



橡胶配方设计基础





1、概述

- **橡胶配方设计：**根据橡胶产品的性能要求和工艺条件，合理地选用原材料，并确定各种原材料的用量配比关系，使得胶料的物性、工艺性和成本三者取得最佳平衡。



- **橡胶配方：**生胶和多种配合剂按照一定比例的一种组合。
- **五大体系：**
 - ✓ **生胶体系**(高聚物单用或并用)：母体材料或基体材料



➤ 五大体系：

- ✓ **硫化体系：**与橡胶大分子起化学作用，使橡胶由线型大分子变为**三维网状结构**，提高橡胶**性能、稳定形态**。



➤ 五大体系：

- ✓ **补强填充体系**：在橡胶中加入**炭黑**等补强剂或其它填充剂，提高其**力学性能**，改善**工艺性能**，或者降低**制品成本**。



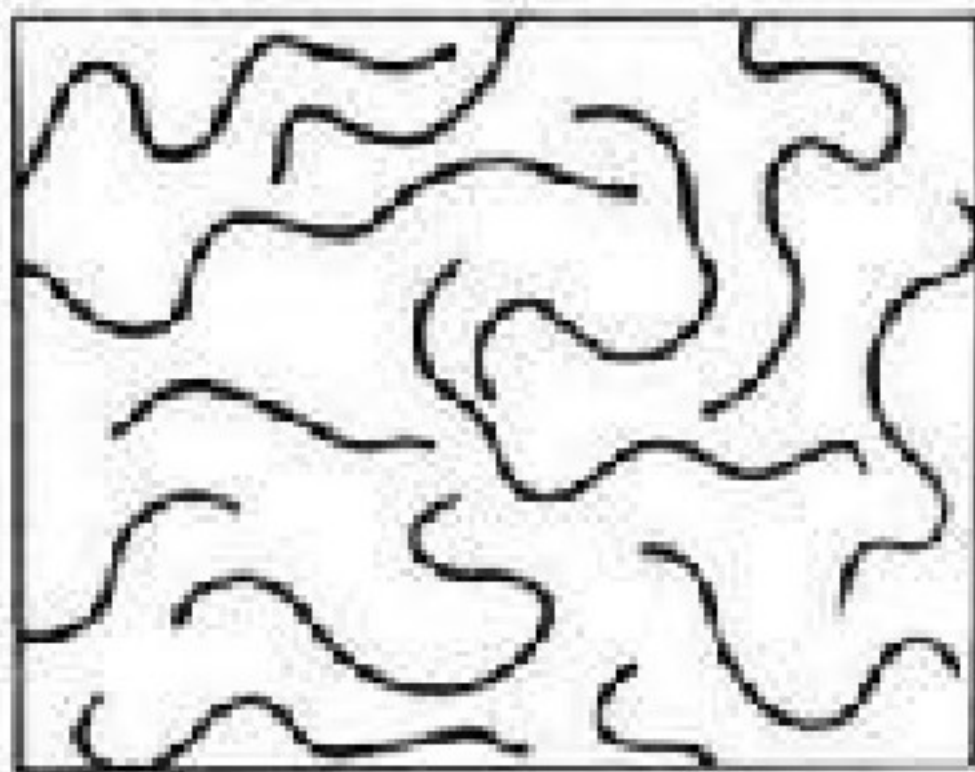
➤ 五大体系：

- ✓ 防护体系：加入**防老剂**，**延缓**橡胶的**老化**，提高制品的使用寿命。
- ✓ 增塑体系：**降低**制品**硬度**和混炼胶的**粘度**，改善**加工工艺性能**。

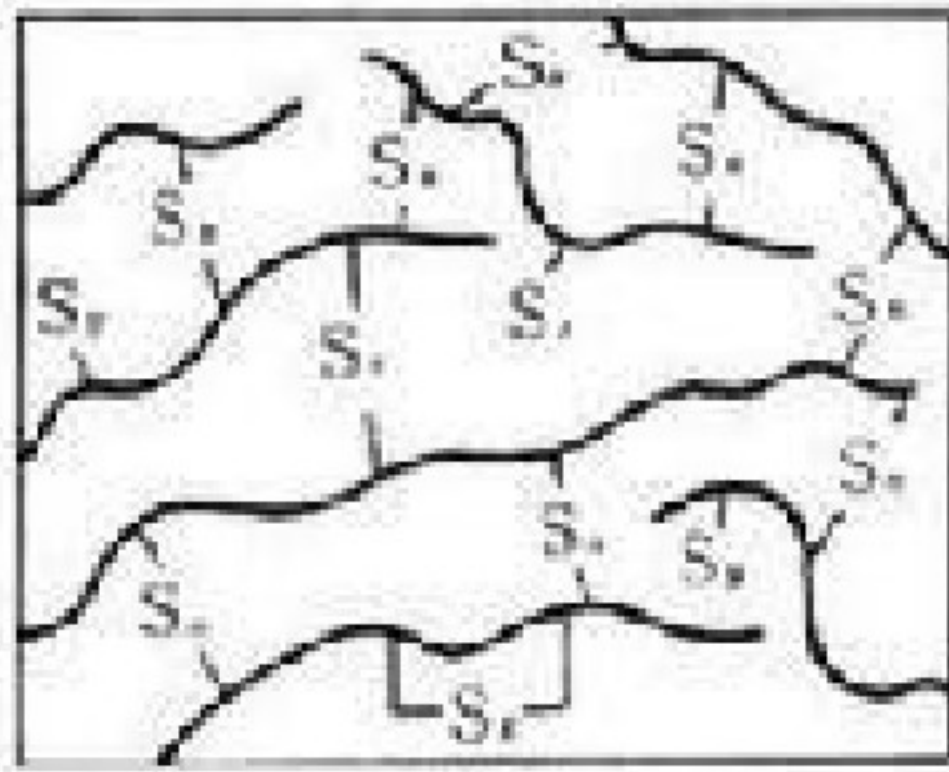


硫化：

- “硫化”因最初的**天然橡胶**制品用**硫磺**作**交联剂**进行交联而得名，随着橡胶工业的发展，现在可以用多种**非硫磺**交联剂进行交联。



生胶



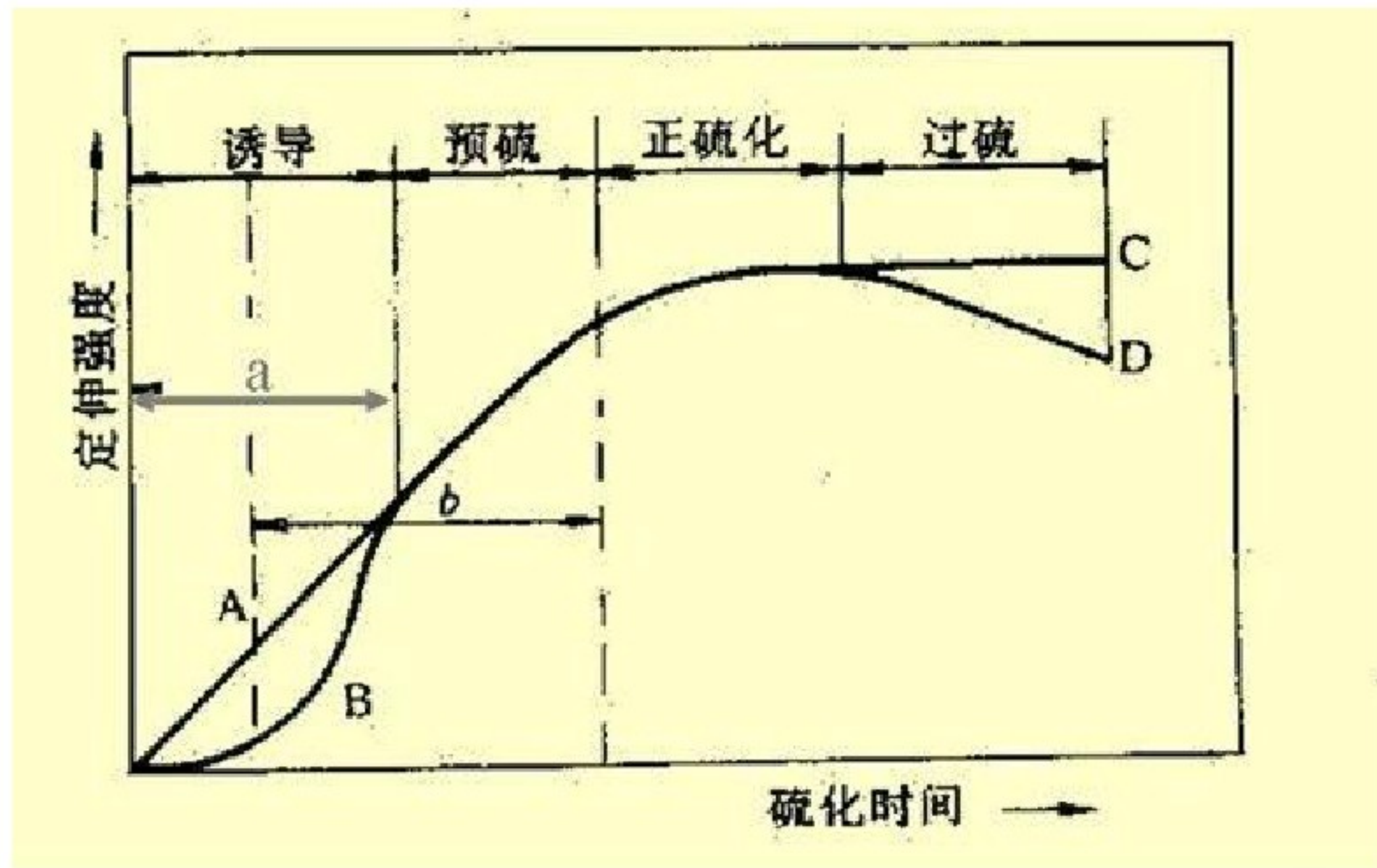
硫化胶



硫化：

- 因此硫化的更科学的意义应是“**交联**”或“**架桥**”，即**线性**高分子通过**交联**作用而形成的**网状**高分子的
工艺过程。

硫化过程：分为四个阶段：



A—起硫快速的胶料；B—有延迟特性的胶料；C—过硫后定伸强度继续上升的胶料；D—具有返原性的胶料；a—焦烧时间；b—模型硫化时间。



硫化过程：

- **硫化诱导期（焦烧时间）**：交联尚未开始，胶料有很好的**流动性**，这一阶段决定了胶料的**焦烧性**及**加工安全性**，这一阶段的**终点**，胶料**开始交联**并丧失流动性。



硫化过程：

- 硫化诱导期的长短除与生胶本身性质有关，主要取决于所用助剂，如用迟延性促进剂可以得到较长的焦烧时间，且有较高的加工安全性。



硫化过程：

- **预硫化阶段：**硫化诱导期以后便是以一定速度进行交联的预硫化阶段。预硫化期的交联程度低，即使到后期硫化胶的扯断强度，弹性也不能到达预想水平。



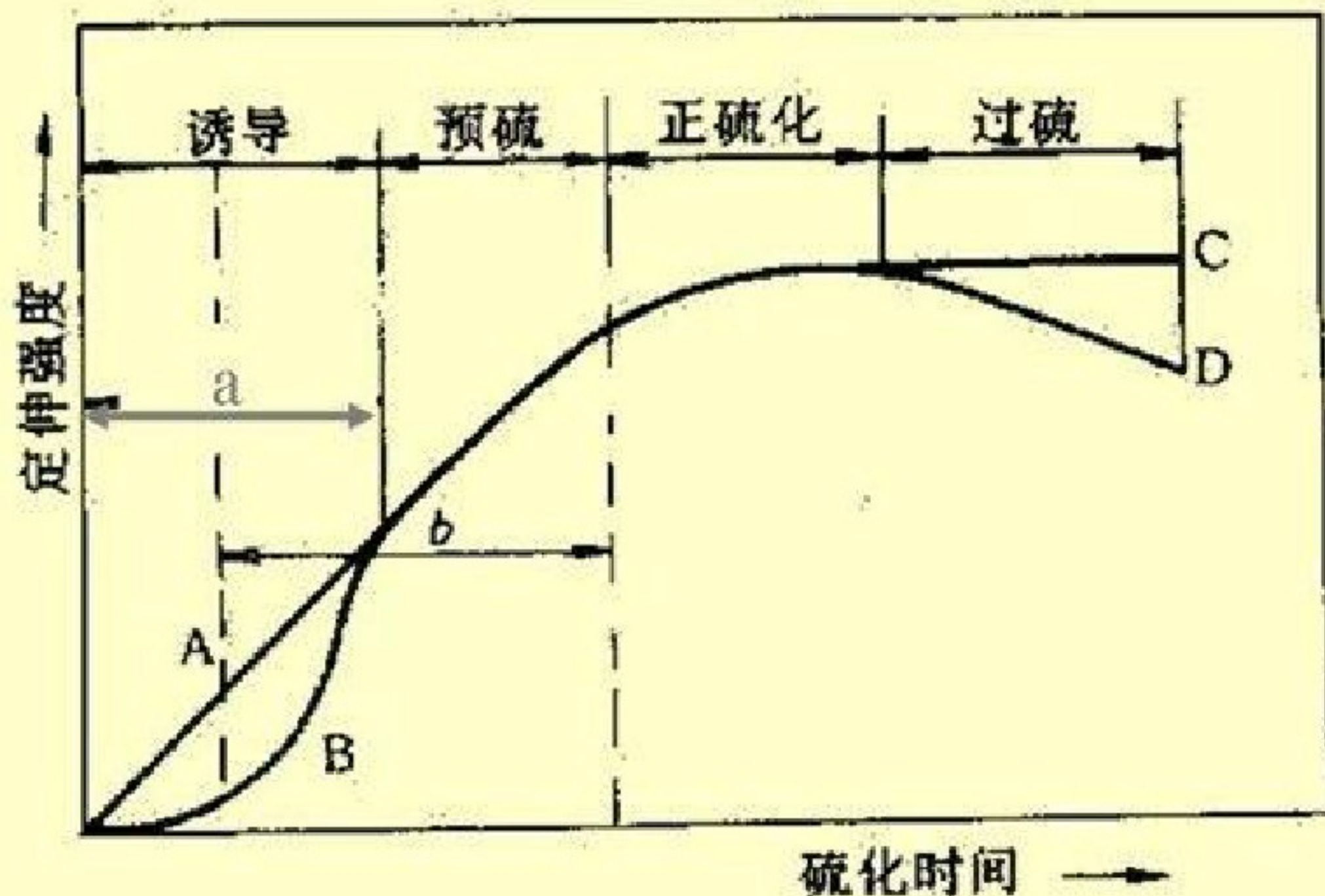
硫化过程：

- **正硫化阶段：** 到达正硫化阶段后，硫化胶的**各项物理性能**分别达到或接近**最佳点**。



硫化过程：

- **过硫阶段：**正硫化阶段之后，即为过硫阶段，有两种情况：**天然胶**出现“**返原**”现象（定伸强度下降），大部分**合成胶**（除丁基胶外）**定伸强度继续缓慢增加**。



A—起硫快速的胶料；B—有延迟特性的胶料；C—过硫后定伸强度继续上升的胶料；D—具有返原性的胶料；a—焦烧时间；b—模型硫化时间。



硫化过程：

- 对任何橡胶来说，硫化时不只是产生**交联**，还由于**热及其它因素**的作用产生**分子链的断裂**。



硫化过程：

- 这一现象贯穿整个硫化过程，在**过硫阶段**，如果**交联**仍**占优势**，橡胶就发硬，**定伸强度**继续上升，**反之**，橡胶发软，即出现返原。



三种硫化体系：

➤ 金属氧化物

➤ 硫黄

➤ 过氧化物



(1) 硫磺硫化体系组成:

- a) 硫磺（交联剂）：不溶性硫磺**
- b) 促进剂：M;DM;TT;CZ;NA-22**
- c) 活化剂（脂肪酸和金属氧化物）**



➤ 硫化促进剂

- 是一类能**加快硫化反应速度**，**缩短硫化时间**，**降低硫化温度**，**减少硫化剂用量**，并能**提高或改善硫化胶物理机械性能**的助剂。



➤ 硫化促进剂

- 硫化促进剂按其性质和化学组成可分为无机促进剂和有机促进剂两大类：无机促进剂使用最早，但因促进效果小，硫化胶性能差，现基本被有机促进剂所取代。



硫磺硫化体系的有机类促进剂

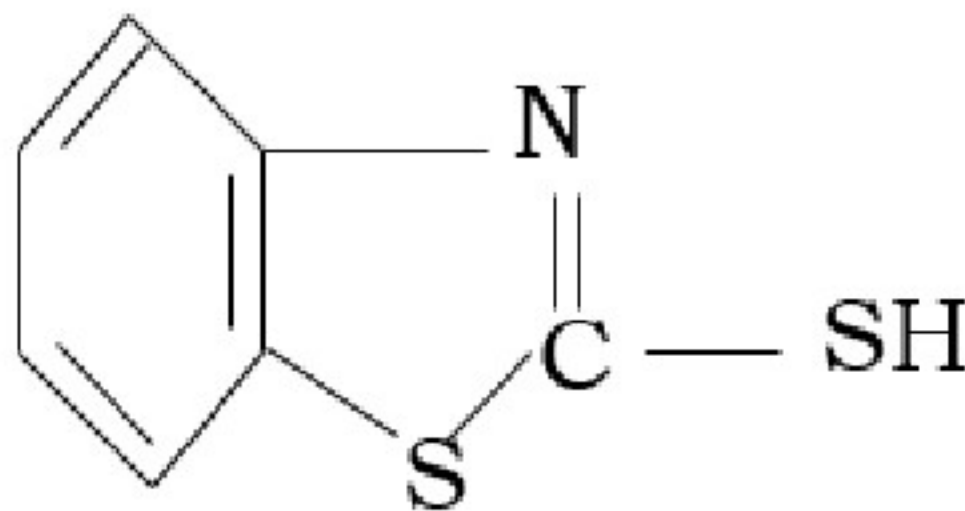
- ① **噻唑类**：硫化速度快，平坦性好。
 - 主要有**促M**（硫醇基苯并噻唑）和**促DM**（二硫化二苯并噻唑）。



硫磺硫化体系的有机类促进剂

■ **促M**：淡黄色粉末，味极苦，无毒。

■ 结构式：

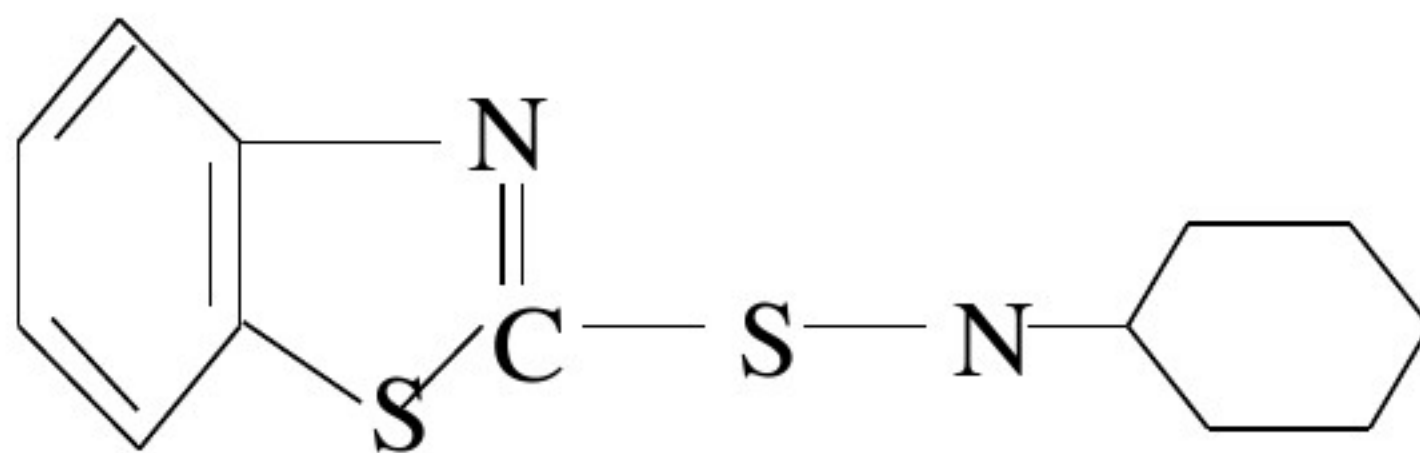




② **次磺酰胺类**：是促M的衍生物，
是**硫化特性最理想**的一类促进剂，
硫化起点慢，活性大，速度快，
平坦性好，硫化胶综合性能好，
常用品种有CZ、NS、DZ等。

- **促CZ**: N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺，灰白或淡黄色粉末。

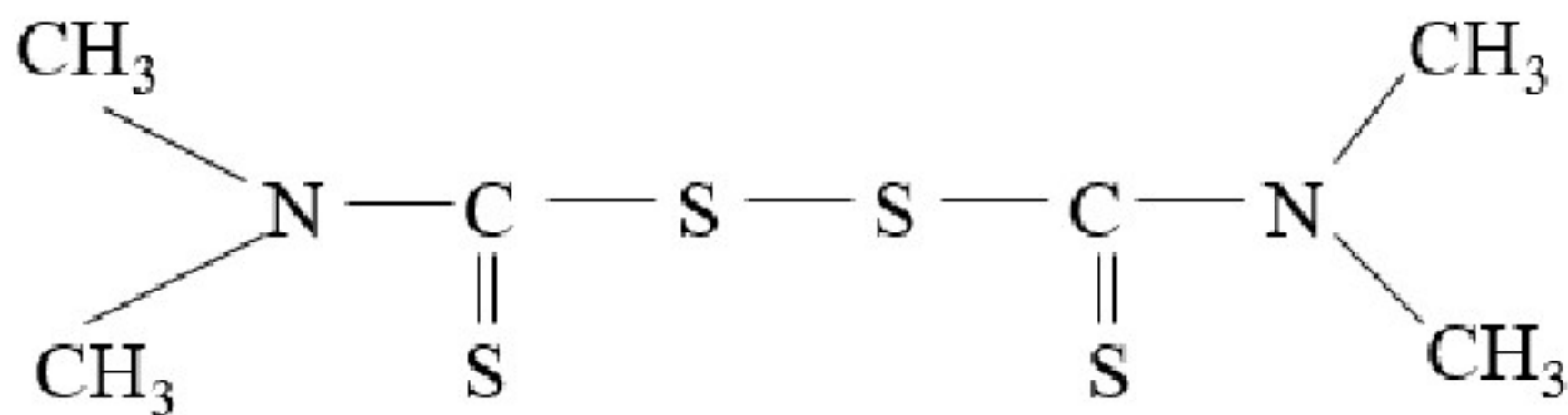
- 结构式:





③ **秋兰姆类**：硫化速度快，平坦性差，适合于浅色及透明制品。

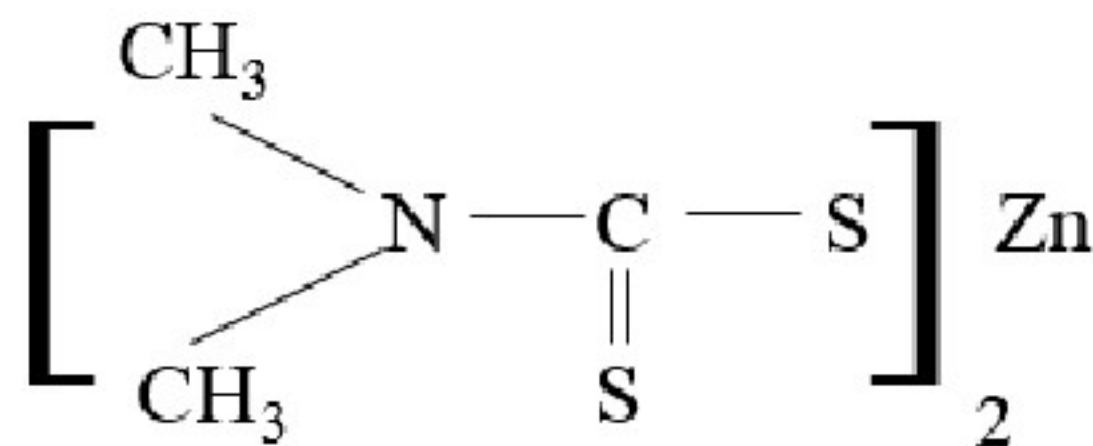
■ 典型：**促TT**，白色粉末。





④二硫代氨基甲酸盐：硫化速度极快，

易焦烧，机械性能、



- 典型：促PZ，白色粉末，无臭无味，接触皮肤易发炎，硫化温度125℃即可，适合蒸汽硫化，不适合模压。



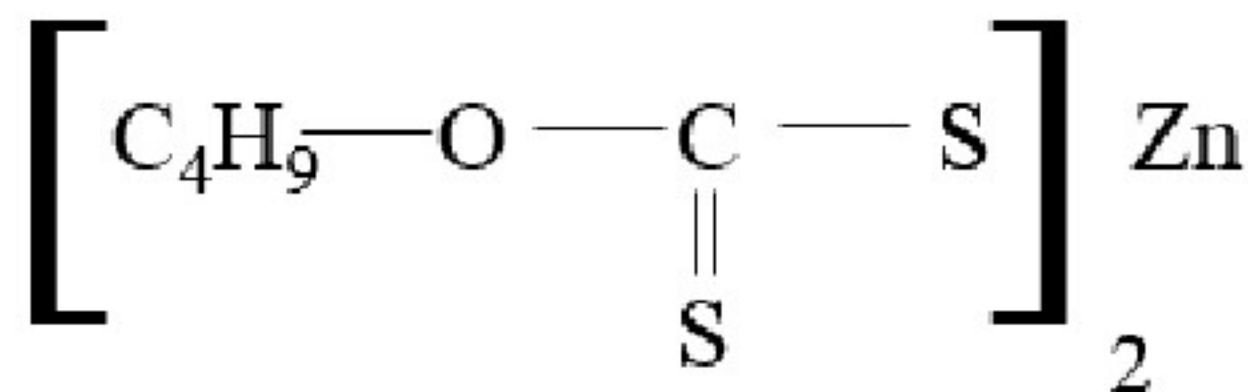
⑤ 黄原酸盐类：促进效果比二硫代氨基甲酸盐类还要大，一般不用于干胶，适于**乳胶制品**。

• 常用品种：ZBX，正丁基黄原酸锌。



➤ **ZBX**: 白色粉末，无毒，有异味，
不污染，贮存温度低于10 °C。

➤ 结构式:





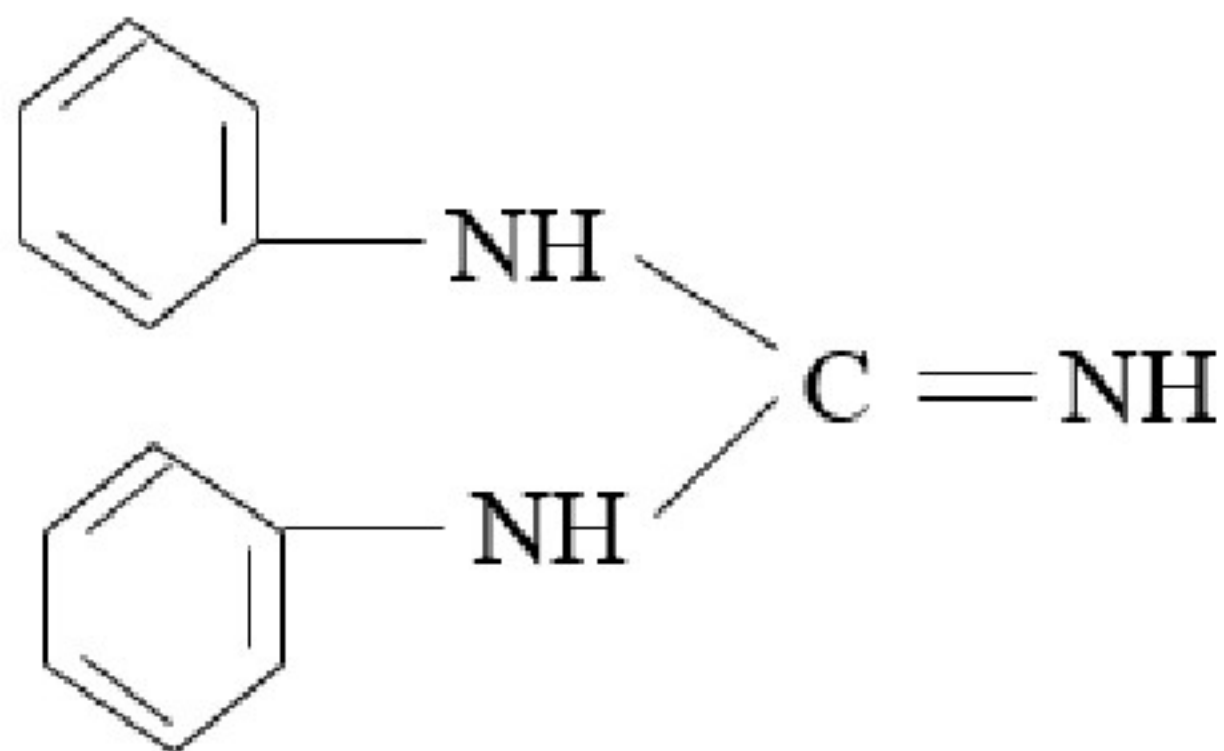
硫磺硫化体系的有机类促进剂

⑥ 胍类：硫化起点慢，最大特点是硫定伸应力高，但耐热老化性差，因此不单独用，可作为第二促进剂与噻唑类和次磺酰胺类并用。



- **促D**：二苯胍，白色粉末，无毒。

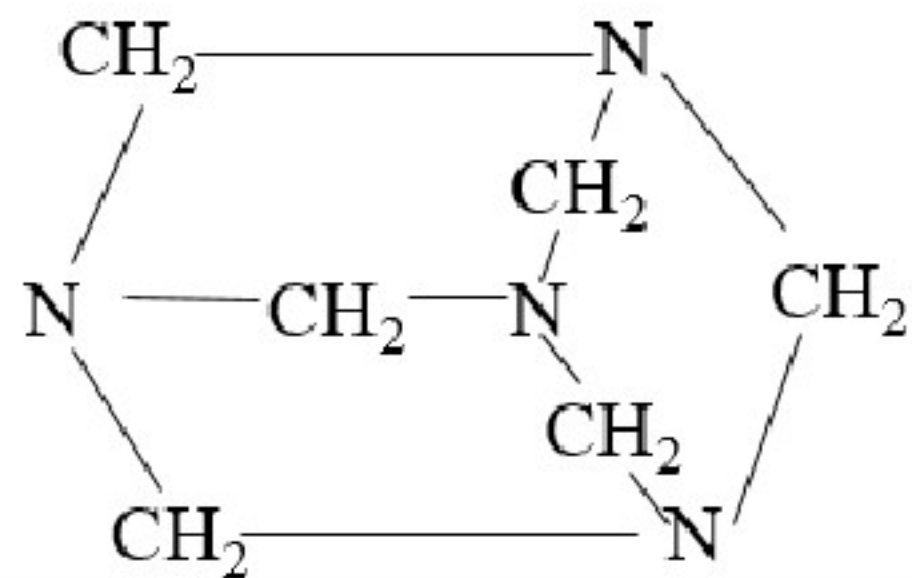
- 结构式：





⑦ 醛胺类：活性弱，作DM和D等的第二促进剂。

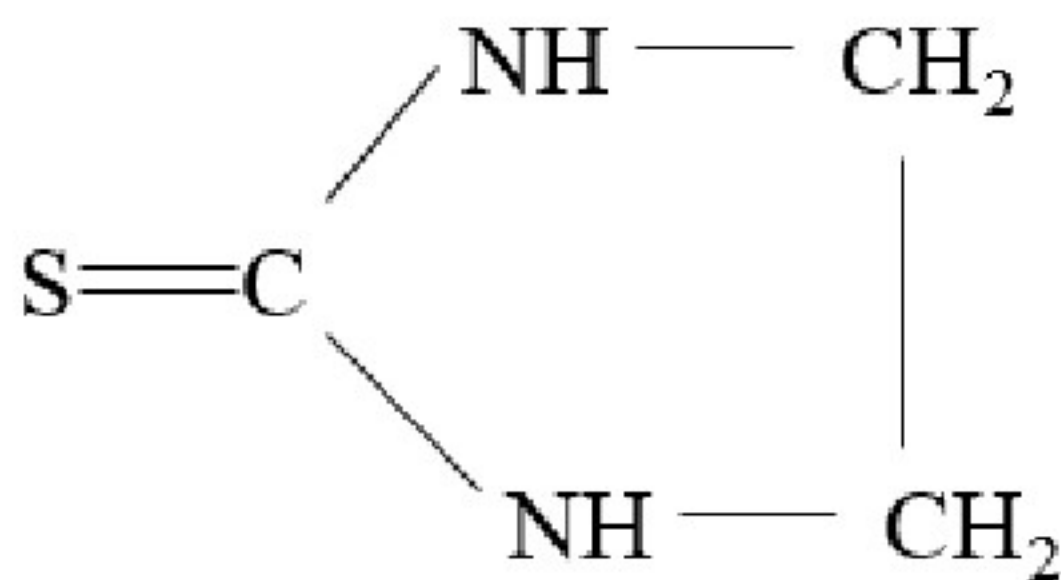
• 促H，乌洛托品，白色或淡黄色结晶粉末，与空气混合易爆炸。





⑧硫脲类：常用品种为NA-22，1，
2-亚乙基硫脲，白色粉末，味苦，
毒性中等。

• 结构式：





2、橡胶配方的组成及表示形式

1.橡胶配方的组成

- **橡胶配方：**简单地说就是一份生胶和各种配合剂用量的配比表。



2、橡胶配方的组成及表示形式

1.橡胶配方的组成

- 生产上的橡胶配方包含：**胶料的名称代号及用途，生胶及各种配合剂的用量、含胶率，比重、成本及胶料的物机性能。**



2. 配方的表示形式

1. 基本配方：

以**质量份数**表示 (m_i)：以生胶份数为100份，其余配合剂用量都以生胶为100份的相应份数表示。



2. 配方的表示形式

2. 质量百分数 ($m_i\%$) :

以胶料中原材料所占的质量百分比来表示，主要用于计算原材料质量成本和含胶率。

$$m_i\% = m_i / \sum m_i \times 100\%$$



2. 配方的表示形式

3. 体积百分数表示 ($V_i\%$) :

以胶料总体积为100，生胶和配合剂体积所占体积比例数来表示，主要用于计算原材料体积成本。

$$V_i\% = V_i / \sum V_i \times 100\%$$



2. 配方的表示形式

4. 生产配方 (M_i) :

取胶料的总质量等于炼胶机的装胶量
 Q ，各组分以实际用量表示。

$$M_i = Q \times m_i / \sum m_i$$



➤ 配方换算

①质量分数配方计算: $m_i = m_i / \sum m_i$

②体积分数配方计算:

$$V_i = m_i / \rho_i [\sum (m_i / \rho_i)]$$

③生产配方计算: $M_i = Q_i \times (m / \sum m_i)$



橡胶配方的表示形式

原材料名称, $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$		基本配 方,质量 份	质量分数 配方/%	体积分 数配方 /%	生产配 方, kg
NR	0.92	100	62.20	76.70	50.0
硫磺	2.05	3	1.86	1.03	1.5
促进剂M	1.42	1	0.60	0.50	0.5
ZnO	5.57	5	3.10	0.63	2.5
St	0.92	2	1.24	1.54	1.0
C.B.	1.80	50	31.00	19.60	25.0
合计		161	100	100	80.5



3、配方设计的原则和步骤

(一) 配方设计的内容

1、确定硫化胶的主要性能指标

(1) 已有成品：解剖成品，测试性能

**(2) 无成品：借鉴同类或相似产品或
借助计算机模拟分析**



(一) 配方设计的内容

2、确定合适的**性能指标值的范围**及

工艺条件：实验研究确定

3、确定**主体材料和配合剂的品种**与

用量：实验研究确定



(一) 配方设计的内容

4、确定**原材料的指标范围**：由实验研究确定，参考原材料出厂检测指标，以满足制品性能要求为准。

5、**计算成本**



(二) 配方设计的种类

基础配方（标准配方）

性能配方（技术配方）

实用配方（生产配方）



(二) 配方设计的种类

- **基础配方：**标准配方，仅包括最基本的组分，以生胶和配合剂鉴定为目的，反映胶料基本工艺性能及硫化胶基本物理机械性能的配方。



(二) 配方设计的种类

基础配方的获得:

- (1) **ASTM标准**
- (2) **根据实验的基本情况进行拟定**
- (3) **借鉴同类或类似产品的生产配方**



- **ASTM: 美国材料与试验协会**，协会的工作中心是研究和制定材料规范和试验方法标准。





(二) 配方设计的种类

基础配方的获得:

- (1) **ASTM标准**
- (2) **根据实验的基本情况进行拟定**
- (3) **借鉴同类或类似产品的生产配方**



(二) 配方设计的种类

➤ **性能配方：** 技术配方，全面考虑各种性能的搭配，增加或调整基础配方的内容，以满足制品使用条件的配方。



(二) 配方设计的种类

- **实用配方**：生产配方，在满足性能配方要求的基础上，结合实际生产条件所得的实用**投产配方**。
- **基础配方、性能配方、实用配方**是相互制约、相互影响的。



(三) 配方设计的原则

1.宗旨：使橡胶制品的**性能、成本**和**工艺可行性**三方面取得**最佳的综合平衡**，以**最低的原材料消耗，最短的时间，最少工作量**，设计出性能优良并满足现有生产设备要求的配方。



(三) 配方设计的原则

2. 基本原则

- 在不降低产品质量的情况下降低成本
- 在保持成本不变的情况下提高产品的性能



3. 一般原则

- (1) 满足制品的性能要求**
- (2) 设计的配方易于加工**
- (3) 原材料价廉易得**
- (4) 重点设计主要性能**



3. 一般原则

(5) 充分考虑交互作用

(6) 配方成本低，能耗低

(7) 配方尽可能简化

(8) 符合环保与卫生要求



(四) 配方设计的基本程序

(1) 确定胶料的技术要求

➤ 胶料的技术要求：

① 产品用途、使用部位及应起的作用；



➤ 胶料的**技术要求**:

- ② 产品具体**使用条件**: 包括**工作温度范围、工作压力、工作周期、频率及使用寿命**等;
- ③ 胶料的**工艺性能**等。



(四) 配方设计的基本程序

(2) 收集技术资料

主要是了解前人或有关单位对同类产品或类似产品所作的**配方试验情况**，**技术经验**，为进行配方设计时作参考。



(四) 配方设计的基本程序

(3) 制订基本配方和性能试验项目

➤ 基本试验配方的制订:

①确定生胶的品种和用量

②确定硫化体系



(3) 制订基本配方和性能试验项目

➤ 基本试验配方的制订:

③确定补强填充剂

④确定软化增塑剂

⑤确定防老剂

⑥确定其他专用配合剂



(3) 制订基本配方和性能试验项目

➤ 确定性能试验项目：

加工性能

物机性能

使用性能

其他性能：视产品而定



(4) 进行试验并选取最佳配方 **(试验室进行)**

塑炼 → 混炼 → 制成硫化胶试样
→ 性能测试 → 数据整理 → 对比
→ 取舍 → 初选最佳配方



(5) 复试并扩大中试（车间中进行）

试验配方
复试3-5次



车间规模
试验



检验胶料的工艺性
能、硫化胶的物机
性能和成品的机床
性能



初步确定
最佳工艺条件

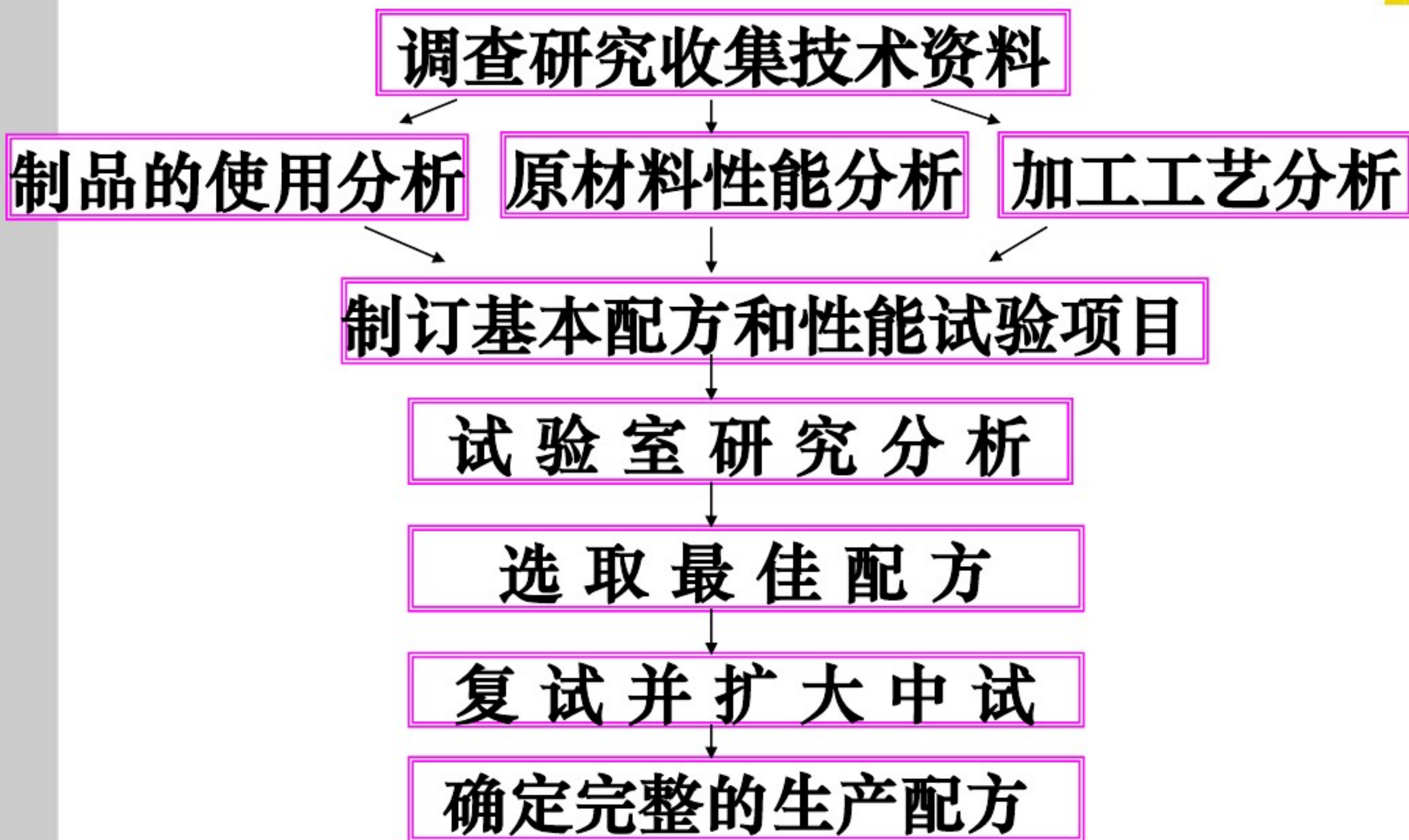


(6) 确定完整的生产配方

生产配方内容包括：

配方组分、用量，胶料性能指标（指胶料的名称，代号，用途），**工艺条件**（主要指塑混炼条件，硫化条件）
及检验方法等整套资料。

以上配方设计程序可示意于下图





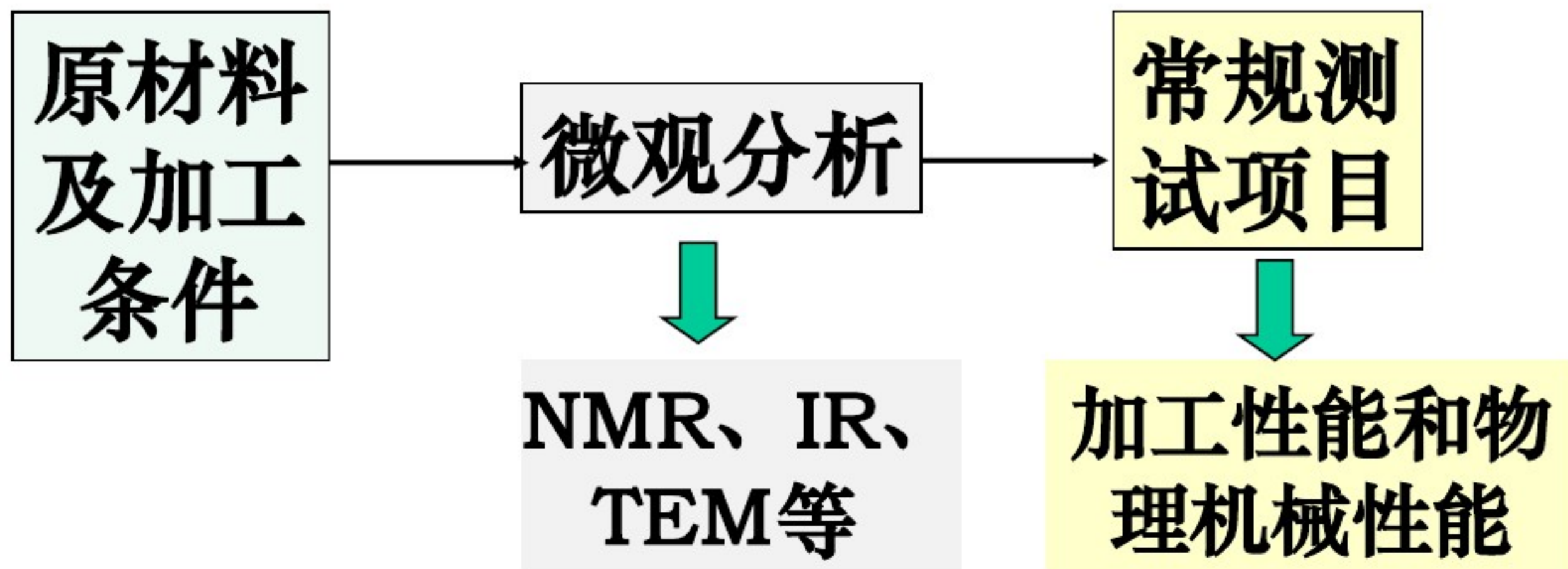
4、配方的鉴定与测试

“三方块”设计方案分析：

第一方块

第二方块

第三方块





1、未硫化橡胶加工性能的试验

一、生胶、混炼胶的流变性

1、可塑度测试

- 采用压缩方式测定胶料流动性大小的一种试验方法。

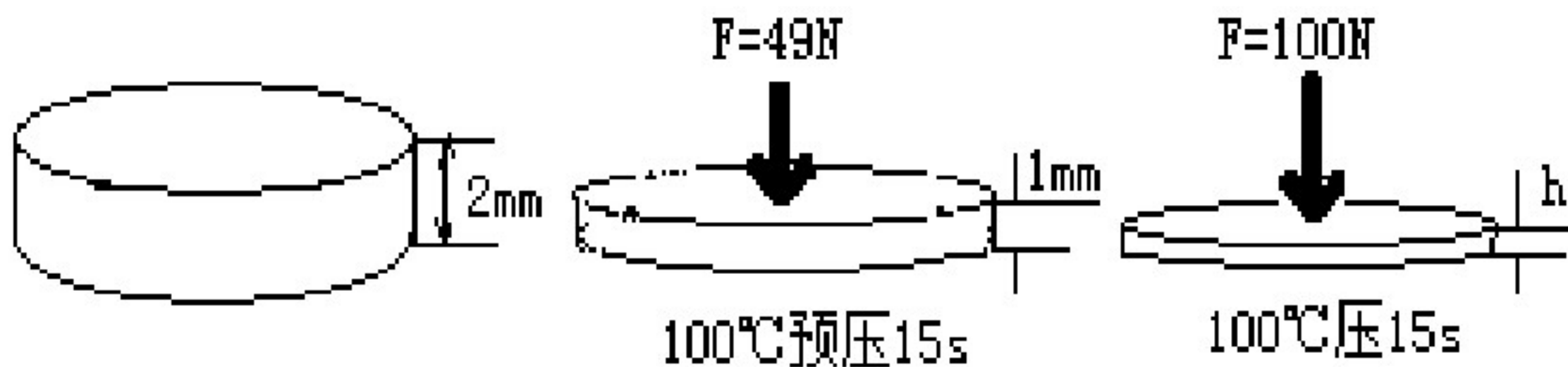


一、生胶、混炼胶的流变性

1、可塑性测试

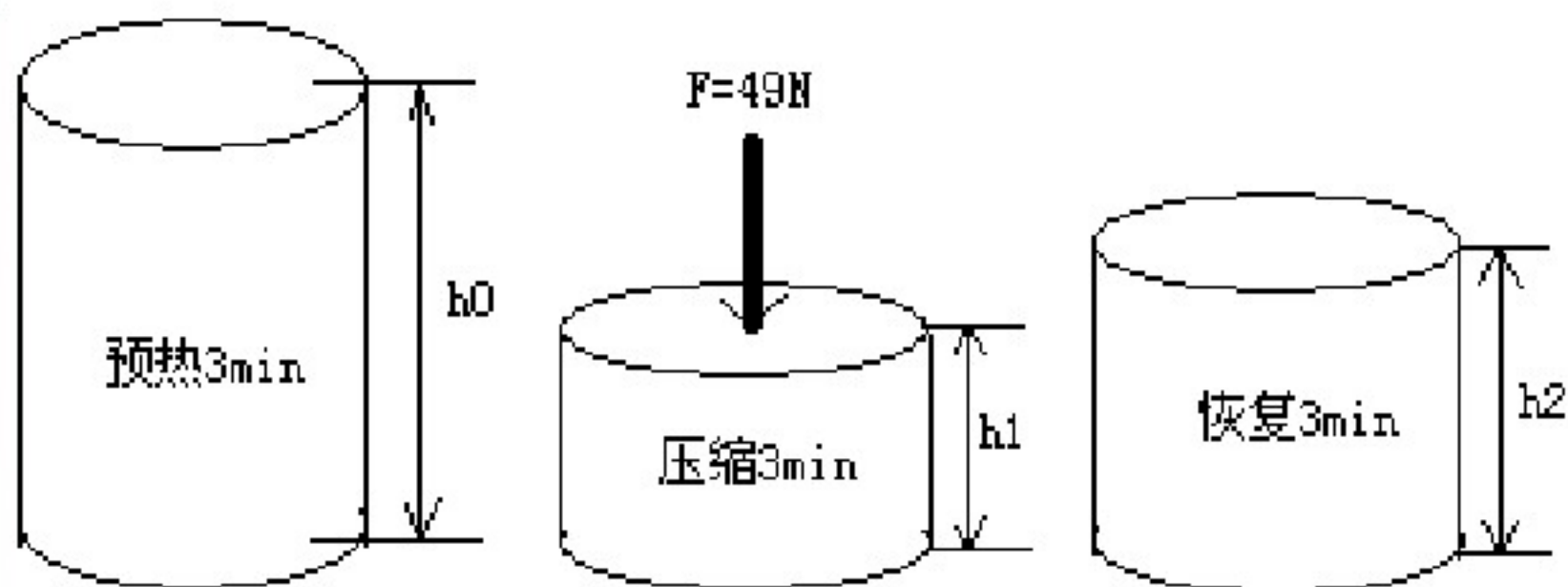
仪器 { 威廉姆塑性计
华莱氏快速塑性计
德弗塑性计

华莱氏可塑度计



华氏可塑度: $P=1-h$

威廉氏可塑度计



$$P = \frac{h_0 - h_2}{h_0 + h_1}$$



2、门尼粘度的测试

- 以转动的方式测定胶料流动性大小的一种试验，通过测定转子在转动过程中转动力矩的大小来表征胶料的流动性。



3、流变性测试

- 对了解和评价胶料的加工性能十分重要。
- 采用毛细管压出的方法来测量胶料的粘度与切变速率、切变应力、温度的关系。



二、混炼胶硫化特性测定

1、门尼焦烧的测试

- **焦烧**：是**未硫化胶**在工艺过程中产生**早期硫化**，即由线型分子开始出现交联的现象，衡量早期硫化速度的快慢，是用**焦烧时间**来度量的。



二、混炼胶硫化特性测定

1、门尼焦烧的测试

- 由于橡胶具有**热累积效应**，故实际焦烧时间包括**操作焦烧时间**和**剩余焦烧时间**两部分。



1、门尼焦烧的测试

- **操作焦烧时间：**指橡胶加工过程中由于**热累积效应**所消耗掉的焦烧时间，它取决于**加工条件**（如橡胶混炼、热炼及压延、压出等工艺条件）。



1、门尼焦烧的测试

- **剩余焦烧时间：**是指胶料在热模型中**保持流动性**的那部分时间。
- 门尼粘度计测定**门尼焦烧时间**，即是在一定温度下求其**剩余的焦烧时间**。



1、门尼焦烧的测试

- GB12333规定，门尼焦烧实验一般采用**大转子**，直径为**38.10 mm**，当实验高粘度胶料时，允许使用小转子，其直径为30.48mm，焦烧实验**温度**一般采用 **$120 \pm 1^{\circ}\text{C}$** 。



1、门尼焦烧的测试

- **测试原理：**工作时，使转子在充满橡胶试样的密闭室内旋转，由于转子的转动，对橡胶试样产生剪切力矩，同时，转子也受到橡胶的反抗剪切力矩，此力矩由记录仪记录并显示出来。

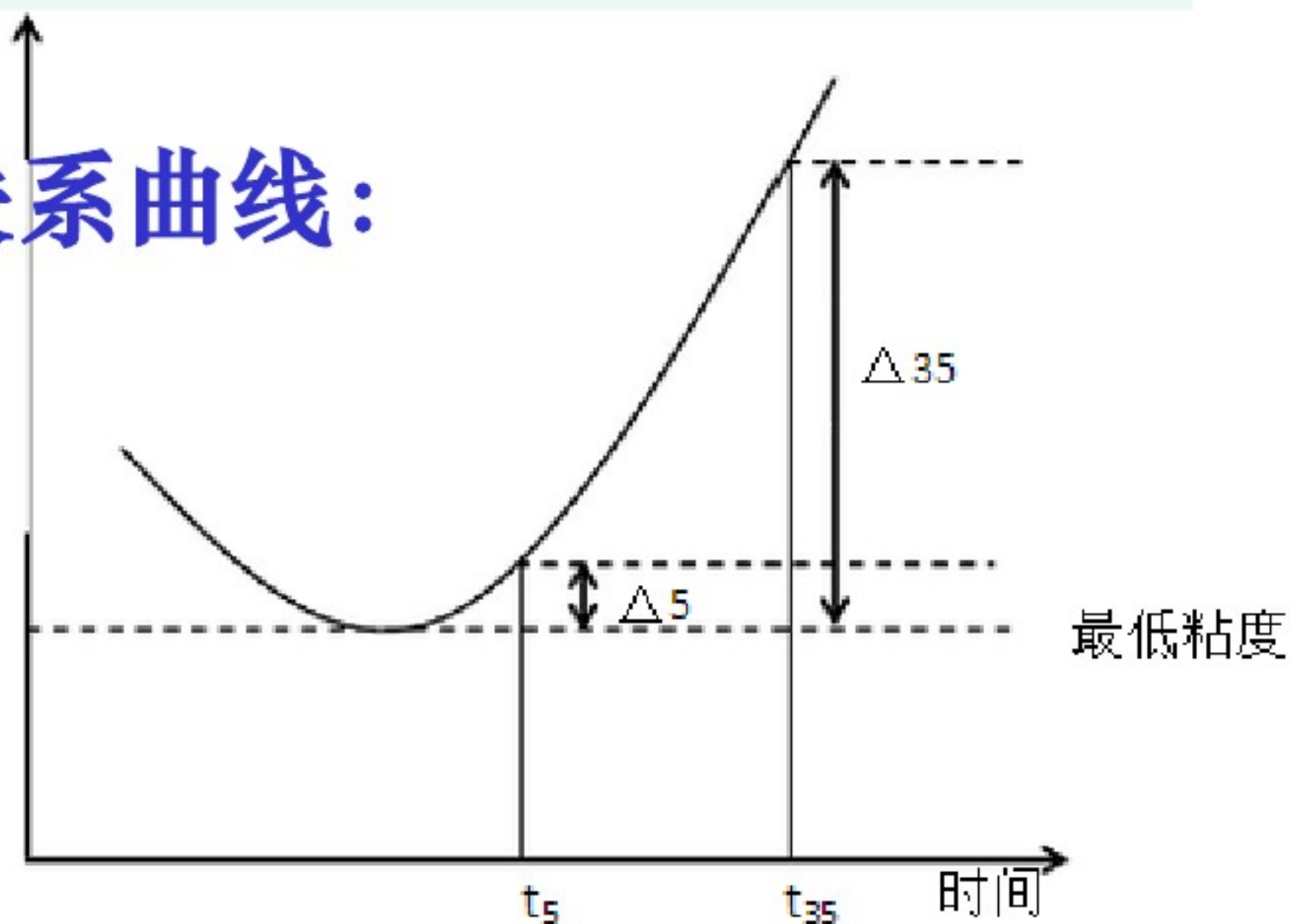


1、门尼焦烧的测试

- **测试原理：**工作时，使转子在充满橡胶试样的密闭室内旋转，由于转子的转动，对橡胶试样产生剪切力矩，同时，转子也受到橡胶的反抗剪切力矩，此力矩由记录仪记录并显示出来。

➤ **焦烧时间 t_{35}** : 用小转子实验时, 从实验开始到胶料粘度下降到最低点再转入上升35个门尼粘度值所对应的时间。

粘度—时间关系曲线:





1、门尼焦烧的测试

➤ 硫化指数:

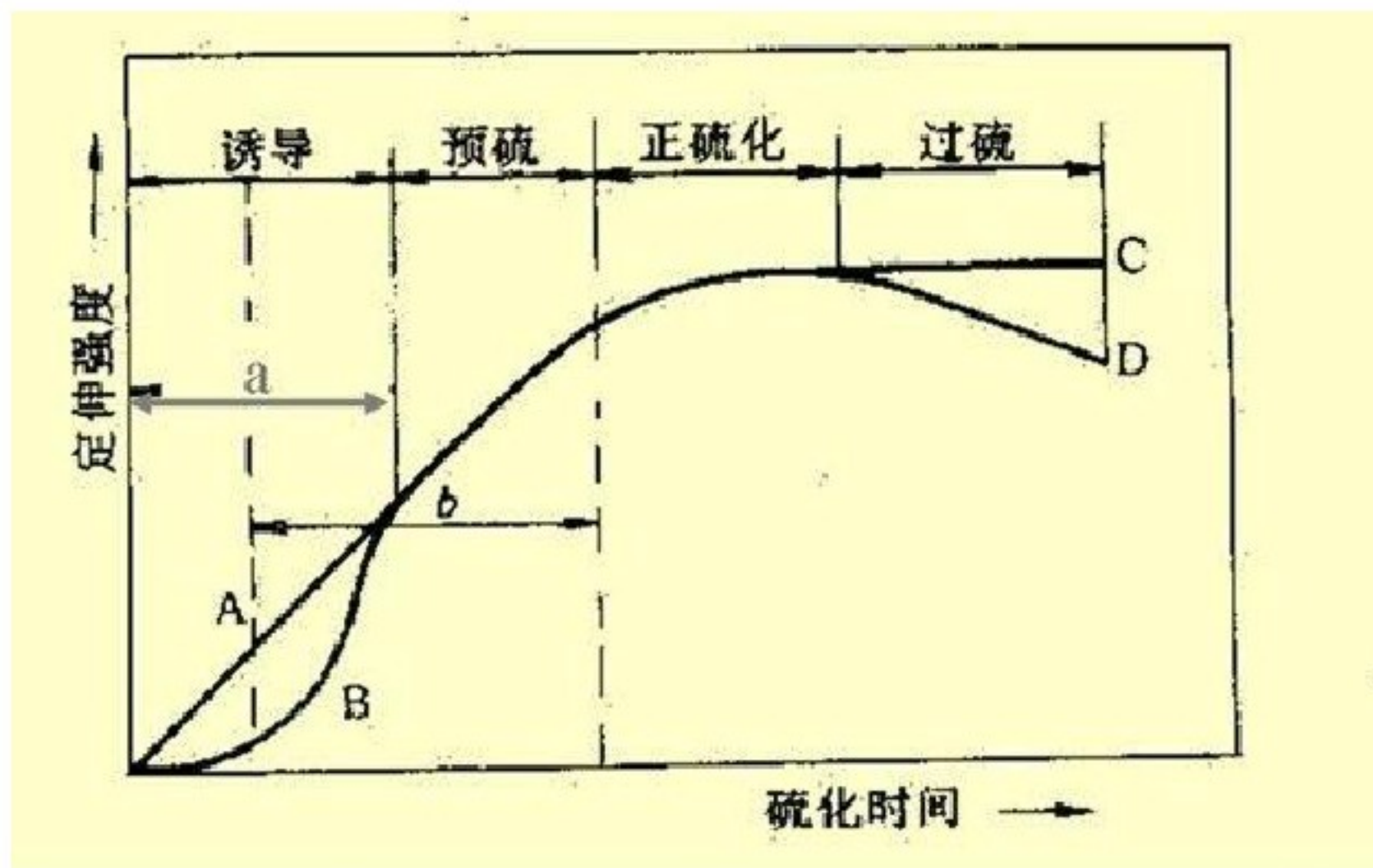
$$\Delta t_{30} = t_{35} - t_5 \text{ (用大转子时)}$$

$$\Delta t_{15} = t_{18} - t_3 \text{ (用小转子时)}$$

- 硫化指数作为胶料硫化速率的指示值，值小表示硫化速度快，反之则慢。

2、硫化曲线的测定

➤ 采用硫化仪测定混炼胶的硫化曲线



A—起硫快速的胶料；B—有延迟特性的胶料；C—过硫后定伸强度继续上升的胶料；D—具有返原性的胶料；a—焦烧时间；b—模型硫化时间。



2、硫化曲线的测定

- 通过硫化仪可了解一些主要的性能参数，如初始粘度、焦烧时间、正硫化时间、硫化速度、最高转矩、硫化平坦期、硫化返原性等。



2、硫化曲线的测定

➤ 测定硫化曲线的意义：

(1) 评价并控制一些主要性能参数

(2) 快速检查炼胶质量及原材料质量



三、未硫化胶弹性效应测定

1、应力松弛测试

- 采用**压缩或拉伸或剪切**胶料测定应力松弛时间或弹性复原性，考察胶料的**弹性记忆效应**。



三、未硫化胶弹性效应测定

1、应力松弛测试

- 设备：门尼粘度计、压缩性应力松弛实验机、动态应力松弛实验机等。



三、未硫化胶弹性效应测定

2、口型膨胀的测定

- 反映未硫化胶**压延**、**挤出**时弹性收缩性。
- 设备：毛细管流变仪，测量压出胶料的断面尺寸与毛细管尺寸的比值。



四、配合剂在混炼胶中分散性检测

1、分散度直接测定法

- 以**撕裂、拉伸或切割**等方法制得胶料的**新鲜表面**，再用肉眼或借助仪器观察表面，或对胶料超薄切片，用TEM观察切片。



1、分散度直接测定法

➤ (1) ASTM D2663标准法

➤ **A法：定性分析法（肉眼判断法）：**
与标准照片对照，1级、2级、3级、4级、5级，大于3级合格。



1、分散度直接测定法

➤ (1) ASTM D2663标准法

➤ B法：定量分析法（凝聚块计数法）：

TEM观察凝聚块，分散度大于90%
合格。



1、分散度直接测定法

(2) 显微照相法 (GB6030)

用SEM观察硫化胶新鲜撕裂断面或快速切割断面，对断面形貌照相，分析炭黑的分散度。



1、分散度直接测定法

(3) 炭黑分散度计法

➤ 用炭黑分散度计（反射光显微镜）

观察新鲜切割断面



1、分散度直接测定法

(4) 汞针式表面粗糙度仪法

用带有**位移传感器**的汞针水平扫描新鲜切割断面，绘制扫描曲线，用计算机统计计算分散度。



2、分散度间接测定法

- 使用特定的仪器，对试样进行某些物理性能的测定，其结果与直接测定分散度结果相对照，从而得到胶料中炭黑的分散度。



2、分散度间接测定法

- 电阻法（体积或表面电阻计）
- 超声波法
- 微波法
- 精确相对密度法
- 动态模量法



五、硫化胶性能测试

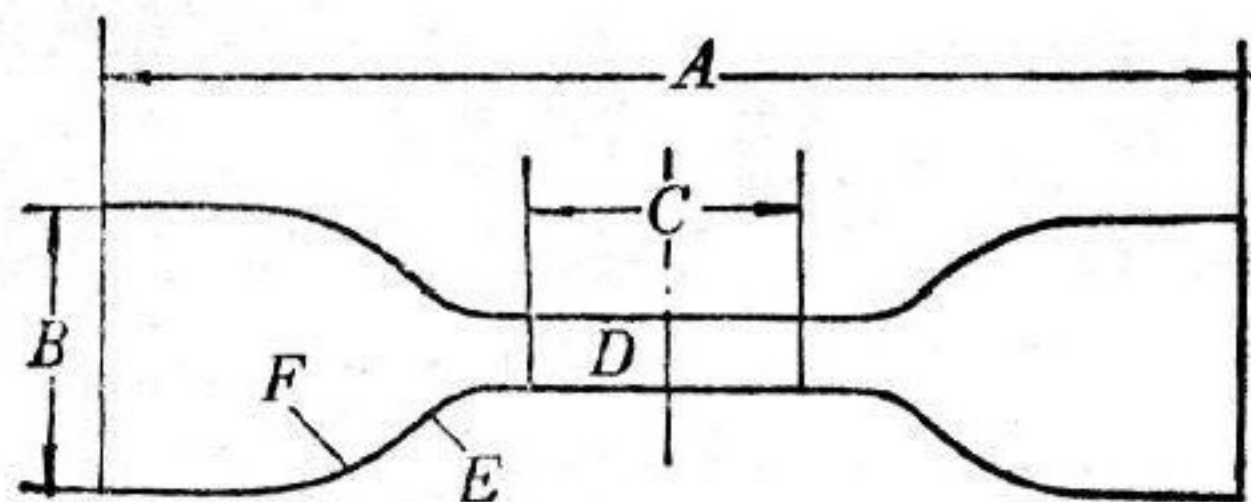
一、力学性能测试

1. 拉伸性能 (GB528)

(1) 拉伸强度： 橡胶试样被拉断时，
单位面积上所承受负荷的大小，
单位：MPa。

(1)拉伸强度

- 试样形状：哑铃形，断裂部位宽度：4-6mm



- 测试仪器：电子拉力机



➤ 拉伸强度计算公式: $\sigma = \frac{P}{bh}$

σ : 拉伸强度, MPa

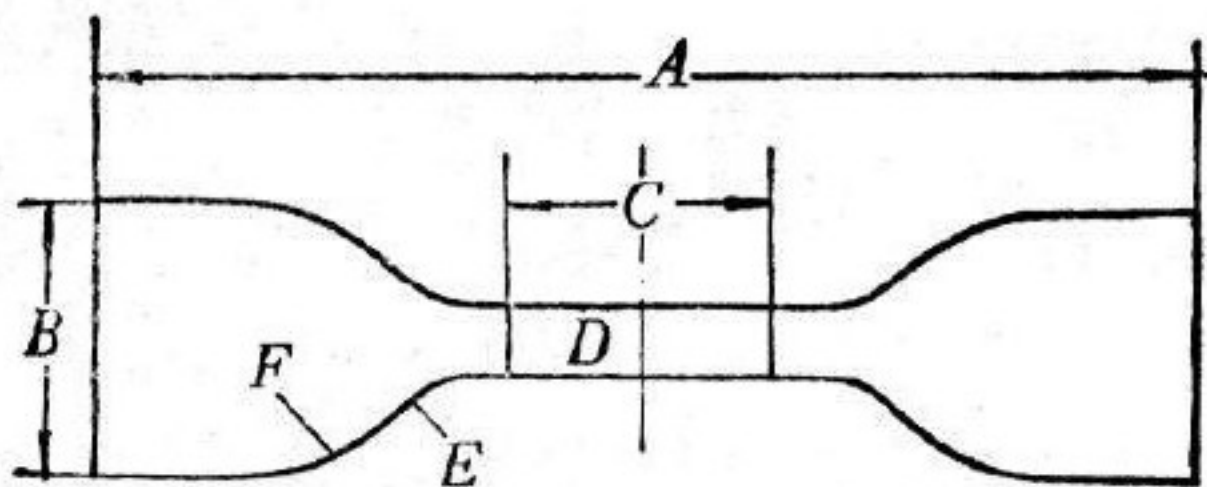
P: 拉断时试样所承受的负荷

b: 试样工作部分宽度

h: 试样工作部分厚度

(2) 定伸应力

- 定义：橡胶试样拉伸至一定长度时，单位面积上所承受负荷，一般测定100%、200%、300%、500%定伸应力。





一、力学性能测试

(3) 扯断伸长率

➤ 定义：试样扯断时，其**伸长部分**占原始长度的百分率。

$$E_B = \frac{L - L_0}{L_0}$$



一、力学性能测试

(4) 拉断永久变形

- 定义：橡胶试样被拉断后，其**不可恢复部分**占原始长度的百分率。



一、力学性能测试

2、撕裂强度

定义：试样被撕裂时，单位厚度上所承受的负荷，单位： KN/m



2、撕裂强度

- 撕裂强度计算公式： $F_{SZ} = \frac{F}{d}$

F_{SZ} : 试样撕裂强度, kN/m

F : 撕裂试样的最大作用力, N

D : 试样厚度, mm



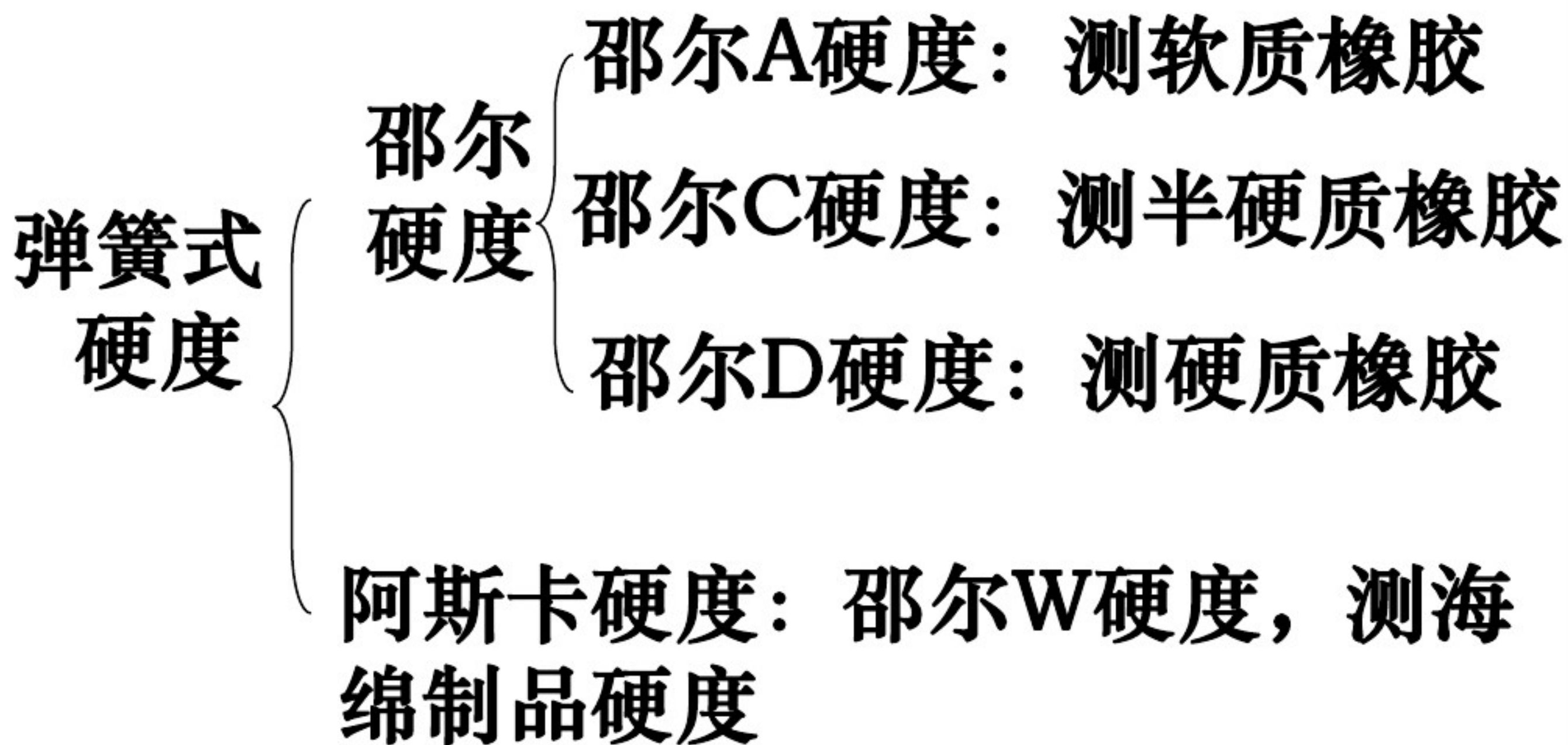
3、抗压性能测试

(1) 硫化胶硬度

定义：橡胶抵抗外力压入的能力，
有**弹簧式硬度**和**定负荷硬度**两大类，
橡胶硬度一般在20~90。



3、抗压性能测试





3、抗压性能测试

定负荷
硬度

国际硬度 (IRHD) : 与邵尔A硬度相关性好, 值相同

赵氏硬度

邵波尔硬度



(2) 压缩永久变形：包括**恒定形变**压缩永久变形试验和**静压缩**试验。

橡胶硬度 (IRHD)

压缩率 (%)

<80

25

80~90

15

>90

10



➤ 恒定形变压缩永久变形

$$K = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100$$

K: 压缩永久变形, %

h_0 : 压缩前试样的高度, mm

h_1 : 限位器的高度, mm

h_2 : 压缩后试样恢复高度, mm



4、硫化胶的磨耗性能测试

阿克隆磨耗 (GB1689)

邵坡尔磨耗(DIN磨耗)

格拉西里磨耗

皮克磨耗

GHK磨耗



GB1689:

$$V=(g_1-g_2)/\rho$$

V: 试样磨耗体积, $\text{cm}^3 \cdot (1.61\text{km})^{-1}$

g_1 : 试样在试验前的质量, g;

g_2 : 试样在试验后的质量, g;

ρ : 试样的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

4、硫化胶的磨耗性能测试





5、疲劳性能测试

拉伸疲劳试验：耐疲劳性，进行寿命计算

压缩疲劳试验：温升、变形、疲劳寿命

屈挠龟裂试验：初始龟裂性，裂口增长性

回转屈挠疲劳试验：两向受力下屈挠，

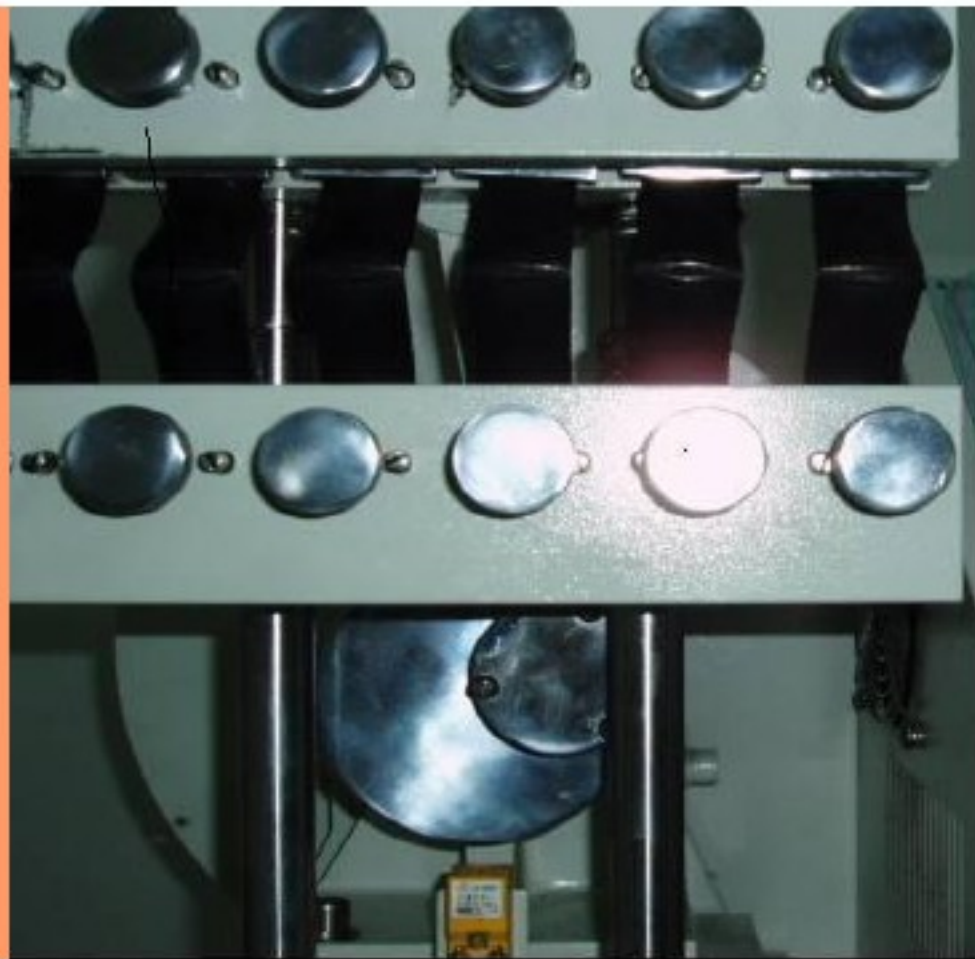
疲劳寿命

5、疲劳性能测试

压缩疲劳试验



屈挠疲劳试验





二、硫化橡胶老化性能的测试

- 自然老化试验
- 热空气老化试验
- 吸氧老化试验
- 臭氧老化试验
- 人工耐候老化试验
- 湿热老化试验
- 光臭氧老化试验



二、硫化橡胶老化性能测试

- 自然老化：评估橡胶的耐候性和贮存寿命。
- 包括：大气静态老化；
动态大气老化；
大气加速老化；
自然贮存老化



三、硫化橡胶低温性能的测试

- 脆性温度试验
- 耐寒系数试验
- 吉门扭转试验
- 玻璃化温度试验
- 温度回缩试验



三、硫化橡胶低温性能测试

➤ 温度回缩试验

$$TR, \% = \frac{L_e - L_i}{L_e - L_0} \times 100$$

L_0 ： 未拉伸状态试样的长度；

L_e ： 拉伸状态试样的长度；

L_i ： 在观测温度下试样的长度



四、硫化橡胶粘弹性能的测试

1、静态粘弹性试验

(1) 冲击弹性（回弹性）

(2) 蠕变：

包括：压缩型蠕变、拉伸型蠕变、剪切型蠕变



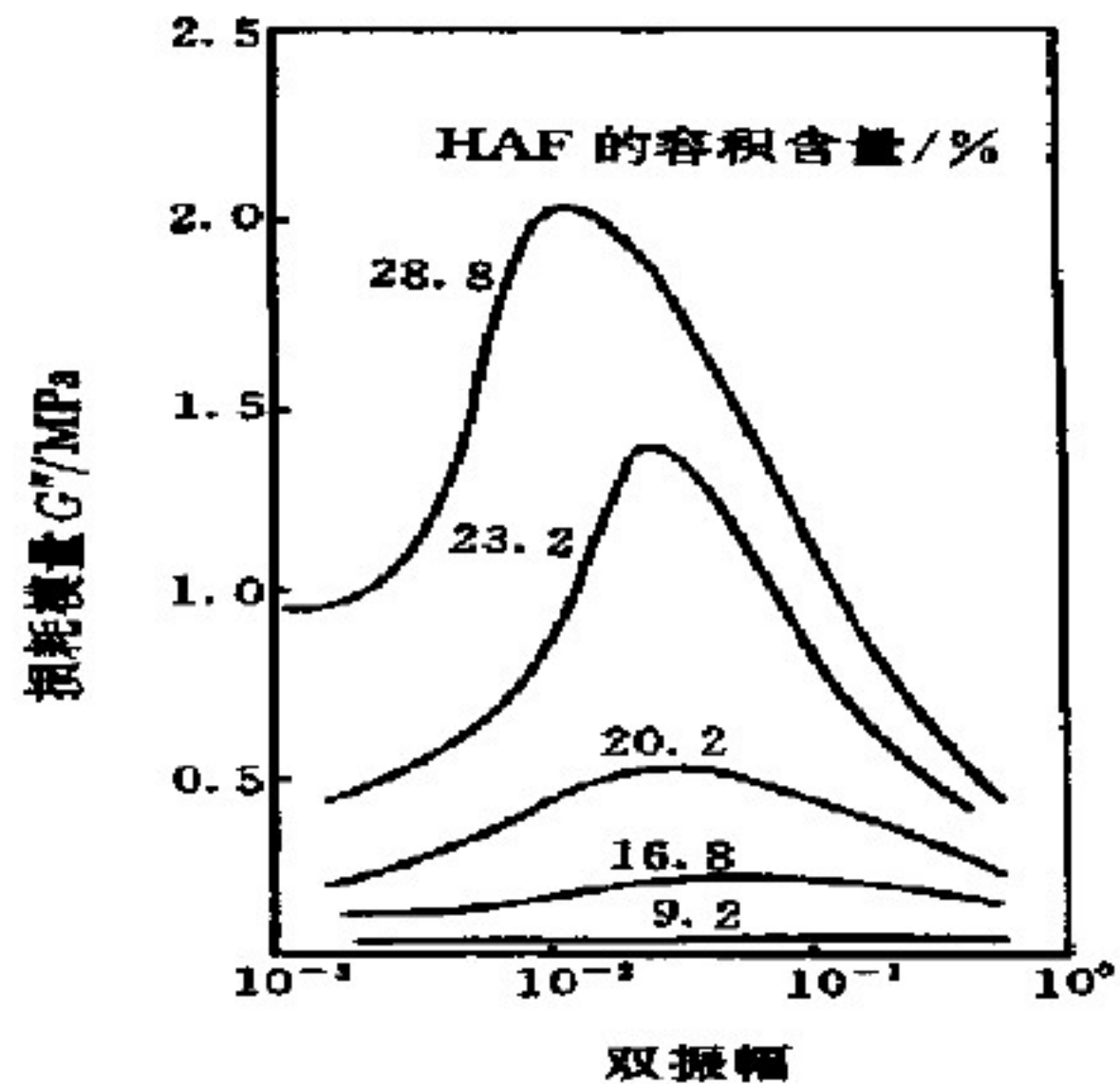
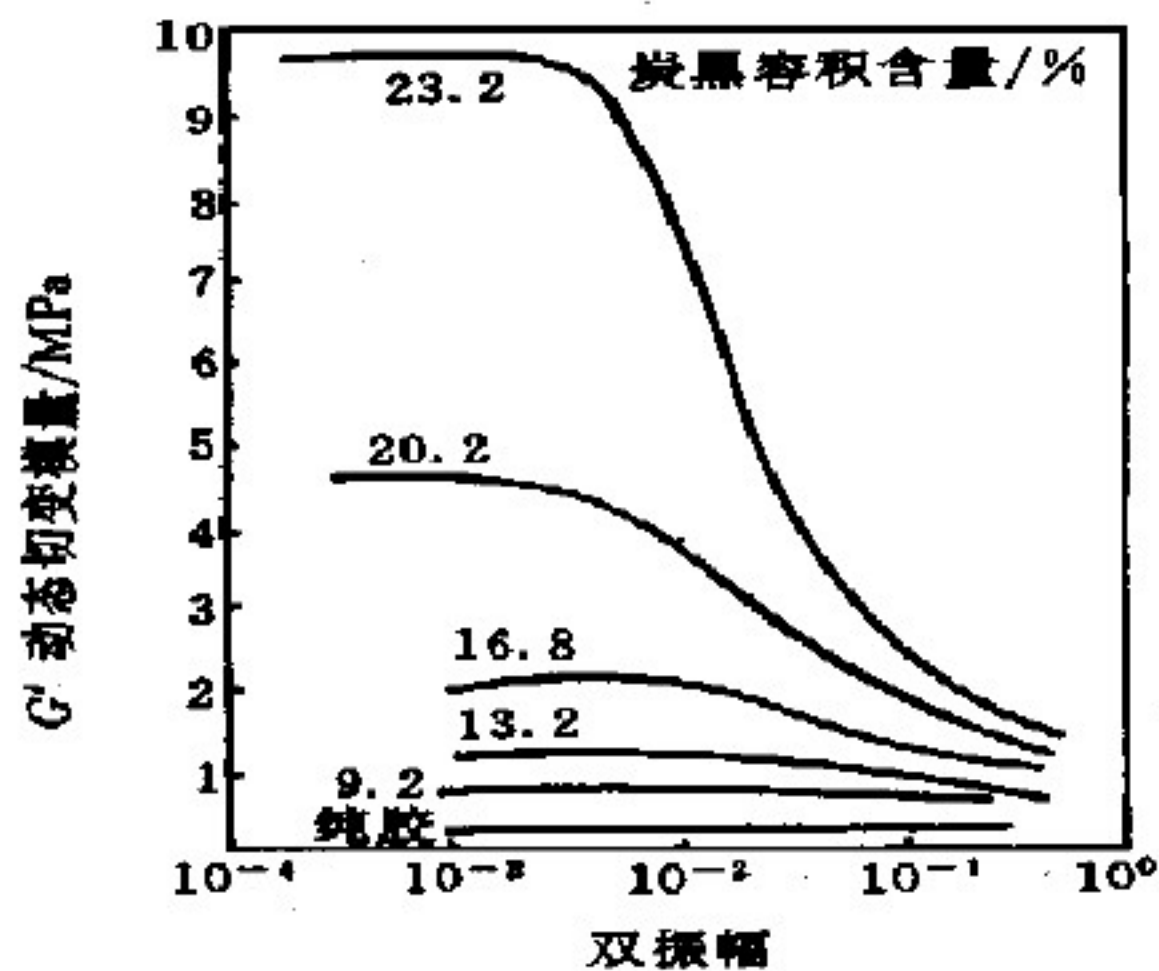
四、硫化橡胶粘弹性能的测试

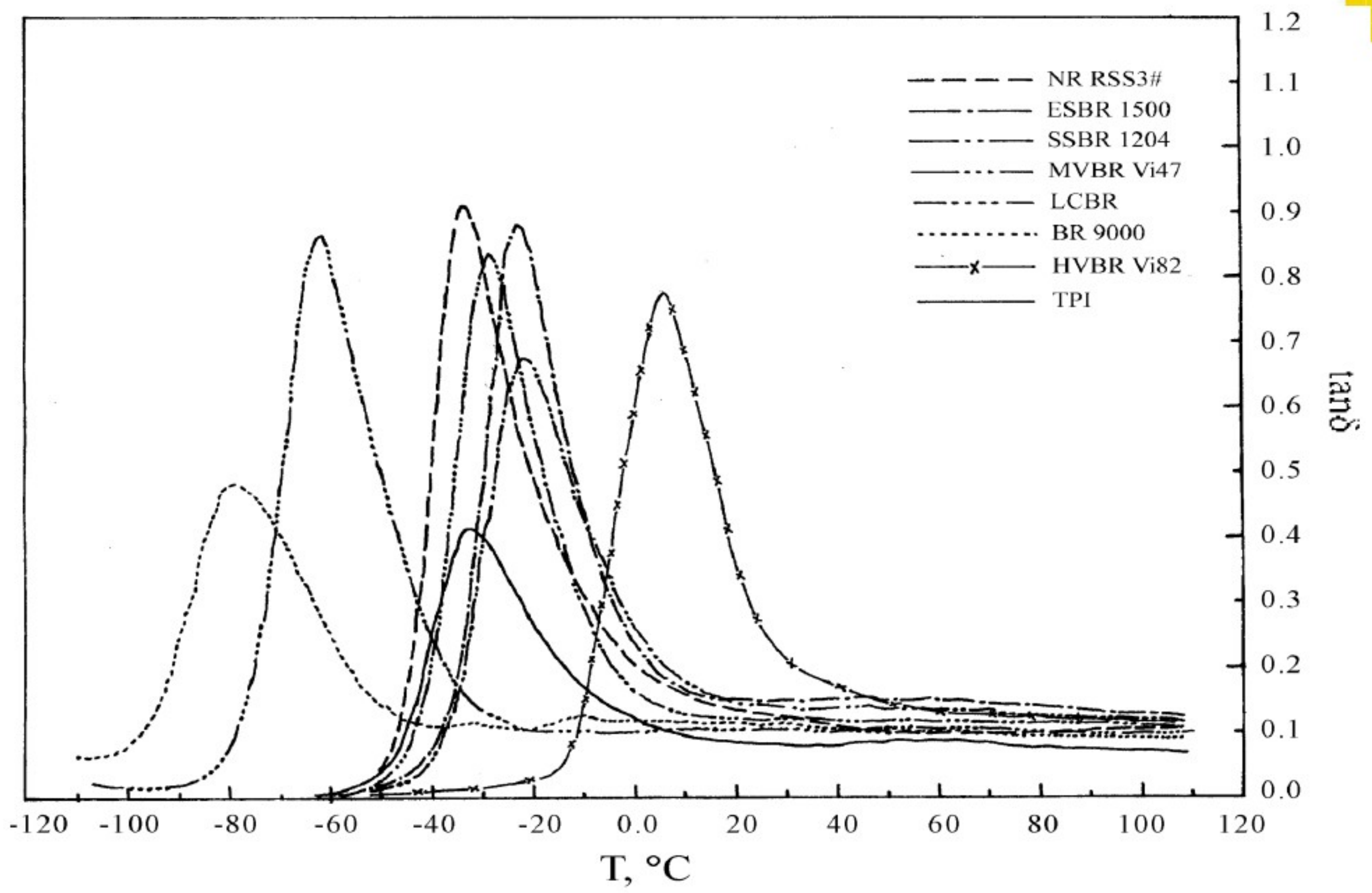
1、静态粘弹性试验

(3) 应力松弛

包括：压缩应力松弛、拉伸应力松弛

2、动态粘弹性试验







五、硫化橡胶热性能的测试

1、导热系数

- 橡胶试样在单位厚度上温度相差1K时，单位时间通过单位截面的热量。



2、比热容

- 单位质量的硫化胶，温度上升 1°C 所需的热量。

3、线膨胀系数

- 温度每升高 1°C ，每厘米橡胶试样伸长的长度。



五、硫化橡胶热性能的测试

4、分解温度

5、耐热性能

(1) 马丁耐热

(2) 维卡耐热

6、燃烧性能



六、硫化橡胶电性能的测试

- 1、绝缘电阻率：测量硫化胶的体积电阻系数和表面电阻系数**
- 2、介电常数和介电损耗角正切**
- 3、击穿电压强度**
- 4、导电性和抗静电性**



➤ 绝缘电阻率

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} = \frac{R \cdot b \cdot d}{L}$$

ρ —电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

S —试样断面面积, cm^2 ;

L —电压两极两刃口的距离, cm ;

R —电阻值, Ω , $R=U/I$

U —电压两极两刃口间电压, V

I —电流计的读数, A



5、橡胶测试的一般要求

一、试样准备（GB6038-93）

1、配料

（1）配合剂的要求：

- ①各种配合剂应符合国家或企业颁布的相关技术标准的规定；



(1) 配合剂的要求:

②凡要求加工处理（如干燥、粉碎、筛选等）后使用的配合剂，应按加工技术条件进行处理，目的是便于称量，减少原材料中的杂质和水分，便于混炼操作，以保证实验胶料获得满意的性能；



一、试样准备（GB6038-93）

1、配料

（1）配合剂的要求：

③配合剂干燥处理后应存放于防潮密封容器内；



(1) 配合剂的要求:

④为保证质量的相对稳定性，实验用原材料存放时间不要超过一年，易吸潮变质的配合剂（如氧化锌、次磺酰胺类促进剂等），储存期不能超过半年；



一、试样准备 (GB6038-93)

1、配料

(1) 配合剂的要求:

⑤生胶、炭黑和各种配合剂应分别存放，各种原材料应及时登记入账，注明名称、产地、数量；



一、试样准备 (GB6038-93)

1、配料

(1) 配合剂的要求:

⑥库房应通风，防潮，防腐，各种原材料应使用专用器具和专用勺，严禁混用。



一、试样准备 (GB6038-93)

1、配料

(2) 混炼胶的批量

➤ 又称批混炼量，指一次加工所制得的胶料总量。



(2) 混炼胶的批量

- 一般，用标准开放式炼胶机每批次混炼量应该是基本配方的四倍。若采用较小的批混炼量，误差较大，结果可能不同，建议最低混炼生胶质量为200g。标准密炼机每次批混炼量应等于密炼机额定容量乘以混炼胶的密度。



(3) 称量配合

- 根据批混炼量，计算出生胶和各种配合剂的实际用量，采用合适的衡器称量。
- 实验室应配备100g、200g、500g天平和5Kg台称。



(3) 称量配合

称量允许的误差为：生胶和炭黑的称量应精确至1g；油类应精确至1g或±1%；硫黄和促进剂精确至0.02g；氧化锌和硬脂酸精确至0.1g，所有其它配合剂应精确至±1%。天平精确度最好为±0.01g。



(3) 称量配合

➤ **配料应在标准温度和湿度下进行。**

当日配完的实验胶料，应当日用完，不得过夜。若确实需要过夜，应存放于干燥器内。



2、混炼

- 胶料混炼设备主要为实验室用开放式炼胶机（应符合HG/T 3-1615标准）和1.57升小型密炼机。



2、混炼

- 同一批混炼的不同胶料进行性能对比实验，要保证各配方胶料的混炼工艺条件相同，如辊距、辊温、加料顺序和加料方式、切割翻炼次数、混炼时间等都要相同。

(1) 辊温

不同胶料开炼机混炼时辊筒温度

胶 种	辊 温℃	
	前辊	后辊
天然胶	55~60	50~55
丁苯胶	45~50	50~55
氯丁胶	35~45	40~50
丁基胶	40~45	55~60
丁腈胶	≤40	≤45
顺丁胶	40~60	40~60
三元乙丙胶	60~75	85左右
氯磺化聚乙烯	40~70	40~70
氟橡胶23—27	77~87	77~87
丙烯酸酯橡胶	40~55	30~50



(2) 辊距

辊距允许的偏差为：

在辊距为0.2~0.5mm时为 $\pm 0.05\text{mm}$ ；

在辊距为1.0~3.0mm时为 $\pm 0.1\text{mm}$ ；

**在辊距为3.0~8.0mm时辊距允许偏差为
 $\pm 10\%$ 。**



(2) 辊距

辊距大小与装胶量的关系

胶量 (克)	300	500	700	1000	1200
天然胶 /mm	1.4± 0.2	2.2± 0.2	2.8± 0.2	3.8± 0.2	4.3± 0.2
合成胶 /mm	1.1± 0.2	1.8± 0.2	2.0± 0.2		



(3) 加料顺序

原则：

- ①用量少、作用大的配合剂先加；**
- ②在胶料中难分散的配合剂如氧化锌和固体软化剂（如石蜡、松香、树脂）先加；**



(3) 加料顺序

原则：

③临界温度低、化学活性大、对温度敏感的配合剂后加；

④硫化剂和促进剂要分开加。



天然橡胶开炼机混炼的一般加料顺序为：

生胶（塑炼胶、母炼胶、再生胶）→固体软化剂→小药（促进剂、活化剂、防老剂、防焦剂等）→填料（炭黑、陶土、碳酸钙等）→液体油料（石蜡油、环烷油、芳烃油等）→硫黄。



- **传统的密炼机混炼也可以采用该加料顺序进行混炼。**
- **液体软化剂用量较少时，也可在填料之前加，合成胶配方中填料和油料的用量较大，油料只能放在填料之后加或与填料交替分批投加。**



(4) 混炼操作

开炼机混炼（规定辊距、辊温、辊速和速比）：

加胶包辊 2~3min，左右割刀或打三角包；

加小料3~4min，左右割刀2~3次；

加大料5~10min，左右割刀3~4次；

加油3~5min，左右割刀2~3次；

加硫化剂2~3min，左右割刀2~3次。

普通打三角包5~6次



(4) 混炼操作

密炼机混炼（规定起始温度、转子转速）：

加胶1min；

加小料1.5min；

加大料3min；

加油1.5min；

排胶至开炼机上加硫化剂和超速级促进剂混2min，薄通打三角包。



3、试样毛坯

混炼胶停放条件和时间：2~24h;毛坯

质量： $m=V \cdot \rho$

4、模压硫化

胶料硫化前尽可能不要返炼，需要返炼，应按混炼时的辊温进行返炼。在规定的硫化条件下（温度、压力、时间）硫化



5、试样的裁切

胶片厚度 $<4\text{mm}$ ；一次只能裁切一个试样，不准重刀。裁刀在裁片时用水或中性肥皂水溶液湿润；试样的工作部分不应有任何缺陷和机械损伤；裁片时片状试样受力方向应与压延方向一致；同一批试样要用同一方法、同一设备制备，试样规格要一样，使用同一裁刀裁切样



二、试样调节和试验条件

1、试样的贮存期和调节期

(1) 贮存期

非产品：硫化与试验之间的间隔：

16h~4w;

产品：贮存期不超过3个月。



(2) 调节期

试样在标准温度和标准湿度下停放不小于16h。只要求温度时，试样在试验前在标准温度下调节应不少于3h。如果是内部质量控制试样温度调节应不少于30min。



2、试验条件

标准温度应为 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，标准相对湿度为 $50\% \pm 5\%$ ；与纺织物有关的实验可采用 20°C ，相对湿度为65%的条件进行。

三、试验结果处理

表1-3 实验结果的取值

名 称	测定值		试验结果		
	单 位	精 确 到	单 位	精 确 到	取值方法及偏差
拉伸强度	N或kgf	小数点后1位	MPa	整数位	5试样中位数
定伸应力	N或kgf	小数点后1位	MPa	整数位	5试样中位数
扯断伸长率	Inm	整数位	%	整数位	5试样中位数
扯断永久变形	mm	小数点后1位	%	整数位	5试样中位数
撕裂强度	N或kgf	小数点后1位	KN / m	整数位	5试样平均值, $\pm 15\%$
硬度(邵尔A)	度	整数位	度	整数位	3测试点中位数
密度(天平法)	g	小数点后3位	g / cm ³	小数点后2位	2试样平均值, $\pm 1\%$
回弹性	%	整数位	%	整数位	2试样中位数的平均值
压缩永久变形	mm	小数点后1位	%	整数位	3试样平均值, $\pm 10\%$
阿克隆磨耗	g	小数点后3位	cm ³ /1.61k m	小数点后2位	2试样平均值, $\pm 10\%$
邵坡尔磨耗	g	小数点后3位	mm ³	整数位	3试样平均值, $\pm 5\%$
橡胶与织物附着强度	N或kgf	小数点后1位	N / m	小数点后1位	2试样中位数的平均值
橡胶与金属粘合强度	N	小数点后1位	MPa	3位有效数字	5试样平均值, $\pm 10\%$
橡胶与金属剥离强度	N	小数点后1位	KN / m	3位有效数字	5试样平均值, $\pm 15\%$
耐介质/α(体积变化率)	g	小数点后3位	%	整数位	3试样平均值



第二章 橡胶配方设计基本原理

第一节 配方设计与胶料物理性能的关系

一、拉伸强度

设计要点：

(1) 选用自补强性橡胶或结晶性、极性生胶；分子量要大，低分子少；



一、拉伸强度

设计要点：

(2) 选用CV体系，促进剂采用M/D并用，适当提高硫黄用量；

(3) 选用粒径小、表面活性大的炭黑，用量40~60份，或白炭黑与Si-69并用；



一、拉伸强度

设计要点：

**(4) 选用与橡胶相容性好的增塑剂，
用量在5份以内；**

(5) 其他方法：橡胶与树脂并用、橡胶化学改性、填料表面改性等。

二、定伸应力和硬度

设计要点：

- (1) 选用分子量大、分布窄，且能结晶或带极性基团的橡胶；
- (2) 提高交联密度，增大硫黄和促进剂用量；



二、定伸应力和硬度

设计要点：

- (3) 选用粒径小、结构性高、表面活性大的炭黑，且增大用量；
- (4) 尽可能少用或不用增塑剂；

二、定伸应力和硬度

设计要点：

(5) 其他方法：使用酚醛树脂/硬化剂；

使用苯甲酸；

使用模量增强剂；

使用短纤维；

使用齐聚酯/过氧化物；



三、撕裂强度

设计要点：

- (1) 选用分子量大、常温下能结晶或滞后损失大的胶种；
- (2) 采用CV硫化体系，硫黄用量2~3份，促进剂选用中等活性、平坦性好的品种，如DM、CZ；



三、撕裂强度

设计要点：

(3) 选用粒径小、结构性低的炭黑，
选用各项同性的填料

(4) 少用增塑剂；

(5) 其他方法：使用5份以内的短纤维；

使用分散剂，提高配合剂分散性；



四、耐磨性

设计要点：

(1) 选用弹性好或强度高或有共轭结构的生胶，如BR、NR、SBR、PU、ACM、IR、NBR、EPDM等；



四、耐磨性

设计要点：

(2) 选用硫黄/促进剂CZ或硫黄/促进剂CZ（主）/TMTD硫化体系，NR为主的胶料，硫黄用量1.8~2.5份；以BR为主胶料，硫黄用量1.5~1.8份；



设计要点:

(3) 选用粒径小、表面活性大的炭黑，或新工艺炭黑，或白炭黑与偶联剂Si-69并用；炭黑用量NR中45~50份，IR和非充油SBR中50~55份，充油SBR中60~70份，BR中90~100份；



设计要点:

(4) 少用增塑剂;

(5) 其他方法: 贴聚氨酯

使用短纤维并合理取向

使用CEC胶;

使用分散剂, 提高炭黑分散性



五、弹性

设计要点:

(1) 选用分子量大，常温下不能结晶，分子链柔顺的生胶，如BR、NR、EPDM等；

(2) 选用硫黄/次磺酰胺

(S/CZ=2.0/1.5) 或硫黄/胍类



五、弹性

设计要点：

(2) 选用硫黄/次磺酰胺

(S/CZ=2.0/1.5) 或硫黄/胍类

(S/DOTG=4/1) 并保持合适的交联密度；



五、弹性

设计要点：

- (3) 减少炭黑的用量，选用粒径大、结构性低、表面活性低的炭黑；
- (4) 少用或不用增塑剂；

A small image in the top left corner showing laboratory glassware, including a test tube and a beaker, with a blue and white color scheme.

六、耐疲劳破坏性

设计要点：

(1) 低应变下 ($<120\%$) 选择Tg较高的生胶；高应变下 ($>120\%$) 选择具有自补强性的生胶；橡胶并用可提高耐疲劳破坏性。



六、耐疲劳破坏性

设计要点：

(2) 选用CV体系，对定负荷的疲劳条件，要加大硫黄的用量，提高交联密度；对定变形的疲劳条件，要减少硫黄的用量，减小交联密度；



六、耐疲劳破坏性

设计要点：

(3) 选用粒径小、结构度高、表面活性大的炭黑，在定负荷下，应增加炭黑的用量，在定变形下，应减少炭黑的用量；要少用惰性填料。

A small image in the top left corner showing laboratory glassware, including a test tube and a beaker, with a blue and white color scheme.

六、耐疲劳破坏性

设计要点：

(4) 选用4010NA、DOPD等防老剂，
或与AW、微晶蜡并用

(5) 选用稀释作用小的粘稠性大的增
塑剂，用量要小。



七、拉断伸长率

设计要点：

- (1) 选用分子链柔顺、强度高的生胶（如NR）或容易产生塑性流动的胶（如IIR）；



设计要点：

- (2) 选用CV体系，硫黄和促进剂的用量要适当降低；**
- (3) 选用粒子大、结构度低的炭黑，炭黑的用量要小，含胶率要高；**
- (4) 增加增塑剂的用量。**

第二节 配方设计与胶料工艺性能的关系

一、胶料的粘度

胶料的粘度影响几乎所有的加工性能。

影响胶料粘度的配方因素有：

- (1) **胶种**：分子量大、凝胶含量高、内聚能密度大的橡胶粘度高，如NR、NBR、CR等。可通过塑炼、充油等方法降低其粘度；



胶料的粘度影响几乎所有的加工性能。

影响胶料粘度的配方因素有：

(2) **塑解剂**：可有效地降低粘度，提高塑炼效果，缩短时间。常用塑解剂：促进剂M、各种硫酚（雷纳Renacit）等；DM对CR有抑制凝胶作用，提高塑炼效果；

第二节 配方设计与胶料工艺性能的关系

一、胶料的粘度

(3) **填料的用量和性质**：填料用量越大，胶料的粘度越高；粒径小、结构性高、表面活性大的炭黑，胶料粘度高；

第二节 配方设计与胶料工艺性能的关系

一、胶料的粘度

(4) **增塑剂**：有效降低粘度，改善加工性能；影响胶料粘度的工艺因素有：温度（高，粘度低）、剪切速率（高，粘度低）、塑炼时间（长，粘度低，后期下降趋缓）。



二、挤出

要求：膨胀小，收缩小，表面光滑，速度快。

设计要点：（1）选用分子链柔顺，平均分子量较小，支化度低的生胶NR需塑炼，NBR、CR、SBR等橡胶塑炼后收缩率低；适当提高胶料可塑性，



二、挤出

设计要点：

- (2) 适当增大填料的用量，降低含胶率，含胶率在30%~50%较好。**
- (3) 选用结构度高的炭黑；**
- (4) 适当增大增塑剂的用量；**



设计要点:

- (5) 选用焦烧时间长的促进剂;**
- (6) 配合剂的含水率和挥发份含量要低;**
- (7) 加入适量的硫化胶粉, 可减小膨胀;**
- (8) 对于黏度很低的胶料, 要适当提高补强剂的用量。**

工艺因素: 挤出机机头和口型温度, 螺杆转速, 口型与螺杆尺寸的比例。



三、压延

技术要求：

**适宜的包辊性，良好的流动性，足够的
的焦化时间，低的收缩率，表面光滑，
速度快。**



三、压延

注意事项：

- (1) 胶料的黏度要较低，压片胶料门尼黏度50~60，贴胶胶料门尼40~50，擦胶门尼黏度30~40；**



三、压延

注意事项：

- (2) 选用粒径小，结构度高的炭黑，适当增大炭黑的用量，选用各向同性的填料；**
- (3) 适当增大增塑剂的用量；**



三、压延

注意事项：

**(4) 选用焦烧时间长的硫化体系，
120℃下焦烧时间控制在20~35min。**

工艺因素： 辊筒温度、 转速。



四、包辊性

注意事项：

- (1) 分子量大，分布宽，有自补强性，支化少、凝胶含量低的橡胶包辊性好；**
- (2) 选用活性高、补强性好的填料；**



四、包辊性

注意事项：

(3) 硬脂酸、硬脂酸盐、蜡类、石油基软化剂、油膏等。降低包辊性；高芳烃操作油、松焦油、古马隆树脂、烷基酚醛树脂等改善包辊性；工艺因素：辊距大小，辊筒转速及速比、辊



五、自粘性

自粘性取决于分子链的活动能力及强度，活动能力强，强度高，胶料的自粘性好；极性橡胶和常温下结晶的橡胶自粘性差；NR的自粘性最好；塑炼能提高粘性。



五、自粘性

**选用补强性好的填料，自粘性提高；
加入增塑剂能降低自粘性；胶料中加
入增粘剂能提高自粘性；容易喷出的
配合剂如蜡、TT、S等，尽量少用。**



提高未硫化胶粘性的方法

方法：

- A 胶料中加增粘剂，如增粘树脂、松焦**
- B 粘合面涂胶浆；**
- C 粘合面刷汽油等良溶剂；**
- D 升高粘合面温度，增加粘合压力；**
- E 粘合面加增粘层；**
- F 粘合面刺毛；**



提高未硫化胶粘性的方法

方法：

G 通过塑炼、混炼、热炼等提高胶料的可塑度；

H 胶料中加相容性好的增塑剂，提高流动性；

I 保持粘合面清洁，粘合前用塑料薄膜包覆粘合面；



提高未硫化胶粘性的方法

方法：

J 防止胶料喷霜（从配方、加工工艺上改进）

K 尽可能少用或不用外润滑性的助剂，如蜡、凡士林。



六、焦烧性

胶料产生焦烧现象的**主要原因是促进剂选用不当**，还与加工温度、时间和剪切速率有关。



六、焦烧性

不同胶料门尼焦烧时间要求：

软胶料： 10~20min；

大多数胶料： 25~35min；

高填充的硬胶料： 35min以上。



- **NR容易焦烧，选用迟效性或临界温度高的促进剂，粒径小、结构性高的碱性炭黑容易焦烧；使用白炭黑、陶土等酸性填料能抑制焦烧时间；增塑剂能延长焦烧时间，芳烃油有缩短焦烧时间的倾向；使用防焦剂，能有效延长焦烧时间。**



七、 喷漆

喷漆的危害：

- (1) 降低自粘性，对成型工艺不利，影响粘合效果；
- (2) 影响产品外观质量；
- (3) 引起焦烧，降低耐老化性；
- (4) 硫化不均匀，降低胶料强度；
- (5) 危害身体健康。



七、喷霜

喷蜡：提高硫化胶耐老化性。

喷霜产生的原因：

- (1) 配合剂用量过多；**
- (2) 配合剂与橡胶相容性差（**内在原因**）；**
- (3) 配合剂分散不均匀；**
- (4) 炼胶温度过高，硫化温度过高，硫化不熟；过硫**



七、 喷霜

(5) 胶料的可塑度过大。

容易喷霜的配合剂：S、TT、DM、M、NA-22、防老剂D、4010、H、DNP、MB、石蜡、ZnO、硬脂酸、CTP、轻钙、碳酸镁、机油、酯类增塑剂。



4、橡胶配方设计方法

- 橡胶配方设计主要依赖于人们在生产当中积累的经验规律，通过大量而繁复的试验来优化配方，造成大量人力、物力的浪费。



4、橡胶配方设计方法

- 随着科学技术在各个领域的进步和发展，尤其是计算机技术的迅速发展，橡胶行业已经开始采用计算机进行配方设计。



1.单因素设计方法

- **因素：** 需要考察的影响试验胶料性能指标的因素，如橡胶配方组分中的硫化剂、补强剂、防老剂等；
- **水平：** 每个试验因素可能取值的状态



1.单因素设计方法

单因素配方试验设计主要就是研究某单一试验因素，如促进剂、炭黑、防老剂或某一新型原材料，在某一变量区间内，确定哪一个值的性能最优。



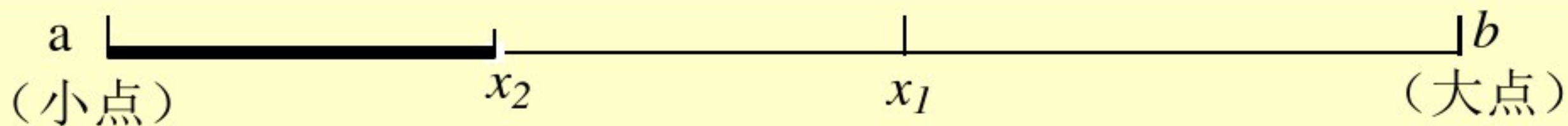
1.单因素设计方法

- 这样的设计方法主要包括：黄金分割法（0.618法）、平分法（对分法）、分批试验法、抛物线法、爬山法。



➤ 黄金分割法

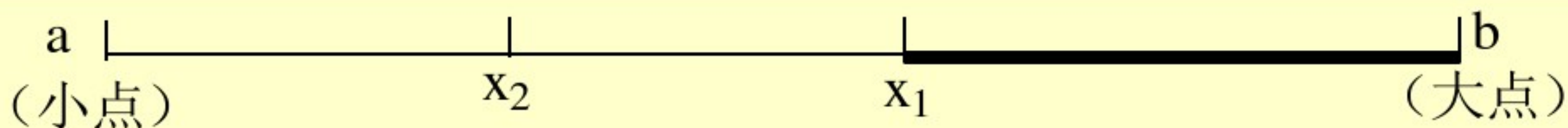
- ✓ 黄金分割点在线段L的0.618处，故此法又称0.618法。
- ✓ 这个方法的要点是先配方试验范围[a, b]的0.618点作第一次试验。





➤ 黄金分割法

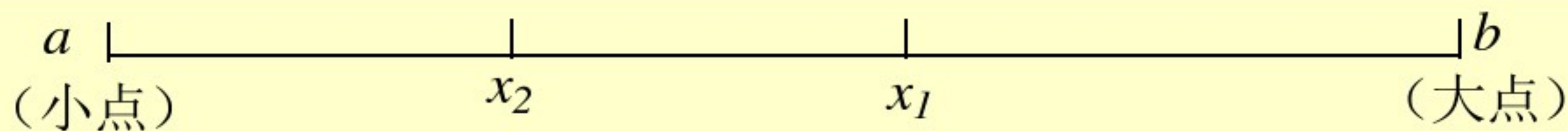
- 再在其对称点(试验范围的0.382处)作第二次试验, 比较两点试验的结果, 去掉“坏点”以外的部分。





➤ 黄金分割法

- 在剩下的部分继续取已试验点的对称点进行试验、比较和舍取，逐步缩小试验范围。

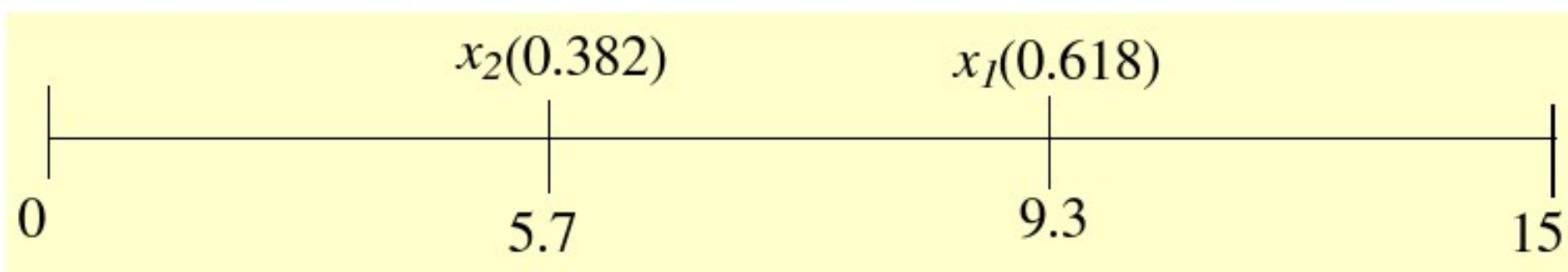




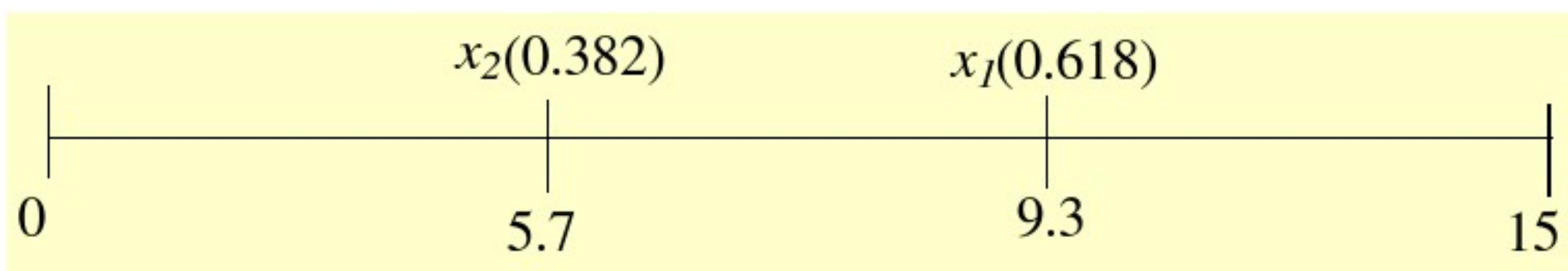
➤ 应用实例：

子午线轮胎子口包胶使用齐聚酯增硬。

胶料要求为：硬度（邵氏A）达到85度；
拉伸强度不小于20MPa；扯断伸长率
不小于200%。



齐聚酯用量（质量份）	0	5.7(0.382)	9.3(0.618)	15
胶料硬度（邵氏）	79	86	88	89
拉伸强度/Mpa	21.8	22.8	31.2	35.1
扯断伸长率/%	250	200	180	150



齐聚酯用量（质量份）	0	2.2(0.382)	3.6(0.618)	5.7
胶料硬度（邵氏）	79	83	85	86
拉伸强度/Mpa	21.8	22.3	22.5	22.8
扯断伸长率/%	250	225	218	200

试验结果：齐聚酯用量的合理范围为2.2~5.7质量份。



➤ 平分法(对分法)

如果在试验范围内，目标函数是单调的，要找出满足一定条件的最优点，可以用平分法。平分法和黄金分割相似，但平分法逼近最佳范围的速度更快，在试验范围内每次都可以去掉试验范围的一半，而且取点方便。



➤ 平分法(对分法)

①要求胶料物理性能要有一个标准或具体指标，否则无法鉴别试验结果好坏，以决定试验范围的取舍。

A small image in the top left corner showing laboratory glassware, including a test tube and a beaker, with a blue and white color scheme.

➤ 平分法(对分法)

②要知道原材料的化学性能及其对胶料物理性能的影响规律。能够从试验结果中直接分析该原材料的量是取大了或是取小了，并作为试验范围缩小的判别原则。



实例：得到胶料与黄铜钢丝帘线粘合力最高的680C用量。

基本配方：天然胶SMR5 90，BR 10，ZnO 5，SA 0.5，HAFCB 60，芳香操作油 4，促进剂 0.7，防焦剂PVI 0.4，S 3，Manbond 680C的用量为0~2份。



试验次数	第一次试验			第二次试验		第三次试验	
Manbond 680C / 质量份	0	1	2	0.5	1.5	0.75	1.25
粘合力/kg (1.27cm) ⁻¹	30	56	44	53	51	55	54

✓ 试验结果：该配方中应用Manbond 680C的最佳用量范围为0.75-1.25份。



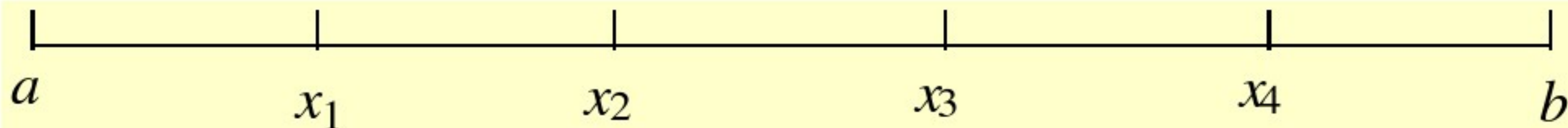
➤ 分批试验法

- ✓ 这种方法是每批试验配方均匀地安排在试验范围内。



➤ 分批试验法

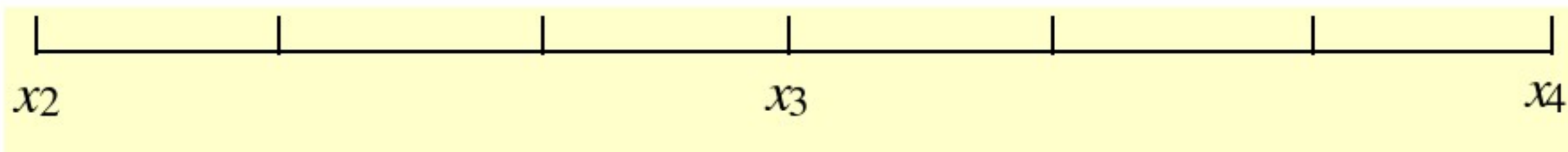
- ✓ 如：每批做4个实验，我们可以先将实验范围(a, b)均分为5份，在其4个分点 x_1, x_2, x_3, x_4 处做4个实验。





➤ 分批试验法

将4个实验结果比较，如果 x_3 好，则去掉小于 x_2 和大于 x_4 的部分，留下 (x_2, x_4) 的范围。





➤ 分批试验法

然后将留下的部分再均分为6份，在未做过实验的四个点上再做4个实验。这样不断地做下去，就能找到最佳的配方变量范围。



2.多因素设计方法

- 在大多数橡胶配方研究中，通常需
要同时考虑确定两个或多个变量因
素对橡胶性能的影响规律，这就是
多因素橡胶配方设计的问题。



2. 多因素设计方法

- 多因素的全面试验遇到的最大问题就是试验次数太多，有时无法承受。如果有8个因素对性能指标有影响，每个因素取两个水平进行比较，那么就有 $2^8=256$ 个不同的水平组合，这里需要对256个试验处理进行比较。



2. 多因素设计方法

- 假定每个因素取三个水平的话，那么就有 $3^8=6561$ 个不同的试验处理需要进行比较，再加上重复，处理的数量就会更多，这在实际中是不可行的。



1.4.1. 正交设计法简介:

➤ 几个概念:

- **因素:** 需要考察的影响试验胶料性能指标的因素，如橡胶配方组分中的硫化剂、补强剂、防老剂等。



1.4.1. 正交设计法简介:

➤ 几个概念:

- **水平:** 每个试验因素可能取值的
状态
- **交互作用:** 各试验因素间的相互
综合影响的作用



1.4.1. 正交设计法简介:

- **正交试验设计法:** 利用依据数学原理制作好的一种规格化表-正交表来设计实验及分析实验结果的方法。



1.4.1. 正交设计法简介:

- 正交试验设计是研究多因素多水平的一种设计方法，根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验，具备了“均匀分散，整齐可比”的特点。



1.4.1. 正交设计法简介:

- 举例：吸水膨胀橡胶的研究。
- 试验目的：研究白炭黑、吸水树脂、交联剂硫黄的用量对吸水橡胶吸水性能和胶料性能的影响。



因素	水平		
	1	2	3
A(白炭黑)/份	20 (A1)	30 (A2)	40 (A3)
B(吸水树脂)/份	60(B1)	80(B2)	120(B3)
C(硫黄)/份	2(C1)	3(C2)	4(C3)

A因素是白炭黑用量，设 A_1 、 A_2 、 A_3 3个水平；B因素是吸水树脂用量，设 B_1 、 B_2 、 B_3 3个水平；C因素为硫黄用量，设 C_1 、 C_2 、 C_3 3个水平。



因素	水平		
	1	2	3
A(白炭黑)/份	20 (A1)	30 (A2)	40 (A3)
B(吸水树脂)/份	60(B1)	80(B2)	120(B3)
C(硫黄)/份	2(C1)	3(C2)	4(C3)

这是一个3因素3水平的试验，各因素的水平之间全部可能组合有27种。



全面实验法:

表 10-1 全面实验法实验安排

A1B1C1	A2B1C1	A3B1C1
A1B1C2	A2B1C2	A3B1C2
A1B1C3	A2B1C3	A3B1C3
A1B2C1	A2B2C1	A3B2C1
A1B2C2	A2B2C2	A3B2C2
A1B2C3	A2B2C3	A3B2C3
A1B3C1	A2B3C1	A3B3C1
A1B3C2	A2B3C2	A3B3C2
A1B3C3	A2B3C3	A3B3C3

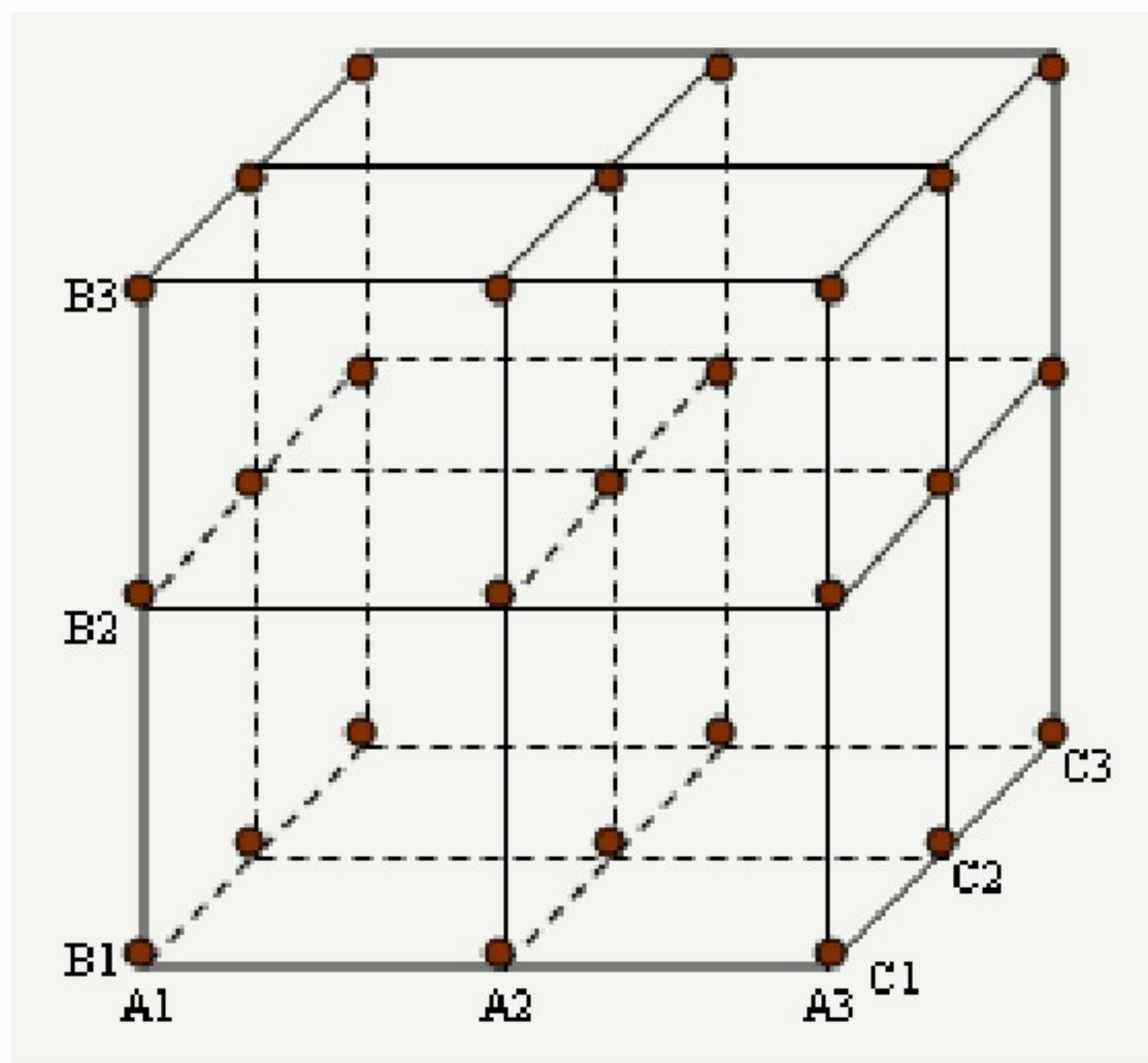


图2 全面实验法的实验点分布

共有 $3^3=27$ 次实验，即立方体上的27个节点。



1.4.1. 正交设计法简介:

- **全面试验：**可以分析各因素的效应，交互作用，也可选出最优水平组合。但全面试验包含的水平组合数较多，工作量大，在有些情况下无法完成。



1.4.1. 正交设计法简介:

- 若试验的主要目的是寻求最优水平组合，则可利用正交表来设计安排试验。



1.4.1. 正交设计法简介:

- 正交设计就是从全面试验点（水平组合）中挑选出有代表性的部分试验点（水平组合）来进行试验。



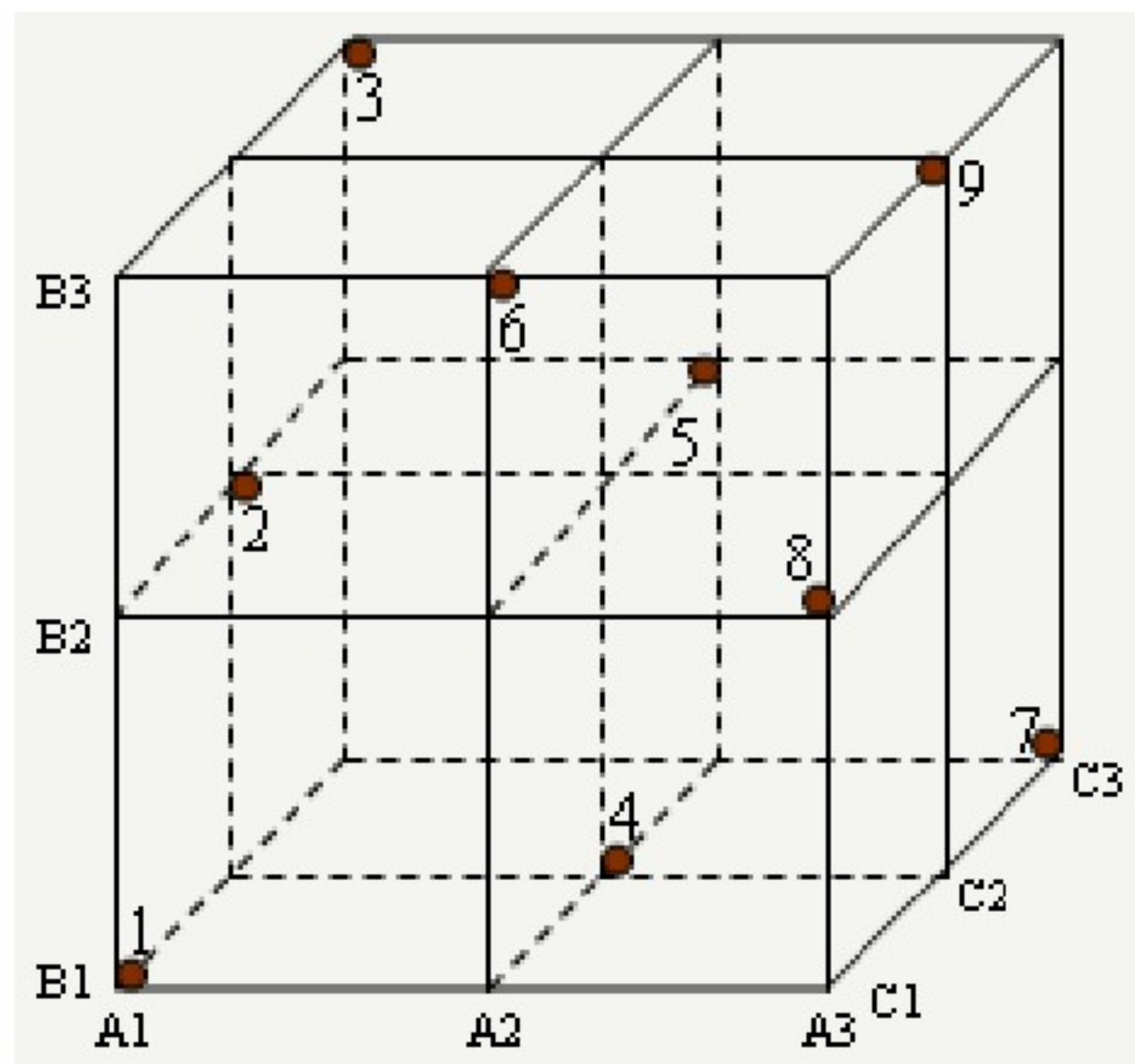
➤ 利用正交表 $L_9(3^4)$ 从 27 个试验点中挑选出来的 9 个试验点。即：

- | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| (1) $A_1B_1C_1$ | (2) $A_2B_1C_2$ | (3) $A_3B_1C_3$ |
| (4) $A_1B_2C_2$ | (5) $A_2B_2C_3$ | (6) $A_3B_2C_1$ |
| (7) $A_1B_3C_3$ | (8) $A_2B_3C_1$ | (9) $A_3B_3C_2$ |

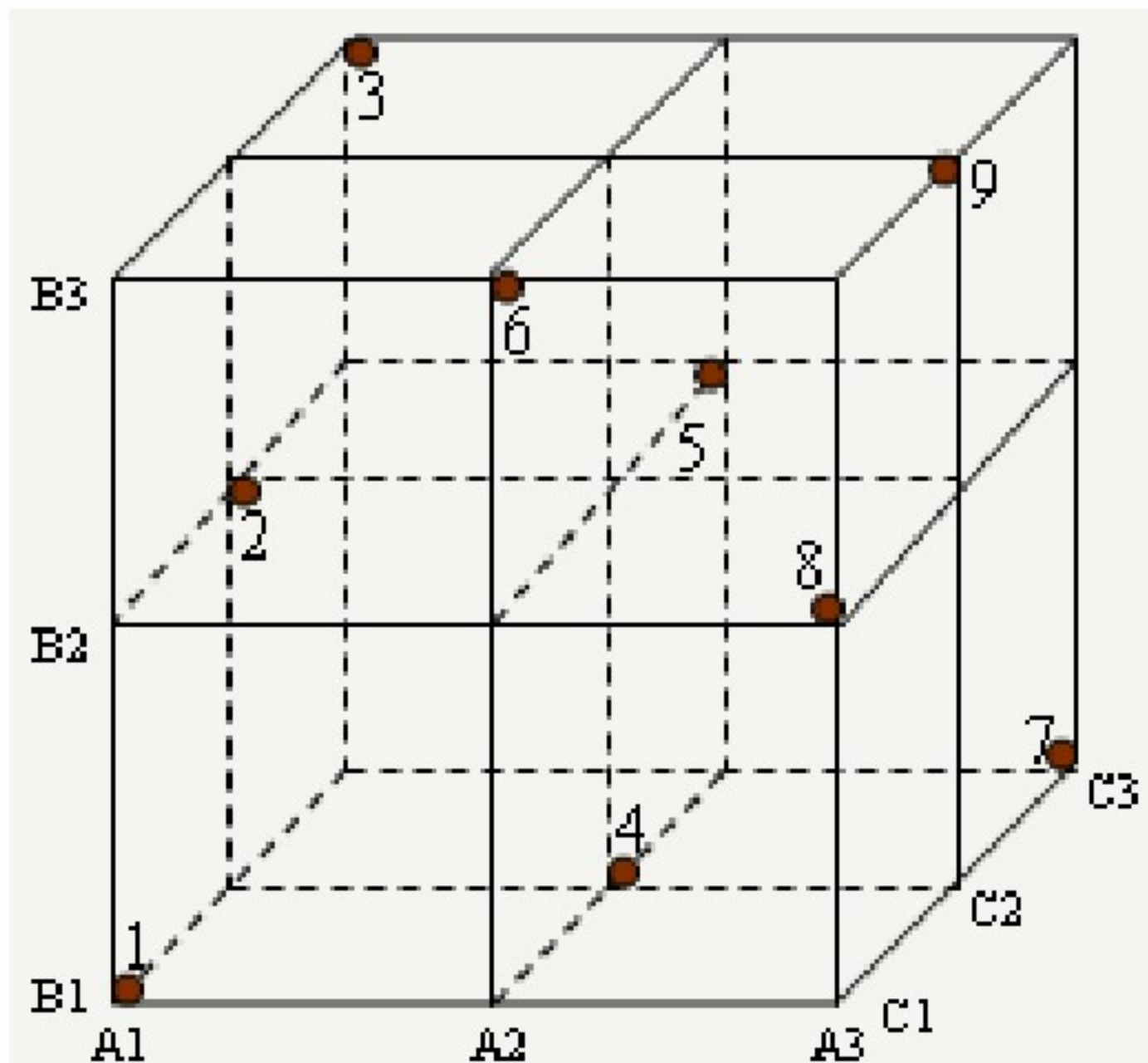


- 保证了A因素的每个水平与B因素、C因素的各个水平在试验中各搭配一次。对于A、B、C 3个因素来说，是在27个全面试验点中选择9个试验点，仅是全面试验的三分之一。

正交表安排实验时实验点分布



9个试验点在选优区中分布是均衡的，在立方体的每个平面上都恰是3个试验点；在立方体的每条线上也恰有一个试验点。



**9个试验点均衡
地分布于整个立
方体内，有很强
的代表性**

$L_9(3^4)$ 正交表安排实验，只需作9次。



1.4.1. 正交设计法简介:

正交实验法的优点有:

- (1) 实验点代表性强, 实验次数少;**
- (2) 不需做重复实验, 就可以估计实验误差;**



1.4.1. 正交设计法简介:

正交实验法的优点有:

(3) 可以分清因素的主次;

**(4) 可以使用数理统计的方法处理
实验结果。**



➤ **正交试验可以解决在多因素试验中几个比较典型的问题：**

(1) 对性能指标的影响，哪个因素重要，哪个因素不重要

(2) 每个因素中以哪个水平为好？



➤ **正交试验可以解决在多因素试验中几个比较典型的问题：**

(3) 各因素以哪种水平搭配起来对性能指标较好？



2. 正交表的表示:

- 正交表是试验设计法中合理安排试验并对数据进行统计分析的主要工具。



2. 正交表的表示:

常用的正交表有:

$L_4 (2^3)$, $L_8 (2^7)$, $L_{12} (2^{11})$,

$L_{16} (2^{15})$, $L_{20} (2^{19})$, $L_{32} (2^{31})$,

$L_8 (4 \times 2^3)$, $L_{16} (4^2 \times 2^9)$



2. 正交表的表示:


正交表的符号以 $L_4 (2^3)$ 为例:

L: 表示正交试验表;

4: 代表试验次数;

2: 标准正交表上可安排的因素水平数;

3: 代表列数(试验的因素数)。



$L_4(2^3)$ 正交表

实验号	列 号		
	1	2	3
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

- 表示该正交表做4次试验；因素可安排的水平数为2；表中有三列可供安排因素和误差。



3. 正交表的性质:

(1) 每一列中代表不同水平的数字
出现次数相等;

如: $L_8(2^7)$ 中不同数字只有1和2, 它们
各出现4次; $L_9(3^4)$ 中不同数字有1、2
和3, 它们各出现3次。



表 $L_8(2^7)$ 正交表

试验号	列号						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2



**(2) 任意两列中同一横行的数字序
数对出现次数相等。**

例如, $L_8(2^7)$ 中 $(1, 1), (1, 2), (2, 1), (2, 2)$ 各出现两次; $L_9(3^4)$ 中 $(1, 1), (1, 2), (1, 3), (2, 1), (2, 2), (2, 3), (3, 1), (3, 2), (3, 3)$ 各出现1次。



表 10-2 $L_9(3^4)$ 正交表

列号 实验号	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1



每个因素的一个水平与另一因素的各个水平互碰次数相等，表明任意两列各个数字之间的搭配是均匀的，从而说明实验点在实验范围内排列规律整齐，分布均匀。



4、正交试验设计步骤：

(1) 确定因素(主要因素)、水平(要拉开)、交互作用；

在配方设计前，应先有些小型的探索性实验基础，以便决定正式实验的价值和可行性。



4、正交试验设计步骤：

(1) 确定因素(主要因素)、水平(要拉开)、交互作用；

要选择好起主要作用的因素。合理选择水平，使两水平的距离要适当拉开。最后还要注意各因素间的交互作用等；



4、正交试验设计步骤：

(2) 选择合适的正交表（列数大于等于因素数）。

对 m 个因素2水平试验设计，一般选用 L_4 (2^3)、 L_8 (2^7)、 L_{16} (2^{15})；



实验号	A	B	C	D	E	F	G
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2



对 m 个因素3水平试验设计,选用 $L_9(3^4)$ 、 $L_{27}(3^{13})$

实验号	A	B	C	D	试验结果
1	1	1	1	1	
2	1	2	2	2	
3	1	3	3	3	
4	2	1	2	3	
5	2	2	3	1	
6	2	3	1	2	
7	3	1	3	2	
8	3	2	1	3	
9	3	3	2	1	



4、正交试验设计步骤：

在可能的情况下，选择较小的正交表为好，这样可减少实验次数，如对3水平多因素实验设计，一般可采用 $L_9(3^4)$ / $L_{18}(3^{13})$ 选择前者。



4、正交试验设计步骤：

(3) 表头设计（最难、最重要）

- 所谓表头设计，就是把试验因素和要考察的交互作用分别安排到正交表的各列中去的过程。



(3) 表头设计（最难、最重要）

- **在不考察交互作用时，各因素可随机安排在各列上；若考察交互作用，就应按所选正交表的交互作用列表安排各因素与交互作用，以防止设计“混杂”。**



一般表头设计可按以下步骤进行：

①首先考虑有交互作用和可能有交互作用的因素，按不可混杂的原则和正交法安排原则，将这些因素和交互作用分别在表头上。



②余下那些估计可以忽略交互作用的因素，任意安排在剩下的各列上。

例如，有配方因素A、B、C、D，每个因素各有2个水平，需要考察交互作用有 $A \times B$ ， $A \times C$ ， $B \times C$ 。



首先把最重要的配方因素A和B放入第1、2列；由 $L_8(2^7)$ 的交互作用表查得 $A \times B$ 占第3列；接着把有交互作用的因素C放在第4列；而 $A \times C$ 由 $L_8(2^7)$ 交互作用表查得应占第5列。 $B \times C$ 占第6列，第7列放因素D。

交互作用表的查法

表中所有的数字都是列号。
() 分别代表的是因素所在
的列号且
其交互
列

$L_8(2^7)$ 交互作用表

列号 列号()	1	2	3	4	5	6	7
	(1) 3	2	5	4	7	6	
		(2) 1	6	7	4	5	
			(3) 7	6	5	4	
				(4) 1	2	3	

第1列的因素与

列号	1	2	3	4	5	6	7
因素数	A	B	A×B	C	A×C	B×C	D



4、正交试验设计步骤：

- 把正交表中安排各因素的列（不包含欲考察的交互作用列）中的每个水平数字换成该因素的实际水平值，便形成了正交试验方案。



因素 试验号	A (白 炭黑)	B(吸 水树 脂)	C(硫 磺)	拉伸强 度(Mpa)	硬度 (邵A)	伸长率 (%)	体积膨胀率 (%)
1	1(20)	1(60)	1(2)				
2	1(20)	2(80)	2(3)				
3	1(20)	3(120)	3(4)				
4	2(30)	1(60)	2(2)				
5	2(30)	2(80)	3(4)				
6	2(30)	3(120)	1(2)				
7	3(40)	1(60)	3(4)				
8	3(40)	2(80)	1(2)				
9	3(40)	3(120)	2(3)				

说明：试验号并非试验顺序，为了排除误差干扰，试验中可随机进行；安排试验方案时，部分因素的水平可采用随机安排。



④ 结果分析:

方法 { 直观分析法 (计算平均值及极差画图)

方差分析法 (计算偏差平方和自由度, 查表)



➤ 直观分析法:

计算出各因素不同水平时数据的平均值，并计算最大平均值与最小平均值的差值（极差），比较不同因素、不同水平数据平均值的大小，选出影响较大的因素和对性能指标最有利的水
平。极差大的因素影响大。



➤ 直观分析法：

绘制直观分析图（因素和不同水平指标平均值的关系图），各点高低相差（极差）大，此因素重要。



举例：

研究硫化体系、补强体系、酚醛树脂对胶料硬度的影响。需要考察的因素和水平如表2所示，正交表及试验结果如表3所示。请分析哪个因子对硬度影响显著，各因素之间如何搭配胶料的硬度高。

(不考虑交互作用)



试验因素及水平

因素	水平	1	2	3
A（硫化体系）	硫黄	2.5	2.5	2.5
	促DM	1.0	1.0	0
	促CZ	0.5	0	1.0
	促TMTD	0	0.5	0.5
B（补强体系）	N234	20	20	0
	N330	30	0	30
	N660	0	30	20
C（酚醛树脂）	205树脂	0	5	7
	DCP	0	0.5	0.7

试验安排及结果

表头设计	A	B	C		
列号	1	2	3	4	试验结果
1	1	1	1	1	67
2	1	2	2	2	74
3	1	3	3	3	78
4	2	1	2	3	72
5	2	2	3	1	81
6	2	3	1	2	69
7	3	1	3	2	80
8	3	2	1	3	70
9	3	3	2	1	75



解： 计算各因素不同水平结果的平均值

A因素： A1： $(67+74+78) / 3=73$

极差： $75-73=2$

A2： $(72+81+69) / 3=74$

A3： $(80+70+75) / 3=75$



B因素: B1: $(67+72+80) / 3=73$

极差: $75-73=2$

B2: $(74+81+70) / 3=75$

B3: $(78+69+75) / 3=74$

C因素: C1: $(67+69+70) / 3=68.7$

极差: $79.7-68.7=11$

C2: $(74+72+75) / 3=73.7$

C3: $(78+81+80) / 3=79.7$



- 由于C因素极差大，即酚醛树脂对胶料硬度影响最大；制备高硬度胶料最佳搭配为A3B2C3，即硫化体系采用硫磺2.5，促CZ1.0，促TMTD0.5；补强体系采用N234与N660并用；205树脂7，DCP0.7的配合胶料硬度高。



举例：

研究某一橡胶制品胶料的配方，其主要的性能要求为伸长率、永久变形和耐屈挠性。选定四个因素，每个因素选四个水平，各因素的水平如下表所示。



因素及水平设计表

因素 水平	A	B	C	D
	促进剂的总量 /份	氧化锌的用量 /份	促进剂D占 促进剂总量的 比例/%	促进剂M占 促进剂总量的 比例/%
1	2.9	1	25	34.7
2	3.1	3	30	39.7
3	3.3	5	35	44.7
4	3.5	7	40	49.7



选择正交表并安排表头

如不考虑交互作用，四个因素全考虑四个水平，选用 $L_{16}(4^5)$ ，四个因素放在表的任四列，表头设计见下表。

列号	1	2	3	4	5
因素	A	B	C	D	



(2) 试验

正交表选定后，按表内规定分组进行试验

因素及水平安排表

因素	A	B	C	D
水平	促进剂的 总量/份	氧化锌的 用量/份	促进剂D占促进 剂总量的比例 /%	促进剂M占促进 剂总量的比例/%
1	2.9	1	30	34.7
2	3.1	3	25	39.7
3	3.3	5	35	44.7
4	3.5	7	40	49.7



试验安排及实验结果表

试验号	列号					性能指标		
	1 (A)	2 (B)	3 (C)	4 (D)	5	伸长率/%	永久变形/%	屈挠/万次
1	1(2.9份)	1(1份)	1(30%)	1(34.7%)	1	545	40	5.0
2	1(2.9份)	2(3份)	2(25%)	2(39.7%)	2	490	46	3.9
3	1(2.9份)	3(5份)	3(35%)	3(44.7%)	3	515	45	4.4
4	1(2.9份)	4(7份)	4(40%)	4(49.7%)	4	505	45	4.7
5	2(3.1份)	1(1份)	2(25%)	3(44.7%)	4	492	46	3.2
6	2(3.1份)	2(3份)	1(30%)	4(49.7%)	3	485	45	2.5
7	2(3.1份)	3(5份)	4(40%)	1(34.7%)	2	499	49	1.7
8	2(3.1份)	4(7份)	3(35%)	2(39.7%)	1	480	45	2.0



试验号	列号					性能指标		
	1 (A)	2 (B)	3 (C)	4 (D)	5	伸长率/%	永久变形/%	屈挠/万次
9	3(3.1份)	1(1份)	3(35%)	4(49.7%)	2	566	49	3.6
10	3(3.3份)	2(3份)	4(40%)	3(44.7%)	1	539	49	2.7
11	3(3.3份)	3(5份)	1(30%)	2(39.7%)	4	511	42	2.7
12	3(3.3份)	4(7份)	2(25%)	1(34.7%)	3	515	45	2.9
13	4(3.5份)	1(1份)	4(40%)	2(39.7%)	3	533	49	2.7
14	4(3.5份)	2(3份)	3(35%)	1(34.7%)	4	488	49	2.3
15	4(3.5份)	3(5份)	2(25%)	4(49.7%)	1	495	49	2.3
16	4(3.5份)	4(7份)	1(30%)	3(44.7%)	2	476	42	2.3



(3) 正交表的直观分析

**试验结果有很多分析方法，直观分析
是其中比较简单的方法**



直观分析表

性能		伸长率/%				变形/%				屈挠/万次			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
总和	K ₁	2055	2136	2017	2047	176	184	169	183	18.0	14.5	13.5	11.9
	K ₂	1956	2002	1992	2014	185	189	186	182	9.4	11.4	12.3	11.3
	K ₃	2131	2020	2049	2022	185	185	188	182	11.9	11.1	12.3	13.9
	K ₄	1992	2076	2076	2051	189	177	192	188	10.6	12.9	11.8	13.1
平均值	k ₁	514	534	504	512	44	46	42	46	4.5	3.6	3.4	3.0
	k ₂	489	501	498	504	46	47	47	46	2.4	2.9	3.1	2.8
	k ₃	533	505	512	506	46	46	47	46	3.0	2.8	3.0	3.4
	k ₄	498	494	513	513	47	44	48	47	2.7	3.2	3.0	3.3
极差	R	44	40	21	9	3	3	6	1	2.1	0.8	0.4	0.6



可以得出以下结论：

(1) 各因素对每个性能指标影响的大小顺序

伸长率：A → B → C → D

永久变形：C → A → B → D

屈挠：A → B → D → C



(2) 各因素各水平对性能指标的影响

从直观分析图中可以看出，各水平对性能的影响



(3) 每个因素选最佳水平

对伸长率的影响的主要因素为A因素，A因素的各水平中以A3为最好；其次是B因素，以B1最好；再次是C因素，以C4最好；影响最小的为D因素，以D4最好，因而最佳（伸长率）的配合为A1B1C4D4



- 多项性能综合考虑是先从处于主要矛盾地位的性能指标进行。
- 综合三个性能指标A取A1，B取B1，C在变形指标中居主要地位，在其余指标中居次要地位，故C由变形指标来定，C取C1；



- **D在伸长率、变形中是最次要因素，故可由屈挠指标来定D，D取D3或D4。综合考虑，最佳配方组合为A1B1C1D3或A1B1C1D4**



1.5 橡胶配方的成本计算

1、含胶率的计算

含胶率=[100（生胶质量份） / 胶料总质量份]×100%

2、密度的计算

$$\rho = \sum m_i / \sum (m_i / \rho_i)$$



1.5 橡胶配方的成本计算

3、单位质量胶料成本的计算

$$P_m = \sum(m_i \times p_i) / \sum m_i = \sum(m_i\% \times p_i)$$

$m_i\%$: 各组分质量百分数;

p_i : 各组分的单价, 元/kg



4、单位体积胶料成本的计算

$$P_v = \sum(m_i \times p_i) / \sum(m_i / \rho_i)$$

5、单位产品胶料成本计算

$$P = V \times P_v = m \times P_m = V \times \rho \times P_m$$



➤ 成本计算举例:

配方及各组份价格、密度如表所示。用配方1制作的制品的质量为1.2kg。若产品按件计价，价格为21.6元/件。配方1硫化时间为4min，配方2硫化时间为5min。假定炼胶成本1.2元/kg，硫化成本10元/h。请计算配方1、2的经济效益。



原材料名称	单价 p_i /(元/kg)	密度 ρ_i /(g/cm ³)	体积 /cm ³	配方1配 比/份	配方2配 比/份
SBR	18	0.94	106.38	100	100
N770	8	1.8	27.78	50	50
芳烃油	6.5	1	5.00	5	5
ZnO	14	5.57	0.90	5	5
St	6	0.85	1.18	1	1
S	1.8	2	0.75	1.5	1.5
促M	16	1.52	0.66	1	1
防DPPD	32	1.28	0.78	1	1
重钙	0.35	2.8	17.86	0	50
合计	——	——	161.28	164.5	214.5



解： 配方1的密度：

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \sum m_i / \sum V_i = 164.5 / 143.42 \\ &= 1.147 (\text{g/cm}^3)\end{aligned}$$

配方1单位质量成本：

$$P_m = \sum (P_i \times m_i) /$$

$$\sum m_i = 2359.2 / 164.5 = 14.342 \quad (\text{元/kg})$$



配方1单位体积成本:

$$P_{v1} = P_m \times \rho = 14.342 \times 1.147 \\ = 16.450 \text{ (元/L)}$$

配方1制作制品的体积:

$$V_1 = m / \rho = 1200 / 1.147 \\ = 1046.2 \text{ (cm}^3\text{)}$$



制品胶料成本:

$$P_{\text{胶}1} = P_{v1} \times V_1 = 16.450 \times 1.0462 \\ = 17.21 \text{ (元)}$$

配方1的炼胶成本:

$$P_{\text{炼胶}1} = 1.2 \times 1.2 = 1.44 \text{ (元)}$$



配方1硫化成本:

$$P_{\text{硫化}1} = (4/60) \times 10 = 0.67 \text{ (元)}$$

总成本:

$$P_{\text{总}1} = P_{\text{胶}1} + P_{\text{炼胶}1} + P_{\text{硫化}1} = 19.32 \text{ (元)}$$

每件制品的利润:

$$R_1 = P_{\text{价格}} - P_{\text{总}1} = 21.6 - 19.32 = 2.28 \text{ (元)}$$



配方2的密度:

$$\rho_2 = \sum m_i / \sum V_i = 214.5 / 161.28$$
$$= 1.330 (\text{g/cm}^3)$$

配方2单位质量成本:

$$P_m = \sum (P_i \times m_i) /$$
$$\sum m_i = 2376.7 / 214.5 = 11.080 \quad (\text{元/kg})$$



配方2单位体积成本:

$$P_{V_2} = P_m \times \rho = 11.080 \times 1.330 \\ = 14.736 \text{ (元/L)}$$

配方2制作制品的体积:

$$V_2 = V_1 = m / \rho = 1200 / 1.147 \\ = 1046.2 \text{ (cm}^3\text{)}$$



制品胶料成本:

$$P_2 = P_{v2} \times V_2 = 14.736 \times 1.0462 \\ = 15.42 \text{ (元)}$$

配方2的炼胶成本:

$$P_{\text{炼胶}2} = 1.0462 \times 1.330 \times 1.2 = 1.67 \text{ (元)}$$



配方2硫化成本:

$$P_{\text{硫化}2} = (5/60) \times 10 = 0.83 \text{ (元)}$$

总成本:

$$P_{\text{总}2} = P_{\text{胶}2} + P_{\text{炼胶}2} + P_{\text{硫化}2} = 17.92 \text{ (元)}$$

每件制品的利润:

$$R_2 = P_{\text{价格}} - P_{\text{总}2} = 21.6 - 17.92 = 3.68 \text{ (元)}$$



总结：

(1) 配方中加入填料均可降低胶料成本，但不一定降低总成本。加入填料后，合格率下降，硫化时间延长，炼胶成本增大。



总结：

(2) 如产品按质量计价，配方中加入密度大的填料成本低；如按件计价，加入密度小的填料成本低。

(3) 加入填料，会牺牲制品的性能。



总结：

(4) 不加填料，加快硫化速度或胶料流动性，虽然胶料成本略有增加，但可降低炼胶成本和硫化成本，提高效益。



总结：

(5) 中低档及小制品采用加填料降低成本；高档大型制品要多考虑制品合格率和工艺成本。



价值工程：以最低的成本可靠地实现产品必要的功能。

价值=功能/成本



五种提高价值的途径：

- (1)功能不变， 成本降低；**
- (2)成本不变， 提高性能；**
- (3)功能提高， 成本降低；**
- (4)成本略有提高， 功能大幅度提高；**
- (5)功能略有降低， 成本大幅度下降。**



低成本配方设计要点：

(1) 降低生胶成本是降低胶料成本最有效的途径：选用价格便宜、密度低、可填充量大的生胶；生胶并用；橡塑共混；再生胶及胶粉的使用；边角料及返回胶的使用（注意比例）；生胶替代（如用IR替代NR、ENR替代IIR等）。



低成本配方设计要点：

(2) 加入填料是降成本另一重要途径：
增加炭黑与油的用量；用表面活化改性的碳酸钙、陶土、高岭土部分取代炭黑或白炭黑；加入价格低廉的填料如轻钙、滑石粉、云母粉、石英粉、活性硅粉等。



低成本配方设计要点：

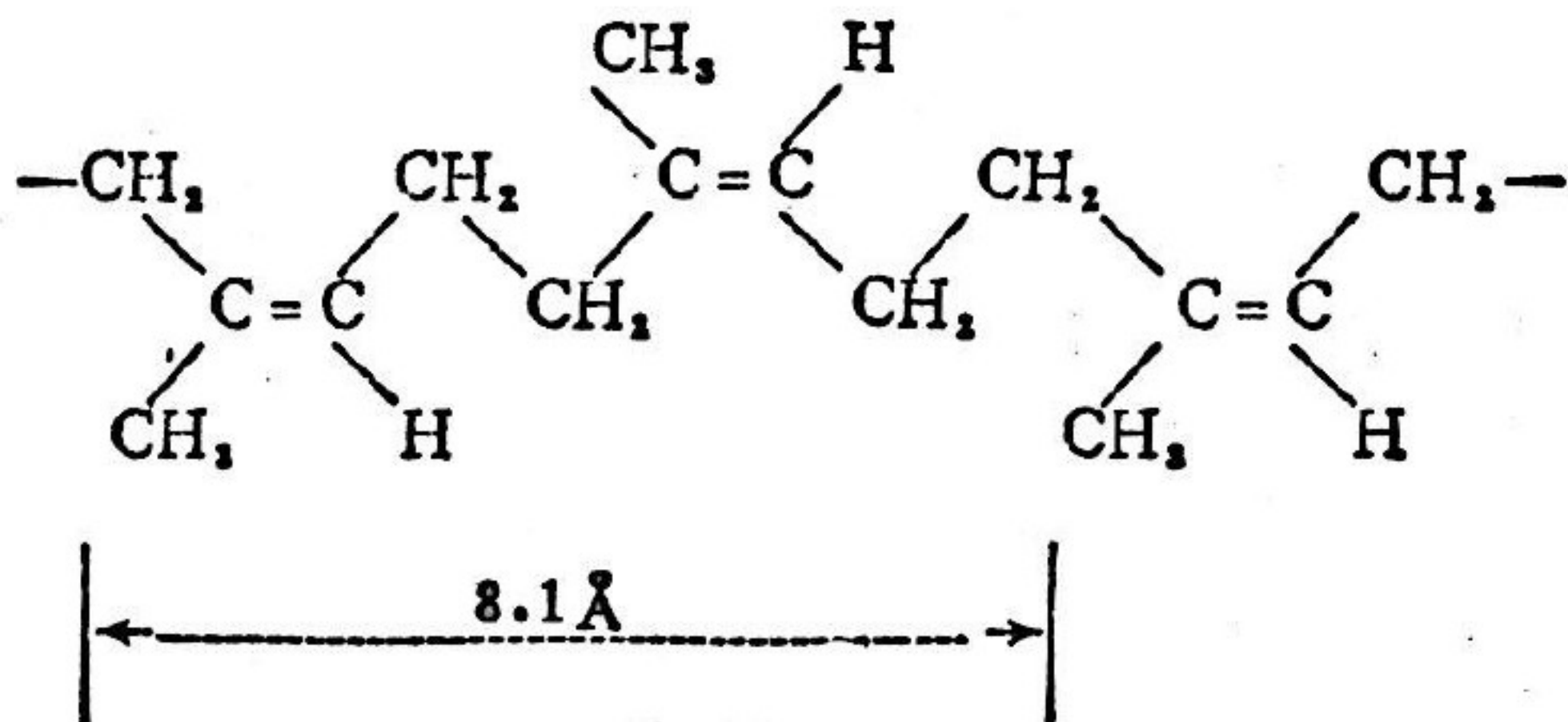
(3) 适当加快硫化速度可降低生产成本：促进剂并用；适当增加促进剂用量；适当提高温度



第一大体系：各种橡胶的性能特点

- 天然橡胶（NR）
- 丁苯橡胶（SBR）
- 顺丁橡胶（BR）
- 氯丁橡胶（CR）
- 丁基橡胶（IIR）
- 丁腈橡胶（NBR）
- 三元乙丙橡胶（EPDM）
- 硅橡胶（SiR）
- 氟橡胶（FKM）
- 聚氨酯橡胶（PUR）
- 聚丙烯酸酯橡胶（ACM）
- 氯醚橡胶（ECO）

- 天然橡胶 (NR)



顺式-1, 4加成结构
(巴西橡胶)

NR的主要成分是异戊二烯的均聚物，其中顺式加成结构达97%。

A small image in the top left corner showing laboratory glassware, including a test tube and a beaker, with a blue and white color scheme.

• 性能优点

- (1) NR是一种结晶性橡胶，可拉伸结晶，且NR具有较高的分子量。NR纯胶硫化后强度可达25MPa；用炭黑增强后可达35MPa。
- (2) NR的撕裂强度也很高，最高可达120 kN/m。
- (3) 回弹性高，滞后损失小，生热低，良好的耐疲劳性。
- (4) NR具有较高的耐磨性。
- (5) 混炼胶黏合性强，生胶强度高，挺性好。



- **性能缺点：**

- **耐热性不高**，常期使用温度低于 90°C ，可在 100°C 下可短期使用；耐老化，耐 O_3 性能不高——主链上存在大量的不饱和双键。
- **NR的耐燃料油性差**——非极性橡胶与烃类油相容性高。

天然橡胶的典型用途：

- 天然橡胶的应用
- 天然橡胶主要应用于轮胎、胶带、胶管、电线电缆和多数橡胶制品，是应用最广的橡胶。



- **丁苯橡胶 (SBR)**

自由基聚合机理 (ESBR)

苯乙烯含量50% ~ 70%

阴离子聚合机理 (SSBR)



• **SBR的性能特点：**

- 非结晶性橡胶，必须**使用增强填料补强**。
- 补强后的强度能达到NR纯硫化胶的水平。
- 耐磨性较好（特别是高温），耐寒性较差（比NR），内耗大，生热高，弹性较低。
- 耐热氧化特性优于NR，硫化速度较NR慢（因SBR的双键浓度较低和苯环的体积位阻效应）；SBR的使用上限温度比NR高10-20℃。
- SBR的耐溶剂性能以及电绝缘性能与NR相似，因为均为非极性二烯类橡胶。
- SSBR比ESBR的弹性好，滚动阻力低，抓着力高。
- 加工性能比NR稍差，尤其是S-SBR包辊性差，自粘互粘性差。



- **SBR的典型用途：**

- **应用广泛**，除要求耐油、耐热、耐特种介质等特殊性能外的一般场合均可使用。
- **主要用于轮胎工业**，如轿车胎、拖拉机胎、摩托车胎中应用比例较大，载重及子午胎中应用比例较小些。
- 在无特殊要求的胶带、胶管及一些工业制品中也获得了广泛的应用，如输水胶管、鞋大底等。



溶聚丁苯橡胶

- 溶聚丁苯橡胶(S-SBR)是以丁二烯、苯乙烯为单体，烷基锂为催化剂，在有机溶剂中进行阴离子共聚的产物。由于聚合条件的不同，可使苯乙烯和丁二烯的结合方式不同，分为无规型、嵌段并存型三大类。无规型为通用型溶聚丁苯橡胶，可用于轮胎、鞋类和工业橡胶制品；嵌段型和无规型属热塑性弹性体；无规型与嵌段并存型是新型溶聚丁苯橡胶，乙烯基含量高，其特点是滚动阻力小，且抗湿滑性小。此外，还有发、以充油、充炭黑溶聚丁苯橡胶，以及反式-1,4-丁苯橡胶和锡偶联溶聚丁苯橡胶等特殊品种。
- 无规型溶聚丁苯橡胶与低温乳聚丁苯橡胶相比，其橡胶烃含量较高，支链少，相对分子质量分布较窄，而且在微观结构上丁二烯的顺式-1,4结构、1,2结构含量比例增多，反式-1,4结构比例减少。因此这种无规型的溶聚丁苯橡胶，适于填充大量的炭黑，硫化胶的耐磨性好，弹性、耐寒性、永久变形等都介于低温乳聚丁苯橡胶之间，故适用于轮胎生产。



- 顺丁橡胶 (BR)

顺1, 4结构

反1, 4结构

1, 2结构

溶液聚合（配位聚合机理）的丁二烯橡胶的各种结构的比例可通过催化体系的调整来改变。



顺1,4丁二烯橡胶（顺丁橡胶）

- **顺1,4结构达到96% ~ 98%的丁二烯橡胶被称为顺丁橡胶。**
- **高弹性、耐寒性好、耐磨耗、耐动态疲劳、动态内耗生热低。**
- **拉伸强度、撕裂强度低；抗湿滑性不良；加工性能不好、生胶会因自重而发生冷流。**
- **顺丁胶很少单独使用，经常与其它通用橡胶并用，主要用于轮胎。单独使用做高弹性的制品——高尔夫球芯。**

中乙烯基丁二烯橡胶

- 乙烯基含量在35 ~ 55%的低顺式丁二烯橡胶。
- 合适含量的乙烯基提高了耐磨性和耐老化性能。
- 其硫化胶料的抗湿滑性能可以和SBR相当，但耐磨性提高20 ~ 30%—适于制造小型轮胎。

3. 反1,4丁二烯橡胶

- 反式1,4的结构一般 $> 80\%$ 。
- 在室温下存在结晶，生胶强度、硬度高、耐磨性极好；弹性与SBR接近、动态生热大。
- 主要用于制造鞋底、地板、垫圈等。



- 氯丁橡胶 (CR) - Neoprene

硫黄调节型 (G型)

$X=2\sim6$

$X=2\sim6$; $n=80\sim100$

非硫黄调节型 (W型)

硫醇型

- G型分子间的多硫S - S键容易在一定的条件下发生断裂，**储存稳定性不好**。在混炼加工过程中也容易断裂，分子量大幅度改变，**加工条件不好控制**。但G型S—S断裂后产生S—H是CR交联的**促进剂**。
- W型储存稳定性好，配方中一定加NA-22；



- **CR的性能特点：**

- 结晶性橡胶——纯胶强度高，交联纯胶的强度略高于交联NR。
- 弹性低、动态内耗大、耐寒性差。
- 含有大量—Cl取代基团——**阻燃性、耐烷烃油**好、黏和强度高、但电绝缘性差。
- C - Cl和C = C的共扼——耐热性、耐候性和耐O₃性优异。使用温度可达120℃。



• CR的典型应用：

- 汽车传动带
- CR主要应用于**阻燃、耐油、耐天候**制品和**黏合剂**。
- 耐热、阻燃运输带。
- 耐油、耐化学腐蚀的胶管。
- 电线、电缆的**外层胶**。
- 门窗密封条。
- 公路路面添缝材料、桥梁支座的橡胶垫。

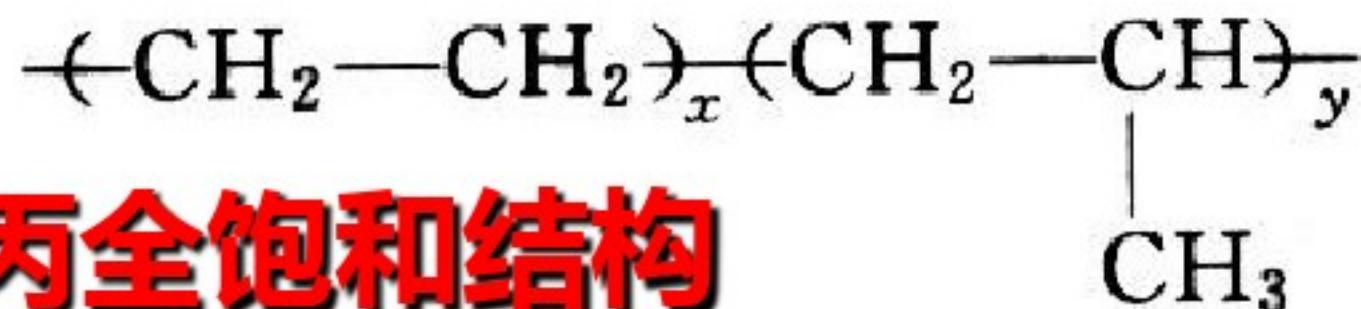


氯丁橡胶的结构性能及配合体系

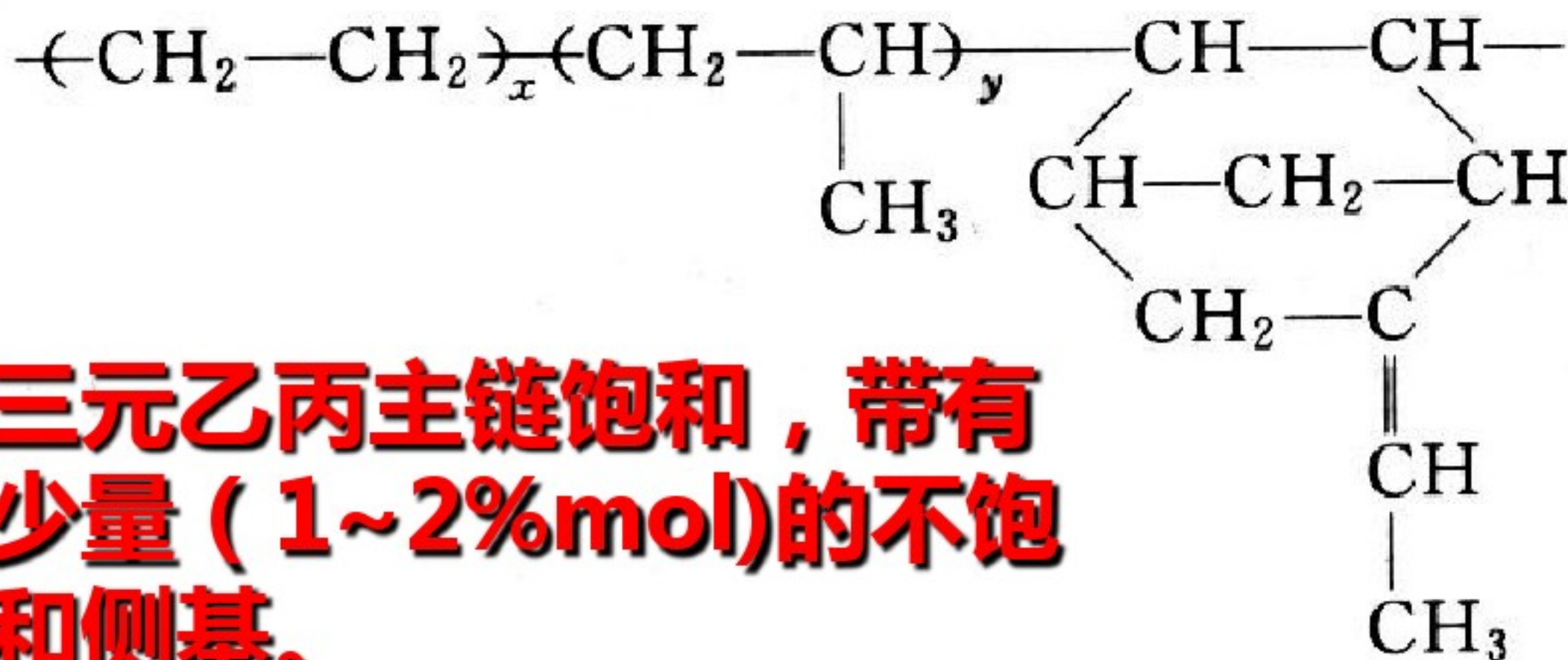
- **与其它二烯类橡胶相比，氯丁橡胶配合特点：**
- 不能采用S体系；采用金属氧化物硫化，氧化锌的作用机理不同（与氧化镁配合获得较好的加工安全性和硫化速度；高活性氧化镁；氧化锌后期加入提高初期硫化及平坦期和耐热耐老化性）；通过防护体系设计可以得到耐老化优异的材料；
- 促进剂NA-22(硫脲)：回弹性和压缩永久变形，易焦烧和难于分散；
- 防护体系：4010NA（臭氧,石蜡）；D、A（老化）
- 填充体系：半补强（50份）和高耐磨，改善撕裂和定伸；
- 软化增塑体系：环烷油；芳烃油（深色）
- 其它助剂体系：着色剂；增粘助剂（间甲白）；

- 三元乙丙橡胶 (EPDM) 和二元乙丙橡胶 (EPM) :

二元乙丙全饱和结构



EPM



三元乙丙主链饱和，带有少量 (1~2%mol) 的不饱和和侧基。

EPDM, E 型



- **EPDM的性能特点：**

乙丙橡胶是**饱和的非极性**的分子主链——**优点：**

- **具有高耐热性：**超过IIR是通用和大品种特种橡胶中耐热性最高的，最高使用温度达150°C。
- **突出的耐候性和耐O₃性：**优于IIR和CR。
- **耐化学腐蚀性好：**长期与极性溶剂和酸碱接触，性能变化小。
- **弹性和耐低温性好：**仅次于NR和BR。
- **电绝缘性好：**主要是EPR吸水率低。
- **耐水性、耐热水、耐水蒸汽性优良。**



- **乙丙橡胶的性能缺点：**

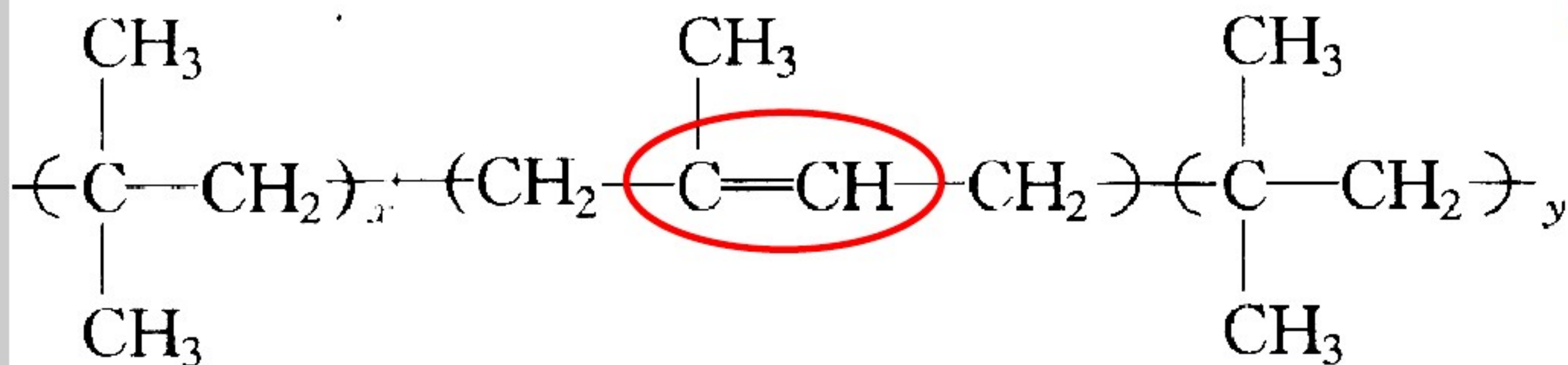
1. 双键含量低——**硫化速度慢**，与不饱和橡胶并用时，共硫化困难。
2. 加工性能不好，自粘和互粘性差。
3. 耐烷烃油性差、易燃、气密性不好。



乙丙橡胶的典型应用

- 优异耐候性——汽车车窗密封条；
- 耐热水性——汽车发动机散热器软管；
- 耐O₃性——与其它二烯类橡胶并用做轮胎胎侧和内胎。
- 耐候、耐水性——高级防水卷材。
- 电绝缘性——电缆护套及绝缘材料
- 耐热性——耐热物料输送带、耐热汽车传动带。
- 热塑性树脂（如PP）的增韧改性剂。

• 丁基橡胶 (IIR) 及卤化丁基橡胶:



IIR 橡胶在主链上含有少量的异戊二烯——通常100个碳原子才有一个双键。饱和度很高。

优点

耐热性高——可短期在200°C使用。

气密性很好，耐气候性优良

耐O₃性优良——是通用橡胶的10倍以上。

缺点——交联速度慢。



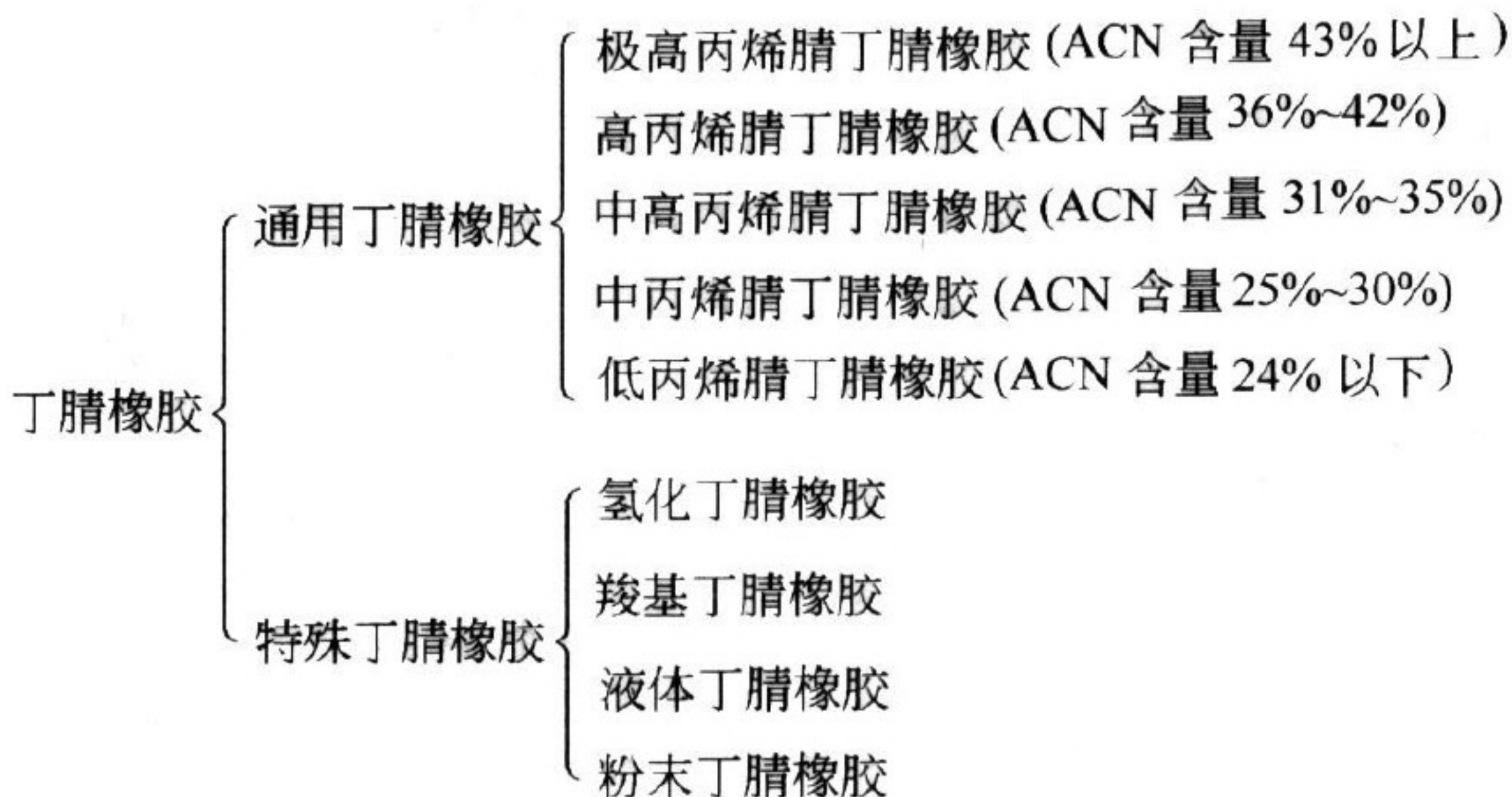
- **聚异丁烯段规整、对称性高**——结晶性橡胶。也具有拉伸诱导结晶的现象，纯胶强度高（ $14 \sim 21\text{MPa}$ ）。
- 异丁烯主链上多而密集的侧甲基，填补了分子链间的孔隙——**IIR耐透气性和耐透水性优异**。
- 异丁烯主链上多而密集的侧甲基，导致分子链在相对运动时，内摩擦大、内耗高——**适合用于阻尼减震材料**。
- **IIR的自黏性和互黏性差**，与其它通用橡胶相容性低——通过**卤化**的方法提高黏结性（**卤素含量 $1 \sim 2\%$** ）：溴化丁基（BIIR）、氯化丁基（CIIR）。



- **IIR的典型用途：**

- 利用IIR的高气密性——充气轮胎的内胎；
- 使用卤化IIR制造无内胎子午线轮胎的气密层。
- 利用IIR的耐透水性——防水卷材，电气制品；
- 利用IIR的高耐热性——耐热运输带；
- 利用IIR的高阻尼性——减震、吸振制品。

• 丁腈橡胶 (NBR)





- **NBR的性能特点：**
- NBR突出的性能是具有**优异的耐非极性油和溶剂性**。
- NBR是非结晶性橡胶，需要用活性填料增强才能具有适用的力学性能。
- NBR的耐热性不高，但好于NR，SBR，BR，长期使用温度可达120℃。
- NBR的耐O₃性好于通用的二烯类不饱和橡胶。
- **NBR广泛应用于耐油制品**——接触油的胶管、印刷胶辊、密封垫圈、飞机油箱衬里等。

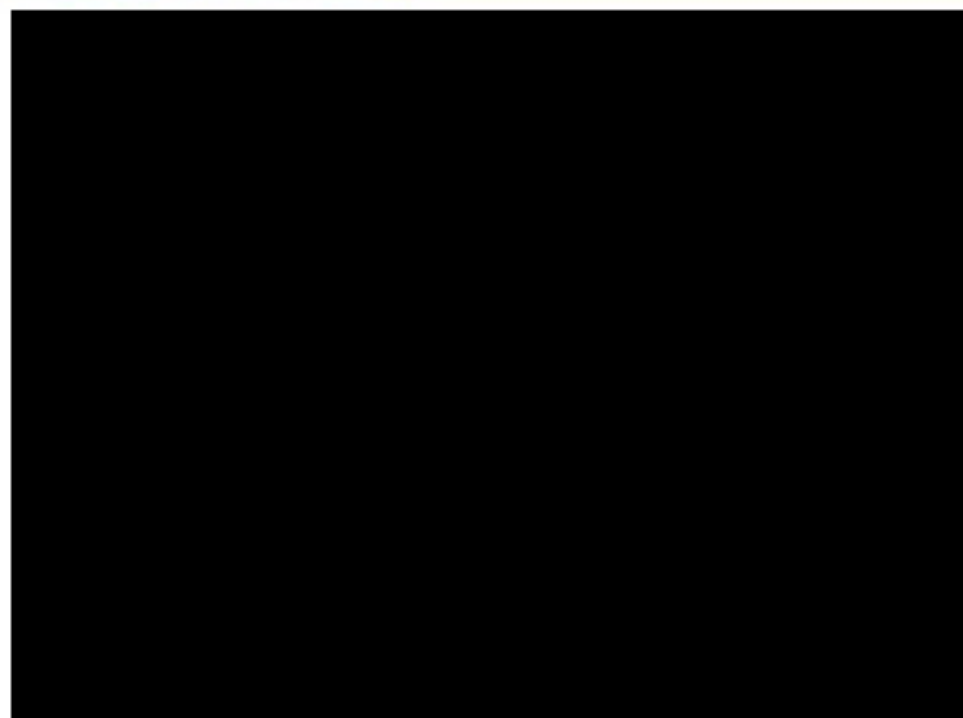


丙烯腈的含量对NBR性能有极大的影响


丙烯腈含量增多：

- 硬度、定伸应力、拉伸强度、耐磨性提高；
- 耐油性、耐热性、耐化学药品性提高；
- 气密性提高，当丙烯腈含量超过40%，气密性与IIR相当；
- 弹性、耐寒性下降。

- 硅橡胶 (SiR/Q)



- Si—O键的键能远高于C—C键能——SiR具有极高的耐热性，耐O₃，耐老化性。
- Si—O键比C—C键具有更高的活动能力——SiR柔软而富有弹性，耐寒性很好。
- SiR的使用温度范围在弹性材料中最宽：-100°C ~ 350°C。但强度低，即使采用最佳的增强配合，强度也很难超过10MPa。

- 
- Si—O键不耐酸碱，遇酸碱会解聚；
 - 极高的疏水性——电绝缘性好；
 - 低表面张力和生理惰性及高透气性。

■SiR的典型应用：

- 宇航工业——航天器上的密封件（利用SiR的使用温度范围宽）。
- 电子、电气工业的防震，防潮灌封、绝缘材料
- 电子、电气工业——导电（电磁屏蔽）；导热材料。
- 建筑工业——密封胶，
- 医疗卫生——人造器官。

- 氟橡胶 (FKM) :

a) 含氟烯烃类橡胶

偏氟乙烯-三氟氯乙烯
共聚物；
23型氟橡胶

偏氟乙烯-六氟丙烯
共聚物； **26型氟橡胶**

**246型
氟橡胶**

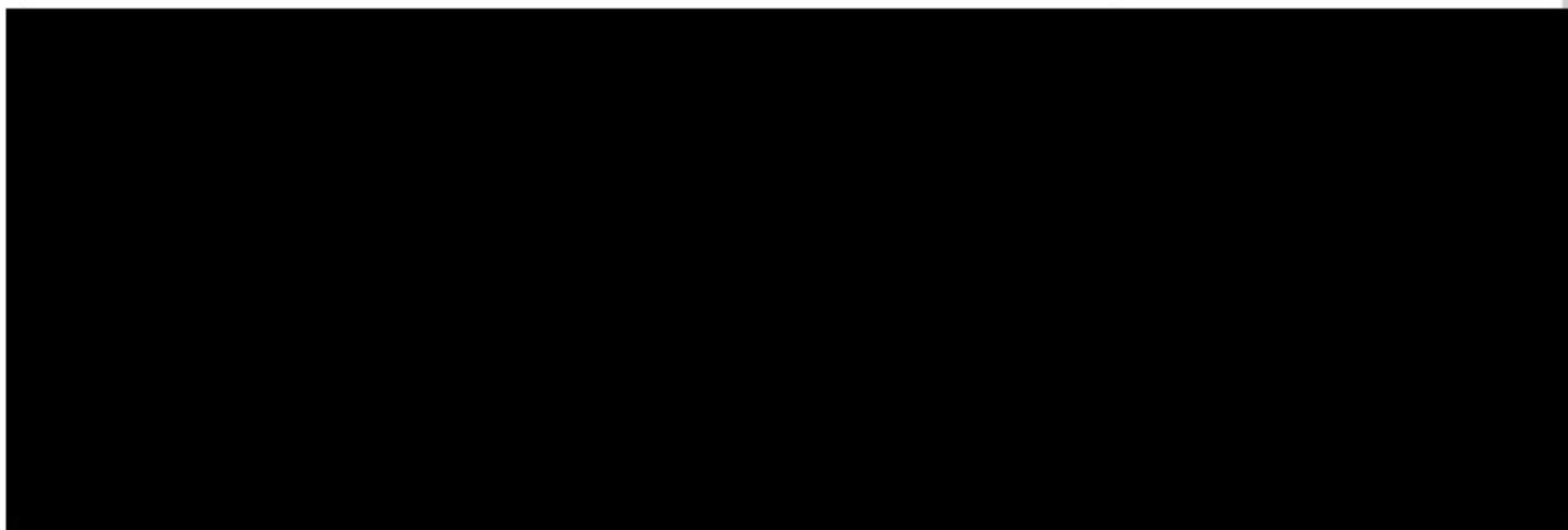
四丙氟橡胶



b) 亚硝基氟橡胶



c) 全氟醚橡胶



3. 氟橡胶的性能特点：

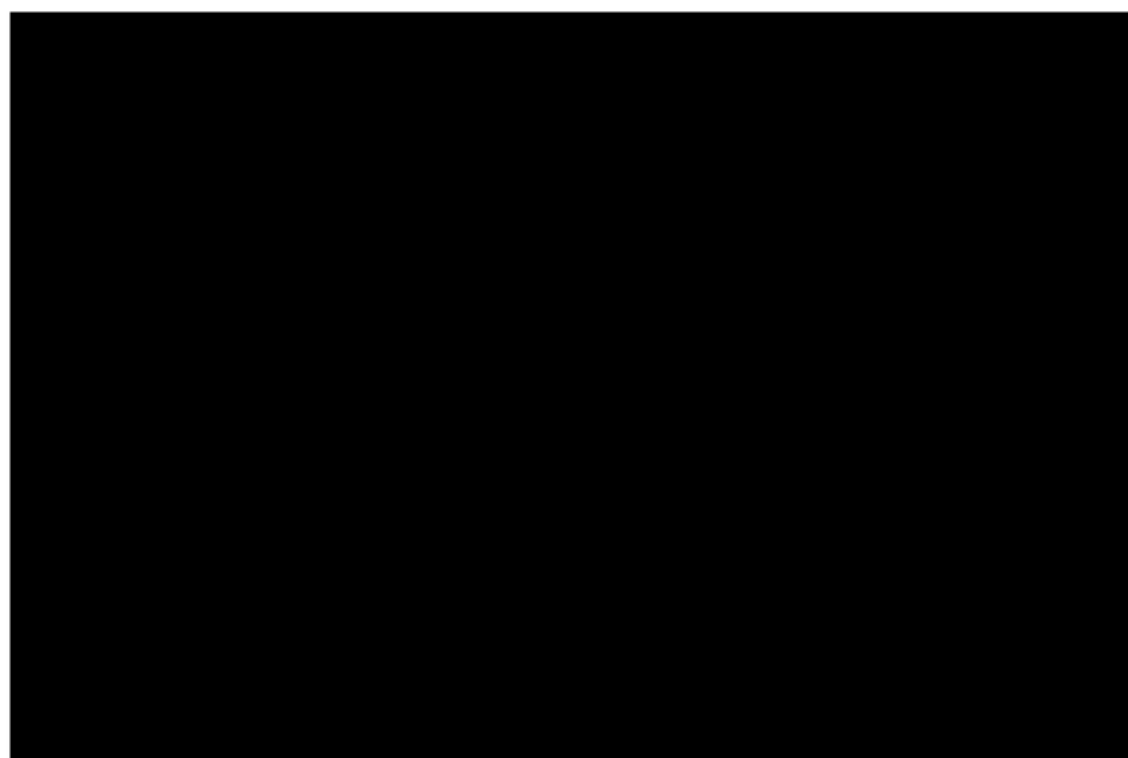
- 耐高温，最高可耐**315°C**；
- 耐油、最佳的耐化学介质和腐蚀性；
- 耐高真空。



应用领域：

- **氟橡胶价格昂贵，~ 190 ¥ /kg。**
- **氟橡胶主要应用于在苛刻环境下工作的耐油、耐真空密封制品——应用于现代航空、导弹、火箭、宇航飞行、原子能等尖端技术领域。**

• 丙烯酸酯橡胶



- 主链高饱和度——耐热性，耐老化性能好；
- 带有极性侧基——耐矿物油性好。
- 极性侧基为酯基——耐水性和耐酸碱性不好。



- **ACM的主要性能特点与应用：**

- **ACR为非结晶性橡胶，纯胶强度较低。补强后的强度一般不超过20 MPa。**

- **ACR的突出性能优势是具有优异的耐高温油性（180℃），仅次于氟橡胶。**

- **ACR主要应用于汽车的耐高温、耐油密封配件——如变速箱密封和活塞杆密封。因而常被称为车用橡胶。**

A small image showing laboratory glassware, including a beaker and test tubes, with a blue and white color scheme.

- **聚氨酯橡胶 (PUR)** :

性能优点是：

- 最高的拉伸强度——是NR的一倍，自身无需增强，
- 抗撕裂性能和耐磨性优异
- 耐化学药品性优异，耐油性与NBR相媲美。
- 耐臭氧性好、黏合性好。

缺点是：

- 耐水解性差，易水解；
- 滞后损耗大，动态生热大。



- **PUR的典型应用：**

- 由于PUR的物理机械性能非常优异：用于制造高耐磨、高强度耐油制品和高硬度高模量制品。如：工业胶辊、实心轮胎等。
- 但制品要避免在高温和有酸碱的介质中使用。



- **氯醚橡胶 (ECO) :**
- **性能特点 :**
 - 主链为C - C - O饱和结构：良好的耐热老化性和耐O₃性；
 - 极性的氯亚甲基侧链：优异的耐燃料油性和耐气透性。
 - 在共聚氯醚中，C—C—O基团比—CH₂Cl基团数量多，可以获得较好的低温性能。与NBR具有同等耐油性时，共聚型ECO的脆性温度低20°C。
- **典型应用 :** 要求兼具耐油、耐寒、耐高温的制品，如：飞机上耐油密封件。