

橡胶配方设计原理及工艺

第一章 橡胶配方设计原理

第二章 特种橡胶制品

第三章 配方设计中的数学方法

●第一章 橡胶配方设计原理

第一节 橡胶配方设计基本概念

第二节 橡胶配方设计的原则与程序

第三节 橡胶配方设计的组成与表示方法

第四节 配方设计与硫化胶物机性能关系

第五节 配方设计与胶料工艺性能间的关系

● 第二章 特种橡胶制品

- 第一节 耐燃橡胶
- 第二节 海绵橡胶
- 第三节 透明橡胶
- 第四节 吸水膨胀橡胶
- 第五节 导电橡胶

第三章 配方设计中的数学方法

- 第一节 随机变量及其分布
- 第二节 数学期望及方差
- 第三节 假设检验
- 第四节 方差分析
- 第五节 试验数据回归分析
- 第六节 试验优化与设计

●第一章 橡胶配方设计原理

第一节 橡胶配方设计基本概念

●一、配方设计定义

橡胶材料是生胶与多种配合剂构成的多相体系。橡胶制品的性能取决于橡胶分子本身，以及各种配合剂性质及它们之间的相互作用关系。

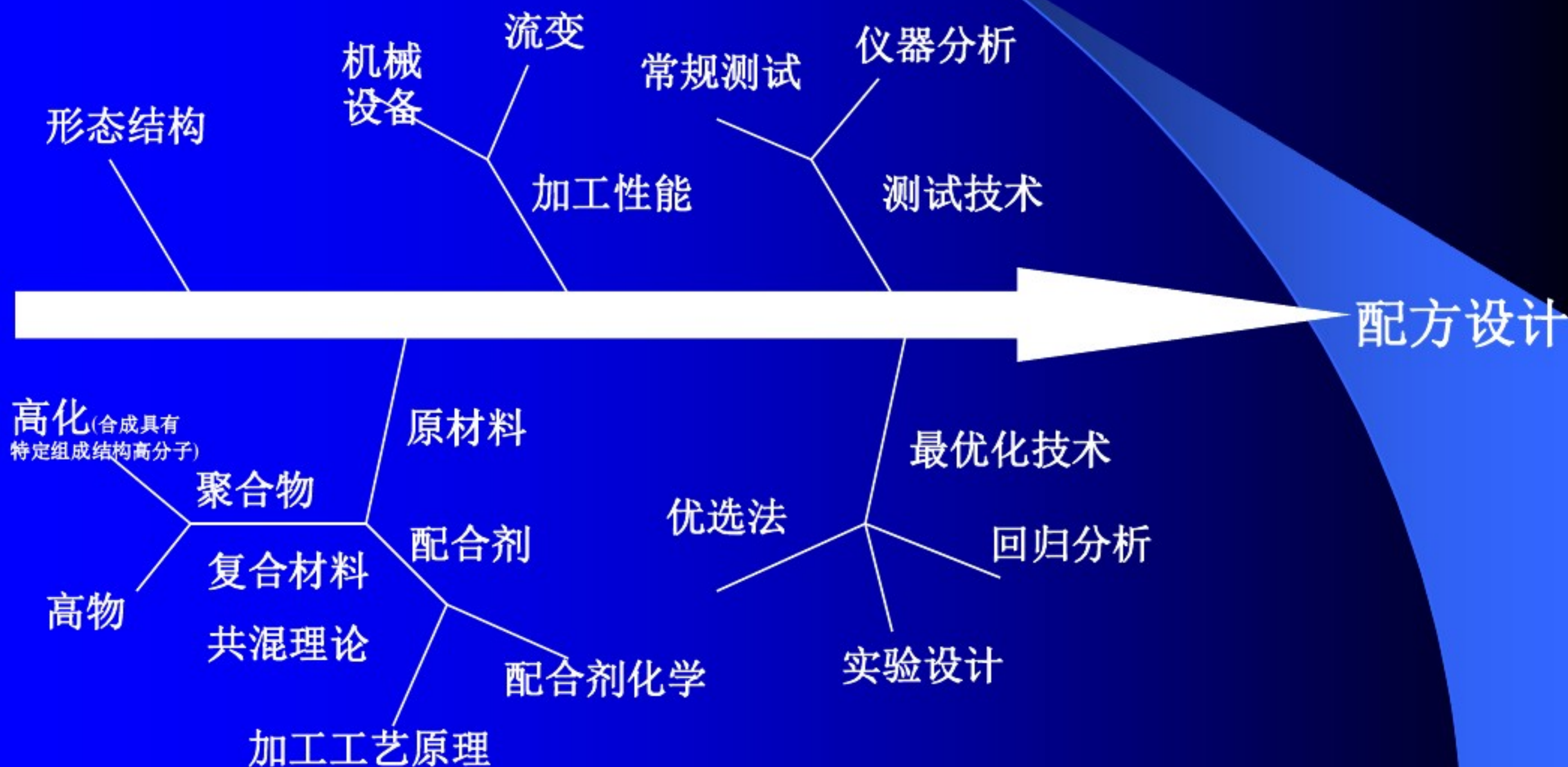
定义：根据产品的性能要求及工艺条件，合理选用原材料，制订各种原材料的用量配比关系的设计方法。

配方设计决定着产品质量、成本和加工性能。

- 五大体系
- 生胶体系
- 硫化体系
- 填充补强体系
- 软化增塑体系
- 防老体系

● 二、需掌握的知识

- 配方设计过程绝不是各种材料的简单搭配，而是在了解各种原理的基础上，充分地发挥整个配方系统的协同效果，利用新技术得到最佳配比关系。需有厚实的高物、高化、橡胶工艺原理知识，并良好运用。



● 第二节 橡胶配方设计的原则与程序

● 一、设计原则

- 使产品性能满足使用的要求或给定的指标。
- 在保证满足使用性能或给定的指标情况下，尽量节约原材料和降低成本，或者在不提高成本情况下提高质量。
- 使胶料适合于混炼、压延、压出、硫化等工艺操作，以及有利于提高设备生产效率。
- 要考虑产品各部位不同橡胶的整体配合，使各部件胶料在硫化速度上和硫化性能上达到协调。例如，轮胎胎面胶和缓冲层、帘布层间。
- 保证质量前提下，尽可能简化配方。
- 最终使橡胶的性能、成本和工艺可行性三方面取得综合平衡

● 二、设计程序

1. 确定胶料技术要求

进行调查研究，了解产品使用时的负荷、工作温度、接触介质、使用寿命以及胶料在产品结构中所起的作用，作为配方设计依据。

2. 收集技术资料

收集国内外有关同类产品或类似产品研制的技术资料作为配方设计参考。

● 3. 制定基本配方和性能试验项目

制定基本配方步骤如下：

- 1) 确定生胶的品种和用量。根据主要性能指标确定主体胶料品种，用量与含胶率有关。
- 2) 确定硫化体系。根据生胶的类型和品种，硫化工艺及产品性能要求来确定。
- 3) 确定补强剂品种和用量。根据胶料性能、比重及成本确定。
- 4) 确定软化剂品种和用量。根据生胶及填料种类，胶料性能及加工条件确定。
- 5) 确定防老剂品种和用量。根据产品使用环境的条件来确定。
- 6) 确定其它专用配合剂的品种和用量。（如着色剂，发泡剂等）

- 性能测试项目：

- 扯断强度，定伸强度，扯断伸长率，永久变形，硬度，回弹性，抗撕裂强度，热老化性能等。
- 加工性能：可塑性，焦烧性，硫化特性等。
- 其它如：生热性，疲劳性，耐寒、耐热性，耐臭氧老化性等。

↓

- 混炼胶

- 4. 进行试验并选取最佳配方

小试试验，选出最佳配方

- 5. 复试和扩大中试

- 6. 确定生产配方

生产配方包括：配方组份和用量，胶料性能指标，塑炼、混炼条件，硫化条件等整套资料。

补充：

配方研究包括三方面：

基础配方

性能配方

生产配方

● 第三节 橡胶配方设计的组成、表示方法及测试

配方组成	重量份	重量百分数%	密度 (g/cm ³)	体积百分数%	生产配方 (kg)
NR	100	62.11	0.92	76.70	50
S	3	1.86	2.05	1.00	1.5
M	1	0.62	1.42	0.50	0.5
ZnO	5	3.1	5.57	0.60	2.5
SA	2	1.24	0.92	1.60	1
炭黑	50	31.06	1.80	19.60	25
合计	161	100		100	80.0

- 有些配合剂以母胶形式加入胶料中，配方需进行相应换算。

NR	100
S	2.75
促M	0.75
ZnO	5.00
SA	3.00
防A	1.00
炭黑	45.00
合计	157.5

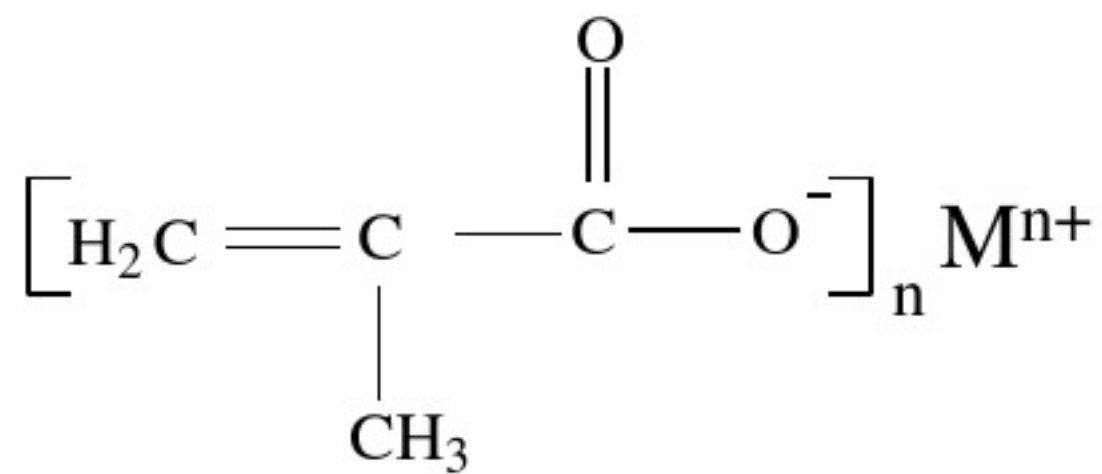
- 促M以母胶配方加入，母胶配方：

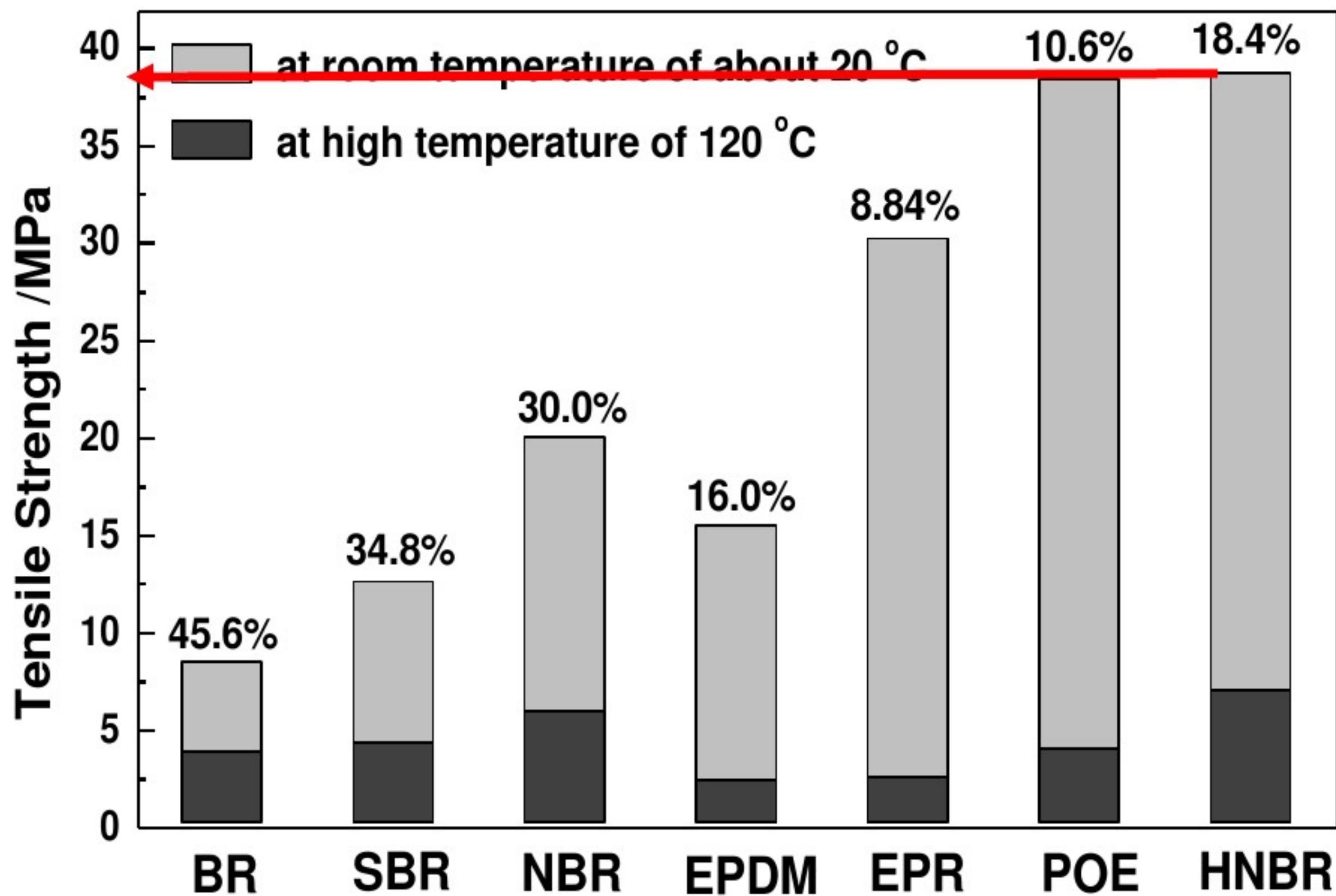
NR	90
促M	10
合计	100

●三方块原则:

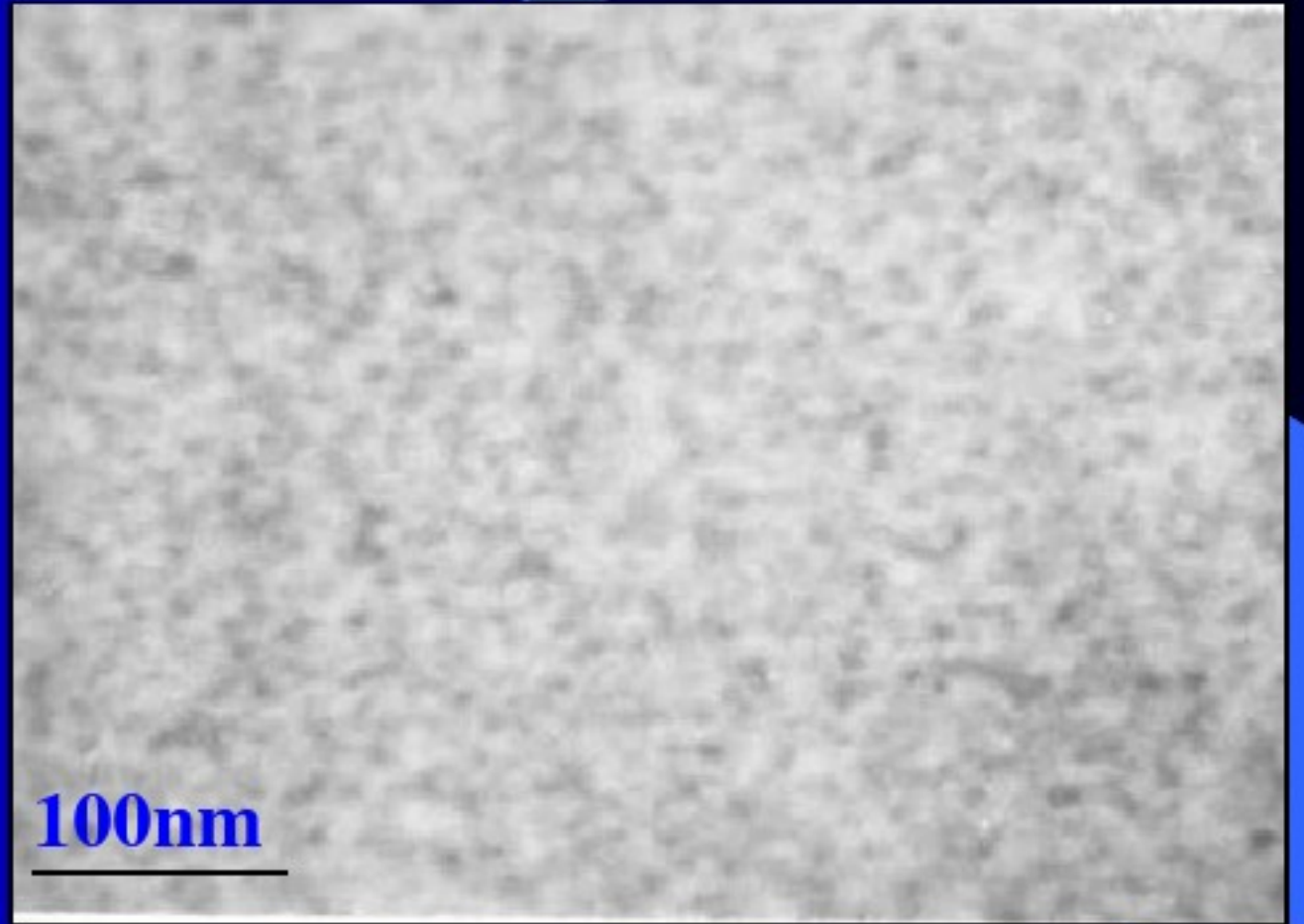
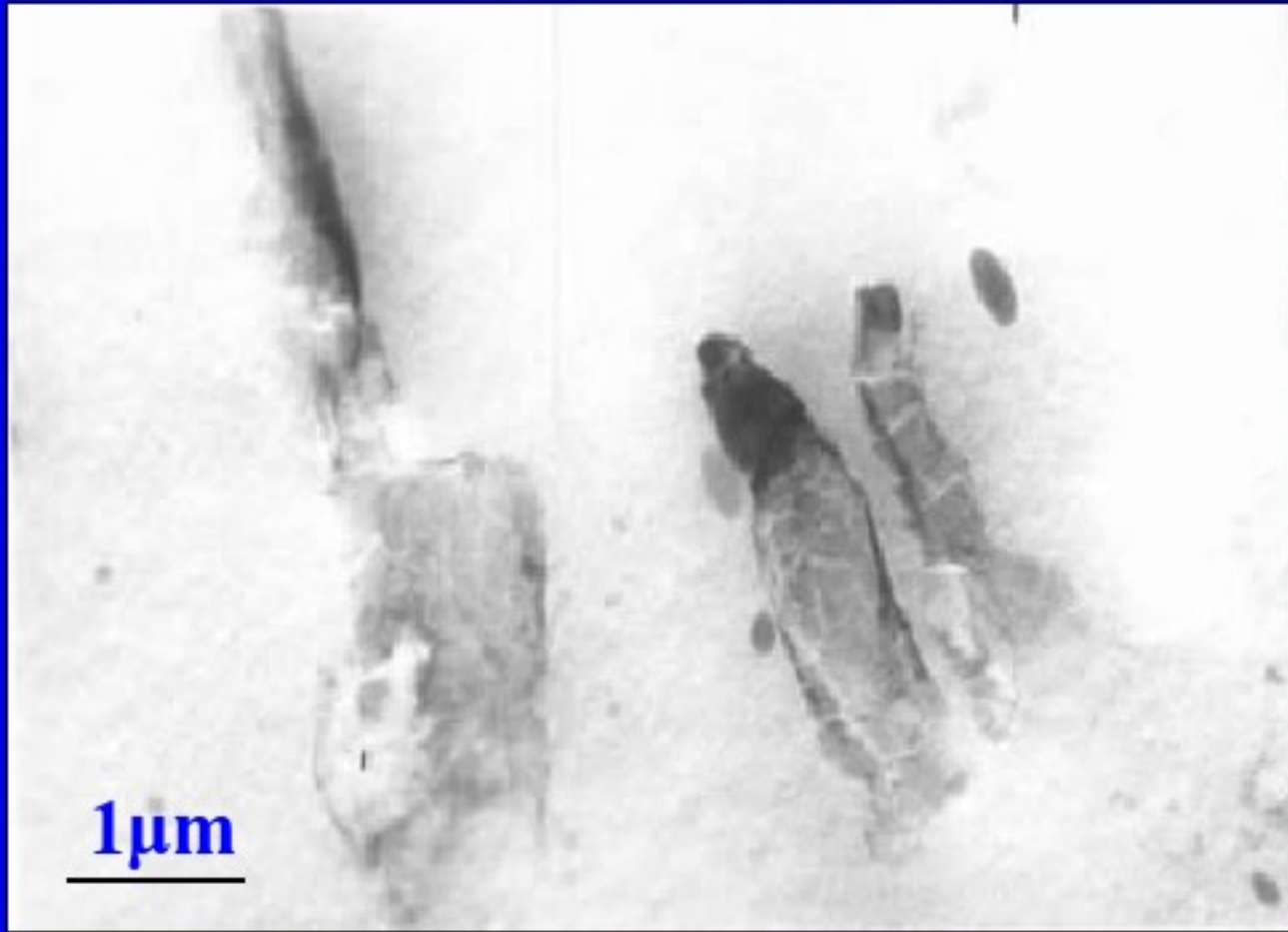
配方: 主体橡胶 硫化体系 填充补强体系 软化体系 防护体系 其它助剂 混炼条件 压延条件 硫化条件 时间温度压力	结构和形态: SEM、TEM DSC、XRD、 DMTA、RPA 化学组成及化 学反应: 色谱 红外 核磁共振	物理机械性能: 可塑度, 焦烧 硫化特性 扯断强度 定伸应力 伸长率 永久变形 回弹性 撕裂强度 耐磨性 生热性 老化、耐油等
---	---	--

甲基丙烯酸锌（ZDMA）对橡胶的增强作用

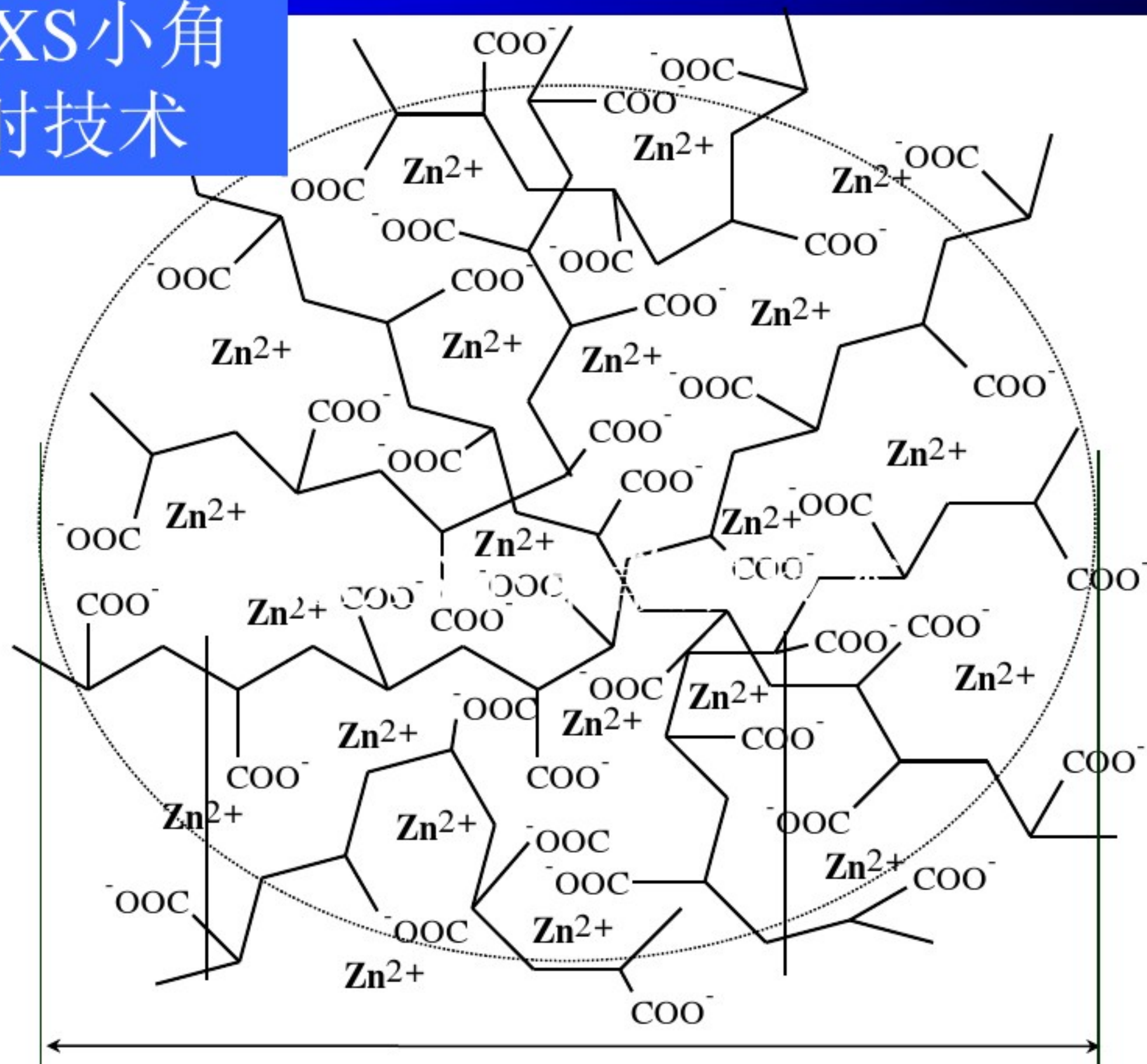




TEM分析



SAXS小角 散射技术



PZDMA离子团簇结构

10~20nm（小角，电子云密度差异）

红外光谱分析

ZDMA的双键特征吸收峰

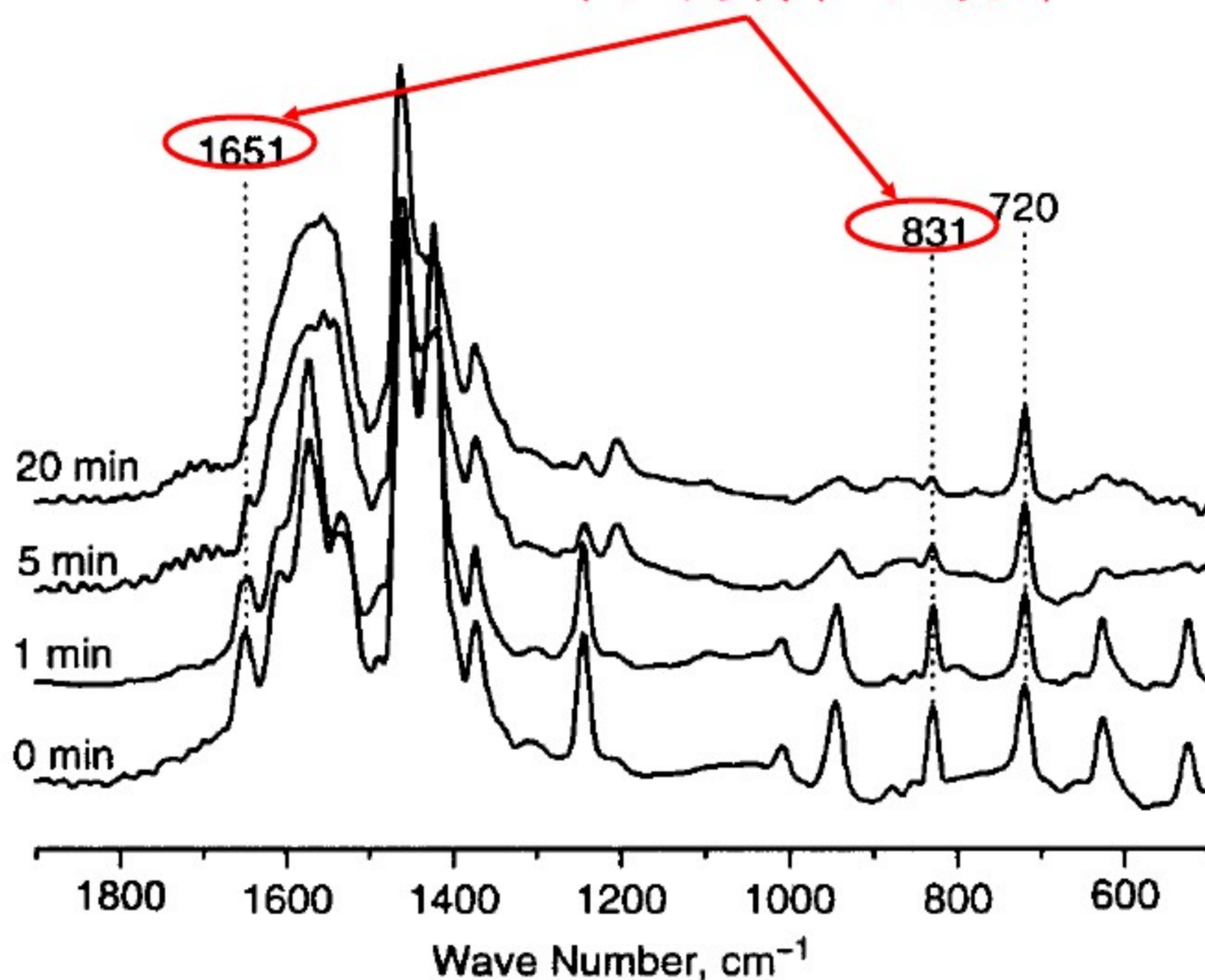


Figure 2. FTIR spectra of ZDMA/POE/D25 (30/100/6) cured at 165 °C for different times.

● **抗张强度**是试样扯断时单位面积上所受负荷的大小:

● $\sigma = P / bh$

σ —抗张强度(MPa)

P—拉伸负荷(kgf)

b—拉伸前试样工作部分的宽度(mm)

h—拉伸前试样工作部分最小厚度(mm)

定伸应力(MPa): 是在一定的变形量下试样单位面积上所承受的负荷, 一般测定100, 200, 300%应力。

- **扯断伸长率：** 拉伸断裂时伸长部分与原长之比：

- $\varepsilon = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100\%$

ε —扯断伸长率， %

L_0 —试验前试样工作标距(25mm)

L_1 —断裂时标距(mm)

- **扯断永久变形：** 试样扯断后经恢复的长度与原长之比。

- $P_s = (L_2 - L_0) / L_0 \times 100\%$

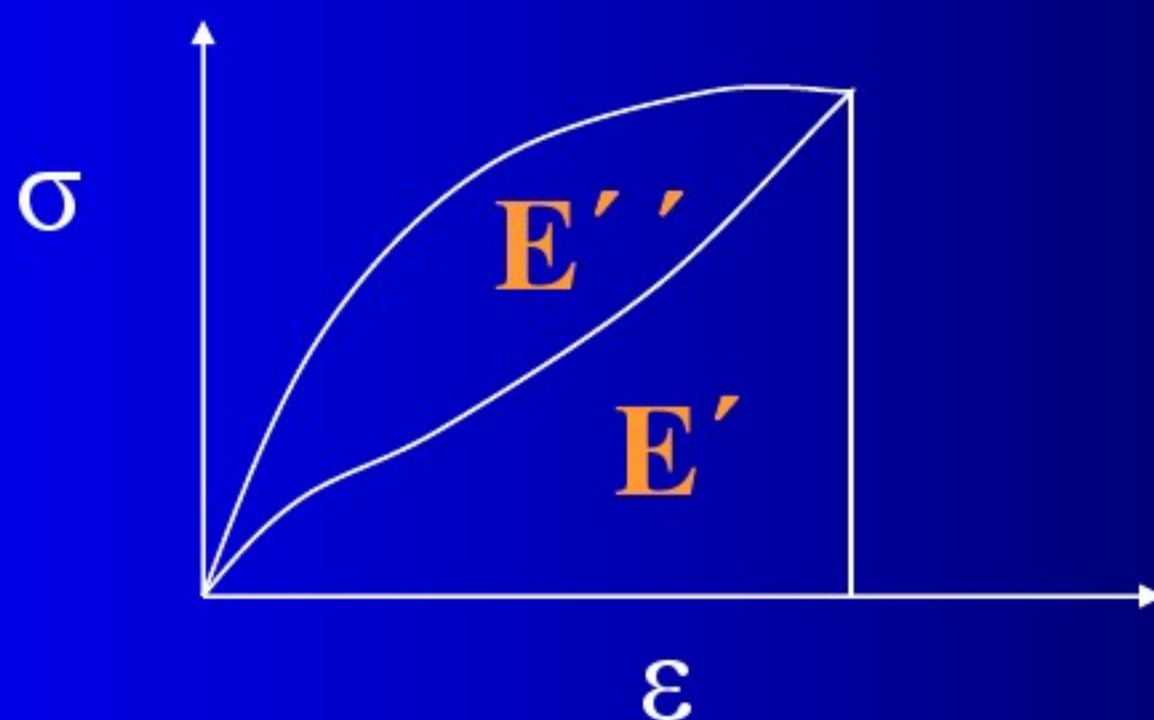
P_s —扯断永久变形， %

L_0 —试验前试样工作标距(25mm)

L_1 —断裂后停放3分钟后，对起来的标距(mm)

- **撕裂强度 (KN/m)**: 试样单位厚度承受的负荷。
- 分为起始型撕裂和延续型撕裂。
- 起始型撕裂: 指在一定拉伸速度下, 试样直角部位被撕裂时的强度。
- 延续型撕裂: 预先割好口的试样, 被撕裂时的强度。

- **有效弹性(E')**：在拉力试验机上，将试样拉伸到一定长度测定试样收缩时恢复的功同伸长时所消耗的功之比。
- **滞后损失(E'')**：在拉力试验机上，拉伸试样收缩时所损失的能与伸长时所消耗的功之比。



- **硬度：**是橡胶抵抗外力压入的能力，橡胶工业常用邵氏硬度表示，邵氏硬度是用压针压入试样表面的深度表示硬度。
- **橡胶磨耗：**是橡胶表面受到摩擦力的作用而使橡胶表面发生微观破损脱落的现象。常用阿克隆磨耗来表征一指橡胶试样与砂轮摩擦1.61 km时磨损的体积来表示磨耗量。
- **回弹性：**是描述橡胶变形时，特别是冲击变形时保持其机械能能力的一个指标，回弹大小是以用摆锤冲击橡胶后弹回功与摆锤下落时所作功的百分比表示。

- **屈挠龟裂：**测定橡胶由于多次屈挠而产生裂口时的屈挠次数或橡胶割口扩展法——即测定一定屈挠次数时裂口的扩展长度（后者是裂口增长能力的考察）。
- **压缩疲劳：**是以一定频率和一定变形幅度反复压缩试样，测定其温升和变形。

- **老化性能：**包括大气老化，臭氧老化，热、光老化和湿热老化等。
- 一般是用老化后前物理机械性能变化的比值来表征。如：
- 扯断强度老化系数是老化后与前的扯断强度之比。扯断伸长率老化系数是老化后与前的扯断伸长率之比。

第四节 配方设计与硫化胶物机性能关系

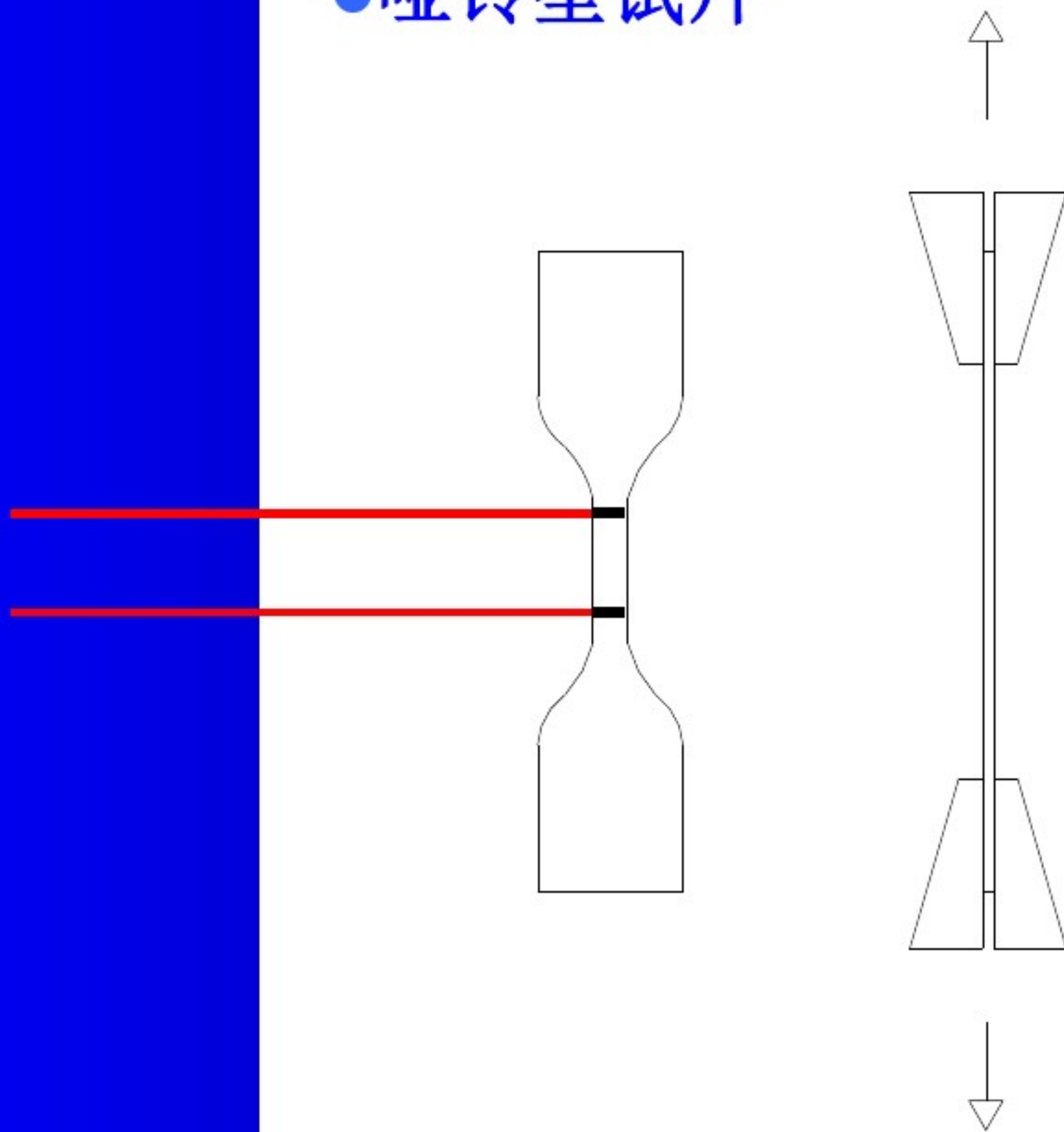
一、定伸强度与硬度

- 测试给定伸长的强度



●哑铃型试片

●给定标距
25mm



- 理想弹性体的应力—应变关系

- $$F = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

简
单
伸
长

\overline{M}_c - 交联点间平均分子量

λ — 伸长率

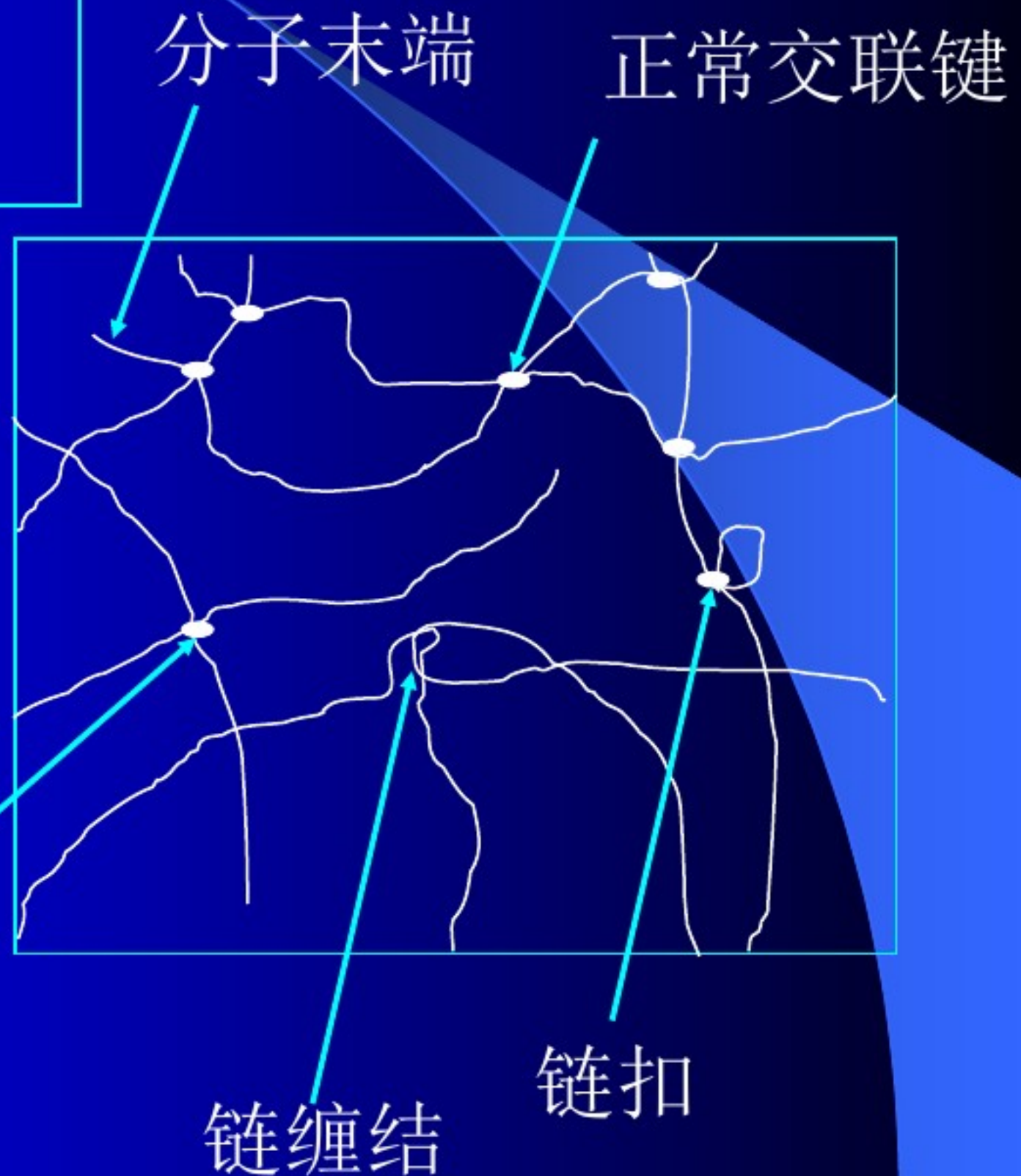
ρ — 橡胶密度

- 适用于伸长率不大的情况

- 伸长率大的情况

$$F = \frac{f}{1/\lambda} = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

- Flory认为，硫化胶网络中存在缺陷



- 修正后的理想橡胶弹性方程(矛盾平衡)

- $$F = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}} \right)$$
 - 比例于无用的游离末端数

- 热弹力 (RT)：热弹力与绝对温度成正比，弹力由长链分子的热运动产生

- 网状结构： $\frac{\rho}{\overline{M}_c} \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}} \right)$ 说明弹力与有效分子

链数有关，与交联程度有关

- 变形 $\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$ 弹力与变形量有关，与其成正比。

- 近代强度理论中考虑以下三因素：
- 化学交联
- 物理缠结
- 炭黑（填料）与高分子间的物理化学作用
- 理论值与实测值较吻合。

- 其中，填充炭黑的定伸应力：
- Guth-Gold方程：

$$E_f = E_g(1 + 2.5\Phi + 14.1\Phi^2)$$

E_f – 填充胶的定伸应力（计算值）

E_g – 未填充胶的定伸应力（实测值）

Φ – 炭黑的体积分数

定伸强度的影响因素

- 凡是能够影响交联密度，增加体系粘度，提高分子间作用力的结构因素均能提高定伸强度。

1、定伸强度与橡胶分子结构的关系

- 分子量：末端效应，末端数随分子量增大而减少。
- 分子量分布：分子量相同，分布越窄，强度越高。如NR，高分子量级分多，定伸高。
- 化学结构：分子链刚性越强，极性越大，定伸强度越高，如CR，NBR，ACM，PU。

2、定伸强度与硫化体系的关系

- 交联密度： 交联密度适当高， 末端数少， 定伸强度提高越高。

- 交联键类型： $-C-C->-C-S-C->-C-S_x-C-$

S用量： 0.2-4份之间

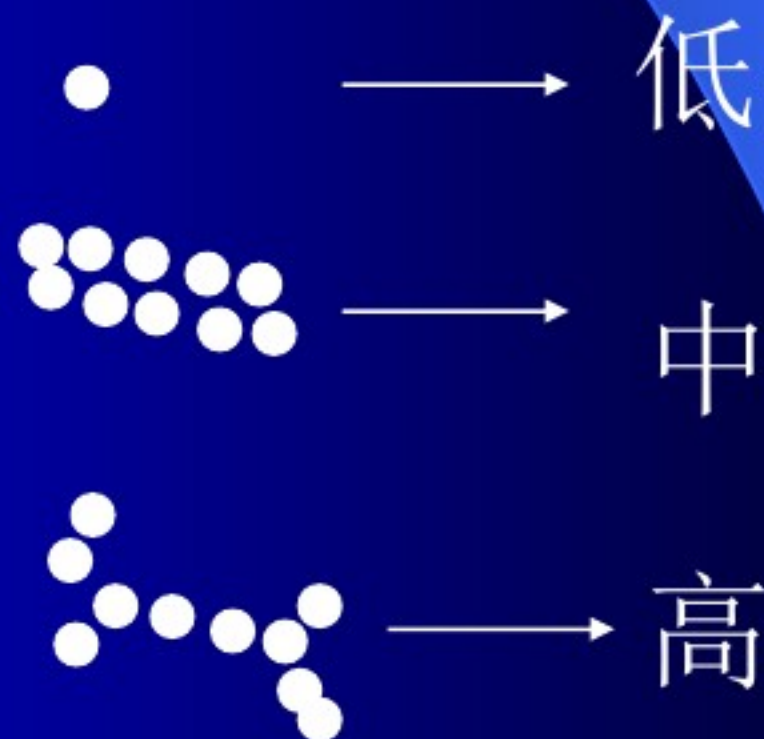
促进剂用量： 如TMTD（四甲基秋兰姆类， TT）， 0.1-0.3即可提高定伸强度。

3、定伸强度与填充体系的关系

- 炭黑影响最大（三要素）：

粒径，表面活性，结构性。应选小粒径，高结构的炭黑，如ISAF，HAF。

- 结构性影响：很大。





高结构

- 填料存在减少了弹性组分体积分数，结构高的更明显，如达到相同形变或伸长，其橡胶部分的变形就会大于未填充的，定伸提高。

- Guth-Gold方程:

$$E_f = E_g(1 + 2.5\Phi + 14.1\Phi^2)$$

- ● 适用于
低结构

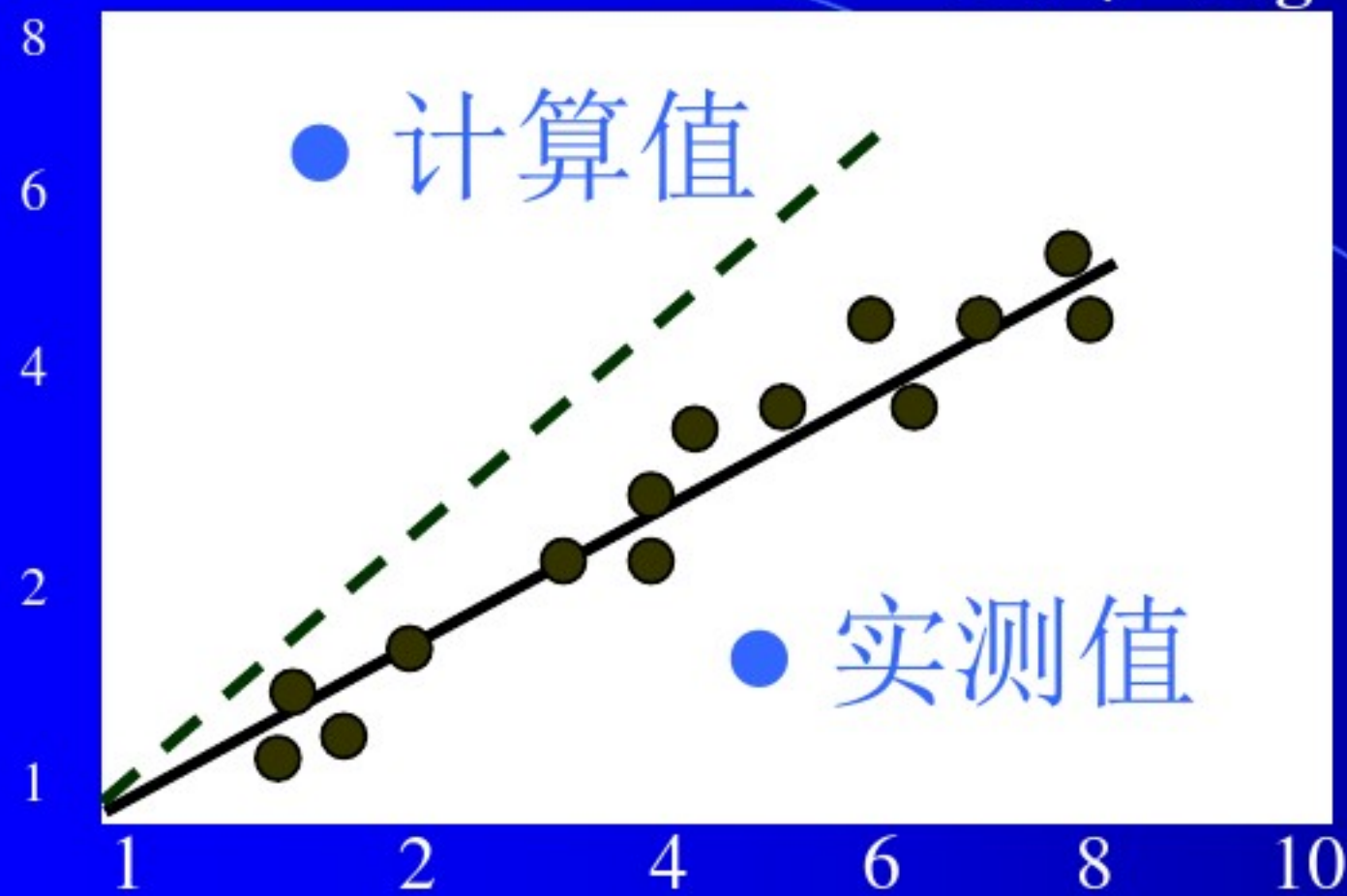
- Guth-Gold方程:

$$E_f = E_g(1 + 2.5\Phi' + 14.1\Phi'^2)$$

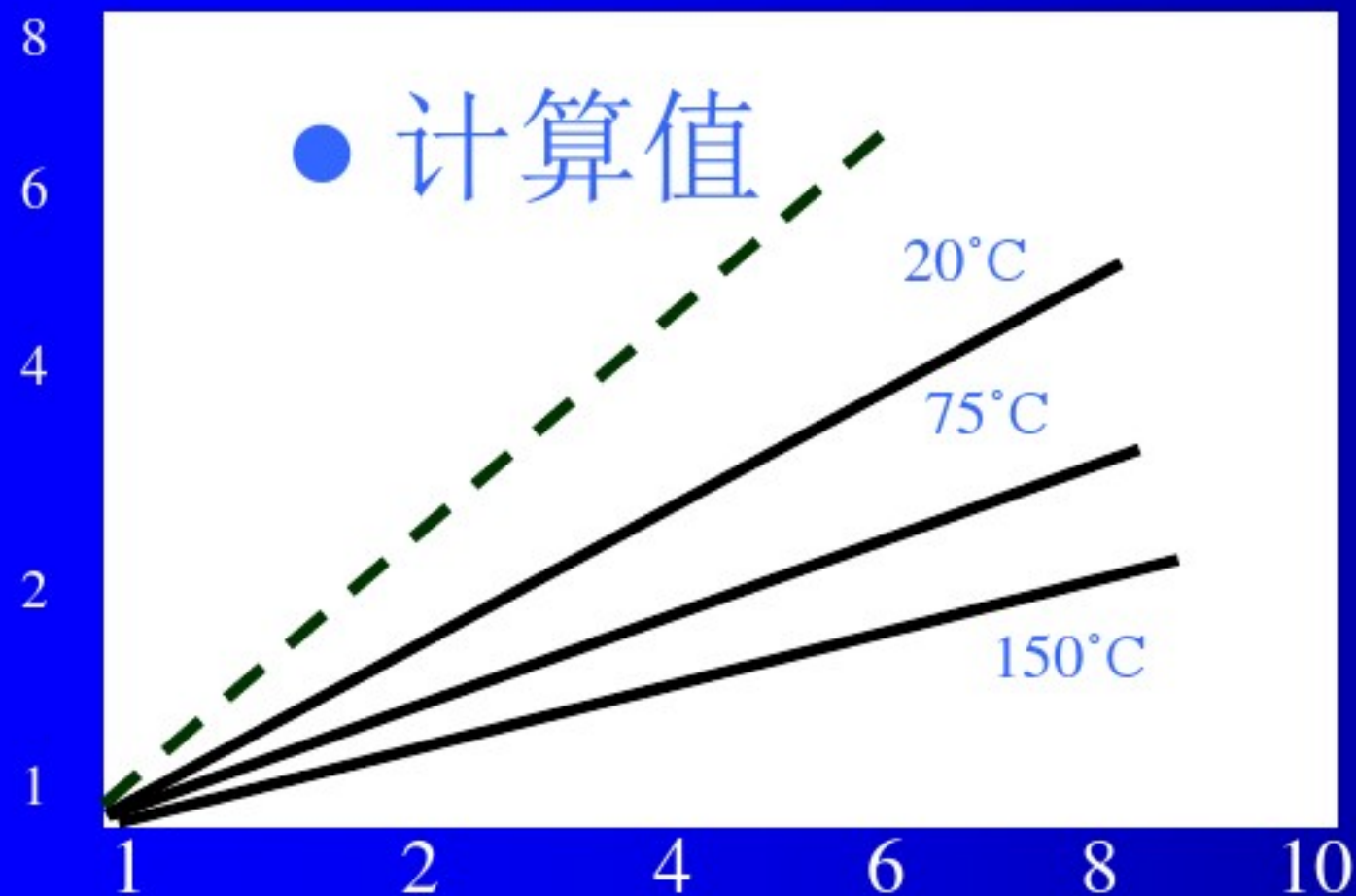
- ● 高结构

- Φ' —包容胶的体积分数, 比 Φ 大

● SBR ● E_f / E_g



● 偏差：理论认为包容胶不变形。



● 偏差加大：包容胶活性增强所致。

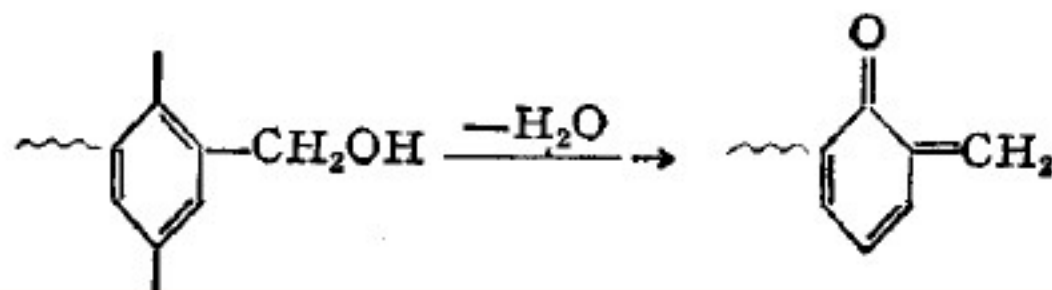
● 填料与硬度的关系

胶种	纯胶基本硬度	填料品种	估算硬度
NBR	44	FEF, HAF	+1/2份数
CR	44	ISAF	+1/2份数+2
NR	40	SAF	+1/2份数+4
SBR	40	SRF	+1/3份数
IIR	35	陶土	+1/4份数
		碳酸钙	+1/7份数
		油	-1/2份数

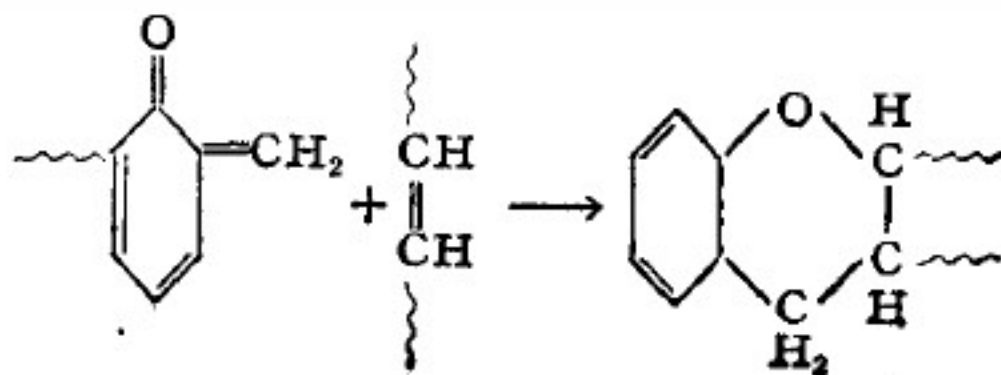
4、其他调整方法

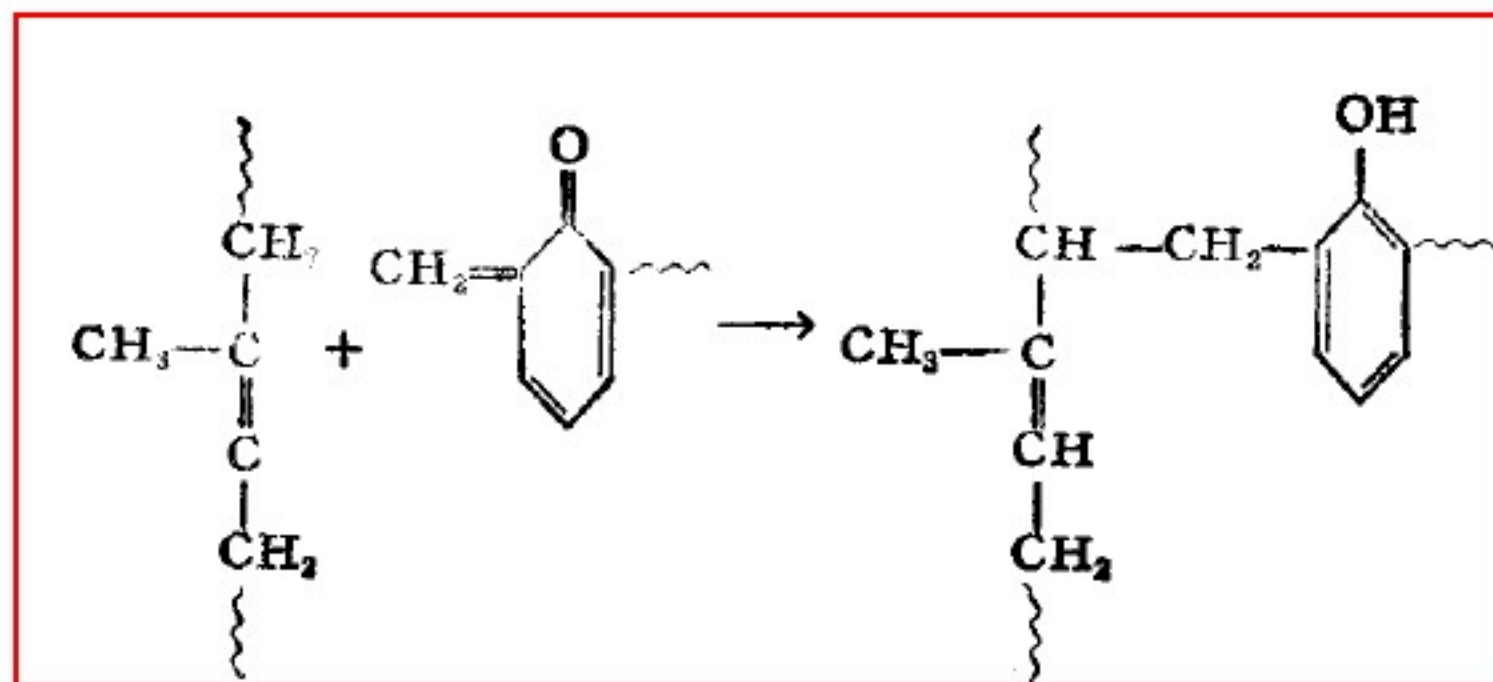
- 酚醛树脂作交联剂，最高用量达15份。

树脂硫化体系虽发现较早，但直到近二十多年才有较多应用，而且主要用来硫化丁基橡胶，制作水胎或定型硫化机膜囊等耐热制品。通常认为，这是酚醛树脂的官能团首先形成亚甲基醌：



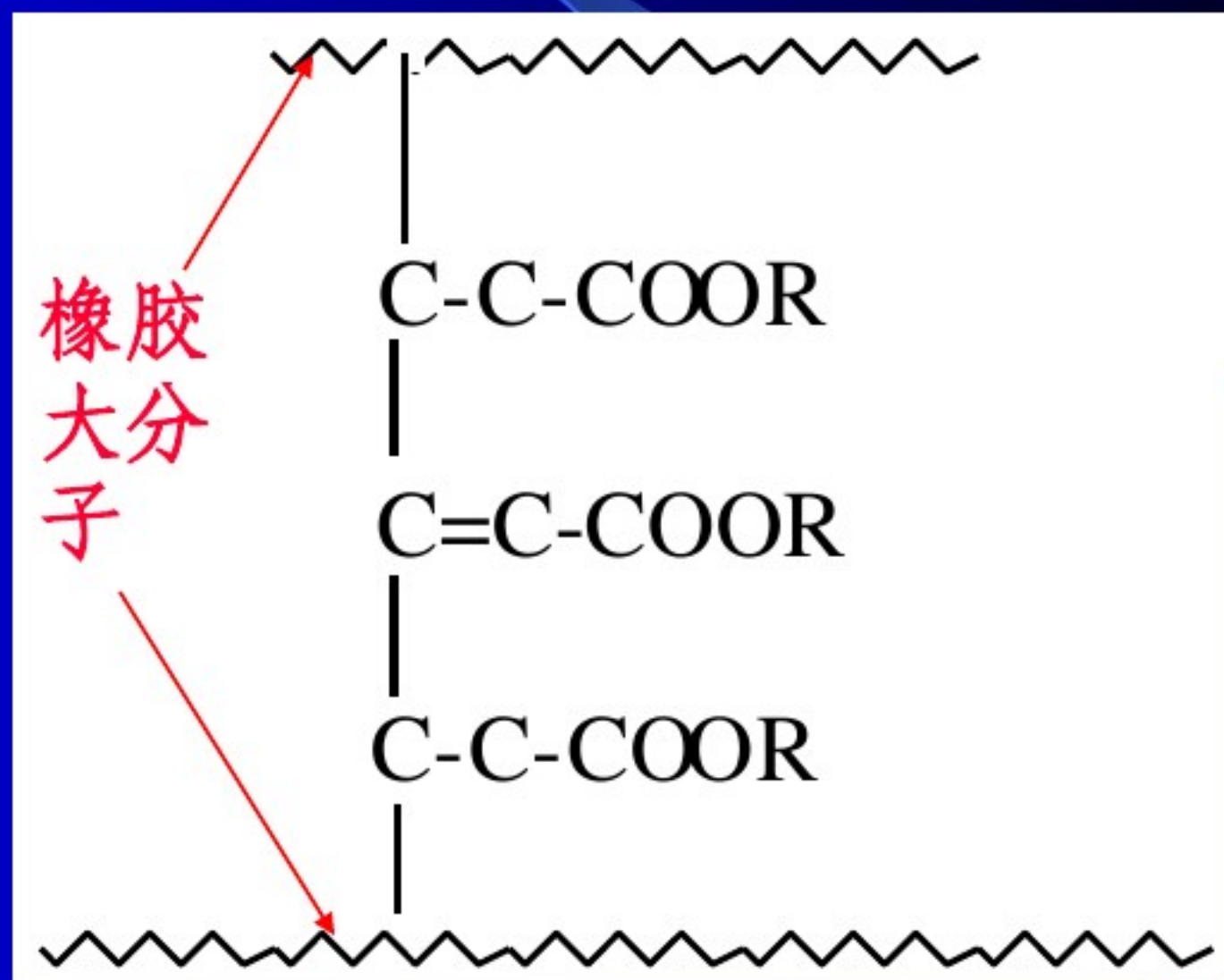
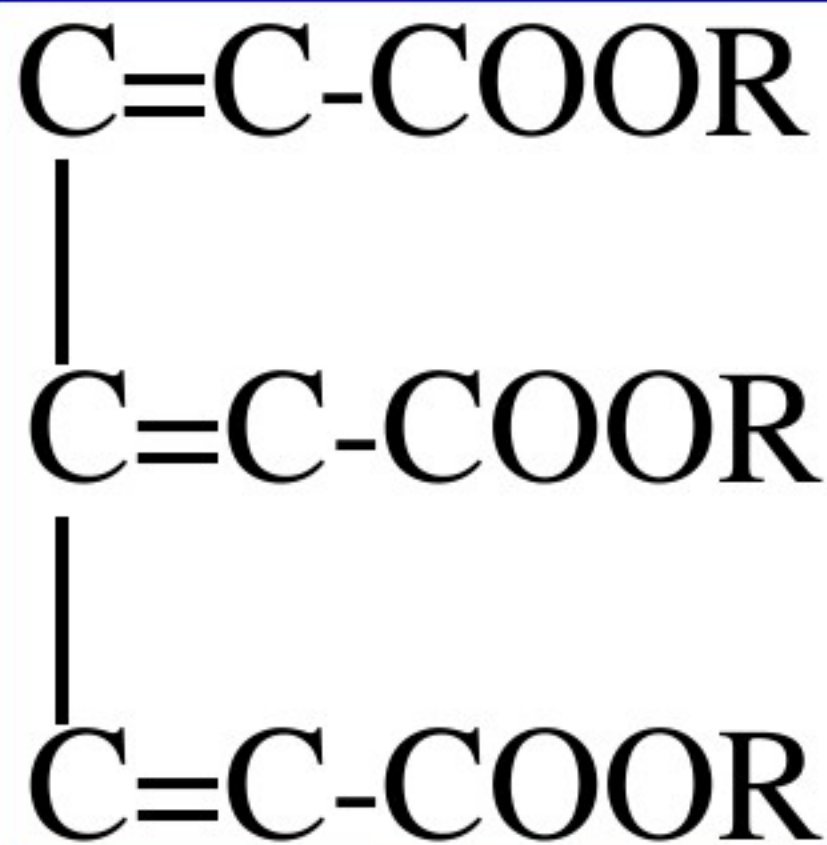
至于亚甲基醌与橡胶的作用机理一直有如下二种设想：





第一种看法认为亚甲基醌与橡胶分子链的双键相作用，生成了色满环而产生交联。第二种看法认为仅仅是亚甲基醌的亚甲基与橡胶分子链的 α -亚甲基相作用，而形成了交联。

- 丙烯酸类齐聚酯，为粘稠液体，无引发剂只起到增塑剂的作用，用量5-15份可依据硬度不同来调整。

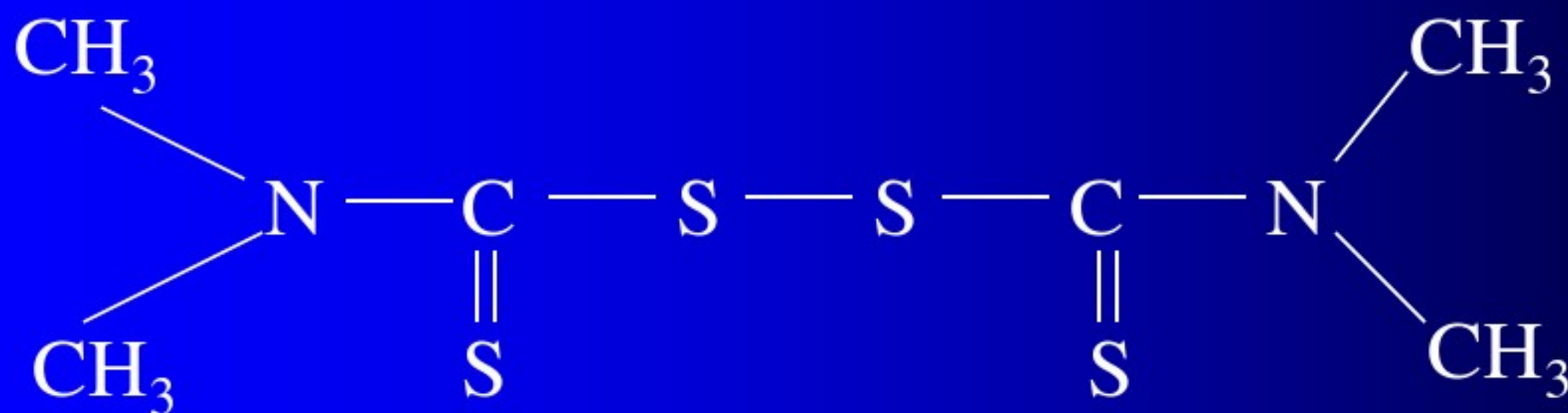


八大类促进剂

- **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）。
- 促M（MBT）一性状：淡黄色粉末，味极苦，无毒。用量1-1.5份。
- 结构式：



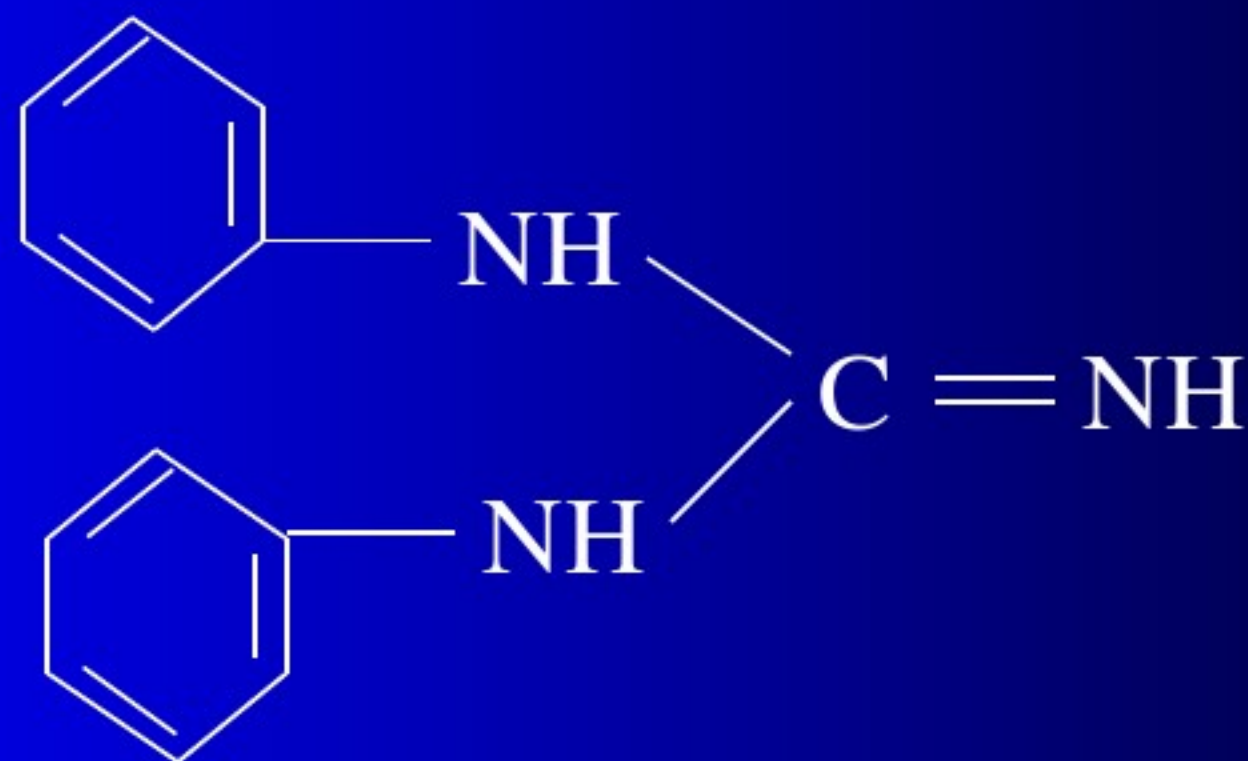
- **秋兰姆类：** 焦烧时间短，硫化速度快，平坦性差，常用于无硫和低硫硫化体系，适合于浅色及透明制品。
- 典型：促TT（TMTD），四甲基秋兰姆二硫化物，性状：白色粉末，与硫磺配合，第一促进剂：0.3-0.5份，第二促进剂：0.1份，无硫配合：3-3.5份。
- 结构式：



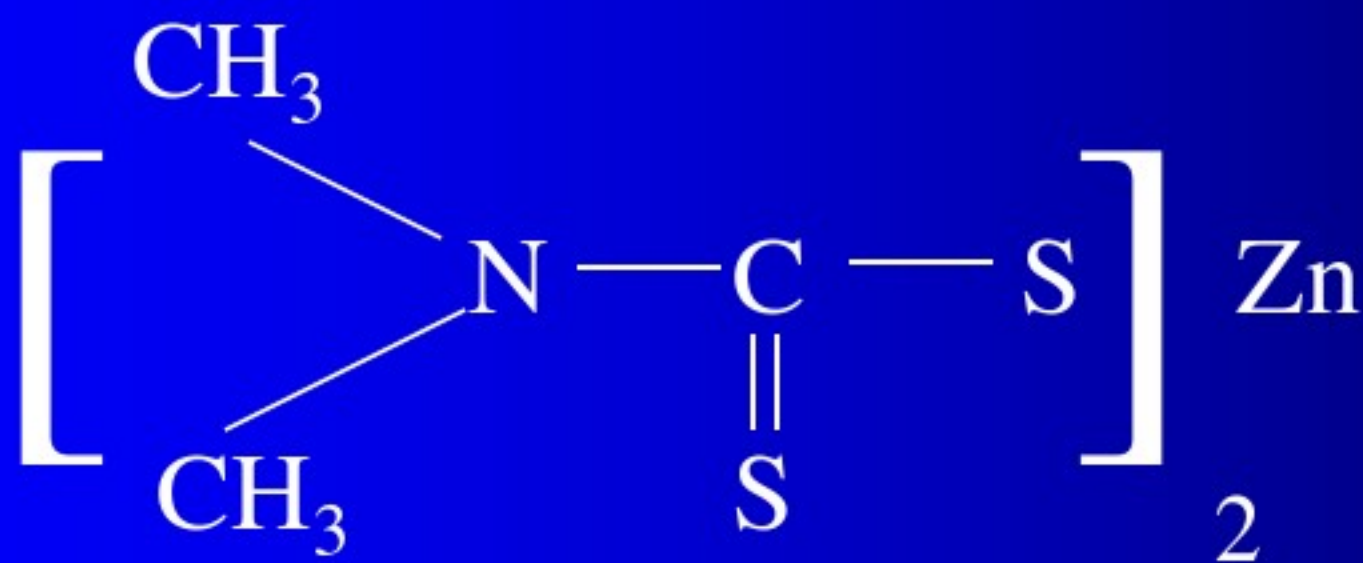
- **次磺酰胺类：**是促M的衍生物，是硫化特性最理想的一类促进剂，焦烧时间长，硫化起点慢，活性大，速度快，平坦性好，硫化胶综合性能好，常用品种有CZ、NOBS、NS、DZ等。
- 促CZ（CBS），N—环己基—2—苯并噻唑基次磺酰胺，性状：灰白或淡黄色粉末，用量0.5-2.0份。
- 结构式：



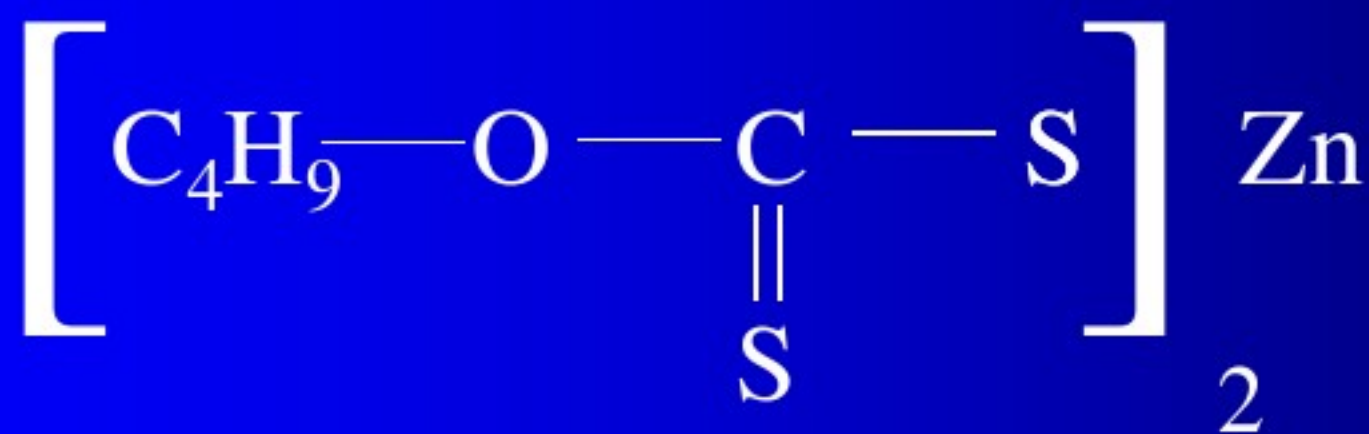
- **胍类**：硫化起点慢，最大特点是硫定伸应力高，但耐热老化性差，易龟裂，因此不单独用。可作为第二促进剂与噻唑类和次磺酰胺类并用。
- 促D（DPG），二苯胍，性状：白色粉末，无毒，第二促进剂用量0.1-0.5份。
- 结构式：



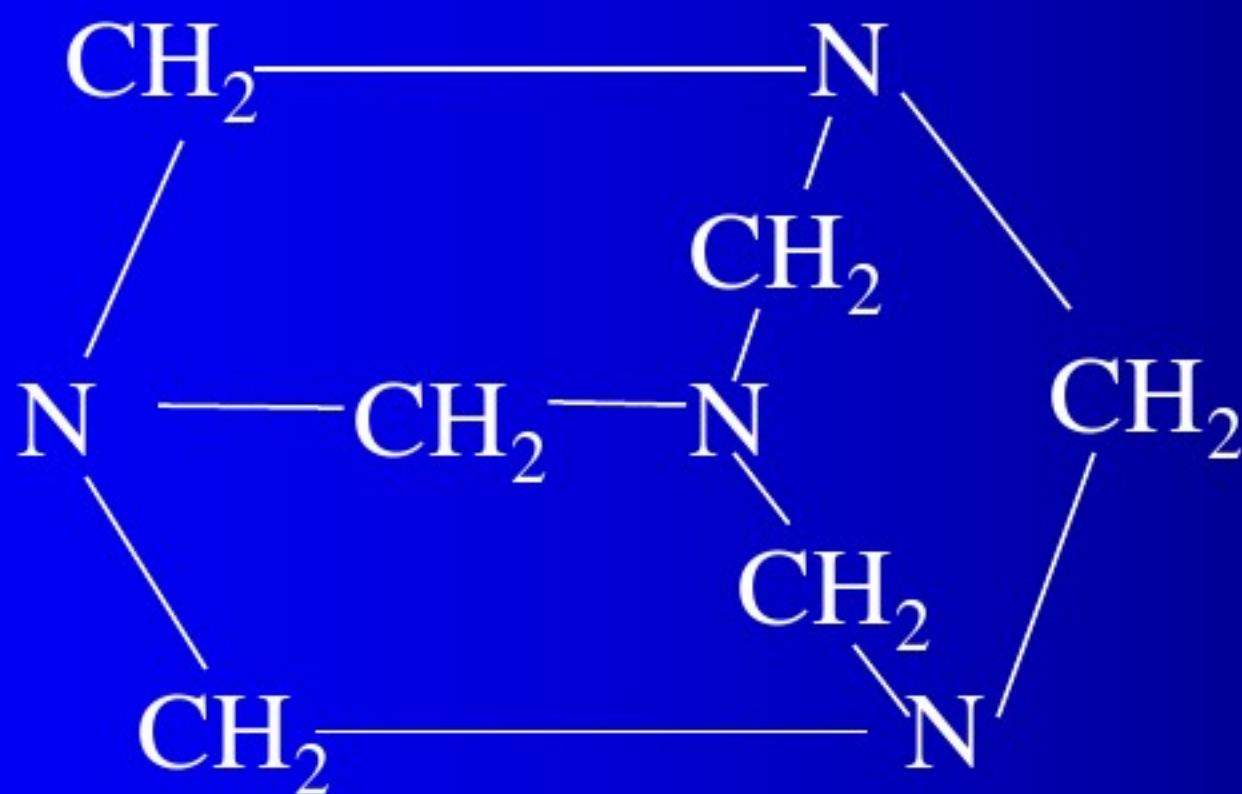
- **二硫代氨基甲酸盐**：硫化速度极快，易焦烧，机械性能、耐老化性能优越。
- 典型：促PZ，二甲基二硫代氨基甲酸锌，
性状：白色粉末，无毒无味，接触皮肤易发炎，硫化温度125° C即可，适合蒸汽硫化，不适合模压。
- 结构式：



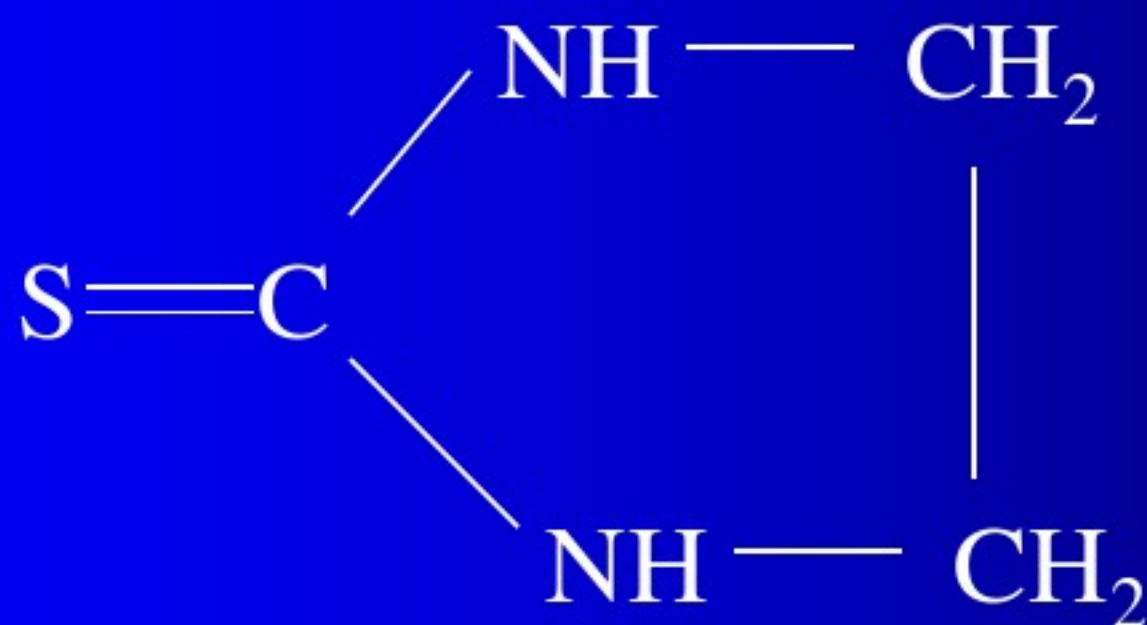
- **黄原酸盐类：**促进效果比二硫代氨基甲酸盐类还要大，一般不用于干胶，适于乳胶制品。
- 常用品种：**ZBX**，正丁基黄原酸锌，性状：白色粉末，无毒，有异味，不污染，贮存温度低于10 ° C，用量1.0份以下。
- 结构式：



- **醛胺类**：活性弱，作TT、CZ、M等的第二促进剂。
- 常用品种：促H，六次甲基四胺（乌洛托品），性状：白色或淡黄色结晶粉末，与空气混合易爆炸。
- 结构式：



- **硫脲类：**专用于CR和ECO
- 常用品种：NA—22，1，2—亚乙基硫脲，
性状：白色粉末，味苦，毒性中等，一
般用量为0.25-1.5份。
- 结构式：



二、抗张强度（拉伸强度）

- 表征制品抵抗破坏的极限能力

断裂形式：

- (1) 主价键断裂



- (2) 分子链滑移



- (3) 垂直方向互相隔离



- (4) 聚集体相隔



- 实际强度远低于理论强度-缺陷造成

- 改善拉伸强度的途径:

- (1) 提高体系粘度。使大分子及链段运动受到牵制，从而在裂缝前锋消耗能量。

- (2) 加入高表面积颗粒固体，填料粒子存在可以使微小裂缝偏转或通过大分子在填料表面滑移来降低应力集中。

- (3) 提高结晶度和取向度。阻止裂纹扩展。

- (4) 均匀分散可变形的塑性微区。

- (5) 改善交联网络和交联键的化学结构。

抗张强度的影响因素

1、抗张强度与橡胶分子结构的关系

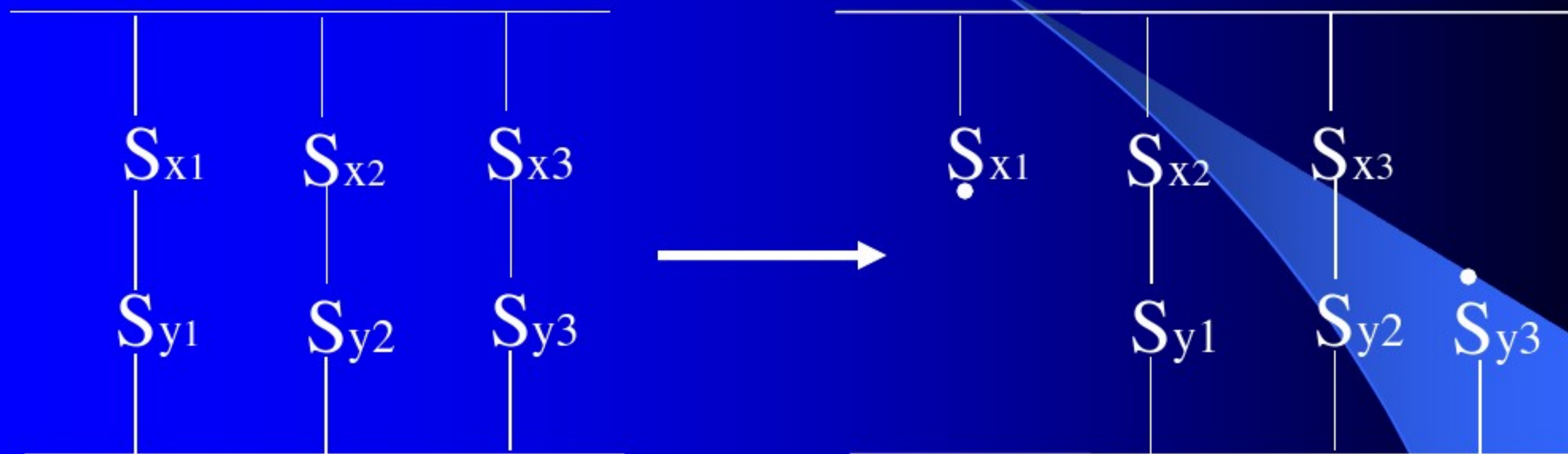
- 分子量大
- 分子间作用力大（如CR）
- 结晶型的橡胶（如NR）
- 另外，要减少合成橡胶中的凝胶含量

2、抗张强度与硫化体系的关系

- 交联密度：随交联密度提高而出现峰值。
- 原因：
- 结晶型橡胶：Flory认为交联会限制结晶。
- 非结晶型橡胶：橡胶分子链的分离、滑移等提高强度的方式受限所造成。

- 交联键类型：多硫键的抗张强度最高。
- 原因：
 - 硫化胶网络中的交联键分布是不规则不均匀的，交联点间的链段有长有短，当受外力作用而变形时，应力分布不均匀，易产生应力集中。
- 强键：将在较低伸长下断裂，导致分子流动，使应力不均匀程度增加，最后整个网构破坏。
- 弱键：在较大应力集中情况下，很快脱开解除所受负荷，将应力分配给邻近的链段，使得变形的网构作为一个整体均匀承受较大的应力。
- 拉伸结晶型橡胶：弱键早期破坏有利于分子主链的定向结晶。

- 另外，多硫键断裂后，还能再度形成交联键。



3、抗张强度与填充体系的关系

- 三要素最主要。随用量增加，有最大值，结构性越高，达最大值的用量相应减少。
用量：40－60份
- 无表面活性粒子，粒度一定要足够小。

4、抗张强度与软化体系的关系

- 相似相容原理
- SBR适合用芳香油，EPDM适合用环烷油或石蜡油。
- 注意：实际使用中，不要过分追求高抗张强度指标。

三、撕裂强度

- 撕裂强度的真正含义是撕裂能。
- 与材料的应力 - 应变曲线和粘弹行为有关。
- 强伸性能好，粘弹损耗大撕裂强度高。

1、橡胶的选择

橡胶种类	纯胶胶料 (KN/m)				混炼胶料 (KN/m)			
试验温度 ℃	20	50	70	100	25	30	70	100
NR	51	57	56	43	115	90	76	61
CR	44	18	8	1	77	75	48	30
IIR	22	4	4	2	70	67	67	59
SBR	5	6	5	4	39	43	47	27

2、撕裂强度与硫化体系的关系

- 多硫键是适合的。
- 选用常用硫磺硫化体系，S用量2－3.5份。
- 交联密度不宜过高。

3、撕裂强度与填充体系的关系

- 炭黑填充可明显改善撕裂强度
- 粒径小有利提高撕裂强度，相同粒径情况下，结构性低的炭黑撕裂强度高。

四、耐磨耗性

- 包括磨损磨耗，疲劳磨耗和卷曲磨耗。

1、橡胶与耐磨耗性间的关系

- NR, BR > SBR (在 -15°C 以下)
- BR > SBR > NR (在 -15 之上)

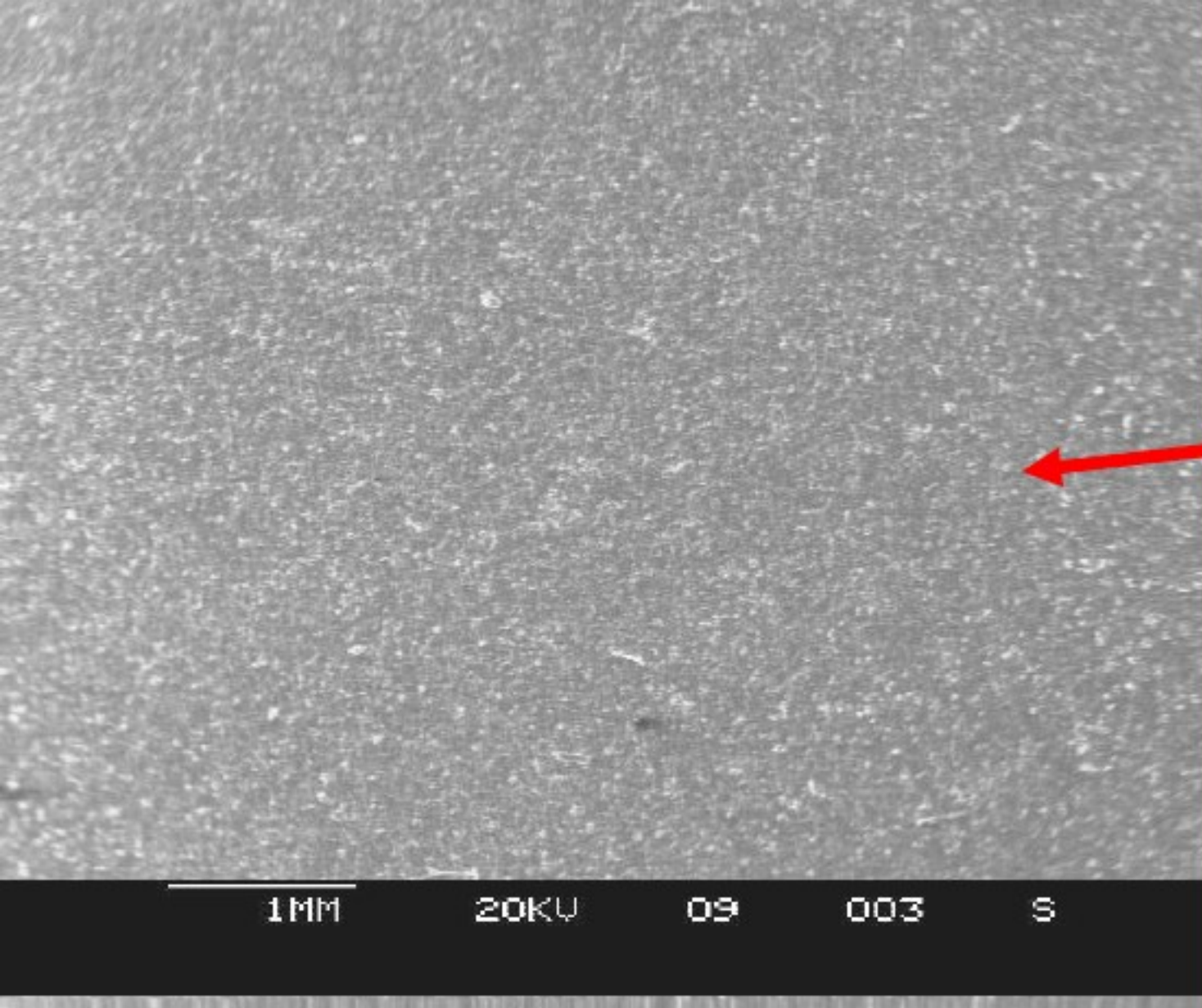
几种常用橡胶和并用橡胶的耐磨性能比较

胶种 性能	NR	IIR	NR / BR	EPDM	SBR
耐磨性	100	95	120	110	110
生热性	100	100	125	75	70
耐裂口	100	105	200	—	150
耐掉块	100	90	70	100	100

* 表中数值越高代表性能越好

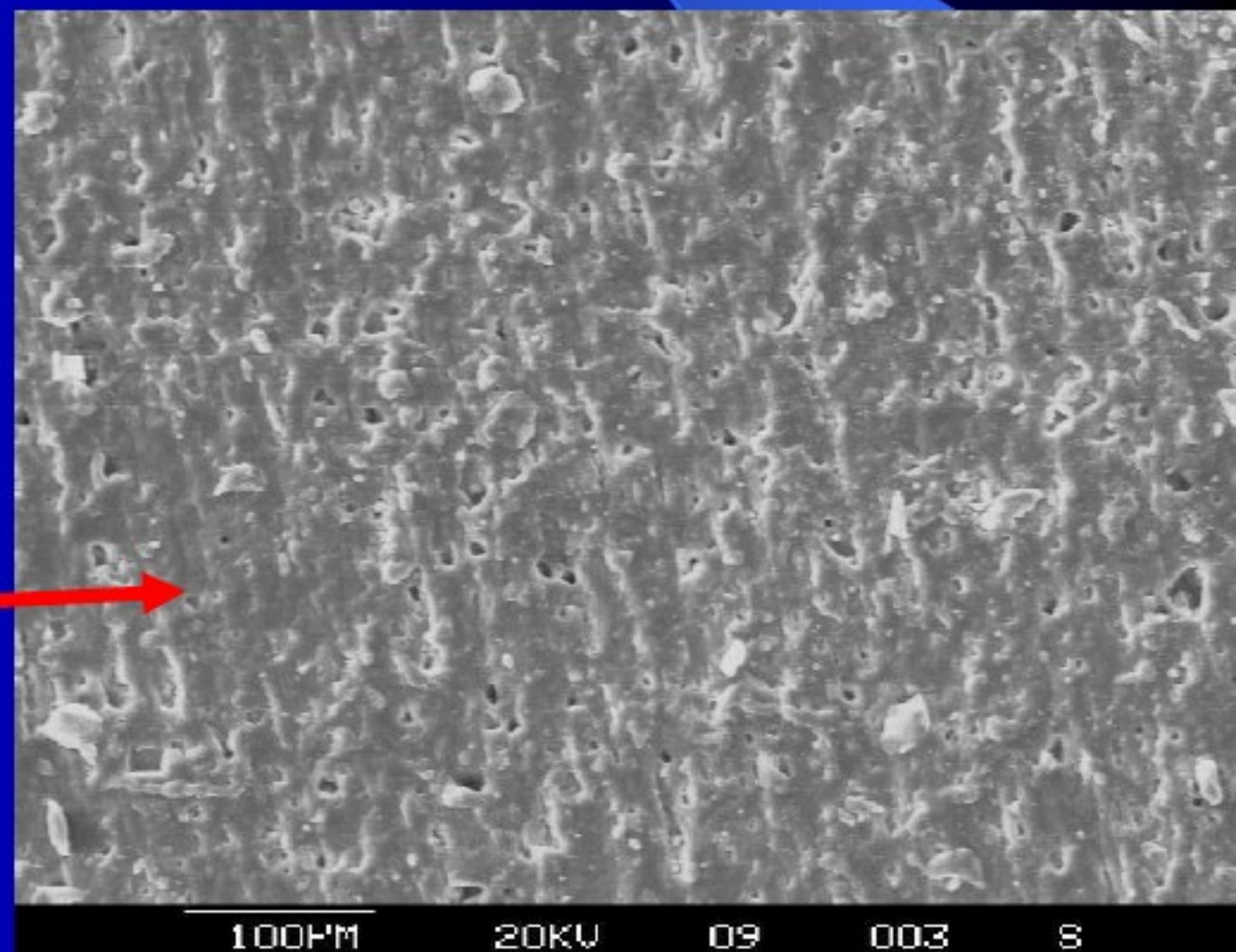
2、填充体系与耐磨耗性间的关系

- 高结构炭黑有利于提高耐磨性，但要注意分散。
- 白炭黑具有优异的耐磨性，但要加入偶联剂处理。
- 油的加入量要少些，5—7份。



良好的磨
耗表面

磨耗面
较差



小知识

● 烷氧基硅烷

通式为 $R-Si-X_3$ （R为乙烯基、胺基、硫醇基和环氧基等；X为烷氧基）

硫化时，R基团与橡胶大分子发生化学结合，X基团能与含有羟基的白炭黑粒子结合。

● 常用品种：

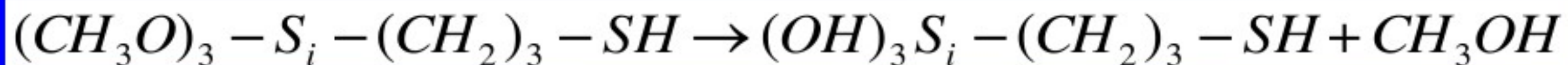
KH550: γ -氨丙基三甲氧基硅烷

KH570: γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷

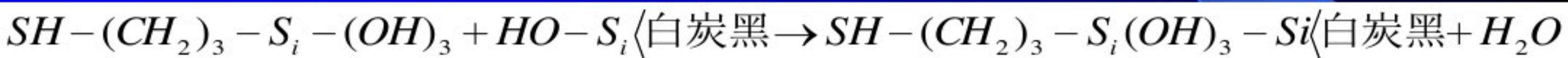
KH560: γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷

● 硫醇基偶联剂的作用过程:

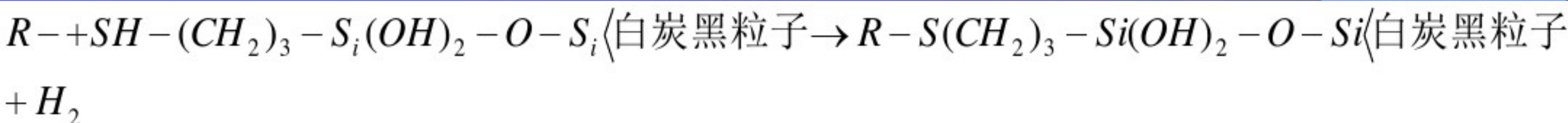
(1) 硅烷偶联剂分子水解:



(2) 硅烷偶联与白炭黑表面羟基缩合:



(3) 改性后白炭黑粒子与橡胶大分子发生反应:



小知识

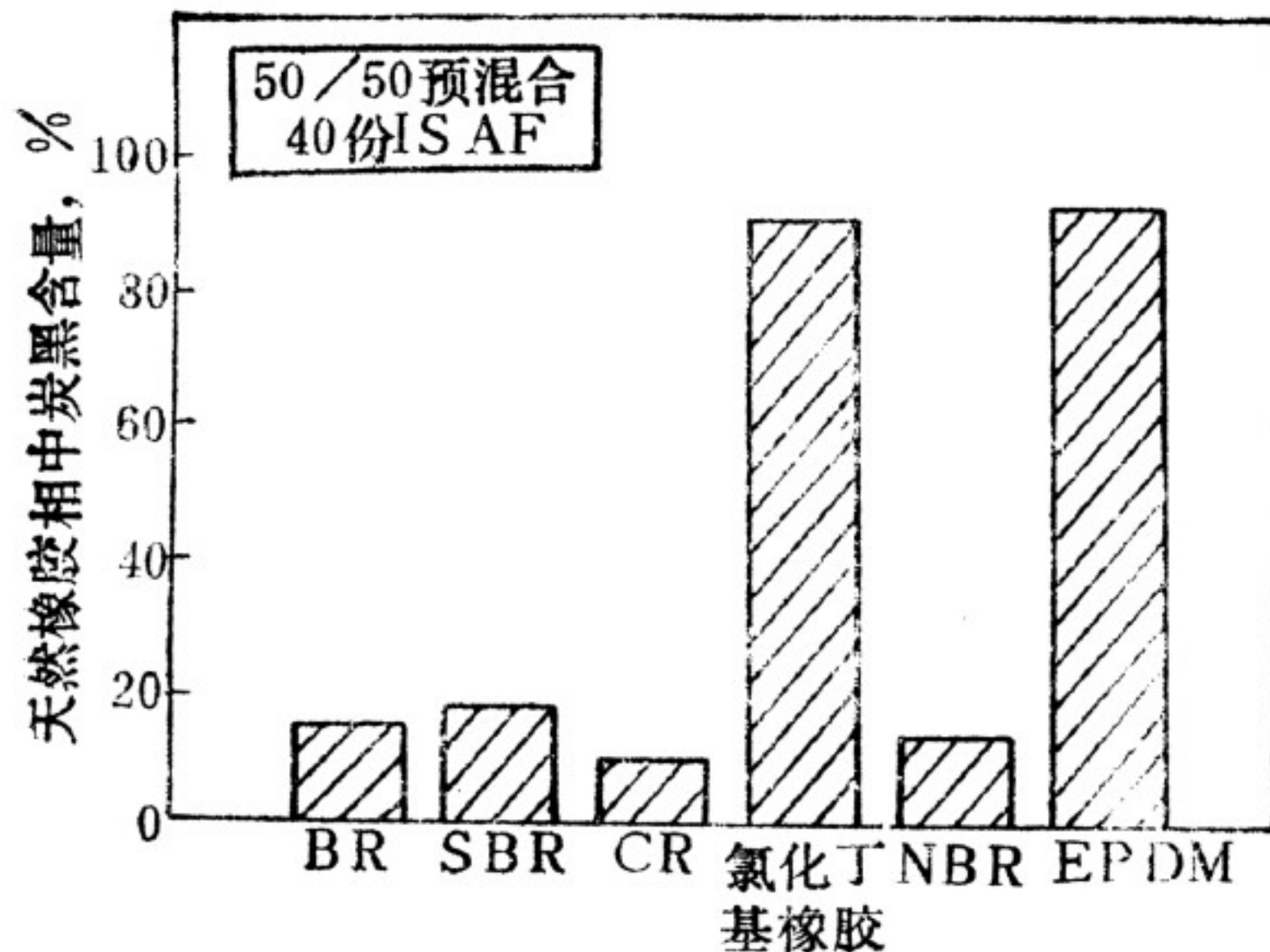
- 炭黑在橡胶中的分布
- 特别是对并用胶来讲，炭黑分布非常重要
- 其分布原则：要求分布合理，即非补强胶相中炭黑含量高些，自补强胶相中含量少些

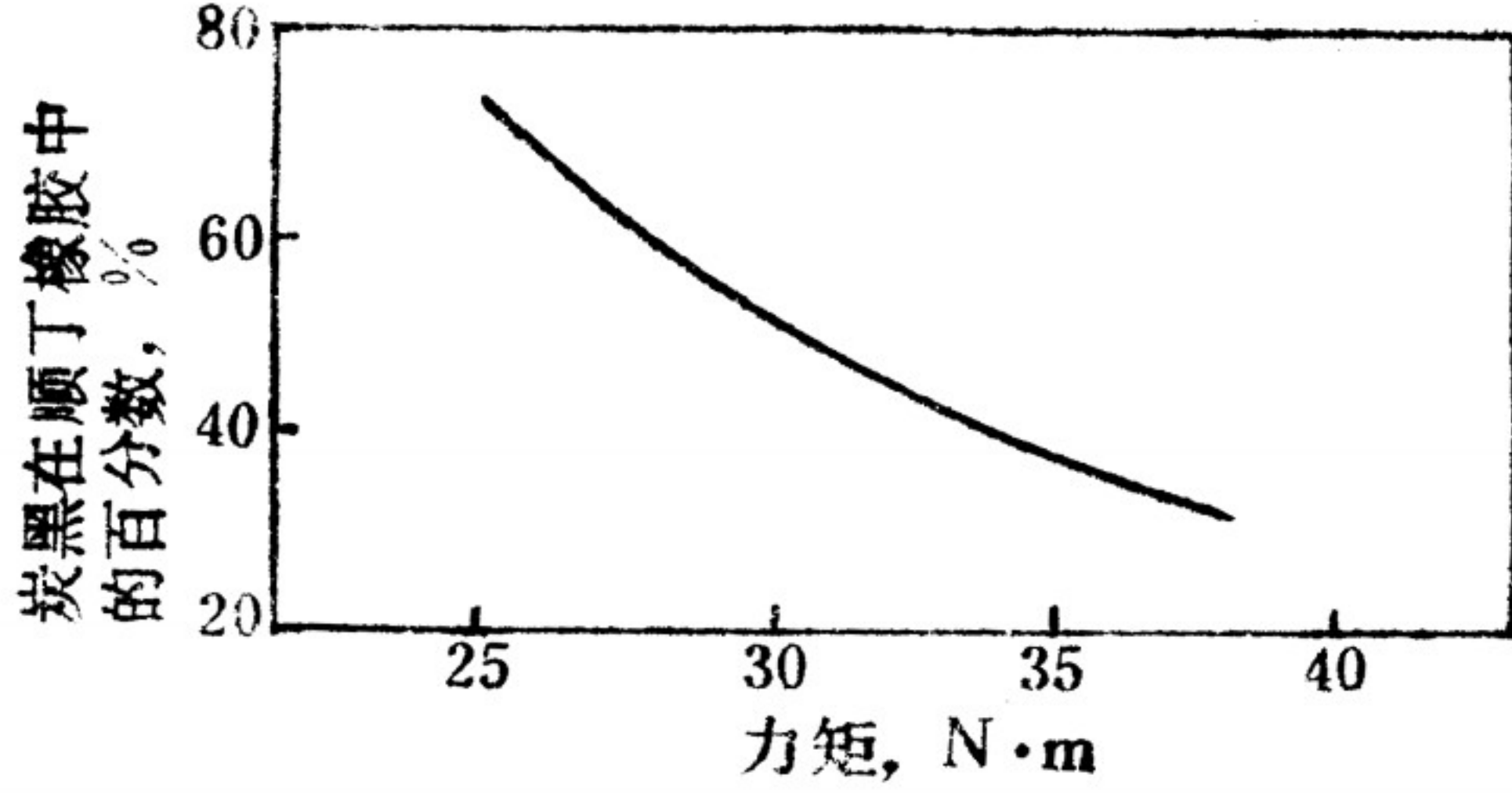
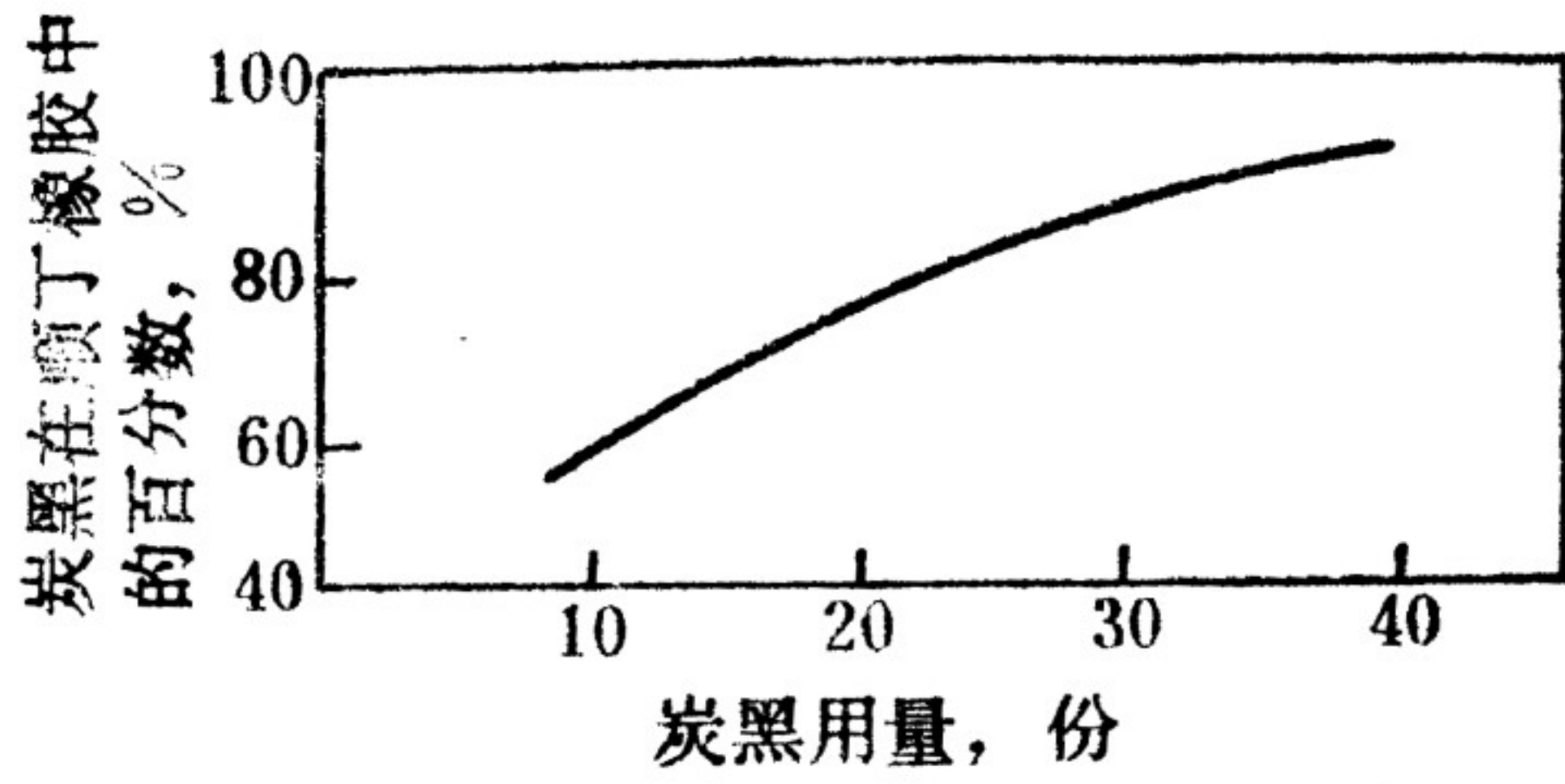
● 炭黑在共混胶中分布的影响因素：

- 聚合物组分粘度
- 炭黑与聚合物亲合性
- 共混方法

聚合物组分粘度

- 炭黑倾向于较多地进入粘度较低的橡胶中，因为低粘度橡胶容易湿润炭黑。





炭黑与橡胶的亲合性

- 炭黑一般较多地进入亲合性较大的橡胶
- 亲合性顺序：
 - 顺丁橡胶> 丁苯橡胶> 氯丁橡胶> 丁腈橡胶>
 - 天然橡胶> 三元乙丙橡胶> 丁基橡胶

共混方法

表 5-8 炭黑在NR/BR(50:50) 共混胶中的分布

混 炼 方 法	加 料 顺 序	炭黑在顺丁橡胶相中的分数, %
第一种	(顺丁橡胶+天然橡胶) → + 炭黑	75
第二种	(顺丁橡胶+炭黑) + (天然橡胶+炭黑)	59
第三种	(天然橡胶+炭黑) → + 顺丁橡胶	40
第四种	(天然橡胶+炭黑) → 热处理 ^① → 顺丁橡胶	18

五、弹性

- 柔顺性好，交联网络完善

1、橡胶的选择

柔顺性好的橡胶弹性好，如BR

NR弹性好：结晶作用，限制分子运动，但使网络趋于完善。

2、硫化体系

交联键：多硫键适合

交联密度：要适当过硫

**促进剂：用噻唑类或次磺酰胺类做主促进剂
胍类做第二促进剂。**

3、填充体系

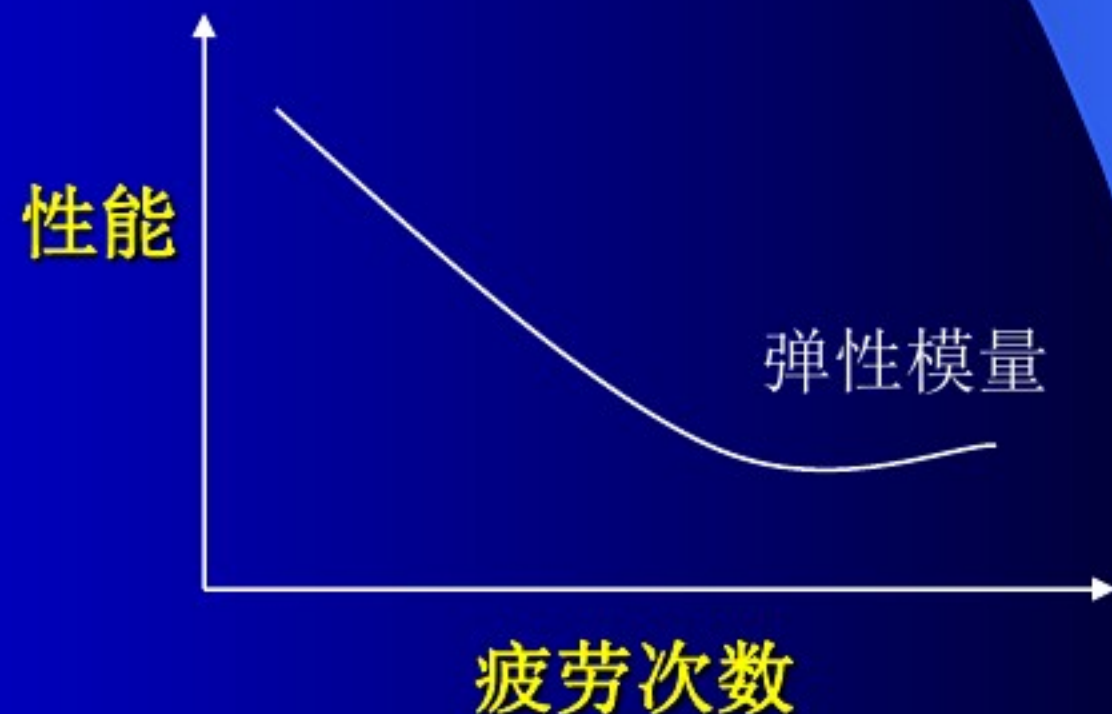
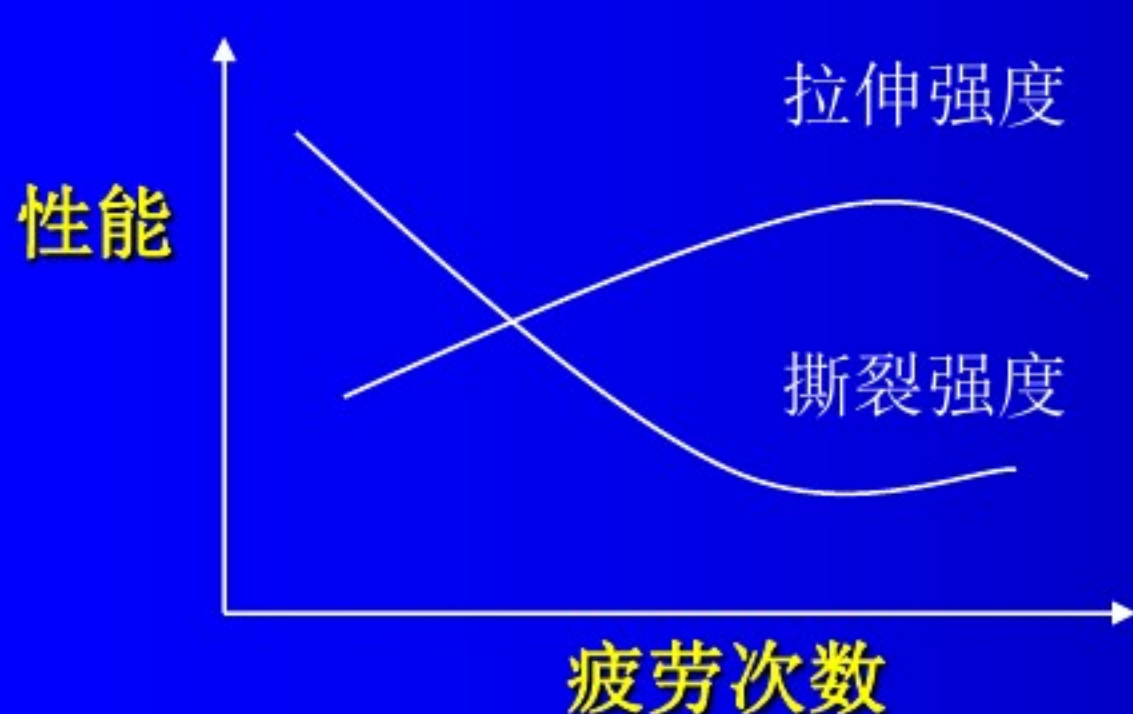
用量：提高含胶率，75%以上具有很好弹性

结构性：填料结构性不宜高，吸留胶会限制分子运动，热裂法炭黑（N990）。

六、耐疲劳性

疲劳定义：当橡胶受交变应力（或应变）作用时，材料的结构或性质发生变化的现象。

橡胶在疲劳过程中物理性质会发生一系列变化



- 疲劳的机理（结构如何变化）

- 拉伸初期:

分子取向-拉伸强度提高

同时氢键、多硫键破坏-模量下降

- 进一步作用:

橡胶分子局部断裂，取向紊乱，橡胶大分子聚集

炭黑填充体系，也出现聚集，疲劳进一步进行，炭黑周围橡胶分相，靠近炭黑的稠密，且为单硫键，远离较为稀疏。

- 疲劳引起变化:

- (1) 橡胶分子间的弱键破坏
- (2) 橡胶分子沿作用方向排列
- (3) 炭黑周围橡胶相分相

- 由（1），氢键等次价键以及弱键（如多硫键）的破坏，使物理机械性能发生大幅度的变化。
- 由（2），橡胶分子易于取向（在外界条件下）又难于解取向或易于取向结晶的体系，使物理机械性能发生大幅度的变化。
- 由（3），容易在填充剂周围形成稠密状态的系统，物理机械性能在疲劳条件易于变化。

- 配方设计要点:

1、橡胶的选择

选择 T_g 低的，易于取向也易解取向，NR例外

2、硫化体系

应选择单硫键，且交联程度要高

3、填充体系

补强性高的易出现稠密相，要求：结构性低，用量少。

4、软化体系

可适当增加用量

可见，耐疲劳性能好的材料机械性能较低。

第五节 配方设计与胶料工艺性能间的关系

一、粘度

- 是加工性能的一项重要指标，过大或过小都不利于加工

- 调节方法：

生胶品种，塑炼程度，加入软化剂和填料

●生胶选择原则:

含大量填料的配方，要选门尼粘度低的胶种

要求半成品挺性好的，应选门尼粘度高的胶种

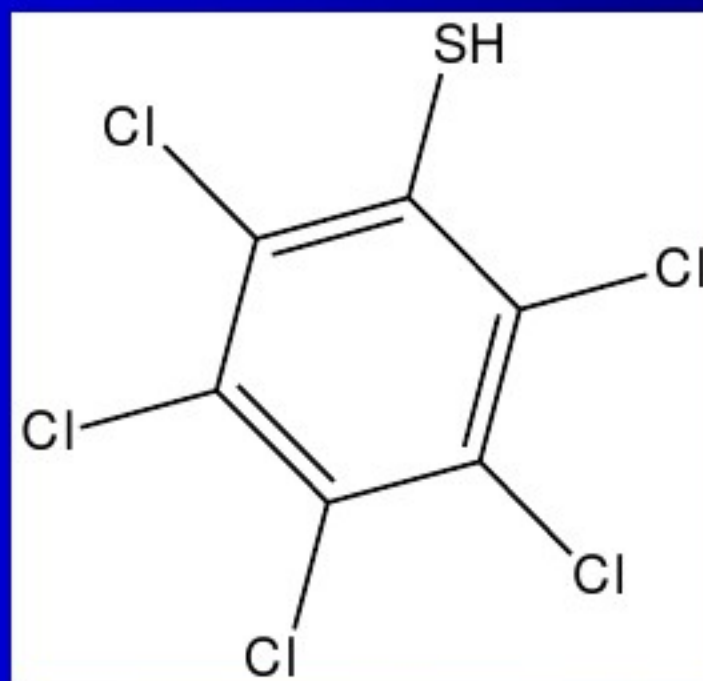
胶料	$ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$	胶种	$ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$
IR	55-90	CSM	30-55
SBR	30-60	ACM	45-60
BR	35-55	PU	30-100
CR	45-120	FR	65-180
NBR	30-100	SiR	粘流体
IIR	38-75	聚硫胶	25-50
EPDM	50-150		

●塑炼:

粘度可通过塑炼降低

加入塑解剂，常用塑解剂：促M，促DM和五氯硫酚。

五氯硫酚（DCTP）：



具有松节油气味，灰色粉末，相对密度1.70-1.83，熔点200-210° C，塑解时，在100-180 ° C充分发挥效能，当加入S时，塑解终止，用量0.05-0.25。

●填充体系选择原则:

加入填料使粘度增加, 槽法炭黑>乙炔炭黑>陶土>氧化镁>炉法炭黑>硫酸钡>立德粉>氧化锌>碳酸钙>热裂法炭黑

加入软化剂使粘度下降

二、混炼特性

- 定义：指配合剂是否容易与橡胶混合以及是否容易分散
- 取决配合剂对橡胶的互溶性或浸润性
- 不同配合剂的配合性质
- 1、有机配合剂（防老，促进剂，软化剂）都能与橡胶互溶，易于分散

- 2、填料：疏水性和亲水性

- 亲水性填料：碳酸钙，硫酸钡，陶土，氧化锌，氧化镁，白炭黑等。
- 表面性质与橡胶不同，表面张力小，不易与橡胶浸润，混炼时难分散。颗粒大易混入。
- 要进行表面改性
- 疏水性填料：炭黑

- 3、油使填充剂易混入，但对分散不利，所以应后期加油。
- 吸油速度与油类的V.G.C.（粘度比重常数）有关，芳香油或脂肪油的V.G.C.值高，胶中吸油速度快，石蜡油吸油速度慢。
- 分子量小的油吸油速度快。


三、包辊性（开炼机）

- 取决于混炼胶强度和粘着性
- NR、CR生胶强度高，易包辊，BR包辊性差
- 填料：炭黑、白炭黑、白艳华可提高强度，陶土可提高粘着性，所以可提高包辊性
- 软化剂：如SA、蜡类、油类等，易脱辊。
- 树脂：固马隆树脂，酚醛等，提高粘着性。

四、喷霜

- 指S及其它配合剂从胶料中喷出的现象
- 原因：配合剂用量超过了其饱和溶解度所致。
 - 选用不溶性S，助剂要控制用量（防老剂控制在2份以下）
 - 石蜡最易喷出：
 - 好处：形成薄膜，防止老化
 - 坏处：降低表面粘着性
 - 用量在2份以下

五、压延

- 要求：包辊性、流动性、焦烧性、收缩性
- 包辊性好的胶料，要求生胶强度高 
- 流动性不好（要柔顺），这一矛盾不容忽视。

- 1、生胶
- 适合门尼粘度40-60
- SBR侧基大，分子流动性不好，松弛时间长，压延停放后收缩明显增大，
- 2、填料
- 填料加入可减少胶料的弹性变形，使收缩率变小。
- 不宜使用各向异性的填料（碳酸镁、滑石粉）等，以减少压延效应。

- 3、软化剂： 是需要的， 但不宜多加
- 4、硫化体系： 压延温度在90-110°C， 应保持一定的焦烧时间20-25min。

六、压出

- 与压延胶料的工艺性能相似，需注意：
- 加料口吃胶量
- 压出半成品的外观质量
- 压出收缩变形性
- 压出速度

- 吃胶情况：与混炼胶强度关系大，强度大的吃胶均匀，吃胶量大。
- 压出速度：主要转速调整，但配方设计也关键，挤出膨胀率要低，挤出生热要小，否则快速压出不可能。
- 压出膨胀率取决于胶料松弛时间长短，松弛时间长-膨胀率大

- 配方设计要点:

- 1、生胶

- 含胶率大，变形大。含胶率 $>97\%$ 难于压出，含胶率 $<25\%$ ，分子粘结减少，压出物表面粗糙。
- NR-压出速度快，收缩率小
- SBR-松弛时间长，压出慢，收缩大，并用NR
- CR-对温度敏感，要注意控制温度，以免焦烧
- IIR-压出速度慢，发热量大，结构紧密的原因

- 2、填充剂

- 可降低含胶率，减少弹性形变。
- 粒径影响不大，结构性和用量影响最大。
- 结构性与浓度存在等效关系，低结构-多用量的膨胀与高结构-少用量的膨胀情况是等效的。

●填充物对外观的影响

填充剂性质	压出物外观	举例
粒径大，补强性低	口型膨胀大，边缘不好	碳酸钙
各向同性粒子， 表面经处理	平滑性好，表面有光泽，膨胀大	白艳华
片状粒子	口型膨胀小，边缘平滑性差	陶土，碳酸镁
各向同性粒子， 补强性高	口型膨胀小，边缘平滑性好	炭黑

- 低硬度、低粘度胶料，应避免卷入气泡，采取方法：
- 加入油膏
- 加入适量重质碳酸钙、蜡类，降低粘着性，防止空气混入
- 用对硬度影响小的非补强性填料，降低含胶率
- 并用部分交联橡胶可防止变形，适宜的含胶率为30-50%。

小知识

- 二战前-用天然气生产槽法炭黑（目前产量逐渐下降，有的国家已停产）和热裂法炭黑。
- 之后-气炉法炭黑和油炉法炭黑，又开发出“新工艺”炭黑。
- 新工艺炭黑与传统炭黑相比，除收率更高外，同等级产品质量较传统炭黑的质量高。

- 命名：按ASTM标准。
- 由四个字组成：
- 第1个符号为N或S，N-正常硫化速度的炉黑；S表示慢硫化速度的代槽炉黑或槽黑
- 第2个符号-第一位表示炭黑平均粒径范围

CB 粒径分类

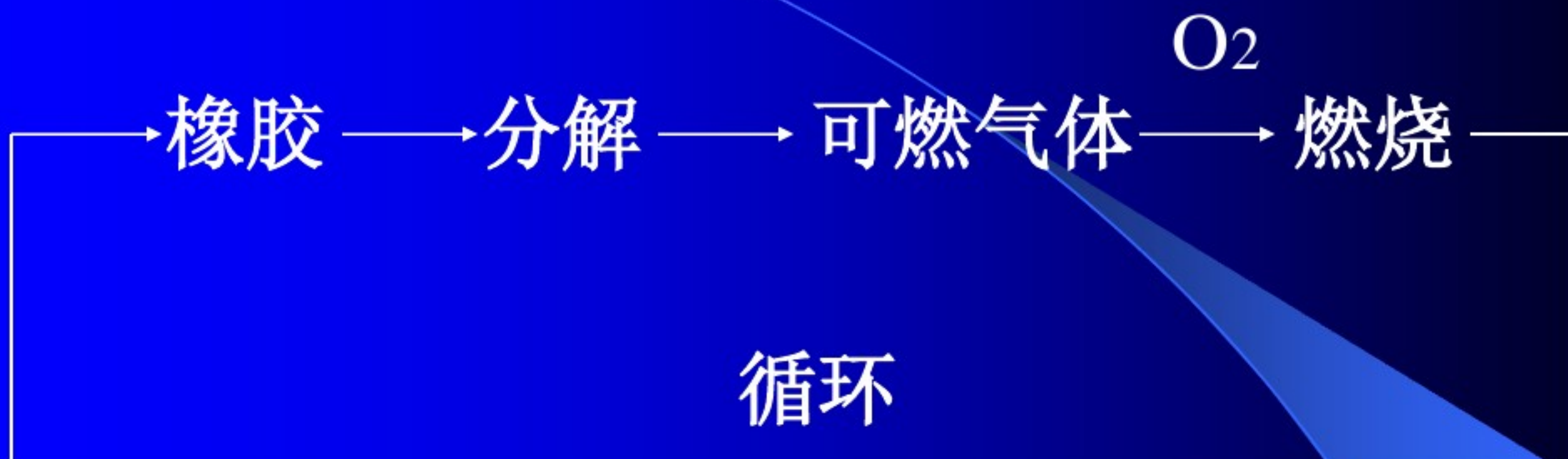
ASTM 系列	粒径范围	典型 CB 品种		
		ASTM 名称	英文缩写	中文名称
	1~10			
N100	11~19	N110	SAF	超耐磨炉黑
N200	20~25	N220	ISAF	中超耐磨炉黑
N300	26~30	N330	HAF	高耐磨炉黑
N400	31~39	N472	XCF	特导电炉黑
N500	40~48	N550	FEF	快压出炉黑
N600	49~60	N660	GPF	通用炉黑
N700	61~100	N765	SRF-HS	高结构半补强炉黑
N800	101~200	N880	FT	细粒子热裂 C B
N900	201~500	N950	MT	中粒子热裂 C B
S200	20~25	S212	ISAF-LS-SC	代槽炉黑（中超耐磨炉黑型）
S300	26~30	S315	HAF-LS-SC	代槽炉黑（高耐磨炉黑型）

第二章 特种橡胶制品

第一节 耐燃橡胶

橡胶是可燃性材料，燃烧时发烟量很大

● 橡胶燃烧过程



● 橡胶耐燃:

● 指橡胶离开火源后，火焰迅速自行熄灭的性能，以氧指数（OI）来衡量材料的耐燃性。

● >27 自熄材料 <27 易燃材料

1、橡胶的选择

选用标准：

(1) 橡胶本身有耐燃性

含氯材料—如CR、CSM、PVC、CPE、ECO、SiR

常用聚合物的OI

聚合物	OI	聚合物	OI
LDPE	17-19	聚酰胺	22-28
LDPE（难燃）	24-29	聚酰亚胺	36.5
HDPE	17-19	EPDM	21.9
HDPE（难燃）	28	CSM	25.1
CPE	21-23	CR	26.3
PS	17-18	SiR	26-39
PVC	45-60	PTFE	795

(2) 橡胶本身具有优良的耐高温性能

橡胶燃烧是高温下大分子断链，产生挥发性可燃气体引起的。

设计原则：

- (1) 橡胶稳定性越好，越不易产生可燃性气体**
- (2) 提高材料的交联密度**

阻燃剂

橡胶燃烧是恶性循环过程，需加阻燃剂。

作用原理：

- 抑制高聚物裂解产生的自由基
- 阻止、隔绝 O_2 向橡胶表面扩散
- 产生惰性气体，冲淡燃烧气体

阻燃剂有无机阻燃剂和有机阻燃剂

无机阻燃剂:

作用机理: 脱水吸热, 阻止了高聚物的热分解

有 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$

- 分解温度 220°C 以上。

● 有机阻燃剂:

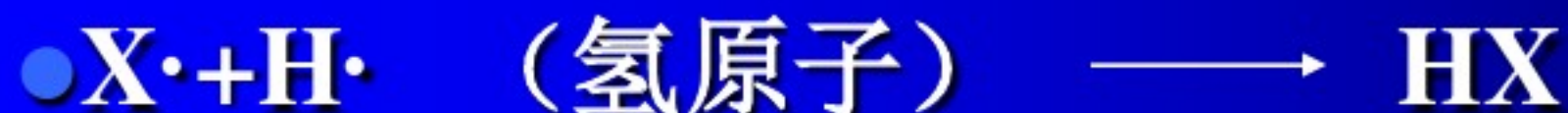
品种: 含卤素的阻燃剂, 如氯化石蜡、
十溴二苯醚

- 阻燃机理:

- 卤化物热分解生成的卤化氢，HX起到稀释和屏蔽可燃性气体作用。



卤化氢与反应性强的氢原子或羟基自由基反应生成反应性弱的卤原子。降低了链支化反应速度

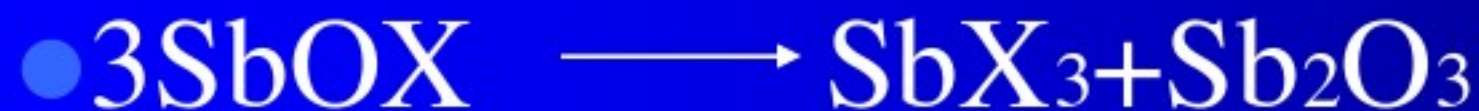


重新生成卤化氢，又进一步起阻燃作用

- 金属卤化物阻燃剂

- 品种：氧化锑-卤化物体系（氯化石蜡）

- 机理：



- 受热分解，释放HX和卤元素

- 它们与Sb₂O₃反应生成三卤化锑，在材料表面形成碳化层，起隔热屏蔽作用。

第三节 透明橡胶

要满足三个条件：

- ① R本身透明，特别是硫化后能表现透明性
- ② 配合剂对R的透明性没有影响
- ③ 工艺条件（温度，压力和共混条件）等不改变R和配合剂原有光学性质

1、橡胶的选择

- ①生胶呈透明的，硫化胶也透明
- ②生胶不显透明，但不含污染性强的助剂也可以制得透明的硫化胶

常用胶种：NR，SBR，BR

● 2、配合剂

- 要求对硫化胶的透明性没有影响

- ① 粒径要小，小到可见光波长的 $1/4$ 以下
光线可以绕射，粒子不能阻挡光线进程

- ② 配合剂折光率与硫化胶折光率相近

各种 R 与助剂的光折射率

	光折射率 (n)	助剂	光折射率 (n)
NR	1.519	云母	1.56~1.59
BR	1.5159	ZnO	1.90
IIR	1.46	白 CB	1.55
CR	1.558	CaCO ₃	1.51~1.60
SBR	1.5342	陶土	1.53
NBR	1.522	S	1.59~2.24
		MgCO ₃	1.50~1.525

- 常用透明填料是白C.B.和 MgCO_3
- ZnO 对R的遮盖力大，可选透明 ZnO ，用量1.5-3份。

- **3、硫化体系**

S用量 <2 份，否则颜色暗，可用过氧化物促进剂：主促进剂为M，副促进剂H

- **4、软化体系**

锭子油或变压器油

- 防老剂用酚类防老剂

第四节 吸水膨胀橡胶

- 主要用于隧道、涵洞等的防水堵漏工程，
- 作用原理：橡胶中加入吸水树脂，吸水树脂遇水膨胀，使R分子扩张，从而使整块R膨胀起来，膨胀倍数达数倍至数百倍，产生的膨胀压能起止水、堵漏的作用。
- 对此材料要求：挤压的情况下仍具有保持水的能力

●1、橡胶的选择

●原则：

●弹性好，并具有一定的强度，工艺性能好，常用NR、SBR、EPDM、CR和热塑性SBS等。

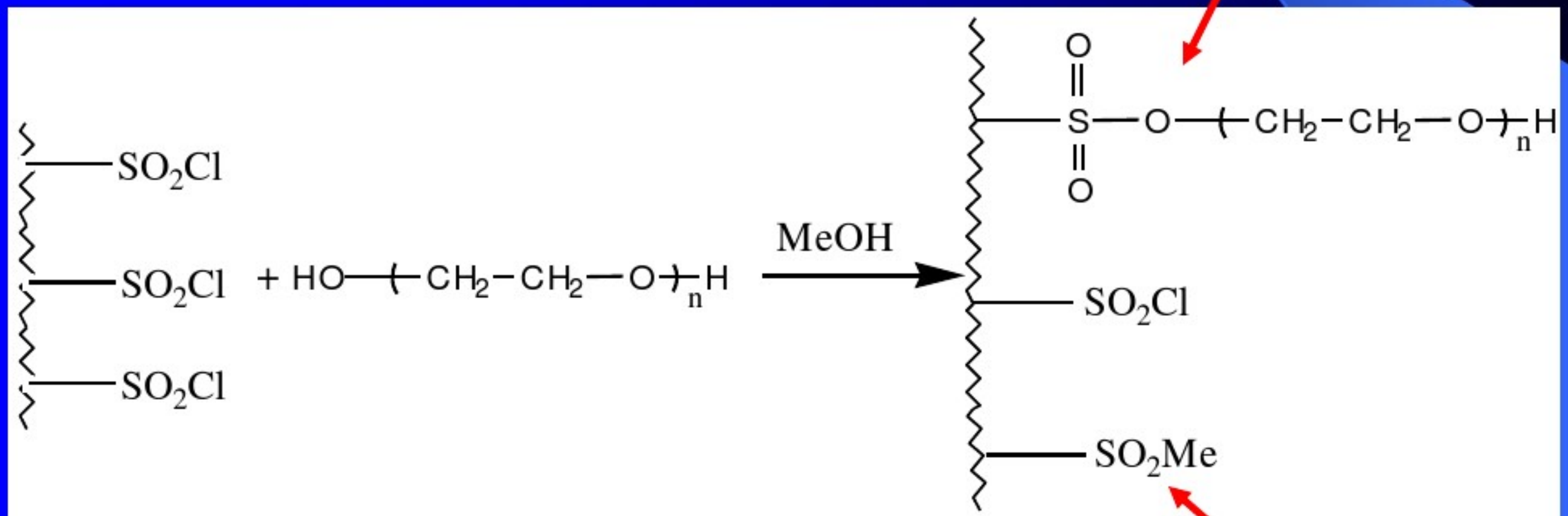
●不宜选用非晶橡胶

●其共混物易发生冷流现象，会丧失止水效果，所以最好选用常温下结晶区域可达5~50%的橡胶，如CR。

- R本身是疏水
- 通常的品种不含羟基，羧基、醚基等亲水基团。可通过化学改性，R中引入亲水性基团，改善其亲水性。
- 如：聚环氧乙烷，聚环氧丙烷，聚乙二醇和CSM通过接枝可以制出既能保持橡胶性状，又具有相当吸水性的吸水膨胀橡胶。

- 例：CSM与聚乙二醇（PEG）接枝可制得吸水膨胀橡胶

- 反应式：



反应温度高时， $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 全部消耗于接枝和水解

磺酸盐基团

- **2、吸水树脂**

- 结构中含有亲水性基团的聚合物。大多是水溶性树脂经部分交联或皂化而成，一般颗粒状。

● 主要有：

● ①淀粉类 淀粉—丙烯腈接枝聚合物的皂化物，淀粉—丙烯酸酸的接枝聚合物

● ②纤维素类 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 PVA的交联产物，丙烯腈—乙酸乙烯酯的共聚物的皂化产物

● ④丙烯酸类 聚丙烯酸盐，甲基丙烯酸甲酯—乙酸乙烯酯的共聚物的皂化产物

● ⑤聚亚烷基醚类 聚乙二醇与二丙烯酯交联的产物

● ⑥马来酸酐类 异丁烯—马来酸酐的交替共聚物

- 对吸水树脂的要求:

粘度小、吸水率大、保水能力强，在R中易分散，不会析出。

用量越大、吸水率越高、但物理机械性能下降。

● 3、硫化体系

交联网络能够束缚吸水树脂的析出膨胀，显然，交联密度越大，这种束缚越明显，所以在满足一定的物理机械性能的情况下，尽量减少R的交联密度。

● 4、其它配合剂

要加入防老剂，特别是当水中含有多价金属离子时，还要加入金属螯合剂，如乙二胺四乙酸等，用量1~50份之间。

第五节 导电橡胶

- 制备是在R中加入导电物质
- 导电物质的作用：在R中形成长链状和网状通路，从而产生导电作用，常用的导电填料有乙炔CB、导电炉黑和石墨粉，金属粉等。

- 导电炉黑：粒径小，结构高，表面活性大、补强性能好，在NR中加50份时体积电阻率（ ρ_v ）达 $40\Omega\cdot\text{cm}$ 。
- 乙炔CB：粒径中等，结构最高，导电性极好， ρ_v - 10 - $100\Omega\cdot\text{cm}$ 。
- 石墨粉：无定形碳，呈碱性，化学性质稳定，导电性强，可达 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，但其与R的结合力差，多次弯曲会使导电性能下降，加工性不好，常与炭黑并用。

配方设计要点

- 1、生胶
- 介电常数尽可能大，硅橡胶、**CR**和**NBR**等。
- 弹性好，弹性形变大的场所用**SiR**。

● 2、填料

硅橡胶中填加不同填料的导电性能

填料名称	乙炔	碳纤维	石墨	铜粉 (200 目)	铝粉 (120 目)	锌粉 (200 目)	白炭黑
允许加入量	80	60	100	170	100	170	40
体积电阻率	1.3	1.3	2.8	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	2.5×10^{15}
拉伸强度	4.2	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6	10.0

● 其中乙炔炭黑最好，用量40~50份时，
强伸性能及导电性可达到最佳匹配

● 3、硫化体系（选用DCP）

