混炼时应用冷水充分冷却,辊温维持在 40 ~ 60℃ 左右,70℃ 以上时,易产生粘辊现象。混炼的具体方法是:

- ① 将氯磺化聚乙烯橡胶放入开放式炼胶机上进行混炼,在辊筒中开冷却水充分冷却。
- ② 待橡胶包辊后即添加除硫化剂、促进剂以外的所有配合剂,以尽快的速度加入。
- ③ 调节炼胶机的辊距或根据需要分批用划刀划开,使辊筒上经常有少量堆积胶。
- ④ 混炼到全部配合剂充分分散为止,之后薄通 5 次出片。
- ⑤ 将混炼胶片视需要配成甲苯溶液,搅拌溶解过程在反应釜中进行,若固体含量较大,粘度较高时,应放入卧式捏和机中搅拌溶解。

#### 2. 硫化体系配制

为便于胶粘剂贮存和使用,硫化体系常单独配制,将硫化剂、促进剂等按比例称取,配成溶液,经反应釜搅拌溶解即可。

### 四、氯磺化聚乙烯胶粘剂的性能与应用

氯磺化聚乙烯胶粘剂具有突出的耐臭氧性、耐候性和着色性。气候老化是在臭氧、氧及日光等因素综合作用下发生的。耐候性是氯磺化聚乙烯胶粘剂的主要特点,其耐候性能见表 6-6-77。

表 6－6－77 氯磺化聚乙烯胶粘剂耐气候性<sup>①</sup>

项 目	老 化 时 间			
	老化前	70℃×120h	70℃×240h	70℃×360h
拉伸强度/MPa	10.6	10.6	11.8	11.6
扯断伸长率/%	420	340	307	277
扯断永久变形率/%	18	13	—	7
硬度(邵氏 A)	58	65	65	68

① 试片系 100℃×8h 硫化,试验在气候老化箱中进行,条件为 70℃×30min,即喷水 6min。

氯磺化聚乙烯胶粘剂耐臭氧性优异,系橡胶的饱和结构,无论静态或动态耐臭氧试验,胶粘剂表面无龟裂,无异状变化。在 60℃,试样伸长 50%,O<sub>3</sub> 浓度 50×10<sup>-8</sup> (50pphm),拉伸频率 1 次/s,拉伸 1 万次后拉伸力无变化。

氯磺化聚乙烯胶粘剂耐腐蚀性优异,其性能见表 6－6－78。

表 6－6－78 氯磺化聚乙烯胶粘剂的耐腐蚀性能<sup>①</sup>

项 目	介 质								
	浸渍前	50% NaOH (70℃× 144h)	50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (70℃× 72h)	50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (70℃× 144h)	50% KOH (室温, 30 天)	31% HCl (室温, 30 天)	65% HNO <sub>3</sub> (室温, 30 天)	40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (室温, 30 天)	50% NaOH (70℃× 46h)
拉伸强度/MP	11.8	11.3	11.8	11.8	11.2	11.8	8.1	10	—
扯断伸长率/%	420	352	402	367	390	400	420	443	—
扯断永久变形率/%	17	13	18	18	14	13	—	23	—
硬度(邵氏 A)	59	60	63	64	68	58	50	67	—
钢/钢拉伸强度/MPa	4.3	—	—	—	—	—	—	—	3.9
钢/帆布拉伸强度/MPa	4.9	—	—	—	—	—	—	—	5.6

① 试片经 150℃×10min 硫化,粘合试片经 70℃×24h 硫化。

氯磺化聚乙烯胶粘剂在用于橡胶粘接方面,主要用于橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、乙丙橡胶等与金属(钢、铝合金等)和非金属材料(胶合板、石棉板、纤维、织物、皮革等)的粘接,尤其适用于橡胶与各种织物、皮革的粘接,其粘接强度较高,耐氢氟酸胶辊上的粘接,应用也较为广泛。氯磺化聚乙烯胶的使用若按一定的工艺程序和严格的涂复方法,被粘物的粘接强度就会大大地提高。

氯磺化聚乙烯胶液涂布于物面上,让其自然晾置,保持 15 ~ 20min,连续涂布四次,静置时间相同,待甲苯溶剂完全挥发,即可进行二界面复合。

复合面以 0.196 ~ 0.294MPa 的压力,于 140℃ 温度下固化 0.5h。粘接锦纶布时,压力以 0.147 ~ 0.196MPa 为宜,温度在 100℃ 固化 3min。

橡胶与铝合金粘接后的剪切强度  $\geq 3.43\text{MPa}$ ,橡胶与钢材  $\geq 3.92\text{MPa}$ 。锦纶布与锦纶布粘接后的剥离强度  $\geq 51000\text{N/m}$ 。

## 第六节 橡胶粘接用有机硅胶粘剂

### 一、硅树脂胶粘剂

#### (一) 硅树脂胶粘剂的化学特性

硅树脂又称有机硅树脂。制备硅树脂的单体是氯硅烷,当二官能度氯硅烷( $\text{R}_2\text{SiCl}_2$ )和三官能度氯硅烷( $\text{RSiCl}_3$ )共水解时,即当  $\text{R/Si} < 2$  时,则生成具有网状结构的硅树脂。 $\text{R/Si}$  值愈小,则树脂愈刚硬。通常硅树脂的  $\text{R/Si}$  值在 1.3 ~ 1.5 之间。这种产物具有大量的羟基,加热时可以进一步缩聚,放出水,形成不溶不熔的坚硬产物,即完成了硅树脂的固化过程。 $\text{R}$  基团通常为甲基。若引进部分苯基则可提高固化树脂的热稳定性。

#### (二) 硅树脂胶粘剂的化学组成

硅树脂胶粘剂由硅树脂、无机填料和溶剂等组成。为改善固化条件和改善固化产物的性能,有时也加入少量烷氧基硅烷(如四乙氧基硅烷等)和固化催化剂(如锡皂等)。

##### 1. 硅树脂

硅树脂按其组成成分主要有甲基硅树脂和甲基苯基硅树脂。为获得具有良好抗冲击性能的柔软性产物,则应采用  $\text{R/Si}$  值较大的甲基硅树脂。若为获得较好耐温性能的产物,则  $\text{R/Si}$  值应尽可能小,而且  $\text{R}$  应是部分以至大部分为苯基。

硅树脂按其交联固化方式的不同分为缩合型、聚合型、加成型等。

硅树脂中官能团的数目不同,取代基不同以及不同聚合度、支化度和交联度,产品的性能不同,适应不同的用途。通常采用的硅单体的  $\text{R/Si}$  在 1.2 ~ 1.5 之间。高于此值,固化后的硅树脂强度差、柔性好;低于此值,交联度高,硅树脂硬而脆。固化后的硅



树脂玻璃化温度(  $T_g$  )> 200℃。甲基苯基硅树脂中苯基含量对产品的缩合速度、硬度有很大影响。含有苯基可改进产品的热弹性和与颜料的相容性及热稳定性。苯基倍半氧烷( 即硅梯聚合物 ) $[C_6H_5SiO_{1.5}]_n$  是梯形聚合物, 耐热性能突出, 在空气中加热到 525℃ 才开始失重。

2. 无机填料

无机填料选择的原则通常是能改善固化树脂的耐热性能, 改善或至少不损害固化产物的柔软性, 以及改善固化产物的耐介质性能等。通常采用的填料有石棉粉、三氧化二铝、钛白粉、氧化锌和云母粉等。

3. 溶剂

硅树脂胶粘剂( 包括环氧或酚醛树脂等有机树脂改性的有机硅树脂胶粘剂 ) 所采用的溶剂通常是芳香烃( 例如甲苯和二甲苯 )、高级酮类和醇类等。

( 三 ) 橡胶粘接用硅树脂胶粘剂

硅树脂胶粘剂属结构胶粘剂, 主要用于粘接金属和耐热的非金属材料, 所得粘接件可在 - 60 ~ 200℃ 温度范围内使用。而用于粘接橡胶材料及其制品的硅树脂胶粘剂品种不如硅橡胶胶粘剂多。现以橡胶粘接用的硅树脂胶粘剂 JG - 2 为例介绍其组成配方及性能与应用。

1. JG - 2 胶粘剂的组成配方

JG - 2 胶粘剂为双组分硅树脂胶粘剂。其甲组分为 K - 47 有机硅清漆, 即硅树脂 947, 为黄棕色透明液体, 固体含量为 60% ~ 70%。其乙组分为固化剂, 黄棕色透明液体。甲组分与乙组分之比为 100 : 13。其配方见表 6 - 6 - 79。

表 6 - 6 - 79 JG - 2 胶粘剂配方

组分	原料	质量份	组分	原料	质量份
甲组分	硅树脂 947	100	乙组分	硼酸正丁酯	1
乙组分	正硅酸乙酯	10		二月桂酸二丁基锡	2

2. 工艺条件

涂胶二次, 第一次涂后停放 2h, 第二次停放 0.5h。固化条件: 压力 0.1 ~ 0.2MPa, 常温 → 200℃ 共 4h。

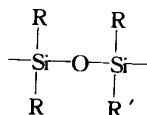
3. 性能与用途

JG - 2 胶粘剂外观呈浅黄色至微棕色。使用温度 200℃ 以内。用于硅橡胶硫化胶( 如 14P - 2, 14P - 6 等 ) 与金属( 如硬铝、钛合金和钢等 ) 的粘接。对硅橡胶与硬铝的粘接强度为 2.1MPa, 经 200℃ × 50h 老化后其粘接强度为 2.3MPa。

## 二、硅橡胶胶粘剂

### (一) 硅橡胶的结构与性能

硅橡胶的许多性能取决于它特有的分子结构。硅橡胶分子是由硅—氧原子交替排列成主链的线性聚硅氧烷。其结构如下：



式中 R 和 R' 为有机基团,它们可以是相同的或不同的,可以是烷基、烯烃基、芳基或其它元素(氧、氯、氮、氟等)的基团。这种类似于硅酸盐结构的聚合物兼有无机物和有机物两者的特征。

硅橡胶按其固化方式分为高温硫化硅橡胶(HTV)和室温硫化硅橡胶(RTV)。由于高温硫化硅橡胶胶粘剂的粘接强度低,加工设备复杂,极大地限制了它的应用。自 20 世纪 60 年代初室温硫化硅橡胶出现以来,其发展越来越快。室温硫化硅橡胶除具有耐氧化、耐高低温交变、耐寒、耐臭氧、优异的电绝缘性、耐潮湿等优良性能外,最大特点是使用方便。目前大多数有机硅室温硫化硅橡胶的基础胶料仍是以羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)。按其商品包装形式,可分为单组分和双组分室温硫化硅橡胶。

硅橡胶的特性如下：

①良好的热稳定性。经试验证明在 180 ~ 200℃ 经 2 ~ 4 年以及在 300℃ 几天后硅橡胶仍保持足够的拉伸强度(4 ~ 5MPa)和伸长率(100% ~ 200%)。

②良好的耐寒性,能在 -65 ~ -110℃ 下保持橡胶弹性。

③耐气候性优异,由于硅橡胶主链上没有双键,对臭氧、紫外线的作用都是稳定的。试验证明,在室温下,臭氧浓度 150mg/kg,大多数橡胶在 7h 至 8 天内先后被破坏,而硅橡胶没有变化。并经十多年的大气老化试验证明,仍未发生龟裂或发粘现象。

④良好的电性能。

硅橡胶作为胶粘剂来说,其缺点是内聚强度低,粘附力弱,但可通过加入填料进行补强来提高粘附强度和内聚强度,现作为非结构胶粘剂已得到广泛应用。

### (二) 硅橡胶胶粘剂用原料及配方设计

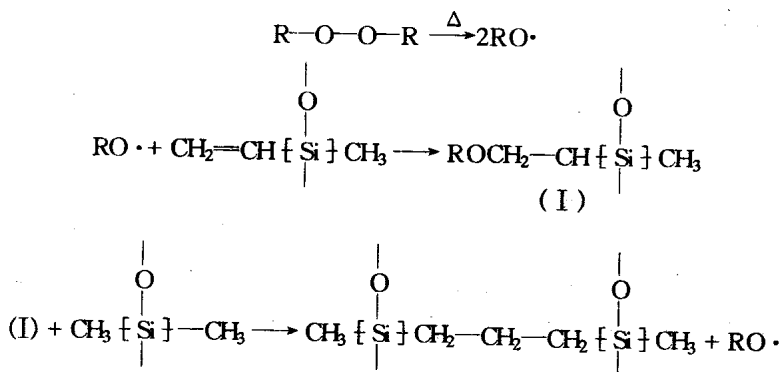
硅橡胶胶粘剂用原料主要包括硅橡胶、填料、固化剂、增粘剂、抗氧剂、热稳定剂和着色剂等。

#### 1. 硅橡胶

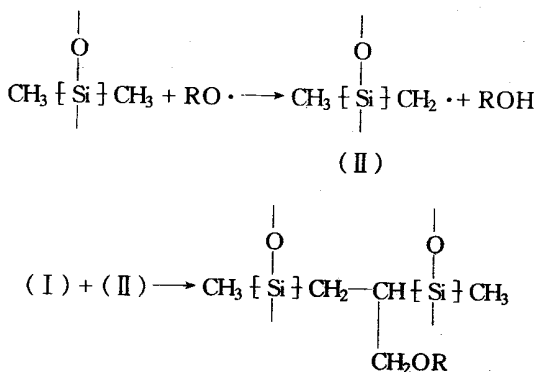
硅橡胶是胶粘剂的主体材料,它主要提供耐热性,经改性后具有一定的粘附性。品种有甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、苯基硅橡胶,苯撑、苯醚撑硅橡胶,腈硅橡胶以及氟硅橡胶。硅橡胶与填料和其它添加剂混合均匀,经适当的固化方法交联成三向结构的弹性硅橡胶。根据其固化过程是否需要温度,分为高温固化、室温固化和低温固化三

类。实际上固化温度的差别反映了不同的固化机理。

高温固化型硅橡胶胶粘剂含有少量乙烯基,用过氧化物作交联剂,加热时,过氧化物分解并引发链侧乙烯基产生自由基(Ⅰ),此自由基和主链上的甲基再发生自由基转移并完成交联过程。



另一种看法认为交联剂除引发链侧乙烯基产生自由基外,还引发甲基产生自由基(Ⅱ),(Ⅰ)与(Ⅱ)偶合而完成交联过程。



这类胶粘剂可用来粘接硅橡胶-硅橡胶,硅橡胶-金属(例如铜、铝、镍等)。对被粘物表面进行处理例如用硫酸-重铬酸钾液处理某些金属表面都可以提高粘接强度。此外,在体系中添加一些增粘剂,例如某些硅树脂,含乙烯基硅油、异氰酸酯等都能提高高温固化型硅橡胶的粘接强度。

这类高温固化的硅橡胶如含硼自粘性硅橡胶带,已应用于特种电机的主绝缘和硅橡胶电缆接头的包扎。

## 2. 补强剂

补强剂的作用是提高机械强度、耐热性和粘附性。

硅橡胶的有效补强剂是二氧化硅、硅树脂、硅酸盐和某些金属氧化物。在二氧化硅中以气相法白炭黑(亦称燃烧法白炭黑)的补强效果最佳,其次是沉淀法白炭黑。天然二氧化硅的分散体,如硅灰粉、石英粉和硅藻土等也有很好的补强效果。

### 3. 增粘剂

增粘剂是获得粘着性能的重要成分,可采用有机硅烷、硅氧烷、硅酸酯、钛酸酯、硼酸或含硼化合物以及硅树脂。但这些化合物都是以白炭黑表面处理剂的形式加入胶料中,单独使用很少。

### 4. 固化剂

固化剂主要采用过氧化物,如过氧化苯甲酰、叔丁基过氧、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧已烷、邻苯二甲酸二辛酯和碳酸铵等,用量为1~10份。

含羟端基硅橡胶室温硫化交联时还需加入催化剂,主要有二丁基锡盐、辛酸锡,一般用量在0.5~2份。

### 5. 填充剂与着色剂

非补强性填料,通常称为填充剂或增容剂。可用于硅橡胶的填充剂有:氧化锌、二氧化钛、氧化铁、碳酸钙、三氧化二铝、硅酸锆、硅酸钡、硅酸钙和炭黑等。这些填充剂实质上又是具有各种不同颜色的着色剂。此外,铬黄、铬绿以及许多热稳定性良好的有机颜料如酞菁等均可作为硅橡胶的着色剂。在单组分室温硫化硅橡胶中,由于硫化系统的不同,有的产品呈现酸性,而有的产品则呈现碱性,此时则应注意着色剂对酸碱介质的稳定性。

### 6. 结构控制剂

结构控制剂是指改善混炼胶在存放过程中硬变(结构化假交联)的一种添加剂。其作用是和胶料中的白炭黑的羟基产生氢键或缔合,从而消除白炭黑羟基的结构化作用。结构控制剂通常是具有双羟基的化合物,如二苯基硅二醇、乙二醇和低聚合度的羟端基硅油等。

与高温硫化硅橡胶中的结构控制剂一样,室温硫化硅橡胶的混炼胶中也常采用结构控制剂,但仅在双(多)组分产品的非交联剂组分中使用。在单组分的有机硅胶粘剂中,通常不用结构控制剂,室温硫化硅橡胶中通常也不需使用结构控制剂。因为所加入的交联剂(封端剂)起着结构控制剂的作用。

### 7. 耐热添加剂

常用的耐热添加剂有三氧化二铁、二茂铁和硅酸锆等。

## (三) 橡胶粘接用室温硫化硅橡胶胶粘剂

这类胶粘剂是以羟基封端的聚硅氧烷为主体材料。使用时不用稀释剂,同时可在室温下固化,使用方便,工艺简单,而且粘接强度也好于高温固化型。它主要用于硫化硅橡胶与金属、金属与金属等的粘接。

室温硫化硅橡胶胶粘剂可分为多组分和单组分两种。

#### 1. 多组分室温硫化硅橡胶胶粘剂

##### (1) 多组分室温硫化硅橡胶胶粘剂的组成

①基料:多组分室温硫化硅橡胶胶粘剂的组成如上面所述。各成分的用量取决于

对最终产品性能的要求(包括对产品工艺性能的要求)。通常,基料各成分的用量范围如下(以室温硫化硅橡胶为 100 质量份计):补强剂 5~40 份,填充剂与着色剂 3~150 份,耐热添加剂 0.5~5 份、结构控制剂 0.5~6 份、增塑剂、增粘剂等按不同种类与不同要求而定。

②交联剂与催化剂:烷氧基硅烷,尤其是四或三乙氧基或甲氧基硅烷是常用的也是理想的交联剂。因为它们是有活性的,如原硅酸乙酯、聚原硅酸乙酯和甲基三乙(甲)氧基硅烷等。在硅原子上含有氢原子的烷氧基硅烷,如甲基二乙氧基硅烷或三乙氧基硅烷等特别有效。

适用的催化剂是胺类和某些金属(如 Pb、Zn、Zr、Sb、Fe、Cd、Sn、Ba、Ca 和 Mn)的羧酸盐,尤其是环烷酸盐、辛酸盐、己酸盐、月桂酸盐和乙酸盐等,其中以辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡特别有效。在这些锡盐中加进氯化乙酸则可显著地加速硫化。

有机胺可作为催化剂或助催化剂。如氨基硅烷偶联剂、二乙胺、三乙胺、三乙醇胺、丁胺和己胺等。但胺类催化剂的加入会使胶料粘度骤然提高而失去浇注性,使用寿命(活性期)太短,使用时宜慎重。而在使用一般催化剂的情况下,如果环境温度过低(5℃以下)以致交联反应过于缓慢或甚至不能发生时,采用胺类催化剂才是理想的。

通常交联剂的用量范围为(以室温硫化硅橡胶为 100 质量份计)1.5~10 份。用量主要取决于室温硫化硅橡胶的分子量,分子量越大,则用量宜越小。

催化剂的用量随其种类即随其活性大小而异。对同种催化剂来说,其用量取决于所要求的使用寿命(活性期)、环境温度与湿度等因素。当然也与交联剂的活性有关。当交联剂与催化剂固定时,则固化速度随温度、湿度的升高而加快。通常二丁基二月桂酸锡的用量范围(以室温硫化硅橡胶为 100 质量份计)为 0.5~2.0 份,辛酸亚锡的用量减半。

## (2)多组分室温硫化硅橡胶胶粘剂的制备工艺

①包装形式:多组分室温硫化硅橡胶胶粘剂的包装形式主要有 3 种。第一种是将基料和交联剂混合成一种组分,另一组分为催化剂。第二种是基料作为一种单独组分,而交联剂和催化剂混合成为另一种组分。第三种是基料、交联剂和催化剂各为一种单独组分。目前国内多采用第二种包装形式。

②基料的制备工艺:可在开炼机和密炼机中炼胶。加料顺序通常是先使补强剂与硅橡胶混合好,再加入其它配合剂。最后需经小辊距薄通数次。当基料中含有二苯基硅二醇时,混炼胶需经 160℃处理 1h 以上,再薄通返炼数次。

③交联剂-催化剂混合物的制备:将交联剂和催化剂按一定质量比均匀混合即成。硅烷交联剂与催化剂的金属羧酸盐(按正确比例)在 50~200℃下加热处理 4~8h 后,则反应活性更大,交联效果和贮存稳定性更好,而且产物的酸度往往较热处理前更低而更接近中性,从而使含交联剂/催化剂的室温硅橡胶胶粘剂的腐蚀性更小。

## (3)橡胶粘接用多组分室温硫化氯丁橡胶胶粘剂品种与应用例

多组分室温硫化硅橡胶胶粘剂以双组分居多。双组分 RTV 分缩合型和加成型两种。缩合型是在催化剂有机锡、铅等的作用下由有机硅聚合物末端的羟基与交联剂中

可水解基团进行缩合反应。缩合反应主要有脱醇型和脱氢型两大类,催化剂用量一般为 0.1% ~ 5%。加成反应型 RTV 是在铂或铑等催化剂作用下含乙烯基的硅氧烷与含氢硅氧烷发生硅氢加成而得。双组分 RTV 的最大优点是表面和内部均匀硫化,即可深度硫化。但双组分 RTV 粘接性能差,常用硅烷偶联剂作底胶或用增粘剂可提高粘接强度。

粘接橡胶用的双组分室温硫化硅橡胶胶粘剂产品举例。

①GPS-2 有机硅胶粘剂:GPS-2 有机硅胶粘剂包括甲、乙两组分和表面处理剂,其配方如表 6-6-80 所示。

表 6-6-80 GPS-2 有机硅胶粘剂的组成与配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
107 硅橡胶	100	正硅酸乙酯	7 3 3 2
气相二氧化硅( D <sub>4</sub> 处理 )	20	硼酸正丁酯	
氧化铁	2	钛酸正丁酯	
R-4 钛白粉	4	二丁基二月桂酸锡	
二苯基硅二醇	4	甲 : 乙 = 9 : 1	

GPS-2 有机硅胶粘剂的工艺条件:被粘物用正硅酸乙酯 50 份、甲基三乙氧基硅烷 30 份、硼酸 0.4 份配成的溶液处理、凉置 2h,涂胶后凉 10min 合拢,室温,3 ~ 7 天,或室温,24h;80 ~ 90℃,4 ~ 5h。

GPS-2 胶粘剂主要用于硅橡胶与金属及某些非金属材料与金属材料的粘接,其主要性能如表 6-6-81 所示。

表 6-6-81 GPS-2 胶粘剂的主要性能

外观( 硫化前 )	砖红色膏状物
拉伸强度/MPa	2.25
扯断伸长率/%	180
对铝合金的粘接扯离强度/MPa	1.47
工作温度/℃	- 60 ~ 200

②SF-5 室温硫化硅橡胶胶粘剂:该胶粘剂为高强度型,可粘接包括金和银等低表面能金属在内的各种金属材料、硅橡胶、玻璃、塑料和涂料面等。SF-5 胶粘剂尤其可

作为飞机高温区内的硅橡胶与金属间的胶粘剂。SF-5 胶粘剂分甲、乙两组分,并与金属表面处理剂 M-15 及硅橡胶表面处理剂 R-15 配合使用。表 6-6-82 和表 6-6-83 是 SF-5 胶粘剂的物理机械性能与粘接性能。

表 6-6-82 SF-5 胶粘剂的理化性质与物理机械性能

硫化前	外 观	浅奶黄色膏剂
	活性期(标准室温)/h	2
	施工性能	可在 5~40℃下正常施工
	腐蚀性	对铝合金和不锈钢均不腐蚀
硫化后	拉伸强度/MPa 老化前	5.6
	200℃×200h 后	4.4
	扯断伸长率/% 老化前	500
	200℃×200h 后	400
	扯断永久变形/% 老化前	6
	200℃×200h 后	5
	硬度(邵氏 A) 老化前	43
	200℃×200h 后	37
	撕裂强度/kN·m <sup>-1</sup> 老化前	15.7
	200℃×200h 后	14.7
脆性温度		-70℃不断

表 6-6-83 SF-5 胶粘剂粘接 6146 硅橡胶与不锈钢的剥离强度

测 度 条 件		老化前	经 200℃×200h 老化后
常温测度	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>	5.88	3.53
	硅橡胶内聚破坏率/%	100	100
-60℃下测度	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>	7.06	5.88
	硅橡胶内聚破坏率/%	100	100
200℃下测试	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>	0.78	0.71
	硅橡胶内聚破坏率/%	100	100

③GPS-1 有机硅胶粘剂:这种胶粘剂是一种双组分的室温硫化硅橡胶胶粘剂,其组成配方见表 6-6-84。

表 6-6-84 GPS-1 有机硅胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
室温硫化橡胶 107	100	正硅酸乙酯	10
D <sub>4</sub> 处理气相法白炭黑	25	硼酸正丁酯	3
氧化铁	5	二月桂酸二丁基锡	2
二苯基硅二醇	4	甲:乙=9:1	

工艺条件:适用期<2h;硫化条件常温 3~7 天。

性能指标(硫化胶片)见表 6-6-85。

表 6-6-85 GPS-1 有机硅胶粘剂性能指标

项 目	指 标	项 目	指 标
拉伸强度/MPa	>3.5	变形率/%	0
伸长率/%	>200	脆化温度/℃	-70 未断
邵氏硬度	50~60		

用途及特点 GPS-1 有机硅胶粘剂使用温度-60~+200℃;用于硫化的各种硅橡胶或橡胶制品的粘接。粘接件不加压可在室温下硫化,接头富有弹性,能承受拉伸、压缩、挠曲性外力。最适用于大型“O”型密封圈的接头粘接。

④GPS-4 有机硅胶粘剂:这种胶粘剂也是一种双组分的室温硫化硅橡胶胶粘剂,只是在用于各种硫化硅橡胶与不同金属粘接时,需用 6 号处理剂进行表面处理。该胶粘剂和处理剂配方分别见表 6-6-86 和表 6-6-87。



表 6-6-86 GPS-4 有机硅胶粘剂性能指标

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
室温硅化橡胶 107	100	正硅酸乙酯	5
D <sub>4</sub> 处理气相法白炭黑	20	硼酸正丁酯	3
有机硅树脂 947	20	钛酸正丁酯	2
硼酐	0.4	二丁基二月桂酸锡	1.8
甲：乙 = 9：1		偶联剂 KH-560	3

表 6-6-87 6 号处理剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
正硅酸乙酯	50	乙酰乙酸乙酯	2
甲基三乙氧基硅烷	30	三氟乙酸铬	3
偶联剂 KH-560	20	无水乙醇	115
硼 酸	0.4	pH 调节剂(甲酸)	适量

工艺条件:被粘件表面用 6 号处理剂处理,涂胶后晾几分钟即可粘接。常温固化 3~7 天或常温固化 1 天,80~90℃,4~6h。

用途与特点:GPS-4 有机硅胶粘剂使用温度范围为-60~+200℃,适用于各种硫化硅橡胶与经不同表面处理的金属(铝、铜、钢、不锈钢、银等)及非金属材料(玻璃、陶瓷、玻璃钢)之间的粘接。

⑤GNS-4 有机硅胶粘剂:这是一种双组分胶粘剂,用于硅胶布粘接,且硅胶布需用表面处理剂处理。GNS-4 有机硅胶粘剂和胶布表面处理剂配方见表 6-6-88 和表 6-6-89。

表 6－6－88 GPS－4 有机硅胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
硅橡胶 107	100	乙烯基三乙氧基硅烷	10
气相法二氧化硅	15	硼酸正丁酯	3
氧化锌	5	二月桂酸二丁基锡	2
二苯基硅本醇	2	甲：乙＝10：1	

表 6－6－89 胶布表面处理剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
乙烯基三乙氧基硅烷	60	偶联剂 KH－550	40

工艺条件 适用期>1h;硫化条件常温 3 天。

性能与用途 GNS－4 有机硅胶粘剂适用于硅橡胶布粘接,硅胶布粘接常温停放三天后其 T 型剥离强度>10N/2.5cm,内聚破坏>80%。使用温度范围为烧蚀温度。

⑥硫化硅橡胶之间粘接用硅橡胶胶粘剂

组成与配方:这种用途的胶粘剂为双组分胶粘剂,其配方见表 6－6－90。

表 6－6－90 硫化硅橡胶之间粘接用硅橡胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
羟端基室温硫化硅橡胶	100	有机硅烷	10
白炭黑	25	硼酸正丁酯	3
氧化铁	5	二月桂酸二丁基锡	2
结构控制剂	4		

配制:使用前将甲、乙组分混合,充分搅拌均匀即可。活性期为 2h( 20℃ ,相对湿度 65% )。

用途及粘接工艺:该胶用于硫化硅橡胶之间的粘接。硅橡胶表面先用丙酮清洗脱酯,然后涂上一层混合均匀的胶粘剂( 厚度约 0.2 ~ 0.3mm )。在室温下敞放 20min 左右即可贴合,经滚压使其贴合紧密。在室温下停放 3 ~ 6 天即可获得较好的粘接强度。若在室温下停放一天后,再在 80℃ 下硫化 4 ~ 5h,则可获得更高的粘接强度。

粘接性能:粘接件富有韧性,能承受拉伸、压缩、屈挠等外力作用,还具有极好的电性能、高耐潮湿和耐候性能。可在 - 55 ~ + 200℃ 范围内使用。

⑦硫化硅橡胶与金属冷粘用有机硅胶粘剂:硫化橡胶与金属的冷粘是在室温条件下进行的,必须选用室温下能硫化( 硬化 )的单组分或双组分胶粘剂。用于硫化硅橡胶与金属冷粘的双组分有机硅胶粘剂配方见表 6 - 6 - 91。

表 6 - 6 - 91 硫化硅橡胶与金属冷粘用双组分有机硅胶粘剂配方

组分	原 料	质量份	组 分	原料	质量份
甲组分	107 硅橡胶	100	乙组分	有机硅烷	2
	白炭黑	20		硼酸正丁酯	3
	氧化铁	2		钛酸正丁酯	3
	钛白粉	4		二月桂酸二丁基锡	2
	结构控制剂	4			

胶粘剂的活性期为( 20℃ ,相对湿度 65% )40min。若需延长活性期,可减少二月桂酸二丁基锡的用量。当用量减少到 1 份时,活性期可延长到 80min,但用量不得少于 1 份,否则粘接强度降低,二月桂酸二丁基锡用量过多会使高温下的解聚增加。

硫化硅橡胶与金属粘接前需先在粘接表面涂一薄层处理剂。其制法如下:取甲基三乙氧基硅烷 30 份,正硅酸乙酯 50 份,硼酸 0.4 份,放入装有回流冷凝管的三角烧瓶中,在 150 ~ 160℃ 下回流 6h,冷却后过滤,配成 50% 的丙酮溶液。

涂表面处理剂后,室温放置 1 ~ 2h,然后涂一层有机硅胶粘剂,厚度 0.2 ~ 0.3mm,室温下放置 10 ~ 30min。待略粘手时,即可贴上硫化硅橡胶,如橡胶板,再用辊子来回滚动压紧,使粘接密实。室温放置三天,即可获得足够的粘接强度( 见表 6 - 6 - 92 )。

表 6－6－92 有机硅胶粘剂冷粘硫化硅橡胶与铝合金的粘接强度

测度温度/℃	－55	室温	100	150	200
扯离强度/MPa	4.61	1.57～2.06	1.09	0.78～0.88	
备 注	橡胶内聚破坏	橡胶内聚破坏	橡胶内聚破坏	胶粘剂内聚破坏	胶粘剂内聚破坏

2. 单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂

(1)特点

单组分室温硫化硅橡胶是多官能有机硅与空气中的水分接触后交联固化,固化时生成小分子,据此有脱酸型、脱肟型、脱醇型、脱胺型、脱酮型、脱酰胺型等。交联剂是每个分子具有两个以上官能团的硅烷。硅烷偶联剂也常用作交联剂。不同交联剂类型的粘接性能顺序为:脱乙酸型>胺型>酮肟型>酰胺型>醇型。乙酸型成本低,对大多数材料都有良好的粘接强度。中性室温硫化硅橡胶由于无腐蚀性,发展较快。酮型 RTV 具有良好的粘接性和耐热性及储存稳定性,无臭、无腐蚀性,不用有机羧酸金属盐作催化剂,硫化胶无毒。采用混合交联剂也有利于提高粘接强度。

20 世纪 50 年代中期,继双组分室温硫化硅橡胶胶粘剂出现,便出现了单组分产品——脱乙酸型的单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂。

单组分室温硫化胶粘剂有许多优点,最突出的是它克服了许多组分产品的两大缺点。一是具有优越的粘接性能,不需配合使用表面处理剂便对许多材料具有良好的粘接效果。二是使用方便,使用前不需配胶,也不受配胶后使用寿命(活性期)的限制。由于单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂具有许多优点,所以发展迅速。目前全世界使用的室温硫化硅橡胶胶粘剂中,80%以上为单组分产品。单组分与多组分室温硫化硅橡胶胶粘剂(缩合硫化型)的性能对比如表 6－6－93 所示。

表 6－6－93 单组分与多组分 RTVS 胶粘剂的性能对比

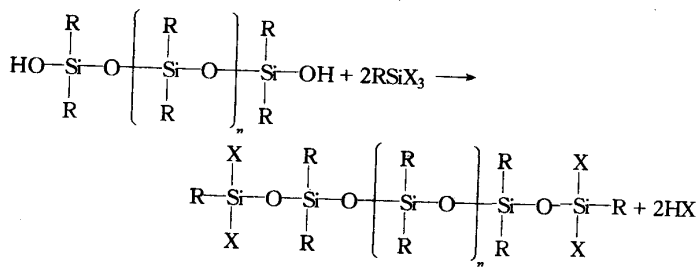
性 能	多组分(缩合型)系列	单组分(缩合型)系列
使用方便性	较方便	很方便
允许的施工操作时间	2h 以内	不受限制
硫化速度	与催化剂用量有关,也与温湿度有关	提高温湿度可加速硫化

续表

性 能	多组分( 缩合型 )系列	单组分( 缩合型 )系列
硫化时放出的低分子产物	醇、氢气等	醇、酸、胺、酮肟等
深度固化性	可深度固化	深度固化困难
粘接性能	不良,采用偶联剂可改善	良 好
腐蚀性	通常无腐蚀	随硫化时放出的低分子产物而异
硫化胶的机械性能	一般低于 HTV 型,与单组分相当	一般低于 HTV 型,与单组分相当

(2)制备工艺

单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂是  $\alpha, \omega$  - 双羟端硅橡胶的双羟基分别被一个具有两个或两个以上可水解基团的硅烷基团封闭后所得的产品。通常以带有 3 个可水解基团的烷基硅烷— $\text{RX}_3$ —与  $\alpha, \omega$  - 双羟端硅橡胶反应而使羟基消失：



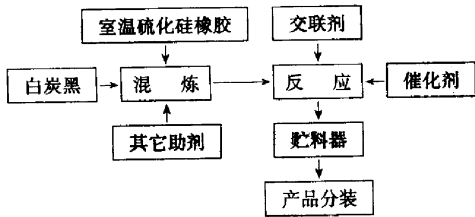
作为制备单组分产品基料的各组分与双组分者相同,但要求基料不含水分。

X 基团可以是乙酰氧基、甲氧基、酮肟基、胺基和酰胺基等。在这些交联剂中,最有

代表性的是： $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}\left(\text{ONC}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_3$  和  $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$  等。以这些封端剂所制得的单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂分属脱酸型、脱醇型、脱酮肟型和脱胺型等。在脱酸型产品中,为提高硫化速度往往加入锡盐。在脱醇型

产品中必不可少的交联－催化剂是钛酸酯或其络合物。在脱酮肟型产品中,为提高硫化速度和改善其粘接性能,常加入氨基硅烷和锡盐。

单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂的制备工艺过程如下所示。



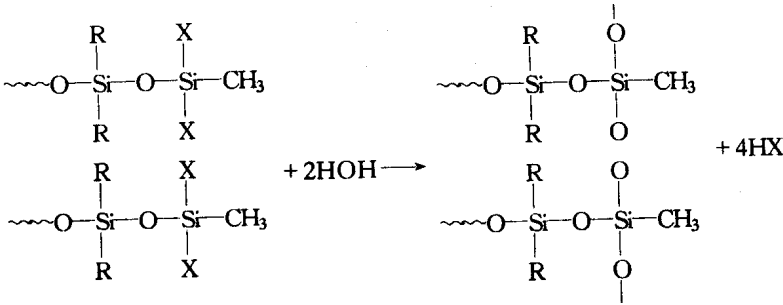
(3) 硫化

硫化亦称交联或固化。所制得的具有可水解基团的端基封闭产物是与空气中的水分接触发生水解并缩合交联,反应过程如下。

第一步是硅羟基与交联剂的可水解基团进行缩合反应,在配制单组分胶的混合过程中就已完成,即:



第二步是剩余的可水解基团吸收空气中的水分进行水解缩合反应而完成固化过程,即:



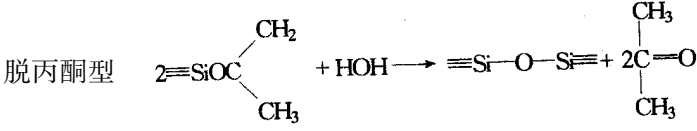
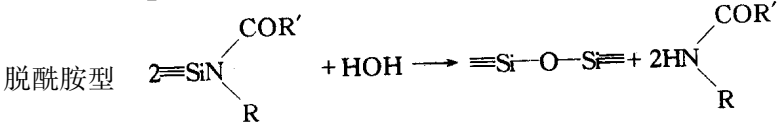
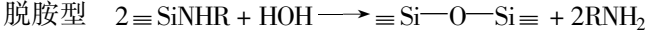
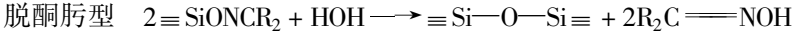
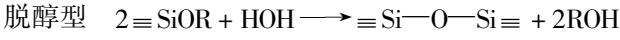
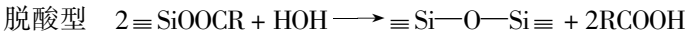
固化时放出的低分子物为 HX。当 X 为乙酰氧基时则为乙酸, X 为烷氧基时则为醇。

如上所述,催化剂的存在可加速水解,也可加速缩合过程。所以加入作为催化剂的各种金属皂,是因为可提高产品在一定温湿度条件下的硫化速度。

由于固化(硫化)是从表面接触潮气部分开始的,表层固化皮膜显然会对潮气的深入起阻挡作用,同时对皮膜以内由于潮解而释放出的低分子产物的挥发有屏蔽作用。因此,单组分产品难以实现深层固化,这是这类产品的一大缺点。在许多类型的单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂中加入氧化镁均可实现深层固化,但胶粘剂贮存不稳定,因此只能在使用时加入。

(4)单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂的类型和性能

单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂有以下几种类型。



不同硫化体系的单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂的性能如表 6-6-94 所示。

表 6-6-94 不同类型的单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂性能比较

类 型	粘接性能	硫化速度	腐蚀性	毒性	贮存寿命	价格	臭味	应 用 范 围
乙酸型	⊙	⊙	×	○	○	○	△	开发最早、应用最广的通用型产品
醇 型	△	△	⊙	○	△	○	⊙	在电子电器工业中使用
酮肟型	⊙	○	△	○	○	○	△	通用型产品,用途广泛
酰胺型	△						○	作建筑密封胶

续表

类 型	粘接性能	硫化速度	腐蚀性	毒性	贮存寿命	价格	臭味	应 用 范 围
胺 型	⊙	⊙	△	×	○	△	×	作建筑密封胶
丙酮型	○	⊙	⊙	⊙	⊙	×	⊙	耐高温、无腐蚀和高粘接强度的用途

注：⊙优；良；△可；×劣。

(5)单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂使用工艺要点

①深层硫化:单组分室温硫化硅橡胶的硫化是通过大气中的水分使产品封闭端基的可水解基团水解缩合而完成的。水解时放出酸和醇等低分子产物,缩合时又重新放出水。可见,硫化只能发生在水分可进入的深处,而且放出的低分子物也必须能散逸出来。由于先硫化的表层对低分子物质的进入或逸出均有一定的阻碍作用。因此单组分产品离开空气界面的纵深硫化深度有限。硫化深度通常与产品品种有关,一般深度为25mm。在深度超过 25mm 时,必须分段施工或在单组分产品中加入第二组分( 如上所述 ),才能实现深层硫化。

②腐蚀:酸型产品在硫化过程中放出的酸有腐蚀作用,在铜、银、镁和锌等金属表面上不能使用。在没有中性产品可代替的情况下可加入氧化镁以中和放出的酸。酮肟型产品具有弱碱性,也有一定腐蚀性,必须注意。

③粘接效果与表面处理剂的使用:在一般情况下,不用表面处理剂便有满意的粘接效果。但对难粘材料粘接时或在对粘接强度要求特别高的情况下,可采用合适的偶联剂组成的表面处理剂对被粘面进行处理,以提高粘接强度,但必须注意偶联剂的酸碱性。

④硫化温度的选定:温度与湿度的提高均有助于加快硫化速度,但硫化温度不宜超过 65℃。

(6)橡胶粘接用单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂举例

①GP - 5304 硅橡胶胶粘剂:这是一种单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂,其配方见表 6 - 6 - 95。



表 6-6-95 GP-5304 胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
乙烯基硅橡胶	100	2,5-二叔丁基过氧-2,5-二甲 基乙烷(简称双 2,5)  1 号增粘剂 <sup>①</sup>	0.2   8
气相白炭黑	45		
二苯基硅二醇	3		
过氧化二异丙苯	0.2		

① 1 号增粘剂由 50 份正硅酸乙酯、30 份甲基三乙氧基硅烷和 0.4 份硼酸组成。

硫化条件:160~170℃为 20min,二次硫化 160℃ 1h+180℃5h。

性能与用途:GP-5304 胶粘剂用于硅橡胶与金属的直接粘接,对钢、不锈钢、铜粘接性能良好。胶料与纯钢的粘接拉伸强度在-55℃时为 3.4MPa,25℃时 2.3MPa,100℃时 1.7MPa,200℃时 0.7~0.8MPa,而且均为内聚破坏。硫化胶片的拉伸强度为 8.5MPa,伸长率为 350%,邵氏硬度为 45~51。硫化胶片的永久变形极微。使用温度范围-55+200℃。

(四)橡胶粘接用加热型硅橡胶胶粘剂

这类胶粘剂是采用普通硅橡胶或改性硅橡胶为主体材料制成的,通过加热硫化完成粘接过程,即热粘。它主要用于硅橡胶与金属粘接,以及机械制造中金属零件的紧固和结合。

这类加热型硅橡胶胶粘剂粘接橡胶的典型用例有硅橡胶与钢辊芯的粘接。

硅橡胶胶辊大多供高温下使用,因此胶层与辊芯粘接在高温下牢固与否决定着胶辊的使用寿命,为此要求胶粘剂的耐温性高于胶料,且在高温下仍能保持足够的粘接强度。符合此用途要求的硅橡胶胶粘剂配方见表 6-6-96。

表 6-6-96 未硫化硅橡胶与钢辊芯粘接用硅橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
甲基乙烯基硅橡胶	100	含氢硅油 202 <sup>#</sup>  2,5-二叔丁基过氧化叔 丁基已烷	2.5  0.5
白炭黑	30		
氧化铁	2.5		
二苯基硅二醇	1.5		

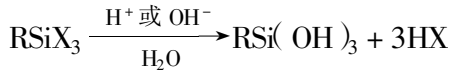
### 三、橡胶粘接用硅烷偶联剂类胶粘剂

偶联剂是一种能增进无机物与有机物之间粘合性能的助剂,可理解为这两种材料之间的结合剂。偶联剂的种类很多,按它们的化学结构分,有硅烷类、钛酸酯类、含磷化合物类、胺类和络合物类几种。本节只介绍橡胶粘接用的硅烷偶联剂。

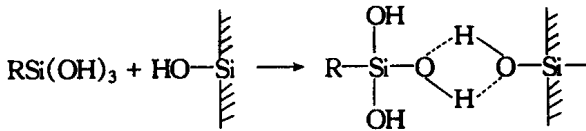
#### (一) 硅烷偶联剂的结构和作用机理

硅烷偶联剂亦称硅烷偶联剂类胶粘剂,是一种新型胶粘剂。其结构通式为  $\text{RSiX}_3$ , 分子结构具有不对称性,式中 R 可以为有机活性基团,如乙烯基、氨基、丙烯基、巯基等;X 为易水解基团和元素,如烷氧基或卤素等。由于这类化合物含有两部分性质不同的基团,因而具有偶联作用。有机基团 R 中的不饱和基、环氧基、氨基、巯基等官能基可与不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂和以硫黄硫化的橡胶有很大的反应活性,从而形成化学键或配位键。另一方面,偶联剂中的 X 基团经水解后形成羟基,进而与被粘接的固体表面形成氢键;或与固体表面羟基进行缩合(环境中的酸、碱或其它杂质常常成为这一缩合反应的催化剂)形成化学键,从而完成偶联作用。反应过程如下。

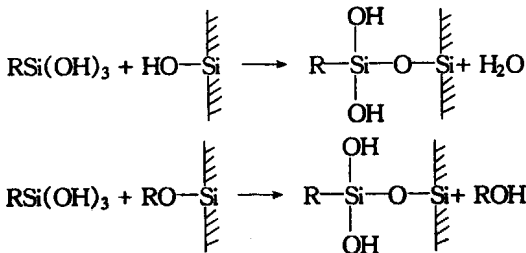
##### ① 水解作用:



##### ② 以氢键形式和固体表面键合:



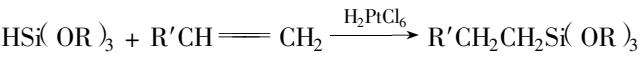
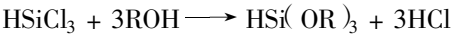
##### ③ 缩合作用:



从硅烷偶联剂的结构和作用机理看出,在同一分子中,可水解基团和一个或多个活性基团并存,因此具有化学二重性,它既能跟无机材料相容并反应,又能跟有机物相容并反应。因此,它能粘接两种表面性质迥然不同的材料。此类胶粘剂可以粘接硅橡胶、氟橡胶、丁腈橡胶与金属等。其粘接界面具有耐热、耐水、耐多种介质、耐疲劳、抗震动等优良性能。

(二)硅烷偶联剂的制备

一般是先使硅氯仿醇解,然后将所制得的烷氧基硅烷在铂催化下与带有活性基团的不饱和烯烃加成而制得:



式中,R 通常为 CH<sub>3</sub>—和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—。

(三)橡胶粘接用硅烷偶联剂的品种、配方与性能

硅烷偶联剂可单用,也可配成胶粘剂使用。如胶粘剂 CK-1 和美国的 Chemlock 607 即属配成胶粘剂使用的品种。在橡胶与金属的粘接(尤其是特种橡胶与金属的粘接)中,硅烷偶联剂常用作金属表面的处理剂和胶料的直接粘接增粘剂,通过它们使橡胶与金属达到牢固的化学结合,其粘接界面具有耐热、耐水、耐多种介质、耐疲劳、抗震动等优良性能。表 6-6-97 列出了几种硅烷偶联剂对甲基乙烯基硅橡胶与金属粘接强度的影响。其中乙烯基三叔丁基过氧化硅烷(VTPS)是最常用的一种,它作为直接粘接的增粘剂时,粘接强度与混入胶料中的量有关(见表 6-6-98)。

表 6-6-97 硅烷偶联剂品种对硅橡与金属粘接强度(扯离强度)的影响

偶联剂品种	金 属 品 种	
	镍	不锈钢
乙烯基三乙氧基硅烷	1.33(金属面不附胶)	—
乙烯基硅油	2.23(金属面部分附胶)	2.74(金属面部分附胶)
乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷	2.14(橡胶内聚破坏)	2.36(金属面不附胶)
γ-(2,3 环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷	2.74(金属面部分附胶)	2.99(金属面不附胶)
乙烯基三叔丁基过氧化硅烷	3.23(橡胶内聚破坏)	3.21(橡胶面内聚破坏)
甲基三叔丁基过氧化硅烷	2.74(橡胶内聚破坏)	1.86(金属面不附胶)
丙烯基三叔丁基过氧化硅烷	2.35(橡胶内聚破坏)	—

表 6－6－98 VTPS 用量与粘接强度的关系

VTPS 用量/质量份	剪切强度/MPa	备 注
1	1.23	金属面部分附胶
2	1.06～3.41	金属面部分附胶
3	3.98	橡胶内聚破坏
4	3.18	橡胶内聚破坏

从表 6－6－98 可见,VTPS 用量为 2～3 份已具有足够的粘接强度。VTPS 对几种橡胶和金属的粘接强度见表 6－6－99。

表 6－6－99 VTPS 对几种橡胶和金属的粘接强度

被粘材料	剪切强度/MPa	扯离强度/MPa
硅橡胶与不锈钢	4.6	—
氟硅橡胶与不锈钢	3.1	—
乙丙橡胶与不锈钢	14.7	—
乙丙橡胶与碳钢	—	2.5～4.9
乙丙橡胶与黄铜	—	5.1
乙丙橡胶与铝合金	—	4.6

此外,VTPS 还具有良好的耐热老化性能。粘接硅橡胶与不锈钢,老化前剪切强度为 4.17MPa,经 200℃×48h 老化后为 4.02MPa。

硅烷类偶联剂对氟橡胶与钢的粘接性能见表 6－6－100。

表 6－6－100 硅烷偶联剂对氟橡胶与钢的粘接性能

硅烷偶联剂	拉伸强度/MPa	破坏情况
丙烯基三乙氧基硅烷	5～5.8	断胶
γ-氨丙基三乙氧基硅烷	3.3	部分断胶
乙烯基三乙氧基硅烷	3.3～4.4	

被粘胶料硫化系统一般以胺类为宜,而不宜使用过氧化物。硅烷类胶粘剂对被粘金属有一定选择性。例如,上述硅烷偶联剂对钢和铝有良好粘着力,而对铜粘着性则较差。

硅烷偶联剂对硅橡胶与 3# 钢、钛及硬铝的粘接强度见表 6-6-101。

表 6-6-101 硅烷偶联剂对硅橡胶与金属的粘接强度 MPa

胶 粘 剂	3# 钢	钛 BT-22	硬铝
无硅烷偶联剂胶液	1.48	1.48	1.72
乙烯基三乙氧基硅烷	3.03	2.89	3.23
甲基乙烯基二乙氧基硅烷	2.87	2.78	3.2
3-缩水甘油酰氧基丙基三乙氧基硅烷	2.45	2.51	2.53

1.  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷

①结构式： $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

②性质：透明淡黄色液体，相对密度 0.94，折射率 1.420，沸点 217℃，着火点 104℃，可溶于水。

③用途：用作三元乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和聚氨酯橡胶的偶联剂。

该类偶联剂配制的胶粘剂 Chemlock 607 配方见表 6-6-102。

表 6-6-102 硅烷偶联剂类胶粘剂 Chemlok 607 配方

原 料	质量份	原 料	质量份
$\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷	8	水	9
乙烯基三乙氧基硅烷	4	盐酸(调节 pH 值)	少量
甲 醇	78		

Chemlok 607 可粘接氟橡胶、氯醚橡胶与金属等。Chemlok607 对氟橡胶与金属的粘接性能见表 6-6-103，对氯醚橡胶的粘接性能见表 6-6-104。

表 6-6-103 胶粘剂 Chemolk 607 对氟橡胶与金属的粘接性能

指 标	钢	不锈钢	铬钢	铜	黄铜	铝	镁
剥离强度/ $\text{N}\cdot(2.5\text{cm})^{-1}$	250	260	300	210	260	270	210

表 6-6-104 胶粘剂 Chemlok 607 对氯醚橡胶的粘接性能

指 标	Chemlok 607	Chemlok 220( 氯醚橡胶 )
扯离强度/MPa	8.6	5.0

硅烷偶联剂可加入氯化橡胶,制得粘接强度较高的胶粘剂。如  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷加入氯化橡胶制得的胶粘剂 CK-1,其配方见表 6-6-105。

表 6-6-105 胶粘剂 CK-1 配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯化橡胶	15	甲 苯	85
$\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷	2	水	5

胶粘剂 CK-1 与列可纳相比,对潮湿的稳定性好,金属表面可不用处理。CK-1 胶对丁腈橡胶与钢的粘接性能如表 6-6-106 所示。

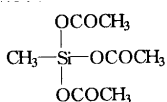
表 6-6-106 胶粘剂 CK-1 对丁腈橡胶与钢的粘接性能

指 标	CK - 1	列可纳	列可纳 + 氯化橡胶
扯离强度/MPa	6.03	4.58	5.61

## 2. 甲基三乙酰氧基硅烷

### (1) 结构与特性

商品名为甲基三乙酰氧基硅烷类胶粘剂,其结构式为:



## (2)特性

无色透明液体,有时在常温析出结晶,相对密度( $d_4^{25}$ )1.677,折射率( $n_D^{25}$ )1.4068,熔点  $87 \sim 88^\circ\text{C}$  [0.4kPa(3mmHg)];沸点  $40.5^\circ\text{C}$ 。

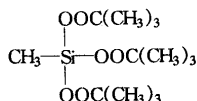
## (3) 用途

本品是单组分室温硫化硅橡胶的硫化剂。可用于塑料、尼龙、陶瓷、铝等与硅橡胶的粘接,硅橡胶绝缘密封罐注腻子的固化剂及医用硅橡胶制品的粘接促进剂。

## 3. 甲基三叔丁基过氧硅烷

## (1) 结构

商品名为甲基三特丁过氧基硅烷,其结构式为:



## (2) 特性

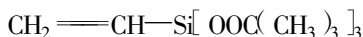
本品属有机过氧化物,高温时易分解;使用时不得将本品单独加温到 100℃ 以上;遇水发生分解;放置后有少许沉淀物,使用时稍加振荡,不影响使用效果;相对密度 ( $d_4^{20}$ ) 0.9448,折射率 ( $n_D^{25}$ ) 1.4097;分解温度 150℃。

## (3) 用途

适用于硅橡胶、氟橡胶、乙丙橡胶等与多种金属、织物的粘接,还可用作高温聚合引发剂。

## 4. 乙烯基三叔丁基过氧硅烷

(1) 结构商品名为乙烯基三叔丁基过氧硅烷类胶粘剂是哈尔滨化工研究所的产品。其结构式为:



## (2) 性质

无色或微黄色透明液体。遇热易分解,遇水亦分解,是一种不稳定的过氧硅烷,使用时不得将本品单独加热到 100℃ 以上;沸点 78℃ [1.3kPa(10mmHg)],相对密度 0.9576,折射率 ( $n_D^{20}$ ) 1.4237,分解温度 147.5℃(爆炸)。放置后有少许沉淀,使用时稍加振荡,不影响使用效果。本品应避光保存在阴凉干燥处。

## (3) 用途

本品适用于各种聚合物(包括各种橡胶与塑料)与金属或某些无机物的偶合粘接(如硅橡胶、氟橡胶、乙丙橡胶、聚乙烯、聚丙烯与各种金属或某些无机材料),也适用于两种聚合物间的偶合粘接。

本品的普遍使用方法有两种:直接混炼法与涂布法。前一种方法是把 2~3 份本品直接混入到高聚物中,混炼均匀后压延成片状物与被粘物紧密压合在 150℃ 下硫化 40min 或在 180℃ 下硫化 20min;后一种方法是把含本品的 40% 甲苯溶液用甲苯稀释至 2%~20%。首先对被粘物进行磨光和溶剂脱蜡预处理(常用溶剂有四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、丙酮等),再将含本品的溶液涂刷在被粘物的粘接表面上,待溶剂挥发后,压合紧实,升温硫化。

5. 硅橡胶热粘接用硅烷胶粘剂

硅橡胶的热粘接是指硅橡胶混炼胶在硫化过程中与金属或其它固体材料的粘接；而硅橡胶的冷粘接是指通过室温硫化硅橡胶胶粘剂或其它室温固化胶粘剂在室温条件下使硅橡胶皮与金属或其它固体材料相粘接。

由于硅烷偶联剂对硅橡胶的热粘接或冷粘接均具有显著的功效,因此在绝大多数情况下,硅橡胶的热粘接都离不开应用硅烷偶联剂。硅橡胶的热粘接具有代表性的偶联剂有如下几种：

(1)乙烯基三叔丁基过氧化硅烷( VPTS )和甲基三叔丁基过氧化硅烷( MTPS )胶粘剂

VPTS 和 MTPS 均是热分解型硅烷偶联剂,如热至 100℃ MTPS 均是热分解型硅烷偶联剂,如热至 100℃时即强烈分解产生游离基。所以说这两种化合物既是硅烷偶联剂,也是硅橡胶硫化剂。

采用 VTPS 和 MTPS 作胶粘剂时,不但可使硅橡胶与金属或其它材料达到很好的粘接效果,而且可使硅橡胶与某些极难粘接的有机聚合物( 包括 PE、PP 等 )达到良好的粘接效果。

这种胶粘剂可用于硅橡胶胶料与金属、玻璃、塑料和某些织物的粘接。Chemlok 607 的理化指标如表 6-6-107 所示。

表 6-6-107 Chemlok 607 的理化指标

项 目	指 标	项 目	指 标
外观	无色溶液	密度/kg·m <sup>-3</sup>	832
粘度( 25℃ )/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	0.505	闪点/℃	9.44
固含量/%	6.5	稀释剂	甲醇或乙醇
活性物质含量/%	12.0		

(2)以苯基聚硅氧烷为主体材料的硅橡胶热粘接用胶粘剂

Lord 公司的 Chemlok 608 属于这类胶粘剂。Chemlok 608 可作为硅橡胶及氟硅橡胶胶料与各种固体材料热粘接用的胶粘剂。其典型性能如表 6-6-108 所示。



表 6-6-108 Chemlok 608 的理化指标

项 目	组 成
	有机聚硅氧烷及其它添加剂的甲醇/石脑油溶液
干燥剩余物/%	≥18
外 观	清澈透明至模糊不清
颜 色	无色至淡黄
闪点/℃	3.3
相对密度( $d_4^{20}$ )	0.86
稀释剂	甲 醇

(3)以硅烷水解产物为主体材料并以非硅树脂进行改性的胶粘剂

国产 R-7 胶属于这类胶粘剂。R-7 胶粘剂特别适于以 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化已烷作交联剂的硅橡胶胶料的热粘接。它是以有机树脂改性的硅烷水解产物的有机溶液。适于在硅橡胶辊筒制备以及以金属为骨架材料的各种工业用硅橡胶复合制品的制备中使用。

第七节 橡胶粘接用氯丁橡胶胶粘剂

一、胶粘剂用原料及配方设计

氯丁橡胶胶粘剂由主体原料氯丁橡胶和配合原料如硫化剂、防老剂、填充剂、溶剂、改性剂等组成。

(一)氯丁橡胶

氯丁橡胶,也叫聚氯丁二烯,是由氯丁二烯单体乳液聚合而得。氯丁二烯单体结构有 4 种:反式-1,4 结构、顺式-1,4 结构、1,2-结构、3,4-结构。在氯丁橡胶聚合物分子链中反式-1,4 结构占 80% 以上,结构比较规整,分子链上又有极性较大的氯原子存在,故结晶性高,在-35~+32℃之间放置也能结晶(以 0℃为最快)。这些特性使氯丁橡胶在室温下即使不硫化也具有较高的内聚强度和较好的粘附性能,非常适宜作胶粘剂用。

氯丁橡胶可分为硫黄调节通用型(G 型)、非硫黄调节通用型(W 型)和粘接专用型三大类。这三大类分别又有各种类型,如 G 型包括 GN、GNA、GRT;W 型包括 W 和

WHV;粘接专用型包括 CG、AC、AD、AF、AG、HC、KNG 等。这些类型的氯丁橡胶中,只有 AC、AD 和 WHV 的用量最大,最新型的 AF 和 AG 型亦占有重要地位,其它类型一般只有在改性上述产品时使用。

G 型氯丁橡胶的粘性大,可在室温下硫化。GN 和 GNA 型的结晶慢,用于粘性要求保持较长但内聚力要求不高的场合。

W 型氯丁橡胶结晶速度大于 GN 型,强力也较高,粘性保持性稍差于 GN 型,老化过程中比 GN 型稳定,它还能在室温下硫化。

CG 型氯丁橡胶为快结晶型聚合物,适于制胶粘剂,缺点是在老化时有变色倾向,并使胶浆粘度增大,贮存期短(不到 3 个月)。

氯丁橡胶 AC 克服了 CG 型氯丁橡胶的缺点,变色极微,稳定性也优于 CG 型氯丁橡胶,是胶粘剂专用胶种之一。

AD 也是新发展的快结晶胶粘剂专用品种,性能基本与 AC 型相同,稳定性更好。AF 型为不结晶聚合物,能室温固化,它的特点是具有良好的热稳定性。

上述各类氯丁橡胶的性能有很大差别,必须根据具体用途正确选用,以配制适于橡胶与橡胶、橡胶与金属及其它材料粘接用的氯丁橡胶胶粘剂。

## (二)硫化体系

如前所述,氯丁橡胶胶粘剂有室温硫化型和加热硫化型两种。室温硫化型氯丁橡胶胶粘剂通常用氧化镁和氧化锌等金属氧化物作为硫化剂。氧化镁是氯丁橡胶胶粘剂的重要成分,其作用很多,可吸收氯丁橡胶胶粘剂贮存中分解出来的微量氯化氢,并有常温下缓慢硫化作用。氧化锌既是氯丁橡胶胶粘剂中氯化氢的吸收剂,也是氯丁橡胶的硫化剂。仅加氧化锌的胶膜发粘且强度低,加入氧化镁能有效加速胶膜硫化并能大大提高初始粘接强度。因为轻质锻烧氧化镁能有效吸附胶膜中残存的溶剂,从而使胶膜很快结晶。而在氯丁橡胶胶粘剂中单用氧化镁,同样能达到所要求的粘接强度,且具有两大优点:①可避免胶料早期硫化,防止胶粘剂在加工或长期存放过程中产生凝胶;②氧化镁质轻,易在胶液中分散,不像氧化锌易在容器底部结成坚硬的沉淀物。所用的氧化镁要求细度很小,活性很高,即轻质氧化镁或活性氧化镁。

加热硫化型氯丁橡胶胶粘剂须配合硫化促进剂,常用品种为促进剂  $N_A-22$ 。典型的硫化体系为 5 份氧化锌与 4 份氧化镁并用,促进剂  $N_A-22$  0.5~2 份,在 140℃左右的高温下硫化,有满意的硫化效果。

## (三)增粘剂

为了提高胶粘剂的耐热性,获得长期的粘性、较大的内聚力和对特种表面的粘接性,在氯丁橡胶胶粘剂中常配合适量树脂。氯丁橡胶胶粘剂中应用的树脂主要有两类:低熔点热塑性树脂和高熔点热反应树脂。

低熔点热塑性树脂包括某些萘烯酚醛树脂、古马隆树脂及氢化松香等。古马隆树脂能赋予粘接性和柔软性,但会减弱凝聚力,所以性能不好。胶粘剂中配入 10~20 质

量份蒽烯酚醛树脂能防止胶液产生触变,但不能改善胶液的耐热性能。

高熔点热反应树脂是某些低熔点热塑性树脂(如对叔丁基酚醛树脂)与某些金属氧化物如氧化镁反应后的改性产物。反应后的树脂熔点可大为提高,因而可提高胶粘剂的高温粘接性能,还可改善胶粘剂的抗相分离能力,增加胶液的贮存稳定性。

粘接型氯丁橡胶(LDJ-240、AC、A-90等)因常温下结晶快,能获得较好的凝聚力,但升温至50℃以上结晶溶解,凝聚力急剧下降,而失去实用价值。使用高熔点热反应酚醛树脂即可显著改善氯丁橡胶胶粘剂的耐热性能。

树脂的用量对氯丁橡胶胶粘剂的性能有很大影响,随着树脂用量增大,剥离强度增加,但当达到最大值后,再增加树脂量,剥离强度反而下降,且易引起分层。因此,树脂的用量应根据所用氯丁橡胶的性能及具体使用要求而定。一般来说,用于橡胶与金属粘接时宜多用一些树脂,用于橡胶与橡胶粘接时宜少用些树脂。但通常在45~100质量份范围内,过量使用会影响胶膜的弹性并缩短胶粘剂的粘性保持期,用量太少则改性效果不佳。用于橡胶与金属的粘接时,树脂的用量为70质量份;橡胶与玻璃的粘接时,树脂用量一般为50质量份;橡胶与橡胶粘接,树脂用量则为45质量份,见表6-6-109。

表 6-6-109 树脂的适当用量

	橡胶	皮革	织物	木材	泡沫	硬 PVC	混凝土	玻璃	金属
金 属	70	65	70	80	80	65	50	90	100
玻 璃	50	70	60	70	80	80	50	90	
混凝土	30	50	40	50	30	50	30		
硬 PVC	50	45	40	50	45	30			
泡 沫	45	45	30	35	30				
木 材	45	45	45	45					
织 物	40	45	30						
皮 革	45	45							
橡 胶	45								

(四)填充剂

氯丁橡胶胶粘剂中加入填充剂,可以起到增容、增粘、增强的作用,如果加得合适,能够提高强度,降低成本,改善工艺性能。常用的填充剂有半补强炉黑、硅酸盐、白炭黑。为降低成本可加入的填充剂有陶土、碳酸钙、滑石粉等;加入水合硅酸钙,可增加胶液的稳定剂和胶膜的强度,使胶粘剂具有触变性,便于涂刷,工艺性能好。白炭黑有很明显的增强效果,加入 10% ~ 20% 的白炭黑可使扯离强度提高 20%。粘接型氯丁橡胶很少有配入填充剂的。

(五)防老剂

防老剂的加入不仅能进一步提高胶膜的耐热老化性能,而且还可以改善胶液的贮存稳定性。不考虑变色问题时,一般可使用防老剂 D。若考虑污染和变色问题,应使用非污染防老剂 264、2246 等。

(六)溶剂

溶剂型氯丁胶粘剂是以溶剂使氯丁橡胶溶解,胶液涂布溶剂挥发后借助氯丁橡胶的结晶性而产生粘接力。胶粘剂的粘度、干燥速度、粘性保持时间、施工性、成本、毒性、安全性、贮存稳定性等都与溶剂密切相关,可以说溶剂是氯丁胶粘剂中不可缺少的重要组分。溶剂选择合适与否,将对氯丁胶粘剂的性能有决定性影响。

氯丁橡胶是溶于芳香烃、氯代烃及某种酮类。苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯甲烷、四氯化碳等是氯丁橡胶的良溶剂。粘接型氯丁橡胶在甲乙酮、乙酸丁酯和乙酸戊酯中仅能轻微溶解,不溶于脂肪烃、醇和丙酮。乙酸乙酯和汽油在适宜的比例范围内(乙酸乙酯:汽油为 8 : 2 ~ 4 : 6),均可溶解通用型氯丁橡胶,但对粘接型氯丁橡胶不溶解。

单一的溶剂很难满足胶液的综合要求,真正性能好的氯丁胶粘剂都是采用混合溶剂体系,因为它具有增强溶解能力、调节干燥速度、降低粘度、降低毒性、防止低温凝胶、降低成本等优点。

若混合溶剂按甲苯:汽油:乙酸乙酯 = 3 : 4.5 : 2.5 的比例配制可将粘接型氯丁橡胶快速溶解,胶粘剂浓度可达 40% 以上。混合溶剂还可降低胶粘剂的粘度。不同溶剂组分的 20% 浓度的氯丁胶粘剂粘度如表 6-6-110 所示。

表 6-6-110 不同溶剂对粘度的影响

胶 种	溶 剂			
	甲 苯	甲苯：乙酸乙酯 (1：1)	甲苯：汽油 (1：1)	甲苯：汽油：乙酸乙酯 (3：4.5：2.5)
粘接型氯丁橡胶	9.8min	8.2min	5.13min	4.52min
通用型氯丁橡胶	3.95min	3.18min	2.7min	2.1min

若以乙酸丁酯或乙酸戊酯代替乙酸乙酯,则可进一步提高溶解速度和溶解能力。

溶解度参数(SP)和氢键指数( $\gamma$ )可用来衡量溶剂的溶解能力。当溶剂的溶解度参数和氢键指数都与氯丁橡胶的溶解度参数、氢键指数相接近时,该溶剂就能溶解氯丁橡胶。W型氯丁橡胶的溶解度参数为9.5,氢键指数为3.5。目前国内经常采用的混合溶剂的SP值、 $\gamma$ 值列于表6-6-111。适用于W型和A型氯丁橡胶,也基本适用于LDJ-231、LDJ-240。

表 6-6-111 某些混合溶剂的 SP 值和  $\gamma$  值

混 合 溶 剂	SP 值	$\gamma$ 值
甲苯:乙酸乙酯:正己烷(1:4.5:4.5)	8.27	3.62
乙酸乙酯:汽油(2:1)	8.53	4.2
甲苯:汽油:乙酸乙酯(3:4.5:2.5)	8.28	3.28
乙酸乙酯:环己烷:汽油(5:2:3)	8.41	4.03
乙酸乙酯:丙酮:汽油(35:20:45)	8.42	3.99

由于芳香烃类化合物的毒性较大,当前的趋势是用不含苯类化合物的低毒溶剂。推荐乙酸乙酯:环己烷:汽油为50:20:30和乙酸乙酯:丙酮:汽油为35:20:45的混合溶剂作为氯丁胶粘剂的溶剂,其溶解性、挥发性、涂刷性、粘接性近似于传统的含苯类化合物的溶剂,毒性大大降低。

用汽油-丙酮-乙酸乙酯以及 $\alpha$ -蒎烯-丙酮-乙酸乙酯混合溶剂体系作为无苯低毒体系也是可行的。以混合溶剂制成的鞋用胶液粘接牛皮和橡塑底的剥离强度达到81N/cm(部颁标准为40N/cm),初始剥离强度达到31N/cm。与进口氯丁胶粘剂性能比较如表6-6-112所示。

表 6-6-112 与进口胶性能比较

胶 粘 剂	挥发速度/min		初始剥离强度/ N·cm <sup>-1</sup>	最终剥离强度/ N·cm <sup>-1</sup>
	第一遍胶	第二遍胶		
进口胶粘剂	19	61	24	52
国产胶粘剂(混合溶剂)	26	31	39	67

混合溶剂所制的胶液半年不分层,溶解力较强,涂刷性亦可,又改善了操作环境,降

低了胶粘剂的毒性。

### (七) 固化剂

氯丁橡胶胶粘剂中最常用的固化剂主要是异氰酸酯,国内一般采用 JQ-1(列克纳 X 三苯基甲烷三异氰酸酯溶液),用量为 7%~12%。也可用固体异氰酸酯(7900),用量为 3%。此外,也可采用硫化乙酰胺 DAPI 等。

异氰酸酯特别易和—OH、—SH、—NH、—NHR、—CONH<sub>2</sub> 等官能团反应,并且自身聚合,从而形成三维网状结构的树脂。

另外,为了改善氯丁橡胶胶粘剂的性能,满足某些特殊要求,有的要加入改性剂。例如,在 841 万能胶中加入独特的增强剂,可使天然橡胶与铝合金粘接的剥离强度由 2.4kN/m 提高到 4kN/m,并可在漆面上直接粘接。

## 二、氯丁橡胶胶粘剂的制备工艺

氯丁橡胶胶粘剂的性能在一定程度上与其制备工艺有直接关系。制备过程大致包括塑炼、混炼以及混炼胶的溶解。

### (一) 解结晶

粘接型氯丁橡胶常温下即能快速结晶,低温结晶更快。如遇天冷,制备前应解结晶,70℃下烘 20min 即可解除结晶。解结晶工作应在使用前半小时进行,一般应在解结晶后立即投入炼胶机配炼。

### (二) 塑炼和混炼

#### 1. 塑炼

塑炼能显著改变生胶的分子量,提高可塑度。当用开炼机塑炼时,操作采用低温(30~40℃)、小辊距( $\leq 0.5 \sim 1.0\text{mm}$ )、低容量(为天然橡胶容量的 40%~60%),塑炼时间约 15min 左右。

#### 2. 混炼

氯丁橡胶混炼时,产生热量大,升温速度快,易粘辊,易焦烧,配合剂分散较慢,因此混炼时间宜短,辊温要低(40~50℃),容量宜小(为天然橡胶容量的 70%左右),辊筒速比也不宜大(小于 1:1.12)。加料顺序为氧化镁、防老剂、氧化锌,氧化镁一定要先加,以防焦烧。

### (三) 溶解

混炼胶的溶解一般在带有搅拌的密封式容器中进行。先将混炼胶剪成小块,在容器(如反应釜)中倒入部分溶剂,将混炼胶小块倒入容器中。溶解均匀后再加入剩余的溶剂调配成规定浓度的胶液。

一般搅拌 10h 左右(气温低时要长些)可溶解均匀。

### (四) 注意事项

混炼胶不宜久放,应尽可能地在 8h 以内溶解,放置超过 8h 溶解性变差。

三、橡胶粘接用氯丁橡胶胶粘剂品种与配制

(一) 室温硫化型双组分氯丁胶粘剂

1. 配方与配制

在纯氯丁橡胶配合的胶液中加入多异氰酸酯或二苯硫脲、乙酰硫脲等超促进剂,可使胶膜在室温下快速硫化,显著改善对于皮革、织物、橡胶等非金属材料的粘接性能并提高胶膜的耐温性。但这类胶液活性很大,室温下数小时就可全部凝胶,故一般配成双组分贮存。室温硫化型双组分氯丁胶粘剂配方见 6-6-113。

表 6-6-113 室温硫化型双组分氯丁胶粘剂配方

组分	原 料	质量份	组分	原 料	质量份
甲组分	氯丁橡胶	100	甲组分	氧化锌	5
	氧 化 镁	4	乙组分	JQ-1	10
	防老剂 D	2			

甲组分混炼后溶于乙酸乙酯:汽油=2:1 的混合溶剂中,制成 20% 浓度的胶液。使用前加入胶液质量 10% 的 JQ-1(20% 三苯基甲烷三异氰酸酯的二氯乙烷溶液),搅匀后即可使用,使用期小于 3h。

2. 性能与应用

按上述配方配制的双组分氯丁—JQ-1 胶粘剂用于橡胶与橡胶的粘接,其粘接性能见表 6-6-114。

表 6-6-114 氯丁—JQ-1 胶液的常温粘接性能

橡胶品种	溶剂	被粘材料剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$		
		丁基橡胶 - 丁基橡胶	天然橡胶 - 天然橡胶	皮革 - 皮革
通用型	乙酸乙酯:汽油 (2:1)	2.5	4.4	2.4
LDJ-240	甲苯	6.5	6.6	4

(二)单组分氯丁橡胶胶粘剂

1. 配方与配制

单组分氯丁橡胶胶粘剂的代表品种有 XY-403(74 胶液)。它是由氯丁混炼胶与作为溶剂的汽油以 1:2 的比例配制而成的。其混炼胶组成配方见表 6-6-115。

表 6-6-115 XY-403 胶混炼胶组成配方

原 料	质 量 份	原 料	质 量 份
氯丁橡胶	100	防老剂 D	2
氧 化 镁	10	促进剂 DM	1
氧 化 锌	1	松 香	5

2. 性能与应用

XY-403 氯丁橡胶胶粘剂外观呈淡黄色,固体含量为 31%~35%。常温硫化 24h,剥离强度 $\geq 70\text{N}/5\text{cm}$ 。

该胶粘剂用于粘接氯丁橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶的胶布粘接。

(三)改性型双组分氯丁橡胶胶粘剂

1. 树脂改性及其作用

纯橡胶型氯丁橡胶胶粘剂及填料型氯丁橡胶胶粘剂耐热性低,对金属、玻璃、软质橡胶、尼龙和聚酯纤维等材料的粘附性能差,使它们的应用受到很大的限制。在纯橡胶配方的基础上加入某些树脂可以提高耐热性,改善橡胶与金属等材料的粘附性能和其它性能。可用作改性的树脂有低熔点的热塑性树脂(如古马隆树脂、松香和松香脂等)、萘烯酚醛树脂以及热固性的烷基酚醛树脂等。古马隆树脂和松香类能延长胶粘剂的粘性保持期,萘烯酚醛树脂能防止胶粘剂产生触变性,但这些树脂皆不能很有效地改善胶膜的高温性能,对常温粘接性能也无显著的影响。唯有某些热固性烷基酚醛树脂(如对叔丁基酚醛树脂)能与氧化镁形成高熔点的改性物,因而大大提高氯丁胶粘剂的耐热性。由于这种树脂分子的极性较大,加入后还能明显增加橡胶与金属等被粘材料的粘附能力,因此,对叔丁基酚醛树脂改性的氯丁橡胶胶粘剂已发展成了氯丁胶粘剂中性能最好、应用最广且最重要的品种。

2. 树脂的用量

对叔丁基酚醛树脂是由对叔丁基苯酚与过量的甲醛在碱性催化剂存在下加热缩合制得。树脂的分子量太大,则配制成胶粘剂的胶膜弹性就小;分子量太小则会影响胶膜的内聚强度。因此,树脂的分子量一般控制在 700~1100,熔点在 80~90℃为宜。

树脂的用量根据所用氯丁橡胶的性能以及具体使用要求而定。一般来说,用于橡



胶与金属粘接时宜多用些树脂,用于橡胶与橡胶粘接时宜少用些树脂,但通常都在 45 份至 100 份范围内。过量使用会影响胶膜的弹性并缩短胶粘剂的粘性保持期,用量太少则改性效果不明显。

3. 树脂的预反应

在配胶时,最好先将对叔丁基酚醛树脂与氧化镁进行预反应,然后再与混炼胶的溶液混合。预反应后树脂的熔点能提高到 250℃ 以上,因而可进一步提高胶粘剂的高温粘接性能。此外,预反应还可以改善胶粘剂的抗相分离能力,增加胶液的贮存稳定性。氧化镁的用量以及预反应的条件对反应速度、反应物的熔点以及胶粘剂的性能都有很大影响。实验证明,氧化镁用量为树脂的 10% 最为适宜,反应时采用甲苯、正己烷等非极性溶剂作介质,添加树脂量 0.5% ~ 2.0% 的水作催化剂,并在 25 ~ 30℃ 下进行,效果最好。在此条件下,反应 16 ~ 24h 即可达到平衡。

4. 改性型双组分氯丁胶粘剂品种、配方与性能

树脂改性型双组分氯丁橡胶胶粘剂主要用于橡胶与金属、橡胶与橡胶之间的粘接。国产牌号有 XY - 401、长城 - 303、FN - 303、XY - 6 等,它们的性能都达到或超过国家标准的要求。表 6 - 6 - 116 列出了这类胶粘剂的几个实用配方,表 6 - 6 - 117 举出了几种国产产品的某些性能数据。

表 6 - 6 - 116 通用型氯丁 - 树脂胶粘剂的几个实用配方

组 分	配方号/质量份			
	1	2	3	4
国产氯丁橡胶	100	100	100	100
防老剂丁	—	—	1 ~ 2	2
氧化镁	8 ~ 10	8 ~ 10	10 ~ 14	8 ~ 10
促进剂 DM	5 ~ 10	—	4	5
促进剂 TMTD	1	—	1	—
硫磺	—	—	1	—
对叔丁基酚醛树脂	—	—	0.5	—
环己胺	100	85	100	45 ~ 100
	—	1	—	—
溶剂	乙酸乙酯和汽油(2 : 1)混合溶剂			甲苯或甲苯、汽油、乙酸乙酯(3 : 4.5 : 2.5)混合溶剂
用途	适用于国产通用型或 Hφ 型氯丁橡胶粘接		适用于国产 54 - 1 或 54 - 2 型氯丁橡胶粘接	适用于国产 66 - 1 型氯丁橡胶粘接

表 6－6－117 两种国产通用型氯丁－树脂胶粘剂的某些性能数据

产 品 牌 号	常温拉伸强度/MPa				
	橡胶－硬铝		橡胶－钢		棉帆布－钢
	24h <sup>①</sup>	48h	24h	48h	96h
国产 XY－401	1.98	2.06	2.14	2.45	6.16
国产 XY－6	3.06	3.77	—	—	—
国家技术标准要求	≦1.1	≦1.3	≦1.1	≦1.3	—

产 品 牌 号	常温剥离强离/N·cm <sup>-1</sup>		胶粘剂浓度	室温下贮存期
	橡胶－硬铝			
	24h	48h		
国产 XY－401	46.5	56.5	30%～32%	3～6个月
国产 XY－6	36	58	29.1%	3～6个月
国家技术标准要求	≦20	≦25	28%～32%	≦3个月

① 粘接后在室温下放置的时间。

橡胶粘接用氧化镁酚醛树脂反应型氯丁橡胶胶粘剂粘接力高于通用型氯丁树脂胶粘剂,且显示出其它胶粘剂难以达到的良好效果。该类胶粘剂配方和粘接性能见表 6－6－118。

表 6－6－118 橡胶粘接用氯化镁酚醛树脂反应型氯丁橡胶胶粘剂配方和性能

胶粘剂原料	质量份		胶粘剂原料	质量份	
	配方 1	配方 2		配方 1	配方 2
AC 或 AD 型氯丁橡胶	70	100	热反应型烷基酚醛		109
丁腈橡胶－26	30		树脂		
氧化锌	10	5	氧化镁		4
氧化镁	6	4	水		0.5～1
四亚乙基五胺	4.2		2402 酚醛树脂预反应物	90	
防老剂		2			
防老剂 A	1		甲苯	400	650
防老剂 4010	1.5		乙酸乙酯	400	
促进剂 M	1				
剪切强度/MPa			剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>		
橡胶		2.45	橡胶－钢		≥54.94
钢－橡胶		2.94	铝－天然橡胶	21.97	
皮革		2.45	铝－丁腈橡胶	24.17	
			使用温度/℃	－60～100	

(1)双组分 XY－401 氯丁胶粘剂(88 号胶液)  
双组分 XY－401 氯丁胶粘剂组成与配方见表 6－6－119。

表 6－6－119 双组分 XY－401 氯丁胶粘剂配方

原 料	质量份		原料	质量份	
	甲组分	乙组分		甲组分	乙组分
54－1 氯丁橡胶	100		120# 汽油	120	90
对叔丁基酚醛树脂	10	90	乙酸乙酯	240	180
氧化镁	10				

XY-401 氯丁胶粘剂有较好的粘接强度和柔韧性。对于天然橡胶、钢、铝、铝合金等有较好的粘接强度。天然橡胶与钢或铝粘接的剥离强度大于 2360N/m,拉伸强度大于 1.27MPa。加入 10%~15% 的 JQ-1 胶的粘接强度可提高 20% 以上。

(2)双组分通用氯丁橡胶胶粘剂

这是一种以氯丁橡胶为主成分制成的溶剂型双组分胶粘剂,甲、乙组分分别配制。用前将甲、乙两组分按 100:5~10 的配比搅拌混合均匀,即可使用。

甲组分(胶浆)配方见表 6-6-120。

表 6-6-120 通用氯丁橡胶粘剂甲组分配方

原 料	质量份	原 料	质量份
一级通用型氯丁橡胶	100	轻质氧化镁	4
乙酸乙酯(98%)	140	白炭黑(工业级)	9
轻质氧化锌	2.5	120 号溶剂油	130
防老剂 J	2	轻质碳酸钙	适量
230# 酚醛树脂	15		

甲组分制备方法:

①胶料加工:用单刀式油压切胶机将氯丁橡胶切成大小适宜的碎块,送炼胶机。开动炼胶机,打开阀门,于辊筒内放冷却水,进行冷却,将滚筒间距调至最小,用半辊破料。破碎后的碎胶片重新放入炼胶机进行塑炼;塑炼程度随胶的可塑度大小而定,可塑度大的少塑炼,甚至可以不塑炼。在塑炼后的胶料中按顺序加入氧化镁、防老剂 J 进行混炼。混炼时胶料温度控制在 40~45℃,夏季要防止过热,轧一定时间后应暂停,使辊筒温度降低后再轧。混炼完毕后调整辊距,轧成 3~5mm 的胶片,送入冲条切片机,切成长 60~70mm,宽 10mm 的胶条,其上洒少许碳酸钙粉末,以防粘连。

②配辅料:用乙酸乙酯将氧化锌和酚醛树脂混合均匀待用。乙酸乙酯对氧化锌具有润湿作用,对酚醛树脂具有溶解作用,将三者混合,目的是便于投料。

③制胶浆:将溶剂计量后放入溶胶罐中,开始搅拌,将称量好的胶料和预先以乙酸乙酯溶解好的氧化锌和酚醛树脂混合物徐徐加入,充分搅拌,约经 16~24h 即可溶解均匀。

乙组分(固化剂溶液)的配制方法是将 20g 列克纳与 80g 二氯乙烷相混合,搅拌使之溶解,配制成 20% 的列克纳溶液作为固化剂。

胶粘剂的制备方法是将甲、乙两组分按 100：5～10 的配比搅拌混合均匀,即可使用。

这种双组分氯丁橡胶胶粘剂室温常压固化,使用方便,适用于皮革、橡胶、纤维材料间的粘接。用于制鞋、制雨衣和传送带的搭接等具有良好效果。

注意事项:一是在甲组分胶浆制备中投料后,3h 内不得停止搅拌,否则胶料容易发生沉降,使搅拌困难以致影响生产;二是用前配胶,配后必须 2h 内用完,超过 2h 即凝固成块,不能使用;三是粘接皮鞋时,室内(车间)灰尘应尽可能少,温度要尽可能低,以免影响粘接质量。需要粘接的鞋底、皮帮或胶片等应在起毛机上打毛,以增加接触面积,打毛后的粘接面要保持清洁干燥;四是用毛刷刷涂胶粘剂,刷涂要均匀,粘鞋时,涂层厚度一般为 0.2mm,用胶量约为 1000g/m<sup>2</sup>,涂两层;五是最后一层涂后,待溶剂基本挥发完毕,指触有粘性但不粘手时,为最佳粘接时间,此时将被粘接材料一次对准以 0.49MPa 的压力加压 10～20s 或用手锤全面敲击即可。

(3)长城 303 氯丁胶

①组成与配方:甲组分为酚醛树脂、JQ-1 胶;乙组分为氯丁混炼胶溶液。

配方:甲组分:乙组分=1:2(质量份)。

②固化条件:粘接面清洁,打磨处理后,均匀涂胶,晾置 30min 后再涂一次胶,晾置 5～10min 迭合,经锤压或 1.96MPa 压力下,室温 24h 固化。

③性能:具有耐水、耐热(70℃)、耐寒(-30℃)、耐酸碱和电绝缘等良好的性能。操作方便,可在常温下粘接,初粘力高,干燥快,天然橡胶和铝粘接的剥离强度大于 2940N/m,拉伸强度大于 1.96MPa。

④应用:适用于橡胶、织物、皮革和人造革之间以及其与金属的粘接,用途与 XY-401 胶基本相同。

(4)长城 202 氯丁胶

①组成与配方:配方见表 6-6-121。

表 6-6-121 长城 202 氯丁胶组成与配方

组分	原 料	质量份	组分	原 料	质量份
甲组分	氯丁橡胶	100	乙组分	溶剂(甲苯:乙酸乙酯=	650～680
	氧 化 锌	5		2:1)	
	氧 化 镁	4		JQ-1 胶	
甲组分	防老剂 J	2			

甲组分：乙组分 = 100：20(质量份)

②性能:能在 - 20 ~ + 60℃温度下使用,胶膜柔软,具有一定的耐水、耐酸、耐碱等性能。

③应用:适用于橡胶、皮革、织物和塑料等材料的粘接及柔软材料与金属的粘接。例如,空调机中橡胶挡风板与金属机壳的粘接,冲模中聚氨酯橡胶与聚氨酯橡胶的粘接,各种硫化胶板(除硅橡胶、氟橡胶外)的粘接,各种橡胶密封圈的对接,机床用牛皮传动带的对接等。

(四)改性型单组分氯丁橡胶胶粘剂

树脂改性型单组分氯丁橡胶胶粘剂除用树脂进行改性外,同时为了增加氯丁橡胶胶粘剂的耐油性,可加入一定量的丁腈橡胶。若再与适量的氯化橡胶并用,则对提高胶粘剂耐水防霉,阻燃及耐候等性能亦有一定的作用,特别适用于聚氯乙烯与丁基橡胶、天然橡胶等的粘接。

这种树脂、橡胶混合改性型单组分氯丁橡胶胶粘剂的典型配方见表 6-6-122。

表 6-6-122 丁腈橡胶、氯化橡胶改性氯丁橡胶胶粘剂配方

原 料	配方/质量份		原料	配方/质量份	
	1	2		1	2
通用型氯丁橡胶	50	80	硫黄	0.5	0.5
丁腈橡胶-26	20	20	氧化镁	4	4
氯化橡胶	30	—	氧化铝	10	10
氧化锌	10	10	焦性没食子酸	1.5	1.5
乙酸钠	0.5	0.5	叔丁基酚醛树脂	40	40
防老剂 4010	1	1	氧化钙	2	2
促进剂 CZ	0.5	0.5			

胶粘剂的配制比例:母胶：氯化橡胶：酚醛树脂：纯苯：甲苯：丙酮 = 10：3：4：20：10：10。

配方 1 专用于聚氯乙烯之间、聚氯乙烯与丁基橡胶、天然橡胶的粘接,其粘接效果见表 6-6-123。配方 2 用于橡胶与铝、橡胶与橡胶之间的粘接,也可用于聚氯乙烯与铝或橡胶的粘接,其粘接效果见表 6-6-124。

表 6-6-123 丁腈橡胶、氯化橡胶改性氯丁橡胶胶粘剂效果

粘接材料	粘 接 条 件	剪切强度/ MPa	剥离强度/ kN.m <sup>-1</sup>	破坏情况
聚氯乙烯	粘接后在 45℃ 恒温保持 3 天	6.9~8.2	—	胶 粘 剂 破 坏 或 PVC 断裂
PVC/丁基橡胶	粘接后在 45℃ 恒温保持 3 天	—	2.0~2.3	胶 粘 剂 与 丁 基 橡 胶 脱 离 而 与 PVC 粘接牢固

表 6-6-124 丁腈橡胶、氯化橡胶改性氯丁橡胶胶粘剂效果

粘接材料	粘 接 条 件	剪切强度/ MPa	剥离强度/ kN.m <sup>-1</sup>	破坏情况
聚氯乙烯/铝	PVC 涂配方 1, 铝涂配	3.9~4.8	—	胶粘剂与铝脱离
PVC/天然橡胶	方 2, 常压 45℃ 3 天涂配	—	4	胶粘剂与 PVC 脱离
铝/丁基橡胶	方 2, 常压 45℃ 恒温 3 天	—	5	胶粘剂与铝脱离

树脂、橡胶混合改性型单组分氯丁橡胶胶粘剂的制备工艺见图 6-6-31。

粘接天然橡胶的单组分氯丁橡胶胶粘剂的配制实例是将 15 份氯丁橡胶、0.1 份 ZnO、0.6 份 MgO 混炼 5min, 溶解在 70 份含 12 份烷基苯酚树脂甲苯溶液中, 加入 3 份异氰脲酸酐制得胶粘剂。其粘接硫化天然橡胶的 T 剥离强度为 100N/25mm。

1. 单组分 XY-401 胶(88# 胶)

(1) 组成与配方

单组分 XY-401 胶组成与配方见表 6-6-125。

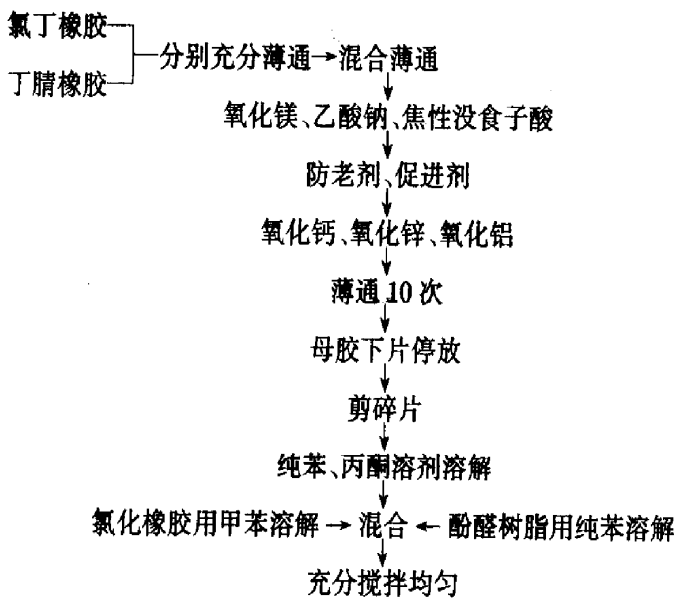


图 6-6-31 丁腈橡胶、氯化橡胶  
改性氯丁橡胶胶粘剂的制备流程

表 6-6-125 单组分 XY-401 胶配方

原 料	配方编号/质量份		
	1	2	3
54-1 氯丁橡胶	100	100	100
对叔丁基酚醛树脂	100	100	100
氧化锌	5	5	5
氧化镁	4	14( 特制 )	8
促进剂 D	1	1	1
促进剂 TT	1	1	1
防老剂 J	2	2	2
硫黄	0.5	0.5	0.5
水	—	1	—
120# 汽油	210	210	适量
乙酸乙酯	420	420	适量

(2) 操作工艺

XY-401 胶是单包装室温硫化胶粘剂,一般可直接使用。如果在使用前加入 10%~15%JQ-1 胶,可以提高粘接强度,扩大适用范围。



(3)性能与应用

XY-401 胶具有较好的粘接强度和柔韧性,对于天然橡胶、钢、铝、铝合金等有较好的粘接强度。1 号胶液粘合力较好,对于天然橡胶及一般合成橡胶的粘接性能好,但对于丁腈橡胶的粘接性较差。2 号胶液适合于含有邻苯二甲酸二丁酯或癸二酸二丁酯及其衍生物橡胶的粘接,在贮存过程中会产生相分离和自硫现象。3 号胶液固化速度快,使用方便,适用于软硬橡胶(包括泡沫橡胶)与镀锌板的粘接、橡胶与橡胶的粘接等。

2. 改性单组分 XY-402 胶(73#胶)

(1)组成与配方

XY-402 胶是由氯丁-丁腈混炼胶与叔丁酚甲醛树脂等组成。氯丁-丁腈混炼胶组成及其所配制的胶液配方分别见表 6-6-126 和表 6-6-127。

表 6-6-126 氯丁-丁腈混炼胶组成配方

原 料	质 量 份	原 料	质 量 份
氯丁橡胶	50	硫黄	0.5
丁腈橡胶-26	50	氧化镁	3
促进剂 M	0.5		

表 6-6-127 XY-402 胶液配方

原 料	质 量 份	原 料	质 量 份
氯丁-丁腈混炼胶	104	叔丁酚甲醛树脂	30

注:用二氯乙烷或苯配制成浓度为 10%的溶液。

(2)性能与应用

XY-402 胶液外观呈灰白或淡黄色;固体含量为 8%~12%;粘度 10~35s;硫化条件:1MPa 143℃±1℃/10min。24s/1×1 的细布相粘剥离强度≥150N/5cm。

该胶粘剂可用于丁腈橡胶、氯丁橡胶粘接。

3. 铁锚 801 强力胶

铁锚 801 强力胶是一种单组分的酚醛改性氯丁橡胶胶粘剂。铁锚 801 强力胶室温固化,使用方便,初粘力高,胶膜柔韧,抗冲击,耐油,耐化学介质。外观为土黄色、均匀、无异物的粘稠液,易涂布。适用于橡胶与金属(铝、钢等)及橡胶与橡胶的粘接。其性能见表 6-6-128。

表 6－6－128 橡胶粘接用铁锚 801 强力胶性能

粘 接 强 度	剥离强度 ( 25℃ × 6 天 )/N·m <sup>-1</sup>	浸水 6 天后的 剥离强度/N·m <sup>-1</sup>	浸机油 6 天后的 剥离强度/N·m <sup>-1</sup>
丁腈橡胶－铝	4626	3606	3571
丁腈橡胶－钢	4038	—	—
天然橡胶－铝	3058	—	—
丁腈橡胶－丁腈橡胶 ( 90°T 型剥离 )	6978	6860	8053

在处理好的被粘表面上均匀涂一层胶,露置到完全不粘手( 约 20 ~ 30min )后将粘合面压紧,一般橡胶要求涂胶 1 ~ 2 次,帆布要求 2 ~ 3 次,涂胶量每次 150 ~ 250g/m<sup>2</sup>。

4. JX－15 氯丁胶粘剂

( 1 )组成与配方

JX－15 氯丁胶是一种单组分的酚醛丁腈改性型氯丁胶粘剂,采用甲苯：乙酸乙酯 = 1 : 1( 质量份 )的混合溶剂。其配方见表 6－6－129。

表 6－6－129 JX－15 氯丁胶粘剂配方

原 料	质 量 份	原 料	质 量 份
LDJ－240 氯丁橡胶	70	防老剂 A	1
丁腈橡胶－26	30	防老剂 4010	1.5
2402 酚醛树脂反应物	90	促进剂 M	1
活性氧化锌	10	四亚乙基五胺	4.2
活性氧化镁	6	溶剂( 甲苯：乙酸乙酯 = 1 : 1 )	800

( 2 )粘接工艺

胶粘剂的粘接性能除取决于胶粘剂的配方设计外,还与其粘接工艺有关。粘接工艺操作的好坏直接影响粘接性能。因此,JX－15 胶粘剂在使用前必须对被粘接物表面进行处理,用乙酸乙酯清洗、打毛、晾干,胶液使用前需搅拌均匀,涂胶二次。第一次涂胶后在室温下晾置 20 ~ 30min,再涂第二次。涂后晾置 10 ~ 15min 或待溶液挥发后贴合压紧,在 0.2MPa 压力下,室温固化 24h。

( 3 )性能与应用

该胶具有很好的初粘力,在常温下不需加压可实现硫化粘接,使用方便,工艺性能好,并具有良好的耐水、耐油性能。用于丁腈橡胶与阳极化铝、丁腈橡胶与丁腈橡胶及氯丁橡胶与氯丁橡胶的粘接性能如表 6－6－130 所示。

表 6-6-130 JX-15 胶粘剂粘接橡胶的性能

粘 接 强 度	剥离强度 ( 25℃ × 72h )/N·m <sup>-1</sup>	剥离强度( 浸机油 24h )/N·m <sup>-1</sup>	剥离强度( 浸水 24h )/N·m <sup>-1</sup>
丁腈 5171 与阳极化铝	3528	3724	3332
丁腈 470 与阳极化铝	2744	—	—
天然橡胶与阳极化铝	> 2646	——	—
丁腈 5869 与阳极化铝	2822	—	—
丁腈 5870 与阳极化铝	3136	—	—
丁腈 5171 与丁腈 5860	2548	—	—
氯丁 4172 与氯丁 4172	3136	—	—

5.XY-6 氯丁胶粘剂

( 1 )组成与配方

XY-6 氯丁胶粘剂是一种由氯丁混炼胶与酚醛树脂等配制成的单组分胶粘剂,其组成配方见表 6-6-131。

表 6-6-131 XY-6 氯丁胶粘剂配方

原 料	质 量 份	原 料	质 量 份
氯丁混炼胶	100	二环己胺	1
2402 酚醛树脂	80	溶剂( 乙酸乙酯: 汽油 = 1: 1 )	400

( 2 )工艺粘接工艺

将被粘面清洁、打毛,均匀涂胶 2 次,每次晾置 5 ~ 10min,合拢后在 0.1 ~ 0.3MPa 压力下室温固化 24h。

( 3 )性能与应用

XY-6 氯丁胶粘剂适用于氯丁橡胶及其与金属的粘接。粘接氯丁橡胶的剥高强度 > 36N/cm。

6. 新型溶剂低毒氯丁型万能胶

新型溶剂低毒氯丁型万能胶是以毒性较低的工业副产品改性丙酮、6<sup>#</sup> 抽提溶剂油为主溶剂配制成的一种价格适中、低毒快干氯丁型万能胶。该胶粘接强度较高,粘度

低,易涂刷,在常温下可稳定贮存 9 个月,既适用于木材、人造板等粘接,也适于橡胶、皮革、塑料、金属等的粘接。

(1)原料及配方设计

这种新型万能胶以氯丁橡胶 CR244 为主体材料,配以酚醛树脂、氧化锌、白炭黑、氧化锌、防老剂等辅助材料和改性丙酮及 6# 抽提溶剂油等特殊新型溶剂配制而成。其基本配方见表 6-6-132。

表 6-6-132 新型溶剂配制的低毒氯丁型万能胶配方

原 料	规格、型号	生 产 厂	质量份
氯丁橡胶	CR244	山西化工厂	13 ~ 16
酚醛树脂	2402	南海白沙友华树脂厂	5 ~ 6
氧化镁	轻质、特级	山西和顺银海镁业有限公司	2 ~ 3
白炭黑	工业级	广州市圆嘉利化工贸易有限公司	2 ~ 3
氧化锌	工业级	广州市圆嘉利化工贸易有限公司	2 ~ 3
防老剂	工业级	南海市五星化工厂贸易有限公司	1 ~ 2
蒸馏水			适量
改性丙酮	工业级	航空航天部第三研究院第三设计部	适量
6# 抽提溶剂油	工业级	广东省茂名石化	适量
甲苯	工业级	广东茂名市红旗化工厂	< 15

溶剂的混合

按配比量取 6# 抽提溶剂油、甲苯、改性丙酮,依先后顺序倒入容量瓶中,混合均匀备用。

(2)胶浆的制备

①将溶剂(1/3 配方量)加入三颈瓶中,开动搅拌器,加入树脂、氧化镁、适量水,预反应 16h。

②将配方量氯丁橡胶在炼胶机上塑炼 2 次后,依次加入氧化镁、白炭黑、防老剂、氧化锌等粉剂,混炼均匀,最后薄通 1 次出片。

③用切胶机将炼好的胶片切碎,摊开备用。

④待步骤①预反应液制好后,按配比往其中加入剩余量溶剂,在搅拌状态下投入步骤③胶片,继续搅拌 5 ~ 8h,至胶片完全溶解,胶浆即制成。

(3)溶剂投加方式和用量对胶浆性能的影响

溶剂的投加方式对胶浆的稳定性会产生一定影响,见表 6-6-133。

表 6-6-133 溶剂投加方式对胶浆稳定性的影响

投 料 方 式	贮存稳定性
改性丙酮单独直接投加	7 天后有明显分层现象,下层胶浆有轻微交联迹象
改性丙酮与 6# 抽提溶剂油混合投加	胶体均匀,流动性好,静置 9 个月未见分层

从表 6-6-133 的结果看出,由于改性丙酮是一种未经提纯的工业副产品,组分中含有 1%左右有机杂质,所以若单独直接加入,混炼后氯丁橡胶中的部分活性分子链在有机杂质及光、热(搅拌发热)作用下逐渐自交联,从而导致体系不稳定。如果改性丙酮与 6# 抽提溶剂油混合,则有机杂质浓度显著降低,其存在不足以引发交联反应或引发速度极缓慢,故在一定期限内不会影响胶浆的稳定性。

(4)改性丙酮用量对胶浆性能的影响

加入改性丙酮,同时加入适量 6# 抽提溶剂油以替代部分三苯类溶剂,既可显著降低溶剂毒性又能保持良好的粘接性能,且溶剂成本明显低于通用的酯、酮类溶剂。实验结果表明,改性丙酮用量占溶剂总量的 40%时,胶浆的综合性能较佳,见表 6-6-134。

表 6-6-134 改性丙酮用量对胶浆性能的影响

改性丙酮在混合溶剂中质量分数/%	初粘强度/ MPa	室温剪切强度/ MPa	粘度/ Pa·s	稳定性
10	1.28	2.51	3.17	良好
20	1.37	2.65	2.34	良好
30	1.46	2.69	1.98	良好
40	1.53	2.78	1.44	良好
50	混合剂不具有溶解氯丁橡胶的能力			

(5)胶浆性能指标

按上述配方及制备工艺配制的胶浆外观为棕黄色均匀胶液,粘度为 1~4Pa·s,固体含量为(21.0±2)% ,初粘强度≥0.7MPa,室温剪切强度≥1.86MPa。

## 四、鞋用氯丁橡胶胶粘剂

### (一)简介

鞋靴是人民生活的必需品,通常有四种,即皮鞋、胶鞋、布鞋和塑料鞋。在这四种鞋中尤其是前三种鞋使用橡胶材料的部位及品种很多。如皮鞋鞋底和鞋后跟中坡部使用的橡胶材料有天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、热塑性橡胶及聚氨酯橡胶等。胶鞋的鞋底、鞋帮等部位大都使用了橡胶材料,如天然橡胶、聚氨酯橡胶等。布鞋的鞋底现也以橡胶或橡胶材料代替了传统的布制底。

随着制鞋工业的发展,胶粘、注塑、注胶、硫化、模压工艺逐渐部分取代传统的线缝工艺并与之并存。除全塑鞋外,无论新老制鞋工艺都不同程度地使用了胶粘剂。这些胶粘剂随被粘材料的品种、性能、制作工艺及产品使用要求不同而各异。皮鞋用胶粘剂粘接的部位及材质有:鞋底的硫化橡胶、EVA 海绵、EVA 成型底、聚硫橡胶成型底和聚氯乙烯鞋底与鞋帮的天然皮革、聚氯乙烯皮革、聚氨酯合成革、纤维、尼龙布等,支跟的 EVA、橡胶、塑料、皮革的粘接,衬钢条的钢条-橡皮的粘接等。胶鞋中外底与中底、帮带、楔后跟,中底与中底、楔后跟,后跟与中底等的粘接,这些涂胶部位的被粘材料有橡胶与橡胶、橡胶与皮革、人造革、尼龙、纤维织物、钢板条等材料。

鞋用胶粘剂品种很多,用量较大,其中氯丁胶粘剂约占目前用胶量的 50% 左右,其次是聚氨酯胶粘剂。

氯丁橡胶分子结构比较规整,内聚力强,分子链上有极性较大的氯原子,因此具有较高的结晶性,优良的耐油、耐大气老化、耐溶剂性能,并对多种材质有良好的适应性和粘附性。常温下具有较高的粘接性和较大的内聚能,非常适合作鞋用胶粘剂。

我国胶粘鞋生产不仅粘外底、抿边、绷楦,甚至主跟包头等也使用氯丁胶粘剂粘接。但氯丁胶粘剂略带黄色,添加固化剂后色更深,而且不能解决聚氯乙烯人造革、增塑聚氯乙烯鞋底、EVA 泡沫底的粘接问题。此外,为适应 SBS 鞋底、透明顺丁橡胶鞋底等非极性材料的粘接,开发了以氯丁胶为基料进行接枝改性的二元、三元、四元等接枝胶粘剂。

氯丁接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)是最通用的。它可以弥补普通氯丁胶不能粘增塑聚氯乙烯鞋底或聚氯乙烯人造革的不足。为了粘热塑性橡胶(TPR),在氯丁链上接上 SBS,或者同时还接上 MMA,据说这种三元接枝胶可成功地用于 SBS 底和聚氯乙烯鞋面革的粘接。关于接枝氯丁胶的发展,目前主要在以下几个方面努力。一是聚合物本身,拜耳公司、杜邦公司等均可提供特种的适合于接枝聚合用基料。据称,用这些特定牌号橡胶很容易进行接枝反应,且粘接强度更有保证。二是向多元接枝方向发展,不仅

仅接 MMA,也加入甲基丙烯酸或甲基丙烯酸丁酯,或其它单体,以改善某方面性能。三是向接枝混合物方向发展,如前述的氯丁橡胶( CR )、SBS、MMA 三元共聚物,系将三者置于同一系统中,根据竞聚率大小和反应条件,可以生成 CR—MMA,CR—SBS,SBS—MMA,CR—SBS—MMA 和 PM—MA 等各种共聚物和均聚物的混合物质。这种混合物如果比例恰当,可以相互取长补短,达到广谱粘接的目的。总之,接枝改性氯丁胶在发展,它在某些鞋种的制造中基本上代替了普通氯丁胶。然而,它也不是万能的。对于聚氨酯底、聚氨酯革以及 TPP 等的粘接都达不到理想的效果。因此正向聚氨酯胶接发展。

(二)溶剂型鞋用氯丁橡胶胶粘剂

鞋用氯丁橡胶胶粘剂也分溶剂型(包括普通改性型)与非溶剂型(乳液型)两大类。目前国内使用的鞋用氯丁橡胶胶粘剂主要以有机溶剂作稀释剂,故称溶剂型鞋用氯丁橡胶胶粘剂。普通溶剂型鞋用氯丁橡胶胶粘剂以氯丁橡胶为主体材料,加氧化镁稳定剂、氧化锌交联剂及防老剂等通过炼制或直接溶解于甲苯等有机溶剂中制成的胶液。

1. 配方与配制技术

普通溶剂型鞋用氯丁橡胶胶粘剂的基本配方见表 6-6-135。

表 6-6-135 溶剂型鞋用普通氯丁橡胶胶粘剂基本配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯丁橡胶	100	防老剂 J	2
氧 化 镁	4	有机溶剂	300 ~ 400
氧 化 锌	5		

普通改性型氯丁橡胶胶粘剂一般是为降低普通型氯丁胶粘剂的成本而加入补强性填充剂作填料的胶粘剂,或为改进其性能常用天然或合成树脂调节胶粘剂的粘合保持时间,促进固化作用,增加胶粘剂的粘接性能,提高胶的耐热性,如使用烷基酚醛或萘烯酚醛树脂、松香改性酚醛树脂、古马隆树脂等。一般加入量为氯丁橡胶量的 10% ~ 15%。但需注意的是,树脂对氧化作用很敏感,如松香脂和古马隆树脂,在较短时间内则可能因过量引起氯丁胶胶膜发脆。普通改性的溶剂型鞋用氯丁橡胶胶粘剂的几种配方分别见表 6-6-136 ~ 表 6-6-139。

表 6－6－136 普通改性溶剂鞋用氯丁橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯丁橡胶 G40 或 A－90	50	叔丁基酚醛树脂	40
氯丁橡胶 Y－30 或 M－130L	50	萘烯酚醛树脂	10
防老剂	2	溶剂甲苯	121
氧化镁	10	正己烷	121
氧化锌	2	乙酸乙酯	121
沉淀白炭黑	10		

表 6－6－137 普通改性溶剂型氯丁橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯丁橡胶	16～18	无定形二氧化硅	1～3
对叔丁基苯醛甲醛树脂	1.5～2	ZnO	0.2～0.4
MgO	0.4～0.6	亚中基环戊二烯	1.25～2
1,3－戊二烯树脂低聚物	1.2～2	2－叔丁基对甲酚	0.1～0.2

表 6－6－138 普通改性鞋用氯丁橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯丁橡胶	12	硫化剂	0.18
对叔丁基酚醛树脂	6.3	硫磺	0.07
氯磺化聚乙烯	3	改性松香酯	0.15
ZnO－MgO	2.04	有机溶剂	必要量
稳定剂	0.3		



表 6-6-139 制鞋用氯丁橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
长寿牌 LDJ-240 氯丁橡胶	70	特级松香	4
氧化锌	5	219 酚醛树脂	15
长寿牌 LDJ-121 氯丁橡胶	30	溶剂( 甲苯：120# 汽油	462
轻质氧化镁	6	：乙酸乙酯 = 6：3：1 )	
防老剂 J	2		

将上述配方原料配合后溶于有机溶剂制得的氯丁胶粘剂。其粘接强度较高且贮存稳定性好,应用于鞋底粘接。

按此配方配制成的胶液浓度为 24%,可粘接皮革和丁苯橡胶,48h 后粘力为 40N/Cm,应用于制鞋业室温粘接皮革和橡胶。

鞋用普通接枝氯丁胶粘剂是以甲基丙烯酸酯类与氯丁二烯聚合物进行接枝反应制得的氯丁橡胶胶粘剂。氯丁橡胶 A-90/MMA 接枝型胶粘剂的基本配方及聚合条件见表 6-6-140。

表 6-6-140 氯丁橡胶 A-90/MMA 接枝型胶粘基本配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯丁橡胶 A-90	100	聚合终止剂( 氢醌 )	1 ~ 1.5
MMA( 聚合率 40% )	50 ~ 100	甲苯、甲乙酮等溶剂	1000 ~ 2000
过氧化苯甲酰	0.3 ~ 1	粘接型树脂	0 ~ 20

聚合温度为 80 ~ 120℃。

溶剂型氯丁橡胶胶粘剂有两个共同点,一是均使用有机溶剂作稀释剂;二是在使用时一般都加入异氰酸酯作交联固化剂,以提高粘接性能和耐热性。表 6-6-141 为日本电化牌溶剂型氯丁橡胶 A-90 鞋用胶粘剂的基本配方。

表 6-6-141 日本电化牌氯丁橡胶 A-90 鞋用胶粘剂基本配方例

胶粘剂原料/质量份	纯橡胶	皮鞋用	双液型	A-90/MMA 接枝型
氯丁橡胶 A-90	100	50 ± ( 50 ) <sup>①</sup>	50 ± ( 50 <sup>①</sup> )	100 <sup>①</sup>
防老剂	2	2	2	—

续表

胶粘剂原料/质量份	纯橡胶	皮鞋用	双液型	A - 90/MMA 接枝型
氧化镁	4	4 + ( 4 ) <sup>②</sup>	4	—
二氧化硅	—	5 ~ 10	0 ~ 10	—
氧化锌	5	2	5	—
热反应性树脂	—	50	—	—
粘接型树脂	—	—	20	0 ~ 20
溶剂( 例:甲苯 )	必要量	必要量	必要量	必要量
MMA	—	—	—	50 ~ 100
过氧化苯甲酰( BPO )	—	—	—	0.3 ~ 1.0
聚合阻止剂氢醌	—	—	—	1.0 ~ 1.5
异氰酸盐( PHA ) <sup>③</sup>	0 ~ 5	—	3 ~ 5	3 ~ 5

① 直接溶解。  
② 与树脂前反应。  
③ 添加量指胶粘剂为 100 份时加入的份数,使用胶粘剂时混合,且需注意使用时间,聚合时间为 3 ~ 8h。

异氰酸酯胶通指分子结构中含有异氰酸根( —NCO )的胶粘剂。它可以单独作胶粘剂使用,尤其适用于粘接橡胶。但在制鞋中,它是作为氯丁胶粘剂及聚氨酯胶粘剂的交联固化剂使用的。国内及国外异氰酸酯交联固化剂分别见表 6 - 6 - 142 和表 6 - 6 - 143。

表 6 - 6 - 142 国内异氰酸酯交联固化剂

项 目	JQ - 1	7900		JQ - 4
		粉末型	液体型	
外观色泽	紫红色液体	浅黄绿色粉末	棕色液体	淡黄色液体
固含量/%	20 ± 1	≥90	20 ± 1	20 ± 1
—NCO/%	6.8	34.6	7.7	5.4

表 6 - 6 - 143 国外异氰酸酯交联固化剂

牌号	—NCO/%	牌号(公司)	—NCO/%
Desmodur R( Bayer ) Mondur TM( Mcbey ) Cyanofix( Scoland )	7.0 ± 0.2	Desmodur RF( Bayer ) <sup>①</sup>	5.4 ± 0.2
		Desmodur RU( Bayer )	7
		Desmodur L75( Bayer ) <sup>②</sup>	1.3 ± 0.5

① Desmodur RF:不易退色,适宜于浅色或光照色变色材料用前粘剂。

② Desmodur L75:常配成 75% 乙酸乙酯溶液。

国产的 JQ - 1、7900 交联固化剂在色泽上不能适应要求,新近国内制成无色固化剂,分子量在 250 ~ 725 之间,含有 2 ~ 3 个异氰酸基团的异氰酸酯。其分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>。将 JQ - 1、7900 及此种无色固化剂等三种固化剂分别加入氯丁橡胶胶粘剂,加入量均为氯丁橡胶的 10%,搅拌均匀后涂布在 25cm × 10cm 的人纹帆布上,于 60℃ 烘干 15min,粘接后分别固化 24h、72h,测定其剥离强度。三种固化剂的比较见表 6 - 6 - 144。

表 6 - 6 - 144 无色固化剂与 JQ - 1、7900 比较

交联固化剂名称	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>	
	24h	72h
JQ - 1	13.3	13.8
7900	13.1	14.1
无色固化剂	12.1	14.1

以异氰酸酯类化合物作为交联剂,例如用 4,4′-二异氰酸二苄酯 100 份、脱水聚亚丙基醚 55 份和二氯乙烯 390 份制得硫化剂,与氯丁橡胶配合制得的氯丁橡胶胶粘剂贮存稳定,适宜作制鞋冷粘用胶粘剂。再如,用丁酮 60 份、TDL20 份、二月桂酸二丁基锡 0.12 份和三羟基丙烷 8 份加热 50℃ 反应后冷却,得到三异氰酸酯溶液( 6.2% 游离 NCO )。该交联固化剂贮存稳定,且不会变色。将其加到氯丁橡胶胶液中,所配制的胶粘剂用于制鞋工业中皮革帮与硫化橡皮的粘接,初始粘接强度 28N/cm,最终强度为内聚破坏。

三苯基甲烷三异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯在二氯甲烷溶剂中 30℃ 预聚环化反应 4h,制得交联促进剂,具有固化快、适应性强、粘接强、弹性耐振、耐低温和常温贮存时间长等优点,在制鞋中应用于皮革、人造革、合成革、橡胶帆布、塑料、金属等多种材料的粘接。

2. 性能与应用

溶剂型鞋用氯丁橡胶胶粘剂在制鞋工业用于皮革与天然橡胶的粘接。其粘接性能见表 6-6-145。

表 6-6-145 鞋用氯丁胶粘剂的粘接性能( 剥离强度 )  $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$

溶液粘度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$	固含量/%	初粘性	室温	60℃下	80℃下
4.43	32.1	2.3	7.5	4.1	1.5

皮 革/天 然 橡 胶

温度,粘合时间	25℃,10min	25℃放 3h	25℃放 1 天	25℃放 7 天
	3.9	4.1	4.3	5.4

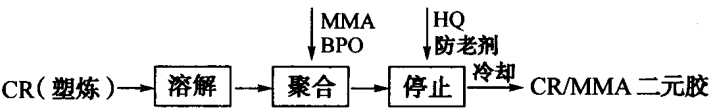
(三)接枝改性型鞋用氯丁橡胶胶粘剂

为适应多种鞋材的粘接要求,目前以氯丁橡胶(CR)为基料进行接枝改性的有二元、三元及四元共聚物(或共混物)接枝胶粘剂。

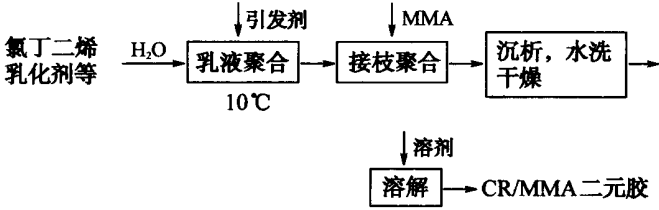
1. 接枝氯丁橡胶胶粘剂类型

(1)二元接枝氯丁胶粘剂

①溶液聚合工艺



②乳液聚合工艺



③性能:CR/MMA 二元橡胶胶侧链上的 PMMA 与聚氯乙烯人造革的表面自由能相似,克服了增塑剂的转移问题,适用于聚氯乙烯/橡胶、聚氯乙烯/聚氯乙烯等材料的粘接,剥离强度为 80 ~ 90N/2.5cm。

(2)三元接枝氯丁胶粘剂

氯丁胶—丁苯胶/甲基丙烯酸甲酯三元接枝胶( CR – SBS/MMA )该胶适用于 EVA、SBS、聚氯乙烯、聚氨酯等材料,其粘接性能优于普通氯丁胶及二元接枝胶,剥离强度达到 2.48 ~ 5.71kN/m。适于粘接 SBS 鞋底材料。

氯丁胶/甲基丙烯酸甲酯 – 丙烯酸三元接枝胶( CR/MMA – AA )该胶引入活性基团丙烯酸。它与固化剂直接作用,能缩短制鞋的晾干和固化时间,对聚氯乙烯、聚氨酯的粘接强度可提高 60% 以上,对帆布、木材、SBS 等均有优良的性能。

氯丁胶/甲基丙烯酸甲酯 – 醋酸乙烯三元接枝胶( CR/MMA – VAC )该胶引入 VAC 单体,成本低,与聚氯乙烯相容性好,能吸收和抵抗增塑剂,用于聚氯乙烯、聚氨酯等鞋底材料的粘合。

氯丁胶 – 天然橡胶/甲基丙烯酸甲酯三元接枝胶( CR – NR – MMA ) CR – NR/MMA 三元接枝胶克服了 CR/MMA 二元接枝橡胶对聚氯乙烯与天然橡胶之间粘接强度不足的缺点,在保持聚氯乙烯与天然橡胶之间有足够粘附强度的前提下,提高了聚氯乙烯 – 天然橡胶之间的粘附强度,其强度达 6.9kN/m 以上。特别适用于丁腈橡胶与其它材料之间的粘接。

(3)四元接枝氯丁胶粘剂

氯丁胶 – 丁苯胶/甲基丙烯酸甲酯 – 丙烯酸四元接枝胶( CR – SBS – MMA – AA )该胶在粘接时固化时间缩短,初粘力提高,与难粘材料如 SBS、TPR 等可直接涂胶而不需先用表面处理,简化了生产工艺,剥离强度为 30 ~ 40N/cm。

氯丁胶 – 丁苯胶/甲基丙烯酸甲酯 – 丙烯酸丁酯四元接枝胶该胶颜色浅,适用于多种鞋材的粘接,特别是对 SBS、TPR 等材料,剥离强度达 70N/25mm 以上。

2.CR/MMA 接枝型胶粘剂配方设计

(1)组成与配方

CR/MMA 胶粘剂是将氯丁橡胶与甲基丙烯酸甲酯( MMA )在溶液中进行接枝聚合而成。其组成配方见表 6 – 6 – 146。

表 6-6-146 CR/MMA 接枝型胶粘剂配方

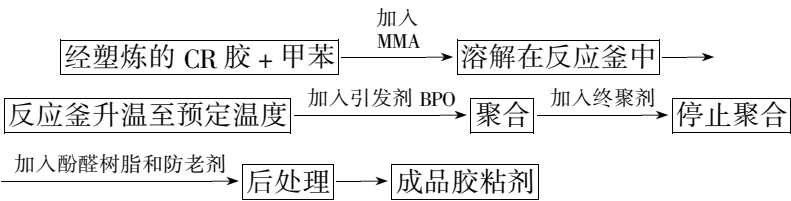
原 料	质量份	原 料	质量份
LDJ-240 型氯丁橡胶	100	醌类终聚剂	1
甲基丙烯酸甲酯( MMA )	60	防老剂	1
过氧化苯甲酰( BPO )	1	对叔丁基酚醛树脂	10
甲苯	650		

(2) 化学反应过程

氯丁橡胶与 MMA 接枝聚合反应过程中,有两个反应发生,或是两个反应同时发生。一个是引发剂过氧化苯甲酰的分解基团与氯丁橡胶分子主链的反应。另一个是引发剂过氧化苯甲酰的分解基团与 MMA 分子反应形成长链后,再与氯丁橡胶的分子主链反应。无论哪一个反应先开始,MMA 与氯丁橡胶的结合都能形成接枝聚合物。

(3) CR/MMA 接枝聚合制造胶粘剂工艺流程

① 工艺流程图



②操作过程:将溶剂甲苯放入反应釜中,将氯丁橡胶塑炼压成薄片,剪成小块,投入釜中搅拌溶解,再加入 MMA 与之相混合;然后升温至预设定温度,在不断搅拌的情况下分两次加入引发剂过氧化苯甲酰,使反应至预定时间。待胶粘剂的粘度或转化率达到所要求的指标后,立即投入终聚剂使反应终止。将胶液冷却至一定的温度,再将酚醛树脂和防老剂加入进行后处理,冷却至室温,取出胶粘剂溶液成品。胶粘剂是浅黄色胶液,总固体物含量为 14% 左右。

(4) 影响 CR/MMA 胶粘剂粘着力因素

①MMA 用量对粘着力的影响:在一定的用量范围内,MMA 用量的多少,对胶粘剂的粘着力影响很大。MMA 的用量太少,胶粘剂的粘着力不好;若 MMA 的用量太多,则因它的均聚物增多,其粘着力反而下降。而且 MMA 的耗用量大,则加大了产品的成本。MMA 的用量对粘着力的影响见图 6-6-32。

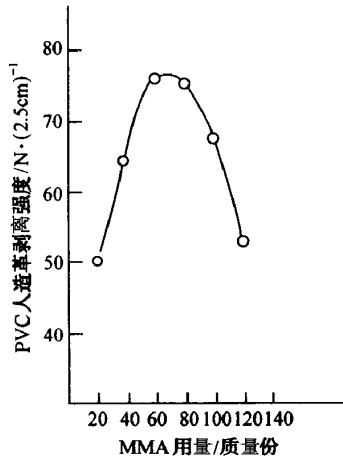


图 6-6-32 MMA 的用量  
对粘着力的影响

②引发剂的用量对粘着力影响:试验表明,引发剂过氧化苯甲酰的用量为 1 份时较好。若用量太少,由于没有足够的活性基团,接枝效果不好,粘着力不好。若用量太多,超过一定数量时,MMA 被急剧地引发,接枝化学反应发生暴聚,产生大量的凝胶结构,制得的胶粘剂粘着力也不好。

为保证接枝反应顺利进行而又适度,最好将引发剂分两次加入。  
第一次加入引发剂总量的 2/3,剩余的 1/3 在反应半小时后再补充添加。  
引发剂过氧化苯甲酰用量对粘着力的影响见图 6-6-33。

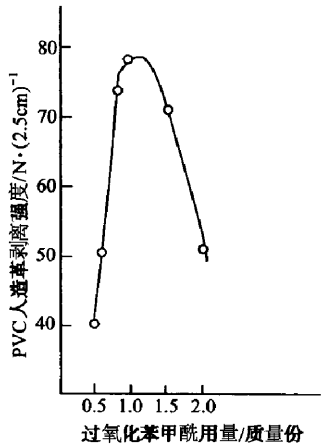


图 6-6-33 引发剂对氧化苯  
甲酰用量对粘着力的影响

③反应时间对粘着力的影响:试验表明,接枝化学反应时间达到 6h 后,胶粘剂的粘着力已接近或达到最佳值。为能兼顾生产效率和粘着力,反应时间可选择 6h。

反应时间对粘着力的影响见图 6-6-34。

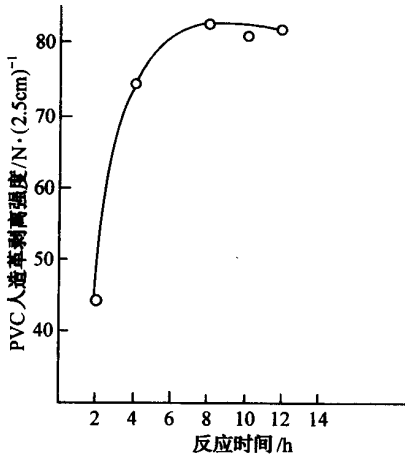


图 6-6-34 反应时间对粘着力的影响

(5)性能与应用

胶液配方中加入了酚醛树脂和防老剂进行后处理,不仅能提高胶粘剂的耐老化性能,而且能提高胶粘剂的初粘力以及耐水性和强韧性。

通常鞋用胶粘剂有四项要求:剥离强度较高,初粘力较好,耐水性和强韧性都较好。这种 CR/MMA 接枝型胶粘剂用于粘接 PVC 人造革鞋帮面与橡胶底,都能满足上述要求。

3. CR-SBS/MMA-AA 接枝胶粘剂配方设计

为进一步提高氯丁橡胶胶粘剂的适用性和粘接强度,将氯丁橡胶与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)作为主体,用 MMA 单体对其进行接枝改性,或将氯丁橡胶、SBS 分别与 MMA 接枝共聚,而后共混组成胶粘剂体系。由于在氯丁橡胶、SBS 主链上引入极性的 PMMA 支链,增加了胶液的内聚强度,更重要的是 PMMA 能吸收聚氯乙烯等材料内迁移出的酯类增塑剂,且由于少数 CR-PMMA、SBS-PMMA 的存在提高了氯丁橡胶与 SBS 的相容性,使得相容性较差的氯丁橡胶和 SBS 能在一定的配比下成为一均相体系,所以它是新型制鞋材料聚氯乙烯人造革、聚氨酯合成革、SBS 底、BR 透明底的较理想的冷粘鞋用胶粘剂。

鉴于接枝单体 MMA 不含有能与异氰酸酯类固化剂直接作用的基团,通过适量地加入带有活性基因的第二单体丙烯酸(AA)来改善胶粘剂的性能,从而达到缩短粘接过程中晾干和固化时间,进一步提高粘接强度的目的。

(1)胶液的合成

将氯丁橡胶(LDJ-244)、SBS 和混合溶剂(甲苯+乙酸乙酯+120号汽油)投入带有搅拌器的反应釜中,于 70~80℃下进行溶胶,溶解完全后加入溶有过氧化苯甲酰的



MMA 和丙烯酸 AA,在一定温度下进行接枝共聚。一段时间后加入终止剂对苯二酚 (HQ)和防老剂 264 终止反应,最后加入增粘剂,即可得一浅黄色半透明粘稠胶液。

(2)接枝胶粘剂配方

CR - SBS/MMA - AA 接枝胶粘剂的组成及配方见表 6 - 6 - 147。

表 6 - 6 - 147 接枝氯丁胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
LDJ - 244(工业品)	80	过氧化苯甲酰(化学纯)	0.9
SBS(工业品)	20	对苯二酚(化学纯)	少量
混合溶剂(工业品)	500 ~ 600	防老剂 264(化学纯)	少量
MMA(工业品)	50 ~ 55	增粘剂	15 ~ 22
丙烯酸(工业品)	10 ~ 40		

(3)粘接性能

以单体 MMA、丙烯酸对氯丁橡胶和 SBS 的接枝共聚,解决了一些难粘材料(如 SBS 底、BR 透明底、聚氯乙烯人造革等)的粘接问题。上述配方接枝胶粘剂的粘接性能如表 6 - 6 - 148 所示。

表 6 - 6 - 148 GR - SBSMMA - AA 接枝胶粘剂粘接性能

被粘材料	PVC/ PVC	PU/ PU	PVC/ PU	SBS/ PU	SBS/ EVA	SBS/ 皮革	BR/ PVC	SBS/ PVC
T 型剥离强度/ N·(2.5cm) - 1	98	100	92	96	76	120	76	84

该接枝胶粘剂使用时配合以 10% ~ 15% 的 7900 异氰酸酯胶粘剂调匀,涂胶两次。

4. 自由基乳液型 CR/MMA 接枝胶粘剂

长寿化工总厂用乳液接枝共聚法,通过对氯丁橡胶乳液、引发剂、接枝温度、MMA 用量对接枝共聚转化率、接枝 MMA 含量、MMA 接枝效率和粘接性能影响进行了研究,制备出 CR/MMA 接枝共聚物,并用红外光谱对接枝共聚物进行表征。该共聚物具有较好的粘接性能。性能比较如表 6 - 6 - 149。

表 6－6－149 乳液接枝物 MCR 和溶液接枝物粘接性能比较

项目	胶型	胶液用量/g	2402 树脂用量/g	列克纳用量/g
1	A－90 接枝	100	—	2
2	CR244 接枝	100	—	2
3	MCR	100	—	2
4	A－90 接枝	100	3.2	4
5	CR244 接枝	100	3.2	4
6	MCR	100	3.2	4
标准	接枝型	100	—	5

项目	1h 剥离强度/N·cm <sup>-1</sup>			48h 剥离强度/N·cm <sup>-1</sup>		
	PVC 革/ PVC 革	PVC 革/ 橡胶	PU 革/ 橡胶	PVC 革/ PVC 革	PVC 革/ 橡胶	PU 革/ 橡胶
1		26	30	25	54	42
2	16	24	30	24	54	42
3	16	25	29	29	53	43
4	16	30	32	30	51	51
5	18.8	28	30	28	52	50
6	18	29	31	31	53	52
标准	19			20		

5. 低毒性接枝氯丁橡胶胶粘剂

众所周知,苯、甲苯、二甲苯是氯丁橡胶的优良溶剂,且价格低廉。通常的接枝氯丁橡胶胶粘剂均以“三苯”或含“三苯”的混合溶剂作为氯丁橡胶的溶剂,并形成高于 82℃的混合溶剂沸点。这有利于过氧化二苯甲酰分解产生自由基,进而引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)对氯丁橡胶接枝共聚。

(1)含“三苯”低毒混合溶剂型接枝氯丁胶粘剂

当混合溶剂中“三苯”含量控制在不超过 35%时,被视为低毒溶剂。例如,以甲苯－环己烷－乙酸乙酯混合溶剂制备 CR－SBS－MMA－BA 多元接枝氯丁胶粘剂,其工艺为:将甲苯－环己烷－乙酸乙酯混合溶剂投入到三颈瓶中,将氯丁橡胶(13%)及 SBS(3.2%)溶于溶剂中,升温至 80℃左右,滴加溶有引发剂过氧化苯甲酰(0.08%)的 MMA 及丙烯酸丁酯(BA)混合单体(15%),反应 3~3.5h 达到适当的粘度后,加入终止剂及增

粘树脂。降温至 40℃左右即可出料。所得产品外观为棕黄色的粘稠液体,固含量在 20%~25%之间,贮存期为 6 个月左右,粘度在 1.5Pa·s 左右,可方便地刷涂(必要时可加稀释剂稀释),对多种天然材料及高分子合成材料都有较强的粘接力。该胶粘剂对不同材料粘接的剥离强度见表 6-6-150。

表 6-6-150 胶粘剂对不同材料粘接的剥离强度

编号	被粘材料	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>	备 注
1	EVA 泡沫底-橡胶底	2.5	EVA 泡沫撕裂
2	皮革-橡胶底	3.4	皮革撕裂
3	硫化橡胶-硫化橡胶	3.5	材料断裂
4	硫化橡胶-棉帆布	3.5	硫化橡胶断裂
5	聚氧乙烯革-聚氯乙烯革	3.4	材料撕裂
6	SBS 鞋底-聚氯乙烯革	3.3	PVC 革撕裂

根据 GB7126-1986 之规定,鞋用氯丁胶粘剂的 180°剥离强度为 2.0kN/m,而这种低毒多元接枝氯丁胶对多种材料粘接的剥离强度均远远超过了此标准,且在测定时全部为被粘材料破坏,没有出现胶粘层破坏现象。

天津市合成材料工业研究所也以混合溶剂法制备了 CR-MMA-BA 接枝氯丁胶胶粘剂,成功地用于橡胶与金属板大面积的粘接。

(2)无“三苯”溶剂型接枝氯丁胶粘剂

随着人们环保意识的加强和对芳香烃类毒性的认识,对胶粘剂的要求也越来越高,出现了无“三苯”混合溶剂接枝氯丁胶胶粘剂。如厦门大学材料科学系用无苯混合溶剂制备接枝氯丁胶胶粘剂。其方法为:氯丁橡胶和溶剂的投料比为 1:6.8~7.4(质量比),加入质量为氯丁橡胶 35%~100%、甲基丙烯酸甲酯和引发剂 0.7%~1.0%。终止剂和抗氧剂分别为氯丁橡胶质量的 0.4%~0.6%和 0.4%~0.8%,增粘剂和促进剂为 6%~20%,充分搅拌,混合均匀。由于溶剂体系的改变,开发了一种多组分引发剂体系,较好地实现了 MMA 在较低温度下对氯丁橡胶的接枝共聚。使反应温度控制在(55±5)℃时,引发剂用量控制在氯丁橡胶质量的 0.75%时效果最佳(注:该配比专为 500L 不锈钢反应釜设计),减少了较长时间处于较高温度下引发剂对氯丁橡胶大分子降解的影响。所得产品为浅黄色,具有较好胶液稳定性和粘接强度稳定性。当体系中分别加入质量为氯丁橡胶 1.0%~2.0%和促进剂和增粘剂 6%~20%时,可在很大程度上提高接枝氯丁胶粘剂对材料的初粘力,使初粘力由 10.2N/cm 上升到 20.6N/cm,并提高胶液的稳定性。

福建师范大学新技术开发总公司分别以丁酮-环己烷、丁酮-甲基环己烷、丁酮-正庚烷、丁酮-乙酸正丙酯为混合溶剂,考察溶剂体系对胶粘剂性能的影响,认为混合

溶剂的配比及引发剂加入量对胶液性能有很大的影响。其配方见表 6-6-151。

表 6-6-151 无“三苯”溶剂型接枝氯丁胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
A-90 氯丁橡胶	100	BHT( 丁基化羟基甲苯 )	2
MMA( 甲基丙烯酸甲酯 )	60	210# 树脂	40
AA( 丙烯酸 )	6	丁酮	193.5
复合引发剂	1	乙酸正丙酯	386.5

配方中所用的复合引发剂是过氧化苯甲酰( BPO )加二甲基苯胺( DMA ),质量比为 10：1。BHT 为抗氧剂,210# 树脂为松香改性酚醛树脂。

所制得的接枝氯丁橡胶胶粘剂性能指标如下：

外观 浅黄色半透明粘稠液体

固含量/% 20.5 ± 1

粘度( 25℃ )/Pa·s 2.0 ~ 3.0

单体转化率/% ≥30

聚氯乙烯/EVA 剥离强度/N·cm<sup>-1</sup> ≥15

涂刷性能 良好

( 四 )增粘剂改性鞋用氯丁橡胶胶粘剂

在制鞋粘接用胶粘剂中,为改善氯丁橡胶胶粘剂的粘接性能,还可采用不同的增粘剂对氯丁橡胶进行改性。所制得的胶粘剂粘接性能和工艺性能均得到改善和提高。

1. 胶粘剂用增粘剂原料及其配方

目前在氯丁橡胶胶粘剂中应用的增粘剂有古马隆树脂、松香、萘烯树脂、松香改性酚醛树脂( 210 树脂 )、对叔丁基酚醛树脂( 2402 树脂 )等。

各种增粘剂中的软化点对氯丁橡胶胶粘剂的剥离强度有很大影响,软化点愈高,粘接强度愈高。因此提高增粘剂的软化点,无论对胶粘剂的粘接强度还是对胶膜的耐热性都有好处。同时,增粘剂的用量与氯丁橡胶胶粘剂的剥离强度也有关系。因为增粘剂的分子量较胶粘剂的低得多,所以增粘剂太少,胶液浸润性不好,起不到增粘作用;增粘剂太多,破坏胶粘剂内聚强度,粘接强度降低。所以,可选用高软化点的增粘剂来提高氯丁橡胶胶粘剂的粘接强度及胶膜的耐热性。为了兼顾氯丁橡胶胶粘剂的粘接性和工艺性,采用混合增粘剂[ 萘烯树脂:对叔丁基酚醛( 2402 )树脂 = 1：3 ]可达到较好效果。增粘剂改性氯丁橡胶胶粘剂的配方见表 6-6-152。

表 6-6-152 增粘剂改性氯丁橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯丁橡胶	100	210 树脂	100
古马隆树脂	50	萜烯树脂	30
松香	75	2402 树脂	50~80

2. 胶粘剂制备方法

将一定量的溶剂置于三颈瓶中,按比例加入氯丁橡胶,加热至 60℃,待氯丁橡胶完全溶解后,加入溶有引发剂过氧化苯甲酰的甲基丙烯酸甲酯,在规定温度下进行反应。4h 后加入终止剂 1,4-对苯二酚及增粘剂,搅拌均匀,即得透明的粘稠胶液。

3. 性能与应用

在制鞋业的冷粘工艺中,不但要求胶粘剂本身质量好,而且要求其使用工艺性要好。增粘剂既可改善胶粘剂的粘接性能,又可提高其工艺性能。古马隆树脂和低溶点的松香脂,可使氯丁橡胶胶粘剂具有较长的粘合保持时间;萜烯树脂、210 树脂和较高熔点的松香脂可使氯丁橡胶胶粘剂具有短的粘合保持时间,但粘接强度较大;2402 树脂可使氯丁橡胶胶粘剂具有高的初粘强度、快速固化和较好的最终强度,但粘合保持时间短。选用萜烯树脂:2402 树脂=1:3 的混合增粘剂,能适应制鞋工艺的要求,粘接强度、颜色及应用工艺等性能均较好。

第八节 橡胶粘接用丁基类橡胶胶粘剂

一、丁基橡胶胶粘剂用原料及配方设计

(一)胶粘剂主体材料

1. 聚异丁烯

聚异丁烯是一种类似石蜡烃组分的惰性聚合物,不能用常用橡胶硫化方法进行硫化。通过控制聚合条件,可获得不同分子量级别的聚异丁烯。分子量在 15000 以下者为低分子量聚异丁烯,为粘稠状液体;分子量在 50000 者为中等分子量聚异丁烯,为粘性的半固体状;而分子量在 100000 以上者为高分子量的聚异丁烯,它是由异丁烯单体在三氟化硼催化下聚合而得的无色透明的橡胶状弹性体。聚异丁烯具有良好的耐老化、耐氧化、耐寒等性能。由于分子结构中没有双键,也没有极性基团,因此内聚强度及

对极性材料的粘附性能都较差。但是聚异丁烯具有良好的自粘性,是制造透明压敏胶带的主要成分。

异丁烯类聚合物的品种很多,应根据胶粘剂的不同用途和要求来选择。例如,以低分子量的聚异丁烯为基料时,胶粘剂的粘接力较低。为提高粘接性要加入增粘剂,就应使用高分子量的聚异丁烯以提高胶粘剂内聚力。对于同一分子量等级的聚异丁烯和丁基橡胶而言,前者的粘着性比后者高。

## 2. 丁基橡胶

丁基橡胶是异丁烯与少量的异戊二烯(1.5% ~ 4.5%)或丁二烯的共聚物,具有高弹性和良好的耐寒、耐老化、耐氧化剂、耐油、低的透气性和无嗅无味等性能。由于分子中含有少量双键,能用硫黄硫化体系或氧化铅对苯醌二肟非硫化体系进行硫化而成交联结构,因此更宜作胶粘剂用。

丁基橡胶有通用丁基橡胶和低分子量丁基橡胶之分。后者如美国 Exxon Butyl LM430,是一种半液体状粘性聚合物,其分子量约为通用丁基橡胶的 1/10,不饱和度较高,可达 4.5%。可用于配制室温硫化型胶粘剂,还可作为高分子量通用丁基橡胶的增粘剂或增塑剂。

在配合硫化型胶粘剂时,应以丁基橡胶为基料,而不应采用聚异丁烯。为提高胶粘剂的硫化程度,还可并用天然橡胶、丁苯橡胶。当然,丁基橡胶同聚异丁烯并用也可达到同样效果。

## 3. 卤化丁基橡胶

卤化丁基橡胶主要有氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶两种。氯化丁基橡胶由丁基橡胶氯化而成,分子链不饱和度基本不改变。氯原子在橡胶分子链的烯丙基位置上,氯含量大约为 1.1% ~ 1.3%。代表性品种如美国 Esso Butyl HT - 1066 和 HT - 1068。

氯原子提高了丁基橡胶双键的反应活性,并为交联提供了额外的反应位置,使得多种类型的硫化体系都能硫化这个弹性体。活性的氯原子还有助于对许多极性基材的粘着。

使用氯化丁基橡胶与普通丁基橡胶或天然橡胶等并用制备胶粘剂时,能增加硫化活性,以提高胶粘剂基材的内聚强度。

## 4. 丁基胶乳

丁基橡胶可经过乳化制得固体含量大约为 60%、pH 值为 5.5、粘度( Brookfield )为 7.5Pa·s 的胶乳。通常使用阴离子乳化剂,得到的丁基乳胶平均粒径为 0.3 $\mu$ m。用 BHT 为防老剂,有时加入少量的甲醛作防腐剂。美国 Exxon 公司的 Vistanex 类聚异丁烯也可制备胶乳。

丁基乳胶具有良好的抗机械、化学稳定性和凝固—溶化等稳定性。这些性能有利于配制胶粘剂。乳胶干燥后具有良好的耐老化性、屈挠性、粘性和耐气体透过性。

## 5. 部分交联丁基橡胶

部分交联丁基橡胶有合成交联和动态交联丁基橡胶两种。

部分交联丁基橡胶已有多家公司和厂家生产,如 Polysar 公司的 PBXL-20、PBXL-250 等。这类交联丁基橡胶是在丁基橡胶中引入第三单体即二乙烯基苯,使得聚合物具有一定的交联度。它们的凝胶结构不易溶解,一般不用于溶剂型胶粘剂。

## 6. 其它改性丁基橡胶

控制解聚条件,可以获得不同分子量的解聚丁基橡胶。在胶粘剂中配入解聚丁基橡胶,可以降低胶液粘度,增加胶粘剂粘性。

制备胶粘剂选择丁基橡胶的一般原则如下:

①胶粘剂的耐臭氧、耐强酸及无机氧化剂的性能与聚合物中的双键有直接关系。因此,无论是未硫化型,还是硫化型胶粘剂都宜选择不饱和度小的丁基橡胶品种;

②增加聚合物双键含量,以提高胶粘剂的硫化速度及硫化程度,从而提高胶粘剂的耐溶剂性和耐油性;

③采用硫黄或醌类硫化体系时,双键含量的增加可提高胶粘剂的耐热性能;

④粘接硫化橡胶或纤维织物用的胶粘剂,宜选用乳化丁基橡胶;

⑤提高胶粘剂的耐冷流变性,应选用部分交联丁基橡胶;

⑥增塑剂用量少的室温硫化胶粘剂可选用低分子量丁基橡胶。这一点也适用于热硫化型胶粘剂;

⑦多层层压制品和无纺织物使用的胶粘剂,多采用丁基乳胶。

## (二)硫化体系

胶粘剂经过交联可提高内聚力、耐热性和耐溶剂性。异丁烯类聚合物根据其不同的分子结构和化学成分,采用不同的硫化体系。

### 1. 丁基橡胶硫化体系

丁基橡胶分子中含有不饱和的双键,因此可使用橡胶常用硫化剂进行硫化。其硫化体系如下:

#### (1)硫黄或硫黄给予体硫化体系

150℃以上高温硫化胶粘剂采用硫黄或硫黄给予体。常用硫化剂包括硫黄、秋兰姆、氨基荒酸盐类以及噻唑类促进剂。

#### (2)树脂类硫化体系

树脂类硫化剂也常在 150℃高温硫化胶粘剂中使用。常用树脂为溴化的烷基酚醛树脂,如美国的 Schenectadys SP-1055。

#### (3)醌类硫化体系

醌类硫化借助于芳香化合物的二亚硝基进行交联。在氧化剂如二氧化铅、二氧化锰、四氧化三铅或促进剂 DM 存在下,该硫化体系可以在室温下进行硫化。一般的丁基橡胶室温硫化胶粘剂通常采用对醌二肟与二氧化铅或二氧化锰配对进行硫化。为加快硫化速度,可使过氧化物粉末在橡胶中充分分散,以获得良好效果,也可使用过苯酸叔丁酯与环烷酸钴并用作交联体系,但粘接性不如芳香化合物。

通常对苯醌二肟用量为 3.5~6 份,二氧化铅用量为 7.5~12 份。在低分子量丁基

橡胶胶粘剂中,它们的用量要低一些。室温硫化胶粘剂常将对醌二肟与二氧化铅分成两个组分配制,使用前将两组分混合。

## 2. 氯化丁基橡胶硫化体系

氯化丁基橡胶分子链中含有不饱和双键和氯原子,因此除可用上述丁基橡胶的硫化体系外还可以使用氧化锌、二胺和胍类等进行硫化。因此,氯化丁基橡胶可与氯丁橡胶共硫化制备胶粘剂。

在室温硫化胶粘剂中,可采用氧化锌、二氯化锌、二溴化锌等金属氧化物、金属卤化物等与黄原酸盐化合物、胍类促进剂并用作交联剂。还可以同  $\alpha$ -氨基三乙氧基硅烷并用,进行湿气、水蒸气交联。

## 3. 交联丁基橡胶硫化体系

商品化的合成交联丁基橡胶中含有二乙烯基苯第三单体,可采用过氧化物进行硫化。

## 4. 聚异丁烯硫化体系

聚异丁烯因分子链中不含有不饱和双键,也不含有象氯化丁基橡胶分子中的氯原子,因此不能使用丁基橡胶和氯化丁基橡胶的硫化体系硫化,必须采用以下特殊方法进行交联:

- ①硫黄与八氯戊烷并用硫化体系;
- ②硫黄与叔丁基过氧化物并用硫化体系;
- ③二乙烯基苯、苯乙烯同有机过氧化物并用。

## (三)填充剂

在胶粘剂配方设计中,采用填充剂的主要目的是调整胶粘剂的性能,平衡胶粘剂性能与成本之间的关系。填充剂对胶粘剂的性能影响如下:

- ①使用少量氧化锌,可提高胶粘剂的内聚力。在硫化型胶粘剂中,氧化锌是硫化剂的活性剂。
- ②补强性填充剂可增加胶粘剂的内聚力和挺性,降低冷流性,但也降低了粘性。陶土、含水硅酸、炉法炭黑、槽法炭黑等都属于这类填充剂。
- ③粗粒子填充剂可增加粘接性。例如氢氧化铝、立德粉、碳酸钙和粗粒子炭黑等填充剂,随着内聚力适度增加能增加胶粘剂的粘性。
- ④配制耐酸、耐化学药品和低透气性胶粘剂时,可选择片状填料,如云母、石墨、片状滑石粉等填充剂。
- ⑤在自融合型胶粘带中,加入非补强性填充剂,如碳酸钙、陶土,可增大压缩回复性;使用补强性填充剂,如细粒子二氧化硅和炭黑,可改善压缩回复性及弹性。
- ⑥电气方面用的胶粘剂,要考虑到填料的吸水性及浸水前后的电性能变化。采用滑石粉和陶土较好。

## (四)增粘剂和增塑剂

在众多的异丁烯类聚合物系列品种中选择适当等级的聚合物可使胶粘剂的性能



(尤其是流变性能)在较宽的范围内变化。而增粘剂和增塑剂则主要影响胶粘剂的粘度、粘接性及其内聚力。

为提高异丁烯类聚合物粘接力及粘性,除加入低分子量的聚异丁烯外,还可以大量使用聚丁烯、萘烯树脂、萘酚树脂、松香类树脂、烃树脂及非反应性烷基酚醛树脂等增粘剂或增塑剂。其主要影响因素是增粘剂和增塑剂的种类和软化点等。为获得良好的粘着力和粘性,通常以几种树脂并用为好。

松香系树脂与异丁烯类聚合物的相容性不好,而聚丁烯、矿物油与异丁烯类聚合物有良好的相容性,并能提高粘接力。对于卤化丁基橡胶胶粘剂,这些树脂有防止填充剂沉淀的功能。

聚丁烯、植物油可以增加胶粘剂的可塑性、流动性及初粘力。

## (五) 溶剂

### 1. 溶剂类型

溶剂对胶粘剂的粘度、粘度稳定性、毒性、涂布性、干燥速度,对被粘体的渗透性和胶膜的体积收缩等都有影响,因此要慎重选择。

异丁烯类聚合物在非极性烃类溶剂和氯化溶剂中溶解,而在极性溶剂中,如在醇、酯、酮以及其它低分子量的氧化性溶剂中不溶解。常用的溶剂有甲苯、二甲苯、正己烷、庚烷、石脑油、橡胶油等挥发性烷烃溶剂。环己烷和氯化溶剂,例如全氯乙烯在相等百分比的橡胶材料中,溶液粘度要比普通烷烃和芳香烃溶剂的溶液粘度高得多。造成这种差异的部分原因是氯化溶剂的相对密度大。

### 2. 溶解速度

聚合物在溶剂中的溶解速度随聚合物的分子量增大而变得缓慢。因此,通常须经在炼胶机上轧炼后出片并剪成小块,浸入溶剂,以增加与溶剂的接触面积,加速溶解。

由于异丁烯类聚合物具有甲基基团与分子主链紧密结合的结构,因此胶粘剂的溶剂挥发速度很慢,溶剂不易挥发,在制备各类胶粘剂时容易裹进气泡而不易逃逸。在前者情况下,宜使用混合溶剂;而在后者情况下则可把胶粘剂稍稍加热,使其粘度降低除去气泡。

在选择溶剂时,减少环境的污染和降低毒性是普遍要求的条件。

## (六) 其它辅助材料

其它辅助材料的选择要注意以下几方面:

①在溶剂型胶粘剂中,为降低抽丝性,可加入沥青、硬脂酸或脂肪酸酰胺等。为防止拉丝可以加入烷基酚醛树脂有机酸的金属盐和蒙脱土等。

②在异丁烯类聚合物压敏胶粘剂中,为降低成本、改进操作性能,使胶粘剂具有热塑性等特性,常加入无规聚丙烯及各种石蜡。

③为提高胶粘剂对各种被粘基材如玻璃的粘接性能,可以加入有机硅氧烷类,如环氧硅烷、胺硅氧烷等。在用丁基橡胶胶粘剂粘接某些织物时,异氰酸酯可用作底胶或增粘剂。

④为提高胶粘剂在使用中的耐老化性能,应加入防老剂。

## 二、丁基橡胶胶粘剂的制备

丁基橡胶胶粘剂的制备与其它橡胶胶粘剂方法类似,即采用普通工艺方法将橡胶同填充剂及其它组分在开炼机上或密炼机中混炼后,再在开炼机上出薄胶片,剪成小块溶解到溶剂中。所不同的是混炼填料、增粘剂、树脂时,密炼温度较高,最好在  $138 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 。硫化剂最后在冷开炼机上加入混炼,最后将混炼好的胶料切碎浸入烃类和含氯溶液中配成胶浆。

低分子量聚异丁烯和低分子量的丁基橡胶,通常是半液体状态,比高分子量的聚合物更易溶解。这类聚合物可直接加入到溶剂中进行搅拌。填料和其它配合剂也随之先后加入。必要时,可在涂料三辊机上或球磨机中进行加工,以达到较高的分散程度。

制备胶粘剂胶液所选用加工设备应根据胶液的粘度而定。一般按下列原则选择设备:

①粘度极低的胶液(低于  $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ ),一般采用高速、高剪切旋转锯齿叶片类型的搅拌打浆机,可将少量的聚合物溶解到大量的溶剂中去。一般聚合物以十分小的粒状加到打浆机中。

②低粘度(大约低于  $200\text{Pa}\cdot\text{s}$ )的胶浆,可使用高速、高剪切、有加热夹套的打浆机。

③中等粘度(粘度在  $0.2 \sim 1\text{kPa}\cdot\text{s}$ )的胶浆或胶粘剂采用捏和机和双臂星式混合机。

④更高粘度(大于  $1\text{kPa}\cdot\text{s}$ )的混合物,要用捏炼机、开放式炼胶机或密炼机。

丁基乳胶胶粘剂的生产设备十分简单,通常为螺旋式混合机或一个敞开的罐。如果添加大量填充剂时,对部分配合剂要进行球磨。

## 三、橡胶粘接用丁基橡胶胶粘剂品种、性能及应用

与丁腈橡胶和氯丁橡胶等极性橡胶胶粘剂不同,异丁烯类聚合物是一种非极性或基本上不含极性基团的聚合物,而丁基橡胶胶粘剂多用于非极性材料间的粘接。异丁烯类聚合物又是一种非结晶型聚合物,对许多被粘基材的“浸润性”好。它可与其它聚合物混在一起作辅助材料使用。

丁基橡胶胶粘剂有多种类型,而橡胶粘接用的丁基橡胶胶粘剂大都是室温硫化型和非硫化型胶粘剂。它们均系触敏胶粘剂,用于纤维与纤维、硫化丁基橡胶之间、以及硫化丁基橡胶与未硫化丁基橡胶、其它橡胶和热塑性塑料之间的粘接。

### (一)室温硫化型丁基橡胶胶粘剂配方

室温硫化型胶粘剂通常采用丁基橡胶、卤化丁基橡胶或低分子量丁基橡胶作主体材料。硫化剂一般较多选用室温下能硫化的对苯醌二肟及金属过氧化物体系。胶粘剂通常配成双组分,即硫化剂和硫化促进剂分别配在两个组分中,使用前将两组分混合。也可把硫化剂和硫化促进剂加到不硫化的聚丁烯或聚异丁烯组分中,而可硫化的丁基橡胶或改性丁基橡胶配成另一组分,使用之前两组分混合。表 6-6-153 和表 6-6-

154 为硫化型胶粘剂配方。

表 6－6－153 室温硫化丁基橡胶胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
丁基橡胶 268	100	丁基橡胶 268	100
氧化锌	5	氧化锌	5
硬脂酸	3	硬脂酸	3
氢化松香甘油酯	40	半补强炉黑	80
硫 黄	1.50	硫 黄	1.50
对苯醌二肟	4	PbO <sub>2</sub>	8
庚 烷	1.95	庚 烷	1.95
浓度为 92% 异丙醇	24ml	浓度为 92% 异丙醇	24ml

表 6－6－154 双组分室温硫化丁基橡胶胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
丁基橡胶	100	快压出炉黑	60
氧化锌	5	石油系操作油	60
硬脂酸	2	碳酸钙	40
聚丁烯	10	异丙苯过氧化氢	10
增粘剂	5	对苯醌二肟	4

表 6－6－153 配方是典型的室温硫化型丁基橡胶胶粘剂,所使用的硫化体系为对酞二肟与二氧化铅。该胶粘剂用于以玻璃纤维为芯的丁基橡胶管。

表 6－6－154 配方的胶粘剂能用于金属、硫化橡胶、木材、塑料、玻璃等的粘接。该例采用特定硫化剂和促进剂,大大提高了异丁烯类聚合物低温硫化时的粘接强度,在高温情况下也能维持较高的粘接强度。该胶粘剂采用有机过氧化物为硫化剂,由对苯醌二肟或有机胺类等具有氧化还原能力的化合物作硫化促进剂。硫化剂的用量为 0.1～20 份,最好为 1～15 份;硫化促进剂的用量为 0.1～10 份,最好为 1～10 份。

甲组分：乙组分＝1：1(质量份)。

表 6－6－155 配方胶粘剂具有较好的粘接强度、电性能和密封性。硫化速度慢,对非极性材料粘接强度较差。

表 6－6－155 室温硫化型丁基胶粘剂配方

原 料	甲组分/质量份	乙组分/质量份
丁基橡胶	100	100
氧化锌	5	5
硬脂酸	3	3
半补强炭黑		80
松香脂	40	
对苯酯二肟	4	
硫 黄	1.5	1.5
异丙醇	5	5
汽 油	495	495

其操作工艺是将处理好的被粘表面均匀涂胶二次。第一次晾置 30min,第二次晾置 10min,迭合,在 0.098 ~ 0.196MPa 压力下,室温固化 3 ~ 5 天或在 130 ~ 140℃下固化 40 ~ 60min。

为了改进胶粘剂的粘附性,可将丁基橡胶氯化或溴化。表 6－6－156 是室温硫化丁基橡胶胶粘剂和氯化丁基橡胶胶粘剂配方。

表 6－6－156 室温硫化丁基橡胶胶粘剂配方

原 料	配方 1		配方 2	
	甲组分	乙组分	甲组分	乙组分
丁基橡胶	100	100	—	—
氯化丁基橡胶	—	—	100	100
硬脂酸(软化剂)	3	3	1	1
氧化锌(活性剂)	5	5	5	5
半补强炭黑(填料)	—	80	—	—
松香脂(增粘剂)	40	—	—	—
对苯醌二肟	4	—	—	8
氧化铝	—	8	8	—
硫 黄	1.5	1.5	—	—
汽油(溶剂)	750	715	调节浓度为 15% ~ 18%	
异丙醇(91% 溶剂)	7.4	7.0		
			—	—

(二)非硫化型丁基橡胶胶粘剂配方

为提高该类胶粘剂的耐热性和耐蠕变性,可采用下列方法:

- ①加入交联丁基橡胶或在丁基橡胶中加入软化剂树脂进行动态交联;
- ②添加高分子量聚异丁烯;
- ③添加无机填充剂;
- ④加入少量脂肪族伯胺及 TDI 异氰酸酯。

非硫化型丁基橡胶胶粘剂配方见表 6-6-157。表 6-6-157 中,例 1 为邻苯二甲酸十二烷基酯与二甲苯硫脲糊状物加到氯化丁基橡胶中,在密炼机中于 115~145℃ 塑炼 5min 进行部分交联。温度高于 150℃ 时,会使硫化过度。该胶粘剂中加入松香酸锌和二苯胍,可在室温硫化。例 2 采用交联丁基橡胶,塑炼 40min。

表 6-6-157 非硫化型丁基橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
例 1 部分硫化 丁基橡胶 <sup>①</sup>	100	例 2 Polysar XL- 20 丁基橡胶 <sup>②</sup>	24
松香酸锌	适量	丁苯橡胶	47
甲苯/异丙醇 (90/10)	400	防老剂 2246	2
		木松香	94

- ① 氯化丁基橡胶 100;邻苯二甲酸十二烷基酯 5;二苯硫脲 5。  
② 胶粘剂可作喷涂型胶粘剂。

(三)修补用丁基橡胶胶粘剂配方

该修补胶粘剂为三组分,组成配方见 6-6-158。

表 6-6-158 修补用丁基橡胶胶粘剂配方

原 料	甲组分/质量份	乙组分/质量份	丙组分/质量份
氯化丁基橡胶	100	100	
硬脂酸	1	1	
氧化锌	5	5	
对苯醌二肟	6		
氧化铝		6	
溶剂汽油	600~650	600~650	
多异氰酸酯			100

将甲组分、乙组分、丙组分按 10：1：1(质量份)的比例混合后,搅拌均匀,适用期 6 ~ 12h。

性能:丁基橡胶及其织物间的粘接,剥离强度大于 1960N/m。经水煮 6h 后,剥离强度仍大于 1470N/m。

操作工艺:处理好的粘接表面涂胶二次。第一次晾置 30min,第二次晾置 10min 后迭合,在 0.196MPa 下,室温固化 3 ~ 5 天。

应用:适用于丁基橡胶的修补和粘接。

(四)橡胶制品粘接用丁基橡胶胶粘剂

(1)配方

橡胶制品粘接用丁基橡胶胶粘剂见表 6-6-159。

表 6-6-159 橡胶制品粘接用丁基橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁基橡胶 301	25	氧化锌	5
氯化丁基橡胶	75	间苯二酚	3
促进剂 M	0.5	促进剂 H	2
促进剂 TMTD	2	白炭黑	15
硫 黄	1.5	硬脂酸	2

(2)制备方法

将以上成分混炼时应先加间苯二酚,混炼时辊温稍高点为宜。最后在冷开炼机上加促进剂,把混炼好的胶溶于溶剂己烷(烃类、或含氯溶剂)。其固体含量根据用途而定,用于喷涂,其固体含量为 5% ~ 10%;用于浸渍,其固体含量为 10% ~ 13%;用于刮涂,其固体含量为 25% ~ 55%。

第九节 橡胶粘接用丁腈橡胶胶粘剂

一、胶粘剂用原料及配方设计

(一)丁腈橡胶

丁腈橡胶是由丁二烯和丙烯腈单体共聚而成。由于共聚时丙烯腈和丁二烯的比例

不同,共聚后分子量大小不一,若再加入其它单体,则丁腈橡胶的性能差别更大、品种更多。制备胶粘剂时,可根据需要选用不同牌号的丁腈橡胶。

丁腈橡胶优良的耐油性、良好的粘接性能、较高的扯断强度及对极性高分子物质的良好相容性都与丙烯腈基的含量有直接关系。丙烯腈含量在 35% ~ 42% 之间的称为高腈基丁腈橡胶,其粘合膜强度最高,耐油性最好,粘接性能最大。丙烯腈含量在 25% ~ 33% 之间的称为中腈基丁腈橡胶,耐油性、粘接性稍差,粘接膜也较柔软。丙烯腈含量在 20% ~ 25% 之间的称为低腈基丁腈橡胶,耐油性更差,粘合膜更柔软。

通常,随丙烯腈含量的增加,丁腈橡胶的粘接力,耐热、耐油、耐介质、耐老化性能提高,但耐低温性能逐渐变差,这也反映在胶粘剂的性能上,如表 6-6-160 所示。因此,丁腈橡胶胶粘剂一般宜选用丙烯腈含量在 40% 左右的品种,即丁腈-40 橡胶。丙烯腈含量过高时,不宜制造胶粘剂,如丙烯腈含量在 60% 以上者则失去弹性,趋于塑料性质。

表 6-6-160 丁腈橡胶与诺伏拉克型酚醛树脂  
并用粘接的剪切强度

MPa

测试温度/℃	丙烯腈含量/%	
	26	40
- 60	44.7	16.7
室温	20.8	29.4
60	19.0	24.5
150	10.3	14.7

高分子量丁腈橡胶为固态,具有较好的物理机械性能;低分子量丁腈橡胶为液态,具有良好的流动性,便于和其它树脂以无溶剂的状态混合。用作胶粘剂的丁腈橡胶分子量不宜过低,虽然低分子量的丁腈橡胶胶粘剂有利于扩散运动,提高粘附力,但因分子量低时内聚强度很差,在应力作用下易引起内聚破坏。若分子量过大,则粘附力较差,溶解难,粘度大,施工不便。因此,制作胶粘剂通常选用门尼粘度 70 ~ 80 的丁腈橡胶。

在丁腈橡胶的分子链中增加第三单体,如丙烯酸,则可制得有规或无规的羧基丁腈橡胶新品种,为环氧树脂等提供可反应的基团以形成化学交联结构。

丁腈橡胶同其它不饱和橡胶一样,在链节中存在不饱和的双键以及特有的氰基,因此可用一般橡胶硫化剂或酚酯树脂进行硫化,形成网状结构。这就有利于提高丁腈橡胶胶粘剂的各项物理机械性能及耐热、耐介质、耐老化、耐疲劳等性能。

## (二)树脂

丁腈橡胶极性高,粘接力大,但结晶性差,内聚力弱,纯丁腈橡胶不适宜作为胶粘剂使用。通常与相容性优良的树脂并用,硫化后就可以提高粘接强度。常用的树脂有酚醛、环氧等,用量在 30~100 质量份之间,用量过多会降低胶膜弹性;太少,改性不明显。

### 1. 酚醛树脂

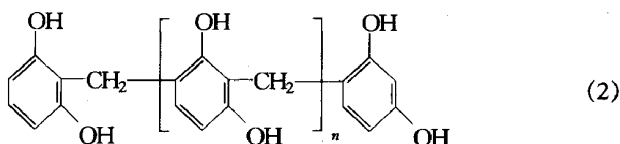
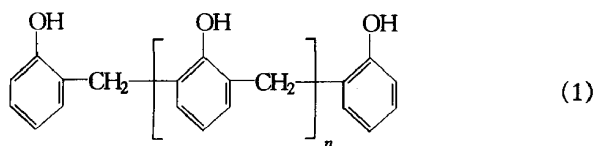
在丁腈—酚醛型胶粘剂中,酚醛树脂是一种很重要的原料,它和丁腈橡胶一样,对胶粘剂的性能有极大的影响。酚醛树脂可为胶粘剂提供很好的耐热性、粘接力、刚性、交联结构;而丁腈橡胶却为胶粘剂提供良好的弹性、耐油性、耐介质性、耐老化性、耐疲劳性。因此,丁腈—酚醛胶粘剂是综合性能优良的品种之一。

胶粘剂用的酚醛树脂是由酚类(通常为苯酚)和醛类(通常为甲醛)在酸、碱或金属氧化物存在下,缩聚成液态粘性或固态的树脂。由于所采用酚、醛、介质的 pH 值以及酚与醛的摩尔比不一样,所得的树脂性能差别极大。如碱性催化剂作用下得到的是热固性酚醛树脂(当加热树脂时能转变为不熔不溶状态的产物);酸性催化剂作用下,酚的摩尔数大于醛的摩尔数时得到的是热塑性酚醛树脂,该树脂需加入适量的六次甲基四胺或聚甲醛并加热后才会转化为不熔不溶的产物。这两类树脂在丁腈胶粘剂中普遍采用。常用的热固性酚醛树脂主要有氨催化和氧化锌催化两种。

氨催化的酚醛树脂,由于邻、对位含有能反应的羟甲基,且活性较大,所以当树脂加热时就会迅速聚合,由 A 阶→B 阶→C 阶并放出水,生成不熔不溶的体型结构。

氨催化的酚醛树脂室温下贮存稳定性较差,易凝胶固化。如加入溶剂配成浓度较低的溶液,置于阴凉的地方,贮存时间可达 4 个月以上。树脂稳定性的好坏与反应时甲醛的用量、反应时间、脱水温度和脱水时间均有一定的关系。

常用的热塑性酚醛树脂主要是“诺伏拉克型”的,室温呈固体状态,软化点在 100℃ 左右。它们的结构式可表示成:



树脂(1)本身不能硫化橡胶,但当它与丁腈橡胶、硫黄、六亚甲基四胺、促进剂混合在一起时,加热就能发生硫化作用,生成庞大的络合结构。

树脂(2)加入多聚甲醛后,室温下就能固化,适宜制造非结构型丁腈—酚醛胶粘剂,用于粘接丁腈橡胶本身,以及丁腈橡胶与金属、各种织物、木材、纸张等。

各种酚醛树脂和丁腈橡胶都有较好的互溶性能,可以任意比例混合,因此可根据胶



粘剂性能要求来确定酚醛树脂的用量。若丁腈橡胶用量增加时,胶粘剂的耐热性差,刚度较低,但柔韧性、抗冲击、剥离强度较高。酚醛树脂用量增加时,胶粘剂的流动性、耐热性提高,但脆性增加。

热固性和热塑性酚醛树脂的用量对粘接性能的影响如表 6-6-161 和表 6-6-162 所示。

表 6-6-161 热固性酚醛树脂用量对粘接性能的影响

热固性酚醛树脂用量 (以丁腈橡胶为 100 计)	剪切强度/MPa		不均匀剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>
	室温	200℃	室 温
60	19.2	5.8	—
110	—	—	34
120	20.1	8.8	—
130	—	—	27
170	17.2	8.8	—
340	12.1	9.4	—

表 6-6-162 热塑性酚醛树脂用量对粘接性能的影响

热塑性酚醛树脂用量 (以丁腈橡胶为 100 份计)	剪切强度/MPa			不均匀剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>
	- 60℃	室温	150℃	室 温
60	32.4	28.7	8.6	93
70	17.0	31.3	8.3	85
80	17.8	31.9	12.7	90
990	11.8	33.7	13.5	96
100	11.8	34.5	12.7	91
110	11.2	33.4	15.4	86
120	7.6	33.1	15.3	68

## 2. 环氧树脂

丁腈-环氧型胶粘剂是胶粘剂中崭新的一大类品种。在胶粘剂中,环氧树脂的作用与酚醛树脂相同,但由于环氧树脂的耐热性较差,故该胶粘剂的耐热性远不如丁腈-酚醛胶粘剂。然而,随着耐高温环氧树脂及新型耐热固化剂的不断出现,丁腈-环氧胶粘剂的耐热等级将会有很大的提高。

适用的环氧树脂有液态的和固态的,其中以双酚 A 型环氧树脂最重要,如 6828、618、619、6101、634、637、638、601、603、604、607、609;其次为酚醛环氧,如 644、648;烯烃类环氧,如 6201、6207、6300、6400、6269、62000 等。

环氧树脂本身不能通过加热固化,而需要加入固化剂后才能固化。常用的固化剂有胺类、酸酐类、高分子树脂类等。

普通的丁腈橡胶与环氧树脂很难发生化学反应,彼此只是机械地混合。若使丁腈橡胶能与环氧树脂起化学反应,势必要在丁腈橡胶的分子链中引入可反应的基团,如羧基、羟基、硫醇基等,并且基团引入的位置对增韧的效果也有一定的影响。

丁腈橡胶与各种环氧树脂也都有良好的互容性,环氧树脂的用量取决于所希望的胶粘剂性能。若用量较高时,它是高抗剪、柔韧的结构胶粘剂,用量较低时,它是弹性极佳的非结构胶粘剂。若采用合适的固化剂体系可使它高温、中温或室温固化。

### (三) 硫化剂和促进剂

丁腈橡胶胶粘剂硫化体系,除酚醛树脂外,主要是硫黄硫化体系,在特殊场合也可用无硫硫化体系,如过氧化物、醌类等。

为了加快硫化速度,通常要加促进剂。DM 就是一种常用的促进剂,与硫黄并用(硫黄 1.5 份,DM 1.5 ~ 2.0 份)后胶粘剂拉伸强度比较高,但焦烧性能远不如促进剂 DZ。DZ 是稳定的后效性促进剂,在 130℃ 以下是相当稳定的,但 140℃ 以上时,却迅速促进橡胶硫化。这对于胶粘剂的加工及贮存都带来了极大好处。

单组分的丁腈橡胶胶粘剂主要适宜于加热硫化,但均需采用后效性促进剂;低温或室温硫化的丁腈橡胶胶粘剂,需采用超速促进剂,制成双组分或多组分,分别包装存放。使用时按一定比例称量,然后混合均匀,在规定的时间内施工完毕。MC 就是超促进剂之一。

无硫或低硫配合主要使用 TMTD,用量一般在 3.0 份左右,再加上 DMI 份。该体系有较佳的耐热性。若硫黄 0.2 ~ 0.5 份和 TMTD 2.5 ~ 3.0 份并用时,则耐热性特别好。由于硫黄在丁腈橡胶胶粘剂中的溶解度很小,基本上处于悬浮状态,胶液经长时间的贮存后,导致硫黄沉淀析出,影响胶粘剂的性能。因此,选用高分子多硫化合物代替硫黄作硫化剂,也有极好的效果。

### (四) 补强填充剂

在丁腈橡胶胶粘剂补强填充体系中,炭黑是最常用的补强剂。白色补强剂中气相白炭黑最佳,氧化镁次之,硅酸钙、石棉和陶土稍差。陶土有延迟硫化作用。加入氧化镁后,有很好的耐老化性能,其用量可达 100 份,它和气相白炭黑一样,加工时发热量

大,给操作带来困难。为了防止焦烧,硫化剂及促进剂宜后加且不宜多翻辊。在丁腈-酚醛胶粘剂中氧化镁用量一般在30份左右,由于氧化镁易与酚醛树脂发生成盐反应,故氧化镁可提高丁腈-酚醛胶粘剂的耐热性。石棉粉也能增加胶粘剂的耐热性及烧蚀性能。如丁腈-酚醛-石棉就是一种极好的耐烧蚀的胶粘剂。

在丁腈橡胶胶粘剂中,填充剂的作用除补强和改进耐热性之外,还能增加粘性和调节膨胀系数、降低成本等。

### (五)增塑剂

增塑剂能提高丁腈橡胶胶粘剂的弹性和耐寒性。常用的增塑剂可分为4类:第一类是酯类,如DBF、DOP、磷酸三甲苯酯等,可提供耐低温性能和高弹性,碳酸氯化二丁酯能增加胶粘剂的粘接性能;第二类是煤焦油衍生物,如古马隆树脂可提供高剪切强度和高撕裂强度,还能改进粘接性;第三类是石油衍生物,能提高拉伸强度和撕裂强度;第四类是液态丁腈橡胶,其特点是不抽出,为其它3类所不及。

### (六)增稠剂

增稠剂可增加胶粘剂的假粘度和稠度,以增加每次刮胶的附着量,减少涂抹次数。常用的增稠剂主要有含水硅酸盐等。前者往往用于以丁酮为溶剂的丁腈橡胶胶粘剂中,0.5%~2%的用量已足够使中、高丙烯腈含量的丁腈橡胶胶粘剂的粘度增加约3倍。

### (七)溶剂及其使用注意事项

丁腈橡胶胶粘剂若以胶液状态使用,必须往固体的胶粘剂组分中加入适当的有机溶剂,搅拌溶解形成均匀的溶液——胶液。

溶剂的选择应考虑如下几方面因素。

①毒性问题。溶剂的毒性问题应引起足够的重视,因为毒性大的溶剂不仅危害操作者的身体健康,而且污染周围环境,为此必须受环境保护法律方面有关条文的约束。所以要选用无毒或低毒溶剂,并加强劳动保护措施。

②溶解能力问题。根据溶剂对高分子材料的溶解性能,可分为良溶剂和不良溶剂。作为胶粘剂的溶剂应选择良溶剂,以制得分散均匀、稳定的胶液,以防止因浓度过大胶粘剂基料沉淀析出。

③挥发性问题。溶剂的挥发速度与溶剂的沸点有关。低沸点的溶剂挥发较快,着火点低,室温下的蒸气压大,贮存时不够安全。作为胶粘剂的溶剂,挥发速度不宜太快,否则涂刷后易结皮起泡,特别是夏季更为严重,影响粘接温度。反之,如果溶剂挥发太慢,敞晾时间就必须延长。有时为了使溶剂挥发,涂好胶粘剂的粘接件还需进行烘干,否则就会导致粘接强度大幅度下降。

④粘度的影响问题。在固体含量相同的情况,由于所采用的溶剂种类不同,胶液的粘度有明显的差别。

鉴于上述诸因素,丁腈橡胶胶粘剂常用的溶剂有丙酮、丁酮、甲基异丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯等或混合溶剂。这些溶剂都具有毒性小、溶解能力强的特点,其中丙酮、丁

酮、乙酸乙酯挥发较快,而甲基异丁基酮、乙酸丁酯挥发较慢。胶液的粘度除与溶剂的品种有关外,还可通过浓度来调节,最适宜的浓度范围为 15% ~ 30%,浓度愈大,粘度愈高。

二、橡胶粘接用丁腈橡胶胶粘剂的基本配方及其设计

(一)未改性丁腈橡胶胶粘剂

这种胶粘剂是以丁腈橡胶为主体原料,配以其它原料配制而成且未经其它成分进行改性的胶粘剂。丁腈橡胶胶粘剂配方见表 6-6-163。

表 6-6-163 丁腈橡胶胶粘剂配方

原 料	配方号/质量份		
	1	2	3
丁腈橡胶	100	100	100
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	0.5	1.5	1.5
硫 黄	2	2	1.5
促进剂 M 或 DM	1	1.5	0.8
没食子酸丙酯	1	—	—
炭 黑	—	50	45

上述丁腈橡胶胶粘剂中各种原料成分的功能分别如下。

①丁腈橡胶:它作为胶粘剂的主体成分,根据丙烯腈的含量不同及所配制的胶粘剂的性能和用途不同,应选择适当腈基含量的丁腈橡胶,胶粘剂常用丁腈-40 橡胶。

②填料:它常用作橡胶的辅助原料,可提高胶粘剂的性能,降低成本,也可用作颜料。如上述配方中的白色填料为氧化锌、黑色填料为炭黑。

③硫化剂及促进剂:为提高胶粘剂的耐热性,可采用硫化剂使橡胶分子产生交联(硫化)的方法。为加速硫化速度,通常并用硫化促进剂。配方中的硫黄就是典型的硫化剂,而促进剂 M 的化学名称为硫醇基苯基噻唑,促进剂 DM 即二硫化二苯基噻唑。

④防老剂:它可防止胶粘剂由于空气中氧、紫外线和热作用的老化。配方中的没食子酸丙酯即起此作用。

(二)改性丁腈橡胶胶粘剂

这类胶粘剂是为提高粘接强度而加入不同树脂或其它成分进行改性的胶粘剂,可加入的树脂如酚醛树脂、环氧树脂、聚氯乙烯树脂等。在丁腈橡胶酚醛树脂胶粘剂中,酚醛树脂用得越多,粘接强度越大,而胶粘剂则越脆。在制备丁腈酚醛胶粘剂时,橡胶的腈基含量越高,与酚醛树脂的配合能力就越大。因此,高丙烯腈含量的橡胶产生具有很好粘接性能和胶膜性能的胶粘剂,而较低丙烯腈含量的橡胶产生具有较好低温性能的胶粘剂。

丁腈酚醛胶粘剂通常是由高丙烯腈含量的丁腈橡胶、酚醛树脂、配合剂和溶剂所组成,既有双组分的,也有单组分的。丁腈酚醛胶粘剂具有耐热、耐油、粘合力强、弹性好等优点,缺点是初粘性差,结晶速度慢。丁腈酚醛胶粘剂很适于橡胶与金属的粘接。

适用于橡胶与金属粘接的双组分丁腈酚醛胶粘剂配方和性能见表 6-6-164~6-6-165。

表 6-6-164 双组分丁腈酚醛胶粘剂配方

组分	原 料	质量份	组分	原 料	质量份
甲组分	丁腈橡胶-40	100	甲组分	乙酸乙酯	1000
	白炭黑	10	乙组分	酚醛树脂	100
	喷雾炭黑	20		无水乙醇	70
	多聚甲醛	20			

表 6-6-165 双组分丁腈酚醛胶粘剂的粘接强度

粘接材料	剥离强度/ kN·m <sup>-1</sup>	扯离强度/ MPa	剪切强度/ MPa	备 注
丁腈橡胶与金属	10.6	11.9	7.7	橡胶内聚破坏

适用于橡胶与金属粘接的单组分丁腈酚醛胶粘剂配方见表 6-6-166。

表 6－6－166 丁腈橡胶－酚醛树脂胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁腈橡胶 Paracril BJ	100	氧化锌	15
二苯基胺－丙酮反应物 Aminox	2	易混槽里	50
古马隆－茛树脂(熔点 25℃)	25	酚醛树脂 Durez 12687	20
2－硫醇基苯并噻唑( MBT )	2	硫 黄	2

由 Hycar 1001 CG 丁腈橡胶、Durez 7031A 酚醛树脂、硫黄、氧化锡、*N*－苯基－ $\beta$ －萘胺、黑色颜料、2－巯基苯并噻唑，Durez12687 酚醛树脂、六次甲基四胺、氯苯等原料配制而成的丁腈酚醛胶粘剂能很好地粘接枝胶与镁薄板卷。

在制鞋工业，丁腈酚醛胶粘剂已用于橡胶与聚烯烃、皮革与皮革等材料之间的粘接。

丁腈酚醛胶粘剂可用于硫化丁腈橡胶与金属的冷粘。它常用丁腈橡胶－40 和活性较大的间苯二酚甲醛树脂为主要原料，加入硫化剂多聚甲醛。这种体系在室温下就能较快硫化，使橡胶与金属能牢固地粘接。为了能较长时间地贮存和运输不致硫化结块，通常分为甲、乙两个组分，分别包装。粘接强度见表 6－6－167。

表 6－6－167 双组分丁腈酚醛胶粘剂对硫化橡胶与钢的粘接强度

被粘材料	粘接条件	剥离强度 / $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
硫化丁腈橡胶与钢	23℃ × 48h	> 4.70
	23℃ × 72h	> 4.70

由环氧树脂、中等高丙烯腈含量的丁腈橡胶和铅、铜、镍、钡或钴化合物填料配制成的胶粘剂已用于 EPDM 硫化材料的粘接。100℃ 固化 1h 后剥离强度可达 225N/20mm。由羟基化丁腈橡胶、环氧树脂和活性金属填料配制成的胶粘剂，已用于 EPDM 硫化材料或 EPDM 橡胶与丁腈橡胶或丁基橡胶的混合物的粘接。

其它的丁腈环氧胶粘剂已用于橡胶与橡胶、橡胶与金属的粘接。

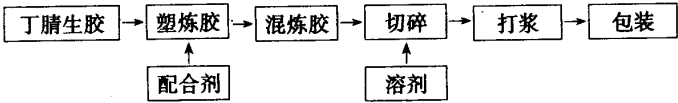
三、丁腈橡胶胶粘剂的制备工艺

在制造丁腈橡胶胶粘剂时，除不必塑炼的丁腈橡胶可以直接溶于溶剂外，一般丁腈橡胶都需要用小辊距炼胶机进行冷辊塑炼，使之更易溶解。一般配合剂制成混炼胶后再进行溶解。因为胶料溶解度会随时间推移逐步降低，所以胶料一经混炼，应尽快溶解

制成胶粘剂。

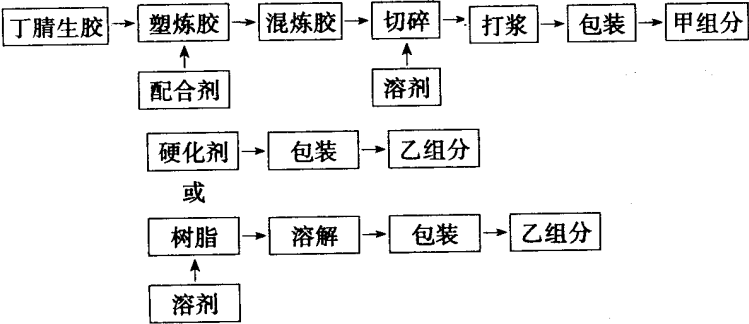
(一)单组分胶粘剂的制备

单组分胶粘剂的制造主要包括下列几个步骤：



(二)双组分胶粘剂的制备

双组分胶粘剂的制造主要包括下列几个步骤：



(三)胶膜的制备

制造薄膜状胶粘剂的方法有多种,具体应根据胶粘剂的物理状态来决定。有的胶粘剂适用干法,有的适用湿法,甚至有的根本不能制造胶膜。

所谓干法,就是无溶剂成膜法。成膜时,在胶粘剂中不需要加入溶剂,而是把胶粘剂基料直接通过压延机连续压延成膜或刮涂在载体上,也可通过吹塑机吹成胶膜等等。无溶剂成膜法是当今胶膜制造法中最理想的一种,因为它不仅可以节省大量溶剂,而且还大大减少工作量,提高生产效率几十倍,保证了胶粘剂质量,降低了成本并有利于环境保护。

所谓湿法,就是溶剂成膜法,这是早期制造胶膜的方法。成膜时,首先把胶粘剂基料制成胶液,然后把胶液倒在磨光并用二甲基二氯硅烷处理过的有边框的水平玻璃板上,晾干。最后进入烘房彻底干燥(除去残存的溶剂),室温揭膜,包装。此法生产效率很低,浪费大量溶剂,胶膜质量不稳定,对环境污染严重。溶剂成膜法也可采用机械化连续生产,虽然效率比玻璃板法商得多,但其它缺点仍然存在,因此,溶剂法是不可取的。

四、橡胶粘接用丁腈橡胶胶粘剂品种及其配方

(一) 室温硫化丁腈橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

该胶粘剂为甲、乙两组分,甲组分为 100 质量份,乙组分(间苯二酚甲醛树脂)为 10 质量份。甲组分配方见表 6-6-168。

表 6-6-168 室温硫化丁腈橡胶胶粘剂甲组分配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁腈橡胶 CKH-40M	100	氧化锌	5
氯化钠铈里特橡胶	50	软化剂	20
气相槽黑	20	乙酸乙酯	860

2. 性能与应用

该胶粘剂在使用前配制,有效活性期为 16~18h,用于粘接丁腈橡胶。其剥离强度见表 6-6-169。

表 6-6-169 丁腈橡胶粘剂胶接丁腈橡胶的剥离强度

室温停放时间/天	剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	室温停放时间/天	剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
1	5.3	7	8.6
3	6.0	10	橡胶破坏
5	7.1		

(二) 单组分 XJ-501 丁腈橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

XJ-501 是以混炼胶(其配方见表 6-6-170)与溶剂(苯或二氯乙烷)以 1:11 的比例组成的一种单组分丁腈橡胶胶粘剂。



表 6-6-170 XJ-501 胶液混炼胶配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁腈橡胶-26	100	促进剂 M	1.2
氧化锌	5	喷雾炭黑	0.3
松 香	5	酚醛树脂 201	30
硫 黄	2		

2. 性能与应用

该胶外观呈灰白色,固体含量 7.5% ~ 11.5%,24s/1×1 白细布相粘,在 1MPa 压力下经 143℃±1℃硫化 10min 后,剥离强度≥150N/5cm。

XJ-501 丁腈橡胶胶粘剂用于丁腈橡胶与丁腈橡胶相粘。

(三)丁腈-酚醛胶粘剂 QZ-1

1. 主要原材料

QZ-1 胶粘剂采用丁腈橡胶(NBR)和酚醛树脂为基本原料,添加炭黑和白炭黑作为补强剂而制造的一种不同产品可满足 NBR 和 ACM 胶料与金属硫化粘接要求的胶粘剂,其主要原材料有:NBR3606,兰化公司产;NBR220S,日本 JSR 公司产;XNBRKrynac X1.60,德国 Bayer-Polysar 公司产;酚醛树脂(国产),其它配合剂,溶剂均为国产市售工业产品。

2. 胶粘剂制备工艺

(1)胶料配方

胶料按表 6-6-171 的配方制备。在 XK-160 开炼机上进行混炼,首先将生胶进行塑炼,然后再进行混炼。混炼开始先加生胶至包辊,再加防老剂、ZnO、硫化剂和 1/4 酚醛树脂。补强剂分散均匀后,再加促进剂和剩余的酚醛树脂。应将辊温控制在 50℃以下,调宽辊距,防止酚醛树脂粘辊。加入树脂后胶料迅速变脆变硬,出片较困难,可停机后用刀沿辊筒轴向切割,点击开关使炼胶机慢慢转动,用手剥下出片。胶片厚度 2~3mm,空气中停放,自然冷却。

表 6－6－171 QZ－1 胶粘剂用胶料配方

原 料	质量份	原 料	质量份
生胶( NBR 或 XNBR )	100	促进剂	1
ZnO	5	硫化剂	1.5
防老剂	1	酚醛树脂	200 ~ 300
补强剂( 炭黑或白炭黑 )	30 ~ 50		

( 2 )胶液部分

将混炼后的胶片,用剪刀剪切成 20mm×20mm 小片,置于玻璃或搪瓷容器中,按胶片/丁酮=1∶5( 质量份 ),室温溶解 24h。加速溶解,可以搅拌。溶解后的胶液再按胶液/甲醇/丁酮/乙酸乙酯=1∶0.2∶1.25∶3.3( 体积比 )稀释,再加入适量的液体酚醛树脂搅拌 0.5h 混匀即可使用。该种胶液为 QZ－1 胶粘剂,密封保存 10 天内用完。

3. 性能与应用

采用不同的生胶和不同的补强剂制备了四种 QZ－1 硫化胶料剂。

A:以 NBR( 3606 或 220S )和炭黑作补强剂的酚醛树脂胶料的胶粘剂,外观呈黑色液体。

B:以 NBR( 3606 或 220S )和白炭黑作补强剂的酚醛树脂胶料胶粘剂,外观呈白色液体。

C:以 XNBR( Krynac X1.60 )和炭黑作补强剂的酚醛树脂胶料胶粘剂,外观呈黑色液体。

D:以 XNBR( Krynac X1.60 )和白炭黑作补强剂的酚醛树脂胶料胶粘剂,外观呈白色液体。

这四种胶粘剂性能见表 6－6－172。

表 6－6－172 QZ－1 胶粘剂性能

胶粘性 QZ－1	A	B	C	D
外 观	黑色胶液	白色胶液	黑色胶液	白色胶液
固含量/ %	4.5 ~ 4.8	4.5 ~ 4.8	4.5 ~ 4.8	4.5 ~ 4.8
扯离强度 <sup>①</sup> /MPa	4.3/4.2	4.2/4.8	4.7/4.5	4.5/4.3
产品剥离断胶面积/ %	95	96	100	100

① 左边数值为 NBR 与金属拉块粘接强度,右边数值为 ACM 胶料与金属拉块粘接强度。

从上述性能的试验结果,发现黑色胶粘剂粘接强度稍高于白色胶粘剂,可能与白炭黑的结构化有关;同时也发现白色胶料在溶剂稀释时有白色沉淀物,为此应在胶料中加入结构控制剂。加入 2 份硅醇类结构控制剂可大大减少其结构化程度,消除白色沉淀物产生。同时发现 XNBR 为基料的胶粘剂比 NBR 为基料的胶粘剂粘接强度更高。说明引用羧基的 NBR,粘接性能大大提高。

QZ-1 系列丁腈酚醛胶粘剂既可用于 NBR 与金属硫化粘接,又可用于 ACM 与金属硫化粘接。在嵌金属的橡胶制品尤其是橡胶密封件中,象油封、汽门导杆油封等,在生产线上直接用 QZ-1 胶粘剂硫化产品,然后解剖观察,均未发现脱胶现象。用钳子剥离产面断胶面积均在 90% 以上,完全达到通常规定的 75% 以上的标准。

(四) 丁腈橡胶与氟塑料粘接用丁腈酚醛胶粘剂

1. 组成与配方

丁腈橡胶与处理过的氟塑料粘接,用一般的胶粘剂都能达到良好的粘接效果。若制品的使用温度较高,生产环境条件较差时,就不宜采用异氰酸酯胶粘剂,通常采用热硫化丁腈—酚醛胶粘剂或丁腈—环氧胶粘剂。表 6-6-173 列出了丁腈橡胶与聚四氟乙烯塑料粘接用的丁腈酚醛胶粘剂组成配方。

表 6-6-173 丁腈酚醛胶粘剂配方

组成原料	质量份	组成原料	质量份
丁腈橡胶-40	100	正硅酸乙酯	18
氧化镁	36	DCP	3
乙酸乙酯	750	酚醛树脂液(60%的酒精液)	50

2. 性能与应用

上述配方胶粘剂的特点是耐热、耐油、粘接力强、疲劳性能好、富于弹性。用于动密封的丁腈橡胶与聚四氟乙烯塑料的橡塑复合制品的粘接。

3. 涂胶与硫化

涂胶前要对被粘物进行表面处理。尤其是聚四氟乙烯表面惰性,用一般溶剂清洗、机械打磨、喷砂等很难达到与橡胶牢固结合,故必须进行特殊的处理,如蔡钠法和媒介法。在处理过的氟塑料表面上(粘合面)均匀涂刷胶粘剂 2~3 次,使之无气泡。室温晾干 20~30min,然后置于 60~70℃ 的烘箱中干燥 20~30min。

丁腈橡胶胶料粘接前需进行回炼,以保证胶料表面新鲜,无氧化膜或其它污物,随即粘合,装入模具中进行硫化,硫化条件为 150℃ × 30min。

(五)双组分 XY-502 胶粘剂(JX-1 胶)

1. 组成与配方

XY-502 胶粘剂是一种双组分的丁腈橡胶胶粘剂。其配方如表 6-6-174 所示。

表 6-6-174 XY-502 丁腈橡胶胶液配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
丁腈橡胶-40	100	间苯二酚甲醛树脂	100
喷雾炭黑	20	乙二醇	5
多聚甲醛	22	乙醇	66.7
乙酸乙酯	900		

注:甲:乙=4.5:1。

2. 性能

该胶液外观呈黑色,其主要性能有:

①5470-1 硫化胶条与碳钢或铝合金粘接,常温 48h 后,剥离强度 $\geq 100\text{N}/2.5\text{cm}$ ;常温 72h 后,剥离强度 $\geq 120\text{N}/2.5\text{cm}$ ;

②5470-1 未硫化胶条与碳钢或铝合金粘接,在压力 10MPa,143℃硫化 30~60min,拉伸强度 $\geq 5\text{MPa}$ ;

③5470-1 硫化胶条本身粘接,于常温 48h 后,剥离强度 $\geq 60\text{N}/2.5\text{cm}$ 。

未硫化丁腈橡胶与金属粘接时金属件需用纱布打磨洗净。如粘接硫化橡胶需打毛洗净。一般涂胶三次,其间干燥 10~20min,贴合后加热或室温硫化,性能如表 6-6-175。

表 6-6-175 XY-502 丁腈橡胶胶粘剂粘接性能

项 目	指 标	项 目	指 标
粘度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$	6~12	硫化丁腈橡胶-钢(冷粘)	
活性期/h	>8	拉伸强度/ $\text{MPa}$ 48h	>1.2
未硫化丁腈橡胶-钢(热粘)		72h	>1.2
拉伸强度/ $\text{MPa}$	5.6		

3. 应用

XY-502 丁腈橡胶胶粘剂用于未硫化丁腈橡胶与钢(热粘)和硫化丁腈橡胶与钢(冷粘)的粘接。

这种胶粘剂可用于常温或加热硫化,粘接丁腈橡胶与钢、铝等金属;也可用于要求高弹性的金属间粘接,硫化后胶膜耐润滑油和燃油性能良好。由于这种胶粘剂柔韧性差,不适用于橡胶间的粘接。

(六)XY-503 丁腈橡胶胶粘剂(JX-2 胶)

1. 组成与配方

XY-503 胶液也是一种双组分丁腈橡胶胶粘剂,其配方如表 6-6-176。

表 6-6-176 XY-503 胶液配方

原 料	质量份	原 料	质量份
甲组分		乙组分	
丁腈橡胶-40	100	热固性酚醛树脂 3201	30
白炭黑	25	乙酸丁酯	200
促进剂 TMTD	4		
促进剂 DM	0.7		
氧化锌	5		
乙酸乙酯	600~800		

注:甲:乙=4.5:1

2. 性能

该胶液外观呈乳黄色,固体含量 12%~17%,适用期 8h。其主要性能如下:未硫化 5470-1 橡胶试条粘接,常温 20min 后剥离强度≥40N/5cm;143℃硫化 50min 后剥离强度≥80N/2.5cm。该试件在 RP-1 燃油浸泡 24h 后,其剥离强度≥70N/2.5cm。

3. 用途及特点

用于以丁腈橡胶为主的耐油、耐热橡胶间的粘接及丁腈橡胶为主的胶布粘接。硫化后胶膜对 RP-1 燃油和 HP-8 润滑油性能稳定。

(七)硫化丁腈橡胶与硫化丁腈橡胶胶布粘接用丁腈橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

这种用途的胶粘剂为双组分丁腈橡胶基胶粘剂。其组成配方见表 6-6-177。

表 6－6－177 丁腈硫化橡胶与丁腈橡胶硫化布粘接用胶粘剂配方

甲组分原料	质量份	乙组分原料	质量份
丁腈橡胶－40	100	促进剂 M	1
半补强炉黑	30	促进剂 MC	3
硫 黄	2	促进剂 PX	3
氧化锌	80	溶剂( 苯：乙醇＝5：1 )	143
槽法炭黑	10	甲组分：乙组分＝5：1	
过氯乙烯	20		
乙酸乙酯	508		

2. 配制及粘接工艺

乙组分使用前必须充分摇动,甲、乙组分混合充分搅拌均匀,通常在 36h 内用完( 具体可根据胶凝情况而定 )。

被粘硫化橡胶表面必须充分打磨,除去附着物,再用乙酸乙酯除垢。

涂胶三次,第一次和第二次均干燥 30min,第三次再干燥 70min。

贴合后先用压辊压合,再用齿轮辊压合。

3. 粘接性能

按上述配方制备的丁腈橡胶胶粘剂用于丁腈橡胶硫化胶与丁腈橡胶硫化胶布的粘接。其粘接性能见表 6－6－178。

表 6－6－178 丁腈橡胶硫化胶与丁腈橡胶硫化胶布的剥离强度

硫化时间/天	硫化温度/℃			硫化时间/天	硫化温度/℃		
	35±2	25±2	20±2		35±2	25±2	20±2
1	7.41	3.33	3.14	4.5	—	8.62	8.23
2	8.94	5.53	5.02	5	—	9.02	8.62
3	9.02	6.51	6.15				

( 八 )橡胶与织物粘接用丁腈橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

橡胶与织物粘接用丁腈橡胶胶粘剂的组成与配方见表 6－6－179。

表 6－6－179 用于橡胶与织物粘接的丁腈橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁腈橡胶( NBR1704 )	100	促进剂 DM	0.5
氧化锌	5	促进剂 D	0.3
硫 黄	0.5	半补强炉黑	40
防老剂 4010	0.75	高耐磨炉黑	10
防老剂 D	1.5	邻苯二甲酸二丁酯	22
促进剂 M	1		

按上述配方的胶料：苯 = 1：2( 质量比 )在搅拌机上制成胶粘剂。

2. 用途

如此配制的丁腈橡胶胶粘剂用于夹布的橡胶密封制品,如 V 型夹布密封圈、L 型夹布密封圈,以及夹布的隔膜,要求橡胶与织物有较好的粘接力。

( 九 )橡胶金属粘接用 RM－1 丁腈硫化胶粘剂

1. 胶粘剂配方及其配制

( 1 )组成与配方

RM－1 丁腈硫化胶粘剂见表 6－6－180。

表 6－6－180 RM－1 丁腈硫化胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁腈－41( 或 40 )橡胶	100	促进剂 M	1
防老剂 4010	2	N330	45
硬脂酸	1.5	ZnO	5
邻苯二甲酸二丁酯	5	S	1.5

( 2 )配制

上述配方制得的胶粘剂在使用时将其按 1：4( 质量比 )的比例溶解于醇类溶剂( 通常选用纯度 95% 以上的工业乙醇 ),配制成质量分数为 20% 的胶粘剂溶液( 20℃ ,密度为 0.88 ~ 0.883g/cm<sup>3</sup> )。

2. 技术指标与产品性能

橡胶金属粘接 RM-1 丁腈硫化胶粘剂按 GB11211-89 硫化橡胶与金属粘接扯离强度测定方法测定。其主要技术指标如表 6-6-181 所示。

表 6-6-181 RM-1 丁腈硫化胶粘剂主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
外 观	淡黄色粉末	20% 乙醇溶液粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\geq 5$
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	$\geq 81$	扯离强度/ $\text{MPa}$	$\geq 5.0$
挥发物/%	$\leq 2$		

RM-1 丁腈硫化胶粘剂无毒、热稳定性好,硫化时不污染模具,胶膜具有防锈性能,且涂本胶粘剂的金属件经热处理后不受季节和环境温度的影响,贮存两个月后再硫化不影响粘接强度。

3. 应用

RM-1 丁腈硫化胶粘剂主要用于橡胶(丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、丙烯酸酯橡胶等)与金属(碳钢、铜、铝及其合金、磷化处理的金属表面)在高温下硫化粘接,以制造各种骨架的橡胶制品。

(1)不同金属与橡胶的粘接 采用丁腈-26 混炼胶与铜、铝、20# 钢和 45# 钢进行硫化粘接(硫化条件: $155^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ ),测试结果表明粘接情况良好(扯离强度 $\geq 4.5\text{MPa}$ ,胶断)。

(2)同一金属与不同胶种的粘接 试验中采用不同胶种与 45# 钢进行硫化粘接。结果表明:不同胶种与 45# 钢的粘接强度是不同的,橡胶的极性越强,粘接强度越大。实践证明, RM-1 胶粘剂在丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶与金属粘接中得到了成功的应用。

4. 注意事项

①由于 RM-1 胶粘剂的溶剂易挥发,在使用过程中胶粘剂浓度会不断增大,易造成涂胶时胶膜过厚,分布不均,影响溶剂挥发,致使金属件在热处理时起泡,影响产品的外观质量和粘接强度,同时也增加了胶粘剂的用量,使用成本升高。所以,配制的胶粘剂一般要求两周内用完(每次用完后均要盖封),否则应重新测量密度或粘度,进行适当调整,合格后方可使用。使用前可参照不同温度下 RM-1 胶粘剂溶剂的密度变化,如图 6-6-35 所示。



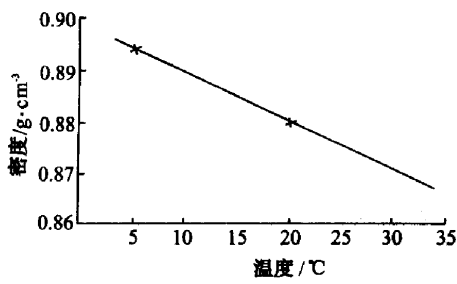


图 6-6-35 RM-1 溶液密度  
与温度的关系

②金属件必须进行严格处理( 喷砂或酸洗处理,脱酯处理 )后方可涂胶。一方面要避免处理好的金属骨架二次污染;另一方面要注意金属表面浮锈。为减少浮锈的产生,金属骨架从处理液取出后,先经流水冲洗,再放入热水中,取出风干或烘干或经流水冲洗后浸入丙酮,取出晾干即可。

③由于 RM-1 胶粘剂热敏感性较强,所以必须严格控制热处理温度,且要注意热处理设备纵向温度变化,尽量保持设备内部温度均匀。实验证明,热处理的最佳温度为  $148^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,最低不宜低于  $145^{\circ}\text{C}$ ,否则不仅影响粘接强度,而且硫化时易出现粘膜现象。实验也证明,最佳的热处理时间为 20min。图 6-6-36 给出了热处理温度、时间与扯离强度的关系。

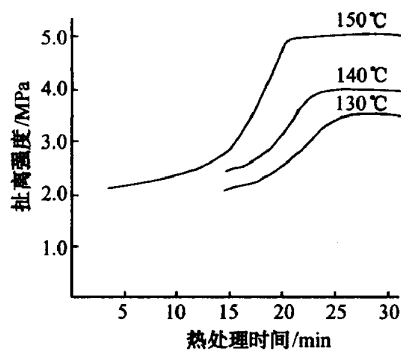


图 6-6-36 扯离强度  
与热处理温度的关系

④胶粘剂溶液的配制浓度对粘接强度的影响较大。实验表明,随着质量分数 5% ~ 30% 的不同,粘接强度也不同,15% 以下波动较大;当浓度达 20% 以上时,即使浓度再

增加,粘接强度也不再增大。但浓度增加后一方面使用成本增加,另一方面,由于浓度增加,胶膜过厚,溶剂挥发困难,导致热处理时胶膜起泡,影响外观质量和粘接强度。图 6-6-37 给出了配制浓度与扯离强度的关系。

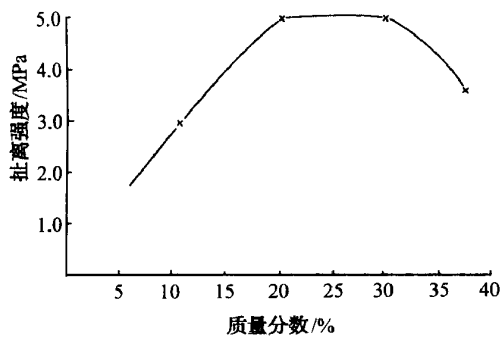


图 6-6-37 扯离强度与质量分数的关系

(十)羧基丁腈橡胶胶粘剂

羧基橡胶胶粘剂是由烯烃或二烯烃与含羧基的烯类单体(如丙烯酸、甲基丙烯酸等)共聚或将含羧基的单体与丁苯、丁腈、聚丁二烯、天然橡胶等的溶液或乳液混合并反应后制得的一类改性胶粘剂。其中羧基丁腈橡胶胶粘剂是应用最多的一种。

1. 组成与配方

羧基橡胶胶粘剂一般采用多价金属氧化物(如氧化锌)作为硫化剂,使其与羟基作用而硫化,也可与酚醛树脂直接配合。配制溶剂通常为甲乙酮、苯、氯丁烃等。羧基橡胶胶粘剂主要有羧基丁腈、羧基聚丁二烯和羧基丁苯等,多以胶乳形式使用。由于羧基的引入,大大提高了橡胶的粘附性能,尤以羟基丁腈胶粘剂使用面最广。其配方见表 6-6-182。

表 6-6-182 羧基丁腈橡胶粘剂配方及橡胶与金属的粘接性能

组分及性能	配方号/质量份			
	1	2	3	4
羧基丁腈橡胶	6	—	20	—

续表

组分及性能	配方号/质量份			
	1	2	3	4
丁腈橡胶	—	6	—20	
甲乙酮	68.5	68.5	208.4	207.7
酚醛树脂	24	24	80	80
古马隆	1.5	1.5	2	2
氧化锌	—	—	2	1
硬脂酸	—	—	0.2	0.2
硫 黄	—	—	—	0.3
促进剂 DM	—	—	—	0.35
钢－丁腈橡胶剥离强度/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	162	72		
破坏类型	内聚破坏	—	内聚破坏和粘接破坏各半	内聚破坏

2. 性能与应用

羧基丁腈橡胶胶粘剂主要用于橡胶与金属、橡胶与纤维、织物、皮革、纸张等材料的粘接。可用胶乳直接浸渍纤维(尤其是人造纤维和合成纤维)、织物,以增强它们与橡胶的粘附性能,在轮胎制造中得到广泛的应用。

橡胶与金属粘接时采用丁二烯－甲基丙烯酸共聚物配制的羟基橡胶胶粘剂。甲基丙烯酸的含量宜在 15%~24%;胶料中要有高含量(约 30 份)的氧化锌,以起交联作用。这种配方制得的胶粘剂经加热加压硫化后,天然橡胶与钢粘接的剪切强度可达 7.7MPa。

## 第十节 橡胶粘接用于苯橡胶类胶粘剂

### 一、丁苯橡胶类胶粘剂用原料及配方设计

SBR 胶粘剂是由 SBR、促进剂、炭黑、硫黄、氧化物填料、硬脂酸、防老剂、消石灰、五氧化二磷等各种配合剂,用溶剂如苯、甲苯、二甲苯、环己酮等溶解而成的。

SBS 胶粘剂是由 SBS、增粘树脂、溶剂、增塑剂、防老剂、单体、引发剂、终止剂、填料、助剂等经溶解混配、接枝共聚、熔融配合、极性化处理等工序制成。各组分对胶粘剂的性能均有不同的影响。

#### (一) 丁苯橡胶

丁苯橡胶(SBR)是丁二烯和苯乙烯的共聚物。丁二烯和苯乙烯的比例有 70:30、50:50、90:10,国产牌号分别为丁苯橡胶-30、丁苯橡胶-50、丁苯橡胶-10。一般说来,丁苯橡胶中苯乙烯含量增加,硬度提高,耐溶剂性好,但强度下降。制备胶粘剂常用的丁苯橡胶有丁苯橡胶-30 和丁苯橡胶-10。

#### (二) 热塑性丁苯橡胶

热塑性丁苯橡胶(SBS 弹性体)是 SBS 胶粘剂的主体原料,结构上有线型和星型 2 种类型。线型结构分子量小,溶解性好,但内聚强度不足,配制成的胶粘剂粘度低;星形结构恰好相反。SBS 弹性体中苯乙烯(St)与丁二烯(Bd)之比对胶粘剂性能影响较大。St 含量大,粘度变小,粘接强度高,但弹性和耐寒性差;Bd 含量高,粘度增大,韧性增加,粘接强度降低,耐热性差。SBS 品种很多,可以单独使用,最好是根据性能要求,几个品种混用,性能互补,相得益彰。

#### (三) 增粘树脂

SBS 弹性体本身并无粘接性,必须配合适当的增粘树脂,以提高湿润性、初粘性、内聚力、剥离强度和剪切强度等。由于 SBS 存在独特的两相不相容结构,故在选择树脂时必须考虑在两相中的相容性。只与聚苯乙烯相相容的有芳烃石油树脂、古马隆树脂、高软化点的萘烯树脂,可提高胶粘剂的弹性模量和内聚强度,但不产生初粘力和剥离力。只与顺丁橡胶相相容的有萘烯树脂、松香、氢化松香、松香酯、C<sub>5</sub> 石油树脂,能够降低胶粘剂的弹性模量和内聚强度,赋予初粘力和剥离力。软化点较低的芳烃石油树脂可与两相相容。只有与 SBS 中两相都相容的树脂才有良好的性能。实际上往往是将不同类型的树脂混合使用,以获得令人满意的效果。加入增粘树脂会使胶液或熔体粘度降低。

增粘树脂的品种有萘烯树脂、C<sub>5</sub> 石油树脂、C<sub>9</sub> 石油树脂、C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub> 共聚树脂、松香、氢化松香、聚合松香、松香甘油酯、210 树脂、422 树脂、2402 树脂、古马隆树脂、QMS 改性松香树脂等。其中萘烯树脂最为常用,以  $\beta$ -蒎烯聚合的萘烯树脂性能最好。国产萘烯

树脂以  $\alpha$ -蒎烯低聚物为主,不同厂家的蒎烯树脂,性能差别较大。蒎烯树脂受光、氧和热的作用会发生化学变化生成氧化物,影响胶的粘性,宜用片状或块状物,贮存期不要过长。松香增粘性很好,价格便宜,但其含有双键和羧基,容易氧化变色,还会腐蚀铁制包装容器。浅色古马隆树脂对提高粘接强度效果明显。除非有特殊要求,增粘树脂的软化点不是越高越好,一般以  $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$  为宜。

#### (四) 溶剂

溶剂是 SBS 溶剂型胶粘剂的重要组分,不同的溶剂影响聚苯乙烯、顺丁橡胶嵌段的形态,直接影响粘接强度。如用聚苯乙烯的良溶剂而顺丁橡胶的不良溶剂溶解 SBS,则聚苯乙烯为连续相,顺丁橡胶呈分散相,所得胶膜硬而韧,粘接强度则高。若用顺丁橡胶的良溶剂,而聚苯乙烯不良溶剂,得到的胶膜柔软,强度不高,伸长率较大。溶剂的挥发速度对 SBS 的形态结构有影响,挥发速度慢,聚苯乙烯段形成球状;挥发速度快,聚苯乙烯段则成层状。国外研究表明,SBS 微观结构呈层状分布时,具有最佳的机械性能。

SBS 的良溶剂有甲苯、二氯乙烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、环己烷、丁酮等,而正己烷、庚烷、石油醚、溶剂汽油、丙酮、异丙醇等则为不良溶剂。对溶剂的要求是溶解性好,挥发速度适当,毒害性小,廉价易得。单一溶剂难以满足综合要求,一般采用良溶剂与不良溶剂组成的二元或多元混合溶剂,如  $m(\text{甲苯}):m(\text{丙酮})=1:1$ ,  $m(\text{甲苯}):m(\text{溶剂汽油})=2:3$ ,  $m(\text{溶剂汽油}):m(\text{乙酸乙酯}):m(\text{丙酮})=7:2:1$  等都可溶解 SBS。混合溶剂中的不良溶剂挥发速度一定要快于良溶剂,否则,胶膜表面粗糙,粘接强度降低。需要注意,120 号溶剂汽油应先于甲苯挥发完毕才能使用,最好改用 6# 抽提溶剂油,胶液干燥速度快。

#### (五) 接枝单体

SBS 分子结构中存在双键,可用乙烯基单体类或含双键化合物。以过氧化苯甲酰(BPO)引发接枝共聚改性,可增强胶粘剂的初粘性、抗增塑剂迁移性、耐热性、抗氧化性和粘接性。常用的单体有甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、乙酸乙烯酯(VAc)、丙烯酸(AA)、马来酸酐(MAH)等。实验表明,MMA 和乙酸乙烯酯比丙烯酸异辛酯(2-EHA)与 SBS 接枝共聚物的粘接强度高。因此,选择 SBS 接枝单体时,不宜用侧基大的单体。

#### (六) 增塑剂

制备 SBS 压敏胶、热熔压敏胶、热熔胶和复膜胶粘剂通常都要加入增塑剂(也称软化剂),可增加粘性,降低熔体粘度,改善湿润性。常用的增塑剂有环烷油(操作油)、白油(液体石蜡)、真空泵油、机油、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、氯化石蜡、聚乙二醇、分子量低的聚丁二烯等。

#### (七) 防老剂

SBS 中 PB 相含有不饱和键,受到氧、臭氧、光和热等作用易氧化、降解或交联,耐老化性差,需要加入防老剂(稳定剂、抗氧化剂),如  $N,N$ -二丁基氨基二硫代甲酸锌(BZ)、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌(PX)、二烷基二硫代磷酸锌、多烷基亚磷酸酯、硫代二丙酸

酯、苯乙烯化苯酚( SP)、抗氧剂 1010、抗氧剂 264、紫外线吸收剂等。

( 八) 填料

加入填料的目的是增大粘度,提高粘接强度和耐热性,减小收缩率,降低成本。可用的填料有白炭黑、轻质碳酸钙、超细硅酸铝、超细滑石粉、超细陶土等。有时加入钛白粉、氧化锌和炭黑,能改善耐紫外线辐射性能。

二、SBS 胶粘剂制备工艺要点

( 一) 注意加料顺序

在制备溶剂型胶粘剂时,加入溶剂后先加增粘树脂,溶解短时后再加入 SBS。易挥发性溶剂如丙酮、乙酸乙酯、6 # 溶剂油等应在 SBS 完全溶解后再加入大部分或全部。混合均匀后立即出料,可减少挥发损失,加速溶解。

( 二) 防止暴聚凝胶

SBS 与乙烯基单体接枝或高温熔融时,如果没有氮气保护,很容易发生暴聚或被氧化而产生凝胶。另外,引发剂用量不能过多,反应温度不可过高。

( 三) 防止氧化降解

SBS 在有氧存在下高温混合或使用都能产生降解。因此,在制备热熔胶和热熔压敏胶时都要充氮气或二氧化碳气,并使用防老剂。

( 四) 防止产生静电火花

SBS 颗粒较小,且有电绝缘性,直接加料时相互之间或与编织袋摩擦,易产生静电火花而点燃易燃溶剂蒸气。为此,应选用铝制容器或纯棉布袋装 SBS,缓慢加料。设备一定要接地。厂房内还需保持一定湿度。

三、橡胶粘接用丁苯橡胶类胶粘剂品种及配方

( 一) 橡胶粘接用丁苯橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

表 6-6-183 列出了两个用于粘接枝胶的丁苯橡胶( SBR )胶粘剂配方。

表 6－6－183 SBR 胶粘剂配方

原 料	配方号/质量份		原 料	配方号/质量份	
	1	2		1	2
丁苯橡胶	100		五氧化二磷	1～4	
丁苯橡胶－30		100	促进剂 PX	1	
炭黑	30	40～60	促进剂 M	0.5	
氧化锌	10	3.2	促进剂 DM		3.2
硫黄	8	8	邻苯二甲酸二丁酯		3.2
氧化镁	5		甲苯	适量	
消石灰	7		二甲苯		1000
防老剂 D	2	3.2			

2. 制备方法

按配方将以上成分混炼后剪成小块,溶于有机溶剂苯、甲苯、甲苯、环己酮等中,溶剂的用量要适当,并混合均匀。

3. 性能与应用

表 16－1 的 SBR 胶粘剂适用于丁苯橡胶及其与金属的粘接。配方 1 的 SBR 胶粘剂粘接丁苯橡胶与钢的剥离强度 $\geq 20\text{N/cm}$ 。配方 2 的 SBR 胶粘剂粘接丁苯橡胶与钢的剥离强度 $> 18\text{N/cm}$ 。

(二)橡胶粘接用丁苯胶乳胶粘剂

丁苯胶乳胶粘剂配方见表 6－6－184。

表 6－6－184 丁苯胶乳胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁苯胶乳( 23%～25% )	15	甲基纤维素	0.1
地沥青	44	水	33
松香皂	1.4		

该配方丁苯胶乳胶粘剂可用于丁苯橡胶、织物等的粘接。粘接丁苯橡胶与钢的剥离强度 $\geq 18\text{N/cm}$ 。

(三)快速强力 SBS 胶粘剂

一般方法配制的 SBS 胶粘剂,干燥速度慢,粘接强度不高,耐热性较差,只限于粘接一些非金属材料。采用独特的增强剂对 SBS 进行改性,与聚丁二烯嵌段上的双键发生化学反应,引入了强极性基团,制成了 901 快速强力 SBS 胶粘剂。采用的原料有 SBS140I( YH792 )和 SBS4402( YH802 )、萘烯树脂和 871 石油树脂、混合溶剂( 环己烷、乙酸乙酯、正己烷 )、独特的增强剂、苯甲酸、264 等。制成的 901 快速强力胶呈淡黄色,贮存 3 年无变化,粘接强度明显提高,粘接天然橡胶与铝合金 180°剥离强度为 3.4kN/m,超过氯丁 - 酚醛型胶粘剂的性能,对金属与非金属材料的粘接能力大为提高。

以 SBS 为主体材料加入萘烯树脂、石油树脂及氧化钙与叔丁酚醛树脂螯合物制得了 J - 111 改性 SBS 胶粘剂。其特点是粘性保持期延长,粘接强度增大,耐热性显著提高,性能超过 88 号胶和法国 ECI917 胶,可用于金属与橡胶、非金属材料之间的粘接。

SBS 还可加入热固性酚醛树脂,制成反应性接触胶粘剂,提高了耐热性,其配方见表 6 - 6 - 185。该配方胶粘剂粘接帆布的破坏温度为 110℃,而不加酚醛树脂的则为 80℃。

表 6 - 6 - 185    SBS 反应性接触胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
SBS( Solprene 411 )	100	稳定剂	1
反应性酚醛树脂 SP - 154	45	正己烷	127
轻质氧化镁	8.6	丙酮	127
氧化锌	5	甲苯	127

(四)鞋用 SBS 胶粘剂

1. 鞋用通用型 SBS 胶粘剂

鞋用通用型 SBS 胶粘剂是以 100 份 SBS、20 ~ 40 份香豆酮 - 茛树脂( 古马隆树脂 )、10 份松香和乙酸乙酯:120# 汽油 = 1 : 1 的比例配制成 30% ~ 35% 的胶液,可用于橡胶底与皮革鞋面的粘接。

2.SBS/MMA/BA 三元接枝鞋用胶粘剂

用热塑性弹性体 SBS 配制的胶粘剂对聚氯乙烯人造革和聚氨酯合成革的粘接效果不够理想。将 SBS 进行接枝改性,可改善粘接性能,其配方为 SBS100 份、单体 110 份、甲苯 900 份、过氧化苯甲酰 0.07 份,在氮气保护下于 80℃保持 4h 进行接枝聚合。将 SBS 进行接枝改性制造鞋用胶粘剂,在 SBS 主链上接枝甲基丙烯酸甲酯( MMA ),提高了对聚氯乙烯材料的粘合力,对 SBS 本体材料也具有良好的自粘性,其终剥离强度很高。制鞋工业不仅要求有较好的终粘接强度,而且要求较高的初粘力,这恰恰是 SBS 胶粘剂



的弱点,也是目前国内需要解决的难题。采用玻璃化温度( $T_g$ )较低的第二单体进行三元接枝,使分子链的柔性增大,降低了活化温度,提高了初粘力,其值达到  $1.7\text{kN/m}$  以上。

SBS 的分子结构中聚丁二烯嵌段存在双键,可用乙烯基单体类接枝改性。由于以 MMA 接枝 SBS 作胶粘剂用初粘性较差,胶膜韧性不够,因此,采用第二单体丙烯酸丁酯(BA)进行三元接枝改性,能够实现接枝共聚物的内增塑,从而提高了初粘力,无需添加低分子增粘剂,终粘强度也高。

SBS 还可做成鞋用底胶,将 SBS 溶于甲苯中,加入甲基丙烯酸甲酯(MMA),三者比例为:10:5~10:90~120(质量比)和适量的过氧化苯甲酰或 AIBN 引发剂,在  $60\sim 110^\circ\text{C}$  下接枝反应  $0.5\sim 8\text{h}$ ,然后加入适量增粘树脂和稀释溶剂乙酸乙酯或汽油,即制成不同用途的底胶。以环己烷作溶剂,丙烯酸丁酯和顺酐为单体,对 SBS 接枝改性,加入 210 树脂,制得了 SBS 鞋底用胶粘剂。

以环己烷作溶剂,以松香与 210<sup>#</sup> 复合增粘剂进行增粘,采用 MMA 和丙烯酸丁酯两种单体(MMA 与丙烯酸丁酯的质量比为 9:1)对 SBS 进行接枝共聚改性,制得的胶粘剂无毒,用于 SBS 与皮类面料的粘接,剥离强度可达  $58\text{N/cm}$ ,超过了现行国家标准值(男鞋为  $54\text{N/cm}$ ),因而可用于制鞋业 SBS 鞋底的粘接。其制备方法如下:

在电动搅拌下,将一定量 SBS 溶于定量溶剂中,加入溶有过氧化苯甲酰引发剂的单体,升温并将温度控制在  $75^\circ\text{C}$ ,反应一定时间,停止加热,然后降温,加入对苯二酚和增粘剂,分散均匀后出料。

### 3. SBS/CR/MMA 四元接枝鞋用胶粘剂

#### (1) 主要原料及设备

SBS, YH-791, YH-792, 巴陵石化公司合成橡胶厂;氯丁橡胶(CR), LDJ-241, 长寿化工厂;AD-20, ADG-20, 杜邦公司(美);A-90, 日本电化;甲基丙烯酸甲酯(MMA), 试剂, 北京化工厂;甲基丙烯酸丁酯(BMA), 试剂, 北京化工厂;过氧化苯甲酰(BPO), 试剂;甲苯, 长岭炼化分公司, 工业品;抗氧剂 1010。

带有调速搅拌器、冷凝管和通  $\text{N}_2$  管的三口烧瓶,可控温的油浴。

#### (2) 合成工艺

在三口瓶中加入适量甲苯,边搅拌边加入氯丁橡胶和 SBS,升温至  $60\sim 70^\circ\text{C}$  溶解,全溶后滴加单体、引发剂混合液,继续升温至  $85\sim 90^\circ\text{C}$ ,滴加完毕保温  $1.5\sim 4\text{h}$  出料。

#### (3) 原料配比及对胶粘剂性能的影响

①溶剂的选择:根据“相似相容”的原理并考虑到毒性及价格因素进行溶剂选择。甲苯的溶解度参数为 8.9 与 SBS 和氯丁橡胶的溶解度参数相近,毒性相对较小,价格便宜,故选甲苯为溶剂。溶剂用量对生产工艺、胶的性能和成本均有直接影响,试验结果见表 6-6-186。由表 6-6-186 可见,当甲苯与(CR+SBS)的质量比为 7:1~8:1 时,效果较好。

表 6-6-186 溶剂含量对拉枝产物性能的影响

$m(\text{ 甲苯 }):$ $m(\text{ CR + SBS })$	粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	反应时间/ h	接枝率/%	初粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	终粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
4 : 1	凝胶	1.0	—	—	—
5 : 1	7500	1.0	15.3	1.0	4.0
6 : 1	5000	2.0	20.4	1.2	5.0
7 : 1	2500	4.0	30.5	2.2	7.0
8 : 1	1500	4.0	31.2	2.4	7.0
9 : 1	500	5.0	20.1	1.4	5.0

②改性单体对胶粘剂性能的影响:改性单体 MMA 对接枝反应的影响是单体加入量越大,接枝率越高。如表 6-6-187 所示,当 MMA 与( CR + SBS )的质量比为 0.5 : 1 ~ 0.7 : 1 时,接枝物性能较佳。

表 6-6-187 MMA 含量对接枝产物性能的影响

$m(\text{ MMA }):$ $m(\text{ CR + SBS })$	粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	反应时间/ h	接枝率/%	初粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	终粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.4 : 1	3000	4.0	12.2	1.2	5.0
0.5 : 1	2500	4.0	15.0	1.8	5.0
0.6 : 1	2400	4.0	26.3	2.0	7.0
0.7 : 1	2000	4.0	30.2	2.4	7.0
0.8 : 1	1900	4.0	31.5	1.9	6.5

改性单体 BMA 对接枝产物性能的影响是 BMA 加入量对接枝产物粘度影响不大,但对胶液初粘强度和耐挠曲性影响较大。这是由于 BMA 中链段较长的丁基赋予了氯丁橡胶( CR )和 SBS 较高的初粘强度和耐挠曲性能,结果见表 6-6-188。当 BMA 的质量分数  $\omega(\text{ BMA })$  以 CR + SBS 为基料 )为 2% ~ 3% 时,接枝产物初粘强度和稳定性均较好。

表 6-6-188 BMA 含量对初粘强度的影响

$\omega(\text{BMA})/\%$	0	0.5	1.0	2.0	3.0
初粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	1.5	1.7	1.9	2.4	2.2

③BPO 用量对接枝产物性能的影响:在一定范围内过氧化苯甲酰用量增加,单体接枝率上升,产物剥离强度增加,但过氧化苯甲酰量太大则接枝率和剥离强度反而下降。其原因可能是自由基浓度增加导致产物聚合度降低,低分子量齐聚物增多,使内聚强度降低所致,试验结果见表 6-6-189。由表 6-6-189 可见,以(CR+SBS)为基料,当  $\omega(\text{BPO})$  为 0.8%~1.0% 时,接枝产物性能最好。

表 6-6-189 过氧化苯甲酰用量对接枝产物性能影响

$\omega(\text{BPO})/\%$	粘度 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	接枝率/ %	初粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	终粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.3	400	1.0	1.0	4.0
0.5	800	18.0	1.4	4.5
0.7	1500	25.3	2.0	6.5
0.8	2500	31.5	2.2	7.0
0.9	3000	30.2	2.4	6.5
1.0	3200	28.3	2.0	6.5
1.5	5000	20.5	1.4	5.0

④SBS 品种及用量对接枝产物性能的影响:SBS 有星形结构和线型结构 2 种,其分子量大小不同,溶解性也不同,影响接枝产物的初粘强度、终粘强度。经试验对比,YH-791、YH-792 型 SBS 综合性能较好。随着 SBS 用量的增加,初粘和终粘强度也增加,但用量也不可太多,否则会因接枝产物相溶性变差而分层。表 6-6-190 表明,以氯丁橡胶为基料, $\omega(\text{SBS})$  为 10%~15% 比较合适。

表 6-6-190   SBS 用量对接枝产物性能的影响

$\omega(\text{BPO})/\%$	粘度 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	接枝率/ $\%$	初粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	终粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
5	1200	28.3	1.5	5.0
8	1500	28.5	1.6	6.2
10	2000	31.3	2.4	7.2
12	2500	31.3	2.4	7.1
15	2300	29.3	1.8	6.5
20	分层	—	—	—

⑤反应温度对接枝反应的影响见表 6-6-191。由表 6-6-191 可见,当反应温度低于 70℃时,反应缓慢,这是由于过氧化苯甲酰分解很慢(60℃时 BPO 半衰期为 44h)所致。当温度高于 90℃时,由于过氧化苯甲酰分解太快(如 100℃时其半衰期仅为 0.4h),导致粘度迅速上升,工艺性变差。所以反应温度最好确定为 80~90℃。

表 6-6-191   反应温度对接枝产物性能的影响

温度/ $^{\circ}\text{C}$	粘度 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	接枝率/ $\%$	初粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	终粘强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
70	400	1.0	1.0	4.0
80	800	15.2	1.8	6.0
85	1500	28.3	2.4	7.0
90	2500	31.5	2.3	7.2

⑥氯丁橡胶种类对接枝产物性能的影响:因为不同品种的氯丁橡胶其结晶速度和颜色深浅不同,影响接枝产物的初粘强度和外观。LDJ-121 结晶速度慢,初粘强度低,LDJ-2441 和 LDJ-2444 结晶速度慢,而且颜色太深;A90 和 ADG-20 无论初粘强度还是色泽都比较好,故选择 A90 和 ADG-20 为主体材料。

⑦反应时间对接枝产物性能的影响:一般而言,反应时间长,接枝率和粘度值都提高。开始时,初粘、终粘强度均随反应时间延长、粘度的增加而增加,但反应时间太长,粘度太大时,初粘、终粘强度反而降低了,见表 6-6-192。试验证明反应时间以 3~5h 为宜。

表 6-6-192 反应时间对接枝产物性能的影响

反应时间/ h	粘度 mPa·s	接枝率/ %	初粘强度/ kN·m <sup>-1</sup>	终粘强度/ kN·m <sup>-1</sup>
1.0	600	5.0	1.2	3.5
2.0	1000	10.0	1.4	5.0
3.0	1500	20.0	2.0	6.0
4.0	2000	30.0	2.2	7.0
5.0	3000	31.2	2.0	6.5
6.0	5000	32.0	1.4	5.0
7.0	凝胶	—	—	—

⑧终止剂与增粘树脂:一般自由基反应大都需要加终止剂停止反应,但是终止剂会见光分解,影响产品贮存稳定性。所以采用降温终止法比较合适,把反应温度降至55℃以下时,自由基互相结合失去活性使反应中止。

一般氯丁胶中大多加入增粘树脂以提高其初粘性。但考虑到氯丁橡胶具有快速结晶性能,加热活化即可粘接,加入增粘树脂对终粘强度不利,所以不加增粘树脂为好。

(4)胶粘剂性能

采用甲苯为溶剂,溶剂用量为(氯丁橡胶 + SBS)量的 7~8 倍,氯丁橡胶为主粘料,SBS 用量为氯丁橡胶量的 10%~15%,过氧化苯甲酰用量 0.8%~1.2%,反应温度为 85~90℃,反应时间为 3~5h。制备的四元接枝鞋用胶粘剂强度高,初粘强度为 2.41kN/m(聚氯乙烯-SBS),3.12kN/m(皮革-SBS);终粘强度 8.67kN/m(聚氯乙烯-SBS),7.07kN/m(皮革-SBS);成品鞋剥离强度 10kN/m,大大高于部颁标准 5.4kN/m。

(五)环氧化 SBS 胶粘剂

以过氧化氢与甲酸生成的过甲酸作氧化剂,对 SBS 进行环氧化改性。环氧化 SBS(ESBS)由于引入环氧基团,其极性增加,内聚强度提高,更适合作橡胶胶粘剂;同时由于极性增加,对极性材料的粘接效果势必会好于 SBS 橡胶胶粘剂。

1. 原料及试剂

甲酸、30%过氧化氢、甲苯、增粘树脂,以上均为工业品。

SBS, YH-792, 巴陵石化公司橡胶厂产。

2. 制备工艺

(1)ESBS 的制备

在三口瓶中加入一定量的 SBS 和甲苯,配成浓度为 10%的溶液。溶解后加入定量的有机酸,用恒温水浴控制反应温度,保持一定的搅拌速度,滴加定量的过氧化氢。反

应结束后,用乙醇凝聚、洗涤,最后将产物置于真空干燥箱中干燥至恒重。

(2)胶粘剂的制备

将一定量的 ESBS 溶解在甲苯中,然后加入适量的与 ESBS 配合较好的增粘树脂聚合松香和防老剂,均匀混合。

3. 性能与应用

按上述原料和制备工艺制得的 ESBS 胶粘剂粘接不同材料的粘接性能与 SBS 胶粘剂的比较见表 6-6-193。

表 6-6-193 ESBC 胶粘剂与 SBS 胶粘剂粘接性能的比较

被粘材料	剥离强度/ $\text{N}\cdot(2.5\text{cm})^{-1}$	
	SBS	ESBS
聚酯膜/钢板	19.6	24.5
帆布/帆布(T)	24.5	63.7
皮革/皮革	58.8	98.0
帆布/铝板	10.8	26.5
聚丙烯/聚丙烯(T)	9.8	7.8
天然橡胶/天然橡胶(T)	29.4	62.7(橡胶破坏)
丁腈橡胶/丁腈橡胶(T)	39.2	56.8(橡胶部分破坏)
丁腈橡胶/PVC板	4.9	25.5(橡胶部分破坏)
天然橡胶/PVC板	14.7	51.9(橡胶破坏)
皮革/天然橡胶	29.4	63.7

注:测试条件:温度 20℃,速度 100mm/min。T 表示 T 型剥离。

由表 6-6-193 可见,ESBS 橡胶胶粘剂在粘接极性材料时比 SBS 橡胶胶粘剂的粘接效果要好得多,尤其是在粘接橡胶、聚氯乙烯、帆布时。而在粘接非极性材料时,与 SBS 胶粘剂相差不大。

ESBS 中由于存在环氧基团、羟基、双键等易反应的基团,因此可以把 ESBS 配制成硫化型的橡胶胶粘剂。通过加入硫化剂,可进一步提高粘接强度和耐温性,这样,其应用范围会更加广泛。

四、橡胶粘接用 SBS 胶粘剂的改进措施

(一)提高粘接强度

溶剂型 SBS 胶粘剂初粘性很好,终粘强度不够高,通过磺化、马来酸酐化与 2402 树

脂预反应,或加入异氰酸酯、2402 树脂、聚氨酯弹性体、EVA、CPVC 等,将极性基团引入 SBS 分子中,就可提高粘接强度。例如,将 SBS( 1301 )溶成 20% 溶液,与浓硫酸( 2% )反应 2h 后中和得磺化 SBS,再加氢化松香和萘烯树脂配成胶粘剂,可改善与极性材料的粘接能力。

(二)提高耐老化性

SBS 中存在双键,容易老化,加入防老剂、抗氧化剂,或采用 SEBS 都能提高耐老化性。另外,加入适量丁苯橡胶( SBR )能提高 SBS 胶粘剂的抗氧化性。因为 SBR 有利于分子间交联,形成稳定的网状结构。

(三)改善粘度

SBS 溶液粘度较低,为了增大溶液或熔体的粘度,降低成本,可加入适量的丁苯橡胶( 1502 )、顺丁橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯、聚异丁烯等。

(四)提高硬度

SBS 弹性较大,硬度较小。为提高硬度,可加入聚苯乙烯(包括废弃聚苯乙烯泡沫塑料)、高苯乙烯、苯甲酸和适当的无机填料。

第十一节 橡胶粘接用天然  
橡胶胶粘剂及其改性胶粘剂

一、橡胶粘接用天然橡胶胶粘剂

(一)天然硫化橡胶修补用天然橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

天然硫化橡胶修补粘接用天然橡胶胶粘剂的基本配方和耐寒配方见表 6-6-194。

表 6-6-194 天然硫化胶修补粘接用天然橡胶胶粘剂基本配方和耐寒配方

基 本 配 方		耐 寒 配 方	
组 分	质量份	组 分	质量份
1# 烟片胶	3.4	1# 烟片胶	3.4
纯 苯	100	纯 苯	70
		甲 苯	30

2. 制备要点

每件生胶切成约 10kg 小块,切割时要以横丝方向切割。切割后应除去包皮及表面污染杂质,然后进行破胶,再按配方将破丝过的烟片胶投入盛好溶剂的搅拌机中,搅拌到全部溶解即可。溶解后即装瓶(罐)或牙膏管包装。

3. 固化条件

在打毛、清洁处理过的天然橡胶表面均匀涂胶二次,待第一次涂胶干燥后,再涂第二次,溶剂挥发干净后即可粘接。

4. 性能与用途

修补用天然橡胶胶粘剂外观透明,无结晶沉淀,粘接强度 > 0.245MPa,自然干燥系数(以 3 个月) < 3%(一般在 1%左右)。

因此一般用于要求不高的天然硫化橡胶之间的粘接,如人力车内胎、雨鞋等制品的修补。

耐寒配方的天然橡胶胶粘剂要求冷天不结冰,热天不脱胶,防冻、耐寒。冰点可达 - 18℃,耐光及耐热老化。

(二)氨水胶袋等制品修补用天然橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

氨水胶袋及类似橡胶胶布制品在划伤、破损后均需及时修补,在修补时可用含超促进剂和对叔丁酚甲醛树脂的天然胶液进行修补粘接。胶液配方如表 6-6-195 所示。



表 6-6-195 氨水袋修补胶液配方<sup>①</sup>

胶液原料	配方组分/质量份		
	甲组分	乙组分	丙组分
天然橡胶	100	100	100
硫 黄	—	6.1	—
促进剂 PX	—	—	7
促进剂 D	4.3	1.36	—
三乙醇胺	2.26	—	—
氧 化 锌	12.6	0.41	0.28
硬 脂 酸	0.16	0.61	0.36
立 德 粉	7.7	—	6.1
对叔丁酚甲醛树脂	—	1.3	—
古马隆树脂	3	—	—
防老剂 D	—	0.61	—
防老剂 A	1.7	—	—
金 光 红	—	—	0.81
高耐磨炉黑	—	8.5	—

① 胶料：汽油 = 1：4。

2. 胶粘剂的制备

取色浅透明的一级去皮烟片( 或白皱片 )胶,自粘力在 1.57kN/m 以上。生胶在开炼机上破料后薄通 4~6 次,然后把辊距放厚至 4~5mm,按常规混炼,但三乙醇胺、固体古马隆和对叔丁酚甲醛树脂应在混炼初期加入;以混炼胶料与汽油配比( 质量 )为 1：4 搅拌溶解,完全溶解后即可包装。胶液以 3 组分形式存放于室内阴凉通风处。使用时甲、乙、丙胶液按 1：0.75：1 的比例混合,搅拌 10~15min( 混合后粘度过大时可用少量汽油稀释 ),停放 0.5~2h 后使用。混合后的胶粘剂必须在 24~48h 内用完。

3. 应用及注意事项

修补氨水袋时,先将修补处打磨,用汽油洗净,然后涂刷胶液 2~3 次,每次停放 20~30min,再贴上二层或三层挂胶帆布或尼龙袋布( 破损面积大于 250cm<sup>2</sup> 者用 5~6 层尼龙布或三层挂胶帆布 ),逐层压实,最后用电熨斗加热 10~15min,或在室温下停放 4h 至 1~2 天均可。

( 三 )胶布粘接用室温硫化天然橡胶胶粘剂

近年来,胶布制品不论在品种或质量上,都有了很大发展,因此对胶布制品成型用胶粘剂提出了更高的要求。

1. 混炼胶配方

粘接胶布用的室温硫化天然橡胶胶粘剂是由甲、乙两组分混炼胶与汽油按一定配

比配制而成的。混炼胶配方见表 6-6-196。

表 6-6-196 胶布粘接用混炼胶配方

原 料	甲组分	乙组分	原 料	甲组分	乙组分
1# 烟片胶	100	100	防老剂 D	1	1
硫 黄	2	—	促进剂 MC	—	4
氧化锌	8	—	促进剂 M	—	2.2
硬脂酸	0.2	0.2			

2. 胶粘剂的配制

甲组分胶粘剂的配比:甲组分混炼胶 20 份,汽油 140 份。

乙组分胶粘剂的配比:乙组分混炼胶 20 份,汽油 140 份。

使用时两种组分按 1:1 混合配制。

3. 胶粘剂性能

按上述配方配制的胶粘剂性能分别见 6-6-197~表 6-6-201。

表 6-6-197 胶粘剂在不同硫化条件下对不同材料的粘接性

剥离强度/ kN·m <sup>-1</sup>	硫 化 条 件								室温 15 天后在 60℃下 测定
	室温		50℃		123℃		133℃		
	5 天	15 天	48h	192h	5min	10min	5min	10min	
对白细布	1.36 ~ 1.48	1.45 ~ 1.86	1.77 ~ 2.00	1.69 ~ 2.04	1.98 ~ 2.20	2.06 ~ 2.44	1.60 ~ 2.42	1.47 ~ 2.16	1.33
对红绸布	0.59 ~ 0.76	0.8 ~ 0.94 <sup>①</sup>	0.65 ~ 0.83	0.65 ~ 0.76					0.92
对锦纶布	1.62 ~ 1.77	1.57 ~ 1.76	1.63 ~ 2.43	1.49 ~ 1.63 <sup>②</sup>					1.29
对棉织物	1.18 ~ 1.49	1.23 ~ 1.72	1.5 ~ 1.98	4.22 ~ 5.57					

① 室温硫化 28 天的剥离强度。

② 50℃硫化 102h 的剥离强度。

表 6－6－198 不同硫化条件下胶粘剂  
粘接的各种织物的剪切强度

MPa				
硫化条件	尼 龙	棉 织 物	绸 布	备 注
50℃×24h	4.7～5.88	6.18～6.23	2.75～2.84	搭接长 30mm,宽 5cm
50℃×144h	10.39～10.59	5.78～6.57	3.14～3.43	搭接长 30mm,宽 5cm
50℃×60h	9.3～8.53	5.74～5.88	—	搭接长 10mm,宽 5cm
50℃×60h	7.3～8.53	4.66～6.47	3.04～3.43	搭接长 20mm,宽 5cm

表 6－6－199 不同硫化条件下胶粘剂粘接的  
各种织物在 70℃下的剪切强度

MPa				
硫化条件	尼 龙	绵 织 物	绸 布	备 注
室温 24h	1.27～1.47	3.63～4.6	2.35～2.84	搭接长度 30mm,宽 5cm
50℃×100h	5.29～5.49	4.31～5.1	2.65～2.84	搭接长度 30mm,宽 5cm
50℃×196h	2.94～3.43	4.5～4.9	2.79～6.89	搭接长度 30mm,宽 5cm

表 6－6－200 胶粘剂在不同硫化条件下  
对胶接锦纶织物老化性的影响

老化条件	剥离强度 (二次硫化)/kN·m <sup>-1</sup>	老化条件	剥离强度 (二次硫化)/kN·m <sup>-1</sup>
70℃×48h	2.7	100℃×48h	2.59
70℃×96h	2.6	100℃×96h	2.12
70℃×144h	1.96	100℃×144h	1.69

表 6－6－201 胶粘剂在不同硫化条件下  
对胶接的各种织物耐水性能的影响

硫 化 条 件	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>		
	棉织物	锦 纶	绸 布
室温 15 天后浸水 6 天	1.01 ~ 1.08	0.37 ~ 0.43	0.37 ~ 0.43
50℃ × 48h 后浸水 3 天	0.97 ~ 1.1	0.73	—
50℃ × 48h 后浸水 4 天	1.31 ~ 1.37	0.78 ~ 1.37	—
50℃ × 48h 后浸水 5 天	—	0.94 ~ 1.1	—
二次硫化后浸水 6 天	—	2.55 ~ 3.1	—

(四)乒乓球拍粘接用天然橡胶胶粘剂

乒乓球拍粘接用天然橡胶胶粘剂用于海绵与胶粒的粘接。其基本配方为天然橡胶 100 份、松香树脂 15 份。

胶浆的制作工艺是将天然橡胶在开炼机上进行塑炼,薄通 4 次后放厚辊距,加入松香。此时辊温必须控制在 30 ~ 45℃,混炼均匀后下片。可塑度一般控制在 0.6 ~ 0.7。胶浆配比为胶料与苯的比例 1 : 1.12。该胶粘剂的粘接性能为剥离强度 0.835kN/m。

(五)制鞋用天然橡胶胶粘剂(712 胶粘剂)

1. 组成与配方

制鞋用天然橡胶胶粘剂的组成与配方见表 6－6－202。

表 6－6－202 制鞋用天然橡胶胶粘剂配方

原 料	配方号/质量份		原 料	配方号/质量份	
	1	2		1	2
天然橡胶	61	61	乙 醇	8	
松 香	3.5	8	苯(或甲苯、		308
120 号溶剂油	974	666	二甲苯)		

2. 制备方法

将天然橡胶洗净切碎,装入容器内,浸于汽油或汽油与苯的混合溶剂中,密封放置。

经 1 个月左右橡胶全部溶解后,加入预先以乙醇溶解的松香溶液,搅拌混合均匀即可使用。如果太稠,可适量加入汽油稀释。

3. 使用方法

先将被粘部位用锉或砂纸将表面磨粗,用玻璃棒蘸涂上胶粘剂,过 2 ~ 3min 后,待胶粘剂中溶剂挥发即将干燥时,将两个胶接面重合按压,即可粘牢。

本胶粘剂主要用于制鞋工业,供绷楦、搪底、拔茬等使用。

( 六 )XY - 103 胶

1. 组成与配方

XY - 103 胶是由 1 号烟片胶配以其它添加剂而成的一种天然橡胶胶粘剂,其配方见表 6 - 6 - 203。

表 6 - 6 - 203 XY - 103 胶配方

原 料	质量份	原 料	质量份
1 号烟片胶	100	硫 黄	4
氧化镁	5	汽 油	650 ~ 850
防老剂 J	1		

2. 性能与应用

XY - 103 胶适用于天然橡胶胶布制品及织物的粘接。粘接白细布的剥离强度大于  $9.8 \times 10^2 \text{N/m}$ 。

3. 操作工艺

粘接面清洁处理后,干燥,均匀涂胶,晾置 20 ~ 30min;再涂一次胶,晾置 10 ~ 15min 迭合,在 0.098 ~ 0.196MPa 压力下或锤击后,室温下 24h 固化。

( 七 )XY - 101 胶和 XY - 102 胶混合胶粘剂

1. 组成与配方

这种胶粘剂是一种混合型胶粘剂,即在使用时,将 XY - 101 胶、XY - 102 胶按 1 : 1 (质量份)混合搅拌均匀,放置 24h 使用。XY - 101 胶和 XY - 102 胶组成配方见表 6 - 6 - 204。

表 6－6－204 YX－101 胶和 XY－102 胶配方

原 料	质 量 份	
	XY－101 胶	XY－102 胶
2～3 号烟片胶	100	100
促进剂 TT(二硫化四甲基秋兰姆)	1	
促进剂 M(2－硫醇基苯并噻唑)		2
氧化锌	10	
硫 黄		1.5
防老剂 J	1	1
汽 油	650～900	650～900

2. 性能与应用

XY－101 胶和 XY－102 胶混合胶粘剂适用于天然橡胶胶布制品及织物的粘接。粘接白细布时,剥离强度大于 980N/m。

3. 操作工艺

粘接表面清洁处理后,干燥,均匀涂胶,晾置 20～30min;再均匀涂一次胶,晾置 10～15min 后迭合,在 0.098～0.196MPa 压力或锤压后,室温下 10h 以上固化。

(八)橡胶粘接用天然橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

由未经硫化的橡胶(俗称生橡胶)与松香粉末、四氯化碳、虫胶及溶剂等配制而成,其胶粘剂配方见表 6－6－205。

表 6－6－205 橡胶粘接用胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
生橡胶碎屑	10	乙醇	1.5
松香粉末	1	苯	260
四氯化碳	3.4	丙酮	1.5
虫 胶	0.8		

2. 制备方法

先将松香溶入四氯化碳中,虫胶溶于乙醇中,苯与丙酮混合。然后将上面三种混合液混合,再加入生橡胶屑,搅拌成透明胶水即成。

3. 用途

本品用于橡胶、自行车内外胎及胶底鞋的粘接。

将欲粘贴的两面均匀涂上本品稍待快干时,迅速粘接并压紧,完全粘好后即可使用。

(九)硫化橡胶衬里粘接用天然橡胶胶粘剂

在化工、冶金及其它工业、交通部门乃至环境保护设施上,许多大型或异型的反应器、贮器以及防治环境污染的各种装置,采用常压硫化橡胶衬里是设备防腐蚀的重要手段。其中胶粘剂粘接也是常压硫化橡胶衬里的一个重要因素。保证胶层间,特别是胶层与金属或其它母材粘接牢固是保证使用性能的首要条件。粘接普通钢质母材的橡胶衬里用胶粘剂配方见表 6-6-206。

表 6-6-206 常压硫化橡胶衬里粘接用天然橡胶胶粘剂配方

原 料	底涂层胶料/质量份	粘接层胶料/质量份
天然橡胶	100	100
氧 化 锌	140	10
促进剂 TT	1.5	0.5
促进剂 M	1	
促进剂 D		1
促进剂 DM		1
无机填料	20 ~ 40	
硫 黄	20	2
硬质炭黑	30	

按上述配方配制的通用胶粘剂用于常压硫化橡胶衬里具有一定的效果,加入树脂类增粘剂可以改善粘接性能。

(十)轴承套与橡胶粘接用天然橡胶胶粘剂

轴承套金属材料为黄铜,它与天然橡胶粘接用的天然橡胶胶粘剂配方见表 6-6-207。

表 6－6－207 轴承套用天然橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
天然橡胶(2#烟片)	100	硫 黄	5
硬脂酸	2.65	消石灰	5
松焦油	3	防老剂 D	2
氧化锌	20	乙炔炭黑	40
促进剂 M	1.5	汽 油	360.3
没食子酸	1		

(十一)天然橡胶溶剂胶粘剂的制备要点

1. 胶料的制备

将天然橡胶先行塑炼(生胶经塑炼后易于膨胀和溶解),然后进行混炼,按配方加入添加剂。混炼力求分散均匀,更应小心控制胶浆的受热历史,以免胶料发生早期硫化及结块。为便于溶解,使混炼胶成5~7mm厚的胶片,冷却后用切片机切成小胶片。

2. 胶浆的制备

溶解过程在搅拌机中进行。一般溶解使用立式搅拌机,对于稠厚胶浆的制作,则在卧式搅拌机中进行。搅拌机由溶解槽及搅拌桨构成。

装料前应先检查搅拌机各部分装置是否正常。在搅拌机开动前,应先加入一部分溶剂,然后开动搅拌机,投入切好的胶片。待胶料搅拌均匀后,可分批加入其余溶剂。一般5~6h即可完成溶解过程。胶浆在搅拌中生热,为防止自流,搅拌机应备有水冷夹套,以减少升温,降低溶剂挥发。

在胶料贮备期较长、硫化速度较快(如采用超促进剂)或天气炎热的情况下,胶浆可采取双组分的形式。胶浆应贮放在密闭容器中,以防汽油挥发。

二、橡胶粘接用天然胶乳胶粘剂

天然胶乳,即天然橡胶胶乳用作胶粘剂,除配入一般天然干胶用的配合剂如硫黄、氧化锌、促进剂、防老剂等外,还配有胶乳专用配合剂,如渗透剂、稳定剂、扩散剂、增粘剂等。

(一)组成与配方

天然乳胶粘剂配方如表6－6－208所示。



表 6-6-208 天然胶乳胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
生胶( 60% )	100	促进剂 M( 20% )	0.6
稳定剂平平加( 20% )	0.6	促进剂 PX( 50% )	0.3
促进剂 DM( 35% )	1	JFC( 10% )	1.8
防老剂 D( 50% )	1.2	202 橡胶浆( 36% )	9
氧化锌( 50% )	1	蒸馏水	1.5
硫 黄( 50% )	1		

(二)制备工艺

胶乳在与配合剂混合前应先进行过滤,去掉凝胶块和其它杂质。具体加料顺序如下。

天然胶乳称好后,先加稳定剂平平加,而后加入促进剂 DM、防老剂 D、氧化锌、硫黄、促进剂 M、促进剂 PX、202 橡胶浆。促进剂 PX 加入前,先用 JFC 冲释后加入,以免凝胶。加料均需在搅拌过程中进行。

胶乳配方工艺中所有配合剂均需经球磨分散,然后再加入胶乳中搅拌均匀。

(三)性能与应用

天然胶乳胶粘剂用于模压皮鞋的粘接,粘接力可达 12.2kN/m,成品开胶率由 1% 下降到 0.05%。它成本低,涂胶一次即可,国内诸多鞋厂已采用。

天然胶乳不仅用来作模压皮鞋的帮底胶粘剂,而且还可配入一定量的聚乙烯醇缩甲醛粘接皮鞋底跟。

三、橡胶粘接用环化橡胶胶粘剂

天然橡胶在高温下用酸处理后能得到具有环化结构的产物称为环化橡胶,又称热异橡胶。在环化过程中,可以认为橡胶分子结构发生部分异构化(由顺式变为反式),同时橡胶不饱和程度降低,根据环化剂的性质、加热处理的温度与时间,可以制得不同性质的环化橡胶。这种环化橡胶主要用作胶粘剂。

常用的环化剂有硫酸、硝酸、磷酸、对酚磺酸、对甲苯磺酸、氯磺酸等。环化温度 100~150℃,时间由数小时到数十小时不等。反应完毕后,将环化剂用水或二甲酮洗去,所得环化橡胶供配制胶粘剂使用。

(一)环化橡胶胶粘剂的制备方法

将天然橡胶 100 份与对酚磺酸 7.5 份在炼胶机上混合后,轧成 15~20mm 的胶片,

然后在 140℃加热 6h,经过洗涤、干燥后得到热异橡胶。

将热异橡胶切成小块,在 2~3 倍质量的溶剂汽油中使之溶胀 24h,不断搅拌,加入汽油配成浓度 9%~11%的胶液。再用细金属网过滤,即得到环化橡胶胶粘剂,胶液中游离硫酸的含量(以—SO<sub>4</sub> 计算)不得超过 0.05%。

(二)性能与应用

环化橡胶胶粘剂适用于未硫化的天然橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和丁钠橡胶与各种金属(钢、铝合金)间的粘接。粘接时的温度不低于 18℃,保持 8h 后再进行硫化。硫化后丁钠橡胶与钢的拉伸强度不小于 0.49MPa。此种胶粘剂耐油性及耐燃料性能不佳。

当金属与橡胶进行粘接时,也可在橡胶被粘接的表面直接用酸处理。在表面上局部进行环化作用。用浓硫酸或硝酸处理硫化胶表面,如用 80% 硫酸浸硫化胶 4~5min(天然橡胶)或 8~12min(合成橡胶),使表面环化。用水洗净、干燥,再与金属叠合后硫化。注意不要环化过度,出现表面龟裂或硬化发脆。用此法可进行橡胶与金属的粘接,以及橡胶与木材、玻璃、塑料之间的粘接。

(三)用聚苯乙烯改性的环化橡胶胶粘剂

1. 制备方法

将热异橡胶 25 份溶于 74.5 份的苯乙烯单体中,经过金属筛网过滤,得到改性的环化橡胶胶液。为防止苯乙烯单体在存放期间聚合,可加入少量对苯二酚作阻聚剂。

胶粘剂在使用前,加入 0.5 份过氧化二苯甲酰(溶于苯乙烯单体中)作引发剂。涂胶后可在室温硬化,也可在 50℃加热硬化。

2. 性能与应用

改性的环化橡胶胶粘剂粘接橡胶与金属的拉伸强度随粘接时的温度与时间而改变(见表 6-6-209)。改性的环化橡胶胶粘剂适宜粘接聚异丁烯橡胶以及聚异丁烯与金属、水泥、木材间的粘接,其粘接强度见表 6-6-210。

表 6-6-209 改性环化橡胶胶粘剂对金属-橡胶的粘接

硫化时间/ h	拉伸强度/MPa		硫化时间/ h	拉伸强度/MPa	
	20℃硬化	50℃硬化		20℃硬化	50℃硬化
1	0.29	0.78	16	1.176	2.35
2	0.392	1.27	25	—	2.35
3	0.49	1.47	80	2.64	2.84
8	0.588	2.36			

表 6-6-210 改性环化橡胶对聚异丁烯及各种材料的粘接

粘 接 材 料	拉伸强度/MPa
聚异丁烯 + 金属	2.45
聚异丁烯 + 混凝土	1.6
聚异丁烯 + 木材	1.42

注:在室温下经 10~20 天可达最大强度,在 50℃经 1~2 天即可。

改性的环化橡胶胶粘剂如不加引发剂时,其贮存期可达 2 个月以上;加入引发剂后,使用寿命为 10~50h。

改性的环化橡胶胶粘剂的缺点是:有毒性,易挥发,易燃烧,在使用时应加以注意。

四、橡胶粘接用氯化橡胶胶粘剂

氯化橡胶胶粘剂是天然橡胶经氯化后所得的白色粉末状氯化橡胶加溶剂( 甲苯 )和改性剂等配成的一类胶粘剂。它是改性天然橡胶胶粘剂中最有意义的品种,也是橡胶与金属粘接常用胶粘剂品种之一。

( 一 )组成与配方

氯化橡胶胶粘剂是氯化橡胶溶于适当溶剂中制得的均匀溶液。它经过硫化后质地脆弱,可加入氯丁橡胶或软化剂以增加韧性。常用的溶剂为甲苯和氯乙烷。其典型配方见表 6-6-211。

表 6-6-211 氯化橡胶胶粘剂典型配方

原 料	质量份
氯化橡胶	100
聚 2,3-二氯-1,3-丁二烯( 40℃乳液聚合物约 90%转化 )	30
2,5-二亚硝基对甲基异丙苯	10
甲苯	300

此配方用于天然橡胶与钢的粘接,经硫化后 90℃剥离强度可达 3.58kN/m,而不含亚硝基的同组分胶液的剥离强度仅 1.52kN/m。

( 二 )特性与应用

氯化橡胶具有优良的耐化学腐蚀性、良好的粘附性和贮存稳定性。含氯量约为 60%的氯化橡胶溶于芳烃和氯烃等有机溶剂后即可用作极性橡胶和金属材料粘接的胶

粘剂,经改性后,也能粘接天然橡胶与铜。胶膜耐酸、碱和海水,但不耐芳烃和油类。若加入树脂(如酚醛、醇酸等树脂)、改性剂(如芳香族亚硝基化合物)和增塑剂(邻苯二甲酸二丁酯),可显著提高氯化橡胶的粘接强度,并能用于非极性橡胶与金属的粘接。

用氯化橡胶胶粘剂粘接氯丁橡胶效果良好。胶浆中加入硫黄或铅丹可提高氯丁橡胶与黄铜的附着力。氯化橡胶与氯丁橡胶有良好的亲和力。当氯化橡胶胶粘剂用于粘接丁腈橡胶时,应先在丁腈橡胶表面刷氯化橡胶胶浆,接着刷氯丁橡胶胶液,可获得良好的粘接效果。天然橡胶、丁苯橡胶与氯化橡胶的结合力不及丁腈橡胶和氯丁橡胶,可用氯丁橡胶作中间层以提高粘接效果。当硫化温度在 150℃左右时,氯化橡胶胶粘剂的粘接力最高,这是因为此条件能在粘接面生成金属氯化物,提高了结合强度的缘故。

氯化橡胶胶粘剂主要用于天然橡胶及合成橡胶,特别是极性橡胶(氯丁橡胶和丁腈橡胶)与金属(钢、铝、铁、锌和镁)的粘接。由于其耐水及耐海水性极佳,也用作保护性表面涂料、耐碱的印刷油墨及橡胶的耐火填充剂。在氯化橡胶胶粘剂中配入卤化聚烯烃和芳香族亚硝基化合物,可显著提高粘接强度,并能成功地应用于天然橡胶与金属的粘接。氯化橡胶胶粘剂中配用多异氰酸酯,也能大大提高橡胶与金属的粘接强度,氯化橡胶不但能作为制取橡胶与金属用胶粘剂的主体材料,而且能作辅助材料,用于氯丁橡胶和丁腈橡胶胶粘剂,能显著提高它们的性能。

(三)橡胶粘接用氯化橡胶胶粘剂举例

1. 氯化橡胶与多种材料粘接用胶粘剂

(1)组成与配方

这种胶粘剂的组成与配方见表 6-6-212。

表 6-6-212 氯化橡胶与多种材料粘接用胶配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氯化橡胶	25	二氯乙烷	75

(2)性能与应用

上述配方配制的氯化橡胶胶粘剂用来粘接氯丁橡胶胶料和 20 号钢,其剥离强度可达 4.9kN/m(沿橡胶扯开),拉伸强度可达 2.647MPa。如果氯化橡胶与 JQ-1 胶液(三苯基甲烷三异氰酸酯)并用,可制得氯化橡胶/JQ-1 胶液(25%氯化橡胶胶粘剂 2 份;20% JQ-1 胶液 1 份),用于粘接氯丁橡胶与 20 号钢时,其剥离强度可达 7.84~17kN/m(沿橡胶扯开)。天然橡胶/氯丁橡胶(1:1)与 20 号钢粘接也有良好的剥离强度(5.88~20.38kN/m,沿橡胶扯开)。它们的缺点是初粘性不佳,不易成型。

用氯化橡胶/JQ-1 胶粘剂作金属底层胶,在底层胶上再涂一层氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂作过渡层,则可提高初粘性,利于包胶成型,可改善工艺性能。

配制氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂时,应先配制 20% 氯丁橡胶胶粘剂,配方见表 6-6-213。

表 6-6-213 氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂配制  
用的 20% 氯丁橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
通用型氯丁橡胶	100	防老剂 D	2
氧化镁( 煅烧 )	4	二氯乙烷	444
氧化锌	5		

将 20% 氯丁胶粘剂 10 份与 1 份 20%JQ-1 胶混合均匀后即为氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂。由于这种胶粘剂在室温下易自流,25℃ 下活性期仅 5h,因此须随配随用。

上述氯化橡胶/JQ—1 和氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂粘接各种橡胶与 20 号钢的粘接性能如表 6-6-214 所示。

表 6-6-214 氯化橡胶/JQ-1 和氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂  
用于 20 号钢与几种橡胶的粘接性能

胶 种	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>	备 注
天然橡胶	3.6	试片断
天然橡胶/氯丁橡胶( 1 : 1 )	11.76 ~ 23.52	
氯丁橡胶	11.76 以上	橡胶扯开
301 丁基橡胶	3.72	
301 丁基橡胶老化 100℃ × 30h	4.31	
丁腈橡胶-40	9.4 以上	试片断

氯化橡胶/JQ-1、氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂用于氯丁橡胶与几种材料粘接时的粘接强度如表 6-6-215 所示。

表 6-6-215 氯化橡胶/JQ-1、氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂  
用于氯丁橡胶与几种材料粘接时的粘接强度

粘接材料	剥离强度/ kN·m <sup>-1</sup>	备 注	粘接材料	剥离强度/ KN·m <sup>-1</sup>	备 注
不锈钢	10.19	胶料破坏	镀锌钢材	8.38	胶料破坏部 分聚氯乙烯 粘在橡胶上
铸 铝	5.4	胶料破坏	软质 PVC	3.25	
玻璃钢	7.72	胶料破坏			
20 号钢	11.76 以上	胶料破坏			

氯化橡胶/JQ-1、氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂的粘接强度与硫化温度存在一定的关系,其中以 120℃为最宜,见表 6-6-216 所示。

表 6-6-216 氯化橡胶/JQ-1、氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂粘接  
氯丁橡胶与 20 号钢时的粘接性能与硫化温度的关系

硫化条件	氯丁橡胶与 20 号钢剥离 强度/kN·m <sup>-1</sup>	备 注
153℃×30min	4.86	沿橡胶扯开
143℃×30min	5.12	沿橡胶扯开
134℃×30min	4.93	沿橡胶扯开
120℃×30min	5.95	沿橡胶扯开
80℃×60min	4.97	在两层胶浆之间剥开

氯化橡胶/JQ-1、氯丁橡胶/JQ-1 胶粘剂具有良好的耐水、耐硅油性能,见表 6-6-217。粘接氯丁橡胶与不锈钢的剥离强度可达 10.19kN/m,如表 6-6-217 所示。

表 6-6-217 氯化橡胶/JQ-1、氯丁橡胶/JQ-1  
胶粘剂的耐水、耐硅油性能

介 质	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>		备 注
有机硅油	浸渍前	10.27	橡胶破坏
	浸渍 280 天	10.27	橡胶破坏

续表

介 质	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>		备 注
自来水和 海 水	浸渍前	10.27	橡胶破坏
	浸渍自来水 240 天后		
	又浸渍海水 40 天	10.27	橡胶破坏

2. 丁腈橡胶与金属粘接用氯化橡胶胶粘剂

当氯化橡胶胶粘剂用于丁腈橡胶与金属粘接时,需在氯化橡胶与丁腈橡胶之间刷一层丁腈胶浆。其配方见表 6-6-218。

表 6-6-218 丁腈橡胶胶浆配方

原 料	质量份	原 料	质量份
丁腈橡胶	100	邻苯二甲酸二丁酯	10
氧化锌	5.0	酚醛树脂 2123	50
硬脂酸	0.5	促进剂 DM	1.5
硫 黄	6	促进剂 H	2
锌钡白	15		

胶料与溶剂之配比为:胶料:甲苯:丙酮=1:2:0.5(质量份)。

3. 橡胶与木材辊芯粘接用氯化橡胶胶粘剂

油印胶辊橡胶与木材辊芯的粘接,胶粘剂采用氯化橡胶与甲苯以 1:6 的比例制得,胶粘剂的硫化条件为  $0.29\text{MPa}(\text{蒸汽压})\times 50\text{min}$ 。

五、橡胶粘接用天甲橡胶胶粘剂

天甲橡胶胶粘剂是由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)接枝到天然橡胶分子上制得的改性天然橡胶胶粘剂。它的分子链上既有极性的 PMMA,也有非极性橡胶烃,因此适用于粘接不同表面性质的物体。

PMMA 接枝天然橡胶胶粘剂分溶剂型和胶乳型两类,而以胶乳型为最成熟,应用也最多。天甲胶乳中的甲基丙烯酸甲酯(MMA)含量为 30%~45%。

PMMA 接枝天然橡胶胶粘剂用于天然橡胶或合成橡胶与皮革、聚氯乙烯、织物和金属的粘接,也可用于聚丙烯的粘接,最主要是用于制鞋和轮胎工业。与常用的间苯二酚甲醛-天然橡胶(或丁吡橡胶)胶乳相比,不仅成本低,而且在 141℃硫化温度下其粘接力的比用丁吡胶乳高 30%,耐热性亦好,还能提高帘线的动态性能。

(一)组成与配方

以 MG-40 为代表的天甲橡胶胶粘剂配方见表 6-6-219。

表 6-6-219 MG-40 PMMA 接枝天然橡胶胶粘剂配方

原 料	配方号/质量份	
	1	2
天然胶乳(总不挥发分 60%, 氨含量 0.7%)	7000	
20%分散剂 Diskevsohn 溶液	21	
2%氨溶液	3995	
MMA	—	2940
叔丁基过氧化物	—	15
油酸	—	21
四亚乙基戊胺(TEPA)(10%溶液)	—	136.5

在未硫化胶与聚氯乙烯表面各涂 PMMA 接枝天然橡胶 MG-40,使之充分晾干,然后放入模型加压硫化,最适宜硫化温度为 120~130℃,硫化时间对粘接力影响不大。供轮胎帘线浸渍用天甲橡胶胶粘剂配方如表 6-6-220 所示。

表 6-6-220 轮胎帘线浸渍用天甲橡胶胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
浓缩天然胶乳(高含氨量)	100	2%氨水	738
MMA	610	二叔丁基过氧化氢	1.8
油酸	3	10%四亚乙基五胺溶液	7

(二)制备工艺

备有 3 个容器 A、B、C 和不锈钢反应器,后者须备有强力搅拌器及水冷却盖,其中 B 和 C 须备有搅拌器及指示装置。操作步骤为:

- ①在容器 A 中盛放氨水;
- ②将油酸及叔丁基过氧化氢溶于 MMA 单体中,制备于容器 B;
- ③将四亚乙基五胺溶液制备于容器 C 中;
- ④将胶乳加入反应器,并加入容器 A 中的氨水,边加边搅拌均匀;
- ⑤将容器 B 中溶液的 1/3 缓慢地加入反应器,再继续搅拌 15min;
- ⑥将容器 C 中溶液的 1/3 缓慢地加入反应器,再继续搅拌 5min,然后停止搅拌,至



少让反应进行 1h,直至反应温度降到 30℃ 以上。在此期间,应保持冷却,使温度保持在 50℃ 以下;

- ⑦开动搅拌器,重复⑤和⑥;
- ⑧再一次开动搅拌器,重复⑤和⑥。

最后,让反应器停放 8h。由于 MMA 极易燃,搅拌器应配备防爆式电动机。

(三)特性

天甲橡胶胶粘剂与常用的间苯二酚甲醛—天然胶乳( NR )或丁吡胶乳相比,不仅成本低,而且在硫化温度( 144℃ )下,其粘接力比用丁吡胶乳高 30%,耐热性也好,硫化温度提高到 156℃ 时,天甲胶乳的粘着力稳定不变。此外还能提高轮胎的动态性能。

1. 粘接特性

在 PMMA – NR 接枝共聚物的溶剂型胶浆( 加入增粘树脂 )中,随着 PMMA 数量的增长,对极性的被粘物( 三夹板、装饰板 )表面的粘接剪切强度有明显的提高,而对非极性的被粘物( 聚丙烯 )表面的粘接剪切强度则没有明显的影响。对胶布的粘接性能,PMMA – NR 接枝物比之天然胶乳稍有提高,但与 PMMA 的数量无关。表 6 – 6 – 221 为 PMMA – NR 接枝橡胶的粘接性能。

表 6 – 6 – 221 PMMA – NR 接枝橡胶( 溶剂型胶浆 )的粘接性能

测 试 项 目	接枝共聚物中 PMMA 含量/%				
	0	10	20	30	40
粘接剪切强度/MPa					
三夹板 – 三夹板	0.51	1.058	1.215	1.254	1.715
装饰板 – 装饰板	0.343	0.803	0.853	0.892	0.892
聚丙烯 – 聚丙烯	0.343	0.343	0.284	0.313	0.294
粘接剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>					
胶布 – 胶布	0.98	1.097	1.097	1.058	1.058

注:工艺:涂胶 2 次,每次间隔 15min。固化条件为 25 ~ 32℃( 室温 )× 72h。

2. 填充特性

PMMA – NR 接橡胶乳直接加入大量填充剂( 碳酸钙或碳酸钙/白炭黑,加入量为干胶的 100 份以上 )而无絮凝现象,配料胶乳的稳定性亦好( 贮存半年以上未见异常 )。而天然胶乳只直接加入少量填充剂( 加入量为干胶的 30 份以上 )便即絮凝、结团,配料胶

乳的稳定性亦较差。

(四)应用

天甲橡胶胶粘剂的配方因用途不同而异,目前主要用来制鞋和轮胎。用于轮胎工业中作为人造丝帘线的浸渍液。另外还用于雨衣胶布夹胶层与细棉织布的粘接,从而代替天然汽油胶浆,剥离强度(143℃×15min 硫化)可达 2.27kN/m。

(五)橡胶粘接用 66-04 天甲橡胶胶粘剂

1. 组成与配方

66-04 胶粘剂是一种双组分的天甲橡胶胶粘剂,其组成配方见表 6-6-222。

表 6-6-222 66-04 天甲橡胶胶粘剂组成配方

组分	原 料	质量份
甲组分	天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯共聚物甲苯溶液 13%(自制)	412
	E-51 环氧树脂	240
	E-44 环氧树脂	240
	甲 苯	174
乙组分	间苯二胺	70

2. 工艺条件

适用期:1~3 天。固化:150℃/2h。

3. 性能与应用

该胶粘剂常温下使用,主要用于天然橡胶与金属、玻璃钢硫化粘接。其粘接剪切、拉伸强度与粘接不同材料的剥离强度分别见表 6-6-223 和表 6-6-224。

表 6-6-223 66-04 胶粘剂的拉伸、剪切强度

粘 接 材 料	测试项目	测试值/MPa
钢-50%天然橡胶+50%丁苯橡胶 铝合金-铝合金	拉伸强度	4.2~6.7
	剪切强度	22.1~31.3

表 6-6-224 66-04 胶粘剂粘接不同材料的剥离强度

粘 接 材 料	剥离强度/kN·m <sup>-1</sup>
钢-100%天然橡胶	240~320
钢-50%天然橡胶+50%丁苯橡胶	100~180
钢-100%丁苯橡胶	90~180
铝-100%天然橡胶	170~240
钢-50%天然橡胶+50%顺丁橡胶	50

注:该胶粘剂使用时用户自配。

六、橡胶粘接用氢氯化橡胶胶粘剂

氢氯化橡胶胶粘剂是天然橡胶和氯化氢反应而得的产物。含氯量为 28%~30%，相对密度为 1.16,在 80~110℃具有可塑性,130℃下则明显软化,180~185℃分解。其化学稳定性好,不燃烧,能与氯化橡胶或酚醛树脂混合,不易与天然橡胶混合。可溶于三氯甲烷、二氯乙烷、芳香烃、脂肪烃,不溶于乙醇、乙醚和丙酮。

(一)组成与配方

氢氯化橡胶胶粘剂典型配方见表 6-6-225。

表 6-6-225 氢氯化橡胶胶粘剂典型配方

原 料	质量份	原 料	质量份
氢氯化橡胶	100	氧化镁	0~20
硫 黄	20~80	氧化铝	0~20
胺类促进剂	2~10	溶 剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	25~100		

(二)性能与应用

氢氯化橡胶胶粘剂具有热塑性,是橡胶与钢、铜、黄铜及铝等材料的良好胶粘剂。其优点是:用法简便,粘接力强,特别是耐盐酸性好,可用于防震制品。若在氢氯化橡胶胶粘剂中配用氯丁橡胶,能进一步提高橡胶与金属的粘接强度。

七、橡胶粘接用环氧化天然橡胶胶粘剂

环氧化天然橡胶( ENR )胶粘剂是天然胶乳( 国产 )在阳离子表面活性剂以及环氧化试剂( 过氧化及有机酸体系 )存在下进行氧化反应制得的,产物的环氧化度和结构依赖于反应条件。

在一系列化学改性的天然橡胶中,环氧化天然橡胶是最新的一种。国际上,环氧化天然橡胶的问世并投入实际应用展示着橡胶改性方面取得的引人注目的新成果。

( 一 )组成与配方

环氧化天然橡胶胶粘剂的典型配方如表 6 - 6 - 226 所示。

表 6 - 6 - 226 环氧化天然橡胶胶粘剂典型配方

原 料	质量份	原 料	质量份
聚合物	100	氧化防老剂	2
N220 炭黑	30	硫 黄	1.5
油	5	促进剂 MBS	1.5
氧化锌	5	防焦剂 CTP	0.2
硬脂酸	2		

( 二 )制备工艺

将 ENR 干胶与硫化剂及其它助剂在炼胶机上塑炼均匀,然后溶于甲苯或混合溶剂( 由醋酸乙酯、丙酮、汽油、环乙烷组成 )中,其固含量为 13% ~ 16%,涂 - 4 粘度( 固含量 13% ): ENR - 5, 38s; ENR - 40, 58s。

( 三 )性能与应用

由于环氧化天然橡胶分子中引入极性基,使它赋予许多天然橡胶( NR )所没有的特性,例如良好的湿滑爪着性,高阻尼性,良好弹性、气密性及耐油性,与许多极性物质有着良好的相容性。因此用环氧化天然橡胶配制的胶粘剂具有良好的粘接特性。

采用不同环氧化程度的 ENR 胶乳与天然胶乳按不同比例混合,将共混胶乳涂布于平细布基材上,干燥到一定程度后贴合,室温下干燥 20h,然后加热到 100℃,保温 1h。由表 6 - 6 - 227 可见,在天然胶乳中加入少量 ENR 便可提高其粘接力,且在一定范围内,环氧化度越高则加入后的效果越明显,这可能是由于环氧化基团增大了天然橡胶的极性所致。

表 6－6－227 ENR 的粘接性

干胶固含量/%	环氧化物 ENR	NR/ENR 配比	剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
16	—	10∶0	0.30
16	ERN10	8∶2	0.47
16	ENR20	8∶2	0.691
16	ENR25	8∶2	0.758

ENR 的极性因环氧化而逐渐增大,而且根据环氧化可改变与其它聚合物之间的相容性,因此与 PVC、氯丁橡胶、丁腈橡胶的粘接性优良(见表 6－6－228)。

表 6－6－228 ENR 与 PVC 及其它聚合物的粘接性

试样(被粘接体)/ 胶粘剂	粘接强度/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	试样(被粘接体/ 胶粘剂)	粘接强度/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$
PVC/NR	0.4(界面破坏)	NR/ENR－50	0.8(界面破坏)
PVC/ENR－25	2.4(界面破坏)	NBR/ENR－50	10.0(橡胶破坏)
PVC/ENR－50	9.8(橡胶破坏)	CR/ENR－50	12(橡胶破坏)
PVC/NR∶ENR－	10.6(橡胶破坏)	NR/ENR－25	6.6(界面破坏)
25∶ENR－50 混		CR/ENR－25	12.0(橡胶破坏)
合物(50∶25∶25)		NBR/ENR－25	10.0(橡胶破坏)

环氧化天然橡胶胶粘剂粘接力强且富有弹性。它对软质、硬质材料都具有良好粘附力,例如对硬质钢、PVC、酚醛板、木材、玻璃等都有极好粘接力;对于钢与橡胶、钢与 PVC、PVC 与橡胶或玻璃与橡胶等组合方式的粘接都有极佳粘接效果,结果如表 6－6－229 所示。

表 6－6－229 软、硬材的粘接强度

粘 接 物	钢－钢	硬 PVC－ 硬 PVC	酚醛－ 酚醛	三合板－ 三合板	钢－ 橡胶	硬 PVC－ 橡胶
剪切强度/MPa 剥离强度/N·(2.5cm) <sup>－1</sup>	8.2	>9.5 <sup>①</sup>	4.0	4.6 >66 <sup>②</sup>	>66 <sup>②</sup>	

- ① 塑料粘接部分断裂。
- ② 橡胶面破坏。

环氧化天然橡胶胶粘剂具有良好的耐水、耐酸、耐碱、耐热性能。将常温硫化 48h 后的粘接物进行耐水、耐热性及耐酸耐碱性试验,结果分别列于表 6－6－230 和表 6－6－231 中。

表 6－6－230 水和热对剥离强度的影响

N·(2.5cm)<sup>－1</sup>

粘 接 物	牛皮－橡胶	PVC 革－橡胶	橡塑革－ 橡塑革	仿皮 PVC－ 仿皮 PVC
硫化 48h 后	>66	>60	69	80
水浸 5 天	>70	>60	80	80
水浸一月	>69	>60	90	>95
140℃ 4h	>70	>60	97	>100

从表 6－6－231 看出,胶粘剂有良好的耐水、耐热性,经水浸、加热,强度不降,或稍有增加。

表 6－6－231 酸和碱对剥离强度影响

N·(2.5cm)<sup>－1</sup>

粘 接 物	橡胶－橡胶	PVC 革－橡胶
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (28h)	>73	>63
20% NaOH(28h)	>63	>60
未 浸 样 条	>66	>60

八、配制天然橡胶胶粘剂的注意事项

- ①天然橡胶为水分散性液体,是胶乳中分离出来的,因此可直接作为水基胶粘剂。在用此胶乳制备水基胶时,应事先对胶进行防腐处理。常用的防腐剂为氨气。
- ②天然橡胶胶乳可干燥或不粘薄膜。这种薄膜自身可自粘,可长期贮存。
- ③配胶时可在此胶中加入酪素、天然增粘剂或酚醛、氯化橡胶等,以改进其粘接性能。其中又以氯化橡胶改性最有意义,性能提高明显。
- ④天然橡胶胶液中加入适量的水泥,可用来粘接橡胶与金属 – 玻璃和混凝土等材料。

第十二节 橡胶粘接用其它胶粘剂

一、间苯二酚甲醛树脂胶粘剂

以间苯二酚甲醛树脂为主要成分制成的胶粘剂称之为间苯二酚甲醛树脂胶粘剂。用于塑料粘接的间苯二酚甲醛胶粘剂多为改性间苯二酚甲醛胶粘剂。

(一)原料

主要原料有间苯二酚甲醛树脂、聚乙烯醇缩醛、三氟乙烯 – 偏二氟乙烯、有机溶剂等。

(二)配方

该胶粘剂的配方见表 6 – 6 – 232。

表 6 – 6 – 232 改性间苯二酚甲醛胶粘剂的配方

组 成	质量份	组 成	质量份
间苯二酚甲醛树脂	20	聚乙烯醇缩丁醛糠醛	50 ~ 70
三氟乙烯 – 偏二氟乙烯共聚物	10 ~ 30	苯乙烯、丙酮混合溶液	900

(三)制备方法

先把三氟乙烯 – 偏二氟乙烯共聚物于 20 ~ 40℃混炼 3 ~ 5min,再加入间苯二酚甲醛树脂继续混炼约 20 ~ 40min;然后再加入聚乙烯醇缩丁醛糠醛,于 120 ~ 140℃混炼 10 ~ 30min 即可。将所制得的混合物溶于苯乙烯、丙酮混合溶剂中便可制得用氟塑料改性的间苯二酚甲醛树脂胶粘剂。

(四)性能

该胶粘剂具有良好的耐水性、耐热性、耐久性和耐老化性等,能在中性或接近中性条件下室温固化。但其缺点是有一定脆性,成本高等。

(五)用途

可用于人造丝帘子布、尼龙帘子布与橡胶的粘合,还可用于氟塑料(聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯)、氟塑料与金属、聚乙烯、聚丙烯。与硬铝的粘接等。

二、橡胶粘接用酚醛胶粘剂组成及配方设计

酚醛胶粘剂由酚醛树脂与固化剂组成。制备时为提高胶粘剂的性能和涂胶方便,还要添加其它助剂。

1. 组成

①酚醛树脂 酚醛树脂系由酚类和醛类缩聚而成。随着酚和醛的种类及催化剂的不同,其反应生成物也不同。在酸性催化剂存在下,两者反复产生加成和缩合反应。但缩合反应速度大于加成反应速度主要生成线型酚醛树脂;在碱性催化剂存在下,则主要是加成反应,生成的是可溶性酚醛树脂。

②固化剂 酚醛胶粘剂常用的固化剂为甲醛、多聚甲醛或六次甲基四胺等。

③溶剂 酚醛胶粘剂常用的溶剂为丙酮、乙醇等。

其它助剂应根据被粘橡胶制品的应用环境,使用要求,在配胶时添加,或购买专用牌号的胶粘剂。

2. 配方设计

橡胶粘接用酚醛树脂胶粘剂配方见表 6-6-233。

表 6-6-233 橡胶粘接用酚醛胶粘剂配方

原 料	质量份	原 料	质量份
线型酚醛树脂	100	促进剂 H	10
丙酮	158	乙醇	237

胶粘剂的配制是将树脂和促进剂 H 分别按配方比例用丙酮和乙醇溶解,使用时再混合均匀。在清洁的金属表面上涂刷一层(小件零件如油封骨架可采用浸渍法处理)胶粘剂,干燥后贴胶片,最后硫化。

应用此种树脂胶粘剂粘接橡胶与金属的关键在于正确选用适量的树脂固化剂。实验表明,只有树脂的固化速度与橡胶的硫化速度相适度时,橡胶与金属的粘接强度才最佳(见表 6-6-234)。



表 6-6-234 不同固化剂用量对丁腈橡胶  
与钢粘接强度的影响

促进剂 H 用量/份	剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	备 注
0	< 0.78	粘附破坏
10	17.3 ~ 18.8	橡胶内聚破坏
20	3.1 ~ 5.9	大部分粘附破坏

由表 6-6-234 可知,无固化剂时,不能使线型酚醛树脂交联固化,也不能与橡胶起共硫化作用,粘接强度极差。固化剂用量过多,树脂交联固化速度大大超过橡胶硫化速度,两者不能共硫化,所以粘接强度下降。

三、橡胶粘接用酚醛丁腈胶粘剂

(一)酚醛丁腈胶粘剂的组成与配方设计

酚醛丁腈胶粘剂的组分包括酚醛树脂、丁腈橡胶、添加剂、溶剂、偶联剂等,是由酚醛树脂和丁腈混炼胶溶于溶剂配成浓度为 20% ~ 30% 的胶液,有单组分、双组分和三组分品种。还可以做成胶膜与胶液配合使用。

强碱催化合成的酚醛树脂与丁腈橡胶混溶性不好,常用的为弱碱催化的氨酚醛树脂、钡酚醛树脂等。酚醛树脂的选择,应尽量使其固化速度与丁腈橡胶的硫化速度相适应,不能相差太大,否则会降低强度和耐热性。因此,控制酚醛树脂本身的固化速度和橡胶的硫化速度的一致性是非常重要的。

用于改性酚醛树脂的丁腈橡胶,多为固体丁腈橡胶。随着丙烯腈含量的增加,其耐热性、耐油性和粘接性都提高,故多选用腈基含量 40% 的丁腈橡胶,国产牌号为丁腈-40。

(二)酚醛丁腈胶粘剂品种及其配方

(1) 8 号胶液

8 号胶液的配方见表 6-6-235。上述配方配制的酚醛丁腈 8 号胶液使用温度为 -55 ~ 150℃。用于铝合金、不锈钢、镀锌钢或其与丁腈橡胶板的粘接。其剥离强度大于 20N/cm,初始粘接力高,耐油、耐水、抗冲击性好。宽 2.5cm 的丁腈硫化布纹胶条(厚 1.5mm)与铝合金粘接,在  $\geq 20^{\circ}\text{C}$  硫化 48h 后,剥离强度  $\geq 50\text{N}/2.5\text{cm}$ ;经 150℃ 硫化 24h 后,剥离强度  $\geq 40\text{N}/2.5\text{cm}$ ;分别在水、煤油 RP-1、液压油 12 号于常温浸泡 24h 后(取出 1h 后测),剥离强度  $\geq 30\text{N}/2.5\text{cm}$ 。

表 6-6-235 8 号胶液配方

组分	原 料	质量份	组分	原 料	质量份
甲组分	酚醛树脂	110	甲组分	没食子酸丙酯	2
	丁腈橡胶 - 40	100		乙酸乙酯	660
	正硅酸乙酯	20	乙组分	多苯基多亚甲基多	
	古马隆树脂	10		异氰酸酯( PAPI )	

注:甲:乙=100:16。

## (2) 长城-730 树脂胶粘剂(IX-6 胶)

长城-730 树脂胶粘剂配方见表 6-6-236。上述配方配制的胶粘剂使用温度为室温 100℃,能室温固化,强度较高,韧性好,耐油、耐水等。它适用于棉帆布、尼龙、玻璃、丁腈橡胶、铝、铝镁合金及其它金属等的自粘或互粘。

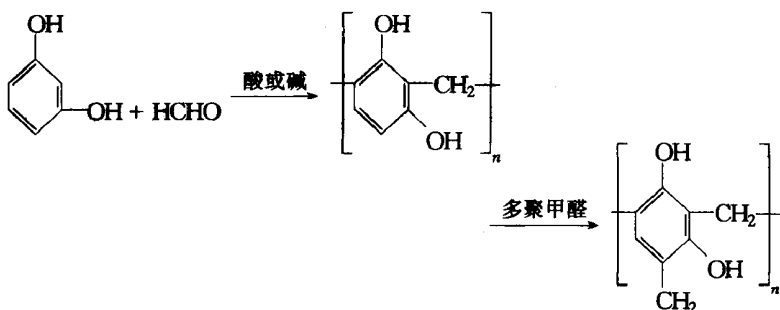
表 6-6-236 长城 730 树脂胶粘剂配方

组分	原 料	质量份	组分	原 料	质量份
甲组分	间苯二酚甲醛树脂	75	乙组分	氧化锌	5
乙组分	丁腈橡胶 - 40	100		补强白炭黑	10
	多聚甲醛	12.5		促进剂 TMTD	4

注:甲:乙=1:6。

### (3) 间苯二酚-甲醛树脂胶粘剂

该胶粘剂由间苯二酚—甲醛以摩尔比 1 : 0.6 ~ 0.7, 在酸性或碱性催化剂存在下反应而成。反应过程中若不加催化剂, 则应在 100 ~ 150℃ 下反应才能生成。反应结束后冷却, 并用乙醇稀释成 65% 的胶液。反应式如下:



间苯二酚甲醛树脂胶粘剂呈水溶性,游离甲醛和 pH 值对胶液能否凝胶有很大影响,以 pH3 ~ 4 时最稳定,pH6 ~ 10 时凝胶最快。

该胶具有优良的耐候性、耐热性和耐水性,室温能固化,但价格较高。除用于制造高级胶合板,粘接金属、木材、纤维等材料外,也可用于粘接橡胶及皮革。室温贮存期约半年。粘接时需补加多聚甲醛,补加的量是使总甲醛含量与间苯二酚的摩尔比为 1 ~ 2 : 1,加入后室温能迅速固化。

其 他 橡 胶 加 工 助 剂 品 种 优 化 选 择  
与 性 能 分 析 检 测 标 准 及 应 用 工 艺

## 第 七 篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 第一章 发泡剂与发泡助剂的选择、检测、应用

## 第一节 发泡剂与发泡助剂概述

### 一、发泡剂

在我们的日常生活中，经常会接触到许多具有微孔结构的高分子材料。由于其微孔结构的存在，具有固体和气体的双重性能，因而表现出许多独特的优点。据研究，微孔塑料质量可降低 5% ~ 95%，卡毕冲击强度和韧性可提高 5 倍以上，热稳定性提高，而介电常数和热导率则可以降低，所以微孔材料广泛应用于包装、减震、保温、绝缘及建筑材料等许多领域。

泡沫材料通过发泡的方法制得。一般根据泡沫材料的性能以及泡孔结构、泡孔大小等因素选择适宜的发泡方法。通常采用的发泡方法有物理发泡法、化学发泡法、机械发泡法和复合法等。物理发泡法和化学发泡法是采用发泡剂的方法，前者是用低沸点、可挥发的物质作发泡剂，靠加热挥发转变为气体形态进行发泡，后者是靠化学物质加热时分解或反应产生的气体进行发泡。机械发泡是用通过机械搅拌的方法，将空气或其他惰性气体分散到液体混合料中形成泡孔结构，并使之固化定型成为泡沫材料的方法。复合法是将有机或无机中空填料分散至聚合物中制得泡沫材料的方法。尽管各种方法都有其特点，但是，泡沫制品生产中简便、经济、使用最广的发泡方法仍然是采用发泡剂的方法。

广义上讲，发泡剂是一类掺进聚合物体系中，在加工过程中适时释放出气体，使聚合物形成微孔结构的物质。

#### （一）发泡剂的发展变迁

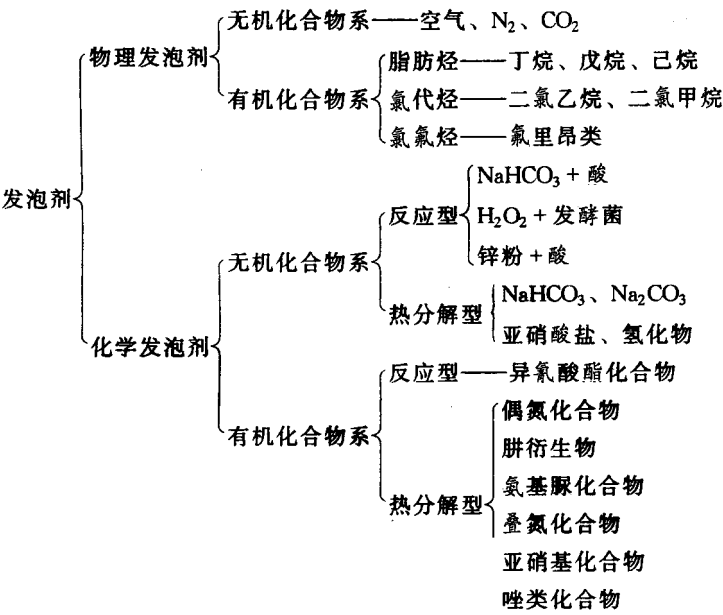
发泡剂的应用可以追溯到早期橡胶工业。Hancock 等人 1846 年发表了有关发泡剂的专利，采用碳酸铵和挥发性液体作为发泡剂用天然橡胶制得了开孔海绵制品。后来一个时期，碳酸盐作为发泡剂被广泛使用。

1940 年杜邦公司提出了第一个工业上应用的有机化学发泡剂，化学名称为二偶

氮氨基苯。尽管该物质有一定毒性和污染性，但在当时仍得到了广泛应用。在这之后，又有一系列有机化合物作为发泡剂提出并普遍采用，最具代表性的是偶氮二异丁腈作为非污染性发泡剂，大量用于制造软质 PVC 和硬质 PVC 泡沫制品；二亚硝基五次甲基四胺作为橡胶发泡剂，具有发泡率高、不变色、无污染且价格低廉的特点。20 世纪 50 年代，偶氮二甲酰胺以其无臭、无毒、不污染、不助燃等优点，发展成为发泡剂的主力产品，其用量一举占据发泡剂之首。70 年代，日本等国又推出了酸胍类发泡剂的代表产品——4，4′-二磺酰胍，因为其应用范围广，产品本身和分解产物都具有良好的电性能，在高频和超高频电线电缆领域受到青睐。这一切，都标志着有机类发泡剂已成为发泡剂的主流，在塑料和橡胶加工中发挥着巨大作用。近年来，发泡剂的生产工艺不断得以改进，同时，活化改性技术得到普遍重视。目前，通过现有产品的活化改性已经能够满足广谱范围内的发泡需要。

(二) 发泡剂的分类

按气体形成的机理，发泡剂分为物理发泡剂和化学发泡剂；按发泡剂的分子组成，可分为无机发泡剂和有机发泡剂。物理发泡剂是易气化的物质，在聚合物发泡成型前，将其加入到树脂中，加热时发泡剂气化使聚合物发泡。使用物理发泡剂，发泡工艺简单，泡沫材料成本低。化学发泡剂是加热时分解放出气体的物质，与物理发泡剂相比，生产的泡沫材料成本高，工艺较复杂，但制得的泡沫制品性能较好。发泡剂的分类如下：



三、发泡剂的性能

在确定了用某种树脂制备发泡材料时，必须根据树脂特性及发泡剂的性能来选用

适合的发泡剂。发泡剂的性能一般包括发气量、分解温度、分解产物、粒度、与发泡助剂的作用以及卫生性等。掌握各类发泡剂的特性对于合理进行配方设计十分必要。开发一种新的发泡剂也必须对这些性能作全面的评价。表 7-1-1 列出了几种主要发泡剂的性能及应用范围。图 7-1-1 为几种代表的化学发泡剂的分解曲线。

表 7-1-1 几种主要发泡剂的性能及应用范围

发 泡 剂	在空气中分 解温度/℃	发气量 /ml.g <sup>-1</sup>	适 用 范 围
偶氮二甲酰胺	205 ~ 215	220	PVC, PE, PP, PS, ABS, PA
改性偶氮二甲酰胺	155 ~ 220	150 ~ 220	PVC, PE, PP, EVA, PS, ABS
4, 4' - 氧代双 ( 苯磺酰肼 )	150 ~ 160	125	PE, PVC, EVA
二苯二磺酰肼二苯砒	155	110	PVC, PE, EVA
4, 4' - 氧代双 ( 苯磺酰氨 基肼 )	175 ~ 180	120	PE, PVC, EVA
三肼基三嗪	275	225	APS, PE, PP, PA
p - 甲苯磺酰氨基脲	228 ~ 235	140	APS, PE, PP, PA, PS
5 - 苯基四唑	240 ~ 250	190	ABS, PPO, PC, PA, PBTP
靛红酸酐	210 ~ 225	115	PS, ABS, PA, PPO, PBTP, PC

(一) 发气量

决定泡沫制品表观密度的重要因素是发泡过程中所用发泡剂的化学组成和用量，而在发泡剂用量一定的情况下，发泡剂效率决定于发泡剂分解产生的气体种类、摩尔数和它的分解机理。化学发泡剂的效率通常用释放出的气量来度量，称为发气量，用标准温度（0℃）和标准压力下（0.1MPa）单位质量的发泡剂产生的气体体积表示。在实际应用中，发泡剂的发气量可能不同于理论或化学计量的发气量，这是因为与其配合使用的许多添加剂，加稳定剂、颜料或树脂中的杂质等都会或多或少地对发气量产生影响。在某一温度下，由特定发泡剂所制得的泡沫制品的表观密度是与有效发气量成反比的。假定在该温度下发泡剂完全分解，则发气量的大小与树脂中发泡剂的用量成正比。

理想的发泡剂应该有尽可能大的发气量，这样可以采用较少的配入量达到所需要的发泡倍率。

测定化学发泡剂超过其分解点的实际产气量，最流行的方法是美国材料试验学会（ASTM）与美国塑料工业学会（SPI）联合公布的标准 ASTM D1715—60T。测试装置如图 7-1-2 所示。

先将精确称取的发剂试样（其量约能产生 75 ml 气体）置于三角烧瓶中，随之加入 10ml 的邻苯二甲酸二辛酯。接着开启自来水，用水浴将整个系统冷却 5min 后，记下量气管的最初读数。然后换用硅油油浴加热三角烧瓶，并使油浴的最终温度比发泡剂的分解温度高 10 ~ 20℃，待发泡剂完全分解后移去油浴。重新换上水浴，将整个

系统冷却到气体体积恒定后，读数。按下式计算发气量：

$$V = \frac{(R_2 - R_1) \cdot \frac{P}{101\,325} \cdot \frac{273}{273 + t}}{W}$$

- 式中
- $V$ ——标准状态下的发气量，ml/g；
  - $R_1, R_2$ ——量气管的初始读数和最终读数，ml；
  - $P$ ——测定条件下的大气压，Pa；
  - $t$ ——量气管的温度（在  $R_2$ ），℃；
  - $W$ ——试样质量，g。

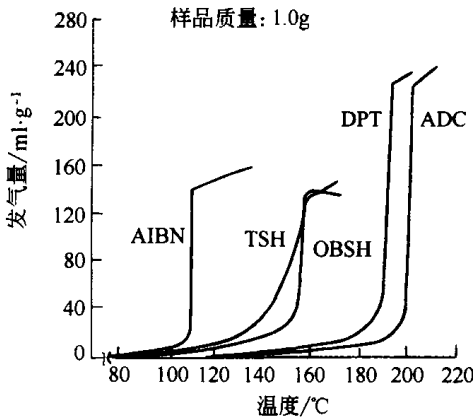


图 7-1-1 几种发泡剂的分解曲线

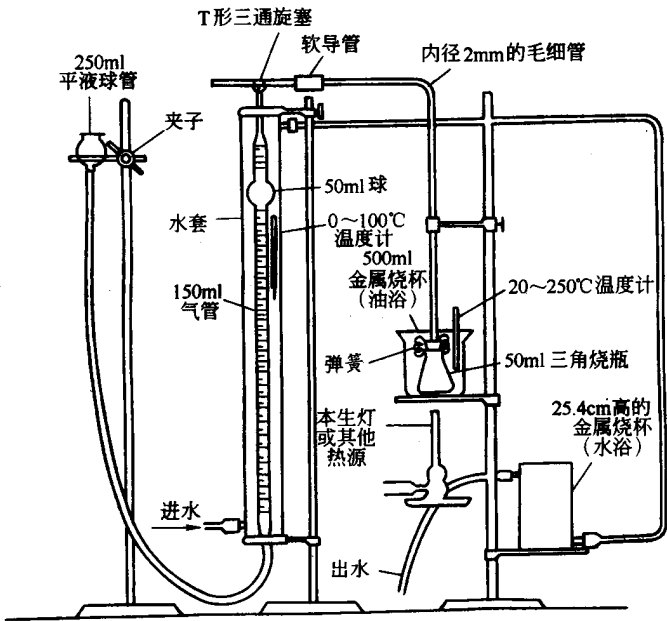


图 7-1-2 测定化学发泡剂发气量的仪器装置



## (二) 分解温度

分解温度是化学发泡剂的重要特性之一。它不仅决定着一种发泡剂在各种聚合物中的应用范围,而且还限定了发泡加工的条件。由于化学发泡剂的分解都是在比较狭窄的温度范围内进行的,而在发泡过程中,热塑性聚合物需要特定的黏度,热固性聚合物需要一定的交联度,所以一种化学发泡剂,即使是理想的化学发泡剂也不能够满足各种树脂和弹性体的使用要求。

为了制得优良的均质的泡沫制品,必须使气体均匀分散于制品之中,也就是说应该使气体分散于熔融流动的树脂中,这就要求树脂基体的软化温度或熔融温度(热固性树脂的固化温度)与发泡剂的分解温度要接近。例如对玻璃化温度约 100℃ 的聚苯乙烯,就要选择分解温度在 110℃ 以上的发泡剂。但是,若将聚苯乙烯加热到 170℃ 以上,由于其熔融黏度过低,这时泡孔易被气压冲破,结果使气体逃逸,泡孔塌陷,得不到理想的制品。因此,对于聚苯乙烯的发泡应选用分解温度在 110~170℃ 之间的发泡剂。

分解温度与发泡剂用量有一定的关系。例如,将 ADC 发泡剂的用量从 1 质量份减少到 0.5 质量份,发泡温度可提高 15℃。但发泡剂减少会加粗气泡孔径。同时,许多化学物质可以促进或延缓发泡剂的分解,从而降低或提高分解温度。有关此方面内容下文将重点介绍。

固体发泡剂的分解温度可用毛细管法测定。取少量试样装入清洁干燥的毛细管(内径 0.9~1.1mm,壁厚 0.10~0.15mm,长度 100mm)中,在一高约 800mm、下垫瓷板或玻璃板的干燥玻璃管中投掷数次。反复装样、投掷,直至毛细管中试样紧缩至 6~10mm 高为止。将毛细管紧附于温度计玻璃球(装汞)处,使试样中部与汞球中部持平,按熔点测定法装好。加热油浴升温,接近分解温度时,减慢升温,使升温速度保持在 3~4℃/min。直至试样崩裂或分解变白。记录这一瞬间的温度,按下式计算分解温度。

$$T = t + 0.00016h(t - t')$$

式中  $T$ ——分解温度,℃;

$t$ ——测量温度计指示的温度,℃;

$t'$ ——辅助温度计指示的温度,℃;

$h$ ——测量温度计露出液面的水银高度(以温度计),℃。

## (三) 分解产物

# 化学发泡剂分解的气体产物主要是氮气、二氧化碳、一氧化碳等。不同类型的发泡剂分解气体的种类和比例也各有不同。部分有代表性的有机化合物发泡剂的分解气体见表 7-1-2。

表 7-1-2 部分有代表性的有机化合物发泡剂的分解气体

发 泡 剂	分解气体	发 泡 剂	分解气体
碳酸钠	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	二偶氮氨基苯	N <sub>2</sub>
碳酸铵	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	偶氮二异丁腈	N <sub>2</sub>
碳酸氢铵	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	对甲苯磺酰肼	N <sub>2</sub>
叠氮化钙	N <sub>2</sub>	发泡剂 OBSH	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
硼氢化钠	H <sub>2</sub>	三胍基三嗪	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
轻金属（如镁）	与水反应发生 H <sub>2</sub>	对甲苯磺酰氨基脒	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO
发泡剂 H	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO	4-苯基四唑	N <sub>2</sub>
发泡剂 ADC	N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	靛红酸酐	CO <sub>2</sub>

在发泡过程中，树脂基体由于发泡剂放出气体而形成泡孔，于是，单位泡孔的容积随气体压力增高而增大，此时构成泡孔壁的树脂基体逐渐地变成薄膜。假如发泡时间过长，气体很容易从膜壁逃逸到大气中去。也就是说，气体的渗透性对发泡效率产生很大的影响。如果发泡剂产生的是扩散速度高的气体，作用于单位泡孔的容积增大的效率就会降低。

几种主要气体在塑料中的渗透性有如下顺序：

$$H_2 > NH_3 > CO > CO_2 > O_2 > N_2$$

从这个顺序不难理解，即使是发气量完全相同的发泡剂，分解气体为 N<sub>2</sub> 的发泡剂与分解气体为 CO<sub>2</sub> 的发泡剂相比，前者可以制得相对密度更小的泡沫体。另外，气体渗透率的大小与树脂的种类有关系，表 7-1-3 列出了几种主要塑料薄膜的气体透过率。

影响发泡效率的因素除了分解气体的扩散性以外，还有分解残余物。对残余物的一般要求是，与聚合物材料相容，不发生喷霜现象，还要求其不影响聚合物本身的物理和化学性能。

从气体渗透原理分析，偶氮二异丁腈（AIBN）、重氮氨基苯之类单纯分解出 N<sub>2</sub> 的有机发泡剂，应该比分解出 CO<sub>2</sub> 的 NaHCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 等无机发泡剂的性能好，其实不然。例如用偶氮二异丁腈、重氮氨基苯对聚苯乙烯树脂进行发泡时，不能制得密度分别为 0.05g/cm<sup>3</sup> 及 0.1g/cm<sup>3</sup> 以下的泡沫制品。相反，采用无机发泡剂 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 却能制得密度为 0.03g/cm<sup>3</sup> 的轻质泡沫体。这是因为，偶氮二异丁腈和重氮氨基苯分解后的残余物四甲基丁二腈、二苯基胺对聚苯乙烯有增塑作用，加之热塑性树脂发泡时间较长，增塑了的树脂形成的泡壁柔软，容易收缩，所以不易制得轻质泡沫体。在这种情况下，即使增加发泡剂的用量也无济于事。无机发泡剂 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 分解时不会产生增塑性残渣，虽然 CO<sub>2</sub> 的渗透性大于 N<sub>2</sub>，但此时对发泡效率的影响远不及增塑性残渣造成的影响大。

表 7－1－3 几种主要塑料薄膜的气体透过率

薄膜类别	透湿度 <sup>①</sup> （24h） /g·m <sup>-2</sup>	气体透过率 <sup>②</sup> （20℃，24h，0.1013Mpa）/g·m <sup>-2</sup>		
		CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>
低密度聚乙烯	16～22	70～80	13～16	3～4
高密度聚乙烯	5～10	20～30	4～6	1～1.5
聚丙烯	8～12	25～35	5～8	—
聚氯乙烯（软质）	25～90	10～40	4～16	0.2～8
聚氯乙烯（硬质）	25～40	1～2	0.5	—
聚偏二氯乙烯	1～2	1.0	<0.03	<0.01
聚乙烯醇	100～400	0.02 <sup>③</sup>	0.01	—
聚酯	22～30	0.2	0.8	—
聚碳酸酯	40～50	1～7	0.1～0.5	—
聚酰胺	120～150	0.1	0.03	<0.01
乙酸纤维素	400～900	50	7	2

- ①薄膜厚度换算为 3/100mm，按 JIS ZO208 测试。
- ②薄膜厚度换算为 3/100mm，按 ASTM D1434—58 测试。
- ③随相对湿度的增大而明显增大。

（四）粒度

粒度是固体发泡剂的重要应用性能之一。尽管发泡体的微孔结构并不完全取决于粒子的大小，但细小粒径的发泡剂，比较容易在聚合物中均匀分散。生产实践认为，粒度均匀一致的产品，可以使粒子间传热、传质更迅速、均匀，分解也能同步。同时，微细的发泡剂在聚合物中分散更均匀，制品的泡孔更均匀、细密。微细化的粒子分解温度降低，也可避免分解不完全而造成的表面泛黄。

国外 20 世纪 80 年代开始注重发泡剂产品的粒度问题，一方面是微细化，旨在改善发泡剂的分散性；一方面是粒度分级，旨在为用户提供广泛的选择，重点均放在发泡剂 ADC 上。韩国 DongJin 公司和 Kum Yang 公司均对其发泡剂 ADC 进行了微细化和分级处理，使用户选择产品时具有更强的针对性。表 7－1－4 是 Kum Yang 公司 Cellcom－AC 系列产品的分级情况。

表 7－1－4 韩国 Kum Yang 公司 Cellcom－AC 系列产品

产品分级	500	1 000	1 500	3 000	5 000	7 000	9 000
平均粒径/ $\mu\text{m}$	12	8	7	5.5	4.5	3.0	1.5
分解温度/℃	201	200	200	199	198	197	197

日本住友公司 1989 年专利介绍，将粒径 10 $\mu\text{m}$  左右的发泡剂 ADC 溶于二甲基甲

酸酐中，通过重结晶的方法制得了  $0.35\mu\text{m}$  的产品。日本三协化成的发泡剂 ADC 的粒度已达到 3500 目。永和化成的 Vinyfor 系列 ADC 产品分级非常严明，让使用者一目了然。图 7-1-3 显示了 Vinyfor 系列 ADC 产品的粒径及分解温度情况。

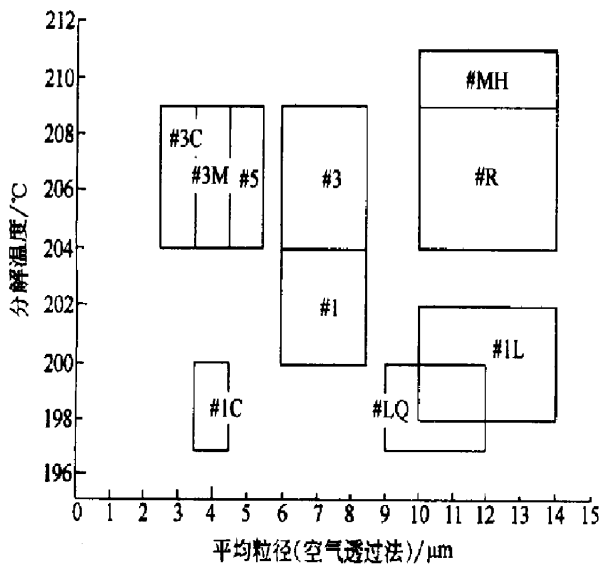


图 7-1-3 Vinyfor 系列 ADC 的分解温度与粒径分级

我国发泡剂 ADC 产品细度一般控制在 400 目（ $38\mu\text{m}$ ）左右，优级品控制平均粒径为  $12\mu\text{m}$ ，但没有粒度分级产品。近年来，已有研究者从工艺着手，在减少粒度方面做了一些工作。比如在氯尿法生产中，当通氯量达 97% 时，向反应釜加入一定量的尿素，可以得到比原工艺粒径小的产品。另外，使用氯酸钠氧化工艺。生产的发泡剂 ADC，可以不经粉碎而使粒径小于  $10\mu\text{m}$  的颗粒占 96.4%，而氯尿法所得产品，虽经粉碎，小于  $10\mu\text{m}$  的颗粒也仅占 27.7%（参见表 7-1-5 及表 7-1-6）。

表 7-1-5 氯酸钠法发泡剂 ADC 粒径分布（未经粉碎）

粒径/ $\mu\text{m}$	> 38.5	38.5 ~ 20	21 ~ 10	10 ~ 5.7	< 5.7
比例/%	0	3.6	3.6	74	18.8

表 7-1-6 氯尿法发泡剂 ADC 粒径分布（经粉碎）

粒径/ $\mu\text{m}$	> 38.5	38.5 ~ 20	21 ~ 15	15 ~ 10	10 ~ 6.3	< 6.3
比例/%	0	9.7	38.5	20.1	8	19.7

(五) 与其他助剂的配用

发泡剂经常是同多种其他助剂配合使用的，如塑料制品中的增塑剂、稳定剂、填充剂、着色剂，橡胶制品中的硫化促进剂、塑解剂、防焦剂等。许多配合助剂会对发泡剂的性能产生影响，或促进发泡，或延缓发泡，表现在发泡剂的分解温度和发气量，与在空气中相比有很大差别。

在聚氯乙烯发泡中，稳定剂是必不可少的配用助剂。实际生产过程中，人们都有这样一个经验，发泡剂 ADC 会使树脂稳定性下降。究其原因，是 ADC 与部分热稳定剂反应，使发泡 PVC 中实际起稳定作用的稳定剂份数小于非发泡 PVC 复合物。当然，也存在 ADC 分解放热提高了体系温度以及 ADC 分解产物对 PVC 降解的影响。解决的办法是，增加热稳定剂的用量。

从另一个角度看，在 PVC 发泡过程中，ADC 的分解温度总要低于它在空气中的分解温度。这是因为 ADC 与热稳定剂反应生成了一种比 ADC 更不稳定的物质，从而降低了分解温度。这种现象在许多情况下是人们所需要的，通过 ADC 与热稳定剂的恰当配合，可控制树脂在某一特定的温度下发泡。为了得到最大的泡孔比率，同时又得到合乎要求的致密而均匀的泡孔结构，还要求在发泡温度下具有最合适的热熔融黏度。为了实现这一条件，往往还要配合几种树脂、增塑剂、填料等。ADC 分解温度降低，对于防止高温下发泡对 PVC 树脂的热降解是非常有利的。

不同稳定剂对发泡剂 ADC 分解特性的影响也不尽相同，表 7-1-7 显示了几种常用稳定剂对发泡剂 ADC 分解温度的影响。

表 7-1-7 稳定剂对发泡剂 ADC 分解温度的影响

稳 定 剂	初期分解温度/℃	分解开始温度/℃	分解终了温度/℃	现 象
无稳定剂		211	212	急速分解
三盐基硫酸铅		169	170	瞬间分解
二盐基亚磷酸铅		164	165	瞬间分解
硅胶共沉淀硅酸铅		200	205	分解点不明
二盐基硬脂酸铅		168	170	急速分解
硬脂酸铅		177	183	急速分解
硬脂酸镉		162	172	急速分解
月桂酸镉		165	174	急速分解
硬脂酸钡	161	190	201	
月桂酸钡		186	205	徐徐分解
硬脂酸钙	177	204	214	
硬脂酸锌	148	170	178	

续表

稳 定 剂	初期分解温度/℃	分解开始温度/℃	分解終了温度/℃	现 象
硬脂酸锡	181	206	216	急速分解  极缓慢分解  较剧烈分解
月桂酸钡/镉		182	188	
硬脂酸钡/镉		150	189	
镉复合盐		167	180	
镉/钡/锌复合盐		177	185	

从表 7-1-7 中可以看出，三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅、二盐基硬脂酸铅、硬脂酸铅等铅系和锌系，具有较强的促进分解作用，月桂酸镉、硬脂酸镉等镉盐次之，钡盐和锡盐促进作用不强。

除了热稳定剂以外，还有许多助剂能够影响 ADC 的性能，如硫化促进剂、硫化活性剂、着色剂等，在发泡助剂一节还有介绍。

（六）卫生性

到目前为止，关于增塑剂、稳定剂等其他添加剂的安全性和卫生性方面的研究较多，而发泡剂及其分解产物的毒性方面的报告较少。在有些国家，泡沫制品通过了食品卫生法规检验，便认为发泡剂本身是安全的，这种说法是不妥的。

发泡剂卫生性的主要话题集中在氟里昂对环境的影响。研究认为，发泡剂工业中常用的 CFC<sub>11</sub>、CFC<sub>12</sub>等卤代烃，会破坏大气中的臭氧层，使其阻止紫外线的作用降低，还会影响地球的气候。自从 1988 年《蒙特利尔协议书》实施以来，一些对环境有害的卤代烃的生产和使用得到了有效控制，环境友好的新型卤代烃产品不断推出。尽管价格还比较高，但随着现代合成与分离技术的进步，其生产工艺将不断改善。

化学发泡剂分解时大多放出氮气、二氧化碳等气体，虽然气体无毒，但有的本身有一定毒性，有的分解残余物有毒，所以在食品包装材料方面的应用，一般都有比较严格的限制。

碳酸氢钠与柠檬酸的混合物无毒，美国、英国、意大利、法国、荷兰、原苏联等国准许用于食品包装，德国 BGA 的准用量为 5%。

偶氮二甲酰胺（ADC）自身的毒性及其分解残渣的毒性都极低，可视为无毒。以 6g/kg 体重的剂量对大白鼠和小白鼠经口染毒，未见明显的毒理学症状。以每日 1g/kg 体重的剂量对大白鼠灌胃染毒 8 周，亦未见任何毒害。将本品的分解残渣以 3.2g/kg 体重、6.4g/kg 体重的剂量喂饲大白鼠 14 天，在最初 2~3 天内实验动物有泻肚症状，在 6.4g/kg 体重的剂量下体重有轻微下降，此外，无其他明显毒性症状。美国、联邦德国、法国、日本、荷兰、英国、意大利等许多国家许可其用于制作食品包装材料。FDA 规定本品在塑料制品中的最大用量为 2%（FDA121.2550），在橡胶中为 5%（FDA121.2562）。其他国家规定的最高用量是：联邦德国 1%，英国 5%，意大利 2%。

偶氮二异丁腈（AIBN）对大白鼠经皮 LD<sub>50</sub> 为 30mg/kg 体重，对家兔的静脉注射 LD<sub>50</sub> 为 20mg/kg 体重。AIBN 分解生成的四甲基丁二腈，毒性比偶氮二异丁腈大，对小白鼠经口 LD<sub>50</sub> 为 28mg/kg 体重。在荷兰，AIBN 可用于聚苯乙烯和聚乙烯发泡，要求最终制品中残余量不得超过 0.2%。

偶氮二碳酸二异丙酯（DIPA）毒性较低，LD<sub>50</sub> = 2.7g/kg。

苯磺酰肼（BSH）无毒，在联邦德国许可其用于与食品接触的橡胶制品，最高用量为 3%。

4，4′-氧代双苯磺酰肼（OBSH）对大白鼠的经口 LD<sub>50</sub> > 5.2g/kg 体重，腹腔注射的最低致死量 > 5g/kg 体重，分解残余物对大白鼠的经口 LD<sub>50</sub> > 16g/kg 体重。FDA 许可本品用于食品包装材料，在食品容器的密封制品中最大用量为 0.5%（FDA121.2550），在橡胶制品中为 5%（FDA121.2562）。

二、发泡助剂

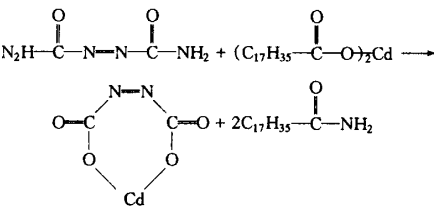
在塑料或橡胶的发泡成型过程中，许多化学物质对发泡剂的性能和发泡工艺有一定的影响。因此，为了达到某种目的，绝大多数发泡剂都是与一种或多种其他化学物质配合使用的。通过与发泡剂配合使用，能调节发泡剂的分解温度和分解速度，或是改进发泡工艺，稳定泡沫结构和提高发泡体质量的物质称为发泡助剂或辅助发泡剂。

按发泡助剂的作用可分为发泡促进剂和发泡抑制剂。当然，一些有利于促进发泡剂分散，提高泡孔均匀度和制品质量的表面活性剂或分散剂也应属于发泡助剂的范畴。但这类物质已形成自己的体系，应用范围比较广泛，在发泡制品领域针对性不强。因此，主要介绍发泡促进剂和发泡抑制剂。

（一）发泡促进剂

1. 发泡促进剂的原理

关于发泡促进剂的理论大概以 ADC 与金属皂稳定剂的配合使用研究较多。目前较为流行的理论认为，金属皂与 ADC 共同存在时，首先生成金属偶氮酸盐。以硬脂酸镉为例：



由于生成的偶氮二甲酸镉比原来的 ADC 更不稳定，其分解温度低于发泡剂 ADC 的分解温度，从而使整个体系分解温度降低。

2. 发泡促进剂的主要类别

对一种发泡剂起促进作用的物质，并不一定对其他发泡剂有促进作用，因此选择

促进剂时必须注意促进剂的针对性。常用作发泡促进剂的化合物主要有金属氧化物和金属盐（皂）、尿素以及复合物、有机酸等。

### （1）金属氧化物和金属盐（皂）

锌类化合物 氧化锌、辛酸锌、硝酸锌、硬脂酸锌；

铅类化合物 碳酸铅、邻苯二甲酸铅、亚磷酸铅。硬脂酸铅、氧化铅；

镉类化合物 辛酸镉、己酸镉、月桂酸镉、肉豆蔻酸镉、硬脂酸镉、氧化镉。

这类化合物通常作发泡剂 ADC 的促进剂。同其他类似的氧化物和金属皂相比，可不同程度地降低 ADC 的分解温度，并调节 ADC 的分解速度（见图 7-1-4，图 7-1-5）。最近的研究还认为，作为热稳定剂的硬脂酸钡、三盐基硫酸铅、二丁基锡马来酸盐对 OBSH 的分解有促进作用。

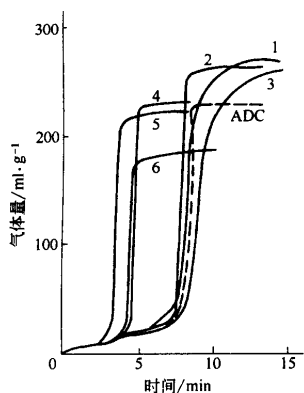


图 7-1-4 使用硬脂酸盐时 ADC 的分解曲线（200℃）

1——Cast；2——Mgst；3——BaSt；  
4——ZnSt；5——CdSt；6——PbSt

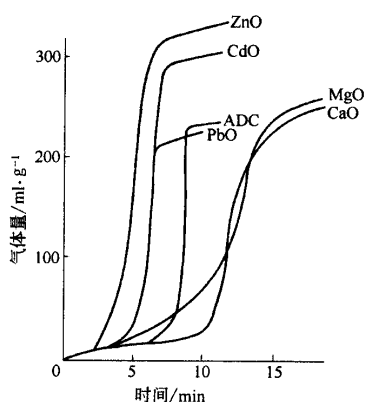
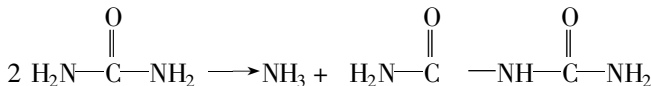
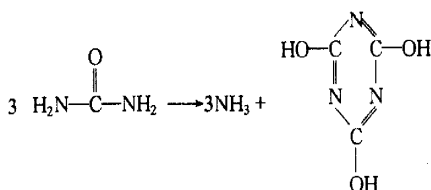


图 7-1-5 金属氧化物对 ADC 分解的影响（200℃）

（2）尿素及其复合物 尿素及其复合物是最常用的发泡促进剂，不仅可用于 ADC，而且在 DPT、OBSH 等发泡剂中广泛使用。尿素受热发生分解，生成氨气和缩二脲，发气量 187ml/g。



如果迅速加热至 150℃，则生成氨气和三聚氰酸，发气量 374ml/g。





尿素与 DPT 等量配合时, 可使 DPT 的分解温度降低至  $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$  (图 7-1-6), 改变尿素的用量可调节 DPT 的分解温度。

尿素在聚合物中分散性较差, 为此, 工业上经常采用表面覆以分散剂的尿素复合物作发泡助剂。尿素-硬脂酸复合物就是其中常用的一类。这类物质分 N 型、A 型、M 型 3 种, N 型是由氨水、硬脂酸、甘油等加入到尿素的水溶液中, 经充分搅拌溶合制成的白色不规则条状物; A 型成型与 N 型相同, 外观为白色细微粉末; M 型系用油酸代替甘油, 其余成分与 N 型和 A 型相同。尿素-硬脂酸复合物主要用于 DPT, 以降低分解温度, 在橡胶和塑料中分散性也很好, 在橡胶中有促进硫化的作用。

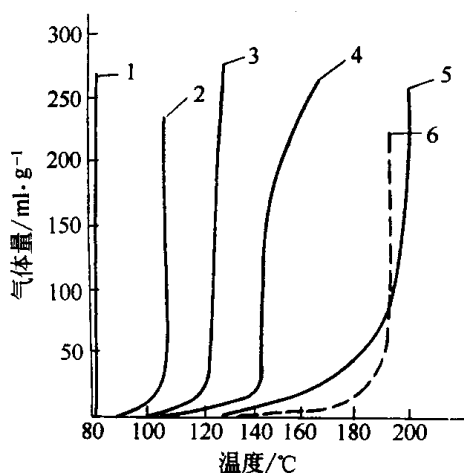


图 7-1-6 发泡助剂对 DPT 分解的促进作用

1—水杨酸；2—苯甲酸；3—尿素；  
4—二乙基胍；5—硬脂酸；6—无助剂

(3) 有机酸 硬脂酸、苯甲酸、水杨酸等可作发泡剂 DPT 的促进剂, 可降低其分解温度 (参见图 7-1-6), 不能消除 DPT 分解所产生的臭味。硬脂酸经常与 DPT 并用于橡胶制品中, 对橡胶硫化有延迟作用, 但用量过大时会发生喷出现象。水杨酸与 DPT 多用于需要高倍率发泡的场合。此外, 草酸可作 ADC 的发泡剂, 使其分解温度降至  $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ , 柠檬酸、马来酸对 ADC 的分解也有不同程度的影响。

(4) 硫化促进剂 硫化促进剂是橡胶硫化体系的重要助剂, 它与许多发泡剂并用表现出良好效果。绝大多数硫化促进剂对 DPT 的分解有较大促进作用。硫化促进剂 D、TT、CZ 等按一定比例与 OBSH 并用, 可使 OB-SH 的分解温度降至  $110 \sim 119^{\circ}\text{C}$ ; 硫化促进剂 DM、TET 等与 OBSH 并用, 可使 OBSH 分解温度降至  $120 \sim 129^{\circ}\text{C}$ 。

(5) 水溶性硅油 又称发泡灵, 化学名称为聚硅烷-氧基醚共聚物。由甲基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷共水解先制成聚硅氧烷, 然后再与聚丁基乙氧丙氧基醚在特定的催化剂下缩合而得。本品为淡黄色或橙黄色透明油状黏稠液体, 用作聚醚型聚氨酯泡沫一步发泡工艺使用的泡沫稳定剂。

(6) 成核剂 成核剂是为了得到泡孔均匀致密的泡沫而加入的一类物质。在 PS、PP 等材料的发泡过程中经常用到。成核剂的作用主要表现在以下两个方面。

①在发泡剂分解之前引发泡，并形成气体的过饱和状态。具有这种作用的物质包括二氧化碳、氮气、碳酸氢钠、柠檬酸、柠檬酸钠等。

②形成气相成核中心。滑石粉、二氧化硅、二氧化钛、硅藻土、高岭土等填料都具有这种作用。

## (二) 发泡抑制剂

发泡抑制剂能使发泡剂钝化，延长发泡开始的时间，因此，它能防止发泡作用过早发生。

以偶氮二甲酸胺为例，在聚氯乙烯体系中，它与作为稳定剂的金属皂以某种方式发生反应，形成金属偶氮羧酸盐。在钙盐稳定剂存在的情况下，所形成的偶氮羧酸盐中间体，耐热性比原来的偶氮二甲酰胺更高，因此这些盐只有达到更高的加工温度时才能被分解，起发泡抑制剂的作用。

除了钙盐等金属盐外，常用的发泡抑制剂还有：

- (1) 有机酸 马来酸、富马酸等；
- (2) 酰卤 硬脂酰氯、苯二甲酰氯；
- (3) 酸酐 顺丁烯二酸酐、苯二甲酸酐；
- (4) 多元酚 对苯二酚、萘酚；
- (5) 碳水化合物 d-麦芽糖；
- (6) 含氮化合物 脂肪胺、酰胺、脒、异氰酸酯；
- (7) 含硫化合物 硫醇、硫酚、硫脲、硫化物、砒；
- (8) 醛和酮 环己酮、乙酰丙酮等。

发泡抑制剂一般较少使用，在含促进剂过多需要抑制发泡的场合，如注塑、挤出发泡制品中有时采用。除此之外，发泡抑制剂还用于发泡浮雕印花。

浮雕印花是近年出现的一种化学印花新工艺，根据各色油墨所含抑制剂或促进剂的种类和配入量的不同，调节发泡剂的分解速度，改变不同部分发泡程度来达到制品的浮雕效果。此工艺采用的发泡剂多是 ADC，发泡促进剂可用金属化合物如氧化锌，发泡抑制剂常采用含有两个以上羧基的有机酸如顺丁烯二酸、己二酸等。

## 第二节 发泡剂和发泡助剂

发泡剂和发泡助剂是用于橡胶、塑料等高分子材料中以制成海绵状制品的化学药品。凡不与高分子材料起化学作用，并能在特定条件下产生无害气体的物质，都能用作发泡剂或发泡助剂。发泡剂要求无毒或低毒，分解温度适宜，易于在高分子材料中分散及发气量大。发泡助剂的作用是降低发泡剂的分解温度，帮助发泡剂分散或提高

发气量。按化学组分，发泡剂和发泡助剂分为无机和有机两大类；按所产生的气体，分为氮气和二氧化碳气两大类。橡胶工业多采用有机类发泡剂。

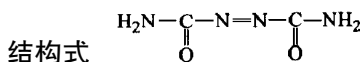
有机发泡剂主要包括以下几种：①偶氮化合物，如发泡剂 AC、偶氮二异丁腈等；②磺酰肼类化合物，如苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼等；③亚硝基化合物，如发泡剂 H 等；④脲基化合物，如尿素、对甲苯磺酰基脲等。

无机发泡剂主要有碳酸铵、碳酸钠、碳酸氢钠、氯化铵和亚硝酸钠等。这类发泡剂除用于生产皮球类等少量空心制品外，现已不再大量使用了。

## 一、有机发泡剂

### 1. 偶氮二甲酰胺

**其他名称** 2, 2' - 偶氮双甲酰胺；发泡剂 AC；



**分子式**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$

**相对分子质量** 116.08

**性状** 白色或浅黄色粉末。熔点  $230^\circ\text{C}$ 。相对密度 1.66 ( $20^\circ\text{C}$ )。无毒，不易燃。溶于碱，不溶于酸、醇、汽油、苯、吡啶和水，微溶于乙二醇。 $120^\circ\text{C}$  以上易分解，在空气中的分解温度为  $195^\circ\text{C}$ ，放出大量氮气。在室温下储存甚为稳定，对设备无腐蚀。具有自熄性。对硫化促进剂和橡胶、塑料的其他配合剂无反应。钡、镉、铅、锌的有机盐类、可溶性的亚硝酸盐和硫氰酸盐能促进其分解，用量为聚合物总量的 1%。当加入氨、丙三醇和尿素衍生物时，会降低其分解温度。

**制法** (1) 溶解 将水合肼计量，按水合肼与尿素 1:3 的比例投料，搅拌下使其充分溶解，然后用真空泵抽入配料液高位槽，待缩合用。

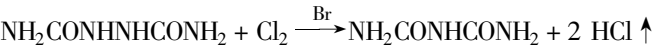
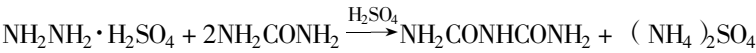
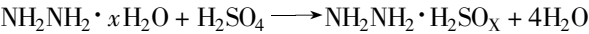
(2) 缩合 将配料液加入搅拌反应釜，在搅拌下加入硫酸，使反应物料的 pH 值为 1.5~2.5，保持温度  $40\sim 50^\circ\text{C}$ 。加酸完毕后加热升温至  $110\sim 120^\circ\text{C}$ ，滴加硫酸，使 pH 值为 3~4，反应 3~4h 左右，取样用 0.1mol 碘溶液滴定产物含肼量，当肼含量低于 1%，即可降温出料，制得中间体联二脲。

(3) 真空吸滤 将缩合产物联二脲放入吸滤器中，用  $60\sim 80^\circ\text{C}$  的温水洗涤，除去硫酸和副产物硫酸铵。

(4) 氧化 将合格的联二脲用真空泵抽至氧化釜，然后按水合肼与溴化钠 1:0.025 的比例加入溴化钠，并加入适量水。搅拌，通入微量氯气，半小时后，开始大量通入氯气，通入量为 1kg 水合肼比 2.2kg 氯气。保持反应温度在  $45^\circ\text{C}$  以下，反应时间 4h 以上。取样化验无联二脲沉淀时，停止通氯，加入硫代硫酸钠，搅拌半小时左右即可出料，制得粗偶氮二甲酰胺。

(5) 水洗离心 将制得的粗品偶氮二甲酰胺用真空抽入水洗槽中进行水洗，使产物的 pH 值为中性为止，然后分批放入离心机进行离心甩干，离心后物料含水约 15%。

(6) 干燥 将离心后的物料加入干燥箱，于 120℃左右进行干燥，即得成品。



每吨产品消耗水合肼（40%）1160kg，尿素（含氮量 ≥ 46%）1330kg，液氯 800kg，烧碱（30%）2000kg，硫酸（98%）1140kg。

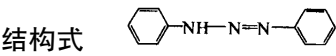
产品规格

指标名称	一级品	二级品
外观	黄色粉末	黄色粉末
发气量/（N2L/kg） ≥	210	200
分解温度/℃ ≥	200	195
细度/（400 目筛余物）/≤	0.2	1.0
灰分/% ≤	0.1	0.1
水分/% ≤	0.1	0.1

**用途** 本品为使用最广泛，发气量大的通用型发泡剂。用作聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、乙烯－醋酸乙烯共聚物、ABS 树脂、尼龙－6 和氯丁橡胶、天然橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶和硅橡胶等的发泡剂，常压发泡和加压发泡均可使用。本品分解温度较高，故需在较高的温度下使用，但尿素、联二脲、缩二脲、乙醇胺、硬脂酸的铅盐、铬盐、镉盐对本品有活化作用，可大大降低其分解温度。本品分解产生的气体无毒，不腐蚀模具。用本品生产的发泡制品无味不变色、不污染。

2. 偶氮胺基苯

**其他名称** 偶氮胺基苯：重氮胺基苯；二氮二苯。



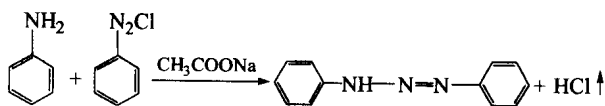
**分子式** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>

**相对分子质量** 197.24

**性状** 金黄色有光泽的鳞状结晶，有特殊气味。熔点 96～98℃。相对密度 1.17。分解温度在空气中 103℃，在塑料中 95～100℃。标准发气量 115mL/g。易在天然橡胶和氯丁橡胶中溶解，溶于乙醇、乙醚，不溶于水。储存稳定。无毒。在酸性介质中会在较低的温度下分解。

**制法** 将苯胺、氯化偶氮苯按质量比 1：1.46 的配比投入反应釜中，再加水搅拌溶解后，加入适量醋酸钠为催化剂，升温至 35℃，搅拌下反应 1h，然后加热升温至 65℃再反应 6h。反应过程中生成的氯化氢气体用水吸收，可得副产盐酸。反应液静

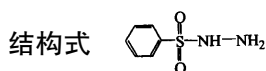
置 10h 后, 加入氯化钠进行盐析, 使偶氮胺基苯析出, 再经过滤、低温干燥, 即得成品。



**用途** 本品用作各种橡胶、树脂的发泡剂。如聚氯乙烯及其共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯、酚醛树脂、环氧树脂、生胶和橡胶、硅酮聚合物等。用量为 0.1% ~ 5.0%。本品也用作聚合引发剂和生胶的促进剂。

### 3. 苯磺酰肼 BSH

**其他名称** 苯基磺酰肼; 发泡剂。



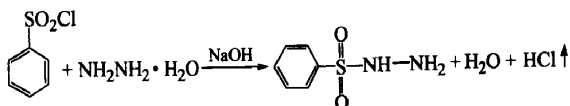
**分子式**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

**相对分子质量** 172.20

**性状** 白色至浅黄色结晶。分解温度为 90 ~ 95℃, 发气量为 130ml/g。加热分解后生成氮气、氢气和水。溶于无机酸和碱的水溶液及部分有机溶剂, 不溶于水。与酮反应得相应的磺酰腙。对硫化促进剂和抗氧剂无反应。无毒。储存不稳定, 制品有臭味。

**制法** 将苯磺酰氯按配比溶解于苯中, 制成的溶液送至高位槽备用。

在搅拌反应釜中加入浓度为 40% 的水合肼及适量的烧碱, 搅拌下溶解成均一的溶液。然后于常温下, 一边搅拌一边加入苯磺酰氯的苯溶液, 进行缩合反应。加料速度不宜过快, 以使反应平稳, 温度不超过 50℃ 为限。待生成苯磺酰肼的反应完全后, 加入适量的酸进行中和, 使反应体系呈中性。因苯磺酰肼不溶于水和苯, 以固体形式析出。反应产物经过滤, 滤液静置分层, 上层为苯, 可循环使用, 或蒸馏回收; 下层为水溶液, 可回收未反应的水合肼, 滤饼经水洗数次, 将所含的盐及其他水溶性物质洗尽后, 于 60℃ 下干燥, 即得成品。



### 产品规格

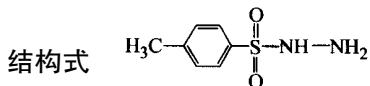
外观	白色结晶粉末	分解温度/℃	90 ~ 95
熔点/℃	90 ~ 95	发气量/( ml/g )	130

**用途** 本品为塑料、橡胶的发泡剂。用于制鞋工业的泡沫材料, 用量为 3% ~ 6.5%。用于聚氯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂、丁基胶、

丁苯胶、硅橡胶、聚烯烃、苯乙烯与丙烯腈或丁二烯共聚物的发泡剂时用量为 1% ~ 15%。本品分解时放热，一般与碳酸氢钠混用。

#### 4. 对甲苯磺酰肼

**其他名称** 4-甲基苯磺酰肼；发泡剂 TSH；

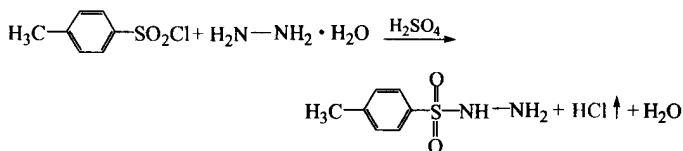


**分子式**  $C_2H_{10}N_2O_2S$

**相对分子质量** 186.26

**性状** 白色结晶细微粉末。加热至 105℃ 以上逐渐由熔融转为分解，放出氮气，标准发气量为 120ml/g。熔点 100 ~ 110℃。相对密度 1.42。易溶于碱，溶于甲醇、乙醇和丁酮，微溶于水、醛类，不溶于苯、甲苯。在热水中水解生成磺酸并放出氮气。常温下无吸湿潮解现象，化学性质稳定。

**制法** 将水合肼加水稀释成 10% 的水溶液，投入搪瓷反应釜中，在搅拌下加入硫酸进行反应，生成硫酸肼溶液。将苯和对甲苯基磺酰氯搅拌溶解后，加入反应釜与硫酸肼混合，在常温下不断搅拌，发生缩合反应，生成对甲苯磺酰肼。因为对甲苯磺酰肼不溶于苯，而且仅微溶于水，因此以固体析出。反应过程中产生的氯化氢引出后用水吸收，而得副产盐酸。待对甲苯磺酰肼生成反应完全后，停止搅拌，反应产物经过滤，滤液静置分层，上层为苯可循环使用，水层回收未反应的硫酸肼。滤饼进行水洗，洗去酸和水溶性物后，再经脱水，于 60℃ 左右进行干燥，即得成品。

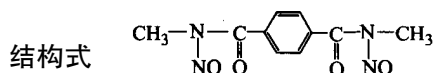


每吨产品消耗对甲苯磺酰氯（96.8%）1110kg，水合肼（38.2%）1680kg，苯（工业品）520kg，硫酸（工业品）810kg。

#### 产品规格

外观	白色粉末	水分/%	≤	1
纯度/%	≥	95	细度（通过 100 目英国标准筛）/%	100
灰分/%	≤	0.5		

**用途** 本品为低温发泡剂，适用于天然胶、合成胶及聚氯乙烯等多种塑料和橡胶。发生的气体和分解残渣无毒、无臭、不污染。制品泡孔结构均匀细密，收缩率小，断裂强度大，特别适合于制造闭孔泡沫塑料和海绵胶。本品分解温度较低，宜在 70℃ 以下混炼。本品不能与二亚硝基五次甲基四胺（发泡剂 H）并用，也不宜与铅盐并用，以免使胶料焦化和污染。使用本品时可不用发泡助剂。

5. *N*, *N'*-二甲基-*N*, *N'*-二亚硝基对苯二甲酰胺

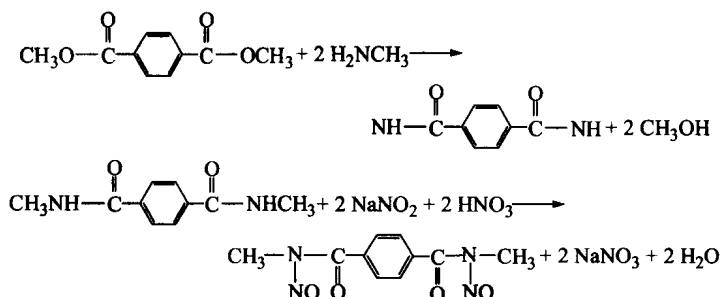
分子式  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$

本对分子质量 250

其他名称 *N*, *N'*-二甲基-*N*, *N'*-二亚硝基对苯二甲酰胺;

性状 黄色结晶, 无味。熔点  $110 \sim 114^\circ\text{C}$ 。相对密度 1.14。分解温度  $118^\circ\text{C}$ , 发气量  $126 \sim 216\text{L/kg}$ 。溶于有机溶剂, 易从乙醇与丙酮的混合物中重结晶。对冲击和摩擦敏感, 易引起自燃。加入油会钝化发泡作用。易燃、有毒、对皮肤有刺激作用。

制法 对苯二甲二酯与甲胺的醇溶液或水溶液进行反应, 生成对苯二甲酰胺。对苯二甲酰胺在硝酸存在下与亚硝酸钠进行亚硝化反应而制得 *N*, *N'*-二甲基-*N*, *N'*-二亚硝基对苯二甲酰胺。



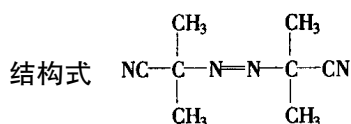
产品规格

外观	黄色结晶	在空气中的分解温度/ $^\circ\text{C}$	105
相对密度	1.2	发气量/( $\text{L/kg}$ )	$126 \sim 216$
熔点/ $^\circ\text{C}$	$110 \sim 114$		

用途 本品用作聚氯乙烯、聚硅氧烷、聚氨酯、聚苯乙烯的发泡剂。本品由于分解时发热小, 适用于较厚制品的发泡。用量为  $1.5\% \sim 20\%$ 。可与二亚硝基五次甲基四胺(发泡剂 H)并用。

## 6. 偶氮二异丁腈

其他名称 发泡剂 AZIB 或 AZDN



制法 本品是用丙酮、氰化钾与硫酸肼反应先生成亚胍基二异丁腈, 然后在含水的介质中用氯气氧化而制得。

性质 白色结晶粉末, 相对密度 1.11。 $103^\circ\text{C}$ 时熔融并分解, 分解时产生氮和四

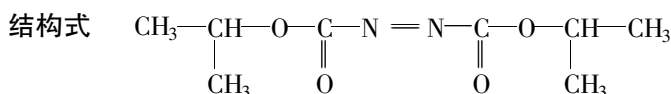
甲基丁二腈（有毒），发气量为  $130\text{cm}^3/\text{g}$ 。纯度  $>98\%$ ，灰分  $<0.01\%$ ，真空失量  $<8\%$ ，酸度  $<0.1\%$ ，氢化偶氮化合物含量  $<1\%$ 。本品不溶于水和丙酮；溶于酮类、醇类、醚类、氯代烃、甲苯和苯胺等。贮存稳定性好，分解温度低，在  $80^\circ\text{C}$  下和紫外光照射下就分解。由于本品及其分解产物均具有一定的毒性，故限制了它的用途，使用时必须通风。在胶料中易分散。

**用途** 用作橡胶、塑料的微孔海绵发泡剂，因本品不污染、不变色，可用于彩色橡胶、塑料制品，但不宜用于食品用橡胶和塑料制品。

**用法** 一般用量  $1\% \sim 5\%$ ，因本品有延迟硫化的作用，应适当增加促进剂的用量。本品分解温度低，应采用适当的操作温度。

**注意事项** 因本品的分解产物含有毒物质，故整个操作过程都应有良好通风，贮存橡胶、塑料制品的仓库亦应通风良好。

## 7. 偶氮二甲酸二异丙酯



**制法** 本品系用氯代甲酸异丙酯与胼反应，然后将亚胼基二甲酸二异丙酯氧化即得。

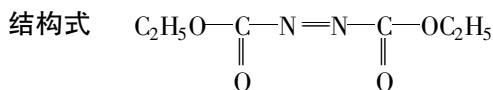
**性质** 橙色油状液体，几乎溶于所有的有机溶剂，不溶于水。凝固点  $2.4^\circ\text{C}$ ，沸点  $75.5^\circ\text{C}/33.33\text{Pa}$ 。单独加热时，直至  $240^\circ\text{C}$  仍稳定，铅盐、有机锡化合物、镉皂和锌皂等热稳定剂可有选择性地使其活化，降低分解温度。 $100^\circ\text{C}$  左右熔融分解，产生氮气，发气量  $200 \sim 350\text{cm}^3/\text{g}$ 。分解物二苯胺有污染性。

**用途** 本品是橡胶工业最早采用有机发泡剂之一，因为是液体，易分散，发泡极细小而均匀。

**用法** 用量为  $0.5\% \sim 10\%$ ，随配方和加工条件不同，可制得闭孔或开孔橡胶制品。

**注意事项** 本品的分解产物会使制品染上暗色，并会污染与之接触的其他材料。

## 8. 偶氮二甲酸二乙酯



**制法** 本品采用氯化甲酸乙酯与胼反应，然后将亚胼基二甲酸二乙酯氧化即得。

**性质** 红色无味油状液体，分解温度  $110 \sim 120^\circ\text{C}$ ，发气量  $190\text{cm}^3/\text{g}$ 。溶于增塑剂。贮存稳定，对硫化促进剂无反应，无毒。铜、铁、钴、铅、锡等金属盐可促进分解。

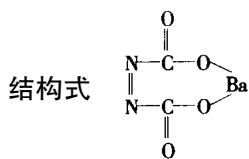
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶及塑料、树脂的发泡剂，制作微孔海绵制品。

**用法** 用量为  $0.5\% \sim 10\%$ 。

**注意事项** 本品分解温度较低，应注意控制炼胶、压延、压出等操作过程的温度。



## 9. 偶氮二羧酸钡



**性质** 淡黄色粉末，分解温度 245℃，发气量 177cm<sup>3</sup>/g。分解后产生氮、一氧化碳及碳酸钡。

**用途** 用作聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等高熔点聚合物的发泡剂。

**用法** 用量为 3% ~ 10%。

**注意事项** 本品分解温度，适用于高熔点聚合物。

## 10. 甲苯-2, 4-二磺酰肼



**性质** 微细结晶粉末，150℃分解，170℃恒温下的发气量为 190cm<sup>3</sup>/g。本品及分解物无毒。

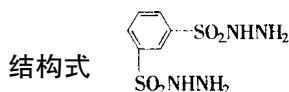
**用途** 本品发泡温度高，发气量大，宜作海绵胶鞋底的发泡剂。

**用法** 用量 0.5% ~ 5%。

**注意事项** 本品无毒，贮存稳定性良好，但须与热源隔绝。

## 11. 苯基-1, 3-二磺酰肼。

**商品名** 发泡剂 BDSH



**性质** 白色结晶粉末，熔点 157 ~ 158℃。在空气中分解温度为 145℃，在橡胶和塑料中为 125 ~ 130℃，发气量 170cm<sup>3</sup>/g 氮。溶于碱，微溶于有机溶剂；不溶于水。无生理活性，但有积累性中毒。

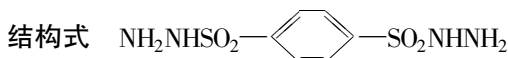
**用途** 本品可作为橡胶、塑料的发泡剂，主要用于橡胶中，可制作高级无臭微孔鞋底。

**用法** 用量 0.5% ~ 5%，碱性介质可降低其分解温度。

**注意事项** 本品有积累性毒性，操作过程中应注意通风和防护。

## 12. 二苯磺酰肼醚

**商品名** 发泡剂 OBSH



**性质** 白色至淡黄色结晶粉末，无毒、无味。相对密度 1.52。熔点 164℃，130℃时开始缓慢分解，150 ~ 160℃下迅速分解，分解后放出氮和水蒸气，发气量 125cm<sup>3</sup>/g。微溶于热水、乙醇，不溶于许多有机溶剂，并可与酮溶液反应。本品在高温下分解，但不助燃。

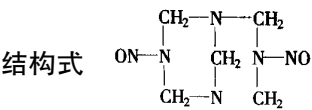
**用途** 用作橡胶、塑料的发泡剂，是使用最广的发泡剂。因其无污染性，特别适合用于浅色制品。又因其分解后的残渣不影响电绝缘性能，宜用作绝缘海绵制品。本品无毒，允许用于制备与食品接触的制品。

**用法** 用量 0.5% ~ 5%，最大用量可达 15%。本品易分散，有时与碳酸钠并用。

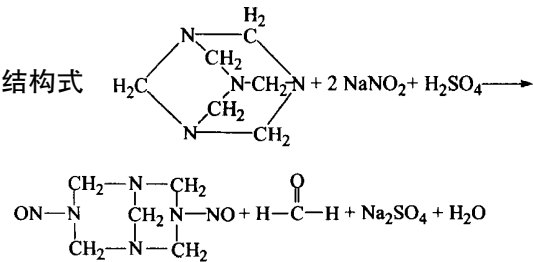
**注意事项** 本品在天然橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶中稍有迟延硫化的作用，但在氯丁橡胶中有活化作用。

13. 亚硝基五亚甲基四胺

**其他名称** 发泡剂 H、DPT、BN



**制法** 将六亚甲基四胺（乌洛托品）、亚硝酸钠和水加入搪玻璃反应釜中，搅拌溶解后，在搅拌下滴加稀硫酸（或稀盐酸），将反应温度控制在 0℃左右，进行亚硝化反应。亚硝化结束后补加少量亚硝酸钠及氨水。反应生成物经抽滤，滤饼水洗至中性，加入离心机中甩干后，再在烘箱中烘干，即得成品。



每吨产品消耗六亚甲基四胺（≥98%）720kg，亚硝酸钠（100%）1018kg，硫酸（93%）830kg，氨水（20%）650kg。

产品规格

外观	浅黄色细晶粉末	分解温度/℃	205
熔点/℃	200	细度/目	120
含量/℃	99	灰分/%	≤ 0.2
发气量/（cm <sup>3</sup> /g）	270 ~ 285	水分/%	≤ 0.2

**用途** 本品为橡胶、塑料最常用的发泡剂，可单用，也可与其他发泡剂并用。

**用法** 用量为 2% ~ 10%，单用本品，孔径较细，单用明矾、苏打时，孔径又太大，而且海绵较硬。如三者并用，发泡剂 H、明矾和苏打的比为 11：25：45 时，

效果较好。此外，还可与重氮基苯或尿素和水并用。为均匀分散，故一般提前加入混炼。在生胶和再生胶作海绵中底的胶料中，采用本品进行薄通，然后进行混炼工艺，可避免海绵分层。另外，由于本品分解热大，用于厚制品硫化时应缓慢加热，至一定温度时停止加热，利用其分解热继续升温硫化。与尿素等助发泡剂并用，可降低分解温度，并可使制品无臭味。

**注意事项** 本品易燃，与酸雾接触亦能起火，故不能与无机酸和火炉接近。

#### 14. 尿素



**性质** 白色结晶，易吸潮，无臭、无味、无毒。熔点 132.7℃，相对密度 1.34，溶于水、乙醇和苯，不溶于乙醇和氯仿。当慢慢加热至熔点以上时，分解放出氨，留下的残渣为缩二脲，发气量为 187cm<sup>3</sup>/g，如迅速加热到 150℃ 以上时，虽然同样放出氨，但残渣为三聚氰酸，且发气量为 374cm<sup>3</sup>/g。

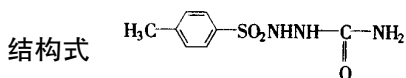
**用途** 主要用作发泡剂 H 和碳酰氨基脲的发泡助剂，可制作无臭味的橡胶、塑料海绵制品。

**用法** 用量为发泡剂 H 用量的 1 ~ 1.25 倍。本品在胶料中的分散性差，应在使用前进行充分研磨。当与发泡剂 H 等量配合时，可使 H 的分解温度降至 120 ~ 130℃。

**注意事项** 本品对硫化有促进作用，与噻唑类和秋兰姆类促进剂并用时，可作辅助硫化促进剂。

#### 15. 对甲苯磺酰氨基脲

**其他名称** 发泡剂 RA



**制法** 本品系由对甲苯磺酰肼与碱金属的氰酸盐在酸性介质中反应制得。

**性质** 白色细微粉末。本品是新发泡剂之一，分解温度 235℃，发气量 146cm<sup>3</sup>/g，气体主要产物由大约 2 : 1 的氨气和二氧化碳组成。本品溶于二甲基甲酰胺、浓氢氧化铁和碱水，不溶于乙酸、丙酮、乙二醇、甲苯和水。在室温下有良好的贮存稳定性。

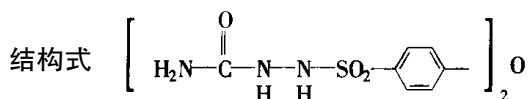
**用途** 本品是聚氯乙烯、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯及 ABS 塑料的发泡剂。加入发泡助剂尿素，可使本品用于较低温度下发泡的橡胶制品。

**用法** 用量为 0.5% ~ 2%。

**注意事项** 放出的气体中约含有 2% 的一氧化碳，注意通风。

#### 16. 对，对 - 氧双（苯磺酰氨基脲）

**其他名称** 发泡剂 BH



**性质** 固体粉末，是新发泡剂之一。分解温度  $210 \sim 215^\circ\text{C}$ ，发气量  $145\text{cm}^3/\text{g}$ 。可通过添加活性剂（如尿素）来降低分解温度，分解产物中含有大量二氧化碳。属非污染性发泡剂。

**用途** 用作橡胶、塑料、树脂的发泡剂，可制浅色海绵制品。

**用法** 用量为  $0.5\% \sim 5\%$ 。可与其他发泡剂并用。

## 17. 缩二脲和脲

**结构式**  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  和  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$

**性质** 白色细微粉末，无臭味、无毒。相对密度 1.45。硫化时分解氨气。有促进硫化的作用，不污染制品。

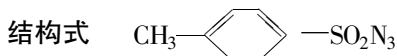
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶的发泡剂，孔径中等，分布均匀。可制浅色海绵橡胶制品。

**用法** 用量为  $0.5\% \sim 5\%$ 。本品可单用，不需其他发泡助剂。与碳酸氢钠并用，能改善发泡性能并促进硫化；与偶氮氨基苯并用，可消除残余的氨味。

**注意事项** 本品有促进硫化作用，因此需用迟延性促进剂调整硫化速度。

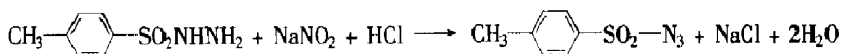
## 18. 对甲苯磺酰叠氮

**商品名** 发泡剂 TSAZ



**制法** 本品系由对甲苯磺酰肼与亚硝酸钠和盐酸反应而制得。

反应式如下。



**性质** 淡橙色液体，熔点约为  $20^\circ\text{C}$ ，分解温度为  $137^\circ\text{C}$ ，在  $170^\circ\text{C}$  恒温下为  $220\text{cm}^3/\text{g}$ ，水分为  $0.11\%$  左右，pH 值为 4。商品中有 80% 对甲苯磺酰叠氮加 20% 表面活性剂和填充剂作发泡剂出售的，它是奶油色膏状物，分解温度为  $140^\circ\text{C}$ ，在  $170^\circ\text{C}$  恒温下的发气量为  $169\text{cm}^3/\text{g}$ 。本品在  $0^\circ\text{C}$  时凝固。有特殊气味，但不影响发泡的制品。

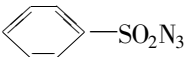
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶的发泡剂，孔径微细而均匀，常用于胶鞋底和雨衣等橡胶制品。

**用法** 用量为  $1\% \sim 5\%$ ，本品易分散。

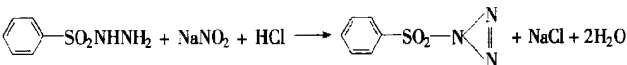
**注意事项** 本品有一定的毒性，不可与皮肤接触，如已接触，须立即用肥皂水冲洗。

## 19. 苯磺酰叠氮

**其他名称** 发泡剂 SAZ

**结构式** 

**制法** 由苯磺酰肼与亚硝酸钠和盐酸反应而制得。

**反应式** 

**性质** 油状液体，沸点 95 ~ 97℃ (266.6Pa)，分解温度 160℃，分解产生氮气，发气量 131.6cm<sup>3</sup>/g。

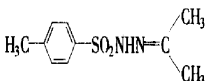
**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶的发泡剂，常用于胶鞋底等橡胶制品。可用于硅橡胶海绵制品。

**用法** 用量为 1% ~ 5%，本品分散。

**注意事项** 叠氮类发泡剂是可燃性的，而且对振动敏感，因此贮存、使用时都应小心，避免爆燃和剧烈分解。

## 20. 对甲苯磺酰丙酮脒

**其他名称** 发泡剂 TSAH

**结构式** 

**制法** 本品系由对甲苯磺酰肼与丙酮缩合而制得。

**性质** 分解温度为 135℃，比对甲苯磺酰肼高 25℃左右，因此，稳定性好，发气量为 150cm<sup>3</sup>/g。

**用途** 本品的用途和用法与对甲苯磺酰肼一样，因其稳定性好，可替代对甲苯磺酰肼发泡剂。

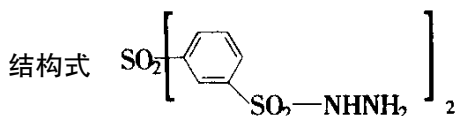
## 21. 对甲苯磺酰丙酮脒和硫脒的混合物

**性质** 细微白色粉末，相对密度 1.61。分解温度 135℃左右，在 170℃油浴中的发气量为 150cm<sup>3</sup>/g，但在 120℃开始分解，直至 160℃，而在 135℃左右分解生成的气体最盛。本品在通常条件下贮存稳定性优良，但必须与热源隔绝。本品及分解产物均无毒性。

**用途** 与对甲苯磺酰肼相比，它的分解温度高而且分解强烈，最适宜用作胶鞋海绵胶底的发泡剂。

**用法** 用量为 1% ~ 5%，本品对硫化有促进作用，因此可少用或不用硫化促进剂。本品不宜与发泡剂 H 并用，否则制品中不仅遗留不良气味，而且混炼时易使胶料发生焦烧，这点与其他肼类发泡剂相似。

### 22.3, 3-二磺酰肼二苯砷

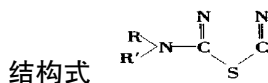


**性质** 白色结晶粉末。熔点 147℃。分解温度 155 ~ 165℃，发气量 276cm<sup>3</sup>/g。溶于稀无机酸、碱、不溶于水。加入碱土金属的氧化物或氢氧化物可降低其分解温度。

**用途** 用作聚氯乙烯和聚乙烯的发泡剂。

**用法** 用量为 0.5% ~ 5%。

### 23. 噻三唑衍生物



**其他名称** 发泡剂 TR

**制法** 本品系由相应的硫代氨基脲经亚硝化而制得。

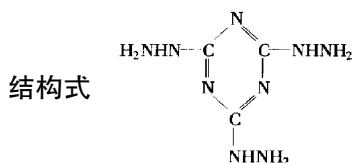
**性质** 这类发泡剂是 5- (N, N'-二取代的氨基) - 1, 2, 3, 4- 噻三唑, R 和 R' 可以是相同或不同的脂肪族、脂环族或芳香族基团, 氨基的氮原子也可以形成一个至少含有一个其他杂原子的杂环, 如吗啉基团。随着取代基的不同, 这类发泡剂的分解温度很广, 从 51℃ 到 162℃。分解时放出氮气, 同时产生少量的硫, 对硫黄硫化的橡胶是有益的。与叠氮化合物不同的是, 它们分解放氮时较缓慢, 易于控制。

德国 Bayer 公司的 PoroforTR 系 5- 氨基 - 1, 2, 3, 4- 噻三唑的噻三唑衍生物, 分解温度为 112℃, 发气量 130cm<sup>3</sup>/g。

**用途** 用橡胶、塑料等高分子材料的发泡剂。

### 24. 三胍基三嗪

**商品名** 发泡剂 THT



**制法** 由三聚氯氰或三聚氰酰胺与胍反应而制得。

**性质** 无色晶体, 熔点 287℃, 分解温度 235 ~ 386℃, 发气量为 180 ~ 200cm<sup>3</sup>/g。溶于无机酸, 微溶于碱液, 不溶于水。贮存稳定, 不燃。

**用途** 用作聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯合成纤维以及硅橡胶等的发泡剂。

**用法** 用量为 0.1% ~ 5%, 可与碳酸氢钠并用。

### 25. 锌-氨络合物

**性质** 白色粉末, 相对密度 2.8, 加热分解。产生细微规则结构的海绵, 发泡可达 900%, 在低发泡时, 可制得闭孔海绵制品, 不变色、不污染, 并能代替部分氧化

锌。

**用途** 用作天然橡胶，合成橡胶的发泡剂。

**用法** 用量为 1% ~ 7%。

## 二、无机发泡剂

### (一) 碳酸盐

#### 1. 碳酸铵

**分子式**  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

**制法** 本品由二氧化碳与氨水反应而制得。

**性质** 纯品是半透明白色结晶状粉末，工业品是氨基甲酸铵 ( $\text{MHCOONH}_4$ ) 及碳酸氢铵 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) 的混合物。有强烈的氨味。置于空气中会失去氨，变成不透明的粉状物。本品不稳定，在 30℃ 左右即开始分解，在 55 ~ 66℃ 下分解十分剧烈，其分解产物为氨、二氧化碳和水。发气量约为 700 ~ 980 cm<sup>3</sup>/g，发气量高。本品溶于冷水，不溶于乙醇和二硫化碳。

**用途** 用于天然橡胶、合成橡胶、乳胶的发泡剂，生产开孔海绵橡胶制品。

**用法** 用量为 5% ~ 15%，本品不易与橡胶混合，因此制成的海绵孔径不均匀，由于本品为碱性，所以对橡胶有硫化促进作用，配合时应考虑这一因素。

**注意事项** 本品不稳定，遇热分解失效。因此，应注意存放在阴凉处。

#### 2. 碳酸氢钠

**其他名称** 碳酸氢钠；酸式碳酸钠；重碳酸钠；小苏打；重碱；焙烧苏打。

**分子式**  $\text{NaHCO}_3$

**相对分子质量** 84.00

**性状** 白色粉末或不透明单斜晶系细微结晶。无臭，无毒，味咸。相对密度 2.159。分解温度 100 ~ 140℃，放出的气体主要是二氧化碳和水蒸气，发气量为 267 L/kg。加热到 270℃ 熔融并完全失去二氧化碳。在潮湿的空气中会缓慢分解。易溶于水，微溶于乙醇。水溶液呈碱性。

**制法** 将纯碱和水加入溶解槽，搅拌下加热溶解，经过滤器过滤除去杂质，浓度保持在 23 ~ 24°Bé，于 75 ~ 80℃ 的温度下用泵送入碳化塔，从塔顶喷淋下来，与压缩机送入的二氧化碳逆向接触而吸收。塔内压力保持在 0.2 ~ 0.25 MPa。液体经多次循环，碳酸氢钠的浓度不断提高。达到一定浓度后，放料、冷却结晶，再经离心机脱水后，得碳酸氢钠晶体。母液循环使用，送入溶解槽溶解纯碱。碳酸氢钠晶体在气流干燥器中进行干燥后，再经粉碎、包装，即得成品。



每吨产品消耗纯碱 (98%) 以上 650 kg，石灰石 (碳酸钙含量 85% 以上) 1100 kg，无烟煤 110 kg。

产品规格 GB1886—80

总碱量 (NaHCO <sub>3</sub> ) /%	99 ~ 100.5	铁盐 (Fe) /% ≤	0.005
碳酸氢钠 /% ≥	99	铵盐	无氨臭
氯化物 (Cl <sup>-</sup> ) /% ≤	0.5	水不溶物 /% ≤	0.05
碱度 (pH)	8.6	重金属 (Pb) /% ≤	0.0005
硫酸盐 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) /% ≤	0.05	砷盐 (As <sup>3+</sup> ) /% ≤	0.0001

**用途** 本品用作橡胶及塑料酚醛树脂的发泡剂，还用作聚氯乙烯、聚苯乙烯的助发泡剂。在食品工业中用作发酵剂、汽水和冷饮中的二氧化碳发生剂、黄油的保存剂。

本品可直接用作制药工业的原料及羊毛洗涤剂、泡沫灭火剂。还可用于电影制片、鞣革、选矿、冶金、金属热处理及农业浸种剂等。

3. 碳酸氢铵

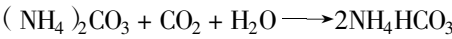
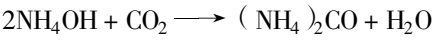
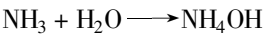
**其他名称** 酸式碳酸铵；重碳酸铵；碳铵。

**分子式** NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>

**相对分子质量** 79.06

**性状** 无色正交结晶或白色单斜结晶，干燥品几乎无氨味。相对密度 1.58。在常压下有潮气存在时，36℃以上即开始缓慢分解，生成氨、二氧化碳和水。溶于水，不溶于醇、丙酮等有机溶剂，水溶液呈碱性。

**制法** 氨气用水吸收配置成 20% 的浓氨水，然后用泵送入碳化塔的顶部，经分布器均匀喷淋，与从塔底送入二氧化碳逆流接触，二氧化碳被氨水吸收，生成碳酸铵溶液。碳酸铵进一步吸收二氧化碳，生成碳酸氢铵结晶，经离心脱除母液，即得成品。



每吨产品消耗氨 (NH<sub>3</sub>100%) 245kg，二氧化碳 (CO<sub>2</sub>100%) 650kg。

产品规格

指标名称	干碳酸氢铵	一级品	二级品
外观	白色或微灰色结晶	白色或微灰色结晶	白色或微灰色结晶
氮 N 含量 (以湿基计) /% ≥	17.50	16.80	16.50
水分 (H <sub>2</sub> O) 含量 /% ≥	0.50	5.00	6.50



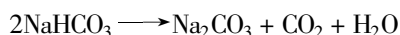
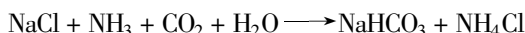
**用途** 本品用作海绵橡胶制品的发泡剂，用量为 10% ~ 15%。由于本品分解是可逆的，因此，可控制其分解速度，所以可制得均匀的微孔泡沫制品。

#### 4. 碳酸钠

**其他名称** 纯碱、苏打

**分子式**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**制法** 原盐化盐，除钙、镁后进行吸氮、碳化。所得碳化液经过滤分离重碱，重碱煅烧即得纯碱。反应式如下。



**性质** 本品为无水碳酸钠，纯品系白色粉末或细粒。相对密度 2.532。熔点为 851℃。本品具有极强吸湿性，暴露于空气中逐渐吸水变成含一结晶水的碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，并结成硬块，还能从潮湿空气中逐渐吸收二氧化碳而成碳酸氢钠。本品溶于水并呈强碱性，不溶于乙醇。工业品纯碱含有少量氮化物、硫酸盐和碳酸氢钠等杂质。

**用途** 常用皮球之类空心制品的发泡剂。

**用法** 与小苏打相似，但效率低。与氯化铵作用生成二氧化碳和水蒸气。

### (二) 亚硝酸盐

亚硝酸钠

**分子式**  $\text{NaNO}_2$

**性质** 白色或淡黄色结晶或粉末，相对密度 (0℃) 2.168。熔点 271℃，在 320℃ 分解，极易溶于水，难溶于乙醇和乙醚，水溶液呈碱性。本品能从空气中吸收氧而逐渐变成硝酸钠。

**用途** 常用作皮球等空心橡胶制品的发泡剂。

**用法** 本品不单独作发泡剂应用，常与氯化铵并用，它们反应生成氨气和水蒸气。

## 三、发泡助剂

在发泡过程中，凡与发泡剂并用能调节发泡剂的分解温度和分解速度的物质，或能改进发泡工艺、稳定泡沫结构和提高发泡体质量的物质均可称为发泡助剂。

根据不同需要可作为发泡助剂的物质很多，目前工业上常用的以下几类。

- ① 尿素衍生物和氨基化合物，如尿素、乙醇胺等；
- ② 有机酸，如硬脂酸、苯甲酸等；
- ③ 有机酸盐或无机酸盐，如硬脂酸锌、硫酸钾铝（明矾）等；

④碱土金属氧化物，如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}$  等；

⑤多元醇，如甘油等；

⑥有机硅，如聚硅氧烷等。

### 1.A 型发泡助剂

**化学名称** 尿素复合体

**制法** 在加热条件下，依次将氨水、硬脂酸、甘油等加入到尿素的水溶液中，经充分搅拌熔合而成，尿素与硬脂酸的用量比为 2:1。

**性质** 本品为极细的粉末，无毒，相对密度（20℃）为 1.13 ~ 1.15。熔点 126 ~ 134℃，部分溶于水。在正常情况下很稳定，需贮存于密闭容器中。

**用途** 可代替明矾、水杨酸等发泡剂 H 的发泡助剂。在橡胶和塑料中的分散极为良好。

**用法** 用量与发泡剂 H 的用量大致相等，为生胶的 5% ~ 6%。用量越大，越促进硫化，同时增加发泡效果。调节本品的用量，可以自由控制发泡剂 H 的分解温度。

### 2.N 型发泡助剂

**化学名称** 尿素复合体

**制法** 同 A 型发泡助剂，但未加工粉碎。

**性质** 本品为不规则条状物，氮含量 27% ~ 31%，水分在 1.0% 以下。

**用途** 用法和生产厂家均与 A 型发泡助剂相同。

### 3.M 型发泡助剂

**化学名称** 尿素复合体

**制法** 同 A 型发泡助剂，但以油酸代替甘油。

**性质、用途、用法和生产厂家** 均与 A 型发泡助剂相同。

### 4. 尿素衍生物

**性质** 白色润滑粉末，相对密度 1.25，pH 值 5 ~ 6，无毒。

**用途** 本品为发泡剂 H 的发泡助剂。

**用法** 与发泡剂 H 等量使用可得无色无臭海绵橡胶制品，并能使发泡剂 H 的分解温度降至 125 ~ 130℃，本品的用量继续增加时，其分解温度不变，而当用量减少时，则分解温度提高且发气量减少。本品有硫化促进作用。

### 5. 表面涂层脲

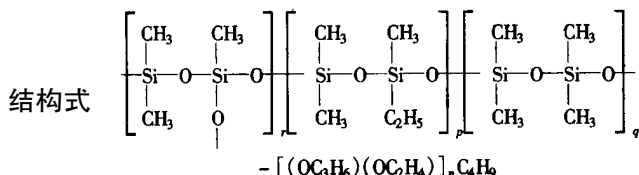
**性质** 白色微细粉末，熔点 129 ~ 134℃。溶于水（表面覆盖层不溶水，但溶于橡胶），不溶于苯和汽油。应在密闭容器中保存并远离热源。

**用途** 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶的发泡助剂，常用作偶氮甲酰胺之类发泡剂的助发泡剂。

**用法** 与偶氮甲酰胺发泡剂并用，可降低其分解温度。与发泡剂并用，可减少其分解产生的气味。

## 6. 聚硅氧烷-聚烷氧基醚共聚物

**商品名** 发泡灵 L-520



**制法** 本品系由甲基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷共水解，先制成聚硅氧烷，然后再聚丁基乙氧丙氧基醚在特定的催化剂下缩合而成。

**性质** 本品为淡黄色或橙黄色油状黏稠透明液体，黏度（50℃）为 0.2 ~ 0.6Pa·s，相对密度（25℃）为 1.04 ~ 1.08。

**用途** 用作聚醚型聚氨酯橡胶一步发泡工艺的泡沫稳定剂。

**用法** 用量为 1%。

## 7. 明矾

**分子式** 2KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O

**制法** 将天然明矾石破碎，经焙烧脱水、风化、用蒸汽浸取，然后沉降、结晶、粉碎即成。

**性质** 无色透明立方晶体块状，相对密度 1.757。无臭、味涩。

**熔点** 92℃。在干燥空气中风化失去结晶水，在潮湿空气中溶化淌水。92.5℃失去 9 个结晶水，200℃时 12 个结晶水完全失去。溶于水，起水解作用而生成氢氧化铝胶状沉淀。

**用途** 用作发泡剂的助发泡剂。

**用法** 发泡剂 H 和小苏打及本品并用，其并用比为 11 : 45 : 25，效果好。使用前应加工成粉末状。

**注意事项** 应存放在密闭容器中，远离热源。

# 第三节 发泡剂的发展

近年来，国内外在发泡剂新品种的开发方面进展并不算快，生产厂家的重点大都放在对已有产品的改性上。新一代的氟氯烃产品不断开发出来，它们在环境安全方面又有新的进步。以发泡剂 ADC 为主体的偶氮化合物类也总有新的话题，或扩宽应用领域，或降低成本。此外，吸热性发泡剂、复合型发泡剂以及发泡剂母料也受到应用厂家的普遍欢迎。

一、氟氯烃的发展

由于 CFC - 11 和 CFC - 12 具有较低的气体热传导性能，广泛用于硬质聚氨酯泡沫绝缘体。然而，由于其对臭氧层的破坏作用，已经禁止或限制生产。取而代之的是烷烃比如环戊烷、氢氟烃比如 HFC<sub>245fa</sub> 等。围绕这个问题，我国泡沫塑料行业一方面采用新的无环境危害的新型氟氯烃，一方面过渡性地采用低环境危害的发泡剂。据资料介绍，在我国，聚氨酯泡沫行业中曾经广泛使用的 CFC - 11，1994 年控制使用，预计 2005 年消耗降为零。在聚苯乙烯和聚乙烯塑料中较多采用的 CFC - 12，1994 年控制使用，但实际情况还存在较大差距。

近年来国际上泡沫塑料行业代表的氟氯烃替代工艺技术路线参见表 7 - 1 - 8。

表 7 - 1 - 8 代表氟氯烃替代工艺技术路线

泡沫种类	发泡剂及发泡方法	说 明
PU 软泡沫塑料	二氯甲烷法	彻底取代 CFC - 11，成本低，但有毒性
	快速熟化法	彻底取代 CPC - 11，但成本偏高
	丙酮法	系辅助发泡剂法，价格低，但应防止着火起爆
	E - MAX 法	使用二氯甲烷辅助发泡，设备投资大，操作成本低
	AB 技术法	甲酸与异氰酸酯反应生成 CO 和 CO <sub>2</sub>
	水发泡法	可减小 CFry - 11 用量 50%
	OO <sub>2</sub> 发泡法	完全替代 CFC - 1，提高导热系数 10% ~ 15%
	HCFC - 22/HCFC - 142b 法	使用高压设备，投资大，仅作为过渡方案
	HCFC - 141b 法	ODP 值为 0.11，作为过渡的替代物
	HFCs	包括 HFC - 125，HFC - 134a，HFC - 152a，成本过高
	戊烷	无环境影响，戊烷易燃，应注意防爆
PS/PE 挤出发泡	惰性气体法	用 N <sub>2</sub> 替代 CFC - 12，安全性好，但与树脂相容差
	CO <sub>2</sub> 法	ODP 值为 0，成本低，可用于 PS
	脂链烃法	包括正戊烷、环戊烷、异戊烷等
	丁烷液化石油气	ODP 为 0，成本低，需通风防爆
	HCFCs	HCFC - 22 为过渡方案，HCFC - 142b 用于厚片或板材
	HFCs	包括 HFC - 134a，152a，ODP 值为 0

长期以来，HFCs 由于生产工艺方面的原因，价格昂贵，几乎全部依赖进口。我国十分重视氟代烃的研究开发工作，将“HFC - 134a 10t/a 中试合成工艺研究”列为

“八五”重点科技攻关项目，由西安近代化学研究所实施开发。1999 年已完成 200 t/aHFC－134a 工业试验生产装置并试车成功。现已由金珠近代化工有限责任公司进行年产 5000 t/aHFC－134 a 的可行性研究及初步设计。5 000t/aHFC－134a 生产装置的建设将结束我国 HFC－134a 全部依赖进口的历史，对于保护地球环境具有深远的意义。

最近，国际材料与化学研究院有机化学分院研究了氟代醚作为新一代发泡剂的可能性，推举了作为发泡剂的三种氟代醚，即 HFE－245 mf，HFE－347 mcf，HFE－347pc－f。研究认为，这些发泡剂性能优于 HFC－245fa 和环戊烷。主要性能特点体现在以下几个方面：

- ①对环境的影响小于 HFc－245fa 和环戊烷；
- ②气体热传导低于 HFC－245fa 和环戊烷；
- ③绝缘性能优于 HFC－245fa 和环戊烷；
- ④易溶于聚醚，能够形成均一泡沫；
- ⑤在体系溶液中贮存稳定，无分解物产生；
- ⑥当 HFE 溶于体系溶液中时，蒸气压仅为单独使用时的 50%，因此，溶液体系易于控制；
- ⑦发泡制品的性能优于 HFC－245 fa 和环戊烷。

几种氟代醚的物理性质、气体热导率及大气寿命与常用发泡剂的对比见表 7－1－9 及表 7－1－10。

表 7－1－9 几种氟代醚与常用发泡剂物理性质对比

物理性质	HFE－245 mf	HFE－347 mcf	HFE－347 pcf	HFC－245 fa	CFC－11	HFC－141b
沸点/℃	29.00	45.94	56.22	15.2	23.8	32.1
蒸气压/kPa	86.9	44.9	28.4	123	88.3	68.9
蒸以潜热/kJ·kg <sup>-1</sup>	190.79	151.46	162.76	208.80	180.50	223.27
比热容/mJ·( kg <sup>-1</sup> ·K) <sup>-1</sup>	1.368	1.287	1.269		1.202	
黏度/kPa·s	0.460	0.595	0.677	0.46	0.42	0.44
密度/kg·m <sup>-3</sup>	1 390.8	1 468.8	1 478.9	1 320.0	1 490.0	1 240.0
表面张力/mN·m <sup>-1</sup>	15.18	14.49	16.17	19.7	18	18.2
热导率/W·( m <sup>-1</sup> ·K) <sup>-1</sup>	0.105 3	0.093 9	0.099 5		0.086 2	0.092 9
水中溶解度/g·( 100g) <sup>-1</sup>	0.11	0.011	0.011		0.011	0.090

表 7-1-10 几种氟代醚与常用发泡剂的气体热导率和大气寿命对比

项 目	HFE - 245mf	HFE - 347mcf	HFE - 347pc - f	HFC - 245fa	HFC - 141b	CFC - 11	环戊烷
气体热导率 (50℃) /mW·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	13.75	12.93	12.37	13.86	11.65	9.61	14.19
大气中寿命/年 (MC <sup>①</sup> = 5.9 年)	2 (计算)	3.7	4.7	8.8	9.4	50 ± 5	

①MC 为甲基氯仿

二、化学发泡剂的发展

Uniroyal 公司推出了交联聚乙烯用的新的化学发泡剂，牌号为 Celogen AZ - 1901。据介绍，该产品使用专利技术，可使化学发泡剂分解和聚合物交联速度配合得很好，气孔结构均匀。当化学发泡剂分解速度过快或过慢时，制品表面也不会发生破裂或损坏。

Uniroyal 公司还在偶氮二甲酰胺的基础上推出了 Celogens765，其温度应用范围得以扩大。一般来讲，Celogens754 类产品可以在 138 ~ 166℃ 范围内使用，而 Celogens765 则具有更低的分解温度，它可在低于 127℃ 的温度下起作用。当温度为 135 ~ 149℃ 时，Celogens765 的气体释放速度较 Celogens754 快。通过活化剂的配合，可使其在 160℃ 下发泡，这为低温发泡产品的加工厂商提供了一种低成本的化学发泡剂产品。

Nor - Am 化学公司推出了一种新型改性偶氮类发泡剂，牌号为 DPFIC18/26。据报道，它的加工温度范围是 178 ~ 182℃，可赋予泡沫制品均匀的微孔结构。美国 Pigment Disper - sions 公司将其偶氮、改性偶氮、苯基四氮唑类发泡剂分散于若干种惰性、非活性和非迁移性载体之中，制得了可溶于聚烯烃到苯乙烯，直至工程塑料的发泡剂。

三、吸热型发泡剂

常用的有机发泡剂分解过程都是放热的，有时会造成局部过热，除了造成发泡不均匀以外，还会造成热敏性树脂的分解。在厚制品中局部过热还会造成内部焦烧，影响发泡制品的质量。为此，人们非常注重吸热型发泡剂的开发。在复合发泡剂的开发中，除了分解温度、发气量等基本性能外，更注重吸热和放热的平衡。

Henly 公司推出的吸热型发泡剂，是含有改性柠檬酸和碳酸钠为基础的新产品，共有两个牌号。Hydrocero IBIH 主要用于 PVC 以及低密度聚乙烯，在注塑成型和挤出成型中特别有效。使用这种发泡剂所得到的泡孔结构比通用化学发泡剂更规则，泡孔更小，表面也更光滑，同时，可使制品重量减至最佳程度。据称，该产品具有较好的气孔大小控制能力，重量减少高达 25%，适于着色，并可缩短发泡周期。该产品不仅可单独使用，也可与其他添加剂混合使用。因为该产品分解过程中能够吸收热量，使得加工过程极易控制。该公司上市的 BIH 产品有 10% 粉状和 70% 活性粒状母料，可用于 PE、PS、EVA 和 PVC 的低温发泡。Hydrocerol LC 是一种液体发泡剂，推荐用

于 PS、PPO 和 ABS 的高温加工，分解温度为 282 ~ 300℃。该产品可向制件中心迁移，有助于改善制品表面的光洁性。

除此之外，Biddle Sewyer 公司、Uniroyal 公司也都有吸热性发泡剂或发泡剂母料推出。

四、复合型发泡剂

聚合物材料、发泡剂和成型设备对于聚合物的发泡成型是必需的。但是，如果原材料配方及成型工艺不适当，不仅得不到理想的发泡制品，还可能会导致成型设备及模具的损坏。因此，聚合物的发泡成型还需要发泡剂、发泡助剂及树脂进行合理的配方设计及相应的工艺设计。

从发泡剂角度来讲，应尽可能接近理想的发泡剂的性能。但是单一品种的发泡剂难以满足发泡成型对发泡剂多方面的性能要求，通常都是把几种发泡剂配合使用，添加适当的发泡助剂，配成复合发泡剂，以达到价格、溶解性、放热性、分散性以及分解温度、发气量等性能的均衡。当然，复合型发泡剂也不可能完全达到理想化的程度，只是尽可能地使发泡剂的综合性能更贴近工艺要求，为发泡剂的选择提供了更广阔的空间。

表 7-1-1 显示了日本永和化成代表性的复合发泡剂品种。

表 7-1-11 代表性的复合发泡剂

商品名	分解温度/℃	发气量/ml.g <sup>-1</sup>	适用范围
エクセラケ-Q # 25	118 ~ 124	121 ~ 140	PE、EVA 加压成型
スパンセルゾビ # 25	177 ~ 187	178 ~ 195	PS、PE、PVC 挤出成型
セルラ D50W	120 ~ 130	125 ~ 140	CR、NR、SBR 加压成型
セルラ GX	115 ~ 125	120 ~ 135	CR、NR、SBR 加压成型
VinyforAC # 90	153 ~ 163	195 ~ 200	PVC 壁纸
VinyforDW # 6	157 ~ 167	196 ~ 222	PE、PS、ABS 注塑成型
VinyforSE # 30	137 ~ 144	130 ~ 150	PE、EVA 加压成型
VinyforSW # 5	207 ~ 213	174 ~ 198	PP 挤出成型，PS、ABS 注塑成型
VinyforSW # 7	165 ~ 175	125 ~ 140	PS、PE 挤出成型
发泡剂 KS	150 ~ 160	172 ~ 192	PVC 壁纸
FE - 512	192 ~ 198	150 ~ 170	PS 挤出成型
FE - 788	136 ~ 143	134 ~ 150	PVC 壁纸
FE - 791	196 ~ 203	140 ~ 168	PVC 人造革
FE - 905	205 ~ 211	195 ~ 220	PVC 壁纸，挤出、注塑成型
S - 342	140 ~ 146	165 ~ 190	EVA 加压成型
S - 637	188 ~ 195	190 ~ 215	PVC 壁纸

五、发泡剂母料

发泡成型中有关气泡的质量问题，大多数是因为发泡剂分散不良造成的。尽可能采用微细的发泡剂粒子，或者对发泡剂进行表面处理，对于改善其分散性是有效的。在工业生产中，还经常把发泡剂配成高浓度的分散体，即把发泡剂、发泡助剂、聚合物进行混炼，造粒制成发泡剂母料。发泡剂母料不仅解决了发泡剂分散性问题，还解决了粉尘飞扬、计量误差等问题。

发泡剂母料用于通用塑料、工程塑料中，具有减轻制品重量、提高制品刚度、防止缩孔与变形、提高制品尺寸精度等优点，在软质、半硬质、硬质 PVC 泡沫塑料成型中已广泛采用。Americhem 公司是世界著名的发泡剂生产商，它的发泡剂母料是最具竞争力的产品。所提供的偶氮二甲酰胺和专用产品系列牌号为 Supercell，这些产品不仅可用于注塑成型、加压成型和旋转成型，也可用于 PVC 塑溶胶。美国 BI 化学品公司 Henly 分公司近年向市场推出的三种硬质 PVC 用 Exocerol 系列新型发泡剂，也是以母料的形式出现的。其中 Exocerol 232 和 LAB010 是吸热型和放热型的共混物，产品形态为粉状和粒状母料，AO38 是几种放热发泡剂的混合物。表 7-1-12 列出了日本永和化成公司代表的发泡剂母料的性能及用途。

表 7-1-12   ポリスレン系列发泡剂母料的性能及用途

型 号	基体 树脂	分解温 度/℃	发气量/ ml·g <sup>-1</sup>	用途及特征
EE-201	LDPE	250~320	38~46	改性 PPE·PPO、聚碳酸酯等的注塑成型，分解温度高 尼龙类注塑成型
EE-204	LDPE	380~240	75~85	
EE-105	LDPE	160~220	87~101	
EE-105（5）	LDPE	160~220	69~79	PE、PP 注塑成型和挤出成型，表面性能好，色白
EE-105（7）	LDPE	160~220	69~79	PE、PP 挤出成型，表面性能好，色白
EE-106	LDPE	200~210	98~124	PE、PP 挤出成型，表面性能好，色白，口模黏附物少
ES-201	PS	250~320	36~64	PE、PP、PA、POM 注塑成型、挤出成型，发泡压力高
ES-202	PS	150~210	190~219	改性 PPE·PPO 注塑成型，分解温度高
ES-106	PS	200~210	98~110	PS 注塑成型，适于薄壁制品，防缩孔效果好，色白
ES-206（5）	PS	200~230	160~190	PS 注塑皮型、挤出成型，发泡压力高
ES-207（5）	PS	190~230	120~130	PS、PPE·PPO 注塑成型，分解残渣少，对模具污染少
EB-201	ABS	250~320	46~56	改性 PPE·PPO、PS 的注塑成型，表面性能好
EE-106	ABS	200~210	128~152	ABS、PC、PBT 注塑成型，分解温度高
EB-106（5）	ABS	200~230	95~105	ABS 等的注塑成型、挤出成型，发泡压力高
EB-207	ABS	190~230	105~115	ABS 等的注塑成型，分解残渣少，模具污染少
				ABS 等的注塑成形、挤出成型，色白，表面性能好



## 六、发泡剂的新应用

在非发泡注塑成型中把化学发泡剂作为加工助剂使用，这是发泡剂的又一新用途。使用目的是缩短成型时间，消除气泡等痕迹的产生。据美国 BI 化学品公司材料介绍，大致有 50% ~ 60% 的注塑成型厂家在非发泡制品中使用发泡剂，使用的发泡剂主要是吸热型发泡剂，这样可使成型周期缩短 5% ~ 10%。

GE 塑料聚合物公司的科技人员，正在研究用发泡剂作为薄壁模塑制品的流动促进剂使用。薄壁模塑制品的范围包括 ABS、PC、PC/ABS、PC/PBT、PC/PET 等。近来的研究数据表明，发泡剂在 PPE 合金中对流动性的改善是通过降低玻璃化温度 ( $T_g$ ) 来获得的，因此也随之降低了该物料的黏度。据该公司科技人员介绍，所用发泡剂对  $T_g$  的影响是暂时的，在这一点上，它与传统的流动促进剂如矿物油不同，他们对最终产品的热变型温度 (HDT) 只能起抑制作用。一旦所使用的发泡剂的气体在冷却时从制品中释出，热塑性塑料的 HDT 就不会受到影响。

## 第二章 消泡剂的选择、检测、应用

### 第一节 消泡剂概述

橡胶制品（如密封胶条、胶管等）在高温常压条件下连续硫化，由于配合剂中的水分作用，其成品常产生气泡，为使这类橡胶制品在硫化时不产生气泡，除所用配合剂在混炼前需彻底烘干外，还需在胶料中添加消泡剂（干燥剂）。消泡剂的主要成分是细微粒径（320 目以上）的氧化钙，其机理是氧化钙在混炼和硫化过程中与配合剂中的微量水分化合，生成氢氧化钙，因此可避免高温硫化时橡胶制品起泡，故名消泡剂，又名干燥剂。

#### 一、消泡理论

由上述的发泡理论可知，在泡沫介质中加入一定的表面活性剂（助发泡剂），能够改善气泡的表面弹性与表面粘度，促进泡沫的形成与稳定。那么，消泡剂则必须能够降低泡沫的表面弹性与表面粘度，从而降低泡沫的稳定性。

一般来说，化学消泡剂应是不溶于泡沫介质的液体（如果它们能溶的话，则将是表面活性的）。做为消泡剂，仅仅不溶于泡沫介质是不够的，它还必须同时进入所生成的气泡上并分散开来，以促进气泡的破裂。要达到这一目的，它们必须得具有正的进入系数  $E$  和分散数  $S$ ，可表示如下式：

$$E = \gamma F + FA - \gamma A \quad (7-1-1)$$

$$S = \gamma F - \gamma FA - \gamma A \quad (7-1-2)$$

式中  $\gamma F$ ——泡沫介质的表面张力；  
 $\gamma A$ ——消泡剂的表面张力；  
 $\gamma FA$ ——泡沫介质与消泡剂之间的界面张力。

其作用机理为，消泡剂取代了气泡表面上能稳定气泡的表面活性剂，从而抑制了 Marangoni 效应。同时消泡液通过取代泡沫稳定剂，很有可能降低泡沫的粘度，加快液体沿泡壁流下的速度，促进气泡的破裂。

当然，上述理论尚不完善，无法解释为什么在许多液体消泡剂中需含有多孔的固体颗粒，如果没有这些悬浮颗粒，许多消泡剂是无效的。某些研究者认为，通过对这

些小颗粒的润湿，或者说通过这些固体颗粒吸附泡沫介质而起到消泡剂作用的。所以在气泡表面上的小颗粒能吸取其周围气泡壁上的液体而导致了气泡的破裂。在这种情况下，消泡剂的液体组分可认为仅仅是固体颗粒的载体。这些载体应具有足够低的表面张力，并且具有正的进入系数  $E$  和分散系数  $S$ 。毫无疑问，这些固体颗粒的性能对于其消泡能力是至关重要的。但是必须指出的是，并不是所有的液体消泡剂都需要固体颗粒的存在。例如，对于许多高效的液体消泡剂，加入这些固体颗粒并不能增加其消泡能力。因此要完全理解消泡的机理尚须进一步的研究工作。

## 二、硅氧烷系消泡剂

硅氧烷系消泡剂是公认的最重要的通用型的消泡剂。该类消泡剂具有两个很难同时具有的特性：即低表面张力与低挥发性。此外，它们在一般情况下是化学惰性的，不溶于水与多种有机溶剂。正是由于它们的稳定性，使得该类消泡剂通常是无毒或低毒的。

传统的消泡剂一般都是聚二甲基硅氧烷与憎水性硅胶的复合物。如果在此类消泡剂中不含硅胶，其结果这类消泡剂的抗泡能力就非常低，尤其是对于那些水基泡沫体系效能就更差。传统的硅氧烷系抗泡剂通常是以水包油型乳剂而用于水基泡沫体系。对于非水体系的泡沫现象，据认为可直接使用 100% 活性硅氧烷化合物，或甚至是纯的硅氧烷液剂作消泡剂。但至关重要的一点是所用的硅氧烷消泡剂不能溶于此非水泡沫体系。如果它能溶于此体系，那么它必将是高度表面活性的，只能促进泡沫的产生并使之稳定，而起不到消泡的作用。

基于硅氧烷类消泡剂优良的应用性能以及其通用性，使它在工业生产中应用面之广是其他消泡剂品种无法比拟的。随着新的硅氧烷类材料的不断开发成功，消泡工艺的不断进步与完善，必然使其在相当长的一段时间内仍将是工业用消泡剂的主体。

## 三、硅氧烷类消泡剂的复配

硅氧烷类消泡剂的制备至今仍然主要是一门技术；只有那些具备了必需设备和制造该消泡剂技术能力的那些公司，才能按照一定的配方生产出质量稳定的、高效硅氧烷类消泡剂。

对于硅氧烷类消泡剂而言，它们的消泡或抗泡能力与许多的因素紧密相关，如胶乳颗粒的大小，所采用的表面活性剂的性能，所使用的活化硅胶以及所采用的乳化方法等。

人们对胶乳的颗粒度对其抗泡能力的影响进行了研究，发现直径小于  $2\mu\text{m}$  的颗粒几乎不具有抗泡作用。据认为，这是由于这种大小的硅氧烷本身易被吸收于泡沫介质中，而不能定向排列在气 - 液界面上的缘故。另外，有证据表明，当乳浊液的颗粒太小时，这些分散在泡沫介质中的硅氧烷，可以溶解在任何存在的表面活性剂胶束中。另一方面，当颗粒的直径大于  $50\mu\text{m}$  时，尽管它们能使稳定的气泡破裂，具有较

强的破泡能力，但是它们很容易从泡沫介质中游离出来而使得长期的抗泡效果低下；在某些特定的场合就会造成一定的问题，如在织物的印染过程中，若使用的硅氧烷乳剂的胶粒太大，则可能造成织物的“斑染”，使印染效果变差。

因此，制备硅氧烷类乳剂时应控制其粒度在  $2 \sim 50\mu\text{m}$  的范围内，这就要求选择恰当的表面活性剂与恰当的乳化设备，以达到上述的目的。通常，采用一种低亲水亲油比与一种高亲水亲油比表面活性剂的混合物，如常用的甘油单硬脂酸酯与聚乙二醇单硬脂酸酯的混合物。此外，所用的表面活性剂本身还必须是低发泡的，且不能使得硅氧烷类消泡剂过度乳化，否则将导致低劣的消泡效果。

在最近的十几年里，一系列新型的硅氧烷类消泡剂已被开发成功并用于工业生产。如二甲基硅氧烷与烯烃环氧化合物的共聚物就是一新型的消泡剂。通过改变硅氧烷与乙二醇的摩尔比或其相对分子质量，则可得到不同消泡能力的一系列产品。由于氟硅氧烷在大量的溶剂中不溶解，其应用性能优良，所以近些年来作为消泡剂的用量也在不断的增加；但因它们的价格昂贵而限制了它们的广泛使用。另一引人注目的发展趋势是将硅氧烷类消泡剂与有机消泡剂并用，这样既综合了两种消泡剂的优点，又降低了其成本。

硅氧烷类化合物虽是很有效的抗泡剂，但并不意味着在所有的情况下它都是首选的消泡剂；在特定的情况下，也有使用有机消泡剂的。此外，硅氧烷类消泡剂不仅成本高，而且性能也不是尽善尽美，如用于表面涂层中有时会产生“鱼眼”现象。近些年来，不断有人致力于解决这些由硅氧烷类消泡剂产生的副作用。

#### 四、有机消泡剂

有机消泡剂是一类品种繁多的有机化合物，它既可以是单一的化合物，又可为按一定配方复配的混合物。由于有机消泡剂的应用领域具有多样性与特殊性，所以有机消泡剂往往具有专用性。也就是说，为一特定的泡沫现象所研制出的有机消泡剂配方不需要应用到其他的情况。目前，工业上所使用的有机消泡剂如：硬脂酸或油酸的铝皂，聚丙二醇（分子量  $> 2000$ ），丙二醇与乙二醇的共聚物，脂肪酸及其甘油酯/或乙氧基化合物，高碳醇（如正辛醇，十六醇），分散于矿物油中的高沸点的石蜡与/或憎水性硅胶的复配物（有时需加入一种表面活性剂以有助于分散），三丁基磷，脂肪酰胺与液体碳氢化合物的复配混合物等等。可以看出有机消泡剂的品种极为繁多，很难从结构上予以分类。

有机消泡剂既可直接以液剂的形态出售，也可作为粉剂或固体出售。液剂可以直接使用，而粉剂或固体则在使用前需要在水中进行预分散。有机消泡剂常常根据使用对象的不同，制成水包油型或油包水型乳剂。

在特定的情况下，如在低浓度的表面活性剂体系中或在低剪切力混合的条件下，目前已经开发出性能优异的有机消泡剂。另外，有机消泡剂与硅氧烷类消泡剂相比生产成本低，因而应在能使用有机消泡剂的场合尽量使用它。从这个意义上讲有机消泡剂是很有发展前途的。

### 五、理想消泡剂的物化性能

对于一个理想的消泡剂而言，其物化性能必需满足使用对象的要求。使用对象不同，则所用消泡剂的性能也应有所变化。一般来说，下述的性能很可能是选择消泡剂时要考虑的一些重要因素：

- （1）具有比泡沫介质更低的表面张力；
- （2）不溶于泡沫介质；
- （3）不与泡沫介质起反应，不能被泡沫介质分解降阶；
- （4）具有正的扩散系数，以便于其扩散到气液界面上；
- （5）低毒或无毒；
- （6）具有低的 BOD，COD 与 TOD 值；
- （7）贮存稳定；
- （8）具有良好的消泡能力与泡沫控制能力；
- （9）成本低。

## 第二节 消泡剂

### 1. 表面涂层氧化钙

**其他名称** 消泡剂（又名干燥剂、吸湿剂）

**制法** 在不断搅拌的情况下按配方将液体有机物喷洒到氧化钙（320 目以上）中，使其被有机物包覆，其作用是可与空气隔离，延长贮存期，另一方面是在胶料中易于分散。

项 目 \ 类 型		I 型（粉状）	II 型（膏状）
CaO 含量（以干基计）/%	≥	95	95
灼烧失量/%	≤	25	35
筛余物（125μm）/%	≤	0.01	—

**性质** I 型消泡剂为微黄色粉状体，II 型消泡剂为浅灰色膏状体，母体氧化钙的细度均为 320 目，相对密度为 3.35。氧化钙与水化合生成氢氧化钙。反应式为  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ 。其吸水率理论值为氧化钙添加量的 32%。由于粒子表面包覆一层有机物，因此，在胶料中易于分散，同时可延长其贮存期。

主要技术指标（执行标准 DB/130200）

**用途** 本品用于高温常压连续硫化的橡胶制品中作消泡剂。胶料添加本品可避免制品硫化时起泡。如门窗的密封胶条，胶管、胶板、胶布等橡胶制品。

**用法** 用量为生胶量的 10% ~ 20%，在胶料中易分散，对硫化速度无影响，用量在 20 份以下对胶料的物理机械性能及热老化性能影响不大。

**注意事项** 本品应存放在密闭容器中，避免与水、水汽接触，远离热源。

### 第三节 消泡剂的发展趋势

在许多的工业生产中，泡沫是一普遍存在的现象与问题。所以消泡剂对于确保工业生产高效运转的重要性已逐渐为人们所认识。每一特定的工业都需要特定的消泡剂。这不仅与其在特定体系中的抗泡能力有关，而且与其是否有副作用、对人与环境是否有害均有关。由于人类的环保意识不断加强，政府对消泡剂的要求也愈来愈高。这无疑导致某些传统的消泡剂品种逐渐被淘汰并代之以新型高效低毒的品种。

随着消泡剂工业的迅速发展，许多新型的消泡剂已相继问世。国外的第四代消泡剂有以下三种类型：①有机硅化合物与表面活性剂的复配；②聚醚与有机硅的复配；③水溶性或油溶性聚醚和含硅聚醚的复配。由此可以看出，新型消泡剂主要是通过聚醚类与有机硅类消泡剂的复配而得到的，所以复配是消泡剂的发展趋势之一。

就目前的消泡剂而言，聚醚类与有机硅类消泡剂的性能最为优良。对这两类消泡剂的改性与新品种的开发研究也比较活跃。

更重要的是，消泡剂的应用领域在不断的扩大，许多新型工业用消泡剂也逐渐发展了起来。例如，Lee 等人研究了生化反应器用消泡剂。关于农药用消泡剂的研究报道也不断涌现；有关洗涤剂用消泡剂的研究更为引人注目，通过消泡剂的加入不仅可以提高其处理能力，而且洗涤效果也有所改善。作为洗涤剂用消泡剂，硅油与 2-烷基醇的复合物呈现出良好的协同效应。最近美国开发了发胶用的消泡剂，主要为聚乙二醇醚化合物。据报道二甲基硅油被用做罐装饮料的消泡剂。Heilen 等人就消泡剂对涂料的影响进行了研究。德国的 BASF 公司开发的水包油型乳剂被用于造纸工业。如下结构的醚， $\text{Me}(\text{CH}_2)_x\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{Me}$ ，与环氧乙烷—环氧丙烷共聚物的复合物用于水基泡沫与造纸工业，给出良好的应用性能。配方为 MePeg 600 DO，40%；Nova21-B，40%；与 Pluronic L/21，20% 的硅氧烷类消泡剂与憎水硅胶的复合物也被用于了纸浆的生产。

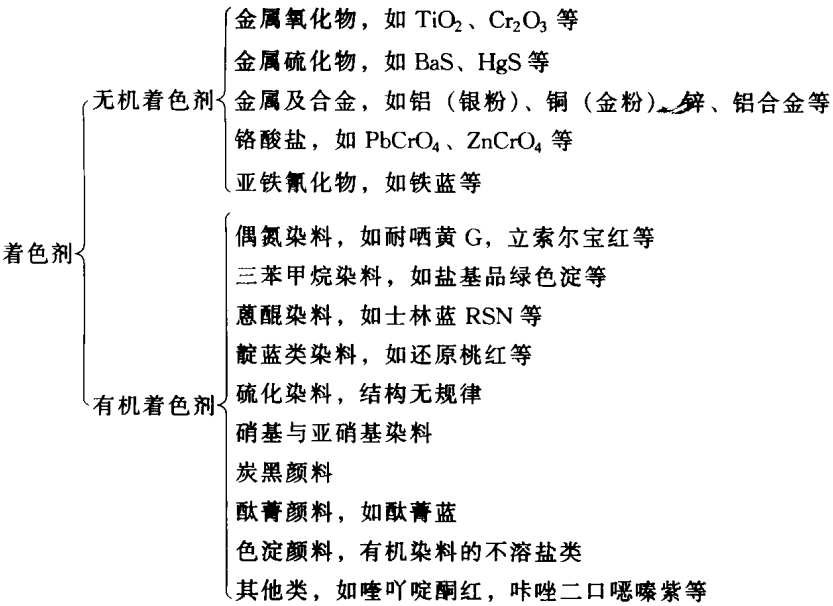
总之，消泡剂的研究与开发是近些年的科研热点。几乎每年都有上百篇的研究报道。其涉及的行业之多，应用面之广是其他的添加剂所不能比拟的。

# 第三章 着色剂的选择、检测、应用

## 第一节 着色剂的分类

凡添加到橡胶料中以改变制品颜色为目的的物质统称为着色剂。

橡胶着色剂通常分为无机着色剂和有机着色剂两大类。前者为无机颜料，后者主要是有机颜料和某些染料。一般说来，无机着色剂耐热、耐晒性能好，遮盖力强，耐溶剂性能优良。有机着色剂与无机着色相比，具有品种多、色泽鲜艳、着色力强、透明性好、用量少等优点，但耐热、耐有机溶剂性能较差。



简单地说着色剂就是人们常说的颜料与染料及与其他物质复合成的一类物质。

第二节 颜色的混合

一、光线与颜色

光线投射在视网膜上后，形成某种信息，大脑对这种信息进行辨认，产生一种生理感觉，它就是通常所称的“颜色”。所以，颜色是光线和感觉器官作用后所引起的生理感觉。

光，是一种电磁辐射，一般情况下，只有波长在 380 ~ 780nm 之间的电磁辐射才能引起人的视觉，称为可见光。在可见光范围内，不同波长的电磁辐射会引起不同的颜色感觉。表 7-3-1 为物质吸收不同波长光的颜色及其互补色。实际情况比表中所列要复杂得多，因为人的眼睛可以在两个相邻颜色的过渡区域中看到中间色。

表 7-3-1 物质吸收不同波长光的颜色及其互补色

波长/nm	相应的颜色	眼睛所见的颜色 (互补色)	波长/nm	相应的颜色	眼睛所见的颜色 (互补色)
627 ~ 780	红	蓝绿	480 ~ 550	绿	紫红
589 ~ 627	橙	绿蓝	450 ~ 480	蓝	黄
550 ~ 589	黄	蓝	380 ~ 450	紫	黄绿

电磁辐射的波长  $\lambda$ 、频率  $\nu$  和传播速度  $C$ （光速）之间的关系为：

$$C = \nu\lambda$$

光子的能量  $E$  与频率  $\nu$  间又有下列关系：

$$E = h\nu$$

$h$  为普朗克常数，等于  $6.6262 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S}$ ，于是得：

$$E = \frac{C}{\lambda}h$$

（在 SI 制中， $C$  与  $\lambda$  的单位分别为  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $\text{m}$ ）

即波长愈长，光量子的能量愈小。能量较小的光子所引起的光感偏可见光谱的红端，而能量较大的光子所引起的光感偏可见光谱的蓝端。从能量观点而言，不同的光，给予人们不同的颜色感觉，是因为光量子的能量不同。人在观察物体时所感觉的颜色，取决于进入眼睛中各种可见单色光的比例，各种能量不同的光子以某种比例投入眼睛后，它们所形成的信息发生叠加，这时观察到的颜色也就是各种光的混合。

对于着色剂而言，所呈现的颜色是与其吸收光子相关的，而具体吸收何种能量的光子则取决于其价电子跃迁的能量。基态与激发态能级差越小，则吸收频率越低



(波长越高)，反之则吸收频率越高(波长越低)。如果吸收频率在可见光范围内，则着色剂就会呈现一定的颜色。

二、颜色的混合

颜色混合，可以是颜色的相加混合，也可以是颜色的相减混合。两种不同混合方法，所得结果不同。

颜色光的混合属于相加混合，例如两种互补的颜色光相加，它们同时刺激人的视觉器官，结果产生白色光感，这是相加混合的结果。如果用多种色调的单色光相混，色调愈多，则混合光的色调愈接近白色。表示颜色光相加混合的规律，可以用一个理想的示意图，称为颜色环(图 7-3-1)来说明，颜色环内，顶角相对的两个扇形，代表两种互补的颜色光，它们以等量混合，则形成白光。例如，蓝光和黄光互补。

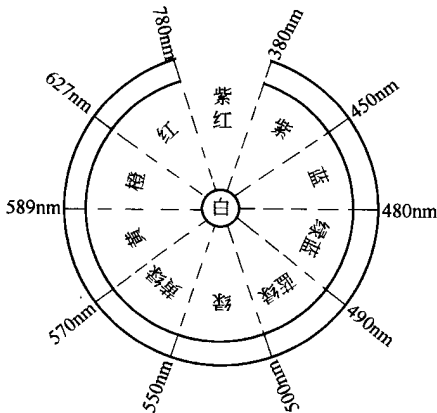


图 7-3-1 颜色环

如果我们在颜色环上选取三种适当颜色，将它们以不同比例混合，就能产生位于颜色环内部的各种颜色。不过被选取的三种颜色必须满足每种颜色的补色均位于另两种颜色的中间。经验证明，红、绿、蓝三种光谱色是最适当的颜色。这种用来产生混合色的颜色，叫做三原色。三原色不必一定选红、绿、蓝，也可以选取其他三种，但条件是三种原色中的任何一种，都不能由其余两种相加混合所产生。实践证明，红、绿、蓝三原色是最优的三原色。用红、绿、蓝三原色相加混合所产生的白光，与连续光谱所产生的白光，在视觉上是一样的，但光谱组成不同，这种现象，称为同色异谱现象。

利用相加混合，等量蓝色与绿色可组成蓝绿色，等量红色与蓝色可组成深红色，等量红色与绿色可组成黄色，黄色与绿色可组成黄绿色。这种相加混合可得到各种颜色，而且光的强度也呈加和性增加。实际情况有时与预期的不符，因颜色环上任何一种有色光，既可用其相邻两则的两种单色光，也可以从次邻的两单色光复合而成；如橙光可由相邻的黄光和红光混合而成；而黄色竟可由次相邻的绿光和红光合成。这都说明一种颜色可由好几种单色光，以不同方式叠加而成，这就给配色带来困难，使混

合结果往往与预期不符合。因此，用相加混合一般用于光学设备中，例如彩电的颜色一般是由相加混合法设置的，而染料或颜料混合后所产生的颜色，多是相减混合的结果。

相减混合的情况与相加混合的不同，由于一对互为补色的光混合后给人以白光的感觉，如果反过来除去白光中的某组分，即相当于使白光通过滤色片，则剩余部分就是人眼观察到的色光。如除去（或吸收）日光的蓝绿光，则人眼感受到的是蓝绿光的补色红色。相反，如滤色片滤去红光，则反射出的是蓝绿色，非光谱色红紫色的光，可以由白色光束中除去绿色而得到。一束光线照射在某种颜料上，这时，一部分光谱成分被颜料吸收而“减掉”了，看到的只是未吸收掉的部分。如果再加入第二种另外色调的颜料，又会有另一部分光谱成分吸收而“减”去。混合的颜料色调愈多，则被“减掉”的光谱成分愈多，产生的色调也愈暗、愈接近黑色，与加色混合结果正好相反。

经过相减混合，人们观察到的颜料颜色，是其反射、散射、透射的那一部分颜色，主要是反射的部分。反射可以分为镜面反射和漫反射。镜面反射决定了物体的光泽；漫反射决定了这个物体的表观颜色。物体表面对各种波长可见光的反射率达到 85% ~ 90% 时，产生的颜色感觉为白色。若反射率均低于 4%，则产生的颜色感觉呈黑色。白色、黑色和灰色，称为无彩颜色或中性颜色，中性颜色的物体对各种波长可见光的反射无选择性。如果一个物体可以有选择地吸收白光中某种波长或波段的有色光，那么必对其余波长的可见光发生选择性反射或透射，这时物体就呈红、黄、蓝等颜色，称为彩色。显然，不透明物体的吸收与透射两部分颜色光是互补的；透明物体的吸收、反射与透射三部分颜色光互补。据颜色环可以看出，吸收蓝绿色光的物体，其反射光（或透射光）应当为红色，即物体呈红色。颜料是一种微细晶粒，它并非完全不透明。白光照射于颜料，同时发生吸收、透射和反射。如果将蓝色和黄色颜料混合，由颜色环不难理解，一方面蓝颜料吸收黄光，使蓝光与它附近的绿光透过及反射；另一方面黄颜料吸收蓝光，使黄光与附近的绿光透射过及反射；但蓝光被黄颜料吸收，黄光又被蓝颜料吸收，惟有绿光得以幸免，结果观察到的是绿色光。这就是黄、蓝两种颜料混合后形成绿色的道理。颜色环中惟有绿色光没有与之互补的单色光，实验表明，绿色颜料在可见光区域内有 2 个吸收峰，一个在红区（660nm），另一个在紫区（430nm）。

### 第三节 着色剂的生色机理

#### 一、有机着色剂

有机分子的激发态能量和分子内的化学键本质有关，饱和碳氢化合物只含 C—C 和 C—H 间的  $\sigma$  键。使  $\sigma$  电子从基态跃迁到反键的  $\sigma^*$  轨道上去（称为  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁）需要很高的能量，吸收光的波长一般小于 150nm，故都是无色的。 $\pi$  电子比  $\sigma$  电子容易

激发，电子从  $\pi$  轨道激发到反键的  $\pi^*$  轨道上（称为  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁）所需能量较小，但吸收光带的峰值  $\lambda_{\max}$  约在 190nm 左右，仍不足于产生颜色。在 C—O、C—N、N $\equiv$ N 等键中，由于 O、N 等原子上比较容易激发的孤对 p 电子也有一定受激几率，它们从非键分子轨道激发到  $\pi^*$  轨道上去的过程（称为  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁）所需要的能量更低，例如雨酮的  $n \rightarrow \pi^*$  跃进带的  $\lambda_{\max}$  约为 280nm 处，而  $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$  则为 347nm，它们仍处于紫外区，所以还是无色化合物。要使吸收光的波长增长到可见光范围内，必须要使分子中的电子变得更易跃迁，或者说，变得更容易“流动”。因为，从能量的观点看，分子的激发过程是能级跃迁过程；但从物理模型看，这种跃迁可以看作是在光的电磁场作用下分子内电子云的一种流动和变形。“流动”性愈好，用量子化学的语言说，就是电子的离域性能愈好，它的激化能就愈低，于是吸收光的能量也愈低， $\lambda_{\max}$  就可能落入光谱的可见区。量子化学计算证明，共轭体系中  $\pi$  电子的激化能很低，共轭体系较大则其激化能更低。分子结构相似的一系列化合物，共轭体系增大时  $\lambda_{\max}$  将出现红移而其颜色则出现蓝移。例如在共轭多烯体系中随  $n$  值增大， $\lambda_{\max}$  相应增大，化合物的颜色也逐渐加深，见表 7-3-2。

表 7-3-2 共轭体系对  $\lambda_{\max}$  及颜色的影响

$n$	1	2	3	4	5	7	10
$\lambda_{\max}/\text{nm}$	185	217	258	286	335	390	447
颜色	无	无	无	无	淡黄	黄	橙

取代基往往会影响到共轭体系中电子的激化能。例如  $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$  等给电子基团中，孤对 p 电子与相邻的  $\pi$  键或共轭体系发生共轭作用，称为  $p-\pi$  共轭，实际效果相当于增大了共轭体系，因而使激化能降低，使吸收光谱的  $\lambda_{\max}$  发生红移（颜料的颜色发生蓝移）。吸电子基团，例如  $-\text{NO}_2$ 、 $\diagup \text{C}=\text{O}$ 、 $\diagup \text{C}=\text{NH}$  等，对共轭体系产生诱导，可使颜料分子的极性增加，从而使激发态分子变得比较稳定，因此也有利于降低激化能而使颜料的颜色蓝移。

若颜料分子中同时引入一定数量的给电子基和吸电子基，则效果更为明显，这对于调整颜料的色光有一定意义。

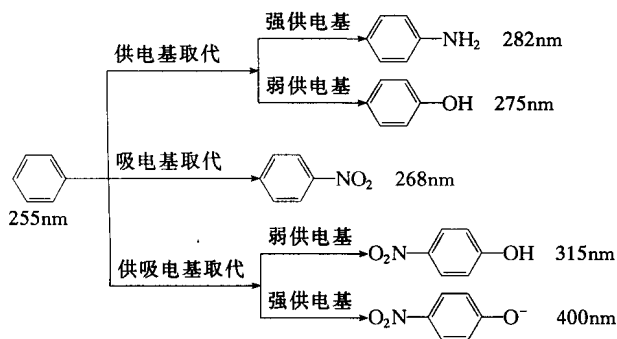
以上  $p-\pi$  共轭对吸收的影响情况可用苯环衍生物的吸收情况加以说明。

以上事实说明供吸电子基取代均可使吸收红移，供电基作用比吸电基作用强，供电基 - 吸电基取代红移作用更强，且具有协同效应，例如硝基苯增加了 13 nm，苯酚增大了 20 nm，而对硝基酚则增大了 60 nm，比前二者增加值的和还要大得多。

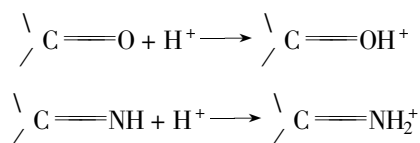
由于取代基的取代位置不同，可能发生各种复杂的效果，有时可使颜料分子的基

态变得更稳定,有时可使分子激发态变得更稳定,因此既可能使颜料的颜色红移,也可能使其蓝移。

颜料分子的立体构型对颜色也有明显的影响。分子中各共轭组分处于同一平面时,  $\pi$  电子的激发能比较低;一旦这种平面结构遭到破坏,大共轭体系也因之受到破坏,激发能升高,吸收光谱的  $\lambda_{\text{max}}$  发生蓝移,颜色则发生红移。

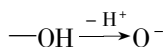


在有机化合物的颜色变化中,与下列取代基有关的离子化作用具有更重要的意义,它们是给电子取代基如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$  的离子化与吸电子取代基中  $\text{>C}=\text{O}$  (醌羰基)、 $\text{>C}=\text{ONH}$  (醌亚胺基) 的离子化。醌羰基的氧原子和亚胺基的氮原子上都有未共用 p 电子,可与质子结合,因此这类基团在酸性介质中离子化:



在此过程中,随着氧或氮原子上出现了固定有效正电荷的同时中性分子转变为离子。本来  $\text{C}=\text{O}$  就是吸电子基,酸化后的离子化,固定有效正电荷的产生,更加强了它们对共轭双键电子云的吸引能力。

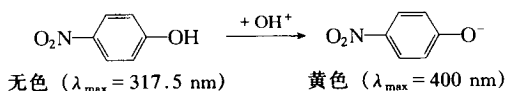
与化合物分子中存在给电子基  $-\text{OH}$  基有关的离子化作用在介质碱性增加时发生,即从羟基中释出质子:



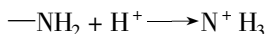
在氧原子上出现固定有效负电荷的同时,中性分子变成阴离子。本来  $-\text{OH}$  基就是给电子基,有效负电荷的产生,大大加强了该基团的给电子能力。

以上结果说明由于取代基的吸电子能力或给电子能力的加强,均能使共轭双键体系电子云发生更大的偏移、极化,使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的能级差  $\Delta E$  更小,导致化合物吸收带更大的红移。

因此可以得出结论,有机化合物的离子化,如果导致给电子助色团推电子能力加强,就会使化合物的最大吸收峰红移,吸光强度也随着增大;若分子离子化结果导致给电子助色团推电子能力的减弱,就会使化合物的最大吸收峰紫移。例如:



具有给电子氨基的化合物的离子化是在酸性介质中进行时



结果不是给电子性质的加强,而是氮原子上未共用 p 电子的消失,使氨基的给电子作用消失,所以氨基化合物的离子化使化合物的吸收峰不是红移而是紫移。

溶剂极性也有较大的影响,这是因为溶剂和溶质间常形成氢键,或者溶剂的偶极使溶质的极性增加,引起  $n \rightarrow \pi^*$  及  $\pi \rightarrow \pi^*$  吸收迁移。 $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的激发态极性比基态的更强,极性溶剂使激发态的能级降低,导致吸收带红移。对于  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁,未成键电子对在基态时与极性溶剂易形成氢键,使跃迁能量增加,因而吸收带紫移。

在很多有色分子中,基态的极性比激发态小,因此极性溶剂对激发态的作用大,从而发生吸收带的红移。例如对二乙氨基偶氮对硝基苯在环己烷中为黄橙色 ( $\lambda_{\text{man}} = 470\text{nm}$ ),在乙醇中为深红色 ( $\lambda_{\text{man}} = 510\text{nm}$ ),因为在乙醇这种极性溶剂中形成了从氨基到硝基的电荷迁移,从而使激发态的偶极矩比基态大,相当于  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。又如试剂 2,6-二苯基-4-(2,4,6-三苯基)吡啶酚在甲醇中为红色,在异丙醇中为蓝色,在丙酮中为蓝紫色。又如黄色的四氯-对-苯醌在不同溶剂中颜色不同,在苯中嫩绿黄色,茴香醚中橙红色,苯酚中暗红色,苯胺中紫色。间二硝基苯也是这样,在苯中无色,苯胺中橙色。

此外,颜料分子与不同金属离子形成不同的配位络合物也将影响到颜料的颜色。例如酞菁分子与  $\text{Ni}^{2+}$  所形成的络合物——镍酞菁呈黄光浅蓝色,而与  $\text{CO}^{2+}$  所形成的络合物——钴酞菁则呈红光浅蓝色。

可以造成有机物分子在紫外及可见光区域内 (200~700nm) 有吸收峰的基团即称为生色团 (生色基或发色团),属于这些基团的有  $\text{O}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{COH}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{C}=\text{S}$  等。当两个或两个以上生色基共轭时,可以使分子对光的吸收移向长波方向。共轭体系越长,则该物质吸收峰所对应的波长越长。当物质吸收的光的波长移至可见光区域内时,该物质便有颜色。例如 1,2-二苯乙烯是无色的,但在两个苯环之间连有三个共轭的碳-碳双键的化合物便开始有颜色,它是淡黄色的,连有 5 个共轭的碳-碳双键的化合物呈现橙色,连有 11 个共轭的碳-碳双键的化合物则呈现黑紫色。

有些基因,例如  $\text{OH}$ 、 $\text{OR}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{SR}$ 、 $\text{CR}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  等,它们本身的吸收波段在远紫外区,但将这些基因接到共轭链或生色基上,可使共轭链或生色基的吸收波段移向长波方向,这些基团叫助色团。从以上基团的结构可以看出,它们多为含有未共用电子对的基团,显然,这种使吸收波段向长波方向移动的作用是由于这些基团的未共用电子对与生色基或共轭链共轭的结果,从而使分子对光的吸收波段向

长波方向移动。

## 二、无机着色剂

无机着色剂的情况比较复杂,一般来说无机物的发色与元素的原子容积(原子量/密度)有关,原子容积越小,发色性越强。由于过渡金属元素的原子容积比较小,所以作彩色颜料使用的化合物几乎都含有这类元素。例如中络黄( $\text{PbCrO}_4$ ),镉红( $\text{CdSe} \cdot n\text{CaS}$ ),钴蓝( $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ),锰紫 $[(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ ,钨紫( $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$ ),铁红( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等)。而那些不含过渡元素的颜料,颜色很浅,例如钛白( $\text{TiO}_2$ ),锌钡白( $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ ),锌灰( $\text{ZnO}$ )等。为此,有人将二价铜,二价或三价铁,二价钴,二价铅,三价或六价铬等称为无机颜料的发色团。

按照配位场理论,具有  $d^1 \sim d^9$  电子结构的过渡金属离子,在配位体作用下, $d$  轨道易于分裂( $e_g$  和  $t_{2g}$  能级差较小),从而  $d$  电子可以通过吸收可见区的光能激发跃迁,其跃迁能量为  $330 \sim 1000\text{nm}$  ( $t_g$  与  $e_g$  的能量差)。而可见光波长正好在这范围内,因此过渡金属络合物可因其  $d$  电子跃迁而吸收一定波长的可见光,以至多数都有特定的颜色。

无机物的颜色还与无机离子间的极化作用有关。在一般情况下,假如某化合物的两种离子都无色,这个化合物应该是无色的,例如  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  等。假如一个离子无色,另一个离子有色。则这个离子的颜色就决定着这个化合物的颜色。例如  $\text{K}^+$  无色,  $\text{CrO}_4^{2-}$  是黄色,因此  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  亦是黄色。但是  $\text{Ag}^+$  也是无色的,而  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  却是棕红色。这显然是较强极化作用的  $\text{Ag}^+$  对  $\text{CrO}_4^{2-}$  的极化作用所引起的。由于离子极化,使  $\text{CrO}_4^{2-}$  中的电子的运动范围扩大了,从而更易激发,吸收更大波长的光而颜色加深。进一步分析可知阳离子电荷越多,阴离子半径越大,均由于有利于极化而产生红移。例如  $\text{CaO}$  (白),  $\text{TiO}_2$  (白),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (橙),  $\text{CrO}_3$  (暗红),  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (绿紫);  $\text{AgF}$  (白),  $\text{AgCl}$  (白),  $\text{AgBr}$  (淡黄),  $\text{AgI}$  (黄)。

除离子极化外,形成络合物的能力与所处的温度对无机着色剂发色也有较大的影响,例如无水硫酸铜为无色,氯化铜为绿色,水和铜离子为蓝色,铜氨络离子剂为深蓝色;碘化银在低温、室温、高温时依次呈现白色、黄色、洋红色。前者系配位体的配位能力越强,则电子离域性越强,跃迁能量越低;后者则是温度升高,提高了价电子基态的能量而相对降低了其跃迁能量。

从价电子激发跃迁难易程度还可以总结出无机着色剂发色时具有惰性结构的原子或离子即价电子全充满、全空、半充满时电子难以跃迁,一般为无色的,例如,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  等均为无色。 $\text{D}^x$  ( $x = 1 \sim 9$ ) 的离子一般有颜色,且颜色往往较深,例如  $\text{Ti}^{2+}$  为黑色,  $\text{Ti}^{3+}$  为紫色,  $\text{Ti}^{4+}$  为无色,  $\text{Zn}^{2+}$  为无色。 $\text{F}^x$  ( $x = 1 \sim 13$ ) 的离子也有颜色,且颜色大致相同(全空、半充满、全充满的除外)。

第四节 着色剂的性能

一、着色剂的性能

着色剂的性能决定了它的用途，了解各种着色剂的性能有助于正确地选择和使用它。无机颜料、有机颜料和染料三类着色剂的一般性能比较于表 7-3-3 以下，分别讨论与着色剂用途相关的主要性能。

表 7-3-3 三类着色剂的性能比较

性能	无机颜料	有机颜料	染料	性能	无机颜料	有机颜料	染料
色 相	不鲜明	鲜明	鲜明	耐热性	好	差	差
着色力	小	大	大	耐迁移性	好	差	差
遮盖力	大	小	小	耐溶剂性	好	差	差
分散性	差	好	好	耐药品性	好	差	差
耐光性	好	差	差				

（1）着色力和遮盖力 所谓着色力，就是着色剂影响整个混合物颜色的能力，着色力愈大，着色剂用量愈少，着色成本愈低。着色力与着色剂本身的特性相关，与其粒径也有关系，一般地说，随粒径的减小而增大。当彩色颜料与白色颜料并用时，着色力往往可以提高。有机颜料和染料的着色力比无机颜料大得多。例如，每 100kg 塑料用 5~8 g 酞菁蓝（有机颜料）就可获得鲜明的色彩，其着色力约比群青（无机颜料）大 20 倍。

遮盖力，最初是指颜料在涂料中对被涂布物面所起的遮盖作用，着色剂用在塑料和橡胶制品时，遮盖力的含义是指它阻止光线穿透制品的能力，换言之就是着色透明性大小的问题。遮盖力愈大，透明性愈差。遮盖力的大小，取决于着色剂的折射率与树脂（或生胶）折射率之差，吸收可见光的能力及粒径。差值愈大，遮盖力愈好；吸收能力强，遮盖力好；粒径小，分散性好，遮盖力好，但不能小于光波长的一半，否则，光将穿过着色剂而不被折射，呈现透明，遮盖力反而变差。无机着色剂的遮盖力比较大，仅能用于不透明制品。有机着色剂，特别是染料，遮盖力小，适用于透明制品。有机着色剂若与无机颜料（如钛白）或填充剂混用，则可用于不透明制品。

（2）分散性 着色剂在聚合物中必须比较容易地以微小的粒子均匀地分散，才能得到优良的着色效果。染料在塑料和橡胶中大多可以溶解，分散性不成问题，但是颜料则往往会产生分散不良的问题。为了解决这个问题，颜料一般需经过表面处理和加

工后才能使用。着色剂分散性差，可能产生色差、着色不均、形成条等缺陷，影响着色材料的外观与物理力学性能。表 7－3－4 为颜料分散性对着色材料色调的影响情况。

表 7－3－4 颜料的分散性对色调的影响

颜 色	分散性良	分散性不良
蓝	鲜明，带绿光	发红
绿	鲜明，带黄光	呈橄榄色
黄	鲜明	发红
红	鲜明，带黄光	发蓝
黑	黑度高	黑度低，呈褐色
白	带蓝光	带黄色

（3）耐热性 塑料和橡胶的成型是较长时间的热加工过程，在这个过程中，着色剂应不因受热变色、褪色或升华。成型加工温度随聚合物的种类和加工方法而异，常见的塑料和橡胶的一般加工温度见表 7－3－5 无机着色剂的耐热性比较好，有机着色剂一般耐热性稍差，使用时必须依据加工温度选择适宜的品种。

表 7－3－5 塑料和橡胶的加工温度

品 种	加工温度/℃	品种	加工温度/℃
氟塑料	350	聚氯乙烯	180
聚碳酸酯	300	纤维素塑料	180
聚酰胺	250～300	有机硅树脂	180
ABS 树脂	270	酚醛树脂	150～160
聚丙烯	270	环氧树脂	150
聚苯乙烯	250	不饱和聚酯	150
高密度聚乙烯	250	聚氨基甲酸酯	150
聚甲醛	200	氨基塑料	120～150
低密度聚乙烯	200	通用橡胶	110～170
丙烯酸类树脂	180～200		

（4）耐候性

对于长期在户外使用的塑料和橡胶制品，耐候性是选择着色剂的重要依据。着色剂的耐候性有两个意思，一是着色剂本身的耐光性（耐晒性），二是着色剂对聚合物耐候性的影响。就着色剂本身的耐光性而言，无机颜料的耐光性通常比有机着色剂



好。在有机着色剂中，酞菁系、喹吖啶酮系、异吲哚满酮等高级有机颜料的耐光性十分优秀，堪与耐光性优良的无机颜料相比。偶氮颜料中，缩合偶氮类的耐候性较好。

(5) 耐迁移性 着色剂的迁移有溶剂抽出、接触迁移和表面喷出。着色剂的迁移性是与其溶解性能相关的，如果着色剂在聚合物中溶解度小，在水、有机溶剂和相邻物质中的溶解度较大，就容易被抽出和产生接触迁移。表面喷出则是由于着色剂热加工时在聚合物中的溶解度较大，而常温下溶解度较小，因而逐渐结晶析出所造成的。

无机颜料由于不溶于聚合物，也不溶于水和有机溶剂，它们在聚合物中的分散是非均相的，不会产生上述各种迁移现象。与此相反，有机颜料在聚合物和其他有机物中都有程度不等的溶解性，比较容易发生迁移。

有机颜料迁移的难易，与聚合物和其他添加剂（特别是增塑剂和软化剂）的种类有很大关系。各种有机颜料在硬质、软质、半硬质聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯和纤维素塑料中的对比试验表明，许多颜料在纤维素塑料中的耐迁移性是最差的。对一种有机颜料而言，一般有机酸的无机盐（色淀性颜料）迁移性比较小；分子量较高者比较低者迁移性小。

(6) 化学稳定性 着色剂的化学稳定性主要是指它们的耐酸碱性、耐氧化还原性、耐硫化性等。这些性能与着色剂的应用也有密切的关系。例如，用作工业容器和管道的塑料制品不可避免地要与化学药品接触，就需选择适当的着色剂。有些聚合物本身带有酸碱性，或容易产生酸碱性分解产物（如氯丁橡胶、聚氯乙烯分解产生氯化氢），也应考虑对着色剂的影响。着色剂的耐硫化性是指它们在聚合物体系中与疏黄或硫化物反应的能力，这种反应往往造成变色，着色剂的化学稳定性完全取决于它们的化学组成与结构。

(7) 电气性能 聚氯乙烯、聚乙烯等塑料大量用作电线电缆的绝缘层和护套，要求着色后电绝缘性下降不大。炭黑、钛白、铬黄、酞青蓝等颜料的电气性能较好，常用于电线电缆料中。

(8) 毒性 许多国家的政府和团体对塑料容器、玩具的卫生标准都有所规定，对含有害金属的助剂（包括着色剂）的使用实行了限制。塑料中使用的有害无机颜料有铬黄（ $n\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ ），橘铬黄（ $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ ），钼红（ $25\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ ），镉黄（ $\text{CdS} \cdot n\text{ZnS}$ ）、镉橙（ $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$ ）和镉红（ $\text{CdSe} \cdot n\text{CdS}$ ）等。

## 二、着色剂性能与化学结构的关系

着色剂的耐溶剂、耐热、耐晒、耐迁移等性能和其分子的化学结构密切相关。

如果将偶氮颜料的相对分子质量从 400 ~ 600 增加到 1000 ~ 1500 左右，其耐溶剂性和耐热性、耐迁移性都会得到明显的改善。据报道，单体系聚合后制成聚合物颜料是一类很有发展前途的耐热性好的有机颜料。

有机颜料分子中引入 Cl、Br 原子后，可以影响颜料分子的极性、改变色光而且将提高其耐热性和耐候性。

实践证明，有机颜料分子中某些特定部位进行稠合后，可以改善颜料的耐溶剂性

和耐热性。稠合的作用并不仅仅使颜料的分子量增加，因为稠合的部位不同，其效果是不同的。许多作为颜料使用的还原染料，由于分子中有稠合的芳环结构，所以其耐热和耐光性能比较好。

非极性物质常易溶于非极性溶剂。因此，不少具有非极性分子结构的有机颜料，其耐有机溶剂性能不一定很好。适当提高分子极性可以提高其耐有机溶剂性。例如偶氮颜料中的某些磺酸钙盐及钡盐色淀，一方面具有无机盐的特征，因而其耐有机溶剂性或耐油渗性很好；另一方面，分子中少数的亲水的极性磺酸基团不足以匹敌较庞大的非极性有机基团的疏水性，所以在水中也几乎不溶，成为耐各种溶剂都好的颜料。

颜料分子中引入适当的极性基因，不仅明显地提高了耐溶剂和耐迁移性，而且可以提高颜料分子的热稳定性。如果颜料分子中含有带酰胺基的极性取代基，则可以促使分子内或分子间形成氢键，从而使颜料的耐热性和耐候性得到改善。

颜料分子中引入金属原子后，能形成金属络合颜料，它们大多具有优良的耐热、耐光性能。例如无金属酞菁在氩气中加热到 300℃左右开始减重，而铜酞菁在相同条件下要加热到 380℃才开始减重，说明酞菁分子中引入金属原子后耐热性提高了。另外，金属原子不同时，效果往往也不相同。

为了更好应用着色剂，表 7-3-6 与表 7-3-7 分别列出了常用着色剂的一些性能与着色剂对各种聚合物材料的适用性。

表 7-3-6 常用着色剂的性能

着 色 剂	耐 酸 性	耐 碱 性	耐 氧 化 性	耐 还 原 性	耐 水 性	耐 溶 剂 性	耐 热 性	耐 光 性	着 色 力
钛白	1	1	1	1	1	1	1	1	1
锌白	3	1	2	2	1	1	1	1	2
锌钡白	2	2	1	2	1	1	1	1	2
炭黑	1	1	1	1	1	1	1	1	1
苯胺黑	2	2	1	3	1	1	2	1	2
铬黄	1	3	2	3	1	1	2	2	1
镉黄	3	1	1	1	1	1	1	1	1
铁黄	1	1	1	1	1	1	3	1	1
耐晒黄（汉沙黄）	1	1	2	2	1	2	2	1	1
联苯胺黄	1	1	2	2	1	2	2	2	1

续表

着 色 剂	耐酸性	耐碱性	耐氧化性	耐还原性	耐水性	耐溶剂性	耐热性	耐光性	着色力
异吡啶满酮黄	1	1	1	1	1	1	1	1	2
油溶性黄（偶氮染料）	1	2	1	1	2	3	2	3	1
喹啉黄（染料）	1	1	1	1	1	3	1	3	1
联苯胺橙	1	1	2	2	1	2	2	2	1
还原艳橙 GR	1	1	1	3	1	1	1	1	1
油溶性橙（偶氮染料）	1	3	1	1	2	3	2	3	1
镉红	3	1	1	1	1	1	1	1	1
铁红	1	1	1	1	1	1	1	1	1
喹吡啶酮红	1	1	1	1	1	1	1	1	1
联苯胺红 B	1	2	1	1	1	2	2	2	1
永固红 FSR	1	2	1	1	1	1	2	2	1
金光红 C	2	2	2	3	1	1	2	2	1
立索尔宝红	1	2	1	1	1	1	2	2	1
硫靛红	1	1	1	3	1	2	1	2	1
花红	1	1	1	3	1	1	1	1	1
油溶性红（偶氮染料）	1	1	1	1	1	3	2	2	1
锰紫	1	3	3	3	2	1	1	1	2
钴紫	3	3	3	3	1	1	1	1	2
蒽醌紫类	1	1	1	3	1	3	1	1	1
群青	3	1	1	2	1	1	1	1	1
铁蓝	3	3	1	3	3	1	1	1	1
钴蓝	1	1	1	1	1	1	1	1	3
酞菁蓝	1	1	2	1	1	1	1	1	1
士林蓝	1	1	1	2	1	2	2	1	3

续表

着 色 剂	耐酸性	耐碱性	耐氧化性	耐还原性	耐水性	耐溶剂性	耐热性	耐光性	着色力
氧化铬绿	1	1	1	1	1	1	1	1	2
酞菁绿	1	1	1	2	1	1	1	1	1
铝粉（银粉）	3	3	2	3	1	1	1	1	1
黄铜粉（金粉）	3	3	2	3	1	1	2	1	2

注：表中 1、2、3 依次在耐酸（无机酸）、耐碱（强碱）、耐氧化（过氧化氢）、耐还原（雕白粉）中表示不变化、稍变化、变化；在耐水与溶剂中表示不溶，稍溶、溶解；在耐热性（150℃ 30min）中表示不变、稍变、变化；在耐光性（BlueScale）中表示 6 级以上、6 级以下、3 级以下；在着色力中表示好、中、差。

表 7-3-7 常用着色剂的适用性

着 色 剂	酚醛树脂	氨基树脂	聚酯	聚氨酯	聚酰胺	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	聚丙烯	聚氯乙烯	丙烯酸树脂	聚苯乙烯	ABS	纤维素树脂	氟树脂	聚甲醛	硅树脂	环氧树脂	聚碳酸酯
钛白	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
锌白	1	1	3		3	1	1		3	1	1	1					1	
锌钡白										1	1						1	
炭黑	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	2
苯胺黑	1	1	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	2
铬黄	1	1	1	3	3	2	3	3	1	1	1	3	1	3	3	3	1	3
镉黄			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2
铁黄	1	1	2	1	3	3	3	3	2	2	3	3	2	3	3	3	3	3
耐晒黄（汉沙黄）	1	1	2		3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3
联苯胺黄	2	1	2		3	2	2	2	2	1	1	2	1	3	3	3	1	3
异吲哚满酮黄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
油性黄（偶氮染料）					3	3	3	3	3	1	1	2	2					

续表

着 色 剂	酚 醛 树 脂	氨 基 树 脂	聚 酯	聚 氨 酯	聚 酰胺	低 密 度 聚 乙 烯	高 密 度 聚 乙 烯	聚 丙 烯	聚 氯 乙 烯	丙 烯 酸 树 脂	聚 苯 乙 烯	A B S	纤 维 素 树 脂	氟 树 脂	聚 甲 醛	硅 树 脂	环 氧 树 脂	聚 碳 酸 酯
喹啉黄（染料）					1	3	3	3	3	1	1	1	2					
联苯胺橙	2	1	2		3	2	2	2	2	1	1	2	1	3	3	3	1	3
还原艳橙 GR					3	1	1	1	1	1	1	1		1			1	1
油溶性橙（偶氮染料）					3	3	3	3	3		1	1	2					3
镉红		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1
铁红	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	2	1	1	1
喹吖啶酮红		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2				1	1
联苯胺红 B	1	1	2	1	3	2			2	2	2	2	1	3	3	3	1	
永固红 FSR					3	1	2	2	1	2	2							
金光红 C	1	1	2		3	2	3	3	1	1	2	3	2	3	2	3	2	3
立索尔宝红	1	1				2			2									
硫靛红	1	1	2	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1		1	3
花红				1	3	1	1	1	1	1		1	1	1	1			1
油溶性红（偶氮染料）	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	1	2	3		2			3
锰紫	1	1	2			1	1	1	2		2	2		1				
钴紫		1				2	1	1	1									1
蒽醌紫类					2	3	3	2	2	1	1	1	3		1			1
群青	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	2	1	2	1
铁蓝	1	1	1	3	3				3	1	1	1					1	
钴蓝	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酞菁蓝	1	1	2	1		1	1	1	1	1	1		1	2	2		1	1
士林蓝				1	3	1	1	1	1	1	1	2	2					
氧化铬绿	1	1	1	1					1	1	1	1	1	1	2	1	1	1

续表

着 色 剂	酚 醛 树 脂	氨 基 树 脂	聚 酯	聚 氨 酯	聚 酰胺	低 密 度 聚 乙 烯	高 密 度 聚 乙 烯	聚 丙 烯	聚 氯 乙 烯	丙 烯 酸 树 脂	聚 苯 乙 烯	A B S	纤 维 素 树 脂	氟 树 脂	聚 甲 醛	硅 树 脂	环 氧 树 脂	聚 碳 酸 酯
酞菁绿	1	2	1	3	1	1	1	1	1	1		1	2	2		1	1	
铝粉（银粉）					2	1	1	1	1	1	1	1			2			2
黄铜粉（金粉）						1	2		2	2	2							

注：表中 1，2，3 依次表示适用、可用、不适用。

第五节 着色剂

一、无机着色剂

1. 二氧化钛

其他名称 钛白粉

分子式  $\text{TiO}_2$

性质 白色粉末，无臭、无味、无毒。相对密度 3.84~4.25，熔点 1580℃，折射率 2.55~2.70。不溶于水、碱、有机溶剂和油。纯度 $\geq 97\%$ ，水溶物 $\leq 0.5\%$ ，水溶物 pH 值 6~8，加热减量 $\leq 0.5\%$ ，铁 $\leq 0.5\%$ ，基本着色力 105%，100 目筛全过。

用途 一般用作白色和彩色橡胶制品。

用法 用量 0.5~10 份，最高用量可达 40 份，对胶料硫化速度无影响，本品在硅橡胶中有补强作用。如需制备纯白制品，宜加入少量群青。本品制作的橡胶制品对光老化、变色及化学药品的稳定性较好。

注意事项 为使制品保持良好的耐老化性能，应注意铜、锰、铁等有害金属的含量。

2. 锌钡白

商品名 立德粉

分子式  $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$

性质 本品是硫化锌和硫酸钡的混合物，白色粉末，相对密度 4.1~4.3，折射率为 2。不溶于水。本品与酸作用分解放出硫化氢。长期日晒能变色，但放在暗处仍恢

复原色。锌化合物（以硫化锌计） $\geq 28\%$ ；水溶物 $\leq 0.5\%$ 。加热减量 $\leq 0.3\%$ 。基本配方的着色力 $\leq 105\%$ 。

**用途** 用作橡胶制品的白色着色剂。

**用法** 用量一般为 5 ~ 40 份，有一定补强作用，可用作填料。遮盖力较氧化锌强，但次于二氧化钛，耐晒性能较差，制品曝晒后有泛黄现象。本品在橡胶不易分散，应充分混炼。

**注意事项** 应注意铜、铁、锰等有害金属的含量。

### 3. 氧化锌

**其他名称** 锌白

**分子式**  $\text{ZnO}$

**性质** 见无机活性剂氧化锌。

**用途** 本品用作橡胶制品白色着色剂时，着色力较钛白粉和锌钡白低。

**用法** 配合量高达 60 份时方开始变白。

### 4. 硫化锌

**分子式**  $\text{ZnS}$

**性质** 纯白色粉末，相对密度 4.0 ~ 4.1。

**用途** 白色着色剂。

**用法** 用量 10 ~ 30 份，遮盖力大，对热和光稳定性良好，但耐酸性差。硫化胶长期存放不变色。

### 5. 铬黄

**化学成分** 铬酸铅或碱铬酸铅与硫酸铝等不溶性盐的混合晶体。

**性质** 柠檬黄色至橘黄色粉末、有毒，相对密度 5.6 ~ 6.0。不溶于水和油，可溶于无机酸和碱。纯度（铬酸铅） $\geq 90\%$ ；水溶物 $\geq 0.3\%$ ；水溶物 pH 值 6 ~ 8；加热减量 $\leq 0.5\%$ ；基本配方着色力（ $100 \pm 5\%$ ）；100 目筛余物 $\leq 0.05\%$ 。

**用途** 用作橡胶制品的黄色着色剂。着色力及遮盖力从柠檬黄色至橘黄色相继增加，耐晒性也有同样趋势。

**用法** 在橡胶制品中多采用中铬黄和深铬黄两种作黄色制品及绿色制品提色用，本品遇硫酸立即变黑，在制品硫化期间及久晒时亦有变黑之虑，故不能与锌钡白及群青并用，也不宜用于高温硫化。混炼时应先使本品分散均匀，然后再加硫黄，以免影响色泽。

### 6. 锌黄

**化学成分** 锌钾铬酸盐的复合物

**分子式**  $4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  至  $\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**性质** 一般为柠檬黄色粉末，因原料及纯度不同，色泽从黄色至浅樱红色不等。相对密度 3.43。温度达 150℃ 不致分解变色，耐晒性能优良。易溶于酸和碱，能部分溶于水。

**用途** 用作橡胶制品的黄色着色剂。着色力及遮盖力较铬黄稍低。

**用法** 本品不受硫化氢影响，对硫化稳定。与群青并用可得不同色泽的锌绿。

## 7. 氧化铁黄

**分子式**  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**性质** 针状黄色粉末。通常为一水化合物，实际上由于生产方法与操作条件不同，水合程度亦不尽相同。耐热温度  $120^\circ\text{C}$ ，加热时脱水变色，逐渐生成氧化铁红。耐光、耐碱、耐污浊气体及耐大气影响极强，耐酸性差，能被热浓强酸溶解，不溶于水 and 有机溶剂。加热减量  $\leq 1.0\%$ ，水溶物  $\leq 0.5\%$ 。基本配方着色力  $(100 \pm 5)\%$ ，100 目筛全过。

**用途** 用作橡胶制品的黄色着色剂，着色力与铬黄相同，遮盖力比任何其他黄色颜料（包括有机颜料）都高。在橡胶中不迁移，不喷霜。

**用法** 用于  $140^\circ\text{C}$  以上硫化时，橡胶制品的颜色有变深的趋势。本品对制品的耐老化性能有所降低。

## 8. 镉黄

**分子式**  $\text{CdS}$

**性质** 柠檬黄色至橘黄色粉末，色泽依晶格结构及聚集结构而异。表观密度  $4.02\text{kg}/\text{m}^3$ 。耐晒、耐热性能优良。溶于酸，极易溶于氨水，不溶于水和有机溶剂。

**用途** 用作橡胶制品的黄色着色剂。遮盖力强，颜色鲜艳。

**用法** 耐硫化氢性能优良，制品硫化时不变色、制品耐曝晒。

## 9. 镉钡黄

**化学成份** 主要为硫化镉与硫酸钡之混合物。

**分子式**  $\text{CdS} \cdot \text{BaSO}_4$

**性质** 黄色粉末，性质与镉黄类似、耐晒、耐热、耐碱性优良，耐酸性差。

**用途** 用作橡胶制品的黄色着色剂。

**用法** 在橡胶中的分散性能较镉黄好，制品硫化时不变色。

## 10. 氧化铁红

**分子式**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**性质** 一般为红色粉末。相对密度  $5.0 \sim 5.25$ 。耐晒、耐热、耐大气影响、耐污浊气体、耐碱性能优良。不溶于水和有机溶剂，在浓酸中只有在加热情况下才能逐渐被溶解。纯度  $\geq 96\%$ ，加热减量  $\leq 1.0\%$ ，水溶物  $\leq 0.4\%$ ，水溶物 pH 值  $5 \sim 7$ ，盐酸不溶物  $\leq 0.5\%$ ；锰含量  $\leq 0.01\%$ ，基本配方着色力  $(100 \pm 5)\%$ ，100 目筛余物  $\leq 0.05\%$ 。

**用途** 用作橡胶制品的红色着色剂，着色力高，遮盖力强，与锌钡白并用时，制品的色泽较鲜艳。一般用于胶管和胶板及硅橡胶制品。

**用法** 一般用量为  $3 \sim 5$  份，本品能提高橡胶与金属黏合力，适于硬质橡胶与金属结合的制品，能提高硬质橡胶的软化点。本品稍有补强作用。



### 11. 镉红

**化学成分** 硫化镉与硒化镉之混合物。

**分子式**  $\text{CdS} \cdot x\text{CdSe}$

**性质** 火红色粉末，色彩极鲜艳。无毒。相对密度 4.8，折射率 2.5。耐晒、耐热、耐碱性能优良。不溶于水、有机溶剂、酸和碱。

**用途** 橡胶制品的红色着色剂，价格较高，一般多用于硬质橡胶制品。

**用法** 本品遮盖力较强，不受硫化氢的影响。一般用量为 1~3 份。

### 12. 硫化汞

**分子式**  $\text{HgS}$

**性质** 浅橙红色至深红色粉末。有毒。相对密度 8.0~8.2。能溶于强酸、硫化钾、硫化钠，不溶于水和有机溶剂。

**用途** 红色着色剂，色泽鲜艳，透明度高，但价格高，应用不广。

**用法** 硫化时不变色，一般用量 3~5 份。

**注意事项** 本品有毒，应注意防护。

### 13. 三氯化二铬

**分子式**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

**性质** 无定形蓝绿色粉末。无毒。相对密度 4.26~5.21。耐晒、耐热性优良。微溶于酸，不溶于有机溶剂。

**用途** 绿色着色剂。色暗绿，不鲜艳。一般用于硬质橡胶制品。

**用法** 在模压和蒸汽硫化中颜色稳定，本品对硫化无影响。应用时须混炼均匀。

### 14. 群青

**化学成分** 大概为含有多硫化钠而具有特殊结构的硅酸铝。

**分子式**  $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$

**性质** 蓝色粉末。折射率 1.5~1.54，耐晒、耐碱性能优良，耐热性亦好（300℃以下）。对酸和大气的的作用不稳定，易变色。不溶水和有机溶剂。加热减量  $\leq 0.7\%$ ；水溶物  $\leq 1.5\%$ ；水溶物 pH 值为 6~8；游离硫  $\leq 0.3\%$ ；基本配方着色力（105 ± 5）%；100 目筛剩余物  $\leq 0.05\%$ 。

**用途** 橡胶制品常用的蓝色着色剂，在白色胶料使用时有提色作用，可清除胶料的黄光。本品不适于耐酸橡胶制品。

**用法** 一般用量为 0.5~1.5 份，用量较大时对硫化速度有影响。

### 15. 普鲁士蓝

**化学成分** 主要由亚铁氰化铁组成。

**分子式**  $\text{Fe}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

**其他名称** 铁蓝、华蓝

**性质** 深蓝色粉末，因成分不同，色彩从带铜色闪光的暗蓝色到亮红色不等。耐晒性能优良，耐热性能一般，在 120℃ 以下稳定，在较高的温度下变暗，一般在

170℃以上失水分解或燃烧放出氨和氢氰酸。耐弱酸，不耐碱。不溶于水、乙醇和乙醚。

**用途** 蓝色着色剂，着色力高，透明度好。本品亦可作白色胶料提色用。

**用法** 一般用量为 0.5 ~ 1.5 份。因耐性差，受热时着色力下降，仅用于低温硫化的橡胶制品。

## 16. 铝粉

**其他名称** 银粉

**化学成分** 金属铝细粉。为保持光泽，避免因氧化着火，制造时常加入少量硬脂酸或甘油。

**用途** 用作橡胶制品的着色剂。

**用法** 本品在天然橡胶、合成橡胶中加入 1 ~ 2 份时可赋予制品以银灰色。如与黄色油性染料并用，制品呈金黄色；如先经染色后再添加到胶料中，可得蓝、绿、粉红、紫色，特别适用于合成橡胶。无论着色与不着色，均可用于胶乳。

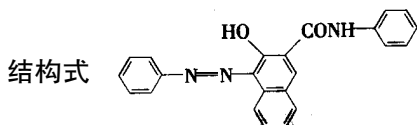
**注意事项** 由于胶乳中有氨，有与铝粉产生化学反应的危险。

## 17. 炭黑

详见补强填充剂。在灰色橡胶制品中用量为 1 份以下。在黑色制品中用量为 5 份以上。

# 二、有机着色剂

## 1.3132 (808) 大红粉

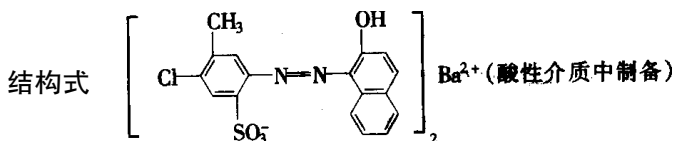


**性质** 鲜红色粉末，色泽鲜艳。耐晒坚牢度 6 ~ 7 级，耐热温度 120 ~ 130℃，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，水渗性 2 级，石蜡渗性 1 级，油渗性 3 级。吸油值 (40 ± 5)%。与硫黄加热变色温度 > 110℃。

**用途** 橡胶、胶乳、油漆、文教用品等红色着色剂。着色力甚强，遮盖力亦高。本品耐晒、耐酸、耐热水性能较好。本品可用于氯丁橡胶。

**用法** 用量一般为 1 ~ 3 份。因耐热性较差，主要用于低温硫化橡胶制品。

## 2.5302 橡胶大红 LC



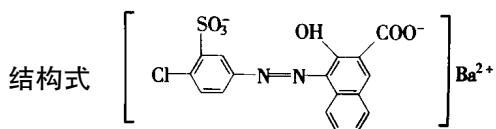
**性质** 红色粉末，着色力高，无迁移性。耐光性 5 级，耐热性 160℃，耐酸性 4 级，耐碱性 2 级，水渗性 4 级，耐油性 5 级，耐乙醇性 2 ~ 3 级，吸油值 45% ~ 50%，

120 目筛余物  $\leq 5\%$ 。

**用途** 橡胶、胶乳、油墨、文教用品等用红色着色剂，着色力较橡胶大红 LG 高。

**用法** 用量为 0.5 ~ 2 份，150℃ 以下硫化不变色。

### 3.3105 橡胶大红 LG



**性质** 耐光性 5 级，耐热性 140℃，耐酸性 3 ~ 4 级，耐碱性 4 级，耐水性 4 级，耐油性 4 ~ 5 级，耐石蜡性 5 级，吸油值  $(40 \pm 5)\%$ ，120 目筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 2\%$ 。

**用途** 用于橡胶、塑料制品的红色着色剂。

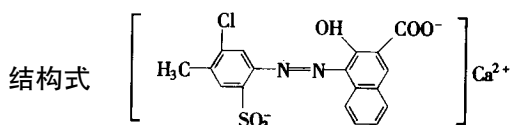
### 4.5301 橡胶大红 LCN

**化学成分** 氨基苯磺酸、羟基萘甲酸等偶合而成的钡盐。

**性质** 耐光性 4 ~ 5 级，耐热性 160℃，耐酸性 4 级，耐碱性 2 级，耐水性 4 级，耐油性 3 级，耐乙醇性 3 级，吸油值 45% ~ 50%，120 目筛余物  $\leq 5\%$ 。无迁移性。

**用途** 大量用作橡胶、塑料、文教用品等的红色着色剂。

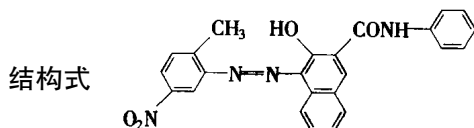
### 5. 永固红 F5R



**性质** 红色粉末，耐光性 5 级，耐热性 140℃，耐酸性 2 ~ 3 级，耐碱性 2 级，耐水性 2 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 1 ~ 2 级。吸油值  $(50 \pm 5)\%$ 。

**用途** 橡胶、聚氯乙烯等用红色着色剂。

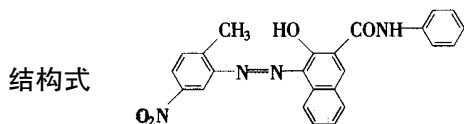
### 6.3117 颜料亮红



**性质** 亮红色粉末，耐光性 5 级，耐热性 60℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐油性 4 级，耐水性 4 级，耐石蜡性 5 级。60 目筛余物 5%，吸油值 45% ~ 55%，水溶物  $\leq 1.5\%$ ，与硫黄加热变色温度  $> 110^\circ\text{C}$ 。

**用途** 橡胶、油墨、文教用品等用红色着色剂。主要用于低温硫化的橡胶制品。

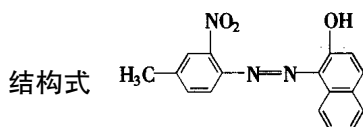
### 7.3149 永固红（永固亮红）



**性质** 红色粉末，耐光性 5 级，耐热性 90℃，耐酸性 5 级，耐碱性 4 级，耐水性 5 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 4 级，吸油值（50±5）%。60 目筛余物 ≤6.0%，水溶物 ≤1.5%。

**用途** 橡胶、油墨、喷漆、人造革、文教用品等用红色着色剂，遮盖力较好。一般用于低温硫化的橡胶制品，但在一般硫化温度下（如 148℃）硫化后的制品颜色亦无多大变化。

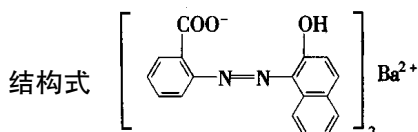
### 8.3138（1207）甲苯胺红



**性质** 黄光红色粉末，耐光性 ≥6 级，耐热性 120℃，耐酸性 3 级。耐碱性 3 级，耐水性 3 级，耐石蜡性 1~2 级；耐油性 1~2 级，吸油值 35%~50%。40 目筛余物 ≤5%。

**用途** 油漆、油墨、橡胶、胶乳用红色着色剂，着色力强、遮盖力较高，胶料硫化后色泽鲜艳。适于低温硫化和模压硫化，硫化胶耐晒性能良好，但在沸水中渗色、迁移性差，本品能加快硫化速度，使用时需注意。

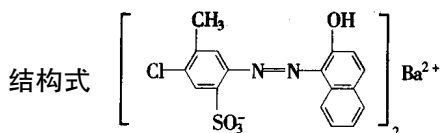
### 9.1024 色淀红 D（金光红 D）



**性质** 蓝光桃红色粉末，耐光性较差，耐热、耐酸、耐碱、耐溶剂性能良好。

**用途** 红色着色剂，可用于模压硫化，在橡胶中不迁移，在苯和水中不渗色，在汽油中渗色性较差。

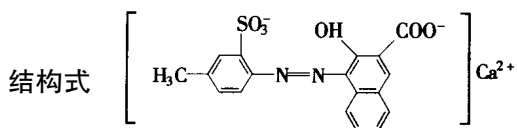
### 10.3110 金光红 C



**性质** 红色粉末，耐光性 4 级，耐热性 130℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐水性 3~4 级，耐乙醇性 2 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 3~4 级。吸油值 ≤55%。60 目筛余物 ≤5%，水溶物 ≤3.5%。

**用途** 橡胶、油墨、文教用品等用红色着色剂。着色力较强，透明度较好，遮盖力低。适于模压硫化，在蒸汽硫化中颜色有扩散作用，在胶乳中稍有迁移现象。制品耐晒性及在水和汽油中渗色性较差，在苯中的渗色性较好，可用于不受长时间日晒的橡胶制品。

#### 11. 立索尔宝红 BK

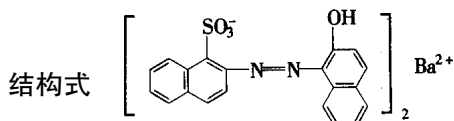


**性质** 紫红色粉末。耐晒坚牢度 5 级，耐热温度 150℃，耐酸性 4 级，耐碱性 5 级，耐水性 5 级，耐油性 4 级，与硫黄加热变色温度 > 150℃。

**用途** 橡胶、胶乳用紫红色着色剂，着色力较强，透明性亦好。适用于橡胶模型制品。

**用法** 在天然橡胶中使用，硫化胶耐晒性较差，若以碳酸钙填充胶料，耐晒性能有所改善。本品在胶料中用量为 1 份时，对天然橡胶的硫化有促进作用，特别是对 M、DM 和 D 并用体系尤为明显。但对 CZ 和 DM 并用体系，此效益并不显著。

#### 12.3144 (1301) 立索尔大红

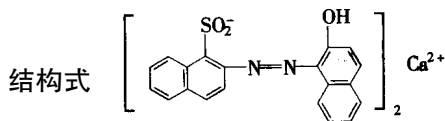


**性质** 红色粉末。耐晒坚牢度 4 级，耐热温度 130℃，耐酸性 3 级，耐碱性 3 级，水渗性 2 级，乙醇渗性 1 级，油渗性 2 级。吸油值 (50 ± 5)%。与硫黄加热变色温度 > 130℃。

**用途** 橡胶、胶乳制品用红色着色剂。

**用法** 用量为 0.5 ~ 2 份。在橡胶中有轻微的迁移现象。

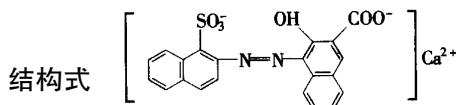
#### 13.3114 立索尔深红



**性质** 艳蓝光红色粉末，耐光性 4 级，耐热性 130℃，耐酸性 4 级，耐碱性 4 级，耐水性 4 级，耐乙醇性 2 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 4 级。吸油值 55%。与硫黄加热变色温度 > 130℃。60 目筛余物 ≤ 5%，水溶物 ≤ 3.5%。

**用途** 橡胶、油墨、文教用品用红色着色剂，有轻微迁移现象。

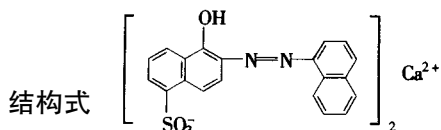
#### 14. 立索尔紫红



**性质** 紫红色粉末，耐光性 6 级，耐热性 140℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐水性 5 级，耐油性 4 级，耐石蜡性 5 级，吸油值  $\leq 50\%$ ，60 目筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 3.5\%$ 。

**用途** 紫色着色剂，用于油漆、油墨、塑料、橡胶制品的着色剂。

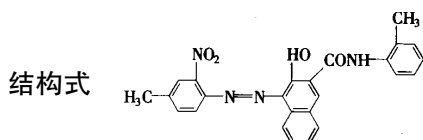
#### 15. 酱紫 BLC



**性质** 紫红色粉末，耐光性 5~6 级，耐热性 180℃，耐酸性 5 级，耐碱性 3 级，耐水性 4 级，耐油性 4 级，耐石蜡性 5 级，200 目湿筛筛余物  $\leq 0.5\%$ ，吸油值  $(55 \pm 5)\%$ ，水溶物  $\leq 1\%$ 。与疏黄加热变色温度  $> 130^\circ\text{C}$ 。

**用途** 橡胶、油漆、油墨等用紫色着色剂，用于橡胶模压硫化不变色，有迁移现象，但不易喷霜。硫化胶耐晒性较差，在碱溶液中制品变黄色。

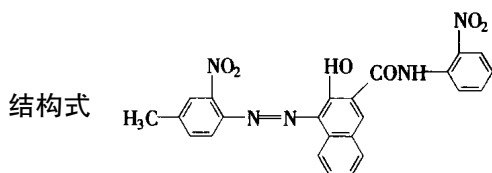
#### 16. 甲苯胺紫红



**性质** 紫红色粉末，耐光性 6~7 级，耐热性 140℃，耐酸、碱性均为 5 级，耐水性、耐油性为 4 级，耐石蜡性 5 级，吸油值  $\leq 60\%$ ，200 目湿筛筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 1\%$ 。

**用途** 用于油漆、喷漆、橡胶、涂料印花等紫色着色剂。

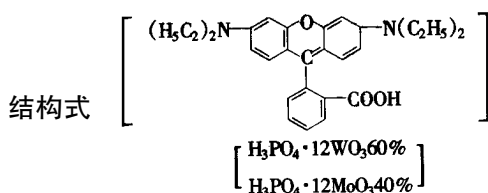
#### 17. 褐红



**性质** 褐色。耐晒坚牢度 6~7 级，耐热温度 140~150℃，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，耐油性 1~3 级。

**用途** 橡胶及油墨用褐色着色剂。

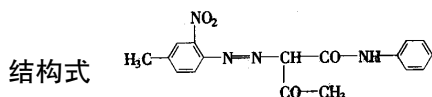
#### 18. 耐晒玫瑰红



**性质** 艳红光紫。耐光性中等（约 4~5 级），耐热性较好。

**用途** 橡胶、油漆、油墨等用紫色着色剂。

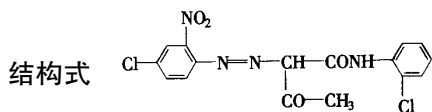
#### 19.1001 汉黄沙 G（1125 耐晒黄 G）



**性质** 艳黄色粉末。耐光性  $\geq 7$  级，耐热性  $160^{\circ}\text{C}$ ，耐碱性 1 级，耐水性 2 级，耐乙醇性 1~2 级，耐石蜡性 1 级、耐油性 2 级。吸油值 25%~45%，与硫黄加热变色温度  $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ，基本配方着色力为  $(100 \pm 5)\%$ 。40 目筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 1.5\%$ 。

**用途** 黄色着色剂，着色力很高，略具透明性。在天然橡胶胶料中使用时对热空气硫化、蒸汽硫化和模压硫化颜色皆稳定。在橡胶中的迁移性较大，硫化胶颜色耐晒性及在沸水、稀酸中的渗色性均佳，但在碱、苯、汽油中的渗色性较差。本品无毒，可用于文教用品代替铬黄，亦可用于天然胶乳。

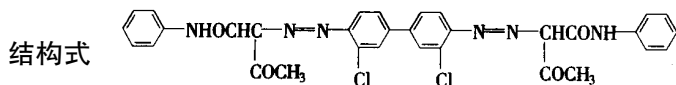
#### 20.1104 耐晒黄 10G



**性质** 艳绿光黄色粉末，耐光性  $\geq 7$  级，耐热性  $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，耐水性 1~2 级，耐乙醇性 1~2 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 1~2 级，吸油值 25%~45%。本品耐溶剂性能较差。基本配方着色力为  $(100 \pm 5)\%$ ，40 目筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 1.5\%$ 。

**用途** 橡胶、油漆、油墨用黄色着色剂。在天然橡胶胶料中使用时对热空气、蒸汽和模型硫化颜色皆稳定。在橡胶中的迁移性较大。硫化胶耐晒性及在沸水、稀酸中的渗色性良好，但在溶剂（如乙醇苯、汽油）中的渗色性差。一般用于不长期经受日晒的橡胶制品。

#### 21.1138 联苯胺黄

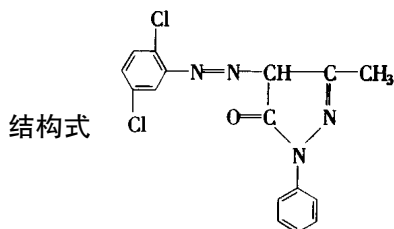


**性质** 正黄色粉末。耐光性 5~6 级，耐热性  $170 \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，耐酸性 1~2 级，耐碱性 1~2 级，耐水性 1~2 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 2 级，耐油性 1~2 级。吸油值  $(50 \pm 5)\%$ 。

**用途** 橡胶、油漆、油墨等用黄色着色剂，适用于天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶，亦可用于胶乳。着色力较高，遮盖力较小，透明性较差。在模压硫化、无模蒸汽硫化及胶乳中颜色稳定。耐热性较 1125 耐晒黄 G 高，在硫化条件下也更加稳定。不

扩散，在橡胶中亦不迁移。硫化胶耐晒性及在沸水、稀酸、稀碱中渗色性良好，但在苯和汽油中的渗色性较差。本品可用于各种橡胶制品。

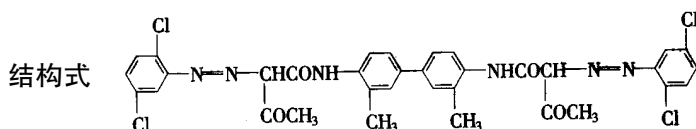
## 22. 汉沙黄 R



**性质** 黄色粉末，耐晒性能优良。与硫黄加热变色温度  $> 140^{\circ}\text{C}$ 。

**用途** 黄色着色剂，本品对一般橡胶制品所要求的耐酸、耐碱、耐热性能均可满足，但耐水性较差。

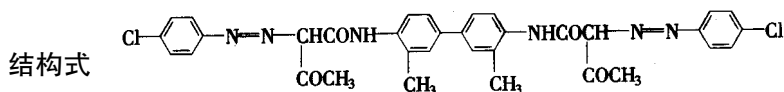
## 23. 1137 永固黄



**性质** 黄色粉末，耐光性 6~7 级，耐热性  $200^{\circ}\text{C}$ ，耐酸性 3 级，耐碱性 1 级，耐水性 1 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 1 级。吸油值  $(45 \pm 5)\%$ 。

**用途** 橡胶、胶乳、塑料、油墨等用黄色着色剂。

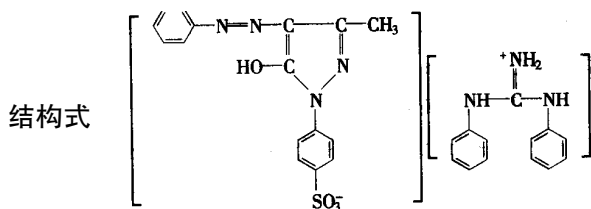
## 24. 1116 永固黄



**性质** 黄色粉末，色较暗。耐光性 6 级，耐热性  $140^{\circ}\text{C}$ ，耐酸性 3 级，耐碱性 1 级，耐水性 1~2 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 2 级。吸油值  $(45 \pm 5)\%$ 。

**用途** 胶乳、塑料、油漆、油墨用黄色着色剂。

## 25. 1940 醇溶耐晒黄 CGG

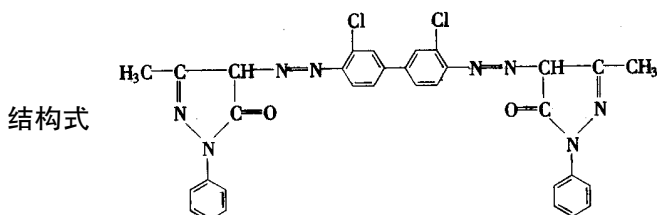


**性质** 淡黄色粉末，耐光性 4~5 级，耐热性  $160^{\circ}\text{C}$ ，耐酸性 4~5 级，耐碱性 2~3 级，乙醇 (95%) 溶解度 11g/L。其基本配方着色力为  $(100 \pm 5)\%$ 。40 目筛余物  $\leq 10.0\%$ 。



**用途** 橡胶、胶乳、透明喷漆、烘漆、金属箔等用黄色着色剂。

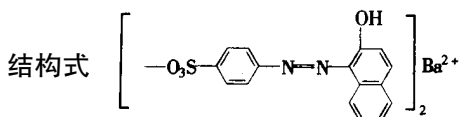
#### 26.1151 永固橘黄



**性质** 橙色粉末，耐光性 5 级，耐热性 140℃，耐酸性 5 级，耐碱性 4 级，耐水性 3 级，耐乙醇性 2 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 4~5 级。吸油值 (50±5)%。其基本配方着色力为 (100±5)%。60 目筛余物 ≤5%，水溶物 ≤2%。

**用途** 橡胶、胶乳、油漆、油墨等用橙色着色剂，着色力强，遮盖力高，透明性差。适用于天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等，在模压及蒸汽硫化中不迁移、不渗色。硫化胶耐晒性及在沸水中的渗色性优良，但在苯、汽油中的渗色性较差。

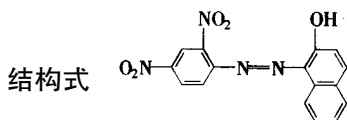
#### 27.360 酸性橘黄色淀 (209 酸金黄色淀)



**性质** 艳橙至艳红光橙色。耐光性不好 (约 1~2 级)，耐热性能优良。与疏黄加热变色温度 ≥180℃。

**用途** 橡胶、塑料、油墨等橙色着色剂，本品在一般胶料中使用时不易喷出，胶料硫化后仍能保持鲜艳的颜色，硫化胶在沸水稀酸中的渗色性能良好，但在碱和一般有机溶剂 (如乙醇、苯、汽油) 中的渗色性较差，耐晒性较差，不宜用于耐晒橡胶制品。

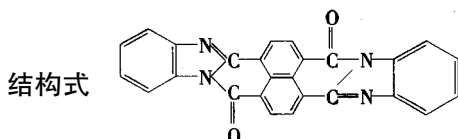
#### 28.2166 永固橙 RN



**性质** 艳红光橙色。耐光性 6~7 级，耐热性 150℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐水性 4~5 级，耐乙醇性 2 级，耐油性 4 级，耐石蜡性 5 级。吸油值 (35±5)%。其基本配方着色力为 (100±5)%。20 目筛余物 ≤5%，水溶物 ≤1.5%。

**用途** 橡胶、油漆、油墨、文教用品等用橙色着色剂。着色力强，遮盖力和透明性一般，在橡胶中加热时有迁移现象。

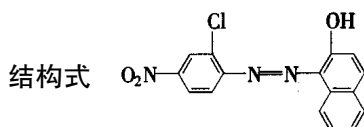
#### 29. 还原艳橙 GR



**性质** 耐晒、耐热、耐气候、耐溶剂、耐迁移、耐酸碱等性能均佳。本品系优良着色剂。

**用途** 用于橡胶制品色彩鲜艳。

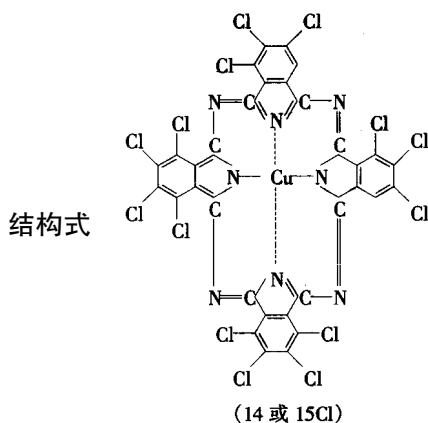
### 30.3106 银珠 R



**性质** 黄光红色粉末，耐光性 6~7 级，耐热性 100℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐水性 1 级，耐乙醇性 2 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 4 级，吸油值  $(30 \pm 5)\%$ 。200 目湿筛筛余物  $\leq 0.5\%$ ，水溶物  $\leq 1\%$ 。

**用途** 橡胶、油墨、油漆等红色着色剂，适用于海绵橡胶制品，加热时有迁移现象。

### 31. 酞菁绿 G

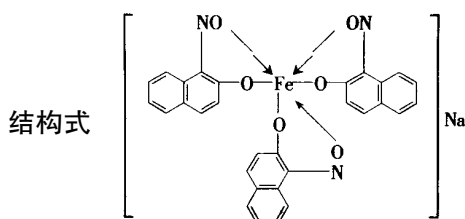


**性质** 艳绿色粉末。耐晒牢度 8 级，耐热温度 200℃，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，水渗性 1 级，乙醇渗性 1 级，石蜡渗性 1 级，油渗性 1 级。吸油值  $(40 \pm 5)\%$ 。与硫黄加热变色温度  $\geq 130^\circ\text{C}$ 。

**用途** 橡胶、胶乳制品用绿色着色剂，着色力强，透明性差。

**用法** 在天然橡胶中使用时对热空气、蒸汽和模压硫化颜色稳定性良好。在橡胶中不迁移。

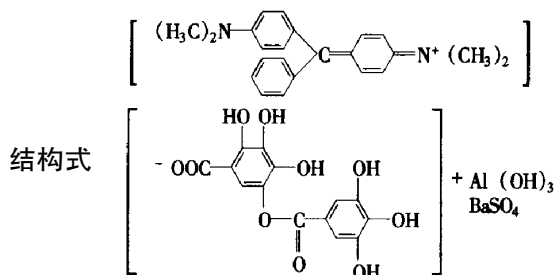
### 32.5952 颜料绿 B



**性质** 深绿色粉末。耐光性 7~8 级, 耐热性 180℃, 耐酸性 1 级, 耐碱性 2 级, 耐水性 2~3 级, 耐乙醇性 2 级, 耐石蜡性 1 级, 耐油性 1 级。与硫黄加热变色温度  $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 。

**用途** 橡胶、塑料、油漆、水泥等用绿色着色剂。透明性良好。用于橡胶时, 适于模压硫化和蒸汽硫化, 也可用于胶乳胶料, 在胶料中没有迁移现象。用本品着色的天然橡胶制品耐晒性及在汽油、稀酸、稀碱中的渗色性均佳, 在苯中的渗色性较差。可用于各种类型的橡胶制品。

### 33.5001 橡胶绿 2B

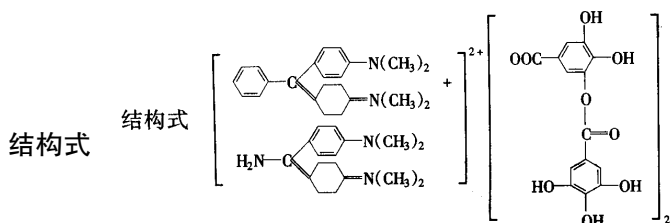


**性质** 绿色粉末。耐热性: 加热至 142~145℃后 2h 色粉稍深。

耐油性: 24h (10~20℃) 渗圈无色。

**用途** 橡胶专用绿色着色剂。

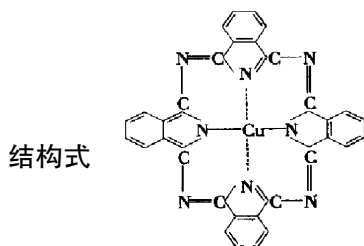
### 34.5229 碱式品绿色淀



**性质** 翠绿色粉末, 耐光性 1 级, 耐热性 70℃, 耐酸、碱性 3 级, 耐水性、耐油性 4 级, 耐石蜡性 5 级, 吸油值  $(45 \pm 5)\%$ , 60 目筛余物  $\leq 6\%$ 。

**用途** 橡胶、油墨、文教用品等用绿色着色剂。

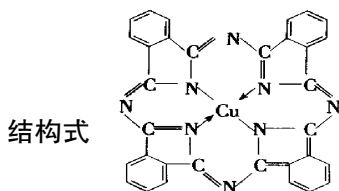
### 35. 酞菁蓝 B



**性质** 深蓝色粉末，耐光性 8 级，耐热性 200℃，耐酸，碱性 1 级，耐乙醇性、耐石蜡性及耐油性均为 1 级。吸油值 35% ~ 50%，30 目筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 1.5\%$ 。与硫黄加热变色温度  $\geq 150^\circ\text{C}$ 。

**用途** 橡胶、胶乳、塑料、油漆等用蓝色着色剂。在橡胶中使用时对硫化的稳定性高，对胶料的老化亦无影响，不迁移。用本品着色的天然橡胶制品耐晒性和在稀酸、稀碱及一般溶剂（如乙醇、苯、汽油）中的渗色性均佳。在天然橡胶中有使胶料软化的现象，使胶料可塑性增加。

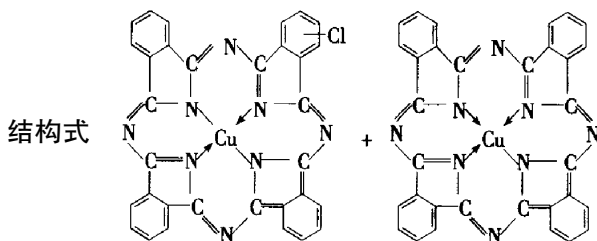
### 36. 酞菁蓝（B、BX）



**性质** 着色力很高且耐晒、耐热、耐酸、耐碱，但与芳香族有机溶剂长期接触，有结晶增大的倾向。吸油值  $(45 \pm 5)\%$ ，60 目筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 1.5\%$ 。

**用途** 用于涂料、油墨、印花、塑料、橡胶等蓝色着色剂，亦可用于高温涂料的不可逆变色颜料。

### 37. 4303 稳定型酞菁蓝 BS



**性质** 深蓝色粉末，着色力强，有优良的耐热、耐光、耐酸、碱、耐溶剂性能。对芳香族有机溶剂有抗结晶能力。耐光性 7 ~ 8 级，耐热性 200℃，耐酸、碱性 5 级，耐水性、耐油性及耐石蜡性均为 5 级，吸油值  $(35 \pm 5)\%$ ，60 目筛余物  $\leq 5\%$ ，水溶物  $\leq 1.5\%$ 。

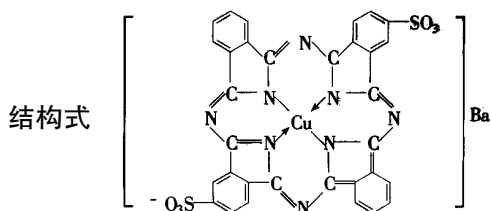
**用途** 用于油漆、喷漆、油墨、塑料、橡胶等蓝色着色剂。

### 38. 稳定型酞菁蓝 BGS

**性质** 深蓝色粉末，具有颜色鲜艳，着色力高等特点。吸油值  $(50 \pm 5)\%$ ，水溶物  $\leq 1.5\%$ ，耐二甲苯  $\geq 95\%$ 。

**用途** 用于油漆、油墨、塑料、橡胶等蓝色着色剂。

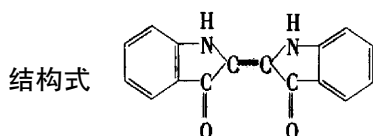
### 39.4230, 4232 耐晒孔雀蓝色淀



**性质** 淡蓝色色淀，耐光性 4~5 级，耐热性 70℃，在较高的温度下稍变绿色，耐酸性 2~3 级，耐碱性 2~3 级，耐水性 2~3 级，耐油性 3 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 1 级，吸油值  $(50 \pm 5)\%$ ，40 目筛余物  $\leq 5\%$ 。与硫黄加热变色温度  $\geq 150^\circ\text{C}$ （微变色）。

**用途** 一般橡胶制品和胶乳制品蓝色着色剂。着色力强。在橡胶中不迁移。用量较大时可增加制品的耐光性。

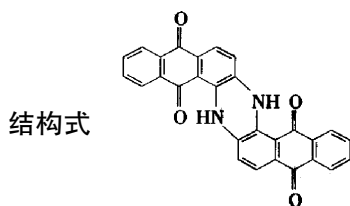
### 40. 靛蓝



**性质** 耐晒性能优良，耐热性能亦佳，在 5% 盐酸和 5% 碳酸钠溶液中均不变色，不溶于水和乙醇。

**用途** 本品可用于橡胶作蓝色着色剂。适于低温硫化和模压硫化。也可用于胶乳。

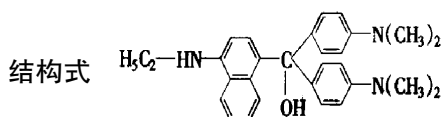
### 41. 还原蓝 RSN



**性质** 耐晒及耐热性能优良，不溶于水，在乙醇和石蜡中不渗色。

**用途** 橡胶和胶乳用蓝色着色剂，适于蒸汽硫化、低温硫化和模压硫化。与钛白粉一起使用可代替群青，也可在白色橡胶制品中加入少量本品用以提色。

### 42.303 油溶纯蓝



**性质** 耐光、耐热性较好。

**用途** 本品可作橡胶蓝色着色剂。

#### 43. 醇溶苯胺黑（油熔黑、油黑）

**结构式**  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_x$

**性质** 本品能溶于油和蜡，100 目筛余物  $\leq 1\%$ ，灰分  $\leq 2\%$ 。

**用途** 用于皮革、橡胶及塑料的黑色着色剂，主要用于胶面鞋亮油中，使用时需注意污染及渗透作用。本品亦可用于胶乳。

### 三、荧光树脂颜料

**化学成分** 对苯磺酰胺甲醛树脂与三聚氰胺甲醛树脂的共聚物。再经染料、颜料着色、焙烘、交链、固化而成的荧光树脂颜料。

# 第四章 芳香剂和防霉剂 的选择、检测、应用

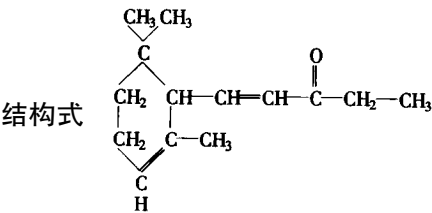
## 第一节 芳香剂

芳香剂的作用是掩盖橡胶所具有的特殊气味和其他配合剂所带来的气味。一般采用的芳香剂应无毒，香味能持久，刺激性小。常用的有如下几种。

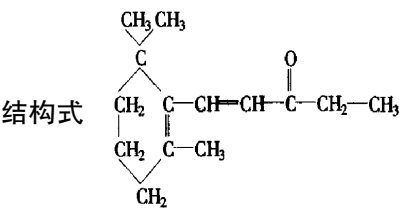
### 1. 甲基紫罗兰酮

化学名称 甲基紫罗兰酮，有四种异构体。

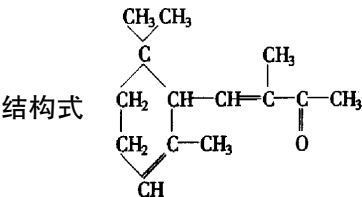
#### (1) α-甲基紫罗兰酮



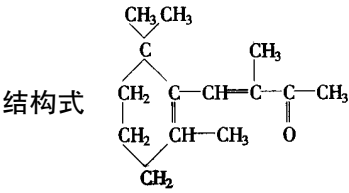
#### (2) β-甲基紫罗兰酮



#### (3) α-异甲基紫罗兰酮 (γ-甲基紫罗兰酮)



#### (4) β-异甲基紫罗兰酮



**性质** 淡黄到黄色液体。相对密度 1.499 ~ 1.504。含酮量 95% 以上，性质较稳定。具有紫罗兰香气。四种异构体的物理性质见下表。

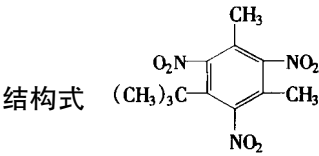
四种异构体的物理性质

名 称	相对密度（25/4℃）	沸点/℃	折射率（25℃）
α-甲基紫罗兰酮	0.9210	97（346.6Pa）	1.4938
β-甲基紫罗兰酮	0.9338	102（346.6Pa）	1.5140
α-异甲基紫罗兰酮	0.9304（22/4℃）	93（413.3Pa）	1.4990
β-异甲基紫罗兰酮	0.9299	94（413.3Pa）	1.5013

**用途** 在日用橡胶制品和儿童玩具橡胶制品中用作增香剂，以增进该类橡胶制品的香味，除去异味。

**用法** 一般在混炼结束前，可与硫黄同时加入，用量一般为 0.1 ~ 0.5 份，最后薄通打三角包混合均匀。

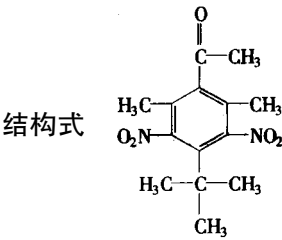
2. 二甲苯麝香



**性质** 相对分子质量 297.5。熔点 113℃。

**用途** 人造麝香的一种，用作橡胶制品的香料。

3. 酮麝香

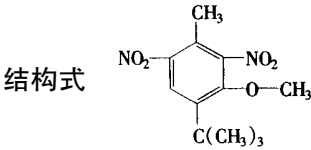


**性质** 相对分子质量 294.30。熔点 137℃。

**用途** 人造麝香的一种，用作橡胶制品的香料。



4. 癸子麝香

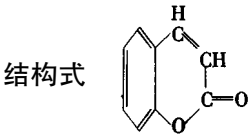


性质 相对分子质量 268.14。熔点 84 ~ 85℃。

用途 人造麝香的一种，在橡胶工业中用作香料。

5. 氧杂萘邻酮

其他名称 香豆素



性质 白色晶体或结晶粉末。有像香茅的香气。相对密度（20/4℃）0.935。熔点 69 ~ 71℃。沸点 299 ~ 301℃。不溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚和氯仿。宜贮存于阴凉处。

用途 作橡胶、塑料制品等的增香剂。

6.3 - 甲氧基 - 4 - 羟基苯甲醛



其他名称 香草醛，香茅醛，香兰素

性质 白色针状晶体。有香草豆的特殊香气。相对密度 1.056。熔点 81 ~ 82℃。沸点 285℃。微溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚。水溶液与三氯化铁作用呈蓝紫色。

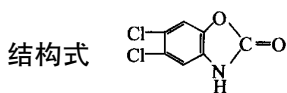
用途 橡胶工业中常用作香料或增香剂。

## 第二节 防霉剂

橡胶制品往往因霉菌的生长和蔓延而发生变质，这种现象在含蛋白质和脂肪酸的橡胶制品（如天然橡胶制品）中尤为突击。防霉剂的使用可以防止或抑制霉菌的滋生，以延长制品的使用寿命，消除霉菌的毒害作用，这时许多日用橡胶制品，医疗卫生制品及某些工业制品有很大的实用意义。

## 1. 防霉剂○

其他名称 5, 6-二氯苯并噁唑; 5, 6-二氯苯并噁唑酮;

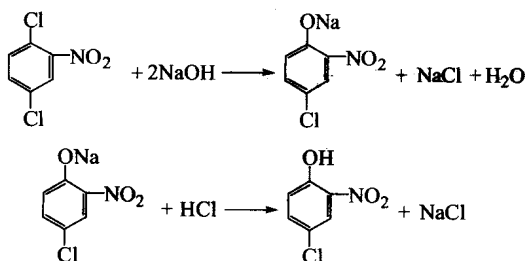


分子式  $C_7H_3NO_2Cl_2$

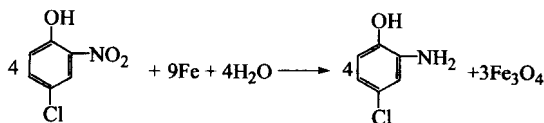
相对分子质量 204.0

性状 白色粉末。无味。熔点  $186 \sim 192^\circ\text{C}$ 。在乙醇和香蕉水中全部溶解。

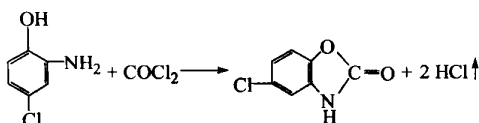
制法 (1) 邻硝基对二氯苯酚的制备 将邻硝基对二氯苯和 30% 浓度的氢氧化钠溶液加入搅拌反应釜, 搅拌下升温至  $100^\circ\text{C}$  进行水解, 得邻硝基对二氯苯酚钠, 再用硫酸或盐酸进行酸化, 产物经吸滤、中和、水洗、脱水后, 得精制邻硝基对氯苯酚。



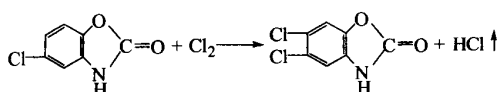
(2) 对氯邻氨基酚的制备 将上述制得的邻硝基对氯苯酚加入反应釜, 再加入催化剂铁粉 (在氯化铵和水存在下), 于搅拌下升温至  $100^\circ\text{C}$  左右进行还原反应。反应产物经过滤除去铁粉, 得对氯邻氨基酚。



(3) 5-氯苯并噁唑啉酮的制备 将上述制得的对氯邻氨基酚和酒精加入反应器, 搅拌溶解后, 降温至  $10^\circ\text{C}$  左右, 通入光气进行光气化反应, 制得 5-氯苯并噁唑啉酮的酒精溶液。光气按配比量通完后, 继续搅拌 1~2h, 自然升温至  $40^\circ\text{C}$ , 鼓入空气将残存的氯化氢和未反应的光气排净, 即得 5-氯苯并噁唑啉酮。



(4) 5, 6-二氯并噁唑啉酮的制备将上述制备的 5-氯苯并噁唑啉酮酒精溶液搅拌下加热至酒精回流, 通入氯气进行氯化反应。反应完成后, 加热蒸出酒精, 反应产物经水洗、脱水即得成品。



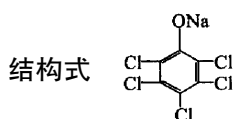
### 产品规格

外观	白色粉末	溶解度	在酒精中全溶，再加入水不会析出
熔点/℃	186 ~ 192		
氯气气味	无		

**用途** 本品用作橡胶、塑料和涂料的防霉剂。毒性小，分散性和防霉效果较好。使用时可直接混入橡胶、塑料和涂料的组分中，也可先溶入酒精、香蕉水中再混入塑料、橡胶和涂料组分中，使其分散更均匀。用量 0.6% ~ 1.5%。

## 2. 五氯酚钠

**其他名称** 五氯苯酚钠盐；



**分子式**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$

**相对分子质量** 288.32

**性状** 白色或浅黄色针状结晶或粉末。无臭无毒。熔点约 190℃。易溶于水、乙醇、甲醇、丙酮，微溶于四氯化碳和二硫化碳。水溶液呈碱性，常温下不易挥发，加酸化至 pH 值 6.8 ~ 6.6 时，全部以五氯酚析出。受日光照射易分解，干燥时性质稳定。

**制法** 利用六氯苯（六六六无效体）为原料，经高压水解而制得。

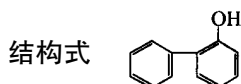
**用途** 本品用作塑料和橡胶（天然乳胶）防菌剂，杀菌、防霉效果良好，对提高胶乳的机械稳定性和化学稳定性也有一定效果，与氨并用效果更好。通常用其 20% 的水溶液，一般用量为 0.3%，并用氟量为 0.1%。本品低毒，可用于食品包装材料粘合剂，是一种有效防霉剂。本品还可用作非选择性接触型除草剂，主要防除以种子繁殖的杂草。本品亦用作木材、淀粉、糊精、酪朊、明胶等物质的防腐剂。

### 产品规格

外观	白色或浅黄色针状结晶或粉末
熔点/℃	190

## 3. 邻苯基酚

**其他名称** 2-羟基联苯；邻苯基苯酚；

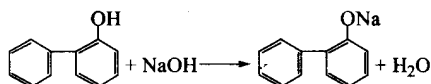


**分子式**  $C_{12}H_{10}O$

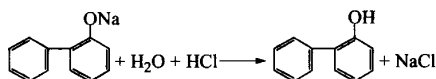
**相对分子质量** 170.21

**性状** 白色针状结晶或颗粒状固体，微有特殊气味。熔点  $55.5 \sim 57.5^{\circ}\text{C}$ 。沸点  $275^{\circ}\text{C}$  ( $0.1\text{MPa}$ )、 $152 \sim 154^{\circ}\text{C}$  ( $2.0265\text{kPa}$ )。闪点  $123^{\circ}\text{C}$ 。溶于醇、酮、苯等大多数有机溶剂及氢氧化钠溶液，几乎不溶于水。

**制法** 由磺化法生产苯酚的蒸馏残渣中分离回收。磺化法生产苯酚的蒸馏残渣含苯基苯酚 40% 左右，其他组分为苯酚、无机盐、水等。经真空蒸馏，分离出混位苯基苯酚，真空度  $5.3\text{kPa} \sim 6.7\text{kPa}$ ，温度在  $65 \sim 75^{\circ}\text{C}$  开始截取，至  $135^{\circ}\text{C}$  以下（不得超过  $135^{\circ}\text{C}$ ）止。然后将邻、对位、混位苯基苯酚溶于三氯乙烯中，由于邻、对位的苯基苯酚在三氯乙烯中溶解度不同，混位苯基苯酚的三氯乙烯溶液，经冷却首先对苯基苯酚结晶析出，经离心过滤，将对苯基苯酚为母液在搅拌下用碳酸钠溶液洗涤，再加稀碱液使邻苯基苯酚成盐。静置分层后，分去下层碱水，上层液体经减压脱水，即得邻苯基苯酚钠盐。

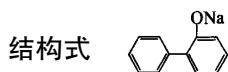


邻苯基苯酚钠盐经盐酸化，再经水洗、过滤、干燥即得成品。



**用途** 本品用作塑料、橡胶的防霉剂。也用作疏水性合成纤维氯纶、涤纶等采用载体染色法时的载体，塑料的热稳定剂、表面活性剂、杀菌防腐剂、染料中间体。

#### 4. 邻苯基苯酚钠盐



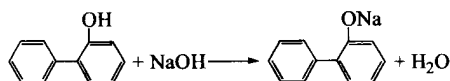
**其他名称** 2-羟基联苯钠盐；邻苯基酚钠盐。

**分子式**  $C_{12}H_{10}O$

**相对分子质量** 170.21

**性状** 浅黄色颗粒状固体，含四个结晶水，脱水后为白色浅红色粉末。相对密度 1.29 ( $20^{\circ}\text{C}$ )。在  $20^{\circ}\text{C}$  时，2% 的水溶液的 pH 值为  $11.0 \sim 12.2$ 。极易溶解于水，易溶于丙酮、甲醇，溶于甘油，不溶于芳香烃、氯化溶剂和油脂。

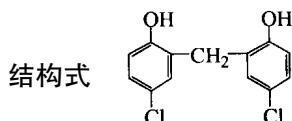
**制法** 由磺化法生产苯酚的蒸馏残渣中回收邻苯基苯酚，再与稀碱液作用成盐（具体生产过程参阅本节“邻苯基苯酚”）。



**用途** 本品用作人造革及帆布的防霉剂，可混入纤维中。也用作合成橡胶的防腐剂以及食品的添加剂。本品用于柑橘的防霉，可使柑橘腐烂降低到最低限度。也用于苹果、梨、菠萝等。

### 5. 双氯酚

其他名称 2, 2' - 二羟基 - 5, 5' - 二氯二苯基甲烷；2, 2' - 甲烷双(4 - 氯酚)；双(5 - 氯 - 2 - 羟基酚基)甲烷；杀菌灭藻剂 NL - 2：

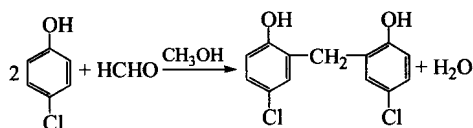


分子式  $C_{13}H_{10}Cl_2O_2$

相对分子质量 269.12

**性状** 白色结晶或浅灰色粉末。熔点  $177 \sim 178^\circ\text{C}$ 。相对密度 1.40。溶于乙醇，乙醚等多数溶剂和碱液，微溶于苯，不溶于水。

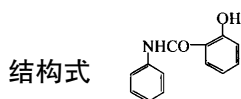
**制法** (1) 将对氯苯酚和甲醛及溶剂甲醇(或乙醇)加入搪瓷玻璃反应釜中，搅拌溶解后，在反应釜夹套中通入冷冻水，使物料温度降至  $-5^\circ\text{C}$  以下，搅拌下缓缓加入催化剂硫酸进行缩合反应，反应温度控制在  $-5^\circ\text{C}$  以下。反应结束后，加热升温蒸出溶剂甲醇。回收循环使用，然后在产物中加入碳酸钠溶液中和，静置分去水层，再经水洗、过滤、干燥即得成品。



(2) 将对氯苯酚和甲醛及溶剂乙醇和催化剂分子筛加入反应釜，搅拌下加热升温至  $110^\circ\text{C}$ ，进行缩合反应。反应结束后，过滤，滤液经加热回收溶剂后，再加入碳酸钠中和、水洗、干燥，即得成品。

**用途** 本品用于人造革及胶鞋、雨衣衬里等织物的防霉剂及天然、合成橡胶胶乳保存剂。本品在农业、医药、肥皂制品中可用作杀菌剂。本品加入适量氢氧化钠，可用于大型化肥厂冷冻水循环系统的杀菌剂，药效长，杀菌效率高。

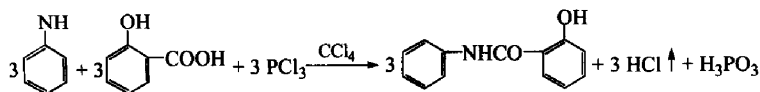
### 6. 水杨酰苯胺



其他名称 2 - 羟基 - N - 苯基苯甲胺；N - 苯基水杨酰苯胺；

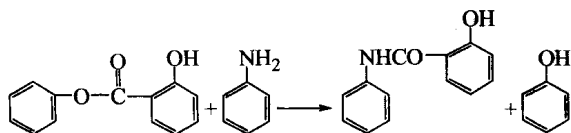
**制法** (1) 以水杨酸和苯胺为原料

①将水杨酸、苯胺和溶剂甲苯或四氯化碳加入搪玻璃反应釜，搅拌溶解后，于 25℃ 以下滴加入三氯化磷进行反应。水杨酸、苯胺与三氯化磷投料量的摩尔比为 3 : 3 : 1。三氯化磷滴加完毕后，加热升温，在回流温度下，反应至没有氯化氢逸出，停止反应。蒸出溶剂回收循环使用，产物经冷水洗涤、过滤、干燥即得成品。



②将 56g 水杨酸和 38g 新蒸馏的苯胺加入三口瓶。搅拌下加热至 100 ~ 120℃，使水杨酸全部熔融后；降温至 90 ~ 100℃，滴加入 20g 三氯化磷进行反应。反应生成的氯化氢导入吸收器用水或碱液吸收。滴加完毕后，搅拌下升温至 140 ~ 150℃，继续反应 3h。然后将反应物放入冷水中，即有白色结晶析出，经过滤、水洗、干燥即得成品。

(2) 以水杨酸苯酯和苯胺为原料 将水杨酸苯酯和苯胺投入反应釜，搅拌下加热至 160℃ 左右，在回流下反应 3h。冷却至 140℃ 左右，将产物放至 85% 的酒精中，搅拌冷却结晶，活性炭脱色可得药用水杨酸酞苯胺。



**用途** 本品主要用作棉织物的防霉剂。如将其与液体烧碱按质量比为 1 : 06 的比例溶解。可用于羊毛、聚氯乙烯等塑料、橡胶、涂料、粘合剂等材料的防霉剂。如与硼砂并用，效果更好，药用级的本品可用于治疗皮肤癣病和药品的防腐。

# 第五章 防白蚁剂和润滑剂的选择、检测、应用

## 第一节 防白蚁剂

白蚁是节足类动物，喜食有机物和纤维素，高分子材料如塑料、橡胶也常被白蚁咬食出现小洞穴。凡是能杀灭或驱避白蚁的物质，统称之为防白蚁剂。

按化学组成，防白蚁剂可分为无机物和有机物两类。无机防白蚁剂主要是以食杀方式灭蚁，白蚁食后令其中毒而死亡。有机防白蚁剂有的是通过接触作用灭蚁，有的则对白蚁有驱避作用。常用防白蚁剂有含氯化合物、有机磷和氨基甲酸酯。后两类虽灭白蚁效力，但药力持效性差。

名 称	英文名称	性 状		
		外观	相对密度	熔点/℃
对，对' - 二氯二苯基三氯乙烷（DDT）	<i>P, P'</i> - dichlororodiphe - nytrichloethane	白色针状结晶	1.55	108 ~ 109
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8 - 八氯 - 2, 3, 3a, 4, 7, 7a - 六氢 - 4, 7 - 亚甲基茛（OHM）	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8 - octachloro - 2, 3, 3a, 4, 7, 7a - hexahydro - 4, 7 - methanoin - dene	暗褐黏稠液体		175 （沸点）
1, 4, 5, 6, 7, 8, 8 - 七氯 - 3a, 4, 7, 7a - 四氢 4, 7 - 亚甲基茛（HTM）	1, 4, 5, 6, 7, 8, 8 - hep - tachloro - 3a, 4, 7, 7a - tetrahydro - 4, 7 - methanoindene	白色结晶		95 ~ 96

续表

名 称	英文名称	性 状		
		外观	相对密度	熔点/℃
1, 2, 3, 4, 10, 10 - 六 氯 - 1, 4, 4a, 5, 8, 8a - 六 氢 - 1, 4, 5, 8 - 二亚甲基萘 (HHED)	1, 2, 3, 4, 10, 10 - hex- achloro - 1, 4, 4a, 5, 8, 8a - hexahydro - 1, 4 - endo, exo - 5, 8 - dimethanonaphthalene	淡黄褐色 固体		49 ~ 60 (凝固点)
1, 2, 3, 4, 10, 10 - 六 氯 - 6, 7 - 环氧 - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - 八氢 - 1, 4, 5, 8 - 二 亚 甲 基 萘 (HEOD)	1, 2, 3, 4, 10, 10 - hex- achloro - 6, 7 - epoxy - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - cotahydro - 1, 4 - endo, exo - 5, 8 - dimethanonaphthalene	黄褐色鳞 片物		95 (凝固点)
4 - 氯 - 2 - 苯基苯酮	4 - chlom - 2 - phenylphenol	微黄黏稠 液体	1.23	162 ~ 178 (沸点)

基本特性

- (1) 可用于橡胶和塑料作防白蚁剂，其效果随用量增加而增强。
- (2) 在橡胶加工中有毒性气体放出，故加工时要有良好的通风。
- (3) 对皮肤有刺激作用，要注意防护，避免直接接触。
- (4) 不能用于与食物接触的制品。

**用途** 用于需防白蚁侵害的橡胶制品。如水坝防渗橡胶板及建筑物、桥梁的减震垫等。

- 用法 (1) 可在配炼时加入。
- (2) 一般用量为 1 ~ 3 份。

第二节 润滑剂

一、润滑剂的性能

润滑剂是一类用来改善，橡胶等聚合物的加工性能和表观性能的助剂。除一般意义上的减少摩擦，提高胶料加工过程中的流动性和脱模性作用外，润滑剂的功能还可延伸到增加制品的表面光洁性、防止制品之间相互粘连等界面性能方面。

就加工改性作用而言，润滑剂在聚合物加工过程中主要降低树脂或胶料与加工设



备之间和聚合物内部分子间的相互摩擦，进而达到降低扭矩、节约能耗、促进流动和提高产量之目的。在橡胶制品的加工中，软化剂在一定程度上亦具有润滑作用。

作为理想的润滑剂，一般应当具备如下性能要求。

(1) 易分散性 和其他助剂一样，润滑剂在聚合物中必须具有良好的分散性。因为如果润滑剂在树脂中分散性差，其结果导致熔体局部过润滑或欠润滑现象发生，熔体的流动性不均，制品的形状或外观不良，甚至加工过程难以控制。

(2) 与基础聚合物适当的相容性 润滑剂与基础聚合物的相容性对其性能的发挥至关重要。因为相容性过大，润滑剂在聚合物中起到增塑剂的作用，结果制品的软化点降低；如果相容性极小或者根本没有相容性，往往在制品成型后容易产生喷霜现象。

(3) 良好的热稳定性和高温润滑性 润滑剂的结构稳定，在加工温度下不分解，不变色，挥发性较小，而且希望在较高温度范围内与树脂的相容性随温度变化的梯度较小，以满足高速、高温加工条件下稳定操作的要求。

(4) 不影响制品的最终应用性能 润滑剂属于加工改良剂的范畴，在改善制品加工性能的同时，力求不损害其力学和外观性能，如强度、热变形温度、透明性等。

(5) 不引起颜色的漂移，甚至改善颜料或填料在聚合物中的分散性。

(6) 无毒和卫生性。

(7) 配合成本较低。

应当指出，润滑剂在许多聚合物加工中的地位举足轻重，尤其在当今世界塑料橡胶制品成型工艺高速化、高剪切化发展的形势下，剪切和摩擦的问题日益突出，对润滑剂的综合性能要求也更加迫切和严格，润滑剂的作用和意义也就更加突出。一个明显的动向是，适用于工程塑料、橡胶制品、聚合物合金等高性能塑料橡胶加工领域的润滑剂品种消费量增长速度加快。

## 二、润滑剂的功能

摩擦与润滑是存在于自然界的永恒话题。就聚合物加工而言，摩擦主要包括聚合物树脂或胶料与加工机械表面和聚合物内部分子之间相互摩擦两方面的内容，即外部摩擦和内部摩擦。与之相对应，外部润滑作用用来减少外摩擦，内部润滑作用旨在降低内摩擦。具有外部润滑作用的润滑剂称为外润滑剂；显示内部润滑作用的润滑剂称为内润滑剂。通过内外两种润滑作用，聚合物加工过程不仅可以防止树脂熔体或胶料粘附在加工机械的表面，提高流动速率，降低剪切扭矩，节能降耗和增加产能，而且由于摩擦生热的降低能够有效地抑制树脂或胶料的降解，提高稳定化助剂的效率。实际上，对于一个完整的聚合物加工过程来说，内润滑作用和外润滑作用是不可分割的，理想的润滑体系应当同时兼备良好的内润滑性和外润滑性。

润滑剂在塑料橡胶加工中的作用可以硬质 PVC 管材、型材和板材等挤出成型工艺为例说明。如图 7-6-1 所示，聚氯乙烯树脂与其他配合组分构成的配合体系首先在混炼机中进行充分混合，之后将其投入到挤出机的喂料斗中。在挤出机筒中由于螺

杆旋转的推动作用，配合物由供料段向压缩段，计量段行进，伴随物料的行进过程，树脂开始熔融、混炼、直至最后挤出成型。在整个成型工艺中，润滑剂一方面担负着减小塑化物与挤出机筒和螺杆表面之间的摩擦作用；另一方面又要承担减小塑化物内部分子间相互摩擦的功能。如果润滑剂配合得当，则物料自供料段进入到压缩段时即开始凝胶化，且在计量段前端实现完全凝胶化。相反，如果润滑剂配合不当，就会出现凝胶化不足或凝胶化过头的问题。凝胶化不足实际是树脂塑化不完全，其根本是由于润滑剂过剩，即“打滑”现象造成的。因为润滑剂过剩时螺杆旋转所产生的剪切力在物料中不能得到充分地传递，物料熔融混炼不均匀，其中包含部分尚未塑化的树脂或黏度不同的树脂熔体，这些不均化的树脂熔体通过螺杆送入模塑部分后必然影响制品的外观性能和力学性能。凝胶化过头反映了配合体系中润滑剂不足的本质，由于内外润滑性的不足，摩擦生热量大，所以在压缩段物料业已凝胶化，同时基于温度、黏度的进一步升高将引起树脂的分解和变色。根据挤出加工的特点，人们习惯上还将润滑剂的润滑作用按阶段分为初期润滑效果、中期润滑效果和后期润滑效果等 3 个部分。所谓初期润滑性是指从供料段到压缩段初期润滑剂所发挥的润滑作用；中期润滑性是指从压缩段到计量段区间润滑剂发挥的润滑作用；而后期润滑性是指从计量段到塑模成型为止润滑剂所发挥的润滑作用。挤出机中的润滑效果部位如图 7-6-1 所示。当然，对于不同区段的润滑作用，要求内润滑性和外润滑性的程度也不尽一致。

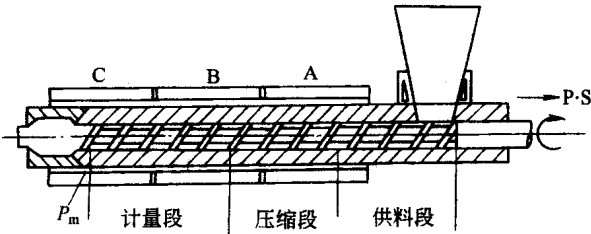


图 7-6-1 在挤出机中的润滑性效果部位  
A—初期润滑性效果部分；B—中期润滑性效果部分；C—后期润滑性效果部分

如前所述，润滑剂在聚合物加工中的作用往往表现为内润滑性和外润滑性，其功能和作用可归纳为如下几个方面。

1. 降低熔体黏度

我们知道，热塑性聚合物树脂熔体的黏度是表征其加工流动性的重要参数。一般地，随着加工温度的升高，熔体黏度降低，流动速率增加。然而，对于实际加工而言，由于受树脂本身热稳定性等因素的局限，加工温度不可能无限度地升高，尤其像 PVC 这样的热敏性树脂。而且依赖提高加工温度降低树脂熔体黏度还会增加能耗，甚至也会降低单位时间内的产量，例如延长了冷却时间。除提高加工温度外，降低熔体

黏度还有选择较低分子量牌号树脂等措施，但同时又会带来最终制品维卡温度和强度下降的问题。具有内润滑作用的润滑剂能够在较低的配合量下改变树脂熔体的流变行为，达到降低熔体黏度，提高熔融流动性之目的。究其原因，归根于这些润滑剂分子与聚合物树脂在较高温度下具有一定的相容性，进而或者插入聚合物分子链之间，削弱分子链间的相互作用力，促进高分子链之间的滑动和旋转；或者包覆于聚合物树脂初级微粒的表面，通过向外伸展的长碳链脂肪基改善 PVC 初级微粒间的相互滑动性。由于润滑剂的添加量很低，而且室温下与基础树脂的相容性非常有限，因此对制品的维卡温度影响很小。

## 2. 减小内生热

内生热亦即聚合物树脂内部的摩擦生热。对于高速成型工艺来讲，高剪切将使大量的机械能转变为热能，熔体黏度越大，剪切力越强，因此而产生的内生热也就越高。内生热是导致树脂熔体局部过热、热稳定性下降的主要因素之一。借助于内润滑剂降低熔体黏度的途径固然能够在一定程度上减小内生热，但由此带来的低熔融黏度常常使注塑成型等加工难以进行，因为许多加工方式往往需要树脂熔体具有足够高的熔融黏度。考虑到内生热是由熔体内部的摩擦引起的，如果润滑剂能够赋予树脂内部结构单元足够高的润滑性，同时又对聚合物的溶剂化作用极小，就可以通过减少树脂内部界面的摩擦生热或将已产生的内生热尽快散逸而提高加工稳定性，也避免了熔融黏度的降低和制品热变形温度下降的问题。显而易见，润滑剂的降低内生热作用亦属内润滑的范畴。

## 3. 脱模作用

聚合物树脂熔体对加工机械金属表面的粘着性在制品加工成型的不同阶段具有不同的意义。如在树脂塑化过程，熔体对加工机械表面的粘着性有助于树脂微粒的打开，能够促进熔融，但在制品成型后期，这种粘着性往往容易导致制品表面均匀剥离困难，严重时甚至造成外观性能损坏。脱模作用实际上是润滑剂外润滑性的具体表现，具有脱模功能的润滑剂多系极性化合物，它们与树脂的相容性有限，能够从熔体内部迁移到表面，极性基团与金属表面具有一定的亲和性，这样在熔体和金属表面之间形成了一层相对稳定、互为隔离的分子层，因此抑制聚合物熔体与加工机械表面之间的粘着。当然，对于极性树脂而言，非极性的烃蜡类化合物亦具有脱模作用，但由于缺乏与金属表面之间的亲和性，所形成的润滑剂分子层并不持久稳定，脱模效果当然有限。关于润滑剂极性对脱模作用的贡献可由聚乙烯蜡的适度氧化事实来证明。一般认为，聚乙烯蜡属于非极性烃类润滑剂，它们在 PVC 加工中仅仅显示中等程度的脱模效果，而当将聚乙烯蜡氧化至酸值为 15 ~ 20 时脱模效果开始变得突出，其原因被归结为相应的极性基团改善了金属表面的润湿性，有利于形成均一稳定和持久的润滑剂分子层，起到界面润滑和脱模作用。工业上使用的内脱模剂实际上就是这种脱模作用润滑剂的延伸。

## 4. 延迟塑化作用

延迟塑化作用是外润滑性在塑料加工中的另一种表现形式。在热塑性塑料的加工

中，聚合物树脂是在剪切形变作用下熔融并与各种助剂均匀混合的，然而，在具体情况下对树脂熔融的要求并不一致。例如在成型过程的初级阶段往往并不希望树脂微粒过早熔化，有时为了获得最终制品的最佳力学性能并不要求树脂的完全熔融，这在高抗冲聚氯乙烯加工中表现的尤为明显。一般地，氯化聚乙烯（CPE）或核-壳结构共聚物增韧聚氯乙烯制品只有在形成完整的网状或海岛结构时才能达到最大缺口冲击强度。为此，减小树脂微粒之间和树脂熔体与加工设备表面之间的摩擦对于削弱聚合物的剪切变形具有积极的意义。通过在树脂中配合相容性极低的润滑剂组分，可以在加工温度下迁移到树脂微粒或熔体表面，从而在树脂微粒之间或树脂熔体与加工机械金属表面形成润滑层，使之产生良好的滑动，削弱了剪切变形作用，达到了延缓树脂塑化的目的。对于 PVC 硬制品加工而言，烃类润滑剂具有良好的延迟塑化作用。

### 5. 防止熔体破裂

在高剪切速率下的高黏度会导致所谓熔体破裂的表面现象，这归根于挤出物在流道内经历的规则的黏附/滑动转变。特别在线性低密度聚乙烯（LLDPE）薄膜加工时，这种作用限制了薄膜吹塑机的产量。流变学研究结果表明，LLDPE 和低密度聚乙烯（LDPE）的黏度特征具有重大差别，即表观剪切速率增加时 LLDPE 的表观黏度仅稍有下降，而 LDPE 在加工的相关区域内具有显著的特性黏度。显而易见，要改善 LLDPE 的加工性，只有使其表观黏度/剪切行为类似于 LDPE。实践证明，添加氟聚合物类改性助剂（PPA）能够达到改性效果，甚至在提高产量的情况下也能克服由于过度的压力形成薄膜表面的不规则性。据认为，这种改性作用得益于在设备和模头表面形成了与 LLDPE 不相容的氟聚合物涂层，由于氟聚合物涂层具有良好的润滑性，因此增加了熔体在壁上的滑动速度，抵消了粘着-滑动作用（在黏附和壁上滑动之间交替更换），防止了树脂熔体的破裂。LLDPE 的氟聚合物改性剂亦可视作一种外润滑行为。

### 6. 改善制品的自润滑性

许多塑料橡胶制品要求具有良好的表面润滑效果，诸如塑料齿轮、轴承等，具有外润滑效果的润滑剂往往可以通过向制品表面的迁移或渗出形成自润滑层，产生永久的润滑作用。

### 7. 爽滑和防粘连作用

对于比表面积较大的塑料制品，表面粘连往往给其生产和应用带来诸多困难，许多具有外润滑作用的润滑剂向制品表面的迁移性较大，而且冷却后能够形成一个分布比较均一的薄涂层，由于两个界面间插入隔离层，因此既赋予制品的表面滑动性，即平滑性，又不致造成表面粗糙，这种功能的润滑剂称为爽滑剂。在聚烯烃、PVC 软质薄膜加工和应用中具有非常重要的意义。防粘连作用与爽滑作用类似，但作用的方式有所区别，防粘连剂是使制品表面粗糙化。当分开各薄膜层时，凸起的部分颗粒或各薄膜层之间敷设的微粒使空气可能流入，尤如平滑或黏性表面之间撒入粉末隔层。因此，爽滑剂和防粘连剂实际上也是润滑剂功能的另一种具体表现形式。

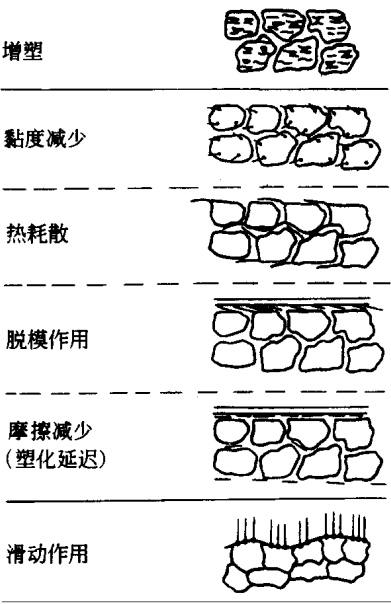


图 7-6-2 润滑剂的作用模式

当然，在具体的应用中，润滑剂的作用往往还不仅仅停留在上面所述的方面，诸如其对颜料或填料的分散作用等，这里不一一说明。图 7-6-2 比较形象地解释了润滑剂的作用模式。

三、润滑剂

(一) 无机润滑剂 (隔离剂)

主要用于防止胶片或半成品表面的相互黏结，常用于塑炼、混炼、压延、压出等工序。常用的无机润滑有滑石粉、云母粉、碳酸钙及陶土等。

1. 滑石粉 (硅酸镁)

分子式  $3\text{MgO} \cdot 4\text{Si}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**性质** 白色或淡黄色六方或菱形板状晶体。常呈片状、鳞片状或致密块状集合体。有玻璃光泽。粉碎筛选后的颜色有白色、灰白色或带绿色几种，视其杂质含量而异，以白色为优。相对密度 2.7~2.8。硬度为 1，极柔软。化学性质不活泼，具润滑性、耐火性、耐酸碱性、绝缘性。本品为非危险品，需贮藏在干燥地方。

**用途** 本品主要作耐酸、耐碱、耐热及绝缘橡胶制品的填充剂。并广泛用作隔离剂，使用时可作粉剂或作水粉混合液。

商品名参见“补强填充体系助剂”。

2. 云母粉

云母粉为钾、锂、铝、氟复杂的硅酸盐。白云母： $\text{KAl}_2 (\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) (\text{OH})_2$ ；黑云母： $\text{KMg} (\text{Fe})_3 (\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) (\text{OH})_2$ ；金云母 (镁云母)： $\text{KMg}_3 (\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) (\text{OH})_2$ ；鳞

(或红)云母(锂云母):  $\text{KLi}[\text{Al}(\text{OH}\cdot\text{F})_2][\text{Al}(\text{Si}_3)_3]$ 。

**性质** 常呈假六方片状单斜晶体。集合体是鳞片状。具有玻璃光泽,薄片具有弹性。 $\text{pH}$  值 7.3 ~ 8.5, 水分  $\leq 1.5\%$  (用作绝缘制品的填充剂时水分亦控制在  $\leq 0.1\%$ ), 325 目筛余物  $\leq 5\%$ 。

**白云母**: 白色、淡黄色、淡棕色或粉红色,薄片透明。相对密度 2.76 ~ 3.10, 硬度 2.0 ~ 2.5。

**黑云母**: 黑色、深棕色或深绿色,相对密度 2.8 ~ 3.2, 硬度 2.5 ~ 3.0。

**金云母**: 黄色至深棕色,相对密度 2.86, 硬度 2.5 ~ 3.0。

**鳞云母**: 粉红色或灰色,相对密度 2.8 ~ 3.0, 硬度 2.5 ~ 4.0。

**用途** 本品在橡胶工业中主要用作耐热、耐酸碱及绝缘制品的填充剂,也用作隔离剂。

### 3. 塑混炼胶片隔离剂

**化学成分** 水 100, 陶土 10, 拉开粉 0.2, 中性肥皂 2, 松节油 0.25。

**用途** 作塑炼胶和混炼胶的隔离剂。

## (二) 有机润滑剂

### 1. 肥皂

**化学名称** 脂肪酸钠(钾、铵)盐。

**性质** 滴点 23 ~ 25℃。无水中性皂 92%。

**用途** 作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的模型润滑剂、表面润滑剂和切刀润滑剂。配制成水溶液后作为塑混炼胶的隔离剂。

### 2. 硬脂酸锌

**结构式**  $\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$

**性质** 纯品为白色轻质粉状物。相对密度 1.05 ~ 1.10, 熔点约为 120℃。普通硬脂酸锌是带有微黄色的重质粉状物,熔点较低,有滑腻感,不溶于水,溶于热乙醇、苯和松节油等有机溶剂。技术条件(适用于硬脂酸钠与硫酸锌溶液作用所得产品): 加热减量  $\leq 1.0\%$ ; 熔点 115 ~ 120℃; 100 目筛无筛余物; 灰分为  $(13.6 \pm 0.5)\%$ 。

**用途** 本品对胶料具有分散和促进硫化、软化作用,也常作脱模剂,用于橡胶制品以改善其外观质量。

### 3. 油酸钠皂

**结构式**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$

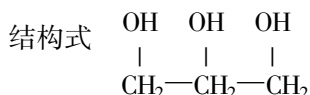
**化学成分** 油酸 22, 固体氢氧化钠约 3, 水约 200。

**制法** 22 份油酸与 100 份左右水共热至水将沸,将碱液缓缓加入,并剧烈搅拌至皂化,  $\text{pH}$  值在 7 ~ 9 范围内(必须严格控制)。使用时,将皂化液约按 1 : 1 加水稀释。

**用途** 用于力车胎内胎的压出。使用时,在胶料可塑度较大的情况下,皂液浓度

应适当增加，反之可适当减小。用作外胎硫化气囊的隔离剂时，要在 100 份隔离剂水溶液中约加 2 份甘油。

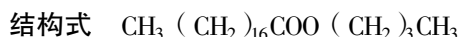
#### 4. 丙三醇（甘油）



**性质** 无色、无臭、透明有甜味的黏滞性液体。相对密度 1.23 ~ 1.26。熔点 17.9℃。沸点 290℃（分解）。可与水以任何比例混溶。有极大的吸湿性，稍溶于乙醇和乙醚，不溶于氯仿。

**用途** 一般用作水胎的润滑剂，防止胶料龟裂现象，保护水能。亦可作为其他模型制品隔离剂。

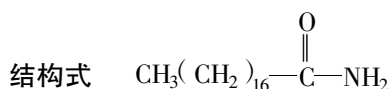
#### 5. 硬脂酸丁酯



**性质** 浅黄色液体，凝固点 20 ~ 22℃，沸程 195 ~ 220℃（533.29Pa），中沸点 206℃（533.29Pa）。闪点 188℃，着火点 224℃，相对密度 0.85（25/20℃），黏度 7.9mPa·S（25℃）。折射率 1.442 ± 0.01。溶于大多数有机溶剂，难溶或微溶于甘油、乙二醇、甲醇和某些胺类。

**用途** 本品是一种内部润滑剂，具防水性和较好的热稳定性，能改进丁腈橡胶等的加工性能。

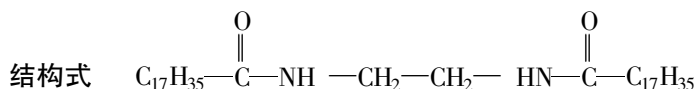
#### 6. 硬脂酰胺



**性质** 纯品为无色叶状结晶（乙醇重结晶），熔点 108.5 ~ 109.5℃，沸点 250℃（1.60kPa），不溶于水，难溶于乙醇，溶于热乙醇、乙醚、氯仿。

**用途** 本品是橡胶加工用的润滑剂和脱模剂，有优良的外部润滑作用，可用于透明制品。本品的润滑性比硬脂酸低，持续性也较短，热稳定性较差，有初期着色性，与少量高级醇（C<sub>16</sub> ~ C<sub>18</sub>）配合可以克服上述缺点。

#### 7. N, N' - 亚乙基双硬脂酰胺



**性质** 白色细小颗粒，熔点 142 ~ 144℃，闪点约 285℃，相对密度 0.98，对酸、碱和水介质稳定，不溶于水，但粉状物在 80℃以上具有可湿性，常温下不溶于大多数溶剂，但溶于热的氯化烃类和芳香烃类溶剂，溶液冷却析出沉淀或胶体。

**用途** 在橡胶工业中，本品可作为胶料的抗黏剂、润滑剂和脱模剂，也可作为硬橡胶的表面处理剂。

### 8. 油脂丙烷二胺二油酸盐

结构式  $[ \text{RNH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{NH} ]^{2+} 2 (\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})^-$

(式中 R 为牛油脂或猪油脂)

**性质** 褐色膏状体, pH 值  $\geq 8$ , 恩氏黏度 (90℃)  $\geq 300\text{s}$ , 加热减量 (75 ~ 80℃ × 2h)  $\leq 2.5\%$ 。不溶于水。当加热到 135℃ 以上时分解出仲胺  $[\text{RNH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{NH}_2]$ , 起硫化促进剂作用, 分解出脂肪酸 ( $2\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ) 起内润滑剂和内脱模剂作用。为便于配料时称量, 将膏状体用白炭黑吸附后生成粉状体, 其纯度为 60%。

**用途** 用作天然橡胶、合成橡胶的内润滑剂和内脱模剂，特别适用于非常黏辊、黏模的氯丁橡胶、氯醇橡胶等，同时具有分散剂和促进剂的作用。可改善胶料的挤出和注射成型的流动性，挤出的成品边缘光滑、表面光亮。

**用法** 膏状体 (PA-7) 一般用量为 0.5~2 份, 粉状体 (PA-8) 用量 1~4 份, 混炼时与小料同时加入胶料中。可适当减少促进剂的用量。

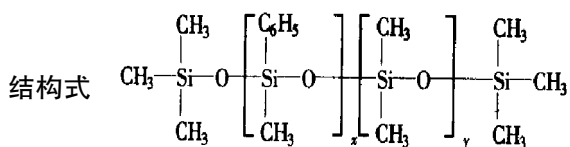
### 三、聚合物润滑剂

## 1. 聚乙烯蜡

**性质** 实为平均相对分子质量 1500~5000 之间的低相对分子质量聚乙烯，白色粉末，相对密度 0.9 左右，软化点约 101~110℃。

**用途** 橡胶、塑料用润滑剂。与其他烃类润滑剂相比，其内部润滑作用较强，适用于挤出和压延加工，用量一般为 0.1 ~ 1.0 份。可防止片材粘连，改善填料或颜料的分散性。本品无毒，可用于与食品接触的制品。

## 2. 甲基苯基硅油



**性质** 苯甲基二乙基硅烷在硫酸存在下水解，得苯甲基环体，或由二苯基二氯硅烷与二甲基二乙氧基硅烷水解得二苯基二甲基环体。上述任一环体与二甲基环体一起，在封头剂及催化剂存在下进行真空调聚，然后脱低沸物而成。

无色或微黄色油状液体，物理性质随其组成和相对分子质量（黏度）而异。

除具有二甲基硅油的一般性能外，其耐高温、抗辐射性能更佳，但温度系数比二甲基硅油差。

**用法** 作橡胶工业用润滑剂和脱模剂。用法与二甲基硅油基本相似，但润滑性能、耐高温和抗辐射性能优于二甲基硅油。

### 3. 甲基硅橡胶

**性质** 清晰半流动体，无机械杂质。相对分子质量 40~65 万，中性。挥发物含



量 ( $150^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ )  $< 3\%$ ，在苯中全溶。

**用法** 作为输送带、力车胎风胎等橡胶制品的隔离剂。用 101 ~ 10 硅橡胶和汽油制成胶浆代替乳化硅油 (201 油和 880 - 2 油)，完全保持硅油的脱模效果。制作时，先将本品以 1 : 10 的配比溶于汽油，搅拌 30h 左右，至成黏状母液后存放。使用时再将硅橡胶母液以 1 : 28 比例用汽油稀释，充分搅拌，即可在输送带半成品上涂抹使用。用于力车胎风胎时，把小块硅橡胶以 1 : 8 的配比溶于汽油，搅拌 8h 左右，至硅橡胶全部溶解成透明油状液体即可使用。

#### 4.102 号甲基硅橡胶

**性质** 清澈半流动体。无机械杂质，相对分子质量一般为 30 ~ 100 万，其中以 40 ~ 70 万居多，在苯中全溶，挥发物含量 ( $150^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ )  $< 6\%$ 。中性。

**用法** 本品的性能、使用效果及配制方法与 101 号甲基硅橡胶相同。

#### 5. 甲基乙烯基硅橡胶

**性质** 无色透明半流动液体，无机械杂质。相对分子质量为 40 ~ 65 万，中性，挥发物含量 ( $150^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ )  $< 3\%$ 。乙烯基含量：110 ~ 1 号为 0.07% ~ 0.12%；110 - 2 号为 0.13% ~ 0.22%；110 - 3 号为 0.80% ~ 1.10%，在苯中全溶。

**用法** 与 101 号硅橡胶的用途基本一致。

### 四、润滑剂的发展趋势

润滑剂和其他聚合物助剂一样，其发展和进步的动力在于塑料、橡胶等聚合物制品加工技术的复杂化、多样化、高速率和高品质化。综观国内外聚合物工业的发展现状，润滑剂的品种开发呈现出如下趋势和特征。

#### 1. 润滑剂品种开发顺应聚合物加工技术的高温化要求。

通用塑料工程化、合金化以及工程塑料的高性能化是当今世界聚合物工业发展的重要方向。一般来讲，这些制品的加工和使用温度较高，相应地对润滑剂品种提出了高温挥发性低，热稳定性高和在高加工温度下保持良好润滑性的要求。为适应这一趋势的发展，润滑剂的品种结构正在悄然发生着变化。典型实例如脂肪酸多元醇酯类和复合酯类润滑剂中多元醇的结构开始从传统的以甘油为基础向以季戊四醇为基础转变，在一些特殊场合甚至出现在润滑剂分子结构中引入具有高温润滑性的氟取代基和有机硅基团。

#### 2. 润滑剂的专用化与复合化趋势

聚合物制品的成型方式和制品形态呈现多样性和复杂性，任何一种单一结构的润滑剂品种都不可能完全满足所有制品及其加工过程的所有要求，而以某一具体树脂，具体的加工成型方式为基础，将具有不同结构，不同润滑功能的润滑剂组分协同配合，使之构成满足其加工和应用性能要求的专用型和复合型润滑剂品种，这种润滑剂品种目前已经成为聚合物润滑剂发展的重要趋势。具体地讲，一些满足 PVC 电线电缆、透明制品和发泡硬制品的专用化润滑剂复合品种已经出现。另外，尚有许多与热

稳定剂匹配的“一包装”产品也已经问世。

3. 润滑剂的机理研究走向深入，品种开发正在由纯经验性向科学性、系统性研究转变基于聚物流变学、界面化学和计算机技术的发展，人们对各类润滑剂功能与机理的认识越来越深入，以此为基础开发润滑剂品种将更具预见性和准确性。

## 第六章 处理剂、修饰剂和清洗剂的选择、检测、应用

### 第一节 隔离垫布处理剂

垫布是橡胶工业中不可缺少的辅助材料，为使胶料或半成品互不黏合，除目前已大量推广应用的丙纶垫布外，需对棉垫布进行特殊处理。垫布的处理方法有几种，但一般认为比较理想的是用糊精法。每一种方法都要用相应的处理剂。

#### 1. 糊精

(1) 先将酪素用水湿润，并加氨水溶解备用。

(2) 将氢氧化钠（钾）溶于 10kg 水中备用。

(3) 将硬脂酸放置在一铁锅中徐徐加热溶解，并将油酸在搅拌中加入，在 75℃ 温度以下不断搅拌慢慢加入已溶好的 2/3 的氢氧化钠（钾）溶液，使整个液体逐渐变稠（不得结块），加完氢氧化钠（钾）时，液体由白色逐渐变深，至呈褐色稠糊状物质。

(4) 在容器中，将剩余的水加热至 40 ~ 50℃，然后缓慢加入白糊精，并不断搅拌，加入剩余的 1/3 氢氧化钠（钾）溶液，再加入酪素及肥皂或拉开粉，搅拌至全部溶解底将（3）取得的稠糊状物倒入，并不断搅拌均匀，使液体升温至 90℃ 左右。

(5) 在使用前应将此液趁热过滤，以除去小方块状物，使用时，液体温度保持在 80 ~ 90℃。垫布的处理可在浸胶机上进行，附近垫布上的泡沫在压干或刮除后，才通过烘干装置，烘干的垫布即可使用。

在配制处理液时需注意以下几点：

(1) 溶解酪素用氨水，必须先用水稀释，否则易结团，不易溶解；

(2) 在加 2/3 的氢氧化钠（钾）液于硬脂酸及油酸的混合液中时，必须慢慢均匀加入，并不断搅拌，否则会结块；

(3) 配制各种预备液所用的水量应从配方中的总水量中扣除，否则所得液体太稀。

**用法** 用此法处理的垫布，每处理一次可用三个月以上。但用此法处理的垫布因其黏附物料遇水溶解，故要求在工艺过程中不与水接触。由于处理液中含大量淀粉和

蛋白质，产生“糊化”作用，使处理液黏度急剧增大，因此要求随配随用。

2. 桐油氨基树脂

俗称虫胶片或洋干漆。

原材料与基本配方（单位为 kg）如下。

桐油氨基树脂	2.4	27% 的蓖麻油钠皂	10.4	合计	60
11% 的硼砂酪素	7.8	水	39.4	浓度	10.1%

注：11% 硼砂酪素液配方为：硼砂 0.6，酪素 0.3，自来水 7.3，浓度 11%，27% 蓖麻油钠皂配方为：蓖麻油 2.37，25% 氢氧化钠 1.66，水 6.37，合计 10.40，浓度 27%。

3. 硝基漆料

原材料与基本配方：硝基漆 30，丙酮 30，乙醇 30，浓度 30%。用这配方处理的垫布较硬。

4. 塑料薄膜垫布

子午线轮胎钢丝束层覆胶后用塑料薄膜作垫布卷取，可保持胶面黏性和不喷霜，一般用表面有花纹的高强度聚丙烯薄膜。

第二节 制品表面修饰剂

为了使橡胶制品外表美观，同时延长制品贮存时间和使用寿命，某些产品（如防雨靴鞋）在成型后，在其表面常喷涂液体配合涂料（亮油），硫化后涂料在橡胶制品的表面成为强韧性的薄膜成品外表美丽光亮。使用时，具有耐寒、耐热、耐日光老化或耐化学药品的性能。常用的配合涂料一般使用油类或蜡类作溶剂，再配以颜料、防护药品制成。橡胶用涂料须具备三个条件：①涂膜生成迅速，与橡胶结合坚牢；②涂膜的膨胀系数与橡胶制品相近，并富有弹性，这样就不受气候变化的影响，使用时不会发生油漆脱落、龟裂和起皱现象；③涂膜本身不易氧化。

目前使用的亮油有三种：①油类涂料 + 催干剂 + 着色剂；②橡胶型透明亮油（其配方为：顺丁橡胶 100，硬脂酸锌 2，防老剂 2246 3，促进剂 P 1，促进剂 TT 1，硫黄 1，工业汽油 3000）；③树脂型亮油（配方为：389 号醇酸树脂 100，515 号三聚氰胺树脂 2.381，二甲苯 16.666，汽油 714.28）。

在三种涂料中，目前仍以油性涂料为主，其主要成分是各种干性油。除油料外，其他原料还有：干燥剂、着色剂、溶剂和辅助剂。涂料中用干燥剂是为了促进涂料干燥效果，常用 Co、Mn、Pb 的树脂酸和环烷酸盐。Co、Mn 能促进涂料表面干燥，常使用的有玷珞脂、松脂胶、矿质沥青以及油溶性的天然树脂或合成树脂。橡胶工业

用涂料的油脂大部分为不饱和脂肪酸的干性油类，其不饱和度越高，干燥越快。品种可根据碘值、相对密度、折射率、皂化值来判断。质量可根据酸值及碱不溶物的高低来鉴别。

每种油有一定的相对密度，用来判断是否混有其他油类。油料的酸值（用中和 1g 油料中含有的游离酸所需用氢氧化钾的毫克数来表示）用以检查油中游离酸含量，判断是否贮存过久发生酸败。每一种油都有一定范围的折射率，可用以检查油的纯度，如其中掺有其他油，那么折射率就有变化。皂化值〔用中和 1g 油中所含有的脂肪酸（包括游离的和化合的）所需用氢氧化钾的毫克数表示〕用以检验油中杂质含量，皂化值低即表示油中杂质多。

1. 亚麻仁油（亚麻籽油、胡麻油）

**化学成分** 主要是亚麻油酸（顺-3，12-十八碳二烯酸）即  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ，其次是亚麻酸（9，12，15-十八碳三烯酸），即  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{CHCH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

**性质** 淡黄色至棕色透明液体。相对密度 0.927 ~ 0.937。折射率 1.4795 ~ 1.4835。

主要技术指标（本条件适用于油压法经碱处理及水洗而制得的产品）如下表。

指 标	数 值	
	一级	二级
酸值/（mgKOH/g）≤	1.0	2.0
机械杂质/% ≤	0.02	0.02
碘值/（mg/g）	175 ~ 190	165 ~ 190
皂化值/（mg/KOH/g）	184 ~ 195	184 ~ 200
水溶物 pH 值	6 ~ 8	6 ~ 8

**用途** 广泛用作胶面胶鞋的亮油油料，它的干性稍次于桐油、梓油。制成亮油的漆膜柔韧，弹性好，不易老化，耐久性比桐油好。但耐光性较差，漆膜容易变黄。原因是油中含蛋白质等杂质较多，一般需先经漂洗。

2. 梓油（青油）

**化学成分** 主要是亚麻酸（9，12，15-十八碳三烯酸，即  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ）、亚油酸（顺-9，12-十八碳二烯酸， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ）和油酸（顺-9-十八碳烯酸， $\text{CH}_{33}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ）的甘油酯。

**性质** 青黄色液体，相对密度 0.939 ~ 0.946，碘值 170 ~ 187，酸值 2 ~ 8mg/g，皂

化值 180 ~ 210mg/g。

**用途** 作亮油油料。因碘值较高，干性比亚麻仁油快，可代替桐油。

3. 桐油

**化学成分** 主要是桐油酸（9，11，13 – 十八碳三烯酸）的甘油酯。

性质黄棕色油液，相对密度（15/15℃）0.925 ~ 0.945，凝固点为 2 ~ 3℃，碘值 160 ~ 170。

**用途** 作透明亮油原料油。因其含有三个共轭双键，易被氧化和聚合，制成的亮油具快干、膜坚韧、耐光、耐碱等优点，但也有起皱失光、早期老化失去弹性等缺点，因此常与其他干性油并用。

4. 胶靴黑亮油

配方实例

亚麻仁油	100	油溶黑	9
氧化铅	4.5	200# 溶剂汽油	110
120# 工业汽油	666.70	合计	880.70
硫黄	0.5		

第三节 模具清洗剂

橡胶制品所用之模具在高温高压下使用一定期限后，模腔内壁会生成胶料沉积物（污垢），而且该物与模具黏附牢固，不易消除，不仅影响橡胶制品的外观质量，还影响密封制品的性能。因此，必须使用模具清洗剂予以清除。清洗剂中的活性物质可使黏附在模腔内壁的沉积物溶解或脱离模具表面，并且不损伤模具表面，从而延长模具的使用寿命，使橡胶制品表面光亮、密封性能良好。

1. 模具清洗剂

**性质** 浅黄色透明液体，密度 1.14g/cm<sup>3</sup>，pH 值 13。存放于阴凉处，贮存期 2 年。

**用途** 用于清洗橡胶制品模具工作面上的胶料沉积物，尤其适用于清洗顽固性重污垢，去污力强，不损伤模具。

**用法** 将模具加热至 130 ~ 150℃，然后在模具工作面上喷洒模具清洗剂 M – 100，使其化学反应 1 ~ 2min，污垢即会软化脱离模具表面，在模具清洗剂未干之前用清水冲洗干净，再用干布擦净后，即可使用。如有局部污垢未清除，再滴少许清洗剂在上面，1 ~ 2min 后再用清水冲洗，同时用尼龙刷或金属丝软刷轻刷。

**注意事项** 使用时勿与皮肤接触，应戴橡皮手套操作，防止溅到皮肤或衣物上。如不小心溅上了清洗剂，须立即用清水冲洗。清洗剂喷洒到模具上后，不可停放时间太长。

## 2. 洗模胶

洗模胶是一种可硫化的混炼胶，用于清洗模具，尤其适宜精度高、较难清洗的模具。使用时将它放在模具中进行正常硫化，在高温高压下洗模胶中的活性物质与模具表面的胶料积沉物（污垢）结合，硫化后取出，从而将模具清洗干净。比用模具清洗剂清洗模具更为简单和方便。

**性质** 外观为浅黄色混炼胶，稍有氨味，相对密度 1.20。硫化条件为  $160^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ 。

**用途** 用于清洗各种橡胶制品模具。对于清洗形状复杂、精度高的模具更适宜。

**用法** 首先将洗模胶用开炼机压成所需厚度，按模具规格裁剪成所需形状和质量，再装填到热模具中，在  $160 \sim 180^{\circ}\text{C}$  及足够压力下硫化  $10 \sim 15\text{min}$ （硫化时间越长，清洗效果越好，沉积物较多的模具可进行  $2 \sim 3$  次处理），取出制品，用清水冲净模具，再用布擦干，即可重新使用。

**注意事项** 使用洗模胶硫化时会有发烟现象，需在通风环境下进行，要避免眼睛和皮肤长时间与热的硫化胶接触。

## 3. 干冰喷砂清洗模具

英国 DistillersMG 公司研制成功用二氧化碳弹丸（粒状干冰）清洗轮胎模具的装备，包括制造二氧化碳弹丸及压缩空气供给装置。方法是在  $6\text{kg}/\text{cm}^2$  高压空气的作用下，将二氧化碳弹丸喷射到  $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$  的模具上，由于热震动使得模具表面的污垢脱落，同时固态二氧化碳升华成二氧化碳气体。其机理是根据污垢与模具材料的热膨胀率不同，在弹丸打击下而脱落，再被高压空气吹掉。使用此法速度快，可清除  $0.5\text{mm}$  的排气孔，并且不损伤模具。此法特别适用于清洗橡胶轮胎模具。

胶乳助剂品种优化选择与性能分析检测标准及应用工艺

第八篇

最新橡胶助剂品种优化选择与性能分析检测标准及应用工艺实用手册



# 第一章 表面活性剂的选择、检测、应用

加入少量表面活性剂，能大大降低表面（或界面）张力，改变体系的界面状态，从而产生湿润、分散、乳化、稳定、起泡、消泡等一系列的作用，以满足胶乳工艺的要求。

表面活性剂按其分子结构可分为：阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂四大类。

## 第一节 阴离子表面活性剂

这类表面活性剂具有阴离子亲水性基团，阴离子表面活性剂占整个表面活性剂生产的百分之40。按亲水基结构可分为以下几类。

①磺酸盐类（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）阴离子表面活性剂，如烷基磺酸盐（ $\text{RSO}_3\text{Na}$ ）、烯基磺酸盐（ $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ）、烷基苯磺酸盐（ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ ）和油酰胺甲基牛磺酸盐

$$\left( \begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)。$$

②硫酸酯盐类（ $-\text{OSO}_3\text{Na}$ ），如脂肪醇硫酸盐（ $\text{ROS}_3\text{Na}$ ）、脂肪醇醚硫酸盐〔 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{Na}$ 〕。

③羧酸盐类（ $-\text{COONa}$ ），如十二酸钠（ $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ ）油酸钾〔 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$ 〕等。

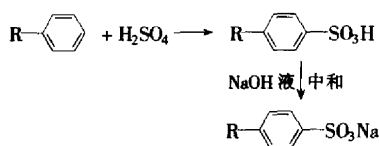
④磷酸酯盐（ $-\text{OPO}_3\text{Na}$ ），如脂肪醇磷酸酯盐。



## 一、磺酸盐类

### 1. 烷基苯磺酸盐类 ( $R-C_6H_4-SO_3Me$ )

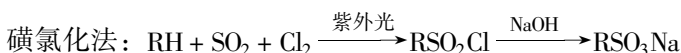
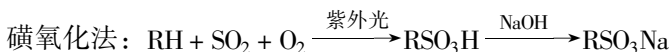
通式中烷基苯链细而长 (链长 1.3 ~ 2.0nm, 直径小于 0.49nm), Me 为碱金属、碱土金属。由烷基苯磺化直接引入磺酸基合成, 经碱中和制得。



烷基苯磺酸钠不是单一组分。由于工艺、原料的不同, 烷基苯的链长及支链情况不同, 以及苯环和烷基连接位置的不同和磺酸基进入苯环的多少和位置不同等, 而使体系相当复杂, 体系的组成和结构的不同对产品性能有很大的影响。

### 2. 烷基磺酸盐类 ( $RSO_3Me$ )

通式中 R 为烷基碳原子数为 13 ~ 17, 主要生产方法是磺氯化法和磺氧化法。



烷基磺酸盐的表面活性和烷基苯磺酸钠接近, 在碱性、中性和弱酸性溶液中较为稳定, 在硬水中具有良好的湿润、分散、乳化能力, 易于生物降解。

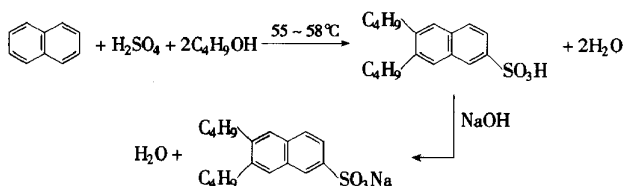
### 3. 烷基萘磺酸盐类 ( $R-\text{C}_{10}H_7-SO_3Me$ )

#### (1) 商品扩散剂 NNO 的合成

①磺化: 将精萘投入搪玻璃反应釜内。加热熔融, 搅拌并升温至 135℃, 加入按配比为萘: 硫酸 = 1 : 1.3 的 98% 浓硫酸。再升温至 160℃, 保温数小时。反应完后冷却并调节磺化液总酸度为 27% 左右。

②缩合: 磺化物降温至 95 ~ 100℃后, 按萘: 甲醛 = 1 : 0.8 左右, 一次投入 37% 甲醛, 密闭反应釜, 在压力 0.15 ~ 0.2MPa、温度 130℃左右反应数小时, 缩合反应结束后物料放至中和桶, 用 30% 液碱及石灰乳调整 PH 值为 8 左右, 放料吸滤, 滤液蒸发至干, 磨粉即成。

#### (2) 商品拉开粉二异丁基萘磺酸钠的合成

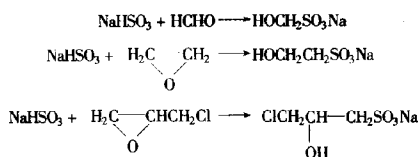


这一类表面活性剂中还有扩散剂 NF 等一大类分散剂。

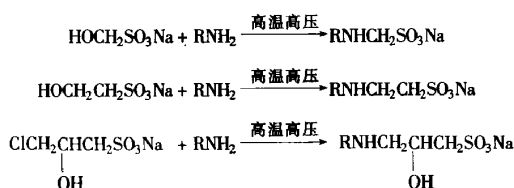
#### 4. 高级脂肪酸胺磷酸盐类 $\left( \begin{array}{c} \text{RCONCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \right)$

按式中 R 和 R' (烷基) 的不同, 可以得到一系列产品。此类产品中典型的品种是 N-油酰基-N-甲基牛磺酸钠, 商品名为 Igepon T (胰加漂 T), 国内商品名也叫净洗剂 209, 是一种较好的表面活性剂。它在酸性、碱性、硬水、金属盐和氧化剂溶液中比较稳定, 有优异的渗透、扩散和乳化能力。

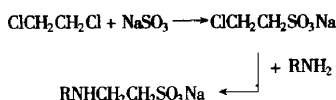
这类产品的合成反应为:



通过这些反应引入磺酸基, 然后这些磺酸盐与胺反应得到相应的氨基烷基磺酸盐。



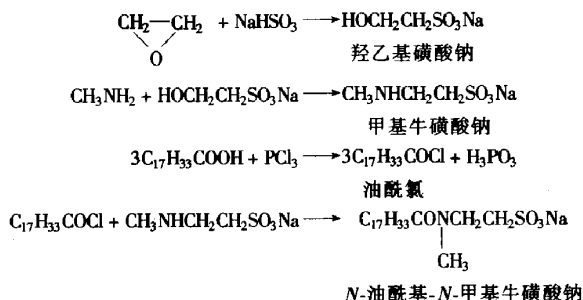
也可由卤化烷来合成上述中间体, 然后加胺, 如:



再将上述化合物与脂肪酸的酰氯 (R'COCl) 反应。就可得到相应的高级脂肪酸胺

的烷基磺酸盐:  $\begin{array}{c} \text{R}'\text{CONCH}_2\text{SO}_3\text{Na} \quad , \quad \text{R}'\text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \end{array}$

比如 N-油酰基-N-甲基牛磺酸钠的制备反应为:

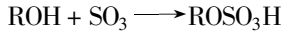
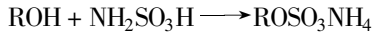
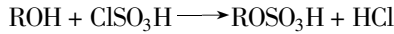
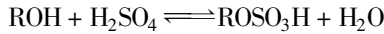


## 二、硫酸酯盐类

$R-OSO_3Me$  式中  $R$  为  $C_{10} \sim C_{18}$  的烷基,  $Me$  为碱金属或铵、有机胺盐 (如二乙醇胺, 三乙醇胺)。

### 1. 脂肪醇硫酸脂盐

脂肪醇硫酸脂盐通常也称为烷基硫酸盐, 工业生产烷基硫酸盐的先决条件是要能大规模生产伯脂肪醇, 而伯醇可以由脂肪酸甲酯高压氢化制得。硫酸化试剂如硫酸、氯磺酸、氨基磺酸以及气态三氧化硫等, 原则上它们都可以用来制备伯脂肪醇硫酸盐。



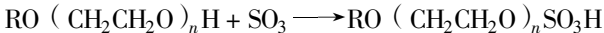
现阶段主要的工业生产方法是脂肪醇用三氧化硫与空气混合气在特殊的反应器内进行硫酸化。采用等摩尔比的三氧化硫 (或稍过量), 温度为  $20 \sim 60^\circ C$ , 硫酸化的反应温度取决于所用醇的凝固点。反应物的中和过程也能连续化。不饱和醇硫酸化时, 生成物主要是链烯基硫酸盐。

脂肪醇硫酸盐的性质主要取决于脂肪醇的链长及支链度。这类表面活性剂都有良好的起泡性能, 具有高的界面活性, 其溶解度随碳链增长而降低, 不饱和的  $C_{16} \sim C_{18}$  链烯硫酸盐比饱和的烷基硫酸盐有更大的溶解度。

### 2. 烷基醚硫酸盐

制备烷基醚硫酸盐的原料, 主要是碳链长为  $C_{12} \sim C_{14}$  或  $C_{12} \sim C_{18}$  脂肪醇。环氧乙烷加成到醇分子上便生成各种脂肪醇的乙氧基化物。

工业生产的硫酸化是在短时间的硫酸化反应器内, 用气态三氧化硫完成, 转化率  $\geq 98\%$ 。



反应物中和一般使用氢氧化钠、氨或烷醇胺的水溶液。中和最好采用连续方式, 而且尽可能快地完成, 以避免烷基醚硫酸盐含量因分解而降低。最终产物中电解质的含量取决于所用的硫酸化方法。

烷基醚硫酸盐在碱性介质中稳定, 在酸性介质中容易水解, 甚至在中性介质中, 由于自动催化酸化也会引起水解。因此要添加防止水解的缓冲剂如磷酸盐、柠檬酸盐等。烷基醚硫酸盐具有特别优良的起泡性能, 并适用作油类及芳香油的乳化剂。

烷基醚硫酸盐与烷基硫酸盐不同, 由于烷基醚硫酸盐分子中有一些乙二醇醚单元, 这些亲水的聚乙二醇醚基使烷基醚硫酸盐的溶解度明显高于相应的烷基硫酸盐, 即使是钙盐, 也有很大的溶解度, 所以它丝毫不受水硬度的影响。

碳链上含有羟基和不饱和双键经硫酸化反应后，均可制得硫酸酯盐类。所以，含有羟基和不饱和双键的脂肪酸、脂肪酸酯和油脂，同样可以制得硫酸酯盐类阴离子表面活性剂。

这方面的一个典型代表是硫酸化蓖麻油。如土耳其红油就是由蓖麻油与硫酸作用后用氢氧化钠洗涤中和而成。

三、羧酸盐类

羧酸盐类  $\left( \text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\text{COONa} \text{ 和 } \text{RCOOMe} \right)$  表面活性剂可分为两小类，一是亲油

基与羧基直接相连即脂肪酸盐，另一类是亲油基通过中间键如酰胺键与羧基相连接。它们的原料均为脂肪酸。比如硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十二酸和松香酸等。

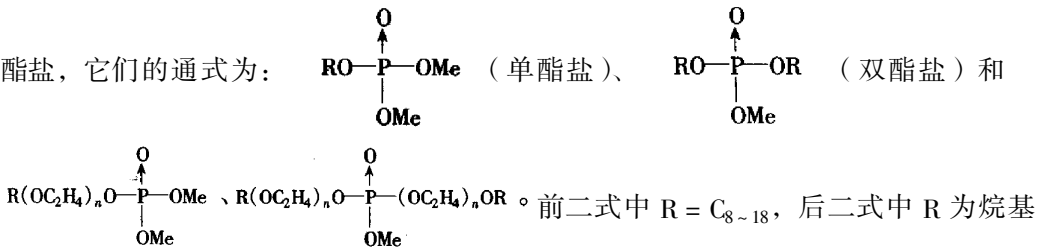
核酸盐类表面活性剂的原料是脂肪酸（包括天然油脂水解产品和合成脂肪酸）。其制法通常是：①中性油脂水解皂化；②碱中和脂肪酸制皂而成。

皂类不耐硬水，通过增加皂类表面活性剂分子中亲水基总数以提高其抗硬水性能。由此出现了在亲油基与羧基之间通过极性中间键连接方法，产生了如  $N$ -酰基氨基酸盐  $\text{RCO}-\underset{\underset{\text{R}'}{\mid}}{\text{N}}-(\text{CONHR}'')_n\text{COONa}$ 、聚醚羧酸盐  $\text{R}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{COONa}$  等。式中

$\text{R}$  为高碳烷基， $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  为蛋白质分解产生中的低碳烷基。它们主要应用为钙皂分散剂、湿润剂等。

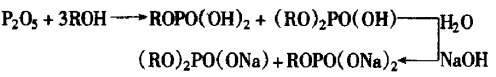
四、磷酸酯盐类

磷酸是三元无机酸，与脂肪醇反应可以生成磷酸单酯和磷酸双酯，这些酯用适当碱中和后生成磷酸酯盐类表面活性剂。它们包括烷基磷酸酯盐和烷基聚氧乙酸磷酸



或烷基酚基， $n = 1 \sim 10$  ( $n = 3$  较多)， $\text{Me}$  为  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  或二乙醇胺；三乙醇胺等。

它们可由脂肪醇或脂肪醇乙氧基化物与五氧化二磷反应，生成二烷基及单烷基磷酸酯的混合物，反应物经苛性碱、氨或胺中和后而成。 $\text{P}_2\text{O}_5$  与醇的摩尔比较低和含水量较高时易得到单酯，反之易得到双酯。脂肪醇碳数愈高，愈易生成单脂。一般反应式为：



此反应中，可作为磷酸化的试剂尚有：焦磷酸（ $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ）、三氯化磷（ $\text{PCl}_3$ ）和三氯氧磷（ $\text{POCl}_3$ ）等。

磷酸酯盐表面活性剂，具有良好的抗静电性能和乳化、分散等性能。

某些油脂亦可磷酸化，如蓖麻油中的羟基可以与磷酸化试剂反应，生成磷酸化蓖麻油，再用碱或有机胺中和得磷酸化蓖麻油钠盐或铵盐。

第二节 非离子表面活性剂

此类表面活性剂与离子型的不同，它在水介质中不发生离解成水合离子，其亲水性能是由羟基、醚基、氨基或酰氨基的水合作用所提供的。当这一类极性结构单元足够多时，非离子表面活性剂通过氢键获得的水溶性足可与离子型表面活性剂相比。

表 8 - 1 - 1 非离子化合物的 HLB 值

HLB 范围	对水的习性	用 途	实 例	HLB 值
0 ~ 3	不溶于水	消泡剂、固体在油中的分散剂、助乳化剂等	甘油三酸酯 甘油二酸酯 甘油单酸酯	0.8 1.5 2.7
3 ~ 6	不溶于水可分散	W/O 型乳化剂 助乳化剂	甘油单硬脂酸酯 C <sub>12 ~ 18</sub> 椰子脂肪醇 2EO	3.8 6
6 ~ 8	分散成乳状	润湿剂、W/O 型乳化剂	C <sub>12 ~ 14</sub> 椰子脂肪醇 2EO C <sub>12 ~ 14</sub> 椰子脂肪醇 2EO	7 8
8 ~ 10	乳状浑浊至半透明溶解	湿润剂	C <sub>12 ~ 14</sub> 椰子脂肪醇 2EO	9.5
10 ~ 13	半透明至清澈溶解	O/W 型乳化剂 清洗剂	C <sub>16 ~ 18</sub> 饱和动物脂肪醇 12EO	13
13 ~ 15	清澈溶解 清洗剂	O/W 型乳化剂	C <sub>16 ~ 18</sub> 饱和动物脂肪醇 20EO	15
15	清澈溶解	增溶剂、清洗剂	C <sub>16 ~ 18</sub> 饱和动物脂肪醇 30EO	17

非离子表面活性剂的油溶性及水溶性取决于分子内亲水性和疏水性结构单元的数目。对于脂肪醇聚乙二醇醚（即相应的脂肪醇的环氧乙烷加成物）类非离子表面活性

剂,当疏水基中的碳链长度为  $m$  个  $\text{CH}_2$ ,而环氧乙烷 (EO) 分子数  $n$  等于  $0 \sim m/3$  时,这类非离子表面活性剂是不溶于水的,而有良好的油性。当  $n = m/3 - m$  个环氧乙烷分子时,它在油中和水中都能适度溶解。当  $n > m$  时,水溶性很大,而油性极小。非离子表面活性剂的水溶性还随羟基的增多而增大,通常 1 个羟基可以补偿 (顶) 3 个  $\text{CH}_2$  基的疏水性。

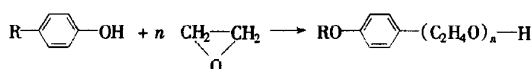
非离子乳化剂的乳化性能可以用 Griffin 提出的 HLB 值 (亲水亲油平衡值) 大致表征。实际上 HLB 值大致被接受用于定性地对乳化剂分类,如表 8-1-1 所示。

非离子表面活性剂因其结构上的特点而具有不同于离子型表面活性剂的物化性质,例如非离子表面活性剂在水中的溶解行为与离子型表面活性剂不同。聚氧乙烯类非离子表面活性剂依其结构的不同而有不同的浊点。

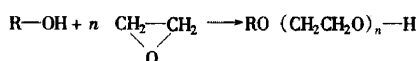
非离子表面活性剂具有高表面活性,其水溶液的表面张力低,CMC 也比离子型的低,胶团聚集数大,增溶作用强,并具有良好的乳化能力。目前非离子表面活性剂的产量与阴离子表面活性剂相当,约占 40%。

非离子表面活性剂是由环氧乙烷与脂肪醇、脂肪酸、烷基酚等疏水性物质加成聚合,获得一系列聚氧乙烯型非离子表面活性剂。通常根据其分子中亲水基和疏水基之间结合键的化学特性进行分类,可分为酯类环氧乙烷加成物、醚类 (烷基醚、无环醚、环醚、酚醚等) 环氧乙烷加成物、胺类环氧乙烷加成物、酰胺类环氧乙烷加成物、硫醇醚类环氧乙烷加成物和其他类型环氧乙烷加成物等。这些加成物可由下列反应式说明。

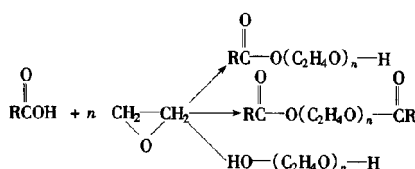
#### ① 烷基酚聚氧乙烯醚



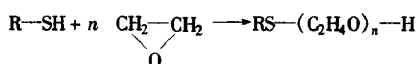
#### ② 脂肪醇聚氧乙烯醚



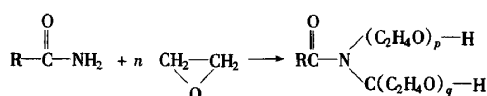
#### ③ 聚氧乙烯脂肪酸酯 (混合物)



#### ④ 聚氧乙烯硫醇



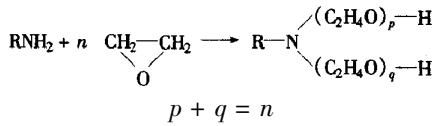
#### ⑤ 聚氧乙烯烷基酰胺



式中

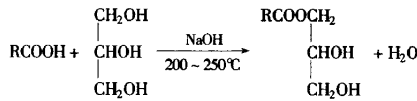
$$p + q = n$$

⑥聚氧乙烯脂肪胺



此外，尚有脂肪酸多元醇酯类，如⑦～⑨。

⑦脂肪酸甘油酯



反应产物为单酯、双酯、三酯的混合物，其产物的组成按投料的配比、催化剂、温度和时间不同而不同。

⑧失水山梨醇脂肪酸酯 它的单酯、双酯、三酯均为商品，其商品名为司盘（SPAN）类。

⑨多元醇酯聚氧乙烯醚 在上述多元醇酯的基础上，引入聚氧乙烯链。随多元醇的不同、引入酯的深度不同、脂肪酸的不同以及引入聚氧乙烯链的差异，可以得到一类 HLB 值很宽广的产品，可以覆盖整个 HLB 值范围。这类产品的一个典型品种为失水山梨醇酯聚氧乙烯醚——TWEEN（吐温）。吐温的 HLB 值在 9～16 之间，其母体失水山梨醇酯（司盘）的 HLB 值在 1～8 之间，正好覆盖了整个 HLB 值的范围。

多元醇脂肪酸酯及其聚氧乙烯醚，在亲水－亲油平衡值上有宽广的范围，广泛应用于乳化剂、湿润剂、增溶剂等，由于它无毒、无刺激性、易生物降解等优点，还得到了食品、药品、化妆品上的广泛应用。

非离子表面活性剂还有聚醚类、烷醇酰胺、聚氧乙烯脂肪酰胺以及聚氧乙烯烷基胺类等，因篇幅关系不作介绍，请参阅有关专著。

### 第三节 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂疏水基与亲水基连接方式也分为直接相连和通过酯、醚、酰胺等基团间接相连两种。但溶于水时，其亲水基呈现正电荷。亲水基主要有碱性氮原子，也有磷、硫、碘等。

含氮阳离子活性物主要为胺盐、季铵盐。胺盐常指伯、仲、叔胺的盐，可由相应的胺用盐酸、乙酸中和来制取。季铵盐和一般胺盐的区别在于它是强碱，无论在酸性或碱性溶液中均能溶解，并离解为带正电荷的脂肪链阳离子。它在阳离子表面活性剂中占有重要的地位。阳离子表面活性剂具有乳化、湿润、分散等作用，某些阳离子表



面活性剂尚有杀菌、防黏和消泡的作用，在胶乳行业中还是很有意义的。

制备叔胺盐和季铵化合物只要一步法就能完成。起始原料主要是叔胺，有时也用仲胺来制备季铵盐。在碱的作用下，仲胺的烷基化以及进一步的季铵化是在同一反应阶段中进行。烷基化生成的无机盐会从含醇溶液中沉淀析出，过滤除去。

阳离子表面活性剂类产品，随烷基链的变化、引入烷基的不同以及配对离子的差别，可以得到很多产品。它们的合成方法很多，总起来讲主要有两类，一类是高碳胺和低碳烷基化剂合成季铵盐，另一类是高碳卤化物和低碳胺合成季铵盐。详细请阅有关专著。

此外，阳离子表面活性剂尚有间接连接型，即亲水和疏水部分通过酰胺、酯、醚等基团来连接。都是先制得含有这些基团的胺盐再季铵化而制得。此类以及杂环类阳离子表面活性剂等在此不再讨论，请读者参阅有关专著。

## 第四节 两性表面活性剂

两性表面活性剂的特点在于其分子结构中含有两个不同的官能团，分别具有阴离子和阳离子的特性，即它的表面活性离子的亲水基既具有阴离子部分又具有阳离子部分。大多数两性表面活性剂在酸性介质中显示阳离子表面活性剂的性能，而在碱性介质中则显示阴离子表面活性剂的性能。但是甜菜碱类表面活性剂有所不同，随着 pH 值的增大，其阴离子活性并未得到增强。

两性表面活性剂分子结构既不同于阴离子表面活性剂，也不同于阳离子表面活性剂，因此具有许多优异的性能，有良好的去污、起泡和乳化能力，耐硬水性好，对酸、碱和各种金属离子都比较稳定，具有抗静电、杀菌、防腐蚀等使用性能。

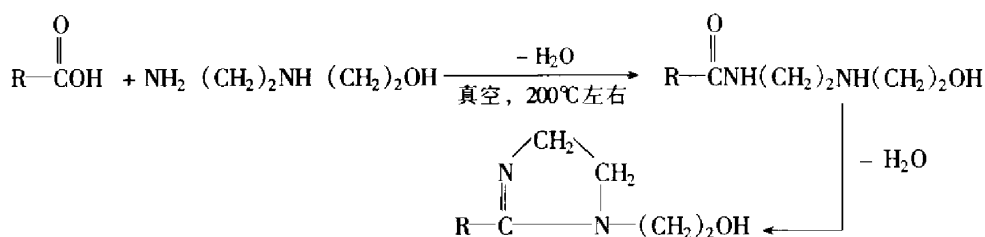
两性离子表面活性剂既可以按照其亲水基中阴离子结构分类，也可以按照亲水基中的阳离子结构来分类。但是若按阴离子分类易与阴离子表面活性剂混淆，故目前的分类主要依其阳离子结构来分类，分为 4 类：①两性咪唑啉衍生物；②表面活性甜菜碱；③氨基酸类表面活性剂；④卵磷脂类（如  $\alpha$ -磷脂酸胆碱）。前三类是合成的两性表面活性剂，卵磷脂是天然的表面活性剂。第①类的阳离子部分是咪唑啉环，第②类的阳离子部分是季铵氮，第③类的阳离子部分是伯胺或仲胺氮。这些表面活性剂从理论上讲可能具有很多的化学结构，但是实际上会受到这类衍生物是否容易制造和原料是否经济等限制，下面讨论一下它们的制造。

### 一、两性咪唑啉衍生物

两性咪唑啉是两性表面活性剂中产量和商品种类最多、应用最广的一种。具有商业意义的两性咪唑啉是以脂肪酸和适当的多胺为原料，经两步法合成而得。第一步是脂肪酸与多胺缩合，消除 2mol 水形成环状咪唑啉，多胺通常是二亚甲基单乙醇胺、

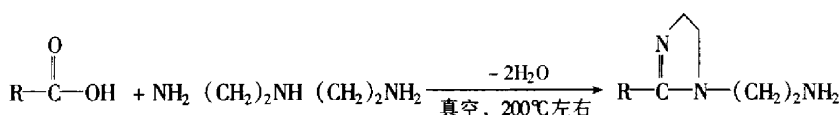
二(二亚甲基)三胺、二亚甲基二胺等,其反应如下。

(1) 脂肪酸与二亚甲基单乙醇胺反应

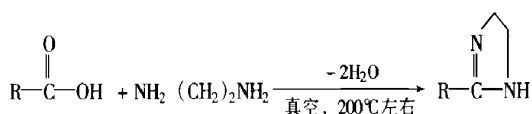


1-(2)-羟乙基-2-烷基-2-咪唑啉

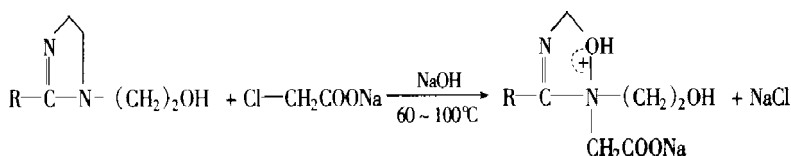
(2) 脂肪酸与二(二亚甲基)三胺反应



(3) 脂肪酸与二甲基二胺反应



第二步是将缩合反应生成的咪唑啉与 1~2mol 的氯乙酸钠或其他能引入阴离子基团的烷基化试剂进行烷基化反应:

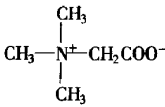


引入羧基阴离子常用的烷基化试剂除氯乙酸钠外,尚有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸等。烷基咪唑啉在室温下为灰白到棕黄色液体或固体物质。该产物含有 65%~97% 咪唑啉,产物在真空下冷却可减少变色。在缩合过程中,加入 0.03% 硼氢化钠,可使产物颜色变浅,改善外观。

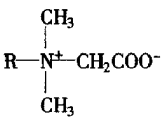
两性咪唑啉在硬水和软水中都具有良好的湿润性和洗涤力。

## 二、表面活性甜菜碱

甜菜碱或(三甲胺基)乙酸盐是从甜菜中分离出来的一种天然产物。甜菜碱这一术语概括了与天然产物甜菜碱有类似结构的一类化合物,与其结构类似的表面活性剂叫表面活性甜菜碱。

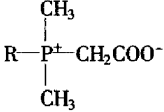
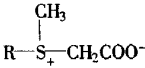


甜菜碱



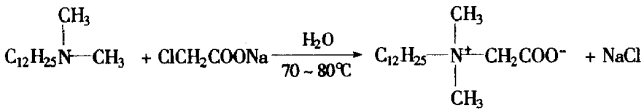
表面活性甜菜碱

当季铵存在或某些情况下硫、磷离子的存在，可能形成如下形式：



1. 羧基甜菜碱的合成

合成羧基甜菜碱最早和应用最广泛的方法是高碳叔胺和氯乙酸烷基化。



烷基甜菜碱

烷酰氨基甜菜碱是最常见的甜菜碱的变种，采用两步法制备。以脂肪酸或脂肪酸酯为原料，与二甲氨基丙胺进行缩合，再与氯乙酸钠反应而成。

2. 磺基甜菜碱

将二氯乙烷和环氧氯丙烷分别和亚硫酸钠及亚硫酸氢钠反应，然后与叔胺反应制得磺基甜菜碱。

3. 甜菜碱的性质

表面活性甜菜碱在碱溶液中不显示阴离子表面活性基的特性，在它们的等电区域其在水中的溶解度也没有显著降低。它通常在广泛的 pH 值范围内有优异的水溶性。它们与阴离子表面活性剂有兼容性，实际上表面活性甜菜碱与各型表面活性剂相容。

各种类型的甜菜碱在性质方面有显著的不同。有羧基离子的甜菜碱与强酸（如盐酸）能形成外部盐，这些氯化氢盐可用作分离或净化手段。而磺酸甜菜碱的外部盐不能形成。磺酸甜菜碱在碱性溶液中沉淀，而在酸性范围，通常有良好的水溶性。羧基甜菜碱和磺基甜菜碱二者在强电解质溶液中都有良好的溶解性，对硬水不敏感。在应用上羧基甜菜碱重要而磺基甜菜碱还没有打入市场。除它们都可作湿润剂、抗静电剂等共性外，羧烷基甜菜碱可以掺和到聚合物中，降低静电荷。而高碳烷基或酰胺烷基的磺基甜菜碱在硬水中防止皂沉淀，可作钙皂分散剂。同时磺基甜菜碱与阴离子表面活性剂复配具有良好的泡沫性、湿润性和清洗性能。

三、氨基酸类表面活性剂

氨基酸类两性表面活性剂其亲水基阳离子的正电荷是通过氨基携带的，其阴离子的负电荷可以通过羧基、磺酸基、硫酸基等来携带，在这类表面活性剂中以氨基酸

型为最重要，氨基酸型中以  $\alpha$ -氨基乙酸型和  $\beta$ -氨基丙酸型为主，特别是  $\beta$ -氨基丙酸类，它是最为重要的商品。

这类活性剂的工业化生产，通常是由 1mol 脂肪伯胺与 1 ~ 1.1mol 的  $\alpha$ -不饱和的一元酸酯如丙烯酸甲酯反应来制备。酯用需要量的 NaOH 和适当量的水进行皂化。用硫酸或盐酸中和氨基酸盐的水溶液到等电点，可以得到两性离子，获得活性物含量为 50% ~ 65% 的  $N$ -脂肪基- $\beta$ -氨基丙酸。

1mol 脂肪胺与 2mol 或更多的丙烯酸甲酯反应，可以得到二加成产物，生产  $N$ -脂肪基- $\beta$ -亚氨基二丙酸。

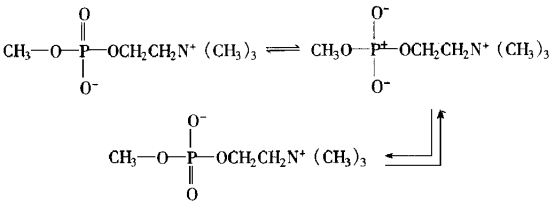
脂肪胺可以用椰子基、月桂基、豆蔻基和牛油基的脂肪胺，如美国 Henkel 公司生产的 Deriphath 系列两性表面活性剂。

氨基磺酸两性离子表面活性剂的制造是用高碳脂肪胺与能引入磺酸基的中间体反应制得。

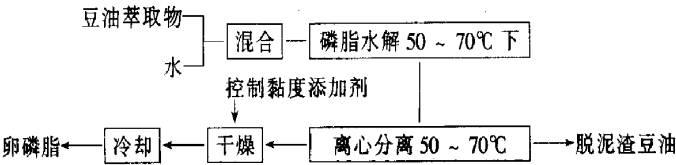
四、卵磷脂

卵磷脂是指天然存在的磷脂混合物的商品名或俗名。卵磷脂是在所有的生物有机体中都能找到的天然两性表面活性剂，卵磷脂最大的工业生产来源于大豆油生产过程中的副产物。在大规模制造大豆卵磷脂之前，卵磷脂的主要原料是蛋黄、蛋黄卵磷脂量少而且价格昂贵，只在医药中应用。

一般卵磷脂是由连接两个脂肪酸基和一个含有胺的磷酸基的甘油酯组成。因此，由于脂肪基和胺基的组成与性质的不同，可以存在许多卵磷脂。从化学结构上看，只有磷脂酸的胆碱盐是真卵磷脂。具有代表性的磷脂酸其可能的两性离子是：



工业生产卵磷脂的流程



卵磷脂工业应用主要是它的乳化性能和湿润性能作乳化剂和湿润剂，在化妆品中作乳化剂、泡沫稳定剂、软化剂。在油墨、涂料中加 0.5% ~ 2% 卵磷脂，可溶解染料和作为颜料分散剂。在制革中加油的 1%，作为油的渗透剂，保护皮革卵磷脂。还用于石油制品、塑料、橡胶和纺织等工业的助剂。

## 第二章 稳定剂和乳化剂的选择、检测、应用

胶乳体系的稳定性主要取决于橡胶粒子表面电荷和表面水合保护层。胶乳在贮运和加工过程中受到机械作用和热的作用，由于加入助剂同时又受到化合物的作用，影响胶乳的稳定性。在胶乳加工中加入一种到数种能增加胶粒表面电荷、增加胶粒表面水合度和增强保护层的物质就可以提高胶乳的机械、化学和热稳定性。这些被加入的物质称之为稳定剂。

稳定剂多数是表面活性剂，还有一类如氢氧化钾、氨等碱性物质，它们能中和胶乳中酸性物质、调节体系 pH 值、杀灭细菌、防止细菌对胶乳中天然保护物质——蛋白质的破坏，同时也增加胶粒电荷，从而提高胶乳的稳定性，这类物质也在稳定剂之列。还有一些保护胶体也是一种稳定剂。

乳化剂是能使两种或两种以上互不相溶（或部分互溶）的液体，形成稳定的分散体系——乳浊液的物质。乳化剂的作用主要是降低分散相和连续相之间的界面张力，使它们易于乳化，并且在分散相颗粒上带电，形成双电层或形成稳定的、黏度特别高的保护胶体膜，从而阻止分散相的合并聚结，促使乳浊液稳定。

乳化剂在胶乳工艺中，是使用非水液体配合剂时必不可少的物质。选用品种和用量，一般是根据所需乳化液体的 HLB 值和通过试验确定。

### 第一节 常用的稳定剂和乳化剂

#### 1. 酪素

豆和乳的含磷蛋白质。

**性质** 白色至黄色粉末或颗粒，无臭、无味、相对密度 1.25 ~ 1.31，溶于稀碱液和浓酸，在弱酸中沉淀，几乎不溶于水。有吸湿性，干燥时稳定、吸湿后迅速变质。

**作用** 是一种应用很广的稳定剂、分散剂和增稠剂，对提高胶乳的机械稳定剂、化学稳定性有很好的效果，但能使胶膜发硬增加粗糙感，同时吸水。一般用量不宜超过干胶的 2%，对硫化有极小的影响。使用前应先配成 10% ~ 20% 的氨或（和）硼砂的水溶液。配制时，先将本品在温水中尽可能溶胀，然后再加入酪素量 10% 的氨水（28%），加热（温度小于 65℃），使之成为均匀的胶体溶液。常加入适量的防腐剂。

本品还有良好的黏合性能。

Protovac PV8397 为改良酪素，白色，相对密度 1.3 ~ 1.35，无味、无毒。

## 2. 明胶（动物胶）

由动物皮、骨熬煮而得的蛋白质。

**性质** 无色至淡黄色透明或半透明的薄片或粉粒。相对密度约 1.35。无臭、无毒。溶于热水、甘油、乙酸，不溶于乙醇和乙醚。

**作用** 氯丁胶乳和天然胶乳稳定剂，以水溶液加入胶乳。亦可作增稠剂和分散剂，但分散效果比酪素小，不常用。

## 3. 骨胶

**性质** 黄色至棕色粉末。相对密度约 1.27，无毒，溶于水。

**作用** 天然胶乳和氯丁胶乳用稳定剂，以水溶液加入胶乳。亦可作制造合成橡胶时用的凝固剂。

## 4. 氢氧化钾

**性质** 白色半透明晶体，相对密度 2.044 熔点 360℃，极易从空气中吸收水分和二氧化碳，溶于水时强烈放热，易溶于乙醇，也溶于乙醚。

**作用** 胶乳用稳定剂，主要用于调节配合胶乳的 pH 值，制品不发黏，性能比氢氧化钠优良。

## 5. 水玻璃

**其他名称** 硅酸钠

**分子式**  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ 。

**性质** 无色、青绿色或棕色黏稠液体，难溶于冷水。

**作用** 天然胶乳稳定剂，也有增稠作用。

## 6. 烷基硫酸钠

**性质** 白色至琥珀色粉末，膏状，相对密度 1.04 ~ 1.33，活性成分含量 30% ~ 75% 的范围，溶于水，阴离子表面活性剂。FDA 认可。

**作用** 天然橡胶和合成胶乳用稳定剂、湿润剂、乳化乳、隔离剂和内部润滑剂等，用途很广。

## 7. 油酰硫酸钠水膏

由油醇磺化后经氢氧化钠中和制得。

**性质** 含量约 20% 的膏状。淡黄色，相对密度 1.0，溶于温水，阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳稳定剂，可用水稀释加入胶乳中，对热、机械作用的稳定性高，适作填充剂配合用稳定剂。对高填料的涂胶胶乳配合用量为填料的 5%。通常用量 1.5%（干胶计）。

## 8. 油酰基对甲氧基苯胺磷酸钠

**性质** 淡黄褐色膏状，相对密度 1.0，溶于水，阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用稳定剂，性能和用途同油酰硫酸钠，但效能要大。也可作脱模润滑剂。

### 9. 乙二胺四乙酸四钠

**性质** 液体，相对密度 B-13 型为 1.3~1.4，BF-13 为 1.30。阴离子表面活性剂。

**作用** B-13 为金属离子封闭剂，BF-13 和 ST 为胶乳稳定剂。

### 10. 环氧乙烷/脂肪醇缩合物

**性质** 淡黄色液体或乳白色膏状物，主要成分为  $R-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2OH$ ，R 为  $C_{12\sim 18}$  烷基， $n=15\sim 16$ 。溶于水、乙醇、乙二醇等，对酸、碱液和硬水都较稳定。pH 值  $\geq 6$ ，浊点  $\geq 80^\circ C$ 。非离子表面活性剂。

**作用** 优良的胶乳稳定剂，效能比油酰基对甲氧基苯胺磷酸钠大。加入电解质也不会使胶乳凝固。与增稠剂并用时，可赋予浸渍、涂胶胶乳以良好的流动性。对热敏胶乳也稳定，温度超过  $80^\circ C$  后，本品逐渐沉淀而失去稳定效果。还可作湿润剂、分散剂和乳化剂。

### 11. 辛基酚/环氧乙烷缩合物

**性质** 无色透明液体，相对密度 1.06，2% 溶液的 pH 值为 7.5~7.9。活性度 99% 以上。结构式为  $C_8H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$ ，非离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳胶黏剂用稳定剂、湿润剂，可改进胶黏剂的渗透性，提高涂布性能，提高胶黏剂对高速搅拌和涂布的稳定性。

### 12. 聚氧乙烯壬基基本基酸

**性质** 从透明液体到固体有 18 个品种，HLB 值 5.7~13.3，羟值 183~55，1% 水溶液的 pH 值为 5~8。

**作用** 作为胶乳用稳定剂、乳化剂、分散剂和湿润剂等被广泛应用。

### 13. 聚氧乙烯化脂肪醇

**性质** 蜡状，100% 活性，相对密度 1.03~1.04，非离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳、合成胶乳和聚乙烯胶乳的稳定剂。

### 14. 壬基苯氧基聚（乙烯基氧）乙醇

**性质** 液体到蜡状，相对密度 1.02~1.18，活性 100%，非离子表面活性剂。

**作用** 用作天然胶乳和合成胶乳的稳定剂。

### 15. 十六烷基三甲铵乙内盐

**性质** 棕色浑浊黏稠液体，有氨味，活性成分含量 25%~30%，相对密度 1.07。溶于水，贮存稳定，但会分层。

**作用** 用作 pH 值低的天然胶乳和合成胶乳体系的稳定剂，有些不宜用阴离子表面活性剂作稳定剂的胶乳可用本品。本品亦能增强其他稳定剂的作用。也用作湿润剂，二亚硝基五亚甲基四胺起泡剂的活化剂，用以制造独立气泡海绵、胶乳泡沫变性剂等。

16. 聚乙烯乙二醇醚

**性质** 白色薄片，易溶于水，非离子表面活性剂。

**作用** 对机械作用和化学作用的防护效果大的稳定剂。

17. 聚氧乙烯十六烷基醚

**性质** 固体，相对密度 1.015 ~ 1.035，颜色为加氏 1 号以下，PH 值 5 ~ 7，Hth 值 15.7。

**作用** 用作胶乳稳定剂。

18. 聚氧乙烯十八（烷）酰醚

**性质** 固体，相对密度 1.01 ~ 1.03，颜色加氏 1 号以下，PH 值 5 ~ 7，HLB 值 15.3。

**作用** 用作胶乳稳定剂。

19. 聚氧乙烯烷基醚

**性质** 固体，相对密度 1.055 ~ 1.075，颜色为加氏 1 号以下，PH 值 5 ~ 7，HLB 值 15.4 ~ 17.4。

**作用** 用作胶乳稳定剂。

20. 聚氧乙烯月桂基醚

**性质** 固体，相对密度 1.035 ~ 1.055，颜色加点 3 号以下，PH 值 5 ~ 7，HLB 值 16.5。

**作用** 胶乳稳定剂。

21. 聚氧乙烯 - 聚氧丙烯

**性质** 在聚亚丙基二醇上加聚上氧化乙烯成嵌段聚合物，从油状到片状物各种制品，相对分子质量 1100 ~ 15500。无色、无味、无臭，几乎无毒，溶于水和乙醇。FDA 认可。

**作用** 胶乳用稳定剂、乳化剂、黏度调节剂、胶膜可塑剂等。另用作热固性树脂、聚氨酯、聚酯等的增塑剂，还可用于涂料消泡、防止针孔、调节黏度和颜料分散。

22. 醚型非离子表面活性剂的磷酸酯

RE - 610 型是固体，黄色透明，相对密度 1.11，颜色加氏 5 号以下，水分 1.0% 以下，PH 值 2.5 以下，HLB12.6，用作丁苯胶乳、天然胶乳稳定剂，乳化分散性较大和电解质溶液相容性好。

RE - 960 型为淡黄色固体，相对密度 1.18，颜色加氏 6 号以下，水分 10.0% 以下，pH 值 2.5 以下，HLB 值 11.2 以下，用作丁苯胶乳和天然胶乳稳定剂，水溶性、分散性大。

LO - 529 型是黄色黏稠液体、相对密度 1.10 颜色（色调）（APHA）200 以下，水分 12.0% 以下。pH 值 5 ~ 7，HLB 值 13.6。用作丁苯胶乳和天然胶乳稳定剂，起泡性大。



### 23. N - 亚硝基苯胍的铵盐

**性质** 白色到微黄色结晶粉末，分解温度 141 ~ 144℃，易溶于水、乙醇。

**作用** 新型阻聚剂，解决了以往阻聚剂的颜色污染和恶臭。另外，还用作杀菌、防霉剂，防止酸化。

### 24. 官能性的齐聚物钾盐

**性质** 黄琥珀色澄明液体，固体含量 45%，相对密度 1.19，黏度 50 ~ 2400mPa·s，pH 值 7.5，完全溶于水。HLB 值 11 ~ 26，为阴离子表面活性剂。

**作用** 胶乳配合物的机械稳定性高，能将碳酸钙、无机填充剂大量配成粗分散体状，KX-3 型有防止酸化作用。用作丁苯胶乳、丁腈胶乳、丙烯酸类胶乳聚合时的乳化剂。

### 25. 特殊配合物

**作用** 液状的冻结稳定剂，加入少量可以得到大的稳定效果。

### 26. 高度精制的胶体含水硅酸铝

**性质** 在水中分散和水合、膨润，形成稳定的凝胶。

**作用** 将本品和胶乳以及其他水基分散体混合，使乳液稳定，防止颜料沉降。用于胶乳涂料和水溶性涂料。

### 27. 月桂酸铵

**性质** 固体，溶于水。

**作用** 用于提高天然胶乳机械稳定性，用量应加以限制。与水杨酸钠并用可以提高胶乳抗冻性能。

### 28. 十二烷基硫酸钠

**性质** 白色或乳白色结晶粉末，稍具脂肪味，易溶于水，中性。

**作用** 胶乳用稳定剂，一般用 10% 水溶液，用量为 0.1% ~ 1.0%，能有效地提高胶乳配合稳定性，特别是机械稳定性。也用作湿润剂、分散剂和乳化剂，其 0.25% ~ 1.0% 的水溶液也是一种良好的脱模润滑剂。

### 29. 混合甘油酯皂

**性质** 浅黄色液体，脂肪味。相对密度 1.01，沸点 104℃，无毒。

**作用** 顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶聚合用表面活性剂及稳定剂，胶乳配合用以提高机械稳定性的稳定剂和抗凝剂。

### 30. N - 甲基 - N - 油酰基牛磺酸钠

**性质** 白色粉末，相对密度 1.00 ~ 1.10，易溶于水。对酸、碱溶液和硬水都较稳定。阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用冻熔稳定剂，也可作为脱模润滑剂。

### 31. N - 环己基 - N - 棕榈酰牛磺酸钠

**性质** 糊状。相对密度 1.00 ~ 1.10。阴离子表面活性剂。

**作用** 合成胶乳稳定剂，也可用于制备橡胶胶黏剂，具有起泡性小，稳定性良好，树脂分散均匀的特点。

32. 聚氧乙烯十八烷基醚

**性质** 蜡状固体。溶于水、丙酮、甲醇、乙醇、乙酸乙酯。非离子表面活性剂。

**作用** 合成胶乳和天然胶乳稳定剂用以提高化学稳定性和机械稳定性。

33. 聚氧乙烯十八烷基醚

**性质** 乳白色蜡状固体，滴点 48 ~ 51℃。碘值 2.2 ~ 3.1，皂值 10 ~ 12。3% 溶液 pH 值 5.4 ~ 6.7，非离子表面活性剂。

**作用** 胶乳用黏度稳定剂。

34. 聚氧乙烯十八烷基胺

**性质** 相对密度 1.115，非离子表面活性剂。结构式为 
$$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n1}\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n2}\text{H} \end{cases}$$

**作用** 制造环化橡胶时胶乳专用稳定剂，在印染工业中可作匀染剂。

35. 水杨酸钠

**性质** 无色或淡红色晶体或白色粉末，易溶于水、乙醇和甘油。

**作用** 胶乳用冷冻稳定剂，可与少量月桂酸铵并用，一般用量为 0.2 左右。

36. 二甲胺

**性质** 在室温下是气体，具氨味。相对密度 0.680。沸点 74℃。易溶于水、乙醇、乙醚、弱碱性，易燃。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳稳定剂，有杀菌作用，以水溶液加入胶乳中。

37. 乙二胺四乙酸

**性质** 无色结晶固体。240℃ 分解。微溶于水，不溶于普通有机溶剂。与碱金属的氢氧化物中和生成溶于水的盐类，如二钠盐等。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳稳定剂，能够络合铜和锰。本品的钠盐同样能起稳定作用。在丁苯乳液共聚中用于 Rongalite - EDTA 催化体系。

38. 葡庚糖酸钠

**性质** 乳白晶状粉末。易溶于水。

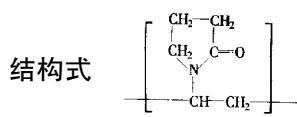
**作用** 胶乳用稳定剂，能螯合金属离子。可防止胶乳及胶黏剂早期凝固。能把金属离子转变成高溶解性的络合物。

39. 聚乙二醇

**性质** 相对分子质量约 200 ~ 6000。无色、无臭黏稠液体或蜡状固体。溶于水、乙醇和许多其他有机溶剂。蒸气压低，与许多化学药品不起作用，不水解，不变质。

**作用** 胶乳一般用稳定剂、脱模剂，也能用作热敏剂和抗静电剂。

## 40. 聚乙烯基吡咯烷酮



**性质** 浅黄色固体。相对分子质量 25000。溶于水后成胶体溶液。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚乙烯树脂用稳定剂，在乳液聚合时能保护胶粒，也能稳定  $\text{TiO}_2$  和 C.B. 在胶乳中的分散，增加胶乳体系的机械稳定性。

## 41. 芳香族聚乙二醇醚

**性质** 黄棕色油状液体。相对密度 1.13，溶于苯、四氯化碳和水。不溶于汽油、乙酸乙酯、乙醇。贮存稳定。

**作用** 胶乳用乳化剂，可使增塑剂和油在水中乳化。也可作稳定剂、湿润剂。作乳化剂时，一般配成 2%~5% 的水溶液，加入被乳化物，强烈搅拌乳化。将乳化液加入胶乳中。用量一般每份增塑剂需要本品水溶液（2%~5%）1 份。作胶乳稳定剂时，能有效避免填料、电解质所引起的凝固，根据不同填料，本品 10%~20% 的水溶液用 2~10 份不等。本品不影响配合胶乳的黏度和硫化性能，对硫化胶的性能和老化均无影响，也不带来异味。

## 42. 烷芳基聚乙二醇醚

**性质与作用** 非离子表面活性剂，固体和液体配合剂的乳化剂。也用于分散剂，能使胶乳稳定作用。

## 43. 聚乙烯乙二醇月桂基醚

**性质** 水溶性固体，HLB 值 20，比表面张力（0.1% 溶液）0.622~0.655。非离子表面活性剂。

**作用** 胶乳用乳化剂。乳化、分散、湿润及消泡性能均良好。

## 44. 聚丙烯乙二醇·聚乙烯乙二醇醚

**性质** 膏状物，比表面张力（0.1% 溶液）0.575，非离子表面活性剂。

**作用** 作胶乳乳化剂。分散、湿润、消泡性能均良好。

## 45. 聚醚聚硫醚

**性质** 棕色蜡状固体。相对密度 1.2。70℃ 下全部溶解于水。15% 水溶液的 pH 值为 2~3。贮存稳定。

**作用** 胶乳用乳化剂。可使增塑剂和油在水中乳化，也可作泡沫稳定剂和热敏剂。作乳化剂时用法与上述乳化剂 W（Emulvinw）相似，但对难乳化的物质，宜先将本品一半溶于水并用 10% 的氢氧化钠中和。另一半溶于油，用等量的氢氧化钠中和，然后在高速搅拌下，将溶于油的一半倒入溶于水的一半中，充分搅拌均匀乳化。本品不影响硫化胶性能、硫化特性以及老化性能。也不带人异味。作泡沫稳定剂时，能够

阻止因搅拌过度而使泡沫胀大和破裂，且能降低泡沫胶乳的黏度，有利浇模。所得海绵质轻、均匀，表面光滑。

#### 46. 山梨糖醇酐单油酸酯

**性质** 红褐色油状物，HLB 值 4.3，pH 中性，没有毒性、刺激性和恶臭。FDA 认可。

**作用** 胶乳用乳化剂。其分散性、湿润性和消泡性强。

#### 47. 山梨糖醇酐单硬脂酸酯

**性质** 淡黄褐色蜡状片，HLB 值为 4.7，pH 中性，FDA 认可。

**作用** 同山梨糖醇酐单油酸酯。

#### 48. 萘磺酸缩合产物的钠盐

**性质** 黄色粉末，易溶于水。耐酸碱、盐。pH 值（1% 水溶液）6.5 ~ 7.5。阴离子表面活性剂。

**作用** 胶乳用乳化剂和稳定剂。树脂乳液的稳定剂和保护胶体，以物理的、化学的影响提高加工性能。

#### 49. 乙氧基化油酸

**性质** 黄褐色透明油状液体，有异臭，活性成分将近 100%，HLB 值 11。

**作用** 胶乳中油状配合剂乳化用乳化剂。

#### 50. 2-二甲氨基-2-甲基丙醇

**性质** 有色液体。相对密度 0.95。

**作用** 胶乳用有效的乳化剂和树脂稳定剂。

#### 51. 油酸铵

**性质** 黄棕色膏状，10 ~ 13℃ 软化。熔点 21 ~ 22℃。溶于水，微溶于丙酮、乙醇、苯和四氯化碳。

**作用** 主要作乳化剂，用量为油的 3% ~ 10%。宜配成 10% 的水溶液使用。

#### 52. 油酸钾

**性质** 黄棕色软质固体。折射率 1.452。溶于水、乙醇，微溶于乙醚。脂酸冻点不低于 10℃。

**作用** 主要作乳化剂，也可作机械稳定剂。一般用其 20% 水溶液，作乳化剂时用量为油的 3% ~ 5%，作稳定剂用量为 0.1% 左右。

#### 53. 硬脂酸铵

**性质** 白色至淡黄色粉末或肥皂状固体，无氨味，但有脂肪味。相对密度 0.889。熔点 74 ~ 76℃。加热至沸点（约 100℃）以前产生分解。溶于水、热甲苯，微溶于热乙酸丁酯和乙醇。

**作用** 主要用作乳化剂，用量为油的 3% ~ 10%，一般用其 10% 水溶液。

#### 54. 硬脂酸钾

**性质** 白色结晶粉末，溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚、氯仿。

**作用** 乳化剂（用量为油的 3% ~ 5%）和起泡剂（用量为干胶的 2.5% ~ 10%），一般配成 10% 水溶液使用。

### 55. 油酸

**性质** 纯油酸是无色液体，相对密度 0.895，熔点 4℃，沸点 286℃，在常压下加热至 80 ~ 100℃ 即分解。遇空气（特别是含有不纯物）会氧化成黄棕色，并有恶臭。不溶于水而溶于酸、苯、三氯甲烷、醚等有机溶剂。

**作用** 胶乳用乳化剂，制成钾盐作起泡剂和模型隔离剂。油酸三乙醇胺是用新生皂法，用作乳化剂，用于羊毛脂、油、酯类的乳化。

## 第二节 部分稳定剂和乳化剂新产品

### 1. Calsoft F - 90, L - 40

烷基芳基磺酸盐。

用于高聚物胶乳的乳化剂和分散剂，常用量为 0.1% ~ 0.5%（质量份）。

### 2. Calsoft LAS - 99

烷基芳基磺酸。

用于高聚物胶乳的乳化和分散剂，常用量 0.1% ~ 0.5%（质量份）。

### 3. Diethylamine

二乙基胺。

天然胶乳和合成胶乳的稳定剂，也可作二硫代氨基甲酸盐类促进剂连续生产中的媒介物。

### 4. Dymol 36A

支化烷基醇硫酸钠。

黄色液体，聚合时用乳化剂。

### 5. Dymol 38C (2031)

硫酸处理过的脂肪酸钠盐。

70%（60%）活性物，用于聚合时的第一或第二乳化剂。

### 6. Emersol 210, - 220

油酸，Henkel 公司金刚砂集团生产，用作乳化剂。

### 7. 1969 Emulsion

树脂乳液，氯丁胶乳、天然胶乳、丁腈胶乳、丁苯胶乳、聚丙烯酸、氯乙烯胶乳用稳定剂、增量剂（extender），能提高拉伸强度。

#### 8. Emersol 632

油酸，食品级。用作胶乳乳化剂。

#### 9. Emery 515

椰子/动物脂脂肪酸混合物，用作胶乳乳化剂。

#### 10. Hyonic PE - 100, PE - 90

壬基酚 - 乙二醚缩合物。

PE - 90 与前面的辛基酚/环氧乙烷缩合物（常用稳定剂中 11）的商标相同，但生产厂家和组成不相同。性能与用途接近。

**作用** PE - 100 是天然胶乳、氯丁胶乳、丁腈胶乳、聚丙烯酸胶乳用乳化剂、湿润剂和稳定剂。

#### 11. ISO Plast D

聚乙二醇树脂酸盐。

胶乳用稳定剂、分散剂，可防止出现白点。也是其他配合剂的乳化剂。

#### 12. Modicol L

聚乙二醇脂肪酯。

天然胶乳、合成胶乳和胶黏剂用化学稳定剂。改进用树脂改善胶乳胶黏剂所产生的过大增稠化问题，改进常用树脂改善胶乳体系而伴生的触变性效果。常用量为 0.25% ~ 1.0%。

#### 13. Modicol N

脂肪胺缩合物。

用作天然胶乳、合成胶乳和胶黏剂的化学稳定剂。在胶乳中用量为总固体含量的 0.5% ~ 1.0%（质量份），能很好地防止由金属离子和稀酸等引起的凝固。

#### 14. Modicol S

磺化脂肪酸。

天然胶乳、合成胶乳的机械稳定剂，防止胶乳由于喷涂、高速搅拌、泵送等过程引起的凝固。用量建议为胶乳总固体含量的 1%（质量份）。

#### 15. Nopco 1055A

半微蜡乳化液，天然胶乳和合成胶乳用润滑剂和抗结块剂。在配料胶乳起泡时直接加入胶乳，以保持海绵的弹性，能够润滑气孔内表面，从而起到抗结块作用。

#### 16. Octosol 449

油酸钾，Tiareo Chem. Division 生产。

油酸钾在胶乳配料中起重要作用，可提高机械稳定性和化学稳定性，建议用作胶乳泡沫配料中第一发泡剂。

#### 17. Octosol A - 18

*N* - 十八烷基硫代丁二酸二钠。

胶乳的发泡剂，有杰出的乳化和湿润性能。

#### 18. Seqlene 540

葡庚糖钠。胶乳稳定剂和金属离子多价螯合剂。制造非离子的铁的螯合物。在聚合终止前加入以消除铁。

#### 19. Sequestrene AA

乙烯二胺四乙酸。

用于天然胶乳和合成胶乳的螯合剂、稳定剂和胶黏剂，防止橡胶在水介质中被铜带来的破坏（如热水容器、槽衬里、电缆涂料等），在乳液聚合 SBR 和同类的 SRS 生产中，它促进催化体系氧化还原作用。

#### 20. SRS - 55

混合甘油酯皂。

聚丁二烯、丁苯、丁基、丁腈以及丙烯酸等胶乳用机械稳定剂和抗凝固剂。

#### 21. Stave WA Special

十二烷基磺酸盐——高固体含量。

用作稳定剂和分散剂，用于所有胶乳海绵中，在丁苯胶乳、聚乙烯胶乳中作添加剂。

#### 22. Tetronic 707 聚醚。

用作胶乳配合中颜料分散体的稳定剂。

## 第三节 乳 化 剂

### 一、乳化剂的类别、合成及特性

乳化剂种类繁多，可有不同的分类方法，按其来源可分为天然产物和人工合成产物；按分子量大小可分为低分子（ $C_{10} \sim C_{20}$ ）乳化剂和高分子乳化剂（ $C$  数成千上万）；按它们在水溶液中可否电离分为离子型乳化剂和非离子型乳化剂两大类，这是最常用的分类方法。离子型乳化剂根据其亲水基团在水溶液中解离时产生的电荷性质又可分为阴离子型、阳离子型和两性离子乳化剂三类。

#### 1. 阴离子型乳化剂

水解时生成阴离子基团的乳化剂，它在碱性介质中有效。一般阴离子型乳化剂的亲水性较强，主要适于 O/W 型乳液。如将阴离子型表面活性剂的钠盐或钾盐转变为

铵盐；除增加其水溶性之外，还能增加油溶性，更有利于乳化。有的甚至还可适于制备 W/O 型乳液。阴离子型表面活性剂如与部分溶于油的表面活性剂合用，则可用于 W/O 型乳化。阴离子型乳化剂主要有：高级脂肪酸盐、碳酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐、脂肪酸-肽缩合物等。

(1) 高级脂肪酸盐 这类乳化剂的代表产品就是肥皂，即高级脂肪酸的钠盐或钾盐，化学结构式为：



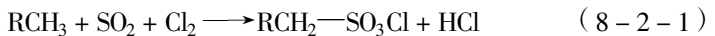
它是由天然动、植物油脂与碱的水溶液加热起皂化反应而制得。例如，用硬脂酸、月桂酸和油酸制成的三种肥皂分别为硬脂酸皂、月桂酸皂和油酸皂。

硬脂酸钠是具有脂肪气味的白色粉末，易溶于热水和热乙醇中，常用作化妆品的乳化剂。

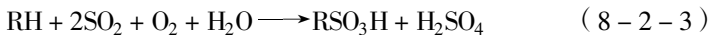
肥皂有优良的净洗和乳化性能，作为乳化剂对于 O/W 型乳化非常有效。除高级脂肪酸的钠盐和钾盐外，其铵盐（特别是乙醇胺的盐）也可得到优良的乳化效果，能与油和水很容易地成为稳定的乳液。如用三乙醇胺与油酸制成的皂为淡黄色浆状物，溶于水，易氧化变质，常用作乳化剂。但是肥皂的各种钠盐、钾盐或铵盐都不耐硬水，同时遇无机酸时脂肪酸就游离析出，使肥皂的乳化作用减弱，直至完全消失。因此，目前肥皂已很少用作乳化剂。

(2) 磺酸盐 磺酸盐的化学通式为  $\text{RSO}_3\text{Na}$ ，R 为  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$  的基因。主要有烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、石油磺酸盐等。

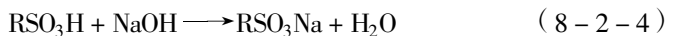
① 烷基磺酸盐。这类乳化剂的典型品种是烷基磺酸钠，化学结构式为： $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ （R 为  $\text{C}_{14} \sim 18$  的烷基）。一般以平均碳数为 16 的  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{SO}_3\text{Na}$  为代表。早期，烷基磺酸盐的工业规模生产是在特殊反应器中于紫外线照射下，烷烃氯磺化反应，再皂化而制得。



现在主要采用氧磺化方法，由正烷烃在紫外线照射下与  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  反应，但在形成烷基磺酸钠的同时， $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  也反应生成硫酸，故总反应为：



然后用 NaOH 中和：

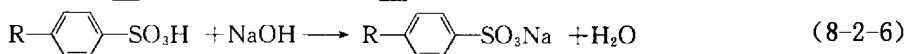
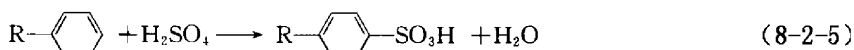


烷基磺酸钠的耐酸性和耐硬水性能比肥皂强得多，并且耐碱、耐热和耐冻。作为乳化剂，具有良好的乳化和分散能力，乳化能力高于肥皂，适用于 O/W 型乳化。

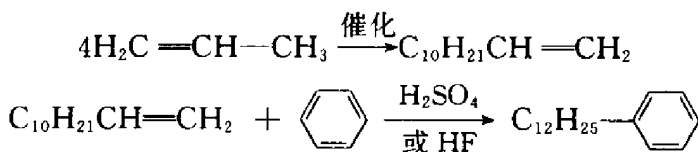
② 烷基苯磺酸盐。这类乳化剂的典型产品是十二烷基苯磺酸钠，化学结构式为  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Na}$ ，R 是  $\text{C}_{10} \sim 14$  平均为  $\text{C}_{12}$  的烷基。制造烷基苯磺酸盐的原料主要由石油

工业取得。以硫酸或发烟硫酸对烷基苯进行磺化反应，很容易制得烷基苯磺酸盐：





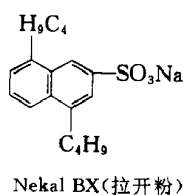
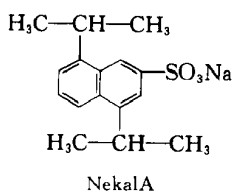
实际上,制得的乳化剂是各种异构体的混合物,总称为烷基苯磺酸盐。其中最常用的是十二烷基苯磺酸钠。在工业上它是以丙烯为原料,聚合成十二烯,再与苯反应,制得十二烷基苯的混合物,然后再经磺化,以碱中和,即制得十二烷基苯磺酸钠。



十二烷基苯磺酸钠为白色粉末,易溶于水,有良好的洗涤能力,也是较好的乳化剂,其耐酸、耐碱性和耐硬水性都很好,适于 O/W 型乳化。

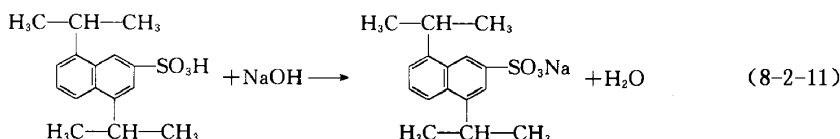
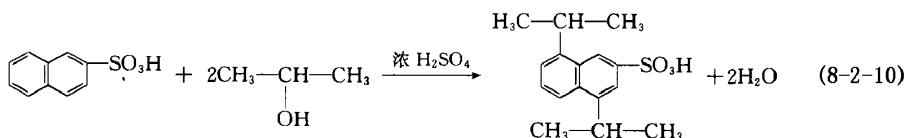
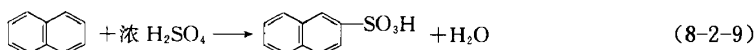
如用甲苯代替十二烷基苯磺酸钠分子中的苯,制成十二烷基甲苯磺酸钠,可使净洗力降低,润湿性增强,耐乳化性能大大加强,作为乳化剂,国外商品名称为 Emulphor STT (I.G)。如从二甲苯制成十二烷基二甲苯磺酸钠,其乳化性能进一步增强,国外商品名称为 Emulphor STX (I.G)。

③烷基萘磺酸钠。这类乳化剂有二异丙基萘磺酸钠和二丁基萘磺酸钠,商品名称分别为 Nekal A 和 Nekal BX。后者,国内称为拉开粉,它们的化学结构式为:



其工业生产方法都是先将萘用浓硫酸磺化,生成的 2-萘磺酸再在浓硫酸中分别与异丙醇和丁醇进行烷基化,用烧碱中和后,就可分别得到二异丙基萘磺酸钠和二丁基萘磺酸钠。

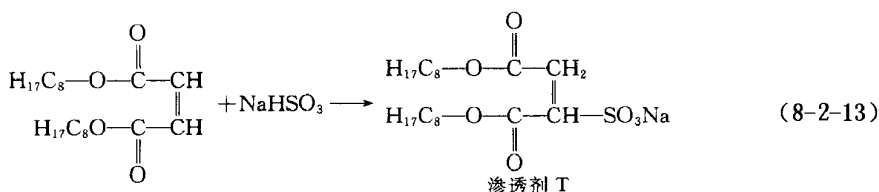
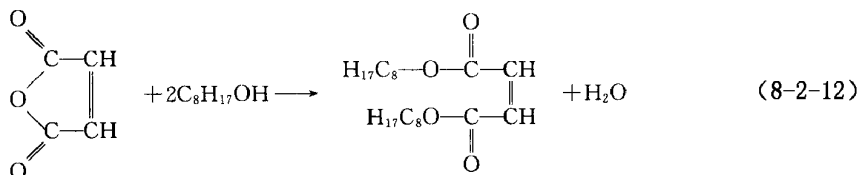
如 Nekal A:



它们的润湿作用和乳化作用都很强，并且能耐强酸和强碱，广泛用于油脂或有机溶剂配制 O/W 型乳液。但所制得的乳液稳定性不够好。

④琥珀酸酯磺酸盐。这类乳化剂的典型产品是琥珀酸二辛酯磺酸钠。分子式为：  

$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}-\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}-\text{CH}_2)-\text{SO}_3\text{Na}$$
 它是由顺丁烯二酸酐（又称马来酸酐或失水苹果酸酐）和辛酸酯化、再用亚硫酸氢钠处理，在不饱和双键处引入磺酸基而制得。

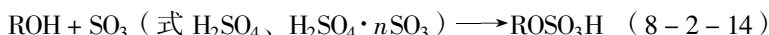


二辛基琥珀酸酯，又名渗透剂 T，为白色蜡状塑性物，易溶于水和乙醇，在硬水中稳定，洗涤和发泡性能好，无毒性，对皮肤刺激性小，有良好的润湿性和渗透性能，是较好的 O/W 型乳化剂，多用于生产香波、泡沫浴和牙膏等。

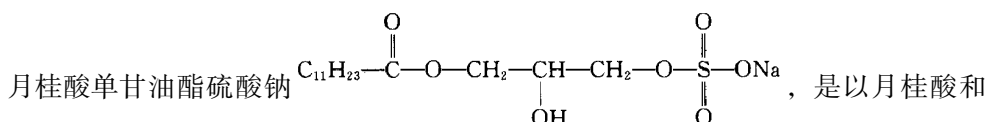
⑤石油磺酸盐，是各种磺酸盐的混合物，主要成分为复杂的烷基苯磺酸盐和烷基萘磺酸盐，其次则为脂肪烃的磺酸盐和环烃的磺酸盐及其氧化物等。

(3) 硫酸酯盐 其化学通式为  $\text{ROSO}_3\text{M}$  [M 为 Na、KN ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )<sub>3</sub>，烃基中碳数为 8~18]。主要品种有脂肪醇硫酸酯盐、蓖麻油硫酸酯盐、硫酸化蓖麻酸丁酯盐。

①脂肪醇的硫酸酯盐。它是以脂肪醇、脂肪醇醚或脂肪酸单甘油酯经硫酸化反应后，再用碱中和而制得。反应方程式如下：

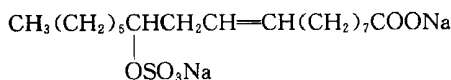


R = C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub> 烃基。脂肪醇硫酸酯钠不仅是优良的净洗剂，也是较好的 O/W 型乳化剂，具有很强的耐硬水性。典型品种有十二烷基硫酸钠，亦称月桂醇硫酸钠，C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na，其为白色粉末，有特殊气味，易溶于水，可用作发泡剂、洗涤剂和乳化剂。



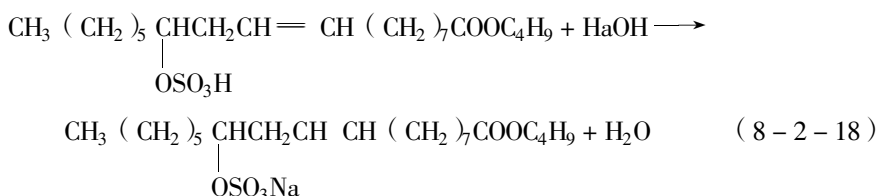
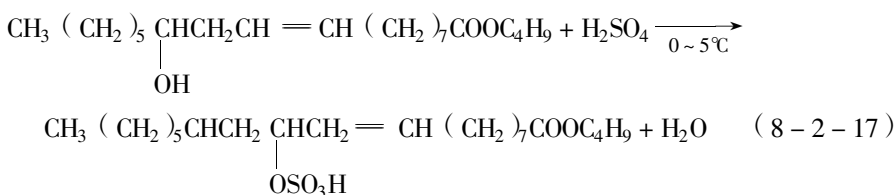
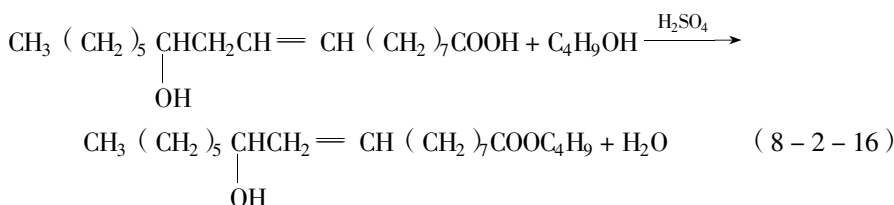
甘油在碱性催化下加热，生成单甘油酯，然后以硫酸处理，再经碱中和而制得的一种硫酸酯盐类乳化剂。它易溶于水，对硬水稳定，具有良好的乳化、发泡、洗涤能力。此外，鲸蜡醇硫酸酯钠 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OSO<sub>3</sub>Na 也是一种有用的乳化剂。

②蓖麻油硫酸酯盐。这类乳化剂的代表产品是土耳其红油，又称太古油。主体组成是由蓖麻油用硫酸水解和磺化，生成的蓖麻酸硫酸酯再用烧碱中和而制得。化学结构式为：



土耳其红油在水中的溶解度很大，表面活性效果也很显著，耐硬水性和耐酸性比肥皂好但对酸的抵抗力并不很强；润湿性和渗透性也都胜过肥皂，特别是对于 O/W 型乳液的乳化性能非常好。由于分子中含有羧酸钠基（—COONa），如水的硬度过高时，仍能生成钙皂或镁皂。

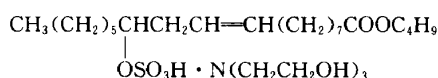
③硫酸化蓖麻酸丁酯盐，是将蓖麻酸和丁醇进行酯化，生成蓖麻酸丁酯，再用硫酸进行酯化，烧碱中和而得。化学反应式如下：



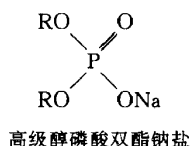
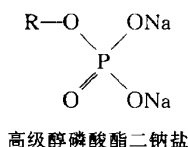
#### 硫酸化蓖麻酸丁酯钠盐

硫酸化蓖麻酸丁酯钠盐国外商品名称为 AviroI AH（Hickson），国内称为磺化油 AH。由于分子中羧基（—COOH）被酯化，耐硬水和耐酸性增强，是优良的 O/W 型乳化剂。用于合成纤维油剂，不仅有乳化作用、抗静电作用，还对纤维有平滑、抱合等作用，缺点为不耐强碱。

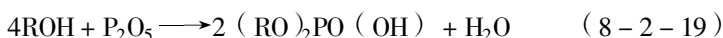
将硫酸化蓖麻酸丁酯钠盐和部分溶解于油的表面活性剂合用，则可配制 W/O 型乳液。国外商品 Iyogen P（Sandoz）即属于此类产物。如将硫酸化蓖麻酸丁酯制成铵盐，也可以作为 W/O 型乳化剂，其他性能均与硫酸化蓖麻酸丁酯相同。例如，三乙醇胺的盐：



(4) 磷酸酯盐 主要是高级磷酸酯盐, 也称为烷基磷酸酯盐, 其化学结构可分为以下两种主要类型。



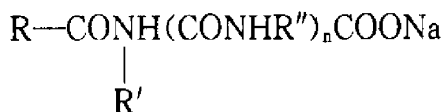
单酯易溶于水, 双酯较难溶于水, 呈乳化状态。实际使用的产品都为两者的混合物。工业上采用脂肪醇与  $\text{P}_2\text{O}_5$  反应制取烷基磷酸酯, 反应式如下:



反应产物是单酯和双酯的混合物。单酯和双酯的比例与原料中的水分含量以及反应中生成的水量有关, 水量增加, 产物中的单酯含量增多; 脂肪醇碳数较高, 单酯生成量也较多。醇和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的摩尔比对产物组成有影响, 二者的摩尔比从 2:1 改变到 4:1, 产物中双酯的含量可从 35% 增加到 65%。用这种方法制得的产品成本较低。焦磷酸和脂肪醇用苯作溶剂, 在  $20^\circ\text{C}$  进行反应, 可制得单烷基酯。用三氯化磷和过量的脂肪醇反应, 可制得纯的双烷基酯。脂肪酸和  $\text{POCl}_3$  反应, 也可制得单酯或双酯。

这类磷酸酯盐表面活性剂对酸碱有良好稳定性, 易为生物降解, 洗涤能力好, 特别是对硬表面净洗性更好, 可用作金属净洗和电镀。具有乳化、分散等性能, 广泛用于纺织、化工、金属加工和轻工业等部门。

(5) 脂肪酰-肽缩合物 又叫  $N$ -酰基氨基酸盐, 化学通式为:



$\text{R}$  为长链烷基,  $\text{R}'$  和  $\text{R}''$  为蛋白质分解产物带有的低碳烷基,  $n = 3 \sim 6$ 。这类乳化剂是由脂肪酰氯与氨基酸的缩合产物。随着碳链长度和氨基酸种类的不同, 可以有多种同系产品生成。

常用的氨基酸原料是肌氨酸和蛋白质水解物。蛋白质的水解是将动物皮屑(也可使用脱脂蚕蛹等)脱臭, 加入 10%~40% 的石灰和适量的水, 以蒸气直接加热, 并保持 0.35MPa 左右的压力, 搅拌 2h, 过滤后即可得到含多缩氨基酸的滤液。加纯碱使钙盐沉淀, 再过滤, 将滤液蒸发浓缩, 便可得到多缩氨基酸。

脂肪酰氯多为  $\text{C}_{12}$ 、 $\text{C}_{14}$ 、 $\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{18}$  的月桂酰氯、肉豆蔻酰氯、棕榈酰氯和硬脂酰氯以及带有一个双键的油酰氯。以油酰氯的制备为例, 将油酸经干燥脱水后放入搪瓷釜, 加热至  $50^\circ\text{C}$ , 搅拌下加入约油酸量 20%~25% 的  $\text{PCl}_3$ , 在  $55^\circ\text{C}$  下保温搅拌 0.5h, 放置分层, 得相对密度为 0.93 的褐色透明油状产物。

油酰氯与蛋白质的水解产物缩合是先将多缩氨基酸溶液放入搪瓷釜中, 于  $60^\circ\text{C}$

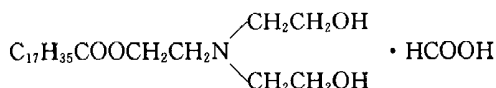
搅拌下加入油酰氯，保持碱性反应条件，最后加入少量保险粉，升温至 80℃，并将 PH 调至 8~9。为了分离水层，先将产物用稀酸沉淀，分水后再加氢氧化钠溶解，即得到产品。

脂肪酰-酐缩合物分子中含有羧酸钠（—COONa），故亲水性较强，同时又含有 3~6 个氨基酸（—NHCHCOONa），具有近似蛋白质的性质。其乳化能力很强，乳液的稳定性也很好，耐热性、耐碱性和耐硬水性都很强，适于作为 O/W 型乳化剂。

## 2. 阳离子型乳化剂

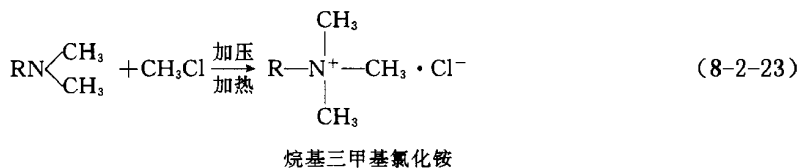
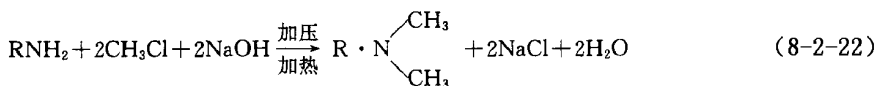
水解形成阳离子基团的乳化剂，在酸性介质中使用有效。阳离子型乳化剂大多适于制备 W/O 型乳液。阳离子型乳化剂主要有烷基胺盐、烷基季铵盐和烷基吡啶盐三类。

（1）烷基胺盐 采用硬脂酸、油酸等廉价脂肪酸与低级胺反应可得到烷基胺盐阳离子型乳化剂。其主要品种有三乙醇胺硬脂酸酯，商品名称 Soromine A，国内称为乳化剂 FM，化学结构式为：

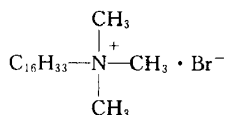


它是由三乙醇胺与硬脂酸进行酯化而得到。乳化剂 FM 能溶于油类，在水中分散为乳状液，是 W/O 型乳化剂。

（2）烷基季铵盐 由叔胺和烷化剂反应而得到。从形式上看是铵离子的 4 个氢原子被有机基团所取代，成为  $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4$  的形式。其主要品种有烷基三甲基季铵盐。它是由高级脂肪胺与氯甲烷在加压力下于 NaOH 存在下反应制备的。化学反应式为：

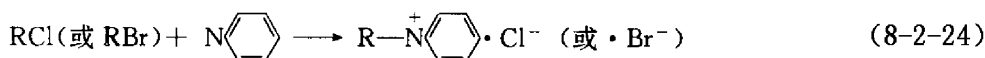


重要代表品种有十六碳脂肪胺的季铵盐，此乳化剂的乳化性能很好，是优良的 W/O 型乳化剂，其化学结构式为：

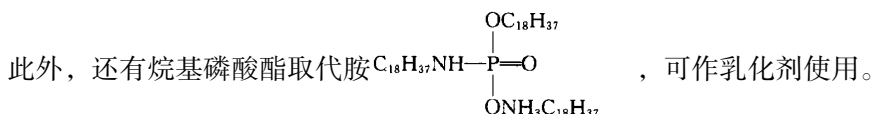


国内称为 1631 表面活性剂。其水溶性很好，对于矿物油、植物油、动物油、合成油等均有很好的乳化性能，并对合成纤维有较好的柔软和抗静电作用，但有使染料变色和耐晒牢度降低的缺点。

(3) 烷基吡啶盐 是由吡啶与烷基卤反应, 生成与季铵盐相似的烷基吡啶盐:



主要品种有氯化十六烷基吡啶、溴化十六烷基吡啶、氯化十七酰甲胺基吡啶和氯化十二烷基吡啶等。



阳离子型乳化剂的水溶液通常显酸性, 而阴离子型乳化剂的水溶液一般呈中性或碱性, 两者是不相容的, 所以两者一般不能混合使用。

### 3. 两性离子乳化剂

严格地讲, 两性离子型乳化剂是指一个分子中包含有①阴离子活性基和阳离子活性基; ②阴离子活性基与非离子活性基; ③阳离子活性基与非离子活性基的乳化剂。但目前通常指的是①类, 即分子中同时含有碱性基团和酸性基团。它是在不同的 PH 条件下可分别解离出阳离子或阴离子的乳化剂, 且在任何 PH 范围内均可作用。主要

类型有: 羧酸酯型  $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、磺酸酯型  $\text{R}-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 、硫酸酯型  $\text{RCONHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{H}$  和磷酸酯型  $\text{RCONHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{PO}_2(\text{OH})_2$ 。

两性离子型表面活性剂主要用作净洗剂及抗静电剂等, 在此不作详细介绍。

### 4. 非离子型乳化剂

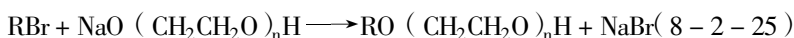
在水溶液中它不会解离成离子, 其亲水基团一般为聚氧乙烯(间或有聚氧丙烯), 它们的乳化效果与溶液的 pH 值无关。非离子型乳化剂耐酸、耐碱性良好, 受盐和电解质的影响小, 尤其是由环氧乙烷缩合制得的乳化剂, 可以随意制成 O/W 型或 W/O 型乳化剂。这类乳化剂可以和其他类型乳化剂、特别适于与阴离子型乳化剂共同配合使用, 因此用途极为广泛。

非离子表面活性剂按亲水基分类, 有聚乙二醇型和多元醇型两类。

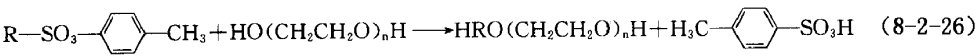
(1) 聚乙二醇型 这类非离子型乳化剂是用具有活泼氢原子的增水性原料与环氧乙烷进行加成反应制得的。所谓活泼氢原子是指—OH, —COOH, —NH<sub>2</sub> 和—CONH<sub>2</sub> 等基团的氢原子。这些基团中的氢原子化学活性大, 易与环氧乙烷反应, 生成聚乙二醇非离子表面活性剂。

①脂肪醇聚氧乙烯醚, 简称 AEO, 是非离子表面活性剂中的主要品种之一。产品的通式为:  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 。制备脂肪醇聚氧乙烯醚有下面三种方法:

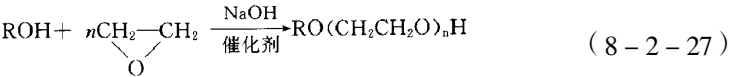
a. 溴代烷与聚乙二醇单钠盐氯化



b. 烷基对甲苯磺酸盐与聚乙二醇醚化

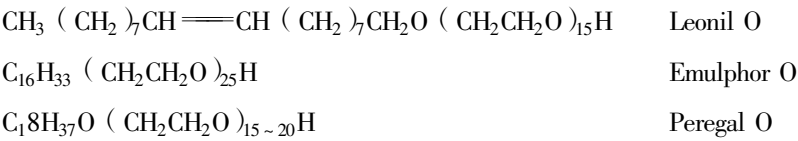


c. 脂肪醇与环氧乙烷进行醚化



第3种方法是最常用的工业生产方法。脂肪醇除用椰子油及动物脂氢化外，几乎有2/3的醇来自碳基合成醇、Ziegler聚合醇、石蜡氧化醇以及脂肪酸还原醇等。

这类乳化剂代表性产品如下：



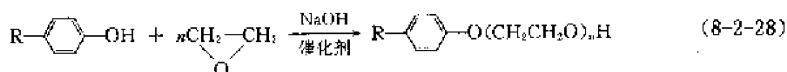
Leonil O是用油醇（Oleicalcohol）和15个分子环氧乙烷的缩合物，Emulphor O是用抹香鲸油制得的鲸蜡醇（Cetyl alcohol）和25个分子环氧乙烷的缩合物；Peregal O，国内称为平平加，是十八醇或十八烯醇和15~20个分子环氧乙烷缩合制得的。这类乳化剂亲水性较强。适用于对中性油脂和脂肪酸配制O/W型乳液。如平平加能使矿物油和水配制成较稳定的O/W型乳化浆，适用于作涂料印花的浆料。蓖麻油由于其脂肪酸链上具有羟基，同样可与环氧乙烷反应生成油醚，商品名为乳化剂EL，有n=80，54，20等多种，用作皮革、农药、矿物油的乳化剂。

我国生产脂肪醇聚氧乙烯酸的主要品种见表8-2-1。

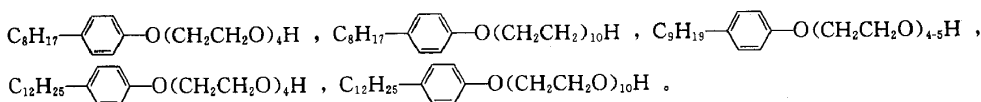
表 8-2-1 我国生产脂肪醇聚氧乙烯酸的主要品种

商 品 名	性 质	用 途
乳化剂 MOA MOA-4	$n = 3$ $n = 4$	液体洗涤剂，合成油剂
乳化剂 FO	醇/EO = 1/0.8	乳化剂
乳百灵 A	HLB = 13	矿油乳化剂
匀染剂 O（平平加）	$n = 22$	匀染剂
平平加 O 5-15	HLB = 14.5	匀染剂，金属清洗剂
平平加 A-20	HLB = 16	乳化剂
匀染剂 102	$n = 25 \sim 30$	石油乳化剂，匀染剂

②烷基酚聚氧乙烯醚，通式为  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ，烷基的碳数为 8~12。环氧乙烷缩合分子数在 4~10 之间时，都具有良好的乳化作用，是很重要的 O/W 型乳化剂。国内称这类产品为乳化剂 OP。其制备方法与脂肪醇聚氧乙烯醚类似，由苯酚、甲苯酚、萘酚等烷基酚与环氧乙烷进行加成反应：

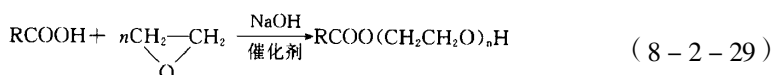


典型产品有：

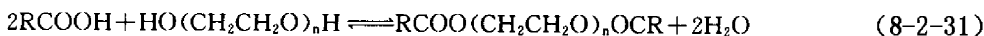
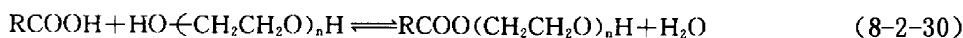


烷基酚聚氧乙烯醚的化学稳定性高，耐硬水、耐酸和耐碱等性能均十分良好，即使在高温下也不易被强酸、强碱破坏。乳化力强，因此还可用于金属酸洗液及强碱性洗涤剂中。

③脂肪酸聚氧乙烯酯，通式为  $\text{R}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ，是优良的 W/O 型乳化剂。其制备方法是脂肪酸与环氧乙烷进行加成反应，



或由脂肪酸与聚乙二醇进行酯化反应制得：



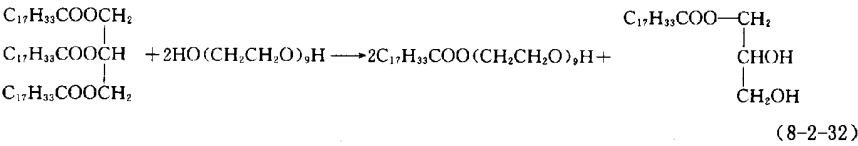
这种反应除生成单酯外，还生成水，为一可逆反应，由于聚乙二醇有两个羟基，都能和酸发生反应，因而也能生成双酯，两者的比例与反应物料的比例有关。如采用等摩尔反应，则单酯含量较高；如果脂肪酸的摩尔用量较高，则反应物中双酯含量较多。为制得大量单酯，通常在反应中加入大量聚乙二醇。

环氧乙烷的缩合分子数对产品的性能影响很大。一般来说，1 分子脂肪酸与环氧乙烷缩合的分子数为 12~15 之间时，产品适于作净洗剂；高于 15 或低于 12 者则适于作乳化剂。例如，1 分子油酸和 6~9 分子环氧乙烷缩合的产物  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}\text{H}$ ，国内称为乳化剂 A，是优良的油溶性乳化剂，特别适于中性油配制 W/O 型乳液。当环氧乙烷缩合分子为 22 时，则成为水溶性的 O/W 型乳化剂。

脂肪酸的种类不同，所得产物的性能也有变化。例如，1 分子硬脂酸和 6 分子环氧乙烷缩合的产物溶解度较小，仅适于作柔软剂；由月桂酸（十二烷基酸）制得的产物溶解度则较大；若用油酸为原料，其产物是乳化剂。



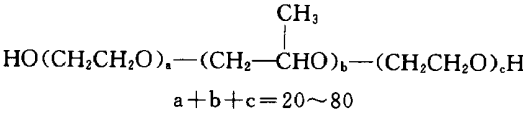
以橄榄油与聚乙二醇在碱催化下进行酯交换反应，可得到聚乙二醇油酸酯和油酸单甘油酯的混合物。反应过程如下：



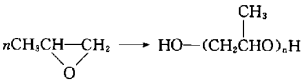
这种混合物是具有特殊性能的油溶性乳化剂，具有广泛用途。

脂肪酸聚氧乙烯酯类乳化剂的耐硬水、耐酸和耐碱等性能都非常优良，起泡力也大，但分子中含有羧基，在苛刻的条件下能发生加水分解反应。

④聚环氧丙烷与环氧乙烷加成物，又叫聚醚。它是聚氧丙烯和聚氧乙烯的嵌段共聚物，化学结构为：



环氧丙烷聚合得到聚环氧丙烷，也称聚丙二醇。

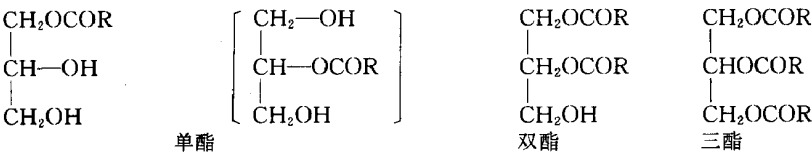


(8-2-33)

聚丙二醇的两端与环氧乙烷反应，可得到聚环氧丙烷与环氧乙烷加成物的非离子型乳化剂。这类乳化剂的乳化性能很强，在某些方面比烷基酚聚氧乙烯醚或拉开粉的乳化更迅速；其另一特性是起泡性很低，是无泡沫的乳化剂，适于制备 O/W 型乳液。

(2) 多元醇型 是指含有多个羟基的多元醇与脂肪酸进行酯化而生成的酯类；此外还包括由带有 NH<sub>2</sub> 或 NH 基的氨基醇，以及带有一CHO 基的糖类与脂肪酸或酯进行反应制得的非离子型乳化剂。由于它们在性质上很相似，故统称之为多元醇型非离子型乳化剂。这类乳化剂具有良好的乳化性能和对皮肤的滋润性能，故常用于化妆品、食品和纤维油剂的生产中。

①甘油的脂肪酸酯，是用量最大的一类食品乳化剂。甘油和脂肪酸反应，可以生成单酯、双酯和三酯。



在催化剂参与下，甘油与脂肪酸直接生成甘油酯的反应相当复杂，甘油有三个羟基，两个是伯醇（1，3-），一个是仲醇（2-）。两个羟基的反应速度不同，伯醇快。

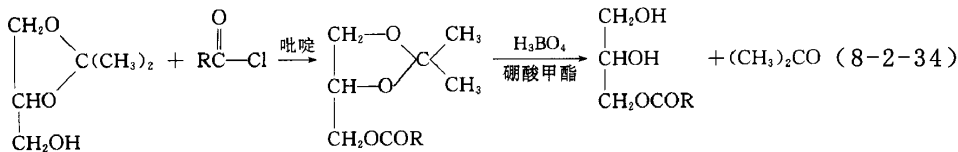
反应达到平衡时，反应产物中有单酯（1-，2-）两种，二酯两种（1，3-及1，2-）和三酯，以及未反应的脂肪酸和甘油。作为乳化剂用的大多数是单酯，三酯不具有乳化能力，双酯在某些严格的乳化作用中也有副作用。甘油单酯含量为40%~60%的脂肪酸单酯。价格便宜，得到广泛应用。脂肪酸和甘油以1:1.5（mol）于100℃反应6h，所得产物组成如表8-2-2所示。

表 8-2-2 甘油的脂肪酸酯组成

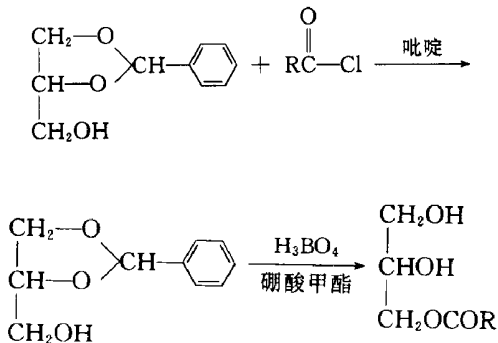
脂 肪 酸	酯化了的酸 %Wt.	甘油单酯 %wt.	甘油酯组成/%		
			单 酯	双 酯	三 酯
硬脂酸	82.2	60.0	64.9	33.8	1.3
油 酸	33.6	57.2	65.6	33.2	1.1
月桂酸	81.4	67.7	70.8	29.0	0.2

在相同条件下，三种脂肪酸酯化的深浅有差异。油酸低于硬脂酸和月桂酸。由于甘油单酯在脂肪酸中的溶解度比在甘油中大，因此一旦有甘油单酯生成，即有利于生成甘油二酯。所以用直接酯化法合成只能得到混合物。可用分子蒸馏设备进行蒸馏提纯，得到含量在 90% 以上的高纯单酯。

采用脂肪酸酰卤与有意识地封闭了一个或两个羟基的甘油作用，可得到纯甘油单酯。如用 1, 2-亚异丙基甘油与脂肪酸酰氯反应，再进行水解后，即可得到甘油单酯。



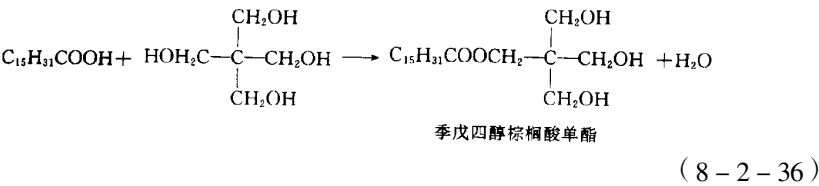
或 1, 2-亚甲基苯基甘油与脂肪酸酰氯反应:



( 8 - 2 - 35 )

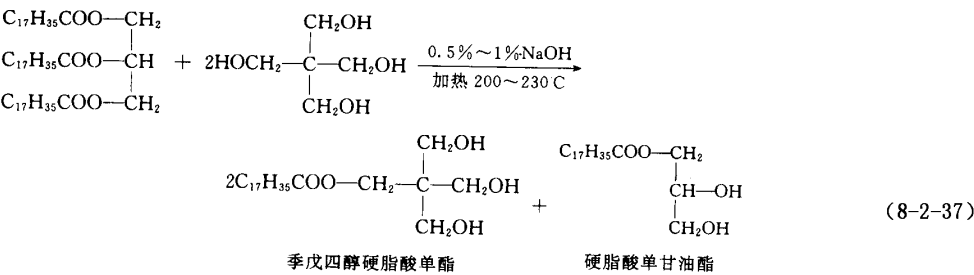
脂肪酸甘油酯的性质依脂肪酸的种类而异。一般为白色至淡黄色粉末，片状或蜡状半流体的粘稠液体，无臭、无味，或具有特异的气味，可溶于乙醇，与热水混合，经强烈搅拌可以乳化。

②季戊四醇的脂肪酸酯，其制备方法及乳化性能与甘油的脂肪酸酯类似。如在 1mol 季戊四醇中，加入 1mol 棕榈酸之类的脂肪酸，加氢氧化钠 0.5% ~ 1%，在不断搅拌下于 200℃ 左右反应 3 ~ 4h，即可完成酯化反应。



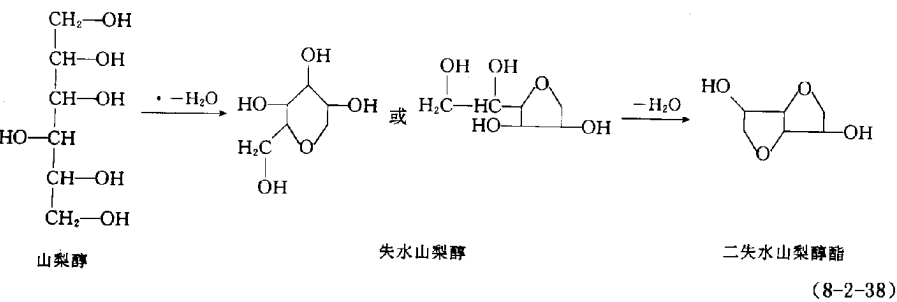
用此方法制得的产品都是混合物，其中都含有双酯和三酯。

工业上常采用油脂与季戊四醇进行酯交换来制备这类物质，条件只是温度略高一些 (200 ~ 230℃)，其他不变，反应如下：



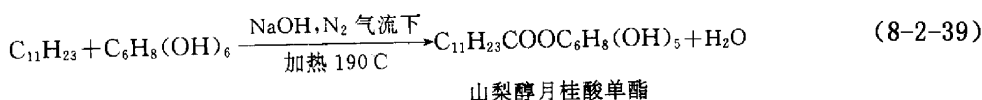
这种方法得到的产物除季戊四醇硬脂酸单酯主要成分外，还得到硬脂酸单甘油酯副产物。季戊四醇的脂肪酸酯在常温下为乳白色蜡状固体，在水浴上加热融化后，加水即乳化，能溶解于乙醇。既可作乳化剂，又可作为人造纤维和合成纤维的柔软剂，以及用作油剂复合材料。

③山梨醇及失水山梨醇的脂肪酸酯，山梨醇可由葡萄糖加氢制得，是具有 6 个羟基的多元醇，由于分子中没有醛基，所以对热和氧稳定。与脂肪酸反应不会分解或着色。山梨醇在酸性条件下加热或者在与脂肪酸酯化时，能从分子内脱掉 1 分子水，变成失水山梨醇 (4 个羟基)，如再脱去 1 分子水，便生成二脱水物 (2 个羟基)。由于山梨醇羟基失水位置不定，所以一般所说的失水山梨醇是各种失水山梨醇异构体的混合物。

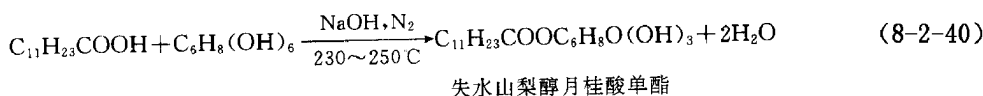


山梨醇和失水山梨醇的脂肪酸单酯是采用醇与酸进行酯化反应而制得的。例如取 1mol 山梨醇和 1mol 月桂酸，加 2gNaOH，在氮气流保护下加热搅拌，在 190℃ 左右进

行脱水反应，生成山梨醇的月桂酸单酯和双酯的混合物：



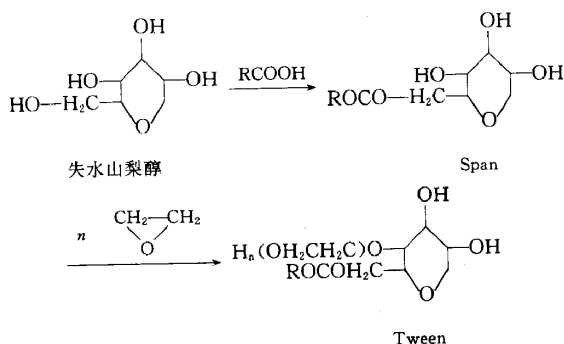
当反应温度上升到  $230 \sim 250^\circ\text{C}$  时，在酯化的同时，山梨醇发生脱水形成失水山梨醇，于是可制得失水山梨醇月桂酸单酯。产物中还有部分二失水山梨醇月桂酸单酯，也有部分双酯。



山梨醇月桂酸单酯适合做纤维柔软剂，不适宜作乳化剂；失水山梨醇月桂酸单酯适合做乳化剂和纤维油剂。

失水山梨醇脂肪酸酯是广泛应用的 W/O 型乳化剂，国外商品名称为 Span，国内称为乳化剂 S。这类乳化剂可以根据不同的脂肪酸，制备出很多产品。失水山梨醇的脂肪酸酯不溶于水，很少单独使用，但与其他水溶性表面活性剂复配，具有良好的乳化力。它在食品工业中的用量约占工业应用的 10%。

将失水山梨醇的脂肪酸酯进一步和环氧乙烷缩合，生成失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚，国外商品名称为 Tween，国内称为乳化剂 T。

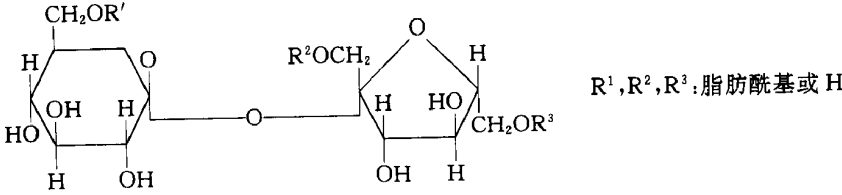


(8-2-41)

Tween 型乳化剂根据所用脂肪酸的种类和所接环氧乙烷的数目不同而有不同的品种，其水溶性都大于相应的 Span 型乳化剂，故大都适于 O/W 型乳化。

④蔗糖脂肪酸酯，是糖基脂肪酸酯（简称糖酯）的一种。糖基脂肪酸酯的糖源有：葡萄糖、蔗糖、棉籽糖、木糖等；脂肪酸可为：月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、蓖麻酸等。糖酯中具有 8 个以上羟基的产品（如蔗糖酯），其水溶性良好，乳化分散性强，生物降解完全，去污性能优良，对人体无毒、无刺激性，可供食品及医药用乳化剂。

蔗糖脂肪酸酯结构式如下：



蔗糖酯的工业生产方法是采用酯交换法。



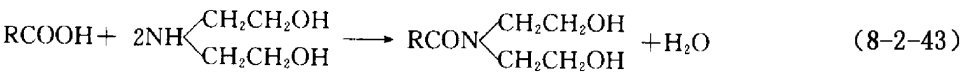
1mol 脂肪酸甲酯与 3mol 蔗糖溶于二甲基甲酰胺中，在搅拌和 90~100℃ 条件下进行酯交换，即可获得蔗糖脂肪酸酯。这一方法比较简单。但溶剂二甲基甲酰胺不易回收，成本较高，且有毒性。

用丙二醇代替 DMF 为溶剂，同时加入油酸钠肥皂作为表面活性剂，在碱性条件下使脂肪酸与蔗糖在微滴分散情况下进行反应， $K_2CO_3$  作催化比剂，加热至 130~135℃，除去溶剂后得粗糖酯。纯化后糖酯含量在 96% 以上。

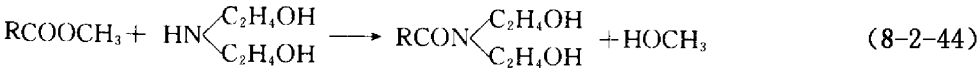
⑤醇胺的脂肪酰胺，又叫烷基醇酰胺或脂肪醇酰胺。它是由含氨基和羟基的化合物与脂肪酸反应而制得。

含氨基和羟基的原料为二乙醇胺、有时也用单乙醇胺、三乙醇胺以及异丙醇胺等；脂肪酸大都是椰子油酸、油酸或合成脂肪酸，也可用它们的甲酯或乙酯。油酯（如椰子油）也可直接与乙醇胺缩合。

由 1mol 椰子油酸与 2mol 二乙醇胺在气流存在下，经搅拌加热、脱水缩合，制得水溶性烷基二乙醇酰胺，含量为 60%。



工业上生产的烷基醇酰胺，大都采用脂肪酸甲酯与乙醇胺反应。



为防止生成酯及其他副产物，可在低温下反应为宜（116℃），甲酯与二乙醇胺的比例为 1:1~1:3，催化剂采用甲醇钠或氢氧化钾。这样制得的产物中烷基二乙醇酰胺的含量可高达 99%。

这类乳化剂的代表性产品有月桂酸二乙醇胺、椰子油脂肪酰二乙醇胺、油酰二乙醇胺和环烷酰二乙醇胺，它们都具有良好的乳化性能，适于 W/O 型乳液的制备。

## 二、乳化液的性质及影响因素

由于乳化剂的分子结构中包含有两种性质不同的基团，故使得在同一分子中存在

着两种相反的化学亲合性，因而具有独特的溶液性质。

1. 溶解特性

乳化剂在水中的溶解性取决于乳化剂的亲水基－水、亲油基－水、水－水之间凝聚力的相对强度，绝对强度，分子分散溶解时熵的增加等综合效果。一般说来，离子型乳化剂的溶解度为 0.05% ~ 0.1%（质量），非离子型乳化剂为 0.005% ~ 0.2% 左右。

乳化剂分子分散在水中，当浓度低时它们的表现类似于无机电解质，呈分子状溶解（单分散）。此时溶液中乳化剂分子间距离甚大，分子的热运动阻止了它们相互聚集。同时由于它们具有亲水亲油性质，故也吸附于气/液界面上。此时疏水部分偏离水指向空气，亲水部分则相反指向水相。乳化剂这种在界面上定向排列的结果使水表面被亲油物质取代以及降低了水溶液的表面张力。但是随着浓度的增大，一旦乳化剂单分子层全部覆盖表面时，它必然要进入溶液中，这就要受到水分子的排斥。水分子强烈的内聚力力图把乳化剂的疏水部分从溶液中排挤出去，将亲水部分保留下来。当乳化剂浓度足够大时，这种作用力的折衷结果必然导致过饱和的乳化剂分子克服热运动，形成将疏水部分朝内、亲水部分向外的分子聚集体，即胶束。开始形成胶束时的乳化剂浓度称为临界胶束浓度（Critical Micelle Concentration 简称 CMC）。一旦乳化剂的浓度达到 CMC 时，整个溶液的性质，如表面张力、密度等物理量将发生急剧变化，如图 8-2-1 所示。因此，通过测量这些物理的变化来确定乳化剂的 CMC 值是一种简便易行的方法。

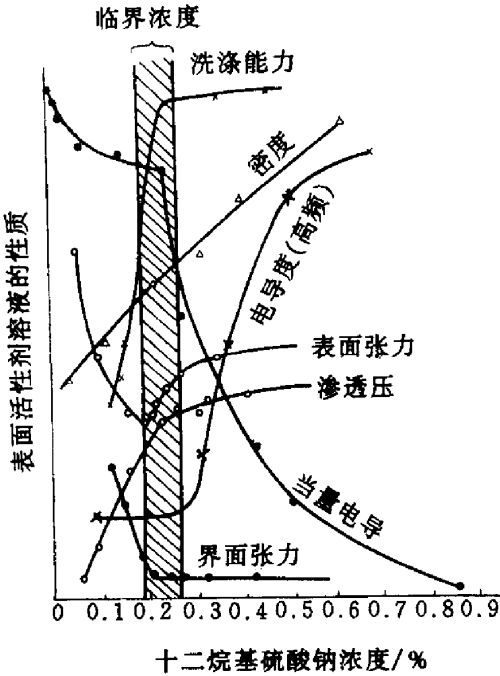


图 8-2-1 十二烷基硫酸钠  
水溶液的物理性质变化（25 ~ 38℃）

形成的胶束与单分散的乳化剂分子间不是静止不变而是处于动态平衡的过程。研究发现，它们在溶液中至少以  $10^{-4}\text{S}$  左右的速度相互交换。

胶束的形状因活性剂浓度变化而异。在比 CMC 低时可形成单分散乳化剂分子或它的二聚、三聚体，在较 CMC 高时多半为球形，浓度更高时则成圆柱状或棒状，见图 8-2-2。

构成胶束的分子单体数目称为聚集数。一般地说，离子化乳化剂胶束的聚集数小，约为  $10 \sim 100$  左右，非离子性乳化剂胶束的分子聚集数大些，例如聚氧乙烯十二烷基（ $n=6$ ）醚的胶束数在  $25 \sim 50^\circ\text{C}$  时约为  $2000 \sim 5000$ 。聚集数小的胶束多为球状，而随着链长的增加和反离子浓度的提高，聚集数增大的结果将使其在球形胶束内紧密填充的情况变差，引起向椭圆状、棒状、层状乃至圆柱状聚集体转移。

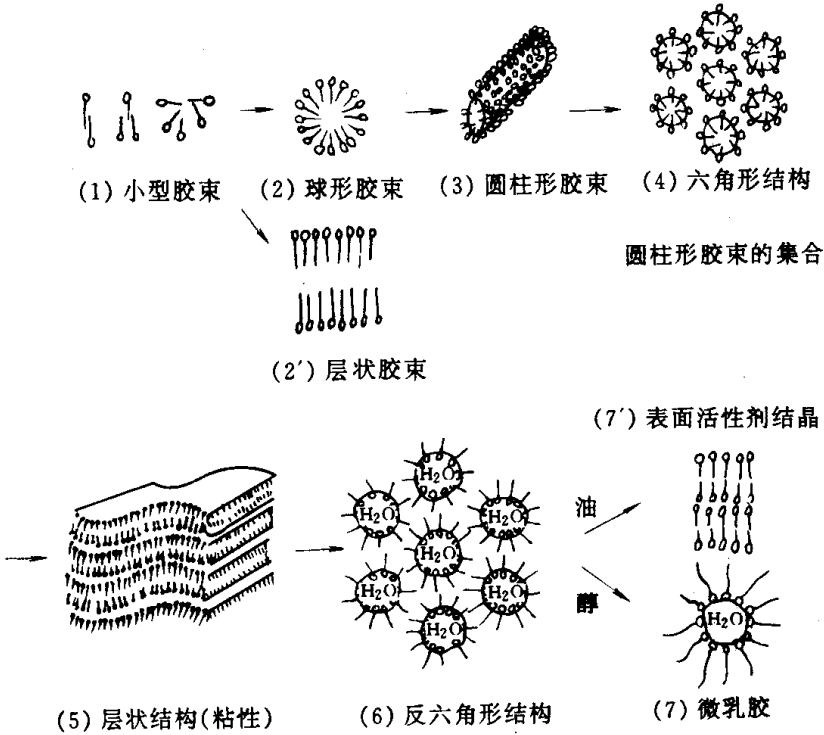
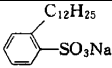
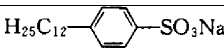


图 8-2-2 随离子性表面活性剂浓度增加胶束形状的变化

胶束的大小在  $0.05 \sim 0.01\mu\text{m}$  之间，小于可见光的波长，所以胶束溶液是清澈透明的，胶束的大小与胶束的形状有密切关系。胶束的大小通常以聚集数来表示。胶束的大小可采用光散射法，X-射线衍射法，扩散法，渗透法、超离法等进行测定。比如用光散射法测胶束的分子量（胶束量），然后除以乳化剂的分子量，即得到胶束聚集数。表 8-2-3 列出了各种常用的乳化剂水溶液的 CMC、胶束质量和聚集数。

表 4-2-3 某些乳化剂溶液的 CMC、胶束质量和聚集数

乳 化 剂	CMC ( M )	胶束质量 × 10 <sup>-4</sup>	聚集数 ( n )
CH <sub>3</sub> ( CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SO <sub>4</sub> Na	0.0081	1.8	62
CH <sub>3</sub> ( CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> N ( CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	0.0144	1.5	50
CH <sub>3</sub> ( CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOK	0.0125	1.19	50
CH <sub>3</sub> ( CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> Na	0.010	1.47	54
CH <sub>3</sub> ( CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> Cl	0.014	1.23	56
CH <sub>3</sub> ( CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> N ( C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) Br	0.016	1.77	54
CH <sub>3</sub> ( CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> N ( CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0.00021	1.73	71
	0.00146	1.99	57
	0.0012	0.82	24

乳化剂的胶束数量、形状、聚集数与乳液集合速度、聚合稳定性密切相关。影响胶束聚集数的一般规律如下：

- (1) 在同系列中聚集数随烷基链长的增大而增大；
- (2) 对离子型乳化剂而言，离子浓度增大时聚集数增加，反离子的离子半径越大，则聚集数也越大；
- (3) 对非离子型乳化剂而言，聚集数随亲水基增大而减小。

2. 增溶作用

在超过 CMC 的水溶液中，加入的乳化剂全部形成胶束。胶束的内部是乳化剂的亲油性部分，外侧则排列着亲水基团。此时若向该体系中加入不溶于水的烃类物质，则有可能形成透明而稳定溶解的体系。这种因乳化剂胶束而发生的溶解现象称为增溶作用，具有这种性质的乳化剂称为增溶剂，而被增溶的物质则称为增溶溶解质。

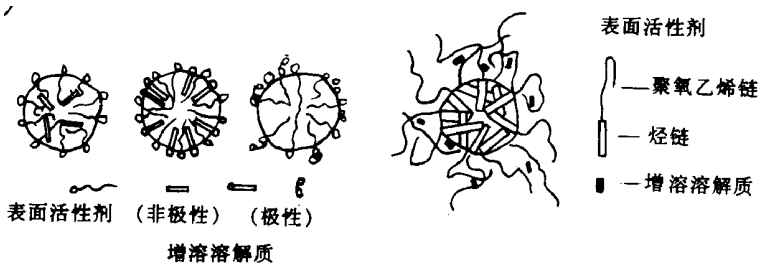


图 8-2-3 增溶机理



增溶溶解机理如图 8-2-3 所示。通过 X-射线及其他方面的研究,发现增溶可分为下述 3 类:①非极性增溶,即增溶溶解质溶于胶束的烃核中,形成所谓夹心型增溶。此时胶束的球型直径或层型厚度以及相当于胶束层间距或柱状胶束的中心距离都将增大。②极性-非极性增溶,此时增溶溶解质分子分割插入胶束的乳化剂分子中,极性基位于乳化剂分子的亲水基间,非极性基则插入它的疏水基间,形成混合胶束,又称栅型增溶。③吸附增溶,此时增溶溶解质分子吸附于乳化剂胶束的极性表面上。

一般说来,在胶束的哪一部分被增溶取决于增溶溶解质的分子结构,分子结构复杂并具有极性基、分子量大的油性染料分子一般属③类吸附增溶;非极性小分子多为①类非极性增溶;分子量小但含有极性基团的则可考虑为②类极性-非极性增溶。

非离子型乳化剂也存在增溶作用。由于非离子乳化剂是以容积大的聚氧乙烯基或多元醇类为亲水基,故胶束的亲水层很厚。由它所包裹着的疏水部分可看作它的浓缩相。故非离子型乳化剂多半在胶束的亲水部分发生增溶。

乳化剂增溶作用的大小可用增溶临界值或增溶能力来表示。增溶临界值指任意浓度的乳化剂溶液中可溶解的增溶溶解质的量;增溶能力指每摩尔乳化剂的增溶溶解质的摩尔数。影响乳化剂增溶作用的因素有乳化剂的化学结构、增溶溶解质的化学结构、电解质及温度。

(1) 乳化剂化学结构的影响 乳化剂亲水基团相同时,增溶能力随疏水部分烃链增大而加大。具有侧链的乳化剂,其侧链长度越接近主链,或亲水基团越靠近疏水基中部,则增溶量越大,而且有超过总碳数相同的直链产物的倾向。非离子型乳化剂由于较离子型乳化剂易于形成胶束,故增溶能力也大。离子-非离子型乳化剂的混合体系也将比各自的单体体系的增溶量来得大。有文献报道,难形成混合胶束的体系比易形成混合胶束的体系,其增溶的增值来得大。他们认为,这是增溶溶解质的存在促使混合胶束形成所致。

(2) 增溶溶解质的化学结构的影响 一般说来,在同系列化合物中随分子量或碳原子数的增大,其增溶能力下降,而支化度的影响不大;但是具有不饱和键或芳环的物质,则有利于增溶。

(3) 电解质的作用 电解质的加入降低了乳化剂的 CMC,增大了胶束的尺寸,结果引起乳化剂亲水基团间静电斥力的降低,胶束易于形成。因而电解质的加入会引起烃类及其他非极性物质的增溶作用,但由于此时亲水基团间隔变窄将不利于极性物质的栅型增溶作用。

非极性物质的增溶作用还因极性物质的加入而显著增强。这是因为这些极性物质本身也在乳化剂胶束中进行栅型增溶,从而增大了胶束体积的缘故。

(4) 温度的影响 通常认为,温度上升 CMC 增大,胶束尺寸降低,可能不利于增溶作用,但实际上增溶量反而增加。这只能从温度对溶解度有利这样一般意义上来说明。

对于离子型乳化剂,其在水中的溶解性随温度升高,溶解度加大。但从某一温度开始,其溶解度显著增高,溶解度急剧增高的温度称为 KP (kraft Point) 点。KP 点是

由 krafft 研究肥皂的溶解时首先发现的。它是表面活性剂固有的特征值，当表面活性剂溶液的温度高于 KP 点时，胶束发生溶解。KP 点相当于离子乳化剂水合固体的熔点，在大于 KP 点的温度时，离子型乳化剂对水的溶解度显著增加。此时，离子型乳化剂呈胶束状分散溶解状态。因此，KP 值越高，溶解性越差。

非离子型乳化剂看不到上述 KP 值，这是因为它的熔点低，即使低于零度也是液体之故。非离子表面活性剂的溶解度随温度升高而降低，当达到某一温度时溶液发生白浊化，此温度称为浊点（Cloud Point）。对亲水基为聚氧乙烯链的非离子表面活性剂来说，亲油基相同时，聚氧乙烯链越长，浊点越高。显然非离子表面活性剂的溶解机理截然不同于离子表面活性剂。非离子型乳化剂是借助于聚氧乙烯链中氧原子与水分子之间形成氢键而被溶解的。所以当温度低于浊点时，氢键形成，非离子型乳化剂溶解；温度高于浊点时，氢键断裂，非离子乳化剂从水中游离出来。在浊点的前后，非离子型乳化剂的性质发生显著变化。各种非离子型乳化剂的环氧乙烷加成数与浊点之间的关系见表 8-2-4。

表 8-2-4 聚氧乙烯壬酚醚的环氧乙烷加成数与浊点的关系

乳 化 剂	浊 点	乳 化 剂	浊 点
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4)_8H$	23.9	$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{30}H$	109
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{10}H$	62.5	$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{35}H$	109.5
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{11}H$	73.6	$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{50}H$	111
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{13}H$	90.0	$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{86}H$	109
$C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4O)_{17}H$	99.5		

溶解能力与温度的关系还牵涉到各组分之间的相变化，图 8-2-4 表示了聚氧乙烯类非离子型乳化剂-烃-水三组分体系的典型相图。由图可知，增容量在某一温度下变得极大。关于这种现象可解释为：非离子型乳化剂亲水的羟基和醚氧的水合度随温度上升而减少，但疏水基与烃类间的亲合力却没有什麼变化。

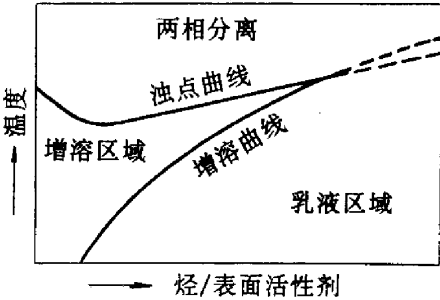


图 8-2-4 非离子表面活性剂-烃-水体系的相图

当考虑到排列在水/烃界面上的乳化剂相时，由于亲水基与水相的界面能量较亲油基与油相的界面能量小，故其表面易于扩展，可看成 O/W 型。但当亲水基对水的亲合力随温度上升而减少，一旦等于疏水基与油相的亲合力时，此时的温度为该体系的相转变温度，表面张力最低，最有利于油的乳化和增溶。一旦温度进一步升高，亲水基 - 水相间的亲合力较疏水基 - 油相间的亲合力小时，则变成 W/O 型，见图 8-2-5。

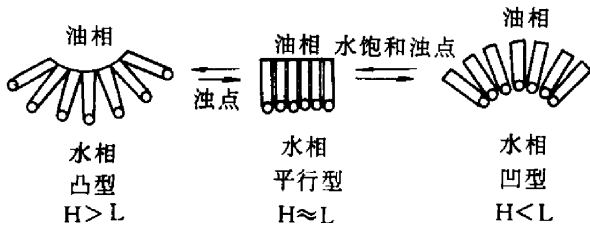


图 8-2-5 非离子表面活性剂对水相的溶解状态的变化

三、乳化剂的选择方法

制造乳化液，首先应当根据不同的乳化对象与不同的乳化类型来选择适当的乳化剂。如果乳化剂选择适当，一般 3% ~ 5% 用量已经足够，如果选择不当，有时用量即使增加到 30%，也不能得到性能良好的乳化液。

1. 根据 HLB 值选择乳化剂

HLB 值指的是乳化剂分子结构中的亲水疏水平衡值 (HydroPhilic - Lipophilic Balance)，通常作为乳化过程中乳化剂的选择依据。这是 Griffin 于 1949 年率先提出的对乳化剂的乳化能力加以定量表示的一种物理量概念。他认为乳化剂的 HLB 值与其溶解度间存在着表 8-2-5 所示的关系。

表 8-2-5 各种乳化剂的 HLB 值与水中溶解度的关系

水中溶解度	HLB 值	应用范畴
不可分散	0	消泡剂 W/O 型乳液用乳化剂
分散性差	2	
不稳定的乳状分散液	4	
稳定的乳状分散液	6	
	8	润湿剂
	10	
	12	洗涤剂 增溶剂
半透明溶液	14	
透明溶液	16	
	18	
		O/W 型乳液用乳化剂

这只是一经验排列。在实际中，对某一具体问题往往会有较大的偏差。

Griffin 所阐述的 HLB 值计算方法如下：

$$\text{HLB} = 20 \times \frac{M_{\text{H}}}{M}$$

式中  $M_{\text{H}}$ ——亲水基部分的分子量；

$M$ ——总的分子量。

上式表明，HLB 值是乳化剂亲水基部分的分子量与总的分子量之比的函数。此式可用于计算非离子型乳化剂的 HLB 值。

对于多数多元醇的脂肪酸类乳化剂，按下式计算 HLB 值。

$$\text{HLB} = 20 \left( 1 - \frac{S}{A} \right)$$

式中  $S$ ——乳化剂的皂化值；

$A$ ——脂肪酸的酸值。

对于皂化值不易测定的乳化剂，则可用下式计算：

$$\text{HLB} = (E + P) / 5$$

式中  $E$ ——乳化剂的亲水部分，即加成的环氧乙烷的质量百分数；

$P$ ——多元醇的质量百分数。

对只有  $(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_n$  亲水基的乳化剂，可采用下式计算：

$$\text{HLB} = E / 5$$

对于离子型乳化剂，HLB 的计算公式需加以修正，应引入一个附加项  $C$ 。

$$\text{HLB} = 20 \times \frac{M_{\text{H}}}{M} + C$$

关于 HLB 理论发展后的一些其他计算方法，如 Davies 理论计算法、PIT 法、藤田理论、混合焓法等，可见有关专著。

HLB 值具有加和性，对于混合乳化剂来说，其 HLB 值可由各组分乳化剂的 HLB 值相加得出。如 A、B 两种乳化剂混合后的 HLB 值可按下式计算：

$$\text{HLB} = \frac{W_{\text{A}} \times \text{HLB}_{\text{A}} + W_{\text{B}} \times \text{HLB}_{\text{B}}}{W_{\text{A}} + W_{\text{B}}}$$

式中  $W_{\text{A}}$ ——乳化剂 A 的混合量；

$W_{\text{B}}$ ——乳化剂 B 的混合量；

$\text{HLB}_{\text{A}}$ ——乳化剂 A 的 HLB 值；

$\text{HLB}_{\text{B}}$ ——乳化剂 B 的 HLB 值。

一些商品化的乳化剂的 HLB 值，列于表 8-2-6。常用乳化剂的 HLB 值，可从有关手册上查到。

表 8-2-6 主要乳化剂的 HLB 值

分 类	乳化剂的化学组成	HLB
阴离子型	三乙醇胺油酸酯	12
	油酸钠	18
	油酸钾	20
阳离子型	N-十六烷基-N-乙基吗啉乙基硫酸酯（Atlas G-25）	25~35
非离子型	油酸	~1
	山梨酸醇酐三油酸酯（SPan 85）	1.8
	山梨糖醇酐油酸半酯（Arlacel C）	3.7
	山梨糖醇酐单月桂酯（SPan 20）	8.6
	聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯（Tween 81）	7~13.5
	聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯（Tween 60）	14.0
	聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯（Tween 20）	16.7
	聚氧乙烯山梨糖醇单棕榈酸酯	15.6
	聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯	2.1

不同的乳化对象，也具有不同的 HLB 值。如表 8-2-7 所示。当选择乳化剂时，应选择乳化对象与乳化剂 HLB 值相近的来进行乳化试验。一般讲，使用复方配制的乳化剂要比单一结构的乳化剂效果好。HLB 值按表 8-2-8 所示，计算举例如下：

表 8-2-7 常用乳化对象的 HLB 值

乳 化 对 象	HLB 值		乳 化 对 象	HLB 值	
	O/W	W/O		O/W	W/O
植物油	7~9		液体石蜡	12~14	6~9
石 蜡	9	4	无水羊毛脂	14~16	8
石 油	10.5	4	CCl <sub>4</sub>	16~18	

表 8-2-8 配制 O/W 型乳液举例

	组成	HLB	配比		组 成	HLB	配比
乳 化 对 象	硬脂酸	17	10	乳 化 剂	聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯	15.6	8
	羊毛脂	15	4				
	重质矿物油	10.5	20		聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯	2.1	2
	蜂蜡	13	2				

乳化对象所要求 HLB 值:

$$\frac{(17 \times 10) + (15 \times 4) + (10.5 \times 20) + (13 \times 2)}{10 + 4 + 20 + 2} = 12.9$$

乳化剂的 HLB 值:

$$\frac{(15.6 \times 8) + (2.1 \times 2)}{8 + 2} = 12.9$$

## 2. HLB 值和其他方法相结合的选择方法

按 HLB 值来选择乳化剂虽是一种常用的方法,但有一个不足之处,即 HLB 值不能概括被乳化物和乳化剂的化学结构,以及两者之间的相互关系。事实上,除了 HLB 值以外,还有很多其他值得考虑的因素:

- (1) 一般阴离子乳化剂与乳液粒子带同种电荷相互排斥,易于获得稳定的乳液;
- (2) 乳化剂的憎水性基团与被乳化物结构相似时,乳化效果比较好;
- (3) 乳化剂在被乳化物中易于溶解的,乳化效果比较好;
- (4) 乳化剂的憎水性基团一定要和被乳化物有很好的亲合力,两者之间的亲合力强时,不但乳化力强,而且乳化剂用量也可减少;
- (5) 被乳化物的憎水性强,若使用亲水性强、HLB 过大的乳化剂,由于乳化剂与被乳化物两者之间缺乏亲合力,乳化剂易溶于水中,乳化效果不好,此时要掺用部分 HLB 值较小的乳化剂来进行调节。

## 四、乳化方法

工业上,制备乳液的方法可按乳化剂、水的加料顺序与方法大致分为:转相乳化法、自然乳化法、机械乳化法三种。

### 1. 转相乳化法

转相乳化法是一种操作方便、应用广泛的乳化方法。先将加有乳化剂的油类加热成液体,然后一边搅拌,一边缓慢地加入温水。开始时加入的水以微滴分散在油中,起初呈 W/O 型乳液,再加水,随着加入水量的增加,乳液逐渐变稠,直至最后粘度急剧下降,转相为 O/W 型乳液。通过转相乳化法制备的乳液,容易生成双重或多重乳化体系。乳液的稳定性比较优良。

### 2. 自然乳化法

易于流动的油性液体(例如矿物油)常用自然乳化法乳化。即把乳化剂预先溶入矿物油中制成液状产品,使用时投入大量水中,自然形成乳液。

含有乳化剂的油滴在水中缓慢下沉,表面即不断地被乳化,同时也不断地分裂成若干细小油滴并进一步乳化,直至最终完全形成乳液。产生自然乳化作用的原因,是由于水不断从油的表面侵入油的内部而引起的。

若乳化剂预先掺入油中,不能形成良好的自然乳化效果,可用加入极少量的水一起溶解的方法来改善自然乳化效果。极少量水的加入可以在油相中事先形成水的通

道，使水易于浸入，以改善自然乳化效果。粘度高的油类自然乳化较为困难时，可以稍微提高乳化温度。

### 3. 机械乳化法（强制乳化法）

机械乳化法是使用匀化器、胶体磨等乳化机械来进行乳化。匀化器的操作原理是将欲乳化的混合物，在很高压力下自一小孔挤出。工业生产中所用匀化器的主要部分是一个泵和一个用弹簧机构控制的活门（即上面所说的小孔）。胶体磨的主要部分是定子和转子，定子和转子的表面可以是平滑的，也可以是有皱纹的；转子的速度为  $1000 \sim 20000 \text{ r/min}$ ，可以产生很大的剪切力。操作时液体在定子和转子间的空隙中通过，立即产生机械乳化作用。用人工和普通搅拌器不能乳化分散的物质，但用匀化器或胶体磨进行机械乳化，大多数场合都能得到很好的乳化、分散效果。

乳化液的分散微粒越均匀细小（普通以  $3\mu\text{m}$  以下为好），被乳化物的密度越接近于水，制得的乳化液稳定性就越好。

## 第三章 湿润剂选择、检测、应用

在制备各种粉状配合剂的分散体和利用胶乳来浸渗织物时，必须使用某些物质以增加所用液体介质的湿润能力和扩展能力。例如纯水的表面张力为  $0.073\text{N/m}$ ，水是不易湿润和扩展至许多物质表面的，但只要加入少量的某些物质，就会使水的表面张力减至  $0.03 \sim 0.035\text{N/m}$ 。由此，水就可湿润大多数物质的表面了。我们将能增加水对固体物质的湿润能力或能增加胶乳对织物渗透和扩展能力的物质，称之为湿润剂。在粉状配合剂分散过程中，采用适当的湿润剂溶液使之湿润，就可使这些粉末配合剂有效地进行分散。

用测定湿润剂稀水溶液的表面张力或在一定浓度的湿润剂溶液中测定一片织物下沉时间来评价湿润剂的湿润能力。

湿润剂是表面活性剂，可以从前面介绍的表面活性剂中去选取，下面介绍一些市场上的湿润剂产品供参考。

### 第一节 主要湿润剂

#### 1. 烷基萘磺酸盐

**性质和作用** 阴离子表面活性剂，降低胶乳的表面张力，有助于织物和其他材料的浸渗。

#### 2. 烷基萘磺酸钠盐

(1) Nekal BA-75 相对密度 0.73，粉末状，65% 的活性成分，阴离子表面活性剂，用作湿润剂和稳定剂。GAF 生产。

(2) Nekal BX 黄色吸湿性粉末，速溶于水，能在硬度为  $50^\circ$  的硬水中稳定。对所有的酸、碱稳定，溶于氢氧化钠水溶液成透明溶液，而在铝、铁、锌、铅等金属盐中生成沉淀。其湿润力很强，具有乳化性、分散性和起泡性能，使用范围很广。BASF（德国）生产。

(3) Vulcastab BX 黄褐色粉末，相对密度 1.40，溶于水，用作天然胶乳和合成胶乳的湿润剂、有很强的速效湿润力。



### 3. 烷基芳基磺酸盐

**性质** 白色粉末（表观密度  $0.37 \sim 0.54\text{g/mL}$ ）至淡黄色液体（相对密度 1.06），阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳的湿润剂、分散剂，有助于织物等的浸渗。

### 4. 烷基聚乙二醇醚

**性质和作用** 非离子表面活性剂，有好的湿润性，用于降低胶乳表面张力。

### 5. 硫酸化甲基油酸钠盐

**性质** 红色液体，相对密度 1.07，活性成分含量  $29\% \sim 33\%$ ，微臭。阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用湿润剂，也用作浸渍配合的变性剂和使氯丁胶乳胶膜的表面光滑，易于浸渍加工。

### 6. 高度磺化油的钠盐

**性质** 约 45% 的水溶液，红褐色，相对密度 1.07，溶于水，阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳的湿润剂，湿润力强，也用作稳定剂。

### 7. 烷基磷酸铵

**性质** 琥珀色膏状物，活性成分含量  $78\% \sim 82\%$ ，相对密度 1.04，微氨味，完全溶于水，阴离子表面活性剂。

**作用** 用作天然胶乳和合成胶乳的湿润剂，也用作主隔离剂。

### 8. 磺化脂肪族聚酯

**性质** 液体，相对密度  $0.9 \sim 1.0$ ，活性成分含量  $18\%$ ，阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳的湿润剂、分散剂和防静电剂。

### 9. 壬基苯氧基聚（氧乙烯）乙醇

**性质** 非离子表面活性剂，液体，活性度  $100\%$ ，相对密度： $-\text{CO}-610$  型为  $1.04 \sim 1.05$ ， $-\text{CO}-630$  型为  $1.05 \sim 1.07$ 。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳、乙酸乙烯乳液的湿润剂，乳液涂料的稳定剂。

### 10. 聚氯乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯

**性质** 黄色油状液体，相对密度 1.1，黏度约  $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，溶于水，非离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳的湿润剂、分散剂和乳化剂。

### 11. 特殊表面活性剂

**性质与作用** 液体，有强烈的湿润作用，用作胶乳的扩散剂，有除湿效果。用量随用途不同在  $0.1\% \sim 1\%$ 。

### 12. 二辛基磺化琥珀酸钠

**性质** 蜡状固体或黏稠液体，溶于苯、乙醇、丙酮、四氯化碳等，在水中溶解较

慢，皂化值 240 ~ 253，在酸性、中性介质中稳定。在碱性介质中分解。阴离子表面活性剂。

**作用** 快速湿润剂，渗透胶膜能力较强，用于避孕套电检。也可以用作分散剂和抗静电剂。

### 13. 月桂酸萆品

**性质** 浅黄色液体，相对密度 1.05。沸点 116℃，耐酸碱。贮存、冻熔性能好。非离子表面活性剂。

**作用** 胶乳、涂料用湿润剂，用量一般为 0.1% ~ 3%。

### 14. 乳酸乙酯

**性质** 无色透明液体，稍有气味，相对密度 1.030 ~ 1.040。沸点 140 ~ 160℃。闪点约 63℃，溶于水。

**作用** 湿润剂。主要用于氯丁胶乳浸渍制品，用以改进湿润模具使胶膜均匀。

### 15. 月桂酰二乙醇胺

**性质** 淡黄色黏稠油状物。溶于水，pH 值约为 9。

**作用** 胶乳用湿润剂。

## 第二节 部分湿润剂新产品

### 1. Cyanasol

二辛基硫代丁二酸钠（22% 活性溶液），Cytec（美国）生产。

最强有力的湿润剂和表面张力调节剂，基本上为在有机溶剂体系中应用而设计的产品。

### 2. Cyanasol MA（80% surface active agent）

二己基硫代丁二酸钠（80% 活性溶液），Cytec 公司（美国）生产。

主要用作湿润剂。

### 3. Cyanasol OT（100%、22%、75% surface active agent）

二辛基硫代丁二酸钠（100%、22% 和 75% 活性溶液）

三者均为最强有力的湿润剂和表面张力调节剂，主要为有机溶剂体系中应用而设计的品种。

### 4. Menx 100（gallon wash concentrate）

专利配合物。

五色，中性液体，胶乳用湿润剂，用水 1: 100 稀释，干燥无瑕疵无脱落。

#### 5. Nopco 1186A

硫酸化的烷基酯。

活性成分 70%，pH 值 6.7，是在稀酸介质中稳定的普通湿润剂。

#### 6. Sellogen

烷基萘磺酸盐。

可买到粉末或液体形式。一般湿润剂，建议在胶乳体系用作提高机械稳定性和化学稳定性，提高胶乳的填料量。

#### 7. Silwet Surfactant L-77，-L-7600，-L-7604，-L-7607

二甲基聚硅氧烷改进的聚烷撑氧

水基体系分散性、乳化性、溶解性、改进兼容性、湿润性、流动性和流平性的表面活性剂，特别适用于胶乳和颜料分散中，用量 0.01% ~ 0.1%。

## 第四章 起泡剂、稳泡剂、发泡剂的选择、检测、应用

### 第一节 起泡剂、稳泡剂、发泡剂概述

由液体薄膜（或固体薄膜）隔离开的气泡聚集体称之为泡沫。泡沫是气体分散在液体（或固体）中的分散体系。

众所周知，纯液体不能形成稳定的泡沫，只有加入表面活性剂如肥皂、皂素之类，经过搅拌才能形成泡沫。蛋白质和其他水溶性高分子也能形成稳定的泡沫，不仅水溶液，非水溶液和水基分散体均能产生泡沫。起泡性好的物质称为起泡剂，它应具有起泡性和泡沫稳定性，能溶于水使水中气泡界面张力降低，在气泡周围形成保护层，从而产生泡沫。

起泡剂只能在搅拌、吹气等条件下具有很好的起泡能力。如果起泡性好而泡沫稳定性不好，所产生的泡沫就不能持久。比如，肥皂和烷基苯磺酸钠都有良好的起泡性，但烷基苯磺酸钠所产生的泡沫持久性就较差。在工艺上为使生成的泡沫持久、稳定，必须在配方中配入增加泡沫稳定性的物质，这类物质称之为气泡稳定剂或稳泡剂。

阴离子表面活性剂类起泡剂多数起泡性较大。以脂肪酸钠盐为例，月桂（ $C_{12}$ ）酸、椰子油皂等在低温下起泡也比较好，硬水和盐使其沉淀盐析的倾向也较小，但是其起泡的质量粗糙，稳定性也差，随着温度升高，稳定的泡沫减少。而肉豆蔻酸（ $C_{14}$ ）钠的泡沫细，即使温度升高也能形成稳定性泡沫，对硬水和盐的影响也较小。软脂酸（ $C_{16}$ ）钠的低温起泡力较弱。硬脂酸（ $C_{18}$ ）钠就更显著了，在常温下溶解度低，起泡力弱，但是形成的泡沫细而且稳定，如果在  $80^{\circ}\text{C}$  下使用它则比较理想。不饱和脂肪酸的油酸（ $C_{18}-2\text{H}$ ）钠，对水的溶解性增加了，而起泡力比硬脂酸差。还有如亚油酸（ $C_{18}-4\text{H}$ ）钠和三亚油酸（ $C_{18}-6\text{H}$ ）钠，虽然对水的溶解性逐渐增大，但起泡力却明显变差了，差到失去作为起泡剂的效果。在高级醇的硫酸钠盐方面，第一级高级醇类起泡最强，第二级高级醇类起泡力就小。高级脂肪酸铵、烷基磺酸钠系统起泡稳定而且泡沫较细。烷基烯丙基磺酸钠虽然有起泡力，但泡沫比肥皂泡要粗糙。非离子表面活性剂类也有类似的情况。表 8-4-1 列举了市售表面活性剂的起泡力状况。

表 8－4－1 市售表面活性剂的起泡力

商 品 名	离 子 性 质	有 效 成 分	化 学 名 称	泡高/mm			
				蒸馏水		3. 5×10 <sup>-4</sup> 硬 水	
				0min	5min	0min	5min
Miranol HM	阳	40	月桂酰·咪唑啉	220	215	120	110
Duponol WA 膏	阴	31	椰子油醇硫酸化钠盐	200	200	125	120
Uetrawet K	阴	35	脂环基苯基磺酸钠	200	195	225	220
Arctic Syntex M	阴	32	高级脂肪酸甘油－酸酯硫酸 化钠盐	205	195	205	200
Antaron K 460	阴		烷基取乙二醇硫酸化钠盐	190	135	220	215
Igepon TCH	阴	72	N－甲基－N－油烯基牛磺酸钠	195	195	170	170
Maypon 4C	阴	35	油酸·蛋白缩合物	175	170	155	145
Ninol 128	非	100	胺缩合物	170	165	45	35
Coconut K－Soap	阴	15	椰子油脂肪酸钾皂	160	150	15	10
Onyx BTC	阳	50	ベンザコニウム・クロリド	190	70	195	20
Aerosol OT	阴	100	二辛基琥珀酸钠	180	15	50	15
Brij 35	非	100	椰子油醇聚乙二醇醚	120	110	95	85
Nekal BX	阴	80	二丁基萘磺酸钠	105	25	180	15
Tritol X－100	非	100	烷基苯酚聚乙二醇醚	125	75	115	60
Tergitol－4	阴	25	第二级高级醇硫酸化钠	110	5	90	5
Tween 20	非	100	失水山利醇月桂酸单酯聚氧 乙烯醚	85	75	80	70
Monosulph	阴	68	磺化蓖麻油	90	30	20	0
Sterox CO	非	100	妥尔油聚乙二醇醚	35	30	35	30

注：1. 数据用 Ross 和 miles 法测定，温度 30℃，浓度：有效成分为 0. 1%。

2. 本表摘自《エマルジョン・ラテックスハンドブック》383 页。

在海绵生产中，为防止胶乳泡沫破裂，维持泡沫稳定，需加入稳泡剂。起稳泡剂作用的物质有油酸、蓖麻醇酸的皂、胍盐类、第四级铵化合物以及醛胺缩合物等。

## 第二节 起泡剂、稳泡剂、

### 1. 油酸铵、油酸钾、硬脂酸铵、硬脂酸钾。

这些是常用起泡剂，分别已在稳定剂和乳化剂中进行过讨论，请参见相关条目。

### 2. 蓖麻油酸钾

**性质** 黄色固体，易溶于水，起泡细密，对制品无影响，起泡速度不及油酸钾。

**作用** 用作胶乳起泡剂和乳化剂。

### 3. 蓖麻油酸钠

**性质** 白色至浅黄色粉末，溶于水和乙醇，水溶液呈碱性。

**作用** 胶乳泡沫稳定剂，一般用量为混合总量的 0.5% 左右。还可作丙烯酸、乙烯基胶乳聚合时的去泡剂。也被用作乳化剂和化学稳定剂。

### 4. 皂草苷（皂角苷）

**性质** 主要成分为复杂的葡糖苷类化合物，皂夹、桔梗植物中的糖类。淡黄色无定形粉末，有刺激味和毒性。溶于水。本品有时也称作皂素。

**作用** 天然胶乳起泡剂、泡沫稳定剂和乳化剂。

### 5. 甲基硅氧烷乳液

用作胶乳海绵机械起泡时的匀泡剂（整泡剂）。

### 6. 甲基硅氧烷·二甲苯溶液

聚氯乙烯机械起泡时的匀泡剂。

### 7. 第四级烷基氯化铵

**性质和作用** 长链阳离子表面活性剂，用作胶乳发泡时的稳泡剂，凝胶强度高。

### 8. 脂肪酸缩合物

**性质和作用** 非离子表面活性剂，胶乳机械起泡时的稳泡剂。

### 9. 烷基芳基磺酸盐类

**性质与作用** 与肥皂（油酸钠）并用，用于胶乳机械起泡提高泡沫稳定性。

### 10. 碳酸氢铵

**性质** 白色单斜或斜方晶体，相对密度 1.573，溶于水，不溶于乙醇，在 35℃ 以上分解成氨、二氧化碳和水。

**作用** 用作胶乳化学发泡剂。

### 11. 过氧化氢

**性质** 纯品为无色液体，相对密度 1.438，熔点 -89℃，易溶于水、乙醇和乙醚，市售一般为 30% 和 3% 的水溶液。贮存时会分解成水和氧。

**作用** 胶乳用化学发泡剂。

## 第三节 发 泡 剂

### 1. 物理发泡剂的概况

物理发泡剂在使用过程中不发生化学变化,所以只能依靠其物理状态的变化来达到发泡的目的。早期常用的物理发泡剂主要是压缩气体(空气、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等)与挥发性的液体,例如低沸点的脂肪烃,卤代脂肪烃以及低沸点的醇、醚、酮和芳香烃等。一般来说,作为物理发泡剂的挥发性液体,其沸点低于 $110^\circ\text{C}$ 。

从理论上来说,不管用什么方法,只要能放出气体的物质都可作为发泡剂。但事实上,一个实用的发泡剂尚需具备一定的条件。具体到物理发泡剂也是一样的。一般认为,作为一个理想的物理发泡剂应具备以下的性能:①无毒、无味;②无腐蚀性;③不易燃易爆;④不损坏聚合物的性能;⑤气态时必须是化学惰性的;⑥常温下具有低的蒸气分压;⑦具有较快的蒸发速度;⑧分子量小,相对密度大;⑨价廉,来源充足。

但是,能满足上述所有条件的物理发泡剂是不存在的。例如,常用的低沸点脂肪烃,一般为 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 的各种异构体的脂肪烃,虽价廉、低毒,却易燃易爆,这就限制了它的广泛的使用。石油醚主要用于制造均聚和共聚的苯乙烯泡沫塑料。而卤代脂肪烃价廉、不易燃易爆,但其毒性与热稳定性稍差。尽管如此,一氯甲烷与二氯甲烷仍大量地用于制造聚苯乙烯泡沫材料。二氯甲烷还可用作 PVC 发泡剂,氯化乙烯是泡沫 PVC 和环氧树脂的辅助发泡剂。

氟代烃几乎具有理想物理发泡剂的各项性能,因此它可以用来制造许多泡沫材料。例如,泡沫聚乙烯,泡沫醋酸纤维素,泡沫聚苯乙烯,泡沫苯乙烯—丙烯腈共聚物和乙烯—丙烯共聚物,并用于聚氯乙烯增塑糊、氟烃聚合物的发泡以及硬质和软质聚氨酯泡沫、泡沫环氧树脂、泡沫脲醛树脂和泡沫酚醛树脂的制造。

尽管物理发泡剂一般都价格低廉,但却需要比较昂贵的、专门为一定用途而设计的发泡设备。所以在工业生产中应综合考虑生产成本以确定采用何种发泡剂。

### 2. 化学发泡剂

所谓化学发泡剂是指哪些在发泡过程中通过化学变化产生气体进而发泡的物质。一般来说,气体的产生方式有两种途径:其一是聚合物链扩展或交联的副产物;其二是通过加入化学发泡剂,产生发泡气体。例如,在制备聚氨酯泡沫时,当带有羧基的醇酸树脂与异氰酸酯起反应时,或者具有异氰酸酯端基的聚氨酯树脂与水起反应时,都会放出 $\text{CO}_2$ 气体;碳酸氢铵在一定的温度下能分解产生 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 与氨气。

早期的化学发泡剂,人们是利用碳酸盐的热分解性能将其作为最常用的化学发泡剂;到二次世界大战后人们发现某些有机化合物作为发泡剂使用时性能更优越,进而逐渐在发泡剂领域占据了主导地位。总之,化学发泡剂必须是一种无机的或有机的热

敏性化合物，受热后在一定的温度下会发生热分解而产生一种或几种气体，从而达到发泡的目的。

对于化学发泡剂而言，许多因素影响其发泡效果的好坏，其中两个最重要的技术指标是分解温度与发气量。其分解温度决定着一种发泡剂在各种聚合物中的应用条件，即加工时的温度，从而决定了发泡剂的应用范围。这是因为化学发泡剂的分解都是在比较狭窄的温度范围内进行，而聚合物材料也需要特定的加工温度与要求。发气量是指单位重量的发泡剂所产生的气体的体积，单位为  $\text{ml/g}$ 。它是衡量化学发泡剂发泡效率的指标，发气量高的，发泡剂用量可以相对少些，残渣也较少。当然衡量一种发泡剂效能的指标还很多，所以在选择使用发泡剂时，要综合考虑使用对象、使用目的及发泡剂的各项性能，再通过实验予以选择。理想的化学发泡剂应具备如下的性能：①热分解温度是一定的，或在一狭窄的范围内，②热分解反应的速度必须是可控的，而且必须有足够的产生气体的速度；③所产生的气体必须是无腐蚀性的，易分散或溶解在聚合物体系中；④贮存时必须稳定；⑤价格便宜，来源充足；⑥分解残渣不应有不良气味，低毒，无色，不污染聚合材料；⑦分解时不应大量放热；⑧不影响硫化或熔融速率；⑨分解残渣不影响聚合材料的物化性能，⑩分解残渣应与聚合材料相容，不发生残渣的喷霜现象，等等。

## 一、无机化学发泡剂

无机化学发泡剂是早在发泡剂发展的初期就被发明并广泛地使用。在当时，科学家们已经掌握了许多无机化合物能在一定的温度下发生热分解反应，进而产生一种和多种气体，所以尝试着将其用做发泡剂，其中尤以碳酸盐用得最多。下面将较常用的无机化学发泡剂分别予以论述。

### 1. 碳酸盐

常用做发泡剂的碳酸盐主要有碳酸铵，碳酸氢铵与碳酸氢钠。

众所周知，碳酸铵是具有强烈氨味的白色结晶状粉末，由二氧化碳与氨在水存在下反应制得。在工业上作为发泡剂使用的实际上是碳酸氢铵和氨基甲酸铵的混合物或复盐 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ )，习惯上将此复盐也叫做碳酸铵。商品的碳酸铵没有一定的组成，在  $30^\circ\text{C}$  左右即开始分解，在  $55 \sim 66^\circ\text{C}$  下分解十分剧烈。其分解产物为氨、二氧化碳和水。发气量为  $700 \sim 980\text{ml/g}$ ，其发气量在一般化学发泡剂中是最高的。

碳酸铵便宜，发气量高，但贮存稳定性差，在聚合物中分散困难，而且有一定的氨味，所以其使用受到了一定的限制。由于碳酸铵具有碱性，对橡胶硫化有促进作用，所以常用于天然橡胶和胶乳中，以制备开孔的海绵橡胶，用量为百分之几到百分之十几。另外碳酸铵还可用做酚醛、脲醛、PVC、氯化化聚乙烯的发泡剂和聚氨酯泡沫的辅助发泡剂。

为了提高碳酸铵的分解温度以提高其贮存稳定性，曾有专利报道，可在碳酸铵中加入少量的碳酸镁，氧化锌与脂肪胺等。

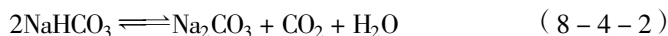


碳酸氢铵是白色晶状粉末，干燥品几乎无氨味。在常压下当有潮气存在时，碳酸氢铵在 60℃ 左右即开始缓慢分解，生成氨，二氧化碳和水。



发气量约为 850ml/g。由于碳酸氢铵的热分解温度比碳酸铵高，所以比碳酸铵稳定，便于贮存；而且由于分解反应是可逆的，可控制其分解速度，能得到均匀的微孔泡沫制品。不过，它在聚合物中分散困难且具有氨味。碳酸氢铵也主要是用做海绵橡胶制品的发泡剂，用量一般为 10% ~ 15%。

为了避免碳酸铵与碳酸氢铵热分解产生氨气，有人采用碳酸氢钠作发泡剂。碳酸氢钠为无毒无嗅的白色粉末，溶于水而不溶于乙醇。在 100℃ 左右即开始缓慢分解，放出 CO<sub>2</sub>，在 140℃ 下迅速分解，但其分解速度仍能控制。其发气量较低，约为 267ml/g。

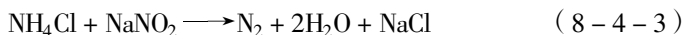


由于碳酸氢钠热分解产生的 CO<sub>2</sub> 仅有理论量的一半，所以为了提高发气量，常加入一些弱酸性的物质，如硬脂酸，油酸和棉籽油酸等。

尽管作为发泡剂、碳酸氢钠不产生刺激性的氨气，但其发气量较碳酸氢铵低，而且分解残渣 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 具有强碱性，限制了它的广泛应用。它主要用在天然橡胶的干胶和胶乳中，以制备开孔的海绵制品，用量一般为 5% ~ 15%。此外，它还可用于酚醛树脂、醇酸树脂、聚乙烯、PVC、环氧树脂、聚酰胺和丙烯酸树脂的发泡剂。

## 2. 亚硝酸盐

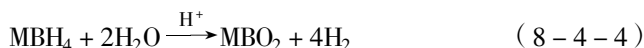
用作发泡剂的亚硝酸盐主要是亚硝酸铵。亚硝酸铵是极不稳定的化合物，作为发泡剂使用的基本上是氯化铵和等摩尔的亚硝酸钠的混合物，在橡胶中经加热而放出氮气。



与碳酸盐不同的是，亚硝酸铵的热分解是不可逆的，因此它可以作为加压发泡过程中的发泡剂。少量的水分和多元醇会促进亚硝酸铵的分解。亚硝酸铵分解产生的气体是氮气，也含有少量氮的氧化物，因此对橡胶的硫化有促进作用，但会腐蚀模具和设备。在橡胶工业中亚硝酸铵可用作空心橡胶制品硫化过程中的膨胀剂。

## 3. 氢硼化钾与氢硼化钠

碱金属的氢硼化物水解放出氢气，近些年来有人建议用氢硼化钾和氢硼化钠作为发泡剂。



一般来说，碱金属氢硼化物的水解速度与氢离子的浓度密切相关，且随 pH 值减小而迅速增加。在非水系统中，则需加入少量的酸性化合物（如邻苯二甲酸酐，硬脂酸或氨基醋酸等）和水。此外，Fe、Co、Ni 等金属盐类对其水解反应也有促进作用。

氢硼化钾为一白色结晶固体，在空气中能自燃。本品易溶于水，在碱性水溶液中是稳定的；在酸性介质中或在升高温度的情况下即迅速分解，发气量 1660ml/g。

氢硼化钠为一吸潮固体，在潮湿空气中慢慢分解，在酸性介质中发气量为 2370ml/g。由于碱金属氢硼化物的价格昂贵，而且易燃易爆，所以限制了它们的用途。它们主要用作胶乳聚醋酸乙烯、聚乙烯醇和三聚氰胺甲醛树脂等含水体系的发泡剂。在水和有机酸的存在下，也可以作为 PVC 增塑糊的发泡剂。

4. 过氧化氢

众所周知，过氧化氢能放出氧，尤其在少量放氧酶的作用下，过氧化氢可在室温下迅速分解。所以在工业上有采用过氧化氢作为发泡剂的，例如用作胶乳的发泡剂。

商品过氧化氢多为 30% 的水溶液，发气量较低，且具有强腐蚀性，所以限制了其广泛的应用。

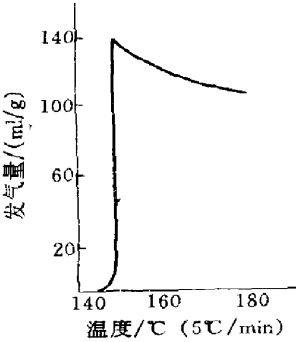


图 8-4-1 有机发泡剂（OBSH）的热分解曲线  
测定条件：5℃/min

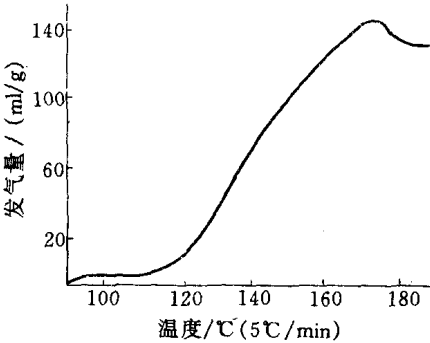


图 8-4-2 无机发泡剂（碳酸氢钠）  
的热分解曲线  
测定条件：5℃/min

在工业中应用的无机化学发泡剂远远不止上述四种，例如，轻金属也曾被用做无机化学发泡剂，它能在适宜的温度下发生热分解、水解、酸解等反应，所产生的气体无机物都可以也曾被用做无机化学发泡剂。随着有机化学发泡剂的发展，人们发现有机化学发泡剂具有许多无机化学发泡剂所不具备的优越性，所以无机化学发泡剂目前已有逐渐被有机化学发泡剂代替的趋势。

一般来说,有机发泡剂的分解反应是放热反应,达到一定的温度后即开始急剧分解,发气量比较稳定,因此发泡剂用量和发泡率的关系可以预测,也可以计算;而无机化学发泡剂的分解多为吸热反应,分解速率缓慢,发泡率难以控制(见图 8-4-1,图 8-4-2)。

有机发泡剂所产生的气体主要是氮气;而无机发泡剂所产生的气体则有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ ;等多种气体。气体对聚合物的透过率以氮气为小,因此氮气作为有效的发泡气体效果高。

## 二、有机化学发泡剂

### 1. 概述

有机化学发泡剂比无机发泡剂容易使用,其粒径小,泡孔细密,分解温度恒定,发气量大。所以有机化学发泡剂是目前工业上最广泛使用的发泡剂。它们主要产生氮气,所以它们的分子中几乎都含有  $\text{—N—N—}$  或  $\text{—N= N—}$  结构,如偶氮化合物、 $N$ -亚硝基化合物、胍类衍生物、叠氮化合物和一些脲的衍生物等。在这些化合物中,氮氮单键与双键是不稳定的,在热的作用下能发生分解反应而放出氮气,从而起到发泡剂的作用。

有机发泡剂的主要优缺点如下:①在聚合物中分散性好;②分解温度范围较窄,易于控制;③所产生的  $\text{N}_2$  气不燃烧、不爆炸、不易液化,扩散速度小,不容易从发泡体中逸出,因而发泡率高;④粒子小,发泡体的泡孔小;⑤品种较多;⑥发泡后残渣较多,有时高达 70%~85%,这些残渣有时会引起异臭,污染聚合材料或产生表面喷霜现象;⑦分解时一般为放热反应,如果所使用的发泡剂分解热太高的话,就可能在发泡过程中造成发泡体系内外较大的温度梯度,有时造成内部温度过高而损坏聚合物的物化性能;⑧有机发泡剂多为易燃物,在贮存和使用时都应注意防火。

商品的有机发泡剂可以以液体、糊状、膏状和固体颗粒出售。对于固体颗粒的有机发泡剂,由于其粒子细微,可以获得细密均匀的泡孔。但发泡体的微孔结构并不完全取决于粒子的大小,这是因为并非发泡剂的一个粒子只产生一个气泡,根据不同的聚合材料与发泡时的具体条件,每个发泡剂的粒子所产生的气体能裂分成数个或数十个气泡。为了得到分布均匀、性能优良的发泡体,应尽量将发泡剂与聚合材料混合均匀。最好是将混合好的聚合物料放置一段时间,以便于发泡剂粒子在其中充分迁移,然后再在适宜的工艺条件下进行发泡。

发泡剂的分解温度必须与聚合物的熔融温度相适应,也就是说在聚合物的一定粘度范围内进行发泡才能得到性能优良的发泡体。这就要求对于不同熔融温度的聚合材料选择不同分解温度的发泡剂,或通过发泡剂的混用,或通过加入助发泡剂来调节其分解温度,以适应聚合物发泡条件的要求。有机发泡剂的分解温度一般为 100~200℃:使用单一的发泡剂可得到 100℃、150~160℃、200℃ 的分解温度,120~130℃,170~180℃ 的分解温度可通过发泡剂的混用与使用助发泡剂来达到。

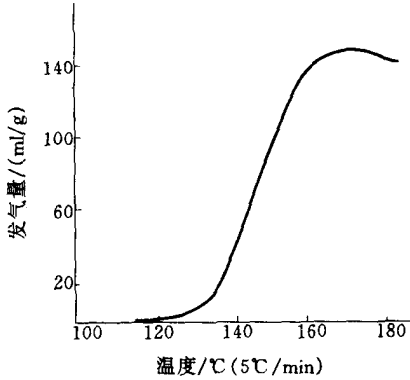


图 8-4-3 对甲苯磺酸肼 (TSH) 的热分解曲线

发泡剂的分解速度也是影响发泡效果的重要因素。图 8-4-3 和图 8-4-4 为对甲苯磺酰肼和偶氮二甲酰胺的热分解曲线可以看出，TSH 的分解速度慢，ADCA 的分解速度快。在硫化橡胶和交联聚烯烃的场合，发泡速度慢的发泡剂易与交联速度相适应；但在塑料的场合，必须根据聚合物粘度与温度的关系来选择与其相适应的发泡剂的分解速度。

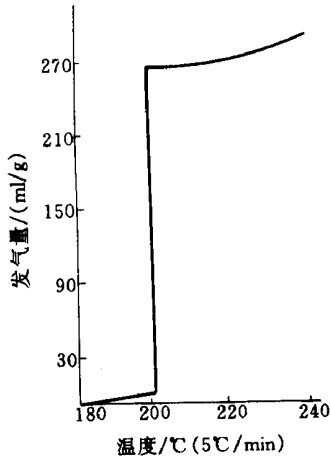


图 8-4-4 偶氮二甲酰胺 (ADCA) 的热分解曲线

另外，发泡剂的分解热也是影响发泡剂发泡效果的重要因素。一般来说，发泡剂的分解热越小越好。因为分解热大，聚合物的温度梯度就大。尤其是对比较厚的材料，内部温度太高，一方面会使聚合物的粘度降低，使的气泡容易破裂，造成泡孔不均匀；另一方面易引起树脂内部变色，严重时甚至能够改变聚合材料的物化性能。

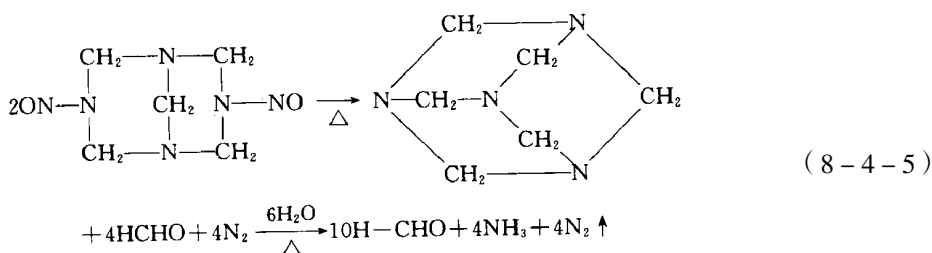
2. 有机发泡剂各论

目前，在工业上得到应用的有机发泡剂有许多品种，其中应用比较广泛的为偶氮

化合物, N-亚硝基化合物和酰肼类化合物。它们的分解温度为 80~300℃, 发气量约为 100~300ml/g, 因此可根据不同使用对象及加工条件, 选择适宜的发泡剂。下面本文将分别论述数种应用比较广泛的发泡剂。

(1) N-亚硝基化合物 仲胺和酰胺的 N-亚硝基衍生物是有机发泡剂中重要的一类, 其中 N, N'-二亚硝基五次甲基四胺 (DPT) 和 N, N'-二甲基-N, N'-二亚硝基对苯二甲酸胺 (NTA) 是两个重要的品种。

① N, N'-二亚硝基五次甲基四胺 (DPT), 又名发泡剂 H, 工业品为一淡黄色固体细微粉末, 其分子结构与热分解反应机理如下式所示。

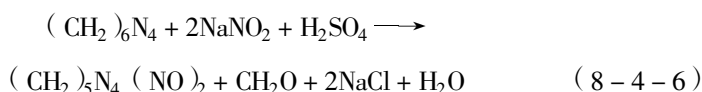


其分解温度为 190~205℃, 若按 N<sub>2</sub> 计, 其理论发气量为 240ml/g。由于在分解过程中难免产生一定量的氨气, 所以其实际发气量为 260~275ml/g。可以说在所有的有机发泡剂中, 其单价发气量最大, 是一种很经济的有机发泡剂。

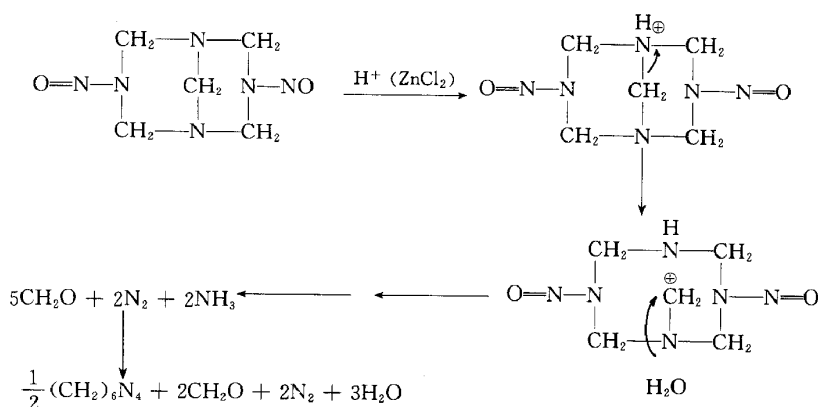
发泡剂 H 单独使用时分解温度比较稳定, 但比较高, 所以常常与助发泡剂共同使用, 以调整其分解温度。如以尿素, 二甘醇及水杨酸作为助发泡剂时, 其分解温度分别为 121~132℃, 138~144℃, 与 71~82℃。使用脲类助发泡剂, 还能消除发泡剂 H 分解残渣所产生的异味。

在有机发泡剂中发泡剂 H 的分解热最大, 所以有时在制造厚制品时会导致制品内部焦化, 因而在使用过程中要加以注意。

发泡剂 H 在工业上是用六次甲基四胺 (乌洛托品) 与亚硝酸钠的混合溶液。在冷却的条件下于酸的作用下反应生成的, 以乌洛托品计收率为 75%~79%, 所用酸可为硫酸, 盐酸、醋酸和硝酸等。另据报道发泡剂 H 也可由氨—甲醛 (NH<sub>3</sub>: HCHO = 2: 3) 在醋酸存在下用亚硝酸钠亚硝化而制得。



发泡剂 H 在酸性介质中是不稳定的, 所以在亚硝化的过程中酸不能过量, 如果酸与亚硝酸钠都过量的话, 则会生成三亚硝基三次甲基三胺, 其熔点为 105~106℃。发泡剂 H 对无机酸, 有机酸, 甚至某些无机酸盐, 如 ZnCl<sub>2</sub> (Lewis 酸) 是特别敏感的, 在低温下就会引起猛烈的分解反应, 甚至导致火灾与爆炸, 其分解历程如下式所示。



(8-4-7)

所以，发泡剂 H 在贮存与使用过程中要注意避免与酸的接触。

② *N*, *N'*-二甲基-*N*, *N'*-二亚硝基对苯二甲酰胺 (NTA 或 DNTA), NTA 是由 *N*, *N'*-二甲基对苯二甲酰胺在硝酸溶液中经亚硝化而制备的。

其为无味的黄色结晶固体，暴露在阳光下会逐渐变成黄绿色，熔点 118℃，在 70℃ 以上即开始分解放出氮气，发气量为 180ml/g。由于分解残渣对苯二甲酸二甲酯 (白色结晶，熔点 140℃) 极难溶于聚合物中，所以 NTA 的用量在 5% 以上时就会引起残渣喷霜。

由于本品易燃、易爆，且略有毒，对皮肤有轻度刺激作用，所以出售的 NTA 往往是混有 30% 左右矿物油的混合物。例如杜邦公司商品牌号为 Nitrosan 的 NTA 商品，为有效成分为 70% 的黄绿色粉末，不吸潮，相对密度为 1.20，在 105℃ 下熔化并分解，发气量为 126ml/g，作为发泡剂使用能在 70℃ 下掺入聚合物中。

NTA 的最显著的优点是分解热低 (238 卡/克)，因此特别适用于较厚的 PVC 制品的发泡。在美国 NTA 广泛用作 PVC 的发泡剂，另外也可用在聚氨酯，硅橡胶的发泡上。

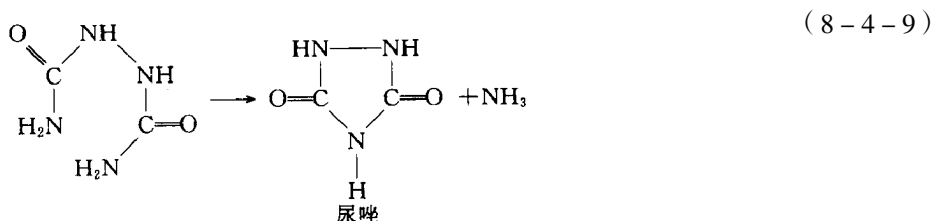
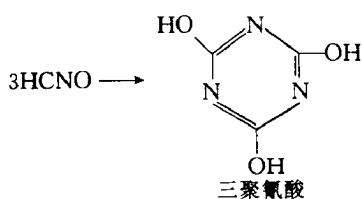
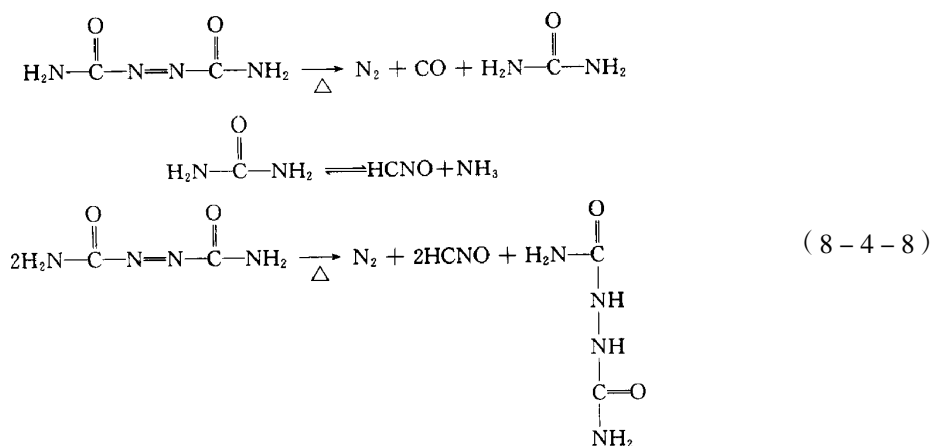
(2) 偶氮化合物 偶氮化合物包括芳香族的偶氮化合物和脂肪族的偶氮化合物两大类，主要有二偶氮氨基苯 (DAB)，偶氮二甲酰胺 (发泡剂 AC) 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 等品种，它们是很重要的一类有机发泡剂。

① 二偶氮氨基苯 (DAB)，它是以苯胺为原料，在醋酸钠的缓冲溶液中经重氮化而制得的。也是第一个在工业上使用的有机发泡剂，是芳香族偶氮化合物的代表性品种。纯的 DAB 为金黄色针状结晶，熔点 98℃ 并分解产生氮气，发气量为 113 ~ 115ml/g，在胶料中相容性和分散性良好，所以当用量高达 15% 时尚不至于引起硫化胶表面喷霜。与醛胺类促进剂配用对硫化速度没有影响，主要用作硬质泡沫橡胶的发泡剂，用量 2% ~ 10%。由于 DAB 在使用过程中有时变色严重，且对皮肤有刺激作用，因此限制了它在其他方面的用途。

② 偶氮二甲酰胺 (发泡剂 AC 或 ADCA)，为黄橙色细微粉末，熔点为 230℃，在空气中的分解温度为 195℃，在塑料中的分解温度范围为 170 ~ 210℃，按分解所生成的  $\text{N}_2$  计，理论发气量为 193ml/g，但实际发气量为 250 ~ 300ml/g，是常用的有机发泡

剂中最高的。发泡剂 AC 的分解产物随着使用条件的不同也有变化，除氮气以外，一般还生成相当量的 CO 与少量的二氧化碳与氨等。

根据 Reed 的研究，发泡剂 AC 的热分解历程如下式所示。



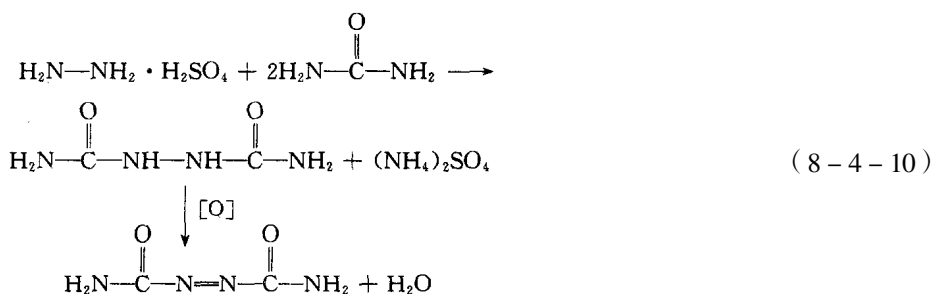
发泡剂 AC 按两条路线进行分解，其热分解反应为竞争反应，在不同的条件下其分解产物不同。

发泡剂 AC 是塑料工业中最常用的化学发泡剂。该发泡剂具有自熄性，不助燃，无毒，无臭味，不变色，不污染，不溶于一般的溶剂和增塑剂，是商品发泡剂中最稳定的品种之一。而且该发泡剂粒子细小，很容易在塑料和橡胶中分散，得到均匀的微孔发泡体。其发气量大，而且对常压和加压发泡工艺均适用，所以发泡剂 AC 是性能优良的有机发泡剂之一。它主要用于 PVC 泡沫塑料，而且还广泛地用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、ABS 树脂和橡胶的发泡。另外由于它无毒、无味，所以国内外均用它制造与食品接触的泡沫制品，其用量一般控制在 2% 以下。

发泡剂 AC 的热分解温度较高，但塑料和橡胶的其他许多添加剂，如有机酸的盐、金属氧化物、尿素及脲的衍生物、乙醇胺和某些有机酸等，均可在不同程度上降低其分解温度，促进它的分解。通常，控制其分解温度在 150~205℃ 之间，以适应不同制品的需要。为了克服发泡剂 AC 酸性分解产物的腐蚀作用，近年来，国外研制了

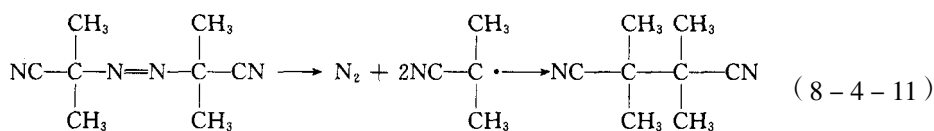
一系列的改良型发泡剂 AC：即 AC 与活化剂，酸性分解产物中和剂，交联剂以及其他发泡剂的复合物，其中 AC 含量约 60% ~ 90%。随着使用对象与使用条件的不同，可使用不同型号的改良型发泡剂 AC。

偶氮二甲酰胺是由胂与尿素反应先制成联二脲，然后再用氯、高氯酸钠、重铬酸盐等氧化剂氧化联二脲而得到发泡剂 AC，其反应方程式如下：



在氧化阶段，所用氧化剂和工艺条件不同，则所得的发泡剂 AC 在分解温度上也有差异。如能严格控制工艺条件，则所得产品的粒子细微而且均匀。

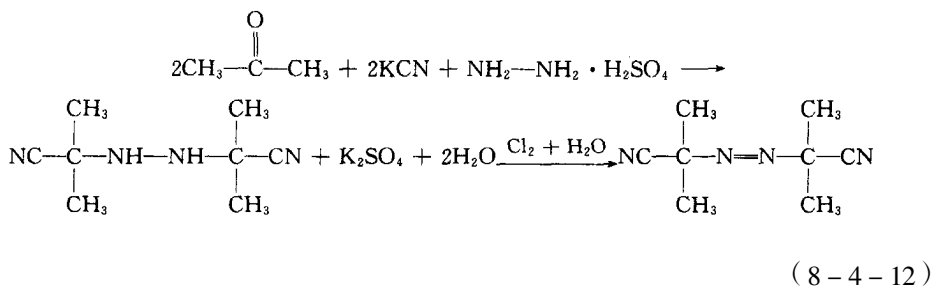
③偶氮二异丁腈（AIBN），为白色结晶状粉末，熔点 105℃ 分解温度为 95 ~ 105℃，理论发气量为 13ml/g，在工业上用作发泡剂及游离基反应的引发剂。其热分解的机理如下：



偶氮二异丁腈热分解所产生的气体几乎完全是氮气，分解残渣为四甲基丁二腈，有毒，在使用时应予注意。

尽管本品发气量低，添加量多，但由于其对制品无污染，可制得纯白制品，而且分解温度低，分解放热小，得到的泡沫体气泡结构良好，因而特别适合于制备高发泡倍率的轻质泡沫制品。AIBN 主要用于 PVC 的增塑糊，也广泛地用于聚乙烯、聚苯乙烯、环氧树脂和橡胶的发泡。另外，在 PVC 中，AIBN 的分解残渣——四甲基丁二腈还能起氯化氢接收体的作用。

在工业上 AIBN 是用丙酮、氰化钾与硫酸胂反应，先生成氢化偶氮二异丁腈，然后在含水的介质中用氯气氧化而制得的。其反应方程式如下：



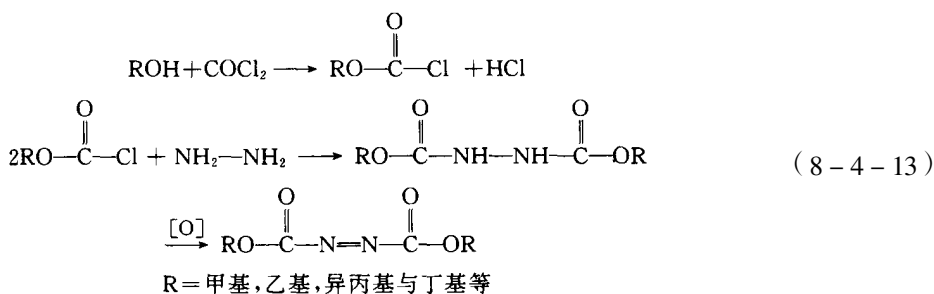


除了发气量小与毒性问题外, AIBN 有许多优良性能。为了克服其毒性的问题, 人们对偶氮腈类的改性进行了一定量的研究工作, 如用环己酮代替丙酮, 或将 AIBN 肟化等, 但至今尚未有成功的报道。

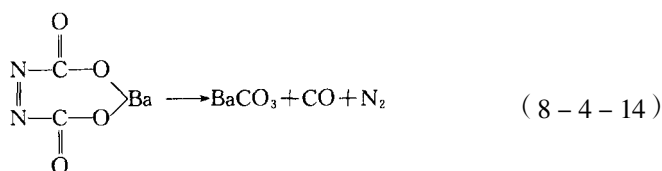
④偶氮二甲酸酯, 早在 1943 ~ 1945 年间, 德国就利用偶氮二甲酸二乙酯作为发泡剂生产海绵橡胶, 其分解温度为 105 ~ 110℃, 发气量为 258ml/g。由于它们在常温下是液体, 即所谓的液体发泡剂, 具有独特的优越性, 所以近些年来, 偶氮二甲酸二乙酯、二异丙酯和二丁酯等系列发泡剂再度受到人们的关注, 并进行了大量的研究。

作为液体发泡剂, 它们很容易溶于聚合物中, 经发泡后能得到非常均匀的微孔发泡体, 且随配方和加工条件的不同能得到闭孔或开孔的发泡体。常用的 PVC 热稳定剂 (如金属皂类) 能使它们活化, 因此选用不同的稳定剂可使分解温度在 100 ~ 200℃的范围内变化, 发气量约 125 ~ 260ml/g。偶氮二甲酸酯贮存稳定, 可用于制造白色或浅色的 PVC 泡沫制品, 也可用于其他聚合物中。

偶氮二甲酸酯系列发泡剂是用相应的氯代甲酸酯与肼反应, 然后将氢化偶氮二甲酸酯氧化即可得到产品。



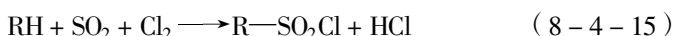
⑤偶氮二甲酸钡, 为淡黄色粉末, 分解温度 245℃, 发气量 177ml/g, 是高熔点聚合物的发泡剂, 其分解机理如下:



美国国家聚合物化学品公司 (National polychemicals) 生产的工业品, 商品名 Expandex 177, 主要用作聚丙烯、硬质 PVC、ABS 树脂等的发泡剂。由于本品受潮时会水解, 所以必须防潮。

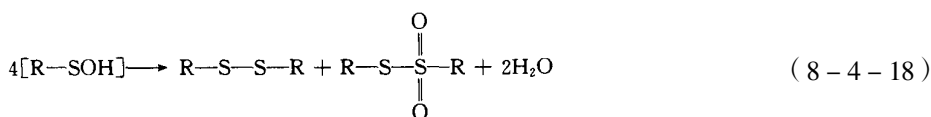
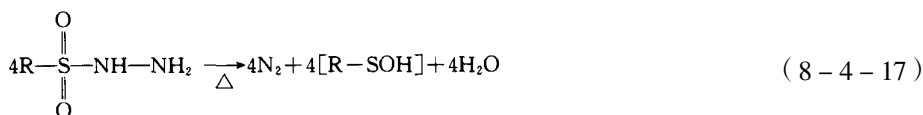
(3) 酰肼类化合物 目前, 在工业上应用最多的发泡剂很多都属于酰肼类化合物, 其中尤其是芳香族的磺酰肼类化合物, 它是一类非常重要的有机化学发泡剂。

纯的磺酰肼一般都是无味、无毒的结晶状固体, 很容易由相应的磺酰氯与肼反应制得。





磺酰肼受热易分解，分解温度在 80 ~ 245℃，视不同品种而异。其分解机理如下式所示：



由上式可以看出，在磺酰肼的分解过程中，磺酰肼基发生了氧化还原反应，定量地产生氮气和水蒸气，分解残渣为烷基或芳基的二硫化物和硫代亚砷。由于磺酰基还原过程是吸热，所以部分补偿了肼基氧化时放出的热量，因而磺酰肼分解过程放热适中。

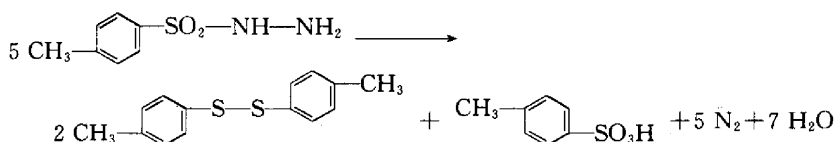
磺酰肼分解残渣是无毒的，一般是无色的，对聚合物无污染，对聚合物的交联速度和熔融情况都没有影响。通常它们与聚合物有足够的相容性，所以发泡体表面不会产生残渣喷霜现象。

脂肪醇和水等可以促进磺酰肼的分解，尤其是当有少量的碱或氧化剂（如铁盐，碘、过氧化氢）存在时，在常温下甚至会完全分解。磺酰肼类化合物在一般的贮存条件下是比较稳定的，可长期贮存，但应注意它们是可燃性固体，接触火焰和火星会引起着火。

分子结构不对称的酰肼（如苯磺酰肼、对甲基苯磺酰肼），由于用在塑料中会产生类似硫醇的臭味，所以它们大都用在橡胶方面；而分子结构对称的磺酰肼没有这个缺点，在塑料和橡胶中均可使用。

①苯磺酰肼（BSH），为白色粉末，分解温度为 104℃，在胶料中的分解温度约为 90℃，发气量为 115 ~ 130ml/g，如果分解所生成的水都汽化，则总发气量可达 310 ~ 325ml/g。BSH 主要用作生产海绵橡胶的发泡剂，在常压和加压发泡过程中都可使用。为了改善 BSH 在橡胶中分散性较差的缺点，可将 BSH 配入加工油中作成膏状的分散体使用。另外，BSH 的分解温度较低，在加工过程中要严格控制温度，以防止早期发泡。

②对甲苯磺酰肼（TSH），为淡黄色细微粉末，分解温度为 110℃，发气量为 110 ~ 125ml/g（以产生的氮气计）。其分解机理如下：

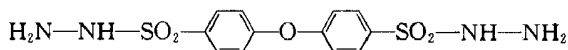


(8-4-19)

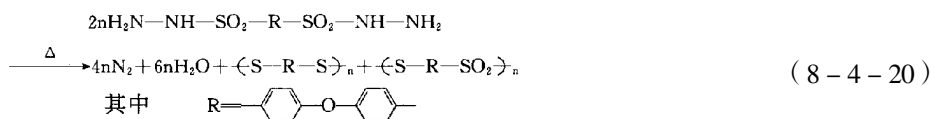
对甲苯磺酰肼无味，主要用作橡胶的发泡剂，也可作塑料发泡剂。这是因为 TSH 的最大特点是分解相当缓慢，这恰好与橡胶的硫化条件相一致，使得橡胶的硫化与发泡能同时进行。由于分解产物中有对甲苯磺酸，导致延迟硫化的缺点，通常可采用碳酸钙等碱性填充剂中和，对橡胶的硫化速度无甚影响。

用 TSH 发泡制得的发泡体收缩率低，撕裂强度大，适合于制造闭孔的泡沫海绵制品，如运动鞋，胶布等。但本品不能与铅盐类添加剂并用，以防污染。当与发泡剂 H 并用时，应避免后者因酸而引起的激烈分解。

③4, 4' - 氧代双苯磺酰肼 (OBSH) 其分子结构如下。



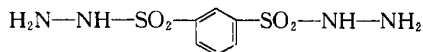
在对称的苯磺酰肼中，OBSH 是应用最为广泛的有机发泡剂之一。纯的 OBSH 为白色晶状固体，熔点 164℃ 并分解。工业品的 OBSH 为白色细微粉末，有的表面经过涂油处理，在 130℃ 即开始缓慢分解，150 ~ 160℃ 下会迅速分解。在邻苯二甲酸二辛酯中，其发气量为 125ml/g。其分解反应如下式所示。



可以看出，OBSH 的分解气体为氮气和水蒸气，分解残渣是一个具有硫酸味的不挥发性聚合物。

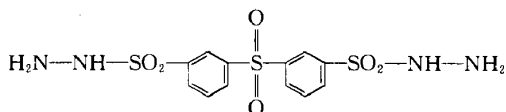
OBSH 贮存稳定，无毒，不易燃，用它能制得气孔结构细微均一的发泡体，所以应用范围非常广泛，它几乎在所有的塑料和橡胶中均可使用。但该品价格较高，多用于氯丁橡胶的发泡中，而其他能用便宜发泡剂的聚合物则较少使用 OBSH。OBSH 还有一个突出的优点，即分解残渣不影响制品的电气绝缘性，因此特别适用于制备合成橡胶和热塑性塑料并合（如丁腈橡胶—PVC 并合）的泡沫绝缘材料。在美国允许 OBSH 用于制备与食品接触的物品，根据不同的用途，其用量限制在 0.5% 以下或 5% 以下。

④1, 3 - 苯二磺酰肼 (BDSH)，其分子结构如下。



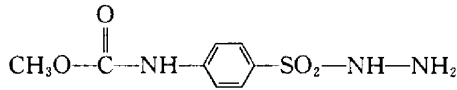
BDSH 为淡黄色粉末，在空气中分解温度为 145 ~ 146℃，在橡胶和塑料中的分解温度分别为 125℃ 和 115 ~ 130℃，其纯品在空气中的分解温度为 163℃。发气量 170ml/g，在常用的磺酰肼类发泡剂中该品的发气量是较高的。本品比较稳定，加工时比使用苯磺酰肼 (BSH) 更安全。适用于填料添加量大的橡胶制品的发泡，如鞋底料等。

⑤3, 3' - 二磺酰肼二苯砷 (DPSDSH)，其分子结构如下。



3, 3' - 二磺酰肼二苯砜为一白色粉末。德国拜耳公司早期产品在空气中的分解温度为 148℃, 现在产品的分解温度为 155℃。其在塑料中分解温度为 130 ~ 150℃, 发气量 110ml/g (N<sub>2</sub>)。本品性能和 OBSH 相仿, 主要用在 PVC 增塑糊的发泡中。

⑥对 - (N - 甲氧基甲酰氨基) 苯磺酰肼, 其分子结构如下。据报道该品在苏联主要用作生产微孔海绵橡胶的发泡剂, 分解温度为 140 ~ 160℃, 发气量为 95 ~ 100ml/g。



⑦三胍基均三嗪 (THT), 为一微黄色粉末, 分解温度为 235 ~ 290℃, 分解生成等体积的氮和氨, 残渣为三聚氰胺理论发气量为 262ml/g, 但实际分解不完全。其分解机理如下式所示。该品在液体石蜡中的分解行为如图 8 - 4 - 5 所示。

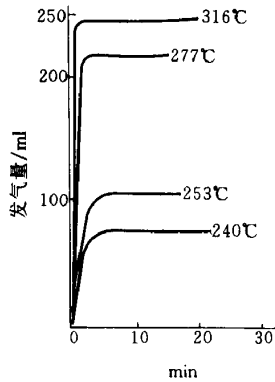
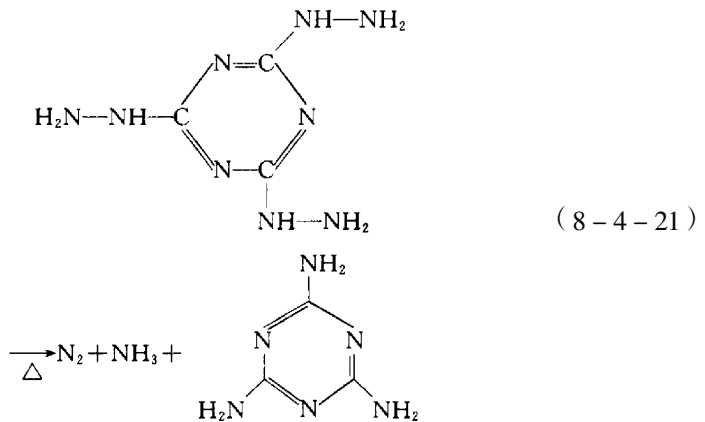
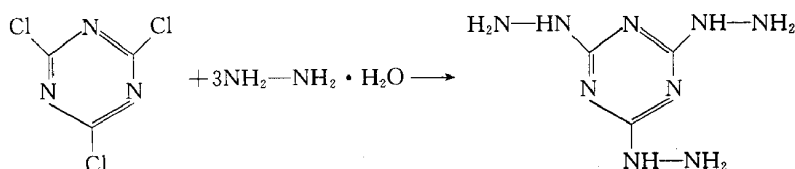


图 8 - 4 - 5 三胍基均三嗪 (THT)  
在液体石蜡中的分解行为



三胍基均三嗪是由三聚氯氰或三聚氰胺与胍反应而制备的。例如, 英国的惠芬父子公司 (Whdien & Son) 就是采用该工艺路线生产 THT 的, 所得产品的分解温度在 235℃ 以上。最近, 英国菲森公司 (Fisons) 生产的三胍基均三嗪类产品, 其商品名为

Ficel - THT, 分解温度高达 265 ~ 288℃。总之, 三胍基均三嗪是一种高温发泡剂, 适用于高软化点的树脂, 如 ABS、聚丙烯、硬质 PVC 和聚碳酸酯等聚合物的发泡。



(8-4-22)

#### (4) 尿素衍生物

① *N*-硝基脲( $\text{H}_2\text{N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—NO}_2$ ), 在空气中分解生成  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 其

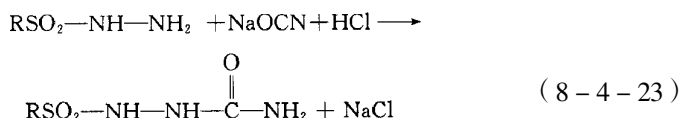
分解温度为 158 ~ 159℃; 在石蜡烃中的分解温度为 129℃, 发气量为 380ml/g。可用作生产热塑性和热固性泡沫塑料的发泡剂。

由于有机碱(如胍, 吗琳或甲胺)能够促进 *N*-硝基脲的热分解, 降低分解温度至 100℃以下, 所以有时将 *N*-硝基脲与有机碱并用, 例如, 用于制备泡沫环氧树脂灌封料。

② *N*-硝基胍( $\text{H}_2\text{N—}\overset{\text{NH}}{\parallel}\text{C—NH—NO}_2$ ), 其分解温度 235 ~ 240℃发气量 280 ~ 310ml/g,

适合用作高软化点的聚烯烃, 特别是线型聚乙烯和聚丙烯的发泡剂。

③ 磺酰氨基脲, 其结构通式为  $\text{R—SO}_2\text{—NH—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$ , R 主要为芳基。它们是一类新型的有机发泡剂, 由相应的磺酰胍与碱金属的氰酸盐在酸性介质中反应而制得, 其反应方程式如下:



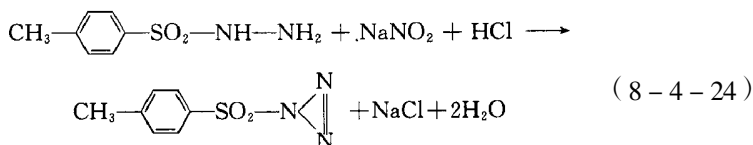
为了提纯, 可将磺酰氨基脲先溶于碱中, 然后再酸化析出, 即能得到更纯的磺酰氨基脲沉淀。

磺酰氨基脲比较稳定, 不仅熔点, 分解温度较相应的磺酰胍高, 而且发气量也较磺酰胍的高, 每一磺酰氨基脲基团能分解产生 1.3 ~ 1.5mol 的气体, 所产生的气体为  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  的混合物, 其中  $\text{N}_2$  约占 65%,  $\text{CO}_2$  33%,  $\text{CO}_2$  %。两个有代表性的品种为对甲苯磺酰氨基脲与 4, 4' - 氧双代(苯磺酰基脲, 均为美国尤尼罗伊尔公司开发生产,

前者商品牌号为 Celogen RA，分解温度 227℃，发气量 146ml/g；后者商品牌号为 Celogen BH，分解温度 213℃，发气量为 145ml/g。不难看出，上述两个品种均为高温发泡剂，主要用于高软化点的树脂（如聚丙烯，聚碳酸酯，聚砒、聚亚苯基氨和聚酰胺等）的发泡。

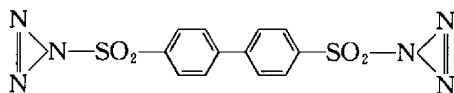
### （5）其他

①叠氮化合物，某些叠氮类化合物因其受热而分解，产生氮气，所以也被用作发泡剂。此类发泡剂都是叠氮的羧酸和磺酸衍生物。它们可以由相应的酰肼与亚硝酸反应制得。



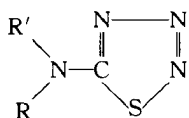
叠氮发泡剂大多数是白色固体结晶，热分解产生氮气，分解残渣是白色无污染物。由于此类发泡剂中含叠氮三元环，因而张力大，不稳定，所以热分解时的热效应大，产生大量的热，不适宜用作厚制品的发泡剂。另外，该类化合物对振动敏感而且是可燃性的，因此在贮存和使用时应小心，以避免爆燃和剧烈分解。

该类发泡剂的两个代表性产品是对甲苯磺酰叠氮与联苯-4,4'-二磺酰叠氮。前者在常温下为淡橙色液体，熔点约 20℃，可作为液体发泡剂使用。该品分解温度为 137℃，在 170℃ 恒温下发气量为 220ml/g。有人将 80% 的对甲苯磺酰叠氮与 20% 的表面活性剂、填充剂等配制成复合发泡剂，其外观为奶油色膏状物，分解温度为 140℃，发气量 170~200ml/g，本品为液体，在气温较低时会固化，使用前可用温水熔化，切勿用火烤，以免引起局部的剧烈分解。另外本品在橡胶中分散性好，能制得气孔结构细微、均一的泡沫体。后者为白色粉末状固体，分解温度为 144~145℃，发气量为 122ml/g (N<sub>2</sub>)。其分子结构式如下。



此化合物的最大特点是热分解所产生的氮气起发泡剂作用，而产生的游离基在热塑性树脂中还起交联剂作用，所以该品主要用作聚苯乙烯、聚乙烯和醇酸树脂的发泡剂，能得到交联的泡沫制品。

② N-取代-5-氨基-1,2,3,4-噻三唑，该化合物具有如下通式：



R 与 R' 为烷基，芳基，哌嗪基等

此类化合物可由相应的硫代氨基脲经亚硝化而制得。随着取代基的不同，这一类

发泡剂的分解温度从 51℃ ( R = R' = Me ) 到  $162^{\circ}\text{C}$  (  $\text{R, R}'\text{—HN} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2 \end{array} \text{}$  ), 分解时产生氮

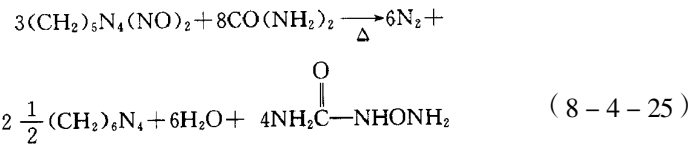
气, 同时产生少量的硫。所产生的硫对于用硫黄硫化的橡胶来说是无害的, 然而对 PVC 浅色制品, 则需考虑与稳定剂并用时可能产生的硫化污染问题。与叠氮化合物不同的是, 它们的热分解速度较缓慢, 发泡易于控制。

③对甲苯磺酰丙酮肟, 它很容易由对甲苯磺酰肼与丙酮缩合而得。其分解温度为  $135^{\circ}\text{C}$ , 比对甲苯磺酰肼高  $25^{\circ}\text{C}$  左右, 因此稳定性较好。但发气量较对甲苯磺酰肼低, 为 150ml/g。本品用途与对甲苯磺酰肼一样。

三、发泡助剂

在发泡过程中, 凡能与发泡剂并用并能调节发泡剂分解温度和分解速度的物质, 或能改进发泡工艺, 稳定泡沫结构和提高发泡体质量的物质, 均可以称作发泡助剂, 或辅助发泡剂。其中用于改变发泡剂分解温度的助剂可称作助发泡剂, 或发泡促进剂, 或发泡抑制剂。其多数品种是用于降低发泡剂分解温度的。

如前所述, OBSH 与 TSH 发泡剂的分解温度低, 一般无须使用助发泡剂; 但象 DPT 与 ADCA 发泡剂的分解温度高达  $200^{\circ}\text{C}$  以上, 高于许多材料的加工温度, 所以有时必须使用助发泡剂, 以降低发泡剂的分解温度。众所周知, 催化剂可以降低有机化合物热分解反应的反应温度。同样, 如能选择一适宜的催化剂, 也就能使得有机发泡剂的分解温度降低。由于有机发泡剂的热分解的机理不同, 因而所需的助发泡剂也就必然是各种各样的。例如, 酸、碱与变价金属离子可以分别催化对酸、碱敏感的有机发泡剂的热分解, 而变价金属离子则往往可以催化那些按自由基历程进行的有机发泡剂的热分解反应。如尿素可作为 DPT 的助发泡剂, 其作用机理如下:

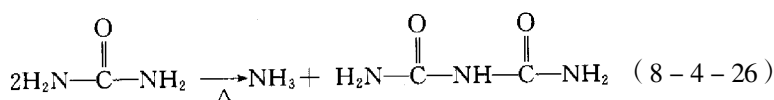


目前工业上常用的发泡助剂主要有如下几类; ①尿素衍生物和氨基化合物, 如尿素, 二甲基胍, 乙醇胺和氨水等; ②有机酸, 如硬脂酸, 月桂酸, 苯甲酸和水杨酸等; ③有机酸或无机酸的盐, 如硬脂酸锌、月桂酸钡, 三盐基硫酸铅, 硫酸钾铝等; ④碱土金属的氧化物, 如氧化锌氧化铝等; ⑤多元醇, 如甘油, 山梨醇等; ⑥有机硅化合物。

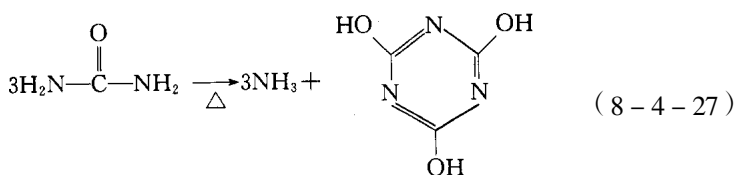
1. 尿素

尿素为一白色结晶, 很容易吸潮, 熔点  $132.7^{\circ}\text{C}$ 。尿素在胶料中分散性差, 所以作为发泡剂和发泡助剂使用时需要进行充分的研磨。

尿素受热可发生热分解反应放出氨气，所以可作为发泡剂使用。当缓慢地把它加热到熔点以上时，分解放出氨气，分解残渣为缩二脲，发气量为 187ml/g。



如果迅速地将尿素加热到 150℃ 以上时，虽然同样分解放出氨气，但分解残渣为三聚氨酸，且发气量为 374ml/g。



作为助发泡剂，尿素主要用于发泡剂 DPT。它还可用作磺酰氨基脲类的发泡助剂。当尿素与发泡剂 H 等量使用时，能使 H 的分解温度降低至 120 ~ 130℃，可制得无色无臭的泡沫制品。另外，通过改变尿素的用量，可以调节发泡剂 H 的分解温度。而且，尿素对橡胶的硫化有促进作用，与噻唑类和秋兰姆类促进剂并用时。可以作为辅助硫化促进剂。

## 2. 尿素 - 硬脂酸复合物

为了克服尿素分散性差的缺点，并进一步提高发泡助剂对发泡剂 H 的活化性能，往往采用表面覆以分散剂的尿素复合物作为发泡助剂，其中尿素与硬脂酸的复合物就是比较常用的一类。常用的型号有 N 型、A 型与 M 型。当用作发泡剂 H 的发泡助剂时可以降低其分解温度；同时它们在橡胶和塑料中的分散性均很好，且具有促进橡胶硫化的作用。

N 型复合物为白色不规则的条状固体，氮含量为 27% ~ 31%，含水量低于 1.0%。其制备方法是在加热下依次将氨水、硬脂酸、甘油等加入到尿素的水溶液中，经充分搅拌熔合而成，尿素与硬脂酸的量约为 2 : 1。

A 型的成分与 N 型相同，是白色的细微粉末；而 M 型则是用油酸代替甘油，其余成分与 N 型相同的制品。

## 3. 有机酸

许多有机酸，如硬脂酸、月桂酸、苯甲酸以及水杨酸等，均可作为发泡剂 H 的发泡助剂，它们能降低发泡剂 H 的分解温度，但不能消除其分解时所产生的臭味。作为发泡助剂，有机酸常与发泡剂 H 配合用于橡胶制品中；其中硬脂酸最常用，而水杨酸则多用于需要高发泡倍率的场合。但是，有机酸一般对橡胶的硫化有抑制作用，而且硬脂酸用量过大时会出现喷霜现象。

## 4. 金属的脂肪酸盐和金属的氧化物

金属的脂肪酸盐，如锌、钙、钡、铅的硬脂酸盐，均可作为 PVC 类聚合材料的热



稳定剂。这些金属的硬脂酸盐以及其他的可用作 PVC 稳定剂的金属皂类，均为发泡剂 AC 的发泡助剂，它们可以不同程度地降低 AC 的分解温度和改变 AC 的分解速度。

此外，人们发现金属氧化物，如氧化锌、氧化铅等，也是发泡剂 AC 的有效发泡助剂。

### 5. 发泡灵（水溶性硅油）

发泡灵是聚硅氧烷-聚烷氧基醚共聚物的商品名称。它是由甲基三氯硅烷与二甲基二氯硅烷共水解，先制成聚硅氧烷，然后再与聚丁基乙氧丙氧基醚在特定的催化剂作用下缩合而成。

发泡灵为淡黄色或橙黄色的透明油状粘稠液体。粘度（50℃）为 200 ~ 600Pa·s。它被用作聚醚型聚氨酯泡沫体一步发泡工艺的泡沫稳定剂，用量为 1%。

综观有机发泡剂的发展过程，大概在 20 多年前既已开发出了许多不同类型的品种，但近些年来研究工作仍是集中于几类主要品种的生产成本的降低与发泡性能的改善方面。

偶氮二甲酰胺是一种优良的发泡剂，其用量不断增加，已取代 DPT 而居发泡剂的首位。目前人们所期望的是能开发研制出适用于各种聚合物、可在广谱的温度范围内自由分解，只释放氮气，分散性好且能制造微孔泡沫制品的发泡剂。

如前所述，衡量一化学发泡剂好坏的主要技术指标为发气量，分解温度，分解速度和分解放热等。所以在开发一新的发泡剂时首先必须对这些性能进行全面的测定与评价。关于发泡剂性能测定的常用方法有：差热分析法，热失重法等。

# 第五章 消泡剂、抗泡剂、抗蹼剂 的选择、检测、应用

众所周知，起泡过程是体系自由能增加的过程，若体系不具备起泡条件是不会自发产生泡沫的。同时，若不具备稳泡条件，泡沫也不会稳定存在。所以，消泡方法无非是排除起泡原因或者抵消、破坏稳泡条件，使泡沫得以清除。目前具体的消泡方法除在工艺上尽可能排除气泡外，就是向体系加入消泡剂消泡。

消泡剂有以下几类。①直接使用天然产物如天然油脂还有植物蜡、动物蜡，这些物质的主要成分为高级脂肪酸酯和高级一元醇的酯，还有少量高级脂肪酸、高级醇和高级烃等。②天然产物的加工制品如混合配制品、乳化加工品、化学加工品，这些加工品具体有十八醇、十六醇、十四醇的混合物；硬脂酸、甘油硬脂酸酯、硬脂酸的不溶性金属皂采用适当乳化剂配成的水乳液；磺化蓖麻油、脂肪酸钙、钡、锌盐等。③聚醚型消泡剂，如聚氧乙烯聚氧丙烯（或称聚乙二醇、聚丙二醇），聚合度较高的聚乙二醇，比例适当的乙二醇与丙二醇的嵌段共聚物，还有甘油聚醚类以及含活泼氢有机物的聚醚衍生物，这是 60 年代发展起来的聚醚型消泡剂。④有机硅型消泡剂，一

般结构为 
$$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \\ | \quad | \quad | \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ | \quad | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$$
， $n$  为几十到几百， $\text{R}$  多为一 $\text{CH}_3$ ，即聚二甲基硅氧烷，某

些场合  $\text{R}$  为乙基，有时  $\text{R}$  为羟基、苯基、氰基、三氟丙基等的聚硅氧烷。有机硅消泡剂中包括聚硅氧烷本体和其复合物、聚硅氧烷溶液和聚硅氧烷乳液等，其中被广泛接受并得到充分发展的是聚硅氧烷乳液。将聚硅氧烷液体乳化制成用于水（或水基）体系的消泡剂，在胶乳行业也已得到了广泛的应用。

## 第一节 有机硅乳液消泡剂

### 1. 聚硅氧烷乳化

由于“水/硅油”界面张力较高，硅油比较难于乳化，制取硅油乳液需要一些专门的技术。

（1）乳化剂与乳化设备 乳化剂的 HLB 值必须适中，所配制的乳液才能稳定。某些资料认为，乳化硅油在水中所需的 HLB 值为 7~9，能够得到最稳定的乳液。研

究者用亲水性 SiO<sub>2</sub> 气溶胶或聚乙烯醇均能制出稳定的硅油/水乳液，所使用的 SiO<sub>2</sub> 气溶胶为 5 号白炭黑，而聚乙烯醇的水解度为 (88 ± 3)%，聚合度为 1200 ± 200。所用乳化设备为胶体磨。

(2) 消泡液的一般成分 基本成分为硅油、水和乳化剂，多数配方还在硅油中添加白炭黑以提高其消泡能力，还有相对密度调节剂、增稠剂和防霉剂等。

(3) 制备工艺 常用剂在油中法，所制得的乳液一般相当均匀。粗乳化后用胶体磨或匀化器乳化。

2. 硅油消泡乳液的配制实例

(1) 向硅油白炭黑复合物中添加一种或两种乳化剂，加热溶匀，与增稠剂水溶液混合后乳化 (Brit. Pat. 1020022)，配方如表 8-5-1 所示。消泡试验证明，使用两种乳化剂的消泡效力较好。

表 8-5-1 几种硅油乳液的配方/质量份

组 分 \ 配 方	I	II	III	IV
硅油、白炭黑复合物	10	10	10	10
甘油单硬脂酸酯	2	—	—	—
吐温 60	3	5	3	5
司盘 (Span) 60			2	2
羧甲基纤维钠盐	2	2	2	1. 5
水	83	83	83	81. 5

(2) 将两种乳化剂加到硅油白炭黑复合物中，与水混合后乳化 (U. S. Pat. 2829112)，其配方如下。

组分	配合量/质量份	组分	配合量/质量份
二甲基硅油	20 ~ 40 (30 最佳)	山梨糖醇单硬脂酸酯	6 ~ 10 (8. 3 最佳)
白炭黑	0. 5 ~ 5 (1. 5 最佳)	水	40 ~ 65 (54. 2 最佳)
聚氧乙烯单硬脂酸酯	4 ~ 8 (6 最佳)		

(3) 将 40 份水加热到 60℃，在搅拌下加入 13 份聚氧乙烯硬脂酸酯和 18 份山梨糖醇三硬脂酸酯 (Span 65)，溶化均匀。继续维持在 60℃，向其中添加硅油白炭黑复合物，搅拌一段时间后，补加 83 份水，保持 60℃搅拌 0.5h 以上，自然冷却后通过胶体磨进一步乳化 (参见 Brit. Pat. 884972)。该配方强调硅油必须添加白炭黑，并且经加热处理，否则所制得的乳液消泡有效时间短，放置稳定性也差。

(4) U. S. Pat. 4039469 介绍。将 27.5 份水加热到 70 ~ 80℃，向水中添加 6.6 份山梨糖醇单硬脂酸酯。4.6 份聚氧乙烯单硬脂酸酯，搅拌 30min，加入硅油白炭黑复合物 11.5 份，此过程中需不停地缓慢搅拌，并维持 70℃以上。然后连续搅拌 15 ~

30min, 添加 0.2 份防霉剂山梨酸和 49.6 份 70~80℃ 的水, 搅匀后用胶体磨乳化。

(5) Bdt. Pat. 903565 介绍。适用的聚乙烯醇 4% 水溶液, 其黏度为 0.02~0.05Pa·s (20℃), 皂化值 25~200, 将聚乙烯醇配成 10% 水溶液, 300 份硅油白炭黑复合物, 加到 384 份 10% 的聚乙烯醇水溶液中, 搅拌均匀, 再逐渐补加 316 份蒸馏水, 搅拌 15min, 然后再通过胶体磨乳化。

### 3. 向消泡剂中引入其他活性成分

前面几例中, 起消泡作用的均是二甲基硅油与白炭黑的复合物, 下面介绍在这些配方的基础上引入一些其他活性成分。

(1) 引入其他有机硅。如两种以上有机硅结合 (Cer.883593)、向二甲基硅油中混入二鲸蜡基聚硅氧烷 [Ind.Res.30 (5) p241] 和混入 Al: Si = 1: 300、黏度 0.7~0.8Pa·s 的铝聚硅氧烷 (C.C.C.P.ПaM.248978)。同样借助乳化剂、稳定剂乳化于水中。

(2) Brit.Pat.988937 介绍。先制备硅油乳液, 77 份黏度为  $14 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$  (20℃) 的二甲基硅油与 3 份白炭黑混合; 40 份聚乙二醇 (20) 油酸酯溶于 80 份水中。油相与水相混合制成乳液。向其中添加 6 份通式为  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} [\text{R}'-\text{O}]_{30}\text{H}$  的聚醚, 其中  $(\text{R}'-\text{O})_{30}$  是由等摩尔环氧乙烷、环氧丙烷聚合而成, 在搅拌下与硅油乳液混匀。用烷基磺酸钠水溶液做泡沫稳定性试验, 在 25℃、50℃、70℃ 下, 消泡剂添加量相同, 未引入聚醚的配方泡沫稳定性分别是 5s、20s 和 80s, 引入聚醚的配方均是 0s。

(3) 硅油与含聚醚链的叔胺混合后制成乳液。该叔胺含 1~2 条聚醚支链, 其余为  $\text{C}_{8-18}$  的烃基。3~4 份叔胺与 1 份硅油或硅油白炭黑复合物混合制成乳液。与单用硅油比较, 用本配方的乳液量只要单用量的 10%~30%, 即可获得与单用硅油相似或更好的效力。

(4) 4 份白炭黑与 100 份黏度为  $15 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$  (20℃) 的二甲基硅油混合, 40 份聚乙二醇壬基酚醚与 1850 份水混合, 然后使油相与水相混合制成乳液。最后与 100 份分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  的硬脂酸羟乙基磺酸酯混合 (Brit.Pat.1197254)。

(5) 由硅油、动植物油、乳化剂和水制成乳液 (Brit.Pat.875113)。如以 6% 硅油、20% 石蜡油、10% 花生油和 10% 乳化剂聚乙二醇二油酸酯混合并加热到 55~60℃。在搅拌下逐渐与 54% 的水混合, 搅匀后自然冷却, 经乳化设备乳化成乳液。再如, 以 25% 凡士林、5% 菜籽油、2% 硅油、8% 聚乙二醇二油酸酯和 4% 甘油单硬脂酸酯与双硬脂酸酯的混合物, 与 56% 的水制成消泡剂乳液。

### 4. 改变乳化方法

(1) 硅油先溶解在沸点低于 100℃ 的低级醇或胺中, 还可以添加少量酮和甘油三油酸酯, 然后将此溶液乳化至水中。这是一种通过降低黏度改善乳化效果的方法。

(2) 日本特殊公开 7602688 介绍。100 份硅油、50 份丙二醇、15 份聚氧乙烯山梨糖醇单油酸酯和山梨糖醇单油酸酯组成的混合乳化剂, 与 168 份水混合后乳化。

(3) 在硅油初步乳化后再添加白炭黑, 将 180 份水加入搅拌罐中, 加热至 60~

70℃，搅拌并维持此温度，添加 8.3 份山梨糖醇单硬脂酸酯和 5.7 份聚乙二醇硬脂酸酯，搅匀后慢慢加入 31.1 份二甲基硅油，继续搅拌 30min，此时向该粗乳液中添加 0.4 份经硅烷疏水处理过的白炭黑，冷却到 55℃，快速搅拌 1h。

(4) 将硅油乳化在甘油中。

各种聚硅氧烷油大致都有表面张力低、挥发性低等特点，都有消泡作用。所以，有许多生产厂家，将有机硅生产中副产的甲基氯硅烷单体的高、低沸点物制成消泡剂。读者若有兴趣请参考有关专著。

## 第二节 聚硅氧烷聚醚共聚型消泡剂

聚硅氧烷难溶于水，妨碍了它在水体系起泡液中的分散，它的油溶性又降低了在油体系中的消泡效力。如能改变分子结构、调节溶解性，可以改善其消泡性能。由此引出了聚硅氧烷改性的问题。通过嵌段共聚或接枝共聚，向聚硅氧烷链上引入聚醚链，增加聚硅氧烷的亲水性。这种共聚物表面张力比纯聚醚低，水分散性比纯聚硅氧烷好。60 年代后期英国 Midland 有机硅公司的 Evans J. 对这类改性问题做过综述。近年来，这一类消泡剂发展很快，已经衍生出一系列的消泡剂。与聚醚型消泡剂、聚硅氧烷型消泡剂一起形成了三大合成消泡剂。聚硅氧烷聚醚共聚型消泡剂的消泡力较强。Sabia A. 曾试验过：向天然胶乳中鼓泡 3min 再加入聚硅氧烷聚醚型消泡剂（浓度  $3 \times 10^{-4}$ ）后的情况非常接近未鼓泡的胶乳。

聚硅氧烷聚醚型消泡剂具有低温溶解、高温不溶解的所谓逆溶解性，这样就可以在低于其浊点的冷水中溶出冲洗干净。

聚硅氧烷聚醚型消泡剂还有自乳性，在适当温度下，当聚醚链呈曲折型时，加入水中大的液滴会自发地形成聚硅氧烷链段卷曲在内部、聚醚链段伸展在外部的分散状态。其过程类似于乳化剂在水中形成胶束，这种性质称为“自乳性”。自乳性使其在起泡液中能够均匀分散，有助于发挥消泡作用。

聚硅氧烷聚醚型共聚物分散状态的稳定性很好，不像硅油乳液有易于分层离析等问题，但这一类共聚物的化学稳定性较差。—Si—O—Si—易于水解，在中性水溶液中只能保存一周，在含有适宜的弱碱性胺类化合物缓冲剂时，才能够保存较长时间，而在 pH 值低于 7 时会迅速水解成含—SiOH 基团的聚硅氧烷和含—COH 基团的聚醚。但也有人提到其水解产物同样有很好的消泡作用。—Si—C—链的共聚物则比较稳定，比较耐水，在密闭、减少与氧气接触的条件下，可保存两年以上。聚硅氧烷聚醚型消泡剂在有效期内均有较好的热稳定性，而且无毒，可用作间接食品添加剂。

在浸渍手套类产品时，由于胶料表面张力调整不适当，易在模型指间产生蹼膜，消除这类蹼膜的物质就是抗蹼剂。

## 第三节 常用的消泡剂、抗泡剂和抗蹼剂

### 1. 仲辛醇

**性质** 无色油状液体。有气味，相对密度 0.82 ~ 0.83，馏程 170 ~ 180℃。闪点不低于 65.6℃。不溶于水，溶于乙醇、乙醚。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用抗泡剂。原则上链长中等的脂肪醇皆可作抗泡剂，本品较正丁醇、环己醇、癸醇、十二醇和乙二醇要好。可直接加入胶乳。一般用量为 0.005% ~ 0.02%，用量过多对胶乳有去稳作用。

### 2. 异构甲基环己醇混合物

**性质** 无色液体、具樟脑味。相对密度 0.925。馏程 165 ~ 180℃，闪点 62.8℃，黏度为 28.14mPa·s (25℃)。

**作用** 胶乳用抗泡剂。一般用量为 0.5% ~ 1%，也可更大些。

### 3. 羊毛脂

**性质** 羊毛脂主要是高级醇类（如胆甾醇）及其酯类，是附着在羊毛上的油状分泌物。由洗净羊毛的洗毛液中回收而得。精制品为淡黄色膏状半透明体，无水物的相对密度约 0.9242。熔点 38 ~ 42℃，碘值约 18 ~ 36，易吸收水分。

**作用** 抗泡剂、抗蹼剂。用油酸三乙醇胺新生皂乳化后使用。

### 4. 甘油单蓖麻酸酯

**作用** 胶乳用抗泡剂，尤其用于制备乳化涂料的合成胶乳，本品亦能增加胶乳的冻熔稳定性能。

### 5. 硅乳液

**性质** 乳白色液体，相对密度 0.99 ~ 1.04，不挥发分含量 35% ~ 50%，用水可稀释。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳消泡剂，有杰出的消泡效果和防止结皮的作用。

### 6. 硅类消泡剂

**性质和作用** K 型为膏状，62 型为液体，用量很少就显示完全的消泡效果，在热、酸、碱中稳定，无毒，使用量为 0.01% ~ 0.5% 就有满意的消泡效果。

### 7. 二甲基聚硅氧烷和填料的水分散体

**性质和作用** 乳白色膏状消泡剂、抑泡剂，可取硅和填料的平衡提高乳化稳定性，给予强的消泡效果。

### 8.2, 4, 7, 9 - 四甲基 - 5 - 癸炔 - 4, 7 - 二醇

**性质和作用** 白色到淡黄色蜡状，相对密度 0.888，熔点 37 ~ 38℃，溶于丙酮、

四氯化碳、乙二醇-乙醚，乙烯乙二醇和乙酸乙酯。胶乳涂料用消泡剂，与其他的表面活性剂并用可增加分散力和湿润力。

#### 9. 聚乙二醇类消泡剂

**性质** 无色透明液体、相对密度 1.003 ~ 1.020，黏度（30℃） $2.2 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$  范围。颜色（APHA）30 以下。有水分散性和水不溶性的。

**作用** 不发生起泡作用，是一速效长持续性的消泡性。海绵制造时阻止发泡，铜板纸用胶乳配合用以印刷墨水防油，不影响胶乳凝固。

#### 10. 聚醚型表面活性剂

**性质** 以 LG-109 型表示：无色透明液，相对密度 1.02 ~ 1.03，黏度（25℃）400 ~ 800mPa·s，pH 值 6 ~ 8，溶于水、植物油、乙醇等，非离子型表面活性剂。

**作用** 消泡效果杰出，速效性、持续性好，操作性优异，无毒。

液体消泡剂，是改进稳定性的。其中-NS 型是在特别要求分散性时使用。

## 第四节 部分消泡剂、抗泡剂和抗蹙剂新产品

#### 1. AF Foam Reducer

乳液。天然胶乳和合成胶乳的抗泡剂，用量约为 1 ~ 2 份/100 份胶乳，尽可能用适合于胶乳的高速机器制作。在浸渍配料中可减少针孔。

#### 2. AF-60

硅乳液。用于天然胶乳和合成胶乳、胶黏剂、胶乳加工和纸张、织物、皮革应用等方面的抗泡剂。

#### 3. AF-9000

硅抗泡剂混合物。

一种新的高效抗泡剂，可用以代替传统的抗泡剂，经济，允许低的使用量水平。

#### 4. AF-9020

硅乳液。水基体系的高效抗泡剂，允许低的使用量，经济。

#### 5. Akrochem silicone antifoams

聚二甲基硅氧烷乳液。

水基体系一有效力的泡沫控制剂，有杰出的乳液稳定性。

#### 6. Defoamer 501

胶乳基涂料的抗泡剂。

#### 7. Defoamer-L-108

（矿物油、乳化剂、二氧化硅衍生物），-L-117（石油烃、脂肪酸衍生物、表面

活性剂), -L-123 (矿物油、二氧化硅衍生物、表面活性剂), -L-138 (矿物油、表面活性剂、二氧化硅衍生物), -L-139 (矿物油、二氧化硅衍生物、表面活性剂), -L-475 (矿物油、二氧化硅衍生物), -L-523 (脂肪油、表面活性剂、二氧化硅衍生物), -SPD21-717 (石油烃、脂肪酸衍生物、表面活性剂), -Y-125 (矿物油、脂肪酸衍生物), -Y-250 (矿物油、二氧化硅衍生物、酯), -Y-281 (矿物油、二氧化硅衍生物), -Y-601 (矿物油、有机固体、表面活性物质)。

#### 8. Dow coming antifoams

有机硅消泡剂和抗泡剂。

是在各种体系非常有效的抗泡产品, 适合于多数工业和(或)食品级加工, 在很低的浓度下也有效。

#### 9. Drewplus L-123 foam control agent

矿物油、二氧化硅衍生物和表面活性剂的混合物。

合成胶乳脱气和其他胶乳加工过程的抗泡剂。

#### 10. Drewplus L-198 foam control agent

可乳化矿物油、二氧化硅衍生物的混合物。

在聚合反应和胶乳脱气操作中多功能性的行进中的泡沫控制剂, FDA 认可。

#### 11. Drewplus L-523 foam control agent

脂肪油、表面活性剂和二氧化硅衍生物的混合物。胶乳脱气过程中有效的泡沫制止剂。

#### 12. Foamaster G

在高剪切力的情况下有高持久性的消泡稳定性。

#### 13. Foamaster 111

有专利权的消泡剂。

完全是无硅树脂或二氧化硅, 无相分离、无沉淀, 在广宽的范围内用于天然胶乳和合成胶乳的消泡剂。

#### 14. Foamkill 600 Series

非有机硅有机抗泡剂。

对水系和非水系加工中, 无论加工过程还是成品都可以使用它减少和消灭气泡。对于特殊需要也可采用常规配方, 市面上可买到 100 多个型号。

#### 15. Foamkill 800 Series and 8 Series

硅混合物和乳液。

具有最宽范围的抗泡能力。对水系统(如 800 系列)和非水系统(8 系列)加工中, 无论加工过程还是成品都可使用它减少和消灭气泡, 对于特殊需要仍可用常规配方配制, 市面可买到 300 多个品种。



16. Foammizer M – 55

石油烃碳氢化合物。非硅消泡剂。在整理槽和浸渍槽，在胶片和胶粒上形成涂层减少泡沫。

17. Hallco C – 7065

专利有机材料。

抗泡剂，用于天然胶乳和合成胶乳预防胶膜中的“鱼眼”（fish – eyes）特别有效。

18. Iso NO Foam 711

酰胺，胶乳抗泡剂。

19. Nalco 3RT – 131

硅/乳液，胶乳配合抗泡剂。

20. Nalco 5770, – 5772, – 5773

非硅成分，胶乳配合抗泡剂。

21. Nopco NDW

有专利权的，含有硅。

丁苯胶乳、PVAC、聚丙烯酸及所有胶乳胶黏剂用抗泡剂，常用量为胶乳总固体含量的1%。

22. Nopco NXZ

专利消泡剂。

NBR、SBR、聚丙烯酸乳液聚合消泡剂、胶乳配合和胶黏剂消泡剂。

23. Phosflex 4

三丁基磷酸盐。

胶乳涂料、涂层的阻燃、抗泡剂，对胶黏剂有极好的溶解力。

24. Pluradot HA – 510, Pluronic L – 101

聚醚，胶乳用消泡剂。

25. SAG 10, SAG 30

二甲基硅氧烷的10%和30%油乳液。

对胶乳、乳液有消除、控制、改善起泡的作用。在合成工艺的汽提中改善泡沫，涂料中作抗泡剂和均化剂。

# 第六章 增稠剂和膏化剂 的选择、检测、应用

增稠剂是能够增加配合胶乳的黏度、减少其流动性、改进加工性能的物质，或叫增黏剂。一般增稠剂同时也是稳定剂，并具有一定的膏化作用。

膏化剂是能够减少稀胶乳中胶粒的布朗运动，使胶粒渐渐聚集上浮，从而使胶乳浓缩的物质。膏化剂一般都有增稠作用。

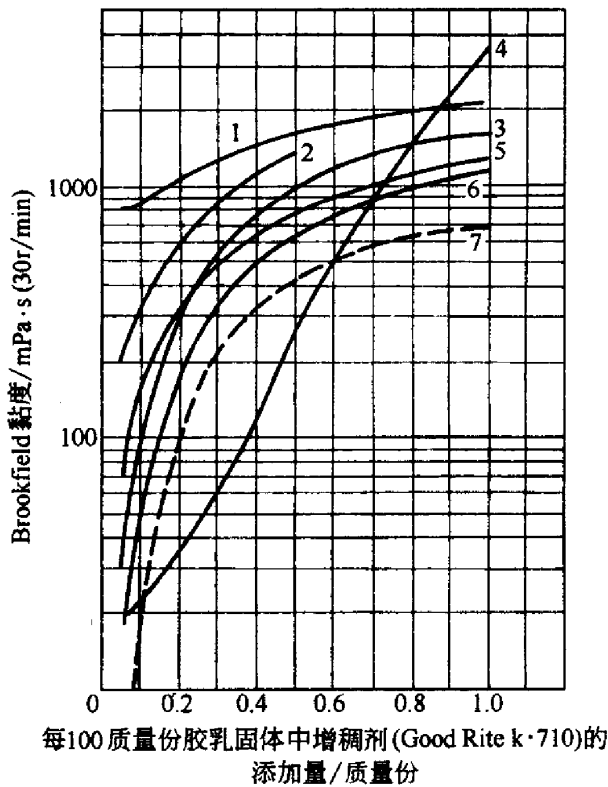


图 8-6-1 添加聚丙烯酸钠后各种胶乳的黏度变化

1—聚乙酸乙烯胶乳；2—天然胶乳；3—氯丁胶乳；  
4—丁腈胶乳；5、6—聚氯乙烯乳液；7—偏二氯乙烯黄聚物乳液

增稠剂大多是动物新陈代谢或植物新陈代谢的天然生成物或者衍生物，另外也有的是合成或半合成的产品。增稠剂的作用机理有以下几种不同的情况：一种是增稠剂主要吸附在橡胶粒子的表面，粒子体积增大，因而胶乳的黏度增高，这类增稠剂有酪

素、藻朊酸钠和皂土等；第二种增稠剂进入到胶乳水相，主要增加水相的黏度，从而提高胶乳的黏度，如聚乙烯醇和聚乙二醇等；还有一种增稠剂同时具有前两种作用机理，这类增稠剂有聚丙烯酸盐、甲基纤维素和羧甲基纤维素等。

对许多应用来说，例如浸渍法制备厚壁制品、制造织物刮胶制品等，不希望胶乳有很高的流动性，因此须使用增稠剂来增加其黏度以适应各种加工工艺的要求。增稠作用是受许多因素影响的复杂过程，同一增稠剂对不同的胶乳有着不同的效果。从图8-6-1中可以看出，将聚丙烯酸钠加入不同的胶乳中，有的黏度极大地增加，而有的仅发生很小的变化。再从表8-6-1中可以看出增稠剂的种类及其添加量对增稠效果均有很大的影响。在实际的配合工艺中应根据胶乳的种类和最终的用途，通过实验的方法来选择增稠剂的类型的用量，不能一概而论。

增加黏度应当首先从提高胶乳的浓度着手，然后才考虑使用增稠剂，因为增稠剂用量过多时，会使制品吸水性增大，物理性能降低，有时还会降低胶乳稳定性。

表 8-6-1 各种增稠剂对丁腈胶乳的增稠效果

增稠剂质量 份/100 质 量份干胶	时间	表现黏度/mPa·s							
		聚丙烯酸钠 (高分子量)	聚丙烯酸钠 (高分子量)	氮化酪素	硼酸浸 渍酪素	高黏度羟甲 基纤维素	聚乙烯醇	羟乙基 纤维素	甲基纤维素
0. 25	1h	22	44	42	30	48	46	20	12
	1 天	22 <sup>①</sup>	44 <sup>①</sup>	68	40	48 <sup>①</sup>	18	20	12
	2 天	22 <sup>①</sup>	32 <sup>①</sup>	70	42	50 <sup>①</sup>	20	22	8
	7 天	22 <sup>①</sup>	36 <sup>①</sup>	75	42	38 <sup>①</sup>	21	21	10
0. 50	1h	40	130	70	33	100 <sup>①</sup>	215	30	12
	1 天	40 <sup>①</sup>	135 <sup>①</sup>	168	310	110 <sup>①</sup>	50	34	10
	2 天	38 <sup>①</sup>	120 <sup>①</sup>	190	410	120 <sup>①</sup>	50	32	8
	7 天	24 <sup>①</sup>	195 <sup>①</sup>	260	545	105 <sup>①</sup>	65	30	9
1. 0	1h	160	2 200	1 000	500	2320	1 080	80	14
	1 天	185	2 300 <sup>①</sup>	2 000	5 400	2 200	2 600	70	8
	2 天	230	1 800 <sup>①</sup>	6 000	5 600	1 840	3 800	78	8
	7 天	1 160 <sup>①</sup>	2 700 <sup>①</sup>	6 500	5 600	—	4 300	76	8
2. 0	1h	1 400	3 800	11 000	4 000	6 000	14 200	130	24
	1 天	1 800 <sup>①</sup>	4 000 <sup>①</sup>	3 600 <sup>①</sup>	8 000 <sup>①</sup>	6 000	11 000 <sup>②</sup>	120	8
	2 天	2 000	3 400 <sup>①</sup>	12 800 <sup>①</sup>	8 200 <sup>①</sup>	5 600	1 340 <sup>②</sup>	130	8
	7 天	4 100 <sup>①</sup>	4 600 <sup>①</sup>	12 800 <sup>①</sup>	9 000 <sup>①</sup>	5 600	13 000 <sup>②</sup>	110	6

①胶乳结皮。  
②由于增稠胶乳的触变作用，结果不可靠。

## 第一节 常用增稠剂和膏化剂

### 1. 高分子有机酸的铵盐

**性质** 约 10% 水溶液，干膜发硬、发脆，溶于水。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳、树脂乳液的增黏剂。对胶膜物性和老化性能不产生影响，有时在电解质存在下增黏效果下降，还有稳定剂的作用。

### 2. 羧甲基纤维素钠

**性质** 80 目全通过的粉末，平均相对分子质量 27000 ~ 250000，1% 水溶液 pH 值 6.5 ~ 8.5，易溶于冷水、温水和黏稠溶液。黏度不随时间变化，FDA 认可（黏着剂）。

**作用** 胶乳、乳液增黏剂，作稳定剂也有效，特别是作栽绒地毯背衬涂料的增黏更能发挥效果。还有，在干胶中对  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  有分散效果，与表面活性剂并用作隔离剂。

### 3. 丙烯酸聚合物的水溶液

**性质** 丙烯酸盐高黏度的水溶性聚合物，黄褐色氨溶液。干燥形成透明、硬的非黏性的水溶性薄膜。与丙三醇、丙三醇置换水溶性可塑剂相溶。

**作用** 水溶性乳液的增黏剂、乳化剂，保护胶体。

### 4. 丙烯酸乳液共聚物

**性质** 乳白色乳液，相对密度 1.08，黏度 20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，固体含量 40%，pH 值为 3，阴离子表面活性剂。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳增黏剂，颜料分散剂。

### 5. 交联丙烯酸乳液共聚物

**性质** 乳白色乳液，相对密度 1.054，黏度 4.0 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，固体含量 28%，pH 值 3.5。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳增黏剂，颜料分散剂。

### 6. 聚甲基丙烯酸铵水溶液

**性质** 透明黏稠性浆状，相对密度 1.05，溶于水。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳增黏剂，多用于浸渍配合，色调良好。

### 7. 聚丙烯酸铵

(1) Acrysol G-110, Rohm & haas 公司（美国）生产。

无色浑浊水溶液，相对密度 1.07，黏度 170 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，固体含量 22%，pH 值 8.5 ~ 9.5，阴离子表面活性剂。

天然橡胶和合成胶乳用增黏剂、颜料分散剂粗湿润剂等。

(2) Tetol Al, Anchor Chem.（英国）生产。

灰棕色黏稠液体，有强的增黏作用。

### 8. 聚丙烯酸钠

**性质** 透明黏稠液体，相对密度 1.064，黏度（25℃）15000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，固体含量

12.5%，pH 值 8.5~9.5，阴离子表面活性剂。

作用 天然胶乳和合成胶乳增黏剂。

#### 9. 改性聚丙烯酸钠

性质 黏稠液体，相对密度 1.08，黏度 50000~100000mPa·s，固体含量 15%。

作用 与胶乳、乳液相容性好，可长时间维持所希望的黏度。

#### 10. 部分氧化聚丙烯酸酯

性质 固体含量为 10%的液体，黏度 7000~13000mPa·s，pH 值 7.5~8.5。

作用 胶乳增黏剂和稳定剂，混合性好，增黏效果大。

#### 11. 乙烯基聚合物的钾盐

性质 透明黏稠液体，固体含量 10%，相对密度 1.05，黏度 1200~1800mPa·s，pH 值 10.0~10.5。

作用 天然胶乳和合成胶乳的增黏剂和黏度稳定剂。

#### 12. 羟乙基纤维素

性质 乳白色粉末，相对密度 1.38~1.40，软化点不低于 141℃。

作用 胶乳用增稠剂和分散剂，在乳液聚合时能保护胶粒。

#### 13. 藻酸钾

性质 褐色颗粒状粉末，无臭、无毒。

作用 增稠剂、脱模剂，用于橡胶、胶乳配合，树脂乳化和黏合。

#### 14. 藻酸钠

性质 乳白色颗粒状粉末。无臭无毒。溶于水后成粒状溶液。不溶于醇、氯仿和醚。

作用 增稠剂、脱模剂，用于橡胶、胶乳配合，树脂乳化及黏合。一般用量为胶乳总量的 0.5%~2.0%。在氧化锌存在的情况下，适宜用本品作增稠剂。不宜长期存放，以免膏化。此外，使用时应除去重金属离子，以免与本品产生沉淀。还用作润滑剂、渗透控制剂和黏合有效时间控制剂。

#### 15. 藻酸铵

性质 黄色粉末或晶粒状。无臭、无毒。相对密度 1.50，溶于水后黏度很大。

作用 天然胶乳和合成胶乳浓缩膏化剂，一般用量为水相的 0.3%~1%，使用前先配成 2%~3%的水溶液，然后再注入胶乳中，不断搅拌。最好随用随配，以免变质。若溶液需放置较长时间应在溶液中加防腐剂和氨。本品只限于在碱性溶液内使用。若使用藻朊酸酯如藻朊酸丙二醇酯，不受重金属离子的干扰，也不受酸的影响。还用作增稠剂和稳定剂。

#### 16. 藻酸钙

性质 浅棕色粉末。

作用 增稠剂。将本品分散入胶乳后，再加入透明的偏磷酸钠或碳酸铵溶液搅匀，便可增稠。

### 17. 溴化十六烷基三甲铵

**性质** 晶状固体。熔点  $237 \sim 243^{\circ}\text{C}$ ，溶于水、乙醇，微溶于丙酮，不溶于醚和苯。

**作用** 胶乳用增稠剂，与扩散剂 NF 并用尤适于高黏度的涂料配合。用时需加热稀释成 10% 的溶液。在含有氧化锌及胶凝剂的泡沫胶乳中加入本品后不仅有增稠作用，还能防止泡沫破裂。与聚乙二醇并用，有助于海绵制品脱模。本品还可作为阳性胶乳分散剂。

### 18. 硅酸铝镁

**性质** 天然产物。主要成分  $\text{MgAl}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，乳白色粉末，无臭无毒，相对密度 2.36。

**作用** 胶乳增稠剂，有抗蹼作用，配成水胶体后加入胶乳。

### 19. 皂土（膨润土）

**性质** 天然产物。主要成分  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，黄白色至灰黑色固体，在水中溶胀性很大，能达到原体积 10 倍以上。

**作用** 胶乳增稠剂。使用时加入 7 ~ 15 倍的水调成糊状。加入少量的氨或其他碱，可增加黏度。在海绵生产中也用作硅氟化物的分散剂和稳定剂。在分散体中加入少量皂土以减缓分散体沉淀和黏结。

### 20. 精制皂土

**性质** 不含砂质的中性精制品，在水中分散容易膨润，高黏度可调性。

**作用** 与胶乳混合黏度提高，增加浸渍、铸型制品的附着量。防止缺陷，加工性好，还可用作海绵的稳泡剂。

### 22. 化学改性沉淀碳酸钙

**性质和作用** 在方解石制的沉淀碳酸钙粒子表面，用有机化合物进行化学改性，经济的无机增黏剂。

## 第二节 部分增稠剂、黏度稳定剂和退黏剂、膏化剂新产品

#### 1. Acusol

丙烯酸乳液，Rohm & Haas（美国）生产。增稠剂、乳化剂和稳定剂。

#### 2. Acusol 830

酸壳（acid containing）丙烯酸乳液共聚物。

天然胶乳和合成胶乳、乳液的增稠剂，颜料悬浮剂。

### 3. Alcogum6625, - 6940, - 6945

聚丙烯酸钠。

在天然、冷丁苯、热丁苯、羧基丁苯、丁腈、氯丁等胶乳中有宽广的应用。用作增稠剂，有杰出的流动特性，在起泡配方中格外好。

### 4. Alcogum L - 11

酸壳（acid containing）丙烯酸共聚物乳液。

用于天然胶乳和合成胶乳就地（in - situ）型增稠剂，中和时功能酸增稠。

### 5. Alcogum L - 12

酸壳丙烯酸共聚物乳液。

是一就地型增稠剂，它满足胶乳、乳液的稳定需要，对于很多合成胶乳、合成胶乳配料和合成胶乳涂料体系是一有效的增稠剂。

### 6. Alcogum L - 31

酸壳丙烯酸共聚物乳液。

对天然胶乳和合成胶乳、丙烯酸胶乳是一就地型增稠剂，中和时功能性酸增稠，在高固体含量的涂料体系尤其有效。

### 7. Alcogum L - 36

酸壳丙烯酸三元共聚物乳液。

本品是由纸张涂料配方发展起来的，允许在维持更低的 B 型黏度下得到更好的涂料流动性。

### 8. Alcogum SL - 70, SL - 76

丙烯酸缔合的聚合物。

在胶乳和水基体系有各种应用，在树脂乳液、O - W 乳液和染料浓度增黏上也有效。

### 9. Alcogum TSB

聚丙烯酸钠。

TSB 是为提高发泡生成物和稳定性而设计的，其稳定性是为允许更好的控制涂层质量，本型是一改进聚聚丙烯酸钠缔合三元共聚物，用于中性和碱性水体系的增稠。

### 10. Alcogum VEP - 1, VEP - 11

聚丙烯酸钠。

固体含量 13%，黏度 25000mPa·s，pH 值 9，淡黄色。船运桶装、散装和轻便装（手提等）。

用于丁苯、氯丁、丙烯酸乙酸乙烯和乙烯乙酸乙烯胶乳配料的增稠。通常，对于碱性胶乳它是一个令人满意的增稠剂。

### 11. Cellosize Hydroxyethyl Cellulose

羟基醚纤维素。

## 第三节 增稠剂

### 一、各类增稠体系及影响其稠度的因素

#### 1. 乳胶漆

水溶性或水分散性高分子化合物一般都可作为水性漆的增稠剂，但天然增稠剂，如树胶类、淀粉类、蛋白类及羧甲基纤维素钠等天然高分子及其衍生物在乳胶漆中却很少使用，是因其极易腐败和霉变。理想的乳胶漆增稠剂应具备如下特点：

①用量少，增稠效果好；

②不易受酶的侵袭及不因温度、PH 值变化而使乳胶漆粘度下降，不会导致颜料絮凝，贮存稳定性好；

③保水性好，无明显的起泡现象；

④对漆膜性能（如耐水性、耐碱性、耐擦洗性、光泽、遮盖力等）无副作用。

加入增稠剂的乳胶漆多为假塑性流体。在一定温度下，其粘度随着剪切应力或剪切速率的增加而减小，且具有触变性。

（1）乳液的影响 乳胶漆是一种以合成聚合物乳状液为基础的水分散体系，而该合成乳液也是一种复杂的胶态分散体系。它的表观粘度与聚合物的分子量无关，但与粒径和保护胶体的粘度及用量有关；同时，还与乳粒的膨胀有关，与乳胶粒子和颜料的吸附作用有关。乳粒吸附在颜料表面以微弱的键形成絮状结构，这种结构容易受剪切力的作用而破坏。现已证明，乳胶粒子的膨胀对体系粘度的影响远大于乳粒在颜料表面的吸附作用，前者与如下几个因素有关：

①与共聚物乳液中酸的含量有关，一般酸的含量高，膨胀现象较明显；

②与共聚物乳液中酸的品种和分布有关，以丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物为例，当甲基丙烯酸分布在粒子内部，丙烯酸分布在粒子的表面时，膨胀现象较明显；

③与共聚物乳液中主要酸组分的玻璃化温度有关，玻璃化温度低，粒子膨胀较明显；

④与共聚物乳液中粒子内部的交联程度有关。

在上述各因素中，聚合物乳液的种类和 pH 值对乳粒的膨胀影响最大。例如，对碱增稠的含丙烯酸的共聚物乳液，用氨水中和至 pH 值为 8~9 时，其表观粘度从零点零几帕秒增至 100Pa·s 以上，而对碱增稠的含甲基丙烯酸的共聚物乳液中和后，其粘度仅有几帕秒。

（2）颜料和填料的影响 颜料和填料对涂料粘度的影响主要是其体积浓度。同时，因某些颜料和填料会与涂料中的其他组分（如表面活性剂、增稠剂等）发生作用，故体系中共存的其他添加剂制约着颜料和填料对涂料粘度的影响。例如，二氧化



硅的表面与淀粉之间可形成氢键，因此，当体系中含有淀粉时，以二氧化硅作为填料的乳胶漆的粘度很高。

颜料的可溶组分也会改变涂料的粘度。如碳酸钙能在一定范围内溶解，当 PH 值为 8.3 左右时处于平衡状态，被解高的钙离子或其他多价阳离子会引起乳液絮凝，因此，一些以碳酸钙为填料的乳胶涂料，长期贮存后，粘度会大幅度升高，最后导致絮凝。由于氟化物在乳胶粒子表面能够形成保护层，所以添加一些氟化物能够避免上述现象的发生。

(3) 表面活性剂的影响 对一些碱活化的缔合型丙烯酸共聚物乳液增稠剂，可与表面活性剂的疏水端缔合而影响涂料的流变性。因此，需要选择具有适当 HLB 值的表面活性剂与之配合使用。表 8-6-2 列出了不同 HLB 值表面活性剂对涂料粘度和流动性的影响。由表可见，随表面活性剂亲水性增加，即 HLB 值增大，涂料粘度下降，流动性提高。

表 8-6-2 表面活性剂的 HLB 值对涂料流变性的影响

表面活性剂的 HLB 值	添加量 % Wt	粘度 Pa.s	流动性 <sup>①</sup>	表面活性剂的 HLB 值	添加量 % Wt	粘度 Pa.s	流动性 <sup>①</sup>
9.8	0.2	15.0	7	12.2	0.0	12.0	8
10.5	0.2	14.0	7	12.2	0.2	11.0	8
10.9	0.2	13.0	8	17.4	0.2	6.0	9

①流动性：1—最差；10—非常好。

(4) 制漆工艺 通常乳胶漆的制备是将含漆料的乳液（白浆）与增稠剂水溶液混合而成。若将固态或高固含量的增稠剂直接加入颜料浆中，由于局部浓度过大，便会引起絮凝；某些增稠剂浓度高于一定值后，对颜料有絮凝作用，使得制漆后颜料返粗成膏。

(5) 增稠剂类型 将表 8-6-3 所列增稠剂应用于颜料体积浓度为 35% 的醋酸乙烯酯-丙烯酸建筑乳胶漆中，根据其结构不同，所得涂料的流平性，触变性和稠度等均有差异。将含各种增稠剂乳胶漆的粘度作图，见图 8-6-2，羟乙基纤维素对醋酸乙烯酯-丙烯酸乳胶漆的增稠效果最好；SN-603 最差，两者粘度相差达 18 倍之多；为使乳胶漆的粘度大于 1Pa.S 以满足实际应用的需求，羟乙基纤维素，Modical VD.Collacral P.SN-608 和 Latekoll D. 的用量为 0.3% wt 即可。将含各种增稠剂漆料的触变性作图，如图 8-6-3 所示，随转速变化曲线的斜率愈大，触变指数愈高，触交胜愈强。触变指数通常用最低转速下的粘度与最高转速下的粘度之比来计算，以 TI 表示〔见式（8-6-1）〕。由图 8-6-3 可知，Collacral P 和 SN-608 的触变性最大，而 SN-601 的触变性最小。

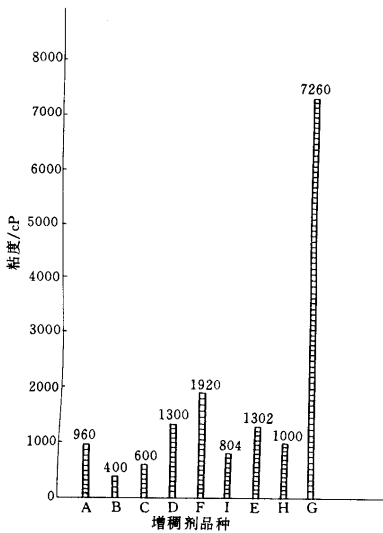


图 8－6－2 各种增稠剂的增稠性

A—SN－601；B—SN－603；C—SN－605；D—SN－608；  
E—Collacral P；F—Modicol VD；G—羟乙基纤维  
素；H—Latekoll D；I—Collacral VL；SN－601 和 SN－  
603 的用量为 0.5% Wt，其余增调剂用量均为 0.3% Wt

表 8－6－3 不同结构增稠剂在醋酸乙酯－丙烯酸乳胶漆中的应用效果

商品名称	成 分	流平性 <sup>①</sup> (级)	耐水性 <sup>②</sup> (24h)	耐碱性 <sup>②</sup> 饱和石灰水 (18h)	触变性 (级) <sup>③</sup>		增稠性 <sup>④</sup> (级)
					A	B	
SN－601	非离子聚醚型低聚物	2	○	○	9	8	6
SN－603	氨基甲酸乙酯改性的 聚醚型低聚物	4	○	○	6	6	9
SN－605	非离子型低聚物	4	○	○	5	2	8
SN－608	改性聚丙烯酸钠	2	○	○	2	4	4
MOdicol VD	改性聚丙烯酸钠	1	◎	◎	4	7	2
Collacral VL	聚乙烯基吡咯烷酮	2	◎	◎	8	9	7
Collacral P	水溶性聚丙烯酸酯	3	◎	◎	1	1	3
Latekoll D	丙烯酸－甲基丙烯酸共 聚物	1	◎	◎	3	5	5
羟乙基纤维素 Natrosol 250 H <sub>4</sub> BR	羟乙基纤维素	3	◎	◎	7	3	1

①流平性，1~4 级，表示流平性由好变差；  
②耐水性，耐碱性中，“○”表示板面有 1~2 个小泡，“◎”表示板面无变化；  
③触变性，1~9 级，表示触变性由大变小；“A”表示近似粘度下的触变性，“B”表示近似用量下的触变性；  
④增稠性，1~9 级，表示近似用量下粘度由大变小。

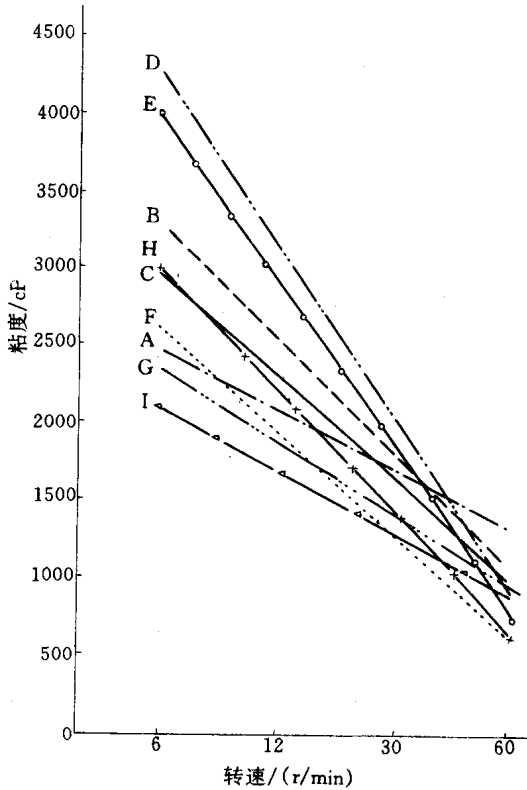


图 8-6-3 含不同增稠剂体系的触变性

A—SN-601; B—SN-603; C—SN-605;  
D—SN-608; E—Collacral P; F—Modicol VD;  
G—羟乙基纤维素; H—Latekoll D; I—Collacral VL

$$TI = \frac{\eta_6 \text{ (6r/min 时的粘度)}}{\eta_{60} \text{ (60/min 时的粘度)}} \quad (8-6-1)$$

各种增稠剂用量对体系粘度的影响如图 8-6-4 所示。由图可见，羟乙基纤维素、Modical VD、Collacral P 和 LateKoll D 的粘度-用量曲线斜率最大，说明随其用量增加，粘度大幅度上升。在使用时，必须严格控制它们的最高用量，否则，粘度会直线上升，而使乳胶漆凝聚。此外，对于一些增稠能力并不很强，但超过一定用量时粘度-用量曲线斜率急剧增大的增稠剂，如 SN-608（图 8-6-4，曲线 D），在使用时也需注意，不得超过其极限用量。

由表 8-6-3 可知，羟乙基纤维素，Modicol VD、Latekoll D、Collacral P、Collacral VL 作为增稠剂时，涂膜的耐水、耐碱性较好；而 Modicol VD、Latekoll D、SN-601、SN-608 和 Collacrar VL 作增稠剂时的流平性较好。实际上，一种增稠剂同时满足所有性

能要求是很困难的，如羟乙基纤维素具有很好的增稠效果，涂膜耐水、耐碱性也好，但它较易长霉、腐败，且流平性较差。若将两种或两种以上的增稠剂配合使用，往往能够达到减少增稠剂用量的同时获得理想的粘度效果的目的。如将羟乙基纤维素与 SN-601 复配使用，各自的添加量分别为漆量的 0.1% Wt，不仅增稠效果明显（见图 8-6-4，曲线 J），而且涂料的流平性、涂膜的耐水性和耐碱性均比单独使用时有显著提高。

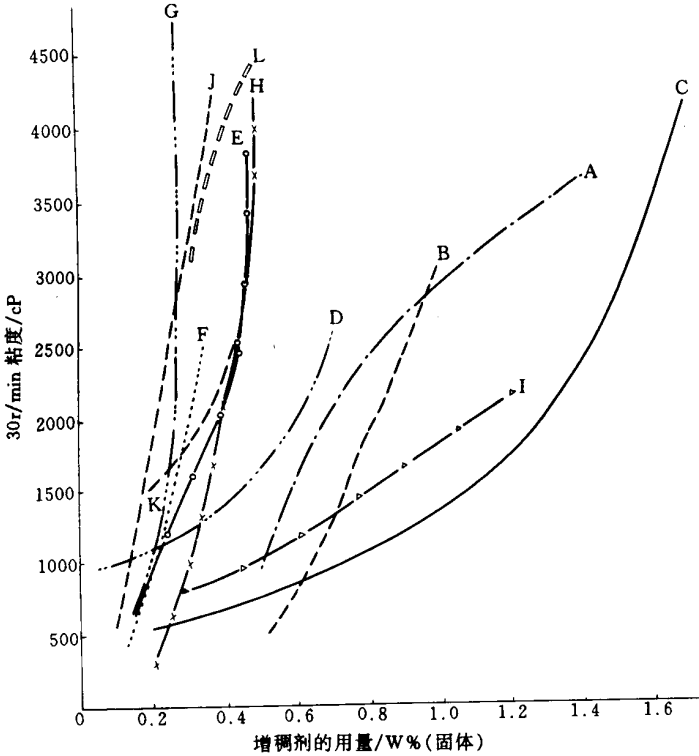


图 8-6-4 增稠剂用量与涂料表现粘度的关系

A—SN-601; B—SN-603; C—SN-605; D—SN-608; E—Collacral P;  
P—Modicol VD; G—羟乙基纤维素; H—Latekoll D; I—Collacral VL; J—羟乙基  
纤维素 + SN-601; K—羟乙基纤维素 + Lotekoll D; L—羟乙基纤维素 + Modicol VD

## 2. 涂料印花浆

涂料印花浆是多种组分的混合物，除去颜料色浆之外，还包括有粘合剂、增稠剂、交联剂、催化剂、乳化剂、柔软剂、吸湿剂、润湿剂、抗泳移剂、粘着促进剂和阻泡剂等，若想改进涂料印花浆的质量，必须同时考虑每一组分及其相互间的配合。其中交联剂、催化剂、乳化剂、柔软剂、阻泡剂等在其他有关章节中介绍，本节则着重于涂料印花浆中的增稠剂。

构成涂料印花浆的主要物质是颜料色浆和粘合剂乳液，通常使用的粘合剂乳液的固含量为 30% ~ 50%。为使它们能固定在确定的图案轮廓中，必须加入在水中能膨

胀并形成胶状的增稠剂。增稠剂在水中膨胀的程度取决于其自身结构。配制的含增稠剂的印花色浆除要求流变性好，在混料和印花条件下稳定，能使着色剂固定在所确定的图案上这些基本条件外，还应具有良好的覆盖性、理想的线性值和穿透率。

涂料印花色浆在印花机械作用的剪切应力下，粘度瞬时降低；当剪切应力消除后，又重新恢复高粘度。这种流变特性确保了色浆不堵网孔，印花图案清晰，且不粘附辊筒，使色浆顺利地转移到织物上。印花浆的流变性取决于增稠剂形成的网状结构，这种网状结构在高剪切力下被破坏，去除剪切力后又恢复。具有此作用的增稠剂包括乳化增稠剂和聚合物增稠剂。前者是由两种互不相溶的液体，通常是煤油和水，通过高速搅拌使内相以细滴分散于外相中，成为高粘度的乳化液而起增稠作用的。以煤油为内相（O/W 型）和以水为内相（W/O 型）的乳化液在工业上都有应用，但以 O/W 型应用更为广泛。一般使用的煤油溶剂的沸程为 140~220℃，芳香烃含量不超过 15%。乳化增稠剂的特点是有很好的得色量和鲜艳度，对牢度和手感无不良影响；但是因需要大量煤油，既浪费能源，又有着火的危险性，还会造成环境污染。为了减少煤油比例，可加入各种乳化剂，通过乳化剂之间的结合形成网状交联，以达到相同的增稠效果。

聚合物型增稠剂有阴离子型，阳离子型和非离子型，其性质决定于单体的化学性质和聚合度等。它们通过聚合物支链的交联而产生网状结构，从而赋予涂料印花浆适当的稠度和触变性。除具有增稠作用外，聚合物型增稠剂有时还兼具乳化、柔软、催化、保护胶体、促进吸附等性能，例如，丙烯酸-丁二醇双丙烯酸酯共聚物和正硅酸酯、烷基酚聚氧乙烯醚等复配而成的增稠剂，适用于低煤油印花浆，印花产品的色泽和摩擦牢度好，且具有乳化和柔软功能。一些使用聚阴离子型增稠剂的产品，可以完全不使用煤油，解决了由于煤油产生的可燃性和污染性等问题。

### 3. 其他乳液制品

实际生产中，一种乳化体可以稀薄到足以从瓶中喷射出来，或者粘稠到足以使分散相不分离，因此流变性对其应用也是至关重要的。

不论天然的还是合成产品，水溶性高分子物质大都是固体粉末或颗粒，它们虽然溶于水，但溶解速度很慢。传统的制备工艺是长期浸泡或加热浸泡。这样造成能量消耗大，设备利用率低，某些天然产品还会在此期间变质等一系列问题。若在高分子固体物料中加入适量的助溶剂，如甘油等，在水中室温搅拌 15min，即可彻底溶解。其原因是助溶剂能够快速渗透入高聚物内部；在加入助溶剂的同时，适当加热会进一步加快溶解速度。

### 4. 非乳液状体系

（1）液体洗涤剂 调整液体洗涤剂的粘度是产品制备中的一项主要工艺。尤其是现代液体洗涤剂，活性物不断降低，添加的水量增加，为保证产品的粘度，必须加入增稠剂。

大部分液体洗涤剂配方中，都加有烷基醇酰胺，它不但可以控制产品粘度，还兼有发泡和稳泡作用，是液体洗涤剂中不可缺少的活性组分。脂肪酸皂和无机盐的增稠

作用类似于乳液状洗涤剂，一般添加量为 1% ~ 4%，边加边搅拌，不能过多。对于透明型产品，加入胶质，有机增稠剂和无机盐类，可同时控制产品的粘度和乳浊点。但控制乳浊点首先要选用浊点较高的活性物或在低温下溶解度较大的活性物。以脂肪酸钠（钾）为主要活性物的液体洗涤剂一般都有较高的粘度，如果加入长链脂肪酸，可使产品粘度进一步提高。

（2）润滑脂 润滑脂是一种固体或半固体产品，在润滑工艺技术中，具有如下的作用：

- ①能够释放出一定数量的液体润滑剂，足以在一个很宽的温度范围内以及较长时间范围内起到减少轴承的摩擦与磨损的作用；
- ②在润滑轴承时，有足够的机械安定性，同时起到防潮层与减磨层的作用；
- ③在轴承的机械应力条件比较温和时，润滑脂稠度应能保持几乎不变；
- ④具有防腐蚀作用；
- ⑤具有令人满意的粘附性能；
- ③各种应用性能不会因少量灰尘的进入而发生变化。

润滑脂是增稠剂在液体润滑剂中形成的分散体系，增稠剂使油凝胶化，呈现非牛顿型流体特性，其粘度取决于剪切速率、剪切时间与预处理过程；通常粘度对温度的依赖关系不如相应的基础油那样明显。使用的增稠剂以高碳链脂肪酸皂为主，如脂肪酸铝、钡、钙、钠、锂等盐，它们在润滑脂中呈纤维状；能够形成网状结构丰富的胶束相，如图 8-6-5 所示。各种脂肪酸皂的直径和长度见表 8-6-4。

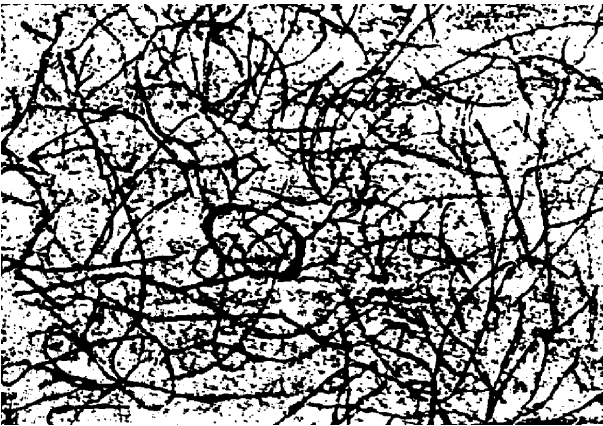


图 8-6-5 润滑脂中脂肪酸皂纤维结构的电镜照片

含脂肪酸皂的润滑脂分为单皂基润滑脂和复合皂基润滑脂两大类。它们都以脂肪酸皂的阳离子来命名，如锂基润滑脂、钠基润滑脂、钙基润滑脂、钡基润滑脂、铝基润滑脂等。用脂肪酸皂中的阳离子进行分类是因为润滑脂的重要性质都与阳离子有

关，例如，钙基润滑脂的滴点一般在 100℃左右，而锂基润滑脂的滴点则大约都在 180℃左右。含有两种或两种以上阳离子的润滑脂称为混合皂基脂。

表 8－6－4 润滑脂中脂肪酸皂纤维的直径与长度

润滑脂种类	直径/ $\mu\text{m}$	长度/ $\mu\text{m}$	润滑脂种类	直径/ $\mu\text{m}$	长度/ $\mu\text{m}$
钡－复合润滑脂	1	> 100	锂基润滑脂	0.2	2 ~ 25
锂基润滑脂（长纤维）	1	> 100	钙－复合润滑脂	0.1	1
钠基润滑脂	1.5	1.5	铝－复合润滑脂	0.1	< 1

润滑脂由 4% ~ 20% wt 的脂肪酸皂，75% ~ 96% Wt 的基础油和 0% ~ 5% Wt 的其他添加剂所组成，特种润滑脂的脂肪酸皂含量可高达 40% wt。组成润滑脂的各组分均影响产品性能，其中脂肪酸皂的阳离子决定其稠化能力、抗水能力、熔点以及滴点。润滑脂的稠度随着皂含量的增加而相应增大。脂肪酸皂的分子链长度决定着皂类在润滑油中的溶解度和表面特性，碳链太长或太短均会对皂类的稠化能力产生不良影响，含十八个碳的脂肪酸皂的稠化能力最强，碳链继续增长，使得皂类的溶解性变强；而碳链太短，溶解性又会变差。烷基链上有支链能降低皂的熔点，因而使稠化效果下降；但若为极性较强的羟基官能团，则能使熔点升高，因而也改善了其稠化效果，不过羟基在分子中所处的位置也会影响到稠化效果。不饱和脂肪酸的皂类在矿物油中溶解性能较好，因此对稠化效果和滴点都带来不良影响，并且不饱和脂肪酸的氧化安定性较差，所以一般不用作润滑脂的稠化剂。

基础油的粘度和组成也对脂肪酸皂的增稠效果有着显著影响，在制备通用润滑脂时，基础油在 40℃的粘度应为 60 ~ 129mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>；基础油中芳烃含量高，有利于提高脂肪酸皂的稠化效果。因此，同一脂肪酸皂在芳香基润滑油中稠化效果最好，其次是在环烷基润滑油中，而在石蜡基润滑油中效果最差。以锂基润滑脂为例，为达到相同的稠度，脂肪酸锂在环烷基润滑油中添加 6% wt 即可，而在石蜡基润滑油中则需添加 9% wt。

二、增稠剂的类型与合成

1. 天然增稠剂

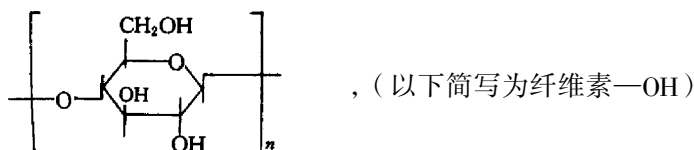
（1）椴栎子胶 由欧洲、亚洲南部产的椴栎树的种子提取的天然胶，主要成分为 L－阿拉伯糖、D－木糖、葡萄糖、半乳糖和糖醛酸等酸性多糖类。在抽出粘液时，将椴栎子用 20 倍的水在 60℃左右浸泡一夜，此过程中应不断搅拌，过滤，然后将种子再按前述方法提取一次。将两次提取物混合，可以得到有适当粘度的粘液，这种粘液触摸感独特，具有并不发粘而是滑爽的感觉。由于在放置过程中易被微生物污染，所以必须使用防腐剂。

(2) 咕吨胶 又称黄原胶, 是由葡萄糖经黄单胞菌发酵而得到的天然胶, 其主要组成为 D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-葡萄糖醛酸等酸性多糖, 分子量在 100 万以上。咕吨胶对温度的依存性小, 在广泛的 PH 范围内稳定, 有多糖类独特的优良使用感。在化妆品中可用作不溶性添加物的悬浮剂, 乳状液的稳定剂、增稠剂和分散剂, 具有优异的瞬时和可逆的假塑性, 流变特性可长期保持不变。

(3) 瓜耳树胶 由配糖键结合的半乳甘露聚糖, 其中半乳糖和甘露糖的比例为 1:2, 分子量约 20~30 万。适用于化妆品和食品加工的增稠剂和稳定剂, 具有保持水分, 减缓结晶生成的效果, 也可用作粘料或润滑剂。

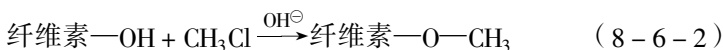
## 2. 半合成增稠剂

(1) 纤维素醚类 纤维素是由脱水葡萄糖组成的天然高分子化合物, 其结构单元为:



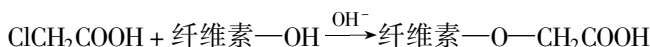
它本身在水中不溶解，分子中的三个羟基可与不同摩尔比的氯甲烷、氯乙酸、环氧乙烷、环氧丙烷等发生化学反应，制得甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等水溶性纤维素衍生物。控制取代度和纤维素主链的长度，可制得不同规格的品种。

①甲基纤维素是纤维素与氯甲烷在碱作为缚酸剂的条件下反应制得〔见式(8-6-2)〕的。产



品能溶于冷水而不溶于热水。在配制水溶液时, 首先将它分散于 88℃ 的热水中使之膨胀, 然后再用冷水溶解。产品可用于内部和外部乳胶漆, 可赋予其粘度稳定性、良好的成膜和应用性能。但由于甲基纤维素水溶液的粘度随温度上升而增高, 直至胶化, 故不能用于乳液合成时的保护胶体, 加之使用不够方便, 就限制了它的应用。

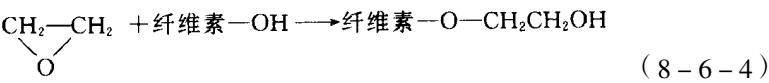
②羧甲基纤维素钠是由纤维素与氯乙酸反应，然后用碱中和而成的溶于水的半合成高分子，合成反应如式（8-6-3）所示。羟基部分的取代度不同，增稠效果有所差异。适用于乳胶漆中的产品是取代度为0.8~0.9的中粘度型羧甲基纤维素钠。使用时常用温水配制成水溶液。由于生产羧甲基纤维素钠时有氯化钠副产物不易除去而影响漆膜的耐水性，又因易被酶降解而使漆的粘度下降。因此，目前仅在低档水性漆中使用。在化妆品工业中，羧甲基纤维素钠经常作为具有保护胶体性和乳化稳定性的透明增粘溶液，配合在膏霜、乳液和洗发香波中。此外，羧甲基纤维素钠在钻井泥浆、纺织加工、纸张生产、食品、药物等多种行业中，广泛用作增稠剂、成膜剂、粘料、稳定剂和悬浮剂等。







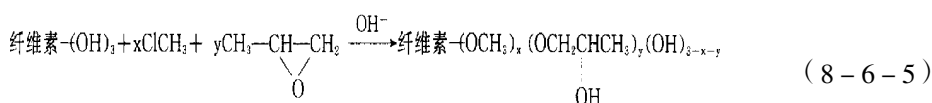
③羟乙基纤维素是由纤维素与环氧乙烷进行羟乙基化而制得〔见式(8-6-4)〕。根据取代度和粘度的不同分作不同规格：有易分散型、生物稳定型、低粘度型和高粘度型等。由于羟乙基纤维素增稠效果好，其溶液为假塑性流体，使用方便，与乳胶漆和涂料印花浆中各组分的混容性好，故广泛用作乳液合成时的增稠和保护性胶体，以及乳胶漆和涂料印花浆的增稠剂。此外，还广泛用于医药、造纸、陶瓷和石油等行业。若将羟乙基纤维素用于乳胶漆中，可在制漆过程的不同阶段加入。易分散型产品可以干粉直接加入颜料浆研磨。但加入前体系的 pH 值应小于 7，颜料浆中的碱性组分应在羟乙基纤维素充分润湿分散后加入，否则容易结块；如在配漆阶段加入，应将其配成 1% ~ 3.5% 的水溶液或浆状液使用。



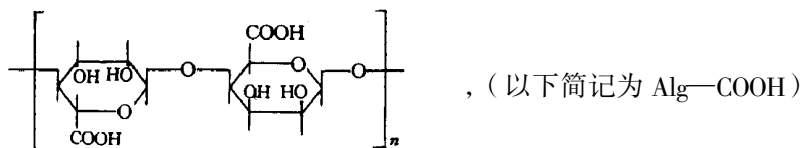
④羟丙基甲基纤维素是由纤维素与氯甲烷和环氧丙烷反应而制得。其葡萄糖单元上的羟基一部分成为甲氧基，另一部分被羟丙基取代，如式(8-6-5)所示。羟丙基甲基纤维素主要用作乳胶漆的增稠剂。依据羟基丙氧基和甲氧基的比例不同，表现出不同的应用特性。如美国 Dow 化学公司生产的 Methocel 系列产品，按甲氧基和羟基丙氧基比例的不同分为 F、J 和 K 型，各自的特性及用途见表 8-6-5。羟丙基甲基纤维素的增稠性和羟乙基纤维素相同，并具有较好的抗酶降解性；但其水溶性不及羟乙基纤维素，加热能胶凝，故不宜用于乳液合成。

表 8-6-5 美国 Dow 化学公司生产的羟丙基甲基纤维素的各种特性

特 征	Methocel F	Methocel J	Methocel K
甲氧基比例	27% ~ 30%	16.5% ~ 20.0%	19% ~ 24%
羟基丙氧基比例	4.0% ~ 75%	23% ~ 32%	4% ~ 12%
表面张力( dyn·cm <sup>-1</sup> )	40 ~ 50	48 ~ 52	50 ~ 56
( ldyn = 10 - 5N )			
应用特性	对乳胶漆的原料溶液或乙二醇粉料浆液具有良好的增稠效果,它的胶凝温度较低( 60 ~ 70℃ ),使之对调色温度和着色剂类型有所限制	可以高固含量的水浆料配入乳胶漆中,可使粘度均匀,并能改善成膜能力和遮盖力,缩短工业乳胶漆的干燥时间	在乳胶漆生产中的加入方法和精确控制增稠效果方面有很大的灵活性



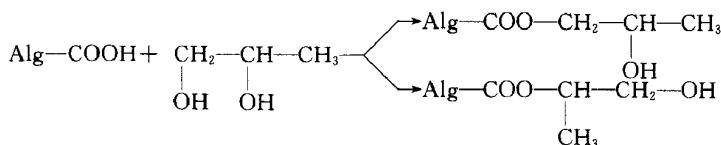
(2) 海藻酸类 海藻酸是从褐藻类中用碱液提取得到的物质，结构单元为：



其中的羧酸基可与碱反应成盐，或与醇反应成酯。作为增稠剂使用的主要有海藻酸钠和藻酸丙二醇酯。

①海藻酸钠，又称藻朊酸钠，溶于水成粘稠状或胶状液体，高于 8℃ 后粘性降低。广泛用作食品和化妆品的增稠和胶凝剂，还具有悬浮剂、增厚剂和乳化剂的作用；此外，在纸张涂层、纺织印染等方面用作水分保持剂；在医药上用作止血剂等。海藻酸钠的水溶液与钙离子接触时，成为凝胶；但添加草酸盐、氟化物、磷酸盐等可抑制其凝固效果。

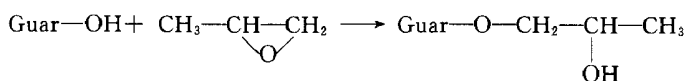
②藻酸丙二醇酯，由藻酸与 1, 2-丙二醇反应制得，如式 (8-6-6) 所示。产品为白色至浅黄色纤维状粉末，溶于水形成粘稠胶状溶液，可溶于稀有机酸；但在 PH = 3 ~ 4 的溶液中形成凝胶，不产生沉淀。藻酸丙二醇酯的抗盐析性强，广泛用作增稠剂、稳定剂、乳化剂和消泡剂。



(8-6-6)

(3) 瓜耳树胶 瓜耳树胶中含有多个羟基，可与高反应活性的化合物作用而改性。较常见的是与环氧丙烷或环氧氯丙烷反应生成的相应的非离子和阳离子化合物。

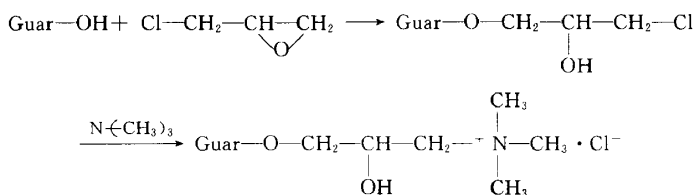
①羟丙基瓜耳树胶是由瓜耳树胶（下记为 Guar—OH）与环氧丙烷反应而得，见式 (15-18)。



(8-6-7)

产品为高粘性液体，当含量为 2% wt 时，其水溶液的粘度可达到 15Pa·s，故可用作高粘度，水溶性增稠剂，可改善体系与电解质以及某些稀释极性有机溶剂的相容性；用作防护胶体，可有效地稳定某些水包油型乳液；与硼砂或其他交联剂反应可生成坚韧的耐水凝胶。此外，在地毯印刷中用作增稠剂，置于水中充分搅拌至颗粒分散后，很容易得到无块的粘性溶液。

②瓜耳树胶羟丙基三甲基氯化铵是由瓜耳树胶与环氧氯丙烷反应后，再与三甲胺成盐，得到具有阳离子特性的白色或黄色粉末，反应如式（8-6-8）所示。该产品具有增稠性和使乳液稳定的性质，几乎能与所有化妆品用表面活性剂相配伍，甚至与脂肪醇硫酸酯和脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯能够很好地配合使用。因此广泛用于洗发剂和护发用品中，除增稠稳定之外，还有抗静电效果，如添加于护理香波中，泡沫虽略有下降，但可改善湿发梳理性，使手感更细腻。



( 8 - 6 - 8 )

### 3. 合成增稠剂

### (1) 非离子型

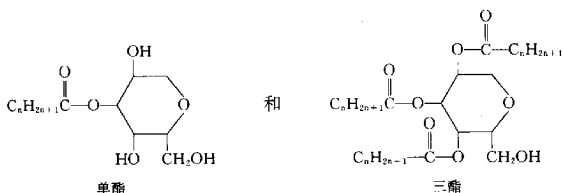
①脂肪酸醇酰胺系由脂肪酸和二乙醇胺、异丙醇胺反应得到的产物。常用的脂肪酸包括癸酸、月桂油（椰子油酸）、大豆油酸、肉豆蔻酸、硬脂酸和油酸等。

椰子油二乙醇酰胺是目前用量最大的非离子型增稠剂，本身为淡黄色粘稠状液体，可与水以任何比例混溶，与其他非离子或阴离子表面活性剂有良好的配伍性。广泛应用于各种液体洗涤剂、工业清洗剂和卫生化学品等含阴离子表面活性剂的体系中，除增稠性外，还兼具润湿、稳泡、分散、乳化和防锈等作用。月桂酸异丙醇酰胺具有类似的应用效果。

油酸二乙醇酰胺为琥珀色粘稠液体，溶解于大多数醇类、二元醇类、乙二醇醚类、脂肪烃和氯代烃中，在水中可分散，适用于含两性和阳离子型表面活性剂产品的增稠，还具有富脂效果。另外，可用作矿物粘土和颜料的分散剂、芳烃和脂肪烃溶剂的乳化剂等。油酸异丙醇酰胺为琥珀色液体或软质固体，溶解性与油酸二乙醇酰胺近似，适用于洗发和染发用品中作增稠剂。当与月桂醚硫酸钠一起使用时，既具有促进泡沫形成和稳泡作用，又可使毛发具有光滑和柔软的效果。

两种或两种以上的脂肪酸二乙醇酰胺混合物也广泛用于化妆和洗涤用品中，如月桂酸/肉豆蔻酸二乙醇酰胺、月桂酸/肉豆蔻酸/棕榈酸二乙醇酰胺等，适用于作无刺激洗发剂、泡沫浴液、气溶胶刮须膏、面部擦洗剂和洗手皂等产品的增粘助剂。

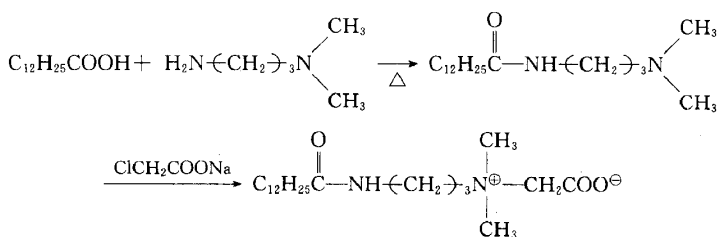
②失水山梨醇脂肪酸酯可由月桂酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸等与山梨醇反应制得。可是单酯或三酯，结构式分别为：



若是油酸酯，烷基部分应是  $C_nH_{2n-1}$ 。失水山梨醇脂肪酸酯与相应的环氧乙烷加成产物配合，用于化妆品、卫生用品和油剂中，具有增稠、润滑、乳化和抗静电作用。失水山梨醇单油酸酯还用于乳化炸药、纺织油剂、油漆分散剂、钛白粉生产的稳定剂、原油开采压裂剂、石油产品的防锈剂等。

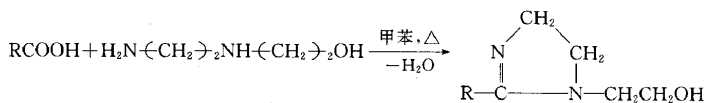
## (2) 两性型

①  $N$  - (十二酰胺亚丙基) 二甲基甜菜碱，亦称为椰子酰胺丙基甜菜碱，是由等摩尔量的十二酸与  $N$ ,  $N$  - 二甲基丙二胺进行酰胺化反应后，再和氯乙酸钠水溶液成盐而得，如式 (8-6-9) 所示。产物呈软蜡状。作为洗涤中的增稠剂，适用于毛发用品、浴洗剂、皮肤清洗剂和消毒剂中，毒性和刺激性极小，与阴离子、非离子和其他两性表面活性剂配伍性好，在广泛的 PH 值范围内稳定。此外，还具有良好的柔软与抗静电作用，故也应用于织物的柔软整理。

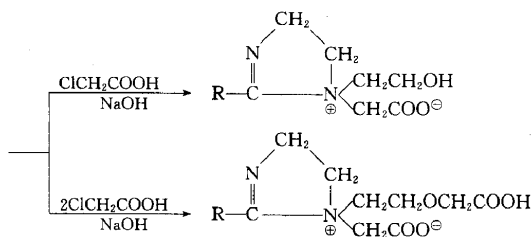


(8-6-9)

② 脂肪酸  $N$  - 羟乙基 - 2 - 烷基咪唑啉，其相应的脂肪酸可是椰子油酸、辛酸、妥尔油脂肪酸和油酸等，它们与羟乙基乙二胺在甲苯溶剂中于  $150 \sim 180^\circ C$  下反应 8h，反应过程中不断蒸除生成的水，反应完毕，将未反应的原料减压蒸出，得到  $N$  - 羟乙基 - 2 - 烷基咪唑啉；然后以氢氧化钠作为缚酸剂，与氯乙酸反应成盐，如式 (8-6-10) 所示。若氯乙酸用量增加， $N$  - 羟乙基中的羟基也会发生反应〔见式 (8-6-11)〕，成盐反应在  $100^\circ C$  进行 2h。所得产品溶于水，是一类无毒、无刺激、生物降解性好的两性表面活性剂，与阴离子、阳离子和非离子表面活性剂有良好的配伍性，适用于农药、洗涤剂、油漆、油墨和燃料油中，除作为增稠剂外，还具有抗静电、柔软、缓蚀和分散等多种作用。



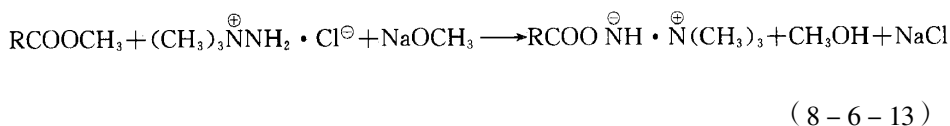
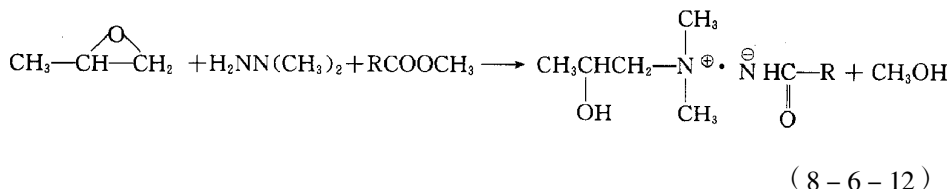
(8-6-10)



(8-6-11)

R 为  $C_8 \sim C_{18}$  饱和或不饱和直链烷基

③脂肪酰胺基叔胺，其结构通式为  $\text{RCO}^{\ominus}\text{NNR}'_3$ ，分子具有高度两极性的性质。它可由 1, 1-二甲基联氨和环氧乙烷作用，然后胺解酯类化合物而制得，如式 (8-6-12) 所示；也可由脂肪酸甲酯和氯化三甲基胍反应而得，如式 (8-6-13) 所示。产物在水中有很好的溶解性，可用作增稠剂，低泡洗涤剂 and 矿物浮选剂等。



(3) 阴离子型 用作增稠剂的阴离子型化合物主要是脂肪酸盐，它们在润滑脂中与基础油一起决定着产品的各种性能，此外，也用作油漆、油墨和洗涤用品中的增稠剂。

①脂肪酸铝，也称铝皂，由水溶性脂肪酸盐与铝盐或铝的醇化物反应制得。所用脂肪酸可以是辛酸、硬脂酸、不饱和脂肪酸二聚物；也可从氢化鱼油或其他脂肪酸混合物中水解而得。脂肪酸铝稍溶于水，具有较强的稠化能力，在许多烃类溶剂中生成稳定的高强度胶。

铝基润滑脂一般采用预先制备好的铝皂来制造。将脂肪酸铝在油中加热到  $150^{\circ}\text{C}$ ，再冷却下来，得到的润滑脂具有良好的透明性、润滑性、粘附性能和抗水性；但剪切安定性差，滴点低（约  $120^{\circ}\text{C}$ ），可应用的最高温度为  $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。此外，还具有突出的触变特性和易于凝胶，故现已被其他皂基润滑脂所替代。脂肪酸铝对石蜡基基础油的稠化效果优于环烷基基础油。

②脂肪酸钙主要应用于润滑脂中，具有生产成本低的特点。氢氧化钙与脂肪酸或脂肪在矿物油中反应直接制得钙基润滑脂。产品中约含有 10% wt 的水，水可促进钙皂在油中形成稳定的分散体系，避免油相和皂相分离。在制备过程中，含水量太低，则产品润滑脂太硬，极易出现分油现象；而含水量过高，则润滑脂形成不透明体，收率低。为得到合适含水量的产品，需加入结构改进剂，如甘油、游离脂肪酸、乙二醇等。脂肪酸钙对环烷基矿物油和芳香基矿物油有良好的增稠效果。钙基润滑脂的结构均匀，低温性能好，抗水性极佳，粘附性能良好，与水不形成乳化液。但其最高使用温度仅  $80^{\circ}\text{C}$ ，在用于高转速状态的抗摩轴承时表现得不够稳定。故主要用在转速不高，工作温度保持在  $60^{\circ}\text{C}$  以下，对氧化安定性无特殊要求的机械设备和水泵的润滑上。

③脂肪酸锂，也称锂皂，是现今最重要的润滑脂增稠剂。直接由氢氧化锂和脂肪酸或者脂肪在矿物油或合成润滑油中反应制得，反应温度为  $160 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。脂肪酸的结构决定了产品的滴点，如含硬脂酸锂润滑脂的滴点为  $177^{\circ}\text{C}$ ；而由工业纯 12-羟基硬脂酸或它的三油酸酯制得的产品滴点可高达  $190^{\circ}\text{C}$ ，从而使润滑脂的工作安定性大

大提高。因此，12-羟基硬脂酸锂基脂应用范围很广，除滴点高、氧化安定性好之外，由于羟基的氢键键合作用，其抗剪切安定性也很好，并具有良好的抗水性和结构稳定性。用双酯类合成油制得的锂基润滑脂主要用于航空和宇宙飞行。锂基润滑脂的缺点是原料价格昂贵，生产成本低，随着温度的上升会软化。

④脂肪酸钠，其根据不同的用途有不同的制造方法。用于生产润滑脂钠皂是由脂肪酸或脂肪与过量的氢氧化钠在油中反应而得，反应温度为  $150 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 。产品主要用于齿轮润滑。高速旋子轴承润滑等一些特殊用途。脂肪酸钠对环烷基基础油有较好的增稠效果，由此制成的润滑脂的滴点大约为  $165^{\circ}\text{C}$ ，使用温度可高达  $120^{\circ}\text{C}$ ，且防腐性能好，原料价格便宜。但是，钠基润滑脂的抗水性能差，其原因是脂肪酸钠在水中易溶解并有成胶倾向，加入少量的脂肪酸钙可改善其抗水性能。

硬脂酸钠可用作化妆品和盥洗用品的增稠剂、润湿剂、乳化剂和遮光剂等，由硬脂酸或硬脂酸酯与氢氧化钠反应而得。

由脂肪酸钡制造润滑脂在工业上曾占有重要地位，其原因是钡基润滑脂具有良好的抗水性能和抗剪切稳定性，滴点高（ $150^{\circ}\text{C}$ ）；但因其工业生产困难多，低温性能不好，原料成本高，钡化合物毒性会积累，现已逐渐被其他润滑脂所取代。镉基润滑脂也有类似的缺点。

带有不同阳离子的单皂基润滑脂的混合物称作混合皂基润滑脂，其性质取决于混合物中各组分的比例，且各组分的优缺点相互得到补充。例如，钙-钠基润滑脂的抗水性能比单皂基钠基润滑脂好，且原料成本有所降低；其滴点约为  $150^{\circ}\text{C}$ ，比钙基润滑脂高得多。这类混合皂基润滑脂往往是通过先用一种碱与脂肪酸反应，然后再加入第二种碱，所得到的混合皂加热时溶于油中而制得。若只是把成品单皂基润滑脂简单地混合起来，则所得到的润滑脂的安定性较差。

#### 4. 合成高分子增稠剂

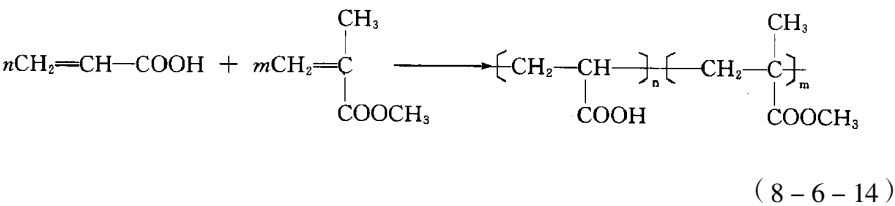
近年来，合成高分子增稠剂发展很快，它不仅解决了使用天然增稠剂时，各批次间粘度变化大，易被微生物污染等问题；而且其产品的粘度受剪切速率的影响很小，在易于使用的粘度下有很好的稳定性。目前，国外一些大的厂商，如美国 Diamond Shamrock 公司，NL 公司，英国的 Allied Colloid 公司，德国 BASF 公司等，均有自己独特的合成高分子系列增稠剂产品。

（1）聚丙烯酸类 聚丙烯酸增稠剂是一种用碱中和后产生增稠作用的乳化体。通常以游离酸的形式存在，加入碱，使之转化成羧酸铵盐或金属盐，它们的离子化导致沿着聚合物大分子链的阴离子中心产生静电排斥作用，使交联的大分子链迅速扩张和伸展，从而使聚合物粒子的体积增加许多倍，粘度显著提高。由于聚合物不能完全溶解，因此成盐后的聚合物是粒子急剧增大的聚合物分散体。增稠剂的溶胀效果与碱的性质有关，经常使用的碱有氢氧化钠、氢氧化钾和三乙醇胺等。

聚丙烯酸类增稠剂品种繁多，按其结构可分为：丙烯酸均聚物，甲基丙烯酸均聚物，丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物，丙烯酸-丙烯酸酯-苯乙烯共聚物，丙烯酸-顺丁烯二酸酐-苯乙烯共聚物等，它们被广泛应用于乳胶漆、涂料印花浆、天然胶乳、合

成胶乳和化妆品中作增稠剂、稳定剂和防护性胶体。

①丙烯酸－甲基丙烯酸共聚物是由丙烯酸和甲基丙烯酸共聚而得〔见式（8－6－14）〕。美国 GoodRich 公司生产的 Carbopol 系列增稠剂，是该系列具有代表性的产品。根据分子量的不

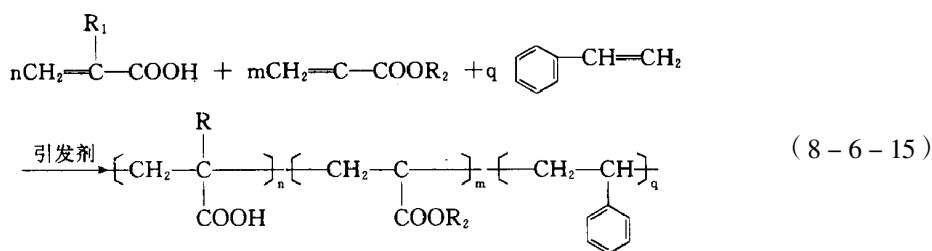


同，可适合于不同用途，如表 8－6－6 所示。该系列产品有游离酸形式和中和形式两种。其对温度和 PH 值不敏感，在 PH＝5.5～11 范围内粘度几乎没有什么变化，可长期稳定贮存，相容性很宽。可用作化妆品、药品、水性漆、特种化学品及纺织印染用水基和溶剂基体系的增稠剂；能够赋予化妆膏霜以晶状透明性；使药丸具有持续释放性；用于平版、圆网和辊筒印花，0.5% 的含量就可以得到所需要的粘度和流变性；同时具有使固体悬浮和乳液稳定等作用。但在使用 Carbopol 系列增稠剂时，操作需仔细。原因是形成的胶粒在水中溶胀很困难。使用高速搅拌，在溶剂和乳化剂中打浆虽可得到透明液体，但应避免过分剪切，因为高剪切搅拌可能破坏增稠效果。

表 8－6－6 Carbopol 增调剂的特性及用途

商 品 名	分子量	特 性	用 途
Carbopol 801	450000	具有防泳移性，胶体保护性	防止涂料泳移
Carbopol 805	750000	改进对离子的可容性和长流变性	其他树脂改性剂
Carbopol 820	1250000	长流变性，承受剪切力后，粘度恢复较慢，离子可容性好	流变性改进剂，与其他产品配合，稳定涂料浆
Carbopol 845	3000000	最佳的热稳定性、良好给色性、短流变性	高温烘焙时稳定，是主要的涂料印花增稠剂
Carbopol 846	4000000	优异的增稠效果、短流变性受到剪切力后恢复迅速	染料与涂料印花中最佳的增稠剂
Carbopol 934		高粘度、短流性、稳定性极佳	膏霜类化妆品和油漆
Carbopol 1342		抗电解质性强	用于含阴离子表面活性剂的体系中

②丙烯酸－丙烯酸酯－苯乙烯共聚物。用于制备这类聚合物的丙烯酸酯可是乙酯、丁酯或它们的混合物，由（甲基）丙烯酸、丙烯酸酯和苯乙烯进行自由基聚合而制得，如式（8－6－15）所示。产品可同时起到增稠剂、辅助胶粘剂、润湿剂和保护性胶体的作用。



(2) 羧基多亚甲基聚合物，这类产品有马来酸、马来酸酐以及马来酸酐与乙烯、醋酸乙烯酯、烷基乙烯基酸等的共聚物，为通用型增稠剂，适合于各种胶乳和乳剂体系。



## 第七章 防腐剂和保存剂 的选择、检测、应用

胶乳和某些分散体加入防腐剂和保存剂后，可以使其免于遭受细菌的侵袭而腐败或自然凝固。

### 第一节 常用防腐剂和保存剂

#### 1. 氨

**性质** 无色气体，有强烈的刺激气味，易液化为无色液体，溶于水、乙醇和乙醚。市售氨水的浓度 28% 左右，最浓的氨水可达 35.28%，相对密度 0.88，弱碱性，加热逸出氨气。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳应用最广的保存剂，也有分散作用和稳定作用。价廉，使用方便。对胶乳中细菌及酶有抑制作用，并能使胶粒表面保护层电位升高，在长期保存过程中，无明显稠化现象。对胶乳浓缩、产品制造及制品的物理性能均无不良影响，在必要时又易于从胶乳中除去。可采用通入惰性气体、用二氧化碳或甲醛中和、透析、离心、硅胶吸收等方法除氨。其缺点是有强烈的刺激性臭味，运输不便，并易与胶乳中镁及磷酸根形成磷酸铵镁沉淀。一般用量为胶乳的 0.5% 或更高一些（pH 值达 10~12）。

#### 2. 甲醛

**性质** 无色气体、沸点 -21℃，有特殊的刺激气味，对人的眼、鼻等有刺激作用。相对密度 1.067。易溶于水和乙醇，水溶液（亦称作甲醛水、福尔马林）的浓度最高可达 55%，通常为 40%，贮存过久会生成仲甲醛而变浑浊。加入 8%~12% 甲醇，可防止聚合。还原作用较强，特别是在碱性溶液中，能燃烧。蒸气与空气混合能爆炸，其爆炸极限为 7%~73%（体积）。

**作用** 天然胶乳的防腐保存剂，亦为去氨剂。防腐效能优良，能抑制细菌的新陈代谢。一般用量为每升胶乳加 2.5% 甲醛溶液 20mL。本品还能使胶乳的黏度升高，亦能迟延硫化。用本品保存的胶乳，在浓缩时胶乳浓度较用氨保存的低，但加入非离子型表面活性剂或甲醛与碱金属的芳基磺酸盐（如萘磺酸钠）的缩合产物时，不但可以

克服这一缺点，而且能使胶乳黏度降低，延长保存时间。当在新鲜胶乳中加入对氧氮六环，之后再加入甲醛，则在 pH 值为 6.5 时可以产生很稳定的膏化胶乳，保存期超过 10 个月后黏度仍无上升现象。

### 3. 硼酸

**性质** 无色、无臭、透明结晶或呈白色粒状或粉末。相对密度 1.513。熔点 160℃，加热超过 100℃会失去水分。溶于水、甘油，微溶于丙酮。

**作用** 天然胶乳保存剂，在胶乳浓缩和制胶片前可以避免胶乳的腐败和凝结。

### 4. 四硼酸钠（硼砂）

**性质** 无色半透明晶体或白色结晶粉末，味咸。相对密度 1.73，在 60℃失去 8mol 结晶水，在 320℃失去全部结晶水。无水物的相对密度 2.367，熔点 741℃。易溶于热水，稍溶于冷水，微溶于乙醇，水溶液呈碱性。

**作用** 天然胶乳用防腐剂及稳定剂。用量 0.15%，有防止凝固的作用；当用量为 3%时，则有杀菌性能。也用作分散剂、润滑剂和脱模剂。

### 5. 亚硫酸钠

**性质** 无色单斜晶体，相对密度 1.561。易溶于水，其水溶液呈碱性，难溶于乙醇。在空气中风化并氧化为硫酸钠。150℃时失去结晶水，无水物的相对密度 2.633，比水化物氧化缓慢，在干燥空气中无变化。

**作用** 天然胶乳用防腐剂，能防止橡胶因氧化酶的作用而变色。一般用量为每升胶乳加 10~20mL10%亚硫酸钠水溶液。价格较高，不易干燥，故很少使用。在制造白绉片时使用。

### 6. 碳酸钠

**性质** 无水纯品是白色粉末或细粒。相对密度 2.532。熔点 851℃。易溶于水，水溶液呈强碱性，不溶于乙醇和乙醚。吸湿性强，吸湿后可结成硬块，也能从潮湿空气中逐渐吸收二氧化碳而成为碳酸氢钠。尚有分别带 1、7、10 个结晶水的形式。

**作用** 天然胶乳保存剂，但能使胶乳中二氧化碳增加，制品易产生气泡。用量为 10%水溶液 5~10mL。

### 7. $\beta$ -萘酚

**性质** 白色或稍带黄色的细片或结晶性粉末，相对密度 1.217。熔点 122~123℃，沸点 285~286℃。能升华。溶于乙醇、乙醚、氯仿和碱性溶液，微溶于水。

**作用** 防腐剂。多用于防止淀粉、糊精、酪蛋白，明胶等物质的腐败。

### 8. 三氯苯酚钠

**性质** 液体。相对密度 1.40。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳防腐保存剂。

### 9. 五氯苯酚钠

**性质** 白色结晶或粉末，无臭、有毒。易溶于水，常温下不挥发。

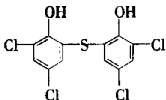
**作用** 天然胶乳用有效防腐剂，杀菌、防腐效果良好，对提高胶乳的机械稳定性和化学稳定性也有一定效果，与氨并用时效果更好。通常配成 20% 水溶液，一般用量为 0.3%，并用氨量为 0.1%。本品亦可用于防止淀粉、糊精、酪素、明胶等物质的腐败。

#### 10.2, 2' - 二氯 - 5, 5' - 二羟基二苯基甲烷

**性质** 粉末或结晶固体，相对密度 1.40，熔点 177℃，溶于乙醇、乙醚等，微溶于甲苯，不溶于水。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用保存剂，亦为防腐剂，可以防止胶鞋、雨衣衬里织物遭受细菌的腐蚀。

#### 11. 双(4, 6 - 二氯苯酚) - 2, 2' - 硫醚

**性质** 结构式为 ，晶状固体。相对密度 1.73，熔点 188℃。溶于稀

碱溶液、丙酮，几乎不溶于水。

**作用** 抗菌剂和天然胶乳保存剂，有显著的抗凝固作用。一般用量 0.001% 以上，经乳化或分散后加入胶乳，也可以碱金属或铵盐形式加入胶乳。

#### 12. 六氢化 - 1, 3, 5 - 三乙基 - 5 - 三吡嗪

**性质** 无色或浅色液体。相对密度 0.89。能中等程度地溶于水和汽油，溶于丙酮、醇、甲苯、醚等有机溶剂。水溶液在 pH 值 6.5 以上稳定，pH 值低于 6.3 则分解。

**作用** 胶乳用保存剂，用量为产品总量的 0.02% ~ 0.15%。

#### 13. 噻唑类化合物

**性质** TB 型为淡褐色透明液体，相对密度 1.10，pH 值 10.5，易溶于水、乙二醇和乙醇。1100 型是含砷类 ( $\text{RSO}_2\text{R}'$ ) 化合物，红褐色透明液体，相对密度 1.101，pH 值 10.5，溶于乙醇、乙二醇乙醚类溶剂，在水中乳化分散。

**作用** 用于胶乳、乳液、淀粉、合成增黏剂等防腐，低浓度下广泛抑制细菌和霉，有长期的残效性和低毒性。

#### 14. 有机溴化合物

**性质** 淡黄色透明液体，相对密度 1.04，pH 值 2.5。溶于水、乙醇类溶剂，不溶于二甲苯、石油类溶剂。作用同噻唑类化合物。

#### 15. 二硫代氨基甲酸盐类制剂

**性质** 白色至浅灰色粉末。相对密度：A1 型为 2.1，A2 型为 1.8，部分溶于有机溶剂，不溶于水。

**作用** 用作胶乳、乳液防腐剂，无臭，毒性极低，食品工业用防腐剂，也使用在涂料和胶黏剂中，与增黏剂有良好的相容性。

## 第二节 部分保存剂新产品

### 1. Amerstat 251

异噻唑啉化合物的混合物。

广泛的抗菌设计以改进在合成胶乳、乳液体系的细菌毒害，并得到 EPA 和 FDA 的认可。低用量也有效，适合于大多数胶乳乳液体系。

### 2. Boric Acid

原硼酸。

天然胶乳保存剂，抗凝固，以避免胶乳在制成胶片、绉片和胶乳浓缩之前腐败和凝结。

### 3. Dantogard

1, 3 - 二（羟甲基）- 5, 5 - 甲基乙丙酰脲。

胶乳、乳液用保存剂，EPA 注册号为 # 38906—16。

### 4. Formaldehyde

甲醛。

天然胶乳保存剂，直接加入。也可用于制取塑料树脂的中间体和促进剂、防老剂的生产中。

### 5. Octopol SDE - 25

液体二乙基二硫代氨基甲酸钠。

在天然胶乳配料中用作防腐剂，也用于降低或分离可溶性金属在水中的浓度。

# 第八章 凝聚剂的选择、检测、应用

凝聚剂又称凝结剂和凝集剂，是能使胶粒凝聚的物质。它们主要用于胶乳浸渍工艺中，使流体的胶乳形成固体的膜。根据其作用形式，凝聚剂又被细分为凝固剂，胶凝剂和热敏剂。

## 第一节 凝固剂的概述

胶乳之所以能成为稳定的胶体分散体系；是由手：①胶粒的电荷和双电层；②胶粒表面的水合层和胶体保护层。如果这些条件不存在，聚合物胶粒自然要由分散状态聚集成橡胶块（丝、片、粒），这是热力学决定的。其过程如图 8-8-1 所示。

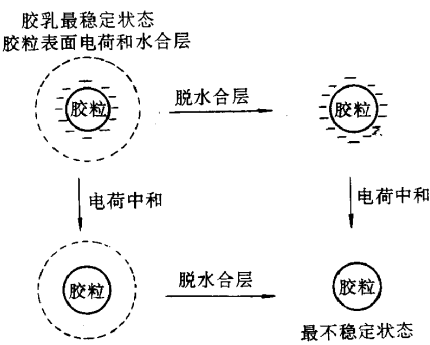


图 8-8-1 胶粒稳定和去稳状态

某些浸渍制品采用二价金属盐强凝固剂，使胶粒快速去稳、凝固、脱水，胶膜沉积在模型上；海绵制品采用缓凝剂，缓慢胶凝成膜；胶丝采用压出酸凝固；而胶管和某些铸模制品则采用热敏剂，遇热胶凝成膜……。由此出现了凝固剂、胶凝剂和热敏剂等等。

针对胶乳厚制品，人们在凝固剂上作过了一番努力。比如环己胺类凝固剂，先后出现过乙酸环己胺、硼酸环己胺以及它们与强凝固剂钙离子的结合使用等。近年日本又申报了像日特许公报平 2—42082 所公开的由水、橡胶胶乳、表面活性剂和 2 价或 3

价金属盐的乳液状态混合的橡胶胶乳用凝固剂 [ 胶乳工业, 1992, (1): 40 ]。这种凝固剂不吸湿、不脱层, 对腔乳有高凝固力, 适用于胶乳厚制品。

## 第二节 凝聚剂

### 一、常用的凝固剂、胶凝剂和热敏剂

#### 1. 盐酸

**性质** 氯化氢水溶液, 纯品无色, 含有杂质时呈黄色。含氯化氢 37% ~ 38% 者相对密度为 1.19, 有刺激味、有毒, 有强烈的腐蚀性。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用凝固剂和表面处理剂。

#### 2. 甲酸

**性质** 无色而有刺激气味的液体, 相对密度 1.22, 熔点 8.6℃, 沸点 100.8℃。溶于水、乙醇、乙醚和甘油。强酸性, 有腐蚀性。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用凝固剂。

#### 3. 乙酸

**性质** 无色液体, 有刺激性气味。相对密度 1.049。熔点 16.7℃, 沸点 118℃。溶于水、乙醇和乙醚。无水乙酸在低温凝固成冰状, 俗称冰乙酸。普通乙酸约含纯乙酸 36%。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用强凝固剂。

#### 4. 羟基乙酸

**性质** 无色、无臭晶体, 熔点 78 ~ 79℃。易吸湿, 溶于水、乙醇和乙醚。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用凝固剂。

#### 5.2 - 羟基丙酸 (乳酸)

**性质** 无色或淡黄色黏稠液体。相对密度 1.249。熔点 16.8℃。沸点 122℃ (2.0kPa), 溶于水、乙醇和乙醚, 不溶于氯仿和苯。受热即脱水。

**作用** 胶乳用强凝固剂, 与甲酸、乙酸功用相同。

#### 6. 凝固剂 WS

**性质** 本品为带有功能基团的聚硅氧硅, 黄色液体, 相对密度 1.03, pH 值约为 8。

**作用** 丁腈、氯丁胶乳热敏凝固剂。

#### 7. 氯化钙

**性质** 无色六角晶体, 有苦咸味, 潮解。相对密度 1.68。加热时先失去 4 个结晶水而成二水化物, 一种白色多孔而有吸湿性的物质。热至 200℃则失去全部水分而成吸湿性强的, 无水化合物。无水氯化钙是一种白色立方晶体, 相对密度 2.15, 熔点

772℃。易溶于水，溶解时放出大量热，也溶于乙醇和丙酮。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳常用强凝固剂。

#### 8. 硝酸钙

**性质** 无色透明单斜晶体。相对密度：α-式 1.896，β-式 1.820。熔点：α-式 42.7℃，β-式 39.7℃。在 132℃分解。一水化物是颗粒状物质，熔点约 360℃。无水物是白色固体，相对密度 2.36，熔点 561℃，在空气中潮解。灼烧时分解成氧化钙。溶于水、乙醇和丙酮。应贮存于干燥处。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用强凝固剂。常用作酒精凝固剂，作用与氯化钙相似。有各种品牌。

#### 9. 氯化锌

**性质** 白色粉末或结晶，易潮解，相对密度 2.91（25℃），熔点 383℃，沸点 732℃，溶于水、乙醇，有毒。

**作用** 胶乳用凝固剂和缓凝固剂。锌离子与钙离子同作凝固剂时有加和效应。

#### 10. 硫酸铝

**性质** 五色单斜晶体。相对密度 1.69。86.5℃分解。溶于水，不溶于酒精。加热时猛烈膨胀，并变成海绵状物质。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳强凝固剂。

#### 11. 乙酸环己胺

**性质** 白色结晶。微具乙酸味，无毒。相对密度 1.12，熔点不低于 143℃，易溶于乙醇、水、不溶于汽油、苯、四氯化碳、丙酮。

宜存放于低温干燥处。

**作用** 胶乳浸渍用凝固剂，尤适于用作反复浸渍用凝固剂，制取厚制品。与本品作用相似的尚有硼酸环己胺。

#### 12. 厂甲醛次硫酸钠

**性质** 二水化物为白色结晶。无臭。熔点 63~64℃。高温时产生分解。存放后有蒜味，溶于水，不溶于醇、醚和苯。水溶液呈中性。在碱性介质中稳定，易被酸分解。

**作用** 还原催化系统中胶乳用迟延性凝固剂。

#### 13. 硝酸铵

**性质** 无色斜方或单斜晶体。相对密度 1.725。熔点 169.6℃。在 210℃分解为水和一氧化二氮（如加热过快会引起爆炸）。溶于水、乙醇、甲醇，溶于水时能吸收大量热而使温度降低。

**作用** 天然胶乳用弱胶凝剂。

#### 14. 硝酸锌

**性质** 无色晶体，相对密度 2.065。熔点 36.4℃。在 105℃失去结晶水。溶于水和乙醇。

**作用** 天然胶乳和合成胶乳用缓慢胶凝剂。与氨作用生成锌氨络合离子，因而引起胶凝。

### 15. 硅氟化钾

**性质** 白色粉状或结晶。无臭，相对密度 2.27。

**作用** 胶乳胶凝剂，溶解度比硅氟化钠小。使用面不广。

### 16. 硅氟化钠

**性质** 白色粒状固体，无臭，无毒。相对密度 2.755，在水中的溶解度较小（100mL 水溶解 0.652g），饱和溶液的 pH 值为 4.2，不溶于醇。

**作用** 胶乳用迟缓胶凝剂。使用前最好制成 20% 的水分散体，并将 pH 值调至 6。本品多用于海绵的生产，一般用量为干胶的 0.75% ~ 1%。表面活性剂对本品的胶凝影响不一样，使用中应加以注意。同时一般与氧化锌并用。

### 17. 锌氨络合物

常用氯化锌和氨水以及水配制，更常用氧化锌、氨水和铵盐配制，加入胶乳，当温度升至 50℃ 以上时慢慢产生胶凝。是胶乳常用的热敏剂。

### 18. 聚乙烯甲基醚

**性质** 非离子型聚合物。溶于冷水，但不溶于热水，当将冷水溶液逐渐加热至 34 ~ 35℃ 时，本品即完全沉淀析出。

**作用** 胶乳用热敏剂，在常温下对胶乳有稳定作用，在高温下有热敏作用。经过去氨，pH 值降至 9 ~ 9.6，而且有氧化锌时，热敏效果则非常显著。若无氧化锌，需将 pH 值降至 8.0 左右，而且还需加入非离子型或其他类型的稳定剂。

### 19. 聚醚聚甲醛缩二甲醇

**性质** 棕色黏稠液体，相对密度约 1.03，溶于冷水，水温高于 50℃ 时不溶解，5% 水溶液浊点为 50℃，15% 的水溶液 pH 值为 1 ~ 2，贮存期不宜超过半年。

**作用** 天然胶乳用热敏温度较高的热敏化剂，35℃ 以下贮存稳定。本品既不影响配合胶乳的黏度以及硫化胶的性能和硫化性能，也不带来异味。通常用 15% 的水溶液，一般用于热敏浸渍。

### 20. 聚丙二醇（又名聚氧丙二醇）

**性质** 无色液体，黏度低。易溶于冷水，加热则产生沉淀。本品可看作聚乙烯甲基醚的异构体。

**作用** 胶乳用热敏剂。一般用其 25% ~ 50% 的水溶液。在 pH 值 9.0 ~ 10.8 时，氨对热敏效果影响极微，无须去氨。但 pH 值大于 8.5 时应加入一定量的氧化锌。本品在常温下与聚乙烯甲基醚一样，对胶乳有轻度的稳定作用。也可用作抗泡剂。

### 21. 胰蛋白酶

**性质** 由动物胰脏制成的一种蛋白酶。黄色至灰黄色粉末或晶体。溶于水，不溶于乙醇和甘油。

**作用** 天然胶乳用热敏剂。本品水溶液加入胶乳后使蛋白质分解而导致胶乳遇热胶凝。对制品性能无影响，无须水洗。一般用量为每 100 份氨保存胶乳加 1 份 10% 的本品水溶液，在密闭容器中放置数天后即得熟成胶乳，加热至 85℃ 左右即行胶凝。

### 22. 氯化十二烷基三甲铵也叫阳离子表面活性剂 DT。

**性质** 淡黄色透明液体，30% 水溶液 pH 值为 7 ~ 8。易溶于水。有保持泡沫的能力。



**作用** 本品为著名季铵盐氯化物，可作泡沫橡胶胶凝稳定剂，以免泡沫破裂及收缩，也能改善泡沫的结构性能。可以水溶液形式经搅打后加入胶乳中，不污染、不变色。一般用量不宜超过配合剂的 10%，本品也适用于阳性胶乳及配合剂的制备。

### 23. 氯化三甲基动物脂铵

**性质** 相对密度 0.881，本品以 50% 的水溶液供应。

**作用** 制造泡沫橡胶用胶凝敏化剂，适用于天然胶乳或并用胶乳，能够降低胶乳乳液的稳定性。用以控制泡沫胶乳胶凝速率，可在打泡前加入。与氯化十二烷基三甲铵的作用相仿。

### 24. 甲醛、氨、氯乙烷缩合物

**性质** 棕黑色黏性液体。相对密度 1.10。

**作用** 为硅氟化钠胶凝过程中的第二胶凝剂。能够防止泡沫破裂、改进结构。在地毯的背衬“非胶凝”（no - gel）泡沫体系中，可作泡沫稳定剂。用量为 1.5 份，在无氧化锌时，使用 2 份就能够在蒸汽下硫化天然橡胶胶丝，使之具有高的伸长率和良好的老化性能。

### 25. 环己基胺盐

**性质** 微带乙酸味，无色结晶。熔点 143℃ 以上，溶于水、乙醇，微溶于丙酮，有吸湿性。

**作用** 天然胶乳凝固剂，比硝酸钙等凝固力要弱，但调节凝固能力容易。可得到均一的制品，适用于制作透明的厚制品。一般浸渍制品用其 20% ~ 50% 溶液。

### 26. 组分不明的胶凝剂

**性质** 白色细微粉末，水分 1% 下，酸值 0.5 以下，胶凝化率 100%。

**作用** 可使几乎所有的液体物质从增黏到完全固化，广泛范围的胶凝，给予增黏和触变性，是一用途广的固化剂。

### 27. 有机改性硅油

**性质与作用** 无色透明的 30% 水溶液，天然胶乳、丁腈胶乳、丁苯胶乳的热敏凝固剂，热敏温度 45 ~ 60℃。

## 二、部分凝固剂、胶凝剂和热敏剂新产品

### 1. calciumNitrate

硝酸钙，Baker J.T. 公司生产。

天然胶乳和合成胶乳用凝固剂。

### 2. Calcium Nitrate

硝酸钙，晶体，四水合物，United Mineral & Chem. 公司生产。

用于浸渍生产的胶乳用凝固剂。

### 3. Calcium Nitrate

硝酸钙，Taber Inc. 生产。

天然胶乳凝固剂，可作合成橡胶填料。

#### 4. Coagulant WS - A

带有功能基团的聚有机硅氧烷, Beyer Fibers, Organics & Rubber 公司(美国)生产。  
用作热敏化凝固剂, 特别适合于丁腈胶乳、氯丁胶乳。

#### 5. D - 804

酒精盐溶液, Heveatex 公司(美国)生产。  
天然胶乳浸渍用凝固剂, 易燃。

#### 6. D - 854

水基盐溶液, Heveatex 公司(美国)生产。  
20%活性固体。天然、丁苯海绵胶凝剂。

#### 7. Nalco 107 & 108, 84RU - 351, 84RU - 374

助凝固剂, Nalco Chem. 公司生产。

#### 8. Nalco 84RU - 107

Nalco Chem. 公司生产, 丁腈胶乳助凝固剂。

#### 9. Zinc Nitrate

硝酸锌, Baker J.T. 公司生产。  
天然胶乳和合成胶乳用凝固剂, 可作成水溶液加入胶乳。

#### 10. Octosol 400

烷基三甲基铵氯化物, Tiarco Chem. Division 生产。

阳离子表面活性剂的水溶液或异丙醇溶液。用作海绵橡胶胶凝敏化剂, 阳离子性使胶乳具更低的稳定性, 控制胶凝率, 由此产生更好的泡沫结构和更结实的凝胶。本品增大发泡率, 不污染、不变色。

#### 11. Octosol 474

十八烷基三甲基铵氯化物, Tiarco Chem. 公司生产。

阳离子表面活性剂的水溶液和异丙醇溶液, 建议作阳离子乳化剂或阳离子混合乳化体系。

#### 12. Octosol 562

十二烷基三甲基铵氯化物, Tiarco Chem. 公司生产。  
天然胶乳和合成胶乳胶凝敏化剂。

#### 13. Octosol 571

十二烷基三甲基铵氯化物, Tiarco Chem. 公司生产。

建议作阳离子乳化剂或混合离子型乳化体系。用作胶乳海绵胶凝敏化剂, 并由此产生较好的泡沫结构和稳定的凝胶, 增大发泡率, 不变色、不污染。

#### 14. Vulcastab LW

乙烯醚/脂肪酸缩合物, Akzo Nobel 化学公司生产。

使胶乳对填料、酸和阳离子材料稳定, 还提供少许热稳定性, 因此, 与其用于化学凝固不如用于热敏胶凝的加工。

## 第九章 制品表面处理剂 的选择、检测、应用

众所周知，由于胶粒被去稳，或随着橡胶/水界面的消失，胶粒直接接触，在成膜力的推动下自黏成膜。原局限在胶粒内的内压也随即逐渐消失，处于膜表面的分子和链段，一方面不受或少受粒子间的作用，另一方面也不受或少受粒子内分子链的相互作用和缠绕，其活动性高于内层分子。表现出来的粘接力仍残留在胶膜的表面。这就构成了胶膜表面的高黏性和摩擦性，尤以天然胶乳膜更为突出。根据经验，如果填充量不到 100 份（或更多），天然胶乳膜的自黏性仍然很高。无论何种胶乳制品目前都还不能达到这么高的填充量，所以任何用途的胶乳制品如不对这一黏性进行处理，就无法使用。对于医用胶乳制品，不仅要去黏，还要进一步减少表面摩擦力，增加润滑性，才能满足使用要求。

在胶乳制品工艺上，凡满足以上这些要求的组分称为防黏剂（抗黏剂、隔离剂）和表面处理剂。

### 第一节 常用隔离剂和防黏剂

#### 1. 滑石粉（硅酸镁）

**性质** 白色或淡黄色六方或菱形板状晶体，常呈片状、鳞片状或致密块状集合体。有玻璃光泽。粉碎筛选后的颜色有白色、灰白色或带绿色几种，视杂质含量而异，以白色为优。相对密度 2.7~2.8。硬度为 1，极柔软，化学性质不活泼，具有润滑性、耐酸碱性、绝缘性和耐火性。需贮藏在干燥地方。

**作用** 胶乳制品通用隔离剂和填充剂。在干胶上用作耐酸、碱、热及绝缘制品的填充剂和隔离剂。使用时可作粉剂或水粉混合液使用。

#### 2. 吸收型淀粉

**性质** 玉米淀粉用环氧氯丙烷反应产物，白色粉末，沉降值（mL）< 75，蛋白质含量≤0.8%，pH 值 9.0~10.8，水分≤12%，灰分≤3.0%。

**作用** 用作医用胶乳制品隔离剂。

### 3. 云母粉

**性质** 云母粉为钾、锂、铝、氟复杂的硅酸盐，常呈六方片状单斜晶体，集合体是鳞片状。具有玻璃光泽，薄片具有弹性。pH 值 7.3 ~ 8.5，水分  $\leq 1.5\%$ ，筛余物（325 目） $\leq 5\%$ 。相对密度：白云母 2.76 ~ 3.10，黑云母 2.8 ~ 3.2，金云母 2.86，鳞云母 2.8 ~ 3.0。

**作用** 用作胶乳隔离剂。也用作干胶耐热、酸、碱和绝缘制品的填充剂和隔离剂。

### 4. 轻质碳酸钙（沉淀碳酸钙）

**性质** 由石灰石煅烧后加水，通二氧化碳而制得。无味、无毒的白色轻质粉末， $\text{CaCO}_3$  含量在 96% 以上，沉降体积 2.5 ~ 2.8 mL/g，相对密度 2.4 ~ 2.7，平均粒径 1 ~ 3  $\mu\text{m}$  或更细，不溶于水。

**作用** 作胶乳制品填充剂，也可作隔离剂。

### 5. 肥皂

**性质** 脂肪酸钠（钾、铵）盐，滴点 23 ~ 25℃，无水中性皂 92%。

**作用** 胶乳制品模型润滑剂、表面润滑剂，可作隔离剂。

### 6. 硬脂酸锌

**性质** 纯品为白色轻质粉状物，相对密度 1.05 ~ 1.10，熔点约 120℃，普通硬脂酸锌是带微黄色的重质粉状物，熔点较低，有滑腻感，不溶于水，溶于热乙醇、苯、松节油等有机溶剂。技术条件（适用于硬脂酸钠与硫酸锌溶液反应产物）：加热减量  $\leq 1.0\%$ ，熔点 115 ~ 120℃，100 目无筛余物，灰分  $(13.6 \pm 0.5)\%$ 。

**作用** 防黏剂，用于制品改善外观，也常作脱模剂。胶乳制品防黏可涂布于制品表面，经硫化后胶膜吸收。也可配入胶乳中。

### 7. 油酸钠皂

用作隔离剂的可用 22 份油酸与 100 份左右的水共热至水将沸，缓缓加入氢氧化钠 3 份，并剧烈搅拌至皂化，pH 值在 7 ~ 9 范围内（严格控制），使用时将皂化液 1:1 加水稀释。并以 100 份这种隔离剂液加约 2 份甘油。供使用。

### 8. 聚乙烯蜡

**性质** 平均相对分子质量 1500 ~ 5000 之间的低分子量聚乙烯，白色粉末，相对密度 0.9 左右，软化点约 101 ~ 110℃。

**作用** 橡胶、塑料用润滑剂，其内部润滑作用较强，可防黏，无毒，可与食品接触。

### 9. 二甲基硅油（聚二甲基硅氧烷、硅油）

**性质** 无色、透明、无味、无毒、不易挥发的液体。溶于苯、甲苯、二甲苯、乙醚，部分溶于乙醇、丁醇、丙酮，不溶于甲醇和水，相对密度 0.93 ~ 0.98，发火点

250℃以上，平均相对分子量约为 5000 ~ 10000，不同黏度的产品在性质上有所差异。含硅量 35%，pH 值 7，非离子型乳化剂。

**作用** 脱模剂，其水乳液易于分散，贮存稳定性好，稀释至 0.1% 有相当好的效果，一般浓度介于 0.1% ~ 5% 之间。如果与某些有机脱模剂（如硅油和脂肪酸碱的衍生物）并用效果更好。胶乳通常都稀释至硅含量为 0.5% ~ 2.5% 后使用。

#### 10. 水乳化有机硅脱模剂

**性质** 白色乳浊液，相对密度为  $1.00 \pm 0.02$ ，不挥发分约 35%，pH 值 4.5 ~ 5.5，可用软水稀释，密封容器包装，贮存在干燥阴凉处。

**作用** 塑料、橡胶脱模剂，用水稀释后使用，无毒性。

#### 11. 石松粉加硅油

石松孢子经压裂会分泌出油的成分，其中脂肪油占 50%，其成分 80% 为石松子油酸，无吸湿性，比较松散，不凝集。石松粉在制品表面附着量少而滑性好，所以可用其与硅油并用作为避孕套的隔离剂，制品的透明性很好。

#### 12. 二氧化硅类

天然产的有硅石粉，人工的有含水硅酸（即所谓白炭黑），如沉淀水合二氧化硅。但这类物质只适用于湿法隔离，可以将胶体二氧化硅用水稀释后使用。防黏效果还好。也可用  $\text{SiO}_2$  加硅油拌和作隔离剂。

#### 13. 硅橡胶涂层

U.S. Pat. 3434869（1969）介绍在天然橡胶导管涂上硅橡胶，可以减轻组织炎症，增加表面光滑。

## 第二节 胶乳制品表面卤化处理剂

上面介绍的是一些暂时性表面防黏处理，但是有些制品要求能得到一些永久性的表面处理，同时希望改善外观（不用粉剂）、增加使用性能，如家用手套、胶乳套管类。而医用胶乳制品，由于滑石粉、淀粉类容易引起并发症甚至引起医疗事故，要求完全去掉粉剂隔离剂，比如无粉手套等。为满足这一要求，常采用卤化的办法对胶乳制品进行表面处理。

用于卤化处理可用氯水、次氯酸钠、次氯酸钙和溴水，其中氯水是使胶膜变色最小的一种，同时氯水在降低胶膜黏性上与溴水有大致相同的程度，溴水和次氯酸钠溶液使胶膜变色的程度相似（比氯水大些），次氯酸钠溶液比氯水或溴水在降低表面黏

性上效率较低。次氯酸钠溶液有市售，氯气也可以买到，溴水就难一些，但是最方便的是次氯酸钠和次氯酸钙，所以常被采用。进行氯化处理的设备应避免铜。

氯化处理效果的影响因素有处理液的有效氯浓度、处理时间和干燥温度。同时还要注意处理液的容积对胶乳制品总面积的比率，大约每 2.5cm<sup>2</sup> 胶乳制品的表面须用 1.5mL 氯水。应保证处理液能充分覆盖制品的总表面。处理后应用氨水或硫代硫酸钠水溶液中和 5 ~ 7min，再漂洗 3 次，移入热空气中烘干 40 ~ 46℃。

常用处理剂有以下几种。

1. 氯气

**性质** 黄绿色气体，有剧烈窒息性臭味，对鼻、喉黏膜有强烈刺激。常压下液化点 - 34℃，凝固点 - 101℃。一个体积的水能溶解约两个体积的氯，生成氯水溶液。

**作用** 胶乳制品表面氯化处理剂。

2. 次氯酸钠

**性质** 苍黄色极不稳定固体，溶于水，水溶液呈碱性，易分解为氯化钠、氯酸钠和氧。在加热和光作用下加速分解。与盐酸作用生成氯，借以对橡胶氯化。

**作用** 胶乳制品表面氯化处理剂。

3. 漂白粉

**性质** 是次氯酸钙和氯化钙的混合盐，白色粉末或块，具有强烈的氧化性。在空气中逐渐分解，盐酸与其作用产生氯气。“有效”氯含量约 30%，高级的漂白粉可含 45% ~ 70%。

**作用** 胶乳制品表面氯化处理剂。

4. 盐酸（见凝固剂）

注：据有些资料介绍紫胶也可用于胶乳制品表面处理，处理后的制品表面不发黏光亮美丽，经漂白处理过的白虫胶叮可用于白色和浅色制品。

### 第三节 胶乳制品表面润滑剂

近 20 多年发展起来的医用胶乳制品的表面润滑剂是水凝胶，一种具有亲水性但不溶于水的高分子化合物。水凝胶在水中可溶胀 20% 至 95% 以上（质量），其物理性能比任何一种合成生物材料更加相近于细胞组织，在生物医学、医疗用品、食品、环保等领域具有十分重要的用途。水凝胶涂覆（或浸涂）并交联在胶乳制品表面后，不会脱落，表面润滑光亮、吸收汗液、体液后更柔软爽滑，既无过敏反应又无刺激性反应，是目前最受欢迎的一种表面处理材料。

水凝胶分天然水凝胶和合成水凝胶两大类，天然水凝胶包括交联葡聚糖和酶处理

的交联骨胶原等。而合成水凝胶品种较多,由有限的几类单体通过不同的聚合方法得到各种水凝胶,具有生物医学重要性的合成水凝胶主要有以下几类:①聚(甲基)丙烯酸羟烷酯;②聚(甲基)丙烯酰胺及其衍生物;③聚乙烯基吡咯烷酮;④聚乙烯醇;⑤聚电解质复合物;⑥阳离子和阴离子水凝胶。其中研究最深入、应用最广泛的是聚甲基丙烯酸羟乙酯水凝胶为代表的聚(甲基)丙烯酸羟烷酯类水凝胶。

下面介绍几个有关水凝胶的专利,供参考。

1. 甲基丙烯酸羟乙酯共聚物。是一类亲水性润滑涂料。伦敦国际集团(LIG)公司的LRC PRODUCTS有限公司在U.S.Pat.3813695专利的基础上进一步开发研究,并将水凝胶用于手术手套上[*MaterialsWorld*.1993, 12(6): 80~81]。在此开发研究中提出过WO 84/00908和WO 84/02138两项专利。1984年关于水凝胶涂料还有一项美国专利U.S.Pat.4482577。这种水凝胶是甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)与甲基丙烯酸(MAA)或丙烯酸-2-乙基己酯(EHA)的二元共聚物,或者是HEMA、MAA和EHA的三元共聚物。这些共聚物的组成比例以列图说明并指出最佳组成比区域,同时建议溶液聚合比本体聚合要好。涂料中最好含有一种能使涂层进行交联的交联剂(如部分甲基化三聚氰胺甲醛树脂)。研究还发现在涂料中加入一种三价金属阳离子(如 $Al^{3+}$ )可使涂层较好地与橡胶黏合。手套涂层后可用表面活性剂或长链脂肪胺溶液处理,以加固涂层的润滑性,增强对干、湿皮肤的滑动性能。手套未覆涂层面应用硅乳液处理以降低其黏性。

2. EuRoPEAN PATENT 264871(1988)。该专利介绍的一种涂料具有良好的物理性能、低的滞后损失和黏性。其组分配比为:丙烯酸丁酯94.5份,衣康酸4.5份,N-羟甲基甲基丙烯酰胺1.0份。在有 $Na_2S_2O_8$ 作引发剂和十二烷基硫酸钠作乳化剂条件下,70~80℃反应1.5~2.5h。所得聚合物有一定的拉伸性能, $T_g$ 为-44℃。

3. Ger.offen 2448326(1975)。该专利介绍一种外科手套润滑涂料,其组成为:丙烯酸丁酯-二氯乙烯(10:90)共聚物1份,乙酸乙烯酯-氯乙烯(60:40)共聚物的5%分散液9份。手套在其中浸渍后,经90℃×45min硫化,所得手套易戴易脱,手套伸长至600%~700%涂层也不脱落。

4. U.S.Pat.4027060(1973)。该专利介绍一种由下列组分构成的手套润滑涂料:50%的丙烯酸-丙烯丁酸丁酯-氯乙烯(丙烯酸为3%)共聚物溶液5份和水4份。

5. U.S.Pat.3695921(1972)。该专利提出下列配方的医用胶乳制品表面涂料:甲基丙烯酸羟乙酯10kg,乙二醇双甲基丙烯酸酯150g,过辛酸叔丁酯4.0g,反应条件为95℃×50min,反应后冷却,而后加入乙二醇双甲基丙烯酸酯和过辛酸叔丁酯各20g,搅拌至均匀即为导液管涂料。

6. Eur.Pat.14238(1980)。该专利提出Seperan(一种聚丙烯酰胺的商品牌号)9.0g,水1200mL,对羟基苯甲酸甲酯1.8g,4,5-二溴水杨酰替苯胺0.04g,用柠檬酸把pH值调节到5.0。这种以聚丙烯酰胺为主原料的亲水性润滑涂料用于导液管、插管和外科手套等医用制品的润滑涂层。

7. Eur.Pat.217771(1987)。在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液里加入氯化钠和三碘化

钾类杀菌剂，然后用它们涂覆制品。如把导尿管在含有 20%（质量）NaCl 和 5% PVP 的涂料溶液中浸渍，使制品覆着一吸水涂层并有一定的润滑性能，PVP 是一种生物相容性极好且毒性极低的水溶性聚合物。据 WO 89/09246 介绍、把导液管浸入由过氧化苯甲酰、PVP 和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  组成的溶液，上提后  $100^\circ\text{C} \times 1\text{h}$  干燥，然后用  $37^\circ\text{C}$  的水冲洗 1h。这样得到的导管具有低的动力学摩擦系数（ASTMD1890—61T）为 0.22（干态）和 0.03（湿态）。还有 U.S. Pat.

4100309（1987），4835003（1987）和 4847324（1989）以及 Can.1212321（1986）、Brit. U. K. Pat. GB 2190387（1987）等专利介绍 PVP 和其他聚合物的并用物作润滑涂料。

8. U.S. Pat. 4810543（1989）。该专利介绍：用下面配方制得亲水性聚氨酯涂料，涂层导液管使其具有低摩擦系数。该配方为：Carbowax 1450（相对分子质量为 1450 的聚乙二醇）55 份、二甘醇 8.8 份、Desmodur W（一种异氰酸酯）35.4 份和水 0.3 份。导液管在含有上述聚合物 4 份、乙醇 92 份、水 4 份的涂料溶液中浸渍，涂层空气干燥后在温度  $60^\circ\text{C}$  下固化 10min。在使聚合物涂层水解至平衡后，再把导液管在由 80 份 98% 浓度的硫酸和 20 份甘油组成的溶液中浸 10s，之后用水清洗残余酸溶液。这样处理得到的导液管涂层的静摩擦系数为 0.22，动摩擦系数为 0.12，如果浸渍硫酸甘油液则分别为 0.018 和 0.4，而未浸涂层的分别为 0.37 和 0.42。9. U.S. Pat. 4364929（1982）。介绍一种用于导液管的含杀菌剂的胶体润滑凝胶涂料，它是由羟丙甲基纤维素、携碘化合物（povidon - iodine）、水和甘油等组分制得的涂料。

10. Eur. Pat. 93093（1983）和 93094（1983）。介绍一种双组分医用制品的亲水性润滑涂料。双组分中一组分用于底涂，另一组分用于面涂。两组分涂层通过加热起化学反应使涂层牢固结合在胶乳制品上。例如用 Desmodur HL（一种异氰酸酯）的 3% 溶液作底涂，用含 6% PVP 和 0.6% 1, 4 - 二氮杂双环 [2, 2, 2] 辛烷（Dabco）的溶液作面涂；或者底涂用 Desmodur 1L（另一种异氰酸酯）溶液，面涂用含聚氧乙烯（PEO）和 1, 4 - 二氮杂双环 [2, 2, 2] 辛烷的溶液。一般在底涂后常温干燥 5s 再进行面涂，面涂后常温干燥 1min，在湿气环境中于  $70^\circ\text{C} \times 20\text{min}$  条件下进行两层间交联反应以提供润滑的亲水性涂层。还有一些专利如 Eur. Pat. 166998（1986）、Brit UK Pat. GB 2202762（1988）和 WO 89/07520（1989）等也介绍了一些双组分医用制品的润滑涂层，由于篇幅限制，不再列举了。

## 第四节 部分防黏剂、隔离剂和润滑剂新产品

### 1. Acrawax C dispersion

33% 活性 N，N' 亚乙基双硬脂酰胺，用于水浴槽浸泡润滑和抗黏剂。



## 2. Glycolube VL

亚乙基双油酸酰胺，润滑剂、防黏剂，用量为 0.5%。

## 3. Glycon

硬脂酸颗粒，Lonza 公司生产。润滑剂、防黏剂，用量 0.25% ~ 0.5%。

## 4. Hallcote 573

浸渍用粉化了的碳酸钙，不粉扬、不结块、快速干燥，用于胶片和胶粒浸渍（在 5% 固体含量时）。本品有好的冷水分散性和优异的再混合性能。

## 5. Hallcote Cast 50

胶片浸渍用硬脂酸钙，优异的水溶性低浓度浸渍液，使用者必须注意有关浸渍液中锌的含量。

## 6. NOPCO 1055 - A

半微（semi - micro）石蜡乳液，天然胶乳和合成胶乳用润滑剂和防黏剂，为保存泡沫橡胶制品的回弹性能，在胶乳起泡中加入，在泡沫橡胶的气囊内表面隔离，产生抗黏效果。

## 7. Rez - O - sparse 3

氯化石蜡水乳液，用作所有胶乳（特别是氯丁）胶黏剂的火焰抑止剂和增黏剂，也用作火焰抑止剂添加在胶乳地毯背衬（涂）中，和所有胶乳产品可混，用量为 25% ~ 40%。

## 8. Rez - o - sparse Al

氯化石蜡树脂水分散体，用于室内装饰物背涂，各型胶乳地毯背衬和胶黏剂（尤其是氯丁）火焰抑止剂，用量为 25% ~ 40%。

## 9. Carbowax polyethylene Glycol 200, 300, 400, 600, 1000, 1540

聚乙烯二醇，胶乳用润滑剂和脱模剂。

## 10. Embar 717

微晶石蜡乳液，食品级，含有 50% 固体的乳液，用作润滑剂。

## 11. Epolene C - 10, C - 15, N - 10, N - 11, N - 12, N - 14, N - 34, N - 45

低分子量聚乙烯。

（另美国 Eastman Chem. Products 公司和 Harwck Chem. 公司生产的 - C - 10、C - 13、C - 14、C - 15、C - 16、C - 17、C - 18 也是同一类）。作脱模剂和隔离剂（乳液适用）。

## 12. Epolane N - 10, N - 11, N - 14, N - 34, N - 45

低分子量聚乙烯，用作脱模剂和内部润滑剂。

与 HallC.P. 公司的 N - 10 ~ N - 45 差不多。

### 13. Hyprene

环烷润滑油，含中量芳香油，低挥发性，用作扑粉剂和润滑剂。

### 14. Vybar 825P

烃聚合物，用作润滑剂和脱模剂。

### 15. Kemamide S

硬脂酸酰胺，用作表面润滑剂和脱模剂。

### 16. Butyl steaxate 1

硬脂酸丁酯，用作胶乳润滑剂。

Hall C.P. 公司生产的 Butyl stearate C - 895 与本品为同一类。

### 17. Hallcote 2S 50/50

硬脂酸锌分散液，用作防黏剂和脱模剂。

与本品同类的还有：①Hydro Zinc；硬脂酸锌分散液，相对密度为 0.96，白色半流动性液体，用作表面防黏剂；②NOPCO 1097 - B：为 45% 的硬脂酸锌分散液，作防黏剂用。

### 18. Nopco 1097 - A

硬脂酸钙分散液，用作天然胶乳和合成胶乳的防黏剂。

### 19. Rexanol

有专利权的混合金属皂类，用作胶乳制品气球、手套等的脱模剂和隔离剂。

### 20. Cachalot S - 53 - T4

直链醇类，天然胶乳和丁二烯胶乳的脱模剂。

### 21. Flow Wiz

为润滑用流动剂，特别适用于胶乳，用以控制胶乳的流动性和抗沉淀性。

### 22. Lubrex

扑粉剂、润滑剂，用作干胶片隔离剂可用 3% ~ 3.5% 的溶液浸渍，用 1.5% ~ 2% 涂刷喷洒于模型上。

### 23. Mold Lube 426

专利产品，一般用脱模剂，用于胶乳海绵生产的脱模剂。

### 24. Silrex

专利的硅乳液，白色液体，用作脱模剂。

### 25. 硅油类

(1) silicone oil Emulsion LE - 410

有机硅乳液，用作脱模剂和润滑剂。

(2) silicone oil Emulsion LE - 420

改质二甲基硅油，用作脱模剂和润滑剂。

还有 - L - 460, - EF467, Lubrex 350 等，这些为硅油与水的混合液，

26. 有机硅类

(1) SM - 2128

二甲基硅，食品级脱模剂。

(2) Lubrex 4211

有机硅溶液，用作脱模剂。

(3) Releasol

硅乳液，用作硅脱模剂。

27. Union Carbide LE - 420

改质的二甲基硅油，脱模剂和润滑剂，能赋予浸渍制品表面光泽。

# 第十章 交联剂的选择、检测、应用

## 第一节 交联剂的作用机理

聚合物的交联反应机理是非常复杂的，并随高分子化合物的结构和交联剂种类的变化而变化。多数只能大略说明交联反应的形式。这里仅就一些典型的交联剂在分子中的交联作用加以讨论，并对光交联及射线交联的作用机理予以说明。

### 一、有机交联剂的作用机理

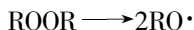
有机交联剂对高分子化合物的交联反应，大致可以分为三种类型。

#### 1. 交联剂引发自由基反应

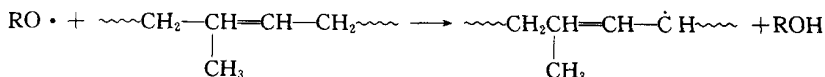
在这类交联反应中，交联剂分解产生自由基，这些自由基引发高分子自由基链反应，从而导致高分子化合物链的 C—C 键交联。在这里交联剂实际上起的是引发剂的作用。以这种机理进行交联的交联剂主要是有机过氧化物，它既可以和不饱和聚合物交联，亦可以和饱和聚合物交联。

(1) 对不饱和聚合物的交联 根据不饱和聚合物的结构，有机过氧化物分解生成的自由基将进行各种不同反应。交联过程大致可分别三步。

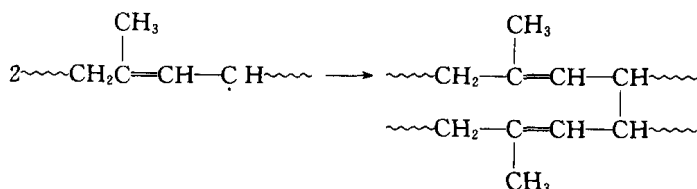
首先过氧化物分解产生自由基

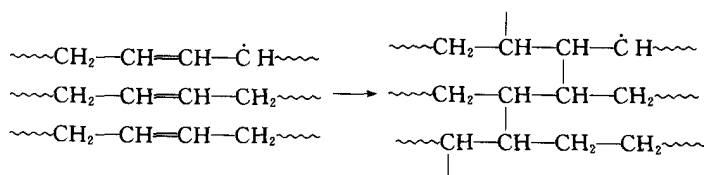


该自由基引发高分子链脱氢生成新的自由基，



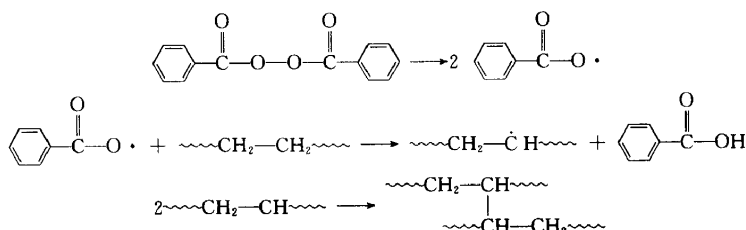
高分子自由基进行连锁反应或在双键处连锁加成完成交联反应，即





此外，还伴有交联剂自由基对聚合物的加成反应及聚合物自由基和交联剂自由基的加成等副反应。

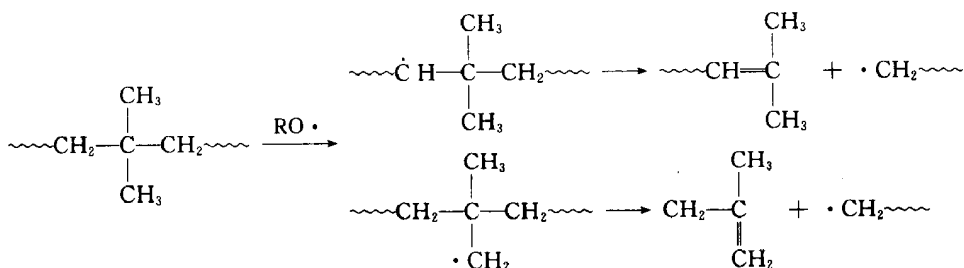
(2) 对饱和聚合物的交联 将聚乙烯和有机过氧化物反应可制得交联产物，例如过氧苯甲酰引发的反应：



交联聚乙烯是一种受热不熔的类似于硫化橡胶的高分子材料，且具有优良的耐老化性能。

对饱和烃类高分子，用有机过氧化物引发自由基的例子相当多，除交联聚乙烯发泡体外，甲基硅橡胶、乙丙橡胶、聚氨脂弹性体，全氯丙烯及偏二氟乙烯齐聚物均可采用有机过氧化物交联。

由于有机过氧化物在酸性介质中容易分解，因此在使用有机过氧化物时，不能添加酸性物质作填料，填加填料时要严格制其 pH 值。此外，并非所有饱和型高聚物均可发生交联反应，与聚异丁烯反应时，会使聚合物发生分解：

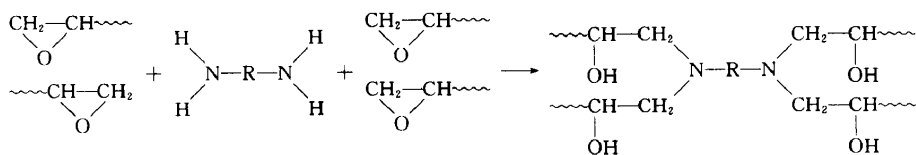


同时，不同的过氧化物对不同聚合物的交联效率变化也很大，并伴有其他副反应产生。这也是选择交联剂时应该注意的。

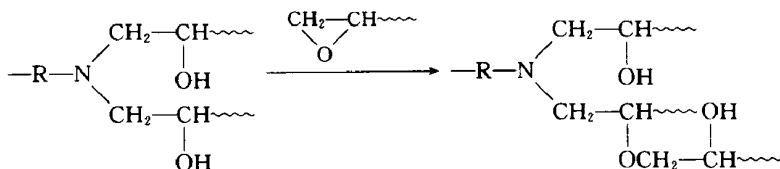
## 2. 交联剂的官能团与高分子聚合物反应

利用交联剂分子中的官能团（主要是反应性双官能团，多官能团以及 C=C 双键等），与高分子化合物进行反应，通过交联剂作为桥基把聚合大分子交联起来。这种交联机理是除过氧化物外大多数交联剂采用的形式。

胺类化合物广泛应用于环氧树脂的固化反应，固化机理可认为按如下进行：

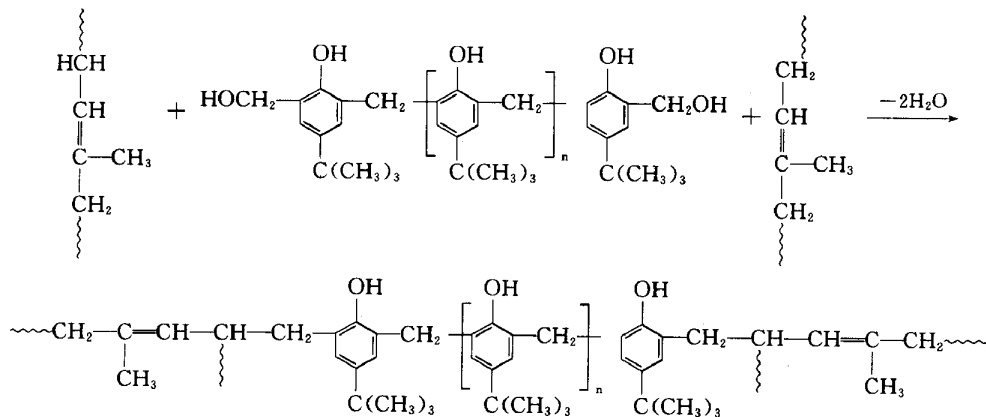


当环氧基过剩时，上述反应生成的羟基与环氧基慢反应：



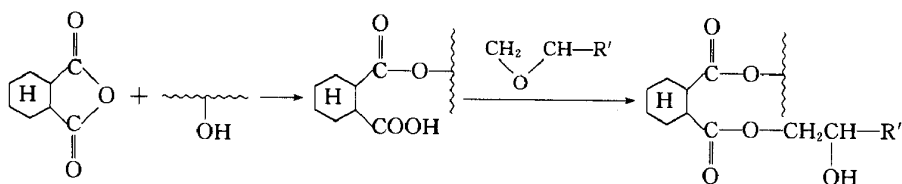
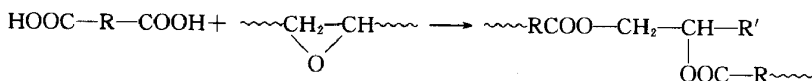
这样就把大分子链通过 N—R—N 桥基交联起来，成为体型分子，使其固化。通常，BF<sub>3</sub>、一胺化合物、苯酚、酸酐及羧酸等，能促进芳香族胺和环氧树脂之间的反应。

又如，用叔丁基酚醛树脂硫化天然橡胶或丁基橡胶的交联反应如下：



叔丁基酚醛树脂两端的羟基与天然橡胶分子中 a 氢原子进行缩合反应，结果使橡胶分子交联而成为体型结构。

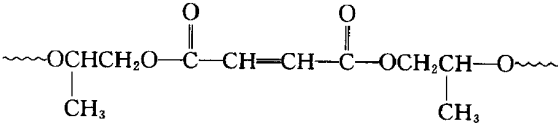
羧酸及酸酐交联剂则多用于环氧树脂的固化，其机理是羧酸可使环氧基开环生成羟基，然后和羧酸发生酯化反应而进行交联。羧酸一般选择二元羧酸。



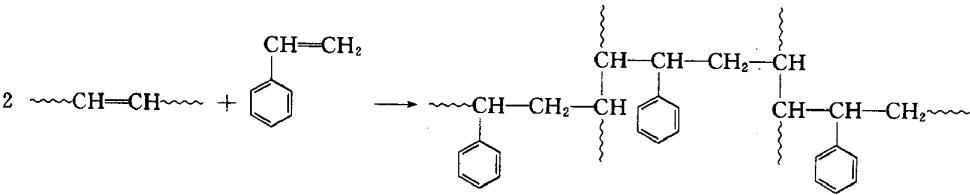
### 3. 交联剂引发自由基反应和交联剂官能团反应相结合

这种交联机理实际上是前述两种机理的结合形式，它把自由基引发剂和官能团化合物联合使用。例如用有机过氧化物和不饱和单体来使不饱和聚酯进行交联就是一个典型的例子。

不饱和聚酯的种类很多，但它们的分子链上都含有碳碳双键结构。如丁烯二酸丙二醇聚酯的结构可以表示如下：



用不饱和聚酯制造玻璃钢时，可以在不饱和聚酯中加入有机过氧化物（如过氧化苯甲酰、过氧化环己酮等）以及少量的苯乙烯。在这种情况下，由于有机过氧化物的引发作用，使得苯乙烯分子中的  $\text{C}=\text{C}$  与不饱和聚酯中的  $\text{C}=\text{C}$  发生自由基加成反应，从而把聚酯的分子链交联起来。



交联后，聚酯就由线型结构变成体型结构，因而硬化。

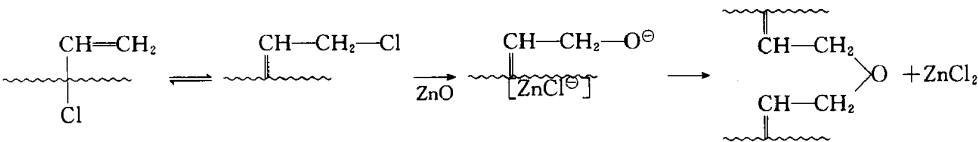
有机交联剂的这三种交联机理往往同时存在于同一交联过程中，并伴有许多副反应发生，是一个复杂的反应体系。

## 二、无机交联剂的交联机理

常见的无机交联剂主要有硫黄及硫黄同系物，金属氧化物，过氧化物及硫化物，硼酸，磷化物以及金属固化物等。这里将简单介绍其交联机理。

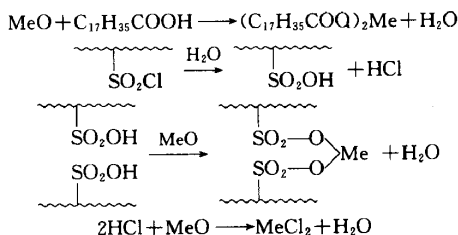
### 1. 金属氧化物及过氧化物的交联机理

金属氧化物及过氧化物广泛用于含氯类聚合物的交联，氧化锌、氧化镁等金属氧化物通常作为硫化活性剂使用；但对某些橡胶，如氯丁橡胶、氯化丁基橡胶、氯醇橡胶，羧基橡胶等，又可以作为硫化剂来使用。例如，氯丁橡胶采用氧化锌的交联机理如下所示：

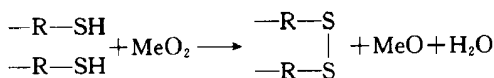


在氯丁橡胶中存在 1, 4- 结构和 1, 2- 及 3, 4- 结构, 位于 1, 2 结构上的氯原子活性高, 易于与氧化锌反应。为了防止氧化锌的早期交联, 一般都与氧化镁并用。此外也可以用氧化铅及铅丹交联。

氯磺化聚乙烯在脂肪酸的存在下, 可使用金属氧化物交联, 其反应机理如下式。

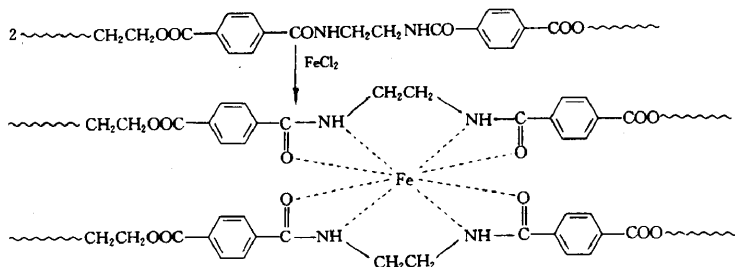


金属过氧化物, 比如锌, 铅, 钙, 锰等的过氧化物采用如下反应, 能使液态聚硫橡胶交联。



## 2. 金属卤化物

用金属卤化物及有机金属卤化物交联时, 高分子多数按照金属离子配位。例如, 氯化亚铁等能使带有酰胺键的聚合物产生配位, 形成分子间多螯合结构。

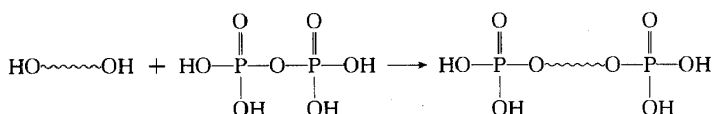


该产物具有半导体性质, 不溶解也不熔融。

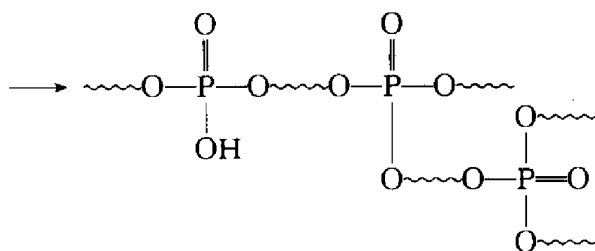
金属卤化物对带有吡啶基的聚合物很容易发生反应, 得到的交联产物会受吡啶特别是碱性强的哌啶作用, 使其交联点解离。带磺酸基的聚合物也很容易与金属卤化物反应, 生成交联产物。

## 3. 硼酸及磷化物的交联

具有羟基末端的液体丁二烯橡胶, 能用焦磷酸、双酚 A 改性多磷酸、亚磷酸三苯酯等交联成三维结构。







聚乙烯醇（PVA）在硼酸浓溶液中可得到交联产物，但其交联点会随温度的升高而解离。

### 三、光交联及射线交联机理

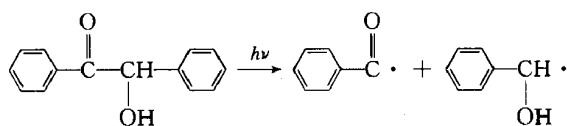
#### 1. 光交联

聚合物的光交联是依据聚合物中的感光性基团及混入的感光性化合物的感光特性，借助光能产生自由基而进行交联的。在此起重要作用的是感光性基团。一般情况下，亦可在聚合物中加入光敏物质，此种物质受特定波长的光照射时，分解产生活性自由基，引起聚合反应而交联固化，这种物质称为光交联剂或引发剂，或称为光敏剂。

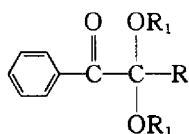
光敏剂应具备下列性能：（1）对特定波长的光敏感；（2）热稳定性好，耐贮存；（3）工业上可使用容易利用的光源激发；（4）易溶解，呈透明状态，并且不对树脂的性能产生影响。

较好的光敏剂应该在较宽的波长范围内都能被激发，这样就能提高激发效率。能采用的光敏剂有羰基化合物，有机含硫化合物，过氧化物，偶氮和重氮化合物，金属盐和色素等。表 8-10-1 中列出代表性的光敏剂及其有效波长范围。

安息香及其各种醚类是目前使用最多的光敏剂，国内许多单位已能生产。其机理为：



接着，光敏剂游离基引发光固化树脂和活性稀释剂分子中的双键，发生连锁聚合反应，其反应机理与一般的游离基聚合反应相同，分链引发，链增长，链转移和链终止等几个阶段。但由于其感光度和贮藏稳定性欠佳，现有被下式物质取代的趋势。



式中  $R = H, C_6H_5$  或烷基

$R_1 = CH_3, C_2H_5$  等。

高分子增感引发体系，是近年来发展较快而引人注目的课题。

表 8－10－1 光敏引发剂的种类

光聚合引发剂	有效激发光的波长范围 nm	光聚合引发剂	有效激发光的波长范围 nm
有机过氧化物		偶氮化合物	
过氧化苯甲酰	< 340	偶氮二异丁腈	< 400
二叔丁基过氧化物	< 300	2, 2'－偶氮二丙烷	< 400
环状过氧化物	近紫外	<i>m</i> , <i>m</i> '－氧化偶氮苯乙烯	< 450
过氧化萘酰	< 400	脎	< 400
过氧化物－色素		卤化物	
过氧化乙酰－蒽或萘	< 400	Br <sub>2</sub>	< 350
过氧化苄酮－苄酮	< 460	COCl <sub>2</sub>	< 350
过氧化苯甲酰－叶绿素	< 700	CBr <sub>4</sub>	< 400
碳基化合物		CHBr <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	< 330
2, 3－丁二酮	< 450	CBrCl <sub>4</sub>	< 400
二苯甲酮	< 400	羰基金属	
苯酮（苯甲酮）	< 450	Mn <sub>2</sub> （CO） <sub>10</sub>	近紫外
安息香（二苯乙醇酮）	< 400	Mn <sub>2</sub> （CO） <sub>10</sub> + CCl <sub>4</sub>	< 450
<i>a</i> －卤代酮	< 400	Re <sub>2</sub> （CO） <sub>10</sub> + CCl <sub>4</sub>	< 400
<i>ω</i> －溴丙酮酚	< 390	无机固体	
环己酮	< 330	ZnO	< 380
硫化物		Pb（C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ） <sub>4</sub>	< 450
硫赶化合物	< 300	AgX	< 500
二苯基单硫醚，二苯基双硫醚	< 320,	无机离子，金属络合物	
	< 380	Fe <sup>3</sup> + X <sup>-</sup> （X = OH, Cl, Br, CNS, N <sub>3</sub> 等）	< 400
二苯基单硫醚，二苯基双硫醚	< 340	Ce <sup>3+</sup>	< 330
	< 380	Ag <sup>+</sup>	< 440
二苯酰基双硫醚	近紫外	V <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	< 350
二苯并噻唑硫醚	近紫外	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	< 500
二烷基黄原酸酯（黄原酸二烷基酯）	近紫外	Lanthankles	近紫外
四甲基秋母兰单、二硫醚	< 150	[ Co（NH <sub>3</sub> ） <sub>5</sub> Cl ] Cl <sub>2</sub>	< 430
甲基二乙基二硫代氨基甲酸盐	< 300	[ Co（NH <sub>3</sub> ） <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O ]（NO <sub>3</sub> ） <sub>2</sub>	< 430
S－酰基二硫代氨基甲酸盐	< 450	[ Co（NH <sub>3</sub> ） <sub>5</sub> N <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	< 450
癸基硫代苯酸酯（硫代苯甲酸癸酯）	< 350	NaAuCl <sub>4</sub>	< 450
Bunte 盐	< 300	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	< 450

2. 电子射线交联

由于电子射线的照射，不饱和树脂及乙烯化合物的不饱和基直接激发并离子化，

引起聚合反应，非常迅速地交联固化，这种方式即为电子射线交联。

电子射线交联与光交联不同之处在于它的穿透力强，对色漆膜亦能固化。其特点是不用催化剂，固化时间短，装置能瞬时启动及停车，生产性能及涂膜性能提高。缺点是初期投资大，被涂物的形状受限制，装置的安全管理复杂。

不饱和树脂的交联，有效的照射源是  $\gamma$  射线和电子射线。 $\gamma$  - 射线应用钴 60 等放射性同位素获得，而电子射线采用电子射线加速器获得。

一般说来，具有  $\alpha$  - 氢原子的聚合物能引起交联，当为 1, 1 - 二位取代结构时则产生分解，其机理为：

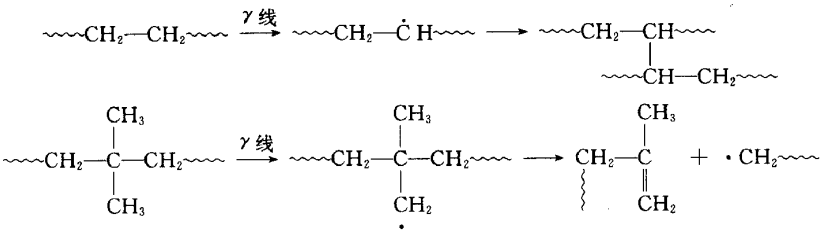


表 8 - 10 - 2 列出了用辐射产生交联和裂解的聚合物。

表 8 - 10 - 2 用辐射产生交联和裂解的聚合物

交联型	裂解型	交联型	裂解型
聚乙烯 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2-$	聚异丁烯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	聚丙烯酰胺 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ \text{CONH}_2 \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	聚甲基丙烯酸酯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{CONH}_2 \quad \text{CONH}_2 \end{array}$
聚丙烯 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	聚 $\alpha$ - 甲基苯乙烯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	聚氯乙烯 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	聚偏氯乙烯 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
聚苯乙烯 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	聚甲基丙烯酸甲酯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{COOR} \quad \text{COOR} \end{array}$	聚酰胺 聚酯 聚乙烯吡咯烷酮 天然橡胶 聚硅氧烷 聚乙烯醇 聚丙烯醛	纤维素 纤维素衍生物 聚四氟乙烯 聚三氟氯乙烯
聚丙烯酸酯 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ \text{COOR} \quad \quad \text{COOR} \end{array}$			

第二节 交联剂的合成及特性

交联剂的种类繁多，按照结构分为无机交联剂和有机交联剂；按应用范围又可分为橡胶用交联剂（或称硫化剂），塑料用交联剂，涂料用固化剂，纤维用交联剂及胶粘剂用固化剂等。一般情况下，交联剂的应用范围又相互渗透，如有机过氧化物 BPO（过氧化苯甲酰）既可用于橡胶的交联，亦可用于不饱和聚酯的交联。

一、过氧化物交联剂

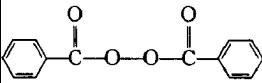
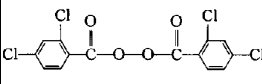
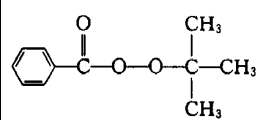

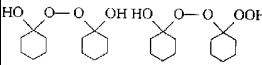
1. 有机过氧化物的交联特性

市售的有机过氧化物大致可分为如下五类：（1）氢过氧化物；（2）二烷基过氧化物；（3）二酰基过氧化物；（4）过氧酯；（5）酮过氧化物。各类化合物的性质及适应性如表 8-10-3 所示。

表 8-10-3 常见的有机过氧化物

名 称	结 构 式	外 观	沸点 ℃	熔点 ℃	分解温度 ℃	用 途
叔丁基过氧化氢	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	液体 微黄色	38 ~ 38.5/18		100 ~ 120	聚合用引发剂 天然橡胶硫化剂
二叔丁基过氧化物 (DTBP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	液体 微黄色	111℃		100 ~ 120	聚合用引发剂 硅橡胶硫化剂
过氧化二异丙苯 (DCP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	结晶无色		42	120 ~ 125	不饱和聚酯硬化剂 天然橡胶、合成橡胶硫化剂 聚乙烯树脂交联剂
2, 5 - 二甲基 - 2, 5 双 (叔丁基过氧基) 己烷 (双 25)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	油状液体 淡黄色		8	140 ~ 150	硅橡胶，聚氨酯橡胶，乙丙胶硫化剂 不饱和聚酯硬化剂

续表

名 称	结 构 式	外 观	沸点 ℃	熔点 ℃	分解温度 ℃	用 途
过氧化苯甲酰 BPO		粉末白色		103 ~ 106	103 ~ 106	聚合用引发剂 不饱和聚酯硬化剂 橡胶加工硫化剂
双(2,4-二氯过氧化苯甲酰)(DCBP)		粉末 白至浅黄色			45	硅橡胶硫化剂
过氧苯甲酸叔丁酯		液体 浅黄色		8.5	138 ~ 149	硅橡胶硫化剂 不饱和聚酯硬化剂
过氧化甲乙酮		液体无色				不饱和聚酯硬化剂
过氧化环己酮		片状白色				不饱和聚酯硬化剂

过氧化物 RCOOCR 中的一OO—键的键能很小，交联时受光或热的作用易分解产生自由基，首先夺取聚合物上的氢原子，生成聚合物自由基，然后这些聚合物自由基再相互键合形成交联。

过氧化物交联的一大特征是，它可以交联磺黄等交联剂所不能交联的饱和聚合物，形成—C—C—交联键。除此之外，过氧化物交联一般具有如下优点：

- (1) 可交联绝大多数聚合物；
- (2) 交联物的压缩永久变型小；
- (3) 无污染性；
- (4) 耐热性好；
- (5) 通过与助交联剂并用，可制造出具有各种特性的制品。

过氧化物交联的缺点：

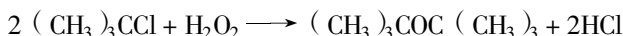
- (1) 在空气中存在下交联困难；
- (2) 易受其他助剂的影响；
- (3) 交联剂中残存令人不快的臭味；
- (4) 与硫化相比，交联物的机械性能略低。

由于结构不同，交联剂所具备的交联特性亦不同，选用时必须根据聚合物的种类、加工条件及制品的性能选择适宜的品种。一般较理想的过氧化物交联剂应满足如下条件：

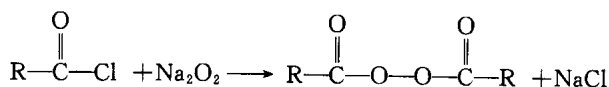
- (1) 分解性与聚合物的加工条件相适应，即能及时生成活泼的自由基；
- (2) 在聚合物的混炼条件下不分解（焦烧时间长），在实际交联温度下能够快速有效的交联；
- (3) 混炼时易分散，挥发性低；
- (4) 不受填充剂、增塑剂、稳定剂等其他助剂的影响；
- (5) 贮存稳定性好，安全性高，分解产物无臭、无害、不喷霜。

## 2. 有机过氧化物交联剂的制备

橡胶行业常用的有机过氧化物交联剂品种以二烷基过氧化物及二酰基过氧化物为主。前者可用卤代烷和过氧化氢反应合成，

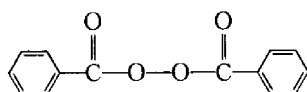


后者可用酰氯与过氧化钠的反应制备。

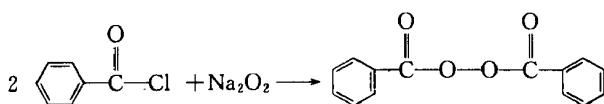
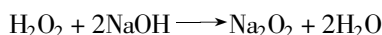


下面介绍常见重要品种的合成。

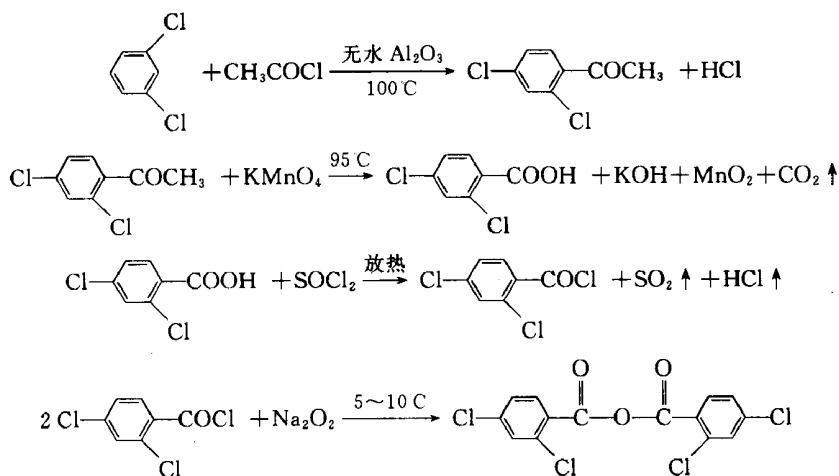
- (1) 交联剂 BPO（即过氧化苯甲酰）其结构为：



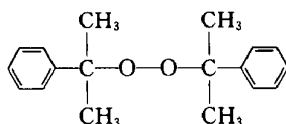
它可以作为高分子聚合的引发剂，亦可作为橡胶、塑料的交联剂。其合成工艺首先使双氧水与 30% 液体烧碱反应，生成过氧化钠溶液，然后再与苯甲酰氯在 0℃ 左右进行反应。温度高则引起双氧水分解，苯甲酰氯也易水解生成苯甲酸而影响效率。



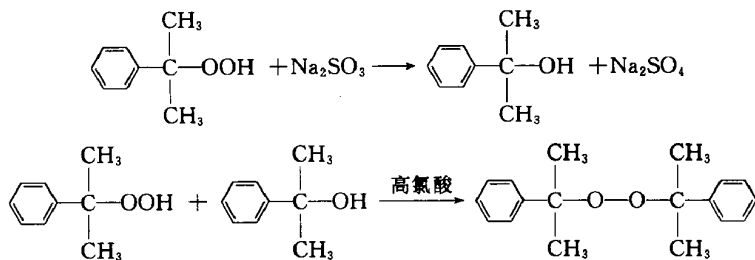
- (2) 交联剂 DCBP 即 2, 4-二氯过氧化苯甲酰。该产品是较常用的橡胶及塑料交联剂之一，其合成一般采用间二氯苯为原料合成。



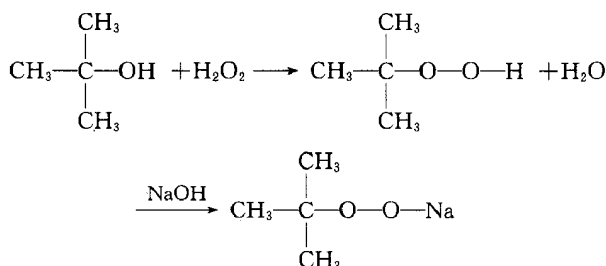
(3) 硫化剂 DCP 即过氧化二异丙苯, 亦称过氧化二枯茗, 其分子式为:



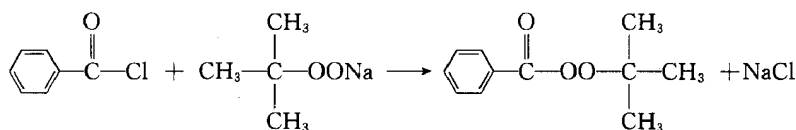
它是天然胶、合成胶、聚乙烯树脂用硫化剂和交联剂, 但不能用于硫化丁基胶。一般采用亚硫酸钠将过氧化氢丙苯在  $62\sim 65^\circ\text{C}$  下还原为苄醇, 然后在高氯酸催化剂的作用下并在真空中鼓泡抽水, 于  $42\sim 45^\circ\text{C}$  使苄醇与过氧化氢异丙苯缩合, 生成过氧化二异丙苯缩合液, 该缩合液经 10% 氢氧化钠溶液洗涤, 真空蒸馏提浓后, 再溶于无水酒精, 于  $0^\circ\text{C}$  以下经搅拌、冷冻结晶、离心干燥, 即得交联剂 DCPO 反应式如下。



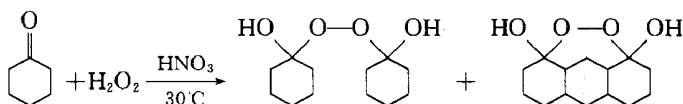
(4) 过羧酸酯的合成 例如, 过氧苯甲酸叔丁酯可采用如下两步完成, 首先将叔丁醇与过氧化氢作用, 先生成叔丁基过氧化氢, 并在 NaOH 的存在下使之成为钠盐,



然后将此钠盐与苯甲酰氯反应，就可制得过氧苯甲酸叔丁酯。



(5) 过氧化酮（即酮的过氧化物）的合成 在浓硝酸存在下，将环己酮与过氧化氢（30%）在 30℃ 时进行反应，即可制得过氧化环己酮。



最终产品可能是两种产品的混合物。

### 3. 有机过氧化物的应用技术

有机过氧化物交联技术的主要影响因素是交联剂的添加量、交联温度及时间等；此外，混炼技术和其他助剂的影响亦不容忽视。

有机过氧化物的添加量一般依据所选择过氧化物交联剂能提供自由基的数量来确定。活性氧量即是有机过氧化物产生自由基数量的指标，用过氧化物分子中—O—O—键的比例来表示，其定义可用下式表述：

$$\text{理论活性氧量}(\%) = \frac{(\text{一个分子中的—O—O—键数}) \times 16}{\text{分子量}} \times 100$$

即在 100g 有机过氧化物中的活性氧克数。活性氧数越高，达到一定交联效率的聚合物所需交联剂越少。对于 100g 交联效率为 1 的聚合物进行交联所需有机过氧化物的用量，一般定义为有效活性氧量。例如乙丙共聚物、氧化聚乙烯的交联中，每 100g 聚合物需加入 0.01 摩尔有效活性氧量，如果使用交联剂分子量约 340，有效官能团数为 2 时 [例如双（叔丁过氧基）二异丙苯]，含量是 40%，则每 100g 聚合物应添加的交联剂量为：

$$340\text{g} \times 0.01 \times 1/2 \times 1/0.4 = 4.25\text{g}$$

有机过氧化物的活性亦可用半衰期来衡量。所谓半衰期，即是在给定温度下有机过氧化物中活性氧含量下降 50% 所需的时间。它反应出过氧化物分解的快慢和活性的高低。半衰期愈短，分解速度愈快，活性就高。同时亦决定了聚合物交联温度和交联时间的选择。通常，所用的交联时间为半衰期的 5~7 倍，因为在此时间内过氧化物的分解量可达 97~99%。若交联时间为半衰期的 10 倍，则交联基本饱和。交联过程中，可变化温度以调节过氧化物交联剂的分解速度，从而达到调节交联速度的目的。

与其他交联剂一样，在过氧化物的混炼操作中也必须注意其受热情况。过氧化物



一般要最后加入，尽可能不使其受热。有焦烧危险时，添加能终止自由基反应的化合物，或并用其他焦烧安全性高的过氧化物，以防止焦烧。使用助交联剂作增塑剂，降低粘度以降低混合加工温度等，都是有效地防焦措施。

对过氧化物交联效率有影响的助剂有：填充剂、操作油、增塑剂、防老剂、稳定剂等。酸性填充剂（如槽法炭黑、陶土等）能够引起过氧化物发生离子型分解，选择时要注意其 pH 值；防老剂能终止自由基反应，但影响程度随种类的不同有很大的差异，最好选用 RD，MB，NBC 等对交联反应影响小的品种；增塑剂和操作油的选用以含不饱和成分和高反应性成分少的品种为好。

#### 4. 助交联剂

助交联剂是在研究用过氧化物交联乙烯丙烯共聚物的过程中发展起来的，主要品种是一些多官能性单体、硫黄、苯醌二肟、液状聚合物等。它们能够抑制聚合物主键的断裂，提高交联效率。使用助交联剂的主要目的是：（1）提高交联效率；（2）提高撕裂强度等物理性能，改善耐热性；（3）增加塑化效果，调整 pH，赋予粘着性。应用最多的助交联剂是 TMPT（三甲基丙烯酸三羧甲基丙酯），TAIC（异氰脲酸三烯丙酯），EDMA（双甲基丙烯酸乙二酯）等多官能性单体。

#### 5. 有机过氧化物交联剂现状

在有机过氧化物交联剂中应用最广泛的品种是过氧化二异丙苯。近来为了适应多方面要求，对热分解温度范围不同或臭味少的品种的应用日趋增多。在交联剂的开发方面人们还进行了许多新的尝试，如使用含有机过氧基的聚合物及齐聚物作交联剂，用过氧硅烷作交联剂以改善聚合物与金属的粘着性，用氢过氧化异丙苯 - 促进剂（CO）体系进行低温交联等。

此外，有机过氧化物在聚合物共混体系中的应用日益盛行。众所周知，硫黄硫化物、肟类化合物等交联剂只能用于交联诸如橡胶等不饱和聚合物，对于饱和性聚合物来说无交联效果；而过氧化物不论是在饱和性聚合物（如塑料）还是在饱和性聚合物中（如橡胶）都是有效的交联剂，被广泛应用。在聚合物的界面处也易于进行交联，因此在橡胶 - 橡胶、橡胶 - 塑料、塑料 - 塑料、聚合物 - 调聚物 - 单体、液状聚合物 - 单体等各种共混体系中，有机过氧化物均有良好的共交联性，尤其在橡胶 - 塑料共混体系中最为有效，这种方式的研究十分活跃。

## 二、胺类交联剂

胺类化合物作为卤素系列聚合物、羧基聚合物及带有酯基、异氰酸酯、环氧基、羧甲基聚合物的交联剂已广为应用，尤其是环氧树脂的固化及聚氨酯橡胶中的应用。这类化合物主要是含有两个或两个以上氨基的胺类，它包括脂肪族、芳香族及改性多元胺类。无论是那一种胺类，通常，伯、仲胺是交联剂，而叔胺是交联催化剂。

#### 1. 胺类交联剂的分类及特性

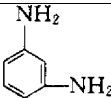
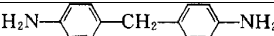
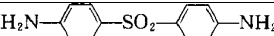
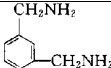
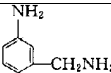
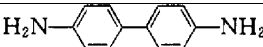

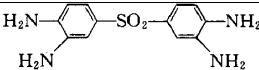
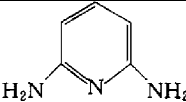
有机胺交联剂按其结构分为如下几类：

表 8-10-4 代表性脂肪族多胺的性质

化学名称（简称）及结构式	分子量	粘度 cps 25℃	相对 密度 25℃	添加量 phr	可使用时间 50g 20℃	发热量 100g ℃	热变形 温 度 ℃	固化 条件
二亚乙基三胺（DETA） $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	104	5.6	0.9542	11	25 ~ 30mm	235	95 ~ 125	4 ~ 6d 常温
三亚乙基四胺（TETA） $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	146	19.4	0.9818	13	27 ~ 35mm	233	97 ~ 125	5 ~ 7d 常温
四亚乙基五胺（TEPA） $\text{H}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	189	51.9	0.9980	14	30 ~ 40mm	228	97 ~ 125	6 ~ 8d 常温
二乙氨基丙胺（DEAPA） $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	130	液体	0.8289	7	120 ~ 180min	170	78 ~ 95	70℃ 4h

注：1cps = 0.001Pa·s。

表 8-10-5 代表性芳香族多胺的结构

化 学 名	熔点/℃	结 构
间苯二胺 <sup>①</sup>	63	
二氨基二苯基甲烷（DDM）	89	
二氨基二苯基砜（DDS）	175	
间二甲苯二胺（MXDA）		
间氨基苄基胺（MABA）	38	
联苯二胺	81	
4-氯邻苯二胺（CPOA）	72	
二-3,4-(二氨基苯基)砜（DAPS）		
2,6-二氨基吡啶（DAPY）	121	

① 苯二胺中有邻苯二胺和对苯二胺。

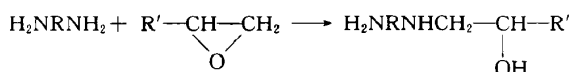
(1) 脂肪族多元胺 主要为乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、多亚乙基多胺等。其特点是它可使环氧树脂在室温交联，交联速度快，有大量热放出。但适用期短，一般有毒，有刺激性，易引起皮肤病。因此，近年来降低其毒性的各种改性品种的使用逐渐增多。典型的改性方法是氰乙基化，环氧加成物，聚酰胺化等。加成丙烯腈的乙基化物可使树脂配合物的适用期增长，利于夏季作业。脂肪胺与环氧乙烷，环氧丙烷及丁基缩水甘油醚，苯基缩水甘油醚的加成物是一种低粘度、低毒性的固化剂。一般情况下，用脂肪族多元胺交联的环氧树脂韧性好，粘结力强，但耐热，耐溶剂性差，吸湿性强，在高温下容易喷霜，因此，必需严格控制添加量。活化期短也有其缺点。代表性品种如表 8-10-4 所示。

(2) 芳香族多元胺 主要为间苯二胺、二氨基二苯基甲烷，二氨基二苯基砷等。芳香族多胺与脂肪族多胺相比碱性弱，因而反应性能减小，造成这类交联剂的交联速度慢、室温下交联不完全，需长期放置才勉强接近完全，产物性脆。为改进这一缺陷，通常加热至 100℃ 以上，可很快交联完全；同时，芳香族伯胺和仲胺的反应性亦不同，仲胺反应时要求较高。使用芳香族多胺交联固化的环氧树脂具有优良的电性能、耐化学腐蚀性和耐热性，适用期长等特点。代表性品种如表 8-10-5 所示。

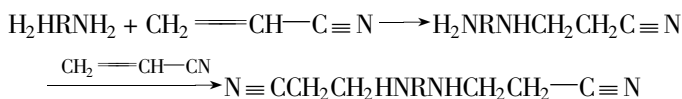
由于芳香族多胺常温下大多是固态，在与树脂交联混合时要加热熔融，造成其对树脂的适用性减小。为了改善这一不足，常将两种以上的芳香胺混合一起制成共熔混合物，降低芳香胺熔点；也可将一种芳胺与苯基缩水甘油醚类的单环氧化物加成以进行改性。

(3) 芳核脂肪族多胺和脂环族 含有芳香核的脂肪族多胺（如间二甲苯二胺等）综合了脂肪族二胺的反应性高和芳香族二胺的各种优良性能。通过与环氧化物加成，氰乙基化等改性，可以改善其操作性。该固化剂可在低温及潮湿条件下固化，可做土木建筑方面用的环氧树脂固化剂及聚氨酯树脂防水灌浆材料用固化剂等。

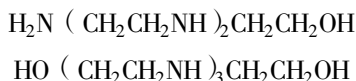
(4) 改性多元胺类 以脂肪族及芳香族多元胺为母体结构，通过结构的修饰而制备的性能更优的交联剂。具有代表性的品种有 590 固化剂，591 固化剂，593 固化剂等。590 固化剂是间苯二胺的改良品种，它改进了间苯二胺与环氧树脂的相容性，加快了交联速度，延长了使用寿命。改性的脂肪族多胺又可分为五种：①分离出胺的双酚 A 加成物；②未分离出胺的双酚 A 加成物；③胺与烷基环氧的加成物；



④二氰乙基多胺：



⑤各种环氧乙烷及环氧丙烷和胺类的加成物。



通过以上改性的脂肪族多胺，具备以下特点：①活化期增长；②毒性变小，降低了使用中的危险性；③混合比例的偏差对性能影响小；④胺致发白现象减小。改性脂肪族多胺的特性如表 8-10-6 所示。

表 8-10-6 聚酰胺胺类同脂肪族多胺的特性比较

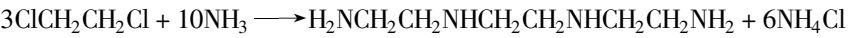
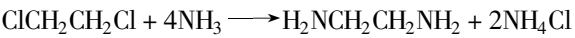
特 性	固 化 剂		特 性	固 化 剂	
	聚酰胺胺类	脂肪族多胺		聚酰胺胺类	脂肪族多胺
毒 性	几乎没有危险	危险性大	耐冲击性能	很好	差
配方比例	要求不严	要求非常严	耐化学药品性能	好	优
活化时间	长	短	耐冷热交替性能	好	不好
固化反应活性	高	非常高	颜料的稳定性	好	不好
固化物的柔韧性	很好	差	颜料的润湿性	好	不好

(5) 聚酰胺 二聚酸与过量的多元胺反应制备的聚酰胺树脂是环氧树脂的主要固化剂之一。该类交联剂用量幅度宽（40% ~ 60%），毒性小，适用期长，树脂固化物的粘接性及可挠性良好。在涂料、粘接等用途中使用广泛。缺点是固化速度慢，低温固化性不好，在用于涂料及粘接剂等的成形膜固化及低温固化时，有必要使用固化促进剂。聚酰胺的特性如表 8-10-6 所示。

(6) 其他胺类化合物 诸如双氰胺、BF<sub>3</sub>-胺结合物等，均被作为潜在的交联固化剂使用于电气、层压板及粉末涂料领域。

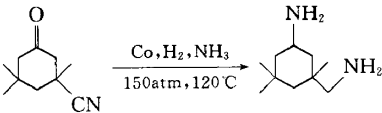
2. 胺类交联剂的合成

(1) 脂肪族多元胺的合成 乙二胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等，都可以利用二氯（或溴）乙烷与氨直接反应来制得，反应式为，



这个反应较为复杂，因二氯乙烷、氨与产物还可进一步反应，副产其他胺类，如交联性能欠佳的三胺等化合物。工业生产中，当 NH<sub>3</sub>:二氯乙烷 = 15:1，反应温度 100℃，压力为 4.823MPa 时，反应产品的构成比例为：乙二胺 52%，二亚乙基三胺 19%，三亚乙基四胺 12%，余者则其他胺类。后处理采用碱中和，生成的胺类盐，酸盐制得游离状态的胺，分离中和生成的副产物后，再采用分馏法收集各个胺，得最终产品。

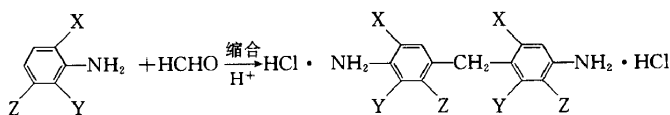
至于脂环族多胺的合成，一般因品种不同而合成条件各异。例如，异佛尔酮二胺（IPDA）的合成方法如下所示：



它可以用作层压材料及浇铸交联用固化剂。

(2) 芳香族多胺的合成 芳香族多胺交联剂除间苯二胺等单芳核化合物外, 最常用的为二氨基二苯基甲烷的衍生物及联苯胺类化合物。比较适宜于环氧树脂及聚氨酯的最常用的二元胺是 MOCA, 即 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基二苯基甲烷。这一产品国内已有成熟的工业化生产。

二苯基甲烷类交联剂的合成路线,一是由相应的苯胺取代衍生物与甲醛在酸催化下进行反应而直接制得;



其中  $X = H, Cl, CH_3, OCH_3$  等

$$Y = \text{H, Br}$$
 $Z = \text{H, Cl}$ 

二是由已知相应的二苯基甲烷二胺类化合物直接溴化、氯化，进行结构修饰得到最终产物。其中第一条合成路线是工业上常用方法。

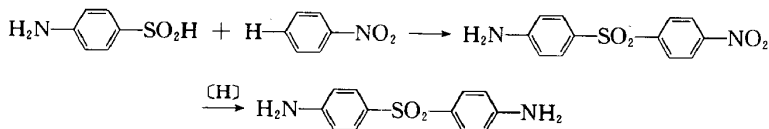
早在 30、40 年代, 4, 4'-二氨基二苯基甲烷 (简称 DDM) 的生产就实现了工业化, 此法采用 20% 盐酸作催化剂, 水为介质, 甲醛、芳胺及盐酸之比为 1:2.94:2.10, 加料温度 30℃, 加料时间 2~3h, 反应温度 90℃, 保温反应时间 4h, 即可使反应顺利进行。后处理采用先常压蒸馏除去水分, 再真空蒸馏蒸出未反应的苯胺, 蒸馏后的产品即为工业品。

MOCA 的工业化生产可采用苯胺衍生物过量法及甲醛过量法两个过程。当芳胺过量时,采用盐酸催化剂,其配比: 甲醛: 芳胺: 盐酸: 1:3.5:2.63, 加料温度 70 ~ 75℃, 在 80℃ 下保温 3h 反应, 后处理采用水蒸气蒸馏法蒸出未反应的芳胺, 粗品用乙醇水溶液 (乙醇: 水 = 2:1) 重结晶, 即得工业品, 收率 70% ~ 80%, 熔点 100 ~ 109℃。

亦可采用 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作催化剂, 当甲醛:芳胺:盐酸 = 1.01:2.0:3.0 时 (甲醛微过量), 采用加料温度为 30℃, 加料时间 30min, 反应分段升温, 最后升至 80℃, 反应 4h, 后处理采用酸溶碱析方法。所得产品熔点 110 ~ 114℃, 收率 95%, 纯度  $\geq 99\%$ 。

实验结果发现,采用甲醛过量法可避免后处理过程中过量芳胺的回收,同时所得产品纯度及外观均优于芳胺过量法,收率一般也较高。

除此之外，其他结构的芳胺类交联剂，如二胺基二苯砜（DDS），可采用如下方法合成。



### 3. 胺类交联剂的应用技术

以上可以看出，胺类交联剂主要用做环氧树脂涂料、胶粘剂的固化剂以及聚氨酯弹性体等的扩链固化剂。这里仅就多胺类化合物作为环氧树脂固化剂的应用情况予以介绍。

(1) 胺固化剂的用量 环氧树脂的环氧基与胺固化剂中活泼氢之间的固化反应符合多胺固化的机理。因此胺固化剂的用量直接和胺中所含活泼氢相关。理论上固化剂的用量和环氧树脂的环氧化学当量相当，实验证实最佳添加量和化学当量相近。由于胺固化剂结构明确，按当量计算可以简单的求出固化剂的最佳添加量。

环氧当量的计算方法为：

$$\text{环氧当量} = \frac{\text{平均分子量}}{\text{分子中环氧基的个数}}$$

一般市售的环氧树脂，厂家均已标明环氧当量。

伯胺、仲胺固化剂按下式计算添加量：

$$\text{添加量 (phr)} = \frac{\text{胺当量}}{\text{环氧当量}} \times 100$$

$$\text{胺当量} = \frac{\text{胺的分子量}}{\text{活泼氢数}}$$

例如，二亚乙基三胺（DETA）固化环氧当量为 200 的环氧树脂时，

该固化剂的胺当量为  $103.2/5 = 20.6$

其添加量为  $20.6/200 \times 100 = 10.3$

但是，脂肪族伯胺、仲胺有一定的催化剂作用，因此用量以稍少于计算量为好。芳香胺没有催化作用，应用计算量。

(2) 固化促进剂 一般带有羟基的化合物对固化起促进作用，其中酚类化合物作用更大。叔胺也能起促进作用。常用的固化促进剂有苯酚、甲酚、壬酚、双酚 A、聚硫醇、水杨酸等化合物。

## 三、有机硫化物交联剂

有机硫化物常在橡胶工业中用作硫化剂。它们的特点是在硫化温度下能够析出硫，进而使橡胶进行硫化，因此它们又被称为硫黄给予体，由此形成的交联方式称为无硫硫化。与采用无机硫黄等硫化所形成的多硫键相比，硫黄给予体主要形成双硫键和单硫键，因而硫化橡胶的耐热性能特别好，还不易产生因后硫化而引起的硬化。有机硫化物交联剂一般分为：二硫化秋兰姆及其衍生物，吗啡啉衍生物，有机多硫化合物，有机硫醇化合物以及二硫代氨基甲酸硒等。

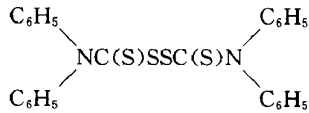
### 1. 有机硫化物交联剂的分类及特性

(1) 秋兰姆及其衍生物商品二硫化四烷基秋兰姆中的烷基有甲基、乙基、丁基及双五亚甲基。随烷基的增大，硫化作用趋于平稳。使用最多的是二硫化四甲基秋兰姆

(TMTD，结构式为  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NC(S)SSC(S)N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ )，它能赋予硫化橡胶优异的耐热性能。

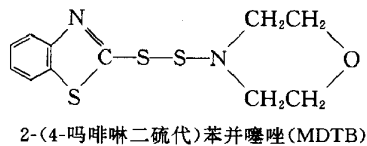
主要用在天然橡胶或者二烯类合成橡胶要求耐热性高的制品方面，例如，密封类制品、胶片、胶管、电线等。当同时要求耐油性和耐热性的时候，TMTD 效果也很好。采用 TMTD 硫化丁腈橡胶具有如下特点：①在热空气中或者蒸气中的耐老化性良好；②热油中的耐老化性稍好；③拉伸强度中等，伸长率高，定伸能力低；④回弹性低，尤其在高温条件下；⑤高温时抗撕裂性好，伸长永久变形稍大、动态生热高；⑥压缩永久变形稍大。但 TMTD 硫化的缺点是硫化初期定伸应力高，随着硫化的进行而逐渐降低。上述缺点可以通过同时加入极少量的硫黄来克服，并且使硫化速度加快。

除 TMTD 外，二硫化四苯基秋兰姆也适用于无硫硫化，但比 TMTD 硫化速度慢，且因分子量大、需要的配合量大，一般都不单独使用。与 TMTD 并用，对防止喷霜有一定的效果。在丁腈橡胶中，效果尤其明显。其结构如下：



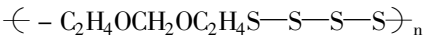
一硫化秋兰姆类  $[R_2NC(S)SC(S)NR_2]$  不能单独用于无硫硫化。将四甲基一硫化秋兰姆 (TMTS) 作为硫化剂时，至少要添加其中一半量的硫黄，且橡胶的耐热性能不如用 TMTD。而四硫化双五亚甲基秋兰姆 (DPTT)  $[(CH_2)_5NC(S)SSSC(S)N(CH_2)_5]$  的分解温度相对较低，分解物成为二硫代氨基甲酸，是超硫化促进剂，操作安全性尚可，但硫化起步快，橡胶在模型中流动性不好。

(2) 吗啡啉衍生物 这类化合物的代表品种有：



他们均可作为硫黄给予体使用。DTDM 还可作为硫化促进剂使用，它只有在硫化温度时才能分解出活性硫。因此，使用本品操作安全，即使使用高耐磨炉黑也无焦烧之虞。它的有效硫含量约为 27%，单独用作硫化剂时硫化速度慢，但并用噻唑类、秋兰姆或者二硫代氨基甲酸盐等促进剂，可以提高硫化速度。用于有效或者半有效硫化体系时，所得的硫化胶耐热性能和耐老化性能良好，且胶料不喷霜、不污染、不变色。另一衍生物 (MDTB) 在硫化过程中于模腔内流动性和焦烧时间较为平衡，分解后的产物 MBT 和吗啡啉均为硫化促进剂，因此近乎达到 DTDM 的效果。但是，由于经济上和技术上的原因，这类硫黄给予体还未广泛地用于工业。对于这种给予体的评价很不相同，有的甚至相互矛盾。

(3) 有机多硫化物 这类化合物的代表品种为 VA-7，其结构为：

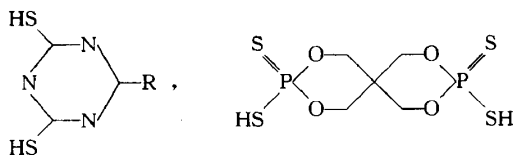


是脂肪族醚的多硫化物。该产品可用于丁苯胶、丁腈胶、天然胶和其他不饱和橡胶的硫化。这一化合物结合的硫无移栖和喷出的危险，用它硫化要比元素硫的硫化效

率高。用于制造电线时因无游离硫的存在，所以对铜没有腐蚀作用。

(4) 硫醇化合物 二硫醇系化合物  $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$  与  $\text{HS}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2$

$\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$  可通过对双键的反应引起交联。将其与天然橡胶一起，于  $20^\circ\text{C}$  用开炼机进行混炼当中即可被交联。间二硫酚在同样条件下于  $50^\circ\text{C}$  也可使天然橡胶凝胶化。6-R-1, 3, 5-三噁-2, 4-二硫醇则是 NR、SBR、IR、NBR 以及 EPDM 等的交联剂。如果 R 采用适当的基团，它可以作为反应性防老剂；当 R 为二丁基胺基时，亦可作为有效的农业用软质聚氯乙烯分子的扩链剂及交联剂。



此外，专利报道采用化合物  $\text{HS}-\overset{\text{N}=\text{N}}{\text{C}}=\text{C}-\text{S}-\text{S}-\overset{\text{N}=\text{N}}{\text{C}}=\text{C}-\text{SH}$  与  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{N}=\text{N}}{\text{C}}=\text{C}-\text{SH}$ ，

在  $\text{MgO}$  及  $\text{ZnO}$  的存在下，它们是氯丁橡胶很好的交联剂。除此之外，还有烷基苯酚多硫化物。

在二硫醇使用过程中，发现它易引起焦烧现象，为此可将其制备成次磺酰胺型化合物，这样不但可以改善焦烧性，而且所得硫化胶耐热性也高。

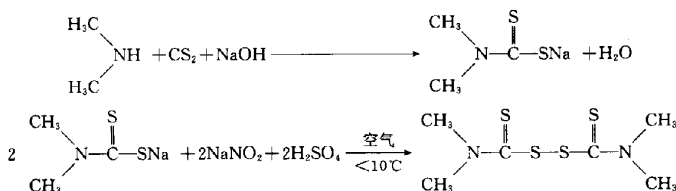
(5) 二硫代氨基甲酸硒 该化合物结构为： $\text{R}_2\text{NC}=\overset{\text{S}}{\text{S}}-\text{Se}-\text{S}-\overset{\text{S}}{\text{S}}-\text{C}-\text{N}-\text{R}_2$  其作为硫

黄给予体耐热性很好，但价格太贵，很少使用。

## 2. 有机硫化物的合成

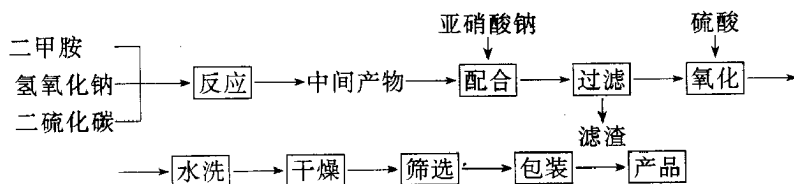
这里选择几个重要的工业品种对其合成予以说明。

(1) 秋兰姆类的合成 秋兰姆类化合物既可用作硫化剂，也可用作促进剂，在硫化剂中使用较多的应属二硫化四甲基秋兰姆，即促进剂 TMTD。它的合成工艺一般分两步完成：首先用二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠在  $30 \sim 40^\circ\text{C}$  的条件下制成二甲基二硫代氨基甲酸钠；然后在一氧化氮的存在下，再将二甲基二硫代氨基甲酸钠在低于  $10^\circ\text{C}$  于空气中氧化得到二硫化四甲基秋兰姆。其反应式为：



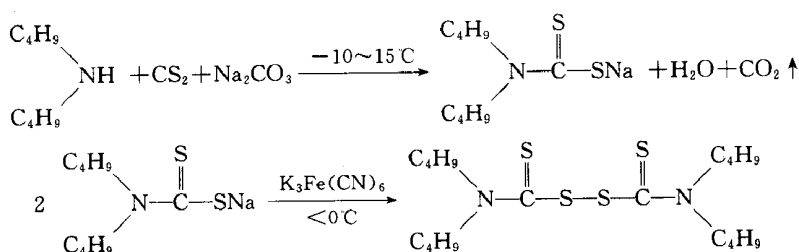


其生产工艺过程为：

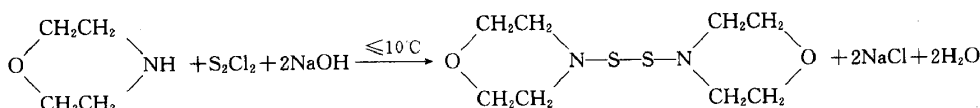


该产品为白色结晶粉末，对呼吸道、皮肤有刺激作用，应避免吸入其粉尘及避免与眼睛、皮肤等接触，贮藏稳定；但与水共热则生成二甲胺和二硫化碳。二硫化四甲基秋兰素除用作硫化剂和促进剂外，在农业上可用作杀菌及杀虫剂，也可用作润滑油添加剂。

同样二硫化四丁基秋兰姆可采用如下方法合成：



(2) 吗啡啉化合物的合成 在甲苯和苯的混合溶剂中加入吗啡啉，然后在低于  $10^\circ\text{C}$  下滴加一氯化硫 ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) 和氢氧化钠，即得 4, 4' - 二硫代二吗啡啉，即硫化剂 DTDM。



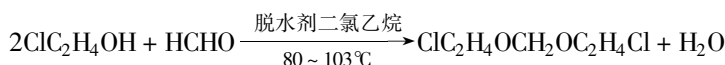
该化合物为白色针状结晶，熔点为  $124 \sim 125^\circ\text{C}$ 。

(3) 硫化剂 VA-7 属脂肪族醚的多硫化物，其生产方法采用如下步骤合成。

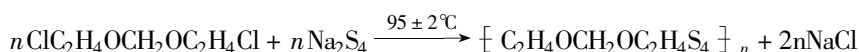
① 多硫化钠的制备



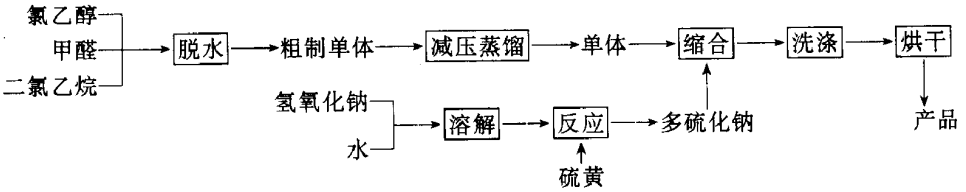
② 单体的制备



③ 缩合反应



其工艺过程可用如下方框图表示：



3. 有机硫化物现状及发展

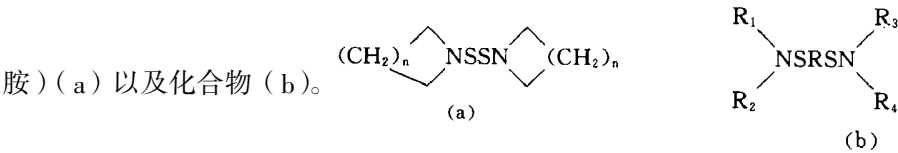
目前，在我国的橡胶硫化中，大多数仍采用硫黄作为硫化剂。而有机硫化物则用于特殊用途中，尽管它的价格比硫黄高，但它却能减少硫化胶的硫黄喷霜，而且直到分解放出硫黄前，即使温度很高也不会硫化，有迟延作用。在放出硫的同时，其分离有机物又可作为促进剂使用。因此有一石二鸟之效；但其促进作用和单纯的促进剂相比，活性作用仍嫌小。有机多硫化物用作合成橡胶的硫化剂时，胶料的耐溶剂性能优异。在硫化过程中，有机硫给予体可以取代部分硫黄，亦可以和硫黄并用，一份硫黄用二份有机硫给予体代替，即可达到相同的硫化度。

尽管有机硫化合物有成本高之嫌，但研究者仍给予极大的兴趣进行开发研究，目前研究工作集中在如下两方面。

(1) 硫化物型交联剂 许多硫化物被研究用作橡胶的硫化剂兼硫化促进剂，例如双（二亚乙基硫代磷酰基）三硫化物（或四硫化物）以及七硫化胺及 1，2，4，5－四硫杂 3，6－二噻等化合物，后二者均可采用胺或者氨与硫黄反应制备。



此外，通过六亚甲基亚胺与 S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 反应，制得的 N，N'－二硫代双（多亚甲基亚胺）(a) 以及化合物 (b)。



后者用作硫化剂，可得到焦烧安全性好的硫化胶。

(2) 反应型多硫化物交联剂 仿照七硫化胺的制备方法，用 11 份四亚乙基五胺与 1 份硫黄在 150℃ 反应，得到的生成物是一种湿润性树脂。由二环己胺、六亚甲基二胺与硫黄的反应产物为粉末状物，这些均是有效的偶联剂。已研究的其他反应型多硫化物交联剂还有：低级烷基胺或其盐、二苯胍与配合于橡胶中的部分硫黄或者全部硫黄的反应生成物。向二甲胺的己烷溶液之一面搅拌一面连续加入氢氧化钠水溶液和一氯化硫，可制得含硫黄 70.5% 的 N，N'－多硫代双（烷基胺），亦具有很好的硫化作用。

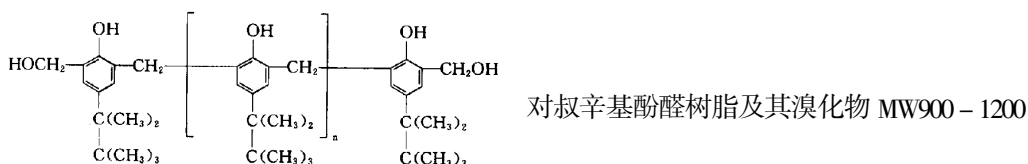
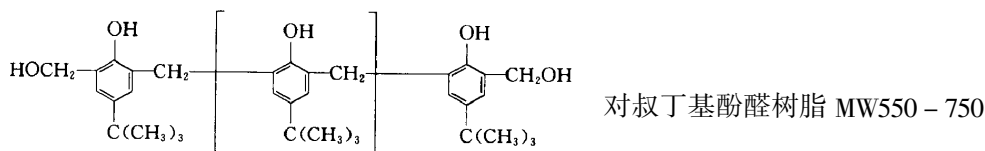
除以上含硫有机物外，较引人注目的硫化剂的新发展有：马来酰亚胺交联剂，酚醛树脂交联剂，氨基甲酸酯交联剂等。相信随着社会对橡胶制品性能要求的不断提高，会有更多性能优异的橡胶硫化剂问世。

## 四、树脂类交联剂

树脂类交联剂可广泛用于橡胶、涂料、胶粘剂、纤维加工等诸多工业部门。酚醛树脂硫化剂主要用于丁基胶的硫化（如硫化水胎），使之具有优异的耐热性和耐高温性能，目前在工业上已得到广泛的应用；氨基树脂则是最有代表性的烘烤型涂料交联剂之一，它也可作为可塑性的油改性醇酸树脂、无油醇酸树脂、油基清漆、丙烯酸树脂、环氧树脂等的交联剂。下面选择酚醛及氨基树脂两大类予以介绍。

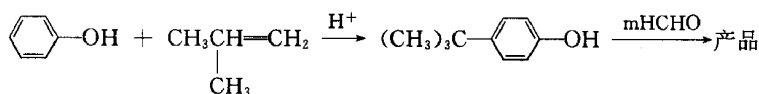
### 1. 酚醛树脂的合成及应用

(1) 重要品种的合成 较常用的酚醛树脂交联剂有三种：即

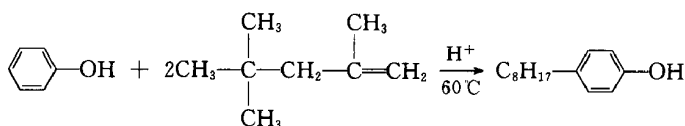


对叔丁基酚醛树脂是浅黄色透明松香状固体，软化点在 70℃ 以上，而对叔辛基酚醛树脂是黄棕色至黑棕色松香状固体，软化点在 75 ~ 95℃。

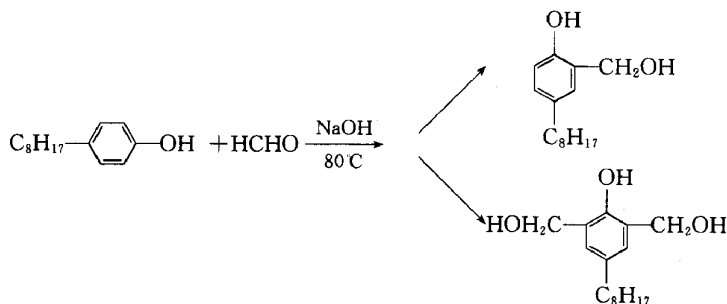
前者采用如下工艺合成，首先苯酚和异丁烯在硫酸或者强酸性离子交换树脂的催化下于 150℃ 左右烷基化，生成对叔丁基酚，对叔丁基酚在碱性催化剂的存在下与甲醛进行缩合反应，缩合温度 95 ~ 100℃，时间约 4.5 ~ 5h。加入稀醋酸溶液或者稀硫酸溶液中和，酸化后静置分掉废酸液，然后加入甲苯溶解树脂。再用 50℃ 左右的热水洗涤树脂的甲苯溶液至中性。真空蒸出水分和甲苯（温度不超过 130℃），放置冷却，即得产品。其反应式可表示为：



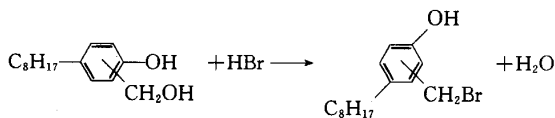
对叔辛基酚醛树脂的合成方法与此相同。而溴化对叔辛基酚醛树脂的合成方法则采用如下步骤：苯酚与二异丁烯在酸性催化剂（硫酸或者以活性白土为主催化剂、磷酸为助催化剂的混合催化剂）存在下于 60℃ 左右进行烷基化反应，生成对叔辛基苯酚：



在 1mol/L 氢氧化钠存在下对叔丁基苯酚与甲醛缩合，生成单和双羟甲基对叔辛基酚。



缩合产物与 40% 的氢溴酸反应，使其中一部分羟甲基变为溴甲基，同时生成水。



这时，反应物体系中共有五种化合物存在，这五个组分进一步缩合，即得溴化后的酚醛树脂，产品为黄棕色透明树脂状固体，熔点 50 ~ 51℃。

(2) 重要品种的应用性能 以上三个交联剂品种主要用作橡胶硫化剂。对叔丁基酚醛树脂是天然胶、丁基胶、丁苯胶和丁腈胶等橡胶的硫化剂，但主要应用于丁基胶中。采用它硫化的橡胶具有良好的耐热性能，压缩变形较小。该树脂应在软化温度以上混入胶料，混入后操作性能随之改善，为提高硫化胶的高温机械强度，宜加入大量的补强炭黑。由于其活性较低，通常需配合使用一些氯化物活性剂。对叔辛基酚醛树脂也主要作为丁基胶的硫化剂，性能与前者相似，但其硫化速度较快，硫化后橡胶的耐热性更高，压缩变形性更小。溴化后的酚醛树脂交联剂活性更高，它不需要活性剂即可硫化丁基胶。在通常操作温度下更易于分散和操作，硫化速度亦较快，一般在 166 ~ 177℃、10 ~ 60min 即可硫化充分。其抗焦烧性能良好，可配用一般炭黑，且热老化性能和耐臭氧性能优于未溴化的两品种，一般的物理机械性能，如强力、伸长率和永久变形等，也优于其他树脂。因此，溴化对叔辛基酚醛树脂被广泛的用于耐热丁基胶制品中，如硫化胶囊、运输带、垫圈等。由于其具优良的胶粘性，还可用于压敏性树脂中。

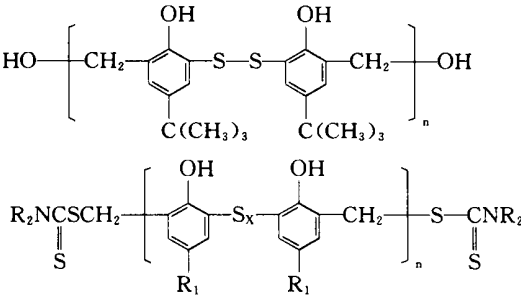
此外，采用酚醛树脂同环氧树脂粉末涂料组合起来，可用来制造贮存稳定性极好的粉末涂料。涂膜的机械特性和耐化学药品性能很好，适用于金属罐的内部涂装。酚醛树脂固化型环氧树脂粉末涂料的配方。

双酚 A 型环氧树脂	75 份	流平剂	0.7 份
酚醛树脂	25.0 份	三乙醇胺	0.75 份

固化时间在 180℃下为 15min，即可制得涂膜厚度 20~30m 的膜。

酚醛树脂除自身可以成膜交联外，还可以制备成复合型交联剂（环氧/酚醛树脂）以及加入橡胶胶粘剂之中。

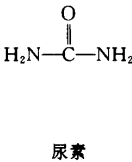
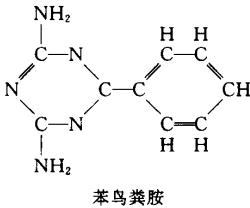
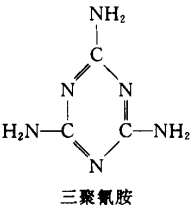
（3）酚醛树脂交联剂的发展 关于酚醛树脂交联剂的报道相当广泛。施瓦茨等人认为良好的酚醛树脂交联剂应具备如下条件：即酚羟基邻位上有两个 CH<sub>2</sub>OH 基，分子量在 600 以下，CH<sub>2</sub>OH 的含量为 3% 以上。此外，如下结构的化合物也是有效的交联剂：



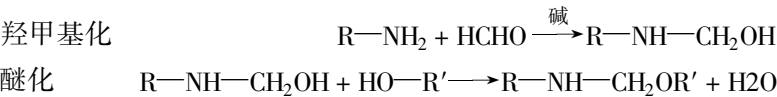
前者可通过 2, 2'-二硫代双（4-叔丁基苯酚）和甲醛反应制得，以 SnCl<sub>2</sub> 作活性剂可用于丁基胶和聚丁二烯橡胶的硫化。后者可在前一化合物合成的基础上，和 2 分子的二烷氨基二硫代甲酸反应制备。

2. 氨基树脂交联剂

目前所使用的氨基树脂主要有：三聚氰胺树脂、苯鸟粪胺甲醛树脂和脲醛树脂三种。它们是以三聚氰胺、苯鸟粪胺以及尿素等氨基化合物为主要原料，分别与甲醛、醇加成制备的缩合物，各原料胺的结构为：



树脂的生成机理如下反应式所示：



在醚化反应的同时，由于羟甲基相互之间，或者是羟甲基和氨基之间的亚甲基化反应可引起树脂化。涂料用氨基树脂是用脂肪醇醚化的，一般选用丁醇。丁醇醚化的作用在于使氨基树脂具有柔韧性，在有机溶剂中有溶解性，并赋予其和其他聚合物的相容

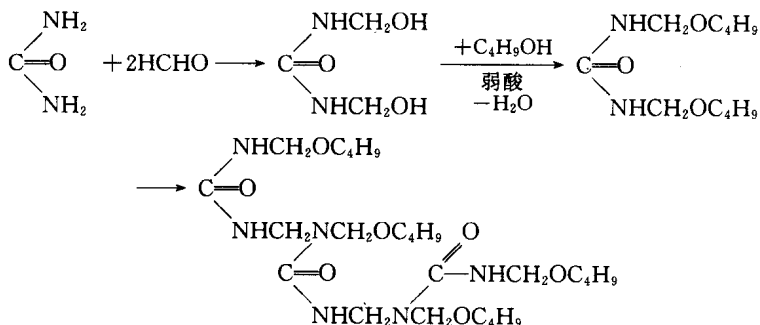
性等性能，其反应可表示为：



下面分别介绍各类树脂的应用性能。

(1) 脲醛树脂 由尿素和甲醛反应得到二羟甲基脲后，再在弱酸性条件下与丁醇加热，即可制得具有一定相容性和溶解性的脲醛树脂。反应中应尽量使醚化反应完全，这样的产物，相容性及稳定性好，但固化性差，固化要求温度高。这种交联性能亦受尿素、甲醛及丁醇比例的影响。

当尿素为 1mol, 甲醛 2~4mol, 丁醇 1~2mol 时, 树脂生成的反应式如下:



依据丁醇醚化程度的不同，生成树脂的缩合度，对烷烃系溶剂的溶解性，固化性等会差异很大。醚化所用的醇可用高级醇，也可选低级醇，一般改性醇的碳数愈小，则树脂固化性愈高；但与其他树脂的相容性降低。因此，甲醇改性树脂只能用于水溶性涂料中。

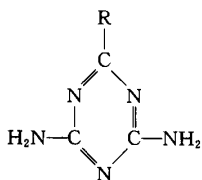
丁醇醚化的脲醛树脂作为涂料交联剂用时,大多数是与醇酸并用,且在 110 ~ 140℃条件下烘烤 20 ~ 30min 即可。通常,丁醇醚化脲醛树脂占基料重量的 20% ~ 40%。

(2) 三聚氰胺树脂 涂料交联剂用的三聚氰胺树脂,是由 1mol 三聚氰胺与 4~6mol 的甲醛反应,然后采用丁醇醚化制备。醚化程度对其溶解性和相容性有影响。

由于丁醇醚化三聚氰胺树脂与各种醇酸树脂相容性很好，而且在比较低的温度下即能制得三维网状交联的强韧漆膜，所以，可用作氨基醇酸树脂涂料和热固性丙烯酸树脂涂料的交联剂。与不干性油改性的醇酸树脂并用，因其漆膜色浅、耐候性好，可用在汽车面漆上；与热固性丙烯酸树脂并用，可用在汽车面漆上或者家用电器制品上；与半干性油醇酸树脂并用，可以在稍低温度下固化，用在大型载重汽车、农业机械、钢制家具等方面；与无油醇酸树脂并用，则用于金属预涂等方面。

与脲醛树脂比较, 虽脲醛树脂价廉, 但在质量上 (如耐候性、耐水性、光泽、保色性等方面) 三聚氰胺树脂要好得多。因此, 脲醛树脂一般用于内用或者底漆上。

(3) 苯鸟粪胺甲醛树脂 鸟粪胺是三聚氰胺中的一个氨基被氨基以外的其他基团所取代的产物。其中用苯基取代的鸟粪胺广泛地用于涂料交联剂。其结构如下:



R = H, 为甲酰基鸟粪胺

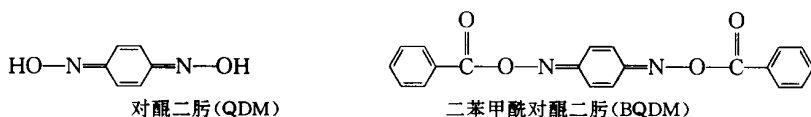
R = 甲基, 为乙酰基鸟粪胺

R = 苯基, 为苯鸟粪胺

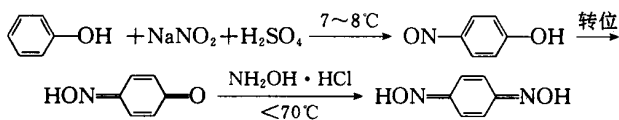
和前二种氨基树脂一样, 苯鸟粪胺与甲醛、丁醇反应, 制得丁醇醚化苯鸟粪胺, 可用作涂料交联剂。与三聚氰胺树脂相比, 其溶解性小, 固化成网状结构的程度小, 交联程度差, 造成固化得到的漆膜性能对温度的依赖性大, 耐光性差。因此, 它只适用于作底漆或者内用交联剂。但由于其结构的特点使它具有与基料相容性好, 初始光泽、耐热性、耐药品性、耐水性、硬度都很优良。

## 五、醌及对醌二肼类交联剂

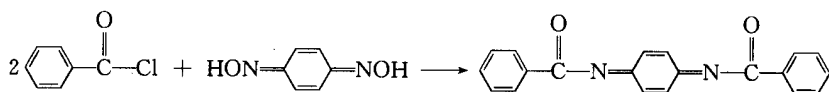
使用苯醌和其衍生物硫化是 H. Fisher 发现的。这种硫化剂不仅具有刺激气味而且容易变质, 又有污染性, 硫化胶也有同样的缺点。所以, 除特殊用途外, 几乎没有工业价值。用对醌二肼 (QDM) 及衍生物代替醌, 已广泛用于工业硫化过程中。常用的醌类硫化剂为:



它们的合成方法较简单, 对醌二肼可用苯酚在  $7 \sim 8^\circ\text{C}$  亚硝化, 生成对亚硝基苯酚, 经转位生成对醌单肼, 再与盐酸羟胺在  $< 70^\circ\text{C}$  条件下反应即得。反应式为:



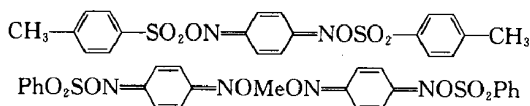
对醌二肼和苯甲酰氯进一步反应, 可制备二苯甲酰对醌二肼:



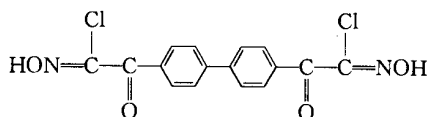
QDM 以及 BQDM 均可用于多种橡胶, 如丁基胶、天然胶、丁苯胶、顺丁胶以及三元乙丙橡胶的硫化, 尤其适合于丁基胶的硫化。众所周知, 丁基胶用硫黄和促进剂硫化时, 硫化胶的耐热性能很差, 而采用 QDM 及 BQDM 硫化即可获得良好的耐热性, 在胶料中易分散, 硫化速度快, 硫化胶定伸强力高。但 QDM 临界温度低, 有焦烧倾向, 主要用于要求定伸强力高和硫化速度快的丁基橡胶制品, 如气囊、水胎、电线、

电缆的绝缘层、耐热垫圈等。BQDM 则抗焦性较好, 改善了对酞二肼的焦烧性。

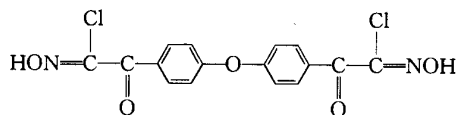
为改善此类交联剂的焦烧性，近期研究者开发了如下结构的化合物，它们具有极佳的防焦烧效果。



还提出了用芳香族多醛和取代羟胺（如对苯二甲醛和苯胂）的反应生成物可作为合成橡胶的交联剂。布雷克等人用如下结构的化合物作为不饱和聚合物的交联剂。



在 4, 4'-双(氯乙酰)二苯醚中通入 HCl 气体, 然后与氨反应, 即可制备如下结构的化合物:



这些新近开发的对苯二肼衍生物品种均可作为有效的橡胶硫化剂使用。但其在其他领域的应用还少有文献报道。



# 第十一章 特种橡胶与功能橡胶及其助剂的选择、检测、应用

为了满足国民经济、航天工业及国防建设发展的需要，不但要求橡胶工业能够生产在普通条件下使用的橡胶制品，也要求能够生产在特殊条件下使用的橡胶制品。尖端科学技术的发展，如宇宙航行、运载火箭、导弹、核潜艇以及超音速飞机等所用的橡胶配件，要求能兼备多种苛刻的特殊性能，这就给橡胶生产技术提出了许多重大研究课题。

橡胶制品的特种性能可归纳为耐高低温性能、耐高真空性能、耐溶剂性能、抗高能辐射性能、吸收机械振动性能以及不同的电性能等。当前对橡胶制品特种性能要求的苛刻程度很高，如要求能耐 550℃ 的高温，耐 -100℃ 的低温，能耐  $10^{-9}$  Pa 的高真空等，目前的橡胶生产技术还不能全部满足这些要求。为了满足上述某一些性能要求，除采用一些新工艺外，更主要的是设计合理的配方。

## 第一节 耐热橡胶

橡胶制品的耐高温性能是橡胶特殊性能中最常见的一种性能。耐高温橡胶制品是指在高温条件下使用时，应该较长时间地保持正常的物理力学性能，如弹性、强度、伸长率和硬度等。橡胶在这种情况下性能稳定的本质原因是在高温下能够抵抗氧、臭氧、腐蚀性化学物质、高能辐射以及机械疲劳等因素的影响，橡胶分子结构不发生显著变化和损坏，且能够保持较好的使用性能。

### 一、橡胶品种的选择

橡胶制品的耐热性能，主要取决于所用橡胶的品种。所以在设计配方时，首先应考虑生胶的选择。

橡胶的耐热性表现在橡胶有较高的黏流温度、较高的热分解稳定性和良好的化学稳定性。橡胶的黏流温度取决于橡胶分子结构的极性以及分子链的刚性，极性和刚性愈大，黏流温度愈高。橡胶分子的极性是由其所含极性基团和分子结构来决定的，分子链的刚性也与极性取代基及空间结构排列的规整性有关。在橡胶分子中引入氰基、

酯基、羟基或氯原子、氟原子等都会提高耐热性。

橡胶热分解温度取决于橡胶分子结构的化学键性质，化学键能愈高，如硅橡胶、硅硼橡胶等大分子链都有较高的键能，故具有优越的耐热性。

橡胶的化学稳定性是耐热的一个重要因素，因为在高温条件下，一些化学物质如果与氧、臭氧、酸、碱以及有机溶剂等接触，都会促进橡胶的腐蚀，降低耐热性。化学稳定性与橡胶分子结构密切相关，具有低不饱和度的丁基橡胶、乙丙橡胶和氯磺化聚乙烯等就表现有优良的耐热性能。此外，主链上若有单键连接的芳香族结构，分子链借助于共轭效应，也会促使结构稳定。按使用温度，可将几种常用橡胶分为七级，如表 8-11-1 所示。

表 8-11-1 各种橡胶的耐热程度

使用温度范围/℃	适用的橡胶	使用温度范围/℃	适用的橡胶
< 70	各种橡胶	150 ~ 180	丙烯酸酯橡胶、氯化丁腈橡胶
70 ~ 100	天然橡胶、丁苯橡胶	180 ~ 200	乙烯基硅橡胶、氟橡胶
10 ~ 130	氯丁橡胶、丁基橡胶、氯醚橡胶	200 ~ 250	二甲基硅橡胶、氟橡胶
130 ~ 150	丁基橡胶、乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶	> 250	全氟醚橡胶、三嗪橡胶、硼硅橡胶

七级以上的耐热橡胶很少，当前研究的元素有机弹性体很有前途。常用的几种耐热橡胶如下。

(1) 丁腈橡胶 丁腈橡胶的使用温度不超过 150℃，可贵的是在此温度下，仍具有优越的耐油性，常用于制造飞机或油井中的橡胶配件。丁腈橡胶的耐热性随丙烯腈含量的增多而提高，但含量太高易产生热交联而导致物理力学性能变坏，故宜采用含有 30% 左右的中等丙烯腈含量的丁腈橡胶。

(2) 氯丁橡胶 W 型氯丁橡胶耐热性优于 G 型氯丁橡胶，它们有较好的耐热性，很大程度与其无硫硫化体系有关。配方中增加氧化锌用量可提高交联程度，防老剂 MB 对提高耐热性也有较好的效果。

(3) 丁基橡胶 丁基橡胶是良好的耐热性橡胶，不饱和度愈低，耐热性愈好。采用酚醛树脂硫化体系配方可获得更好的耐热性，对苯醌二肼硫化的耐热性也远优于硫黄硫化体系。氯化丁基橡胶不仅具有优越的耐热性，而且具有较好的工艺性能。

(4) 氯磺化聚乙烯 氯磺化聚乙烯的使用温度为 130 ~ 160℃，性能稳定，且具有良好的耐臭氧、耐化学腐蚀以及耐燃烧等性能，在 149℃ 下连续老化两星期仍可保持橡胶的原始性能。

(5) 硅橡胶 硅橡胶是当前耐热性最好的橡胶品种之一，可在 250℃ 长期使用。它的最大缺点是物理力学性能较差。

(6) 氟橡胶 含氟橡胶的种类很多, 目前用于耐高温的氟橡胶多采用 Kel-F 型和 VitonA 型, 后者可在 300℃左右长期使用, 并兼具耐化学腐蚀的特性。

(7) 乙丙橡胶 其耐热性主要取决于它的不饱和度和第三单体。不饱和度很低的二元乙丙橡胶的耐热性优于三元乙丙橡胶。二者在空气中的热老化行为完全不同, 二元乙丙橡胶降解占优势, 而三元乙丙橡胶是以交联占优势。第三单体的影响, 以物理性能变化为标准, 其耐热性能按下列顺序递减: 1, 4-己二烯 < 亚乙基降冰片烯 < 双环戊二烯, 随三元乙丙橡胶中第三单体和丙烯含量增加, 其耐热性降低。

(8) 丙烯酸酯橡胶 丙烯酸酯橡胶是由丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯与少量 2-氯乙基乙烯基醚或丙烯腈共聚而制得的橡胶。其耐热性高于丁腈橡胶低于氟橡胶, 长期(1000h)使用温度为 170℃, 短时间(70h)使用温度可提高到 200℃。在热老化过程中, 通常以交联反应占优势, 使定伸应力和硬度增加, 拉伸强度和扯断伸长降低。但是有些丙烯酸酯橡胶热老化时则产生降解。

各种类型的丙烯酸酯橡胶, 在 150℃下老化 70h 后差别不大。在 200℃下则以 Hycar401 型丙烯酸乙酯橡胶为基础的硫化胶耐热性最好。美国 DuPont 公司研制的乙烯丙烯酸甲酯橡胶(商品名为 Vamac)的耐热性仅次于氟橡胶和硅橡胶。在 150℃ × 4300h、170℃ × 1000h、177℃ × 670h、191℃ × 240h、200℃ × 168h 的热老化条件下, 其扯断伸长率的降低不低于 50%。

## 二、硫化体系

对于某些链烯烃类橡胶, 如三元乙丙橡胶、丁腈橡胶或丁基橡胶等, 采用过氧化物或树脂硫化体系的耐热性都较硫黄硫化体系优越。而硫黄硫化体系中, 以采用硫载体硫化耐热效果好。其他如醌肟硫化体系也可使硫化胶具有良好的耐热性。上述原因都是与硫化胶网构中交联键热稳定性有关。树脂交联能赋予胶料以最好的耐热性, 在丁基橡胶中采用这种硫化体系, 更有显著的效果。用过氧化物交联, 因所生成的交联键较为稳定, 因而使硫化胶有较高的耐热性能。

不同的硫化体系会产生不同的交联键结构。通常 C—C 交联键耐热性最好, 其离解能为 263.8kJ/mol; 单硫键次之为 146.5kJ/mol; 多硫键的耐热性最差, 其离解能仅为 113~117kJ/mol。为了获得耐热的交联键, 应使用低硫高促系统、有效硫化体系、过氧化物硫化体系或其他无硫硫化系统。各种硫化体系的设计特点如表 8-11-2 所示。

在使用过氧化物硫化体系进行配方设计时, 必须注意过氧化物的适宜用量。如用量过多, 交联密度过高, 性能下降; 用量不足, 则会造成交联密度降低, 导致耐热性下降。此外, 用过氧化物硫化时, 硫化胶的物理力学性能较低, 特别是热断强度较低, 对模压制品尤应特别注意。

不同橡胶耐热硫化体系的配合有不同的特点, 除选用上述硫化体系外, 还可选用以下几种较优体系: 氯丁橡胶宜采用金属氧化物硫化体系, 丁腈橡胶选用镉镁硫化体系, 丁基橡胶用树脂硫化体系等, 都能赋予制品较好的耐热性能。

表 8－11－2 各种硫化体系设计特点

硫 化 体 系	硫化剂用量/质量份	促进剂用量/质量份	典型配合剂
传统硫化体系（CV）	S>1.5	0.5～1.5	DM、CZ、NOBS、TMTD
半有效硫化体系（SEV）	S0.8～1.5	1～2	CZ、TMTD、NS
有效硫化体系（EV）	S0.3～0.5	2～5	CZ、DM、TMTD
过氧化物硫化体系	2～5	0.2～1	DCP
无硫硫化体系	载硫体 3～4	—	DTDM、TMTD、MDB、VA－1

三、防护体系

耐热橡胶必须选用高效的耐热型防老剂，它可以明显的提高橡胶的耐热老化作用。实践表明，不同橡胶应选用不同的防老剂，如丁基橡胶选用胺类防老剂无显著效果，但酚类防老剂（如防老剂 2246、二烷基苯酚硫化物以及 4，4'－亚甲基双 6－叔丁基邻甲酚等）明显地提高丁橡胶的耐热性。

耐热橡胶必须选用高效耐热型防老剂，各种橡胶常用的耐热防老剂如表8－11－3 所示。

表 8－11－3 通用橡胶常用的耐热防老剂

胶 种	防 老 剂	胶 种	防 老 剂
天然橡胶 丁苯橡胶	BL、E、AH、D、DNP、RD、 4010NABLE、AH	丁腈橡胶 氯丁橡胶	BLE、RD、MB、4010、D BLE、AH、D、RD、D/H

为了减少橡胶在高温下经多次变形而产生的疲劳破坏，可将耐疲劳性较好的防老剂与耐热防老剂并用，防老剂的用量为生胶的 1.5%～2.0%。采用热稳定剂，如氯化亚锡、三氧化二锑、四硫化五亚甲基秋兰姆、海泊隆和少量的酚类防老剂，也可提高胶料的热稳定性。

四、填充体系

一般无机填料比炭黑有更好的耐热性，在无机填料中对耐热配合比较适用的有白炭黑、活性氧化锌、氧化镁、氧化铝和硅酸盐。例如：在丁腈橡胶中，炭黑的粒径越小，硫化胶的耐热性越低；白炭黑则可提高其耐热性；氧化镁和氧化铝对提高丁腈橡胶的耐热性有一定的效果。

不同类型的填料对过氧化物硫化的耐热橡胶有一定的影响。如果填充剂在橡胶脱

氢之前产生出质子，会使过氧化物自由基饱和，从而妨碍硫化。同样由于脱氢产生的橡胶自由基为填料产生的质子饱和时，也会妨碍硫化反应。

具有酸性基团的过氧化物，如过氧化二苯甲酰等，它们对酸性填料是不敏感的，而对那些没有酸性基团的过氧化物，如过氧化二异丙苯等，则有强烈的影响，会妨碍硫化反应。酸性填料对烷基过氧化物（二叔丁基过氧化物等）的影响，要比芳香族过氧化物（过氧化二异丙苯等）小。

碱性填料对含有酸性基团的过氧化物影响较大，也会使过氧化物分解。

炭黑对过氧化苯甲酰的硫化有不良影响。炉法炭黑对过氧化二异丙苯几乎没有影响，而槽法炭黑因呈酸性而妨碍其硫化。

硅系填充剂一般呈酸性，会妨碍过氧化二异丙苯硫化，但对二叔丁基过氧化物没有什么影响。

## 五、软化剂的影响

一般软化剂的相对分子质量较低，在高温下容易挥发或迁移渗出，导致硫化胶硬度增加、伸长率降低。所以耐热橡胶配方中应选用高温下热稳定性好、不易挥发的品种，例如高闪点的石油系油类，相对分子质量大软化点高的聚酯类增塑剂，以及某些低相对分子质量的齐聚物如液体橡胶等。耐热的丁腈橡胶最好使用古马隆树脂、苯乙烯-茛树脂、聚酯和液态丁腈橡胶作软化剂。氯磺化聚乙烯橡胶可以采用酯类、芳烃油和氯化石蜡。以氯化石蜡为软化剂时耐热性较好。对于耐热的丁基橡胶，建议使用古马隆树脂的用量不超过 5 质量份，也可以使用 10~20 质量份凡士林或石蜡油、矿质橡胶和石油沥青树脂。乙丙橡胶通常采用环烷油和石蜡油作软化剂。

## 第二节 耐寒橡胶

橡胶的耐寒性，即在规定的低温下保持其弹性和正常工作的能力。许多橡胶制品经常要在较低的环境温度下工作。硫化橡胶在低温下，由于松弛过程急剧减慢，硬度、模量和分子内摩擦增大，弹性显著降低，致使橡胶制品的工作能力下降，特别是在动态条件下尤为突出。

硫化胶的耐寒性能主要取决于高聚物的两个基本特性：玻璃化转变和结晶。两者都会使橡胶在低温下丧失弹性。

对于非结晶型（无定形）橡胶而言，随温度降低，橡胶分子链段的活动性减弱，达到玻璃化温度（ $T_g$ ）后，分子链段被冻结，不能进行内旋转运动，橡胶硬化、变脆，呈类玻璃态，丧失了橡胶特有的高弹性。因此，非结晶型橡胶的耐寒性，可用玻璃化温度（ $T_g$ ）来表征。实际上，即使在高于玻璃化温度的一定范围内，橡胶也会

发生玻璃化转变过程，使橡胶丧失弹性体的特征。这一范围的上限称为脆性温度（ $T_b$ ），也即硫化胶只有在高于脆性温度时才有使用价值。因此工业上常以脆性温度作为橡胶制品耐寒性的指标，但是脆性温度不能反映结晶性橡胶的耐寒性。

因为结晶性橡胶一般在比玻璃化温度高许多的低温下便丧失弹性，这些橡胶的最低使用温度极限，有时甚至可能高于玻璃化温度  $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 。橡胶结晶过程和玻璃化不同，结晶过程需要一定的时间，当其他条件相同时，弹性丧失的速度和程度，与持续的温度和时间有关。例如，在结晶速度最大的温度下，聚丁二烯橡胶只需经过  $10 \sim 15\text{min}$  即开始丧失弹性，而天然橡胶则需经过  $120 \sim 180\text{min}$  才开始丧失弹性。结晶性橡胶在低温下工作能力的降低，短则几小时，长则几个月不等。因此，对结晶性橡胶耐寒性的评价不能只凭试样在低温下短时间的试验，需考虑到在贮存和使用期间结晶过程的发展。例如甲基苯基乙烯基硅橡胶（MPVQ）在  $-75^\circ\text{C}$  下放置  $5\text{min}$  后，其拉伸耐寒系数为 1.0，但经过  $30 \sim 120\text{min}$  后，则降低为零。结晶性橡胶结晶最终结果和玻璃化时一样，硬度、弹性模量、刚性增大，弹性和变形时的接触应力降低，体积减小。例如  $-50^\circ\text{C}$  下，结晶的聚丁二烯橡胶的弹性模量，比无定形的同种橡胶高  $19 \sim 29$  倍。结晶硫化胶的硬度可以高达  $90 \sim 100$ （邵尔 A）。形变加速结晶过程，使弹性下降的温度升高。

硫化胶的耐寒性与胶种和软化增塑剂关系密切。选择适当的硫化体系，亦可使耐寒性有所改善。

## 一、橡胶品种的选择

玻璃化温度是橡胶分子链段由运动到冻结的转变温度，而链段运动是通过主链单键内旋转实现的，因此分子链的柔性是关键。凡是能增加分子链柔性的因素，如加入软化剂或引入柔性基团都会使  $T_g$  下降；反之，减弱分子链的柔性或增加分子间作用力的因素，例如引入极性基团，庞大侧基、交联、结晶都会使  $T_g$  升高。

从橡胶结构上分析，橡胶主链中含有双键和醚键（如 NR、BR、氯醇橡胶）的橡胶具有高耐寒性。主链含有双键并具有极性侧基的橡胶（如 NBR、CR）其硫化胶的耐寒性居中。

主链不含双键而侧链具有极性基团的橡胶（如氟橡胶），其耐寒性最差。表 8-11-4 列出了各种橡胶的玻璃化转变温度（ $T_g$ ）和脆性温度（ $T_b$ ）。

一般在低温下使用的橡胶，除低温性能外，还要求其他性能，例如耐油、耐介质等，因此单纯选用耐寒性好的橡胶往往不能满足实际要求，这时就要考虑并用。

## 二、耐寒橡胶的软化体系

硫化体系以含多硫键的传统硫化体系为好，对于非结晶性橡胶，交联密度较低的对耐寒性有利。当低温结晶成为影响耐寒性的主要矛盾时，则应提高交联密度以降低结晶化作用。

表 8－11－4 各种橡胶的耐低温性能

胶 种	玻璃化温度 ( $T_g$ ) /℃	脆性温度 ( $T_h$ ) /℃	炭黑用量 /质量份	胶 种	玻璃化温度 ( $T_g$ ) /℃	脆性温度 ( $T_h$ ) /℃	炭黑用量 /质量份
BR	<—70	<—70	SAF 50	CIIR ( HT—1068 )	—56	—45	FEF 30
NR	—62	—59	SAF 50	CO ( Hydrin100 )	—25	—19	FEF 30
SBR	—51	—58	SAF 50	CO ( Hydrin200 )	—46	—40	FEF 30
IIR	—61	—46	SAF 50	CPE ( Hypa40 )	—27	—43	FEF 40
CR ( W 型 )	—41	—	SAF 50	ACM	—	—18	FEF 45
CR ( WRT 型 )	—40	—37	SAF 50	FPM ( G501 )	—	—36	FT 30
NBR ( Hycar1041 )	—15	—20	SAF 50	T ( 聚硫橡胶 )	—49	—	FT 30
NBR ( Hyenr1042 )	—27	—32	SAF 50	PU	—32	—36	FT 25

合理的选用软化增塑体系是提高橡胶制品耐寒性的有效措施，加入增塑剂可使  $T_g$  明显下降。耐寒较差的极性橡胶，如丁腈橡胶、氯丁橡胶等主要是通过加入适当的增塑剂来改善其低温性能。因为增塑剂能增加橡胶分子柔性，降低分子间的作用力，使分子链段易于运动，所以极性橡胶要选用与其极性相近、溶解度参数相近的增塑剂。表 8－11－5 为各种增塑剂对丁腈橡胶耐寒性的影响。

表 8－11－5 各种增塑剂对丁腈橡胶耐寒性的影响

增塑剂	无增塑剂	DOP	DBP	BLP	BBP	TCP	TPP
脆性温度/℃	—29.5	—375	—37.5	—42	—37	—29.5	—30
增塑剂	DOA	DOZ	DOS	G—25	G—41	液体古马隆	
脆性温度/℃	—45	—44.7	—49	36.5	—41.5	—27.5	

注：试验配方为丁腈橡胶 100，ZnO5，SA1，S1.5，促进剂 DM1.5，SRF65，增塑剂 20。

对丁腈橡胶而言，最常用的增塑剂为 DOP 和 DBP，大剂量使用时，可有效地降低硫化胶的  $T_g$ 。对氯丁橡胶较好的增塑剂有油酸丁酯、癸二酸二丁酯和癸二酸二辛酯，用量为 20～30 份，其中以油酸丁酯增塑效果最佳，见表 8－11－6。

非极性橡胶如 NR、BR、SBR，可采用石油系碳氢化合物作软化剂，也可选用酯类增塑剂。在使用增塑剂时，还应注意增塑剂在低温下发生渗出现象。

表 8－11－6 不同增塑剂对氯丁橡胶  $T_g$  的影响

增塑剂	无增塑剂	油酸丁酯	癸二酸二丁酯	己二酸二辛酯	癸二酸二辛酯
$T_g/^\circ\text{C}$	- 40	- 62	- 57	- 50	- 57

三、硫化体系的选择

1. 交联密度对玻璃化温度  $T_g$  的影响

交联生成的化学键，可使  $T_g$  上升，其原因是交联后分子链段的活动性受到了限制。另一解释是，相邻的分子链通过交联键结合起来，随交联密度增加，网络结构中的自由体积减小，从而降低了分子链段的运动性。

随硫黄用量增加，天然橡胶、丁苯橡胶硫化胶的  $T_g$  会随之上升。例如：在未填充填料的天然橡胶和丁苯橡胶硫化胶中，硫黄用量增加 1 质量份时，其玻璃化温度  $T_g$  分别上升 4.1~5.9℃和 6℃；而丁腈橡胶无填料的硫化胶，加硫黄 3% 质量份时， $T_g$  从—24℃上升到—13℃，其后硫黄含量每增加 1 质量份， $T_g$  值直线地提高 3.5℃。产生上述现象的原因，在于如下两个因素的影响：一是交联密度的提高；二是多硫键的环化作用，使分子内部也形成了交联。前者对丁腈橡胶起决定作用，而后者对天然橡胶、丁苯橡胶是主要的因素。随交联密度增加，聚氨酯橡胶的硬度（邵尔 A）从 64 上升到 87，玻璃化温度  $T_g$  从—10℃上升到—50℃。可见，提高交联密度，会使玻璃化温度  $T_g$  上升。但是，对于相对稀疏的网络结构而言，只要活动链段的长度不大于网状结构中交联点之间距，则  $T_g$  大致上可能始终不变。也就是说，在稀疏的橡胶网络结构中， $M_c$  值大（交联点间的相对分子质量大），则链段的活性几乎不受限制。

2. 交联密度对耐寒系数的影响

为了评价硫化胶从室温降到玻璃化温度  $T_g$  的过程中的弹性模量的变化，常使用耐寒系数  $K$  来表征。 $K$  是用室温下和低温下的弹性模量的值来确定的。试验表明，丁苯橡胶生胶的弹性模量随温度降低而提高的程度，比无填料的丁苯橡胶硫化胶高得多。当温度从 20℃下降到—10℃时，丁苯橡胶生胶的弹性模量提高了 3 倍，而硫化胶仅仅提高了 10%。这是因为未交联的生胶的应变性能取决于它的结构特性，其分子间的作用力主要来源于各种类型的物理键形成的范德华力、链的缠结和极性基团的作用力。随温度下降，链段的活动能量减弱，弹性模量提高。而交联的硫化胶内除物理键之外，还存在着由化学交联键构成的网络结构。化学键的键能比物理键大，稳定性高，对温度的敏感性比物理键小得多。在一定的温度范围内，交联键对其形变起决定性的作用，所以随温度下降，弹性模量变化不大。但是在交联密度过大时，会大大增强分子链之间的作用力，使弹性模量大增，耐寒性下降。

综上所述，化学键的形成削弱了对温度十分敏感的物理键的作用，所以低温下硫



化胶的模量变化比生胶小。由此推论：随交联密度提高，耐寒系数  $K$  会上升到某个最大值，但是当交联密度过大，交联点之间的距离小于活动链段的长度时， $K$  值便开始下降。

### 3. 交联键类型对耐寒性的影响

对天然橡胶硫化所作的各项研究表明，使用传统的硫化体系时，随硫黄用量增加，直到 30 质量份，其剪切模量随之提高，玻璃化温度  $T_g$  也随之上升（可上升 20 ~ 30℃）。使用有效硫化体系时， $T_g$  比传统硫化体系降低 7℃。用过氧化物或辐射硫化时，虽然剪切模量提高也会达到与硫黄硫化同样的数值，但玻璃化温度  $T_g$  变化却不大，始终处于 -50℃ 的水平。

产生上述差异的原因是，用硫黄硫化时，在生成多硫键的同时，还能生成分子内交联键，并且发生环化反应，因此使得链段的活动性降低，弹性模量提高，玻璃化温度  $T_g$  上升。减少硫黄用量、使用半有效或有效硫化体系时，多硫键数量减少，主要生成单硫键和二硫键，分子内结合硫的可能性降低，因此  $T_g$  上升的幅度较多硫键小。用过氧化物和辐射硫化时，其耐寒性优于有效硫化体系和传统硫化体系，这是因为过氧化物硫化胶的体积膨胀系数较大。过氧化物硫化胶的体积膨胀系数为  $6.04 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，而硫黄硫化胶的体积膨胀系数为  $4.56 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 。体积膨胀系数大，可使链段活动的自由空间增加，有利于玻璃化温度降低。另外，过氧化物硫化时，形成牢固的、短小的 C—C 交联键，而用硫黄硫化时，则会形成牢固度较小、长度较大的多硫键，因此在发生形变时，要克服的分子间作用力会更大一些，同时弱键发生畸变，这样就增加了滞后损失，增大了蠕变速率，硫化胶中的黏性阻力部分比过氧化物硫化胶更大一些。也就是说，用硫黄硫化的橡胶中，分子间的作用力要大得多，这正是硫化胶耐寒性较差的原因。

## 四、填充体系的选择

填充剂对橡胶耐寒性的影响，取决于填充剂和橡胶相互作用后所形成的结构。活性炭黑粒子和橡胶分子之间会形成不同的物理吸附键和牢固的化学吸附键，会在炭黑粒子表面形成生胶的吸附层（界面层）。该界面层的性能与玻璃态生胶的性能十分接近，一般被吸附生胶的玻璃化温度  $T_g$  上升。填充剂的加入会阻碍链段构型的改变，因此，不能指望加入填充剂来改善橡胶的耐寒性。

关于填充剂对硫化胶玻璃化温度  $T_g$  是否有影响，说法不一，有人认为有影响，有的则持否定态度。但是填充剂对玻璃态橡胶强度的影响，却是不可忽视的。与高弹态相比，这种影响完全不一样：当填充剂用量很大时，填充剂的粒子既是裂隙扩展的位阻碍，同时又是破坏玻璃态橡胶的病灶。因此加入填充剂后，橡胶在脆性态中的强度，要么没有变化，要么降低 15% ~ 30%，有时甚至降低 50%。所以填充剂的存在使脆性温度  $T_b$  略有升高，缩小了非弹性态的范围。例如用弯曲试验法在速度为 2m/s 的情况下测定的脆性温度  $T_b$ ，随炭黑活性的提高，天然橡胶的  $T_b$  可从 -60℃ 上升到

—55℃，丁腈橡胶（NBR-28）的  $T_b$  从—45℃上升到—35℃，氯丁橡胶的  $T_b$  从—44℃上升到—40℃。

总的说来，填充剂对玻璃化温度  $T_g$  的影响不大，但在高于  $T_g$  的温度时，还是有一定影响的。对填充橡胶的耐寒系数而言，填充剂的活性越高，耐寒系数  $K$  值越小。填充剂的含量和活性越高，玻璃化起点的温度也越高。

综上所述，加入填充剂不会显著提高玻璃化温度  $T_g$ ，随炭黑分散度的提高和用量的增加，耐寒系数  $K$  下降，这种效应在非极性橡胶中表现尤为明显。另外，增加填料用量还会使玻璃化温度的起点向温度高的方向移动。所有这一切，都是由于炭黑与橡胶之间的相互作用而造成的。

### 第三节 耐油橡胶

某些橡胶制品在使用过程中要和各种油类长期接触，这时油类能渗透到橡胶内部使其产生溶胀，致使橡胶的强度和其他力学性能降低。所谓橡胶的耐油性，是指橡胶耐油类作用的能力。

油类能使橡胶发生溶胀，是因为油类掺入橡胶后，产生了分子相互扩散，使硫化胶的网状结构发生变化。橡胶的耐油性，取决于橡胶和油类的极性。橡胶分子中含有极性基团，如氰基、酯基、羟基、氯原子等，会使橡胶表现出极性。极性大的橡胶和非极性的石油系油类接触时，两者的极性相差较大，从高聚物溶剂选择原则可知，此时橡胶不易溶胀。通常，耐油性是指耐非极性油类，所以带有极性基团的橡胶，如丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯醇橡胶、聚氨酯橡胶、聚硫橡胶、氟橡胶等对非极性的油类有良好的稳定性。

关于耐油性的评价，通常使用标准试验油。橡胶的耐油性若不借助于标准试验油作比较，则很难有可比性。因此，硫化胶的耐油试验，以 ASTM D471 为准，规定了三种润滑油，三种燃油和两种工作流体作为标准油，并对润滑油的黏度、苯胺点、闪点作了规定。

油中的添加剂对橡胶的耐油性有很大的影响，例如丁腈橡胶在齿轮油中硬度明显增加，硬化的程度远远大于在空气中和标准油中的硬化程度。这是因为齿轮油中的添加剂可使 NBR 交联的缘故。

近年来为了节约石油资源，国外正在使用添加甲醇的汽油。根据这种燃油发展的动向，今后可能要发展新型的耐油橡胶材料。

#### 一、橡胶品种的选择

丁腈橡胶是一种通用的耐油橡胶，其耐油性优于氯丁橡胶。随丁腈橡胶中丙烯腈含量增加，其耐油性和耐热性提高，而耐寒性下降。在不同油中的溶胀值与丙烯腈含

量、抽出物和配方设计有关。其溶胀值约在一10% ~ + 30%之间。近年来开发的氢化丁腈橡胶，大幅度地改善了丁腈橡胶的耐热性和耐油性，是一种应用前景十分广阔的新型耐油橡胶。丁腈橡胶与聚氯乙烯、三元尼龙、酚醛树脂共混，也可显著提高耐油性，而且耐油性随树脂的并用量增加而增大。

氟橡胶的耐油性优于其他橡胶，且耐温性能好，可以在 200 ~ 250℃条件下使用，但它的耐寒性差，只有在一20℃以上才有弹性。

丙烯酸酯橡胶具有良好的耐石油介质性能，在 175℃以下时，可耐含硫的油品及润滑油。其最大的缺点是不耐水，常温下弹性差，且不能用硫黄硫化，加工较困难。

氯丁橡胶在一50 ~ + 100℃能保持弹性。在所有耐油橡胶中，氯丁橡胶耐石油介质的性能最差，但耐动物油性能较好。

聚乙烯醇是一种耐石油溶剂优良的树脂，通过改性和交联可得到耐油性优异的弹性体，这种弹性体最突出的特点是对芳香烃、苯乙烯、氟里昂（二氯二氟甲烷）等物质几乎不发生溶胀现象。它致命的缺点是耐水性差。

硅橡胶的耐热、耐寒性都好，可以在较宽的温度范围内保持耐油性，但强力较低，只能作固定密封件使用。

二、硫化体系的选择

总的说来，提高交联密度可改善硫化胶的耐油性，因为随交联密度增加，橡胶分子间作用力增加，网络结构中自由体积减小，具有油类难以扩散的优点。

关于交联键类型对耐油性的影响，与油的种类和温度有密切关系。例如在氧化燃油中，用过氧化物或半有效硫化体系硫化的丁腈橡胶，比硫黄硫化的耐油性好。过氧化物硫化的丁腈橡胶，在 40℃时稳定性最高，但在 125℃的氧化燃油中则不理想；而用氧化镉和给硫体系系统硫化的丁腈橡胶，在 125℃的氧化燃油中耐长期热油老化性能较好。

在 150℃的矿物油（ASTM No.3 油）中，用过氧化物和氧化镉/给硫体硫化的丁腈橡胶炭黑胶料（含 N762 炭黑 40 质量份）和白炭黑填充的丁腈胶料（含 Hisil EP 40 质量份）的耐油性对比见表 8-11-7 所示。

表 8-11-7 过氧化物和氧化镉/给硫体硫化体系对 NBR 耐油性的影响（在 ASTM No.3 油中 150℃ × 70h）

性 能	过 氧 化 物		氧化镉/给硫体	
	炭黑胶料	白炭黑胶料	炭黑胶料	白炭黑胶料
硬度（邵尔 A）变化	+ 1	- 1	- 9	- 7
100%定伸应力变化率/%	+ 31	+ 42	- 25	- 17
拉伸强度变化率/%	- 9	+ 8	14	+ 2
扯断伸长率变化率/%	- 22	- 32	17	+ 9
体积变化率/%	+ 9	+ 11	+ 8	+ 13

从对比结果可以发现，用氧化镉/给硫体硫化体系硫化的丁腈橡胶，耐热油老化的性能较好一些。用半补强白炭黑填充的丁腈橡胶，分别使用 CdS/S 给予体 + HVA（间次苯基二马来酰亚胺）和 ZnO/S 给予体 + HVA 硫化体系，在 ASTMNO.3 油中 150℃ × 168h 老化后和连续老化（在 ASTMNO.3 油中 150℃ × 70h）后，接着在空气烘箱中 150℃ × 70h 老化后，试验结果见表 8 - 11 - 8。

表 8 - 11 - 8 白炭黑填充的 NBR 不同硫化体系  
耐热油性对比在 ASTMNO.3 油中 150℃ × 168h 老化后

性 能 变 化	硫 化 体 系	
	Cd/S 给予体 + HVA	ZnO/S 给予体 + HVA
在 ASTMNO.3 油中 150℃ × 168h		
硬度（邵尔 A）变化	- 9	- 9
拉伸强度变化率/%	- 20	- 47
扯断伸长率变化率/%	+ 7	- 15
体积变化率/%	+ 6	+ 9
连续老化（在 ASTM NO.3 油中 150℃ × 70h 老化后，接着在热空气中 150℃ × 70h 老化后）		
硬度（邵尔 A）变化	+ 20	+ 29
拉伸强度变化率/%	- 65	- 77
扯断伸长率变化率/%	- 86	- 88

三、填充体系和增塑剂

一般降低胶料中橡胶的体积分数可以提高耐油性，所以增加填料用量有助于提高耐油件。通常活性越高的填充剂（如炭黑和白炭黑）与橡胶之间产生的结合力越强，硫化胶的体积溶胀越小。填充剂和软化剂或增塑剂对硫化胶溶胀度的影响，可以用下列公式

表示：

$$\triangle V = ( \triangle V_R V_p / 100 ) - ES$$

式中  $\triangle V$ ——硫化胶的溶胀率，%；  
 $\triangle V_R$ ——纯橡胶的溶胀率，%；  
 $V_p$ ——硫化胶中橡胶的容积分率，%；  
 $E$ ——抽出系数；

$S$ ——硫化胶中软化剂或增塑剂、填充剂的容积分率, %。

由上式可见, 当填充剂和软化剂用量增加时, 硫化胶的溶胀率降低。当然, 其影响程度比生胶聚合物小得多。

耐油橡胶配方中应选用不易被油类抽出的软化剂, 最好是选用低分子聚合物, 如低分子聚乙烯、氧化聚乙烯、聚酯类增塑剂和液体橡胶等。极性大、相对分子质量大的软化剂或增塑剂, 对耐油性有利。

## 四、防护体系的选择

耐油橡胶经常在温度较高的热油中使用, 有些制品则在热油和热空气两者兼有的条件下工作。因此, 耐油橡胶中的防老剂, 在油中的稳定性至关重要。假如硫化胶中的防老剂在油中被抽出, 则硫化胶的耐热老化性能会大大降低。为了解决这个问题, 研制了把防老剂在聚合过程中结合到聚合物的网络上的聚稳丁腈橡胶, 但是这种方法对配方设计者广泛选择防老剂受到限制。比较简单的方法, 还是在混炼过程中加入不易被抽出的防老剂。

目前已经商品化的耐抽提防老剂有:  $N$ ,  $N'$  - ( $\beta$  - 萘基) 对苯二胺 (DNP)、 $N$  - 异丙基 -  $N'$  - 苯基 - 对苯二胺。前者不溶于烃类液体, 故不易被油抽出; 后者虽然能溶于某些溶剂中, 但经过硫化后又变成不溶解的, 因此也不易被油抽出。试验结果表明, 只要在配合时加入耐抽提防老剂, 就可使 NBR 硫化胶具有较好的耐连续油/空气热老化性能。

## 第四节 耐腐蚀橡胶

能引起橡胶的化学结构发生不可逆变化的介质, 称为化学腐蚀性介质。当橡胶制品与化学介质接触时, 由于化学作用而引起橡胶和配合剂的分解, 而产生了化学腐蚀作用, 有时还能引起橡胶的不平衡溶胀。进入橡胶中的化学物质使橡胶分子断裂、溶解并使配合剂分解、溶解、溶出等现象, 都是化学介质 (通常多为无机化学药品水溶液) 向硫化胶中渗透的同时产生的。所以为了提高橡胶的耐化学药品性, 首先必须采取耐水性的橡胶配方。

化学介质对橡胶的破坏作用与化学介质的反应性和选择性有关, 也与橡胶的化学结构有关。化学介质对橡胶的破坏主要有两个过程: 首先化学介质向橡胶内部渗透, 然后与橡胶中的活泼基团反应, 进而引起橡胶大分子中化学键和次价键的破坏。所以, 对化学介质较稳定的橡胶分子结构应有较高的饱和度, 以减少  $\alpha$  - 氢和双键的含量, 且应不存在活泼的取代基团, 或者是在某些取代基的存在下使结构中的活泼基团被稳定。其次, 增大分子间作用力, 使分子链排列紧密尽量减少空隙, 如取向和结晶作用等, 都会提高橡胶对化学介质的稳定性。

## 一、橡胶品种的选择

一般二烯类橡胶如 NR、SBR、CR 等，在使用温度不高、介质浓度较小的情况下，通过适当的耐酸碱配合，硫化胶具有一定的耐普通酸碱的能力。对那些氧化性极强、腐蚀作用很大的化学介质（如浓硫酸、硝酸、铬酸等），则应选用氟橡胶、丁基橡胶等化学稳定性好的橡胶为基础，进行耐腐蚀配方设计。现分述如下。

**硫酸** 常温下除硅橡胶外，几乎所有橡胶对浓度 60% 以下的硫酸都有较好的抗耐性。但在 70℃ 以上，对浓度 70% 左右的硫酸，除天然橡胶硬质胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、乙丙橡胶、氟橡胶外，其他胶种皆不稳定。98% 以上的浓硫酸或浓度 80% 以上的高温硫酸，氧化作用都非常强烈，除氟橡胶以外皆不稳定。

**硝酸** 即使是稀硝酸溶液，对橡胶的氧化作用也很强烈。在室温下浓度高于 5% 以上时，只有氟橡胶、树脂硫化的丁基橡胶、氯磺化聚乙烯有较好的稳定性，但温度在 70℃ 以上浓度达 60% 时，只有 23 型氟橡胶和四丙氟橡胶尚可使用，其他橡胶均严重腐蚀不能使用。

**盐酸** 橡胶在高温、高浓度盐酸作用下，化学反应也较强烈。天然橡胶与盐酸反应后在表面形成一种坚硬的膜，可阻止反应向纵深发展，这种膜具有优异的耐酸性，但没有弹性。氯丁橡胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯都有较好的耐盐酸性，其中树脂硫化的丁基橡胶较为突出。只有氟橡胶对高温、高浓度的盐酸有更好的稳定性。

**氢氟酸** 氢氟酸多数是与硝酸、盐酸等混合使用，对橡胶作用与盐酸类似，但渗透性比盐酸大得多，与天然橡胶作用不能生成表面硬膜。常温下，浓度在 50% 左右时，氯丁橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶不失去使用价值，但浓度超过 50% 时，只有氟橡胶才有较好的抗耐性。在氢氟酸和硝酸混合液中，聚氯乙烯的抗耐效果较好。

**铬酸** 也是一种氧化能力很强的物质，除氟橡胶、树脂硫化的丁基橡胶、氯磺化聚乙烯外，其他橡胶均不耐铬酸。氯磺化聚乙烯只能在常温、浓度 5% 以下的场合使用。氟橡胶、聚氯乙烯树脂对高浓度的铬酸具有良好的抗耐性。

**醋酸** 在冰醋酸中，即使常温下一般的橡胶也会产生很大的膨胀。丁基橡胶和硅橡胶也会发生一定的膨胀现象。但几乎都不发生化学作用，所以即使浓度高达 90%、温度在 70℃ 左右时，仍有相当的抗耐性。

**碱** 橡胶和一些碱金属的氢氧化物或氧化物一般不发生明显的反应。但胶料中不应含有二氧化硅类的填充剂，因为这类物质易与碱反应而被腐蚀。此外，在高温、高浓度碱溶液中氟橡胶易被腐蚀，硅橡胶也不耐碱。

某些有代表性的化学介质与适用的橡胶材料列于表 8-11-9 中。

## 二、硫化体系

增加交联密度、提高硫化胶的弹性模量，是提高硫化胶耐化学腐蚀性介质的重要措施之一。在二烯类橡胶配合中，只要硬度和其他物理性能允许，应尽可能提高硫黄

用量。硫黄用量在 30 质量份以上的硬质橡胶，耐化学腐蚀性较好，例如，配合 50 ~ 60 质量份硫黄的硬质天然橡胶防腐衬里，其耐化学腐蚀性比天然橡胶的软质胶要好得多。从耐化学腐蚀的角度考虑，即使是低硬度的胶料配方中，至少也应配合 4 ~ 5 质量份硫黄。

表 8 - 11 - 9 代表性的化学药品及适用的橡胶

化学药品类别	药 品 代 表 举 例	适 用 橡 胶
无机酸类	盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、铬酸	IIR、EPDM、CSM、FPM
有机酸类	醋酸、草酸、蚁酸、油酸、邻苯二甲酸	IIR、MVQ、SBR
碱类	氢氧化钠、氢氧化钾、氨水	IIR、EPDM、CSM、SBR
盐类	氯化钠、硫酸镁、硝酸盐、氯化钾	NBR、CSM、SBR
醇类	乙醇、丁醇、丙三醇	NBR、NR
酮类	丙酮、甲乙酮	IIR、MVQ
酯类	醋酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯	MVQ
醚类	乙醚、丁醚	IIR
胺类	二丁胺、三乙醇胺	IIR
脂肪族类	丙烷、二丁烯、环己烷、煤油	NBR、ACM、FPM
芳香族类	苯、二甲苯、甲苯、苯胺	FPM、CO、ECO
有机卤化物	四氯化碳、三氯乙烯、二氯乙烯	PTFE

使用金属氧化物硫化的氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等，应以氧化铅代替氧化镁，这可明显提高硫化胶对化学药品的稳定性。不过使用氧化铅时，要注意其分散和胶料的焦烧问题。

对于饱和的碳链和杂链橡胶而言，交联键的类型对它们的化学稳定性有重要影响。例如，用树脂硫化的丁基橡胶的耐化学腐蚀性优于醌硫硫化的丁基橡胶，更远远优于硫黄硫化的丁基橡胶。用树脂硫化的乙丙橡胶，也比硫黄硫化胶耐腐蚀性好。用胺类或酚类硫化体系硫化的氟橡胶，耐化学腐蚀性明显降低；而用过氧化物和辐射硫化，则能保持它高的化学稳定性。一般说来，碳一碳键稳定性最高，而醚键稳定性最低。当硫化胶在腐蚀介质中形成表面保护膜时，硫化胶的溶胀会明显减小，此时交联键类型的影响则相应减小。

三、填充体系

耐化学腐蚀性介质的胶料配方，所选用的填充剂应具有化学惰性，不易和化学腐

蚀介质反应，不被侵蚀，不含水溶性的电解质杂质。推荐使用炭黑、陶土、硫酸钡、滑石粉等，其中以硫酸钡耐酸性能最好。碳酸钙、碳酸镁的耐酸性能差，不宜在耐酸胶料中使用。

在耐碱胶料中，不宜使用二氧化硅填料和滑石粉，因为这些填料易与碱反应而被侵蚀。白炭黑、硅酸钙对提高耐水性有利。因为加入 30 质量份以上的白炭黑，粒子能连接成网状，电解质离子可自由透过，使橡胶中的水溶性杂质逐渐溶出橡胶之外，从而提高了硫化胶的耐水性。在白炭黑中加入少量的乙二醇胺类和二甘醇，效果会更加显著。

在耐腐蚀橡胶配方中，应避免使用水溶性的和含水量高的填料和配合剂，因为胶料在高温下硫化时，水会迅速挥发而使硫化胶产生很多微孔，以致加大化学腐蚀性介质的渗透速度。为防止这一弊害，通常配入一定量的矿物油膏或生石灰粉吸收水分。

#### 四、增塑体系

应选用不会被化学药品抽出、不易与化学药品起化学作用的增塑剂，例如酯类和植物油类在碱液中易产生皂化作用，在热碱液中往往会被抽出，致使制品体积收缩，以致丧失工作能力，所以在热碱液中不能使用这些增塑剂。在这种情况下，可使用低分子聚合物或耐碱的油膏等增塑剂。

### 第五节 导电橡胶

橡胶材料的最大特点之一是具有高电阻率，所以橡胶是比较好的绝缘材料，被用来制造各种电绝缘制品。用作电防护制品时，还应有耐高电压性能。此外，合理选用生胶和配合剂还可以制出低电阻率的橡胶制品，甚至制造出具有一定导电性的橡胶制品。如纺织皮辊，为防静电蓄积，应具有一定的导静电性能，其他如抗静电医疗用橡胶制品和电极等，也都要求有一定的导电性能。所以，经过配方设计，能够制得具有  $10^{16} \sim 10\Omega \cdot \text{cm}$  电阻率范围的多种电性能制品，电阻率在  $10^5\Omega \cdot \text{cm}$  以下的，称为导电橡胶。

在橡胶中加入导电填料，可以制成导电橡胶。一般导电橡胶的体积电阻率为  $10^0 \sim 10^7\Omega \cdot \text{cm}$ ，而超导电橡胶则为  $10^{-3} \sim 10^0\Omega \cdot \text{cm}$ 。导电橡胶主要用于计算机的按键、开关、液晶显示（LCD）线路连接器、电磁波屏蔽等。随着高科技及电子工业的迅猛发展，对微型化和轻便化的要求越来越高，因此导电高分子材料备受关注。导电橡胶不仅具有橡胶的高弹性、易于加工成型、质量轻、体积小等特点，而且还具有与金属相似的导电性能，所以其应用范围越来越广泛。通过在橡胶中添加导电炭黑、石墨、碳纤维、金属粉等导电填料，可使原本绝缘电阻很大的橡胶获得新的功能——导电性。



一、导电原理和导电填料

复合型导电高分子材料的导电机理有如下两种理论：一种是隧道效应，也即是在导体材料中夹入非常薄（10nm 以下）的非导体材料时，在电场的作用下，电子仅需越过很低的势垒而移动；另一种是粒子导电，即导电是通过接触的粒子链来实现的，因此粒子之间的接触电阻与接触的粒子数目是决定导电的主要因素。对导电橡胶而言，后者是起主要作用的。

当导电性填料粒子在橡胶中的分布形成链状和网状通路时，则产生导电作用。导电橡胶用的导电填料主要是炭黑，此外还有碳纤维、金属粉、金属箔、石墨、不锈钢细丝等。导电炭黑不仅能赋予橡胶优良的导电性，而且还能赋予橡胶良好的力学性能，如强伸性能、弹性、耐磨性；另外，炭黑的价格相对便宜，与橡胶的混溶性好，便于加工成型，因此炭黑是导电橡胶最主要的导电填料。各种炭黑在聚乙烯中的体积电阻率如图 8-11-1。

由图 8-11-1 可见，具有中空结构的壳质炭黑，其导电功能优异。

中国近年来生产的华光导电炭黑，即是一种中空结构炭黑，因而其粒子质轻，与同样质量的 N472（BET 法比表面积为  $225\text{m}^2/\text{g}$ ，粒径为  $35.9\text{nm}$ ）相比，华光导电炭黑的粒子数是 N472 的 4~5 倍。

另外，其比电阻只有  $0.27\Omega\cdot\text{cm}$ （N472 的比电阻是  $1.92\Omega\cdot\text{cm}$ ），可见华光导电炭黑良好的导电性是由其本身结构决定的。

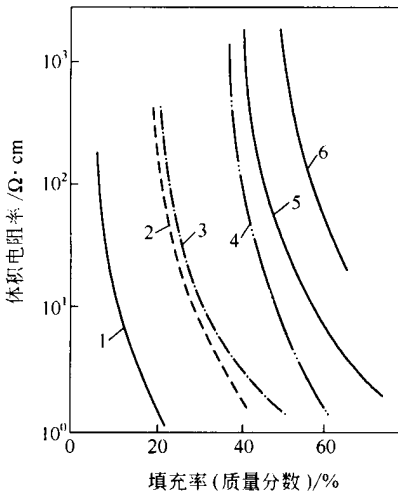


图 8-11-1 不同炭黑在 PE 中的体积电阻率  
1—中空结构炭黑；2—特导电炉黑；3—乙炔  
炭黑；4—SRF 炭黑；5—石墨；6—活性炭

在橡胶中添加导电填料时，随着导电填料粒子的增加，开始时电导率提高不明显，当导电填料粒子达到某一数值后，电导率就会发生一个跳跃，剧增几个或十几个

数量级。导电填料用量达到或超过某一临界值之后，导电填料填充的橡胶就成为导电橡胶了。该临界值相当于复合物材料中导电填料粒子开始形成导电通路的临界值。不同导电填料在同一种橡胶中，或同一种导电填料在不同的橡胶中，该临界值是不同的。图 8-11-2 示出了乙炔炭黑和超导炭黑填充的天然橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶硫化胶的电阻率，随炭黑用量而变化的情况。

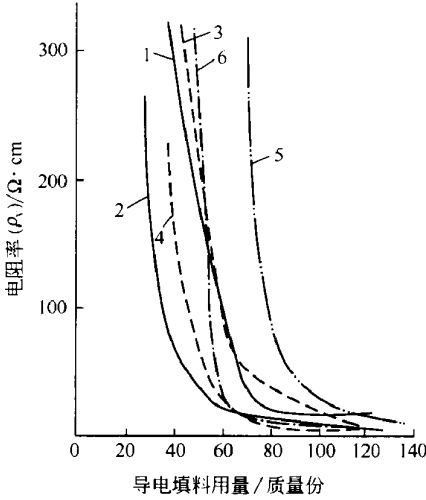


图 8-11-2 乙炔炭黑和超导炭黑填充的 NR、NBR 和 EPDM 胶料电阻率随炭黑用量的变化

1—NR/乙炔炭黑；2—NR/超导炭黑；3—NBR/乙炔炭黑；  
4—NBR/超导炭黑；5—EPDM/乙炔炭黑；6—EPDM/超导炭黑

当导电炭黑加入橡胶后，能形成导电通道，如图 8-11-3 所示。

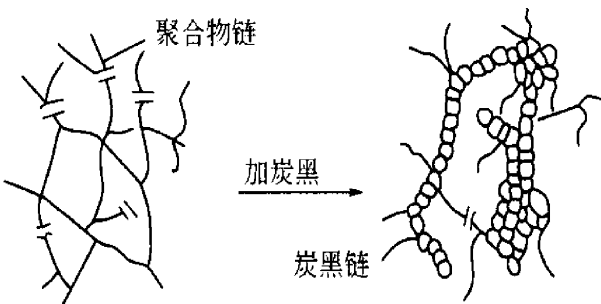


图 8-11-3 聚合物中炭黑形成  
的链状导电通路示意图

导电炭黑以分散状态填充于橡胶绝缘体中，其导电性主要取决于炭黑的用量。随炭黑用量增加，橡胶绝缘体的电阻率减小，见图 8-11-4。炭黑用量对导电性的影响，可用图 8-11-5 所示的等效电路加以说明。炭黑用量不同会形成如下三种情况：一是当炭黑用量较大，有足够的炭黑粒子形成一个连续的导电链状结构时，电阻很小，相当于等效电路中的 (a)，例如在 100 质量份天然橡胶中加入 90 质量份炭黑，其体积电阻率仅为  $3.6 \sim 4.8 \Omega \cdot \text{cm}$ ；二是炭黑用量不够，炭黑粒子只能形成部分连续的链状结构。各个链段之间有一定的间隙，在等效电路中相当于增加了部分电容，故电阻率较大 [见图 8-11-5 (b)]，例如在 100 质量份天然橡胶中加入 70 质量份炭黑时，其体积电阻率为  $13 \Omega \cdot \text{cm}$ ；三是胶料中炭黑粒子较少，各个粒子之间间距较大，相当于等效电路中的 (c)，所以此时的电阻率很大，如炭黑用量在 50 质量份以下时，其电阻率比第一种情况大 60 倍以上。石墨为结晶的层状结构，化学性质稳定，纯度高，导电性强，体积电阻率可达  $10 \text{n} \cdot \text{cm}$  以下，但石墨与橡胶的结合能力差，多次弯曲会使橡胶导电性能下降，其加工性能亦不好，故宜与导电炭黑并用。

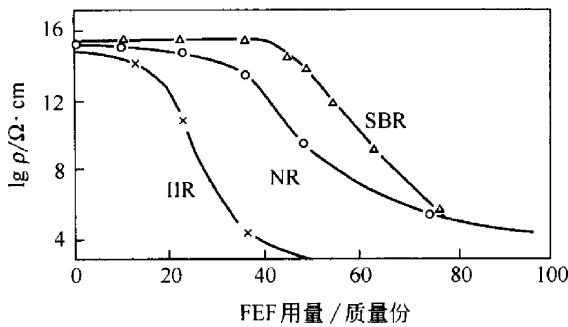


图 8-11-4 炭黑用量与电阻率的关系

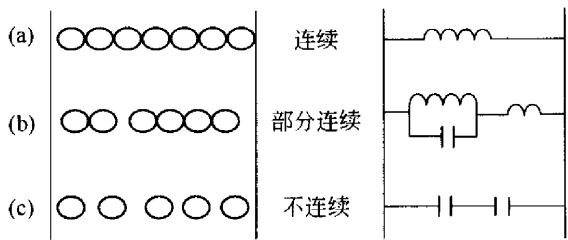


图 8-11-5 炭黑用量和等效电路的关系

在碳纤维中，端头稍蜷缩的沥青系的碳纤维导电性较为优异。这些碳纤维被分散于橡胶基体内，相互缠结而形成有效的导电通路。

胶料基体内形成高次结构，对体现导电功能极为有益。因此导电填料的长径比适

当地大一些，对导电性有利。例如，对于 ABS 为基质的导电材料，使用银粉作为导电填料时，其配合量低于 20 质量份时，复合体的电阻率就达不到  $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而使用银箔其配合量仅为 5 质量份即可达到这一电阻率。当基体材料为橡胶时，混炼中剪切力大，往往会因剪切作用而使填料的长径比降低，此时可以考虑采用抗剪切力强的不锈钢细纤维作导电填料。

二、橡胶的选择

导电橡胶的基体橡胶最好选择介电常数大的生胶，一般选用硅橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等。使用硅橡胶制作的导电橡胶，除具有导电、耐高低温、耐老化的特性外，而且工艺性能好，适于制造形状复杂、结构细小的导电橡胶制品；用于电器连接器材时，能与接触面紧密贴合，准确可靠，富有弹性并可起到减震和密封的作用。

上述这些特点，为一般导电橡胶所不及。在与油相接触的环境中使用的导电橡胶，最好选用耐油橡胶，如丁腈橡胶、氯醇橡胶、氯丁橡胶等。下面以硅橡胶作为导电橡胶的基质材料，来说明导电硅橡胶的配方设计。

三、导电填料的选择

以甲基乙烯基硅橡胶（MVQ）为基胶，DCP 作交联剂，分别加入工艺上最大允许用量的乙炔炭黑、碳纤维、石墨、铜粉、铝粉、锌粉作导电填料，测定其二段硫化胶在室温下的体积电阻率，作为判断导电性的指标。试验结果见表 8-11-10。

表 8-11-10 不同填料对导电硅橡胶导电性的影响

填料名称	乙炔炭黑	碳纤维 （黏胶）	石墨 （橡胶级）	铜粉 （200 目）	铝粉 （120 目）	锌粉 （200 目）	白炭黑 （4 <sup>#</sup> ）
允许加入量/份	80	60	100	170	100	170	40
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	1.3	1.3	2.8	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$2.5 \times 10^{15}$
拉伸强度/MPa	4.2	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6	10.0

试验结果表明，以乙炔炭黑、碳纤维、石墨为填料的硅橡胶导电性能较好，体积电阻率只有  $1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$ ；而以铜粉、铝粉、锌粉为填，料的硅橡胶，体积电阻均大于  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。但是碳纤维和石墨在硅橡胶中的补强效果差，工艺性能也不如乙炔炭黑。

随乙炔炭黑用量增加，硫化胶的体积电阻率降低，见图 8-11-6。当乙炔炭黑在 30 质量份以下时，体积电阻率随炭黑用量增加而迅速降低。当乙炔炭黑达到 30 份以上时，体积电阻率缓慢降低。当乙炔炭黑超过 60 质量份时，电阻率变化很小。随

乙炔炭黑用量增加，硬度几乎呈线性增加。硫化胶的回弹性、扯断伸长率、拉伸强度和撕裂强度与乙炔炭黑用量的关系，如图 8-11-7 所示。

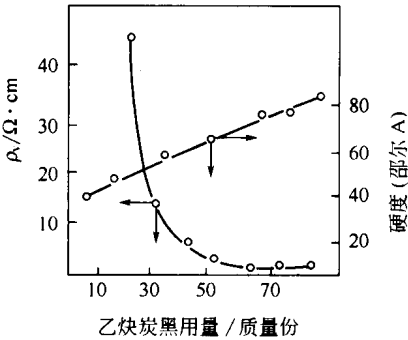


图 8-11-6 乙炔炭黑用量与 MVQ 体积电阻率和硬度的关系

四、硫化体系的影响

乙炔炭黑粒子表面的  $\pi$  电子，能消耗酰基过氧化物分解产生的自由基，故酰基过氧化物如过氧化二苯甲酸（BPO）、2，4-二氯过氧化二苯甲酰（DCBP）均不能使乙炔炭黑填充的导电硅橡胶交联。芳基和烷基过氧化物，如过氧化二异丙基（DCP）、2，5-二甲基-2，5-二叔丁基过氧己烷（DBPMH）等均能使乙炔炭黑填充的导电硅橡胶的交联，二者的体积电阻率和物理性能相近，由于 DCP 比 DBPMH 便宜，故选用 DCP 作导电硅橡胶交联剂较为适宜。当 DCP 用量在 1~3 份时，二段硫化胶的体积电阻率基本上变化不大，都在  $3 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$  之间，说明交联剂达到一定量后，交联剂对乙炔炭黑填充的导电硅橡胶的导电性能影响不显著。

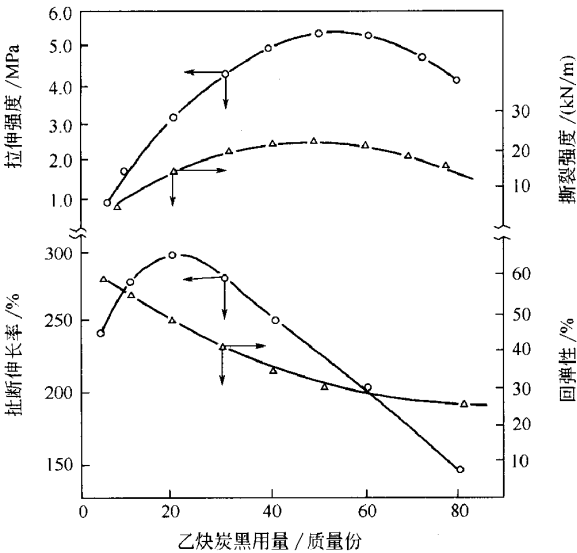


图 8-11-7 乙炔炭黑用量与 MVQ 硫化胶物理性能的关系

## 第六节 电绝缘橡胶

橡胶是一种电的不良导体，天然橡胶和大多数合成橡胶都具有很高的电阻率，所以一般把橡胶视为电绝缘材料。当对橡胶试样施加电压时，自由运动的离子或电子等带电载体进行移动，或者电子和离子等产生位移，或者偶极子产生定向等。电绝缘性高，就表示这种离子或电子等带电载体难以运动。电阻率很高时，电荷不能顺利通过。

电绝缘橡胶广泛用于各种橡胶电绝缘制品，例如各种电线、电缆、绝缘护套、高压输电线路用的绝缘子、绝缘胶带、绝缘手套、电视机的高压帽、绝缘阻燃楔子以及工业上和日常生活用品中的各种电绝缘橡胶制品。

电绝缘性一般通过绝缘电阻（体积电阻率和表面电阻率）、介电常数、介电损耗、击穿电压等基本电性能指标来表征和判断。

### 一、橡胶的选择

橡胶的电绝缘性与橡胶的分子结构有关，它主要取决于分子极性的大小。通常非极性橡胶例如天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶的电绝缘性较好。其中硅橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶高压电绝缘性能较好，而且耐热性、耐臭氧、耐天候老化性能也比较好，是常用的电绝缘胶种。天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶以及它们的并用胶，只能用于中低压产品。它们不仅耐热性和耐臭氧老化性能较差，而且丁苯橡胶、顺丁橡胶在合成过程中加入的乳化剂等残余物都是电介质，特别是水溶性离子对电绝缘性影响很大，因此这些橡胶用作电绝缘橡胶时，应严格控制其纯度。

极性橡胶不宜用作电绝缘橡胶，尤其是高压电绝缘制品。但氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯化丁基橡胶由于具有良好的耐天候老化性能，故可用于低绝缘程度的户外电绝缘制品。氟橡胶、氯醇橡胶、丁腈橡胶以及丁腈橡胶/聚氯乙烯的共混胶，可分别用作耐热、耐油、阻燃的电绝缘橡胶。各种橡胶（生胶）的电性能见表 8-11-11。

### 二、硫化体系的影响

硫化体系对橡胶的电绝缘性有重要影响，不同类型的交联键，可使硫化胶产生不同的偶极矩。单硫键、双硫键、多硫键、碳碳键，其分子的偶极矩各不相同，因此电绝缘性也不同。天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶，一般多以硫黄硫化体系为主。以天然橡胶为基础的硫化胶的电性能与硫黄用量的关系见图 8-11-8。随硫黄用量的增加，初期电导率（ $\gamma$ ）下降；当硫黄用量达到 18 质量份时，电导率呈最大值；再增加

硫黄用量时，电导率又急剧下降。其介电常数（ $\epsilon$ ）和介电损耗（ $\tan\delta$ ），随硫黄用量增加而增大；当硫黄用量达到 10~14 质量份时，出现最大值；超过该用量时， $\epsilon$  和  $\tan\delta$  又下降，电绝缘性又变好。尽管硫黄用量较大时能改善硫化胶的电绝缘性，但其耐热性大为降低。所以综合考虑，在软质绝缘橡胶中，以采用低硫或无硫硫化体系较为适宜。

表 8-11-11 各种橡胶（生胶）的电性能

胶 种	介电常数 $\epsilon$	介电损耗 $\tan\delta$	体积电阻/ $\Omega\cdot\text{cm}$	击穿电压/（MV/m）
NR	2.4~2.6	0.16~0.19	$(1\sim6)\times10^{15}$	20~30
SBR	2.4~2.5	0.1~0.3	$10^{14}\sim10^{15}$	20~30
NBR	7~12	5~6	$10^{10}\sim10^{11}$	20
CR	7~8	3	$10^9\sim10^{12}$	20
IIR	2~2.5	0.04	$>10^{15}$	24
EPDM	2~2.5	0.02~0.03	$6\times10^{15}$	20~30
MVQ	3~4	0.04~0.06	$10^{11}\sim10^{14}$	15~20

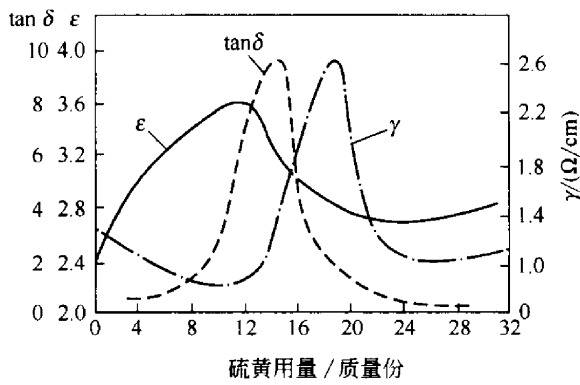


图 8-11-8 NR 硫黄用量与电性能的关系（25℃，1kC）

以丁基橡胶为基础的电绝缘橡胶，最好使用醌肟硫化体系。常用的醌肟硫化体系有对苯醌二肟/促进剂 DM 和二苯二甲酰苯醌二肟/硫黄（0.1 质量份以下）。使用对苯醌二肟时，胶料的电性能优良，但容易焦烧。二苯二甲酰苯醌二肟具有与对苯醌二肟相近的性能，但能显著改善焦烧性能。由于醌肟硫化剂硫化时必须首先氧化成二亚硝基苯，因此，该硫化体系中还必须加入氧化剂如一氧化铅、铅丹等。加入促进剂 DM、M 可提高交联效率，改善胶料的焦烧性能。表 8-11-12 是典型的醌肟硫化体系丁基橡胶电绝缘制品配方。

表 8－11－12 丁基橡胶绝缘配方

原 材 料	A	B	原 材 料	A	B
IIR	100	100	二苯二甲酰苯醌二肟	—	6
陶土	100	100	促进剂 DM	4	—
氧化锌	5	5	铅丹	6	10
对醌二肟	2	—			

对某些力学性能要求较高而电性能要求不高的低压产品用丁基橡胶，可使用硫黄－促进剂硫化体系，其组成（质量份）为：硫黄 0.5，促进剂 TMTD 1，ZDC 3，促进剂 M 1。

使用醌肟硫化剂和过氧化物硫化的乙丙橡胶，电绝缘性和耐热性都比较优越。用过氧化物硫化时，与三烯丙基氰脲酸酯、二苯二甲酰苯醌二肟、少量硫黄等并用，可进一步改善其电绝缘性。促进剂以采用二硫代氨基甲酸盐类和噻唑类较好，秋兰姆类次之。碱性促进剂会增加胶料的吸水性，从而使电绝缘性下降，一般不宜使用。极性大和吸水性大的促进剂，会导致介电性能恶化，也不宜使用。

三、填充体系的影响

一般电绝缘橡胶配方中，填料的用量都比较多，因此对硫化胶的电绝缘性有很大的影响。一般炭黑都能使电绝缘性降低，特别是高结构、比表面积大的炭黑，用量较大时很容易形成导电的通道，使电绝缘性明显降低，因此在电绝缘橡胶中一般不用炭黑。如果考虑到橡胶的强度等因素而不得不使用炭黑时，可选用粒径大、结构度低的中粒子热裂法炭黑（MT）和细粒子热裂法炭黑（FT）。其他炭黑除少量用作着色剂外，一般不宜使用。

电绝缘橡胶中常用的填料，有陶土、滑石粉、碳酸钙、云母粉、白炭黑等无机填料。高压电绝缘橡胶可使用滑石粉、锻烧陶土和表面处理过的陶土。低压电绝缘橡胶可选用碳酸钙、滑石粉和普通陶土。选用填料时，应格外注意填料的吸水性和含水率，因为吸水性强和含有水分的填料会使硫化胶的电绝缘性降低。为了减小填料表面的亲水性，提高填料与橡胶的亲水性，可以采用脂肪酸或硅烷偶联剂对陶土和白炭黑等无机填料进行表面改性处理。用硅烷偶联剂和低分子高聚处理的无机填料，具有排斥橡胶与填料间水分的作用，这样就可以防止蒸汽硫化或长期浸水后电绝缘性的降低。

填料的粒子形状对电绝缘性能，特别是击穿电压影响较大。例如片状滑石粉填充胶料的击穿电压为 46.7MV/m，而针形纤维状的滑石粉为 20.4MV/m。因为片状填料在电绝缘橡胶中能形成防止击穿的障碍物，使击穿路线不能直线进行，所以片状的滑



石粉、云母粉击穿电压较高。

增加填料用量，也可提高制品的击穿电压。电绝缘橡胶中合理的填料用量，应根据各种电性能指标和物理性能指标综合考虑。

#### 四、软化剂、增塑剂的选择

用天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶制造耐低压的电绝缘橡胶制品时，通常选用石蜡烃油即可满足使用要求，其用量为 5~10 质量份。但在需要贴合成型时，石蜡烃油用量大将会喷出表面而影响黏着效果，此时可用石蜡烃油和吉马隆树脂并用，以增加胶料的自黏性。用乙丙橡胶和丁基橡胶制造耐高压的电绝缘制品时，软化剂、增塑剂的选择十分重要，它要求软化剂既要耐热，又要保证高压下的电绝缘性能，对耐热性要求不高的电绝缘橡胶，可选用高芳烃油和环烷油作为操作油，因为含有大量苯环的高芳烃油，对提高击穿电压有明显的效果。对既要求耐热又要求一定电阻性能的增塑剂，可选用低黏度的聚丁烯类低聚物和相对分子质量较大的聚酯类增塑剂。但聚酯类化合物在用直接蒸汽硫化时，会引起水解，生成低分子极性化合物，从而使电绝缘性降低。

#### 五、防护体系的选择

电绝缘橡胶制品，特别是耐高压的电绝缘橡胶制品，在使用过程中，要承受高温和臭氧的作用，因此在设计电绝缘橡胶配方时，应注意选择好防护体系，以延长制品的使用寿命。一般采用胺类、对苯二胺类防老剂，并适当的使用抗臭氧剂，可获得较好的防护效果。例如配方中加入 3 质量份防老剂 H，能减少龟裂生成，加入 3 质量份防老剂 AW，可使龟裂增长慢。微晶蜡能对臭氧起隔离防护作用，用它与其他防老剂并用，防护效果较好。选用防老剂时，应注意胺类防老剂对过氧化物硫化有干扰。另外，要注意防老剂的吸水性和纯度。

### 第七节 减震橡胶

减震橡胶用于防止振动和冲击传递或缓冲振动和冲击的强度。减震橡胶广泛用于各种机动车辆、设备仪器、自动化办公设施和家用电器中。近年来，一些大型建筑物和桥梁、计算机房等，也采用了隔离地震的层压橡胶垫支撑建筑物，以降低建筑物的地震响应。通常控制振动是通过如下三个途径：①降低震源的激发力；②将震动与激发源离开（隔震）；③缓和震动体的振动。减震橡胶主要用于后二者。从减震橡胶的减震原理和减震器的设计计算（可参阅有关专著）可知：当橡胶减震器的结构形状确定之后，减震橡胶的主要性能指标如下。

①硫化胶的静态刚度（ $K$ ），也即硫化胶弹性模量的大小。因为减震橡胶的固有频率（ $\omega_0$ ）是随刚度  $K$  而变化的，当机器的质量  $M$  已知时，减震橡胶的总刚度  $K = W_{\omega_0}^2$ 。

②硫化胶的阻尼性能。作为减震器的减震橡胶，其主要功能是吸收震源发出的振动能量，特别是阻止由于振动波产生的共振效应所导致的同步振动，其减震效果与橡胶的阻尼性能密切相关。橡胶的阻尼来源于大分子运动的内摩擦，是高分子力学松弛现象的表现，是橡胶材料动态力学性能的主要参数之一。

橡胶阻尼性能通常用阻尼系数  $\tan\delta$  表征。为了获得较好的减震效果，希望  $\tan\delta$  能满足以下两点要求：第一，在制品使用的频率范围和温度区间， $\tan\delta$  值较大；第二， $\tan\delta$  峰较宽，以保证在较大的范围内，减震效果较好，降低其对温度和频率的敏感性。随着频率的增加，动态模量增大，损耗角达到峰值。这个峰值的出现是因为材料变为玻璃态，提高频率可以等效于降低温度。橡胶的阻尼系数是减震橡胶重要指标之一，一般阻尼大一些对减震是有益的。但阻尼大会导致橡胶在动态下生热多，影响制品的老化性能。因此，为了兼顾橡胶的减震性和生热性，必须适当的调节和控制橡胶的阻尼系数  $\tan\delta$ 。

③动态模量。按主载荷的方向分类，减震橡胶的形状有压缩型、剪切型、复合型。产品之所以具有这些形状，是为了使减震橡胶的三方向（横向、纵向、铅垂）的弹簧常数能适应广泛的要求。不同的减震制品对动态模量也有不同的要求。根据高聚物分子结构与动态力学性能的关系可知，用作减震橡胶的分子结构特点是分子链刚柔适当，因为柔性过大的分子，松弛时间太快，不能充分体现它的黏性行为。

减震橡胶的配方设计，除考虑上述关键性能指标之外，还应根据减震器的类型和使用条件，考虑疲劳、蠕变、耐热以及与金属黏合强度等性能。以汽车用减震橡胶为例，对各种类型减震橡胶的性能要求如表 8 - 11 - 13 所示。

表 8 - 11 - 13 汽车用减震橡胶制品的基本性能要求

性 能	发动机架	压杆装置	悬挂轴衬	颠簸限制器	中心承托架	扭振减震器
弹簧特性						
静态	○	○	○	○	○	—
动态	○	○	○	—	○	○
疲劳性能	○	○	○	○	○	○
耐热性能	○	—	—	—	—	○
耐光热性能	○	○	○	○	○	—
低温性能	○	—	—	—	○	—
耐臭氧性能	—	—	—	—	○	—
与金属件粘接的程度	○	○	○	—	○	○

注：○重要；一较不重要（或不需要）；对粘接型减震橡胶制品来说，○与一正好相反。

一、橡胶的选择

减震橡胶的刚度（弹性模量）主要是通过调节填充剂和增塑剂来达到，而受胶种的影响较小。其阻尼性能则主要取决于橡胶的分子结构，例如分子链上引入侧基或加大侧基的体积，可阻碍橡胶大分子的运动，增加分子之间的内摩擦。使阻尼系数  $\tan\delta$  增大。结晶的存在也会降低体系的阻尼特性，例如在减震效果较好的氯化丁基橡胶中混入结晶的异戊二烯橡胶，并用体系的阻尼系数将随异成胶含量增加而降低。几种橡胶的阻尼系数见表 8-11-14。

表 8-11-14 几种橡胶的阻尼系数

胶 种	阻尼系数（ $\tan\delta$ ）	胶 种	阻尼系数（ $\tan\delta$ ）
NR	0.05 ~ 0.15	NBR	0.25 ~ 0.40
SBR	0.15 ~ 0.30	IIR	0.25 ~ 0.50
CR	0.15 ~ 0.30	Q	0.15 ~ 0.20

在通用橡胶中，丁基橡胶和丁腈橡胶的阻尼系数较大；丁苯橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙橡胶的阻尼系数中等；天然橡胶和顺丁橡胶的阻尼系数最小。天然橡胶虽然阻尼系数较小，但其综合性能最好，耐疲劳性好，生热低、蠕变小，与金属件黏合性能好。因此，天然橡胶广泛地应用于减震橡胶。如要求耐低温，可与顺丁橡胶并用；要求耐天候老化时，可选用氯丁橡胶；要求耐油时，可选用低丙烯腈含量的丁腈橡胶；对低温动态性能要求苛刻的减震橡胶，往往采用硅橡胶。一般要求低阻尼时，用天然橡胶；当要求高阻尼时，可采用丁基橡胶。

选择具有一定相容性和共硫化性的橡胶共混，是加宽阻尼峰宽度的有效方法，这对提高阻尼特性和改善其他性能都是有利的。

二、硫化体系的选择

硫化体系对减震橡胶的刚度、阻尼系数、耐热性、耐疲劳性均有较大的影响。

一般在硫化胶的网络结构中，交联键中的硫原子及游离硫越少，交联越牢固，硫化胶的弹性模量越大，阻尼系数越小。使用传统硫化体系，并适当提高交联程度，对减震和耐动态疲劳性有利，但耐热性不够。例如天然橡胶采用有效硫化体系和半有效硫化体系时，虽然耐热性得到改善，但抗疲劳性能以及金属件的黏着性则有下降的趋势。因此，必须要使这些性能得到恰当的平衡。采用硫磺硫化体系所能达到的耐热性毕竟是有限的，因此对耐热等级更高的新型无硫硫化体系进行了研究。

某些耐热性较好的橡胶，如氟橡胶、丙烯酸酯橡胶、三元乙丙橡胶、硅橡胶、氢化丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯、共聚氯醇橡胶，由于它们在高变形下的耐疲劳性能以及与金属粘接的可靠性都比较差，因而不宜用作减震橡胶。如果需要使用这些橡胶则必须克服上述缺陷，通过高变形下（实际使用条件考核）的试验鉴定后方可使用。

### 三、填充体系的选择

填充剂是除橡胶之外影响胶料动态阻尼特性最为显著的因素，它与硫化胶的阻尼系数和模量有密切关系。硫化胶在形变的情况下，橡胶分子运动时，橡胶链段与填料之间或填料与填料之间的内摩擦，会使硫化胶的阻尼增大。该增值与填料和橡胶的相互作用及界面尺寸有关。填料的粒径越小，比表面积越大，则与橡胶分子的接触表面增加，物理结合点较多，触变性较大，在动态应变中产生滞后损耗，而且粒子之间的摩擦也会因表面积增大而增大，因此表现出  $\tan\delta$  较大，动、静态模量也较大。填料的活性愈大，则与橡胶分子的作用越大，硫化胶的阻尼性和刚度也随之增加。填料粒子的形状对胶料的阻尼特性和模量也有影响，例如片状的云母粉可使硫化胶获得更高的阻尼和模量。

在减震橡胶的配方中，天然橡胶使用半补强炉黑和细粒子热裂炭黑较好。在合成橡胶中，可使用快压出炭黑和通用炭黑。一般随炭黑用量增加，硫化胶的阻尼和刚度也随之提高。在炭黑用量一定的情况下，粒径小、活性大的高耐磨炭黑的阻尼性和刚度均高于半补强炭黑。另外，随炭黑用量增加，对振幅的依赖性也随之增大。

随振动振幅增加，炭黑用量越大，模量降低和阻尼增加越显著。在振幅很小（趋于 0 时），阻尼系数与填料含量关系不大。

综上所述，随炭黑粒径减小、活性增大、用量增加，减震橡胶的阻尼系数和模量也随之提高。但是从耐疲劳性来看，炭黑在减震橡胶中却有不良的影响：炭黑的粒径越小，则疲劳作用越显著，疲劳破坏也越重。

对于高阻尼隔震橡胶来说，在橡胶中加入炭黑等填充剂后，由于橡胶分子被炭黑粒子表面所吸附以及炭黑粒子间存在橡胶连续相和某些配合剂的不连续相，加上橡胶分子链本身的摩擦，使体系的表现黏度系数增大；且炭黑含量越高，黏度越大。若向橡胶、炭黑体系施加应力时，橡胶分子链产生的滑移从原来的炭黑 - 橡胶表面脱离，然后再重新吸附并使炭黑凝聚相破坏，而后再凝聚，产生很大的摩擦能。

为了尽可能提高减震橡胶的阻尼特性，降低蠕变及性能对温度的依赖性，往往在高阻尼隔振橡胶中配合一些特殊的填充剂，例如蛭石、石墨等，在由橡胶和特殊填充剂构成的体系内引起内摩擦，将施加到体系内的部分机械能转化为热能而耗散掉，这便是高阻尼隔振橡胶的减震原理。

白炭黑粒径小，补强效果仅次于炭黑，但是动态性能远不如炭黑。碳酸钙、陶土、碳酸镁等无机填料，补强性能一般较弱。为了获得规定的弹性模量，其用量比炭黑大，这对其他性能会产生不利的影响，所以一般很少采用。

## 四、增塑剂的选择

用作减震橡胶的增塑剂，除了具有降低玻璃化温度  $T_g$  和改善加工性能的作用外，还要求使阻尼转变区增宽，这种增宽作用主要取决于增塑剂的特性及其与橡胶的相互作用。如果增塑剂在橡胶中只有一定限度的溶解度，或增塑剂根本不相溶而纯属机械混合，则阻尼转变区就会变宽。

通常在减震橡胶中，随增塑剂用量增加，硫化胶的弹性模量降低，阻尼系数  $\tan\delta$  增大。在减震橡胶中添加增塑剂，虽然能改善橡胶的低温性能和耐疲劳性能，但同时也会使蠕变和应力松弛速度增加，影响减震橡胶的阻尼特性和使用可靠性，因此增塑剂的用量不宜过多。

一般增塑剂的分子结构与生胶的分子结构在极性上要匹配，即极性橡胶选用极性增塑剂，反之亦然。对于天然橡胶，通常使用松焦油、锭子油等增塑剂。对丁腈橡胶则以苯二甲酸二丁酯、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯和己二酸二异辛酯等为主。

# 第八节 磁性橡胶

磁性橡胶是在橡胶中加入粉状磁性材料制得的一种挠性磁体。这种粉状磁性材料经加工后，由不显示各向异性的多晶，变成各向异性的单晶，使橡胶中非定向状态晶体粒子，在强磁场作用下，于橡胶基质内产生定向排列，能在一定的方向显示磁性。磁性橡胶即有一定的磁性，又保持了橡胶的性能，与其他磁性材料相比，具有独特的优点和用途。如常用作电冰箱、冷藏库磁性门的密封材料，还可用作铁粉过滤、磁性搬运、非接触式轴承、吸脱方便的标记、指示板以及计量仪器检测仪器、医疗器械等。

## 一、磁性材料

磁性材料按其在外磁场作用下呈现的不同磁性可分为抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性物质。铁磁性和亚铁磁性物质为强磁性物质，其余为弱磁性物质。实用的磁性材料为强磁性物质，按其特征和用途常分为软磁、硬磁或永久磁性材料。硬磁材料的矫顽力高、经饱和磁化后，能储存一定的磁性，在较长的时间内保持强而稳定的磁性，在一定的空间内，提供恒定的磁场。磁性材料的磁性能，取决于它们的结晶构造、结晶形状和粒子尺寸以及它们的均匀性。

磁性橡胶的磁性来自其中所含的磁性材料填充剂。磁性橡胶的要求是能大量填充磁性材料，在磁化后能保持磁性，且能牢固地吸着在有永磁材料的铁板上面，不是所有可磁化粉末均能达到这一要求。例如将纯铁、锰锌铁氧体及锰镍铁氧体等混入橡胶

中所制得的材料就不是能量乘积很大的永磁材料。实际上有价值的磁性材料极为有限，主要有铁氧体型粉末磁性材料和某些金属型粉末磁性材料。铁氧体的化学式为  $M \cdot 6Fe_2O_3$  ( $M$  为 Ba、Sr、Pb 等两价金属)。铁氧体的原料是炼铁时的副产品，其价格低廉，是最常用的材料。金属型粉末磁性材料具有其他磁性材料所没有的强磁性，其中主要有钕钴及钐钴等稀土类磁性材料。这种磁性材料价格昂贵，只用在小空间内产生大磁场的精密仪器。选择磁性材料时，有两种不同的侧重点：一种是侧重于它的磁性吸力，另一种则侧重于它的磁性特征。一般钕铁氧体的磁性吸力比较小，铝镍钴体的磁性吸力最强。为了提高钕铁氧体的磁性吸力，可选用各向异性的钕铁氧体，它与各向同性的钕铁氧体不同，具有明显的方向性，在特定的方向上具有较高的磁性。在磁性橡胶加工中要设法使各向异性的钕铁氧体沿磁化轴固定在与磁化方向一致的方向上。可以采取两种方法实现：一是通过压延、压出工艺；二是采用磁场作用的方法，即在加热条件下利用外来磁场使磁性体取向，而后骤冷固定。但使用各向异性的钕铁氧体时，如果不能使磁粉在橡胶中取向，则其磁性要比配用各向同性钕铁氧体的磁性还差。

磁性橡胶所必备的磁性特征是在受到反复冲击和磁短路的情况下，磁性不会降低。为达到这一目的，必须选择矫顽力很大的磁性材料，它必须在  $1193662.5A/m$  的外加磁场作用下才能充分磁化，钕铁氧体就是能满足这种要求的磁性材料。具有高矫顽力的钕铁氧体，对外来干扰较为稳定的原因是，在外加磁场的作用下钕铁氧体的磁矩增大。钕铁氧体和铝镍钴体各有其特点，在实际应用时可酌情选用。

磁性橡胶制造工艺中需经磁化处理。磁化的原理是通过外加磁场作用，使磁性体中所含的磁性原子的磁矩按平行的方向排列。磁化所用的磁场强度相当于磁性材料的饱和磁通密度。

## 二、磁性橡胶的配方设计

### (一) 橡胶的选择

磁性橡胶的磁性基本上与聚合物的类型无关，但胶种对物理性能影响很大。氯丁橡胶的磁通量略高。由于氯丁橡胶分子中具有较强的极性，有利于各向异性晶体粒子有规则的排列，因此呈现出较大的磁性。在选择生胶种类时，要针对制品的不同要求，对强伸性能的要求并不突出，而更重要的原则是能够混入尽可能多的磁粉，选择能够大量填充磁粉、而又不丧失曲挠性的橡胶是最重要的。天然橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯等都可用于制作磁性橡胶。不同胶种可填充的磁粉极限量亦不同，各种橡胶每百份生胶中可填充的磁粉数为：天然橡胶 2200；丁基橡胶 2600；氯丁橡胶 1400；丁腈橡胶 1800；氯磺化聚乙烯 1600；聚硫橡胶 850。当磁粉填充量大时，以天然橡胶为基础的磁性橡胶的综合性能较好。用液体橡胶为原料制作的磁性橡胶，工艺简单，用少量磁粉就能获得同干胶高填充量相近的磁性能，是一种有发展前途的技术路线。

## (二) 磁粉品种及用量与性能的关系

磁粉的种类、结构、粒径及用量是影响磁性橡胶磁性的主要的因素。在配方设计时应慎重的加以选择。铁氧体种类繁多,按其晶体结构主要分为尖晶石型、磁铅石型、石榴石型。按质量及用途可分为硬磁、软磁、矩磁、旋磁等。硬磁铁氧体性能较好的有钴铁氧体、铁铁氧体和锆铁氧体。综合看来钴铁氧体作磁性填料的磁性能和物理力学性能较好,钡铁氧体的磁性虽差些但其他综合性能较好,且来源丰富,价格低廉;铁铁氧体性能较差。磁粉粒径越小,退磁能力越小,一般磁粉粒径最好为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 。随磁粉用量增大,磁性橡胶的磁性也随之增加,但其物理性能下降。

## 第九节 海绵橡胶

海绵橡胶是一种孔眼遍及材料整体的多孔结构材料。它的密度小,弹性和屈挠性优异,具有高度的减震、隔音、隔热性能。其制品种类繁多,形状各异,被广泛地应用于密封、减震、消音、绝热、服装、制鞋、家电、印染、健身器材和离子交换等许多方面。

海绵橡胶按孔眼的结构可分为开孔(孔眼和孔眼之间相互联通)、闭孔(孔眼和孔眼之间被孔壁隔离,互不相通)和混合孔(开孔、闭孔两者同时兼有)三种。

海绵橡胶可用于胶制造,也可用胶乳制造。用于胶制造是通过发泡剂分解出的气体使橡胶发泡膨胀,形成海绵状的硫化胶;用胶乳制造是通过机械打泡,使胶乳成为泡沫,然后经凝固、硫化、形成海绵,所以这种橡胶也称为泡沫橡胶。此外,还有聚氨酯泡沫弹性体,它是用聚氨酯混炼胶、浇注胶和热塑胶,添加一定量的发泡剂,经特定的加工艺而制成的一种合成泡沫弹性体。

胶乳泡沫橡胶和聚氨酯泡沫弹性体,可参阅已有的专著,本书只就量大面广的干胶制造海绵橡胶的配方设计加以讨论。用于胶制造海绵橡胶时,对胶料有如下要求。

①胶料应具有足够的可塑度,胶料的可塑度与海绵橡胶的密度、孔眼结构及大小、起发倍率等有密切关系。海绵橡胶胶料的威氏可塑度一般控制在 0.5 以上。因此要特别注意其生胶的塑炼,尤其是天然橡胶、丁腈橡胶等门尼黏度较大的生胶,应采用三段或四段塑炼,薄通次数多达 40~60 次。胶料中的配合剂应分散均匀,不得有结团现象,也不得混入杂质,否则会造成孔眼大小不均、鼓大泡现象。最好是先制成母胶,停放 1d 后过滤,然后再加入发泡剂和硫化剂。全部混炼后的胶料,至少要停放 2~7d 后再使用,这样有利于配合剂的分散。

②胶料的发泡速率要和硫化速度相匹配,这是海绵橡胶生产中最为重要的技术关键(详见硫化体系部分)。

③胶料的传热性要好,使内外泡孔均匀,硫化程度一致。

④发泡时胶料内部产生的压力应大于外部压力。

## 一、橡胶的选择

天然橡胶和大多数的合成橡胶、EVA（乙烯－乙酸乙烯酯）、高苯乙烯，以及橡塑共混的热塑性弹性体，均可用来制造海绵橡胶。具体胶种的选择，应根据制品的使用条件来确定。普通的海绵橡胶主要选用天然橡胶，档次较低的可使用再生胶。要求耐油的可选用丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶/聚氯乙烯、环氧化天然橡胶等。要求耐热、耐臭氧老化时，可选用三元乙丙橡胶和硅橡胶。制造微孔鞋底可采用 EVA 或高苯乙烯与通用橡胶并用，或采用丁腈橡胶与聚氯乙烯共混。从使用寿命、工艺、成本等综合考虑，较为理想的胶种是三元乙丙橡胶、氯丁橡胶。天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶及其与塑料的共混料，多用于制造民用海绵橡胶制品。三元乙丙橡胶、氯丁橡胶多用于制造工业海绵橡胶制品。

## 二、发泡剂、发泡助剂的选择

海绵橡胶的泡孔结构，不仅与混炼胶的门尼黏度、硫化工艺条件有关，同时与发泡剂的品种、用量以及其在胶料中的分散度、溶解度有密切的关系。例如选用的发泡剂发气量大、膨胀力大，胶料的门尼黏度又低，则易形成开孔结构的海绵橡胶；反之，则不能形成海绵橡胶。因此，发泡剂是海绵橡胶配方中极为重要的组分之一，选用时应备加注意。

用于海绵橡胶的发泡剂，应满足如下要求：①贮存稳定性好，对酸、碱、光、热稳定；②无毒、无臭、对人体无害，发泡后不产生污染，无臭味和异味；③分解时产生的热量小；④在短时间内能完成分解作用，且发气量大，可调节；⑤粒度均匀、易分散，粒子形态以球形为好，⑥在密闭的模腔中能充分分解。

发泡剂 H、AC 等的分解温度都较高，在通常的硫化温度下，不能分解发泡，因此必须加入发泡助剂调节其分解温度。此外，加入发泡助剂还可减少气味和改善海绵制品表皮厚度。

常用的发泡助剂有有机酸和尿素及其衍生物。前者有硬脂酸、草酸、硼酸、苯二甲酸、水杨酸等，多用作发泡剂 H 的助剂；后者有氧化锌、硼砂等有机酸盐，多用作发泡剂 AC 的助剂，但分解温度只能降低至 170℃左右。发泡助剂的用量一般为发泡剂用量的 50%～100%，使用发泡助剂时，要注意对硫化速度的影响。

## 三、硫化体系的选择

设计海绵橡胶硫化体系的原则是，使胶料的硫化速度与发泡剂的分解速度相匹配。不同的胶种选择不同的硫化体系。通用胶种可选用硫黄作硫化剂，用量为 1.5～3.0 份；硅橡胶、三元乙丙胶可选用过氧化物作硫化剂；氯丁橡胶常用氧化锌和活性氧化镁作硫化剂。促进剂 M、DM、CZ、DZ、TMTD、PZ 等单用或并用均可作海绵橡胶的促进剂，但用量较实心制品多一些。无论选择哪一个硫化体系，必须注意的是，



要使硫化速度与发泡速度相匹配，这是胶料能否发泡以及形成气孔状态好坏的关键。硫化过程中硫化速度与发泡速度的关系，可用图 8-11-9 说明。图中 A 为焦烧时间，AB 为热硫化的前期，BC 为热硫化的中期，CD 为热硫化后期，D 为正硫化点。如果在 A 点前发泡，此时胶料尚未开始交联，黏度很低，气体容易跑掉，得不到气孔。当在 AB 阶段发泡时，这时黏度仍然较低，孔壁较弱，容易造成连孔。如果在 BC 阶段发泡，这时胶料已有足够程度的交联，黏度较高，孔壁较强，就会产生闭孔海绵。若在 D 点开始发泡，这时胶料已全部交联，黏度太高，亦不能发泡。因此必须根据发泡剂的分解速度来调整硫化速度。

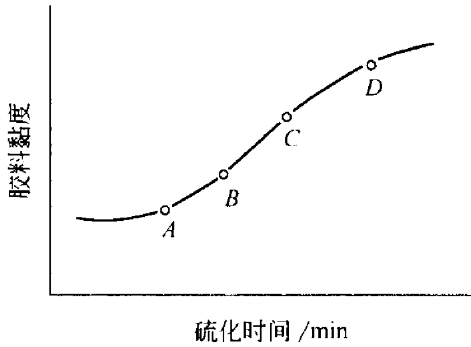


图 8-11-9 硫化过程与发泡的关系

一般按胶种来选择硫化体系。通用橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等，采用硫磺-促进剂硫化体系，硫黄的用量为 1.5~3.0 质量份。促进剂采用 DM（或 CZ）与 TMTD、PZ、D、M 等并用。硅橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、EVA、聚氯乙烯/丁腈橡胶以及某些橡塑共混材料，可选用过氧化物硫化体系。此时应注意，过氧化物的用量是按聚合物的交联效率来计算的，其用量的增减只能控制交联密度的大小。使用过氧化物硫化的硫化时间，应按它在硫化温度下的半衰期来决定，一般取其硫化温度下半衰期的 5~10 倍即可。氯丁橡胶常用氧化锌、活性氧化镁作硫化剂，用 NA-22 作促进剂。活性氧化镁的吸碘值以 100~150mg/g 较好，它在空气中易吸收二氧化碳和水，会影响海绵橡胶的质量。

总之，无论选择什么硫化体系，都要使硫化速度和发泡速度相匹配，这是胶料能否发泡以及形成多孔结构的关键。

#### 四、填充体系的选择

海绵橡胶对填充剂的要求是密度小、分散好，不会使胶料硬化，能调整胶料的可塑性和流动性，以及有助于海绵的发泡过程。一般说来，各种填充剂对发泡剂的分解温度和分解速度基本上没有影响，但是填充剂的分散性很重要，其粒子的均匀分散能促进孔胚的形成。分散好的填充剂有半补强炭黑、易混槽黑、轻质碳酸钙等。油脂可作为增容剂使用，兼有软化剂的作用，但用量不宜过大。白炭黑、陶土、碳酸镁也可

使用，但要注意分散性。最好采用几种填充剂并用，但用量不宜过大，否则会增大海绵橡胶的密度。

最近有人将微粉透闪石（简称 MFT，一种微观呈链状结构的硅酸盐，颗粒呈针状晶体，粒度为 1250 目）用作丁腈橡胶耐油海绵橡胶的填充剂，并与陶土、碳酸钙、透明白炭黑和钛白粉（二氧化钛）进行了比较，试验结果如表 8－11－15 和表 8－11－16 所示。

表 8－11－15 MFT 在模压海绵橡胶中的对比试验结果

项 目	MFT	陶土	轻质碳酸钙	白炭黑	钛白粉
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100}$	36.1	40.0	38.0	47.0	38.0
门尼焦烧（120℃） $t_5/min$	20.5	25.9	18.9	24.0	11.5
视密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	0.40	0.70	0.58	0.67	0.70
硫化工艺性能	优	尚可	好	尚可	差
产品外观	白	深灰色	灰色	灰白	最白

注：试验配方为 NBR（2707）100，氧化锌 10，硬脂酸 1.5，防老剂 MBI，石蜡 3，多功能助剂 4，软化剂 15，促进剂 3，发泡剂 5，硫黄 1.5，填料 60。硫化条件为一段硫化 130℃×8min；二段硫化 150℃×20min。

表 8－11－16 MFT 在压出海绵橡胶中的对比试验结果

项 目	MFT	白炭黑	陶土	轻质碳酸钙
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100}$	32.0	42.7	37.0	35.0
门尼焦烧（120℃） $t_5/min$	21.5	26.0	18.2	15.4
视密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	0.47	0.58	0.62	0.51
挤出工艺	优	尚可	良	差
半成品外观	白，表面光滑	白，表面有毛刺	深灰，表面光滑	白，毛刺较多

注：试验配方为 NBR（2707）100，氧化锌 5，硬脂酸 4，防老剂 MB，加工助剂 5，软化剂 20，促进剂 3，发泡剂 6，填料 50。硫化条件为在硫化罐内蒸汽硫化 0.47MPa×20min。

试验结果表明，1250 目微粉透闪石（MFT），用于耐油海绵橡胶中，胶料的门尼

黏度较低，工艺性能较好，且发泡均匀细密，视密度小，回弹性好，是一种较好的浅色填充剂。

## 五、软化剂的选择

海绵橡胶的发泡倍率和泡孔结构与胶料的门尼黏度有密切关系。一般胶料的门尼黏度控制在 30~50 之间，过大或过小都不能制出理想的海绵制品，所以对软化剂的品种选择和用量设计要适宜，并应注意与橡胶的相容性好和对发泡过程无不利的影响。常用的软化剂有机油、变压器油、凡士林、环烷油、石蜡油、氧化石蜡、油脂和有机酯类等。硬脂酸虽可作软化剂使用，但因它同时又是活性剂、发泡助剂，所以其用量应比实心制品多一些。软化剂的用量一般为 10~30 质量份。

## 六、防护体系的选择

海绵橡胶是多孔结构，表面积较大，容易老化，因此配方中必须配用高效防老剂。其选用原则是既有良好的防老化效果，又对发泡无不良的影响，用量则比一般实心橡胶制品多。黑色海绵橡胶多用防老剂 D、4010；浅色海绵橡胶多用非污染性的防老剂如 2246、MB、DOD 等。对于氯丁橡胶海绵，在要求耐热老化时，使用防老剂 D 和 RD 比较好；在要求耐臭氧老化时，可使用防老剂 D、4010NA 和石蜡并用，效果较好。防老剂 AW 虽然也有防止臭氧老化效果，但有污染性和迟延硫化的缺点。

## 七、其他配合体系的影响

为了便于加工工艺操作（防黏辊、易脱模），以及防止海绵橡胶制品受压缩时，海绵孔壁发生黏着现象，通常要加入加工助剂。常用的加工助剂有硬脂酸和石蜡。某些海绵橡胶制品要求色泽鲜艳，如旅游鞋、海绵大底、乒乓球拍等，因此要特别注意着色剂的选择和搭配，此时应注意不能使用含有污染性防老剂的生胶。有时为了获得理想的色泽效果，需要几种着色剂并用，此时应特别注意并用比的恒定，以保证批量生产时色调一致。碳酸钙可能引起某些着色剂的迁移，制作彩色海绵橡胶制品时，应加以注意。

一般海绵橡胶胶料的可塑度较大，不易焦烧。但有时也加入适量的防焦剂，目的不是防止焦烧，而是调节发泡剂的分解速度和硫化速度。其用量一般为 0.1~0.5 质量份，最高可达 1 质量份。

在海绵橡胶制品要求阻燃时，必须添加阻燃剂。常用的阻燃剂有氯化石蜡、三氧化二锑、氢氧化铝等。

最后还要强调指出：制造海绵橡胶除了配方设计外，还要控制好加工工艺，如塑炼、混炼、返炼、硫化工艺等，由于海绵橡胶工艺条件范围很窄，所以其工艺条件的控制往往比选用原材料更困难。

## 第十节 阻燃橡胶

所谓阻燃橡胶,是指能延缓着火、降低火焰传播速度,且在离开外部火焰后,其自身燃烧火焰能迅速自行熄灭的橡胶。一般聚合物属于可燃性材料,而研究和评价聚合物材料可燃性的方法有很多,例如:动力法(根据燃烧速度或引燃速度以及火焰扩散速度来评价);热量法(根据燃烧热和可燃性指标等);温度法(根据着火温度和自燃温度等);浓度法(根据燃烧所产生的混合物组分的浓度)。但是这些方法相关性差,不同测试方法测得的结果可能不同,甚至是相互矛盾的。评价聚合物可燃性,最常用的方法是氧指数法。氧指数表示试样在氧气和氮气的混合物中燃烧时所需的最低含氧量。氧指数越大,表示聚合物可燃性越小,阻燃性能越好。一般是氧指数(OI)大于27%的为高难燃材料,如聚四氟乙烯、聚氯乙烯等;OI<22%的为易燃材料,如天然橡胶、聚乙烯、三元乙丙橡胶等;OI在22%~27%范围内的为难燃材料,如氯化聚乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺等。在100℃、200℃和300℃时的氧指数值,为25℃时氧指数值的92%、78%和55%,且与聚合物的组成无关。在一定的温度下,物质与空气中的氧发生化学反应,产生热和光的现象称之为燃烧。燃烧的基本条件是:具有可燃物、氧(空气)和一定的温度。

高分子材料的燃烧是一个复杂的物理、化学反应过程,可分为如下五个阶段。

(1) 受热熔融 开始是外面的热源完成最初的加热,但以后便由燃烧时的放热反应来继续向聚合物供热。聚合物受热后,物理性能急剧降低,继之软化成黏稠状。

(2) 降解 大分子的破坏从最弱的化学键开始。温度继续升高时,大多数化学键发生断裂破坏,从而导致整个大分子链断裂解体。

(3) 分解 进一步受热,断裂的分子链开始分解,产生出可燃性气体(甲烷、乙烷、乙烯、甲醛、丙酮和一氧化碳等)、不燃性气体(卤化氢、二氧化碳等)、液体(部分已分解的聚合物)、固体残余物(炭化物)、聚合物碎片或漂浮的固体颗粒(烟)。分解产物的成分,与聚合物材料的成分、温度和升温速度及能否排出挥发性热分解产物有关。

(4) 燃烧 由于聚合物分解生成的可燃性气体,与空气中的氧相互作用而发生化学反应,放出热和光即燃烧。燃烧的程度取决于燃烧区可燃性气体和氧气的供给情况。

(5) 延燃 燃烧放出的热,促使材料的固态、液态和气态温度上升,进一步引起聚合物材料分解;在有充足的空气供给条件下,使燃烧继续维持并传播。

高分子材料受热后,分解出各种可燃性气体物质。这些可燃性气体物质进一步分解,产生活性很大的 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 。这些自由基能立即与其他分子反应,生成新的自由基。高分子材料的燃烧速度,与产生活泼自由基 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 有十分密切的关系。其燃烧过程是个连锁反应的恶性循环过程。

聚合物燃烧过程中存在四个区域。一是聚合物材料区。聚合物的低分子热分解和热氧分解产物，从聚合物中分离出来，进入外部环境。由于热量大量损失、燃烧速度降低时，聚合物材料将碳化；有空气流通时，可能出现无焰燃烧。碳化后的焦化残留物将阻止聚合物材料继续燃烧。二是气态预燃区。在该区域，低分子分解产物受热，继续分解，被氧气氧化并与自由基相作用。三是火焰区。在该区域，可燃性低分子产物积聚到足够的浓度，并由于燃烧放热，温度急剧升高。四是燃烧产物区。在该区域，反应产物和周围较冷的介质相混合。

综上所述，橡胶的燃烧，实质上是在高温下橡胶发生分解，生成可燃性气体，进而在氧和热的作用下发生燃烧。所以，阻燃的主要方法是断绝燃烧时所需要的氧气或隔离热源。提高橡胶制品阻燃性，可以从两个方面考虑：一方面要设法抑制橡胶高温分解所产生的可燃性气体，例如加入卤素化合物，使之产生难燃性气体，以隔离热源和氧气；另一方面是尽可能降低体系温度、吸收热量，例如加入氢氧化铝，它在受热时放出结晶水、吸收热量或提高热传导性，也可起到阻燃作用。当然还应选用自身阻燃性好、氧指数高、耐热性好、与阻燃剂和填充剂相容性好、燃烧传播速度较低的材料作为主体材料。

## 一、主体材料的选择

阻燃橡胶的主体材料多选用难燃橡胶、难燃树脂或两者并用，其阻燃性能与橡胶或树脂的结构有密切关系。

在有机化合物中引入不同的官能团，对化合物的阻燃性将产生不同的影响，—NH<sub>2</sub>、—OH、—CH<sub>3</sub>、—COOH 等基团后，对其氧指数没有多大影响，如苯胺、苯酚、苯甲酸与苯的氧指数相差不多。但引入卤素却能显著提高其氧指数，如氯苯、溴苯都比苯的氧指数高得多。卤素引入的数目越多，氧指数越高，阻燃性越好。如二氯苯、三氯苯、四氯苯与苯相比，随氯含量增加，其氧指数增大，阻燃性变好。橡胶与树脂阻燃性能与其结构同样有密切的关系。含卤素、苯环或共轭双键的橡胶，氧指数高，如氯丁橡胶的氧指数为 33%，属难燃橡胶非极性烃类橡胶的氧指数最低，如三元乙丙橡胶的氧指数只有 20%，属于易燃橡胶。树脂分子链中含有苯环和卤素的，其氧指数较高，阻燃性较好。例如聚氯乙烯的氧指数比聚乙烯高 50%，聚四氯乙烯的氧指数比聚乙烯高 75%。因此，阻燃橡胶的主体材料应选择氯丁橡胶、氯磺聚乙烯、氯醚橡胶、氯化聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氯乙烯等含卤聚合物。硅橡胶也是较好的耐燃聚合物。

阻燃橡胶胶种选择应注意如下三项标准；①橡胶本身具有阻燃性；②燃烧时发热量小；③具有优良的高温耐热性。

## 二、阻燃剂及其阻燃作用

### 1. 反应型阻燃剂

反应型阻燃剂作为中间体（环氧中间体、聚酯中间体、聚碳中间体、苯乙烯中间

体), 在 高 分 子 材 料 合 成 过 程 中 参 加 反 应, 它 键 合 到 高 分 子 的 分 子 链 上 起 阻 燃 作 用。因此, 反应型阻燃剂比较稳定, 阻燃作用较持久, 可避免喷霜、析出等问题, 并可减少对高聚物物理性能的影响, 而且毒性小, 是一种较为理想的阻燃剂。但由于这种阻燃剂操作及加工工艺比较复杂, 实际使用并不普遍, 目前仅用于环氧树脂、聚酯、聚氨酯等, 仅占阻燃剂用量的 10% 左右。

## 2. 添加型阻燃剂

它是在高分子材料加工过程中, 通过物理力学方法, 与高分子材料混合在一起。其热分解温度要高于高聚物的加工成型温度 (约高 30℃)。如果阻燃剂的分解温度低于加工成型温度, 在加工过程中即行分解, 不但达不到阻燃效果, 还会产生污染; 相反, 如果阻燃剂的热分解温度过高, 使用中则不能充分发挥其阻燃效率。添加型阻燃剂按其化学组成可分为以下几种。

(1) 有机阻燃剂 有机阻燃剂可分为卤系和磷系两大类。卤系阻燃剂中, 主要是氯和溴的化合物。卤系阻燃剂在分解区、预燃区和火焰区, 均有良好的阻燃效果: 第一, 含卤气体可抑制燃烧, 能和火焰中的自由基发生化学作用; 第二, 含卤气体能生成防护层, 阻止氧气和热向聚合物扩散; 第三, 卤素可使大量双键进行化学反应, 造成聚合物的残留物增多, 有利于碳化。卤系阻燃剂的阻燃性与其结构有关, 其阻燃效果由大到小的顺序是: 脂肪族卤化物 > 脂环族卤化物 > 芳香族卤化物。脂肪族卤化物的碳—卤键强度较低, 能够在较低的温度下熔化和分解, 是最有效的阻燃剂。脂环族卤化物的碳—卤键强度比脂肪族卤化物大, 相应的阻燃性也低一些。芳香族卤化物的碳—卤键强度最大, 因而其阻燃性最弱, 但其稳定性最好, 可达 315℃。

①氯系阻燃剂。最常用的是氯化石蜡、全氯环戊癸烷和氯化聚乙烯。在中国, 氯化石蜡价廉易得, 应用最为广泛。氯化石蜡的含氯量一般为 40% ~ 70%, 其中含氯低的为液态, 含氯高的为固态。全氯环戊癸烷含氯量高达 78.3%, 阻燃效果更好些, 但价格高、产量小, 应用不广。氯化聚乙烯含氯量为 30% ~ 40%, 既是阻燃剂, 又是含氯的高分子材料, 可以单独用于制造阻燃制品。含氯阻燃剂的阻燃效果虽然很好, 但毒性较大, 不符合无烟、低毒的要求, 因此其用量有减少的趋势。

②溴系阻燃剂。其阻燃机理与氯系相同, 但由于 H—Br 键比 H—Cl 键键能小, 反应速率大, 活性强, 因此溴系阻燃剂在燃烧时, 捕捉自由基 H· 和 OH· 的能力较氯系阻燃剂强, 阻燃效果比氯系高 2 ~ 4 倍; 而且受热分解产生的腐蚀性气体毒性小, 在环境中残留量少, 达到同样阻燃效果时的用量少, 对制品的加工和使用性能影响较小。因此, 溴系阻燃剂是卤系阻燃剂中最为重要、发展最快的一种。常用的溴系阻燃剂有四溴乙烷、四溴丁烷、六溴环十二烷、六溴苯、十溴联苯、十溴二苯醚、四溴双酚 A 等。其中四溴双酚 A 和十溴二苯醚, 以其在加工中热稳定性好、毒性低, 而受到人们的重视。溴系阻燃剂与氯系阻燃剂相比价格较贵。

③磷系阻燃剂。使用含磷阻燃剂时, 可能进行氧化反应, 随后脱水, 生成水和不燃性气体及炭; 在聚合物表面形成由炭和不挥发的含磷产物组成的保护层, 降低了聚合物材料的加热速度。磷酸酯, 尤其是含卤素的磷酸酯是磷系阻燃剂中重要的一类,

在常温下多数为液体，有增塑作用，但有毒、发烟大、易水解、稳定性较差，在固相和液相中均有阻燃作用。磷酸酯在燃烧时分解生成的磷酸，在燃烧温度下脱水生成偏磷酸；偏磷酸又聚生成聚偏磷酸，呈黏稠状液态膜覆盖于固体可燃物表面。磷酸和聚偏磷酸都有很强的脱水性，能使高聚物脱水碳化，使其表面形成炭膜。这种液态和固态膜可以阻止 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 逸出，起到隔绝空气而阻止燃烧的效果。同时，磷和卤素起作用生成卤化磷，这是不可燃性气体，不仅可以冲淡可燃性气体，而且由于浓度较大，可笼罩在可燃物周围，起隔离空气的作用。此外，卤化磷还可捕捉自由基 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ ，从而起到阻燃的作用。常用的磷酸酯类阻燃剂有磷酸三甲苯酯（TCP）、磷酸甲苯二苯酯（CDPP）、磷酸三苯酯（TPP）、磷酸三辛酯（TOP）、磷酸三芳基酯、辛基磷酸二苯酯（DPDP）等。其中，辛基磷酸二苯酯被美国FDA（食品医药局）确认为磷酸酯中惟一的无毒阻燃增塑剂，允许用于食品医药包装材料。磷酸酯类阻燃剂对含有羟基的聚氨酯、聚酯、纤维素等高分子材料的阻燃效果非常好，而对不含羟基的聚烯烃阻燃效果较小。含磷阻燃剂的最宜用量和聚合物的类型有关，燃烧时不生成炭的聚合物用量较高。与卤系阻燃剂相比，磷系阻燃剂可提高硫化胶的耐寒性，对硫化胶的耐热性降低较少。

（2）无机阻燃剂 无机阻燃剂热稳定性好，燃烧时无有害气体产生，符合低烟、无毒要求，安全性较高，既能阻燃又可作填充剂降低材料成本。鉴于无机阻燃剂具有上述优越性，所以近年来备受用户青睐，其用量急剧增加。常用的无机阻燃剂主要有氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锑和硼酸锌等。

①氢氧化铝。其阻燃机理是脱水、吸热。脱水所产生的水蒸气能稀释可燃性气体，吸热就降低了燃烧系统的温度。氢氧化铝在 $200^{\circ}\text{C}$ 时分解出结晶水，是吸热反应，吸热量为 $1.97\text{kJ/g}$ 。

氢氧化铝要根据制品的使用要求综合考虑，一般说来粒径愈小，阻燃性能愈好。

②金属氧化物阻燃剂。三氧化二锑是应用最为广泛的金属氧化物阻燃剂。三氧化二锑对火焰的抑制作用，必须与当作活化剂的卤化物并用，发挥协同作用，才具有阻燃效力。如体系中不含卤素，则不能起到阻燃作用。卤化物受热分解，释放出氢卤酸和卤元素，它们与氧化锑反应，生成三卤化锑、氧化卤锑和水。

氧化锑-卤化物最有效的组合，是能在高聚物的分解温度或者在此温度以上产生三卤化锑的混合物。氯化石蜡与氧化锑相组合的阻燃效果较佳。氯化石蜡的用量在 $20\sim 25$ 质量份时，阻燃效果较好；在 $20$ 质量份以下阻燃效果较差。氧化锑相对密度较大，价格较贵，用量不宜过多。

③硼酸锌。硼酸锌也是常用的无机阻燃剂，硼酸锌在 $300^{\circ}\text{C}$ 以上时能释放出大量的结晶水，起到吸热降温的作用。它与卤系阻燃剂和氧化锑并用时，有较为理想的阻燃协同效应；当它与卤系阻燃剂 $\text{RX}$ 并用接触火焰时，除放出结晶水外，还能生成气态的卤化硼和卤化锌燃烧时产生的 $\text{HX}$ 继续与硼酸锌反应，生成卤化硼和卤化锌。卤化硼和卤化锌可以捕捉气相中的易燃自由基 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ ，干扰并中断燃烧的连锁反应。硼酸锌是较强的成炭促进剂，能在固相中促进生成致密而坚固的炭化层。在高温下，

卤化锌和硼酸锌在可燃物表面形成玻璃状覆盖层，气态的卤化锌和卤化硼笼罩于可燃物的周围。这三层覆盖层，既可隔热又能隔绝空气。硼酸锌是阻燃（无焰燃烧）抑制剂，它与氢氧化铝并用有极强的协同阻燃效应。

### 三、其他配合剂的影响

在三元乙丙橡胶为基础的阻燃电缆胶料中，试验了硫化剂 DCP、共硫化剂 TAIC、HVA-2 和硬脂酸对硫化胶阻燃性能的影响。试验结果如下。

#### 1. 硫化剂 DCP 的影响

随 DCP 用量增加，三元乙丙橡胶胶料的交联密度和氧指数（OI）增大，但 DCP 用量过大时，可能导致可燃性物质增加。因此，DCP 用量不宜太大，一般以 3 质量份为宜。

#### 2. 共硫化剂的影响

共硫化剂 TAIC（异氰脲三烯丙酯）用量对三元乙丙橡胶胶料阻燃性能的影响：当共硫化剂 TAIC 的用量为 0.5~2.0 质量份时，三元乙丙橡胶硫化胶的氧指数显著增大，为 32%~40%；当 TAIC 用量为 3.0 质量份以上时，其氧指数趋于平稳。在加有 TAIC 的三元乙丙橡胶胶料中，再并用共硫化剂 HVA-2 时，胶料的氧指数进一步增大。

## 第十一节 吸水膨胀橡胶

随着科学技术在人类生活各个领域的渗透和扩大，吸水膨胀橡胶材料的应用不断扩大。近年来在土木建筑工程方面的应用已日益受到人们的关注，比如隧道、涵洞、住宅屋顶混凝土板材或块材之间的防水堵漏，就大量使用吸水膨胀橡胶。吸水膨胀橡胶的作用原理是在橡胶中加入吸水树脂后，吸水树脂遇水膨胀，使具有高弹性的橡胶扩张起来。吸水膨胀橡胶富有弹性，在吸水后可膨胀数倍乃至数百倍，即使在挤压的情况下，仍具有保持水的能力所产生的膨胀压力能够起到止水、堵漏的作用。

### 一、橡胶的选择

橡胶品种的选择主要以弹性好，具有一定的强度，工艺性能好为原则。常用的橡胶有天然橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶以及热塑性的 SBS 等。如选择非结晶性橡胶与吸水树脂共混制成的吸水膨胀橡胶，易发生冷流现象，用作止水材料时会丧失止水效果，因此最好采用常温下结晶区域或玻璃化区域达到 5%~50% 的 1,3-二烯类橡胶，如氯丁橡胶。

橡胶的疏水性是由于这些大分子中没有诸如羟基、羧基和醚基等亲水基团所造成



的。如能在这些疏水性橡胶中引入上述亲水基团，则可制成吸水膨胀橡胶。最近的研究发现，以亲水性的聚合物，如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙二醇和氯磺化聚乙烯橡胶接枝可以制取能保持橡胶性状又具有相当吸水性的吸水膨胀橡胶。

## 二、吸水树脂

吸水树脂是指结构中含有亲水性基团的聚合物，是吸水膨胀橡胶组成的关键组分。目前常用的吸水树脂主要有以下几种。

(1) 淀粉类 如淀粉-丙烯腈接枝聚合物的皂化物、淀粉-丙烯酸的接枝聚合物等。

(2) 纤维素类 如纤维素-丙烯腈接枝聚合物、羧甲基纤维素的交联产物等。

(3) 聚乙烯醇类 如聚乙烯醇的交联产物、丙烯腈-乙酸乙烯酯共聚物的皂化产物等。

(4) 丙烯酸类 如聚丙烯酸盐（主要是钠盐）、甲基丙烯酸甲酯-乙酸乙烯酯共聚物的皂化产物等。

(5) 聚亚烷基醚类 如聚乙烯醇与二丙烯酸酯交联的产物等。

(6) 马来酸酐类 如异丁烯-马来酸酐的交替共聚物。

吸水树脂应选择粒度小、吸水率大、保持水的能力强、在橡胶中易分散、不会析出的品种。一般吸水树脂的用量越大，膨胀率就越大。但用量过大会影响橡胶的物理力学性能。

吸水性树脂大多是由水溶性树脂经部分交联或皂化而制成，一般为颗粒状粉末，它们绝大多数不易在橡胶中分散。吸水树脂在橡胶中分散不均匀，遇水时表面的树脂就会被水抽出，从而影响产品的吸水率。将吸水树脂与水溶胀性聚氨酯并用一起与橡胶混炼，则可制出具有不同吸水膨胀率和力学性能的吸水膨胀橡胶。在橡胶中掺用其他吸水性树脂也能制成吸水膨胀橡胶。可选用吸水倍率高、吸水后强度较好的吸水树脂，如部分交联的聚丙烯酸钠、异丁烯-马来酸酐的共聚物等。其中以含羧酸盐的高分子电解质作为吸水性树脂最为适宜，特别是以乙烯基酸和烯烃不饱和羧酸或其衍生物为主要成分的共聚物的皂化物以及聚乙烯醇/聚丙烯酸盐的接枝共聚物，不但吸水后的强度高，而且还能提高吸水后材料的刚性。

为了克服吸水性树脂与橡胶基材脱离的现象，吸水树脂的粒径应控制在  $100\mu\text{m}$  以下，小于  $50\mu\text{m}$  则更好。除了粒度之外，吸水树脂的共混工艺对制品的外观、物理性能等也有重影响。

## 三、硫化体系

一般吸水膨胀橡胶的吸水率，随交联密度增加而减小。因为交联密度大，交联网络紧密，橡胶分子链的移动或扩张便不容易，树脂吸水后的膨胀力，不能克服致密交联网络的束缚，从而使树脂在橡胶中的吸水膨胀受到较大的压抑，导致膨胀率减小。

反之，交联网络稀松，吸水树脂的膨胀力大于网络束缚力则能均匀膨胀。所以在保证硫化胶物理性能的同时，应尽量减小交联密度。具体措施是减少硫化剂、促进剂的用量。

#### 四、其他配合体系

吸水膨胀橡胶大多是在潮湿恶劣的环境下使用，所以在配方中必须增加防老剂的用量，而且所用的防老剂不应被水抽出。此外还要加入适量的防霉剂。特别是当水中含有多价金属离子时，例如用于与海水接触的海洋工程，当雨水或淤泥水中含有金属离子时，它的吸水膨胀性能就会受到影响。为了避免这种影响，可在配方中加入金属离子封闭剂，如缩合磷酸盐和乙二胺四乙酸及其金属盐那样的氨基羧酸衍生物，其用量在 1~50 份之间，视水质情况而定。在某些对金属有腐蚀性的应用场合中还要加入 0.5~1.0 份的抗金属腐蚀剂。

## 第十二节 透明橡胶

所谓透明性，就是可见光对橡胶的透过性。透明橡胶广泛用于透明和半透明鞋底、潜水镜、导尿管、光纤包覆材料、各种面罩的柔韧透镜、汽车玻璃窗夹层或涂层、透明隔墙板、路灯罩、机器装备中的观察窗、罩盖，以及包装、电线电缆护套、温室、遮阳光镜等。多年来也出现了一些非常透明的塑料材料，但这些材料总是有这样或那样的缺点，要么太硬不能满足材料柔韧性的需要，要么有着热塑性材料的弊病，即耐热性差和在压力下的流动性。而使用透明橡胶，可以具有高透明度、低光学畸变，在一定温度范围内的柔韧性，足够的强度以及良好的耐老化性能，避免了透明塑料本身固有的缺陷。因此，透明橡胶的应用前景也十分广阔。

制造透明橡胶必须满足如下三个条件：①生胶本身是透明的，特别是硫化后能表现出良好的透明性；②各种配合剂与橡胶的折射率相近，对橡胶的透明性没有影响；③工艺条件如温度、压力和共混条件等，不改变橡胶和配合剂原有的光学性质。

#### 一、橡胶的选择

一般说来，凡是生胶本身呈透明状态的橡胶，它的硫化胶也有一定的透明性。用于透明橡胶的生胶可根据其用途加以选择，例如透明鞋底、某些医用透明橡胶制品等，可选用溶聚丁苯橡胶、顺丁橡胶、非污染性乳聚丁苯橡胶（SBR-1502）、异戊橡胶、天然橡胶中的白浊片、风干胶。用于光学上具有高透明度的橡胶可选用乙丙橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯、氯醇橡胶、丁基橡胶。其中最有实用价值的是具有最低凝胶含量的低相对分子质量乙丙橡胶。经多次筛选试验后，人们发现门尼黏度为 18 的乙

烯－丙烯－己二烯乙丙橡胶最符合高透明度橡胶要求。

一般的三元乙丙橡胶很难满足光学镜片方面的用途要求。研究的结果表明，采用相对分子质量、凝胶含量低的三元乙丙橡胶（第三单体为 1，4－己二烯），共聚物的组成为乙烯约 65%，1，4－己二烯约为 10% 以下，其余为丙烯。用上述三元乙丙橡胶可制得透光率在 90% 以上、浊度在 7% 以下的透明柔性材料。

用于玻璃黏合剂、潜水镜、导尿管、光纤包覆材料和浇注封闭材料的透明橡胶，主要使用硅橡胶。未填充的液体硅橡胶的强度较低，作为眼镜片材料使用时，需用特殊的硅烷聚合物改善其拉伸强度，这就是用铂化合物作催化剂，通过加成反应而制得的硅橡胶。如果使用气相法白炭黑补强，由于二甲基硅橡胶的折射率为 1.40，而气相法白炭黑的折射率为 1.43，两者折射率的差异会造成固体表面的不规则反射，使硫化胶成为半透明，而失去原有的透明性。在聚合物中引进苯基合成的二甲基硅氧烷与甲基苯基硅氧烷的共聚物以及二甲基硅氧烷与二苯基硅氧烷的共聚物，其折射率与白炭黑相一致，可达到光学透明性。这种高透明硅橡胶的代表性牌号有 SC107 光学胶料、SE777 超级透明密封胶、DY32－379U（主要用于潜水镜）。

二、填料选择

透明橡胶中填料的选择应符合下列条件：①折射率与所用橡胶的折射率一致或接近，这样才不会干扰光线在橡胶中的透射方向；②粒径要尽可能的小，当小到可见光波长的 1/4 以下时，光线则可以绕射，使粒子不致阻挡光线在橡胶中的进程。在橡胶配合剂中，填充剂和氧化锌对硫化胶的透明性影响最大。因为填充剂用量较大，而氧化锌对光线有极大的遮盖力，故必须选用不影响透明性的填充剂和氧化锌。透明橡胶中最常用的填料为透明白炭黑和碱式碳酸镁。氧化锌一般选用碱性碳酸锌或活性氧化锌。表 8－11－17 列出了部分橡胶和助剂的折射率。

表 8－11－17 部分橡胶和助剂的折射率

橡胶和配合剂	折 射 率	橡胶和配合剂	折 射 率	橡胶和配合剂	折 射 率
NR	1.519	Q	1.403	白炭黑（沉淀法）	1.45
BR	1.5159	钛白粉	2.6	透明白炭黑	1.46
SBR	1.5342	氧化锌	1.9	碳酸钙	1.51～1.60
IIR	1.46	碳酸镁	1.50～1.525	陶土	1.53
CR	1558	钛白粉（锐钛型）	2.55～2.7	松香	1.54

续表

橡胶和配合剂	折 射 率	橡胶和配合剂	折 射 率	橡胶和配合剂	折 射 率
PIB	1.5126	群青	1.50 ~ 1.54	硫黄	1.59 ~ 2.24
NBR	1.522	云母粉	1.56 ~ 1.59	氢氧化铝	1.57
EPR	1.46	硫酸钡	1.64		

由表 8-11-17 可见，与通用的天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和聚异丁烯折射率相近的填料是碳酸镁。碱式碳酸镁是一种比容较大的白色粉末，其化学成分为  $5\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，或  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。电子显微镜观察为薄片形。碱式碳酸镁可以改善胶料的物理和加工性能，但 pH 值较高，在胶料中促进硫化，易发生焦烧，而且硫化后经一定时间后硬度增大，耐老化性也不太好。碱式碳酸镁虽然在折射率方面能满足透明性要求，但与它的性状、组成与制造方法及条件有很大关系。碳酸镁是一种无定形粉末，它的折射率最低可达 1.45 ~ 1.46，最高可达 1.70 以上。已知氧化镁的折射率大于 1.70，在橡胶中的透明性很差，所以在碱式碳酸镁中含有氧化镁时对透明性是不利的。另外，在碱式碳酸镁中往往混有中性碳酸镁，而中性碳酸镁的粒子呈针状结晶，对光线的透射方向有很大的干扰作用，会严重损害硫化胶的透明性。总之，当碱式碳酸镁的折射率偏离 1.525 时，主要是成分不纯引起的，因此实际使用中要特别注意选用较纯的碱式碳酸镁，否则很难得到透明性好的透明橡胶制品。

经多次筛选试验表明，粒径小于  $15\mu\text{m}$  的白炭黑最为适宜。例如用高纯度的粒径为  $14\mu\text{m}$  的白炭黑制造的三元乙丙橡胶透明片材的透光率可达 93%（片厚 4mm）；浊度仅为 2% ~ 7%。美国道康宁公司近年来研制开发的新型沉淀法白炭黑（wet process hydrophobicsilican），商品名称 WPH，与从前的白炭黑相比，其粒子小，粒径的差别也小。它与硅橡胶混合后，可制得透明性特优，且物理性能良好的透明硅橡胶。这样的透明硅橡胶，在宽广的温度范围内具有光学透明度，可以制作飞机座舱窗的中间膜、血液循环泵装置、导尿管等。其白炭黑的用量非常重要，如果增加白炭黑的用量，就会使拉伸强度、撕裂强度、硬度和透明度增加，但柔韧性降低。其一般用量在 30 ~ 60 质量份；当需要比较高的柔韧性时，白炭黑用量的最佳范围为 30 ~ 40 质量份。

三、硫化体系的选择

由于氧化锌对可见光的遮盖力很强，所以在透明橡胶中氧化锌的用量应尽可能地低，一般为 1.5 ~ 2 质量份。氧化锌的用量少时，就要求它在胶料中有更好的分散性，因此透明橡胶中通常都使用透明氧化锌或活化氧化锌。透明氧化锌的化学成分为碱性碳酸锌，其用量为 1.5 ~ 3.0 质量份。活性氧化锌是一种粒子很细、活性很高的氧化

锌，在透明橡胶中的用量为 0.5~1.0 质量份。

在透明橡胶中用硫黄作交联剂时，硫黄用量不宜过大，一般以 1.8~2.0 质量份为宜。主促进剂可用噻唑类、秋兰姆类或氨基甲酸盐类。副促进剂用促进剂 H（六亚甲基四胺），可使透明橡胶色相变浅，其原因可能是 H 能稳定天然橡胶中的蛋白质。促进剂 M 硫化速度快、透明性好，但易焦烧。用促进剂 DM 代替 M 后，会影响其透明度。肌类和秋兰姆类促进剂都可能影响透明度，或使色相变差。用作天然橡胶的促进剂，最好采用促进剂 M、H、TMTS 并用，但此时胶料容易产生焦烧，为安全起见胶料贮存时间不宜过长。

在以顺丁橡胶或顺丁橡胶/丁苯橡胶为基础的透明橡胶中，可使用 DM/H/PX/S 硫化体系或 DM/H/TMTD/PX/S 硫化体系，制出的透明鞋底透明性和物理性能都比较好。

透明橡胶的硫化体系，应尽可能减少由于化学反应而产生的有色副产物。通常硫黄硫化体系至少包括三种配合剂（硫化剂、活性剂、一种或多种促进剂），容易产生有色的副产物，对透明性不利。而用过氧化物硫化时，体系最为简单。目前广泛使用的过氧化二异丙苯（DCP），由于硫化后残留在胶料中的臭味，而不宜用作透明橡胶的硫化剂。最初用于乙丙橡胶的过氧化物是双“2，5”，但它受防老剂影响会产生颜色，影响硫化胶的透明度。通过大量试验表明，在用三元乙丙橡胶、硅橡胶的透明橡胶中使用的过氧化物，应当是无色透明的液体。考察结果指出，DTBP（二叔丁基过氧化物）较好，例如熔点低于 30℃ 的透明的二叔丁基过氧化物。在上述过氧化物硫化的三元乙丙橡胶中，还要添加共交联剂。通常共交联剂是液态的，它会提高硫化胶的交联密度，减少表面黏性，不产生喷霜。常用的共交联剂是三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯和低相对分子质量的 1，2-聚丁二烯，或二者的混合物。

## 四、防老剂的选择

为了使透明橡胶制品获得最佳的色彩透明度和抗氧化性，选择适当的防老剂是非常重要的。根据防老剂在三元乙丙橡胶中对颜色和黏着性的影响，确定最好的防老剂是 1，3，5-三甲基-2，4，6-三（3，5-二叔丁基-4-羟基苯）及 3，5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯和 1，3，5-三（2-羟乙基）三嗪-2，4，6-三酮。防老剂的用量为 0.2~1.0 质量份。在天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶透明橡胶中，常用的防老剂有 264、SP、MB、BHT 等，用量为 0.3~0.6 质量份。

## 五、其他助剂的选择

其他配合剂的选择以无污染性为原则，硬脂酸在胶料中不仅起软化剂、分散剂的作用，而且用作硫黄硫化的活性剂，用量为 1~2 质量份。为了提高制品的透明度，应使用无色的操作油作为软化剂，目前用得最多的是变压器、锭子油等，用量为 8~16 质量份。

由于白炭黑能显著延迟硫化，使用时应添加活性剂或偶联剂。活性剂通常用醇类和胺类。醇类中常用的有丙三醇、乙二醇、二甘醇。胺类活性剂有三乙醇胺、环己胺等。加入硫代乙酰胺能提高制品的透明度。胺类活性剂的用量为白炭黑用量的 2% ~ 3%，醇类为其 4% ~ 6%。使用硅烷偶联剂的效果比用上述活性剂好得多，在高透明度三元乙丙橡胶中可使用 2 质量份甲基丙烯酰丙基三甲氧基硅烷。

## 第十三节 医用橡胶

合成橡胶发展迅速，在医学领域的应用逐步扩大，现在已深入到医学的各个部门，而且逐步朝着替代人体内脏器官方向发展。目前每年都有千百万人需要用人工材料修补或替代被损坏的组织或器官。在疾病诊断和治疗中使用的医疗器械，很多部件也是用橡胶制作的。由于人体的大部分是由软体组织构成的，所以弹性体作为医用材料，其适用的范围非常大，功能性的特点也尤为突出。能够用于人体的医用橡胶，除应具有相应的生物稳定性、力学性能和加工成型性之外，还应具有生物安全性、生物功能性、可灭菌性及生物适用性。根据临床情况，医用橡胶大体上可分为如下四种类型：①不直接接触生物组织；②接触皮肤与黏膜的医用橡胶；③暂时接触生物组织的医用橡胶；④长时间埋入人体内的医用橡胶。

对于那些直接接触生物组织或埋入人体内的医用橡胶，要求具有以下特性：①对血液与体液等组织液不会引起变性；②不会引起周围组织炎症，无异物反应；③无致癌性；④不会引起变态反应及过敏性；⑤尽管在人体内时间很长，其主要物理性能，如弹性、拉伸强度等不下降；⑥不会因灭菌操作而产生变性；⑦容易加工造型；⑧用作软组织的医用橡胶，应具有足够的柔软性。特别是与血液直接接触的医用橡胶，应具有良好的血液相容性，不应是诱发血栓形成及溶血性的物质。

对于不直接接触生物组织的体外医用橡胶制品的要求，虽然比直接接触生物组织的体内医用橡胶制品低，但比一般橡胶制品的技术要求还是严格得多，特别是卫生指标的要求比较严格。如药物瓶塞类的医用橡胶，要求具有一定的弹性，按规定的针刺数刺穿后不掉胶屑，并仍能保持原有的封闭性和气密性；不含铅、汞、砷、钡等有毒性的化合物；不与所封装的药剂起作用，破坏药剂的效果和影响药剂的澄明度；表面不能有喷出物，如游离硫、蜡和其他有机、无机物质；表面光滑而有一定的润滑性，不得有杂质和异物存在能适应酸洗、碱洗、水洗等洗涤和消毒灭菌处理；有的药剂需长期在低温下贮存，则需要考虑耐寒性；用于贮存血浆容器的胶塞，不能有与血液起化学作用的物质；此外对 pH 值、易氧化物、重金属离子等均有严格的要求。

### 一、橡胶的选择

不直接接触生物组织的体外医用橡胶，主要使用天然橡胶、丁基橡胶、卤化丁基

橡胶、异戊橡胶。当药品和油性介质组合或药品本身是油性时，可选用氯丁橡胶和丁腈橡胶。要求耐热性时，可选用三元乙丙橡胶。

天然橡胶是最早使用的医用橡胶，主要用于外科手套、导管、胶塞等。由于天然橡胶中含有较多的非橡胶烃杂物，对人体常产生不良的影响。但是由于天然橡胶具有良好的弹性、加工性，加之采用脱胶乳蛋白质等净化方法，掺入肝素、蛋白质、非离子表面活性剂等物质进行改性，以及采用适宜的介质萃取和产品后处理等措施，使天然橡胶在医用橡胶中仍占有一定的地位。

合成橡胶主要用于体外医用橡胶制品。最好选用为医疗目的专门制造的合成橡胶，因为一般的合成橡胶制造厂家很少能提供出残留单体、残留催化剂及其分解物、阻聚剂、改性剂以及抗氧化剂等具体数据。而这些低相对分子质量化学物质对人体影响较大，特别是硫化后可能抽提的副产物变得更为复杂、更加困难。因此，大部分工业上通用的合成橡胶，几乎都不能使用，而符合生物体用质量标准的合成橡胶为数很少。目前主要有硅橡胶、聚氨酯橡胶、卤化丁基橡胶。

## 二、其他配合体系

### 1. 硫化体系

以天然橡胶为基础的医用橡胶。硫化剂仍以硫黄为主，但对硫黄的纯度要特别加以精选。如果纯度不高，即便含有微量的砷也是不允许的。硫黄的用量应以满足橡胶的交联而又没有多余的剩余量为原则，否则会产生多方面的危害，如毒性、热源等生物方面副作用。硫黄是一种低毒物质，对皮肤和眼睛有轻度的刺激作用，因此其用量应严格控制，不宜过量。

以卤化丁基橡胶为基础的医用橡胶，多选用金属氧化物如氧化锌作硫化剂。对于这种硫化剂，仍以纯度要求放在首位，否则镉、铅等重金属离子含量就会提高，还不到标准要求。氧化锌的用量按理论计算在 0.55 ~ 0.85 质量份即可满足交联需要，但考虑到分散均匀性以及与其他配合剂相互作用的影响，通常选用 2 ~ 3 质量份。由于用氧化锌作交联剂时交联度不高，因此填充剂、操作助剂等配合剂易迁移，抽提物组分较多。所以，氧化锌的采用无助于提高“洁净度”，特别是对 pH 值变化较大的药液的封装更为不利。另外还要考虑氧化锌对某些药物的敏感性和配合禁忌问题。可供无硫无锌硫化体系选择的硫化剂是多元胺类。采用多元胺类硫化体系可避免硫黄和氧化锌的不利影响。目前无硫无锌硫化已广泛用于溴化丁基橡胶高品质胶塞的生产。

医用橡胶中，促进剂的选用应慎之又慎，因为促进剂的品种和用量对药品性能会产生直接的影响。应选用无毒的促进剂。

促进剂的用量应尽可能的小，品种应尽量的少，这样才能不至于产生副作用，对用药者无危害。

### 2. 填充剂的选择

填充剂的选择应考虑以下几个因素：①无毒性；②化学纯度高；③pH 值；④挥

发性物质含量少；⑤憎水性；⑥粒径、结构度、粒子形状以及在橡胶中的分散性。体外医用橡胶多选用无机填充剂，例如重质碳酸钙、轻质碳酸钙、活性碳酸钙、白炭黑、陶土、煅烧陶土、硫酸钡、滑石粉等。煅烧陶土以其极低的吸水性、良好的分散性和较高的莫氏硬度而成为了基胶塞的首选填料。

### 3. 防老剂的选择

在耐热、耐氧、耐臭氧老化性能较好的丁基橡胶或卤化丁基橡胶中，防老剂对它们的防护作用甚微，故一般可以少加或不加。而以天然橡胶为基础的体外医用橡胶，在制造、贮存、使用过程中受光、热、应力、射线、氧、臭氧、金属重离子、化学介质等物理、化学因素及生物因素的作用，会造成橡胶老化、使用性能降低甚至失去使用价值，因此防老剂的选用也是十分必要的。体外医用橡胶防老剂，应选择与橡胶相容性好，不易喷出、挥发、析出，在加工温度下稳定，不和其他助剂发生化学反应的品种，而更为重要的则是污染性小，无毒性或低毒性，不变色。

非污染性的防老剂 264、2246，毒性小、不污染，是体外医用橡胶常用的防老剂。一般情况下，如果能够满足 121℃两小时的消毒条件，能不使用防老剂就不使用；在必须要使用防老剂时，一定要把防老剂的用量限制在最低量。

### 4. 操作助剂的选择

操作助剂和软化剂、增塑剂、分散剂、均匀剂等的选用，应符合以下要求：与主体材料及填料有良好的相容性，对人体无毒害影响，可抽提性低，迁移小。常用的操作助剂有医用凡士林、硬脂酸、石蜡、低分子聚乙烯、低相对分子质量聚异丁烯等。

## 第十四节 低透气和真空橡胶

### 一、低透气性橡胶

气体透过材料的性质称为气体透过性，简称透气性。充气轮胎的内胎、输送气体的胶管和某些密封制品，均要求透气性低，气体难以通过。透气机理是基于高压侧的气体分子溶解、扩散于橡胶中，由低压侧逸散的过程。气体在橡胶中透过一般要经过溶解、扩散、蒸发三个过程。过程的第一阶段是气体被聚合物表面层吸附（溶解）；第二阶段是被吸收或溶解的气体在聚合物内部进行扩散；第三阶段是穿过聚合物的气体在另一侧解吸出来。所以橡胶的透气率与气体在橡胶中的溶解度、扩散速度、橡胶制品的表面积及经过的时间成正比，而与制品的厚度成反比。当橡胶制品的结构尺寸确定后，透气性主要取决于气体在橡胶中溶解度和扩散速度。

气体在橡胶中的溶解度，与气体的分子结构和橡胶的分子结构有关。一般，沸点高的气体容易溶于橡胶中；在化学组成上与橡胶相近的气体溶解度也较大。



气体在橡胶中的扩散性, 则与气体分子的质量、体积大小、形状和化学性质以及橡胶的结构性质有关。气体的透过率(透过系数)  $P = SD$ , ( $S$  为溶解度;  $D$  为扩散系数)。  $D$  值随气体分子体积、长度的增大而减小, 尤其是气体分子呈不规则的分支形态时,  $D$  值减少。就一定分子大小的气体而言, 在橡胶中的扩散系数随橡胶分子链间的距离增大而增大。含有极性基团的极性橡胶, 因其分子间的吸引力大, 分子链之间的空隙小, 因而能有效地阻止气体分子的扩散。当橡胶分子链上含有大侧基时, 空间位阻较大, 也能阻碍气体分子扩散。因此这两类橡胶的扩散系数都比较低。结晶性橡胶, 因结晶时分子链排列紧密有序, 所以气体也不易透过。

### 1. 胶的选择

极性橡胶如丁腈橡胶、氯丁橡胶、氟橡胶等都有很好的耐气体透过性。分子链侧基体积较大的橡胶, 如丁基橡胶、聚异丁烯橡胶, 其耐透气性很优越。而玻璃化温度  $T_g$  低、分子链柔性好、链段易于活动的橡胶, 如硅橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶, 其透气性则较大。

用能够使大分子链段活动性降低的基团, 代替硅原子上的部分甲基, 可使硅橡胶的透气系数降低。例如氟硅橡胶对  $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$  和  $CO_2$  的透过系数, 比硅橡胶小  $2/3 \sim 4/5$ 。

综上所述, 要求透气性小的橡胶制品, 应选用侧基位阻较大的丁基橡胶、聚异丁烯橡胶以及极性较大的均聚氯醚橡胶、高丙烯腈含量的丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、氟橡胶和环氧化天然橡胶。

### 2. 其他配合体系

在进行低透气性橡胶配方设计时, 除选用透气性小的橡胶之外, 在其他配合体系的选择上应注意如下几点。

①高交联密度, 增加硫化胶的致密性, 可使透气过程的活化能增大, 使气体难以透过。因此, 应适当增加硫磺用量, 提高硫化程度。

②填充剂的影响比较复杂, 但在大多数情况下, 加入填充剂能使透气性减小。具有片状结构的无机填料, 如云母粉、滑石粉、石墨等, 比球形粒子填料更能有效地降低透气性, 只是这类填料对其他性能有不利的影响。增加填料用量, 相当于降低了硫化胶中橡胶的体积分数, 有助于提高硫化胶的耐透气性。

③加入增塑剂会增大硫化胶的透气性。例如, 丁腈橡胶、氟橡胶、三元乙丙橡胶的硫化胶, 即使在油中有很少量的溶胀(2%), 也会使氮气和氦气的透过性增加 1 ~ 2 倍。充油丁苯橡胶的透气性, 比不充油的一般丁苯橡胶大。胶料中加入凡士林油时, 氮气的透过性变大。因此, 低透气性橡胶应尽量少用增塑剂和操作油等, 因其用量增加时, 透气性会显著增大。

④无论是生胶或配合剂都不应含有杂质。因为这些杂质会造成制品内部和表面的缺陷, 严重损坏气密性, 所以混炼胶应过滤后方可使用。同样的理由, 所有配合剂特别是填充剂, 在胶料中要分散均匀, 不能有结团现象, 否则将使硫化胶的透气性增大。

二、真空橡胶

在真空系统中使用的橡胶制品，除了应该具有高度的气密性之外，还要求漏气率小，升华量小，有优异的耐热、耐寒、耐辐射性能。

橡胶在真空中的漏气率，取决于橡胶密封件的密封性能。密封性能与硫化胶的压缩永久变形及耐老化性能有关。只要结构设计合理、橡胶材料选择适宜，即可满足这一要求。

硫化胶在真空中可以产生内包气体的挥发，聚合物中低分子物的挥发，以及软化剂、防老剂等配合剂的挥发。特别是在真空中，由于高温、高能辐射和某些介质的作用，硫化胶中可能会发生化学反应，并由此而产生低分子挥发物。这些低分子挥发物在高度真空的减压情况下，就会发生升华现象，因而使硫化胶失重。通常在真空中的聚合物，大多数挥发性组分都会被抽出，从而引起硫化胶质量损失（失重）。表 8－11－18 是各种合成橡胶在真空中的失重情况。合成橡胶中残留的低分子组分，更容易在减压下升华，所以在进行真空橡胶配方设计时应加以注意。

表 8－11－18 各种合成橡胶在真空中的失重率

胶 种	真空度/Pa	温度/℃	真空中放置时间/d	失重率/%
PUR	$1.33 \times 10^{-4}$	室温	5	12.0
IIR	$1.33 \times 10^{-5}$	室温	5	2.0
IIR	$2.66 \times 10^{-6}$	室温	5	31.0
IIR	$5.32 \times 10^{-5}$	71.1	1	39.0
CR（WRT）	$5.19 \times 10^{-6}$	室温	5	6.0
NBR	$3.99 \times 10^{-4}$	室温	5	5.0
FPM（VitonA）	$2.50 \times 10^{-7}$	室温	5	2.1
FPM（VitonA）	$2.66 \times 10^{-6}$	71.1	1	3.0
FPM（VitonB）	$2.66 \times 10^{-7}$	室温	5	2.3

由于升华，失重还会引起硫化胶性能的变化。例如软化剂的挥发，会使硫化胶逐渐变硬、发脆，低温曲挠性劣化。由于升华作用而产生的低分子物的挥发，还可使硫化胶的透气性增大。硫化胶在真空中的失重率，随温度升高而增大，扯断伸长率则随

温度升高而降低。

制造真空橡胶应以透气性小、升华量小为基本前提，一般选用氟橡胶和丁基橡胶较好。在高度为 200 ~ 320hm 的高空中，真空度为  $0.133 \times 10^{-3}\text{Pa}$  时，氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氟橡胶皆可满足使用要求。当高度超过 643km 时，就只有氟橡胶才能满足要求。

在进行真空橡胶配方设计时，应严格控制各种配合剂的挥发性。凡是容易挥发、喷出的配合剂，如增塑剂、操作油、石蜡、硫黄等，应注意用量不宜过多。此外，填料的品种和用量要适宜。采用辐射硫化工艺对真空橡胶有利。

相  
关  
技  
术  
标  
准  
规  
范

第  
九  
篇

最新橡胶助剂品种优化选择与  
性能分析检测标准及应用工艺实用手册

# 中华人民共和国国家标准

## 橡胶配合剂 氧化锌 试验方法

Rubber compounding ingredients

—Zinc oxider—Test methods

GB/T 18951—2003

eqv ISO 9298: 1995

### 1 范围

本标准规定了橡胶配合剂氧化锌的测定方法。

本标准适用于所有的工业氧化锌的测定，如直接法、间接法和不同化学方法生产的氧化锌。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602—2002 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（neq ISO 6353 - 1: 1982）

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1715—1979 颜料筛余物测定法

GB/T 2922—1982 化学试剂 色谱载体比表面积的测定方法

GB/T 5211.2—1985 颜料水溶物测定 热萃取法

GB/T 5211.3—1985 颜料在 105℃挥发物的测定

GB/T 5211.13—1986 颜料水萃取液酸碱度的测定

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（neq ISO 3696: 1987）

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 9285—1988 色漆和清漆用原材料 取样（eqv ISO 842: 1984）

### 3 取样

按 GB/T9285 有关规定取得干燥粉末。

4 试验方法

本标准所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品在没有注明其他要求时，按 GB/T601、GB/T602 和 GB/T603 之规定配制。实验用水应符合 GB/T6682 三级水的规定。

本标准中试验数据的表示应符合 GB/T1250 的规定，数值的修约应符合 GB/T8170 的规定。

4.1 概要

经表面涂敷的氧化锌可按表 1 所列的方法进行测定，无需事先计算或抽提。若将表面涂层除去，测定筛余物的含量，水溶物的含量以及酸度则失去任何意义。

表 1 橡胶配合剂氧化锌的物理和化学性质的试验方法

性 质	单 位	试验方法
105℃挥发物	%	GB/T 5211.3—1985（eqv ISO 787-2：1981）
水溶物	%	GB/T 5211.2—1985（neq ISO 787-3：1979）
酸/碱度（相当于 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ）	g（H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ）	GB/T5211.13—1986（eqv ISO 787-4：1981）
筛余物	%	GB/T1715 中 2 甲法：湿筛法
氮吸附表面积	m <sup>2</sup> /g	GB/T2922
氧化锌	%	本标准中 4.7
铅	%	本标准中 4.8
镉	%	本标准中 4.8
铜	%	本标准中 4.8
锰	%	本标准中 4.8
酸不溶物	%	本标准中 4.9

注：表中单位以“%”表示均指质量分数。

4.2 105℃挥发物的测定

按 GB/T5211.3 的规定进行测定。

4.3 水溶物的测定

按 GB/T5211.2 的规定进行测定。

4.4 酸/碱度的测定

按 GB/T5211.13 的规定进行测定。结果表述除根据 GB/T5211.13 表示成中和每

100g 样品的萃取液所需要的 0.1mol/L 碱（酸）溶液的体积（mL）外，也可表示成中和每 100g 样品所需硫酸的质量（g），即结果乘以  $4.9 \times 10^{-3}$ 。

#### 4.5 筛余物的测定<sup>①</sup>

按 GB/T1715 中 2. 甲法：混筛法的规定进行测定。

#### 4.6 氮吸附面积的测定<sup>②</sup>

按 GB/T2922 的规定进行测定。

#### 4.7 氧化锌含量的测定<sup>③</sup>

##### 4.7.1 试剂

4.7.1.1 抗坏血酸（GB/ T15347）。

4.7.1.2 硫酸（GB/T 625）：1 + 3。

4.7.1.3 氨水（GB/T 631）：1 + 1。

4.7.1.4 六次甲基四胺（GB/T 1400）硫酸缓冲溶液（gH = 5 ~ 6）：称取 300g 六次甲基四胺于 2000mL 的烧杯中，加 950mL 水溶解（若溶液有红色，用棉花过滤），再加 50ml 硫酸（1 + 1），混匀。

4.7.1.5 亚硫酸钠溶液：称取 30g 无水亚硫酸钠溶于 200mL 水中，加入 50mL 亚硫酸，控制 PH = 6 左右（当天有效）。

4.7.1.6 碘化钾溶液：称取 20g 碘化钾溶于 100mL 水中，加少许抗坏血酸至黄色褪尽。

4.7.1.7 甲基红溶液（1.0g/L）。

4.7.1.8 二甲酚橙溶液（2.0g/L）。

4.7.1.9 乙二胺四乙酸二钠标准溶液 [  $c(\text{EDTA}) = 0.06\text{mol/L}$  ]：称取 228.7g 乙二胺四乙酸二钠，加水微热溶解，冷至室温，移入 10L，试剂瓶，加水稀释至 10L，充分混匀，放置三天后标定。

4.7.1.10 基准氧化锌：99.95% ~ 100.05%（质量分数）。

标定：称取 0.50000g（准确至 0.02mg）的基准氧化锌（4.7.1.10）3 份（用前于瓷皿中 800℃灼烧 2h ~ 3h）于 300mL 烧杯中，按分析步骤（4.7.4.3）进行测定，取平均值，差值不符合要求应重新标定，同时作空白试验。

用式（1）计算乙二胺四乙酸二钠标准溶液对氧化锌的滴定系数：

$$F = \frac{m}{V - V_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： F——EDTA 标准溶液对氧化锌的滴定系数，g/mL；

m——称取基准氧化锌的质量 g；

V——标定时消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

采用说明：

①采用了不用分散剂的测定方法。

②用了测定原理相同的仪器测定方法。

③所用试剂与 ISO 9298 略有差异，但方法原理相同。

$V_0$ ——空白试验消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL。

取三次标定结果的平均值为滴定系数, 三次标定结果的极差值应不大于 0.000005g/mL。

4.7.2 仪器

4.7.2.1 微量分析天平: 感量为 0.01mg。

4.7.2.2 胖肚滴定管: 100mL, 95.00mL ~ 100.00mL, 刻度值为 0.05mL。

4.7.2.3 电磁搅拌器, 附转子。

4.7.3 试样

试样应预先在 100℃ ~ 105℃ 烘干 2h, 置于干燥器中冷至室温。

4.7.4 分析步骤

4.7.4.1 试样质量, 0.50000g。

4.7.4.2 随同试样做空白试验。

4.7.4.3 测定

4.7.4.3.1 将试样 (4.7.4.1) 置于 300mL 烧杯中, 用水润湿, 加 10mL 硫酸 (4.7.1.2), 盖表面皿, 微热至完全溶解。取下稍冷, 以水洗表面皿及杯壁。

4.7.4.3.2 加入 1 滴甲基红 (4.7.1.7), 以氨水 (4.7.1.3) 中和至黄色, 再用硫酸 (4.7.1.2) 中和至红色, 以水洗杯壁。

4.7.4.3.3 加入 20mL 六次甲基四胺 - 硫酸缓冲溶液, 加入 12.5mL 亚硫酸钠溶液 (4.7.1.5), 加入 20mL 碘化钾溶液 (4.7.1.6), 加入 0.1g 抗坏血酸 (4.7.1.1), 加 2 ~ 3 滴二甲酚橙指示剂 (4.7.1.8), 加一枚搅拌子, 在电磁搅拌器上不断搅拌, 用乙二胺四乙酸二钠标准溶液游行滴定, 当标准溶液至微量刻度部分时缓慢加入, 滴至亮黄色终点。

4.7.5 分析结果的表述

用式 (2) 计算氧化锌的尽量分数  $\omega_{ZnO}$ :

$$\omega_{ZnO} (\%) = \frac{F (V_1 - V_2)}{m} \times 100m \dots\dots\dots (2)$$

式中: F——EDTA 标准溶液对氧化锌的滴定系数, g/mL;

m——试样的质量, g;

$V_1$ ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——空白试验消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL。

4.8 铅、镉、铜、猛含量的测定

4.8.1 原理及适用范围

氧化锌试样溶解于盐酸中, 添加硝酸, 在下列标准波长下, 用原子吸收分光仪测定每种金属离子。

镉: 228.8nm;

铜: 324.7nm;

铅: 283.3nm;

锰: 279.5nm。



本方法不适用于铅含量大于 1.0% 的氧化锌，这是由于不溶性所致。

#### 4.8.2 试剂

4.8.2.1 铅、镉、铜和锰标准溶液：按 GB/T602 的规定进行配制。

4.8.2.2 盐酸（GB/T622）：优级纯。

4.8.2.3 硝酸（GB/T626）：优级纯。

#### 4.8.3 仪器

原子吸收分光仪：以火焰方式操作。

#### 4.8.4 测定步骤

4.8.4.1 称取 0.2g ~ 10.0g 试样，于 150mL 的烧杯中，用水润湿，加适量的盐酸（4.8.2.2），在电炉上将溶液加热至沸，然后小心添加 1mL ~ 2mL 的浓硝酸（4.8.2.3），继续加热不超过 5min，冷却后，转移至 250mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，并混匀。

4.8.4.2 按完全相同的步骤，用相同数量试剂但不加试样做空白试验。在计算氧化锌中铅、镉、铜或锰含量之前，用适当的方法减去正的空白值。

4.8.4.3 使用专用仪器标准火焰原子吸收方式完成分析，按仪器手册最佳性能操作。

用于测试的氧化锌溶液必须符合标准曲线的线性范围，任何不符合标准曲线的溶液应稀释以使其符合范围。

#### 4.8.5 分析结果的表述

计算可以用曲线、等式或适用于原子吸收分光仪的校正法。

金属含量分析结果以质量分数表示。

#### 4.9 酸不溶物的测定

##### 4.9.1 试剂

4.9.1.1 盐酸（GB/T622）。

4.9.1.2 盐酸（GB/T622）：1 + 9。

##### 4.9.2 仪器

4.9.2.1 烘箱：在  $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  下操作。

4.9.2.2 抽滤瓶。

4.9.2.3  $\text{G}_4$  砂芯坩埚。

##### 4.9.3 测定步骤<sup>①</sup>

称取 10g（准确至 0.01g）试样（ $m_0$ ），于 250mL 的烧杯中，加 100mL 的蒸馏水，小心添加 25mL 的盐酸（4.9.1.1），用搅拌和缓慢加热的方法使试样溶解，煮沸的 15 min，连同沉淀倾入已称量的（ $m_1$ ） $\text{G}_4$  砂芯坩埚 [ 在  $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  下恒量，干燥器中冷却 30 min，称准至 0.1mg ] 进行抽滤，用 3 份 25mL 盐酸（4.9.1.2）冲洗坩埚上的

采用说明

①增加了“将空砂坩埚和空砂芯坩埚加不溶物烘至恒量”的规定。

不溶物。

在  $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  下，于烘箱中将  $G_4$  砂芯坩埚和不溶物烘至恒量，干燥器中冷却 30 min，并称准至 0.1mg ( $m_2$ )。

4.9.4 分析结果的表述

用式 (3)，计算酸不溶物的质量分数  $\omega_{\text{ins}}$ ：

$$\omega_{\text{ins}} (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\text{mL} \dots\dots\dots (3)$$

- 式中：
- $m_0$ ——试样的质量，g；
  - $m_1$ ——空  $G_4$  砂芯坩埚的质量，g；
  - $m_2$ —— $G_4$  砂芯坩埚和不溶物的质量，g。

# 中华人民共和国国家标准

## 橡胶配合剂 硫磺 试验方法

Rubber compounding ingredients—

Sulfur—Methods of test

GB/T 18952—2003

eqv ISO 8332: 1997

### 1 范围

本标准规定了橡胶配合剂硫磺的主要物理和化学性质测定的试验方法。  
本标准适用于橡胶配合剂硫磺的测定。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文，本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（neq ISO 6353 - 1: 1982）

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 2449—1992 工业硫磺及其试验方法

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（neq ISO 3696: 1987）

GB/T 6003.1 ~ 6003.3—1997 试验筛

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 9285—1988 色漆和清漆用原材料 取料（eqv ISO 842: 1984）

### 3 取样

按 GB/T 9285 的有关规定进行。

### 4 试验方法

本标准中所用标准滴定溶液、制剂及制品在没有注明其他要求时，按 GB/T601、GB/T603 规定配制，所用试剂未加注明时均为分析纯，实验用水应符合 GB/T6682 三

级水的规定。

本标准中试验数据的表示应符合 GB/T 1250 的规定，数值的修约应符合 GB/T 8170 的规定。

用作橡胶配合剂硫磺的物理和化学性质按表 1 所列的方法进行测定。

表 1 橡胶配合剂硫磺的物理和化学性质的试验方法

性 质	试验方法
总硫的质量分数/%	本标准中 4.1
筛余物的质量分数/%	本标准中 4.2
油的质量分效/%	本标准中 4.3
不溶性硫的质量分数/%	木标准中 4.4
热返原/%	本标准中 4.5
酸度（以 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 计）的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.4（eqv ISO 3704：1976）
80℃时加热减量的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.2（eqv ISO 3426：1975）
灰分的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.3（neq ISO 3425：1975）
砷的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.6（eqv ISO 3705：1976）

4.1 总硫含量的测定

4.1.1 原理

试样中的硫首先转换成硫代硫酸盐，然后用碘标准溶液滴定的方法予以测定。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 亚硫酸钠溶液（50g/L）：在 1L 水中溶解 50g 亚硫酸钠。

4.1.2.2 碘标准体积溶液： $c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.05\text{mol/L}$ ，新配制并标定。

4.1.2.3 甲醛溶液：40%（体积分数）。

4.1.2.4 冰乙酸（GB/T676）。

4.1.2.5 润湿溶液（20g/L）：在 1L 水中溶解 20g 十二烷基苯磺酸钠。

4.1.2.6 可溶性淀粉溶液（10g/L）：新制备。

4.1.3 测定步骤

4.1.3.1 在已知质量的表面皿中称取硫磺试样 0.2g，准确至 0.1mg，用 1mL 吸量管加 1mL 润混溶液（4.1.2.5），通过小玻璃漏斗用 50mL 亚硫酸钠（4.1.2.1）将上述混合液转移至 250mL 烧瓶中，填加几粒沸石，安装好空气冷凝器，将整个装置置于可调电加热砂浴中，调节电加热砂浴温度，使溶液缓缓煮沸，但要避免产生泡沫或

大量水泡。

4.1.3.2 2h 后，硫磺将完全被溶解（通过 125 $\mu$ m 筛的磺粉）。用水冲洗冷凝器壁，并将洗液收集于烧瓶中，移开冷凝器，取下烧瓶，并冷却至 15℃，将烧瓶中溶液转移至 250mL 的容量瓶中。<sup>①</sup>

4.1.3.3 用 50mL 移液管移取该溶液至 250mL 锥形瓶中，加 10mL 甲醛溶液（4.1.2.3），1mL 冰乙酸（4.1.2.4），3mL 淀粉溶液（4.1.2.6），用碘标准溶液滴定，当溶液由无色变成葡萄紫色，<sup>②</sup>并保持 15s 即为终点。同时以相同步骤做空白试验。

4.1.4 分析结果的表述<sup>③</sup>

以质量分数表示的总硫含量  $\omega_1$ （%）按式（1）计算：

$$\omega（\%）=\frac{\left(V_1-V_0\right)cM}{m_0\times1000\times\frac{50}{250}}\dots\dots\dots（1）$$

式中：  $V_0$ ——空白滴定耗用碘标准溶液的体积，mL；  
 $V_1$ ——样品滴定耗用碘标准溶液的体积，mL；  
 $c$ ——碘标准溶液的准确浓度，mol/L；  
 $m_0$ ——试样的质量，g。  
 $M$ ——硫的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=32$ ）。

4.2 筛余物的测定<sup>④</sup>

4.2.1 原理

将已知质量试样，通过指定试验筛，称量其剩余物，规定有两种方法，即：

- a) 充油型和粒径在 154 $\mu$ m 以下的硫磺用湿法；
- b) 非充油型硫磺用干法。

4.2.2 试剂和装置

- 4.2.2.1 无水乙醇（GB/T 678）：化学纯。
- 4.2.2.2 金属或玻璃盛液器：高约 10 cm，直径约 18 cm。
- 4.2.2.3 试验筛（GB/T 6003）。
- 4.2.2.4 扁毛刷：驼毛制，约 25 mm 宽。

4.2.3 测定步骤

4.2.3.1 混法的测定

在盛液器中倒入高约 5 cm 的无水乙醇，称取约 10g 试样，准确至 0.01g，倒入指定孔径的试验筛内，将试验筛移入盛液器中，使液体充分润湿样品，并浸没样品 1 cm~2 cm，轻微振荡试验筛，并用毛刷反复轻刷至试样不再减少，取出试验筛，用 200mL 的无水乙醇反复淋洗试样（边清洗毛刷及筛壁），将试验筛置于通风处待无水

采用说明：

①将 ISO 8332 中“……转移至 100mL 的容量瓶中”改为“……转移至 250mL 的容量瓶中”。

②将 ISO 8332 中“25mL 冰乙酸，1mL 淀粉溶液”改为“1mL 冰乙酸，3mL 淀粉溶液”，终点蓝色改为葡萄紫色。

③根据碘标准溶液的表示方法和定容体积的改变，修改了 ISO 8332 中的分析结果的表示式。

④筛余物（湿法）测定采用了便干操作的方法，筛余物（干法）测定采用了置于指定孔径单筛操作的方法。

乙醇完全挥发，放入（105±2）℃的干燥箱中烘 1h，取出后冷至室温，再用毛刷轻刷至试样不再减少，留下的筛余物转移到已知质量的表面皿中称量。

4.2.3.2 干法的测定

称取约 10 g 试样，准确至 0.01 g，置于指定孔径的试样筛内，振荡并用软毛刷反复轻刷，留下的筛余物转移到已知质量的表面皿中称量。

4.2.4 分析结果的表述

以质量分数表示的硫磺筛余物  $\omega_2$ （%）按式（2）计算：

$$\omega_2 \text{（%）} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：  $m_1$ ——筛余物的质量，g；  
 $m_0$ ——试样的质量，g。

4.3 充油硫磺中油含量的测定

4.3.1 原理

使用一种溶剂使样品中的油分离出来，再特该溶剂蒸发掉，测定剩余油的质量，有两种测定方法，即：

- a) 对斜方晶体硫磺（可溶性硫磺）使用己烷法；
- b) 对不溶性硫磺使用硫磺饱和己烷法。

4.3.2 试剂和装置

4.3.2.1 正己烷。

4.3.2.2 硫磺饱和正己烷溶液：添加 60 g 试剂斜方晶体硫磺（可溶性硫磺）于 4 L 的正己烷（4.3.2.1）中，使用前，将上述溶液混匀放置 24 h，允许过量的硫磺沉降于容器底部，仅使用上层透明清晰液体。

4.3.2.3 电热鼓风干燥箱，可控制温度（80±2）℃。

4.3.2.4 G<sub>3</sub> 砂芯坩埚，滤板孔径 15 mm~40 μm，容积 30mL。

4.3.3 己烷法测定步骤

称取约 10g 试样（ $m_0$ ），准确至 1mg，放入 250mL 锥形瓶中，用移液管准确添加 100mL 的正己烷（4.3.2.1），塞上塞子，在室温下放置 30min，每 5min 摇晃锥形瓶，轻轻倒出 75mL，上层清液于 100mL 烧杯中，确保此溶液没有硫磺颗粒存在，移取 50ml。该溶液于另一个 100mL 的烧杯中，置于水浴中蒸发掉溶剂，取出烧杯，冷却至室温，用移液管吸取 2mL 正己烷萃取剩余物，将烧杯侧壁洗净，慢慢旋转烧杯，用溶剂溶解分散的剩余物，萃取三次，轻轻倒出上层清液至一个 50mL 预先在（80±2）℃恒量，准确至 1ing（ $m_1$ ）的烧杯中，蒸发掉溶剂，然后在（80±2）℃鼓风干燥箱中烘 1h，干燥器中冷至室温，立即称量（ $m_2$ ），准确至 1mg，继续烘干、冷却、称量，直至恒量。

4.3.4 己烷法分析结果的表述

以质量分数表示的油含量  $\omega_3$ （%）按式（3）计算。

$$\omega_3 \text{（%）} = \frac{2 \text{（} m_2 - m_1 \text{）} \times 100}{m_0} - 0.20 \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $m_0$ ——试样的质量, g;  
 $m_1$ ——烧杯的质量, g;  
 $m_2$ ——烧杯和油的质量, g;  
 0.20——硫磺在己烷中溶解性的校正值。

#### 4.3.5 硫磺饱和己烷法测定步骤<sup>①</sup>

称取约 5 g 试样, 准确至 1 mg, 置于  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  下已恒量的  $G_3$  砂芯坩埚中, 在通风橱内, 将盛试样的  $G_3$  砂芯坩埚放在抽滤瓶上, 用硫磺饱和的正己烷溶液 100mL 分数次洗涤, 调节抽吸速度, 使其约 5 min 完成。尽量将试样抽干, 再移入鼓风干燥箱中, 在  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  下的烘 1h, 取出放在干燥器中冷至室温, 称量。继续烘干、冷却、称量, 直至恒量。同时以相同步骤用同样细度不充油不溶性硫磺做空白试验。

#### 4.3.6 硫磺饱和己烷法分析结果的表述<sup>②</sup>

以质量分数表示的充油型不溶性硫磺中油含量  $\omega_4$  (%) 按式 (4) 计算:

$$\omega_4 (\%) = \frac{(m_0 + m_1 - m_2)}{m_0} \times 100 - \frac{(m'_0 + m'_1 - m'_2)}{m'_0} \times 100 \quad \cdots \cdots (4)$$

式中:  $m_1$ —— $G_3$  砂芯坩埚的质量, g;  
 $m_2$ —— $G_3$  砂芯坩埚的质量和剩余物的质量, g;  
 $m_0$ ——试样的质量, g。  
 $m'_1$ ——空白分析  $G_3$  砂芯坩埚的质量, g;  
 $m'_2$ ——空白分析  $G_3$  砂芯坩埚的质量和剩余物的质量, g;  
 $m'_0$ ——空白分析试样的质量, g。

### 4.4 不溶性硫含量的测定<sup>③</sup>

#### 4.4.1 原理

无论是充油型或非充油型不溶性硫磺中不溶性硫磺含量的测定, 均以二硫化碳分离试样中可溶性硫磺和油组分, 称取剩余物质量。

#### 4.4.2 试剂和装置

##### 4.4.2.1 二硫化碳。

##### 4.4.2.2 装置与 4.3.2 相同。

#### 4.4.3 测定步骤

称取约 1g 试样, 准确至 0.001g, 置于  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  已恒量的  $G_3$  砂芯坩埚中, 在通风橱内, 将盛试样的  $G_3$  砂芯坩埚放在抽滤瓶上。用二硫化碳试剂 100mL 分数次洗涤, 调节拍吸速度, 使其约 5min 完成。尽量将试样抽干, 再移入温度为  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  的鼓风干燥箱中烘 1h, 取出放在干燥器中冷至室温, 称量。继续烘干、冷却、称量、直至恒量。

#### 4.4.4 分析结果的表述

采用说明:

①增加了“……, 直至恒量。同时……做空白试验”的规定。

②增加了扣空白值的计算。

③仅采用了 ISO 8332 中 b) 二硫化碳法。

以质量分数表示的不溶性硫磺的含量  $\omega_5$  ( % ) 按式 ( 5 ) 计算:

$$\omega_5 \text{ ( % ) } = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad \cdots \cdots \cdots 5)$$

式中:  $m_1$ —— $G_3$  砂芯坩埚的质量, g;  
 $m_2$ —— $G_3$  砂芯坩埚和剩余物的质量, g;  
 $m_0$ ——试样的质量, g。

以质量分数表示的不溶性硫磺占总硫量的含量  $\omega_6$  ( % ) 按式 ( 6 ) 计算:

$$\omega_6 \text{ ( % ) } = \frac{\omega_5}{\omega_1} \times 100 \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

4.5 不溶性硫磺热返原的测定<sup>①</sup>

4.5.1 原理

试样在 105℃液体石蜡中加热 15 min 后迅速冷却, 对经此处理后剩余的不溶性硫磺的质量进行测定。

4.5.2 试剂和装置

4.5.2.1 二硫化碳。

4.5.2.2 液体石蜡。

4.5.2.3 恒温浴: 充满硅油, 配有磁力搅拌器, 使温度保持在 ( 105 ± 0.2 )℃。

4.5.2.4 秒表

4.5.2.5 玻璃试管: 长 20 cm, 直径 φ44 mm, 螺旋帽或玻璃塞。

4.5.2.6  $G_3$  砂芯坩埚。

4.5.2.7 温度计: 100℃ ~ 110℃, 分度值 0.2℃。

4.5.2.8 干燥烘箱: 保持 ( 80 ± 2 )℃。

4.5.2.9 磁力搅拌器。

4.5.2.10 水浴: 溶有碎冰。

4.5.2.11 吸滤瓶。

4.5.3 测定步骤

混匀代表性试样 ( 最少 10g )。

倒 30mL 的液体石蜡 ( 4.5.2.2 ) 于玻璃试管 ( 4.5.2.5 ) 中, 加一磁力搅拌棒。

将试管浸入温度为 ( 105 ± 0.2 )℃的恒温浴中, 浸入至少 10cm 的深度, 和磁力搅拌器同心 ( 见图 1 ), 试管放入该浴中 15 min 后, 迅速添加 ( 1000 ± 50 ) mg 的硫磺, 准确至 1 mg (  $m_0$  ), 立刻计时 ( 4.5.2.4 ), 15 min ± 5 s 后, 从油浴中取出试管, 立即放入装有水和冰的水浴中, 搅拌 1 min。

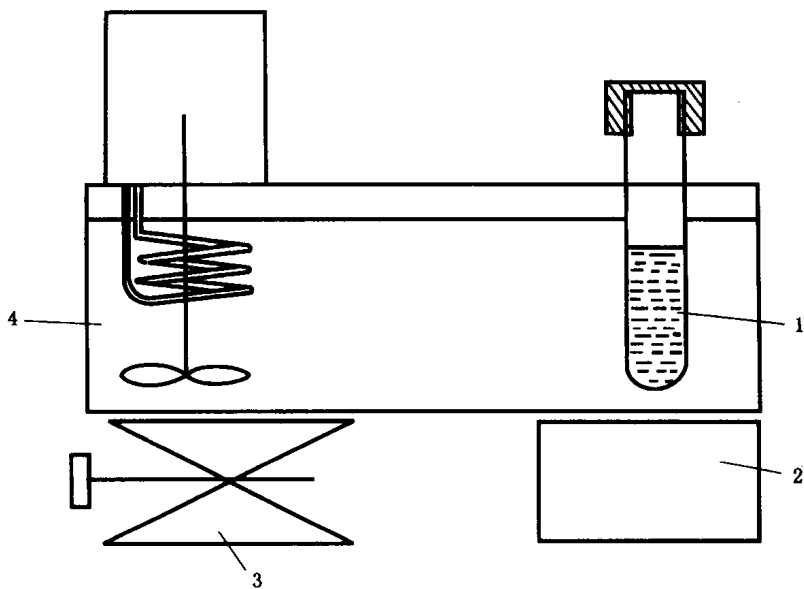
添加 50mL 的二硫化碳 ( 4.5.2.1 ), 并放试管于磁力搅拌器上 3 min。

将已在 ( 80 ± 2 )℃下恒量的  $G_3$  砂芯坩埚安装在抽滤瓶上, 一边抽吸, 一边倒入油/溶剂/硫磺混合物, 用每份 20mL, 的二硫化碳冲洗五次, 然后彻底过滤, 尽可能抽干。

采用说明:

①仅采用了 ISO 8332 中 8.2 方法 A 中 8.2.4 二硫化碳法。





1—液体石蜡；2—磁力搅拌器；3—实验架；4—硅油  
图 1 装有磁力搅拌器的恒温浴

将抽滤后的坩埚，放入  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 1h，在干燥器中冷至室温，称量。继续烘干、冷却、称量，直至恒量。

4.5.4 分析结果的表述

以式 (7) 计算不溶性硫磺热返原的百分率 (f)：

$$f = \left[ W_s - \frac{(m_2 - m_1) \times 100}{m_0} \right] \times \frac{100}{W_s} \dots\dots\dots (7)$$

式中：  $m_0$ ——试样的质量，g；  
 $m_1$ —— $G_3$  砂芯坩埚的质量，g；  
 $m_2$ —— $G_3$  砂芯坩埚和不溶性硫磺剩余物的质量，g；  
 $W_s$ ——是最初不溶性硫磺含量表示为总样品质量的百分率，计算按

(5) 式。

4.6 酸度的测定

按 GB/T2449—1992 中 4.4 的规定进行测定。

4.7 80℃时加热减量的测定。

按 GB/T2449—1992 中 4.2 的规定进行测定。

4.8 灰分的测定

按 GB/T2449—1992 中 4.3 的规定进行测定。

4.9 砷含量的测定

按 GB/T2449—1992 中 4.6 的规定进行测定。

中华人民共和国国家标准

橡胶配合剂 硬脂酸 定义及试验方法

Rubber compounding ingredients—Stearic  
acid—Definition and test methods

GB/T 18953—2003  
eqv ISO 8312: 1999

1 范围

本标准规定了橡胶配合剂硬脂酸的定义及试验方法。  
本标准适用于橡胶配合剂硬脂酸（包括棕榈酸和硬脂酸的混合物）的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（ neq ISO 6355 – 1: 1982 ）
- GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法
- GB/T 5534—1995 动植物油脂皂化值的测定（ eqvISO3657: 1988 ）
- GB/T 5535.2—1998 动植物油脂 不皂化物的测定 第2部分：己烷提取快速法（ eqv ISO 3596 – 2: 1988 ）
- GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（ neqISO3696: 1987 ）
- GB/T 8170—1987 数值修约规则
- GB/T 9285—1988 色漆和清漆用原材料 取样（ eqvISO842: 1984 ）
- GB/T 17377—1998 动植物油脂 脂肪酸甲酯的气相色谱分析（ eqv ISO 5508: 1990 ）
- ISO 660：1996 动植物油脂 酸值及酸度的测定
- ISO 662：1998 动植物油脂 水分和挥发分含量的测定
- ISO 935：1988 动植物油脂 脂肪酸凝固点的测定
- ISO 3961：1996 动植物脂肪和油 碘值的测定

3 定义

硬脂酸（用于橡胶工业）的主要成分是分子式为  $C_{17}H_{35}COOH$  和分子式为  $C_{15}H_{31}COOH$  的直链饱和脂肪酸的混合物。

4 采样

根据 GB/T9285 的规定，使用清洁的不锈钢采样装置进行采样。

5 物理及化学性质

橡胶配合剂硬脂酸的物理及化学性质按表 1 所列的试验方法进行测定。

表 1 硬脂酸的物理化学性质及试验方法

性 质	试验方法
碘值/（ g/100g ）	eqv ISO 3961
酸值 1 [ KOH ） mg/g ]	eqv ISO 660
凝固点/℃	idt ISO 935
水分及挥发分的质量分数（ 105℃ ± 3℃ ） / %	idt ISO 662
皂化值（ KOH/g ） / mg	GB/T 5534——1995（ idt ISO 3657 ）
不皂化物的质量分数 / %	GB/T 5535.2—1998（ idt ISO 3596 - 2 ）
组分的质量数 / %	GB/T 17377—1998（ eqv ISO 5508 ）
灰分的质量分数（ 550℃ ± 25℃ ） / %	本标准中 6.8
无机酸度/（ mL/100g ）	本标准中 6.9
铜含量/（ mg/kg ）	本标准中 6.10
锰含量/（ mg/kg ）	本标准中 6.11
铁含量/（ mg/kg ）	本标准中 6.12
镍含量/（ mg/kg ）	本标准中 6.13

## 6 试验方法

本标准中所用标准滴定溶液、制剂及制品在没有注明其他要求时，按 GB/T 601、GB/T 603 的规定配制，实验室用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

本标准中试验数据的表示和判定应符合 GB/T 1250 的规定，数值的修约应符合 GB/T 8170 的规定。

### 6.1 碘值的测定

#### 6.1.1 定义

碘值：100 g 硬脂酸试样所吸收的卤素，以相当量碘的质量（g）表示。

#### 6.1.2 方法原理

将硬脂酸样品溶于溶剂中，加入 WijS 试剂。在一段规定的时间后，加入碘化钾溶液和水，用硫代硫酸钠溶液滴定释放出的碘。

#### 6.1.3 试剂

6.1.3.1 碘化钾（GB/T1272）水溶液：100 g/L，不含碘酸盐或游离碘。

6.1.3.2 淀粉指示剂：称取可溶性淀粉 5 g，加少许蒸馏水搅拌成糊状，再加煮沸的蒸馏水 1000mL，煮沸 3 min 迅速搅拌，冷却至室温后备用。

6.1.3.3 硫代硫酸钠（GB/T 601）标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol/L}$ ，在使用前 7 天内标定。

6.1.3.4 溶剂：环己烷和乙酸（GB/T676）为 1+1。

6.1.3.5 WijS 试剂，含有一氯化碘的乙酸溶液。可使用有效的商品 WijS 试剂，WijS 试剂的 I/Cl 比率应限定在  $1.10 \pm 0.1$ ，或通过以下方法进行配制；<sup>①</sup>

将 13g 碘溶入 1L 乙酸中配制碘溶液，从中取出 20mL，用 0.1mol/L 的硫代硫酸钠标准滴定溶液进行滴定并取得滴定量。向碘溶液中通入干燥的氯气后取出 20mL 溶液，加入的 15mL 的碘化钾溶液（100g/L）和约 100mL 的水，用 0.1mol/L 的硫代硫酸钠标准滴定溶液进行滴定，滴定量约是最初滴定量的两倍。

#### 6.1.4 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.1.4.1 锥形烧瓶：容量 500mL，配有磨口玻璃塞，完全干燥。

6.1.4.2 分析天平：精度为 0.1mg。

#### 6.1.5 操作步骤

称量 2g~3g 试样于锥形烧瓶（6.1.4.1）中，<sup>②</sup>精确至 0.0001g。加入 20mL 溶剂（6.1.3.4），加热溶解。再用移液管加入 10mL WijS 试剂（6.1.3.5），盖好盖子，摇动均匀后放于暗处 1h。加入 10mL 碘化钾溶液（6.1.3.1）和 150mL 水。用硫代硫酸钠标

采用说明：

①增加了 WijS 试剂的配制方法。

②将称取试样的量由“1g~15g”修改为“2g~3g”。

准滴定溶液（6.1.3.3）滴定至碘具有黄色几乎消失，加几滴淀粉指示剂（6.1.3.2）继续滴定至蓝色恰好消失。同条件下作空白试验。

#### 6.1.6 分析结果的表述

碘值（ $\omega_{12}$ ）以每 100g 硬脂酸中所吸收碘的质量（g）表示，由式（1）计算：

$$\omega_{12} = \frac{(V_0 - V_1) c \times 0.1269 \times 100}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $\omega_{12}$ ——碘值，g/100g；

$V_0$ ——空白试验所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

$V_1$ ——试样所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的作积，mL；

$c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；

$m$ ——样品的质量，g；

0.1269——碘原子的毫摩尔质量，g/mmol。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的结果，保留一位小数。

#### 6.1.7 允许差

平行测定结果与其算术平均值之差应不超过 0.1gI<sub>2</sub>/100g。

### 6.2 酸值的测定<sup>①</sup>

#### 6.2.1 定义

酸值：按照本标准规定的步骤进行测定时，中和 1g 硬脂酸所需要的氢氧化钾的质量（mg）。以 KOHmg/g 表示。

#### 6.2.2 方法原理

用热的乙醇溶解硬脂酸样品，用氢氧化钾水溶液进行滴定。

#### 6.2.3 试剂

6.2.3.1 乙醇（GB/T679）：纯度不低于 95%（体积分数）。

6.2.3.2 氢氧化钾（GB/T2306）标准滴定溶液： $c(KOH) = 0.1\text{mol/L}$ 。

6.2.3.3 酚酞指示剂：10g/L 乙醇（6.2.3.1）溶液 [95%（体积分数）]。

#### 6.2.4 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.2.4.1 滴定管：容量 50mL，分度为 0.1mL。

6.2.4.2 锥形烧瓶：容量 250mL。

6.2.4.3 分析天平：精度为 0.1mg。

#### 6.2.5 操作步骤

准确称取 1g 左右试样（精确至 0.0001g），于第一个锥形烧瓶（6.2.4.2）中。<sup>②</sup>在第二个锥形烧瓶（6.2.4.2）中加入 50mL 乙醇（6.2.3.1）和 0.5mL 酚酞指示剂（6.2.3.3），加热至沸腾。在乙醇的温度还在 70℃ 以上时，小心地用氢氧化钾标

采用说明：

①仅采用了 ISO 660 中规定的热乙醇法。

②将称取试样的量由“0.1g”修改为“1g”。

准滴定溶液（6.2.3.2）中和至恰好微红并保持 15s 不褪色。把中和好的乙醇加入装有试样的烧瓶中，充分混合均匀并煮沸后用氢氧化钾标准滴定溶液（6.2.3.2）滴定至恰好微红并保持 15g 不褪色即为终点。

6.2.6 分析结果的表述

硬脂酸的酸值（A）以中和 1g 硬脂酸所需要的氢氧化钾的质量（mg）表示。按式（2）计算：

$$A = \frac{Vc \times 56.1}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中： A——样品的酸值，（KOH）mg/g；  
V——滴定试样所消耗氢氧化钾标准滴定溶液的体积， mL；  
c——氢氧化钾标准滴定溶液的浓度， mol/L；  
m——试样的质量， g；  
56.1——氢氧化钾的毫摩尔质量， g/mmol。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的结果，保留一位小数。

6.2.7 允许差

平行测定结果不应大于其算术平均值的 0.5%。

6.3 凝固点的测定

6.3.1 定义

凝固点：在持续搅拌下，冷却液体硬脂酸，当出现了温度暂时停止下降或出现了温度升高并达到最高温度时观察到的恒定温度。

6.3.2 方法原理

硬脂酸样品用氢氧化钾甘油溶液皂化，用水溶解皂液并中和，用热的氯化钠溶液洗涤分离出的未溶解的脂肪酸，过滤干燥。熔融的硬脂酸，在持续搅拌下冷却，观察到的温度暂时停止下降并伴随着温度暂时升高时的温度。

6.3.3 试剂

6.3.3.1 氢氧化钾（GB/T2306）甘油（GB/T13206）溶液：溶解 100g 氢氧化钾于 500g 甘油中，加热至不大于 130℃。

6.3.3.2 硫酸（GB/T625）溶液：1 + 4，小心地加 1 体积的浓硫酸（d = 1.84g/mL）到 4 体积的水中，搅拌均匀。

6.3.3.3 氯化钠（GB/T1266）溶液：100g/L。

6.3.3.4 无水硫化钠（HG3 - 905）。

6.3.3.5 甲基橙指示剂（HGB3089）溶液：5g/L。

6.3.4 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.3.4.1 平底烧瓶或烧杯：1L，硼硅酸盐玻璃制成。

6.3.4.2 电热板：能够控制温度（140 ± 10）℃，并备有一个磁力搅拌器。

6.3.4.3 分液漏斗：500mL；

6.3.4.4 冷凝器：配有一个能连锁搅拌的设备（见图 1）。

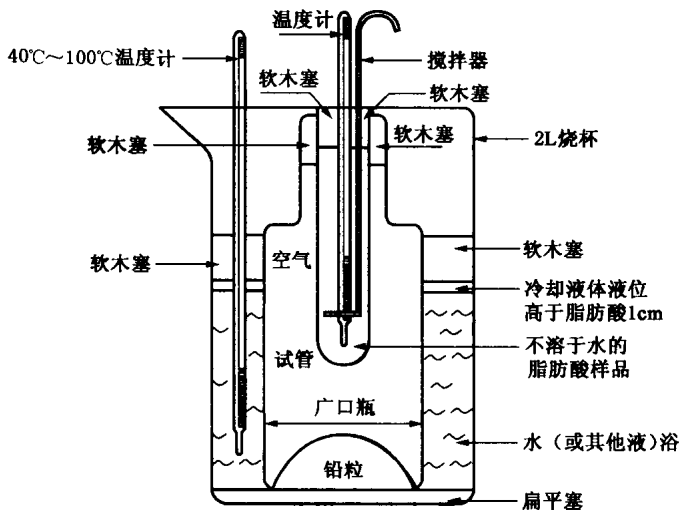


图 1 搅拌和冷却装置

6.3.4.5 广口瓶：高 130mm，外径 100mm。

6.3.4.6 试管：25mm × 100mm，配有通地搅拌器的一个垂直的大约 40mm 直径的空间，能不断地操作其运动，可在试管 55mm 高处做一标记。

6.3.4.7 搅拌器：用直径 2mm ~ 3mm 的玻璃或金属棒制成。底端弯曲形成一个水平面直径为 19mm 的圈。

6.3.4.8 扁平塞：同广口瓶（6.3.4.5）匹配，中间有一个孔插入拭管（6.3.4.6）。

6.3.4.9 温度计：分度为 0.1℃，须经校正，温度范围在硬脂酸凝固点之上，合适的悬放温度计，使水银球距试管（6.3.4.6）底部约 10mm 的位置。

6.3.4.10 水（或其他液）浴：能够保持温度在硬脂酸凝固点之下 20℃ ~ 25℃。

6.3.5 操作步骤

6.3.5.1 不溶于水的脂肪酸样品的制备

称量约 110g 氢氧化钾甘油溶液（6.3.3.1），置于 1L，烧杯或烧瓶（6.3.4.1）中，搅拌并在加热板（6.3.4.2）上加热到约 130℃，再加入约 45g 约 60℃加热的试样。控制加热板在  $(140 \pm 10)^\circ\text{C}$  下搅拌混合物到完全被皂化，即混合物呈透明均匀状。此过程一直有泡沫形成，当搅拌及加热停止时，泡沫减少。使温度降至约 105℃，加入 300mL 热水，搅拌并加热直到完全溶解，再加入硫酸溶液（6.3.3.2）50mL。同时搅拌，直到混合物中和，加甲基橙指示剂（6.3.3.5），继续加热并搅拌直到脂肪酸层变为清液。转移热的混合物到分液漏斗（6.3.4.3）中，排掉水层。用 3 份 150mL 氯化钠溶液（6.3.3.3）洗涤脂肪酸，同时加热到足够保持脂肪酸为液态。每次洗涤后尽可能排掉全部水层。转移脂肪酸到 150ml，烧杯中，加入约 5g 硫化钠（6.3.3.4）搅

拌，用干燥滤纸过滤，保持剩余硬脂酸为液态。

6.3.5.2 硬脂酸凝固点的测定

加热硬脂酸样品（6.3.5.1）到距离预计硬脂酸凝固点 10℃以上，将其倾入试管（6.3.4.6）至 55mm 高度，装上冷凝器（6.3.4.4）并放入水浴（6.3.4.5）中，立即操作搅拌器以 80 次/min ~ 100 次/min 的速率上下运动。观察温度计，起初一段快速下降后，开始缓慢下降，并出现结晶状态，然后趋于稳定或回升，回升区间有 30s，停止搅拌。回升至最高点的温度即为硬脂酸的凝固点。

6.3.6 允许差

以两次平行测定结果的算术平均值作为测定的结果，平行测定结果之差不大于 0.2℃。

6.4 水分及挥发分的测定<sup>①</sup>

6.4.1 定义

水分及挥发分含量：在本标准规定的条件下，于（105 ± 3）℃加热产品后质量的损失。以质量分数表示。

6.4.2 方法原理

于（105 ± 3）℃加热硬脂酸，直到水分及挥发分完全除去，测量其质量的损失。

6.4.3 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.4.3.1 分析天平：精度为 0.1mg。

6.4.3.2 称量瓶：平底，直径约 50mm，高度约 30mm。

6.4.3.3 烘箱：控温（105 ± 3）℃。

6.4.3.4 干燥器：内有有效干燥剂。

6.4.4 操作步骤

称取约 10g 试样，精确至 0.0001g。置于预先恒定质量的称量瓶（6.4.3.2）中，并称量。特装有试样的称量瓶置于温度在（105 ± 3）℃的烘箱（6.4.3.3）内维持 1h，取出放入干燥器（6.4.3.4）中冷却至室温。并称量，精确至 0.001g，然后重复加热 30min，经冷却后再称量，直至连续两次称量的质量损失不大于 0.004g。

6.4.5 分析结果的表述

以水分及挥发分的质量分数  $\omega_1$  计，数值以 % 表示，按式（3）计算：

$$\omega_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：  $\omega_1$ ——水分及挥发分，%；  
 $m_1$ ——干燥前称量瓶及试样的质量，g；  
 $m_2$ ——干燥后称量瓶及试样的质量，g；  
 $m$ ——试样的质量，g。

采用说明：  
<sup>①</sup>仅采用了 ISO 662 中规定的方法 B。



以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的水分及挥发分含量。保留两位小数。

6.4.6 允许差

平行测定结果的绝对误差不大于 0.02%。

6.5 皂化值的测定

按照 GB/T 5534—1995 的规定执行。

6.6 不皂化物的测定

按照 GB/T 5535.2—1998 的规定执行。

6.7 组分的测定

按照 GB/T 17377—1998 的规定执行。

6.8 灰分的测定

6.8.1 方法原理

将称好的试样在非燃烧状态下挥发，挥发后的残留物在  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$  的燃烧炉中灰化。以质量分数表示灰分的含量。

6.8.2 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.8.2.1 瓷坩埚：①50mL。

6.8.2.2 绝缘隔热板：约  $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ 。

6.8.2.3 分析天平：精度 0.1mg。

6.8.2.4 箱式电阻炉：能保持温度  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。

6.8.3 操作步骤

在  $600^\circ\text{C}$  的加热清洁的瓷坩埚（6.8.2.1），放在干燥器中冷却后称量，准确至 0.1mg，再称量大约 10g 样品，准确至 0.1mg，置于坩埚中，放在隔热板（6.8.2.2）的洞中。加热坩埚，使样品渐渐挥发，小心拿取，不得使蒸气着人，并不得使燃烧出的热气进入坩埚。当全部挥发物除去后，把坩埚置于箱式电阻炉（6.8.2.4）中保持温度  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ ，使其燃烧 30min。取出坩埚，在干燥器中冷却称量。反复灼烧至质量差小于 2mg。

6.8.4 分析结果的表述

以灰分的质量分数  $\omega_A$  计，数值以 % 表示，按式（4）计算

$$\omega_A = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中： $\omega_A$ ——灰分的质量分数，%；  
 $m_1$ ——坩埚和灰分的质量，g；  
 $m_2$ ——坩埚的质量，g；  
 $m$ ——试样的质量，g。

采用说明：  
①将硅坩埚改为瓷坩埚。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的灰分含量。

## 6.9 无机酸度的测定

### 6.9.1 方法原理

把试样溶于石油醚中，用水萃取，水相用氢氧化钾标准滴定溶液滴定。

### 6.9.2 试剂

6.9.2.1 石油醚（HG/T 3-1003）：沸点 60℃ ~ 80℃。

6.9.2.2 氢氧化钾（GB/T 2306）： $c(\text{KOH}) = 0.01\text{mol/L}$  标准滴定溶液。

6.9.2.3 甲基橙指示剂（HGB3089）：5g/L 溶液。

### 6.9.3 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.9.3.1 锥形烧瓶：250mL 和 500mL。

6.9.3.2 分液漏斗：500mL。

### 6.9.4 操作步骤

称取约 50g 试样，置于 500mL 锥形烧瓶（6.9.3.1）中，并加入 100mL 的石油醚（6.9.2.1）。在通风橱中加热混合物，要小心防止火焰。将锥形烧瓶中的混合物转移至 500mL 分液漏斗（6.9.3.2）中。取 10mL 40℃ 热水冲洗锥形烧瓶并加入分液漏斗中，取 40mL 水直接加入分液漏斗中，不要用力摇动以防乳化，允许有沉淀。将分液漏斗下部的水层放入 250mL 锥形烧瓶（6.9.3.1）中，用 50mL。热水分两次洗涤分液漏斗中剩余的石油醚馏出层，每次把底层放和入 250mL 锥形烧瓶中，此时总量为 150mL。

加入几滴甲基橙指示剂（6.9.2.3），如为黄色则说明试样中不含无机酸。如为红色，用氢氧化钾标准滴定溶液（6.9.2.2）滴定至溶液由红色变为黄色即为终点。

### 6.9.5 分析结果的表述

无机酸度以每 100g 样品中盐酸溶液  $c(\text{HCl}) = 0.01\text{mol/L}$  的体积（mL）表示，按式（5）计算：

$$N_{ma} = \frac{V}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：  $N_{ma}$ ——无机酸度，mL/100g；  
 $V$ ——滴定试样所消耗氢氧化钾标准滴定溶液的体积，mL；  
 $m$ ——试样的质量，g。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的无机酸度。

## 6.10 铜含量的测定

### 6.10.1 方法原理

将按照 6.8 测定的灰分溶解于盐酸中，并配制成标准溶液，用原子吸收光谱仪在 324.7nm 处测定其吸光度，用此吸光度与测定铜标准溶液的吸光度绘制成的标准曲线对比确定铜的含量。

### 6.10.2 试剂

6.10.2.1 盐酸（GB/T 622）：10%（质量分数）溶液。

6.10.2.2 铜标准溶液：10mg/L。

6.10.3 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.10.3.1 原子吸收光谱仪，装有铜空心阴极灯。

6.10.3.2 刻度容量瓶：2 个，10mL；6 个，50mL，A 级。

6.10.4 操作步骤

将 6.8 中测定的灰分溶于 5mL 的盐吸酸溶液（6.10.2.1）中，并将此溶液全部转移至 10mL 容量瓶中。煮解后用水稀释至刻度。调原子吸收光谱仪（6.10.3.1）的波长至 324.7nm 处，在规定的仪器条件下，用原子吸收光增仪测定，紧接着吸水清洗燃烧器，相同条件下测定空白溶液。重复此步骤，记者平均吸光度。

6.10.5 校正曲线的制备

6.10.51 溶液的制备

在 6 个 50mL。的刻度容量瓶中（6.10.3.2），分别移入铜标准溶液（6.10.2.2），其体积如表 2 所示，用水混合并稀释至刻度。

6.10.5.2 光谱仪的测定

吸每种标准校正液于火焰原子吸收光谱仪中，并记录 324.7um 波长时间吸光度。

表 2 测定铜所需的标准校正液

铜标准溶液的体积/mL	铜含量/（ $\mu\text{g/mL}$ ）
0.5	0.1
2.5	0.5
5.0	1.0
10.0	2.0
15.0	3.0
25.0	5.0

6.10.5.3 校正曲线的绘制

以校正液 Cu  $\mu\text{g/mL}$  的量为横坐标，以对应的吸光度为纵坐标绘制曲线图。

6.10.6 分析结果表述

用检验溶液和空白溶液的吸光度与校正曲线对比，确定铜含量。

试样中铜含量以  $\omega_{\text{Cu}}$ （mg/kg）表示，按式（6）计算：

$$\omega_{Cu} = \frac{10 ( m_1 - m_2 )}{m} \dots\dots\dots ( 6 )$$

式中：  $\omega_{Cu}$ ——铜含量，mg/kg；  
 $m_1$ ——检验溶液的铜含量， $\mu\text{g/mL}$ ；  
 $m_2$ ——空白溶液的铜含量， $\mu\text{n/mL}$ ；  
 $m$ ——试样的质量，g。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的铜含量。结果保留一位小数。

6.11 锰含量的测定

6.11.1 方法原理

特按照 6.8 测定的灰分溶解于盐酸中，并配制成标准溶液，用原子吸收光谱仪在 279.5um 处测定其吸光度，用此吸光度与测定锰标准溶液的吸光度绘制成的标准曲线对比确定锰的含量。

6.11.2 试剂

6.11.2.1 盐酸（GB/T622）：10%（质量分数）溶液。

6.11.2.2 锰标准溶液：10mg/L。

6.11.3 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.11.3.1 原子吸收光谱仪，装有锰空心明极灯。

6.11.32 刻度容量瓶：2 个，10mL；6 个，50mL，A 级。

6.11.4 操作步骤

将 6.8 中测定的灰分溶于 5mL 的盐酸溶液（6.11.2.1）中，并将此溶液全部转移至 10mL 容量瓶中。煮解后用水稀释至刻度。调原子吸收光谱仪（6.11.3.1）的波长到 279.5um 处，在规定的仪器条件下，用原子吸收光谱仪测定，紧接着吸水清洗燃烧器，相同条件下测定空白溶液。重复此步骤，记录平均吸光度。

6.11.5 校正曲线的制备

6.11.5.1 溶液的制备

在 6 个 50mL 的刻度容量瓶中（6.11.3.2），分别移入锰标准溶液（6.11.2.2），其体积如表 3 所示，用水混合并稀释至刻度。

表 3 测定锰所需的标准校正液

锰标准溶液的体积/mL	锰含量/（ $\mu\text{g/mL}$ ）
0.5	0.1
2.5	0.5
5.0	1.0

续表

锰标准溶液的体积/mL	锰含量/ ( $\mu\text{g/mL}$ )
10.0	2.0
15.0	3.0
25.0	5.0

6.11.5.2 光谱仪的测定

吸每种标准校正液于火焰原子吸收光谱仪中，并记录 279.5um 波长时的吸光度。

6.11.5.3 校正曲线的绘制

以校正液  $Mn\mu\text{g/mL}$  的量为横坐标，以对应的吸光度为纵坐标绘制曲线图。

6.11.6 分析结果的表述

用检验溶液和空白溶液的吸光度与校正曲线对比，确定锰含量。

试样中锰含量以  $\omega_{Mn}$  (  $\text{mg/kg}$  ) 表示，按式 ( 7 ) 计算：

$$\omega_{Mn} = \frac{10 ( m_1 - m_2 )}{m} \dots\dots\dots ( 7 )$$

式中：  $\omega_{Mn}$ ——锰含量，  $\text{mg/kg}$ ；  
 $m_1$ ——检验溶液的锰含量，  $\mu\text{g/mL}$ ；  
 $m_2$ ——空白溶液的锰含量，  $\mu\text{g/mL}$ ；  
 $m$ ——试样的质量，  $\text{g}$ 。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的锰含量。结果保留一位小数。

6.12 铁含量的测定

6.12.1 方法原理

将按照 6.8 测定的灰分溶解于盐酸中，并配制成标准溶液，用原子吸收光谱仪在 248.3nm 处测定其吸光度，用此吸光度与测定铁标准溶液的吸光度绘制成的标准曲线对比确定铁的含量。

6.12.2 试剂

6.12.2.1 盐酸 ( GB/T622 )： 10% ( 质量分数 ) 溶液。

6.12.2.2 铁标准溶液： 10mg/L。

6.12.3 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.12.3.1 原子吸收光谱仪，装有铁空心阴极灯。

6.12.3.2 刻度容量瓶： 2 个， 10mL； 6 个， 50mL， A 级。

6.12.4 操作步骤

将 6.8 中测定的灰分溶于 5mL 的盐酸溶液 ( 6.12.2.1 ) 中，并将此溶液全部转移

至 10mL 容量瓶中。煮解后用水稀释至刻度。调原子吸收光谱仪（6.12.3.1）的波长到 248.3um 处，在规定的仪器条件下，用原子吸收光谱仪测定，紧接着吸水清洗燃烧器，相同条件下测定空白溶液。重复此步骤，记录平均吸光度。

6.12.5 校正曲线的制备

6.12.5.1 溶液的制备

在 6 个 50mL 的刻度容量瓶中（6.12.3.2），分别移入铁标准溶液（6.12.2.2），其体积如表 4 所示，用水混合并稀释至刻度。

表 4 测定铁所需的标准校正液

铁标准溶液的体积/mL	铁含量/（ $\mu\text{g/mL}$ ）
0.5	0.1
2.5	0.5
5.0	1.0
10.0	2.0
15.0	3.0
25.0	5.0

6.12.5.2 光谱仪的测定

吸每种标准校正液于火焰原子吸收光谱仪中，并记录 248.3um 波长时的吸光度。

6.12.5.3 校正曲线的绘制

以校正液  $\text{Fe}\mu\text{g/mL}$  的量为横坐标，以对应的吸光度为纵坐标绘制曲线图。

6.12.6 分析结果的表述

用检验溶液和空白溶液的吸光度与校正曲线对比，确定铁含量。

试样中铁含量以  $\omega_{\text{Fe}}$ （ $\text{mg/kg}$ ）表示，按式（8）计算：

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{10 \left( m_1 - m_2 \right)}{m} \dots\dots\dots (8)$$

式中： $\omega_{\text{Fe}}$ ——铁含量， $\text{mg/kg}$ ；

$m_1$ ——检验溶液的铁含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

$m_2$ ——空白溶液的铁含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

$m$ ——试样的质量， $\text{g}$ 。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的铁含量。结果保留一位小数。

6.13 镍含量的测定

6.13.1 方法原理

将按照 6.8 测定的灰分溶解于盐酸中，并配制成标准溶液、用原子吸收光谱仪在 232.0um 处测定其吸光度，用此吸光度与测定镍标准溶液的吸光度绘制成的标准曲线对比确定镍的含量。

6.13.2 试剂

6.13.2.1 盐酸（GB/T622）：10%（质量分数）溶液。

6.13.2.2 镍标准溶液：10mg/L。

6.13.3 仪器

普通的实验室仪器及下列仪器。

6.13.3.1 原子吸收光谱仪，装有镍空心明板灯。

6.13.3.2 刻度容量瓶：2 个，10mL；6 个，50mL，A 级。

6.13.4 操作步骤

将 6.8 中测定的灰分溶于 5mL 的盐酸溶液（6.13.2.1）中，并将此溶液全部转移至 10mL 容量瓶中。煮解后用水稀释至刻度。调原子吸收光谱仪（6.13.3.1）的波长到 232.0um 处，在规定的仪器条件下，用原子吸收光谱仪测定，紧接着吸水清洗燃烧器，相同条件下测定空白溶液。重复此步骤，记录平均吸光度。

6.13.5 校正曲线的制备

6.13.5.1 溶液的制备

在 6 个 50mL 的刻度容量瓶中（6.13.3.2），分别移入镍标准溶液（6.13.2.2），其体积如表 5 所示，用水混合并稀释至刻度。

表 5 测定镍所需的标准校正液

镍标准溶液的体积/mL	镍含量/（ $\mu\text{g/mL}$ ）
0.5	0.1
2.5	0.5
5.0	1.0
10.0	2.0
15.0	3.0
25.0	5.0

6.13.5.2 光谱仪的测定

吸每种标准校正液注入火焰原子吸收光谱中，并记录 232.0um 波长时的吸光度。

6.13.5.3 校正曲线的绘制

以校正液 Ni  $\mu\text{g/mL}$  的量为横坐标，以对应的吸光度为纵坐标绘制曲线图。

6.13.6 分析结果的表述

用检验溶液和空白溶液的吸光度与校正曲线对比，确定镍含量。

试样中镍含量以  $\omega_{\text{Ni}}$  ( $\text{mg/kg}$ ) 表示，按式 (9) 计算：

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{10 (m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots (9)$$

式中： $\omega_{\text{Ni}}$ ——镍含量， $\text{mg/kg}$ ；

$m_1$ ——检验溶液的镍含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

$m_2$ ——空白溶液的镍含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

$m$ ——试样的质量， $\text{g}$ 。

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的镍含量。结果保留一位小数。



中华人民共和国化工行业标准

橡胶配合剂简称

HG 2094—91

本标准等同采用国际标准 ISO 6472：1986（橡胶配合剂简称）。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了通常使用的橡胶配合剂的简称、化学名称（英文名称和中文名称）。本标准可供工业、商业、贸易等有关部门使用。在出版物或论文中第一次使用简称时，要注明化学名称。

注：本标准中，凡有两个简称处，第一个是北美的简称，第二个是欧洲的简称。两个简称通用。

2 橡胶配合剂简称

2.1 促进剂

简 称	化 学 名 称
2.1.1 BiMDC；BiDMC	bismuthdimeth yldithioCarbamate 二甲基二硫代氨基甲酸铋
2.1.2 CBS	N - Cyclohexylbenzothiazole - 2 - sulfenamide； N - cyclohexylbenzothiazylsulfenamlde N - 环己基 - 2 - 苯并噻唑次磺酰胺
2.1.3 CdEDC；CdDEC	cadmium diethyldlthiocarbamate 二乙基二硫代氨基甲酸镉
2.1.4 CdMDC；CdDMC	cadmiumdim ethyldithiocarbamate 二甲基二硫代氨基甲酸镉
2.1.5 CuMDC；CuDMC	copper dimethyldithiocarbamate 二甲基二硫代氨基甲酸铜

2.1.1.6	DBA	dibenzylamlne 二苄胺
2.1.1.7	DBTU	1, 3 – dibutylthiourea 1, 3 – 二丁基硫脲
2.1.1.8	DETU	1, 3 – diethylthiourea 1, 3 – 二乙基硫脲
2.1.1.9	DOTG	di – o – tolylguanidine 二邻甲苯胍
2.1.1.10	DPG	diPhenylguanidine 二苯胍
2.1.1.11	DPTH	dipentamethylenethiuram hexasulfide 六硫化双五甲撑秋兰姆
2.1.1.12	DTDM	dithiodimorPholine 二硫代二吗啉
2.1.1.13	ETU	ethylene thiourea 乙撑硫脲
2.1.1.14	HMT	hexamethylenetetramine 六次甲基四胺
2.1.1.15	LMDC; LDMC	lead dimethyldithiocarbamate 二甲基二硫代氨基甲酸铅
2.1.1.16	MBS	2 – morpholinothiobenzothiazole 2 – 吗啉基硫代苯并噻唑 <i>N</i> – oxydiethylenebenzothiazole – 2 – sullfenamide <i>N</i> – 氧二乙撑 – 2 – 苯并噻唑次磺酰胺
2.1.1.17	MBT	2 – mercaptobenzothiazole 2 – 巯基苯并噻唑 2 – benzothiazolinethione 2 – 苯并噻唑硫酮
2.1.1.18	MBTS	benzothiazole disulfide;

	benzothiazyl disulfide
	二硫化苯并噻唑
2.1.1.19 SeMDC; SeDMC	selenium dimethyldithiocarbamate 二甲基二硫代氨基甲酸硒
2.1.1.20 TBBS	<i>N</i> - <i>tert</i> - butylbnzothiazole - 2 - sulfenamlde; <i>N</i> - <i>tert</i> - butylbenzothazylsulfenamide <i>N</i> - 叔丁基 - 2 - 苯并噻唑次磺酰胺
2.1.1.21 TeEDC; TeDEC	tellurium diethyldithiocarbamate 二乙基二硫代氨基甲酸碲
2.1.1.22 TETD	tetraethylthiuram disulfide 二硫化四乙基秋兰姆
2.1.1.23 TMTD	tetramethylthiuram disulfide 二硫化四甲基秋兰姆
2.1.1.24 TMTM	tetramethylthiuram monosulfide 一硫化四甲基秋兰姆
2.1.1.25 TU	thiourea 硫脲
2.1.1.26 ZBDCiZDBC	Zinc dibuty ldithiocarbamate 二丁基二硫代氨基甲酸锌
2.1.1.27 ZEDC; ZDEC	zinc diethyldithiocarbamate 二乙基二硫代氨基甲酸锌
2.1.1.28 ZMBT	zinc - 2 - mercaPtobenzothiazole 2 - 巯基苯并噻唑锌盐
2.1.1.29 ZMDC; ZDMC	zincdimethyldithiocarbamate 二甲基二硫代氨基甲酸锌
2.2 防老剂和抗氧化剂	
简 称	化 学 名 称
2.2.1 APPD	<i>N</i> - alkyl - <i>N</i> - phenyl - <i>p</i> - phenylenediamine <i>N</i> - 烷基 - <i>N</i> - 苯基对苯二胺

2.2.2	BMPPD; 77PD	$N, N'$ - his - ( 1, 4 - dimethylbentyl ) - p - phenylenedi- amine $N, N'$ - 双 ( 1, 4 - 二甲基戊基 ) 对苯二胺
2.2.3	CPPD	$N$ - cyC1ohoxyl - $N'$ - phppyl - p - phenylenediamine $N$ - 环己基 - $N'$ - 苯基对苯二胺
2.2.4	DLTDP	dilauryl thiodipropionate 硫代二丙酸二月桂酯
2.2.5	DNPD	$N, N'$ - di - 2 - naphthyl - p - phenylenediamine $N, N'$ - H - 2 - 萘基对苯二胺
2.2.6	DOPD; 88PD	$N, N'$ - dioctyl - p - phenylenediamine $N, N'$ - 二辛基对苯二胺
2.2.7	DPA	diphenylamine 二苯胺
2.2.8	DPPD	$N, N'$ - diphenyl - p - phenylenediamine $N, N'$ - 二苯基对苯二胺
2.2.9	DTPD	$N, N'$ - ditolyl - p - phenylenediamine $N, N'$ - 二甲苯基对苯二胺
2.2.10	EDTMQ; ETMQ	6 - ethoxy - 1, 2 - dihydro - 2, 2, 4 - trimethylquinoline 6 - 乙氧基 - 1, 2 - 二氢 2 - , 2, 4 - 三甲基喹啉
2.2.11	IPPD	$N$ - isopropyl - $N'$ - phenyl - p - phenylenediamine $N$ - 异丙基 - $N'$ - 苯基对苯二胺
2.2.12	NBC; NDBC	nickel dibutyldithiocarbamate 二丁基二硫代氨基甲酸镍
2.2.13	ODPA	octylated diphenylamine 辛基化二苯胺
2.2.14	PANA; PAN	$N$ - phenyl - $\alpha$ - naphthylamine $N$ - 苯基 - $\alpha$ - 萘胺
2.2.15	PBNA; PBN	$N$ - phenyl - $\beta$ - naphthylamine $N$ - 苯基 - $\beta$ - 萘胺
2.2.16	PPDPA	p - isopropoxydiphenylamine

	对 - 异丙氧基二苯胺
2.2.17 SPH	styrenated phenol 苯乙烯化苯酚
2.2.18 TNPP	tri ( nonylphenyl ) phosphite 亚磷酸三 ( 壬基苯基 ) 酯
2.2.19 ZMBI	zinc - 2 - mercaptobenzimidazole 2 - 巯基苯并咪唑锌盐
2.3 增塑剂和软化剂	
简 称	化 学 名 称
2.3.1 BOP	butyl octyl phthalate 邻苯二甲酸丁辛酯
2.3.2 DBP	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯
2.3.3 DBS	dibutyl sebacate 癸二酸二丁酯
2.3.4 DEP	diethyl lphthalate 邻苯二甲酸二乙酯
2.3.5 DIBA	diisobutyl adipate 己二酸二异丁酯
2.3.6 DIBP	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯
2.3.7 DIDA	diisodecyl adlpate 己二酸二异癸酯
2.3.8 DIDP	diisodecyl phthalate 邻苯二甲酸二异癸酯
2.3.9 DIOA	diisooctyl adipate 己二酸二异辛酯
2.3.10 DIOP	diisooctyl phthalate 邻苯二甲酸二异辛酯

2.3.11	DMP	dimethyl phthalate 邻苯二甲酸二甲酯
2.3.12	DMS	dimethyl sebacate 癸二酸二甲酯
2.3.13	DOA	dioctyl adipate 己二酸二辛酯
2.3.14	DOP	dioctyl phthalate 邻苯二甲酸二辛酯 di - ( 2 - ethylhexyl ) phthalate 邻苯二甲酸二 - ( 2 - 乙基己基 ) 酯
2.3.15	DOS	dioctylsebacate 癸二酸二辛酯
2.3.16	DPP	diphenylphthalate 邻苯二甲酯二苯酯
2.4	发泡剂	
	简 称	化 学 名 称
2.4.1	ADC	azodicarbonamide 偶氮二甲酯胺
2.4.2	BDSH	benzene - 1, 3 - disulfonyl hydrazide 1, 3 - 苯二磺酰肼
2.4.3	BSH	benzene sulfonylhydrazide 苯磺酰肼
2.4.4	DNPT	dinitrosopentamethylenetetramine 二亚硝基五次甲基四胺

附 录 A  
橡胶配合剂新旧简称对照表  
(参考件)

A1 促进剂新旧简称对照表

表 A1

新 简 称	旧 简 称	新 简 称	旧 简 称
BiMDC, BiDMC		DETU	DETU
CBS	CZ	DOTG	DOTG
CdEDC; CdDEC		DPG	D
CdMDC; CdDMC		DPT	H
CuMDC; CuDMC	CDD	DTDM	DTDM
DBA		ETU	Na – 22
DBTU	DBTU	HMT	H
LMDC; LDMC	LMD	TMTD	TMTD
MBS	NOBS	TMTM	TMTM
MBT	M	TU	
MBTS	DM	ZBDC; ZDBC	BZ
SeMDC; SeDMC		ZEDC; ZDEC	EZ
TBBS	NS	ZMBT	MZ
TeEDC; TeDEC		ZMDC; ZDMC	PZ
TETD	TETD		

A2 防老剂、抗氧剂新旧简称对照表

表 A2

新 简 称	旧 简 称	新 简 称	旧 简 称
APPD		IPPD	4010NA
BMPPD； 77PD	抗 4030	NBC； NDBC	NBC
CPPD	4010	ODPA	OD
DLTDP	DLTP	PANA； PAN	防甲
DNPD	DNP	PBNA； PBN	防丁
DOPD； 88PD	防老剂 288	PPDPA	
DPA		SPH	SP
DPPD	H	TNPP	TNP
DTPD		ZMBI	MBZ
EDTMQ； ETMQ	AW		

A3 增塑剂、软化剂新旧简称对照表

表 A3

新 简 称	旧 简 称	新 简 称	旧 简 称
BOP		DIOA	
DBP	DBP	DIOP	DIOP
DBS	DBS	DMP	DMP
DEP	DEP	DMS	
DIBA		DOA	DOA
DIBP	DIBP	DOP	DOP



续表

新 简 称	旧 简 称	新 简 称	旧 简 称
DIDA	DIDA	DOS	DOS
DIDP	DIDP	DPP	

A4 发泡剂新旧简称对照表

表 A4

新 简 称	旧 简 称	新 简 称	旧 简 称
ADC	AC	BSH	BSH
BDSH	BDSH	DNPT	H

中华人民共和国国家标准

防 老 剂 R D

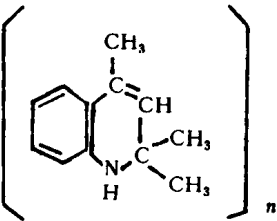
Antioxidant RD

UDC 678.048

GB 8826—88

本标准适用于由苯胺与丙酮在催化剂存在下缩聚而成的 2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 2 - 二氢化喹啉聚合物。该产品主要用途为橡胶防老剂。

结构式：



分子式：( C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N )<sub>n</sub>

1 技术要求

1.1 防老剂 RD 应符合下列要求：

指 标 名 称	指 标	
	优级品	一级品
外观	琥珀至棕色片状	
软化点,℃	80 ~ 100	80 ~ 100
加热减量, % ≤	0.30	0.50
灰分, % ≤	0.30	0.50

2 试验方法

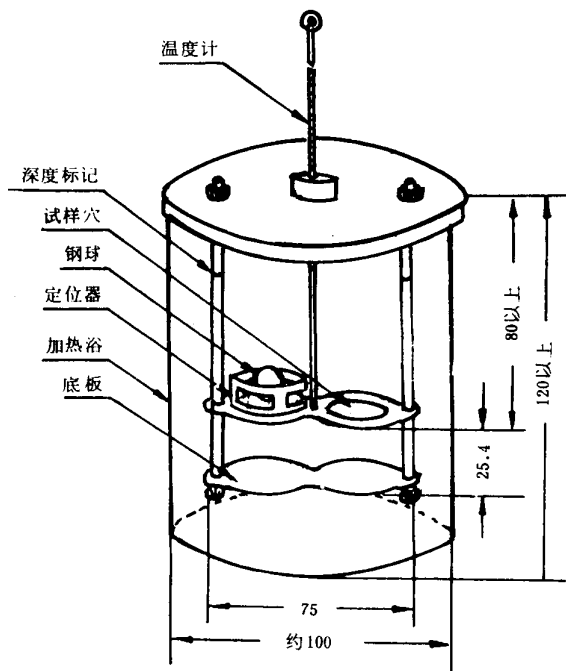
2.1 软化点的测定

### 2.1.1 方法提要

将规定质量的钢球放在内盛试样、规定尺寸的金属环盘上，以恒定的加热速度加热此组件，当试样软化，在钢球的作用下，一起下坠到规定距离时的温度的软化点。

### 2.1.2 仪器装置

2.1.2.1 沥青软化点测定器（见图）：钢球直径为  $9.53\text{mm}$ ，质量为  $3.50 \pm 0.05\text{g}$ ；黄铜环上内径  $17.5 \pm 0.1\text{mm}$ ，下内径  $15.9 \pm 0.1\text{mm}$ ，高  $6.35 \pm 0.1\text{mm}$ 。



2.1.2.2 温度计：分度值为  $0.5^\circ\text{C}$  局浸式温度计，温度范围为  $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

2.1.2.3 电炉及调压器。

2.1.2.4 传热液：甘油。

### 2.1.3 准备工作

2.1.3.1 将黄铜环置于涂有甘油的金属板或瓷板上。

2.1.3.2 在  $50\text{ml}$  有柄蒸发皿中取试样约  $5\text{g}$ ，在电炉上加热熔化，并不断搅拌以防止局部过热，加热温度不得高于试样估计软化点  $40^\circ\text{C}$ 。将试样注入黄铜环内至略高于环面为止。

2.1.3.3 试样在环境温度下冷却约  $30\text{min}$  后，用热刀刮去高出环面的试料，使与环面平齐。

2.1.3.4 将盛有试样的铜环水平地安放在环架的承板圆孔中，套上钢球定位器，将钢球放在试样上。

2.1.3.5 然后将料架移入盛有保持  $32 \sim 42^\circ\text{C}$  甘油的  $800\text{ml}$  烧杯中，恒温  $10 \sim 15\text{min}$ ，甘油面略低于连杆的深度标记，环架任何部分不得有气泡，将温度计从上垂直插入，使水银球下端与环的下端在同一水平。

2.1.4 试验步骤

2.1.4.1 将烧杯置于电炉上加热，使杯内甘油温度在 3min 后保持每分钟升  $3 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。升温速度超过范围时，则试验应重作。

2.1.4.2 随着温度升高，试样变软，在钢球作用下，试料和网球一起下坠到与底层板面接触时的温度即为试样的软化点。两钢球测定结果的平均值为一次测定值。取二次测定结果的算术平均值作为测定结果。

2.1.5 精密度

重复测定两个结果之间的差值不得大于  $2^{\circ}\text{C}$ ，取其算术平均值为测定结果。

2.2 加热减量的测定

2.2.1 仪器

电热恒温干燥箱：温度波动范围  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

称量瓶：直径  $\phi 50\text{mm}$ ，高 30mm。

干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

2.2.2 操作步骤

调节电热恒温干燥箱至  $50 \sim 55^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下，预先将两个带盖的称量瓶按与试样测定相同的步骤干燥，于已知质量的此二称量瓶中分别称取试样约 3g（准确至  $0.0002\text{g}$ ），置于电热恒温干燥器箱内上层，打开瓶盖，使称量瓶与干燥箱温度计水银球纵向距离不大于 100mm，对称置于温度计水银球两侧各 100mm 以内，保持 3h，然后把称量瓶移入干燥器中，冷却至室温，称量。

2.2.3 计算

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：  $X_1$ ——加热减量，%；  
 $m_1$ ——加热前试样与称量瓶质量，g；  
 $m_2$ ——加热后试样与称量瓶质量，g。  
 $m_3$ ——试样质量，g。

2.2.4 精密度

平行测定两个结果的差数不应大于其算术平均值的 10%，取其算术平均值作为测定结果。

2.3 灰分的测定

2.3.1 仪器

瓷坩埚：30ml；

干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙，  
高温炉。

2.3.2 操作步骤

在预先按测定试样的手续已恒重的瓷坩埚中，分别称取试样  $1.5 \sim 2\text{g}$ （准确至  $0.01\text{g}$ ），在电炉上小心加热除去挥发分，并在不使着火的条件下使其全部炭化，然后

将坩埚放入高温炉中，加盖而略留空隙，在  $750 \pm 25^{\circ}\text{C}$  下灼烧 2h，取出先放置约 2min，然后移入干燥器内冷却至室温（约 30min），称量。再置于高温炉内灼烧半小时，如此手续直至恒重（连续两次称量差值小于 0.0005g）。

2.2.3 计算

$$X_2 = \frac{m_4 - m_5}{m_6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：  $X_2$ ——灰分，%。  
 $m_4$ ——灼烧后坩埚和灰分质量，g；  
 $m_5$ ——坩埚质量，g；  
 $m_6$ ——试样质量，g。

2.3.4 精密度

平行测定两个结果的差数不应大于 0.04%，取其算术平均值作为测定结果。

3 检验规则

3.1 防老剂 RD 应由生产厂的质量检验部门进行取样检验，生产厂应保证所出厂的防老剂 RD 都符合本标准要求。每批出厂的防老剂 RD 都应附有一定格式的质量证明书。

3.2 使用单位有权按照本标准所规定的检验规则和检验方法对所收到的防老剂 RD 的质量进行检验，核验其指标是否符合本标准要求。

3.3 以每次检验包装的均匀产品为一批。

3.4 取样方法：由每批交付总数中随机抽取 10%，小批时不能少于 5 袋。用不锈钢取样器自桶中产品的上、中、下层取样，随其充分混匀，从中取出约 500g 试样，分装两个清洁、干燥的磨口玻璃瓶中，瓶上粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、批号和取样日期。

3.5 将取之样品，一瓶由质量检验部门进行检验，一瓶保存备查。当供需双方对产品质量发生争议时，由双方协商解决。

3.6 检验结果有一项指标不符合本标准要求时，应重新自两倍量包装袋中取样进行检验。重新检验结果有一项指标不符合本标准要求时，则整批防老剂 RD 不能验收。

4 标志、包装、运输、贮存

4.1 防老剂 RD 用内衬塑料袋的编织袋包装，每袋净重 50kg 或 25kg。

4.2 包装容器上应涂刷牢固的、醒目的标志，其内容包括：生产厂名、产品名称、生产日期、批号、净重和“防潮”字样。

4.3 装有防老剂 RD 的包装袋应贮存在干燥的房屋内，与墙壁之间的距离大于 0.5m，并不应靠近自来水管、下水道或取暖装置。

4.4 应装于清洁、有顶篷的车辆内运输。

中华人民共和国国家标准

防 老 剂 甲

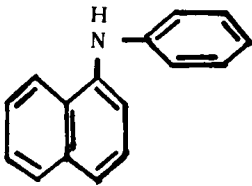
Antioxidant A

UDC 678.048

GB 8827—88

本标准适用于由苯胺与 1-萘胺以对氨基苯磺酸为接触剂加热缩合，经真空分馏所得之 N-苯基-1-萘胺。其主要用途为橡胶制品的防老剂。

结构式：



分子式：C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N

分子量：219.29（按 1983 年国际原子量）

1 技术要求

防老剂甲应符合下列要求：

指 标 名 称	指 标
外观	黄色或紫色片状
凝固点,℃ ≥	53.0
游离胺含量（以苯胺计）, % ≤	0.20

2 试验方法

2.1 凝固点的测定

2.1.1 仪器

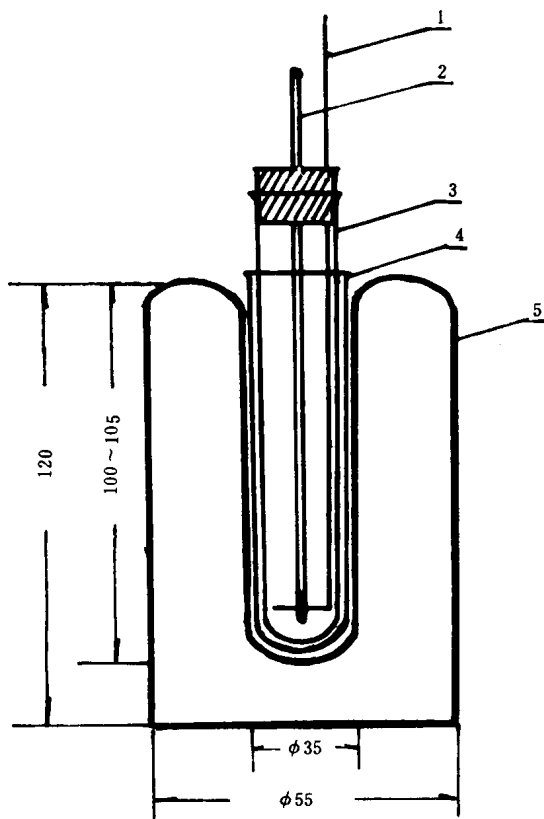
结晶管：长约 150mm，外径约 25mm；

外套管：长约 120mm、壁厚约 2mm，内径约 28mm；

杜瓦瓶：尺寸如图所示；

搅拌器：0.8~1mm 不锈钢丝制成，下部绕成约 20mm 直径的环；

温度计：分度值 0.1℃ 局浸温度计，长约 300mm，温度范围约 40~60℃。



1—搅拌器；2—温度计；3—结晶管；  
4—外套管；5—杜瓦瓶

### 2.1.2 测定步骤

将于 60~65℃ 充分熔化的防老剂甲试样倾入预热之凝固点测定器的结晶管内（试样高度约 65mm），垂直插入不锈钢搅拌器及带橡皮塞的温度计（温度计底部距结晶管底部约 10mm），不断上下拉动搅拌器（每分钟约 100 次左右），使试样冷却，在温度计示值出现回升过程中逐渐减慢搅拌速度，临近试样凝固点时可微微抖动温度计代替搅拌，当温度上升到最高点不再上升时，此点温度即为防老剂甲的凝固点。

### 2.1.3 精密度

平行两次测定结果之差不大于 0.15℃，取算术平均值作为测定结果。

## 2.2 游离胺含量的测定

### 2.2.1 试剂和溶液

盐酸（GB622—77）：化学纯，（1+1）溶液；

溴化钾 (GB649—77): 化学纯, 10% 溶液;

亚硝酸钠 (GB633—77): 分析纯, 0.1N 标准溶液;

### 2.2.2 测定步骤

称取试样 10g (称准至 0.01g) 于 250ml 烧杯中, 加入 150ml 蒸馏水, 将其置于 60 ~ 70℃ 水浴中充分搅拌 30min, 使游离胺溶解, 趁热过滤, 并以少量热水洗涤之, 滤液和洗液并入 250ml 烧杯中, 加入 4ml (1 + 1) 盐酸, 5ml 10% 溴化钾溶液, 在 10 ~ 15℃ 下用 0.1N 亚硝酸钠标准溶液滴定, 以淀粉碘化钾试纸为指示剂, 滴至保持 5min 被测试液仍对淀粉碘化钾试纸显微蓝色为终点。同时作一空白试验。

计算

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \cdot N \times 0.09313}{m} \times 100$$

式中:  $X_1$ ——游离胺含量, %;

$V$ ——试样耗用 0.1N 亚硝酸钠标准溶液体积, ml;

$V_0$ ——空白耗用 0.1N 亚硝酸钠标准溶液体积, ml;

$N$ ——亚硝酸钠标准溶液当量浓度;

0.09313——每毫克当量苯胺之克数;

$m$ ——试样质量, g。

### 2.2.3 精密度

平行测定两次结果之差不大于 0.02%, 取算术平均值作为测定结果。

## 3 检验规则

3.1 防老剂甲应由生产厂的质量检验部门进行检验, 生产厂应保证所有出厂的防老剂甲都符合本标准的要求。每一批出厂的防老剂甲都应附有一定格式的质量证明书, 内容包括: 制造厂名称、产品名称、生产日期、批号、净重、检验结果。

3.2 使用单位有权按照本标准所规定的检验规则和试验方法对所收到的防老剂甲的质量进行检验, 核验其是否符合本标准要求。

3.3 以均匀产品为一批。

3.4 取样方法: 生产厂每批包装 3 袋 (或桶) 后, 用干净搪瓷盘在切片机出料口取约 650g 试样; 用户由每批交付总数中选取 10% 袋 (或桶) 数取样, 小批时亦不得少于 3 袋 (或桶), 如整批不足 3 袋 (或桶) 时, 应在每袋 (或桶) 中取样。取样时用不锈钢取样器取出包括上、中、下三部分试样放入搪瓷盘中, 仔细混匀, 从其中取出约 650 试样, 分装入两个清洁、干燥带磨口塞的广口瓶中, 瓶上粘贴标签, 注明: 生产厂名称、产品名称、批号和取样日期。一瓶进行检验, 一瓶保存备查。

3.5 检验结果如有一项不符合本标准要求时, 应重新自两倍量的包装袋 (或桶) 中采取试样进行验。重新检验的结果即使有一项不符合本标准要求时, 则整批防老剂甲不能验收。

3.6 当供需双方对产品质量发生异议时, 由供需双方协商解决。



## 4 标志、包装、运输和贮存

4.1 防老剂甲用木纤维桶或编织袋内衬塑料袋包装，每袋（或桶）净重 25kg。

4.2 包装容器上应用不褪色的漆注明：生产厂名称、产品名称、生产日期、批号和净重。

4.3 防老剂甲应贮存在清洁、干燥的库房内、袋（或桶）与墙的距离应大于 0.5m，并不得靠近自来水管、下水道和取暖装置。

4.4 防老剂甲应在清洁有顶篷的车辆中运输。搬运时应小心轻放、防止日晒、雨淋。

中华人民共和国国家标准

防 老 剂 4010NA

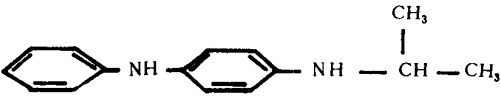
Antioxidant 4010NA

UD C678.048

GB 8828—88

本标准适用于由 RT 培司（4-氨基二苯胺）与丙酮缩合经催化加氢而制得的防老剂 4010NA。

结构式：



分子式：C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>

分子量：226.32（按 1983 年国际原子量）

1 技术要求

1.1 防老剂 4010NA 应符合下列要求：

指 标 名 称	指 标
外观	灰紫色至紫褐色片状
熔点,℃ ≥	70.0
加热减量,% ≤	0.50
灰分,% ≤	0.30

2 试验方法

2.1 熔点的测定

2.1.1 仪器

圆底烧瓶：容积 250ml，直径 80mm，颈长 20～30mm，口径 30mm，

试管：长 100～110mm，直径 20mm；

温度计：分度值 0.1℃，局浸式，范围 50～80℃；

毛细管：长 70~100mm，内径 0.8~1mm，壁厚约 0.15mm；

投掷玻璃管：内径 8mm，长约 800mm；

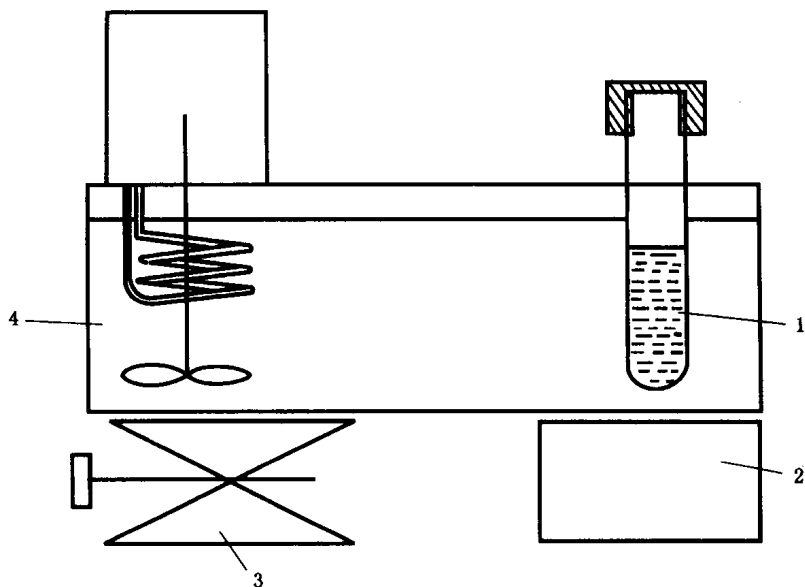
玛瑙研钵；

电炉：300W、附有调压器；

传热液：水。

### 2.1.2 安装

如图所示，将烧瓶、试管及温度计以胶塞连接，烧瓶中注入约四分之三的传热液，并向试管中注入传热液（与烧瓶中传热液液面一致）。



1—圆底烧瓶；2—试管；3、4—胶塞，  
5—温度计；6—毛细管

### 2.1.3 操作步骤

将测定加热减量后的试样在玛瑙研钵中研细，然后装入一端封闭的清洁、干燥的毛细管中，经直立的投掷管投掷十余次，至毛细管中试样紧缩为 2~3mm 高时，立即将上端熔封，缓缓加热传热液，待温度升至距预测试样熔点前约 20℃ 时，将装有试样的毛细管附着于温度计上，此时注意使试样层面与温度计水银球的中部在同一高度，插入传热液中，并以每分钟 20℃ 的速度升温，待温度升至距预测熔点前约 10℃ 时，以每分钟  $1 \pm 0.1^\circ\text{C}$  的速度升温，这时要细心观察试样在毛细管中的变化情况。当试样收缩、开始出现液体时的温度，即为该试样的熔点。

### 2.1.4 精密度

平行测定两个结果的差数不应大于  $0.4^\circ\text{C}$ ，取其算术平均植为测定结果。

## 2.2 加热减量的测定

### 2.2.1 仪器

电热恒温干燥箱：温度波动范围  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ；

称量瓶：直径  $\phi 50\text{mm}$ ，高  $30\text{mm}$ ；

干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

2.2.2 操作步骤

调节电热恒温干燥箱至  $50 \sim 55^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下，预先将两个带盖的称量瓶与试样相同的步骤干燥，称量。于已知质量的此两称量瓶中分别称取试样约  $3\text{g}$ （准确至  $0.0002\text{g}$ ）置于电热恒温干燥箱内上层，打开瓶盖，使称量瓶与干燥箱温度计水银球纵向距离不大于  $100\text{mm}$ ，对称置于温度计水银球两侧各  $100\text{mm}$  以内，保持  $3\text{h}$ ，然后把称量瓶移入干燥器中，冷却至室温，称量。

计算：

$$X_1 (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

- 式中：
- $X_1$ ——加热减量，%；
  - $m_1$ ——加热前试样与称量瓶质量，g；
  - $m_2$ ——加热后试样与称量瓶质量，g；
  - $m_3$ ——试样质量，g。

2.2.3 精密度

平行测定两个结果的差数不应大于其算术平均值的  $10\%$ ，以此算术平均值的测定结果。

2.3 灰分测定

2.3.1 仪器

瓷坩埚： $30\text{ml}$ ；

干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙；

高温炉。

2.3.2 操作步骤

在预先按测定试样的手续已恒重的两瓷坩埚中，分别称取试样  $1.5 \sim 2\text{g}$ （准确至  $0.01\text{g}$ ），在由炉上小心加热除去挥发分，并在不使试样着火的条件下使其全部炭化，然后将坩埚放入高温炉中，加盖而略留空隙，在  $750 \pm 25^{\circ}\text{C}$  下灼烧  $2\text{h}$ ，取出先放置约  $2\text{min}$ ，然后移入干燥器内冷却至室温（约半小时），称量，再置于高温炉内灼烧半小时，如此手续直至恒重（连续两次称量差值小于  $0.0005\text{g}$ ）。

计算：

$$X_2 = \frac{m_4 - m_5}{m_6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

- 式中：
- $X_2$ ——灰分，%；
  - $m_4$ ——灼烧后坩埚和灰分质量，g；
  - $m_5$ ——坩埚质量，g；
  - $m_6$ ——试样质量，g。

### 2.3.3 精密度

平行测定两小结果的差数不应大于 0.04%，取其算术平均值为测定结果。

## 3 检验规则

3.1 防老剂 4010NA 应由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证所有出厂的防老剂 4010NA

都符合本标准的要求。每批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书。

3.2 使用单位有权按照本标准的各项规定对所收到的防老剂 4010NA 的质量进行检验，核验其是否符合本标准的要求。

3.3 以均匀的产品为一批。

3.4 取样方法：由每批产品中随机抽取 10% 的袋数，但小批时也不得少于 5 袋。用取样器自袋中产品的上、中、下层取样，将选取的试样仔细混匀，从中取出约 500g 左右，分装于两个带磨口、清洁干燥之玻璃瓶中，瓶上粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、批号和取样日期。

3.5 将所取之样品一瓶由检验部门进行检验，一瓶密封保存，以备仲裁分析之用，如遇使用单位与产生厂发生争议时，经双方商定，可将保存样品进行复验。

3.6 检验结果有一项不符合本标准要求时，应重新自两倍量包装袋中取样，进行检验，重新检验结果有一项指标不符合本标准要求时，则整批防老剂 4010NA 不能验收。

## 4 标志、包装、运输、贮存

4.1 防老剂 4010NA 用编织袋内衬塑料袋包装，每袋净重 25 或 50kg。

4.2 每批包装好的成品袋上都应涂刷牢固的、醒目的标志，其内容包括生产厂名、产品名称、批号、净重、生产日期和“防潮”字样。

4.3 装有防老剂 4010NA 的包装袋应保存在干燥的房屋内。

4.4 应在清洁有顶篷的车内运输。

中华人民共和国国家标准

硫化促进剂 NOBS

(N－氧二乙撑－2－苯骈噻唑次磺酰胺)

UDC 678.044

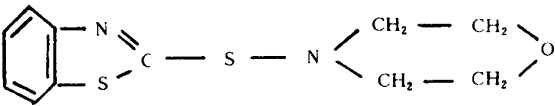
Vul canization accelerator NOBS

GB 8829—88

(N－oxydiethyhylene－2－benzothiazyl sulfenamide)

本标准适用于橡胶用硫化促进剂 NOBS。

结构式；



分子式：C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O

分子量：253.35（按 1983 年国际原子量）

1 技术要求

1.1 外观：淡黄色或橙黄色颗粒。

1.2 促进剂 NOBS 应符合下要求：

指 标 名 称		指 标	
		一级品	合格品
初熔点,℃	≥	80	78
加热减量,%	≤	0.5	0.5
灰分含量,%	≤	0.3	0.4

2 试验方法

2.1 熔点测定

将试样研细过 100 目筛，然后按 HG 2—1234—79《防老剂、促进剂熔点测定》中电热法进行。

2.2 加热减量测定

2.2.1 使用仪器

a. 电热恒温干燥箱：温度波动范围为  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

b. 称量瓶：直径  $\phi 50\text{mm}$ ，高  $30\text{mm}$ 。

c. 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

### 2.2.2 测定步骤

调解电热恒温干燥箱至  $50 \sim 55^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下预先将两个带盖的称量瓶与试样测定相同的步聚称重，将试样放入于已知重量的此二称量瓶中，铺平到厚  $3 \sim 5\text{mm}$ ，分别称取试样约  $3\text{g}$ （准确至  $0.0002\text{g}$ ），置于电热恒温干燥箱内上层，打开瓶盖，使称量瓶与干燥箱温度度计水银球纵向距离不大于  $100\text{mm}$ ，对称置于温度水银球两侧各  $100\text{mm}$  以内，保持  $3\text{h}$ ，然后把称量瓶移入干燥器内，冷却至室温（约  $30\text{min}$ ），称量。

### 2.2.3 计算

加热减量  $X$ （%）按下式计算：

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100$$

式中：  $m_1$ ——加热前试样与称量瓶质量，g；

$m_2$ ——加热后试样与称量瓶质量，g；

$m_3$ ——试样质量，g。

### 2.2.4 精密度

平行测定两个结果的差数不应大于其算术平均值的  $10\%$ ，取此算术平均值作为试样的加热减量。

## 2.3 灰分测定

### 2.3.1 使用仪器

a. 瓷坩埚： $30\text{ml}$ ；

b. 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙；

c. 高温炉。

### 2.3.2 测定步骤

准确称取试样  $3 \sim 5\text{g}$ （准确至  $0.01\text{g}$ ），置于已灼烧至恒重的两瓷坩埚（准确至  $0.0002\text{g}$ ）中，在电炉上小心加热除去挥发分，并在不使试样着火的条件下使全部炭化，然后将坩埚放入高温炉中，加盖而略留孔隙，在  $750 \pm 2^{\circ}\text{C}$  下灼烧  $2\text{h}$ ，取出先放约  $2\text{min}$ ，然后移入干燥器内冷却至室温（够  $30\text{min}$ ），称量，再置于高温炉内灼烧半小时，如此手续直至恒重（连续两次称量，质量变化小于  $0.0002\text{g}$ ）。

### 2.3.3 计算

灰分含量  $Y$ （%）按下式计算：

$$Y = \frac{m_4 - m_5}{m_6} \times 100$$

式中：  $m_4$ ——灼烧后坩埚和灰分质量；

$m_5$ ——坩埚质量，g；

$m_6$ ——试样质量，g。

### 2.3.4 精密度

平行测定两个结果的差数不应大于 0.04%，以平行测定两个结果的算术平均值作为试样的灰分含量。

## 3 检验规则

3.1 促进剂 N O B S 应由生产厂的质量检验部门进行检验，生产厂应保证所有出厂的 N O B S 都符合本标准要求，每一批出厂的促进剂 N O B S 都应附有一定格式的质量合格证。

3.2 促进剂 N O B S 以每包装一次的均匀产品为一批，用户有权按本标准各项规定对所收到的产品进行检验。

### 3.3 取样方法：

8.3.1 由每批产品中选出 10% 的袋（桶）取样，小批产品取样不得少于 3 袋（桶），少于 3 袋（桶）时，各袋（桶）均取。

3.3.2 用不锈钢制的取样管在袋（桶）之上、中、下三部各取等量试样。

3.3.3 将取之试样，仔细混匀后，以四分法取出不少于 300g 装入清洁、干燥的磨口瓶中，瓶口加封并注明：生产厂名称、产品名称、批号、取样日期，送交检验部门进行检验。

3.4 如果检验结果有一项指标不符合本标准要求时，应重新自两倍量包装中选取试样进行复检，复检结果，如仍不符合标准，则该产品不应验收。

3.5 供需双方对产品质量发生异议须仲裁时，仲裁时虚按照本标准规定的检验方法进行检验。

## 4 包装、标志、贮存和运输

4.1 促进剂 N O B S 应用聚乙烯或聚丙烯编织带（桶）包装，内衬一层聚乙烯袋和二层牛皮纸袋。产品净重可分为 20、25、40kg 等。

4.2 每袋应于明显部位注明：生产厂名称、产品名称、商标、等级、批号、净重、生产年、月、日。

4.3 货袋应贮存在干燥的库房内，距墙壁应大于 0.5m，不应放于上、下水道与暖气设备近旁，更不应靠近火源。

4.4 促进剂 N O B S 在贮存过程中会降解，应定期周转使用。贮存稳定期不应超过六个月。

4.5 每批包装好的成品袋内应附有质量合格证。合格证内容包括：生产厂名称、产品名称、等级、批号、净重、出厂日期和本标准编号。



## 中华人民共和国国家标准

## 硫化促进剂 M

Vulcanizing accelerator M

GB 11407—89

## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了橡胶工业用 2-硫醇基苯骈噻唑（以下简称硫化促进剂 M）的技术性能要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于硫磺、二硫化碳与苯胶经高压反应生成的硫化促进剂 M，也适用于以邻硝基氯苯、硫化钠、硫磺、二硫化碳在常压下合成的硫化促进剂 M。

## 2 引用标准

GB 6678—86 化工产品采样总则

## 3 概述

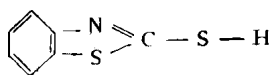
## 3.1 名称

商品名称：硫化促进剂 M。

化学名称：2-硫醇基苯骈噻唑或硫基苯骈噻唑。

3.2 分子式： $C_7H_5N_2$ 。

## 3.3 结构式：



## 3.4 相对分子质量：167.26（1985 年国际原子量）

## 4 技术要求

本产品应符合表 1 的技术要求。

表 1 硫化促进剂 M 技术要求

指 标 名 称	级 别 指 标	优级品	一级品	合格品
外观（目测）		淡黄色或灰白色粉末、粒状		
初熔点℃	≥	173.0	171.0	170.0
灰分，%	≤	0.30	0.30	0.30
加热减量，%	≤	0.30	0.40	0.50
筛余物 <sup>1)</sup> （150μm），%	≤	0.0	0.1	0.1

注：1) 筛余物：适用于粉末，不适用于粒状。

5 试验方法

5.1 熔点测定

5.1.1 仪器

5.1.1.1 熔点测定装置（见图 1）。

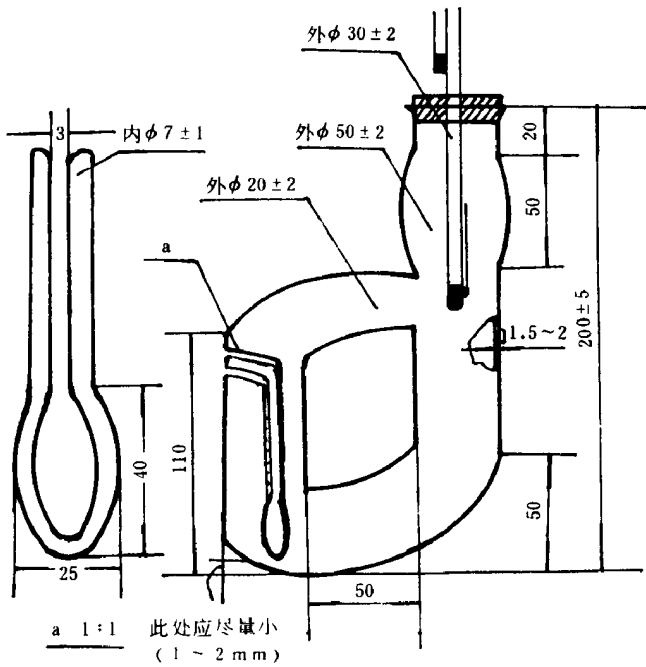


图 1 熔点测定装置

5.1.1.2 温度计：见附录 A 表 A1。

5.1.1.3 辅助温度计：温度范围 0~100℃，最小刻度 1℃。

5.1.1.4 毛细管：长度 70~100mm；内径 0.8~1.2mm，壁厚 0.1~0.15mm 材质为硬质玻璃。

5.1.1.5 投掷管：长度约 800mm，内径约 10mm。

5.1.1.6 玛瑙研钵。

5.1.1.7 调压变压器：1kW。

5.1.2 传热液

可选用硫酸、液体石蜡、100 号甲基硅油、甘油等。

5.1.3 操作

将试样在 100~105℃的恒温干燥箱中烘干后，于玛瑙钵中研成微细粉末，装入清洁干燥的一端熔封的毛细管中，在投掷玻璃管中投掷，至毛细管中试样紧缩为 2~3mm，立即将毛细管上端熔封。加热熔点测定装置，升温至比预想熔点低约 30℃时，把装有试样的毛细管附着于温度计上，使试样中心和温度计水银球中心处于同一高度，插入传热液中，继续加热，使温度以 3℃/min 上升，从比预想熔点低约 5℃起，使温度以 2℃/min 上升。注意观察试样，当试样在接触毛细管的内壁面上产生细小液滴时（如图 2 所示）的温度即为该试样的初熔点。

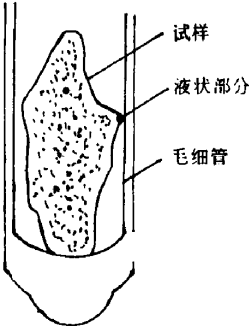


图 2 初熔点示意图

使用全浸式温度计按式（1）计算初熔点：

$$T = t + 0.00016 (t - t') h \quad \cdots \cdots (1)$$

式中：  $T$ ——初熔点，℃；  
 $t$ ——温度计的读数，℃；  
 $t'$ ——辅助温度计的读数，℃；  
 $h$ ——水银柱露出液面部分的高度（以℃表示）。

5.1.4 精密度

5.1.4.1 重复性（ $r$ ）

本标准规定  $r = 0.8^\circ\text{C}$  并取两次重复试验结果的算术平均值为测定结果。

5.1.4.2 再现性（ $R$ ）

本标准规定  $R = 1.2^\circ\text{C}$ 。

5.2 灰分测定

5.2.1 仪器

5.2.1.1 高温炉。

5.2.1.2 玻璃干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

5.2.1.3 瓷坩埚：约 30 ~ 50mL。

5.2.2 操作

称取试样的 3g（准确至 0.1g）放入质量已恒定的瓷坩埚内，在较低的温度下挥发并碳化后，置于高温炉里，在  $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$  下灼烧 2h，移出，稍冷后置入干燥器中冷却至室温（约 30min），称其质量（准确至 0.0002g）。反复操作直至前后两次称量差小于 0.0004g。

5.2.3 试验结果计算

灰分按式（2）计算

$$H(\%) = \frac{m_A}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：  $H$ ——灰分，%；  
 $m_A$ ——剩余物质量，g；  
 $m_s$ ——试样的质量，g。

5.2.4 精密度

灰分含量为 0.01 ~ 0.30% 时其相对允许误差为 50% ~ 17%。

5.3 加热减量测定

5.3.1 仪器

5.3.1.1 电热恒温干燥箱。

5.3.1.2 称量瓶：直径  $\phi 50$ ，高 h30mm。

5.3.1.3 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

5.3.2 操作

将电热恒温干燥箱控制在  $100 \sim 105^{\circ}\text{C}$ ，称取试样约 3g（准确至 0.0002g）于预先在相同条件下干燥的两个带盖的称量瓶内，置于电热恒温干燥箱内上层中，打开瓶盖，使称量瓶对称分布于温度计水银球两侧各 100mm 以内，加热 2h，将称量瓶移入玻璃干燥器中，冷却至室温（约 30min）称量（准确至 0.0002g）。

5.3.3 试验结果计算

加热减量由式

（3）计算

$$J(\%) = \frac{m_j}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：  $J$ ——加热减量，%；  
 $m_j$ ——试样的减量，g；  
 $m_s$ ——试样的质量，g。

5.3.4 精密度

加热减量为 0.01% ~ 0.50% 时，其相对允许误差为 50% ~ 13%。

5.4 筛余物测定

5.4.1 仪器

5.4.1.1 试验筛：GB6003 中 C<sub>ss</sub> - HF 化工系统分样专用筛，孔径 0.150mm，筛框规格 φ200 × 50mm。

5.4.1.2 毛刷：漆刷，毛长约 40mm，宽约 30mm。

5.4.2 操作

称取试样约 5g（准确至 0.1g）装入筛子内，用毛刷反复刷擦，直至可能通过的试样全通过后，将筛面上未通过的残留部分全部收集于已知质量的表面皿内，称其质量（准确至 0.0002g）。

5.4.3 试验结果计算

筛余物按式（4）计算

$$S(\%) = \frac{m_s}{m} \times 100 \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

式中： S——筛余物，%；  
m<sub>s</sub>——剩余物的质量，g；  
m——试样的质量，g。

6 检验规则

6.1 硫化促进剂 M 应由制造厂的质量监督检验部门进行检验，出厂的硫化促进剂 M 应符合本标准要求。

6.2 用户有权按照本标准验收。

6.3 以一次提供检验的均匀产品为一批。

6.4 按 GB 6678 中表 2 采样。

6.5 采用随机抽样的方法用取样管在袋（桶）上、中、下三个部位各取等量样品，放入干净的盘里，混合均匀，用四分法取出不少于 300g，装在具有磨口塞的清洁干燥的玻璃瓶内。

6.6 瓶口加封并粘贴标签，注明；制造厂名，产品名称，批号，取样日期，由质量监督检验部门进行检验。

6.7 检查结果有一项不符合本标准要求时，应从两量的包装容器中取样复检，复检结果若仍不符合要求时，则该批产品降级或拒绝验收。

6.8 当供需双方对产品质量发生争议要求仲裁时，仲裁机构可由双方协议选定，仲裁时应按照本标准规定的检验方法进行检验。

7 包装、标志、贮存和运输

7.1 硫化促进剂 M 用编织袋内衬塑料袋或纤维桶、木桶内衬塑料袋包装。每袋

(桶) 净量  $25 \pm 0.2\text{kg}$  或  $50 \pm 0.2\text{kg}$ 。

7.2 每袋(桶)应于明显部位注明生产厂名, 产品名称, 商标名称, 等级, 质量, 出厂日期。

7.3 货袋(桶)应贮存在干燥的库房内, 离墙壁的距离应大于  $0.5\text{m}$ 。不应放置于上下水道或暖气设备近旁, 以防潮湿或变质, 更不能靠近火源。

7.4 每批售出的产品都应附有质量证明书, 其内容包括生产厂名称、产品名称、等级、批号、净量、出厂日期和符合本标准要求的证明书。

7.5 使用注意事项:

本品有特殊苦味, 避免触及食品或做食品包装物的原料。

7.6 贮存期二年。

附 录 A  
熔点测定温度计规格  
(补充件)

表 A1 温度计规格

项 目	规 格
液体	水银
液体上充满气体	氮气
温度范围,℃	140 ~ 180
最小刻度,℃	0.5
长刻度线,℃	1 ( 每格 )
刻度数字,℃	10 ( 每格 )
全长, mm	340
棒的直径, mm	6 ~ 7
水银球的直径, mm	5 ~ 6
水银球的长度, mm	10 ~ 14
浸没长度, mm	50
水银球的上端到最低刻度线的距离, mm	约 35
顶部的形状	环状
允许误差,℃	0.5

中华人民共和国国家标准

硫化促进剂 DM

Vulcanizing accelerator DM

GB 11408—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了橡胶工业用硫化促进剂二硫化二苯骈噻唑（以下简称硫化促进剂 DM）的技术性能要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。

本标准适用于由 2-硫醇基苯骈噻唑以空气、亚硝酸钠、硫酸、双氧水、氯气等氧化制得的硫化促进剂 DM。

2 引用标准

GB 6678—86 化工产品采样总则

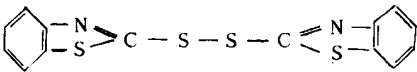
3 概述

3.1 名称

商品名称：硫化促进剂 DM。  
化学名称：二硫化二苯骈噻唑。

3.2 分子式：C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>；

3.3 结构式：



3.4 相对分子质量：332.50（1987 年国际原子量）

4 技术要求

本产品应符合表 1 的技术要求。



硫化促进剂 DM 技术要求

指 标 名 称	级 别 指 标			
		优级品	一级品	合格品
外观（目测）		白色或浅黄色粉末或粒状		
初熔点℃	≥	170.0	165.0	160.0
灰分，%	≤	0.30	0.50	0.70
加热减量，%	≤	0.30	0.40	0.50
筛余物 <sup>1)</sup> （150μm），%	≤	0.0	0.1	0.1

注：1) 筛余物：适用于粉末，不适用于粒状。

5 试验方法

5.1 熔点测定

5.1.1 仪器

5.1.1.1 熔点测定装置（见图 1）。

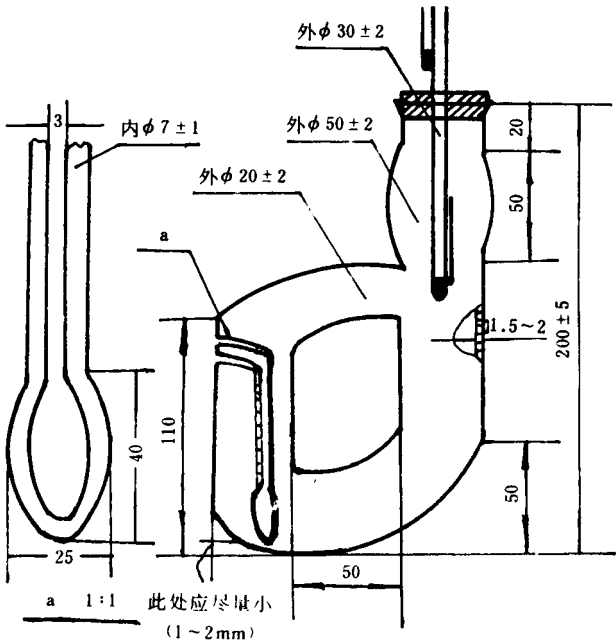


图 1 熔点测定装置

5.1.1.2 温度计：见附录 A 表 A1。

5.1.1.3 辅助温度计：温度范围 0~100℃，最小刻度 1℃。

5.1.1.4 毛细管：长度 70 ~ 100mm，内径 0.8 ~ 1.2mm，壁厚 0.1 ~ 0.15mm，材质为硬质玻璃。

5.1.1.5 投掷管：长度约 800mm，内径约 10mm。

5.1.1.6 玛瑙研钵。

5.1.1.7 调压变压器：1kw。

5.1.2 传热液

可选用硫酸、液体石蜡、100 号甲基硅油、甘油等。

5.1.3 操作

将试样在 100 ~ 105℃ 的恒温干燥箱中烘干后，于玛瑙研钵中研成微细粉末，装入清洁干燥的一端熔封的毛细管中，在投掷玻璃管中投掷，至毛细管中试样紧缩为 2 ~ 3mm，立即将毛细管上端熔封。加热熔点测定装置，升温至比想预熔点低约 30℃ 时，把装有试样的毛细管附着于温度计上，使试样中心和温度计水银球中心处于同一高度，插入传热液中，继续加热，使温度以 3℃/min 上升，从比预想熔点低约 5℃ 起，使温度以 2℃/min 上升。注意观察试样，当试样在接触毛细管的内壁面上产生细小液滴时（如图 2 所示）的温度，即为该试样的初熔点。

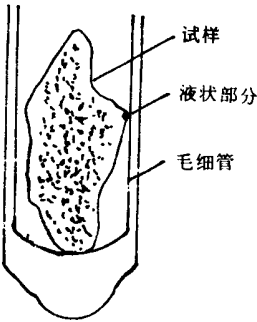


图 2 初熔点示意图

使用全浸式温度计按式（1）计算初熔点：

$$T = t + 0.00016 (t - t') h \dots\dots\dots (1)$$

式中： T——初熔点，℃；  
t——温度计的读数，℃；  
t'——辅助温度计的读数，℃；  
h——水银柱露出液面部分的高度（以℃表示）。

5.1.4 精密度

5.1.4.1 重复性（r）

本标准规定 r = 0.6℃ 并取两次重复试验结果的算术平均值为测定结果。

5.1.4.2 再现性（R）

本标准规定 R = 1.5℃。

5.2 灰分测定

5.2.1 仪器

5.2.1.1 高温炉。

5.2.1.2 玻璃干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

5.2.1.3 瓷坩埚：约 30 ~ 50mL。

5.2.2 操作

称取试样约 3g（准确至 0.1g）放入质量已恒定的瓷坩埚内，在较低的温度下挥发并碳化后，置于高温炉里，在  $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$  下灼烧 2h，移出，稍冷后置入干燥器中冷却至室温（约 30min），称其质量（准确至 0.0002g）。反复操作直至前后两次称量差小于 0.0004g。

5.2.3 试验结果计算

灰分按式（2）计算：

$$H(\%) = \frac{m_A}{m_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：  $H$ ——灰分，%；  
 $m_A$ ——剩余部分质量，g；  
 $m_s$ ——试样的质量，g。

5.2.4 精密度

本标准规定，灰分为 0.01% ~ 0.70% 时其相对允许误差为 50% ~ 10%。

5.3 加热减量测定

5.3.1 仪器

5.3.1.1 电热恒温干燥箱。

5.3.1.2 称量瓶：直径  $\phi 50$ ，高 h30mm。

5.3.1.3 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

5.3.2 操作

将电热恒温干燥箱控制在  $100 \sim 105^{\circ}\text{C}$ ，称取试样约 3g（准确至 0.0002g）于预先在相同条件下干燥的两个带盖的称量瓶内，置于电热恒温干燥箱内上层中，打开瓶盖，使称量瓶对称置于温度计水银球两侧各 100mm 以内，加热 2h，将称量瓶移入玻璃干燥器中，冷却至室温（约 30min）称量（准确至 0.0002g）。

5.3.3 试验结果计算

加热减量由式（3）计算：

$$J(\%) = \frac{m_j}{m_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：  $J$ ——加热减量，%；  
 $m_j$ ——试样的减量，g；  
 $m_s$ ——试样的质量，g。

5.3.4 精密度

加热减量为 0.01% ~ 0.50% 时，其相对允许误差为 50% ~ 13%。

5.4 筛余物测定

5.4.1 仪器

5.4.1.1 试验筛：GB 6003 中 C<sub>ss</sub> - HF 化工系统分样专用筛，孔径 0.150mm，筛框规格 φ200mm × 50mm。

5.4.1.2 毛刷：漆刷，毛长约 40mm，宽约 30mm。

5.4.2 操作

称取试样约 5g（准确至 0.1g）装入筛子内，用毛刷反复刷擦，直至可能通过的试样全通过后，将筛面上未通过的残留部分全部收集于已知质量的表面皿内，称其质量（准确至 0.0002g）。

5.4.3 试验结果计算

筛余物按式（4）计算：

$$S ( \% ) = \frac{m_s}{m} \times 100 \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

式中：S——筛余物，%；  
m<sub>s</sub>——剩余物的质量，g；  
m——试样的质量，g。

6 检验规则

6.1 硫化促进剂 DM 应由制造厂的质量监督检验部门进行检验，出厂的硫化促进剂 DM 应符合本标准要求。

6.2 用户有权按照本标准验收。

6.3 以一次提供检验的均匀产品为一批。

6.4 按 GB6678 中表 2 采样。

6.5 采用随机抽样的方法用取样管在袋（桶）上、中、下三个部位各取等量样品，放入干净的盘里，混合均匀，用四分法取出不少于 300g，装在具有磨口塞的清洁干燥的玻璃瓶内。

6.6 瓶口加封并粘贴标签，注明：制造厂名、产品名称、批号、取样日期，由质量监督检验部门进行检验。

6.7 检查结果有一项不符合本标准要求时，应从两倍量的包装容器中取样复检，复检结果若仍不符合要求时，则该批产品降级或拒绝吸收。

6.8 当供需双方对产品质量发生争议要求仲裁时，仲裁机构可由双方协议选定，仲裁时应按照本标准规定的检验方法进行检验。

7 包装、标志、贮存和运输

7.1 硫化促进剂 DM 用编织袋内衬塑料袋或纤维桶、木桶内衬塑料袋包装。每

袋（桶）净量  $25 \pm 0.2\text{kg}$  或  $40 \pm 0.2\text{kg}$ 。

7.2 每袋（桶）应于明显部位注明生产厂名、产品名称、商标名称、等级、质量、出厂日期。

7.3 货袋（桶）应贮存在干燥的库房内，离墙壁的距离应大于  $0.5\text{m}$ ，不应放置于上下水道或暖气设备近旁，以防潮湿或变质，更不能靠近火源。

7.4 每批售出的产品都应附有质量证明书，其内容包括生产厂名称、产品名称、等级、批号、净质量、出厂日期和符合本标准要求的证明书。

7.5 使用注意事项：

本品有特殊苦味，避免触及食品或做食品包装物的原料。

7.6 贮存期二年。

附 录 A  
溶点测定温度计  
(补充件)

表 A1 温度半规格

项 目	规 格
液体	水银
液体上充满气体	氮气
温度范围,℃	140 ~ 180
最小刻度,℃	0.5
长刻度线,℃	1 ( 每格 )
刻度数字,℃	10 ( 每格 )
全长, mm	340
棒的直径, mm	6 ~ 7
水银球的直径, mm	5 ~ 6
水银球的长度, mm	10 ~ 14
浸没长度, mm	50
水银球的上端到最低刻度线的距离, mm	约 35
顶部的形状	环状
允许误差,℃	0.5

## 中华人民共和国化工行业标准

## 硫化促进剂 CBS

HG 2096—91

## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了硫化促进剂 CBS 的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、贮存和运输。

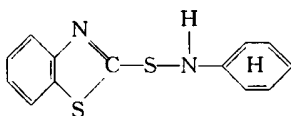
本标准适用于以促进剂 MBT 和环己胺经次氯酸钠氧化而制成的 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺即硫化促进剂 CBS。

商品名称：硫化促进剂 CBS

化学名称：N-环己基-2-苯并噻唑磺酰胺。

分子式： $C_{13}H_{16}N_2S_2$

结构式：



相对分子质量：264.42（按 1987 年国际相对原子质量）。

## 2 引用标准

GB6678 化工产品采样总则

GB11409.1 橡胶防老剂、硫化促进剂熔点测定方法

GB11409.4 橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量测定方法

GB11409.5 橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物测定方法

GB11409.7 橡胶防老剂、硫化促进剂灰分测定方法

## 3 技术要求

3.1 硫化促进剂 CBS 应符合下表要求。

项 目	指 标		
	优级品	一级品	合格品
外观（目测）	灰白色或淡黄色粉末		
初熔点, % ≥	99.0	98.0	96.0
加热减量, % ≤	0.20	0.30	0.50
灰分, % ≤	0.20	0.30	0.40
筛余物（150 $\mu$ m）, % ≤	0.00	0.05	0.10

4 试验方法

4.1 熔点测定

按 GB 11409.1 规定进行（电热法）。

允许差：平行测定两个结果的差值不应大于 0.5℃，从平行测定两个结果的算术平均值为试样的熔点。

4.2 加热减量测定

按 GB11409.4 规定进行，加热温度为 50～55℃。

允许差：平行测定两个结果的差值不应大于 0.04%，以平行测定两个结果的算术平均值为试样的加热减量。

4.3 灰分测定

按 GB11409.7 规定进行，称样量为 3g，灼烧温度为 800±20℃。

4.4 筛余物测定

按 GB11409.5（干筛法）规定进行，标准筛规格为  $\phi$ 200mm×50mm/150 $\mu$ m。

5 检验规则

5.1 促进剂 CBS 应由生产厂的质量监督检验部门进行检验，每一批出厂的促进剂 CBS 都应附有一定格式的质量合格证。

5.2 促进剂 CBS 以每包装一次的均匀产品为一批。

5.3 用户有要权按照本标准对所收到的产品进行验收。

5.4 取样方法

5.4.1 按 GB 6678 中表 2 采取样本单位

5.4.2 采用随机抽样的方法用取样管在袋（桶）上、中、下三个部位各取等量样品，放入干净的盘里。



5.4.3 将采取之样品仔细混匀后，以四分法取出不少于 300g 分别装入清洁、干燥的两个磨口瓶中，瓶口加封并注明：生产厂名称、产品名称、批号、取样日期，一瓶送交质量监督检验部门进行检验，另一瓶贮存于避光处，以备复查，保存期限为三个月。

5.5 如果某项检验结果不符合本标准要求时，应从两倍量的包装容器中取样复检，复检结果若仍不符合本标准时，则该批产品降级或拒绝验收。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议要求仲裁时，仲裁机构可由双方协商选定，仲裁时应按照本标准的规定进行仲裁分析。

## 6 包装、标志、贮存和运输

6.1 促进剂 CBS 应用桶、聚丙烯或聚乙烯编织袋包装，内衬聚乙烯袋，每袋净重为  $20 \pm 0.1\text{kg}$ ，

$25 \pm 0.1\text{kg}$  或  $40 \pm 0.1\text{kg}$  等。

6.2 每袋（桶）应于明显部位注明生产厂名称、产品名称、商标、等级、批号、净重、生产日期。

6.3 每批包装好的成品袋（桶）内部应附有质量合格证，合格证内容包括生产厂名称、产品名称、等级、批号、净重、出厂日期和本标准编号。

6.4 产品应贮存在干燥的库房内，距墙壁应大于 0.5m，不应放置于上、下水道与暖气设备近旁，以防潮湿或变质，更不应靠近火源。

6.5 促进剂 CBS 贮存期为六个月。

6.6 运输时防雨防潮，装卸时应轻拿轻放，以免包装袋（桶）破损。

# 中华人民共和国化工行业标准

## 偶氮二甲酰胺（发泡剂 ADC）

HG 2097—91

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了偶氮二甲酰胺的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

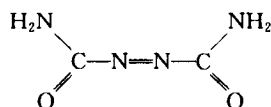
本标准适用于以尿素、水合肼为原料经缩合、氯化而制得的偶氮二甲酰胺即发泡剂 ADC。

商品名称：发泡剂 ADC

化学名称：偶氮二甲酰胺

分子式： $C_2H_4O_2N_4$

结构式：



相对分子质量：116.08（按 1987 年国际相对原子质量）

### 2 引用标准

GB601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB11409.5 橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物测定方法

### 3 技术要求

#### 3.1 外观

偶氮二甲酰胺应为淡黄色粉末（目测）。

#### 3.2 偶氮二甲酰胺应符合下表要求：

项 目		指 标		
		优等品	一等品	合格品
发气量, mL/g		215	210	200
细度	筛余物 ( 筛孔 38um ), %	0.1	0.2	1.0
	平均粒径 ( $D_n$ ), $\mu\text{m}$	12	—	
分解温度, $^{\circ}\text{C}$		—	200	
		200 ~ 210	—	
加热减量, %		0.15	0.25	0.30
灰分, %		0.10	0.10	0.20
纯度 ( ADC ), %		97.0	95.0	

注：纯度仅在型式检验时检测，其他项目为出厂检验项目。

4 试验方法

在没有注明其他要求时，本标准所用试剂和水均指分析纯试剂和蒸馏水或相应纯度的水；本标准滴定溶液、制剂及制品均按 GB601 和 GB603 规定制备。

4.1 发气量测定

4.1.1 方法提要

试样在加热分解温度条件下，以排水集气法测出发气量。

4.1.2 仪器设备

4.1.2.1 发气量测定装置（见图 1）

4.1.2.2 水银温度计：0~250℃，分度值为 1℃；

4.1.2.3 量气管：刻度值为 0.2mL；

4.1.2.4 气压表。

4.1.3 试剂

4.1.3.1 邻苯二甲酸二辛酯；

4.1.3.2 丙三醇传热液。

4.1.4 操作步骤

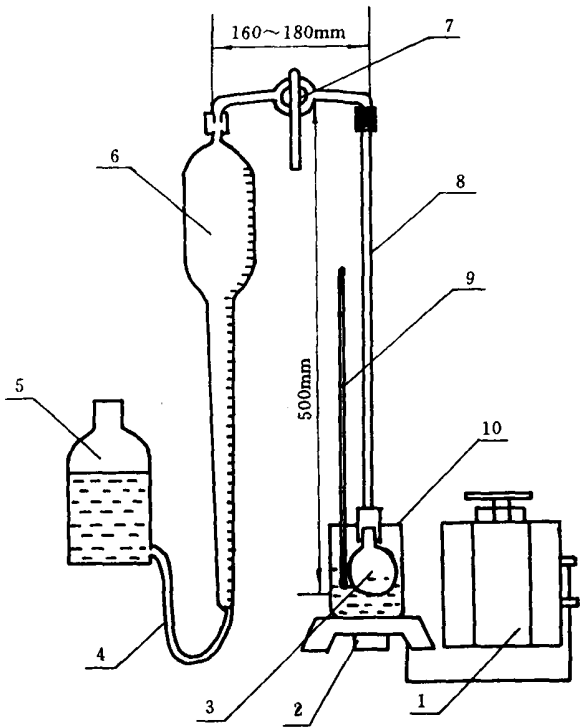


图 1 发气量测定装置图

- 1—调压器（1kVA）；2—电炉（300W）；3—密度瓶（25mL）；  
4—乳胶管；5—水准瓶（250mL）；6—直形量气管（100mL）；  
7—玻璃三通活塞（ $\phi 2\text{mm}$ ）；8—玻璃管（ $\phi 3\sim 4\text{mm}$ ）；9—温  
度计（0~250℃）；10—烧杯（400mL）

称取试样 0.3g（精确至 0.0002g），置于 25mL 密度瓶中，加 2mL 邻苯二甲酸二辛酯，按图 1 装好仪器，将三通活塞通大气。提高水准瓶调整量气管零点（在室温下），关三通活塞，检查零点不变，确无漏气时，方能进行加热。在 400mL 烧杯内装有 150~200mL 的传热液，将密度瓶浸入传热液中，其深度是由密度瓶底部至传热液面 15~20mm 为宜。待传热液升温至 180℃时，调整热源，再以 4~5℃/min 升温速率加热至 220±2℃，保持 2min，使其分解完全。停止加热，移去传热液，使其冷至室温（约需 30min）。提高水准瓶使液面和量气管液面保持同一水平，进行读数，等 5min 后再次读数。二次读数不变或相差不超过 0.2mL 为准。读数值为 V1。

4.1.5 结果的表示

发气量  $V_0$  按式（1）计算：

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{V_0 \cdot (273 + 20) \cdot (p_1 - p_2)}{m \cdot (273 + t) \cdot (101\,325 - p_0)} \\ &= \frac{V_1 \cdot K}{m} \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

式中： $V_0$ ——在 20℃、101325Pa 条件下的试样发气量，mL/g；  
 $V_1$ ——实测试样的发气量，mL；  
 $t$ ——测定时的温度，℃；  
 $P_1$ ——测定的的大气压，Pa；  
 $p_2$ ——在测定温度为  $t$  时水的饱和蒸汽压，Pa；  
 $p_0$ ——20℃水的饱和蒸汽压，Pa；  
 101 325——标准大气压，Pa；  
 $K$ ——测定时室温和大气压的换算系数（见附录 A）；  
 $m$ ——试样质量，g。

#### 4.1.6 允许差

平行测定试样两次的差值不得大于 5mL/g，取平行测定两个数据的算术平均值作为试样的发气量。

### 4.2 细度的测定

#### 4.2.1 筛余物的测定

按 GB11409.5（干筛法）规定进行。试验筛规格为  $\phi 200\text{mm} \times 50\text{mm}/38\mu\text{m}$ 。

#### 4.2.2 平均粒径的测定

##### 4.2.2.1 方法提要

用微粒度测定仪在规定转速下，测出平均粒径（数均）。

##### 4.2.2.2 仪器设备

微粒度测定仪：圆盘转速为 1000r/min，并配有数据处理系统。

##### 4.2.2.3 试剂和溶液

a. 丙三醇沉降液：30%（ $m/m$ ）溶液；

b. 六偏磷酸钠分散剂：0.1g/L 溶液。

##### 4.2.2.4 试样溶液的制备

称取试样 2g 置于 100mL 烧杯内，加入约 20mL 蒸馏水，5 滴六偏磷酸钠溶液，在超声振荡器中振荡约 10min，加蒸馏水至总体积为 50mL，放在磁力搅拌器上，搅拌约 5min 才能使用。

##### 4.2.2.5 操作步骤

按仪器说明书规定的程序开启仪器，然后在圆盘中加入 30 ~ 40mL 沉降液，再向圆盘注入 1mL 蒸馏水，先按加速键，后按减速键，使圆盘（离心盘）产生瞬时加速运动，然后迅速恢复到所需要转速 1000r/min，用注射器抽取 1mL 正在搅拌中的试样溶液，迅速注入圆盘中，其结果由计算机进行数据处理。

### 4.3 分解温度测定

#### 4.3.1 方法提要

采用毛细管法测定 ADC 发泡剂的分解温度。

#### 4.3.2 仪器设备

##### 4.3.2.1 分解温度测定装置（见图 2）；

4.3.2 调压器：0.5kVA；

4.3.2.3 高型烧杯：400～600mL；

4.3.2.4 毛细管：用中性硬质玻璃制成的毛细管，内径为 0.9～1.1mm，管壁厚度为 0.10～0.15mm，长度为 100mm；

4.3.2.5 测量温度计：分度值为 0.2℃，局浸式或全浸式；

4.3.2.6 辅助温度计：100℃，分度值为 1℃。

#### 4.3.3 安装

将 300W 电热丝套入内径为 4～5mm 的优质玻璃管中弯成如图 2 的形状，移入烧杯中，电热丝露出液面的两端，可套以孔径较小的玻璃管和白瓷接头相连接，向烧杯中注入约四分之三高度的传热液。将上述烧杯装置放在电磁搅拌器上，再把温度计置于烧杯中，温度计汞球的下端距杯底保持 30mm。

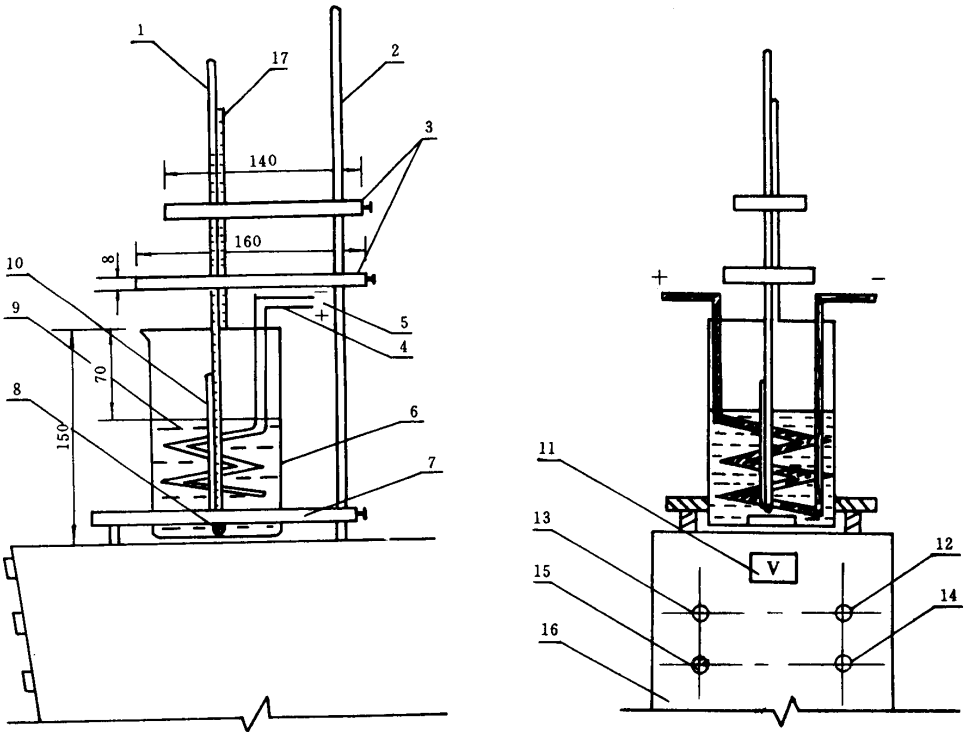


图 2 分解温度测定装置

1—测量温度计；2—金属支架；3—固定架；4— $\phi 2$ mm 玻璃套管；  
5—300W 电热丝；6—600mL 高型烧杯；7—固定支架；8— $\phi 8$ mm 磁棒；  
9—甲基硅油；10—毛细管；11—电压表；12—搅拌开关；13—加  
热器开关；14—电源开关；15—调节器；16—壳体；17—辅助温度计

4.3.4 操作步骤

将少量试样装入清洁干燥的毛细管中，取一根高约 800mm 的干燥玻璃管直立于瓷板或玻璃板上，将装有试样的毛细管在其上投掷数次，使毛细管内试样紧缩至 6~10mm 高，开启磁力搅拌器、电热器，加热升温至  $190 \pm 2^\circ\text{C}$ ，把装有试样的毛细管附着于温度计上，该试样中层与汞球中部在同一高度，调整热源，使升温速率保持在  $3 \sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$ ，至试样液化崩裂或分解变白的瞬间即为其分解温度。

4.3.5 结果的表示

若使用全浸式温度计，则测得之分解温度值按式（2）计算：

$$T = t + 0.00016h(t - t') \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：  $t$ ——测量温度计指示的温度， $^\circ\text{C}$ ；  
 $t'$ ——辅助温度计指示的温度， $^\circ\text{C}$ ；  
0.00016——水银体积表观膨胀系数；  
 $h$ ——露出液面的水银高度（以温度表示）。

4.4 加热减量测定

4.4.1 方法提要

试样在规定条件下加热后，减少的质量百分数。

4.4.2 仪器设备

- a. 电热恒温干燥箱：温度波动范围为  $\pm 2^\circ\text{C}$ ；
- b. 称量瓶：直径 40mm，高 25mm；
- c. 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

4.4.3 操作步骤

称取试样约 2g（精确至 0.0002g），置于已在  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  恒重的称量瓶中，在  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  的干燥箱中干燥 2h，移入干燥器中，冷却至室温（约 30min），称量。

4.4.4 结果的表示

以质量百分数表示的加热减量（J）按式（3）计算：

$$J = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：  $m$ ——干燥前试样质量，g；  
 $m_1$ ——干燥后试样质量，g；

4.5 灰分的测定

4.5.1 方法提要

采用高温灼烧法测定发泡剂 ADC 灰分。

4.5.2 仪器

- a. 瓷坩埚：30mL；
- b. 电炉：600~800W；
- c. 调压器：1kVA；

d. 高温炉。

4.5.3 操作步骤

称取试样 5g (精确至 0.1g), 置于已在 800℃恒重的坩埚内, 然后放入装有调压器的电炉上逐渐升温, 待试样分解炭化后, 移入 800℃的高温炉中灼烧 2h, 取出坩埚, 稍经冷却, 移入干燥器中, 继续冷却至室温 (约 30min), 称量 (精确至 0.0002g)。

4.5.4 结果的表示

以质量百分数表示的灰分含量 (H) 按式 (4) 计算:

$$H = \frac{m_2 - m}{m_1} \times 100m \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $m_1$ ——空坩埚的质量, g;  
 $m_2$ ——坩埚加灰分的质量, g;  
 $m$ ——试样的质量, g。

4.6 纯度测定

4.6.1 方法提要

用定量水合肼和偶氮二甲酰胺反应生成联三脲, 余量的肼用碘标准溶液来滴定, 从而计算出发泡剂 ADC 的含量。

4.6.2 试剂和溶液

- 4.6.2.1 碳酸氢钠 (GB 640);
- 4.6.2.2 水合联氨 (水合肼): 1% (V/V) 溶液;
- 4.6.2.3 碘标准溶液:  $c(\frac{1}{2}I_2) = 0.1\text{mol/L}$ ;
- 4.6.2.4 淀粉指示液: 10g/L 溶液。

4.6.3 操作步骤

称取试样 0.15g (精确至 0.0002g), 置于 100mL 碘量瓶中, 然后加 10mL 水并用移液管吸取 5.0ml. 水合联氨溶液 (4.6.2.2) 在  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  水浴中加热 20min, 待试样完全呈白色后, 冷却至 15~20℃。将 1g 碳酸氢的加入其中, 用碘标准溶液 (4.6.2.3) 滴定, 近终点时加 1mL 淀粉指示派, 继续滴定至呈紫红色 30S 不褪色为终点, 同时游行空白试验。

4.6.4 结果的表示

以质量百分数表示的偶氮二甲酰胺纯度 (A) 按式 (5) 计算:

$$A = \frac{(V_0 - V) \cdot c \times 0.05804}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:  $V_0$ ——空白试验消耗碘标准溶液 (4.6.2.3) 的体积, mL;  
 $V$ ——试样消耗碘标准溶液 (4.6.2.3) 的体积, mL;  
 $c$ ——碘标准溶液 (4.6.2.3) 的浓度, mol/L;  
 $m$ ——试样的质量, g;



0.05804——与 1.00mL 碘标准溶液〔 $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 1.000\text{mol/L}$ 〕相当的、以克表示的偶氮二甲酰胺的质量。

4.6.5 允许差

平行测定数据之差不大于 0.5%，取二个数据的算术平均值作为测定结果。

5 检验规则

5.1 偶氮二甲酰胺应由生产厂质量监督检验部门进行检验，生产厂应保证所有出厂的偶氮二甲酰胺都符合本标准的要求，并应附有一定格式的质量证明书。

5.2 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的偶氮二甲酰胺进行验收，以核对是否符合本标准要求。

5.3 每批产品不得超过 10t。

5.4 取样方法

5.4.1 按下表选取随机采样袋（桶）数。总体的袋（桶）数大于 500 时，选取的袋（桶）数为  $3 \times \sqrt[3]{N}$ 〔 $N$  为总体的袋（桶）数〕。

总产 ADC 的袋（桶）数	选取的最少袋（桶）数
1 ~ 10	全部袋（桶）
11 ~ 49	11
50 ~ 64	12
65 ~ 81	13
82 ~ 101	14
102 ~ 125	15
126 ~ 151	16
152 ~ 181	17
182 ~ 216	18
217 ~ 254	19
255 ~ 296	20

续表

总产 ADC 的袋（桶）数	选取的最少袋（桶）数
297 ~ 343	21
344 ~ 394	22
395 ~ 450	23
451 ~ 512	24

5.4.2 将采样探子伸入袋（桶）上、中、下各部位等量采样，混匀，用四分法取出不少于 100g，分置于两个清洁干燥磨口瓶（或塑料瓶、塑料袋）中。瓶上粘贴标签、注明产品名称、批号、数量和取样日期、一瓶送检验部门进行检验，另一瓶保存二个月备查。

5.5 如检验结果有一项不符合本标准要求时，应重新自 2 倍量的包装中取样核  
验。核验结果，即使只有一项不符合本标准要求时，刚整批偶氮二甲酰胺不能验收。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议时，由双方协商解决，如需仲裁应按照本  
标准的规定进行。

6 标志、包装、运输及贮存

6.1 包装上应注明生产厂名称、产品名称、商标、生产日期、等级、批号、净  
重。

6.2 偶氮二甲酰胺分袋装和桶装两种。袋装为塑料编织袋内衬聚乙烯薄膜袋包  
装、每袋净重  $25 \pm 0.2\text{kg}$ 。桶装为铁桶内衬聚乙烯薄膜袋，每桶净重  $40 \pm 0.2\text{kg}$ 。如需  
特殊包装，供需双方另行协商。

6.3 在运输和贮存过程中，不可靠近任何热源，并应防止猛烈撞击和进水受潮。

## 中华人民共和国化工行业标准

## 硫化促进剂 TMTD

HG/T 2334—92

## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了硫化促进剂 TMTD 的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、贮存和安全要求。

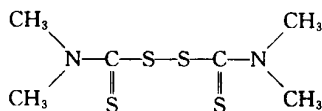
本标准适用于二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠或氨水经氯气、亚硝酸钠、双氧水、次氯酸钠氧化或电解制得的硫化促进剂 TMTD。

商品名称：硫化促进剂 TMTD

化学名称：二硫化四甲基秋兰姆

分子式： $C_6H_{12}N_2S_4$

结构式：



相对分子质量：240.41（按 1989 年国际相对原子质量）

## 2 引用标准

GB 191 包装储运图示标志

GB 6678 化工产品采样总则

GB 11409.1 橡胶防老剂、硫化促进剂熔点测定方法

GB 11409.4 橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量测定方法

GB 11409.5 橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物测定方法

GB 11409.7 橡胶防老剂、硫化促进剂灰分测定方法

## 3 技术要求

本产品应符合表 1 的技术要求。

表 1

项 目	指 标	
	一等品	合格品
外观（目测）	白色、淡灰色粉末或粒状	
初熔点,℃ ≥	142.0	140.0
灰分 <sup>1)</sup> , % ≤	0.30	0.40
加热减量, % ≤	0.40	0.50
筛余物 <sup>2)</sup> （0.150mm）, % ≤	0.0	0.1

注：1）灰分每 10 批至少随机抽取一批进行测定。

2）筛余物只适于粉状产品。

4 试验方法

4.1 外观

目测。

4.2 熔点测定

熔点测定采用 GB11409.1。本标准作如下补充规定：

4.2.1 仪器

- a. 熔点测定器采用 GB11409.1 中 2.1.2 条规定的电热熔点测定器。
- b. 温度计：局浸温度计，见附录 A。

4.2.2 升温速度：把熔点测定器加热，升至比预测熔点低 15℃时，把装有试样的毛细管附着于温度计上，使装有试样的毛细管内的试样屋面位于温度计水银球的中部。继续加热，升温速度约为 3℃/min。从比预测熔点低约 5℃起，控制升温速度约为 2.8℃/min。

4.2.3 初熔点的确定：本标准规定毛细管内壁和试样接触部位出现透明液体时的温度为初熔点。

4.2.4 精密度

- a. 重复性（*r*）：本标准规定 *r*—0.7℃，并取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。
- b. 再现性（*R*）；本标准规定 *R* = 1.6℃。

4.3 灰分测定

灰分测定采用 GB 11409.7，本标准作如下补充规定：

4.3.1 灼烧温度； $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 。

4.3.2 试样量：约 3g（精确至 0.1g）。

4.3.3 允许差

两次平行测定结果之差不大于 0.04%，取其算术平均值为测定结果。

4.4 加热减量测定

加热减量测定采用 GB 11409.4，本标准作如下补充规定：

4.4.1 加热温度：75 ~ 80℃。

4.4.2 允许差

两次平行测定结果之差不大于 0.05%，取其算术平均值为测定结果。

4.5 筛余物测定

筛余物测定采用 GB 11409.5 中的干法进行，本标准作如下补充规定。

4.5.1 试验筛（GB 6003）： $\phi 200\text{mm} \times 50\text{mm}/0.150\text{mm}$ 。

4.5.2 筛余物质量百分含量  $\omega$  按式（1）计算：

$$\omega = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：  $m_1$ ——筛余物的质量，g；  
 $m$ ——试样的质量，g。

4.5.3 允许差

两次平行测定结果的相对误差不大于算术平均值的 20%，取算术平均值为测定结果。

5 检验规则

5.1 本品应由生产厂的质量监督检验部门检验，生产厂应保证出厂产品都符合本标准要求。

5.2 用户对收到的产品有权按本标准验收。

5.3 本品应严格按照生产批次（每一反应罐为一批）包装，严禁不同生产批次的产品组成包装件提交检验。

5.4 采样

5.4.1 采样单元数

总体物料的单元数小于 500 的，采样单元数按 GB 6678 中表 2 选取。

总体物料单元数大于 500 的，采样单元数按式（2）计算：

$$3 \times \sqrt[3]{N} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：  $N$ ——总体的单元数。

5.4.2 样本量

所采样本之量应满足三次重复检验及留存备考样即可，约 300g。

5.4.3 采样探子

采样探子由一根金属管构成，材质为不锈钢或铝制品。管子的一端有一 T 型手

柄，另一端有一锥形钝点，管子的一侧切去约  $1/3$ ，使金属管成 U 型，长度根据物料的包装而定。

#### 5.4.4 采样方法

采样时，将采样探子按一定角度插入物料，槽口向下把探子转动三圈，小心地把探子抽回。注意抽回时保持槽口向上，再将探子内物料倒入样品盘内，混匀后装入两个清洁干燥的磨口瓶或塑料薄膜袋内。一瓶送交检验，一瓶留存备查。

#### 5.4.5 采样记录

采样时应记录被采物料的名称、来源、编号（或批号）、数量、包装情况、存放环境、所采的样品数和样品量、采样者姓名等。

#### 5.5 样品的保存和撤销

样品保存期为六个月。样品瓶（袋）应按日期有序整齐地放在洁净干燥、常温、无污染的样品柜内，到期的样品应及时撤销。

#### 5.6 复验规则

当出现分析异常时。需要进行复验。首先是原样复验；其次，根据实际情况整批、分批或单包重新采样复验，并以复验结果作为最终结果报出。

#### 5.7 试验结果的判定按修约值比较法进行。

### 6 包装、标志、贮存

#### 6.1 包装

6.1.1 包装人员应穿戴防护衣帽、口罩、手套、鞋等。

6.1.2 本品采用塑料薄膜袋为内袋，外用编织袋的包装。

6.1.3 每袋净质量  $25 \pm 0.2\text{kg}$  或  $20 \pm 0.2\text{kg}$ 。

6.1.4 本产品应严格按照生产批次进行包装，提交检验的批次应与生产的批次对应一致。

6.1.5 每批出厂的硫化促进剂 TMTD 均需附有产品合格证或质量证明书，证明书内容包括：生产厂名称、产品名称、等级、批号、出厂日期、产品净质量、产品质量技术指标及标准号。

6.1.6 包装要求；内袋用线绳结牢，外袋用缝包机将口缝合。

#### 6.2 标志

##### 6.2.1 包装储运图示标志

采用 GB 1191 中规定的“禁用手钩标志”及“怕湿标志”的图示标志。

##### 6.2.2 其他有关标志

硫化促进剂 TMTD 每袋包装件，应在明显的部位标明生产厂名称、产品名称、商标产品牌号或标记、生产日期（或编号）或生产批次、产品的主要参数、质量等级、本标准编号和有效期限。

## 6.3 贮存

6.3.1 贮存场所：仓库或遮篷存放。

6.3.2 贮存条件：温度不得超过 40℃，干燥，无其他污染物。

6.3.3 贮存期限；本品贮存期为两年，超过贮存期者，按本标准进行复验，符合本标准质量技术要求的，仍可照常使用。

## 7 使用注意事项

本品对皮肤有刺激作用，要避免触及眼睛和皮肤。使用本品后要彻底清洗。饮酒后，刺激加剧。

# 中华人民共和国化工行业标准

## 硫化促进剂 DPG (二苯胍)

HG/T 2342—92

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了硫化促进剂 DPG 的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存要求。

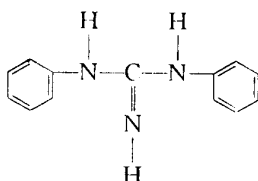
本标准适用于二苯硫脲、氧化铅、氨水，在稀乙醇介质下制成的硫化促进剂 DPG。

本标准还适用于氯氰单体与苯胺溶液反应生成二苯胍的盐酸盐。然后经碱析而制得的硫化促进剂 DPG。

商品名称：硫化促进剂 DPG

化学名称：二苯胍

结构式：



分子式： $C_{13}H_{13}N_3$

相对分子质量：211.27（按 1989 年国际相对原子质量）

### 2 引用标准

GB 6678 化工产品采样总则

GB 11409.1 橡胶防老剂、硫化促进剂熔点测定方法

GB 11409.4 橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量测定方法

GB 11409.5 橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物测定方法

GB 11409.7 橡胶防老剂、硫化促进剂灰分测定方法



3 技术要求

本产品应符合下表的技术要求。

项 目	指 标	
	一等品	合格品
外观（目测）	白色或灰白色粉末	
初熔点,℃ ≥	145.0	144.0
加热减量, % ≤	0.20	0.30
灰分, % ≤	0.30	0.40
筛余物（0.150mm）, % ≤	0.0	0.1

4 试验方法

4.1 熔点测定

4.1.1 按 GB 11409.1 规定执行（电热熔点测定器）。

4.1.2 允许差：

两个平行测定结果之差不大于 0.5℃，取算术平均值为试样的初熔点。

4.2 加热减量的测定

按 GB 11409.4 规定执行，称样量 2.8~3.2g，加热温度 100~105℃。

4.3 灰分测定

按 GB 11409.7，规定执行，称样量 2.8~3.2g，灼烧温度 800×20℃。

4.4 筛余物测定

按 GB 11409.5 中的干法规定执行。标准筛（GB 6003）规格为 φ200mm×50mm/0.150mm。

5 检验规则

5.1 硫化促进剂 DPG 应由生产厂的质量监督检验部门进行检验，每一批出厂的产品都应附有一定格式的质量合格证。

5.2 硫化促时剂 DPG 以每包装一次的均匀产品为一批。

5.3 用户有权按照本标准对所收到的产品进行验收。

5.4 取样方法

5.4.1 按 GB 6678 中表 2 采取样本单位。

5.4.2 采用随机抽样的方法，用取样管在袋（桶）上、中、下三个部位各取等量样品，放入干净的盘里。

5.4.3 将采取之样品仔细混匀后，以四分法取出不少于 300g，分装入清洁、干燥的两个磨口瓶中。瓶口加封并注明：生产厂名称、产品名称、批号、取样日期。一瓶送交质量监督检验部门进行检验，另一瓶贮存于避光处，以备复查，保存期为三个月。

5.5 如果检验结果不符合本标准要求时，应从两倍的包装袋（桶）中取样复检，复检结果仍不符合标准时，则该批产品降级或拒绝验收。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议要求仲裁时，可由双方协商选定检测机构，按照本标准规定进行仲裁分析。

## 6 标志、包装、运输和贮存

### 6.1 标志

每袋（桶）应于明显部位注明生产厂名、产品名称、商标、等级、本标准编号、批号、净质量、生产日期。

### 6.2 包装

6.2.1 硫化促进剂 DPG 应用袋（桶）、聚丙烯或聚乙烯编织袋包装，内衬聚乙烯袋，每袋（桶）净质量为  $20 \pm 0.1\text{kg}$ ， $25 \pm 0.1\text{kg}$  或  $40 \pm 0.1\text{kg}$  等。

6.2.2 每批包装好的成品袋（桶）内部应附有质量合格证，合格证内容包括生产厂名称、产品名称、等级、净质量、出厂日期和本标准编号。

### 6.3 运输

运输时防雨防潮，装卸的时轻拿轻放，以免包装袋（桶）破损。

### 6.4 贮存

6.4.1 产品贮存在干燥的库房内，距墙壁应大于 0.5m；不应放置于上、下水道与暖气设备近旁，以免潮湿或变质。本产品为可燃品，不得靠近火源。

6.4.2 硫化促进剂 DPG 贮存期为 2 年。超过贮存期，经检验符合标准，仍可使用。

## 7 使用注意事项

本品对皮肤有刺激作用，要避免触及眼睛和皮肤。触及本品后要彻底冲洗。

附 录 A  
熔点测定温度计规格  
(参考件)

表 A1

项 目	规 格
液体	水银
液体上充满气体	氮气
温度范围,℃	125 ~ 150
最小刻度,℃	0.1
长线刻度,℃	1 ( 每格 )
刻度数字,℃	10 ( 每格 )
全长, mm	300 ~ 320
棒的直径, mm	5 ~ 7
水银柱直径, mm	4 ~ 6
水银球长度, mm	10 ~ 14
浸没长度, mm	70
水银球的上端到最低刻度线的距离, mm	60
顶部形状	环形
允许误差℃	0.2

# 中华人民共和国化工行业标准

## 硫化促进剂 ETU (乙撑硫脲)

HG/T 2343—92

### 1 主题内容与适用范围

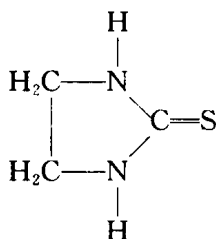
本标准规定了硫化促进剂 ETU 的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于以乙二胺、二硫化碳为主要原料反应制成的硫化促进剂 ETU。

商品名称：硫化促进剂 ETU

化学名称：乙撑硫脲

结构式：



分子式： $C_3H_6N_2S$

相对分子质量：102.16（按 1989 年国际相对原子质量）

### 2 引用标准

GB 6678 化工产品采样总则

GB 11409.1 橡胶防老剂、硫化促进剂熔点测定方法

GB 11409.4 橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量测定方法

GB 11409.5 橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物测定方法

GB 11409.7 橡胶防老剂、硫化促进剂灰分测定方法

### 3 技术要求

本产品应符合下表的技术要求。

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观（目测）	白色结晶粉末		
初熔点,℃ ≥	195.0	193.0	192.0
灰分,% ≤	0.20	0.30	0.30
加热减量,% ≤	0.30	0.30	0.40
筛余物（0.150mm）,% ≤	0.0	0.1	0.1

4 试验方法

4.1 熔点测定

4.1.1 按 GB 11409.1 规定执行（电热熔点测定器）。

4.1.2 允许差

两个平行测定结果之差不大于 0.5℃，取算术平均值为试样的初熔点。

4.2 灰分测定

按 GB 11409.7，规定执行，称样量 2.8～3.2g，灼烧温度 800±20℃。

4.3 加热减量测定

按 GB 11409.4 规定执行，称样量 2.8～3.2g，加熟温度 100～105℃。

4.4 筛余物测定

按 GB 11409.5 中的干法规定执行。标准筛（GB6003）规格为为 φ200mm×50mm/0.150mm。

5 检验规则

5.1 硫化促进剂 ETU 应由生产厂的质量监督检验部门进行检验，每一批出厂的产品都应附有一定格式的质量合格证。

5.2 硫化促进剂 ETU 以每包装一次的均匀产品为一批。

5.3 用户有权按照本标准对所收到的产品进行验收。

5.4 取样方法

5.4.1 按 GB 6678 中表 2 采取样本单位。

5.4.2 采用随机抽样的办法，用取样管在袋（桶）上、中、下三个部位各取等量样品，放入干净的盘里。

5.4.3 将所取之样品仔细混匀后，以四分法取出不少于 300g，分装入清洁、干燥的两个磨口瓶中。瓶口加封并注明：生产厂名称、产品名称、批号、取样日期。一瓶送交质量监督检验部门进行检验，另一瓶贮存于避光处，以备复查，保存期限为三个月。

5.5 如果检验结果不符合本标准要求时，应从两倍的包装袋（桶）中取样复检，复检结果仍不符合标准时，则该批产品降级或拒绝验收。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议要求仲裁时，可由双方协商选定检验机构，按照本标准规定进行仲裁分析。

## 6 标志、包装、运输和贮存

### 6.1 标志

每袋（桶）应于明显部位注明生产厂名、产品名称、商标、等级、本标准编号、批号、净质量、生产日期。

### 6.2 包装

6.2.1 硫化促进剂 ETU 应用袋（桶）、聚丙烯或聚乙烯编织袋包装，内衬聚乙烯袋，每袋（桶）净质量为  $20 \pm 0.1\text{kg}$ ， $25 \pm 0.1\text{kg}$  或  $40 \pm 0.1\text{kg}$  等。

6.2.2 每批包装好的成品袋（桶）内部应附有质量合格证，合格证内容包括生产厂名称、产品名称、等级、净质量、出厂日期和本标准编号。

### 6.3 运输

运输时防雨防潮，装卸时轻拿轻放，以免包装袋（桶）破损。

### 6.4 贮存

6.4.1 产品贮存在干燥的库房内，距墙壁应大于 0.5m；不应放置于上、下水道与暖气设备近旁，以免潮湿或变质。本产品为可燃品，不得靠近火源。

### 6.4.2 使用注意事项

本品对皮肤有刺激作用，要避免触及眼睛和皮肤。触及本品后要彻底冲洗。

附 录 A  
熔点测定温度计规格  
(参考件)

表 A1

项 目	规 格
液体	水银
液体上充满气体	氮气
温度范围,℃	175 ~ 210
最小刻度,℃	0.1
长刻度线 .℃	1 ( 每格 )
刻度数字,℃	10 ( 每格 )
全长, mm	300 ~ 320
棒的直径, mm	5 ~ 7
水银柱直径, mm	4 ~ 6
水银球长度, mm	10 ~ 14
浸没长度, mm	70
水银球上端到最低刻度线的距离, mm	60
顶部形状	环形
允许误差,℃	0.4

## 中华人民共和国化工行业标准

硫化促进剂 TETD  
(二硫化四乙基秋兰姆)

HG/T 2344—92

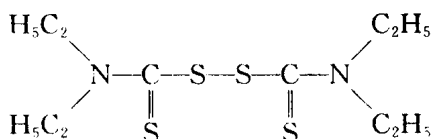
## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了硫化促进剂 TETD 的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。本标准适用于以二乙胺、二硫化碳为主要原料制成的 TETD。

商品名称：硫化促进剂 TETD

化学名称：二化四乙基秋兰姆

结构式：



分子式：C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>；

相对分子质量：296.55（按 1989 年国际相对原子质量）

## 2 引用标准

GB 6678 化工产品采样总则

GB 11409.1 橡胶防老剂、硫化促进剂熔点测定方法

GB 11409.4 橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量测定方法

GB 11409.5 橡胶防老剂、硫化促进剂余物测定方法

GB 11409.7 橡胶防老剂、硫化促进剂和灰分测定方法

## 3 技术要求

硫化促进剂 TETD 应符合下表要求。



项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观（目测）	淡黄色或灰白色粉末		
初熔点,℃ ≥	66.0	66.0	65.0
加热减量, % ≤	0.30	0.40	0.50
灰分, % ≤	0.25	0.30	0.35
筛余物（0.85mm）, % ≤	无		

4 试验方法

4.1 熔点测定

4.1.1 按 GB 11409.1 规定执行（电热熔点测定器）。

4.1.2 允许差

两个平行测定结果之差不大于 0.5℃，取算术平均值为试样的初熔点。

4.2 加热减量测定

按 GB 11409.4 规定执行，称样量 2.8～3.2g，加热温度 40～45℃。

4.3 灰分测定

按 GB 11409.7 规定执行，称样量 2.8～3.2g，灼烧温度 800±20℃。

4.4 筛余物测定

按 GB 11409.5 中的干法规定执行。标准筛（GB6003）规格为 φ200mm×50mm/0.850mm。

5 检验规则

5.1 硫化促进剂 TETD 应由生产厂的质量监督检验部门进行检验，每一批出厂的产品都应附有一定格式的质量合格证。

5.2 硫化促进剂 TETD 以每包装一次的均匀产品为一批。

5.3 用户有权按照本标准对所收到的产品进行验收。

5.4 取样方法

5.4.1 按 GB6678 中表 2 采取样本单位。

5.4.2 采用随机抽样的方法，用取样管在袋（桶）上、中、下三个部位各取等量样品，放入干净的盘里。

5.4.3 将采取之样品仔细混匀后，以四分法取出不少于 300g，分装入清洁、干燥的两个口瓶中。瓶口加封并注明：生产厂名称产品名称、批号、取样日期。一瓶送交质量监督检验部门进行检验，另一瓶贮存于避光处，以备复查，保存期为三个月。

5.5 如果检验结果不符合本标准要求时，应从两倍的包装袋（桶）中取样复检，复检结果仍不符合标准时，则该批产品降级或拒绝验收。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议要求仲裁时，可由双方协商选定检测机构，按照本标准规定进行仲裁分析。

## 6 标志、包装、运输和贮存

### 6.1 标志

每袋（桶）应于明显部位注明生产厂名、产品名称、商标、等级、本标准编号、批号、净质量、生产日期。

### 6.2 包装

6.2.1 硫化促进剂 TETD 应用袋（桶）、聚丙烯或聚乙烯编织袋包装，内衬聚乙烯袋，每袋（桶）净质量为  $20 \pm 0.1\text{kg}$ ， $25 \pm 0.1\text{kg}$  或  $40 \pm 0.1\text{kg}$  等。

6.2.2 每批包装好的成品袋（桶）内部应附有质量合格证，合格证内容包括生产厂名称、产品名称、等级、净质量、出厂日期和本标准编号。

### 6.3 运输

运输时应防雨防潮，装卸时应轻拿轻放，以免包装袋（桶）破损。

### 6.4 贮存

6.4.1 产品贮存在干燥的库房内，距墙壁应大于 0.5m；不应放置于上、下水道与暖气设备近旁，以免潮湿或变质。本产品为可燃品，不得靠近火源。

6.4.2 硫化促进剂 TETD 贮存期为 1 年，超过贮存期，经检验合格，仍可使用。

## 7 使用注意事项

本品对皮肤有刺激作用，要避免触及眼睛和皮肤。触及本品后要彻底冲洗。

附 录 A  
熔点测定温度计规格  
(参考件)

表 A1

项 目	规 格
液体	水银
液体上充满气体	氮气
温度范围,℃	50 ~ 75
最小刻度,℃	0.1
长刻度线,℃	1 ( 每格 )
刻度数字,℃	10 ( 每格 )
全长, mm	300 ~ 320
棒的直径, mm	5 ~ 7
水银柱直径, mm	4 ~ 6
水银球长度, mm	10 ~ 14
浸没长度, mm	70
水银球上端到最低刻度线的距离, mm	60
顶部形状	环形
允许误差,℃	0.2

# 中华人民共和国化工行业标准

## 抗 氧 剂 DL TDP

HG/T 2564—94

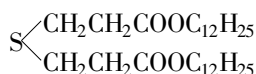
### 1 主要内容与适用范围

本标准规定了抗氧剂 DL TDP 的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于以硫代二丙酸和十二醇为原料生产的抗氧剂 DL TDP（硫代二丙酸二月桂酯）。主要用于聚烯烃等合成材料的辅助抗氧剂。

分子式： $C_{30}H_{58}O_4S$

结构式：



相对分子质量：514.55（按 1989 年国际相对原子质量）。

### 2 引用标准

GB/T 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 618 化学试剂 结晶点测定通用方法

GB/T 1664 增塑剂外观色泽的测定（铂—钴比色法）

GB/T 1668 增塑剂酸值的测定（一）

GB/T 3049 化工产品中的铁含量测定通用方法 邻菲罗啉分光光度法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 11409.4 橡胶防老剂、硫化促进和加热减量的测定方法

GB/T 11409.7 橡胶防老剂、硫化促进剂灰分的测定方法

### 3 技术要求

本产品应符合下列技术条件：

项 目	指 标	
	优等品	合格品
外观	白色粉末或晶状物	白色粉末或晶状物
结晶点,℃	39.5 ~ 41.5	36.5 ~ 41.5
酸值, mgKOH/g ≤	0.05	0.5
灰分, % ≤	0.01	—
熔融颜色 ( Pt - CO ), 号 ≤	60	—
铁含量, 10 <sup>-6</sup> ≤	3	—
加热减量 <sup>1)</sup> , % ≤	0.05	0.5
筛通量 ( 2mm ), % ≥	98	

注：1) 加热减量至少两个月检验一次。

4 试验方法

本方法中使用的水除特殊规定外，均应符合 GB/T 6682 中三级水规格。

本标准中所使用的标准溶液和制品制剂除特殊规定外，均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。

4.1 外观的测定

取 3g 试样，放在下有白纸的表面皿上，目测。

4.2 结晶点

按 GB/T618 规定进行测定。

4.3 酸值

试样用 1 + 1 的乙醇 - 苯溶剂溶解后，按 GB/T 1668 规定进行测定。

4.4 灰分

按 GB/T 11409.7 规定进行测定。800℃下灼烧 1h。

4.5 熔融颜色

将试样用 50 ~ 60℃热水浴熔融后，按 GB/T 1664 规定进行测定。

4.6 铁含量

用 4.4 完成后的残渣，按 GB/T 3049 规定进行测定。

4.7 加热减量

按 GB/T 11409.4 规定进行测定。控制温度为 35 ± 2℃。

## 4.8 筛通量

### 4.8.1 仪器

标准筛（GB6003）规格为  $\phi 200\text{mm} \times 50\text{mm}/2\text{mm}$ 。

### 4.8.2 操作方法

和取 100g 试样，精确至 0.1g，进行过筛后称量。

### 4.8.3 计算

$$\text{筛通量质量百分数 } X = \frac{m_1}{m} \times 100$$

式中：  $m$ ——试样质量，g；  
 $m_1$ ——筛通物质量，g。

## 5 试验规则

5.1 抗氧剂 DLTDP 应由生产厂的质量检验部门进行出厂检验。生产厂保证出厂产品符合本标准规定的各项技术指标。以每一反应罐的均匀包装为一批。每批出厂的产品应附有合格证。

5.2 使用单位有权按本标准对产品进行检验，如有一项不合格，应自两倍量的包装中进行重新取样复检，如仍有一项不合格则整批产品为不合格产品。

5.3 取样方法按 GB/T 6678 中表 2 规定确定采样单元数。用采样探子从任意方向、部位取样。每批取样总量不少于 250g，充分混匀后分装于两个清洁、干燥的广口瓶中，一份检测用，一份备查。

5.4 当供需双方对产品质量发生异议时，由双方协定出仲裁意见。产品到用户之日起一个月为限，过期不予受理。

## 6 标志、包装、运输、贮存

6.2 产品桶外注明生产厂名、本标准编号、商标、产品名称、净重、生产日期、产品等级。

6.2 产品封装于纸板桶内，每桶产品净重 25kg，桶内衬两层聚乙烯塑料袋。

6.3 产品搬运装卸时轻拿轻放，不得乱扔乱滚，以防损坏包装。

6.4 产品应贮存在阴凉、干燥、通风的仓库内，禁止在烈日下曝晒，禁止与其他产品混堆。

6.5 本产品保质期一年。

## 中华人民共和国化工行业标准

## 硫化促进剂 NS

HG/T 2744—1996

## 1 范围

本标准规定了硫化促进剂 NS 的技术要求、采样、试验方法、标志、标签、包装。

本标准适用于由工业叔丁胺、硫化促进剂 MBT 经次氯酸钠氧化制成的硫化促进剂 NS。

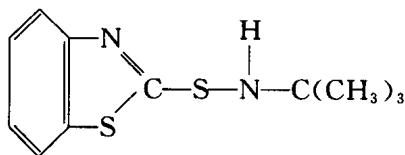
商品名称：硫化促进剂 NS

英文简称：TBBS

化学名称：N-叔丁基-2-苯骈噻唑次磺酰胺

分子式： $C_{11}H_{14}N_2S_2$

结构式：



## 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 191—1990 包装储运图示标志

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 11409.1—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂 熔点测定方法

GB/T 11409.4—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂 加热减量的测定方法

GB/T 11409.5—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂 筛余物的测定方法

GB/T 11409.7—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂 灰分的测定方法

3 要求

表 1 技术要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观	奶白色或淡黄褐色粉末		
初熔点,℃ <span>≥</span>	106	104	103
加热减量,%（60~65℃） <span>≤</span>	0.30	0.40	0.50
灰分,% <span>≤</span>	0.30	0.40	0.50
筛余物（149μm）,% <span>≤</span>	0.10		
甲醇不溶物,% <span>≤</span>	1.0	1.5	

4 采样

4.1 按 GB/T 6678 中表 2 采样。

4.2 采用随机抽样的方法，用取样管在袋上、中、下三个部位各取等量样品，放入干净的盘中。

4.3 将采取样品仔细混合后，以四分法取出不少于 300g 分别装入清洁、干燥的两个磨口瓶中，瓶口加封并注明生产厂名称、产品名称、批号、取样日期、取样人姓名。一瓶送交质量监督部门进行检验，另一瓶贮存于避光处，以备复查，保存期为三个月。

4.4 如果某项检验结果不符合本标准要求时，应从两倍量的包装容器中取样复检该项目，复检结果若仍不符合本标准，则该批产品判为不合格产品。

5 试验方法

5.1 熔点测定

5.1.1 按 GB/T 11409.1（电热法）规定进行。

5.1.2 允许差：平行测定两个结果的差值不应大于 0.5℃，以平行测定两个结果的算术平均值为试样的熔点。

5.2 加热减量

5.2.1 按 G11/T 11409.4 规定进行，加热温度 60℃ ~ 65℃。



5.2.2 允许差：平行测定两个结果的差值不大于 0.05%，以平行测定两个结果的算术平均值为试样的加热减量。

### 5.3 灰分测定

5.3.1 按 GB/T 11409.7 规定进行，称样量 3.0g，灼烧温度为  $800^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.2 允许差：平行测定两个结果的差不大于 0.04%，以平行测定两个结果的算术平均值为试样的灰分。

### 5.4 筛余物的测定

5.4.1 按 GB/T 11409.5（干法）规定进行，标准筛规格： $\phi 200\text{mm} \times 50\text{mm}/149\mu\text{m}$ 。

5.4.2 允许差：平行测定两个结果的差不大于算术平均值的 20%，以平行测定两个结果的算术平均值为试样的筛余物。

### 5.5 甲醇不溶物的测定

#### 5.5.1 仪器

a) 砂芯坩埚：30mL（4#）；

b) 抽滤瓶：500mL；

c) 干燥器；

d) 用光分析天平；

e) 电热恒温箱。

#### 5.5.2 试剂

甲醇，分析纯。

#### 5.5.3 测定步骤

称取 1g 试样（精确至 0.1mm）置于已在  $70^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$  烘箱中恒重过的砂芯坩埚中，将砂芯坩埚放在吸滤瓶上，并与真空泵连接，加  $50^{\circ}\text{C}$  左右的热甲醇 20mL，均匀搅拌后，让其停放 5min 溶解后开始抽滤，然后每次用  $50^{\circ}\text{C}$  左右的热甲醇 20mL 洗涤 4 次，吸干后取出砂芯坩埚，放入  $70^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘干 30min，移入干燥器中冷却至室温，称重。

#### 5.5.4 结果的表示和计算

甲醇不溶物百分含量  $X$  按下式计算：

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

式中：  $m_1$ ——砂芯坩埚质量，g；

$m_2$ ——砂芯坩埚与残渣的质量，g。

$m$ ——样品质量，g。

#### 5.5.5 允许差

平行测定两个结果的差不大于 0.1%，取其算术平均值为测定结果。

## 6 标志、标签、包装

6.1 产品由生产厂的质量检验部门进行检验，符合本标准的要求后才能出厂销

售，并附有一定格式的质量证明书，注册商标、牌号。

6.2 产品每锅的均匀产品为一批，出厂产品每一包装上均应附有标签，注明生产厂名称、产品名称、批号、生产日期、净重、标准号及等级。

6.3 产品用塑料编织袋内衬塑料袋包装，每袋包装净重为 25kg。

6.4 包装产品应贮存在阴凉干燥的库房内，离墙距离应大于 0.5m，不应直接放置在地面上，不能靠近火源。

产品贮存期为六个月。

6.5 产品运输时应防晒、防雨、防潮，装卸时应轻拿轻放，防止破损泄漏。

中华人民共和国化工行业标准

防老剂 BLE

Antioxidant – BLE

HG/T 2862—1997

1 范围

本标准规定了防老剂 BLE 的要求，抽样，试验方法，标志，包装，运输和贮存。  
本标准适用于丙酮与二苯胺经常压法高温缩合的产物——防老剂 BLE。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 11409.7—1989 橡胶防老剂，硫化促进剂灰分的测定方法
- GB/T 11409.8—1989 橡胶防老剂，硫化促进剂粘度的测定方法 旋转粘度计法

3 要求

- 3.1 外观：深褐色粘稠体，无结晶析出。
- 3.2 防老剂 BLE 应符合表 1 要求。

表 1 防老剂 BLE 的技术要求

项 目	指 标	
	一等品	合格品
粘度，Pa·s（30℃）	2.5 ~ 5.0	5.1 ~ 7.0
密度（ $\rho$ ），g/cm <sup>3</sup> （20℃）	1.08 ~ 1.10	1.08 ~ 1.12
灰分，% ≤	0.3	0.3
挥发分，% ≤	0.4	0.4

4 抽样

4.1 以每釜产量为一批。

4.2 在产品出料时抽样，试样量不少于 400mL，用高型烧杯，杯上粘贴标签，注明产品名称、批号、抽样日期。

4.3 如果检验结果中有一项不符合标准要求时，应重新自两倍量的包装中选取试样进行复检，复检结果即使只要一项不符合本标准要求，则整批产品为不合格品。

4.4 使用单位对收到的产品按 10% 的包装桶（箱）内等量选取样品，数量少时也不应少于三桶（箱）。

抽样量不少于 400mL。

4.4.1 在包装桶内抽样时，用清洁干燥的抽样管深入桶内均匀抽样。

4.4.2 在包装箱内抽样时，应随机抽取箱内的小包装。

5 试验方法

本标准分析时所用的水（水浴中的水除外），指 GB/T6682 中规定的三级水。

5.1 外观

目测采样烧杯中的样品，应为深褐色粘稠体，无结晶析出。

5.2 粘度的测定

按 GB/T 11409.8 规定测定，温度为 30℃。

5.3 密度的测定

5.3.1 仪器、设备

5.3.1.1 比重瓶，瓶塞上附有 0.2 分刻度的温度计或带有毛细孔，其容积为 10mL~50mL。

5.3.1.2 恒温水浴：温度控制在 ±0.1℃。

5.3.2 试样的测定

将新煮沸并冷却至 20℃ 的蒸馏水，注满清洁干燥的比重瓶中，不得带入气泡，装好后立即浸入 20℃ ± 0.1℃ 的恒温水浴中静止 15min~20min 后取出，用滤纸除去溢出毛细孔的水，揩干后称量（准确至 0.0002g），将比重瓶中的水倾出，用丙酮洗涤数次，吹干后称量，以试样代替水，按上述方法同样操作，即得试样质量。

5.3.3 分析结果的表述

密度（ρ）按式（1）计算；

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \times \rho_1 \dots\dots\dots (1)$$

式中： ρ<sub>1</sub>——水的密度（20℃），g/cm<sup>3</sup>；

m<sub>1</sub>——比重瓶的质量，g；

m<sub>2</sub>——比重瓶及试样的质量，g；

$m_3$ ——比重瓶及水的质量，g。

5.3.4 允许差

平行测定结果的差数不大于  $0.002\text{g}/\text{cm}^3$ 。取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

5.4 挥发分的测定

5.4.1 仪器、设备

5.4.1.1 扁型称量瓶：直径为 45mm。

5.4.1.2 真空干燥器：内装有硅胶。

5.4.1.3 真空泵。

5.4.2 挥发分的测定

用分析天平称取约 2g 试样（准确至 0.0002g），置于预先用真空泵抽气干燥至恒重的扁型称量瓶中，放入真空干燥器，用真空泵抽气 2h，进行称量。在测定过程中，真空干燥的真空度保持在 0.098MPa 以下。

5.4.3 分析结果的表述

以质量百分数表示的挥发分  $X$  按式（2）计算：

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：  
 $m_2$ ——试样和称量瓶抽气前的质量，g；  
 $m_1$ ——试样和称量瓶抽气后的质量，g；  
 $m$ ——试样的质量，g。

5.4.4 允许差

平行测定的结果的差数不大于 0.02%。取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

5.5 灰分的测定

按 GB/T 11409.7 规定测定，灼烧温度为 700 ~ 800℃。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 防老剂 BLE 包装桶或箱上，应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、产品名称、商标、等级、净重、生产日期及本标准编号。

每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、产品名称、商标、类别、等级、净重、生产日期及本标准编号，产品质量应符合本标准的要求。

6.2 防老剂 BLE 采用二种包装方式。

6.2.1 小包装采用纸板箱，内包装用两层聚乙烯塑料袋包装，各小袋再用聚乙烯塑料袋分若干个大袋分装。

6.2.2 铁桶包装，铁桶应牢固、干燥，内无机械杂质，每桶净重 200kg，平均偏差应在  $\pm 2\text{kg}$  范围内。

6.2.3 防老剂 BLE 采用小包装时，袋口用封边机封口，每袋净重由生产厂与用

户商定。随机抽样 10 袋称量时，平均偏差应在  $\pm 10\text{g}$  范围内。

6.3 防老剂 BLE 在运输过程中，应有遮盖物，防止雨淋、受潮，防止猛烈撞击，以免漏损，小包装堆高不得超过六箱。

6.4 防老剂 BLE 应储存在阴凉，通风干燥处，保持包装的密封，以免水及其他杂质渗入，小包装堆高不得超过六箱。

6.5 本产品自生产日起储存期一年。

# 中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

## 增 塑 剂 灰 分 的 测 定

Determination of ash of plasticizers

UDC 66.063.72: 543.06

BG 1658—83

代替 GB 1658—79

本标准适用于增塑剂灰分的测定。

增塑剂经蒸发及灼烧后，其矿物成分形成的氧化物及盐类的残留物称为增塑剂的灰分，以百分数表示。

### 1 仪 器

带盖的石英坩埚或瓷坩埚，容量 30 毫升；

干燥器，内盛变色硅胶；

石棉板；

坩埚钳；

电炉；

高温炉或坩埚炉，附温度调节装置。

### 2 试 剂

盐酸（GB 622—77）；

硝酸铵（GB 659—77）：化学纯（经检验无灰分）。

### 3 准 备 工 作

用盐酸溶液（1：4）洗涤坩埚，并用蒸馏水洗净，然后放在高温炉或坩埚炉内，按测定试样的温度和时间条件预先加热处理，经冷却，称重（称准至 0.0002 克）。

### 4 测 定 步 骤

称取试样 10 克（称准至 0.01 克）于加热处理并称重后的坩埚中，置电炉上慢慢加热（防止起火），蒸发近干。

然后，将坩埚移入  $600 \pm 30^\circ\text{C}$  高温炉或坩埚炉内，灼烧 1~1.5 小时至残留物灰化（难灰化的增塑剂可在残留物中加入 1~2 克硝酸铵，其灼烧温度和时间，必要时可由产品标准另行规定）。

残留物灰化后，将坩埚取出，稍冷约 2 分钟，移至干燥器内，冷却至室温（够 30 分钟），称重（称准到 0.0002 克）。再置于炉内重复灼烧半小时，冷却，称重。如

此手续直至连续两次称重的重量变化不超过 0.0005 克。

## 5 计算

灰分百分含量（ $X$ ）按下式计算；

$$X = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

式中：  $G_1$ ——灼烧后灰分与坩埚的重量，克；  
 $G_2$ ——坩埚重量，克；



中华人民共和国国家标准

增塑剂水分的测定（比浊法）

Determination of watet of plasticizers  
by turbidimetry

UDC66.063.72  
: 543.71  
: 543.436  
GB 1659—82

本标准适用于采用增塑剂与溶剂相混，含水分时产生混浊，用比浊法测定其水分。

1 仪器与试剂

- 1.1 比色量筒：容积 100 毫升（或 20 毫米），带塞刻度，分度为 1 毫升。
- 1.2 汽油：直馏汽油在 80℃以上的馏分，或溶剂汽油在 80~120℃的馏分。
- 1.3 苯（GB690—77）：将苯以水饱和。其方法为：注苯于锥形瓶中，加过量水，装上回流冷凝器，在沸水浴上回流 30 分钟，取出冷却、静置一昼夜，取上层备用。

2 测定步骤

方法一：称取 1 克试样（准确至 0.01 克）于 20 毫升带塞比色量筒中，在 15~20℃下，将 20 毫升水饱和的苯，分别以四次均匀加入，每次加入后剧烈摇动，然后观察其混浊程度，与同体积同温度所用水饱和的苯比浊。

方法二：取试样 5 毫升，置于 100 毫升带塞比色量筒中，在 20℃下，每次加入 5 毫升汽油，剧烈摇动，直至全部体积有 100 毫升。每次观察其混浊程度，与同体积的汽油比浊。

注：①根据增塑剂的种类可选取上述其中一种方法测定之。  
②仲裁分析可用卡尔·弗休法。

中华人民共和国国家标准

增塑剂运动粘度的测定  
(品氏法)

Measuring method for kinematic viscosity of plasticizers  
(Pinkevitch Method)

UDC 66.063.72  
: 543.06  
: 632.133  
GB 1660—82  
代替 GB 1660—79

本标准适用于运动粘度在 1 ~ 15000 厘沱的液体增塑剂运动粘度的测定。当粘度大于 15000 厘沱时，应选用直径为 5.0 毫米或 6.0 毫米的品氏粘度计测定。  
在相同温度下，液体的动力粘度与它的密度之比，称运动粘度。

1 仪器

1.1 品氏毛细管粘度计一组，每支具有 3 处扩张部分（见图）。符合 GB 265—75《石油产品运动粘度测定法》的规定。各支的毛细管内径分别为 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0 和 6.0 毫米，每支粘度计必须有粘度计常数。测定试样的运动粘度时，应根据试验的温度选用适当的粘度计，务使试样的流动时间能在  $300 \pm 180$  秒范围内，选用内径适当的毛细管粘度计。

1.2 带有透明壁或装有观察孔的恒温器，高度不小于 180 毫米，容积不小于 2 升，并用附设着自动搅拌装置和一种能够准确地调节温度的电热装置（最好同时采用温度调节器）。缺乏恒温器的，可以使用烧杯，其高度不小于 170 毫米，容积不小于 1 升。

根据测定的条件，要在恒温器或其它容器中注入如表 1 列举的一种液体。

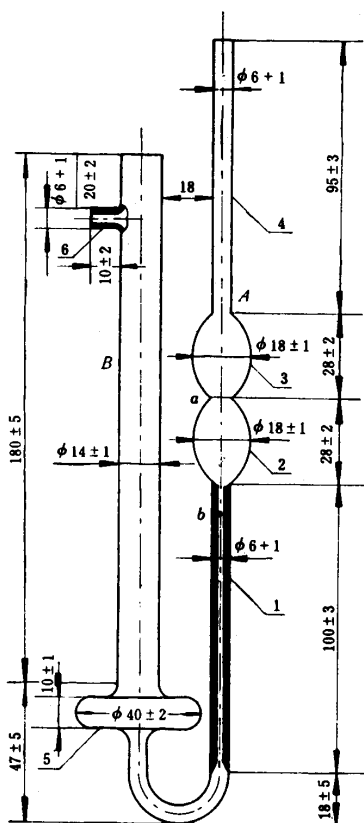
表 1

测定的温度,℃	传 热 介 质
50 ~ 100	透明矿物油、丙三醇或 25% 硝酸铵水溶液 (水溶液的表面要浮着一层透明的矿物油)
20 ~ 50	水

注：恒温用的矿物油最好加入抗氧化添加剂止氧化。

2 试剂

橡胶溶剂油（符合 GB 1922—80）、或用石油醚、乙醚、乙醇，均为化学纯试剂。



品氏毛细管粘度计

1—毛细管；2、3、5—扩张部分；

4—管身, 6—支管, a、b—标线

### 3 准备工作

3.1 测定增塑剂的粘度之前, 必须将粘度剂用橡胶溶剂油、轻汽油、石油醚或乙醚洗涤, 如果粘度计有污垢, 就用铬酸洗液、蒸馏水或乙醇等仔细地洗涤, 然后放入烘箱中烘干或用通过棉花滤过的热空气吹干。

3.2 使用品氏粘度计测定运动粘度时，在内径符合要求的清洁干燥毛细管粘度计内装入增塑剂。装入之前将橡皮管套在支管 6 上，并用手指堵住管身 B 的管口，同时倒置粘度计。然后将管身 4 插入装有试样的容器中，这时利用橡皮球、水流泵或其它真空泵将液体吸到标线 b，同时注意不要使管身 4、扩张部分 2 和 3 中的液体发生气泡或裂隙，当液面达到标线 b 时，就从容器提起粘度计并迅速恢复正常状态。同时将管身 4 的管端外壁所沾着的多余试样擦去，并从支管 6 取下橡皮管套在管身 4 上。

3.3 将装有试样的粘度计浸入事先准备妥当的恒温器中，并用夹子将粘度计固定在支架上，在固定位置时品氏毛细管粘度计必须把扩张部分 3 浸入一半。温度计要

用另一支挟子来固定，务使水银球的位置接近毛细管 1 中央点的水平面，最好使温度计上要测温的刻度位于恒温器的液面上 20 毫米。

使用全浸式的温度计时，如果它的测温刻度露出在恒温器的液体上面，就依照下式计算水银柱露出部分的修正数 $\Delta t$ ，才能准确地量出液体的温度。

$$\Delta t = kh \left( t_2 - t_1 \right) \dots\dots\dots (1)$$

- 式中：  $k$ ——常数，水银温度计采用  $k = 0.00016$ ；  
 $h$ ——在液面上露出的水银柱高度（用温度计的度数表示）；  
 $t_1$ ——测定粘度时的规定温度，℃；  
 $t_2$ ——接近水银柱露出部分的空气温度，℃（用另一支温度计量出）。

试验时取  $t_1$  与  $\Delta t$  的代数和，作为温度读数。

4 试验步骤

4.1 将粘度计调整成为垂直状态，要利用铅垂钱从两个相互垂直的方向去检查毛细管的垂直情况。

将恒温器调整达到规定的温度，将装好试样的粘度计浸在恒温液体内，经过如表 2 规定的时间。

表 2

试验温度，℃	预热时间，分种
100	20
50	15
20	10

4.2 使用品氏毛细管粘度计测定运动粘度时，利用管身 4 所套着的橡皮管将试样吸入扩张部分 2，使液面稍高于标线  $\alpha$ ，并且注意不要让毛细管和扩张部分 2 中的液体产生气泡或裂隙。

4.3 此时观察试样在管身 A 中的流动情况。液面正好达到标线  $\alpha$  时开动秒表，液面正好流动到标线 b 时，停住秒表。

试样的液面在扩张部分 2（或扩张部分 3）中流动时，注意恒温器中正在搅拌的液体要保持恒定温度，而且扩张部分中不应出现气泡。

4.4 用秒表记下流动时间，应重复测定至少四次，其中各次流动时间与算术平均值的差数应符合如下要求，在  $-30^{\circ}\text{C}$  以上测定粘度时，差数不应超过算术平均值的 0.5%。然后取不少于 3 次的流动时间所得的算术平均值，作为增塑剂的平均流动时间。

5 计算

在温度  $t$  的试样的运动粘度  $\upsilon t$ （厘沲）按下式计算：

$$\nu t = c\tau_t \dots\dots\dots (2)$$

式中：  $C$ ——粘度计常数，厘沱/秒；  
 $\tau_t$ ——试样的平均流动时间，秒。

6 精密度

测定试样的运动粘度时应在每一试验温度进行两次测定，两次测定中，测定结果与算术平均值的差不得超过  $\pm 1.0$  厘沱。以测定结果的平均值作为试样的运动粘度。

# 中华人民共和国国家标准

## 增塑剂运动粘度的测定 (恩氏法)

UDC 66.063.72

: 543.06: 632

Measuring method for kinematic viscosity of plasticizers

: 133

(Engler Method)

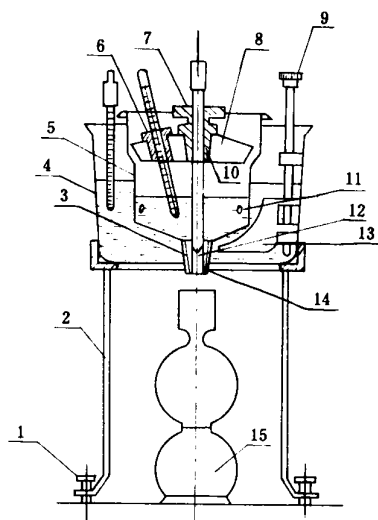
代替 GB 1661—79

本标准适用于运动粘度在 10000 厘沱以下的液体增塑剂运动粘度的测定。

恩氏粘度是试样在某温度，从恩氏粘度计流出 200 毫升所需的时间与蒸馏水在 20℃ 流出相同体积所需的时间（秒）（即粘度计的水值）之比。

### 1 仪器

恩氏粘度计（见下图）：全套符合 GB 266—77《石油产品恩氏粘度测定法》。



恩氏粘度计

1—调整螺钉；2—铁三角架；3—铂制小管；4—外容器；5—内容器；6—插温度计孔；7—木塞孔；8—黄铜盖；9—搅拌手柄；10—木塞；11—小尖钉；12—流出孔；13—搅拌器；14—黄铜小管；15—接受瓶，20℃时为 200 毫升

恩氏粘度计用的温度计：符合 GB 514—75《石油产品试验用液体温度计技术条件》。

恩氏粘度计用的接受瓶：符合 GB 266—77。

电加热装置。

吸量管：容积 5 毫升。

秒表：分度为 0.2 秒，经过校正。

2 试剂

石油醚、乙醚或乙醇，均为化学纯试剂。

3 试验方法

3.1 用石油醚、乙醚、乙醇和蒸馏水将粘度计内容器洗涤并用空气吹干，用铬酸洗液、水和蒸馏水将接受瓶洗涤，将新蒸馏的蒸馏水（20℃）装入内容器与外容器。将接受瓶再置于流出管下。

8.2 水值的测定：将内容器水面调至三个尖钉的尖端刚露出水面为止，将外容器的水调至扩大部分为止。

很好搅拌内容器和外容器中的水，首先将插有温度计的盖围绕木塞旋转，然后用安在外容器上的叶轮式搅拌器搅拌，确保两容器中的水温度等于 20℃（在 5 分钟内的温度差数不超过 ±0.2℃）。当内容器调整为水平线（三个尖钉端刚好在水面露出）时迅速略提木塞（自动保持稍微提起的状态），同时开动秒表，此时视察水从内容器流出的情况，到凹液面下边缘达到接受瓶的 200 毫升刻线时立即停止秒表。

连续测定四次，其每次测定结果与平均值之差不得大于 1 秒，取其算术平均值。

标准粘度计的水值为 51 ± 1 秒。恩氏粘度计的水值每四个月至少检查一次。

3.3 将恒温的试样注入内容器（注意不要产生气泡），注入的液面，必须稍离于尖顶尖端。以测水值法测定试样流速。

注：在全部试验中，液体的流动应为连续线状。

4 计算

在温度  $t$  时试样的恩氏粘度  $E_t$ （以条件度为单位），按下式计算：

$$E_t = \frac{\tau_t}{k_{20}}$$

式中：  $\tau_t$ ——在试验温度  $t$  时 200 毫升试样从粘度计中流出的时间，秒；  
 $k_{20}$ ——粘度计水值，秒。

5 精密度

两次平行测定时间的差数不应超过下列数值：

流出时间，秒	允许误差，秒
250 以下	1

251 ~ 500	3
501 ~ 1000	5
大于 1000	10

取平行测定两个结果的算术平均值，作为试样的恩氏粘度。

注：恩氏粘度结果应换算为运动粘度，以厘沲表示（见附录 A）。



附 录 A  
(补充件)

运动粘度（厘沲）与恩氏粘度（条件度）换算表

厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度
1.00	1.00	4.50	1.34	8.00	1.67	12.0	2.05	19.0	2.83	26.0	3.68
1.10	1.01	4.60	1.35	8.10	1.68	12.2	2.07	19.2	2.86	26.2	3.70
1.20	1.02	4.70	1.36	8.20	1.69	12.4	2.09	19.4	2.88	26.4	3.73
1.30	1.03	4.80	1.37	8.30	1.70	12.6	2.11	19.6	2.90	26.6	3.76
1.40	1.04	4.90	1.38	8.40	1.71	12.8	2.13	19.8	2.92	26.8	3.78
1.50	1.05	5.00	1.39	8.50	1.72	13.0	2.15	20.0	2.95	27.0	3.81
1.60	1.06	5.10	1.40	8.60	1.73	13.2	2.17	20.2	2.97	27.2	3.83
1.70	1.07	5.20	1.41	8.70	1.73	13.4	2.19	20.4	2.99	27.4	3.86
1.80	1.08	5.30	1.42	8.80	1.74	13.6	2.21	20.6	3.02	27.6	3.89
1.90	1.09	5.40	1.42	8.90	1.75	13.8	2.24	20.8	3.04	27.8	3.92
2.00	1.10	5.50	1.43	9.00	1.76	14.0	2.26	21.0	3.07	28.0	3.95
2.10	1.11	5.60	1.44	9.10	1.77	14.2	2.28	21.2	3.09	28.2	3.97
2.20	1.12	5.70	1.45	9.20	1.78	14.4	2.30	21.4	3.12	28.4	4.00
2.30	1.13	5.80	1.46	9.30	1.79	14.6	2.33	21.6	3.14	28.6	4.02
2.40	1.14	5.90	1.47	9.40	1.80	14.8	2.35	21.8	3.17	28.8	4.05
2.50	1.15	6.00	1.48	9.50	1.81	15.0	2.37	22.0	3.19	29.0	4.07
2.60	1.16	6.10	1.49	9.60	1.82	15.2	2.39	22.2	3.22	29.2	4.10
2.70	1.17	6.20	1.50	9.70	1.83	15.4	2.42	22.4	3.24	29.4	4.12
2.80	1.18	6.30	1.51	9.80	1.84	15.6	2.44	22.6	3.27	29.6	4.15
2.90	1.19	6.40	1.52	9.90	1.85	15.8	2.46	22.8	3.29	29.8	4.17
3.00	1.20	6.50	1.53	10.0	1.86	16.0	2.48	23.0	3.31	30.0	4.20
3.10	1.21	6.60	1.54	10.1	1.87	16.2	2.51	23.2	3.34	30.2	4.22
3.20	1.21	6.70	1.55	10.2	1.88	16.4	2.53	23.4	3.36	30.4	4.25
3.30	1.22	6.80	1.56	10.3	1.89	16.6	2.55	23.6	3.39	40.6	4.27
3.40	1.23	6.90	1.56	10.4	1.90	16.8	2.58	23.8	3.41	30.8	4.30

续表

厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度	厘 沲	条件度
3.50	1.24	7.00	1.57	10.5	1.91	17.0	2.60	24.0	3.43	31.0	4.33
3.60	1.25	7.10	1.58	10.6	1.92	17.2	2.62	24.2	7.46	31.2	4.35
3.70	1.26	7.20	1.59	10.7	1.93	17.4	2.65	24.4	3.48	31.4	4.38
3.80	1.27	7.30	1.60	10.8	1.94	17.6	2.67	24.6	3.51	31.6	4.41
3.90	1.28	7.40	1.61	10.9	1.95	17.8	2.69	24.8	3.53	31.8	4.43
4.00	1.29	7.50	1.62	11.0	1.96	18.0	2.72	25.0	3.56	32.0	4.46
1.10	1.30	7.60	1.63	11.2	1.98	18.2	2.74	25.2	3.58	32.2	4.48
1.20	1.31	7.70	1.64	11.4	2.00	18.4	2.76	25.4	3.61	32.4	4.51
4.30	1.32	7.80	1.65	11.6	2.01	18.6	2.79	25.6	3.63	32.6	4.54
4.40	1.33	7.90	1.66	11.8	2.03	18.8	2.81	25.8	3.65	32.8	4.56

中华人民共和国国家标准

增塑剂结晶的测定

Plasticizers—Determination of crystallizing point

GB/T 1663—2001

neq ISO 1392: 1977

代替 GB/T 1663—1982

GB/T 1632—1981

1 范围

本标准规定了增塑剂结晶点的测定方法。  
本标准适用于磷酸三苯酯等结晶点在 0℃ ~ 70℃ 范围的增塑剂结晶点的测定。

2 定义

在规定条件下，使液体试样降温，出现结晶时，在液相中测量到的一个恒定温度，或回升的最高温度。

3 仪器和装置

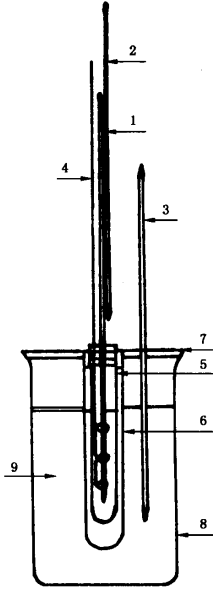
结晶点测定装置见图 1，该测定使用一般实验室仪器。

- 3.1 冷却浴 容积为 400mL。或 500mL，的烧杯，盛有碎冰和水。
- 3.2 热化浴 容积为 500mL 或 600mL 的烧杯，在电炉上用调压器调温。
- 3.3 结晶管 玻璃制，外径 25mm，壁厚 2mm，长约 150mm。
- 3.4 外保护管 内径 28mm，壁厚 2mm，长约 120mm。
- 3.5 主温度计 玻璃棒状水银温度计，范围 30℃，分度值为 0.1℃，水银球与中心泡距离不得大于 5mm，全浸式并经过校正。
- 3.6 辅助温度计 玻璃棒状水银温度计，范围 0℃ ~ 100℃，分度值 1℃。
- 3.7 搅拌器 用玻璃（直径 3mm）或不锈钢（直径 1mm ~ 3mm）绕成与轴成直角，直径约 20mm 的环。
- 3.8 石棉板盖 硬质石棉板，厚 5mm ~ 7mm。

4 测定 4.1 测定步骤

将液体样品装进干燥的结晶管中，使样品在该管中的高度约为 60mm，样品若为固体时其在结晶管中的高度略大于 60mm，并在温度超过其熔点 10℃ ~ 15℃ 的热化浴内将其熔化。插入搅拌器，装好主温度计，使水银球至管底的距离约为 15mm，勿使

该温度计接触管壁，辅助温度计附于主温度计上，使其水银球位于主温度计露出试样液面与结晶点之间二分之一处，装好套管，并将结晶管连同套管一起置于温度低于结晶点 5℃ ~ 7℃ 的冷却浴中，当样品冷却到高于结晶点 3℃ ~ 5℃ 时开始上下移动搅拌并观察温度，出现结晶时，停止搅拌，这时温度恒定或突然上升，读取最高恒定温度，准确至 0.1℃，即为该样品的视结晶点。



1—主温度计；2—辅助温度计；3—浴温度  
计；4—搅拌器；5—结晶管；6—保护管；  
7—石棉盖；8—热化、冷却浴；9—热化、冷却剂

图 1 结晶点测定装置

4.2 分析结果的表述

结晶点 (T) 按式 (1) 计算：

$$T = t + 0.00016h (t - t') \dots\dots\dots (1)$$

式中： t——主温度计读数，视结晶点℃；  
t'——辅助温度计读数，℃；  
h——主温度计露出试样液面的读数与视结晶点的读数差；  
0.00016——水银的视膨胀系数。

中华人民共和国国家标准

增塑剂外观色度的测定

Plasticizers—Determination of colour

GB/T 1664—95

代替 GB 1664—81

GB 1673—81

本标准等效采用国际标准 ISO 2211：1973《液体化学产品——色泽测量（铂－钴标度）》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了增塑剂外观色度的测定方法。

本标准适用于增塑剂产品：邻苯二甲酸酯类、癸二酸和己二酸酯类、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、氯化石蜡－52等透明液体产品。

2 原理

将样品色与标准色度作目视比较，按“铂－钴色度”单位表示其结果。

3 定义

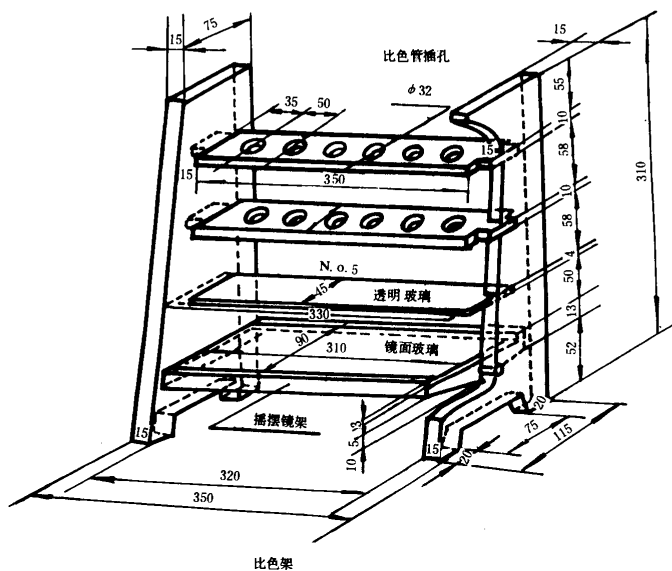
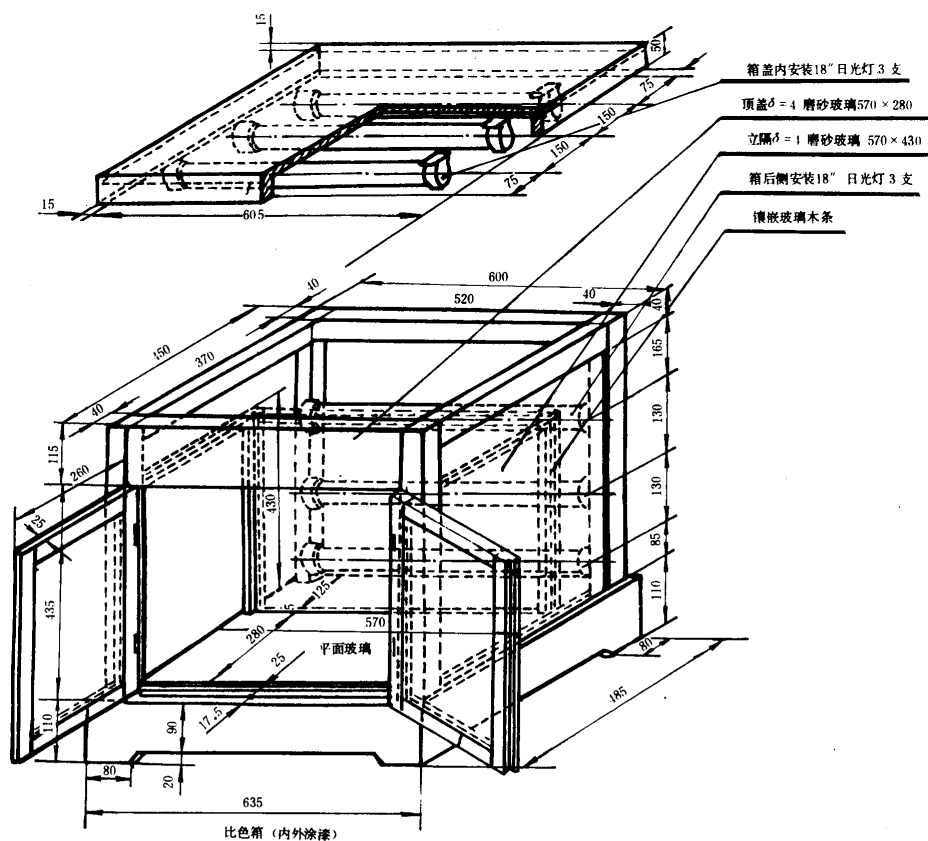
铂－钴色度单位：溶液的色度以每升含 1mg 氯铂酸形式中的铂和 2mg 的氯化钴六水化合物计。

4 试剂

- 4.1 氯化钴（GB/T 1270）： $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，分析纯；
- 4.2 氯铂酸钾：分析纯；
- 4.3 盐酸（GB/T 622）：分析纯；
- 4.4 蒸馏水：二次蒸馏水。

5 仪器

- 5.1 比色管：磨口带塞无色比色管，100mL，50mL。
- 5.2 比色箱及比色架：见图。
- 5.3 烧杯：150mL。
- 5.4 容量瓶：1000mL（棕色磨口）。



## 6 分析步骤

### 6.1 500 号铂-钴比色标准原液的配制

称取 1.2450g 氯铂酸钾（4.2）和 1.000g 氯化钴（4.1），精确至 0.0002g，溶于 100mL 馏中，然后用蒸馏水（4.4）稀释至 1000mL。此溶液即为 5000 色度标准比色液。

6.2 小于 500g 色度标准的配制

取不同量的 500 号原液，用蒸馏水（4.4）稀释至比色管的体积即可制得任意号数的色度标准。

其计算式如下：

$$V = \frac{N \times V_1}{500}$$

式中： V——配制 N 号色度标准溶液所取 500 号标准原液的体积，mL；

V<sub>1</sub>——使用的比色管容积，mL；

N——欲配制的色度标准液的号数。

注：500 号原液应贮于棕色瓶中，置暗处保存，有效期为六个月。稀释的 N 号铂 - 钴比色液，应贮于带磨口塞的比色管中，比色后置于暗处存放，有效期为一个月。

6.3 测定

取试样均匀混合后，注入比色管中，用肉眼观察，应是透明油状液体，无混浊现象，无明显机械杂质，在室温条件下进行比色测定。

取 2 支颜色相同，高度相等的比色管，一支注入 100mL，或 50mL 试样。另一支注入相同体积的色度标准液，置于装有反光镜的比色架上，拿下比色管盖，将此比色架放入比色箱中，转动反光镜，以反光镜中反射之颜色进行比色，读取样品最接近样准色度的号数。

7 允许差

平行测定结果的允许误差应符合下表规定：

色度范围	允许误差
60 号以下	4 号
60 ~ 100 号	10 号
120 号以上	15 号

中华人民共和国国家标准

增塑剂皂化值及酯含量的测定

Plasticizers—Determination of  
saponification value and ester - content

GB/T 1665—95  
代替 GB 1665—81

1 主题内容与适用范围

本标准规定了增塑剂皂化值及酯含量的测定方法。  
本标准适用于一般增塑剂皂化值及酯含量的测定。

2 引用标准

GB/T 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备  
GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备  
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

以酚酞为指示剂，用盐酸标准滴定溶液反滴经过氢氧化钾－乙醇溶液皂化试样后过量的氢氧化钾。

4 试剂

分析中，采用符合 GB/T 6682 的三级水。

4.1 氢氧化钾（GB/T 2306）： $c(\text{KOH}) = 1\text{mol/L}$  的乙醇〔95%（V/V）〕溶液，按 GB/T 603 配制。

4.2 盐酸（GB/T 622）： $c(\text{HCl}) = 1.000\text{mol/L}$  的标准滴定溶液，按 GB/T 601 配制与标定。

4.3 酚酞指示液：10g/L，按 GB/T 603 配制。

5 仪器

- 5.1 磨口锥形瓶：250mL，硼硅酸盐玻璃，配磨口玻璃塞子。
- 5.2 水冷却式回流冷凝器：带磨口玻璃接头，与锥形瓶匹配。
- 5.3 移液管：50mL。
- 5.4 滴定管：50mL。



## 6 分析步骤

6.1 用同一移液管, 分别吸入 50mL 氢氧化钾 - 乙醇溶液于两个干燥的磨口锥形瓶中, 各瓶中即时加入 5ml 的水, 并用玻璃塞塞住。称取按式 (1) 所得试样的质量  $m$  (精确至 0.0002g), 置于其中的一个磨口锥形瓶中:

$$m = \frac{0.025 M_E}{n_E} \pm 0.2g \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $M_E$ ——试样的相对分子质量;  
 $n_E$ ——分子中的酯基数。

6.2 将配有磨口玻璃接头的水冷却式回流冷凝器套在锥形瓶上, 在沸水浴中加热 1h 后取出。将仍然附著冷凝器的锥形瓶冷却至室温。以 20mL 的水由上至下洗涤冷凝器内部, 拆下锥形瓶, 再以 20mL 的水洗涤接头。

6.3 分别加入 0.25mL 酚酞指示液, 立即以盐酸标准滴定溶液滴定试样, 直至粉红色消失为止, 同时作一空白试验。

## 7 分析结果的表述

7.1 皂化值 (mgKOH/g): 以皂化 1g 增塑剂所需氢氧化钾的质量 (mg) 表示:

$$\frac{c \cdot (V_0 - V) \times 56.11}{m} - X \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{或} \frac{c \cdot (V_0 - V) \times 56.11}{m} - \frac{A \cdot n_A \times 56.11 \times 10}{M_A} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $V_0$ ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;  
 $V$ ——试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;  
 $c$ ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;  
 $m$ ——试样的质量, g;  
 $M_A$ ——相应酸的摩尔质量, g/mol;  
 $n_A$ ——相应酸的羧基数;  
 $A$ ——相应酸的酸度;  
 $X$ ——相应酸的酸值, mgKOH/g;  
 56.11——换算系数。

7.2 酯含量 (%): 以增塑剂中相应酯的质量百分数表示。

$$\frac{M_E \cdot (V_0 - V) \cdot c}{10m \cdot n_E} - \frac{M_E \cdot A}{M_A} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{或} \frac{M_E \cdot (V_0 - V) \cdot c}{10m \cdot n_E} - \frac{M_E \cdot X}{56.11 \times 10 \times n_A} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:  $V_0$ ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;  
 $V$ ——试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

$c$ ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

$m$ ——试样的质量，g；

$M_E$ ——相应酯的摩尔质量，g/mol；

$M_A$ ——相应酸的摩尔质量，g/mol；

$n_E$ ——相应酯的酯基效；

$n_A$ ——相应酸的羧基数；

$A$ ——相应酸的酸度；

$X$ ——相应酸的酸值，mgKOH/g；

56.11——换算系数。

# 中华人民共和国国家标准

## 增塑剂酸值及酸度的测定

Plasticizers—Determination of acid value and acidity

GB/T 1668—95  
代替 GB 1668—81  
GB 1674—81  
GB 1675—81

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了增塑剂酸值及酸度的测定方法。

本标准适用于一般增塑剂酸值及酸度的测定。

### 2 引用标准

GB/T 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

### 3 原理

用乙醇或石油醚—乙醇（无水）做溶解试样的溶剂，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠或氢氧化钾—乙醇标准滴定溶液滴定待测试样。

### 4 试剂

分析中，除另有规定外，采用符合 GB/T 6682 的三级水。

4.1 95%乙醇（GB/T 679）。

4.2 无水乙醇（GB/T 678）。

4.3 石油醚（HG/T 3—1003）：馏程 90~120℃。

4.4 石油醚—乙醇（无水）混合液：按 1+1 体积比混合。

4.5 氢氧化钾（GB/T 629）： $c(\text{NaOH}) = 0.05\text{mol/L}$ ， $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$  标准滴定溶液，按 GB/T 601 配制与标定。

4.6 氢氧化钾（GB/T 2306）： $c(\text{KOH}) = 0.02\text{mol/L}$ ， $c(\text{KOH}) = 0.05\text{mol/L}$ ，95%乙醇标准滴定溶液，按 GB/T 603 配制。

4.7 酚酞指示液：10g/L，按 GB/T 603 配制。

以稀碱调成微粉红色溶液。

4.8 溴甲酚紫指示液：1g/L，乙醇溶液。称取 0.10g 溴甲酚紫，溶于乙醇

(95%) 中, 用乙醇 (95%) 稀释至 100mL。

## 5 仪器

5.1 磨口锥形瓶; 100 ~ 125mL 或 250mL。

5.2 微量滴定管: 分度不大于 0.02mL。

## 6 分析步骤

6.1 对含有易溶于乙醇和既不易溶于乙醇又不易溶于水的游离酸的两种类型增塑剂酸值及酸度测定

6.1.1 取 50mL 乙醇或石油醚 - 乙醇 (无水) 混合液, 加入 0.25mL 酚酞指示液或 1mL 溴甲酚紫指示液, 以 0.1mol/L 氢氧化钠或 0.02mol/L (0.05mol/L) 氢氧化钾中和至微粉红色或绿色, 备用。

6.1.2 用磨口锥形瓶称取易溶于乙醇的试样 50g (精确至 0.5g), 不易溶于乙醇又不易溶于水的试样称取 5 ~ 10g (精确至 0.01g), 然后加入中和好的溶液 (6.1.1), 待试样完全溶解后, 以微量滴定管, 用 0.1mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液或 0.02mol/L (0.05mol/L) 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定试样 (滴定需在 30s 内完成), 直至微粉红色出现并保持 5s。

6.2 对含有不易溶于乙醇易溶于水的游离酸的增塑剂酸值及酸度的测定

称取试样 5 ~ 10g (精确至 0.01g) 于磨口锥形瓶中, 加入石油醚 - 乙醇 (无水) 混合液 40mL, 待完全溶解后再加入 50mL 无二氧化碳的水, 加 5 滴酚酞指示液, 用 0.05mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至粉红色, 并保持 15s 不退色, 即为终点, 同时作一空白试验。

## 7 分析结果的表述

7.1 酸度 ( $A, \%$ ): 以相应酸的质量百分数表示。酸度按式 (1) 计算:

$$A = \frac{M_A \cdot (V - V_0) \cdot c}{10 n_A \cdot m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $M_A$ ——相应酸的摩尔质量, g/mol;

$n_A$ ——相应酸的羧基数;

$V$ ——滴定试样消耗氢氧化钠 (氢氧化钾 - 乙醇) 标准滴定溶液的体积, mL;

$V_0$ ——空白试验消耗氢氧化钠 (氢氧化钾 - 乙醇) 标准滴定溶液的体积, mL;

$c$ ——氢氧化钠 (氢氧化钾 - 乙醇) 标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$m$ ——试样的质量, g。

7.2 酸值 ( $X, \text{mgKOH/g}$ ): 以中和 1g 增塑剂所需氢氧化钾的质量 (mg) 表示。

酸值按式(2)计算:

$$X = \frac{c \cdot (V - V_0) \times 56.11}{m} \quad (2)$$

式中:  $V$ ——滴定试样消耗氢氧化钠(氢氧化钾-乙醇)标准滴定溶液的体积, mL;

$V_0$ ——空白试验消耗氢氧化钠(氢氧化钾-乙醇)标准滴定溶液的体积, mL,

$c$ ——氢氧化钠(氢氧化钾-乙醇)标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$m$ ——试样的质量, g;

56.11——换算系数。

中华人民共和国国家标准

增塑剂加热减量的测定

Plasticizers—Determination of mass loss on beating

GB/T 1669 — 2001

代替 GB/T 1669—1988

1 范围

本标准规定了增塑剂加热减量的测定方法。  
本标准适用于增塑剂加热减量的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（ neq ISO 3696： 1987）
- GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 定义

增塑剂在规定温度和时间条件下，加热后所损失的质量百分数称为加热减量。

4 仪器、设备

- 4.1 电热恒温干燥箱 恒温波动范围  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，内装玻璃门。
- 4.2 称量瓶 直径 40mm，高 25mm。
- 4.3 干燥器 内盛变色硅胶或无水氯化钙。
- 4.4 圆形石棉板 直径 200mm，厚 2 ~ 3mm。

5 测定

5.1 测定步骤

将石棉板放在电热恒温干燥箱内，使石棉板的中心与干燥箱温度计的水银球对正，将电热恒温干燥箱温度调节至  $(125 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。在已恒量的两个带盖称量瓶中分别称入 6 ~ 8g（准确至 0.0002g）试样，然后将两称量瓶对称置于以干燥箱温度计为中心的石棉板上，同时将称量瓶盖打开，放在称量瓶旁边，称量瓶的中心距温度计的水

平距离不超过 70mm。试样液面距温度计水银球的纵向距离应为为 10~20mm。自温度回升至 (125±2)℃起保持 2h, 然后将称量瓶盖上 (不要太严密), 移入干燥器内, 冷却至室温, 称量。

5.2 分析结果的表述

加热减量 X (%) 按式 (1) 计算:

$$X (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

- 式中:     $m_1$ ——加热前试样与称量瓶质量, g;  
           $m_2$ ——加热后试样与和量瓶质量, g;  
           $m$ ——试样质量, g;

5.3 允许差

平行测定两个结果的差数不大于 0.05%, 以平行测定两个结果的算术平均值作为该试样的加热减量。

中华人民共和国国家标准

增塑剂热稳定性试验

Plasticizers—Test method of heat—resistance

UDC 678.049

: 678.016

GB 1670—88

代替 GB 1670—81

本标准参照采用 ISO 1385/2—1977《工业用邻苯二甲酸酯 试验方法 第2部分：热处理后颜色测定》，ISO 2524—1974《工业用己二酸酯类——热处理后颜色测定》。

1 应用范围

本标准适用于邻苯二甲酸酯类、己二酸酯类、癸二酸酯类增塑剂的热稳定性试验。

2 引用标准

GB 1664 81 增塑剂外观色泽测定（铂—钴比色法）

GB 1668—81 增塑剂酸值的测定（一）

3 原理

增塑剂在一定温度下加热后其色泽与酸值的变化称为热稳定性。

4 仪器

4.1 试管：硼硅酸盐玻璃制成，长度约 200mm，外径  $38 \pm 1\text{mm}$ ，壁厚  $1.5 \pm 0.2\text{mm}$ ，并配有磨口玻璃塞。

4.2 油浴：能控制在  $180 \pm 2^\circ\text{C}$ ，并且当试管（4.1）装着试样插入时，油浴温度保持不变（油浴可参考附录 A）。

5 操作步骤

取 70ml 或 105ml 试样，置于试管（4.1）中，并且把塞子轻轻盖上，置于油浴（4.2）中，油浴液面应高于试样液面，油温控制在  $180 \pm 2^\circ\text{C}$ ，并确保温度均匀，经过  $120 \pm 2\text{min}$  以后，从油浴中取出试样并在空气中冷却至室温，约 1.5h 后，测其色泽及酸值。

色泽测定方法，见 GB 1664—81。

酸值测定方法，见 GB 1668—81。



## 附录 A

### 油浴及其温度控制器示意图 (参考件)

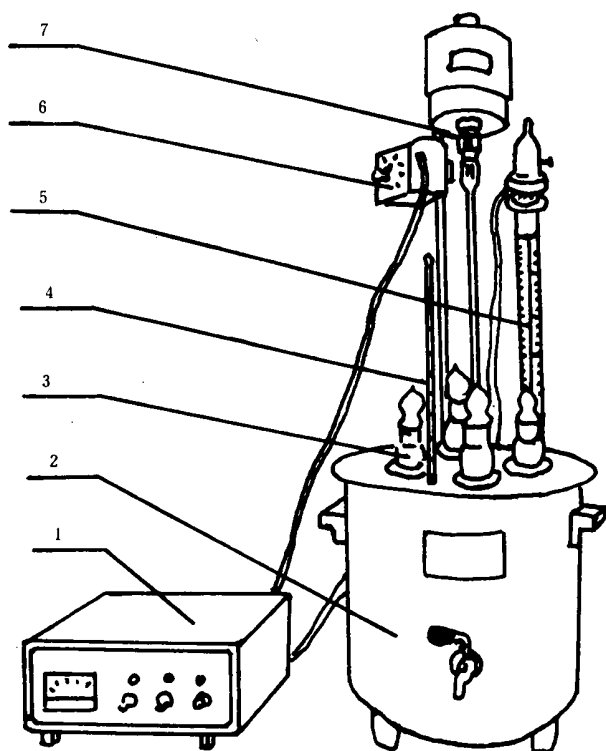


图 A 1

图 A1

1—油浴控制器, 2—油浴; 3—加热试管, 4—温度计;  
5—接点温度计, 6—转速控制器; 7—搅拌器

中华人民共和国国家标准

增塑剂闪点的测定  
克利夫兰德开口杯法

Plasticizers—Determination of flash point  
—Cleveland open cup method

UDC 678.49  
: 536.46  
GB 1671—88  
代替 GB 1671—81

本标准等效采用国际标准 ISO 2592—1973《石油产品——闪点和燃点的测定——克利夫兰德开口杯法》中的闪点测定部分。

1 适用范围

本标准规定来用克利夫兰德开口杯仪测定闪点的方法，适用于增塑剂类的产品。

2 原理

将试样装满于试验杯至规定的液面刻线，最初较快地升高试样温度，然后缓慢地以稳定的速度升温至接近于闪点，并不时地在规定的温度下以试验小火焰横扫过杯内液体表面上空，当由于火焰而引起液体表面上蒸气闪火时的最低温度为闪点。

3 仪器

克利夫兰德闪点测定仪（见图 A1）。<sup>①</sup>

3.1 克利夫兰德开口杯仪包括；试验杯、加热器、控制器、温度计支架、点火器。见录附 A。

3.2 温度计（局浸型）：见附录 B。

3.3 防护屏：46cm×46cm，高 61cm，正面开口，内壁涂成黑色。

4 仪器的准备

4.1 将仪器置于无风房间中水平固定的台上，以适当的方式使仪器的顶部避免强光，以便易于观察闪光现象。有的试验要在试验室的通风柜中进行<sup>②</sup>，当升温至离

采用说明：

①本标准较 ISO 2592 增加了国产克利夫兰德闪点测定仪示意图。

②本标准删去 ISO 2592 中“或无风的地方进行”。

预期闪点 17℃时，要特别注意避免由于操作者的漫不经心的动作或在杯旁呼吸而搅动试验杯中的蒸气影响测定结果。

注：有些试样的蒸气或热分解产物是有害的，允许将有防护屏的仪器安置在通风柜内，但在距预期闪点前 56℃时，调节通风，使试样的蒸气既能排出而又能使试验杯上面无空气流动。

4.2 用无铅汽油或其他合适的溶剂洗涤试验杯，以除去前次试验留下的所有油迹、微量胶质或残渣。如有碳渣存在，应用钢丝绒除去，用水冲洗试验杯，并在明火或加热板上干燥几分钟，以除去残存的微量溶剂和水。使用前应将试验杯至少冷却到低于预期闪点 56℃。

4.3 将温度计放在垂直位置，使其球底离试验杯底 6mm，并位于试验杯中心与边之间的中心点和测试火焰扫过的弧（或线）相垂直的直径上，并在点火器的对过。

注：温度计的正确位置应使温度计上的浸入刻线位于试验杯边缘以下 2mm 处。

## 5 操作步骤

5.1 将适宜温度的试样装入试验杯中，使弯月面的顶部恰好至装样刻线。如果注入试验杯中的试样过多时，则可用移液管或其他适当的工具取出多余的试样。如果试样沾到仪器的外壁时，则需倒出试样，洗净烘干，重新再装试样，要除去试样表面上的气泡。

注：①粘稠试样应在注入试验杯前先加热到能流动，但加热的温度不得超过试样预期闪点前 56℃。

②含有溶解或游离水的试样可用氯化钙脱除，用定性滤纸过滤或用疏松干燥的脱脂棉脱除。

5.2 用点火器点燃试验火焰，并调节火焰直径到 4mm 左右，与仪器上金属比较小球的直径相同。

5.3 开始加热时，试样的升温速度为每分钟 14 ~ 17℃，当试样达到低于预期闪点 56℃时，要减慢加热速度，在达到预期闪点前约 28℃，升温速度应控制在每分钟 5 ~ 6℃。

5.4 在预期闪点前 28℃时，开始试验火焰扫划，温度计上的温度每升高 2℃就扫划一次。试验火焰需在通过温度计的直径垂直线上或沿着半径至少有 150mm 的圆弧线上划过试验杯的中心。扫划动作要平稳，连续进行。试验火焰的中心必须在试验杯边缘面上约 2mm 以内的平面上移动。先向一个方向扫划，下次再向相反的方向扫划。试验火焰每次越过试验杯所需时间约 1s。

5.5 当试验液面上任何一点出现闪火时，立即下读数。但不要把有的在试验火焰周围产生的浅蓝色光环与真正的闪点相混淆。

## 6 大气压力修正

试验时，若大气压力低于  $953 \times 10^2 \text{ Pa}$  或 715mmHg 时，试验所得的闪点应加上如下表所示的修正值作为试验闪点。

大 气 压 力		修正值
10 <sup>2</sup> Pa	mmHg <sup>1)</sup>	℃
953 ~ 887	715 ~ 665	2
886 ~ 813	664 ~ 610	4
812 ~ 733	609 ~ 550	6

注：1) 为计算方便，增加大气压力用毫米汞柱（mmHg）表示的部分。

7 精密度

用下述规定来判断试验结果的可靠性（95%置信率）：

7.1 重复性

同一操作者用同一台伙器重复测定两次，试验结果之差不应超过 8℃。

7.2 再现性

由两个试验室不同的操作者取得的结果之差应不大于 16℃。

8 试验报告

在符合本标准的精密度时，取两个试验结果的平均值作为闪点。

# 附录 A

## 克利夫兰德开口杯仪

### (补充件)

克利夫兰德开口杯仪应由下列要求的试验杯、加热板、点火器、温度计支架、加热板支架组成。

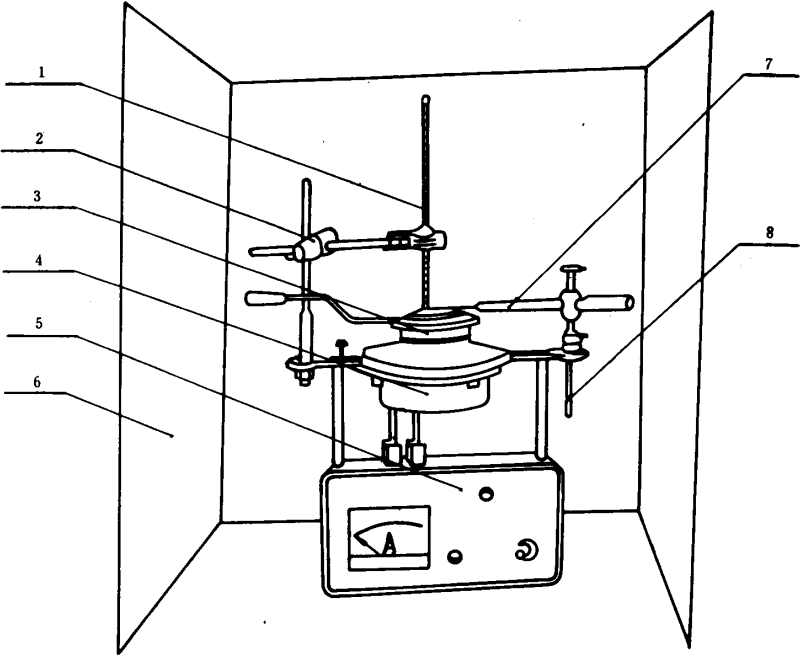


图 A1 克利夫兰德闪点测定仪

1—局浸专用温度计，2—温度计支架，3—试验杯；4—电加热器；  
5—可控硅控制器，6—防风护罩，7—点火装置；8—可燃气管

A.1 试验杯：由黄铜或其他相同热传导的不锈金属制成，尺寸由如图所示，并配有手柄。

A.2 加热板：由黄铜、生铁、熟铁或铜板制成，并具有围绕中心孔的凹面，以及除了用以托住试验杯的凹面未被遮盖以外，其余面都能盖住的硬质石棉板。加热板的实际尺寸如图所示。而金属板也可以正方形代替圆形，具有适当的延伸面以安装点火器和温度计支架，并具有如 A.3 所述的金属珠，它是放在石棉板上的小洞中。

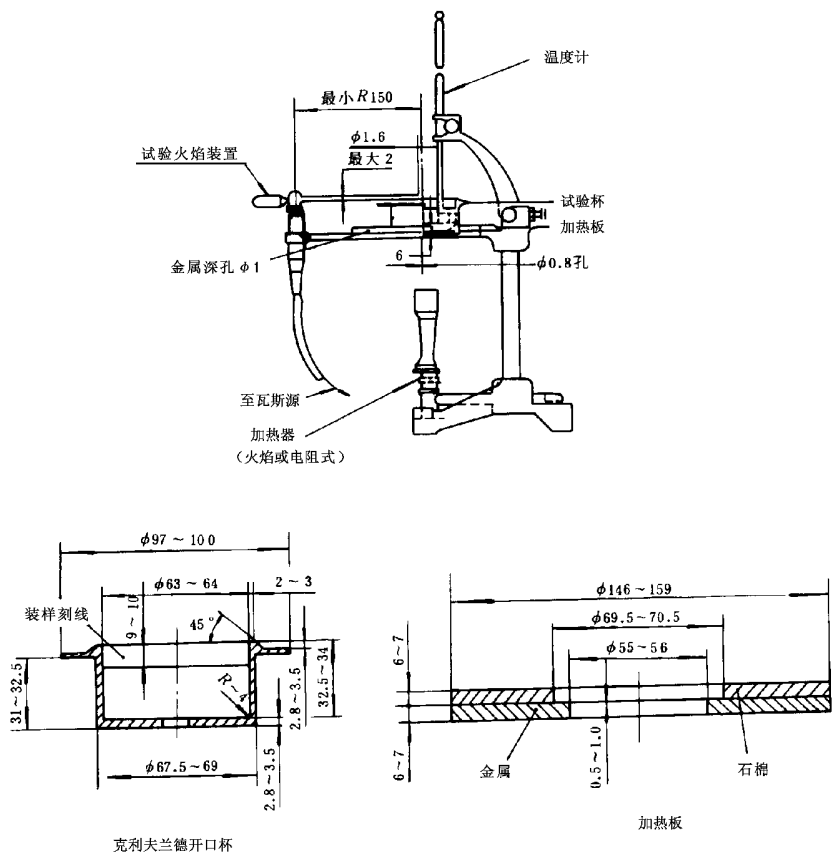


图 A2 克利夫兰德开口杯仪

A.3 点火器：作为提供火焰的装置以任何适当的形式均可，但应提出的是喷嘴末端的直径接近 1.6mm，其锐孔直径为 0.8mm。点火器的操作装置应做成能使试验火焰自动来回扫描，其扫描的半径不超过 150mm，锐孔的扫描面与杯的端面距离不大于 2mm。

金属珠直径为 3.2 ~ 4.8mm，并安装在仪器的方便位置上以与试验火焰作比较。

A.4 加热器：任何方便的热源均可。允许采用气体燃烧气或酒精灯，但周围没有燃烧产物而不允许火焰喷在杯的周围。亦可采用可调变压器控制的电加热，热表面应集中在加热板开口处而不会局部过热。火焰形加热器应有挡风或以适宜的护罩挡住过量的辐射热，以免发射在石棉板表面的平面上。

A.5 温度计支架：试验中将温度计夹在规定的位置，并且在试验完毕后易于从试验杯中取出。

A.6 加热板支架：将加热板稳固而水平地夹住。

## 附 录 B

### 温度计规格

#### (补充件)

刻度范围： $-6 \sim 400^{\circ}\text{C}$ ；

浸入深度：25mm。

分度： $2^{\circ}\text{C}$ ；

大分度： $10^{\circ}\text{C}$ ；

数字刻度： $20^{\circ}\text{C}$ ；

刻度误差： $\leq 260^{\circ}\text{C}$ 时为  $1^{\circ}\text{C}$   $> 260^{\circ}\text{C}$ 时为  $2^{\circ}\text{C}$ ；

膨胀室允许加热至  $400^{\circ}\text{C}$ ；

总长： $308 \pm 5\text{mm}$ ；

棒径： $6 \sim 7\text{mm}$ ；

球长： $7.5 \sim 10.0\text{mm}$ ；

球径： $4.5 \sim 6.0\text{mm}$ ；

球底到  $10^{\circ}\text{C}$ 刻度的距离： $49 \sim 58\text{mm}$ ；

球底到  $360^{\circ}\text{C}$ 刻度的距离： $237 \sim 254\text{mm}$ 。

中华人民共和国国家标准

液体增塑剂体积电阻率的测定

Liquid plasticizers – Determination of volumere sistivity

UDC 678.049

: 621.317.33

GB 1672—88

代替 GB 1672—81

1 主题内容与适用范围

本标准规定了液体增塑剂的体积电阻率的测定方法。

本标准适用于测定液体增塑剂的体积电阻率。其他液体助剂也可参照本测定方法。

2 体积电阻率的定义

是在试样体积电流方向的直流电场强度与该处电流密度之比，以  $\Omega \cdot m$  表示。

3 试样

- 3.1 液体增塑剂试样每次用 40ml 左右。
- 3.2 试样应无气泡及杂质缺陷。
- 3.3 试样应在温度  $23 \pm 2^{\circ}C$ 、相对湿度 60% ~ 70% 的条件下放置 2h 以上。

4 测试仪器及电极

4.1 高阻计

高阻计测试的时应满足下列要求；

- a 高阻计测量范围应包括  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega$ 。
- b 阻值大于  $10^{12} \Omega$  时，测量误差小于  $\pm 20\%$ ；阻值等于或小于  $10^{12} \Omega$  时，测量误差应小于  $\pm 10\%$ 。
- c 零点飘移每小时不大于全标尺的 4%。
- d 输入接线的绝缘电阻应大于仪器输入电阻的 100 倍。
- e 测试电路应有良好屏蔽。
- f 仪器应定期时行校验。

4.2 电极

电极应由黄铜或不锈钢制成。高压电极内径 146mm，测量电极外径 120mm，护环宽度 8mm，测量电极与高压电极的间隙为 2mm，电极工作面粗糙度为 1.6 以下。电极



的形状和尺寸如图 1 所示。

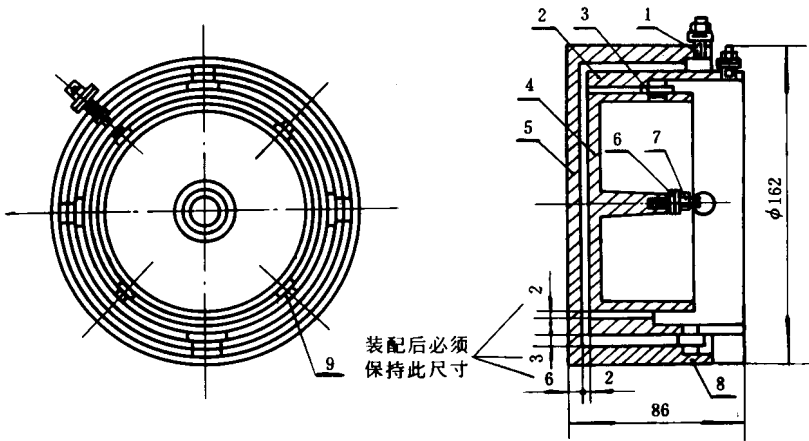


图 1

1—接线头；2—护环；3—撑块；4—测量电极；  
5—高压电极，6、7—接线头，8—撑块

5 试验步骤

- 5.1 将经处理后的试样倒入高压电极内，使液面刚好和测量表面全部接触。
- 5.2 测试须在温度  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  及相对湿度 60% ~ 70% 环境中进行。
- 5.3 试验时，对试样所加的电压为 100 ~ 500V 的直流电压。
- 5.4 将电极接入仪器测量端，调整仪器，按仪器说明书进行操作。加上试验电压 1min，读取电阻的指示值，同时须对试样连续测定两次，取两次结果算术平均值。每次测定后试样及地极要放电 1min。

6 试验结果

$$S = \frac{\pi}{4} (D + g)^2$$
$$\rho_v = R_v \frac{S}{d}$$

式中： $\rho_v$ ——体积电阻率， $\Omega \cdot \text{m}$ ；  
 $R_v$ ——体积电阻， $\Omega$ ；  
 $S$ ——平板测量电极的有效面积， $\text{m}^2$ ；  
 $D$ ——平板测量电极直径， $\text{m}$ ；  
 $g$ ——测量电极与保护电极间隙宽度， $\text{m}$ ；  
 $d$ ——试样厚度， $\text{m}$ 。

体积电阻率的计算结果取两位有效数字。

## 7 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a. 试样的型号、名称、制造厂名称和制造日期。
- b. 试验环境温度和相对湿度。
- c. 试验仪器和外施电压。
- d. 测量数据及计算结果。
- e. 试验日期、试验人员及审核人员。

## 中华人民共和国

## 国家标准

GB 1676—81

代替 GB 1676—79

## 增塑剂碘值的测定

每 100 克试样吸收碘的克数，称为碘值。

本标准适用于环氧酯碘值的测定。

## 1. 仪器

碘量瓶：250 毫升；

移液管：25 毫升；

量筒：10 毫升、15 毫升；

碱式（棕色）滴定管：50 毫升。

## 2. 试剂和溶液

甲醇（GB 683—79）：分析纯；

溴化钠（GB 1265—77）：分析纯；

溴（GB 1281—77）：分析纯；

三氯甲烷（GB 682—78）：分析纯；

四氯化碳（GB 688—79）：分析纯；

碘化钾（GB 1272—77）：分析纯，15% 水溶液；

硫代硫酸钠（GB 637—77）：分析纯，0.1N 标准溶液；

0.5% 淀粉指示液：按 GB 603—77 配制；

0.1N 三溴化合物甲醇溶液：取 76 克无水溴化钠（在恒温箱中，保持 130℃ 恒温 3 小时），溶于 1000 毫升甲醇中，加入 5.1 毫升溴，贮存于棕色试剂瓶中，混匀，过一昼夜用。

## 3. 测定步骤

精确称取 0.6 ~ 1.2 克试样（视碘值大小而定）准确到 0.0002 克，移入 250 毫升碘量瓶中，加入 10 毫升三氯甲烷（或四氯化碳）溶解。用移液管精确加入 25 毫升三溴化合物甲醇溶液，塞紧瓶塞，混匀。放置暗处静置 20 分钟（或振摇 5 分钟），然后加入 15 毫升 15% 碘化钾溶液和 75 毫升水，用 0.1N 硫代硫酸钠标准溶液滴定到淡黄色。加入 1 ~ 2 毫升 0.5% 的淀粉指示液，继续滴定到蓝色消失。同时作空白试验。

## 4. 计算

碘值 X 按下式计算：

$$X = \frac{(V_1 + V_2) N \times 0.1269 \times 100}{G}$$

式中：  $V_1$ ——滴定空白耗用硫代硫酸钠标准溶液的毫升数；  
 $V_2$ ——滴定样品耗用硫代硫酸钠标准溶液的毫升数；  
 $N$ ——硫代硫酸钠标准溶液当量浓度；  
 $G$ ——样品重量，克；  
0.1269——碘的毫克当量。

5. 精密度

平行测定结果的差数，不应超过下列规定：

碘 值	允 许 误 差
10 以上	0.15
10 以下	0.05

平行测定的两个结果的算术平均值作为改样的碘值。

# 中华人民共和国

## 国家标准

### 增塑剂环氧值的测定 (盐酸-丙酮法)

GB 1617—81

代替 GB 1677—79

每 100 克样品中环氧乙烷基中氧的含量称为环氧值。

本标准适用于环氧增塑剂环氧值的测定。

#### 1. 仪器

具塞磨口三角锥形瓶：250 毫升；

容量瓶：1000 毫升；

碱式滴定管：50 毫升，分度 0.01 毫升。

#### 2. 试剂和溶液

盐酸（GB 622—77）：分析纯，比重 1.18；

丙酮（GB 686—78）：分析纯；

氢氧化钠（GB 629—81）：分析纯，0.15N 标准溶液；

95%乙醇（GB 679—80）；

酚酞（HGB 3039—59）；

甲酚红（邻位甲酚磺钛）（HGB3084—59）；

百里香酚蓝（HG3—1223—79）；

盐酸-丙酮溶液：取盐酸 1 份，丙酮 40 份（体积计）混合，密闭贮存于玻璃瓶中，备用（现配现用）。

酚酞指示液：取酚酞 1 克溶于 100 毫升乙醇。

混合指示液：

（1）0.1%甲酚红溶液：精确称取甲酚红 100 毫克（准确至 0.0002 克），加 0.1N 氢氧化钠 26 毫升，溶解后加蒸馏水稀释至 100 毫升。

（2）0.1%百里香酚蓝溶液：精确称取百里香酚蓝 100 毫克（准确至 0.0002 克），加 0.01N 氢氧化钠 22 毫升，溶解后加蒸馏水稀释至 100 毫升。

取 0.1%甲酚红溶液 10 毫升，加 0.1%百里香酚蓝溶液 30 毫升，混合均匀。以 0.01N 氢氧化钠及 0.01N 盐酸溶液调至中性（混合指示剂约在 pH 值 9.8 时变色）。

#### 3. 测定步骤

精确称取试样的 0.5~1 克（准确至 0.0002 克），置于 250 毫升具塞磨口三角锥形

瓶中，精确加入盐酸－丙酮溶液 20 毫升，密塞。摇匀后放置暗处，静止 30 分钟，加入混合指示液 5 滴，用 0.15N 氢氧化钠标准溶液滴定至紫蓝色，同时作空白试验。

4. 计算

环氧值 X 按下式计算：

$$X = \frac{[ V - ( V_1 - \frac{V_2}{G} \times W ) ] N \times 0.016}{W} \times 100$$

- 式中：
- V——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；
  - V<sub>1</sub>——试样试验消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；
  - V<sub>2</sub>——试样中测定酸值消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；
  - N——氢氧化钠标准溶液的当量浓度；
  - W——试样重量，克；
  - G——测定酸值时试样的重量，克；
  - 0.016——氧的毫克当量。

试样酸值小于 0.5 时，(  $\frac{V_2}{G} \times W$  ) 项可忽略不计。

5. 精密度

两次平行测定结果的差数不应超过下列规定：

环 氧 值	允 许 误 差
4 以下	0.02
4 以上	0.03

以两次平行测定结果的算术平均值作为试样的环氧值。

## 中华人民共和国

## 国家标准

增塑剂环氧值的测定  
(盐酸 - 吡啶法)

GB 1678—81

代替 GB 1678—79

每 100 克样品中环氧乙烷基中氧的含量称为环氧值。

本标准适用于在常温下与盐酸 - 丙酮溶液反应不完全的环氧酯类增塑剂环氧值的测定。

## 1. 仪器

具塞磨口三角锥形瓶：250 毫升；

碱式滴定管：50 毫升，分度 0.01 毫升；

直形冷凝管：长 40 厘米；

油浴锅。

## 2. 试剂和溶液

盐酸 (GB 622—77)：分析纯，比重 1.18；

吡啶 (GB 689—78)：分析纯；

氢氧化钠 (GB 629—81)：分析纯，0.2N 标准溶液；

丙酮 (GB 686—78)：分析纯；

95% 乙醇 (GB 679—80)；

酚酞 (HGB 3039—59)；

盐酸 - 吡啶溶液：取盐酸 16 毫升加 984 毫升吡啶，混匀后密闭保存备用。

酚酞指示液：取酚酞 1 克溶于 100 毫升 95% 乙醇。

## 3. 测定步骤

精确称取试样 0.5 ~ 1 克 (准确至 0.0002 克)，置于 250 毫升具塞磨口三角瓶中，加 20 毫升盐酸 - 吡啶溶液，装上回流冷凝器，置于油锅内，加热回流 20 分钟 (油浴温度 128℃)，放冷后，用 15 毫升中性丙酮冲洗冷凝管，加入酚酞指示液 4 ~ 5 滴，以 0.2N 氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色。同时作空白试验。

## 4. 计算

环氧值  $X$  按下式计算：

$$X = \frac{[V - (V_1 - \frac{V_2}{G} \times W)] N \times 0.016}{W} \times 100$$

式中：  $V$ ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；  
 $V_1$ ——试样消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；  
 $V_2$ ——试样中测定酸值消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；  
 $N$ ——氢氧化钠标准溶液的当量浓度；  
 $W$ ——试样重量，克；  
 $G$ ——测定酸值时试样的重量，克；  
0.016——氧的毫克当量。

试样酸值小于 0.5 时， $\left(\frac{V_2}{G} \times W\right)$ 项可忽略不计。

5. 精密度

两次平行测定结果的差数不应超过下列规定；

环 氧 值	允 许 误 差
4 以下	0.02
4 以下	0.03

以两次测定结果的算术平均值作为试样的环氧值。



中华人民共和国国家标准

橡胶防老剂、硫化促进剂  
熔点测定方法

Test method of fusion point for rubber  
antiagers and vulcanizing accelerators

GB/T 11409.1—95  
代替 GB 11409.1—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了采用毛细管法测定橡胶防老剂、硫化促进剂熔点的方法。  
本标准适用于橡胶防老剂、硫化促进剂熔点的测定。

2 仪器

2.1 装置

2.1.1 电热熔点测定器：如图 1 所示，尺寸详见图 2。该测定器中的玻璃管内有 100~300W 的电热丝，连接在 1kVA 的调压器上。

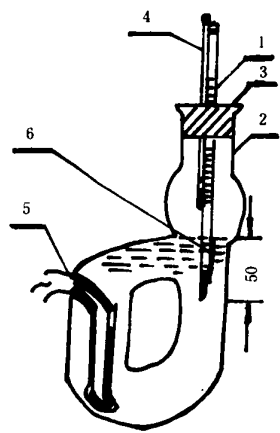


图 1 电热熔点测定器

- 1—温度计；2—电热测定器；
- 3—胶塞；4—辅助温度计；
- 5—100~300W 电热丝；6—毛细管

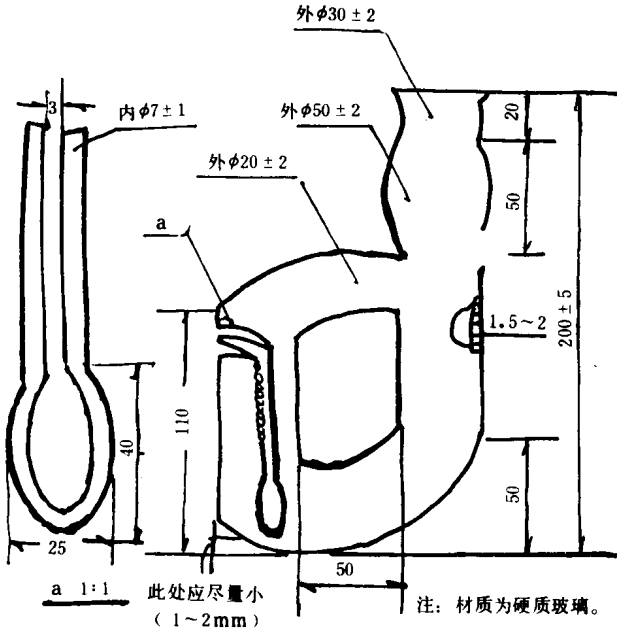


图 2 电热熔点测定器尺寸

#### 2.1.2 安装

如图 1 所示, 向测定器中注入传热液, 其液面与扩张部分下缘取齐。测定过程中, 应保持全浸式温度计水银球下端距液面约 50mm; 局浸式温度计达到浸没线。

2.2 温度计: 分度值为 0.1℃, 局浸式或全浸式。

2.3 辅助温度计: 分度值 1℃, 使水银球位于露出液面外的温度计水银柱的中部。

2.4 参考温度计: 0 ~ 300℃, 分度值 1℃。

2.5 毛细管: 长 70 ~ 100mm, 内径约 1mm, 壁厚约 0.15mm。

2.6 投掷玻璃管: 内径约 8mm, 长约 800mm。

2.7 玛瑙研钵。

2.8 调压器: 1kVA。

### 3 传热液

根据试样熔点的高低速取。熔点在 250℃ 以下时, 可选用液体石蜡、硫酸、201 型 100 号甲基硅油和邻苯二甲酸二丁酯等。

熔点在 250℃ 以上时, 可用硫酸和硫酸氢钾 (11 : 9) 混合液等。

### 4 测定步骤

将测定加热减量后的试样在玛瑙研钵中研细, 然后装入一端封闭的、清洁干燥的毛细管中, 经直立的投掷玻璃管投掷十余次, 至毛细管中的试样紧缩为 2 ~ 3mm 高,

并立即将上端熔封，缓缓加热传热液，待温度升至比预测试样熔点低约 20℃时，将装试样的毛细管附着于温度计上，此时注意试样层面与温度计水银球的中部在同一高度，插入传热液中，并以每分钟 2℃升温，待温度升至比预测熔点低约 10℃时，以每分钟  $1 \pm 0.1^\circ\text{C}$  升温，这时要细心观察试样在毛细管中的变化情况，当试样收缩并且在毛细管壁上开始出现液体时的温度为初熔温度；毛细管中的试样完全液化时的温度为试样的全熔温度。初熔温度与全熔温度的间距为该试样的熔程。取重复两次测定结果的算术平均值为测定结果。

## 5 校正

若使用全浸式温度计，则测得之熔点  $T$  按下式计算；

$$T = t_1 + 0.00016h(t_1 - t_2)$$

式中：  $t_1$ ——温度计指示的温度，℃；

$t_2$ ——辅助温度计指示的温度，℃；

0.00016——水银体积表观膨胀系数；

$h$ ——露出液面的水银柱高度（以温度表示）。

中华人民共和国国家标准

橡胶防老剂、硫化促进剂  
结晶点测定方法

Test method of crystallizing Point for rubber  
antiagers and vulcanizing accelerators

GB/T 1409.2—95  
代替 GB 11409.2—89

本标准参照采用 ISO 1392《结晶点的测定——通用方法》标准。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用套管法测定橡胶防老剂、硫化促时剂结晶点的方法。  
本标准适用于橡胶防老剂、硫化促进剂结晶点的测定。

2 方法提要

在规定条件下，冷却液体试样或熔融试样，在冷却过程中，当试样出现结晶时在液相中测量到的一个恒定温度或回升的最高温度为试样的结晶点。

3 仪器

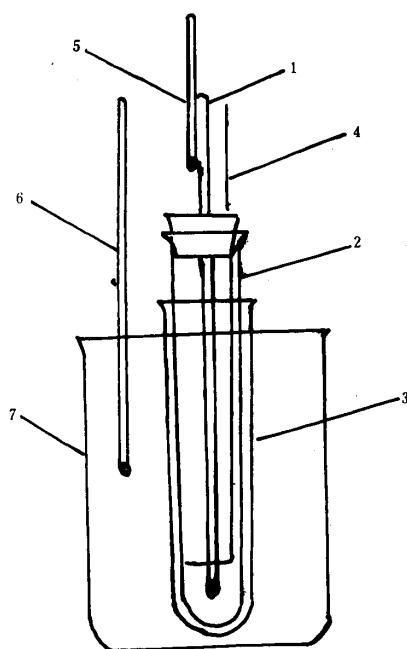
- 3.1 结晶点测定装置如图所示。
- 3.2 结晶管：外径约 25mm，长度约 150mm。
- 3.3 套管：内径约 28mm，长度约 120mm。
- 3.4 搅拌器：玻璃或不锈钢丝制成，下端有一直径约 20mm 的环。
- 3.5 温度计：分度值为 0.1℃，长度约 300mm 的局浸或全浸式温度计一支，普通温度计两支。
- 3.6 冷却浴：600mL 烧杯，内盛适当冷却剂。  
冷却剂视试样结晶点不同选用冰水混合物、水、甘油等。

4 试样的制备

在常温下为固体的试样，在比预计的结晶点高出约 20℃以内的温度下加热熔化。  
对液体试样或熔融试样，根据产品的性质及要求，可以直接进行结晶点测定，也可以干燥后进行结晶点测定。干燥方法在具体产品标准中规定。

## 5 测定步骤

将液体试样或熔融试样加入结晶管至约 60mm 深度, 垂直装入搅拌器及温度计, 温度计水银球处于结晶管中心位置, 顶端距结晶管底部约 10mm, 把结晶管装入套管中, 然后置于冷却浴中, 冷却浴温度一般比预计的结晶点低 10 ~ 15℃, 上下平稳地移动搅拌器搅拌试样, 也可以用温度计进行搅拌, 但必须注意温度计不得触及管壁, 搅拌速度为每分钟约 60 次 (搅拌速度及搅拌时间可视产品性质, 在该产品标准中具体规定), 使试样逐渐冷却。仔细观察试样温度的变化。试样开始结晶时, 温度出现回升, 此时停止搅拌。当温度回升至最高点并维持一定时间不变时, 该温度即为试样的结晶点。取重复两次测定结果的算术平均值为测定结果。



结晶点测定装置

1—温度计; 2—结晶管; 3—套管;

4—搅拌器; 5—辅助温度计;

6—参考温度计; 7—冷却浴

若使用全浸式温度计, 则测得之结晶点  $T$  按下式计算:

$$T = t_1 + 0.00016h (t_1 - t_2)$$

式中:  $t_1$ ——温度计指示的温度, ℃;

$t_2$ ——露出液面水银柱中部周围空气的温度 (由辅助温度计指示), ℃;

0.00016——水银的体积表观膨胀系数;

$h$ ——露出液面水银柱的高度 (以温度计度数表示)。

中华人民共和国国家标准

橡胶防老剂、硫化促进剂  
软化点的测定

Test method of softening point for rubber  
antiagrs and vulcanizing accelerators

GB/T 114093—2003  
代替 GB/T11409.3—1989

1 范围

本标准规定了使用环球法测定橡胶防老剂、硫化促进剂软化点的方法。  
本标准适用于橡胶防老剂、硫化促进剂软化点的测定。

2 方法提要

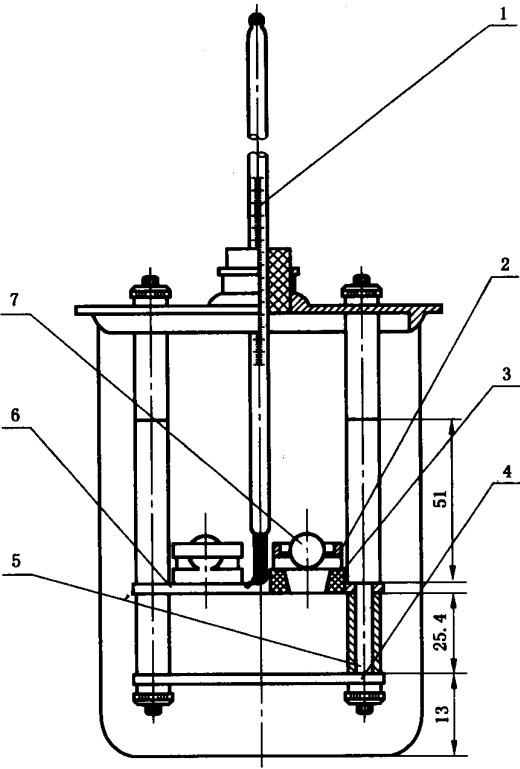
将规定质量的钢球置于灌满试样的试样环上，以恒定的加热速度加热此组件，当试样软化并在钢球重力作用下一起坠落到规定距离时的温度为试样的软化点。

3 仪器及试剂

- 3.1 软化点测定器（见图 1）。
  - 3.1.1 试样环：用黄铜或不锈钢制成的环，其形状及尺寸见图 2。
  - 3.1.2 钢球：直径 9.53mm、质量  $3.5\text{g} \pm 0.05\text{g}$  的钢制圆球。
  - 3.1.3 钢球定位器：用金属制成，使钢球位于试样中央。
- 3.2 温度计：长约 300mm、分度值为 0.5℃的全浸式或局浸式温度计。
- 3.3 电炉及调压器。
- 3.4 瓷板或玻璃板。
- 3.5 有柄蒸发器：50mL。
- 3.6 平口刀。
- 3.7 传热液：硅油、水或甘油。

4 试样的准备

- 4.1 将试样环置于涂有油膜的瓷板或玻璃板上。
- 4.2 取约 10g 试样，置于有柄蒸发器中，在有调压器的电炉上加热熔化，加热时不断搅拌试样以防止局部过热。加热温度不得高出估计的试样软化点的 40℃。将试样注入试样环内，至试样表面略高于环面。



1—温度计；2—钢球定位器；3—试样环；4—底板；  
5—定距管；6—试样环承板；7—钢球

图 1 软化点测定器

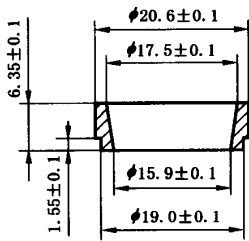


图 2 试样环

4.3 试样在室温下冷却 30min 后，用热刀刮去高出环面的试样部分，使试样面与环面平齐。

5 测定步骤

5.1 将盛有试样的试样环水平安放在承板的圆孔中，套上钢球定位器，钢球放

在试样上，试样架放入盛有传热液的加热浴中。加热液温度低于估计的试样软化点约 50℃，推持 10min ~ 15min。传热液浴面略低于连杆上的深度标记，试样环任何部位不得有气泡。将温度计由上承板中心孔垂直插入，使温度计水银球底部与环的底部在同一水平位置。

5.2 将加热浴置于电炉上加热，使传热液温度的升温速度保持每分钟 5℃。

5.3 试样受热软化，在钢球的重力作用下，试样与钢球一起坚落到与底板面接触时的温度为试样的软化点。

若使用全浸式温度计，观测值应按下列公式校正：

$$T = t_1 + 0.00016h (t_1 - t_2)$$

式中：  $T$ ——试样的软化点，℃；

$t_1$ ——温度计指示的温度，℃；

$t_2$ ——露出液面水银球中部周围空气的温度（由辅助温度计指示），℃；

$h$ ——露出液面水银柱的高度，用温度计的度数表示；

0.00016——水银的体积表观膨胀系数。



中华人民共和国国家标准

橡胶防老剂、硫化促进剂  
加热减量的测定方法

GB 11409.4—89

Test method of weight loss on beating for  
rubber antiagers and vulcanizing accelerators

1 主题内容与适用范围

本标准规定了采用电热干燥箱测定橡胶防老剂、硫化促进剂加热后质量减少的方法。

本标准适用于橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量的测定。

2 定义

防老剂或促进剂在规定条件下加热后，减少的质量百分数，称为加热减量。

3 仪器

3.1 电热恒温干燥箱：温度波动范围为  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

3.2 称量瓶：直径  $\phi 50$ ，高  $h 30\text{mm}$ 。

8.3 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

3.4 分析天平。

4 测定步骤

调节电热恒温干燥箱至规定温度（视产品不同而异）。在已恒定质量的两称量瓶中，分别称取试样约  $3\text{g}$ （准确到  $0.0002\text{g}$ ），置于电热恒温箱上层，打开瓶盖，使称量瓶与干燥箱温度计水银球的纵向距离不大于  $100\text{mm}$ ，并对称分布于温度计两侧  $100\text{mm}$  以内。加热  $2\text{h}$ （产品有特殊规定除外）后，取出放入玻璃干燥器中，冷却至室温（约  $30\text{min}$ ），称量。

5 测定结果计算

加热减量按下式计算：

$$J = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

式中： $J$ ——试样的加热减量，%；  
 $m_1$ ——加热前试样与称量瓶的质量，g；  
 $m_2$ ——加热后试样与称量瓶的质量，g；  
 $m$ ——试样质量，g。

## 6 允许差

平行测定两个结果的差数不大于其算术平均值的 10%，以此算术平均值做为试样的加热减量。

# 中华人民共和国国家标准

## 橡胶防老剂、硫化促进剂 筛余物的测定方法

GB 11409.5—89

Test method of residue on sieve for rubber  
antlagers and vulcanizing accelerators

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了采用试验筛测定筛余物方法。

本标准适用于固体橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物的测定，包括干法和湿法。

### 2 干法

#### 2.1 仪器

2.1.1 试验筛 (GB 6003—85): 按产品标准规定选用筛子的网目及孔径。

2.1.2 毛刷: 毛长约 30mm, 宽约 30mm, 按产品标准规定选用软毛刷或漆刷。

#### 2.2 测定步骤

称取试样 10g (准确至 0.1g), 放入筛内, 用毛刷反复刷擦, 至筛网下不再有试样降落为止。若筛中仍有粗粒, 将粗粒移至已知质量的表面皿上称量 (准确至 0.0002g)。

### 3 湿法

#### 3.1 试剂及仪器

3.1.1 乙醇 (GB679): 95%。

3.1.2 乙醚 (HG3—1002)。

3.1.3 试验筛 (GB 6003): 直径不大于 100mm, 孔径 149 $\mu$ m、74 $\mu$ m。

3.1.4 毛刷: 毛长约 30mm, 宽约 20mm 的平刷, 以柔软细毛制作。

3.1.5 称量瓶: 直径  $\phi$ 40: 高 h25mm。

3.1.6 培养皿: 直径  $\phi$ 120mm。

3.1.7 电热恒温干燥箱: 温度波动范围  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.8 干燥器: 内盛变色硅胶或无水氯化钙。

#### 3.2 测定步骤

称取试样约 5g (准确至 0.1g) 置于 100mL 烧杯中, 加乙醇湿润, 用玻璃棒轻轻

挤压使试样成为碎块，然后加入 50mL 水，充分混合后，把液体中的悬浮分倾入预先准备好的干净的筛网上。用水使试样全部围移至筛网上，然后边注入少量的水，边用毛刷在网上扫，至试样大部分通过筛网后，把筛子放入直径为 120mm 的培养皿中，向培养皿中加入适量的水，使水浸过筛网。用毛刷在网上扫，其速度为 1 次/S。每扫 40 次把培养皿中的水更换一次，反复进行，直至筛网下不再有试样降落后，用乙醇充分洗涤筛网，最后用乙醚清洗。把筛子放入  $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$  的烘箱中干燥 2h 后，取出放入干燥器中冷却至室温（约 30min），然后把筛中的残余物小心地移入已恒定质量的称量瓶中称量。再把标量瓶干燥 30min，取出冷却后称量。反复进行，至质量变化在 1mg 以下时，记录其质量。

#### 4 测定结果计算

筛余物的百分含量按下式计算：

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

式中：S——试样的筛余物含量，%；

$m_1$ ——称量瓶和残余物的质量，g；

$m_2$ ——称量瓶的质量，g；

$m$ ——试样的质量，g。

中华人民共和国国家标准

橡胶防老剂、硫化促进剂  
表观密度的测定

Test method of apparent density for rubber  
antiagers and vulcanizing accelerators

GB/T 11409.6—2033  
代替 GB/T 11409.6—1989

1 范围

本标准规定了采用气缸及活塞装置测定橡胶防老剂、硫化促进剂表现密度的方法。

本标准适用于橡胶防老剂、硫化促进剂固体样品表现密度的测定。

2 原理

在定压作用下，测定试样的体积，根据质量和体积之比计算表观密度。

3 仪器

3.1 活塞 [如图 1 中 (a)]: 外径  $\phi (21.80 \pm 0.05)$  mm, 长度 115mm, 质量为 190g 的空心筒体, 由一般钢材制作。

3.2 气缸 [如图 1 中 (b)]: 内径  $\phi (22.00 \pm 0.05)$  mm, 内部深度 100mm, 由一般钢材制作。

3.3 游标卡尺。

4 测定步骤

把活塞对正气缸使其自然下落, 用游标卡尺测量上端露出的尺寸  $H_1$ , 准确至 0.01cm。然后拔出活塞, 准确称取 1g ~ 5g 试样 (称准至 0.1g) 慢慢地倒入气缸内, 轻轻地摇动气缸或敲击气缸外壁使粘附在气缸内侧的试样落至缸底, 使缸内试样保持水平, 然后缓缓放入活塞, 使活塞在手指帮助下徐徐下落, 活塞下落至与试样表面接触的时间原则上为 5S。这时必须感觉到活塞接触到试样表面, 将活塞轻轻地旋转 1 圈, 或用木板轻轻敲击外壁, 然后测量活塞上端露出的尺寸  $H_2$ , 准确至 0.01cm。

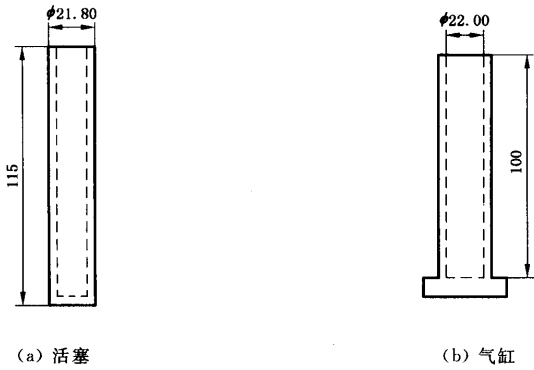


图 1 表现密度测定装置

5 分析结果的表述

试样的表观密度  $G$  按式 (1) 计算：

$$G = \frac{m}{(H_2 - H_1) \times 0.7854 D^2} \dots\dots\dots (1)$$

- 式中： $G$ ——表观密度， $\text{g}/\text{cm}^3$ ；  
 $m$ ——试样的质量， $\text{g}$ ；  
 $H_2$ ——试样存在时活塞的外露尺寸， $\text{cm}$ ；  
 $H_1$ ——空白时活塞的外露尺寸， $\text{cm}$ ；  
 $D$ ——气缸内径， $\text{cm}$ 。

取 3 ~ 5 次测定值的算术平均值作为测定结果。

中华人民共和国国家标准

橡胶防老剂、硫化促进剂  
灰分的测定方法

Test method of ash for rubber antiagers  
and vulcanizing accelerators

GB 114097—88

1 主题内容与适用范围

本标准规定了采用高温灼烧法测定橡胶防老剂、硫化促进剂的灰分。  
本标准适用于橡胶防老剂、硫化促进剂灰分的测定。

2 仪器

- 2.1 瓷坩埚：30mL 或 50mL。
- 2.2 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。
- 2.3 高温炉。
- 2.4 分析天平。

3 测定步骤

在已预先恒定质量的两瓷坩埚中，分别称取试样 2 ~ 5g（准确至 0.1g）。在电炉上小心加热除去挥发分，并在不使试样着火的条件下使其全部炭化。然后，将坩埚放入高温炉内，加盖而略留孔隙，在 600 ~ 800℃ 下灼烧 2h 后，取出先放置 2min，然后移入干燥器中，冷至室温（约 30min）称其质量，再置于高温炉内灼烧 30min，取出，冷却后称量。反复操作，直至连续两次称量变化小于 0.0005g，记录称量结果。

4 测定结果的计算

灰分按下式计算

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

式中：H——灰分，%；  
m<sub>1</sub>——灼烧后坩埚和灰分的质量，g，

$m_2$ ——坩埚质量, g;

$m$ ——试样质量, g。

## 5 允许差

平行测定两个结果的差数不大于 0.04, 以其算术平均值做为试样的灰分。



中华人民共和国国家标准

橡胶防老剂、硫化促进剂  
粘度的测定方法 旋转粘度计法

GB 11409.8—89

Test method of viscosity for rubber antiagers  
and vulcanizing accelerators—Rotational viscometer method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用旋转粘度计测定试样动力粘度的方法。  
本标准适用于液体橡胶防老剂、硫化促进剂的粘度测定。

2 定义

粘度是流体的内摩擦，是一层流体与另一层流体作相对运动时的阻力，单位为帕〔斯卡〕秒（Pa·s）。

3 仪器

- 3.1 旋转粘度计：NDJ-1型。
- 3.2 超级恒温器：温度波动范围小于0.1℃。
- 3.3 温度计：分度为0.1℃。
- 3.4 烧杯：直径不小于7cm。

4 测定步骤

- 4.1 取适量试样于烧杯（3.4）中，插入温度计（3.3），一并放入超级恒温器（3.2）内恒温，精确地把试样恒定在规定温度（由产品标准规定）±0.1℃范围内。
- 4.2 视试样粘度大小，选用适宜的转子及转速，使读数在刻度盘的20~90范围内。
- 4.3 安装好仪器，使转子浸入试样中心，并使液面至转子液位标线。注意转子及保护架上不要附有气泡。校正仪器水平，继续恒温至规定温度。
- 4.4 开启粘度计电源，转子旋转1min后压下操作杆，钳住指针，使指针停在视线内，读出指示数值。
- 4.5 维持试样温度不变，重复4.4操作步骤。

## 5 测定结果的计算

试样的动力粘度按下式计算：

$$\eta_t = K \cdot S$$

式中：  $\eta_t$ ——测定温度为  $t$  时试样的动力粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；

$K$ ——系数，视转子及转速不同由仪器给定；

$S$ ——圆盘读数。

## 6 允许差

连续测定两结果的差数不大于其算术平均值的 3%，并以此算术平均值作为试样的粘度。

中华人民共和国国家标准

GB/T 11409.9—2003

橡胶防老剂、硫化促进剂  
盐酸不溶物含量的测定

Test method of insoluble matter in hydrochloric acid  
for rubber antiagers and vulcanizing accelerators

代替 GB/T 11409.9—1989

1 范围

本标准规定了采用盐酸溶解试样，经洗涤、过滤、灼烧后，以重量法测定橡胶防老剂、硫化促进剂中盐酸不溶物含量的方法。

本标准适用于固体橡胶防老剂、硫化促进剂中盐酸不溶物含量的测定，也适用于塑料抗氧剂中盐酸不溶物含量的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（neq ISO 3696：1987）

GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 试剂

3.1 蒸馏水：符合 GB/T 6682 三级水的规定。

3.2 盐酸（GB/T 622）：1 + 1。

4 仪器

4.1 玻璃漏斗。

4.2 瓷坩埚：30mL。

4.3 高温炉。

5 测定步骤

称取试样 5g ~ 10g（试样不易溶于拉酸时取 2g ~ 5g，准确至 0.1g）置于 100mL 烧

杯中，用少量水湿润后加入盐酸（3.2）50ml，在电炉上加热至微沸，在不断搅拌下维持 30min，使试样充分溶解。待冷却到 5C℃以下，用无灰中速滤纸过滤，用热水充分洗涤残渣。再将残渣和滤纸一起移入已恒量的坩埚中，半开盖在电炉上逐渐升温使其全部炭化，然后放入高温炉中灰化 2h ~ 3h，取出坩埚，移入干燥器中，冷却至室温后称量。再将坩埚移入高温炉中灼烧 30min，取出冷却后称量，反复操作，直至质量恒定。

6 分析结果的表述

盐酸不溶物含量以质量分数  $\omega$ （%）表示并按式（1）计算：

$$\omega(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

- 式中： $\omega$ ——盐酸不溶物的质量分数，%；  
 $m_1$ ——坩埚及盐酸不溶物的总质量，g；  
 $m_2$ ——坩埚的质量，g；  
 $m$ ——试样的质量，g。

取两次测定值的算术平均值作为测定结果。

## 中华人民共和国国家标准

## 工业邻苯二甲酸二丁酯

Dibutylphthalate for Industrial use

GB 11405—89

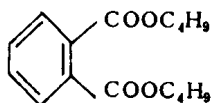
## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业邻苯二甲酸二丁酯的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存要求等。

本标准适用于邻苯二甲酸酐与正丁醇经酯化法制得的邻苯二甲酸二丁酯，主要用于塑料、橡胶、油漆及润滑剂、乳化剂等工业中。

分子式： $C_{16}H_{22}O_4$

结构式：



相对分子质量：278.35（按 1985 年国际原子量表）

## 2 引用标准

GB 1664 增塑剂外观色泽的测定

GB 1666 增塑剂密度的测定

GB 1669 增塑剂加热减量的测定

GB 6489 工业用邻苯二甲酸酯类的检验方法

## 3 技术要求

3.1 外观：透明、无可见杂质的油状液体。

3.2 工业邻苯二甲酸二丁酯应符合下表要求。

指 标	产 品 等 级	优级品	一级品	合格品
指 标 名 称				
色度, (铂－钴)号	≤	20	25	60
酯含量 <sup>1)</sup> , %	≥	99.5	99.0	99.0
密度 (ρ <sub>20</sub> ), g/cm <sup>3</sup>		1.044 ~ 1.048	1.044 ~ 1.048	1.044 ~ 1.048
酸度 (以苯二甲酸计), %	≤	0.010	0.015	0.030
加热减量, %	≤	0.3	0.5	0.7
闪点, ℃,	≥	160	160	160
热处理后色度, (铂－钴)号	≤	100	—	—

注：1) 酯含量定为保证指标，由生产单位抽检。

## 4 试验方法

本标准试验方法中所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均使用符合现行标准的分析纯试剂和蒸馏水或相应纯度的水。

### 4.1 外观的测定

用目测法观察。

### 4.2 色度的测定

按 GB 1664 增塑剂外观色泽的测定（铂－钴比色法）之规定进行测定。

### 4.3 酯含量的测定

按 GB 6489 中酯含量的测定（皂化滴定法）进行测定，其方法中规定皂化后的烧瓶浸入流动的冷水中冷却，本方法改为冷却方式不做规定。

酯含量按下式计算：

$$\text{酯含量}(\%) = \frac{278.35 \cdot (V_0 - V_1)}{20m} - \frac{278.25A}{166.13}$$

式中：278.35——邻苯二甲酸二丁酯的换算系数；

*c*——盐酸标准溶液的液度，mol/L；

*V*<sub>0</sub>——空白试验所消耗盐酸标准溶液的体积，mL；

*V*<sub>1</sub>——试样所消耗盐酸标准溶液的体积，mL；

166.13——邻苯二甲酸的换算系数；

$A$ ——酸度（以邻苯二甲酸的质量百分数表示）；

$m$ ——样品质量，g。

允许差：

平行测定两次结果之差值不大于 0.3%，取其算术平均值作为酯含量。

#### 4.4 密度的测定

按 GB 1666 之规定进行测定。

允许差：

平行测定两次试验结果之差不大于 0.0005，取其算术平均值为测定结果。

#### 4.5 酸度的测定

按 GB 6489 中酸度的测定进行。

允许差：

平行测定两次试验结果之差值不大于 0.003%，取其算术平均值作为酸度。

#### 4.6 加热减量

按 GB 1669 进行测定。

允许差：

平行测定两次试验结果之差值不大于 0.05%，取其算术平均值作为加热减量。

#### 4.7 闪点的测定

按 GB 6489 中克利夫兰开口杯法进行测定。

允许差：

两个平行试验结果之差不大于 3℃，取其算术平均值为测定结果。

#### 4.8 热处理后色泽的测定

按 GB 6489 热处理后的色泽测量进行测定。

### 5 检验规则

5.1 本产品应由生产厂的质量检验部门进行检验，生产厂应保证出厂产品各项指标符合标准要求，并应附有一定格式的质量证明书。

5.2 收货单位有权按照本标准规定的技术条件、检验规则、试验方法对所收到的邻苯二甲酸二丁酯进行验收（自生产日起，有效期为三个月）。

5.3 本产品以每一次包装的均匀产品为一批。

5.4 从每批产品的 10%桶数中取样，小批量也不得少于 5 桶。取样使用清洁干燥的取样管，深入包装桶的上、中、下层取样。总取样量不得少于 1000mL，混合均匀后，分装入两个清洁干燥的磨口瓶中，粘贴标签注明；产品名称、取样日期、批号，一瓶进行检验，另一瓶保留三个月以备检查。

5.5 检验结果中如有一项指标不符合本标准要求时，应重新自两倍量的包装容器中取样进行复验。所得结果，即使只有一项指标不符合标准要求时，则整批产品为不合格品。

5.6 当供需双方对产品质量以生异议时，仲裁单位可由双方协商造定并应按标准规定的试验方法进行检验。

## 6 标志、包装、运输、贮存

6.1 邻苯二甲酸二丁酯应装入牢固、干燥、清洁、内无机械杂质的、200L 容量的镀锌铁桶或铁桶中。桶盖的螺丝口应用清洁聚乙烯或无色橡胶垫圈进行密封，防止漏损。

6.2 每批产品都应附有质量证明书。证明书包括生产厂名、产品名称、等级、批号、生产日期、产品净重及标准编号。

6.3 包装容器上应涂刷标志，内容包括生产厂名、产品名称、皮重、净重。

6.4 每个包装桶都应粘贴出厂合格证，注明批号、级别、生产厂、产品名称和包装日期。

6.5 邻苯二甲酸二丁酯应贮存在干燥、通风的仓库或货棚内；运输过程应防止猛烈撞击。



## 中华人民共和国国家标准

## 工业邻苯二甲酸二辛酯

Di - ( 2 - ethylhexyl ) phthalate for industrial use

GB/T 11406—2001

代替 GB/T 11406—1989

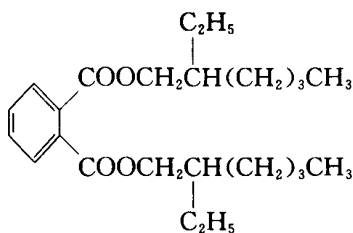
## 1 范围

本标准规定了工业邻苯二甲酸二辛酯的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于邻苯二甲酸酐与辛醇（2-乙基己醇）经酯化法制得的合苯二甲酸二辛酯。其主要用于塑料、橡胶、油漆及乳化剂等工业中。

分子式：C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>

结构式：



相对分子质量：390.56（按 1997 年国际相对原子质量）

## 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1664—1995 增塑剂外观色度的测定

GB/T 1672—1988 液体增塑剂体积电阻率的测定

GB/T 4472—1984 化工产品密度、相对密度测定通则

GB/T 6489.1 ~ 6489.4—2001 工业用邻苯二甲酸酯类的检验方法 GB/T 6680—1986 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（ neq ISO 3696： 1987）

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 11133—1989 液体石油产品水含量测定法（卡本·费休法）

3 要求

- 3.1 外观：透明、无可见杂质的油状液体。
- 3.2 工业邻苯二甲酸二辛酸应符合表 1 要求。

表 1 工业邻苯二甲酸二辛酯的技术指标

项目		指    标		
		优等品	一等品	合格品
色度，（铂－钴）号	≤	30	40	60
纯度，%	≥	99.5	99.0	
密度（20℃），g/cm <sup>3</sup>		0.982～0.988		
酸度（以苯二甲酸计），%	≤	0.010	0.015	0.030
水分，%	≤	0.10	0.15	
闪点，℃	≥	196	192	
体积电阻率，×1.0 <sup>9</sup> Ω·m≥		1.0	1)	—

1) 根据用户需要，由供需双方协商，可增加体积电阻率指标。

4 试验方法

本标准中所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，按 GB/T601、GB/T603 之规定配制。试验用水应符合 GB/T6682 三级水的规定。

- 4.1 色度的测定
- 按 GB/T 1664 之规定进行测定。
- 4.2 纯度的测定

#### 4.2.1 原理

取适量样品注入气相色谱仪,由载气带入色谱柱进行分离,流出物以氢焰离子化检测器检测,并记录色谱图,用面积归一化法直接求出邻苯二甲酸二辛酯的纯度。

#### 4.2.2 试剂与材料

载气和辅助气:

- a) 氮气:纯度不小于 99.99%;
- b) 氢气:纯度不小于 99.99%;
- c) 压缩空气:经净化处理。

#### 4.2.3 仪器

4.2.3.1 气相色谱仪:检测器:氢火焰离子化检测器。

##### 4.2.3.2 色谱柱

a) 石英毛细管柱:0.53mm×15m×0.1μm 商品柱,固定液是苯基(50%)甲基聚硅氧烷(OV-17)。

b) 石英毛细管柱老化:将毛细管柱装在色谱仪柱箱中,检查气密性后,自柱温 100℃开始通氮气分段老化,升温到 270℃时,老化 7 小时以上,直至基线稳定。

4.2.3.3 进样器:10μL 微量玻璃注射器。

4.2.3.4 积分仪或色谱数据处理机

#### 4.2.4 操作步骤

4.2.4.1 按下列条件调整仪器,允许根据不同仪器作适当变动,应得到合适的分离度。

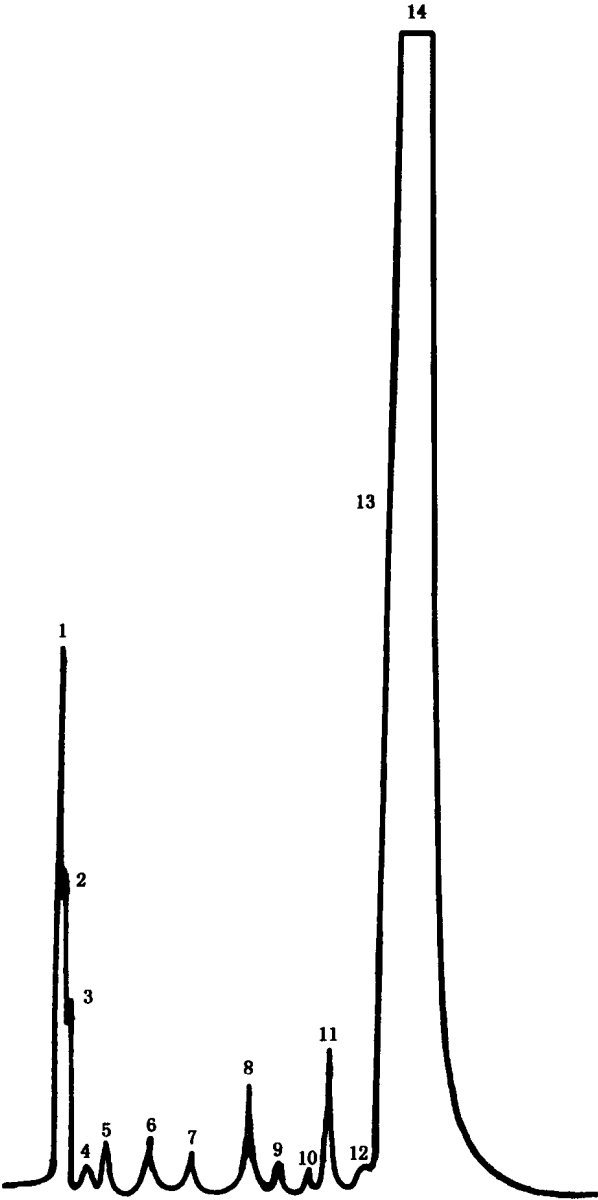
柱温采用程序升温:

- a) 初始温度:150℃;
- b) 初始持续时间:2min;
- c) 升温速度:10℃/min;
- d) 最终温度:240℃;
- e) 终温持续时间:10min;
- f) 气化室温度:260℃;
- g) 检测室温度:260℃;
- h) 氮气流速:30mL/min;
- i) 氢气流速:30mL/min;
- j) 空气流速:300mL/min。

4.2.4.2 计算方法:面积归一化法。

4.2.4.3 试验:按上述规定调整仪器,待基线稳定后,用微量注射器进样,同时启动积分仪或数据处理机,由仪器自动给出各组分面积百分比,如果仪器的线性范围能满足归一法定量分析的要求,且样品纯度够在 98% 以上,则可以直接测定的苯二甲酸二辛酯的纯度。否则不能测定其绝对纯度。

4.2.4.4 色谱图及相对保留时间:色谱图见图 1。



1—2-乙基己醇；2—丁酸辛酸；3—未知峰；4—二辛基酯；  
5—苯酐；6—苯甲酸辛酯；7—未知峰；8—邻苯二甲酸二丁酯；  
9—未知峰；10—未知峰；11—部苯二甲酸丁辛酯；12—未知峰；  
13—邻苯二甲酸二异辛酯；14—邻苯二甲酸二辛酯

图 1 工业邻苯二甲酸二辛酯色谱图

相对保留时间见表 2。

表 2 各组分在色谱柱（OV—17）上的相对保留时间

峰序	组分	相对保留时间/min
1	2-乙基己醇	0.24
2	丁酸辛酯	0.38
3	未知峰	0.47
4	二辛基酯	0.69
5	苯酐	1.34
6	苯甲酸辛酯	2.49
7	未知峰	4.24
8	邻苯二甲酸二丁酯	5.11
9	未知峰	6.02
10	未知峰	6.75
11	邻苯二甲酸丁辛酯	7.16
12	未知峰	8.21
13	邻苯二甲酸二异辛酯	8.70
14	邻苯二甲酸二辛酯	9.52

4.2.4.5 分析结果的表述

邻苯二甲酸二辛酯含量  $X_1$ ，用质量百分数表示，按式（1）计算：

$$X_1 = \frac{A}{A + \sum A_i} \times (100 - X_5), \dots\dots\dots (1)$$

式中：A——试样中邻苯二甲酸二辛酯的峰面积，mm<sup>2</sup>；

$\sum A_i$ ——试样中各杂质峰面积之和，mm<sup>2</sup>；

$X_5$ ——试样中水含量，%。

4.2.5 允许差

两次平行测定结果之差不大于 0.15%，以两次平行测定值的算术平均值作为该

试样的纯度。

#### 4.2.6 检测限

最低检测浓度 0.002%。

#### 4.3 密度的测定

按 GB/T 4472—1984 中 2.3.2 韦氏天平法之规定进行测定。

#### 4.4 酸度的测定

按 GB/T 6489.2—2001 进行。

#### 4.5 水分的测定

按 GB/T 11133 之规定进行测定。

#### 4.6 闪点的测定

按 GB/T 6489.4—2001 进行。

#### 4.7 体积电阻率的测定

按 GB/T 1672 之规定进行测定。

### 5 检验规则

5.1 本产品应由生产厂的质检部门进行检验，生产厂保证出厂产品各项指标符合本标准要求，并应附有一定格式的质量证明书。证明书包括生产厂名、产品名称、等级、批号、生产日期及标准编号。

5.2 收货单位有权按照本标准规定的技术条件、检验规则、试验方法对所收到的邻苯二甲酸二辛酯进行验收（自生产之日起，有效质量保证期为三个月）。

5.3 本产品以一个贮罐产品或一次包装的均匀商品为一批。

5.4 按照 GB/T 6680 的规定进行采样，取样量不得少于 1000mL。混合均匀后，分装入两个洁净干燥的磨口瓶中，粘贴标签注明：产品名称、取样日期、批号、取样者，一瓶进行检验，另一瓶保留三个月，以备检查。

5.5 检验结果中如有一项指标不符合本标准要求时，应重新取样；如果是桶包装，应自两倍量的包装容器中取样进行复检。所得结果，即使只有一项指标不符合标准要求时，则整批产品为不合格产品。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议时，仲裁单位可由双方协商选定并应按本标准规定的试验方法进行检验。

### 6 标志、包装、运输、贮存

#### 6.1 标志

每个包装容器上应涂刷标志，内容包括生产厂名、产品名称、净含量。每个包装桶上都应粘贴出厂合格证，注明生产厂名、产品名称、批号、级别、和包装日期。

#### 6.2 包装

邻苯二甲酸二辛酯应装入牢固、干燥、清洁的 200L 容量的镀锌铁桶或钢桶中。

桶盖的螺丝口应用清洁聚乙烯或无色橡胶圈进行密封，以防止漏损。产品散装容器也必须满足上述要求。

### 6.3 运输、贮存

邻苯二甲酸二辛酯应贮存在干燥、通风的仓库或货棚内，运输过程应防止猛烈种撞击。

## 中华人民共和国化工行业标准

## 异丙苯基苯基磷酸酯

HG/T 2425—93

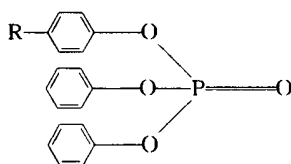
## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了异丙苯基苯基磷酸酯的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、贮存和运输。

本标准适用于以苯酚、丙烯、三氯氧磷合成的异丙苯基苯基磷酸酯，也适用于异丙苯酚、三氯氧磷合成的异丙苯基苯基磷酸酯。

异丙苯基苯基磷酸酯主要用作聚氯乙烯树脂及各种塑料、合成橡胶、高分子材料制品的阻燃增塑剂。

主成分结构式：



R 为  $\text{—CHCH}_3\text{CH}_3$

分子式： $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$

相对分子质量：368.37（按 1989 年国际相对原子质量）

## 2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备 GB 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 1664 增塑剂外观色泽的测定（铂—钴比色法）

GB/T 1668 增塑剂酸值的测定

GB/T 1669 增塑剂加热减量的测定

GB/T 1671 增塑剂闪点的测定 克利夫兰德开口杯法

GB/Y 4472 化工产品密度、相对密度测定通则

GB/T 6488 化工产品折光率测定法



GB/T 6680 液体化工产品采样通则  
GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法  
GB/T 11409.8 橡胶防老剂、硫化促剂粘度的测定方法 旋转粘度计法

3 技术要求

异丙苯基苯基磷酸酯应符合下表要求。

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观（目测）	无色、浅黄色透明液体	浅黄色透明液体	透明液体
色度，APHA ≤	100		
相对密度， $d_{40}^{20}$	1.66 ~ 1.182	1.167 ~ 1.185	
折光率，25℃	1.550 ~ 1.555	1.550 ~ 1.556	—
粘度，Pa·s × 10 <sup>-3</sup> 25℃	53.5 ~ 63.0	45.0 ~ 63.0	45.0 ~ 80.0
闪点，℃ ≥	220		
酸值，mgKOH/g ≤	0.1	0.4	0.6
加热减量，% ≤	0.1	0.2	0.5

4 试验方法

本标准中所用的水，除特殊规定外，均应符合 GB 6682 中三级水规格。试验中所需标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他规定时，均按 GB 601、GB 603 之规定制备。

4.1 外观测定

用目测法观察。

4.2 色度测定

按 GB/T 1664 规定进行。

4.3 相对密度测定

按 GB/T 4472 中第 2.3.2 条韦氏天平法规定进行。

4.4 折光率测定

按 GB/T 6488 规定进行。

4.5 粘度测定

按 GB/T 11409.8 规定进行，测定温度为 25℃。

#### 4.6 闪测定

按 GB/T 1671 规定进行。

允许差：两个平行测定结果的差值不大于 4℃，取其算术平均值为闪点。

#### 4.7 酸值测定

按 GB/T 1668 规定进行。

#### 4.8 加热减量测定

按 GB/T 1669 规定进行。

### 5 检验规则

5.1 阻燃增塑剂异丙苯基苯基磷酸酯应由生产厂的质量监督部门进行检验。生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准规定，每批出厂产品都应附有一定格式的质量证明书。

5.2 用户有权按本标准规定的技术要求对所收到的产品进行验收。

5.3 以每包装一次的均匀产品为一批。

5.4 按 GB/T 6680 确定采样数。采用随机抽样方法，用干燥洁净的取样管上、中、下均匀采样，总取样量不得少于 1000g，混匀后分为两瓶，瓶口加封并注明：生产厂名称、产品名称、批号、取样日期，一瓶送质量监督部门检验，另一瓶保存备复查。

5.5 经检验若有某项指标不符合本标准要求时，应从两倍量的包装容器中取样复检。复检结果若仍有某项指标不符合本标准要求时，则该批产品降级或为不合格品。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议时，可以由双方协议选定仲裁单位。仲裁单位应按本标准规定的试验方法进行仲裁分析。

### 6 包装、标志、运输、贮存

6.1 异丙苯基苯基磷酸酯用镀锌铁桶包装，包装桶外涂刷牢固清晰的标志，注明生产厂名、产品名称、标准号、商标、等级、净重、生产日期以及“小心轻放”、“切勿倒置”字样。

6.2 产品装于密封清洁的包装内，每桶必须附有产品合格证书，内容包括生产厂名、产品名称、标准号、等级、批号、净重、生产日期、检验日期和检验员等。

6.3 运输时应轻搬轻放，避免破漏。

6.4 产品应在通风、干燥的库房中贮存。

6.5 在符合本标准贮运条件下，自生产之日起，贮存期为 1 年。

# 中华人民共和国化工行业标准

## 氯化石蜡 - 70

HG/T 3643—1999

Rubber compounding ingredients

—Zinc oxider—TChlorinatedparaffins - 70

### 1 范围

本标准规定了氯化石蜡 - 70 的要求、试验方法、检验规则、标志、使用说明书及包装、运输、贮存。

本标准适用于高碳蜡经氯化制得的氯化石蜡 - 70。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（neq ISO 6353 - 1：1982）

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6682—1992 实验室用水规格及试验方法（neq ISO 3696：1987）

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 11409.3—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂软化点的测定方法

GB/T 1140g.4—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂加效减量的测定方法

GB/T 11409.5—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂筛余物的测定方法

HG/T 3017—1988 氯化石蜡氯含量测定 汞量法

HG/T 3018—1988 氯化石蜡热稳定指数的测定

### 3 要求

氯化石蜡 - 70 应符合表 1 要求。

表 1 氯化石蜡－70 的技术要求

项 目	指 标	
	一等品	合格品
外观	白色或淡黄色粉末	
氯含量,%	68 ~ 72	
软化点,℃	≥ 95	90
热稳定指数,%	≤ 0.2	0.3
加热减量,%	≤ 1.0	
筛余物,%	≤ 0.02	

4 试验方法

4.1 外观

目测。

4.2 氯含量的测定

按 HG/T3017 规定执行，其中  $c\left[\frac{1}{2}\text{Hg}\left(\text{NO}_3\right)_2\cdot\text{H}_2\text{O}\right]=0.025\text{mol/L}$ ，称样量为 0.015g~0.020g，在燃烧样品时可在滤纸包样品的尾部滴加两滴乙二醇以助燃。  
0.020g，在燃烧样品时可在滤纸包样品的尾部滴加两滴乙二醇以助燃。

4.3 软化点的测定

按 GB/T 11409.3 规定执行。

4.4 热稳定指数的测定

按 HG/T 3018 规定执行。

4.5 加热减量的测定

按 GB/T 11409.4 规定执行，其中测定中调节电热恒温干燥箱温度为（105 ± 2）℃。

4.6 筛余物的测定

按 GB/T 11409.5—1989 中 2 干法规定执行，试验筛（GB/T 6003.1—1997），孔径 0.9mm（20 目）。

5 检验规则

5.1 本产品以每包装一次均匀产品为一批。

5.2 生产单位的质量检验部门按本标准逐项进行检验，生产单位应保证出厂产品均符合本标准要求，并附有质量证明。

5.3 使用单位有权按本标准对所收到的氯化石蜡-70 产品进行检验。

5.4 每批取样袋数不少于总袋数的 5%，最低不得少于三袋，将取样器从袋口垂直插入，取出代表性样品，每袋取样不得少于 0.5kg，混匀用四分法取样，将不少于 0.5kg 的样品迅速装入两个清洁、干燥、带盖的磨口瓶中，瓶上粘贴标签，注明生产厂名称、产品名称、批号和取样日期，一瓶用于检验，一瓶保存备查。

5.5 保存备查的样品保存期内销为三个月，出口为六个月。

5.6 分析结果的数值修约按 GB/T 8170 规定执行，分析结果的判定按 GB/T 1250 规定执行。

5.7 如果检验结果有一项不符合本标准要求时，应重新加倍取样进行检验，其结果仍不符合标准要求，则该批为不合格品。

5.8 当供需双方对产品质量发生异议时，由双方协商解决，如需仲裁应按本标准的规定执行。

## 6 标志、使用说明书

### 6.1 标志

标志的内容包括：产品名称、标准号、净含量、厂名、厂址、生产日期、商标及“怕湿”标志。

### 6.2 使用说明书

- a) 产品特点。
- b) 主要用途及适用范围。
- c) 品种、规格及要求。
- d) 产品包装、贮运及交货验收。

## 7 包装、运输、贮存

7.1 本产品采用两种包装规格： $(40 \pm 0.2)$  kg 和  $(25 \pm 0.2)$  kg。

7.2 用内衬塑料薄膜的聚丙烯编织袋或复合纸袋包装，袋口用线绳缝严。

7.3 运输装卸时，防止雨淋，不得受潮，轻拿轻放，勿使包装破损。

7.4 本产品应贮存在通风良好、阴凉干燥的库房或棚内，不应靠近热源、火源，防止日晒。

# 中华人民共和国化工行业标准

## 防老剂 4020

Antioxidant 4020

HG/T 3644—1999

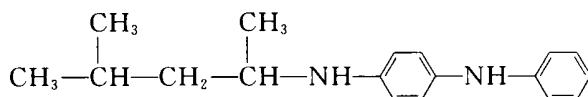
### 1 范围

本标准规定了防老剂 4020 [  $N$  - ( 1, 3 - 二甲基丁基 ) -  $N'$  - 苯基苄二胺 ] 的要求、试验方法、检验规则及包装、标志、贮存和运输。

本标准适用于对苯二胺型防老剂 4020。

分子式:  $C_{18}H_{24}N_2$

结构式:



相对分子质量: 268.40 (按 1995 年国际相对原子质量)。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 191—1990 包装储运图示标志

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6679—1986 固体化工产品采样规则

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 11409.2—1995 橡胶防老剂、硫化促进剂结晶点测定方法

GB/T 11409.4—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂加热减量测定方法

GB/T 11409.7—1989 橡胶防老剂、硫化促进剂灰分测定方法

### 3 要求

防老剂 4020 应符合表 1 要求。

表 1 防老剂 4020 的技术要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观	紫褐色至黑褐色颗粒或片状		
结晶点,℃	≥ 46.0	44.0	44.0
加热减量, %	≤ 0.50	0.50	1.0
灰分, %	≤ 0.30	0.30	0.30

4 试验方法

4.1 检验结果的判定

检验结果的数值修约按 GB/T 8170 执行，检验结果的判定按照 GB/T 1250 规定的修约值比较法执行，结果的最终表示应和要求的指标值的位数一致。

4.2 外观

用目视法判断。

4.3 结晶点的测定

4.3.1 按照 GB/T 11409.2 规定的方法测定，其中，取约 50g 试样，化料温度在 65℃ ~ 70℃。熔化后的试样在冷却浴（必要时可用冰水）中搅拌降温，至试样黏稠时取出倒入结晶管测定。

4.3.2 允许差：取两次平行测定的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差应不超过 0.2℃。

4.4 加热减量的测定

4.4.1 按照 GB/T 11409.4 规定的方法测定，其中，称取的试样量约为 3g，干燥温度为 65℃ ~ 70℃，时间为 3h。

4.4.2 允许差：以算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差不应大于 0.05%。

4.5 灰分的测定

4.5.1 按照 GB/T 11409.7 规定的方法测定，其中，称取的试样量为 1.5g ~ 2g，灼烧温度（800 ± 50）℃。

4.5.2 允许差：以算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差不应大于 0.05%。

## 5 检验规则

### 5.1 检验分类

表 1 中全部项目为出厂检验项目。

### 5.2 出厂检验

防老剂 4020 应由生产厂的质量监督检验部门进行检验，生产厂应保证所有出厂的防老剂 4020 都符合本标准的要求。每一批出厂的防老剂 4020 都应附有一定格式的质量证明书，其内容包括：产品名称、标准编号、批号、皮重、净含量、生产日期及生产厂名厂址。

### 5.3 用户验收

用户有权按照本标准的规定，对所收到的防老剂 4020 质量进行检验。

### 5.4 组批规则

以每次包装的均匀产品为一批。

### 5.5 取样方法

按 GB/T6679 的规定采样。将选取具有代表性的试样混匀，取不少于 1000g，分装在两个塑料瓶或应口瓶中，贴上标签，注明生产厂名、产品名称、批号、生产日期、取样日期、取样人姓名。其中，一瓶送检，一瓶贮存于阴凉干燥处，以备复查。内销产品保存三个月，出口产品保存六十月。

### 5.6 复验

如果检验结果中有一项不符合本标准要求时，应重新自两倍量的包装中取样复验该项目。复验结果若仍不符合本标准，则该批产品判为不合格产品。

### 5.7 仲裁

当供需双方对产品质量发生异议时，由双方协商或仲裁解决。

## 6 标志、包装、运输和贮存

### 6.1 标志

每批包装好的包装件都应有不褪色的漆涂刷的牢固标志，注明：产品名称、商标、皮重、净含量和生产厂名称，并注有“防潮”、“禁用手钩”标志。包装件上应附有标签，其内容包括标准编号、批号、等级、生产日期。

### 6.2 包装

防老剂 4020 用内衬聚乙烯塑料袋的料袋或编织袋包装，每袋包装量 25kg。也可根据市场和用户需求采取其他包装形式。

### 6.3 贮存

装有防老剂 4020 的包装件应贮存在干燥通风处，避免太阳直射并远离热源。

### 6.4 运输

产品运输时应防晒、防潮，装卸时应轻拿轻放，防止破损泄漏。



## 中华人民共和国化工行业标准

## 硬脂酸锌

Zincstearate

HG/T 3667—2000

## 1 范围

本标准规定了硬脂酸锌的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于工业硬脂酸与锌化合物反应制得的硬脂酸锌。该产品广泛用为橡胶制品的润滑剂、隔离剂；塑料加工的稳定剂、润滑剂、脱膜剂和色散剂，以及油漆平光剂等。

## 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（neq ISO 6353—1: 1982）

GB/T 617—1988 化学试剂 熔点范围测定通用方法

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6003.1—1997 金属丝编织网 试验筛

GB/T 6284—1986 化工产品中水分含量测定的通用方法 重量法

GB/T 6679—1986 固体化工产品采样通则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（neq ISO 3096: 1987）

## 3 要求

硬脂酸锌的质量应符合表 1 要求。

## 4 试验方法

检验结果的判定按照 GB/T1250 规定的修约值比较法，结果的最终表示应和要求的指标值位数一致。

本标准中所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T601、GB/T603 的规定制备。

表 1 要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观	白色微细粉末		
锌含量,%	10.3 ~ 11.3	10.3 ~ 11.3	10.0 ~ 11.5
游离脂肪酸（以硬脂酸计）,% ≤	0.8	1.0	1.5
加热减量,% ≤	0.8	1.0	1.5
熔点,℃	120 ± 5	120 ± 5	120 ± 5
粒度（通过试验筛）,% ≥	99.0 （0.045mm 试验筛）	99.5 （0.075mm 试验筛）	95.0 （0.075mm 试验筛）

本标准中所用试剂和实验用水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T6682 中规定的三级水。

4.1 外观的测定  
目测。

4.2 锌含量的测定

4.2.1 方法原理

以硝酸分解适量的样品后，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液直接滴定锌。

4.2.2 试剂和溶液

4.2.2.1 硝酸溶液：20%。

4.2.2.2 氨水溶液：10%。

4.2.2.3 乙酸－乙酸钠缓冲溶液：pH = 5.5 ~ 6。称取乙酸钠 [ Na（C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>）·3H<sub>2</sub>O ] 140g，溶于适量蒸馏水中，加冰乙酸 4mL，稀释至 1000mL。

4.2.2.4 二甲酚橙指示液：2g/L。

4.2.2.5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液：c（EDTA）= 0.02mol/L。

4.2.2.6 刚果红试纸。

4.2.3 分析步骤

称取试样约 0.3g (称准至 0.0001g), 置于 250ml。磨口锥形瓶中, 加硝酸溶液 5mL, 装上空气冷凝回流管, 在电热板上徐徐加热, 保持微沸, 直至液面上的油层呈透明为止, 用热水冲洗冷凝管和磨口塞周围, 取下空气冷凝管, 继续加热保持微沸并使油层聚成一团, 冷却至室温。加入一小片刚果红试纸, 用氨水溶液中和至紫红色。

加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液 10mL, 二甲酚橙指示液 5 滴, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变成亮黄色即为终点。

4.2.4 分析结果的表述

锌的质量百分含量 ( $X_1$ ) 按式 (1) 计算:

$$X_1 = \frac{cV \times 0.06538}{m} \times 100m \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $c$ ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的物质的量浓度, mol/L;

$V$ ——滴定时耗用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

$m$ ——试样的质量, g;

0.06538——与 1.00mL 乙二胺四乙酸二钠盐标准滴定溶液 [ $c(\text{EDTA}) = 1.000\text{mol/L}$ ] 相当的以克表示的锌的质量。

4.2.5 允许差

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。两次平行测定值之差不大于 0.2%。

4.3 游离脂肪酸的测定

4.3.1 试剂和溶液

4.3.1.1 95%乙醇。使用前以酚酞为指示剂用氢氧化钠标准滴定溶液中和至微红色, 30s 不褪色。

4.3.1.2 氢氧化钠标准滴定溶液:  $c(\text{NaOH}) = 0.05\text{mol/L}$ 。

4.3.1.3 酚酞指示液: 10g/L。

4.3.2 仪器、设备

微量滴定管: 10mL。

4.3.3 分析步骤

称取试样 5g (称准至 0.01g), 置于 250mL 锥形瓶中, 加 95% 的中性乙醇 (不低于 20℃) 50ml, 充分振摇 10min, 过滤, 并以 95% 中性乙醇 (不低于 20℃) 45mL 分三次洗涤, 滤干, 收集滤液和洗液, 加酚酞指示液 5 滴, 以氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色, 保持 30s 不褪色即为终点。

4.3.4 分析结果的表述

游离脂肪酸的质量百分含量 ( $X_2$ ) 按式 (2) 计算:

$$X_2 = \frac{cV \times 0.271}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $c$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的物质的量浓度, mol/L;

$V$ ——滴定时耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

$m$ ——试样的质量，g；

0.271——与 1.00ml，氢氧化钠标准滴定溶液  $c[\text{NaOH}] = 1.000\text{mol/L}$  相当的以克表示的硬脂酸的质量。

4.3.5 允许差

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。两次平行测定值之差不大于 0.05%。

4.4 加热减量的测定

4.4.1 仪器、设备

4.4.1.1 扁型称量瓶： $\phi 70\text{mm} \times 35\text{mm}$ 。

4.4.1.2 电热恒温烘箱。

4.4.1.3 干燥器：内盛适当的干燥剂。

4.4.2 分析步骤

于预先在  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  下干燥至恒重的称量瓶内称取试样约 2.5g（称准至 0.0001g），并将样品摊平。然后将盛有样品的称量瓶置于  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  的烘箱内的温度计水银球周围，打开称量瓶盖，翻放于称量瓶旁，保持  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，2h 之后，将称量瓶盖盖严，取出称量瓶，置于干燥器内，冷却至室温（不得少于 30min），称量；再烘干 1h，重复上述操作，直至恒重。

4.4.3 分析结果的表述

加热减量的质量百分含量（ $X_3$ ）按式（3）计算：

$$X_3 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中： $m_0$ ——试样的质量，g；

$m_1$ ——称量瓶及试样在干燥前的质量，g；

$m_2$ ——称量瓶及试样在干燥后的质量，g。

4.4.4 允许差

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。两次平行测定值之差不大于 0.1%。

4.5 熔点的测定

熔点的判定以试样呈熔融透明状的终熔温度为熔点的报告结果。

按 GB/T617 之规定进行测定，也可采用 RY-1 型熔点仪测定。

仲裁检验按 GB/T617 之规定进行。

4.6 粒度的测定

4.6.1 试剂和材料

工业乙醇：不低于三级。

4.6.2 仪器、设备

4.6.2.1 试验筛。

a)  $\phi 200\text{mm} \times 50/0.075\text{mm}$ 。

b)  $\phi 200\text{mm} \times 50/0.045\text{mm}$ 。

4.6.2.2 油画板刷（毛长 30mm，宽 25mm，厚 5mm 左右）。

4.6.2.3 电热恒温烘箱。

4.6.3 分析步骤

称取试样 5g (称准至 0.1), 置于 250mL 锥形瓶中, 加入澄清的 95% 工业乙醇 80mL、摇匀, 倒入试验筛中, 过滤, 另取澄清的 95% 工业乙醇将锥形瓶内及筛上的硬脂酸锌冲洗过筛。将留有未过筛试样的试验筛置于 85 ~ 90℃ 烘箱内, 干燥 30min 取出, 然后用油面板刷轻轻刷动、使能过筛的试样继续过筛。最后将不能过筛的筛余物仔细移置于称量过的定性滤纸上称量 (称准至 0.0001g)。

4.6.4 分析结果的表述

粒度 (通过试验筛, a) 0.075mm 或 b) 0.045mm) 的质量百分率 ( $X_4$ ) 按式 (4) 计算:

$$X_4 = \left(1 - \frac{m_1}{m}\right) \times 100 \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

式中:  $m$ ——试样的质量, g;

$m_1$ ——筛余物 (a) 0.075mm 或 b) 0.045mm) 的质量, g。

5 检验规则

5.1 本产品由生产厂的质量监督部门进行检验, 生产厂保证出厂产品符合本标准的要求, 并应附有一定格式的质量证明书。

5.2 收货单位有权按照本标准的规定, 对所收到的产品进行验收。

5.3 产品以班产量为一批。

5.4 按 GB/T 6678 中表 2 确定采样数。采样用干燥洁净的取样管上下均匀取样, 总取样量不得少于 250g, 混匀后分装为两瓶, 一瓶送质检部门检验, 另一瓶保存备查。

5.5 检验结果中如有一项指标不符合本标准要求时, 应重新在两倍的包装容器中取样进行复检, 复检结果仍不符合本标准要求时, 则整批产品为不合格品。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议时, 可以由供需双方协议选定仲裁单位。仲裁单位应按本标准的规定进行仲裁检验。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 产品包装袋上位涂刷牢固清晰的标志, 内容包括生产厂名、厂址、商品名称、标准编号、商标、生产日期、净含量等。

6.2 产品装于内衬塑料薄膜袋的铁桶、木桶、编织袋等密封清洁的包装内。每袋 (桶) 必须附有产品合格证, 内容包括生产厂名、厂址、产品名称、标准编号、等级、批号、检验日期、检验员号等。

6.3 产品运输中不得与酸碱或其他腐蚀性物质接触, 以防变质, 并注意防潮。

6.4 产品贮存于阴凉通风干燥的仓库内, 贮存期从生产日期起一年。