

1. 橡胶制品配方设计的基本原理

1.1 橡胶配方设计的基本概念

橡胶配方就是表示能满足橡胶制品规定使用性能及加工性能要求的胶料中，各种原材料的种类和用量的搭配方案。生产中所用配方应该包括：**胶料的名称及代号、胶料的用途、各种配合剂的用量、生胶含量、密度以及胶料的物性。**

所谓配方设计就是如何确定这种**比例**关系，是橡胶制品生产过程中的关键环节。

1.1.1 橡胶配方设计的原则

橡胶配方设计的任务是力求使橡胶制品在**性能、成本和工艺可行性**三个方面取得最佳的**综合平衡**。通常，要遵循以下几条原则：

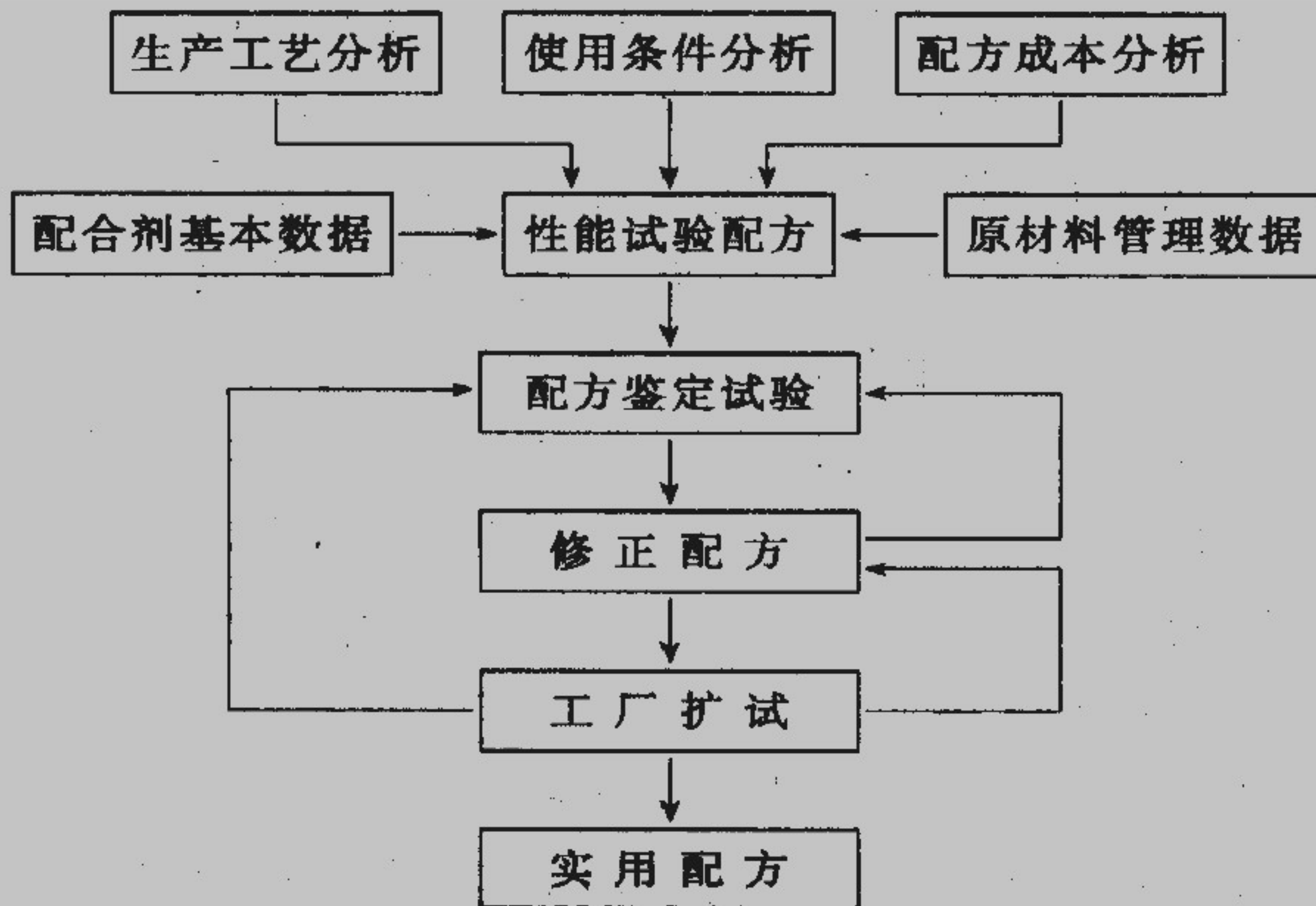
- (1) 充分了解制品的性能要求、使用条件；半成品的性能一般应高于成品指标的10%。
- (2) 由于橡胶制品的性能一般是多方面的，性能在满足性能要求方面，要抓住主要矛盾，平衡次要矛盾；
- (3) 对多部件制品，要从整体考虑；
- (4) 平衡使用性能与加工性能；
- (5) 考虑配合剂之间的相互影响；
- (6) 低污染；
- (7) 简化配方，降低成本。

1.1.2 橡胶配方设计的程序

配方设计的基本程序包括:

- (1) **调研** 包括制品的使用条件, 如温度、压力、是否接触介质、使用的频率等方面。
- (2) **选材** 根据调研结果, 选材、确定基本配方; 包括生胶材料及各种配合剂各种生胶的基本配方可通过资料查询。
- (3) **配方筛选** 确定能够反映产品性能的试验方法, 反复实验进行筛选。
- (4) **检验** 通过选定的配方制备胶料、产品, 进行验证。
- (5) **定工艺** 根据试验过程拟定加工工艺条件。
- (6) **评定** 对制品的性价比进行综合评定。

橡胶制品配方设计原理



1.1.3 橡胶配方的表示方法及其计算

橡胶配方的表示方法

(1) 基本配方

基本配方是用**质量份数**表示的配方，即以生胶的质量为100份，其它配合剂用量都以相对的质量份数来表示。

(2) 质量百分数配方

质量百分数配方是以**胶料总质量**为100%，生胶及各种配合剂用量都用质量百分数来表示。

(3) 体积百分数配方

体积百分数配方是以**胶料的总体积**为100%，生胶及各种配合剂用量都用体积百分数来表示。

(4) 生产配方

根据炼胶机的容量，由基本配方换算出的**实际生产**投料量。

1.2 配合体系与制品性能的关系

1.2.1 配合体系与拉伸强度的关系

拉伸强度是指试片受拉伸作用至断裂时单位面积上所承受的最大拉伸应力，单位MPa。在硫化胶的测定项目中一般也都包括这项指标。工业用橡胶制品，多以拉伸强度作为产品质量的主要指标。

(1) 橡胶品种

主链上有极性取代基或芳基的橡胶的拉伸强度较高。就纯橡胶配合而言，天然橡胶和聚氨酯橡胶的拉伸强度最高，丁基橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶次之，丁苯橡胶、丁腈橡胶较差。

(2) 硫化体系

① 交联密度

随着交联密度的增加，橡胶拉伸强度，出现先增后降的趋势，存在最佳值，这就要求适当选择硫化剂的用量。

②交联键的类型

硫化胶的拉伸强度随着交联键能的增加而减小。当交联键能较弱时，在高应力集中下会很快断裂，从而解除了所承受的负荷，而将应力转移分配给相邻链段上，使得网络作为一个整体均匀地承受较大应力；同时，弱交联键的较早断裂还有利于该部分主链的定向排列和结晶，因此存在弱交联键的硫化胶的拉伸强度较大。例如，适当增加硫黄用量，采用促进剂M或与胍类促进剂并用，可提高键能较低的多硫键（—S_x—）的含量，提高拉伸强度。

(3) 填充体系

一般而言，填充剂粒径越小、比表面积越大、结构性越高，补强效果越好。

(4) 增塑体系

增塑剂一般会使橡胶的拉伸强度降低，与橡胶相容性好、具有限制橡胶分子运动的高黏度油类增塑剂可提高橡胶的拉伸强度。其它，如共混、使用表面活性剂、偶联剂也可提高橡胶的拉伸强度。

4.2.2 配合体系与撕裂强度的关系

指将带有切口的试片撕裂时所需的最大力，其单位为N/m。

(1) 橡胶品种

天然橡胶、氯丁橡胶等结晶性橡胶的撕裂性较好。几种橡胶的抗撕裂性强弱顺序是：NR > CR > SBR > NBR

(2) 硫化体系

多硫键具有较高的撕裂强度。

(3) 填充体系

粒子细、活性大的炭黑、白炭黑补强时，撕裂强度明显改善；炭黑用量一般在50-60phr时可获得最高撕裂强度。但用量过大时撕裂强度反而下降。

1.2.3 配合体系与定伸应力的关系

定伸应力是指试样被拉伸至一定长度时所受的力与试样在拉伸前的截面积之比，单位为MPa，工业中常用的有伸长为100%、300%和500%时的定伸应力。

- (1) 橡胶品种 要求高定伸应力的橡胶制品可以用天然橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶来制备；低定伸应力的制品可采用天然橡胶、高顺丁橡胶。
- (2) 硫化体系 随着交联密度的增加，定伸应力随之增加。因此，调整硫化体系中硫黄及促进剂的用量来增大交联密度，进而提高定伸应力。
- (3) 填充体系 增加粒度小、结构性高的高活性填充剂的用量可提高定伸应力。以炭黑的效果最为显著。对丁苯橡胶来说，主要取决于炭黑的结构性。
- (4) 增塑体系 增塑剂用量增加，定伸应力降低。

1.2.4 配合体系与回弹性的关系

回弹性又称冲击弹性，是指橡胶受冲击以后恢复原状的能力。试验的时候是使一定高度的重物自由落到橡胶试样表面上，用重物回弹的高度来评价。

(1) 橡胶品种 从结构因素来说，分子链越柔顺、分子间作用力越小的橡胶，其弹性越好。以天然橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶以及硅橡胶的回弹性较好。

(2) 硫化体系 在一定范围内，弹性随交联密度的增大而提高，多硫键的回弹性高于低硫键和碳碳交联键。适当增加硫黄用量有利于硫化胶弹性的增加。

(3) 填充体系 填充剂用量越少、胶料含胶率越高，有利于弹性的增加。炭黑特别是细粒子活性炭黑，对硫化胶弹性的降低影响较大，对弹性要求高的胶料多采用中粒子炭黑。

(4) 增塑体系 增塑剂对硫化胶弹性的影响一般不大，但用量过大时会使弹性降低。

1.2.5 配合体系与耐磨性能的关系

(1) 橡胶品种

从结构因素分析，分子链柔顺性好、有共轭体系存在、含有芳基的极性橡胶的耐磨性能较好。聚氨酯橡胶具有特殊的耐磨性能，但其耐冲击、耐切割性能较差。其次是顺丁胶、丁苯橡胶、天然橡胶。对丁苯橡胶和天然橡胶来说，当温度低于 15°C 天然橡胶的耐磨性较好；而当温度在 15°C 以上时，丁苯橡胶的耐磨性较好。

(2) 填充体系

加入细粒子、高结构性的炭黑能够提高硫化胶的耐磨性能，以高结构高耐磨炉黑最好。填充的量一般有最佳值，多了反而降低。对天然或丁苯橡胶一般用量为 $50\sim 60\text{phr}$ 。

白色填料以粒径为 20nm 左右的白炭黑为最好，其次是氧化锌。

(3) 硫化体系 随交联密度的增加，耐磨性能会出现最大值。同时考虑到炭黑的吸附作用，硫化剂和促进剂的用量要适当多一些。促进剂应选择硫化平坦性能较好的噻唑类为好。

此外，正确使用防老剂也能间接提高制品的耐磨性能。

1.2.6 配合体系与耐屈挠性能的关系

橡胶在往复屈挠过程中，由于化学和机械的作用，在弯曲部分所产生的表面裂口称为屈挠龟裂。

橡胶产生屈挠龟裂的过程分为两个阶段，即龟裂的发生阶段和龟裂的增长阶段。各种橡胶在这两个阶段表现的特征不同，以天然橡胶和丁苯橡胶为例，天然橡胶容易产生龟裂，但龟裂增长的速度慢；而丁苯橡胶难以产生龟裂，但一旦产生龟裂，其增长的速度较为迅速。

(1) 橡胶品种

橡胶制品的耐屈挠性能主要取决于橡胶的品种。几种橡胶的耐龟裂发生的能力顺序为：丁基橡胶 > 氯丁橡胶 > 丁苯橡胶 > 丁腈橡胶 > 天然橡胶。而抗龟裂增长的顺序为：丁基橡胶 > 氯丁橡胶 > 天然橡胶 > 丁苯橡胶 > 丁腈橡胶。可见丁基橡胶的耐屈挠性能为最好，但在温度升高时其耐屈挠性能显著降低。

(2) 填充体系

经过表面处理的、粒径为40~80nm的填充剂的耐屈挠性能较好；粒径大、各向同性的填充剂易于屈挠中的橡胶形成空隙，从而促进龟裂的增长。

填充剂的用量不宜过多，否则会使硫化胶的定伸应力和硬度增高，导致龟裂部位的应力增大，加快龟裂的增长。而且填料若分散不均时，也会使硫化胶在屈挠过程中形成应力集中，促进空隙的产生，可采用脂肪酸盐来提高填料的分散效果。

(3) 硫化体系

过硫时硫化胶的耐屈挠性能显著下降，为提高耐屈挠性能，硫化程度最好取比正硫化少欠一点。

1.2.7 配合体系与耐疲劳性能的关系

橡胶制品承受交变循环应力或应变时所引起的局部结构变化和内部缺陷的发展过程，称为橡胶的疲劳。疲劳会使橡胶的力学性能下降，并最终导致龟裂或完全断裂。

(1) 橡胶品种

在低应变疲劳下，橡胶的 T_g 愈高，耐疲劳破坏性愈好；在高应变疲劳下，具有拉伸结晶特性的橡胶耐疲劳性能较好。

(2) 硫化体系

易于形成多硫键的硫化体系，有利于耐疲劳性能的提高，普通硫化体系最为有利。

(3) 填充体系

粒子细、结构性高的炭黑，耐疲劳性能较好，其用量一般50phr左右。

(4) 增塑体系

稀释作用小的粘稠性增塑剂有利于耐疲劳性能的提高，但用量应尽量降低。

1.2.8 配合体系与硬度的关系

橡胶硬度是指抵抗外力压入的能力，常用邵尔硬度计测定。硫化胶的硬度范围在10~100之间。

(1) 硫化体系

随着交联密度的增加，硫化胶的硬度增加。

(2) 填充体系

一定范围内，增加粒子细、结构性高的填充剂的用量可提高硫化胶的硬度。也可增加高苯乙烯树脂、酚醛树脂等物质以提高硫化胶的硬度。

(3) 增塑体系

使用增塑剂通常会使硫化胶制品的硬度降低。

1.2.9 压缩永久变形性

(1) 硫化体系

随着交联密度的增加，硫化胶的压缩永久变形降低。因此，要降低橡胶制品的永久变形性，必须是制品达到正硫化；若制品需在高温下使用，用过氧化物进行交联，可降低制品压缩永久变形性。

(2) 填充体系

填充剂粒子的形状对橡胶制品的永久变形性影响较大，其中球状或片状粒子有利于永久变形性的降低；而针状、棒状粒子则不利于永久变形性的降低。

1.3 配合体系与胶料工艺性能的影响

1.3.1 配合体系与胶料粘度的关系

各种生胶都具有一定的粘度，可根据用途和需要加以选择。一般而言，填充剂的加入会使胶料的粘度增加。加入增塑剂则能够降低胶料的粘度。

1.3.2 配合体系对胶料混炼性能的影响

胶料的混炼性能是指配合剂是否容易与橡胶混合均匀。胶料的混炼性主要取决于配合剂与橡胶之间的浸润性。

疏水性填充剂，如炭黑容易被橡胶所浸润，混炼性能较好；亲水性填充剂，如碳酸钙、陶土、白炭黑等，不易被橡胶浸润，混炼性能较差。可通过化学改性，或加入表面活性剂加以改进。

增塑剂与橡胶的相容性一般较好，易于分散。

1.3.3 配合体系对包辊性能的影响

胶料的包辊性能主要取决于生胶的强度和粘着性能。

影响生胶强度的因素包括生胶的分子量及其拉伸结晶性能。天然橡胶具有最好的包辊性能，乳聚合成橡胶次之，溶聚的，特别是分子量分布较宽的橡胶包辊性能较差。改善的途径有以下几种

- (1) 通过加入活性、结构性高的填充剂，如炭黑、白炭黑等增加生胶的强度，进而提高胶料地包辊性能。
- (2) 加入增粘性增塑剂 如高芳烃操作油、松焦油、古马隆树脂、酚醛树脂等。
- (3) 与少量天然橡胶并用。

1.3.4 配合体系对**焦烧特性**的影响

焦烧产生的原因主要是硫化体系选择不当导致。因此，应尽量选用后效性或临界温度较高的促进剂，也可添加防焦剂进一步改善。碱性炉法炭黑及高结构性炭黑具有促进硫化作用，易引起焦烧；而酸性的槽法炭黑，对硫化起延缓作用，一般不易焦烧。

增塑剂的加入一般都具有延缓焦烧的作用。

1.4 特种性能橡胶的配合

1.4.1 耐热橡胶

橡胶在长时间热老化作用下保持原有物理机械性能的能力称为**耐热性**。要提高橡胶制品的耐热性，主要通过两种途径：一是从橡胶**分子结构**对其分子运动的影响出发，探求提高软化温度的方法；二是从**橡胶及其交联网**与热化学反应间的关系出发，寻找提高热稳定性和化学稳定性的方法。

(1) 橡胶品种的选择

常用的有NBR、CR、EPDM、IIR、Q、FPM等

(2) 硫化体系

单硫键键能比多硫键键能高，耐热性好。因此，耐热橡胶应采用**“低硫高促”**的硫化体系。

(3) 防护体系

宜采用高效**耐热型**防老剂，如防老剂RD。

(4) 填充补强体系

一般**无机填料**比炭黑具有较高的耐热性，如白炭黑、氧化锌、氧化镁等。

(5) 增塑剂

增塑剂对橡胶耐热性不利，应尽量少用。用的话应选用**热稳定性好、不挥发**的类型。如石油系重油类。

1.4.2 耐寒橡胶

对于非结晶性橡胶，**玻璃化温度**是衡量其耐寒性的温度指标。对于结晶性橡胶往往在远高于 T_g 的温度下，很快结晶。所以结晶性橡胶的耐寒配合应设法抑制其在低温条件下的结晶。工业上以脆性温度作为橡胶制品耐寒性指标。

(1) 橡胶品种的选择

橡胶主链上含有**双键和醚键**的橡胶（如NR、BR、氯醇橡胶），具有较好的耐寒性；主链上含有**双键但具有极性侧基**的橡胶（NBR、CR）耐寒性居中；**主链不含双键，侧链具有极性基团**的橡胶（FPM）耐寒性最差。

(2) 增塑体系

加入增塑剂可使制品的 T_g 下降，提高耐寒性能。



(3) 硫化体系

耐寒橡胶的硫化体系以高硫低促的硫黄硫化体系为最好。

对非结晶性橡胶，交联密度低的对耐寒性有利；

对结晶性橡胶，当低温结晶成为影响耐寒性的主要矛盾时，则应提高交联密度降低结晶作用。

(4) 填充补强体系

填充剂的加入，一般会使橡胶的耐寒性能变差，要少用或不用。

1.4.3 耐油橡胶

(1) 橡胶品种的选择

耐油性一般是指耐非极性油类。因此，FPM、Q、NBR、CR、T、PU等极性的耐油性较好。常用的是丁腈橡胶和氯丁橡胶。

(2) 配合体系

原则上应选用**不易被油类抽出**的配合剂。

硫化体系应尽量能**提高胶料的交联密度**，硫黄的用量可以适当加大，与**酚醛树脂**并用也可提高硫化胶的耐油性。

增加填充剂用量有助于耐油性能的提高。填充剂以炭黑为主。

增塑剂宜采用少量芳香族油和**酯类**，但用量不宜太多。

1.4.4 耐腐蚀橡胶

橡胶制品的耐腐蚀性能，主要取决于橡胶的化学结构，其次是配方设计。

(1) 橡胶品种的选择

对普通酸碱腐蚀的可选用**二烯类橡胶**，如NR、SBR、NBR、CR等；对那些强氧化性、腐蚀性作用很大的介质，如硫酸、硝酸、铬酸等，则应选择氟橡胶、丁基橡胶。

(2) 配合体系

增加交联密度是提高制品耐化学药品的手段。在二烯类橡胶应尽量增加硫黄的用量。硫黄用量在30份以上的硬质橡胶的耐化学腐蚀性能较好。

填充剂应选择**化学惰性的**，如炭黑、陶土、硫酸钡、滑石粉等，其中以硫酸钡耐酸性最好。

1.4.5 导电橡胶

(1) 橡胶品种的选择

最好选择介电常数大的生胶，如氯丁橡胶、丁腈橡胶等。硅橡胶导电材料具有不导电、耐高温、耐老化的特点；丁腈橡胶、氯丁橡胶导电橡胶还具有耐油性能，可用于与油相接触的环境中。

(2) 配合体系

填充剂的结构性越高，其导电能力越强，常用的有乙炔炭黑、导电炉黑、石墨粉、金属粉等。用量以40份为宜。

增塑剂优先选择磷酸酯类增塑剂。

2. 半成品混炼胶性能测试试验

2.1 主要内容

- 橡胶的加工工艺
 - 生胶的塑炼工艺
 - 混炼工艺
 - 混炼胶的硫化工艺
- 未硫化胶的性能测试
 - 门尼粘度的测试
 - 可塑度的测试
 - 混炼胶的门尼焦烧特性
 - 混炼胶的硫化特性
- 硫化胶的性能测试
 - 硫化胶的拉伸性能
 - 硫化胶的硬度
 - 硫化胶的撕裂性能
 - 硫化胶的冲击弹性
 - 硫化胶的耐磨性
 - 硫化胶的热空气老化
 - 硫化胶的压缩疲劳生热
 - 硫化胶的屈挠疲劳和裂口增长
 - 硫化胶的耐液体介质实验
 - 硫化胶的低温脆性实验
 - 硫化胶的燃烧性能-氧指数实验
 - 炭黑的分散度的测定
 - 硫化胶的伸张疲劳
 - 硫化胶伸张时的有效弹性和滞后损失