

橡胶制品工艺理论

李云龙





橡胶配合体系

第二章 硫化体系

第三章 补强与填充体系

第四章 老化与防护体系

第五章 增塑体系



第二章 硫化体系

第一节 硫化体系的组成

第二节 硫化历程

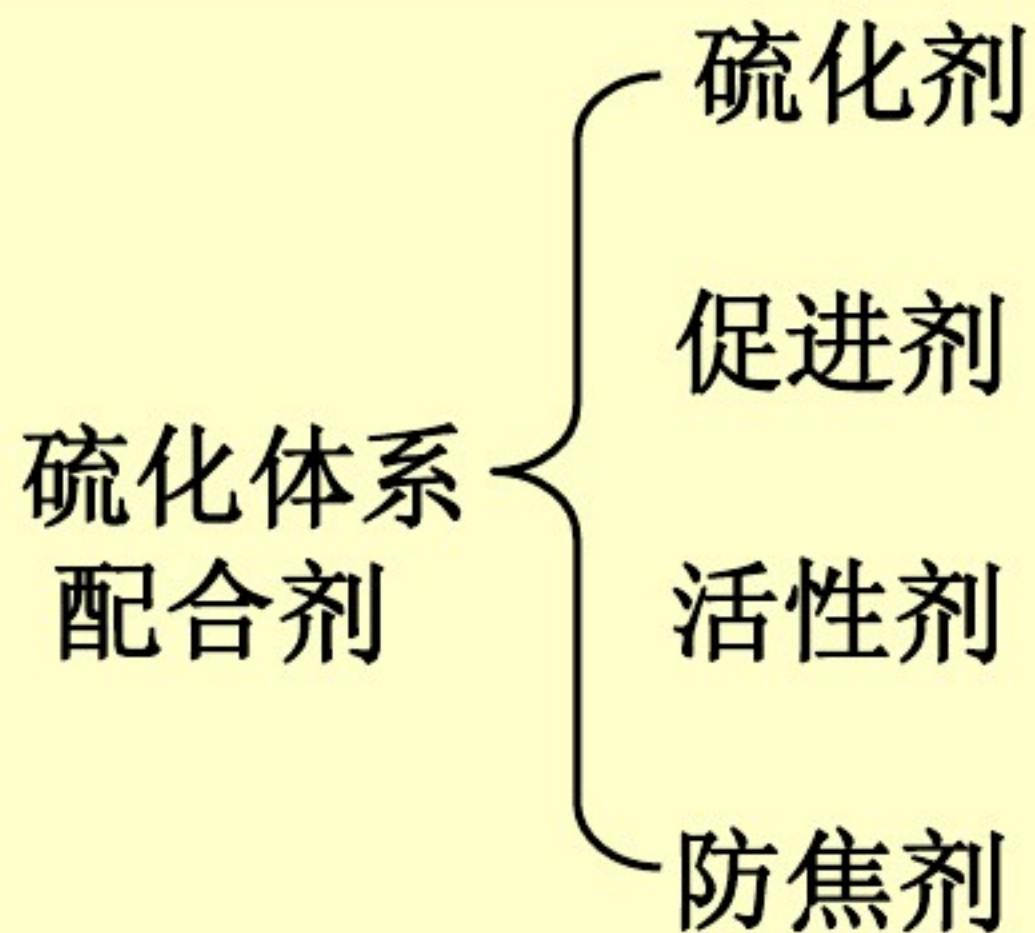
第三节 硫化工艺



第二章 硫化体系



第一节 硫化体系的组成





一、硫化剂

定义

硫化剂：能引起橡胶交联的化学药品。

分类

硫（硒，碲）、有机多硫化物、有机过氧化物、金属氧化物、醌类、树脂、胺类、特种硫化剂。



- 有机多硫化物：S、TT等，用于不饱和橡胶。
- 有机过氧化物：DCP、BPO，用于饱和及不饱和橡胶。
- 合成树脂：2402酚醛树脂等，用于不饱和橡胶，多用于**IIR**。
- 金属氧化物：ZnO、MgO等，用于不饱和橡胶，多用于**CR**。
- 醌类化合物：**IIR**、**NR**、**SBR**等二烯类橡胶。主要用于**IIR**中。
- 马来酰亚胺衍生物：二烯类橡胶



二、促进剂

1. 概念

起促进硫化作用的化学药品

2. 促进剂的分类

按结构分为八大类：

噻唑类；秋兰姆类；次磺酰胺类；胍类；
二硫代氯基甲酸盐类；硫脲类；醛胺类；黄原酸盐类

按pH分为三类：

酸性；中性；碱性

按硫化速度分为五类：

超超速级；超速级；准速级；中速级；慢速级

➤按A、B、N（酸碱性）+ 数字1、2、3、4、5（速级） 分类： A5、N3、B2



3. 选用原则

①促进剂的工艺性能

②制品的使用性能

从工艺性能角度出发，要求胶料不易焦烧，硫化速度快，而且不容易过硫。

要求硫化胶有良好的物理性能，硫化胶的性能由其网络结构所决定。



三、活化剂

1. 种类

(1) 无机类:

ZnO、MgO、PbO、SnCl₂

(2) 有机类:

硬脂酸（锌）、月桂酸（锌）、
二乙醇胺、二苯基胺等

2. 氧化锌和硬脂酸的作用

(1) 活化整个硫化体系;

(2) 提高了硫化胶的交联密度;

(3) 提高硫化胶的耐热老化性能



四、防焦剂

1. 概念

能抑制产生早期硫化的化学药品，称为防焦剂或硫化迟延剂。

2. 防焦剂种类

(1) 酸类和酸酐类化合物

① 水杨酸（邻羟基苯甲酸）

② 邻苯二甲酸

③ 邻苯二甲酸酐

(2) 亚硝基二苯胺NDPA或NA

(3) 防焦剂CTP或PVI



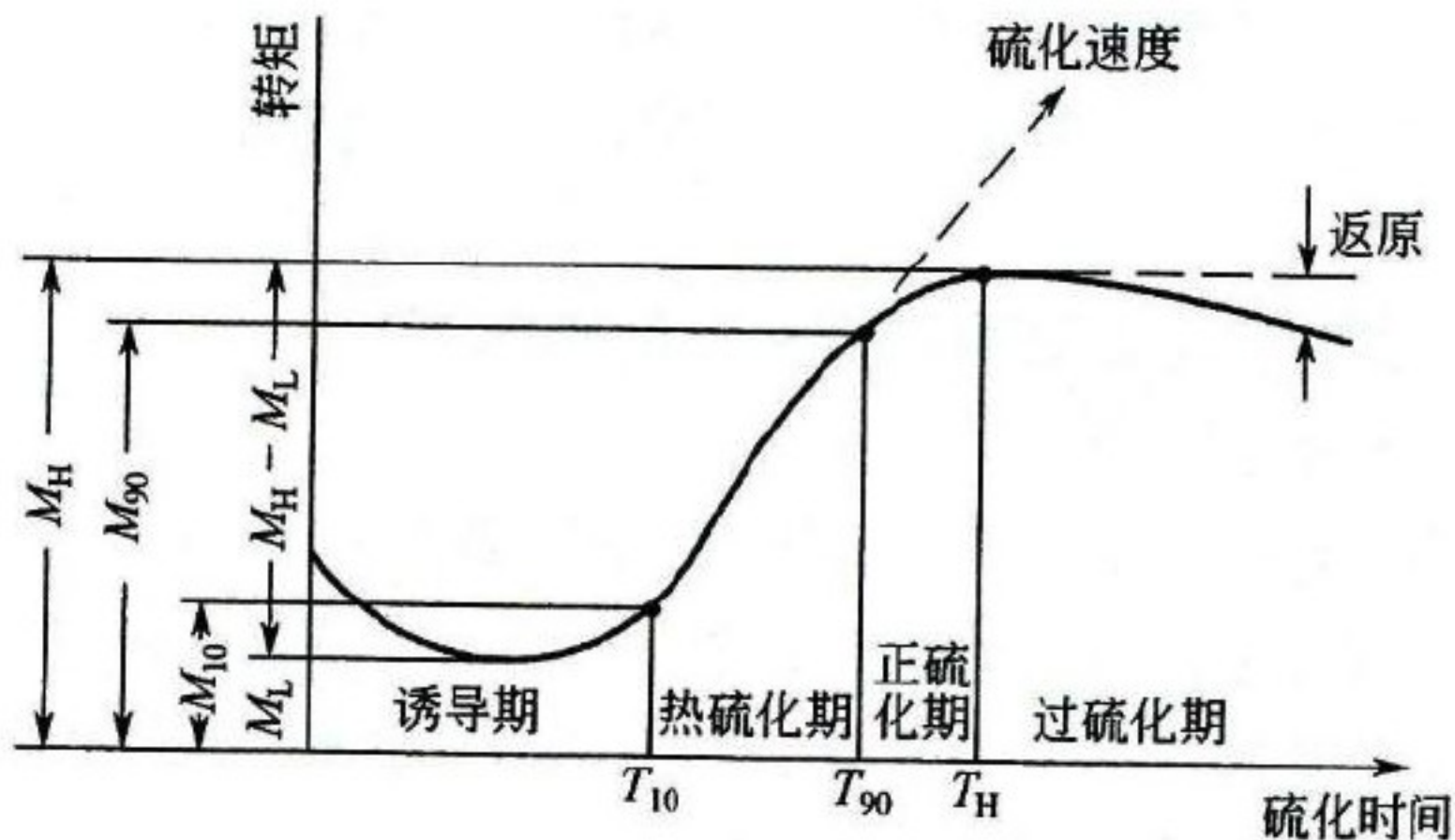
第二节 硫化历程

一、硫化的定义

线性的高分子在物理或化学作用下，形成三维网状体型结构的过程。
实际上就是把塑性的胶料转变成具有高弹性橡胶的过程。

二. 硫化历程及硫化参数





(一) 硫化历程

1. 诱导阶段

硫化剂、活性剂、促进剂之间的反应，生成活性中间化合物，然后进一步引发橡胶分子链，产生可交联的自由基或离子。

2. 交联反应阶段

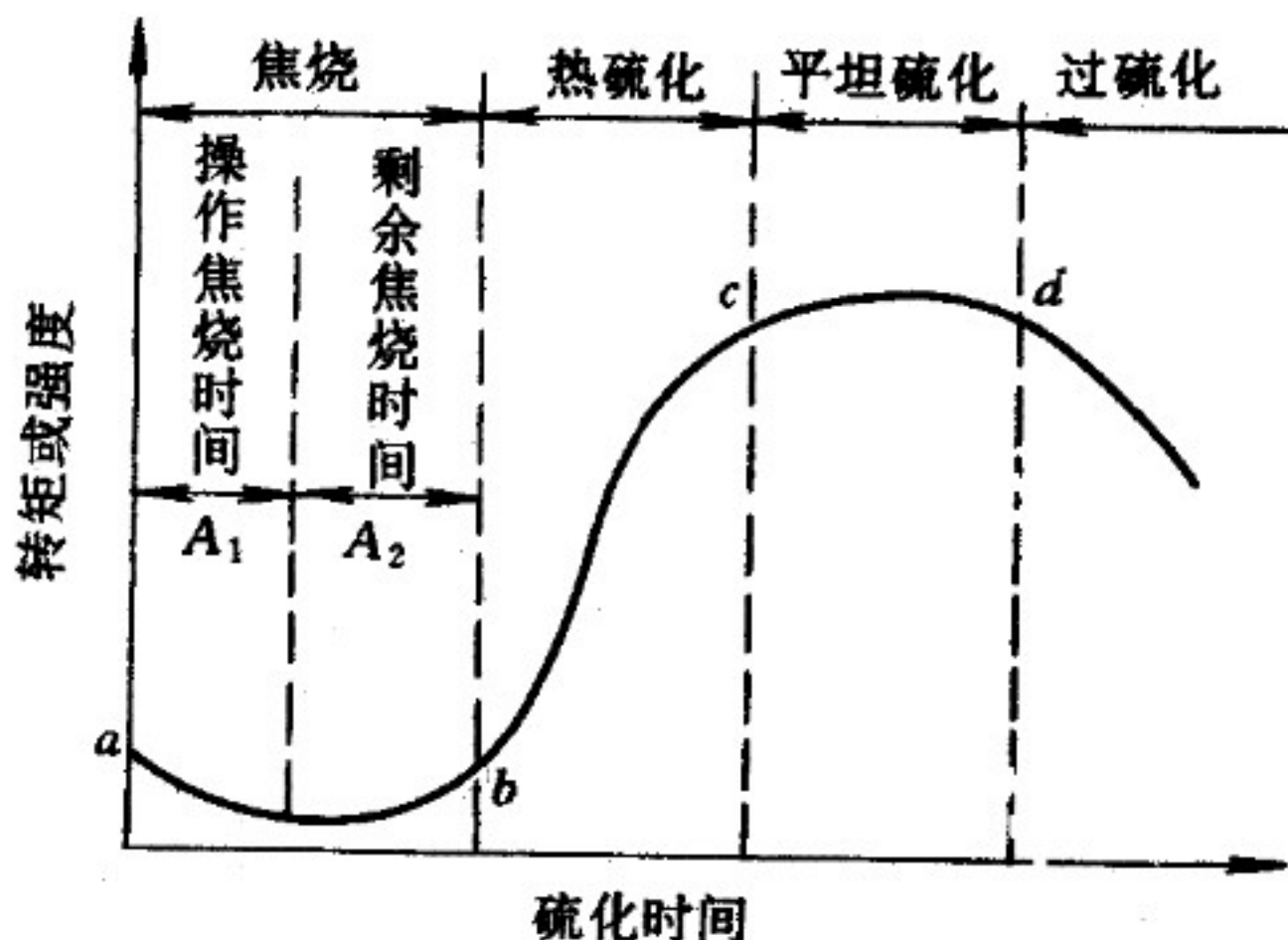
可交联的自由基或离子与橡胶分子链之间产生连锁反应，生成交联键。

3. 网构形成阶段

交联键的重排、短化，主链改性、裂解。



(二) 硫化历程图



根据硫化历程分析，可将硫化曲线分成四个阶段

- ◆ 焦烧阶段：热硫化开始前的延迟作用时间，反映了加工安全性。该阶段取决于促进剂的品种和用量。
- ◆ 热硫化阶段：硫化反应的交联阶段，逐渐产生网络结构，该阶段斜率的大小反映了硫化速度的快慢。
- ◆ 平坦硫化阶段：交联反应基本完成。硫化平坦期的长短取决于胶料配方。
- ◆ 过硫化阶段：相当于硫化反应阶段中网构形成的后期。



(三) 硫化参数

1. T_{10} : 胶料从加热开始至转矩上升到最大转矩的 10%所需要的时间。

$$M_{10} = M_L + (M_H - M_L) \times 10\%$$

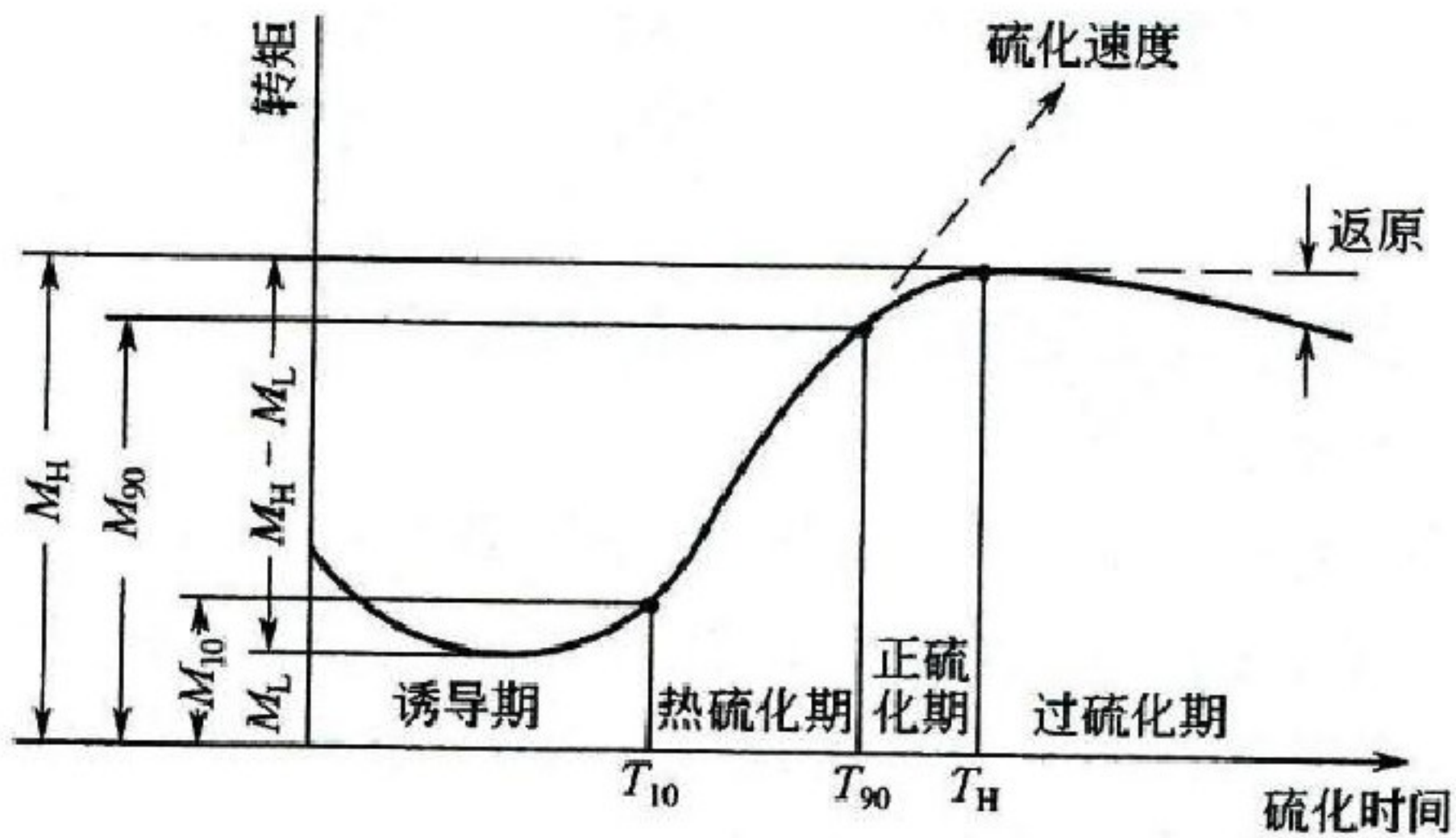
2. **诱导期（焦烧期）**: 从胶料放入模具至出现轻微硫化的整个过程所需要的时间叫硫化诱导期， 又称为焦烧时间。 诱导期反应了胶料的加工安全性。诱导期短，加工安全性差；诱导期太长，会降低生产效率。

3. **焦烧**: 胶料在存放和加工过程中出现的早期硫化现象。

4. **工艺正硫化时间**: 胶料从加热开始，至转矩上升到最大转矩的90%时所需要的时间。 $M_{90} = M_L + (M_H - M_L) \times 90\%$

5. **理论正硫化时间**: 交联密度达到最大程度时所需要的时间。

6. **硫化返原**: 如果胶料再继续硫化就会使交联结构产生降解，性能下降，这种现象就称为硫化返原。



(b)

硫化曲线(Curing curve)



三. 理想的硫化曲线

较为理想的橡胶硫化曲线应满足下列条件:

- 硫化诱导期要足够长, 充分保证生产加工的安全性;
- 硫化速度要快, 提高生产效率, 降低能耗;
- 硫化平坦期要长 (以保证硫化加工中的安全性, 减少过硫危险, 以及保证制品各部位硫化均匀一致)。



第三节 硫化工艺

一. 正硫化及其测定方法

(一) 正硫化及正硫化时间

1. 正硫化: 橡胶制品性能达到最佳值时的硫化状态。
2. 正硫化时间: 达到正硫化状态所需要的时间。
3. 欠硫: 处于正硫化前期, 或者说硫化最佳状态之前的状态。
4. 过硫: 处于正硫化后期, 或者说硫化最佳状态之后的状态。

(二) 正硫化时间的测定方法

1. 物理—化学法

- (1) 游离硫测定法 (理论正硫化时间) (2) 溶胀法 (理论正硫化时间)

2. 物理机械性能测定法

- (1) 300%定伸应力法 (理论正硫化时间)
- (2) 拉伸强度法 (工艺正硫化时间)
- (3) 压缩永久变形法 (理论正硫化时间)
- (4) 综合取值法



3. 专用仪器法

用于测定橡胶硫化特性的测试仪器有各类硫化仪和门尼粘度计。

(1) 硫化仪法 (2) 门尼粘度仪

门尼焦烧时间 t_5 : 随硫化时间增加, 胶料门尼值下降到最低点又开始上升, 一般由最低点上升至 5 个门尼值的时间称为门尼焦烧时间。

门尼硫化时间 t_{35} : 由最低点上升至 35 个门尼值所需硫化时间称为门尼硫化时间。

正硫化时间 = $t_5 + 10(t_{35} - t_5)$

门尼硫化速度 (Δt_{30}): $\Delta t_{30} = t_{35} - t_5$



二. 硫化条件的选取及确定

硫化条件通常指**硫化压力、温度和时间**——硫化三要素。

（一）硫化压力

- （1）防止胶料产生气泡，提高胶料的致密性；
- （2）使胶料流动，充满模具，以制得花纹清晰的制品；
- （3）提高制品中各层（胶层与布层或金属层、布层与布层）之间的粘着力，改善硫化胶的物理性能（如耐屈挠性能）。

（二）硫化温度和硫化时间

硫化温度是硫化反应的最基本条件。硫化温度的高低，可直接影响硫化速度、产品质量和企业的经济效益。硫化温度高，硫化速度快，生产效率高；反之生产效率低。



提高硫化温度会导致以下问题:

- (1)引起橡胶分子链裂解和硫化返原, 导致胶料力学性能下降;
- (2)使橡胶制品中的纺织物强度降低;
- (3)导致胶料焦烧时间缩短, 减少了充模时间, 造成制品局部缺胶;
- (4)由于厚制品会增加制品的内外温差, 导致硫化不均。

➤影响硫化温度的因素:

- (1) 胶料配方的影响: 主要影响因素是橡胶种类和硫化体系。

各种胶料适宜的硫化温度范围

胶料种类	适宜的硫化温度,℃	胶料种类	适宜的硫化温度,℃
天然橡胶	143	丁基橡胶	170
丁苯橡胶	150	三元乙丙橡胶	160~180
异戊橡胶	151	丁腈橡胶	150~180
顺丁橡胶	151	硅橡胶	160
氯丁橡胶	151	氟橡胶	160



(2) 硫化方法的影响

注射、连续硫化需要硫化温度相对较高，模压硫化工艺硫化温度相对较低。

(3) 制品外观尺寸的影响

若制品的外形尺寸较厚、规格较大，硫化温度不宜过高，否则会导致表面过硫、内部欠硫。



三、硫化介质

◆饱和蒸汽

饱和蒸汽是温度大于100℃并带压力的蒸汽。

◆过热蒸汽

过热蒸汽是将饱和蒸汽通过加热器加热而获得。

◆热空气

热空气硫化可在常压和加压情况下进行，前者适应于薄制品硫化；后者是在硫化罐中进行。

◆过热水

在100℃以上还保持着液态，这样的水叫过热水。

◆热水

优点：传热比较均匀，密度较高，制品变形倾向较小。

缺点：导热效率不高。

◆固体介质

◆微粒玻璃珠



四. 硫化方法

(一) 硫化室温法

硫化在常温常压下进行。

应用： 1、胶粘剂； 2、室温硫化胶浆

(二) 冷硫化法

多用于薄膜制品的浸渍硫化。 此法硫化的产品老化性能差，目前很少使用。

(三) 热硫化法

1. 直接硫化法 (1) 热水硫化法 (2) 直接蒸汽硫化罐硫化法 (3) 热空气硫化
2. 间接硫化法
3. 加压硫化法 (1) 压力机硫化法 (2) 罐式硫化机硫化法 (3) 个体硫化机硫化法

(四) 连续硫化法



硫化胶结构与性能的关系

交联密度

交联键类型

硫黄硫化体系

过氧化物

金属氧化物

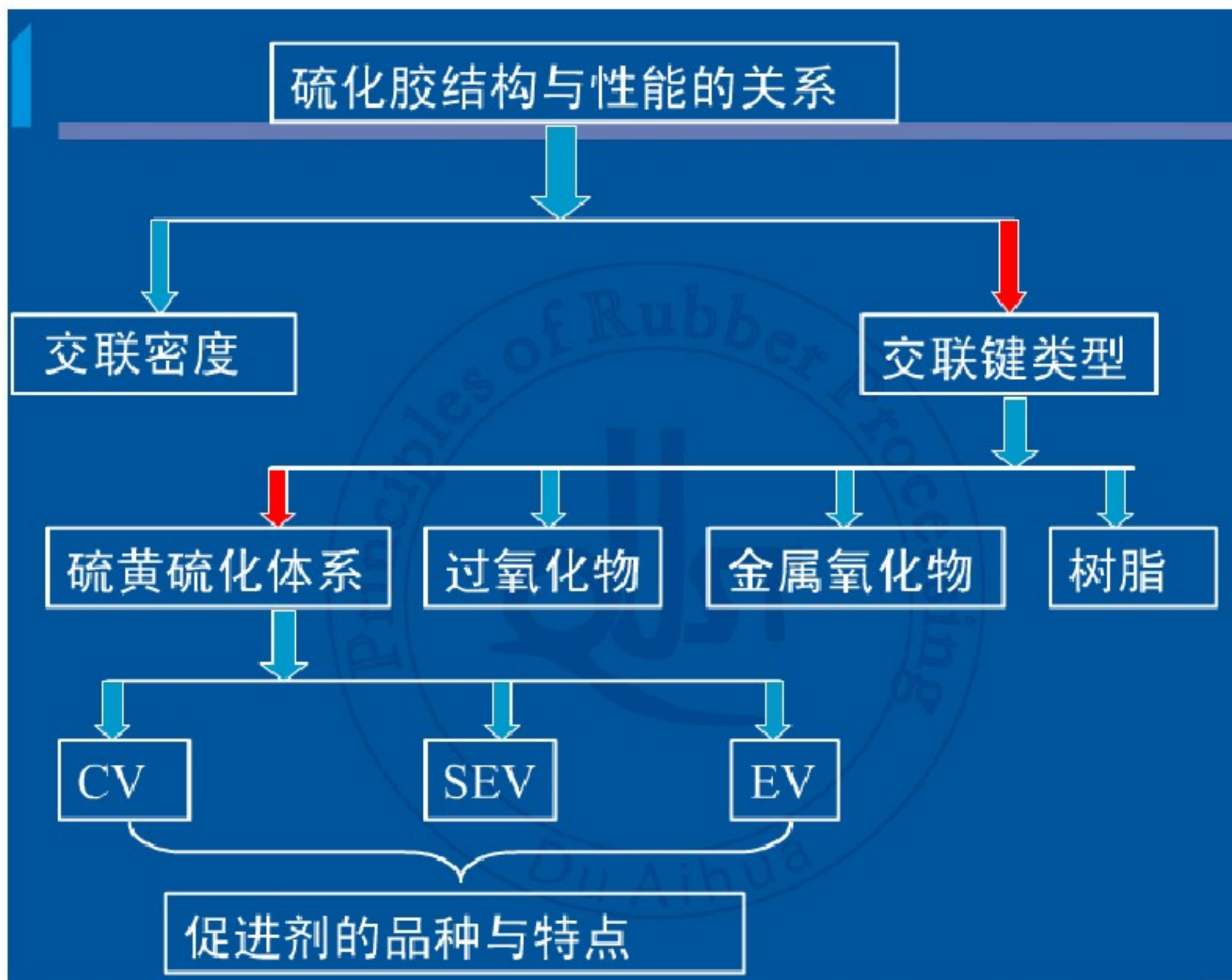
树脂

CV

SEV

EV

促进剂的品种与特点





习题

1、名词：

(1) 焦烧； (2) 理论正硫化时间； (3) 工艺正硫化时间

2、橡胶的硫化曲线分为几个阶段？各阶段的实质和意义是什么？



第三章 补强与填充体系

第一节 概述

第二节 常用填充剂



第一节 概述

一. 何谓补强与填充?

补强

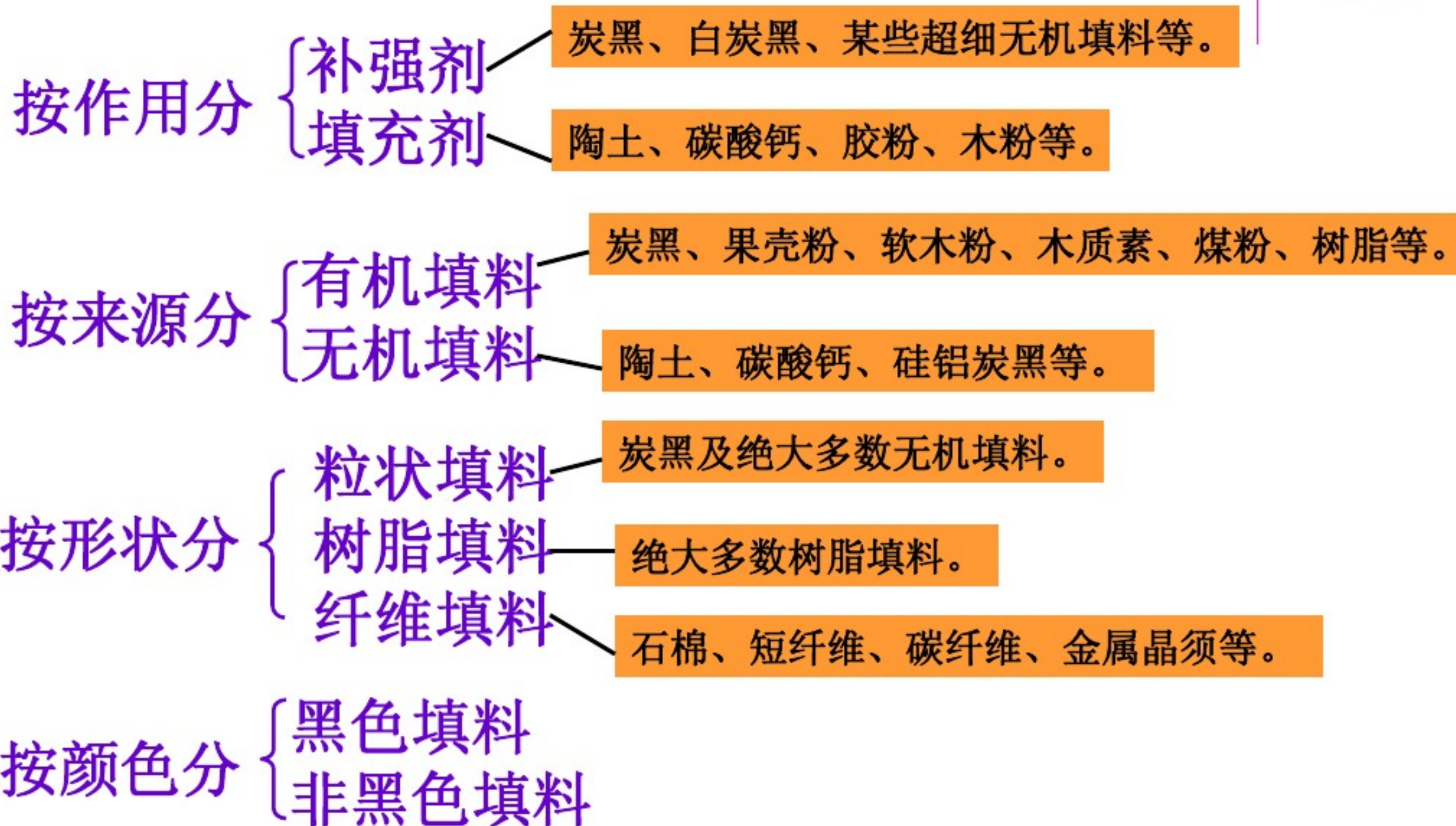
在橡胶中加入一种物质后，使硫化胶的耐磨性、抗撕裂强度、拉伸强度、模量、抗溶胀性等性能获得较大提高的行为。凡具有这种作用的物质称为补强剂。

填充

在橡胶中加入一种物质后，能够提高橡胶的体积，降低橡胶制品的成本，改善加工工艺性能，而又不明显影响橡胶制品性能的行为。凡具有这种能力的物质称之为填充剂。



二、填料的分类





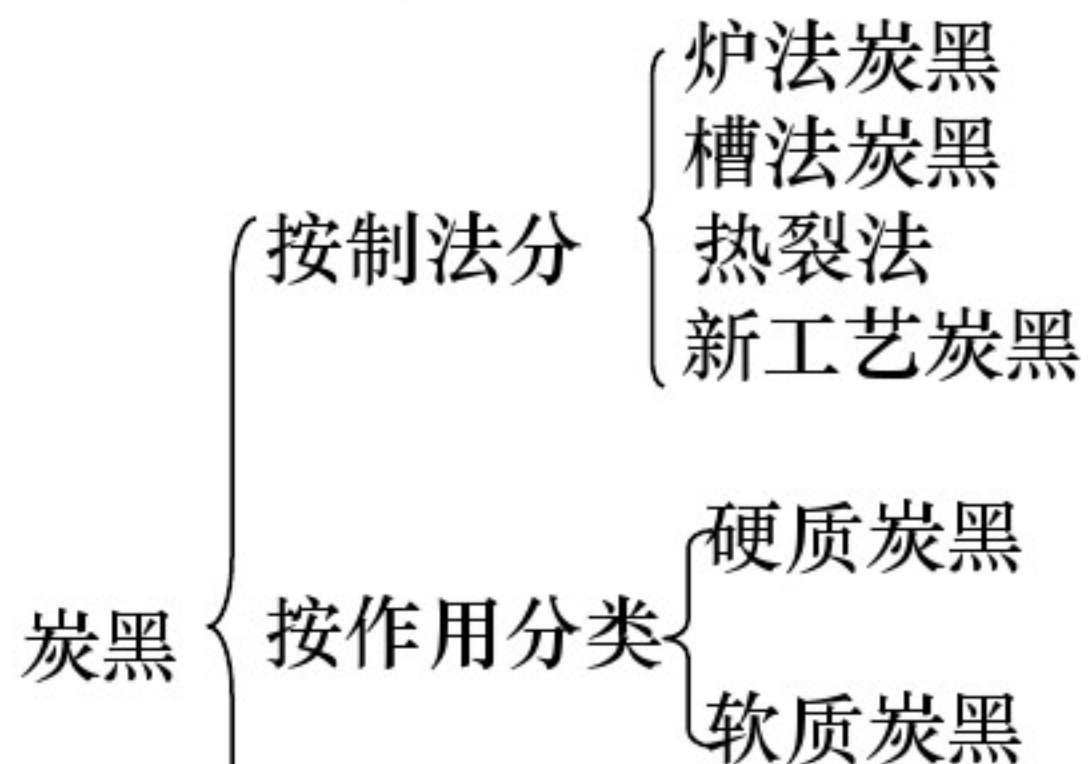
第二节 常用填充剂

- 一、炭黑
- 二、白炭黑
- 三、有机填充剂
- 四、无机填充剂
- 五、短纤维填充剂
- 六、纳米增强技术

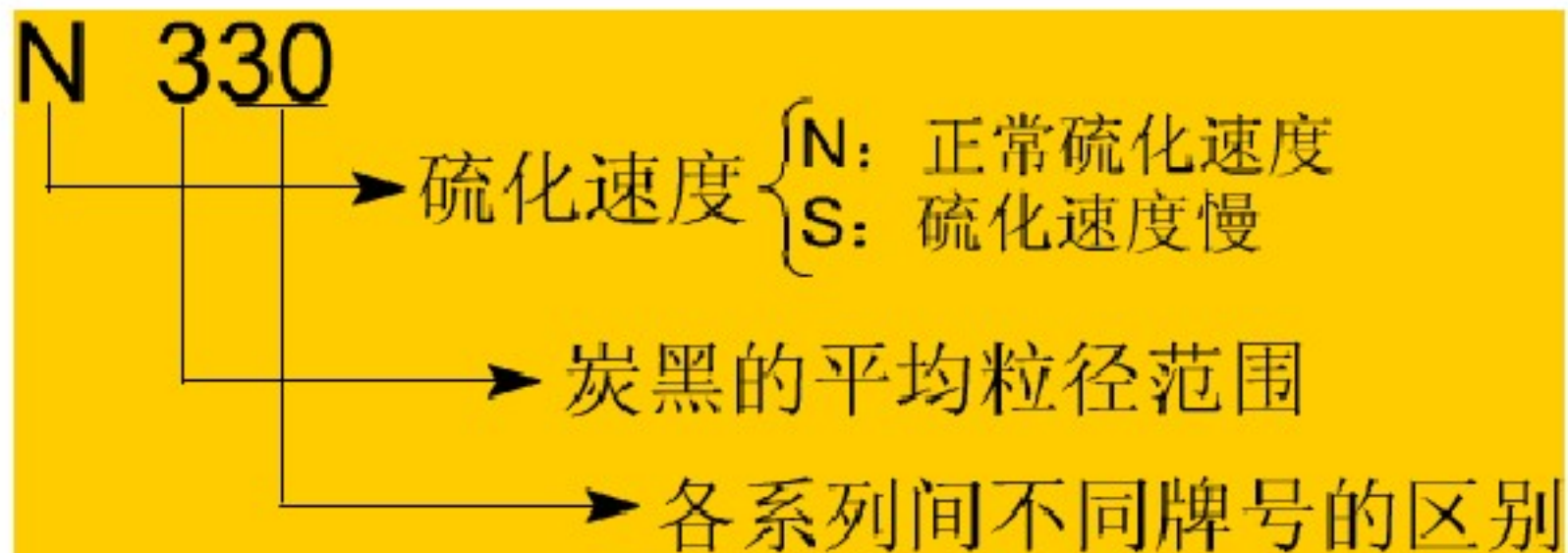


一、炭黑

1. 炭黑的分类:



按ASTM-1765-81标准分类：由四位数码组成一个炭黑的代号





2. 炭黑的性质

炭黑的三大基本性质（补强三要素）：**粒径（或比表面积）、结构性和表面活性。**

(1) 粒径（或比表面积）

炭黑粒子越小，比表面积越大，活性点越多，补强效果越好。炭黑粒子大小是影响炭黑补强效果的广度因素。一般意义上来说，相同量的炭黑，粒径越小，比表面越大，补强效果越好。但是太小的话，炭黑在胶料中难以分散，导致影响补强效果。



(2) 结构性

炭黑粒子结构性：炭黑粒子的基本聚集体的结构形态。是影响炭黑补强效果的第三因素。形状因素。基本聚集体是炭黑在胶料中的最小可分散结构。以前衡量结构性采用形状因素 $F=L/W$ 其中 L 和 W 分别是聚集体整体长度和宽度。 F 越大，结构性越高。

近年来，采用形态参数主要是不对称度和松密度衡量。形态参数指电镜下得到的基本聚集体的形态投影用一等效椭圆来模拟。

不对称度 = 等效椭圆长半径 / 等效椭圆短半径

松密度 = 等效椭圆面积 / 炭黑聚集体平面投影面积

不对称度越大，活性越高。不对称度相近，松密度越大（分叉越多），活性越大。

(3) 表面活性

炭黑粒子的化学活性：炭黑粒子与橡胶的结合能力。因此，炭黑粒子的化学活性越大，补强效果越好。——强度因素



3. 炭黑对橡胶的补强作用机理

“微观多相
结构”理论

代表性的补强理论

分子链
滑动学说



4. 炭黑对橡胶加工性能的影响

□ 炭黑性质对混炼的影响

{ 混入速度
分散性
混炼胶粘度

□ 炭黑性质对压出的影响

{ 压出断面膨胀率（或称口型膨胀）
压出速度
压出外观

□ 炭黑性质对硫化的影响



➤对混炼的影响

- (1) 炭黑的粒径越细混炼越困难，吃料慢，耗能高，生热高，分散越困难。
- (2) 高结构比低结构吃料慢，但分散快。
- (3) 炭黑粒径越小，填充量越高，混炼胶的粘度越高，结合胶量也越多；炭黑的结构度越高，包容胶量越多，炭黑的有效填充体积分数增大，混炼胶粘度也提高。

➤对压出的影响

炭黑的结构性高，混炼胶的压出工艺性能较好，口型膨胀率小，半成品表面光滑，压出速度快。炭黑用量的影响也很重要，用量多，膨胀率小。

➤对硫化的影响

- (1) 表面性质：炭黑表面酸性基团含量多，PH低，对于促进剂的吸附量大，相应地减少了促进剂的用量，因而会迟延硫化。
- (2) 粒径和结构：炭黑粒径越小，焦烧时间越短。



4. 炭黑对硫化胶性能的影响

➤对一般性能

- (1) **粒径:** 粒径小，撕裂强度、定伸应力、硬度均提高，而弹性和伸长率下降，压缩永久变形变化很小。
- (2) **结构:** 炭黑的结构对定伸应力和硬度均有较大的影响。
- (3) **表面性质:** 炭黑粒子表面的粗糙程度及炭黑的结晶状态对补强作用有一定的影响；炭黑表面的含氧基团对通用不饱和橡胶的补强作用影响不大，而对象 IIR 这类近于饱和的弹性体来说，含氧官能团对炭黑的补强作用非常重要，含氧基团多得槽法炭黑补强性高。



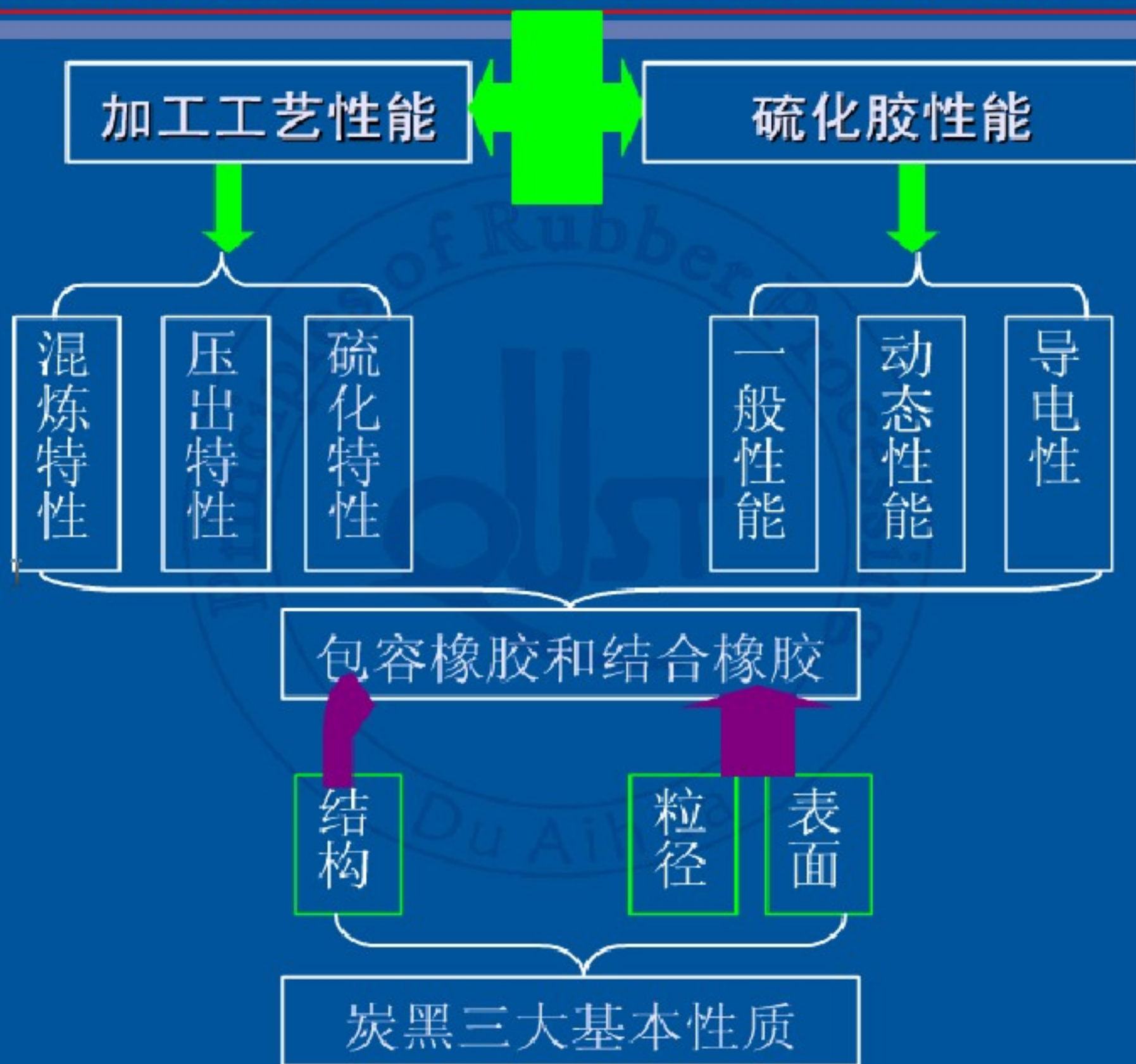
➤ 对其它性能

(1) **动态性能:** 橡胶的动态模量受炭黑的影响, 加入炭黑使 G' (弹性模量)、 G'' (损耗模量) 均增加。炭黑的比表面积大、活性高、结构高均使 G' 、 G'' 增加, 同时受测试条件 (如温度、频率和振幅) 的影响。

(2) **导电性能:** 炭黑填充胶会使胶料电阻率下降, 其炭黑胶料的电性能受炭黑结构影响最明显, 其次受炭黑的比表面积、炭黑表面粗糙度、表面含氧基团浓度的影响。



炭黑对橡胶加工工艺性能和硫化胶性能的影响





二、白炭黑

1. 白炭黑分类

◆ 白炭黑结构式为： $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

天然的硅酸
或硅酸盐

1. 品种

合成的含水
微粒硅胶

根据制造方法不同分为：
干法白炭黑（气相白炭黑）
湿法白炭黑（沉淀白炭黑）



2. 白炭黑的性质

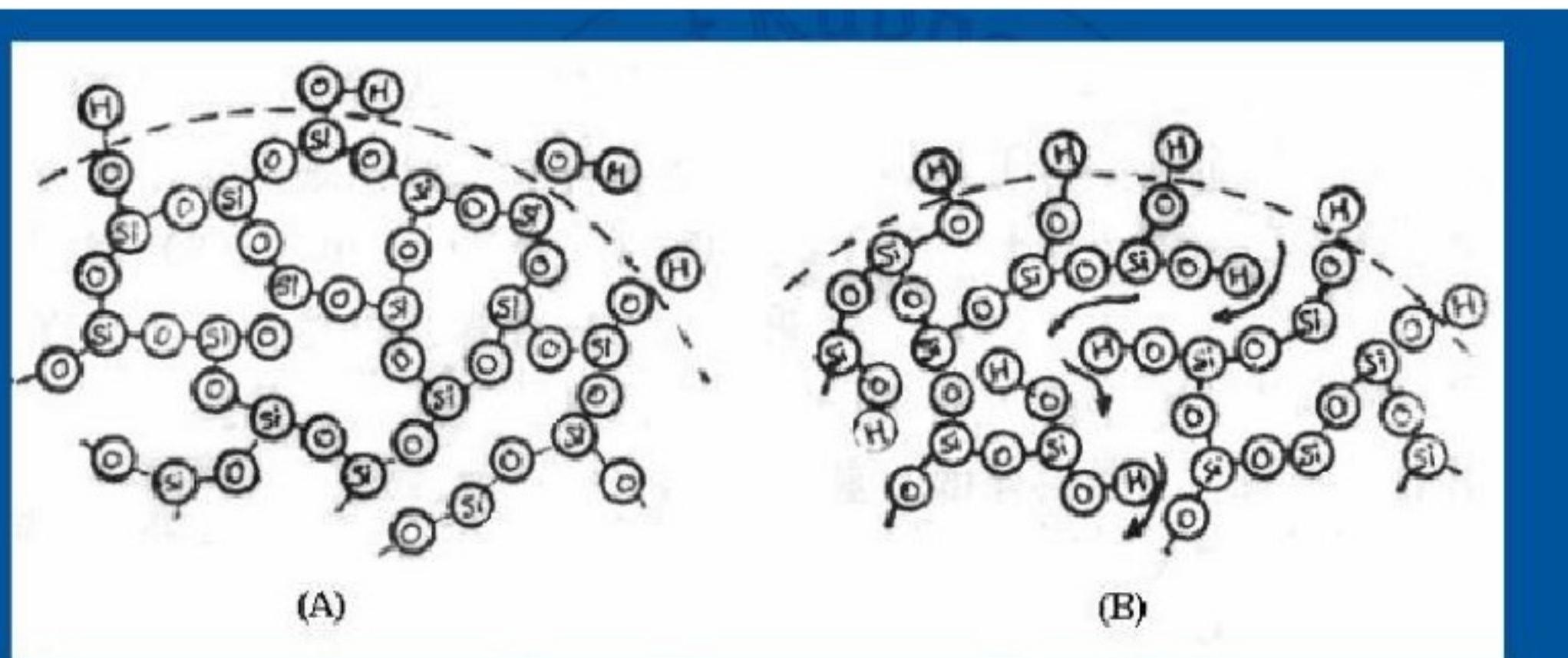


图3-22 白炭黑粒子内部的结构模型
(A) 气相法白炭黑 (B) 沉淀法白炭黑

- (1) 表面基团具有的反应性
- (2) 表面吸附作用
- (3) 热行为



3. 白炭黑对胶料工艺性能的影响

(1) 胶料的混炼与分散

白炭黑的混炼与分散要比炭黑困难得多，而且在多量配合时，还容易生成凝胶，使胶料硬化，混炼时生热大。

(2) 白炭黑补强硅橡胶混炼胶中的结构控制

结构化效应：混炼胶硬化的现象

结构控制剂：羟基硅油、二苯基硅二醇、硅氮烷等

(3) 胶料的门尼粘度

混炼白炭黑时，胶料的门尼粘度提高，以致于恶化了加工性能。

(4) 胶料的硫化速度

白炭黑粒子表面有大量的羟基，对硫化促进剂有较强的吸附作用，因此明显地迟延硫化。

活性剂：含氮或含氧的胺类、醇类、醇胺类低分子化合物。如二乙醇胺、三乙醇胺、丁二胺、六亚甲基四胺等。己三醇、二甘醇、丙三醇、聚乙二醇等。



4. 白炭黑对硫化胶性能的影响

含一定量白炭黑的硫化胶与相应炭黑（如HAF）补强的硫化胶相比，具有撕裂强度高、绝缘性好、生热低，对于轮胎来说即滚动阻力低、耗油少，对于干湿路面抓着力 较好等优点。通常将炭黑和白炭黑并用，可以获得较好的综合性能。



三、有机填充剂

橡胶用有机补强剂包括合成树脂和天然树脂。有机补强剂的使用远不及炭黑、白炭黑那样广泛、大量，其补强能力也不及炭黑那样优越，唯有特殊要求时才使用有机补强剂。

常用的有机补强剂：

- 酚醛树脂 (Phenol formaldehyde resin, PF resin)
- 石油树脂 (Petroleum resin)
- 苯乙烯树脂 (Styrene resin)
- 木质素 (Lignin)

注：许多树脂在胶料中同时兼有多种功能



四、无机填充剂

主要品种：
重质碳酸钙
轻质碳酸钙

1. 碳酸钙 (CaCO_3)

硫化胶特性：
回弹性、耐
屈挠性较好、
永久变形较小
，但定伸应力
、耐磨性不好。

用途：
广泛用于非轮胎系统



主要品种:

- ①硬质陶土, 粒径小
- ②软质陶土, 粒径大

陶土可提高
硫化胶的定
伸应力、硬
度和耐磨性

用途:
广泛用于
非轮胎
系统

2. 陶土 (高岭土
粘土、瓷土)

化学组成: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



3. 碳酸镁 (MgCO_3)

其折光率与橡胶的相近，可作半透明，透明橡胶制品及体育用品的填料，能使硫化胶耐热性能好，生热低，但撕裂强度低。配方例子

4. 硫酸钡 (BaSO_4)

比重大，化学惰性相当高，广泛用作填充剂及着色剂。
配方例子



5.其它类型 矿质填料

滑石粉
立德粉(锌钡白)
石膏
石棉粉
钛白粉 (TiO_2)
三氧化二铁
氧化锌
氧化镁等。



五、短纤维填充剂

1. 短纤维的种类

橡胶复合材料用的短纤维有：

- (1) 天然纤维：丝纤维、麻纤维、椰子纤维、木材纤维素纤维、木浆纤维、黄麻纤维等。
- (2) 合成纤维：丝聚酯纤维、维纶纤维、人造丝纤维、芳纶纤维等。
- (3) 无机纤维：碳纤维、玻璃纤维、碳化硅纤维、钛酸钾纤维、石墨纤维等。
- (4) 钢纤维



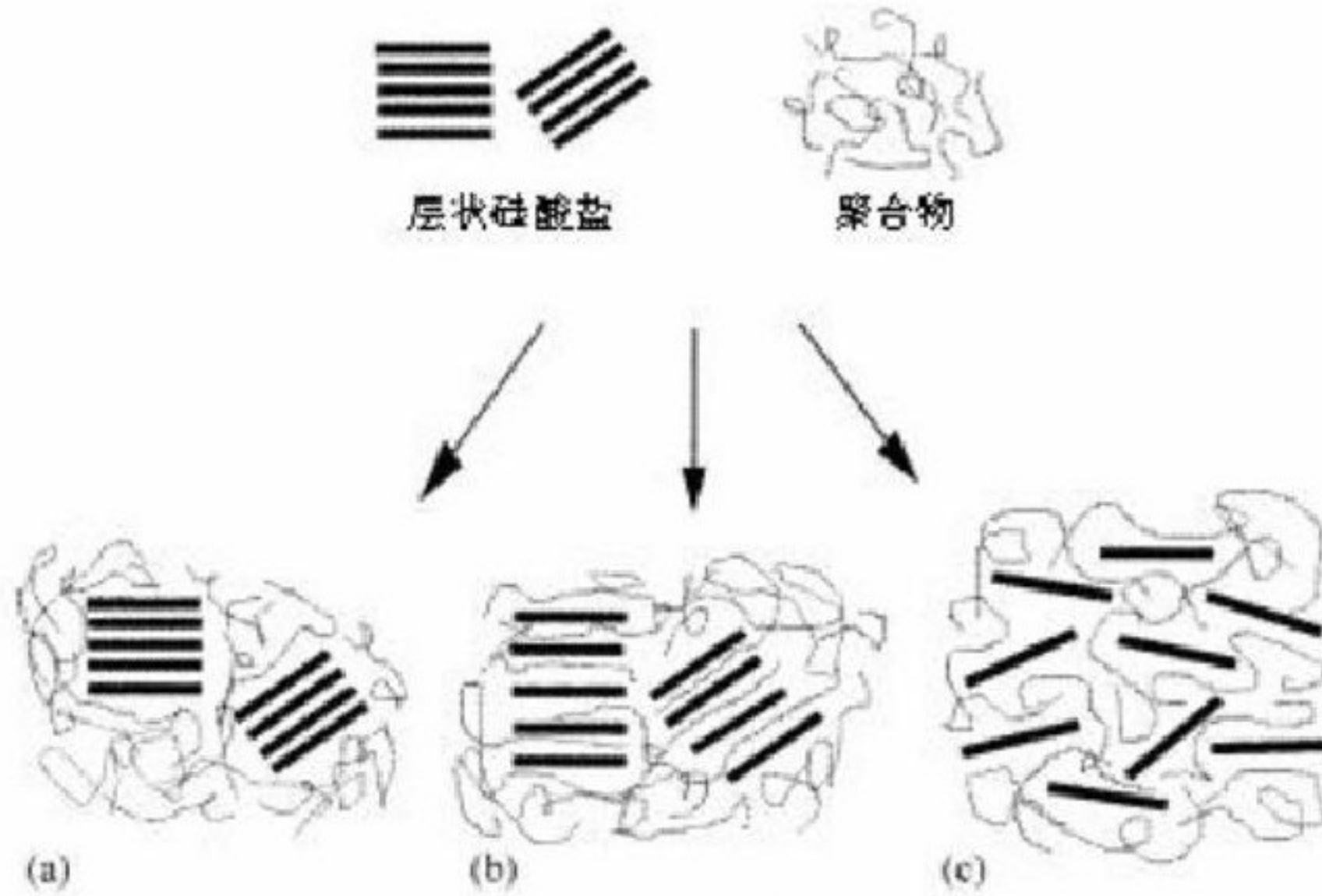
2. 短纤维在橡胶补强中的应用

- 胶管中应用：周向取向提高耐压能力；径向取向提高胶管的挺性。
- 胶带中应用：明显提高三角带的横向刚度，具有较好的纵向挠性、提高传动效率，不易打滑。
- 轮胎中应用：提高耐磨耗、耐刺穿、耐撕裂性；用于胎体、三角胶条、胎圈包布胶中。



六、新型纳米增强技术

1、插层复合法



聚合物/层状硅酸盐复合材料的结构示意图

(a) 相分离型微米复合材料； (b) 插层型纳米复合材料； (c) 剥离型纳米复合材料



2. 原位聚合增强法

所谓“原位聚合”增强，是指在橡胶基体中“生成”增强剂，典型的方法如在橡胶中混入一些与基体橡胶 有一定相容性的带有反应性官能团的单体物质，然后通过适当的条件使其“就地”聚合成微细分散的粒子，从而产生增强作用。



一、名词：

1、补强剂 2. 填充剂

二、问答题

1. 炭黑的粒径、结构度、表面活性及表面含氧基团对胶料的混炼、加工工艺性能和焦烧性有何影响？
2. 白炭黑分为几类？白炭黑表面有什么基团？气相法白炭黑和沉淀法白炭黑结构上有什么不同？



第四章 老化与防护体系

第一节 概述

第二节 常用防老剂



第一节 概述

一、基本概念

1. 橡胶老化

指橡胶或橡胶制品在加工、贮存和使用过程中，由于受到各种外界因素的作用，而逐步失去原有的优良性能，以致最后丧失了使用价值。

2、影响老化的因素

- (1) 化学因素
- (2) 物理因素
- (3) 生物因素



3. 防止橡胶老化的措施

- (1) 选用耐老化性能好的生胶品种
- (2) 选用耐老化性能好的硫化体系
- (3) 加入防护助剂（防老剂）

指起延缓或抑制橡胶老化作用的化学药品

注：有些橡胶不需要加入防老剂



二、造成橡胶老化的原因

- 1. 热氧的作用**
- 2. 臭氧的作用**
- 3. 金属离子的作用**
- 4. 光的作用**
- 5. 机械力的作用**



第二节 常见的防老剂

一. 防老剂的种类

按化学结构可分为：胺类、酚类、杂环类及其它类。

按防护效果可分为：抗氧、抗臭氧、抗疲劳、抗有害金属和抗紫外线等防老剂。

按防护效能有效性保持时间长短分：普通防老剂、长效防老剂



二. 防老剂的使用原则

1. 了解橡胶制品的使用条件及引起老化的因素。
2. 考虑加工过程中工艺条件的影响
3. 考虑所采用的橡胶及配合剂的性质
 - ①橡胶的性质
 - ②配合剂的性质
4. 防老剂本身性质的选择
 - ①变色及污染性
 - ②挥发性
 - ③溶解性
 - ④稳定性



三、几种常见的防老剂

◆1、胺类防老剂

主要防护作用：热氧老化、臭氧老化、对重金属离子的钝化、紫外线的催化氧化以及疲劳老化都有显著的防护效果。

缺点：有污染性，不宜用于白色或浅色橡胶制品。

这类防老剂中比较常用的品种有：喹啉类、对苯二胺类、萘胺类等。



❖ 喹啉类



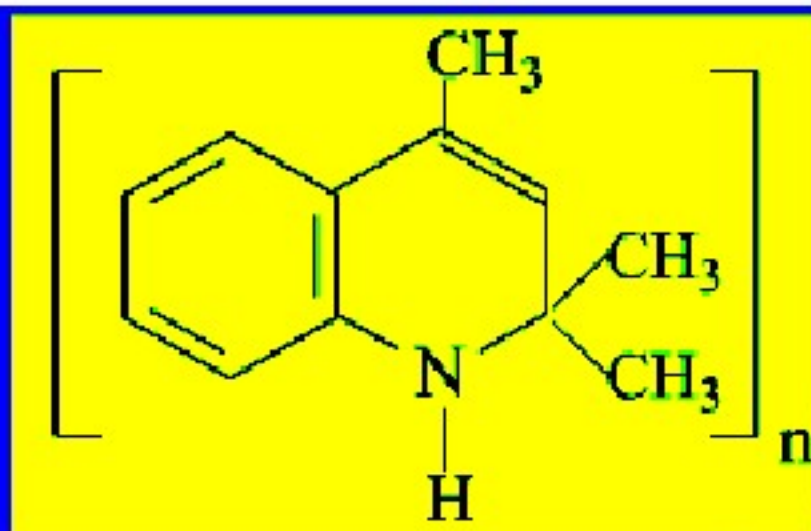
防老剂AW

主要用于防止臭氧老化和疲劳老化，同时具有良好的耐热氧老化性能，适用于动态橡胶制品。与蜡类、防老剂4010等并用效果好，适用于SBR，用于制造汽车轮胎、胶鞋和其它橡胶制品。



防老剂BLE

对热氧老化、疲劳老化具有很好的防护效果，同时还可提高胶料与金属的粘合力，有污染性，不适用于浅色制品，在轮胎工业中应用较多，在胶管、胶带及其它工业制品中也有应用。



防老剂RD

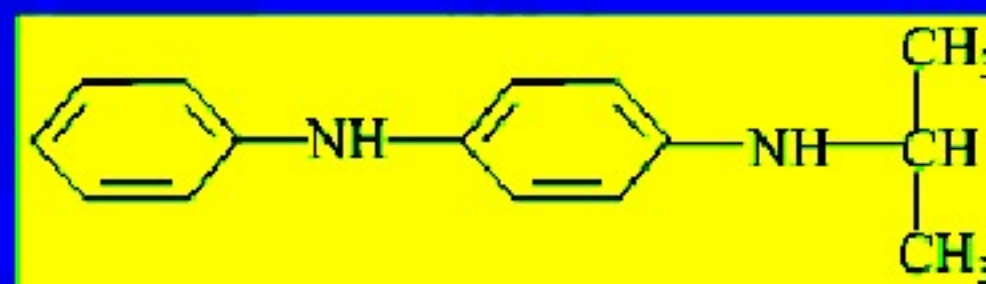
在胶料中相容性好，不易喷出，有轻微的污染性，对热氧老化具有优秀的防护效果，对臭氧老化和疲劳老化防护效果差。

❖对苯二胺类



N-苯基-N'-环己基对苯二胺

防老剂4010



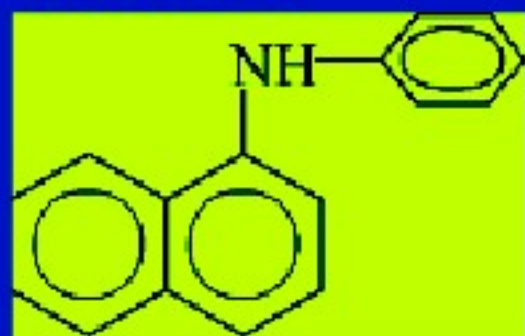
N-苯基-N'-异丙基对苯二胺

防老剂4010NA

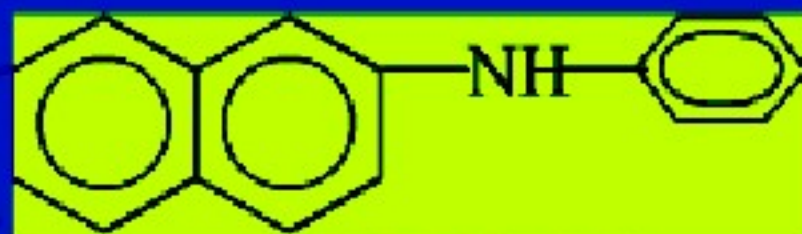
防老剂4010NA对臭氧和屈挠疲劳老化有卓越的防护效能，对热氧老化、光氧老化具有良好的防护作用，同时还有钝化重金属离子的作用，其防护效能比4010更全面，应用范围更广。防老剂4010用量超过1份时会产生喷霜。



❖ 萘胺类



防老剂A (N-苯基- α -萘胺)

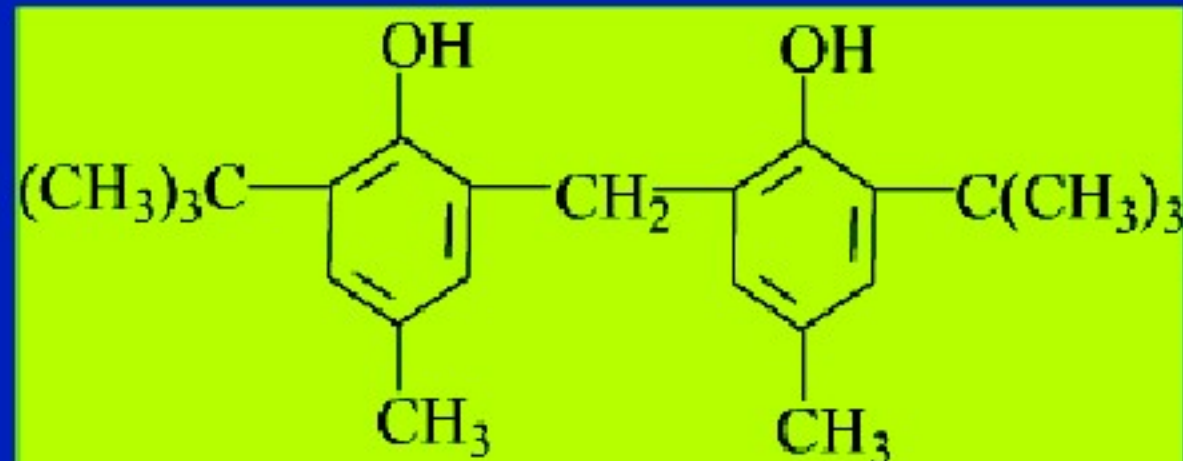


防老剂D (N-苯基- β -萘胺)

对热氧、屈挠龟裂均有良好的防护作用，并稍优于防老剂A，对有害金属离子也有防护作用，有污染性。常用量1~2份，对人体潜在危害大，国外已弃用。广泛应用于天然橡胶及各种合成橡胶制造的黑色橡胶制品中。



◆2、酚类防老剂



2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)

防老剂2246



2,6-二特丁基-4-甲基苯酚

防老剂264



2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)

防老剂2246S

防护效果：2246S > 2246 > 264
主要防护热氧老化，不变色，不污染，可用于白色及浅色制品，也可用于接触食品及医疗用制品，常用量0.5~2份。



◆3、其它类防老剂

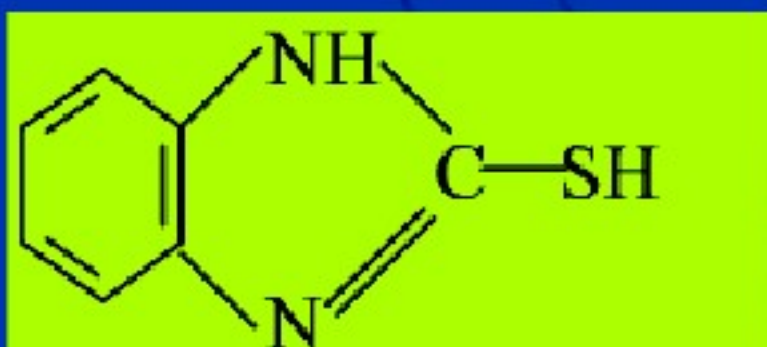
❖二硫代氨基甲酸盐类

对臭氧老化防护效果最好，对热氧老化、疲劳老化也有良好的防护效果，能使胶料着绿色但不污染。

❖苯并咪唑

❖紫外线吸收剂UV-9

❖防霉剂



2-巯基苯并咪唑(MB)



三、长效防老剂

长效防老剂（即非迁移性防老剂）是指在橡胶中能够持久地发挥防护效能的防老剂。非迁移性防老剂的特点：难抽出、难迁移、难挥发。非迁移性防老剂可分为反应性防老剂和高分子量防老剂。

◆1、反应性防老剂

所谓反应性防老剂，是防老剂分子以化学键的形式结合在橡胶的网构之中，使防老剂分子不能自由迁移，也就不发生挥发或抽出现象，因而提高了防护作用的持久性。

- ❖ 在加工过程中防老剂与R化学键合
- ❖ 在加工前将防老剂接枝到橡胶上
- ❖ 具有防护功能的单体与橡胶单体共聚



目前已开发和正在开发的加工反应型防老剂有：

- 含亚硝基的芳香胺类
- 含丙烯酰基的芳香胺类
- 含马来酰亚胺基的芳香胺类
- 含硝酮基的胺或酚类
- 含烯丙基的酚类
- 含硫醇基的酚类

◆2、高分子量防老剂

将某些防老剂与分子中带有—COOH、—COOR、—NH₂、—OH、—Cl、—SO₃H、—SO₂Cl等反应性官能团的橡胶进行反应，可制备出具有高分子量的防老剂。



第四章 增塑体系

第一节 概述

第二节 常用增塑剂



第一节 概 述

一、橡胶增塑剂的概念

增塑剂又称为软化剂，是指能够降低橡胶分子链间的作用力，改善加工工艺性能，并能提高胶料的物理机械性能，降低成本的一类低分子量化合物。

二、增塑剂的作用

- ◆改善橡胶的加工工艺性能：
- ◆改善橡胶的某些物理机械性能
- ◆降低成本

三、橡胶增塑的方法

- ◆物理增塑法：加入物理增塑剂
- ◆化学增塑法：化学塑解剂
- ◆机械增塑法：通过机械剪切作用，提高可塑性。



四、对增塑剂的要求

- ◆增塑效果好，用量少，吸收速度快；
- ◆与橡胶的相容性好，挥发性小、不迁移；
- ◆耐寒性好，耐水、耐油、溶剂；
- ◆电绝缘性好，耐燃性好；
- ◆无色、无毒、无臭，价廉易得。

五、软化剂与增塑剂

- 软化剂**为非极性物质，来源于天然物质，常用于非极性橡胶中。
- 增塑剂**为极性物质，多数是人工合成产物，多半用于极性橡胶和塑料中。



第二节 常用增塑剂

一、增塑剂的分类

◆1、根据作用机理分

- 物理增塑剂：增大分子间距、减弱分子间作用力。
- 化学增塑剂：又称塑解剂，大部分为芳香族硫酚的衍生物如2-萘硫酚、二甲苯基硫酚、五氯硫酚等。

◆2、按来源分

- 石油系增塑剂 (petroleum)
- 煤焦油系增塑剂 (Pine tar)
- 松油系增塑剂 (pine products)
- 脂肪油系增塑剂 (Natural fats and oils)
- 合成增塑剂 (Synthetic ester)



二、石油系

是橡胶加工中使用最多的增塑剂之一。增塑效果好，来源丰富，成本低廉。石油系增塑剂是选择适当的原油进行常压和减压蒸馏制得。主要品种有操作油、三线油、变压器油、机油、轻化重油、石蜡、凡士林、沥青及石油树脂等，其中最常用的是操作油 (operating oil)。

1. 操作油

操作油主要是由分子量在300~600左右含20个或20个以上碳原子的烃类化合物所组成。其中的结构烃有链烷烃、环烷烃和芳香烃。包括链烷油、环烷油和芳烃油



➤操作油对橡胶加工性能的影响

❖对混炼的影响

橡胶对油的吸收速度与油的组成、粘度、混炼条件有关：一般粘度低、芳香烃含量高、温度高，吸收得快。但油用量多，使炭黑在橡胶中的分散性变差，必须分批加。此外，混炼时加入油，可减小生热、降低能耗。

❖对压出的影响

胶料中加入适量的油，可使胶料软化，压出半成品表面光滑、压出膨胀小，压出速度快。

❖对硫化的影响

随着胶料中油类填充量的增加，硫化速度有减缓的倾向。



➤操作油在几种橡胶中的使用特性

- ❖SBR: 芳烃油最好, 使拉伸强度、伸长率提高, 定伸应力下降, 硫化胶的耐屈挠性好。
- ❖BR: 由于炭黑填充量大, 操作油的用量多些, 对性能的影响不显著。
- ❖CR: 选用芳香烃最好, 其次是环烷油, 不能用石蜡油。
- ❖NBR: 一般不用操作油, 多用酯类增塑剂。由于NBR极性大, 应注意增塑剂选择不当而出现的渗出现象。
- ❖IIR: 使用低粘度的油, 用环烷油或石蜡油, 不用芳烃油, 但应注意油液在高温下的挥发和迁移。
- ❖EPDM: 一般不使用芳烃油, 多用石蜡油和环烷油。



2. 其他石油系增塑剂

➤工业凡士林 (Vaseline)

在橡胶种主要用作润滑性增塑剂，改善胶料挤出性能，提高与金属的粘合力，易喷出制品表面，一般用于 浅色制品。

➤石蜡 (Paraffin)

微晶蜡的使用效果优于普通石蜡，蜡膜质地柔软。石蜡对橡胶有润滑作用，提高压延、挤出、脱膜性能， 并改善外观，用量为1~2份，增大用量会降低粘合性和物理机械性能。

➤石油树脂 (Petroleum resin)

与古马隆树脂类似，在橡胶中作为增塑剂和增粘剂。



二. 煤焦油系增塑剂 (Coal-tar plasticizer)

主要品种有:

煤焦油、古马隆和煤沥青等。与橡胶的相容性好, 并能提高橡胶的耐老化性。

◆ 1、古马隆树脂 (Coumarone indene resin)

根据软化点不同, 应用不同:

- ❖ 5~30℃, 液体古马隆, 用作增塑剂、黏着剂;
- ❖ 35~75℃, 粘性块状古马隆, 用作增塑剂、黏着剂或辅助补强剂;
- ❖ 75~135℃, 脆性固体古马隆树脂, 用作增塑剂和补强剂。

固体古马隆: 与橡胶的相容性较好, 有助于炭黑的分散, 能溶解硫黄和硬脂酸, 防止喷霜, 能提高胶料的粘着性及硫化胶的拉伸强度和硬度, 用量低于15份。



◆2、煤焦油（Coal-tar）

煤焦油的主要成分是稠环烃和杂环化合物，所以和橡胶的相容性好，是极有效的活化性增塑剂，可以改善胶料的加工性能。

煤焦油主要作再生胶生产过程中的脱硫增塑剂，也可作为黑色低级胶料的增塑剂。煤焦油能溶解硫黄，可防止胶料硫黄喷出。此外，因煤焦油含有少量的酚类物质，所以对胶料有一定的防老作用，但有延迟硫化和脆性温度高的缺点。



四、松油系增塑剂 (Pine tar plasticizer)

◆1、松焦油 (Pine tar)

由于松焦油中所含各种成分的百分比不同，所以对橡胶的增塑能力也不同。与石油增塑剂比较，松焦油的品质不够稳定，在合成橡胶中使用量较大时，会严重影响胶料的加工性能（如迟延硫化）及硫化胶的物理机械性能。同时，松焦油的动态发热量大。

◆2、松香 (rosin)

它除有一定的增塑作用外，还可以增大胶料的自粘性，改善工艺操作，主要用于擦布胶及胶浆中。松香主要含松香酸，是一种不饱和的化合物，能促进胶料的老化，并有迟延硫化的作用。此外，耐龟裂性差，脆性大。



五、脂肪油系增塑剂 (Fatty oil plasticizer)

脂肪油系增塑剂是由植物油及动物油制取的脂肪酸、干油和黑膏油、白膏油等。

◆ 1、硬脂酸 (Stearic acid)

能促进ZnO、炭黑在橡胶中的分散，还是重要的硫化活性剂。

◆ 2、油膏 (Ointment)

有黑油膏、白油膏。使炭黑易分散，对压延、压出有利，半成品表面光滑、收缩率小、挺性大，可防止喷霜。硫化后易脱模，但用量多时会延缓硫化。

◆ 3、其它

❖ 甘油(glycerol)

可作为低硬度橡胶制品的增塑剂。也常作为水胎润滑剂和模型制品的阻隔剂。



六、合成增塑剂 (Marrying plasticizer)

主要用于极性橡胶中，例如丁腈橡胶和氯丁橡胶。由于合成增塑剂除能赋予胶料柔软性、弹性和加工性能外，如选择得当还可以满足一些特殊性能要求，例如耐寒性、耐老化性、耐油性、耐燃性等。

◆ 1、合成增塑剂的分类及特征

- ❖ 邻苯二甲酸酯类
- ❖ 脂肪二元酸酯类
- ❖ 脂肪酸类
- ❖ 磷酸酯类

- ❖ 聚酯类
- ❖ 环氧类
- ❖ 含氯类
- ❖ 其它 ●●●●



橡胶的配合体系

橡胶加工除了必备的原材料——生胶及橡胶类似物，还需要以下四大体系：

- √硫化体系配合剂（起硫化作用）
- √补强填充剂（提高物机性能，降低成本）
- √软化增塑剂（改善操作性能）
- √防老剂（提高质量，延长使用寿命）