

最新橡胶配方优化设计与 配方 1000 例及鉴定测试 实用手册

主编 高 松

北方工业出版社

前 言

橡胶工业是国民经济的重要组成部分。橡胶在交通运输、建筑、电子、航天、石油化工、军事、水利、机械、农业、医药及信息产业等都得到了广泛的应用。近年来,橡胶工业新技术发展迅速,换代非常快,对橡胶制品要求越来越高,正向功能化方向发展。产品结构方面不断出现新的构思,轮胎朝着扁平化、小型化、无内胎化方向发展,胶管重点发展钢丝纺织类,胶鞋要求美观、舒适、卫生。与塑料相比,橡胶材料中可以大量添加各种配合剂,可与各种材料相复合,从而制得性能各异的各种橡胶制品。橡胶用的配合剂多达上万种,其配合的种类可以说是无限的,像这种多样性、复杂性的技术,完全是通过橡胶配方设计来实现的。橡胶配方设计是橡胶工业中涉及面广、影响大、可变因素多、保密性强的专业技术,是一项技术性很强的工作。为了促进橡胶配方设计水平的提高,我们特组织有关专家、学者编撰了本手册。手册分为总论、橡胶原材料、特种橡胶配方设计、功能橡胶配方设计、橡胶配方试验设计方法、橡胶制品配方设计、橡胶配方 1000 例、橡胶配方鉴定及测试及相关标准规范,内容全面、新颖。手册在编撰过程中参照了有关的国家标准规范,参考了有关资料,在此一并表示感谢。由于编者水平有限,手册中难免有不足或不当之处,恳请广大专家、学者批评指正。

手册编委会

2006 年 12 月

目 录

第一篇 总 论

第一章 橡胶配方设计概述	(3)
第一节 橡胶配方设计的内容和要求	(4)
第二节 橡胶配方设计的原则与程序	(5)
第三节 橡胶配方的组成及表示方法	(13)
第二章 橡胶配方设计原理	(16)
第一节 配方设计与硫化橡胶物理性能的关系	(16)
第二节 配方设计与胶料工艺性能的关系	(45)
第三节 配方设计与产品成本的关系	(65)

第二篇 橡胶原材料

第一章 生 胶	(73)
第一节 概述	(73)
第二节 天然橡胶	(76)
第三节 异戊橡胶	(86)
第四节 丁苯橡胶	(88)
第五节 顺丁橡胶	(92)
第六节 氯丁橡胶	(96)
第七节 丁腈橡胶	(101)
第八节 丁基橡胶	(106)
第九节 乙丙橡胶	(110)
第十节 硅橡胶	(114)
第十一节 氟橡胶	(120)
第十二节 聚氨酯橡胶	(126)
第十三节 氯醚橡胶	(129)
第十四节 聚硫橡胶	(133)
第十五节 氯磺化聚乙烯橡胶	(134)
第十六节 丙烯酸酯橡胶	(136)

第十七节 胶粉和再生胶	(142)
第二章 橡胶的硫化体系	(148)
第一节 概述	(148)
第二节 橡胶的硫化剂	(160)
第三节 硫化促进剂	(173)
第四节 硫化活性剂	(183)
第五节 防焦剂	(188)
第三章 橡胶的防护体系	(191)
第一节 概述	(191)
第二节 橡胶的热氧老化及防护	(192)
第三节 橡胶的臭氧老化及其防护方法	(212)
第四节 橡胶的疲劳老化及防护	(223)
第四章 橡胶补强填充体系	(228)
第一节 炭黑的结构、常用品种的性能与应用	(228)
第二节 白炭黑的性能与应用	(245)
第三节 其他填充剂	(252)
第四节 结合橡胶	(259)
第五节 填料的性质对橡胶加工性能的影响	(264)
第六节 偶联剂	(275)
第七节 填料的使用	(278)
第五章 橡胶的软化增塑体系	(281)
第一节 橡胶软化增塑剂的分类	(281)
第二节 橡胶的增塑原理	(282)
第三节 石油系软化剂	(285)
第四节 煤焦油系列增塑剂	(290)
第五节 松油系列增塑剂	(293)
第六节 脂肪油系列增塑剂	(295)
第七节 合成酯类增塑剂	(296)
第八节 橡胶塑解剂	(300)
第六章 其他助剂	(302)
第一节 着色剂	(302)
第二节 发泡剂和发泡助剂	(311)
第三节 抗静电剂	(317)
第四节 阻燃剂	(318)
第七章 橡胶的骨架材料	(323)
第一节 纤维材料	(323)

第二节 金属材料	(332)
----------------	---------

第三篇 特种橡胶的配方设计

第一章 耐热橡胶	(339)
第一节 橡胶的选择	(339)
第二节 硫化体系选择	(356)
第三节 防护体系的选择	(364)
第四节 填充体系的影响	(365)
第五节 软化剂的影响	(366)
第二章 耐寒橡胶	(367)
第一节 橡胶的选择	(368)
第二节 增塑剂的影响	(374)
第三节 硫化体系的影响	(378)
第四节 填充体系的影响	(380)
第三章 耐油橡胶	(381)
第一节 橡胶的选择	(382)
第二节 耐油橡胶的配合体系	(403)
第四章 耐腐蚀橡胶	(407)
第一节 硫化胶的耐水性	(407)
第二节 耐化学腐蚀性的配合体系	(413)
第五章 减震橡胶	(421)
第一节 橡胶的选择	(423)
第二节 硫化体系的影响	(425)
第三节 填充体系的影响	(426)
第四节 增塑剂的影响	(429)
第五节 工艺因素的影响	(430)
第六章 电绝缘橡胶	(432)
第一节 橡胶的选择	(432)
第二节 硫化体系的影响	(434)
第三节 填充体系的影响	(436)
第四节 软化剂、增塑剂的选择	(438)
第七章 耐辐射橡胶	(439)
第一节 橡胶的选择	(440)
第二节 硫化体系的影响	(443)
第三节 填充体系的影响	(444)

第四节 软化剂的影响	(445)
第五节 防护体系的选择	(446)
第八章 低透气性和真空橡胶	(448)
第一节 低透气性橡胶	(448)
第二节 真空橡胶	(452)
第九章 海绵橡胶	(455)
第一节 橡胶的选择	(456)
第二节 发泡剂的选择	(456)
第三节 发泡助剂的选择	(460)
第四节 硫化体系的选择	(464)
第五节 填充体系的选择	(465)
第六节 软化剂的选择	(467)
第七节 防护体系的选择	(467)
第八节 其他配合体系的影响	(467)
第十章 透明橡胶	(469)
第一节 橡胶的选择	(469)
第二节 填料的选择	(471)
第三节 硫化体系的选择	(473)
第四节 防老剂的选择	(474)
第五节 其他助剂的选择	(474)

第四篇 功能橡胶配方设计

第一章 导电橡胶	(479)
第一节 导电原理和导电填料	(479)
第二节 导电橡胶的配方设计	(483)
第二章 磁性橡胶	(489)
第一节 磁性橡胶的磁性与磁粉的特性	(489)
第二节 磁性橡胶的配方设计	(491)
第三章 阻燃橡胶	(496)
第一节 主体材料的选择	(497)
第二节 阻燃剂及其阻燃机理	(499)
第三节 其他配合剂的影响	(507)
第四章 遇水膨胀橡胶	(510)
第一节 橡胶的选择	(511)
第二节 吸水树脂	(515)

第三节 硫化体系	(517)
第四节 其他配合剂	(518)
第五章 水声橡胶	(519)
第一节 水声透声橡胶	(519)
第二节 水声吸声橡胶	(521)
第三节 水声反声橡胶	(525)
第六章 医用橡胶	(527)
第一节 橡胶的选择	(528)
第二节 其他配合体系	(533)

第五篇 橡胶配方试验设计方法

第一章 概 述	(541)
第二章 单因素配方设计	(544)
第一节 试验配方的确定	(544)
第二节 试验设计方法	(545)
第三章 多因素配方设计	(559)
第一节 正交试验设计法	(560)
第二节 回归试验设计法	(579)

第六篇 橡胶制品配方设计

第一章 普通斜交轮胎	(655)
第一节 外胎配方整体设计	(655)
第二节 胎面胶	(657)
第三节 胎体胶	(660)
第四节 胎圈胶	(662)
第五节 内胎	(664)
第二章 子午线轮胎	(667)
第一节 胎面胶	(667)
第二节 胎侧胶	(669)
第三节 带束层胶	(670)
第四节 胎体胶	(673)
第五节 胎圈各部件的胶料	(675)
第三章 胶 管	(678)
第一节 普通胶管	(678)
第二节 特种胶管	(681)

第四章 胶 带	(687)
第一节 输送带	(687)
第二节 传动带	(693)
第五章 胶布制品	(700)
第一节 胶布胶料的性能要求	(700)
第二节 配方设计要点及配方示例	(700)
第六章 密封制品	(705)
第一节 O形密封圈胶料配方设计	(705)
第二节 油封	(708)
第三节 制动皮碗	(711)
第四节 橡胶密封条	(713)
第七章 减震橡胶制品	(715)
第一节 橡胶减震器	(715)
第二节 橡胶空气弹簧	(717)
第八章 胶板及防水卷材	(719)
第一节 普通胶板	(719)
第二节 特种胶板	(719)
第三节 防水卷材	(721)
第九章 防腐橡胶衬里	(724)
第一节 主要性能要求	(724)
第二节 配方设计要点	(725)
第三节 配方示例	(726)
第十章 胶 辊	(730)
第一节 造纸胶辊	(730)
第二节 印染胶辊	(732)
第三节 印刷胶辊	(734)
第四节 砑谷胶辊	(734)
第十一章 纺织橡胶制品	(735)
第一节 纺纱橡胶皮圈	(735)
第二节 纺织皮辊	(737)
第十二章 食品用橡胶制品	(741)
第一节 总的性能要求	(741)
第二节 配方设计要点	(741)
第三节 配方示例	(743)

第七篇 橡胶配方 1000 例

第一章 基础配方实例	(747)
第一节 橡胶基础配方	(747)
第二节 硫磺和促进剂基础配方	(763)
第三节 补强填充剂基础配方	(765)
第二章 工农业用车轮胎配方实例	(771)
第一节 运输汽车轮胎	(771)
第二节 农用车轮胎	(830)
第三节 工程车轮胎	(838)
第三章 其他用车轮胎配方实例	(845)
第一节 轿车轮胎	(845)
第二节 摩托车轮胎	(853)
第三节 自行车轮胎	(859)
第四节 手推车轮胎	(868)
第五节 翻修轮胎	(877)
第六节 硫化专用工具胶	(895)
第四章 胶带、胶管和胶布配方实例	(903)
第一节 输送带	(903)
第二节 传动带	(944)
第三节 橡胶管	(968)
第四节 胶布制品	(990)
第五章 工业橡胶制品配方实例	(1008)
第一节 橡胶密封制品	(1008)
第二节 橡胶减震制品	(1036)
第三节 橡胶板与卷材	(1056)
第四节 橡胶衬里	(1074)
第五节 胶辊与胶毯	(1087)
第六节 纺织用橡胶制品	(1096)
第七节 其他橡胶工业制品	(1105)
第六章 橡胶鞋配方实例	(1114)
第一节 布面胶鞋	(1114)
第二节 皮鞋橡胶底	(1125)
第三节 胶面胶鞋	(1134)
第四节 橡塑鞋	(1142)

第七章 生活用橡胶制品配方实例	(1163)
第一节 体育用品	(1163)
第二节 医用橡胶制品	(1173)
第三节 食品用橡胶制品	(1182)
第四节 日用橡胶制品	(1188)
第五节 胶乳制品	(1194)

第八篇 橡胶配方鉴定及测试

第一章 未硫化橡胶加工性能的试验	(1209)
第一节 配合剂在混炼胶中分散度的检测	(1209)
第二节 生胶、混炼胶的流变性	(1209)
第二章 硫化橡胶性能的测试	(1213)
第一节 硫化橡胶力学性能测试	(1213)
第二节 硫化橡胶老化性能测试	(1219)
第三节 硫化橡胶低温性能测试	(1220)
第四节 硫化橡胶粘弹性能试验	(1221)
第五节 硫化橡胶热性能试验	(1222)
第六节 硫化橡胶电性能试验	(1223)
第七节 硫化橡胶的扩散和渗透性能试验	(1224)
第八节 硫化橡胶耐介质性能试验	(1225)
第九节 硫化橡胶粘接性能试验	(1225)
第三章 橡胶测试的一般要求	(1227)
第一节 试样制备	(1227)
第二节 试样调节和试验条件	(1229)
第三节 试验数据的处理	(1230)

第九篇 相关标准规范

橡胶输血胶管 GB 4491—2003	(1235)
橡胶奶嘴卫生标准 GB 4806.2—94	(1244)
橡胶医用手套 GB 7543—1996	(1246)
耐油石棉橡胶板 GB/T 539—1995	(1257)
天然胶乳橡胶避孕套 技术要求和试验方法 GB 7544—2004/ISO 4074 2002 ...	(1261)
食品用及医用橡胶制品术语 GB 9885—88	(1304)
一次性使用橡胶检查手套 GB 10213—1995	(1312)
日用压力锅橡胶密封圈 HG 2943—1984(1997)	(1319)
食品容器橡胶垫片 HG 2944—1984(1997)	(1325)

食品容器橡胶垫圈 HG 2945—1984(1997)	(1329)
橡胶奶头 GB 4849—84	(1333)
铝背水壶橡胶密封垫片 HG 2947—1986(1997)	(1338)
医用输液橡胶瓶塞 GB 9890—88	(1342)
抗菌素橡胶瓶塞 HG 4—559—79	(1358)
耐油石棉橡胶板试验方法 GB/T 540—1999	(1364)
石棉橡胶板试验方法 GB/T 541—1996	(1374)
石棉橡胶板 GB/T 3985—1995	(1381)
工业用橡胶板 GB/T 5574—94	(1388)
塑胶跑道 GB/T 14833—93	(1395)
石棉橡胶板蒸汽密封性能试验方法 GB/T 15520—1995	(1406)
柔性泡沫橡塑绝热制品 GB/T 17794—1999	(1409)
高分子防水材料 第1部分 片材 GB 18173.1—2000	(1424)
高分子防水材料 第2部分 止水带 GB 18173.2—2000	(1440)
高分子防水材料 第3部分 遇水膨胀橡胶 GB/T 18173.3—2002	(1446)
橡胶衬里 第1部分 设备防腐衬里 GB 18241.1—2001	(1455)
橡胶衬里 第2部分 磨机衬里 GB/T 18241.2—2000	(1464)
橡胶衬里 第3部分 浮选机衬里 GB/T 18241.3—2000	(1470)
高聚物多孔弹性材料海绵与多孔橡胶制品 第1部分 片材 GB/T 18944.1—2003	(1474)
橡胶球胆 HG 2010—91	(1492)
橡胶热水袋 HG 2011—91	(1496)
胶辊 第三部分 织物预缩橡胶毯 HG/T 2013—2001	(1501)
橡胶海绵地毯衬垫 HG/T 2015—91	(1506)
胶辊 第一部分 印刷胶辊 HG/T 2287—2001	(1512)

第一篇

总 论

第一章 橡胶配方设计概述

单纯的天然橡胶或合成橡胶,如不加以适当的配合,就无法加工成型为符合要求的制品。如丁苯橡胶、顺丁橡胶等非结晶性橡胶,不配合补强剂时,硫化胶的强度很低,根本无法使用。因此长期以来,人们为提高橡胶性能、改善加工工艺、降低材料成本等进行了大量的实践。结果表明,必须通过合理的配方设计才能实现上述目的。

所谓配方设计,就是根据产品的性能要求和工艺条件,通过试验、优化、鉴定,合理地选用原材料,确定各种原材料的用量配比关系。

任何一种橡胶制品的胶料,都需要通过配方设计,把主体材料与各种配合剂配合在一起,组成一个多组分体系,其中每一组分都起一定的作用。例如:硫化体系(包括交联剂、助交联剂、促进剂、活性剂)可使线形的橡胶大分子通过化学交联,形成一个立体空间网络结构,从而使可塑的黏弹性胶料,转变成高弹性的硫化胶;补强填充剂则能保证胶料具有要求的力学性能,改善加工工艺性能和降低成本;软化剂等加工助剂可使胶料具有必要的工艺性能,改善耐寒性,也可降低成本;防老剂能提高硫化胶的耐老化性能,并对各种类型的老化起防护作用。

自1839年发现硫化技术以来,橡胶用的原材料品种不断增加。据不完全统计,橡胶配合剂已有30余类、2000多个品种,其中仅防老剂就多达100种以上。可供使用的主体材料,除数百个品种的天然橡胶和合成橡胶之外,随着橡塑共混、高分子合金等高新技术的发展,许多塑料等高分子材料均可与橡胶共混,进一步拓宽了配方设计的选择空间,为橡胶配合技术选用物美价廉的配合材料提供了广阔的天地。

综上所述,橡胶材料是生胶与多种配合剂构成的多相体系,橡胶材料中各个组分之间存在着复杂的化学作用和物理作用。目前虽然可借助计算机算出配方和某些物理性能之间的定量关系,但尚不能完全用理论计算的方法确定各种原材料的配比,在一定程度上仍依赖于长期积累的经验。早在20世纪30年代以前的天然橡胶时代,配方设计几乎是“包

治百病的灵丹妙药”，各生产厂家的配方都秘不外传，从事配方设计工作的“配合师”备受尊崇，类似中国祖传中医的“开方抓药”一样，被蒙上了一层神秘色彩。随着合成橡胶的出现，硫化、老化、补强、共混等高分子理论的发展，特别是在计算机辅助设计和仪器测试方面开展了大量的工作，使橡胶配合技术有了很大的提高。但在橡胶配方设计的领域内尚有一些理论及技术问题没有突破，需要进行深入的研究和开发，因此橡胶配方设计工作任务重道远，将是大有作为的。

第一节 橡胶配方设计的内容和要求

橡胶配方设计是橡胶制品生产过程中的关键环节，它对产品的质量、加工性能和成本均有决定性的影响。

配方设计人员应用各种橡胶和配合剂，通过试验设计优化组合，便可制出工艺性能不同的胶料和技术性能各异硫化胶。橡胶配方设计的内容应包括：

- ①确定符合制品工作性能要求的硫化胶的主要性能以及这些性能指标值的范围；
- ②确定适于生产设备和制造工艺所必需的胶料的工艺性能以及这些性能指标值的范围；
- ③选择能达到胶料和硫化胶指定性能的主体材料和配合剂，并确定其用量比。

这里应该强调指出，配方设计过程并不是各种原材料简单的经验搭配，而是在充分掌握各种配合原理的基础上，充分发挥整个配方系统的系统效果，从而确定各种原材料最佳的用量、配比关系。配方设计过程应该是高分子材料各种基本理论的综合应用过程，是高分子材料结构与性能关系在实际应用中的体现。因此配方设计人员应该具有厚实的基础理论和专业基础，特别是在高新技术不断涌现的今天，更应注意运用各相关学科的先进技术和理论，只有把它们和配方设计有机地结合起来，才能设计出技术含量较高的新产品。此外，配方设计人员在工作中应注意积累、收集、汇总有关的基础数据，并注意拟合一切可能的经验方程，从大量的统计数据中，找出某些内在的规律性。这对今后的配方设计和研究工作都会有借鉴和指导意义。

第二节 橡胶配方设计的原则与程序

一、配方设计的原则

橡胶配方设计的原则可以概括如下：

- ①保证硫化胶具有指定的技术性能 ,使产品优质；
- ②在胶料和产品制造过程中加工工艺性能良好 ,使产品达到高产；
- ③成本低 ,价格便宜；
- ④所用的生胶、聚合物和各种原材料容易得到；
- ⑤劳动生产率高 ,在加工制造过程中能耗少；
- ⑥符合环境保护及卫生要求。

任何一个橡胶配方都不可能所有性能指标上达到全优。在许多情况下 ,配方设计应遵循如下基本原则：

- ①在不降低质量的情况下 ,降低胶料的成本；
- ②在不提高胶料成本的情况下 ,提高产品质量。

要使橡胶制品的性能、成本和工艺可行性三方面取得最佳的综合平衡而用最少物质消耗、最短时间、最小工作量 ,通过科学的配方设计方法 ,掌握原材料配合的内在规律 ,设计出实用配方。

二、配方设计的程序

1. 基础配方

基础配方又称标准配方 ,一般是以生胶和配合剂的鉴定为目的。当某种橡胶和配合剂首次面世时 ,以此检验其基本的加工性能和物理性能。其设计的原则是采用传统的配合量 ,以便对比 ,配方应尽可能地简化 ,重现性较好。基础配方仅包括最基本的组分 ,由这些基本的组分组成的胶料 ,既可反映出胶料的基本工艺性能 ,又可反映硫化胶的基本物理性能。可以说 ,这些基本组分是缺一不可的。在基础配方的基础上 ,再逐步完善、优化 ,以

获得具有某些特性要求的性能配方。不同部门的基础配方往往不同,但同一胶种的基础配方基本上大同小异。

天然橡胶(NR)、异戊橡胶(IR)和氯丁橡胶(CR)可用不加补强剂的纯胶配合,而一般合成橡胶的纯胶配合,其物理力学性能太差而无实用性,所以要添加补强剂。目前较有代表性的基础配方实例是以ASTM(美国材料试验协会)作为标准提出的各类橡胶的基础配方,见表1-1~表1-7。表1-2~表1-16列出了各种合成橡胶的基础配方。

表 1-1 天然橡胶(NR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	NBS 标准试样编号	质量份	原材料名称	NBS 标准试样编号	质量份
NR	—	100.00	防老剂 PBN	377	1.00
氧化锌	370	5.00	促进剂 DM	373	1.00
硬脂	372	2.00	硫黄	371	2.50

注:硫化条件为 140℃ × 10min, 20min, 40min, 80min。NBS 为美国国家标准局缩写。

表 1-2 丁苯橡胶(SBR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	NBS 标准试样编号	非充油 SBR 配方	充油 SBR 配方				
			充油量 25phr ^②	充油量 37.5phr	充油量 50phr	充油量 62.5phr	充油量 75phr
非充油 SBR	—	100	—	—	—	—	—
充油 SBR	—	—	125	137.5	150	162.5	175
氧化锌	370	3	3.75	4.12	4.5	4.88	5.25
硬脂	372	1	1.25	1.38	1.5	1.63	1.75
硫黄	371	1.75	2.19	2.42	2.63	2.85	3.06
炉法炭黑	378	50	62.5	68.75	75	81.25	87.5
促进剂 NS ^①	384	1	1.25	1.38	1.5	1.63	1.75

① N - 叔西基 - 2 - 苯并噻唑次磺酰胺。

② phr 指每百质量份橡胶的质量份数。

注:硫化条件为 145℃ × 25min, 35min, 50min。

第一章 橡胶配方设计概述

表 1-3 氯丁橡胶(CR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	NBS 标准试样编号	纯胶配方	半补强炉黑(SRF)配方
CR(W 型)	—	100	100
氧化镁	376	4	4
硬脂酸	372	0.5	1
SRF	382	29	
氧化锌	370	5	5
促进剂 NA-22	—	0.35	0.5
防老剂 D	377	2	2

注:硫化条件为 150℃ × 15min 30min 60min。

表 1-4 丁基橡胶(IIR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	NBS 标准试样编号	纯胶配方	槽黑配方	高耐磨炭黑(HAF)配方
IIR	100	100	100	
氧化锌	370	5	5	3
硫黄	371	2	2	1.75
硬脂酸	372	—	3	1
促进剂 DM	373	—	0.5	—
促进剂 TMTD	374	1	1	1
槽法炭黑	375	—	50	—
HAF	378	—	—	50

①生产中可使用硬脂酸锌,因此纯胶中可不使用硬脂酸。

注:硫化条件为 150℃ × 20min 40 min 80 min × 150℃ × 25min 50min 100min。

第一篇 总 论

表 1-5 丁腈橡胶(NBR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	NBS 标准试样编号	瓦斯炭黑配方	原材料名称	NBS 标准试样编号	瓦斯炭黑配方
NBR	—	100	硫黄	371	1.5
氧化锌	370	5	促进剂 DM	373	1
硬脂酸	372	1	瓦斯炭黑	382	40

注:硫化条件为 150℃ ± 10min 20min 40min 80min。

表 1-6 顺丁橡胶(BR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	NBS 标准试样编号	高耐磨炭黑(HAF)配方	原材料名称	NBS 标准试样编号	高耐磨炭黑(HAF)配方
BR	—	100	促进剂 NS	384	0.9
氧化锌	370	3	HAF	378	60
硫黄	371	1.5	ASTM 型 10B 油	—	15
硬脂酸	372	2			

注:硫化条件为 145 × 25min 35min 50min。

表 1-7 异戊橡胶基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	NBS 标准试样编号	高耐磨炭黑(HAF)配方	原材料名称	NBS 标准试样编号	高耐磨炭黑(HAF)配方
IR	—	100	硬脂酸	372	2
氧化锌	370	5	促进剂 NS	384	0.7
硫黄	371	2.25	HAF	378	35

注:硫化条件为 135℃ × 20min 30min 40min 60min。纯胶配方采用天然橡胶基础配方。

表 1-8 三元乙丙橡胶(EPDM)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	质量份	原材料名称	质量份
EPDM	100	促进剂 TMTD	1.5
氧化锌	5	硫黄	1.5
硬脂酸	1	HAF	50
促进剂 M	0.5	环烷油	15

注:硫化条件在第三单体为 DCDP 时为 160% × 30min 40min;第三单体为 ENB 时为 160℃ × 10 min 20min。

第一章 橡胶配方设计概述

表 1-9 氯磺化聚乙烯(CSM)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	黑色配方	白色配方	原材料名称	黑色配方	白色配方
CSM	100	100	促进剂 DPIT	2	2
SRF	40	—	二氧化钛	—	3.5
一氧化铅	25	—	碳酸钙	—	50
活性氧化镁	—	4	季戊四醇	—	3
促进剂 DM	0.5	—			

注:硫化条件为 153℃ × 30min 40min 50min。

表 1-10 氯化丁基橡胶(CIIR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	质量份	原材料名称	质量份
CIIR	100	HAF	50
硬脂酸	1	促进剂 TMTD	1
促进剂 DM	2	氧化锌	3
氧化镁	2		

注:硫化条件为 153℃ × 30min 40min 50min。

表 1-11 聚硫橡胶(PSR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	ST ^① 配方	FA ^② 配方	原材料名称	ST ^① 配方	FA ^② 配方
PSR	100	100	氧化锌	—	10
SRF	60	60	促进剂 DM	—	0.3
硬脂酸	1	0.5	促进剂 DPG	—	0.1
过氧化锌	6	—			

①该胶主要单体为二氯乙基缩甲醛,系美国固态聚硫橡胶牌号,不塑化也能包辊。

②该胶主要单体为二氯乙烷、二氯乙基缩甲醛,系美国固态聚硫橡胶牌号,必须通过添加促进剂,在混炼前用开炼机薄通,进行化学塑解而塑化。

第一篇 总 论

注:硫化条件为 150℃ × 30 min 40min 50min。

表 1-12 丙烯酸酯橡胶(ACM)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	质量份	原材料名称	质量份
ACM	100	防老剂 RD	1
快压出炭黑(FEF)	60	硬脂酸钠	1.75
硬脂酸钾	0.75	硫黄	0.25

注:硫化条件为一段硫化 166℃ × 10min ;二段硫化 180℃ × 8h。

表 1-13 混炼型聚氨酯橡胶(PUR)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	质量份	原材料名称	质量份
PUR ^①	100	促进剂 Caytur4 ^②	0.35
古马隆	15	硫黄	0.75
促进剂 M	1	HAF	30
促进剂 DM	4	硬脂酸镉	0.5

①选择 AdipreneCM(美国 Du Pont 公司产品牌号)。

②促进剂 DM 与氧化锌的复合物。

注:硫化条件为 153℃ × 40min 60min。

表 1-14 氯醇橡胶(CO)基础配方(ASTM) 单位:质量份

原材料名称	质量份	原材料名称	质量份
CO	100	铅丹	1.5
硬脂酸铅	2	防老剂 NBC	2
FEF	30	促进剂 NA-22	1.2

注:硫化条件为 160℃ × 30min 40min 50min。

表 1-15

氟橡胶 (FKM) 基础配方 (ASTM)

单位: 质量份

原材料名称	质量份	原材料名称	质量份
FKM (Viton 型)	100	氧化镁 ^①	15
中粒热裂炭黑 (MT)	20	硫化剂 Diak3 ^{#②}	3.0

①要求耐水时用 11 质量份氧化钙代替氧化镁, 要求耐酸时用 PbO 作吸酸剂。

②N, N' - 二亚肉桂基 - 1, 6 - 己二胺。

注: 硫化条件为一段硫化 150℃ × 30min ; 二段硫化 250℃ × 24h。

表 1-16

硅橡胶 (Q) 基础配方 (ASTM)

单位: 质量份

原材料名称	质量份	原材料名称	质量份
Q	100	硫化剂 BPO	0.35

注: 硫化条件: 一段硫化 125℃ × 5min ; 二段硫化 250℃ × 24h。

硅橡胶配方一般应包括补强剂 (白炭黑)、结构控制剂。硫化剂的用量可根据填料用量而变化。硫化剂多用易分散的浓度为 50% 的膏状物。

在设计基础配方时, ASTM 规定的标准配方和合成橡胶厂提出的基础配方是很有参考价值的。基础配方最好是根据本单位的具体情况进行拟定, 以本单位积累的经验数据为基础。还应该注意分析同类产品和类似产品现行生产中所用配方的优缺点, 同时也要考虑到新产品生产过程中和配方改进中新技术的应用。

2. 性能配方

又称技术配方。为达到某种性能要求而进行的配方设计, 其目的是为了满足不同产品的性能要求和工艺要求, 提高某种特性等。性能配方应在基础配方的基础上全面考虑各种性能的搭配, 以满足制品使用条件的要求为准。通常研制产品时所作的试验配方就是性能配方, 是配方设计者用得最多的一种配方。

3. 实用配方

又称生产配方。在试验室条件下研制的配方, 其试验结果并不是最终的结果, 往往在投入生产时会产生一些工艺上的困难, 如焦烧时间短、压出性能不好、压延黏辊等, 这就需要在不改变基本性能的条件下, 进一步调整配方。在某些情况下不得不采取稍稍降低物

理性能和使用性能的方法来调整工艺性能,也就是说在物理性能、使用性能和工艺性能之间进行折中。胶料的工艺性能,虽然是个重要的因素,但并不是绝对唯一的因素,往往由技术发展条件所决定。生产工艺和生产装备技术的不断完善,会扩大胶料的适应性,例如准确的温度控制以及自动化连续生产过程的建立,就有可能对以前认为工艺性能不理想的胶料进行加工了。但是无论如何,在研究和应用某一配方时,必须要考虑到具体的生产条件和现行的工艺要求。换言之,配方设计者不仅要负责成品的质量,同时也要充分考虑到现有条件下,配方在各个生产工序中的适用性。

实用配方即是在前两种配方(基本配方、性能配方)试验的基础上,结合实际生产条件所作的实用投产配方。实用配方要全面考虑使用性能、工艺性能、体积成本、设备条件等因素,最后选出的实用配方应能够满足工业化生产条件,使产品的性能、成本、长期连续工业化生产工艺达到最佳的平衡。图 1-1 为实用配方拟定程序。



图 1-1 实用配方拟定程序

综上所述,可以看出配方设计并不局限于试验室的试验研究,而是包括如下几个研究阶段:

- ① 研究、分析同类产品和近似产品生产中所使用的配方;
- ② 制定基本配方,并在这个基础上制定连续改进配方;
- ③ 根据确定的计划,在试验室条件下制定出改进配方的胶料,并进行试验,选出其中最优的配方,作为下一步试制配方;
- ④ 在生产或中间生产的条件下进行扩试,制备胶料进行工艺(混炼、压出、压延等)和物理性能试验;

⑤做出试制品,并按照标准和技术条件进行试验。

根据上述各个试验阶段所得到的试验数据,就可以帮助选定最后的生产配方。如不能满足要求,则应继续进行试验研究,直到取得合乎要求的指标时为止。

第三节 橡胶配方的组成及表示方法

橡胶配方简单地说,就是一份表示生胶、聚合物和各种配合剂用量的配比表。但生产配方则包含更详细的内容,其中包括:胶料的名称及代号、胶料的用途、生胶及各种配合剂的用量、含胶率、相对密度、成本、胶料的工艺性能和硫化胶的物理性能等。

同一个橡胶配方,根据不同的需要可以用4种不同的形式来表示,见表1-17所示。

表1-17 橡胶配方的表示形式

原材料名称	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	100	62.20	76.70	50.0
硫黄	3	1.86	1.03	1.5
促进剂 M	1	0.60	0.50	0.5
氧化锌	5	23.10	0.63	2.5
硬脂酸	2	1.24	1.54	1.0
炭黑	50	31.00	19.60	25.0
合计	161	100.00	100.00	80.50

(1)基本配方 以质量份来表示的配方,即以生胶的质量为100份,其他配合剂用量都以相应的质量份数表示。这种配方称为基本配方,常用于实验室中。

(2)质量分数配方 以质量分数来表示的配方,即以胶料总质量为100%,生胶及各种配合剂都以质量分数来表示。这种配方可以直接从基本配方导出。

(3)体积分数配方 以体积分数来表示的配方,即以胶料的总体积为100%,生胶及各种配合剂都以体积分数来表示。这种配方也可从基本配方导出,其算法是将基本配方中生胶及各种配合剂的质量分数分别除以各自的相对密度,求出它们的体积分数,然后以胶料的总体积分数为100%,分别求出它们的体积分数。体积分数配方计算示例见表1-

18。

表 1-18 配方计算示例

原材料名称	基本配方/质量份	相对密度	体积份	体积分数/%
NR	100	0.92	108.70	76.70
硫黄	3	2.05	1.46	1.03
促进剂 M	1	1.42	0.70	0.50
氧化锌	5	5.57	0.90	0.63
硬脂酸	2	0.92	2.18	1.54
炭黑	50	1.80	27.78	19.60
合计	161	—	141.72	100.00

注：体积分数配方常用于按体积计算成本。

(4)生产配方 符合生产使用要求的质量配方 称为生产配方。生产配方的总质量常等于炼胶机的容量，例如使用开炼机混炼时，炼胶的容量 Q 用下列经验公式计算：

$$Q = DL\gamma K$$

式中 Q ——炼胶机装胶量 kg；

D ——辊筒直径，cm；

L ——辊筒长度，cm；

γ ——胶料相对密度；

K ——系数(0.0065 ~ 0.0085)。

Q 除以基本配方总质量即得换算系数： $a = \frac{Q}{\text{基本配方总质量}}$

用换算系数 a 乘以基本配方中各组分的质量份，即可得到生产配方中各组分的实际用量。例如表 1-17 中生产配方的总质量为(即装胶量 Q)为 80.5kg，基本配方总质量为 161g，则

$$\text{换算系数 } a = \frac{80.5 \times 1000}{161} = 500$$

天然橡胶的实际用量 = $0.1 \times 500 = 50$ (kg) 其他组分的实际用量也依此类推。

在实际生产中，有些配合剂往往以母炼胶或膏剂的形式进行混炼，因此使用母炼胶或膏剂的配方应进行换算。例如现有如下基本配方：

第一章 橡胶配方设计概述

原材料名称	基本配方/质量份	原材料名称	基本配方/质量份
NR	100.00	硬脂酸	3.00
硫黄	2.75	防老剂 A	1.00
促进剂 M	0.75	HAF	45.00
氧化锌	5.00	合计	157.50

其中促进剂 M 以母炼胶的形式加入。M 母炼胶的质量分数配方为：

NR	90.00
促进剂 M	10.00
合计	100.00

上述 M 母炼胶配方中 M 的含量为母炼胶总量的 1/10 ,而原基本配方中 M 用量为 0.75 质量份 ,所需 M 母炼胶为：

$$\frac{0.75}{x} = \frac{1}{10}$$

$x = 7.5$,即 7.5 质量份 M 母炼胶中含有促进剂 M 0.5 质量份 ,其余 6.75 质量份为天然胶 ,因此 ,原基本配方应作如下修改：

原材料名称	基本配方/质量份	原材料名称	基本配方/质量份
NR	93.25	硬脂酸	3.00
硫黄	2.75	防老剂 A	1.00
促 M	0.75	HAF	45.00
氧化锌	5.00	合计	157.50

第二章 橡胶配方设计原理

本章将重点讨论配方设计和硫化胶物理性能的关系,并对几个主要的物理性质指标进行介绍,并讨论配方设计与工艺性能和成本的关系。

第一节 配方设计与硫化橡胶物理性能的关系

配方中所选用的材料品种、用量不同,会产生性能各异的橡胶制品。

一、拉伸强度

拉伸强度表征制品能够抵抗拉伸破坏的极限能力。橡胶工业普遍用拉伸强度指标作为标准,来比较鉴定不同配方的硫化橡胶和控制硫化橡胶的质量。

1. 拉伸强度与橡胶结构的关系

(1) 相对分子质量与相对分子质量分布的影响 相对分子质量较小时,分子间相互作用的次价键也较少,因而分子间的相互作用力就较小。所以在外力大于分子间作用力时,就会产生分子间的滑动,而使材料开裂破坏。随着相对分子质量的增大,分子间的次价键增多,范德华力增大,分子间的作用力增大,胶料的内聚力提高,拉伸时链段不易滑动,因此拉伸强度一般随相对分子质量增加而增大。但是相对分子质量大到一定程度时,分子间次价力之和已大于主链的化学键结合力,此时在拉伸力的作用下,分子间未能产生滑动前,化学键已遭破坏,出现主价键断裂,此时拉伸强度就与相对分子质量的大小无关了,这就表明相对分子质量对拉伸强度的影响有一定的限度。要保证具有较高的拉伸强度,橡胶的相对分子质量应大于其临界值(M_{kp})。根据实际应用结果,建议采用相对分子质量为 $(3.0 \sim 3.5) \times 10^5$ 的生胶。

相对分子质量分布 \bar{M}_w/\bar{M}_n 的影响,主要是低聚物部分的影响。低聚物部分含量大,

即可能导致受拉伸力时分子间断裂,强度降低。如果相对分子质量分布虽然很宽,但其低聚物部分的聚合度(n)都大于其临界聚合度(n_0)($n > n_0$)时,则相对分子质量分布对强度的影响就较小。一般情况下,当平均相对分子质量增加,相对分子质量分布宽度也随之增大。因此,相对分子质量相同时,相对分子质量分布较窄的拉伸强度的提高程度比相对分子质量分布宽的大。建议采用 \bar{M}_w/\bar{M}_n 为 2.5~3 的生胶。

(2)分子间作用力的影响 除上述相对分子质量和相对分子质量分布会影响分子间作用力以外,凡是影响分子间作用力的其他因素,均对拉伸强度有影响。例如主链上有极性取代基时,分子间次价力大大提高,拉伸强度也随之提高。氯丁橡胶(CR)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)均有较高的拉伸强度。丁腈橡胶随极性取代基丙烯腈含量增加,拉伸强度也随之增大。聚氨酯橡胶中的刚性链段,由芳香基、氨基甲酸酯基或取代脲基等组成,这些刚性链段内聚能很大,彼此缔合在一起,均匀分布在柔性链段的橡胶相中,常温下起着弹性交联点的作用,此即微相分离。微相分离程度越大,其分子间的作用力越大,拉伸强度越大。

(3)微观结构对拉伸强度的影响 橡胶的微观结构对硫化胶的性能有重要影响。随相同链节分布有规程度的提高,橡胶大分子的柔顺性以及拉伸和结晶时定向性提高,导致胶料的内聚力提高,从而使硫化胶的拉伸强度提高。随 1,4-链节含量增加,拉伸强度也随之提高,这在顺丁橡胶中表现尤为明显。聚合过程中产生的支化度和凝胶颗粒,会使大分子排列不规整,拉伸时容易造成裂缝,致使拉伸强度降低。因此,要获得高强度的硫化橡胶,最好是使用微观结构高度规整的线性橡胶。

2. 结晶和取向对拉伸强度的影响

一般随结晶度提高,拉伸强度增大。因为结晶度提高则相应的分子链排列紧密有序,孔隙率低,微观缺陷少,分子间作用力增强,使大分子链段运动较为困难,从而使拉伸强度提高。对结晶性橡胶而言,在拉伸的条件下会产生应力而诱导结晶的形成,随之增强了分子间的作用,并能阻止裂缝的增长,使拉伸强度大大提高。当橡胶拉伸时,大分子链沿应力方向取向形成结晶。这些晶粒分散在无定形的大分子中,起到补强的作用,即所谓自补强作用。例如天然橡胶和氯丁橡胶就是属于生胶强度(格林强度)较高有自补强作用的橡胶。

高聚物分子取向后,其性能会由各向同性转变为各向异性。分子链取向后,与分子链平行方向的拉伸强度增加,而与分子链垂直方向的强度下降。造成这种各向异性的原因是,平行方向拉伸破坏需克服牢固的化学键能,即主价键力,而垂直方向的拉伸破坏只要克服分子间的范德华力(次价键力)就足够了。另外在取向过程中能消除橡胶材料中的某些微缺陷(如空穴等),导致拉伸强度提高。表 2-1 列出了各种常用橡胶的拉伸强度。

表 2-1 各种常用橡胶的拉伸强度 单位:MPa

胶 种	各种常用橡胶的拉伸强度		胶 种	单位:MPa	
	未填充硫化胶	填充硫化胶		未填充硫化胶	填充硫化胶
天然橡胶(NR)	20~30	15~35	三元乙丙橡胶(EPDM)	2~7	10~25
异戊二烯橡胶(IR)	20~30	15~35	氯磺化聚乙烯(CSM)	4~10	10~24
顺丁橡胶(BR)	2~8	10~20	丙烯酸酯橡胶(ACM)	2~4	8~15
丁苯橡胶(SBR)	2~6	10~25	氟橡胶(FKM)	3~7	10~25
丁腈橡胶(NBR)	3~7	10~30	硅橡胶(Q)	约 1	4~12
氯醇橡胶(CO)	2~3	10~20	聚氨酯橡胶(PUR)	20~50	20~60
氯丁橡胶(CR)	10~30	10~30	SBS 热塑性弹性体	—	11~35
丁基橡胶(HR)	8~20	8~23	聚酯型热塑性弹性体	—	35~45

橡胶的拉伸强度除上述结构因素之外,试验时的形变速度和温度均对其有重要影响。在快速形变下,橡胶的拉伸强度比慢速形变时高;高温下测试的拉伸强度,远远低于室温下的拉伸强度。

3. 拉伸强度与硫化体系的关系

(1)交联密度的影响 对常用的软质硫化胶而言,拉伸强度与交联密度的关系有一最大值。一般随交联密度增加,拉伸强度增大,并出现一个极大值;然后随交联密度的进一步增加,拉伸强度急剧下降。在拉伸的初始阶段,拉伸强度的提高与能在变形时承受负荷的有效链的数量增加有关。适当的交联可使有效链数量增加,而断裂前每一有效链能均匀承载,因而拉伸强度提高。但当交联密度过大时,交联点间相对分子质量(M_c)减小,不利于链段的热运动和应力传递;此外交联度过高时,有效网链数减少,网链不能均匀承载,易集中于局部网链上。这种承载的不均匀性,随交联密度的加大而加剧,因此交联密度过大时拉伸强度下降。

拉伸强度随交联密度增加出现最大值的事实表明:欲获得较高的拉伸强度,必须使交

联密度适度,即交联剂的用量要适宜。

(2)交联键类型的影响 对于有效活性链相等的天然橡胶硫化胶来说,拉伸强度与交联键类型的关系,按下列顺序递减:离子键 > 多硫键 > 双硫键 > 单硫键 > 碳-碳键。硫化橡胶的拉伸强度随交联键键能增加而减小,因为键能较小的弱键,在应力状态下能起到释放应力的作用,减轻应力集中的程度,使交联网链能均匀地承受较大的应力。另外,对于能产生拉伸结晶的天然橡胶而言,弱键的早期断裂,还有利于主链的取向结晶。因此具有弱键的硫化胶网络会表现出较高的拉伸强度。

综上所述,欲通过硫化体系提高拉伸强度时,应采用硫黄-促进剂的传统硫化体系,并适当提高硫黄用量,同时促进剂选择噻唑类(如 M、DM)与胍类并用,并适当增加用量。但上述规律并不适用于所有的情况,例如添加炭黑的硫化胶强度对交联键类型的依赖关系就比较小。其原因可能是由于交联链的分布影响较大。此外,在高温和热氧化条件下使用的橡胶制品,其硫化体系的设计,必须使硫化网络中的交联键是耐热的。

4. 拉伸强度与填充体系的关系

补强剂是影响拉伸强度的重要因素之一。试验表明:填料的粒径越小,比表面积越大,表面活性越大,则补强效果越好。至于结构性与拉伸强度的关系则说法不一,其影响程度远不如粒径和表面活性那么大。

填充补强剂对不同橡胶的拉伸强度的影响,其规律性也不尽相同。以结晶型橡胶(如天然橡胶)为基础的硫化橡胶,拉伸强度随填充剂用量增加,可出现单调下降。而非结晶型橡胶(如丁苯橡胶)为基础的硫化橡胶,其拉伸强度随填充剂用量增加而增大,达到最大值,然后下降。

这两类橡胶产生不同补强效果的主要原因是:天然橡胶属于结晶型橡胶,拉伸时可产生拉伸结晶而具有自补强性,生胶强度较高,因此炭黑加入后补强效果不明显;而丁苯橡胶属于非结晶型橡胶,其生胶强度很低,所以炭黑对它的补强效果很明显。

低不饱和度橡胶(如三元乙丙橡胶、丁基橡胶)为基础的硫化橡胶,其拉伸强度随填充剂用量增加,达到最大值后可保持不变。对热塑性弹性体而言,填充剂使其拉伸强度降低。

填充剂的最佳用量与填充剂的性质、胶种以及胶料配方中的其他组分有关。例如炭

黑的粒径越小、表面活性越大,达到最大拉伸强度时的用量趋于减少;胶料配方中含有软化剂时,炭黑的用量比未添加软化剂的要大一些。一般情况下,软质橡胶的炭黑用量在40~60质量份时,硫化胶的拉伸性能较好。

5. 拉伸强度与软化体系的关系

一般来说,加入软化剂会降低硫化橡胶的拉伸强度。但软化剂的用量如果不超过5质量份时,硫化胶的拉伸强度还可能增大,因为胶料中含有少量软化剂时,可改善炭黑的分散性。例如填充炭黑的丁腈橡胶胶料中,加入10质量份以下的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)或邻苯二甲酸二辛酯(DOP)时,可使拉伸强度提高;拉伸强度达到最大值之后,如继续增加软化剂用量,则拉伸强度急剧下降。

软化剂对拉伸强度的影响程度与软化剂的种类、用量以及胶种有关。例如,在以天然橡胶为基础的胶料中,加入10质量份和20质量份石油系软化剂时,其硫化胶的拉伸强度分别降低4%和20%。而同样加入10份和20份石油系软化剂,在丁苯橡胶中则分别降低20%和30%;在顺丁橡胶/丁苯橡胶(1:1)并用的硫化胶中强度基本不变化。

不同种类的软化剂对胶种也有选择性。例如,芳烃油对非极性的不饱和橡胶(异戊二烯橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶)硫化胶的拉伸强度影响较小;石蜡油对它则有不良的影响;环烷油的影响介于两者之间。因此非极性的不饱和二烯类橡胶应使用含环烷烃的芳烃油,而不应使用含石蜡烃的芳烃油。芳烃油的用量为5~15质量份。

6. 提高硫化胶拉伸强度的其他方法

(1)橡胶和某些树脂共混 例如天然橡胶、丁苯橡胶与高苯乙烯树脂共混,天然橡胶与聚乙烯共混,丁腈橡胶与聚氯乙烯共混,乙丙橡胶与聚丙烯共混等,都可以达到提高拉伸强度的目的。

(2)橡胶的化学改性 将具有反应能力的改性剂加入胶料中,通过改性剂与橡胶和填料相互作用,在橡胶分子之间及橡胶与填料之间生成化学键和吸附键,以提高硫化胶的拉伸强度。

(3)填料表面改性 使用表面活性剂和偶联剂,如硅烷偶联剂以及各种表面活性剂对填料表面进行处理,可改善填料与大分子间的界面亲和力,不仅有助于填料的分散,而且可以改善硫化胶的力学性能。

综合考虑影响强度的各种因素,提高硫化胶拉伸强度的途径可概括如下:

- ①提高体系的黏度,使大分子链段运动受到牵制,从而在裂缝前消耗能量;
- ②改善硫化网络中交联键的化学结构,使其能承受较高的负荷;
- ③提高结晶度和取向度,其结晶取向可提高硫化网络的强度,并有阻止裂缝发展的作用;
- ④加入粒径小、活性大的填料,增强填料粒子对橡胶大分子的吸附,通过大分子在填料表面滑移降低应力集中,提高拉伸强度;
- ⑤均匀分散可变形的塑性微区。

二、撕裂强度

橡胶的撕裂是由于材料中的裂纹或裂口受力时迅速扩大开裂而导致破坏的现象,这是衡量橡胶制品抵抗破坏能力的特性指标之一。橡胶的撕裂一般是沿着分子链数目最小即阻力最小的途径发展,而裂口的发展方向是选择内部结构较弱的路线进行,通过结构中的某些弱点间隙形成不规则的撕裂路线,从而促进了撕裂破坏。

1. 撕裂强度与橡胶分子结构的关系

随相对分子质量增加,分子间的作用力增大,相当于分子间形成了物理交联点,因而撕裂强度增大,但当相对分子质量增高到一定程度时,其强度不再增大,逐渐趋于平衡。结晶性橡胶在常温下的撕裂强度比非结晶性橡胶高,见表 2-2 所示。

表 2-2 各种橡胶的撕裂强度

橡胶类型	纯 胶 胶 料			炭 黑 胶 料				
	20℃	50℃	70℃	100℃	25℃	30℃	70℃	100℃
NR	51	57	56	43	115	90	76	61
CR(GN 型)	44	18	8	4	77	75	48	30
IIR	22	4	4	2	70	67	67	59
SBR	5	6	5	4	39	43	47	27

由表 2-2 可见,常温下天然橡胶和氯丁橡胶的撕裂强度较高,这是由于结晶型橡胶撕裂时产生诱导结晶后,使应变能力大为提高。但是高温下,除天然橡胶外,撕裂强度均明显降低。填充炭黑后的硫化胶撕裂强度均有明显的提高,特别是丁基橡胶的炭黑填充

胶料,由于内耗较大,分子内摩擦较大将机械能转化为热能,导致撕裂强度较高。

2. 撕裂强度与硫化体系的关系

撕裂强度随交联密度增大而增大,但达到最大值后,交联密度再增加,则撕裂强度下降,交联密度比拉伸强度达到最佳值时要低。

多硫键具有较高的撕裂强度,故在选用硫化体系时,要尽量使用传统的硫黄-促进剂硫化体系。硫黄用量以 2.0~3.0 质量份为宜,促进剂选用中等活性、平坦性较好的品种,如 DM、CZ 等。在天然橡胶中,如用有效硫化体系代替普通硫化体系时,撕裂强度明显降低,但过硫对其影响不大。而用普通硫化体系时,过硫则对撕裂强度有显著的不良影响,撕裂强度会显著降低。

3. 撕裂强度与填充体系的关系

随炭黑粒径减小,撕裂强度增加。在粒径相同的情况下,能赋予高伸长率的炭黑,也即结构度较低的炭黑对撕裂强度的提高有利。在天然橡胶中增加高耐磨炭黑的用量,可使撕裂强度增大。在丁苯橡胶中增加高耐磨炭黑时,出现最大值,然后逐渐下降。一般合成橡胶使用炭黑补强时,都可明显的提高撕裂强度。一般来说,撕裂强度达到最佳值时所需的炭黑用量,比拉伸强度达到最佳值所需的炭黑用量高。使用各向同性的补强填充剂,如炭黑、白炭黑、白艳华、立德粉和氧化锌等,可获得较高的撕裂强度;而使用各向异性的填料,如陶土、碳酸镁等则不能得到高撕裂强度。

4. 软化体系对撕裂强度的影响

通常加入软化剂会使硫化胶的撕裂强度降低,尤其是石蜡油对丁苯橡胶硫化胶的撕裂强度极为不利,而芳烃油则可保证丁苯橡胶硫化胶具有较高的撕裂强度。随芳烃油用量增加,其撕裂强度的变化如表 2-3 所示。

表 2-3 用普通硫化体系硫化的 SBR-1500 硫化胶的撕裂强度与芳烃油用量的关系

芳烃油用量/质量份	0	10	20	30	40	50
撕裂强度/(kN/m)	64	61	59	54	55	45

大多数丁腈橡胶、氯丁橡胶硫化胶中都含有增塑剂。增塑剂的加入同样会使撕裂强度降低,例如在氯丁胶料中加入 10 质量份、20 质量份、30 质量份的癸二酸二丁酯,会使硫

化胶的撕裂强度分别降低 32%、45% 和 55%。采用石油系软化剂作为丁腈橡胶和氯丁橡胶的软化剂时,应使用芳烃含量高于 50% ~ 60% 的高芳烃油,而不能使用石蜡环烷烃油。

三、定伸应力和硬度

定伸应力和硬度都是表征橡胶材料刚性(刚度)的重要指标,两者均表征硫化胶产生一定形变所需要的力。定伸应力与较大的拉伸形变有关,而硬度则与小的压缩形变有关。

1. 定伸应力与橡胶分子结构的关系

(1) 相对分子质量和相对分子质量分布的影响 橡胶相对分子质量越大,则游离末端数越少,有效链数越多,定伸应力也越大。为了得到规定的定伸应力,对相对分子质量较小的橡胶应适当提高其硫化程度。相对分子质量分布对定伸应力和硬度的影响见表 3-4 所示。

表 3-4 相对分子质量分布对定伸应力和硬度的影响

\bar{M}_w/\bar{M}_n	300% 定伸应力/MPa	硬度(邵尔 A)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	300% 定伸应力/MPa	硬度(邵尔 A)
2.57	82	67	3.89	70	62
3.00	79	65	4.34	68	60
3.47	76	—	4.77	65	59

随着相对分子质量分布的加宽(\bar{M}_w/\bar{M}_n 增加),硫化胶的定伸应力和硬度均下降。这是因为相对分子质量分布较宽时,低相对分子质量组分增加,游离末端效应加强,导致性能降低。因此,在相对分子质量相近的情况下,应尽量减少多分散性,使相对分子质量分布窄些。

(2) 橡胶分子结构对定伸应力的影响 凡是能增加分子间作用力的结构因素,都可以提高硫化胶网络抵抗变形的能力。例如,在橡胶大分子主链上带有极性原子或极性基团的氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶等,分子间的作用力较大,其硫化胶的定伸应力较高;结晶型的橡胶(如天然橡胶)结晶后分子链排列紧密有序,结晶形成的物理结点也增加了分子间的作用力。另外天然橡胶中的高相对分子质量级分较多,相对减少了游离末端的不利影响,对硫化胶力学性能的贡献较大,因此其定伸应力也较高。

2. 定伸应力与硫化体系的关系

(1) 交联密度对定伸应力的影响 定伸应力与交联密度的关系十分密切,影响显著。不论是纯胶、硫化胶还是填充炭黑的硫化胶,随交联密度增加,定伸应力和硬度也随之直线增加。

通常交联密度的大小是通过调整硫化体系中的硫化剂、促进剂、助硫化剂、活性剂等配合剂的品种和用量来实现的,其中主要是硫化剂和促进剂的品种和用量。

各类促进剂含有不同的官能基团,如防焦基团、促进基团、活性基团、硫化基团等。有的促进剂只有一种功能,而有的促进剂具有多种功能。活性基团(氨基)多的促进剂,例如秋兰姆类、胍类和次磺酰胺类促进剂的活性较高,其硫化胶的定伸应力也比较高。*TMTD*具有多种功能,兼有活化、促进及硫化的作用,因此并用*TMTD*可以有效地提高定伸应力。将具有不同官能基团的促进剂并用即可增强或抑制其活性,在一定范围内对定伸应力和硬度进行调整。

(2) 交联键类型对定伸应力的影响 交联密度随硫化程度增大而增加。当硫化程度增大时,以 $-C-C-$ 交联键为主的硫化胶,定伸应力迅速增大,而以多硫键为主的硫化胶,定伸应力增大的速度非常缓慢。总的说来,硫化程度增大到一定程度时,定伸应力按下列顺序递减: $-C-C->-C-S-C->-C-S_x-C-$ 。其原因是多硫键应力松弛的速度比较快。

在配方设计中,为了保持硫化胶定伸应力恒定不变,需要减少多硫键含量,而减少硫磺用量时,应当增加促进剂的用量,使硫磺用量和促进剂用量之积(硫磺用量 \times 促进剂用量)保持恒定。

3. 定伸应力与填充体系的关系

填充剂的品种和用量是影响硫化胶定伸应力和硬度的主要因素,其影响程度比交联及橡胶的结构要大得多。

不同类型的填料对硫化胶定伸应力和硬度的影响是不同的:粒径小、活性大的炭黑,定伸应力和硬度提高的幅度较大。随填料用量增加,定伸应力和硬度也随之增大。

炭黑的性质对硫化胶定伸应力的影响,以结构性最为明显。结构性高的炭黑其定伸应力也较高。因为炭黑的结构性高,说明该炭黑聚集体中存在的空隙较多,其硫化胶中橡胶大分子的有效体积分数也相应减少较多。与未填充炭黑或填充低结构炭黑的硫化胶相

比,欲达到相同的形变时,填充高结构炭黑的硫化胶中橡胶大分子部分的形变就得大一些,形变大所需的外力就相应增大,所以硫化胶的定伸应力随炭黑结构性增加而明显增大。

4. 提高硫化胶定伸应力和硬度的其他方法

通常提高硫化胶定伸应力和硬度的方法,就是增加炭黑和其他填充剂的用量。但是炭黑的填充量也是有一定限度的,因其用量过大,不仅给混炼工艺带来困难,而且硫化胶的硬度(邵尔 A)很难达到 90。

使用烷基酚醛树脂/硬化剂并用体系增硬,效果非常显著。该树脂加入胶料后,在硬化剂作用下,可与橡胶生成三维空间网络结构,使硫化胶的邵尔 A 硬度达到 95。常用的酚醛树脂有苯酚甲醛树脂、烷基间苯二酚甲醛树脂和烷基间苯二酚环氧树脂。所用的硬化剂有六次甲基四胺、RU 型改性剂和无水甲醛苯胺等含氮的杂环化合物。

在三元乙丙橡胶中添加液态二烯类橡胶和多量硫黄,可以制出硫化特性和加工性能优良的高硬度胶料。

在丁腈橡胶中采用多官能丙烯酸酯齐聚物与热熔性酚醛树脂并用,可以有效地提高硫化胶的硬度。

此外,对填料表面进行活化改性处理,也有一定程度的增硬效果。

四、耐磨耗性

耐磨耗性表征硫化胶抵抗摩擦力作用下因表面破坏而使材料损耗的能力。耐磨耗性是橡胶制品使用寿命密切相关的力学性能。许多橡胶制品,诸如轮胎、输送带、传动带、动态密封件、胶鞋大底等,都要求具有良好的耐磨耗性。橡胶的磨耗比金属的磨损复杂得多,它不仅与使用条件、摩擦副的表面状态、制品的结构有关,而且与硫化胶的其他力学性能和黏弹性能等物理-化学性质有密切的关系。其影响因素很多。橡胶的磨耗主要有如下三种形式。

1. 磨耗的形式

(1) 磨损磨耗 橡胶在粗糙表面上摩擦时,由于摩擦表面上凸出的尖锐粗糙物不断切割、刮擦,致使橡胶表面局部接触点被切割、扯断成微小的颗粒,从橡胶表面上脱落下来,

形成磨损磨耗(又称磨粒磨耗、磨蚀磨耗)。在粗糙路面上速度不高时胎面的磨耗就是以这类磨耗为主。其磨耗强度为：

$$I = K \frac{\mu(1-R)}{\sigma_0} p$$

式中 I ——磨耗强度，

K ——表面摩擦特性参数；

μ ——摩擦系数；

R ——橡胶的回弹性；

σ_0 ——橡胶的拉伸强度；

p ——压力。

由上式可见，磨耗强度越大耐磨耗性越差，磨耗强度与压力成正比，与硫化胶的拉伸强度成反比，随回弹性提高而下降。

(2)疲劳磨耗 与摩擦面相接触的硫化胶表面，在反复的摩擦过程中受周期性压缩、剪切、拉伸等形变作用，使橡胶表面层产生疲劳，并逐渐在其中生成疲劳微裂纹。这些裂纹的发展造成材料表面的微观剥落。橡胶疲劳磨耗强度为：

$$I = K \left(R \frac{\mu E}{\sigma_0} \right)^t \left(\frac{p}{E} \right)^{1+\beta}$$

式中 I ——磨耗强度；

σ_0 ——橡胶的拉伸强度；

E ——橡胶的弹性模量；

t ——橡胶的疲劳系数；

K ——表面摩擦特性参数；

R ——橡胶的回弹性；

μ ——摩擦系数；

p ——压力；

β ——摩擦表面光洁度， $\beta = 1/(2V + 1)$ ；

V ——表面粗糙度值。

由上式可见,疲劳磨耗强度随橡胶弹性模量、压力提高而增加,随橡胶拉伸强度降低和疲劳性能变差(t 增大)而加大。

(3)卷曲磨耗 橡胶与光滑表面接触时,由于摩擦力的作用,使硫化胶表面的微凹凸不平的地方发生变形,并被撕裂破坏,成卷的脱落表面。

在不同的使用条件下,橡胶的磨耗机理不同,产生的磨耗强度也不同。

2. 胶种的影响

(1)顺丁橡胶 在通用的二烯类橡胶中,其硫化胶的耐磨耗性能按下列顺序递减:顺丁橡胶 > 溶聚丁苯橡胶 > 乳聚丁苯橡胶 > 天然橡胶 > 异戊橡胶。顺丁橡胶的耐磨耗性较好,从结构上分析,主要原因是它的分子链柔顺性好、弹性高、玻璃化温度较低($-95 \sim 105^{\circ}\text{C}$)。硫化胶耐磨耗性一般随生胶的玻璃化温度(T_g)的降低而提高。顺丁橡胶硫化胶的耐磨耗性随顺式链节(1,4-结构)含量的增加而提高。

用顺丁橡胶制作的轮胎胎面胶,在良好路面和正常的气温下,耐磨耗性比丁苯橡胶和天然/顺丁并用胶高30%~50%。

顺丁橡胶的相对耐磨性,随轮胎使用条件苛刻程度的提高而明显增加。这是由于在此条件下,顺丁橡胶的磨耗基本上属于疲劳磨耗,而此时天然橡胶和丁苯橡胶则以卷曲磨耗为主。

在道路平直、气温较高而使用条件不苛刻的情况下,顺丁橡胶胎面胶的耐磨耗性与丁苯橡胶胎面胶相近。

顺丁橡胶用作胎面胶的主要缺点是抗掉块能力低,因此实用中经常用天然胶或了苯橡胶与它并用。当顺丁橡胶在并用胶中的并用比例增加到60%时,并用胶的耐磨耗性增加。但是顺丁橡胶的工艺性能不好,因此其并用比例通常不超过50%。

(2)丁苯橡胶 丁苯橡胶的弹性、拉伸强度、撕裂强度都不如天然橡胶,其玻璃化温度($T_g = -57^{\circ}\text{C}$)也比天然橡胶高,但其耐磨性却优于天然橡胶。丁苯橡胶中苯乙烯的量为23.5%时,综合性能较好,而随苯乙烯含量增加,其硫化胶耐磨耗性下降。

丁苯橡胶的耐磨耗性随相对分子质量的增加而提高。溶聚丁苯橡胶的耐磨耗性优于乳聚丁苯橡胶。用于轮胎胎面胶的丁苯橡胶在苛刻的使用条件下,不充油的SBR-1500比充油37.5份的SBR-1712的耐磨耗性提高5%~10%,但在苛刻的条件下,特别是在高

温时,则不如 SBR-1712。

(3)其他橡胶 在通用的二烯类橡胶中,天然橡胶的耐磨耗性不如顺丁橡胶和丁苯橡胶,但却优于合成的异戊橡胶。

丁腈橡胶硫化胶的耐磨耗性比异戊橡胶要好,其耐磨耗性随丙烯腈含量增加而提高。羧基丁腈胶耐磨性较好。

乙丙橡胶硫化胶的耐磨性和丁苯橡胶相当。随生胶门尼黏度提高,其耐磨耗性也随之提高。第三单体为 1,4-己二烯的 EPDM,耐磨性比亚乙基降冰片烯和双环戊二烯为第三单体的 EPDM 好。

丁基橡胶硫化胶的耐磨耗性,在 20℃ 时和异戊橡胶相近,但当温度升至 100℃ 时,耐磨耗性则急剧降低。丁基橡胶采用高温混炼时,其硫化胶的耐磨耗性显著提高。

以氯磺化聚乙烯为基础的硫化胶,具有较高的耐磨耗性,高温下的耐磨性亦好。

丙烯酸酯橡胶为基础的硫化胶的耐磨耗性比丁腈橡胶硫化胶稍差一些。

聚氨酯橡胶是所有橡胶中耐磨耗性最好的一种。聚氨酯橡胶的耐磨耗性比其他橡胶高 10 倍以上,常温下具有优异的耐磨性,但在高温下它的耐磨性会急剧下降。

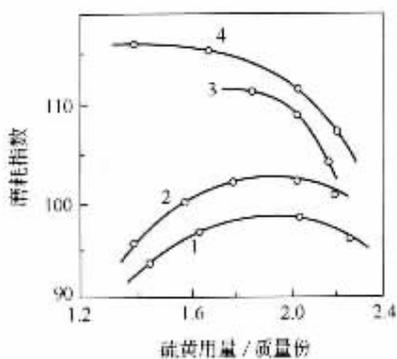


图 2-1 使用不同结构度炭黑的胎面胶的相对耐磨耗性与硫黄用量的关系

1—DBP 吸油值 $1.00\text{cm}^3/\text{g}$ 2—DBP 吸油值

$1.25\text{cm}^3/\text{g}$ 3—DBP 吸油值 $1.35\text{cm}^3/\text{g}$;

4—DBP 吸油值 $1.50\text{cm}^3/\text{g}$

3. 硫化体系与耐磨耗性的关系

(1) 交联密度的影响 硫化胶的耐磨耗性随硫化剂用量增加有一个最大值。耐磨耗性达到最佳状态时的最佳硫化程度,随炭黑用量增大及结构性提高而降低,如图 2-1。在提高炭黑的用量和结构度时,由炭黑所提供的刚度就会增加。因此保持刚度的最佳值,就必须降低由硫化体系所提供的刚性部分,即适当地降低交联密度或硫化程度。

各种橡胶在不同的使用条件下,其最佳交联程度也不同。天然橡胶和异戊橡胶在卷曲磨耗时,最佳交联程度为 300% 定伸应力为 14~20MPa,顺丁橡胶在 300% 定伸应力不高时,主要是疲劳磨耗,其最佳交联度比天然橡胶明显降低;丁苯橡胶的最佳交联程度介于天然橡胶和顺丁橡胶之间。

随轮胎使用条件苛刻程度提高,最佳交联程度呈增大的趋势。

(2) 交联键类型的影响 轮胎实际使用试验表明,硫化胶生成单硫键可提高轮胎在光滑路面上的耐磨耗性,见表 2-5 所示。

表 2-5 NR、SBR 胎台面胶耐磨耗性与交联键类型的关系

硫化体系(交联密度一定)	单硫键含量/%		耐磨耗指数(滑动角 = 1°)	
	NR	SBR	NR	SBR
CZ/S = 0.6/0.25	10	30	100	100
DPG/S = 1.3/2.0	10	30	103	104
CZ/S = 5.0/0.5	50	55	135	127
TMTD = 3.8	50	90	162	142

注:硫化体系为质量份。

由表 2-5 可见,单硫键含量愈多,硫化胶的耐磨耗性愈好。

一般硫黄 + 促进剂 CZ 体系的耐磨耗性较好。以 DTDM + 硫黄(低于 1.0 份) + 促进剂 NOBS 体系硫化的硫化胶耐磨耗性和其他力学性能都比较好。在以硫黄 + CZ(主促进剂) + TMTD·DM·IX(副促进剂)硫化天然橡胶时,硫黄用量为 1.8~2.5 质量份;顺丁橡胶为主的胶料,硫黄用量为 1.5~1.8 质量份。

4. 填充体系与耐磨耗性的关系

通常硫化胶的耐磨耗性随炭黑粒径减小、表面活性和分散性的增加而提高。不同炭黑对 NR、SBR 胎台面胶耐磨耗性的影响见表 2-6。

表 2-6 不同炭黑对 NR、SBR 胎面胶耐磨性能的影响

炭黑品种	炭黑的性质			相对耐磨性/%	
	平均粒径/nm	比表面积/(m^2/g)	氧含量	NR	SBR
SAF(N110)	23	136	1.6	123	127
ISAF(N220)	25	115	1.0	110	110
HAf(N330)	32	86	0.6	100	100
FEf(N550)	46	50	—	72	75
GPf(N660)	98	32	0.4	—	70
SRf(N760)	160	23	0.6	42	50
FI(N880)	200	17	0.25	—	38
MI(N990)	400	8	0.10	—	21

在 EPDM 胶料中添加 50 质量份的 SAF 和 ISAF 炭黑的硫化胶,其耐磨耗性比填充等量 FEF 炭黑的耐磨性高一倍。

炭黑的用量与硫化胶耐磨性的关系曲线有一最佳值,如图 2-2 所示。

各种橡胶的最佳填充量,按下列顺序增大:NR < IR < 不充油 SBR < 充油 SBR < BR。天然橡胶中的最佳用量为 45~50 质量份;异戊橡胶和非充油丁苯橡胶中为 50~55 质量份;充油丁苯橡胶中为 60~70 质量份;顺丁橡胶中为 90~100 质量份。一般用作胎面胶的炭黑最佳用量,随轮胎使用条件的苛刻程度提高而增大。

填充新工艺炭黑的硫化胶耐磨耗性比普通炭黑的耐磨耗性提高 5%。用硅烷偶联剂处理的白炭黑也可以提高硫化胶的耐磨耗性。

5. 软化剂对硫化胶耐磨耗性的影响

通常在胶料中加入软化剂能降低硫化胶的耐磨耗性。充油丁苯橡胶(SBR-1712)硫化胶的磨耗量比 SBR-1500 高 1~2 倍。在天然橡胶和丁苯橡胶中采用芳烃油,对耐磨耗性损失较小。

6. 耐磨耗性与防护体系的关系

在疲劳磨耗的条件下,胶料中添加防老剂可提高硫化胶的耐磨耗性。通过轮胎的实际使用试验证明,防老剂能提高轮胎在光滑路面上的耐磨耗性,如表 2-7 所示。

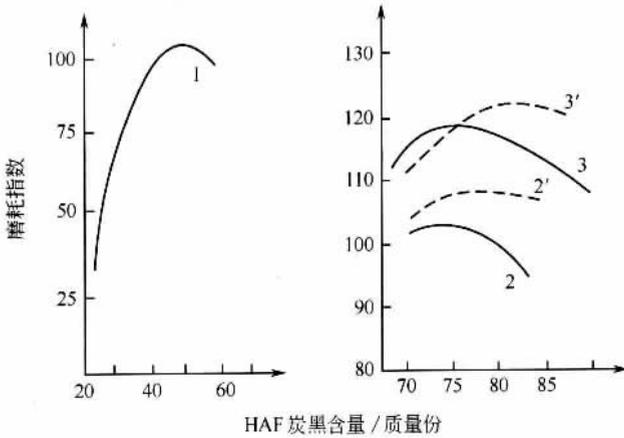


图 2-2 SBR、BR 胎面胶耐磨耗性与 HAF 用量的关系

1—SBR1500 2—SBR1712,良好的使用条件 2'—SBR1712,苛刻的
使用条件 3—BR,良好的使用条件 3'—BR,苛刻的使用条件

表 2-7 防老剂用量对轮胎耐磨性能的影响

防老剂用量/%	耐 磨 指 数	
	牵引型公共汽车测试(滑动角 = 1°)	轮胎实际使用实验
0	100	100
0.4	106	111
0.8	—	124
1.6	129	120

防老剂最好采用能防止疲劳老化的品种。具有优异的防臭氧老化的对苯二胺类防老剂,尤其是 4010NA 效果突出。防老剂 H、DPPD 也有防止疲劳老化的效果,但因为喷霜使其应用受到限制。防老剂 D 对 NR 的防止疲劳老化有一定的效果,但对 SBR 则无效。在 SBR 中,选用防老剂 IPPO 对其疲劳老化有防护效果。

7. 提高硫化胶耐磨耗性的其他方法

(1) 炭黑改性剂 添加少量含硝基化合物的改性剂,可改善炭黑的分散度,提高炭黑与橡胶的相互作用,降低硫化胶的滞后损失,可使轮胎的耐耗性提高 3%~5%。

(2) 硫化胶表面处理 使用含卤素化合物的溶液和气体,对丁腈橡胶硫化胶的表面进行处理,可以降低制品的摩擦系数、提高耐磨耗性。例如将丁腈橡胶硫化胶板浸入 0.4%

溴化钾和 0.8% (NH₄)₂SO₄ 组成的水溶液中,经 10min 就能获得摩擦系数比原胶板低 50% 的耐磨胶板。

用液态五氟化锑和气态五氟化锑处理丁腈橡胶硫化胶的表面时,可使其摩擦系数和摩擦温度较未氟化时大为降低。试验结果如表 2-8 所示。

表 2-8 在液相、气相中氟化的硫化胶性能特性

橡胶性能		橡胶表面	摩擦系数(<i>f</i>)	摩擦温度/°C	拉伸强度/MPa	伸长率/%
液相氟化	NBR-26	氟化	0.6	80	111	190
	NBR-26	未氟化	1.2	200	132	250
	NBR-40	氟化	0.5	82	130	205
	NBR-40	未氟化	1.5	210	150	240
气相氟化	NBR-26	氟化	0.45	78	120	220
	NBR-26	未氟化	1.2	200	126	220
	NBR-40	氟化	0.43	80	145	260
	NBR-40	未氟化	1.48	210	150	250

由表 2-8 可见,液相氟化时,会使强度降低。通过显微镜观察橡胶表面发现,液相氟化时表面稍受破坏。而气相氟化则不会使硫化胶的拉伸强度降低,橡胶表面也未破坏,故气相氟化处理更为有利。

用浓度为 0.3% ~ 20% 的一氯化碘或三氯化碘处理液,将不饱和橡胶(如天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶)硫化胶在处理液中浸渍 10 ~ 30min,橡胶表面不产生龟裂,且摩擦系数较低。所用处理液的组分、浓度及处理效果见表 2-9。

表 2-9 处理液组分、浓度及处理效果

处理剂	溶 剂	浓度/%	处理层厚度/ μm	摩擦系数
一氯化碘	乙醇	1	3	0.7
一氯化碘	乙醇	10	10	0.3
一氯化碘	正己烷	5	5	0.3
一氯化碘	四氯化碳	5	7	0.4
三氯化碘	乙醇	10	10	0.25
三氯化碘	正己烷	5	5	0
三氯化碘	四氯化碳	5	6	0.3
				0.5

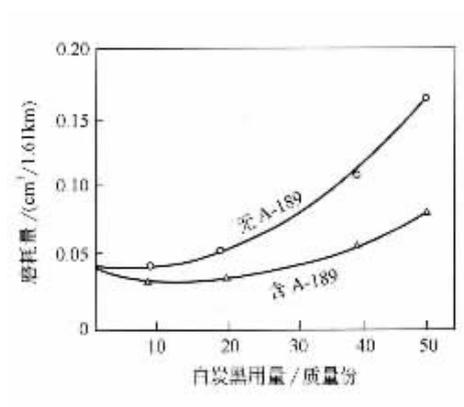


图 2-3 A-189 对白炭黑填充的 NBR

硫化胶耐磨性的影响

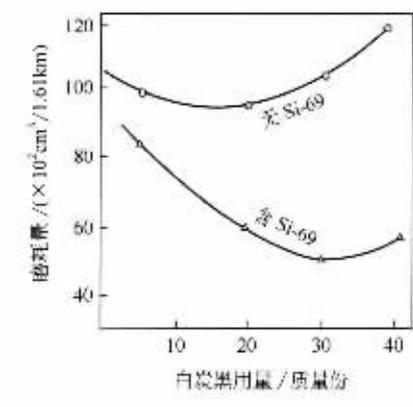


图 2-4 Si69 对白炭黑填充的 EPDM

硫化胶耐磨性的影响

(3)应用硅烷偶联剂和表面活性剂改性使用硅烷偶联剂 A-189(γ -巯基丙基三甲氧基硅烷)处理的白炭黑,填充于丁腈橡胶胶料中,其硫化胶的耐磨耗性明显提高,见图 2-3。用硅烷偶联剂 A-189 处理的氢氧化铝填充的丁苯橡胶,以及用硅烷偶联剂 S169 处理的白炭黑填充的三元乙丙橡胶,其硫化的耐磨耗性均有不同程度的提高,见图 2-4。

使用低相对分子质量高聚物羧化聚丁二烯(CPB)改性的氢氧化铝,也改善了丁苯橡胶硫化胶的耐磨耗性,见图 2-5。

用硅烷偶联剂处理陶土和用钛酸酯偶联剂处理碳酸钙,对提高硫化胶的耐磨性均有

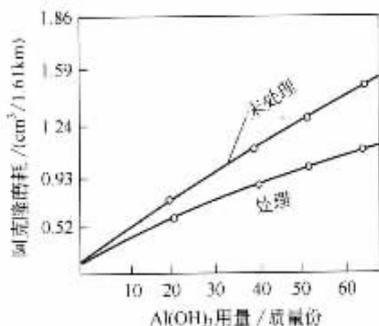


图 2-5 CPB 改性的氢氧化铝对

SBR 硫化胶耐磨耗性的影响

一定的作用,但其影响程度远不如白炭黑那样明显。

(4)采用橡胶-塑料共混的方法 橡塑共混是提高硫化胶耐磨耗性的有效途径。例如用丁腈橡胶和聚氯乙烯共混所制造的纺织皮辊,其耐磨性比单一的丁腈橡胶硫化胶提高 7~10 倍。丁腈橡胶与三元尼龙共混,与酚醛树脂共混均可提高硫化胶的耐磨耗性。

(5)添加固体润滑剂和减磨性材料 例如在丁腈橡胶胶料中,添加石墨、二硫化钼、氮化硅、碳纤维等,可使硫化胶的摩擦系数降低,提高其耐磨耗性。

五、疲劳与疲劳破坏

硫化胶受到交变应力(或应变)作用时,材料的结构和性能发生变化的现象叫疲劳。随着疲劳过程的进行,导致材料破坏的现象叫疲劳破坏。

(一)硫化胶的耐疲劳性

耐疲劳性是以能够持久地保持原设计物理性能为目的。当橡胶制品在使用条件下,受到反复的外力作用时,其物理性能会发生一系列变化。在疲劳过程中,各项物理性能变化幅度较大。轮胎胎面胶在实际使用过程中,物理性能变化的趋势也有类似的情况。疲劳过程中,硫化胶物理性能的变化,是由于橡胶结构的变化所引起的。

在硫化胶拉伸疲劳中,可能发生这样一个过程:在疲劳的初期,橡胶分子间的各种键(化学键、氢键、配合键等)中,阻碍橡胶分子沿伸长方向排列的那部分键发生破坏,橡胶逐渐沿拉伸方向取向。基于这种观点,可以把弹性模量(E)在疲劳初期下降的原因,归结为橡胶分子间的键被破坏,分子间的作用力减小而引起的。拉伸强度的上升,是由于橡胶分

子取向的结果而造成的。在沿分子排列的方向上,撕裂强度与力学损耗系数呈下降趋势。

通过炭黑填充的 NR 硫化胶在疲劳前后的核磁共振吸收饱和曲线(见图 2-6)发现,试样疲劳前是一条光滑的单调曲线(a),疲劳后则曲线变成了带肩的形状(b)。该结果说明,随着疲劳过程的进行,炭黑周围的橡胶发展为不同的相。在原本均匀的橡胶相中,贴近炭黑和远离炭黑的部分,由于分子运动特性明显不同,而发生相分离:贴近炭黑的橡胶相变得稠密,而远离炭黑的橡胶相变得稀疏,如图 2-7 所示。

随着疲劳过程的进行,贴近炭黑的橡胶相变得稠密,与此同时这种稠密状态又为单硫键所稳定。

综上所述,疲劳所引起的橡胶分子间的键破坏,不仅是次价键的破坏,而且还有多硫键的断裂,其结果是促成了橡胶分子链沿拉伸方向排列。与此同时,贴近炭黑周围的橡胶相变得稠密,并由于单硫键的作用使之处于稳定状态。基于上述原因,造成了在疲劳初期表观交联密度增大。

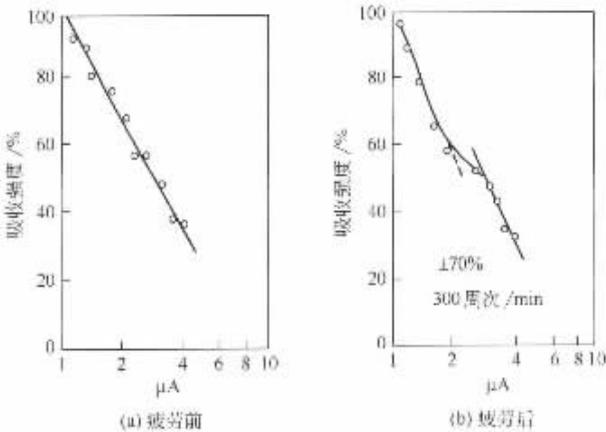


图 2-6 NR 硫化胶疲劳前后的核磁共振吸收饱和曲线

在疲劳末期,情况则有很大的差别。由于疲劳初期橡胶分子间的键遭到破坏,从而引起橡胶分子沿拉伸方向取向排列,这种变化在达到某程度以后就会终止。这时橡胶相已不再具备吸收更多能量的机能,因此继续施加外力就有可能使橡胶分子本身发生局部断裂。结果导致橡胶的取向排列发生局部紊乱,使整个体系的自由体积减少,橡胶分子向着最紧密排列发展。这就解释了疲劳末期弹性模量回升、损耗系数增大、撕裂强度提高和拉

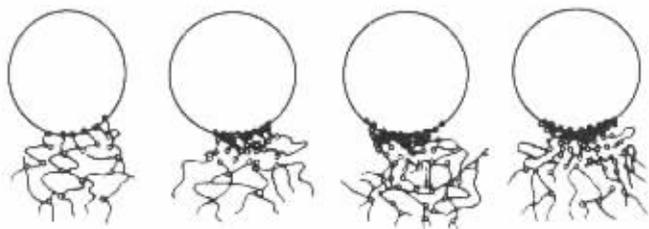


图 2-7 炭黑填充的硫化胶在疲劳过程中的结构变化模式

·—化学键；—内聚力

伸强度降低的试验结果。对疲劳末期交联密度减小的现象解释如下：橡胶因疲劳而发生相分离过程，在初期是稠密状态的形成优先于稀疏状态的形成，而在稠密状态的形成进展到某种程度后，由于橡胶分子自身的断裂，稀疏状态的形成就占了优势，此时交联密度自然应该减小。

(二)耐疲劳硫化胶配方设计

综上所述，橡胶因疲劳而引起的结构变化，主要有如下三种：①橡胶分子间的弱键破坏；②橡胶分子沿作用力方向排列；③炭黑周围的橡胶相变得稠密。凡是对以上三者有利的因素，都会引起硫化胶物理性能发生较大的变化造成硫化胶的耐疲劳性下降。

下面将引用炭黑填充硫化胶的非均质模型(见图 2-8)说明硫化胶结构与上述三种结构变化的关系，从而推测出耐疲劳硫化胶的结构模式。

图 2-8 中的 B 相是受交联键束缚的橡胶相，称做交联团相；C 相是被填充剂束缚的橡胶相，是一种因疲劳而形成稠密状态的位于填充剂周围的橡胶相；A 相是既不属于 B 相，也

不属于 C 相，能进行微布朗运动的橡胶分子链部分。

上述三种橡胶相(A、B、C)符合下列条件时，才能提高硫胶的耐疲劳性。

A 相：橡胶分子间的作用力小，分子链呈现活跃的微布朗运动，柔顺性好。

B 相：应减少结合力弱的多硫键，增加结合力强的单硫键，交联团相尽可能地小而密，减弱橡胶分子间的作用力。

C 相：尽量使炭黑周围的橡胶相不形成稠密状态，在使 C 相部分减少的同时，增加 C 相内部单硫键的数量，使次价键难于发生变化。

各配合体系有如下要求。

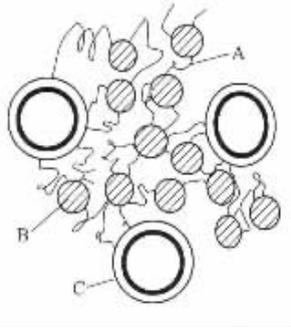


图 3-8 炭黑填充硫化
胶的非均质模型

1. 橡胶的结构的影响

①玻璃化温度(T_g)低的橡胶耐疲劳性较好,因为 T_g 低的橡胶,其分子链柔顺,易于活动,分子链间的次价力弱。

②有极性基团的橡胶耐疲劳性差,因为极性基团是形成次价键的原因。

③分子内有庞大基团或侧基的橡胶,耐疲劳性差,因为庞大基团或侧链的位阻大,有阻碍分子沿轴向排列的作用。

④结构序列规整的橡胶,容易取向和结晶,耐疲劳性差。

2. 硫化体系的影响

不同的硫化体系产生的交联键类型不同,主要影响 B 相的结构。

选择能生成单硫键的硫化体系,疲劳后性能变化最小,耐疲劳性较好。

交联剂的用量,主要影响 B 相的量,而 B 相又是橡胶在疲劳过程中结构变化的原因之一。一般说来增加交联剂的用量,会使硫化胶耐疲劳性降低,所以应尽可能减少交联剂的用量。

3. 填充体系的影响

填充剂周围的橡胶相(C相)是最容易发生结构变化的部分。因此在设计耐疲劳配方时,应使 C 相部分尽可能的小,并以单硫键来连接橡胶分子,减小物理键。实际上随意控制 C 相的结构几乎是不可能的,所以只能选取那些难于产生 C 相的填充剂,并控制其用量,以此来控制产生 C 相的量。表 2-10 列出了填充不同填料的天然橡胶硫化胶,用核磁

共振法测得的 C 相体积分数,以及用溶胀法测得的疲劳后表观交联密度变化率。

表 2-10 填充不同填料的 N11 硫化胶 C 相体积分数和表观交联密度变化率

填充剂品种	用 量	C 相体积分数 φ_c	表观交联密度变化率 $\Delta\rho$
HAF	60	0.24	0.35
HAF	40	0.16	0.25
HAF	20	0.075	0.07
FEF	60	0.16	0.30
FT	90	0.04	0.08
CaCO ₃	60	0	0.03
纯胶	—	0	0.02

由表 2-10 可以看出,补强性能越好的填料,产生的 C 相越多,例如高耐磨炭黑产生的 C 相最多,并且随其用量增加,C 相的量也增加。疲劳后的结构变化(交联密度变化率)的规律和 C 相数量变化的规律一致。因此耐疲劳配方设计时,填充体系的选用原则是:

①填充剂应尽可能选用补强性小的品种;②填充剂的用量尽可能地少。

4. 软化体系的影响

一般说来,软化剂可以减少橡胶分子间的相互作用力,而从硫化胶结构来看,它能影响 A 相橡胶分子的运动性。如前所述,A 相橡胶分子之间的作用力愈小,愈能使之接近于活跃的微布朗运动状态,由疲劳而引起的橡胶结构变化也就愈少,耐疲劳性也就愈少。

由表 2-11 可见,黏度较大的松焦油,耐疲劳性较差,而黏度较小的己二酸二异辛酯,耐疲劳性较好。

表 2-11 不同软化剂对 NR 硫化胶疲劳后性能变化的影响

性能变化/%	松焦油	锭子油	己二酸二异辛酯
表观交联密度	+ 30	+ 22	+ 13
300%定伸应力	+ 15	+ 10	+ 9
损耗系数($\tan\delta$)	- 14	10	- 8.5
拉伸强度	- 1.5	5	0
扯断伸长率	- 16	6	- 4

综上所述,耐疲劳配方的软化剂选择原则是:①尽可能选用软化点低的非黏稠性软化

剂 ;②软化剂的用量要尽可能多一些 ,但反应性的软化剂用量不宜多。

但是软化剂会使硫化胶的强度等力学性能明显降低。所以在配方设计时还要全面考虑 ,认真权衡 ,以保证最佳的综合性能。

(三)硫化胶的耐疲劳破坏性

硫化胶的耐疲劳破坏性 ,即制品耐持久使用性能 ,也即使用寿命长短 ,应归结为橡胶的破坏现象。

橡胶疲劳破坏的方式 ,将根据制品的几何形状、应力的类型和环境条件而变。破坏的机理比较复杂 ,可能包括热降解、氧化、臭氧侵蚀以及通过裂纹扩展等方式的破坏。疲劳破坏严格说来是一种力学过程 ,橡胶在周期性多次往复形变下 ,材料中产生的应力松弛过程 ,往往在形变周期内来不及完成 ,结果使内部产生的应力来不及分散 ,便可能集中在某些缺陷处(如裂纹、弱键等) ,从而引起断裂破坏。此外 ,由于橡胶是一种黏弹体 ,它的形变包括可逆的弹性形变和不可逆的塑性形变。在周期形变中 ,不可逆形变产生的滞后损失的能量会转化为热能 ,使材料内部温度升高 ,而高分子材料的强度一般都随温度的上升而降低 ,从而导致橡胶的疲劳寿命缩短。另一方面 ,高温促进了橡胶的老化 ,亦促进了橡胶疲劳破坏过程。总之橡胶的疲劳破坏 ,不单纯是力学疲劳破坏 ,往往也伴随有热疲劳破坏。

(四)耐疲劳破坏的配方设计

1. 耐疲劳破坏性与胶种的关系

对天然橡胶和丁苯橡胶以多次拉伸的方式 ,进行了疲劳破坏试验(伸长应变用 ϵ 表示 ,疲劳寿命次数用 N_b 表示) ,试验结果如图 2-9 所示。

由图 2-9 可见 ,在应变量为 120% 时 ,天然橡胶和丁苯橡胶耐疲劳破坏性能的相对优势发生转化 :在低应变区域 ,以丁苯橡胶为优 ,这是因为丁苯橡胶的 T_g 高于天然橡胶 ,其分子的应力松弛机能在此时占支配地位 ,而在高应变区域 ($\epsilon > 120\%$) ,则以天然橡胶为优 ,其原因在于天然橡胶具有拉伸结晶性 ,在此时阻碍微破坏扩展占了支配地位。所以在低应变区域 , T_g 较高的丁苯橡胶 ,其耐疲劳破坏性优于天然橡胶 ,而在高应变区域 ,具有拉伸结晶性的天然橡胶的耐疲劳破坏性较好。

综上所述 ,耐疲劳破坏性与橡胶种类的关系 ,可归纳如下 :①在低应变疲劳条件下 ,基

于橡胶分子的松弛特性因素起决定作用 橡胶的玻璃化温度愈高 ,耐疲劳破坏性愈好。② 在高应变疲劳条件下 ,防止微破坏扩展的因素起决定作用 ,具有拉伸结晶性的橡胶耐疲劳破坏性较好。

观察天然橡胶硫化胶和丁苯橡胶硫化胶多次变形时破坏情况发现 :天然橡胶硫化胶疲劳破坏的特点是裂口形成速度快 ,但裂口扩展速度却较慢 ,而丁苯橡胶硫化胶多次变形时 ,裂口扩展速度比其形成速度快得多。该结果与上述结论是一致的。

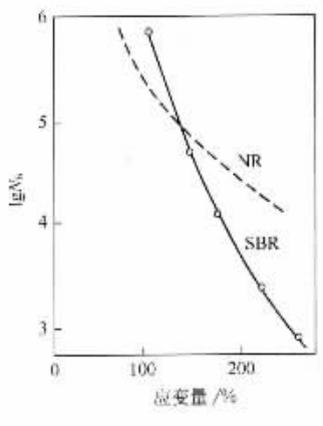


图 2-9 多次应变(ε)与疲劳寿命次数(N_b)的关系

大量试验表明 ,不同橡胶并用可提高其硫化胶的耐疲劳破坏性。例如天然橡胶和丁苯橡胶并用 ,天然橡胶和顺丁橡胶并用 ,丁苯橡胶和顺丁橡胶并用以及天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶三胶并用等 ,均可提高并用硫化胶的耐疲劳破坏性。试验表明 ,天然橡胶和顺丁橡胶并用的硫化胶的抗裂口扩展强度和疲劳耐久性比天然橡胶和丁苯橡胶的并用胶高。

以氟橡胶为基础的硫化胶在高温下的疲劳破坏规律 ,与其他橡胶完全不同。当变形为 5% ~ 7% 时 ,氟橡胶在 90 ~ 190℃ 范围内 ,耐疲劳破坏性很高。在这种情况下 ,变形值减少 1/2 时 ,耐疲劳破坏性可提高 9 倍。在长达 1000h 的动态试验过程中 ,直到试样破坏前半小时 ,试样也未出现任何变化。由此推断 ,氟橡胶硫化胶的耐疲劳破坏性 ,仅限于裂口的形成 ,而不是裂口的扩展。

2. 耐疲劳破坏性与硫化体系的关系

选用容易形成柔性结构交联团相的硫化体系,也即选用容易形成多硫键的硫化体系,能提高硫化胶的耐疲劳破坏性。例如用传统的硫化体系和有效硫化体系硫化的硫化胶,当变形为0~100%时,其疲劳寿命分别为340千周和225千周。

交联剂的用量与疲劳条件有关,对于负荷一定的疲劳条件来说,应增加交联剂的用量。这是因为交联剂用量愈大,交联密度就愈大,承担负荷的分子链数目增多,相对每一条分子链上的负荷也相应减轻,从而使耐疲劳破坏性能提高。而对于应变一定的疲劳条件来说,应减少交联剂的用量,因为在应变一定的条件下,交联密度增大,会使每一条分子链的紧张度增大,其中较短的分子链就容易被扯断,结果使耐疲劳破坏性下降。

3. 耐疲劳破坏性与填充体系的关系

填充剂的类型和用量对硫化胶耐疲劳破坏性的影响,在很大程度上取决于硫化胶的疲劳条件。

①对于与橡胶有亲和性的炭黑而言,选用结构度较高的炭黑,容易在炭黑粒子周围产生较多的稠密橡胶相(C相),可提高硫化胶的耐疲劳破坏性。

在应变一定的疲劳条件下,增加炭黑用量,耐疲劳破坏性降低,而在应力一定的条件下,增加炭黑用量耐疲劳破坏性提高。

活性大补强性好的炭黑可提高天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶硫化胶的抗裂口扩展强度。在白色填料中,白炭黑可以提高硫化胶的耐疲劳破坏性能。

②对于与橡胶没有亲和性的填充剂来说,对硫化胶的耐疲劳破坏性有不良的影响,惰性填料的粒径愈大,填充量愈大,硫化胶的耐疲劳性愈差。

4. 耐疲劳破坏性与软化体系的关系

软化剂通常可降低硫化胶的耐疲劳破坏性,尤其黏度低、对橡胶有稀释作用的软化剂,会降低橡胶的玻璃化温度(T_g),对拉伸结晶不利,因而会对耐疲劳破坏性能产生不良影响。但是那些反应型软化剂则能增强橡胶分子的松弛特性,使拉伸结晶更容易,反而能提高耐疲劳破坏性。因此在耐疲劳破坏配方设计时,应尽可能选用稀释作用小的黏稠性软化剂,或选用能增强橡胶松弛特性的反应型软化剂。

关于软化剂的用量,一般说来,应尽可能少用,以提高硫化胶的耐疲劳破坏性。但使用能增加橡胶分子松弛特性的软化剂时,增加其用量则能提高耐疲劳破坏性。

5. 耐疲劳破坏性与防护体系的关系

以不饱和橡胶为基础的硫化胶,在空气中的耐疲劳破坏性比在真空中低,这说明氧化作用能加速疲劳破坏。另外由于硫化胶的疲劳破坏发生在局部表面,因此加入能在硫化胶网络内迅速迁移的防老剂,对硫化胶的长时间疲劳可起到有效的防护作用。但此时应防止防老剂从制品表面上挥发或被介质洗掉。为提高其防护作用的持久性,建议采用芳基烷基和二烷基对苯二胺。防老剂的防护效果还与硫化体系有关,它对硫磺硫化胶防护效果最好,而对过氧化物硫化胶的防护效果最差。当防老剂使用适宜时,天然橡胶硫化胶的临界撕裂能可增加一倍。

六、弹性

橡胶最宝贵的特性,就是具有高弹性。这种高弹性来源于橡胶分子链段的运动,完全由卷曲分子的构象熵变化所造成。除去外力后,能立即恢复原状的称为理想弹性体。然而,真实橡胶分子之间的相互作用会妨碍分子链段运动,表现为黏性或黏度。作用于橡胶分子上的力一部分用于克服分子间的黏性阻力,另一部分才使分子链变形,它们构成橡胶的黏弹性。所以橡胶的特点是既有高弹性,又有黏性。

影响硫化胶弹性的因素,除形变大小、作用时间、温度等因素外,橡胶分子的结构以及各配合体系均有不同程度的影响。

1. 弹性与橡胶分子结构的关系

相对分子质量越大,不能承受应力的对弹性没有贡献的游离末端数就越少;另外相对分子质量大,分子链内彼此缠结而导致的“准交联”效应增加。因此,相对分子质量大有利于弹性的提高。

相对分子质量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)窄的高相对分子质量级分多,对弹性有利;相对分子质量分布宽的,则对弹性不利。

分子链的柔顺性越大,弹性越好。橡胶之所以有高弹性,是由于其链运动能够比较迅速地适应所受外力而改变分子链的构象,也即分子链的柔性增大,分子链的形态数增加。值得注意的是分子链的柔顺性,对于材料的弹性虽然是个重要的条件,但却不是唯一的条件,它是有前提条件的,也就是说,只有在常温下不易结晶的由柔性分子链组成的材料,才

可能成为具有高弹性的橡胶。例如聚乙烯的分子链由—C—C—键组成,其内旋转也是相当自由的,然而聚乙烯在常温下并不能显示出高弹性,而是塑料。其原因就是聚乙烯在室温下能够结晶,所以它只能呈现出半结晶聚合物行为,而不表现高弹性。对于常温下容易结晶的柔性链组成的聚合物,如果设法改变其结构使其失去结晶能力,也可使这种聚合物由较硬的塑料转变为具有高弹性的类橡胶物质。

当分子间作用力增大,分子链的规整性高时,易产生拉伸结晶,有利于强度的提高,但结晶程度太大时,增加了分子链运动的阻力,使弹性变差。

在通用橡胶中,顺丁橡胶、天然橡胶的弹性最好,丁苯橡胶和丁基橡胶,由于空间位阻效应大,阻碍分子链段运动,故弹性较差。丁腈橡胶、氯丁橡胶等极性橡胶,由于分子间作用力较大,而使弹性有所降低。为降低天然橡胶的结晶能力,在天然橡胶胶料中并用部分顺丁橡胶,可使其硫化胶的弹性提高。

2. 弹性与硫化体系的关系

随交联密度增加,硫化胶弹性增大,并出现最大值,交联密度继续增大,弹性则呈下降趋势。因为分子链间无交联时,易在力场的作用下产生分子链间的相对滑动,形成不可逆形变,此时弹性较差。适度的交联,可以减少或消除分子链间彼此的滑移,有利于弹性的提高。交联过度又会因分子链的活动受阻,而使弹性下降。因此适当提高硫化程度对弹性有利,也就是说硫化剂和促进剂的用量可适当地增加。

交联键类型对弹性有影响。多硫键键能较小,对分子链段的运动束缚力较小,因而回弹性较高。这种影响在天然橡胶硫化胶中表现最明显。在丁苯橡胶与顺丁橡胶并用的硫化胶中,随多硫键含量增加,回弹性也随之增大,特别是在温度较高的情况下。但是交联键能较高、键较短的C—C键和C—S—C键,在高温下的压缩永久变形比多硫键小。

高弹性硫化体系配合,选用硫黄/次磺酰胺(例如S/CZ = 2/1.5)或硫黄/胍类促进剂(例如S/DOTG 4/1.0)的硫化体系,硫化胶的回弹性较高,滞后损失较小。

3. 弹性与填充体系的关系

实践表明,硫化胶的弹性完全是橡胶分子提供的,所以提高含胶率是提高弹性最直接、最有效的方法。因此为了获得高弹性,应尽量减少填充剂用量而提高生胶含量。但是为了降低成本,还要选用适当的填料。

炭黑粒径越小、表面活性越大、补强性能越好的炭黑,对硫化胶的弹性越是不利。补强性高的活性炭黑对硫化胶的回弹性有不利的影响,随各种炭黑用量增加,回弹性均下降。

无机填料的影响程度与其用量和胶种有关。白炭黑的影响和炭黑的影响相似,一般说来,硫化胶的弹性随无机填料用量增加而降低,但是比炭黑降低的幅度小。加入 50 ~ 70 质量份无机填料时,硫化胶的弹性降低 5% ~ 9%。有些惰性填料(如重质碳酸钙、陶土)填充量不超过 30 质量份时,对硫化胶的弹性影响很小。

硬度相同的 SBR 硫化胶,填充无机填料的硫化胶弹性比含炭黑的硫化胶高;而三元乙丙橡胶硫化胶,则表现出相反的关系。

4. 软化剂(或增塑剂)对硫化胶弹性的影响

软化剂的影响与软化剂和橡胶的相容性有关。软化剂与橡胶的相容性越小,硫化胶的弹性越差。

一般说来,增加软化剂或增塑剂的用量,可使硫化胶的弹性降低(但三元乙丙橡胶是个例外)。所以在高弹性橡胶制品的配方设计中,应尽可能不加或少加软化剂。

许多橡胶制品,如轮胎、减震器、传动带、输送带、动态密封件等,都是在动态负荷条件下工作的,因此动态黏弹性能和动态力学性能对评价和预测这些制品的性能更为直接、有效,相关性更大。

七、扯断伸长率

扯断伸长率与某些力学性能有一定的相关性,尤其是和拉伸强度密切相关。只有具有较高的拉伸强度,保证在形变过程中不破坏,才能有较高的伸长率,所以具有较高的拉伸强度是实现高扯断伸长率的必要条件。一般随定伸应力和硬度增大,则扯断伸长率下降;回弹性大、永久变形小的,扯断伸长率则大。

不同种类的橡胶其硫化胶的扯断伸长率也不同。分子链柔顺性好,弹性变形能力大的,扯断伸长率就高。天然橡胶最适合制作高扯断伸长率制品,而且随含胶率增加,扯断伸长率增大,含胶率在 80% 左右时,扯断伸长率可高达 1000%。在形变后易产生塑性流动的橡胶,也会有较高的扯断伸长率,比如丁基橡胶也能得到较高的扯断伸长率。

扯断伸长率随交联密度增加而降低,因此制造高扯断伸长率的制品,硫化程度不宜过高,稍欠硫的硫化胶扯断伸长率比较高些。降低硫化剂用量也可使扯断伸长率提高。

添加补强性的填充剂,会使扯断伸长率大大降低,特别是粒径小、结构度高的炭黑,扯断伸长率降低更为明显。随填充剂用量增加,扯断伸长率下降。

增加软化剂的用量,也可以获得较大的扯断伸长率。

第二节 配方设计与胶料工艺性能的关系

工艺性能通常指生胶或混炼胶(胶料)硫化前在工艺设备上可加工性的综合性能。工艺性能的好坏不仅影响产品质量,而且影响生产效率、产品合格率、能耗等一系列与产品成本有关的要素。研究生胶或胶料的工艺性能即解决加工工艺可行性问题,是橡胶加工厂至关重要的关键环节之一,也是配方设计的主要依据之一。

工艺性能主要包括如下几方面:①生胶和胶料的黏弹性,如黏度、压出性、压延性、收缩率、冷流性(挺性);②混炼性,如分散性、包辊性;③自黏性;④硫化特性,如焦烧性、硫化速度、硫化程度、抗硫化返原性。

一、生胶和胶料的黏度

生胶和胶料的黏度,通常以门尼黏度表示,它是保证混炼、压出、压延、注压等工艺的基本条件,黏度过大或过小都不利于上述加工工艺。黏度过高的胶料,充满模型的时间长,容易引起制品外观缺陷;而黏度过小的胶料,混炼加工时所产生的剪切力不够,难于使配合剂分散均匀,压延、压出时容易粘到设备的工作部件上。一般认为黏度较小(但不能过小)的胶料工艺性能较好,因为黏度较小的胶料加工时能量消耗少,在开炼机或压延机上加工时的横压力小,在较小的注射压力下便可迅速地充满模腔。胶料的黏度可以通过选择生胶的品种、塑炼、添加软化剂和填料等方法加以调节和控制。

目前大多数橡胶的门尼黏度范围都比较宽,为了保证胶料具备所需要的性能,可在较宽的范围,选择具有一定门尼黏度的生胶。大多数合成橡胶和SMR系列的天然橡胶的门尼黏度在50~60。这些门尼黏度适当的生胶,不需经过塑炼加工即可直接混炼。而那

些门尼黏度较高的生胶,如烟片、绉片、颗粒天然胶以及高门尼黏度的合成胶,则必须先经塑炼加工,使其门尼黏度值降低至 60 以下,才能进行混炼。一般需要填充大量填料或要求胶料的可塑度很大时(如制造胶浆和海绵橡胶的胶料),应选择门尼黏度低的生胶;如要求半成品挺性大的胶料,则应选择门尼黏度较高的生胶。

生胶的黏度主要取决于橡胶的相对分子质量和相对分子质量分布。相对分子质量越大、相对分子质量分布越窄,则橡胶的黏度越大。生胶的黏度可通过塑炼使其降低。一般天然橡胶、丁腈橡胶等高黏度的生胶,都需要塑炼,有时需进行二段或三段塑炼。虽然塑炼对于某些合成橡胶的可塑度影响不够显著,但适当塑炼可使橡胶质量均匀。

1. 塑解剂对生胶黏度的影响

配方中加入塑解剂,是提高塑炼效果、降低能耗、调整胶料黏度的常用方法。M 和 DM 即是一种有塑解剂功能的促进剂。在塑炼时加入 M 或 DM,可使天然橡胶的黏度降低,速度加快,如表 2-12 所示。

表 2-12 促进剂 M、DM 对 NR 的塑炼效果

塑炼方式	促进剂用量/质量份	薄通次数/次	辊温/°C	辊距/mm	容量/kg	可塑度
普通塑炼	0	15	50 ± 5	1.2	50	0.20
加 M 塑炼	0.4	15	50 ± 5	1.2	50	0.31
加 DM 塑炼	0.7	15	50 ± 5	1.2	50	0.25

由表 2-12 可见,促进剂 M 的塑解作用明显地优于 DM。

某些合成橡胶,如丁苯橡胶、硫黄调节型氯丁橡胶、低顺式顺丁橡胶,采用高温塑炼时,有产生凝胶的倾向,从而引起黏度增大。因此在配方设计时,应选用适当的助剂加以抑制。亚硝基-2-萘酚有防止丁苯橡胶产生凝胶的作用。

2. 填充剂对胶料黏度的影响

填充剂的性质和用量对胶料黏度的影响很大。随炭黑粒径减小,结构度和用量增加,胶料的黏度增大;粒径越小,对胶料黏度的影响越大。

炭黑品种和用量对乙丙橡胶胶料黏度的影响较小。

胶料中炭黑用量增加时,特别是超过 50 质量份时,炭黑结构性的影响就显著起来。在高剪切速率下,炭黑的类型对胶料黏度的影响大为减小。增加炭黑分散程度(延长混炼

时间),也可使胶料黏度降低。

3. 软化剂对胶料黏度的影响

软化剂(增塑剂)是影响胶料黏度的主要因素之一,它能显著地降低胶料黏度,改善胶料的工艺性能。

不同类型的软化剂,对各种橡胶胶料黏度的影响也不同。为了降低胶料黏度,在天然橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶和丁基橡胶等非极性橡胶中,添加石油基类软化剂较好,而对丁腈橡胶、氯丁橡胶等极性橡胶,则常采用酯类增塑剂,特别是以邻苯二甲酸酯和癸二酸酯的酯类增塑剂较好。在要求阻燃的氯丁橡胶胶料中,还经常使用液体氯化石蜡。

使用石油类软化剂和酯类增塑剂对氟橡胶效果不大,而且这些增塑剂在高温下容易挥发,因此不宜使用。使用低相对分子质量氟橡胶、氟氯化碳液体,可使氟橡胶胶料黏度降低 $1/3 \sim 1/2$ 。

在异戊橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶和二元乙丙橡胶中,使用不饱和丙烯酸酯齐聚物作临时增塑剂,可降低胶料的黏度,而且硫化后能形成空间网络结构,提高硫化胶的硬度。采用液体橡胶例如低相对分子质量聚丁二烯、液体丁腈橡胶等,也可达到降低胶料黏度的目的。

橡胶胶料属于非牛顿流体,其黏度随切变速率而变化。提高切变速率,可显著降低胶料的黏度。不同的加工工艺,其切变速率也不同。橡胶加工过程中各主要工艺方法的切变速率范围如下:

模压	$1 \sim 10\text{s}^{-1}$	密炼机混炼	$10^2 \sim 10^3\text{s}^{-1}$
开炼机混炼	$10^1 \sim 10^2\text{s}^{-1}$	压出	$10^2 \sim 10^3\text{s}^{-1}$
压延	$10^1 \sim 10^2\text{s}^{-1}$	注压	$10^3 \sim 10^4\text{s}^{-1}$

而门尼黏度试验的切变速率为 1.5s^{-1} ,压缩型可塑度试验的切变速率仅 $0.1 \sim 0.5\text{s}^{-1}$ 。可见门尼黏度或可塑度都是在极低的切变速率下测得的,它们不能表征胶料在实际加工条件下的流变行为,而只能用在生产中控制胶料的质量,或者在研究时作对比试验用。

二、压出

压出是橡胶加工中的基本工艺过程之一,而压出膨胀率又是压出过程中普遍存在的工艺问题,因此在压出胶料的配方设计中,必须充分考虑。压出时,胶料流经口型后由弹性效应引起半成品长度减小(收缩)和断面增大(膨胀)。

胶料进入压出机后,在螺杆推动下向前流动的过程中,橡胶分子在外力作用下,产生两种形变:一种是不可逆的塑性形变;另一种是由分子链构象变化引起的可逆的高弹形变。前者是真实的流动,而后者则是非真实流动。压出膨胀即是由这种弹性形变所造成的。

压出时之所以产生高弹形变,主要是由橡胶分子的松弛特性造成的。因为胶料在压出机的机身内,流动速率较小,橡胶分子链基本上呈卷曲状态,而进入口型后,直径变小,流动速率变大,沿流动方向出现速度梯度,加上靠近内壁的分子链受到摩擦力的作用,对胶料产生拉伸力,因而使得分子链部分拉直,离开口型后易产生可恢复原状的高弹形变。如果胶料在口型中停留的时间较长,那么部分拉直了的分子链来得及松弛,即来得及消除高弹形变,只留下不可逆的塑性形变。这样,胶料离开口型后也不存在高弹形变,只有塑性形变,即压出后也不会产生膨胀和收缩现象。与此相反,如果流动速度较快,胶料在口型中停留时间较短,部分拉直了的分子链在口型里来不及松弛回缩,这时即把弹性形变带出口型之外。由于离开口型后胶料处于无应力约束的自由状态,那些部分拉直了的分子链就会卷曲回缩再转变为卷曲状态,结果出现长度回缩、经向膨胀现象。这种膨胀现象的产生,实质上是由于橡胶大分子链具有一种恢复原来卷曲状态的本能,仿佛有“记忆”一样,记忆着进入口型之前的状态(构象),压出后要恢复原状。这种现象即所谓的弹性记忆效应。弹性记忆效应最常用的表示方法是压出口型膨胀比:

$$\text{膨胀比} = \frac{\text{压出半成品的尺寸}}{\text{口型尺寸}}$$

式中的尺寸可以是直径、断面厚度、断面面积及有关部分的尺寸。

膨胀比能直观表示出半成品的形状和规格与口型的形状和规格不一致的膨胀现象。

弹性记忆效应的大小,主要取决于胶料流动过程中所产生的弹性形变量的大小和分子松弛时间的长短。可恢复的弹性形变量大,弹性记忆效应就大。松弛时间短,弹性记忆

效应小,松弛时间长,则弹性记忆效应大。上述性能除与胶料本身的性质有关外,还与压出的温度、速度、口型设计、操作方法等工艺条件有关。

1. 橡胶分子结构的影响

(1)分子链的柔顺性和分子间作用力 分子链柔性大而分子间的作用力小的橡胶,其黏度小、松弛时间短,膨胀比则小;反之膨胀比则大。例如天然橡胶的膨胀比小于丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶。这是因为丁苯橡胶有庞大侧基,空间位阻大,分子链柔顺性差,松弛时间较长,氯丁橡胶、丁腈橡胶的分子间作用力大,分子链段的内旋转较困难,松弛时间比天然橡胶长,所以膨胀比天然橡胶大,压出半成品表面比天然橡胶粗糙。

(2)相对分子质量 相对分子质量大则黏度大,流动性差,流动过程中产生的弹性形变所需要的松弛时间也长,故压出膨胀比大;反之,相对分子质量小,压出膨胀比则小。

(3)相对分子质量分布 有时相对分子质量分布对膨胀比的影响比相对分子质量的影响还大。随着相对分子质量分布变宽,膨胀比增大。

(4)支化度 支化度高,特别是长支链的支化度高时,易发生分子链缠结,从而增加了分子间的作用力,使松弛时间延长,膨胀比增大。

(5)含胶率 生胶是提供弹性形变的主体。生胶含量大,则弹性形变大,压出膨胀比也大。一般含胶率在95%以上时,很难压出,而含胶率在25%以下的胶料,如不选择适当的软化剂品种和用量,也不易压出。所以压出胶料的含胶率不宜过高或过低,以在30%~50%时较为适宜。

2. 填充体系的影响

胶料中加入填充剂,可降低含胶率,减少胶料的弹性形变,从而使压出膨胀率降低。

一般说来,随炭黑用量增加,压出膨胀率减小。

炭黑性质中,以炭黑的结构性影响最为显著。结构度高的炭黑,其聚集体的空隙率高,形成的吸留橡胶多,减少了体系中自由橡胶的体积分数,所以结构度高,膨胀率小。粒径的影响比结构性的影响小。在结构度相同的情况下,粒径小、活性大的炭黑比活性小的炭黑影响大。

增加炭黑的用量和结构度,均可明显地降低压出膨胀率。实际上炭黑的结构度和用量对压出膨胀率来说,存在一个等效关系,即低结构—多用量的膨胀率降低程度,与高结

构—少用量的膨胀率降低程度是等效的。

高结构或活性炭黑的用量过多时,会给压出带来困难。在这种情况下,炭黑的粒径对于低结构炭黑比较重要。压出胶料中填充剂的用量应不低于一定的数量,例如丁基橡胶胶料的炭黑用量应不少于 40 质量份,或无机填料的用量不应少于 60 质量份。

3. 软化剂的影响

压出胶料中加入适量的软化剂,可降低胶料的压出膨胀率,使压出半成品规格精确。但软化剂用量过大或添加黏性较大的软化剂时,有降低压出速度的倾向。对于那些需要和其他材料黏合的压出半成品,要尽量避免使用易喷出的软化剂。

除上述配方因素外,在进行压出胶料配方设计时,还要考虑压出半成品的外观质量、压出速度以及加料口的吃胶量。此外,压出胶料配方的硫化体系,应具有足够长的焦烧时间,以免压出过程中出现早期硫化现象。在压出胶料配方中,尽量不用易挥发的或含水分的配合剂,否则会在压出温度下,因其挥发而产生气泡。对于那些强度低或发黏的软胶料,压出时易卷入空气,压出后挺性不好而容易变形,此时可添加补强剂,以增加胶料的强度和门尼黏度,也可加入适量的非补强性填料、蜡类,以降低胶料黏性,防止胶料窝气,并用少量交联橡胶(如硫化胶粉)也可以减小半成品变形,有利于排气。

为了提高压出速度,特别是丁基橡胶的压出速度,可使用少量的石蜡、低相对分子质量聚乙烯、氯化聚乙烯等,作为胶料的润滑剂。

三、压延

压延在橡胶加工中是技术要求较高的工艺过程,其胶料应同时满足如下四个要求。

①具有适宜的包辊性。胶料在压延机辊筒上,既不能脱辊,也不能黏辊,而要便于压延操作,容易出片。

②具有良好的流动性。能使胶料顺利而均匀地渗透到织物或帘布线间。

③具有足够的抗焦烧性。因为压延前胶料要经过热炼(粗炼、细炼),经受 60~80℃ 的辊温和多次薄通,而且压延时通常在 80~110℃ 的高温下进行,因此压延胶料在压延过程中不能出现焦烧现象。

④具有较低的收缩率。应减小胶料的弹性形变,使压延胶片或胶布表面光滑,尺寸规

格精确。

但上述要求很难达到同时满足,如包辊性和流动性两者是不一致的。包辊性好,需要生胶强度高,胶料中应含有一定量的高相对分子质量组分;而流动性好,则要求分子链柔顺、黏度低,分子间易于滑动。因此设计压延胶料配方时,应在包辊性、流动性、收缩性三者之间取得相应的平衡。

1. 生胶的选择

(1)天然橡胶 高相对分子质量级分较多,加上它本身具有自补强性,生胶强度大,为其提供了良好的包辊性。低相对分子质量级分又起到内增塑作用,保证了压延所需的流动性。另外它的分子链柔顺性好,松弛时间短,收缩率较低。因此天然橡胶的综合性能最好,是较好的压延胶种。

(2)丁苯橡胶 侧基较大,分子链比较僵硬,柔顺性差,松弛时间长,流动性不是很好,收缩率也明显地比天然橡胶大。用作压延胶料时,应充分塑炼,在胶料中增加填充剂和软化剂的用量,或与天然橡胶并用。

(3)顺丁橡胶 仅次于天然橡胶,压延时半成品表面比丁苯橡胶光滑,流动性比丁苯橡胶好,收缩率也低于丁苯橡胶,但生胶强度低,包辊性不好。用作压延胶料时最好是与天然橡胶并用。

(4)氯丁橡胶 虽然包辊性好,但对温度敏感性大。通用型氯丁橡胶在 75 ~ 95℃ 时易黏辊,难于压延,需要高于或低于这个温度范围才能获得较好的压延效果。在压延胶料中加入少量石蜡、硬脂酸或并用少量顺丁橡胶,能减少黏辊现象。

(5)丁腈橡胶 黏度高,热塑性较小,流动性欠佳。收缩率达 10% 左右,压延性能不够好。用作压延胶料时,要特别注意生胶塑炼、压延时的辊温以及热炼工艺条件。

(6)丁基橡胶 生胶强度低,无填充剂时不能压延,只有填料含量多时才能进行压延,而且胶片表面易产生裂纹,易包冷辊。

无论选择哪种生胶,都必须使其具有较低的门尼黏度值,以保证胶料良好的流动性。通常压延胶料的门尼黏度应控制在 60 以下。其中压片胶料为 50 ~ 60,贴胶胶料为 40 ~ 50,擦胶胶料为 30 ~ 40。

2. 填充剂的影响

加入补强性填充剂能提高胶料强度,改善其包辊性。压延胶料添加填料后可使其含胶率降低,减少胶料的弹性形变,使收缩率减小。不同填料影响程度也不同,一般结构性高、粒径小的填料,其胶料的压延收缩率小。

不同类型的压延对填料的品种及用量有不同的要求。例如压型时,要求填料用量大,以保证花纹清晰,而擦胶时含胶率高达40%以上;厚擦胶时使用软质炭黑、软质陶土之类的填料较好,而薄擦胶时以用硬质炭黑、硬质陶土、碳酸钙等较好。为了消除压延效应,压延胶料中尽可能不用各向异性的填料(如碳酸镁、滑石粉)。

3. 软化剂的影响

胶料加入软化剂可以减小分子间作用力,缩短松弛时间,使胶料流动性增加、收缩率减小。软化剂的选用应根据压延胶料的具体要求而定。例如,当要求压延胶料有一定的挺性时,应选用油膏、古马隆树脂等黏度较大的软化剂;对于贴胶或擦胶,因要求胶料流动性好,能渗透到帘线之间,则应选用增塑作用大、黏度较小的软化剂,如石油基油、松焦油等。

4. 硫化体系的影响

压延胶料的硫化体系应首先考虑胶料有足够的焦烧时间,能经受热炼、多次薄通和高温压延作业,不产生焦烧现象。通常压延胶料120℃的焦烧时间应在20~35min。

四、焦烧性

胶料在存放或操作过程中产生早期硫化的现象叫焦烧。通常在设计胶料配方时,必须保证在规定的硫化温度下硫化时间最短,在加工温度下焦烧时间最长。胶料的焦烧性通常用120℃时的门尼焦烧时间 t_5 表示。各种胶料的焦烧时间,视其工艺过程、工艺条件和胶料硬度而异。一般软的胶料为10~20min;大多数胶料(不包括高填充的硬胶料或加工温度很高的胶料)为20~35min;高填充的硬胶料为35~80min。

1. 橡胶结构的影响

胶料的焦烧倾向性,与其主体材料的橡胶之不饱和度有关。例如不饱和度小的丁基橡胶,焦烧倾向性很小,而不饱和度大的异戊橡胶则容易产生焦烧现象。丁苯橡胶并用不饱和度大的天然橡胶后,焦烧时间缩短。

2. 硫化体系的影响

从配方设计来考虑,引起焦烧的主要原因是硫化体系选择不当。为使胶料具有足够的加工安全性,应尽量选用迟效性或临界温度较高的促进剂,也可添加防焦剂来进一步改善。

选择硫化体系时,应首先考虑促进剂本身的焦烧性能,选择那些结构中含有防焦官能团(—SS—等)、辅助防焦基团(如羰基、羧基、磺酰基、磷酰基、硫代磷酰基和苯并噻唑基)的促进剂。次磺酰胺类促进剂即是一种焦烧时间长、硫化速度快、硫化曲线平坦、综合性能较好的促进剂,其加工安全性好,适用于厚制品硫化。各种促进剂的焦烧时间依下列顺序递增:ZDC < TMTD < M < DM < CZ < NS < NOBS < DZ。单独使用次磺酰胺类促进剂时,其用量约为 0.7 质量份左右。为了保证最适宜的硫化性质,常常采用几种类型促进剂并用的体系,其中一些用于促进硫化,另一些则用于保证胶料加工安全性。

不同类型促进剂的作用特征取决于它们的临界温度。例如,在天然橡胶中各种促进剂的有效作用起始温度:ZDC 为 80℃;TMTD 为 110℃;M 为 112℃;DM 为 126℃。

常用的促进剂 TMTD,其硫化诱导期极短,可使胶料快速硫化。为了防止焦烧,可与次磺酰胺类(如 CZ)、噻唑类(如 DM)并用,但不能与促进剂 D 或二硫代氨基甲酸盐并用,否则将会使胶料的耐焦烧性更加劣化。单独使用秋兰姆类的胶料,即使不加硫黄或少加硫黄,其焦烧时间都比较短。在这种情况下,并用次磺酰胺类或噻唑类促进剂同时减少秋兰姆促进剂用量,则可延长其焦烧时间。

胍类促进剂(如促进剂 D)的热稳定性高,以其为主促进剂,胶料的焦烧时间长,硫化速度慢。

二硫代氨基甲酸盐类促进剂,会急剧缩短不饱和橡胶胶料的焦烧时间,并用胍类促进剂时,焦烧时间会进一步缩短。因此二硫代氨基甲酸盐类促进剂适于在低不饱和度橡胶(如丁基橡胶)中使用,也适于在低温硫化或室温硫化的不饱和橡胶中应用。

在含有噻唑类和次磺酰胺类的 NR 胶料中,加入 DTDM 可以提高胶料的抗焦烧性。在丁苯橡胶胶料中加入 DTDM,抗焦烧效果较小。用有机过氧化物硫化的胶料,一般诱导期较长,抗焦烧性能较好。

在氯丁橡胶胶料中,增加氧化镁用量,而减少氧化锌用量,可降低硫化速度,延长焦烧

时间。当然,NA-22的用量也是影响焦烧性的重要因素。

在含有TMTD和氧化锌的氯化丁基橡胶胶料中,加入氧化镁和促进剂DM均可延长胶料的焦烧时间。

3. 防焦剂的影响

防焦剂是提高胶料抗焦烧性的专用助剂,它可提高胶料在贮存和加工过程中的安全性。以往常用的防焦剂有苯甲酸、水杨酸、邻苯二甲酸酐、N-亚硝基二苯胺等。但上述防焦剂在使用中都存在一些问题。例如邻苯二甲酸酐在胶料中很难分散,还能使硫化胶物性降低,并且延迟硫化,当胶料中含有次磺酰胺类或噻唑类促进剂时,防焦效果很小;N-亚硝基二苯胺在以次磺酰胺为促进剂的胶料中,防焦效果较好,但加工温度超过100℃时,其活性下降,120℃时防焦作用不大,135℃会分解而失去活性,分解后放出的气体产物,使制品形成气孔。此外这种防焦剂还会延迟硫化、降低硫化胶的物理性能。

为了解决上述防焦剂存在的问题,近年来研制了一些效果极佳的防焦剂,其中防焦剂PVI(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)获得了广泛的应用。采用PVI不仅可以提高混炼温度,改善胶料加工和贮存的稳定性,还可使已焦烧的胶料恢复部分塑性。和以往常用的其他防焦剂不同,PVI不仅能延长焦烧时间,而且不降低正硫化阶段的硫化速度。

4. 填充体系的影响

一般说来,N字头炭黑能使胶料的焦烧时间缩短,降低胶料的耐焦烧性。其影响程度主要取决于炭黑的pH值、粒径和结构性。炭黑的pH值越大,碱性越大,胶料越容易焦烧,例如炉法炭黑的焦烧倾向性比槽法炭黑大。炭黑的粒径减小或结构性增大时,由于炭黑会使胶料在混炼时增加生热量,因此炭黑的粒径愈小,结构性愈高,则胶料的焦烧时间愈短。炭黑对胶料耐焦烧性的影响程度,还与所用的硫化促进剂类型有关。表2-13列出了不同促进剂对填充50质量份高耐磨炭黑和未填充炭黑胶料的焦烧时间的影响。在丁苯橡胶和顺丁橡胶胶料中,也有相似的结果。如果采用有效硫化体系时,炭黑的影响减少。

有些无机填料(如陶土)对促进剂有吸附作用,会延迟硫化。表面带有—OH基团的填料,如白炭黑表面含有相当数量的—OH,会使胶料的焦烧时间延长,使用时应予以注意。

5. 软化剂和防老剂的影响

胶料中加入软化剂一般都有延迟焦烧的作用,其影响程度视胶种和软化剂的品种而定。例如在三元乙丙橡胶胶料中,使用芳烃油的耐焦烧性,不如石蜡油和环烷油。在金属氧化物硫化的氯丁橡胶胶料中,加入 20 质量份氯化石蜡或癸二酸二丁酯时,其焦烧时间可增加 1—2 倍,而在丁腈橡胶胶料中,只增加 20% ~ 30%。

表 2-13 不同促进剂对炭黑填充 IR 胶料的焦烧时间的影响

促进剂	门尼焦烧时间 $t_5(127^\circ\text{C})/\text{min}$		促进剂	门尼焦烧时间 $t_5(127^\circ\text{C})/\text{min}$	
	未填充炭黑胶料	填充 50 质量份 HAF 胶料		未填充炭黑胶料	填充 50 质量份 HAF 胶料
次磺酰胺类	60 以上	20 ~ 27	促进剂 D	25	12
促进剂 DM	75	12	促进剂 PZ	16	10
促进剂 TMTD	12	9	6	4	
促进剂 TMTM	13	6			

防老剂对胶料的硫化性质有一定影响。就焦烧性而言,不同防老剂的影响程度也不同,例如防老剂 RD 对胶料焦烧时间的延长,比防老剂 D 和 4010NA 显著。

除上述配方因素的影响之外,焦烧时间还与加工温度和加工时的剪切速率有密切关系。在考虑胶料的耐焦烧性时,必须予以全面考虑。

五、抗返原性

所谓返原性,是指胶料在 140 ~ 150°C 长时间硫化或在高温(超过 160°C)硫化条件下,硫化胶性能下降的现象。出现返原现象后,硫化胶的拉伸强度、定伸应力及动态疲劳性能降低,交联密度下降。从硫化曲线上看,达到最大转矩后,随硫化时间延长,转矩逐渐下降。

引起硫化返原的原因可以归结为:①交联键断裂及重排,特别是多硫交联键的重排以及由此而引起的网络结构的变化;②橡胶大分子在高温和长时间硫化温度下,发生裂解(包括氧化裂解和热裂解)。

1. 胶种的选择

返原性与橡胶的不饱和度(双键含量)有关。为了减少和消除返原现象,应选择不饱

度低的橡胶。在 180℃硫化温度下,天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和三元乙丙橡胶的硫化返原率如图 2-10。

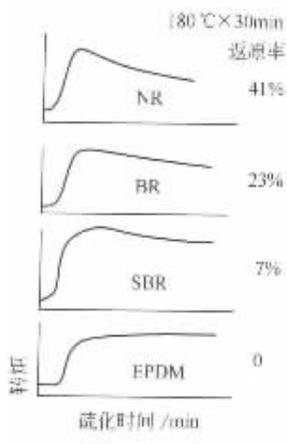


图 2-10 不同橡胶在 180℃

正硫化 30min 后的返原率

从图 2-10 可以看出,上述几种橡胶在 180℃ x 30min 的返原率,依下列顺序递减:NR > BR > SBR > EPDM。由于各种橡胶的耐热性、抗返原性不同,因此各种橡胶在高温短时间内的极限硫化温度也不同,见表 2-14 所示。

表 2-14 在连续硫化中各种橡胶的极限硫化温度

胶 种	极限硫化温度/℃	胶 种	极限硫化温度/℃
NR	240	CR	260
SBR	300	EPDM	300
充油 SBR	250	IIR	300
NBR	300		

综上所述,天然橡胶最容易发生硫化返原,所以在天然橡胶为基础的胶料配方设计时,特别是在高温硫化条件下,更要慎重考虑它的返原性问题。

2. 硫化体系的影响

硫化体系是影响天然橡胶硫化返原性的主要因素。不同硫化体系对天然橡胶 180℃ 的硫化曲线如图 2-11 所示。

由图 2-11 可见,传统硫化体系的 NR 胶料的返原性最为严重,半有效硫化体系的返

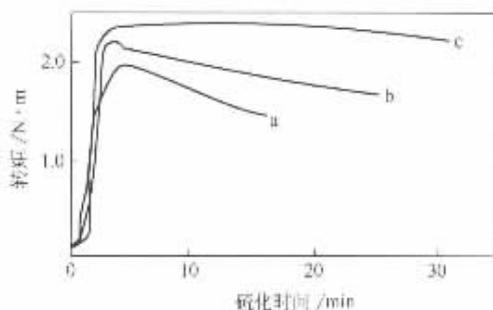


图 2-11 不同硫化体系对 NR

180°C 硫化曲线的影响

a—传统硫化体系(CV) S2.5 质量份 ,CZ 0.6 质量份 ;

b—半有效硫化体系(Semi EV) S1.2 质量份 ,

CZ 1.8 质量份 ;c—有效硫化体系(EV):

S 0.3 质量份 ,TMTD 2.0 质量份 ;

CZ 1.0 质量份

原性也比较明显,而有效硫化体系则基本上无返原现象(在 180°C × 30min 条件下)。

为了提高天然橡胶和异戊橡胶的抗返原性,最好减少硫黄用量,用 DTDM(*N,N'*-二硫代吗啉)代替部分硫黄。

对于异戊橡胶来说,采用如下硫化体系:S(0~0.5 质量份),DTDM(0.5~1.5 质量份),CZ 或 NOBS(1~2 质量份),TMTD(0.5~1.5 质量份),可保证其在 170~180°C 下的返原性比较小。

丁基橡胶胶料使用 S/M/TMTD 或 S/DM/ZDC 作为硫化体系时,在 180°C 下产生强烈返原。如采用树脂或 TMTD/DTDM 作硫化体系,则无返原现象。

丁苯橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶等合成橡胶的硫化体系,对硫化温度不像天然橡胶那样敏感。但硫化温度超过 180°C 时,会导致其硫化胶性能恶化,因此高温(180°C 以上)下硫化这些橡胶时,其配方必须加以调整。

当天然橡胶和顺丁橡胶、丁苯橡胶并用时,可减少其返原程度。为了保持并用胶料在高温硫化时交联密度不变,减少其不稳定交联键的数目,提高其抗返原性,可采用保持硫化剂恒定不变的条件下,增加促进剂的用量的方法,目前这种方法已在轮胎工业中得到了

广泛的应用。

六、包辊性

在开炼机混炼、压片和压延机上进行压延作业时,胶料需要有良好的包辊性,否则很难顺利操作。研究发现 随辊温升高,生胶或胶料在开炼机辊筒上可出现四种状态,如图 2-12 所示。

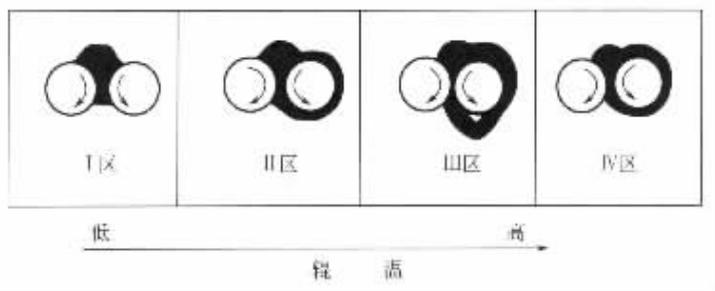


图 2-12 生胶或胶料在开炼机辊筒上的四种状态

由图 2-12 可以看出,在辊温较低的 I 区,生胶的弹性大,硬度高,易滑动,难以通过辊距,而以“弹性楔”的形式留在辊距中,如强制压入,则变成硬碎块,所以不宜炼胶;随温度升高而进入 II 区,此时橡胶比较容易变形,即有塑性流动又有适当的高弹形变,可在辊筒上形成一圈弹性胶带,包在辊筒上,不易破裂,便于炼胶操作;温度进一步升高,进入 III 区,此时橡胶黏度降低,流动性增加,分子间作用力减小,黏弹性胶带的强度下降,不能紧紧包在辊筒上,出现脱辊或破裂现象,很难进行炼胶操作;温度再升高,进入 IV 区,此时橡胶呈黏稠状而包在辊筒上,并产生较大的塑性流动,有利于压延操作。

影响包辊性的因素除了辊温、切变速率(辊距)之外,还有与生胶或胶料强度有关的各种配方因素,如橡胶分子结构、补强剂、软化剂和其他助剂等。

七、自黏性

所谓自黏性,是指同种胶料两表面之间黏合性能。通常制品成型操作中多半是将同一类型的胶片或部件黏合在一起,因此自黏性对半成品的成型如制品性能有重要作用。

自黏是黏合的一种特殊形式,大分子的界面扩散,对胶料的自黏性起着决定性的作用。扩散过程的热力学先决条件是接触物质的相容性,动力学的先决条件是接触物质具

有足够的活动性。图 2-13 是胶料自黏过程的示意。

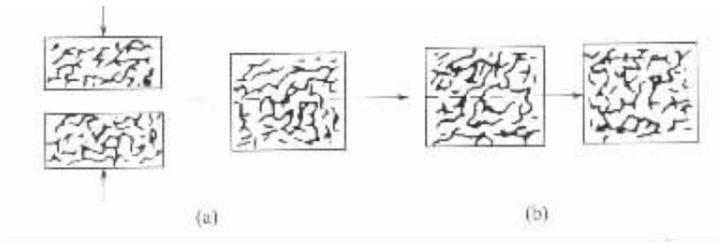


图 2-13 胶料自黏过程示意

(1)接触 在外力作用下,使两个接触面压合在一起,通过一个流动过程,接触表面形成宏观结合。

(2)扩散 由于橡胶分子链的热运动,在胶料中产生微空隙空间,分子链链端或链段的一小部分就能逐渐扩散进去。由于链端的扩散,导致在接触区和整体之间发生微观调节作用。活动性分子链端在界面间的扩散,导致黏合力随接触时间延长而增大。这种扩散最后造成接触区界面完全消失。

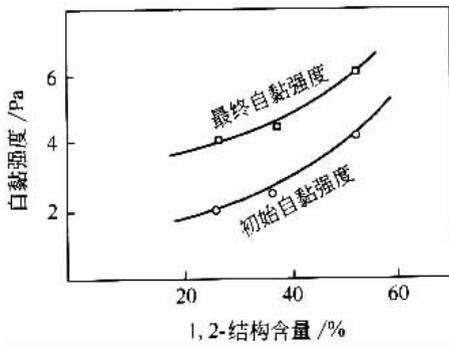


图 2-14 BR 中 1,2-结构含量与胶料自黏强度的关系

从上述自黏过程可以看出,橡胶分子的扩散需在一定的压力下进行,胶料的初始自黏强度随接触压力增大而增加;另外,橡胶分子的扩散过程也需要经历一段时间方能完成,因此胶料的自黏强度随接触时间增加而增大,自黏强度与接触时间的平方根呈线性关系。

1. 橡胶分子结构的影响

(1)分子链柔性的影响 一般说来,链段的活动能力越大,扩散越容易进行,自黏强度愈大。例如顺丁橡胶,随 1,2-结构含量增加,自黏强度明显增大,如图 2-14 所示。

因为 1,2-结构中的乙烯基侧链上的双键比较容易围绕—C—C—单键旋转而取向,而这种取向可增强两接触面之间的相互作用,所以随 1,2-结构含量增加,接触面上的乙烯基数量也增加,于是提高了初始黏合强度。在最终自黏强度区域,试样的断裂属于内聚破坏,不发生在原来的界面上。试样的内聚破坏是聚合物分子链滑动的结果,而不是化学键断裂的结果。乙烯基侧链可能给分子链的滑动造成困难,所以增加 1,2-结构的含量,即增加乙烯基含量,会导致最终自黏强度提高,但所需的接触时间要长一些。

当分子链上有庞大侧基时,阻碍分子热运动,因此其分子扩散过程缓慢。

(2)分子极性的影响 极性橡胶其分子间的吸引能量密度(内聚力)大,分子难于扩散,分子链段的运动和生成空隙都比较困难,若使其扩散需要更多的能量。在丁腈橡胶胶料自黏试验中发现,随氰基含量增加,其扩散活化能也增加。

(3)不饱和度的影响 含有双键的不饱和橡胶比饱和橡胶更容易扩散。这是因为双键的作用使分子链柔性好,链节易于运动,有利于扩散进行。如将不饱和聚合物氢化使之接近饱和,则其扩散系数只有不饱和高聚物的 47%~61%。

(4)结晶的影响 两种乙丙橡胶的自黏性试验表明,结晶性好的乙丙橡胶缺乏自黏性,而无定形无规共聚的乙丙橡胶却显示出良好的自黏性。因为在结晶性的乙丙橡胶中,有大量的链端位于结晶区内,因而失去活动性,在接触表面存在结晶区,链端的扩散难以进行。同样,在氯丁橡胶中有部分结晶时,自黏性下降;高度结晶时,自黏性就完全丧失了。为使高度结晶的橡胶具有一定的自黏性,必须设法提高分子活动性。为此可提高接触表面温度,使之超过结晶的熔融温度,或以适当的溶剂使接触表面溶剂化。

2. 填充体系的影响

无机填料对胶料自黏性的影响,依其补强性质而变化,补强性好的,自黏性也好。各种无机填料填充的天然橡胶胶料的自黏性,依下列顺序递减:白炭黑>氧化镁>氧化锌>陶土。炭黑可以提高胶料的自黏性。在天然橡胶和顺丁橡胶胶料中,随炭黑用量增加,胶料的自黏强度提高,并出现最大值,如图 2-15 所示。填充高耐磨炭黑的天然橡胶胶料,随炭黑用量增加,自黏强度迅速提高,在 80 质量份时自黏强度最大,顺丁橡胶胶料在高耐磨炭黑用量为 60 质量份时,自黏强度最高。当炭黑用量超过一定限度时,橡胶分子链的接触面积太少,造成自黏强度下降。天然橡胶比顺丁橡胶的自黏强度高,是因为天然橡胶

的生胶强度和结合橡胶数量都比顺丁橡胶高。

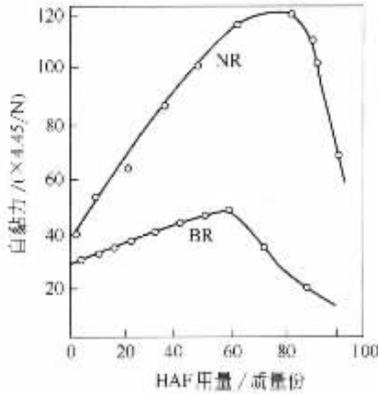


图 2-15 炭黑用量对 NR、BR 胶料自黏性的影响

3. 增塑剂的影响

增塑剂(或软化剂)虽然能降低胶料黏度,有利于橡胶分子扩散,但它对胶料有稀释作用,使胶料强度降低,结果使胶料的自黏力下降。

4. 增黏剂的影响

使用增黏剂可以有效地提高胶料的自黏性。常用增黏剂有松香、松焦油、妥尔油、萜烯树脂、古马隆树脂、石油树脂和烷基酚醛树脂等,其中以烷基酚醛树脂的增黏效果最好。

容易喷出的配合剂,如蜡类、促进剂 TMTD、硫黄等应尽量少用,以免污染胶料表面,降低胶料的自黏性。

胶料焦烧后,自黏性急剧下降,因此对含有二硫代氨基甲酸盐类、秋兰姆类等容易引起焦烧的硫化体系要严格控制,使其在自黏成型前不产生焦烧现象。

八、喷霜

喷霜是指胶料中的液体或固体配合剂由内部迁移到表面的现象。常见的喷霜形式大体上有三种,即“喷粉”、“喷油”和“喷蜡”。喷粉是胶料中的硫化剂、促进剂、活性剂、防老剂、填充剂等粉状配合剂析出胶料(或硫化胶)表面,形成一层类似霜状的粉层,喷蜡是胶料中的蜡类助剂析出表面形成一层蜡膜,喷油是胶料中的软化剂、润滑剂、增塑剂等液态配合剂析出表面,而形成一层油状物。

喷霜不仅影响制品的外观质量,使制品表面出现泛白、泛黄、泛灰、泛兰,有时还会出现亮点、表面失去光泽。而且还会影响胶料的工艺性能和硫化胶物理性能,降低胶料的自黏性而给成型带来困难,以及影响胶料与织物和金属骨架的黏合性能。喷霜严重还会造成胶料焦烧和制品老化。如果喷霜的主要成分是硫黄和促进剂,那么靠近胶料表面的硫化剂和促进剂浓度很大,在贮存和加工过程中很容易引起焦烧,硫化时会造成表面层和内部硫化程度不均,使硫化胶的物性下降。特别是医用和食品用橡胶制品,都不允许有喷霜现象。喷霜确有“百害”,但也有一利,这就是有些工业制品如轮胎,需要喷蜡,形成一层蜡膜,以此防止臭氧老化。喷霜是橡胶加工厂经常出现的问题,到目前为止,仍然无法全部掌握或彻底解决这个难题。

导致喷霜的内在原因是,某些配合剂在胶料中发生过饱和或不相容。对于溶解性的配合剂而言,达到过饱和状态后,总是接近表面层的配合剂首先喷出表面,所以离表面层越近则浓度越稀。而胶料中的呈过饱和状态的配合剂,正如溶液中的溶质一样,总是由高浓度向低浓度扩散转移,因此造成这些配合剂由胶料内部向表面层迁移析出;当这些配合剂在胶料中降低到饱和状态时,则喷出过程终止。而对于那些无溶解性的配合剂,如某些填料的喷出,则属于不相容的问题。

造成配合剂在胶料中呈现过饱和状态的主要原因是配方设计不当,某些配合剂的用量过多,超过其最大用量。一般配合剂在一定的温度、压力条件下,在橡胶中都有一定的溶解度,达到配合剂溶解度的配合量为其最大用量。当配合剂用量超过其最大用量时,配合剂就不能完全溶解在橡胶中,在橡胶中呈过饱和状态。不能溶解的那部分便会析出表面形成喷霜。

某些加工工艺,如橡胶的可塑度过大、配合剂分散不均、炼胶时辊温过高、硫化温度过高、硫化不足等,都是导致喷霜的原因。而硫化后的制品在贮存和使用过程中,较高的温度、湿度及强烈的阳光照射是造成喷霜的外部因素。

九、注压

注压工艺是在模压法和移模硫化的基础上发展起来的一种新型硫化方法。其特点是把半成品成型和硫化合为一体,减少了工序,提高了机械化自动化程度,成型硫化周期短,

生产效率高。注压工艺通过塑化注射、热压硫化,使内外胶层温度均一,质地致密,提高了产品质量,实现了高温快速硫化。目前注压工艺已广泛地用于密封制品、减震制品、胶鞋等模型制品中。

注压工艺的特点就是高温快速硫化工艺。要求胶料在高温下能顺利地通过喷嘴、流胶道并快速充满模腔。这就要求胶料必须具有良好的流动性,胶料在注塑机的塑化室、注胶口、流胶道的切变速率较高,摩擦生热温度较高,加工硫化温度较高,因此胶料从进入加料口开始,经机筒、喷嘴、流胶道到充满模腔、开始交联之前的这段时间内,必须确保胶料不能焦烧,即要求胶料有足够的焦烧时间;胶料进入模腔后,应快速硫化,即一旦开始交联,很快就达到正硫化。

硫化曲线的斜率应尽可能地小, $T_{90} - T_{10} \approx 0$,起始黏度(常用 ML 表示)保持一定值以保证注塑能力,硫化诱导期(T_{10})应足够地长。若机筒的温度为 $90 \sim 120^\circ\text{C}$,则胶料的门尼焦烧时间必须比胶料在机筒中的停留时间长两倍以上。

综上所述,在进行注压胶料的配方设计时,必须使胶料的流动性、焦烧性和硫化速度三者取得综合平衡。

1. 橡胶的选择

一般常用的橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、甲基乙烯基硅橡胶(MVQ),都可以用于注压硫化。

橡胶的门尼黏度对胶料的注压性能影响很大。橡胶的黏度低,胶料的流动性好,易充满模腔,可缩短注射时间,外观质量好。但门尼黏度低时,塑化和注射过程中的生热小,因而硫化时间较长。相反,门尼黏度高的胶料,注射时间长、生热大,对高温快速硫化有利,但黏度过高很容易引起焦烧。一般门尼黏度在 65 以下较好。

2. 硫化体系的选择

注压胶料的焦烧性、硫化速度和抗高温硫化返原性,主要取决于它的硫化体系。实践表明,有效硫化体系对注压硫化较为适宜,因为有效硫化体系在高硫化温度下抗返原性优于传统硫化体系和半有效硫化体系。

近年来研究高温快速硫化时发现,以硫黄给予体二硫代吗啉(DTDM)和次磺酰胺类促

进剂并用,可以组成“多能”无硫硫化体系,这种硫化体系能使加工和硫化特性完全适合于各种注压条件而不降低硫化胶的物理性能。例如在天然橡胶与顺丁橡胶并用的胶料中,用传统硫化体系($S/BLOBS = 2/0.75$),在较高的硫化温度(170°C)下,会降低硫黄的效率,说明在发生交联键缩短反应的同时,主链改性程度也随之增大,交联键的分布也随硫化温度提高而改变。但是在同样的硫化条件下,使用无硫硫化体系(DTDM 1.0 质量份, TMTD1.0 质量份, MOR1.0 质量份)时,交联键分布的变化比使用传统硫化体系时小得多。用有效硫化体系时,交联密度也会因较高的硫化温度而降低,所以采用无硫硫化体系比有效硫化体系更为有利。

3. 填充体系的影响

填充剂对胶料的流动性影响较大,粒径越小,结构性越高,填充量越大,则胶料的流动性越差。例如超耐磨炭黑、中超耐磨炭黑、高耐磨炭黑粒径小,流动性差,快压出炭黑的结构性较高,其流动性也较差。而半补强炭黑和中粒子热裂炭黑粒径较大,胶料的流动性较好。对无机填料而言,陶土、碳酸钙等惰性填料对胶料的流动性影响不大,而补强性好,粒径小的白炭黑则会显著降低胶料的流动性。

胶料在塑化和通过喷嘴时,胶温都会升高。对于温升较小的胶种如硅橡胶、异戊橡胶,可用增加填料用量的方法来提高胶料通过喷嘴时的温升,以保证较高的硫化温度。相反,有些胶种(如丁苯橡胶、丁腈橡胶)通过喷嘴时温升较大,因此必须充分估计到填充剂加入后的生热因素,以免引起胶料焦烧。在各种填料中,陶土的生热量最小,半补强炭黑和碳酸钙的生热量也较小,超耐磨炭黑、中超耐磨炭黑、高耐磨炭黑的生热量比半补强炭黑高得多。

4. 软化剂的影响

软化剂可以显著提高胶料的流动性,缩短注射时间,但因生热量降低,相应降低了注射温度,从而延长了硫化时间。由于硫化温度较高,应避免软化剂挥发,宜选用分解温度较高的软化剂。

为提高耐热性、降低返原性,注压胶料中应选用适当的防老剂。

第三节 配方设计与产品成本的关系

如何降低橡胶产品的成本,是工厂普遍关心的实际问题,特别是在市场经济竞争十分激烈的情况下,该问题显得更为突出。因此在进行橡胶配方设计时,应充分应用价值工程加以分析,在首先保证物理性能和加工性能的基础上,再进一步考虑拟定低成本配方。

一、密度与配合单价的计算

橡胶制品的成本计算,包括质量成本和体积成本,而用体积单位来计算成本的制品属大多数,因此制品密度大小对单位体积成本影响很大。有时单位质量成本虽然很低,但由于密度大,使得单个或单位长度制品的质量增大,结果单位制品成本不但不便宜,有时甚至增高。

1. 胶料密度的计算方法

胶料密度的计算方法是:①测定配方中各种配合剂的质量,求出总质量;②用各种配合的质量分别除以其密度,计算出各自的体积,再求出总体积;③总质量除以总体积,其商即为胶料密度。

2. 硫化胶的密度

①天然橡胶与硫黄结合后的密度变化,如表 2-15 所示。

表 2-15 NR 与硫黄结合后的密度变化

硫黄配合量 (质量分数)/%	游离硫的质量 分数/ %	密度(25℃)(g/cm ³)		硫黄配合量 (质量分数)/%	游离硫的质量 分数/ %	密度(25℃)(g/cm ³)	
		未硫化胶	硫化胶			未硫化胶	硫化胶
0	—	0.912	—	16	—	1.001	1.047
2	0.04	0.922	0.928	18	0.09	1.013	1.071
4	0.02	0.932	0.948	19	—	1.020	1.078
6	0.05	0.943	0.962	20	0.07	1.026	1.085
8	0.10	0.954	0.981	24	0.06	1.053	1.115

第一篇 总 论

硫黄配合量 (质量分数) %	游离硫的质量 分数 / %	密度(25℃)(g/cm ³)		硫黄配合量 (质量分数) %	游离硫的质量 分数 / %	密度(25℃)(g/cm ³)	
		未硫化胶	硫化胶			未硫化胶	硫化胶
10	—	0.965	0.995	28	0.10	1.080	1.145
12	—	0.977	1.018	30	0.25	1.096	1.157
13	0.07	0.983	1.024	32	0.80	1.110	1.172
14	0.05	0.989	1.031				

② 平板硫化过程中密度的变化,如表 2-16 所示。

表 2-16 混炼时间和硫化压力对密度的影响

类 别	密度(g/cm ³)	测定温度/℃	按 25℃ 换算后的密度(g/cm ³)
混炼胶(a)混炼 60min	0.970	26	0.9760
混炼胶(b)混炼 150min	< 0.970	2S	0.9706
上述胶料在 20℃ 放置 24h 后			
混炼胶(a)	0.9845	22.5	0.9830
混炼胶(b)	0.9828	22.5	0.9813
上述胶料硫化后(硫化条件:143℃ × 60min,平板压力为 8MPa)			
胶料(a)	0.9845	22.5	0.9830
胶料(b)	0.9830	22.5	0.9815
上述硫化胶放置 24h 后			
胶料(a)	0.9884	21	0.9860
胶料(b)	0.9846	21	0.9822

③ 硫化温度与硫化胶的收缩率如表 2-17 所示。

表 2-17 硫化胶收缩率与硫化温度的关系 单位: %

胶 种	126℃	152℃	170℃
NR	1.82	2.08	2.28
SBR	2.21	2.68	3.00
CR	1.48	1.94	2.17

注:胶料中填充炭黑 32 质量份。

3. 海绵胶密度的测算

海绵橡胶可按下列沉锤附加法测量其假密度。

例如 海绵橡胶在空气中的质量为 1.6g ,沉锤的质量为 12.6g (海绵橡胶 + 沉锤)在水中的质量为 3.8g。

沉锤以铅质计算 因铅的密度为 $11.34\text{g}/\text{cm}^3$,则沉锤的体积

$$V_{\text{沉锤}} = 12.6/11.34 = 1.11(\text{cm}^3)$$

于是 沉锤在水中的质量 = $12.6 - 1.11 = 10.49(\text{g})$;胶料在水中的质量 = $3.8 - 10.49 = -6.69(\text{g})$;又因物体的质量 = 被排开的液体的质量(水的相对密度为 1) ,故胶料的体积 = $6.69(\text{g})$

$$\text{胶料的密度} = 1.6/6.69 = 0.24(\text{g}/\text{cm}^3)$$

另外在用其他配合剂代替某一配合剂 ,而且希望体积相同时 ,配合剂的配合质量由下式计算 :

代用配合剂质量 = (原配合剂的质量 / 原配合剂密度) × 代用配合剂密度

二、低成本配方设计

1. 生胶(主体材料)的选择

充油丁苯橡胶、充油顺丁橡胶即使增加炭黑和油的用量 ,其耐磨耗性能降低也不大。从成本上考虑 ,使用这些生胶比较有利。因此 ,近年来充油丁苯橡胶、顺丁橡胶多用于轮胎配合。

三元乙丙橡胶是橡胶中填充能力最大的一种橡胶。它可以填充 500 质量份中粒子热裂炭黑、半补强炭黑、快压出炭黑 ,而且能保持一定的物理性能 ,可以明显地降低成本。

近年来开发的氯化聚乙烯也是一种能填充大量填料的弹性体。试验表明 ,在氯化聚乙烯中添加 300 质量份廉价无机填料 ,仍能保持较好的拉伸性能 ,对降低成本也有显著的效果。

橡胶和某些塑料、树脂等共混作为配方的主体材料 ,不仅可以提高制品的某些性能 ,而且可以降低配方成本 ,是当前橡胶配方中广泛采用的方法。例如天然橡胶和聚乙烯、丁腈橡胶和聚氯乙烯以及乙丙橡胶和聚丙烯共混。

根据制品的特性要求,合理地选择代用材料或价廉的新型橡胶,也是降低材料成本的有效途径之一。例如摩托车、自行车、汽车轮胎内胎,其主要特性是要求气密性好,以用丁基橡胶作为主体材料方比较合理,但由于国内目前尚不能生产丁基橡胶,且进口丁基橡胶价格越来越高,严重影响了企业的经济效益。为此应寻找一种替代丁基橡胶的新型橡胶来制造内胎。近年来研制的环氧化天然橡胶具有优异的气密性和良好的综合性能,试验表明,其气密性与丁基橡胶相近,工艺性能则与天然橡胶接近,远远优于丁基橡胶,而价格比丁基橡胶便宜30%左右,通过合理的配方设计生产的内胎,各项性能指标均符合标准要求,而且使用性能和工艺性能良好。因此,采用这种新型橡胶制造的内胎不仅可保证气密性的要求,而且可以明显降低成本。

2. 合理利用再生资源

当胎面胶配方中使用再生胶时,发现其物理性能降低率较小。在减少天然橡胶、增加再生胶而其他助剂变化不大的情况下,胶料的拉伸强度降低率很小,而且胎面耐磨耗的平均耐久力增加。但触感稍差。用直接蒸汽硫化时制品的外观差一点,但用硫化机硫化时不存在该问题。

合理使用硫化胶粉也是降低成本的重要途径之一。多年来橡胶工业一直在探索回收利用废橡胶制品的有效方法,这对降低橡胶制品的成本有重要意义。从20世纪70年代开始,国外在回收利用废轮胎,提高废橡胶利用价值方面进行了大量的研究,并取得了重大的技术突破,其中最主要的技术进展,就是废橡胶的精细粉碎和胶粉的活化改性。

充分利用硫化后的废胶边及报废制品,也是某些橡胶制品降低配方成本的有效途径。中国轮胎生产厂家较多,每年都有大量废弃的丁基橡胶水胎、胶囊,如何充分利用这些再生资源,使之变废为宝,是个和企业经济效益密切相关的研究课题。

充分、合理利用再生资源,增大废橡胶回收利用的数量,是降低配方成本的一条新途径。

3. 增加填充剂和油的用量

一般填充剂都比较廉价,无论使用哪一种,只要增加其用量,就能大幅度降低成本。但同时必须添加与其性能和用量相应的操作油。

作为廉价的填充剂,一般可使用碳酸钙和陶土等无机填料。通常这些无机填料的粒

径较大,表面具有亲水性,与橡胶的相容性不好,因此其补强性能远不如炭黑,增加其用量往往会导致硫化胶性能大幅度下降。为改进无机填料和橡胶大分子的结合能力,增加其填充量,需要对它们进行各种表面改性处理。例如,用低相对分子质量羧化聚丁二烯接枝的碳酸钙,可使硫化胶的撕裂强度、定伸应力、耐磨耗性明显提高,还能使胶料具有良好的抗湿性及电性能,并改善胶料的加工工艺性能,增加填充量,部分取代半补强炭黑。经钛酸酯偶联剂处理的碳酸钙与沉淀法白炭黑并用,能改善三元乙丙橡胶的加工性能,增加填充量,减少白炭黑用量,在保持性能指标的前提下,降低了胶料成本。

4. 使用廉价的填充剂增容

为了降低材料成本,国内近年来开发了多种廉价的填充剂。这些填充剂过去大多属于工业废料、环境污染源,经开发应用后取得了显著的经济效益和社会效益。

廉价的非补强填充剂,在橡胶制品中应用效果较好的有赤泥、油页岩灰、硅铝炭黑、硅灰石粉、石英粉、活性硅粉、高透明白滑粉等。

第二篇

橡胶原材料

第一章 生 胶

第一节 概述

生胶是一种高弹性高聚物材料,是制造橡胶制品的基础材料,一般情况下不含有配合剂,但有时也含有某些配合剂。生胶一般情况下多呈块状、片状,也有颗粒状和黏稠液体状及粉末状。习惯上高分子弹性体统称为橡胶。

一、橡胶的基本特点

什么是橡胶? ASTM D1566 中定义是:橡胶是一种材料,它在大的形变下能迅速而有力恢复其形变,能够改性。因此可以认为橡胶就是所有高分子弹性体的总称。

橡胶的独特加工工艺是通过“硫化”将线形高分子通过化学交联反应变成三维网状高分子的过程,也就是将各种生胶的混炼胶转化为硫化胶。

生胶为相对分子质量由 10 万 ~ 100 万以上的黏弹性物质。生胶在室温和自然状态下有极大的弹性,而在 50 ~ 100℃ 之间开始软化,此时进行机械加工能产生很大的塑性变形,易于将配合剂均匀地混入塑炼胶中并制成各种胶料和半成品。这种配合的混炼胶在 140 ~ 180℃ 的温度下,经过一定时间(通常为 2 ~ 40min)的硫化,橡胶分子之间产生化学反应,由线形结构转化为体形结构,从而丧失塑性,成为既有韧性又很柔软的有实用价值的弹性体。

橡胶的最大特征是弹性模量非常小,仅为 2 ~ 4MPa,约为钢铁的 1/30000,而伸长率则高达钢铁的 300 倍;同塑料相比,伸长率虽然接近,但弹性模量只有其 1/30。橡胶的拉伸强度约为 5 ~ 40MPa,破坏时伸长率可达 100% ~ 800%。在 350% 的范围内伸缩,回弹率能

达到 85% 以上 ,即永久变形在 15% 以内。橡胶最宝贵的性能是在 $-50 \sim +130^{\circ}\text{C}$ 的广泛温度范围内均能保持正常的弹性。

橡胶以及弹性体的第二大特征 ,是它具有相当好的耐气透性以及耐各种化学介质和电绝缘的性能。某些特种合成橡胶具备良好的耐油性及耐温性 ,能抵抗脂肪油、润滑油、液压油、燃料油以及溶剂油的溶胀 ,耐寒可低至 $-50 \sim -80^{\circ}\text{C}$,耐热可高达 $180 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 。橡胶还耐各种屈挠弯曲变形 ,因为滞后损失小 ,往复 20 万次以上仍无裂口现象。

橡胶的第三大特征在于它能与多种材料物质并用、共混、复合 ,由此进行改性 ,以得到良好的综合性能。橡胶用炭黑等填料进行补强时 ,能使耐磨性能提高 5 ~ 10 倍 ,对非结晶性的合成橡胶(如丁苯橡胶、硅橡胶)能使力学强度提高 10 ~ 50 倍。不同橡胶品种之间的互相并用 ,以及橡胶同多种塑料的共混 ,可使橡胶的性能得到进一步的改进与提高。橡胶与纤维、金属材料的复合 ,更能最大限度地发挥橡胶的特性 ,形成各式各样的复合材料和制品。这是橡胶的生命力所在。

橡胶的这些基本特性 ,使它成为工业上极好的减震密封、屈挠、耐磨、防腐、绝缘以及粘接等材料。由此而扩展的各类橡胶复合制品迄今已达 5.6 万种之多。橡胶的消耗量每年达到 2000 万吨以上 ,其中有 80% 左右是橡胶工业使用 ,其余 20% 用于非橡胶工业。橡胶工业还使用大量的纤维、金属以及部分塑料共同构成复合的橡胶制品 ,代表性的制品为轮胎。轮胎的橡胶用量占全部橡胶消费量的 50% ~ 70%。轮胎中橡胶与炭黑以及纤维、金属形成了三分天下。

二、橡胶的分类方法

世界上 橡胶(包括塑料改性的弹性体)的种类已不下 100 种之多。如果按牌号估算 ,实际上已超过 1000 种。其分类大致如下。

(1)按制取来源与方法分类 分为天然橡胶与合成橡胶两大类。其中天然橡胶的消耗量占 1/3 ,合成橡胶的消耗量占 2/3。

(2)按橡胶的外观表征分类 分为固态橡胶(又称干胶)、乳状橡胶(简称胶乳)、液体橡胶和粉末橡胶四大类。其中固态橡胶的产量约占 85% ~ 90%。

(3)按应用范围及用途分类 除天然橡胶外 ,合成橡胶可分为通用合成橡胶(产量

100万吨以上)、半通用合成橡胶(年产50~100万吨)、专用合成橡胶(年产10~50万吨)和特种合成橡胶(年产10万吨以下)四档。天然橡胶为最典型的通用橡胶,同时,也有经改性的特种橡胶,而通用及半通用的合成橡胶既有部分天然橡胶的通用性能,也有专用橡胶的性能。

(4)按化学结构分类 根据橡胶分子链上有无双键存在,分为不饱和橡胶和饱和橡胶两大类,前者有二烯类及非二烯类的硫化型橡胶,后者有非硫化型橡胶及其他弹性体之分。饱和橡胶进而又分为主链含亚甲基的橡胶(乙丙橡胶、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶以及氟橡胶等),主链含硫的橡胶(聚硫橡胶),主链含氟的橡胶(氯醚橡胶),主链含硅的橡胶(硅橡胶)及主链含碳、氧、氮的橡胶(聚氨酯橡胶)等。

除天然橡胶之外,属于不饱和类的橡胶,还有量大面广的丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶等合成橡胶,它们同亚甲基型的橡胶一样,都可以进行化学改性,如羟基化、氯化、氯磺化、羧基化等。还有用二烯类等预交联的橡胶。

(5)按照橡胶中填充材料的种类分类 在通用及半通用橡胶方面有充油橡胶、充炭黑橡胶以及充油充炭黑橡胶。其充油量以12.5份为基数,分为25份、37.5份、50份等档。

(6)按单体组分分类 合成橡胶分为均聚物、共聚物以及带有第三组分的共聚物(亦称三聚物)。共聚物视单体排列顺序,又分为无规型橡胶、嵌段型橡胶、交替型橡胶以及接枝型橡胶。

(7)按聚合方法分类 合成橡胶有本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合及溶液聚合四种。乳液聚合有冷聚和热聚之分,溶液聚合有阴离子聚合与阳离子聚合之分。阴离子聚合多为定向聚合,可以合成各种有规立构橡胶。有规立构橡胶从微观结构观察,有顺式1,4-橡胶和反式1,4-橡胶之分。前者又可细分为高顺式橡胶、低顺式橡胶和中顺式橡胶。乳液聚合常为无规任意形橡胶,以丁苯橡胶、氯丁橡胶为代表,微观呈顺式1,4-结构、反式1,4-结构、1,2-结构、3,4-结构等。

(8)按橡胶的工艺加工特点分类 橡胶视门尼黏度(相对分子量)的高低,分为标准门尼黏度(40~50)、低门尼黏度(30~40)、高门尼黏度(70~80)及特高门尼黏度(80~90)以及超高门尼黏度(100以上)几种。随着门尼黏度的增高,混合加工难度变大,物理力学性能提高。低黏度橡胶多用于海绵以及与其他橡胶并用改性。高黏度橡胶主要用来制造

胶黏剂,并可进行高填充,以降低成本。

合成橡胶还有按稳定剂的种类分为非污染型(NST)、污染型(ST)和无污染型(NIL)三种。

(9)按橡胶的功能分类 橡胶还可分成自补性强的橡胶与自补性弱的橡胶,前者又称为结晶性橡胶(如天然橡胶、氯丁橡胶),后者又分为微结晶性橡胶(如丁基橡胶)和非结晶性橡胶(如丁苯橡胶等)。

此外,根据橡胶最终交联的性质,还可分为硫黄硫化、无硫(有机硫化物)硫化、过氧化物交联、醌肟交联、金属氧化物交联以及树脂交联等多种。硫化和交联形式对橡胶的耐热、耐压缩变形、耐老化等性能有较大影响。

根据橡胶种类及交联形式,在工业使用上,橡胶又分为如下几类。

一类按耐热及耐油性等功能分为:普通橡胶、耐热橡胶、耐油橡胶、耐热耐油橡胶以及耐天候老化橡胶、耐特种化学介质橡胶等。

另一类按橡胶的软硬程度划分为:一般橡胶、硬橡胶、半硬质橡胶、硬质胶、微孔胶、海绵胶、泡沫橡胶等。

所有橡胶及弹性体,在橡胶工业上称为生胶。而由废旧橡胶“脱硫”制造的再生橡胶,称做再生胶。再生胶可作为降低成本以及改善工艺性能的原料掺用到胶料中。

第二节 天然橡胶

天然橡胶(NR)是从天然植物中获取的以异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物。在工业上,也包括以天然橡胶为基础,用各种化学药剂处理的改性天然橡胶。

目前,天然橡胶的消耗量在世界上已超过500万吨,从品种上说,约90%以上为固态橡胶,其余10%左右为胶乳和液体天然橡胶。固态橡胶中,主要以天然橡胶为主,反式天然橡胶的古塔波胶以及化学改性的专用特种天然橡胶,尽管品种繁多,但用量却很有限。

在合成橡胶大量出现之前,天然橡胶曾是橡胶工业及其制品的万能原料,有“褐色黄金”之称。如今,合成橡胶产量已超过天然橡胶一倍,达到年产1000多万吨,但天然橡胶

仍被公认为是性能最好的通用橡胶,在轮胎、医疗卫生用品等领域仍然是主导的原料橡胶。

在世界上,含橡胶的植物,包括乔木、灌木、藤木及草本等科在内,多达 2000 余种。而品质好、有经济价值、现今大量种植发展的只有赫薇亚系的三叶橡胶树一种。近年来,野生的银色橡胶菊经过品系的不断改良,也开始步入实用阶段。

橡胶树是生长在热带地区的含胶植物。原产于南美洲的巴西,曾作为野生植物采伐利用。1876 年开始人工种植,经英国伦敦移植到斯里兰卡和新加坡。一个世纪以来,天然橡胶一直集中在东南亚和中非一带地区的国家生产。其中,马来西亚、印尼和泰国三家的生产量均分别超过 100 万吨,这三个生产国合计占全世界的 77%,其中 80%~90% 的产量供应给世界各大工业发达国家。这种产销形式使天然橡胶成为世界性的战略物资。

一、天然橡胶的来源和采集

天然橡胶是从天然植物中采集并经加工而得到的一种高弹性材料。自然界中含有橡胶成分的植物不下两千种。但含胶量多、产量大、质量好、采集容易的要首推巴西橡胶树。因此,目前全世界天然橡胶总产量的 98% 以上都来自巴西橡胶树。

通常,橡胶成乳液状态——胶乳贮存于橡胶树的根、茎、叶、花、果以及种子等器官的乳管中,其中树干下半部及根部的皮层中分布的乳管最多。在橡胶园内,每逢割胶季节,割胶工人每天凌晨去胶园割胶。割胶就是用锋利的割胶刀在距地面 1m 左右高的树干上,按一定倾斜角度先切去树皮,再深入割口,将真皮层中的乳管割破,胶乳因受内压作用迅速排出,沿割口流入下面的接胶杯内。排胶 1~2h 后,由于胶树内压下降,胶乳排出的速度减慢,流量逐渐减少,胶乳变而滞留在割口上。当胶乳中的部分水分蒸发以及胶乳凝固酶的作用,胶乳产生自然凝固,形成一条胶线,自动封闭乳管割口,此时排胶完全停止。目前,多采用半树周(半螺旋线)隔日割一次的割胶制度。通过割胶收集起来的胶乳还必须经过一定的加工才能使用。

巴西橡胶树从播种、育苗起,经过 5~8 年才能开始割胶,10~20 年为盛产期,30 年后为衰老期,渐渐失去经济价值,需要重新栽培。它的更新一般采用育苗芽接法栽植。每棵橡胶树每年产干胶约 2.5~4kg,每亩栽 25~40 棵,因此每亩年产干胶量约为 60~100kg 以

上。

天然橡胶除来源于巴西橡胶树外,还有银叶橡胶菊和杜仲树。银叶橡胶菊主要分布在墨西哥的荒漠地区,是一种多年生干旱性的产胶植物。野生的银叶橡胶菊是矮小的灌木,经培育的植株可高达 5~6m,可从其根茎中提取橡胶。第二次世界大战期间,美国在加利福尼亚州大规模栽培了银叶橡胶菊。1951 年他们从银叶橡胶菊中提取橡胶,并制成轮胎,经苛刻的道路试验,与巴西橡胶制成的轮胎同样坚固。20 世纪 70 年代,他们试用 2-(3,4-二氯苯氧基)三乙胺刺激银叶橡胶菊,促使其增产橡胶 1~2 倍,甚至 5 倍。这一成果为进一步促进第二种天然橡胶资源的崛起开辟了新的途径。近年来,中国也开始引种银叶橡胶菊,这对开发和利用中国干旱荒漠的广大地区无疑有着重要的经济意义。

杜仲树则主要生长于中国的长江流域和马来半岛,是一种灌木,可从其枝叶和根茎中提取橡胶。但这种橡胶与巴西橡胶和银菊胶为同分异构体,是反式 1,4-聚异戊二烯,在室温下为坚硬而具有韧性的结晶橡胶。中国称其为杜仲胶或古塔波胶。利用杜仲胶结构较紧、耐水性和电绝缘性好的特点,可用于制造海底电缆、电工材料、耐酸碱制品等。

二、天然胶乳的组成

天然胶乳是一种黏稠的乳白色液体,外观像牛奶,它是橡胶粒子在近中性介质中的乳状水分散体。在空气中由于氧和微生物的作用,胶乳酸度增加,2~12h 即能自然凝固。为防止自然凝固,需加入一定量的氨溶液作为保存剂。

天然胶乳的主要成分如表 1-1 所示。

表 1-1 天然胶乳的主要成分

成 分	含量/%	成 分	含量/%
水分	52~70	树脂	1.0~1.7
橡胶烃	27~40	糖类	0.5~1.5
蛋白质	1.5~1.8	无机盐类	0.2~0.9

从表 1-1 的数据可知,胶乳除橡胶烃和水之外,大约有 10% 左右的非橡胶成分,这些物质对胶乳及固体橡胶的性能均有很重要的影响。

三、固体天然橡胶的品种。制法及分级

1. 固体天然橡胶的品种及制法

固体天然橡胶(常称天然生胶)是指胶乳经加工制成的干胶。用于橡胶工业生产的天然生胶品种很多,最主要的品种有烟胶片和绉胶片以及近年来发展起来的标准马来西亚橡胶。

(1)烟胶片 是天然生胶中有代表性的品种,产量和耗量较大,因生产设备比较简单,适用于小胶园生产。

烟胶片为表面带有菱形花纹的棕黄色片状橡胶。由于烟胶片是以新鲜胶乳为原料,并且在熏烟干燥时,烟气中含有的一些有机酸和酚类物质,对橡胶具有防腐和防老化的作用,因此使烟胶片的胶片干、综合性能好、保存期较长,是天然橡胶中物理力学性能最好的品种,可用来制造轮胎及其他橡胶制品。但由于制造时耗用大量木材,生产周期长,因此成本较高。

(2)绉胶片 由于制造时使用原料和加工方法的不同,而分为胶乳绉胶片和杂胶绉胶片两类。

①胶乳绉胶片是以胶乳为原料制成的,有白绉胶片和浅色绉胶片,还有一种低级的乳黄绉胶片。

用分级凝固法制得的白绉胶片颜色洁白,而用全乳凝固法制得的浅色绉胶片颜色浅黄。与烟胶片相比,前两者含杂质均少,但物理力学性能稍低,成本更高(尤其是白绉胶片),适用于制造色泽鲜艳的浅色及透明制品。

在用分级凝固法制得白绉胶片的同时,所得到的乳黄绉胶片,因橡胶烃含量低,为低级绉胶片,通常用作制造杂胶绉胶片的原料。

②杂胶绉胶片 共分为胶园褐胶片、混合绉胶片、薄褐绉胶片(再炼胶)、厚毡绉胶片(琥珀绉胶片)、平树皮绉胶片和纯烟绉胶片等六个品种。

杂胶绉胶片的各个品种之间质量相差很大。其中胶园褐绉胶片是使用胶园中新鲜胶杯凝胶和其他高级胶园杂胶制成,因此质量较好。而混合绉胶片、薄褐绉胶片、厚毡绉胶片等,因制造原料中掺有烟胶片裁下的边角料、湿胶或皮屑胶,因此质量依次降低。平树

皮绉胶片是用包括泥胶在内的低级杂胶制成,因此杂质最多,质量最差。

总之,杂胶绉胶片一般色深,杂质多,性能低,但价格便宜,可用于制造深色的一般或较低级的制品。

(3) 颗粒胶或标准马来西亚橡胶 颗粒胶是天然生胶中的一个新品种。它是由马来西亚于 20 世纪 60 年代首先生产的,所以被命名为“标准马来西亚橡胶”,并以 SMR 作为代号。标准马来西亚橡胶的生产是以提高天然橡胶与合成橡胶的竞争能力为目的的,打破了传统的烟胶片和绉胶片的制造方法和分级方法,具有生产周期短,成本较低,有利于大型化、连续化生产,分级方法较少、质量均匀等一系列优点。为此,颗粒胶生产发展极快,目前其产量已超过传统产品烟胶片、风干胶片和绉胶片的总和。中国从 1970 年推广生产颗粒胶以来,目前产量占天然生胶总产量的 80% 以上。

颗粒胶的原料有两种,一种是以鲜胶乳为原料,制成高质量的产品;另一种是以胶杯凝胶等杂胶为原料,生产中档和低档质量的产品。

颗粒胶的用途与烟胶片相同。比起烟胶片,颗粒胶胶质较软,更易加工,但耐老化性能稍差。

(4) 其他品种 除烟胶片、绉胶片及颗粒胶外,固体天然橡胶还有其他一些品种,如风干胶片、恒黏(CV)和低黏(LV)橡胶等。

① 风干胶片是以胶乳为原料,其生产工艺与烟胶片的不同之处仅仅在于用热空气干燥取代熏烟干燥,其他工序则完全相同。因此,风干胶片颜色较浅,质量较好,使用于制造轮胎胎侧和其他浅色制品。

② 恒黏和低黏橡胶是颗粒胶的新品种。其中,恒黏橡胶是一种黏度恒定的天然生胶。它是在胶乳凝固前先加入羟胺类化学药剂,使之与橡胶分子链上的醛基作用,使醛基钝化,从而抑制生胶在贮存中的硬化作用,保持生胶的黏度在一个稳定的范围。

低黏橡胶是在恒黏橡胶制造的基础上加入占干胶量 4% 的环烷油,从而使生胶的门尼黏度进一步降低。

目前主要是 SMR-5 有 CV 和 LV 品种,见表 1-2 所示。恒黏和低黏橡胶,因黏度都较低,通常都不必进行烘胶和塑炼,这不仅可以减少炼胶过程中分子链的断裂,而且可节省炼胶能量 35% 左右。但由于它们都经过了一定的改性处理,故物理力学性能比相应的

颗粒胶稍低,且硫化速度稍慢。

表 1-2 恒黏和低黏橡胶的规格

恒黏橡胶系列	门尼黏度(ML_{1+4} ,100℃)	低黏橡胶系列	门尼黏度(ML_{1+4} ,100℃)
CV50	45 ~ 55	LV45	40 ~ 50
CV55	50 ~ 60	LV	45 ~ 55
CV	55 ~ 65	LV55	50 ~ 60
CV65	60 ~ 70	LV60	55 ~ 65
CV70	65 ~ 75	LV65	60 ~ 70

若将恒黏与低黏橡胶与有效硫化体系相结合,则硫化胶生热性低、耐屈挠性和耐磨性都好是制造高速轮胎的重要原料。

此外,天然生胶品种还有胶清橡胶以及某些专用天然橡胶,如:易操作橡胶、充油天然橡胶、轮胎橡胶、接枝橡胶、填料橡胶、纯化橡胶、难结晶橡胶等。天然橡胶经化学处理后,还可制备许多天然橡胶的衍生物,分别具有不同的特性。

2. 天然生胶的分级方法

(1)国际天然橡胶分级法 该分级方法按照生胶制造方法及外观质量或按照理化性能指标分为两种。

①烟胶片(简称 RSS)分为 NO.1X、NO.1、NO.2、NO.3、NO.4、NO.5 及等外七个等级,其质量按顺序依次降低。

②绉胶片是以胶乳为原料生产的白绉胶片和浅色绉胶片,共分为十个等级。其中包括薄白绉胶片 NO.1X、NO.1;浅色绉胶片(薄、厚)分为两类,各有 NO.1X、NO.1、NO.2、NO.3 之分,号数越大,黄色程度越深。

以杂胶为原料生产的胶园褐绉胶片(薄、厚)分为两类,各有 NO.1X、NO.2X、NO.3X 等六个等级,号数越大,褐色程度越深,质量越差。

③马来西亚标准橡胶分级法。这种分级方法是以天然生胶的理化性能为分级依据,能较好地反映生胶的内在质量和使用性能,现已被采用为国际标准天然橡胶分级法。其中以机械杂质含量和塑性保持率(PRI)为分级的重要指标。塑性保持率是表示生胶的氧化性能和耐高温操作性能的一项指标,其数值等于生胶经过 $140^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后的平

均塑性值与原塑性值的百分比,所以又称为抗氧指数。PRI 值大的生胶抗氧性能较好,但在塑炼时可塑性增加得快。

标准马来西亚橡胶的主要品种规格及分级指标见表 1-3 所示。

表 1-3 标准马来西亚橡胶的主要品种规格及分级指标

项 目	级 别	SMR - EQ	SMR - 5L	SMR - 5	SMR - 10	SMR - 20	SMR - 50
		机械杂质(44 μ m 筛孔)/% \leq	0.02	0.05	0.05	0.10	0.20
灰分/% \leq	0.50	0.60	0.60	0.75	1.00	1.50	
氮含量/% \leq	0.65	0.65	1.65	0.65	0.65	0.65	
挥发物/% \leq	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
PRI 值/% \geq	60	60	60	50	40	30	
华莱士可塑度初值(P_0) \geq	30	30	30	30	30	30	
颜色限度	3.5	6.0	—	—	—	—	

(2)中国天然生胶分级法 国产天然生胶主要有烟胶片、风干胶片、绉胶片和颗粒胶。分级方法有两种,即片状胶的分级方法和天然生胶理化性能分级法。

根据生胶的外观质量,烟胶片分为一、二、三、四、五级及等外六个等级;白绉胶片和浅色绉胶片共分为六个等级,即薄白绉胶片特一级、一级和薄浅色绉胶片特一级、一级、二级、三级;风干胶片分为一、二级及等外三个等级;颗粒胶分为 5 号、10 号、20 号和 50 号等四个等级。

四、天然橡胶的成分

天然橡胶是由胶乳制造的,因此胶乳中的一些非橡胶成分就留在固体天然橡胶中。一般固体天然橡胶中橡胶烃含量有 92%~95%,非橡胶成分占 5%~8%。非橡胶成分见表 1-4。制法不同、品种不同,非橡胶烃含量不同,非橡胶成分对固体天然橡胶的性能有以下影响。

表 1-4 烟胶片、风干胶片和颗粒胶的化学组成

组分/%	烟胶片	风干胶片	颗粒胶片	组分/%	烟胶片	风干胶片	颗粒胶片
橡胶烃	92.8	92.4	94.0	灰分	0.2	0.5	0.2
蛋白质类	3.0	3.3	3.1	水溶物	0.2	0.2	0.2
丙酮抽出物	3.5	3.2	2.2	水分	0.3	0.4	0.3

(1)水分 生胶水分过多,贮存过程中容易发霉,而且还影响橡胶的加工性能,例如混炼时配合剂结团不易分散,压延、压出过程中易产生气泡,硫化过程中产生气泡或海绵等。1%以内的水分在橡胶加工过程中可以除去。

(2)灰分 在胶乳凝固过程中,大部分灰分留在乳清中而被除去,仅少部分转入干胶中。灰分是一些无机盐类物质,主要成分为钙、镁、钾、钠、铁、磷等,除了吸水性较大会降低制品的电绝缘性以外,还会因含微量的铜、锰等变价离子,使橡胶的老化速度大大加快。因此,必须严格控制铜、锰含量。

(3)蛋白质 天然橡胶中的含氮化合物都属于蛋白质类。蛋白质有防老化的作用,如除去蛋白质,则生胶老化过程会加快。蛋白质中的碱性氮化物及醇溶性蛋白质有促进硫化的作用。但是,蛋白质在橡胶中易腐败变质而产生臭味,且由于蛋白质的吸水性而使制品的电绝缘性下降。蛋白质含量较高时,会导致硫化胶硬度较高,生热加大。

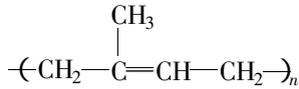
(4)丙酮抽出物 它是一些树脂状物质,主要是一些高级脂肪酸和固醇类物质。高级脂肪酸是一种硫化活性剂,可促进硫化,并能增加胶料的塑性。而固醇类及某些还原性强的物质则具有防老化的作用。

(5)水溶物 它主要是糖类及酸性物质。它们对生胶的可塑性及吸水性影响较大。因此,对于耐水制品和绝缘制品要注意水溶物的作用。

五、天然橡胶的结构、性能及应用

1. 天然橡胶的结构

现代科学研究结果已经证明,普通的天然橡胶至少有 97% 以上是异戊二烯的顺式 1,4-加成结构(含少量的异戊二烯的 3,4-加成结构),其分子结构式为:



天然橡胶和其他高分子化合物一样,具有多分散性,即分子链有长有短,相对分子质量有大有小。其平均相对分子质量约为 70 万左右,相当于平均聚合度在 1 万左右。相对分子质量分布范围是较宽的,据国外文献资料报道相对分子质量绝大多数是在 3 ~ 1000 万之间,相对分子质量分布指数 HI 在 2.8 ~ 10 之间。天然橡胶的相对分子质量分布曲线如图 1-1 所示。

2. 天然橡胶的性能

(1) 化学性质 天然橡胶是不饱和的橡胶,每一个链节都含有一个双键,能够进行加成反应。此外,因双键和甲基取代基的影响,使双键附近的 α -亚甲基上的氢原子变得活泼,易发生取代反应。由于天然橡胶上述的结构特点,所以容易与硫化剂发生硫化反应(结构化反应),与氧、臭氧发生氧化、裂解反应,与卤素发生氯化、溴化反应,在催化剂和酸作用下发生环化反应等。

但由于天然橡胶是高分子化合物,所以它具有烯类有机化合物的反应特性,如反应速度慢,反应不完全、不均匀,同时具有多种化学反应并存的现象,如氧化裂解反应和结构化反应等。

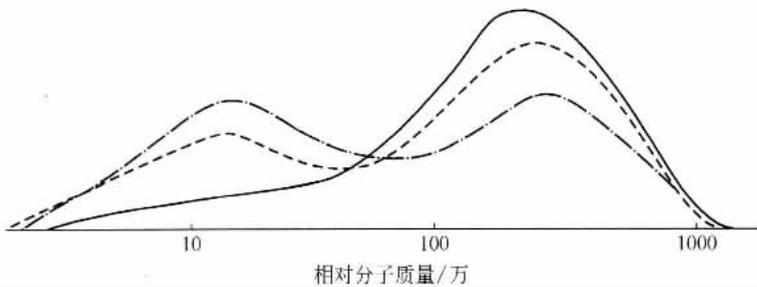


图 1-1 天然橡胶相对分子质量分布曲线

— · — · — 1 型; - - - - 2 型; — 3 型

在天然橡胶的各类化学反应中,最重要的是氧化裂解反应和结构化反应。前者是生胶进行塑炼加工的理论基础,也是橡胶老化的原因所在;后者则是生胶进行硫化加工制得硫化胶的理论依据。而天然橡胶的氯化、环化、氢化等反应,则可应用于天然橡胶的改性方面。

(2)良好的综合物理力学性能 天然橡胶在常温下具有很好的弹性。这是由于天然橡胶分子链在常温下呈无定形状态、分子链柔性好的缘故。密度为 $0.913\text{g}/\text{cm}^3$,其弹性模量为 $2\sim 4\text{MPa}$,约为钢铁的三万分之一 ,而伸长率为钢铁的 300 倍 ,最大可达 1000%。在 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内 ,天然橡胶的回弹率可达到 $50\%\sim 85\%$ 以上。

天然橡胶分子结构规整性好 ,外力作用下可以发生结晶 ,为结晶橡胶 ,具有自补强性。纯胶硫化胶的拉伸性能仅次于聚氨酯橡胶 ,可以达到 $17\sim 25\text{MPa}$,经过炭黑补强后可达 $25\sim 35\text{MPa}$,300% 定伸应力可以达到 $6\sim 10\text{MPa}$,500% 定伸应力为 12MPa 以上 ,撕裂强度可以达到 $95\text{kN}/\text{m}$,在高温(93°C)下强度损失为 35% 左右。

(3)热性能 天然橡胶常温为高弹性体 ,玻璃化温度为 -72°C ,受热后缓慢软化 ,在 $130\sim 140^\circ\text{C}$ 开始流动 , 200°C 左右开始分解 , 270°C 剧烈分解。

(4)耐介质性能 介质是指油类、液态的化学物质等。若橡胶于介质之间没有化学反应、又不相溶 ,则橡胶就耐这种介质。天然橡胶为非极性物质 ,易溶于非极性溶剂和非极性油 ,因此天然橡胶不耐环己烷、汽油、苯等介质 ,不溶于极性的丙酮、乙醇等 ,不溶于水 ,耐 10% 的氢氟酸、20% 的盐酸、30% 的硫酸、50% 的氢氧化钠等。不耐浓强酸和氧化性强的 高锰酸钾、重铬酸钾等。

(5)电性能 天然橡胶是非极性物质 ,是一种较好的绝缘材料。绝缘体的体积电阻率在 $10^{10}\sim 10^{20}\Omega\cdot\text{cm}$ 范围内 ,天然橡胶生胶一般为 $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$,而纯化天然橡胶 $10^{17}\Omega\cdot\text{cm}$ 。天然橡胶硫化后 ,因又引进极性因素 ,绝缘性下降。

(6)良好的加工工艺性能 天然橡胶由于相对分子质量高、相对分子质量分布宽 ,分子中。—甲基活性大 ,分子链易于断裂 ,再加上生胶中存在一定数量的凝胶成分 ,因此很容易进行塑炼、混炼、压延、压出、成型等 ,并且硫化时流动性好 ,容易充模。

(7)其他性能 天然橡胶还具有很好的耐屈挠疲劳性能 ,纯胶硫化胶屈挠 20 万次以上才出现裂口。原因是滞后损失小 ,多次变形生热低。耐磨性、耐寒性较好 ,具有良好的气密性 ,渗透系数为 $2.969\times 10^{-12}\text{H}_2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$,同时具有良好的防水性、电绝缘性和绝热性。

3. 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。

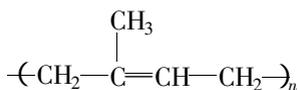
第三节 异戊橡胶

一、概述

聚异戊二烯橡胶简称异戊橡胶 (IR), 因为其结构与天然橡胶相似, 因此又称为“合成天然橡胶”。1954 年由美国 Goodrich 公司首先用齐格勒引发剂合成, 即钛系异戊橡胶。1955 年, Firestone 轮胎橡胶公司用锂引发剂合成了异戊橡胶, 中国于 20 世纪 70 年代合成了稀土异戊橡胶, 顺式含量可以达到 94%。可以大量地使用于轮胎、医疗、食品、日用橡胶制品和运动器材等。

二、异戊橡胶的结构与性能

1. 异戊橡胶的结构



异戊橡胶的微观结构和宏观结构如表 1-5 所示。

表 1-5 异戊橡胶的结构

催化体系	微观结构				宏观结构				
	顺式 1,4 含量/%	反式 1,4 含量/%	1,2-含量/%	3,4-含量/%	重均相对分子质量/75	数均相对分子质量/万	相对分子质量分布指数	支化	凝胶含量/%
天然橡胶	98	0	0	2	100~1000		0.89~2.54	支化	15~30
钛系	96~97	0	0	2~3	71~135	19~41	0.4~3.9	支化	7~30
锂系	93	0	0	7	122	62	0	线	0
稀土系	94~95	0	0	5~6	250	110	<2.8	支化	0~2

异戊橡胶为透明弹性体, 比天然橡胶纯净, 凝胶含量少, 无杂质, 相对密度 0.91, 玻璃化温度为 -70℃, 体积电阻为 10Ω·cm, 易溶于苯、甲苯等有机溶剂。

3. 硫化胶的性能

①质量均一 , 纯度高 , 硫化速度稳定。

②塑炼时间短 , 混炼加工简便。

③无色透明 , 适用于浅色配方和药用配方。

④膨胀和收缩小。

⑤流动性好。在注压或传递模压成型过程中 , 异戊橡胶的流动性优于天然橡胶 , 特别是锂胶表现出良好的流动性。

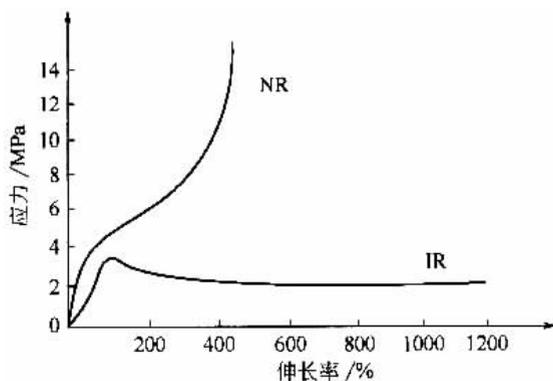


图 1-2 天然橡胶与异戊橡胶混炼胶的应力 - 应变曲线

NR 配方 : SMR - SL 100 , S 2 , M 0.75 ,

ZnO 5 , SA 3 , HAF 45 , 防老剂 1

IR 配方 : 异戊橡胶除 M 为 1.75

份外 , 其余同天然橡胶的配方

(测试温度为 25℃)

异戊橡胶的缺点表现为纯胶胶料的强伸性能低 , 异戊橡胶屈服强度、拉伸强度比天然橡胶低 , 挺性差 , 半成品存放过程中容易变形 , 造成装模困难 , 给加工带来了一定的困难。

天然橡胶与异戊橡胶混炼胶的应力 - 应变曲线如图 1-2 所示。

异戊橡胶能基本代替天然橡胶 , 用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋和其他工业制品。尤适于制造食品用制品、医药卫生制品及橡胶丝、橡胶筋等日用制品。

第四节 丁苯橡胶

一、概述

丁苯橡胶(SBR)是最早的工业化的合成橡胶。1933年德国 I.G. Farben 公司采用乙炔合成路线首先研制出乳液聚合丁苯橡胶(简称乳聚丁苯橡胶),并于1937年开始工业化生产,商品名为 Buna S。美国则以石油为原料,于1942年生产了丁苯橡胶,称为 GR-S。前苏联于1949年也开始了丁苯橡胶的生产。以上均是高温(50℃)下的共聚物,称为高温丁苯橡胶。

20世纪50年代初,出现了性能优异的低温丁苯橡胶。目前,低温乳聚丁苯橡胶约占整个乳聚丁苯橡胶的80%。20世纪60年代中期,随着阴离子聚合技术的发展,溶液聚合丁苯橡胶(简称溶聚丁苯橡胶)开始问世。

随着合成橡胶技术的不断发展,自1951年出现充油丁苯橡胶后,又出现了丁苯橡胶炭黑母炼胶、充油丁苯橡胶炭黑母炼胶、高苯乙烯丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶和液体丁苯橡胶等品种。

目前,丁苯橡胶(包括胶乳)的产量约占整个合成橡胶生产量的55%,约占天然橡胶和合成橡胶总产量的34%。在合成橡胶中,丁苯橡胶仍是产量和消耗量最大的胶种。

直到1950年,乳液聚合的丁苯橡胶主要采用水溶性引发剂(如过硫酸钾),在以脂肪酸皂为乳化剂的乳液体系中进行自由基聚合。采用硫醇调节相对分子质量,聚合温度为50℃,单体转化率约72%。目前大量生产的低温乳聚丁苯橡胶采用氧化—还原引发体系,还原剂是硫酸亚铁和甲醛次硫酸氢钠,氧化剂是烷基过氧化氢,聚合温度约5~8℃,单体转化率约60%。凝聚前,填充油或炭黑所制得的橡胶,分别称充油丁苯橡胶、丁苯橡胶炭黑母炼胶(湿法者又称丁苯橡胶炭黑共沉胶)和充油丁苯橡胶炭黑母炼胶。

为了提高丁苯橡胶的生胶强度,以适应子午线轮胎工艺的需要,通过改性,研制了生胶强度高的丁苯橡胶。

二、丁苯橡胶的分类

丁苯橡胶品种很多,通常根据聚合方法和条件、填料品种、苯乙烯单体含量不同进行分类,见表 1-6。

表 1-6 乳聚丁苯橡胶的主要品种及特点

品 种	特 点
高温丁苯橡胶(1000 系列)	聚合度较低,凝胶含量大,支链较多,性能较差
低温丁苯橡胶(1500 系列)	聚合度较高,相对分子质量分布比天然橡胶稍窄,凝胶含量较少,支化度较低,性能较高。其中 1500 是代表性品种,加工性能与物理力学性能均较好,可用于轮胎胎面胶、合成工业制品等。1502 为非污染的品种,1507 为低黏度的品种,可用于传递成型(移模法)和注压成型
低温充炭黑丁苯橡胶(1600 系列)	将一定量炭黑分散到低温丁苯胶乳中,并可加油 14 份或 14 份以下,经共凝聚制得。可缩短混炼时间,加工性能良好,物理力学性能稳定,抗撕裂,耐屈挠性能得到改善
低温充油丁苯橡胶(1700 系列)	将乳状非挥发的环烷油或芳香油(15 份、25 份、37.5 份或 50 份)掺入聚合度较高的丁苯胶乳中,经凝聚制得。加工性能好,多次变形下生热小,耐寒性提高,成本低。1712 为充高芳烃油 37.5 份,1778 为充环烷油 37.5 份的品种
低温充油充炭黑丁苯橡胶(1800 系列)	充一定量炭黑,并充油 14 份以上者。缩短混炼时间,炼焦时生热小,焦化危险性小,压延、压出性能好,硫化胶综合性能好
高苯乙烯丁苯橡胶	将含 70% 以上得高苯乙烯树脂与含 23.5% 苯乙烯的丁苯橡胶液状混合,经过凝聚制得。苯乙烯含量为 50%~60%,使用于耐磨和硬度高的制品,且耐酸碱。但弹性差,永久变形大

(1)按聚合方法和条件分 根据聚合方法不同可以分为乳液聚丁苯橡胶和溶液聚合丁苯橡胶;而乳液聚合丁苯橡胶又可以分为高温乳液聚合丁苯橡胶和低温乳液聚合丁苯橡胶,后者应用较广,而前者趋于淘汰。

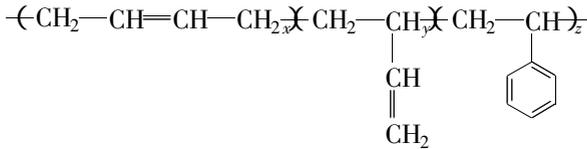
(2)按填料品种分 可以分为充炭黑丁苯橡胶、充油丁苯橡胶和充炭黑充油丁苯橡胶。

(3)按苯乙烯含量分 丁苯橡胶-10、丁苯橡胶-30、丁苯橡胶-50 等,其中数字为苯乙烯聚合时的含量(质量),最常用的是丁苯-30。

三、丁苯橡胶的结构与性能

1. 丁苯橡胶的结构

丁苯橡胶是以丁二烯与苯乙烯为单体,在乳液或溶液中经催化共聚得到的高聚物弹性体,其结构为:



式中 x, y, z 分别表示丁二烯加成的 1,4-结构、1,2-结构和苯乙烯加成结构的链节数目。

丁苯橡胶分子结构的不规整性,首先表现在丁二烯和苯乙烯两种单体在分子链内的结合顺序有很多种形式,既有两种单体的相间排列,又有一种单体数目不整的连续排列。其中丁二烯有顺式 1,4、反式 1,4 和 1,2 三种加成结构。丁二烯的各种结构含量随聚合条件的变化有很大不同,表 1-7 对不同类型的丁苯橡胶的结构特征作了对比。

表 1-7 不同类型丁苯橡胶的结构特征

SBR 类型	宏观结构				微观结构			
	歧化	凝胶	$\bar{M}_n / \times 10^4$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	苯乙烯/%	丁二烯(顺式)/%	丁二烯(反式)/%	乙烯基/%
乳聚高温丁苯	大量	多	10	7.5	23.4	16.6	46.3	13.7
乳聚低温丁苯	中等	少量	10	446	23.5	9.5	55	12
溶聚无规丁苯	较少	—	15	1.542.0	25	24	31	20

从表 1-7 可知,低温乳聚丁苯橡胶的主体结构为反式 1,4-结构,结构类型的单一性较强。这是低温丁苯橡胶性能优于高温丁苯橡胶的重要原因之一。

低温乳聚丁苯橡胶有如下结构特点。

- ① 因分子结构不规整,在拉伸和冷冻条件下不能结晶,为非结晶性橡胶。
- ② 与天然橡胶一样,也为不饱和碳链橡胶。但与天然橡胶相比,双键数目较少,且不存在甲基侧基及其推电子作用,双键的活性也较低。
- ③ 分子主链上引入了庞大苯基侧基,并存在丁二烯 1,2-结构形成的乙烯侧基,因此

空间位阻大,分子链的柔性较差。

④平均相对分子质量较低,相对分子质量分布较窄。

2. 低温乳聚丁苯橡胶的物理性质

低温乳聚丁苯橡胶为浅褐色或白色(非污染型)弹性体,微有苯乙烯气味,杂质少,质量较稳定。其密度因生胶中苯乙烯含量不同而异,如丁苯-10的密度为 $0.919\text{g}/\text{cm}^3$,丁苯-30为 $0.944\text{g}/\text{cm}^3$,能溶于汽油、苯、甲苯、氯仿等有机溶剂中。

3. 低温丁苯橡胶的物理力学性能

①由于是不饱和橡胶,因此可用硫黄硫化,与天然顺丁等通用橡胶的并用性能好。但因不饱和程度比天然橡胶低,因此硫化速度较慢,而加工安全性提高,表现为不易焦烧、不易过硫、硫化平坦性好。

②由于分子结构较紧,特别是庞大苯基侧基的引入,使分子间力加大,所以其硫化胶比天然橡胶有更好的耐磨性、耐透气性,但也导致弹性、耐寒性、耐撕裂性(尤其是耐热撕裂性)差,多次变形下生热大,滞后损失大,耐屈挠龟裂性差(指屈挠龟裂发生后的裂口增长速度快)。

③由于是碳链橡胶,取代基属非极性基团范畴,因此是非极性橡胶,耐油性和耐非极性溶剂性差。但由于结构较紧密,所以耐油性和耐非极性溶剂性、耐化学腐蚀性、耐水性均比天然橡胶好。又因含杂质少,所以电绝缘性也比天然橡胶稍好。

④由于是非结晶橡胶,因此无自补强性,纯胶硫化胶的拉伸强度很低,只有 $2\sim 5\text{MPa}$ 。必须经高活性补强剂补强后才有使用价值,其炭黑补强硫化胶的拉伸强度可达 $25\sim 28\text{MPa}$ 。

⑤由于聚合时控制了相对分子质量在较低范围,大部分低温乳聚丁苯橡胶的初始门尼黏度值较低,在 $50\sim 60$ 左右,因此可不经塑炼,直接混炼。但由于分子链柔性较差,相对分子质量分布较窄,缺少低分子级分的增塑作用,因此加工性能较差。表现在混炼时,对配合剂的湿润能力差,升温高,设备负荷大,压出操作较困难,半成品收缩率或膨胀率大,成型贴合时自黏性差等。

4. 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、嵌段型和并存型三大类。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,嵌段型属热塑性弹性体,无规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。

丁苯橡胶是合成橡胶的老产品,品种齐全,应用广泛,加工技术比较成熟。大部分丁苯橡胶用于轮胎工业。其他产品有汽车零件、工业制品、电线和电缆包皮、胶管、胶带和鞋类等。

第五节 顺丁橡胶

顺丁橡胶(BR)是顺式 1,4-聚丁烯橡胶的简称。它是由丁二烯单体在催化剂作用下通过溶液聚合制得的有规立构橡胶。

一、品种类型

丁二烯单体在聚合反应中可能生成顺式 1,4、反式 1,4 以及 1,2 等三种结构。这三种结构的比例会因催化剂类型和反应条件的不同而有所区别。表 1-8 概括了不同催化剂类型制得的典型聚丁二烯橡胶的结构。

表 1-8 聚丁二烯橡胶的结构

类 型	催化体系	宏 观 结 构			微 观 结 构		
		$\bar{M}_w / \times 10^4$	相对分子 质量分布	歧化	顺式 1,4 /%	反式 1,4 /%	1,2-乙烯 基/%
钴型聚丁二烯橡胶	一氯烷基铝 - 二氯化钴	37	较窄	较少	98	1	1
镍型聚丁二烯橡胶	三烷基钴 - 环烷酸镍 - 三氯化硼	38	较窄	较少	97	1	2
钛型聚丁二烯橡胶	三烷基铝 - 四碘化钛 - 碘 - 氯化钛	39	窄	少	94	3	3
锂型聚丁二烯橡胶	丁基锂	28 ~ 35	很窄	很少	35	57.5	7.5
		18.5	很窄	—	20	31	49

从表 1-8 可知,采用钛型、钴型、镍型等定向催化剂时,聚合物的顺式 1,4-结构含量一般可控制在 90% 以上,称为有规立构橡胶,有较优异的性能。聚合物的性能与顺式 1,4-结构含量的关系归纳于表 1-9 中。

表 1-9 聚丁二烯橡胶性能与顺式 1,4-结构含量的关系

性 能	结构 随顺式 1,4-含量的降低	性 能	结构 随顺式 1,4-含量的降低
工艺性能	好→差	扯断伸长率	大→小
弹性	高→低	撕裂强度	高→低
生热性能	小→大	耐寒性能	好→差
耐磨性能	好→差	抗湿滑性	差→好
拉伸强度	高→低		

聚丁二烯橡胶按照顺式 1,4-结构含量的不同,可分为高顺式(顺式含量 96%~98%)、中顺式(顺式含量 90%~95%)和低顺式(顺式含量 40%以下)三种类型。

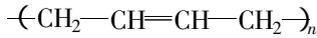
高顺式聚丁二烯橡胶的物理力学性能接近于天然橡胶,某些性能还超过了天然橡胶。因此,目前各国都以生产高顺式聚丁二烯橡胶为主。

低顺式聚丁二烯橡胶中,含有较多的乙烯基(即 1,2-结构)的中乙烯基丁二烯橡胶。它具有较好的综合平衡性能,并克服了高顺式丁二烯橡胶的抗湿滑性差的缺点,最适宜制造轮胎,目前正在发展中。

中顺式聚丁二烯橡胶,由于物理力学性能和加工性能都不及高顺式聚丁二烯橡胶,故趋于淘汰。

二、顺丁橡胶的结构特点

顺丁橡胶有着与天然橡胶非常相似的分子构型,只是在丁二烯链节中双键一端的碳原子上少了甲基取代基,其分子结构式:



顺丁橡胶有以下的结构特点。

- ①结构规整、无侧基的碳链橡胶。可以结晶、无极性、分子间作用力较小、分子链柔顺性好,非极性橡胶。
- ②每个结构单元上存在一个双键,不饱和橡胶,但是因为双键一端没有甲基的推电子性而使得双键活性没有天然橡胶的大。
- ③平均相对分子质量比较低,相对分子质量分布也比较窄。

三、顺丁橡胶的性能

顺丁橡胶的性质、性能特点如下。

- ①由于分子链非常柔顺、相对分子质量分布较窄,因此具有比天然橡胶还要高的回弹性,其弹性是目前橡胶中最好的;滞后损失小,动态生热低。此外,还具有极好的耐寒性(玻璃化温度为 -105°C),是通用橡胶中耐低温性能最好的。
- ②由于结构规整性好、无侧基、摩擦系数小,所以耐磨性特别好,非常适用于耐磨的橡胶制品,但是抗湿滑性差。
- ③由于是不饱和橡胶,易使用硫黄硫化,也易发生老化。但因所含双键的化学活性比天然橡胶稍低,故硫化反应速度较慢,介于天然橡胶和丁苯橡胶之间,而耐热氧老化性能比天然橡胶稍好。
- ④由于分子链非常柔顺,且化学活性较天然橡胶低,因而耐屈挠性能优异,表现为制品的耐动态裂口生成性能好。
- ⑤由于分子链柔性好,湿润能力强,因此可比丁苯橡胶和天然橡胶填充更多的补强填料和操作油,从而有利于降低胶料成本。
- ⑥由于分子间作用力小,分子链非常柔顺,分子链段的运动性强,所以顺丁橡胶虽属结晶性橡胶,但在室温下仅稍有结晶性,只有拉伸到 $300\% \sim 400\%$ 的状态下或冷却到 $-$

30℃以下,结晶才显著增加。因此,在通常的使用条件下,顺丁橡胶无自补强性。其纯胶硫化胶的拉伸强度低,仅有1~10MPa。通常需经炭黑补强后才有使用价值(炭黑补强硫化胶的拉伸强度可达17~25MPa)。此外,顺丁橡胶的撕裂强度也较低,特别在使用过程中,胶料会因老化而变硬变脆,弹性和伸长率下降,导致其出现裂口后的抗裂口展开性特别差。

⑦由于是非极性橡胶,分子间作用力又较小,分子链因柔性好使分子间空隙较多,因此顺丁橡胶的耐油、耐溶剂性差。且由于相对分子质量较低,相对分子质量分布较窄,分子链间的物理缠结点少,故胶料贮存时具有冷流性,但硫化时的流动性好,特别适于注射成型。

⑧由于分子链非常柔顺,在机械力作用下胶料的内应力易于重新分配,以柔克刚,且相对分子质量分布较窄,分子间力较小,因此加工性能较差。表现在塑性不易获得;开炼机混炼时,辊温稍高就会产生脱辊现象(这是由于顺丁橡胶的拉伸结晶熔点为65℃左右,超过其熔点温度,结晶消失,胶片会因缺乏强韧性而脱辊);成型贴合时,自黏性差。

四、应用

利用顺丁橡胶上述性能的优点,特别是优异的弹性、耐磨性、耐寒性以及生热低,广泛地用于轮胎制造。所制出的轮胎胎面,在苛刻的行驶条件下,如高速、路面差、气温很低时,可以显著地改善耐磨耗性能,提高轮胎使用寿命。顺丁橡胶还可以用来制造其他耐磨制品,如胶鞋、胶管、胶带、胶辊等,以及各种耐寒性要求较高的制品。

顺丁橡胶性能上的缺点,诸如抗湿滑性差、撕裂强度低、抗裂口展开性差、加工困难、冷流性大等,可以通过与其他橡胶并用以及通过配方和工艺的改进而得到改善。

由于制造顺丁橡胶的原料来源丰富,价格低廉,以及顺丁橡胶的优异性能,所以它是合成橡胶中发展较快的一种橡胶,在全世界合成橡胶的产量和耗量上仅次于丁苯橡胶,居第二位。

第六节 氯丁橡胶

一、氯丁橡胶的结构

氯丁橡胶(CR)是氯丁二烯经过乳液聚合而得,称为聚氯丁二烯橡胶,简称氯丁橡胶,代号CR。氯丁橡胶是合成胶中最早研究开发的胶种之一,首先由美国Dupont公司于1931年开发成功,目前,该公司是世界上氯丁橡胶产量最大者,几乎占世界氯丁橡胶总生产能力的1/3。其后日本、俄罗斯、德国、英国、法国先后建厂投产。中国于1950年开始研究,1953年建成中间试验工厂。1958年正式在四川长寿化工厂建厂投产,继而又在山西大同和青岛各建0.5万吨/年生产装置,并先后投产,现都已扩建为0.7万吨/年的规模。目前世界生产氯丁橡胶的国家有7个。

氯丁橡胶分子的微观结构,大部分是反式1,4-加成结构(约占85%),还有顺式1,4-加成结构(约占10%),以及少量的1,2-加成结构(约占1.5%)和3,4-加成结构(约占1.0%)。氯丁橡胶分子中,反式1,4-加成结构的生成量与聚合温度有关。聚合温度越低,反式1,4-加成结构含量越高,聚合物分子链排列越规则,力学强度越高。而1,2和3,4-加成结构使聚合物带有侧基,且侧基上还有双键,这些侧基能阻碍分子链的运动,对聚合物的弹性、强度、耐老化性等都有不利影响,并易引起歧化和生成凝胶。不过由于1,2*结构的化学活性较高,因此它是CR的交联中心。

二、氯丁橡胶的分类

氯丁橡胶可以分为通用型(硫黄调节型和硫醇调节型)和专用型(粘接型和其他特殊用途型)。

(1)硫黄调节型(G型) 这类氯丁橡胶是以硫黄作相对分子质量调节剂,秋兰姆作稳定剂。相对分子质量约为10万,相对分子质量分布较宽。由于结构比较规整,可供一般橡胶制品使用,故属于通用型。商品牌号有GN、GNA等,国产氯丁橡胶CR1212型与GNA型相当。

此类橡胶的分子主链上含有多硫键(80~110个),由于多硫键的键能远低于C—C键键能,在一定条件下(如光、热、氧的作用)容易断裂,生成新的活性基团,导致发生歧化、交联而失去弹性,所以贮存稳定性差。但此类橡胶塑炼时,易在多硫键处断裂,形成硫醇基(—SH)化合物,使相对分子质量降低,故有一定的塑炼效果。此类橡胶物理力学性能良好,尤其是回弹性、撕裂强度和耐屈挠龟裂性均比W型好,硫化速度快,用金属氧化物即可硫化,加工中弹性复原性较低,成型黏合性较好,但易焦烧,并有黏辊现象。

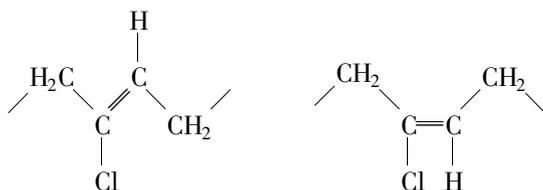
(2)非硫调节型(W型) 氯丁橡胶在聚合时,用十二硫醇作相对分子质量调节剂,故又称硫醇调节型氯丁橡胶。此类橡胶相对分子质量为20万左右,相对分子质量分布较窄,分子结构比G型更规整,1,2-结构含量较少。商品牌号有W、WD、WRT、WHV等,国产氯丁橡胶CR 2322型则属于此类,相当于W型。由于该类分子主链中不含多硫链,故贮存稳定性较好。与G型相比,该类橡胶的优点是加工过程中不易焦烧,不易黏辊,操作条件容易掌握,硫化胶有良好的耐热性和较低的压缩变形性。但结晶性较大,成型时黏性较差,硫化速度慢。

(3)粘接型氯丁橡胶 广泛地用作胶黏剂。此类与其他类型的主要区别是聚合温度低(5~7℃),因而提高了反式1,4-结构的含量,使分子结构更加规整,结晶性大,内聚力高,所以有很高的粘接强度。

(4)其他特殊用途型氯丁橡胶 是指专用于耐油、耐寒或其他特殊场合的氯丁橡胶。如氯苯橡胶,是2-氯-1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚物,引入苯乙烯是为了使聚合物获得优异的抗结晶性,以改善耐寒性(但并不改善玻璃化温度),用于耐寒制品。又如氯丙橡胶,是2-氯-1,3-丁二烯和丙烯腈的非硫调型共聚物,丙烯腈掺聚量有5%、10%、20%、30%不等,引入丙烯腈以增加聚合物的极性,从而提高耐油性。

三、氯丁橡胶的结构特点

氯丁橡胶分子链的空间结构主要为反式结构,其结构式为:



反式 1,4-加成含量约占 85% ,顺式 1,4-加成含量约占 15%。

首先,氯丁橡胶的主链虽然由碳链所组成,但由于分子中含有电负性较大的氯原子,而使其成为极性橡胶,从而增加了分子间力,使分子结构较紧,分子链柔性较差。又由于氯丁橡胶结构规整性较强,因而比天然橡胶更易结晶。其次,由于氯原子连接在双键一侧的碳原子上,诱导效应的结果,使双键和氯原子的活性大大降低,不饱和程度大幅度下降,从而提高了氯丁橡胶的结构稳定性。通常已不把氯丁橡胶列入不饱和橡胶的范畴内。

四、氯丁橡胶的性质、性能

氯丁橡胶为浅黄色乃至褐色的弹性体,密度较大,为 1.23g/cm^3 ,能溶于甲苯、氯代烃、丁酮等溶剂中,在某些酯类(如乙酸乙酯)中可溶,但溶解度较小,不溶于脂肪烃、乙醇和丙酮。

氯丁橡胶的结构特点,决定了其在具有良好的综合物理力学性能的前提下,还具有耐热、耐臭氧、耐天候老化、耐燃、耐油、黏合性好等特性,所以它被称为多功能橡胶。

①由于氯丁橡胶有较强的结晶性,自补强性大,分子间作用力大,在外力作用下分子间不易产生滑脱,因此氯丁橡胶有与天然橡胶相近的物理力学性能。其纯胶硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率甚至还高于天然橡胶,炭黑补强硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率则接近于天然橡胶(见表 1-10)。其他物理力学性能也很好,如回弹性、抗撕裂性仅次于天然橡胶,而优于一般合成橡胶,并有接近于天然橡胶的耐磨性。

表 1-10 氯丁橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶性能对比

橡胶品种	纯胶配合		炭黑配合	
	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
天然橡胶	17.2 ~ 24	780 ~ 850	24 ~ 30.9	550 ~ 650
氯丁橡胶	20.6 ~ 27.5	800 ~ 900	20.6 ~ 24	500 ~ 600
丁苯橡胶	1.4 ~ 2.1	400 ~ 600	17.2 ~ 24	500 ~ 600

②由于氯丁橡胶的结构稳定性强,因此有很好的耐热、耐臭氧、耐天候老化性能。其耐热性与丁腈橡胶相当,能在 150°C 下短期使用,在 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ 下能使用四个月之久。耐臭氧、耐天候老化性仅次于乙丙橡胶和丁基橡胶,而大大优于通用型橡胶。此外,氯丁橡

胶的耐化学腐蚀性、耐水性优于天然橡胶和丁苯橡胶,但对氧化性物质的抗耐性差。

③由于氯丁橡胶具有较强的极性,因此氯丁橡胶的耐油、耐非极性溶剂性好,仅次于丁腈橡胶,而优于其他通用橡胶。除芳香烃和卤代烃油类外,在其他非极性溶剂中都很稳定,其硫化胶只有微小溶胀。

④由于氯丁橡胶的结构紧密,因此气密性好,在通用橡胶中仅次于丁基橡胶,比天然橡胶的气密性好。

⑤由于氯丁橡胶在燃烧时放出氯化氢,起阻燃作用,因此遇火时虽可燃烧,但切断火源即自行熄灭。氯丁橡胶的耐延燃性在通用橡胶中是最好的。

⑥氯丁橡胶的粘接性好,因而被广泛用作胶黏剂。氯丁橡胶系胶黏剂占合成橡胶类胶黏剂的80%。其特点是粘接强度高,适用范围广,耐老化、耐油、耐化学腐蚀,具有弹性,使用简便,一般无需硫化。

⑦由于氯丁橡胶分子结构的规整性和极性,内聚力较大,限制分子的热运动,特别在低温下热运动更困难。因此,因低温结晶,使橡胶拉伸变形后难于恢复原状而失去弹性,甚至发生脆折现象,耐寒性不好。氯丁橡胶的玻璃化温度为 -40°C ,使用温度一般不低于 -30°C 。

⑧氯丁橡胶因分子中含有极性氯原子,所以绝缘性差,体积电阻为 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,仅适于600V以内的较低压使用。

⑨由于极性氯原子的存在,使氯丁橡胶在加工时对温度的敏感性很强,当塑、混炼温度超出弹性态温度范围(弹性态温度G型为常温 $\sim 71^{\circ}\text{C}$,W型为常温 $\sim 79^{\circ}\text{C}$,而天然橡胶则为常温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$),会产生黏辊现象,造成操作困难,G型氯丁橡胶尤甚。

此外,由于氯丁橡胶的结晶倾向大,胶料经长期放置后,会慢慢硬化,致使黏着性下降,造成成型困难,尤其是W型氯丁橡胶。

⑩由于氯丁橡胶在室温下也具有从 α 型聚合体向 μ 型聚合体转化的性质,因此贮存稳定性较差。经长期贮存后,出现塑性下降、硬度增大、焦烧时间缩短、硫化速度加快等现象,在加工中则表现为流动性差、黏合性低劣、压出胶坯粗糙、易焦烧,严重时导致胶料报废。

由于氯丁橡胶不仅具有耐热、耐老化、耐油、耐腐蚀等特殊性能,并且综合物理力学性

能良好,所以,它是一种能满足高性能要求、用途极为广泛的橡胶材料。

⑪一般加工性能。氯丁橡胶的加工性能主要决定于未硫化胶的黏弹行为,其黏弹性随温度的变化如表 1-11 所示。未硫化氯丁橡胶的弹性状态在室温~79℃间,而天然橡胶在室温~100℃间。氯丁橡胶黏流态在 93℃以上,而天然橡胶在约 135℃以上。硫磺调节型氯丁橡胶用低温塑炼可取得可塑性,但非硫调节型的塑炼作用不大。氯丁橡胶的炼胶温度应比天然橡胶低,否则剪切力不够,配合剂分散不开。但氯丁橡胶炼胶生热高,所以要注意冷却,加 MgO 时温度约 50℃为宜,如温度太低 MgO 易结块。氯丁橡胶炼胶易黏辊,加一些如石蜡、凡士林等润滑剂有助于解决。硫化剂、ZnO 及促进剂应在混炼后期加入,若在密炼机加入,排料温度应在 105~110℃。氯丁橡胶最宜硫化温度为 150℃,但因它硫化不返原,所以可以采用 170~230℃的高温硫化、高温连续硫化,如加热室硫化、高压蒸气硫化、流体床硫化、固体滚动床硫化等。

表 1-11 氯丁橡胶不同温度下的状态

状 态	氯 丁 橡 胶		天 然 橡 胶
	硫磺调节型	非硫调节型	
弹性态	室温~71℃	室温~79℃	室温~100℃
粒状态	71~93℃	79~93℃	100~120℃
塑性态	93℃以上	93℃以上	约 135℃

⑫贮存稳定性。氯丁橡胶贮存变质是一个独特的问题,在 30℃的自然条件下,硫磺调节型氯丁橡胶可存放 10 个月,非硫调节型可存放 40 个月。随存放时间增长,生胶变硬、塑性下降、焦烧时间缩短、加工黏性下降、流动性下降、压出表面不光滑,逐渐失去了加工性。其根本原因在于生胶从线形的 α 型向支化及交联的 μ 型变化,也就是说生胶的自然存放就产生了自发的交联。交联到一定程度,橡胶完全失去加工性,即到了生胶的存放期。

其防止的办法应该是精制氯丁二烯并在惰性气体中贮存及聚合,严格控制聚合转化率,加入防老剂,生胶贮存温度低一些,尽量减少热历史。

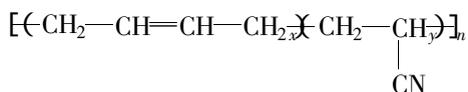
⑬氯丁橡胶与其他橡胶的并用。氯丁橡胶可以与天然橡胶并用改进加工性能、提高粘接强度以及改善耐屈挠和耐撕裂性能,氯丁橡胶与丁苯橡胶并用可以降低成本,提高耐

低温性能,但是耐臭氧性能、耐油性、耐候性随之降低,因此需要加入抗臭氧剂,硫化体系采用无硫和硫黄硫化体系;氯丁橡胶与丁腈橡胶并用,可以提高耐油性,改进黏辊性,便于压延和压出成型;为了改进氯丁橡胶的黏辊性能,提高压延压出的工艺性能,可以采用氯丁橡胶与顺丁橡胶并用,同时弹性、耐磨性和压缩生热可以得到改善,但耐油性、抗臭氧性和强度降低;为了进一步的提高氯丁橡胶的抗臭氧性能可以将氯丁橡胶与乙丙橡胶并用,同时可以改善耐热性能。

氯丁橡胶可用来制造轮胎胎侧、耐热运输带、耐油及耐化学腐蚀的胶管、容器衬里、垫圈、胶辊、胶板,汽车和拖拉机配件,电线、电缆包皮胶,门窗密封胶条,橡胶水坝,公路填缝材料、建筑密封胶条,建筑防水片材、某些阻燃橡胶制品及胶黏剂等。

第七节 丁腈橡胶

丁腈橡胶(NBR)是由丁二烯和丙烯腈两种单体经乳液或溶液聚合而制得的一种高分子弹性体。工业上所使用的丁腈橡胶大都是由乳液法制得的普通丁腈橡胶,其分子结构是无规的,化学结构式为:



其中,丁二烯链节以反式1,4-结构为主,还有顺式聚合制得的含28%结合丙烯腈的橡胶,其微观结构的反式1,4-结构含量为77.6%;1,2-结构含量为10%。如在28℃以下时丁二烯顺式1,4-结构含量为12.4%。

一、丁腈橡胶的分类品种

乳聚丁腈橡胶种类繁多,通常依据丙烯腈含量、门尼黏度、聚合温度等分为几十个品种。而根据用途不同又可分为通用型和特种型两大类。特种型中又包括羧基丁腈橡胶、部分交联型丁腈橡胶、丁腈和聚氯乙烯共沉胶、液体丁腈橡胶以及氢化丁腈橡胶等。通常,丁腈橡胶依据丙烯腈含量可分成以下五种类型。

①极高丙烯腈丁腈橡胶。丙烯腈含量43%以上;

- ②高丙烯腈丁腈橡胶。丙烯腈含量 36% ~ 42% ;
- ③中高丙烯腈丁腈橡胶。丙烯腈含量 31% ~ 35% ;
- ④中丙烯腈丁腈橡胶。丙烯腈含量 25% ~ 30% ;
- ⑤低丙烯腈丁腈橡胶。丙烯腈含量 24% 以下。

国产丁腈橡胶的丙烯腈含量大致有三个等级,即相当于上述的高、中、低丙烯腈含量等级。对每个等级的丁腈橡胶,一般可根据门尼黏度值的高低分成若干牌号。门尼黏度值低的(45左右),加工性能良好,可不经塑炼直接混炼,但物理力学性能,如强度、回弹性、压缩永久变形等则比同等级黏度值高的稍差。而门尼黏度值高的,则必须先塑炼,方可混炼。

按聚合温度可将丁腈橡胶分为热聚丁腈橡胶(聚合温度 25 ~ 50℃)和冷聚丁腈橡胶(聚合温度 5 ~ 20℃)两种。热聚丁腈橡胶的加工性能较差,表现为可塑性获得较难,吃粉也较慢。而冷聚丁腈橡胶,由于聚合温度的降低,提高了反式 1,4-结构的含量,凝胶含量和歧化程度得到降低,从而使加工性能得到改善,表现为加工时动力消耗较低,吃粉较快,压延、压出半成品表面光滑、尺寸较稳定,在溶剂中的溶解性能较好,并且还提高了物理力学性能。

国产丁腈橡胶的牌号通常以四位数字表示。前两位数字表示丙烯腈含量,第三位数字表示聚合条件和污染性,第四位数字表示门尼黏度。如 NBR-2626,表示丙烯腈含量为 26% ~ 30%,是软丁腈橡胶,门尼黏度为 65 ~ 80;NBR3606,表示丙烯腈含量为 36% ~ 40%,是硬丁腈橡胶,有污染性,门尼黏度为 65 ~ 79。

二、丁腈橡胶的结构特点

- ①分子结构不规整,是非结晶性橡胶。
- ②由于分子链上引入了强极性的氰基,而成为极性橡胶。丙烯腈含量越高,极性越强,分子间力越大,分子链柔性也越差。
- ③因分子链上含有双键,因而为不饱和橡胶。但双键数目随丙烯腈含量的提高而减少,即不饱和程度随丙烯腈含量的提高而下降。
- ④相对分子质量分布较窄。如中高丙烯腈含量的丁腈橡胶相对分子质量分布指数为

4.1。

三、丁腈橡胶的性质、性能与应用

丁腈橡胶为浅黄至棕褐色、略带腋臭味的弹性体,密度随丙烯腈含量的增加而由 $0.945 \sim 0.999 \text{g/cm}^3$ 不等,能溶于苯、甲苯、酯类、氯仿等芳香烃和极性溶剂。其性能和丙烯腈含量的关系如表 1-12 所示。

表 1-12 丙烯腈含量与丁腈橡胶性能的关系

性 能	丙烯腈含量由低到高	性 能	丙烯腈含量由低到高
加工性能(流动性)	→良好	气密性	→增大
硫化速度	→加快	抗静电性	→升高
密度	→增大	绝缘性	→降低
定伸应力,拉伸强度	→提高	耐磨性	→增大
硬度	→增大	弹性	→降低
耐热性	→提高	自黏互黏性	→下降
耐臭氧性能	→提高	生热性能	→增大
溶解度参数	→增大	包辊性能	→降低
耐油性	→增强	玻璃化温度	→升高

现将丁腈橡胶的优缺点简述如下。

①丁腈橡胶的耐油性仅次于聚硫橡胶和氟橡胶,而优于氯丁橡胶。由于氰基有较高的极性,因此丁腈橡胶对非极性和弱极性油类基本不溶胀,但对芳香烃和氯代烃油类的抵抗能力差。

②丁腈橡胶因含有丙烯腈结构,不仅降低了分子的不饱和程度,而且由于氰基的较强吸电子能力,使烯丙基位置上的氢比较稳定,故耐热性优于天然、丁苯等通用橡胶,见图 1-3 所示。选择适当配方,最高使用温度可达 130°C ,在热油中可耐 150°C 高温。

③丁腈橡胶的极性,增大了分子间力,从而使耐磨性提高,其耐磨性比天然橡胶高 $30\% \sim 45\%$ 。

④丁腈橡胶的极性以及反式 1,4-结构,使其结构紧密,透气率较低,它和丁基橡胶同属于气密性良好的橡胶。

⑤丁腈橡胶因丙烯腈的引入而提高了结构的稳定性,因此耐化学腐蚀性优于天然橡胶,但对强氧化性酸的抵抗能力较差。

⑥丁腈橡胶是非结晶性橡胶,无自补强性,纯胶硫化胶的拉伸强度只有 3.0 ~ 4.5MPa。因此,必须经补强后才有使用价值,炭黑补强硫化胶的拉伸强度可达 25 ~ 30MPa,而优于丁苯橡胶。

⑦丁腈橡胶由于分子链柔性差和非结晶性所致,使硫化胶的弹性、耐寒性、耐屈挠性、抗撕裂性差,变形生热大。丁腈橡胶的耐寒性比一般通用橡胶都差,脆性温度为 -10 ~ -20℃。

⑧丁腈橡胶的极性导致其成为半导橡胶,不易作电绝缘材料使用,其体积电阻只有 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,介电系数为 7 ~ 12,为电绝缘性最差的橡胶。

⑨丁腈橡胶因具不饱和性而易受到臭氧的破坏,加之分子链柔性差,使臭氧龟裂扩展速度较快。尤其制品在使用中与油接触时,配合时加入的抗臭氧剂易被油抽出,造成防护臭氧破坏的能力下降,见图 1-4 所示。

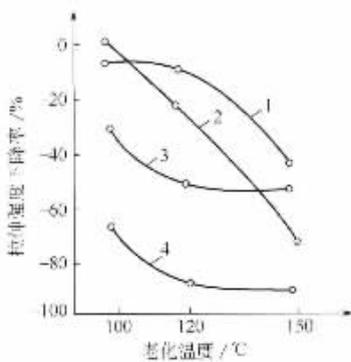


图 1-3 各种橡胶耐热氧老化性能

1—丁腈橡胶 2—氯丁橡胶；

3—丁苯橡胶 4—天然橡胶

⑩丁腈橡胶因相对分子质量分布较窄,极性大,分子链柔性差,以及本身特定的化学结构,使之加工性能较差。表现为塑炼效果低,混炼操作较困难,塑混炼加工中生热高,压延、压出的收缩率和膨胀率大,成型时自黏性较差,硫化速度较慢等。

⑪丁腈橡胶属于高价格橡胶之一,因此生产成本高于氯丁橡胶。

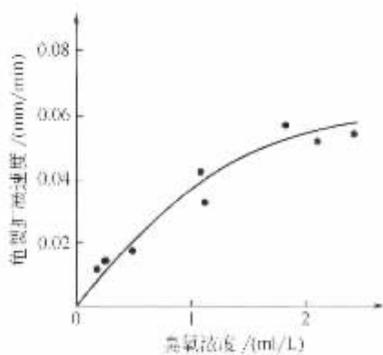


图 1-4 臭氧浓度对丁腈橡胶

(高丙烯腈)龟裂速度的影响

⑫ 氢化丁腈橡胶的性能特点。氢化丁腈硫化胶比氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶具有更优异的耐油性能,而耐热性能介于氯磺化聚乙烯、氯醚橡胶和二元乙丙橡胶之间,优于普通丁腈橡胶(约高 40°C),低温性能优于丙烯酸酯橡胶。耐胺性和耐蒸汽性优于氟橡胶,与三元乙丙橡胶相似,压缩永久变形性接近乙丙橡胶,压出性能优于氟橡胶。

氢化丁腈橡胶主要用于油气井、汽车工业方面。近年来,油气井深度越来越深,井下环境和温度条件日益苛刻。在高温和高压下,丁腈橡胶和氟橡胶受硫化氢、二氧化碳、甲烷、柴油、蒸汽和酸等的作用很快破坏,而氢化丁腈橡胶在上述介质中的综合性能优于丁腈橡胶和氟橡胶。

由于丁腈橡胶既有良好的耐油性,又保持有较好的橡胶特性,因此广泛用于各种耐油制品。高丙烯腈含量的丁腈橡胶一般用于直接与油类接触、耐油性要求比较高的制品,如油封、输油胶管、化工容器衬里、垫圈等。中丙烯腈含量的丁腈橡胶一般用于普通耐油制品,如耐油胶管、油箱、印刷胶辊、耐油手套等。低丙烯腈含量的丁腈橡胶用于耐油性要求较低的制品,如低温耐油制品和耐油减震制品等。

其次,由于丁腈橡胶具有半导性,因此可用于需要导出静电,以免引起火灾的地方,如纺织皮辊、皮圈、阻燃运输带等。

丁腈橡胶还可与其他橡胶或塑料并用,以改善各方面的性能,最广泛的是与聚氯乙烯并用,以进一步提高它的耐油、耐臭氧老化性能。

第八节 丁基橡胶

一、概述

丁基橡胶(IIR)是由异丁烯单体与少量异戊二烯共聚合而成。1937年由美国 Standardoil 公司的 R.M.Thomas 和 W.J.Sparks 研究开发成功,1939年中间试验装置生产,1943年工业化生产称 GR-I。现代号为 IIR。加拿大 Polysar 公司采用美国技术于 1944 年建厂投产。1959 年后,法国、英国、美国、比利时、日本等国先后建厂生产。1955 年美国 Goodrich 公司首先对丁基橡胶进行改性研究,开发成功溴化丁基橡胶。1965 年加拿大 Polysar 公司又在此基础上进一步完善工艺,于 1971 年实现了溴化丁基橡胶的工业化生产。在此期间,美国 Esso 化学公司于 1960 年研制成功并商品生产氯化丁基橡胶,又于 1971 年在英国建厂工业生产。1979 年加拿大 Polysar 公司也同时生产氯化丁基橡胶。前苏联 1965 年后,也采用干法溴化方法生产溴化丁基橡胶。

中国于 1966 年开始对丁基橡胶的研究,并先后进行过以烃类溶剂合成和淤浆法合成丁基橡胶的中间试验。目前全世界有 9 套丁基橡胶生产装置,总生产能力(包括卤化丁基橡胶)1991 年已达 75 万吨。

二、丁基橡胶的分类品种

丁基橡胶通常按不饱和程度的大小分为五级,其不饱和度分别为 0.6%~1.0%、1.1%~1.5%、1.6%~2.0%、2.1%~2.5%、2.6%~3.3%。而每级中又可依据门尼黏度的高低和所用防老剂有无污染性分为若干牌号。

不饱和度对丁基橡胶的性能有着直接影响,随着橡胶不饱和程度的增加,规律如下:

- ①硫化速度加快,硫化度增加;
- ②因硫化程度充分,耐热性提高;
- ③耐臭氧性、耐化学药品侵蚀性下降;
- ④电绝缘性下降;

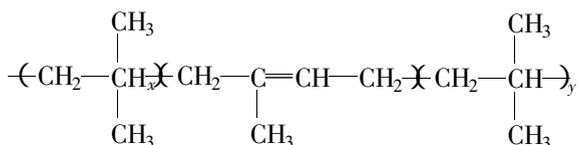
⑤黏着性和相容性好转；

⑥拉伸强度和扯断伸长率逐渐下降，定伸应力和硬度不断提高。

生胶门尼黏度值的高低，则影响胶料可塑性及硫化胶的强度。弹性门尼黏度值增大，相对分子质量亦大，硫化胶的拉伸强度提高，压缩变形减小，低温复原性更好，但工艺性能恶化，使压延、压出困难。

三、丁基橡胶的结构、性能及应用

1. 丁基橡胶的结构特点



①是首尾结合的线形分子，结构规整，为结晶性橡胶。

②分子主链主要由 C—C 单键组成，可极化的双键数目极少，取代基对称、无极性。因此基本属饱和橡胶（不饱和程度极低，仅为天然橡胶的 1/50），结构稳定性很强，并且是较典型的非极性橡胶。

③在分子主链上，每隔一个次甲基就有两个甲基侧基围绕着主链呈螺旋形式排列，等同周期为 1.86nm。因此，空间阻碍大，分子链柔性差，结构紧密。

2. 丁基橡胶的性质、性能特点

丁基橡胶为白色或灰白色半透明弹性体，密度 0.91 ~ 0.92g/cm³。其性能特点如下。

①丁基橡胶因分子链柔性差，结构紧密，其气密性为橡胶之首。如在常温下丁基橡胶的透气系数约为天然橡胶的 1/20、顺丁橡胶的 1/45、丁苯橡胶的 1/8、乙丙橡胶的 1/13、丁腈橡胶的 1/2。各种橡胶的空气渗透率见图 1-5。

②丁基橡胶有极好的耐热、耐天候、耐臭氧老化和耐化学药品腐蚀性能，经恰当配合的丁基硫化胶，在 150 ~ 170℃ 下能较长时间使用，耐热极限可达 200℃。丁基橡胶制品长时间暴露在日光和空气中，其性能变化很小，特别是抗臭氧老化性能比天然橡胶要好 10 ~ 20 倍以上。丁基橡胶对除了强氧化性浓酸以外的酸、碱及氧化—还原溶液均有极好的抗耐性，在醇、酮及酯类等极性溶剂中溶胀很小。以上特性是由丁基橡胶的不饱和程度极

低、结构稳定性强和非极性所决定的。

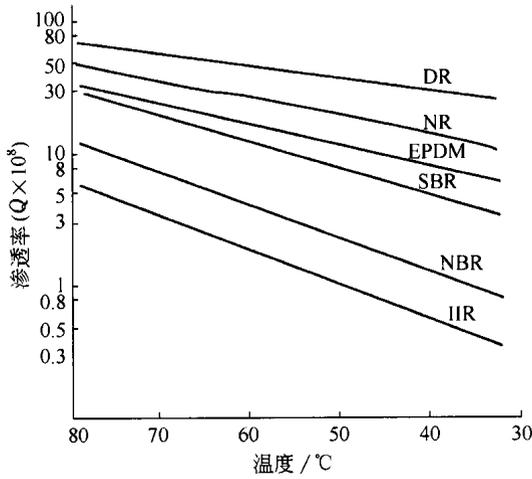


图 1-5 不同品种橡胶在不同温度下的空气渗透率

③由于丁基橡胶典型的非极性和吸水性小(在常温下的吸水速率比其他橡胶低 10 ~ 15 倍)的特点,使其电绝缘性和耐电晕性均比一般合成橡胶好,其介电常数只有 2.1,而体积电阻可达 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,比一般橡胶高 10 ~ 100 倍。

④丁基橡胶分子链的柔性虽差,但由于等同周期长,低温下难以结晶,所以仍保持良好的耐寒性,其玻璃化温度仅高于顺丁、乙丙、异戊和天然橡胶,于 -50°C 低温下仍能保持柔软性。

⑤丁基橡胶在交变应力下,因分子链内阻大,使振幅衰减较快,所以吸收冲击或震动的效果良好,它在 $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ 温度范围内能保持良好的减震性,见图 1-6。

⑥丁基橡胶纯胶硫化胶有较高的拉伸强度和扯断伸长率,这是由于丁基橡胶在拉伸状态下具有结晶性所决定的。这意味着不加炭黑补强的丁基硫化胶已具有较好的强度,故可用来制造浅色制品。

但是,丁基橡胶也有不少缺点:a. 硫化速度很慢,需要采用超速促进剂和高温、长时间才能硫化;b. 加工性能较差,尤其是自黏和互黏性极差,常需借助胶黏剂或中间层才能保证相互间的黏合,但结合强力也不高;c. 常温下弹性低,永久变形大,滞后损失大,生热较高;d. 耐油性差;e. 与炭黑等补强剂的湿润性及相互作用差,故不易获得良好的补强效

果。最好对炭黑混炼胶进行热处理,以进一步改善对炭黑的湿润性及补强性能。与天然橡胶和其他合成橡胶(三元乙丙橡胶除外)的相容性差,其共硫化性差,难与其他不饱和橡胶并用。

⑦ 卤化改性。为克服丁基橡胶硫化速度慢、黏着性差、与其他橡胶难于并用的缺点,可以在丁基橡胶分子结构中引入卤素原子来进行改性,这样便得到卤化(通常为氯化或溴化)丁基橡胶。其分子结构式为:

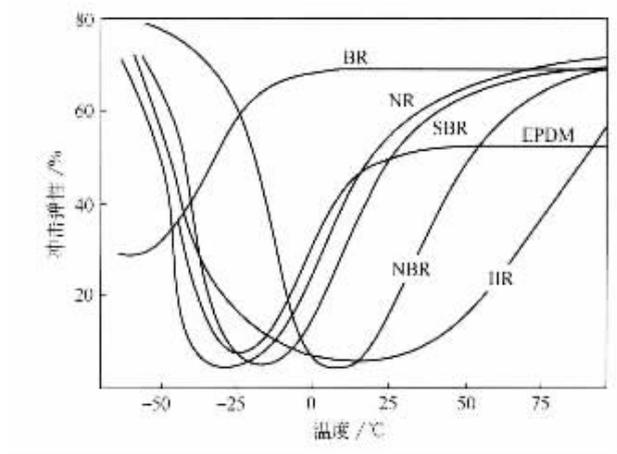
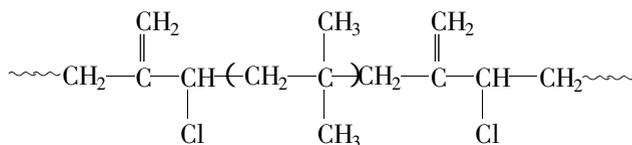


图 1-6 丁基橡胶与其他橡胶在不同

温度下冲击弹性之对比



卤化丁基橡胶主要利用烯丙基氯及双键活性点进行硫化。丁基橡胶的各种硫化系统均适于卤化丁基橡胶,但卤化丁基橡胶的硫化速度较快。此外,卤化丁基橡胶还可用硫化氯丁橡胶的金属氧化物如氧化锌 3~5 份硫化,但硫化较慢。

因丁基橡胶具有突出的气密性和耐热性,所以其最大用途是制造充气轮胎的内胎和无内胎轮胎的气密层,其耗量约占丁基橡胶总耗量的 70% 以上。又由于丁基橡胶的化学稳定性高,还用于制造水胎、风胎和胶囊。用丁基橡胶制造轮胎外胎时,吸收震动好、行车平稳、无噪声,对路面抓着力大,牵引与制动性能好。

丁基橡胶还可用于制造耐酸碱腐蚀制品及化工耐腐蚀容器衬里,并极适宜制作各种

电绝缘材料,高、中、低压电缆的绝缘层及包皮胶。此外,丁基橡胶还可用于制造各种耐热、耐水的密封垫片、蒸汽软管和防震缓冲器材,此外丁基橡胶还可以用于防水建材、道路填缝、蜡添加剂和聚烯烃改性剂等。

第九节 乙丙橡胶

一、概述

乙丙橡胶是以乙烯和丙烯为基础单体合成的共聚物。橡胶分子链中依单体单元组成不同,有二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶之分。前者为乙烯和丙烯的共聚物,代号为 EPM;后者为乙烯、丙烯和少量非共轭二烯烃第三单体的共聚物,代号为 EPDM,统称为乙丙橡胶。齐格勒-纳塔催化剂的发现,使乙烯-丙烯聚合物的合成制造成为可能。纳塔于 1954~1955 年合成了乙丙橡胶,1958 年意大利 Montedison 集团公司建立中试装置,以工业规模生产了二元乙丙橡胶,商品名为 C23。美国 Exxon 化学公司于 1961 年生产出工业规模的二元乙丙橡胶,商品名为 EPR-404,1963 年生产出以双环戊二烯(DCPD)为第三单体的三元乙丙橡胶,美国 DuPont 公司又于 1963 年建成投产以 1,4-己二烯为第三单体的三元乙丙橡胶,商品名为 Nordel。同年意大利 Montedison 集团公司开发建成溶液法生产二元乙丙橡胶和以双环戊二烯(DCPD)为第三单体的三元乙丙橡胶。其后美、荷、日、德等国多家公司先后相继建厂投产。1967 年美国 Union Carbide 公司开发成功以 1,1-亚乙基降冰片烯为第三单体的三元乙丙橡胶,并于 1968 年工业化生产。1971 年意大利 Montedison 集团公司和美国 Goodrich 公司共同开发成功悬浮法生产技术并投产。

中国于 1960 年由北京化工研究院开始研究开发,并中试成功二元乙丙橡胶、双环戊二烯型和 1,1-亚乙基降冰片烯型三元乙丙橡胶。1972 年在兰化公司合成橡胶厂建成 2000 吨/年的生产装置,并投入商品生产,目前主要生产的是三元乙丙橡胶。

乙丙橡胶由于用途广泛,市场需要旺盛,特别是汽车部件、聚烯烃热塑性弹性体及塑料改性、单层防水材料等的需求迅速增加。目前生产乙丙橡胶的国家有 10 个,生产厂家

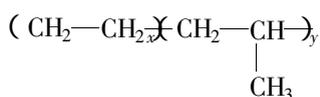
达 20 多家 ,生产品种 100 多个 ,年总生产能力已超过 100 多万吨 ,仅次于丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶 ,居第 4 位 ,为七大合成橡胶品种之一。几乎占全部合成橡胶的 82%。

二、乙丙橡胶的品种与分类

乙丙橡胶是以乙烯、丙烯或乙烯、丙烯以及少量的非共轭二烯类为单体经过催化剂的作用进行溶液聚合或悬浮聚合而得到的无规共聚弹性体。

乙丙橡胶包括二元乙丙橡胶 (EPM) 和三元乙丙橡胶 (EPDM) 两类。

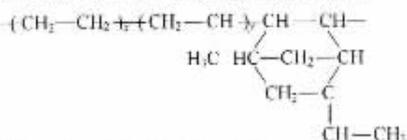
二元乙丙橡胶的分子结构可以表示为：



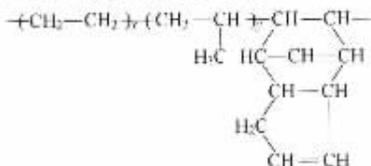
由于其分子链中不含有双键 ,所以不能用硫黄硫化 ,而必须采用过氧化物硫化。

而三元乙丙橡胶则是在乙烯、丙烯共聚时 ,再引入一种非共轭双烯类物质作第三单体 ,使之在主链上引入含双键的侧基 ,以便能采用传统的硫黄硫化方法 ,因此是目前的主要开发对象。依据第三单体种类的不同 ,三元乙丙橡胶又有 E 型、D 型、H 型之分。它们的分子结构式如下：

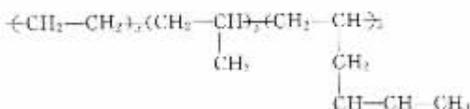
E 型 (ENB-EPDM), 第三单体为 1,1 亚乙基降冰片烯:



D 型 (DCPD-EPDM), 第三单体为双环戊二烯:



H 型 EPDM 结构式:



以上三种类型的三元乙丙橡胶中 D 型价格较便宜。当用硫黄硫化时 ,E 型硫化速度快 ,硫化效率高 ,D 型硫化速度慢。而当用过氧化物硫化时 ,则 D 型硫化速度最快 ,E 型次

之。

此外,二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的各个类别又按乙烯、丙烯的组成比、门尼黏度及第三单体引入量和是否充油等而分成若干牌号。

乙丙橡胶可看做是在聚乙烯的基础上,引入了丙烯单体[引入量一般为 25% ~ 50% (摩尔)不等],从而破坏了原聚乙烯的结晶性,使之具有橡胶性能。因此乙丙橡胶的性能直接受乙烯、丙烯组成比的影响。一般规律是随乙烯含量的增高,生胶和硫化胶的力学强度提高,软化剂和填料的填充量增加,胶料可塑性高,压出性能好,半成品挺性和形状保持性好。但当乙烯含量超过 70%(摩尔)时,由于乙烯链段出现结晶,使耐寒性下降。因此,一般认为乙烯含量在 60%(摩尔)左右时,乙丙橡胶的加工性能和硫化胶的物理力学性能均较好。

三元乙丙橡胶第三单体的引入量通常以碘值($I_2g/EPDM 100g$)来表示。不同牌号的三元乙丙橡胶,其碘值一般在 6~30 之间。一般随碘值的增大,硫化速度提高,硫化胶的力学强度提高,耐热性稍有下降。碘值 6~10 的三元乙丙橡胶硫化度慢,可与丁基橡胶并用,碘值 25~30 的三元乙丙橡胶,为超速硫化型,可以任意比例与高不饱和的二烯类橡胶并用。

三、乙丙橡胶的结构与性能

1. 结构特点

①乙丙橡胶是乙烯和丙烯的无规共聚物,为非结晶性橡胶。

②分子主链上无双键,三元乙丙橡胶虽然引入了少量双键,但却位于侧基上,活性较小,对主链性质没有多大影响,因此属饱和橡胶。

③甲基的空间阻碍小,且无极性,主链又呈饱和态,因此是典型的非极性橡胶,分子链柔性好。

2. 物理性质

乙丙橡胶为白-浅黄色半透明弹性体,密度为 $0.86 \sim 0.87g/cm^3$ 。

3. 乙丙橡胶的性能

其结构特点决定了它具有比丁基橡胶还要好的耐老化性、电绝缘性等,又具有接近于

天然橡胶的弹性和很好的耐寒性。但同时也将丁基橡胶的某些缺点和非结晶性橡胶必须补强的问题集于一身。其优缺点如下。

①耐老化性优异,在现有通用型橡胶中是最好的。乙丙橡胶的抗臭氧性能特别好,当臭氧浓度为 100×10^{-6} 时,乙丙橡胶 2430h 仍不龟裂,而丁基橡胶 534h、氯丁橡胶 46h 即产生大裂口。在耐臭氧性方面,以 DCPD - EPDM 最好。

乙丙橡胶的耐天候性能也非常好,能长期在阳光、潮湿、寒冷的自然环境中使用。含炭黑的乙丙橡胶硫化胶在阳光下暴晒三年后未发生龟裂,物理力学性能变化也很小。在耐天候性方面,EPDM 优于 DCPD - EPDM,更优于 ENB - EPDM。

乙丙橡胶的耐热性能优异。在 150°C 下,一般可长期使用,间歇使用可耐 200°C 高温。在耐热性方面,ENB - EPDM 优于 DCPD - EPDM。

②绝缘性能和耐电晕性能超过丁基橡胶。又因吸水性小,所以浸水后的抗电性能也很好。

③对各种极性化学药品和酸碱(浓强酸除外)的抗耐性好,长时间接触后性能变化不大。

④具有良好的弹性和抗压缩变形性。特别是非结晶性,使低温状态下的弹性保持性好,冷冻到 -57°C 才变硬,到 -77°C 变脆。

⑤易容纳补强剂、软化剂,可进行高填充配合,并且由于密度小,可降低制品成本。

⑥纯胶强力低,必须通过补强才有使用价值。

⑦不耐油。

⑧硫化速度慢,比一般合成橡胶约慢 3 ~ 4 倍。与不饱和橡胶不能并用,共硫化性能差。

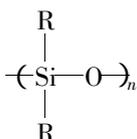
⑨自黏和互黏性都很差,给加工工艺带来困难。

根据乙丙橡胶的性能特点,主要应用于要求耐老化、耐水、耐腐蚀、电气绝缘几个领域,如用于耐热运输带、电缆、电线、防腐衬里、密封垫圈、门窗密封条、家用电器配件、塑料改性等。也极适用于码头缓冲器、桥梁减震垫、各种建筑用防水材料,道枕垫及各类橡胶板、保护套等。也是制造电线、电缆包皮胶的良好材料,特别适用于制造高压、中压电缆绝缘层。它还可以制造各种汽车零件,如垫片、玻璃密封条、散热器胶管等。由于它具有高

动态性能和良好的耐温、耐天候、耐腐蚀及耐磨性,也可用于轮胎胎侧、水胎等的制造,但需解决好黏合问题。

第十节 硅橡胶

硅橡胶(Q)是由各种二氯硅烷经过水解、缩聚而得到的一种元素有机弹性体,其分子结构通式可以表示如下:



式中的 R 可以是相同或不同的烃基或其他元素。

一、硅橡胶的发展与分类

1. 硅橡胶的发展

1940年 G. Rochow 发明了用硅和氯甲烷直接合成甲基氯硅烷的方法,开始了从实验室向工业生产的转化。1944年最早由美国 General Electric 公司合成制得聚二甲基硅氧烷。同时美国 Dow Corning 公司研究硅橡胶的合成技术,于1945年以商品硅橡胶 SR-73 和 SR-74 问世,但该产品质量差,至1948年 J.E. Nyde 等人得到高质量的聚合物将其取代。接着,使用气相法白炭黑为补强填料,有机过氧化物作硫化催化剂,得到了强韧的实用硅橡胶,从而使二甲基硅橡胶的性能达到实用阶段。

1948年甲基乙烯基硅橡胶研制成功。1951年又开发成功苯基硅橡胶,该橡胶能在-100℃下使用。随之又研究开发出室温硫化的硅橡胶,从而使硅橡胶在技术上趋于完善。此后又相继研制开发成功腈硅橡胶、氟硅橡胶等。1966年又成功地研制出聚碳硼烷硅氧烷橡胶,可在约400℃下使用。

目前有机硅产品发展迅速,种类繁多,可大致分为四大类:硅油及其衍生物、硅橡胶、硅树脂和官能有机硅烷,前三类通称为聚硅氧烷材料。估计聚硅氧烷材料世界年产量近40万吨,其中硅橡胶类产量约为13万吨/年。

1988年世界硅橡胶总消耗量为11.0万吨/年,以美国消费量最多,占41%,日本次之35%,西欧24%。

中国在20世纪60年代初期已开始硅橡胶的研究,并先后投入生产。但生产能力较小。

目前世界上生产硅橡胶的国家有美、日、德、英、法、前苏联、比利时、捷克和中国等十多个国家。

2. 硅橡胶的分类

硅橡胶的分类一般可按硫化方式和化学结构来划分。通常是按硫化温度和使用特征分为高温硫化或热硫化(HTV)和室温硫化(RTV)两大类。前者是高相对分子质量的固体胶,成型硫化的加工工艺和普通橡胶相似。后者是相对分子质量较低的有活性端基或侧基的液体胶,在常温下即可硫化成型。也可分为双组分RTV硅橡胶(简称RTV-2)和单组分RTV硅橡胶(简称RTV-1)。

按化学结构分类是根据聚硅氧烷橡胶引入有机侧基的不同划分的。引入侧基可显著地改进其物理力学性能、耐高温性能和加工性能。主要有二甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅橡胶和三氟丙基甲基乙烯基硅橡胶等。

中国硅橡胶纯胶的品种牌号以英文字母和数字组合而成。英文字母组合表示硅橡胶的组成,后缀数字第一位表示硫化温度:1为热硫化(HTV),3为室温硫化(RTV);对HTV硅橡胶,第二位数字表示侧基种类,0为甲基,1为乙烯基,2为苯基,3为氟乙基,4为氟烷基;后两位数字表示牌号;RTV硅橡胶的第二位数字,1表示单组分RTV硅橡胶,2表示双组分RTV硅橡胶。见表1-13。

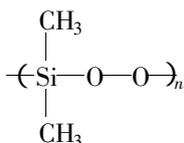
表 1-13 国产硅橡胶牌号

品种牌号	平均相对分子质量 / × 10 ⁴	基团含量 / % (摩尔)	品种牌号	平均相对分子质量 / × 10 ⁴	基团含量 / % (摩尔)
MQ 1010	40 ~ 70		MNVQ 1302	> 50	β- 氰乙基硅氧链节 20 ~ 25
MVQ 1101	35 ~ 65	乙烯基 0.07 ~ 0.12	FMVQ 1401	40 ~ 60	乙烯基硅氧链节 0.3 ~ 0.5 (为氟硅橡胶)
MVQ 1102	36 ~ 65	乙烯基 0.13 ~ 0.22	FMVQ 1402	60 ~ 90	乙烯基硅氧链节 0.3 ~ 0.5 (为氟硅橡胶)
MVQ 1103	40 ~ 65	乙烯基 0.13 ~ 0.22	FMVQ 1403	90 ~ 130	乙炔基硅氧链节 0.3 ~ 0.5 (为氟硅橡胶)
MPVQ 1201	45 ~ 80	苯基硅氧链节约 7			
MPVQ 1202	40 ~ 80	苯基硅氧链节约 20			

注: Q 表示聚硅氧烷橡胶代号, M 为甲基, N 为乙烯基, P 为苯基, N 为氰乙基, F 为氟烷基。

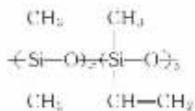
二、热硫化型硅橡胶主要品种

1. 二甲基硅橡胶



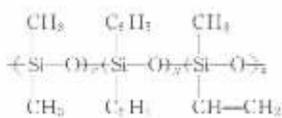
二甲基硅橡胶简称甲基硅橡胶,是硅橡胶中最老的品种,在 -60 ~ 250℃ 温度范围内能保持良好弹性。由于其硫化活性低,工艺性能差,厚壁制品在二段硫化时易发泡,高温压缩变形大等缺点,目前除少量用于织物涂覆外,已被甲基乙烯基硅橡胶所取代。

2. 甲基乙烯基硅橡胶



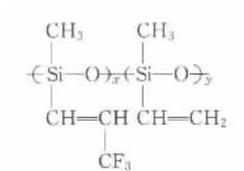
甲基乙烯基硅橡胶简称乙烯基硅橡胶,是由二甲基硅氧烷与少量乙烯基硅氧烷共聚而成,乙烯基含量一般为 0.1% ~ 0.3% (摩尔)。少量不饱和乙烯基的引入使它的硫化工艺及成品性能,特别是耐热老化性和高温抗压缩变形有很大改进。甲基乙烯基硅氧烷单元的含量对硫化作用和硫化胶耐热性有很大影响,含量过少则作用不显著,含量过大 (达 0.5% (摩尔)) 会降低硫化胶的耐热性。在硅橡胶生产中,甲基乙烯基硅橡胶是产量最大、应用最广、品种牌号最多的。

3. 甲基乙烯基苯基硅橡胶



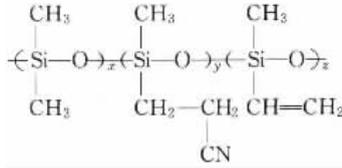
甲基乙烯基苯基硅橡胶简称苯基硅橡胶,它是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节(或甲基苯基硅氧烷链节)而制成的。这是通过引入大体积的苯基来破坏二甲基硅氧烷结构的规整性,降低聚合物的结晶温度和玻璃化温度。当苯基含量在 5% ~ 10%时(苯基与硅原子比)通称低苯基硅橡胶,此时,橡胶的玻璃化温度降到最低值(-115℃),使它具有最佳的耐低温性能,在 -100℃下仍具有柔曲弹力。随着苯基含量的增加,分子链的刚性增大,其结晶温度反而上升。苯基含量在 15% ~ 25%时通称中苯基硅橡胶,具有耐燃特点。苯基含量在 30%以上时,通称高苯基硅橡胶,具有优良的耐辐射性能。苯基硅橡胶应用在选择耐低温、耐烧蚀、耐高能辐射、隔热等场合。

4. 甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶



甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶简称氟硅橡胶(MFQ),它是在乙烯基硅橡胶的分子链中[乙烯基含量一般为 0.3%(摩尔)左右]引入氟代烷基(一般为三氟丙基),主要特点是具有优良的耐油、耐溶剂性能(比乙烯基硅橡胶好得多),例如它对脂肪族、芳香族和氯化烃类溶剂、石油基的各种燃料油、润滑油、液压油以及某些合成油(如二酯类润滑油、硅酸酯类液压油)在常温和高温下的稳定性都很好。氟硅橡胶的耐温性能较乙烯基硅橡胶要差一些,工作温度范围约为 -50 ~ 250℃。

5. 腈硅橡胶



腈硅橡胶(MNQ)主要是在分子链中含有甲基-β-氰乙基硅氧链节或甲基-γ-氰丙基硅氧链节的一种弹性体,其主要特点与氟硅橡胶相似,即耐油、耐溶剂,并具有良好的耐低温性能。

按不同特性分成下列几大类。

(1)通用型(一般强度型) 采用乙烯基硅橡胶与补强剂等组成,硫化胶物理力学性能属中等强度,拉伸强度为4.9~6.9MPa,伸长率为200%~300%,是用量最多、通用性最大的一种类型的胶料。

(2)高强度型 采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶,以比表面积较高的气相白炭黑或经过改性处理的白炭黑作补强剂,并加入适宜的加工助剂和特殊添加剂等综合性配合改进措施,改进交联结构(产生“集中交联”),提高撕裂强度。这种胶料的拉伸强度为7.8~9.81MPa,扯断伸长率为500%~1000%,撕裂强度为29.4~49kN/m。

(3)耐高温型 采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶,补强剂的种类和耐热添加剂经适当选择,可制得耐300~350℃高温的硅橡胶。

(4)低温型 主要采用低苯基硅橡胶,脆性温度达-120℃,在-90℃时不丧失弹性。

(5)低压缩永久变形型 主要采用乙烯基硅橡胶,以乙烯基专用的有机过氧化物作硫化剂,当压缩率为30%时,在150℃下压缩24~72h后的压缩永久变形为7.0%~15%(普通硅橡胶为20%~30%)。

(6)电线、电缆型 主要采用乙烯基硅橡胶,选用电绝缘性能良好的气相白炭黑为补强剂,具有良好的压出工艺性能。

(7)耐油耐溶剂型 主要采用腈硅橡胶,一般分为通用型和高强度型两大类。

(8)阻燃型 采用乙烯基硅橡胶,添加含卤或铂化合物作阻燃剂组成的胶料,具有良好的抗燃性。

(9)导电性硅橡胶 采用乙烯基硅橡胶,以乙炔炭黑或金属粉末作填料,选择高温硫

化或加成型硫化方法,可得到体积电阻系数为 $2.0 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅橡胶。

(10) 热收缩型 乙烯基硅橡胶中加入具有一定熔融温度或软化温度的热塑性材料,硅橡胶胶料的热收缩率可达 $35\% \sim 50\%$ 。

(11) 不用二段硫化型 采用乙烯基含量较高的乙烯基硅橡胶,通过控制生胶和配合剂的 pH 值,加入特殊添加剂等制得。据 Dow Corning 公司介绍,胶料可分为高抗撕、低压缩变形以及电线、电缆用等几种。它的硫化胶(一段)之压缩永久变形和普通二段硫化胶的压缩永久变形相似,耐热老化性能亦相同。普通硅橡胶不经二段硫化,压缩永久变形为 $80\% \sim 100\%$,而经二段硫化后降为 $10\% \sim 50\%$ ($250^\circ\text{C} \times 24\text{h}$)。

(12) 海绵硅橡胶 在乙烯基硅橡胶中加入亚硝基化合物、偶氮和重氮化合物等有机发泡剂,可制得发孔均匀的海绵。

三、硅橡胶的性能及应用

① 卓越的耐高、低温性能。工作温度范围 $-100 \sim 350^\circ\text{C}$ 。

② 优异的耐臭氧老化、耐氧老化、耐光老化和耐天候老化性能。硅橡胶硫化胶在自由状态下置于室外数年性能无变化。

③ 优良的电绝缘性能。硅橡胶硫化胶的电绝缘性能在受潮、频率变化或温度升高时的变化较小,燃烧后生成的二氧化硅仍为绝缘体,此外,硅橡胶分子结构中碳原子少,而且不用炭黑作填料,所以在电弧放电时不易发生焦烧,因而在高压场合使用它十分可靠。它的耐电晕性和耐电弧性极为良好,耐电晕寿命是聚四氟乙烯的 1000 倍,耐电弧寿命是氟橡胶的 20 倍。

④ 特殊的表面性能和生理惰性。硅橡胶的表面能比大多数有机材料低,因此,它具有低吸湿性,长期浸于水中其吸水率仅 1% 左右,物理力学性能不下降,防腐性能良好;此外,它对许多材料不粘,可起隔离作用。硅橡胶无味、无毒,对人体无不良影响,与机体组织反应轻微,具有优良生理惰性和生理老化性。

⑤ 高透气性。硅橡胶和其他高分子材料相比,具有极为优越的透气性,室温下对氮气、氧气和空气的透过量比天然橡胶高 $30 \sim 40$ 倍,此外,它还具有对气体渗透的选择性,即对不同气体(例如氧气、氮气和二氧化碳等)的透过性差别较大,如对氧气的透过性

是氮气的一倍左右,对二氧化碳透过率为氧气的 5 倍左右。

硅橡胶具有独特的综合性能,使它能成功地用于其他橡胶用之无效的场所,解决了许多技术问题,满足现代工业和日常生活的各种需要。硅橡胶可以用于汽车配件、电子配件、宇航密封制品、建筑工业的粘接缝、家用电器密封圈、医用人造器官、导尿管等。

在纺织高温设备以及在碱、次氯酸钠和双氧水浓度较高的设备上作密封材料也取得良好的效益。综上所述,可以预见,在以能源、电子、新材料和生命科学为技术革新的先导和核心的 21 世纪,硅橡胶将以其可贵特性展示重要前景,造福于人类。

第十一节 氟橡胶

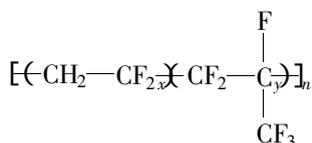
氟橡胶(FPM)是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的一种合成高分子弹性体。这种橡胶具有耐高温、耐油及耐多种化学药品侵蚀的特性,是现代航空、导弹、火箭、宇宙航行等尖端科学技术及其他工业方面不可缺少的材料。

中国从 1958 年开始发展了好几种氟橡胶,主要为聚烯烃类氟橡胶,例如 23 型、26 型、246 型以及亚硝基类氟橡胶,最近几年又发展了较新品种的四丙氟橡胶、全氟醚橡胶、氟化磷腈橡胶。这些氟橡胶品种都是先从航空、航天等国防军工配套需要出发,逐渐推广应用至民用工业部门的,其需要量也随着国防事业和国民经济的发展而日益增长。

一、氟橡胶的主要品种与结构特点

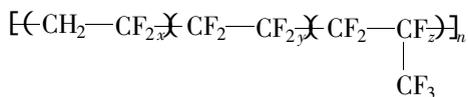
1. 品种

①26 型氟橡胶



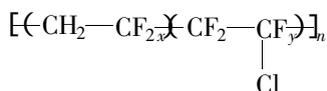
它是目前最常用的氟橡胶品种,系偏氟乙烯与六氟丙烯的乳液共聚物。其共聚比分别为 4:1(国产氟橡胶 26-41)。

②246 型氟橡胶



246 型氟橡胶是偏氟乙烯、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,三种单体的比例(摩尔比):偏氟乙烯为 65~70,四氟乙烯为 14~20,六氟丙烯为 15~16。国产氟橡胶 246G 与美国 VitonB 相当。

③23 型氟橡胶



23 型氟橡胶是由偏氟乙烯与三氟氯乙烯在常温及 3.2MPa 左右压力下,用悬浮法聚合制得的一种橡胶状共聚物,为较早开始工业生产的氟橡胶品种。但由于加工困难,价格昂贵,发展受到限制。

2. 结构

(1) 不饱和的 C=C 键结构 由于聚烯烃类氟橡胶(26 型氟橡胶,23 型氟橡胶)和亚硝基氟橡胶中,主链上都没有不饱和的 C=C 键结构,减少了由于氧化和热解作用在主链上产生降解断链的可能。

(2) —CH₂—基团的作用 偏氟乙烯中亚甲基基团对聚合物链的柔软性起着相当重要的作用,例如氟橡胶 23-21 和氟橡胶 23-11 是分别由偏氟乙烯和三氟氯乙烯按 7:3 和 5:5 的比例组成,显然,前者比后者柔软。

(3) 共聚物的结构 无论是偏氟乙烯和三氟氯乙烯,或者前者和六氟丙烯的共聚物以及它们和四氟乙烯的三聚物,都可以是以晶态为主或无定形态为主。这取决于当一个单体为共聚物的主要链段时,另一个单体介入的含量。电子衍射研究指出,在偏氟乙烯链段中六氟丙烯含量达 7%(摩尔),或者在三氟氯乙烯的链段中偏氟乙烯的含量达 16%(摩尔)时,这两种共聚物仍具有和其相当的均聚物的晶体结构。但是,当前者的六氟丙烯增加到 15%(摩尔)以上,或者后者的偏氟乙烯增加到 25%(摩尔)以上时,晶格就被大幅度破坏,导致它们具有橡胶性能为主的无定形结构。这是由于第二单体引入量的增加,破坏了其原有分子链的规整性。

二、氟橡胶的性能

氟橡胶具有独特的性能,它们的硫化胶各项性能分别叙述如下。

(1)一般物理力学性能 氟橡胶一般具有较高的拉伸强度和硬度,但弹性较差。26型氟橡胶的摩擦系数(0.80)较丁腈橡胶摩擦系数(0.90~1.05)小,一般说,耐磨性较好,但在光滑金属表面上的耐磨性较差。这是因为此时有较大的运动速度,产生较高的摩擦生热,从而导致橡胶的力学强度降低。

(2)耐热和耐温性能 在耐老化方面,氟橡胶可以和硅橡胶相媲美,优于其他橡胶。

26型氟橡胶可在250℃下长期工作,在300℃下短期工作,23型氟橡胶经200℃×1000h老化后,仍具有较高的强力,也能承受250℃短期高温的作用。四丙氟橡胶的热分解温度在400℃以上,能在230℃下长期工作。

应当指出,氟橡胶在不同温度下性能变化大于硅橡胶和通用的丁基橡胶,其拉伸强度和硬度均随温度的升高而明显下降,其中拉伸强度的变化特点是:在150℃以下,随温度的升高而迅速降低,在150~260℃之间,则随温度的升高而下降较慢。

(3)耐腐蚀性能 氟橡胶特点之一是具有极优越的耐腐蚀性能。一般说来,它对有机液体(燃料油、溶剂、液压介质等)、浓酸(硝酸、硫酸、盐酸)、高浓度过氧化氢和其他强氧化剂作用的稳定性方面,均优于其他各种橡胶。

23型氟橡胶耐强氧化性酸(发烟硝酸和发烟硫酸等)的能力比26型氟橡胶好,但在耐芳香族溶剂、含氯有机溶剂、燃料油、液压油以及润滑油(特别是双酯类、硅酸酯类)和沸水性能方面,较26型差。

(4)耐过热水与蒸汽的性能 氟橡胶对热水作用的稳定性,不仅取决于生胶本身的性质,而且还决定于胶料的配合。对氟橡胶来说,这种性能主要取决于它的硫化体系。过氧化物硫化体系比胺类、双酚AF类硫化体系为佳。26型氟橡胶采用胺类硫化体系的胶料性能较一般合成橡胶如乙丙橡胶、丁基橡胶还差。文献报道,采用过氧化物硫化体系的G型氟橡胶,其硫化胶的交联键较胺类、双酚AF类硫化胶的交联键对水解稳定性要好。G型过氧化物硫化体系的氟橡胶具有优良的耐高温蒸汽性,见图1-7、图1-8和图1-9所示。

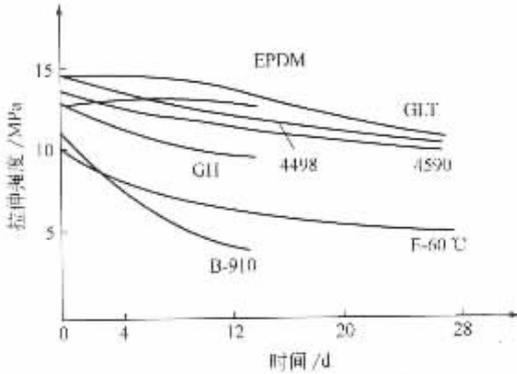


图 1-7 在 204℃蒸汽中老化后的拉伸强度

GLT—耐低温氟橡胶 ;EPDM—三元乙丙橡胶 ;B-910—胺类硫化 246 型氟橡胶 ;E-60C—双酚 AF 硫化 26 型氟橡胶 ;
4498、4590、GH—过氧化物硫化 G 型氟橡胶

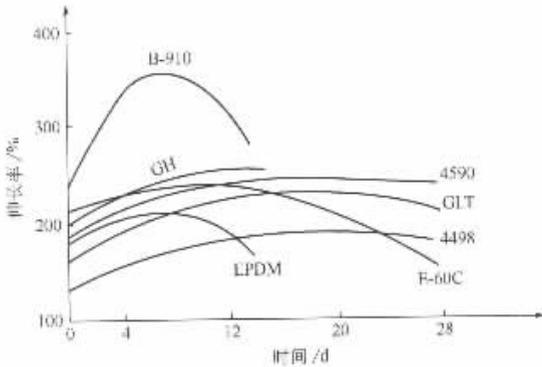


图 1-8 在 204℃蒸汽中老化后的伸长率

GLT—耐低温氟橡胶 ;EPDM—三元乙丙橡胶 ;B-910—胺类硫化 246 型氟橡胶 ;E-60C—双酚 AF 类硫化胶 ;
4498、4590、GH—过氧化物硫化胶(G 型)

(5) 压缩永久变形性能 它是作为密封制品必须控制的一个重要性能。26 型氟橡胶的压缩永久变形性能较其他氟橡胶都好,这是它之所以获得广泛应用的原因之一。在 200~300℃的温度范围内其压缩永久变形显得很大。但在 20 世纪 70 年代美国 Du Pont 公司对其进行了改进,发展了一种低压缩永久变形胶料(Viton E-60C),它是从生胶品种(Viton A 改进为 Viton E-60)和硫化体系选择上(从胺类硫化改进为双酚 AF 硫化)进行改

进的,这就使氟橡胶在 200℃高温下长期密封时的压缩永久变形性较好,氟橡胶在 149℃长期存放的条件下,其密封保持率在各类橡胶中处于领先的地位,见图 1-10、图 1-11 所示。

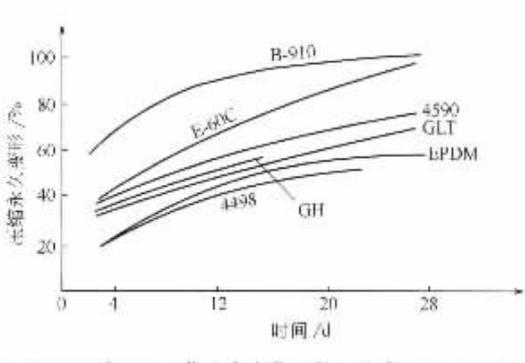


图 1-9 在 204℃蒸汽中老化后的压缩永久变形性能

GLT—耐低温氟橡胶,EPDM—三元乙丙橡胶,13-910—胶

类硫化 245 型氟橡胶,E-60C—双酚 AF 类硫化胶;

4498、4590、GH—过氧化物硫化胶(G 型)

(6)耐寒性能 26 型氟橡胶的耐寒性能较差,它能保持橡胶弹性的极限温度为 $-15 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 。温度降低会使它的收缩加剧,变形增大。所以,当用作密封件时,往往会出现低温密封渗漏问题。但是,氟橡胶硫化胶的拉伸强度却随温度降低而增大,即它在低温下是强韧的。因此,其脆性温度随试样厚度而变化。例如 26 型氟橡胶在厚度为 1.87mm 时,其脆性温度是 -45°C ,厚度为 0.63mm 时是 -53°C ,厚度为 0.25mm 时是 -69°C 。它的标准试样 26 型氟橡胶的脆性温度是 $-25 \sim -30^{\circ}\text{C}$,246 型氟橡胶的脆性温度为 $-30 \sim -40^{\circ}\text{C}$,23 型氟橡胶的脆性温度为 $-45 \sim -60^{\circ}\text{C}$ 。

(7)气透性能 氟橡胶的气透性是橡胶中较低的,与丁基橡胶、丁腈橡胶相近。填料的加入能使硫化胶的气透性变小,其中硫酸钡的效果较中粒子热裂法炭黑(MT)显著。

氟橡胶的气透性随温度升高而增大,气体在氟橡胶中的溶解度较大,但扩散速度则很小,这有利于在真空条件下应用,但在加工时易产生“卷气”的麻烦。

(8)耐候、耐臭氧性能 氟橡胶对日光、臭氧和天候的作用十分稳定。例如其硫化胶经过 10 年自然老化后,还能保持较好的性能。拉伸 25% 的 Viton 型氟橡胶试样,在 0.01% 臭氧的空气中,经受 45d 作用后,未产生任何明显的龟裂。在日光中曝晒 2 年后,

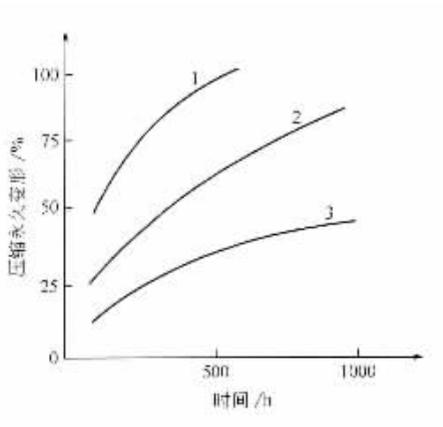


图 1-10 热空气 200℃下,长时间三种不同

胶料的压缩永久变形性能比较

1—Viron A 胶料(六次甲基二胺硫化);

2—Viron E-60 胶料(对苯二酚+ Super 6[#]);

3—Viton E-60C 胶料(双酚 AF +

甲基三苯基氯化磷)

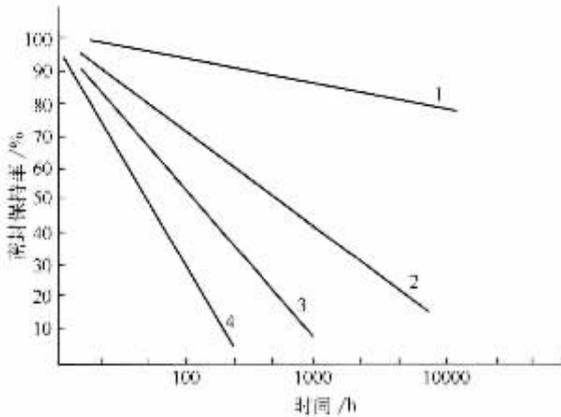


图 1-11 在 149℃下几种橡胶的密封保持率

1—氟橡胶 2—硅橡胶 3—丙烯酸酯橡胶 4—丁腈橡胶

也未发现龟裂。氟橡胶对微生物的作用也是稳定的。

(9)耐辐射性能 氟橡胶是属于耐中等剂量辐射的材料。高能射线的辐射作用能引起氟橡胶产生裂解和结构化。有人认为,高能射线对 26 型氟橡胶的主要作用能产生结构化,表现为硬度增加,伸长率下降,对 23 型氟橡胶则以裂解为主,表现为硬度、强力和伸长

率均下降。

(10)耐燃性能 橡胶的耐燃性取决于分子结构中卤素的含量,卤素含量愈多,耐燃性愈好。氟橡胶与火焰接触能够燃烧,但离开火焰后就自动熄灭,所以氟橡胶属于自熄型橡胶。

(11)电性能 26型氟橡胶的电绝缘性能不是太好,只适于低频,低电压场合应用。温度对其电性能影响很大,即随温度升高,绝缘电阻明显下降,因此,氟橡胶不能作为高温下使用的绝缘材。填料种类和用量对电性能影响较大,沉淀碳酸钙赋予硫化胶较高的电性能,其他填料则稍差,填料的用量增加,电性能则随之下降。23型氟橡胶由于吸水较低,其电性能较26型氟橡胶好。

(12)耐高真空性能 氟橡胶具有极佳的耐真空性能。这是由于氟橡胶在高温、高真空条件下具有较小的放气率和极小的气体挥发量。26型、246型氟橡胶能够应用于 $133 \times 10^{-9} \sim 133 \times 10^{-10}$ Pa的超高真空场合,是宇宙飞行器中的重要橡胶材料。

氟橡胶可以与丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶、氟硅橡胶等进行并用,以降低成本,改善物理力学性能和工艺性能。

由于氟橡胶具有耐高温、耐油、耐高真空及耐酸碱、耐多种化学药品的特点,使它在现代航空、导弹、火箭、宇宙航行、舰艇、原子能等尖端技术及汽车、造船、化学、石油、电讯、仪表、机械等工业部门中获得了应用。

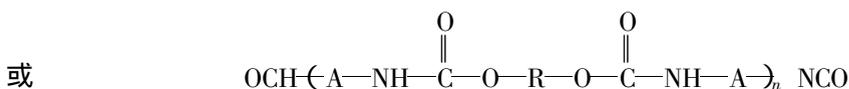
第十二节 聚氨酯橡胶

聚氨酯橡胶(PUR)是聚合物主链上含有较多的氨基甲酸酯基团的系列弹性体,实际应该是聚氨基甲酸酯橡胶,简称聚氨酯橡胶或聚氨酯弹性体。聚合物链除含有氨基甲酸酯基团外,还含有酯基、醚基、脲基、芳基和脂肪链等。通常是由低聚物多元醇、多异氰酸酯和扩链剂反应而成。聚氨酯橡胶随使用原料和配比、反应方式和条件等的不同,形成不同的结构和品种类型。

一、聚氨酯橡胶的组成

聚氨酯是在催化剂存在下由二元醇、二异氰酸酯和链扩展剂的反应产物。因其分子

中含有氨基甲酸酯($\text{—}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$)这一基本结构单元,所以称之为聚氨基甲酸酯。不同的二元醇和不同的二异氰酸酯可以合成出不同的弹性体,而同一种二元醇和同一种二异氰酸酯,若改变其合成条件,也可以得到不同的弹性体。其结构式如下:



式中,R为聚醚或聚酯链段;A为芳香烃或脂肪烃;n为正整数。

假若,二元醇过量,得到的聚合物端基为羟基,假若二异氰酸酯过量,得到的聚合物端基则为异氰基。这些材料的性能和用途都不尽一致。

低相对分子质量的二醇或二胺类化合物常用来作为聚氨酯橡胶的扩链剂,若用二醇作扩链剂,反应后生成的是聚氨基甲酸酯链段。若用二胺类化合物作为扩链剂,则反应后生成脬基。

二、聚氨酯橡胶的分类

聚氨酯可以制成橡胶,塑料、纤维及涂料等。它们的差别主要取决于链的刚性、结晶度、交联度及支化度等。混炼型橡胶的刚性和交联度都是较低的,浇注型橡胶的交联度比混炼型橡胶要高,但刚性和结晶度等都远比其他聚氨酯材料低,因而它们有橡胶的宝贵弹性。但聚氨酯橡胶和其他通用橡胶相比,其结晶度和刚性远高于其他橡胶。

聚氨酯橡胶传统的分类是按加工方法来划分的,分为浇注型聚氨酯橡胶、混炼型聚氨酯橡胶和热塑型聚氨酯橡胶。由于使用的原料、合成和加工方法以及应用目的等不同,又出现了反应注射型聚氨酯橡胶(RIMPU)和溶液分散型聚氨酯橡胶。按形成的形态则分为固体体系和液体体系。也有按原料化学组成来分的,低聚物多元醇一般有聚酯类或聚醚类之别,因而有聚醚类聚氨酯橡胶和聚酯类聚氨酯橡胶,为便于叙述采用按原料的化学组

成来划分。

三、聚氨酯橡胶的结构

聚氨酯橡胶虽然种类很多,具有不同的化学结构,但可以被看做是柔性链段和刚性链段组成的嵌段聚合物。其中聚酯、聚醚或聚烯烃部分是柔性链段,而苯核、萘核、氨基甲酸酯基以及扩链后形成的脲基等是刚性链段。

其次,聚氨酯橡胶的交联结构与一般橡胶不同,它不仅含有由交联剂而构成的一级交联结构(化学交联),而且由于结构中存在着许多内聚能较大的基团(如氨基甲酸酯基、脲基等),它们可通过氢键、偶极的相互作用,在聚氨酯橡胶线形分子之间形成晶区的二级交联(物理交联)作用也是非常重要的,即一级交联和二级交联并存(完全线形的热塑性聚氨酯橡胶则只存在二级交联作用),见表 1-14 所示。

表 1-14 不同聚氨酯的性能特点

项 目	混 炼 型	浇 注 型	热 塑 型
加工方法	混炼→高温硫化	浇注成型→高温硫化	注射成型或模压成型
性状	一般为固体	黏稠液体	一般为固体颗粒状
端基	—OH(基本为线形,相对分子质量较低,为 2 万~3 万的聚合物)	—NCO(预聚体)	—OH(线形或轻度交联的聚合物)
交联剂或扩链剂	交联剂:硫黄、过氧化物、多异氰酯	链延伸剂:水、多元胺,醇胺类、多元醇类等	
产品性能	力学强度较低,硬度变化范围窄	力学强度高,硬度变化范围宽	力学强度较高,永久变形大,耐腐蚀性较差

四、聚氨酯橡胶的性能

聚氨酯橡胶的结构特性不仅决定了它具有宝贵的综合物理力学性能,而且也使聚氨酯橡胶可通过改变原料的组成和相对分子质量以及原料配比来调节橡胶的弹性、耐寒性以及模量、硬度和力学强度等性能。其通性如下。

- ①具有很高的拉伸强度(一般为 28~42MPa,甚至可高达 70MPa 以上)和撕裂强度;
- ②弹性好,即使硬度高时,也富有较高的弹性;

③扯断伸长率大,一般可达 400% ~ 600% ,最大可达 1000% ;

④硬度范围宽,最低为 10(邵尔 A),大多数制品具有 45 ~ 95(邵尔 A)的硬度,当硬度高于 70(邵尔 A)时,拉伸强度及定伸应力都高于天然橡胶,当硬度达 80 ~ 90(邵尔 A)时,拉伸强度、撕裂强度和定伸应力都相当高;

⑤耐油性良好,常温下对多数油和溶剂的抗耐性优于丁腈橡胶;

⑥耐磨性极好,其耐磨性比天然橡胶高 9 倍,比丁苯橡胶高 3 倍;

⑦气密性好,当硬度高时,气密性可接近于丁基橡胶;

⑧耐氧、臭氧及紫外线辐射作用性能佳;

⑨耐寒性能较好。

但是,由于聚氨酯橡胶的二级交联作用在高温下被破坏,所以其拉伸强度、撕裂强度、耐油性等都随温度的升高而明显下降。聚氨酯橡胶长时间连续使用的温度界限一般只为 80 ~ 90℃,短时间使用的温度可达 120℃。其次,聚氨酯橡胶虽然富于弹性,但滞后损失较大,多次变形下生热量高。

聚氨酯橡胶的耐水性差,也不耐酸碱,长时间与水作用会发生水解。但聚醚型的耐水性优于聚酯型。

与其他橡胶相比,聚氨酯橡胶的物理力学性能是很优越的,所以一般都用于一些性能需求高的制品,如耐磨制品,高强度耐油制品和高硬度、高模量制品等。像实心轮胎、胶辊、胶带、各种模制品、鞋底、后跟、耐油及缓冲作用密封垫圈、联轴节等都可用聚氨酯橡胶来制造。

此外,利用聚氨酯橡胶中的异氰酸酯基与水作用放出二氧化碳的特点,可制得比水轻 30 多倍的泡沫橡胶,具有良好的力学性能,绝缘、隔热、隔音、防震效果良好。

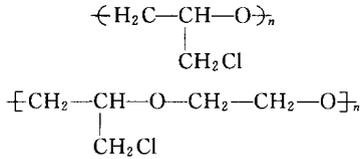
第十三节 氯醚橡胶

氯醚橡胶(CO, ECO)是由含环氧基的环醚化合物(环氧氯丙烷、环氧乙烷)经开环聚合而制得的聚氯醚弹性体。氯醚橡胶在结构上与二烯类或碳氢化合物系列聚合物不同,其

主链呈醚型结构,无双键存在,它的侧链一般含有极性基团或不饱和键,或二者都有。

一、氯醚橡胶的结构

均聚醚橡胶(CO)和共聚醚橡胶(ECO)的结构如下:



从结构式可见,氯醚橡胶是主链含有醚键(—C—C—O—),侧链含氯甲基(—CH₂Cl)的饱和脂肪族聚醚。这种特有的化学结构,决定了它具有很多特殊的性能。主链的醚键使之具有良好的耐热老化性和耐臭氧性,极性侧链氯甲基使之具有优异的耐油性和耐气透性。但是另一方面,这两种结构单元对耐寒性却起着不同的作用,即醚键的存在,赋予聚合物以低温屈挠性,而氯甲基的内聚力却起着损害低温性能的作用。因此以两者等量组成的均聚物的低温性能并不理想,仅相当于高丙烯腈含量的丁腈橡胶。而共聚物由于是与环氧乙烷共聚,醚键的数量约为氯甲基的两倍,因此具有较好的低温性能。

均聚型氯醚橡胶是耐热、耐油、耐候、耐气透性良好的橡胶,共聚型氯醚橡胶是耐油、耐寒、耐候、耐热性良好的橡胶。

二、氯醚橡胶的性能

(1)耐热性 氯醚橡胶的耐热老化性受聚合物的组成和硫化体系的影响很大。环氧氯丙烷和环氧乙烷的组成比对耐热性的影响如下。改进了耐寒性的共聚型橡胶,其耐热性比均聚型稍有降低。当环氧氯丙烷与环氧乙烷按等摩尔组成时,含有第三单体(AGE)的共聚型氯醚橡胶,其硫化胶因主链含有醚键的氯醚橡胶,特别是共聚型橡胶老化后变软(即属于软化型老化)和丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶的老化行为明显不同,含有不饱和键的氯醚橡胶对软化老化有一定抑制作用。由此可见,氯醚橡胶的耐热性,介于丙烯酸酯橡胶(ACM)和中高丙烯腈丁腈橡胶(NBR-MH)之间,优于氯丁橡胶(CR)或丁腈橡胶与聚氯乙烯(NBR/PVC)的共混料,和氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)具有大致相等的耐热水平。

均聚型氯醚橡胶在150℃下经50d老化,几乎不发生软化。均聚型比共聚型的最高使

用温度约高 10 ~ 20℃。

(2)耐油性和耐寒性 耐油性好的橡胶一般耐寒性较低。因此在评判橡胶耐油性好坏时,往往和耐寒性一起进行综合评定。

聚合物的耐寒性由主链和侧链的运动性来决定,耐油性则取决于油与油、油与橡胶及橡胶与橡胶之间作用力的平衡。因此耐油性和耐寒性具有很强的相关性,但这种相关性随聚合物不同而有所差别。以碳—碳键为主链的典型耐油橡胶——丁腈橡胶,其中丁二烯链段提供耐寒性,丙烯腈链段赋予耐油性,增大丁二烯含量则耐寒性提高,但是却使耐油性降低。

氯醚橡胶的聚醚主链与二烯系和烯烃系橡胶的碳—碳主链相比,耐油和耐寒的平衡性显著提高。均聚型氯醚橡胶虽然具有聚醚主链,但由于侧链的氯甲基比氰基的耐油、耐寒性差,因此其耐油、耐寒的平衡和丁腈橡胶是同等的。共聚型氯醚橡胶由于氯甲基较少,所以其耐油、耐寒的平衡远优于传统的二烯类和烯烃类橡胶。随环氧乙烷共聚比例的增大,耐油性基本不变,而耐寒性却进一步提高。由此可见,共聚型氯醚橡胶和具有同等耐油性的丁腈橡胶相比,脆性温度约低 20℃。

(3)耐臭氧性 臭氧和有机物质的反应,以和碳—碳双键的反应速度最快,和硫、氮、氧等的反应速度次之,和烷基等的反应速度很慢。因此,主链含有双键的聚合物,受空气中微量臭氧的作用,将迅速产生臭氧龟裂,主链为醚或硫醚的聚合物,基本上不产生臭氧龟裂,而具有饱和碳—碳键的聚合物,则完全不发生臭氧龟裂。所以,共聚型氯醚橡胶的耐臭氧性优于二烯类橡胶。但比烯烃类橡胶差。

实际上均聚型或共聚型氯醚橡胶的耐臭氧性已经达到很好的地步,只有在高臭氧浓度,高伸长的试验条件下才能见到臭氧龟裂现象。

(4)耐气透性 均聚氯醚橡胶的耐气透性优异,和典型的耐气透性橡胶——丁基橡胶相比,其气密性约为后者的 3 倍,气体透过量则为后者的 1/3。利用这种特性,可将其用作无内胎轮胎的气密层和各种气体胶管。另外,汽油的透过性也比丁腈橡胶小(见图 1-12),液化石油气透过量也少。共聚氯醚橡胶的耐透气性和丁腈橡胶大致相等。

(5)耐燃性 均聚氯醚橡胶因含有氯而具有耐燃性,但因同时含有氧,耐燃性又受到一定损害。因此氯含量减少,氧含量增多的共聚氯醚橡胶(CHR 氯含量 38%,氧含量

17% ,CHC 氯含量 26% ,氧含量 23%)配合 50 份炭黑的硫化胶 ,其耐燃性就不够好。当需要良好的耐燃性时 ,还必须添加氧化锑等耐燃助剂。

(6)动态性能 氯醚橡胶的动态性能比丁腈橡胶好 ,在 Goodrich 屈挠生热实验中 ,丁腈橡胶的压缩永久变形和生热随时间变化较大 ,而氯醚橡胶基本保持不变。

(7)焦烧性 氯醚橡胶硫化体系的焦烧性能均较差 ,为改进焦烧性能 ,可采取如下三种措施 :

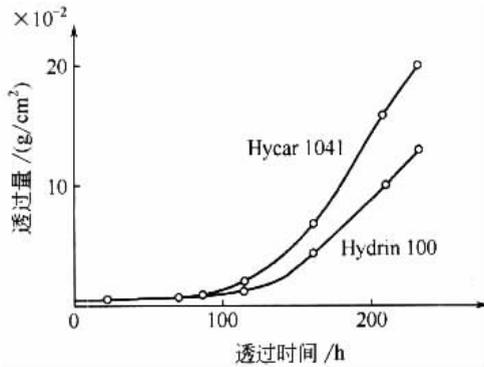


图 1-12 丁腈橡胶和均聚氯醚橡胶的汽油透过性

胶料配方 : 聚合物 100 , 炭黑 40

丁腈胶片厚 2.14mm , 均聚氯醚胶片厚

1.96mm , 汽油(日石高芳烃 25) , 温度 40℃

①使用硫化速度较慢的硫化剂 ;

②在硫脲类硫化体系中 ,并用二硫化四甲基秋兰姆及四硫化双五亚甲基秋兰姆等多硫化秋兰姆。其中前者效果最好 ,金属氧化物若采用氧化镁 ,效果会更好 ;

③使用防焦剂。

(8)压缩永久变形 氯醚橡胶在通常的硫化时间内 ,往往硫化反应并未结束 ,因此在 100℃ 下的压缩永久变形还受进一步硫化反应的影响。可以预计 ,在高温下的压缩永久变形受后硫化反应和老化反应的影响较大。为改进该性能 ,应充分进行二次硫化或尽量提高硫化速度。加有硫黄的硫化胶 ,拉伸强度得以提高 ,但压缩永久变形显著增大。采用三嗪类硫化剂的硫化胶压缩永久变形较小 ,不用二次硫化压缩永久变形也较低。

(9)耐水性、导电性 均聚氯醚橡胶与丁腈橡胶具有相近的耐水性 ,共聚氯醚橡胶的

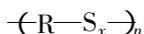
耐水性介于丁腈橡胶和丙烯酸酯橡胶之间。配方对耐水性有较大影响, Pb_3O_4 的胶料耐水性较好, 含 MgO 的耐水性明显变差, 提高硫化程度可改进耐水性。

均聚型氯醚橡胶的导电性与丁腈橡胶相当或稍大, 共聚型氯醚橡胶的导电性则比丁腈橡胶大 100 倍以上。

氯醚橡胶作为一种特种橡胶, 由于其综合性能较好, 故用途较广。可用作汽车、飞机及各种机械的配件, 如垫圈、密封圈, O 形圈、隔膜等, 也可用作耐油胶管、印刷胶辊、胶板、衬里、充气房屋及其他充气制品等。

第十四节 聚硫橡胶

一、聚硫橡胶的结构



聚硫橡胶(T)有固态橡胶、液态橡胶和胶乳三种类型, 是一种饱和橡胶。主链结构中主要含有 C—S 或 S—S 键, 主要以甲醛或二氯化合物和多硫化钠为基本原料经过缩合反应而制得。由于结构的特殊性使得它有良好的耐油性、耐溶剂性、耐老化性和低透气性以及良好的低温屈挠性和对其他材料的粘接性。

二、固体聚硫橡胶的性能

(1) 物理力学性能 拉伸强度一般为 5 ~ 10MPa, 伸长率为 300% ~ 500%, 此类橡胶压缩变形性较差, JLG - 150、JLG - 111、ST 等型橡胶在制造时加入了一定量的化学交联剂, 改善了抗压缩变形性能。

(2) 耐溶剂性 良好的耐溶剂性是聚硫橡胶的特性之一, 有时也把聚硫橡胶和其他橡胶并用起来改善其他橡胶的耐溶剂性。含硫量较高, 制造时化学交联剂用量较多的聚硫橡胶其耐溶剂性比较好。

(3) 耐大气、氧、臭氧老化性及气透性和电性能 聚硫橡胶主链是饱和的, 并且又含有相当量的硫原子, 致使这种橡胶具有良好的耐大气、氧、臭氧老化性。其制品的一般使用

寿命在 10 年以上,近年来已发现这种橡胶对紫外线及高能辐射也有一定的抵抗能力,如在通常的老化条件下($70^{\circ}\text{C} \times 144\text{h}$) JLG-150 橡胶的拉伸强度老化系数为 0.91,伸长率的老化系数为 1.10。它们的老化性能也与配方有很大关系,用二氧化锰、二氧化铅硫化的制品耐老化性能就比用对醌二肟的好。

耐氧、耐臭氧老化性和气透性与这种橡胶生胶的含硫量也有一定关系,较高的含硫量对耐氧、耐臭氧老化性和气透性有一定好处。

其制品的电性能与填料的关系比较大,如采用碳酸钙,其制品的体积电阻为 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,表面电阻 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega$,介电常数 3~7。

三、聚硫橡胶的应用

不干性密封腻子用于飞机、汽车、建筑业和地下铁道中的密封填料和填缝材料;用来制造需要高耐油性的制品如油工业用大型汽油槽的衬里材料、耐油胶管及制品,又因其有低的水渗透率,也用作地下和 underwater 电缆的包覆层,也可用作硫黄水泥和耐酸砖的增韧剂和作道路路标漆等;用作飞机整体油箱的内衬、铆钉、螺钉连接的密封材料、各种耐油密封圈、模压制品、薄膜制品和热喷漆输送导管的内衬里。

第十五节 氯磺化聚乙烯橡胶

一、氯磺化聚乙烯的性能

氯磺化聚乙烯(CSM)弹性体是一种强度低、有黏性的聚合物。其密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。易溶于芳香烃及氯代烃,在酮、酯、环醚中的溶解度较低,不溶于酸、脂肪烃、一元醇及二元醇。氯磺化聚乙烯弹性体虽然可以在潮湿的热空气中贮存半年左右,但在 121°C 或更高的温度下连续加热数小时,亚磺酰氨基即发生裂解,使硫化胶的物理力学性能降低,因此,生胶最好贮存在干燥环境中,且贮存温度不宜过高,以防止聚合物吸湿及其亚磺酰氨基裂解,从而影响加工性能。

氯磺化聚乙烯分子结构的特点在于它是一种以聚乙烯作主链的饱和型弹性体。因而

与其他饱和型弹性体一样,耐日光老化、耐臭氧及耐化学药品性远优于含双键的不饱和型弹性体。另外,由于氯的引入而使其具备难燃和耐油性能。同时,由于引入亚磺酰氯作交联点,更使之像通用橡胶那样易于硫化,这一点是极有利于使其弹性充分发挥出来的。

与其他不饱和型橡胶相比,氯磺化聚乙烯有如下突出性能。

①抗臭氧性能优异。制成的橡胶制品,不需要添加任何抗臭氧剂。在浓度为 100×10^{-6} 的臭氧中,试验 100h 以上无龟裂。

②耐热老化性能优良。氯磺化聚乙烯的耐热温度可达 150°C ,但这时应配用适当的防老剂。对于在 120°C 以下使用的制品,宜用防老剂 BA(丁醛-苯胺缩合物) 2 份;用于 120°C 以上的制品,宜用 2 份防老剂 BA 与 1 份防老剂 NBC 并用。

③耐日光曝晒下的自然老化性优越。氯磺化聚乙烯的耐候性能优良,特别是配用了适当的紫外线遮蔽剂(如二氧化钛、炭黑等)的制品,可在大气中曝晒三年以上。

④低温性能较差。氯磺化聚乙烯的耐低温度性能接近氯丁橡胶,在 -30°C 下能保持一定的屈挠性能,在 -56°C 下发脆。但如与天然橡胶、顺丁橡胶或丁苯橡胶并用,而且加入酯类增塑剂,能提高耐寒性能,不过拉伸强度下降,伸长率也下降。不饱和型橡胶并用量一般为 20%。

⑤物理力学性能良好。氯磺化聚乙烯弹性体不用炭黑补强就具有 17.7MPa 的拉伸强度。氯磺化聚乙烯弹性体适于制造浅色的耐自然老化的制品。加入白色填充剂是为了改善胶料的工艺性能及某些物理力学性能。

⑥耐燃性能良好。由于氯磺化聚乙烯结构中含有氯原子,故能起防止延燃的作用,是一种仅次于氯丁橡胶的耐燃橡胶。

⑦耐化学药品性能良好。

⑧氯磺化聚乙烯的耐油性能次于丁腈橡胶和氯丁橡胶。

⑨加工性好。氯磺化聚乙烯比天然橡胶、丁苯橡胶及其他橡胶有较大的热塑性,因此,可以用普通的橡胶设备进行加工,且不必进行塑炼。氯磺化聚乙烯还具有与各种橡胶并用、使后者的耐老化性能提高的特点。

二、氯磺化聚乙烯的应用

氯磺化聚乙烯可以用于白胎侧、阻燃运输带、耐酸胶管、碾米胶辊、汽车部件、自动扶

梯的扶手及原子能反应堆中同时要求承受热、水分或射线的橡胶件、电线、电缆和电气零件,还可用来制作鞋底、汽车火花塞护套、阀隔膜、O形圈、泵叶轮、垫圈、垫片和化工用槽、管、阀、泵的衬里以及冷藏箱、洗衣机、胶布制品、汽车门窗的密封嵌条。氯磺化聚乙烯的硬质胶适于制造工具手柄、电气器皿、方向盘等。由于氯磺化聚乙烯微孔胶料具有低定伸应力、高拉伸、耐压缩、耐候、色稳定等优点,使其在室内装置和汽车制造中具有广泛用途。在宇航领域中也有氯磺化聚乙烯的踪迹,例如,美国曾以氯磺化聚乙烯作为宇航员用的聚氨酯泡沫躺椅的保护层。另外,氯磺化聚乙烯还可以作为屋顶铺设材料的涂覆层。

第十六节 丙烯酸酯橡胶

丙烯酸类橡胶(AR)是指由丙烯酸烷基酯单体与少量具有交联活性基团单体的共聚物。聚合物主链是饱和型,且含有极性的酯基,从而赋予聚丙烯酸酯橡胶以抗氧化性和耐臭氧性,并具有突出的耐烃类油溶胀性。耐温性比丁腈橡胶高。

丙烯酸乙酯或其他丙烯酸酯与少量能促使硫化的单体共聚所得共聚物,代号为ACM。丙烯酸乙酯或其他丙烯酸酯与丙烯腈的共聚物,代号为ANM。

一、组成和品种

1. 组成

(1)丙烯酸酯 丙烯酸酯种类需根据橡胶耐油、耐寒和加工性能综合平衡确定,随酯基碳原子数的增加,有利于打乱聚合物分子链排布,减少分子间的作用力,增大内部塑性,降低脆化温度和玻璃化温度,这一趋势直至正辛基。聚丙烯酸正辛酯的脆化温度为 -65°C ,继续增长酯基链长,因链节内转动的空间位阻增大造成的不利影响超过了它对极性基的屏蔽效应,使净效果相反。此外,随酯基增大,聚合物耐水性提高,但因降低了内聚能密度,增大了碳氢组分,因而耐油性能降低,同时耐热性能、拉伸强度受到损失,硬度下降,而且因生胶黏度下降使炼胶时显得过软、过黏,影响工艺操作。综上所述,酯基不宜超过丁酯,实际上多采用丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。以丙烯酸乙酯为基础的橡胶耐油、耐热性能较好,以丙烯酸丁酯为基础的橡胶耐寒性能较好,通过两种单体的并用,可调节上述性

能,得到介于两者之间的橡胶。图 1-13 为烷基酯中碳原子数与脆性温度的关系。

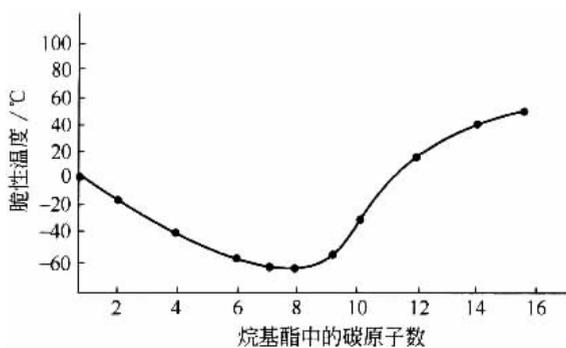


图 1-13 烷基酯中碳原子数与脆性温度的关系

丙烯酸酯橡胶的缺点之一是低温下变硬,并丧失弹性,若能改进其低温特性,使用价值必将倍增。研究证明,在多碳酯基中引入硫醚或氧醚键等极性基团,可在保持良好的耐烃类介质性能同时,改进低温性能。例如由甲氧基乙基丙烯酸酯、乙氧基乙基丙烯酸酯、乙基硫代乙基丙烯酸酯等单体制备的橡胶,可使耐油与耐寒性能得到极好的平衡。为照顾实用上对应力-应变性质的要求,这类单体需与一般烷基丙烯酸酯并用,最宜含量约占单体总量的 25%~40%。此外,一系列的 ω -氟基硫代烷基丙烯酸酯也都可以使用,由此制备的共聚物耐油性极佳,耐寒性能可达丙烯酸丁酯橡胶水平,选择和调整丙烯酸酯的品种和用量,例如恰当选择丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲氧基乙基丙烯酸酯的用量,可使橡胶在耐低温、耐油、物理力学性能几方面获得极好平衡。

(2) 交联单体 均聚丙烯酸酯橡胶难以交联,需与提供交联反应的单体共聚以解决硫化问题。较早使用的交联单体为 2-氯乙基乙烯醚和丙烯腈,但由于 2-氯乙基乙烯醚的氯原子和丙烯腈的氰基活性低,硫化困难,需用活性大的烷基多胺作硫化剂,造成了加工上一系列困难。近年来逐步开发了一些反应活性高的交联单体,主要有四种类型:① 烯烃环氧化物,如烯丙基缩水甘油醚、缩水甘油丙烯酸酯、缩水甘油甲基丙烯酸酯等;② 含活性氯原子的化合物,如氯乙酸乙烯酯、氯乙酸丙烯酸酯;③ 酰胺类化合物,主要有 *N*-烷氧基丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺;④ 含非共轭双烯烃单体,如二环戊二烯、甲基环戊二烯及其二聚体、1,1-亚乙基降冰片烯等。

含不同交联单体的丙烯酸酯橡胶,硫化体系不同,其加工特性也随之变化,成为丙烯酸酯橡胶的分类基础。丙烯酸酯橡胶侧链上引入环氧基作为交联点,可在羧酸铵盐等物

质作用下,打开环氧基,使分子间发生交联反应。引入活性很高的氯化物,可用金属皂/硫磺等多种硫化体系进行硫化。以酰胺类化合物为交联单体可获得一种与通常橡胶具有不同硫化特性的自交联型丙烯酸酯橡胶,即在一定的温度条件下,橡胶本身产生交联反应。带有双键的丙烯酸酯橡胶,利用共聚物上的双键,可像普通三元乙丙橡胶一样,用硫磺-促进剂体系硫化。

新交联单体的应用,极大地改进了丙烯酸酯橡胶的硫化特性,推动了丙烯酸酯橡胶应用的发展。

(3)其他组分 除上述两种主要成分外,为改进某些性能,有时引入少量其他单体。如前所述,提高丙烯酸高级烷基酯比例,可改善橡胶耐寒性能,但同时因聚合物黏度降低,严重影响炼胶等工艺性能,若聚合时引入0.5份二乙烯单体或多官能单体(如二甲甲基丙烯酸乙酯、羟甲基丙烯酸酰胺、丙烯基丙烯酸酯等)使聚合物产生轻度交联,可有效地解决这一问题。其他单体如苯乙烯可降低吸湿性,提高耐水性,改善耐电、耐寒性能;丙烯腈可赋予硫化胶较高的硬度、扭转模量和耐抽性能,乙烯基三烷基硅烷或乙烯基三烷氧基硅烷可提高耐热老化性能。

2. 丙烯酸酯橡胶的品种

丙烯酸酯橡胶商品牌号很多,如前所述,含不同的交联单体的丙烯酸酯橡胶,加工时硫化体系亦不相同,由此可将丙烯酸酯橡胶划分为含氯多胺交联型、不含氯多胺交联型、自交联型、羧酸铵盐交联型、皂交联型等五类,此外,还有特种丙烯酸酯橡胶。

(1)含氯多胺交联型 是丙烯酸乙酯与2-氯乙基乙烯醚的共聚物,为改善耐寒性能可部分引进丙烯酸丁酯,通常以含氯多胺类化合物为交联剂,亦可用硫脲(促进剂NA-22)与铅丹并用体系硫化。该橡胶耐油和耐热氧老化性能最好,耐候、耐臭氧和耐紫外线性能也突出,虽然加工性能与耐寒性能差,目前仍广泛使用。

(2)不含氯多胺交联型 不含氯多胺交联型为丙烯酸丁酯与丙烯腈共聚物,若引入部分丙烯酸乙酯,可改善硫化胶耐油及耐热氧老化性能,但耐寒和耐水性能稍有降低。中国研制的BA型丙烯酸酯橡胶即属于这一类型,是88份丙烯酸丁酯与12份丙烯腈共聚物。

以上两类多胺交联型丙烯酸酯橡胶的加工性能差,特别是硫化速度慢成为加工应用的主要问题。

(3) 羧酸铵盐交联型 这一类型橡胶以羧酸铵盐(主要是苯甲酸铵)为硫化剂,其加工性能良好,交联速度快,抗压缩变形性优良。缺点是硫化时易黏模,污染模型,并放出有味气体,耐热老化性能比多胺交联型差,但优于皂交联型。

(4) 自交联型 自交联型为多元共聚物,是依靠聚合物内部活性基团间在一定温度条件下相互反应实现交联的,不加硫化剂即可硫化。虽然如此,它在生胶贮存、加工安全性、硫化速度几方面都令人满意。生胶在室温下贮存 10 个月或 60℃ 下贮存六周性能变化很少,图 1-14 表明它在 150℃ 的温度作用下开始产生焦烧,而在 120℃ 左右相当安全。

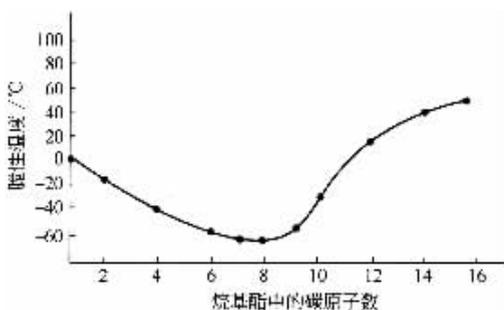


图 1-14 自交联型橡胶(Hycar 2121 × 58)生胶热稳定性

(5) 皂交联型 皂交联型丙烯酸酯橡胶所含交联单体活性低,可用多种物质硫化,其中金属皂/硫黄硫化体系因硫化速度快,加工性能良好,且价廉、无毒而受到重视,但皂交联型橡胶是耐热氧老化性能最差的一种。

二、丙烯酸酯橡胶的特性

丙烯酸酯橡胶结构的饱和性以及带有极性酯基侧链决定了它的主要应用性质,即耐热氧老化性能和耐油性能优异,而耐寒、耐水、耐溶剂性能差。

(1) 耐热氧老化和耐油性能 丙烯酸酯橡胶主链由饱和烃组成,且有羧基,比主链上带有双键的二烯烃橡胶稳定,特别是耐热氧老化性能好,比丁腈橡胶使用温度可高出 30~60℃,最高使用温度为 180℃,断续或短时间使用可达 200℃ 左右,在 150℃ 热空气中老化数年无明显变化。几种橡胶经 8h 老化,拉伸强度降低 25% 的温度(炭黑配合)对比如下:

硅橡胶	279℃	丁苯橡胶	134℃
丙烯酸酯橡胶	218℃	天然橡胶	102℃

氯丁橡胶

155℃

丙烯酸酯橡胶的极性酯基侧链,使其溶解度参数与多种油,特别是矿物油相差甚远,因而表现出良好的耐油性,这是丙烯酸酯橡胶的重要特性。室温下其耐油性能大体上与中高丙烯腈含量的丁腈橡胶相近,优于氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、硅橡胶。但在热油中,其性能远优于丁腈橡胶,见表 1-15。丙烯酸酯橡胶长期浸渍在热油中,因臭氧、氧被遮蔽,因而性能比在热空气中更为稳定。可以建立这样一个概念,在低于 150℃ 温度的油中,丙烯酸酯橡胶具有近似氟橡胶的耐油性能,在更高温度的油中,仅次于氟橡胶;此外,耐动植物油、合成润滑油、硅酸酯类液压油性能良好。

表 1-15 丙烯酸酯橡胶与丁腈橡胶耐热油性能对比(重油 149℃,浸渍 70h)

性能变化情况	丁腈橡胶	丙烯酸酯橡胶	性能变化情况	丁腈橡胶	丙烯酸酯橡胶
拉伸强度保持率/%	0	65	体积变化率	+1.6	+9.4
扯断伸长率保持率/%	2	71	180°弯曲	开裂	合格
硬度变化(邵氏 A)	+20	+17			

近年来,极压型润滑油应用范围不断扩大,即在润滑油中添加 5%~20% 以氯、硫、磷化合物为主的极压剂,以便在苛刻工作条件下在金属件表面形成润滑膜,以防止油因受热等而引起烧结。随各类机械设备性能的不断提高及轻型化,极压剂也利用到液压传动器油、蜗轮油及液压油中。带有双键的丁腈橡胶在含极压剂的油中,当温度超过 110℃ 时,即发生显著的硬化与变脆,此外,硫、氯、磷化合物还会引起橡胶解聚,影响使用。丙烯酸酯橡胶对含极压剂的各种油十分稳定,使用温度可达 150℃,间断使用温度可更高些,这是丙烯酸酯橡胶最重要的特征。

应当指出,丙烯酸酯橡胶耐芳烃油性较差,也不适于在与磷酸酯型液压油、非石油基制动油接触的场所使用。

(2)耐寒、耐水、耐化学药品性能 丙烯酸酯橡胶的酯基侧链损害了低温性能,标准的含氯多胺交联型与不含氯多胺交联型的脆化温度分别为 -12℃ 及 -24℃,经努力,一些新型丙烯酸酯橡胶的耐寒性有了较大的改进,但是仍然只有 -40℃,比一般合成橡胶差。

由于酯基易于水解,使丙烯酸酯橡胶在水中的膨胀大,BA 型橡胶在 100℃ 沸水中经 72h 后增重 15%~25%,体积膨胀 17%~27%,耐蒸汽性能更差。另外,它在芳香族溶剂、

醇、酮、酯以及有机氯等极性较强的溶剂和无机盐类水溶液中膨胀显著,在酸碱中不稳定。

(3)物理力学性能 丙烯酸酯橡胶具有非结晶性,自身强度低,经补强后拉伸强度最高可达 12.8 ~ 17.3MPa,低于一般通用橡胶,但高于硅橡胶等。

温度对丙烯酸酯橡胶的影响与一般合成橡胶相同,在高温下强度下降是不可避免的,但弹性显著上升,这是一特点,对于作密封圈及在其他动态条件下使用的配件非常有利。在 150℃下丙烯酸酯橡胶的许多物理力学性能,如拉伸强度、扯断伸长率、弹性等均显示了与硅橡胶大体相同的水平。

(4)其他性能 丙烯酸酯橡胶的稳定性还表现在对臭氧有很好的抵抗能力,抗紫外线变色性也很好,可着色范围宽广,适于作浅色涂覆材料,此外还有优良的耐候老化、耐曲挠和割口增长、耐透气性,但电性能较差。

三、丙烯酸酯橡胶的应用

丙烯酸酯橡胶广泛用于耐高温、耐热油的制品中。由于硅橡胶耐油性差,丁腈橡胶耐热性低,在耐热和耐油综合性能方面,丙烯酸酯橡胶仅次于氟橡胶,在生胶品种中占第二位,在制造 180℃高温下使用的橡胶油封、O 形圈、垫片和胶管中特别适用。在使用条件不十分苛刻,而用氟橡胶又不经济的情况下,丙烯酸酯橡胶可被选用。

国际上,以丙烯酸酯橡胶作汽车各类密封配件占绝对优势,被人们称为车用橡胶。在美国每辆汽车平均耗用 1kg 丙烯酸酯橡胶,主要是作高温油封。丙烯酸酯橡胶作为适宜于高温极压润滑油的材料应用迅速扩大,成为汽车工业上不可缺少的材料之一。丙烯酸酯橡胶在汽车上用量最大的是变速箱密封、活塞杆密封,其次是火花塞帽、散热器或加热器软管、阀门杆挡油器以及软木垫的胶黏剂、海绵胶垫等。它与硅橡胶和丁腈橡胶相比较,可概括为表 1-16 的内容。在汽车用油封材料中,目前国外约有 70% 仍使用丁腈橡胶,有 30% 使用丙烯酸酯橡胶,这主要是由于丙烯酸酯橡胶加工困难,以及性能方面压缩变形大、低温性能不好等缘故。

表 1-16 丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶和硅橡胶在汽车上应用的对比

应用方面 \ 胶 种	丁腈橡胶	丙烯酸酯橡胶	硅橡胶
变速箱密封	部分应用	最多	甚少
垫片	最多	甚少	部分应用
胶管	最多	部分应用	甚少
垫圈	最多	甚少	部分应用
旋转轴密封	甚少	部分应用	最多
火花塞护套	甚少	部分应用	最多
活塞杆密封	部分应用	最多	甚少

除汽车工业外,丙烯酸酯橡胶所具有的许多优良特性如耐臭氧、气密性、耐屈挠与耐日光老化等,使它具有很大的应用潜力,如用于海绵、耐油密封垫、隔膜、特种胶管及胶带、容器衬里、深井勘探用橡胶制品等。在电器工业中部分取代价昂的硅橡胶,用于高温条件下与油接触的电线、电缆的护套,电器用垫圈、套管等。在这方面的应用将随丙烯酸酯橡胶耐寒性能的改进而不断扩大。此外,由于丙烯酸酯橡胶的透明性及与织物的黏着性良好等,因而在贴胶及涂覆材料方面的应用也逐渐增加。此外,还用作输送特种液体的钢管衬里、减震器缓冲垫等。该胶在航空工业、火箭、导弹等尖端科学部门也有应用,如用于制备固体燃料的胶黏剂等。丙烯酸酯橡胶还适于制备耐油的石棉-橡胶制品。

第十七节 胶粉和再生胶

一、胶粉

胶粉指废旧橡胶制品经粉碎加工处理而得到的粉末状橡胶材料。

1. 分类

按不同的方法可有不同的分类。按制法分为常温胶粉、冷冻胶粉、超微细胶粉和精细胶粉,按原料来源可分为载重胎胶粉、乘用车胎胶粉以及鞋胶粉等,按活化与否可分为活

化胶粉及未活化胶粉 按粒径的大小分超细胶粉和一般胶粉。

2. 胶粉的性能

从粉体工程上讲,胶粉是一种粉粒状材料。所以对胶粉来说粒子尺寸(比表面积)、表面形态及基团和本身的成分对于它的使用性能将有重要影响。不同制法胶粉的尺寸及表面情况见表 1-17 所示。

表 1-17 不同制法胶粉的尺寸及表面情况

粉碎方法	粒 径		表 面 情 况
	μm	目	
常温胶粉	300 ~ 1400	12 ~ 47	凹凸不平,有毛刺,利于与胶结合 较平滑
冷冻胶粉	75 ~ 300	47 ~ 200	
超微细胶粉	75 以下	200 以上	

胶粉越细,其性能越好。例如冷冻方法粉碎的不同粒径胶粉在丁苯橡胶与顺丁橡胶并用比为 75/25 的胶料中配入 40 份, $143^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ 硫化制取的硫化胶性能列于表 1-18。越细的胶粉其硫化胶的拉伸强度、伸长率和磨耗等越接近于未加胶粉的。而耐疲劳性、抗裂口增长等性能均比未加胶粉的高,越细的提高幅度越大。

表 1-18 冷冻法粉碎的不同粒径胶粉对胶料性能的影响

胶粉粒径/ μm 标准筛号/目	无胶粉	< 63 200	< 100 120	< 140 90	< 160 80	< 200 60	< 250 50
300% 定伸强度/MPa	12.5	12.2	12.1	12.0	11.4	11.2	11.0
拉伸强度/MPa	18.7	18.5	18.0	17.8	17.5	17.1	6.8
扯断伸长率/%	485	475	470	465	465	465	460
撕裂强度/(kN/m)	55	65	63	62	62	60	58
硬度(TM-2)	64	66	66	66	65	64	64
回弹率/%	32	31	32	32	32	32	32
拉伸疲劳(150%)千次	9.1	30.5	26.4	24	22	17.4	15
弯曲疲劳/千次	100	300	240	180	113	100	90
抗裂口增长/千次	36.5	105	90	85	74	58	48

注 配方为丁苯橡胶 75,顺丁橡胶 25,冷冻法胎面胶粉 40,硫化条件为 $143^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ 。

3. 应用

一般胶粉主要在低档制品中大量掺用,也可以少量地用于胎面以减少轮胎的动态生热及寿命,例如鞋的中底掺 100 份甚至更多。在建材中应用,如铺设运动场地、铺设轨道床基、减震减噪声等场合。在沥青产品中高温下加胶粉混匀用于铺路面和屋顶防水层效果均很好。在高档产品中有时可用少量超细胶粉,超细胶粉由于能提高撕裂、疲劳等性能,所以在某些制品中还特别要求掺用。例如,在胎面胶中掺入 10 份细度 100 目以上的胶粉能提高轮胎的行驶里程。表面活化的胶粉比未活化的胶粉性能还会有进一步的提高,应用将进一步扩大。

二、再生胶

再生胶是指废旧硫化橡胶经过粉碎、加热、机械处理等物理化学过程,使其从弹性状态转变成具有塑性和黏性的、能够再硫化的橡胶,简称再生胶。

1. 再生胶生产工艺方法

再生胶的生产,中国目前主要采用水油法、油法和动态脱硫法。

(1)油法 工艺简单,厂房无特殊要求,建厂投资低,生产成本少,无污水污染。但再生效果差,再生胶性能偏低,对胶粉粒度要求较小(28~30目),适合于胶鞋和杂胶品种及中小规模生产。

(2)水油法 工艺复杂,厂房为楼房,有特殊要求,生产设备多,建厂投资大,胶粉粒度要求较小,生产成本较高。有污水排放,所以应有污水处理设施。但再生效果好,再生胶质量高且较稳定,特别对含天然橡胶成分多的废胶能生产出优级再生胶。适合于轮胎类、胶鞋类、杂胶类等废胶品种和中大规模生产。

(3)高温动态脱硫法 废胶不需粉碎很细,一般 20 目左右即可。适用胶种广,天然橡胶、合成橡胶的废胶均可脱硫,且脱硫时间短,生产效益好。纤维含量可达 10%,高温时可全部炭化。没有污水排放,对环境污染小,再生胶质量好,生产工艺较简单等。但设备投资较油法大,脱硫工艺条件要求严格,适合于各类废胶品种和中大规模生产。

另外,快速脱硫法、化学处理法和微波法的研究都取得了进展,并且在一些厂投入生产。

不论采用何种再生方法,再生胶的制造工艺都分为废胶分类、切胶、洗胶、粉碎、再生

精炼等工段或工序。切胶、洗胶、粉碎等为前道工序也称废胶处理工段,其目的是制造出胶粉。再生工段是关键工段,目的是使硫化胶粉再生获得塑性,所谓“再生”即由此而来。捏炼、滤胶、精炼是最后工序,也称精炼工段,其目的是对再生后的胶粉进行精制加工制成再生胶成品。

2. 再生机理

再生胶的主要反应过程叫“脱硫”(或再生)。脱硫原系指从硫化橡胶中把结合硫黄脱出而成为未硫化状态,也是一个与硫化相反的过程。然而,这在实际生产中是不可能的。真实的情况只能使硫化胶发生部分降解,破坏原有的网状结构,从而使废旧硫化胶的可塑性得到一定的恢复。

再生作用的实质是热、氧、机械力和化学再生剂的综合降解作用。通过这些降解作用促使硫化胶分子在交联点及交联点间的分子主链处发生不规则的断裂。这种不规则的断裂,导致了再生胶中包括两部分物质,即可溶于三氯甲烷的溶胶部分与不溶于三氯甲烷的凝胶部分。由于交联键和分子链降解,溶胶部分脱离开了硫化胶的总网络,它们的相对分子质量可从几千到几百万。凝胶部分则仍保持硫化胶的三维空间结构,只是由于降解而呈非常疏松的结构状态。

3. 影响硫化胶再生的主要因素

影响硫化胶再生的主要因素有机械力、热氧、软化剂和活化剂四个方面。

(1)机械力的作用 机械力可使硫化胶的网状结构破坏,发生于 C—C 键或 C—S 键上,而机械作用的研磨又能使橡胶分子在其与炭黑粒子表面的缔合处分开。所有这些断裂大多数是在比较低的温度下发生的,断裂程度与温度密切相关。

(2)热氧的作用 热能促使分子运动加剧,导致分子链的断裂。在大约 80℃时,热裂解明显,到 150℃左右,热裂解速度加快,然后每升高 10℃热裂解速度大约加快 1 倍。裂解后的自由基停留在裂解分子的末端,呈现不稳定状态。如果这样的分子相遇在其末端具有再结合的能力,若没有其他物质存在,随着自由基浓度增加,裂解速度会逐渐减慢。氧的存在可使自由端基与氧作用,生成氢过氧化物等。而氢过氧化物本身也能加剧橡胶网状结构破坏,大大加快了再生速度。

(3)软化剂的作用 软化剂是低分子物质,容易进入硫化胶网状中去,起溶胀作用,使

网状结构松弛,从而增加了氧化渗透作用,有利于网状结构的氧化断裂,并能降低重新结构化的可能性,加快了再生过程。由于这类物质能溶于橡胶中并且本身具有一定的黏性,因此能提高再生胶的塑性与黏性。软化剂用量一般为 10~20 份,常用的品种有煤焦油、松焦油、松香、妥尔油、双戊烯等。

(4)再生活化剂的作用 再生活化剂简称活化剂,在再生脱硫过程中能分解出自由基。该自由基可加速热氧化速度或起自由基接受体的作用,来稳定热氧化生成的橡胶自由基,阻止它们再度结合。同时再生活化剂还能引发双硫键和多硫键的降解,提高硫化胶再生时交联的破坏程度,从而达到尽快再生之目的。少量(1~2.5 份)再生活化剂即 Q8 显示出明显的再生效果。常用的再生活化剂有芳香族硫醇二硫化物,如活化剂 42Q(多烷基苯酚二硫化物)、活化剂 90Q(多烷基芳烃二硫化物)、活化剂 46Q(4,6-二叔丁基-3-甲基苯酚二硫化物)、活化剂 681Q(间二甲苯二硫化物)、苯胍、胺及金属氧化物等。

4. 再生胶的使用意义和应用

再生胶在橡胶工业中变废为宝,它具有一定的塑性和补强作用,易与生胶和配合剂混合,加工性能好,它能代替部分生胶掺入橡胶制品中,亦可单独制作橡胶制品。这不仅扩大了橡胶的来源,节约了生胶,降低制品成本,还能改善胶料的工艺性能,节省加工能耗,并可改善制品的某些性能,从而收到一系列的技术和经济效果。使用再生胶有以下优点。

①价格便宜。其橡胶含量约为 50%,并含有大量有价值的软化剂、氧化锌和炭黑等。而其扯断强度可达 9~10MPa 以上。

②有良好的塑性,易与生胶和配合剂混合。因此掺用再生胶混炼时,不仅使混炼胶质量均匀,并可节省工时,降低动力消耗。

③使用再生胶,可使混炼、热炼、压延、压出等加工过程的生热减少,从而可避免因胶温过高而焦化,这对炭黑含量多的胶料尤为重要。

④掺用再生胶的胶料流动性好,因此压延、压出速度快,压延时的收缩性和压出时的膨胀性小,半成品外观缺陷少。

⑤掺用再生胶的胶料热塑性小,因此在成型和硫化时易于保持原形。

⑥硫化速度快,硫化返原倾向小。

⑦可提高制品的耐油和耐酸碱性能。

⑧耐老化性好,能改善制品的耐自然老化及耐热氧老化性能。

基于上述优点,再生胶可广泛用于各种橡胶制品。如胶鞋的海绵中底可以大量掺用或全用再生胶。在轮胎生产中,再生胶可用于制造垫带、钢丝圈胶、三角胶条等,对于小规格的乘用车胎的帘布层胶、胎侧胶及胎面底层胶等也可适量地使用再生胶。汽车用胶板、室内橡胶地毯、某些工业用胶管和各种压出制品、模型制品均可掺用部分再生胶。另外,硬质胶板、蓄电池壳也可掺用再生胶制造。总之,对力学强度等物理力学性能要求不高的橡胶制品,均可掺用再生胶制造。一般,全部使用再生胶的情况较少,而并用情况较多。除了丁基橡胶外,再生胶与各种通用橡胶都能很好互溶,使用时不会有什么困难。

除此之外,再生胶在建筑材料方面也有应用,如油毡、冷粘卷材、防水涂料、密封胶腻子等。在市政工程方面可做地下管道的防护层、电缆防护层,防水、防腐材料及铺路面的防龟裂材料等。

但需指出,再生胶由于相对分子质量很小,所以强度低、弹性差、不耐磨,不耐撕裂、屈挠龟裂大,因此它不能用于制造物理力学性能要求很高,特别是要求耐磨、弹性好、耐撕裂的制品,如汽车轮胎胎面胶和内胎等。

使用再生胶时,在配方设计时应注意的是,必须依据再生胶中橡胶烃的含量及其硫化胶性能来等量代替生胶(一般100份轮胎再生胶只能代替30份生胶使用),再生胶中的其他成分可视为填料和软化剂等,因此可适当地减少配方中的活性剂、防老剂、填充剂及软化剂等的用量。

第二章 橡胶的硫化体系

第一节 概述

一、硫化的基本概念

1. 硫化的定义

硫化是指橡胶的线形大分子链通过化学交联而构成三维网状结构的化学变化过程。进而胶料的物理性能及其他性能都发生根本变化。橡胶分子链在硫化前后的状态如图 2-1 所示。

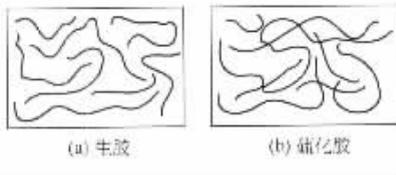


图 2-1 橡胶分子链硫化前

后的网络结构示意图

橡胶硫化是橡胶制品制造工艺的最后一个流程,也是橡胶制品加工中最主要的物理-化学过程。这一过程使未硫化胶料转变为硫化胶,从而赋予橡胶各种宝贵的物理性能,使橡胶成为广泛应用的工程材料,在许多重要部门和现代尖端科技,如交通、能源、航天航空及宇宙开发的各个方面都发挥了重要作用。

硫化反应是美国人 Charles Goodyear 于 1839 年发现的。他将硫黄与橡胶混合加热制得性能较好材料。这一发现是橡胶发展史上最重要的里程碑。英国人 Hancock 最早把这一方法用于工业生产,他的朋友 Brockeden 把这一生产过程称做硫化,直至今日,橡胶工艺

科学家仍然沿用这一术语。现在人们认识到这一过程是高聚物大分子链交联形成网络结构,它严格限制了分子链的互相滑动。除了硫磺外,人们又陆续发现了许多化学物质,例如过氧化物、金属氧化物、醌肟类化合物、胺类化合物……等都可使橡胶硫化,有些胶料不用硫化剂,用 γ 射线辐射也能硫化。但是,无论交联剂品种或硫化方法如何变化,硫磺在橡胶工业用交联剂中仍占统治地位,硫化仍然是橡胶工业最重要的环节,因此硫化就成为交联的代表性用语。

硫化过程是交联过程,或称网络结构化过程,是20世纪50年代和60年代的普遍看法。60年代末期和70年代初期热塑性橡胶(thermoplastic rubber,简称TPR)的出现和发展,使橡胶交联过程有多相变化特征概念得以充实和加宽。随着合成橡胶的发展并通过对各种合成胶结构、硫化过程及硫化胶结构的研究发现,硫化胶的结构是复杂的,其中有化学交联键交联,也有分子间作用力所形成的组合,如结晶区和氢键,或其他形式的化学键如离子键的交联。这些形式所缔合的硫化胶结构形成三维网状。例如氯丁橡胶、羧基橡胶等在硫化过程中,由于极性基团的原因,形成离子键的特殊结构分子网,如图2-2所示。

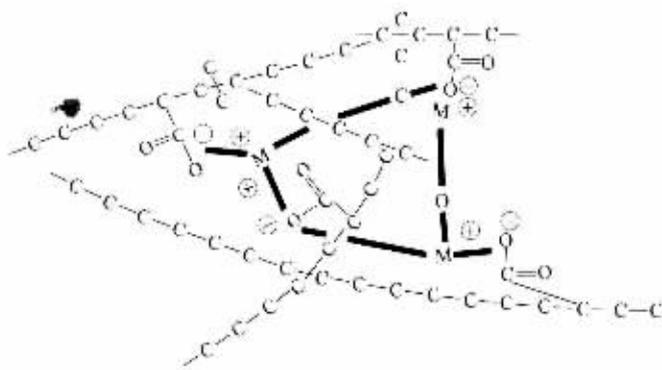


图2-2 羧基橡胶硫化胶网络结构示意图

(羧基阴离子和金属阳离子的静电结合)

热塑性弹性体的嵌段共聚物,它所形成的三维网络的连接点是分子链一些硬链段靠分子间作用力结合在一起,如图2-3所示。热塑性弹性体通过各种分子间作用力如氢键、结晶、聚集相(即硬嵌段)等约束成分缔合的网络都是物理交联键,而其他化学形式的交联如通过配合离子键或可逆共价键或接枝所形成的热塑性弹性体的网络结构与硫化形成的

化学交联概念不同,它们是可逆的,又称“热消除”交联键(heat-fugitive cross links)。在高温下,热塑性弹性体表现为塑性,交联键消失。在 100°C 以下,又具有硫化胶的综合性能。由此看来,原来硫化的概念是描述线形分子的橡胶通过化学共价键的交联转化为三维网络的含义,现在应扩展。但是,现代的硫化概念仍然是线形的橡胶分子链通过化学交联形成三维网状结构的过程。

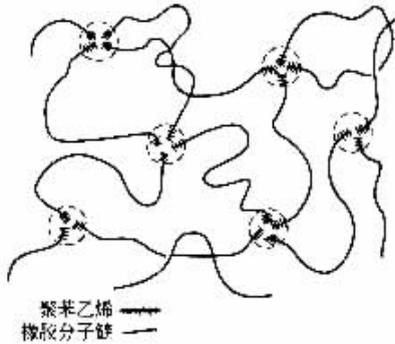


图 2-3 热塑性弹性体网络示意图

橡胶经硫化(交联)使原结构发生改变,这必然导致橡胶在物理及化学性质方面的变化。橡胶在硫化过程中物理力学性能的变化如图 2-4 所示。

橡胶的硫化过程,是硫化胶结构连续变化的过程。如天然橡胶的交联键数量在一定的硫化时间内逐渐地增加,而达到一个极限值后又有所下降。此外,硫化过程中所生成的交联键类型以及交联键的分布都依硫化过程有所变化。

由图 2-4 可知,不同结构的橡胶,在硫化过程中物理力学性能的变化虽然有不同的趋向,但大部分性能的变化却基本一致,即随硫化时间的增加,除了扯断伸长率和永久变形是下降外,其余指标均是提高的。因为,未硫化的生胶是线形结构,其分子链具有运动的独立性,而表现出可塑性大,伸长率高,并具有可溶性。经硫化后,在分子链之间形成交联键而成为空间网状结构,因而在分子间除次价力外,在分子链彼此结合处还有主价力发生作用,并且交联键的存在,使分子链间不能产生相对滑移,但链段运动依然存在。所以硫化胶比生胶的拉伸强度大、定伸应力高、扯断伸长率小而弹性大,并失去可溶性而只产生有限溶胀。

此外,硫化胶的耐温范围大大变宽。以天然橡胶为例,其生胶仅在 $5\sim 35^{\circ}\text{C}$ 范围内保

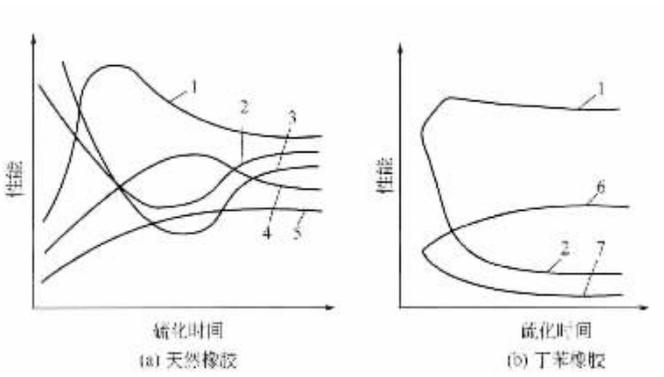


图 2-4 硫化过程中橡胶物理力学性能的变化

1—拉伸强度 2—扯断伸长率 3—溶胀性能 4—回弹性；

5—硬度 6—定伸应力 7—永久变形

持弹性,而硫化胶可在 $-40 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 的广泛温度范围内保持高弹性。因为交联限制了分子链的运动,使低温下不易结晶变硬,而高温下又不产生塑性流动的结果。

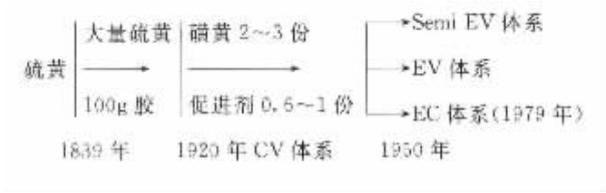
还有,硫化过程中,由于交联作用,使橡胶分子结构中的双键或活性官能团的数量逐渐减少。另一方面,交联键的不断形成使橡胶分子链段的热运动减弱,低分子物质的扩散作用受到阻碍。因此,使橡胶的化学稳定性、耐热氧老化性得到提高,同时,橡胶的耐气透性及密度也有所提高。

2. 硫化体系简介

自 1839 年发现了硫黄硫化橡胶以来,橡胶工业得到飞跃的发展。下面列举几个橡胶硫黄硫化的历史进展:

年份	硫化系统	硫化时间	温度	发明者
1839 年	硫黄	9 ~ 10h	140 $^{\circ}\text{C}$	Goodyear
1844 年	S + PbO		140 $^{\circ}\text{C}$	Goodyear
1906 年	S + PbO + 苯胺	1 ~ 2h	140 $^{\circ}\text{C}$	Mark Oenslager
1920 年	S + ZnO + 苯胺 + 硬脂酸	20 ~ 40min	140 $^{\circ}\text{C}$	Bayer
1921 年	S + ZnO + 促进剂 D + 硬脂酸	20 ~ 30min	140 $^{\circ}\text{C}$	
1925 年	S + ZnO + M + 硬脂酸	约 10min	140 $^{\circ}\text{C}$	
1930 年	S + ZnO + DM + 硬脂硬	约 10min	140 $^{\circ}\text{C}$	

由于硫黄价廉易得,资源丰富,硫化胶性能好,仍是最佳的硫化剂。经过 100 多年的研究及发展,已形成几个基本的不同层次的硫黄硫化体系,组成层次表示如下:



CV 代表普通硫黄硫化体系 ,Semi EV 代表半有效硫黄硫化体系 ,EV 代表有效硫化体系 ,EC 代表平衡硫化体系。以上四个不同的硫黄硫化体系在不同橡胶制品中得到了广泛的应用。

二、橡胶的硫化历程

(一)橡胶的硫化历程

1. 橡胶硫化反应过程

一个完整的硫化体系主要由硫化剂、活化剂、促进剂所组成。硫化反应是一个多元组分参与的复杂的化学反应过程。它包含橡胶分子与硫化剂及其他配合剂之间发生的一系列化学反应。在形成网状结构时伴随着发生各种副反应。其中 ,橡胶与硫黄的反应占主导地位 ,它是形成空间网络的基本反应。

硫化过程可分为三个阶段。第一阶段为诱导阶段。在这个阶段中 ,先是硫黄、促进剂、活化剂的相互作用 ,使氧化锌在胶料中溶解度增加 ,活化促进剂 ,使促进剂与硫黄之间反应生成一种活性更大的中间产物 ,然后进一步引发橡胶分子链 ,产生可交联的橡胶大分子自由基(或离子)。第二阶段为交联反应 ,即可交联的自由基(或离子)与橡胶分子链产生反应 ,生成交联键。第三阶段为网络形成阶段 ,此阶段的前期 ,交联反应已趋完成 ,初始形成的交联键发生短化、重排和裂解反应 ,最后网络趋于稳定 ,获得网络相对稳定的硫化胶。

2. 硫化历程图

在硫化过程中 ,橡胶的各种性能随硫化时间而变化。将橡胶的某一种性能的变化与硫化时间作曲线图 ,即得硫化历程图。从图 2-5 可以看出 ,天然橡胶在硫化过程中 ,拉伸强度、回弹性、伸长率和溶胀性能都是按照出现极大值或极小值的动力学曲线而变化。而对于带有乙烯侧基的丁苯橡胶、丁腈橡胶等 ,在硫化过程中也有类似的变化 ,只不过在较

长的硫化时间内,各种性能的变化较为平坦,曲线出现的极大或极小值不甚明显。在工艺加工中正确掌握这种变化规律,以控制橡胶的性能是非常重要的。

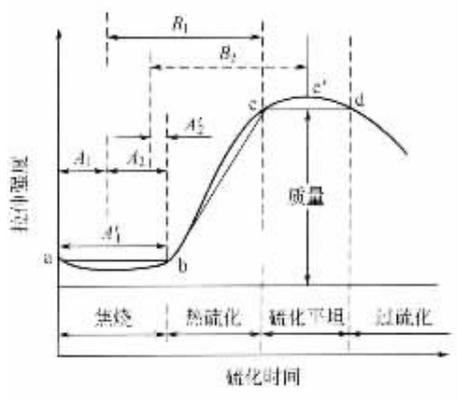


图 2-5 硫化历程图

在硫化过程中,胶料各种性能变化的转折时间,主要决定于生胶的性质、硫化条件、配合剂尤其是硫化体系配合剂的性质和用量。因此,研究硫化过程对于研究硫化配合剂和正确掌握配方技术极有裨益。通常,多采用橡胶的某一项物性随硫化时间的变化曲线,来表征硫化的历程和胶料性能变化的规律。如图 2-5 是用拉伸强度与硫化时间的变化关系曲线来描述整个硫化历程的,故称为硫化历程图。

图 2-5 中曲线的前半部是由门尼焦烧曲线作成,后半部是由拉伸强度曲线作成,两部分曲线构成一个完整的硫化历程。

通过对图 2-5 的分析,橡胶的硫化历程可分为三个阶段,第一阶段是硫化进行期,它包括硫化诱导期(也称焦烧时间)和热硫化时间两个小阶段;第二阶段是硫化平坦期;第三阶段是过硫化期。

(1) 硫化诱导期 为图 2-5 中的 ab 段。硫化诱导期系指正式硫化开始前的时间。即胶料放入模内随着温度上升开始变软,黏度下降,尔后达到一个最低值,由于继续受热,胶料开始硫化,从胶料放入模内至出现轻度硫化的整个过程所需要的时间称为硫化诱导期,通常称做焦烧时间。从此阶段的终点起,胶料开始发硬并丧失流动性,因此焦烧时间也可看做是胶料的定型时间。焦烧时间的长短是衡量胶料在硫化前的各加工过程,如混炼、压延、压出或注射等过程中,受热的作用发生早期硫化(即焦烧)现象难易的尺度。该

时间越长,越不容易发生焦烧,胶料的操作安全性越好。而焦烧时间的长短则主要取决于配方中的硫化体系,尤其是促进剂的品种和用量。

胶料的实际焦烧时间,包括操作焦烧时间 A_1 和剩余焦烧时间 A_2 两部分。操作焦烧时间是指在橡胶加工过程中由于热积累效应所消耗掉的焦烧时间,它取决于加工程度(如胶料返炼次数、热炼程度及压延、压出工艺条件等)。剩余焦烧时间是指胶料在模型中受热时保持流动性的时间。在操作焦烧时间和剩余焦烧时间之间没有固定界限,它随胶料操作和存放条件不同而变化,如果一个胶料经历的加工热历史越多,它占用的操作焦烧时间就越长(如图 2-5 中 A_1') ,则剩余焦烧时间就越短(如图 2-5 中 A_2') ,胶料在模型中流动时间就越少。因此一般的胶料都应避免经受反复多次的机械作用。

(2)热硫化时间 图 2-5 中的 bc 段为热硫化时间。此阶段中胶料进行着交联反应,逐渐生成网状结构,于是橡胶的弹性和拉伸强度急剧上升。此段时间的长短是衡量硫化速度快慢的尺度。从理论上讲,该时间越短越好。热硫化时间的长短,是由胶料配方和硫化温度所决定。

事实上,胶料在模型内的加热硫化的时间应等于剩余焦烧时间加上热硫化时间,即图 2-5 中所示的模型硫化时间 B_1 。然而每批胶料的剩余焦烧时间会有所波动,因而每批胶料的热硫化时间也会有所波动,其波动范围则在 B_1 和 B_2 之间。

(3)硫化平坦期 为图 2-5 中的 cd 段。此时交联反应已趋于完成,反应速度已缓和下来,随之而发生交联键的重排、热裂解等反应,由于交联和热裂解反应的动态平衡,所以胶料的扯断强度曲线出现平坦区。因为在此阶段中硫化胶保持有最佳的性能,因此成为工艺中取得产品质量的硫化阶段和选样正硫化时间的范围。平坦范围的宽度,可表明胶料热稳定性的好坏。而硫化平坦时间的长短也决定于胶料配方(主要是生胶品种以及硫化剂、促进剂和防老剂的品种和用量)。

(4)过硫化期 图 2-5 中 d 以后的部分,相当于硫化反应中网构形成的后期,存在着交联的重排,但主要是交联键及链段的热裂解反应,因此胶料的力学性能显著下降。

在硫化历程图中,从胶料开始加热起至出现平坦期止所经过的时间称为产品的硫化时间,也就是通常所说的“正硫化时间”,它等于焦烧时间和热硫化时间之和。但由于焦烧时间有一部分被操作过程所消耗,所以胶料在模型中加热的时间应为 B_1 ,即模型硫化时

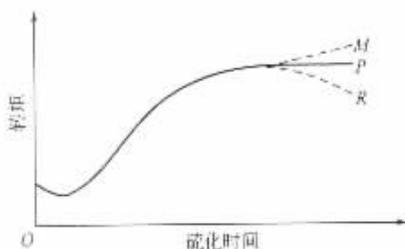


图 2-6 用硫化仪测定的硫化曲线

间,它等于剩余焦烧时间 A_2 加上热硫化时间。然而每批胶料的剩余焦烧时间有所差别,其变动范围在 A_1 和 A_2 之间。

另一种描述硫化历程的曲线是采用硫化仪测出的硫化曲线。形状和硫化历程图相似,是一种连续曲线,如图 2-6 所示。从图中可以直接计算各阶段所对应时间。

由硫化曲线可以看出,胶料硫化在过硫化阶段,可能出现三种形式:第一种曲线继续上升,如图中虚线 M ,这种状态是由于过硫化阶段中产生结构化作用所致,通常非硫磺硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和乙丙橡胶都可能出现这种现象;第二种情形是曲线保持较长平坦期,通常用硫磺硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶等都会出现这种现象;第三种是曲线下降,如图中虚线 R 所示,这是胶料在过硫化阶段发生网络裂解所致,例如天然橡胶的普通硫磺硫化体系就是一个明显的例子。

3. 硫化曲线及其参数

硫化曲线上的参数、硫化的各个阶段及它们之间的关系见图 2-7。

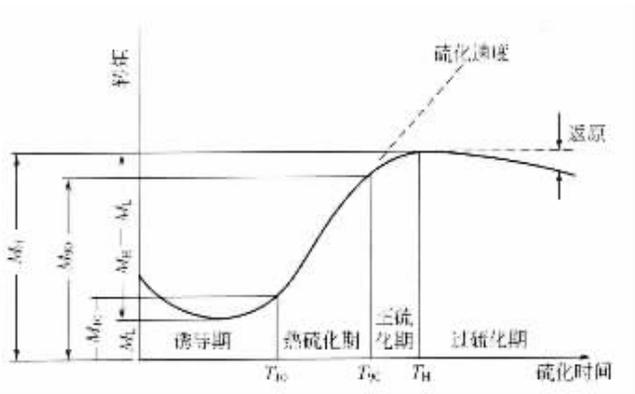


图 2-7 硫化曲线及其参数

由图可见,在硫化温度下,开始转矩下降,也就是黏度下降,到最低点后又开始上升,

这表示硫化的开始 随着硫化的进行 转矩不断上升并达到最大值。

从图 2-7 的硫化曲线上可见下列参数：

M_L (最小转矩); T_{10} (焦烧时间);

M_H (最大转矩); $M_{90} = M_L + (M_H - M_L) \times 90\%$

T_H (理论正硫化时间); T_{90} (工艺正硫化时间)。

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

图 2-7 中曲线上的各硫化阶段 :诱导期 ,热硫化期 ,平坦硫化期 ,过硫化期。在硫化反应开始前 ,胶料必须有充分的迟延作用时间以便进行混炼、压延、压出、成型及模压时充满模型。一旦硫化开始 ,反应要迅速。因此 ,硫化诱导期对橡胶加工生产安全至关重要 ,是生产加工过程的一个基本参数。在热硫化阶段 橡胶与硫黄的交联反应迅速进行 ,曲线的斜率即硫化速率与交联键生成速度基本一致 ,并符合一级反应方程式。如图 2-8 所示的交联反应的动力学曲线 ,它与图 2-7 的热硫化段的硫化曲线相同。从图 2-8 曲线可见 ,交联反应自一开始 ,交联密度近似直线增加 ,最后达最大值。从理论上 ,胶料达到最大交联密度时的硫化状态称为正硫化 ,它与图 2-7 中的对应点是硫化仪中的最大转矩 M_H 。所以正硫化时间是指胶料达到最大交联密度时所需要时间。显然 ,由交联密度来确定正硫化是比较合理的 ,它是现代各种硫化测量技术的理论基础。

(二) 硫化历程在橡胶加工中的应用

在配方设计时 ,硫化体系设计的根本原则是正确控制硫化历程。为此 ,在制定配方时 ,须经多次试验 ,找出合理的硫化历程。合理的硫化历程应具备四个条件。

①应有足够的焦烧时间 ,以与加工过程相适应。要充分保证胶料在加工过程中不发生焦烧 ,对于模型制品还要保证胶料在硫化模型内有一定的软化和流动 ,以充满模型 ,所以焦烧时间不应太短。但焦烧时间也不应过长 ,否则会拖长硫化时间。对于非模型制品 ,因需要较快的定型速度 ,焦烧时间更不能过长。

②应有较快的硫化速度(在制品厚度、热导率、热源允许的条件下) ,以提高生产效率。

③应有较长的硫化平坦期 ,以保证硫化操作中的安全 ,减少过硫危险以及制品各部位胶料硫化均匀一致 ,从而适应厚制品、多部件制品均匀硫化的需要。

④在满足上述要求的同时 ,应有较高的性能 ,即增高硫化曲线的峰值 ,以提高制品的

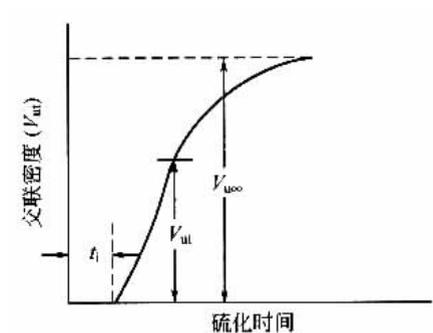


图 2-8 交联反应动力学曲线图

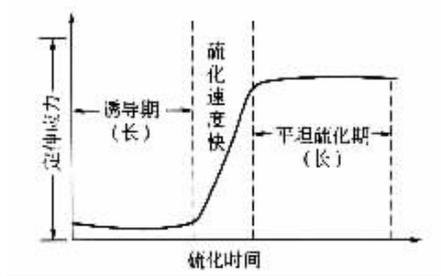


图 2-9 理想的硫化曲线

质量。

要实现上述条件,必须正确选择硫化条件和硫化体系。目前比较理想的是迟效性的次磺酰胺类促进剂的硫化体系。理想的硫化曲线如图 2-9 所示。

三、硫化胶交联结构与性能的关系

硫化胶的性能不仅与生胶的结构有关,更决定于硫化胶网状结构的性质。交联密度、交联键类型以及网状结构的均匀性都对硫化胶的物理力学性能和化学性能有着重要的影响。

1. 交联键的基本类型

不同的硫化体系和硫化条件,所得交联键的类型不同。而不同类型的交联键具有不同的键能,如表 2-1 所示。

表 2-1 不同类型的交联键与键能的关系

交联键类型	硫化体系	键能/(kJ/mol)
C—S _x —C	普通硫黄硫化(硫黄 + 促进剂 + 活性剂)	< 268.0
C—S—C	硫黄给予体硫化(TMTD 无硫化)	284.7
C—S ₂ —C	有效硫化	268
C—C	过氧化物、烷基酚醛树脂	351.7
C—O	金属氧化物、烷基酚醛树脂	360

2. 交联结构与硫化胶性能的关系

(1) 交联密度与硫化胶性能 交联密度反映了橡胶硫化(交联)程度的深浅,其表示方法有多种,常用 $\frac{1}{2}M_c$ 来表示。 M_c 为硫化胶网状结构相邻交联点间的橡胶链段的平均相对分子质量, $\frac{1}{2}M_c$ 则表示单位质量的硫化胶中含有的横键数量(或交联点数)。 M_c 越大,硫化程度越浅; M_c 越小,硫化程度越深,因此 M_c 与交联密度成反比。用 $\frac{1}{2}M_c$ 来表示交联密度,是因为每引入一个新的交联点,就相应引出两个有效交联链段。

硫化胶交联密度的大小,决定于硫化体系配合剂的选择及硫化条件。而交联密度的大小对硫化胶一系列性能会产生规律性影响。当交联键的类型相同时,随着交联密度的增加,硫化胶的定伸应力、硬度、回弹性(过高的交联密度除外)、定负荷条件下的耐疲劳龟裂性(交联密度适当提高时)提高,扯断伸长率下降,永久变形和动态生热减小,在溶剂中的溶胀减小。

而交联密度与拉伸强度之间不成正比关系,而是随交联密度的增加,拉伸强度有最大值。也即交联密度适当时,拉伸强度可达最大值(见图 2-10)。这是因为适当的交联程度,有助于分子链的定向排列和伸长结晶,所以强度上升;而过密的交联网构则阻碍分子链的定向排列,妨碍了结晶,所以强度反而下降。同时,交联密度过高时,会更加重交联键分布的不均匀性,致使应力分布更不均匀,也使拉伸强度下降。

交联密度和抗撕裂性能的关系与拉伸强度的相类似,只不过撕裂强度出现最大值时的交联密度范围比较窄,而且交联密度要比最大拉伸强度的交联密度低得多。这是因为在较低交联密度时,硫化胶有较高的伸长率,有助于撕裂强度的提高。

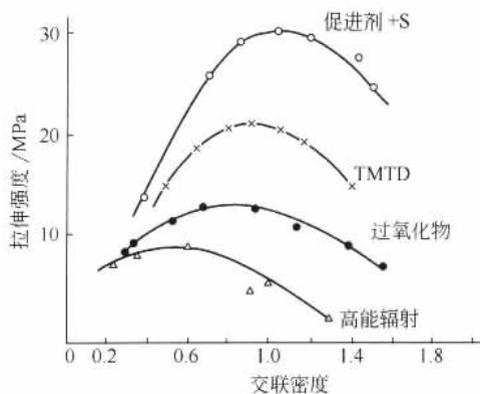


图 2-10 不同硫化体系硫化胶

交联密度与拉伸强度的关系

(2) 交联键的类型与硫化胶性能 从表 2-2 可知,多硫交联键的键能较低(习惯上称为“弱键”),所以,多硫交联键的热稳定性较差。而碳—碳键、碳—氧键、单硫键、双硫键等键能较高(习惯上称为“强键”),则具有优良的热稳定性,即有较高的抗硫化返原性、耐热老化性,而且动态条件下生热低。但含多硫交联键的硫化胶,却有较高的拉伸强度(见图 2-10)。

从图 2-10 可知,普通硫黄硫化体系的拉伸强度最高值可达 30MPa, TMTD 无硫硫化体系的拉伸强度最高值可达 20MPa, 而过氧化物硫化体系的拉伸强度最高值大约只有 13MPa。因为普通硫黄硫化体系所得交联键是以多硫键为主,并附以低硫键; TMTD 无硫硫化体系所得交联键是单硫键和双硫键,而过氧化物硫化体系只能得到碳—碳交联键。

在硫化网构中,交联键的分布是不均匀的,所以交联点间的链段长度 M_c 长短不一,当网构受力变形时,应力分布不均匀,即有的链段先受力和受力较大。如遇交联键强时,链段将在较低伸长下断裂,而产生分子流动,这就更加剧了应力分布的不均匀程度,最后导致网构的整个扯断。如果交联键是弱键,则当应力作用时,弱键很快断开,解除所受负荷,而将应力转移分配给邻近链段,使应力得到分散,网构作为一个整体,均匀地承受较大应力。而且交联键的较早断裂还有利于该部分主链的定向排列和伸长结晶。再者,弱键断裂后,在一定条件下还能再形成新的交联键,如图 2-11 所示。

这种交联键的重排,在一定程度上减缓了原始交联的不均匀性。以上因素均有利于

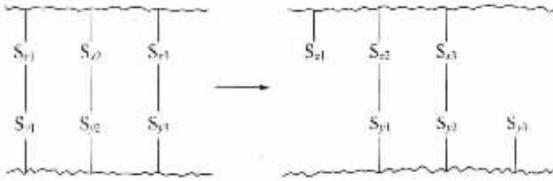


图 2-11 交联键的重排

提高硫化胶的强度。

如果网构中同时存在交联强键和弱键,当弱键断开时,强键继续维持着网构的高伸张状态,由于弱键的继续断裂,使集中的应力得到更好的均匀分散,并增多结晶区,而最终将以应力均匀分布的、由强键构成的整体网络的扯断,所以强度能达到更高水平。不同交联键类型不仅对硫化胶的拉伸强度有上述影响,而且对硫化胶的耐疲劳性能也有显著影响。当硫化胶网构中含有一定数量的多硫交联键时,耐疲劳龟裂性能提高。而网构中只有单一的单硫和双硫交联键或碳—碳交联键时,硫化胶的耐疲劳龟裂性能较低。因为有多硫交联键时,在温度和反复变形应力的作用下,多硫交联键的断裂和重排等作用缓和了应力作用的缘故。

此外,交联键的类型与硫化胶的弹性和抗压缩变形性也有密切关系。多硫交联键因有助于链段的运动性,所以提高了弹性,但因键能低、活动性大,而使压缩永久变形增大。而单硫、双硫和碳—碳交联键则表现为弹性较差,而压缩永久变形小。

第二节 橡胶的硫化剂

在一定条件下,能使橡胶发生硫化(交联)的化学物质统称为硫化剂(或交联剂)。

橡胶用的硫化剂种类很多,常用的有硫黄、硒、碲、含硫化合物、过氧化物、金属氧化物、酯类化合物、胺类化合物、树脂类化合物等。其中,硫黄、硒、碲及含硫化合物均属硫黄硫化剂范畴,主要用于天然橡胶和二烯类通用合成橡胶(丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶)的硫化,低不饱和度的丁基橡胶和某些流速较快的三元乙丙橡胶有时也可使用硫黄硫化,其他非硫黄类硫化剂主要用于饱和程度较大的合成橡胶及特种合成橡胶的硫

化。

近年来新发展的氨基甲酸酯硫化体系和马来酰亚胺类硫化剂可用于通用橡胶的高温快速硫化。

从发现硫黄硫化天然橡胶以来,已有一个半世纪之多,但至今硫黄仍是二烯类通用橡胶的主要硫化剂。因为硫黄不仅比其他新型硫化剂价格便宜,而且当硫黄与促进剂、活性剂并用时可使硫化胶获得良好的物理力学性能。所以,普通橡胶制品仍以硫黄硫化为主,而特殊性能的制品,则采用上述特殊的新型硫化剂。

一、硫、硒、碲

1. 硫黄的品种与喷硫及其解决方法

硫黄是浅黄色或黄色固体物质,硫黄分子是由八个硫原子构成的八元环(S_8),有结晶和无定形两种形态。在自由状态下,硫黄以结晶形态存在,把硫黄加热至熔点(119°C)以上时,则变成液体硫黄,即无定形硫。所以橡胶在硫化时,硫黄是处于无定形状态的。

硫黄是由硫铁矿经煅烧、熔融、冷却、结晶而得。再经不同的加工处理,便可得到不同的硫黄品种。在橡胶工业中使用的硫黄有硫黄粉、不溶性硫黄、胶体硫黄、沉淀硫黄、升华硫黄、脱酸硫黄和不结晶硫黄等。

(1)硫黄粉 是将硫黄块粉碎筛选而得。其粒子平均直径 $15 \sim 20\mu\text{m}$,熔点 $114 \sim 118^\circ\text{C}$,相对密度 $1.96 \sim 2.07$,是橡胶工业中使用最为广泛的一种硫黄。

(2)不溶性硫黄 是将硫黄粉加热至沸腾(444.6°C),倾于冷水中急冷而得的透明、无定形链状结构的弹性硫黄。亦可将过热硫黄蒸气用惰性气体稀释,喷在冷水雾中冷却至 90°C 以下制得,或将硫黄块溶于氨中立即喷雾干燥获得。因大部分($65\% \sim 95\%$)不溶于二硫化碳,故称不溶性硫黄。由于它具有不溶于橡胶的特点,因此在胶料中不易产生早期硫化和喷硫现象,无损于胶料的黏性,从而可剔除涂浆工艺,节省汽油、清洁环境。在硫化温度下,不溶性硫黄转变为通常的硫黄以发挥它对橡胶的硫化作用。一般用于特别重要的制品,如钢丝轮胎等。

(3)胶体硫黄 是将硫黄粉或沉降硫黄与分散剂一起在球磨机或胶体磨中研磨而制成的糊状物。其平均粒径 $1 \sim 3\mu\text{m}$,沉降速度低,分散均匀,主要用于乳胶制品。

(4)沉淀硫黄 将碱金属或碱土金属的多硫化物用稀酸分解,或将硫代硫酸钠用强酸分解,或将硫化氢与二氧化硫反应均能生成沉淀硫黄。沉淀硫黄能完全溶于二硫化碳,粒子细,在胶料中的分散性高。适用于制造高级制品、胶布、胶乳薄膜制品等。

(5)升华硫黄 硫黄块用曲颈蒸馏器干蒸,升华的硫黄在冷却器壁上凝结成黄色结晶粒即为升华硫黄,或将矿石在密闭釜中加热,使硫黄升华而得。纯度较高,通常含有70%的斜方硫,余为无定形不溶性硫黄。但含有硫黄蒸气氧化生成的亚硫酸,酸价常在0.2%~0.4%,能迟延硫化。熔点为110~113℃。新制升华硫黄易在胶料中结团。

(6)脱酸硫黄 将升华硫黄用水或碱水洗去所含之硫酸成分的精制品。

(7)不结晶硫黄 升华硫黄与少量碳酸镁混合的产品。在胶料硫化中能防止生成不溶解的结晶硫黄。

橡胶工业对硫黄的技术要求最主要的是纯度,当杂质含量多时,应适当增加硫黄用量。其次是硫黄的分散程度。但是,过细的硫黄(平均粒径低于3~5 μm 时)在混炼中反而容易结团,使分散困难。硫黄的酸度不应过大,否则将迟延硫化,并会和碳酸盐组合作用产生气泡,影响橡胶制品的质量。

硫黄在橡胶中的用量是依据制品的使用要求而决定的,一般在0.3~4份左右。在一般软质橡胶中,硫黄用量一般不超过3~3.5份(以生胶为100份计,这里的份是指质量份数,以下均同);在半硬质橡胶中,硫黄用量为20~30份,在硬质橡胶中,硫黄用量可高达30~47份。

普通硫黄在橡胶中的溶解度随温度的升高而增大,当温度降低时则呈过饱和状态,过量的硫黄会析出胶料表面形成结晶,这种现象叫做喷硫。硫黄在天然橡胶中的溶解能力以及溶解度和温度的关系如表2-2和图2-12所示。

表 2-2 硫黄在天然橡胶中的溶解能力

100g 橡胶中硫黄的质量/g	溶解温度/℃	析出温度/℃	100g 橡胶中硫黄的质量/g	溶解温度/℃	析出温度/℃
1.0	20	—	4.0	67	35
1.5	29	—	5.0	78	58
2.0	39	—	7.0	97	82
3.0	54	16			

从图 2-12 可以看出,曲线 1 以下的区域为处于稳定溶解状态的硫黄量,此时,硫黄不会从胶料中析出;曲线 1 和曲线 2 之间的区域为处于过饱和溶解状态(亚稳状态)的硫黄量,此时硫黄极易从胶料中析出;曲线 2 以上的区域为处于不稳定状态的硫黄量,此时硫黄必然从胶料中析出。

当在混炼操作中加入硫黄时,因混炼温度过高或混炼不均匀,硫黄在胶料中或局部胶料中会有较多的溶解。在混炼胶停放时,由于胶料中或局部胶料中的硫黄溶解量超过其在室温下的饱和溶解极限或过饱和溶解极限,就会从胶料中结晶析出,造成喷硫现象。此外,由于硫黄配合量不当或严重欠硫,也会造成制品喷硫。

未硫化胶料的喷硫现象会破坏硫黄在胶料中分布的均匀性,降低胶料表面的黏附力;而制品喷硫,不仅影响制品的外观,也会使制品的耐老化性能下降。

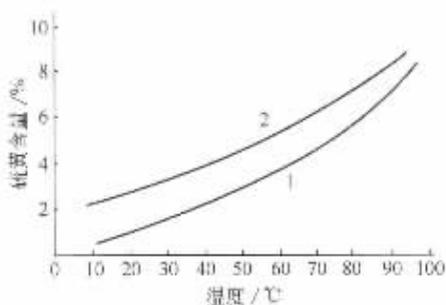


图 2-12 温度对硫黄在天然橡胶中的溶解度及过饱和极限的影响

1—溶解度曲线 2—过饱和溶解量

为防止未硫化胶喷硫,硫黄宜在尽可能低的温度下混入,在胶料中配用再生胶,加硫黄之前先加入某些软化剂,使用槽法炭黑,硫黄和硒并用等均能减少喷硫现象,而采用不溶性硫黄是消除喷硫的最可靠方法。

2. 硒的特点与用法

(1)特点 红色或灰色粉末。灰色六方晶体最稳定,相对密度 4.81;红色无定形体,相对密度 4.26~4.28。熔点 217℃。沸点 690℃。性脆。溶于二硫化碳、苯、喹啉等。有毒。

(2)用法 硒为天然橡胶、丁苯橡胶的第二硫化剂,单用时不能硫化。在一般硫黄胶

料中其最宜用量为硫黄质量的 20% ~ 38.5%。能缩短硫化时间,亦可增加定伸应力、拉伸强度和耐磨性,但会使伸长率降低。在无硫配合的秋兰姆胶料中能赋予优良的耐热、耐老化、耐磨性能,可以改善绝缘性能,防止喷霜。硫化胶不易燃烧,较活泼,在软质橡胶制品中一般用量约 0.5 份。

3. 碲特点及应用

(1)特点 灰色粉末或晶体,相对密度 6.24,熔点 452℃,沸点 1390℃,易传热和导电,不溶于水,溶于硫酸、硝酸、氢氧化钾和氰化钾溶液,有毒。

(2)应用 碲为天然橡胶、丁苯橡胶的第二硫化剂。在一般硫黄胶料中,能缩短硫化时间,增高定伸应力、拉伸强度、耐磨性,但能降低伸长率,能防止过硫,活性较硒差,在无硫配合的秋兰姆胶料中能赋予优良的耐老化性能。

4. 硫黄硫化机理

(1)硫黄的反应性 硫黄在自然界以含有 8 个硫原子的环状结构 S_8 分子形式稳定存在。在室温下,元素硫与橡胶不发生作用。为使硫黄容易进行反应,必须加热使硫黄裂

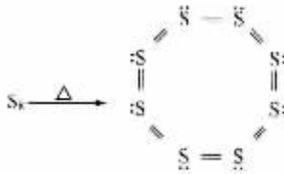
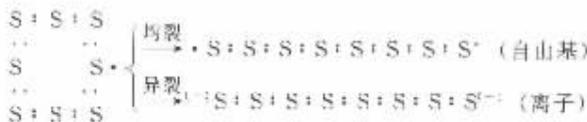


图 2-13 S_8 分子轨道

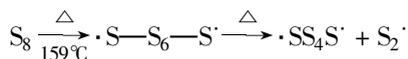
共振最可能形式

解。温度升高到 159℃时,硫黄环被活化裂解。硫黄的特殊原子结构,特别它的 3d 空穴轨道,电子容易参与空穴轨道的热激发而形成的各种 π 键形式的共轭效应。硫环被热激发时存在着下面结构形式,如图 2-13 所示。由于 π 电子云的不稳定性,硫黄环的裂解随条件而异,可以是均裂成自由基或异裂成离子,即:



因此,橡胶与硫黄的化学反应有两种可能性,这决定于反应系统和介质。如果硫环裂

解按离子型方式进行,则以离子型或极性机理与橡胶分子链进行反应,如果硫环按自由基型方式进行,则硫黄与橡胶的反应按自由基机理进行。加热到高温时硫环即行打开,通常均裂成双基活性硫黄分子。继续加热,这些双基活性硫黄又分裂成含有不同硫黄原子数目的双基硫活性分子,如 $\cdot\text{SS}_4\text{S}\cdot$ 、 $\cdot\text{SS}_2\text{S}\cdot$ 、 $\cdot\text{S}_2\cdot$ 等,即:

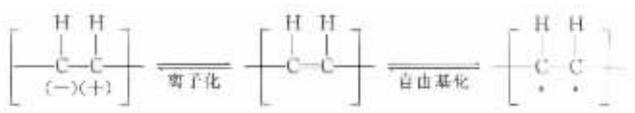


这些活性双基硫黄又可以和其他硫黄分子聚合成比较大的橡皮硫,但它的活性很低。

例如 $\cdot\text{S}_2\cdot + x\text{S}_8 \longrightarrow \cdot\text{S}_{8+x}\cdot \longrightarrow$ 橡皮硫

上述的双基硫黄中,含有3~4个硫黄原子的双基硫非常活泼,但产生 $\cdot\text{S}_2\cdot$ 的反应机率低,因为这种反应需要大量热能并需较高温度。

(2) 不饱和橡胶分子链的反应性 不饱和橡胶即二烯类橡胶一般都能与硫黄进行反应。因为大分子链上每个链节都有双键,一条大分子链又有数千个链节,即有数千个双键存在。双键上的 π 电子云反应活性很高,可以看做电子源,它与缺电子物质,即吸电子试剂有加成反应倾向,也能吸引自由基。当双键受到外界离子或自由基影响时,则会使 π 电子云转移。当双键受到离子化作用时,电子云全部转移到一个碳原子上。此时一个碳原子带负电荷,一个碳原子带正电荷,因此,双键上即能进行离子型加成反应。当双键受到自由基作用时, π 电子对中只有一个电子移到双键碳原子上,无电荷变化,不饱和双键成为双自由基,能进行自由基的加成反应。双键反应形式如下:



这与硫黄热裂的两种可能形式相似。因此橡胶分子链与硫黄的反应的历程,将取决于硫黄的活化形式。

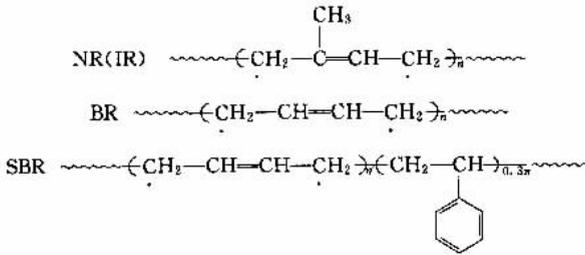
由于双键的存在,连在双键碳原子上的氢(乙烯基氢)很难解离。相反连在与双键相邻碳原子上的氢(烯丙基氢,也称位置氢)很容易脱出,形成的烯丙基自由基是非常活泼的,链烯烃橡胶分子链上碳原子脱氢容易顺序或其相应的自由基活性顺序是:

烯丙基 > 叔基 > 仲基 > 伯基 > 甲基 > 乙烯基

通过对硫化过程研究发现,硫化时双键数目往往变化不多,说明硫化反应往往是在双键的 α -亚甲基,即烯丙基的碳原子上进行的。当双键受外界影响,其电子云由于极化变形,反应物质即能结合到 α -亚甲基上。离子型反应一般是在脱氢后产生电荷,带有电子空穴的取代物就很容易取代氢而结合上去。当受到自由基作用时,则在 α -亚甲基上进行自由基取代反应。通常自由基可以将自由基状态转移给链烯烃,使之成为大分子自由基而能进一步反应:



几种橡胶的链烯烃上最活泼的反应活性中心举例如下:



至于硫化反应中是属离子型反应还是自由基反应,主要取决于参与硫化反应的各种物质及反应条件,因此硫化反应可以按单一的离子型或自由基反应进行,亦可以以混合的反应机理进行。

5. 硫黄硫化体系,有效、半有效硫化体系的特点,硫化胶的性能特点

(1)传统硫化体系 传统硫化体系也称普通(常规)硫化体系,是指目前生产中常采用的常硫量(硫黄用量 2~3 份)的硫黄-促进剂-活性剂体系。此体系能使硫化胶结构产生 70% 以上的多硫交联键,因此,硫化胶的拉伸强度高,耐磨性和抗疲劳龟裂性好,但耐热老化性能差。

这种硫化体系成本低,性能尚能满足一般制品的要求,而且加工安全性较好,不易发生焦烧,故目前橡胶厂的胶料配方大多采用传统硫化体系。

(2)有效硫化体系 有效硫化体系(EV)也称高效硫化体系。这种硫化体系有两种,一种是低用量的硫黄(0.3~0.5 份)+高用量的促进剂(3.0~5.0 份);另一种是不用硫黄而采用高用量的高效硫载体作为硫化剂,例如二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)3~3.5 份或

N, N' -二硫代二吗啉(DTDM)1.5~3份等,为增加体系活性,也可与促进剂配合使用。

这种硫化体系由于硫黄用量很少或者根本不用硫黄,所以硫化胶结构中生成的单硫或双硫交联键占绝对的优势,一般高达90%以上。由于硫黄有效地参与交联反应,故称为有效硫化体系。

由于交联结构所决定,有效硫化体系具有下列优点:

- ①抗硫化返原性好,适用于高温(160℃以上)快速硫化;
- ②硫化均匀性好,适用于厚制品硫化;
- ③硫化胶耐热性好,适于制作耐热制品;
- ④耐压缩变形性好,适于制作密封等制品;
- ⑤生热性小,适于制作动态下使用的制品。

但是,有效硫化体系存在着耐磨性、抗疲劳龟裂性较差以及成本高的缺点,为此发展了半有效硫化体系。

(3)半有效硫化体系 半有效硫化体系(SEV)也称半高效硫化体系。是指硫黄和促进剂用量介于传统和有效硫化体系之间或用硫黄给予体部分取代传统硫化体系中的硫黄而构成的硫化体系。其组成特点是硫黄用量为0.8~1.5份,促进剂用量(包括硫黄给予体在内)为1~1.5份以上。

这种硫化体系能使硫化胶产生适当比例的低硫和多硫交联键。除保留有效硫化体系的优点外,大大提高了抗疲劳龟裂性能(图2-14)。因此适用于中等耐热和动态条件下工作的制品。

在设计有效和半有效硫化体系时,要选用足量的脂肪酸(月桂酸比硬脂酸效果好),以增加氧化锌在胶料中的溶解能力,从而保证促进剂充分发挥活性作用。此外促进剂应尽可能采取并用方式,以提高硫化活性,降低促进剂的总用量。并且在促进剂品种的选择上以组成AA型、NA型并用体系为佳,可得到较好的抗焦烧性能和硫化平坦性。从而适应高温快速硫化工艺的需要。为保证操作的安全性,必要时应使用防焦剂。

由于某些促进剂如CZ、TMTD、TETD等,在橡胶中的溶解性并不理想,硬脂酸和氧化锌反应生成的硬脂酸锌在橡胶中的溶解度也还嫌低,所以近年来二烯类橡胶硫化时,采用了所谓可溶有效硫化体系。可溶硫化体系的硫黄配用量一般不超过其在胶料中的溶解

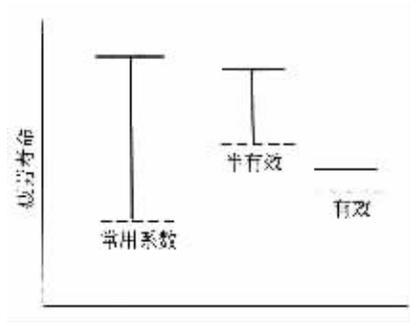


图 2-14 硫化体系对天然橡胶
疲劳寿命的影响

实线为起始疲劳寿命,虚线为

90℃老化 2d 后的疲劳寿命

度,促进剂则采用 TBBD(二硫化四丁基秋兰姆)和 NOBS,并采用锌皂(如 2-乙基己酸锌)代替氧化锌和硬脂酸作为活性剂。可溶有效硫化体系的优点是,制品硫化程度均匀,硫化胶内部硬度均一,应力松弛和蠕变速度变慢,从而改善了动态性能,并可获得较高的生产效率。

二、含硫化合物

1. 二硫化二吗啡啉

性质 灰棕色或白色结晶粉末。相对密度 1.32 ~ 1.38。熔点不低于 120℃。溶于乙醇、丙酮、苯、二氯乙炔,不溶于水和脂肪烃。干燥时有着火的危险。燃烧温度 140℃,自燃温度 290℃。粉尘—空气混合物有爆炸危险,燃烧浓度下限 20.5g/m³。中等毒性。

功用及配合 用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂、促进剂。作硫化剂时,在硫化温度方能分解活性硫,其含硫量约 27%。操作安全,即使使用高耐磨炉黑也无焦烧之虞。单独使用硫化速度慢,与常用促进剂噻唑类、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐等促进剂并用可提高硫化速度。加入少量硫黄效果更好。水杨酸类酸性物质促使本品分解,加快硫化速度,但能使物理性能下降。不喷霜,不变色,不污染,易分散。尤其适用于丁基橡胶。硫化胶耐热、耐老化、变形性能佳。

2. 二氯化硫

结构式 Cl—S—Cl

性质 红棕色液体,有毒。相对密度 1.62,沸点 59℃,64℃便分解,遇水亦分解。

功用及配合 天然橡胶、合成橡胶及胶乳用硫化剂,但不适于氯丁橡胶。能直接加入橡胶及胶乳。特别适用于胶乳及片形橡胶制品。

3. 硫化胶的结构与性能

表 2-3 为单纯硫黄硫化天然橡胶的分析结果。从表 2-3 可以看出,单纯硫黄硫化橡胶的效率很低,在硫化初期生成一个交联键需要 53 个硫原子,即使到硫化后期也仍需要 43~44 个硫原子,而在硫化胶结构中却生成了大量的硫环化合物,而且随着硫化时间的延长,硫环化合物的生成量增多。硫环化合物的大量生成,消耗了相当数量的活性硫,这是造成单纯硫黄硫化橡胶交联效率低的重要原因。

表 2-3 硫化胶的结构分析

硫化时间/h	S _{含量} /%	交联密度 $1/2M_c/\times 10^5$	交联效率 E	每个交联键中的 平均硫原子数	环化物占结合硫 的分数/%
2	1.68	1.0	53	10~13	76~77
4	3.46	2.1	53	10~11	79~81
7	5.93	4.2	47	7~6	83~85
24	8.89	7.1	43	2~3	93~95
24	9.03	7.1	44	3~4	91~93

根据以上分析结果,提出天然橡胶与硫黄作用的结构模型,如图 2-15 所示。由图 2-15 可知,单纯硫黄硫化胶结构中,有分子间交联(包括邻位交联,即图 2-15 中相邻的 S_x 和 S_y 交联),也有分子内硫环和共轭三烯结构,而且分子间交联大都是通过多硫键进行的。由于交联横键需要活性硫,内硫环消耗更多的活性硫,邻位交联所起的作用只相当一个交联键,却较多地消耗了活性硫,以及共轭三烯易断裂,断裂后仍需活性硫参加交联,以上种种因素,致使纯硫硫化不仅需要较高的温度以提供 S_8 环开环裂解所需之能量,并且需要较长的硫化时间和硫黄用量,同时所得的交联密度还低。因此从工艺角度考虑,单纯硫黄硫化是不理想的。

通过硫化后,虽有交联键的生成和饱和了部分双键,从而有利于改善强度和化学稳定性等性能,但是由于交联密度不足,交联网构的均匀性差(硫黄在橡胶中的分散性较差),

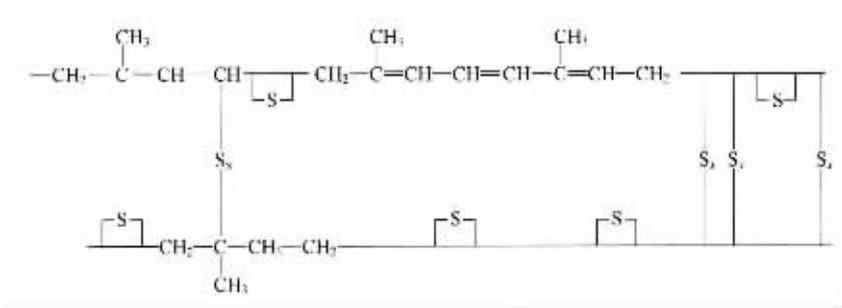


图 2-15 硫黄硫化的天然橡胶硫化胶结构示意图

致使拉伸强度、定伸应力不足；大量分子内硫环化合物的存在，降低了硫化胶的弹性，易使制品内部生热，交联横键的性质则不利于提高硫化胶的耐热性能。此外残品的游离硫含量多，造成制品喷硫，并使制品的耐老化性下降。

单纯硫黄硫化在工艺和硫化胶性能等方面均存在许多缺陷，因而已被淘汰。当前对二烯类橡胶的硫化都采用硫黄-促进剂-活性剂体系。

三、过氧化物

1. 过氧化物的基本特性

①含羧基的过氧化物（如过氧化二苯甲酰）特点是对酸的敏感性小，分解温度低，炭黑会严重干扰交联。

②不含羧基的过氧化物（如过氧化二异丙苯）特点是对酸的敏感性大，分解温度高，对氧的敏感性较小。

③有机过氧化物的分解及交联均为自由基反应。

④这类硫化剂交联效率通常可借助三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基磷酸酯等及少量硫黄提高。

⑤加入 ZnO 有助提高耐老化性能，硬脂酸用量宜少，用多了会降低交联效率。

⑥胺类、酚类防老剂会干扰交联，宜少使用。

⑦操作油应以石蜡油为宜，环烷油、芳香油会干扰交联反应。

2. 过氧化物的用法

用作天然橡胶和合成橡胶的交联剂，一般用量为 1.5~3.0 份。可用于特种橡胶制品和医用制品。

四、醌类和马来酰亚胺

1. 基本特性

- ①该类硫化剂适用于丁基橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶,特别适用于丁基橡胶。
- ②对醌二肟粉末与空气混合物有爆炸危险,有毒。

2. 基本用法

- ①在丁基橡胶中使用时,用量 1~2 份,并配以 6~10 份 PbO_2 或 Pb_3O_4 ,也可以配 2~4 份促进剂 DM。
- ②在聚硫橡胶中使用时,用量 1.5 份左右,并配以 0.5 份 ZnO 。

五、树脂类化合物

1. 基本特性

- ①用作丁基橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的交联剂,尤其适用于丁基橡胶。
- ②叔丁基(或叔辛基)苯酚甲醛树脂、镁螯合的叔丁基酚醛树脂其粉尘—空气混合物有爆炸危险,有微毒。

③用此类硫化剂的硫化胶有优越的耐热性能,压缩变形小。在软化点温度以上混入胶料,还能改变工艺操作性能。

2. 基本用法

- ①适用于高温硫化,硫化温度可达 300°C ,但通常为 $160\sim 190^\circ\text{C}$ 。
- ②配合用量 3~15 份,视不同胶种、不同产品要求而定。
- ③混入胶料温度应高于软化点温度。

六、金属氧化物

1. 基本特性

①氧化锌是最重要、应用最广泛的无机活性剂,它既能加快硫化速度又能提高硫化程度。它既是活性剂,又可以用作补强剂和着色剂,在氯丁橡胶中又可作为硫化剂。

②氧化镁除用作氯丁橡胶硫化剂外,还可作其活性剂或无机促进剂。加入本品能改善抗焦烧性能。也用于天然橡胶和丁苯橡胶。在丁腈橡胶中可用作补强剂。

③氧化钙除作活性剂外,也是一种干燥剂,能吸收胶料在硫化中产生的湿气,防止起
泡。

④氧化铅是防护放射线橡胶制品的重要配合剂。由于它相对密度大,有毒,在一般制
品中不常用。

⑤氯化亚锡用作丁基橡胶酚醛树脂硫化时的活性剂。

⑥氧化镉用作高耐热硫化体系的活化剂。

2. 基本用法

①根据不同产品、不同胶料性能要求选择所需活性剂。

②在胶料中用量可高达 5 份。

七、有机胺类硫化剂

1. 基本特性

①本类化合物主要用于氟橡胶、丙烯酸酯橡胶和聚氨酯甲酸酯橡胶作交联剂,也用作
合成橡胶改性剂以及天然橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶的硫化活性剂。

②用热辊混炼时容易焦烧,所以混炼加入时应避免辊筒温度过高,最好待其他配合剂
加入后再慢慢加入。

③加入本类化合物的胶料应在 24h 内用完,贮存期不宜过长。

④适用于高温短时间硫化,硫化胶抗返原性好。

2. 基本用法

①采用高温硫化工艺,硫化温度可高达 204℃。

②配合用量为 1~5 份,如用作第二硫化剂或活性剂,用量可低于 1 份。通常用 1.5~
3 份。

3. 硫化胶的结构与性能

多胺硫化氟橡胶的特点是硫化胶的力学强度大,压缩永久变形小,高温长期老化后仍
能保持良好的物理力学性能。如用过氧化物硫化氟橡胶可得极好的耐热性和耐酸性,但
压缩变形性较差。新发展的 D 型氟橡胶(结构中加入了可交联的活性单体)可以采用过
氧化物另加助交联剂 TAIC,三异氰尿酸三烯丙酯)作硫化体系,其硫化胶在高温下的压

缩永久变形尤其在高温蒸汽中的性能特别优越。

八、异氰酸酯

1. 基本特性

①此类化合物吸水性强,需贮存在无水、无其他溶剂的密闭容器中。贮存期1年。

②有毒,应避免与皮肤及眼睛接触。

③黏合性能好,还可作橡胶/金属的黏结剂。也可用作橡胶与织物、玻璃、木材、皮革等材料的黏结剂。

④主要作为聚氨酯甲酸酯橡胶的硫化剂,其硫化胶抗撕裂性能好,压缩变形小,耐热性能好。

2. 基本用法

①使用这类交联剂无需添加硫黄硫化体系所需配合剂,但可用促进剂P2(ZDMC)和氧化钙等物质来改善硫化效率。

②高温硫化时胶料流动性大,易膨胀变成海绵,脱模必须在冷却至100℃以下进行。

③配合用量高达10~20份。

九、甲基丙烯酸酯

1. 基本特性

①应存放于阴凉、干燥、避光处。

②胶乳用交联剂,也可作聚乙烯、乙烯基化合物、丙烯酸化合物的交联剂。

③含这类化合物的胶料,混炼时有增塑效果,硫化后有增硬效果。

2. 基本用法

①可以单用,也可以与过氧化物交联剂并用。

②配合用量根据胶种和产品性能要求而定。

第三节 硫化促进剂

凡能缩短硫化时间,降低硫化温度,减少硫化剂用量,提高和改善硫化胶物理力学性

能和化学稳定性的化学物质,统称为硫化促进剂,简称促进剂。

橡胶硫化时采用促进剂,早期使用的是无机促进剂,主要是钙、镁、铝等的金属氧化物,但它们的促进效果与硫化胶性能均不甚理想。80多年前,开始使用有机促进剂。最初应用的是有机碱,如脂肪胺、环脂胺和杂环胺类化合物以及六次甲基四胺等。20世纪20年代初,有机促进剂的发展出现了一个飞跃,先后发现了硫醇基苯并噻唑类促进剂及许多高效有机促进剂。应用有机促进剂可提高橡胶制品的生产效率、降低制品成本,提高和改善制品的物理力学性能和耐老化性能,使厚制品质量均匀,还可改善制品的外观质量并使色泽鲜艳。

一、硫化促进剂的分类

有机促进剂品种繁多,通常可按化学结构、pH值及硫化速度三种方法进行分类。

1. 按化学结构分类

按化学结构的不同,促进剂分为噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸盐类、醛胺类和硫脲类等八大类。

2. 按 pH 值分类

按促进剂的酸碱性(指促进剂本身的酸碱性或硫化时促进剂与硫化氢反应后生成物的酸碱性)分为酸性、中性和碱性三类。属于酸性的有噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类和磺原酸盐类;属于中性的有次磺酰胺类和硫脲类;属于碱性的有胍类和醛胺类。

3. 按硫化速度分类

按促进剂硫化速度的不同,国际上习惯以促进剂 M 为标准。凡于天然橡胶中硫化速度大于促进剂 M 的属于超速或超超速级促进剂,硫化速度低于促进剂 M 的为中速或慢速级促进剂,硫化速度和促进剂 M 相同或相近的为准超速级促进剂。根据上述标准,二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类为超超速级,秋兰姆为超速级,噻唑类和次磺酰胺类为准超速级,胍类为中速级,醛胺类的大部分品种和硫脲类为慢速级。

二、各类硫化促进剂的结构、性能特点、典型品种及其应用

1. 二硫代氨基甲酸盐类促进剂

此类为超超速级促进剂。活性温度低,硫化速度很快,交联度高。但易焦烧,平坦性

差,硫化操作不当时,易造成欠硫或过硫。适用于快速硫化的薄制品、室温硫化制品、胶乳制品及丁基、三元乙丙橡胶的硫黄硫化制品。

此类促进剂中活性最高的是铵盐,其次是钠盐和钾盐,它们都是水溶性促进剂,用于胶乳制品。这三类盐因活性高,抗焦烧性和平坦性差,不宜用于干胶生产。在干胶生产中最常用的是锌盐,常用品种见表 2-4 所示。

表 2-4 常用的二硫代氨基甲酸锌促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状
促进剂 PZ (ZDMC)	二甲基二硫代氨基甲酸锌	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Zn}$	白色粉末,临界温度约 100℃,活性大,促进效力强,易焦烧
促进剂 EZ (ZDC)	二乙基二硫代氨基甲酸锌	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Zn}$	白色粉末,活性与 PZ 接近
促进剂 PX	乙基苯基二硫代氨基甲酸锌	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_5\text{C}_6 \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Zn}$	淡黄色粉末,临界温度稍高于 PZ,抗焦烧性能稍佳,性能与 PZ、EZ 接近

使用锌盐硫化天然橡胶及高不饱和的合成橡胶时,胶料在 115 ~ 125℃ 间具有极快的硫化速度。温度超过这一范围,硫化平坦性恶化,故硫化温度不宜超过 125℃。用锌盐作主促进剂时,特别适用于热空气硫化和蒸汽硫化。因硫化起点快导致胶料充模性差,故一般不适宜模型硫化。

当锌盐与碱性促进剂并用时,特别适用于自硫胶料和自硫胶浆。这种胶料加工时必须将硫黄和促进剂分别制成母胶或溶液,临用时,再按比例混合,以防焦烧,便于贮存。

二硫代氨基甲酸锌盐,无毒、无味,可用于制造食品胶,又因具有不变色、不污染的特点,可制造白色、浅色和透明制品。

2. 黄原酸盐类促进剂

是一类活性特别高的超超速促进剂,其促进作用比二硫代氨基甲酸的铵盐还要快,硫化平坦性窄,贮存稳定性差,通常不用于干胶胶料,多用于胶乳制品和低温硫化胶浆。对制品不污染,但有特殊臭味。其最可贵的特点是当胶乳中有氨存在时不发生焦烧,因此被用于天然、丁苯、丁腈、氯丁等胶乳的热空气快速硫化,硫化温度一般为 80 ~ 110℃。主要

品种见表 2-5 所示。

3. 秋兰姆类促进剂

是一类相当重要的促进剂。它包括一硫化秋兰姆、二硫化秋兰姆和多硫化秋兰姆。其中二硫化和多硫化秋兰姆因在标准硫化温度下能释放出活性硫或含硫自由基,故又可作为硫化剂使用。秋兰姆作促进剂和作硫化剂时的使用性能分述如下。

表 2-5 黄原酸盐类促进剂的主要品种

商品名称	化学名称	结构式	性状和功用
促进剂 ZIP	异丙基黄原酸锌	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_2 \text{Zn}$	乳白或淡黄色粉末,临界温度 100℃,硫化温度不宜超过 110℃,主要用于胶乳硫化及自硫胶浆
促进剂 ZBX	正丁基黄原酸锌	$\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}-\text{S}- \end{array} \right]_2 \text{Zn}$	白色粉末,功用同 ZIP

①作为促进剂,其活性介于二硫代氨基甲酸盐类和噻唑类促进剂之间,具有临界温度低、易焦烧、硫化速度快、硫化曲线不平坦、硫化度高等特点。在天然橡胶及高不饱和的二烯类合成橡胶中,秋兰姆由于加工安全性差(易焦烧、易过硫),通常被用作噻唑和次磺酰胺的第二促进剂使用,用以提高硫化速度和硫化胶的交联密度,调节和改善制品的性能。如果秋兰姆作主促进剂时,为防止硫化返原,故硫化温度不宜过高,一般不要高于 125~135℃,以便得到比较宽的硫化平坦线,减少过硫危险。当用于含硫少的胶料或用于丁苯橡胶时,硫化温度可以提高。在丁基、三元乙丙等低不饱和橡胶及胶乳的硫黄硫化中,秋兰姆类常作为第一促进剂使用。

因秋兰姆类促进剂活性高,要制得具有一定拉伸强度的硫化胶,其用量比其他促进剂少。例如在含有 2.2 份硫黄的天然橡胶中,0.35 份的促进剂 TMTD 相当于 0.5 份的促进剂 CZ 和 1.1 份的促进剂 D。一般作为软质胶的主促进剂,以硫黄 2 份、秋兰姆 0.5 份左右的用量为宜。

②作为硫化剂,二硫化四甲基秋兰姆常用于无硫或低硫配合中。此时具有焦烧倾向小,硫化平坦性好,硫化胶有极好的耐热老化性、生热小、压缩永久变形小的特点,因此应用日广。但无硫配合时,硫速较慢,硫化度较低,硫化胶的拉伸强度、定伸应力偏低,抗屈

挠疲劳性差,易喷霜。为此,可采取低硫配合或并用少量促进剂M、DM等,不仅能增加体系的活性,改善硫化胶性能,并可减少或防止喷霜。

秋兰姆促进剂具有不污染、不变色的特点,适于制造白色、彩色及透明制品。又因无毒,硫化胶虽有轻微气味,但可逐渐消失,因此可用于制造食品胶。

秋兰姆促进剂适用于各种通用硫化方法,也可用于注射硫化或连续硫化的胶料中。

常用的秋兰姆类促进剂品种如表2-6所示。

4. 噻唑类促进剂

是现时最重要的通用促进剂,用量居有机促进剂之首。其主要特点如下。

① 有较好的硫化特性。表现为焦烧时间中等长短,硫化活性较高,即硫速较快;平坦性好,硫化度中等。

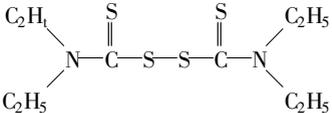
② 硫化胶有较好的综合物理力学性能。如有较高的拉伸强度和扯断伸长率,中等的定伸应力和硬度,良好的耐磨和耐老化性以及较小的压缩永久变形等。

③ 无污染性,适用于制造白色、浅色和透明制品。

④ 应用范围广泛。适用于天然橡胶和多种合成橡胶,并适用于所有硫化方法。与其他类型促进剂并用时可在很大程度上改善硫化特性和硫化胶的物理力学性能。

表 2-6 常用的秋兰姆类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状、功能及配合
促进剂 TMTD	二硫化四甲基秋兰姆	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	白~灰白色粉末,临界温度 100℃作促进剂时,易焦烧,硫速快、平坦性差。也可作硫化剂 用量:1. 一般硫黄配合 作主促进剂 0.3~0.5 份 (丁基橡胶中 1~1.5 份) 作副促进剂 0.05~0.1 份 (合成橡胶中 0.2~0.5 份) 2. 无硫配合 3~3.5 份 3. 低硫配合 SO.5~1 份 TMTD1~1.5 份
促进剂 TMTM	一硫化四甲基秋兰姆	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	浅黄色粉末,临界温度 121℃,焦烧性能比 TMTD 好,但硫化活性较低

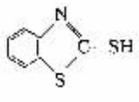
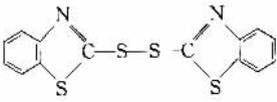
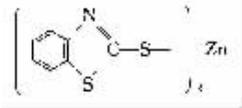
商品名称	化学名称	结构式	性状、功能及配合
促进剂 TETD	二硫化四乙基秋兰姆		浅黄或灰白色粉末,临界温度介于 TMTM 和 TMTD 之间,硫化活性比 TMTD 稍低,可作硫化剂

⑤制造方便,价格低廉。

⑥味苦,不能用于食品胶。

常用的噻唑类促进剂品种如表 2-7 所示。

表 2-7 常用的噻唑类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状、功能及配合
促进剂 M (MBT)	2-硫醇基苯并噻唑		浅黄色粉末,味极苦,临界温度 125℃,具快速硫化作用,焦烧时间中等,配有碱性炉黑时有发生焦烧的危险,对天然橡胶有增塑作用,对氯丁橡胶有防焦作用,易分散用量:作第一促进剂 1~1.5 份,作第二促进剂 0.2~0.5 份
促进剂 DM (MBTS)	二硫化二苯并噻唑		白~浅黄色粉末,临界温度 130℃,流速较 M 稍慢,焦烧时间较长,充模性好,其他性能与 M 相同,用量 0.5~2 份
促进剂 MZ	2-硫醇基苯并噻唑锌盐		黄色粉末,临界温度 138℃,促进效力较 M 弱,不易焦烧,有防老化作用,在水中易分散,适用于胶乳制品,又为胶乳热敏剂,用量 0.5~1.5 份

5. 次磺酰胺类促进剂

它是促进剂 M 的衍生物,本应属噻唑类,但因具有独特的后效性,近年来发展很快,单独划为一类。

所谓促进剂的后效性,通常是指硫化起点缓慢,焦烧时间长,而硫化温度下硫化活性大、硫化速度快。如图 2-16 所示。

次磺酰胺类促进剂是当前发展速度最快的促进剂。伴随着合成橡胶的发展及其在轮

胎方面的大量应用,补强性能好的炉法炭黑代替了槽法炭黑,而加入炉法炭黑的胶料容易焦烧。此外,近年来橡胶的加工工艺向着高温快速的方向发展,胶料在加工过程中发生早期硫化的现象更为突出。为了消除这种弊害,后效性的次磺酰胺类促进剂的应用就受到了极大的重视。该类促进剂的特点如下。

①有非常好的硫化特性。表现在焦烧时间长,操作安全性好;从起始硫化到正硫化速度快,硫化平坦性好,硫化度比较高,交联网构的均匀性较好。

②硫化胶物理力学性能高。表现为拉伸强度、定伸应力高,弹性、耐磨性、耐老化性好。动态性能好。

③因硫化活性大,用量一般较少,在白色胶料中仅为促进剂 M 的 70%,炭黑胶料中为促进剂 M 的 50%~60%。

④适用范围较宽。适用于天然橡胶和不饱和程度大的合成橡胶,因其具有后效性,尤其适用于含大量碱性炉法炭黑的合成胶料,而不易产生焦烧现象(这一点对密炼机混炼尤为重要)。最适宜模型硫化方法,也可用于直接蒸汽硫化(热蒸汽会加速次磺酰胺分解,使其硫速相当快,而无明显的后效性),间接蒸汽和熔盐连续硫化(为加快硫速可并用超速或超超速级促进剂作第二促进剂)。但因硫化起步较迟,故不宜进行热空气硫化。又因其物理力学性能高,故特别适于制造承受重型动态应力的模型制品,如轮胎胎面、运输带覆盖胶等。

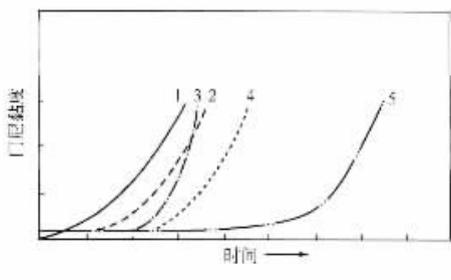


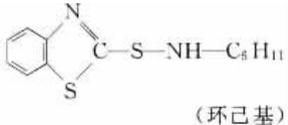
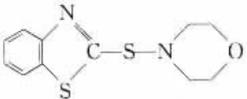
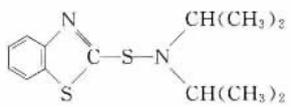
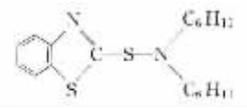
图 2-16 噻唑和次磺酰胺促进剂在天然橡胶中的硫化起步

1—促进剂 M 2—促进剂 DM 3—促进剂 CZ;

4—促进剂 CZ+防焦剂 NA 5—促进剂 DZ

因其硫化胶在阳光下逐渐变黄的程度较促进剂 M 和 DM 大,因此不适于制造纯白色制品,又因使制品带有微胺味和苦味,故不适于制造食品胶。常用的次磺酰胺类促进剂品种见表 2-8 所示。

表 2-8 常用的次磺酰胺类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状及配合
促进剂 CZ	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	 (环己基)	灰白或淡黄色粉末,贮藏稳定,临界温度 138℃,一般用量 0.542 份 (S 2.5~0.5 份)
促进剂 NS	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺		淡黄~褐色粉末,有特殊气味,性能及用法与 CZ 相近
促进剂 NOBS	N-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺		淡黄色粉末,临界温度 138℃ 以上,焦烧时间比 CZ 长,贮存稳定性较差,其他性质与 CZ 相近用量 0.5~2.5 份 (S 2~0.5 份)
促进剂 DIBS	N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺		淡黄~灰白色粉末,有特殊气味,性质与 NOBS 相近,但焦烧时间较长 用量 0.441.5 份 (S 2.540.5 份)
促进剂 DZ	N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺		灰白~黄棕色粉末,有最好的防焦性能,贮存稳定 用量 0.5~1 份 (S 2.5 份左右)

次磺酰胺类促进剂焦烧时间的长短和硫化速度的快慢取决于促进剂分子中胺的性质。胺的碱性越强,硫化速度越快,胺的空间阻碍越大,焦烧时间越长,而硫速下降。图 2-16 和图 2-17 分别示出噻唑类和次磺酰胺类促进剂的硫化起步以及几种次磺酰胺类促进剂的硫化曲线。

在天然橡胶中次磺酰胺类促进剂主要品种的硫化活性比较如下:

焦烧时间 CZ、NS < NOBS < DIBS < DZ

硫化速度 NS、CZ > NOBS > DIBS > DZ

但在合成橡胶中,上述的排列次序则因具体情况可能有某些变化。

6. 醛胺类促进剂

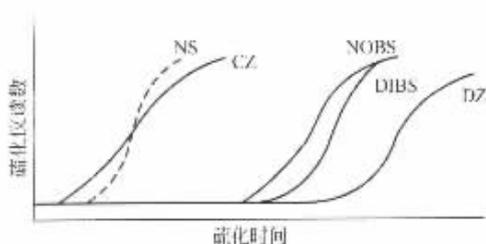


图 2-17 几种次磺酰胺促进剂

在天然橡胶中的硫化曲线

此类促进剂是由脂肪族醛与氨或胺(脂肪族胺或芳香族胺)缩合而得。是一类较弱的促进剂,其硫化活性因品种不同而有较大差别。如丁醛苯胺缩合物(促进剂 808)是本类中较强的促进剂。此类有较好的硫化平坦性和良好的耐老化性能。除用作其他促进剂(如二硫代氨基甲酸盐类、秋兰姆类、噻唑类)的第二促进剂外,也常用于厚壁制品。除促进剂 H 能用于浅色、透明制品外,大多具有污染性或遇光变色性,而不适用于浅色胶料。常用的醛胺类促进剂品种见表 2-9 所示。

表 2-9

常用的醛胺类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式(分子式)	性状及功用
促进剂 H	六次甲基四胺	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	白—浅黄色结晶粉末,味苦,临界温度 140°C ,促进作用缓慢,焦化性能好,不易分散,不变色,不污染,多作第二促进剂,用于透明及厚壁制品, 146°C 时可分解出甲醛和氨,可作酚醛树脂的硬化剂
促进剂 808(A-32)	丁醛、苯胺缩合物	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3)_n$	棕红色黏稠油状液体,有特殊气味,临界温度 120°C ,为较强促进剂,分散性好,易变色和污染。适用于含再生胶的胶料和硬脂胶,无氧化锌时,定伸应力低适于制造胶丝

7. 胍类促进剂

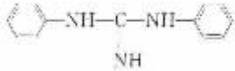
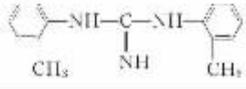
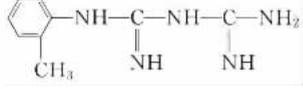
胍类是目前碱性促进剂中用量最大的。该类为天然橡胶及合成橡胶的中速促进剂。单独使用胍类促进剂时,硫化起步较迟,操作安全性大,混炼胶的贮存稳定性好,但硫化速

度慢(要比次磺酰胺促进剂慢一倍)。胍类促进剂硫化胶的最大特点是硫化程度高,致使硬度高,定伸应力高。但因硫化胶中存在大量的多硫键和较多的环化物,使硫化胶的耐热老化性差、易龟裂、压缩变形大。此外该类促进剂具有变色性和污染性,不适于白色或浅色制品。

因硫化速度慢,耐热老化性差,所以胍类促进剂一般不单独使用,而作为噻唑类、次磺酰胺类的第二促进剂。并用时,活化作用特别强,用于胶板、鞋底、自行车外胎、工业制品以及厚制品、硬质胶制品的生产中,用胍类作第二促进剂的胶料适用于所有的硫化方法。但用作第一促进剂时,其硫化起点迟,以致一般不能用于热空气硫化。该类促进剂的主要品种见表 2-10。

表 2-10

胍类促进剂的主要品种

商品名称	化学名称	结构式	性能、功用及配合
促进剂 D (DPG)	二苯胍		白色粉末、无毒,临界温度 141℃, 焦烧时间较长,硫化速度慢,平坦性较差,硫化胶的拉伸强度、定伸应力、硬度高,耐热老化性差,有变色性和污染性 用量:作第一促进剂 1~2 份 作第二促进剂 0.1~0.5 份
促进剂 DOTG	二邻甲苯胍		白色粉末,性能与 D 相似,操作更安全,交联度比 D 高 用量:作第一促进剂 0.8~1.5 份 作第二促进剂 0.1~0.5 份
促进剂 BG	邻甲苯基二胍		白色粉末,无毒无味,操作最安全,不溶于橡胶,不迁移喷出,适用于耐贮存的快速硫化修补胶料和食品胶

8. 硫脲类促进剂

该类促进剂的促进效力低且抗焦烧性能差,故二烯类橡胶已很少使用。但在某些特殊情况下,如用秋兰姆二硫化物或多硫化物等硫黄给予体作硫化剂时,它具有活化剂的作用。

然而硫脲类促进剂对于氯丁橡胶的硫化却有独特的效能,可制得拉伸强度、定伸应力、压缩永久变形等性能良好的硫化胶。因此硫脲类促进剂几乎为氯丁橡胶所专用。

最常用的硫脲类促进剂品种见表 2-11 所示。

表 2-11 常用的硫脲类促进剂品种

商品名称	化学名称	结 构 式	性状及功用
促进剂 NA-22	亚乙基硫脲	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{HN} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array} $	白色结晶粉末,味苦,为氯丁、氯磺化聚乙烯、氯醚、丙烯酸酯等橡胶用促进剂,易分散,不污染、不变色,在氯丁橡胶中的用量一般为 0.25~1 份
促进剂 DBTV	<i>N,N'</i> -二丁基硫脲	$ \text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9 $	白~浅黄色结晶粉末,为氯丁橡胶,尤其是 W 型氯丁橡胶的快速促进剂,对天然、丁苯、丁基、三元乙丙等橡胶也有促进作用和抗臭氧作用、不污染、不变色

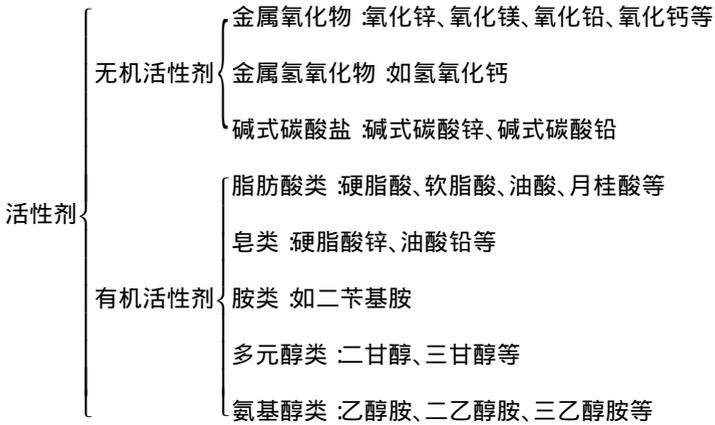
9. 胺类促进剂

属于弱碱性促进剂,一般不单独使用,常用作第二促进剂或硫化活性剂,对噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸类促进剂有活化作用,适用于天然橡胶和合成橡胶,也用于氯丁胶乳,炭黑、陶土和脂肪酸对这类促进剂有抑制作用,有污染性,不宜用于白色或浅色制品,常用作第二促进剂,常与噻唑类、黄原酸类搭配使用,一般用量 0.5~2 份。

第四节 硫化活性剂

凡能增加促进剂的活性,提高硫化速度和硫化效率(即增加交联键的数量,降低交联键中的平均硫原子数),改善硫化胶性能的化学物质都称为硫化活性剂(简称活性剂,也称助促进剂)。

活性剂可分为无机活性剂和有机活性剂两类。其分类品种如下:



其中,硫黄-促进剂硫化体系中,普遍地使用氧化锌和硬脂酸作活性剂。当制造透明制品时,由于碱式碳酸锌易溶于橡胶,由它替代活性氧化锌,可得较高透明度。在非炭黑补强胶料中,可加入多元醇类、氨基醇类活性剂,以减弱白炭黑、陶土等非炭黑补强剂对促进剂的吸附,从而充分发挥促进剂的效能。

一、无机活性剂

1. 氧化锌

氧化锌俗名锌氧粉或锌白,为无毒、无味、白色细粉状的两性氧化物。氧化锌因制法不同而有不同品种。

湿法氧化锌是将锌盐(硫酸锌)先制成碳酸锌或碱式碳酸锌,研细后于400℃左右焙烧制得氧化锌。该法所得氧化锌纯度极高,粒径小,比表面积大,分散性能优良,活性高。依制法不同,湿法氧化锌又可分为活性氧化锌及透明氧化锌(化学成分实际为碱式碳酸锌)两个品种。多用于制造透明橡胶制品、胶乳制品及食品胶。用量1份左右即可得满意的硫化度。

干法氧化锌按制法又分为间接法和直接法两种。间接法者是由金属锌在高温下熔融蒸发出的锌蒸气与氧氧化而得。直接法系由锌精矿砂经过还原、焙烧氧化而得。间接法氧化锌纯度高,粒子细,活性较高,是目前橡胶加工中用量最大的品种。而直接法氧化锌纯度稍低,粒子较粗,重金属杂质含量较大,活性较差。

氧化锌中铅、铁、铜、锰、镉等重金属杂质的含量应尽可能的低,尤其不宜含铅和镉。因为这些杂质有着各种危害作用。如铅、铁、铜、锰、镉能使制品变色,镉能阻止氧化锌对某

些促进剂的活化作用,铜、锰能损害制品的耐老化性能,铅含量过高时,易使胶料焦烧,压延品表面不光滑。

除作活性剂外,氧化锌还具有补强、着色和增加胶料导热性的作用。若在活性剂用量的基础上,进一步增加氧化锌用量,则会产生如下效果:①出现补强效应,可使定伸应力再提高,这对硫化胶的弹性和动态性能有很大影响;②对胶料产生明显的增硬倾向(细粒子氧化锌尤为显著),从而可用于提高压出制品及无模硫化制品的形状稳定性;③进一步提高胶料的导热性,这对热空气硫化和厚制品硫化非常有利。

由于氧化锌不溶于橡胶,故单独使用时其活性作用不能充分发挥,而必须与硬脂酸并用产生能溶于橡胶的锌皂(硬脂酸和锌的络合物),再参与硫化反应。此外,硬脂酸还对橡胶分子双键起酸型活化作用,从而加速交联键的生成。

2. 氧化镁

性质 白色疏松粉末。相对密度 3.20~3.23。不溶于水和乙醇,溶于酸。在空气中能逐渐吸收水分和二氧化碳而使活性降低,故应严格密封。

功用 除作氯丁橡胶硫化剂外,也可作氯丁橡胶的活性剂和无机促进剂,几乎适所有类型的氯丁橡胶胶料,但胶料耐水性较差。它能改善胶料的焦烧性能,有助于混炼的存放。当氯丁橡胶中使用氧化锌时必须加入氧化镁,其用量按硬度的要求可以高达 5 份。若用量较氧化锌低时,即有焦烧危险。它能提高氯丁橡胶硫化胶的拉伸强度、定伸应力、硬度。也能中和硫化期间和产品在阳光照射或苛刻的氧化条件下产生的少量氯化氢,对其他卤化橡胶也有上述类似的性质。它能赋予氯磺化聚乙烯硫化胶良好的物理力学性能,特别是永久变形比较低,但耐水性较差。

在氟橡胶中加入氧化镁,可作氟化氢的接受体,使之达到高度硫化。此外亦能改善氟橡胶的焦烧性能和提高硫化胶的热稳定性,但耐酸性较差。

它作硬质橡胶促进剂时,相对密度小,价廉,适于蒸汽硫化。

它亦可作天然橡胶和丁苯橡胶的硫化活性剂和无机促进剂。在丁苯橡胶中作活性剂能大大降低胶料的早期硫化倾向。此外亦可作为耐热丁腈橡胶的补强剂。

当氧化镁用于轮胎缓冲层胶料时,可以提高多次变形性能及帘布层间的结合力。

3. 氧化钙

性质 白色粉末,易溶于酸,难溶于水,但能与水化合成氢氧化钙。

功用 活性剂,也是一种干燥剂。作活性剂是所得制品易碎,耐老化性能较差,一般不采用。在胶料中能吸收硫化过程中产生的气体和水蒸气,防止制品出现气孔。亦可用于低压硫化制品和对水分比较敏感的含尼龙纤维的胶料。它也是橡胶与金属黏合中间层硬质胶较好的促进剂。

4. 氧化铅

性质 黄色粉末,无味,有毒,不溶于水,能溶于酸、碱。吸潮后易结团,影响分散。

功用 天然橡胶及合成橡胶用硫化活性剂,可增加噻唑类及醛胺类促进剂的活性,加快硫化速度,提高硫化胶物理性能。也可单独用作无机促进剂,硫化速度中等,适于热空气、直接蒸汽和模压硫化。在氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶中一氧化铅亦可作为硫化剂,但易产生早期硫化,加入硬脂酸和松焦油能减少胶料的焦烧倾向。本品能提高氯丁橡胶硫化胶的耐酸及耐水性能。在氯磺化聚乙烯橡胶中加入本品时,硫化胶拉伸强度比加入氧化镁者要高,耐水性能亦佳。与氧化镁并用,可赋予硫化胶优良的耐热性能。为改善氯醚橡胶硫化胶的耐热空气老化性能,亦宜采用氧化铅。

氧化铅对用对醌二肟作硫化剂的三元乙丙橡胶硫化也有活化作用。

胶料硫化过程中一氧化铅与硫黄相反应可生成黑色硫化铅,使制品变黑褐色,故不适用于浅色制品。又因其相对密度大,有毒,在一般制品中已不常用。本品是制备防射线橡胶制品的重要配合剂,可用于制造 X 光防护制品、硬质胶、绝缘制品等。

5. 氯化亚锡

性质 白色或半透明晶体,熔点 246°C ,沸点 623°C 。溶于水、乙醇和乙醚。在空气中被氧化成不溶性氯化物。橡胶工业一般用其二水化合物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。二水化合物为无色针状或片状晶体,相对密度 2.71,熔点 37.7°C ,加热至 100°C 时失去结晶水。溶于水和乙醇。

功用 丁基橡胶用酚醛树脂硫化时的活性剂,能大大缩短胶料硫化时间。

6. 氧化镉

性质 红棕色粉末,相对密度 7.0,溶于稀酸,不溶于水。

功用 可用作高耐热硫化体系的活化剂。

二、有机活性剂

1. 基本特性

①胺类活性剂用于天然橡胶、丁苯橡胶,也可用于再生胶或胶乳,其中二乙醇胺还可用于氯丁橡胶、丁腈橡胶及其胶乳。对噻唑类促进剂有良好的活化作用。噻唑类、秋兰姆类可提高胺类对黄原酸类促进剂的活化作用。

②醇类可用于含非炭黑补强填料的天然橡胶、合成橡胶及胶乳,用于含白炭黑胶料,不仅能起活化作用,还有防水作用,能稳定高硬度胶料的硬度。

③脂肪酸类用于天然橡胶,除丁基橡胶外的合成橡胶及其胶乳,不仅用作硫化活性剂,也可用作增塑剂和软化剂,加入后有助于橡胶分子链断裂,便于加工。

④脂肪酸盐用于天然橡胶、合成橡胶及其胶乳,但不适用于丁基橡胶。它们不仅用作活性剂,对硫化速度差异很大的胶料来说还能作稳定剂,对耐磨性要求高的胶料可作为增塑剂,其中硬脂酸锌还用作脱模剂。

⑤酯类在过氧化物硫化的三元乙丙橡胶、丁腈橡胶和氯化聚乙烯中用作共交联剂,还可以用作不饱和聚酯的硫化剂、辐射交联聚烯烃的光敏剂和高分子材料的胶黏剂。

2. 基本用法

①根据各类活性剂基本特性,在不同硫化体系中选择使用。

②可直接加入干胶或胶乳。

③一般用量为 0.5~3 份。

三、硫黄 - 促进剂 - 活性剂硫化机理

在橡胶硫化过程中,加入少量促进剂就能加速交联反应,使硫化在短时间内完成,并改善了硫化胶的性能。由硫黄、活化剂、促进剂三种组分所组成的完整硫化体系在硫化反应过程中,都积极参与了反应,互相作用,其反应过程如图 2-18 所示。

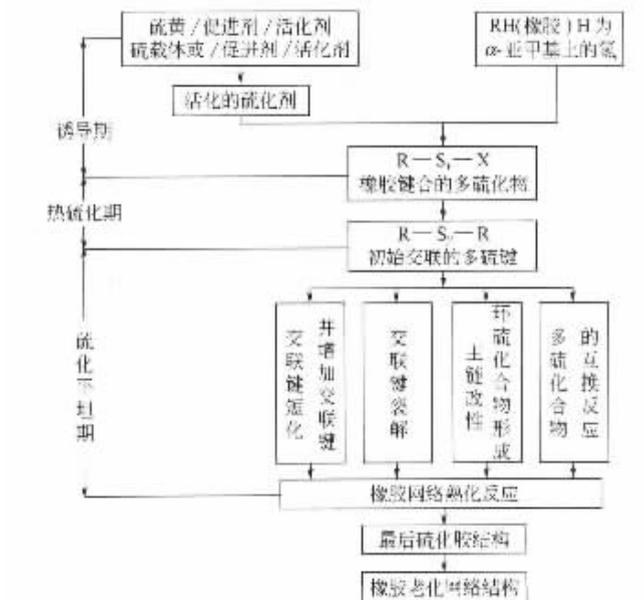


图 2-18 硫黄 - 促进剂 - 活性剂作用

下橡胶硫化反应过程

第五节 防焦剂

一、概述

凡少量添加到胶料中即能防止或迟缓胶料在硫化前的加工和贮存过程中发生早期硫化(焦烧)现象的物质,都称为防焦剂(或硫化迟延剂)。

橡胶加工过程中,要经过混炼、热炼、压延、压出、硫化等一系列工艺操作。胶料和半成品在硫化以前的各个加工操作及贮存过程中,由于机械作用产生的热量和高温环境作用,有可能使胶料塑性降低,甚至在胶料表面或内部局部生成具有弹性的熟胶粒,而难以继续进行加工或造成残次品,这种现象通常称为早期硫化(焦烧)。这是橡胶制造工艺管理上的一个重要问题。特别在近年来,为提高生产效率,一方面在配方上采用高温快速硫化体系,另一方面又提高混炼、压延等操作温度,使得胶料对早期硫化更加敏感,焦烧和提

高生产效率的矛盾愈发尖锐。因此如何防止焦烧就成为一个配方设计中很值得重视的问题。

防止焦烧一般可通过调整硫化体系或改进设备及操作工艺来达到。添加防焦剂往往可以很简便地满足胶料对焦烧性能的要求。作为理想的防焦剂,应具备下列条件。

①在提高加工操作和贮存过程中的安全性、有效地防止焦烧的同时,应在硫化开始后,不影响硫化速度,即不延长总的硫化时间。

②防焦剂本身不具有交联作用。

③对硫化胶的外观质量、化学性能及物理力学性能没有不良影响。

④无毒,且成本低廉。

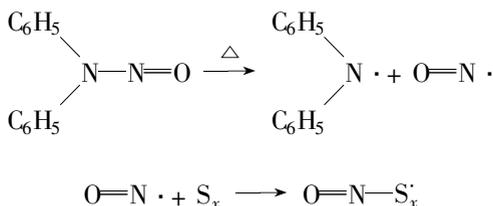
二、防焦剂的主要品种

1. 有机酸类性质及其应用

这是应用较早的一类。其特点是污染性小,但防焦性能稍差,并有减慢硫化速度、促进制品老化等缺点,因此实际使用较少。属于此类的主要品种有水杨酸(邻羟基苯甲酸)、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐等。它们都有抑制酸性促进剂的分解和抑制橡胶分子脱出 α -氢原子的作用,所以起到迟延硫化的作用,从而达到防止焦烧的效果。

2. 亚硝基化合物的性质及其用法

此类在加工温度下的防焦效果大,在硫化温度下对硫化速度基本无影响。有代表性的品种是 *N*-亚硝基二苯胺(防焦剂 NA 或 NDPA)。该化合物在受热时能分解出 $O=N\cdot$ 自由基,这种自由基能与活性硫相结合,因而能迟延硫化。



因 $O=N\cdot$ 可与氧反应形成二氧化氮,使硫化胶形成气孔,因此防焦剂 NA 不适于热空气硫化,采用无模蒸汽硫化时亦应小心防止气孔产生。其另一缺点是遇光严重变色,污染性大。

3. PVI(CTP)的性质与应用

防焦剂 CTP 为白色晶体,对含有次磺酰胺硫化体系的防焦效果最好,并对具有焦烧危险不能进一步加工的胶料有再生复原的效果。

与以往的防焦剂相比,CTP 不仅效果好(0.5 份以下时,对硫化速度无明显影响),而且用量少,通常用量是 0.1~0.5 份,而且防焦效果与用量成正比。因此能方便地通过改变用量来控制焦烧时间。

第三章 橡胶的防护体系

第一节 概述

一、橡胶的老化

生胶或橡胶制品在加工、贮存或使用过程中,会受到热、氧、光等环境因素的影响而逐渐发生物理及化学变化,使其性能下降,并丧失用途,这种现象称为橡胶的老化。

橡胶老化过程中常常会伴随一些显著的现象。如在外观上可以发现长期贮存的天然胶变软、发黏、出现斑点,橡胶制品有变形、变脆、变硬、龟裂、发霉、失光及颜色改变等。在物理性能上橡胶有溶胀、流变性能等的改变。在力学性能上会发生拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度、压缩率、弹性等指标下降。

二、橡胶老化的原因

橡胶发生老化现象源于其长期受热、氧、光、机械力、辐射、化学介质、空气中的臭氧等外部因素的作用,使其大分子链发生化学变化,破坏了橡胶原有化学结构,从而导致橡胶性能变坏。

导致橡胶发生老化现象的外部因素主要有物理因素、化学因素及生物因素。物理因素包括热、光、电、应力等;化学因素包括氧、臭氧、酸、碱、盐及金属离子等;生物因素包括微生物(霉菌、细菌)、昆虫(白蚁等)。这些外界因素在橡胶老化过程中,往往不是单独起作用,而是相互影响,加速橡胶老化进程。如轮胎胎侧在使用过程中就会受到热、光、交变应力和应变、氧、臭氧等多种因素的影响。不同的制品在不同的使用条件下,各种因素的作用程度不同,其老化情况也不一样。即使同一制品,因使用的季节和地区不同,老化情

况也有区别。因此,橡胶的老化是由多种因素引起的综合化学反应。在这些因素中,最常见且最重要的化学因素是氧和臭氧,物理因素是热、光和机械应力。一般橡胶制品的老化均是由它们中的一种或几种因素共同作用的结果,最常见的是热氧老化,其次有臭氧老化、疲劳老化和光氧老化。

三、橡胶老化的防护方法

随着橡胶的老化进程,橡胶性能逐渐下降,其使用价值也逐步丧失。因此,研究橡胶的老化及防护方法有着极为重要的实用和经济意义。由于橡胶的老化是一种复杂的综合化学反应过程,而且要绝对防止橡胶老化的发生是不可能的,因此,只有认真的研究导致橡胶发生老化的各种原因,并根据这些原因对症下药,采取适当的措施,延缓橡胶老化的速度,从而达到延长橡胶使用寿命的目的。由于导致橡胶制品老化的因素各不相同,因而应根据不同的老化机理采取相应的防老化措施,主要有物理防护及化学防护法。

物理防护法是指尽量避免橡胶与各种老化因素相互作用,如采用橡塑共混、表面镀层或处理、加光屏蔽剂、加石蜡等。

化学防护法是指主动加入防老剂来防止或延缓橡胶老化反应继续进行,如加入胺类或酚类化学防老剂。

第二节 橡胶的热氧老化及防护

一、橡胶的热氧老化

橡胶在热和氧的共同作用下发生的老化现象称为热氧老化。

1. 橡胶的热氧老化机理

橡胶在使用过程中往往在经受热同时与空气中氧接触,此时热将促进氧化,而氧则促进热降解,橡胶的热氧老化是橡胶老化现象中最常见、最重要的方式。

橡胶热氧老化过程具有自动催化的特征,同时不断地吸氧。

图 3-1 为橡胶在热氧老化时的吸氧量、吸氧速度及氢过氧化物累积量随老化时间关

系的模型图。由图 3-1 可见 橡胶的吸氧过程一般分为四个阶段。

第一阶段在反应初期发生 ,开始时吸氧速度较快 ,但迅速降至一个较小的恒值进入第二阶段。这一阶段常在硫化橡胶的老化过程中发生。

第二阶段为恒速反应期。此阶段橡胶以恒定的速度与氧反应并吸收氧。对于纯化的橡胶 ,这一阶段的时间很短。第一、二阶段合称为诱导期 ,此时橡胶虽已吸收了一定的氧 ,性能有所下降 ,但吸氧量比热氧老化全过程的吸氧量小很多 ,对橡胶的性质影响并不显著 ,是橡胶制品的正常使用期 ,因此这一阶段越长越好。

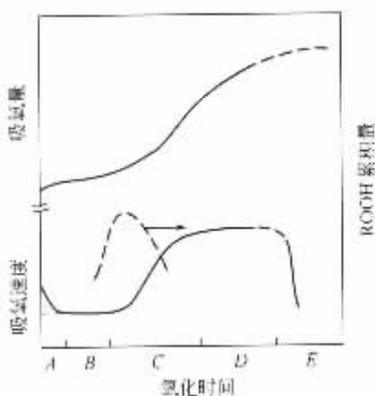


图 3-1 橡胶热氧老化时的
吸氧量、吸氧速度及 ROOH 的累
积量与时间的关系

第三阶段为加速反应期。此阶段橡胶的吸氧速度迅速增加 ,比前一阶段大几个数量级。在这一阶段内 ,氢过氧化物量随吸氧速度的加速进行而从最大值逐渐减少。到本阶段末期 ,橡胶已深度氧化变质 ,丧失使用价值。

第四阶段橡胶的吸氧速度又转入恒速 ,之后逐渐下降。在此阶段橡胶的氧化处于完结。

对于不同的橡胶 ,由于老化过程中的吸氧量与时间的关系有所不同 ,则第二和第三阶段的时间的相对长短不同。

橡胶热氧老化的整个反应过程属自由基自催化氧化反应机理 ,在橡胶的氧化老化过程中 ,自由基链反应可以因交联或断链而终止。在反应过程中 ,也可发生交联或断链。对

于不同的橡胶或不同的老化条件,反应方式及过程都有所不同,如有的橡胶在热氧老化过程中以交联为主,有的则以断链为主。

实践中还发现橡胶的上述老化过程,会在某些变价金属离子(如钴、铜、锰、镍、铁等)及光的催化下加速进行。

2. 橡胶在热氧老化过程中的变化

(1)结构的变化 通过对橡胶热氧老化机理的分析可知,橡胶在热氧老化过程中的结构变化可分为两类:一是以分子链降解为主的热氧老化反应;二是以分子链之间交联为主的热氧老化反应。

在对天然橡胶热氧老化产物的分析中发现,有醇、酸、醛及二氧化碳等产生。根据对橡胶热氧老化机理的分析及实验数据的分析可知,天然橡胶等含有异戊二烯单元的橡胶在热氧老化过程中是以分子链断裂为主,类似的还有聚异戊二烯橡胶、丁基橡胶、二元乙丙橡胶、均聚型氯醚橡胶及共聚型氯醚橡胶等。这类橡胶在发生热氧老化后的外观表现为变软、发黏。

顺丁橡胶等含有丁二烯的橡胶在热氧老化过程中发生的主要是交联反应,类似的橡胶品种还有 NBR、SBR、CR、EPDM、FPM 及 CSM 等。这类橡胶在发生热氧老化后的外观表现为变硬、变脆。

(2)性能变化 伴随着结构的变化,在热氧老化过程中橡胶的性能也发生相应的变化。图 3-2、图 3-3 和图 3-4 分别表示天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶随热氧老化过程其拉伸强度及伸长率所发生的变化。

可见,无论是氧化断裂型的天然橡胶还是以氧化交联为主的丁苯橡胶及氯丁橡胶,其拉伸强度和伸长率都随着热氧老化的进程而下降。

图 3-5 为天然橡胶的硬度随热氧老化的变化。可以看到天然橡胶的硬度在热氧老化过程中呈下降的趋势。

图 3-6 为丁苯橡胶的定伸应力和拉伸强度随热氧老化的变化,可以看到丁苯橡胶在热氧老化过程中的定伸应力呈上升的趋势。

橡胶在热氧老化过程中应力松弛速度变大,因而随着老化的进行,橡胶的永久变形增大。另外,橡胶经过老化后弹性下降,如天然橡胶只吸收 1% 的氧(以质量计),其弹性体

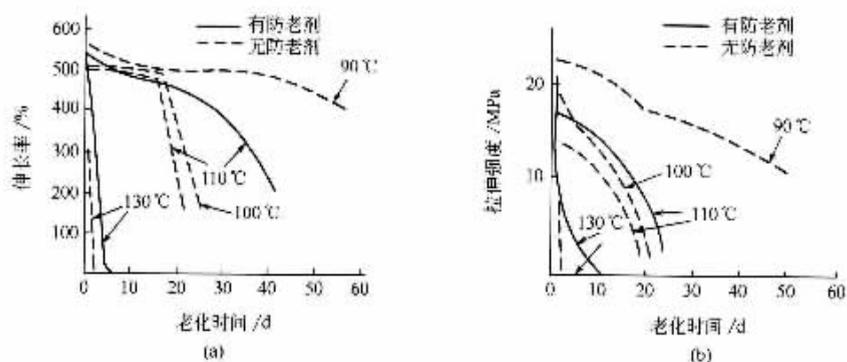


图 3-2 天然橡胶在老化过程中的拉伸强度及伸长率的变化

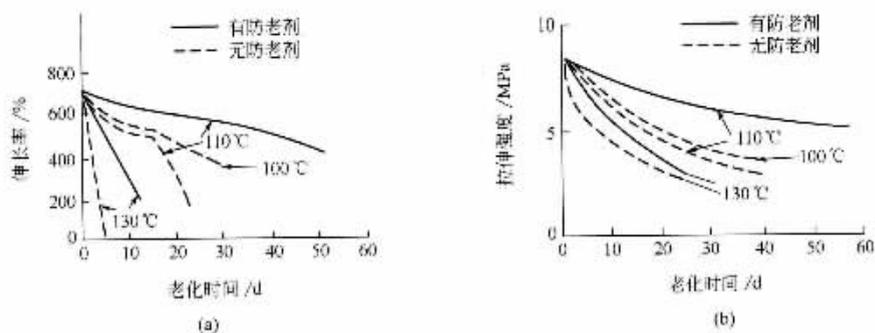


图 3-3 丁苯橡胶在老化过程中的拉伸强度及伸长率的变化

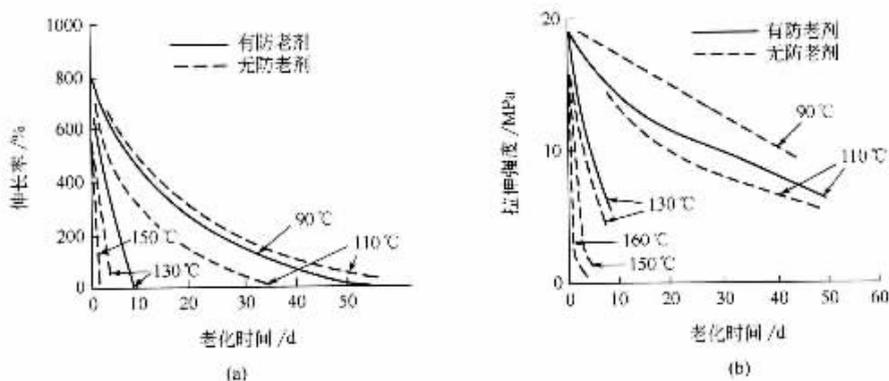


图 3-4 氯丁橡胶在老化过程中的拉伸强度及伸长率的变化

性能即大部分丧失。

3. 影响橡胶热氧老化的因素

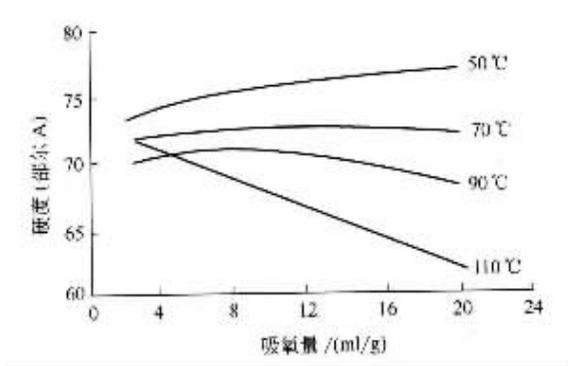


图 3-5 天然橡胶的硬度随热氧老化的变化

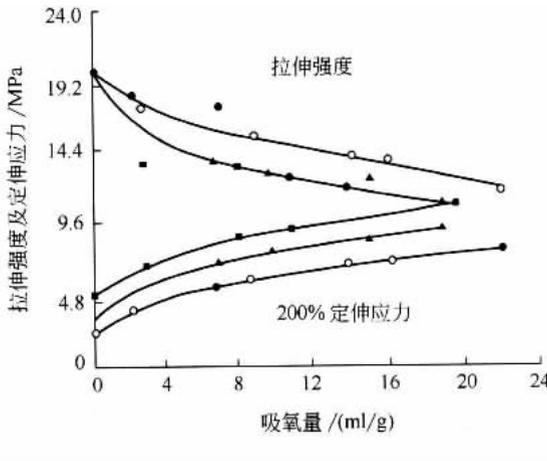


图 3-6 丁苯橡胶的拉伸强度及定伸应力
随热氧老化的变化(110°C 0.1MPa O₂)

- S 1.5 份 硫化 60min ○—S 1.5 份 , 硫化 90min
- ▲—S 2.0 份 硫化 60min ;
- S 2.0 份 硫化 90min 促进剂为 CZ

(1) 橡胶种类的影响 橡胶的品种不同,耐热氧老化的程度也不同。图 3-7 是各种橡胶的耐热氧老化特性。根据橡胶的耐热氧老化性不同,可以将橡胶分为两类,如表 3-1 所示。其原因在于过氧自由基从橡胶分子链上夺取 H 的速度不同所造成的,这可根据热氧老化反应中 ROO· 夺取 H 是速度控制反应来理解。而这种夺取 H 的速度及其后所产生的自由基的稳定性都强烈地依赖于活泼 H 的电子性质。活泼 H 的电子性质又受分子链中的双键及取代基的影响。若橡胶分子主链上含有双键,则双键的 α 碳原子上的 C—H 键的离解能很低,很易被氧化过程中所产生的过氧自由基夺去 H 而形成自由基,此时自

由基碳原子上的 C—H 键和 C—C 键的键解离能很低,可被很低的能量打断,从而易发生氧化老化。因此,橡胶分子链中随双键含量的增多,橡胶耐热氧老化性质将降低。

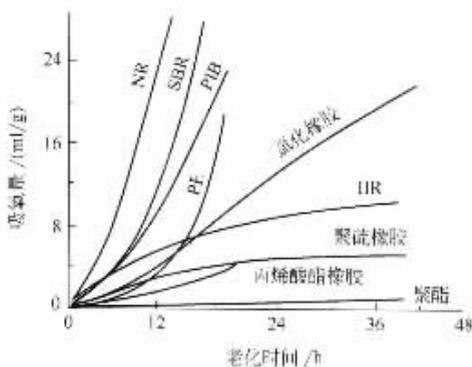


图 3-7 各种橡胶在 130℃时的吸氧曲线

有关实验数据表明,当双键 C 原子上连有烷基等推电子取代基时,双键的 α -H 的解离能降低,易产生氧化反应。如双键上连有甲基的天然橡胶的 α -H 的解离能为 142kJ/mol,而双键上无取代基的顺丁橡胶的 α -H 的解离能为 163kJ/mol。有实验数据表明,在热氧老化反应中天然橡胶的反应性比顺丁橡胶和丁苯橡胶都大,而丁基橡胶的反应性则很小,即它们的热氧老化顺序为 NR > BR、SBR > IIR。

当双键 C 原子上连有吸电子取代基时,由于吸电子基团的作用,使得双键的 α -H 的电子云密度降低,反应活性降低。因此,当双键上连有吸电子取代基时,热氧老化性下降。如氯丁橡胶的耐热氧老化性比丁苯橡胶和天然橡胶都好。

饱和橡胶主链上连有一个烷基取代基时,原来碳原子上的氢则由仲碳原子变为叔碳原子氢,使 C—H 键的解离能下降,氢原子的反应活性提高,热氧老化活性提高。图 3-8 为乙丙橡胶组成与热氧老化性的关系,表明随着丙烯含量的提高,热氧老化活性提高。

当饱和碳链上的同一个碳原子连有两个烷基取代基时(如聚异丁烯),由于在热氧老化过程中产生的自由基将与饱和碳链分子发生异构化反应,其结果将是生成具有较高活性的双键 α -H,并导致聚异丁烯在热氧老化过程中的反应性提高,使之比聚乙烯更易热氧老化(图 3-7)。当异丁烯与少量异戊二烯共聚制成丁基橡胶时,自由基就优先与异戊二烯单元反应,如实验测得异丙苯氧自由基与异戊二烯单元的反应比与异丁烯单元的反应快 300 倍,从而可降低 IIR 断链的产生。尽管在丁基橡胶中引入少量的反应性较高的

双键 $\alpha-H$ 使得在热氧老化初期的反应较高,但在后期丁基橡胶的反应反而比聚异丁烯低(图 3-7)。

当饱和碳链上连有苯环取代基时,由于苯环的共轭效应,对本身苄基叔碳氢将有活化作用,比如丁苯橡胶,由于苯乙烯含量较少,且无规分布,丁苯橡胶热氧老化性与顺丁橡胶类似。但当苯环沿主链分布密集时,却有非常高的稳定性,如聚苯乙烯的耐热氧老化性远高于聚乙烯。

当饱和链段中有氰基取代时,由于氰基的吸电子作用,耐热氧老化性提高。丁腈橡胶的耐热氧老化性在二烯类橡胶中比 NR、IR、BR 及 SBR 都高,甚至与 CR 相持平。

结晶对橡胶的吸氧有明显的影晌。当聚合物产生结晶时,分子链在晶区有序排列,分子间隙少,使其活动性降低,聚合物的密度增大,氧在聚合物中的渗透性降低。如在常温下古塔波橡胶(反式 1,4-聚异戊二烯)的氧化反应性比天然橡胶(顺式 1,4-聚异戊二烯)低,因为前者在室温下为结晶体,后者为非结晶体。当温度在 50℃ 以上时,两种橡胶的氧化速度相差不大,因为在此温度下两者基本上都是非结晶体。

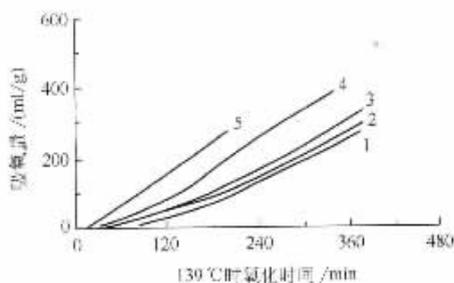


图 3-8 乙丙共聚物组成与热氧老化性的关系

1—高密度聚乙烯(1.0CH₃/1000C);

2—乙丙共聚物(10.7 CH₃/1000C);

3—乙丙共聚物(21.0 CH₃/1000C);

4—乙丙共聚物(35.5 CH₃/1000C);

5—聚丙烯(333 CH₃/1000C)

聚合物的热氧老化还与结晶度有关。橡胶的结晶度都很低,而很多塑料具有较高的结晶度。所以结晶度对塑料的热氧老化的影响大,对橡胶的影响相对较小。

(2)氧的影响 对纯碳氢化合物,氧的浓度对热氧化速度的影响可忽略。在含有防老剂的情况下,被抑制的热氧化速度易受氧浓度的影响。根据有关实验数据,热氧老化随氧分压的增大而增大,恒速阶段的吸氧速度与氧分压的平方根成正比。这是由于氧直接攻击防老剂而导致链引发所引起的。

(3)温度的影响 在热氧老化过程中,温度升高将加速橡胶的氧化。

在表示热氧老化与温度的关系时,实际应用中常用老化温度系数来表示。所谓老化温度系数是指在相差 10℃老化时,性能降低到相同指标所需时间之比。表 3-1 是几种橡胶的老化温度系数。

表 3-1 几种橡胶在空气恒温箱老化时的温度系数

测定性能	温度范围	温度系数	橡胶种类
拉伸强度、伸长率		约 3.21	
应力应变曲线		2.6 ~ 3.3	
应力应变曲线		2.88 ~ 3.02	
拉伸强度、伸长率	以上为常温 ~ 70℃	2.54 ~ 4.04	
拉伸强度、伸长率	70 ~ 100℃	2.27	以上为 NR
应力应变曲线	70 ~ 100℃	2.65 ~ 2.73	
应力应变曲线	100 ~ 132U	2.6	
应力应变曲线	90 ~ 127℃	2.0	
伸长率及拉伸应力	70 ~ 121℃	2.0	
拉伸强度、伸长率	70 ~ 100℃	2.2	
伸长率、拉伸应力	15 ~ 100℃	2.1	
拉伸强度、伸长率		2.25	
拉伸应力及硬度	80 ~ 100℃	以上为 SBR	
应力应变曲线	121 ~ 149%	1.97 ~ 2.09	NBR
伸长率		2.0	

图 3-9 是假定橡胶在老化时拉伸强度下降到 4MPa 以下,或者伸长率下降到 40% 以下所需时间为橡胶在该温度下的寿命的条件下,几种材料的寿命与温度关系图。

在橡胶的热氧老化过程中,温度还可能影响橡胶的氧化反应机理。图 3-10 和图 3-11 分别为在不同温度下含炭黑天然橡胶的吸氧量和拉伸强度的关系及吸氧量与 200% 定

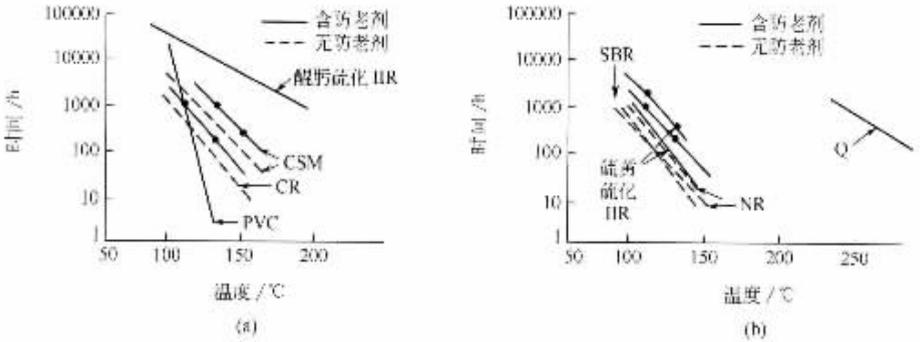


图 3-9 各种材料的温度与寿命的关系

(到拉伸强度为 4MPa 或伸长率为 40% 时所需要的温度与时间)

伸应力的关系。由图可见,在各温度下随着吸氧量的增多,拉伸强度下降,而且在相同吸氧量时温度高,其下降得更大。但 200% 定伸应力随着温度的不同表现出不同的现象。当温度高于 90°C 时,定伸应力随吸氧量的增加而下降,且温度越高下降得越大,而当试验温度在 50~70°C 时,定伸应力随吸氧量的增加而增大,温度越低增大得越快。这些现象说明,含炭黑及交联键的天然橡胶的热氧老化更加复杂。

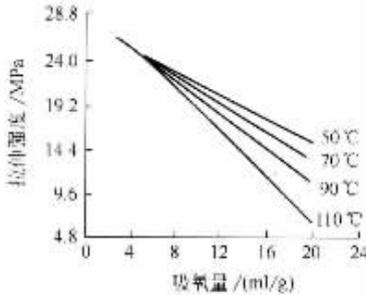


图 3-10 不同温度下含炭黑天然

橡胶的吸氧量与拉伸强度的关系

(4) 硫化的影响 橡胶在经过硫化后会产生不同的交联结构及网状物质,这将对橡胶的热氧老化产生很大的影响。但硫化对热氧老化的影响机理还不是很清楚,有人提出了交联键键能理论来解释。该理论认为,交联键的键能越大,硫化胶的耐热氧老化性能越好。

图 3-12 表明,不同硫化体系硫化天然橡胶的耐热氧老化顺序为硫黄硫化 < 硫黄/促

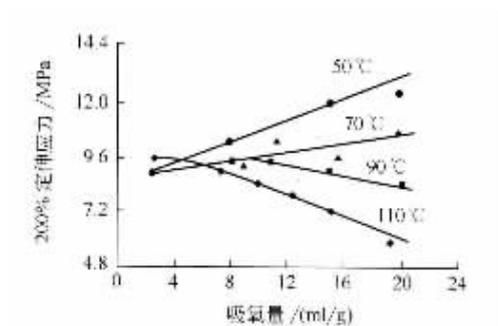


图 3-11 不同温度下含炭黑天然橡胶的

吸氧量与 200%定伸应力的关系

进剂硫化 < TMTD 无硫硫化、低硫/高促硫化(EV 硫化) < 过氧化物硫化。图 3-13 和表 3-2 表示丁基橡胶的硫化体系与老化性的关系。由图可见,交联键断裂的倾向性为硫黄硫化 > 醌肟硫化 > 树脂硫化。

由表 3-2 可见,树脂硫化的耐热氧老化性比醌肟硫化的高 30~40°C,比硫黄硫化的更高。用硫黄硫化 IIR 是不能充分发挥它原有的耐热氧老化性的,只有采用能产生较高键能的树脂等硫化才行。

表 3-2

硫化 IIR 的老化速率及其活化能

聚合物不饱和度的 摩尔百分数	硫化体系	老 化 速 率			活化能/ (kJ/mol)
		149°C	177°C	204°C	
0.8	硫黄	11.25	—	—	77
	醌肟	0.420	0.64	—	
	树脂	—	0.00789	0.0483	
1.4	硫黄	4.75	34.1	—	112
	醌肟	0.345	0.907	—	
	树脂	—	0.00637	0.429	
2.2	硫黄	1.52	12.0	—	117
	醌肟	0.183	0.468	—	
	树脂	—	0.00563	0.0322	
2.8	硫黄	0.92	9.30	—	131
	醌肟	0.100	0.278	—	
	树脂	—	0.00658	0.0405	

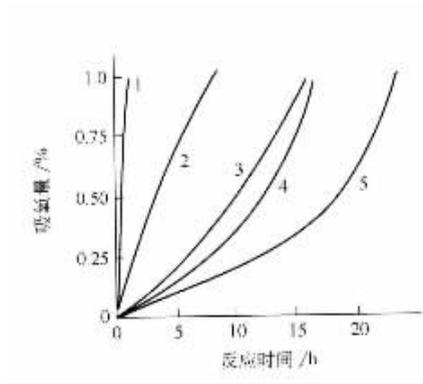


图 3-12 不同硫化体系硫化的天然

橡胶在 100°C 、 0.1MPa 氧压下
测定的吸氧曲线(硫化后抽提)

1—纯硫黄硫化(S 10) 2—硫黄/促进剂硫化

(S/CZ 2.5/0.6) 3—无硫硫化(TMTD,

4.0) 4—EV 硫化(S/CZ 0.4/0.6);

5—过氧化物硫化(DCP 2.0)

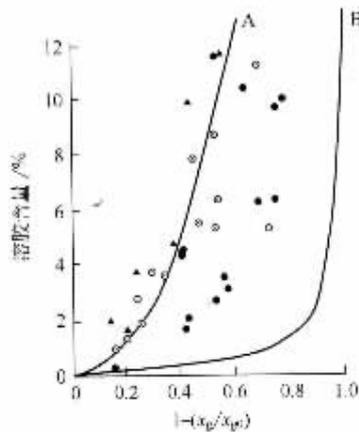


图 3-13 硫化丁基橡胶的老化

●—硫黄硫化; ○—醌肟硫化; ▲—树脂

硫化; A—主链断裂理论曲线;

B—交联点断裂理论曲线; x_g/x_{g0}

为老化后的凝胶量与老化前的比值

硫化胶的热氧老化主要受老化过程中橡胶分子链的断裂、交联键的断裂和重新交联这四个反应的影响。在分子链断裂机理方面,是橡胶分子链优先断裂还是交联键优先断裂存在着争论。因此,交联键键能理论并不能完全解释热氧老化性的一些现象。

二、橡胶热氧老化的防老剂及其防护效能

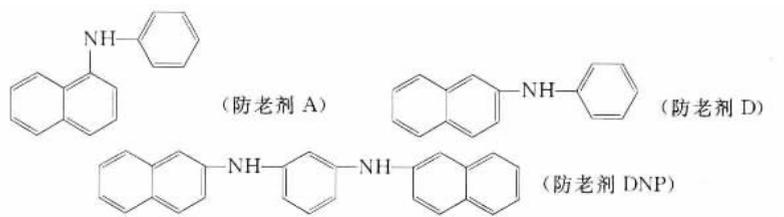
由于橡胶的热氧老化是一种自由基链式自催化氧化反应,因此,凡能终止自由基链式反应或者防止引发自由基产生的物质,均能起到抑制或延缓橡胶氧化反应,被称为抗氧化剂或热氧防老剂。抗氧化剂根据其作用方式可分为两大类:第一类是通过与链增长自由基 $R\cdot$ 或 $ROO\cdot$ 反应而截断链式反应,防止热氧老化,这类物质称为链断裂型防老剂,也可称链终止型或自由基终止型防老剂,还可称为主抗氧化剂;另一类是不参与自由基链式反应,只防止自由基的引发,称为预防型防老剂。预防型防老剂包括氢过氧化物分解剂(辅助抗氧化剂)、光吸收剂和金属离子钝化剂三类。

橡胶热氧老化防护剂还可根据其化学结构分为胺类、酚类及有机硫化物防老剂等。

(一)胺类防老剂及其性能

1. 萘胺类

典型品种 防老剂 A,防老剂 D,防老剂 DNP 等。



制法 苯胺和甲萘胺在对氨基苯磺酸催化下进行缩合反应可制得防老剂 A。乙萘酚和苯胺在苯胺盐酸盐催化作用下缩合可制得防老剂 D。

基本特性

①防老剂 A 和防老剂 D 是防老剂中两个应用最早、最广泛的品种,它们抗热、抗氧、抗屈挠龟裂性能都很好,并能与多种防老剂并用以改善其防护性能。但防老剂 D 由于其游离离子萘胺能致癌,应用日愈受到限制。

②这类防老剂可用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶,都有很好的抗氧化效

用：

③取代二苯胺类除抗氧化作用外,还有好的抗屈挠性能。用于胶乳也有很好的稳定作用。

④这类防老剂遇光变色,属“污染型防老剂”,用于黑色制品或深色制品。

基本用法

①可以单用,也可与其他防老剂并用。

②一般用量 0.5~5 份,通常用 1~2 份。

应用范围 苯基萘胺类用于轮胎、胶管、胶带、胶辊、胶鞋及深色工业制品。取代二苯胺类用于电缆、胶鞋、橡胶地板、垫圈、海绵制品及胶乳制品。

对苯二胺衍生物用于轮胎、电缆、弹性胶带、工业制品、胶乳制品、医疗用品等制品。

取代仲胺或伯胺用于胶乳海绵和胶布制品。不宜用于食品工业用橡胶。

2. 醛胺类

制法 芳香伯胺和脂肪族醛类反应生成 $RN = CHR$ 类化合物,又可聚合成树脂状物质,或再与醛化合或分子内部重排,制得不同性质产品。

基本特性

①用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和丁腈橡胶,也可用于胶乳,抗热、抗氧化性能良好。

②这类防老剂不易喷霜,对臭氧、屈挠龟裂没有防护作用。

③遇光变色,属污染型防老剂。

④慎用于食品工业橡胶制品。

基本用法

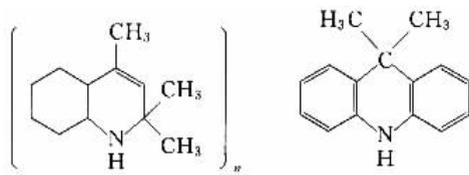
①可单用,也可与其他防老剂(如防老剂 A、防老剂 MB 和防老剂 4010NA)并用。

②一般用量 0.5~5 份,最好 1.0~2.5 份。与其他防老剂可以 1:1 并用。

应用 用于轮胎、内胎、胶带、胶鞋、电线、电缆、深色工业制品及修补胶料。

3. 酮胺类

典型品种 防老剂 RD、防老剂 BLE。



制法 苯胺和丙酮在催化剂作用下缩聚制得 RD 和喹啉的其他衍生物。二苯胺和丙酮高温下缩合得 BLE。

基本特性

①用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶及胶乳,对热、氧化和天候老化有优良的防护性能。

②对氯丁橡胶能增加硫化活性,对其他橡胶硫化无影响。

③本类防老剂有污染性,但不显著,在浅色制品中亦可少量使用。

基本用法

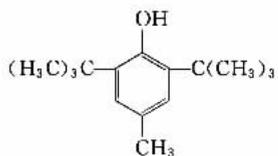
①可以单用,也可与其他防老剂并用。在动态下使用的橡胶制品中(如轮胎和输送带)常与 4010NA 或 AW 并用,产生协同效应。

②一般用量 0.5~3 份,通常用 1~2 份。

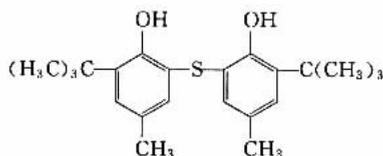
应用 用于制造轮胎、自行车外胎、胶管、胶带、电线电缆以及工业制品。

(二) 酚类防老剂及其使用性能

典型品种 防老剂 264、防老剂 2246。



防老剂 264



防老剂 2246

基本特性

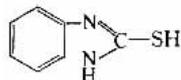
- ①用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳作抗氧剂,也可用于塑料和合成纤维作热稳定剂。
- ②是最好的非污染型防老剂。
- ③由于它的防护效用较弱,常用于对防老化要求不高的制品。

基本用法 可单用或与其他防老剂并用,单用一般用 0.5~3 份。

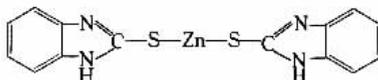
应用 用于制造轮胎的白胎侧,白色、彩色、透明和胶乳制品,医疗制品,胶布制品,胶鞋,也可以用于食品胶。

(三)其他防老剂

典型品种 防老剂 MB、防老剂 NBC、防老剂 MBZ、防老剂 NDPA 和防老剂 TNP 等。



防老剂 MB



防老剂 MBZ

制法 将邻硝基氯化苯氨化,再用硫化碱还原生成邻苯二胺,然后加入二硫化碳进行成环反应可制得防老剂 MB。

基本特性

①苯并咪唑型防老剂是不污染、不变色、抗氧、抗热性能优良的防老剂,用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳,防护效能中等。

②金属镍的二硫代氨基甲酸盐和黄原酸盐除抗氧作用外,还有一定的抗臭氧效能。

③亚磷酸酯型防老剂用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳作抗氧剂和稳定剂,有良好的耐热性能。

④胺类防老剂与酚类防老剂并用有良好的协同效应。

⑤NDPA 和 DENA 是网络型防老剂,它们加入胶料能与橡胶分子产生化学结合,成为橡胶网络结构的一部分,不会被水或溶剂浸提出来,也不会因高温挥发而损失。故而能在产品中长期起防护作用。

基本用法

①直接加入胶料,可单用或与其他防老剂并用。

②一般用量 0.5~2.0 份。

应用 除了 NDPA 可用于轮胎外,其余的都可用于浅色制品、彩色制品、透明制品和泡沫胶乳制品。

三、热氧防老剂的并用与协同效应

为了提高防护效果,在实际应用时常常选用两种具有不同作用机理的防老剂进行并用,或者选用同一防护机理的两种防老剂并用,或选用在同一分子上按不同机理起作用的基团同时存在的防老剂,也可获得增效的防护效果。但是,在某些情况下,当两种具有防护作用的物质并用时,反而会使防护效果下降。因此,防护剂并用时,必须认真分析研究后使用。

1. 对抗效应

对抗效应是指两种或两种以上的防老剂并用时,所产生的防护效果小于它们单独使用时的效果之和。实际使用时应当防止这种现象产生。

研究表明,当显酸性的防老剂与显碱性的防老剂并用时,由于二者将产生类似于盐的复合物,因而产生对抗效应。另外,通常的链断裂型防老剂与某些硫化物尤其是多硫化物之间也产生对抗效应。在含有 1% 的 4010NA 的硫化天然橡胶中,加入多硫化物后使氧化速度提高,这也是对抗效应。在含有芳胺或受阻酚的过氧化物硫化的纯化天然橡胶中,加入三硫化物,也发现有类似的现象。对抗效应的产生与硫化物的结构有很大关系,如二链烯硫化物与防老剂有显著的对抗效应,而二正丁基硫化物和三正己基三硫化物则无对抗效应。一般单硫化物的影响比多硫化物小。

炭黑在橡胶中既有抑制氧化的作用,又有助氧化的作用。在链断裂型防老剂存在下,炭黑抑制效果的减小,或在炭黑存在下防老剂防护效能的下降,都清楚地表明它们之间产生了对抗效应。

2. 加和效应

加和效应是指防老剂并用后所产生的防护效果等于它们各自单独作用的效果之和。在选择防老剂并用时,能产生加和效应是最基本的要求。

同类型的防老剂并用后通常只产生加和效应,但有时并用后会获得其他好处。例如,两种挥发性不同的酚类防老剂并用,不但能产生加和效应,而且与等量地单独使用一种防老剂相比能够在更广泛的温度范围内发挥抑制效能。另外,大多数防老剂在使用浓度较高时显示出助氧化效应,这可通过将两种或几种防老剂以较低的浓度并用予以避免,并用后的效果为各组分通常效果之和。

3. 协同效应

协同效应是防老剂并用使用后的效果大于每种防老剂单独使用的效果之和。在选择防老剂时,这是希望得到的并用体系。根据产生协同作用的机理不同,又可分为杂协同效应和均协同效应。如果同一防老剂分子上同时具有按不同机理起作用的基团时,则称为自协同效应。

(1) 杂协同效应 将两种或两种以上按不同机理起作用的防老剂并用所产生的协同效应,称杂协同效应。链断裂型防老剂与破坏氢过氧化物型防老剂并用所产生的协同效应,属杂协同效应。其他如链断裂型防老剂与紫外线吸收剂、金属离子钝化剂及抑制臭氧老化的防老剂等之间的协同效应,也属于杂协同效应。

图 3-14 为防老剂 D 及防老剂 WSP 与防老剂 MB 之间在硫化 NR 中的协同效应。可见防老剂 D 及防老剂 WSP 均与防老剂 MB 产生协同效应。表 3-3 为防老剂 2246 及防老剂 4010 与防老剂 DLTDR(硫化二丙酸二月桂酯)在过氧化二异丙苯(DCP)硫化的天然橡胶中所产生的协同效应。据报道,防老剂 D 与防老剂 TNH[三(壬基苯基)亚磷酸酯]或防老剂 DSTH[硫代二丙酸二(十八酯)]也可产生协同效应。在链断裂型防老剂与 TMTD 无硫硫化胶中所产生的二硫代氨基甲酸锌之间,以及链断裂型防老剂与在 EV 或 SEV 硫化胶中所生成的苯并噻唑的锌盐之间,也发现有很强的协同效应。在聚烯烃中广泛使用的具有协同效应的防老剂并用体系是,DLTDP 与防老剂 264 并用。这一体系具有很强的实用价值,因为这两种成分都是无毒性稳定剂,经美国食品和药物检验局批准可用于食品包装材料。

表 3-3 防老剂在硫化 NR 中的防护效能

防老剂	未老化		125℃ × 2d 老化后	
	拉伸强度/MPa	100%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	100%定伸应力/MPa
防老剂 224C(2%)	18.0	0.77	0.8 ~ 1.8	0.21
防老剂 DLTDR(2%)	18.0	0.77	5.3	0.47
防老剂 401C(1%)	15.4	0.75	4.5	0.48
防老剂 224C(0.5%)				
防老剂 DLTDR(0.5%)	17.0	0.66	6.0	0.47
防老剂 224C(0.5%)				
防老剂 DLTDR(0.5%)	19.6	0.78	12.4	0.49

协同效应的大小不仅与防老剂种类有关,而且也与防老剂的配比有关。图 3-15 为对羟基二苯胺(HDPA)与防老剂 MB 及 2-巯基苯并噻唑(MBT)所产生的协同效应与配比的关系。可见,HDPA 与 MBT 及防老剂 MB 均产生协同效应,但根据配比不同,分别在不同的配比下产生最大的协同效应。

链断裂型防老剂与破坏氢过氧化物型防老剂并用能产生协同效应的原因是,破坏氢过氧化物型防老剂分解氧化过程中所产生的氢过氧化物为非自由基,减少了链断裂型防老剂的消耗,使其能在更长的时期内有效地发挥抑制作用。同样,链断裂型防老剂可以有效地终止产生链传递的自由基,使氧化的动力学链长(每个引发的自由基与氧反应的氧分子数)缩短,仅生成少量的氢过氧化物,从而大大减慢了破坏氢过氧化物型防老剂的消耗速率,延长了其有效期。因此,在这样的并用体系中,两种防老剂相互依存,相互保护,共同起作用,从而有效地使聚合物的使用寿命延长,防护效果远远超过各成分的效果之和。

(2) 均协同效应 两种或两种以上的以相同机理起作用的防老剂并用时所产生的协同效应称为均协同效应。

两种不同的链断裂型防老剂并用时,其协同作用的产生是氢原子转移的结果,即高活性防老剂与过氧自由基反应使活性链终止,同时产生一个防老剂自由基,此时低活性防老剂向新生的这个高活性防老剂自由基提供氢原子,使其再生为高活性防老剂。这些能提供氢原子的防老剂是一种特殊类型的防老剂,一般称为抑制剂的再生剂。两种邻位取代基位阻程度不同的酚类防老剂并用,两种结构和活性不同的胺类防老剂并用,或者一种仲

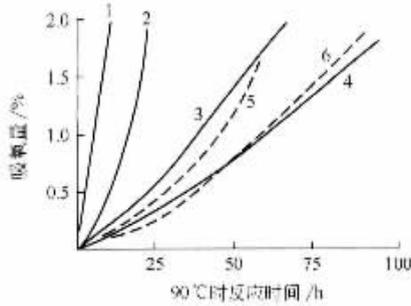


图 3-14 防老剂在含铜天然硫化胶 90°C 氧化时的协同效应

1—含 200×10^{-6} 铜 2—在 1 中加入 2 份防老剂 MB 3—在 1 中加入 2 份防老剂 D ; 4— 在 1 中加入 1 份防老剂 MB 和 1 份防老剂 D ; 5— 在 1 中加入 2 份防老剂 WSP 6— 在 1 中加入 1 份防老剂 WSPT 和 1 份防老剂 MB

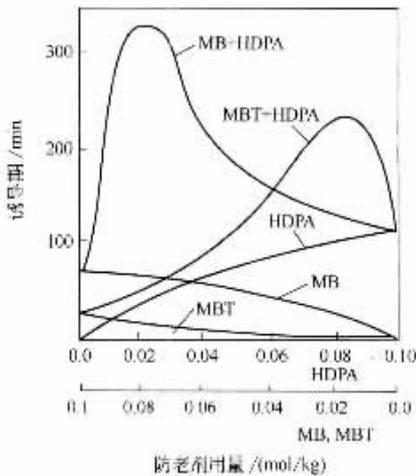


图 3-15 硫化胶在 200°C 氧化

时不同防老剂所产生的

协同效应与配比的关系

二芳胺与一种受阻酚并用,都可产生良好的协同效应。

邻位取代基位阻程度不同的酚类防老剂并用时,能够避免邻位取代位阻较小的苯氧

自由基引发聚合物氧化,这也是其产生协同效应的原因之一。

有些物质单独使用时没有防护效果,但与某些防老剂并用时,可像前述的均协同效应机理一样,作为再生剂产生协同效应。如二烷基亚磷酸酯可与某些酚类防老剂起作用。

2,6-二叔丁基苯酚也可作为再生剂,与某些链断裂型防老剂并用产生协同效应。

两种防老剂除按这种再生机理产生协同效应外,如果某一种或两种防老剂还具有过氧化物分解剂的功能,则可获得更高的协同效应。例如苯环上连有取代基的苯酚与像 β , β' -二苯基乙基单硫化物那样的 β 活化的硫醚并用使用时,可在很长的时期内显示非常有效的链断裂型防老剂的作用。这是由于 β 活化的硫醚提供氢原子使酚类防老剂不断再生,同时这种硫醚还可以破坏氢过氧化物,并且在破坏氢过氧化物生成亚砷后分解的衍生物,也有助于酚类防老剂的再生。

(3)自协同效应 当同一防老剂可以按两种或两种以上的机理起抑制作用时,可产生自协同效应。最常见的一个例子是既含有受阻酚的结构又含有二芳基硫化物结构的硫代双酚类防老剂。例如4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)既可以像酚类防老剂那样终止链传递自由基,又可以像硫化物那样分解氢过氧化物。前面讨论的二硫代磷酸盐、巯基苯并咪唑盐、二硫代氨基甲酸盐及巯基苯并咪唑盐,除破坏氢过氧化物外,还可以清除过氧自由基。例如不同的锌盐在30℃时清除过氧自由基的顺序为:黄原酸锌>二硫代磷酸锌 \geq 二硫代氨基甲酸锌。有机硫化物在抑制氧化过程中,也有终止过氧自由基的能力。当然,这些金属盐及有机硫化物的链断裂作用对整个抑制氧化过程的贡献是比较小的,主要的作用还是分解氢过氧化物。

另外,某些胺类防老剂除起到链终止作用外,还可以配合金属离子,防止金属离子引起的催化氧化,甚至具有抑制臭氧化的能力。二烷基二硫代氨基甲酸的衍生物既有金属离子钝化剂的功能,又有过氧化物分解剂的功能。二硫代氨基甲酸镍不仅可以分解氢过氧化物,而且还是一种非常有效的紫外线稳定剂。所有这些,都产生自协同效应。

由于硫黄硫化胶中含有高浓度的单硫、双硫及多硫交联键,因而含硫防老剂在这种硫化胶中产生的自协同效应不太明显。然而当R为氢原子,结构如下式的化合物,与不饱和橡胶反应连接到橡胶大分子上后(此化合物中的R为橡胶大分子)。



所显示出的抑制氧化效果优于防老剂 *N* - 异丙基 - *N'* - 苯基对苯二胺(防老剂 4010NA 或防老剂 IPPD)。当 R 为 H 原子,结构如下式的化合物(BHBM)与丁腈橡胶反应连接到大分子上后(R 变为丁腈橡胶大分子),也显示出自协同效应,抑制氧化的效果比防护效能很高的 2,2,4,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体(防老剂 RD)还高。

第三节 橡胶的臭氧老化及其防护方法

一、橡胶的臭氧老化

在 1885 年人们就发现受到拉伸的橡胶在老化过程中发生龟裂,当时人们曾认为是由于阳光的照射所致,但后来发现未经阳光照射的橡胶制品上,同样也有龟裂产生。后来经过分析发现,不受阳光照射的橡胶拉伸所产生的龟裂,是由于大气中存在的微量臭氧所致。

在距离地面 20 ~ 30km 的高空,氧气分子在阳光照射下会产生臭氧分子,形成一层臭氧层。尽管地表的臭氧浓度较低,但引起的橡胶老化现象也不容忽视,越来越受到人们的重视。

1. 臭氧老化特点

橡胶的臭氧老化与其他因素所产生的老化有所不同,主要有如下表现。

①橡胶的臭氧老化是一种表面反应,未受应力的橡胶表面反应深度为 10 ~ 40 个分子厚,或 $10 \sim 50 \times 10^{-6}$ mm 厚。

②未受拉伸的橡胶暴露在 O_3 环境中时,橡胶与 O_3 反应直到表面上的双键完全反应完后终止,在表面上形成一层类似喷霜状的灰色的硬脆膜,使其失去光泽。受拉伸的橡胶在产生臭氧老化时,表面要产生臭氧龟裂,但 Braden 等通过研究认为,橡胶的臭氧龟裂有一临界应力存在,当橡胶的伸长或所受的应力低于临界值时,在发生臭氧老化时是不会产

生龟裂的,这是橡胶的固有特性。

③橡胶在产生臭氧龟裂时,裂纹的方向与受力的方向垂直,这是臭氧龟裂与光氧老化致龟裂的不同之处。但应当注意,在多方向受到应力的橡胶产生臭氧老化时,所产生的臭氧龟裂很难看出方向性,与光氧老化所产生的龟裂相似。

2. 橡胶臭氧老化机理

(1)臭氧与橡胶的反应 臭氧与不饱和橡胶的反应类似于臭氧与烯烃的反应机理。臭氧与橡胶双键产生双分子反应,首先是臭氧先直接与双键发生加成,形成初级臭氧化合物,初级臭氧化合物再发生分解,生成醛、酮等物质。

臭氧与烯烃的反应速度相当快,有着很低的反应活化能,这也说明臭氧对不饱和橡胶的老化反应是在橡胶暴露的表面进行的,当表面的双键被消耗掉后,臭氧才与样品内部的不饱和键反应。

臭氧与饱和橡胶反应不导致橡胶的臭氧龟裂,但仍存在着反应,反应速度比臭氧与烯烃的反应速度要慢得多。

尽管聚硫橡胶不含双键,但由于臭氧与硫化物也可产生较慢的反应,因而它与聚硫橡胶也发生反应,并导致臭氧龟裂。

(2)臭氧龟裂的产生与增长机理 暴露在臭氧中的拉伸不饱和橡胶,首先在表面上形成臭氧龟裂,然后龟裂增长变大,最后使其断裂。关于橡胶臭氧龟裂的机理,目前还没有定论,有两种基本观点,即分子链断裂学说和表面层破坏学说。

分子链断裂学说认为处于拉伸状态的橡胶暴露在臭氧中时,橡胶分子链上的双键与臭氧反应所形成的醛及两性离子在应力的作用下,两端以分子的松弛速度沿相反的方向相互分离,使两者重新结合的可能性显著降低,其净结果为分子链产生断裂。分子链断裂并分离后,下层的新的不饱和键露出,又可发生类似的臭氧化过程。这一过程的连续发生,导致臭氧龟裂的产生和增长

Cent 及 Branden 通过独特的实验设计和研究发现,当施加于橡胶样品上的应力超过某一值时才产生臭氧龟裂,若低于这一值则无臭氧龟裂产生。因此称使橡胶发生臭氧龟裂所需要的最小应力为临界应力。有关研究表明,临界应力是提供产生臭氧龟裂所需的最小能量(临界能量),即试样弹性变形的临界贮存能。

按照分子链断裂学说,臭氧龟裂的增长应与臭氧的浓度和橡胶分子链的运动性有关。当分子链的运动性较强时,则当臭氧使表面的分子链断裂后,断裂的两端将以较快的速度相互分离,露出底层新的分子链继续受臭氧的攻击,因而臭氧龟裂增长的速度受臭氧与橡胶的反应速率的控制,即在橡胶确定的情况下龟裂增长速度与臭氧浓度成正比。当分子链的运动性较弱时,底层分子暴露速度慢,而且暴露出来的新的表面不一定都含有双键。因此臭氧对双键的连续攻击,将受分子链的运动性控制。分子链的运动性提高,龟裂增长速度增大。

Cent 及 McGrath 研究了 SBR 及 BR 的龟裂增长速度与温度的关系,图 3-16 是 SBR 的实验结果。图中纵坐标表示龟裂增长速度,横坐标表示测定温度与玻璃化温度之差,虚线为根据分子的运动性与温度的关系式 WFL 方程式进行的理论计算值,实线为实测值。由图可见,当温度低于 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 时,龟裂速度的测定值与理论值非常吻合,龟裂速度随着温度的提高而增大,说明龟裂速度随着分子运动性的加强而增大;当温度高于 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 时,龟裂速度与温度的升高关系不大,并趋于一平衡值,说明此时分子的运动性相当强,龟裂速度取决于臭氧浓度的大小。这一结果,与分子链断裂学说的预测相一致。对 IIR 的研究发现,在 $T_g + 180^\circ\text{C}$ 的范围内,龟裂速度与温度的升高成正比。因此,按照分子链断裂学说,影响分子链运动性的因素必将影响龟裂速度。

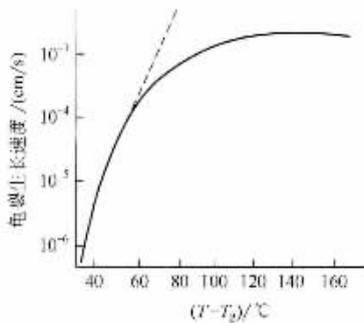


图 3-16 SBR 的臭氧龟裂增长速度与 $T - T_g$ 的关系

表面层破坏学说的提出者分别根据各自观测到的实验结果,论述了表面层破坏学说。尽管各自的实验基础不同,但均认为臭氧龟裂非橡胶伸长时分子链断裂引起,而根据橡胶

臭氧老化过程中表面所形成的臭氧化层的物性与未老化前的橡胶的物性不同,认为主要是在应力的作用下使表面产生臭氧龟裂并增长。

二、影响橡胶臭氧老化的因素

1. 橡胶种类的影响

不同的橡胶耐臭氧老化性不同。表 3-4 为不同硫化胶在大气中的耐臭氧老化性。造成这种差异的主要原因是它们的分子链中不饱和双键的含量、双键碳原子取代基的特性以及分子链的运动性等。

(1)双键含量的影响 由表 3-4 可见,在主链上不含碳-碳双键的橡胶的耐臭氧老化性远远优于不饱和橡胶,尤其是硅橡胶、氟橡胶及氯磺化聚乙烯橡胶,即使暴露 3 年后仍未出现老化迹象。比较丁基橡胶与异戊橡胶的耐臭氧老化性还可以发现,双键含量低也可以显著地改善耐臭氧老化性。

表 3-5 的数据也说明双键含量多的橡胶易发生臭氧老化。对于 NBR 来说,随着丙烯腈(AN)含量的提高,龟裂速度明显地降低,当丁二烯(B)含量从 82% 下降到 60% 时,尽管不饱和度的下降幅度不大,但可使龟裂增长速度下降到原来的 1/5 以下。这主要不是由于不饱和度的降低,而是由于随着丙烯腈的含量的提高使分子的运动性降低所致。

(2)双键碳原子上取代基的影响 由于臭氧与双键的加成反应是一种亲电反应,因而碳-碳双键上的取代基将按照亲电反应的规律影响臭氧老化。当不饱和双键碳原子连有烷基等供电子取代基时,可加快与臭氧的反应活性;当连有氯原子等吸电子取代基时,将降低与臭氧的反应活性。根据这一规律可以推断,与臭氧的反应速率按如下顺序降低: $CR < BR < IR(NR)$ 。表 3-4 的实验结果证明了这一点。由于 CR 与臭氧的反应活性低,因而是比较耐臭氧老化的橡胶,这可从表 3-5 得到验证。但 CR 耐臭氧老化的其他原因还有如前所述的它的初级臭氧化物分解形成的酰氯不易形成臭氧化物,而且酰氯与水反应在其表面上形成了一层柔软的膜,不因变形或受力而破坏,对其内层免受臭氧攻击有很好的保护作用。

表 3-4 不同硫化胶在大气中的耐臭氧龟裂性

橡 胶	出现龟裂的时间/d			
	在阳光下伸长		在暗处伸长	
	10%	50%	10%	50%
二甲基硅橡	> 1460	> 1460	> 1460	> 1460
氯磺化聚乙烯	> 1460	> 1460	> 1460	> 1460
26 型氟橡胶	> 1460	> 1460	> 1460	> 1460
乙丙橡胶	> 1460	800	> 1460	> 1460
丁基橡胶	> 768	752	> 768	> 768
氯丁橡胶	> 1460	456	> 1460	> 1460
氯丁橡胶/丁腈橡胶混合物	44	23	79	23
天然橡胶	46	11	32	32
丁二烯与 α -甲基苯乙烯共聚物	34	10	22	22
异戊橡胶	23	3	9	56
丁二烯与 α -甲基苯乙烯共聚物的低温共聚物(充入 15% 矿物油)	18	3	—	15
丁腈橡胶-26	7	4	4	4

表 3-5 各种硫化胶的臭氧龟裂增长速度

橡 胶	增长速度/(mm/min)	橡 胶	增长速度/(mm/min)
NR	0.22	NBR(B/AN = 70/30)	0.06
SBR(S/B = 30/70)	0.37	NBR(B/AN = 82/18)	0.22
IIR	0.02		
NBR(B/AN = 60/40)	0.04	CR	0.01

2. 臭氧浓度的影响

图 3-17 为不同硫化胶产生臭氧龟裂所需要的时间与臭氧浓度的关系。由图可见，各种橡胶的龟裂时间均随臭氧浓度的提高而显著缩短，但因橡胶的品种不同，程度有差别。臭氧浓度也影响着龟裂增长速率。图 3-18 为 NR 及 SBR 的龟裂增长速度与臭氧浓度的关系。由图可见，随着臭氧浓度的提高，龟裂增长速度提高。

某些研究者发现，含有惰性填料及增塑剂的样品暴露在臭氧环境下，初始产生龟裂所需要的时间 τ_c 与样品断裂所需时间 τ_d 之比，在较宽的臭氧浓度范围内保持常数。在很多

情况下 τ_c 与 τ_d 以相同方式与臭氧浓度有关。 τ_c/τ_d 之比对于力及样品中所含的防止热氧老化的防老剂及防止臭氧老化的防老剂比较敏感。

在同一臭氧浓度下,由于 NR 与 SBR、BR 及 NBR 的结构不同,臭氧老化特性也不同。伸长的 NR 在臭氧环境中短时间内产生龟裂,但龟裂增长的速度慢,龟裂的数量多且浅而小。与此相反,SBR、BR 及 NBR 产生龟裂的时间要长一些,但龟裂的增长速度快,有变成较大龟裂的倾向。

3. 应力及应变

前面已经提到,橡胶的臭氧龟裂与其所受的力或伸长有关,当施加到橡胶上的力超过临界应力,或伸长超过临界伸长时才会产生臭氧龟裂。但是,龟裂形成时间和龟裂增长速率与所施加的应力及应变有着很复杂的关系,有时不同的作者报道的数据可能相互矛盾。图 3-19 为不同硫化胶的臭氧龟裂时间与伸长率的关系。可见,因橡胶种类不同,龟裂时间与伸长率的关系也不一样。有的橡胶(如 NR、SBR)当伸长超过临界伸长时,龟裂时间与伸长关系不大;而另一些橡胶(如 CR)当超过临界伸长时,龟裂时间随伸长率的提高而降低。

Braden 等的研究发现,当所施加的应力超过临界应力时,龟裂增长速度与应力无关。但是,图 3-20 的结果则说明,龟裂增长速度与应变有关,当在某一应变值时龟裂速率最大。一般的结论是,在应变值相当低时龟裂速率最大,在许多情况下应变值为 3%~5%。Zuew 等的研究表明,龟裂增长速率在称为“临界伸长”的状态下最大,试样完全断裂所需要的时间最短。

通常,在低伸长时产生龟裂的数量少,龟裂增长速率大,龟裂程度深,而在高伸长时产生龟裂的数量多,龟裂增长速度慢,龟裂程度小。这是因为,在低伸长时被臭氧打断的分子链不能完全分离形成不可逆的微细裂纹,而是有选择地在有缺陷的部位首先形成小的裂纹,使应力在此处产生集中,龟裂增长速率增大,龟裂变大。当在高伸长时,不仅缺陷部位,整个样品均处于拉伸状态,在各处都能遭受臭氧攻击并使分子链断裂产生的两端相互之间分离很大,形成很多的龟裂;由于应力在很多的龟裂点平均化,使各点的应力较低,因而龟裂增长速率较慢,所产生的龟裂较小。由此也可理解,橡胶表面的缺陷少、光泽度好,耐臭氧性将会提高。在动态条件下,由于臭氧老化与其他老化相重叠,使得龟裂的产生及

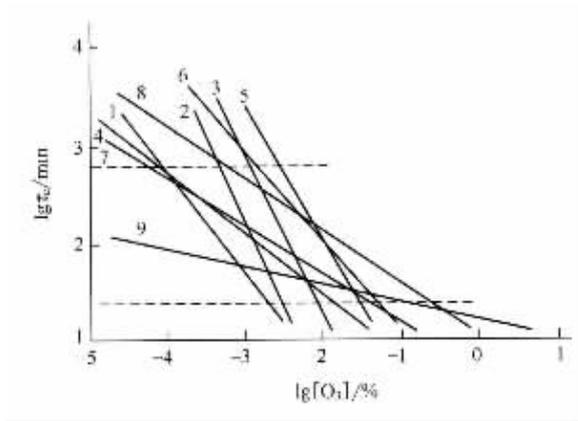


图 3-17 各种硫化胶产生龟裂的时间与臭氧浓度的关系

NBR 1—18% AN 2—26% AN SBR
 3—30% S 7—50% S 9—90% S 4—NR :
 丁二烯与 α -甲基苯乙烯共聚物 5—加
 50 份炭黑 6—无炭黑 8—CR

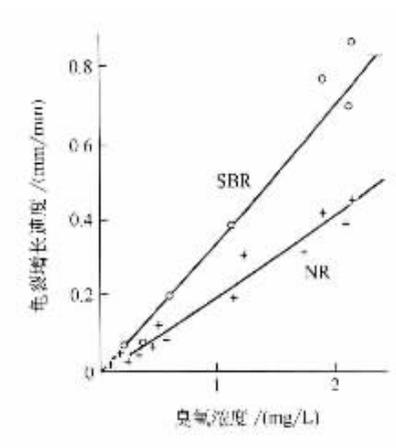


图 3-18 NR 及 SBR 的龟裂增长速度与臭氧浓度的关系

增长比静态条件下快得多。

4. 温度的影响

对臭氧龟裂时间与温度关系的研究表明,龟裂时间随温度的降低而显著地延长。实际上这时吸收臭氧的速率基本保持不变。

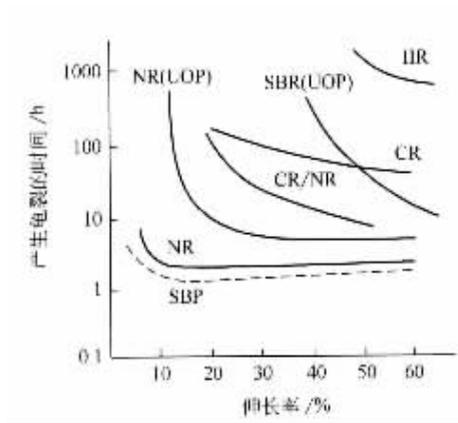


图 3-19 20℃时各种硫化胶暴露在 50×10^{-8} 的臭氧中的龟裂发生时间与伸长率的关系 (UOP 为一种抗臭氧剂)

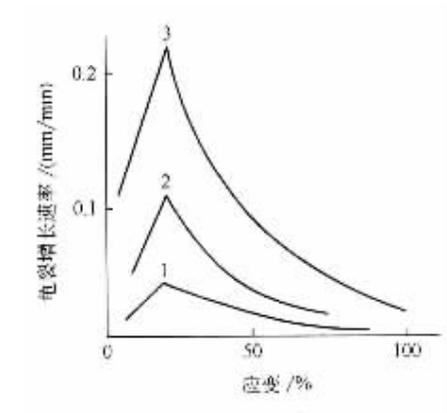


图 3-20 未填充 SBR(30% S)在不同臭氧浓度下的龟裂增长速率与应变的关系

$[O_3]$ (mol/L) 1— 2.2×10^{-7} ;

2— 11.0×10^{-7} 3— 16.5×10^{-7}

按照臭氧龟裂的分子链断裂学说,凡影响橡胶分子链运动性的因素都影响龟裂增长速率。由表 3-6 可见,在 20℃ 时由于丙烯腈含量,40% 的 NBR 的分子运动性低,其龟裂增长速率远低于 NR 的龟裂增长速率,但当温度提高到 50℃ 时,由于 NBR 的分子运动性提高较大,使其龟裂增长速率与 NR 的相近。对于各种不同的聚合物,低温时的龟裂增长

速率是不同的,但随温度的提高而增大且都趋近于一个相同的界限值。这可从图 3-21 中 SBR 及 IIR 的龟裂增长速度与温度的关系得到验证。造成这种现象的原因是龟裂增长速率取决于橡胶与臭氧的反应速率及橡胶分子链的运动性,当温度低时,橡胶分子之间的运动能力是有区别的,当温度达到某一值后,橡胶分子的运动能力趋于一致。

表 3-6 各种硫化胶在不同温度下的龟裂增长速率

硫化胶种类	龟裂增长速率/(mm/min) [O ₃]为 1.15mg/L		
	2℃	20℃	50℃
NR	0.15	0.22	0.19
SBR(S 25%)	0.13	0.37	0.34
NBR(AN 18%)	—	0.22	—
NBR(AN 30%)	—	0.06	—
NBR(AN 40%)	0.004	0.04	0.23
HR	—	0.02	0.16
CR	—	0.01	—

三、橡胶臭氧老化的防护

(一) 抗臭氧剂

1. 化学抗臭氧剂

典型品种 防老剂 AW、防老剂 DBPD、4010、4010NA、4020、4030、防老剂 H 等。

制法 对氨基苯乙醚与丙酮在催化作用下缩合可制得防老剂 AW。

4-氨基二苯胺与环己酮在一定温度下反应,用甲酸还原,然后在溶剂中结晶制得 4010。

4-氨基二苯胺与丙酮反应经催化加氢可制得 4010NA。

4-氨基二苯胺与甲基异丁基酮经催化加氢缩合可制得 4020。

苯胺与对苯二酚在催化剂作用下缩合可制得防老剂 H。

基本特性

①用于天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶中作抗臭氧剂。

②除防老剂 AW 以外,抗臭氧作用最显著的是对苯二胺衍生物,最有名的是被称之为“4000 系列”的几个品种,即 4010、4010NA、4020、4030 等。

③4000 系列中抗臭氧效能最好、用途最广泛的是 4010NA,但它能被水从橡胶制品中抽提出来,而 4020 不会被水抽出,所以凡能和水接触的制品(如轮胎),越来越广泛使用 4020。

④4000 系列防老剂与萘胺类防老剂以及微晶石蜡并用能产生很强的协同效应,在实际应用中很有价值。

⑤烷基和芳基置换的联氨(脞和脞)也是一类抗臭氧剂,但其抗臭氧作用远不及对苯二胺系产物。由于它具有不污染的特点,尽管效能差些,仍有实用意义。

⑥喹啉和对苯二胺类均属污染型防老剂,脞和脞系为非污染型防老剂。

基本用法

①直接加入胶料,可单用,亦可与其他防老剂并用。

②一般用量 0.5~3.0 份,通常用 1.0~2.5 份。

应用 广泛应用于轮胎、胶管、胶带、电缆、胶辊等深色制品,也可以用于再生胶含量高的制品和乳胶制品。

2. 物理抗臭氧剂

典型品种 合成地蜡、微晶蜡等。

制法 由石油或页岩油的重馏分加工精制而得。

基本特性

①配炼时加入胶料,其用量超过在橡胶中的溶解度时,硫化后喷出橡胶制品表面,形成一层保护膜,防止制品受臭氧攻击而产生龟裂。

②石蜡与地蜡相比,前者迁移速度快,易成膜,但防护效能差,后者结晶均匀,蜡膜与橡胶表面结合牢,屈挠性好,故防护性能优于前者。

③防护蜡一般对静态抗臭氧龟裂效果显著,但动态下抗臭氧主要依靠化学抗臭氧剂,由于蜡的迁移速度快,有助于化学抗臭氧剂扩散,故两者并用,无论对静态或是动态抗臭氧性能更佳。

基本用法

①实用中通常采用化学和物理抗臭氧剂的并用体系,物理防护蜡又以含少量石蜡的地蜡为宜。

②用量宜超过其在橡胶中的溶解度,通常用 1.0~1.5 份。

应用 用于轮胎胶带胶管等易受臭氧侵害的制品。

(二)防止臭氧老化的方法

根据橡胶臭氧老化的机理,防止臭氧老化可以是物理或化学的方法。

物理方法防止臭氧老化的方法具体有:①在橡胶中加入蜡;②覆盖或涂刷橡胶的表面;③在橡胶中加入耐臭氧的高聚物。常用的方法是加入蜡。可以加入的蜡的品种有石蜡和微晶蜡两种。当橡胶中加入一定的蜡后,在硫化时蜡可以融化并溶解,而冷却后则处于过饱和状态,因而不断向表面喷出形成一层薄的蜡膜,在橡胶表面形成一层屏障,阻止了橡胶与空气中臭氧的接触,因而防止了臭氧老化。

当对污染要求不高的条件下,在橡胶中加入 1.5~3.0 份的化学抗臭氧剂是较好的防止臭氧老化的方法。很多研究表明,可以用作抗臭氧剂的物质较多,但几乎都是含氮化合物。其中, N,N' -二取代的对苯二胺类是最有效的化学抗臭氧剂。

在对苯二胺类抗臭氧剂中, N,N' -二(1-烷基)取代的对苯二胺与臭氧的反应活性最高,比其他的取代有更佳防护效果。二烷基对苯二胺对静态臭氧老化有非常有效的防护效果,但它们易导致焦烧。二芳基取代的对苯二胺促进焦烧的倾向小,但它们的臭氧防护效果差,且在橡胶中溶解性低,不宜作为 NR、BR、IR 及 SBR 的抗臭氧剂使用。烷基芳基混合取代的对苯二胺的特征介于上述二者之间,有较好的综合性能,在动态条件下对臭氧老化有很好的防护效果,是目前使用的主抗臭氧剂。近来还有研究表明,二芳基取代和烷基芳基混合取代的对苯二胺并用,在长期使用过程中效果更佳。

商品化的抗臭氧剂的结构应该是有效性、物理性能及毒性等的最佳组合。其中,4010NA 的抗臭氧效能最好,用途最广,但它易被水从橡胶制品中抽提出来,所以凡在使用中会与水接触的橡胶制品(如轮胎),越来越多的使用 4020。4000 系列防老剂萘胺类防老剂以及微晶石蜡并用能产生很强的协同效应,在实用中很有价值。

除了对苯二胺,人们还发现防老剂 AW 也具有防止臭氧老化的效果。当取代基 X 为烷氧基时具有优异的抗臭氧性;当 X 为叔丁基、叔戊基、叔十二烷基等烷基取代基时,使

抗臭氧性下降。在 6 位上具有供电子取代基是抗臭氧性所必需的。当 R 为氨基、烷基氨基、二烷基氨基等时,也发现有很好的抗臭氧性。当防老剂 AW 中氨基上氢原子被甲基取代后,抗臭氧性显著降低。防老剂 AW 的加入,不改变了橡胶发生臭氧龟裂的临界应力,但可以降低臭氧龟裂的增长速率。当防老剂 AW 与防老剂 4010NA 并用时,还可以产生协同效应。

另外,二硫代氨基甲酸的镍盐、硫脲及硫代双酚也具有抗臭氧性。后两者可以作为非污染性的抗臭氧剂使用,但其防护效果远远不及污染性抗臭氧剂。

第四节 橡胶的疲劳老化及防护

橡胶在交变应力或应变作用下,物理力学性能逐渐变坏,以致最后丧失使用价值的现象称为疲劳老化。如受拉伸疲劳的橡胶制品,在疲劳老化过程中逐渐产生龟裂,以致最后完全断裂。在实际使用的橡胶制品中,经受疲劳老化的例子还有汽车轮胎、橡胶传动带及防震橡胶制品等。橡胶的疲劳老化除取决于所承受的交变应力及应变之外,还受橡胶结构、配方组成及所处的环境因素如温度、氧、臭氧及其他环境介质等的影响。

一、橡胶的疲劳老化机理

橡胶的疲劳老化是橡胶制品在使用过程中经常遇到的一种的老化形式,但相关方面的研究与热氧老化相比要少得多,有很多问题尚有待于进一步的研究。关于橡胶疲劳老化的机理,目前也未有定论,基本上可以分为两种理论,即机械破坏理论与力化学理论。

1. 机械破坏理论

这一理论认为,橡胶的疲劳老化不是一个化学反应过程,而纯粹是由所施加到橡胶上的机械应力使其结构及性能产生变化,以致最后丧失使用价值的过程,即使这个过程中有化学反应产生的话,那也只能看成是影响疲劳过程的一个因素。

藤本将含有填充剂的硫化胶的疲劳过程分为三个阶段。

第一阶段 承受负荷后应力或变形急剧下降阶段(应力软化现象)。

第二阶段 应力或变形的变化较为缓慢,在表面或内部产生破裂核的阶段(温度不太

高时产生硬化现象)。

第三阶段 破坏核增大直到整体破坏阶段(破坏现象)。

第一阶段实际上为应力软化阶段,这仅在含有填料的硫化胶中产生这一现象,不含填料的硫化胶不产生这一现象。根据橡胶大分子在填料粒子表面产生滑动的补强机理,应力软化现象是很容易理解的(参见第四章第一节)。在第二阶段,硫化胶的高次结构产生变化,它包括物理变化和一定的化学变化。第三阶段是在表面或内部产生的破裂核,由于在其周围产生应力集中,从而使其逐渐增大以致整体破裂的阶段。在整个疲劳老化过程中,橡胶的各种性能随着疲劳的进程产生不同程度的变化,通常是力学损耗系数的减小、高伸长模量的增加及各种破坏强度的下降。

2. 力化学机理

尽管力化学理论的研究者对橡胶的疲劳老化具体过程尚存在一定的分歧,但都认为,橡胶的疲劳老化过程是在力的作用下的一个化学反应过程,主要是在力作用下的活化氧化过程。

一种观点认为在疲劳过程中橡胶分子链中 C—C 键被机械力打断,由此所产生的自由基与氧反应,引发了氧化老化。因此,由分子链切断而形成的裂纹的顶端附近随着老化的进行使强度降低,从而在不断的重复变形作用下使分子链断裂容易,结果使裂纹不断增大。

表 3-7 为含不同配合剂的 NR 硫化胶在不同环境中的疲劳寿命。由表可见,在无氧的真空中的疲劳寿命大于在空气中的,防老剂及自由基捕捉剂(β -萘硫酚及三硝基苯)的加入均使在空气中的疲劳寿命延长。这在一定程度上对上述假说给予了支持。

表 3-7 NR 硫化胶在空气中及真空中的疲劳寿命 单位:千周

配合剂	加入量/份	空气中	真空中
无	无	9.4	100
防老剂 D	2	33.6	120
防老剂 IPPD	1	41.2	100
β -萘硫酚	2~6	32.4	72.5
三硝基苯	2	16.5	101

而另一种观点认为当有防老剂 D 存在时,在橡胶分子链断链之前它优先与过氧化物反应,夺取其中的氧,通过自身的消耗避免了橡胶分子链的断链。在反复变形的作用下,橡胶分子主链的 C=C 键变弱,从而使其与氧反应所需要的活化能降低,促进了氧化反应。即在大多数情况下,因为承受较低的机械应力而按活化能降低→同氧的反应容易→过氧化物的形成→主链断裂的方式产生反应使其老化。

特别值得说明的是,在变形的硫化胶中表现出两个相互竞争的趋势:一是在机械应力作用下使主链的 C—C 减弱所导致的氧化过程的机械活化作用;另一是由于降低了变形分子链的构象运动性而抑制了化学反应。在氧化的初始阶段,当机械应力相当高时,第一个趋势是主要的。当经过松弛,应力较大地降低后,第二个趋势是主要的。

二、疲劳老化的防护

1. 影响疲劳老化的因素

由上分析可看出,橡胶的疲劳老化其实是由机械力、氧气、臭氧等多种因素综合作用产生的,其实质是一种力—化学过程。橡胶自身的微观结构、使用时的环境、使用时的受力状况均对橡胶的耐疲劳老化性能有影响。

采用德墨西亚屈挠试验机的实验表明,各种橡胶试样,抵抗产生裂口的能力为

丁基橡胶 > 氯丁橡胶 > 丁苯橡胶 > 丁腈橡胶 > 天然橡胶,而抵抗裂口增长的能力为表 3-8 所示。

表 3-8 各种橡胶耐疲劳性能^①的比较

橡胶种类	至 5mm 长裂口的时间/h				至 12mm 长裂口的时间/h			
	40℃	60℃	80℃	100℃	40℃	60℃	80℃	100℃
天然橡胶	11	5	4	1	23	12	9.5	2.5
丁苯橡胶	4.5	1	0.5	<0.5	7	2	0.5	<0.5
氯丁橡胶	10	2	1	<0.5	28	4	0.5	<0.5
丁腈橡胶	4.5	2	0.5	<0.5	7	4	1	<0.5
丁基橡胶	39	29	31	50	—	—	—	—

^①在德墨西亚疲劳试验机上实验

由表 3-8 可见,橡胶的耐疲劳性能丁基橡胶 > 天然橡胶 > 氯丁橡胶 > 丁腈橡胶 > 丁苯橡胶

实验表明,丁苯硫化胶抵抗产生裂口的能力比天然橡胶硫化胶大四倍,但抵抗裂口增长速度却只有天然橡胶的三百分之一。

疲劳变形率(变形振幅,%)对各种橡胶的耐疲劳性能有不同的影响。在低变形率下,丁苯和顺丁硫化胶都有良好的耐疲劳性能,而在高变形率下,天然和异戊硫化胶却表现出良好的耐疲劳性能。这可解释为天然和异戊橡胶在高变形率下的结晶结构有助于提高耐疲劳作用。

在硫化橡胶中,交联密度和交联键的类型对疲劳老化有很大影响。当交联密度过高时,由于橡胶分子链段的活动性下降,不利于分散应力,而使耐疲劳性下降。另外,在多次变形下,多硫键硫化胶比单硫键、碳—碳键硫化胶的工作能力强(疲劳寿命长)。图3-21可看出,在多次变形下,硫黄硫化胶(多硫交联)比秋兰姆硫化胶(低硫交联)的防老剂消耗速度慢,即说明多硫键硫化胶要比低硫键硫化胶的疲劳寿命长。因为,多硫键的键能低,活动性强,在机械应力下可产生键的重排作用,因而易于硫化胶中应力的重新分配并均匀化,自然降低了机械活化效果,从而提高了工作能力和耐疲劳破坏性能。

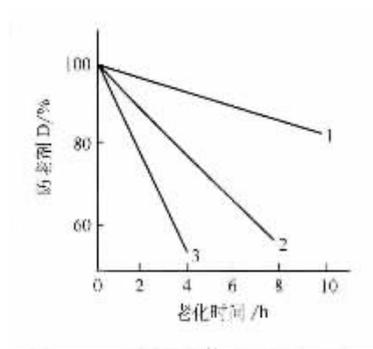


图3-21 不同硫化体系硫化胶
疲劳老化时防老剂的消耗速度

- 1—秋兰姆硫化胶(无应力状态);
- 2—硫黄硫化胶(多次变形);
- 3—秋兰姆硫化胶(多次变形)

此外,填料的性质与橡胶的疲劳老化也有很大关系。活性填料(如炭黑)有较大的比表面积和较强的表面活性,能使橡胶分子在其粒子表面形成一层致密的结构,使体系中橡胶分子空间分布的均匀性差异很大,在疲劳过程中这种不均质的状态容易产生应力集中

现象,从而加速了疲劳老化过程。相反,活性小的填料,对橡胶分子的吸附能力小,在粒子表面上不能形成致密的结构,因而橡胶分子的空间分布较为均匀,在疲劳过程中橡胶分子受较小的束缚而具有较大的活动性,并易从填料粒子表面上脱落下来,减轻体系的不均质程度,结果出现了较好的耐疲劳老化性。

2. 疲劳老化的防护

橡胶疲劳老化的有效防护方法是在胶料中加入屈挠-龟裂抑制剂,它的作用是提高橡胶疲劳过程中结构变化的稳定性,特别是在高温条件下能发挥阻碍应力活化产生的氧化反应和臭氧化反应,一般有效的屈挠-龟裂抑制剂多是一些酮和芳胺的缩合物(如防老剂 AW、BLE 等)以及对苯二胺类防老剂。实践发现,一些防臭氧老化和防热氧老化的防老剂,如 IPPD、具有受阻酚结构的亚胺氧化物化合物等,也有抗疲劳老化的作用,而用抗氧剂和抗臭氧剂并用的方法对疲劳老化的防护有更好的效果。

第四章 橡胶补强填充体系

橡胶制品在制造过程中通常要加入大量的填充补强剂(填料)。填料按作用可分为补强型和非补强型填充剂两种。补强型填料又简称补强剂,能改善橡胶的力学性能,如提高拉伸强度、耐磨性、撕裂强度和定伸应力,从而达到提高使用性能、延长使用寿命的作用,主要包括炭黑、白炭黑、硅酸盐、活性碳酸钙、氧化锌以及一些有机化合物。非补强型填料又简称增容剂,其主要作用在于增容,降低橡胶成本,包括一些无机矿物质、再生胶胶粉和短纤维等。很多填料兼有补强剂和增容剂的作用,使用时并不严格区分。

填料也可按化学成分分为无机填料和有机填料。无机填料如含硅化合物、碳酸盐类、金属氧化物等,有机填料如再生胶、硫化胶粉、木粉、短纤维等。

填料还可按外形分为粉状、纤维状、片状和树脂填料。

第一节 炭黑的结构、常用品种的性能与应用

一、炭黑的发展介绍

中国是世界上最早生产炭黑的国家,最初用来制造墨、墨汁和黑色颜料,其方法是用桐油及其他动植物油为原料,在空气不足的条件下使油不完全燃烧来制备。国外19世纪开始生产炭黑,19世纪末发明了槽法炭黑。

在20世纪初发现了炭黑对橡胶的补强作用后,炭黑生产技术和产量得到快速的发展和提高。第二次世界大战之前,主要是以天然气生产槽法炭黑和热裂炭黑来补强天然橡胶,伴随着合成橡胶工业的快速发展,人们对炭黑的性质应用进行研究,相继出现了气炉法和油炉法炭黑、高耐磨炉黑,以后又有了中超耐磨炉黑、通用炉黑及各种炉法炭黑,20世纪70年代新工艺炉法炭黑的生产进一步提高了炉法炭黑的质量,其与槽法炭黑相比,

除了收率更高外,同等级产品质量较传统炭黑质量高,且对环境污染小。

目前全世界炭黑消耗量的 90% ~ 95% 用于橡胶工业,没有炭黑就没有现代橡胶工业,其用量约占生胶用量的一半。炭黑能提高橡胶制品的强度,还能改善橡胶的加工性能,并能赋予制品其他一些性能,提高橡胶制品的使用寿命。

二、炭黑的分类与命名

炭黑的分类与命名方法有多种。

(1)按制造方法分类 分为接触法炭黑、炉法炭黑和热解法炭黑。

接触法炭黑是由烃火焰在没有完成整个燃烧过程之前,和温度较低的冷却面接触,燃烧过程被中断,火焰内部的灼热炭粒冷却并沉积在冷却面而得的产品,包括槽法炭黑、滚筒法炭黑和圆盘法炭黑。接触法炭黑中最典型的是槽法炭黑,它是以天然气为原料,在厂房内的空气中燃烧,然后用在轨道上做往复运动的槽铁将烟气冷却收集炭黑,并用刮刀刮下炭黑。

炉法炭黑是用烃类在反应炉内燃烧并急冷生成炭黑,再经分离得制品。包括气炉法炭黑、油炉法炭黑、油气炉法炭黑和灯烟炭黑。

热解法炭黑则是在隔绝空气、无火焰的情况下,原料经高温热解而得。包括热裂法炭黑和乙炔炭黑。

(2)按使用性能分类 可分为超耐磨炉黑、中超耐磨炉黑、高超耐磨炉黑、细粒子炉黑、快压出炉黑、通用炉黑、高定伸炉黑、半补强炉黑、细粒子热裂炭黑、中粒子热裂炭黑、易混槽黑和可混槽黑等。其中炉法炭黑由于结构易于调整和使用需求,出现了许多粒径相同而结构不同的衍生品种,如高结构超耐磨炉黑、低结构超耐磨炉黑、高结构中超耐磨炉黑、低结构超耐磨炉黑、代槽炉黑或低结构高耐磨慢硫化炉黑等。以上这些是普通(老)工艺炭黑品种命名。改良(新)工艺炭黑出现后,又有如下命名:新工艺高结构超耐磨炉黑、新工艺高结构中超耐磨炉黑等。

(3)按炭黑在胶料中的污染性分类 非污染低定伸半补强炉黑、非污染中粒子热裂炭黑等。

(4)ASTM 命名法 中国国家标准 GB 3777—1989 采用国际通用的美国材料与试验协

会标准 ASTM 分类命名法。该命名法由四个符号组成,第一个符号代表炭黑在橡胶中对硫化速率的影响,包括 N 和 S 两个符号;“N”代表正常硫化速度的炉法炭黑,而“S”代表慢硫化速度的槽法炭黑或改性炉法炭黑。第二个符号代表是阿拉伯数字,代表炭黑平均粒径范围,其粒径以电镜法测定,按大小分为 10 组,分组情况见表 4-1。第三四个符号仍为阿拉伯数字,但无实际意义。

三、炭黑的结构与性质

表征炭黑的基本性能主要有炭黑的粒径、结构性、表面化学性质等。

1. 粒径

炭黑的粒子大小一般以平均粒径或比表面积表示。粒径是指单颗炭黑或聚集体中原生粒子的大小,单位为 nm。橡胶用炭黑的平均粒径一般在 11 ~ 500nm 之间,粒径越小,分散度越高,补强性能越好。比表面积是指单位质量或单位体积(真实体积)中炭黑粒子的总表面积,单位为 m^2/g 。粒径与比表面积之间可以相互换算,粒径越小,比表面积越大,分散性越高。

表 4-1

橡胶用炭黑粒径分类

ASTM 系列	粒径范围/nm	典型炭黑品种	
		ASTM 名称	中文名称
	1 ~ 10		
N100	11 ~ 19	N110	超耐磨炉黑
N200	20 ~ 25	N220	中超耐磨炉黑
N300	26 ~ 30	N330	高耐磨炉黑
N400	31 ~ 39	N472	特导电炉黑
N500	40 ~ 48	N550	快压出炉黑
N600	49 ~ 60	N660	通用炉黑
N700	61 ~ 100	N765	高结构半补强炉黑
N800	101 ~ 200	N880	细粒子热裂炭黑
N900	201 ~ 500	N990	中粒子热裂炭黑
S200	20 ~ 25	S212	代槽炉黑(中超耐磨炉黑型)
S300	26 ~ 30	S315	代槽炉黑(高耐磨炉黑型)

炭黑粒径可以用电子显微镜法直接测定,因炭黑粒子表面粗糙,故测定值比实际值大,也可以用低温氮吸附法(BET法)测定炭黑粒径;另外碘吸附法是一种快速测粒径方法,近年来还发展了大分子吸附法(包括阴离子表面活性剂 OT 和阳离子表面活性剂 CTAB 法)。

2. 结构性

炭黑的结构性是指炭黑在生成过程中处于高温火焰区,粒子连接成长链并熔结在一起而成为三度空间的聚集倾向,此聚集体即一次结构,也称主结构。炭黑的一次结构是化学结合,因此在橡胶加工过程不易发生显著的变化,是炭黑在橡胶制品中的最小分散单元。一次结构之间还可以范德华力形成疏松的缔合物,为炭黑的凝聚体或二次结构,因其易被破坏,也称暂时结构,则一次结构与之对应称为永久结构。通常以单位质量炭黑中聚集体之间的空隙体积来描述炭黑的结构,实际测定时用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)填充空隙,所需要的 DBP 体积越多,炭黑的结构性越高,胶料的黏度、定伸应力及硬度就会增加,加工性能改善,此法称为吸油值法。

3. 化学组成及表面官能团

炭黑中含 90%~99% 的碳元素,另外在炭黑生产中会在表面结合少量的氢、氧、硫的化合物,其中碳原子以共价键结合成六角形层面,因而具有芳香族的一些性质,其他元素的引入则会影响炭黑的使用性质。

(1) 氢 炭黑中一般含有 0.3%~0.7% 的氢,是在生产炭黑时由芳香族多环缩合不完全而剩余下来的。一般氢含量高则炭黑导电性下降。

(2) 氧 炭黑中的氧是在炭黑粒子表面的碳原子与空气接触后自动氧化结合的。部分以羟基、羧基、醛、酮的形式结合在炭黑粒子表面,部分以二氧化碳形式吸附在表面。这些含氧活性基将影响炭黑的化学性质,使炭黑在橡胶中易于分散,并影响炭黑的 pH 值及胶料的硫化速度。炭黑含氧量随制法不同而异,一般炉黑为 1%,槽黑为 3%~4%。

(3) 硫 炭黑中的硫是原料(含烃类)在燃烧、裂解生成炭黑时,部分硫结合于炭黑中,形成含硫表面基团和吸附硫,这些硫不会引起橡胶的交联。

(4) 挥发分 炭黑所含的氢和氧在隔绝空气的条件下加热,则放出氢气、一氧化碳和二氧化碳等,即为挥发分。

(5)灰分 炭黑中的灰分主要来源于原料中所含的灰分,还有设备腐蚀急冷水中所含的盐分和固体残渣。灰分中的铜锰等化合物对硫化胶的老化作用可能有影响。

(6)炭黑中的化合水很少,主要是吸附水,含量与环境温度、相对湿度、表面积、孔隙度、氧含量及灰分含量有关,其含量对炭黑的应用性能有一定影响。

从炭黑的化学组成可以看出炭黑的表面上可能有自由基、氢、羟基、羧基、酯基等各种活泼基团,因此其表面性质非常复杂,通常用挥发分(%)、pH值、DPG吸着率(%)来反映。挥发分(%)表示含氧官能团的多少;DPG吸着率(%)表示炭黑对促进剂的吸附情况。

4. 炭黑的表面粗糙度

炭黑在生成过程中由于受高温氧化气体的侵蚀,在炭黑粒子表面生成大小为零点几纳米到几纳米的微孔。这些微孔可以从表面延伸到粒子里面,因此,受氧化侵蚀的炭黑其表面积可以很高。工业上用炭黑内表面积(低温氮吸附法)与外表面积(CTAB)的比值来表示炭黑的粗糙度(系数)。一般炉法炭黑的粗糙度要小于槽法炭黑。

由于这种微孔很小,橡胶分子不能进入这些微孔,使得炭黑与橡胶能够产生有效作用的表面积下降,因而补强效果低,硫化胶的拉伸强度、定伸应力、耐磨性、耐屈挠龟裂性都下降,而回弹性、扯断伸长率和抗撕裂性提高。这些微孔还可以使操作变难、迟延硫化。因此橡胶用炭黑的表面粗糙度希望光滑些,少微孔。

5. 炭黑粒子的微观结构及形态

所谓微观结构是指炭黑粒子内部碳原子排列特征。根据有关研究,炭黑粒子内部为准石墨微晶,即炭黑粒子介于石墨和三维结构之间的中间结构,围绕着中心点同心排列成略为弯曲的平行层面,其外层比内层排列更趋于石墨化。层内碳原子仍为六角形有序排列,此模型称为同心取向准石墨结构。多数炭黑正是由多个生长的同心取向石墨层组成一个最小“单元”,也可称“一次结构”、“聚集体”、“聚熔体”、“永久结构”等,都是表示成串的炭黑粒子是不可分的整体。对炭黑的形态与结构的研究还在深入,其形态结构对炭黑的使用性质有很大影响,表4-2是炭黑聚集体分布对橡胶(SBR)补强的影响。可以看出:分布宽,则生热低,撕裂能低,拉伸强度、定伸应力低,对弹性影响不大。有报道,在NR和SBR中聚集体面积增加,则拉伸强度下降,弹性增加。

表 4-2 炭黑聚集体分布对橡胶补强的影响(在 SBR 中)

炭黑品种	聚集体分布	回弹性/%	生热/℃	300%定伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	撕裂能 (kJ/m ²)
N119	正常	45.1	65.8	10.2	23.5	26.2
N220	正常	46.4	67.2	18.5	24.0	15.2
N231	正常	44.0	69.2	12.0	22.0	25.8
N231	较宽	48.7	63.1	12.5	20.0	20.0
N330	正常	52.0	64.7	15.7	23.0	16.2
N330	较宽	53.9	58.1	11.9	18.7	14.2
N351	正常	55.4	60.3	18.3	22.3	9.2
N650	正常	6L 5	55.6	13.1	15.7	10.6

6. 炭黑的光学性质

炭黑的光学性质包括炭黑的黑度、着色强度、光散射非对称性和色相等。炭黑粒径、结构、表面性质都对炭黑光学性质有不同程度影响,炭黑黑度一般随粒径增大和结构增加而下降,并随氢含量和羧基含量增加而增加。炭黑粒径小,着色强度高,炭黑结构高,着色强度低。

四、炭黑补强机理

1. 表面吸附层理论

表面吸附层理论又称为“壳层结构模型”或“结合胶壳层结构模型”。该理论认为炭黑补强的橡胶之所以具有许多优异性能,原因在于炭黑与橡胶生成了微观多相不均匀结构,属于一种复合材料的补强机理。图 4-1 为炭黑填充的硫化胶的结合胶模型。

A 相(未交联或交联少的橡胶区,交联点间的分子链长度为 80~100nm)橡胶中分子或链段未被炭黑吸附,能进行分子热运动,接近生胶的状态,主要提供橡胶的高弹性能。

B 相(橡胶的交联区),因为交联,分子运动受到一定束缚,但比 C 相活动能力强。这部分结构对橡胶的高弹性和强度均有较大的贡献,其贡献大小取决于 B 相在硫化胶中的分布状态,包括 B 相的直径大小、两相邻 B 相之间的距离以及交联键的类型、密度和分布的均匀性等。

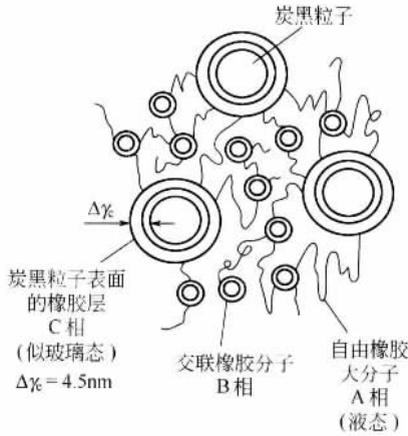


图 4-1 炭黑填充的硫化

胶的结合胶模型

A 相—进行微布朗运动的橡胶分子链；

B 相—交联团相 ;C 相—被填

料束缚的橡胶相

C 相(即结合橡胶区)是橡胶分子在炭黑粒子周围形成的稠密集合、定向排列、相互交错的非运动性的结合橡胶层。C 相的存在将影响 A、B 相的运动。C 相结构对橡胶的弹性无贡献,但对强度和耐久性能有极大的补强作用。

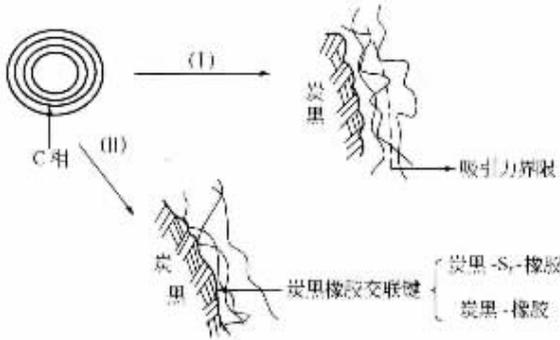


图 4-2 炭黑补强硫化胶中 C 相集团结构

(I)—橡胶分子与炭黑的物理吸附；

(II)—橡胶分子与炭黑的化学结合

如图 4-2 (I)所示,当炭黑和橡胶分子在湿润温度(相当于流动温度 T_f)以上混炼时,橡胶分子链可以进行较强的分子热运动,进入炭黑粒子的吸引力界限以内,并被炭黑

粒子表面所吸附取向。此种状态称为橡胶对炭黑的浸润状态。如果温度低于 T_f ,分子链活动能力弱 ,不能运动至炭黑的吸引范围之内 ,则不能构成理想的二维取向状态 ,此时补强效果则不理想。有实验表明 ,提高填料粒子的分散度(降低炭黑等填料的粒径)和采用表面活性剂以提高填料粒子对橡胶的浸润性 ,将有助于补强效果的提高。

图 4-2 (II) 表示 ,炭黑粒子和橡胶分子形成了化学结合。这是由于在混炼时橡胶分子断裂成自由基 ,与炭黑表面的活性中心发生结合作用 ;或炭黑表面含氧基团和自由基在硫化时与橡胶分子发生交联作用导致。

综上所述 ,炭黑之所以具有补强作用 ,主要是炭黑的加入改变了橡胶的结构 ,产生了 C 相结构(结合橡胶层) 。在硫化胶中 ,如果炭黑得到较好的分散 ,并且每个炭黑粒子表面都形成 C 相结构 ,则在整个硫化胶中起到骨架作用 ,将 A、B 等相连接起来 ,有效地改善了硫化胶的力学性能 ,具有非常好的补强效果。

2. 分子链滑动理论

有事实表明 ,经炭黑补强的硫化胶 ,当炭黑表面活性越大则硫化胶的强度越高 ;而且在受到拉伸时会出现应力软化现象(即加有补强剂的橡胶反复受力后出现的弹性模量降低的现象) 。这些现象可由分子链滑动理论解释。

该理论认为炭黑粒子表面的活性是不均一的 ,存在着少数强活性点及大量的能量不同的吸附点。因此炭黑对其表面上的橡胶链有不同的结合能量 ,可以是多数的由范德华力引起的吸附或少数的化学结合键。

当炭黑补强硫化胶受到外力作用时 ,被吸附的橡胶链段会在炭黑粒子表面滑动伸长 ,于是产生以下补强效应。

- ①当分子链滑动时 ,大量的物理吸附的解析作用吸收外力而起到缓冲作用 ;
- ②由于滑动摩擦使胶料产生高滞后损耗 ,损耗会消耗一部分能量 ,并转化为热能耗散掉 ,从而保护橡胶不受破坏 ;
- ③分子链滑动的结果 ,是使橡胶链高度定向 ,使应力均匀分布 ,从而承担了大的应力或模量。

以上效应的结果 ,可使橡胶的强度大大提高 ,抵抗破裂。分子链滑动的过程可由图 4-3 表示。

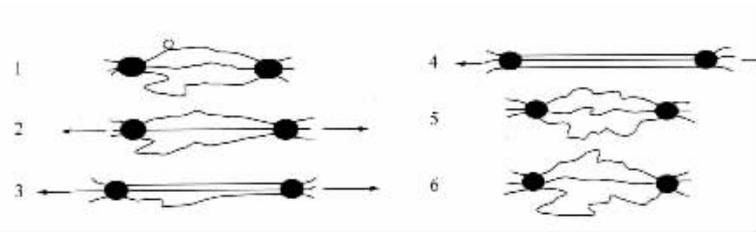


图 4-3 分子链滑动补强机理示意图

1—分子链的原始松弛状态 2—拉伸时分子链中最短链段完全伸直 3—进一步拉伸，引起链段滑动 4—再继续拉伸，链段呈整齐排列，应力均匀分布，并发生摩擦能消耗 5—除掉外力，形变恢复到初始状态，并产生应力软化现象；
6—应力恢复，由于链段的运动性，使链段长度不规则化而趋向始态

图 4-3 中，1 表示胶料的原始状态，两个炭黑粒子中间的橡胶链段长短不等；2 表示当伸长不大时，炭黑粒子间最短的链段完全伸直，承受应力；3 表示当伸长增加时，这条最短的链段的不是断裂，而是滑动伸长，这时应力由多数伸直的链段承担，这种应力均匀作用是补强的一个非常重要的因素；4 表示伸长继续增大时，由于链段滑动的结果，使橡胶链段高度定向，应力均匀分布，可承担大的应力和模量，这是补强的另一重要因素，由于滑动摩擦使胶料产生高的滞后损耗，损耗会吸收一部分外力，化为热量，使橡胶不会破坏，这也是补强的一个重要因素；5 表示去掉外力后，胶料收缩，再伸长时则产生应力软化现象，这是因为胶料回缩后炭黑粒子间的橡胶链段长度差不多一样，再伸长时不需再行滑动，所需应力下降；6 表示经长时间恢复后，由于橡胶链段的热运动，吸附与解吸附的动态平衡，使炭黑粒子间橡胶分子链段的长度重新分布，胶料又恢复至接近于原始状态。

上述理论可以解释炭黑补强橡胶的有关现象。事实表明能量损耗大(生热大)的胶料有较高的强度，断裂能量最大的胶料有最大的应力软化效应。

五、各种炭黑的性能与应用

1. N100 系列炭黑的特性与应用

特性 N100 系列炭黑属超耐磨炉黑类，其粒径在橡胶用炭黑中最小，在 11~19nm 之间，比表面积和着色强度最高，对橡胶的补强作用最高，可赋予硫化橡胶最好的耐磨性。缺点是粒径小，使橡胶的加工性能差，如混炼耗能高，分散困难，压延和压出不容易，抗龟裂和耐热性能不好，加工成本也高，因而使其应用受到限制。

应用 适用于特种轮胎胎面、飞机胎面、越野车胎面、赛车胎面及要求高补强和高耐磨的橡胶制品。一般子午胎中使用较多。

主要品种

(1)超耐磨炉黑(N110) 其补强性和耐磨性最高,适于胎面及耐磨性要求极高的场合,但加工性、抗龟裂及生热性都较差,应用受限制。

(2)新工艺高结构超耐磨炉黑(N121) 结构高,粒子细,补强性好,加工性能在N100系列中是比较好的,但硫化胶的生热比N200、N234、N110都高所以实际使用不多。

(3)高结构超耐磨炉黑(N166) 是正常超耐磨炉黑品种的衍生品种。加工性较好但综合性能差,实际使用不多。

2. N200系列炭黑的特性与应用

特性 属于中超耐磨炉黑,其粒径较小,20~25nm之间,比表面积较大,着色强度较高,对橡胶的补强作用比较高。缺点也是因粒径较大,混炼耗能较大,不易分散,将影响硫化胶力学性能,如拉伸强度、定伸应力、伸长率、耐磨性等。

应用 适用于轮胎胎面及一些有耐磨要求的制品。

主要品种

(1)高定伸)中超耐磨炉黑(N220) 是本系列中较早生产,使用较广的普通工艺品种。耐磨性介于超耐磨炉黑(N110)和高耐磨炉黑(N330)之间,使用面比超耐磨炉黑多。在载重胎和乘用胎胎面中使用比用高耐磨炉黑的胶料耐磨性高10%~20%,并能赋予胶料以良好的拉伸强度。在本系列中具有较好的综合性能。适用于胎面及高质量的制品。

(2)低结构中超耐磨炉黑(N219) 本系列中结构最低的一种。与N220相比,能提高胶料的拉伸强度、撕裂强度和伸长率,且生热小、弹性高,定伸应力和耐磨性稍有下降。应用于胎面胶料中,尤其是越野轮胎胶料中,可改善轮胎的崩花、裂口。

(3)低定伸中超耐磨炉黑(N231) 结构比N220低,所以胶料定伸应力稍低,可部分代替槽黑使用,给胶料以较高的拉伸强度、撕裂强度和伸长率,适用于越野轮胎胎面及输送带等,可改善轮胎的崩花、裂口。

(4)新工艺高结构中超耐磨炉黑(N234) 在本系列中补强性能最好,表现为耐磨性优

于 N220 约 10% ,在磨耗苛刻很高的情况下使用 ,更能显出其优良性能 ,缺点是滚动损失 (生热)大。适用于载重和轿车胎 ,因结构高 ,也适用于充油胶料中使用。

3. N300 系列炭黑的特性与应用

特性 属于高耐磨炉黑 ,粒径在 26 ~ 30nm 之间。与 N100 和 N200 系列一样 ,均属硬质炭黑 ,即补强性高的耐磨型炭黑。主要用于轮胎胎面 ,用量占各类炭黑总用量的 50% 以上 ,是应用最广泛的品种 ,并能兼顾耐磨性与加工性能的要求。

主要品种

(1)高耐磨炉黑(N330) 其耐磨性比 N200 系列炭黑稍差 ,但优于槽黑 ,用这种炭黑的轮胎的滚动损失仅大于 N351 ,而比其他的 N300 系列炭黑都小 ,应用广泛 ,适于轮胎胎面、卡车胎帘布胶料等制品。

(2)低结构高耐磨炉黑(N326) 结构比 N330 低 ,表面积相近 ,具有低生热高补强性 ,使胶料性能接近于用槽黑时的性能 ,而不迟延硫化速度 ,也称代槽炉黑。其胶料具有较高的拉伸强度、撕裂强度、耐磨性及抗崩花切割性能 ,与 N330 炭黑比 ,其胶料定伸应力较低 ,伸长率较高 ,拉伸强度与之相当 ,但 N326 炭黑的分散性较差。适于工业制品、轮胎(包括越野胎)及其他要求高强度、生热低的制品。另外 ,N327 也是一种低结构高耐磨炉黑 ,除硫化速度较快外 ,其他性能与 N326 相似。

(3)高结构高耐磨炉黑(N347) 在胶料中易分散 ,压出物表面光滑 ,压出口型膨胀小 ,硫化胶耐磨耗 ,而且抗崩花和耐切割性能好。用于轮胎胎面、电缆外层、胶管、胶带及工业制品胶料等。

(4)新工艺高耐磨炉黑(N332) 结构与 N330 相同 ,表面积和着色强度比 N330 稍高 ,补强性能优于 N330 ,能赋予胶料较高的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能。适于子午胎胎面、越野胎胎面胶料以及各种工业制品。

(5)新工艺高结构高耐磨炉黑(N339) 结构高、粒子细 ,其胶料耐磨性及抗裂口增长性能优于 N347 ,耐磨性近似于 N220 ,压出加工性能也好 ,但其胎面胶料的滚动阻力是 N300 系列中最高的 ,在配方设计时需注意。

(6)新工艺低结构高耐磨炉黑(N363) 其结构和表面积都较低 ,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度较高。用于越野胎不易产生脱胶现象 ;用于子午胎中则有利于胶料对钢丝的黏

合 ;用于轮胎帘布胶料的性能与 N326 相当。

(7)新工艺通用高耐磨炉黑(N351) 结构高、粒径粗,性价比好,加工性能良好,用于越野车胎不易产生脱胎现象;用于子午胎中则有利于胶料对钢丝的黏合;用于轮胎帘布胶的性能与 N326 相当。还可高用量用于高充油量的 SBR 中制造钢丝子午胎胎面,其加工性能和力学性能与 N330、N347 相当,生热还低于 N347 胶料。

(8)超易混炉黑(超高结构高耐磨炉黑) N358) 结构高,与高耐磨炉黑相比,硫化胶的耐磨和耐裂口性能优越,用于胎面和工业制品,胎面的滚动损失比 N330 小,与 N351 相当。

4. 导电炭黑的特性与应用

主要品种

(1)导电炉黑(N293) 结构高、粒子细、表面积大,能赋予胶料以高补强性能,拉伸强度比 N472 高。用于制造导电及除静电的橡胶制品,如胶板、胶管、胶带、胶辊等。

(2)特导电炉黑(N472) 具有极高的表面积和结构,在胶料中的导电性比 N293 和乙炔炭黑高,但因为 N472 存在大量的内表面,难于与橡胶相互作用,补强性能不及 N293 好。在 NR 和 SBR 中都可使用。适于飞机轮胎、多粉尘场合用输送带、胶管、手术室地板、医用导电元件及除静电橡胶制品。

5. NS00 系列炭黑的特性与应用

特性 属快压出炉黑,其粒径在 40~48nm 之间。具有中等补强和很好的加工性能,特别是能赋予胶料较好的挺性和良好的压出性能,所以称为“快压出炉黑”。其补强性能优于其他软质炭黑,耐磨性比槽黑好,也称“中耐磨炉黑”。胶料的耐高温及导热性能良好,具有突出的弹性和复原性。

主要品种

(1)快压出炉黑(N550) 具有中等补强作用,结构较高,粒子表面光滑,尤其是能赋予胶料以较高的挺性,压出速度快,压出物表面光滑。其补强能力比其他软质炭黑都高,耐磨性比槽黑好。硫化胶的耐高温性能及导热性能良好,特别是弹性和复原性好。用于轮胎帘布、胎侧、内胎(在丁基橡胶中最好与 GPF 炭黑并用)及压出、压延制品的胶料中。

(2)高结构快压出炉黑(N568) 结构比 N550 高,能赋予胶料以与更高的定伸应力和

较低的压出口型膨胀值。特别适合在充油橡胶中使用。

(3)低结构快压出炉黑(N539) 结构较低,通用的具有中等补强性能、压出性能好,定伸应力比N550低,所以生热低,弹性好,耐疲劳。适于轮胎胎体胶料,尤其适于以天然橡胶为主的缓冲胶料,也可用于轮胎基部胶料、胶带覆盖胶料及其他工业制品中。

6. N600 系列炭黑的特性与应用

特性 属通用型炉黑,其粒径在49~60nm之间,具有中等补强性能和较好的工艺性能,在胶料中易分散,硫化胶撕裂强度和定伸应力较高,耐屈挠、弹性好,但伸长率稍低。

主要品种

(1)通用炉黑(N660) 兼具高定伸炉黑的高定伸应力、快压出炉黑的良好加工性,半补强炉黑的高回弹性和细粒子炉黑(已不生产)的耐屈挠性而应用广泛,故称通用炉黑。与半补强炉黑相比,结构较高,粒子稍细,在胶料中易分散,硫化胶的拉伸强度和定伸应力较高,而且变形小,生热低,弹性好,耐屈挠,但伸长率较低。适于轮胎帘布、高速输送带、电缆、鞋类以及压延制品等胶料中。

(2)高结构通用炉黑(N650) 具有中等补强性能的高结构炭黑,补强能力优于半补强炉黑。能赋予胶料以较好的工艺性能,且抗撕裂性及定伸应力都较高。适于轮胎帘布层、胎侧、电缆外层、内胎、胶管及其他压延制品。

(3)新工艺低结构通用炉黑(N642) 结构较低,补强性能类似半补强炉黑和低定伸半补强炉黑。可代替N774、N762、N787用于制造轮胎帘布层、内胎、胶管及其他工艺制品。

(4)全用炉黑(N683) 在N600系列炭黑中结构最高,兼有通用炉黑和快压出炉黑的性能。与N550相比,加工性能相似,耐疲劳性更好,但拉伸强度和伸长率稍差。适于轮胎胎体、内胎、胶鞋及电缆外层胶料等。

7. NT00 系列炭黑的特性与应用

特性 属半补强炉黑,粒径在61~100nm之间,具有中等补强性能和良好的加工性能。胶料生热低,有良好的动态性能,大量填充时,不会明显降低胶料的弹性。

主要品种

(1)低结构半补强炉黑(N754) 是补强型炭黑中结构最低的一个品种,能赋予胶料较低的生热和良好的动态性能,且可大量填充,具有最低的定伸应力,且弹性好,可代替热裂

法炭黑使用。适于压出制品及胶管、胶带等制品。

(2)高结构半补强炉黑(N765) 结构高,中等补强作用,有很好的压出性能,压出收缩比 N774、N762 及大粒子炉黑都低,但胶料的门尼黏度比上述炭黑都高,硫化胶拉伸强度、定伸应力也高于上述炭黑,弹性较其都低。适于轮胎帘布层、内胎、自行车胎、胶管、电缆外层及压出制品等。

(3)非污染低定伸半补强炉黑(N762) 具有中等补强性,结构较低,苯透光率稍低(约 90%),不污染橡胶。可用于各种橡胶,如以氯醚橡胶为例,使用 N762 后,其胶料门尼黏度比 N774 稍低,压出收缩率稍大,胶料拉伸强度和定伸应力与 N774 相近,伸长率稍高,但电阻率比 N774 高出三倍以上。能赋予胶料以较高弹性和较低生热。适于轮胎帘布层、内胎、自行车胎、胶管、胶带、压出制品及模制品等。

(4)非污染高定伸半补强炉黑(N774) 具有中等补强性,结构较 N762 高,表面积与之相同,透光率稍高(95%)。主要特点是溶剂抽出物低,不污染橡胶。胶料工艺性能好,其用量可以很高,硫化胶的弹性高,生热低,动态性能良好。适于轮胎帘布层、胎侧、内胎、胶管、胶带等。

(5)多用炉黑(N785) 在 N700 系列炭黑中结构最高,与通用炉黑相比,表面积相近,但吸碘值低,结构明显高,胶料压出快,口型膨胀最小,压出物表面光滑,硫化胶定伸应力较高。通用性较强,可应用于所有橡胶,适于廉价压出制品、胶管及胶带等。

(6)高定伸半补强炉黑(N787) 中等补强,加工性能良好,可加入高填充量橡胶,从而降低制品成本。与 N774 相比基本性能差异不大,只是 N774 的溶剂抽出物低。适于轮胎帘布层、胎侧、内胎(包括丁基橡胶)、胶鞋、胶管、胶带及模制品等。

8. N800~900 系列炭黑的特性与应用

特性 属细粒子和中粒子热裂法炭黑。其粒径分别在 101~200nm 和 201~500nm 之间,在橡胶用炭黑中粒径最大,比表面积最小,结构最低。特点是可以大量填充,胶料加工性能好,硬度低、弹性高、生热低、变形小、耐曲挠、耐老化性能好,但拉伸强度低。适于丁基内胎、减震制品、电缆及耐油耐热制品。

主要品种

(1)细粒子热裂炭黑(N880) 在橡胶用炭黑中粒径仅次于中粒子炭黑,结构低,粒子

表面较光滑,几乎不含含氧基团,可以高填充,胶料加工性能良好,不影响硫化。硫化胶的弹性高,伸长率大,变形小,生热低,耐老化好,但胶料强度低,硬度也低。适于多种橡胶,制内胎。用于贴胶的压延制品时,胶片柔软,并有韧性。用于模压制品时可保持尺寸稳定。

(2) 超纯)中粒子热裂炭黑(N990) 橡胶用炭黑中粒径最大,结构相当低,可以大量填充。胶料中的高含量并不影响橡胶的黏合力,配合量在达300份时,可得到皮革样的制品。含本品的胶料加工容易,不影响硫化。硫化胶的硬度小、生热低、变形小、耐屈挠、耐老化性能良好,但强伸性较差,甚至不如N880。在橡胶用炭黑中是补强性最低的一种,宜用作填充剂应用于廉价制品。另有低结构中粒子热裂炭黑(N991)的结构及性能与本品相似。

(3)非污染中粒子热裂炭黑(N907、N908) 溶剂抽出物很低,N907为非粉体、N908为粉体。

9. 代槽炉黑的特性与应用

特性 油炉法生产的又具有槽黑性质的炉黑。

主要品种

(1)活性低结构高耐磨炉黑(S315) 结构较低,补强能力及硫化特性近似槽黑,具有高耐磨性。适于越野车胎胎面、工程车胎、拖拉机胎、帘布层及其他工业制品。

(2)中超耐磨代槽炉黑(S212) 中等耐磨性,能赋予胶料以较好的抗焦烧能力,较低的定伸应力,撕裂强度较高,对黄铜或镀铜钢丝有较好的黏合能力。适于越野车胎胎面、电缆包皮、胶带、减震垫、钢丝帘布缓冲层胶料,也适于其他需用槽黑的工业制品。

10. 槽黑的特性与应用

特性 槽黑与炉黑相比,槽黑显酸性,挥发分和DBP吸收值较高,因此结构较高,对硫化有延迟作用。用槽黑的胶料加工性不及用炉黑的好,但与粒径相当的炉黑比,硫化胶具有很高的拉伸强度和伸长率,抗撕裂和抗割口性能好,定伸应力和耐磨性比高耐磨炉黑低,老化龟裂性能也不及炉黑好。

主要品种

(1)易混槽黑(S300) 与S301粒径相当,吸碘值稍低,DBP吸收值稍高,混炼操作比

S301 容易。多用于天然橡胶。

(2)可混槽黑(S301) 混炼操作比 S300 稍难,其他性能近似。

11. 半补强炉黑系列炭黑的特性与应用

特性 属半补强炉黑,具有中等补强性能,能赋予胶料生热低、良好的动态性能。但因具体技术指标与 N700 系列炭黑有区别,故未按 N700 系列炭黑命名。

主要品种

(1)天然气半补强炉黑(SRF) 其表面积比 N700 系列中任何炭黑品种都低,在胶料中可大量填充,使用广泛。适用于要求高弹性、低生热和高伸长率的胶料;也可代替热裂炭黑使用。

(2)油基半补强炉黑 与前者基本性能相似,只是前者粒径粗、结构低,故胶料的伸长率稍高,而油基半补强炉黑压出性能较好。在胶料中也可大量填充。适于压出制品、胶管、胶带等。也可代替热裂炭黑使用。

12. 喷雾炭黑的特性与应用

喷雾炭黑与 N700 炭黑相比,粒子粗、结构高,但结构比热裂炭黑稍高,补强性稍高,弹性、生热和变形性能不如热裂炭黑好。在胶料中可大量填充,加工性能好。硫化胶弹性大、生热低、变形小、低温性能好、定伸应力较高,但拉伸强度和伸长率较低。在相同配方下,N700 炭黑的拉伸强度约在 20MPa 左右;而喷雾炭黑约在 15MPa 左右,但 N700 炭黑的伸长率比喷雾炭黑稍高。喷雾炭黑适于特种橡胶制品,不宜用于轮胎。

13. 乙炔炭黑的特性与应用

粒径小,在 30~40nm 之间,结构高,含碳量高,挥发分和灰分极低,故为电、热的良导体。从分类学上讲不属于橡胶用炭黑,但在许多特殊场合下,橡胶制品也常利用其来导电或消除静电。具有中等补强水平,用本品的胶料定伸应力、硬度及生热高。

六、炭黑的选用原则

炭黑的品种多,应根据一定的原则进行选择,具体应该注意如下几点。

1. 根据产品的特性要求进行选择

例如,在设计轮胎胎面配方时,要考虑其耐磨性,这时可选用超耐磨、中超耐磨、高耐

磨炉黑等品种,当制品需要一定的导电性时,可考虑乙炔炭黑或其他的导电炭黑;如果设计的是一种要求一定强度、但又需要保持一定柔软性的产品,则可考虑使用半补强炭黑。

2. 根据使用胶种及制品的工艺操作要求进行选择

例如,低结构炭黑对结晶性橡胶的补强效果(拉伸强度和撕裂强度)好,而高结构炭黑对非结晶性橡胶有较好的补强效果,并能较好改善橡胶的加工性能。而橡胶的品种除了天然橡胶和丁苯橡胶外,对炭黑品种都有一定的选择性,如表4-3所示。

表4-3 胶种与炭黑之间的选择参考

橡胶品种	炭 黑 品 种									
	超耐 磨 炉黑	中超耐 磨 炉黑	高耐 磨 炉黑	槽 黑	快压出 炉黑	半补强 炉黑	通用 炉黑	热裂 炭黑	细粒子 炉黑	高定伸 炉黑
天然橡胶	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
丁苯橡胶	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
丁基橡胶				△	△	△	△			
氯丁橡胶			△	△	△	△	△	△		
丁腈橡胶			△	△	△	△	△			
丙烯酸酯橡胶					△	△	△			
氯磺化聚乙烯橡胶				△	△	△				
顺丁橡胶		△	△	△	△	△				
异戊橡胶		△	△	△	△	△				
氯醚橡胶					△					
乙丙橡胶	△	△	△	△	△	△	△			
聚氨酯橡胶			△	△						
氟橡胶			△	△	△					

3. 根据并用的要求来选择

生产时为了达到一定的要求,常常进行炭黑的并用。炭黑并用时需要考虑的问题如下。

(1)多方面性能的要求 例如使用细粒炉法炭黑的硫化胶的拉伸强度、定伸应力和硬度高,耐磨性好,使用槽法炭黑则可获得较好的弹性,两者并用可综合两方面的优点。

(2)便于工艺操作 例如槽法炭黑虽补强性好,但加工性能差,与快压出、半补强炉黑

并用往往能得到改善工艺、便于操作的目的。

(3)降低成本 如较大量的使用价廉的喷雾炉黑、热裂炭黑以及半补强炉黑等品种,可以达到降低成本的目的。

第二节 白炭黑的性能与应用

人们曾将白色补强剂都定义为白炭黑,现在所指的白炭黑专指极细粒子的硅酸、硅酸盐白色补强剂。白炭黑在橡胶工业中主要有用作补强剂或改性剂,与炭黑相比,其粒子细、比表面积大,具有多孔性,补强效果仅次于炭黑,而优于其他任何白色补强剂。

一、白炭黑的分类与命名

白炭黑按生产方法可分为沉淀法(湿法)和气相法(干法或燃烧法)白炭黑。对白炭黑进一步的分类与命名则按不同标准有多种。有按粒径来分的美国 ASTM 标准,将白炭黑按粒径分为 10 组,每组均有一个粒径范围,这种分类法有许多粒径区间尚无产品。也有按白炭黑的表面积来分的前苏联标准,将气相法白炭黑分为 3 个品种,将沉淀法分为 4 个品种。国际标准 ISO/DIS5794/3 将沉淀法白炭黑按表面积分为 A、B、C、D、E、F 6 个等级,它们各自对应的真实表面积是 20~50,51~100,101~135,136~165,166~200,201~260。这 6 个等级的产品还必须满足其他 9 项指标要求,见表 4-4。中国沉淀法白炭黑的国家标准 GB 10517~10530—89 是参照国际标准制订的,见表 4-5 和表 4-6。有关白炭黑胶料的物理力学性能指标,国内外尚无统一标准。国产气相法白炭黑仅有企业标准。使用较广的企业标准是按气相法白炭黑综合性能,将其分为 5 个等级,每个等级又有 5~10 个指标要求,见表 4-7。

表 4-4 沉淀法白炭黑的技术要求(ISO/DIS 5794/3)

性质	技术要求	性质	技术要求
二氧化硅含量/%	90 以上	pH 值	5.0~8.0
颜色	等于标样	铜含量/(mg/kg)	50
筛余物(45 μ m)/%	0.5 以下	锰含量/(mg/kg)	100

第二篇 橡胶原材料

性 质	技术要求	性 质	技术要求
加热减量(105℃)/%	4.0~8.0	铁含量/(mg/kg)	1500
灼烧减量(1000℃)/%	7 以下		

表 4-5 白炭黑的分类(GB 10517~10530—89)

类 别	表面积/(m ² /g)	类 别	表面积/(m ² /g)
A	> 190	D	106~135
B	160~190	E	71~105
C	136~160	F	< 70

表 4-6 白炭黑的技术要求(GB 10517~10530—89)

项 目	技术要求	项 目	技术要求
二氧化硅含量/%	90	pH 值	5.0~8.0
颜色	优于、等于标样	总铜含量/(mg/kg)	30
筛余物(45μm)/%	0.6	总锰含量/(mg/kg)	50
加热减量/%	4.0~8.0	总铁含量/(mg/kg)	1000
灼烧减量/%	7.0	DBP 吸收值/(cm ² /g)	2.00~3.50

表 4-7 气相法白炭黑技术性能

技 术 性 能	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
表面积/(m ² /g)	—	75~105	—	≥150	150~200
吸油值/(cm ³ /g)	<2.90	2.60~2.90	≥2.90	≥3.46	2.60~2.80
表观密度/(g/cm ³)	—	≤0.05	—	≤0.04	0.04~0.05
pH 值	4~6	4~6	3.5~6	3.5~5.5	4~6
加热减量(110℃×2h)/%	≤3	≤3	≤3	≤3	≤1.5
灼烧减量(900℃×2h)/%	≤5	≤5	≤5	≤5	≤3
机械杂质/(个数/28)	≤30	≤20	≤30	≤15	≤20
氧化铝(Al ₂ O ₃)/%	—	—	—	<0.03	—
氧化铁(Fe ₂ O ₃)/%	—	—	—	<0.01	—
铵盐(以 NH ₃ 计)/%	—	≤0.03	—	微量	—

二、白炭黑的性质

白炭黑的主要成分为 SiO_2 ,系白色无定形粉状物 ,质轻而松散 ,无毒 ,不溶于水及一般的酸 ,溶于氢氧化钠和氢氟酸 ,高温不分解 ,绝缘性好 ,有吸湿性。

沉淀法白炭黑含有结晶水 ,故又称水合二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。二氧化硅含量 87% ~ 95% ;白度 95% 左右 ;平均粒径 11 ~ 100nm ;表面积 45 ~ 380 cm^2/g ;吸油(DBP)值 1.60 ~ 2.40 cm^3/g ;相对密度 1.93 ~ 2.05 ;折射率 1.46 ~ 1.55 ;pH 值 5.7 ~ 9.5 ;水分 4.0% ~ 8.0%。气相法白炭黑又称无水二氧化硅(SiO_2) ,二氧化硅含量 99.8% 以上 ;平均粒径 8 ~ 19nm ;表面积 130 ~ 400 m^2/g (也有小于 50 m^2/g 的产品) ,吸油(DBP)值 1.50 ~ 2.00 cm^3/g ;相对密度 2.10 ;折射率 1.46 ;pH 值 3.9 ~ 4.0 ;水分 1.0% ~ 1.5%(吸湿后会更高) 。此外白炭黑还有诸如灼烧减量及铜、锰、铁等杂质的控制指标。

白炭黑的补强性能主要取决于表面积(或粒径) 、结构和表面化学性质。表面积用 BET 法或 CTAB 法测定 ,结构用 DBP 值或 DOP 值测定。白炭黑与炭黑相比 ,表面积更高 ,粒子更细。表面积大则活性高 ,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、耐磨性也高 ,但弹性下降。因此混炼胶黏度增大 ,加工性能下降。白炭黑表面微孔比炭黑多 ,所以白炭黑表面积增大对橡胶补强性的提高不及炭黑明显。白炭黑的结构也比炭黑高 ,这是因为白炭黑表面的氢键作用 ,使之形成的附聚体比炭黑发达而且牢固 ,所以高表面积、高结构白炭黑胶料的黏度很高 ,对加工不利。白炭黑表面基团与炭黑完全不同 ;沉淀法白炭黑表面有硅醇基 ,气相法白炭黑表面也有硅醇基 ,沉淀法白炭黑的 pH 值或呈酸性或呈碱性不等 ,气相法白炭黑呈酸性。白炭黑表面的亲水性强(炭黑则具疏水性) ,尤其是沉淀法白炭黑表面微孔多 ,吸湿性更强。白炭黑的亲水性不利于补强 ,含水分高 ,会有焦烧倾向。另一方面 ,白炭黑表面大量 OH 基的活性会在胶料中对硫化体系有较强的吸附作用 ,并延迟硫化。所以对白炭黑的改性(由亲水性到疏水性)和防湿很重要。

白炭黑的 pH 值在 8 以上 ,胶料硫化速度快 ;pH 值在 5 以下 ,胶料硫化速度慢。所以在使用白炭黑时 ,要注意硫化速度。在使用白炭黑的胶料中加入 1% ~ 3% 的活性剂 ,可以调整硫化速度并改善物性。同时还要增加(修正)硫化剂用量。法国 Rhone - Poulenc 公司认为 ,经修正后的硫化体系 ,可使轮胎胎面胶料获得较低的滚动阻力和较好的耐磨性。

在越野胎胎面中,修正硫化体系可使撕裂性能提高,而耐磨性又不改变。

三、白炭黑的主要品种及其应用

1. 沉淀法白炭黑的特性和应用

沉淀法白炭黑是在碱金属硅酸盐水溶液中加入无机酸或二氧化碳酸性气体使产生沉淀制得,又称为湿法白炭黑或水合二氧化硅、沉淀二氧化硅、湿法二氧化硅、含水硅酸等。

(1)基本特性 沉淀法白炭黑与炭黑比较,它们在橡胶中的补强机理是不相同的。白炭黑的粒径、结构对胶料性能虽有影响,但不像炭黑那样明显。它们都是橡胶的优良补强剂,能赋予胶料很高的拉伸强度和伸长率。特别当白炭黑与偶联剂配合使用时,白炭黑胶料的许多方面可达到炭黑的水平,某些性能甚至更优。

表 4-8 是沉淀法白炭黑(HS-200 系列)和 N285 炭黑在 SBR1502 胶料中的性能比较。

表 4-8 含白炭黑和炭黑的胶料性能比较

性 能	沉淀法白炭黑		炭 黑	
	不加硅烷偶联剂	加硅烷偶联剂	不加硅烷偶联剂	加硅烷偶联剂
	0.15 份(A-189)	0.15 份(A-189)	0.15 份(A-189)	0.15 份(A-189)
门尼黏度(ML-4,100℃)	100	77	76	71
硫化时间 t_{90}/min	36.5	20	37.5	38
300%定伸应力/MPa	4.1	13.4	14.3	14.5
拉伸强度/MPa	21.0	28.9	24.0	22.8
扯断伸长率/%	670	510	500	460
Goodrich 生热/℃	85	49	73	72
压缩永久变形/%	25	12	20	18
Pico 磨耗指数/%	81	131	170	163
胎面磨耗指数/%	72	104	100	105

结果表明:当不加偶联剂 A189(γ -巯基丙基三甲氧基硅烷)时,含白炭黑胶料的黏度高,正硫化时间两者相近(硫化体系已调整)。当加入 A-189 时,两者黏度相当,白炭黑胶料正硫化时间提前,硫化胶定伸应力、拉伸强度、伸长率、生热、压缩永久变形、胎面耐磨性能都优于炭黑胶料。这说明在用白炭黑作补强剂时,选用适当的偶联剂是很必要的,否则

白炭黑对胶料的定伸应力、生热、耐磨性有负面影响。

沉淀法白炭黑与气相法白炭黑相比,在胶料中前者的硬度、拉伸强度、撕裂强度、耐磨性及水膨胀性能比后者稍低。沉淀法白炭黑价格较低,橡胶工业中一般使用较多。气相法白炭黑主要用于硅橡胶制品或特殊胶料中。

白炭黑表面具有亲水性,又多微孔,吸湿性强,而沉淀法白炭黑含水量更高,会缩短胶料焦烧时间。

白炭黑表面会吸附硫化配合剂,对硫化有迟延效应,因此,白炭黑对胶料硫化特性的影响较为复杂。

(2)应用与配合 沉淀法白炭黑可用于 SRS 和 NR 中,用于制造轮胎、胶鞋、胶管、耐热垫片、胶辊、医疗及彩色或白色制品。也可用于塑料或橡塑并用胶料。其在塑料中的补强作用较小,但可改善加工性和某些物理性能,如用于 PE 薄膜可增加表面粗糙度,防止相互粘连;在 PVC 中加适量白炭黑,可提高强度和硬度,改善耐热性等。

沉淀法白炭黑用于不同轮胎缓冲层中,可改善胶料与钢丝帘线的黏合力。在胎面材料中,可改善抗崩花性能,并降低滚动阻力;在胎侧材料中,可改善耐屈挠和抗冲击性能。如在 NR/SBR、NR/BR 并用的载重胎面中,加入 5~10 份白炭黑代替部分炭黑能改善胶料的撕裂性能,减少崩花掉块。在加有偶联剂的 SBR1712/BR 轿车胎面中,用白炭黑代替 N339 炭黑后,胶料定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能等可达到用炭黑的水平,并可降低生热。表 4-9 是白炭黑在轿车胎、载重胎及拖拉机胎和工程胎中的配方应用。

沉淀法白炭黑在胶料中硫化体系的某些配合剂会产生不可逆的吸附,这种吸附能力是表面积的函数。所以在白炭黑胶料中应当加入适量能优先被吸附于白炭黑表面的二甘醇或三乙醇胺等活性剂,或对配方中硫化体系(如硫黄、活性剂、偶联剂,特别是促进剂)的用量予以修正。在不用偶联剂时,其计算式为:

表 4-9 白炭黑在轮胎胶料中的应用

轮胎部件	轮胎胶料组成/份			改善的指标
	轿车胎	载重胎	拖拉机胎工程胎	
缓冲层	天然橡胶 100 炭黑 45 白炭黑 10	天然橡胶 100 炭黑 45 白炭黑 10	天然橡胶 100 炭黑 45 白炭黑 10	与钢丝帘线的黏合力

轮胎部件	轮胎胶料组成/份			改善的指标
	轿车胎	载重胎	拖拉机胎工程胎	
胎面	无	天然橡胶 100 炭黑 30~35 白炭黑 20~25	天然橡胶 100 炭黑 30~35 白炭黑 20~25	抗崩花性能
	丁苯橡胶 100 炭黑 30~35 白炭黑 15~20	天然橡胶 100 炭黑 30~35 白炭黑 15~20	无	滚动阻力
胎侧	丁苯橡胶 + 天然橡胶 或 天然橡胶 100 炭黑 40 白炭黑 10	丁苯橡胶 + 天然橡胶 或 天然橡胶 100 炭黑 40 白炭黑 10	丁苯橡胶 + 天然橡胶 或 天然橡胶 100 炭黑 40 白炭黑 10	耐屈挠性和抗冲击性

$$\text{促进剂用量} = K + (0.170 - 0.3) \times 10^{-3} \times A \times S \quad (4-1)$$

式中 K ——促进剂原用量,份;

A ——白炭黑用量,份;

S ——白炭黑的 BET 法表面积, m^2/s 。以硫黄、硬脂酸、苯甲酸和双官能硅烷偶联剂在天然橡胶中为例,最佳用量的修正式:

促进剂原用 1.20,则应 $1.20 + 0.300 \times A \times S \times 10^{-3}$;

硫黄原用 1.75,则应 1.75 ± 0.05 ;

硬脂酸原用 3.0,则应 $3.0 + 0.10 \times A \times S \times 10^{-3}$;

苯甲酸可控制在 0~1 份之间。当用偶联剂时,胶料中促进剂、硫黄、硬脂酸和苯甲酸用量如上述不用偶联剂一样,而硅烷用量应为 $0.50 \times A \times S \times 10^{-3}$ 。当硫化体系用量经过上述修正后,硫化胶定伸应力、弹性、耐磨性和生热明显改善。

另外,当选用偶联剂改性白炭黑时,应注意偶联剂在混炼时加入,并控制混炼时间、温度和加料顺序,避免偶联剂局部达到极限浓度,影响胶料疲劳性能。用密炼机混炼比用开炼机的混炼效果好。

沉淀法白炭黑胶料的透明性,主要取决于粒径大小。粒径小至光波 $1/4$ 以下时,光线产生绕射,使胶料呈透明。粒径小、纯度高的白炭黑均可用于透明胶料。

几种常见白色填充剂的亲水性由大到小的顺序是:白炭黑 > 陶土 > 滑石粉 > 碳酸钙

> 氧化锌。由此可知白炭黑在橡胶中的分散最困难。加之白炭黑粒径小,体积大,吸湿后易附聚成团。加入硬脂酸锌时,可产生解聚作用,降低胶料黏度。如在开炼机上加白炭黑,可将橡胶与白炭黑先混合,软化剂、硬脂酸、促进剂及其他配合剂后加,以降低白炭黑的吸附作用,保证配合剂分散良好,又不造成过炼而影响胶料性能。

橡胶用沉淀法白炭黑粒径在 11 ~ 19(HS - 100) 20 ~ 25(HS - 200) 26 ~ 30(HS - 300) 和 31 ~ 39(HS - 400)范围的品种用于轮胎最多。其中 HS - 100 系列补强性最高;HS - 200 及 HS - 300 补强性较小。在某些制品中,白炭黑用量可高达 100 ~ 150 份。粗粒子白炭黑在高用量下,将有较好的加工性能和动态性能。用巯基硅烷处理的白炭黑补强性能最高,但只适用于黑色胶料。

2. 气相法白炭黑

气相法白炭黑由四氯化硅、氢和氧为原料在高温下合成而得,又称无水二氧化硅、无水硅酸、高温二氧化硅、烟尘二氧化硅、合成二氧化硅、干法白炭黑等,表明其为无水物质,以区别于沉淀法白炭黑。

(1) 基本特性 气相法白炭黑是一种高纯度超细白炭黑,它的二氧化硅含量可达 99.9% ,粒径 3 ~ 8nm ,表面积在 50 ~ 400m²/g 间。

如将高品位的气相法和沉淀法白炭黑对硅橡胶补强性能作一比较可知,它们虽然都能给硅橡胶以明显补强性能。但气相法白炭黑胶料的黏度高,硫化胶的硬度、拉伸强度、定伸应力、伸长率、撕裂强度以及胶料的透明度更优,见表 4 - 10。

表 4 - 10 气相法和沉淀法白炭黑在硅橡胶中性能

配方与性能	纯硅橡胶	沉淀法白炭黑	气相法白炭黑
硅橡胶(SE - 33)	100	100	100
沉淀法白炭黑(Ultrasil VN ₃)	—	40	—
气相法白炭黑(Cab - o - sil MS7)	—	—	40
硫化剂	2	2	2
胶料性能			
正硫化时间(100℃) <i>t</i> ₉₀ /min	5.9	8.1	9.6
硬度(邵尔 A)	19	60	66
撕裂强度(kN/m)	0.53	14.5	25.4

配方与性能	纯硅橡胶	沉淀法白炭黑	气相法白炭黑
拉伸强度/MPa	3.4	38.8	77.2
伸长率/%	110	225	380
50%定伸应力/MPa	1.9	9.5	10.9
颜色	无色	灰白色	微白色
透明度	不透明	不透明	透明

纯硅橡胶硫化胶的拉伸强度和撕裂强度极低,而且需要进行后硫化处理。气相法白炭黑可使硅橡胶拉伸强度提高 20 倍左右,撕裂强度提高 40 倍左右,所以用气相法白炭黑可满足硅橡胶的补强及后硫化时不起气泡的需求。所以本品多用于硅橡胶。

(2)应用与配合 气相法白炭黑适用于硅橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶作补强剂(主要用于硅橡胶),可制造 V 带、胶辊、胶管、电缆、油封及发泡制品。应用本品制造油田用橡胶制品和硅橡胶、丁基橡胶与使用沉淀法白炭黑、白炭黑/炭黑并用相比,气相法白炭黑能显著提高制品力学性能且透明度高。使用气相法白炭黑时也可加入硅烷偶联剂(Si-69)于丁基橡胶中,各项物理性能都进一步可以提高,特别是高温撕裂强度及水膨胀率性能更优。

气相法白炭黑 pH 值在 5 以下,含水量低,表面积一般较高,应注意硫化体系的调整。本品在硅橡胶中使用的配方特征见表 4-10。

气相法白炭黑价格高,一般只用于硅橡胶及某些特殊制品。

第三节 其他填充剂

一、无机填充剂

无机填充剂在橡胶中的用量与炭黑相当,若从所有的高聚物来看,由于塑料和涂料中的填充剂多是无机的,则无机填充剂的用量远远超过炭黑。无机填充剂主要有如下品种。

1. 硅酸盐类

(1) 陶土 陶土由天然黏土(高岭土)经粉碎研磨或风选、漂选、溶解沉淀制得,又称白土、皂土、瓷土、高岭土等。陶土是橡胶中用量最大的硅酸盐类填充剂,为含水硅酸铝。分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,白色或浅灰色,无毒。

陶土性质因产地、制法而异。中国北方陶土多为沉积型,含较多 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TO}_2$ 和有机质,黏性大。南方陶土则多为风化型或热液型,含较多 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$,有机质少,黏性和吸附性小。陶土生产方法有干法和湿法两种,湿法陶土粒子细、白度高,铁、钛含量低。硬质陶土系指小于 $2\mu\text{m}$ 粒子占 80%、大于 $5\mu\text{m}$ 占 4%~8% 的产品;而小于 $2/\text{Am}$ 粒子占 50%~74% 以上、大于 $5\mu\text{m}$ 占 8%~30% 的称为软质陶土。因此,前者补强性能优于后者。无水煅烧陶土除去了有机质,白度提高(可达 85%),电绝缘性得以改善,但因疏水性有机质除去,使橡胶的补强性也下降。

用陶土的胶料加工容易,压出物表面光滑。它可提高胶料的黏度、增大挺性、减少收缩率,是炭黑和石墨的良好分散剂。硬质陶土比软质陶土有更好的补强性能,煅烧陶土的性能则更差。如将硬质、软质及煅烧陶土分别以 100 份加入 SBR1500 中,其胶料拉伸强度分别为 22.8MPa、16.6MPa 和 8.8MPa,500% 定伸应力分别为 5.7MPa、4.7MPa、4.7MPa,伸长率分别为 620%、605%、560%。撕裂强度和耐磨性能也是硬质陶土较好。

将陶土用硬脂酸、巯基硅烷、乙烯基硅烷、氨基硅烷及钛酸酯偶联剂处理后得到的改性(活性)陶土表面具有一定的疏水性。改性陶土可提高胶料拉伸强度、定伸应力,并降低生热和压缩永久变形。如国产超细活性陶土(M-212 型)是用钛酸酯偶联剂处理过的产品,其补强性能可与沉淀法白炭黑相媲美,而且老化性能较好。

陶土可用作 NR、SRS、胶乳、树脂的补强填充剂。多用于橡胶制品,特别适用于耐油、耐热、耐酸碱制品;也适用于胶管、胶带、胶垫及鞋类等。改性陶土补强性能与 SRF、沉淀法白炭黑相当,可用于某些高档次制品。

陶土的 DPG 吸着率较大,对胶料硫化速度有一定影响。在 SBR 中使用大量陶土,加适量活化剂(如亚乙基乙二醇),这样既可调整硫化速度,又可改善陶土的补强性能。

陶土容易混入胶料,但会使胶料变软,硬质陶土有黏辊倾向,尤其是用于 IIR 中,因此可用少量氧化镁来解决。煅烧陶土(900°C 以上除去结晶水)较难混入胶料,且迟延硫化,并使生热、变形增加,撕裂及耐磨性下降。煅烧陶土的电绝缘性较好,故一般多用于电绝

缘制品。

将少量改性陶土用于轮胎胎面及胎体,用以代替炭黑或白炭黑,结果良好,还可降低成本。国产表面积为 $22 \sim 26\text{m}^2/\text{g}$ 的硬质陶土很少,多为软质陶土,而且表面积偏低,影响了陶土的应用潜力。

在等硬质条件下,硬、软质陶土在 SBR1500 胶料中的用量与其他主要补强剂的比较见表 4-11。由此可见它们之间的性能差别。此外,陶土的相对密度偏大、DBP 值(结构性)偏低是其主要缺点。

(2)云母粉 由天然硅酸盐矿石经干法或湿法研磨制得,组成复杂,有白云母系 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$;黑云母系 $\text{K}(\text{MgFe})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$;金云母系 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 等。橡胶中常用的云母粉呈白、淡黄、淡棕或粉红等色,相对密度 $2.76 \sim 3.1$;金云母为黄至深棕色,相对密度 2.86。橡胶中应用的云母要求加热减量不大于 0.1%,筛余物(100 目)不大于 0.5%。云母具有优良的耐热性、耐酸性、耐碱性和电绝缘性。在橡胶工业中大量作为隔离剂、脱模剂、表面处理剂使用,也用作填充剂。作填充剂时主要用于制造耐热、耐酸、耐碱及高绝缘制品,可直接混入橡胶中,不影响硫化。在天然橡胶和合成橡胶中都能使用。

表 4-11 等硬度下不同填料在 SBR1500 中的用量

补强填充剂	质量份	体积份	补强填充剂	质量份	体积份
炭黑 N110	50	25.1	沉淀法白炭黑($150\text{m}^2/\text{g}$)	80	40.0
N220, N330	55	27.6	硬质陶土	80	28.6
N550	60	30.2	软质陶土	95	34.0
N762	80	40.2	沉淀法碳酸钙	175	60.3
N990	125	62.9			

(3)滑石粉 由工业原料滑石经机械粉碎研磨或高温下煅烧而成。组成为含水硅酸镁($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。白色或淡黄色片状晶体,粒径 $2 \sim 6\mu\text{m}$,相对密度 $2.7 \sim 2.8$,折射率 1.59,化学性质不活泼,有滑腻感。加热减量不大于 0.5%,灼烧减量不大于 7%,盐酸不溶物不小于 87%。

在橡胶工业中主要用作隔离剂和表面处理剂,也作填充剂。作填充剂多用于耐酸、耐

碱、耐热及绝缘制品中,可直接混入橡胶中,不影响硫化。

滑石粉适用于天然橡胶及合成橡胶。细滑石粉对三元乙丙橡胶有补强作用,能增加拉伸强度、定伸应力和硬度,对硫化无影响。添加聚乙烯乙二醇时,还能减少硫化剂(过氧化物)用量。用量可达100份以上,而门尼黏度改变不大。对发干的胶料还能改善包辊性。

(4)长石粉 由花岗石浮选除去二氧化硅、云母等杂质后经研磨而成的白色粉末,组成为无水硅酸盐($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_3$)。

长石粉可作橡胶、塑料的填充剂。适用于胶乳、聚氨酯橡胶和聚乙烯体系的制品作填料,在胶乳中不会破坏皂液性质,可防止胶乳的附聚作用。

(5)石棉 由天然硅酸盐矿盐制得的白色或淡黄色纤维状物质。分子式为 $2SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 2H_2O$ 。石棉有两种类型:温石棉是硅酸镁类,纤维较长;青石棉是镁铁钙钠硅酸盐,纤维短,相对密度2.3~3.0,化学性质不活泼。

石棉主要作橡胶制品中诸如隔音、耐酸、耐碱及电热的非良导体胶料。石棉在橡胶中没有补强作用。石棉可使胶料硬度增加,不影响硫化,也可作隔离剂。

2. 碳酸盐类

碳酸盐类包括各类碳酸钙、轻质碳酸镁及白云石粉等。碳酸钙是橡胶工业中用量最大的填充剂,因为它原料易得,价格合理,且可大量填充。碳酸钙随制法不同可分为重质碳酸钙、轻质碳酸钙、超细碳酸钙等。

(1)重质碳酸钙 本品由原料来源不同而有不同品名,如石灰石粉、白垩粉、贝壳粉等。粒径 $1 \sim 10\mu m$ 。使用本品的硫化胶力学性能不及轻质碳酸钙、活性轻质碳酸钙好,但其成本低。

本品一般用作橡胶的填充剂或增容剂。在一定用量范围内对橡胶物性影响不大,所以本品在胶料中的用量可以高填充。如在NR绝缘胶布胶料中的用量可高达200份以上,在NR、NBR耐磨胶管中与高耐磨炉黑并用可高达80份,在NR、BR输送带中与硫酸钡并用可高达50份。

重质碳酸钙可广泛用作NR、SBR、胶乳、塑料的惰性填充剂或白色无机颜料的增容剂,它可使胶料坚挺,分散容易,不迟延硫化。适用于制造鞋类、地板、胶管、模制品、压出

制品及发泡制品,还可作隔离剂和脱模剂。

(2)轻质碳酸钙(沉淀碳酸钙)由石灰石煅烧后加水、通二氧化碳制得。轻质碳酸钙在胶料中可大量填充,但其补强效果很小,稍高于重质碳酸钙。

轻质碳酸钙是 SBR、NR、IIR、CR 的补强填充剂,它在高填充下不会导致过高的定伸应力。能改善胶料的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性。在胶料中易分散,不迟延硫化。在橡胶中应用广泛,适用于输送带、胶管、胶板、胶鞋、医药制品等。在 NR、SBR 中与重晶石并用,用量可达 140 份;在 CR 印刷胶辊中用量可达 20 份。本品亦用于塑料。

(3)活性(轻质)碳酸钙是在制造碳酸钙的过程中加入适量的活性剂覆盖于粒子表面而成,粒子较细,故对橡胶的补强效果最佳。补强性能比轻质碳酸钙大,可与沉淀法白炭黑媲美,有关数据表明,活性碳酸钙经活化处理后,其拉伸强度、伸长率、撕裂强度均提高,定伸应力及硬度下降。在胶料中分散容易,但发热量较大。活化产品的硫化速度加快。

活性(轻质)碳酸钙适用于 NR、SRS 及胶乳、塑料,但在 SRS 中的补强效果更明显,着色性能亦好。可与其他填充剂并用。多用于轮胎缓冲胶、内胎、胶管、胶带及鞋类等。

(4)轻质碳酸镁由卤水和碳酸钠或石灰乳作用制得的碱式碳酸镁。

本品在橡胶中作补强剂,效果与热裂炭黑相当,优于陶土和碳酸钙。使用本品的硫化胶耐热性好,生热也低,但撕裂性能差,在胶料中的分散性差,胶料易焦烧。生产时要注意混炼操作,防止焦烧,改进分散。

(5)白云石粉由白云石粉碎加工而成。本品主要成分是碳酸镁和碳酸钙。在橡胶工业中作填充剂,也可作为白色填料。适用于天然橡胶和合成橡胶。含有本品的胶料坚挺,不影响硫化速度。

3. 硫酸盐类

橡胶用硫酸盐类填充剂主要有硫酸钡和锌钡白。

(1)硫酸钡(沉淀硫酸钡)由可溶性钡盐与硫酸盐经复分散制得的白色粉末,无味、无毒,难溶于水、酸及其他溶剂。

用本品的硫化胶压缩永久变形小,撕裂强度较高。还可赋予橡胶和塑料制品对 X 射线的不透过性,可提高氯丁橡胶制品的耐燃性。本品用作橡胶的填充剂及着色剂,其耐酸

性较好,多用于耐酸制品,但相对密度较高。

本品适用于 NR、SBR 及胶乳。特别适用于氯丁橡胶中制造胶管、胶带、胶布、胶辊等。在天然橡胶中和滑石粉并用制造耐酸、碱胶管,用量达 50 份;在 NR、BR 输送带中和碳酸钙并用,用量达 25 份;在 NR、CR 耐热胶管中与滑石粉或陶土并用,用量达 30 份。

(2) 锌钡白(立德粉) 由硫化钡和硫酸锌溶液复分解制得的白色粉状物,为硫化锌和硫酸钡的混合物。无毒,不溶于水,酸能溶解硫化锌而残留硫酸钡。在光照下易变成微黄色。

锌钡白主要用作着色剂,也可用作 NR、SRS 及胶乳的填充剂。可直接加入橡胶中,但不易分散。使用本品的胶料坚挺,对硫化无影响。用氯化硫硫化的胶料有很好的耐老化性能。

4. 其他无机填充剂

(1) 磁粉 由一些金属氧化物或碳酸盐用专门技术制得。有铝镍钴体、铝镍铁体、钡铁氧体等,具有永久磁性。

磁粉加入橡胶可使胶料获得磁性。胶料磁性与磁粉用量有关,磁粉用量高,磁力强,但胶料的拉伸强度及伸长率下降。铝镍钴体磁性最强,钡铁氧体磁性虽不太高,但综合性能好,价廉、易得,可作通用磁性材料用。

磁粉可广泛用于 NR、IIR、NBR、CR、氯磺化聚乙烯及塑料中作磁性填料。加工难易主要取决于选用的磁粉用量及高分子材料的种类。用 CR 制得磁性橡胶性能较好。磁粉的用量可达生胶的 25~30 倍。

磁性橡胶的磁性大小与制成品受磁化程度有关。硫化后的磁性制品在 795.8kA/m (10000GS) 以上的磁场中充至饱和程度,可获得最大磁性。

(2) 硅藻土 由硅藻单细胞类形成的化石制得,又称粉石英或硅土,分子式 SiO_2 ,其含量可高达 98%,无毒,无味,多孔,易吸潮。用本品作填充剂的胶料性能与用重质碳酸钙相当,但成本低。

本品可作 NR、SRS、胶乳及塑料的填充剂,也可作操作助剂及隔离剂。加工容易,混炼加料快,不飞扬。硫化特性与用碳酸钙相似,含本品胶料坚挺。可部分代替陶土或滑石粉使用。适用于制造绝缘胶料、模制品、压出及泡沫制品,用于硬质橡胶可提高软化温度。

二、有机类及碳素填充剂

1. 短纤维

包括棉、尼龙、聚酯、人造丝、麻或纤维素及混合纤维等。由上述纤维切碎加工或利用纺织厂及再生胶厂废弃纤维制得。

短纤维性质随来源不同而异。一般长 10~15mm,长径比在 40~250 间比较适合作橡胶填充剂。

短纤维用作橡胶及塑料的填充剂,可提高胶料的定伸应力、硬度、撕裂强度,改善胶料的耐刺扎性、减震性及耐溶胀性。但伸长率、耐磨性等下降,胶料的各向异性明显。这些性能与短纤维的长径比、用量、分散程度以及短纤维与橡胶间的相互作用有关。

短纤维用作 NR、SRS、胶乳及塑料的填充剂,可直接加入橡胶中,也可做成母炼胶用。一般适用于制作橡胶制品、鞋底、鞋跟胶料的填充剂或骨架材料。高质量短纤维可用作短纤维—橡胶复合材料,代替部分棉帆布制造胶管。也可用于轮胎的某些部件及胎面胶料中。当短纤维用量在 15~30 份时,强度达到最高,但伸长率最低。

2. 木粉

由木材粉碎研磨而成,有硬木粉和软木粉之分,均系木质细粉。

本品用作 NR、SRS、胶乳及塑料的填充剂,细粒木粉用于增加胶浆的体积;调整混合料黏度,方便刮浆或喷涂操作,并有利于胶浆在胶片上的渗透。

木粉不影响硫化,能使胶料坚挺,并能控制半成品的收缩率。适用于制造鞋底、玩具等的胶料。

3. 细煤粉

由烟煤、半无烟煤及石油焦粉碎加工而成。用作天然橡胶、合成橡胶的补强填充剂,含本品的胶料,其工艺性能相当于热裂炭黑,而硫化胶的拉伸强度相当于陶土。适用于工业制品,它可以改善硫化胶的压缩永久变形。也可作橡胶的着色剂或树脂的填充剂。用油处理后的产品,在橡胶中易分散,不飞扬。

4. 无定形石墨

由天然或人造石墨粉碎加而成,又称土状石墨。作 NR、SRS 的填充剂。填充本品的

硫化胶滞后损失小,生热低,可作轮胎胎体、橡胶工业制品、胶鞋的胶料。由石油焦制得的这类产品,其使用性能类似中粒子热裂炭黑。

第四节 结合橡胶

一、结合橡胶的概念与测定方法

1. 结合橡胶的概念

结合橡胶也称为炭黑凝胶,指填充的未硫化混炼胶中不能被它的良溶剂溶解的那部分橡胶。实质上是填料表面上吸附的橡胶,也就是填料与橡胶间的界面层中的橡胶,具有类似玻璃态的特点(参见本章第一节炭黑的补强机理)。结合橡胶多则补强性强,所以结合橡胶是衡量炭黑补强能力的标尺。

核磁共振研究已证实,炭黑结合胶层的厚度大约 0.50nm,紧靠填料表面一面厚度约 0.5nm 左右,这部分是玻璃态的。在稍远的地方,也就是靠橡胶母体这一面的呈亚玻璃态,厚度大约 4.5nm。

2. 测定方法

结合橡胶虽然很重要,但测定方法及表示方法并未统一。下面提供一种参考方法,即将混炼后室温下放置至少一周的填充混炼胶剪成约 1mm^3 的小碎块,精确(0.0002g)称取约 0.5g(W_1)封包于线型橡胶大分子能透过而凝胶不能透过的已知质量(W_2)清洁的不锈钢网中或滤纸中,浸于 100ml 甲苯中室温下浸泡 48h,然后重新换溶剂再浸 24h,取出滤网真空干燥至恒量(W_3),根据胶料中填料的质量分数或橡胶的质量分数,按下式计算结合橡胶量,结果以每克填料吸附的橡胶质量(g)表示,或以胶料中橡胶变成结合胶的质量百分数表示(若进一步提高试验准确性应做未填充胶的空白试验,纯胶中若有凝胶应从结合胶中减去)。

$$\text{结合橡胶} = \frac{W_3 - W_2 - W_1 \times \text{混炼胶中填料质量分数}}{W_1 \times \text{混炼胶中填料质量分数}} \text{ g/g} \quad (4-2)$$

$$\text{结合橡胶} = \frac{W_3 - W_2 - W_1 \times \text{混炼胶中填料质量分数}}{W_1 \times \text{混炼胶中橡胶质量分数}} \times 100 \quad (4-3)$$

二、影响结合橡胶的因素

结合橡胶是由于填料表面对橡胶的吸附产生的,所以任何影响这种吸附的因素均会影响结合橡胶,其因素是多方面的,以炭黑为典型分述如下。

1. 炭黑比表面积的影响

结合胶几乎与填料的比表面积成正比增加,图 4-4 是 11 种炭黑在天然橡胶中填充 50 份时的试验结果。CC 炭黑是色素炭黑, HMF 炭黑是高定伸炉法炭黑。随比表面积增大,与橡胶形成的界面积增大(当分散程度相同情况下),吸附面积增大,吸附量增大,即结合橡胶增加。

2. 混炼薄通次数的影响

为了试验的准确性,采用溶液混合方法,即将炭黑加到橡胶溶液中混合均匀,冷冻干燥,再薄通不同次数,取样测结合橡胶。

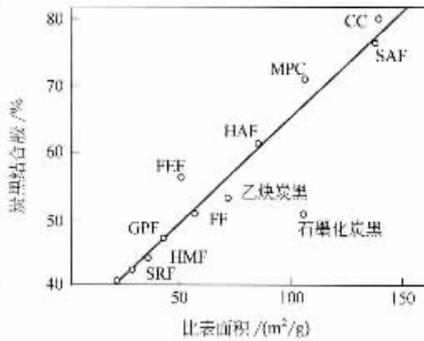


图 4-4 炭黑比表面积与结合橡胶的关系

在天然橡胶中试验了 5 种炭黑,用量 50 份,薄通次数从 0~50 次,结果见图 4-5。由图可见,结合胶约在 10 次时为最高,以后有些下降,约在 30 次后趋于平稳。开始的增加是由于混炼增加了分散性,增加湿润的作用,同时也增加了大分子的断链。天然橡胶是一种很容易产生氧化降解的物质,那些只有一两点吸附的大分子链的自由链部分可能存在于玻璃态层及亚玻璃层外面。这部分橡胶分子链薄通时同样会产生力学断链及氧化断链。这种断链可能切断了吸附点的连接,这样就会使结合胶量下降。

50 份炭黑填充的氯丁橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶随薄通次数的变化如下:氯丁橡胶、

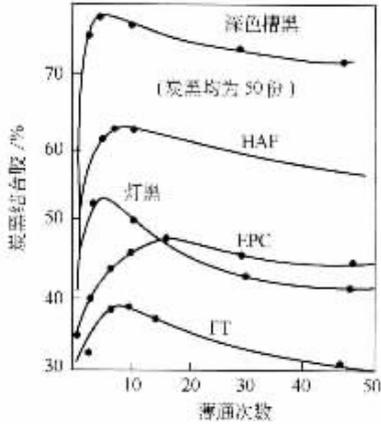


图 4-5 天然橡胶和 50 份炭黑混炼时

生成的结合橡胶与薄通次数的关系

丁苯橡胶结合胶随薄通次数增加而增加,大约到 30 次后趋于平衡,而丁基橡胶一开始就下降,也是约 30 次后趋于平衡。丁基橡胶下降的原因类似于天然橡胶。

3. 温度的影响

试样仍采用上述溶液混合,冷冻干燥法制备,将混好的试样放在不同温度下保持一定时间后测结合橡胶量,结果见图 4-6。随处理温度升高,即吸附温度提高,结合胶量提高,这种现象和吸附规律是一致的。

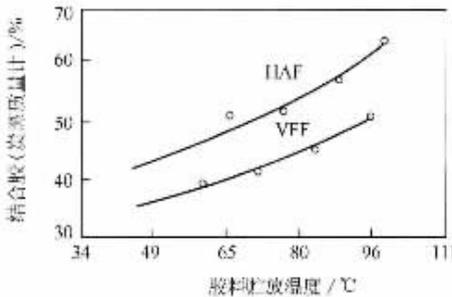


图 4-6 胶料停放温度与结合橡胶量的关系

与上述现象相反,混炼温度对结合胶的影响却是混炼温度越高则结合胶越少。这可能是因为温度升高,橡胶变得柔软而不易被机械力破坏断链形成大分子自由基,炭黑在这样柔软的橡胶环境中也不易产生断链形成自由基,因此在高温炼胶时形成的结合胶比低

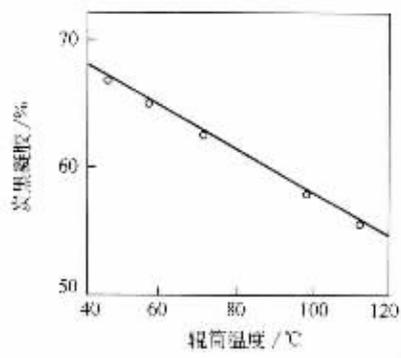


图 4-7 结合橡胶与炼胶
辊筒温度的关系

温炼胶时的少。

当然在上述静态高温条件下增加吸附产生的作用在高温炼胶时也存在,但增加的结合橡胶量小于因混炼温度升高而减少的结合胶量。综合作用的结果是炼胶温度升高,结合胶下降,见图 4-7。

4. 橡胶相对分子质量的影响

由表 4-12 可见,随丁苯橡胶相对分子质量增加,结合胶增加。这是因为一个分子可能只有一两点被吸附住,但这时它的其余链部分都是结合胶,所以相对分子质量大,结合胶就多。

表 4-12 橡胶相对分子质量对结合胶的影响

SBR 相对分子质量 M_r	M_r/M_{2000}	结合胶/(mg/g)	结合胶比率(以 $M_r = 2000$ 的为 1)
2000	1	45.7	1
13400	6.7	60.9	1.3
300000	150	145.0	3.2

5. 溶剂溶解温度的影响

取丁苯橡胶加入 25 份在 $950^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 下除去表面含氧基团挥发分的 N347 炭黑,混炼 30min,室温下停放 48h 后。再分别用四种不同沸点的溶剂:苯(80°C)、甲苯(110°C)、邻二甲苯(144°C)、邻二氯苯(182°C)分别回流 100h 后测结合橡胶量,结果见图 4-8。随溶解温度提高,结合胶量下降,这一现象再一次说明了炭黑表面吸附能的不均匀性。四个温度

点的结合胶可连成一条直线延长与横轴相交,该交点温度记作 T_m ,不同炭黑的直线不同,活性低的或用量小的在下面。 T_m 点的温度就是结合胶完全解除的温度。

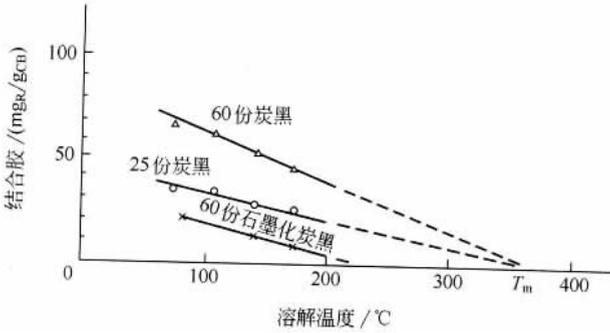


图 4-8 丁苯橡胶的 HAF 和石墨化炭黑的

结构胶与溶解温度关系

丁苯橡胶填充 N347 的 T_m 为 375°C ,而丁苯橡胶填充石墨化炭黑的 T_m 为 210°C 。这也说明石墨化炭黑对丁苯橡胶结合能低于 N347 炭黑对丁苯橡胶的结合能。

对丁基橡胶,试验得出类似的结果,但丁基橡胶与 N347 的 T_m 为 245°C ,说明丁基橡胶比丁苯橡胶对炭黑的结合能低。

6. 停放时间的影响

试验表明,混炼后随停放时间增加,结合胶量增加,大约一周后趋于平衡。因为固体填料对橡胶大分子的吸附不像对气体或小分子吸附那么容易。另外化学吸附部分较慢,也需要一定时间。

表 4-13 处理温度与 N121 炭黑表面基团和结构关系

温度/ $^{\circ}\text{C}$	氮比表面积(m^2/g)	CTAB(m^2/g)	氢含量/ $\times 10^{-6}$	L_c/nm
空白	131	124	3046	1.46
1000	144	127	2820	1.49
1100	140	131	1965	1.55
1500	128	132	106	2.71

7. 炭黑中氢含量的影响

J. A. Ayala 等人将 N121 炭黑在氮气环境中分别加热到 1000°C 、 1100°C 、 1500°C ,在该峰值温度下保持 30min,再在氮气中冷却,制得的试样氢含量和性能见表 4-13。

用表 4-13 的炭黑 45 份与丁苯橡胶混炼(布拉本德混炼)。甲苯为溶剂,以每 100m^2 炭黑表面上所吸附的不溶解橡胶的质量百分率表示结合胶量,试验结果如图 4-9 所示。结合胶随着炭黑氢含量的增加而线性增加。

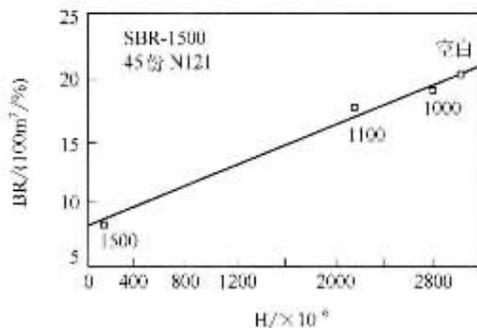


图 4-9 合胶与炭黑氢含量的关系

第五节 填料的性质对橡胶加工性能的影响

实践发现,填料的粒径、表面性能和形状等对橡胶的性能有重要影响,表现在混炼、压延、硫化各工艺过程和混炼胶的流变性能上。下面主要以炭黑为典型叙述。

一、填料的性质对混炼的影响

1. 炭黑的粒径和结构对混炼的影响

(1) 炭黑性质对混炼过程的影响 粒径越细的填料混炼越困难,吃料慢,耗能高,生热高,分散越困难。这是因为粒径小,比表面积大,需要润湿的面积大,在相同的填充体积分数时,越细的填料单位能耗越大。

炭黑结构对分散的影响见图 4-10。高结构比低结构吃料慢,但分散快。这是因为结构高,其中空隙体积比较大,排除其中的空气需要较多的时间,而一旦吃入后,结构高的炭黑易分散开。

炭黑胶料混炼时间与分散程度、流变性能、橡胶物理力学性能的关系见图 4-11。

(2) 炭黑性质对混炼胶黏度的影响 混炼胶的流动黏度对加工过程十分重要。一般

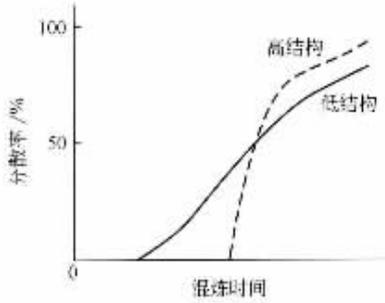


图 4-10 炭黑结构对分散的影响

填料粒子越细、结构度越高、填充量越大、表面活性越高,则混炼胶黏度越高。

炭黑粒径对黏度同样有着重要的影响,粒子越细则胶料黏度越高,因为粒子小,比表面积大,结合橡胶增加。粒径与门尼黏度的关系见图 4-12。

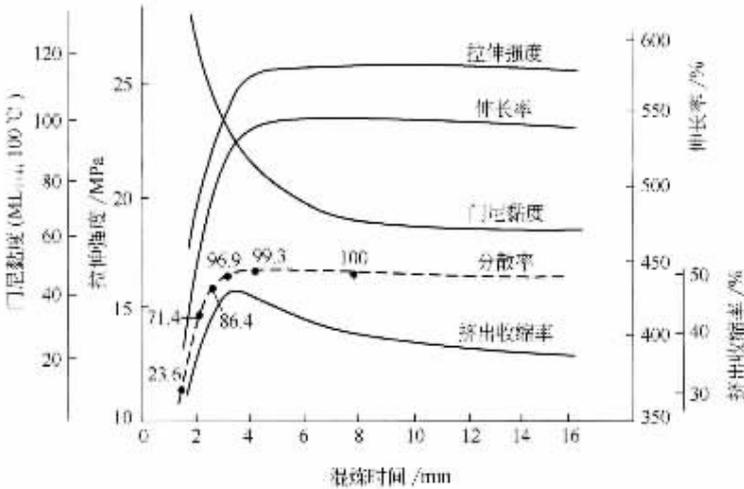


图 4-11 混炼时间与胶料流变性及硫化胶强伸性能的关系

(充油 SBR + ISAF 69 份)

2. 混炼过程中炭黑聚集体的断裂

混炼中炭黑会断裂。用热解方法及溶解方法(特殊处理除去结合胶的影响)从 SBR-1500 加 50 份炭黑的混炼胶中分离出炭黑,用电镜和 DBP 法测定聚集体的形态结构,结果见表 4-14 和图 4-13。聚集体的吸油值、投影面积、重均粒数 ($N_{p,w}$) 均减少,说明混炼过程中聚集体断裂。

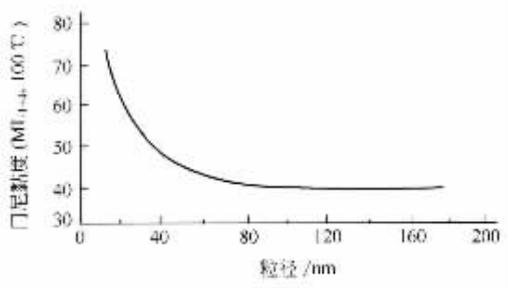


图 4-12 炭黑粒径与胶料黏度的关系

(炭黑用量 45 份)

表 4-14

SBR-1500 加 50 份炭黑混炼胶中炭黑聚集体的断裂

炭 黑	热裂解分离出的炭黑		溶解法分离出的炭黑的电镜法数据			
	吸油值/($\text{cm}^2/100\text{g}$)		聚集体数均投影面积 $\times 10^4/\mu\text{m}^2$		$N_{p,w}^{\text{①}}$	
	前	后	前	后	前	后
Vulcan SC	280	140				
ISAF-HS(N242)	170	134				
N242	142	118	170	106	380	95
N220	135	108				
N220	129	111	207	126	261	128
N219	75	78	75	68	103	48
HAF-HS(N374)	168	128				
N347	133	121	290	227	331	277
N330	116	108				
N326	81	84	119	123	136	94
S301	86	90	160	82	137	54
N330	106	106	234	265	278	149

①用数字轮廓法(digitized outline method)计算的,为聚集体的重均粒数。

3. 炭黑及无机填料的分散性

填料在橡胶中的分散过程及分散性检测方法见混炼部分。炭黑与一般无机填料在橡胶中的分散性有本质区别。一般无机填料对于橡胶类有机聚合物的亲和性低于炭黑的亲和性。实践证明,无机填料在橡胶中很难以一次结构形式单个地分散开,而主要是以很多(成百上千)个一次粒子结团在一起的形式存在。所以从本质上说,在通常的混炼条件下

它没有能力达到主要以单个一次结构的形式分散在橡胶中的真分散。而在相同条件下炭黑主要以单个聚集体形式分散在胶中,它有达到真分散。

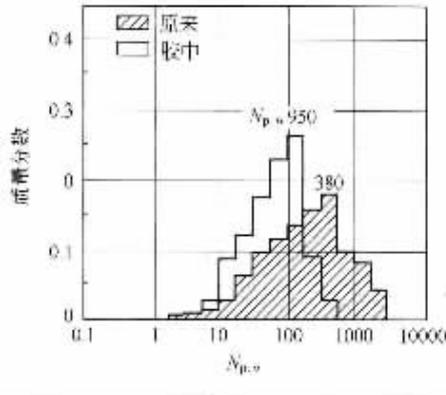


图 4-13 SBR 混炼时 N242 炭黑聚集体的断裂情况

4. 白炭黑的表面羟基对混炼的影响

(1) SiO_2 填料表面羟基含量对混炼的影响 白炭黑和石英粉都是二氧化硅,表面都有硅醇基和硅氧烷基,这些基团易吸附水分。适当的水分可以防止白炭黑粒子间凝聚,橡胶在加工过程中,混炼温度升高,水从硅醇基上脱离,填料与橡胶接触更好。若事先使填料水分脱掉,填料粒子间的羟基会以氢键结合,比较牢固,反而使填料难于分散,对性能不利。从图 4-14 可看出,沉淀法白炭黑热处理温度对橡胶性能的影响规律是,处理温度越高,硅醇基脱掉越多。大约在 400°C 下处理的白炭黑的润湿热曲线最高(a),说明这时的分散性最好,其硫化胶的力学性能曲线也最好(b)。若再升温,表面羟基再减少,对性能反而不利。由最下面的曲线(c)可以看出羟基量与润湿热间的关系。这些说明了白炭黑表面的羟基量要适量,过多或过少都不好。

(2) 白炭黑补强硅橡胶混炼胶中的结构控制 白炭黑,特别是气相法白炭黑是硅橡胶最好的补强剂,其补强系数可高达 40,但有一个使混炼胶硬化的问题,一般称为“结构化效应”。其结构化随着胶料停放时间延长而增加,甚至严重到无法返炼、报废的程度。对此有两种解释:一种认为是硅橡胶端基与填料表面羟基缩合;另一种认为是硅橡胶硅氧链节与填料表面羟基形成氢键。

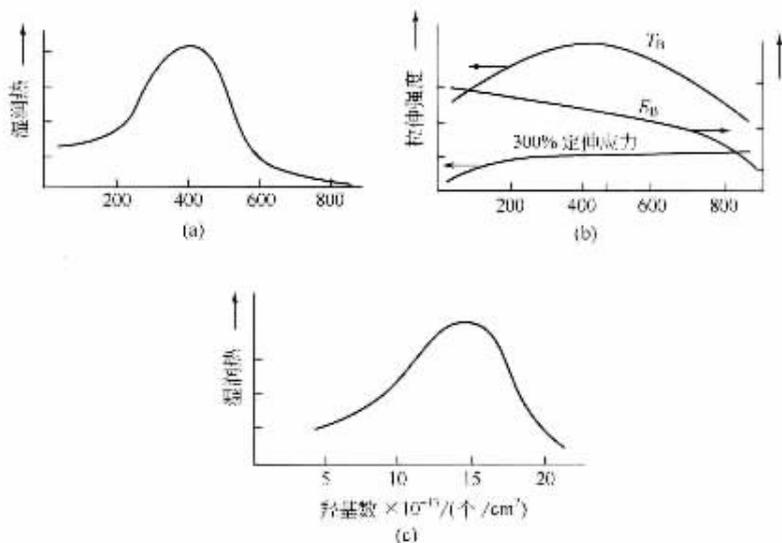


图 4-14 沉淀法白炭黑表面羟基数与润湿热及胶料性能间的关系

防止结构化有两个途径：其一是混炼时加入某些可以与白炭黑表面羟基发生反应的物质，如羟基硅油、二苯基硅二醇、硅氮烷等，当使用二苯基硅二醇时，混炼后应在 160 ~ 200℃ 处理 0.5 ~ 1h，这样就可防止白炭黑填充硅橡胶的结构化；另一途径是预先将白炭黑表面改性，先去掉部分表面羟基，从根本上消除结构化。

(3) ZnO 在白炭黑胶料混炼时的加药顺序及无 ZnO 的白炭黑胶料 ZnO 在白炭黑胶料混炼中的加入顺序对胶料的性能有很大影响。一般 ZnO 与小药一起先加，但对白炭黑填充的 SBR、NR 一般在混炼后期加入，这样可以使压出表面光滑、降低收缩率，有改善硫化速度和改善焦烧倾向的作用，同时会损失一定的撕裂强度。这种作用对 IR 的影响不如对 SBR、NR 大。

一般来说，ZnO 是硫黄 - 促进剂硫化体系中必不可少的活性剂。但在 SBR 中用白炭黑 (Hi-Sil 牌号) 40 份以上时没有 ZnO 及其他金属氧化物同样可以获得令人满意的硫化状态，表现出很高的定伸应力和耐磨性，达到了炭黑的水平，特别是要在脂肪酸存在下才有这种结果。

二、填料性质对压延和压出的影响

压延、压出是橡胶加工的重要过程，对于压延、压出来说，最重要的是收缩率（纵向），

膨胀率(横向)要小、表面光滑、棱角畸变小。是否填充、填料性质,特别是形态(炭黑结构性)对其影响很大。

(1)填料的压延效应 一般规律是填料用量多,易压出,炭黑表面活性对压延、压出无明显影响。一般的无机填料因粒子的长轴或粒子的片状沿压延或压出方向取向而引起了压延效应,这使胶片的某些性能会出现各向异性,为区别于大分子链的压延效应,往往也称为粒子效应。

(2)炭黑的性质与压出口型膨胀的关系 橡胶在压出口型时会产生口型膨胀现象,也称 Barus 效应,发生口型膨胀的原因是橡胶的弹性(记忆)效应。

Cotton 用 Instron 毛细管流变仪测定了口型膨胀率(该试验中令膨胀率 $B = d/D$, d 为压出物直径,单位 cm; D 为口型直径,等于 0.2cm)与管壁的剪切力 τ_w 的关系。

试验确定了在该条件下毛细管长径比大于 15 时,口型膨胀率表观上与压出温度、速度、相对分子质量分布等无关,只与剪切应力 τ_w 有比例关系,因为这些因素均可包容在 τ_w 中。应用这种条件专门研究了炭黑对膨胀的影响。

(1)炭黑表面活性的影响 试验了 N220 和 N219 两种炭黑和它们的石墨化产物在 SBR 中 50 份条件下的口型膨胀率与 τ_w 的关系,见图 4-15。两种炭黑和石墨化产物分别落在各自的直线上,这说明表面活性与上述温度等压出条件一样对口型膨胀率与剪切应力 τ_w 成比例关系,没有干扰。

(2)炭黑用量的影响 不同用量的 N990 炭黑未经体积校正的口型膨胀率 B 与 τ_w 的关系见图 4-16。不同用量有各自的曲线,在相同 τ_w 下,填充量高,口型膨胀率小。炭黑体积分数 φ 值校正后的关系见图 4-17,均在一条近似直线上。这说明球状的没有结构的 N990 炭黑用量经 φ 校正后也和上述的压出条件等一样基本上不干扰 B 和 τ_w 的关系。

(3)结构的影响 高结构的炭黑尽管经过 φ 校正,其用量对 B 和 τ_w 的比例关系仍有影响。 φ 校正后的不同用量的曲线离散,见图 4-18,说明无统一规律。对这一困难问题,Medalia 用包容胶体积分加上炭黑体积分数之和 φ' 校正后得到了初步解决。但这种校正也只是用于用量少于 35 份的情况。这些都说明了炭黑结构对于压出的影响是显著的。

填充量为 35 份时几种炭黑的 φ 、 φ' 值见表 4-15。

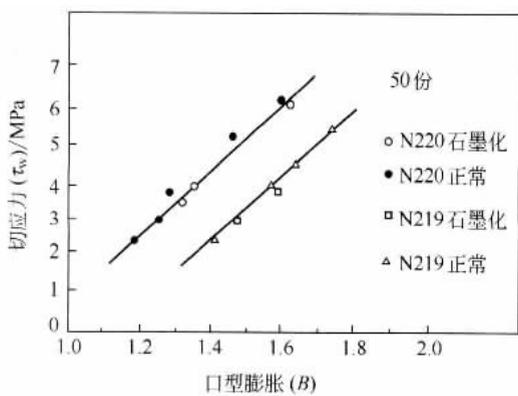


图 4-15 炭黑表面活性对 B 与 τ_w 关系的影响

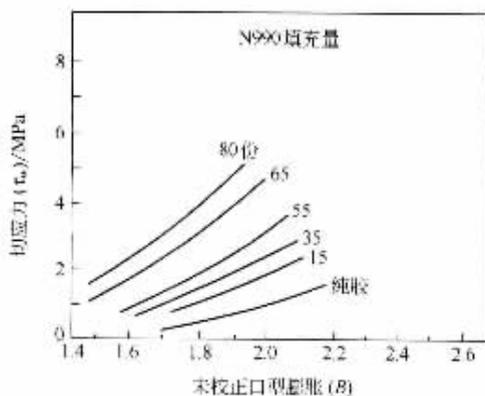


图 4-16 不同用量的 N990 与 B 与 τ_w 关系的影响

表 4-15

几种炭黑的 φ 和 φ' 数据

炭 黑	DBP 吸油值/($\text{cm}^3/100\text{g}$)	填充量/份	φ	φ'
N210	85.0	35	0.15	0.290
N683	135.5	35	0.15	0.400
N220	115.2	35	0.15	0.356
N472	187.0	35	0.15	0.514

上述试验指出了炭黑结构对胶料压出膨胀有重大影响,结构高则膨胀率低,并且在一定条件下可进行定量估算。用量的影响也很重要,用量多,膨胀小,也能进行定量估算。比表面积、表面活性无明显影响。

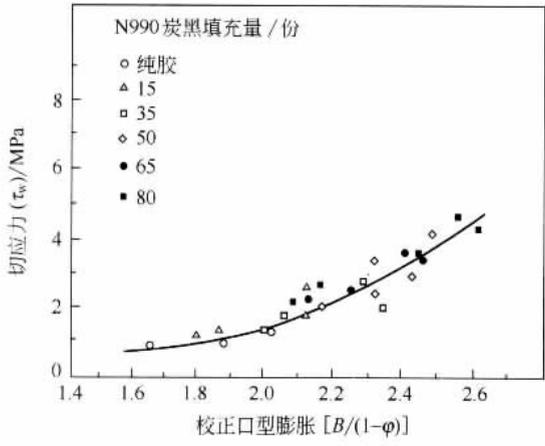


图 4-17 不同用量的 N999 对经过 φ 校正后的口型膨胀率与 τ_w 关系的影响

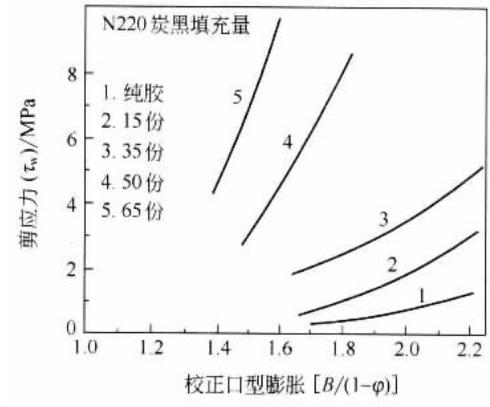


图 4-18 不同用量的 N220 对经过 φ 校正后的口型膨胀率与 τ_w 关系的影响

三、填料的性质对硫化的影响

填料性质对硫化的影响比较复杂,其中填料的 pH 值影响较大,结果是明确的。表面对促进剂分解的催化作用、表面对于交联程度的影响、表面与基体橡胶键合等方面尚需深入研究。

1. 填料的酸碱性对硫化的影响

(1) 炭黑 pH 值对硫化的影响 pH 值低的槽法炭黑或氧化炉法炭黑硫化速度慢,而 pH 值高的炉法炭黑一般无迟延现象。pH 值对正硫化时间的影响见图 4-19。

(2)无机填料 pH 值对硫化的影响 试验用配方如下 :BR 100 ;ZnO 5 ;硬脂酸 1 ;增塑剂 Sircosol2XH 5 ;S 2 ;活性剂 DEG 2 ;促进剂 CBS 1 ;填充剂分别为硬质陶土 100 ;白艳 100 ;MgCO₃ 100 ;SiO₂ 40 ;炭黑 50。结果见表 4-16。由表可见 pH 值低的硫化慢 ,焦化时间长 ,特别是相同化学结构的三种 SiO₂ 白炭黑和两种炭黑可比性更明显。

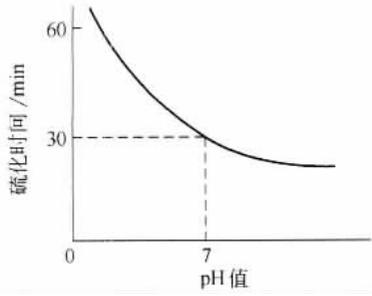


图 4-19 炭黑 pH 值对正硫化时间的影响

(NR 硫黄 - 促进剂硫化)

表 4-16 填料 pH 值对硫化速度的影响

填充剂	pH 值	门尼焦化时间 (120℃)	正硫化时间 (148℃)/min	M300/MPa	T _B /MPa	E _B %	硬度 (邵尔 A)
硬陶土	4.3	63'25"	30	3.23	13.7	780	58
碳酸钙(白艳华)	8.0	15'15"	10	2.55	16.2	780	56
MgCO ₃	10.0	16'10"	15	2.84	7.5	610	69
SiO ₂ (1)	6.3	25'55"	30	2.84	6.2	610	55
SiO ₂ (2)	8.0	31'44"	30	3.14	13.3	770	59
SiO ₂ (3)	10.5	7'10"	10	4.02	10.8	660	68
EPC 炭黑	4.3	22'10"	30	8.53	16.1	460	66
HAF 炭黑	8.6	16'10"	20	15.58	18.9	360	71

(3)无机填料的 DBA 值与所需促进剂之间的关系 某些无机填料的表面呈酸性 ,对

二丁胺 (DBA) 的吸附量就大。DBA 值单位为每公斤填料吸附的二丁胺毫当量, meq/kg。在 NR 中填充不同 DBA 值的填料时所需 D 和 DM 促进剂数量不同, 如图 4-20 所示。由图还可见填料用量多, 使用 D 也要相应增加。

(4) 活化剂的应用 因为填料的酸性表面对于促进剂有吸附作用。为减少酸性表面对促进剂的吸附作用, 可采用活性剂, 使活性剂优先吸附在填料表面的酸性点上, 这样就减少了它对促进剂的吸附。

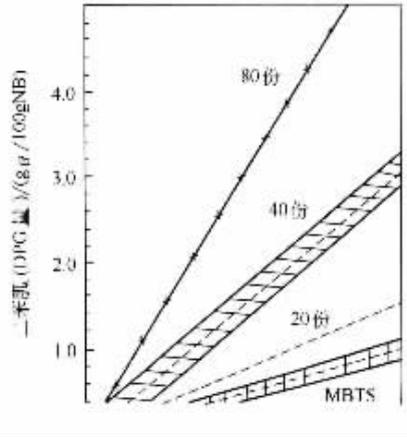


图 4-20 DBA 值与促进剂需要量的关系

(NR, DM/D 并用体系)

活化剂一般是含氮或含氧的胺类、醇类、醇胺类低分子化合物。对 NR 来说胺类更合适, 如二乙醇胺、三乙醇胺、丁二胺、环己胺、环己二胺、六亚甲基四胺、二苯胺等。对 SBR 来说, 醇类更适合, 如已三醇、丙三醇、乙二醇、二甘醇、丙二醇、聚乙二醇等。活化剂用量要根据填料用量、填料 pH 值和橡胶品种而定, 一般用量为填料的 1% ~ 3%。

(5) 填料表面的酸性对过氧化物硫化的影响 酸性较强的环境会促使有机过氧化物产生离子型分解, 而只有自由基分解才能产生自由基交联, 所以酸性表面对于过氧化物交联有不利影响。

表 4-17 炭黑粒径对焦烧的影响

炭 黑	粒 径	焦烧时间缩短程度
热裂法炭黑	↑大	↑小
半补强炭黑		
快压出炉法炭黑		
高耐磨炉法炭黑		
中超耐磨炉法炭黑		
超耐磨炉法炭黑	↓小	↓大

表 4-18 白炭黑含水率与硫化速度的关系

混炼时的水分/%	门尼黏度 (ML ₁₊₄ 100℃)	门尼焦烧 /min	正硫化时间 /min	拉伸强度 /MPa	硬度 (JIS)
24	113	6	20	24.5	76
54	97	5	10	25.5	74.74
68	90	5	10	26.1	73
100	85	4	10	24.3	

2. 炭黑粒径对焦烧时间的影响

炭黑粒径越小,焦烧越快,见表 4-17。这是因为粒径越小,比表面积越大,结合胶越多,而自由胶中硫化剂浓度较大。

3. 白炭黑的含水率对焦烧时间的影响

如表 4-18 所示,白炭黑中含水率大会引起焦烧时间缩短及正硫化时间缩短。

4. 白炭黑表面加速促进剂 TMTD 与 ZnO 的作用

白炭黑存在下促进剂 TMTD 很容易与 ZnO 生成 Zn-DMDC。该过程受白炭黑的影响很大。随白炭黑用量增大,在加热条件下,TMTD 消失速度加快(配方中 TMTD 为 3 份),如

图 4-21 所示。这说明白炭黑的表面对 TMTD-ZnO 反应有催化作用。

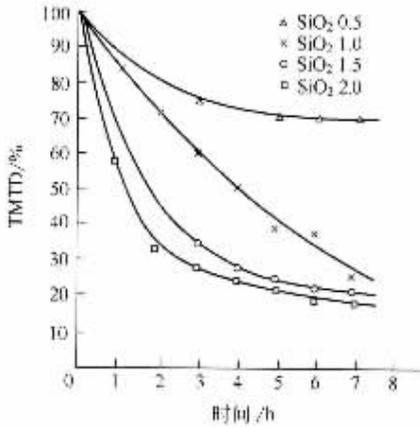


图 4-21 SiO₂-TMTD-ZnO 体系中 TMTD 的分解速度与白炭黑量的关系

第六节 偶联剂

偶联剂是一类能增进无机物与有机物之间界面结合力(黏合力)的助剂。从 20 世纪 70 年代以来得到较快发展,现在品种已达百余种。其作用机理有化学结合及物理吸着等理论解释,一般认为是化学结合,即偶联剂分子中含有两种基团:一种基团为与无机物反应的极性基团;另一种为与有机物(聚合物)反应的非极性基团。偶联剂依靠此种反应将无机物和有机物结合起来。常见的偶联剂种类有硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂。

一、硅烷类偶联剂

1. 基本特性

硅烷类偶联剂是一类低分子有机硅化物,由硅氯仿和带有反应基团的不饱和烯烃在铂氯酸催化下反应醇解制得。

硅烷偶联剂的通式为 $R'Si(OR)_3$ 表示,式中 R' 代表有机官能团,如氨基烷基、巯基烷基、乙烯基。 OR 代表易于水解的烷氧基团,如 $OCH_3OC_2H_5$ 。在一定条件下, R' 是可与有机聚合物发生反应的有机官能团, OR 可与具有亲水表面的无机物(诸如白炭黑、硅酸盐、玻

玻璃纤维等)发生反应。从而使橡胶与无机填充剂发生相互作用,改善无机填充剂的补强性能,故一般硅烷偶联剂兼有交联剂、润湿剂、分散剂的多种功能,但以化学反应作用为主。

在使用白炭黑的胶料中,加适量硅烷偶联剂,其胶料结合胶、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、动态模量及耐磨性能提高,而胶料黏度、硫化时间、伸长率、压缩永久变形、滞后损失减少。所以在轮胎中使用白炭黑时加硅烷偶联剂,可取得低滚动阻力(低生热)、良好抓着性能和高耐磨性能之间的最佳平衡。

硅烷偶联剂特别在改性白炭黑后,可提高白炭黑表面疏水性,明显改善它对橡胶的补强性能,从而扩展了白炭黑的应用领域,提高了它的使用价值,参见表4-19。

表4-19 用3%偶联剂改性白炭黑后 SBR 胶料的物理力学性能

偶联剂及填充剂		硬度 (邵尔)	弹性 /%	100%定伸 应力/MPa	200%定伸 应力/MPa	拉伸强度 /MPa	扯断伸 长率/%	永久变形 /%
无填充剂		45	60	1.07	1.65	1.93	220	4
白炭黑不改性		64	68	1.80	2.34	2.94	270	8
白炭黑 改性后	A-1100	65	49	2.40	4.25	5.44	240	6
	A-1120	64	49	2.40	4.86	5.95	250	6
	A-189	67	50	2.53	6.77	8.25	230	6
	A-1893	66	50	3.47	6.02	7.60	240	4
	A-172	66	50	3.09	5.41	6.27	260	4
	Si-69	65	49	2.98	6.90	9.03	230	4
	KR-TTS	67	50	3.82	7.09	8.58	250	4

2. 配合与应用

硅烷偶联剂可广泛用作非炭黑补强填充剂的改性剂,它可以直接加入胶料中,也可预先加入填充剂中。当然预先用专门技术处理填充剂后再使用的效果更好。也可用作NR、SRS、树脂体系中作非炭黑补强填充剂的改性剂,但对胶料、硫化体系有一定的选择性。如用A-151类型的硅烷偶联剂更适用于BR、EPDM及EPD;A-172(KH-78)更适用于SBR、BR、EPDM及EPD;A-174(KH-570、NDZ-604)更适用于BR、EPDM及EPD;A-1100(KH-550)更适用于SBR、EPDM、NBR及CR。而巯基硅烷偶联剂Si-69更适用于用硫磺硫化的胶料。硅烷偶联剂对其表面能生成硅烷醇基团的填充剂(白炭黑、陶土等)均适用。

硅烷偶联剂用量为填充剂用量的 1% ~ 3% ,最好将偶联剂与填充剂预混合后加入胶料为好 ,使偶联剂在填充剂表面以均匀的薄层覆盖最为理想。

硅烷偶联剂用于石棉、钛白粉、碳酸钙改性处理 ,其作用不大或没有效果。用于硅酸盐类的效果较好。但因硅烷偶联剂价格高 ,成本提高过大 ,应用受到限制。

二、钛酸酯类偶联剂

1. 基本特性

钛酸酯类偶联剂由烷基钛酸酯与双官能团或多功能基有机物反应制得。

钛酸酯类偶联剂品种较多 ,主要品种有以下四类 :单烷氧基型(NDZ - 101)、单烷氧焦酸酯型(NDZ - 201)、螯合型(NDZ - 311)、配位型(NDZ - 401) ,它们的基本特性见表 4 - 20。

表 4 - 20 钛酸酯类偶联剂的品种及性质

品 种	颜色及外观 (黏稠体)	相对密度	折射率	溶解性	水解性	闪点/℃	分解温度/℃
NDZ - 101	深红色透明	0.970 ~ 0.983	1.476 ~ 1.479	不溶于水 , 溶于石油 醚、丙酮等 有机溶剂	易	178	260
NDZ - 201	微黄色半透明	1.090 ~ 1.100	1.463 ~ 1.469		不易	210	210
NDZ - 311	微黄色透明				不易	160	210
NDZ - 401	黄色	0.940 ~ 0.950			易	低于室温	260

2. 配合与应用

钛酸酯类偶联剂 101、201 适用于 NR、SBR、BR、NBR、EPDM、聚硫橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶 ,可降低胶料黏度、改善流动性 ,提高拉伸强度、伸长率 ,增加填充剂用量并有利于黏合或阻燃。用于某些树脂可改善加工性能并提高冲击性能。另也可在用钛白粉、碳酸钙、陶土等作填充剂的场合。

钛酸酯类偶联剂 311、401 适用于聚硫橡胶、热固性及热塑性弹性体。可降低胶料黏度、增加填充剂用量、提高冲击强度并促进黏合 ,也可用于滑石粉、石英粉等的改性处理。

钛酸酯类偶联剂用量为填充剂的 0.5% ~ 3%。不同橡胶(树脂)、填充剂及不同制品 ,应选择适当的钛偶联剂才能获得好效果。

钛酸酯偶联剂与硅烷偶联剂的不同之处是钛酸酯偶联剂能充分发挥每个分子的作用

用,从而用量小,价格较低。

第七节 填料的使用

一、填料的使用原则

1. 选用填料的原则

填料的选用应注意以下原则:符合填充胶料或橡胶制品物理力学性能和成品最终使用性能的要求;符合填充胶料或橡胶制品加工工艺性能的要求;成本要求和其来源稳定等其他实用要求。

2. 选用填料的方法

根据填料的选用原则,在选择填料时首先选大类。如决定用粉状还是纤维状填料,颜色用黑色还是浅色填料,是否有特殊性质的要求等。再选具体的品种。如生产红色天然胶内胎时,首先根据红色的要求,选择白色填料,又因为碳酸钙的价格便宜,可供考虑;接着根据内胎强伸性能不能太低,而且气密性要求高,故不能用太粗的,可考虑选用轻质碳酸钙,最后再进行实验验证。

3. 填料的性能特点

补强性填料 比表面积大的炭黑及白炭黑,如 N110、N121、N231、N234、N347、N356、M358、N375、VN3 等。

半补强性填料 N539、N630、N683、N787 等。

降低成本的填料 天然矿物或废渣加工而得的填料,如陶土、碳酸钙、硅铝炭黑、粉煤灰等。

特殊功能的填料 有阻燃性如 Sb_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 等;有导电性如乙炔炭黑、N472、N293 等导电炭黑以及金属粉等;能提高耐热性如 ZnO 、 Fe_2O_3 等;能增白最好用 TiO_2 还可以用 BaSO_4 硅石灰等;而透明性最好的是 MgCO_3 、 ZnCO_3 和透明白炭黑等。

4. 炭黑与白炭黑的主要应用领域

(1) 炭黑的应用 轮胎工业所使用的炭黑占橡胶工业所使用全部炭黑的 60% ~ 75%。现以轮胎各部位用炭黑的品种选用为例加以说明。胎面要求用高补强性炭黑,所以中国胎面中主要用 N300 系列或适当并用别的系列,近年来 N200 系列的使用有所上升;胎体主要用 N700 系列,近年 N600 用量有所上升。其他国家在轮胎中使用的炭黑品种与中国使用的大方向是一致的,但也有一定差别。美国、西欧和日本胎面也主要用 N300 系列,但前苏联主要用 N200 系列。胎体中欧美主要用 N600 系列。具体品种方面,美国在胎面胶中主要用滚动阻力与磨耗具有良好平衡的 N299,西欧主要用 N375。在轮胎中使用炭黑所以存在这些差别,主要是因为各国情况不同。各国对轮胎的安全性、舒适性、经济性要求侧重不同,中国侧重于经济性,即耐磨性要好,寿命长;另外各国用胶不同,国外主要用合成胶,中国目前主要用天然胶;还有路面情况不同,中国路面虽然不好,但行驶速度低,可以算是低苛刻程度的路面。

(2) 白色填料的使用 一般用天然矿物和工业废渣加工的填料,由于粒子较大,主要做填充剂使用。白炭黑是浅色补强性填料。气相法白炭黑由于价格高,主要用于补强硅橡胶。沉淀法白炭黑已逐步代替了硅酸盐类白炭黑。例如,沉淀法二氧化硅白炭黑 VN₃、VN₂,用量已占 85%,而硅酸盐类的 Silteg AS-7、Silteg AS-9 等只占 15%。

沉淀法白炭黑主要用于鞋类。因为它是白色的,耐磨性、防滑性、黏着性好。另外在胎面胶料和胎体胶料中掺用有助于提高抗撕裂、黏着等性能。例如,在比较苛刻的高载重轮胎胎面中掺用 10~25 份白炭黑 HS-200,就能提高它的抗剥离和抗割性,但同时橡胶的耐磨性下降,生热性提高。采用改性剂,如 Si-69,能克服上述缺点。沉淀法白炭黑产量约 67%用于橡胶工业,其中约 45%用于鞋类,约 16%用于轮胎类,约 6%用于其他类产品。

二、填料的常规质量检测

如前所述,现在橡胶工业使用的填料品种繁多。在橡胶工业使用中的填料为原材料,进厂时均应按规定要求进行验收检测。

一般填料的常规检测项目基本上是控制粒径、结构、表面和成分四个方面。具体性能

指标一般有加热减量、灼烧减量、pH 值、DPG 吸着率、一定目数筛子筛余物、碘值、BET 比表面积、DBP 吸收值、填料化学成分的含量、灰分和白度等。还有填料要求配入规定的胶中检测胶的性能等。

现以炭黑为典型代表来介绍它的质量控制检测。

(1) 炭黑的技术条件 中国炭黑技术条件应符合 GB 3778—89。该技术条件中规定的检测项目包括两大方面内容。第一方面是炭黑本身的理化指标,包括有吸碘值、DBP 吸油值、压缩 DBP 吸油值、CTAB 比表面积、BET 比表面积、着色强度、pH 值、加热减量、灰分、325 目筛余物、100 目筛余物、35 目筛余物、杂质;第二方面是炭黑混入胶中硫化胶的性能,其中包括 300% 定伸应力、拉伸强度、伸长率三项。这三项性能的结果用与标准参比炭黑平行试验的差值来表示,也就是说试验时同时做标准参比炭黑的,这样就消除了由于其他因素,如配合用橡胶及配合剂、炼胶、硫化、测试因素所造成的系统误差。试验配方按 GB—3780.18 中规定的天然胶配方,参比炭黑用国产 SBR 1 号炭黑。试验结果的差值若在规定范围内则为合格。例如 N330 优质品的拉伸强度与 SBR 1 号的差值要不高于 -1.5MPa ,伸长率要不高于 -10% ,300% 定伸应力在 $(-1.7 \pm 1.3)\text{MPa}$ 范围内。分析化验的项目直接用测试结果,不用差值表示。

(2) 标准参比炭黑 也叫工业标准炭黑、标准炭黑。美国 ASTM D24 标准化委员会发布的标准参比炭黑有两类。一类叫 IRB(industry referece black),用于检测商业炭黑的质量;另一类是校正炭黑检测仪器、统一试验室间操作方法用。

第五章 橡胶的软化增塑体系

第一节 橡胶软化增塑剂的分类

一、增塑剂的基本概念

橡胶的增塑是指在橡胶中加某些物质,可以使得橡胶分子间的作用力降低,从而降低橡胶的玻璃化温度,增加橡胶可塑性、流动性,便于压延、压出等成型操作,同时还能改善硫化胶的某些物理力学性能,如降低硬度和定伸应力,赋予较高的弹性和较低的生热,提高耐寒性等。

橡胶的增塑可以采用物理和化学的方法。化学增塑包括塑炼和内增塑,塑炼属于橡胶加工中的工艺;内增塑是在合成橡胶时,通过化学反应在橡胶分子链上引入可增加分子柔性的结构,达到增塑的目的。化学增塑不会因为起增塑作用的物质挥发或析出而丧失其作用,增塑效果长久因而越来越受到重视。物理增塑是指用外加物质的方法来达到增塑的目的,通常所说的增塑指的就是物理增塑。物理增塑中外加的物质称为软化增塑剂。本章所指即为物理增塑。

二、增塑剂的分类方法

橡胶软化增塑剂通常按照其极性和用途分为软化剂和增塑剂。来源于天然物质,用于非极性橡胶的叫软化剂;为合成物质,主要应用于极性橡胶或塑料的叫增塑剂。目前业界统称增塑剂。

增塑剂在生产使用过程中应满足下列条件: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、油和耐溶剂,耐热、耐光性好,电绝缘性

好,耐燃性好,耐菌,无色、无毒,价廉易得等。

但事实上不可能有完全满足上述条件的增塑剂。所以在实际使用时,多把两种或更多种增塑剂混合使用,以相互弥补不足。其中用量大的一般称主增塑剂,其他的称辅助增塑剂。

增塑剂还可以按来源分为石油系增塑剂、煤焦油系增塑剂、松油系增塑剂、脂肪系增塑剂、合成增塑剂。

第二节 橡胶的增塑原理

一、橡胶与增塑剂的相容性

根据橡胶溶液的原理,橡胶的增塑其实可看做是橡胶的溶解过程,即增塑剂与橡胶这两种液体的相互混合溶解。相对通常所见的溶液而言,增塑后的橡胶仍为固体,而且橡胶的用量多,增塑剂的用量少,因此,可以将增塑剂视为溶质,将橡胶视为溶剂。由此可见,增塑剂的选择是否得当,将影响到增塑剂在橡胶中的混合分散程度,而且是决定能否发挥增塑作用的关键。

如前所述,在选择橡胶的增塑剂时应先考虑橡胶的极性,也即适用极性相近原则,比如极性橡胶选择增塑剂,非极性橡胶选择软化剂。但这一原则比较笼统,需要更准确的选择标准。

增塑后的橡胶如同低分子溶液一样是真溶液,处于热力学平衡状态,可以用热力学函数描述其规律。即:

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5-1)$$

式中 ΔF_m ——体系自由能变化;

ΔH_m ——体系热焓变化;

T ——混合时的温度, K;

ΔS_m ——体系熵的变化。

根据热力学第二定律可知,一个溶解过程是否发生,将取决于体系混合前后的自由能的变化。当体系混合前后 $\Delta F_m < 0$ 时,溶解能自发进行; $\Delta F_m = 0$ 时,体系处于平衡状态; $\Delta F_m > 0$ 时,溶解过程便发生自动逆转。

橡胶经增塑(溶解)后,大分子能自由运动,体系的熵增大,即 $\Delta S_m > 0$ 。因此,若溶解过程是放热过程,即 $\Delta H_m < 0$,则 $\Delta F_m < 0$,溶解能自发进行。当极性增塑剂增塑极性橡胶时,增塑剂与橡胶分子之间的作用力大于增塑剂分子之间以及橡胶分子之间的作用力,为放热过程。因此,极性增塑剂可以自发溶解极性橡胶。当非极性的软化剂增塑非极性的橡胶时,由于软化剂分子与橡胶分子之间的作用力小于软化剂分子之间以及橡胶分子之间的作用力,为吸热过程, $\Delta H_m > 0$ 。因此,软化剂能否自发溶解橡胶将取决于 $\Delta H_m - T\Delta S_m$ 的值。

根据热力学定律可推导出:

$$\Delta H_m - V\varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2) \quad (5-2)$$

式中 V ——溶液总体积;

φ_1, φ_2 ——分别为软化剂与橡胶的体积分数;

δ_1, δ_2 ——分别为软化剂与橡胶的溶解度参数。其中,溶解度参数等于内聚能密度的开方,即 $\delta = \left(\frac{\Delta E}{V}\right)^{1/2}$ 。内聚能是物质聚集的能量,其本质是分子之间的作用力。所以溶解度参数相近即意味着软化剂与橡胶分子之间的作用力相近于软化剂分子之间或橡胶分子之间的作用力。

根据式(5-2),当软化剂与橡胶的溶解度相近时, $\Delta H_m = 0$,即 $\Delta F_m = -T\Delta S_m < 0$,溶解能自发进行。当软化剂与橡胶的溶解度参数相差不大时 ($|\delta_1 - \delta_2| < 1.2$) 时, $\Delta H_m < T\Delta S_m$, $\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$,溶解也能自发进行。

如上所述,可以根据橡胶和增塑剂的溶解度参数来判断橡胶与增塑剂的相容性,即当橡胶与增塑剂的溶解度参数相近时,橡胶与增塑剂相容性好。

在运用溶解度参数相近原则选择橡胶的增塑剂时,需要注意要运用混合溶剂的概念,即以混合溶剂与橡胶的溶解度参数相近来判断。混合溶剂的溶解度参数 $\delta_{混}$ 可用下式计算:

$$\delta_{混} = \delta_1\varphi_1 + \delta_2\varphi_2 + \delta_3\varphi_3 \quad (5-3)$$

式中 $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ ——表示各纯溶剂的溶解度参数；

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ ——表示各纯溶剂的体积分数。

表 5-1 和表 5-2 是部分橡胶和增塑剂的溶解度参数。

表 5-1 几种橡胶的溶解度参数

橡 胶	δ 值	橡 胶	δ 值
甲基硅橡胶	14.9	顺丁橡胶	16.5
天然橡胶	16.1 ~ 16.8	丁苯橡胶	17.5
三元乙丙橡胶	16.2	丁腈橡胶	19.7
氯丁橡胶	19.2	聚硫橡胶	19.2
丁基橡胶	15.8	丁吡橡胶	19.3

表 5-2 几种增塑剂的溶解度参数

增塑剂	δ 值	增塑剂	δ 值
己二酸二辛酯	17.6	磷酸三甲苯酯	20.1
邻苯二甲酸二癸酯	18.0	邻苯二甲酸二乙酯	20.3
邻苯二甲酸二辛酯	18.2	磷酸三苯酯	21.5
癸二酸二丁酯	18.2	邻苯二甲酸二甲	21.5
邻苯二甲酸二丁酯	19.3	环氧大豆油	18.5
钛酸二丁酯	19.3	氯化石蜡(氯含量 45%)	18.9

二、增塑剂的增塑机理

非极性橡胶中加入软化剂后,软化剂分子进入橡胶分子链之间,使橡胶分子间距增大,如图 5-1 所示,分子间力减小,链段活动能力增强,玻璃化温度下降,橡胶可塑性增加。由图可知,软化剂分子的体积越大,阻隔作用越大,因此,加入软化剂后橡胶玻璃化温度的降低与所加入软化剂分子的体积有关, $\Delta T_g = \beta V$ (β 为比例常数, V 为软化剂体积分数)。

极性橡胶由于分子链上含有极性基团,极性基团之间相互产生极性交联点,导致极性橡胶分子之间存在很大的作用力。当增塑剂加入极性橡胶后,增塑剂分子上的极性基团

即与橡胶分子上的极性基团发生作用,如图 5-2 所示,屏蔽了橡胶分子之间的极性基团作用力,使橡胶分子间力减小,链段活动能力增强,玻璃化温度下降,可塑性增加。由于橡胶分子间极性交联点被破坏的数目与增塑剂分子的数目成正比,因此,加入增塑剂后橡胶玻璃化温度降低与所加入的增塑剂摩尔数成正比: $\Delta T_g = Kn$ (K 为比例常数, n 为增塑剂物质的量)。

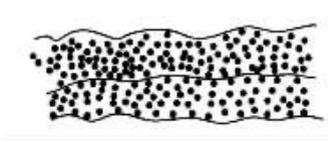


图 5-1 软化剂作用
机理示意图

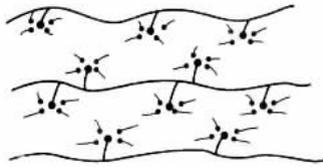


图 5-2 增塑剂作用
机理示意图

第三节 石油系软化剂

石油系增塑剂是橡胶工业中应用最广的增塑剂之一,具有增塑效果好、来源丰富、成本低的特点,几乎在所有橡胶品种中都可以应用。石油系增塑剂的生产属于石油炼制过程,具体的生产过程如图 5-3 所示。

石油系增塑剂对胶料性能和成品使用性能的影响,取决于它们的组成和性质。烷烃和环烷烃对胶料的增塑作用较芳香烃为大,而且含量越高,增塑效果越明显。芳香烃能增加胶料的黏合性。烷烃和环烷烃能改善硫化胶的生热、弹性和耐寒性,而芳香烃能使硫化胶保持较高的强力。



图 5-3 由原油生产石油系列增塑剂的基本过程

为了改善胶料加工性能而在混炼时加到橡胶中的石油系增塑剂通常称为操作油或加工油,在合成橡胶生产时,为了降低成本和改善胶料的某些性能,直接加到橡胶中的油品,其用量在 15 份以上时称为填充油,14 份以下时称操作油。

以下按具体品种分别介绍其性质及应用。

一、链烷烃油(石蜡油)

1. 性质及制法

由石蜡基原油经减压馏出并脱蜡、磺化、精制等工艺制得的产品,链烷烃含量高、芳烃含量低,闪点 110~305℃,相对密度 0.85~0.95。赛氏黏度 38℃时为 160~3525s,苯胺点 63~130℃。

2. 功能及用法

- ①用于天然橡胶及通用合成橡胶,用于乙丙橡胶、丁基橡胶效果更好;
- ②污染性小,可作浅色制品的软化剂;
- ③与通用橡胶的相容性差,加工性差,但对胶料的力学性能影响较小;
- ④耐寒性好,对胶料的弹性、生热无不利影响;
- ⑤在通用橡胶中的用量不大于 15 份,因本品与乙丙橡胶、丁基橡胶的相容性良好,用量可不受上述限制。

二、芳香烃油

1. 性质及制法

由石油炼制所得重质油馏分,以特定的溶剂抽提精制,除去溶剂后进一步减压蒸馏,便获得不同黏度的芳烃油软化剂。

赛氏黏度 38℃时为 160 ~ 1900s ;100℃时为 38 ~ 160s ;相对密度 0.95 ~ 1.034 ;闪点 160 ~ 237.8℃ ;苯胺点 8.3 ~ 54.4℃ ;芳烃碳原子数含量一般为 60% ~ 85% ,最低为 40% ;折射率 ≥ 1.5400 ;挥发分(150℃ × 4h) $\leq 1.8\%$;平均相对分子质量 ≥ 340 。

2. 功能及用法

- ①与橡胶相容性好,不易喷出制品表面;
- ②加工性能优于链烷烃油和环烷烃油,在胶料中的用量高于后两种;
- ③适用于天然橡胶及各种合成橡胶,广泛用作操作油、填充油,作填充油用量可达 30 份以上;
- ④宜作深色橡胶制品,对胶料的物理性能有一定影响。

三、环烷烃油

1. 性质及制法

由石油炼制过程中得到的重质油馏分,用溶剂抽提精制,使含芳烃少的油类进行脱蜡、脱色,从而得到浅色和各种环烷烃油。

赛氏黏度 38℃时为 100 ~ 5945s ;100℃时为 38 ~ 152.4s ;相对密度 0.86 ~ 0.96 ;闪点 157 ~ 167.2℃ ;苯胺点 19.5 ~ 125℃ ;芳烃碳原子数含量一般为 16% ~ 49%。

2. 功能及用法

作为橡胶软化剂,其性能介于链烷烃油和芳烃油之间,适用于天然橡胶、合成橡胶,作加工油、软化油和填充油,其污染性比芳烃油小。

石油系软化剂与各种橡胶的相容性范围见表 5-3。

表 5-3 油与用 50 份填料填充的各种橡胶的相容性范围

橡 胶	油的相容性范围/份		
	链烷烃类油	环烷类油	芳香类油
丁基橡胶	10 ~ 25	10 ~ 25	不用
乙丙橡胶	10 ~ 50	10 ~ 25	10 ~ 50
乙丙(三元)橡胶	10450	10 ~ 50	10 ~ 50

橡 胶	油的相容性范围/份		
	链烷烃类油	环烷类油	芳香类油
天然橡胶	5 ~ 10	5 ~ 15	5 ~ 15
丁苯橡胶	5 ~ 10	5 ~ 15	5 ~ 50
聚异戊橡胶	5 ~ 10	5 ~ 15	5 ~ 15
顺丁橡胶	5 ~ 10	10 ~ 20	5 ~ 37.5
氯丁橡胶	不相容	5 ~ 25	10 ~ 50 ^①
丁腈橡胶	不相容	不相容	5 ~ 30
聚硫橡胶	不相容	不相容	5 ~ 25

①除某些高黏度氯丁橡胶能填充 50 份外,平均填充 25 份。

各类加工油的性质及其对橡胶物性的影响见表 5-4。

表 5-4 各类加工油的性质及其对橡胶性能的影响

性 质	链烷油	环烷油	芳环油	性 质	链烷油	环烷油	芳环油
相对密度	小	中	大	生热性	极低	低	稍高
黏度	小	中	大	挥发损失	无	无	无
折射率	小	中	大	弹性	极好	良好	尚好
苯胺点	高	中	低	拉伸强度	极好	良好	尚好
加工性	稍困难	良好	极好	定伸应力	良好	良好	良好
配合量	少量	较多	多量	硬度	良好	良好	良好
耐污染性	极好	良好	不良	稳定性	极好	良好	尚好
耐寒性	极好	良好	尚好				

四、机械油

1. 性质及制法

由天然石油的润滑油馏分经脱蜡(酸碱处理),再经白土接触处理制得的棕褐色油状体,无污染性。相对密度 0.91 ~ 0.93 ;用作软化剂的机械油,现有 5 个牌号 :N-15、N-22、N-32、N-46 和 N-68。其主要指标参见 GB 443-84。橡胶工业控制的主要指标为 :运动黏度(40℃)13.5 ~ 74.8 ;闪点(开口)大于 165℃,机械杂质小于 0.007%。

2. 功能及用法

①用于天然橡胶及通用合成橡胶,特别适于顺丁橡胶。

②为润滑性软化剂,工艺性能较好。

③在通用橡胶中的用量不大于 15 份,用量过多会喷出表面,影响附着力。

五、变压器油

(1)性质及制法 由石油润滑油馏分经脱蜡、酸碱洗涤或用白土处理制得的浅黄色液体,无污染性,分为 DB-10、DB-25 和 DB-45 三个牌号,主要指标参见 GB 2536—81。橡胶工业控制的主要指标为:运动黏度(50℃) $\leq 9.6 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$,闪点(闭口) $\geq 135^\circ\text{C}$ 。

(2)功能及用法 本品耐氧化、凝固点低,有较好的耐寒性及绝缘性。主要用于绝缘橡胶制品。其他性能同机械油。

六、工业凡士林

1. 性质及制法

由石油残油精制而得,为淡褐色至深褐色膏状物,污染性较小。其主要指标参见 GB6731—86。橡胶工业控制的主要指标为:滴点 54°C ;酸值 $\leq 0.1 \text{mg KOH/g}$,灰分 $\leq 0.07\%$,水分无,闪点(开口) $\geq 190^\circ\text{C}$ 。

2. 功能及用法

①能使胶料具有很好的压出性能。

②能提高橡胶与金属的黏合力。

③由于含有地蜡(微晶蜡)成分,故有物理防老剂的作用。

④污染性较小,可用于浅色橡胶制品。

⑤对胶料的硬度和拉伸强度有影响,有时会喷出表面。

七、三线油

1. 性质及制法

由减压三线原料经酮苯脱蜡后制得,在常温下为半固体状,运动黏度(50℃) $\leq 4.0 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$,凝点 $\leq 0^\circ\text{C}$ 。含蜡量较低。

2. 功能及用法

①添加到天然橡胶及合成橡胶中可改善工艺性能,并能提高硫化胶的耐磨性和曲挠

性。

- ②添加本品的硫化胶其力学性能高于添加古马龙树脂的硫化胶。
- ③添加本品的胶料光洁度好,无迁移现象。
- ④在天然橡胶、通用合成橡胶中的用量为5~10份。

八、石油沥青

1. 性质及制法

由石油蒸馏余物或沥青经氧化制得,为黑色固体或半固体物质,有污染性,高软化点(120~150℃)沥青称为矿质橡胶。橡胶用沥青分为QX-20和QX-30两种,相对密度1.0~1.15。

2. 功能及用法

- ①为溶剂型软化剂,能提高胶料的黏性和挺性,可提高胶料的压出性能及硫化胶的抗水膨胀性能。
- ②对橡胶制品有一定的补强作用。
- ③与硫黄作用后生成不溶性物质,故有延迟硫化的作用。
- ④用量一般为5~10份,其用量达10份不会降低硫化胶的拉伸强度,但会降低弹性和增加硬度。添加本品时,硫黄用量应略为增加。
- ⑤本品使用前须粉碎加工,现有已用炭黑或陶土作防粘隔离剂的颗粒沥青新品种销售,配料极方便。

第四节 煤焦油系列增塑剂

此类增塑剂常含有酚基或活性氮化物,因而与橡胶相容性好,并能提高橡胶的耐老化性能,但对促进剂有抑制作用,对硫化有影响,同时还存在脆性温度高的缺点。主要品种如下。

一、煤焦油

1. 性质及制法

由煤高温炼焦产生的焦炉气经冷凝后制得,为黑色黏稠液体,有特殊臭味。常温下相对密度 >1.10 ,主要指标参见冶金工业部标准 YB 294—75。橡胶工业用煤焦油控制的主要指标为:水分 $\leq 4\%$,灰分 $\leq 0.15\%$,黏度(E80) $\leq 5.0\%$,挥发分 $\leq 8\% \sim 10\%$,机械杂质 $\leq 0.5\%$ 。

2. 功能及用法

- ①与橡胶的相容性良好,可改善胶料的加工性能。
- ②在胶料中能溶解硫黄,因而能阻止硫黄喷出。
- ③含有少量酚类物质,故有一定的防老化作用。
- ④主要用作再生胶的脱硫软化剂,也可作为黑色橡胶制品的软化剂。
- ⑤有延迟硫化和提高胶料脆性温度的缺点。

二、固体古马隆

1. 性质及制法

由苯或酚油经缩合、蒸馏制得,为淡黄色至棕褐色固体,相对密度为 $1.05 \sim 1.10$,溶于氯化烃、酯类、醚类、酮类、硝基苯和苯胺等有机溶剂和多数脂肪油中,其主要指标参见冶金工业部 YB 313—64。橡胶工业使用的产品要求酸度 $\leq 0.05\%$,灰分 $\leq 1.0\%$,水分 $\leq 0.5\%$,软化点(环球法) $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 。

2. 功能及用法

- ①与橡胶有良好的相容性,属溶剂型软化剂,有助于炭黑分散,并能改善胶料的压出、压延及黏着性等工艺性能。
- ②能溶解硫黄,因而能使硫黄均匀分散和防止焦烧,还能提高硫化胶的力学性能和耐老性能。
- ③在丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶中又是有机补强剂。在 SBR 中加入 $10 \sim 20$ 份,能使拉伸强度和伸长率得到显著改善。
- ④高软化点的古马隆作为透明橡胶制品的补强剂是很好的。
- ⑤对硫化胶的屈挠性能有不良影响。

三、液体古马隆

1. 性质及制法

由重质苯或酚油经缩合、蒸馏而制得，为黄色至棕褐色黏稠状液体，有污染性。溶解本品的溶剂同固体古马隆。橡胶工业控制的主要指标为：恩氏黏度 300 ~ 600s，pH 值 6 ~ 8，灰分 ≤ 1.0%，水分 ≤ 0.3%，挥发分(150℃ × 90min) 3% ~ 6%，不含机械杂质。

2. 功能及用法

软化性能、增黏性和工艺性都较固体古马隆好，但补强性能略低。本品特别适用于作丁苯橡胶的增黏剂。还可用作橡胶的再生软化剂。

一般用量为 3 ~ 6 份，作为胶浆增黏剂时可用 5 ~ 10 份，在丁腈橡胶中可用 10 ~ 15 份。古马隆树脂在 NBR 和 CR 中的效果见表 5-5 及表 5-6。

表 5-5 NBR 中古马隆树脂的效果

配方	NBR	100	100
	古马隆-蒈树脂 ^①	—	25
	FT 炭黑 ^②	50	50
	氧化锌	5	5
	硬脂酸	1	1
	硫	1.25	1.25
	DM	1.5	1.5
	ML ₁₊₄ 100℃	119	67
硫化条件		152℃ × 30min	
性质	300%定伸应力/MPa	7.24	3.44
	500%定伸应力/MPa	—	7.58
	拉伸强度/MPa	12.4	17.2
	扯断伸长率/%	400	600
	硬度(邵尔 A)	70	60

①软化点 20 ~ 28℃。

②细粒子热裂炭黑。

表 5-6

CR 中古马隆树脂的效果

配方	CR	100	100	100
	古马隆-茛树脂			
	软化点 20~28℃	—	10	—
	软化点 20~28℃	—	—	10
	XIC MgO	4	4	4
	碳酸钙 ^①	25	25	25
	硬脂酸	0.5	0.5	0.5
	氧化锌	1	1	1
	威氏可塑性	205	137	150
	硫化条件	157℃ × 15min		
性质	300%定伸应力/MPa	2.76	2.06	1.89
	500%定伸应力/MPa	5.17	4.14	4.31
	拉伸强度/MPa	17.2	15.9	20.6
	扯断伸长率/%	810	880	910
	硬度(邵尔 A)	61	55	55

①用脂肪酸表面处理过的微粒碳酸钙。

第五节 松油系列增塑剂

松油系增塑剂多含有有机酸基团,能提高胶料的黏着性和有助于配合剂的分散。一般对硫化过程有延缓作用。

一、松焦油

(1)性质及制法 对松根、松明子干馏后得松明油,再经蒸馏除去水分、乙酸和轻油(粗松节油),釜残余物经过滤而得成品。为深褐色黏性液体,有特殊气味,有污染性,相对密度 1.01~1.06,沸点 240~400℃。微溶于水,溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰醋酸、丙酮等。化学组成为复杂的混合物,主要成分是甲酚、苯酚、松节油、松脂等。

(2)功能及用法 本品有助于配合剂在胶料中分散,并有增加黏性的作用,可提高制品的耐寒性,为通用型软化剂。低温下有迟延硫化、防止焦烧的作用。因有污染性,不适

于制造浅色制品。本品对噻唑类促进剂有活化作用。也是生产再生胶的软化剂。

二、松香

(1)性质及制法 松脂蒸馏除去松节油后的剩余物,再经精制而得,为浅黄色及棕红色透明固体,相对密度 1.1~1.5。可溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、二硫化碳、松节油、油类和碱溶液,不溶于水。本品又可分为特、一、二、三、四、五共六级。

(2)功能及用法 本品为增加胶料的黏着性能的增塑剂,主要用于擦布胶及胶浆中,本品为不饱和化合物,可促进硫化胶的老化,并有延迟硫化的作用,因此胶料中不宜多用。

三、歧化松香

(1)性质及制法 由脂松香加热经钨催化而使其中松脂转化为脱氢松脂酸,或氢化为二氢松脂酸而制得,为浅黄色无定形透明固体树脂,是多种树脂酸的混合物。相对密度 1.045 软化点 $\geq 75^{\circ}\text{C}$ 。

(2)功能及用法 本品能增加天然橡胶和合成橡胶的黏着性能,并能促使填料均匀分散,特别适合于丁苯橡胶,有延迟硫化的作用。

四、精制妥尔油(氧化松浆油)

(1)性质及制法 由松木经化学蒸煮萃取后所余的纸浆皂液中取得的一种液体树脂,再经氧化改性而制得,为黑褐色油状黏稠物,相对密度 1.00~1.04,化学成分为各利脂肪酸和树脂酸的混合物。又名塔尔油、纸浆浮油、溶体松香。挥发分($150^{\circ}\text{C} \times 90\text{min}$) $\leq 6.5\%$,恩氏黏度(85°C , 100ml)为 400~600s,机械杂质 $\leq 0.01\%$,灰分 $\leq 0.9\%$,不皂化物为 $20\% \pm 3\%$,树脂酸为 $45\% \pm 5\%$,脂肪酸为 $35\% \pm 5\%$ 。

(2)功能及用法 本品是优良的橡胶再生软化剂,适用于水油法和油法再生胶生产,它的软化效果近似松焦油,可使制得的再生胶光滑、柔软并有一定的黏性,具有可塑性和较高的拉伸强度,同时不存在返黄污染的弊病。妥尔油再生胶的特点是冷料硬、热料软,配合剂易均匀分散,一般用量为 4~5 份。

第六节 脂肪油系列增塑剂

此类增塑剂的分子大部分由长烷烃链构成,因而与橡胶的互溶性低,仅能提供润滑作用。用量较少,主要用于天然橡胶。

一、黑油膏

(1)性质及制法 分为全油黑油膏和残渣黑油膏两种。全油黑油膏用不饱和植物油与硫黄加热反应制得。残渣黑油膏用不饱和植物油釜残渣与硫黄加热反应制得。为黑褐色松散固体,有轻微污染性。相对密度 1.08 ~ 1.20。加热减量(70℃ × 2h) ≤ 0.5%,灰分:全油黑油膏 ≤ 0.5%,残渣黑油膏 ≤ 1.5%。丙酮抽出物:全油黑油膏 ≤ 15% ~ 30%;残渣黑油膏 ≤ 15% ~ 40%。

(2)功能及用法 本品能促使填充剂在胶料中很快分散,并能使胶料表面光滑、收缩率小、挺性大,有助于压延、压出和注压操作,还能减少胶料中硫黄喷出。本品具有耐日光、耐臭氧龟裂和电绝缘性能。含游离硫黄,使用时应减少硫黄用量。易皂化不能用于耐碱和耐油的制品。能促进丁苯橡胶的硫化,可减少促进剂用量并可作为氯丁橡胶的填充剂使用。

二、白油膏

(1)性质及制法 由不饱和植物油与一氯化硫反应而制得,为白色松散固体,相对密度 1.0 ~ 1.36。加热减量(70℃ × 2h) ≤ 3%,灰分 ≤ 8% 或 ≤ 40%,游离硫 ≤ 0.5%,丙酮抽出物 ≤ 25%。

(2)功能及用法 用途与黑油膏相同,但对硫化胶的力学性能下降较大,故不宜多用,一般用于浅色制品。含灰分 40% 的产品主要用于擦字橡皮中。

三、甘油

(1)性质及制法 由油脂以皂化或裂解而制得。也可由其他来源制备的粗干油再经蒸馏、洗涤而得。为透明有甜味的黏滞性液体,相对密度 1.23 ~ 1.25。熔点 17.9℃,沸点

290℃(分解),稍溶于乙醇和乙醚,不溶于氯仿。

(2)功能及用法 可作为低硬度橡胶制品的软化剂,一般涂于水胎上作润滑剂和防止水胎龟裂,有时也用作模型制品的隔离剂。

四、蓖麻油

(1)性质及制法 由蓖麻籽经压榨或萃取制得,是非干性油,碘值 81~91,皂化值 176~191,凝固点 -10~-18℃,相对密度 0.950~0.974,折射率 1.477~1.479。

(2)功能及用法 可作为耐寒性软化剂,但由于蓖麻油酸中含有羟基(—OH),一般不常用。

第七节 合成酯类增塑剂

合成酯类增塑剂为化学合成产品,多用于极性橡胶,由于价格较高,用量较少。但由于合成增塑剂不仅能赋予胶料柔软性、弹性和加工性能,如选择得当,还可获得一些特殊性质,如耐寒性、耐老化性、耐油性、耐燃性等,因此,合成增塑剂的应用也越来越多。

一、邻苯二甲酸二酯类

1. 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)

(1)性质及制法 由邻苯二甲酸酐与甲醇酯化而得。稍有味的无色液体,相对分子质量 194,沸点 145~148℃(1.3kPa),20℃时的黏度为 20mPa·s。相对密度 1.17。折射率 1.515,闪点 160℃,凝固点 -40℃。能与大多数溶剂相混溶,不溶于汽油、水,贮存稳定。

(2)功能及用法 适用于天然橡胶及合成橡胶,特别是氯丁橡胶和丁腈橡胶,也适于树脂。既可做软化剂,也是增塑剂。添加本品能缩短混炼时间,有助于加工,硫化胶柔软。对丁腈橡胶稍有活化作用。互溶性强,黏着性和耐水性良好,但挥发性大,低温易结晶,因而常与其他增塑剂混用。

2. 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)

(1)性质及制法 由邻苯二甲酸酐与乙醇酯化而得。稍有味的无色液体,相对分子质

量 224, 沸点 157 ~ 159℃ (1.3kPa), 20℃时的黏度为 15mPa·s。相对密度 1.10。折射率 1.503, 闪点 160℃, 凝固点 -50℃。能与大多数溶剂相混溶, 不溶于水, 与脂肪烃只能部分混溶。贮存稳定。

(2) 功能及用法 与邻苯二甲酸二甲酯相同。

3. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)

(1) 性质及制法 由邻苯二甲酸酐与正丁醇酯化制得。透明无色或微黄色液体, 稍有气味, 相对分子质量 278, 沸点 192 ~ 198℃(1.3kPa), 20℃时的黏度为 20mPa·s。相对密度 1.04。折射率 1.492, 闪点 175℃, 凝固点 -60℃。能与大多数有机溶剂、树脂、油类和烃类相混溶。贮存稳定。

(2) 功能及用法 适用于天然橡胶及合成橡胶, 特别是氯丁橡胶和丁腈橡胶, 还适于 PVC 树脂。既可作软化剂, 也是增塑剂。添加本品能缩短混炼时间, 提高可塑性, 有助于加工, 硫化胶柔软。对丁腈橡胶稍有活化作用。本品有很好的增塑作用, 稳定性、耐屈挠性、黏着性和防水性良好。但易挥发, 在水中溶解度较大, 因此耐久性差, 在低温下使用能保持良好的效果。

4. 邻苯二甲酸二己酯(DHP)

(1) 性质及制法 由邻苯二甲酸酐与正己醇酯化制得。稍有味的浅黄色液体, 相对分子质量 334, 沸点 210℃ (0.67kPa), 20℃时的黏度为 37mPa·s。相对密度 0.990 ~ 1.005。闪点 180 ~ 199℃, 凝固点 -53℃。

(2) 功能及用法 适于氯丁橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶, 还适于 PVC 树脂。添加本品可提高胶的可塑性, 改善加工性能。挥发性小于 DBP, 稍大于 DOP。具有良好的耐热、耐光和耐寒性能, 吸水性小。

5. 邻苯二甲酸二辛酯(DOP)

(1) 性质及制法 由邻苯二甲酸酐与辛醇酯化制得。无色油状液体, 基本上无味, 相对密度 0.982 ~ 0.988, 相对分子质量 391, 沸点 370℃(0.101MPa), 凝固点 -47℃。溶于脂肪烃和芳香烃, 微溶于甘油、乙二醇和一些胺类。

(2) 功能及用法 可用于氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶及乙烯基化合物的增塑软化剂, 还可作为耐寒剂。增塑效率高、挥发性较低、电性能、耐热及耐紫外线性能好。其耐寒

性能与工艺性能介于 DBP 与 DOS 之间。具有良好的低温柔性、弹性、压延和压出性能,硫化胶的拉伸强度高。

二、脂肪二元酸酯类

脂肪二元酸酯类增塑剂主要作为耐寒性增塑剂,主要品种及其性质、用途见表 5-7。

表 5-7 常用脂肪二元酸酯类增塑剂及性质、用途

品名	结构	性质	应用
己二酸 二异丁酯 (DIBA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9 - iso \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9 - iso \end{array}$	相对密度 0.95,凝固点 - 20℃,闪点 160℃,稍有味的无色无毒液体	用于橡胶、塑料的增塑剂,可用于食品的包装制品、胶黏剂、分散体等,耐寒性良好
己二酸 二辛酯 (DOA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_2 \qquad \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	相对密度 0.927,凝固点 - 70℃,稍有味的无色无毒液体	用于橡胶(特别是氯化弹性体),直接加料,不影响硫化。耐寒性好,有一定的耐热、水、光性,压延、压出性好
己二酸 二异辛酯 (DIOA)	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OO}(\text{CH}_2)_4 \\ \text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	稍有味的无色油状液体,相对密度 0.928,凝固点 - 40 ~ - 70℃,闪点 195 ~ 210℃	用于天然橡胶、丁苯橡胶,性能近似于 DOA,但耐热、水、光性良好,有抗静电作用,加工性良好
己二酸 二异癸酯 (DIDA)	$\text{H}_{21}\text{C}_{10}\text{OO}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_{10}\text{H}_{21}$	微具气味油状液体,相对密度 0.918,凝固点 - 43 ~ - 84℃,闪点 229℃	性质近似于 DOA,但挥发性小,耐老化、耐迁移、耐抽出,抗绝缘性好
己二酸 二壬酯 (DNA)	$\text{H}_{19}\text{C}_9\text{OO}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_9\text{H}_{19}$	微具气味液体,相对密度 0.993,凝固点 - 65℃,闪点 202 ~ 232℃	有良好的耐热性、耐光性和电性能
壬二酸 二正丁酯 (DBA)	$\text{H}_9\text{C}_4\text{OO}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_4\text{H}_9$	凝固点 - 27℃,闪点 87.8℃	用于氯丁橡胶

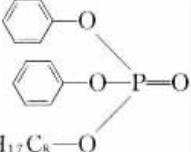
第五章 橡胶的软化增塑体系

品 名	结 构	性 质	应 用
壬二酸 二辛酯 (DOZ)	$H_{17}C_8OO(C_2)_7COOC_8H_{17}$	无色透明液体,相对密度 0.917,凝固点 $-65^{\circ}C$,闪点 $227^{\circ}C$	耐寒性优于 DOP,与 DOS 相近,挥发和迁移性小,有优良的耐热、电性能
癸二酸 二辛酯 (DOS)	$H_{17}C_8OO(C_2)_8COOC_8H_{17}$	无色透明液体,相对密度 0.917 ~ 0.913,凝固点 $-40^{\circ}C$,闪点 $215^{\circ}C$	优良的耐寒增塑剂,挥发性低,有较好的耐热性、耐光性和电绝缘性,迁移性大
癸二酸 二异辛酯 (DIOS)	$H_{17}C_8OO(C_2)_8COOC_8H_{17}$	微具气味液体,相对密度 0.912 ~ 0.916,凝固点 $-42 \sim -50^{\circ}C$,闪点 $235 \sim 246^{\circ}C$	挥发性低,耐水抽出性好,低温柔软性和耐久性优良

三、磷酸酯类

磷酸酯类增塑剂是耐燃性增塑剂,当磷酸酯含量增加其耐燃性逐渐提高,由自燃性逐渐变为不燃性,烷基含量越少,耐燃性越好。主要品种及性质、用途见表 5-8。

表 5-8 主要的磷酸酯类增塑剂品种及性质、应用

品 名	结 构	性 质	应 用
磷酸三丁酯(TBP)	$(H_9C_4O)_3P=O$	无色无臭液体,相对密度 0.973 ~ 0.978,凝固点 $< -80^{\circ}C$,闪点 $193^{\circ}C$	能提高制品的耐寒性、耐光性、耐燃性,挥发性大
磷酸三辛酯(TOP)	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ [CH_2(C_2H_5)_3CHCH_2O]_3P=O \end{matrix}$	微具气味的浅色液体,相对密度 0.923,凝固点 $< -70^{\circ}C$,闪点 $207 \sim 210^{\circ}C$	耐寒性优良,迁移性大,与 DOP 等量并用,可获得自熄性制品
磷酸三丁氧基乙酯(TBEP)	$[H_9C_4OCH_2CH_2O]_3P=O$	微具甜味淡黄色液体,凝固点 $< -70^{\circ}C$,闪点 $222^{\circ}C$,相对密度 1.02	具有优良的低温性、阻燃性,迁移性较大
磷酸三苯酯(TPP)		微具芳香味白色针状结晶,相对密度 1.195,熔点 $49.2^{\circ}C$,闪点 $225^{\circ}C$	挥发性低,阻燃效率高,具有优良的力学性能,耐光性差,易迁移
磷酸二苯辛酯(DPO)		黄色油状液体,相对密度 1.08,凝固点 $-35^{\circ}C$,闪点 $233 \sim 237^{\circ}C$	耐燃、耐寒、耐油、耐光,挥发性小

品名	结构	性质	应用
磷酸三甲苯酯(TCP)		微具气味黏稠液体,相对密度 1.170,凝固点 < -20℃,闪点 215℃	耐水解性好,耐油,电绝缘性优良,耐燃性好,耐寒性差

第八节 橡胶塑解剂

塑解剂是指通过化学作用来增强生胶的塑炼效果、缩短塑炼时间的物质。塑解剂还可作为废橡胶的再生活化剂。主要应用的塑解剂品种有如下几种。

一、2-萘硫酚

(1)性质 浅黄色片形蜡状物质,具臭味,相对密度 0.92。闪点 166℃,熔点 50℃左右。该品为 33% 2-萘硫酚和 76% 硫氢化合物。要低温密封保存,并注意避免接触皮肤。

(2)功能及用法 天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶的塑解剂,并对胶浆有稳定作用。对配有噻唑类或秋兰姆类促进剂的天然橡胶胶料有活化作用,在其他情况下对天然橡胶和丁苯橡胶的硫化无影响。该品在胶料中分散良好,无污染性,不使制品带有臭味,对制品的力学性能和耐老化性能无影响。在天然橡胶中的用量为 6% 以下,在丁苯橡胶中的用量为 1~25 份。也可作再生活化剂。

二、二甲苯基硫酚

(1)性质 浅黄色带有荧光的液体,无污染性。相对密度 0.9~1.0,闪点 74~82℃。该品具有两种不同的浓度,一种含 36.5% 二甲苯基硫酚和 63.5% 碳氢化合物,另一种含约双倍的二甲苯基硫酚。要低温密封保存,注意勿与皮肤接触。

(2)功能及用法 天然橡胶、丁苯橡胶和异戊橡胶的有效塑解剂,并对胶浆黏度有稳定作用。该品对加有秋兰姆类或噻唑类促进剂的天然橡胶胶料有活化作用,其他功用同 2-萘硫酚。

三、五氯硫酚

(1)性质 具有松节油气味的粉末,相对密度 1.70~1.83,熔点 200~210℃。无污染

性,应在低温下干燥处贮存。

(2)功能及用法 天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶(中等丙烯腈含量)的塑解剂,无毒,使用安全。在 100~180℃下能充分发挥其效能,当加入硫黄时塑解作用即终止。制品不带臭味,对硫化胶的力学性能和耐老化性能无影响,可作再生活化剂用。

第六章 其他助剂

第一节 着色剂

一、概述

凡加入胶料中用以改变制品颜色为目的的物质称为着色剂。橡胶着色的目的是赋予制品漂亮的色彩,以提高商品价值;着色适当,可提高制品的耐光老化性能,从而对制品起到防护作用;军用橡胶制品着色,可具有目标隐蔽或目标明显(如救生艇)的军事意义。

1. 色彩及配色要求

物体在日光照射下会呈现不同颜色,是与物体对可见光波(波长范围大约为 380 ~ 800nm)的吸收和反射特性相关的。例如,在日光照射下,如果物体能同等地吸收整个可见光波长的光线,就是黑色;如果能同等地反射整个可见光波长的光线,就是白色;如果只能吸收可见光波长的一部分,而反射或透过其余波长的光线,就呈现色彩。用着色剂改变橡胶的颜色,实质就是改变橡胶固有的吸收和反射光波的特性。物体对可见光的吸收与所呈现的色彩之间的关系见表 6-1。

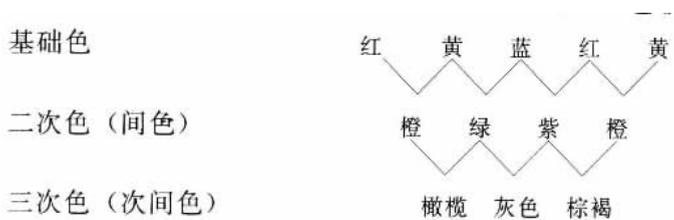
表 6-1 物体对可见光波长的吸收及所呈现的颜色

吸收的可见光		呈现的颜色	吸收的可见光		呈现的颜色
波长/nm	对应的颜色		波长/nm	对应的颜色	
393 ~ 435	紫色	黄色 ~ 绿色	560 ~ 580	黄色 ~ 绿色	紫色
435 ~ 480	蓝色	黄色	580 ~ 590	黄色	蓝色
480 ~ 490	绿色 ~ 蓝色	橙色	590 ~ 605	橙色	绿色 ~ 蓝色
490 ~ 500	蓝色 ~ 绿色	红色	605 ~ 770	红色	蓝色 ~ 绿色
500 ~ 560	绿色	红色 ~ 紫色			

任何一束彩色光,无论是光源发射的或是物体反射的,对人眼引起的视觉都可以用色

调、饱和度和亮度表示。色调是指色彩的基本特征,如红、黄、蓝、绿等。饱和度是指颜色的深浅,即浓淡。色调和饱和度又统称为色度。亮度是指色彩的明暗程度,根据反射能力,各种颜色的亮度为:白 100;黄 78.91;橙和橙黄 69.85;黄绿和绿 30.33;红橙 27.73;红和青绿 11;纯红和青 4.93;暗色 0.8;青紫 0.36;紫 0.13;黑 0。

任何一种色彩都可以由不同比例的红、黄、蓝三种基色组合而成。红、黄、蓝三基色中的两种调和后,可得橙(红和黄)、绿(黄和蓝)、紫(红和蓝)等二次色或间色。用基色和二次色相互调和,可得多种三次色或(次间色)。组成二次色的两基色之外的第三基色,称为该二次色之补色。例如橙是红与黄组成的,它的补色就是蓝。相应的红是绿的补色,黄是紫的补色。二次色与其补色调和,色彩就会变得暗纯。色彩配合的基本关系如下:



配色时还应注意色光的配合问题。色光是指着色剂除了基本颜色外,所带有的另一种色调。俗称“红中带黄”、“红中带蓝”中的“黄”、“蓝”就是指的色光。色光在配色时是很重要的因素,由于色光不接近会造成配色的困难。着色剂在配合时,除了基本颜色并合外,也发生色光的并合。只要注意了色光的区别,就能正确地进行配色。例如,红光的蓝和蓝光的红配合可得纯紫色,这是因为基本色和色光都是红和蓝的并合。此外,通过适宜的配色还能改变着色剂的色光。例如黄光的蓝加微量紫色就会变成红光的蓝,这是因为紫色是红和蓝色组成的,可以增强红光。

在配色时,应尽量采用性质相似的着色剂,以免在加工和使用中由于褪色程度不一而造成色泽的改变。此外,着色剂的种类越少越好,否则不仅配色手续麻烦,而且容易带入补色而使色泽灰暗。

对于制品整体色彩的搭配,要掌握的原则是,各色亮度强弱间隔,以示美观,色泽要协调,暖色、寒色搭配并分出主次,色泽鲜艳的面积不宜过大,色彩搭配不宜过多,一般一个产品中色泽不宜超过三种,否则不容易配好,色彩不鲜艳。

2. 对着色剂的性能要求

(1)着色力和遮盖力要强 着色力,就是着色剂以其本身的色彩影响整个胶料颜色的能力。着色力越大,着色剂用量越少,着色成本越低。着色力与着色剂本身特性有关,与其粒径也有关系,一般随粒径的减小而增大。当彩色颜料与白色颜料并用时,着色力往往可以提高。

遮盖力也称覆盖力或被覆力,即遮盖橡胶底色的能力,也是着色剂阻止光线穿透制品的能力(着色剂的透明性大小)。对有色橡胶制品,着色剂遮盖力越大越好,以防透出橡胶底色,使制品色泽不鲜艳。对透明制品,遮盖力越大,透明性越差。遮盖力的大小,取决于着色剂的折射率与生胶折射率之差,差值越大,遮盖力越强。

(2)对硫黄和其他配合剂的稳定性及耐热性良好 除少量低温硫化橡胶制品外,绝大多数制品需经 110~170℃下较长时间的硫化,着色剂在此期间应不干扰硫化,不与其他配合剂反应,不变色。

(3)不影响制品的性能 着色剂不应对制品的物理力学性能和耐老化性能有不良影响,受日光作用后,应不易褪色或变色。

(4)易分散 着色剂应易于在橡胶中分散,以提高工效,并使胶料色泽均匀一致。

(5)耐溶剂性和化学稳定性好 着色剂在橡胶中不迁移,在水、油及溶剂中不渗透,以保证对织物和邻近胶料、物质不污染以及在水、油等介质中使用不褪色。

(6)无毒无臭 与食品或人体接触的橡胶制品所使用的着色剂必须无毒无臭。

(7)价格低廉。

一般着色剂的上述性能并非全部合乎理想,也并非所有的橡胶制品对着色剂的各种性能要求都同样苛刻,使用中一般根据制品的实际情况加以适当选择。

橡胶着色剂通常分为无机着色剂和有机着色剂两大类,前者为无机颜料,后者主要是有机颜料和某些染料。无机着色剂的耐热、耐晒性好,遮盖力强,耐溶剂性、耐药品性、耐迁移性优良,但着色力差;有机着色剂与无机着色剂相比,具有品种多、分散性好、色泽鲜艳、着色力强,透明性好、用量少等优点,但耐热性、耐溶剂性、耐药品性、耐迁移性较差。

二、无机着色剂

1. 二氧化钛(钛白粉)

分子式 TiO_2 。

性质 无臭无味的白色粉末。相对分子质量 79.9。相对密度 3.84 ~ 4.3。熔点 1560 ~ 1580℃。折射率 2.55 ~ 2.70。平均粒径 0.3 ~ 0.5 μm 。铁含量 $\leq 0.5\%$,水溶物含量 $\leq 0.5\%$,加热减量 $\leq 0.5\%$ 。不溶于水、有机酸、稀无机酸、有机溶剂和油 ,微溶于碱。在浓硫酸和氢氟酸中长时间煮沸可完全溶解。根据结晶形式 ,本品可分为以下两种 :金红石型(简称 R 型) ,相对密度 4.26 ,折射率 2.72 ;锐钛型(简称 A 型) ,相对密度 3.84 ,折射率 2.55。

用途 钛白粉是白色颜料中着色力最强的品种 ,具有优良的遮盖力和着色牢度 ,适用于透明的白色制品。金红石型钛白粉质地较软 ,耐候性和耐热性较好 ,屏蔽紫外线的作用强 ,不易变黄 ,而且耐水性也较好 ,特别适用于户外使用的塑料制品 ,可赋予制品良好的光稳定性。锐钛型钛白粉的耐热性和耐光性较差 ,有促进聚氯乙烯光老化的作用 ,主要适用于室内使用的制品 ,但该型略带蓝色 ,白度高 ,遮盖力大 ,着色力强 ,而且分散性较好。由于钛白粉的价格较高 ,在实际配方中多将其与其他白色颜色配合使用 ,不过在混合颜料中钛白粉的含量越小 ,着色力越低。为了提高钛白粉的性能 ,可以对其进行表面处理 ,例如利用气相煅烧法在钛白粉粒子表面沉积一单分子层的氧化锌、氧化铝、二氧化硅或其他氧化物 ,可以改善光稳定性和热稳定性。

本品也可作为橡胶和胶乳的白色着色剂。用于干橡胶时 ,用量可达 40 份。对噻唑类和次磺酰胺类促进剂的硫化速度基本上没影响。硫化胶的耐光性、耐变色性及耐化学药品性好。本品在硅橡胶中有一定补强作用。在胶乳中使用时 ,可加入表面活性剂制成水分散体。

毒性 本品无毒 ,美国和日本等国许可其用于与食品接触的塑料制品。

2. 锌钡白(立德粉)

组成 硫化锌(ZnS)和硫酸钡(BaSO_3)的混合物。

性质 白色粉末。细度(325 目筛余物) $\leq 0.5\%$,平均粒径 0.3 ~ 0.5 μm 。锌化合物(以硫化锌计)含量 $\geq 28\%$,溶于醋酸的锌化合物(以氧化锌计)含量 $\leq 1.25\%$,水溶性盐含量 $\leq 0.5\%$,水分 $\leq 0.5\%$,加热减量 $\leq 0.3\%$ 。折射率约 2 ,遮盖力(以干颜料计) $\leq 100\text{g}/\text{m}^2$,吸油量 18% ,耐光性(日光晒 3600s)不变化 ,着色力 $\geq 95\%$ 。不溶于水 ,与硫化氢及碱

溶液不起作用,遇酸液分解释放出硫化氢。经长期日晒会变色,但放于暗处仍可恢复原色

用途 本品可作为塑料和橡胶用白色颜料,遮盖力和着色力比钛白大,但不及钛白粉,价格低廉,制品经曝晒后有泛黄现象,适用于聚烯烃、乙烯基树脂、ABS树脂、聚苯乙烯等。在橡胶中分散性较差,易结团,使用时应充分混炼。本品还可作为填料使用,对橡胶有一定补强作用。

3. 氧化锌(锌氧粉, 锌白)

分子式 ZnO 。

性质 白色六角晶体或粉末。相对分子质量 81.38。相对密度 5.5 ~ 6.5。熔点 1720℃。折射率 1.95 ~ 2.0。细度(200 目筛余物) $\leq 0.1\%$ 。平均粒径 0.2 ~ 0.8 μm 。氧化锌含量 $\geq 99.0\%$, 氧化铅 $\leq 0.06\%$ 。盐酸不溶物 $\leq 0.008\%$ 。水溶性盐 $\leq 0.1\%$ 。加热减量 $\leq 0.2\%$ 。遮盖力 $\leq 100g/m^2$ 。吸油量 $\leq 20\%$, 着色力 $\leq 95\%$ 。本品系两性化合物,溶于酸、碱、氯化铵和碳酸铵溶液,不溶于水和乙醇。加热时呈黄色,冷却后恢复白色。加热至 1800℃ 升华。本品在空气中能吸收二氧化碳和水。

用途 本品可作为塑料用白色颜料,耐光性、耐热性、耐水性、耐碱性、耐溶剂性优良,价廉,但耐酸性差,着色力较低,不及钛白粉和锌钡白。本品适用于 ABS 树脂、聚苯乙烯、环氧树脂、酚醛树脂、氨基树脂和聚氯乙烯等塑料,不适用于不饱和聚酯、硅树脂、抗冲聚苯乙烯、聚甲醛尼龙和纤维素等塑料。特种氧化锌可作为聚氯乙烯的光稳定剂。本品还是橡胶的硫化活性剂。作为橡胶的着色剂时,着色力低,作为硫化活性剂的用量达不到着色的目的,配合量需高达 60 份,但因对橡胶有较强的解聚作用,制品成型困难。

毒性 本品无毒。美国和日本等许多国家许可其用于食品包装材料。

4. 镉红(硒红)

化学组成 硫化镉和硒化镉的混合物。

分子式 $CdS \cdot CdSe$ 。

性质 火红色粉末。色彩鲜艳。色光随硒化镉含量而异,有纯红色、橙红色、暗色和蓝光红色等不同色光品种。相对密度 1.5 ~ 5.3。折射率 2.5。平均粒径 0.3 ~ 2 μm 。耐热性 $\geq 370^\circ C$ 。耐光性、耐热性、耐水性、耐溶剂性、耐碱性优良,耐酸性较差,不溶于水和有机溶剂。溶于酸中放出硫化氢和硒化氢等有毒气体。

用途 可作为塑料和橡胶用红色着色剂,色泽鲜艳,遮盖力大,着色力强,耐热性高,特别适用于耐热制品,但价格较高,用量较大,而且不适用于透明的制品,与硫酸钡混合使用可适当降低成本。用于橡胶着色时,本品不受硫化氢的影响,多用于硬质橡胶制品。

5. 氧化铁红(铁丹、铁红)

化学组成 三氧化二铁。

分子式 Fe_2O_3 。

性质 一般为红色粉末,有天然产品和人工合成两种。天然产品主要取自赤铁矿的加工,含杂质多,合成法产品的纯度较高,粒径均匀,适宜作塑料着色剂使用。因制法不同,产品颜色从红黄色到暗红色不等,相对密度 5.1~5.2,不溶于水、油和各种有机溶剂。

用途 可作为塑料和橡胶用红色着色剂,价格低廉,遮盖力强,着色力大,具有优良的耐光性、耐热性、耐溶剂性、耐水性和耐酸碱性。为红色透明粉状物,粒度 $0.01 \sim 0.05\mu\text{m}$,比表面积为普通氧化铁红的 10 倍,三氧化铁含量 $\geq 93\%$,水溶物 $\leq 0.5\%$,吸油量 $35\% \sim 45\%$,水浸 pH 值 3~5。能吸收紫外线,耐光性尤佳。与普通氧化铁红不同,该品具有透光性,当光线投射到其着色的塑料薄膜或漆膜时,部分光可偏离入射方向直接透过,部分光可从颜料粒子绕射透过,使薄膜呈透明状。

氧化铁红在橡胶中多用于胶管和胶板等制品的着色,其对橡胶的耐老化性能,特别是耐光性和耐热性有影响,不适用于高级橡胶制品和薄制品。本品无毒,可用于食品包装材料中。

6. 铬黄(铅铬黄)

化学成分 铬酸铅或碱性铬酸铅与硫酸铅等不溶性盐的混合晶体。

性质 柠檬黄色至橘黄色之鲜艳粉末,有毒,相对密度 5.6~6.0,不溶于水和油,可溶于无机酸和碱。贮存时应与酸性和碱性物质隔离。中铬黄和深铬黄的色光与标准样同,其纯度(铬酸铅) $\geq 90\%$,水溶物 $\leq 1\%$,pH 值为 6~8,加热减量 $\leq 0.5\%$,其基本配方着色力为 $100\% \pm 5\%$,筛余物 320 目筛 $\leq 0.5\%$ 。

使用性能 黄色着色剂。着色力及遮盖力从柠檬色至橘黄色相继增加,耐晒性也有同样趋势,在橡胶工业中采用中铬黄和深铬黄两种作黄色制品及绿色制品提色用。

本品遇硫化氢立即变黑,在制品硫化期间亦有变黑可能,故不能与锌钡白及群青混合

使用,也不宜用于高温硫化,混炼时应注意先使本品分散均匀,然后再加硫黄。

7. 锌黄(锌铬黄)

化学成分 锌钾铬酸盐的复合物。

性质 一般为柠檬黄色粉末,因原料及纯度不同,色彩从浅黄色至浅樱红色不等,相对密度 3.43。温度达 150℃ 不致分解变色,耐晒性能优良。易溶于酸和碱,能部分溶于水。

使用性能 黄色着色剂,着色力及遮盖力稍低于铅铬黄,本品不受硫化氢的作用,对硫化稳定。

8. 三氧化二铬

分子式 Cr_2O_3 。

性质 无定形蓝绿色粉末,无毒,相对密度 4.26 ~ 5.21。耐晒、耐热性能优良。微溶于酸,不溶于水和有机溶剂。

使用性能 绿色着色剂,色暗绿,不鲜艳。在硫化中颜色稳定,对硫化无影响,应用时必须混炼均匀,可用于硬质橡胶制品。

9. 群青

化学成分 大致为含有多硫化钠而具有特殊结构的硅酸铝。

分子式 $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ 。

性质 蓝色粉末,折射率 1.50 ~ 1.54。耐晒、耐碱性能优良,耐热性亦好。对酸和大气的的作用不稳定,易变色。不溶于水和有机溶剂。加热减量 $\leq 0.7\%$,水溶物 $\leq 1.5\%$,水溶物 pH 值为 6 ~ 8,游离硫 $\leq 0.3\%$ 。基本配方着色力 $105\% \pm 5\%$ 。筛余物(300 目筛) $\leq 0.5\%$ (特级 663 型 $\leq 0.10\%$)。

使用性能 蓝色着色剂,在白色胶料中使用时有提色作用,可清除胶料的黄光。用量较大时应注意对硫化速度的影响,不适于耐酸制品。

三、有机着色剂

1. 1001 汉沙黄

性质 艳黄色粉末。耐光性 ≥ 7 级,耐热性 160℃,耐酸性 1 级,耐碱性 1 级,耐水性 2

级,耐乙醇性 1~2 级,耐石蜡性 1 级,耐油性 2 级。吸油量 25%~45%,与硫黄加热变色温度 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ 。基本配方着色力为 $100\% \pm 5\%$ 。筛余物(40 目筛) $\leq 5\%$,水溶物 $\leq 1.5\%$ 。

使用性能 黄色着色剂,着色力很高,略具透明性。在天然橡胶胶料中使用时对热空气硫化、蒸汽硫化和模压硫化颜色皆稳定。在橡胶中的迁移性较大,硫化胶颜色耐晒性及在沸水、稀酸中的渗色性均佳,但在碱、苯、汽油中的渗色性较差。

本品无毒,可用于文教用品代替铬黄,亦可用于天然胶乳。

2. 耐晒黄 10G

性质 艳绿光黄色粉末,耐光性 ≥ 7 级,耐热性 $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$,耐酸性 1 级,耐碱性 1 级,耐水性 1~2 级,耐乙醇性 1~2 级,耐石蜡性 1 级,耐油性 1~2 级,吸油量 25%~45%。本品耐溶剂性能较差。基本配方着色力为 $100\% \pm 5\%$,筛余物(40 目筛) $\leq 5\%$,水溶物 $\leq 1.5\%$ 。

使用性能 橡胶、油漆、油墨用黄色着色剂。在天然橡胶料中使用时对热空气、蒸汽和模型硫化颜色皆稳定。在橡胶中的迁移性较大。硫化胶耐晒性及在沸水、稀酸中的渗色性良好,但在溶剂(如乙醇、苯、汽油)中的渗色性差。一般用于不长期经受日晒的橡胶制品。

3. 1138 联苯胺黄

性质 正黄色粉末。耐光性 5~6 级,耐热性 $170 \sim 180^{\circ}\text{C}$,耐酸性 1~2 级,耐碱性 1~2 级,耐水性 1~2 级,耐乙醇性 1 级,耐石蜡性 2 级,耐油性 1~2 级。吸油量 $50\% \pm 5\%$ 。

使用性能 橡胶、油漆、油墨等用黄色着色剂,适用于天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶,亦可用于胶乳,着色力较高,遮盖力较小,透明性较差。在模压硫化、无模蒸汽硫化及胶乳中颜色稳定。耐热性较 1125 耐晒黄 G 高,在硫化条件下也更加稳定。不扩散,在橡胶中亦不迁移。硫化胶耐晒性及在沸水、稀酸、稀碱中渗色性良好,但在苯和汽油中的渗色性较差。

本品可用于各种橡胶制品。

4. 3138 甲苯胺红

性质 黄光红色粉末,耐光性 ≥ 6 级,耐热性 120°C ,耐酸性 3 级,耐碱性 3 级,耐水性 3 级,耐石蜡性 1~2 级,耐油性 1~2 级,吸油量 35%~50%。筛余物(40 目筛) $\leq 5\%$ 。

使用性能 油漆、油墨、橡胶、胶乳用红色着色剂,着色力强,遮盖力较高,胶料硫化后色泽鲜艳。适于低温硫化和模压硫化,硫化胶耐晒性能良好,但在沸水中渗色、迁移性差,本品能加快硫化速度,使用时需注意。

5.5302 橡胶大红

性质 红色粉末,着色力高,无迁移性。耐光性 5 级,耐热性 160℃,耐酸性 4 级,耐碱性 2 级,水渗性 4 级,耐油性 5 级,耐乙醇性 2~3 级,吸油量 45%~50%,筛余物(120 目筛) $\leq 5\%$ 。

使用性能 橡胶、胶乳、油墨、文教用品等用红色着色剂,着色力较橡胶大红 LG 高。

6. 立索尔宝红 BK

性质 红色粉末,耐光性 5~6 级,耐热性 140℃,耐酸性 5 级,耐碱性 5 级,耐水性 4 级,耐油性 5 级,耐石蜡性 5 级,吸油量 $\leq 55\%$,筛余物(60 目干筛) $\leq 5\%$,水溶物 $\leq 3.5\%$,pH 值为 7~7.5。与硫黄加热变色温度 $> 140^\circ\text{C}$ 。

使用性能 橡胶、胶乳、塑料等用紫红色着色剂。着色力较强,透明性亦好,遮盖力低,适于模压低温硫化。耐晒性较差,若以碳酸钙作填充剂,耐晒性能有所改善。迁移性不大,硫化胶在溶剂(如乙醇、汽油、苯)中的渗色性差。用量 1% 时,对天然橡胶的硫化有促进作用,特别是对 M、DM 与 D 的并用体系尤为明显。但对 CZ 和 DM 并用体系不明显。

7. 酞菁绿 G

性质 艳绿色粉末,耐光性 ≥ 7 级,耐热性 180~200℃,吸油量 30%~45%,筛余物(80 目筛) $\leq 5\%$,水溶物 $\leq 1.5\%$ 。与硫黄加热变色温度 $\geq 130^\circ\text{C}$ 。

使用性能 橡胶、胶乳、油漆、油墨等用绿色着色剂。着色力强,透明性差。在天然橡胶中使用时对热空气硫化、蒸汽硫化及模压硫化颜色稳定性良好。在橡胶中不迁移。硫化胶耐晒性及在沸水、稀酸、稀碱、溶剂(乙醇、苯、汽油)中的渗色性均佳。可用于各种类型的橡胶制品。

8. 酞菁蓝 B

性质 深蓝色粉末,耐光性 8 级,耐热性 200℃,耐酸、碱性 1 级,耐乙醇性、耐石蜡性及耐油性均为 1 级,吸油量 35%~50%,筛余物(30 目筛) $\leq 5\%$,水溶物 $\leq 1.5\%$ 。与硫黄加热变色温度 $\geq 150^\circ\text{C}$ 。

使用性能 橡胶、胶乳、塑料等用蓝色着色剂。在橡胶中使用时对硫化的稳定性高，对胶料的老化亦无影响，不迁移。用本品着色的天然橡胶制品耐晒性和在稀酸、稀碱及一般溶剂（如乙醇、苯、汽油）中的渗色性均佳。在天然橡胶中有使胶料软化的现象，使胶料可塑性增加。

9. 醇溶苯胺黑

性质 本品能溶于油和蜡（筛余物 100 目筛） $\leq 1\%$ ，灰分 $\leq 2\%$ 。

使用性能 用于皮革、橡胶及塑料的黑色着色剂，主要用于胶面鞋亮油中，使用时需注意污染及渗透作用，同时亦可用于胶乳。

第二节 发泡剂和发泡助剂

发泡剂和发泡助剂是用以使塑料、橡胶等高分子材料发孔的一类物质。它主要用于制备海绵制品、泡沫塑料和空心制品。原则上，凡不与高分子材料发生化学反应，并能在特定条件下产生无害气体的物质，都能用作发泡剂或发泡助剂。对发泡剂来说，总的要求是无毒或低毒，分解温度适宜，易于在高分子材料中分散及发孔率高等。发泡助剂的作用是降低发泡剂的分解温度，帮助发泡剂分散，或提高发气量。按化学组分，发泡剂和发泡助剂分无机和有机两大类；按发泡剂所产生的气体，分为氮气和二氧化碳两大类。目前，橡胶工业广泛采用的是有机类发泡剂。

有机发泡剂主要包括如下几种：①偶氮化合物，如发泡剂 AC、偶氮二异丁腈等；②磺酰肼类化合物，如苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼等；③亚硝基化合物，如发泡剂 H 等；④脲基化合物，如尿素、对甲苯磺酰基脲等。

无机发泡剂主要有碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸钠、氯化铵、亚硝酸钠等。这类发泡剂除用以生产如胶球等一类少量空心制品外，现已不再大量使用。

一、无机发泡剂

1. 碳酸铵

分子式 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

性质 纯品是半透明白色结晶,工业品是氨基甲酸铵($\text{NH}_2\text{COONH}_4$)及碳酸氢铵(NH_4HCO_3)的混合物。有强烈的氨味。置于空气中会失去氨,变成不透明的粉状物。本品不稳定,具有很大的挥发性。有蒸汽存在时分解更为迅速,分解出二氧化碳和氨气;在 60°C 时完全挥发。遇热水也分解,应注意保存。本品溶于冷水,不溶于乙醇和二硫化碳。

使用性能 为通用无机发泡剂,同时具有硫化促进剂的作用。本品不易与橡胶混合,因此,成品海绵的孔径不均匀,本品作为天然橡胶和胶乳海绵的发泡剂。

2. 碳酸氢铵

分子式 NH_4HCO_3 。

性质 白色单斜或方斜晶体,或呈白色粉末。干燥品几乎无氨味。相对密度 1.586,在 $36\sim 60^\circ\text{C}$ 分解成氨、二氧化碳和水。溶于水,不溶于乙醇。发气量为 $700\sim 850\text{ml/g}$ 。

使用性能 本品性能、作用与碳酸铵相似。易于操作,可用于天然橡胶、合成橡胶和胶乳海绵的发泡剂,可得均匀微孔制品。应用时直接加入胶料中,对硫化速度无影响。在橡胶中的用量视氨的含量而定,一般为 $10\%\sim 15\%$ 。在所有化学发泡剂中,本品的发气量为最大,但分解温度低,易在混炼等过程中提前分解损失,故需要的配合量大,而且放出的氨气有难闻的臭味,有时会造成不良副反应。

3. 碳酸氢钠

分子式 NaHCO_3 。

性质 纯晶为无色单斜晶体,工业品为白色细粉。相对密度 2.20。溶于水,几乎不溶于乙醇。在热空气中,能逐渐失去一部分二氧化碳。加热至 300°C 左右分解为碳酸钠、水及二氧化碳。外国商品中有用 50% 碳酸氢钠的矿物悬浮体出售,此晶为无臭、乳黄色液体。相对密度 1.27。分解温度 150°C 。

使用性能 在橡胶中的用量为 $5\%\sim 15\%$,使用时需配入 $5\%\sim 10\%$ 的硬脂酸作发泡助剂以助分解。用本品制得的海绵制品孔径细小、均一。为天然橡胶、合成橡胶和胶乳用发泡剂,可直接加入胶料或胶乳中。

4. 碳酸钠

分子式 Na_2CO_3 。

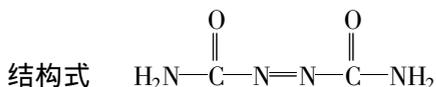
性质 本品为无水碳酸钠,纯品系白色粉末或细粒。相对密度 2.532。熔点为

851℃。本品具极强吸湿性,暴露于空气中逐渐吸水变成含一结晶水的碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),并结成硬块,还能从潮湿空气中逐渐吸收二氧化碳而成碳酸氢钠。本品溶于水并呈强碱性,不溶于乙醚、乙醇。工业品的碳酸钠含有少量的氮化物、硫酸盐和碳酸氢钠等杂质。

使用性能 用法与碳酸氢钠相似,但效率低。与氯化铵作用生成二氧化碳和水蒸气,常作球类等空心制品的发泡剂。

二、有机发泡剂

1. 偶氮二甲酰胺(发泡剂 AC)



性质 淡黄色粉末,195℃左右分解。pH 值为 6~7。发气量为(240 ± 5)ml/g,灰分 0.1%。由于本品在分解前无熔融态,到达分解温度后颜色消失并产生升华现象。因此,无确定分解点。分解能产生氮、一氧化碳和少量二氧化碳。本品溶于碱,不溶于醇、汽油、苯、吡啶和水。不助燃,且有自熄性。无毒,无臭味,不污染,不变色。

使用性能 由于发泡剂 AC 的颗粒细小,因此容易在橡胶中分散,常压发泡和加压发泡均适用。因它的分解温度较高,故必须在较高的操作温度下使用,但是加入尿素、联二脲、缩二脲、乙醇胺、硼砂、甘醇、氧化锌及碳酸、苯二甲酸、亚磷酸、硬脂酸的铝或镉盐等活化剂,可大大降低其分解温度。本品作氯丁橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶的发泡剂,用以制作闭孔海绵制品。用本品生产的制品无味、不变色、不污染。

本品分解产生的气体中有 10%~30% 的一氧化碳,这个含量在加工过程中是无毒的,但在贮存大量成品时,必须注意通风,以防一氧化碳过度集中引起中毒。本品在室温下贮存甚为稳定。

2. 偶氮二异丁腈

性质 白色结晶粉末。相对密度 1.11。103℃时熔融并分解,分解时产生氮气和四甲基丁二腈,后者有毒。本品的标准发气量为 130ml/g。纯度 >98%,灰分 <0.01%,真空失重 <8%,酸度 <0.1%,氮化偶氮化合物含量 <1%。本品不溶于水和丙酮,溶于酮类、醇

类、醚类、氯代烃、甲苯和苯胺等。在通常条件下其贮存稳定性好,分解温度较低,在 80℃ 温度和紫外光照射下即分解。由于本品及其分解产物均具有一定的毒性,在使用时必须通风。

使用性能 本品有迟延硫化的作用,在使用本品时应予以考虑。本品易溶于单体和增塑剂中,稍溶于石蜡中,也容易在橡胶和塑料中分散。因为这种发泡剂具有不污染、不变色和低密度的特点,所以常用作微孔海绵的发泡剂,但是因分解产物含有毒性,不宜用作食品橡胶制品,而且在炼胶和硫化过程中应具备良好通风条件。

3. 偶氮二甲酸二异丙酯

性质 橙色油状液体。几乎溶于所有的有机溶剂和增塑剂,不溶于水。凝固点 2.4℃,沸点 75.5℃/33.33Pa。单独加热时,直至 240℃ 仍稳定。铅盐、有机锡化合物、镉皂和锌皂等热稳定剂可以有选择性地使其活化,降低分解温度。100℃ 左右熔融分解,并放出接近理论量的氮气(200 ~ 350ml/g)。

使用性能 本品是橡胶工业中最早采用的有机发泡剂之一。极易溶于橡胶,能形成一种极细小而均匀的细孔结构。缺点是其分解产物会使发泡制品染上暗色,并污染与之接触的其他材料。因为本品是液体,故使用方便,发泡均匀。随配方和加工条件不同,可制得闭孔或开孔制品。

4. 苯磺酰肼

性质 细微白色至浅黄色晶体或粉末。无味,相对密度 1.41 ~ 1.43,纯度 $\geq 90\%$,灰分 $\leq 1\%$,真空失重 $\leq 2\%$ 。在空气中分解温度高于 90℃,分解后产生氮气,并有恶臭。标准发气量为 230ml/g(20℃, 0.1MPa)。本品具两性特点,不但能溶于碱溶液中,同时又在磺酸中水解。

使用性能 本品适于作天然橡胶、合成橡胶发泡剂,在制微孔橡胶时的用量为 0.25% ~ 0.50%。应用时需考虑本品是两性物质这一特点,所以在某些碱性或酸性介质中,它的分解温度降低,在冷碱液中溶解并发生分解,在有机溶剂中倒不易溶解。本品在生胶和塑料中的分散性较差,为此常加油制成油膏,以助分解。本品及其分解产物均无毒,操作时不必特殊防护。本品应在混炼的最后阶段,胶料温度降至 80℃ 时加入,因它分解时放热,从而使硫化温度升高。本品在室温下贮存稳定,但不应在阳光下直接曝晒或受

潮。不易燃。应特别注意避免与碱或强氧化剂随意混合。

5. 二亚硝基五亚甲基四胺(发泡剂 H)

性质 乳黄色细粉。相对密度 1.4~1.45。100%通过 120 目筛。加热减量 $\leq 0.5\%$ ，灰分 $\leq 0.1\%$ 。易溶于丙酮，略溶于水、酒精，微溶于氯仿，几乎不溶于乙醚。200℃分解，但它与胶料中的硬脂酸混合后分解温度从 200℃下降至 130℃左右。本品不忌碱性物质，遇酸即分解。本品在胶料中的发孔力强，在 110℃硫化时即有良好效果。但为达到最佳硫化效果，硫化温度不宜低于 123℃，更高温度如 134℃或 141℃对发泡的性质影响极微。它的发气量在 250ml/g 以上。本品易分散于胶料中，工艺操作简单且安全。

使用性能 本品为最常用的发泡剂。其特点是：①硫化发气量大，发泡效率高，且填充孔穴的氮气对橡胶的渗透性最小，可防止塌陷；②加入助发泡剂后本品的分解温度与胶料的硫化温度相适应；③在胶料中的分散性良好。本品可以单用，也可以与其他发泡剂并用，用量为 2~10 份。单用本品时，孔径较细，单用明矾、苏打时，孔径又太大，而且海绵较硬，如三者并用，发泡剂 H、明矾和苏打的比例为 11:25:45 时，效果较好。此外，还可与重氮氨基苯或尿素和水并用。并用后由于分解温度降低，在发泡过程中能逐渐分解。由于本品的发气量大，若分散不好，对发泡有影响，故一般提前加入。在生胶和再生胶作海绵中底的胶料中，采用加入本品后进行薄通，然后进行混炼的操作工艺，可避免海绵分层。另外，由于本品的分解热大，用于厚制品时须小心处理。使用时微酸性能使它发挥最大效果。本品易燃，与酸雾接触亦能起火，故应远离无机酸和火炉。它的主要缺点是分解温度高，分解产物有臭味，但使用尿素等助发泡剂可使其分解温度降至与硫化温度相适应，并使制品几乎闻不到臭味。本品在中性时，室温贮藏性稳定，对各种促进剂的硫化特性无影响。

三、发泡助剂

1. A 型发泡助剂

化学名称 尿素复合体。

性质 表面覆以分散剂的尿素复合体，为极细的白色粉末。无毒，相对密度为 1.13~1.15，熔点 126~134℃，部分溶解于水。在正常情况很稳定，无燃烧、爆炸之危险，但需

贮藏于密闭容器中。

使用性能 可代替明矾、水杨酸等作发泡剂 H 的发泡助剂。本品在橡胶和塑料中的分散性能极为良好,其使用量与发泡剂用量大致相等,为生胶的 5% ~ 6%,用量越大,越促进硫化,同时增加发泡效果。使用时可减少硫化促进剂的用量。通过调节本品用量可以自由控制发泡剂 H 的分解温度。在刚硫化时,由于尿素的分解,微有氨臭,但其成品安全无臭味,

2. N 型发泡助剂

化学名称 尿素复合体。

性质 表面覆以分散的尿素复合体,白色半固体。部分溶于水,无毒。

使用性能 与 A 型发泡助剂相似,代替明矾等作为发泡剂 H 的发泡助剂。在橡胶中的分散性比 A 型发泡助剂更为良好。用量稍大于发泡剂用量,为橡胶的 6% ~ 7%。其他情况与 A 型发泡助剂基本相同。

3. M 型发泡助剂

化学名称 尿素复合体。

性质 尿素及热固性树脂的复合体,白色半固体。部分溶于水。

使用性能 除用量稍低(为橡胶用量的 4%)这点稍与 A、N 型发泡助剂有差别外,其他与 A 型、N 型发泡助剂基本相同。

4. 尿素衍生物

性质 白色润滑粉末。相对密度 1.25。pH 值为 5 ~ 6。无毒。

使用性能 本品为发泡剂 H 的发泡助剂,与发泡剂 H 等量使用可得无色无臭泡沫制品。并能使发泡剂 H 的分解温度降至 125 ~ 130℃。本品用量继续增加时,发泡剂 H 的分解温度不变,而当其量减少时,则分解温度提高且发气量减少。本品对天然橡胶和丁苯橡胶的硫化有促进作用。

5. 表面涂层脲

性质 微细白色粉末。相对密度 1.32,熔点 129 ~ 134℃。溶于水(表面覆盖层不溶于水,但溶于橡胶),稍溶于丙酮,不溶于苯、汽油和二氯乙烯。应在密闭容器中保存并远离直接热源。本品能吸湿并因此延长贮存期。

使用性能 用作氯丁橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶等的发泡助剂,常用来作分解释放出氮气(如偶氮二甲酰胺)一类发泡剂的助发泡剂。在通常的硫化温度范围内能降低偶氮甲酰胺的分解温度。本品也作为噻唑类促进剂的活化剂。本品较不易改变颜色或产生污染。与发泡剂 H 并用时,能减少由它分解产生的气味。

6. 硅氧烷-聚烷氧基醚共聚物(发泡灵)

性质 淡黄色或橙黄色油状黏稠透明液体。黏度(50°C) $(2.0 \sim 6.0) \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ 。相对密度(25°C)为 $1.04 \sim 1.08 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

使用性能 本品为氯醚型聚氨酯泡沫体一步法发泡工艺使用的泡沫稳定剂,用量为 1%。

第三节 抗静电剂

橡胶制品在动态应力及摩擦作用下常产生表面电荷集聚,影响使用性能,这种现象可通过胶料中配以导电炭黑予以减少或消除,也可以添加抗静电剂使橡胶制品表面电荷定向排列很快导出,后者对浅色橡胶制品尤为重要。抗静电剂一般是阳离子型表面活性剂(如季铵盐型)和非离子型表面活性剂(如聚乙二醇酯),有时也用阴离子表面活性剂。本节只举几种常用的抗静电剂为例。

1. 十八酰氨基乙基- β -羟乙基二甲基硝酸铵

商品名称 抗静电剂 SN。

性质 棕红色油状黏稠液体。易溶于丙酮、乙酸、丁醇、氯仿等有机溶剂。对 50% 酸、碱溶液稳定。温度高于 180°C 时要分解。季铵盐含量 $60\% \pm 5\%$ 。pH 值为 4~6。

使用性能 本品可以防止多种物质(包括橡胶、塑料、树脂等)表面电荷积聚。能直接混入橡胶,亦能用作表面涂层。本品可与阳离子型表面活性剂混用,但不宜与阴离子表面活性剂一起使用。用于制造纺织胶辊时,可减少因胶辊静电集聚而引起的绕纱现象。使用本品时制品有变色现象。

2. 季铵盐和丁醇混合物

商品名称 抗静电剂 P-6629。

性质 橘黄色液体。有丁醇味,对人体无毒害作用。溶于醇、水、二甲苯及其他有机溶剂。pH 值为 6~7。

使用性能 涂料、橡胶用抗静电剂。可用于制造纺织胶辊以减少胶辊使用时因静电造成的绕纱现象。使用时可与硫黄一起混入胶料。一般用量为 1.5~2.0 份。本品对硫化有促进作用,能损害制品的耐老化性能,亦能使制品变色,使用时必须注意。

3. 十八烷基三甲基铵三氯化物

化学成分 氯化十六烷基三甲基铵 6%,氯化十八烷基三甲基铵 93%,氯化十八烯基三甲基铵 1%。

性质 含本品 50% 的异丙醇溶液,闪点 20.6℃。

使用性能 胶板表面用抗静电剂。

4. 硬脂酸聚氧化乙烯酯

商品名称 抗静电剂 PES,纺织助剂 PES。

性质 黄褐色蜡状物质。中性,对酸碱稳定。溶于乙醇,在碱性水溶液中加热则水解。

使用性能 用于橡胶纺织胶辊,热稳定性良好,本品对降低纺织胶辊因表面静电而引起的绕纱现象效果显著。

第四节 阻燃剂

一、阻燃剂的定义和分类

大多数的橡胶类高聚合物中含有大量的碳氢元素,受热后很容易发生燃烧。加入橡胶中防止橡胶制品着火或使火焰迟延蔓延、易被扑灭的物质称为阻燃剂。阻燃剂按其化学结构可分为有机和无机两大类。也可按其作用分为阻燃剂、阻燃协同剂及其他阻燃助剂。目前常用的阻燃剂是含卤化合物、含磷化合物及一些无机化合物(如氧化锑、氢氧化铝

等)。

二、阻燃剂的作用机理

1. 阻燃的基本途径

橡胶等碳氢化合物的燃烧机理非常复杂,其过程可简单描述为:首先是橡胶在受热后发生熔融或有水分蒸发,然后发生降解或裂解,产生大量可燃性气体、不燃性气体、碳化残渣、焦油等物质,当橡胶表面达到足够的温度和足够的氧气浓度后,可燃性气体便自发燃烧,并进一步促使橡胶制品的燃烧。从上述橡胶制品燃烧的过程可以看出,燃烧需要满足一定的条件,如有可燃物、足够的温度和氧气。如果不能满足上述条件,燃烧将不能进行或自发停止。根据这一原理,阻燃剂的阻燃作用主要是以下几方面。

(1) 稀释效应 包括稀释氧的浓度和燃烧过程中产生的可燃物的浓度。

(2) 隔绝效应 在燃烧过程中产生不燃性气体或泡沫层,或形成一层液体或固体的覆盖层,使火焰与氧气隔绝。

(3) 冷却效应 吸收橡胶制品在燃烧时释放出的热量,使橡胶温度下降,从而阻止橡胶分子继续降解或裂解,使挥发性可燃气体的来源中断。

(4) 消除效应 通过钝化作用消除燃烧过程中链反应中产生的中间产物,使燃烧过程中的链反应中断。

2. 含卤化合物的阻燃机理

可作阻燃剂使用的含卤化合物包括溴系和氯系化合物。其中溴系化合物的性能比较突出,其使用量仅次于无机阻燃剂,其作用包括:①隔绝效应,溴化物燃烧时生成的溴化氢可将可燃性气体与氧隔绝;②消除效应,溴化氢还消除燃烧过程中链反应产生的中间产物。

各类溴化物的阻燃能力依次为(好)脂肪族>脂环族>芳香族(差)。通常溴系阻燃剂与氧化锑共用,阻燃效果更好。

氯系阻燃剂与溴系阻燃剂的阻燃机理相同。但其阻燃效果较差,且燃烧时会放出有致癌作用的四氯化碳,因此用量较少。但其中氯化聚氯乙烯由于本身是高聚物,与其他可燃性高聚物并用时具有许多优点,如不降低制品性能等,因此有较多的应用。

3. 含磷化合物的阻燃机理

磷系阻燃剂包括磷酸酯、磷腈、膦酸酯、氧化磷等,其中最重要的是磷酸三甲苯酯。磷酸酯的阻燃机理是在其受热后会发生分解,生成磷酸,磷酸再聚合成有很强的脱水能力的聚磷酸,聚磷酸能促进高聚物的脱水碳化,而单质碳不进行产生火焰的蒸发燃烧,在橡胶的表面形成一层碳化膜,从而起隔绝效应。含卤素的磷酸酯由于卤素的作用阻燃效果更好。

4. 三氧化二锑的阻燃机理

氧化锑单独使用并没有阻燃性,但与卤素阻燃剂配合使用时,能表现出优良的阻燃效果。其机理在于氧化锑在燃烧过程中与有机卤化物作用,生成卤化锑(SbX_3)。

综上所述,氧化锑与有机卤化物并用时从以下三方面起阻燃作用:遮蔽表面(碳化作用)、降低系统温度、终止链反应。

在氧化锑中以三氧化二锑最为常用,五氧化二锑虽然效果很好,但由于价格较高应用较少。

三、阻燃剂的主要品种与应用

(1)三氧化二锑 白色粉末状结晶,与卤素阻燃剂配合使用有优良的阻燃效果。在含氯高聚物材料中用量3~5份即能抑燃,对不含氯的高聚物需配以等量的氯化石蜡、氯化联苯或其他氯化物。本品用量较大。在含有炭黑的胶料中,常用20~70份氯化石蜡及2~15份三氧化二锑作阻燃剂可使橡胶制品获得较好耐燃效果。用于丙烯酸酯橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶及聚烯烃、聚酯、酚醛树脂、环氧树脂等,尤其适用于聚氯乙烯。三氧化二锑也可作白色着色剂,以制备白色或乳白色制品。

(2)氢氧化铝 属于常用的无机阻燃剂。其阻燃作用是受热后释放出的结晶水能够吸收热量,起冷却作用,同时,生成96水蒸气还可对可燃气体起稀释作用。与其他阻燃剂并用时效果更好。

用于泡沫胶乳配合剂,应将其研磨成6~35 μm 大小的粒子,防止其破坏泡沫,能降低聚合物的强度和注塑加工的流动性。与锑、磷、硼化合物以及锌盐和钙盐相比效率较高。

与火焰接触时不会产生有毒气体,还能中和聚合物的酸性热分解产物,所以从保护环境不受污染的观点来看,该品具有很好的使用价值。经硅烷处理后的氢氧化铝可改善其在聚酯中的分散性及其强度和均匀度。因而氢氧化铝是使用最广泛的阻燃剂之一。

(3) 硼酸锌 白色粉末,用作丁苯橡胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、顺丁橡胶、氯化乙丙橡胶、胶乳用阻燃剂,一般与含卤化合物一起使用,并加入一定的氧化锑。

(4) 硼酸钡 白色粉末,为了降低成本,用于部分或全部代替三氧化二锑。能减缓氯化聚合物的成烟速度,适用于聚丙烯、聚乙烯、乙丙橡胶、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS树脂、氯丁橡胶和丁苯橡胶等。

(5) 氯化石蜡

① 氯化石蜡 70。氯化石蜡 70 为白色粉末,含氯量 70%,通常与等量的氧化锑配合。本品在硫化温度下会发生少量分解,放出氯化氢及氯气,妨碍硫化,因此不能应用于热硫化制品。一般在橡胶中用量可达 30~50 份,在塑料中用量可达 10~20 份。

多用于丁苯橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶及聚氯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚苯乙烯、聚氨酯和酚醛树脂等。

② 氯化石蜡 72。氯化石蜡 72 的含氯量为 72%,为高黏度透明的微黄色液体。可很好地降低天然橡胶、合成橡胶硫化胶的可燃性,若配合以氧化锑则阻燃效果更好。对于丁苯橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶混炼胶硫化制品的力学性能影响较小,且能提高丁腈橡胶的力学性能,但弹性和硬度降低,不影响耐低温屈挠性能。还可降低胶料黏度,但氯丁橡胶的黏度则略增。

本品对硫黄和促进剂硫化体系的胶料有迟缓硫化的作用,而对以金属氧化物硫化的氯丁橡胶略有促进硫化的作用。可用于输送带、电缆护套及其他耐燃工业橡胶制品。在天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶中的用量可达 30 份,在氯丁橡胶中的用量为 5~15 份。同时,可根据耐燃要求,加入 3~10 份氧化锑。

(6) 磷酸三甲苯酯 磷酸三甲苯酯为清澈几乎无色无味的液体,作合成橡胶(尤其是氯丁橡胶)及聚氯乙烯、聚酯、聚烯烃、软质聚氨酯泡沫的阻燃剂,与少量的氧化锑并用有协同效应。

磷酸三甲苯酯也可作增塑剂,与高聚物的相容性好,并能提高其他助剂的相容性。还

能提高聚合物的耐磨性、耐候性、防霉性、耐辐射性及电性能等,且挥发性小,耐溶剂性好,但有毒,制品初期带黄色、低温性差,需加入 25% ~ 30% 的耐寒增塑剂改善低温性质。

(7)磷酸三苯酯 磷酸三苯酯为稍有芳香味的白色晶体,作橡胶、塑料的阻燃剂。

(8)磷酸三辛酯 磷酸三辛酯为几乎无色的透明液体,作阻燃剂,也作合成橡胶、涂料等的增塑剂,具有耐光性、低挥发性、耐水性及较优的电气性能。

第七章 橡胶的骨架材料

为增大橡胶制品的强度并限制其变形,如充气轮胎、胶管、胶带、胶鞋、胶布等,绝大多数的橡胶制品都必须用纺织材料或金属材料作骨架。骨架材料在橡胶制品中不仅用量大(如雨衣用的纤维材料约占总质量的80%~90%,运输带约占65%,橡胶水坝约占50%,轮胎类约占10%~15%),而且对制品的性能和结构有很大影响。

橡胶制品对骨架材料的性能要求是,强度高,伸长率适当,尺寸稳定性好,耐屈挠疲劳性和耐热性好,吸湿性小,与橡胶的黏合性好,耐腐蚀性和耐燃性好,价格低廉以及相对密度小,有利轻量化等。

第一节 纤维材料

一、纤维的分类、品种及性能

1. 纤维的分类

橡胶工业最早使用的纤维材料是棉纤维,同时还使用少量的麻。1936年后开始使用人造纤维。人造纤维是以天然高聚物(如短棉绒和木浆等)经化学处理和机械加工而再生制得的纤维,如黏胶纤维、醋酸纤维等,其性能比棉纤维优越。1950年以后,国外先进国家已逐渐以合成纤维取代了棉纤维。合成纤维是用煤、石油、天然气、农副产品等低分子化合物为原料,经一系列的化学反应合成高分子化合物,再经加工而制得的纤维,如锦纶、涤纶、维纶纤维等。近年来又采用了玻璃纤维和新型的化学纤维(如B纤维)等。今后,在纤维材料方面将向多样化发展,特别是随着子午线轮胎的发展,采用复合材料的趋向日益明显。纤维材料的分类如下。

(1)天然纤维 如棉、麻羊毛、蚕丝、石棉纤维等。

(2)化学纤维 如黏胶纤维、醋酸纤维、锦纶、涤纶、维纶、丙纶、腈纶等。

(3)玻璃纤维。

2. 纤维的主要性能参数

不同纤维具有不同的性能,通常采用细度、强度、弹性、变形等性能参数来表征各种纤维的特性。

(1)细度 表示纤维、纱线的粗细程度,它是纤维材料的重要指标之一。细度一般采用与粗细度有关的间接指标纤度来表示,常用的有下述三种表示方法。

①幺支(支数)。一定重制。单位质量(以 g 计)的纤维、纱线所具有的长度(以 m 计)称为幺支或支数。例如 1g 质量的纱线长度为 60m,则称 60 支,记作 60Nm。

当纤维的密度相同时,支数越高,纤维越细。棉纤维的纤度一般用支数表示。

②旦(Denier)。一定长制。单位长度(9000m)的纤维或纱线所具有的质量(以 g 计)称旦。对同一种纤维(即纤维的密度一定时)旦数越大,则纤维越粗。通常学纤维的纤度用旦表示。例如长度为 9000m 的一根纤维质量为 1650g,则其纤度为 1650 旦,记作 1650d。

③特(tex)或分特(dtex)。一定长制。单位长度(1000m)的纤维或纱线所具有的质量(以 g 计)称“特”,质量若以 $10^{-1}g$ 计,则称“分特”。

上述三种表示方法的换算关系如下:

$$\text{旦数} \times \text{支数} = 9000$$

$$\text{特数} \times \text{支数} = 1000$$

$$\text{旦数} = \frac{9}{10} \times \text{分特数}$$

(2)强度 当纤维、纱线及其纺织物在外力作用下破坏时,主要的或基本的方式是纤维被拉断。表示纤维或纱线抵抗拉伸能力的指标主要有绝对强度和相对强度。

①绝对强度是指纤维或纱线在连续增加负荷的作用下,直至断裂时所能承受的最大负荷,单位为 N。

②相对强度是指每特(或分特)纤维被扯断时所能承受的力,单位为 N/tex 或 N/dtex。

纤维的强度有干强度和湿强度之分。上述的强度是指在干燥状态下测定的,因此又称干强度。纤维在湿润状态下测定的强度则称为湿强度。

(3)回弹率 把纤维拉伸到一定的伸长(一般为 2%、3%、5%),当外力除去后在 60s 内形变恢复的程度称为回弹率,以%表示。回弹率越高,纤维的耐疲劳性越好。

(4)初始模量 纤维的模量是纤维抵抗外力作用下形变能力的量度。由于纤维的应力—应变曲线仅在开始的一段为直线,故初始模量通常采用纤维伸长为原长的 1% 时的应力值来表示,其单位为 N/m^2 、 $mN/dtex$ 、 N/tex 等。

初始模量表征纤维对小延伸的抵抗能力,或表示纤维承受一定负荷后产生形变的大小。它取决于纤维高聚物的化学结构及分子间相互作用力的大小。纤维的初始模量值高,表示施加同样大小负荷时产生的形变小,即尺寸稳定性好。

(5)吸湿性 纺织材料的吸湿性是关系到纤维的加工性能和加工工艺的一项重要特性。纤维的吸湿性是指纤维在标准温度和湿度[温度(20 ± 3) $^{\circ}C$,相对湿度($65\% \pm 3\%$)]条件下的吸水率。一般采用回潮率(R)和含湿率(M)来表示。二者都是吸湿平衡后的含水百分率,计算公式如下:

$$\text{回潮率 } R = \frac{G_0 - G}{G} \times 100\%$$

$$\text{回湿率 } M = \frac{G_0 - G}{G_0} \times 100\%$$

式中 G ——试样干燥后的质量, g ;

G_0 ——试样未干燥时的质量, g_0 。

二者间的换算关系式为:

$$R = \frac{100M}{100 - M}$$

$$M = \frac{100R}{100 + R}$$

3. 常用纤维的组成及性质

(1)棉纤维 可用作橡胶骨架材料的主要是纤维长度为 25 ~ 50mm 的优质长绒棉。成熟的棉纤维主要由纤维素组成(占 90% ~ 94%),其次是水分、脂肪、蜡质和灰分等天然杂质。纤维素是一种碳水化合物,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,式中聚合度 n 一般可达 10000 ~ 15000(最少在 6000 以上)。

棉纤维的基本性能是湿强力较高,延伸率较低,与橡胶黏着性能好,但耐高温性差(在120℃下强度下降35%),强力较低,弹性较差,纤维较粗。因此,在要求强度高的制品中,就需要增加线的密度或布的层数,致使制品质量和厚度增加,从而造成生热大和耐疲劳性能下降。所以在近代橡胶制品生产中,棉纤维已经被化学纤维所代替。

(2)黏胶纤维 主要品种有普通黏胶纤维和高强度黏胶纤维,橡胶工业用的仅是具有高强力、高模量的高强度黏胶纤维。

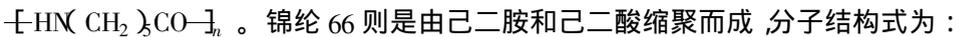
黏胶纤维的基本组成是纤维素,但聚合度较低,普通的黏胶纤维约在250~500左右,高强度黏胶纤维约在550~650左右。黏胶纤维的许多性能取决于纤维分子链的取向度。一般随取向度的提高,强度增大,断裂伸长率减小,初始模量提高,尺寸稳定性增加。

黏胶纤维的纤维细长,强度较高,高温下强度损失小,导热性也好,摩擦较小,故使用时生热小、耐疲劳性和耐热性均比棉纤维优越,初始模量高,尺寸稳定性好,并且耐有机溶剂。因此广泛地应用于轮胎及其他橡胶制品中。例如,用黏胶纤维比用棉纤维制造的轮胎行驶里程可提高20%~40%,翻新率增加2~3倍。黏胶纤维的缺点是吸湿性大,特别是吸湿后强度损失较大(约损失20%~30%),与橡胶的黏着性不如棉纤维好。

(3)合成纤维 与人造纤维不同,这种高分子物质在抽丝加工中能沿纤维轴进行一定的取向,并产生部分结晶,所以这种纤维具有一定的耐热性,干、湿强度均较高,初始模量较高,化学稳定性好。

合成纤维由于具有强度高、密度小、弹性大、吸湿率低、耐磨性和化学稳定性高、不霉蛀等特殊性能,因此在纺织纤维中很快占据了重要地位。橡胶工业中常用的合成纤维有锦纶纤维、涤纶纤维和维纶纤维等。

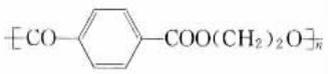
①锦纶纤维的学名是聚酰胺纤维,美国称尼龙或耐纶,前苏联称卡普隆。橡胶工业中主要使用锦纶6和锦纶66这两种纤维。锦纶6是由己内酰胺自聚而成,分子结构式为



锦纶是合成纤维中强度较高的一种。与黏胶纤维相比,强度约高1.5~1.8倍,且吸湿率较低,耐疲劳性较高,耐冲击性能优越,所以大量应用于轮胎等橡胶制品中。但初始模量低,热收缩性大,尺寸稳定性差,与橡胶的黏着性差。生产中需进行热处理,制品硫化

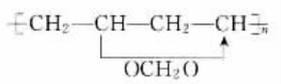
后要立即在模型内进行充分冷却。

②涤纶纤维的学名是聚酯纤维。 目前主要品种是聚对苯二甲酸乙二酯纤维 ,分子结构式为 :



涤纶纤维的主要性能是强度稍低于锦纶 ,伸长率较低 ,回弹性接近于羊毛 ,耐热性、耐疲劳性和尺寸稳定性都很好 ,耐磨性仅次于锦纶。但与橡胶的黏着性差 ,并由于疲劳生热量高易引起胺化、水解等降解反应而降低帘线的强度 ,价格也高些。

③维纶纤维的学名是聚乙烯醇纤维(维尼纶)。此纤维是先由聚乙烯醇纺制成纤维 ,再经缩醛化(即用甲醛处理)而制得聚乙烯醇缩甲醛纤维 ,分子结构式为 :



这种纤维的强度和初始模量均比棉纤维高 ,不如锦纶好 ,与橡胶的黏着性比棉纤维差 ,比锦纶纤维和涤纶纤维好 ,耐化学腐蚀性也很好 ,但耐热性稍差 ,尤其是耐湿热性能差。适用于胶管、胶带、胶鞋等制品。

几种常用的纤维之间的性能对比如下。

强度 在干燥条件下 ,锦纶 6 > 涤纶、维纶 > 人造丝 > 棉纤维 ;在潮湿条件下 ,涤纶 > 锦纶 6 > 维纶 > 棉纤维 > 人造丝。

耐热性 涤纶 > 维纶 > 锦纶 6 > 人造丝 > 棉纤维。

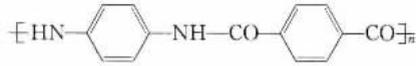
吸湿性 人造丝 > 棉纤维 > 维纶 > 锦纶 6 > 涤纶。

伸长率 锦纶 6 > 涤纶 > 人造丝 > 维纶 > 棉纤维。

(4)玻璃纤维 其具有耐热、强度高、耐腐蚀、电绝缘性好、隔热性好、耐湿性好等优点。在橡胶工业中主要是利用其耐高温、耐化学腐蚀的特性制造胶管和胶板等制品 ,并且已逐步用于轮胎和风扇带中。但与橡胶的黏着性很差 ,耐疲劳性能也不好。

(5)B 纤维 是高模量的芳香族聚酰胺纤维中的一种 ,是 20 世纪 70 年代出现的具有优良综合性能的新型纤维。它的学名是聚对二甲酰对苯二胺纤维 ,商品名为芳纶 1414 ,

是由对苯二 :甲酰氯和对苯二胺缩聚制得 ,分子结构式为 :



B 纤维兼有合成纤维和钢丝的优点 ,素有“合成钢丝”之称。它的强度是钢丝的 7 倍 ,比目前所有纤维都高 ,伸长率很小 ,只有 0.3% ~ 4.2% ,而且几乎不收缩(收缩率仅为 0% ~ 0.2%) ,耐疲劳性极好 ,密度小 ,耐化学腐蚀性好。是钢丝帘布极好的代用品 ,是一种很有发展前途的新型纤维。

二、常用纺织材料的种类、规格表示及应用

目前橡胶工业中所用的纺织材料主要有帘布和帆布 ,其中用量最大的是帘布。

1. 帘布

帘布与普通布的结构不一样 ,主要由经线组成。经线是负荷的承受者 ,密度最大。而纬线很稀少 ,且极细。纬线的主要作用是将经线连接在一起 ,保持经线在帘布中的均匀排列而不致紊乱。帘布主要用于轮胎和胶带等制品中。帘布按纤维材料可分为棉帘布、黏胶纤维帘布、合成纤维帘布等。

(1) 棉帘布 用棉纤维制成帘布 ,是将纤维纺成单纱 ,再将多根单纱捻合成一股 ,然后再将两股或多股线合股加捻成一根帘线 ,最后将帘线编织成帘布。

棉帘线的结构用棉纱的纤度、每根帘线包含的股数和每股线所含纱的根数来表示。例如 27_{tex}/5 × 3(37Nm/5 × 3) ,表示纱的纤度为 27_{tex}(37Nm) ,5 表示每根帘线含 5 根纤度为 27_{tex}(37Nm) 的纱线 ,3 表示每根帘线由 3 股线捻合而成。

棉帘布根据不同的用途分为各种规格 ,用经线的密度和单根经线的强度表示 ,一般是四位数字 ,如 1098、1070、8546 等。每一组数字的前两位数表示帘线的单根强度分别为 98N/根、83.3N/根 ;后两位数字则表示该帘布中经线的密度为沿经线垂直方向上每 10cm 距离内经线的根数分别为 98 根、70 根和 46 根。所以这几种规格的帘布可以分别表示为 1098 × 27_{tex}/5 × 3(1098 × 37Nm/5 × 3) ,1070 × 27_{tex}/5 × 3(1070 × 37Nm/5 × 3) 和 8546 × 27_{tex}/5 × 3(8546 × 37_{tex}/5 × 3) 。

表 7-1 列举了一些常用棉帘布的规格。由于棉帘布强度低 ,耐热性差 ,多用于低速

轮胎、农机轮胎以及其他使用条件要求不高的制品中。

表 7-1 几种常用的棉帘布规格

规格	经线组织	强度	伸长率/%	细度/mm	10cm 内密度/根	
					经线	纬线
1088	27 _{rex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	10	14	0.80	88	8
1068	27 _{rex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	10	14	0.80	68	16
1040	27 _{rex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	10	14	0.80	40	30
1098	27 _{tex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	10	14	0.82	98	8
1070	27 _{rex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	10	14	0.82	70	16
1098	27 _{rex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	9	14	0.83	98	8
1070	27 _{tex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	9	14	0.83	70	16
1098	27 _{tex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	8.5	14	0.83	98	8
1070	27 _{tex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	8.5	14	0.83	70	16
1046	27 _{tex} /5 × 3(37Nm/5 × 3)	8.5	14	0.83	46	32

(2) 黏胶帘布 黏胶帘布的帘线强度较高,尺寸稳定性和耐热性较好,一般多用于乘用车胎、轻型载重轮胎、农机轮胎及其他制品。

从黏胶帘布的结构上看,22.2_{rex}/2(1100d/2)规格的黏胶帘线很少使用,183.3_{rex}/2(1650d/2)规格的帘线应用最为广泛(其经向密度有三种,即每 10cm 104 根、74 根、50 根),但目前有被 183.3_{tex}/3(1650d/3)、244.4_{rex}/2(2200d/2)及 244.4_{tex}/3(2200d/3)取代之势。其中 183.3_{tex}/2 和 244.4_{tex}/3 表示分别由 2 根 183.3_{tex} 和 3 根 244.4_{tex} 的单丝捻成的帘线。

目前强力黏胶帘线和一超型黏胶帘线在轮胎中使用不多。二超、三超型黏胶帘线应用最为广泛,超高模量黏胶帘线还处于研制或小量应用于子午线轮胎的阶段。其性能见表 7-2 所示。

(3) 锦纶帘布 锦纶帘布的帘线强度高,耐疲劳、耐冲击性好,可用于各种轮胎和胶带中。目前常用的规格如下:

93.3_{tex}/2(840d/2),强力约 137.2 ~ 147.0N

140.0_{tex}/2(1260d/2),强力约 196.0 ~ 254.8N

186.7tex/2(1680d/2) ,强力约 274.4N 以上

186.7tex/3(1680d/3) ,强力约 401.8 ~ 411.6N

其中 ,140.0tex/2(1260d/2) 的经向密度有三种 ,即每 10cm 100 根、74 根和 52 根。

表 7-2 黏胶帘线品种及性能

品种结构	强度	一超	二超	三超 ^①		高模量 ^②
	183.3tex/2 (1650d/2)	183.3tex/2 (1650d/2)	183.3tex/2 (1650d/2)	183.3tex/2 (1650d/2)	183.3tex/2 (1650d/2)	183.3tex/2 (1650d/2)
强度/N	126	13Z	162	172	185	237
伸长率 44.1N/%	3.1	4.2	2.7 ~ 3.3	2.3	3.3	1.1
扯断伸长率/%	11.1	14.8	14	15	15.2	4.8

①德国。

②日本。

由于锦纶帘线强度高 ,若使用 93.3tex/2 帘布制造轮胎时 ,8 层帘布层相当于 10 层级棉帘布层 ,若用 140.0tex/2 帘布制造轮胎时 ,6 层帘布层即可相当于 10 层级棉帘布层。

(4)涤纶帘布 虽比锦纶帘布的耐热性和尺寸稳定性好 ,但因易于胺解、生热较高、成本高 ,故不及锦纶帘布应用广泛 ,主要用于乘用车和子午线轻卡轮胎等。

目前涤纶帘线的结构规格主要有 111.1tex/2(1000d/2) 、122.2tex/2(1100d/2) 、166.7tex/2(1500d/2) 、144.4tex/3(1300d/3) 等。另外还有 111.1tex/3(1000d/3) 、222.2tex/2(2000d/2) ,用于乘用车子午线轮胎的带束层。

(5)维纶帘布 维纶帘布虽与橡胶有较好的黏着性 ,强力较高 ,尺寸稳定性好 ,但因耐湿热性和耐疲劳性较差 ,生产操作困难(发硬) ,所以仅在力车胎、摩托车胎及小型农机车胎中有应用。其帘线的规格和性能如表 7-3 所示。

表 7-3 维纶帘线的规格与性能

性能	帘线结构	34/3/2	34/2/2	29/2/2
	强力/N		67	46
扯断伸长率/%		22	22	21
伸长率 19.6N/%		8	8	8
直径/mm		0.59	0.51	0.48
热收缩率(160℃ × 10min)/%		2.5	2.5	2.5

2. 帆布

其结构与普通的布一样,只是线比较粗,是一种经纬线密度较大的平纹布。帆布的经纬线密度一般相同,其强度也相同。但也有经纬线密度不相同的帆布。

帆布的结构和规格表示方法与帘布类似,以经纬线的密度和单根线的结构表示。例如,118.4×122.2×36Nm/5×5,表示该帆布的经纬线密度分别为118.4根/10cm和122.2根/10cm,线的纤度为36Nm的棉纱5根组成一股,再由5股捻成一根线。如果经纬线的单根结构不同,则应予以分别标出。如21Nm/3×21Nm/4,表明经线与纬线的结构不同,前面的数字表示经线结构,由21Nm的纱线3根组成;后面的数字表示纬线结构,由21Nm的纱线4根组成。对于合成纤维的帆布,其规格可仿照棉帆布的方法表示。但一般纤度以特或旦来代替纱支数。如186,7tex/2X186.7tex/1(1680d/2×X1680d/1),140tex/5×2×140tex/3(1260d/5×2×1260d/3)等。

目前国内橡胶工业所用的帆布仍以棉帆布为主。由于棉帆布具有与橡胶的黏着性好、资源丰富、应用技术成熟、成本较低等优点,在一些使用条件要求不高的橡胶制品中得到广泛应用。

随着橡胶工业的发展及对制品强度要求的不断提高,合成纤维、人造纤维、玻璃纤维帆布也越来越多地用于各类产品。如一般长途高强度运输带、橡胶水坝、大型胶布制品(海上拖带、矿山用气袋等)可采用不同规格的锦纶帆布来制造;传动带、风扇带、耐燃运输带等可采用耐热性、尺寸稳定性优于锦纶帆布的涤纶帆布来制造;玻璃纤维帆布则广泛用于制造输水及农排胶管、耐热胶管、耐热运输带等。但涤纶和玻璃纤维的缺点是与橡胶的附着力差,表面需经特殊处理,同时玻璃纤维帆布的耐冲击力也差。

为了弥补合成纤维、人造纤维、玻璃纤维等性能的不足,可以采取混纺和交织的办法来制造各种帆布。如采取黏胶纤维与锦纶混纺、维纶与棉纤维混纺、维纶与涤纶混纺、涤纶与棉纤维混纺等,可改善强力和黏着性能;又如用锦纶作纬线,以棉、黏胶、维纶、涤纶纤维作经线交织而成的帆布,可用于运输带,这既可以利用锦纶弹性好、伸长大、强度高等特点,增大运输带的成槽性、横向柔软性、耐冲击、抗撕裂和耐疲劳等性能,提高运输带的使用寿命,又可以避免经向伸长大的缺点;用锦纶作经线的交织布则可显著提高运输带的强

力,玻璃纤维与棉、涤纶与棉进行交织,可兼顾强力与黏着性两个方面。

第二节 金属材料

橡胶工业中使用的金属材料有两类。一类是作为橡胶制品的结构配件,如模型制品中的金属配件、胶辊铁芯及内胎气门嘴等;另一类是作为橡胶制品的结构材料,如钢丝帘布、钢丝和钢丝绳等。作为骨架材料而使用的钢丝又分为两类,一类是粗钢丝,用来做胎圈、胶管耐压层和外保护层等;另一类是细钢丝,主要用于钢丝帘布。

对钢丝的性能要求是:①扯断强度必须在 2352Pa 以上;②镀层色泽均匀,并与橡胶有良好的黏着性能;③表面必须清洁,无油污和其他污物;④柔软性和耐疲劳性良好;⑤必须保持平直、有挺性、不卷曲。

一、钢丝帘线

钢丝帘线具有强度高、导热性和耐热性极好、变形小等特点,因此适用于大型轮胎、强力运输带等。在轮胎中用 2~4 层钢丝帘布就可以代替 10~14 层棉帘布,而在子午线轮胎中则用一层钢丝帘布即可。这样不仅使轮胎胎身减薄,改善散热性,而且可以大大提高载重量,行驶安全。钢丝帘线的主要缺点是弹性和耐疲劳性差,不易与橡胶黏合。目前生产的钢丝帘线均采用冷拔高碳钢钢丝。正在研制的熔喷钢丝帘线,其强度、耐疲劳性和黏着性均优于前者。

为了提高橡胶与钢丝的黏合强度,通常在钢丝表面镀黄铜,其铜/锌比约为 70:30,镀层附着量为 4~8g/kg,也有镀纯锌的,镀层附着量为 2~3g/kg。

钢丝帘线一般是经“并线”、“合股”等工艺制出的。并线就是将几根钢丝按一定捻度缠绕在一起成为股线,例如 1×3 就是 3 根钢丝绕在一起,其中无芯子,如图 7-1 所示。而 1×7 就是将 7 根钢丝绕在一起,其中一根是中间的芯子。合股就是将几股线捻在一起制成一根帘线。与股线一样,帘线可以有芯子,也可无芯子,如图 7-2 所示。

钢丝帘线的结构通常是根据轮胎的用途和使用部位来确定的。钢丝的直径目前大部分采用 0.175~0.38mm,也可用 0.15mm。一般较细的钢丝主要用于胎体帘线,较粗的则

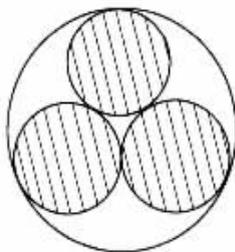


图 7-1 钢丝并
线示意图

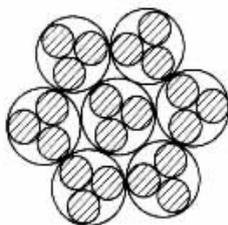


图 7-2 钢丝合股
示意图

用于缓冲层帘线。

钢丝帘线有外缠和无缠之分。外缠的目的是使所有钢丝聚集更紧密,并改善帘线的疲劳性能及其与橡胶的黏着性能,但外缠法生产麻烦,成本较高。采用适宜的捻法也可以解决帘线松散问题,并可省去外缠,降低成本。一种结构为 $(1 \times 3 \times 0.20 + 6 \times 1 \times 0.38) + 1 \times 0.15$ 的钢丝帘线的断面结构如图 7-3 所示。(图 7-3 中钢丝 1 的直径为 0.20mm,钢丝 2 的直径为 0.38mm,钢丝 3 的直径为 0.15mm。)

由于钢丝帘线的材料为高碳钢,又受到高度的拉拔加工,很容易受到氧化腐蚀,故应防潮。

二、钢丝与钢丝绳

钢丝与钢丝绳主要用于运输带、传动带以及高压胶管等制品中,轮胎胎圈也使用一部分钢丝。

1. 钢丝

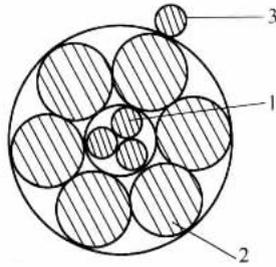


图 7-3 钢丝绳线的
断面结构示意图

轮胎胎圈钢丝有镀铜和镀黄铜两种。前者用于普通轮胎,后者用于子午线轮胎。国产胎圈所用钢材为 65 钢,其规格及性能见表 7-4 所示。

表 7-4 国产胎圈钢丝的规格及性能

钢丝直径/mm	破断力/kN	弯曲次数($r = 2.5\text{mm}$)	扭转次数
1.00 ^①	1.76 ~ 2.21	≥ 12	≥ 27
1.30 ^②	2.72	—	—

①中国冶金部 YB 254—64 标准。

②北京橡胶工业研究设计院实测数据。

力车胎胎圈钢丝为镀锌钢丝,其直径多为 $(2.1 \pm 0.02)\text{mm}$,破断力为 1.57 ~ 1.81kN,所用钢材是 70 钢。

胶管使用的钢丝其直径为 0.02 ~ 0.71mm,表面镀锌或镀黄铜,以镀黄铜者使用较多。

2. 钢丝绳

钢丝绳结构及所采用材料和钢丝粗度不同,钢丝绳的特性也不相同,应根据制品的性能要求合理选用。

在运输带中,钢丝绳用于带芯,强度高于目前任何一种纤维带芯,而且伸长率极低,耐热性及耐冲击性好。在胶管中,钢丝绳主要用于要求爆破强力高并具有一定挠性的胶管。

钢丝绳的结构不同,表示方法也有所不同。

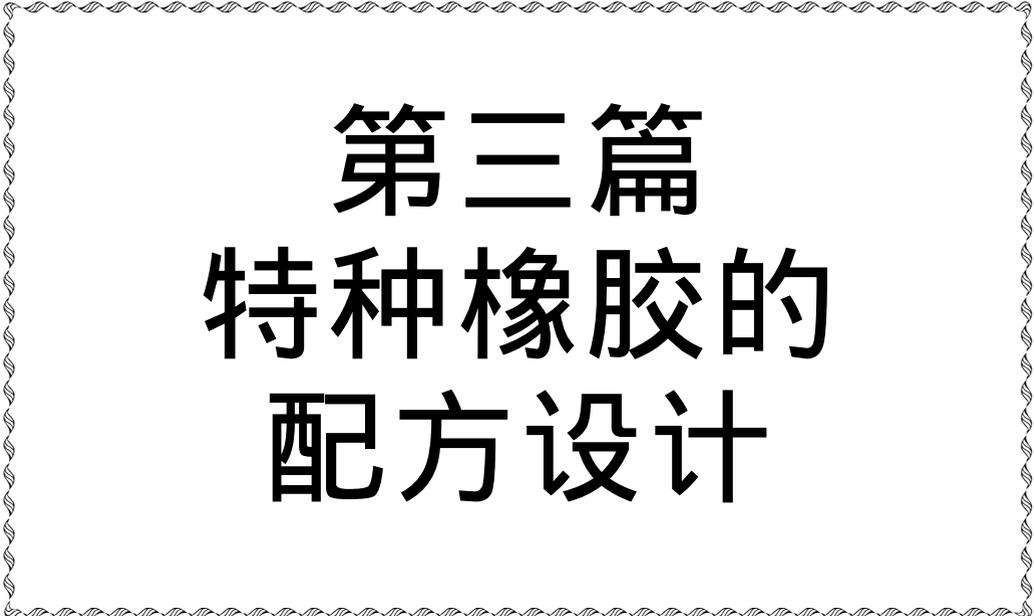
$(1 \times 3) + (5 \times 7)$,表示中心为一股 3 根钢丝,外包 5 股 7 根钢丝的钢丝绳。

$(1 \times 3) \times 7$,表示每股 3 根钢丝,由 7 股构成的钢丝绳。

$7 \times 7 \times 7$,表示每股 7 根钢丝,由 7 股构成一根绳子,再由 7 根绳子组成一根钢丝绳。

$(1 \times 3) + 9 + (1 \times 3) \times 9$ 表示中心一股 3 根钢丝 ,外包 9 根钢丝 ,再外包 3 根一股的 9 股钢丝绳。

$(1 \times 3) \times 7 + 1$ 表示每股 3 根钢丝的 7 股钢丝绳外缠有一根钢丝。



第三篇 特种橡胶的 配方设计

第一章 耐热橡胶

通常将橡胶在高温长时间热老化作用下,保持原有物理能力称为耐热性。硫化胶的耐热性,决定橡胶制品的最高个和使用时间。橡胶在高温或热氧作用下,化学结构发生变化,大分子发生降解、解聚、交联、环化、异构化,不饱和度发生变化,在分子链上生成羰基和其他含氧基团或小分子化合物,进而释放出挥发性产物,上述变化与橡胶品种和胶料组分、温度、机械作用和周围介质有关。从配方设计的角度考虑,要提高橡胶制品的耐热性,主要通过如下三种途径:第一是选择对热和热氧稳定性好,其化学结构具有高耐热性的橡胶;第二是在选用橡胶品种的基础上,选择耐热的硫化体系来改善硫化胶的耐热性;第三是发展优良的稳定剂系统,以提高橡胶制品对热和氧的防护能力。

第一节 橡胶的选择

大量研究表明,在聚合物中有助于耐热性的条件是:①分子链高度有序;②分子链刚性大,有高度僵硬的结构,也就是梯形(Ladder)聚合物;③分子间作用力大;④具有高的熔点或高的软化点。而作为橡胶弹性体应具有的条件是:分子链必须是无规的,聚合物中必须含有自由旋转的键;其分子链是柔顺的;分子间的作用力要小;聚合物的工作温度范围必须高于它的玻璃化转变温度。

显然上述两种条件是相互矛盾的,这就限制了橡胶材料的耐热性很难达到诸如聚四氟乙烯(PTFE)等工程塑料的耐热性。因为聚四氟乙烯的分子结构是由特别僵硬的氟碳链构成,使用温度为315℃。若使其成为弹性体,则必须往氟碳链中引入具有柔顺性的分子链,例如用全氟丙烯和三氟乙烯共聚得到氟橡胶,这种弹性体含有较大的侧基,分子链中含有一 CH_2 —基团,虽然耐热性比聚四氟乙烯有所降低(氟橡胶仅限于250℃下应用),

但却说明应用耐热聚合物的结构特点也可以得到耐热性较好的橡胶。所有耐热聚合物的共同性质是它们具有不易起反应的化学键结构和主链具有较高的键能。通常键能越高,其耐热性越好,如表 1-1 所示。

由表 1-1 可见,减少橡胶分子中弱键的数量,提高键能,就可以提高热稳定性。例如用耐热的无机元素取代主链上的碳原子,如硅橡胶、硅硼橡胶;用氟原子取代脂肪族链中的氢原子,如氟橡胶等,都会获得优异的耐热性。

表 1-1 各种橡胶的键能和使用温度

·橡 胶	键合形式	键能/kcal·mol ⁻¹	使用温度/℃
NR SBR NBR	(C=C—C)—C	61.5	80 100 120
EPDM ACM IIR	(C—C)—C	80	130~150 150~180 130~150
KFM	F ₃ C—CF ₂ —C—F	124	220
Q	Si—O	185	250

橡胶制品的耐热性主要取决于橡胶的分子结构,橡胶的耐热性与其分子结构的关系如表 1-2 所示。

表 1-2

几种典型橡胶的分子结构与耐热性

橡胶	分子结构	耐热性与分子结构
CR	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right)_n$	<p>(1) $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$</p> <p>由于 1,2 结构引起脱 HCl,而造成耐热性差</p> <p>(2) $\left(\text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CHCH}_2 \right)_n \text{S}_x$ 硫调型 CR 的耐热性比非硫调型差</p>
EPDM	$\begin{matrix} \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \\ \text{第三组分一} \\ \left(\text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	<p>(1) 第三单体的种类与耐热性氧吸收量: 1,4-己二烯 > 亚乙基降冰片烯 > 双环戊二烯 > 1,4-己二烯 > 亚乙基降冰片烯 > 双环戊二烯 > 1,4-己二烯 > 亚乙基降冰片烯 > 双环戊二烯 > 1,4-己二烯</p> <p>(2) 第三单体量越少时,耐热性越好</p> <p>(3) 乙烯/丙烯之比:随丙烯含量增加,耐热性降低</p> <p>(4) 灰分(催化剂残留量)多时,耐热性降低</p>
CO	<p>均聚:</p> $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{O} \right)_n$ <p>共聚:</p> $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$	<p>(1) 随环氧乙烷含量增加则耐热性降低</p> <p>(2) 侧链含有 F 的共聚胶,即烯丙基缩水甘油醚共聚型的,耐热性较好</p>
NBR	<p>丁二烯-丙烯腈的共聚物</p> $\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_x$ $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_y$	<p>(1) 随丁二烯含量增加,耐热性差</p> <p>(2) 丙烯腈、丁二烯、丙烯酸酯三元共聚物的耐热性有所提高</p> <p>(3) 可通过共聚在分子中导入抗氧基团</p> <p>(4) 降低不饱和度的氯化丁腈橡胶,耐热性大大提高</p>

橡胶	分子结构	耐热性与分子结构
ACM	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\text{CH}} \right)_m \left(\text{R}' - \underset{\text{Y}}{\text{CH}} \right)_n$ <p>R—烷基,如 C₂H₅, —C₄H₉— R', Y 共聚合单体组分</p>	<p>(1) 主成分单体与耐热性关系 丙烯酸乙酯 > 丙烯酸丁酯 > 丙烯酸异丙酯 > 丙烯酸乙氧基代乙酯</p> <p>(2) 耐热性因硫化剂和起交联作用单体的不同而异</p>
IIR	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}(\text{CH}_3)}{\text{C}} \right)_n$	<p>(1) 随不饱和度增加,耐热性提高(因交联密度提高)</p>
IIR	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)}{\text{C}} \right)_n$	<p>因分子结构中含有卤素,硫化速度加快,耐热性提高,适用于要求比丁基橡胶更耐热的场合</p>
SiL	$\left(\text{Si} - \underset{\text{R}}{\text{O}} \right)_n$	<p>R 若为甲基、苯基,抗氧化性好;对密闭耐热性而言,在主链中引入亚苯基,亚烷基是有效的</p>
KFM	$\left(\text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$ <p>26 型氟橡胶</p>	<p>选择时应根据分子结构综合考虑其耐热性、耐寒性、耐化学药品性</p> <p>耐热性: 四氟乙烯—氟乙烯醚型</p> <p>耐化学药品性: 四氟乙烯—丙烯型</p> <p>耐寒性: 氟硅胶和含氟磷腈型</p>

从分子结构上看,氯丁橡胶的耐热性较差,因为 1,2 结构中所含的烯丙基氯的脱氯化氢反应,对耐热性有很大的影响。硫磺调节型氯丁橡胶在硫键处易断裂,因此耐热性不如非硫调节型氯丁橡胶。目前作为耐热性橡胶经常使用的有乙丙橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、氯醇橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、氯化丁腈橡胶。

1. 乙丙橡胶的耐热性

其耐热性主要取决于它的不饱和度和第三单体。不饱和度很低的二元乙丙橡胶的耐热性优于三元乙丙橡胶。二者在空气中的热老化行为完全不同,二元乙丙橡胶降解占优势,而三元乙丙橡胶是以交联占优势。第三单体的影响,以物理性能变化为标准,其耐热性按下列顺序递减:1,4-己二烯 < 亚乙基降冰片烯 < 双环戊二烯,见图 1-1。三元乙丙橡胶中第三单体对吸氧量的影响如图 1-2 所示。第三单体对应力松弛的影响见图 1-3。随三元乙丙橡胶中第三单体含量和丙烯含量增加,其耐热性降低(见表 1-3)。

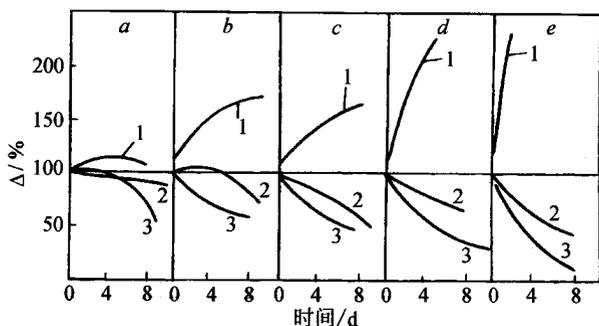


图 1-1 EPR 在 15012 空气中老化时力学性能的变化

a - EPR b - EPDM 第三单体 1,4-己二烯;

c - 环辛二烯 d - 亚乙基降冰片烯 e - 双环戊二烯

1 - 热老化系数(定伸应力) 2 - 热老化系数(拉伸强度);

3 - 热老化系数(扯断伸长率)

2. 丁基橡胶的耐热性

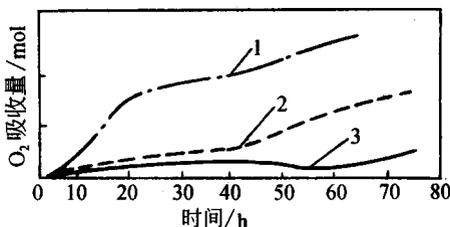


图 1-2 EPDM 的第三单体对吸氧量的影响

1 - 双环戊二烯 2 - 1,4-己二烯;

3 - 亚乙基降冰片烯

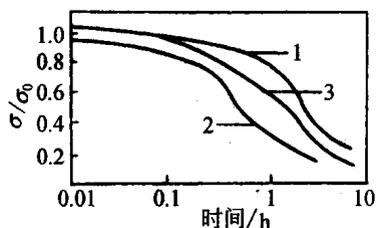


图 1-3 过氧化物硫化的 EPDM 中第三单体对应力松弛的影响

1 - 双环戊二烯 2 - 1,4-己二烯 3 - 亚乙基降冰片烯

表 1-3

高乙烯含量 EPR 的初始性能和热老化后性能

项 目		通用乙丙橡胶	高乙烯含量乙丙橡胶
初始性能	100%定伸应力/MPa	2.9	4.9
	拉伸强度/MPa	7.5	15.7
	扯断伸长率/%	520	548
	硬度(JIS-A)/度	62	83
	体积电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	1.8×10^{16}	4.4×10^{16}
	介电常数	2.7	2.5
	介质损耗/%	0.45	0.18
	交流击穿电压/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	48	59
热老化(121°C × 168h)后:			
	拉伸强度保持率/%	95.0	94.5
	伸长率保持率/%	98.0	93.6
热老化(158°C × 168h)后:			
	拉伸强度保持率/%	58.3	96.6
	伸长率保持率/%	9.6	74.4

除树脂硫化的丁基橡胶的耐热性主要取决于它的不饱和度,随不饱和度的增加而耐

热性提高。在丁基橡胶中并用 15 ~ 20 质量份氯丁橡胶或氯磺化聚乙烯,可以提高它的耐热性。一般丁基橡胶的使用温度不高于 150℃,只有树脂硫化的丁基橡胶才能在 150 ~ 180℃下长期工作。

氯化丁基橡胶的耐热性与硫化体系有关。一般氯化丁基橡胶,长期使用的最高温度为 130 ~ 150℃,无空气时为 160 ~ 170℃。溴化丁基橡胶的耐热性比氯化丁基橡胶低。

3. 氯磺化聚乙烯橡胶的耐热性

氯磺聚乙烯橡胶长期(1000h)最高使用温度为 130℃,短时间可容许升高到 160℃。热老化时,硬度增加、伸长率降低,拉伸强度变化幅度较小。

4. 氯醇橡胶的耐热性

氯醇橡胶的分子链高度饱和,因此其耐热性较好。其耐热性比丁腈橡胶高。在 150℃下空气中老化后,性能变化如表 1-4 所示。

表 1-4 CHR 在 150℃空气中老化后的性能变化

性能	均聚 CHR	共聚 CHR
老化时间(15012 刀)	960	480
老化前:		
100% 定伸应力/MPa	6.9	2.9
拉伸强度/MPa	16.4	13.0
扯断伸长率/%	200	390
老化后:		
100% 定伸应力/MPa	7.4	2.5
拉伸强度/MPa	11.1	5.9
扯断伸长率/%	130	230

在共聚氯醇橡胶(HCO)中,随环氧乙烷含量增加,共聚氯醇橡胶的耐热性降低,见图 1-4。在以环氧氯丙烷、环氧乙烷和烯丙基缩水甘油醚三元共聚的氯醇橡胶中,随烯丙基

缩水甘油醚含重增加,共聚胶的耐热性提高,见图 1-5。

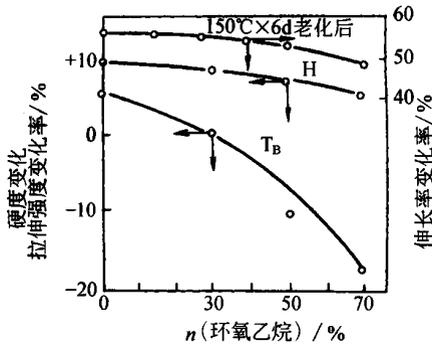


图 1-4 HCO 中环氧乙烷
含量对耐热性的影响

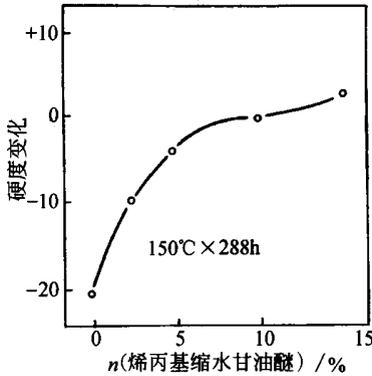


图 1-5 烯丙基缩水甘油醚
含量对三元 HCO 耐热性的影响

5. 丙烯酸酯橡胶的耐热性

丙烯酸酯橡胶是由丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯与少量 2-氯乙基乙烯基醚或丙烯腈共聚而制得的橡胶。其耐热性高于丁腈橡胶,低于氟橡胶,长期(1000h)使用温度为 170℃,短时间(70h)使用温度可提高到 200℃。在热老化过程中,通常以交联反应占优势,使定伸应力和硬度增加,拉伸强度和扯断伸长降低。但是有些丙烯酸酯橡胶热老化时则产生降解。各种类型的丙烯酸酯橡胶,在 150℃下老化 70h 后差 SU 不大。在 200℃下则以 Hycar 401 型丙烯酸乙酯橡胶为基础的硫化胶耐热性最好。美国 Dupont 公司研制的乙丙烯腈甲酯橡胶(商品名为 Varnic)的耐热性仅次于氟橡胶和硅橡胶。在 150℃ × 4300h、170℃ × 1000h、177℃ × 670h、191℃ × 240h、200℃ × 168h 的热老化条件下,其扯断伸长率的降低不

低于 50%。丙烯酸酯橡胶的主要成分单体与耐热性的关系如图 1-6 所示。

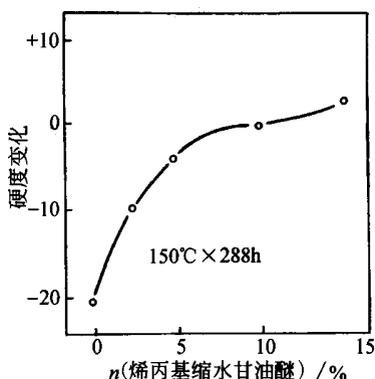


图 1-6 ACM 的主要成分单体与应力松弛特性(175°C 空气中, 断续)

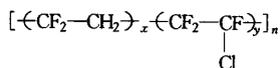
1-丙烯酸乙酯 2-丙烯酸丁酯 3-丙烯酸异丙酯 4-丙烯乙氧基代乙酯

6. 氟橡胶的耐热性

氟橡胶是主链或侧链的碳原子上含有氟原子的一类橡胶,它具有优异的耐高温、抗氧化、耐油和耐化学药品性,是现代工业不可缺少的耐高温弹性体材料。氟橡胶的品种很多,最少有 12 种,按化学组成分类如下:

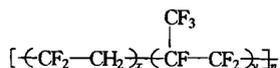
(1) 含氟烯烃氟橡胶类

① 偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物



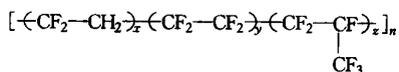
国外牌号 Kel-F ;国产牌号 FPM 2301、2302。

② 偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物



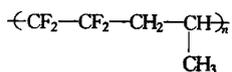
国外牌号 VitonA ;国产牌号 FPM 2601、2602。

③ 偏氟乙烯、四氟乙烯与六氟丙烯三元共聚物



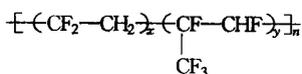
国外牌号为 VitonB ;国产牌号为 FPM 246。

④ 四氟乙烯与丙烯共聚物



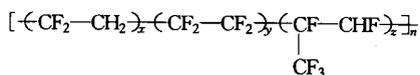
国外牌号为 Atlas ;国产牌号为 FPM 4000。

⑤ 偏氟乙烯与五氟丙烯共聚物



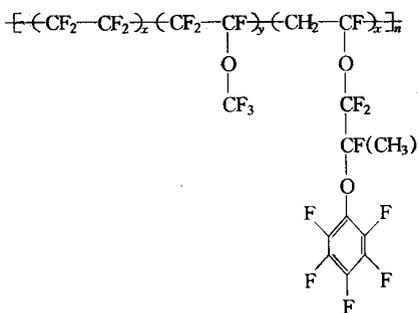
国外牌号为 Technoflon SL。

⑥ 偏氟乙烯、四氟乙烯与五氟丙烯三元共聚物

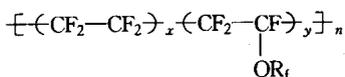


国外牌号为 Technoflon T。

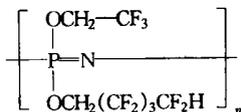
(2) 全氟醚橡胶 是四氟乙烯与全氟甲基乙烯醚的共聚物。如杜邦公司的 Kalrez 全氟醚橡胶分子结构如下：



日本大金工业公司的“ Daiel perfluor ”是四氟乙烯与全氟甲基乙烯基醚在有机碘存在下进行共聚合而生成的二元共聚物。其结构式如下：

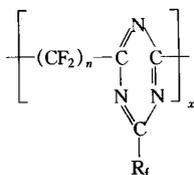


(3) 氟化磷腈橡胶 是一种以磷和氮原子为主链的半无机弹性体。其分子结构为：



为改善氟化磷腈橡胶的硫化性能,往往在聚合物中引入少量能提供交联点的第三单体如邻烯丙基苯氧基等,组成三元共聚物。我国生产的氟化磷腈橡胶即为此种三元共聚物,牌号为 FPNM 3700。国外牌号有 Firestone 公司生产的 PNF 200, Ethyl 公司生产的 Eypel-F。

(4) 全氟烷基三嗪橡胶 由美国 Hooker 化学公司和 DowComing 公司生产,商品牌号为 F-TA2。其分子结构为：



R_f 为氟烷基、氟碳链或氟醚链等,例如(CF₂)_xCF₃。

(5) 氟硅橡胶 是在甲基乙烯基硅橡胶的侧链上引入氟烷基或氟芳基而制成的聚合物。目前广泛应用的氟硅橡胶是甲基乙烯基三氟丙基硅氧烷橡胶,国产的商品牌号为 MFVQ。美国 3M 公司生产的氟硅橡胶商品牌号为 Syion FX 系列产品。

上述氟橡胶中,应用最广泛的是 Viton 型氟橡胶,即国产的 26 型氟橡胶。26 型氟橡胶可在 250℃ 下长期工作,在 320℃ 下短期使用。26 型氟橡胶在不同的高温下,可使用的如表 1-5 所示。

表 1-5 26 型 FKM 在不同高温下的使用时间

项 目	使用温度/℃			
	232	260	288	315
使用时间/h	3000	1000	240	48

在氟橡胶中,全氟醚橡胶的耐热性,除全氟三嗪橡胶外,超过其他各种氟橡胶。因为它具有全氟结构,所以耐热性高。全氟醚橡胶在 316℃ 下仍具有工作能力,在 260℃ 空气中数千小时,在 288℃ 下数百小时后仍能保持良好的强伸性能(见表 1-6)。在 300℃ 下老化 960h 后,拉伸强度降低 2/3,而扯断伸长率基本上保持不变。

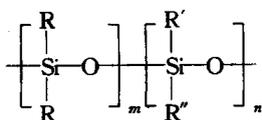
表 1-6 热老化对全氟醚橡胶(ECD-006)性能的影响

温 度 /℃	时 间 /h	100%定伸应力 保持率/%	拉伸强度保 持率/%	扯断伸长率 保持率/%	硬度(邵尔 A) 变化/度
232	12000	50	92	183	-4
260	2700	52	92	200	-3
288	670	48	62	267	-4
316	168	53	76	192	-3

氟橡胶中耐热性最好的是全氟三嗪橡胶,可在 300℃ 下稳定的工作,短时间(8h)使用温度可达 371℃。

7. 硅橡胶的耐热性

硅橡胶是以 Si-O 单元为主链,以有机基团为侧基的一类线性聚合物,是分子链兼具无机和有机性质的橡胶。硅橡胶的一般分子结构式如下:



式中 R、R'、R'' 均为有机基团，如甲基、乙烯基、苯基、三氟丙基等。硅橡胶的种类繁多，按照其化学结构分类热硫化型的硅橡胶有如下几种：

- (1) 二甲基硅橡胶(MQ)；
- (2) 甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)；
- (3) 甲基苯基硅橡胶(MPQ)；
- (4) 甲基苯基乙烯基硅橡胶(MPVQ)；
- (5) 亚苯基硅橡胶；
- (6) 亚苯醚基硅橡胶；
- (7) 氟硅橡胶；
- (8) 腈硅橡胶；
- (9) 肟硅橡胶。

硅橡胶是所有橡胶中耐热等级最高的一种橡胶，硅橡胶在不同温度下的使用寿命(保持原伸长率 50% 的时间)见表 1-7。硅橡胶在空气中热老化时，发生交联，其扯断伸长率降低的程度比拉伸强度的降低程度大得多。例如甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)，在 350℃ 下，在老化初期交联程度稍微降低，在 300℃ 时无变化，在 250℃ 时交联增加，继续老化时，交联程度的增加则与温度无关。

表 1-7 硅橡胶在不同温度下的使用寿命

温 度/℃	使 用 寿 命	温 度/℃	使 用 寿 命
-50 ~ +100	无限期长	260	3 个月 ~ 2 年
120	10 ~ 20 年	315	7d ~ 2 个月
150	5 ~ 10 年	370	6h ~ 7d
205	2 ~ 5 年	420	10min ~ 2h

硅橡胶耐干热空气老化性能优异，但不耐湿热老化。当空气中或试样中含有过量的水分时，硫化胶会发生强烈的降解。例如在绝对湿度为 7g/m³ 的空气中，硅橡胶在 315℃

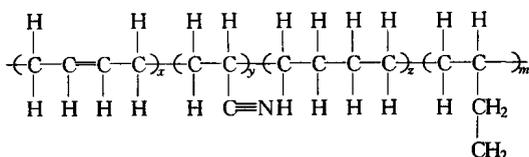
下老化 24h 后,硫化胶的强度基本不变;而当湿度为 $180\text{g}/\text{m}^3$ 时,试样则被损坏。此外硅橡胶在空气不流通的密闭老化条件下也会发生强烈降解,使性能恶化。

硅橡胶的耐热性主要取决于它的分子结构:甲基乙烯基硅橡胶和甲基苯基乙烯基硅橡胶,长期使用的最高温度为 250°C ,而乙基硅橡胶,长期使用的最高温度不超过 200°C 。随硅橡胶中苯基含量增加,耐热性提高。例如亚苯基硅橡胶、亚苯醚基硅橡胶耐高温达 300°C 以上。

在硅橡胶中,硼硅橡胶的耐热性最好。这种硅橡胶可在 400°C 下长期工作,在 $420\sim 480^\circ\text{C}$ 下可连续工作几小时。硼硅橡胶在 480°C 下老化 30min 后仍保持弹性;在 425°C (24h) 和 480°C 下 (2h) 老化后,拉伸强度的保持率分别为 61% 和 25.8% ,伸长率保持率分别为 73.1% 和 131% ,硬度变化分别 -7 度和 -23 度。

8. 耐热的丁腈橡胶新品种

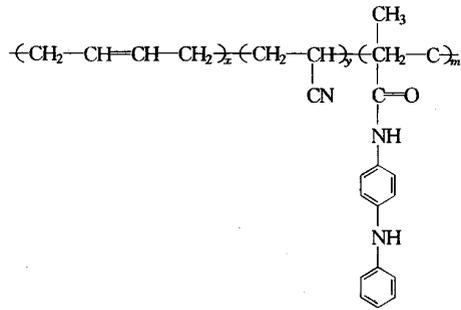
(1) 氢化丁腈橡胶(HNBR) 由于丁腈橡胶具有较好的耐油性和综合性能,所以它一直是耐油橡胶制品特别是密封制品中用量最大的一种橡胶。但是丁腈橡胶属于二烯烃类橡胶,其分子链上的双键多、不饱和度高,因此对热和氧的稳定性差。一般丁腈橡胶的耐热性不高,长期使用温度为 100°C ;即使用过氧化物硫化的丁腈橡胶,其长期使用温度也只能在 120°C ,很难达到 150°C 。为了提高丁腈橡胶的耐热等级和其他性能,拓宽丁腈橡胶的应用范围,日本瑞翁公司、德国拜耳公司于印年代中期开发出氢化丁腈橡胶。它是采用乳聚丁腈橡胶溶液加氢法,使丁腈橡胶分子链上的不饱和双键被氢加成为饱和键,故也叫高饱和丁腈橡胶。在加氢过程中并未破坏侧链上的氰基,仍具有丁腈橡胶的耐油性。由于加氢后绝大部分对热敏感的双键被消除,因而耐热性显著提高。氢化丁腈橡胶的分子结构为:



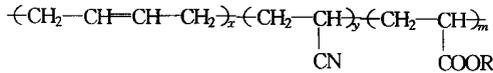
由氢化丁腈橡胶的分子链节中可见,其中包含有丙烯腈单元、乙烯单元、丁二烯单元和氢化乙炔基丁二烯单元。通过调节丙烯腈含量和饱和程度和粘度,即可制得各种高饱

和的氢化丁腈橡胶。氢化丁腈橡胶的耐热程度可达 175℃, 优于丁基橡胶和乙丙橡胶, 介于丙烯酸酯橡胶和氟橡胶之间。例如瑞翁公司的 7epol 2000 用过氧化物硫化的氢化丁腈橡胶硫化胶, 在 160℃ 的热空气中可连续使用 1000h 以上。

(2) 聚稳丁腈橡胶 聚稳丁腈橡胶是丁二烯、丙烯腈与聚合型防老剂通过乳液聚合而制得一种丁腈橡胶。聚合型防老剂在聚合时能进入二烯烃的主链并与其反应成为聚合物分子的一部分。因为防老剂已经与聚合物结合在一起, 所以不会因油、溶剂和热的作用而产生抽出、挥发、迁移等防老剂损耗的问题, 从而改善了丁腈橡胶的耐热性, 延长了使用寿命。由于结合性防老剂的作用, 使其具有优异的耐老化性能, 在有些场合可以代替氯醇橡胶和丙烯酸酯橡胶使用。与普通丁腈橡胶相比, 更适用于耐老化性强的制品中。其分子结构为:



(3) 丁腈酯橡胶 由丁二烯、丙烯腈和丙烯酸酯在乳液中共聚合而得到的三元共聚物。其分子结构为:



丁腈酯橡胶具有良好的耐热性, 配方、工艺与普通丁腈橡胶相似。可在煤油中于 -60 ~ +150℃ 范围内长期使用, 改善了丁腈橡胶的耐热性和耐寒性。

(4) 丁腈橡胶与三元乙丙橡胶共混 由于 EPDM 的不饱和度很低, 因而具有良好的耐热老化和臭氧老化性能。为改善含有大量双键的二烯类橡胶——丁腈橡胶的耐老化性能, 使其与 EPDM 共混。但由于两者相容性不好, 共硫化性很差, 导致硫化胶的力学性能下降。为解决这一问题, 人们进行了大量的研究工作, 其中用马来酸酐(MA)接枝三元乙

丙橡胶,然后再用接枝改性后的三元乙丙橡胶与丁腈橡胶共混,明显地改善了共混物耐热性和其他物理性能,见表 1-8。

表 1-8 NA 改性的 EPDM/NBR-26 共混物的性能

性能	EPDM/NBR 100/0	75/25		50/50		25/75		0/100
		未改性	改性	未改性	改性	未改性	改性	
硬度(邵尔 A)度	68	68	70	69	70	64	63	70
拉伸强度/MPa	13.8	8.5	13.5	6.9	11.9	10.7	14.6	14.1
扯断伸长率/%	630	606	435	495	486	574	656	633
100%定伸应力/hPa	1.9	1.5	2.3	1.5	2.7	1.4	2.0	1.5
扯断永久变形/%	18	42	20	24	16	24	16	19
热老化(100℃ × 70h)后: 伸长率变化率/%		-24 ~ -36						

(5)丁腈橡胶与氟橡胶共混 近年来,为了提高丁腈橡胶的耐热性、耐酸性汽油和耐加醇汽油的性能,对丁腈橡胶/氟橡胶共混进行了试验研究。通过电子显微镜观察了共混物的形态结构,发现选用超高丙烯腈含量(丙烯腈含量 48%)、门尼粘度较高的丁腈橡胶(例如 JSR 的 T404)与门尼粘度较低的氟橡胶(例如 VitonB-50)共混,得到的共混物是个丁腈橡胶/氟橡胶的非均相混合体系。假如氟橡胶呈连续相。则丁腈橡胶可通过共混使耐热性得到改善。即使氟橡胶不形成连续相,丁腈橡胶也被其保护而使耐热性得以改善。通过电镜观察共混物的相态结构可以看出,当丁腈橡胶/氟橡胶共混物的配比为 50/50 时,二者的海相和岛相难以区分。只有当氟橡胶的体积分数超过 60 质量份时,氟橡胶才能形成连续相。为了降低材料成本,应尽可能减少氟橡胶的配比,而又能形成氟橡胶连续相。通常可采用在共混物中添力口增容剂的方法来解决。研究结果表明,在此共混体系中,使用乙烯基丙烯酸酯弹性体(Vamac)作增容剂,可改善丁腈橡胶与氟橡胶的相容性,效果较好,见图 1-7 和图 1-8。

(6)NBR/Zn(MAA)₂合金 用含有离子键和不饱和键的不饱和羧酸锌盐如甲基丙烯酸锌(Zn(MAA)₂)与丁腈橡胶共混,制成天然橡胶/甲基丙烯酸锌合金。该合金材料具有较好的耐热氧化性能和热稳定性,见表 1-9 和图 1-9。

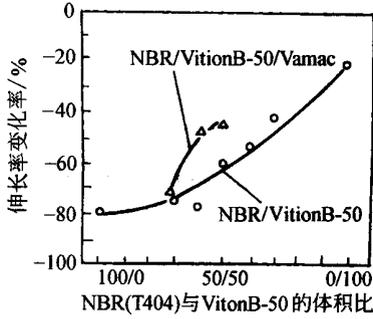


图 1-7 NBR/FKM 共混胶在 120×288h 后的

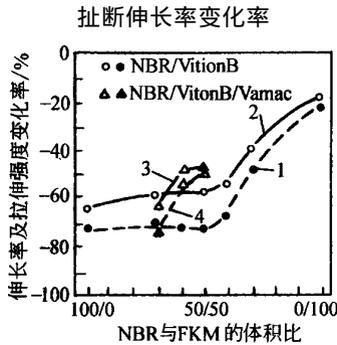


图 1-8 NBR(T40T)/VitonB-50 在 80℃酸性汽油

(燃油 C 含 1%质量份 LPO)中 72h 后伸长率

(2.3) 和拉伸强度(1.4)的变化率

表 1-9

NBR/Zr(MAA)₂ 合金的物性和热空气老化系数

性能	NBR/Zr(MAA) ₂ 合金中 Zr(MAA) ₂ 用量质量份					炭黑填充 的 NBR HAF50 份
	0	20	40	60	80	
100%定伸应力/MPa	1.1	4.4	6.6	11.0	12.2	2.7
拉伸强度/MPa	3.6	20.5	33.6	36.3	30.4	21.7
撕裂强度/kN·m ⁻¹	17.0	44.1	65.7	64.3	57.1	40.2
扯断伸长率/%	720	480	440	360	280	500
硬度(邵尔 A)度	48	60	76	83	90	67
热空气老化系数						
100℃×72h	0.91	0.91	0.90	0.88	0.85	0.80
120℃×72h	0.80	0.78	0.73	0.70	0.65	0.58

注:试验配方为 NBR100,氧化锌 5.0,硬脂酸 1.0,防老剂 D 1.0 S 0.4,DCP1.5,其他如上表。

从表 1-9 可见,含甲基丙烯酸锌 40~60 质量份的丁腈橡胶/甲基丙烯酸锌合金,其耐热老化性能优于含 50 质量份高耐磨炭黑的普通丁腈橡胶为基础的硫化胶。从图 1-9 可见,丁腈橡胶和丁腈橡胶/甲基丙烯酸锌合金二者的热失重起始温度基本上相同,但后者的热裂解温度却高于前者,说明具有较好的热稳定性。

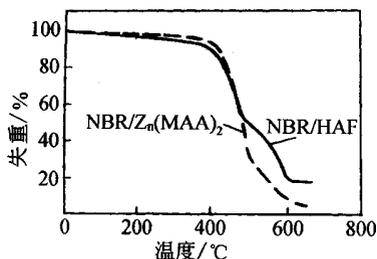


图 1-9 NBR 硫化胶和 NBR/Zn(MAA)₂

(60 质量份)合金的 TS 曲线

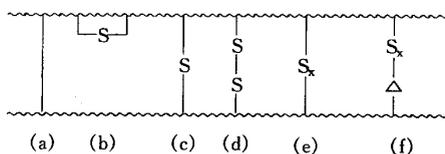
根据各种橡胶的耐热性,其使用范围如表 1-10 所示。

表 1-10 各种橡胶的使用温度范围

使用温度范围/°C	适用的橡胶
70 ~ 100	NR, SBR
100 ~ 130	CR, NBR, CO
130 ~ 150	CSM, IIR, EPDM
150 ~ 180	ACM, HNBR
180 ~ 200	23 型 KFM, 四丙 KFM
200 ~ 250	Q, 26 型 KFM
> 250	氟化腈橡胶、全氟醚橡胶、三嗪氟橡胶、硼硅橡胶

第二节 硫化体系选择

在设计耐热橡胶配方时,硫化体系的选择很重要。不同的硫化体系,形成不同的交联键,从而造成不同的硫化胶网络类型。不同硫化体系可以形成如下的交联结构:



- (a) —C—C— (过氧化物交联);
- (b)(c) 单硫键—C—S—C— (低硫 + 高促 + 金属氧化物);
- (d) 二硫键—C—S—S—C— (低硫 + 高促 + 金属氧化物);
- (e) 多硫键—C—S_x—C— (高硫 + 促进剂 + 金属氧化物);
- (f) 多硫键 + 离子键 (高硫 + 促进剂 + 金属氧化物)

各种交联键的键能和吸氧速度不同。键能愈大则硫化胶的耐热性愈好,吸氧速度越慢,硫化胶的耐热氧化性能越好。不同类型交联键的键能与吸氧速度如表 1-11 所示。

表 1-11 不同类型交联键的键能和吸氧速度

交联键类型	键解离能 /kcal · mol ⁻¹	吸 氧 速 度
		100℃下在空气中吸氧达 0.5%时的时间/h
—C—C—	63	118
—C—S—C—	35	53
—C—S _x —C—	27-28	27

由表 1-11 可见,不同类型交联键的热稳定性按如下顺序排列:—C—C— > —C—SC— > —C—S_x—C—。在常用的硫化体系中,过氧化物硫化体系的耐热性最好。过氧化物在不同类型的橡胶中,脱氢反应中所需要的能量也不同。即使过氧化物自由基所赋予的能量相同,但交联密度也会有所不同。一般说来,硅橡胶、乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、乙烯—醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、氯化聚乙烯和聚氨酯橡胶,都可以用过氧化物充分硫化。过氧化物也可使丁腈橡胶达到满意的硫化,但过氧化物硫化天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶时则有问题,而丁基橡胶非但不能用过氧化物硫化,反会被过氧化物所分解。

橡胶的结构对过氧化物硫化有决定性的影响。例如,含有乙烯基 0.12% ~ 0.5% 的甲基乙烯硅橡胶和甲基苯基乙烯基硅橡胶的硫化时间,为不含乙烯基的甲基苯基硅橡胶的一半。

目前,三元乙丙橡胶的耐热配合,几乎都采用过氧化物硫化。用过氧化物硫化的三元

乙丙橡胶硫化胶的耐热性优于其他低硫、高硫硫化体系,见图 1-10。

用过氧化物硫化的三元乙丙橡胶硫化胶,经长时间热老化后的物理性能如表 1-12。

表 1-12 热老化对过氧化物硫化的 EPDM 硫化胶性能的影响

温 度 /℃	老化时间 /h	100%定伸应 力/MPa	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	硬度(邵尔 A) /度
—	—	1.6	10.5	530	53
100	1008	1.7	9.5	510	56
120	1008	2.0	8.0	320	62
135	1008	2.4	7.4	250	65
150	240	2.8	7.5	220	61
150	504	3.2	5.7	160	66
150	744	—	4.0	70	72
150	1008	—	5.3	40	84

单独使用过氧化物硫化三元乙丙橡胶时,存在交联密度低、热撕裂强度低、硫化返原等问题。因此用过氧化物硫化三元乙丙橡胶时,要避免单独使用有机过氧化物,最好是用某些共交联剂或活性剂并用。例如加入少量硫黄能提高过氧化物硫化胶的力学性能,但其耐热性有所降低。而用其他共交联剂代替硫黄时,其耐热性不降低,这类共交联剂如双马来酰亚胺、三烯丙基氰尿酸酯、对苯醌二肟、三烯丙基柠檬酸酯、六亚甲基二胺、TMTD 等。例如使用对苯醌二肟作为三元乙丙橡胶过氧化物硫化的共交联剂时,只要配合 0.2~1 质量份,其硫化胶的耐热性就显著提高,见表 1-13。

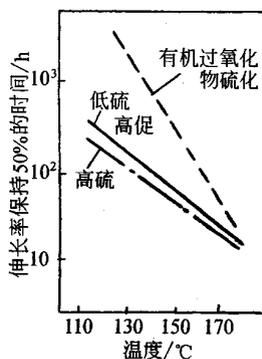


图 1-10 EPDM 不同硫化体系的耐热性

表 1-13

共交联剂对苯醌二肟对 DCP 硫化的 EPDM 耐热性的影响

性 能	对苯醌二肟用量/质量份					
	0	0.2	1	3	5	10
拉伸强度/MPa	7.2	6.5	5.9	6.0	6.4	6.7
扯断伸长率/%	660	650	580	590	655	620
200%定伸应力/MPa	2.3	2.3	2.4	2.5	2.3	2.4
硬度(邵尔 A)度	54	55	57	58	58	59
140°C × 4d 老化后：						
拉伸强度保持率/%	36	95	101	94	95	96
伸长率保持率/%	16	90	93	78	79	77

注：基本配方为 EPDM 100，陶土 100，氧化锌 0.5，硬脂酸 1，比 P 2.7，对苯醌二肟变量。

以往氯磺化聚乙烯橡胶用过氧化物硫化比较困难，很难得到交联密度高的硫化胶。如今采用三烯丙基氰尿酸酯或甲基丙烯酸酯或双马来酰亚胺作共交联剂，再并用少量 EVA，就可达到有效的交联，制造出耐热性优良的氯磺化聚乙烯硫化胶，其耐热性能比通用硫化体系有明显的提高，见表 1-14。

表 1-14 CSM 用过氧化物硫化和通用硫化体系硫化时的耐热性比较

(伸长率下降到 100% 的时间)

温度/°C	通用硫化体系	过氧化物硫化体系
150°C	20d	50d
160°C	2d	20d
175°C	—	10d
190°C	—	5d
200°C	—	2d

从耐热性的角度讲,氯化聚乙烯,采用过氧化物和二烯丙基氰尿酸酯并用的耐热配合后,可以得到比氯磺化聚乙烯(以促进剂硫化)优良的耐热性,见图 1-11。

有机硅改性的乙丙橡胶(SEP)用过氧化物硫化时,比促进剂硫化时的耐热性提高 10°C,比未改性的三元乙丙橡胶耐热性提高 20°C,见图 1-12。

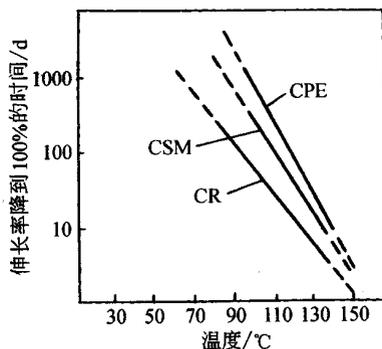


图 1-11 过氧化物硫化的 CPE 的耐热寿命

用过氧化物硫化的丁腈橡胶,其耐热性优于有效硫化体系、半有效硫化体系和传统硫化体系。但不如用镉镁硫化体系硫化的丁腈橡胶。因为用过氧化物硫化丁腈橡胶时,虽然硫化胶的耐降解性优异,但在空气中长时间热老化时会发生交联。而用镉镁硫化体系硫化的丁腈橡胶,不生成热老化时能使橡胶交联的硫化副产物,因此能显著提高丁腈橡胶

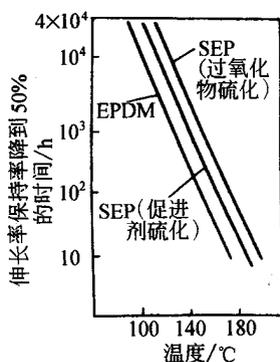


图 1-12 过氧化物硫化的 SEP

的耐热寿命曲线

的耐热性。镉镁硫化体系的组成如下：氧化镉 2~5 质量份，氧化镁 5 质量份；二乙基二硫代氨基甲酸镉 2.5 质量份，促进剂 DM1.0 质量份。镉镁硫化体系和过氧化物硫化的丁腈橡胶耐热性对比见表 1-15。

表 1-15 镉镁硫化体系和过氧化物硫化的 NBR 在空气中的耐热性对比

温度 /°C	时间 /h	过 氧 化 物			镉 镁 硫 化 体 系		
		拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	硬度 (邵尔 A)度	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	硬度 (邵尔 A)度
—	—	13.2	380	68	13.0	440	70
120	1000	6.4	20	92	15.8	75	87
150	72	6.8	20	90	9.2	80	79

值得注意的是，镉镁硫化体系并非对所有的丁腈橡胶都有效果。对于 Hycar 1034 和 1042 丁腈橡胶，提高耐热性效果显著，而对于 Hycar 1032、1052 和 1072 丁腈橡胶的耐热性则变化不大，其原因有待进一步研究。也有资料报道，镉镁硫化体系对含稳定剂的特制丁腈橡胶特别有效。也有文献报道，含促进剂 TMTD、DM、二硫代吗啡啉和抗氧化剂 4020 各 2 份的丁腈橡胶的耐热性，比用过氧化物和镉镁硫化体系还好。

不同橡胶耐热硫化体系的配合有不同的特点。除选用上述过氧化物硫化体系外，对丁基橡胶而言，可采用胍类和树脂硫化体系。树脂硫化的丁基橡胶耐热性最好，与其他硫化体系的对比见表 1-16。

只有用树脂硫化的丁基橡胶，才具有在 150~180°C 下长期工作的能力。

第三篇 特种橡胶的配方设计

表 1-16 在 160℃ 下不同硫化体系对皿耐热性的影响

硫化体系质量份	老化时间 /h	性能变化百分率/%			硬度变化 /度
		100%定伸应力	拉伸强度	扯断伸长率	
S1.25 ,促进剂 M1.5 TMTD 1.25	48	24	8	109	-18
S2 ,促进剂 M0.5 ,TMTD1	48	23	4	92	-23
S1 ,DM0.5 ,二乙基二硫代氨基甲酸镉 2	48	32	9	111	-14
DTDM 2 ,T ,MTD3	48	53	3	40	-9
对二苯酰苯醌二肟 6 ,铅丹 10 ,对苯醌二肟 1.5	96	20	4	85	-12
TMTD4 ,铅丹 5	96	55	11	72	-12
S2 ,TMTD4 ,对苯醌二肟 2	96	64	23	91	-2
树脂 SP-137①10 ,CR5	96	200	64	56	+17

①叔丁基苯酚甲醛树脂。注：基本配方为 IR(不饱和度为 1.6%)100 ,氧化锌 5 ,硬脂酸 1 ,HAF 炭黑 50。

氯化丁基橡胶用硫黄硫化时 ,耐热性不好。用亚乙基硫脲硫化时 ,耐热性最好 ,但因其有毒性 ,所以耐热性氯化丁基橡胶常用氧化锌、促进剂丁 TMTD 和 DM4 硫化 ,也可采用树脂硫化。不同硫化体系对氯化丁基橡胶耐热性的影响 ,见表 1-17。

表 1-17 不同硫化体系对 CIIR 耐热性的影响

硫化体系	150℃ × 480h 老化 后性能变化百分率/%		175℃ × 120h 老化后性 能变化百分率/%	
	拉伸强度	扯断伸长率	拉伸强度	扯断伸长率
氧化锌、TMTD、DM	28	30	25	31
亚乙基硫脲、氧化锌	33	34	35	29
酚醛树脂、氧化锌	26	30	24	20

丙烯酸酯橡胶可分为氯原子型、环氧基型、羧基型三大类,要根据各个类别来选择耐热的硫化体系。见表 1-18。

表 1-18 ACM 的硫化体系和耐热性

类别	硫化体系	耐热性
氯原子型 含(EVE型号)	HMDAC ^① /OBt.P ^② 促进剂 EU/铅丹 三亚乙基四胺/促进剂 DM 硬脂酸钾/促进剂 TRA 或 EU	要使用标准等级聚合物和耐热性良好的硫化体系 HMDAD/DBLP
活性氯基团型	皂/硫黄 皂/IRA 有机碳酸铵 碳酸二胺	皂/硫黄体系耐热性良好;硫黄 0.5 质量份以下时,用硬脂酸钾较好
环氧基型	促进剂 PE 安息香酸铵	交联点单体使用醚类比较优良(在使用安息香酸铵时要注意)
羧基型(Vamac型)	HMDAC/促进剂 DPG 亚甲基二苯胺 /促进剂 DPG 六亚甲基二胺氨基甲酸酯/DPG	使用多胺硫化剂,耐热性优良

①氨基酸六亚甲基二胺。

②碱式亚磷酸铅。

氯醇橡胶分子结构中没有双键,不能用硫黄或过氧化物硫化体系硫化。其硫化剂使用金属氧化物或金属盐(氧化锌、氧化铅、碱式碳酸铅、碱式邻苯二酸铅),同时并用促进剂。使用氧化铅/亚乙基硫脲硫化体系时,耐热性较好。使用亚磷酸二铅或邻苯二甲酸二铅时,耐热性比氧化铅好。

氟橡胶用二元酚/苄基三苯基氯化磷或二元酚佃丁基氢氧化铵硫化时,其耐热性优于多胺交联的氟橡胶。采用过氧化物硫化时,必须并用共交联剂,如 TATM(三烯丙基异氰脲酸酯),这样可使氟橡胶的耐湿热性能提高。使用双酚 A 之类的芳香族二醇作为交联剂与季铵盐之类的助剂并用,进行多元醇交联,可以形成醚键,故耐热性优良。

第三节 防护体系的选择

耐热橡胶必须选用高效耐热型防老剂。各种耐热橡胶常用的耐热防老剂如表 1-19 所示。

表 1-19 各种耐热橡胶的耐热防老剂

胶 种	防 老 剂
NBR	RD、MB、BLE、DNP、4010、4010NA
CHR、ECHR	2246、NBC、防老 D、RD、4010NA
EPDM	NBC、BLE、4010NA
CIIR	2246、BLE
ACM	RD

在胶料中加入抗氧剂,可以延迟热氧化过程。为防止合成橡胶在贮存过程中氧化,许多合成橡胶在合成过程中加有少量的抗氧剂。但对高温下长期使用的耐热橡胶而言是远远不够的,因此在耐热橡胶配方中还要添加一定数量的防老剂。增加防老剂用量虽然对硫化胶的耐热性有利,但由于防老剂的最大用量通常受到其在胶料中的溶解度所限制,所以一般采用几种防老剂并用。防老剂并用时,其协同效应对提高防老剂的防护效果具有重要意义。

橡胶制品在高温下使用过程中,防老剂可能因挥发、迁移等原因迅速损耗,从而引起制品损坏。例如防老 D、BLE、4010NA、264 在 120℃ 下,放置 1h,其挥发量分别为:防老 D、BLE45%、4010NA88%、264 96%。试验表明,添加在丁腈橡胶中的不同防老剂,原始硫化胶和防老剂被抽提过的硫化胶,在空气中热老化(120℃ × 144h)后,其扯断伸长率的降低如表 1-20 所示。

表 1-20

防老剂对 NBR 硫化胶热老化后性能的影响

防老剂	120°C × 144h 老化后的扯断伸长率降低率/%	
	未抽提过的 N 巯硫化胶	抽提过的 NBR 硫化胶
4010	31	85
H	34	70
DNP	30	92
<i>N,N'</i> -二环己基对苯二胺	24	77

综上所述,在耐热橡胶配方中,应使用挥发性小的防老剂或分子量大的抗氧化剂,最好是使用能与橡胶进行化学结合的聚合型或反应型防老剂,这样可以降低防老剂的损耗。

第四节 填充体系的影响

一般无机填料比炭黑有更好的耐热性,在无机填料中对耐热配合比较适用的有白炭黑、活性氧化锌、氧化镁、氧化铝和硅酸盐。例如:在丁腈橡胶中,炭黑的粒径越小,硫化胶的耐热性越低;白炭黑则可提高其耐热性,氧化镁和氧化铝对提高丁腈橡胶的耐热性有一定的效果。

不同类型的填料对过氧化物硫化的耐热橡胶有一定的影响。如果填充剂在橡胶脱氢之前产生出质子,会使过氧化物自由基饱和,从而妨碍硫化。同样由于脱氢产生的橡胶自由基为填料产生的质子饱和时,也会妨碍硫化反应。

具有酸性基团的过氧化物,如过氧化二苯甲酰等,它们对酸性填料是不敏感的,而对那些没有酸性基团的过氧化物,如过氧化二异丙苯等,则有强烈影响,会妨碍硫化反应。酸性填料对烷基过氧化物(二叔丁基过氧化物等)的影响,要比芳香族过氧化物(过氧化二异丙苯等)小。

碱性填料对含有酸性基团的过氧化物影响较大,也会使过氧化物分解。

炭黑对过氧化苯甲酰的硫化有不良影响。炉法炭黑对过氧化二异丙苯几乎没有影响,而槽法炭黑因呈酸性而妨碍其硫化。

硅系填充剂一般呈酸性、会妨碍过氧化二异丙苯硫化,但对二叔丁基过氧化物没有什么影响。

第五节 软化剂的影响

一般软化剂的分子量较低,在高温下容易挥发或迁移渗出,导致硫化胶硬度增加、伸长率降低。所以耐热橡胶配方中应选用高温下热稳定性好,不易挥发的品种,例如高闪点的石油系油类,分子量大的软化点高的聚酯类增塑剂、以及某些低分子量的齐聚物如液体橡胶等。

耐热的丁腈橡胶最好使用古马隆树脂、苯乙烯-茛树脂、聚酯和液态丁腈橡胶作软化剂。

氯磺化聚乙烯橡胶可以采用酯类、芳烃油和氯化石蜡。以氯化石蜡为软化剂时耐热性较好。

对于耐热的丁基橡胶,建议使用古马隆树脂的用量不超过 5 质量份,也可以使用 10~20 质量份凡士林或石蜡油、矿质橡胶和石油沥青树脂。

乙丙橡胶通常采用环烷油和石蜡油作软化剂。

第二章 耐寒橡胶

橡胶的耐寒性,可定义为在规定的低温下保持其弹性和正常工作的能力。许多橡胶制品经常要在较低的环境温度下工作。硫化橡胶在低温下,由于松弛过程急剧减慢,硬度、模量和分子内摩擦增大,弹性显著降低,致使橡胶制品的工作能力下降,特别是在动态条件下尤为突出。

硫化胶的耐寒性能主要取决于高聚物的两个基本特性——玻璃化转变和结晶。两者都会使橡胶在低温下丧失工作能力。

对于非结晶型(无定型)橡胶而言,随温度降低,橡胶分子链段的活动性减弱,达到玻璃化温度(T_g)后,分子链段被冻结,不能进行内旋转运动,橡胶硬化、变脆,呈类玻璃态,丧失了橡胶特有的高弹性。因此,非结晶型橡胶的耐寒性,可用玻璃化温度(T_g)来表征。实际上,即使在高于玻璃化温度的一定范围内,橡胶也会发生玻璃化转变过程,使橡胶丧失弹性体的特征。这一范围的上限称为脆性温度(T_b),也即硫化胶只有在高于脆性温度时才有使用价值。因此工业上常以脆性温度作为橡胶制品耐寒性的指标,但是脆性温度不能反映结晶性橡胶的耐寒性。

因为结晶型橡胶往往在比玻璃化温度高许多的低温下便丧失弹性,这些橡胶的最低使用温度极限,有时甚至可能高于玻璃化温度 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 。橡胶结晶过程和玻璃化不同,结晶过程需要一定的时间,当其他条件相同时,弹性丧失的速度和程度,与持续的温度和时间有关。例如,在结晶速度最大的温度下,聚丁二烯橡胶只需经过 $10\sim 15\text{min}$ 即开始丧失弹性,而天然橡胶则需经过 $120\sim 180\text{min}$ 才开始丧失弹性。结晶型橡胶在低温下工作能力的降低,短则几小时,长则几个月不等。因此,对结晶型橡胶耐寒性的评价不能只凭试样在低温下短时间的试验,需考虑到在贮存和使用期间结晶过程的发展。例如甲基苯基乙烯基硅橡胶(MPVQ)在 -75°C 下放置 5min 后,其拉伸耐寒系数为 1.0 ,但经过 $30\sim 120\text{min}$ 后,则降低为零。结晶型橡胶结晶最终结果和玻璃化时一样,硬度、弹性模量、刚

性增大,弹性和变形时的接触应力降低,体积减小。例如 -50°C 下,结晶的聚丁二烯橡胶的弹性模量,比无定型的同种橡胶高 $19\sim 29$ 倍。结晶硫化胶的硬度可高达 $90\sim 100$ (邵尔A)度。形变能大大加速结晶过程,使弹性下降的温度升高。

硫化胶的耐寒性与胶种和软化增塑体系关系密切。选择适当的硫化体系,亦可使耐寒性有所改善。

第一节 橡胶的选择

玻璃化温度是橡胶的分子链段由运动到冻结的转变温度,而链段运动是通过主链单键内旋转实现的。因此,分子链的柔性,是决定橡胶耐寒性的关键。分子链的柔性,与橡胶的分子结构有关。一般规律如下:

主链中含有双键和醚键的橡胶,例如聚丁二烯橡胶、天然橡胶、氯醇橡胶和硅橡胶,具有良好的耐寒性。

主链不含双键,而侧链含有极性基团的橡胶,例如丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氟橡胶,其耐寒性最差。

主链含有双键,而侧链含有极性基团的橡胶,例如丁腈橡胶、氯丁橡胶,其耐寒性居中。

二烯类橡胶的结晶性能与其分子结构的规整性有关,结构愈规整则愈容易结晶,例如高顺式-1,4或高反式-1,4结构的橡胶,结晶能力最强;如反式-1,4结构含量在 $30\%\sim 50\%$ 时,不发生结晶。用共聚、异构化、环化、化学改性等方法可破坏橡胶结构的规整性,使其结晶能力降低。

各种结晶型橡胶,出现结晶时的温度上限和温度下限,以及结晶速度最大时的温度是不同的,见表2-1。

第二章 耐寒橡胶

表 2-1 各种橡胶的结晶温度

胶 种	结晶温度范围/°C		结晶速度最大时的温度/°C
	上 限	下 限	
NR、IR	5	-40	-25
BR	-20	-80	-55
CR	10	-30	-10
Im	-20	-50	-40
MVQ	-30	-110	-80
PUR	50	-40	-5 ~ -10

从上述分子结构和结晶情况分析,硅橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶、乙丙橡胶具有良好的耐寒性;丁基橡胶、丁苯橡胶的耐寒性尚可;丁腈橡胶、氯丁橡胶的耐寒性不如上述非极性橡胶;丙烯酸酯橡胶和氟橡胶的耐寒性最差。各种橡胶的低温特性如表 2-2 所示。

表 2-2 各种橡胶的低温特性

胶 种	低温特性值/°C ^①					炭黑用量 /质量份	
	T_g	T_b	T_{10}	T_{50}	T_{70}		
BR	-70 以下	-70 以下				SAF	50
NR	-62	-59	-59	-53	-48	SAF	50
SBR	-51	-58	-47	-41	-38	SAF	50
IIR	-61	-46	-56	-46	-42	SAF	50
CR(W 型)	-41	—	-38	-25	-6	SAF	50
CR(WRT 型)	-40	-37	-37	-28	-10	SAF	50

胶 种	低温特性值/℃ ^①					炭黑用量 /质量份	
	T_g	T_b	T_{10}	T_{50}	T_{70}		
NBR(Hycar1041)	- 15	- 20	- 14	- 10	- 7	SAF	50
NBR(Hyear1042)	- 27	- 32	—	—	—	SAF	50
CnR(HT - 1068)	- 56	- 45	- 45	- 32	- 23	FEF	30
CC(Hydrin100)	- 25	- 19	- 18	- 12	- 9	FEF	30
(3Q(Hydrin200)	- 46	- 40	- 36	- 30	- 29	PEF	30
CPE(Hypa40)	- 27	- 43	- 6	+ 6	+ 7	PEF	40
ACM	—	- 18	- 18	- 8	- 3	FEF	45
FKM(G501)	—	- 36	- 14	+ 9	+ 15	FT	30
PSR(FA)	- 49	—	- 42	- 30	- 18	FT	30
PUR	- 32	- 36	- 22	- 13	- 7	FT	25

① T_g ——由吉门扭转试验测得玻璃化温度 ; T_b ——由脆性温度测试仪测得的脆性温度 ; T_{10} 、 T_{50} 、 T_{70} ——由 TR 试验测得的数据。

由表 2-2 可以看出 :在通用橡胶中顺丁橡胶、天然橡胶的玻璃化温度 T_g 和脆性温度 T_b 最低 ,耐寒性最好 ,其次是丁苯橡胶和丁基橡胶 ;在极性橡胶中 ,共聚氯醇橡胶的耐寒性较好 ,WRT 型氯丁橡胶的耐寒性优于 W 型氯丁橡胶 ,在丁腈橡胶中随丙烯腈含量增加 ,耐寒性降低 ,高丙烯腈含量的丁腈橡胶 ,丙烯酸酯橡胶和氟橡胶的耐寒性最差。

表 2-3 列出了在我国高寒地区海拉尔试验站测试的各种橡胶在不同的低温自然环境下的物理性能。

第二章 耐寒橡胶

表 2-3 各种橡胶在不同的自然低温条件下的物性

胶种	拉伸强度/MPa					扯断伸长率/%					硬度(邵尔 A)度				
	自然温度/°C					自然温度/°C					自然温度/°C				
	15	5	-5	-15	-25	15	5	-5	-15	-25	15	5	-5	-15	-25
MVQ	1.8	2.2	1.8	2.3	2.8	215	224	183	262	237	45	45	50	51	53
FICM	13.6	15.4	17.1	18.8	18.5	360	333	366	281	272	80	78	84	94	97
EPR	—	—	13.5	13.5	14.2	—	—	474	428	400	—	—	96	92	94
EPDM	16.5	20.1	19.9	—	23.1	328	337	332	—	373	74	75	75	—	74
BR	14.7	14.7	15.8	16.7	18.3	300	314	306	300	308	73	72	71	73	70
ACM	16.9	17.1	17.1	17.5	25.7	216	157	192	140	64	82	83	93	96	98
NBR	13.5	15.0	16.7	15.8	16.1	496	494	522	463	462	71	69	76	78	81
NR	12.3	12.7	13.4	14.3	14.4	456	431	430	397	392	64	65	67	68	63
NBR	15.6	19.2	18.2	22.4	26.5	212	156	143	140	154	86	90	91	91	89
NBR /PVC	22.2	23.2	22.2	30.7	30.3	175	163	171	135	105	95	97	94	97	98
CSM	—	—	23.4	22.3	24.2	—	—	383	316	302	—	—	78	89	95
CSM (耐寒型)	—	—	15.8	18.2	18.1	—	—	488	440	—	—	—	59	67	76

由表 2-3 低温下的性能变化情况可以看出:硅橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶耐寒性最好,在 -25°C 下伸长率基本不变或变化很小,没有变硬现象,仍能保持良好的弹性;三元乙丙橡胶的耐寒性也较好,而其他极性橡胶,尤其是丙烯酸酯橡胶、氟橡胶在低温下的扯断伸长率明显降低,硬度显著增大,出现硬化现象。

在耐寒性能较差的橡胶中并用耐寒性好的橡胶,可以提高并用胶的耐寒性。例如在丁苯橡胶中并用顺丁橡胶,可改善其耐寒性,见图 2-1。一般在低温下使用的橡胶,除低温性能外还要求其他性能。例如在低温油介质中使用的橡胶制品,如果只选用耐寒性好

橡胶,往往不能满足耐油性的要求,而只选用耐油橡胶如丁腈橡胶时,耐寒性又难以满足要求。此时即可在丁腈橡胶中并用部分耐寒性较好的橡胶如天然橡胶,在保证耐油的前提下,改善其耐寒性,见图 2-2。

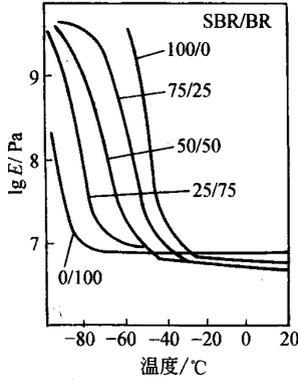


图 2-1 SBR/BR 并用硫化胶的模量与温度的关系

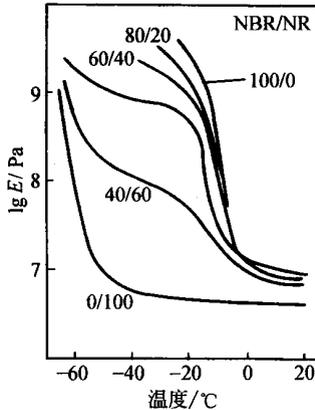


图 2-2 NBR/NR 并用硫化胶的模量与温度的关系

近年来开发的氢化丁腈橡胶,不仅大大地提高了丁腈胶的耐热性、耐臭氧老化性、耐介质性能,而且改善了丁腈橡胶的耐寒性,脆性温度可达 -50°C ,为解决极性橡胶的耐寒性开辟一条新途径。

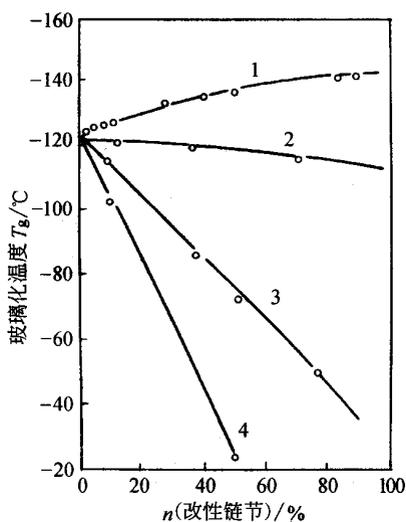
目前在所有的橡胶中,硅橡胶的玻璃化温度最低,是耐寒性最好的橡胶。它可以在超低温下,保持弹性和密封工作能力,是目前最能适应航天工业要求的耐寒橡胶。俄罗斯用非结晶性硅橡胶制成了在 -60°C 、 -90°C 、 -100°C 和 -120°C 等低温下长期工作的橡胶制品。各种硅橡胶在低温下的长期工作温度见表 2-4。

表 2-4

各种硅橡胶低温下长期工作温度

硅橡胶品种	低温下长期工作温度/°C
二甲基硅橡胶 (MQ)	-60°C
甲基乙烯基硅橡胶 (MVQ)	-60 ~ -70°C
苯基硅橡胶	-70°C
甲基苯基乙烯基硅橡胶 (MPVQ)	-70 ~ -100°C
甲基乙基硅橡胶	-100°C
乙基硅橡胶	-90 ~ 120°C
氟硅橡胶 (FMVQ)	-60°C

为进一步改善硅橡胶的耐寒性能(关键是抑制其结晶过程),通过共聚改性,在聚二甲基硅氧烷分子链中,引入体积较大的结构单元,以破坏分子链的规整性,抑制其结晶过程。选择合适的改性链节并调节其含量,虽然改性的硅橡胶玻璃化温度 T_g 有小幅度的上升或下降,但却降低了硅橡胶的结晶速率,抑制了结晶过程,从而使硅橡胶的耐寒性得以改善,见图 2-3。

图 2-3 改性链含量对硅橡胶 T_g 的影响

- 1 - 二乙基硅橡胶 2 - 甲基丙基硅橡胶;
3 - 甲基苯基硅橡胶 4 - 二苯基硅橡胶

第二节 增塑剂的影响

增塑剂是耐寒橡胶制品配方设计中除生胶之外,对耐寒性影响最大的配合剂。通常在聚合物中加入增塑剂起增塑作用的目的,概括起来有如下几点:

- a. 将聚合物由玻璃态转变为高弹态,以显著提高其形变能力,并使形变可逆;
- b. 降低聚合物的松弛温度,以减少形变时所产生的应力,从而达到防止脆性破坏的目的;
- c. 降低弹性体的玻璃化转变温度,以提高其耐寒性;
- d. 降低给定温度下的粘度或给定应力下的粘性流动温度,从而改进聚合物的加工性能;
- e. 提高玻璃态聚合物的冲击强度。

对于一般的增塑塑料而言,制品在使用过程中受到可逆形变不大的情况下,其使用温度的下限是脆性温度。脆性温度相应于次级转变点,一般远低于玻璃化温度。与塑料不同。经过化学交联的硫化橡胶,其高弹性来源于形变条件下交联点之间链段构象的可逆变化。由于交联大分子之间的相互位置被固定,避免了聚合物的粘性流动,所以在聚合物玻璃化温度以上仍可实现可逆形变。硫化橡胶通常是在高度可逆形变区域工作的,其耐寒性指标不是次级转变点而是硫化橡胶的玻璃化温度。在接近玻璃化温度时,大分子构象转变的速度很小,从而会失去橡胶的基本使用特性——高弹形变。正是基于这种原因,橡胶的耐寒系数才采用室温(25℃)下的形变值(ϵ_{25})与指定温度下的形变值(ϵ_i)之比来表示,即在一定应力下,耐寒系数 K 为:

$$K = \epsilon_i / \epsilon_{25}$$

显然,当温度接近 T_g 时,与室温下形变值相比,接近 T_g 的形变值很小, K 值接近于零。加入增塑剂可使高弹态的范围向低温方向扩展。

对非结晶橡胶,随着温度接近玻璃化温度,耐寒系数下降。而对结晶型橡胶,其结晶速度最大的温度在 T_g 之上。结晶可大大降低橡胶的高弹性,此时加入增塑剂,可使最大

结晶速度的温度移向低温,从而使其耐寒性得以改善。例如,丁苯橡胶(苯乙烯含量15%)加入40%丁二酸二异辛酯、磷酸三(2-7-基己基)酯或己二酸二丁氧基乙酯,可使硫化胶的耐寒性(T_g)由 -66°C 降至 -77°C 。

综上所述,加入增塑剂能提高橡胶分子链的柔性,从而改善硫化胶的耐寒性。提高耐寒性常用的增塑剂有:癸二酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸甲酚二丁酯、氯化石蜡和其他增塑剂。一般加入凝固点较低的增塑剂,可降低硫化胶的玻璃化温度。反之,若增塑剂的凝固点温度较高,则可使硫化胶的 T_g 提高。从提高硫化胶耐寒性的角度出发,增塑剂的选择,必须充分估计增塑剂对玻璃化温度的影响。对于结晶型橡胶而言,含有大分子的增塑剂,能有效地抑制硫化胶的结晶作用,但对玻璃化温度影响较小。增塑剂的类型和用量,由橡胶的品种和制品的耐寒性指标决定。各种非极性橡胶常用的耐寒增塑剂,如表2-5所示。

表 2-5 各种非极性橡胶常用的耐寒增塑剂

胶种	增 塑 剂
NR、IR	癸二酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸甲酚二丁酯
BR	邻苯二甲酸酯类、己二酸酯
SBR	癸二酸二辛酯、苯二甲酸二丁酯、己二酸二辛酯、壬二酸酯
EPDM	邻苯二甲酸酯类、癸二酸酯类、磷酸三甲苯酚酯
HR	癸二酸二辛酯,低粘度的石蜡油

耐寒性较差的极性橡胶,通过加入适当的增塑剂,可获得较好的低温性能。使用极性增塑剂可使其极性基团与极性橡胶分子链中的极性基团作用,从而降低了极性橡胶分子间的作用力,使分子链段易于运动。所以极性橡胶应选用与其极性相近,溶解度参数相近、溶剂化作用强的增塑剂。表2-6为各种增塑剂对丁腈橡胶耐寒性的影响。

表 2-6 各种增塑剂对 NBR 耐寒性的影响

增塑剂	脆性温度 $T_b/^\circ\text{C}$	增塑剂	脆性温度 $T_b/^\circ\text{C}$
空白	-29.5	DOA	-43
BOP	-37.5	DOZ	-44.7
DBP	-37.5	BOS	-49
BLP	-42	G-25	-36.5
BBP	-37	G-41	-41.5
TCP	-29.5	液体古马隆	-27.5
TPP	-30		

注: 试验配方(质量份)为 NBR100, 氧化锌 0.5, 硬脂酸 1, 硫黄 1.5, 促进剂删 1.5, SRF65 增塑剂 20。

氯丁橡胶低温下容易结晶, 因此, 应合理地使用增塑剂以提高其耐寒性。表 2-7 是各种增塑剂对通用型氯丁橡胶硫化胶脆性温度和硬度的影响。

表 2-7 不同增塑剂对通用型 CR 硫化胶脆性温度和硬度的影响

增 塑 剂		-40℃硬度(邵尔 A)变化/度			脆性温度/ $^\circ\text{C}$
品 种	用量/质量份	初期	24h 后	200h 后	
空白	0	61	98	98	-46
DBS	15	44	61	81	-62
TBXP	15	45	69	78	-51
TBXP	30	36	56	91	-62
三甘醇	30	39	60	91	-62
TCP	30	40	100	100	-57
DOP	30	44	54	64	-46
石油类操作油	30	35	71	71	-57

表 2-8 是在氧化锌、氧化镁硫化的氯丁橡胶中,添加 30 质量份 DBS、DOS、DBP、DOP 对其硫化胶脆性温度的影响。

表 2-8 不同增塑剂对氧化锌、氧化镁硫化的 CR 的脆性温度的影响

增 塑 剂	用量/质量份	脆性温度/°C
空白	0	-37
癸二酸二丁酯(DBS)	30	-62
癸二酸二辛酯(DOS)	30	-53
苯二甲酸二丁酯(DBP)	30	-58
苯二甲酸二辛酯(DOP)	30	-52

邻苯二甲酸酯类抑制氯丁橡胶结晶的能力,优于癸二酸酯和磷酸酯类。邻苯二甲酸酯抑制氯丁橡胶结晶的能力按下列顺序递增:邻苯二甲酸二甲酯 < 邻苯二甲酸二丁酯 < 邻苯二甲酸二辛酯。

氯醇橡胶适用的增塑剂为癸二酸酯类、邻苯二甲酸酯类和己二酸酯类,但不宜使用芳烃油和环烷油。

丙烯酸酯橡胶经常是在 150~200°C 下的高温下使用,而增塑剂在 150~200°C 下容易挥发或被液体介质抽出,所以在丙烯酸酯胶料中很少加入增塑剂,如果需要,可使用聚酯类增塑剂。例如丙烯酸酯橡胶 Vamac 填充胶料中加入 20 质量份聚酯增塑剂,其脆性温度可由 -53°C 降到 -56°C。

氟橡胶由于其分子结构高度稳定,采用一般的增塑剂对它不起作用,况且在 200~250°C 下进行二段硫化的过程中增塑剂会挥发掉。要使其在保持热稳定性和化学稳定性的情况下,提高其耐寒性的方法有两个:一是采用氟橡胶和氟硅橡胶并用,其耐寒性将随并用胶中氟硅橡胶配比增加而提高,见表 2-9。二是使用低分子量的偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,亦即氟蜡,可作为氟橡胶的增塑剂,有限地改善氟橡胶的耐寒性。

表 2-9

FKM/PMVQ 并用对硫化胶耐寒性的影响

橡胶 (质量比)	扭转模量/MPa			
	-20℃	-30℃	-40℃	-50℃
FKM/PMVQ(80/20)	110	340	530	680
FKM/PMVQ(60/40)	28	120	190	210

第三节 硫化体系的影响

1. 交联密度对玻璃化温度 T_g 的影响

交联生成的化学键,可使 T_g 上升,其原因是交联后分子链段的活动性受到了限制。另一解释是,相邻的分子链通过交联键结合起来,随交联密度增加,网络结构中的自由体积减小,从而降低了分子链段的运动性。

随硫磺用量增加,天然橡胶、丁苯橡胶硫化胶的 T_g 会随之上升。例如:在未填充填料的天然橡胶和丁苯橡胶硫化胶中,硫磺用量增加 1 质量份时,其玻璃化温度 T_g 分别上升 4.1~5.9℃和 6℃;而丁腈橡胶无填料的硫化胶,加硫磺 3% 质量份时, T_g 从 -24℃ 上升到 -13℃,其后硫磺含量每增加 1 质量份, T_g 值直线的提高 3.573。产生上述现象的原因,在于如下两个因素的影响:一是交联密度的提高;二是多硫键的环化作用,使分子内部也形成了交联。前者对丁腈橡胶起决定作用,而后者对天然橡胶、丁苯橡胶是主要的因素。随交联密度增加,聚氨酯橡胶的硬度(邵尔 A)从 64 度上升到 87 度,玻璃化温度 T_g 从 -10℃ 上升到 -5℃。可见,提高交联密度,会使玻璃化温度 T_g 上升。但是,对于相对稀疏的网络结构而言,只要活动链段的长度不大于网状结构中交联点之间距,则 T_g 大致上可能始终不变。也就是说,在稀疏的橡胶网络结构中, M_c 值大(交联点间的分子量大),则链段的活性几乎不受限制。

2. 交联密度对耐寒系数的影响

为了评价硫化胶从室温降到玻璃化温度 T_g 的过程中的弹性模量的变化,常使用耐寒系数 K 来表征。 K 是用室温下和低温下的弹性模量的值来确定的。试验表明,丁苯橡胶

生胶的弹性模量随温度降低而提高的程度,比无填料的丁苯橡胶硫化胶高得多。当温度从 20°C 下降到 -10°C 时,丁苯橡胶生胶的弹性模量提高了3倍,而硫化胶仅仅提高了10%。这是因为未交联的生胶的应变性能,取决于它的结构特性,其分子间的作用力主要来源于各种类型的物理键形成的范德华力、链的缠结和极性基团的作用力。随温度下降,链段的活动能量减弱,弹性模量提高。而交联的硫化胶内除物理键之外,还存在着由化学交联键构成的网络结构。化学键的键能比物理键大,稳定性高,对温度的敏感性比物理键小得多。在一定的温度范围内,交联键对其形变起决定性的作用,所以随温度下降,弹性模量变化不大。但是在交联密度过大时,会大大增强分子链之间的作用力,使弹性模量大增,耐寒性下降。

综上所述,化学键的形成削弱了对温度十分敏感的物理键的作用,所以低温下硫化胶的模量变化比生胶小。由此推论,随交联密度提高,耐寒系数 K 会上升到某个最大值,但是当交联密度过大,交联点之间的距离小于活动链段的长度时, K 值便开始下降。

3. 交联键类型对耐寒性的影响

对天然橡胶硫化所作的各项研究表明,使用传统的硫化体系时,随硫黄用量增加,直到30质量份,其剪切模量随之提高,玻璃化温度 T_g 也随之上升(可上升 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$)。使用有效硫化体系时, T_g 比传统硫化体系降低 7°C 。用过氧化物或辐射硫化时,虽然剪切模量提高也会达到与硫黄硫化同样的数值,但玻璃化温度 T_g 变化却不大,始终处于 -50°C 的水平。

产生上述差异的原因是,用硫黄硫化时,在生成多硫键的同时,还能生成分子内交联键,并且发生环化反应,因此使得链段的活动性降低,弹性模量提高,玻璃化温度 T_g 上升。减少硫黄用量、使用半有效或有效硫化体系时,多硫键数量减少,主要生成单硫键和二硫键、分子内结合硫的可能性降低,因此 T_g 上升的幅度较多硫键小。用过氧化物和辐射硫化时,其耐寒性优于有效硫化体系和传统硫化体系,这是因为过氧化物硫化胶的体积膨胀系数较大。过氧化物硫化胶的体积膨胀系数为 $6.04 \times 10^{-4}\text{度}^{-1}$,而硫黄硫化胶的体积膨胀系数为 $4.56 \times 10^{-4}\text{度}^{-1}$ 。体积膨胀系数大,可使链段活动的自由空间增加,有利于玻璃化温度降低。另外,过氧化物硫化时,形成牢固的、短小的—C—C—交联键,而用硫黄硫化时,则会形成牢固度较小、长度较大的多硫键,因此在发生形变时,要克服的分子间作用

力会更大一些,同时弱键发生畸变,这样就增加了滞后损失,增大了蠕变速率,硫化胶中的粘性阻力部分比过氧化物硫化胶更大一些。也就是说,用硫磺硫化的橡胶中,分子间的作用力要大得多,这正是硫化胶耐寒性较差的原因。

第四节 填充体系的影响

填充剂对橡胶耐寒性的影响,取决于填充剂和橡胶相互作用后所形成的结构。活性炭黑粒子和橡胶分子之间会形成不同的物理吸附键和牢固的化学吸附键,会在炭黑粒子表面形成生胶的吸附层(界面层)。该界面层的性能与玻璃态生胶的性能十分接近,一般被吸附生胶的玻璃化温度 T_g 上升。填充剂的加入会阻碍链段构型的改变,因此,不能指望加入填充剂来改善橡胶的耐寒性。

关于填充剂对硫化胶玻璃化温度 T_g 是否有影响,说法不一,有人认为有影响,有的则持否定态度。但是填充剂对玻璃态橡胶强度的影响,却是不可忽视的。与高弹态相比,这种影响完全木二样:当填充剂用量很大时,填充剂的粒子既是裂隙扩展的位阻碍,同时又是破坏玻璃态橡胶的病灶。因此加大填充剂后,橡胶在脆性态中的强度,要么没有变化,要么降低 15%~30%,有时甚至降低 50%。所以填充剂的存在使脆性温度 T_b 略有升高,缩小了非脆性态的范围。例如用弯曲试验法在速度为 2m/s 的情况下测定的脆性温度 T_b ,随炭黑活性的提高,天然橡胶构 T_b 可从 -60℃ 上升到 -55℃,丁腈橡胶(NBR-28)的 T_b 从 -45℃ 上升到 -35℃,氯丁橡胶的 T_b 从 -44℃ 上升到 -40℃。

总的说来,填充剂对玻璃化温度 T_g 的影响不大,但在高于 T_g 的温度时,还是有一定影响的。对填充橡胶的耐寒系数而言,填充剂的活性越高,耐寒系数 K 值越小。填充剂的含量和活性越高,玻璃化起点的温度也越高。

综上所述,加入填充剂不会显著提高玻璃化温度 T_g ,随炭黑分散度的提高和用量的增加,耐寒系数 K 下降,这种效应在非极性橡胶中表现尤为明显。另外,增加填料用量还会使玻璃化温度的起点,向温度高的方向移动。所有这一切,都是由于炭黑与橡胶之间的相互作用而造成的。

第三章 耐油橡胶

橡胶的耐油性,是指硫化胶抗油类作用的能力。当橡胶制品与各种油液长期接触时,油液能渗透到橡胶中,使之膨胀或体积增大;另一方面,油类介质可以从硫化胶中抽出可溶性的配合剂(如增塑剂等),导致硫化胶收缩或体积减小。这是一个动态平衡过程:如果溶胀导致的体积变化大于收缩导致的体积变化,则呈现膨胀;反之则收缩。通常溶胀随硫化胶与油液接触时间的增加而增大,直到油液不再被吸收为止,而后体积膨胀保持稳定,即达到平衡溶胀。此外,合成润滑油中的某些添加剂能与橡胶发生化学作用,侵蚀高分子链,特别是在高温下,使橡胶发生化学变化,引起橡胶的交联或降解。当浸蚀严重时,橡胶会失去弹性而变脆或呈树脂状,从而使橡胶制品丧失工作能力。所以在进行耐油橡胶配方设计时,必须了解工作液体和橡胶材料的化学成分,选择适用的耐油橡胶和配合体系。

关于耐油性的评价,通常是用标准试验油,测定硫化胶在油中浸泡后的体积,重量变化百分率和物性变化百分率。橡胶的耐油性若不借助于标准油作比较时,则没有普遍性和可比性。因此,硫化胶的耐油性试验,以ASTMD-471为准,规定了3种润滑油,3种燃油和2种工作流体作为标准油,对油的粘度、苯胺点、闪点作了规定。

通常所用的机油、液压油、发动机油、燃油等油类,都是由各种烃类化合物构成的,耐油性不能用 μ (橡胶和溶剂间的相互作用系数)和SR(溶解度参数)简单地表示出来。人们常用油的苯胺点来预估橡胶对矿物基润滑油的抗耐性。苯胺点是表示油中含芳香族成分与脂肪族成分比例的尺度,它是润滑油与等量的苯胺混合能够完全溶解时的最低温度。苯胺点低的油及溶剂容易使橡胶溶胀,苯胺点高时则不易溶胀橡胶。图3-1示出了苯胺点与橡胶溶胀的关系。

第一节 橡胶的选择

硫化胶的耐油性 取决于橡胶和油类的化学性质。耐油性通常是指耐非极性油类(燃油、矿物油和合成润滑油) ,所以橡胶中含有极性基团的橡胶 ,如丁腈橡胶、氯丁橡胶、氯醇橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、氟橡胶等极性较大的橡胶 ,与非极性和石油系油类接触时 ,两者极性相差较大 ,所以从高聚物溶剂选择原则可知 ,极性橡胶对非极性油类有良好的稳定性。橡胶按耐油性分类时 ,如表 3 - 1 所示。

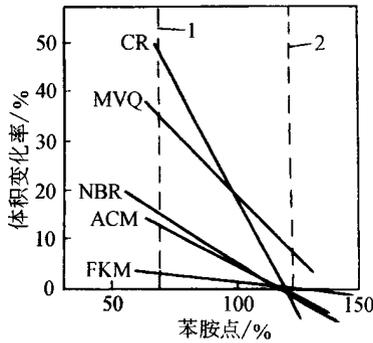


图 3 - 1 各种橡胶的溶胀与苯胺点的关系

试验条件 :CR、NBR - 100℃ × 70h ;ACM、MVQ - 150℃ × 70h ;

FKM - 175℃ × 70h 3 - ASTM No.3 油 2 - ASTM No.1 油

表 3 - 1

橡胶按耐油性分类

分类	橡胶品种
耐油橡胶(极性橡胶)	CR、NBR、HNBR、ACM、AEM①、CSM、FKM、FMVQ、CO、PUR
不耐油橡胶(非极性橡胶)	NR、IR、BR、SBR、IIR、EPR、EPDM

① 乙烯 - 丙烯酸橡胶。

根据 SAEJ - 200 分类系统 ,对汽车部件用橡胶材料的耐油性、耐热油性分成 A、B、C、D、E、F、G、H、J、K10 个级别。各种橡胶的耐油性级别及其使用温度 ,可从图 3 - 17 中迅速查出。

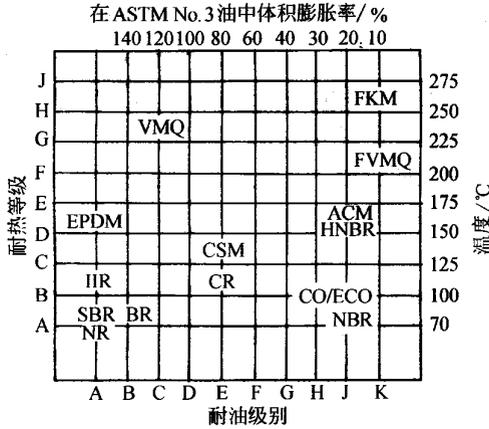


图 3-2 各种橡胶按 SAEJ-200

分类的耐油性等级

橡胶的耐寒性与耐油性有密切关系。例如丁腈橡胶随丙烯腈含量增加,其耐油性提高,但耐寒性却会降低。通常橡胶中的极性强的组分含量越多,则分子间的作用力越大,耐油性越好,但耐寒性、弹性却降低。因此,用于低温下的耐寒橡胶耐油性往往不好,见图 3-3。从图 3-3 中可以看出,耐寒性最好的 VMQ(甲基乙烯基硅橡胶)耐油性较差,而耐寒性较差的氟橡胶(FKM)耐油性最好。

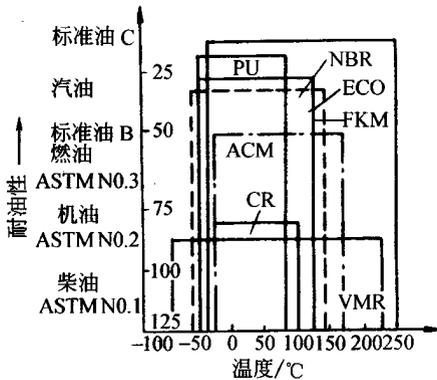


图 3-3 各种橡胶的耐油性和耐寒性

1. 耐燃油性

硫化胶在燃料油中的平衡溶胀度,随芳香族化合物含量增加而急剧增大。各种橡胶在 23°C 下,浸泡在异辛烷和芳香族化合物(例如苯)的混合液(体积比为 60:40)中 46h 后,其体积变化和拉伸强度保持率如表 3-2 所示。

表 3-2 各种橡胶的耐燃油性

胶种	体积变化率/%	拉伸强度保持率/%	胶种	体积变化率/%	拉伸强度保持率/%
FKM	0	100	NBR	53	30
FMVQ	15	85	ACM	55	30
FPKM	13	70	CPE	70	27
EOD	15	67	CR	75	20

试验结果表明,氟橡胶(FKM)和氟硅橡胶(FMVQ)对燃料油的抗耐性最好,而氯丁橡胶和氯化聚乙烯橡胶(CPE)耐燃油性最差。丁腈橡胶的耐燃油性,随丙烯腈含量增加而提高。氯醇橡胶的耐燃油性比丁腈橡胶好。

近年来,为了保护环境、降低汽油中的含铅量、提高汽油的辛烷值,国外已在使用汽油与甲醇或乙醇混合作为燃料油,或在汽油中加入甲基叔丁基醚,或在汽油中增加芳香族化合物的含量。根据燃料油今后的发展趋势,混合型燃油以及氧化燃料油必将取代目前所用的汽油。汽油中混合甲醇,对橡胶的腐蚀性较强,氧化燃料油中所含的过氧化物能加速大多数硫化胶的损坏。因此,今后应开发新型的耐燃油胶料。各种橡胶在汽油/甲醇混合燃油中的体积变化率如图 3-4。

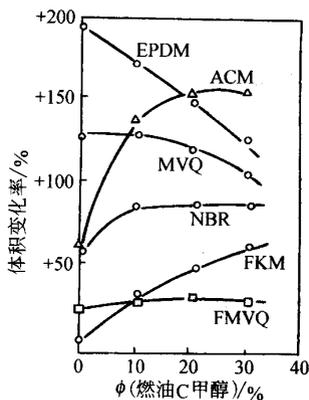


图 3-4 各种橡胶对掺甲醇汽油的稳定性

试验条件 25℃ × 70h

由图 3-4 可见,氟硅橡胶(FMVQ)和氟橡胶(FKM)耐混合燃油性较好,丙烯酸酯橡胶(AGVI)耐混合燃油性能很差。

丁腈橡胶随丙烯腈含量增加,则耐混合燃油性提高,见表 3-32。

表 3-3 不同丙烯腈含量的 NBR 在普通汽油、汽油/甲醇
或汽油/乙醇中的耐油性对比

性能变化	NBR-40(丙烯腈含量 40%) 2312 × 960h			NBR-33(丙烯腈含量 33%) 2312 × 960h		
	普通汽油	含 10% ~ 15% 乙醇的汽油	含 10% ~ 15% 甲醇的汽油	普通汽油	含 10% ~ 15% 乙醇的汽油	含 10% ~ 15% 甲醇的汽油
体积变化率/%	33 ~ 39	42 ~ 51	56 ~ 61	41 ~ 42	50 ~ 61	62 ~ 71
拉伸强度保持率/%	51	42	33	42	32	27
扯断伸长率保持率/%	56	50	43	51	43	39

几种极性橡胶在含甲醇或乙醇汽油中的平衡溶胀度,如表 3-4(a)所示。

含氟量高的氟橡胶对混合燃油的稳定性较好。

丁腈橡胶、氯醇橡胶和氟橡胶在含甲醇汽油中的物性变化见图 3-5。

表 3-4(a) 几种耐油橡胶在含甲醇或乙醇汽油中的平衡溶胀度

胶种	汽油/甲醇(85/15)	汽油/乙醇(85/15)
	平衡溶胀度(54℃)/%	平衡溶胀度(54℃)/%
ECO	92	74
NBR	89	61
FMVO	25	22
CKΦ-26 型氟橡胶	23 ~ 28	16 ~ 20
Viton GH	19	15
Viton VI-R-4590	13	13

①前苏联商品牌号,为偏氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HEP)共聚物,相当于美国 VitonA 和中国 FPM2601。对酸性(氧化)燃油来说,酸性燃油中的氢过氧化物可使硫化胶的性能恶化,所以在燃油系统中常用的丁腈橡胶、氯醇橡胶难以满足长期使用要求。据报道,只有含氟弹性体如氟橡胶、氟

331

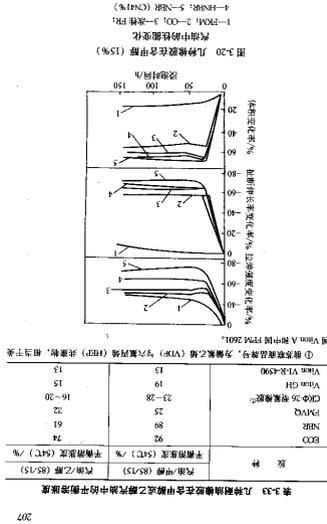


图 3-5 几种橡胶在含甲腈(15%)汽油中的性能变化

1-FKM 2-CO 3-改性FR 4-HNBR 5-NBR(CN41%)

硅橡胶、氟化磷腈橡胶和氢化丁腈橡胶耐酸性燃油的性能较好。氟橡胶在过氧值为 50 的酸性汽油中 40℃下浸泡 1000h,仍能保持较好的强伸性能。为改善丁腈橡胶耐酸性燃油的性能,国外曾进行过大量的试验研究。结果发现,普通的丁腈橡胶胶料,不能在 125℃的酸性汽油中长时间工作;只有采用氧化镉活化的低硫-给硫体以及白炭黑为主要填料的丁腈胶料,才能较好地耐酸性汽油。这种硫化胶在 40℃下,于过氧值为 50 的酸性汽油中浸泡 7d 后,对性能的影响和纯汽油相差不大。增加丙烯腈含量,可使酸性汽油的渗透性降低,见图 3-6。

2. 耐矿物油性

矿物油属于非极性油类,含有极性基团的极性橡胶耐矿物油性较好,而非极性橡胶则不耐矿物油,见表 3-4(b)。

丁腈橡胶是常用的耐矿物油橡胶,其耐油性随丙烯腈含量增加而提高,见表 3-5。

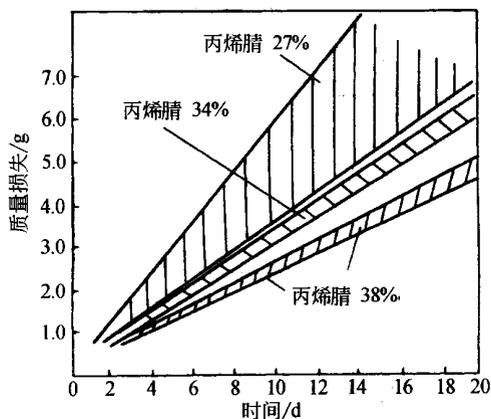


图 3-6 丙烯腈含量对燃油 C 渗透性的影响

表 3-4 (b)

几种橡胶在矿物油中的体积变化百分率

单位 :%

矿物油	极性橡胶				非极性橡胶		
	NBR-38 (丙烯腈 38%)	CO	CSM	CR	NR	SBR	IIR
ASTM1 号油	-2	4	4	5	60	12	20
ASTM2 号油	-1.5	7	12	20	100	30	50
ASTM 3 号油	0.5	25	65	65	200	130	120

注 :试验条件为 50℃ × 7d。

表 3-5

丙烯腈含量对 NBR 耐矿物油的影响

矿物油	丙烯腈含量/%	100℃ × 70h 后体积变化率/%			
		17 ~ 23	24 ~ 30	31 ~ 34	34 ~ 51
ASTMNo.1 油		4	3	1	1
ASTMNo.2 油		24	13	8	3
ASTMNo.3 油		49	32	17	10

由表 3-5 可见 ,高丙烯腈含量的丁腈橡胶耐矿物油较好 ,但其耐热性有限。即使用过氧化物和镉镁硫化体系硫化的丁腈橡胶 ,在 ASTM3 号油中长期(1000h)使用的最高温度也不超过 135℃。因此 ,当油温达到 150℃时 ,应采用氢化丁腈橡胶或氟橡胶、氟硅橡

胶和丙烯酸酯橡胶。

氯醇橡胶在 ASTM3 号油中长时间(1000h)和短时间(168h)使用的最高温度为 135℃ 和 149℃。它在 150℃ 热油中老化前后的物理性能变化见表 3-6。

表 3-6 氯醇橡胶和 NBR 的耐热油性能

胶 种	100% 定伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	硬度(邵尔 A) /度
老化前：				
CO	6.9	16.4	200	76
ECD	2.9	13.0	390	68
NBR(丙烯腈 35% ~ 41%)	2.5	11.8	400	65
NBR(丙烯腈 17% ~ 23%)	3.1	23.1	420	68
在 150℃ ASTM1 号油中老化后：				
CO(960h)	7.6	9.8	110	69
ECC(480h)	3.4	7.0	160	62
NBR(丙烯腈 35% ~ 41%)(240h)	3.9	7.1	140	62
NBR(丙烯腈 17% ~ 23%)(240h)	3.9	7.1	150	62
在 15012 ASTM 3 号油中老化后：				
CO(960h)	3.6	4.8	110	52
ECC(480h)	2.8	7.7	150	51
NBR(丙烯腈 35% ~ 41%)(240h)	2.7	11.1	290	55
NBR(丙烯腈 17% ~ 23%)(240h)	2.4	9.2	250	49

在 150℃ 以上的高温矿物油中,氟橡胶、氟硅橡胶的耐油性最好。但氟橡胶和氟硅橡胶等含氟弹性体的价格昂贵,为了降低胶料成本,可在氟橡胶中并用 50% 以下的丙烯酸酯橡胶,并用后的硫化胶性能指标的降低不大于 20%。丙烯酸酯橡胶的耐热油性比丁腈橡胶好得多。有些丙烯酸酯橡胶能在 177℃ 的 ASTM3 号油中工作 1000h。丙烯酸乙酯型的丙烯酸酯橡胶的耐热油性,比丙烯酸丁酯型的丙烯酸酯橡胶好。

3. 耐合成润滑油性

为了保护人类赖以生存的环境,解决汽车尾气污染问题,满足优质、高效汽车的要求,汽车工业已实现了一系列的革新,例如尾气装置、前轮驱动系统、涡轮增压发动机系统等。

这不仅对与之配套的橡胶制品的耐热性提出了更为苛刻要求,而且还要求对各种合成润滑油添加剂、氧化(酸性)润滑油等有较好的抗耐性,以保证其使用寿命和使用效率。

一般合成润滑油由基本液体和添加剂两部分组成。基本液体主要为二元酸的酯类、聚(亚烷基)二醇、烃、硅或氟有机化合物等,其主要成分见表 3-7。

表 3-7 合成润滑油中基本液体的类型

成 分	基本液体示例
合成的碳氢化合物	聚- α - 烯烃, 二烷基苯, HFC- 液压油
聚亚烷基二醇	无水聚亚乙基/亚丙基二醇
有机酯	二羧酸酯, 多元醇酯
磷酸酯	磷酸三烷基酯, 磷酸三芳基酯 磷酸三烷基芳基酯
含硅的油	硅油(聚硅氧烷), 硅酸酯
含氟的油	聚全氟烷基醚, 聚三氟氯乙烯
芳香族醚	聚苯醚
全部合成的水溶液	吼液体流体
氯化烃	聚氯代联苯

添加剂的作用,主要是用来改善基本液体各方面的物理化学性能。通常大多数润滑添加剂的化学性质都比基本液体活泼,对橡胶的化学侵蚀性更大。常用的添加剂种类、功能以及其化学成分,如表 3-8 所示。

表 3-8 常用的润滑添加剂

类型	功能	化学成分
抗氧化剂	防止或减缓基本液体在高温下的氧化	胺、苯酚衍生物、硫化物、硫-磷化合物
腐蚀抑制剂	限制腐蚀,金属	碱性氮化物,如叔胺及其与苯甲酸、水杨酸或环己烷甲酸的盐;脂肪酸、环己烷甲酸或二羧酸与三乙醇胺的酯;脂肪酰胺、磷酸衍生物、硫化物
去污剂分散剂	防止固态沉淀的形成	金属磺酸盐,酚盐,含碱性侧基的聚合物
粘度指数改进剂和倾点抑制剂	改进 VI 型润滑剂,防止大的蜡晶体形成	聚合物,例如聚甲基为烯酸酯;聚异丁烯
泡沫抑制剂	使不稳定的泡沫处在油内	硅油,例如聚二甲基硅氧烷
极限压力剂	在摩擦的金属表面上形成保护膜	氯代烷属烃;磷和磷-硫化合物,例如二烷基二硫代磷酸锌

用于合成润滑油中的橡胶的选择原则,基本上按照溶剂选择的原则,即相似相溶原则,极性聚合物溶于极性溶剂,而非极性聚合物则溶于非极性溶剂。与润滑油化学性质相近的橡胶,在润滑油中将出现极度膨胀现象,见表 3-9。而与润滑油化学性质不同的橡胶,耐油性较好,只发生很小的体积膨胀,含有增塑剂的硫化胶则可能产生体积收缩现象(见表 3-10)。从表 3-9 中可见,三元乙丙橡胶属于烃类橡胶,在烃类油(矿物油)ASTM 3 号油中极度膨胀,而硅橡胶在硅油中,以及含氟弹性体在全氟代烃液体中,均出现很大的体积膨胀。

表 3-9 橡胶在化学性质相近的液体中的膨胀行为

胶种	介质	原始硬度 (邵尔 A)度	硬度变化/度	体积变化/%
EPDM(烃类橡胶) ^①	ASTM 3 号油(烃类液体)	50	-30	+185
MVQ ^②	硅油	70	-47	+80
FPM(Viton GF) ^②	聚三氟氯乙烯	80	-48	+90
FFKM(Kalrez) ^②	聚三氟氯乙烯	75	-24	+54
TFE/PE(Aflas) ^③	聚三氟氯乙烯	70	-34	+182

①试验条件:100℃×168h。

②试验条件:200℃×168h。

③试验条件 :150℃ × 168h。

表 3-10 橡胶在化学性质不同的液体中的体积变化和
硬度变化(100℃ × 168h)

胶 种	介 质	原始硬度 (邵尔 A)/度	硬度变 化/度	体积变 化/%
NBR(无增塑剂)	ASTM 3 号油	85	-2	+2
NBR(含增塑剂)	ASTM 3 号油	70	+3	-5
EPDM(无增塑剂)	硅油	75	0	0
EPDM(含增塑剂)	硅油	75	+17	-29
NrBR(无增塑剂)	硅油	80	0	0
NBR(含增塑剂)	硅油	70	+5	-5
NBR(含增塑剂)①	聚三氟氯乙烯	80	+10	-2
HNBR(无增塑剂)②	聚三氟氯乙烯	85	+11(脆)	+2

①试验条件 :10013 × 672h。

②试验条件 :150T3 × 672h。

在合成润滑油中工作的橡胶制品,不仅要耐基本液体的作用,而且要耐合成润滑油中添加剂的作用。因此合成润滑油对橡胶的侵蚀作用,要比燃料油和矿物油更为复杂和苛刻。在设计耐合成油橡胶配方时,应根据油的类型和化学性质,合理地选择生胶和配合剂。现按合成润滑油基本液体的类型分述如下。

(1)耐合成烃类润滑油 合成烃类润滑油,主要类型是聚。一烯烃(PAO_s)和烷基化芳香烃。如前所述,所有的非极性二烯烃类橡胶,在矿物油和合成烃类润滑油中都出现严重膨胀,而极性橡胶对各种烃类润滑油都有很好的抗耐性。

烷基化芳香烃对橡胶的膨胀作用与矿物油的作用相似,主要取决于合成油的粘度,粘度低的烷基化芳香烃的膨胀作用比粘度高的。

丁腈橡胶是常用的耐合成烃类润滑油的橡胶之一。丁腈橡胶的膨胀行为取决于如下三个因素:第一,丙烯腈含量;第二,合成油的化学性质;第三,增塑剂在橡胶中的化学性质和

含量。丁腈橡胶在合成烃油中的抗耐性随丙烯腈含量增加而提高,芳烃类对丁腈橡胶的膨胀作用大于脂肪烃类。某些软化剂和增塑剂容易被抽出,从而导致丁腈橡胶硫化胶收缩。高丙烯腈含量的丁腈橡胶,用于耐高芳烃含量的合成烃油;中丙烯腈含量的丁腈橡胶,用于低芳烃含量的油或容许硫化胶膨胀比较高的场合;而低丙烯腈含量的丁腈橡胶,只能用于低膨胀使用的合成油(如石蜡油和 PAOs),或低温屈挠性比耐油性更为重要的场合。

丁腈橡胶中双键较多,合成烃类油中的添加剂如含硫添加剂、含磷添加剂,往往引起丁腈橡胶脆化或表面硬化。某些去污剂和超高压添加剂也会使丁腈橡胶严重硬化。使用氢化丁腈橡胶能显著改善耐热、耐臭氧性,提高对添加剂的抵抗性。

氢化丁腈橡胶适用于耐 140 ~ 150℃热油的场合下使用,其耐油、耐热性介于丁腈橡胶和氟橡胶之间。

丙烯酸酯橡胶具有优良的耐合成烃润滑油性能,特别是对含硫、磷添加剂的合成烃润滑油(例如双曲线齿轮油等)具有较好的抗耐性。但是其物理性能、耐水性和低温性能较差。使用 AEM 橡胶(商品名称 Vamac),可改善丙烯酸酯橡胶的低温屈挠性和耐水性,但耐油性有所降低,尤其是不耐环烷油和芳烃油。

氟橡胶由于其分子链由异常稳定的 C - F 键构成,化学稳定性最好,所以能在 200℃的合成烃润滑油中长期工作。它具有突出的耐矿物油、脂烃油和芳烃油性能,对许多油添加剂,除胺类外,都有抗耐性。

硅橡胶能长期承受 200℃的工作温度,并且在 - 60℃下能保持良好的屈挠性。对石蜡油和高粘度的 PAOS 合成油的耐油性都很好,但不适用于低粘度的合成烃油类,因为在低粘度油液中,它会产生很大的膨胀和软化。

氯醇橡胶可在 - 40 ~ + 120℃的合成烃润滑油中工作,具有低的透气性和优良的耐臭氧性。这种橡胶的主要缺陷是对模具的腐蚀性和高温老化后的返原倾向,从而使其应用受到限制;不过这些缺陷通过适当的配合,能在一定程度上得以改善。

氯磺化聚乙烯橡胶耐合成烃类润滑油的能力,随氯含量增加而提高。标准的氯磺化聚乙烯橡胶在 - 20 ~ + 120℃范围内,只能用于高石蜡的矿物油和 PAOs 中;在环烷油和芳烃油中,其膨胀相当大。

聚氨酯橡胶(AU和EU)也能耐合成烃类润滑油,然而其压缩永久变形随温度升高(超过70℃)而有迅速恶化的倾向。另外,其耐水解性不好,不能承受合成油中酸性或碱性添加剂的化学腐蚀,因此使用时要格外小心。

(2)耐聚亚烷基二醇合成润滑油 聚亚烷基二醇(PAG)具有二或二以上羟基封头的线性聚醚,是由烷烯氧化物(通常为乙烯氧或丙烯氧)和羟基化合物(如水和二醇)合成而制得的。

一般情况下,配方适当的丁腈橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶硫化胶,可耐PAG合成润滑油。但使用中要注意,氯丁橡胶和三元乙丙橡胶特别是后者很不耐矿物油,如果系统中稍有一点矿物油,都可能引起极度的体积膨胀。PAG对橡胶的膨胀作用取决于PAG的粘度,低粘度的PAG比同样成分的高粘度的PAG的膨胀作用大得多,见表3-11。

表3-11 PAG^①的粘度对NBR、CR、EPDM硫化胶

膨胀行为的影响^②

胶种	粘度级别 (40℃)/mm ² ·s ⁻¹	体积变化 /%	硬度变化/度	原始硬度 (邵尔A)/度	低温性能 TR ₁₀ ^③ /℃
含增塑剂的CR	22	+8.5	-4	65	-40
	32	+3.9	0		
	46	+3.3	+4		
无增塑剂的EPDM	22	+3.0	-4	75	-45
	32	+2.4	-3		
	46	+1.4	-2		
含增塑的低ACN含量的NBR	22	+19.7	-18	80	-47
	32	+13.9	-13		
	46	+7.2	-8		

胶 种	粘度级别 (40℃) /mm ² ·s ⁻¹	体积变化 /%	硬度变 化/度	原始硬度 (邵尔 A) /度	低温性能 TR ₁₀ ^③ /℃
含增塑剂的高 ACN 含量的 NBR	22	+5.9	-6	75	-21
	32	+2.0	-2		
	46	-1.4	0		
无增塑剂的高 ACN 含量的 HNBR	22	+10.4	-7	80	-17
	32	+7.9	-6		
	46	+4.3	-4		

①该类 PAG 由同一厂家生产,具有同样的化学成分。

②试验条件:100C×28d。

③按 ASTM D1329,温度回缩 10%。

此外,PAG 的缩合方式(共聚、均聚)以及 PAG 中的添加剂也有影响。例如氟橡胶不耐 PAG 合成润滑油,其原因就是 PAG 中的某些添加剂含有碱性较强的含氮有机碱,可使氟橡胶硫化胶的性能严重恶化(见表 3-12),故不宜使用。

表 3-12 FKM 在 PAG(粘度 32)中的性能变化

性 能	10012×28d 后的性能变化
硬度(邵尔 A)变化/度	-4
100%5E 伸应力变化率/%	-47
拉伸强度变化率/%	-50
扯断伸长率变化率/%	+44
体积变化率/%	+2.8

聚氨酯橡胶(AU 和 EU),由于其对水解的敏感性(尤其在温度较高的情况下),很容易失效。例如在 100℃下 4 个星期即完全损坏(见表 3-13),故只能在 60℃以下使用。

表 3-13 聚氨酯橡胶(AU)在 PAG(粘度 32)中的性能变化

性能	在下列温度下 4 星期后的性能变化		
	60℃	80℃	100℃
硬度(邵尔 A)变化/度	-5	-11	完全损坏
100%定应力变化率/%	-15	-44	
拉伸强度变化率/%	-28	-86	
扯断伸长率变化率/%	+15	-71	
体积变化率/%	+20	+27	

聚醚—酯型热塑性弹性体(YBPO)的耐水解性比 AU 和 EU 稍为好些,在 PAG 中的体积膨胀也小得多,但压缩永久变形较大,不宜用作密封制品。它在 PAG 合成润滑油中的性能变化见表 3-14。

(3)耐有机酯合成润滑油 有机酯合成油可分为两类:二羧酸酯和多元醇酯。一般说来,有机酯对丁腈橡胶和氯丁橡胶的膨胀作用比矿物油大,其分子量是影响橡胶膨胀的主要因素。丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、氟硅橡胶和硅橡胶,能在二酯类合成油中工作。通常选用适当配合的丁腈橡胶和氟橡胶,也有人建议在二酯类油中采用氟硅橡胶和硅橡胶并用的胶料。

表 3-14 YBPO 在 PAG(粘度 32)中的性能变化

性能	在下列温度下 4 星期后的性能变化	
	80℃	100℃
硬度(邵尔 A)变化/度	-2	-3
100%定伸应力变化率/%	-2	-
拉伸强度变化率/%	-20	-50
扯断伸长率变化率/%	-11	-93
体积变化率/%	+4	+5

(4)耐磷酸酯合成润滑油 磷酸酯类是不燃性液压油的基础,它能使大多数橡胶显著溶胀,硬度大为降低。表3-15列出了各种橡胶在磷酸酯中的体积膨胀和硬度降低的情况,从中可以看出,乙丙橡胶、丁基橡胶、硅橡胶在磷酸酯中的稳定性最好。

表3-15 各种橡胶在磷酸酯中(100℃×96h)的体积和硬度变化

胶种	体积膨胀率 /%	硬度(邵尔A) 降低/度	胶种	体积膨胀率 /%	硬度(邵尔A) 降低/度
NR	+69	-47	EU①	+274	-30以上
CR	+136	-40以上	ACC	+43	-12
NBR	+160	-32	FMVQ	+26	-32以上
ACM	+210	-31以上	IIR	+15	-42
CSM	+206	-41	MVO	+11	-6
FKM	+154	-42	EPM	+11	-7

①聚醚型聚氨酯。

②聚酯型聚氨酯。

磷酸酯对橡胶的膨胀作用,主要取决于它的粘度和分子中有机部分的化学性质,即究竟是磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯还是磷酸烷基芳基酯。硅橡胶虽然耐磷酸酯,但由于其物理性能较差,故使用受到限制。三元乙丙橡胶和丁基橡胶只能耐纯磷酸酯,即不含任何矿物油的磷酸酯;即使只有少量的矿物油混入其中,也会使这两种橡胶高度膨胀,见表3-16。

表3-16 磷酸酯中微量矿物油对EPDM性能的影响

介质	硬度(邵尔A)变化/度	体积变化率/%
纯磷酸酯	-4	+6.0
磷酸酯+2%ASTM1号油	-8	+13.8
磷酸酯+3%ASTM1号油	-9	+18.7
磷酸酯+5%ASTM1号油	-11	+25.8

注：试验条件为 $100^{\circ}\text{C} \times 168\text{h}$ 。

氟橡胶在磷酸酯中溶胀严重，在 100°C 下溶胀到一定程度后达到平衡，在 150°C 下达到最大值后，试样的体积急剧缩小，在更高的温度下则可能引起降解。氟硅橡胶也不耐磷酸酯。

二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶和丁基橡胶，能在 121°C 以下的磷酸酯合成油中长期工作。表 3-17 列出了丁基橡胶和氯化丁基橡胶在 $24^{\circ}\text{C} \times 8760\text{h}$ 和 $100^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 条件下的耐磷酸酯合成油性能。

表 3-17 IIR 和 CIIR 在磷酸酯中的性能变化

性能	2412 × 8760h 后		100°C × 72h 后	
	IIR	CIIR	IIR	CIIR
体积变化率/%	3.4	5.3	12	19
拉伸强度保持率/%	110	97	89	75
伸长率保持率/%	110	89	103	75

(5)耐含硅的合成润滑油 一般，硅油不易引起橡胶膨胀，但却能把胶料中的增塑剂抽出来，因此含增塑剂的橡胶在有机硅液体中通常表现出体积收缩。不含增塑剂的丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯化丁腈橡胶和氟橡胶，都能耐有机硅液体。而硅橡胶的化学性质与硅油相近，因此在有机硅液体中严重膨胀。

(6)耐含氟元素油 聚全氟烃基醚是不燃性液体，可在 $230 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 温度范围内使用，但在已知的橡胶中，还没有一种能在该温度范围内长期满意的工作。根据试验室浸渍试验来看，三元乙丙橡胶可在 100°C 的含氟合成油中使用，氟橡胶可在 150°C 或更高一些的温度下使用，这主要取决于所要求的使用期限。

聚三氟氯乙烯也属于不燃性液体，目前所有已知的橡胶在这类液体中使用均不能令人满意。大多数橡胶在这类液体中高度溶胀，从而丧失强度。丁腈橡胶和氯化丁腈橡胶在这类液体中显示低度溶胀或收缩，然后变硬、变脆。

(7)耐聚苯基醚液体 聚苯基醚是最耐辐射的液体，并对高温和氧化异常稳定。试验表明，三元乙丙橡胶能在 100°C 的这类液体中工作。氟橡胶可在 200°C 的聚苯基醚液体中使用，但应注意氟橡胶耐辐射性并不突出，因此在辐射场合下应用时要格外小心。

(8)耐 HFAs 液体 HFAs 是可溶性的水基阻燃性液体,是由多种成分的合成液体组成的水溶液。很难确定哪一种橡胶对它最为适用,而保证适用性的唯一方法是进行浸渍试验。

(9)耐氯代烃液体 氯代烃合成液体属于非水基阻燃性液体,通常以氯代联苯(PCBs)为基础,由于它的污染性很大,已被很多国家禁止使用。一般说来,氟橡胶和硅橡胶耐氯代联苯性良好,其他橡胶在氯代联苯液体中过度溶胀,不能使用。

综上所述,对各种类型的合成润滑剂和工作液体,选择适用的橡胶材料,是件比较复杂的工作。为方便耐油橡胶配方设计,表 3-18 给出了不同温度下,在各种合成润滑剂和工作液体中较为适用的橡胶品种。该表可作为一种粗略的导向。实际应用时,还应分别对所用的合成润滑剂和工作液体进行浸渍试验,测定硫化胶在某种合成润滑剂和工作液体中的体积变化率、硬度变化、拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率。有了上述基础数据后,方可作出最后的选择。

表 3-18 选择各种合成润滑剂适用橡胶的导向表

合成润滑剂 基本液体	在下列温度下可使用的橡胶类型			
	100℃	120℃	150℃	200℃
PAOS	CR ^① 、低 ACN 级 NBR	CSM ^① 、ECO ^①	AEM ^① 、HNBR ^①	FKM、MVQ
烷基化芳香烃	NBR	ENBR、ACM	FKM	
PAG _s	NBR、CR	EPDM、HNBR	EPDM、HNBR	—
有机酯	NBR	HNBR、FKM	—	
磷酸酯	EPDM	EPDM、FKM	FKM	—
硅油	NR ^① 、SBR ^① 、 CR ^① 、NBR ^①	CSM ^① 、ECO ^①	EPDM ^① 、HNBR ^① AEM ^①	FKM
聚全氟烷基醚	EPDM、FKM	FKM	HiM	FKM ^②
聚苯基醚	EPDM、FKM	FKM	FKM	FKM ^②
氯代烃	FKM	FKM	FKM	—

①无增塑剂的胶料。

②需进行长时间浸渍试验。

(10)合成润滑剂和工作液体中的添加剂对硫化胶性能的影响合成润滑剂和工作液体

中的某些添加剂,能与硫化胶发生化学作用,导致橡胶发生结构变化和性能变化。很多添加剂是硫、氯、磷和氮的有机化合物,它们对橡胶都有不良的影响。例如,含硫的添加剂在硫化胶长时间浸油后,会导致硫化胶变硬变脆,使扯断伸长率大幅度下降。各种添加剂对丁腈橡胶的影响见图 3-7。

由图 3-8 可见,某些添加剂可使丁腈橡胶产生交联反应,引起扯断伸长率不断下降。特别是氯化石蜡(含氯量 64%)不仅能引起丁腈橡胶硫化胶明显膨胀,而且会使之很快丧失强度和伸长率,并迅速变硬而类似硬质橡胶。这种添加剂即使用量很小,对丁腈橡胶也有明显的影响,见图 3-23。此外,三氯苯酚二硫化物,氯磺化鲸油(EP 添加剂)也能引起丁腈橡胶硫化胶快速损坏。

氯丁橡胶的极性比丁腈橡胶低,在润滑油中有强烈的溶胀倾向。因此,由交联反应产生的现象大部被溶胀所掩盖,所以伸长率开始丧失的时间要比丁腈橡胶为迟。和丁腈橡胶相似,氯丁橡胶也能很快被氯化石蜡(含氯量 64%)结构化,在短期浸渍后,很快硬化并丧失弹性,见图 3-9。

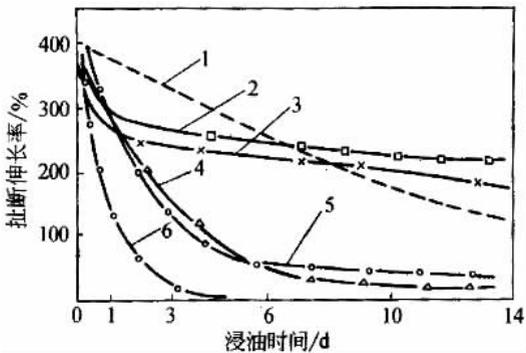


图 3-7 各种添加剂在 140°C 下对 NBR 的影响

1-无添加剂 2-含活性硫的鲸油 3-含活性硫的大豆脂肪酸甲酯 4-氯磺化鲸油;

5-2,4,6-三氯苯酚二硫化物 6-氯化石蜡

硅橡胶在含添加剂润滑油中浸泡时,原则上发生两个相反的过程:①交联反应,结果使伸长率降低;②真实溶胀过程,使伸长率增加,见图 3-10。环烷酸铅的交联作用很明显,其原因可能是由于生成 $-Si-O-Pb-O-Si-$ 型分子链,或者是白炭黑表面上的硅醇与二苯基硅二醇缩合。其他添加剂,可能是开始时硅橡胶被溶胀所补偿,故扯断伸长率初

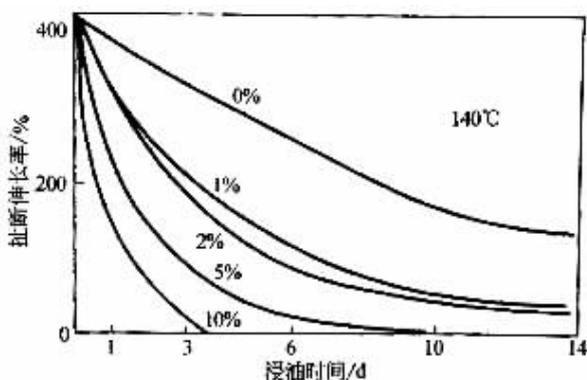


图 3-8 氯化石蜡(64%氯)

用量对 NBR 性能的影响

期降低不明显,而之后,交联又明显出现。但氯化石蜡对氟橡胶并无明显的不利影响。二硫代磷酸锌和二硫代氨基甲酸锌也有类似的交联反应,但比环烷酸的交联反应效应要小。其他添加剂对硅橡胶影响不大。

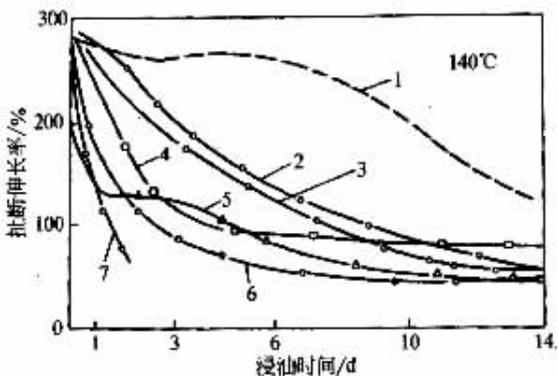


图 3-9 各种添加剂对 CR 硫化胶性能的影响

- 1 - 无添加剂 2 - 含非活性硫的氯磺化鲸油 3 - 含非活性硫的鲸油;
- 4 - 含高活性硫的氯磺化鲸油 5 - 含活性硫的鲸油;
- 6 - 含活性硫的大豆脂肪酸甲酯 7 - 氯化石蜡(含氯量 64%)

大部分添加剂对丙烯酸酯橡胶的作用很小。丙烯酸酯橡胶与硅橡胶一样,受环烷酸铅的影响较大,初期由于交联而硬化,并很快裂解,如图 3-11 所示。

图 3-12 对比了几种添加剂对上述四种橡胶的伸长率相对变化的影响。 E_B/E_0 比值为 1.0 时,说明伸长率没有变化。

由图 3-12 可以看出,丙烯酸酯橡胶在无添加剂的 ASTM No.1 油(d)和含氯磺化鲸油

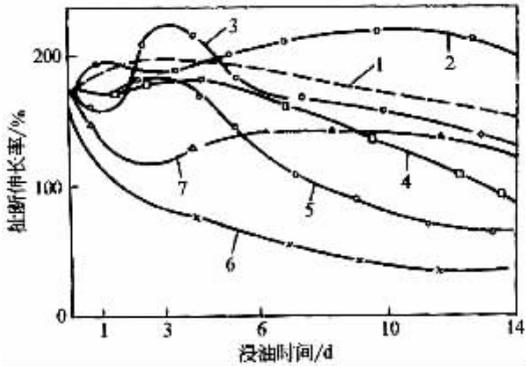


图 3-10 添加剂对 MVQ 硫化胶性能的影响

- 1 - 无添加剂 2 - 含活性硫的大豆脂肪酸甲基酯 3 - 含活性硫的鲸油；
4 - 含非活性硫的鲸油 5 - 二硫代磷酸锌 6 - 环烷酸铅 7 - 二硫代甲酸锌

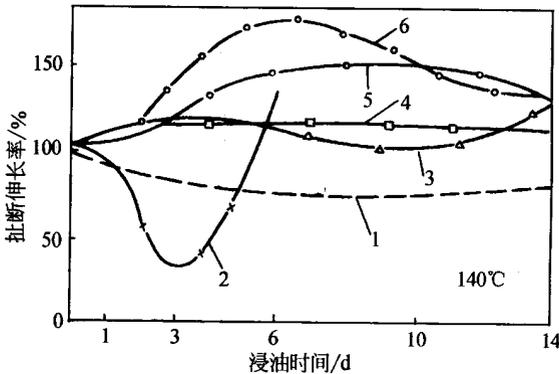


图 3-11 各种添加剂对 ACM 硫化胶性能的影响

- 1 - 无添加剂 2 - 环烷酸铅 3 - 含非活性硫的氟磺化鲸油；

- 4 - 含活性硫的大豆脂肪酸甲基酯 5 - 三氯苯酚二硫化物 6 - 氯化石蜡

的润滑油(a)中,是比较稳定的。氯化石蜡以不同的方式侵蚀丁腈橡胶、氯丁橡胶和丙烯酸酯橡胶,但是对硅橡胶无作用(c)。丙烯酸酯橡胶和硅橡胶对含活性硫的添加剂的稳定性较好,见(e)(f)(a);而丁腈橡胶和氯丁橡胶耐环烷酸铅的性能最好(g)。

对氟橡胶而言,合成润滑油中含有胺类抗氧化剂和二硫代氨基甲酸盐类时,高温下能引起氟橡胶表面硬化,并出现龟裂现象,使拉伸强度、扯断伸长率下降,压缩永久变形增大。合成润滑油中加入芳香胺时,氟硅橡胶会受到破坏。虽然氟橡胶对各种添加剂的稳定性较好,但其高的耐热性和耐油性也会因之而降低。例如,氟橡胶在含 2 质量份二硫代氨基

甲酸盐的工作液体中,于 163℃ 浸泡 672h 后,其伸长率保持率为 6% ~ 33%,体积变化率为 3% ~ 5%。

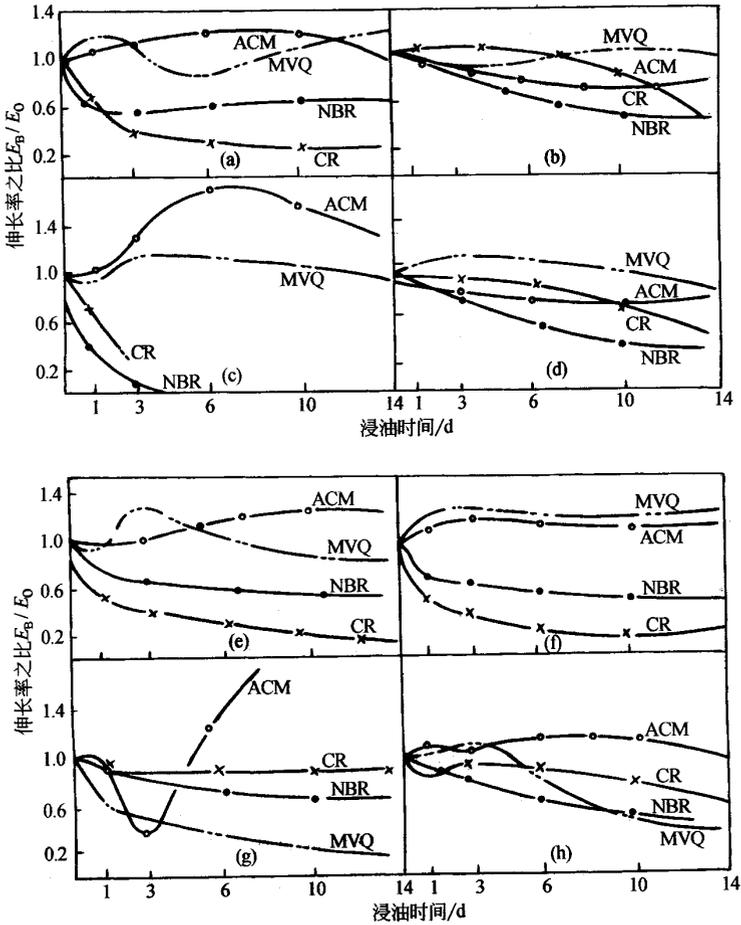


图 3-12 140℃ 下各种添加剂对 NBR、CR、ACM、MVQ 硫化胶伸长率之比的影响

(a) 含高活性硫的氯磺化鲸油 (b) 中性磷酸钙 (c) 氟化石蜡;

(d) 无添加剂 (e) 含活性硫的鲸油 (f) 含活性硫的大豆脂肪酸甲酯;

(g) 环烷酸铅 (h) 二硫化磷酸锌

最后,应当指出,当使用一种以上的添加剂时,不能只根据单个添加剂的影响数据,来预测硫化胶对合成润滑油和工作液体的抗耐性,因为添加剂之间存在着协同效应和对抗效应。例如,能分解出氯化氢的三氯苯酚二硫化物的有害影响,在环烷酸铅存在时减弱。碱性磷酸钡也能使其有害影响减弱。氟化石蜡的有害影响可用环烷酸铅减弱。相反,二

硫代磷酸锌和含活性硫的鲸油在一起,则有相互加强的效应。

第二节 耐油橡胶的配合体系

橡胶的耐油性主要取决于生胶聚合物,但其他配合体也有一定的影响。耐油橡胶配合剂选择的原则是,所用的配合剂不易被油类抽出。

1. 硫化体系

总的说来,提高交联密度可改善硫化胶的耐油性,因为随交联密度增加,橡胶分子间作用力增加,网络结构中自由体积减小,具有油类难以扩散的优点。

关于交联键类型对耐油性的影响,与油的种类和温度有密切关系。例如在氧化燃油中,用过氧化物或半有效硫化体系硫化的丁腈橡胶,比硫黄硫化的耐油性好。过氧化物硫化的丁腈橡胶,在 40℃ 时稳定性最高,但在 125℃ 的氧化燃油中则不理想;而用氧化镉和给硫体系硫化的丁腈橡胶,在 125℃ 的氧化燃油中耐长期热油老化性能较好。

在 150℃ 的矿物油(ASTM No.3 油)中,用过氧化物和氧化镉/给硫体系硫化的丁腈橡胶炭黑胶料(含 N762 炭黑 40 质量份)和白炭黑填充的丁腈胶料(含 Hisil EP 40 质量份)的耐油性对比,如表 3-19 所示。

表 3-19 过氧化物和氧化镉/给硫体系对 NBR 耐油性的影响(在 ASTM No.3 油中 150℃ × 70h)

性能	过氧化物		GdO/给硫体系	
	炭黑胶料	白炭黑胶料	炭黑胶料	白炭黑胶料
硬度(邵尔 A)变化/度	+1	-1	-9	-7
100%定伸应力变化率/%	+31	+42	-25	-17
拉伸强度变化率/%	-9	+8	-14	+2
扯断伸长率变化率/%	-22	-22	-17	+9
体积变化率/%	+9	+11	+8	+13

从对比结果可以发现,用氧化镉/给硫体硫化体系硫化的丁腈橡胶,耐热油老化的性能较好一些。用半补强白炭黑填充的丁腈橡胶,分别使用 O/S 给予体 + m/AC 间次苯基二马来酰亚胺)和 ZnO/S 给予体 + HVA 硫化体系,在 ASTM No.3 油中 150℃ × 168h 老化后和连续老化(在 ASTM No.3 油中 150℃ × 70 老化后,接着在空气烘箱中 150℃ × 70h 老化后,试验结果见表 3-20。

表 3-20 白炭黑填充的 NBR 不同硫化体系耐热油性对比

性能变化	硫化体系	
	GdO/S 给予体 + HVA	ZnO/S 给予体 + HVA
在 ASTM No.3 油中 150℃ × 168h 老化后		
硬度(邵尔 A)变化/度	-9	-9
拉伸强度变化率/%	-20	-47
扯断伸长率变化率/%	+7	-15
体积变化率/%	+6	+9
连续老化——在 ASTM No.3 油中 150℃ × 70h 老化后,接着在空气烘箱中(150℃ × 70h)老化后		
硬度(邵尔 A)变化/度	+20	+29
拉伸强度变化率/%	-65	-77
扯断伸长率变化率/%	-86	-88

2. 填充体系和增塑剂

一般降低胶料中橡胶的体积分数可以提高耐油性,所以增加填料用量有助于提高耐油性。通常活性越高的填充剂(如炭黑和白炭黑)与橡胶之间产生的结合力越强,硫化胶的体积溶胀越小。填充剂和软化剂或增塑剂对硫化胶溶胀度的影响,可以用下列公式表示:

$$\Delta V = (AV_R \cdot V_p / 100) - E \cdot S$$

式中 ΔV ——硫化胶的溶胀率, % ;

ΔV_R ——纯橡胶的溶胀率, % ;

V_p ——硫化胶中橡胶的容积分率, % ;

E ——抽出系数 ;

S ——硫化胶中软化剂或增塑剂、填充剂的容积分率, %。

由上式可见,当填充剂和软化剂用量增加时,硫化胶的溶胀率降低。当然,其影响程度比生胶聚合物小得多。

耐油橡胶配方中应选用不易被油类抽出的软化剂,最好是选用低分子聚合物,如低分子聚乙烯、氧化聚乙烯、聚酯类增塑剂和液体橡胶等。极性大、分子量大的软化剂或增塑剂,对耐油性有利。

3. 防护体系

耐油橡胶经常在温度较高的热油中使用,有些制品则在热油和热空气两者兼有的条件下工作。因此,耐油橡胶中的防老剂,在油中的稳定性至关重要。假如硫化胶中的防老剂在油中被抽出,则硫化胶的耐热老化性能会大大降低。为了解决这个问题,研制了把防老剂在聚合过程中结合到聚合物的网络上的聚稳丁腈橡胶,但是这种方法对配方设计者广泛选择防老剂受到限制。比较简单的方法,还是在混炼过程中加入不易被抽出的防老剂。

目前已经商品化的耐抽提防老剂有: N, N' -二(β -萘基)对苯二胺(DNP),商品名称为 Santowhite CI 和 Agerite White ; N -异丙基 N' -苯基对苯二胺,商品名称为 Santo Flex IP 和 Flexzone 3C。前者不溶于烃类液体,故不易被油抽出;后者虽然能溶于某些溶剂中,但经过硫化后又变成不溶解的,因此也不易被油抽出。试验结果表明,只要在配合时加入耐抽提防老剂,就可使 NBR 硫化胶具有较好的耐连续油/空气热老化性能。试验结果见表 3-21。

第三篇 特种橡胶的配方设计

表 3-21

耐抽提防老剂对 NBR 硫化胶性能的影响

性能变化	防护体系	
	对一二枯基二苯基胺 防老剂 MB 1	对一二枯基二苯基胺 防老剂 MB 1 Agerite white 1
在 ASTM 3# 油中(150℃ × 26h)老化后的性能变化		
硬度(邵尔 A)变化/度	-7	-4
拉伸强度变化率/%	-57	-51
扯断伸长率变化率/%	-28	-21
体积变化率/%	+9	+8
连续老化——在 ASTM3# 油和热空气中,150℃各老化 70h 后的性能变化		
硬度(邵尔 A)变化/度	+30	+20
拉伸强度变化率/%	-79	-44
扯断伸长率变化率/%	-88	-79

注:试验配方为 NBR(KRYNAC34.50C)100, S0.4, 氧化锌 5, 煅烧氧化镁 10, Hisil 233 10, 硬脂酸 0.5, TE4301, Hisil EP

40, Santocure 2, Pennac TM2.5, HVA2, 其他如表 3-20。

第四章 耐腐蚀橡胶

耐腐蚀橡胶是指耐化学药品的腐蚀。这些化学药品主要是各种酸、碱、盐溶液,它们大多数是以无机化学药品水溶液出现的。当橡胶制品和化学药品接触时,由于它们的氧化作用,常常引起橡胶和配合剂的分解,造成硫化胶的腐蚀或引起橡胶的溶胀。由化学腐蚀产生的橡胶分子断裂、解聚以及配合剂的分解、溶解、溶出等现象,都是化学药品水溶液向硫化胶中不断渗透、扩散的结果。因此,在讨论耐化学腐蚀性之前,应该首先了解硫化胶的耐水性;只有首先采取耐水性橡胶配方,才能在此基础上提高橡胶制品的耐化学腐蚀性。

第一节 硫化胶的耐水性

1. 橡胶的吸水性能

长期以来,橡胶作为防水层使用,其吸水量及水透过量都很小。但是在橡胶中即使只吸收了少量的水,也会对其水解或电性能等产生很大的影响。橡胶的吸水是一种扩散过程,该过程的速度和吸水量与硫化胶中的水溶性杂质(电解质)的含量、硫化程度如橡胶的极性有关。另外,其吸水量与橡胶制品的表面积成正比,与浸水时间的平方根成正比。橡胶的饱和吸水量,依橡胶的种类不同与其所含电解质的数量近似地呈线性关系,见图4-1。

含2%氯化钠的未填充的顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、二元乙丙橡胶和丁基橡胶硫化胶,吸水过程的活化能分别为34、50、55、65、68和98kJ/mol。在25℃下,含2质量份NaCl的各种未填充硫化胶的吸水量按以下顺序增加:IR < EPR < SBR < NR < NBR < BR。而在90℃下,则按下列顺序增加:IR < EPR < SBR < BR < NBR < NR。

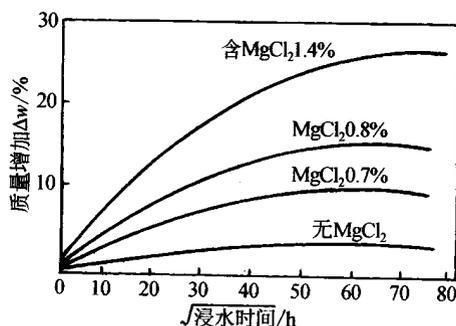


图 4-1 含电解质($MgCl_2$)的橡胶在食盐水中的吸水量

(浸水液为 1.017LNaCl 水溶液 橡胶为丁基橡胶 ,试验温度为 30℃)

乳聚橡胶大都含有用作稳定剂或凝固剂的盐、脂肪酸等电解质杂质 ,因此吸水量一般较大 ;与此相反 ,溶聚橡胶含这些电解质杂质少 ,因此吸水量也较小。

极性橡胶的吸水量 ,一般高于非极性橡胶。例如天然橡胶丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、二元乙丙橡胶、丁基橡胶等非极性橡胶的硫化胶 ,在 23 ~ 28℃下浸水 8760h 吸水为 1% ~ 6% ,而极性橡胶(丁腈橡胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶)在相同的条件下吸水量为 7% ~ 9%。

各种橡胶在沸水中的吸水情况见表 4-1。

表 4-1

各种橡胶的硫化胶在沸水中的增重

单位 :%

胶 种	浸水时间/h			
	168	1000	2000	3000
MVQ	0	—	—	—
IIR	2.7	8.6	14.7	28.0
BrIIR	37.8	—	—	—
CIIR	18.3	—	—	—
NBR(ACN 17% ~ 23%) ,	4.9	8.7	10.9	—
NRR(ACN 35% ~ 41% ,)	10.1	—	—	—

胶 种	浸水时间/h			
	168	1000	2000	3000
SBR(NaCl 含量在 0.1% 以下)	8.0	10.3	16.1	33.6
SBR(NaCl 含量为 0.1%)	25.9	68.7	120	246
CR	24.6	96.4	259	—
NR	13.2	48.8	114	179
ACM	305	—	—	—

各种橡胶在过热水中的吸水量见图 4-2。

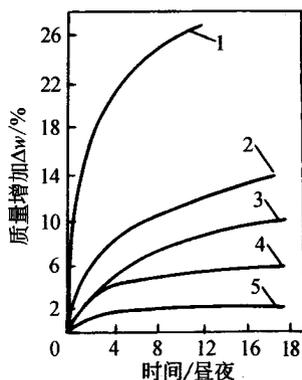


图 4-2 各种橡胶在 150℃过热水中的吸水量

1- 氟橡胶(OKΦ-32) 2- 丁腈橡胶(On-26) 3- 氟橡胶
(CKΦ-26) 4- 乙丙橡胶 5- 硅橡胶(MVQ)

橡胶吸水现象与橡胶在油和溶剂中的溶胀机理完全不同,亦即饱和吸水量与橡胶分子的化学结构关系不太大,主要受硫化胶中所含的可溶性杂质和橡胶的体积弹性模量所支配。提高弹性模量,可获得最小的吸水性,因为体积弹性模量大就能抵抗水的渗透,并能将水挤回外部。所以对于二烯类橡胶,在硬度和其他物理性能许可的情况下,应提高交联密度,增加硫磺用量,充分提高硫化程度。对氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶而言,一般

是将吸湿性很强的氧化镁作为硫化体系的一部分使用,它可以吸收硫化过程中产生的微量盐酸,生成氯化镁。因氯化镁是水溶性的,可导致硫化胶吸水量增大,所以此时可用铅系氧化物,如一氧化铅或铅丹代替氧化镁,但应注意防焦烧。

水在橡胶中的扩散速度极慢,即使经过长时间浸水,也难以达到饱和状态。因此,很难测出它的扩散常数。有人用试样吸水 10% 时的时间倒数来表示吸水速度(Briggs 法),表 4-2 就是按此法实测的各种橡胶的吸水速度。

表 4-2 各种橡胶的吸水速度(Briggs 法)

温度/°C	NR	IIR	EPR	BR	NBR	SBR
25	0.029	—	0.0018	0.054	0.048	0.017
48	0.180	0.0018	0.016	0.015	0.019	0.066
75	1.100	0.035	0.065	0.410	1.100	0.310
92	3.300	0.110	0.280	0.800	3.000	0.740

综上所述,通过选择适宜的胶种,严格控制橡胶和配合剂中的可溶性电解质杂质,以及尽量减少配合剂的用量和提高硫化胶的体积弹性模量,即可得到吸水性小的硫化胶。遵循上述原则,便可得到在高温下吸水性较小的硫化胶。但过热水对各种橡胶性能的影响的程度要大于沸水。各种橡胶在过热水中的性能变化如表 4-3 所示。

表 4-3 各种橡胶在过热水中的性能变化

橡胶	温度/°C	$\alpha(80\%)^{\text{②}}$ /h	过热水中浸泡 120h 后		
			拉伸强度 保持率/%	扯断伸长率 保持率/%	增重/%
MVQ	160	480	42	60	4
NBR-26	160	600	90	—	7
NBR-26/CR	160	700	30	50	82
NBR-26/CR	180	70	22	30	> 130

第四章 耐腐蚀橡胶

橡 胶	温度/°C	$t_{(80\%)}^{②}$ /h	过热水中浸泡 120h 后		
			拉伸强度 保持率/%	扯断伸长率 保持率/%	增重/%
IIR	160	3600	100	90	5
EPDM/SBRw	160	7000	100	100	0
EPDM/SBRm	180	500	90	100	0.3
EPDM	160	10000	100	100	0
EPDM	180	4000	100	100	0.3

①为甲基丁苯橡胶 CKMC-10。

②应力松弛到 80% 时的时间。

可以看出,乙丙橡胶耐过热水的性能最好;由乙丙橡胶为基础制备的静态橡胶密封件,在 160~180°C 和 20MPa 的压力下,在过热水中使用 17000h 后,仍保持工作能力;而丁腈橡胶和氯丁橡胶,在同样的条件下,使用 5001000h 后,便丧失子弹性和密封能力。

丁基橡胶在过热水中的稳定性也很好,特别是树脂硫化的丁基橡胶,在 177°C 的过热水中浸泡后,其强伸性能变化很小。

氟橡胶的品种和硫化体系,对其耐过热水和蒸汽性能影响很大。表 4-4 给出了几种氟橡胶在过热水蒸气中老化前后的性能变化以及和三元乙丙橡胶的对比。从中可以看出,Viton4498 氟橡胶耐热蒸汽的性能,远优于其他氟橡胶,但还是不如乙丙橡胶。

表 4-4 几种氟橡胶和 EPDM 耐蒸汽性能对比

性 能	EPDM ^①	FKM (VitonB)	FKM (VitonE-60C)	FKM ^② (Vimm 4498)
老化前				
100% 定伸应力/MPa	3.5	4.6	4.5	9.0
拉伸强度/MPa	12.4	11.5	9.6	14.5
扯断伸长率/%	195	275	220	1.50

性能	EPDM ^①	FKM (VitonB)	FKM (VitonE-60C)	FKM ^② (Vimm 4498)
硬度(邵尔 A)/度	66	70	72	72
压缩永久变形/%	—	—	—	—
老化(蒸汽中 204℃ × 336h)				
100%定伸应力/MPa	5.2	1.8	3.3	6.5
拉伸强度/MPa	11.9	3.7	6.7	11.7
扯断伸长率%	170	270	250	160
硬度(邵尔 A)/度	67	48	61	71
压缩永久变形/%	46	94	66	46

①用 DCP 硫化 稳定剂为 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉。

②用 DCP 三烯丙基三聚氰酸酯硫化。

值得注意的是,耐热性最好的硅橡胶却不耐过热水。它们在水蒸气,尤其是在高压蒸汽中不能工作,这是因为硅氧烷水解,使硅橡胶解聚。例如聚二甲基硅氧烷,在 200~220℃下,即使只有 0.2%(质量)的水存在,也会出现水解现象。硅橡胶在 177℃的水中老化 168h 后,便损坏,但是在室温下,硅橡胶和氟硅橡胶都是耐水的。

丁腈橡胶在温度不超过 150℃时,可以在水中长时间使用。随丙烯腈含量增加,丁腈橡胶在水中的应力松弛速度加快,平衡溶胀程度也增高。

丙烯酸酯橡胶在热水和水蒸气中,发生强烈降解,因而稳定性很差。聚氨酯橡胶在沸水中则不能使用。

氯丁橡胶在空气中的热稳定性比在水中好。各种氯丁橡胶耐沸水的顺序是:WRT > W > G。

天然橡胶和丁苯橡胶只能在 100℃以下的水中工作,而在过热水中不宜使用。

2. 耐水橡胶的配合体系

耐水橡胶的配合原则是:提高交联密度、增加硫黄和交联剂的用量;不使用含水溶性

电解质的配合剂、填料、防老剂、增塑剂等用量应尽量少。乙丙橡胶、氟橡胶宜采用过氧化物硫化。氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶,最好使用氧化铅,不用氧化镁和氧化钙。丁基橡胶最好使用树脂硫化。在热水中使用的天然橡胶,用有效硫化体系或给硫体硫化体系。防老剂在水中浸泡,易被抽出。其抽出程度与防老剂的化学结构有关,芳香族胺类易被抽出,分子量较低的这类防老剂更容易抽出,加入石蜡可降低防老剂的被抽出程度。

无机填料中经常含有微量的可溶性盐类,能增加硫化胶的吸水量。因此,耐水橡胶最好使用炉法炭黑和不含可溶性盐类的填料。

第二节 耐化学腐蚀性的配合体系

能引起橡胶的化学结构发生不可逆变化的介质,称为化学腐蚀性介质,如强氧化剂,无机酸、碱、盐溶液以及卤素等。化学腐蚀性介质对橡胶的破坏作用主要有两个过程:首先,这些介质向橡胶内部渗透,然后与橡胶中的活泼基团反应,进而引起橡胶大分子中的化学键和次价键破坏。通常化学腐蚀性介质为多组分体系,每个组分在橡胶中的渗透速度可能完全不同。例如,硝酸的浓度由20%增加到98%,渗透系数可增加3个数量级。硫化胶在化学腐蚀性介质中的溶胀行为与在油类中的溶胀行为不同,在腐蚀性介质中的溶胀是不平衡溶胀。

耐腐蚀橡胶的配方设计,主要采取以下几种方法:一是针对所用的腐蚀性介质及使用条件,选择合适的橡胶品种和配方;二是设法在橡胶表面形成一个防渗透层,以阻止或减低化学腐蚀性介质的扩散速度,如利用石蜡喷出和用聚四氟乙烯涂复表面等;三是加入能与化学腐蚀性介质反应的添加剂,以抑制化学介质和橡胶的反应速度。

1. 橡胶的选择

化学腐蚀性介质对橡胶的破坏作用,与化学介质的反应性和选择性有关,也与橡胶的化学结构和聚集态结构有关。硫化胶的化学稳定性随橡胶不饱和度的增加而降低,因为卤素和酸根很容易在双键处发生加成反应,例如顺丁橡胶、天然橡胶等二烯类橡胶,在硝酸或二氧化氮介质中能发生硝化和异构化,在硫酸中能发生环化、异构化和磺化。因此,

耐腐蚀橡胶应具有较高的饱和度,以减少活泼的。—氢和双键的含量,而且要尽量消除或减少活泼的取代基团,或者是引入某些取代基把橡胶结构中的活泼部分稳定起来。另外,键能大、分子间作用力大、分子排列紧密的化学结构,都会提高橡胶的化学稳定性。例如用电负性极高的氟原子取代碳氢化合物中的氢原子,使之由 C—H 键变成 C—F 键,C—F 键的键能高达 435~485kJ/mol,氟原子紧密地排列在碳原子周围,对—C—C—到屏蔽和保护作用,从而保证了主链碳碳键(C—C)具有很高的化学稳定性。由此可见,硫化胶的化学稳定性,首先取决于胶种。下面将分别说明在各种典型的化学腐蚀性介质中,各种橡胶的适用性。

(1)强氧化剂 四氧化二氮(N_2O_4)是腐蚀性最强的一种强氧化剂。不饱和的二烯烃橡胶,在 N_2O_4 中会迅速损坏,不能使用。饱和的碳链橡胶,只能短时间常温下使用,例如:丁基橡胶在 $38^\circ C$ 下工作时间不超过 168h;二元乙丙橡胶在 $21^\circ C$ 下工作时间不超过 72h,氟硅橡胶在 N_2O_4 中不到 24h,溶胀大于 200%并变成树脂状;通用氟橡胶在 $49^\circ C$ 下于 N_2O_4 中放置 336h 后,体积变化率高达 265%。只有亚硝基氟橡胶耐 N_2O_4 较好,在 $74^\circ C$ 的 N_2O_4 中放置 2160h 后,其拉伸强度保持率为 110%,扯断伸长率保持率为 120%,体积变化率为 4.5%而聚四氟乙烯则能在 N_2O_4 中长期工作。

过氧化氢(H_2O_2)能损坏所有的不饱和碳链橡胶以及饱和的丁基橡胶和二元乙丙橡胶。只有氟橡胶和氟硅橡胶耐过氧化氢的性能较高,例如氟硅橡胶在 90%的过氧化氢中($65^\circ C \times 168h$)后,拉伸强度保持率为 80%,扯断伸长率保持率为 85%,体积变化率为 15%,硬度没有变化。硅橡胶在过氧化氢中尚可使用。

(2)无机酸 ①硫酸:常温下浓度低于 60%时,除硅橡胶、聚硫橡胶之外,几乎所有的橡胶都有较好的抗耐性。在温度为 $70^\circ C$ 浓度为 70%的硫酸中,NR 硬质胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、乙丙橡胶和氟橡胶可以适用,其他橡胶均不能使用。98%以上的浓硫酸或 80%以上的高温硫酸,氧化作用都非常强烈,除氟橡胶外,其他均不能使用。为了降低胶料成本,可用丙烯酸酯橡胶代替 20%的氟橡胶,对 $170^\circ C$ 下在 98%的硫酸中的稳定性没有影响。

②硝酸:即使是浓度很小的稀硝酸溶液,对橡胶的氧化作用也很强烈,在浓度高于 5%时,只有氟橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、树脂硫化的丁基橡胶可以使用。在室温下,硝酸

的浓度达到 60% 时 , 上述三种橡胶尚可使用 , 但温度超过 70℃ 时 , 只能使用四丙氟橡胶和特种牌号的氟橡胶如用过氧化物硫化的 Viton VT - R4590 型氟橡胶 , 它在 70% 的硝酸中 (70℃ × 168h) 后 , 体积变化率为 6.4% , 扯断伸长率为 280% , 硬度为 71(邵尔 A) , 其溶胀不大 , 并保持了一定的强伸性能。

③ 盐酸 橡胶在高温、高浓度的盐酸作用下 , 化学反应也较为强烈。天然橡胶与盐酸反应后 , 在表面上形成一种坚硬的膜 , 该膜可阻止盐酸溶液继续渗透 , 使反应不向纵深发展 , 从而提高了天然橡胶的耐盐酸性。但该膜没有弹性 , 只能在静态条件下使用 , 而在动态条件下则不能使用。氯丁橡胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶都有较好耐盐酸性 , 其中树脂硫化的丁基橡胶较为突出。但对高温、高浓度的盐酸 , 只有氟橡胶才有较好的稳定性。

④ 氟酸 : 一般氟酸很少单独使用 , 多数场合下是与硝酸、盐酸等混合 , 以混合酸液的形式使用。它对橡胶的作用与盐酸相似 , 但渗透性比盐酸大得多 , 与天然橡胶反应也不能生成表面硬膜。在常温下 , 浓度不大于 50% 时 , 氯丁橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶能够使用 ; 但浓度超过 50% 时 , 只有氟橡胶才有较好的抗耐性。在氟酸和硝酸的混合酸液中 , 聚氯乙烯使用效果较好。

⑤ 铬酸 和硝酸一样是一种氧化能力很强的酸 , 除氟橡胶、树脂硫化的丁基橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶之外 , 其他橡胶均不耐铬酸。氯磺化聚乙烯橡胶耐铬酸的能力不如丁基橡胶 , 只能在常温、浓度 5% 以下的铬酸中使用。氟橡胶和聚氯乙烯对高浓度的铬酸 , 具有良好的抗耐性。

(3) 有机酸 醋酸在冰醋酸中 , 即使常温下 , 一般的橡胶也会产生很大的膨胀。天然橡胶为基础的硬质橡胶 , 耐醋酸性较好 , 在 70℃ 的冰醋酸中也有充分的抗耐性。丁基橡胶和硅橡胶只产生一定的膨润 , 但几乎不老化 , 所以即使浓度达到 90% , 温度在 70℃ 时 , 仍可使用。

非极性的丁基橡胶和硅橡胶 , 在极性的有机酸中稳定性最好 , 而极性橡胶在非极性的有机酸中稳定性最好。

(4) 碱 ① 无机碱 : 一般橡胶和碱金属的氢氧化物或氧化物不发生明显的反应 , 所以一般的通用橡胶都能耐碱 , 但是胶料中不得含有二氧化硅、滑石粉、苯酚树脂等容易被碱

侵蚀的配合剂。值得注意的是,耐腐蚀性最好的氟橡胶,在高温、高浓度的碱液中会被严重侵蚀。硅橡胶也不耐碱。

②有机碱 对橡胶侵蚀性较大的有机碱是液态氨和气态氨。气态氨的腐蚀性比液态氨强。一般通用橡胶都可以在氨介质中使用,但随温度升高,橡胶的耐氨性下降。而氟硅橡胶和聚氨酯橡胶则不耐氨,在氨介质中会迅速损坏。某些氟橡胶如 CKΦ-32、CKΦ-26、CKΦ-260,在 23℃下和液态氨接触 240h 后便脆化。但 ECD-006 型氟橡胶在 23℃下,能分别在无水氨和液态氨中工作 3000h 和 6000h。

使用温度在 110~150℃时,建议使用三元乙丙橡胶和丁基橡胶;在 90~110℃时,建议使用三元乙丙橡胶;在 90℃以下时,建议使用丁苯橡胶、天然橡胶和顺丁橡胶。

(5)无机盐溶液 一般无机盐溶液与橡胶和配合剂不发生反应,所以浓度较小稀溶液,使用耐水性配方即可。高浓度的溶液,对耐水性更为有利,即使是不加任何防范措施的通常配合也无大碍。

(6)氯素 所有橡胶与湿氯素接触,都会在表面氯化生成一层坚硬的膜。其状态与天然橡胶在盐酸中形成的硬膜相似,在动态场合下不能使用,否则会破坏硬膜,失去保护作用,加速腐蚀。用作防腐蚀衬里时,如用天然橡胶的硬质胶作衬里,虽然从表面被慢慢侵蚀,但具有相当的耐久性。聚氯乙烯树脂对湿氯素有良好的抗耐性。

各种橡胶耐化学腐蚀性介质的初选导向见表 3-56。

表 4-5 给出了各种橡胶在不同的酸、碱溶液中、不同的浸渍条件下的体积变化率。

2. 硫化体系

增加交联密度、提高硫化胶的弹性模量,是提高硫化胶耐化学腐蚀性介质的重要措施之一。在二烯类橡胶配合中,只要硬度和其他物理性能允许,应尽可能提高硫黄用量。硫黄用量在 30 质量份以上的硬质橡胶,耐化学腐蚀性较好,例如,配合 50~60 质量份硫黄的硬质天然橡胶防腐衬里,其耐化学腐蚀性比天然橡胶的软质胶要好得多。从耐化学腐蚀的角度考虑,即使是低硬度的胶料配方中,至少也应配合 4~5 质量份硫黄。

使用金属氧化物硫化的氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等,应以氧化铅代替氧化镁,这可明显提高硫化胶对化学药品的稳定性。不过使用氧化铅时,要注意其分散和胶料的焦烧问题。

第四章 耐腐蚀橡胶

对于饱和的碳链和杂链橡胶而言,交联键的类型对它们的化学稳定性有重要影响。例如,用树脂硫化的丁基橡胶的耐化学腐蚀性优于醌肟硫化的丁基橡胶,更远远优于硫黄硫化的丁基橡胶。用树脂硫化的乙丙橡胶,也比硫黄硫化胶耐腐蚀性好。用胺类或酚类硫化体系硫化的氟橡胶,耐化学腐蚀性明显降低,而用过氧化物和辐射硫化,则能保持它高的化学稳定性。一般说来,碳—碳键稳定性最高,而醚键稳定性最低。当硫化胶在腐蚀介质中形成表面保护膜时,硫化胶的溶胀会明显减小,此时交联键类型的影响则相应减小。

表 4-5 各种橡胶的耐药品性

药品	软质 NR		硬质 NR		SBR		NBR		CR		IIR		CSM		FKM		EPDM		PVC	
	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃
盐酸(5%)	○	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○
盐酸(10%)	○	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○
盐酸(20%)	○	○	○	○	○	—	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○
盐酸(36%)	○	○	○	○	○	—	△	×	○	○	○	○	○	○	△	—	—	○	○	
硫酸(50%)	○	○	○	○	○	—	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硫酸(70%)	○	△	○	○	△	—	×	×	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硫酸(8%)	×	×	×	×	×	—	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×	○	○
硝酸(5%)	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	○	△	○	△	○	○	○	—	○	○
硝酸(10%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	×	×	×	○	△	×	×	○	○
硝酸(50%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	○	○
氟氢酸(20%)	×	×	○	—	×	×	×	×	○	—	○	△	△	—	○	○	—	—	○	○
氟氢酸(40%)	×	×	○	—	×	×	×	×	○	—	○	—	△	—	○	○	—	—	○	○
铬酸(10%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	○	×	○	○	×	×	○	○
铬酸(25%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	×	×	○	○	×	×	○	○
次氯酸钠(13%)①	×	×	△	—	×	×	×	×	×	×	○	△	○	△	○	○	—	—	○	○
磷酸(50%)	○	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○

第三篇 特种橡胶的配方设计

药品	软质 NR		硬质 NR		SBR		NBR		CR		IIR		CSM		FKM		EPDM		PVC	
	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃	室温	70℃
磷酸(100%)	○	○	○	○	○	—	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○
乙酸(50%)	×	×	○	○	×	×	△	×	△	×	○	×	×	×	○	—	—	—	○	○
冰醋酸	×	×	○	△	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	△	—	—	—	○	○
湿性氯素	×	×	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	—	—	×	×	○	○
苛性钠	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
无机盐类	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

①有效氯素 13%。

注：○—可以使用；×—不可使用；△—尚可使用，但需在弄清用途、使用条件后决定。

表 4-6 各种橡胶的耐酸、碱性

药品	浸渍条件	氟橡胶 TP	FKM (偏氟乙烯类)	MVQ	EPDM	CR	IIR	NBR	CSM
发烟硫酸	25℃ × 7d	○	△	×	×	×	×	×	×
硫酸(96%)	100℃ × 3d	⊙	—	×	×	×	×	×	×
硫酸(%)	70℃ × 3d	⊙	△	×	×	×	×	×	×
硫酸(96%)	40℃ × 3d	⊙	○	×	—	×	×	×	—
硫酸(96%)	25℃ × 7d	⊙	○	×	△	×	×	×	—
硫酸(60%)	100℃ × 3d	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	△	○
硫酸(60%)	25℃ × 7d	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
硫酸(20%)	100℃ × 3d	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙
发烟硝酸	25℃ × 7d	△	△	×	×	×	×	×	×
硝酸(98%)	25℃ × 7d	△	—	—	×	×	×	×	×
硝酸(98%)	100℃ × 3d	△	×	×	×	×	×	×	×
硝酸(60%)	70℃ × 3d	○	×	×	×	×	×	×	×
硝酸(60%)	40℃ × 3d	⊙	△	○	×	×	×	×	×

第四章 耐腐蚀橡胶

药 品	浸渍条件	氟橡胶 TP	FKM (偏氟乙烯类)	MVQ	EPDM	CR	IIR	NBR	CSM
硝酸(60%)	25℃×7d	⊙	○	○	—	×	×	×	×
硝酸(60%)	100℃×3d	△	—	×	×	×	×	×	×
硝酸(20%)	70℃×3d	△	—	×	×	×	×	×	×
硝酸(20%)	25℃×7d	⊙	⊙	△	○	○	○	○	○
氟氢酸(50%)	25℃×7d	⊙	○	×	○	—	⊙	—	⊙
氟氢酸(50%)	70℃×3d	○	=	×	△	—	△	—	—
盐酸(37%)	40℃×3d	⊙	△	△	○	△	○	○	○
盐酸(37%)	25℃×7d	⊙	○	△	⊙	○	⊙	○	⊙
盐酸(37%)	100℃×3d	○	—	×	△	—	—	—	—
盐酸(25%)	70℃×3d	○	—	×	—	—	—	—	—
氢氧化钠(50%)	25℃×7d	⊙	9	○	⊙	⊙	⊙	○	⊙
	100℃×3d	①	×	○	⊙	○	⊙	⊙	○
	70℃×3d	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○
	25℃×7d	⊙	⊙	9	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
氢氧化钠(20%)	100℃×3d	⊙	—	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
氨水(28%)	70℃×3d	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	△
	25℃×7d	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

注：⊙体积变化率≤5%；○体积变化率~15%；△体积变化率~40%；—体积变化率40%以下；×破坏乃至溶解。

3. 填充体系

耐化学腐蚀性介质的胶料配方,所选用的填充剂应具有化学惰性,不易和化学腐蚀介质反应,不被侵蚀,不含水溶性的电解质杂质。推荐使用炭黑、陶土、硫酸钡、滑石粉等,其中以硫酸钡耐酸性能最好。碳酸钙、碳酸镁的耐酸性能差,不宜在耐酸胶料中使用。

在耐碱胶料中,不宜使用二氧化硅填料和滑石粉,因为这些填料易与碱反应而被侵

蚀。

白炭黑、硅酸钙对提高耐水性有利。因为加入 30 质量份以上的白炭黑,粒子能连结成网状,电解质离子可自由透过,使橡胶中的水溶性杂质逐渐溶出橡胶之外,从而提高了硫化胶的耐水性。在白炭黑中加入少量的乙二醇胺类和二甘醇,效果会更加显著。

在耐腐蚀橡胶配方中,应避免使用水溶性的和含水量高的填料和配合剂,因为胶料在高温下硫化时,水会迅速挥发而使硫化胶产生很多微孔,以致加大化学腐蚀性介质的渗透速度。为防止这一弊害,通常配入一定量的矿物油膏或生石灰粉吸收水分。

4. 增塑剂

应选用不会被化学药品抽出,不易与化学药品起化学作用的增塑剂,例如酯类和植物油类在碱液中易产生皂化作用,在热碱液中往往会被抽出,致使制品体积收缩,以致丧失工作能力,所以在热碱液中不能使用这些增塑剂。在这种情况下,可使用低分子聚合物或耐碱的油膏等增塑剂。

第五章 减震橡胶

减震橡胶用于防止振动和冲击传递或缓冲振动和冲击的强度。减震橡胶广泛用于各种机动车辆、设备仪器、自动化办公设施和家用电器中。近年来,一些大型建筑物和桥梁、计算机房等,也采用了隔离地震的层压橡胶垫支撑建筑物,以降低建筑物的地震响应。通常控制振动是通过如下三个途径:①降低震源的激发力;②将振动与激发源离开(隔振);③缓和振动体的振动。减震橡胶主要用于后二者。从减震橡胶的减震原理和减震器的设计计算(可参阅有关专著)可知:当橡胶减震器的结构形状确定之后,减震橡胶的主要性能指标是:

①硫化胶的静态刚度(K),也即硫化胶弹性模量的大小。因为减震橡胶的固有频率(w_0)是随刚度 K 而变化的,当机器的质量 M 已知时,减震橡胶的总刚度 $K = Mw_0^2$ 。

②硫化胶的阻尼性能。作为减震器的减震橡胶,其主要功能是吸收震源发出的振动能量,特别是阻止由于振动波产生的共振效应所导致的同步振动,其减震效果与橡胶的阻尼性能密切相关。橡胶的阻尼来源于大分子运动的内摩擦,是高分子力学松弛现象的表现,是橡胶材料动态力学性能的主要参数之一。橡胶阻尼性能通常用阻尼系数 $\text{tg}\delta$ 表征。为了获得较好的减震效果,希望 $\text{tg}\delta$ 能满足以下两点要求:第一在制品使用的频率范围和温度区间, $\text{tg}\delta$ 值较大;第二 $\text{tg}\delta$ 峰较宽,以保证在较大的范围内,减震效果较好,降低其对温度和频率的敏感性。阻尼系数 $\text{tg}\delta$ 与频率和温度的关系见图5-1。随着频率的增加,动态模量增大,损耗角达到峰值。这个峰值的出现是因为材料变为玻璃态,提高频率可以等效于降低温度。橡胶的阻尼系数是减震橡胶重要指标之一,一般阻尼大一些对减振是有益的。但阻尼大会导致橡胶在动态下生热多,影响制品的老化性能。因此,为了兼顾橡胶的减震性和生热性,必须适当的调节和控制橡胶的阻尼系数 $\text{tg}\delta$ 。

③动态模量。按主载荷的方向分类,减震橡胶的形状有压缩型、剪切型、复合型。产

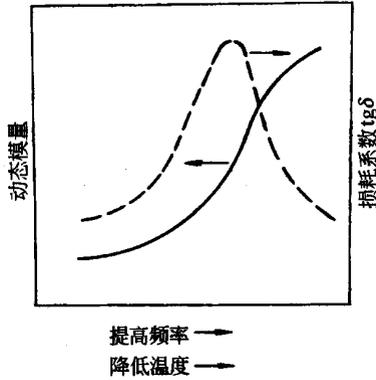


图 5-1 橡胶动态性能与

频率和温度的关系

品之所以具有这些形状,是为了使减震橡胶的三方向(横向、纵向、铅垂)的弹簧常数能适应广泛的要求。不同的减震制品对动态模量也有不同的要求。根据高聚物分子结构与动态力学性能的关系可知,用作减震橡胶的分子结构特点是分子链刚柔适当,因为柔性过大的分子,松弛时间太快,不能充分体现它的粘性行为。动态模量随频率增加而增大,随温度降低而提高(见图 5-1)。对于由正弦输入的应力所引起的受迫振动条件下的剪切形变而言,动态剪切模量与动刚度 K^* 的关系如下:

$$G^* = K^* t/A$$

式中 G^* ——动态剪切模量;

A ——横截面积;

K^* ——动刚度;

t ——厚度。

减震橡胶的配方设计,除考虑上述关键性能指标之外,还应根据减震器的类型和使用条件考虑疲劳、蠕变、耐热以及与金属粘合强度等性能。以汽车用减震橡胶为例,对各种类型减震橡胶的性能要求如表 5-1 所示。

表 5-1 汽车用减震橡胶制品的基本性能要求

性能	发动机架	压杆装置	悬挂轴衬	颠簸限制器	中心轴承托架	扭振减震器
弹簧特性						
静态	○	○	○	○	○	—
动态	○	○	○	—	○	○
疲劳性能	○	○	○	○	○	○
耐热性能	○	—	—	—	—	○
耐光热性能	○	○	○	○	○	—
低温性能	○	—	—	—	○	—
耐臭氧性能	—	—	—	—	○	—
与金属件粘结的程度	○	○*	○*	—	○*	○*

注 ○重要；—较不重要(或不需要)；*对粘接型减震橡胶制品来说，○与—正好相反。

第一节 橡胶的选择

减震橡胶的刚度(弹性模量)主要是通过调节填充剂和增塑剂来达到,而受胶种的影响较小。其阻尼性能则主要取决于橡胶的分子结构,例如分子链上引入侧基或加大侧基的体积,可阻碍橡胶大分子的运动,增加分子之间的内摩擦。使阻尼系数 $\text{tg}\delta$ 增大。结晶的存在也会降低体系的阻尼特性,例如在减震效果较好的氯化丁基橡胶中混入结晶的异戊二烯橡胶,并用体系的阻尼系数 $\text{tg}\delta$ 将随异戊胶含量增加而降低,见图 5-2。

几种常用橡胶的阻尼系数如表 5-2。

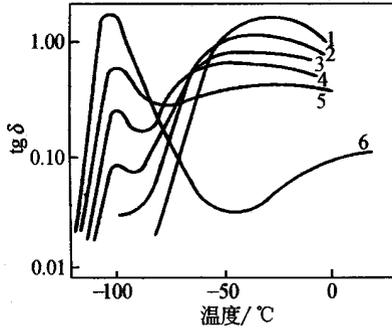


图 5-2 IR/CIIR 的阻尼曲线

1 - IR/CIIR = 0/100 2 - IR/CIIR 20/80 ;

3 - IR = 30/70 4 - IR/CIIR 50/50 ;

5 - IR/CIIR = 80/20 6 - IR/CIIR = 100/0

表 5-2

几种橡胶的阻尼系数

胶 种	阻尼系数($\text{tg}\delta$)	胶种	阻尼系数($\text{tg}\delta$)
NR	0.05 ~ 0.15	NBR	0.25 ~ 0.40
SBR	0.15 ~ 0.30	IIR	0.25 ~ 0.50
CR	0.15 ~ 0.30	Q	0.15 ~ 0.20

在通用橡胶中,丁基橡胶和丁腈橡胶的阻尼系数较大;丁苯橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙橡胶的阻尼系数中等;天然橡胶和顺丁橡胶的阻尼系数最小。

天然橡胶虽然阻尼系数较小,但其综合性能最好,耐疲劳性好,生热低、蠕变小,与金属件粘合性能好。因此,天然橡胶广泛地应用于减震橡胶。如要求耐低温,可与顺丁橡胶并用;要求耐天候老化时,可选用氯丁橡胶;要求耐油时,可选用低丙烯腈含量的丁腈橡胶;对低温动态性能要求苛刻的减震橡胶,往往采用硅橡胶。一般要求低阻尼时,用天然橡胶;当要求高阻尼时,可采用丁基橡胶。

选择具有一定相容性和共硫化性的橡胶共混,是加宽阻尼峰宽度的有效方法,这对提高阻尼特性和改善其他性能都是有利的。

第二节 硫化体系的影响

硫化体系对减震橡胶的刚度、阻尼系数、耐热性、耐疲劳性均有较大的影响。

一般在硫化胶的网络结构中,交联键中的硫原子及游离硫越少,交联越牢固,硫化胶的弹性模量越大,阻尼系数越小。使用传统硫化体系,并适当提高交联程度,对减震和耐动态疲劳性有利,但耐热性不够。例如天然橡胶采用有效硫化体系和半有效硫化体系时,虽然耐热性得到改善,但抗疲劳性能以及金属件的粘着性则有下降的趋势。因此,必须要使这些性能得到恰当的平衡。采用硫黄硫化体系所能达到的耐热性毕竟是有限的,因此对耐热等级更高的新型无硫硫化体系进行了研究。各种硫化体系耐热疲劳寿命的比较如图 5-3 所示。

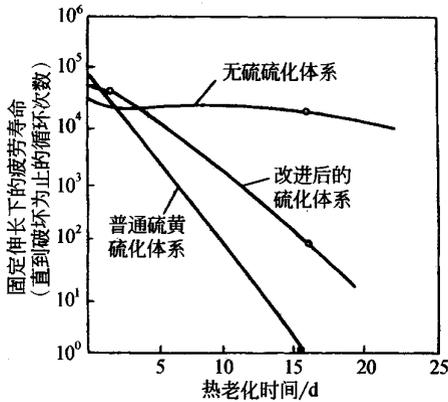


图 5-3 改进后的硫化体系的性能比较

(热老化温度 100°C , 疲劳试验在室温下进行,

胶种为顺, 试验条件 $0 \sim 100\%$)

某些耐热性较好的橡胶,如氟橡胶、丙烯酸酯橡胶、三元乙丙橡胶、硅橡胶、氢化丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯、共聚氯醇橡胶,由于它们在高变形下的耐疲劳性能以及与金属粘接的可靠性都比较差,因而不宜用作减震橡胶。如果需要使用这些橡胶,则必须要克服上述缺陷,通过高变形下(实际使用条件考核)的试验鉴定后方可使用。

交联剂用量对动态模量和阻尼系数的影响,见图 5-4。结果表明,在丁苯橡胶中随

硫黄用量增加,硫化胶的静刚度(K_s)上升,阻尼值(C)下降,复合刚度(K^*)基本不变。

第三节 填充体系的影响

填充剂是除橡胶之外影响胶料动态阻尼特性最为显著的因素,它与硫化胶的阻尼系数和模量有密切关系。硫化胶在形变的情况下,橡胶分子运动时,橡胶链段与填料之间或填料与填料之间的内摩擦,会使硫化胶的阻尼增大。该增值与填料和橡胶的相互作用及界面尺寸有关。填料的粒径越小,比表面积越大,则与橡胶分子的接触表面增加,物理结合点较多,触变性较大,在动态应变中产生滞后损耗,而且粒子之间的摩擦也会因表面积增大而增大,因此表现出 $\text{tg}\delta$ 较大,动、静态模量也较大。填料的活性愈大,则与橡胶分子的作用越大,硫化胶的阻尼性和刚度也随之增加。填料粒子的形状对胶料的阻尼特性和模量也有影响,例如片状云母粉可使硫化胶获得更高的阻尼和模量,见图 5-5。

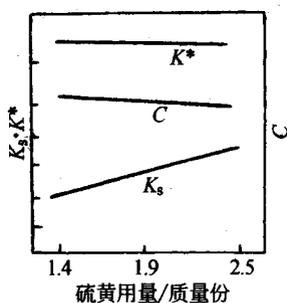


图 5-4 硫黄用量对 SBR 硫化胶刚度

和阻尼性能的影响

在减震橡胶的配方中,天然橡胶使用半补强炉黑和细粒子热裂炭黑较好。在合成橡胶中,可使用快压出炭黑和通用炭黑。一般随炭黑用量增加,硫化胶的阻尼和刚度也随之提高,见图 3-6。在炭黑用量一定的情况下,粒径小、活性大的高耐磨炭黑的阻尼性和刚度均高于半补强炭黑。另外,随炭黑用量增加,对振幅的依赖性也随之增大,见图 3-7。

由图 5-8 可见,随振动振幅增加,炭黑用量越大,模量降低和阻尼增加越显著。在振幅很小(趋于 0 时),阻尼系数与填料含量关系不大。

综上所述,随炭黑粒径减小、活性增大、用量增加,减震橡胶的阻尼系数和模量也随之

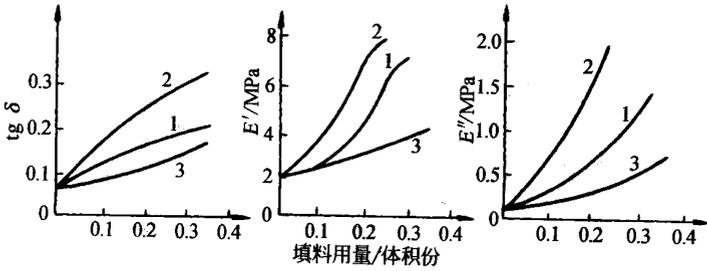


图 5-5 不同填料在天然橡胶中的动态性能

1 - 白炭黑 2 - 云母粉 3 - 硅藻土

提高。但是从耐疲劳性来看,炭黑在减震橡胶中却有不良的影响:炭黑的粒径越小,则疲劳作用越显著,疲劳破坏也越重。因为疲劳过程一般可分为下述三个阶段。

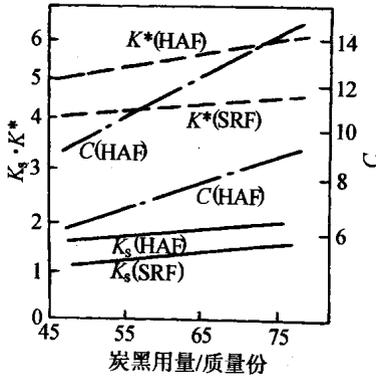


图 5-6 不同炭黑品种及用量对

SBR 硫化胶 K^* 、 K_s 和 C 的影响

第一阶段: 载荷刚开始之后,应力急剧减低,即初期的应力软化现象(纯橡胶几乎不发生这种现象)。此时强度小的键和橡胶分子间的凝聚键(次价键)被切断,虽然受应力和频率的影响,但重复加载-停止,还可恢复原状。

第二阶段: 应力或变形的变化缓慢,在橡胶表面或内部生长出破坏核心的时期(温度不太高时有硬化现象)。一方面,由于氧化产生分子链断裂或交联,从而引起硫化胶交联结构变化;另一方面,橡胶和填充剂粒子表面凝聚结合,填充剂重新分散、复合,使材质内部产生结构变化。填充剂粒径越小,这种结构不均一性的变化越大。

第三阶段: 破坏核心不断扩大,产生龟裂,直到整体发生破坏。破坏核心受集中应力作用,逐渐发展,最后达到破坏。

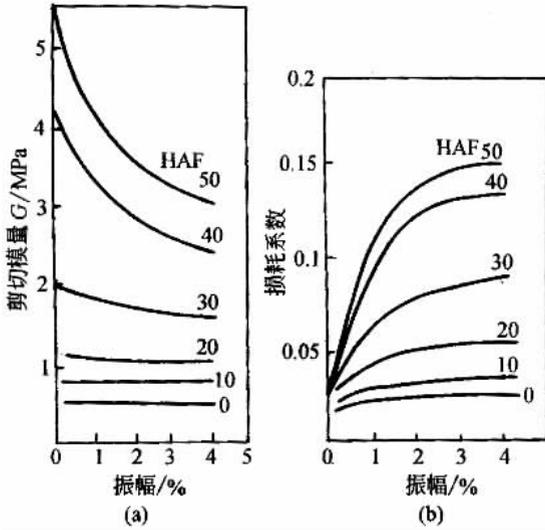


图 5-7 填充不同用量 HAF 的 NR 硫化胶的模量

(a)和损耗系数(b)对振幅的依赖关系

[试验条件 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ $(30 \pm 2)\text{Hz}$]

由上可见,填充剂的存在是造成硫化胶在多次应变下,结构发生变化的主要原因之一。

对于高阻尼隔震橡胶来说,在橡胶中加入炭黑等填充剂后,由于橡胶分子被炭黑粒子表面所吸附以及炭黑粒子间存在橡胶连续相和某些配合剂的不连续相,加上橡胶分子链本身的摩擦,使体系的表现粘度系数增大,且炭黑含量越高,粘度越大。若向橡胶、炭黑体系施加应力时,橡胶分子链产生的滑移从原来的炭黑—橡胶表面脱离,然后再重新吸附并使炭黑凝聚相破坏,而后再凝聚,产生很大的摩擦能。从应力—应变曲线看,卸掉负荷时的应力下降幅度较大,形成较大的滞后能曲线,见图 5-8。

为了尽可能提高减震橡胶的阻尼特性,降低蠕变及性能对温度的依赖性,往往在高阻尼隔振橡胶中配合一些特殊的填充剂,例如蛭石、石墨等,在由橡胶和特殊填充剂构成的体系内引起内摩擦,将施加到体系内的部分机械能转化为热能而耗散掉,这便是高阻尼隔振橡胶的减震原理。

白炭黑粒径小,补强效果仅次于炭黑,但是动态性能远不如炭黑。碳酸钙、陶土、碳酸镁等无机填料,补强性能一般较弱。为了获得规定的弹性模量,其用量比炭黑大,这对其他性能会产生不利的影晌,所以一般很少采用。

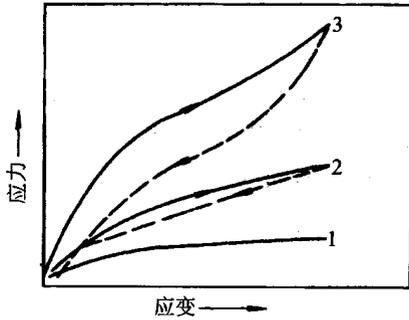


图 5-8 橡胶的应力 - 应变曲线

1 - 理想的橡胶弹性体 2 - 实际的纯硫化胶 ;

3 - 填充炭黑的硫化胶

第四节 增塑剂的影响

用作减震橡胶的增塑剂,除了具有降低玻璃化温度 T_g 和改善加工性能的作用外,还要求使阻尼转变区增宽,这种增宽作用主要取决于增塑剂的特性及其与橡胶的相互作用。如果增塑剂在橡胶中只有一定限度的溶解度,或增塑剂根本不相溶而纯属机械混合,则阻尼转变区就会变宽。

通常在减震橡胶中,随增塑剂用量增加,硫化胶的弹性模量降低,阻尼系数 $\text{tg}\delta$ 增大。在减震橡胶中添加增塑剂,虽然能改善橡胶的低温性能和耐疲劳性能,但同时也会使蠕变和应力松弛速度增加,影响减震橡胶的阻尼特性和使用可靠性,因此增塑剂的用量不宜过多。

一般增塑剂的分子结构与生胶的分子结构在极性上要匹配,即极性橡胶选用极性增塑剂,反之亦然。对于天然橡胶,通常使用松焦油、锭子油等增塑剂。对丁腈橡胶则以苯二甲酸二丁酯、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯和己二酸二异辛酯等为主。

第五节 工艺因素的影响

1. 混炼时间的影响

当双应变振幅 $< 0.1\%$ 时, 胶料的动态剪切模量 G' , 随混炼时间增加而急剧降低; 当双应变振幅 $> 0.1\%$ 时, G' 的变化趋于缓慢, 但长时间的混炼仍会降低胶料的动态剪切模量, 见图 5-9。

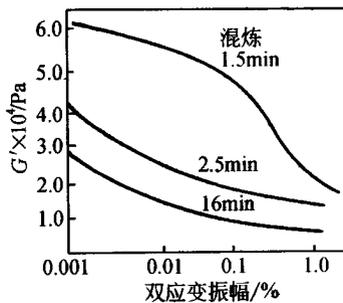


图 5-9 混炼时间对动态剪切模量的影响

为了使胶料的模量具有重现性, 尤其在低应变振幅工作的减震橡胶, 更应严格控制混炼时间。另外硫化前胶料返炼时, 通过炼胶机辊筒的次数, 对动态模量和阻尼值也有一定的影响。通常动态模量和阻尼值随通过辊筒次数增加而降低, 阻尼系数大约降低 5%, 而动刚度 K 降低约为 4%。

2. 硫化时间和温度的影响

硫化温度和硫化时间对天然橡胶动刚度 K 和阻尼的影响见图 5-10。

图 5-10 表明, 天然橡胶的动刚度 K 、阻尼 C 均随硫化温度的提高和时间的加长而提高。但硫化温度并非越高越好, 因为还要考虑对其他性能的影响。

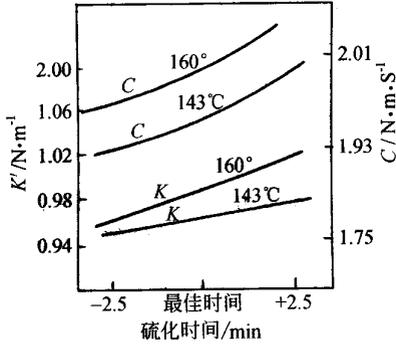


图 5-10 硫化时间和温度对 NR 的 K 和 C 的影响



第六章 电绝缘橡胶

橡胶是一种电的不良导体,天然橡胶和大多数合成橡胶都具有很高的电阻率,所以一般把橡胶视为电绝缘材料。当对橡胶试样施加电压时,自由运动的离子或电子等带电载体进行移动,或者电子和离子等产生位移,或者偶极子产生定向等。电绝缘性高,就表示这种离子或电子等带电载体难以运动。电阻率很高时,电荷不能顺利通过。

电绝缘橡胶广泛用于各种橡胶电绝缘制品,例如各种电线、电缆、绝缘护套、高压输电线路用的绝缘子。绝缘胶带、绝缘手套、电视机的高压帽、绝缘阻燃楔子以及工业上和日常生活用品中的各种电绝缘橡胶制品。

电绝缘性一般通过绝缘电阻(体积电阻率和表面电阻率)、介电常数、介电损耗、击穿电压等基本电性能指标来表征和判断。

第一节 橡胶的选择

橡胶的电绝缘性与橡胶的分子结构有关,它主要取决于分子极性的大小。通常非极性橡胶例如天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶的电绝缘性较好。其中硅橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶高压电绝缘性能较好,而且耐热性、耐臭氧、耐天候老化性能也比较好,是常用的电绝缘胶种。天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶以及它们的并用胶,只能用于中低压产品。它们不仅耐热性和耐臭氧老化性能较差,而且丁苯橡胶、顺丁橡胶在合成过程中加入的乳化剂等残余物都是电介质,特别是水溶性离子对电绝缘性影响很大,因此这些橡胶用作电绝缘橡胶时,应严格控制其纯度。

极性橡胶不宜用作电绝缘橡胶,尤其是高压电绝缘制品。但氯丁橡胶、氯磺化氯乙烯橡胶、氯化丁基橡胶由于具有良好的耐天候老化性能,故可用于低绝缘程度的户外电绝缘

制品。氟橡胶、氯醇橡胶、丁腈橡胶以及丁腈橡胶/聚氯乙烯的共混胶,可分别用作耐热、耐油、阻燃的电绝缘橡胶。

各种橡胶(生胶)的电性能见表 6-1。

表 6-1 各种橡胶(生胶)的电性能

胶种	介电常数 ϵ	介电损耗 $\text{tg}\delta$	体积电阻率 $/\Omega\cdot\text{cm}$	击穿电压强度 $/\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$
NR	2.4~2.6	0.16~0.29	$(1\sim 6)\times 10^{15}$	20~30
SBR	2.4~2.5	0.1~0.3	$10^{14}\sim 10^{15}$	20~30
NBR	7~12	5~6	$10^{10}\sim 10^{11}$	20
CR	7~8	3	$10^9\sim 10^{12}$	20
IIR	2~2.5	0.04	$> 10^{15}$	24
EPM	2~2.5	0.02~0.03	6×10^{15}	20~30
MVQ	3~4	0.04~0.06	$10^{11}\sim 10^{14}$	15~30

表 6-2 为各种硫化橡胶的电性能。

表 6-2 各种硫化橡胶的电性能

胶种	介电常数 ϵ	介电损耗 阳 $(\times 10^{-2})$	体积电阻率 $\rho V/\Omega\cdot\text{cm}$	交流电压击穿 强度/ $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	直流电压击穿 强度/ $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$
NR	3.0~4.0	0.5~2.0	$10^{14}\sim 10^{15}$	20~30	45~60
SBR	3.0~4.0	0.5~2.0	$10^{14}\sim 10^{15}$	20~30	45~60
BR	3.0~4.0	0.5~2.0	$10^{14}\sim 10^{15}$	20~30	45~60
IIR	3~0~4.0	0.4~1.5	$10^{15}\sim 10^{16}$	25~35	70~100
EPM	2.5~3.5	0.3~1.5	$10^{15}\sim 10^{16}$	25~45	70~100
EPDM	2.5~3.5	0.3~1.5	$10^{15}\sim 10^{16}$	25~45	—
CR	5.0~8.0	2~20	$10^{12}\sim 10^{13}$	1.5~20	—

胶 种	介电常数 ϵ	介电损耗 阳 $(\times 10^{-2})$	体积电阻率 $\rho V/\Omega \cdot \text{cm}$	交流电压击穿 强度/ $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	直流电压击穿 强度/ $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$
NBR	5.0 ~ 12	2 ~ 20	$10^{10} \sim 10^{11}$	—	—
CSM	4 ~ 5	2 ~ 10	$10^{12} \sim 10^{14}$	20 ~ 25	—
FKM	3 ~ 6	2 ~ 10	$10^{12} \sim 10^{13}$	20 ~ 25	—
MVQ	3 ~ 4	0.5 ~ 2.0	$10^{13} \sim 10^{16}$	20 ~ 30	—
CPE	4 ~ 6	2 ~ 10	$10^{12} \sim 10^{14}$	20 ~ 25	—
PSR	4 ~ 6	2 ~ 10	$10^{13} \sim 10^{14}$	15 ~ 20	—

第二节 硫化体系的影响

硫化体系对橡胶的电绝缘性有重要影响,不同类型的交联键,可使硫化胶产生不同的偶极矩。单硫键、双硫键、多硫键、碳碳键,其分子的偶极矩各不相同,因此电绝缘性也不同。天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶,一般多以硫黄硫化体系为主。以天然橡胶为基础的硫化胶的电性能与硫黄用量的关系见图 3-40。随硫黄用量增加,初期电导率(γ)下降;当硫黄用量达到 18 质量份时,电导率呈最大值;再增加硫黄用量时,电导率又急剧下降。其介电常数(ϵ)和介电损耗($\text{tg}\delta$)随硫黄用量增加而增大;当硫黄用量达到 10~14 质量份时,出现最大值;超过该用量时, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 又下降,电绝缘性又变好。尽管硫黄用量较大时能改善硫化胶的电绝缘性,但其耐热性大为降低。所以综合考虑,在软质绝缘橡胶中,以采用低硫或无硫硫化体系较为适宜。表 6-3 为天然橡胶电绝缘橡胶常用的硫化促进剂的品种和用量。

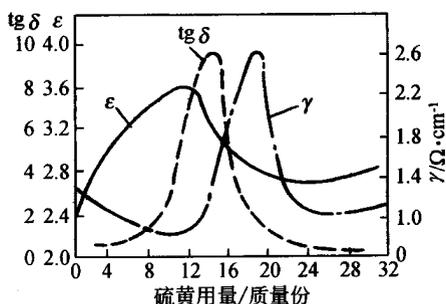


图 6-11 NR 硫黄用量与电性能的关系

(25°C, 1kC)

表 6-3

NR 电绝缘橡胶的硫化体系

单位: 质量份

硫化促进剂	普通硫化	连续硫化
TMTD	2.5 ~ 3.0	2.5 ~ 3.0
ZDC	—	1.2 ~ 1.5
M	0.7 ~ 1.5	0.5 ~ 1.0

以丁基橡胶为基础的电绝缘橡胶,最好使用醌肟硫化体系。常用的醌肟硫化体系有:对苯醌二肟/促进剂 DM 和二苯二甲酰苯醌二肟/硫黄(0.1 质量份以下)。使用对苯醌二肟时,胶料的电性能优良,但容易焦烧。二苯二甲酰苯醌二肟具有与对苯醌二肟相近的性能,但能显著改善焦烧性能。由于醌肟硫化剂硫化时必须首先氧化成二亚硝基苯,因此,该硫化体系中还必须加入氧化剂如—氧化铅、铅丹等。加入促进剂 DM、M 可提高交联效率,改善胶料的焦烧性能。表 6-4 是典型的醌肟硫化体系丁基橡胶电绝缘制品配方。

表 6-4

电绝缘丁基橡胶配方

原材料	A	B	原材料	A	B
IIR	100	100	二苯二甲酰苯醌二肟	—	6
陶土	100	100	促进剂 DM	4	—
氧化锌	5	5	铅丹	6	10
对醌二肟	2	—			

对某些力学性能要求较高而电性能要求不高的低压产品用丁基橡胶,可使用硫黄—

促进剂硫化体系,其组成(质量份)为:硫黄 0.5,促进剂 TMTD1,ZDC3,促进剂 M1。

各种硫化体系对乙丙橡胶硫化胶电性能的影响,如表 6-5 所示。由表可以看出,使用醌肟硫化剂和过氧化物硫化的乙丙橡胶,电绝缘性和耐热性都比较优越。用过氧化物硫化时,与三烯丙基氰脲酸酯、二苯二甲酰苯醌二肟、少量硫黄等并用,可进一步改善其电绝缘性。

表 6-5 各种硫化体系对 EPM 硫化胶电性能的影响

硫化体系	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$		介电常数 (ϵ)		介电损耗 ($\text{tg}\delta$)		交流击穿 电压强度 (常温) $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	直流击穿 电压强度 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	
	40℃	80℃	40℃	80℃	40℃	80℃		常温	100℃
硫黄硫化	1.5×10^{15}	3.0×10^{13}	3.0	3.0	0.90	3.10	44	83	56
无硫硫化	9.0×10^{14}	1.5×10^{13}	2.9	2.9	1.00	3.50	43	81	54
醌肟类硫化	3.0×10^{15}	6×10^{13}	2.9	2.9	0.70	2.15	35	72	49
过氧化物硫化	2.5×10^{16}	4.5×10^{14}	2.9	2.9	0.60	2.20	42	85	58

促进剂以采用二硫代氨基甲酸盐类和噻唑类较好,秋兰姆类次之。碱性促进剂会增加胶料的吸水性,从而使电绝缘性下降,一般不宜使用。极性大和吸水性大的促进剂,会导致介电性能恶化,也不宜使用。

第三节 填充体系的影响

一般电绝缘橡胶配方中,填料的用量都比较多,因此对硫化胶的电绝缘性有很大的影响。一般炭黑都能使电绝缘性降低,特别是高结构、比表面积大的炭黑,用量较大时很容易形成导电的通道,使电绝缘性明显降低,因此在电绝缘橡胶中一般不用炭黑。如果考虑到橡胶的强度等因素而不得不使用炭黑时,可选用粒径大、结构度低的中粒子热裂法炭黑(MT)和细粒子热裂法炭黑(FT)。其他炭黑除少量用作着色剂外,一般不宜使用。

电绝缘橡胶中常用的填料,有陶土、滑石粉、碳酸钙、云母粉、白炭黑等无机填料。高压电绝缘橡胶可使用滑石粉、煅烧陶土和表面处理过的陶土。低压电绝缘橡胶可选用碳酸钙、滑石粉和普通陶土。选用填料时,应格外注意填料的吸水性和含水率,因为吸水性强和含有水分的填料会使硫化胶的电绝缘性降低。为了减小填料表面的亲水性,提高填料与橡胶的亲水性,可以采用脂肪酸或硅烷偶联剂对陶土和白炭黑等无机填料进行表面改性处理。用硅烷偶联剂和低分子高聚物处理的无机填料,具有排斥橡胶与填料间水分的作用,这样就可以防止蒸汽硫化或长期浸水后电绝缘性的降低。乙丙橡胶中添添加表面处理过的陶土后,对硫化胶介电损耗的影响见图 6-12。

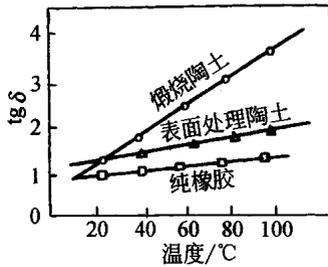


图 6-12 不同的陶土对 EPDM 硫化胶 $tg\delta$ 的影响

乙丙橡胶、丁基橡胶加入陶土和滑石粉后的电绝缘性如表 6-6。

表 6-6

填充剂对 EPDM、IIR 硫化胶电绝缘性的影响

填充剂		体积电阻率 $/\Omega \cdot \text{cm}$		介电常数 (ϵ)		介电损耗 ($tg\delta$)		交流击穿 电压强度 (常温) $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	直流电压 击穿强度 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	
		40°C	常温	40°C	常温	40°C	常温		100°C	常温
IIR	纯橡胶	5.0×10^{15}	5.2×10^{13}	2.6	1.6	1.3	1.26	2.8	60	—
	填充陶土	8.5×10^{14}	2.0×10^{13}	3.1	3.1	1.1	3.8	41	71	43
	填充滑石粉	1.3×10^{15}	2.3×10^{13}	3.0	3.0	0.7	2.0	42	75	51
EPDM	纯橡胶	3.0×10^{15}	4.0×10^{13}	3.0	3.0	0.5	1.9	22	50	—
	填充陶土	1.5×10^{16}	3.0×10^{15}	3.6	3.6	0.9	3.0	30	64	27

填料的粒子形状对电绝缘性能,特别是击穿电压强度影响较大。例如片状滑石粉填

充胶料的击穿电压强度为 46.7MV/m ,而针形纤维状的滑石粉为 20.4MV/m 。因为片状填料在电绝缘橡胶中能形成防止击穿的障碍物 ,使击穿路线不能直线进行 ,所以片状的滑石粉、云母粉击穿电压强度较高。

增加填料用量 ,也可提高制品的击穿电压强度。电绝缘橡胶中合理的填料用量 ,应根据各种电性能指标和物理性能指标综合考虑。

第四节 软化剂、增塑剂的选择

用天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶制造耐低压的电绝缘橡胶制品时 ,通常选用石蜡烃油即可满足使用要求 ,其用量为 $5 \sim 10$ 质量份。但在需要贴合成型时 ,石蜡烃油用量大将会喷出表面而影响粘着效果 ,此时可用石蜡烃油和古马隆树脂并用 ,以增加胶料的自粘性。用乙丙橡胶和丁基橡胶制造耐高压的电绝缘制品时 ,软化剂、增塑剂的选择十分重要 ,它要求软化剂既要耐热 ,又要保证高压下的电绝缘性能 ,对耐热性要求不高的电绝缘橡胶 ,可选用高芳烃油和环烷油作为操作油 ,因为含有大量苯环的高芳烃油 ,对提高击穿电压强度有明显的效果。对既要求耐热又要求一定电阻性能的增塑剂 ,可选用低粘度的聚丁烯类低聚物和分子量较大的聚酯类增塑剂。但聚酯类化合物在用直接蒸汽硫化时 ,会引起水解 ,生成低分子极性化合物 ,从而使电绝缘性降低。

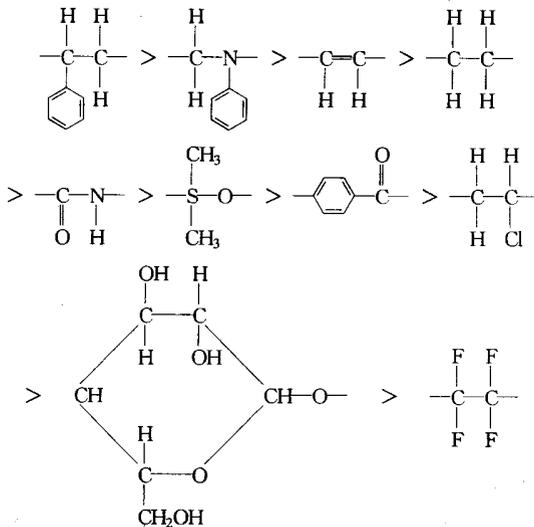
(五)防护体系的选择

电绝缘橡胶制品 ,特别是耐高压的电绝缘橡胶制品 ,在使用过程中 ,要承受高温和臭氧的作用 ,因此在设计电绝缘橡胶配方时 ,应注意选择好防护体系 ,以延长制品的使用寿命。一般采用胺类、对苯二胺类防老剂 ,并适当的使用抗臭氧剂 ,可获得较好的防护效果。例如配方中加入 3 质量份防老剂 H ,能减少龟裂生成 ,加入 3 质量份防老剂 AW ,可使龟裂增长慢。微晶蜡能对臭氧起隔离防护作用 ,用它与其他防老剂并用 ,防护效果较好。选用防老剂时 ,应注意胺类防老剂对过氧化物硫化有干扰。另外 ,要注意防老剂的吸水性和纯度。

第七章 耐辐射橡胶

耐辐射性是指橡胶抗耐诸如 γ 射线、 β 射线、X 射线、各种带电粒子线和中子射线等射线的贯穿性破坏的性能。高分子材料在受到上述射线辐射后,其结果不是断链便是交联,从而使分子量和结构发生变化,最后导致性能发生变化。硫化胶的耐辐射性,通常用极限吸收剂量表征,该值相应于被辐射的硫化胶所产生的性能指标变化的绝对值或相对值。这些性能指标通常是拉伸强度、扯断伸长率、硬度、定伸应力、老化系数和压缩永久变形。

辐射过程中分子链的断裂和交联反应,依橡胶的化学结构不同而不同。一般二烯类橡胶,如天然橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等,辐射时以交联反应为主,扯断伸长率明显降低。而丁基橡胶、聚四氟乙烯等则以裂解反应为主。各种分子结构对高能辐射的稳定性按下列顺序递减:



上述规律表明,在分子结构的侧基中有芳香取代基时最为稳定,如聚苯乙烯或苯乙烯含量较高的丁苯橡胶,具有稳定的耐辐射性;其次是主链上含有双键的聚合物。因为在侧

链上含有芳环的高聚物,受辐射后,主链结构的电子云被激发后,可以向苯基转移,而苯环中的π电子云的激发能一部分变为热能放出,因而缓和了主链的激发程度,减少了主链的断裂。二烯类橡胶中双键的π电子云也具有和苯环相似的功能,能与自由基的独电子共轭,降低激发态能量起到缓和的作用。在分子结构中含有季碳原子或在主链上有大量直径较大的原子时,易发生断链,这是由于取代基的空间位阻效应所致。

第一节 橡胶的选择

各种橡胶的性能与辐射剂量的关系如表 3-66 所示。由表可见,大多数橡胶超过 $5 \times 10^5 \text{Gy}$ (戈瑞)时,即不能保证正常工作,能在该剂量下使用的橡胶只有聚氨酯橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶。丁腈橡胶、氯丁橡胶和丙烯酸酯橡胶在此剂量下虽能保持一定的弹性,但其他性能变化较大。各种橡胶随辐射剂量增加,其拉伸强度、扯断伸长率和硬度的变化如图 7-1 所示。

表 7-1 各种橡胶的性能与辐射剂量的关系

胶种	性能基本无变化的剂量/Gy	能保持良好弹性的剂量/Gy	丧失弹性的剂量/Gy
IIR	$< 2 \times 10^4$	$(2 \sim 4) \times 10^4$	$4 \times 10^4 \sim 10^5$
PSR	$< 3 \times 10^4$	$(3 \sim 5) \times 10^4$	$5 \times 10^4 \sim 10^5$
FKM	$< 1 \times 10^4$	$(1 \sim 3) \times 10^5$	$3 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$
MVQ	$< 1 \times 10^5$	$(1 \sim 6) \times 10^5$	$6 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^6$
ACM	$< 1.1 \times 10^5$	$1 \times 10^5 \sim 10^6$	$10^6 \sim 1.6 \times 10^6$
CR	$< 2 \times 10^5$	$2 \times 10^5 \sim 10^6$	$10^6 \sim 1.5 \times 10^6$
NBR	$< 2 \times 10^5$	$2 \times 10^5 \sim 10^6$	$10^6 \sim 1.5 \times 10^6$
NR	$< 5 \times 10^5$	$5 \times 10^5 \sim 1.3 \times 10^6$	$1.3 \times 10^6 \sim 9 \times 10^6$
PUR	$< 7 \times 10^5$	$7 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$	$3 \times 10^6 \sim 10^7$

①聚氨酯橡胶:在辐射剂量为 $5 \times 10^5 \text{Gy}$ 时,其性能基本上不变。据称,聚氨酯橡胶在

动态条件下的耐辐射性可达 $1.7 \times 10^7 \text{Gy}$,而在静态条件下则可达到 4.4×10^7 。二异氰酸酯中的苯环 ,可提高聚氨酯橡胶的耐辐射性。聚酯型聚氨酯的耐辐射性 ,优于聚醚型聚氨酯。但有水分存在时 ,其耐辐射性会急剧恶化。

②丁苯橡胶 耐辐射性较好 受辐照后拉伸强度和扯断伸长率下降 ,硬度提高(见图 7-2) 。随苯乙烯含量增加 ,共聚物辐射交联反应的速度降低 ,耐辐射性提高。在辐射剂量为 $6 \times 10^5 \text{Gy}$ 以下 ,温度由 20°C 提高到 70°C ,对其性能变化的速度基本上没有影响。

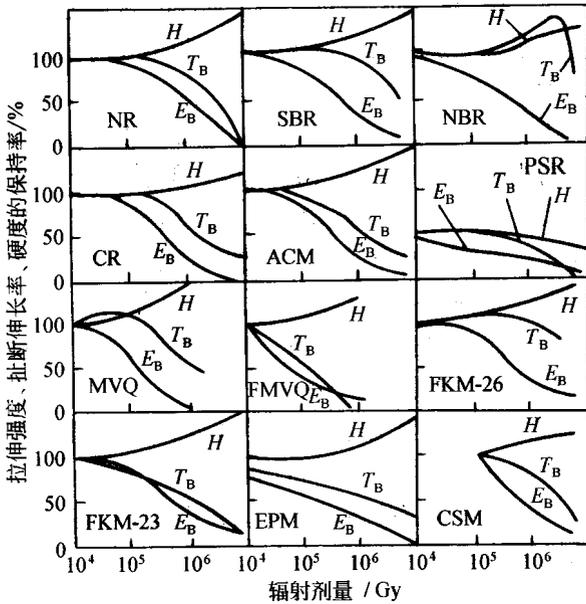


图 7-2 各种橡胶在不同辐射剂量下的性能变化

T_B - 拉伸强度保持率 ; E_B - 扯断伸长率保持率 ; H - 硬度保持率

③天然橡胶、异戊橡胶 :天然橡胶的耐辐射性与丁苯橡胶相近 ,在未变形状态下 ,具有较好的耐辐射性 ,辐照后其拉伸强度、扯断伸长率呈下降趋势 ,硬度上升(见图 3-42) 。异戊橡胶的辐射降解速度很快 ,在静态或动态负荷作用下 ,耐辐射性显著降低 ,有氧和臭氧存在时尤为显著。在辐射剂量不超过 10^6Gy 时 ,其压缩模量基本不变 ,说明其交联和降解的速度基本相同。

④丁腈橡胶 随丙烯腈含量增加 ,耐辐射性下降。在辐射剂量为 $7 \times 10^5 \text{Gy}$ 时 ,物理性能损失 25% 左右 ,当辐射剂量较高(达 10^6Gy)时 ,强度急剧下降 ,材料变脆。当温度较低时 ,辐射作用对其影响较大 ,影响的程度随辐射剂量增加而增大。当温度在 $120 \sim 150^\circ\text{C}$

时,辐射的影响相对减小,其性能的变化主要取决于热老化进程。丁腈橡胶硫化胶在未变形状和 100°C 下压缩时,其耐辐射性分别为 2×10^5 和 $5.5 \times 10^5 \text{Gy}$ 。

⑤氯丁橡胶:对辐射稳定性尚可,在 $5 \times 10^5 \text{Gy}$ 以下,其性能基本稳定,而当辐射剂量达到 10^6Gy 时,伸长率会迅速降低,但硬度变化不大(见图 7-2)。在辐射初期,拉伸强度稍有降低,随辐射剂量加大,拉伸强度降低。氯丁橡胶受辐射时,产生强烈的辐射交联,但吸收了一定剂量的辐射之后,即有显著的降解过程发生,进而使辐射交联效应迅速降低。硫醇调节型氯丁橡胶的耐辐射性,优于硫黄调节型氯丁橡胶。

⑥丁基橡胶:是最不耐辐射的弹性体,受到辐射作用时,严重降解,其性能急剧恶化;当辐射剂量为 $6 \times 10^5 \text{Gy}$ 时,会变成柏油状流体。卤化丁基橡胶的耐辐射性也和普通丁基橡胶相似,树脂硫化的丁基橡胶的辐射性稍好一些。

⑦乙丙橡胶:二元乙丙橡胶的耐辐射性比其他饱和橡胶好,受辐射时,拉伸强度和伸长率降低,而硬度变化不大(见图 7-2)。二元乙丙橡胶在 150°C 下,自由状态下的耐辐射性为 $5 \times 10^5 \text{Gy}$,压缩状态下为 $1.5 \times 10^5 \text{Gy}$ 。随温度升高和辐射剂量增大,其耐辐射性迅速降低。二元乙丙橡胶在过热水中的耐辐射性比在空气中好(相同温度下),但 70°C 时在水中的耐辐射性不如在空气中。在分子链中引入少量不饱和第三单体的三元乙丙橡胶,辐射交联速度将急剧加快。

⑧氯磺化聚乙烯橡胶:辐射时发生交联,其耐辐射性和含氯量及配方有关。含氯量高的氯磺化聚乙烯橡胶,其耐辐射性好,但受高温和蒸汽的作用时,性能变化的程度比单一因素大得多。

⑨丙烯酸酯橡胶:耐辐射性不如天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶。受辐射时,拉伸强度、伸长率下降,硬度增大(见图 3-42)。

⑩聚硫橡胶:耐辐射性很差,比丁基橡胶以外的其他橡胶的耐辐射性均低。在低辐射剂量下,性能即显著恶化(见图 3-43);高剂量时,由于强烈降解而呈流动状态。

⑪氟橡胶:耐辐射性不好。在 $5 \times 10^4 \text{Gy}$ 辐射下,其力学性能明显恶化。当辐射剂量超过 10^5Gy 时,26 型氟橡胶会发生强烈交联,扯断伸长率下降,硬度增大以至硬化变脆。23 型氟橡胶,在辐射交联的同时,还发生强烈的降解;在辐射剂量为 $6 \times 10^4 \text{Gy}$ 时,即发粘、变软,随温度升高,其耐辐射性降低。氟橡胶在惰性气体和某些油类中的耐辐射性,要比

在空气中好得多。

⑫硅橡胶:硅橡胶的耐辐射性,取决于生胶的类型。分子链中无芳族链节的硅橡胶,如二甲基硅橡胶和甲基乙烯基硅橡胶,耐辐射性较低,最高的辐射剂量为 $(1 \sim 2) \times 10^5 \text{Gy}$ 。在硅橡胶分子链中引入芳族链节,可大大提高其耐辐射性。例如高苯基含量的硅橡胶,经 $9 \times 10^5 \text{Gy}$ 辐射后,伸长率基本不变,而普通的硅橡胶在该辐射剂量下,伸长率降低 $80\% \sim 90\%$ 。因此,只有使用高苯基含量的硅橡胶,才能提高硅橡胶在高温下的耐辐射性,高苯基硅橡胶在 200°C 下的耐辐射剂量可达 $(5 \sim 6) \times 10^5 \text{Gy}$,室温时可达 $6 \times 10^6 \text{Gy}$ 。比通用的甲基乙烯基硅橡胶高24倍。二苯基和萘基的防护作用比苯基还大,每个二苯基硅氧烷链节保护 $5 \sim 6$ 个二甲基硅氧烷单体链节。对亚苯基甲基硅氧烷橡胶,受 $5.2 \times 10^6 \text{Gy}$ 辐射后,拉伸强度不低于 4MPa ,扯断伸长率不低于 90% 。

⑬氟硅橡胶:其辐射稳定性较差,在空气中辐射后,扯断伸长率和拉伸强度大幅度下降。其耐辐射性不超过 10^5Gy 。

综上所述,按照各种橡胶的耐辐射能力,由强至弱的排列顺序为:聚氨酯橡胶 > 乙丙橡胶 > 丁苯橡胶 > 天然橡胶 > 顺丁橡胶 > 丁腈橡胶 > 氯丁橡胶 > 氯磺化聚乙烯橡胶 > 丙烯酸酯橡胶 > 硅橡胶 > 氟橡胶 > 聚硫橡胶 > 丁基橡胶。

第二节 硫化体系的影响

硫化体系对硫化胶耐辐射性的影响,主要取决于硫化体系的组分,以及它们在硫化过程中的中间产物能否参与辐射化学反应。

在丁苯橡胶和丁腈橡胶中,增加硫黄用量,可降低硫化胶辐射交联和降解的速度。例如丁苯橡胶(CKC-30)结合硫增加6倍,其硫化胶的耐辐射性可提高 $4 \sim 5$ 倍。在硫化过程中,硫黄和促进剂CZ未完全消耗时,其辐射交联速度降低,这是未形成交联的硫黄和促进剂在硫化过程中生成的中间产物所造成的。

硫化体系对丁苯橡胶耐辐射性由高到低的排列顺序是:促进剂TMTD(或D)/S > 酚醛树脂 > 促进剂M/S。因为使用TMTD(或D)/S硫化体系,能提高丁苯橡胶硫化胶的辐射

降解速度,抵消了辐射交联的不良影响,从而使交联结构中的活性链段浓度变化减小,提高了丁苯橡胶硫化胶的辐射稳定性。

用促进剂 D/S 硫化的天然橡胶,辐射降解速度显著加快,同时减慢了辐射交联速度。而用促进剂 M/S 硫化体系时,则明显地加快了辐射交联速度,所以含有促进剂 M 的硫化胶,耐辐射性较差。

用 DTDM/CZ/TMTD 非硫黄硫化体系硫化的丁腈橡胶,在 20 ~ 100℃ 空气中的耐辐射性,比 TMTD/S 硫化体系要高。用 TMTD(或 D)/S 硫化的丁腈橡胶的耐辐射性,优于单独使用 TMTD 和 M/S 硫化的丁腈橡胶。

用 TMTD 代替硫黄与促进剂 DM、M、D 并用时,能降低天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶的辐射交联速度,提高辐射降解速度。

用氧化钙、氧化镁和氧化铅硫化的氯磺化聚乙烯橡胶,在辐射剂量为 10^6 Gy 辐照后,其拉伸强度保持率分别为 72%、60% 和 50%,扯断伸长率保持率分别为 34%、29% 和 19%。

树脂硫化的丁基橡胶的耐辐射性,比含硫化合物硫化胶高。在空气中经 10^5 Gy 辐射后,其应力下降分别为 49% 和 62%。

第三节 填充体系的影响

炭黑对硫化胶耐辐射性的影响,主要取决于炭黑生产时所用的原料油和橡胶的类型。例如用粗蒎油生产的炭黑,由于其表面吸附有较多的芳香族化合物,所以能有效地防止硫化胶发生辐射交联。炭黑对非结晶型橡胶的耐辐射性影响不大。例如,在氟橡胶中填充剂的性质和用量,对硫化胶辐射降解速度影响不大,但对结晶型橡胶影响较大。例如,辐射剂量为 2.5×10^5 Gy 时,未填充氯丁橡胶的拉伸强度损失为 50%,而加入 50 份炭黑时,拉伸强度则基本不变。一般说来,炭黑能防止硫化胶发生辐射交联。异戊二烯橡胶中加入炭黑后,耐辐射性可提高 1 ~ 1.5 倍。但大多数橡胶,加入填充剂后其硫化胶的辐射降解速度增加。

耐辐射性能较好的填料是重金属氧化物或重金属盐类,如氧化铅、五硫化二锑、硫酸钡和锌钡白等,其中氧化铅的效果最好,五硫化二锑是氧化铅的 $1/2$,硫酸钡是 $(1/2) \sim (1/3)$,锌钡白效果更差一些。因为氧化铅等重金属填充剂的密度很大,填充到橡胶中能提高胶料的密度,降低了射线的穿透能力。增加这类填料的用量可提高对辐射的防护效果,但应注意氧化铅有毒、对硫化胶有污染,且用量过大会使硫化胶的性能降低。氧化铋的防辐射效果也比较好,且无毒。硬质陶土等也有一定的防护效果。

第四节 软化剂的影响

软化剂或增塑剂的分子结构中含有芳香基团(如高芳烃油、苯二甲酸酯等增塑剂)时,可提高硫化胶的抗辐射能力。在丁苯橡胶中加入芳烃油,可减轻辐射引起的交联反应,见图 7-3。

添加软化剂的丁苯橡胶辐射时,强度降低的速度显著减缓。各种软化剂(或增塑剂)影响的程度按下列顺序递增:凡士林油 < 重油 < 芳烃油 < 矿质橡胶 < 松香 < 邻苯二甲酸二丁酯。

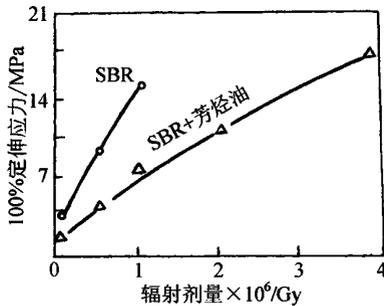


图 7-3 芳烃油对 SBR 硫化胶耐辐射性的影响

充油丁苯橡胶(聚合时加入芳烃油),可大大提高其硫化胶的耐辐射性,因为芳烃油能降低辐射交联速度。而交联速度的降低,好像聚合物在溶剂中溶解一样,使橡胶分子链之间的距离增大,从而导致辐射交联速度降低。加入芳烃油时,辐射能量很容易由橡胶大分子传递到芳烃油的苯核上被吸收或转化,从而减轻了对橡胶分子的辐射作用。可以认为,不含芳香基的增塑剂,可能会使辐射交联速度增加,因为在丁苯橡胶中大量增加苯乙烯含

量时,扯断伸长率基本上不发生变化,而加入不含芳基的软化剂时,受辐射试样的扯断伸长率则急剧降低。

第五节 防护体系的选择

在防辐射橡胶的配合中,防止硫化胶辐射作用的最有效方法是在胶料中加入专门的防护剂——抗辐射剂。辐射防护剂在辐射化学过程不同阶段的防护作用见表 7-2。

表 7-2 防护剂在不同辐射阶段的作用

阶 段	防护剂的作用
吸收辐射能量,产生电子激发能,并在分子内和分子间传递	防护剂获得电子激发能后,以热能或长波电磁辐射形式散逸
橡胶分子产生电离,然后电子与大分子的离子结合,橡胶分子形成超激发状态,并产生大分子的离解作用	(1)将电子传给聚合物离子,使之不继续激发 (2)接受电子,减少中和反应几率并形成激发态分子
C-H 键断裂,氢原子脱离,形成大分子自由基。第二个氢原子脱离,生成 H ₂ 和第二个大分子的自由基或双键	将氢原子传给大分子自由基;接受氢原子,并防止继续反应
聚合物大分子自由基歧化或化合,并形成分子间的化学键	与大分子自由基作用,形成稳定的分子

不饱和橡胶广泛使用的抗辐射防护剂是仲胺类防护剂,它能有效地降低天然橡胶在空气、氮气和真空中的辐射交联与降解速度。芳香胺、醌类、醌亚胺类则是丁腈橡胶顺丁橡胶、天然橡胶的有效抗辐射防护剂。含有上述防护剂的硫化胶,在氮气中受电离辐射作用时,其应力松弛速度基本上不受影响。

天然橡胶中加入 *N*-苯基-*N'*-邻甲苯二胺,防老剂 H 和防老剂 D,在空气中经 10⁶Gy 辐照后,硫化胶的拉伸强度保持率由未加的 36% 提高到 85%,扯断伸长率保持率由 18% 提高到 70%。

防老剂 D 和 4010NA 对丁苯橡胶的辐射交联有防护作用,防老剂 D 的最佳用量为 2 质量份,4010NA 的适宜用量为 2.5 质量份。

硫代-二萘酚对丁苯橡胶的防护效果最好,它能同时抑制交联过程和降解过程。而

其他防老剂主要是抑制交联过程。

由于抗辐射剂在硫化胶中的作用机理不同,所以采用不同的抗辐射剂并用,能获得最佳的防护效果。例如在丁腈橡胶中,采用丁醇醛- α -萘胺 4010NA,二辛基对苯二胺和异丙基联苯并用组成的防护体系,可保证其硫化胶在 5×10^6 Gy 辐照下,仍能保持足够高的伸长率。以多环芳族化合物为基础的树脂,也可显著提高丁腈橡胶的耐辐射性。

丙烯酸酯橡胶和氟橡胶可采用对苯二酚、4010、*N,N'*-二辛基对苯二胺。氯磺化聚乙烯橡胶可采用二丁基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 BZ)和防老剂 RD。丁基橡胶可采用 BZ、萘和防老剂 2246。

综上所述,各种橡胶常用的抗辐射防护剂如表 7-3 所示。

表 7-3 各种橡胶常用的抗辐射防护剂

胶种	抗辐射防护剂
NR	<i>N</i> -苯基- <i>N'</i> -邻甲苯二胺、防老剂 H、防老剂 D、芳香胺类、醌类
SBR	防老剂 D、4010NA、硫代-二萘酚
NBR	α -萘胺、4010NA、二辛基对苯二胺、异丙基联苯、芳香胺类、醌类、醌亚胺
ACM	对苯二酚、防老剂 4010、 <i>N,N'</i> -二辛基对苯二胺
CSM	二丁基二硫代氨基甲酸锌、防老剂 RD
HR	二丁基二硫代氨基甲酸锌、防老剂 2246

第八章 低透气性和真空橡胶

第一节 低透气性橡胶

气体透过材料的性质称为气体透过性,简称透气性。充气轮胎的内胎、输送气体的胶管和某些密封制品,均要求透气性低,气体难以通过。透气机理是基于高压侧的气体分子溶解、扩散于橡胶中,由低压侧逸散的过程。气体在橡胶中透过一般要经过溶解、扩散、蒸发三个过程。过程的第一阶段是气体被聚合物表面层吸附(溶解),第二阶段是被吸收或溶解的气体在聚合物内部进行扩散,第三阶段是穿过聚合物的气体在另一侧解吸出来。所以橡胶的透气率与气体在橡胶中的溶解度、扩散速度、橡胶制品的表面积及经过的时间成正比,而与制品的厚度成反比。当橡胶制品的结构尺寸确定后,透气性主要取决于气体在橡胶中溶解度和扩散速度。

气体在橡胶中的溶解度,与气体的分子结构和橡胶的分子结构有关。一般,沸点高的气体容易溶于橡胶中,在化学组成上与橡胶相近的气体溶解度也较大。

气体在橡胶中的扩散性,则与气体分子的质量、体积大小、形状和化学性质以及橡胶的结构性质有关。气体的透过率(透过系数) $P = SD$ (S - 溶解度; D - 扩散系数)。 D 值随气体分子体积、长度的增大而减小,尤其是气体分子呈不规则的分支形态时, D 值减少。就一定分子大小的气体而言,在橡胶中的扩散系数随橡胶分子链间的距离增大而增大。含有极性基团的极性橡胶,因其分子间的吸引力大,分子链之间的空隙小,因而能有效地阻止气体分子的扩散。当橡胶分子链上含有大侧基时,空间位阻较大,也能阻碍气体分子扩散。因此这两类橡胶的扩散系数都比较低。结晶型橡胶,因结晶时分子链排列紧密有序,所以气体也不易透过。

1. 橡胶的选择

各种气体在不同橡胶中的溶解度、扩散系数和透过系数如表 8-1 所示。

表 8-1 各种气体在橡胶中的溶解度、扩散系数和透过系数

气体	参数	NR	BR	SBR	NBR-26	NBR-40	CR	PIB	IIR	EPDM	FKM	MVQ
H _e	S	0.011	—	0.008	0.007	—	—	—	—	—	—	—
	D	2160	—	—	790	—	—	0.011	—	—	—	—
	P	24	17	93	52	6	-5.6	5906.4	—	—	—	—
H ₂	S	0.037	0.034	0.033	0.027	0.002	0.027	0.034	0.030	0.018	—	—
	D	1020	960	950	350	340	370	140	150	—	—	—
	P	37	32	31	12	54	10	4.9	4.8	—	—	—
N ₂	S	0.055	0.045	0.048	0.032	0.028	0.036	0.050	0.055	0.08	0.084	—
	D	110	110	100	2.5	6.4	2.5	4.2	4.5	—	—	—
	P	6.1	4.9	4.8	0.8	0.18	0.9	0.2	0.25	6.4	0.3	200
O ₂	S	0.112	0.094	0.093	0.068	0.054	0.075	0.108	0.022	0.130	—	—
	D	160	150	140	43	14	39	8.1	8.1	—	—	—
	P	18	14	13	2.9	0.7	3	0.9	1.0	19	—	400
CO ₂	S	0.90	0.97	0.89	1.24	1.40	0.83	0.69	0.68	0.71	1.77	0.43
	D	110	105	105	19	38	24	5.4	5.8	—	—	—
	P	100	105	94	2.3	5.7	19	38	3.9	82	14.5	1600
空气	P	44	—	29	8	4.1	9.8	—	3.2	—	8.8	45

注: S—溶解度/ $\text{cm}^3 \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{atm})^{-1}$; D—扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; P—气体透过系数/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})^{-1}$ 。试验温度为 25℃。

由表 8-1 可见, 极性橡胶如丁腈橡胶、氯丁橡胶、氟橡胶等都有很好的耐气体透过性。分子链侧基体积较大的橡胶, 如丁基橡胶、聚异丁烯橡胶, 其耐透气性很优越。而玻璃化温度 T_g 低、分子链柔性好、链段易于活动的橡胶, 如硅橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶, 其透气性则较大。

用能够使大分子链段活性降低的基团, 代替硅原子上的部分甲基, 可使硅橡胶的透气系数降低。例如氟硅橡胶对 H₂、N₂、O₂ 和 CO₂ 的透过系数, 比硅橡胶小 (2/3)~(4/5)。

表 8-2 给出了在 20℃ 下, 各种橡胶对氮气和氦气的透气系数。可以看出, 非极性的二元乙丙橡胶的透气性最大, 而极性的均聚氯醇橡胶(CO) 聚氨酯橡胶、丁腈橡胶-40 和

氟橡胶的透气性较小。丁腈橡胶的透气性随丙烯腈含量增加而减小。这进一步说明了上述规律的正确性。

表 8-2 各种橡胶对 N₂ 和 H_e 的透过系数

橡 胶	20℃时气体透过系数(10 ⁶)(cm ³ ·cm)(cm ² ·s·atm) ⁻¹	
	N ₂	H _e
CO	0.15	1.6
ECO	1.9	3.8
III(2045)	0.2	4.3
PUR	0.3	1.8
NBR-40	0.3	2.8
NBR-26	2.2	4.2
NBR-18	3.1	11.6
FKM(26型)	0.4	7.4
FKM(23型)	0.3	4.2
EPR	6.0	14
EPDM	2.1	9

以透气性低著称的丁基橡胶,主要成分是聚异丁烯,它具有结构对称性,良好的结晶配位以及异丁烯结构中的甲基空间位阻较大,给丁基橡胶分子链段的运动带来困难,因此极大地阻碍了气体的穿过。

近年来开发的环氧化天然橡胶,由于环氧基团的引入,使得分子极性大大增强,分子间的作用力提高,密度增加,同时使空间位阻增大,内旋转位垒也变得很高,致使其分子运动变得困难起来,因此表现出优异的耐透气性。图 8-1 是环氧化天然橡胶(ENR)和其他几种橡胶的透气性比较。试验结果表明,ENR-50 的气密性接近丁基橡胶,而 ENR-70 则优于丁基橡胶和丁腈橡胶-39。随环氧化程度提高,环氧化天然橡胶的透气率几乎呈

线性减小趋势,见图 8-2。

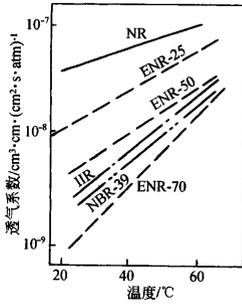


图 8-1 ENR 与其他橡胶透气性比较

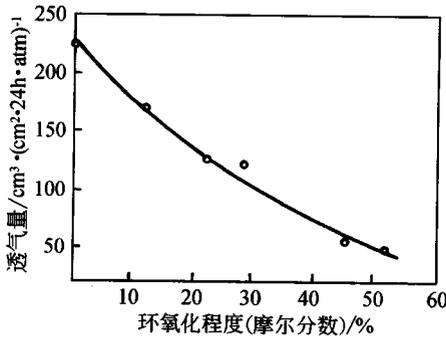


图 8-2 ENR 环氧化程度与透气性的关系

综上所述,要求透气性小的橡胶制品,应选用侧基位阻较大的丁基橡胶、聚异丁烯橡胶以及极性较大的均聚氯醇橡胶、高丙烯腈含量的丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、氟橡胶和环氧化天然橡胶。

2. 其他配合体系

在进行低透气性橡胶配方设计时,除选用透气性小的橡胶之外,在其他配合体系的选择上应注意以下几点:

①提高交联密度,增加硫化胶的致密性,可使透气过程的活化能增大,使气体难以透过。因此,应适当增加硫磺用量,提高硫化程度。

②填充剂的影响比较复杂,但在大多数情况下,加入填充剂能使透气性减小。具有片状结构的无机填料,如云母粉、滑石粉、石墨等,比球形粒子填料更能有效地降低透气性,只是这类填料对其他性能有不利的影响。增加填料用量,相当于降低了硫化胶中橡胶的

体积分数,有助于提高硫化胶的耐透气性。

③加入增塑剂会增大硫化胶的透气性。例如,丁腈橡胶、氟橡胶、三元乙丙橡胶的硫化胶,即使在油中有很少量的溶胀(2%),也会使氮气和氦气的透过性增加1~2倍。充油丁苯橡胶的透气性,比不充油的一般丁苯橡胶大。胶料中加入凡士林油时,氮气的透过性变大。因此,低透气性橡胶应尽量少用增塑剂和操作油等,因其用量增加时,透气性会显著增大。

④无论是生胶或配合剂都不应含有杂质。因为这些杂质会造成制品内部和表面的缺陷,严重损坏气密性,所以混炼胶应过滤后方可使用。同样的理由,所有配合剂特别是填充剂,在胶料中要分散均匀,不能有结团现象,否则将使硫化胶的透气性增大。

第二节 真空橡胶

在真空系统中使用的橡胶制品,除了应该具有高度的气密性之外,还要求漏气率小,升华量小,有优异的耐热、耐寒、耐辐射性能。

橡胶在真空中的漏气率,取决于橡胶密封件的密封性能。密封性能与硫化胶的压缩永久变形及耐老化性能有关。只要结构设计合理、橡胶材料选择适宜,即可满足这一要求。

硫化胶在真空中可以产生内包气体的挥发,聚合物中低分子物的挥发,以及软化剂、防老剂等配合剂的挥发。特别是在真空中,由于高温、高能辐射和某些介质的作用,硫化胶中可能会发生化学反应,并由此而产生低分子挥发物。这些低分子挥发物在高度真空的减压情况下,就会发生升华现象,因而使硫化胶失重。通常在真空中的聚合物,大多数挥发性组分都会被抽出,从而引起硫化胶质量损失(失重)。表8-3是各种合成橡胶在真空中的失重情况。合成橡胶中残留的低分子组分,更容易在减压下升华,所以在进行真空橡胶配方设计时应加以注意。

表 8-3

各种橡胶在真空中的失重率

胶种	真空度/Pa	温度/°C	真空中放置时间/d	失重率/%
PUR	1.33×10^{-4}	室温	5	12.0
Im	1.33×10^{-5}	室温	5	2.0
Im	2.66×10^{-6}	室温	5	31.0
Im	5.32×10^{-5}	71.1	1	30.0
n(WRT)	5.19×10^{-6}	室温	5	6.0
NBR	3.99×10^{-6}	室温	5	5.0
FKM(VitonA)	2.50×10^{-7}	室温	5	2.1
FKM(VitonA)	2.66×10^{-6}	71.1	1	3.0
FKM(VitonB)	2.66×10^{-7}	室温	5	2.3

由于升华,失重还会引起硫化胶性能的变化。例如软化剂的挥发,会使硫化胶逐渐变硬、发脆,低温曲挠性劣化,见图 3—46。由于升华作用而产生的低分子物的挥发,还可使硫化胶的透气性增大。

硫化胶在真空中的失重率,随温度升高而增大,扯断伸长率则随温度升高而降低,见表 8-4。

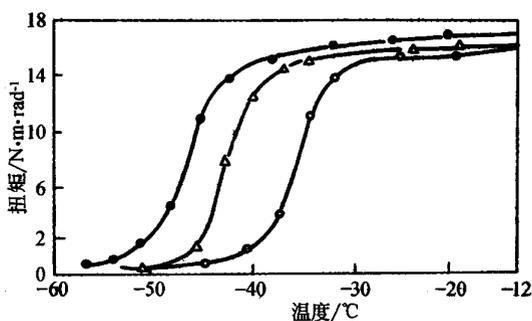


图 8-3 真空对 CR 低温曲挠性的影响

—●—空白；—△—在室温 1.33×10^{-3} Pa 真空中放置 8 星期；

—○—在 70°C 、 1.06×10^{-2} Pa 真空中老化 7d

表 8-4

真空和温度对橡胶性能的影响

橡 胶	性 能	8712	117℃	181℃
		真空 $1.06 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 7d	真空 $1.04 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 5d	$2.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 5d
CR(未增塑)	重量变化/%	-0.9	-2.1	-4.3
	扯断伸长率/%	315	310	210
NBR(非增塑型)	重量变化/%	-0.5	-2.6	-2.8
	扯断伸长率/%	235	230	170
NBR(磷酸三辛酯增塑)	重量变化/%	-0.2	-9.3	-10.2
	扯断伸长率/%	385	330	210
SBR(未增塑)	重量变化/%	-2.6	-2.8	-4.2
	扯断伸长率/%	480	410	260
PUR(未增塑)	重量变化/%	-1.9	-2.1	-2.8
	扯断伸长率/%	650	615	385

制造真空橡胶应以透气性小、升华量小为基本前提,一般选用氟橡胶和丁基橡胶较好。在高度为 200~320km 的高空中,真空度为 $0.133 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时,氟丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氟橡胶皆可满足使用要求。当高度超过 643km 时,就只有氟橡胶才能满足要求。

在进行真空橡胶配方设计时,应严格控制各种配合剂的挥发性。凡是容易挥发、喷出的配合剂,如增塑剂、操作油、石蜡、硫黄等,应注意用量不宜过多。此外,填料的品种和用量要适宜。采用辐射硫化工艺对真空橡胶有利。

第九章 海绵橡胶

海绵橡胶是一种孔眼遍及材料整体的多孔结构材料。它的密度小,弹性和屈挠性优异,具有高度的减震、隔音、隔热性能。其制品种类繁多,形状各异,被广泛地应用于密封、减震、消音、绝热、月隙、制鞋、家电、印染、健身器材和离子交换等许多方面。

海绵橡胶按孔眼的结构可分为:开孔(孔眼和孔眼之间相互联通)、闭孔(孔眼和孔眼之间被孔壁隔离,互不相通)和混合孔(开孔、闭孔两者同时兼有)三种。

海绵橡胶可用干胶制造,也可用胶乳制造。用干胶制造是通过发泡剂分解出的气体使橡胶发泡膨胀,形成海绵状的硫化胶;用胶乳制造是通过机械打泡,使胶乳成为泡沫,然后经凝固、硫化、形成海绵,所以这种橡胶也称为泡沫橡胶。此外,还有聚氨酯泡沫弹性体,它是用聚氨酯混炼胶、浇注胶和热塑胶,添加一定量的发泡剂,经特定的加工工艺而制成的一种合成泡沫弹性体。

胶乳泡沫橡胶和聚氨酯泡沫弹性体,可参阅已有的专著,本书只就量大面广的干胶制造海绵橡胶的配方设计加以讨论。用于胶制造海绵橡胶时,对胶料有如下要求:

①胶料应具有足够的可塑度,胶料的可塑度与海绵橡胶的密度、孔眼结构及大小、起发倍率等有密切关系。海绵橡胶胶料的威氏可塑度一般控制在0.5以上。因此要特别注意其生胶的塑炼,尤其是天然橡胶、丁腈橡胶等门尼粘度较大的生胶,应采用三段或四段塑炼,薄通次数多达40~60次。胶料中的配合剂应分散均匀,不得有结团现象,也不得混入杂质,否则会造成孔眼大小不均、鼓大泡现象。最好是先制成母胶,停放一天后过滤,然后再加入发泡剂和硫化剂。全部混炼后的胶料,至少要停放2~7d后再使用,这样有利于配合剂的分散。

②胶料的发泡速率要和硫化速度相匹配,这是海绵橡胶生产中最为重要的技术关键(详见硫化体系部分)。

③胶料的传热性要好,使内外泡孔均匀,硫化程度一致。

④发泡时胶料内部产生的压力应大于外部压力。

第一节 橡胶的选择

天然橡胶和大多数的合成橡胶, EVA(乙烯-乙酸乙烯酯), 高苯乙烯, 以及橡塑共混的热塑性弹性体, 均可用来制造海绵橡胶。具体胶种的选择, 应根据制品的使用条件来确定。普通的海绵橡胶主要选用天然橡胶, 档次较低的可使用再生胶。要求耐油的可选用丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶/聚氯乙烯、环氧化天然橡胶等。要求耐热、耐臭氧老化时, 可选用三元乙丙橡胶和硅橡胶。制造微孔鞋底可采用 EVA 或高苯乙烯与通用橡胶并用, 或采用丁腈橡胶与聚氯乙烯共混。从使用寿命、工艺、成本等综合考虑, 较为理想的胶种是三元乙丙橡胶、氯丁橡胶。天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶及其与塑料的共混料, 多用于制造民用海绵橡胶制品。三元乙丙橡胶、氯丁橡胶多用于制造工业海绵橡胶制品。

第二节 发泡剂的选择

海绵橡胶的泡孔结构, 不仅与混炼胶的门尼粘度、硫化工艺条件有关, 同时与发泡剂的品种、用量以及其在胶料中的分散度、溶解度有密切的关系。例如选用的发泡剂发气量大、膨胀力大, 胶料的门尼粘度又低, 则易形成开孔结构的海绵橡胶; 反之, 则不能形成海绵橡胶。因此, 发泡剂是海绵橡胶配方中极为重要的组分之一, 选用时应倍加注意。

1. 对发泡剂的要求

用于海绵橡胶的发泡剂, 应满足如下要求: ①贮存稳定性好, 对酸、碱、光、热稳定; ②无毒、无臭、对人体无害, 发泡后不产生污染, 无臭味和异味; ③分解时产生的热量小; ④在短时间内能完成分解作用, 且发气量大, 且可调节; ⑤粒度均匀、易分散, 粒子形态以球形为好; ⑥在密闭的模腔中能充分分解。

2. 发泡剂的种类

发泡剂按化学结构可分为无机发泡剂和有机发泡剂两大类。无机发泡剂的主要品种

和特征如表 9-1 所示。

表 9-1

无机发泡剂的品种和特征

名称	分子式	发泡温度/°C	发生的气体	发气量/ml·g ⁻¹	备注
碳酸氢钠	NaHCO ₃	90 ~ 100	CO ₂ 、H ₂	267	用量 5% ~ 15% ,需并用 5% ~ 15% 的脂肪酸作发泡助剂
碳酸铵	(NH ₄) ₂ CO ₃	40 ~ 1200	CO ₂ 、NH ₃	80	用量 10% ~ 15% ,有强烈氨味
碳酸氢铵	NH ₄ HCO ₃	36 ~ 600	CO ₂ 、NH ₃	60	不易混炼均匀
更硝酸铵	NH ₄ NO ₂		N ₂ 、NH ₃		很不稳定

无机发泡剂的分解温度低,分解出的气体渗透性大,很难制得闭孔结构的海绵橡胶,且气体发生量不稳定,不适于常压、连续硫化工艺要求,因此使用范围日趋缩小。目前大多数海绵橡胶都采用有机发泡剂,因为有机发泡剂粒子较小、发气量大,分解出的气体以氮气为主,无毒、无臭,分解温度稳定,容易制得泡孔微细、分布均匀的闭孔海绵橡胶。另外,有机发泡剂的分解是个放热反应,见图 9-1(a)。当达到一定温度时,就会迅速分解,因而发气量比较稳定,能够按用量来计算发泡倍率。而无机发泡剂的分解是个吸热反应,分解时需要一定的时间和热量,所以它的发气量是不稳定的,见图 9-1(b)。

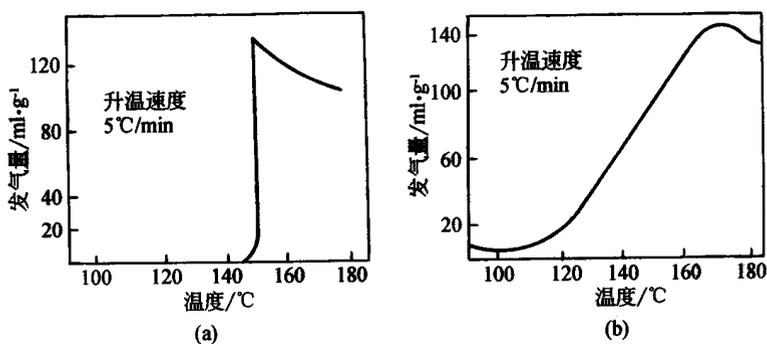


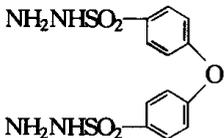
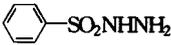
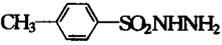
图 9-1 有机发泡剂 OBSH (a) 和无机发泡剂

NaHCO₃ (b) 的分解曲线

常用的有机发泡剂如表 9-2。

表 9-2

常用的有机发泡剂

商品名称	化学名称及结构式	分解温度 /°C	在橡胶中的分解温度范围/°C	产生的气体	产生气体量 /ml·g ⁻¹
发泡剂 H (DPTNBN)	<i>N,N'</i> -二亚硝基五亚甲基四胺 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{NO}-\text{N} \quad \text{CH}_2-\text{N}-\text{NO} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2 \end{array}$	205	130 ~ 190	N ₂ 、NH ₃	260
AC (ADCA、ABFA)	偶氮二甲酰胺 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	195 ~ 200	160 ~ 200	N ₂ 、CO、NH ₃	200 ~ 300
OBSH (OT、OB)	对,对-二苯磺酰肼 	130 ~ 160	120 ~ 140	N ₂	120 ~ 130
AIBN	偶氮二异丁腈 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{NC}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CN} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	115	90 ~ 110	N ₂	155
BSH	苯磺酰肼 	103	95 ~ 100	N ₂	130
TSH	甲苯磺酰肼 	104 ~ 110		N ₂	125

有机发泡剂中应用最广泛的是发泡剂 H、AC 和 OBSH 三种。它们的分解曲线如图 9-2 所示。

从以上分解曲线可以看出,发泡剂 H 和 OBSH 在 165°C 下分解速度较快,而 AC 则较慢些。现分述如下:

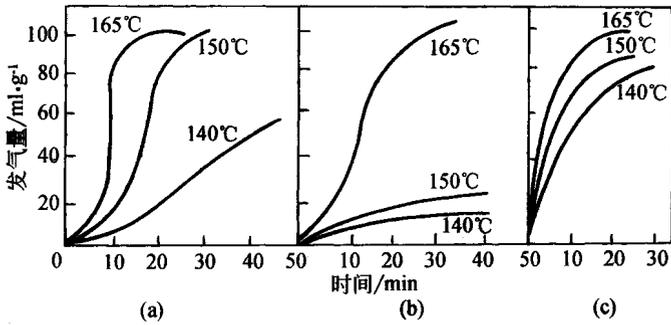
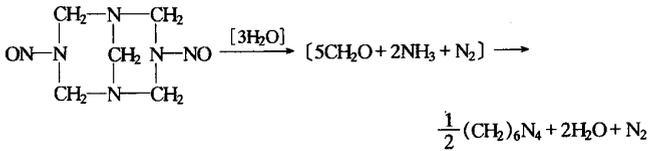


图 9-2 发泡剂 H (a) 发泡剂 AC (b)

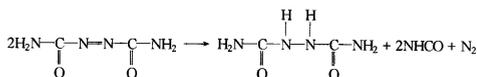
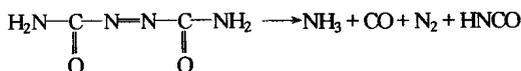
发泡剂 OBSH (c) 的分解曲线

①发泡剂 H (DPT、BIN) :不污染、不变色、有气味 ,在热和酸的作用下 ,会析出大量的气体和热量。其分解机理为 :

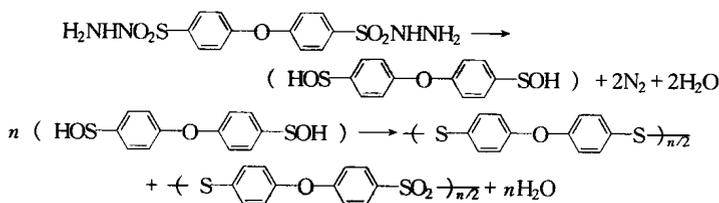


所生成的甲醛可用发泡助剂使之消除 ,但残留的胺会使海绵橡胶带有特殊的鱼腥味。加入尿素、三聚氰胺和某些氨基化合物 ,可以部分地减弱这种气味。由于发泡剂 H 分解速度快、产生的气体(N₂、NH₃)量大 ,如胶料的熔体强度不够 ,易使海绵橡胶的孔壁破裂 ,形成开孔结构 ,而且当内压减小时 ,收缩性也较大。因此 ,使用时要注意其用量及发泡助剂的选择。

②发泡剂 AC (ADCA) 无毒、无味、不变色、不污染 ,是一种稳定性较好的发泡剂。分解产生的 N₂、CO、NH₃、C₂ (其中 N₂62% ;CO35% ;NH₃ + CO₂3%)渗透性较 H 小 ,故易生成闭孔结构海绵 ,其收缩性也较 H 小。有人推测发泡剂 AC 的分解有如下两种形式 :



③发泡剂Ⅲ SH(OT、OB) 无毒、无味、不变色、不污染,膨胀率较小,分解温度和硫化温度相近。不加发泡助剂就能形成较均匀微孔海绵结构,收缩率比 H 和 AC 都小,宜于制造尺寸要求比较严格的制品。对氯丁橡胶的硫化还具有活化作用,特别适用于氯丁橡胶的发泡剂。其分解机理为:



第三节 发泡助剂的选择

发泡剂 H 和 AC 的分解温度都比较高,在通常的硫化温度下不能分解发泡,因此必须加入发泡助剂以调节其分解温度,同时还可以减少气味和改善海绵橡胶制品的表面层厚度。各种发泡助剂对发泡剂 H 分解温度的影响见图 9-3。

发泡剂 H 常用的发泡助剂有硬脂酸、氧化锌、明矾、尿素、碳酸氢钠。①发泡剂 H 与等量的硬脂酸混合,在 110℃ 时 60min 内分解的气体量仅 9ml/g;160℃ 时 8min 内为 270ml/g,这说明硬脂酸的加入有助于发泡剂 H 的分解。只要使用得当,可以减少发泡剂 H 的用量,降低分解温度。②与发泡剂 H 等量加入氧化锌,发泡剂 H 分解初期气体量是增加的。但由于发泡剂 H 分解产物中有 CO₂, 它会与氧化锌化合,使最大气体量从 259ml/2 下降到 249ml/R。③发泡剂 H 和明矾按 1:2 混合后,80℃ 时 15min 内分解的气体量为 253ml/8;90℃ 时 8min 内为 267ml/g;100℃ 时 7min 内为 329ml/g。反应在 75℃ 以下进行得较为缓慢,

80℃以上才较快,因为明矾在80℃以上才析出较多的结晶水,从而加速发泡剂H的分解。

④加与发泡剂H等量的尿素,可使H的分解速度大为提高,120℃时26min内分解气体量为270ml/g;130℃时9min内为275ml/g。这是因为两者的分解产物会互相活化。⑤发泡剂H与碳酸氢钠按1:4.1混合,在140~180℃内分解的气体比两者各自分解的气体之和还大25%左右,说明它们的分解产物会相互活化,使分解气体量增加。

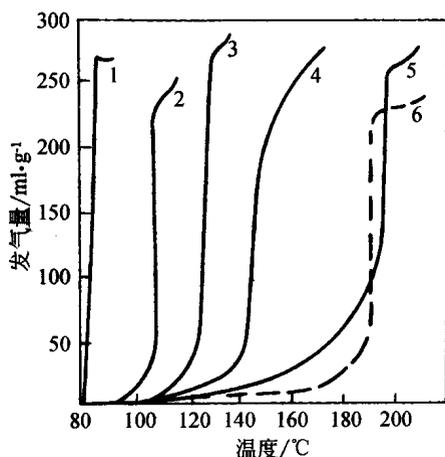


图9-3 各种发泡助剂对发泡剂H分解温度的影响

1-水杨酸 2-安息香酸 3-尿素 4-二甘醇 5-硬脂酸 6-无发泡助剂(只有发泡剂H)

对发泡剂AC而言,为了适应各种发泡条件,也常常使用发泡助剂来促进或抑制AC的分解过程。常用的发泡助剂有:有机酸的金属盐、金属氧化物、尿素、乙醇胺等。各种发泡助剂对发泡剂AC分解过程的影响见图9-4和图9-5。

发泡剂AC除使用上述发泡助剂外,还经常采用硬脂酸、氧化锌、明矾、尿素。它们对发泡剂AC分解的影响如下:①硬脂酸与发泡剂AC等量混合,分解速度加快。当分解气体量为50ml/s时,单用发泡剂AC,在170℃需要54min,180℃需要19min,190℃需要5min;当加入硬月旨酸后,分别只需42min、10.6min、4.3min。②氧化锌与AC等量混合,分解速度加快、发气量略有增加(见图3-51)。③明矾与AC等量混合,在170℃以下能加速AC的分解;在180℃时,大量分解出气体的时间从20min推延到50min;在190℃分解速度变化不大。从最大发气量来看,加入明矾后,190℃为258ml/g(增加47ml/g),180℃为256.5ml/g(增加51.6ml/s)。④尿素与AC等量混合,能加速AC的分解,在10min内大量分解气体的温度从190℃下降到150℃,这也是相互活化的结果。

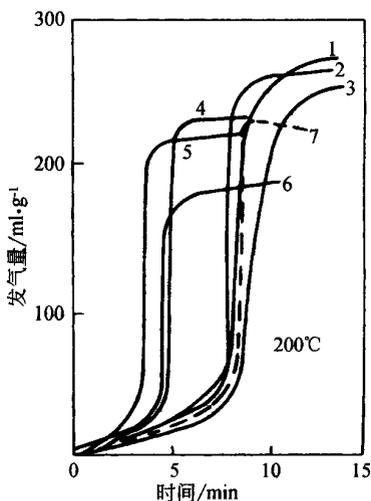


图 9-4 各种硬脂酸盐对 AC 分解过程的影响

1 - 硬脂酸钙 2 - 硬脂酸镁 3 - 硬脂酸钡 4 - 硬脂酸锌 5 - 硬脂酸铜;
6 - 硬脂酸铅 7 - 单用 AC

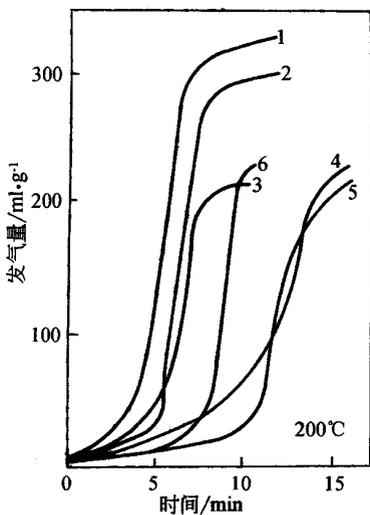


图 9-5 各种金属氧化物对 AC 分解过程的影响

1 - ZnO 2 - CdO 3 - PbO 4 - MgO 5 - CaO 6 - 单用 AC

由于发泡剂 AC 无毒、无臭、发气量大,具有阻燃性,因此经常用作泡沫塑料的发泡剂,特别是用作聚氯乙烯以及聚氯乙烯/T 腈橡胶热塑性弹性体的发泡材料。在 PVC 挤塑发泡中发现,发泡剂 AC 在不同发泡助剂活化下,其分解状态有两种类型,见图 9-6。当单独加入尿素、联二脲、缩二脲和乙醇胺时,发泡剂 AC 的分解曲线呈 I 型,即起始阶段

AC 的分解速度很快,发气量增加迅速,而随时间延长则分解速度减慢,其曲线形状类似化学反应中的一级动力学曲线;而加入氧化锌、硼砂、硬脂酸钙、硬脂酸铝和硬脂酸镉时,发泡剂 AC 的分解曲线呈 II 型,即开始阶段发气缓慢,经一段时间后发气速度加快,其曲线形状类似于化学反应中的链式反应或自动催化反应。分析上述现象的原因是: I 型发泡助剂(尿素)虽然可使 AC 分解,但在加热挤塑过程中自身也被分解消耗,所以随时间延长到一定程度,尿素促进分解作用大大降低;而 II 型发泡助剂本身不易在加热挤塑过程中分解,但却需要发泡剂 AC 先分解一部分来活化,经活化后的发泡助剂便催化发泡剂 AC 分解,产生更多的气体,进一步活化发泡助剂,因此初期分解缓慢,后期分解加速。

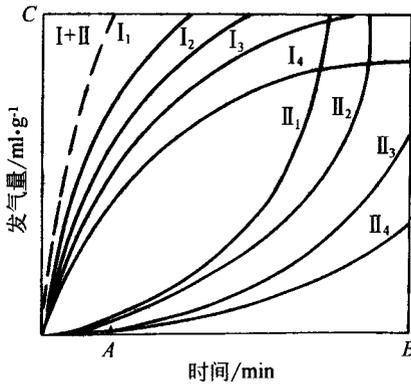


图 9-6 等量发泡剂 AC 在不同发泡助剂作用下的分解曲线

I - 尿素,用量 $I_1 > I_2 > I_3 > I_4$; II - 氧化锌,用量 $II_1 > II_2 > II_3 > II_4$;

A - 生产挤塑机物料留机时间 45s; B - 实验挤塑机可调,物料留机最长时间 5.5min;

C - 要求发泡剂达到的发气量

根据上述实验结果,当物料在挤出机中停留时间足够长时,可以使用任何一种类型的发泡助剂,通过调整发泡剂 AC 的用量达到发泡要求。而物料在挤出机中停留时间较短的情况下,只能选择 I 型发泡助剂。如果将 I 型与 II 型发泡助剂混合使用,则出现了图 9-6 中 I + II 的分解曲线(虚线曲线),使发泡剂 AC 的分解速度加快。因为开始阶段 I 型助剂会促使发泡剂 AC 迅速分解,随后虽然 I 型助剂本身被分解消耗殆尽,但是 AC 的分解产物已激化了 II 型助剂发挥作用,使得发泡剂 AC 能够继续高速分解,从而在短时间内达到分解发泡要求。

发泡剂 H 和 AC 的用量一般为 5~8 质量份。发泡助剂的用量为发泡剂用量的 50%

~100%。发泡剂 OBSH 不需要发泡助剂。使用发泡助剂时,要注意它对硫化速度的影响。

第四节 硫化体系的选择

海绵橡胶的硫化与实心橡胶不同,在其硫化过程中,同时发生两个过程,即橡胶的交联过程和发泡剂的分解过程。发泡剂分解产生的气体,最初溶解在胶料中,而达到饱和以后即有气相产物形成,胶料是在发泡剂所形成的气体压力下发泡的。与此同时,胶料通过交联把泡孔结构固定下来。为了得到令人满意的泡孔结构,要求把硫化速度调整到能使胶料中气体所产生的对孔壁的扩充膨胀力稍大于孔壁本身的阻力。

海绵橡胶硫化体系设计的基本原则是:硫化速率与发泡剂的发泡速率相匹配。如果硫化速度慢,气体相形成的速度过快,胶料来不及交联,则形成的气泡就会被冲破,导致气体从各个孔眼扩散逸出,使发泡压力降低,很难形成满意的泡孔结构;反之,若硫化速度过快或气体相形成速度过慢,则胶料就会在形成泡孔之前即完全交联,得不到所期望的多孔结构。硫化过程与发泡过程的关系可用图 3-53 的硫化曲线加以说明。

图中 A 为焦烧时间,AB 为热硫化的前期,BC 为热硫化的中期,CD 为热硫化的后期,D 为正硫化时间。如果发泡剂在 A 点前发泡,此时胶料尚未开始交联,胶料粘度很低,气体容易跑掉,得不到气孔。当在 AB 阶段发泡时,这时胶料粘度仍然较低,孔壁较弱,容易造成连孔。如果在 BC 阶段发泡,这时胶料已有一定程度的交联,胶料粘度较高,孔壁较强,气体压力不足以使孔壁破坏,此时就会产生闭孔海绵结构。若在 D 点或 D 点之后发泡时,这时胶料已全部交联,胶料粘度太高,不能发泡。因此必须根据发泡剂的分解速度来调整硫化速度,以控制在一定的硫化阶段发泡。为了能在较宽的范围内调整硫化速度,最好使用迟缓性的促进剂,然后并用其他促进剂以取得适宜的硫化速度,例如使用 DM + M + D, CZ + TMTD, DM + D + PX 等。

一般按胶种来选择硫化体系。通用橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等,采用硫黄-促进剂硫化体系,硫黄的用量为 1.5~3.0 质量份。促进剂采用 DM(或 CZ)与 TMTD、

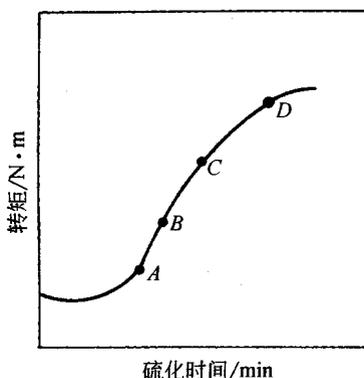


图 8-7 硫化过程与发泡过程的关系示意

PZ、D、M 等并用。硅橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、EVA、聚氯乙烯/丁腈橡胶以及某些橡塑共混材料，可选用过氧化物硫化体系。此时应注意，过氧化物的用量是按聚合物的交联效率来计算的，其用量的增减只能控制交联密度的大小。使用过氧化物硫化的硫化时间，应按它在硫化温度下的半衰期来决定，一般取其硫化温度下半衰期的 5~10 倍即可。氯丁橡胶常用氧化锌、活性氧化镁作硫化剂，用 NA-22 作促进剂。活性氧化镁的吸碘值以 100~150mg/g 较好，它在空气中易吸收二氧化碳和水，会影响海绵橡胶的质量。

总之，无论选择什么硫化体系，都要使硫化速度和发泡速度相匹配，这是胶料能否发泡以及形成多孔结构的关键。

第五节 填充体系的选择

海绵橡胶对填充剂的要求是密度小、分散好，不会使胶料硬化，能调整胶料的可塑性和流动性，以及有助于海绵的发泡过程。一般说来，各种填充剂对发泡剂的分解温度和分解速度基本上没有影响，但是填充剂的分散性很重要，其粒子的均匀分散能促进孔胚的形成。分散好的填充剂有半补强炭黑、易混槽黑、轻质碳酸钙等。油膏可作为增容剂使用，兼有软化剂的作用，但用量不宜过大。白炭黑、陶土、碳酸镁也可使用，但要注意分散性。最好采用几种填充剂并用，但用量不宜过大，否则会增大海绵橡胶的密度。

最近有人将微粉透闪石（简称 MFT，一种微观呈链状结构的硅酸盐，颗粒呈针状晶体，

粒度为 1250 目),用作丁腈橡胶耐油海绵橡胶的填充剂,并与陶土、碳酸钙、透明白炭黑和钛白粉(二氧化钛)进行了比较,试验结果如表 9-3 和表 9-4 所示。

表 9-3 MFT 在模压海绵橡胶中的对比试验结果

项 目	MFT	陶土	轻质碳酸钙	白炭黑	钛白粉
门尼粘度 ML_{4+4}^{100}	36.1	40.0	38.0	47.0	38.0
门尼焦烧(120℃) t_5/min	20.5	25.9	18.9	24.0	11.5
视密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.40	0.70	0.58	0.67	0.70
硫化工艺性能	优	尚可	好	尚可	差
产品外观	白	深灰色	灰色	灰白	最白

注:试验配方为 N13R(2707)100,氧化锌 10,硬脂酸 1.5,防老剂 MBT,石蜡 3,多功能助剂 4,软化剂 15,促进剂 3,发泡剂 5,硫黄 1.5,填料 60。硫化条件为一段硫化 130℃×8min;二段硫化 150℃×20min。

表 9-4 MFT 在压出海绵橡胶中的对比试验结果

项 目	MFT	白炭黑	陶土	轻质碳酸钙
门尼粘度 ML_{4+4}^{100}	32.0	42.7	37.0	35.0
门尼焦烧(120℃) t_5/min	21.5	26.0	18.2	15.4
视密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.47	0.58	0.62	0.51
挤出工艺	优	尚可	良	差
半成品外观	白,表面光滑	白,表面有毛刺	深灰,表面光滑	白,毛刺较多

注:试验配方为 NBR(2707)100,氧化锌 5,硬脂酸 4,防老剂 NB,加工助剂 5,软化剂 20,促进剂 3,发泡剂 6,填料 50。硫化条件为在硫化罐内蒸汽硫化 0.47MPa×20min。

试验结果表明,1250 目微粉透闪石(MFT),用于耐油海绵橡胶中,胶料的门尼粘度较低,工艺性能较好,且发泡均匀细密,视密度小,回弹性好,是一种较好的浅色填充剂。

第六节 软化剂的选择

海绵橡胶的发泡倍率和泡孔结构与胶料的门尼粘度有密切关系。一般胶料的门尼粘度控制在 30 ~ 50 之间,过大或过小都不能制出理想的海绵制品,所以对软化剂的品种选择和用量设计要适宜,并应注意与橡胶的相容性好和对发泡过程无不利的影响。常用的软化剂有:机油、变压器油、凡士林、环烷油、石蜡油、氧化石蜡、油膏和有机酯类等。硬脂酸虽可作软化剂使用,但因它同时又是活性剂、发泡助剂,所以其用量应比实心制品多一些。软化剂的用量一般为 10 ~ 30 质量份。

第七节 防护体系的选择

海绵橡胶是多孔结构,表面积较大,容易老化,因此配方中必须配用高效防老剂。其选用原则是既有良好的防老化效果,又对发泡无不良的影响,用量则比一般实心橡胶制品多。黑色海绵橡胶多用防老剂 D、4010;浅色海绵橡胶多用非污染性的防老剂如 2246、MB、DOD 等。对于氯丁橡胶海绵,在要求耐热老化时,使用防老剂 D 和 RD 比较好;在要求耐臭氧老化时,可使用防老剂 D、4010NA 和石蜡并用,效果较好。防老剂 AW 虽然也有防止臭氧老化效果,但有污染性和迟延硫化的缺点。

第八节 其他配合体系的影响

为了便于加工工艺操作(防粘辊、易脱模),以及防止海绵橡胶制品受压缩时,海绵孔壁发生粘着现象,通常要加入加工助剂。常用的加工助剂有硬脂酸和石蜡。

某些海绵橡胶制品要求色泽鲜艳,如旅游鞋、海绵大底、乒乓球拍等,因此要特别注意着色剂的选择和搭配,此时应注意不能使用含有污染性防老剂的生胶。有时为了获得理

想的色泽效果,需要几种着色剂并用,此时应特别注意并用比的恒定,以保证批量生产时色调一致。碳酸钙可能引起某些着色剂的析移,制作彩色海绵橡胶制品时,应加以注意。

一般海绵橡胶胶料的可塑度较大,不易焦烧。但有时也加入适量的防焦剂,目的不是防止焦烧,而是调节发泡剂的分解速度和硫化速度。其用量一般为0.1~0.5质量份,最高可达1质量份。

在海绵橡胶制品要求阻燃时,必须添加阻燃剂。常用的阻燃剂有氯化石蜡、三氧化二锑、氢氧化铝等。

最后还要强调指出,制造海绵橡胶除了配方设计外,还要控制好加工工艺,如塑炼、混炼、返炼、硫化工艺等,由于海绵橡胶工艺条件范围很窄,所以其工艺条件的控制往往比选用原材料更为困难。

第十章 透明橡胶

所谓透明性,就是可见光对橡胶的透过性。透明橡胶广泛用于透明和半透明鞋底、潜水镜、导尿管、光纤包复材料、各种面罩的柔韧透镜、汽车玻璃窗夹层或涂层、透明隔墙板、路灯罩、机器装备中的观察窗、罩盖,以及包装、电线电缆护套、温室、遮阳光镜等。多年来也出现了一些非常透明的塑料材料,但这些材料总是有这样或那样的缺点,要么太硬不能满足材料柔韧性的需要,要么有着热塑性材料的弊病,即耐热性差和在压力下的流动性。而使用透明橡胶,可以具有高透明度、低光学畸变,在一定温度范围内的柔韧性,足够的强度以及良好的耐老化性能,避免了透明塑料本身固有的缺陷。因此,透明橡胶的应用前景也十分广阔。

制造透明橡胶必须满足如下三个条件:①生胶本身是透明的,特别是硫化后能表现出良好的透明性;②各种配合剂与橡胶的折光率相近,对橡胶的透明性没有影响;③工艺条件如温度、压力和共混条件等,不改变橡胶和配合剂原有的光学性质。

第一节 橡胶的选择

一般说来,凡是生胶本身呈透明状态的橡胶,它的硫化胶也有一定的透明性。有的生胶虽然不显示透明性,但只要色相较好,不含污染性防老剂和其他污染性助剂,也可制得透明橡胶。用于透明橡胶的生胶可根据其用途加以选择,例如透明鞋底、某些医用透明橡胶制品等,可选用溶聚丁苯橡胶、顺丁橡胶、非污染性乳聚丁苯橡胶(SBR-1502)、异戊橡胶、天然橡胶中的白绉片、风干胶。用于光学上具有高透明度的橡胶可选用乙丙橡胶、乙烯—乙酸乙酯、表氯醇、丁基橡胶。其中最有实用价值的是具有最低凝胶含量的低分子量乙丙橡胶。经多次筛选试验后,人们发现门尼粘度(NK_{1+4}^{137})为18的乙烯—丙烯,己二烯

乙丙橡胶最符合高透明度橡胶要求。

美国陆军对战场上使用的防毒面具的护目镜材料,进行了各种材料的选择试验研究,要求护目镜材料具有良好的耐玷污性、优良的透明性和柔韧性。聚碳酸酯和聚苯乙烯虽然都是透明性很好的塑料,但是因为这些材料是硬质的,容易发生弯曲龟裂、应力下蠕变及高温下变形等问题;另外,这些塑料难于同时满足柔性、低浊度、耐热性和耐药品性等综合要求。

一般的三元乙丙橡胶很难满足光学镜片方面的用途要求。研究的结果,采用分子量、凝胶含量低的三元乙丙橡胶(第三单体为 1,4-己二烯),共聚物的组成为乙烯约 65%,1,4-己二烯约为 10% 以下,其余为丙烯。用上述三元乙丙橡胶可制得透光率在 90% 以上、浊度在 7% 以下的透明柔性材料。

用于玻璃粘合剂、潜水镜、导尿管、光纤包复材料和浇注封闭材料的透明橡胶,主要使用硅橡胶。例如液体硅橡胶 SE1740A/B 的透光率为 94%,见表 10-1。

表 10-1 固化后的 SE1740A/B 的透光率^①

测试被长/nm	700	800	900	1000
透光率/% ^②	94	94	94	94

①由 SE1740A/B 制成的 1mm 厚的试片进行测试。

②测试仪器为日立 330 型分光光度计。

用液体硅橡胶 SE1740A/B, DY35-322A/B 固化后的特性,如表 10-2 所示。

表 10-2 未填充硅橡胶的物性

性能	SE1740A/B	DY35-322A μ 5
外观	透明	透明
折射率 n^{25}	1.403	1.403
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.97	1.02
硬度(JIS)/度	30	45
拉伸强度/MPa	1.3	5.0
扯断伸长率/%	500	400
固化条件	80°C \times 30min	150°C \times 5min

由表 10-2 可见,未填充的液体硅橡胶的强度较低,作为眼镜片材料使用时,需用特殊的硅烷聚合物改善其拉伸强度,这就是用铂化合物作催化剂,通过加成反应而制得的硅橡胶。如果使用气相法白炭黑补强,由于二甲基硅橡胶的折射率为 1.40,而气相法白炭黑的折射率为 1.43,两者折射率的差异会造成固体表面的不规则反射,使硫化胶成为半透明,而失去原有的透明性。在聚合物中引进苯基合成的二甲基硅氧烷与甲基苯基硅氧烷的共聚物以及二甲基硅氧烷与二苯基硅氧烷的共聚物,其折射率与白炭黑相一致,可达到光学透明性。这种高透明硅橡胶的代表性牌号有:SC107 光学胶料、SE777 超级透明密封胶、DY32-379U(主要用于潜水镜)。

第二节 填料的选择

透明橡胶中填料的选择应符合下列条件:①折光率与所用橡胶的折光率一致或接近,这样才不会干扰光线在橡胶中的透射方向;②粒径要尽可能的小,当小到可见光波长的 $1/4$ 以下时,光线则可以绕射,使粒子不致阻挡光线在橡胶中的进程。在橡胶配合剂中,填充剂和氧化锌对硫化胶的透明性影响最大。因为填充剂用量较大,而氧化锌对光线有极大的遮盖力,故必须选用不影响透明性的填充剂和氧化锌。透明橡胶中最常用的填料为透明白炭黑和碱式碳酸镁。氧化锌一般选用碱性碳酸锌或活性氧化锌。表 10-3 列出了部分橡胶和助剂的折光率。

表 10-3 部分橡胶和助剂的折光率

橡胶和配合剂	折射率 $n^{20\text{D}}$	配合剂	折射率 $n^{25\text{D}}$
NR	1.519	碳酸镁	1.50 ~ 1.525
BR	1.5159	钛白粉(锐钛型)	2.55 ~ 2.7
SBR	1.5342	群青	1.50 ~ 1.54
IIR	1.46	云母粉	1.56 ~ 1.59
CR	1.558	硫酸钡	1.64

橡胶和配合剂	折射率 $n^{20①}$	配合剂	折射率 $n^{25①}$
PIB	1.5126	白炭黑(沉淀法)	1.45
NBR	1.522	透明白炭黑	1.46
EPR	1.46	碳酸钙	1.51 ~ 1.60
Q	1.403②	陶土	1.53
钛白粉 (67% TiO ₂ 33% BaSO ₄)	2.6	松香	1.54
		硫黄	1.59 ~ 2.24
氧化锌	1.9②	氢氧化铝	1.57

① n^{20} 为 20℃下的折射率。

② n^{25} 为 25℃下的折射率。

由表 3-79 可见,与通用的天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和聚异丁烯折光率相近的填料是碳酸镁。碱式碳酸镁是一种比容较大的白色粉末,其化学成分为 $5\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $4\text{mgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。电子显微镜观察为薄片形。碱式碳酸镁可以改善胶料的物理和加工性能,但 pH 值较高,在胶料中促进硫化,易发生焦烧,而且硫化后经一定时间后硬度增大,耐老化性也不太好。碱式碳酸镁虽然在折光率方面能满足透明性要求,但与它的性状、组成与制造方法及条件有很大关系。碳酸镁是一种无定形粉末,它的折光率最低可达 1.45 ~ 1.46,最高可达 1.70 以上。已知氧化镁的折光率大于 1.70,在橡胶中的透明性很差,所以在碱式碳酸镁中含有氧化镁时对透明性是不利的。另外,在碱式碳酸镁中往往混有中性碳酸镁,而中性碳酸镁的粒子呈针状结晶,对光线的透射方向有很大的干扰作用,会严重损害硫化胶的透明性。总之,当碱式碳酸镁的折光率偏离 1.525 时,主要是成分不纯引起的,因此实际使用中要特别注意选用较纯的碱式碳酸镁,否则很难得到透明性好的透明橡胶制品。

经多次筛选试验表明,粒径小于 $15\mu\text{m}$ 的白炭黑最为适宜。例如用高纯度的粒径为 $14\mu\text{m}$ 的白炭黑(商品牌号为 Carbosil^R)制造的三元乙丙橡胶透明片材的透光率可达 93% (片厚 4mm),浊度仅为 2% ~ 7%。美国道康宁公司近年来研制开发的新型沉淀法白炭黑(Wet Process Hydrophobic Silica),商品名称 WPH,与从前的白炭黑相比,其粒子小,粒径的

差别也小。它与硅橡胶混合后,可制得透明性特优,且物理性能良好的透明硅橡胶。这样的透明硅橡胶,在宽广的温度范围内具有光学透明度,可以制作飞机座舱窗的中间膜、血液循环泵装置、导尿管等。其白炭黑的用量非常重要,如果增加白炭黑的用量,就会使拉伸强度、撕裂强度、硬度和透明度增加,但柔韧性降低。其一般用量在 30~60 质量份;当需要比较高的柔韧性时,白炭黑用量的最佳范围为 30~40 质量份。

第三节 硫化体系的选择

由于氧化锌对可见光的遮盖力很强,所以在透明橡胶中氧化锌的用量应尽可能的低,一般为 1.5~2 质量份。氧化锌的用量少时,就要求它在胶料中有更好的分散性,因此透明橡胶中通常都使用透明氧化锌或活化氧化锌。透明氧化锌的化学成分为碱性碳酸锌,其用量为 1.5~3.0 质量份。活性氧化锌是一种粒子很细、活性很高的氧化锌,在透明橡胶中的用量为 0.5~1.0 重量份。

在透明橡胶中用硫黄作交联剂时,硫黄用量不宜过大,一般以 1.8~2.0 质量份为宜。主促进剂可用噻唑类、秋兰姆类或氨基甲酸盐类。副促进剂用促进剂 H(六亚甲基四胺),可使透明橡胶色相变浅,其原因可能是 H 能稳定天然橡胶中的蛋白质。促进剂 M 硫化速度快、透明性好,但易焦烧。用促进剂 DM 代替 M 后,会影响其透明度。胍类和秋兰姆类促进剂都可能影响透明度,或使色相变差。用作天然橡胶的促进剂,最好采用促进剂 M、H、TMTS 并用,但此时胶料容易产生焦烧,为安全起见胶料贮存时间不宜过长。

在以顺丁橡胶或顺丁橡胶/T 苯橡胶为基础的透明橡胶中,可使用 DM/H/PX/S 硫化体系或 DM/H/TMTD/PX/S 硫化体系,制出的透明鞋底透明性和物理性能都比较好。

透明橡胶的硫化体系,应尽可能减少由于化学反应而产生的有色副产物。通常硫黄硫化体系至少包括三种配合剂(硫化剂、活性剂、一种或多种促进剂),容易产生有色的副产物,对透明性不利。而用过氧化物硫化时,体系最为简单。目前广泛使用的过氧化二异丙苯(DCP),由于硫化后残留在胶料中的臭味,而不宜用作透明橡胶的硫化剂。最初用于

乙丙橡胶的过氧化物是 α, α' -双(特丁基过氧)化二异丙苯,但它受防老剂影响会产生颜色,影响硫化胶的透明度。通过大量试验表明,在用三元乙丙橡胶、硅橡胶的透明橡胶中使用的过氧化物,应当是无色透明的液体。考察结果指出,DTBP(二特丁基过氧化物)较好,例如熔点低于 30°C 的透明的二特丁基过氧化物。在上述过氧化物硫化的三元乙丙橡胶中,还要添加共交联剂。通常共交联剂是液态的,它会提高硫化胶的交联密度,减少表面粘性,不产生喷霜。常用的共交联剂是三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯和低分子量的 1,2-聚丁二烯,或二者的混合物。

第四节 防老剂的选择

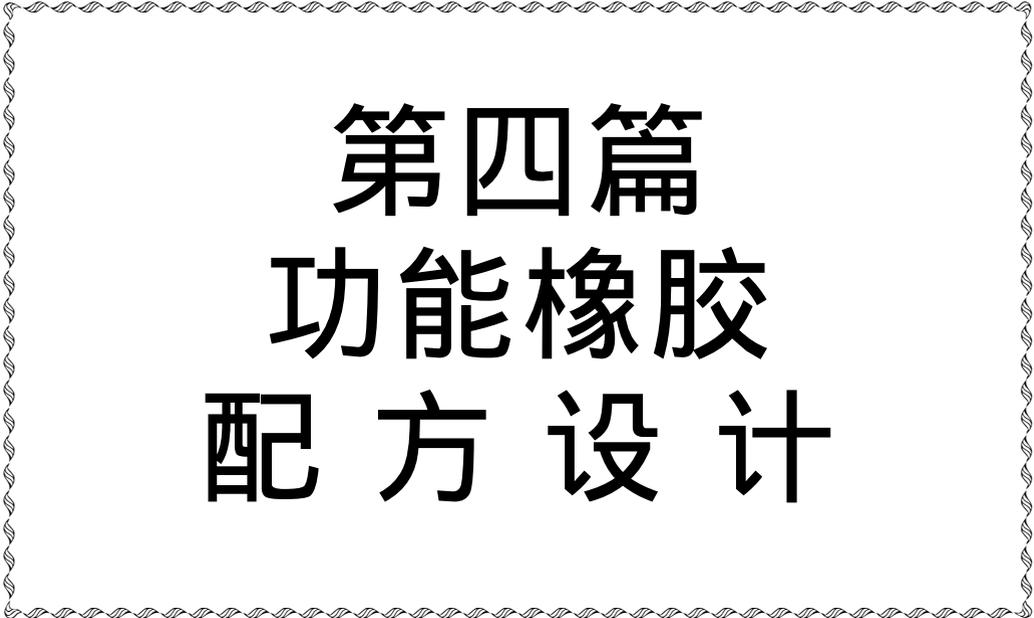
为了使透明橡胶制品获得最佳的色彩透明度和抗氧化性,选择适当的防老剂是非常重要的。根据防老剂在三元乙丙橡胶中对颜色和粘着性的影响,确定最好的防老剂是 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二特丁基-4-羟基苯)及 3,5-二特丁基-4-羟基肉桂酸酯和 1,3,5-三(2-羟乙基)三嗪-2,4,6-三酮。防老剂的用量为 0.2~1.0 质量份。在天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶透明橡胶中,常用的防老剂有 264、SF、MB、BHT 等,用量为 0.3~0.6 质量份。

第五节 其他助剂的选择

其他配合剂的选择以无污染性为原则,硬脂酸在胶料中不仅起软化剂、分散剂的作用,而且用作硫黄硫化的活性剂,用量为 1~2 质量份。为了提高制品的透明度,应使用无色的操作油作为软化剂,目前用得最多的是变压器、锭子抽等,用量为 8~16 质量份。

由于白炭黑能显著延迟硫化,使用时应添加活性剂或偶联剂。活性剂通常用醇类和胺类。醇类中常用的有丙三醇、乙二醇、二甘醇。胺类活性剂有三乙醇胺、环己胺等。加

入硫代乙酰胺能提高制品的透明度。胺类活性剂的用量为白炭黑用量的 2% ~ 3% ,醇类为其 4% ~ 6%。使用硅烷偶联剂的效果比用上述活性剂好得多 ,在高透明度三元乙丙橡胶中可使用 2 质量份甲基丙烯酰丙基三甲氧基硅烷。



第四篇 功能橡胶 配方设计

第一章 导电橡胶

在橡胶中加入导电填料,可以制成导电橡胶。一般导电橡胶的体积电阻率为 $10^0 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,而超导电橡胶则为 $10^{-3} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 。导电橡胶主要用于计算机的按键、开关、液晶显示(LCD)线路连接器、电磁波屏蔽等。随着高科技及电子工业的迅猛发展,对微型化和轻便化的要求越来越高,因此导电高分子材料倍受关注。导电橡胶不仅具有橡胶的高弹性、易于加工成型、重量轻、体积小等特点,而且还具有与金属相似的导电性能,所以其应用范围越来越广泛。通过在橡胶中添加导电炭黑、石墨、碳纤维、金属粉等导电填料,可使原本绝缘电阻很大的橡胶获得新的功能—导电性。

第一节 导电原理和导电填料

复合型导电高分子材料的导电机理有如下两种理论:一种是隧道效应,也即是在导体材料中夹入非常薄(10nm以下)的非导体材料时,在电场的作用下,电子仅需越过很低的势垒而移动;另一种是粒子导电,即导电是通过接触的粒子链来实现的,因此粒子之间的接触电阻与接触的粒子数目是决定导电的主要因素。对导电橡胶而言,后者是起主要作用的。

当导电性填料粒子在橡胶中的分布形成链状和网状通路时,则产生导电作用。导电橡胶用的导电填料主要是炭黑,此外还有碳纤维、金属粉、金属箔、石墨、不锈钢细丝等。导电炭黑不仅能赋予橡胶优良的导电性,而且还能赋予橡胶良好的力学性能,如强伸性能、弹性、耐磨性;另外,炭黑的价格相对便宜,与橡胶的混容性好,便于加工成型,因此炭黑是导电橡胶最主要的导电填料。各种炭黑在聚乙烯中的体积电阻率如图1-1。

由图1-1可见,具有中空结构的壳质炭黑,其导电功能优异。我国近年来生产的华

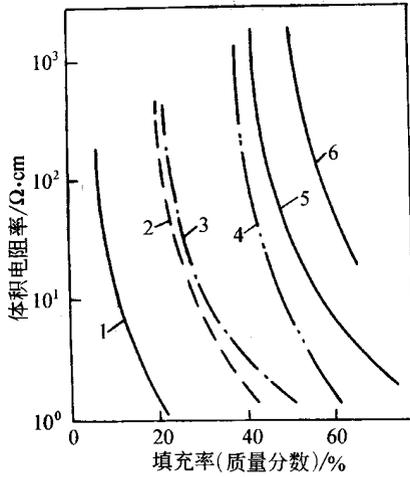


图 1-1 不同炭黑在 PE 中的体积电阻率

1 - 中空结构炭黑 2 - 特导电炉黑 3 - 乙炔炭黑 4 - SRF 炭黑 5 - 石墨 6 - 活性炭

光导电炭黑,即是一种中空结构炭黑,因而其粒子质轻,与同样质量的 N472 (BET 法比表面积为 $225\text{m}^2/\text{g}$ 粒径为 35.9nm) 相比,华光导电炭黑的粒子数是 N472 的 4~5 倍。另外,其比电阻只有 $0.27\Omega\cdot\text{cm}$ (N472 的比电阻是 $1.92\Omega\cdot\text{cm}$),可见华光导电炭黑良好的导电性是由其本身结构决定的。

在橡胶中添加导电填料时,随着导电填料粒子的增加,开始时电导率提高不明显,当导电填料粒子达到某一数值后,电导率就会发生一个跳跃,剧增几个或十几个数量级。导电填料用量达到或超过某一临界值之后,导电填料填充的橡胶就成为导电橡胶了。该临界值相当于复合物材料中导电填料粒子开始形成导电通路的临界值。不同导电填料在同一种橡胶中,或同一种导电填料在不同的橡胶中,该临界值是不同的。图 1-2 示出了乙炔炭黑和超导炭黑填充的天然橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶硫化胶的电阻率,随炭黑用量变化的情况。

炭黑的导电性除了与粒子本身的结构(是否中空)有密切关系外,还与炭黑的结构性有关。一般是炭黑结构度越高,比表面积越大,则导电性越好,见表 1-1。

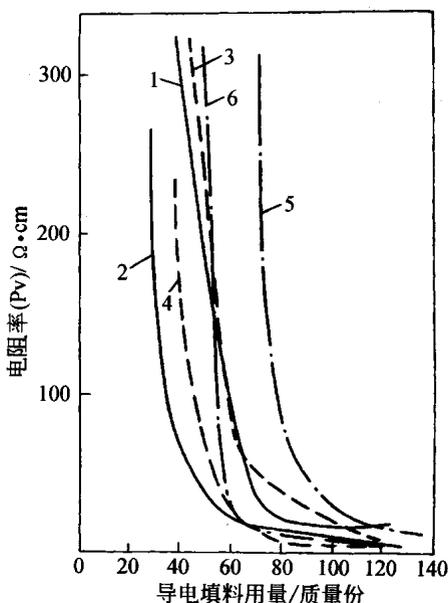


图 1-2 乙炔炭黑和超导炭黑填充的 NR、NBR 和 EPDM 胶料电阻率随炭黑用量的变化

1 - NR/乙炔炭黑 2 - NR/超导炭黑 3 - NBR 乙炔炭黑；

4 - NBR/超导炭黑 5 - EPDM/乙炔炭黑 6 - EPDM/超导炭黑

表 1-1

炭黑的性质与导电性的关系

参 数	乙炔炭黑	CSF ^①	NJF ^①	INF ^①
吸碘值/ $g \cdot kg^{-1}$	56	294	763	343
比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	150	450	900	600
粒径/μm	12.17	12.92	10.45	12.75
DBP 吸收值/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	2.80	1.83	2.50	2.62
电阻率/ $k\Omega \cdot cm$	0.29	0.30	0.26	0.70

①以不同原油为原料的化肥、化工厂造气后的副产品 经改性加工处理而制成的导电炭黑。

上表中的四种导电炭黑 通过透射电镜观察 其聚集态结构均为球链结构 结构程度由高到低的排列为 NJF > INF > CSF > ACEI(乙炔炭黑)。由此可见 结构度高、粒径小、比表面积大的导电炭黑 NJF 其导电性最好。

当导电炭黑加入橡胶后 能形成导电通道 如图 1-3 所示。

导电炭黑以分散状态填充于橡胶绝缘体中,其导电性主要取决于炭黑的用量。随炭黑用量增加,橡胶绝缘体的电阻率减小,见图 1-3。炭黑用量对导电性的影响,可用图 1-4 所示的等效电路加以说明。炭黑用量不同会形成如下三种情况:一是当炭黑用量较大,有足够的炭黑粒子形成一个连续的导电链状结构时,电阻很小,相当于等效电路中的(a),例如在 100 质量份天然橡胶中加入 90 质量份炭黑,其体积电阻率仅为 $3.6 \sim 4.8 \Omega \cdot \text{cm}$;二是炭黑用量不够,炭黑粒子只能形成部分连续的链状结构,各个链段之间有一定的间隙,在等效电路中相当于增加了部分电容,故电阻率较大(见图 1-3(b)),例如在 100 质量份天然橡胶中加入 70 质量份炭黑时,其体积电阻率为 $13 \Omega \cdot \text{cm}$;三是胶料中炭黑粒子较少,各个粒子之间间距较大,相当于等效电路中的(c),所以此时的电阻率很大,如炭黑用量在 50 质量份以下时,其电阻率比第一种情况大 60 倍以上。

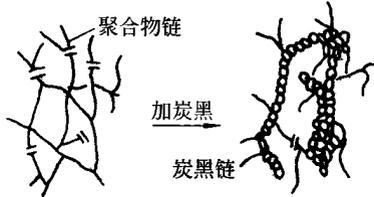


图 1-3 聚合物中炭黑形成的

链状导电通道示意

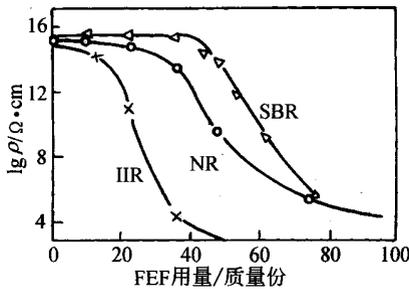


图 1-4 炭黑用量

与电阻率的关系

石墨为结晶的层状结构,化学性质稳定,纯度高,导电性强,体积电阻率可达 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,但石墨与橡胶的结合能力差,多次弯曲会使橡胶导电性能下降,其加工性能亦不好,故宜与导电炭黑并用。

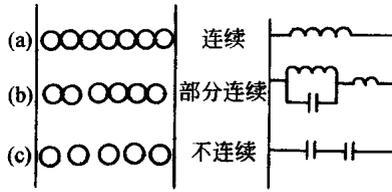


图 1-5 炭黑用量和
等效电路的关系

在碳纤维中,端头稍蜷缩的沥青系的碳纤维导电性较为优异。这些碳纤维被分散于橡胶基体内,相互缠结而形成有效的导电通路。

胶料基体内形成高次结构,对体现导电功能极为有益。因此导电填料的长径比适当的大一些,对导电性有利。例如,对于 ABS 为基质的导电材料,使用银粉作为导电填料时,其配合量低于 20 质量份时,复合体的电阻率就达不到 $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,而使用银箔其配合量仅为 5 质量份即可达到这一电阻率。当基体材料为橡胶时,混炼中剪切力大,往往会因剪切作用而使填料的长径比降低,此时可以考虑采用抗剪切力强的不锈钢细纤维作导电填料。

第二节 导电橡胶的配方设计

1. 橡胶的选择

导电橡胶的基体橡胶最好选择介电常数大的生胶,一般选用硅橡胶、氯丁胶、丁腈橡胶等。使用硅橡胶制作的导电橡胶,除具有导电、耐高低温、耐老化的特性外,而且工艺性能好,适于制造形状复杂、结构细小的导电橡胶制品;用于电器连结器材时,能与接触面紧密贴合,准确可靠,富有弹性并可起到减震和密封的作用。上述这些特点,为一般导电橡胶所不及。在与油相接触的环境中使用的导电橡胶,最好选用耐油橡胶,如丁腈橡胶、氯醇橡胶、氯丁橡胶等。下面以硅橡胶作为导电橡胶的基质材料,来说明导电硅橡胶的配方设计。

2. 导电填料的选择

以甲基乙基硅橡胶(MVQ)为基胶,DCP作交联剂,分别加入工艺上最大允许用量的乙炔炭黑、碳纤维、石墨、铜粉、铝粉、锌粉作导电填料,测定其二段硫化胶在室温下的体积电阻率,作为判断导电性的指标。试验结果见表1-2。

表1-2 不同填料对导电硅橡胶导电性的影响

填料名称	乙炔炭黑	碳纤维 (粘胶)	石墨 (橡胶级)	铜粉 (200目)	铝粉 (120目)	锌粉 (200目)	白炭黑 (4#)
允许加入量/份	80	60	100	170	100	170	40
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	1.3	1.3	2.8	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	2.5×10^{15}
拉伸强度/MPa	4.2	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6	10.0

试验结果表明,以乙炔炭黑、碳纤维、石墨为填料的硅橡胶导电性能较好,体积电阻率只有 $1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$;而以铜粉、铝粉、锌粉为填料的硅橡胶,体积电阻均大于 $105 \Omega \cdot \text{cm}$ 。但是碳纤维和石墨在硅橡胶中的补强效果差,工艺性能也不如乙炔炭黑。

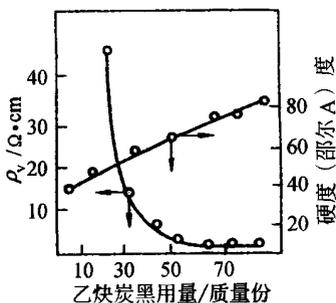


图1-6 乙炔炭黑用量与MVQ

体积电阻率和硬度的关系

随乙炔炭黑用量增加,硫化胶的体积电阻率降低,见图1-5。当乙炔炭黑在30质量份以下时,体积电阻率随炭黑用量增加而迅速降低。当乙炔炭黑达到30质量份以上时,体积电阻率缓慢降低。当乙炔炭黑超过60质量份时,电阻率变化很小。随乙炔炭黑用量增加,硬度几乎呈线性增加。硫化胶的回弹性、扯断伸长率、拉伸强度和撕裂强度与乙炔炭黑用量的关系,如图1-7所示。

近年来,采用国产的具有中空结构的导电炭黑(华光导电炭黑)在硅橡胶中进行一系列的对比试验。试验结果表明,华光导电炭黑的导电性能优于导电炭黑N472,见表1-3。

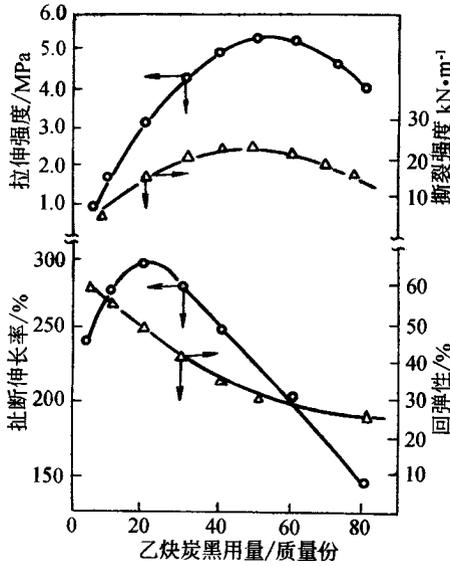


图 1-7 乙炔炭黑用量与

MVQ 硫化胶物理性能的关系

两种导电炭黑硫化胶的性能对比

表 1-3

性能	华光导电炭黑	N472 导电炭黑
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	100 ~ 101	$10^2 \sim 10^3$
拉伸强度/MPa	5.7	2.8
扯断伸长率/%	308	344
硬度(邵尔 A)度	60	30

由表 1-3 可见,当两种导电炭黑用量相同(均为 20 质量份)时,华光导电炭黑的电阻率比 N472 低 2 个数量级。

使用华光特 HG-4 型导电炭黑与乙炔炭黑(ACET)的对比试验结果见表 1-3。华光导电炭黑与乙炔炭黑、ISAF 炭黑、纤维态导电填料(纳米导电纤维)Nano-F 的对比试验结果,见图 1-4。

表 1-4 华光导电炭黑和乙炔炭黑对硫化胶性能的影响

性能	华光 HG-4 型导电炭黑用量 /质量份					乙炔炭黑用量 /质量份			
	0	5	8	11	14	15	20	25	30
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	7.8	8.9	4.1	3.5	8.1	7.1	8.4	4.9	9.6
	$\times 10^{13}$	$\times 10^8$	$\times 10^6$	$\times 10^5$	$\times 10^4$	$\times 10^6$	$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^4$
拉伸强度/ mPa	6.5	6.0	5.7	5.1	4.0	6.0	5.6	5.3	4.7
扯断伸长率/%	480	326	310	273	197	370	330	283	248
硬度(邵尔 A)/度	52	67	74	80	85	65	68	70	74

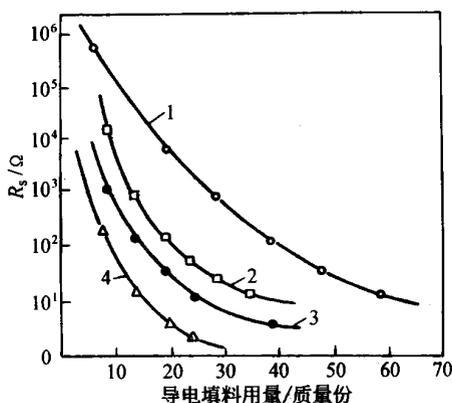


图 1-9 华光导电炭黑(HC)及其他导电填料填充的 MVQ 混炼胶的表面触点电阻

1- ISAF 2- Nano-F 3- 乙炔炭黑 4- HG 炭黑

由图 1-9 可以看出,华光导电炭黑(HG)的用量仅为乙炔炭黑的 1/2,中超耐磨的 1/4, Nano-F 的 2/5, 就可以达到相同的导电水平。华光导电炭黑导电性能好的原因,在于它具有中空结构,结构度高、比表面积大。华光导电炭黑用量达到 20 质量份后,胶料电阻的变化趋于平缓,说明此时已达临界含量,链状导电通道已经形成。华光炭黑在硅橡胶中的用量,以 22~25 质量份时较为适宜。

随导电炭黑用量增加,硫化胶的导电性提高,但力学性能下降。华光导电炭黑的导电性能虽然优异,但工艺性能较差,随其用量增加,胶料的门尼粘度显著增大,见图 1-10。

当用量达到 30 质量份时,胶料的门尼粘度大于 100,流动性很差。用量达到 40 质量

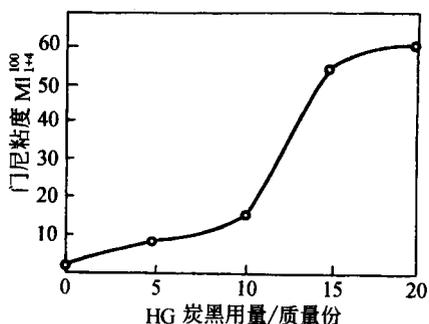


图 1-10 HG 炭黑用量与混炼胶门尼粘度的关系

份时,混炼胶变成碎末,无法出片。为了改善其工艺性能和力学性能,可采用华光导电炭黑与乙炔炭黑并用,并用结果见表 1-5。

表 1-5 华光导电炭黑(HG-4)与乙炔炭黑(ACET)并用对硫化胶性能的影响

性能	HG-4/ACET 并用比				
	3/27	3/30	3/33	3/37	5/35
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	2.3×10^{-3}	3.6×10^{-3}	3.2×10^{-3}	2.8×10^{-3}	2.6×10^{-3}
拉伸强度/MPa	4.0	3.6	3.1	2.9	2.6
扯断伸长率/06	218	207	203	187	168
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	6.3	6.2	5.6	5.3	5.3
硬度(邵尔 A)/度	75	76	78	80	82

3. 硫化体系

乙炔炭黑粒子表面的不配对电子易形成 π 电子,消耗酰基过氧化物产生的游离基,故酰基过氧化物如过氧化苯甲酰(BP)、2,4-二氯过氧化二苯甲酰(DCBP)均不能使乙炔炭黑填充的导电硅橡胶交联。芳基和烷基过氧化物,如过氧化二异丙苯(DCP)、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷(DBPMH)等均能使乙炔炭黑填充的导电硅橡胶交联,由于 DCP 比 DBPMH 便宜,所以用 DCP 作导电硅橡胶的交联剂较为适宜。

交联剂 DCP 用量对乙炔炭黑填充的硅橡胶体积电阻率的影响,如图 1-11 所示。当 DCP 用量在 1 质量份以下时,体积电阻率随 DCP 用量增加而下降。当 DCP 用量在 1~3 质量份时,二段硫化胶的体积电阻率基本上变化不大,都在 $3 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间。这说明交联

剂达到一定剂量后,对乙炔炭黑填充的导电硅橡胶的导电性能影响不大。经 $200^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 老化后,导电硅橡胶的体积电阻率不受 DCP 用量的影响。DCP 用量在 1~3 质量份时,老化后的电阻率均在 $2.5\Omega \cdot \text{cm}$ 左右。老化后的体积电阻率比二段硫化胶要低,说明热老化对改善导电硅橡胶的导电性能有利。

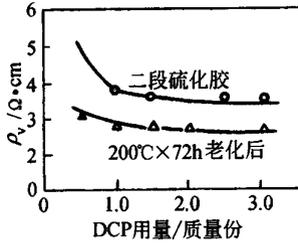


图 1-11 DCP 用量对导电硅橡胶导电性的影响

华光导电炭黑有迟延硫化的作用,当用量超过 15 质量份时,会明显迟延硅橡胶的硫化。因此在使用该导电炭黑时,随炭黑用量增加,硫化剂的用量也应相应的增加。例如华光导电炭黑的用量为 30 质量份时,硫化剂用量增加到 4 质量份以上,硅橡胶才能交联。

第二章 磁性橡胶

磁性橡胶是以橡胶或热塑性弹性体为基体,加入磁性固体粉末而制成的一种功能性复合材料。磁性粉未经加工后,由不显示各向异性的多晶变成各向异性的单晶,使橡胶中非定向状态的单晶粒子在强磁场的作用下,于橡胶基体内产生定向排列,并能在一定的方向显示出磁性。这种橡胶称之为磁性橡胶。磁性橡胶可分为如下四类:①各向同性磁性橡胶,最大磁能积 $2.390 \sim 3.980\text{kJ/m}^3$;②各向异性磁性橡胶,最大磁能积 $7.960 \sim 11.140\text{kJ/m}^3$;③软磁铁氧体磁性橡胶,吸波材料;④液体磁性橡胶,密封材料。在上述四类磁性橡胶中,以各向同性磁性橡胶的应用最为广泛,它主要用于各种冰箱、冷藏柜、冷藏车的门封磁条,高层建筑物的钢窗密封,以及记录仪、铁粉过滤、磁性搬运、非接触式轴承、吸脱方便的标记、指示板、医疗器械等。

第一节 磁性橡胶的磁性与磁粉的特性

磁性是物质的基本属性之一,按其在外磁场作用下呈现的不同磁性,可分为抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性物质。铁磁性和亚铁磁性物质为强磁性物质,其余为弱磁性物质。实用的磁性材料为强磁性物质,按其特征和用途常分为硬磁、软磁和永久磁性材料。硬磁材料的矫顽力高,经饱和磁化后,能储存一定的磁性,在较长的时间内保持强而稳定的磁性,在一定的空间内提供恒定的磁场。磁性材料的磁性能,取决于它们的结晶构造、结晶形状、粒子尺寸以及它们的均匀性。

磁性橡胶的磁性,来源于橡胶中的磁性材料填充剂。一般说来,在磁场下能呈现磁性,而对橡胶又不起破坏作用的固体粉末都可作磁性填充剂。但是,磁性橡胶的要求是在磁化后能保持磁性,并且能牢固地吸着在铁板上面的永磁材料,而且要能大量填充在橡胶

中。并非所有的可磁化粉末均能满足上述要求。实际上有价值的磁性材料极为有限,主要有铁氧体型粉末磁性材料和金属粉末磁性材料。铁氧体的化学式为 $M \cdot 6Fe_2O_3$ (M 为 Ba、Sr、Pb 等二价金属),其原料是炼铁时的副产品,价格低廉,因而是常用的磁性材料。金属型粉末磁性材料具有其他磁性材料所没有的强磁性,其中主要有钽钴及铈钴等稀土类磁性材料。这种磁性材料价格昂贵,只用于在小空间内产生大磁场的场合下。

用作磁性橡胶的铁氧体磁粉主要有钡铁氧体和锶铁氧体两种。在磁性能方面,钡铁氧体稍逊于锶铁氧体。但钡铁氧体资源丰富、价格低廉,所以一般各向同性磁性橡胶多采用这种磁粉。这种铁氧体磁粉是一种六角形的片状晶体,见图 2-1。其长径比为 5~20,C 轴为易磁化轴,在外磁场作用下,易磁化轴很容易沿磁场方向排列取向,这是获得各向异性永磁复合材料的主要因素。磁粉的取向也可通过压延、挤出等机械方法来实现,即通过机械方法使磁粉的 C 轴沿一定的方向取向排列,如图 2-2 所示。材料通过辊筒时,由于剪切力作用,靠磁粉的长径比经过反复压延可获得一定的取向排列。这种方法,也适合于制作各向同性磁性橡胶。

磁粉的磁性能取决于磁粉的配方及工艺。配方及工艺不同,得到的磁粉磁性能也不同。不同磁性能的磁粉,会直接影响磁性橡胶的表面磁感应强度。表 2-1 是两种不同配方的磁粉制成的磁性橡胶的磁性能。图 2-1 是表 2-2 中的两种磁粉含量与表面磁感应强度的关系。

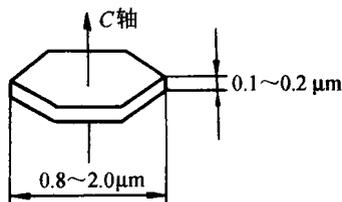


图 2-1 钡铁氧体的典型形状
不同配方磁粉的磁性橡胶的磁性能

表 2-1

磁粉 配方	磁粉内禀矫顽力 $/kA \cdot m^{-1}$	最大磁积能 $/kJ/m^3$	剩磁 $/T$	矫顽力 $/kA \cdot m^{-1}$
配方 1	254.65	5.253	0.170	103.45
配方 2	183.03	3.262	0.140	81.17

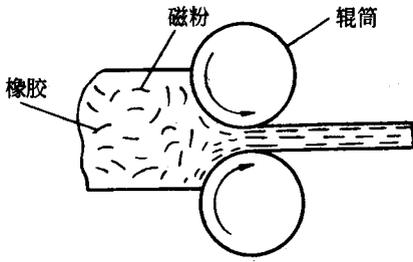


图 2-2 磁粉的机械取向

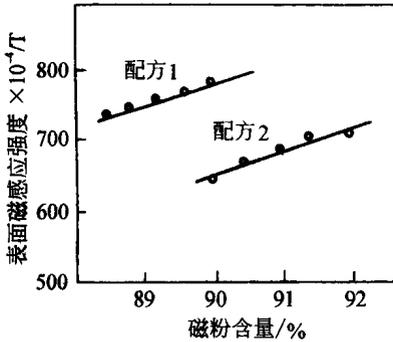


图 2-3 不同配方磁粉含量与表面磁感应强度的关系

由图 2-3 可见,在磁粉含量相同时,磁粉的磁性能高,所制成的磁性橡胶表面磁感应强度也高。

第二节 磁性橡胶的配方设计

1. 橡胶的种类对磁性橡胶性能的影响

生胶类型对磁性橡胶磁性和物理性能的影响见表 2-2。

表 2-2 生胶对磁性橡胶性能的影响

性能	NR			CR		
	钡铁氧体	钴铁氧体	铁铁氧体	钡铁氧体	钴铁氧体	铁铁氧体
铁氧体磁粉						
拉伸强度/MPa	11.0	12.9	9.8	7.9	11.8	7.4
扯断伸长率/%	540	410	310	800	750	650
扯断永久变形/%	30	33	75	38	146	130
硬度(邵尔 A)度	55	75	83	58	70	75
磁性对比值	0.94	1.0	0.94	1.0	1.43	1.43

结果表明,橡胶的磁性基本上与聚合物的类型无关,但胶种对物理性能影响很大。由于氯丁橡胶的磁通量略高,分子极性较大,有利于各向异性晶体粒子有规则的排列,因此呈现出较大的磁性。此外,硫黄对磁性晶体的有规则排列是不利的,而一般氯丁橡胶不用硫黄硫化。在选择生胶种类时,要根据制品的使用要求,如耐化学腐蚀性、电磁性能、物理性能等。若对强伸性能要求不高,这时的选择准则是能够填充尽可能多的磁粉,所以选择既能大量填充磁粉,而又不丧失曲挠性能的橡胶是十分重要的。各种橡胶每100质量份生胶中可填充的磁粉质量份数为:天然橡胶2200;丁基橡胶2600;氯丁橡胶1400;丁腈橡胶1800;氯磺化聚乙烯1600;聚硫橡胶850。试验发现,当磁粉的填充量很大时,以天然橡胶为基础的磁性橡胶综合性能较好,用氯化聚乙烯橡胶制备的磁性橡胶性能也很好。用液体橡胶为原料制作的磁性橡胶,工艺简单,用少量磁粉就能获得同干胶高填充量相近的磁性能,是一种很有前途的磁性橡胶制造工艺。

2. 磁粉的粒径和含量对磁性橡胶性能的影响

磁性橡胶的磁性主要取决于它的磁性填料——磁粉。这不仅与磁粉本身的磁性能有关,而且还与磁粉的粒径、含量有关。图示出磁性橡胶中的磁粉含量与表面磁感应强度的关系。由图可见,磁性橡胶的磁性随磁粉含量的增加而增大,但磁粉填充量的多少,则取决于磁粉的粒径。当磁粉的平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时,磁性橡胶中磁粉含量约为86%,其成型困难,物性差,此时表面磁感应强度只有0.051T;当磁粉的平均粒径大于 $1\mu\text{m}$ 时,磁性橡胶中的磁粉含量可达90%以上,表面磁感应强度较高,并且有较好的加工性能和物性。这是由于磁粉的粒径越小,其比表面积越大。当磁粉含量超过一定限度时,橡胶基体就不能包覆全部磁粉表面,结果导致成型困难和物性下降,甚至失去使用价值。所以磁粉平均粒径的大小至关重要,它直接影响磁性橡胶的磁性及物理性能。用于磁性橡胶的磁粉粒径以 $1\sim 2.5\mu\text{m}$ 较为适宜。

随磁粉含量增加,磁性橡胶拉伸强度的变化如图2-5,扯断伸长率的变化如图2-6。

磁性橡胶单位面积吸着纯铁质量的性能,也是衡量磁性橡胶磁性能的重要指标。随磁粉含量增加,磁性橡胶对纯铁的吸着质量和相对密度呈线性增加,见图2-7和图2-8。

3. 充磁的磁场强度及充磁方式对磁性橡胶性能的影响

磁性材料内部的原子磁矩,在没有外磁场作用时,对外不显示磁性。在外磁场的作用

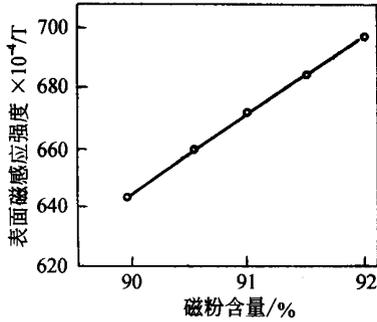


图 2-4 磁粉含量与表面磁感应强度的关系

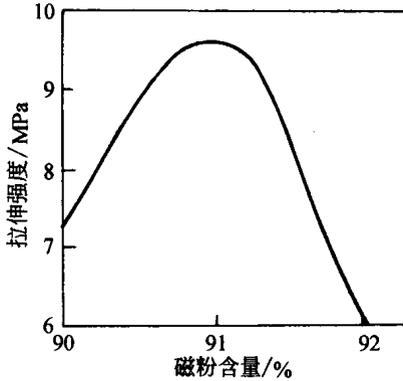


图 2-5 磁粉含量与拉伸强度的关系

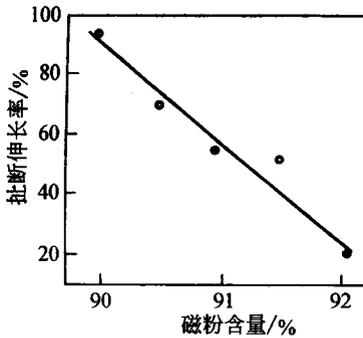


图 2-6 磁粉含量与扯断伸长率的关系

下,原子磁矩从不同的方向改变到和外磁场方向一致或接近磁场方向时,对外则显示出磁性。外磁场强度直接影响磁矩的取向度,即磁性橡胶的磁性。随充磁电压增加,磁场强度增强,磁性橡胶的表面磁感应强度也随之增大,见图 2-9。一般要求充磁的磁场强度在 795.80 ~ 954.90kA/m 之间。

充磁方式不同,磁性橡胶的表面磁感应强度也不同。反向双载导体充磁,可使两个

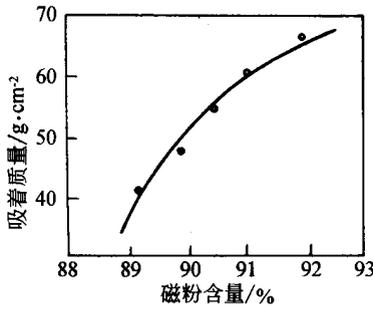
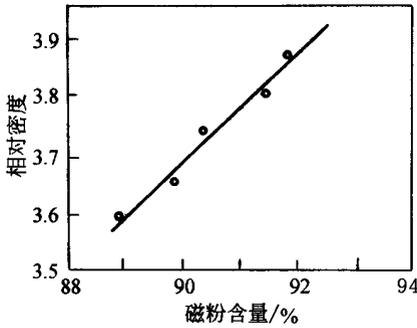


图 2-7 磁粉含量与吸着质量的关系



导体之间的磁性橡胶表面的磁道密度提高,从而增加了表面磁感应强度,见表 2-3。

表 2-3 不同充磁方式的表面磁感应强度

充磁方式	磁性橡胶厚度/mm	表面磁感应强度/T
单载流导体	3	0.059
双载流导体	3	0.078

充磁时间对磁性橡胶的磁性能基本没有影响。因磁矩的取向是在极短的时间内完成的,在外磁场强度足够大时,磁性能瞬间就可以达到饱和值。

4. 磁粉的表面处理对磁性橡胶性能的影响

通常铁氧体磁粉都是亲水性的无机填料。它们与橡胶基体的亲和性差,大量填充后会使得磁性橡胶的物理性能恶化,特别是柔韧性变坏,扯断伸长率急剧下降(见图 2-9)。为了改善铁氧体磁粉与橡胶的亲和性,可采用硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂对磁粉进行表面改性处理。经偶联剂表面处理的磁粉,可增加磁粉的亲有机性,改善了与橡胶基体的亲和力,从而提高了磁性橡胶的物理性能,见表 2-4。其表面处理按橡胶工业常规的无机填料表面处理方法进行,偶联剂的用量一般为磁粉用量的 0.5% ~ 1.5%。

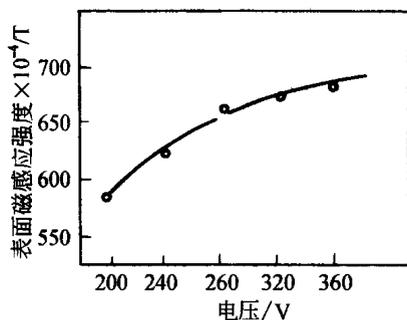


图 2-9 充磁电压与表面磁感应强度的关系

表 2-4

磁粉表面处理对磁性橡胶性能的影响

性能	钡铁氧体 400 份		钡铁氧体 600 份	
	未处理	处理	未处理	处理
拉伸强度/MPa	4.2	5.7	2.5	2.9
扯断伸长率/%	355	485	160	310
扯断永久变形/%	23	36	10	29
硬度(邵尔 A)度	72	55	81	70
磁性对比值	0.46	0.64	0.62	1.0

注:基本配方为天然橡胶 100,硫黄 2,促进剂 1.4,防老剂 1,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,软化剂适量。

第三章 阻燃橡胶

所谓阻燃橡胶,是指能延缓着火、降低火焰传播速度,且在离开外部火焰后,其自身燃烧火焰能迅速自行熄灭的橡胶。一般聚合物属于可燃性材料,而研究和评价聚合物材料可燃性的方法有很多,例如:动力法(根据燃烧速度或引燃速度以及火焰扩散速度来评价)、热量法(根据燃烧热和可燃性指标等)、温度法(根据着火温度和自燃温度等)、浓度法(根据燃烧所产生的混合物组分的浓度)。但是这些方法相关性差,不同测试方法测得的结果可能不同,甚至是相互矛盾的。评价聚合物可燃性,最常用的方法是氧指数法。氧指数表示试样在氧气和氮气的混合物中燃烧时所需的最低含氧量。氧指数越大,表示聚合物可燃性越小,阻燃性能越好。一般是氧指数(OI)大于27%的为高难燃材料,如聚四氟乙烯、聚氯乙烯等;OI < 22%的为易燃材料,如天然橡胶、聚乙烯、三元乙丙橡胶等;OI在22%~27%范围内的为难燃材料,如氯化聚乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺等。在10012、200E和300℃时的氧指数值,为25℃时氧指数值的92%、78%和55%,且与聚合物的组成无关。目前已经确定了根据聚合物的结构式来计算氧指数的经验公式。

在一定的温度下,物质与空气中的氧发生化学反应,产生热和光的现象称之为燃烧。燃烧的基本条件是:具有可燃物、氧(空气)和一定的温度。

高分子材料的燃烧是一个复杂的物理、化学反应过程,可分为如下五个阶段。

①受热熔融:开始是外面的热源完成最初的加热,但以后便由燃烧时的放热反应来继续向聚合物供热。聚合物受热后,物理性能急剧降低,继之软化成粘稠状。

②降解:大分子的破坏从最弱的化学键开始。温度继续升高时,大多数化学键发生断裂破坏,从而导致整个大分子链断裂解体。

③分解:进一步受热,断裂的分子链开始分解,产生出可燃性气体(甲烷、乙烷、乙烯、甲醛、丙酮和一氧化碳等)、不燃性气体(卤化氢、二氧化碳等)、液体(部分已分解的聚合物)、固体残余物(炭化物)、聚合物碎片或漂浮的固体颗粒(烟)。分解产物的成分,与聚合

物材料的成分、温度和升温速度及能否排出挥发性热分解产物有关。

④燃烧 :由于聚合物分解生成的可燃性气体 ,与空气中的氧相互作用而发生化学反应 ,放出热和光即燃烧。燃烧的程度 ,取决于燃烧区可燃性气体和氧气的供给情况。

⑤延燃 燃烧放出的热 ,促使材料的固态、液态和气态温度上升 ,进一步引起聚合物材料分解 ;在有充足的空气供给条件下 ,使燃烧继续维持并传播。

高分子材料受热后 ,分解出各种可燃性气体物质。这些可燃性气体物质进一步分解 ,产生活性很大的 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 。这些自由基能立即与其他分子反应 ,生成新的自由基。高分子材料的燃烧速度 ,与产生活泼自由基 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 有十分密切的关系。其燃烧过程是个连锁反应的恶性循环过程。

聚合物燃烧过程中存在四个区域 :一是聚合物材料区。聚合物的低分子热分解和热氧分解产物 ,从聚合物中分离出来 ,进入外部环境。由于热量大量损失、燃烧速度降低时 ,聚合物材料将碳化 ;有空气流通时 ,可能出现无焰燃烧。碳化后的焦化残留物将阻止聚合物材料继续燃烧。二是气态预燃区。在该区域 ,低分子分解产物受热 ,继续分解 ,被氧气氧化并与自由基相作用。三是火焰区。在该区域 ,可燃性低分子产物积聚到足够的浓度 ,并由于燃烧放热 ,温度急剧升高。四是燃烧产物区。在该区域 ,反应产物和周围较冷的介质相混合。

综上所述 橡胶的燃烧 ,实质上是在高温下橡胶发生分解 ,生成可燃性气体 ,进而在氧和热的作用下发生燃烧。所以 ,阻燃的主要方法是断绝燃烧时所需要的氧气或隔离热源。提高橡胶制品阻燃性 ,可以从两个方面考虑 :一方面要设法抑制橡胶高温分解所产生的可燃性气体 ,例如加入卤素化合物 ,使之产生难燃性气体 ,以隔离热源和氧气 ;另一方面是尽可能降低体系温度、吸收热量 ,例如加入氢氧化铝 ,它在受热时放出结晶水、吸收热量或提高热传导性 ,也可起到阻燃作用。当然还应选用自身阻燃性好、氧指数高、耐热性好、与阻燃剂和填充剂相容性好、燃烧传播速度较低的材料作为主体材料。

第一节 主体材料的选择

阻燃橡胶的主体材料多选用难燃橡胶、难燃树脂或两者并用 ,其阻燃性能与橡胶或树

脂的结构有密切关系。各种烃类化合物的阻燃性如表 3-1 所示。脂肪烃的氧指数(OI)与其碳原子数(碳链长度)关系不大,而芳香烃的氧指数却随苯环数量增加而迅速增大,例如苯的 OI 为 16.3%,而聚苯的 OI 则为 32%,增加近一倍。

表 3-1 部分烃类化合物的氧指数

脂肪烃	OI/%	芳香烃	OI/%
正戊烷	15.6	苯	16.3
正己烷	15.5	联苯	17.7
正癸烷	16.0	三联	18.3
正十六烷	15.5	四联苯	26.10
石蜡	17.3	聚苯	32.0

在有机化合物中引入不同的官能团,对化合物的阻燃性将产生不同的影响,见表 3-2。

由表 3-2 可见,引入 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-COOH$ 等基团后,对其氧指数没有多大影响,如苯胺、苯酚、苯甲酸与苯的氧指数相差不多。但引入卤素却能显著提高其氧指数,如氯苯、溴苯都比苯的氧指数高得多。卤素引入的数目越多,氧指数越高,阻燃性越好。如二氯苯、三氯苯、四氯苯与苯相比,随氯含量增加,其氧指数增大,阻燃性变好。橡胶与树脂阻燃性能与其结构同样有密切的关系。含卤素、苯环或共轭双键的橡胶,氧指数高,如氯丁橡胶的氧指数为 33,属难燃橡胶非极性烃类橡胶的氧指数最低,如三元乙丙橡胶的氧指数只有 20,属于易燃橡胶。树脂分子链中含有苯环和卤素的,其氧指数较高,阻燃性较好。例如聚氯乙烯的氧指数比聚乙烯高 50%,聚四氟乙烯的氧指数比聚乙烯高 75%。因此,阻燃橡胶的主体材料应选择氯丁橡胶、氯磺聚乙烯、氯醇橡胶、氯化聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯等含卤聚合物。硅橡胶也是较好的耐燃聚合物。常用橡胶和树脂的氧指数见表 3-2。

第三章 阻燃橡胶

表 3-2 部分取代苯的氧指数

取代基	OI/%	代基	OI/%
苯	16.3	氧苯	19.6
硝基苯	13.2	对氯苯酚	21.0
邻氯硝基苯	15.2	邻氧苯酚	21.1
苯胺	16.3	对二氯苯	21.9
苯酚	17.0	三氧苯	30.1
苯甲酸	15.1	1,2,4,5-四氯苯	45.0
甲苯	17.0	溴苯	23.0
邻二甲苯	17.6	邻溴甲苯	24.5
间二甲苯	17.6	对溴甲苯	23.6
苯甲酰胺	17.4	碘苯甲酸	23.7

表 3-3 常见聚合物的氧指数

树脂	OI/%	橡胶	OI/%	橡胶	OI/%
PE	18	BR	18	EGO	20 ~ 33
PP	18	SBR	18	NBR	17 ~ 25
尼龙纤维	20 ~ 22	IR	18	EPDM	20
聚酯纤维	20 ~ 22	EPR	18	FKM	42
聚酰胺	22 ~ 28	CR	26.3	IIR	18 ~ 19
聚酰亚胺	36.5	CSM	25	Q	20 ~ 43
聚氯乙烯	45 ~ 60	CPE	30 ~ 35		
偏二氯乙烯	60				
聚四氟乙烯	79				

阻燃橡胶胶种选择应注意如下三项标准：①橡胶本身具有阻燃性；②燃烧时发热量小；③具有优良的高温耐热性。

第二节 阻燃剂及其阻燃机理

能够延迟或阻止高分子材料燃烧的配合剂，叫阻燃剂。在橡胶中加入阻燃剂是制造

阻燃橡胶制品最常用的方法。如前所述,橡胶的燃烧是个恶性循环过程,即橡胶受高温外热作用而分解,分解后产生的可燃性气体与空气中的氧作用,发生燃烧;燃烧后又有大量热量产生,从而加剧了这一循环过程。加入阻燃剂的目的,在于阻止这一循环过程的形成。阻燃剂能抑制高聚物裂解产生的自由基,或者隔绝氧气向聚合物燃烧表面扩散,或产生能冲淡燃烧气体的惰性气体,也可能在高聚物表面形成隔离膜,隔绝热能向聚合物纵深传递,以抑制其温度升高。

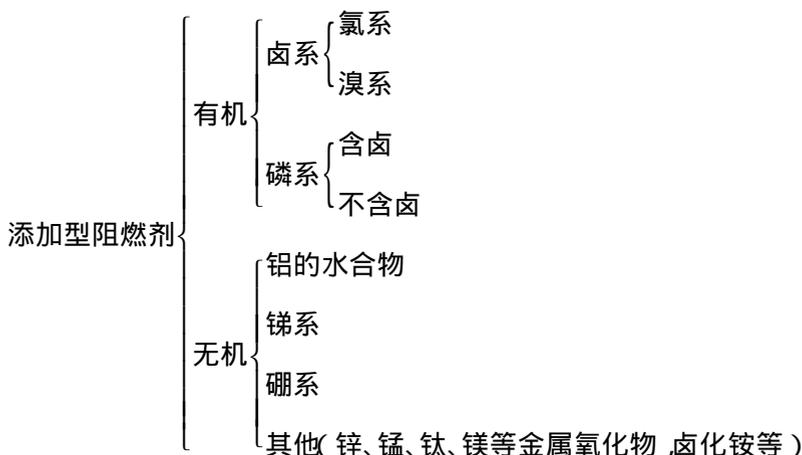
阻燃剂按其使用方法,可分为反应型和添加型两大类。

1. 反应型阻燃剂

反应型阻燃剂作为中间体(环氧中间体、聚酯中间体、聚碳中间体、苯乙烯中间体),在 高分子材料合成过程中参加反应,它键合到高分子的分子链上起阻燃作用。因此,反应型 阻燃剂比较稳定,阻燃作用较持久,可避免喷霜、析出等问题,并可减少对高聚物物理性能 的影响,而且毒性小,是一种较为理想的阻燃剂。但由于这种阻燃剂操作及加工工艺比较 复杂,实际使用并不普遍,目前仅用于环氧树脂、聚酯、聚氨酯等,仅占阻燃剂用量的 10% 左右。

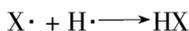
2. 添加型阻燃剂

它是在高分子材料加工过程中,通过物理机械方法,与高分子材料混合在一起。其热 分解温度要高于高聚物的加工成型温度(约高 30℃)。如果阻燃剂的分解温度低于加工 成型温度,在加工过程中即行分解,不但达不到阻燃效果,还会产生污染;相反,如果阻燃 剂的热分解温度过高,使用中则不能充分发挥其阻燃效率。添加型阻燃剂按其化学组成 可分为以下几种:



(1) 有机阻燃剂 有机阻燃剂可分为卤系和磷系两大类。卤系阻燃剂中 , 主要是氯和溴的化合物。卤系阻燃剂在分解区、预燃区和火焰区 , 均有良好的阻燃效果 : 第一 , 含卤气体可抑制燃烧 , 能和火焰中的自由基发生化学作用 ; 第二 , 含卤气体能生成防护层 , 阻止氧气和热向聚合物扩散 ; 第三 , 卤素可使大量双键进行化学反应 , 造成聚合物的残留物增多 , 有利于碳化。卤系阻燃剂的阻燃性与其结构有关 , 其阻燃效果由大到小的顺序是 : 脂肪族卤化物 > 脂环族卤化物 > 芳香族卤化物。脂肪族卤化物的碳 - 卤键强度较低 , 能够在较低的温度下熔化和分解 , 是最有效的阻燃剂。脂环族卤化物的碳 - 卤键强度比脂肪族卤化物大 , 相应的阻燃性也低一些。芳香族卤化物的碳 - 卤键强度最大 , 因而其阻燃性最弱 , 但其稳定性最好 , 可达 315℃。

卤系阻燃剂的反应机理为 : 卤化物受热分解放出卤化氢 , 卤化氢能及时与易燃自由基 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 反应 , 生成一个反应性较弱的 $X\cdot$, 从而降低了 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 的浓度 , 在火焰区起到阻燃作用。同时 , 卤化氢还能稀释和屏蔽可燃性气体 , 从而起到阻燃作用。如果生成的卤原子 ($X\cdot$) 与烃、羟基自由基、氢原子反应 , 则重新生成卤化氢 , 又可进一步起阻燃作用。



$X \cdot + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3 \cdot$ 式中的 X 为卤素氯或溴。

①氯系阻燃剂 :最常用的是氯化石蜡、全氯环戊癸烷和氯化聚乙烯。在我国 ,氯化石蜡价廉易得 ,应用最为广泛。氯化石蜡的含氯量一般为 40% ~ 70% ,其中含氯低的为液态 ,含氯高的为固态。全氯环戊癸烷含氯量高达 78.3% ,阻燃效果更好些 ,但价格高、产量小 ,应用不广。氯化聚乙烯含氯量为 30% ~ 40% ,既是阻燃剂 ,又是含氯的高分子材料 ,可以单独用于制造阻燃制品。含氯阻燃剂的阻燃效果虽然很好 ,但毒性较大 ,不符合无烟、低毒的要求 ,因此其用量有减少的趋势。

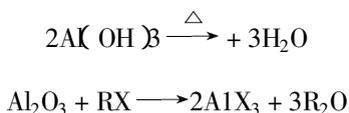
②溴系阻燃剂 :其阻燃机理与氯系相同 ,但由于 H - Br 键比 H - Cl 键键能小 ,反应速率大 ,活性强 ,因此溴系阻燃剂在燃烧时 ,捕捉自由基 $H \cdot$ 和 $OH \cdot$ 的能力较氯系阻燃剂强 ,阻燃效果比氯系高 2 ~ 4 倍 ,而且受热分解产生的腐蚀性气体毒性小 ,在环境中残留量少 ,达到同样阻燃效果时的用量少 ,对制品的加工和使用性能影响较小。因此 ,溴系阻燃剂是卤系阻燃剂中最为重要、发展最快的一种。常用的溴系阻燃剂有 :四溴乙烷、四溴丁烷、六溴环十二烷、六溴苯、十溴联苯、十溴二苯醚、四溴双酚 A 等。其中四溴双酚 A 和十溴二苯醚 ,以其在加工中热稳定性好、毒性低 ,而受到人们的重视。溴系阻燃剂与氯系阻燃剂相比价格较贵。

③磷系阻燃剂 :使用含磷阻燃剂时 ,可能进行氧化反应 ,随后脱水 ,生成水和不可燃性气体及炭 ,在聚合物表面形成由炭和不挥发的含磷产物组成的保护层 ,降低了聚合物材料的加热速度。磷酸酯 ,尤其是含卤素的磷酸酯是磷系阻燃剂中重要的一类 ,在常温下多数为液体 ,有增塑作用 ,但有毒、发烟大、易水解、稳定性较差 ,在固相和液相中均有阻燃作用。磷酸酯在燃烧时分解生成的磷酸 ,在燃烧温度下脱水生成偏磷酸 ,偏磷酸又聚合生成聚偏磷酸 ,呈粘稠状液态膜覆盖于固体可燃物表面。磷酸和聚偏磷酸都有很强的脱水性 ,能使高聚物脱水炭化 ,使其表面形成炭膜。这种液态和固态膜可以阻止 $HO \cdot$ 、 $H \cdot$ 逸出 ,起到隔绝空气而阻止燃烧的效果。同时 ,磷和卤素起作用生成卤化磷 ,这是不可燃性气体 ,不仅可以冲淡可燃性气体 ,而且由于浓度较大 ,可笼罩在可燃物周围 ,起隔离空气的作用。此外 ,卤化磷还可捕捉自由基 $HO \cdot$ 和 $H \cdot$,从而起到阻燃的作用。常用的磷酸酯类阻燃剂有 :磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸甲苯二苯酯(CDPP)、磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三辛酯(TOP)、磷酸三芳基酯、辛基磷酸二苯酯(DPOP)等。其中 ,辛基磷酸二苯酯被美国 FDA(食品医药

局)确认为磷酸酯中唯一的无毒阻燃增塑剂,允许用于食品医药包装材料。磷酸酯类阻燃剂对含有羟基的聚氨酯、聚酯、纤维素等高分子材料的阻燃效果非常好,而对不含羟基的聚烯烃阻燃效果较小。含磷阻燃剂的最宜用量和聚合物的类型有关,燃烧时不生成炭的聚合物用量较高。与卤系阻燃剂相比,磷系阻燃剂可提高硫化胶的耐寒性,对硫化胶的耐热性降低较少。

(2)无机阻燃剂 无机阻燃剂热稳定性好,燃烧时无有害气体产生,符合低烟、无毒要求,安全性较高,既能阻燃又可作填充剂降低材料成本。鉴于无机阻燃剂具有上述优越性,所以近年来备受用户青睐,其用量急剧增加。常用的无机阻燃剂,主要有氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锶和硼酸锌等。

①氢氧化铝:其阻燃机理是脱水、吸热。脱水所产生的水蒸气能稀释可燃性气体,吸热则降低了燃烧系统的温度。氢氧化铝在 200℃时分解出结晶水,是吸热反应,吸热量为 1.97kJ/g。其反应如 F:



所生成的卤化铝在燃烧温度下是气体,既能停留在燃烧界面而冲淡可燃性气体的浓度,又能在火焰区捕捉燃烧自由基,从而达到较好的阻燃效果。试验结果表明,在乙丙橡胶中,随氢氧化铝用量增加,硫化胶的表观交联密度增大(见图 3-1);氧指数(OI)随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量呈线性上升,不含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的乙丙橡胶氧指数为 18.5%,而填充 120 质量份 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时,OI 为 27%,当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为 240 质量份时,OI 可达 37%,见图 3-2。图 3-3 是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量与三元乙丙橡胶硫化胶力学性能的关系。由图可见,随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量增加,硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉伸强度和扯断伸长率下降。

上述结果表明,在三元乙丙橡胶中,氢氧化铝的用量大于 120 质量份时才能成为难燃性材料。但 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量增加,硫化胶的强度明显下降(见图 3-2)。用偶联剂改性的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 拉伸强度有所提高,但氧指数稍有下降,试验结果见表 3-4。

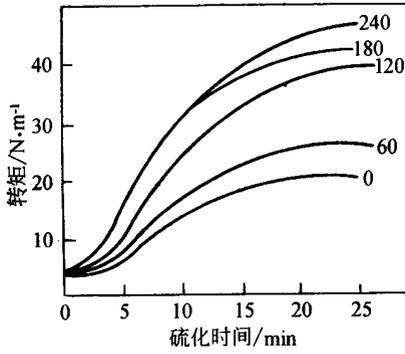


图 3-1 $Al(OH)_3$ 用量对硫化特性的影响

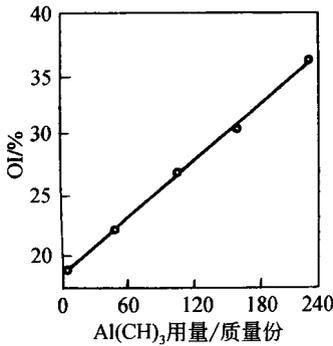


图 3-2 $Al(OH)_3$ 用量对 OI 的影响

表 3-4

偶联剂 A151 改性 $Al(OH)_3$ 对硫化胶性能的影响

性能	A151/1.5 质量份				A151/0 质量份			
	$Al(OH)_3$ 用量/质量份				$Al(OH)_3$ 用量/质量份			
	120	140	160	180	120	140	160	180
氧指数(OI)/%	26	28	29	31	27	28	30	32
硬度(邵尔 A)肢	82	83	84	86	78	89	82	86
拉伸强度 σ /Pa	8.6	6.8	5.9	5.5	6.7	6.0	5.3	4.7
扯断伸长率/%	570	550	550	520	590	560	540	530
100%定伸应力/MPa	2.30	2.33	2.71	2.82	1.45	1.52	1.64	1.70

氢氧化铝在燃烧时有余辉(无焰燃烧),使用时要根据制品的使用要求,综合考虑。氢氧化铝的粒径越小,阻燃性能越好,见图 3-5。

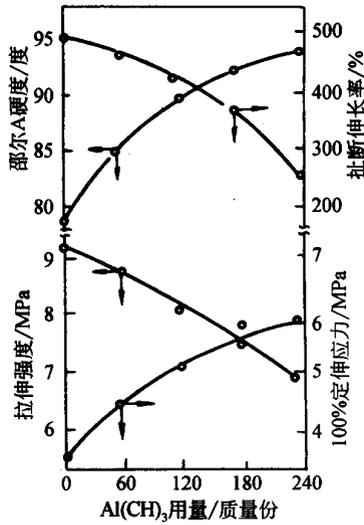


图 3-3 Al(OH)₃ 用量对硫化胶物性的影响

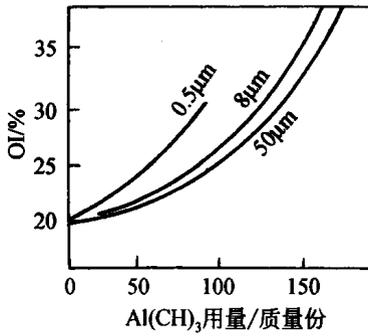
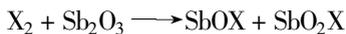
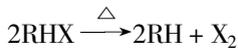
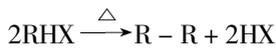
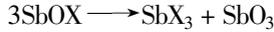


图 3-4 Al(OH)₃ 粒径对硫化胶氧指数的影响

②金属氧化物阻燃剂:氧化锑是应用最为广泛的金属氧化物阻燃剂。氧化锑对火焰的抑制作用,必须与当作活化剂的卤化物并用,发挥协同作用,才具有阻燃效力。如体系中不含卤素,则不能起到阻燃作用。卤化物受热分解,释放出氢卤酸和卤元素,它们与氧化锑反应,生成三卤化锑、氧化卤锑和水,其反应为:





反应生成的卤化锑和卤化氢起稀释可燃性气体的作用。它们的相对密度较大,覆盖在高分子材料表面上,起隔离空气的作用,并能促进炭化反应,生成的炭化层对高聚物起到隔热屏蔽作用。反应是吸热反应,可降低燃烧系统的温度。卤化氢能吸收燃烧过程中气相中的自由基 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$, 从而起到阻燃作用。另一种理论认为,三卤化锑气化进入火焰中,分解成各种锑化物和卤素自由基,前者起消散燃烧能量的作用,后者则起到改变燃烧化学过程的作用。

氧化锑-卤化物体系的阻燃效果,受卤素与锑的比例,卤化物的性能以及分解产物的种类所支配。当卤素与锑的摩尔比为 3:1 时,卤化物能迅速分解并生成卤氢酸,形成的产物全部是三卤化锑。例如氯化石蜡(含氯 70%)和氧化锑的摩尔比为 3:1 时,可形成 94% 的三卤化锑。

此外,卤化物在分解和氧化锑反应之前,必须是不挥发的,如四氯邻苯二甲酸酐在低于分解温度 255°C 时,就会升华,则与氧化锑无协同阻燃效应。氧化锑-卤化物最有效的组合,是能在高聚物的分解温度或者在此温度以上产生三卤化锑的混合物。氯化石蜡与氧化锑相组合的阻燃效果,见图 3-5。由图可见,氯化石蜡的用量在 20~25 质量份时,阻燃效果较好,在 20 质量份以下阻燃效果较差。氧化锑相对密度较大,价格较贵,用量不宜过多。

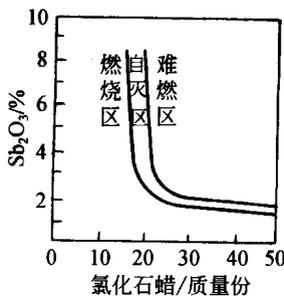
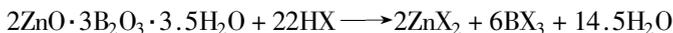
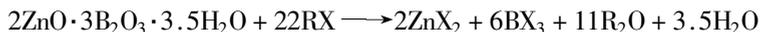


图 3-5 氯化石蜡与 Sb_2O_3 的阻燃效果

③ 硼酸锌 硼酸锌也是常用的无机阻燃剂,有以下几种 $\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{ZnO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{ZnO}\cdot 3\text{E}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。硼酸锌在 300°C 以上时能释放出大量的结晶水,起到吸热降温的作用。它与卤系阻燃剂和氧化锑并用时,有较为理想的阻燃协

同效应 ;当它与卤系阻燃剂 RX 并用接触火焰时 ,除放出结晶水外 ,还能生成气态的卤化硼和卤化锌 ,其反应如下 :



燃烧时产生的 HX 继续与硼酸锌反应 ,生成卤化硼和卤化锌。卤化硼和卤化锌可以捕捉气相中的易燃自由基 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$,干扰并中断燃烧的链锁反应。硼酸锌是较强的成炭促进剂 ,能在固相中促进生成致密而坚固的炭化层。在高温下 ,卤化锌和硼酸锌在可燃物表面形成玻璃状覆盖层 ,气态的卤化锌和卤化硼笼罩于可燃物的周围。这三层覆盖层 ,既可隔热又能隔绝空气。硼酸锌是阻燃(无焰燃烧)抑制剂 ,它与氢氧化铝并用有极强的协同阻燃效应。

第三节 其他配合剂的影响

在三元乙丙橡胶为基础的阻燃电缆胶料中 ,试验了硫化剂 DCP、共硫化剂 TAIC、HVA-2 和硬脂酸对硫化胶阻燃性能的影响。试验结果如下 :

1. 硫化剂 DCP 的影响

随 DCP 用量增加 ,三元乙丙橡胶胶料的交联密度和氧指数(OI)增大 ,见图 3-6。但 DCP 用量过大时 ,可能导致可燃性物质增加。因此 ,DCP 用量不宜太大 ,一般以 3 质量份为宜。

2. 共硫化剂的影响

共硫化剂 TAIC(异氰脲三烯丙酯)用量对三元乙丙橡胶胶料阻燃性能的影响见图 3-7。当共硫化剂 TAIC 的用量为 0.5~2.0 质量份时 ,三元乙丙橡胶硫化胶的氧指数显著增大 ,为 32%~40% ;当 TAIC 用量为 3.0 质量份以上时 ,其氧指数趋于平稳。由图 3-7 还可以看出 ,在加有 TAIC 的三元乙丙橡胶胶料中 ,再并用共硫化剂 HVA-2 时 ,胶料的氧指数进一步增大。

共硫化剂 HVA-2(N,N' -间亚苯基双马来酰亚胺)用量对三元乙丙橡胶硫化胶阻

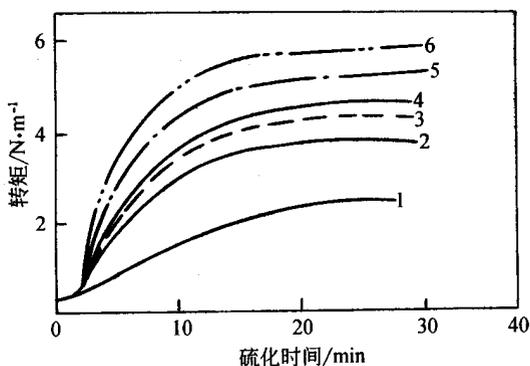


图 3-6 DCP 用量对 EPDM 胶料硫化特性的影响

1 - DCP 1 质量份 (0.1255%) 2 - DCP 2 质量份 (0.126%) ;
 3 - DCP 2.5 质量份 (0.126%) 4 - DCP 3 质量份 (0.129%) ;
 5 - DCP 4 质量份 (0.129%) 6 - DCP 5 质量份 (0.129%)

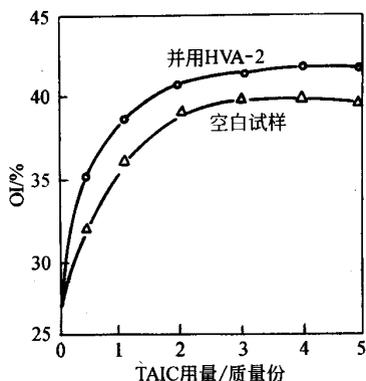


图 3-7 TAIC 用量对 EPDM 硫化胶氧指数的影响

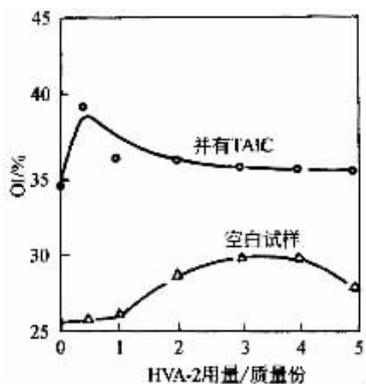


图 3-8 HVA-2 用量对 EPDM 硫化胶氧指数的影响

燃性能的影响如图 3-8 所示。当 HVA-2 用量为 2~5 质量份时,氧指数较大。在加有

HVA-2 的三元乙丙橡胶胶料中并用 TAIC 后,胶料的氧指数进一步增大。当 TAIC/HVA-2 的并用比为 1.0/0.5 时,硫化胶的氧指数增大 10%~15%,见图 3-8。

3. 硬脂酸对三元乙丙橡胶胶料阻燃性能的影响

随硬脂酸用量增加,硫化胶的氧指数增大,特别是硬脂酸用量在 0~1 质量份时,氧指数增加较快,见图 3-9。

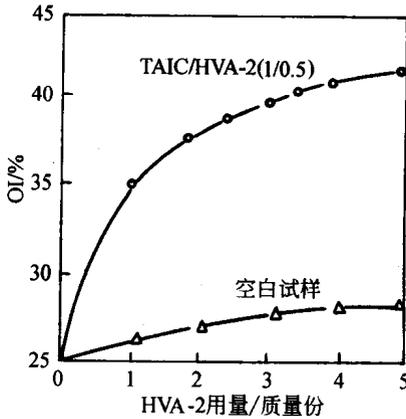


图 3-9 共硫化剂 TAIC/HVA-2 并用对 EPDM 硫化胶氧指数的影响

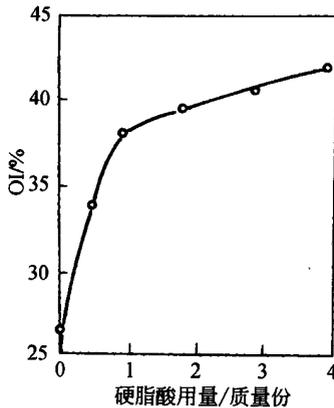


图 3-10 硬脂酸用量对 EPDM 硫化胶氧指数的影响

第四章 遇水膨胀橡胶

橡胶自问世以来,一直是以疏水性的高分子材料出现的,因为橡胶大分子主要是由高聚合度的碳—氢链节构成,因此一般情况下橡胶均呈疏水性。所谓遇水膨胀橡胶,是由橡胶和吸水树脂通过共混或接枝而制成的一种功能性高分子材料,它遇水时能吸水膨胀,并保持橡胶特有的弹性和强度。近年来,随着高新技术的发展以及科学技术在各个领域的开发应用,被誉为“有魔力的防水材料”、“超级密封材料”的遇水膨胀橡胶引起了人们的普遍关注。遇水膨胀橡胶既能适应结构变形,起到弹性密封止水作用,又具有遇水膨胀以水止水的特性。遇水膨胀橡胶的作用原理是在橡胶中加入亲水性物质后,与水接触时,水分子会通过渗透、扩散及表面吸附等物理作用进入遇水膨胀橡胶内,进而与橡胶中的亲水性基团作用形成极强的亲和力。亲水性物质不断吸收水分,使橡胶的分子链扩张,从而使整块橡胶膨胀起来。吸水后可膨胀数倍乃至数百倍,在抗形变力和由渗透压力产生的压差相当时,达到平衡。即使在挤压的情况下,仍具有保持水的能力,所产生的膨胀压力能够起到止水堵漏的作用。遇水膨胀橡胶在建筑工程方面的应用越来越广泛,如隧道、涵洞的衬砌接缝、基础工程的变形缝、施工缝、水坝嵌缝、管道接头密封以及住宅屋顶混凝土板材或块材之间的防水堵漏等。

遇水膨胀橡胶可通过两种方法制备:一种是物理共混法,将吸水性材料作为填充剂,通过机械共混或乳液共混均匀地分散在橡胶中;另一种是化学接枝法,把亲水性基团或链段如羟基、羧基、醚基等通过化学反应接枝到橡胶大分子上。用化学接枝法制备的遇水膨胀橡胶,具有微观相容性好、强度高的特点。在吸水膨胀、脱水复原的反复过程中,物理性能和膨胀性能都比较稳定。而用物理共混法制备的遇水膨胀橡胶,初始吸水迅速、膨胀率高。但吸水树脂与橡胶的相容性差,难以与橡胶大分子产生化学键合,遇水膨胀后会有部分吸水树脂从橡胶网络中游离出来,经反复使用后膨胀率会降低。而且它的拉伸强度随膨胀率增大而急剧降低。在实际应用中,通常使用快速膨胀高吸水树脂作为对提高膨

胀率起协同作用的材料,与化学接枝型遇水膨胀橡胶复合使用。

第一节 橡胶的选择

遇水膨胀橡胶的主要成分是橡胶和吸水树脂,此外还有常用的橡胶配合剂。

橡胶的品种选择应以弹性好为原则,并要具有一定的强度,工艺性能好。常用的有天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶以及热塑性弹性体 SBS 等。

作为主体材料的橡胶,如选择非结晶性橡胶与吸水树脂共混,制成的遇水膨胀橡胶易发生冷流现象,用作止水材料时会丧失止水效果。因此,最好选用常温下结晶区域或玻璃化区域达到 5%~50% 的二烯类橡胶。

在天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶中加入聚丙烯酸酯吸水树脂(KM-3、KM-4)制成的遇水膨胀橡胶,其吸水膨胀率如图 4-2 和图 4-1 所示,天然橡胶遇水膨胀橡胶的吸水膨胀率,随浸水时间延长呈线性增大,而丁苯橡胶和丁腈橡胶遇水膨胀橡胶吸水膨胀率随浸水时间延长而出现极大值后逐渐下降。造成该差异的原因是,天然橡胶与吸水树脂 KM-3、KM-4 的亲水性比丁苯橡胶和丁腈橡胶的亲水性好。天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶与 KM-4(40 质量份)制成的遇水膨胀橡胶,其物理性能见表 4-1。从表 4-1 可以看出,天然橡胶遇水膨胀橡胶的物理性能较好,而丁苯橡胶和丁腈橡胶为基础的遇水膨胀橡胶的物理性能较差。从遇水膨胀橡胶的吸水膨胀率、物理性能和工艺性能等综合性能考虑,选择天然橡胶和氯丁橡胶为主体材料制造遇水膨胀橡胶较好。

表 4-1 生胶种类对遇水膨胀橡胶物理性能的影响

性能	生胶种类		
	NR	SBR	NBR
拉伸强度/MPa	6.8	1.9	1.7
扯断伸长率/%	500	530	650
硬度(邵尔)/度	59	60	60
扯断永久变形/%	9.0	12.0	18.8

注:吸水树脂为 KM-4,用量为 40 质量份。

采用天然胶乳/吸水树脂通过乳液共混法制备的遇水膨胀橡胶,可改善干胶机械共混

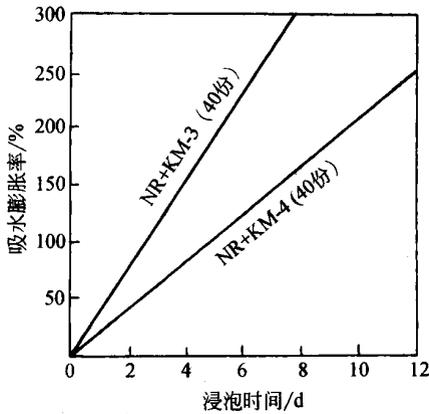


图 4-1 NR 遇水膨胀橡胶的吸水膨胀率

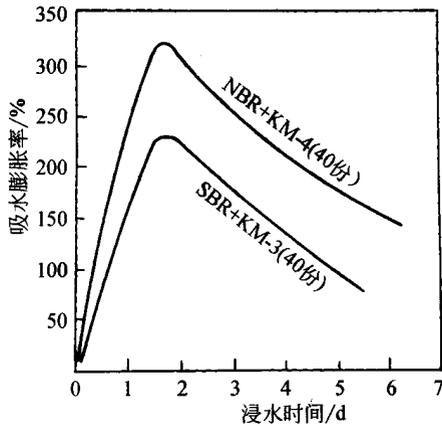


图 4-2 SBR/KM-3, NBR/KM-4 遇水膨胀橡胶的吸水膨胀率

法遇水膨胀橡胶中吸水树脂的分散性差、粒子大、共混物的强度、弹性等物性较差的问题。例如用天然胶乳和部分水解为烯酰胺 (PHPAM) 采用乳液共混法制取的 NR/PH-PAM 遇水膨胀橡胶, 通过电镜观察看到, 作为分散相的 PHPAM 微区尺寸很小 ($< \mu\text{m}$), 难以观察到明显的相分离区, 而机械共混法所得到遇水膨胀橡胶, 其吸水树脂微区尺寸通常在 $20\mu\text{m}$ 以上。图 4-3 是不同含量的 NR/PHPAM 遇水膨胀橡胶的吸水膨胀率。

一般橡胶的疏水性, 是因为这些大分子中不含有诸如羟基、羧基和醚基等亲水基团所造成的。如能在这些疏水性橡胶中引入上述亲水性基团, 则可制成吸水膨胀橡胶, 即通过化学改性使橡胶本身获得亲水吸水性。近年来的研究发现, 以亲水性的聚合物 (如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙二醇) 和氯磺化聚乙烯橡胶接枝, 可以制出既能保持橡胶性状又具有相当吸水性的遇水膨胀橡胶。因为氯磺化聚乙烯具有如下特殊结构:

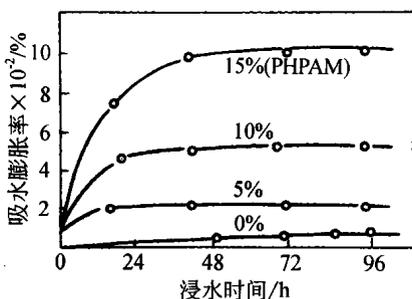
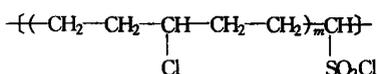


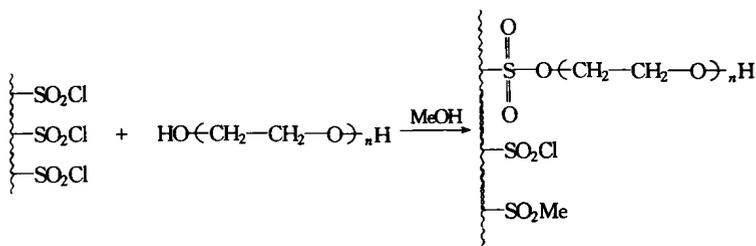
图 4-3 不同 PHPAM 含量的 NR/PHPAM

遇水膨胀橡胶的吸水曲线



其中的氯磺酰基具有很大的反应活性,因此可利用该基团的反应活性对聚合物改性。

例如用氯磺化聚乙烯和聚乙二醇(PEG)接枝,即可制出吸水膨胀橡胶,其反应模式如下:



氯磺化聚乙烯中的 $-\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 基,一部分与聚乙二醇(PEG)中的羟基发生缩合反应,生成聚亚乙基醚支化链,还有一部分被碱水解,生成磺酸盐基团,再有一部分未参加反应。当反应温度较高时, $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基几乎全部消耗于接枝和水解。这种接枝产物的吸水性,随接枝率的提高而增大。接枝率与吸水率成正比关系。图 3-8 表明接枝率(吸水率)随反应温度增加而增加,当反应温度达到 80°C 以上后曲线趋于平坦,所以反应温度取 80°C 左右较为适宜。

在参加反应的聚乙二醇(PEG)为等摩尔量时,也即在接枝率相同的情况下,CSM 与 PEG 接枝产物的吸水率随 PEG 分子量增加而增大,见图 3-8。

亲水性聚氨酯预聚体是以聚醚多元醇为原料与异氰酸酯反应合成的,带有一定数量异氰酸根的亲水性聚氨酯预聚体。当聚醚多元醇中亚乙基醚单元 $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-)$ 超

过 20% 时,用适当的交联剂固化后,在遇水时 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 链节会与水生成氢键,导致材料的体积膨胀增大。这种聚氨酯预聚体既可用固化剂交联,制成遇水膨胀的弹性防水材料(主要是腻子型遇水膨胀橡胶),也可部分交联固化后与橡胶及其他配合剂混合,经压出、硫化制成具有一定形状的制品型遇水膨胀橡胶。

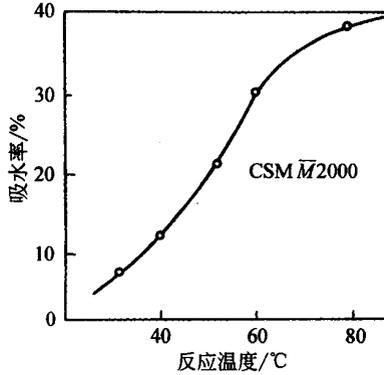


图 4-4 不同反应温度下 CSM 与 PEG 接枝产物的吸水率

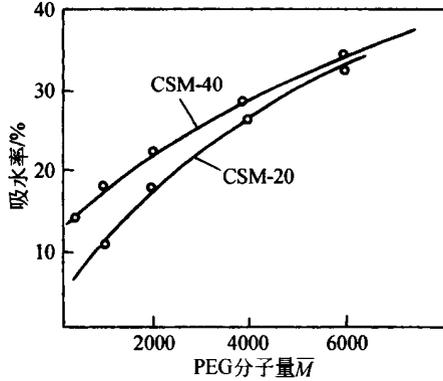


图 4-5 接枝产物的吸水率与 PEG 分子量的关系

上述吸水性聚氨酯橡胶是由环氧乙烷与环氧丙烷(80%~60%/20%~40%质量比)在以甘油之类的醇作为引发剂,氢氧化钾之类的碱作为催化剂,在一定的条件下制成聚醚多元醇,再与适量的异氰酸酯反应,而得到含有异氰酸酯基团的预聚体。该预聚体用固化剂 4,4'-亚甲基-双-2-氯苯胺(MOCA),1,4-丁二醇、水、氢醌-双-(β -羟乙基)醚(HOEE)等交联而制成。为了改善它与其他橡胶的相容性,可采用具有特定组分及部分固

化的糊状水溶胀性聚氨酯。例如,以甘油为引发剂,使环氧乙烷与环氧丙烷以 7:3(质量比)无规共聚,得到分子量为 4000 的聚醚多元醇。该多元醇再与甲苯二异氰酯(TDI)以 1:3 摩尔比反应,生成水溶胀性聚氨酯预聚体。该预聚体与固化剂(MOCA40%)以 92/9(质量份)在 40℃下反应,便得到粘度为 12Pa·s(40℃)的糊状聚氨酯树脂材料。取天然橡胶、氯丁橡胶各 100 质量份,糊状聚氨酯树脂 101 质量份,并配入通常的填充剂、硫化剂等,按一般的混炼工艺共混。经硫化后得到的遇水膨胀橡胶性能如表 4-2。

表 4-2 NR/聚氨酯预聚体和 CR/聚氨酯预聚体遇水膨胀橡胶的性能

性能	NR/聚氨酯预聚体	CR/聚氨酯预聚体
硬度(邵尔 A)度	50	35 ~ 40
拉伸强度/MPa	9.3	4.21 ~ 5.88
伸长率/%	850	> 700
遇水膨胀率/%	70(按质量)	180 ~ 200(按体积)

第二节 吸水树脂

吸水树脂是遇水膨胀橡胶最关键的组分,它是指结构中含有亲水性基团的聚合物。目前实际应用的吸水树脂主要有以下几种。

- ① 淀粉类:如淀粉-丙烯腈接枝聚合物的皂化物、淀粉-丙烯酸接枝聚合物等。
- ② 纤维素类:如纤维素-丙烯腈接枝聚合物、羟甲基纤维素的交联产物等。
- ③ 聚乙烯醇类:如聚乙烯醇的交联产物、丙烯腈-乙酸乙烯酯共聚物的皂化产物等。
- ④ 丙烯酸类:如聚丙烯酸盐(主要是钠盐)、甲基丙烯酸甲酯-乙酸乙烯酯共聚物的皂化产物等。
- ⑤ 聚亚烷基醚类:如聚乙二醇与二丙烯酸酯交联的产物。
- ⑥ 马来酸酐类:如异丁烯-马来酸酐的交替共聚物。

吸水树脂应选择粒度小、吸水率大、保持水的能力强、在橡胶中易分散、不会析出的品种。一般吸水树脂的用量越大,则吸水膨胀率越高,如图 4-5 所示。但用量过大会影响

胶料的物理机械性能,在实际应用中视具体要求而定。

吸水树脂大多是由原先的水溶性树脂经部分交联或皂化而成,一般为颗粒状粉末。它们绝大多数在橡胶中不易分散,遇水时表面的树脂就会被水抽出,从而影响产品的吸水率。但如果将吸水树脂与前述的聚氨酯并用,再一起与橡胶混炼,则可制出具有不同吸水膨胀和力学性能的遇水膨胀橡胶。表4-3列出了由聚氨酯预聚体与氯丁橡胶共混而成的遇水膨胀橡胶的主要性能。

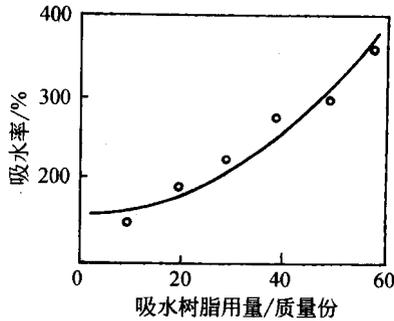


图4-6 吸水树脂用量

与吸水膨胀率的关系

表4-3

CR/聚氨酯预聚体遇水膨胀橡胶的性能

性能	浸水前	浸水后
硬度(邵尔A)度	35~40	—
抗压强度(压缩30%)MPa	0.88~0.17	0.78~0.98
(压缩50%)MPa	2.45~2.74	2.16~2.55
拉伸强度/hPa	4.21~5.88	1.47~1.86
伸长率/%	>700	>250
吸水膨胀率(体积)/%	—	180~200
抗渗标号	>8kg	>8kg

除了掺用亲水性的聚氨酯之外,也可以在橡胶中掺用其他吸水性树脂而制成遇水膨胀橡胶。应选用吸水倍率高、吸水后强度较好的吸水树脂,如部分交联的聚丙烯酸钠、异丁烯马来酸酐的共聚物等。其中以含羧酸盐的高分子电解质作为吸水性树脂材料最为适宜,特别是以乙烯基醚和烯烃不饱和羧酸或其衍生物为主要成分的共聚物的皂化物,以及

聚乙烯醇/丙烯酸盐的接枝共聚物,不但吸水后的强度很高,而且还能提高吸水后材料的刚性,

为了克服吸水性树脂与橡胶基材脱离的现象,吸水树脂的粒径应控制在 $100\mu\text{m}$ 以下,如果小于 $50\mu\text{m}$ 则更好。因为粒径小的细粉状的高分子树脂,吸水后的弹性与橡胶基质的弹性能达到基本平衡,从而使两者能共存于同一体系中,而不发生分离与脱落。除粒度之外,吸水树脂与橡胶的共混工艺对制品的外观和物理性能也有重要影响。

第三节 硫化体系

一般遇水膨胀橡胶的吸水率随交联密度增加而减小。经浸水试样的相差显微镜观察,证明交联密度大、交联网络紧密,橡胶分子链的移动或扩张便不容易。树脂吸水后的膨胀力,如果不能克服交联网络的束缚,就会使树脂在橡胶中的吸水膨胀受到较大的抑制,从而导致吸水膨胀率减小。反之交联网络稀松,吸水树脂吸水后的膨胀力大于网络束缚力则能均匀膨胀,使吸水膨胀率增大。图 4-6 表明硫黄用量与吸水率的关系。随硫黄用量增加,交联密度增大,吸水膨胀率几乎呈线性下降。所以遇水膨胀橡胶硫化体系的设计原则是,在保证硫化胶必要的物理性能的同时,应尽管减小橡胶的交联密度,其方法是尽量减少硫化剂、促进剂的用量。

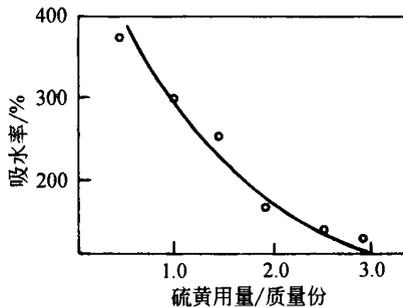


图 4-7 硫黄用量与
吸水膨胀率的关系

第四节 其他配合剂

遇水膨胀橡胶大多是在潮湿恶劣环境下使用,所以在配方中必须增加防老剂的用量,而且所使用的防老剂不应被水抽出。此外,还要加入适当的防霉剂,特别是当水中含有多价金属离子时,比如用于与海水接触的海洋工程。当雨水或淤泥中含有金属离子时,它的吸水膨胀性就会受到影响,此时可在配方中加入金属离子封闭剂,如缩合磷酸盐和乙二胺四乙酸及其金属盐那样的氨基羧酸衍生物,其用量在 1~50 质量份之间,视水质情况而定。在某些对金属有腐蚀性的应用场合中,还要加入 0.5~1 质量份的抗金属腐蚀剂。

对乳液共混法的遇水膨胀橡胶而言,某些齐聚物和表面活性剂,对高聚物的高次结构的构成及分子链运动状况具有强烈的影响。因此,对已选定作为亲水组分的高聚物,选用合适的助剂有可能改善其吸水膨胀性能。例如,在含有 10% 部分水解丙烯酰胺 (PHPAM) 的 NR/PHPAM 共混体系中,加入非离子型极性助剂乙二醇,其平衡吸水率 (Q_m) 随乙二醇用量增加呈直线上升,如图 4-7 所示。当乙二醇的用量为 6% (与 PHPAM 的质量比为 0.6:1) 时, Q_m 由原来的 200% 提高到 600%, 而拉伸强度无明显变化,表现出良好的正协同效应。分析其原因,可能是由如下两方面所造成: 其一是处于临界浓度以上的乙二醇与 PHPAM 形成了强烈的氢键缔合,并构成稳定的胶束状结构; 其二是乙二醇在 PNPAM 微区之间起到“架桥”作用,并诱导水分有效地进入尚未充分发挥功能的亲水微区。在上述两种因素的综合作用下, NR/PHPAM 遇水膨胀橡胶的平衡吸水率得以较大幅度地提高。

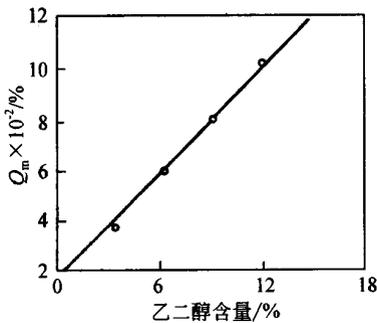


图 4-8 乙二醇用量对 NR/PHPAM 遇水膨胀橡胶
平衡吸水率 Q_m 的影响

第五章 水声橡胶

探测潜艇最主要的手段是利用它在周围水域产生的噪音(被动声纳),或利用潜艇外壳反射的声波脉冲(主动声纳)。上述两种声纳恰似潜艇的耳目,用它来搜索其他潜艇和水面舰船。水声橡胶在水中声波的传播起着重要作用,它可以消除声的反射,降低噪音,保持声波的传递不失真,避免水下各种噪音的干扰。根据水声橡胶的不同作用,可将其分为三类:水声透声橡胶、水声吸声橡胶和水声反声橡胶。

第一节 水声透声橡胶

水声透声橡胶与海水有很好的声阻抗匹配性,声波可以通过水传到橡胶,而在界面上没有明显的反射;同时由于这种橡胶对声波的衰减作用相当小,所以被广泛用于制作声纳导流罩和换能器透声窗。声纳是测量水下物体距离的一种定位测量仪器,是海上侦察、海底石油勘探和海洋捕捞等设备上不可缺少的测量装置。而换能器在声纳设备上受信号的主要部件,它要求在防水的同时,还要保证换能器元件传受信号的灵敏度高,不失真。因此,水声透声橡胶在声学性能上有如下两点主要要求:①橡胶的特性声阻抗 ρc 值(即橡胶的密度与声波在橡胶中的传播速度的乘积)要与声波传播介质水的 ρc 值相匹配;②声波通过橡胶时,橡胶对声能的损耗要小。

橡胶的特性声阻抗与水的声阻抗相近似,因此,使用橡胶很容易满足声学上的第一点要求。

声波通过橡胶时,产生的声衰减值则取决于胶料的组成(橡胶和配合剂),其中最主要的是橡胶的种类。声波通过橡胶时,如同力作用在橡胶上一样,使橡胶产生弹性形变和塑性形变,其塑性形变使声能衰减。因此胶料的声衰减随胶料弹性增加而减小,随滞后损失

增加而加大。这就是设计声衰减小的水声透声橡胶的主要理论依据。几种常用的水声透声橡胶的声学性能如表 5-1 所示。由表可见,天然橡胶的特性声阻抗与海水匹配最好,两者的声阻抗值最为接近;其他胶种的匹配性要比天然橡胶差些。

声波通过橡胶的衰减也以天然橡胶最小,氯化丁基和丁基橡胶最大,其余胶料居中。所以天然橡胶是较好的透声材料,硅橡胶和顺丁橡胶也具有良好的透声性。常用橡胶的透声性能按下列顺序递减:

$$NR > CR > \text{聚醚型 PUR} > CIIR > IIR$$

高频下胶种对声学性能的影响尤为显著,见表 5-1。因此,在高频下使用的水声透声橡胶对胶种的选择就更为重要。

表 5-1 不同橡胶的声学性能

项目	声速 ^① /cm·s ⁻¹	声阻抗(ρc) /g·(cm ² ·s) ⁻¹	衰减常数/dB·cm ⁻¹						4mm 胶片透声系数/% ^②					
			7 kHz	8 kHz	9 kHz	10 kHz	12 kHz	14 kHz	5 kHz	10 kHz	15 kHz	20 kHz	25 kHz	30 kHz
NR	1.53 × 10 ⁵	1.550 × 10 ⁵	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	—	99	98	97	97	97	96
NR/CR = 1/1	1.36 × 10 ⁵	1.881 × 10 ⁵	—	—	—	0.07	0.09	13kHz 0.06	—	100	98	—	100	93
CR	1.485 × 10 ⁵	2.083 × 10 ⁵	0.04	0.06	0.04	0.06	0.09	—	—	100	100	98	98	98
CIIR	1.535 × 10 ⁵	1.827 × 10 ⁵	0.06	0.10	0.09	0.12	0.18	—	—	98	98	95	95	96
IIR	1.46 × 10 ⁵	1.694 × 10 ⁵	10kHz 0.07	16kHz 0.11	20kHz 0.27	26kHz 0.20	30kHz 0.22	48kHz 0.50	—	98	95	94	91	93
聚醚型 PUR	1.57 × 10 ⁵	1.777 × 10 ⁵	—	—	—	0.09	—	15kHz 0.13	97	98	98	—	96	97
海水	1.57 × 10 ⁵	1.617 × 10 ⁵	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

①为 10kHz 所测值。

②天然橡胶透声系数值是用 8mm 厚试样测得。

表 5-2 超声波在 NR 和 HR 中的衰减常数

胶种	衰减常数/dB·cm ⁻¹		
	501kHz	150kHz	350kHz
NR	< 0.1	0.1	0.73
IR	1.0	3.2	11.5

除生胶外,其他配合剂对透声性能影响不大。如在丁基橡胶中炭黑用量由 0 增至 70 质量份时,对衰减常数并无显著的影响,见表 2-3。

表 5-3 炭黑用量对 IIR 衰减常数的影响

炭黑用量 /质量份	衰减常数/ $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$		
	50kHz	150kHz	350kHz
0	0.4	3.2	10.0
40	1.0	3.2	11.5
70	0.96	4.0	11.0

天然橡胶用作透声橡胶材料的一大缺点是透水性较大,为此可选用透水性较小的橡胶,例如氯丁橡胶或天然橡胶与其他橡胶并用。橡胶的透水性按下列顺序递减:聚醚型 $\text{PUR} > \text{NR} > \text{CR} > \text{CIIR} > \text{IIR}$ 。在深水中使用的深水透声橡胶制品尤应注意胶料的透水性。

第二节 水声吸声橡胶

在船舶的声纳导流罩内壁,非发射面上需要覆盖一层吸声材料,以消除声反射和噪音。在螺旋桨上贴以吸声材料,可降低噪音。此外,吸声材料还可以用作防探测材料,如把吸声橡胶覆盖在潜艇、水雷或水下目标的表面,则可对抗敌方声纳的探测。

水声吸声橡胶必须满足如下两个条件:第一是其特性声阻抗与传播介质水的特性声阻抗要匹配,以保证声波进入材料层而不在外表面被返回;第二应具有很高的阻尼,声能一旦进入材料层,衰减必须特别高,以保证声波穿过材料层时被全部吸收。

选择橡胶作为水声吸声材料的主要原因是橡胶具有粘弹性质。当声波对它施加一周周期性外力时,产生周期性的变形,而由于橡胶分子链的松弛过程,引起应变落后于应力的滞后效应,产生了能量损失。这种损失是通过分子间的内摩擦进行的,故称之为内耗。其应力-应变关系常用复模量表示:

$$\bar{E} = E'(1 + i\eta) = E' + iE''$$

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} = \eta$$

式中 E' 、 E'' 分别为复模量的实部与虚部,相应为产生单位弹性应变和粘性应变所需之力,粘性变形功损失为热,故有时称损耗模量; δ 为应变落后于应力的相角, η 称为损耗因子。故 E'' 、 η 都是能量损失,是吸声能力的量度。

由于橡胶的体积压缩模量很大,而剪切模量较小。在实用中,声压作用在大面积的橡胶表面上,相当于压缩,声波的压力不太大,故产生的变形量甚小,能量损失则很小,起不到吸声的效果。解决的方法之一是将吸声橡胶作成泡沫结构形式(在橡胶中加入气泡性填料,加入发泡剂形成细小的球形气泡,将带有圆形孔洞的橡胶薄片粘合在一起,模压成一体),以增大材料的可压缩性;方法之二是作成共振式的结构,其目的是将压缩变形改变为剪切变形,以增加材料的损耗。

选择橡胶作为吸声材料的另一个原因是橡胶的特性声阻抗与水的特性声阻抗接近,两者容易很好的匹配。声波在均匀介质中的传播速度 C_0 用下式表示:

$$C_0 = \sqrt{K_0/\rho_0}$$

式中 ρ_0 与 K_0 为介质的密度与体积模量。介质的特性声阻抗为:

$$Z_0 = \rho_0 C_0$$

声波在均匀的弹性介质中传播时,如遇到阻尼,将产生反射。反射系数为:

$$\beta = P_r/P_1 = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}$$

式中 P_r 与 P_1 表示反射声压与入射声压; Z 为材料的声阻抗。声能吸收系数为:

$$a = 1 - \left| \frac{P_r}{P_1} \right|^2 = 1 - \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right|^2 = 1 - \beta^2$$

由上式可见,反射系数越大,声能吸收越少。描述材料损耗性能常用衰减常数 α ,它是通过测定材料的反射系数和透射系数而得到的。表示声波在材料中传播单位距离所衰减的分贝数,是能量在材料中衰减的直接量度,因此用 α 表示材料的吸声性能比用 $tg\delta$ 更为直接。

1. 橡胶的选择

影响吸声橡胶衰减常数。的主要因素是橡胶的结构。内耗大的胶种宜于作吸声橡胶,如丁基橡胶、丁腈橡胶内耗最高,天然橡胶和丁苯橡胶最低,氯丁橡胶介于其中。常用

水声吸声橡胶的衰减常数如表 5-4 所示。

表 5-4 不同橡胶的衰减常数 α

胶种	密度 $/g \cdot cm^{-3}$	测试 温度 $/^{\circ}C$	声速衰 减常数 (α)	频 率 $/kHz$				
				7	8	9	10	12
CIIR	1.162	14.3	声速/ $m \cdot s^{-1}$	1500	1540	1550	1530	1545
			$\alpha/dB \cdot m^{-1}$	6	6	10	17	18
CR	1.311	14.5	声速/ $m \cdot s^{-1}$	1465	1495	1535	1500	1540
			$d/dB \cdot m^{-1}$	4	7	4	3	7
NR	1.031	15.2	声速/ $m \cdot s^{-1}$	1530	1510	1553	1503	15175
			$\alpha/dB \cdot m^{-1}$	2	3	2	2	5
IIR	1.16	22.8	声速/ $m \cdot s^{-1}$	(10kc)	(16kc)	(20kc)	(26kc)	(30kc)
			$\alpha/dB \cdot m^{-1}$	1455	1445	1490	1460	1440
				7	11	27	20	22

由表 5-2 可见,丁基橡胶的衰减常数最大,而且它的耐水性和耐老化性能优异,适于长期在水中使用,故常用丁基橡胶制作水声吸声橡胶。

2. 填料系统

以丁基橡胶为基础,试验了不同填料对水声吸声橡胶性能的影响。试验表明,随炭黑、白炭黑、碳酸钙用量增加,丁基橡胶硫化胶的模量增大,而损耗因子 η 降低,说明上述三种填料对丁基橡胶硫化胶的吸声性能有不利的影 响。但是通过加入致密的填料,可以改善吸声橡胶与水的特性声阻抗的匹配性,得到高密度的吸声泡沫材料。为了获得可压缩性的吸声橡胶,增大损耗,方法之一是在胶料中加入含气泡性的填料,以增大材料的可压缩性。因为加入气泡性填料的胶料,硫化后能形成均匀的空腔,从而可得到高度可压缩性材料,它的吸声机理就是利用气泡周围粘弹材料的剪切变形引起的能量损耗。由于粘弹材料的剪切损耗很大,当声波入射时,含气泡的橡胶易发生体积压缩变形,在空泡周围就将体积压缩变形转变为粘弹材料的剪切变形,致使有效损耗因子增大。气泡性吸声材料的有效损耗因子 η 可用下式表示:

$$\eta = \frac{\eta_{\mu}}{1 + \frac{4\mu_0(1-\phi)}{3K_0\phi}(1 + \eta_{\mu}^2)}$$

式中 ϕ 为气泡的体积率; μ_0 为剪切模量; η_{μ} 为剪切损耗因子; K_0 为压缩模量。当 $\mu_0/K_0 \ll 1$, $\eta_k \ll \eta_{\mu}$ 时, 上式近似成立。一般粘弹材料能满足此条件。从上式可以看出, 气泡性吸声材料的有效损耗因子 η 与材料的剪切模量 μ_0 和对应的损耗因子 η_{μ} 有关, 欲增大 η , 则要使用 μ_0 小而 η_{μ} 大的材料。另外损耗因子 η 还与气泡的体积率 ϕ 有关。 ϕ 增大, 则 η 增加, 但体积率不能过大, 否则材料的机械强度将大大下降。

水声吸声橡胶气泡性填料有软木粉、空心球、铝粉和蛭石粉等, 其中蛭石粉使用效果较好。蛭石粉是一种由云母在高温(1200℃)下膨胀而形成的层状颗粒, 颗粒中含有大小不同的气孔。其优点是密度小、价格低廉、产地广、混炼工艺简便、不飞扬。添加蛭石粉的丁基橡胶硫化胶的有效损耗因子增大, 改善了低频性能, 相应的增宽了吸声频带。使用蛭石粉时应注意, 粒径大小必须适当。颗粒太细(小于40目), 在胶料中只起填充作用, 不易形成气泡状, 吸声效果差。超过40目时, 颗粒大小对吸声效果影响不大, 只与用量有关, 也即仅与气泡所占的体积率有关。蛭石粉对声阻抗率和有效损耗因子的影响, 见表5-5。

表5-5 蛭石粉用量对声学性能的影响

性能	蛭石粉用量质量份			
	0	10	30	50
声阻抗率/ $g \cdot (cm^2 \cdot s)^{-1}$	185000	133600	96000	67000
有效损耗因子(η)	0.17	0.70	0.85	1.00

使用蛭石粉气泡性填料时, 其气体含量不易控制。用量太大时, 不仅硫化胶的物理性能很低, 而且在硫化启模时容易膨胀, 造成外形尺寸变化。经多次试验表明, 其用量在10~20质量份较为适宜。

3. 软化剂的影响

在以丁基橡胶为基础的胶料中, 用癸二酸二辛酯和50#机油的变量试验结果表明, 随软化剂用量增加, 弹性模量降低, 癸二酸二辛酯的斜率较50#机油大, 用以调整胶料的模

量比较方便。癸二酸二辛酯对损耗因子的影响,如图 5-1 所示。在频率为 $3kc$ 时, η_E (杨氏损耗因子) 随软化剂用量增加稍有下降;而在 $5 \sim 15kc$ 时, η_E 随软化剂用量增加而升高。当用量超过 10% 以上时, η_E 值增加很快。50# 机油对 η_E 的影响没有癸二酸二辛酯那样显著。

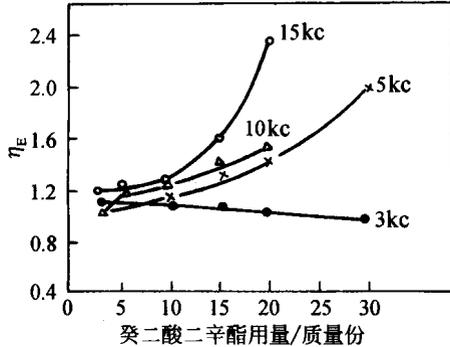


图 5-1 癸二酸二辛酯对 IIR 硫化胶损耗因子的影响

第三节 水声反声橡胶

为了避免水下各种噪音的干扰,在水声设备上经常采用反声橡胶材料。用作反声材料的原理是加大声阻抗与水的声阻抗之差,即声学中所谓的“失配”。反声和去耦材料在结构上都含有某种形态的空气泡,实质上它们都属于阻抗失配材料,其特性是它的阻抗与海水的阻抗相差越大,反声和去耦性能越好。在反声橡胶中,随空气含量增加($> 50%$),剪切模量降低,声速下降,特性阻抗比海水低得多,从而在泡沫橡胶与水的界面上有很高的反射率(反射系数一般大于 $80%$)。使用这种含有空气泡的反声橡胶,可做成反声障板和去耦器。在声呐设备中,反声障板可以调节声呐换能器的方向特性,隔除水流和设备自身的噪音,相对增强有用信号。去耦材料常被安放在换能器之间起隔声作用,以及安放在电压元件和底座之间起隔振作用。

在水声技术中,人们对吸声橡胶比较重视,而对反声橡胶却很少注意。因为在浅水中(即常压或低压下),这些问题很容易解决,海绵橡胶、泡沫塑料便能满足要求。在高压下,

空气最容易满足这个要求,因为空气与水的阻抗比为 143。因此在深水中可用含有空气的海绵橡胶作反声材料,但必须避免反声橡胶中空气的溢出和水对反声橡胶的渗透,所以在大多数场合下利用闭孔海绵橡胶作水声反声橡胶。闭孔海绵橡胶具有最好的反声特性,反射系数一般可达 80% 以上。关于闭孔海绵橡胶的配方设计,可参阅本章海绵橡胶部分。

第六章 医用橡胶

自合成橡胶问世以来,医用橡胶发展很快,应用领域逐步扩大,品种日益增多,现已深入到医学的各个部门,而且逐步朝着替代人体内脏器官方向发展。目前每年都有千百万人需要人工材料修补或替代被损坏的组织或器官。在疾病诊断和治疗中使用的医疗器械,很多部件也是用橡胶制作的。由于人体的大部分是由软体组织构成的,所以弹性体作为医用材料,其适用的范围非常大,功能性的特点也尤为突出。能够用于人体的医用橡胶,除应具有相应的生物稳定性、力学性能和加工成型性之外,还应具有生物安全性、生物功能性、可灭菌性及生物适用性。根据临床情况,医用橡胶大体上可分为如下4种类型。

(1)不直接接触生物组织 例如药用瓶塞、注射器胶塞、橡皮球等。

(2)接触皮肤与粘膜的医用橡胶 例如手套、指套、橡皮膏、胶粘带、贴敷剂、气管软管、护创膏、接触型隐形眼镜、假耳、假鼻等。

(3)暂时接触生物组织的医用橡胶 例如血管插管、血液回路、排脓管等。

(4)长时间埋入人体内的医用橡胶 例如人造心脏瓣膜、人造心脏、血管分支、药剂载体、防粘连材料、人造乳房、人造腹膜、人造角膜、人造鼓膜、人造尿道、人造尿管、人造膀胱、人造胆管、人造食道、人造气管、人造关节、人造颞骨、人造皮肤、人造喉等。

对于那些直接接触生物组织或埋入人体内的医用橡胶,要求具有以下特性:①对血液与体液等组织液不会引起变性;②不会引起周围组织炎症,无异物反应;③无致癌性;④不会引起变态反应及过敏性;⑤尽管在人体内时间很长,其主要物理性能,如弹性、拉伸强度等不下降;⑥不会因灭菌操作而产生变性;⑦容易加工造型;⑧用作软组织的医用橡胶,应具有足够的柔软性。特别是与血液直接接触的医用橡胶,应具有良好的血液相容性,不应是诱发血栓形成及溶血性的物质。

对于不直接接触生物组织的体外医用橡胶制品的要求,虽然比直接接触生物组织的体内医用橡胶制品低,但比一般橡胶制品的技术要求还是严格得多,特别是卫生指标的要

求比较严格。如药物瓶塞类的医用橡胶,要求具有一定的弹性,按规定的针刺数刺穿后不掉胶屑,并仍能保持原有的封闭性和气密性;不含铅、汞、砷、钡等有毒性的化合物;不与所封装的药剂起作用,破坏药剂的效果和影响药剂的澄明度;表面不能有喷出物,如游离硫、蜡和其他有机、无机物质;表面光滑而有一定的润滑性,不得有杂质和异物存在;能适应酸洗、碱洗、水洗等洗涤和消毒灭菌处理;有的药剂需长期在低温下贮存,则需要考虑耐寒性;用于贮存血浆容器的胶塞,不能有与血液起化学作用的物质;此外对 pH 值、易氧化物、重金属离子等均有严格的要求。

第一节 橡胶的选择

不直接接触生物组织的体外医用橡胶,主要使用天然橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、异戊橡胶。当药品和油性介质组合或药品本身是油性时,可选用氯丁橡胶和丁腈橡胶。要求耐热性时,可选用三元乙丙橡胶。

天然橡胶是最早使用的医用橡胶,主要用于外科手套、导管、胶塞等。由于天然橡胶中含有较多的非橡胶烃杂物,对人体常产生不良的影响。但是由于天然橡胶具有良好的弹性、加工性,加之采用脱胶乳蛋白质等净化方法,掺入肝素、蛋白质、非离子表面活性剂等物质进行改性,以及采用适宜的介质萃取和产品后处理等措施,使天然橡胶在医用橡胶中仍占有一定的地位。

合成橡胶主要用于体外医用橡胶制品。最好选用为医疗目的专门制造的合成橡胶,因为一般的合成橡胶制造厂家很少能提供出残留单体、残留催化剂及其分解物、阻聚剂、改性剂以及抗氧化剂等具体数据。而这些低分子量化学物质对人体影响较大,特别是硫化后可能抽提的副产物变得更为复杂、更加困难。因此,大部分工业上通用的合成橡胶,几乎都不能使用,而符合生物体用质量标准的合成橡胶为数很少。目前主要有硅橡胶、聚氨酯橡胶、卤化丁基橡胶。

直接接触生物组织的体内医用橡胶,主要是医用硅橡胶和医用聚氨酯橡胶两大类,现分述如下。

1. 医用硅橡胶

医用橡胶中用得最多的是硅橡胶。硅橡胶为疏水性材料,表面能较低,具有无机的一 Si—O—Si—O— 主链,而且侧甲基可形成一个保护性护套。它的生物相容性良好,而且在人体内不受人体组织的影响,与体液的化学反应极小,表现出极大的惰性。由于硅橡胶的这种生理惰性,使其应用于医学领域具有许多优点。如耐热性好,可以采用高压蒸汽灭菌,耐氧、耐臭氧老化、耐辐射性强,生物稳定性好,长期植入人体内而力学性质变化不大。另外硅橡胶还不易粘附体液,并具有抗凝血的性质,因此被广泛的应用于制作输导体液的导管、插管以及体外循环变温器。作为埋植体内的组织和器官的代用品也很多,例如人造心脏瓣、动脉内的球型阀泵、人造乳房、人工关节、隐形眼镜、人工鼻、人工耳、人工颞骨、人工皮肤、人工喉、人工气管、人工食道,以及制造可控制药剂释放的渗透膜、扩散隔离膜等。硅橡胶的透气性,特别是透过氧气和二氧化碳具有选择性,是制作膜式人工肺的理想材料。

硅橡胶与天然橡胶和其他合成橡胶相比,除拉伸强度和撕裂强度较差外,其他性能都比较好。特别是耐热性优异,最高使用温度可达 260°C ,能在高温下连续使用,这对医用橡胶制品所必须的消毒、灭菌操作是极为有利的。硅橡胶与其他常用医用橡胶物理性能的对比,如表6-1所示。

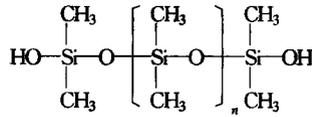
表6-1 硅橡胶和其他医用橡胶物性比较

胶种	拉伸强度 /MPa	撕裂强度 /kNom ⁻¹	硬度 (邵尔A)度	扯断伸长率 /%	耐热性/ $^{\circ}\text{C}$ 虎
Q	3.5~14	7~40	20~95	100~800	260
NR	10~28	54	20~100	700	94
IIR	15~20	90	30~100	500~700	150
PUR	30~50	45~130	55~100	400~750	80

硅橡胶按其硫化方式可分为以下三类:

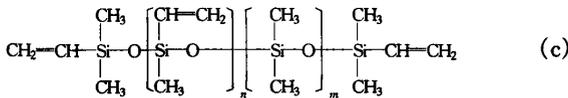
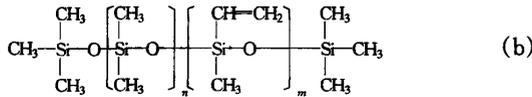
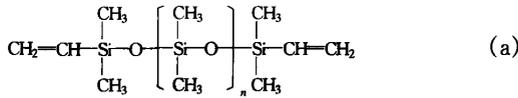
(1)热硫化型硅橡胶 生胶是由乙烯基甲基硅氧链节和二甲基硅氧链节组成的线型聚合物,即通用的甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)。其乙烯基含量在0.2%左右,分子量在40~70万,挥发分小于2%,生胶清彻透明,不含杂质。

(2) 室温硫化硅橡胶 生胶的成分是 α, ω -端羟基聚二甲基硅氧烷, 分子结构式为:



粘度一般在 $1 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 分子量在 $2 \sim 15$ 万之间, $150^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 的低沸点挥发分含量控制在 1% 以下。医用级注射型硅橡胶的粘度为 $1.5 \sim 3.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) 粘均分子量为 $2.5 \sim 3.5$ 万, 挥发分($150^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 低沸点)在 0.5% 以下。

(3) 加成硫化硅橡胶 根据乙烯基在分子中的位置不同, 加成硫化硅橡胶有如下 3 种结构形式:



(a) 为液态硅橡胶, 可在室温或中温下硫化, (b) 和 (c) 一般作为高温加成硫化硅橡胶使用。这种硅橡胶通过聚硅氧烷上的乙烯基和硅氧基之间的加成反应而完成硫化过程, 硫化胶具有: 无硫化剂的分解产物或副产物残留; 产品透明度和抗撕裂强度高; 不需要后硫化; 液态橡胶可采用注模硫化等优点。因而特别合于人体医用。

此外硅橡胶与其他高分子材料相比, 对氧和二氧化碳的渗透性悬殊很大, 见表 6-1。这一特性, 对于要求氧及二氧化碳气体透过性很高的膜式人造肺、隐形眼镜等医用橡胶制品, 是至关重要的。

由于硅橡胶的拉伸强度、撕裂强度较差, 因此给其薄膜化和精细化造成了很大的困难, 为了弥补这一缺陷, 国外一些公司进行了聚硅氧烷与聚碳酸酯、聚氨酯共聚的研究, 以提高其强度, 使硅橡胶成为具有卓越特性的高功能性材料。目前已经合成出来的聚硅氧

烷系高分子材料,除了(置换硅氧烷)均聚物外,还有含硅氧烷分子的嵌段及接枝共聚物、等离子聚合物、表面接枝体等。

表 6-2 硅橡胶膜的透气性^①比较

高分子膜 ^②	氧气(O ₂)	二氧化碳气体(CO ₂)	高分子膜 ^②	氧气(O ₂)	二氧化碳气体(CO ₂)
硅橡胶	1 568 000	8 040 000	低密度聚乙烯	8 880	27 000
乙基纤维素	25600	104000	高密度聚乙烯	3 500	15965
四氟乙烯	17 600	48 000	聚丙烯	2900	9 905
聚苯乙烯	4 805	23 790			

①透气性单位 $ml/m^2 \cdot 24h \cdot atm$, 测定温度 25℃。

②膜厚 25 μm 。

聚硅氧烷系高分子医用薄膜已开发出氧富化膜、人造肺用膜、聚硅氧烷与芳香族聚酰胺嵌段共聚体(PAS)膜。

氧富化膜主要用于医用氧富化空气供给装置。Ward 等人为了赋予聚硅氧烷高强度,开发了二甲基硅氧烷与聚碳酸酯共聚物薄膜。这种膜含硅氧烷 60%,氧渗透系数为 $1.28 \times 10^{-11} cm^3(STP)cm/cm^2 \cdot s \cdot Pa$,薄膜化可达到 35nm 左右,结果获得了高氧渗透性膜。松下电工,将 0.1 μm 的聚二甲基硅氧烷/聚羟基苯乙烯/聚砜三元嵌段共聚体的薄膜覆在多孔质的聚丙烯膜上,构成双层结构的复合膜,其效果优于 Ward 等人的氧富化膜。

对于以抗血栓性人工肺用膜为目标的含聚硅氧烷的嵌段聚氨酯与肝素抗凝剂混合膜,也在进行研究。由于长时间使用的人工肺膜,不仅要求高的氧渗透性,而且还要有良好的血液适应性,所以开发的难度较大。

2. 医用聚氨酯橡胶

除医用硅橡胶外,聚氨酯橡胶是另一类重要的医用橡胶。其最大特点是力学性能与抗血栓性良好,与血液有良好的相容性,是制作人工心脏、人工血管、人工心瓣膜、人工矫形材料、人工肾膜等的适用材料。其力学性能可根据要求进行调节。用直链嵌段聚氨酯制造的人工心脏,已进行了 1.5 亿次以上的无障动作。表 6-3 列出了迄今为止已经开发或已被临床应用的医用聚氨酯种类。

表 6-3 医用聚氨酯的种类

名称	类型	主要组分
<i>Viorm</i>	链段化	<i>MDI</i> , <i>PTMG</i> ,1,2-亚乙基二胺
<i>Cardiosan</i>	交 联	<i>MDI</i> , <i>PPG</i> 聚二甲基硅氧烷
<i>Peresan</i>	链段化	<i>MDI</i> , <i>PTMG</i> ,丁二醇
<i>TecouahRex</i>	链段化	氢化 <i>MDI</i> , <i>PTMG</i> ,丁二醇
<i>TM-3</i>	链段化	<i>MDI</i> , <i>PTMG</i> ,亚丙基二胺
<i>DP</i>	链段化	<i>MDI</i> , <i>PEG</i> , <i>PPG-PPG</i> 嵌段聚合物 ,1,2-亚乙基二胺
<i>KP</i>	链段化	<i>MDI</i> , <i>PTMG</i> , <i>PEG</i> - 聚二甲基硅氧烷 - <i>PIG</i> ,1,2-亚乙基二胺
<i>IP</i>	链段化	<i>MDI</i> , <i>PEG-PTMG-PEG</i> ,1,2-亚乙基二胺
<i>FPU</i>	链段化	含氟二异氰酸盐 , <i>PTMG</i> ,1,2-亚乙基二胺
<i>KIII-2</i>	<i>IPN</i>	聚氨酯/聚二甲基硅氧烷

注 :*MDI* 为 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 ;*PTMG* 为聚氧化四亚甲基乙二醇 ;*PEG* 为聚乙二醇 ;*PPG* 为聚丙二醇。

IPN 为互穿网络。

由表 6-3 可见 ,目前应用的医用聚氨酯 ,主要是链段化的。由于聚氨酯分子链中硬段与软段上有微相结构的链段型聚氨酯 (*SPU*) ,具有良好的机械性能、化学稳定性及生物适用性 ,所以适用于医用橡胶。*SPU* 的合成 ,一般是先将末端具有羟基、分子量较小的多元醇与二异氰酸酯反应 ,生成两末端为异氰酸酯的预聚体 ,然后再通过二元胺或二元醇 ,使预聚体进行扩链反应的二步合成法。*SPU* 的力学性能可用硬段的含量和软段的长度加以调整控制。*SPU* 虽然具有良好的生物体适应性 ,但在人体中长期使用时 ,必须考虑到它在生物体内的稳定性。*SPU* 在生物体内的老化原因有钙化、氧化、水解以及由于吸收脂肪而造成周围应力裂纹等。这些原因复合后 ,会进一步促进材料的老化。另外由于老化而生成的分解产物 ,对生物体的危害性也需深入研究。为进一步开发生物体内稳定性高的 *SPU* ,需要研究 *SPU* 在生物体内长期使用 ,破坏前的高分子结构变化与吸附到高分子表面的生物体成分 ,以及由于 *SPU* 存在而产生的生物体侧细胞等。

为了提高医用橡胶的生物相容性和血液相容性 ,除致力于净化研究之外 ,还对材料的结构作了大量的研究。最典型的血液相容性材料是血管内膜。研究表明 ,内膜表面不仅具有负电性 ,而且具有一种特殊的结构 ,是个既有亲水区也有疏水区的微相分离结构 ,许多与血液相容性良好的材料 ,如嵌段聚醚型聚氨酯等都具有微相分离结构。在改进生物

体内稳定性及血液相容性的新方法中,有一个是含氟链段的聚氨酯(FPU)。它是通过引入含氟二异氰酸酯,增加硬段的疏水性,形成更完全的微相结构,同时也可提高在生物体内的稳定性。具有互穿网络结构(IPN)的聚氨酯/聚二甲基硅氧烷,可提高抗血栓性能。

3. 其他医用弹性体

以各种动物的真皮、腱、骨、筋膜等为主要成分的胶原,通过酶处理也可成为亚油酸胶原。这些胶原可作为生物体内分解吸收性原材料,用以制成伤口贴、粘连防止膜、止血剂、吸收性缝合线、血液渗析膜、DDS 用载体等。上述胶原均属于天然聚肽类。

合成聚肽的主链由肽键所组成,这些肽键与构成生物体的蛋白质相同,故对于生物体组织的亲和性高,在生物体内接受酶的作用而被消化吸收。目前已知多数合成聚肽在生物体内不显示抗原性,分解生成物也无毒性,可望成为生物体内分解吸收性医用材料。

上述胶原可通过掺合、表面涂敷和接枝被用作合成生物材料的改性剂。也可通过蛋白质的氨基与羧基的共价键结合而永久性的固定于硅橡胶表面上。

第二节 其他配合体系

1. 体外医用橡胶的配合体系

(1) 硫化体系 以天然橡胶为基础的医用橡胶。硫化剂仍以硫黄为主,但对硫黄的纯度要特别加以精选。如果纯度不高,即便含有微量的砷也是不允许的。硫黄的用量应以满足橡胶的交联而又没有多余的剩余量为原则,否则会产生多方面的危害,如毒性、热源等生物方面副作用。硫黄是一种低毒物质,对皮肤和眼睛有轻度的刺激作用,因此其用量应严格控制,不宜过量。

以卤化丁基橡胶为基础的医用橡胶,多选用金属氧化物如氧化锌作硫化剂。对于这种硫化剂,仍以纯度要求放在首位,否则镉、铅等重金属离子含量就会提高,还不到标准要求。氧化锌的用量按理论计算在 0.55~0.85 质量份即可满足交联需要,但考虑到分散均匀性以及与其他配合剂相互作用的影响,通常选用 2~3 质量份。由于用氧化锌作交联剂时交联度不高,因此填充剂、操作助剂等配合剂易迁移,抽提物组分较多。所以,氧化锌的

采用无助于提高“洁净度”，特别是对 pH 值变化较大的药液的封装更为不利。另外还要考虑氧化锌对某些药物的敏感性和配合禁忌问题。可供无硫无锌硫化体系选择的硫化剂是多元胺类。采用多元胺类硫化体系可避免硫黄和氧化锌的不利影响。目前无硫无锌硫化已广泛用于溴化丁基橡胶高品质胶塞的生产。

医用橡胶中，促进剂的选用应慎之又慎，因为促进剂的品种和用量对药品性能会产生直接的影响。应选用无毒的促进剂。关于毒性的分类见表 6-4。常用促进剂毒性见表 6-5。从表中可以看出，除二苯胍（促进剂 D）之外，其他促进剂都属于轻度毒性。在选用时还应注意从药理方面进行分析研究，才能设计出满意的配方。

表 6-4 毒性分类（大鼠一次口服）

急性毒性半致死量 $LD_{50}/mg \cdot kg^{-1}$	毒性分类	急性毒性半致死量 $LD_{50}/mg \cdot kg^{-1}$	毒性分类
≤ 1	剧毒	500 ~ 5000	轻度毒性
1 ~ 50	高毒	5000 ~ 15000	实际上无毒
50 ~ 500	中等毒性	> 15000	相对无毒

促进剂的用量应尽可能的小，品种应尽可能的少，这样才能不至于产生副作用，对用药者无危害。

(2) 填充剂的选择 填充剂的选择应考虑以下几个因素：①无毒性；②化学纯度高；③ pH 值；④挥发性物质含量少；⑤憎水性；⑥粒径、结构度、粒子形状以及在橡胶中的分散性。体外医用橡胶多选用无机填充剂，例如重质碳酸钙、轻质碳酸钙、活性碳酸钙、白炭黑、陶土、煅烧陶土、硫酸钡、滑石粉等。煅烧陶土以其极低的吸水性、良好的分散性和较高的莫氏硬度而成为丁基胶塞的首选填料。

表 6-5 各种促进剂的毒性

促进剂	急性毒		慢性毒性
	大鼠经口 LD_{50} $/mg \cdot kg^{-1}$	免经皮 LD_{50} $/mg \cdot kg^{-1}$	
PZ	500 ~ 1400	5010 ~ 7940	不是有效的致癌物质
ZDC	3530	3160	

促进剂	急性毒		慢性毒性
	大鼠经口 LD_{50} $/mg \cdot kg^{-1}$	免经皮 LD_{50} $/mg \cdot kg^{-1}$	
<i>TMTM</i>	1250 ~ 1400	2000	在小鼠体内没有发现致癌物
<i>TMTD</i> <i>TETD</i>	780 ~ 1300 < 2000	7940	以每日 70mg 剂量喂 24 只雌性大鼠和 24 只雄性大鼠,雌鼠中有 8 只出现神经中毒,雄性没有此现象
<i>TBTD</i> ^① <i>TRA</i>	< 2000 < 500		
<i>M</i>	3800	7940	以每天 100 $rog \cdot kg^{-1}$ 的剂量对小鼠 18 个月的喂饲,肿瘤数未见增加
<i>DM</i>	7940	7940	以每天 464 $mg \cdot kg^{-1}$ 的剂量喂小鼠 18 个月,肿瘤数未增加
<i>CZ</i>	10000		
<i>MZ</i>	7050	7940	
<i>D</i>	280	200 ~ 3160	

①二硫代四丁基秋兰姆。

(3)防老剂的选择在耐热、耐氧、耐臭氧老化性能较好的丁基橡胶或卤化丁基橡胶中,防老剂对它们的防护作用甚微,故一般可以少加或不加。而以天然橡胶为基础的体外医用橡胶,在制造、贮存、使用过程中受光、热、应力、射线、氧、臭氧、金属重离子、化学介质等物理、化学因素及生物因素的作用,会造成橡胶老化、使用性能降低甚至失去使用价值,因此防老剂的选用也是十分必要的。体外医用橡胶防老剂,应选择与橡胶相容性好,不易喷出、挥发、析出,在加工温度下稳定,不和其他助剂发生化学反应的品种,而更为重要的则是污染性小,无毒性或低毒性,不变色。常用防老剂的毒性见表 6-6。从表中可以看出,几种常用的防老剂都属于轻度毒性,而防老剂 *D* 可能是人体膀胱的致癌物,不宜使用。非污染性的防老剂 264、2246,毒性小、不污染,是体外医用橡胶常用的防老剂。一般情况下,如果能够满足 121℃ 两小时的消毒条件,能不使用防老剂就不使用;在必须要使用防老剂时,一定要把防老剂的用量限制在最低量。

表 6-6 常用防老剂的毒性

防老剂	急性毒性		慢性毒性
	大鼠经口 LD_{50} $/mg \cdot kg^{-1}$	兔经皮 LD_{50} $/mg - kg^{-1}$	
防老剂 A	1625		本品含有声萘胺,是人体、膀胱的致癌物
防老剂 D	8700		
防老剂肋	2250	5010	对皮肤及眼睛无刺激作用,用作食品抗氧化剂,一般工业应用中无致癌危害
防老剂 264	1700 ~ 1970		
防老剂 SP	3550	7940	雄鼠吸入 $0.21 mg/L$ 的 SP 蒸气 $6h$,观察 14 天,采见对动物有明显的毒害作用

(4) 操作助剂的选择

操作助剂和软化剂、增塑剂、分散剂、均匀剂等的选用,应符合以下要求:与主体材料及填料有良好的相容性,对人体无毒害影响,可抽提性低,迁移小。常用的操作助剂有:医用凡士林、硬脂酸、石蜡、低分子聚乙烯、低分子量聚异丁烯等。

操作助剂的迁移是造成制品喷霜的主要原因之一。为避免喷出表面,应选用不易迁移的低分子高聚物,如低分子聚乙烯和聚异丁烯。

大量试验研究表明,丙二醇是一种毒性最小的物质。以丙二醇正丁基醚为基体的二丁氧基丙基己二酸酯(DBPA)和以二丙二醇正丁基醚为基体的二丁氧基丙氧基丙基己二酸酯(DBPPA)、二丁氧基丙氧基丙基癸二酸酯(DBPPS)是一种新型医用级醚酯增塑剂,它的各项医用生物指标符合美国 SARA(Superfund Amendment and Reauthorization Act)法规要求。

2. 体内医用橡胶的配合体系

(1) 医用硅橡胶的配合

① 硫化体系:热硫化硅橡胶的硫化剂一般选用过氧化物,如 2,4-二氯过氧化苯甲酰(DCBP)、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(DBPMH)。

双组分室温硫化硅橡胶所用交联剂为硅酸酯类、烷基烷氧基硅烷等,能用作医用催化

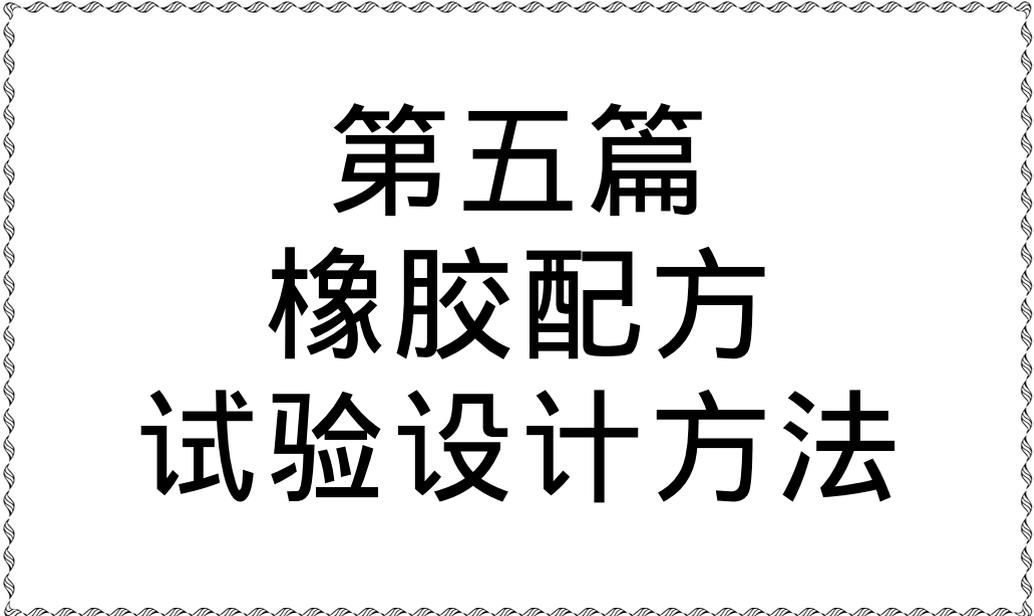
剂的为 2-乙基己酸亚锡。

加成型硅橡胶常用的催化剂为氯铂酸与带有不饱和链状或环状硅氧烷的络合物,以及氯铂酸的各种溶液。其中以氯铂酸与四甲基二乙烯基二硅醚的络合物的催化活性较高。

Gifford 等人通过体内实验认为,放射线硫化的纯硅橡胶的组织反应较小。

过氧化物硫化剂及其副产物对溶血反应也有很大的影响。采用最严格的后硫化,使可抽提物降至最低量,溶血反应就降至最低。所以体内医用硅橡胶最好采用辐射硫化。有人发现,在硫化过程中将硅橡胶浸渍过特定的天然蜡以后,会阻止硅移植物中水蒸气和电解质的通过。这种浸过蜡的硅移植物,是一种不会产生斑疹的制品。抹香鲸油是一种较好的浸渍剂。

②填充体系:硅橡胶的拉伸强度和撕裂强度较差,一般通过白炭黑进行补强,在体内医用硅橡胶中应用最多的有 2# 气相法白炭黑, 2# D₄ 处理白炭黑和硅氮烷处理的气相法白炭黑。但也有大量实验证实,不含白炭黑的硅橡胶比含有白炭黑的硅橡胶有更好的血液适应性。在不含白炭黑的硅橡胶表面上,很少发生有粘性的血小板粘着;凡是无填充剂的硅橡胶,都明显具有最小的细胞毒性。综上所述,硅填充剂对血液的适应性等有不良的影响。因此,在医用硅橡胶中,应开发不含白炭黑而又具有一定强度的新型医用硅橡胶。



第五篇
橡胶配方
试验设计方法

第一章 概述

现代计算机的前身是帕斯卡在 1642 年建造的第一台机械式计算机,后来,巴贝奇在 1832 年建造了机械式的数字微分机,这些都是在电子计算机诞生前人类创造计算工具的重要实践。1960 年左右,集成电路问世,计算机发展到第三代集成电路计算机。随着集成电路的进步,计算机可以做得更小、更便宜,应用于更多领域,为计算机的普及应用铺平了道路。从 1970 年开始出现第一个微处理器 4004 开始,微处理器在集成电路技术迅速发展基础上,性能得到很大提高。到了 80 年代,超大规模集成电路(VLSI)问世,出现了第四代即 VLSI 计算机。这时已可以用微处理器构成低价格、高性能的计算机,从此计算机便从一个神秘的尖端科技产品变成了易被人们接受的普通计算工具。

计算机的普及应用依赖于计算机软件的不断完善和发展。自从 90 年代美国微软公司推出 Windows 操作系统后,计算机的应用和操作变得直观、简单和易用,目前 90% 以上的计算机都使用 Windows 这种可视化的“视窗”操作系统。这使计算机在各个领域都有了极为深入广泛的应用。

目前橡胶工程领域的计算机应用已趋于普及,不仅广泛地应用在财务及管理上,而且在技术领域如产品的结构设计、配方设计、模具设计等方面也得到广泛的应用,一般涉及到的是计算机辅助设计 CAD(Computer Aided Design)技术。近十年来,CAD 技术在橡胶工程领域的研究中已形成了众多风格不同的应用软件系统,尤其是支持 Windows 操作系统的专用软件系统更加受到了广大技术工作者的青睐。这些系统不仅操作简单、直观、易学易用,而且将较新的数据库技术应用到了该领域中,可自动实现试验方案的拟定,试验结果的分析,以及配方的优化等。图 1-1 所示是一橡胶配方设计 CAD 系统。

橡胶配方设计是个古老的问题,对经验的依赖性很大。电子计算机作为一种新的计算手段,可帮助配方工作者进行综合性的分析。但是如果认为有了电子计算机,就可以把

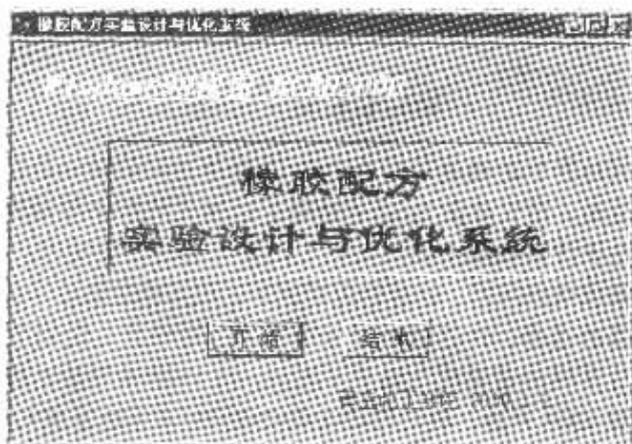


图 1-1 Windows98 视窗橡胶配方实验设计与优化系统

配方工作者原来的配方设计经验完全抛弃,那是完全错误的;相反,必须依赖配方工作者丰富的知识和经验,抓住客观事物的本质,才能把配方因素变化原因找出来。由于这个原因,只懂电子计算机的程序设计和计算操作而不懂橡胶工艺配方的人,将无法运用计算机作配方设计和优选配方。从另一个角度来说,如果配方工作者掌握数理统计方法和电子计算机程序设计原理,结合经验作系统的配方设计,了解影响配方本质的主要因素,则能够收到很好的效果。

实践证明,电子计算机在橡胶配方工作中的实用意义在于:

- ①科学计算,迅速准确;
- ②可估计试验误差并进行综合分析,增强各配方因子的可比性;
- ③能进行可信度计算,试验结果可靠性强;
- ④建立性能和配方因素之间的响应方程式后,能根据要求的物理性能指标,预报出在实验范围内的配方因素量值;
- ⑤根据计算出的数据和绘出的图形,配方工作者可获得配合规律和试验范围内的最佳配方。

使用电子计算机设计橡胶配方,必须有一定的数理统计知识。要用数理统计有效地得出结论,还必须做到:

- ①明确作为研究对象的主要因子是什么,把橡胶制品所要求的性能和有关因子的关系弄清并公式化;

②找出主要的配方因子和对应的物理性能之间相互依存的关系,可以用直观分析去表示,但配方问题是复杂的,以计算导出结论是经常采用的办法;

③在处理统计性数据的问题上,要借助概率论、数理统计方法,并以多变量解析论的回归分析为中心进行数据处理;

④解决这类问题最终,必须使用最优化方法,解析配方因子在本质上的区别,以及主要因子各自独立的特性和对某种物理性能的贡献。

最后还应强调指出,应用计算机及专用辅助设计软件系统进行配方设计和分析,是一门把数理统计的分析方法、橡胶物理化学理论和橡胶工艺学技术结合在一起的复合科学,它不仅要求熟练地掌握系统的橡胶物理化学理论基础,而且还要求掌握牢固的数理统计知识及计算机的操作与应用。目前我国许多配方工作者已开始使用计算机进行相关的研究工作,但由于相关资料较为缺乏,专用的计算机辅助设计软件应用推广得还不够,故应用的范围还不够广泛。当然,配方工作者本身的技术素质和整个配方试验的精度是应用计算机进行配方设计和分析的基础。有了这个基础,即能在复合科学中取得自由,橡胶配方设计就必然能得到飞跃性的发展。

橡胶配方设计的数学方法,包括单因素变量的试验设计和多因素变量的试验设计。常用的单因素变量试验方法有黄金分割法(0.618法)、平分法(对分法)、分批试验法(均匀分批试验法、比例分割分批试验法)、分数法(斐波那契法)、爬山法、抛物线法等。单因素变量法比较简单,特别是用来鉴定新材料或生产中原材料变动时,只做较少的试验就可做出判断,见效快,试验数据易于处理,通过图表直观比较即可得出结论。正因为如此,这种方法在配方试验中仍然有一定的价值。

多因素试验设计方法很多,例如纵横对折法、坐标转换法、平行线法、矩形法、多角形试验设计法、三角形对影法、列线图法、等高线图形法、正交试验设计法、组合试验设计法、中心复合试验设计法、均匀设计法等。现代配方优化设计又提出了专家系统及模型辅助决策系统自组织原理等概念,并且将神经网络技术、Internet/Intranet等技术应用到了橡胶配方设计与优化之中。

第二章 单因素配方设计

以往的专著及手册中,人们很少涉及单因素的计算机辅助设计,这也是因为单因素橡胶配方的研究相对于多因素来说比较简单,人们往往可以不通过专门的计算机技术就可实现试验方案的选择与制定,以及试验结果的数据处理。但是信息时代的人们总是希望将计算机运用到日常工作的各个领域,当然单因素设计也不例外,再者计算机数据库技术的广泛应用也需要将单因素设计方法包括在内,如图 2-1。

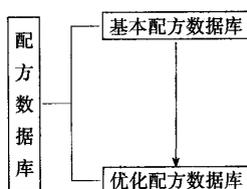


图 2-1 配方数据

库关系图

在配方数据库中,基本配方数据库可以提供要研究目标的基本配方;若库中没有,可在配方拟定的时候直接加入基本配方数据库中,以备以后在研究分析配方时使用。试验优化配方数据库可以将橡胶配方试验过程中优选的配方存入,并记录下该配方相关的性能等参数。

通过对单因素计算机 CAD 技术的应用,可以实现橡胶配方设计工作者所希望的“自动”配方设计,主要有如下几个部分。

第一节 试验配方的确定

如前所述,在研究橡胶配方设计之前,我们都需要确定要研究的基本配方,这可以根据实际生产中原始配方来定。对于一个先进的橡胶企业,它的配方都会以数据库的形式

保存,这样便于对配方的管理分析及研究。在国内外的各大橡胶公司集团,不同产品乃至在不同的使用环境下的同一规格产品,所采用的配方早已是系列化,而众多的橡胶配方的管理必然要求计算机数据库技术的支持。我们可以按照如下结构建立起交通用的橡胶基本配方数据库,如图2-2。若是新设计一个配方,可以将拟定好的基本配方存入数据库中保存。

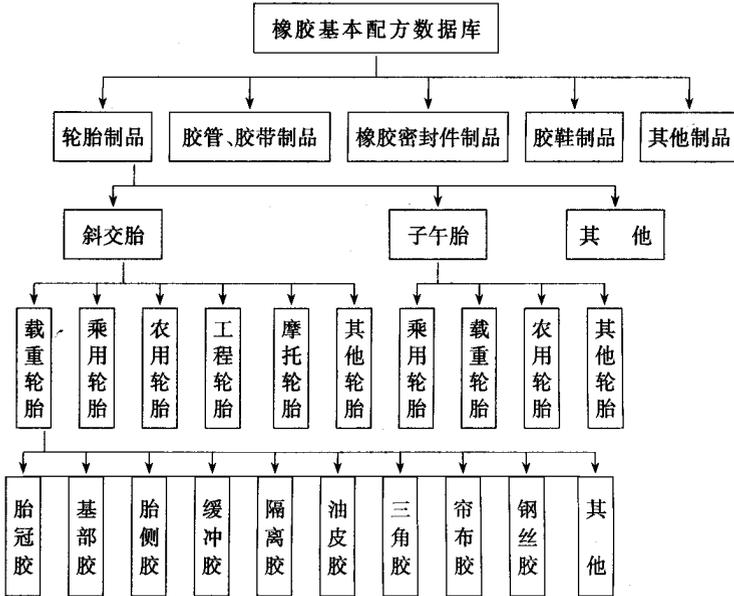


图 2-2 通用橡胶基本配方数据库

第二节 试验设计方法

单因素配方试验设计主要就是研究某单一试验因子,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。这要根据实际经验恰当选定该因子的实际变量区间,然后在该范围内以最少的试验次数迅速找出最佳用量值。

随着应用数学技术的普及,人们已将众多优化方法运用到了单因素试验设计方法之中,其简单原理如下。

性能指标 $f(x)$ 是变量 x 在变量区间 $[a, b]$ 中的函数,假设 $f(x)$ 在 $[a, b]$ 区间内只有一个极值点,即 $x = x_0$ 时 $f(x_0)$ 取得极值,在这种情况下这个极值点(最大值或最小值)即

是要寻求的目标试验点,见图 2-3。如何以较少的试验次数快速寻到 x_0 点,有如下几种试验方法。

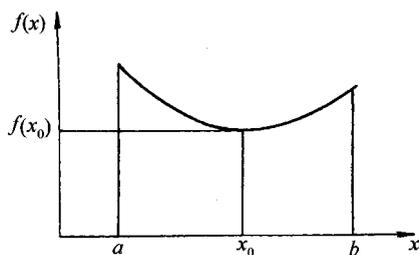


图 2-3 因素 x 与性能
函数 $f(x)$ 的关系

一、黄金分割法(0.618 法)

设一线段长度为 L ,将它分割成两部分,长的一段为 X 。如果分割的比例满足以下关系,则这种分割称为黄金分割。

$$\frac{L}{X} = \frac{X}{L - X} = \frac{1}{\lambda}$$

其中 λ 为比例系数。由上式得

$$X^2 + LX - L^2 = 0$$

即
$$\left(\frac{X}{L}\right)^2 + \left(\frac{X}{L}\right) - 1 = 0$$

$$\lambda^2 + \lambda - 1 = 0$$

解得 $\lambda = 0.6180339887\dots$

$\therefore X \approx 0.618L$

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在配方试验范围 $[a, b]$ 的 0.618 点作第一次试验,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。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。应用此法,每次可以去掉试验范围的 0.382,因此,可以用较少的试验配方,迅速找出最佳变量范围,即:

$$x_1 = a + 0.618(b - a)$$

$$x_2 = a + b - x_1$$

如果 a 为试验范围的小点, b 为试验范围的大点, 以上二式可通俗地写成:

$$\text{第一点} = \text{小点} + 0.618 \times (\text{大点} - \text{小点})$$

$$\text{第二点} = \text{小点} + \text{大点} - \text{第一点}$$

公式(1)和(2)叫做对称公式。



用 (x_1) 和 (x_2) 分别表示在 x_1 和 x_2 两个试验点上的试验结果。如果 (x_1) 比 (x_2) 好,

则 x_1 是好点, 于是把试验范围的 $[a, x_2]$ 消去, 剩下 $[x_2, b]$



如果 (x_1) 比 (x_2) 差, 则 x_2 是好点, 就应消去 $[x_1, b]$, 而保留 $[a, x_1]$



下一步是在余下的范围内找好点。在前一种情况中 x_1 的对称点为 x_2 。如在 x_3 处安

排第三次试验, 用对称公式计算时 $x_3 = x_2 + b - x_1$ 。在后一种情形中, 第三个试验点应是

好点 x_2 的对称点: $x_3 = a + x_1 - x_2$ 。

如果 (x_1) 和 (x_2) 一样, 可同时划掉 (a, x_2) 和 (x_1, b) , 仅留下中间的 (x_2, x_1) , 然后在范围 (x_2, x_1) 中用对称公式继续试验。

此法的每一步试验配方都要根据上次配方试验的结果决定, 各次试验的原料及工艺条件都要严格控制, 否则无法决定取舍方向, 使试验陷入混乱。

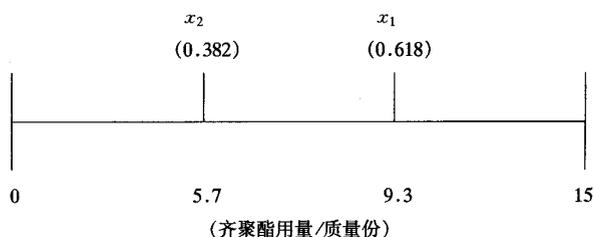
【黄金分割法应用实例】

子午线轮胎子口包胶使用齐聚酯增硬。

试验目的: 在引发剂 DCP 存在的情况下, 齐聚酯在 0~15 质量份的变量范围内试验。因齐聚酯价格较高, 要求尽量少用, 并在不影响其他性能的前提下提高胶料的硬度。其要求为:

硬度(邵尔 A) 达到 85 度, 拉伸强度不少于 20MPa, 扯断伸长率不小于 200%。

第一次实验: 在变量范围内, 找出 0.618 点和 0.382 点, 连同极限点共作 4 个配方试验。



第一次实验结果为：

0点 无齐聚酯存在时,胶料硬度为 79 度,扯断伸长率为 250%,拉伸强度为 21.8MPa。

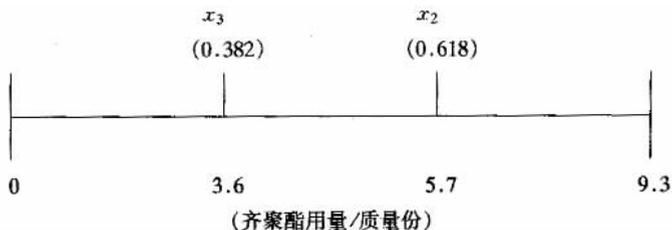
15 份点 加入齐聚酯 15 质量份,胶料硬度为 89 度,扯断伸长率为 150%,拉伸强度为 35.1MPa。

0.618 点 加入齐聚酯 9.3 质量份,胶料硬度为 88 度,扯断伸长率为 180%,拉伸强度为 31.2MPa。

0.382 点 加入齐聚酯 5.7 质量份,胶料硬度为 86 度,扯断伸长率为 200%,拉伸强度为 22.8MPa。

比较上述 4 个试验点,显然 0.382 点较合理,故舍去 9.3 ~ 15 质量份部分,继续进行第二次试验。

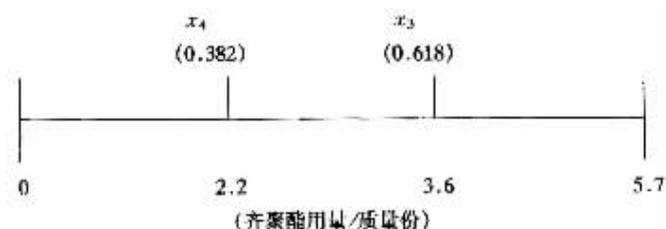
第二次实验:在留下的[0, 9.3]范围内,追加一个新试验段的 0.382 点(好点 x_2 的对称点)继续试验。



新的试验点(x_3)加入齐聚酯 3.6 质量份,胶料硬度为 85 度,扯断伸长率为 230%,拉伸强度为 22.1MPa。

比较上述试验结果,新的 0.382 点(x_3)更为合理,故舍去 5.7 ~ 9.3 质量份段,继续进行第三次试验。

第三次试验:在剩下的[0, 5.7]范围内进行第三次试验。



新的 0.382 点 (x_4) 加入齐聚酯 2.2 质量份, 胶料硬度为 85 度, 扯断伸长率为 235%, 拉伸强度为 22.3MPa。

由上述结果可见, 加入少量齐聚酯即可显著提高胶料硬度, 对其他性能影响不大, 故可舍去 (0 ~ 2.2) 质量份段。

试验结果: 齐聚酯用量的合理范围为 2.2 ~ 5.7 质量份。

二、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。

根据配方经验确定试验范围, 设试验范围在 $a \sim b$ 之间。平分法的具体做法是总在试验范围 $[a, b]$ 的中点安排试验, 中点公式为:

$$\text{中点} = \frac{a + b}{2}$$

第一次试验在 $[a, b]$ 的中点 x_1 处做。如果第一次试验结果表明 x_1 取大了, 则舍去大于 x_1 的一半, 第二次试验在 $[a, x_1]$ 的中点 x_3 处做。如果第一次试验结果表明 x_1 取小了, 便舍去 x_1 以下的一半, 则第二次就取在 $[x_1, b]$ 的中点。总之, 做了第一个试验, 就可将范围缩小一半, 然后在保留范围的中点做第二次试验, 再根据第二次试验的结果, 又将范围缩小一半, 如此继续下去, 就可以很快找到所要求的点。这个方法的要点是, 每次试验点都取在范围的中点上, 将试验范围对分为两半, 所以这种方法称为对分法。

平分法的应用条件:

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。

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。

例如,我们要考察炭黑用量对硬度的影响,选择硬度(邵尔 A)为 70 度的配方中炭黑的用量。根据以往的经验,我们可将优选范围定在 40~80 质量份。由于硬度是炭黑用量的单调增函数,在其他配方组分不变的条件下,可用平分法进行单因素试验设计。

$$M_1 = \frac{1}{2}(40 + 80) = 60$$

第一次试验加炭黑量:

结果硬度小于 70 度,于是舍去 60 质量份以下的范围。

第二次试验加炭黑量:

$$M_1 = \frac{1}{2}(60 + 80) = 70$$

继续试验,直至达到试验指标为止。

【平分法应用实例】

子午线轮胎带束层胶料,加入英国铭坚公司生产的粘合促进剂 Manbond 680C 锭剂。该锭剂含有钴和硼,活性很高,可以增加胶料与钢丝帘线的粘合力。

试验目的:要求得到胶料与钢丝帘线的最高粘合力的 680C 用量。

按资料介绍,680C 的用量范围为 0~2 质量份,用平分法作三次试验。试验结果如表 2-1。

表 2-1 平分法试验结果

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	1.5	1.25	0.5
粘合力/kg·(1.27cm) ⁻¹	30	56	44	51	55	53

第一次在变量范围的对分点作试验后,舍去 0~1 质量份。在剩下的 1~2 质量份段对分,作第二次试验,发现粘合力稍有下降。第三次试验补做 1~1.5 质量份和 0~1 质量份变量范围的对分点,结果 680C 用量为 1 质量份、1.25 质量份和 0.5 质量份时,粘合力相接近。

试验结果,该胶料配方中应用 680C 锭剂的合适用量为 0.5~1.25 质量份。

三、分数法(斐波那契法)

分数法又称斐波那契法,也适合单峰函数的方法。它和 0.618 法不同之处在于先给出试验点数(或者知道试验范围或精确度,这时试验总数就可以算出来)。在这种情况下,用斐波那契法比 0.618 法方便。分数法以 n 次试验来缩短给定的试验区间;与 0.618 法不同的是,它的区间长度缩短率为变值,其值大小由斐波那契法数列决定。首先介绍斐波那契数:

1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, ...。用 F_0, F_1, F_2, \dots 依次表示上述数串,它们满足递推关系:

$$F_n = F_{n-1} + F_{n+2} \quad (n \geq 2)$$

当 $F_0 = F_1 = 1$ 确定以后,斐波那契数就完全确定了。

如果以上述数列中的前一数为分子,后一个数为分母,则可得一批渐近分数,这批分数为: $1/2, 2/3, 3/5, 5/8, 8/13, 13/21, 21/34, 34/55, \dots$ 。

由于某种条件的限制而只能做几次配方试验的情况下,采用分数法较好。如果只能做一次试验,就用 $1/2$,其精确度为即这一点与实际最佳点的最大可能距离,即 $1/2$ 。如果只能做两次试验,则用 $1/2, 2/3$,其精确度为 $1/3, \dots$ 。做 n 次试验就用 F_n/F_{n+1} ,其精确度为 $1/F_{n+1}$ 。式中 F_n 为斐波那契数列的数。

假如配方试验范围是由一些不连续的、间隔不等的点组成,试验点只能取某些特定数时,只能采取分数法。把某些物理性能的优选变为排列序号的优选,问题便可迎刃而解。

【分数法实例】

在胶鞋大底中掺用一定比例的顺丁橡胶,物理性能必须达到标准要求。某合成橡胶厂送来一批门尼值不同的顺丁橡胶,要选取一种立即投入胶鞋大底生产。顺丁橡胶的门尼粘度值分别为 30、34、43、50、56、68、71 七种。此时可采用分数法选取使用的门尼粘度值。七种门尼粘度的顺丁橡胶,可按大小顺序排列,并在两端增加虚点(0)(8)。

门尼值 30、34、43、50、56、68、71

排列 (0) 1 2 3 4 5 6 7 (8)

在 (0)~(8) 的顺序试验中运用分数法,用 5/8 的顺序作第一次试验,即取第五点门尼

值为 56 ,第二次取 $3/5$ 点 ,即取第三点门尼值为 43 ,如此按分数法做下去 ,不必穷尽七种门尼值的试验 ,就可较快地找到能满足标准的胶鞋大底配方中的顺丁橡胶门尼粘度值。有时试验范围中的份数不够分数中的分母数 ,这时可以用两种方法来解决 :一种是分析一下能否缩短试验范围 ,舍弃一些相互接近的点和经验断定不好的点 ;如果不能缩短就可以用第二种方法 ,如上例所示 ,增加虚点凑足份数 ,即可应用分数法。

现在分两种情况讨论分数法 :

①所有可能的试验总数正好是某一个 F_{n-1} ,这时前两个试验点放在试验范围的 F_{n+1}/F_n 和 F_{n-2}/F_n 位置上。

②所有可能的试验总数大于某一 F_{n-1} ,而小于 $F_{n+1} - 1$ 。这时只要在试验范围之外 ,虚设几个试验点 ,凑成 $F_{n+1} - 1$ 个试验。对于这些虚设点 ,并不真正做试验 ,而是直接判定其结果比其他点都坏 ,试验往下进行。很明显 ,这种虚设点并不增加实际试验次数。

事实上 ,斐波那契法与 0.618 法的区别只是用分数 F_{n-1}/F_n 和 F_{n-2}/F_n 代替 0.618 和 0.382 来确定试验点 ,以后的步骤相同。一旦用 F_{n-1}/F_n 确定了第一个试验点 ,以后根据前述对称公式即可确定其余的试验点 ,也会得出完全一样的试验序列来。

四、分批试验法

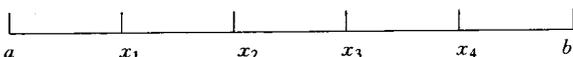
前面讲的 0.618 法、平分法、分数法有个共同的特点 ,就是要根据前面的试验结果 ,安排后面的试验 ,这样安排试验的方法叫做序贯试验法。它的优点是总的试验数目很少 ,缺点是试验周期长 ,可能要用很多时间。

与序贯试验法相反 ,我们也可以把所有可能的试验同时都安排下去 ,根据试验结果 ,找出最好点。这种方法叫做同时法。如果把试验范围等分若干份 ,在每个分点上做试验 ,就叫均分法。同时法的优点是试验总时间短 ,缺点是总的试验数比较多。

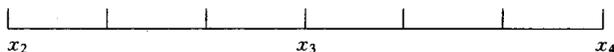
分批试验法可分为均分分批试验法和比例分割分批试验法两种。

1. 均分分批试验法

这种方法是每批试验配方均匀地安排在试验范围内。例如 :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。



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。然后将留下的部分再均分为 6 份, 在未做过实验的四个分点上再做 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。在这个窄小的范围内等分的点, 其结果较好而又互相接近时, 则可中止实验。



对于一批作偶数个试验的情况, 均可仿照上述方法进行。假设做 Z_n 个试验 (n 为任意正整数), 则将试验范围均分为 Z_{n+1} 份, 在 Z_n 个分点 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_{Z_n}$ 上, 做 Z_n 个试验, 如果 x_i 最好, 则保留 (x_{i-1}, x_{i+1}) 部分, 去掉其余部分。将留下部分均分为 Z_{n+2} 份, 在未做过试验的 Z_n 个分点上再做试验, 即将 Z_n 个试验均匀的安排在好点的两旁。这样继续做下去, 就能找到最佳的配方变量范围。用这个方法, 第一批配方试验后范围缩短为

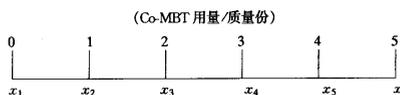
$\frac{2}{Z_{n+1}}$, 以后每批试验后都缩短为前次留下的 $\frac{1}{n+1}$ 。

【均分分批试验法实例】

全钢丝载重子午胎钢丝帘布胶中试用 Co-MBT(促进剂 M 的钴盐)的变量试验。

试验目的 找出钢丝帘线与胶料的粘合力高。对胶料早期硫化影响较少的 Co-MBT 用量。

第一次试验 根据资料介绍 Co-MBT 的用量范围为 0~5 质量份, 在此范围内均分为 6 份。



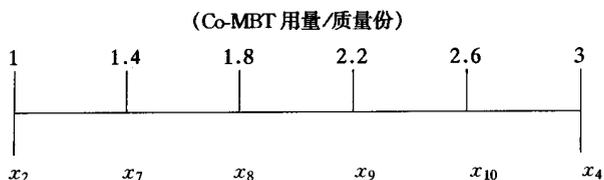
六个试验配方的试验结果如表 2-2。

表 2-2 均分分批试验法第一次试验结果

试 验 号	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
Co-MBT 用量/质量份	0	1	2	3	4	5
门尼焦烧 (Ms)/min	24	20.5	12	9.5	7.5	3.1
粘合力/N	89	111	124	118	95	90

试验结果以 x_3 最好, 则去掉小于 x_2 和大于 x_4 试验段部分, 作第二次试验。

第二次实验: 在 x_2 和 x_4 的变量范围内再均分为 6 等份, 其中 x_2 和 x_4 是已作过的试验, 所以只补做 x_7, x_8, x_9, x_{10} 四个试验配方:



将第二次试验的结果和原 x_2, x_4 进行比较(表 2-3)。

表 2-3 均分分批试验法第二次试验结果

试 验 号	x_2	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_4
Co-MBT 用量/质量份	1.0	1.4	1.8	2.2	2.6	3.0
门尼焦烧 ($M_s, 120^\circ\text{C}$) /min	20.5	17.0	15.0	11.0	10.5	9.5
粘合力/N	111	122	124	125	119	118

由上述结果可见, x_7, x_8, x_9 三个点的变量范围内的胶料与钢丝帘线粘合力最高, 其中 x_7, x_8 的胶料焦烧性能可满足工艺要求。

试验结果: Co-MBT 的最佳用量范围为 1.4 ~ 1.8 质量份。

2. 比例分割分批试验法

这种方法是将第一批试验点按比例地安排在试验范围内。以每批做四个试验为例, 第一批试验在 $\frac{5}{17}, \frac{6}{17}, \frac{11}{17}, \frac{12}{17}$ 四个点上进行, 第二批试验将留下的好点所在段六等分(共有 5 个分点), 在没有做过试验的四个分点上进行试验, 以下每批四个试验点也总是在上次留下的好点两侧, 按比例地均匀安排试验, 如此继续下去。第一批试验后, 范围缩短为 $\frac{6}{17}$, 以后每批试验都缩短为前次留下的 $\frac{1}{3}$ 。

从效果上看, 比例分割法比均分法好, 但是由于比例分割法的试验点挨得太近, 如果试验效果差别不显著的话, 就不好鉴别。因此这种方法比较适用于因素变动较小而胶料质量却有显著变化的情况, 例如新型硫化剂、促进剂的变量试验。

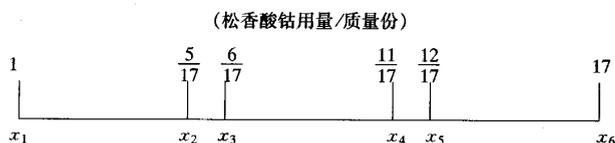
【比例分割分批试验法实例】

铜合金板和天然橡胶粘合配方中使用松香酸钴增粘。

试验目的:保持胶料焦烧性能的前提下,提高与铜合金板的粘合性能。

根据经验,松香酸钴用量在 1~17 质量份,按一定比例在变量范围内安排试验点。

第一次实验:



第一次试验数据如表 2-4。

表 2-4 比例分割分批试验法第一次试验结果

试验号	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
松香酸钴用量/质量份	1	5	6	11	12	17
门尼焦烧/min	17	25	26	24	24	23
剥离力/N	36.1	50.9	49.2	45.0	43.4	47.1

$x_2 \sim x_3$ 试验段结果较好。

第二次试验:

按比例在 $x_2 \sim x_3$ 试验段安排试验点 x_7, x_8, x_9, x_{10} 。



第二次试验数据如表 2-5。

表 2-5 比例分割分批试验法第二次试验结果

试验号	x_2	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_3
松香酸钴用量/质量份	5	5.3	5.4	5.6	5.7	6
门尼焦烧/min	25	26	27	23	23	23
剥离力/N	50.9	50.8	51.1	46.6	46.8	47.1

x_2, x_7, x_8 三个试验点,粘合性能较好,且焦烧时间较长。

试验结果:松香酸钴最佳用量范围是 5~5.4 质量份。

五、爬山法(逐步提高法)

爬山法是配方设计者常用的古老方法。对工厂中的生产配方进行大幅度调整,可能

会给生产带来很大的损失时,采用爬山法比较好。

作法是先找一个起点 a ,这可根据配方经验去估计或采用原生产配方作为起点。在 a 点向该原材料增加的方向 b 做试验,同时向该原材料减少的方向 c 做试验。如果 b 点好,就增加原材料,如果 c 点好,就减少原材料,这样一步一步的提高。如爬到某点 e ,再增减时效果反而不好,则 e 点就是所要寻找的原材料最佳量。决定起点的位置关系很大,起点选得好可省去许多试验,试验范围的大小是否正确关系亦很大,步长大小也会直接影响试验配方的效果。上述三个方面,都直接与配方设计者本身的实践经验有关。在实践中,往往采取“两头小、中间大”的办法,也就是说,先在各个方向上用小步试探一下,找出有利于寻找目标的方向,当方向确定后,再根据具体情况跨大步,到快接近最好点时再改为小步。如果由于估计不正确,大步跨过最佳点,可退回一步,在这一步内改小步进行。一般来说,越接近变量的最佳范围,胶料质量随原材料的变化越缓慢。

和其他方法比较,爬山法接近最佳范围的速度慢,但适宜大生产中的配方做小范围内的调整,较为稳妥可靠。此法对配方设计者的经验依赖性很大,经验丰富的设计者往往经过几次调整便能奏效。

【爬山法实例】

轿车轮胎全合成胶胎面原生产配方改进。

试验目的:改变 N339 炭黑用量,提高磨耗指数。

原生产配方:BR40.0, SBR(1712)82.5,高芳烃油 17.5, N399 炭黑 55,氧化锌 3,抗臭氧剂 1,防老剂 2,石蜡 2,硬脂酸 2,促进剂 NOBS1.3,硫磺 2.3。

设原生产胶料磨耗指数为 100, N399 炭黑增至 60 质量份,磨耗指数增至 103;减少至 50 质量份,磨耗指数减为 95,证明适量增加 N339 炭黑的大方向正确;再加上“步长”,将 N339 炭黑量增至 80 重量份,混炼工艺困难,再退至 75 质量份,磨耗指数增至 113,比原生产配方磨耗性能有较大改善,工艺可通过。

试验结果: N339 炭黑用量从 55 质量份提高至 75 质量份,可较大幅度提高原生产配方的耐磨耗性能。

六、抛物线法

在用其他方法试验已将配方试验范围缩小以后,如果还希望深化,进一步精益求精,

这时可应用抛物线法。

这种方法是利用做过 3 点试验后的 3 个数据 ,作此 3 点的抛物线 ,以抛物线顶点横坐标做下次试验依据 ,如此连续进行试验。它使用二次函数去逼近原来的函数 ,并取该二次函数的极值点作为新的近似点 ,即利用 3 个点上的函数值来构造二次函数。确切地说 ,在 x_1, x_2, x_3 3 个点上各试得数据 y_1, y_2, y_3 (见图 2-4) ,写出这 3 点 (x_1, y_1) (x_2, y_2) (x_3, y_3) 的抛物线方程 :

$$y = \frac{(x - x_2)(x - x_3)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)} \cdot y_1 + \frac{(x - x_1)(x - x_3)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)} \cdot y_2 + \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)} \cdot y_3$$

不难推出抛物线的极值点。

$$x_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{y_1(x_2^2 - x_3^2) + y_2(x_2 - x_1^2) + y_3(x_1^2 - x_2^2)}{y_1(x_2 - x_3) + y_2(x_3 - x_1) + y_3(x_1 - x_2)}$$

以 x_0 为近似目标函数最优点 ,下一个试验点在 x_0 处。 x_0 的试验结果计为 y_0 ,再用 (x_0, y_0) 和它相近的两点构造二次多项式 ,求近似值最优点。直到满足一定精度为止。

橡胶配方中原材料的用量往往有一个较佳范围 ,如果试验范围选得太窄 ,应用此法则无意义 ,如果试验范围选的太宽 ,反复运算太多 ,故最好是在最佳胶料质量范围附近。

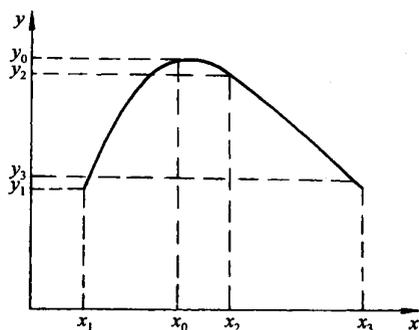


图 2-4 二次抛物线

若目标函数为某一已知的函数关系 ,即可利用插值迭代法求取一定精度的最优值 ,具体计算可由电子计算机完成。

【抛物法实例】

顺丁橡胶为主的胎面胶配方中应用防老剂 4010NA 的试验。

试验配方 :BR70 (1[#])NR 烟片胶 30 ,硬脂酸 2 ,氧化锌 4 ,ISAF 炭黑 50 ,三线油 4 ,促进

剂 CZ0.7 硫磺 1.5。

先做 3 个试验,从结果中估计可能在变量中有抛物线型的顶点值:

防老剂 4010NA 用量/质量份	0	2	4
老化系数(100°C × 24h)	0.21	0.63	0.56
应力松弛半衰期(110°C h:min)	1:10	6:40	6:00

以防老剂 4010NA 的用量为 x ,以老化系数(或应力松弛半衰期)为 y ,将数据代入抛物线顶点坐标公式,求出顶点坐标 x_0 的值。

$$x_1 = 0 \quad x_2 = 2 \quad x_3 = 4$$

$$y_1 = 0.21 \quad y_2 = 0.63 \quad y_3 = 0.56$$

$$x_0 = 0.5 \times [0.21 \times (2^2 - 4^2) + 0.63 \times (4^2 - 0^2) + 0.56 \times (0^2 - 2^2)] / [0.21 \times (2 - 4) + 0.63 \times (4 - 0) + 0.56 \times (0 - 2)] = 2.72$$

以防老剂 2.72 质量份做试验,老化系数为 0.68,应力松弛半衰期为 6:50,老化性能均比上述三个试验点好。

试验结果 防老剂 4010NA 在配方中的合适用量为 2.72 质量份。

第三章 多因素配方设计

在大多数的橡胶配方研究中,需要同时考虑两个或两个以上的变量因子对橡胶性能的影响规律,这即是多因素橡胶配方试验设计的问题。

借助于统计数学的数理统计方法,可以改变传统试验设计中试验点分布不合理、试验次数多、不能反映因子间交互作用等诸多缺点。

在众多的橡胶配方试验设计法中,运用较多的是正交试验设计法和中心复合试验设计法。借助于计算机 AD 技术的应用,可使这些方法大大简化,更有利于科学试验设计方法的推广应用。

与单因素试验配方的确定方法相同,我们可以根据经验新拟定试验的基本配方,也可以从配方数据库中调出参考配方后,再修订成待研究的基本试验配方。新修订的基本配方连同其分析研究结果,均可保存至计算机数据库之中。与单因素橡胶配方设计不同的是,在基本配方拟定中选择了两个或两个以上的不同组分因素,然后考察这些因素对配方性能的影响规律,这无疑使研究问题变得复杂化,试验次数也将增多。从某种意义上讲,多因素橡胶配方试验设计对计算机这种先进数据处理工具的依赖性远大于单因素橡胶配方试验设计。这不仅需要有计算机硬件设备,而更重要的是要有能专门处理橡胶配方设计的专用软件系统,这样我们才能将较复杂的问题变得简单易行。下面再重申几个名词的意义:

因子——需要考察的影响试验性能指标的因素,如橡胶配方组分中的硫化剂、补强剂、防老剂等;

水平——每个试验因子可能取值的状态;

交互作用——各试验因子间的综合影响。

第一节 正交试验设计法

正交试验设计法(*Orthogonal Design*)是利用正交表进行多因素整体设计、综合比较和统计分析的一种重要的数学方法,目前已广泛应用在橡胶配方设计中。其特点是将试验点在试验范围内安排得“均匀分散、整齐可比”。“均匀分散”性使得试验点均衡地分布在试验范围内,每个试验点都有充分的代表性;“整齐可比”性使得试验结果的分析十分方便,易于估计各因子的主效应和交互作用。故该方法有效解决了如下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每个因素中哪个水平为好?
- ③各因素以什么水平搭配起来对性能指标较好?

一、正交表的概念

1. 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。常用的正交表有: $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{12}(2^{11})$, $L_{16}(2^{15})$, $L_{20}(2^{19})$, $L_{32}(2^{31})$, $L_8(4 \times 2^3)$, $L_{16}(4 \times 2^{12})$, $L_{16}(4^2 \times 2^9)$, $L_{16}(4^3 \times 2^6)$, $L_{16}(4^4 \times 2^3)$, $L_{16}(8 \times 2^8)$, $L_9(3^4)$, $L_{27}(3^{13})$, $L_{16}(4^5)$, $L_{25}(5^6)$,……。具体的表格见附录一。

正交表的符号以 $L_4(2^3)$ 为例,说明如下:

- L ——表示正交;
- 4——代表试验次数;
- 2——标准正交表上可安排的因子水平数;
- 3——代表列数(试验的因子数)。

例如: $L_4(2^3)$ 正交表(表3-1)。

表 3-1

$L_4(2^3)$ 正交表

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

上述 $L_4(2^3)$ 正交表,表示该正交表做 4 次试验;因子可安排的水平数为 2;表中有三列可供安排因子和误差。

橡胶配方设计的正交表,一般不宜过大,每批安排的试验配方数量不能过多,以免产生分批试验误差。在合理安排试验又能满足要求的前提下,尽可能使用较小的正交表。

2. 正交表的性质

在每一列中,代表不同水平的数字出现次数相等。即在正交表头的每一列,若安排某种配方因子,该因子的不同水平试验几率相同。如表 3-2 中,每一列的 1 水平均出现 4 次,2 水平均出现 4 次,各因子 1 水平和 2 水平的试验几率是一样的。任意二列中将同一横行的数字看成有序数对时,每种数对出现的次数相等。如 $L_8(2^7)$ 正交表中,任意两列中 1·1、1·2、2·1、2·2 数对各出现 2 次,说明任意两列之间两个因子水平数搭配均匀相等。正交表可以以计算机数据库的形式被保存,提取和打印所需的正交表。

表 3-2

$L_8(2^7)$ 正交表

实验号 \ 列 号	1	2	3	4	5	6	7
	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

二、正交表的使用

1. 确定因子、水平、交互作用

在设计一项较大型的橡胶试验配方之前,先做一些小型的、探索性的配方试验,以决定这项大型试验的价值和可行性是很必要的。特别是对某些从未进行过试验的新型原材料或新的课题,这种小型的探索性试验就更为重要。

一般情况下,凭配方设计人员的专业理论和经验,结合实际情况即可确定配方的因子、水平及需要考察的交互作用。在确定因子、水平及需要考察的交互作用时,应注意以下几个问题。

①根据试验的目的去选取配方因子,是极为重要的一步,要特别注意那些起主要作用的因子。如果把与试验无关的配方因子选入,而忽略了起主要作用的因子,整个试验将归于失败。

②恰当的选取水平。两水平的间距要适当拉开,因为配方变量的最优化常常不是一个最优点,而是一个较窄的变量范围。

③橡胶配方中配合剂之间的交互作用较多,某些交互作用对胶料性能有影响。

两个因子间的交互作用称为一级交互作用;三个或三个以上因子间的交互作用称为高级交互作用。在配方设计中一般只考虑一级交互作用,而将高级交互作用忽略掉。针对配方因子之间存在交互作用较多的事实,对存在的交互作用和不知道能否忽略的交互作用都应当考虑。同时要尽量剔除那些不存在或可忽略的交互作用。

2. 选择合适的正交表

根据配方因子的个数和水平选择合适的正交表

①对 n 个配方因子的二水平试验设计,即 2^n 因子的试验设计,一般选用 $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{16}(2^{15})$, $L_{32}(2^{31})$ 正交表。

②对 n 个配方因子的三水平试验设计,即 3^n 因子的试验设计,一般选用 $L_9(3^4)$, $L_{27}(3^{13})$ 正交表。

③对 n 个配方因子的四水平试验设计,即 4^n 因子的试验设计,一般选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表。

④对 n 个配方因子的五水平试验设计,即 5^n 因子的试验设计,一般选用 $L_{25}(5^6)$ 正交表。

选用较小的正交表来制定试验计划,减小试验次数,是选择正交表的一个重要原则。对同一正交表最好能安排同一批试验配方,以减少误差,提高可比性,显然选择过大的正交表是不恰当的。另外每次试验设计,选用的配方因子应是重要的因子,数量不能多,凡是能够忽略的交互作用都要尽量剔除。一般讲,大部分的一级交互作用和绝大部分的高级交互作用都是可以忽略的,这样才可在配方设计中选用较小的正交表,减少试验次数。

例如 10 个因子的二水平试验中,如要考虑所有的因子和交互作用,总共有 1023 个,势必要选用 $L_{1024}(2^{1023})$ 正交表进行设计,这样就得做 1024 次试验,实际这是无法做到的。假如我们按上述原则,只选取几个影响最大的因子和其中一部分交互作用,采用 $L_{16}(2^{15}), L_8(2^7)$ 正交表,则试验次数可由 1024 次减少到 8 或 16 次。至于哪些因子和交互作用是重要的,哪些不必考虑,应由配方设计者根据其专业知识和实际经验去决定。

正交表的选用很灵活,没有严格规定。正交表选得太小,要考察的因子和水平放不下,正交表选得过大,试验次数又太多。在尽量选用小型正交表的原则下,必须要使所考察的因子及交互作用的自由度总和小于所选正交表的总自由度。有关自由度和自由度计算,一般数理统计书籍中都有详细说明,这里仅给出自由度计算的以下两条规定,以供参考应用。

a. 正交表的总自由度 $f_{\text{总}} = \text{试验次数} - 1$; 正交表每列的自由度 $f_{\text{列}} = \text{此列水平数} - 1$ 。

b. 因子 A 的自由度 = 因子 A 的水平数 - 1; 因子 A, B 间交互作用的自由度为

$$f_{A \times B} = \text{因子 } A \text{ 的自由度} \times \text{因子 } B \text{ 的自由度} = f_A \times f_B$$

例如, $L_8(2^7)$ 正交表,总共做 8 次试验,

$$f_{\text{总}} = 8 - 1 = 7 \text{ (正交表的总自由度)}$$

若有因子 A, B, C, D 均是 2 水平,

则 $f_{\text{列}} = 2 - 1 = 1$

$$f_A = f_B = f_C = f_D = 2 - 1 = 1 \text{ (各因子的自由度)}$$

如果仅考虑 A, B 因子间的交互作用,

则

$$f_{A \times B} = f_A \times f_B = 1 \times 1 = 1$$

因此要考察的因子和交互作用的自由度总和 f_T 为：

$$\begin{aligned} f_T &= f_A + f_B + f_C + f_D + f_{A,B} \\ &= 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = 5 \end{aligned}$$

和正交表总自由度 $f_{\text{总}}$ 相比 $f_T : f_{\text{总}} = 5 : 7$,即 $f_T < f_{\text{总}}$,说明这项试验选取 $L_8(2^7)$ 正交表是合适的。

需要指出的是 ,根据上述原则而选取的正交表 ,并不一定能放下要考察的因子及交互作用。也就是说 ,上述原则只是提供选取合适正交表的可能性 ,至于是否合适 ,还要通过表头设计来具体实践。

3. 表头设计

正交表的表头设计实际上就是安排试验计划。表头设计的原则是 ,表头上每列至多只能安排一个配方因子或一个交互作用 ,在同一列里不允许出现包含两个或两个以上内容的混杂现象。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子 ,按不可混杂的原则 ,将这些因子和交互作用分别在表头上排妥。

②余下那些估计可以忽略交互作用的因子 ,任意安排在剩下的各列上。

例如 :有配方因子 A, B, C, D ,因子各有 2 个水平 ,需考察的交互作用有 $A \times B, A \times C, B \times C$ 时 ,按上述原则和自由度计算可采用 $L_8(2_7)$ 正交表。表头设计如下：

表头设计	A	B	$A \times B$	C	$A \times C$	$B \times C$	D
列 号	1	2	3	4	5	6	7

③首先把最重要的配方因子 A 和 B 放入第 1、2 列 ;由 $L_8(2^7)$ 的交互作用表(表 3-3)查得 $A \times B$ 占第 3 列 ,接着把有交互作用的因子 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。

表 3-3

$L_8(2^7)$ 二列间的交互作用表

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

$B \times C$ 占第 6 列, 仍有第 7 列放因子 D 。于是可得到如下表头设计:

表头设计	A	B	$A \times B$	C	$A \times C$	$B \times C$	D
列号	1	2	3	4	5	6	7

④上述表头设计亦可变成另一种形式:

表头设计	A	C	$A \times C$	B	$A \times B$	$B \times C$	D
列号	1	2	3	4	5	6	7

只要交互作用不混杂, 将不会影响试验的最终结果分析。

⑤倘若交互作用 $A \times B$ 、 $A \times C$ 、 $A \times D$ 、 $B \times C$ 、 $B \times D$ 、 $C \times D$ 都是必须考察的因子, 如果仍采用 $L_8(2^7)$ 正交表, 可能出现这样的表头设计:

表头设计	A	B	$C \times D$ $A \times B$	C	$B \times D$ $A \times C$	$A \times D$ $B \times C$	D
列号	1	2	3	4	5	6	7

这种表头设计使交互作用产生混杂, 显然是不合理的。因为 $L_8(2^7)$ 正交表总共有 $8 - 1 = 7$ 个自由度, 而现在要考察 4 个配方因子和 6 对交互作用, 故自由度总和为 $4 \times 1 + 6 \times 1 = 10$ 。可见只有 7 个自由度的 $L_8(2^7)$ 正交表容纳不下这个多因子的问题; 只有选择更

大的正交表,如 $L_{16}(2^{15})$ 有 15 个自由度,才能安排 10 个自由度的问题,不致产生混杂现象。用 $L_{16}(2^{15})$ 所做的表头设计为:

表头设计	A	B	A × B	C	A × C	B × C		D	A × D	B × D		C × D			
列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

正交表选择得合适,表头设计合理,则配方因子、水平、交互作用在正交表的配置组合构成了最佳配方试验计划。可见,一个配方设计方案的确定,最终都归结为选表和表头设计。把这关键的一步搞好,就可以运用正交试验设计省时、省力地完成试验任务,得到满意的结果。

对于几个配方因子、不同水平数的正交表,在表头设计时应充分注意以下几点。

① 2^n 因子的试验设计中,二水平正交表中每列的自由度总是 1,二水平因子的自由度也是 1。所以二水平因子在二水平正交表中正好占一列;交互作用的自由度也是 1,故也只占一列。

② 3^n 因子的试验设计中,采用三水平的正交表。三水平正交表和二水平正交表的重要区别是:它的每两列的交互作用列是另外两列,而不是一列。因为三水平正交表每列的自由度为 2,而两列的交互作用自由度等于两列自由度之积,即 $2 \times 2 = 4$,所以要占两个三水平列。例如在 $L_9(3_4)$ 中,第 1、2 列的交互作用列是第 3、4 列,第 1、4 列的交互作用列是第 2、3 列……。各种交互作用可由相应的交互作用表查得。

③ 4^n 因子试验设计,采用 4 水平正交表,每两列的交互作用列是另外的三列。因此时每列的自由度 $f_{\text{列}} = 4 - 1 = 3$,故 $f_{A, B} = 3 \times 3 = 9$,占三列。

④ 5^n 因子试验设计,采用 5 水平正交表,每两列的交互作用列是另外的某 4 列。

对于较规律的一些表头设计,可通过专用程序自动实现。

4. 结果分析

正交试验设计的配方结果分析可采用两种方法进行:一种是直观分析法,另一种是方差分析。

直观分析法简便易懂,只需对试验结果作少量计算,再通过综合比较,便可得出最优

的配方。但这种方法不能区分某因子各水平的试验结果差异,究竟是因子水平不同引起的?还是试验误差引起的?因此,亦不能估算试验的精度。

方差分析,是通过偏差平方和、自由度等一系列的计算,估计试验结果的可信赖度。各配方因子的水平变化所引起的数据改变,落在误差范围内,则这个配方因子作用不显著;相反,如果因子水平的改变引起数据的变动,超出误差范围,则这个配方因子就是对该性能起作用的显著因子。方差分析,正是将因子水平变化所引起的试验结果间的差异与误差波动所引起的试验结果间的差异区分开来的一种数学方法。

下面将分别说明直观分析法和方差分析。

(1)直观分析法 按所用正交表计算出各个因子不同水平时数据的平均值,比较不同因子、水平数据平均值的大小,选出影响较大的因子和对性能指标最有利的水平。对于三水平(或三水平以上)的因子,可作因子和指标的关系图,根据每个因子在坐标图上三个点(或三个点以上)高低相差的程度(散布的大小)来区分对物理性能指标影响的大小。各点高低相差大,表明此因子的三个水平对指标影响的差异大,说明此因子重要;各点高低相差小,表明此因子的三个水平对指标影响的差异小,即此因子是次要的。由此直观地分析出重要的因子和最好的水平,组合成较好的橡胶配方。

下面举例说明 2^n 因子和 3^n 因子的实验设计和直观分析法。

2^n 因子的实验设计和直观分析:

例 1 某橡胶配方考虑的因子和水平如表 3-4。

表 3-4 某橡胶配方的因子和水平

因子 水平	A(促进剂用量)	B(炭黑品种)	C(硫磺用量)
1	1.5	HAF 炭黑	2.5
2	1.0	HAF + 喷雾炭黑	2.0

要考察交互作用有 $A \times B$, $A \times C$, $B \times C$ 。

考察的指标:弯曲次数

首先计算因子和交互作用自由度总和

$$3 \times 1 + 3 \times 1 = 6$$

这时可选用 $L_8(2^7)$ 正交表, 试验安排和试验结果如表 3-5。

表 3-5 试验安排和试验结果

列号 试验号	A	B	A × B	C	A × C	B × C	弯曲次数 /万次
	1	2	3	4	5	6	
1	1	1	1	1	1	1	1.5
2	1	1	1	2	2	2	2.0
3	1	2	2	1	1	2	2.0
4	2	2	2	2	2	1	1.5
5	2	1	2	1	2	1	1.5
6	2	1	2	2	1	2	3.0
7	2	2	1	1	2	2	2.5
8	2	2	1	2	1	1	2.0
K_1 ^①	7.0	8.5	8.0	8.0	8.5	7	
K_2 ^②	9.5	8.0	8.5	8.5	8.0	9.5	
$(K_1 - K_2)/4$ ^③	-0.625	0.125	-0.125	-0.125	0.125	-0.625	

①表示每列中凡是对应 1 水平的试验数据之和。

②表示每列中凡是对应 2 水平的试验数据之和。

③为两水平平均值之差, 其绝对值大小反映了不同因子对试验结果的影响情况。绝对值大, 表示因子(或交互作用)显著, 此因子(或交互作用)重要; 反之则不重要。

从上述结果看, A 和 B × C 是主要的, 其余是次要的, 从 A 因子的 K_1 和 K_2 看出以取 A_2 为好。问题是如何取 B 和 C 的最优水平, 因为 B × C 是主要的。我们把不同的水平组合结果进行比较, 看哪一个组合效果最好。根据上述 $L_8(2^7)$ 的试验结果, 可算出 B、C 间四种搭配下的平均值(表 3-6)。

表 3-6 B、C 间搭配的平均值

C \ B	B_1	B_2
	C_1	$\frac{1.5+2.0}{2} = 1.75$
C_2	$\frac{2.0+3.0}{2} = 2.5$	$\frac{1.5+2.0}{2} = 1.75$

比较四个值, 以 2.5 最大, 故选 B_1C_2 组合。

通过直观分析法,得到最优水平组合为 $A_2B_1C_2$ 。

3^n 因子的试验设计和直观分析:

例 2 研究氯醇橡胶在各种配合体系下的耐热油性能。

考察指示: $100^\circ\text{C} \times 72\text{h}$ 在 14# 发动机机油中的体积变化百分率。

需要考察的因子和水平如表 3-7。

表 3-7 试验的因子和水平

因子		水平	1	2	3
A(补强剂)	HAF 炭黑	50	—	25	
	喷雾炭黑	—	50	25	
B(防老剂)	NBC	2	—	—	
	RD	—	2	—	
	4010	—	—	3	
C(硫化体系)	NA-22	3	1.5	—	
	二盐基亚磷酸铅	5	—	—	
	Pb_3O_4	—	5	5	
	HMDAC#	—	—	1.5	

由于 A、B、C 都是三水平因子,根据专业理论和经验,该配方中三个因子的交互作用可以全部忽略。按照自由度计算,选择 $L_9(3^4)$ 正交表,将 A、B 因子分别放在 1、2 列;照理第 3、4 列是 A、B 因子的交互作用 $A \times B$,由于交互作用可以被忽略,所以可将因子 C 放在第三列上。于是表头设计如下:

表头设计	A	B	C	
列号	1	2	3	4

试验计划由 $L_9(3^4)$ 的第 1、2、3 列组成,总共排成 9 组试验。试验安排、试验结果及相应的计算如表 3-8 所示。

表 3-8

试验的安排和实验结果

表头设计	A	B	C		
列号	1	2	3	4	试验结果
试验号					
1	1	1	1	1	-7.25
2	1	2	2	2	-5.48
3	1	3	3	3	-5.35
4	2	1	2	3	-5.40
5	2	2	3	1	-4.42
6	2	3	1	2	-5.90
7	3	1	3	2	-4.68
8	3	2	1	3	-5.90
9	3	3	2	1	-5.63
I_j	-18.08	-17.33	-19.05		
II_j	-15.72	-15.80	-16.51		
III_j	-16.21	-16.88	-14.45		
$\bar{I}_j = I_j/3$	-6.03	-5.78	-6.35		
$\bar{II}_j = II_j/3$	-5.24	-5.27	-5.50		
$\bar{III}_j = III_j/3$	-5.40	-5.63	-4.82		

表 3-8 中, I_j II_j III_j 分别表示 j 列中 1、2、3 水平对应的试验值之和; \bar{I}_j \bar{II}_j \bar{III}_j 分别表示 j 列上因子的 3 水平对应的平均体积变化百分率。

把因子的 \bar{I}_j \bar{II}_j \bar{III}_j 点在坐标纸上和体积变化百分率作图, 即得 3 个因子与体积膨胀的关系图, 如图 3-1。

从以上直观分析法对数据进行整理后可得出结论:

① 因子 A (硫化体系) 三个实验点的高低相差最大, 所以对耐热油体积变化的影响最大, 而因子 C (补强剂) 和因子 B (防老剂) 的三个实验点高低相差较小, 说明对耐热油性能的影响是次要的。

② 因子 C 取 3 水平 C_3 最好, 即硫化体系取四氧化三铅 5 质量份, HMDAC#1 1.5 质量份时, 体积变化最小, 因子 A 取 2 水平时 A_2 好, 即喷雾炭黑 50 质量份作补强剂, 因子 B

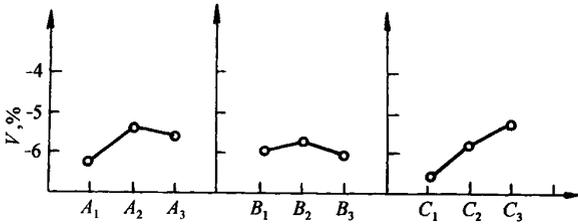


图 3-1 3 个因子与体积变化百分率的关系

取二水平时 B₂ 好,即防老剂 RD 取 2 质量份。因此,最优生产条件定在 A₂B₂C₃,这个组合将使胶料在 100℃ × 72h 的 14# 发动机的油中的体积变化这一指标达到最小。

以上是三水平的试验的例子。对于 4ⁿ 因子和 5ⁿ 因子的试验结果分析,比较因子作用的大小与水平好坏的方法与三水平试验完全相仿,即对第 j 列上的四水平(或五水平)因子,先分别计算它的四个(或五个)水平对应的平均试验结果 I_j, II_j, III_j, IV_j(对五水平因子还有 V_j),然后据此作出因子和指标的关系图。根据关系图中各因子的不同水平所对应的试验点的离散程度去比较因子的主次,即点子较分散的因子重要,而点子较密集的因素次要;根据关系图中各个因子的不同水平对应的试验点高低,比较因子的水平好坏,即如果要求的指标越高越好,那么以与高的点相应的水平为好。从分析的结论,可得出好的配方因子组合。

(2) 方差分析 为了便于下面的讨论,对于方差分析中的几个数学概念先作一简要的解释。

① 偏差平方和:一组数中的各个数与它们的算术平均值之差的平方和叫偏差平方和。

假如没有误差存在的话,在因子和水平相同的条件下,试验数据都应当相同并等于它的理论值。所谓误差就是理论值与实测值之差。事实上,在实验过程中不可能完全消除误差的影响,因此就不可能直接测出理论值,所以用同一条件下试验结果的平均值代替理论值,近似地计算出误差的大小。对于误差来说,它的正负号没有意义,重要的是要知道它的绝对值在什么范围内波动。所以取它们的平方并相加,这样得到的平方和称为数据的偏差平方和,用 S 表示。

设有 n 个数 y₁, y₂, ..., y_n, 用 \bar{y} 表示其算术平均值,即

$$\bar{y} = \frac{1}{n}(y_1 + y_2 + \dots + y_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \\ &= \sum_{i=1}^n y_i^2 - 2 \sum_{i=1}^n y_i \bar{y} + n \bar{y}^2 \\ &= \sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2 \end{aligned}$$

若令

$$G = \sum_{i=1}^n y_i, CT = \frac{G^2}{n}$$

则

$$S = \sum_{i=1}^n y_i^2 - CT, \text{自由度 } f = n - 1$$

偏差平方和反映一组数据的离散程度, S 值越大, 说明(y_1, y_2, \dots, y_n)这组数分散; 反之说明数据集中。每个因子的 S 值, 是该因子的不同水平的 S 值相加, 如一水平的偏差平方和记做 S_1 , 二水平的偏差平方和记做 S_2 , 则 $S = S_1 + S_2$ 。全部数据与总平均之差的平方和, 反映数据总的波动, 记作 $S_{\text{总}}$ 。

正交试验方差分析时, 所关心的是误差偏差平方和大小和因子偏差平方和的大小。前者反映了由试验技术和仪器引起的性能指标波动的情况, 后者反映了由因子水平改变而引起的指标波动。

于是我们可以定义以上两种偏差平方和。

$$S_{\text{误}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

式中 n ——总的实验次数;

\bar{y} ——同一实验条件下实验结果的平均值。

$$S_{\text{因子}} = \sum_{i=1}^K (y_i - \bar{y}_A)^2$$

式中 K ——同一因子下的实验次数;

\bar{y}_A ——同一因子下实验结果的平均值。

②平均偏差平方和与自由度: 偏差平方和的大小, 不但和数据本身的实验误差波动有关, 而且和数据的个数有关。为此, 要消除数据个数的影响, 采用平均偏差平方和 S_A/f_A 和 $S_{\text{误}}/f_{\text{误}}$ 进行比较, 其中 $f_A, f_{\text{误}}$ 分别是偏差平方和 S_A 和 $S_{\text{误}}$ 的自由度。所谓自由度, 就是独立的数据的个数。在 n 个数据中有($n - 1$)个数, 对其平均值是独立的, 可见

$$f_{\text{总}} = n - 1 = \text{总的实验次数} - 1$$

$$f_A = \text{因子的水平数} - 1$$

$$f_{\text{误}} = f_{\text{总}} - f_A$$

$$S_{\text{总}} = S_A + S_{\text{误}}$$

③ F 比 因子水平的改变引起的平均偏差平方和与误差的平均偏差平方和的比值 称为 F 比。

$$F_{\text{比}} = \frac{S_{\text{因子}}/f_{\text{因子}}}{S_{\text{误}}/f_{\text{误}}}$$

F 比的意义: 如果 S_A/f_A 与 $S_{\text{误}}/f_{\text{误}}$ 两者差不多(比值很小), 说明因子 A 的水平改变, 对指标的影响在误差范围内, 即水平改变对指标无显著的影响; 反之, 因子的水平改变对性能指标有显著的影响, 该因子为显著因子。

④ F 分布表: 由因子水平改变而引起实验结果有差异时, F 比应多大? 由误差引起实验结果有差异时, F 比应多大? 这需要一个检验的标准。这个标准就是根据统计学原理编制的 F 分布表。 F 分布表见附录二, 表上横行 f_1 代表因子的自由度, 竖行 f_2 代表误差的自由度, 表中的数值即各种自由度下的 F 比的临界值。

⑤ 信度(α) 在判断 F 比时, 信度 α 是指实验者对作出的判断大概有 $1 - \alpha$ 的把握。若 $\alpha = 5\%$, 那就是指对作出的判断有 95% 的把握, 说明因子的水平改变对试验结果有显著的影响。对不同的信度 α 有不同的 F 分布表。常用 F 分布表有 $\alpha = 1\%$ 、 $\alpha = 5\%$ 、 10% 等。根据自由度的大小, 可在各种信度的 F 分布表上查得 F 比的临界值。 F_{α} 值分别记做 $F_{0.01}(n_1, n_2)$, $F_{0.05}(n_1, n_2)$, $F_{0.10}(n_1, n_2)$ 。

⑥ 显著性: 设因子 A 的 F 比为 F_A ;

当 $F_A > F_{0.01}(n_1, n_2)$ 时, 说明该因子水平改变, 对实验结果有高度显著的影响, 记做 * * * ;

当 $F_{0.01}(n_1, n_2) > F_A > F_{0.05}(n_1, n_2)$ 时, 说明该因子水平改变对实验结果有显著影响, 记做 * * ;

当 $F_{0.05}(n_1, n_2) > F_A > F_{0.10}(n_1, n_2)$ 时, 说明该因子水平改变, 对实验结果有一定的影响, 记做 * ;

当 $F_A < F_{0.10}(n_1, n_2)$ 时, 说明实验结果的波动主要是由实验误差造成的, 该因子的水平改变对实验结果无显著影响。

【正交实验设计法方差分析实例】

不同种类的橡胶配合剂对硫化胶 300% 定伸应力的影响,因子和水平如表 3-9。

表 3-9 试验的因子和水平

因子	水平
A(表面处理的炭黑品种)	$A_1 = 22, A_2 = M_2, A_3 = K_2$
B(轻质碳酸钙品种)	$B_1 = 10^\#, B_2 = 20^\#, B_3 = 30^\#$
C(滑石粉品种)	$C_1 = \text{日本产}, C_2 = \text{韩国产}, C_3 = \text{中国产}$
D(增塑剂用量)/质量份	$D_1 = 10, D_2 = 3, D_3 = 0$

用 $L_9(3^4)$ 安排实验,并重复实验 4 次得 36 个试验数据,见表 3-10。

表 3-10 表头设计及实验结果

因子 试验号	A	B	C	D	300% 定伸应力 (原数据 - 600) × 1/10				合计
	1	2	3	4					
1	1	1	1	1	-7	-5	-7	-6	(-25)
2	1	2	2	2	-5	-1	-2	-2	(-10)
3	1	3	3	3	23	24	22	25	(94)
4	2	1	2	3	-5	-3	-4	-4	(-16)
5	2	2	3	1	-5	-3	-4	-4	(-16)
6	2	3	1	2	-2	-4	0	2	(-4)
7	3	1	3	2	23	21	26	22	(92)
8	3	2	1	3	6	11	7	9	(33)
9	3	3	2	1	0	2	0	1	(3)

对上述数据进行方差分析, A、B、C、D 四个因子的数据各水平之和列于表 3-11。

表 3-11 数据各水平之和

因子 水平	1	2	3	合计
A	59	-36	128	151
B	51	7	93	151
C	4	-23	170	151
D	-38	78	111	151

方差分析：

$$CT = \frac{G^2}{n} = \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} = \frac{151^2}{9 \times 4} = 633$$

$$\begin{aligned} S_A &= (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2)(3 \times 4) - CT \\ &= [59^2 + (-36)^2 + (128)^2] / 12 - 633 \\ &= 1130 \end{aligned}$$

同样可算出 $S_B = 309$, $S_C = 1820$, $S_D = 1021$

因子的偏差平方和 $S_{\text{因子}}$ 为：

$$S_{\text{因子}} = S_A + S_B + S_C + S_D = 1130 + 309 + 1820 + 1021 = 4280$$

总的偏差平方和 $S_{\text{总}}$ 为：

$$S_{\text{总}} = (\text{全体实验数据的平方和}) - CT = [(-7)^2 + (-5)^2 + \dots + 1^2] - 633 = 4352$$

则试验误差的偏差平方和为：

$$S_e = S_{\text{总}} - S_{\text{因子}} = 4352 - 4280 = 72$$

自由度的计算： $f_{\text{总}} = n - 1 = 36 - 1 = 35$

$$f_e = f_{\text{总}} - (f_A + f_B + f_C + f_D) = 35 - (2 + 2 + 2 + 2) = 27$$

计算平均偏差平方和，求出 F 比：

$$F_A = (S_A / f_A) / (S_e / f_e) = (1130 / 2) / (72 / 27) = 565 / 2.7 = 209.3$$

同样算出： $F_B = 57.2$, $F_C = 337.0$, $F_D = 189.0$

根据因子的自由度为 2，误差自由度为 27，可在各种信度的 F 表查得 F 比的临界值：

$$F_{0.01}(2, 27) = 5.49$$

$$F_{0.05}(2, 27) = 3.37$$

经计算，查表比较后得方差分析表 3-12。

从表 3-12 可知每个因子的显著性，并与误差的波动区别。因子在实验指标中的贡献率记做 $\rho\%$ ，其方法如下：

$$\text{因子 } A \text{ 的纯效果} = S_A - (A \text{ 的自由度}) \times S_e / f_e = 1130 - 2 \times 72 / 27 = 1124$$

表 3-12

方差分析表

因子	自由度(f)	偏差平方和(S)	F 比	显著性	$\rho\%$
A	2	1130(S_A)	209.5	* * *	25.8
B	2	309(S_B)	57.2	* * *	7.0
C	2	1820(S_C)	337.0	* *	41.7
D	2	1021(S_D)	189.0	* * *	23.3
e	27	73(S_e)			2.2
总	35	4352($S_{总}$)			100

同样可算出:因子 B 的纯效果 ≈ 303 ; 因子 C 的纯效果 ≈ 1814 ; 因子 D 的纯效果 ≈ 1015 ; e 的纯效果 $\approx S_{总} - (A、B、C、D \text{ 的纯效果}) = 4352 - (1124 + 303 + 1814 + 1015) = 96$

因此,可算出因子 A 对该指标的贡献率 ρ_A :

$$\rho_A = \frac{A \text{ 的纯效果}}{\text{全变动}} \times 100 = \frac{1124}{4350} \times 100 = 25.8\%$$

同样算出: $\rho_B = 7\%$ $\rho_C = 41.7\%$ $\rho_D = 23.3\%$ $\rho_e = 2.2\%$

所有因子和误差对指标的贡献率之和为 100%:

$$\rho_A + \rho_B + \rho_C + \rho_D + \rho_e = 25.8 + 7.0 + 41.7 + 23.3 + 2.2 = 100\%$$

至此,对各因子的作用和试验精度,通过方差分析的计算可得到完满的解决。

前面已介绍了应用正交试验设计法,如何进行橡胶配方设计和数理统计分析,这是指配方因子的水平数都相同的情况下的一般计算方法和配方设计。事实上橡胶配方设计要复杂的多,多种配方因子试验水平数又不等,配方因子从属于几道工序,还要分批进行,或者是先做一批试验,有了趋势后再追加几个试验,因此,在多数情况下要灵活的运用正交表,来进行配方试验设计。此外,橡胶配方设计试验考察的指标常常不止一个,所考察的物理性能指标和工艺性指标之间又是相互制约的,一般地说应该根据具体情况取得统一和平衡,以获得实验范围内的最优配方。

三、计算机在正交试验设计中的应用

计算机在正交试验设计法中的应用主要解决如下几个大问题,这些问题的解决使正交试验用法更为简单。

1. 正交表的选用

为了能够在计算机中提取所需的正交表,必然先在计算机中建立起较为庞大的数据库,可以根据正交表的代号查出所需正交表,见图 3-1 所示。

正交表一旦选中,如选取了 $L_8(2^7)$ 正交表,计算机系统中就会显示出该表的试验安排次数为 8,因子水平数为 2,列数(试验因子数)为 7,正交表自由度为 7,可安排的试验因子及交互作用,即会出现如下几种情况。

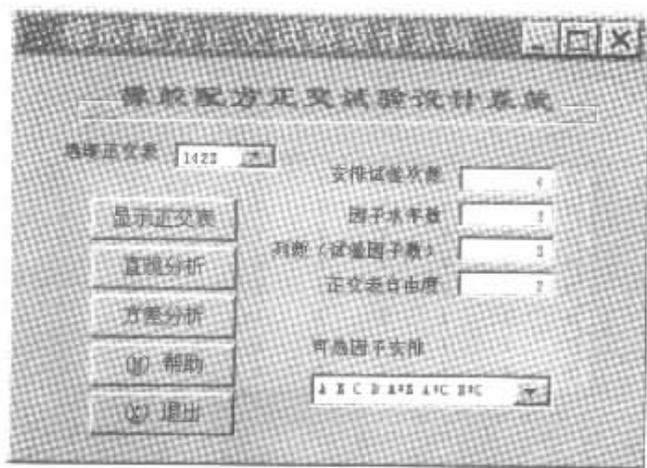


图 3-2 正交试验设计主窗口

- (1) A B C A × B
- (2) A B C A × B A × C
- (3) A B C A × B A × C B × C
- (4) A B C D
- (5) A B C D A × B
- (6) A B C D A × B A × C
- (7) A B C D A × B A × C B × C

只要是选择了相应的选项,即确定了相应的试验因子及这些因子的交互作用。当点击正交表显示按钮时,即显示出所需的正交表并可以打印出如下正交表(图 3-3)。

当点击表头设计按钮时,即显示出相应的表头设计及相应的试验安排表(图 3-4)。

当点击试验结果直接分析时,程序执行如下过程(见图 3-5)。

当点击按钮后,程序即给出分析结果值(图 3-6,图 3-7)。

LB(2)7 正交表

LB(2)7 正交表

	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	2	2	1	2	1	2
6	2	2	2	2	1	2	1
7	2	1	1	1	2	2	1
8	2	1	1	2	1	1	2

打印 退出

图 3-3 $L_8(2^7)$ 正交表

LB(2)7 正交表

试验表头设计及实验安排

因素设计	A	B	AxB	C	AxC	BxC	D
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

打印 退出

图 3-4 表头设计及试验安排表

输入性能试验值

输入性能试验值

Y1

Y2

Y3

Y5

直测分析

方差分析

返回

图 3-5 输入性能试验值窗口

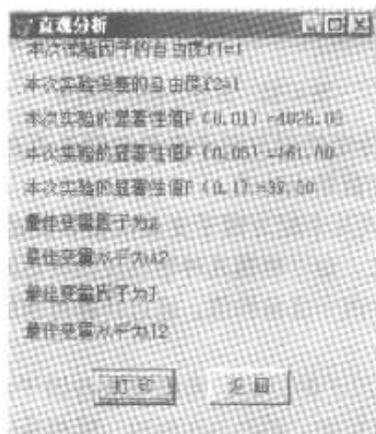


图 3-6 直观分析结果

第二节 回归试验设计法

回归试验设计法是一种处理配方变量因子与因子之间关系的数学方法,通过某种胶料性能响应方程式(回归方程式)建立起自变量(即配方组分)和因变量(即某种胶料的物理性能)之间的联系。显然,用数学回归方程式表达的这种联系,不但有质的相互关系,而且有量的相互关系。回归分析的方法,主要解决以下几个方面的问题。

因素名称	离差平方和	自由度	平均离差平方和	显著性
A	0.81250	1	0.81250	1.00
B	0.06250	1	0.06250	1.00
C	0.06250	1	0.06250	1.00
A*B	0.06250	1	0.06250	1.00
A*B*C	0.06250	1	0.06250	1.00
D	0.81250	1	0.81250	1.00
E	0.06250	1	0.06250	0.00
总计	04.93750	7	04.93750	0.00
	0.00000	0	0.00000	0.00

图 3-7 方差分析计算结果

①确定几个特定的配方因子变量之间是否存在相关性,如果存在则找出合适的数学表达式。

②根据一个或几个配方因子变量的值预测或控制某种物理性能指标的值。反之,也可根据几种物理性能指标的范围,预测或测出一个或几个配方因子变量的值。通过计算可预测或控制可达到的精确度。

③进行配方因子的分析,弄清楚这些因子之间的相互关系。找出哪些因子是重要的,哪些是次要的,哪些是可以忽略的,通过方程式求出所需性能的配方因子最佳组合,画出某种性能的等高线,探讨各配方因子变量对性能的影响,从而预测胶料的物理性能等。

关于回归分析法,国内外已出版了许多这方面的专著,这里仅就其应用作一般性介绍,并不涉及高深的数学理论。另外结合计算机技术及相关专用软件的应用介绍,更显示出该方法的重要性和实用价值。

一、回归试验设计方法介绍

1. 数学模型

实践表明,胶料的性能和配合剂用量的关系,在一定范围内可以用一个完全的二次多项式表示。通式为:

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j$$

式中 $i \neq j$

对二变量,

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2$$

对三变量,

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3$$

式中 y 为因变量,代表胶料性能,如拉伸强度、扯断伸长率、磨耗、抗撕裂强度等。 x 为自变量,代表配方中配合剂的用量,如硫磺、促进剂、氧化锌、炭黑、增塑剂、防老剂等的用量,右下角的数字代表某一具体配合剂。 b 为回归方程式系数,对某一试验胶料的具体方程式来说为一系列常数, b 右下角的数字与 x 右下角数字相对应。

2. 方程式系数的回归

为叙述问题方便起见,我们取二因素变量的配方试验为例,并假设性能关系式为二次函数,即:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

要确定这个性能方程式,就要得出六个回归系数: $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ 。显然我们至少必须做到六次相互独立试验。对 n 次试验:

$$y_1 = b_0 + b_1x_{11} + b_2x_{21} + b_{11}x_{11}^2 + b_{22}x_{21}^2 + b_{12}x_{11}x_{21} + \epsilon_1$$

$$y_2 = b_0 + b_1x_{12} + b_2x_{22} + b_{11}x_{12}^2 + b_{22}x_{22}^2 + b_{12}x_{12}x_{22} + \epsilon_2$$

$$y_i = b_0 + b_1x_{1i} + b_2x_{2i} + b_{11}x_{1i}^2 + b_{22}x_{2i}^2 + b_{12}x_{1i}x_{2i} + \epsilon_i$$

$$y_n = b_0 + b_1x_{1n} + b_2x_{2n} + b_{11}x_{1n}^2 + b_{22}x_{2n}^2 + b_{12}x_{1n}x_{2n} + \epsilon_n$$

式中 ϵ_i 表示误差和其他随机因素对性能的影响。假设得到的回归方程式为:

$$y_{\text{回}} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

对于每一组变量 x_{1i}, x_{2i} , 由上面方程式可以确定一个回归计算值。

$$y_{\text{回}i} = b_0 + b_1x_{1i} + b_2x_{2i} + b_{11}x_{1i}^2 + b_{22}x_{2i}^2 + b_{12}x_{1i}x_{2i}$$

实际试验值 y_i 与回归计算值 $y_{\text{回}i}$ 之差为:

$$y_i - y_{\text{回}i} = y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i} - b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i}$$

这表征了 y_i 与回归方程的偏差程度。对于所有的 x_{1i}, x_{2i} , 若 $y_{\text{回}i}$ 与 y_i 的偏差越小, 则回归方程和所有的试验点拟合得越好。显然全部试验值 y_i 与回归计算值 $y_{\text{回}i}$ 的偏差平方和是:

$$\sum_i (y_i - y_{\text{回}i})^2 = \sum_i (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i} - b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i})^2$$

这代表了全部试验值与回归方程的偏差程度。偏差平方和是回归系数 $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}$ 和 b_{12} 的函数, 成功的回归是回归系数 b_0, \dots, b_{12} 使偏差平方和最小, 即

$$Q(b_0 \dots b_{12}) = \sum_i (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i} - b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i})^2 = \text{最小}$$

这就是最小二乘处理方法。根据极值原理, 可从下列方程组求解回归系数:

$$\frac{\partial Q}{\partial b_0} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i})$$

$$- b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i}) = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b_1} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i}$$

$$- b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i}) x_{1i} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b_2} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i}$$

$$- b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i}) x_{2i} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b_{11}} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i}$$

$$- b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i}) x_{2i} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b_{22}} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i}$$

$$- b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i}) x_{2i} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b_{12}} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_{1i} - b_2x_{2i}$$

$$- b_{11}x_{1i}^2 - b_{22}x_{2i}^2 - b_{12}x_{1i}x_{2i}) x_{1i}x_{2i} = 0$$

上述方程式是一个线性方程组。要获得较满意的回归结果, 试验次数 N 必须适当大于回归系数的个数。人工求解这样一个方程组并非易事, 而对于电子计算机来说则是相当简单的。

一次多元、二次多元和三次多元方程式, 都可以按照这种方法进行回归。

3. 试验点的设计

在科研、生产实践中, 由于各方面的原因, 人们往往要求以较少的试验建立精度较高的回归方程。这就需要按数理统计原理, 合理安排试验点。它不仅可使在每个试验点上获得的数据含有最大的信息, 从而减少试验次数, 而且使数据的统计分析具有较好的性质。

回归试验设计自 20 世纪 50 年代初产生以来, 内容不断丰富, 有回归的正交设计、回归的旋转设计等。为在性能预报和寻找最优配方的过程中排除误差干扰, 推荐在一次方程回归时用正交设计, 二次方程回归时用旋转设计。这些设计具有旋转性, 能使在与中心

点距离相等的点上,预测值的方差相等。

在试验设计时,首先必须根据实践经验和初步预想,确定各因素的变量范围,然后进行线性变换,按设计表安排试验。还必须在中心点做一些重复试验,以便确定回归方程拟合好坏的 F 检验。

(1)一次回归的正交设计 一次回归的正交设计主要是运用二水平正交表, $L_4(2^3)$ 、 $L_8(2^7)$ 等见表 3-18、表 3-19。

表 3-13

$L_4(2^3)$

试验号	x_1	x_2	$x_1 x_2$	试验号	x_1	x_2	$x_1 x_2$
1	1	1	1	3	-1	1	-1
2	1	-1	-1	4	-1	-1	1

表 3-14

$L_8(2^7)$

试验号	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	1	-1	-1	-1	-1	1	1
5	-1	1	1	-1	-1	1	-1
6	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	-1	-1	1	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	1	1	1	-1

如图 3-13 所示, $L_4(2^3)$ 和 $L_8(2^7)$ 的试验点分别在正方形和正方体的顶点上。并可在中心点安排几次重复试验,重复次数可以任取。

一次回归的正交设计既具有正交性,又具旋转性。

(2)二次回归的旋转设计 对于二因素二次回归方程,只要选平面正五角形、正六角形、正八边形等的顶点作为试验点,同时在中心点再补充几次重复试验,就可得到两因素的二次旋转设计。中心点重复试验次数 M_0 不受限制。表 3-15 和图 3-9 给出了正八边形的两因素二次回归设计安排。

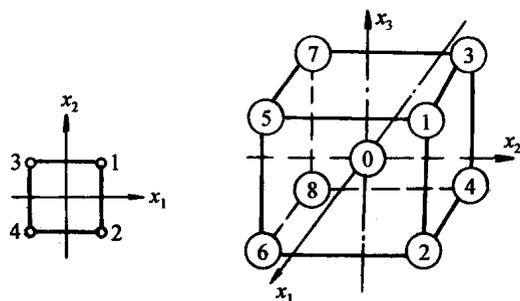


图 3-8 $L_4(2^3)$ 和 $L_8(2^7)$ 一次回归的

正交试验设计点

表 3-15

二因素二次回归设计试验点

试验号	x_1	x_2
M_1 $\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array} \right.$	1.414	0
	1	1
	0	1.414
	-1	1
	-1.414	0
	-1	-1
	0	-1.414
	1	-1
M_0 $\left\{ \begin{array}{l} 9 \\ 10 \\ N \end{array} \right.$	0	0
	0	0
	0	0

如果适当地选取中心点试验次数 M_0 , 则可使二次旋转设计具有正交性或通用性。正交旋转设计使回归系数的计算大为简化, 但是却要增加中心点的试验次数。通用旋转设计的特点是预报值的方差不仅在中心点距离(ρ)相同的点相等, 而且在区间 $0 < \rho < 1$ 内基本保持一个常数。这对性能预报的方便性和准确性是相当有利的。

只要在表 3-15 的设计中取 $M_0 = 8$, 则可获得二因子二次正交旋转设计; 取 $M_0 = 5$, 则可获得二因子二次通用旋转设计。

4. 显著性检验

回归所得的性能方程式是否符合变量 y 与 x_i 之间的客观规律, 还得进行 F 显著性统

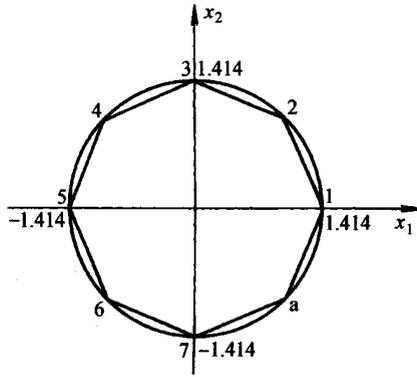


图 3-9 二因子二次回归
设计的试验点

计检验。

假设方程的回归系数是 P 个，一共进行了 n 次试验，获得 n 个数据

$$y_1, y_2, \dots, y_k, y_{k+1}, \dots, y_n$$

其中从第 k 号到 n 号是 k 号试验的重复试验，重复试验数为 M_0 。设 \bar{y} 为这 n 个数据的算术平均数， \bar{y}_{m_0} 为 M_0 次重复试验的算术平均值。

总的偏差平方和：

$$S_{\text{总}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_n)^2$$

自由度 $f_{\text{总}} = n - 1$

$S_{\text{总}}$ 包括了自变量 x_i 、试验误差和其他未加控制的因素对性能 y 的影响。

回归平方和：

$$S_{\text{回}} = \sum_{i=1}^n (Y_{\text{回}i} - \bar{y}_n)^2$$

自由度 $f_{\text{回}} = P - 1$

$S_{\text{回}}$ 的大小反映了自变量 x_i 的变化对 y 变化的影响程度。

剩余平方和：

$$S_{\text{剩}} = \sum_{i=1}^n (y_i - Y_{\text{回}i})^2$$

自由度 $f_{\text{剩}} = n - P$

$S_{\text{剩}}$ 反映了试验误差及其他未加控制的因素对试验结果的影响。

$S_{\text{总}}$ 、 $S_{\text{回}}$ 和 $S_{\text{剩}}$ 三者之间有如下关系：

$$S_{\text{总}} = S_{\text{回}} + S_{\text{剩}} \quad f_{\text{总}} = f_{\text{回}} + f_{\text{剩}}$$

利用 M_0 个反复试验的数据,可以从 $S_{\text{剩}}$ 中把试验误差和其他未加控制的因素的影响分离出来。

误差平方和:

$$S_{\text{误}} = \sum_{i=k}^n (y_i - \bar{y}_{m0})^2$$

自由度 $f_{\text{误}} = M_0 - 1$

失拟平方和:

$$S_{L_f} = S_{\text{剩}} - S_{\text{误}} \quad \text{自由度 } f_{L_f} = f_{\text{剩}} - f_{\text{误}}$$

S_{L_f} 只反映了其他未加控制因素的影响。

于是,由概率论可得:

$$F_1 = \frac{S_{L_f}/f_{L_f}}{S_{\text{误}}/f_{\text{误}}} \quad F_2 = \frac{S_{\text{回}}/f_{\text{回}}}{S_{\text{剩}}/f_{\text{剩}}}$$

根据 F_2 的 F 检验,可以判断相对于其他因素和误差来说, x_i 对 y 的影响是否主要,也就是说回归方程是否显著。

据 F_1 的 F 检验,可以判断除 x_i 外是否还有影响 y 的不可忽略的因素, y 与 x_i 之间的数学模型是否正确。换言之,就是回归方程是否拟合得好。

F 检验的具体步骤如下。

①根据给定的显著性水平 α (一般 α 取 $0.01 \sim 0.05$)从 F 检验的临界值(F_α)表中查得 $F_\alpha(f_{L_f}, f_{\text{误}})$ 和 $F_\alpha(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}})$ 的值。

②若算得 $F_1 \leq F_\alpha(f_{L_f}, f_{\text{误}})$,则 F 检验不显著,说明失拟平方和基本上是由试验误差等偶然因素引起的。这是可进一步对 F_2 进行第二次 F 检验。若 $F_2 > F_\alpha(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}})$,则 F 检验显著,可以判断回归方程显著且拟合得好;若 $F_2 \leq F_\alpha(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}})$,即第二次 F 检验不显著,说明数学模型不成立或试验误差过大。

③若算得 $F_1 > F_\alpha(f_{L_f}, f_{\text{误}})$,即第一次 F 检验显著,说明失拟平方和中除含有试验误差影响外,还存在其他因素的影响。这时即使 F_2 的 F 检验显著,即回归方程显著,也不能说方程拟合得好,需要改变数学模型进一步研究。

二、简化的两变量配方试验设计和计算方法

在这一试验设计中,配方中有两种配合剂同时变量,即 x_1 、 x_2 ,例如硫磺和某促进剂用量,炭黑和促进剂用量,两种炭黑的并用量等等。具体的实施步骤如下。

1. 制定水平及基本配合量

在这个简化的试验设计中有三个水平,即 $-1, 0, +1$ 。配合剂的实际用量与水平的关系是:

$$\text{配合剂实际用量} = 0 \text{ 水平用量} + \text{水平} \times \text{间距}$$

例如,硫磺的 0 水平为 1 质量份,间距为 0.5 质量份,则 $+1$ 水平的实际用量为 $+1 \times 0.5 = 1.5$ 质量份; -1 水平的实际用量为 $1 - 1 \times 0.5 = 0.5$ 质量份。炭黑用量 0 水平选 60 质量份,间距 30 质量份,则 -1 和 $+1$ 水平的实际用量分别为 30 质量份和 90 质量份。如表 3-16 所示。

表 3-16 水平及基本配合量

水 平	-1	0	+1	间距
配合剂				
x_1 (硫磺)	0.5	1	1.5	0.5
x_2 (炭黑)	30	60	90	30

0 水平用量和间距的选择,要从配方知识或探索试验数据出发,考虑到最优用量范围和变量范围。间距的选择要适当,太小了达不到试验的目的,太大了方程式的可靠性降低。在表 3-16 的水平、实际用量确定后,就可以按表 3-16 进行配方设计。

2. 配方设计

表 3-17 中的纵列代表需试验的 9 个配方,按照这个配方进行试验。

表 3-17 配方设计

配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
x_1	水平	-1	-1	-1	0	0	0	+1	+1	+1
	基本配合量									
x_2	水平	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
	基本配合量									

3. 性能测试

按表 3-17 的配方进行试验,将测试的性能数据列入表 3-18。

表 3-18 性能测试结果

配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
性能										
如胶料硬度		y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9

上述 9 个试验配方的测试一定要准确,尽量减少各种试验误差。为此要求试验时做到如下两点 ①试验的胶料制成母炼胶,以减少工艺条件的影响;②试验时应同批测试,9 个试验胶料同一批测试,同机测试,同一人测试。这是任何试验设计计算结果的基础。如果测试数据误差过大,整个试验设计将归于失败。

4. 计算回归系数

测得所需的性能后,即可按表 3-19 计算回归系数 b ,并得到表示性能与配合剂用量关系的方程式。

表 3-19 回归系数计算方法

配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
性能										
Y		y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9

表中 $y_1 \dots y_9$ 为某性能的实测值。

$$b_0 = -1/9(y_1 + y_3 + y_7 + y_9) + 2/9(y_2 + y_4 + y_6 + y_8) + 5/9 \cdot y_5$$

$$b_1 = -1/9(y_1 + y_2 + y_3 - y_7 - y_8 - y_9)$$

$$b_2 = -1/9(y_1 + y_4 + y_7 - y_3 - y_6 - y_9)$$

$$b_{11} = 1/9(y_1 + y_2 + y_3 + y_7 + y_8 + y_9) - 1/3(y_4 + y_5 + y_6)$$

$$b_{22} = 1/9(y_1 + y_3 + y_4 + y_6 + y_7 + y_9) - 1/3(y_2 + y_5 + y_8)$$

$$b_{12} = 1/9(y_1 + y_9 - y_3 - y_7)$$

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

5. 计算性能值

有了回归系数和回归方程式,就可以计算性能值。把 x_1 和 x_2 的水平值代入方程式(注意不能把用量的绝对值代入,只能代入水平值 -1、0、+1),即可得该配方的计算性能值。首先计算 9 个经过试验配方的性能值,把计算值与实际值进行对比。通常,在试验测试值准确、计算正确的情况下,计算值与实测值十分接近。如果相差较大,就要检查计算是否正确,测试数据是否反常。

6. 作性能等高线图

为了更好的利用所得到的方程式,可按图 3-4 计算出各点的性能值,计算方法见表 3-20。表 3-20 中的序号与图 3-10 各点的序号相对应。计算出各点的性能值后,即可做出性能等高线图。

表 3-20 等高线图计算

编号	x_1	x_2	性能值 y 计算式
1	-1	-1	$y_1 = b_0 - b_1 - b_2 + b_{11} + b_{22} + b_{12}$
2	-1	0	$y_2 = b_0 - b_1 + b_{11}$
3	-1	+1	$y_3 = b_0 - b_1 + b_2 + b_{11} + b_{22} - b_{12}$
4	0	-1	$y_4 = b_0 - b_2 + b_{22}$
5	0	0	$y_5 = b_0$
6	0	+1	$y_6 = b_0 + b_2 + b_{22}$
7	+1	-1	$y_7 = b_0 + b_1 - b_2 + b_{11} + b_{22} - b_{12}$
8	+1	0	$y_8 = b_0 + b_1 + b_{11}$
9	+1	+1	$y_9 = b_0 + b_1 + b_2 + b_{11} + b_{22} + b_{12}$
10	-1	-0.5	$y_{10} = b_0 - b_1 - 0.5b_2 + b_{11} + 0.25b_{22} + 0.5b_{12}$
11	-1	+0.5	$y_{11} = b_0 - b_1 + 0.5b_2 + b_{11} + 0.25b_{22} - 0.5b_{12}$
12	+1	-0.5	$y_{12} = b_0 + b_1 - 0.5b_2 + b_{11} + 0.25b_{22} - 0.5b_{12}$

第五篇 橡胶配方试验设计方法

编号	x_1	x_2	性能值 y 计算式					
13	+ 1	+ 0.5	$y_{13} = b_0 + b_1 + 0.5b_2 + b_{11} + 0.25b_{22} + 0.5b_{12}$					
14	0	- 0.5	$y_{14} = b_0 - 0.5b_2 + 0.25b_{22}$					
15	0	+ 0.5	$y_{15} = b_0 + 0.5b_2 + 0.25b_{22}$					
16	- 0.5	- 0.5	$y_{16} = b_0 - 0.5b_1 - 0.5b_2 + 0.25b_{11} + 0.25b_{22} + 0.25b_{12}$					
17	- 0.5	+ 0.5	$y_{17} = b_0 - 0.5b_1 + 0.5b_2 + 0.25b_{11} + 0.25b_{22} - 0.25b_{12}$					
18	- 0.5	- 1	$y_{18} = b_0 - 0.5b_1 - b_2 + 0.25b_{11} + b_{22} + 0.5b_{12}$					
19	- 0.5	+ 1	$y_{19} = b_0 - 0.5b_1 + b_2 + 0.25b_{11} + b_{22} - 0.5b_{12}$					
20	- 0.5	0	$y_{20} = b_0 - 0.5b_1 + 0.25b_{11}$					
21	+ 0.5	- 0.5	$y_{21} = b_0 + 0.5b_1 - 0.5b_2 + 0.25b_{11} + 0.25b_{22} - 0.25b_{12}$					
22	+ 0.5	+ 0.5	$y_{22} = b_0 + 0.5b_1 + 0.5b_2 + 0.25b_{11} + 0.25b_{22} + 0.25b_{12}$					
23	+ 0.5	- 1	$y_{23} = b_0 + 0.5b_1 - b_2 + 0.25b_{11} + b_{22} - 0.5b_{12}$					
24	+ 0.5	+ 1	$y_{24} = b_0 + 0.5b_1 + b_2 + 0.25b_{11} + b_{22} + 0.5b_{12}$					
25	+ 0.5	0	$y_{25} = b_0 + 0.5b_1 + 0.25b_{11}$					
b_0		b_1		$0.5b_1$	b_2	$0.5b_2$	b_{11}	$0.25b_{11}$
b_{22}		$0.25b_{22}$		b_{12}	$0.25b_{12}$	$0.5b_{12}$		

等高线原理:若配方中有两个变量因素(设为 x 和 y),当它们变化时会引起某一性能指标(设为 Z)的变化,则 Z 为变量 x 、 y 的函数,记为 $Z = f(x, y)$ 。当 Z 有一最大值时,这个函数式为图 3-11 所示的曲面图形。在这个曲面中的 T 点为最高点, T 的高度就是 $Z = f(x, y)$ 的最大值。若把曲面上的 T 点投影到 xoy 平面上,则得 P 点,点 P 代表某指标 Z 达到最佳值时的 T 点投影坐标。

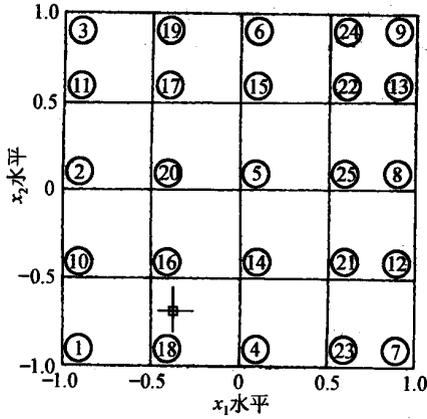


图 3-10 等高线图计算点

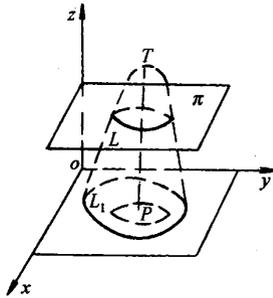


图 3-11 等高线原理

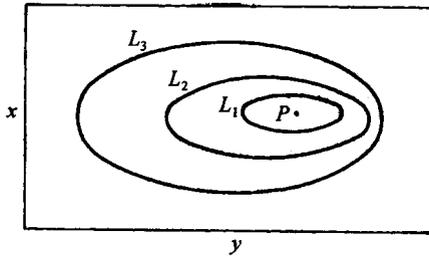


图 3-12 不同高度的等高线

如用一个与 xoy 平面平行的平面 π 来截曲面,并将截线 L 同样投影在 xoy 平面上,此时便得一曲线 L_1 。因为截线 L 是由同一高度的平面 π 相截而成,所以 L 上每一点的高度一样。同理,在曲线 L_1 上每一点的 Z 也是等值的,而且其数值也代表了平面 π 的高度。因此,曲线 L_1 称为等高线。

同样,如果用 n 个不同高度的平面去截曲面,就会在投影图上得到 n 条代表不同高度的等高线,如图 3-17 所示。从图中可见,这些等高线依次一层一层的把最高点包围在

中间。

从等高线原理可知,一般等高线为平面曲线图形,它实质上代表了上述函数式 $Z = f(x, y)$,因此,从等高线的变化就可以反映出函数式 $Z = f(x, y)$ 的变化。

如前所述,把 x, y 当作两变量配方试验时,胶料物理性能的变化与两个变量成函数关系。此时,我们只需通过部分试验把函数的个别值找出,然后画出等高线,根据等高线的变化,即可得到函数式的变化规律。作多元函数等高线的原理相同。

7. 作性能与配合剂用量关系曲线

根据表 3-10 的性能计算值可作出:当 x_2 为 -1 水平、0 水平、+1 水平时, x_1 用量与性能的关系;当 x_1 为 -1 水平、0 水平、+1 水平时, x_2 用量与性能的关系。

【简化的二变量中心复合试验设计法实例】

丁腈胶料 TMTD/DM/S 低硫硫化体系中 DM、S 用量对性能的影响。

要求耐油、耐高温、压缩永久变形性能较好的丁腈橡胶密封件用胶料,经常采用 TMTD 和少量硫磺组成的低硫硫化系统。但是这种胶料存在容易焦烧和喷霜的缺点。为此经常采用促进剂 DM、NOBS、CZ 等改进抗焦烧性能和抑制喷霜。为了阐明硫化系统中组分的影响,采用简化的二变量中心复合配方试验设计法,对 TMTD、DM、S 组成的低硫系统进行了 DM 和 S 用量影响试验。

基本配方:丁腈 - 26 100,硬脂酸 1,氧化锌,FEF 炭黑 70,DBP10,TMTD3,DM 和 S 变量。

按表 3-21、表 3-22 进行水平用量和配方设计。试验结果列于表 3-23。

表 3-21 水平及基本配合量

水平	- 1	0	+ 1	间距
配合剂				
x_1 (硫磺)	0.1	0.3	0.5	0.2
x_2 (促进剂 DM)	2	4	6	2

第三章 多因素配方设计

表 3-22 配方设计

配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合剂 x_1 (硫磺)	水平	-1	-1	-1	0	0	0	+1	+1	+1
	基本配合量	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
x_2 (促进剂 DM)	水平	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
	基本配合量	2	4	6	2	4	6	2	4	6

表 3-23 性能试验结果

配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
性能										
硫磺质量份		0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
促进剂 DM/质量份		2	4	6	2	4	6	2	4	6
门尼焦烧 (M_s120)		16'05"	16'25"	18'15"	12'30"	14'3"	17'25"	8'20"	10'5"	13'5"
硬度(邵尔 A)度		68	68	68	70	71	70	74	72	73
扯断伸长率/%		434	474	462	334	332	358	283	303	299
拉伸强度/MPa		20.5	20.9	21.7	20.9	21.0	20.6	20.8	21.3	20.8
100%定伸应力/MPa		3.7	3.6	3.8	5.2	5.6	4.6	6.4	6.4	7.1
永久变形/%		7	8	6	6	4	4	4	4	4
撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$		52	55	58	54	53	53	42	39	26
压缩永久变形 20% γ %	70°C × 72h	15	16	17	12	12	13	11	11	11
	100°C × 72h	55	50	55	39	37	40	36	38	36
	135°C × 72h	78	79	79	70	70	70	63	64	64
100°C × 72h 老化后性能	硬度(邵尔 A)度	80	78	76	80	78	76	82	80	80
	扯断伸长率/%	264	310	293	230	268	288	195	198	206
	拉伸强度/MPa	232	245	228	236	237	236	228	246	236
	扯断永久变形/%	6	4	4	2	4	6	3	4	4

注:基本配方为丁腈胶-26 100,硬脂酸 1,氧化锌 5,邻苯二甲酸二丁酯 10,快压出炉黑 70,促进剂 TMTD3,促进剂 DM,硫磺见表 3-21。

由表 3-23 可以看出, S 和 DM 用量对焦烧性能的影响十分显著:随 DM 用量增加, S 用量减少,抗焦烧性能有明显的改善。S 用量对硬度、伸长率、定伸应力、撕裂强度和压缩永久变形也有影响,而 DM 用量对这些性能则无显著影响。为解决焦烧问题,只对焦烧时

间数据进行了计算。回归系数计算按表 3-19 进行,得 $b_0 = 14.3$, $b_1 = -3.4$, $b_2 = 2.0$, $b_{11} = -0.9$, $b_{22} = 0.8$, $b_{12} = 0.6$ 。将上述回归系数代入回归方程式,门尼焦烧时间计算值 $y = 14.3 - 3.4x_1 + 2x_2 - 0.9x_1^2 + 0.8x_2^2 + 0.6x_1x_2$ 。按表 3-25 计算等高线图各点的性能,作等高线图(图 3-13);由表 3-20 还可作出硫磺和促进剂 DM 用量对焦烧性能影响的曲线(图 3-14)。根据这些图和表中的数据,即可选择所需综合性能的配方。

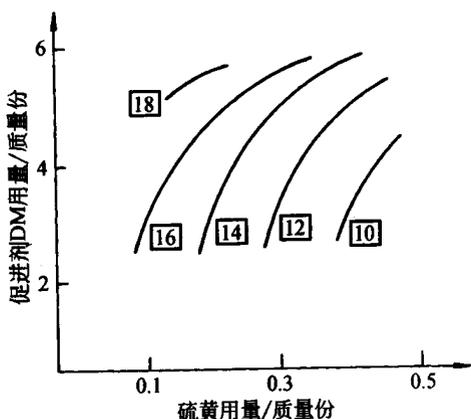


图 3-13 焦烧时间等高线

(□中数值为焦烧时间)

三、简化的三变量配方试验设计和计算方法

三变量胶料配方试验设计的程序与两变量配方试验设计相似,只是所用水平、试验配方数和计算公式等不同,计算和数据处理较复杂些。

简化的三变量配方试验设计的水平数为 5 个,需要试验的次数为 11 次。首先按表 3-24 确定各配合剂 (x_1, x_2, x_3) 的水平和基本配合量。基本配合量与水平的关系仍为:该水平的基本配合量 = 0 水平基本配合量 + 水平 × 间距。然后按表 3-25 进行配方设计。

表 3-24 水平及基本配合量

水平	-1.5	-1	0	+1	+1.5	间距
配合剂						
x_1						
x_2						
x_3						

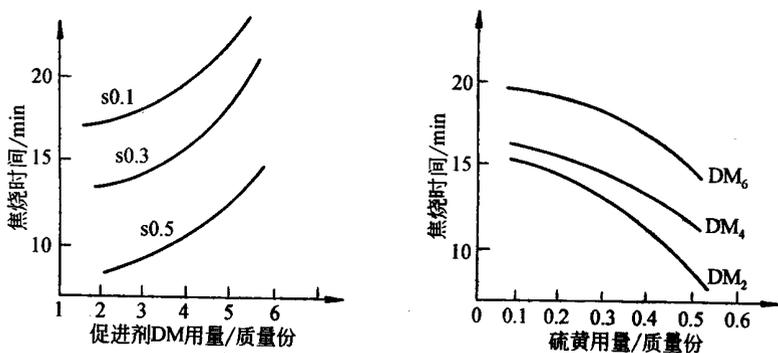


图 3-14 促进剂 DM 和硫磺用量对焦烧时间的影响

把 11 个配方进行试验,测得性能 y_1, y_2, \dots, y_{11} , 然后按表 3-26 计算回归系数,得到该性能与配合剂用量关系方程式。所得方程式的利用可以有各种方法。第一步可按表 3-27 计算经过试验的 11 个配方的性能,并把计算值和实测值进行对比,从对比中可发现试验或计算中的一些问题。如两者相差太大,则试验或计算有问题,需要重新试验或计算,直至两者相近为止。然后,可按表 3-28 计算在固定两个配合剂用量(一般固定在 0 水平)时,性能与第三配合剂用量的关系。按表 3-28 计算的数值可作出 3 个曲线图,从中可以看出每一配合剂对性能影响的大小。如果有一配合剂影响较小,则可把该配合剂固定在 0 水平或其他适宜的水平,而对另两种配合剂作性能等高线图。这时的计算和处理与两变量配方设计相同。如:当 $x_1 = 0$ 则

$$y = b_0 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{23}x_2x_3$$

即把 3 个自变量的方程式化为 2 个自变量的方程式处理,以便作平面图。具体计算见表 3-29。表中计算值的序号相应为图 3-19 标出的各点性能,根据这些数据即可作出等高线图以及性能与 x_2, x_3 的关系曲线。

表 3-25

配方设计

配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		配合剂										
x_1	水平	-1	-1	+1	+1	+1.5	-1.5	0	0	0	0	0
	基本配合量											
x_2	水平	-1	+1	-1	+1	0	0	+1.5	-1.5	0	0	0
	基本配合量											

第五篇 橡胶配方试验设计方法

配合剂		配方编号										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
x_3	水平	+1	-1	-1	+1	0	0	0	0	+1.5	-1.5	0
	基本配合量											

表 3-26

回归系数计算方法

性能		配方编号										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
y		y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}	y_{11}

$$b_0 = -0.12676(y_1 + y_2 + y_3 + y_4) + 0.112676(y_5 + y_6 + y_7 + y_8 + y_9 + y_{10}) + 0.830986y_{11}$$

$$b_1 = \frac{1}{3}(y_5 - y_6)$$

$$b_2 = \frac{1}{3}(y_7 - y_8)$$

$$b_3 = \frac{1}{3}(y_9 - y_{10})$$

$$b_{11} = 0.0938967(y_1 + y_2 + y_3 + y_4) + 0.138758(y_5 + y_6) - 0.0834638(y_7 + y_8 + y_9 + y_{10}) - 0.319249y_{11}$$

$$b_{22} = 0.0938967(y_1 + y_2 + y_3 + y_4) + 0.138758(y_7 + y_8) - 0.0834638(y_5 + y_6 + y_9 + y_{10}) - 0.319249y_{11}$$

$$b_{33} = 0.0938967(y_1 + y_2 + y_3 + y_4) + 0.138758(y_9 + y_{10}) - 0.0834638(y_5 + y_6 + y_7 + y_8) - 0.319249y_{11}$$

$$b_{12} = \frac{1}{4}(y_1 + y_4 - y_2 - y_3) - \frac{1}{3}(y_9 - y_{10})$$

$$b_{13} = \frac{1}{4}(y_2 + y_4 - y_1 - y_3) - \frac{1}{3}(y_7 - y_8)$$

$$b_{23} = \frac{1}{4}(y_3 + y_4 - y_1 - y_2) - \frac{1}{3}(y_5 - y_6)$$

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

表 3-27

胶料计算性能与实测性能对照计算式

编号	x_1	x_2	x_3	性能值 y 计算式
1	-1	-1	-1	$y = b_0 - b_1 - b_2 + b_3 + b_{11} + b_{22} + b_{33} + b_{12} - b_{13} - b_{23}$
2	-1	+1	-1	$y = b_0 - b_1 + b_2 - b_3 + b_{11} + b_{22} + b_{33} - b_{12} + b_{13} - b_{23}$
3	+1	-1	-1	$y = b_0 + b_1 - b_2 - b_3 + b_{11} + b_{22} + b_{33} - b_{12} - b_{13} + b_{23}$
4	+1	+1	+1	$y = b_0 + b_1 + b_2 + b_3 + b_{11} + b_{22} + b_{33} + b_{12} + b_{13} + b_{23}$
5	+1.5	0	0	$y = b_0 + 1.5b_1 + 2.25b_{11}$
6	-1.5	0	0	$y = b_0 - 1.5b_1 + 2.25b_{11}$
7	0	+1.5	0	$y = b_0 + 1.5b_2 + 2.25b_{22}$
8	0	-1.5	0	$y = b_0 - 1.5b_2 + 2.25b_{22}$
9	0	0	+1.5	$y = b_0 + 1.5b_3 + 2.25b_{33}$
10	0	0	-1.5	$y = b_0 - 1.5b_3 + 2.25b_{33}$

第三章 多因素配方设计

编号	x ₁	x ₂	x ₃	性能值 y 计算式					
11	0	0	0	y = b ₀					
b ₀	b ₁		1.5b ₁	b ₂	1.5b ₂	b ₃	1.5b ₃	b ₁₂	b ₁₃
b ₂₃	b ₁₁		2.25b ₁₁	b ₂₂	2.25b ₂₂	b ₃₃	2.25b ₃₃		

表 3-28

单因素对性能影响计算

编号	x ₁	x ₂	x ₃	性能值 y 计算式					
1	-1.5	0	0	y = b ₀ - 1.5b ₁ + 2.25b ₁₁					
2	-0.75	0	0	y = b ₀ - 0.75b ₁ + 0.56b ₁₁					
3	0	0	0	y = b ₀					
4	+0.75	0	0	y = b ₀ + 0.75b ₁ + 0.56b ₁₁					
5	+1.5	0	0	y = b ₀ + 1.5b ₁ + 2.25b ₁₁					
1	0	-1.5	0	y = b ₀ - 1.5b ₂ + 2.25b ₂₂					
2	0	-0.75	0	y = b ₀ - 0.75b ₂ + 0.56b ₂₂					
3	0	0	0	y = b ₀					
4	0	+0.75	0	y = b ₀ + 0.75b ₂ + 0.56b ₂₂					
5	0	+1.5	0	y = b ₀ + 1.5b ₂ + 2.25b ₂₂					
1	0	0	-1.5	y = b ₀ - 1.5b ₃ + 2.25b ₃₃					
2	0	0	-0.75	y = b ₀ - 0.75b ₃ + 0.56b ₃₃					
3	0	0	0	y = b ₀					
4	0	0	+0.75	y = b ₀ + 0.75b ₃ + 0.56b ₃₃					
5	0	0	+1.5	y = b ₀ + 1.5b ₃ + 2.25b ₃₃					
b ₀	b ₁	0.75b ₁	1.5b ₁	b ₂	0.75b ₂	1.5b ₂	B ₃	0.75b ₃	1.5b ₃
	b ₁₁	0.56b ₁₁	2.25b ₁₁	b ₂₂	0.56b ₂₂	2.25b ₂₂	b ₃₃	0.56b ₃₃	2.25b ₃₃

第五篇 橡胶配方试验设计方法

表 2-29

等高线图计算($x_1 = 0$)

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式						
1	-1.5	-1.5	$y_1 = b_0 - 1.5b_2 - 1.5b_3 + 2.25b_{22} + 2.25b_{33} + 2.25b_{23}$						
2	-1.5	+1.5	$y_2 = b_0 - 1.5b_2 + 1.5b_3 + 2.25b_{22} + 2.25b_{33} - 2.25b_{23}$						
3	-1.5	-0.75	$y_3 = b_0 - 1.5b_2 - 0.75b_3 + 2.25b_{22} + 0.56b_{33} + 1.13b_{23}$						
4	-1.5	+0.75	$y_4 = b_0 - 1.5b_2 + 0.75b_3 + 2.25b_{22} + 0.56b_{33} - 1.13b_{23}$						
5	-1.5	0	$y_5 = b_0 - 1.5b_2 + 2.25b_{22}$						
6	+1.5	-1.5	$y_6 = b_0 + 1.5b_2 - 1.5b_3 + 2.25b_{22} + 2.25b_{33} - 2.25b_{23}$						
7	+1.5	+1.5	$y_7 = b_0 + 1.5b_2 + 1.5b_3 + 2.25b_{22} + 2.25b_{33} + 2.25b_{23}$						
8	+1.5	-0.75	$y_8 = b_0 + 1.5b_2 - 0.75b_3 + 2.25b_{22} + 0.56b_{33} - 1.13b_{23}$						
9	+1.5	+0.75	$y_9 = b_0 + 1.5b_2 + 0.75b_3 + 2.25b_{22} + 0.56b_{33} + 1.13b_{23}$						
10	+1.5	0	$y_{10} = b_0 + 1.5b_2 + 2.25b_{22}$						
11	-0.75	-1.5	$y_{11} = b_0 - 0.75b_2 - 1.5b_3 + 0.56b_{22} + 2.25b_{33} + 1.13b_{23}$						
12	-0.75	+1.5	$y_{12} = b_0 - 0.75b_2 + 1.5b_3 + 0.56b_{22} + 2.25b_{33} - 1.13b_{23}$						
13	-0.75	-0.75	$y_{13} = b_0 - 0.75b_2 - 0.75b_3 + 0.56b_{22} + 0.56b_{33} + 0.56b_{23}$						
14	-0.75	+0.75	$y_{14} = b_0 - 0.75b_2 + 0.75b_3 + 0.56b_{22} + 0.56b_{33} - 0.56b_{23}$						
15	-0.75	0	$y_{15} = b_0 - 0.75b_2 + 0.56b_{22}$						
16	+0.75	-1.5	$y_{16} = b_0 + 0.75b_2 - 1.5b_3 + 0.56b_{22} + 2.25b_{33} - 1.13b_{23}$						
17	+0.75	+1.5	$y_{17} = b_0 + 0.75b_2 + 1.5b_3 + 0.56b_{22} + 2.25b_{33} + 1.13b_{23}$						
18	+0.75	-0.75	$y_{18} = b_0 + 0.75b_2 - 0.75b_3 + 0.56b_{22} + 0.56b_{33} - 0.56b_{23}$						
19	+0.75	+0.75	$y_{19} = b_0 + 0.75b_2 + 0.75b_3 + 0.56b_{22} + 0.56b_{33} + 0.56b_{23}$						
20	+0.75	0	$y_{20} = b_0 + 0.75b_2 + 0.56b_{22}$						
21	0	-1.5	$y_{21} = b_0 - 1.5b_3 + 2.25b_{33}$						
22	0	+1.5	$y_{22} = b_0 + 1.5b_3 + 2.25b_{33}$						
23	0	-0.75	$y_{23} = b_0 - 0.75b_3 + 0.56b_{33}$						
24	0	+0.75	$y_{24} = b_0 + 0.75b_3 + 0.56b_{33}$						
25	0	0	$y_{25} = b_0$						
b_0	b_2	$0.75b_2$	$1.5b_2$	b_3	$0.75b_3$	$1.5b_3$	b_{22}	$0.56b_{22}$	$2.25b_{22}$
b_{33}	$0.56b_{33}$	$2.25b_{33}$	b_{23}	$0.56b_2$	$1.13b_{23}$	$2.25b_{23}$	$1.13b_{23}$		

为了便于计算,我们把作等高线图用的计算式列于表 3-29 ~ 表 3-35。当 $x_1 = 0$

时,用表 3-29 ; $x_2 = 0$ 时用表 3-34 ; $x_3 = 0$ 时用表 3-35 ;当 x_1 采用其他水平值时($x_1 = 0.75, -0.75, 1.5, -1.5$),分别使用表 3-30 ~ 表 3-33。事实上如果按表 3-29 ~ 表 3-33,计算出全部 125 个点的性能值时(利用电子计算机很容易做到这一点),则可作出任意自变量为 5 个水平中的任一水平时的等高线图。图 3-15 中各点标出的数字与表 3-29、表 3-34、表 3-35 中的计算序号相对应。

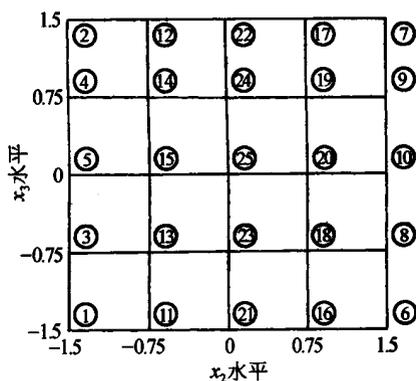


图 3-15 等高线图计算点($x_1 = 0$)

表 3-30

等高线图计算($x_1 = 0.75$)

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式
26	-1.5	-1.5	$y_{26} = y_1 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$
27	-1.5	+1.5	$y_{27} = y_2 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$
28	-1.5	-0.75	$y_{28} = y_3 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} - 0.56b_{13}$
29	-1.5	+0.75	$y_{29} = y_4 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} + 0.56b_{13}$
30	-1.5	0	$y_{30} = y_5 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12}$
31	+1.5	-1.5	$y_{31} = y_6 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$
32	+1.5	+1.5	$y_{32} = y_7 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$
33	+1.5	-0.75	$y_{33} = y_8 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} - 0.56b_{13}$

第五篇 橡胶配方试验设计方法

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式		
34	+ 1.5	+ 0.75	$y_{34} = y_9 + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} + 0.56b_{13}$		
35	+ 1.5	0	$y_{35} = y_{10} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12}$		
36	- 0.75	- 1.5	$y_{36} = y_{11} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} - 1.13b_{13}$		
37	- 0.75	+ 1.5	$y_{37} = y_{12} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} + 1.13b_{13}$		
38	- 0.75	- 0.75	$y_{38} = y_{13} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} - 0.56b_{13}$		
39	- 0.75	+ 0.75	$y_{39} = y_{14} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} + 0.56b_{13}$		
40	- 0.75	0	$y_{40} = y_{15} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12}$		
41	+ 0.75	- 1.5	$y_{41} = y_{16} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} - 1.13b_{13}$		
42	+ 0.75	+ 1.5	$y_{42} = y_{17} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} + 1.13b_{13}$		
43	+ 0.75	- 0.75	$y_{43} = y_{18} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} - 0.56b_{13}$		
44	+ 0.75	+ 0.75	$y_{44} = y_{19} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} + 0.56b_{13}$		
45	+ 0.75	0	$y_{45} = y_{20} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12}$		
46	0	- 1.5	$y_{46} = y_{21} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{13}$		
47	0	+ 1.5	$y_{47} = y_{22} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{13}$		
48	0	- 0.75	$y_{48} = y_{23} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{13}$		
49	0	+ 0.75	$y_{49} = y_{24} + 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{13}$		
50	0	0	$y_{50} = y_{25} + 0.75b_1 + 0.56b_{11}$		
$0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12}$		$0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12}$	$0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12}$	$0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12}$	$0.75b_1 + 0.56b_{11}$
$1.13b_{13}$		$0.56b_{13}$			

第三章 多因素配方设计

表 3-31

等高线图计算($x_1 = -0.75$)

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式
51	-1.5	-1.5	$y_{51} = y_1 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$
52	-1.5	+1.5	$y_{52} = y_2 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$
53	-1.5	-0.75	$y_{53} = y_3 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} + 0.56b_{13}$
54	-1.5	+0.75	$y_{54} = y_4 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12} - 0.56b_{13}$
55	-1.5	0	$y_{55} = y_5 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{12}$
56	+1.5	-1.5	$y_{56} = y_6 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$
57	+1.5	+1.5	$y_{57} = y_7 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$
58	+1.5	-0.75	$y_{58} = y_8 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} + 0.56b_{13}$
59	+1.5	+0.75	$y_{59} = y_9 - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12} - 0.56b_{13}$
60	+1.5	0	$y_{60} = y_{10} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{12}$
61	-0.75	-1.5	$y_{61} = y_{11} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} + 1.13b_{13}$
62	-0.75	+1.5	$y_{62} = y_{12} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} - 1.13b_{13}$
63	-0.75	-0.75	$y_{63} = y_{13} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} + 0.56b_{13}$
64	-0.75	+0.75	$y_{64} = y_{14} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12} - 0.56b_{13}$
65	-0.75	0	$y_{65} = y_{15} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{12}$
66	+0.75	-1.5	$y_{66} = y_{16} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} + 1.13b_{13}$
67	+0.75	+1.5	$y_{67} = y_{17} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} - 1.13b_{13}$
68	+0.75	-0.75	$y_{68} = y_{18} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} + 0.56b_{13}$
69	+0.75	+0.75	$y_{69} = y_{19} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12} - 0.56b_{13}$
70	+0.75	0	$y_{70} = y_{20} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{12}$

第五篇 橡胶配方试验设计方法

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式			
71	+ 0.75	- 1.5	$y_{71} = y_{21} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 1.13b_{13}$			
72	0	+ 1.5	$y_{72} = y_{22} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 1.13b_{13}$			
73	0	- 0.75	$y_{73} = y_{24} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} + 0.56b_{13}$			
74	0	+ 0.75	$y_{74} = y_{24} - 0.75b_1 + 0.56b_{11} - 0.56b_{13}$			
75	0	0	$y_{75} = y_{25} - 0.75b_1 + 0.56b_{11}$			
$0.75b_1 + 0.56b_{11}$ $- 1.13b_{12}$		$- 0.75b_1$ $+ 0.56b_{11}$ $- 1.13b_{12}$	$- 0.75b_1$ $+ 0.56b_{11}$ $- 0.56b_{12}$	$- 0.75b_1$ $+ 0.56b_{11}$ $+ 0.56b_{12}$	$- 0.75b_1$ $+ 0.56b_{11}$ $+ 0.56b_{11}$	
$1.13b_{13}$		$0.56b_{13}$				

表 3-32

等高线图计算($x_1 = 1.5$)

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式			
76	- 1.5	- 1.5	$y_{76} = y_1 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} - 2.25b_{13}$			
77	- 1.5	+ 1.5	$y_{77} = y_2 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} + 2.25b_{13}$			
78	- 1.5	- 0.75	$y_{78} = y_3 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} - 1.13b_{13}$			
79	- 1.5	+ 0.75	$y_{79} = y_4 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} + 1.13b_{13}$			
80	- 1.5	0	$y_{80} = y_5 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12}$			
81	+ 1.5	- 1.5	$y_{81} = y_6 + 1.5b_2 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} - 2.25b_{13}$			
82	+ 1.5	+ 1.5	$y_{82} = y_7 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} + 2.25b_{13}$			
83	+ 1.5	- 0.75	$y_{83} = y_8 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} - 1.13b_{13}$			
84	+ 1.5	0.75	$y_{84} = y_9 + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} + 1.13b_{13}$			

第三章 多因素配方设计

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式			
85	+ 1.5	0	$y_{85} = y_{10} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12}$			
86	- 0.75	- 1.5	$y_{86} = y_{11} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} - 2.25b_{13}$			
87	- 0.75	+ 1.5	$y_{87} = y_{12} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} + 2.25b_{13}$			
88	- 0.75	- 0.75	$y_{88} = y_{13} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$			
89	- 0.75	+ 0.75	$y_{89} = y_{14} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$			
90	- 0.75	0	$y_{90} = y_{15} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12}$			
91	+ 0.75	- 1.5	$y_{91} = y_{16} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} - 2.25b_{13}$			
92	+ 0.75	+ 1.5	$y_{92} = y_{17} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} + 2.25b_{13}$			
93	+ 0.75	- 0.75	$y_{93} = y_{18} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$			
94	+ 0.75	+ 0.75	$y_{94} = y_{19} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$			
95	+ 0.75	0	$y_{95} = y_{20} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12}$			
96	0	- 1.5	$y_{96} = y_{21} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{13}$			
97	0	+ 1.5	$y_{97} = y_{22} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{13}$			
98	0	- 0.75	$y_{98} = y_{23} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{13}$			
99	0	+ 0.75	$y_{99} = y_{24} + 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{13}$			
100	0	0	$y_{100} = y_{25} + 1.5b_1 + 2.25b_{11}$			
$1.5b_1 + 0.56b_{11} - 2.25b_{12}$		$1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12}$	$1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12}$	$1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12}$	$1.5b_1 + 2.25b_{11}$	
$2.25b_{13}$		$1.13b_{13}$				

第五篇 橡胶配方试验设计方法

表 3-33

等高线图计算($x_1 = -1.5$)

编号	x ₂	x ₃	性能值 y 计算式
101	-1.5	-1.5	$y_{101} = y_1 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} + 2.25b_{13}$
102	-1.5	+1.5	$y_{102} = y_2 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} - 2.25b_{13}$
103	-1.5	-0.75	$y_{103} = y_3 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} + 1.13b_{13}$
104	-1.5	+0.75	$y_{104} = y_4 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12} - 1.13b_{13}$
105	-1.5	0	$y_{105} = y_5 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{12}$
106	+1.5	-1.5	$y_{106} = y_6 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} + 2.25b_{13}$
107	+1.5	+1.5	$y_{107} = y_7 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} - 2.25b_{13}$
108	+1.5	-0.75	$y_{108} = y_8 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} + 1.13b_{13}$
109	+1.5	+0.75	$y_{109} = y_9 - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12} - 1.13b_{13}$
110	+1.5	0	$y_{110} = y_{10} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{12}$
111	-0.75	-1.5	$y_{111} = y_{11} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} + 2.25b_{13}$
112	-0.75	+1.5	$y_{112} = y_{12} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} - 2.25b_{13}$
113	-0.75	-0.75	$y_{113} = y_{13} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$
114	-0.75	+0.75	$y_{114} = y_{14} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$
115	-0.75	0	$y_{115} = y_{15} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{12}$
116	+0.75	-1.5	$y_{116} = y_{16} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} + 2.25b_{13}$
117	+0.75	+1.5	$y_{117} = y_{17} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} - 2.25b_{13}$
118	+0.75	-0.75	$y_{118} = y_{18} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} + 1.13b_{13}$
119	+0.75	+0.75	$y_{119} = y_{19} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12} - 1.13b_{13}$
120	+0.75	0	$y_{120} = y_{20} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{12}$

第三章 多因素配方设计

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式	
121	0	-1.5	$y_{121} = y_{21} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 2.25b_{13}$	
122	0	+1.5	$y_{122} = y_{22} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 2.25b_{13}$	
123	0	-0.75	$y_{123} = y_{24} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} + 1.13b_{13}$	
124	0	+0.75	$y_{124} = y_{24} - 1.5b_1 + 2.25b_{11} - 1.13b_{13}$	
125	0	0	$y_{125} = y_{25} - 1.5b_1 + 2.25b_{11}$	
-1.5 b_1		-1.5 b_1	-1.5 b_1	-1.5 b_1
+2.25 b_{11}		+2.25 b_{11}	+2.25 b_{11}	+2.25 b_{11}
+2.25 b_{12}		-2.25 b_{12}	+1.13 b_{12}	-1.13 b_{12}
2.25 b_{13}		1.13 b_{13}		

表 3-34

等高线图计算($x_2 = 0$)

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式
1	-1.5	-1.5	$y_1 = b_0 - 1.5b_1 - 1.5b_3 + 2.25b_{11} + 2.25b_{33} + 2.25b_{13}$
2	-1.5	+1.5	$y_2 = b_0 - 1.5b_1 + 1.5b_3 + 2.25b_{11} + 2.25b_{33} - 2.25b_{13}$
3	-1.5	-0.75	$y_3 = b_0 - 1.5b_1 - 0.75b_3 + 2.25b_{11} + 0.56b_{33} + 1.13b_{13}$
4	-1.5	+0.75	$y_4 = b_0 - 1.5b_1 + 0.75b_3 + 2.25b_{11} + 0.56b_{33} - 1.13b_{13}$
5	-1.5	0	$y_5 = b_0 - 1.5b_1 + 2.25b_{11}$
6	+1.5	-1.5	$y_6 = b_0 + 1.5b_1 - 1.5b_3 + 2.25b_{11} + 2.25b_{33} - 2.25b_{13}$
7	+1.5	+1.5	$y_7 = b_0 + 1.5b_1 + 1.5b_3 + 2.25b_{11} + 2.25b_{33} + 2.25b_{13}$
8	+1.5	-0.75	$y_8 = b_0 + 1.5b_1 - 0.75b_3 + 2.25b_{11} + 0.56b_{33} - 1.13b_{13}$
9	+1.5	+0.75	$y_9 = b_0 + 1.5b_1 + 0.75b_3 + 2.25b_{11} + 0.56b_{33} + 1.13b_{13}$

第五篇 橡胶配方试验设计方法

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式						
10	+ 1.5	0	$y_{10} = b_0 + 1.5b_1 + 2.25b_{11}$						
11	- 0.75	- 1.5	$y_{11} = b_0 - 0.75b_1 - 1.5b_3 + 0.56b_{11} + 2.25b_{33} + 1.13b_{13}$						
12	- 0.75	+ 1.5	$y_{12} = b_0 - 0.75b_1 + 1.5b_3 + 0.56b_{11} + 2.25b_{33} - 1.13b_{13}$						
13	- 0.75	- 0.75	$y_{13} = b_0 - 0.75b_1 - 0.75b_3 + 0.56b_{11} + 0.56b_{33} + 0.56b_{13}$						
14	- 0.75	+ 0.75	$y_{14} = b_0 - 0.75b_1 + 0.75b_3 + 0.56b_{11} + 0.56b_{33} - 0.56b_{13}$						
15	- 0.75	0	$y_{15} = b_0 - 0.75b_1 + 0.56b_{11}$						
16	+ 0.75	- 1.5	$y_{16} = b_0 + 0.75b_1 - 1.5b_3 + 0.56b_{11} + 2.25b_{33} - 1.13b_{13}$						
17	+ 0.75	+ 1.5	$y_{17} = b_0 + 0.75b_1 + 1.5b_3 + 0.56b_{11} + 2.25b_{33} + 1.13b_{13}$						
18	+ 0.75	- 0.75	$y_{18} = b_0 + 0.75b_1 - 0.75b_3 + 0.56b_{11} + 0.56b_{33} - 0.56b_{13}$						
19	+ 0.75	+ 0.75	$y_{19} = b_0 + 0.75b_1 + 0.75b_3 + 0.56b_{11} + 0.56b_{33} + 0.56b_{13}$						
20	+ 0.75	0	$y_{20} = b_0 + 0.75b_1 + 0.56b_{11}$						
21	0	- 1.5	$y_{21} = b_0 - 1.5b_3 + 2.25b_{33}$						
22	0	+ 1.5	$y_{22} = b_0 + 1.5b_3 + 2.25b_{33}$						
23	0	- 0.75	$y_{23} = b_0 - 0.75b_3 + 0.56b_{33}$						
24	0	+ 0.75	$y_{24} = b_0 + 0.75b_3 + 0.56b_{33}$						
25	0	0	$y_{25} = b_0$						
b_0	b_1	$0.75b_1$	$1.5b_1$	b_3	$0.75b_3$	$1.5b_3$	b_{11}	$0.56b_{11}$	$2.25b_{11}$
b_{33}	$0.56b_{33}$	$2.25b_{33}$	b_{13}	$0.56b_{13}$	$1.13b_{13}$	$2.25b_{13}$			

第三章 多因素配方设计

表 3-35

等高线图计算($x_3 = 0$)

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式
1	-1.5	-1.5	$y_1 = b_0 - 1.5b_1 - 1.5b_2 + 2.25b_{11} + 2.25b_{22} + 2.25b_{12}$
2	-1.5	+1.5	$y_2 = b_0 - 1.5b_2 + 1.5b_3 + 2.25b_{11} + 2.25b_{22} - 2.25b_{12}$
3	-1.5	-0.75	$y_3 = b_0 - 1.5b_1 - 0.75b_2 + 2.25b_{11} + 0.56b_{22} + 1.13b_{12}$
4	-1.5	+0.75	$y_4 = b_0 - 1.5b_1 + 0.75b_2 + 2.25b_{11} + 0.56b_{22} - 1.13b_{12}$
5	-1.5	0	$y_5 = b_0 - 1.5b_1 + 2.25b_{11}$
6	+1.5	-1.5	$y_6 = b_0 + 1.5b_1 - 1.5b_2 + 2.25b_{11} + 2.25b_{22} - 2.25b_{12}$
7	+1.5	+1.5	$y_7 = b_0 + 1.5b_2 + 1.5b_3 + 2.25b_{11} + 2.25b_{22} + 2.25b_{12}$
8	+1.5	-0.75	$y_8 = b_0 + 1.5b_1 - 0.75b_2 + 2.25b_{11} + 0.56b_{22} - 1.13b_{12}$
9	+1.5	+0.75	$y_9 = b_0 + 1.5b_1 + 0.75b_2 + 2.25b_{11} + 0.56b_{22} + 1.13b_{12}$
10	+1.5	0	$y_{10} = b_0 + 1.5b_1 + 2.25b_{11}$
11	-0.75	-1.5	$y_{11} = b_0 - 0.75b_1 - 1.5b_2 + 0.56b_{11} + 2.25b_{22} + 1.13b_{13}$
12	-0.75	+1.5	$y_{12} = b_0 - 0.75b_1 + 1.5b_2 + 0.56b_{11} + 2.25b_{22} - 1.13b_{13}$
13	-0.75	-0.75	$y_{13} = b_0 - 0.75b_1 - 0.75b_2 + 0.56b_{11} + 0.56b_{22} + 0.56b_{13}$
14	-0.75	+0.75	$y_{14} = b_0 - 0.75b_1 + 0.75b_2 + 0.56b_{11} + 0.56b_{22} - 0.56b_{13}$
15	-0.75	0	$y_{15} = b_0 - 0.75b_1 + 0.56b_{11}$
16	+0.75	-1.5	$y_{16} = b_0 + 0.75b_1 - 1.5b_2 + 0.56b_{11} + 2.25b_{22} - 1.13b_{12}$
17	+0.75	+1.5	$y_{17} = b_0 + 0.75b_1 + 1.5b_2 + 0.56b_{11} + 2.25b_{22} + 1.13b_{12}$
18	+0.75	-0.75	$y_{18} = b_0 + 0.75b_1 - 0.75b_2 + 0.56b_{11} + 0.56b_{22} - 0.56b_{12}$
19	+0.75	+0.75	$y_{19} = b_0 + 0.75b_1 + 0.75b_2 + 0.56b_{11} + 0.56b_{22} + 0.56b_{12}$
20	+0.75	0	$y_{20} = b_0 + 0.75b_1 + 0.56b_{11}$

编号	x_2	x_3	性能值 y 计算式						
21	0	-1.5	$y_{21} = b_0 - 1.5b_2 + 2.25b_{22}$						
22	0	+1.5	$y_{22} = b_0 + 1.5b_2 + 2.25b_{22}$						
23	0	-0.75	$y_{23} = b_0 - 0.75b_2 + 0.56b_{22}$						
24	0	+0.75	$y_{24} = b_0 + 0.75b_2 + 0.56b_{22}$						
25	0	0	$y_{25} = b_0$						
b_0	b_1	$0.75b_1$	$1.5b_1$	b_2	$0.75b_2$	$1.5b_2$	b_{11}	$0.56b_{11}$	$2.25b_{11}$
b_{22}	$0.56b_{22}$	$2.25b_{22}$	b_{12}	$0.56b_{12}$	$1.13b_{12}$	$2.25b_{12}$			

【简化的三变量配方试验设计应用实例】

考察丁腈胶料中 MMg(甲基丙烯酸镁)、FEF(快压出炭黑)、DCP(过氧化二异丙苯)用量对性能的影响。

DCP、甲基丙烯酸镁是丁腈橡胶的新型硫化体系 ,具有增硬 ,提高抗撕、耐磨性能 ,减小压缩永久变形等优点。为了阐明 DCP、甲基丙烯酸镁、炭黑用量对性能的影响 ,优选最佳配方 ,采用三变量试验设计法进行配方试验。其水平用量选择及配方设计按表 3-36、表 3-37 进行。

表 3-36 水平及基本配合量

水 平	-1.5	-1	0	+1	+1.5	间距
配合剂						
x_1 (DCP)	0.4	0.6	1	1.4	1.6	0.4
x_2 (MMg)	6	9	15	21	24	6
x_3 (FEF)	49	56	70	84	91	14

第三章 多因素配方设计

表 3-37 配方设计

编 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
配合剂 x_1 (DCP)	水平	-1	-	+1	+1	+1.5	-1.5	0	0	0	0	0
	配合量	0.6	0.6	1.4	1.4	1.6	0.4	1	1	1	1	1
x_2 (MMg)	水平	-1	+1	-1	+1	0	0	+1.5	-1.5	0	0	0
	配合量	9	21	9	21	15	15	24	6	15	15	15
x_3 (FEF)	水平	+1	-1	-1	+1	0	0	0	0	+1.5	-1.5	0
	配合量	84	56	56	84	70	70	70	70	91	49	70

试验结果见表 3-38。

表 3-38 性能试验结果

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DCP	0.6	0.6	1.4	1.4	1.6	0.4	1	1	1	1	1
甲基丙烯酸镁	9	21	9	21	15	15	24	6	15	15	15
快压出炉黑	84	56	56	84	70	70	70	70	91	49	70
硬度(邵尔)度	82	82	78	93	86	81	88	77	90	78	81
扯断伸长率/%	297	380	241	138	175	383	195	298	173	339	280
拉伸强度/MPa	21.1	21.1	23.9	26.6	26.1	20.7	23.4	24.5	24.3	23.7	23.6
100%定伸/MPa	8.9	8.1	9.6	21.0	16	7.7	—	7.9	17.1	7.9	9.2
扯断永久变形/%	9	17	5	5	4	16	8	8	7	10	8
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	64	78	62	63	62	67	70	56	57	67	68
压缩永久变形(20%)%											
70°C × 72h	34	32	22	29	23	37	30	24	29	25	28
100°C × 72h	65	62	43	56	45	70	63	49	63	51	57
135°C × 72h	85	86	63	77	64	87	81	70	84	72	79
100°C × 72h 老化后											
硬度(邵尔 A)度	90	86	82	92	90	90	90	84	92	84	88
扯断伸长率/%	228	—	243	130	152	276	195	248	140	285	215
拉伸强度/MPa	265	—	284.4	31.0	28.1	24.5	27.3	26.7	27.8	25.8	25.4
扯断永久变形/%	6	10	8	8	6	9	9	4	4	8	8

第五篇 橡胶配方试验设计方法

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
压缩耐寒系数(20% , -30℃)	0.32	0.34	0.35	0.30	0.30	0.33	0.29	0.33	0.25	0.32	0.35
耐油性变化(质量/ 体积)%											
MK-8 ,100℃ × 72h	0.5/ 2.4	0.5/ 2.6	0.2/ 2.1	0.4/ 2.3	0.1/ 1.7	0.5/ 2.4	0.2/ 1.5	0.5/ 2.0	0.1/ 1.6	0.4/ 2.0	0.2/ 1.7
10# 油 ,100℃ × 72h	0.6/ 3.0	0.51 2.9	0/ 2.3	0/ 2.5	-0.1 2.2	0.3/ 2.9	-0.1 -1.0	0.3/ 2.6	-0.1 1.8	0.4/ 2.6	0.1/ 2.2
透平油 ,70℃ × 72h	-2.5 /-2.1	-2.6 /-2.3	-3.3 /-3.1	-2.6 /-2.5	-2.6 /-2.9	-2.6 /-2.5	-2.9 /-3.1	-3.3 /-3.4	-2.9 /-3.0	-3.7 /-3.8	-3.2 /-3.4
Tc-1 煤油 ,常温 × 24h	1.7 /3.7	1.9/ 3.9	1.6/ 3.6	1.4/ 3.4	1.6/ 3.6	1.5/ 3.1	1.3/ 3.1	1.6/ 3.5	1.2/ 3.1	1.6/ 3.5	1.2/ 3.0
乳化液 ,70℃ × 72h	13.2/ 17.2	18.8/ 21.7	10.1/ 12.6	11.5/ 14.6	10.3/ 13.3	14.4/ 18.4	13.0/ 16.7	9.2/ 11.7	10.6/ 14.5	10.0/ 13.5	9.8/ 12.7

注:基本配方为丁腈胶-26 100,防老剂 RD2,防老剂 MB1,硬脂酸 1,氧化锌 5,邻苯二甲酸二丁酯 10,其他见表。

硫化条件为 160℃ × 30min。

根据性能的要求,按表 3-26 回归系数的计算方法,计算硬度、伸长率、100℃ × 72h 老化后压缩永久变形、撕裂强度和拉伸强度值的回归方程式,见表 3-39。

表 3-39 性能方程式

性能	方程式
硬度(邵尔 A)度	$y = 81.2 + 1.67x_1 + 3.67x_2 + 4x_3 + 0.98x_1^2 + 0.54x_2^2 + 1.2x_3^2 - 0.25x_1x_2 + 0.08x_1x_3 + 0.08x_2x_3$
扯断伸长率/%	$y = 275 - 69.3x_1 - 34.3x_2 - 55.3x_3 + 3.3x_1^2 - 11.1x_2^2 - 6.7x_3^2 + 8.8x_1x_2 + 29.3x_1x_3 - 5.2x_2x_3$
撕裂强度/kN·m ⁻¹	$y = 6537 - 167x_1 + 467x_2 - 333x_3 + 39x_1^2 - 28x_2^2 - 71x_3^2 + 8x_1x_2 - 92x_1x_3 - 258x_2x_3$
100℃ × 72h 老化后 压缩永久变形,%	$y = 57.14 - 8.33x_1 - 0.67x_2 + 4x_3 + 0.12x_1^2 - 0.55x_2^2 - 0.11x_3^2 - 2.16x_1x_3 + 1.33x_2x_3$
拉伸强度/MPa	$y = (239 + 18x_1 - 3.66x_2 + 2x_3 - 3.4x_1^2 - 0.9x_2^2 - 0.7x_3^2 + 4.75x_1x_2 + 10.4x_1x_3 + 2.8x_2x_3) \times 0.098$

利用这些方程式按表 3-37 计算出性能值并与实测值进行对比,见表 3-40。计算值和实测值两者十分接近。

表 3-40 性能计算值与实测值对比

配方编号	x_1	x_2	x_3	硬度(邵尔 A) /度		扯断伸长率 /%		撕裂强度 / $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$		100℃×72h 老化后压缩永久变形 /%		拉伸强度 /MPa	
				计算	实测	计算	实测	计算	实测	计算	实测	计算	实测
1	-1	-1	+1	82.2	82	293.4	297	59	64	65.1	65	20.9	20.7
2	+1	+1	-1	82.2	82	376.2	380	76	78	62.1	62	20.9	20.7
3	+1	-1	-1	78.2	78	237.1	241	60	62	43.1	43	23.2	23.4
4	+1	+1	+1	93.2	93	134.4	138	61	63	56.1	56	26.3	26.1
5	+1.5	0	0	85.9	86	178.5	175	63.7	62	44.9	45	25.3	25.6
6	-1.5	0	0	80.9	81	386.5	383	68.8	67	69.9	70	20.0	20.3
7	0	+1.5	0	87.9	88	198.4	195	71.7	70	62.9	63	22.7	22.9
8	0	-1.5	0	76.9	77	301.4	298	57.7	56	48.9	49	23.8	24.0
9	0	0	+1.5	89.5	90	176.4	173	58.8	57	62.9	63	23.5	23.8
10	0	0	-1.5	77.9	78	332.4	339	68.8	67	50.9	51	22.9	23.2
11	0	0	0	81.2	81	275	280	65.4	68	57.1	57	23.4	23.1

按表 3-38 计算出单因素对性能的影响。以曲线表示,见图 3-16、图 3-17、图 3-

18。

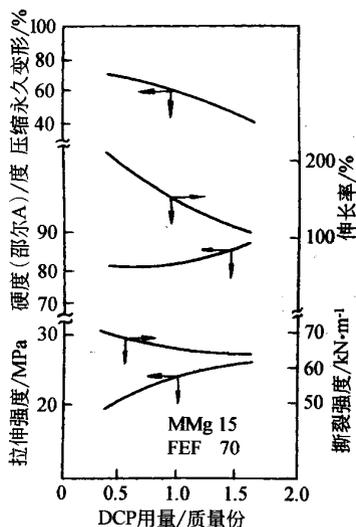


图 3-16 DCP 用量对胶料性能的影响

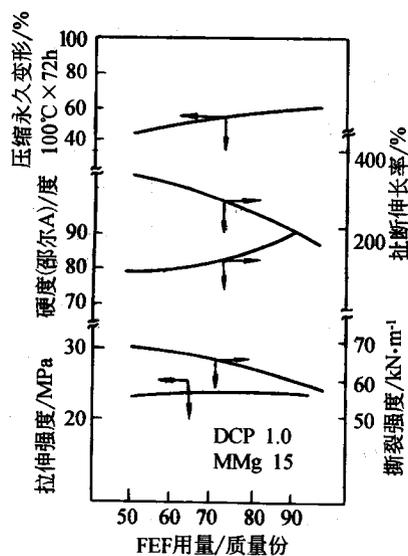


图 3-17 FEF 炭黑用量

对胶料性能的影响

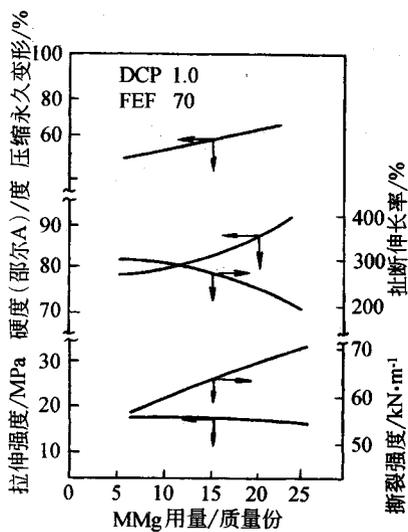


图 3-18 MMg 用量对胶

料性能的影响

由图可见, DCP、FEF、MMg 对硬度、扯断伸长率、撕裂强度、压缩永久变形等性能都有影响, 因此不能限于把某一配合剂固定在一个水平上而作其他两种配合剂用量的性能等高线图。为了能比较全面了解这几种配合剂对性能影响的规律, 作了 DCP 用量为 1.0、

0.6、1.4(即水平为 0、-1、+1)时的性能等高线图,见图 3-19~图 3-21。图中标出的数据均为计算值,从这些数据和等高线图可以清晰的看到配合剂对性能影响的规律,选出需要的综合性好的配方,或提出进一步改进性能的配方实验方向。

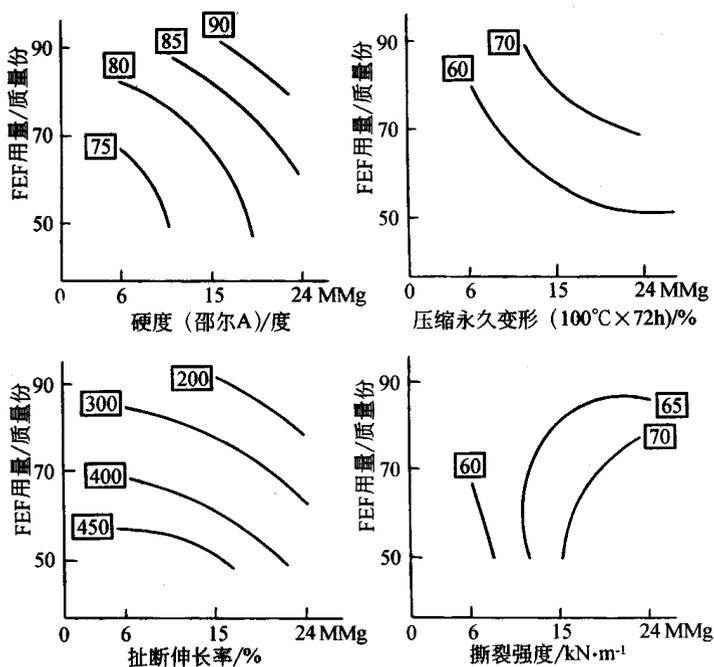


图 3-19 性能等高线(DCP0.6 质量份)

四、标准的中心复合试验设计和计算方法

此法的基本思想是在二水平正交试验设计的基础上,增添一部分与中心点等距离的星点和若干中心点进行试验。即是 2^k (或 2^{k-n})正交试验设计(n_c) + 星点(n_a) + 中心点(n_o)

试验次数 $N = 2^k(\text{或 } 2^{k-n}) + 2K + n_o = n_c + n_a + n_f$

式中 N ——试验次数;

K ——变量数。

$n = 1, 2, 3, \dots, m < K$ 。

正交试验部分为 2^k (或 2^{k-n}):具体的配方试验安排可根据实际情况。在 $K < 5$ 时,选用 2^k 型的正交表来安排;在 $K \geq 5$ 时,选用 2^k 型的 $1/2, 1/4, \dots$ 等部分实施的正交表来安排试验。

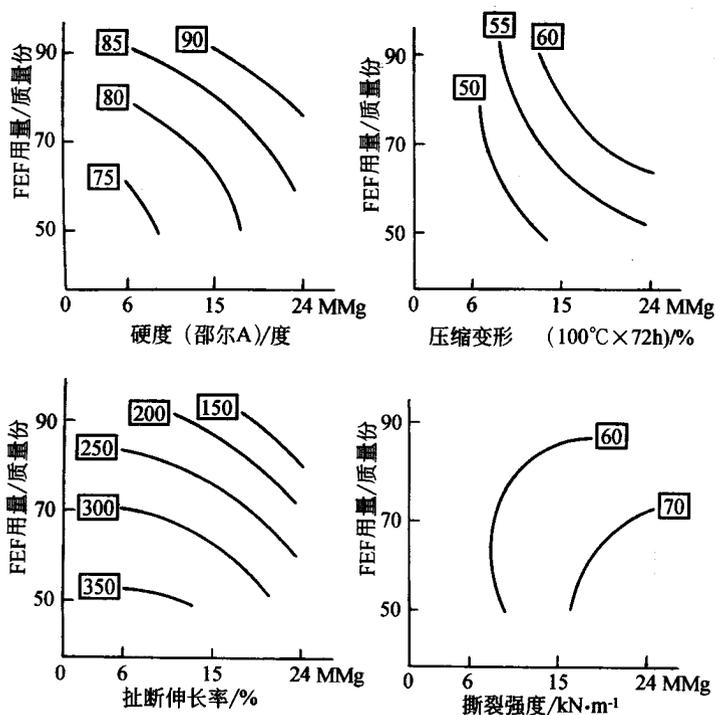


图 3-20 性能等高线(DCP1.0 质量份)

星点部分: 试验中有 K 个变量时, 就有 $2K$ 个星点, 其水平为 $(\pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$; $(0, \pm \alpha, 0, \dots, 0)$; $(0, 0, \dots, \pm \alpha)$, 其中 α 值为设计半径。 α 的取值等于正交试验设计部分的试验次数的 $1/4$ 次方。即 $\alpha = n_c^{1/4}$ 。

中心复合设计常用的 α 值见表 3-41。

表 3-41 常用的 α 值

K 值	2	3	4	5	$\sqrt{2}$	6	$\sqrt{3}$
α	1.414	1.682	2.000	2.378	2.000	2.828	2.378

在中心复合试验设计法运用回归分析时, 试验次数 N 应等于或大于回归方程中系数的个数, 一般是 1.3~2.0 倍的关系。

中心点: 中心点的水平为“0”, 设计中心点的试验次数 n_0 随 K 值的不同应当有所区别。在橡胶配方设计中, 往往把原生产配方作为中心点, 那么日常统计的物理性能指标就能够成为中心点的实验结果; 或者采用一定时间间隔的典型性的指标列入中心点的实验结果, 这样可省部分试验, 而且中心点的结果带有统计性。当然也可把上次试验所得较好

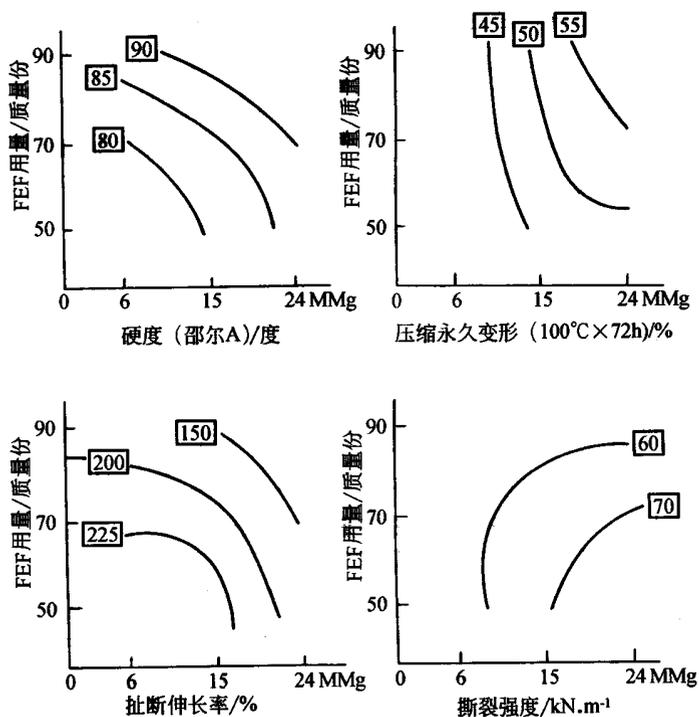


图 3-21 性能等高线(DCPI.4 质量份)

配方或待改进配方作为中心点。中心点的决定对使用中心复合试验设计法的成败起关键作用,这就需要配方工作者运用已有的理论和实践知识去决定。

这个方法首先是选择一个试验设计,以表明哪些变量的组合是需要研究的,从二变量到五变量均可使用。按规定的表 3-42~表 3-40 进行配方设计。二变量为 9 个配方,三变量为 15 个配方,四变量为 25 个配方,五变量为 27 个配方。胶料性能与配合剂用量的关系,仍可按二次回归方程表示:

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j$$

式中 $i \neq j$ 。

表 3-42

二变量中心复合设计

配方号		配合剂								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
变量	x_1	-1	-1	+1	+1	+1.4	-1.4	0	0	0
	x_2	-1	+1	-1	+1	0	0	+1.4	-1.4	0

第五篇 橡胶配方试验设计方法

表 3-43

三变量中心复合设计

配方号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
配合剂																
变量	x_1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1.68	+1.68	0	0	0	0	0
	x_2	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	0	0	-1.68	+1.68	0	0	0
	x_3	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	0	0	0	0	-1.68	+1.68	0

表 3-44

四变量中心复合设计

配方号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
配合剂														
变量	x_1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
	x_2	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1
	x_3	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1
	x_4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1
配方号		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
配合剂														
变量	x_1	+1	-1	+1	-2	+2	0	0	0	0	0	0	0	
	x_2	-1	+1	+1	0	0	-2	+2	0	0	0	0	0	
	x_3	+1	+1	+1	0	0	0	0	-2	+2	0	0	0	
	x_4	+1	+1	+1	0	0	0	0	0	0	-2	+2	0	

表 3-45

五变量中心复合设计

配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配合剂															
变量	x_1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
	x_2	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
	x_3	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
	x_4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1
	x_5	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
配方编号		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
配合剂															

配合剂		配方编号													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
变量	x_1	-1	+1	-2	+2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_2	+1	+1	0	0	-2	+2	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_3	+1	+1	0	0	0	0	-2	+2	0	0	0	0	0	0
	x_4	+1	+1	0	0	0	0	0	0	-2	+2	0	0	0	0
	x_5	-1	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	+2	0

1. 三变量中心复合试验设计实例

用三变量中心复合试验设计法研究了氯醇橡胶的防老剂 NBC、补强剂高耐磨炭黑、硫化剂 NA-22 对四种物理机械性能的影响。按表 3-43 进行配方试验。每个变量取五个水平,即三变量五水平。如果全部组合按常规做法,就要做 243 个配方,而现在仅作 15 个配方,水平及基本配合量按表 3-46。

表 3-46 水平及基本配合量

配合剂 \ 水平	-1.68	-1	0	+1	+1.68	间距
x_1 (NBC)	1.32	2	3	4	4.68	1
x_2 (HAF)	33.2	40	50	60	66.8	10
x_3 (NA-22)	1.46	1.5	1.7	1.94	1.94	0.2

注:基本配方为氯醇胶 100,硬脂酸锌 1.0, Pb_3O_4 5.0。

对四个性能指标提出如下要求(假定为最优性能):

拉伸强度/MPa 17.0 ~ 20.0 扯断伸长率/% 500 ~ 600

150°C × 24h 热空气老化后:

拉伸强度/MPa 20 ~ 25 伸长率/% 280 ~ 350

经过计算,有七个配方符合四个性能条件的约束(见表 3-47)。

表 3-47

氯醇橡胶三变量最优组合预测性能

序号	变量组合			预 测 性 能			
	x_1	x_2	x_3	拉伸强度 /MPa	拉断伸长率 /%	老化后拉伸强 度/MPa	老化后扯断 伸长率/%
1	4.2	39	1.7	17.2	505	21.6	321
2	3.5	39	1.7	17.3	521	20.9	322
3	2.8	39	1.8	17.6	503	21.2	296
4	2.8	39	1.7	17.3	534	21.3	316
5	1.9	39	1.82	17.9	513	21.6	284
6	1.9	39	1.75	17.6	617	21.7	290
7	1.9	39	1.65	17.0	538	21.8	299

另一种方法是计算出回归方程式的回归系数,然后作等高线分析出所需的配方。如有先进的计算机,即可由计算机辅助设备直接画出等高线图。

2. 四变量复合试验设计实例

用四变量复合试验设计法研究了丁氰橡胶耐辐照胶料中的半补强炭黑、防老剂 4010、防老剂 D、邻苯二甲酸二丁酯四个变量对六种性能的影响。按表 3-44 进行配方设计,每个变量 5 个水平,即四变量五水平。如果全部组合按常规来做,就要做 $4^5 = 1024$ 个配方,而现在仅做 25 个配方。水平及基本配合量按表 3-48。对六个性能假设最优指标如下:

辐照前:

拉伸强度/MPa 16 ~ 20 扯断伸长率/% 850 ~ 950

经 γ 射线 5×10^7 伦辐照后:

拉伸强度/MPa 17 ~ 21 扯断伸长率/% 650 ~ 750

经 1×10^8 伦辐照后:

拉伸强度/MPa 13 ~ 17 扯断伸长率/% 430 ~ 530

表 3-48 四变量水平及基本配合量

配合剂	水平					间距
	-2	-1	0	+1	+2	
x_1 (SRF)	25	30	35	40	45	5
x_2 (防老剂 4010)	1	2	3	4	5	1.0
x_3 (防老剂 D)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	0.5
x_4 (DBP)	10	15	20	25	30	5

注:基本配方为 NBR-26 100,氧化锌 5,硬脂酸 1.0,促进剂 TMTD 3.0,促进剂 CZ 0.75,古马隆树脂 10,硫磺 0.2。

通过计算得出五个配方符合六个性能条件的约束(见表 3-49)。

表 3-49 最优组合预测性能

序号	变量组合				预测性能					
	x_1	x_2	x_3	x_4	辐照前		经 γ 射线 5×7 伦		经 γ 射线 1×108 伦	
					拉伸强度 /MPa	扯断伸长 率/%	拉伸强度 /MPa	扯断伸长 率/%	拉伸强度 /MPa	扯断伸长 率/%
1	38	4.5	0.59	15.2	16.3	890	19.2	666	14.3	436
2	38	4.5	0.50	15.2	16.3	870	19.5	673	14.5	441
3	39	4.5	0.59	15.2	16.6	894	19.5	663	14.4	432
4	39	4.5	0.50	15.2	16.7	902	19.8	670	14.7	437
5	39	4.5	0.50	15.2	16.9	905	20.0	665	14.8	432

3. 五变量中心复合试验设计实例

用五变量中心复合试验设计法研究了乙丙橡胶基本性能,试验讨论了胶料中硫化剂 DCP、乙烯基乙氧基硅烷(A-151)、氧化锌、沉淀法白炭黑、防老剂 RD 五个变量对六个性能的影响。每个变量取五个水平,按表 3-50 进行配方试验。表 3-50 为水平及基本配合量。

表 3-50 五变量的水平及基本配合量

水平 配合剂	-2	-1	0	+1	+2	间距
x_1 (DCP)	2.9	3.2	3.5	3.8	4.1	0.3
x_2 (A-151)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	0.2
x_3 (ZnO)	2	5	8	11	14	3
x_4 (沉淀法炭黑)	30	40	50	60	70	10
x_5 (防老剂 RD)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	0.2

注：硫化条件为 $155^{\circ}\text{C} \times 25\text{min}$ 。

假定最优指标符合下列的技术条件：

100%定伸应力/MPa 6.0~12.0 抗撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 29~32

拉伸强度/MPa 16.0~19.0 老化后压缩永久变形($70^{\circ}\text{C} \times$

扯断伸长率/% 200~230 24h,压缩率 20%)/% 21~24

硬度(邵尔 A)/度 75~80

通过计算得出四个配方符合六个性能条件的约束(见表 3-51)。由电子计算机把 $x_1 \sim x_5$ 的实际用量及 $y_1 \sim y_5$ 的性能预测值全部打印出来,所以可以迅速、方便地得到计算结果。

表 3-51 四个配方符合六个性能条件的约束

序号	变量组合					预测性能					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	100%定伸应力	拉伸强度	扯断伸长率	硬度(邵尔 A)	抗撕裂强度	压缩永久变形
						/MPa	/MPa	/%	/度	/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	/%
1	2.9	0.61	2.4	63	0.22	6.4	18.7	204	80	30	23
2	2.9	0.61	3.8	63	0.26	6.5	18.3	202	80	30	22
3	2.96	0.61	2.4	63	0.26	6.3	18.6	206	79	30	22
4	3.0	0.61	2.4	63	0.26	6.6	18.6	201	79	30	22

五、计算机在回归试验设计法中的应用

采用中心复合试验设计法,使用电子计算机对橡胶配方进行试验设计,首先要明确试验设计的目的,设定所期望的新配方所满足的条件,在这种情况下建立配方中因子的变量

与物理性能之间的关系。整个工作步骤可分三个阶段：

- ① 按规定方法设计的配方进行试验测试；
- ② 通过计算使现有配方中的因子间关系明朗化；
- ③ 推论出新配方组合体系与对应物理性能之间的关系。

上述三个阶段的工作反复进行,在进行的过程中,抛弃一些无用的配方因子和错误的用量。每经过一次循环,就是一次深化知识的过程。通过这些工作要达到如下三个目的：

- ① 既省力又迅速地收集、计算、分析配方中的各种数据；
- ② 找出配方中某因子伴随着全体因子变化的规律；

③ 对配方体系中的各种加工性能、物理性能同时进行研究,建立配方因子和性能之间的数学关系式,决定最适宜的试验条件或最佳配方。

回归试验法因能建立起因子与胶料性能之间的数学回归方程,故更有利于用计算机解决一些数学模型的求解分析及性能的优化等问题。特别是近几年来计算机 CAD 技术的普及,使这类问题求解变得异常方便实用。如 Windows 操作系统下的程序以无命令的按钮操作,即可完成试验的安排、试验结果的数据处理及配方的优选等工作(图 3-22)。

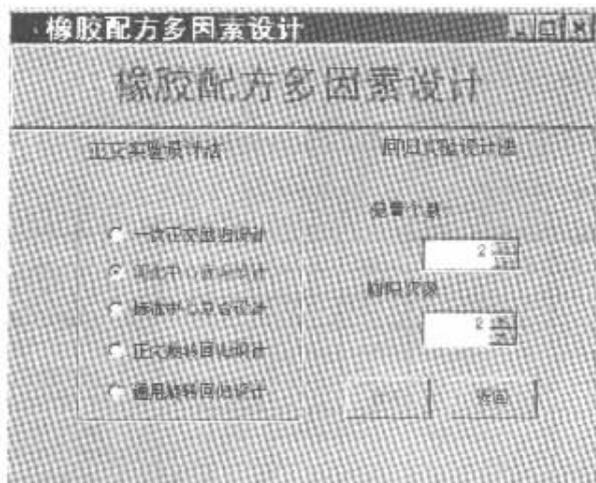


图 3-22 橡胶配方多因素计算机辅助设计模块

1. 回归试验设计法

常用的回归试验设计法包括一次正交回归设计法、简化中心复合设计法、标准中心复合设计法、正交旋转回归设计法、通用旋转回归设计法五种方法,分别说明如下：

(1)一次正交回归设计法 系统提供二变量和三变量一次正交回归设计法两种情况，其试验方案的设计都按照正交表格式安排。利用该模块可对按照表格设计的试验方案试验所得结果进行回归分析，得到一次回归方程。其运行分别见图 3-23 和图 3-24。

以二变量一次正交回归设计法(图 3-23)为例，对操作方法说明如下：

①在窗体上部对应的位置分别输入各变量的 1 水平用量和 -1 水平用量。

②选择所测性能，每选一项请按一次“增加性能选项”按钮，将选项加入表中，可连续选择多项性能指标。



图 3-23 二变量一次正交回归设计

③单击“试验方案设计”按钮可显示试验方案，并询问是否要打印。若需要打印，请选择“是”按钮。

④在表中各性能指标项对应的行中输入各次试验的试验结果。可同时输入多项性能指标的试验结果，单击“回归分析”按钮，可对各次试验的试验结果进行回归分析。

⑤单击“性能预测优选”按钮可将回归方程显示在窗体中，或根据各变量的水平取得预测性能值，见图 3-25。

⑥在窗体中部的“请输入性能指标范围”处输入所考察的某项性能指标的取值范围并单击“配方优选”按钮，即可从试验方案中选出符合条件的配方，改变所考察的性能指标，



图 3-24 三变量一次正交回归设计

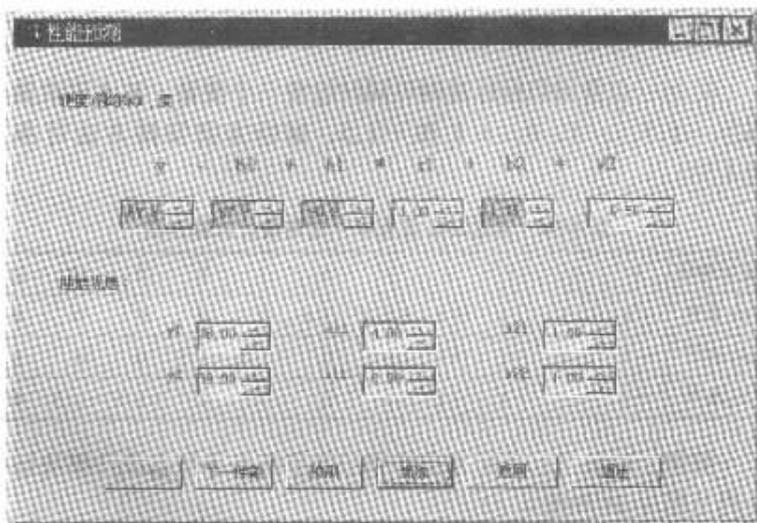


图 3-25 二变量一次正交回归设计性能预测与优选

即可从试验方案中选出满足性能不同指标范围的配方。运行过程中系统提示“结果是否要打印?”,回答“是”则从打印机中打印出来,同时在屏幕上显示出来;选“否”则只在屏幕上显示筛选结果。

“三变量一次正交设计”运行操作方法与二变量基本相同,不再赘述。

(2)简化中心复合设计法 简化中心复合设计模块包括常用的简化二变量三水平回归设计和简化三变量五水平回归设计两种情况。简化二变量回归设计法同时考察两个变

量,分别取 $-1, 0, 1$ 三个水平,按表 3-52 所给方案安排试验。

表 3-52 简化二变量三水平配方设计试验方案

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x_1 水平	-1	-1	-1	0	0	0	+1	+1	+1
x_2 水平	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1

简化三变量回归设计法则可同时改变三个变量,其水平取值分别为 $-1.5, -1, 0, +1$ 和 $+1.5$,试验方案安排方法可参见表 3-53。

表 3-53 简化三变量五水平配方设计试验方案

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
x_1 水平	-1	-1	+1	+1	+1.5	-1.5	0	0	0	0	0
x_2 水平	-1	+1	-1	+1	0	0	+1.5	-1.5	0	0	0
x_3 水平	+1	-1	-1	+1	0	0	0	0	+1.5	-1.5	0

简化二变量三水平配方设计和三变量五水平配方设计模块运行分别见图 3-26 和图 3-27。

以二变量情况为例,对其操作方法说明如下:

- ①在窗体上部对应部位输入变量 1 和变量 2 的间距和 0 水平用量。

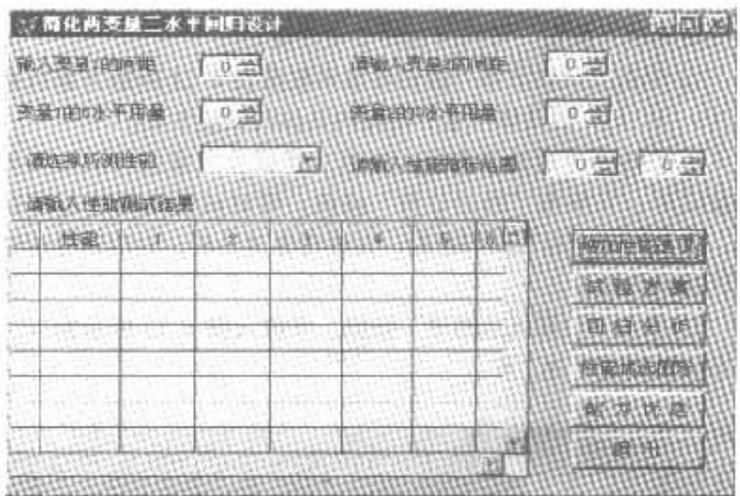


图 3-26 简化二变量三水平配方设计模块

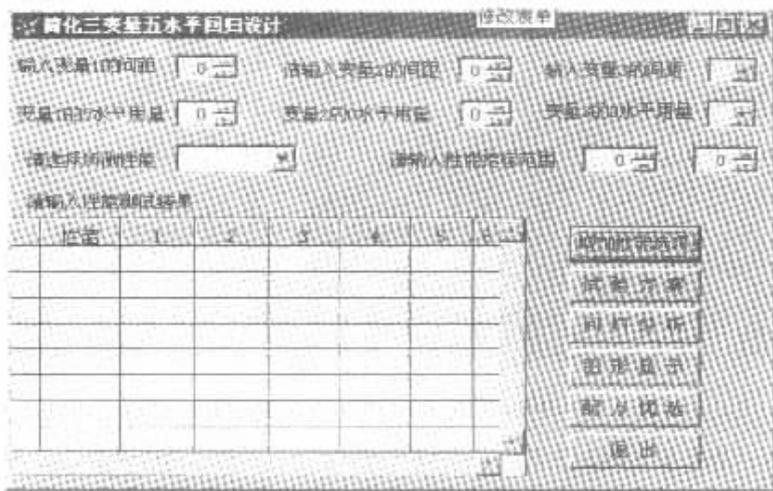


图 3-27 简化三变量五水平配方设计模块

②在“请选择所测性能”处选择欲考察的性能，并单击“增加性能选项”按钮。可同时选择多项性能。

③单击“试验方案”按钮可显示根据表 3-16 所给方案以两变量(x_1 和 x_2)的具体用量 给出的具体的试验方案。

④在左下方所给表中输入按照上述试验方案进行试验所得的试验结果，并单击“回归分析”按钮，可对试验结果进行回归分析，得出回归方程和回归系数，并进行方差分析，对回归分析结果进行显著性检验。

⑤单击“性能优选图形”按钮，可进入图 3-28 所示窗口。在该部分可完成下述工作：

(a)显示回归方程。

(b)性能预测。只要在 x_1 和 x_2 两处输入 x_1 和 x_2 的水平取值，即可预测对应的性能值。

(c)性能优选。只要输入性能值 y 的取值范围 y_1 和 y_2 ，并确定哪个因子可变(只需在“ x_{11} ”或“ x_{21} ”处单击一次即可)而另一因子固定不变，即可计算出当另一因子固定取某一水平时该因子的取值范围。当另一因子水平改变时，该因子的取值范围随之改变。在前一窗口中若选择了多项性能并分别对其进行了回归分析，单击本窗口中的“上一性能”和“下一性能”按钮，可将其回归方程分别显示出来。

(d)绘制性能等高线和性能影响曲线。单击“图形”按钮，系统显示“xx.txt 文件已经

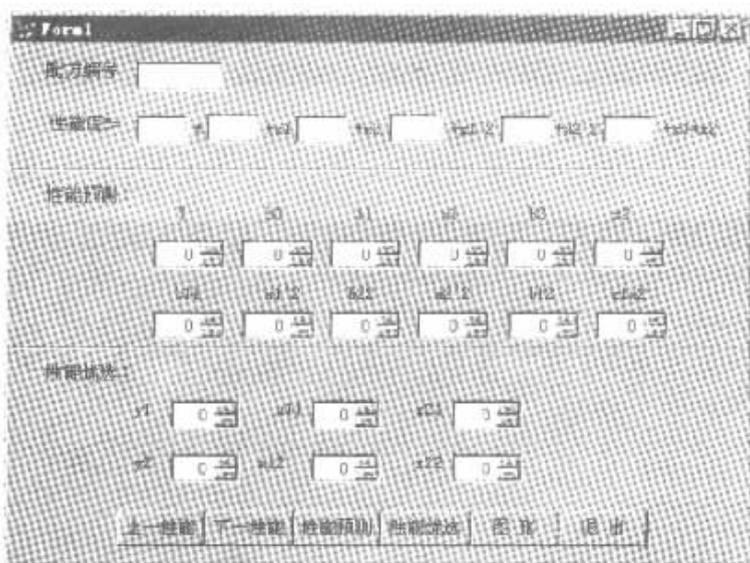


图 3-28 简化二变量三水平配方设计性能预测与优选

存在,改写吗?”。单击“是(Y)”按钮,或按 Alt + Y 键可进入图形绘制模块(如图 3-29 所示)。

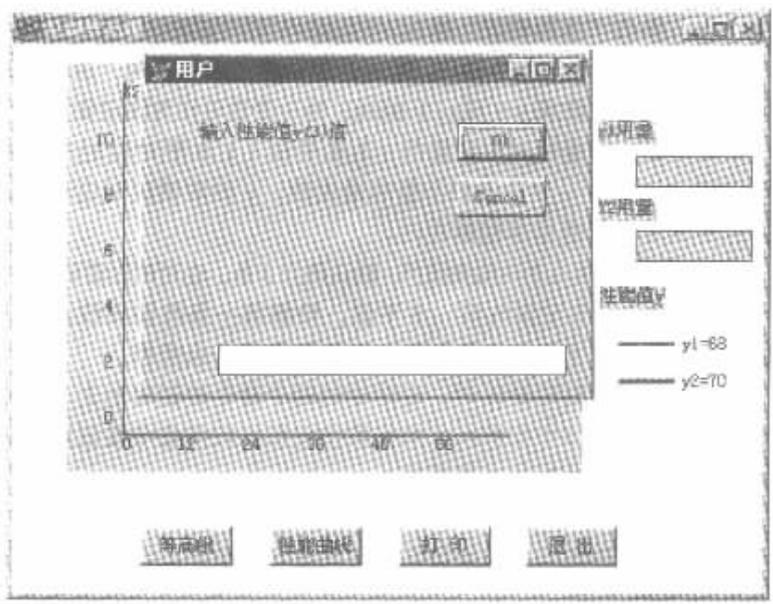


图 3-29 二变量等高线图形绘制

单击图 3-29 中的“等高线”按钮,可绘制性能等高线。单击“性能曲线”按钮,可绘制性能对某一变量的关系曲线。单击“打印”按钮,可将图形打印出来。单击“退出”则可退

出绘图模块,返回前一窗口。

等高线绘制方法:

(a)单击“等高线”按钮。

(b)按提示输入 x_1 和 x_2 分别对应的 -1 水平和 +1 水平的实际用量,系统绘出坐标系。

(c)系统提示“绘制几条等高线?”。默认则为 3 条,但也可根据需要修改等高线条数,输入实际值。

(d)输入性能值 $y(1), y(2), \dots$ 。输入的性能值要与前面输入的试验结果性能值相近,否则系统将不能显示等高线。

性能影响曲线绘制方法:

(a)单击“性能曲线”按钮。

(b)按提示确定横坐标 x_1 或 x_2 。根据输入结果不同,系统将绘制 $y = f(x_1)$ 曲线或 $y = f(x_2)$ 曲线,另一变量可作为固定变量。

(c)输入横坐标对应变量的 -1 水平和 +1 水平对应的实际用量。输入性能值 y 对应的最小值和最大值。 y 的取值区间应将前面输入的试验性能值全部包括在内。

(d)回答“画几条性能曲线?”。默认则为 3 条,也可根据需要修改。

(e)输入固定变量的第一水平值,绘制第一条性能曲线;输入固定变量的第二水平值,绘制第二条性能曲线,余类推。

在执行图形打印操作时,窗体中的四个命令按钮将消失。打印完毕后,双击窗体中图形以外的任意位置都可以使命令按钮重新显示出来,又可再执行相应的操作。

(f)单击图 3-29 中的“退出”按钮,可返回前一窗口。

用二变量图形绘制模块绘制的等高线和性能影响曲线,分别见图 3-30 和图 3-31。

简化三变量五水平配方设计方法的运行见图 3-27;性能预测与优选见图 3-32;等高线图形绘制见图 3-33。

图 3-27 和图 3-32 两窗口的操作方法与图 3-28 和图 3-30 基本相同,不再赘述。但图 3-27 所示的三变量等高线图形绘制操作方法与图 3-23 所示的二变量情况差别较大,简单作一介绍。

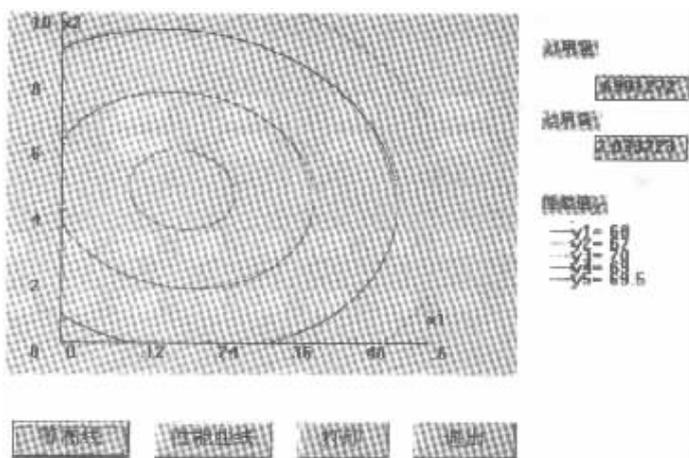


图 3-30 二变量性能等高线

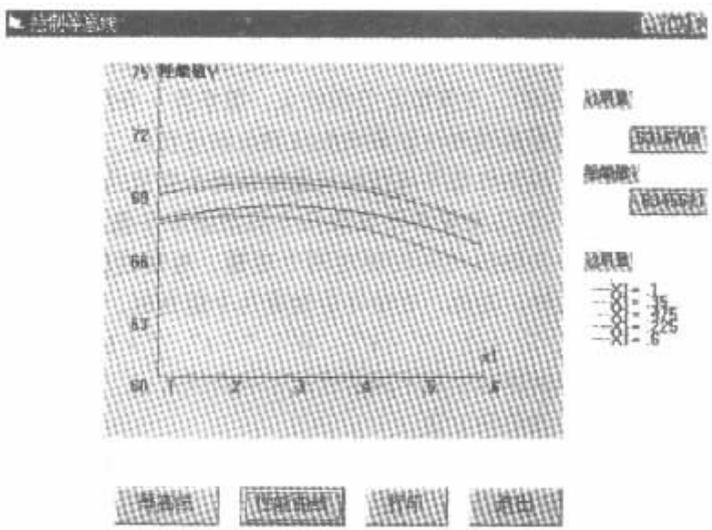


图 3-31 二变量性能影响曲线

三变量性能等高线和性能影响曲线的绘制过程比二变量情况复杂一些,例如 绘制性能等高线时只能绘制两个变量的等高线,因此需要固定第三个变量或者使其取几个固定的水平值绘制几个图形,绘制性能影响曲线时则需固定两个变量,考察性能值 y 随第三个变量的变化规律,为此,在窗体中设有几个组合框,每个组合框中都有“可变”、“-1.5”、“-1”、“0”、“+1”、“+1.5”六项供选择,根据选择的情况绘制不同的性能影响曲线。

三变量等高线绘制方法：

(a)单击“等高线”按钮,回答“固定哪一变量($x_1/x_2/x_3$)?”。从三者中任选其一,默认

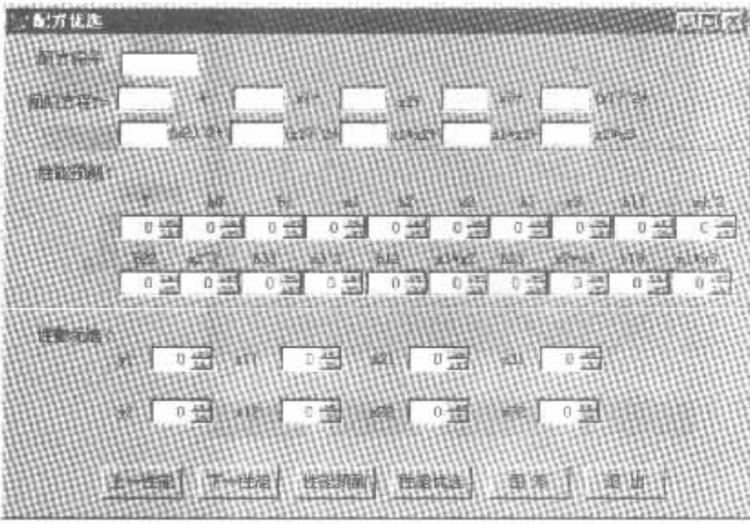


图 3-32 三变量性能预测与优选

则为 x_3 。

(b)按提示输入非固定变量的 $-1.5, +1.5$ 水平对应的实际值。

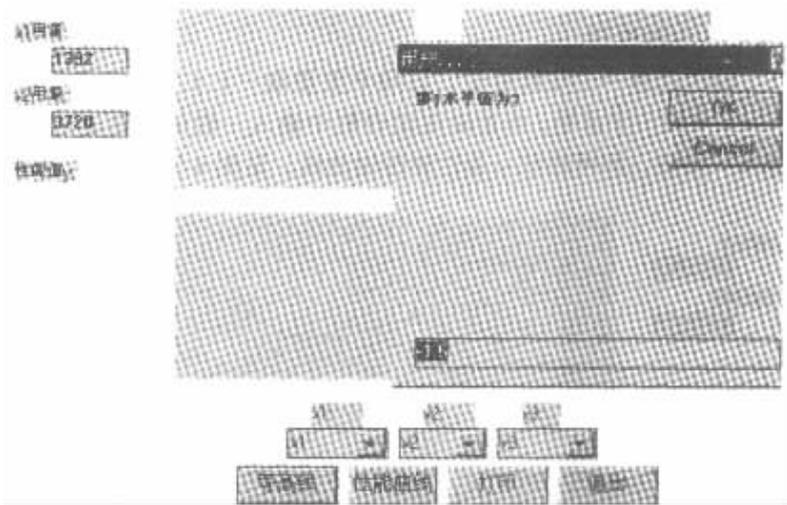


图 3-33 三变量等高线图绘制

(c)回答“同时考察固定变量的几个水平指标?”。最多可以考察四个。

(d)输入欲考察的固定变量的几个水平值。如 $-1.5, -1.0, +1, +1.5$ 等,系统绘出坐标系。

(e)回答固定变量取第一水平值时绘几条等高线。默认则为 3 条。

(f)回答固定变量取第一水平值时,第一条等高线对应的性能值;回答固定变量取第

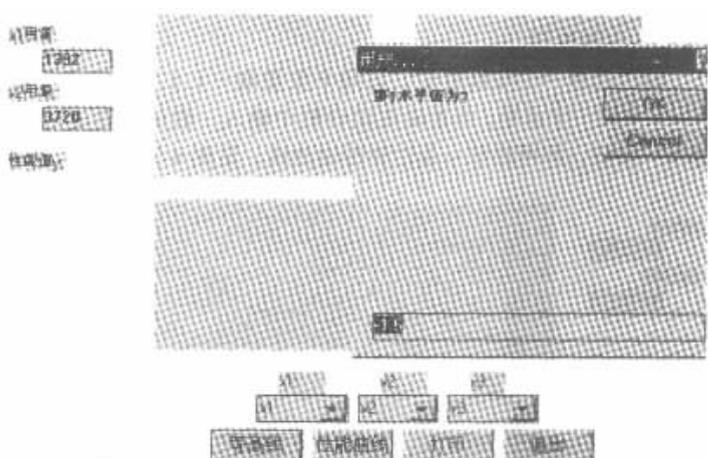


图 3-33 三变量等高线图形绘制

二水平值时,第二条等高线对应的性能值;回答固定变量取第三水平值时,第三条等高线对应的性能值。系统将即时画出等高线,同时在左侧以与曲线相同的颜色绘制一线段,并标出对应的性能值。

(g)重复(e)(f)操作,回答固定变量取第二、第三水平时画几条等高线及每条等高线对应的性能值。

性能影响曲线的绘制方法:

对于三变量情况,由于性能曲线只能表示性能值 Y 对其中某一变量的变化规律,而其他变量都必须取固定的水平值。为解决这一问题,在窗口中设有三个组合框,分别给出 x_1 、 x_2 、 x_3 三个变量的变化与取值情况。每一组合框有“可变, -1.5, -1.0, +1, +1.5”六种选择。

每次选择一个变量可变,另两个变量取 -1.5, -1.0, +1, +1.5 中的一个水平,或直接在组合框中输入一数值。单击“性能曲线”按钮,即可绘制一条性能影响曲线,见图 3-34。

(3)标准中心复合设计法 标准中心复合设计法的基本思想是在二水平正交设计的基础上,增添一部分与中心点等距离的星点和若干中心点进行试验。试验次数:

$$N = 2^k (\text{或 } 2^{k-n}) + 2K + n_0$$

式中 N ——试验次数;

K ——变量数;

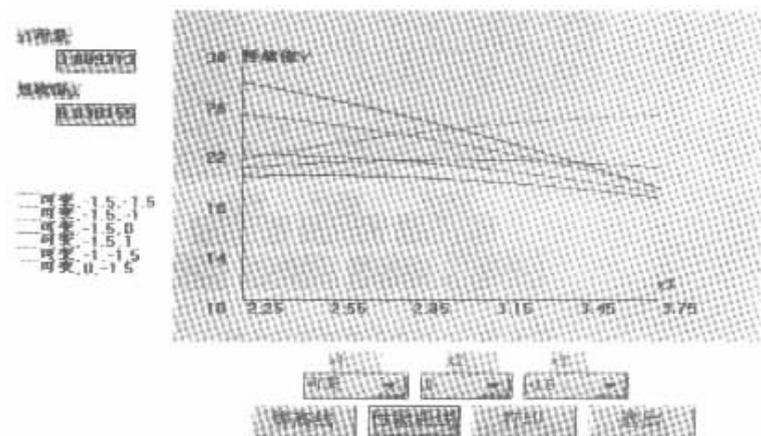


图 3-34 三变量性能影响曲线

n_0 ——中心点试验次数。

$$N = 1 \ 2 \ 3 \ \dots \ n < K.$$

式中第一项为按照正交试验设计方法确定的试验次数,具体的配方试验安排可根据实际情况,在 $K < 5$ 时,选用 $2K$ 型的正交表来安排,在 $K \geq 5$ 时,选用 $2K$ 型的 $1/2$ 、 $1/4$ 等部分实施的正交表来安排试验。第二项为星点部分确定的试验次数,有 K 个系统提供二、三、四变量的标准中心复合设计法。每种方法提供试验方案设计、回归分析、性能优选与图形绘制和配方优选等多项功能。

①二变量标准中心复合设计

二变量标准中心复合设计模块运行如图 3-35 所示。

对其操作方法说明如下：

(a)在窗体上部的框中分别输入变量 1 和变量 2 的间距与零水平用量,单击“试验方案”按钮可在窗体左下部的网格内显示试验方案。

(b)从“请选择性能”组合框中选出欲考察的性能,并按“回归分析”按钮,系统提示“结果是否要打印?(图 3-36)”,选“是”或“否”。按提示输入各次试验的具体值：

$$y(1) = \dots$$

$$y(2) = \dots$$

...

输入完毕,系统将显示输入的各次试验的试验结果及对应的预测值,给出回归方程及



图 3-35 二变量标准中心复合设计法模块

对回归方程的显著性分析结果。单击“返回”按钮,回到前一窗口。

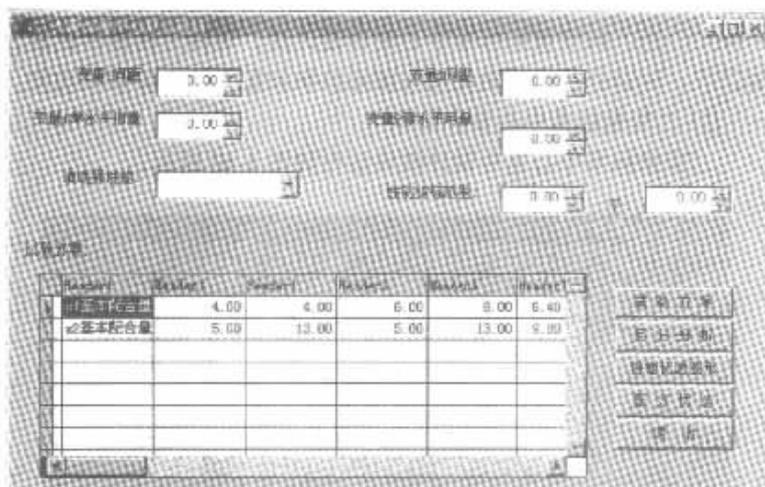


图 3-36 系统的运行过程

(c)在“性能指标范围”对应的位置输入所考察性能指标的取值范围,并单击“配方优选”按钮,可从试验方案中选出满足条件的试验方案。

(d)单击“性能优选图形”按钮可进入性能预测、性能优选和图形绘制模块。其操作方法与简化二变量三水平复合设计的相应部分相同。

(e)单击“退出”按钮,可退出该模块,返回前一窗口。

②三变量标准中心复合设计与四变量标准中心复合设计

三变量和四变量标准中心复合设计法分别见图 3-37 和图 3-38。

三变量和四变量标准中心复合设计模块的操作方法与二变量情况基本相同,不再赘述。

三变量标准中心复合设计法提供性能预测与优选和图形绘制两项功能,运行窗口分别见图 3-32 和图 3-33。四变量标准中心复合设计模块性能预测与优选窗口如图 3-39 所示,其操作方法可参考简化二变量三水平部分对图 3-26 的说明。

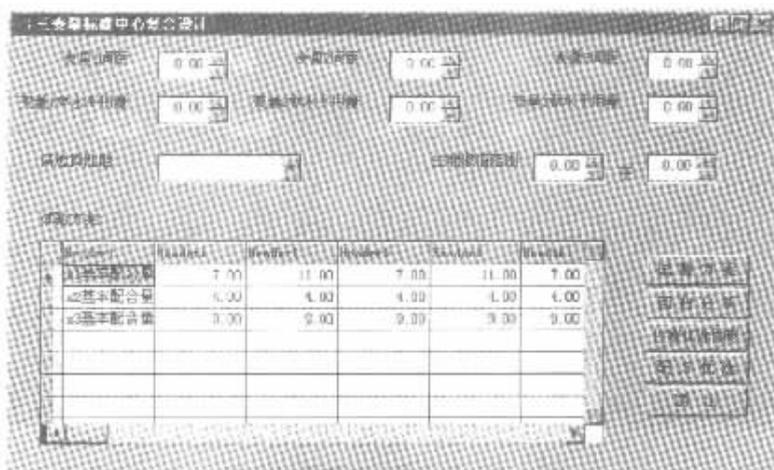


图 3-37 三变量标准中心复合设计模块

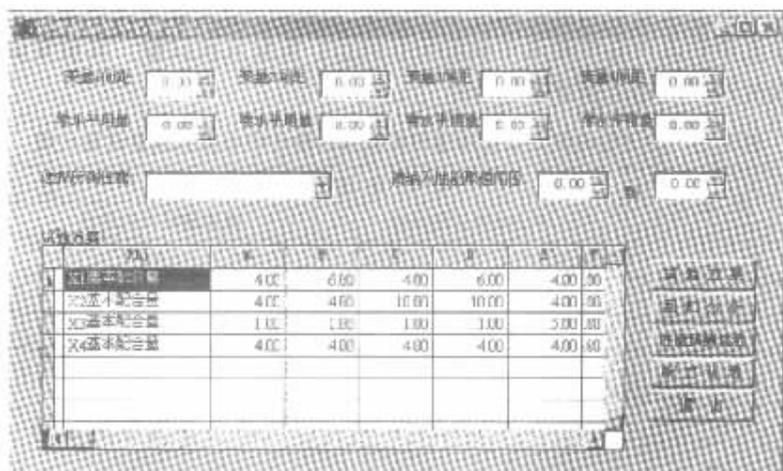


图 3-38 四变量标准中心复合设计模块

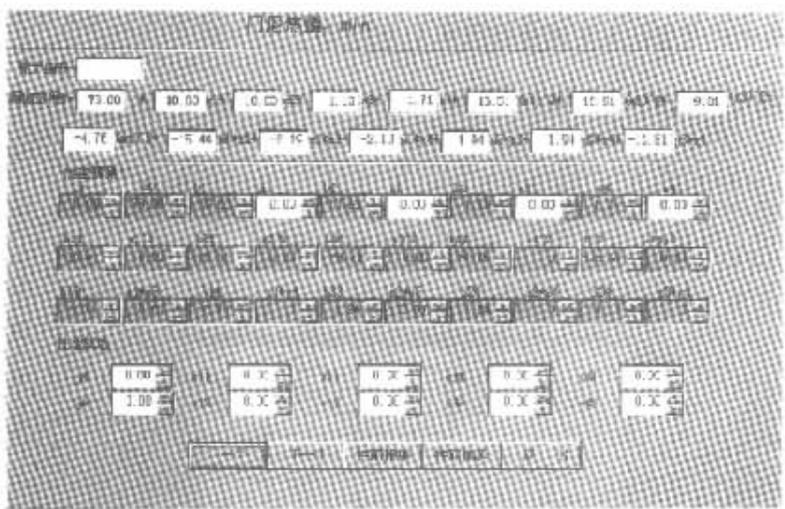


图 3-39 四变量性能预测与优选

(4) 正交旋转回归设计与通用旋转回归设计

正交旋转回归设计与通用旋转回归设计的方法和思路与标准中心复合设计相似,只是在中心点(各变量水平值都为0的点)重复几次试验。其重复试验次数分别如下所述表3-54。

表 3-54 正交旋转回归设计与通用旋转回归设计中心点的重复试验次数

变量数	中心点重复试验次数	
	正交旋转回归设计	通用旋转回归设计
2	8	5
3	9	6
4	12	7

① 正交旋转回归设计

二、三、四变量正交旋转回归设计运行窗口分别见图3-40~图3-42。

四变量正交旋转回归设计模块提供试验方案设计、对试验结果的回归分析和配方优选三项功能。而二变量和三变量运行窗口除了这三项功能以外,还有图形绘制功能,即根据对试验结果的回归分析结果绘制性能等高线和性能影响曲线。其操作方法同简化中心复合设计部分。

② 通用旋转回归设计

二、三、四变量通用旋转回归设计分别见图3-43~图3-45。

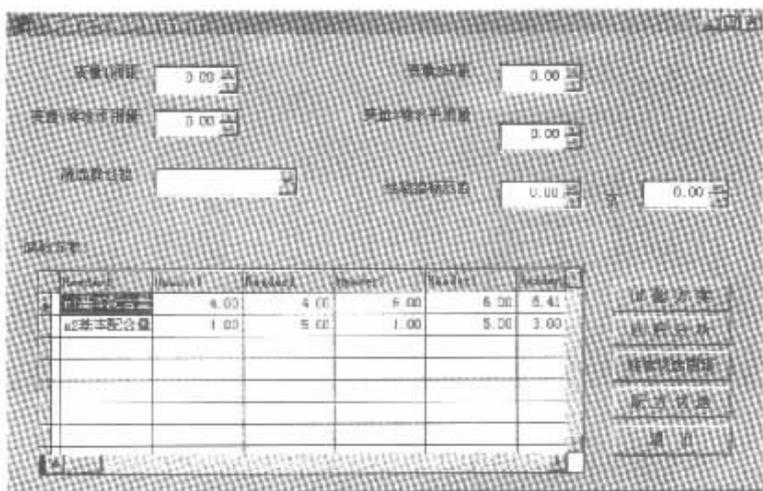


图 3-40 二变量正交旋转回归设计

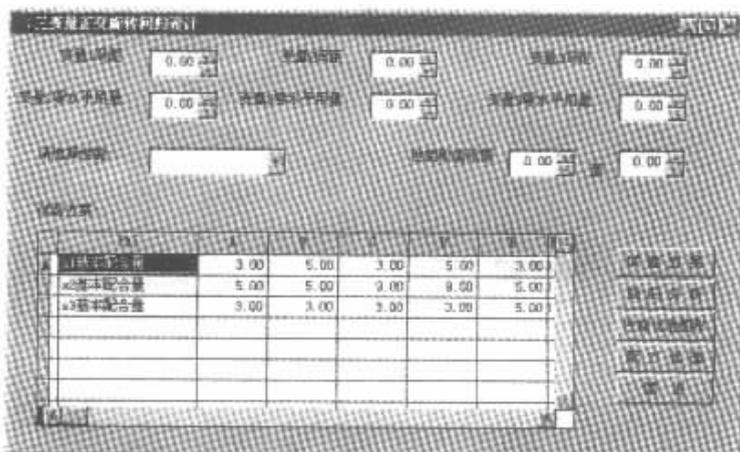


图 3-41 三变量正交旋转回归设计

四变量通用旋转回归设计模块提供试验方案设计、对试验结果的回归分析和配方优选三项功能。而二变量和三变量运行窗口除了这三项功能以外,还有图形绘制功能,即根据对试验结果的回归分析结果绘制性能等高线和性能影响曲线。其操作方法同前。

2. 应用实例

(1) 简化的中心复合试验设计法

① 简化二变量三水平配方设计实例 :考察丁腈胶料 TMTD - DM - S 低硫化体系中 DM、S 用量对门尼焦烧性能的影响。

基本配方 :NBR - 26 100 ,硬脂酸 1 ,氧化锌 5 ,快压出炭黑 70 ,增塑剂 DBP 10 ,促进剂

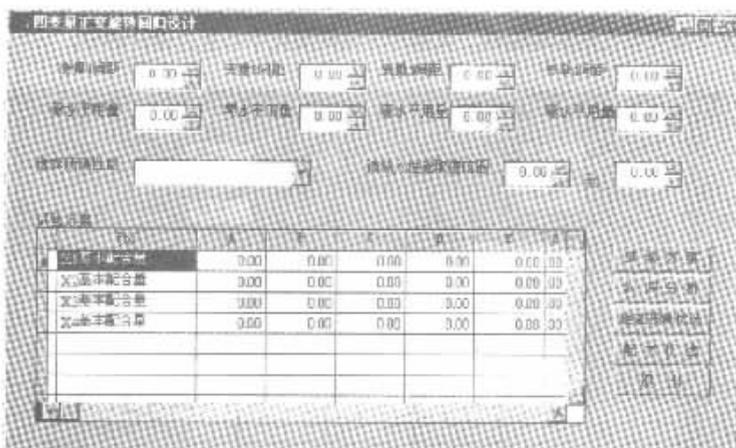


图 3-42 四变量正交旋转回归设计

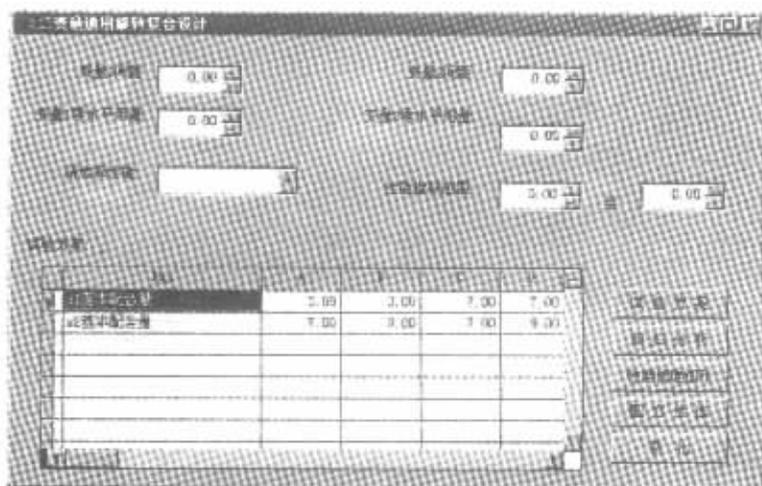


图 3-43 二变量通用旋转回归设计

TMTD 3, 促进剂 DM 和硫磺为变量, 促进剂 DM 和硫磺的水平和基本配合量见下表:

水平	-1	0	+1	间距
$\xi(x_1)$	0.1	0.3	0.5	0.2
DM(x_2)	2	4	6	2

(a)操作如图 3-26 所示, 在窗体上部相应位置输入 x_1 、 x_2 的零水平用量和间距。单击“试验方案”按钮可显示试验方案如下:

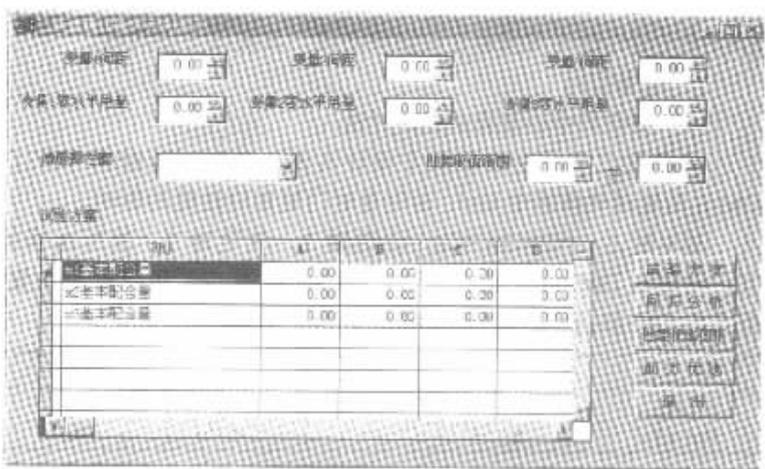


图 3-44 三变量通用旋转回归设计

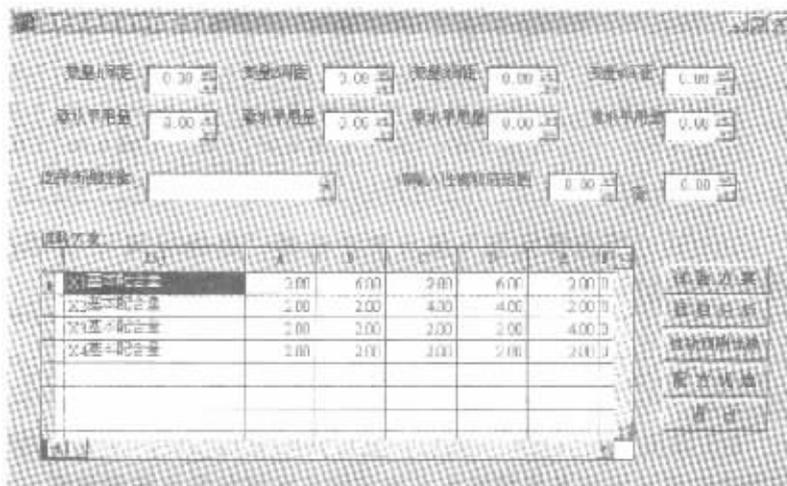


图 3-45 四变量通用旋转回归设计

PHJ	A	B	C	D	E	F	G	H	I
x_1 水平	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	1.00
x_1 基本配合量	0.10	0.10	0.10	0.30	0.30	0.30	0.50	0.50	0.50
x_2 水平	-1.00	0.00	1.00	-1.00	0.00	1.00	-1.00	0.00	1.00
x_2 基本配合量	2.00	4.00	6.00	2.00	4.00	6.00	2.00	4.00	6.00

(b)从“请选择性能”组合框中选择“焦烧时间”,并单击“增加性能选项”按钮,在网格中输入各次试验的试验结果:

y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9
16.05	16.25	18.15	12.30	14.30	17.25	8.20	10.50	13.5

(c)单击“回归分析”按钮,显示回归方程和回归系数,同时在网格中显示根据各变量的水平确定的各次试验的性能预测值。

门尼焦烧(分)性能回归方程为:

$$y = 14.24 + (-3.04) \times x_1 + 2.06 \times x_2 + (-0.84) \times x_1^2 + 0.56 \times x_2^2 + 0.80 \times x_1 \times x_2$$

回归系数:

$$b_0 = 14.24$$

$$b_1 = -3.04$$

$$b_2 = 2.06$$

$$b_{11} = -0.84$$

$$b_{22} = 0.56$$

$$b_{12} = 0.80$$

(d)单击“性能优选图形”按钮,进入性能预测、性能优选和等高线图形绘制。绘制的性能等高线如图3-46。

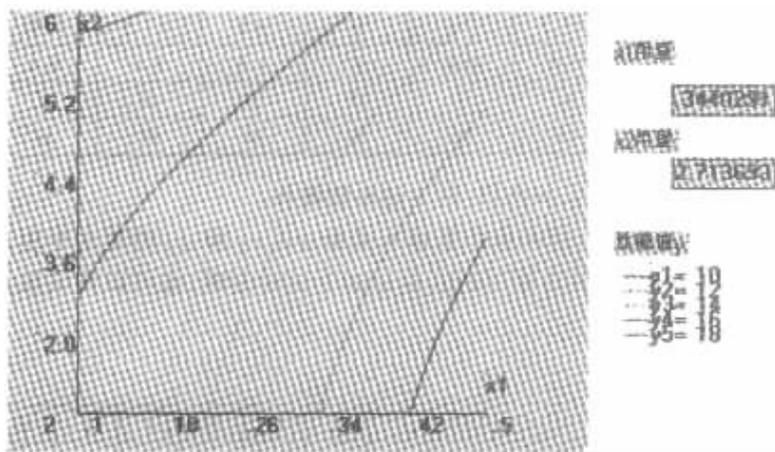


图3-46 二变量“门尼焦烧”性能等高线

(e)在“请输入性能指标范围”对应位置输入“门尼焦烧”的最大值和最小值,并单击

“配方优选”按钮,系统显示从试验方案中选出的满足条件的方案:

门尼焦烧/min

最佳性能配方 1 为:变量 1 份数 = 0.10

变量 2 份数 = 2.00

最佳性能配方 2 为:变量 1 份数 = 0.10

变量 2 份数 = 4.00

配方 3 不能满足要求!

配方 4 不能满足要求!

最佳性能配方 5 为:变量 1 份数 = 0.30

变量 2 份数 = 4.00

最佳性能配方 6 为:变量 1 份数 = 0.30

变量 2 份数 = 6.00

配方 7 不能满足要求!

配方 8 不能满足要求!

配方 9 不能满足要求!

②简化三变量五水平配方设计实例:考察丁腈胶料中 MMg(甲基丙烯酸镁)、FEF(快压出炭黑)、DCF(过氧化二异丙苯)用量对撕裂强度的影响。

各变量水平及基本配合量如下:

水平	-1.5	-1	0	+1	+1.5	间距
x_1 (DCP)	0.4	0.6	1	1.4	1.6	0.4
x_2 (MMg)	6	9	15	21	24	6
x_3 (FEF)	49	56	70	84	91	14

如图 3-27 所示的窗口,依下述步骤操作:

(a)在窗体上部相应位置输入变量 x_1 、 x_2 和 x_3 的零水平用量和间距,单击“试验方案”按钮,显示如下试验方案,也可以将结果打印出来。

试验方案:

PHJ	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
x_1 水平	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.50	-1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x_1 基本配合量	0.60	0.60	1.40	1.40	1.60	0.40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
x_2 水平	-1.00	1.00	-1.00	1.00	0.00	0.00	1.50	-1.50	0.00	0.00	0.00

PHJ	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
x_2 基本配合量	9.00	21.00	9.00	21.00	15.00	15.00	24.00	6.00	15.00	15.00	15.00
x_3 水平	1.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.50	-1.50	0.00
x_3 基本配合量	84.00	56.00	56.00	84.00	70.00	70.00	70.00	70.00	91.00	49.00	70.00

(b)从“请选择性能”组合框中选择欲考察的性能指标,并单击“增加性能选项”按钮,所选择的性能指标进入窗体左下部的网格内;在网格中输入各次试验的试验结果,并单击“回归分析”按钮,得如下回归方程和回归系数:

撕裂强度(kN/m)回归方程为:

$$y = 65.37 + 1.67 \times x_1 + 4.67 \times x_2 + 3.33 \times x_3 + 0.40 \times x_1^2 + (-0.27) \times x_2^2 + 0.72 \times x_3^2 + 0.08 \times x_1 \times x_2 + (-0.92) \times x_1 \times x_3 + (-2.58) \times x_2 \times x_3$$

回归系数:

$$b_0 = 65.37$$

$$b_1 = -1.67$$

$$b_2 = 4.67$$

$$b_3 = -3.33$$

$$b_{11} = 0.40$$

$$b_{22} = -0.27$$

$$b_{33} = 0.72$$

$$b_{12} = 0.08$$

$$b_{13} = -0.92$$

$$b_{23} = -2.58$$

(c)单击“性能优选图形”按钮,显示当前所考察性能的回归方程,并绘制当前显示性能的等高线和性能影响曲线。

(d)在“请输入性能指标范围”对应的位置输入撕裂强度的取值范围,并单击“配方优

选”按钮,系统将显示从试验方案中优选出的满足条件的方案。

配方 1 不能满足要求!

配方 2 不能满足要求!

配方 3 不能满足要求!

配方 4 不能满足要求!

配方 5 不能满足要求!

最佳性能配方为 6

配方 7 不能满足要求!

配方 8 不能满足要求!

配方 9 不能满足要求!

最佳性能配方为 10

最佳性能配方为 11

(2) 标准中心复合设计法

①三变量配方设计实例:考察氯醇橡胶的防老剂 NBC、补强剂 HAF 和硫化剂 NA-22 对拉伸强度的影响。

各变量的水平和基本配合量见下表:

水 平	- 1.68	- 1	0	+ 1	+ 1.68	间距
x_1 (NBC)	1.32	2	3	4	4.68	1
x_2 (HAF)	33.2	40	50	60	66.8	10
x_3 (NA - 22)	1.36	1.5	1.7	1.9	2.04	0.2

运行相应程序结果如下:

(a) 试验方案

变 量	1	2	3	4	5	6	7	8
x_1	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00
x_2	40.00	40.00	60.00	60.00	40.00	40.00	60.00	60.00
x_3	1.50	1.50	1.50	1.50	1.90	1.90	1.90	1.90
变 量	9	10	11	12	13	14	15	

变 量	1	2	3	4	5	6	7	8
x_1	1.32	4.68	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
x_2	50.00	50.00	33.20	66.80	50.00	50.00	50.00	50.00
x_3	1.70	1.70	1.70	1.70	1.36	2.04	1.70	1.70

(b)回归分析

输入各次实验结果的具体值：

$y(1)=17.2, y(2)=17.3, y(3)=17.6, y(4)=17.3, y(5)=17.9, y(6)=17.6, y(7)$
 $=17.0, y(8)=16.8, y(9)=17.2, y(10)=17, y(11)=16.9, y(12)=16.7, y(13)=17.5, y$
 $(14)=16.9, y(15)=17.2$

回归系数：

$b_0=17.14, b_1=-0.08, b_2=-0.12, b_3=-0.08, b_{11}=0.05, b_{22}=-0.06, b_{33}=0.08,$
 $b_{12}=-0.04, b_{13}=-0.04, b_{23}=-0.26$

性能回归方程：

$y=17.14+(-0.08) \times x_1+(-0.12) \times x_2+(-0.08) \times x_3+0.05 \times x_1^2+(-0.06) \times$
 $x_2^2+0.08 \times x_3^2+(-0.04) \times x_1 \times x_2+(-0.04)$
 $\times x_1 \times x_3+(-0.26) \times x_2 \times x_3$

性能预测值 $y(1)=17.15$ 性能实测值 $y(1)=17.20$

性能预测值 $y(2)=17.15$ 性能实测值 $y(2)=17.30$

性能预测值 $y(3)=17.51$ 性能实测值 $y(3)=17.60$

性能预测值 $y(4)=17.36$ 性能实测值 $y(4)=17.30$

性能预测值 $y(5)=17.59$ 性能实测值 $y(5)=17.90$

性能预测值 $y(6)=17.44$ 性能实测值 $y(6)=17.60$

性能预测值 $y(7)=16.90$ 性能实测值 $y(7)=17.00$

性能预测值 $y(8)=16.60$ 性能实测值 $y(8)=16.80$

性能预测值 $y(9)=17.40$ 性能实测值 $y(9)=17.20$

性能预测值 $y(10)=17.15$ 性能实测值 $y(10)=17.00$

性能预测值 $y(11) = 17.18$ 性能实测值 $y(11) = 16.90$

性能预测值 $y(12) = 16.77$ 性能实测值 $y(12) = 16.70$

性能预测值 $y(13) = 17.51$ 性能实测值 $y(13) = 17.50$

性能预测值 $y(14) = 17.24$ 性能实测值 $y(14) = 16.90$

性能预测值 $y(15) = 17.14$ 性能实测值 $y(15) = 17.20$

$S_{总} = 1.6$ $f_{总} = 14.0$

$S_{回} = 1.1$ $f_{回} = 9.0$

$S_{剩} = 0.5$ $f_{剩} = 5.0$

$F_{比} = 11.3$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha,0.01}(f_{回}, f_{剩}) = 10.15$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha,0.05}(f_{回}, f_{剩}) = 4.78$

当可信度为 1% 时, F 检验显著, 回归方程显著且拟合得很好

当可信度为 5% 时, F 检验显著, 回归方程显著且拟合得很好

(c) 性能预测与优选 (见图 3-47)

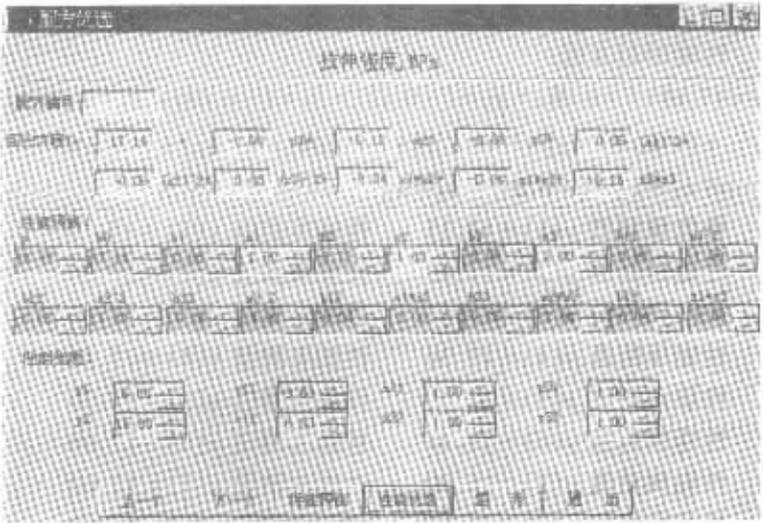


图 3-47 对拉伸强度的性能预测和优选

(d) 配方优选

符合约束条件(拉伸强度大于 17MPa)的配方有 :1、2、3、4、5、6、9、10、11、13、14、15

实测值中符合约束条件(拉伸强度大于 17MPa)的配方有 :1、2、3、4、5、6、9、13、15

②四变量配方设计实例 :考察丁腈橡胶耐辐照胶料中的半补强炭黑、防老剂 4010、防老剂 D、邻苯二甲酸二丁酯四个变量对扯断伸长率的影响。

各变量的水平和基本配合量分别如下。

水 平	- 2	- 1	0	+ 1	+ 2	间距
x_1 (SI < P)	25	30	35	40	45	5
x_2 (防老剂 4010)	1	2	3	4	5	1.0
x_3 (防老剂 D)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	0.5
x_4 (DBP)	10	15	20	25	30	5

(a)试验方案

变 量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
x_1	30.00	40.00	30.00	40.00	30.00	40.00	30.00	40.00	30.00	40.00	30.00	40.00	30.00
x_2	2.00	2.00	4.00	4.00	2.00	2.00	4.00	2.00	2.00	2.00	4.00	4.00	2.00
x_3	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00
x_4	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	25.00	25.00	15.00	25.00	25.00
变量	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
x_1	40.00	30.00	40.00	25.00	45.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
x_2	2.00	4.00	4.00	3.00	3.00	1.00	5.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
x_3	2.00	2.00	2.00	1.50	1.50	1.50	1.50	0.50	0.50	1.50	1.50	1.50	1.50
x_4	25.00	25.00	25.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	10.00	30.00	20.00	

(b)回归分析

请输入各次实验的实验结果 :

$y(1) = 890, y(2) = 870, y(3) = 894, y(4) = 902, y(5) = 905, y(6) = 900, y(7) = 890, y(8) = 880, y(9) = 910, y(10) = 915, y(11) = 895, y(12) = 905, y(13) = 900, y(14) = 885, y(15) = 890, y(16) = 895, y(17) = 880, y(18) = 860, y(19) = 865, y(20) = 880, y(21) = 890, y(22) = 850, y(23) = 890, y(24) = 920, y(25) = 950$

回归系数 :

$b_0 = 950.00, b_1 = - 2.58, b_2 = 0.25, b_3 = - 4.83, b_4 = 5.17, b_{11} = 17.33, b_{22} = - 16.71,$

$$b_{33} = -17.33, b_{44} = -8.58, b_{12} = 3.00, b_{13} = -1.75, b_{14} = 2.00, b_{23} = -2.88, b_{24} = -1.63,$$

$$b_{34} = -4.63$$

性能回归方程为：

$$\begin{aligned} y = & 950.00 + (-2.58) \times x_1 + 0.25 \times x_2 + (-4.83) \times x_3 \\ & + 5.17 \times x_4 + (-17.33) \times x_1^2 + (-16.71) \times x_2^2 \\ & + (-17.33) \times x_3^2 + (-8.58) \times x_4^2 + 3.00 \times x_1 \times x_2 \\ & + (-1.75) \times x_1 \times x_3 + 2.00 \times x_1 \times x_4 + (-2.88) \times x_2 \times x_3 \\ & + (-1.63) \times x_2 \times x_4 + (-4.63) \times x_3 \times x_4 \end{aligned}$$

性能预测值 $y(1) = 886.17$ 性能实测值 $y(1) = 890.00$

性能预测值 $y(2) = 874.50$ 性能实测值 $y(2) = 870.00$

性能预测值 $y(3) = 889.67$ 性能实测值 $y(3) = 894.00$

性能预测值 $y(4) = 890.00$ 性能实测值 $y(4) = 902.00$

性能预测值 $y(5) = 895.00$ 性能实测值 $y(5) = 905.00$

性能预测值 $y(6) = 876.33$ 性能实测值 $y(6) = 900.00$

性能预测值 $y(7) = 887.00$ 性能实测值 $y(7) = 890.00$

性能预测值 $y(8) = 880.33$ 性能实测值 $y(8) = 880.00$

性能预测值 $y(9) = 905.00$ 性能实测值 $y(9) = 910.00$

性能预测值 $y(10) = 901.33$ 性能实测值 $y(10) = 915.00$

性能预测值 $y(11) = 902.00$ 性能实测值 $y(11) = 895.00$

性能预测值 $y(12) = 910.33$ 性能实测值 $y(12) = 905.00$

性能预测值 $y(13) = 895.33$ 性能实测值 $y(13) = 900.00$

性能预测值 $y(14) = 884.67$ 性能实测值 $y(14) = 885.00$

性能预测值 $y(15) = 880.83$ 性能实测值 $y(15) = 890.00$

性能预测值 $y(16) = 882.17$ 性能实测值 $y(16) = 895.00$

性能预测值 $y(17) = 885.83$ 性能实测值 $y(17) = 880.00$

性能预测值 $y(18) = 875.50$ 性能实测值 $y(18) = 860.00$

性能预测值 $y(19) = 882.67$ 性能实测值 $y(19) = 865.00$

性能预测值 $y(20) = 883.67$ 性能实测值 $y(20) = 880.00$

性能预测值 $y(21) = 890.33$ 性能实测值 $y(21) = 890.00$

性能预测值 $y(22) = 871.00$ 性能实测值 $y(22) = 850.00$

性能预测值 $y(23) = 905.33$ 性能实测值 $y(23) = 890.00$

性能预测值 $y(24) = 926.00$ 性能实测值 $y(24) = 920.00$

性能预测值 $y(25) = 950.00$ 性能实测值 $y(25) = 950.00$

$S_{总} = 10086$ $f_{总} = 24.0$ $S_{回} = 7347$ $f_{回} = 14.0$ $S_{剩} = 2739$ $f_{剩} = 10.0$ $F_{比} = 1.9$

本次实验的显著性值 $F_{a_{0.01}}(f_{回}, f_{剩}) = 4.60$

本次实验的显著性值 $F_{a_{0.05}}(f_{回}, f_{剩}) = 2.86$

本次实验的显著性值 $F_{a_{0.10}}(f_{回}, f_{剩}) = 2.30$

当可信度为 1% 时, F 检验不显著, 数学模型不成立或实验误差过大

当可信度为 5% 时, F 检验不显著, 数学模型不成立或实验误差过大

当可信度为 10% 时, F 检验不显著, 数学模型不成立或实验误差过大

(c) 性能预测与性能优选

因对回归方程的显著性检验表明, 所选数学模型不成立或实验误差过大, 除非更换数学模型, 否则不能用其进行性能预测或优选。

(3) 通用旋转配方设计法

① 三变量配方设计实例: 考察氯醇橡胶的防老剂 NBC、补强剂 HAF 和硫化剂 NA-22 对拉伸强度的影响。

各变量的水平和基本配合量如下。

水平	-1.68	-1	0	+1	+1.68	间距
x_1 (NBC)	1.32	2	3	4	4.68	1
x_2 (HAF)	33.2	40	50	60	66.8	10
x_3 (NA-22)	1.36	1.5	1.7	1.9	2.04	0.2

(a) 试验方案

变 量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_1	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00	1.32	4.68
x_2	40.00	40.00	60.00	60.00	40.00	40.00	60.00	60.00	50.00	50.00
x_3	40.00	40.00	60.00	60.00	40.00	40.00	60.00	60.00	50.00	50.00
变 量	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
x_1	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
x_2	33.20	66.80	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
x_3	33.20	66.80	50.00	2.04	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70

(b) 试验结果与分析结果

输入各次实验结果的具体值：

$$y(1) = 505, y(2) = 521, y(3) = 503, y(4) = 534, y(5) = 513, y(6) = 517, y(7) = 538, y(8) = 558, y(9) = 534, y(10) = 540, y(11) = 550, y(12) = 528, y(13) = 534, y(14) = 542$$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(15) = 534$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(16) = 540$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(17) = 520$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(18) = 525$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(19) = 543$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(20) = 550$

回归系数：

$$b_0 = 535.82, b_1 = 5.94, b_2 = 2.93, b_3 = 5.60, b_{11} = -2.49, b_{22} = -1.78, b_{33} = -2.13,$$

$$b_{12} = 3.88, b_{13} = -2.88, b_{23} = 6.88$$

性能回归方程为：

$$y = 535.82 + 5.94 \times x_1 + 2.93 \times x_2 + 5.60 \times x_3 + (-2.49) \times x_1^2 + (-1.78) \times x_2^2 + (-2.13) \times x_3^2 + 3.88 \times x_1 \times x_2 + (-2.88) \times x_1 \times x_3 + 6.88 \times x_2 \times x_3$$

性能预测值 $y(1) = 522.81$ 性能实测值 $y(1) = 505.00$

性能预测值 $y(2) = 532.70$ 性能实测值 $y(2) = 521.00$

性能预测值 $y(3) = 507.18$	性能实测值 $y(3) = 503.00$
性能预测值 $y(4) = 532.56$	性能实测值 $y(4) = 534.00$
性能预测值 $y(5) = 526.02$	性能实测值 $y(5) = 513.00$
性能预测值 $y(6) = 524.40$	性能实测值 $y(6) = 517.00$
性能预测值 $y(7) = 537.88$	性能实测值 $y(7) = 538.00$
性能预测值 $y(8) = 551.77$	性能实测值 $y(8) = 558.00$
性能预测值 $y(9) = 518.81$	性能实测值 $y(9) = 534.00$
性能预测值 $y(10) = 538.78$	性能实测值 $y(10) = 540.00$
性能预测值 $y(11) = 525.86$	性能实测值 $y(11) = 550.00$
性能预测值 $y(12) = 535.72$	性能实测值 $y(12) = 528.00$
性能预测值 $y(13) = 520.38$	性能实测值 $y(13) = 534.00$
性能预测值 $y(14) = 539.21$	性能实测值 $y(14) = 542.00$
性能预测值 $y(15) = 535.82$	性能实测值 $y(15) = 534.00$
性能预测值 $y(16) = 535.82$	性能实测值 $y(16) = 540.00$
性能预测值 $y(17) = 535.82$	性能实测值 $y(17) = 520.00$
性能预测值 $y(18) = 535.82$	性能实测值 $y(18) = 525.00$
性能预测值 $y(19) = 535.82$	性能实测值 $y(19) = 543.00$
性能预测值 $y(20) = 535.82$	性能实测值 $y(20) = 550.00$

$$S_{\text{总}} = 631788 \quad f_{\text{总}} = 19.0$$

$$S_{\text{回}} = 629343 \quad f_{\text{回}} = 9.0$$

$$S_{\text{剩}} = 2445 \quad f_{\text{剩}} = 10.0$$

$$S_{\text{误}} = 649 \quad f_{\text{误}} = 5.0$$

$$S_{\text{失拟}} = 1796 \quad f_{\text{失拟}} = 5.0$$

$$F_1 = 2.8 \quad F_2 = 286$$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha, 0.01}(f_{\text{失拟}}, f_{\text{误}}) = 11.00$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha, 0.05}(f_{\text{失拟}}, f_{\text{误}}) = 5.05$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha, 10}(f_{Lj}, f_{\text{误}}) = 3.50$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha, 0}(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}}) = 4.95$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha, 0.05}(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}}) = 3.02$

可信度为 1% 时 :第一次 F 检验显著 ,失拟平方和基本上是由实验误差等因素引起 ;
第二次 F 检验显著 ,回归方程显著且拟合得很好。

可信度为 5% 时 :第一次 F 检验显著 ,失拟平方和基本上是由实验误差等因素引起 ;

第二次 F 检验显著 ,回归方程显著且拟合得很好。

(c) 配方优选结果

符合约束条件(扯断伸长率在 530% ~ 550%)的配方有 :2、4、7、10、12、14、15、16、17、18、19、20

实测值符合约束条件(扯断伸长率在 530% ~ 550%)的配方有 :4、7、9、10、13、14、15、16、19

(d) 绘制性能等高线和性能影响曲线。

(4) 正交旋转配方设计法

①三变量配方设计实例 :考察丁腈胶料中 MMg(甲基丙烯酸镁)、FEF、DCP(过氧化二异丙苯)用量对撕裂强度(kN/m)的影响。

各变量水平及基本配合量如下。

水 平	- 1.68	- 1	0	+ 1	+ 1.68	间距
x_1 (DCP)	0.33	0.6	1	1.4	1.672	0.4
x_2 (MMg)	4.92	9	15	21	25.08	6
x_3 (FEF)	46.48	56	70	84	93.52	14

(a) 试验方案

变 量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x_1	0.60	1.40	0.60	1.40	0.60	1.40	0.60	1.40	0.33	1.67	1.00	1.00
x_2	9.00	9.00	21.00	21.00	9.00	9.00	21.00	21.00	15.00	15.00	4.92	25.08
x_3	56.00	56.00	56.00	56.00	84.00	84.00	84.00	84.00	70.00	70.00	70.00	70.00
变 量	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	

变 量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x_1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
x_2	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
x_3	46.48	93.52	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00

(b) 试验结果与分析结果

输入各次实验结果的具体值： $y(1)=64, y(2)=78, y(3)=62, y(4)=63, y(5)=62, y(6)=67, y(7)=70, y(8)=56, y(9)=57, y(10)=67, y(11)=68, y(12)=70, y(13)=65, y(14)=62$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(15)=68$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(16)=65$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(17)=63$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(18)=67$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(19)=66$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(20)=68$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(21)=69$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(22)=70$

本次输入中心点或其重复点的试验结果： $y(23)=65$

回归系数： $b_0=66.77, b_1=1.67, b_2=-1.22, b_3=-1.25, b_{11}=-1.58, b_{22}=0.90, b_{33}=-1.05, b_{12}=-4.00, b_{13}=-3.00, b_{23}=1.75$

性能回归方程为：

$$y = 66.77 + 1.67 \times x_1 + (-1.22) \times x_2 + (-1.25) \times x_3 + (-1.58) \times x_1^2 + 0.90 \times x_2^2 + (-1.05) \times x_3^2 + (-4.00) \times x_1 \times x_2 + (-3.00) \times x_1 \times x_3 + 1.75 \times x_2 \times x_3$$

性能预测值 $y(1)=60.58$ 性能实测值 $y(1)=64.00$

性能预测值 $y(2)=77.92$ 性能实测值 $y(2)=78.00$

性能预测值 $y(3) = 62.64$	性能实测值 $y(3) = 62.00$
性能预测值 $y(4) = 63.99$	性能实测值 $y(4) = 63.00$
性能预测值 $y(5) = 60.58$	性能实测值 $y(5) = 62.00$
性能预测值 $y(6) = 65.93$	性能实测值 $y(6) = 67.00$
性能预测值 $y(7) = 69.65$	性能实测值 $y(7) = 70.00$
性能预测值 $y(8) = 58.99$	性能实测值 $y(8) = 56.00$
性能预测值 $y(9) = 59.50$	性能实测值 $y(9) = 57.00$
性能预测值 $y(10) = 65.11$	性能实测值 $y(10) = 67.00$
性能预测值 $y(11) = 71.35$	性能实测值 $y(11) = 68.00$
性能预测值 $y(12) = 67.26$	性能实测值 $y(12) = 70.00$
性能预测值 $y(13) = 65.90$	性能实测值 $y(13) = 65.00$
性能预测值 $y(14) = 61.71$	性能实测值 $y(14) = 62.00$
性能预测值 $y(15) = 66.77$	性能实测值 $y(15) = 68.00$
性能预测值 $y(16) = 66.77$	性能实测值 $y(16) = 65.00$
性能预测值 $y(17) = 66.77$	性能实测值 $y(17) = 63.00$
性能预测值 $y(18) = 66.77$	性能实测值 $y(18) = 67.00$
性能预测值 $y(19) = 66.77$	性能实测值 $y(19) = 66.00$
性能预测值 $y(20) = 66.77$	性能实测值 $y(20) = 68.00$
性能预测值 $y(21) = 66.77$	性能实测值 $y(21) = 69.00$
性能预测值 $y(22) = 66.77$	性能实测值 $y(22) = 70.00$
性能预测值 $y(23) = 66.77$	性能实测值 $y(23) = 65.00$

$$S_{\text{总}} = 468 \quad f_{\text{总}} = 22.0$$

$$S_{\text{回}} = 374 \quad f_{\text{回}} = 9.0$$

$$S_{\text{剩}} = 94.3 \quad f_{\text{剩}} = 13.0$$

$$S_{\text{误}} = 39.6 \quad f_{\text{误}} = 8.0$$

$$S_{\text{失拟}} = 54.7 \quad f_{\text{失拟}} = 5.0$$

$$F_1 = 2.2 \quad F_2 = 5.7$$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha_{0.01}}(f_{L_f}, f_{\text{误}}) = 6.60$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha_{0.05}}(f_{L_f}, f_{\text{误}}) = 3.69$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha_{0.10}}(f_{L_f}, f_{\text{误}}) = 2.70$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha_{0.01}}(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}}) = 4.19$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha_{0.05}}(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}}) = 2.72$

本次实验的显著性值 $F_{\alpha_{0.10}}(f_{\text{回}}, f_{\text{剩}}) = 2.30$

可信度为 1% 时 :第一次 F 检验不显著 ,失拟平方和基本上是由实验误差等因素引起 ,第二次 F 检验显著 ,回归方程显著且拟合得很好。

可信度为 5% 时 :第一次 F 检验不显著 ,失拟平方和基本上是由实验误差等因素引起 ,第二次 F 检验显著 ,回归方程显著且拟合得很好。

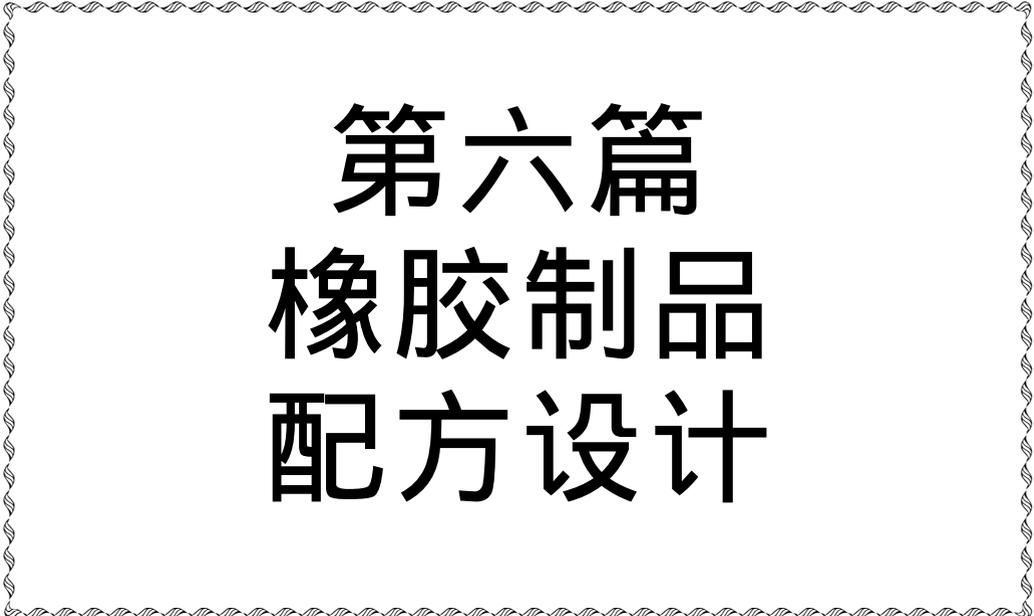
可信度为 10% 时 :第一次 F 检验不显著 ,失拟平方和基本上是由实验误差等因素引起 ,第二次 F 检验显著 ,回归方程显著且拟合得很好。

(c) 绘制性能等高线和性能影响曲线 ;

(d) 配方优选结果

符合约束条件($65\text{kN/m} < \text{撕裂强度} < 70\text{kN/m}$)的配方有 6、7、10、12、13、15、16、17、18、19、20、21、22、23

实测值符合约束条件($65\text{kN/m} < \text{撕裂强度} < 70\text{kN/m}$)的配方有 6、10、11、15、18、19、20



第六篇 橡胶制品 配方设计

第一章 普通斜交轮胎

第一节 外胎配方整体设计

轮胎在使用过程中,经受极为频繁的压缩、伸张、剪切变形,造成大量生热,使用条件复杂而苛刻。其结构复杂、部件多(包括胎面、胎体、胎圈 10 余种部件),而且由于各个部件所处的位置不同,受力情况也不同,对其要求就不同。为满足使用要求,使轮胎各部分受力均匀,变形趋于一致,各部件的界面层能够牢固结合,达到最大的疲劳稳定性,在进行轮胎各部件配方设计前,必须对轮胎配方进行整体设计。轮胎的整体性能配置合理与否,常以以下两项性能作为衡量标准。

一、轮胎整体结构各部位定伸应力的配置

1. 定伸应力由内层到胎面逐渐增大,呈“阶梯形”分布

采用这种配置的原因是:轮胎在运转时,外力是由胎面传向内层的,而在外力传递过程中,一部分应力被胶料的粘弹性变形吸收和分散,传到内层时已逐渐减弱,各部件胶料所受的应力由外向内依次减小。因此,受力最大的胎面胶,定伸应力要高些,而受力小的内层胶,则定伸应力可低些,介于两者之间的缓冲层和外层胶,其定伸应力依次过渡。这样,当轮胎在负荷下受到外力冲击时,应力不会集中在某一部位,而分散到各个部位共同承担,因而使得各部位的变形趋于一致,减小了各部件间界面的位移,减轻了橡胶、帘线间的摩擦,从而降低了运转生热以及由此而引起的疲劳脱层现象。

轮胎应用不同的纤维帘线骨架材料,其定伸应力大小视骨架材料的品种和层数而不同。各种帘线的初始定伸应力和伸长率不同,各部件胶料的定伸应力又随之变化,如表 1-1 所示。

表 1-1 不同帘线轮胎胶料 300% 定伸应力配置

胶 种	胎面胶	缓冲层胶	外层帘布胶	内层帘布胶
棉帘线(NR)				
炭黑用量/质量份	45~50	40~45	35~40	30~35
300%定伸应力/MPa	9.5~12	6~8	5~7	4~6
尼龙帘线(SBR/NR)				
炭黑用量/质量份	45~50	40~45	35~40	30~35
300%定伸应力/MPa	9~10	7.8~9.8	7~8	6~7
人造丝帘线(BR/NR)				
炭黑用量/质量份	50~55	40~45	35~40	30~35
300%定伸应力/MPa	8~10	7.8~9.8	6~8	5~7

2. 缓冲层定伸应力最高,胎面胶稍低或相等,呈“山峰形”分布

这种定伸应力配置的根据是 轮胎承受应力的中心点是缓冲层。缓冲层具有最大的定伸应力,便可对胎面向内传递的外力起着一种抑制作用,从而减小了变形和胎面的磨损。据报道,采用这种定伸应力配置的胎面耐磨性可提高 10%。

一般天然橡胶或天然橡胶为主的轮胎,采用前一种定伸应力配置,而合成橡胶或合成橡胶掺用比例很高的轮胎采用后一种定伸应力配置。

二、轮胎整体结构各部位硫化速度的匹配

轮胎制品是个截面厚度不等的厚壁制品,所用的橡胶和骨架材料(纤维帘线)等都是热的不良导体,硫化时各部位升温速度不同。因此,如何协调各部件的硫化速度,使之在硫化过程中都达到正硫化状态,避免局部硫化不足或硫化程度过深,是个十分重要的问题。只有各部位的胶料(包括界面层)同步硫化,才能解决上述问题。为达到各部位同步硫化的目的,经常采取如下两个措施。

①合理设计各部件胶料的硫化速度,使受热较晚、温度较低的部位,硫化速度快一些;而受热早、温度高的部位,硫化速度慢一些。通过各部件配方设计来达到硫化速度协调,实现同步硫化。

②正确配备各部位胶料的硫化平坦区范围,以便在正硫化时,各部位的硫化程度趋于

一致,避免个别部件硫化程度过深或不足。

斜交轮胎各部件的配方设计要点如下。

第二节 胎面胶

胎面胶包括胎面冠部胶、胎面基部胶和胎侧胶三部分。由于使用中受力情况不同,用三种不同的橡胶来制造胎面是合理的,这样不仅能提高轮胎的使用性能,还可对胎面基部胶和胎侧胶使用比胎冠胶价廉的胶料,降低材料成本。

一、胎冠胶

直接与地面接触,承受苛刻的外部应力作用,主要的破坏形式是磨损。为保证胎冠胶具有优异的耐磨性,要求胶料耐磨性好,拉伸强度和撕裂强度高,弹性大,以减小轮胎生热,提高抗刺扎性能,降低轮胎的滚动阻力。此外还要求提高摩擦系数,以提高胎面胶与路面特别是湿滑路面的抓着力,耐疲劳和耐热氧化性能好,以提高其使用寿命。可见上述性能要求有些是相互矛盾的。比如,要求耐磨性好,便与保证良好的工艺性能、摩擦系数、疲劳强度相矛盾,而提高摩擦系数的要求与降低滚动阻力(滞后损失性能)的要求是完全矛盾的。因此,在设计胎冠胶配方时,应寻求这些性能最合理的匹配。

轮胎的类型、规格及使用条件不同,对胎面胶的要求也不同。随着轮胎规格增大,生热增加,因此,生热对于大型载重轮胎来说,便成为决定其可靠性和使用性能的关键因素。对轿车和摩托车轮胎胎面而言,提高摩擦系数便显得格外重要,为提高这两种轮胎胎面胶与湿滑路面的抓着力,允许胶料的滞后损失稍大一些。用于矿山工程车的轮胎其行驶速度不太快,生热不高,但对胎面胶的弹性及耐机械损伤性能则要求较高。

二、胎面基部胶

与缓冲层直接接触,主要破坏形式为裂口。为避免裂口发生,要求基部胶弹性高、生热小、耐热性好。为使应力均匀分散,避免脱层现象,脱料的定伸应力应与胎冠胶、缓冲层胶相匹配。

三、胎侧胶

胎侧经受极为频繁的曲挠变形,要求胶料具有优异的耐曲挠龟裂性能和抗臭氧、热氧、天候老化性能。此外还要求胎侧胶具有较好的粘合性、硫化平坦性和抗返原性。

四、载重汽车轮胎胎面胶配方示例

胎面胶的配方示例如表 1-2、表 1-3 所示。

表 1-2

国外载重汽车轮胎胎面胶配方示例

单位:质量份

原材料	大型载重胎面胶		中型载重胎面胶		胎侧胶
	胎冠胶	胎面基部胶	胎冠胶	胎面基部胶	
NR	50	20	—	—	—
BR	30	45 30	45	30	
SBR	20	35	70	55	70
硬脂酸	2	2	2	2	2
氧化锌	5	5	3	3	3
微晶蜡	2	—	2	—	2
防老剂	3	2.5	3	3	3
操作油	11	11	11	11	12
硬质炭黑	55	60	60	65	55
防焦剂	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
促进剂	1.3	1.2	1.3	1.3	1.1
硫黄	1.6	1.6	1.8	1.8	1.2
合计	181.6	184.0	184.8	187.8	179.9
含胶率/%	55.07	54.35	54.11	53.25	55.59

第一章 普通斜交轮胎

表 1-3

国内载重汽车轮胎胎面胶配方示例

单位:质量份

类 型	胎冠胶配方				胎肩胶配方		胎侧胶配方		
原材料	NR/ BR	NR/ BR	NR/ SER	NR/BR /SBR	NR/ BR	NR/ BR	NR/ BR	NR/ BR	NR/BR /SBR
NR	70	50	70	20	70	82	70	50	30
BR	30	50	—	30	30	20	30	50	59
SBR	—	—	30	50	—	—	—	—	20
氧化锌	4	4	3	3.5	4	10	4	4	4
硬脂酸	2	3	2	2	2.5	2.5	3	3	2
石蜡	—	1	1	0.8	—	—	1	1	1
微晶蜡	1	—	—	—	—	—	—	—	—
防老剂 4010NA	—	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.7	2.5
防老剂 4020	1	—	—	—	—	—	—	—	—
防老剂 RD	1.5	1.5	1	0.7	1	1.5	—	—	—
防老剂 BLE	—	—	—	—	—	—	1	1.3	—
防老剂 A	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	—
防老剂 H	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3
三线油	—	7	10	—	—	—	—	—	—
机油	—	—	—	—	5	—	4.5	—	8
芳烃油	6	—	—	10	—	6	—	—	—
锭子油	—	—	—	—	—	—	—	2	—
矿质胶	—	—	—	—	—	—	—	3	—
古马隆	—	—	2	—	—	—	—	3	—
ISAF	—	53	—42	—	—	—	—	—	—
N339	50	—	—	—	—	—	—	—	—
HAF	—	—	43	12	35	0	0	55	20
SRF	—	—	8	—	—	—	—	—	—
GPF	—	—	—	—	10	10	10	—	—
FEF	—	—	2	—	—	—	—	3	35
促进剂 CZ	—	0.65	0.65	—	—	1.2	—	—	—
促进剂 NOBS	0.7	—	—	1.4	0.9	—	0.6	0.7	0.6
促进剂 DM	—	—	0.15	—	—	—	—	—	—
硫化剂 DTDM	—	—	—	—	1.2	0.5	—	—	—
S	1.5	1.2	1.8	1.2	0.9	1.2	1.5	1.2	1.2
合 计	167.7	172.35	174.1	177.1	162.0	164.4	167.6	175.4	174.6

第三节 胎体胶

胎体是轮胎的骨架,胎体胶包括缓冲层胶、帘布层胶(外层胶、内层胶)和油皮胶。各部分的性能要求如下:

一、缓冲层胶

缓冲层胶是轮胎行驶过程中承受剪切应力最大的部位,起缓冲和分散应力的作用,可以避免应力集中而导致帘布层早期损坏。该胶料的定伸应力和弹性要高,生热要少,还要有良好的耐热性、耐疲劳性和粘着性。

轮胎机床试验结果表明,载重斜交胎缓冲层胶最佳的300%定伸应力值为13MPa。如进一步使缓冲层胶的300%定伸应力提高到16MPa,虽然可以使轮胎的生热下降、滚动阻力减小,但缓冲层易脱层,对斜交胎的寿命不利(见图1-1)。

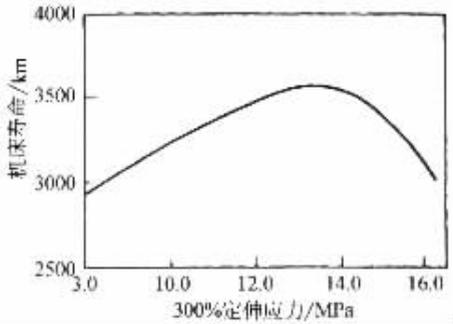


图 1-1 1200-20 轮胎缓冲层胶定伸应力与机床寿命的关系

(试验轮胎缓冲层胶定伸应力比胎面胶和帘布胶分别约高 2MPa 和 4MPa)

二、帘布层胶

帘布层胶分为外帘布层胶和内帘布层胶,其胶料应与帘线有良好的粘着性,还应生热小,并有较好的耐热性和耐疲劳性。外层胶的剪切应力和温度均高于内层胶,所以外层胶的耐热性和抗剪切性能要比内层胶好。

为保证胎体帘布层胶具有良好的工作条件和低行驶温度,采用较低的定伸应力是合理的。一般斜交胎帘布层胶的 300% 定伸应力不应高于 9MPa。

三、油皮胶

位于外胎的内表面,保护内胎不受磨损。对油皮胶的性能要求不高,只需具有一定的强伸性能和较好的耐老化性能。此外要求油皮胶的硫化起点早一些,以防在硫化过程中向帘布层移迁,影响帘布胶的性能。

无内胎轮胎的油皮胶,一般也叫气密层,起气密作用。为达到良好的气密性与粘着性,最好使用卤化丁基橡胶。

四、胎体胶配方示例

胎体胶的配方示例如表 1-4。

表 1-4 载重汽车轮胎胎体胶配方示例 单位:质量份

原材料	缓冲层胶	外帘布层胶	内帘布层胶	油皮胶
NR	100	90	90	70
SBR	—	10	10	30
再生胶	—	—	—	100
氧化锌	7.5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2
防老剂 4010NA	0.8	—	—	—
防老剂 BLE	1	—	—	—
防老剂 A	—	1	1	1
防老剂 RD	1	1.5	1.5	1.5
HAF	27	7	5	—
GPF	—	11	15	—

原材料	缓冲层胶	外帘布层胶	内帘布层胶	油皮胶
SRF	15	20	15	30
轻质碳酸钙	—	—	—	30
硅铝炭黑	—	—	—	20
松焦油	4	6	6	10
促进剂 M	—	0.5	0.5	—
促进剂 DM	1.2	0.6	0.6	—
促进剂 CZ	—	—	—	1
促进剂 TMTD	0.03	0.06	0.05	0.1
硫黄(或不溶性硫黄)	2.5	2.5	2.5	2.2
防焦剂 CTP	0.07	—	—	—
合 计	162.1	157.16	154.15	302.8

第四节 胎圈胶

胎圈由钢丝圈、三角胶芯、钢丝圈包布和子口包布组成。它的作用是将外胎固定轮辋上,使用中承受拉伸、压缩、离心、扭转等应力作用。为了确保安全,胎圈必须是一个刚性实体。胎圈各部件胶料性能要求如下:

(1)钢丝圈胶 胶料应有较高的硬度,与钢丝的粘着性要好。

(2)三角胶芯胶 起填充作用,要求胶料有较高的硬度。

(3)钢丝圈包布胶和子口包布胶

要求胶料具有良好的粘着性和耐老化性能,可用低级的天然橡胶为主体材料,使用少

量的炭黑和多量的无机填料,含胶率在40%左右。

(4)胎圈各部件胶料配方示例

胎圈部分胶料配方示例见表1-5。

表1-5

胎圈胶料配方示例

单位:质量份

原材料	钢丝圈胶		三角芯胶		钢丝圈包布胶	
NR	80	100	25	100	100	70
BR	20	—	50	—	—	30
SBR	—	—	25	—	—	—
再生胶	—	200	—	250	—	—
氧化锌	10	24	5	9	5	5
硬脂酸	1	5	2	6	1	1
石蜡	—	—	1	—	—	—
环烷酸钴	3	—	—	—	—	—
SRF	70	93	—	100	—	—
N660	—	—	—	—	—	50
N330	—	—	80	—	—	—
N774	—	—	—	—	37.5	—
陶土	100	170	—	—	—	—
轻质碳酸钙	—	49	—	360	—	—
松焦油	3	10	—	8	—	—
沥青	3	12	—	5	—	—
芳烃油	—	—	5	—	—	10

原材料	钢丝圈胶		三角芯胶		钢丝圈包布胶	
古马隆树脂	—	—	—	—	—	2
氧化铁红	8	17	—	—	—	—
氧化铅	—	6	—	—	—	—
防老剂 RD	2	—	—	1.5	—	—
防老剂 4010NA	—	—	1	—	—	1.5
防老剂 D	—	3.5	—	—	—	—
防老剂 A	—	—	1.5	—	1.5	—
促进剂 NOBS	0.9	—	—	—	—	—
促进剂 CZ	—	—	1.2	—	0.7	0.8
促进剂 M	—	2	—	1.5	—	—
促进剂 DM	—	1.35	—	—	—	—
促进剂 TMTD	—	0.15	—	—	—	—
促进剂 D	—	—	—	—	0.15	0.2
磺黄	7	17	2	6	2.93 ^①	2.93 ^①
合计	307.9	709.0	198.7	847.0	148.78	173.43

①不溶性硫黄(75%)。

第五节 内胎

要求胶料有良好的气密性,在高温和长时间老化下能保持较好的撕裂强度,以防使用中受到刺扎时使内胎爆破。此外应有弹性高、定伸低、永久变形小等性能。

由于丁基橡胶具有优异的气密性,所以内胎最好以丁基橡胶、卤化丁基橡胶或丁基橡

胶/三元乙丙橡胶并用作主体材料。但因丁基橡胶内胎成本较高、工艺性能较差,国内目前仍有部分内胎为天然橡胶/丁苯橡胶并用。

内胎上的气门嘴垫胶应与胎身的主体材料一致,即丁基橡胶内胎就应采用丁基橡胶气门嘴垫胶。要求垫胶与气门嘴和胎身具有良好的粘合性能。

内胎与气门嘴垫胶的配方示例见表 1-6。

表 1-6 内胎和气门嘴垫胶的配方示例 单位:质量份

原材料	内胎胶				气门嘴垫胶	
	NR/SBR	IIR	II/EPDM	CIIR	普通内胎	丁基内胎
NR	70	—	—	—	100	—
SBR(充油)	41.3	—	—	—	—	—
IIR	—	100	85	—	—	100
EPDM	—	—	15	—	—	—
CIIR	—	—	—	100	—	—
氧化锌	5	5	5	5 40	10	—
硬脂酸	2.5	1	1	1	2	—
氧化镁	—	—	—	—	—	5
防老剂 D	1.5	—	—	—	0.4	—
防老剂 4010	1	—	—	—	0.4	—
石蜡	1	—	—	—	—	—
氧化铁红	—	—	—	—	5	—
RX-80	—	—	—	—	5	—
HAF	13	—	—	—	30	60
GPF	30	58	—	70	—	—

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	内胎胶				气门嘴垫胶	
	NR/SBR	IIR	II/EPDM	CIIR	普通内胎	丁基内胎
SRF	—	—	40	—	—	—
FEF	—	—	25	—	—	—
白炭黑	—	—	—	—	—	10
石蜡油	—	16	22	—	—	—
松焦油	6	—	—	—	—	—
沥青	1.5	—	—	—	—	—
环烷油	—	—	—	25	—	—
机油	—	—	—	—	—	5
促进剂 DM	1	0.5	0.5	0.5	—	—
促进剂 TMTD	0.3	1	1.5	—	—	1
促进剂 ZDC	—	—	—	0.7	—	1
促进剂 M	—	—	—	—	0.6	0.5
促进剂 D	—	—	—	—	—	1
硫黄	1.3	1.75	1.5	0.5	3.5	1.5
合计	175.4	183.25	196.5	202.7	186.9	195.0

第二章 子午线轮胎

子午线轮胎各部件的力学性能与斜交轮胎不同,其胶料性能要求也有很大的差异。子午线轮胎在行驶中,胎体帘线无剪切应力,生热较低,而胎面在滚动时移动和蠕动很小,这是子午线轮胎和斜交胎胎面、胎体不同之点。子午线轮胎的性能主要取决于带束层,而胎体对子午线轮胎的性能影响不大,因此对带束层胶和胎肩胶性能要求较高。子午线轮胎的薄弱点在胎肩和胎圈部分,要求胎肩胶与带束层结合牢固,胎圈部位的三角胶条的性能应和设计要求很好协调。子午线轮胎的胶料配方种类比斜交胎多,胶料的性能要求也比斜交胎高,其拉伸强度、定伸应力和胶料的粘着性尤为重要。

第一节 胎面胶

子午线轮胎的胎面胶性能要求和斜交轮胎有些不同。子午线轮胎在滚动时,胎面与地面的移动或蠕动很小,牵引力和侧向力较高。不同胶种对子午线轮胎磨损性能的影响不像斜交胎那样敏感。提高天然橡胶使用比例,可改善胶料的抗切割、耐撕裂性能和粘着性。由于子午胎生热较低,故可采用超耐磨炭黑和中超耐磨炭黑等粒径小的炭黑,以提高胎面胶的耐磨和抗撕裂性能。载重子午胎面胶的硬度可低些,炭黑用量可少些。而轿车子午胎由于时速较高,为提高其稳定性,应适当提高胎面的硬度,因而可适当增加炭黑用量,硫磺用量也可以适当提高一些。载重子午线轮胎和轿车子午线轮胎的胎面胶配方示例见表 2-1。

第六篇 橡胶制品配方设计

表 2-1

子午线轮胎胎面胶配方示例

单位:质量份

原材料	载重子午线轮胎胎面胶				轿车子午线轮胎胎面胶	
	NR	NR/SBR	NR/BR	NR/BR/SBR	NR	NR/BR/SBR
NR	100	70	80	50	100	60
SBR	—	30	—	30	—	20
BR	—	—	20	20	—	20
氧化锌	5	4	5	5	5	5
硬脂酸	4	3	2.5	2	3	2
防老剂 4020	—	1.5	—	2	—	—
防老剂 4010NA	1	—	2.5	2	2.5	1.5
防老剂 RD	1	1.5	1.5	1	—0.8	—
防老剂 BLE	1	—	—	—	—	—
石蜡	1.2	—	—	—	—	—
微晶蜡	—	1	—	—	—	—
ISAF	45	45	—	—	65	55
HAF	—	—	55	55	—	—
补强树脂	—	—	—	—	—	2
芳烃油	—	6	3	11	9	6
松焦油	4.5	—	—	—	—	—
促进剂 NOBS	0.45	0.9	0.9	—	0.8	—
促进剂 CZ	—	—	—	—	—	1.1
促进剂 DZ	—	—	—	1.3	—	—
防焦剂 CTP	0.2	—	—0.2	—	—	—
硫化剂 DTDM	0.5	—	—	—	—	—
硫黄	1.5	2	1.8	1.6	—	1.4
不溶性磺黄	—	—	—	—	3.0	—
合计	165.35	164.9	172.2	181.1	188.3	174.8

第二节 胎侧胶

子午线轮胎胎侧柔软,使用伸长变形大,经受的曲挠疲劳比斜交轮胎严重,但剪切应变小。其胶料要有优异的耐曲挠性和耐热氧、臭氧老化性能,拉伸强度较高,伸长率大,而且胶料的粘着性要好。为提高胎侧胶的耐曲挠性和耐老化性,可在天然橡胶中并用顺丁橡胶、三元乙丙橡胶和氯化丁基橡胶。顺丁橡胶的并用量以30~50质量份为宜。防老剂以4010、4010NA、4020和BLE或AW、RD并用,并配以微晶蜡1~2质量份,总用量可适当提高一些。补强体系可用高耐磨炭黑或中超耐磨炭黑和快压出炭黑或通用炭黑并用,用量为40~50质量份。其配方示例见表2-2。

表2-2

载重和轿车子午线轮胎胎侧胶配方示例

单位:质量份

原材料	载重汽车子午胎侧胶				轿车子午胎侧胶	
	NR/BR	NR/BR	NR/BR	NR/BR	NR/EPDM /CIIR	NR/CIIR /BR
NR	50	50	60	50	50	50
BR	50	50 40	50	—	15	—
EPDM	—	—	—	—	20	—
CIIR	—	—	—	—	30	35
氧化锌	3	3	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	1.5	2	1.5
防老剂 4010NA	2.5	2	2.5	1.5	1.5	1
防老剂 BLE	1.5	—	—	1	1	1
防老剂 RD	—	1.5	1.5	—	—	—
微晶蜡	1	1	—	1	1	1

原材料	载重汽车子午胎侧胶				轿车子午胎侧胶	
	NR/BR	NR/BR	NR/BR	NR/BR	NR/EPDM /CIIR	NR/CIIR /BR
HAF	25	25	55	15	45	15
FEF	25	25	—	35	—	35
促进剂 NOBS	—	0.6	0.8	1.2	—	—
促进剂 DM	—	—	—	—	0.8	1.0
促进剂 TMTD	—	—	—	—	0.6	0.6
促进剂 DZ	0.9	—	—	—	—	—
高芳烃油	6	5	6	6	5	5
MgO	—	—	—	—	0.5	—
硫黄	1.2	1.2	2	1.4	0.5	0.5
合计	168.1	166.3	174.8	168.6	162.9	166.6

第三节 带束层胶

带束层是子午线轮胎的关键部件,其胶料包括带束层钢丝帘布胶、胎肩垫胶、带束层间垫胶(带束层端部夹胶)。

一、带束层钢丝帘布胶

带束层的骨架材料,除轿车子午线轮胎可采用高模量的纤维帘线外,一般均采用钢丝帘线。由于帘线的模量高,胶料的定伸应力也要高,这样才能减少胶与帘线间的剪切变形。胶料与钢丝帘线的粘合力是子午线轮胎的关键技术之一,不仅要求在常温静态下有良好的粘合力,而且在动态、高温、潮湿老化后仍要能保持良好的粘合力。影响粘合水平

的配方因素有以下几个。

(1)促进剂的品种 诱导期长的促进剂,如次磺酰胺类促进剂,具有最高的粘合水平。因为焦烧时间长,硫化过程中胶料的流动充分,有利于和帘线表面充分接触并向帘线间隙渗透,因此其粘合性提高。研究发现,湿度对橡胶与黄铜的粘合影响较大;不同促进剂对水分的敏感性也不同。试验结果表明,促进剂 DZ 和 NOBS 是较好的品种。

(2)氧化锌和硬脂酸的用量 氧化锌能提高橡胶和钢丝帘线的粘合,粒度要求为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 。其用量一般不少于 5 质量份,但用量不宜过大,否则会在粘合界面形成过多的 ZnS,使粘合水平大大下降。硬脂酸对氧化锌、黄铜与硫黄反应速率有显著影响,并进而影响镀铜钢丝和橡胶的粘合,因而其用量一般不超过 2 质量份。

(3)填充补强体系 采用 HAF 或 ISAF 炭黑对提高带束层胶料的撕裂性能和拉伸强度有利;胶料粘合力则随炭黑用量增加而增大,在炭黑用量为 50 ~ 60 质量份时达到最大值。

(4)增粘剂的选用 增粘剂是提高橡胶和镀铜钢丝帘线粘合性的重要组分,常用的增粘剂有钴盐和镍盐,如 Manobond 680C、Manobond C - 16、Manobond CP - 216、Cabolt polyborosilicat、Cabolt Naphleneli、Nicel polyborosilicali 等。其作用是提高蒸汽和潮湿老化后的粘合水平,钴盐增粘剂的用量在 0.2 质量份左右较好。

(5)使用不溶性硫黄 为防止硫黄在混炼胶表面喷霜而影响胶料的粘合性,带束层胶常用不溶性硫黄。在使用不溶性硫黄时,应注意:①存放温度不超过 $40 \sim 50^\circ\text{C}$;②存放地附近不能有胺类原材料;③混炼温度不超过 95°C ;④混炼胶存放时间不能太长,而且要放在低温、低湿度的地方,否则不溶性硫黄会自动转化为可溶性硫黄,进而引起混炼胶喷霜。

对粘合有利的硫黄用量应高于 3 质量份,橡胶和黄铜粘合的必要条件之一是硫化交联网络中存在多硫键。

(6)软化剂用量适当 有利于配合剂在胶料中的分散,但用量过多不利于粘合。一般软化剂可用到 5 质量份。

(7)使用防焦剂 这对改善粘合有利。

二、胎肩垫胶

由于子午线轮胎带束层边缘剪切变形大,为保护带束层不致因冲击应力而产生脱层,

因此在带束层的两侧胎肩端部各置一块胎肩垫胶。该胶可吸收和转移来自胎面肩部的外应力,使带束层的弧度和胎面基本保持平行,减少钢丝帘线的弯曲变形,还可使胎肩平缓地过渡到胎侧部位,避免了因厚度突然变化而引起肩部胶料的疲劳损坏。胎肩垫胶应具有弹性高、生热低、拉伸强度大、耐老化性和抗疲劳性好。一般选用天然橡胶,配以 35 ~ 40 质量份的炭黑来满足其性能要求。

三、带束层端部夹胶

带束层的端点是没有镀铜的裸露钢丝,与橡胶的粘合性差。大中型子午线轮胎带束层数多,为了减少层间端点的摩擦和剪切应变,在带束层端部间置一硬度较高的垫胶,以防端部在经受较大应力的情况下,产生松动、脱粘、端头松散等问题。加入带束层端部夹胶,不仅可提高层间粘合力,而且还起到了固定端点、防止端部位移的效果,减少了肩部层间脱空损坏的危险。

该胶料应具有较高的定伸应力和硬度,以及良好的耐热、耐老化性,并与带束层粘合力高。胶料以天然橡胶为主体材料,配以较高用量的炭黑,使其硬度(邵尔 A)达到 80 度以上,并采用钴盐或间甲的增粘体系以提高其粘合力。

四、带束层胶料配方示例

带束层各部件的胶料配方示例见表 2-3。

表 2-3

带束层胶配方示例

单位:质量份

原材料	带束层帘布胶	带束层端部夹胶	胎肩垫胶
NR	100	100	100
氧化锌	6	5	10
硬脂酸	1.5	2.0	1.5
防老剂 4020	1.5	1.5	1.0
防老剂 BLE	—	—	1.0
HAF	50	25	—

原材料	带束层帘布胶	带束层端部夹胶	胎肩垫胶
FEF	—	20	—
GPF	—	—	20
SRF	—	—	20
芳烃油	6	6	—
松焦油	—	—	5
钴盐	1.5	1.0	—
促进剂 DZ	0.8	1.0	—
促进剂 NOBS	—	—	0.6
不溶性硫黄	3.5	3.5	2.6
合计	170.80	165.0	161.7

第四节 胎体胶

子午线轮胎的胎体胶料包括胎体帘布胶、油皮胶或密封胶、过渡层胶。

一、胎体帘布层胶

胎体帘布层有两种：一种是钢丝帘线胎体，一种是纤维帘线胎体。子午线轮胎帘布胶料与斜交胎不同，其胎体层间的剪切应力应变小，因此生热较低。但成型时胶料经受的拉伸应力比斜交轮胎高，因而未硫化胶应具有较大的强度和自粘力，否则容易引起帘线间的胶被拉断和布层间的脱层。硫化胶则应具有较高的拉伸强度和定伸应力，较好的耐疲劳、耐老化性能，特别是橡胶与钢丝帘线的粘着力非常重要。胶料配方主要使用天然橡胶，配以细粒子炉黑以提高胶料的定伸应力和强伸性能，并选用适当的增粘体系。其他配合剂选用原则与带束层胶相同。

二、油皮胶、气密层胶

子午线轮胎的油皮胶和胎体帘布层胶一样,在成型中经受膨胀时容易开裂,因此胶料的强度应比斜交轮胎高,含胶率也应高一些,不宜使用再生胶。

无内胎轮胎用气密层代替油皮胶,除起到保护帘布层的作用外,主要是防轮胎内所充的气体渗漏。气密层胶应具有优异的耐气透性和耐老化、抗疲劳性能,未硫化胶料要有较高的强伸性能以适应成型时的膨胀。气密层配方可用卤化丁基橡胶或卤化丁基橡胶与天然橡胶并用。硫化体系用硫磺、促进剂 DM 和 TMTD 并用。补强剂以快压出炭黑或通用炭黑为主。

三、胎体胶料配方示例

胎体胶料配方示例见表 2-4。

表 2-4

子午线轮胎胎体胶料配方示例

单位:质量份

原材料	胎体帘布层胶				气密层胶		油皮胶
	钢丝帘布胶	聚酯帘布胶	尼龙帘布胶	人造丝帘布胶	CIIR	CIIR/NR	
NR	100	90	93	100	—	20	100
SBR	—	10	7	—	—	—	—
CIIR	—	—	—	—	100	80	—
均匀剂 Stuktol 40MS	—	—	—	—	7	10	—
氧化锌	6	3	5	5	3	3	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2.5
防老剂 4010NA	2	—	1	1	—	—	1
防老剂 BLE	1	2	1	1	—	—	1
FEF	—	—	20	25	—	—	—
GPF	—	30	25	13	60	55	25
HAF	45	5	—	—	—	—	20
松香	—	—	1	—	—	—	—
松焦油	6	3	3	3	—	—	5
环烷油	—	—	—	—	8	—	—

原材料	胎体帘布层胶				气密层胶		油皮胶
	钢丝帘布胶	聚酯帘布胶	尼龙帘布胶	人造丝帘布胶	CIIR	CIIR/NR	
粘合剂 A	3	0.8	—	1	—	—	—
RE 树脂	3	0.6	—	0.5	—	—	—
酚醛树脂	—	—	—	—	4	8	—
MgO	—	—	—	—	0.15	1.5	-
促进剂 NOBS	—	—	0.8	0.9	—	—	0.8
促进剂 DZ	1.2	—	—	—	—	—	—
促进剂 TMTD	—	0.03	0.03	—	—	—	—
促进剂 DM	—	1.2	—	—	1.5	1.5	—
硫黄	—	—	—	—	0.5	0.5	2.6
不溶性硫黄	3	2.5	2.6	2.6	—	—	—
合计	172.2	150.13	161.43	155.0	186.15	181.5	162.9

第五节 胎圈各部件的胶料

子午线轮胎胎圈的构造复杂,部件比斜交轮胎多。胎圈部位在轮胎滚动时承受周期性的压缩与伸张应变较大,因此对胎圈胶料性能要求较高。胎圈胶料包括三角填充胶、子口护胶和钢丝圈胶。这些胶料的配方特点如下。

一、三角填充胶

三角填充胶的作用主要是加强胎圈。子午线轮胎胶芯的尺寸比斜交轮胎的胶芯粗大,要求其胶料的硬度大,耐热老化,抗曲挠疲劳,与帘布层粘着性好。

大中型载重子午线轮胎的三角填充胶,分为上下两种胶料。下部分胶料以提高硬度为主,可用天然橡胶或与其与合成橡胶并用,填充细粒子炭黑或增硬剂,使胶料的邵尔 A 硬度达到 80~85 度。上部分胶料硬度较低,应具有一定的耐曲挠疲劳性、撕裂强度和良好的粘着性。可采用天然橡胶与顺丁橡胶并用,填充细粒子炭黑。

轻型载重轮胎和轿车轮胎的三角填充胶,不需上下两部分复合的胶芯,而只用单一胶芯即可。胶料硬度保持在 80 度左右。必须使用不溶性硫黄。

用于全钢子午线轮胎的三角填充胶,其硫黄用量应与钢丝帘线胶的硫黄用量相协调,否则会产生硫黄迁移而影响粘合力。

二、子口护胶

子口护胶是保护子午线轮胎胎圈部分免受轮辋磨损的部件,要求胶料具有高硬度、耐磨性好以及较好耐老化和抗屈挠龟裂性能。配方可用全天然橡胶或天然橡胶与顺丁橡胶、丁苯橡胶并用。硫化体系应保证有足够的硫化诱导期,与相接部件的硫化速度相近。其他配合剂与高硬度的下胶芯基本相同,但要求尺寸稳定性好。

三、钢丝圈胶

子午线轮胎钢丝圈受的引力比斜交轮胎大 50% ~ 70%,要求胶料与钢丝牢固粘合,钢丝圈的钢丝不能松散,以免钢丝圈强度降低。配方中可采用较高的硫黄用量和填充剂,以获得高硬度。可用氧化铅或铅盐,例如油酸铅,来提高粘合力。

四、钢丝圈各部件胶料配方示例

钢丝圈各部件胶料配方示例如表 2-5 所示。

表 2-5

钢丝圈各部胶料配方示例

单位:质量份

原材料	三角填充胶			子口护胶		钢丝圈胶
	上胶芯	下胶芯	单一胶芯	NR/BR	NR	
NR	100	70	70	70	100	80
BR	—	30	30	30	—	20
氧化锌	5	5	4	5	5	10
硬脂酸	2	2	3	2	3	1
防老剂 4010NA	1	1	1.5	1.5	0.5	—
防老剂 BLE	1	1	1	1.5	1	2

第二章 子午线轮胎

原材料	三角填充胶			子口护胶		钢丝圈胶
	上胶芯	下胶芯	单一胶芯	NR/BR	NR	
HAF	30	35	—	35	5.5	—
FEF	30	35	—	35	—	—
SPF	—	—	70	—	—	70
天然气槽黑	—	—	—	—	20	—
陶土	—	—	—	—	—	100
松焦油	5	—	—	—	5	3
芳烃油	—	6	6	4	—	—
沥青	—	—	—	—	—	3
苯甲酸	—	3.5	3	3	—	—
氧化铁红	—	—	—	—	—	8
促进剂 NOBS	0.7	0.6	1.4	0.6	—	0.9
促进剂 DZ	—	—	—	—	0.9	—
防焦剂 CTP	—	0.1	—	—	0.1	—
环烷酸钴	—	—	—	—	—	3
不溶性硫黄	2.8	2.8	3	2.5	6	7
合计	177.5	192.0	192.9	190.1	196.5	307.9

第三章 胶 管

第一节 普通胶管

普通胶管主要是指在常温下输送空气或其他惰性气体以及输送水或其他中性液体的夹布胶管。胶管各部件的胶料包括内层胶、擦布胶、填充胶(中胶)和外层胶等。其配方设计要点如下。

一、内层胶

要求胶料具有一定的强伸性能、弹性及耐老化性能,并要有良好的致密性,以保证胶管在承压状态下不产生渗漏。

(1)胶种选择 以天然橡胶和丁苯橡胶为主,或采用天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶并用,也可采用橡塑共混,并可使用适量的再生胶。一般含胶率为25%~30%。

(2)硫化体系 通常采用硫黄和促进剂的传统硫化体系。促进剂以噻唑类及次磺酰胺类效果较好。

(3)补强填充 体系补强剂可用高耐磨炭黑、半补强炭黑,通用炭黑并用。填充剂以碳酸钙、陶土等无机填料为主。

(4)软化剂 石油系软化剂如重油、机油,松焦油和固体软化剂如沥青、石油树脂并用,效果较好。

(5)防护体系 以胺类防老剂如防老剂A等为宜。

二、擦布胶

主要作用是使骨架层与内、外胶层之间牢固结合。要求胶料的流动性好,能渗入纤维

及织物的结构中,以提高各部件的粘附强度,并起到一定的缓冲作用。胶料也应具有一定的强伸性能及耐屈挠疲劳性能。胶料配方以天然橡胶为主,适量配用丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶等通用橡胶,并可适量加入再生胶。一般含胶率为35%~40%。硫化体系采用一般的硫黄、促进剂,但其硫化速度应略快于内层胶。补强剂采用半补强炭黑或通用炉黑或两者并用,填充剂以碳酸钙、陶土等无机填料为主,用量不宜过多。软化剂用具有增粘作用的松焦油、重油,并配以适量的松香、树脂等增粘剂,氯丁橡胶用量较大的配方中,应配用适量的酯类增塑剂,如邻苯二甲酸二丁酯等。

三、填充胶

又称中胶。中胶应充分填满骨架层之间的空隙,起骨架层之间的缓冲作用,以提高管体结构的密实性和整体性,减少管体骨架材料之间在动态下的摩擦疲劳和生热影响。填充剂的配方,通常以天然橡胶为主,与适量的丁苯橡胶、顺丁橡胶等并用,也可配用适量的再生胶。硫化体系与擦布胶相似,可采用硫黄和促进剂(噻唑类与次磺酰胺类并用)但硫黄用量略高于内层胶和擦布胶。补强填充剂以半补强炭黑和高耐磨炭黑并用效果较好,用量略低于内层胶和外层胶。填充剂可采用碳酸钙等廉价的无机填料。软化剂一般以石油系的液体软化剂和固体软化剂并用为好。

四、外层胶

外层胶的作用是保护骨架层不受外界损伤。外层胶必须满足使用环境和工作条件的需要,例如与地面接触频繁的胶管要求胶料具有良好的耐磨性和抗撕裂性能,长期暴露在大气中或在恶劣气候条件下使用的胶管,应具有优异的耐老化性能。外层胶配方通常以氯丁橡胶为主,并与天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶并用。若采用“有芯法”包布硫化工艺,可适量配用再生胶,一般含胶率在35%左右。硫化体系可选用硫黄、促进剂体系,促进剂以次磺酰胺类为主,若氯丁橡胶用量较多时(在50%以上),应配合氯丁橡胶硫化体系。填充体系一般用半补强炭黑和高耐磨炭黑并用较好,其用量应稍低于内层胶炭黑用量。填充剂可与内层胶所用的品种相同,但用量略少。软化剂以酯类软化剂(如DBP、DOP)与石油系软化剂(如重油、沥青等)并用效果较好。防老剂以胺类防老剂(如防老剂A)为主,并配以适量的物理防老剂(如石蜡等)。

五、普通胶管各部件胶料配方示例

普通胶管各部件胶料配方示例见表 3-1。

表 3-1

普通胶管各部件胶料配方示例

单位:质量份

原材料	内层胶	擦布胶	外层胶	中胶
NR	10	40	50	50
SBR	90	60	—	50
CR	—	—	50	—
再生胶	70	60	—	70
氧化锌	4	3.8	4	5
硬脂酸	2	0.5	2.2	1
防老剂 A	1	1.1	—	—
防老剂 D	1	—	1	1.5
石蜡	2	—	2.5	—
HAF	10	—	15	—
SRF	30	15	15	40
轻质碳酸钙	95	44.5	140.5	55
陶土	40	30	—	40
软化重油	—	—	7	—
松焦油	7	5	—	—
沥青	—	—	—	5
古马隆树脂	10	11	11	—
氧化镁	—	—	4	—
促进剂 M	—	1	—	—
促进剂 DM	3	2.3	0.7	1.2
促进剂 TMTD	0.3	0.2	—	0.3
苯二甲酸酐	—	—	1	—
硫黄	2.5	3.4	0.6	2.5
合计	377.8	277.8	304.5	320.5

第二节 特种胶管

特种胶管品种繁多,根据其使用条件和输送的介质不同,主要有耐油胶管、耐酸、碱胶管、耐热胶管、液压胶管、耐磨胶管、泥浆喷射胶管、刹车、制动胶管、潜水胶管、食品专用胶管等。现以常用的“三大耐”(耐油、耐酸、碱、耐热)胶管为例,说明特种胶管的胶料配方设计要点。

一、耐油胶管

(1)胶种选择:各种橡胶的耐油性可参阅第三章耐油橡胶部分。耐油胶管多以丁腈橡胶为主,或其与适量氯丁橡胶并用,也可与其他高聚物如聚氯乙烯等共混,以获得较好的耐油性和综合性能。外层胶的配合应以氯丁橡胶为主。

(2)硫化体系:采用丁腈橡胶的耐油胶管胶料,以低硫配合的有效或半有效硫化体系效果较好。在丁腈橡胶与氯丁橡胶并用的配方中,若氯丁橡胶的配比大于丁腈橡胶,应按氯丁橡胶的硫化体系配合。

(3)补强及填充剂:补强剂通常可用高耐磨炭黑或通用炉黑或其与半补强炭黑并用,用量为30~50质量份。外层胶补强剂应以半补强炭黑为主。填充剂以碳酸钙、陶土等无机填料为主。

(4)软化剂:应以不易被输送的介质油抽出为宜。在满足工艺要求的情况下,软化剂的用量应尽可能减少。在丁腈橡胶和氯丁橡胶配合中,以酯类增塑剂如DBP、DOP等效果较好。对于无芯法生产的耐油胶管,可选用适量的固体软化剂。

二、耐酸、碱胶管

(1)胶种选择:对一般腐蚀性不强的耐酸碱胶管,可采用天然橡胶或其与丁苯橡胶、氯丁橡胶并用,也可使用适量的再生胶。对腐蚀性较强的介质,可选用丁基橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氟橡胶等特种橡胶。

(2)硫化体系:根据所用胶种选择适用的硫化体系。对天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡

胶,一般可采用低硫配合,促进剂以噻唑类和次磺酰胺类效果较好。丁基橡胶选用硫黄、促进剂 噻唑类、秋兰姆类并用)的传统体系。氯磺化聚乙烯橡胶配合选用金属氧化物、有机酸和其他促进剂作硫化体系。

(3)补强及填充剂 通常以高耐磨炭黑或半补强炭黑或两者并用效果更好一些。填充剂应选择对介质呈惰性的品种,如硫酸钡、陶土等。在保证物理性能和工艺性能的前提下,适当增加填充剂用量,可提高胶料的耐酸碱性。

(4)软化剂 选用在酸、碱介质中较为稳定的品种,尽量少用或不用酯类软化剂。以固态和液态软化剂并用效果较好。

三、耐热胶管

(1)胶种 耐热胶管中最常见的是输送蒸汽或过热水的耐热胶管。若蒸汽或过热水温度在 150℃以下,可选用丁苯橡胶、氯丁橡胶等通用胶种,并可并用适量的天然橡胶或再生胶,以改善胶料的工艺性能。对于温度更高的耐热胶管,可选用三元乙丙橡胶、丁基橡胶、硅橡胶、氟橡胶,特别是四丙氟橡胶具有优异的耐高温蒸汽性能。

(2)硫化体系 根据所选用的胶种而定。采用丁苯橡胶和天然橡胶等通用胶种时,以无硫或低硫配合为好。采用过氧化物硫化的橡胶,其交联结构热稳定性最好。丁基橡胶用树脂硫化的耐热性最好,但硫化时间长,树脂用量大。

(3)补强剂及填充剂 通常用半补强炭黑或高耐磨炭黑为宜,也可用中粒子热裂炭黑和快压出炭黑。吸水性小的无机填料,其耐热性优于炭黑。

(4)软化剂 一般选用高沸点的石油系操作油,尽量少用或不用低沸点的软化剂。

四、特种胶管胶料配方示例

耐油、耐酸碱、耐热胶管的配方示例见表 3-2~表 3-4。

第三章 胶 管

表 3-2

耐油胶管各部件胶料配方示例

单位 :质量份

原材料	普通耐油胶管			橡塑并用耐油胶管	
	内层胶	外层胶	擦布胶	内外层胶	擦布胶
NBR	50	20	—	100	100
CR(230)	50	80	100	—	—
PVC 母胶	—	—	—	51.45	—
再生胶	—	27	24	—	—
氧化锌	4	4.8	5.3	5	5
氧化镁	5	5.4	4.3	—	—
硬脂酸	3	3.2	2.2	2	2
防老剂 D	1.5	2.1	1.6	1.5	1
石蜡	—	—	—	1.5	—
HAF	20	32	32	20	—
SRF	30	32	—	30	50
混气炭黑	—	—	11	—	—
陶土	66.3	29.7	—	50	50
轻质碳酸钙	—	—	23.47	—	—
硫酸钡	—	—	—	16.5	—
松焦油	5	—	—	—	3
DBP	12	5.4	11	10	5
古马隆树脂	5	14	16	5	10
高速机油	—	13	5.3	—	—
松香	—	—	1.1	—	—
促进剂 DM	0.5	—	—	1	1.6
促进剂 D	0.2	0.54	1.1	—	0.5
促进剂 TMTD	—	0.32	1.1	—	—
硫黄	0.5	0.54	0.53	2	2.5
合计	253.0	270.0	240.0	295.95	230.6

①PVC 母胶配方 :PVC100 ,硬脂酸钡 5 ,硬脂酸锌 1.5 ,氯化石蜡 15 ,DBP50。

第六篇 橡胶制品配方设计

表 3-3

耐酸胶管配方示例

单位:质量份

原材料	一般耐酸胶管			耐浓酸胶管	
	内层胶	外层胶	擦布胶	内外层胶	擦布胶
NR	30	20	70	—	—
SBR	70	—	30	—	—
CR	—	80	—	—	—
IIR	—	—	—	100	100
再生胶	40	—	72.3	—	—
氧化锌	5	4	3.8	5	2
硬脂酸	2	2	0.49	2	1.5
氧化镁	—	4	—	—	—
防老剂 A	2	1	1.2	1	—
防老剂 D	1.5	1	—	1	—
石蜡	1	1	—	1	—
HAF	40	15	15	—	—
SRF	—	25	—	100	30
石墨粉	15	—	—	—	—
陶土	30.5	36.14	30	25	40
轻质碳酸钙	—	—	22.7	—	—
沥青	5	—	—	—	5
古马隆树脂	18	—	4	—	—
DBP	—	10.7	—	—	—
高速机油	—	—	—	10	12
重油	—	6.7	9.3	—	—
凡士林	—	3	—	—	—
松焦油	—	—	9.2	—	—
松香	—	—	3.4	—	—
促进剂 M	—	—	0.8	0.5	0.5
促进剂 DM	2.8	—	—	—	—
促进剂 TMTM	2.2	—	0.15	1	1
促进剂 NOBS	—	0.52	—	—	—
硫酸钡	25	40	—	—	—
硫黄	—	—	3.4	2	2
合计	290.0	250.06	275.74	248.5	194.0

第三章 胶 管

表 3-4

耐热胶管配方示例

单位:质量份

原材料	普通蒸汽胶管		高压蒸汽胶管	
	内层胶	外层胶	内层胶	外层胶
NR	20	—	—	—
SBR	80	20	—	—
CR	—	80	—	10
EPDM	—	—	100	90
再生胶	50	—	—	—
氧化锌	5	4	5	5
硬脂酸	2	1	1	1
氧化镁	—	6	—	—
防老剂	2.5	2.5	3	3.5
石蜡	—	2	—	—
HAF	40	20	—	—
SRF	—	20	—	—
FEF	—	—	70	80
石墨粉	15	12	—	—
白炭黑	—	—	—	10
滑石粉	—	—	10	—
陶土	30	21.5	—	—
轻质碳酸钙	29.8	43.6	—	—
环烷油	—	—	12	15

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	普通蒸汽胶管		高压蒸汽胶管	
	内层胶	外层胶	内层胶	外层胶
沥青	4	6	—	—
古马隆	8	6	—	—
操作油	4	7	—	—
松香	—	—	—	10
粘合剂 A	—	—	—	2
粘合剂 RH	—	—	—	1.5
促进剂 DM	2.4	—	—	—
促进剂 TMTD	1.5	0.3	0.8	0.5
促进剂 CZ	—	0.8	2.5	—
促进剂 NA-22	—	—	—	0.3
防焦剂 CTP	1	1	—	—
硫黄	0.2	—	0.5	1
合计	295.4	253.7	204.8	229.8

第四章 胶 带

第一节 输送带

输送带按其用途可分为普通输送带、特种性能输送带、阻燃输送带、钢丝绳输送带等。其胶料配方设计要点分述如下。

一、普通输送带

普通输送带各部件所用的胶料包括覆盖胶、缓冲胶、布层擦胶、布层贴胶四种。

1. 覆盖胶

使用时受物料的冲击、磨损和微生物侵蚀,以及各种老化作用。因此,要求覆盖胶具有较好的拉伸强度($\geq 18\text{MPa}$)和耐磨性(磨耗量 $\leq 0.8\text{cm}^3/1.61\text{km}$),耐老化、耐生物侵蚀。此外还要求具有良好的粘性等工艺性能。配方设计要点如下。

生胶以天然橡胶为主或并用适量的丁苯橡胶,含胶率控制在 $50\% \sim 55\%$ 。硫化体系采用硫黄、促进剂传统配合体系。在天然橡胶配方中,硫黄用量为2.5质量份左右;在丁苯橡胶配方中,硫黄用量为1.5~2.0质量份。促进剂一般采用M、DM并用,促进剂CZ、NOBS等后效性促进剂适合于含丁苯橡胶的胶料中。补强剂可选用高耐磨炭黑、中超耐磨炭黑等,用量为40~50质量份。软化剂常用的品种有机油、重油、松焦油、古马隆树脂和石油树脂。

2. 缓冲胶

缓冲胶在覆盖胶和带芯层之间,能增加两者的粘合力,并可吸收和分散输送物料的冲击力,起缓冲作用。要求胶料具有良好的粘着性(胶与布的附着力 $\geq 78.5\text{N}/2.5\text{cm}$),弹性大、生热小、散热性好、工艺性能好。

生胶一般采用天然橡胶和顺丁橡胶并用,含胶率为 50% ~ 55%。硫化体系宜使用低硫配合,以提高胶层和布层之间的粘着力。促进剂采用 M、DM、TMTD 并用体系。炭黑常用高耐磨炭黑和半补强炭黑并用,用量不宜过多,通常在 10 质量份左右。软化剂选用增粘性较好的品种,如松焦油、固体古马隆等。

3. 布层擦胶(擦布胶)

擦布胶的主要作用是将带芯帆布层粘合成一个整体。要求对带芯材料有良好的粘合性能(布与布附着强度不低于 78.5N/cm),耐疲劳(布层屈挠次数 ≥ 2.5 万次/全剥),并且要有足够的可塑性(可塑度 0.5 ~ 0.6)和抗焦烧等工艺性能。

生胶以天然橡胶为主,并用 20 ~ 30 质量份丁苯橡胶,含胶率 50% 左右。硫化体系同一般的硫黄、促进剂体系。促进剂一般采用 M 和 DM 并用,或加入少量 TMTD,以加快硫化速度,但要注意防止胶料焦烧。炭黑应选用半补强炭黑或其他软质炭黑,用量 10 质量份左右。掺用丁苯橡胶的擦胶应适当增加古马隆树脂和石油树脂的用量,否则会降低布层的附着力。

4. 布层贴胶

基本与擦布胶相似,不同的是含胶率比擦布胶略高些,而可塑度略小一些,威氏可塑度以 0.4 ~ 0.5 为好。

二、普通输送带各部件胶料配方示例

普通输送带各部件胶料配方示例见表 4-1。

表 4-1

普通输送带胶料配方示例

单位:质量份

原材料	棉帆布带芯输送带				维纶帆布带芯输送带		
	覆盖胶	缓冲胶	布层擦胶	布层贴胶	覆盖胶	布层擦胶	布层贴胶
NR	100	70	70	710	100	100	100
SBR	—	—	30	30	—	—	—
BR	—	30	—	—	—	—	—
氧化锌	5	5	5	5	5	7	7

第四章 胶 带

原材料	棉帆布带芯输送带				维纶帆布带芯输送带		
	覆盖胶	缓冲胶	布层擦胶	布层贴胶	覆盖胶	布层擦胶	布层贴胶
硬脂酸	2.5	0.3	2	2.5	2.5	2	2
石蜡	1.5	—	—	—	1	—	—
防老剂 A	1	1	1	1	1	—	—
防老剂 D	1	1	1.5	1	1	1.5	1.5
HAF	20	5	—	—	—	—	—
混气炭黑	30	—	—	—	15	—	—
SRF	—	—	5	15	15	1	1
ISAF	—	—	—	—	14.9	—	—
白炭黑	—	—	—	—	—	15	15
轻质碳酸钙	10.8	49.8	63.7	36.4	—	—	—
硫酸钡	—	25	—	—	—	23.8	26.6
机油	8	—	—	—	4	—	—
松焦油	4	4	7	8	5	—	—
古马隆树脂	—	4	10	8	—	—	—
三线油	—	—	—	—	—	—	4
重油	—	—	—	—	—	—	2
松香	—	2	—	—	—	—	—
2123 树脂	—	—	—	—	—	3	—
间苯二酚	—	—	—	—	—	2.5	2.5
促进剂 H	—	—	—	—	—	1.6	1.6

原材料	棉帆布带芯输送带				维纶帆布带芯输送带		
	覆盖胶	缓冲胶	布层擦胶	布层贴胶	覆盖胶	布层擦胶	布层贴胶
促进剂 M	1	0.35	0.5	1.0	—	—	—
促进剂 DM	0.6	0.7	1.6	1.5	0.6	—	—
促进剂 TMTD	0.02	0.08	0.25	0.1	—	—	—
促进剂 CZ	—	—	—	—	0.9	0.8	1.2
邻苯二甲酸酐	—	—	—	—	—	1.2	—
硫黄	2.6	1.8	2.5	2.5	2.4	2.3	2.3
合计	188.02	200.03	200.05	182.0	168.3	161.7	166.7

三、特种性能输送带

特种性能输送带是要求覆盖胶具有特殊性能,其他胶料配方与普通输送带相同。特种性能输送带的覆盖胶主要有难燃、耐热、耐酸碱、导静电、食品输送等类型。其主要性能要求和配方设计要点如表 4-2 所示。

表 4-2 特种输送带覆盖胶配方设计要点

胶料名称	性能要求	配方设计要点
难燃输送带 ^① 覆盖胶	阻燃、导静电,满足阻燃输送带性能指标要求	(1)以 PVC/NBR 并用或 CR 为主,含胶率为 50%左右 (2)配以适量氯化石蜡、三氧化二锑、硼酸锌、氢氧化铝等阻燃剂(详见难燃橡胶部分)
耐热输送带覆盖胶	具有良好的耐热性能,在较高的使用温度下不易产生老化龟裂现象	(1)生胶一般采用 SBR 无硫配合,要求高的可用 EPDM 低硫配合。含胶率 55%左右 (2)炭黑品种可用 HAF、混气等,用量为 45%

第四章 胶 带

胶料名称	性能要求	配方设计要点
耐酸碱输送带覆盖胶	耐一定浓度的无机酸(如盐酸、硫酸、硝酸)的腐蚀	(1)生胶一般采用 CR,要求高的采用 IIR (2)配入硬质炭黑和硫酸钡等,以提高胶料耐酸性能 (详见耐腐蚀橡胶部分)
食品输送带覆盖胶	无毒、无味、无污染性,表面要求为白色或浅色	(1)生胶一般采用白浊片 NR 或浅色的优质烟片胶 (2)硫化体系采用无硫或低硫配合,不得使用 M、DM 等有毒、有味的促进剂 (3)采用非污染、不变色、无毒的防老剂,但不能使用 MB
导静电输送带覆盖胶	要求胶料体积电阻率低,有导静电性能	生胶可采用 NR,加入适量的乙炔炭黑、石墨等导电性填料,以提高其导静电性能

①阻燃输送带除覆盖胶要求具有阻燃性外,其擦布胶(或纤维抗拉层结合胶)也要具有阻燃性能。

特种性能输送带覆盖胶配方示例见表 4-3。

表 4-3

特种性能输送带覆盖胶配方示例

单位:质量份

原材料	难燃型	耐热型	耐酸碱型	食品型	导静电型
CR	100	—	100	—	—
NR	—	—	—	100	100
EPDM	—	100	—	—	—
氧化锌	5	20	5	15	6
氧化镁	5	—	4	—	—
硬脂酸	2	—	2	2.5	—
硬脂酸锌	—	—	—	—	2
防老剂 D	2	—	—	—	2
防老剂 4010NA	—	—	2	—	—
防老剂 EX ^①	—	—	—	2	—

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	难燃型	耐热型	耐酸碱型	食品型	导静电型
石蜡	2	—	1	—	—
SRF	13	70	—	—	35
HAF	30	—	38	—	—
混气炭黑	—	—	—	—	20
白炭黑	—	—	—	30	—
立德粉	—	—	—	30	—
硫酸钡	—	—	13.5	26.2	—
石墨粉	—	—	—	—	12
三氧化二锑	15	—	—	—	—
氯化石蜡	10	—	—	—	—
古马隆树脂	—	2.5	5	—	—
DBP	5	—	—	—	3
变压器油	—	—	8	—	—
松焦油	—	—	—	—	3
促进剂 M	—	2	—	—	—
促进剂 TMTD	—	1.5	—	3	—
促进剂 DM	1.5	—	—	—	0.2
促进剂 D	—	—	—	—	0.3
硫黄	—	0.8	—	0.3	3
合计	190.5	196.8	178.5	209.0	186.5

①二甲基苯酚与丁醛缩合物。

第二节 传动带

一、普通 V 带

普通 V 带根据强力层骨架材料不同分为帘布和线绳两种。其胶料配方较多,有包布层胶、伸张层胶、帘布层胶、压缩层胶、线绳浸胶等。这些胶在性能上有很大差别,故在配方设计时应按各自的特点来选用原材料。V 带各层胶料的性能要求及配方设计要点如下。

1. V 带包布层胶

包布层由斜裁的挂胶帆布包裹而成,起联接各部件成为整体和保护其他部件不受磨损侵蚀的作用。

要求胶料具有一定的附着力和耐磨、耐热、耐老化、耐屈挠等性能。压延擦胶时要有良好的操作性能。

配方设计要点:①一般使用天然橡胶或与氯丁橡胶、丁苯橡胶并用,含胶率 50% 左右。②以天然橡胶、丁苯橡胶并用的胶料采用硫黄硫化体系,以氯丁橡胶为主的配方采用金属氧化物硫化体系。掺入氯丁橡胶的包布层胶料配方要注意硫黄的用量,以防胶料焦烧。③补强剂一般以半补强炭黑和硬质炭黑并用,其用量为 30 质量份左右。④配方中要加入适量的软化剂,如松焦油、古马隆树脂、呋喃茛树脂,以提高附着力;胶料的可塑度控制在 0.5~0.6 范围内,以利压延擦胶,但软化剂用量不宜过多否则会使胶布发粘、影响操作。

2. 伸张层胶

伸张层由具有伸张性能的胶料组成。它能承受 V 带在运转弯曲时的部分张力,且能增加 V 带的弹性。

要求胶料具有较好的耐疲劳性能,弹性大、变形小、定伸应力高。在帘布芯 V 带中,伸张层胶料配方基本上与压缩层胶相似;在线绳芯 V 带中,伸张层胶料配方基本上与缓

冲层胶料配方相似。含胶率比压缩层胶高一些。

3. 帘布层胶

帘布层是承受运行中拉力的骨架。

要求胶料具有良好的耐屈挠疲劳性能,发热低,与帘布粘合好,耐热、耐老化。

配方设计要点:①一般采用天然橡胶或其与丁苯橡胶或氯丁橡胶并用,含胶率在60%左右。②硫化体系与包布胶相同。促进剂一般采用M和DM或CZ、NOBS等并用。含丁苯橡胶的胶料,应适当增加促进剂的用量。硫黄用量:天然橡胶配方为2.7质量份左右;丁苯橡胶为1.5~2.0质量份;天然橡胶和丁苯橡胶并用的配方,按两者之比计算。③氧化锌10~15质量份,以改善胶料的导热性。④补强剂一般采用半补强炭黑或加入适量的混气炭黑。⑤配入适量的松焦油、固体古马隆树脂、苯并呋喃茛苈树脂,以提高附着力。

4. 线绳浸胶

要求与线绳有牢固的粘合强度,其他性能要求与帘布胶相似。

5. 压缩层胶

由耐曲挠和耐老化性能良好的胶料所组成,起增大V带断面、增加V带与槽轮的摩擦面和提高传动效率等作用。

对胶料的主要性能要求是:有较好的耐疲劳性,使用时不易发生断裂,压缩变形小,横向刚性好。

配方设计要点:①生胶选择天然橡胶或其与丁苯橡胶、氯丁橡胶并用,含胶率40%左右。②可选用高耐磨炭黑和其他炭黑并用,用量50质量份左右。③硫化体系与帘布层胶基本相同。④软化剂应尽可能少用。⑤为了增强胶料的耐磨性和横向刚性,可配用10~20质量份短纤维。

V带各部分胶料配方示例见表4-4。

表4-4

普通V带胶料配方示例

单位:质量份

原材料	压缩层胶	包布层胶	帘布层胶	伸张层胶	线绳浸胶
NR	100	100	100	100	100
氧化锌	15	10	15	10	5

第四章 胶 带

原材料	压缩层胶	包布层胶	帘布层胶	伸张层胶	线绳浸胶
硬脂酸	2.0	2.5	2.0	2.5	2.0
防老剂 A	1.0	—	1.5	1.0	—
防老剂 D	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5
石蜡	—	—	—	1.0	—
SRF	6.0	5.0	10	20	—
HAF	—	—	—	—	10
混气炭黑	35	10	8.0	20	—
碳酸钙	39.3	60.4	12.5	—	36.5
陶土	40	—	—	40.2	—
硫酸钡	—	—	6	—	—
松焦油	2.0	4.0	3.0	—	4.0
固体古马隆	—	3.0	2.0	—	—
沥青	4.0	—	2.0	—	2.0
促进剂 M	0.5	0.5	0.5	0.3	1.2
促进剂 DM	0.9	0.5	—	0.9	0.2
促进剂 NOBS	—	—	0.5	0.1	—
硫黄	2.8	2.6	2.8	2.5	2.6
合计	250.0	200.0	166.8	200.0	165.0

二、汽车 V 带

汽车 V 带是在较高的环境温度下使用。其转速高 ,使用条件苛刻 ,普通 V 带难以满

足使用要求。汽车 V 带的强力层都采用线绳结构。所用的胶料包括压缩层、缓冲胶。伸张层胶和包布胶。

1. 压缩层胶

是汽车 V 带的支撑材料,它使强力层线绳保持在一个平面上,并承受带体受拉时带体两侧与带轮的侧压力。压缩层胶料必须具有一定的硬度,以抵抗凹状变形,而且要有良好的耐热性和耐疲劳性能,压缩变形小。

生胶一般选用耐屈挠疲劳性能好的氯丁橡胶。硫化体系除使用常用的金属氧化物外,可加入适量的促进剂 NA-22 来提高硫化胶的交联密度,并配以适量的促进剂 DM,以延缓胶料的焦烧,保证其加工安全性。为提高带体工作面的刚性,提高传动效率和 V 带的使用寿命,在压缩层胶料中最好加入适量的短纤维。适当增加防老剂的用量,并使用防老剂 MB。

2. 缓冲胶

缓冲胶是包覆于线绳周围的胶料。汽车 V 带在使用时,缓冲胶在线绳的上、下侧受到周期性的拉伸、压缩和剪切,因此要求缓冲胶与线绳牢固粘合。同时在传动过程中,缓冲胶要能吸收发动机启动或速度变化时对线绳的冲击力,因此还必须具有较好的弹性和耐老化性能。

配方设计的关键是解决线绳(多用聚酯线绳)与橡胶的粘合及橡胶与线绳粘合界面间的剪切应力问题。生胶一般采用氯丁橡胶或其与天然橡胶并用。以氯丁橡胶为主的胶料,应选用高活性的氧化锌和氧化镁,控制促进剂。NA-22 的用量,以保证足够的焦烧时间和硫化程度,并可用促进剂 DM 调节硫化速度。配以适量的白炭黑和增粘剂,以提高胶料的粘合性。补强剂一般选用半补强炭黑。

3. 包布胶

包布胶应具有良好的耐疲劳性能和耐热、耐磨、耐油、耐臭氧老化性能。

汽车 V 带胶料配方示例见表 4-5。

第四章 胶 带

表 4-5

汽车 V 带各部件胶料配方示例

单位:质量份

原材料	压缩层胶		缓冲胶		包布胶	
	CR	CR/NR	CR	CR/NR	CR	CR/NR
CR(1212)	100	60	100	60	100	60
NR(3号烟片)	—	40	—	40	—	40
氧化锌	5	5	5	5	5	5
氧化镁	4	4	6	4	8	3
硬脂酸	1	2.5	2	2	1.5	2.5
防老剂 MB	2	—	1	—	2.5	—
防老剂 BLE	1	—	1.5	—	1	—
防老剂 A	—	1	—	1	—	1
防老剂 RD	1	1.5	1	1	—	1
SRF	45	30	25	16	48	30
HAF	—	20	—	—	—	—
白炭黑	—	—	18	15	—	—
碳酸钙	—	37.5	—	—	—	20
短纤维(棉)	20	—	—	—	—	—
20# 机油	—	—	—	7	—	12
DBK(或 DOP)	2	—	7	—	15	—
古马隆树脂	—	6	—	—	—	—
粘合剂 RS	—	—	8	3.8	—	—
粘合剂 A	—	—	—	2.6	—	—

原材料	压缩层胶		缓冲胶		包布胶	
	CR	CR/NR	CR	CR/NR	CR	CR/NR
促进剂 NA-22	1.5	—	0.9	—	0.4	—
促进剂 DM	1	1.3	1	2	1	1.2
硫黄	—	2.2	—	2.6	—	2.5
合计	183.5	211.0	176.4	162	182.4	178.2

三、同步带

同步带是一种工作面带有齿状结构,集齿轮、链轮和带传动的优点于一体的新型传动带。由带背、强力层、带齿和带齿包布层组成(浇注型聚氨酯同步带无包布层)。

带背是保护层,它将强力层牢固地固定在节线位置,传动时承受拉伸、弯曲变形,将应力传递给强力层。

带齿在工作中与带轮的齿相啮合,传递动力。它与带背胶组成一个整体,传递应力和保护强力层,在传动时承受剪切应力。

同步带胶料的性能要求中,最重要的是使胶料与玻璃纤维或聚酯纤维线绳牢固地粘合,具有良好的焦烧期内流动性,以保证成齿。另外胶料还要耐热、耐疲劳、耐水、耐臭氧、耐油、耐天候老化,有足够的可塑性。

本体胶料一般采用氯丁橡胶,要求高的可选用氢化丁腈橡胶(HNBR)。配方中可采用间甲白直接粘合体系,使粘合强度达到要求。炭黑选用半补强炭黑。胶料配方示例见表4-6。

第四章 胶 带

表 4-6

同步带胶料配方示例

单位 :质量份

原材料	氯丁橡胶同步带	氢化丁腈橡胶同步带
CR	100	—
HNBR ^①	—	100
氧化锌	4	5
氧化镁	4	—
硬脂酸	1	1
防老剂 OD	2	—
防老剂 BLE	2	—
防老剂 124	—	1
防老剂 4010NA	—	1
SRF	50	40
DBP	5	—
增塑剂 TP-95 ^②	—	5
促进剂 TMTD	0.5	1.5
促进剂 M	—	0.5
促进剂 DM	0.5	—
促进剂 NA-22	0.75	—
硫黄 ^③	—	0.5
合计	169.75	155.5

①Tormac C 3845 加拿大 Polysar CO.

②己二酸二(丁氧基乙氧苯)乙酯。

③混有 2% 碳酸镁的硫黄。

第五章 胶布制品

胶布是一种以织物作为骨架材料的薄型橡胶制品。其种类繁多、性能各异,按不同的用途可分为防水胶布制品和特殊性能的胶布制品。其所用胶料的性能要求和配方设计要点如下。

第一节 胶布胶料的性能要求

一、防水胶布

防水胶布制品包括雨衣、下水衣、水产衣、潜水服、救生服、橡胶船、救生筏、浮桥、气垫、气囊、水坝、充气建筑等。要求胶料具有良好的附着强度、拉伸强度、撕裂强度,耐屈挠,耐天候、热氧、臭氧老化,耐磨,以及透水性和透气性小等性能。

二、特殊性能胶布

如耐酸碱、耐油、防毒气、防射线、绝缘、阻燃、导静电等胶布制品。对特殊性能胶布制品所用的胶料,除具有一般防水胶布的性能外,根据其用途和使用条件还应具有耐热、耐寒、耐油、耐化学腐蚀、耐燃、绝缘、导电、防射线辐照等特殊性能。

第二节 配方设计要点及配方示例

一、配方设计要点

1. 胶种的选择

普通防水胶布一般选用天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等通用橡胶。特种性能胶布则选用具有特殊性能胶种,如耐油胶布选用丁腈橡胶、氯醇橡胶、氯丁橡胶等,耐热胶布选用乙丙橡胶、硅橡胶等,耐寒胶布选用顺丁橡胶、硅橡胶等;气透性小的胶布选用丁基橡胶等,耐化学腐蚀的胶布选用乙丙橡胶、氟橡胶等。

一般防水胶布的含胶率为 30% ~ 60%,特种胶布如导电胶布、耐放射线胶布含胶率较低,在 10% ~ 20%,而气密性用途的胶布含胶率则可高达 70%。采用压延贴胶,胶层厚度较厚时,含胶率不能高于 60%;采用厚涂胶时,含胶率也不能高于 70%。因此在设计较厚胶层的胶料配方时,含胶率不能高于 60% ~ 70%。

2. 硫化体系

胶布胶料需要抗焦烧性能好,硫化平坦区宽,压延工艺性能好,一般选用无硫和低硫配合。促进剂应选用临界温度较高的后效性促进剂,如促进剂 CZ、NOBS 等。

常用的硫化剂有硫黄、金属氧化物、过氧化物、树脂等。促进剂有次磺酰胺类、秋兰姆类、噻唑类。

3. 防护体系

应根据胶布不同的技术要求选择适用的防老剂,如:彩色鲜艳的胶布,可选用非污染性的取代酚类防老剂,医用或接触食品的胶布,可选用无毒、无味、无臭的防老剂。

常用的防老剂主要有 BLE、防老剂 A、MB、取代酚以及物理防老剂石蜡等。也可采用两种以上的防老剂并用。

4. 补强、填充体系

常用的补强剂为高耐磨炭黑、半补强炭黑、喷雾炭黑、白炭黑。补强剂的用量一般为生胶的 10% ~ 30%。

填充剂选用陶土、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡等无机填料。一般胶布胶料的含胶率较高,所以填充剂用量不大。

5. 增粘体系

常用的增粘剂有环氧树脂、酚醛树脂、聚酰胺树脂、氯化橡胶、环化橡胶、松香、古马隆树脂,以及“间甲白”体系等。

二、配方示例

几种胶布胶料的配方示例见表 5-1。

表 5-1

胶布制品胶料配方示例

单位:质量份

原材料	防水 胶布	气密 胶带	潜水 胶布	水产 胶布	医疗 胶布	绝缘 胶布	耐油 胶布	耐酸 胶布	难燃 胶布	耐寒 胶布
NR	100	70	100	100	100	100	—	75	—	30
SBR	—	30	—	—	—	—	—	25	10	—
BR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70
NBR	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
CR	—	—	—	—	~	—	—	—	90	—
氧化锌	5	5	5	15.5	25	2.5	10	2	5	5
氧化镁	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
硬脂酸	2	2.5	1	1.5	1.5	0.5	1.5	2	1	2
石蜡	1	—	1	3	1	1	1.5	2.5	—	2
防老剂 A	—	0.5	—	—	—	—	—	1.5	1	—
防老剂 BLE	1.5	1	1.5	—	—	0.6	1.5	—	1	1.5
防老剂 MB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
防老剂 DOD	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—
炭黑	—	3.5	—	10	—	—	25	0.1	60	—
白炭黑	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
陶土	35	24	—	—	150.5	—	—	—	—	—
碳酸镁	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—

第五章 胶布制品

原材料	防水 胶布	气密 胶带	潜水 胶布	水产 胶布	医疗 胶布	绝缘 胶布	耐油 胶布	耐酸 胶布	难燃 胶布	耐寒 胶布
碳酸钙	—	21.7	—	23.5	—	—	10	—	—	—
硫酸钡	—	14	—	—	—	—	—	80	—	—
DBP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
凡士林	—	—	—	—	—	—	—	4	1	—
松焦油	—	—	—	2	—	—	—	—	1	—
古马隆树脂	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—
机油	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重油	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—
沥青	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—
氯化石蜡	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—
黑油膏	—	—	10	—	2	—	10	—	—	—
三氧化二锑	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—
酚醛树脂	—	—	—	—	—	—	4	—	—	2
氢氧化钙	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
着色剂	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
锌钡白	5	—	—	—	10	—	—	—	—	10
氧化铁	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
间苯二酚	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
促进剂 808	—	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—
促进剂 M	0.5	—	0.8	0.5	0.5	1	—	0.7	—	0.5

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	防水 胶布	气密 胶带	潜水 胶布	水产 胶布	医疗 胶布	绝缘 胶布	耐油 胶布	耐酸 胶布	难燃 胶布	耐寒 胶布
促进剂 D	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—
促进剂 DM	—	0.4	—	—	—	—	0.75	0.2	—	0.5
促进剂 TMTD	3	2.8	—	3	3	0.4	—	0.1	—	1.5
促进剂 H	—	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—
硫黄	—	0.5	2.2	—	—	1.4	1.5	2.5	—	3
合 计	157.5	201.5	121.9	179.0	300.0	110.0	170.7	195.6	215.0	143.0
含胶率	63.49	49.62	82.03	55.87	33.33	90.91	58.57	51.12	46.51	69.93

第六章 密封制品

第一节 O形密封圈胶料配方设计

一、主要性能要求

应根据 O 形圈的工作条件如介质、温度、压力、受力状态等进行胶料配方设计。用作静态密封的 O 形圈胶料,最关键的性能指标是耐介质性能和压缩永久变形。用作动态密封的 O 形圈,除了耐介质、压缩永久变形小之外,还要求胶料具有良好的抗撕裂性、耐磨性、耐热性和抗挤压性(有与工作压力相适应的硬度)。

二、配方设计要点

1. 胶种选择

一般根据 O 形圈的工作介质和工作温度来选择适用的胶种。工作介质为燃油、液压油、机油、润滑油等油类,工作温度在 150℃ 以下时,多选用丁腈橡胶;当使用温度高于 150℃ 时,可选用氢化丁腈橡胶、氟橡胶、氟硅橡胶等。工作介质为磷酸酯或过热水时,可选用乙丙橡胶;工作介质为酸、碱、盐等低浓度化学腐蚀性介质,且使用温度不超过 100℃ 时,可使天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶,而高浓度强腐蚀性介质应选用氟橡胶;高温热空气中使用的 O 形圈可选用硅橡胶。

2. 硫化体系

采用有机过氧化物(如 DCP)硫化的丁腈橡胶,具有压缩永久变形小,耐热、耐低温性能好,不易焦烧和贮存安全性好等优点,而其缺点是伸长率低,热撕裂性能差,硫化速度慢。为克服上述缺点,可选用低硫或无硫配合,也可采用 DCP-硫黄/促进剂的复合硫化

体系。常用的促进剂有 DM、CZ、TMTD、EZ 等。

3. 填充体系

一般根据工作压力来确定 O 形圈胶料的硬度:工作压力高则硬度也高,反之亦然。O 形圈胶料的邵尔 A 硬度,分为 60 ± 5 、 70 ± 5 、 80 ± 5 、 90 ± 5 四个级别。为满足 O 形圈不同硬度的要求,常用增加炭黑或减小炭黑用量的方法来实现。采用热裂炭黑或喷雾炭黑的胶料,压缩永久变形小、生热低、接触压力大,对 O 形圈的密封性能有利。但要获得邵尔 A 硬度为 90 ± 5 的高硬度胶料,则需要大量填充(120 质量份以上),将给混炼工艺带来困难,且会使胶料其他物理性能降低。因此,对于高硬度的 O 形圈胶料,可选用高耐磨炭黑或与其与半补强炭黑、细粒子热裂炭黑(FT)等并用。也可配以适量的增硬剂,如齐聚酯、甲基丙烯酸镁等。

4. 软化剂

在丁腈橡胶为基础的 O 形圈胶料中,最常用的增塑剂是癸二酸二丁酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯等酯类增塑剂。

5. 防老剂

应选用不易被工作介质抽出的防老剂,如反应型防老剂。常用的防老剂有防老剂 MB、RD、4010、4010NA 和防老剂 A、防老剂 D 等。

三、配方示例

丁腈橡胶 O 形圈胶料配方示例见表 6-1。

表 6-1

耐油 O 形圈胶料配方示例

单位:质量份

原材料	邵尔 A 硬度/度					
	45 ± 5	55 ± 5	65 ± 5	75 ± 5	85 ± 5	90 以上
NBR	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1	1	1	2	1
防老剂 RD	—	—	1	2	0.5	2

第六章 密封制品

原材料	邵尔 A 硬度/度					
	45 ± 5	55 ± 5	65 ± 5	75 ± 5	85 ± 5	90 以上
防老剂 MB	—	—	1	0.5	1.5	1
防老剂 OD	1.5	—	—	—	—	—
防老剂 NBC	—	—	—	0.5	—	—
防老剂 A	—	1.5	—	—	—	—
喷雾炭黑	—	—	40	—	50	—
FT	70	—	—	—	—	—
HAF	—	—	55	—	—	80
FEF	—	—	—	60	50	—
SRF	—	60	—	—	—	—
碳酸钙	10	—	—	—	—	—
齐聚酯	—	—	—	—	10	15
聚酯增塑剂	—	—	—	10	—	—
DOP	30	15	—	—	—	—
DBP	—	—	10	—	—	—
癸二酸二丁酯	—	—	15	—	—	—
DCP	—	—	2	—	2	1
促进剂 TMTD	1.5	2	—	2	—	—
促进剂 CZ	1.5	1	1.5	1.5	—	—
促进剂 DM	—	—	—	—	1.5	2
促进剂 EZ	—	—	—	—	1.5	—

原材料	邵尔 A 硬度/度					
	45 ± 5	55 ± 5	65 ± 5	75 ± 5	85 ± 5	90 以上
促进剂 M	—	—	0.5	—	—	—
DTDM	—	—	—	—	—	3
硫黄	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	—
合计	221.3	186.0	232.3	183.0	224.3	210.0

第二节 油封

一、主要性能要求

当油封的结构参数确定之后,油封材质则是影响其密封性能和使用寿命的重要因素。它直接影响油封的三个关键参数,即:油封唇部对轴的径向力、过盈量、唇部在接触区的接触面积。因此,对油封胶料的主要性能要求是:①与密封介质的化学稳定性好,胶料在密封介质中(主要是各种油类)不发生溶胀、硬化等现象,否则会使径向力降低,改变过盈量尺寸,导致密封失效。②具有良好的耐热性、耐磨性,摩擦系数要小,这对线速度较高的油封尤为重要。③具有适度的弹性,能适应轴的粗糙度和偏心度的变化,对动态偏心有较好跟随能力(随动性)。

二、配方设计要点

制造油封的胶种主要有丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶和硅橡胶。具体选用什么橡胶,视油的品种和工作温度而定。通常在一般的燃油、液压油、机油、无特殊添加剂的润滑油中,温度在 $-40 \sim +120^{\circ}\text{C}$ 时,可选用丁腈橡胶;在 $-20 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 的齿轮油中可选用丙烯酸酯橡胶;在 $-40 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 的各种油类和腐蚀性较大介质中可选用氟橡胶;在 $-100 \sim +250^{\circ}\text{C}$ 的高温、高速油封,可选用硅橡胶。无论使用哪一种橡胶作为油封的主体材料,都

会发生由于油的渗入而造成的膨胀和硫化胶中的配合剂被抽出而造成的收缩。若进入橡胶中的油比被抽出的组分多时,硫化胶就膨胀;反之收缩。收缩过大会使唇口和轴的过盈量减小,随动性下降。而膨胀过大,会改变油封的结构参数尺寸,使径向力下降,导致密封失效。因此,油封胶料在密封介质中的体积变化率应尽可能的减小。一般认为,微量的膨胀对油封的密封性能和使用寿命有利。

①硫化体系:丁腈橡胶宜选用低硫或无硫配合,或有效硫化体系与过氧化物组成的复合体系。丙烯酸酯橡胶常用硬脂酸钠、硬脂酸钾或两者并用作为硫化剂。氟橡胶一般采用3#硫化剂硫化,而对压缩永久变形要求较高的油封,可用双酚AF和苄基三苯基氯化磷硫化体系。硅橡胶仍使用过氧化物硫化。

②补强、填充体系:补强剂一般多选用中粒子热裂法炭黑、喷雾炭黑或与白炭黑、通用炭黑、半补强炭黑、高耐磨炭黑并用。为了降低油封胶料的摩擦系数,胶料中可配以适量的石墨粉、二硫化钼、氮化硅等自润滑材料作填充剂。

③增塑剂、防老剂:应选择不易被密封介质抽出的品种,如聚酯增塑剂、反应型防老剂,以保证油封尺寸的稳定性,不会造成过大的收缩,破坏油封的密封性能。

油封胶料配方示例见表6-2。

三、配方示例

油封胶料配方示例见表6-2。

表6-2

油封胶料配方示例

单位:质量份

原材料	NBR 油封	ACM 油封	FKM 油封	MVQ 油封
NBR(26)	100	—	—	—
ACM(AR-100)	—	100	—	—
FKM ^①	—	—	100	—
MVQ(110-2)	—	—	—	100
氧化锌	5	—	—	—
硬脂酸	1	1	—	—

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	NBR 油封	ACM 油封	FKM 油封	MVQ 油封
氧化镁	—	—	12	15
氧化钙	—	—	20	—
γ-氧化铁	—	—	—	5
防老剂 4010NA	1.5	—	—	—
防老剂 RD	1	—	—	—
防老剂 D	—	2	—	—
HAF	70	50	—	—
石墨粉	—	5	—	—
石英粉	—	—	—	10
喷雾炭黑	—	—	10	—
高抗撕白炭黑	—	—	—	50
癸二酸二丁酯	15	—	—	—
羟基硅油	—	—	—	5
促进剂 DM	1.5	—	—	—
促进剂 TMTD	1.5	—	—	—
硫黄	0.3	0.6	—	—
DCP	2	—	—	1.5
TAIC	—	—	—	5
硬脂酸钠	—	6	—	—
硬脂酸钾	—	0.6	—	—
3# 硫化剂	—	—	2.5	—
合计	198.8	165.2	144.5	191.5

①FKM(26B)85%(相对分子质量为20万),FKM(26A)15%(相对分子质量为10万)。

②异氰尿酸三烯丙酯,为共交联剂。

第三节 制动皮碗

一、主要性能要求

①应具有良好的耐制动液(醇型制动液、矿物油、合成油)的性能,使用中不发生溶胀,不产生沉淀和有害金属,对金属配件无腐蚀性。②具有较好的耐热性和耐寒性,在 -50°C ~ 120°C 能正常工作。③弹性好,压缩永久变形小,耐磨性好,以保证制动皮碗能迅速的传递压力并具有良好的密封性能。

二、配方设计要点

常温下在醇型制动液中使用的制动皮碗,可以采用天然橡胶作主体材料。用硫黄、促进剂硫化体系硫化。用半补强炭黑或与其他炭黑及填料并用,炭黑用量一般不超过30质量份。配方中尽量不用软化剂。在高温合成油中工作的制动皮碗,可选用过氧化物或低硫配合的三元乙丙橡胶,在以石油基矿物油为基础的矿物油型制动液中工作的制动皮碗,一般选用低丙烯腈含量的丁腈橡胶NB-18作主体材料,以保证胶料具有较低的脆性温度。采用过氧化物或低硫配合的硫化体系,以提高胶料的耐热性和弹性。

三、配方示例

制动皮碗胶料配方示例见表6-3。

表6-3 制动皮碗胶料配方示例 单位:质量份

原材料	醇型制动液	矿物油制动液	合成制动液
NR	100	—	—
NBR-18	—	100	—
EPDM(EPT3037)	—	—	100
氧化锌	35	5	5

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	醇型制动液	矿物油制动液	合成制动液
硬脂酸	2.5	1	1
防老剂 D	1	—	—
防老剂 MB	1	1	1
防老剂 RD	—	—	1
防老剂 4010NA	—	1.5	—
槽法炭黑	10	—	—
SRF	20	—	—
HAF	—	75	—
N285	—	—	50
轻质碳酸钙	30	—	—
DBP	1.5	—	—
癸二酸二丁酯	—	15	—
聚丁烯	—	—	10
促进剂 DM	0.9	1.5	—
促进剂 CZ	0.7	—	—
促进剂 TMTD	0.2	1.5	—
硫黄	1.2	0.3	0.1
助交联剂 TMPT ^①	—	—	1.5
DCP	—	2	5.5
合计	204.0	203.8	175.1

①三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

第四节 橡胶密封条

一、主要性能要求

橡胶密封条主要用于密封车辆及建筑物门窗,所用的胶料必须具有:①优异的耐天候老化、耐臭氧老化性能,以保证密封条有较长的使用寿命。②压缩永久变形小、耐寒性好,以保证密封条在 $-50\sim+70^{\circ}\text{C}$ 下,具有良好的密封性能。③胶料的压出工艺性能要好。

二、配方设计要点

①胶种的选择:一般选用耐老化、耐臭氧老化性能好的三元乙丙橡胶和氯丁橡胶。三元乙丙橡胶密封条的使用寿命最长,一般可达10年以上。为降低材料成本、改善加工工艺性能,可采用三元乙丙橡胶或氯丁橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶等并用。近年来开发的高聚合度聚氯乙烯热塑性弹性体,也是制造门窗密封条较好的材料,国内外已大量使用。

②防护体系:采用防老剂和抗氧剂并用效果较好,例如防老剂4010NA和RD、AW并用,再配以适量的物理防老剂石蜡,以提高其抗臭氧老化性能。

③增塑剂:应选用不易挥发、不易迁移的品种。一般在乙丙橡胶中选用石蜡油、环烷油,氯丁橡胶则选用变压器油。为增加胶条挺性、改善外观质量,可适量加入油膏和低分子量聚乙烯。

④特殊助剂:在实心胶条胶料配方中,常加入5~10质量份吸水剂氧化钙,其粒度要在400目以上,且先与油类制成膏状物加入胶料。

三、配方示例

橡胶密封条胶料配方示例见表6-4。

第六篇 橡胶制品配方设计

表 6-4

橡胶密封条胶料配方示例

单位:质量份

原材料	实心密封条			原材料	海绵密封条	
	蒸汽硫化	微波硫化	注压硫化		微波、热空气硫化	盐浴硫化
EPDM (Dutral Ter4048)	70	100	85	EPDM(Dutral Ter 9049) 氧化锌	100	100
充油 EPDM (Dutral Tea4533)	60	—	15	硬脂酸 氧化钙(80%)	5 1	5 1
氧化锌	—	—	—	油酸酰胺	4	4
硬脂酸	5	5	5	FFP	4	—
氧化钙	1	1	1	MT	50	75
FFP	—	4.5	—	轻质碳酸钙	40	—
SRF	130	120	100	聚乙二醇	20	—
超细滑石粉	60	30	—	环烷油	—	3.5
重质碳酸钙	20	—	—	石蜡油	65	—
轻质碳酸钙	50	—	—	发泡剂 AC	—	75
石蜡油	—	—	8	发泡剂 OBSH	3	2.3
聚乙二醇	100	100	85	发泡剂 CZ	2	1.9
促进剂 BZ	—	5	—	促进剂 M	1.5	—
促进剂 M	3	—	—	促进剂 TEL	—	1.4
促进剂 ZDC	0.7	1	0.5	促进剂 TMTD	1.5	0.5
促进剂 TMTD	—	—	1.2	促进剂 BZ	2	1
DTDM	—	1.1	0.5	促进剂 ZDC	—	—
硫黄	—	2.5	1.5	促进剂 TRA	1	1.4
	2	0.8	0.5	促进剂 D	—	—
				硫黄	1.3	0.5
合计	501.7	370.9	303.2	合计	301.3	273.9

第七章 减震橡胶制品

第一节 橡胶减震器

一、主要性能要求

①具有一定的动态阻尼性能,以提供良好的减震效果。②与各种金属有良好的粘合性,粘合强度高。③适宜的弹性模量,尽可能地减小硫化胶的蠕变。④良好的耐疲劳、耐动态老化性能。

二、配方设计要点及配方示例

一般的通用橡胶减震器,可选用天然橡胶或天然橡胶与顺丁橡胶并用作为主体材料;要求耐天候老化的,可选用氯丁橡胶;要求耐油的,选用丁腈橡胶、氯醇橡胶;要求阻尼大的,选用丁基橡胶或氯化丁基橡胶。其他配合体系请参阅第三章减震橡胶部分。其胶料配方示例见表 7-1。

表 7-1

汽车橡胶减震器胶料配方示例

单位:质量份

原材料	汽车橡胶弹簧	轿车底盘弹簧座减震器	发动机底座
NR	100	70	—
CR	—	30	—
CHR	—	—	100
氧化锌	10	5	5

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	汽车橡胶弹簧	轿车底盘弹簧座减震器	发动机底座
氧化镁	—	4	0.5
硬脂酸	1.5	1.5	—
石蜡	1	1	—
防老剂 D	1	1.5	—
防老剂 4010NA	1	1.5	—
HAF	25	—	45
GPF	18	35	—
MT	—	—	15
松焦油	6	—	—
DBP	—	3.7	—
石蜡油	—	—	15
促进剂 CZ	0.5	0.8	—
促进剂 TMTD	0.1	—	1
促进剂 DM	—	1.2	1
促进剂 NA-22	—	0.5	—
硫 黄	2.5	1.5	2
合 计	166.6	157.2	184.5

第二节 橡胶空气弹簧

橡胶空气弹簧的基本结构与无内胎轮胎相似,由外层胶、帘布层、内层胶和钢丝圈组成。各层胶料的主要性能要求为:①外层胶要求耐屈挠、耐天候老化和臭氧老化,有较高的定伸应力,与帘线的粘着强度高。一般采用天然橡胶和氯丁橡胶并用。②帘布层胶要求耐屈挠,与帘布粘着力高。通常采用天然橡胶。③内层胶要求透气性小,与帘布的附着强度高,耐老化性能好。

橡胶空气弹簧各部件胶料配方见表 7-2。

表 7-2

橡胶空气弹簧胶料配方示例

单位:质量份

原材料	囊式橡胶空气弹簧			膜式橡胶空气弹簧			
	外层胶	内层胶	帘布胶	内外层胶	帘布胶	三角胶	钢丝胶
NR	50	100	100	50	100	100	100
CR	50	—	—	BR50	—	—	—
氧化锌	5	10	25	3	5	10	5
硬脂酸	1.5	2	2	3	1.5	1.5	3.5
氧化镁	3	—	—	—	—	—	—
防老剂 A	1	1	0.75	—	1	—	—
防老剂 D	1	0.5	0.75	1	1.5	1.1	—
防老剂 H	—	—	—	0.35	—	—	—
防老剂 4010	—	—	—	1	—	—	—
防老剂 MB	—	—	—	—	—	0.3	—
防老剂 AW	—	—	—	—	—	0.6	—

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	囊式橡胶空气弹簧			膜式橡胶空气弹簧			
	外层胶	内层胶	帘布胶	内外层胶	帘布胶	三角胶	钢丝胶
松香	1	—	—	—	—	—	3.5
古马隆树脂	—	—	—	—	—	—	4
槽法炭黑	15.75	—	—	—	—	—	—
SRF	15.75	40	15	25	30	35	80
HAF	—	—	—	25	—	20	—
轻质碳酸钙	—	—	—	—	—	—	40
硫酸钡	—	—	—	—	—	—	140
黑油膏	2.5	—	—	—	—	—	—
松焦油	—	1	1.5	—	1	—	—
三线油	—	—	—	6	—	—	—
石蜡	1	—	—	1	—	—	—
促进剂 M	0.5	0.5	—	—	0.5	0.7	—
促进剂 DM	—	—	1	—	0.4	—	—
促进剂 TMTD	—	0.05	0.04	—	0.03	—	—
促进剂 NOBS	—	—	—	0.8	—	—	—
硫黄	1.5	2.5	2.5	1.7	2.5	3.5	7
合 计	149.5	157.55	148.54	167.85	143.43	172.7	383.0

第八章 胶板及防水卷材

第一节 普通胶板

普通胶板的使用温度一般为 $-30 \sim +60^{\circ}\text{C}$,胶料性能要求不高 ,但必须符合相应的标准要求。胶料应具有良好的工艺性能。通常采用天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、再生胶并用作主体材料 ,含胶率一般在 30% 左右。为降低材料成本 ,常采用密度大而价廉的无机填料如重晶石粉等作填充剂。

第二节 特种胶板

包括耐油胶板、耐酸碱胶板、耐热胶板、绝缘胶板、导电胶板等。其配方设计参阅第三章有关部分。

各种胶板的胶料配方示例见表 8-1。

表 8-1

各种胶板胶料配方示例

单位 :质量份

原材料	普通胶板	耐酸碱胶板	耐油胶板	耐热胶板	绝缘胶板	导电胶板
NR	40	100	—	—	70	100
SBR	40	—	—	—	30	—
NBR	—	—	100	—	—	—
EPDM	—	—	—	100	—	—
再生胶	40	100	—	—	—	—
氧化锌	5	7	5	—	5	3

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	普通胶板	耐酸碱胶板	耐油胶板	耐热胶板	绝缘胶板	导电胶板
硬脂酸	2	2.5	1.6	—	1.5	2
防老剂 D	1	1	1	1 ^②	2	1.5
石蜡	1	5	1	—	2	—
HAF	—	40	25	—	—	—
SRF	30	—	25	80	—	—
乙炔炭黑	—	—	—	—	—	55
重晶石粉	103	232.2	—	—	—	—
陶土	—	—	—	—	60	—
轻质碳酸钙	60	—	35	—	80	—
石蜡油	—	—	—	40	—	—
40# 机油	—	—	—	—	5	10
重油	6	—	—	—	—	—
沥青	—	—	—	—	2	—
古马隆	—	—	10	—	—	—
DBP	—	—	10	—	—	—
石膏	—	8	20	—	—	—
酞菁绿	—	—	—	—	1.5	—
促进剂 M	1.5	0.7	—	—	—	—
促进剂 D	1	0.5	—	—	—	—
促进剂 CZ	—	—	—	—	1	—
促进剂 TMTD	—	0.1	—	—	0.1	2
促进剂 DM	—	—	0.8	—	—	—
DCR(40%)	—	—	—	7	—	—
TAC(75%)	—	—	—	1.3	—	—
硫 黄	2.5	3	2.5	—	2	—
合 计	333.0	500.0	236.9	229.3	262.1	173.5

①耐热等级 150℃。

②为防老剂 445(Naugard 445)。

第三节 防水卷材

一、主要性能要求

- ①具有优异的耐天候老化、臭氧老化和热老化性能,并对酸、碱和微生物的腐蚀有一定的抗耐性。
- ②能抗水的浸润与渗透,吸湿性小,不透水。
- ③对温度适应性强,在 $-50 \sim +60^{\circ}\text{C}$ 内,具有对温度变化的稳定性。
- ④有一定的强度、延伸性、抗撕裂性及柔韧性。
- ⑤能与水泥等建筑材料粘结,并能冷施工,无污染。
- ⑥工艺性能好,使用寿命长。

二、配方设计要点

(1)胶种的选择 主要有三元乙丙橡胶,丁基橡胶,三元乙丙橡胶与丁基橡胶并用,氯化聚乙烯,丁基橡胶与丁基再生胶并用,三元乙丙橡胶与丁基再生胶并用等。具体选择哪一种,视性能要求和成本而定。一般高性能要求的防水卷材可采用三元乙丙橡胶与丁基橡胶并用。

(2)硫化体系 三元乙丙橡胶/丁基橡胶(70:30)并用胶,可用传统硫化体系、有效硫化体系、树脂硫化、过氧化物硫化、醌类硫化。前三种硫化速度缓慢,不适合大规模生产;过氧化物硫化虽然耐热性好、压缩永久变形小,但抗撕裂性差,且产品有味,醌类硫化速度快、效果好,但成本高。因此,一般选用硫黄加超促进剂,以噻唑类作辅助促进剂的硫化体系,硫化胶具有优良的物理性能。

(3)其他配合体系 补强剂选用半补强炭黑和高耐磨炭黑并用。填充剂可选用轻质碳酸钙和滑石粉等。软化剂选用环烷油、石蜡油等。配方中常常加入吸水剂氧化钙,5~10质量份。一般在乙丙橡胶为主的卷材胶料中,可以不加防老剂。

三、配方示例

常用防水卷材的胶料配方示例见表 8-2。

表 8-2

防水卷材胶料配方示例

单位:质量份

原材料	EPDM	EPDM/IIR	IIR	IIR/IIR 再生胶	CPE/SBR
EPDM	100	70	—	—	—
IIR	—	30	100	80	—
CPE	—	—	—	—	60
SBR	—	—	—	—	40
IIR 再生胶	—	—	—	37	—
氧化锌	5	5	5	5	3
硬脂酸	1	2	1	2	1.5
氧化镁	—	—	—	—	8
石蜡	—	—	3	—	1.5
防老剂	2.5	—	1	2	3
HAF	—	—	40	20	25
SRF	—	50	30	—	35
FEF	100	—	—	—	—
FT	—	—	—	75	—
白炭黑	20	30	—	—	—
陶土	70	—	—	—	—
碳酸钙	—	20	5	—	55

第八章 胶板及防水卷材

原材料	EPDM	EPDM/IIR	IIR	IIR/IIR 再生胶	CPE/SBR
石蜡油	100	30	6	—	—
环烷油	—	—	—	5	—
DOP	—	—	—	—	15
三线油	—	—	—	—	10
凡士林	10	—	—	—	—
促进剂 M	—	0.5	1	0.5	—
促进剂 DM	1.5	—	—	—	1
促进剂 TMTD	—	1.5	1	1.3	—
促进剂 BZ	1.5	—	—	—	—
促进剂 PZ	—	1.5	—	—	—
促进剂 NA-22	0.7	—	—	—	1.4
促进剂 TEL	—	—	1	—	—
促进剂 TMTM	0.8	—	—	—	—
硫黄	0.6	1.5	1.5	1.5	0.8
合计	413.6	242.0	195.5	229.3	260.2

第九章 防腐橡胶衬里

防腐衬里按其结构可分为单层硬质胶衬里、硬—软双层衬里和软—硬—软叠层衬里。前两者存在硬质胶因环境温度骤变而产生开裂的问题。软—硬—软叠层结构则综合了软质胶和硬质胶的优点,弥补了各自的不足,是目前世界上较为先进的衬胶技术,其各层胶料的主要性能要求和配方设计要点如下。

第一节 主要性能要求

一、内层软质胶

它能缓冲罐体受温度影响(热胀冷缩)而产生的应力应变,承受较大的弹性变形和塑性变形,具有与罐体一致的变形功能,并能缓冲对罐体的撞击和振动,不把因罐体温度变化产生的应力传给硬质胶层,保护硬质胶不发生脆性破坏。因此要求胶料:①硬度低(邵尔 A 硬度 30~50 度),扯断伸长率大(500%以上),具有良好的热胀冷缩性能;②耐介质性能优良;③胶层致密性高,孔隙率 $< 5\%$,防渗透效果好;④与钢板、硬质胶粘接性良好;⑤压延、压出工艺性能好,衬胶时易于贴合、压实。

二、硬质胶层

主要是发挥其耐介质性能,防渗透的功能,要求胶料具有如下特性:①胶层密实、孔隙率小,防渗透性好;②耐介质性能优良;③压出工艺性能好,胶板平整;④胶料电阻率高,适合常规电火花检验;⑤抗冲击强度、抗折断强度高,不易发生脆裂。

三、外层软质胶

除上述内层软质胶要求外,还有保护中间硬质胶的作用,要求耐磨性好,能经受介质

中固体颗粒的长期磨损,以延长衬里的使用寿命。此外根据衬里的特殊使用条件,如介质在衬里表面沉积和粘垢,可将外层软质胶做成兼有防止粘附污垢等特殊作用的表层。

第二节 配方设计要点

通用的软—硬—软叠层衬里胶料,多采用天然橡胶或与部分丁苯橡胶并用。硫化体系多采用配合量较高的超促进剂,如选用 5~8 质量份 TMTD 与适量硫黄或再并用部分促进剂 D 作为硫化体系。采用 TMTM 代替 TMTD,可以改善胶料的焦烧性能,有利于工艺操作。采用二硫代氨基甲酸盐类促进剂,如促进剂 ZDC,也可在低于 100℃ 的温度下迅速定型硫化。

由于硬质胶在硫化阶段开始后,放热反应激烈,所以配方设计时要考虑到胶料应有良好的导热性。此外,各胶层的硫化速度、硫化程度应当协调、匹配。

为提高胶层的致密性,应选用挥发分较低的配合剂。为消除水分对硫化胶性能的影响,可在配方加入适量的吸湿剂(细粒子氧化钙),用量为 5~10 质量份,这对于常压下用热水或热空气硫化的胶料,消除微孔现象是一种行之有效的方法。

防老剂可采用仿老剂 A、D,与石蜡并用。填充剂选用硫酸钡、滑石粉等并用。用沥青、钙基酯作增塑剂。采用三氧化二铁、松香等作增粘剂。

对于室温硫化的橡胶衬里,配合技术的关键是硫化体系。例如天然橡胶室温硫化衬里,可选用超促进剂 TMTD、PX、NC、DIP 等与促进剂 M 并用。超促进剂用量可根据季节温度、现场距离、用户要求予以选择。

对于耐热、耐腐蚀性能和施工性能等都较好的卤化丁基橡胶室温硫化防腐衬里,可选用低粘度的、不饱和度高的溴化丁基橡胶(如 Polysar 的溴化丁基橡胶 2030)为主体材料。选用高用量的惰性填料(如重晶石粉)和高结构的快压出炭黑作为填充补强剂。用 Pb_3O_4 (红铅)代替氧化锌作活性剂。采用促进剂 ETU(亚乙基硫脲)和硫化剂 Vulkacit 576 作硫化剂。

第三节 配方示例

防腐衬里胶料配方示例见表 9-1。

表 9-1

不同防腐橡胶衬里胶料配方示例

单位:质量份

原材料	加压蒸汽硫化			常压低温硫化		室温(自然)硫化		
	硬质胶	半硬质胶	软质胶	硬质胶	软质胶	NR	CR	BIIR
NR	30	100	100	50	100	100	—	—
SBR	70	—	—	50	—	—	—	—
CR	—	—	—	—	—	—	100	—
BIIR	—	—	—	—	—	—	—	100
再生胶	—	20	—	—	—	—	—	—
氧化锌	—	5	5	7	5	5	—	—
硬脂酸	—	—	1	2	1	1	0.5	—
氧化镁	2	—	3	7	—	—	—	—
防老剂 A	—	0.5	—	—	—	—	—	—
防老剂 D	—	0.5	2.5	2	—	2	—	—
石蜡	—	0.2	2.5	—	—	—	—	—
氧化钙	—	—	—	—	—	2	—	—
红铅	—	—	—	—	—	—	20	10
HAF	—	7.5	15	45	45	40	—	—
SRF	—	—	—	45	45	—	30	—
喷雾炭黑	5	—	—	—	—	—	—	—

第九章 防腐橡胶衬里

原材料	加压蒸汽硫化			常压低温硫化		室温(自然)硫化		
	硬质胶	半硬质胶	软质胶	硬质胶	软质胶	NR	CR	BIIR
滑石粉	70	10	40	—	—	40	—	—
FEF	—	—	—	—	—	—	—	40
硫酸钡	—	40	—	—	—	—	—	—
重晶石粉	—	—	50	—	—	—	—	75
白泥粉	—	50	—	—	—	—	—	—
芳烃油	—	—	—	—	—	—	12	—
松焦油	1	—	—	—	—	—	—	—
DBP	—	—	—	—	—	—	1.5	—
机油	—	—	—	2.5	—	—	—	—
沥青	—	20	4	2.5	5	—	—	—
凡士林	—	—	—	—	—	7	—	8
钙基酯	—	4	—	—	—	—	10	—
古马隆	—	—	2	—	—	5	5	—
水杨酸	—	0.3	—	—	—	—	—	—
促进剂 D	1	2	1	3	3	—	—	—
促进剂 DM	—	0.8	—	—	—	—	—	—
促进剂 TMTD	—	—	—	7	2	1	—	—
促进剂 M	—	—	—	—	—	1	—	—
促进剂 PX	—	—	—	—	—	1	—	—
促进剂 ETU	—	—	—	—	—	—	—	2

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	加压蒸汽硫化			常压低温硫化		室温(自然)硫化		
	硬质胶	半硬质胶	软质胶	硬质胶	软质胶	NR	CR	BIIR
促进剂 CA	—	—	—	—	—	变量	2	—
促进剂 NC	—	—	—	—	—	变量	—	—
Vulkacit 576	—	—	—	—	—	—	2	2
硫黄	43	25	4	35	0.5	1.8	—	—
合 计	222	285.8	230	258.0	206.5		183.0	237

橡胶衬里用胶浆胶料配方示例见表 9-2。

表 9-2

各种橡胶衬里与金属粘合用胶浆胶料配方示例

单位:质量份

原材料	加压蒸汽硫化胶浆		常压低温硫化胶浆		室温硫化胶浆
	硬质、半硬质	软质	硬质	软质	软质
NR	100	100	100	100	—
CR	—	—	—	—	100
氧化锌	5	—	140	—	10
硬脂酸	0.5	—	—	—	—
氧化镁	—	—	10	—	10
一氧化铅	—	5	—	4	—
氧化铁红	20	20	—	80	—
防老剂 A	0.5	—	—	—	—
防老剂 D	0.5	—	—	—	—
轻质碳酸钙	50	—	—	20	—
陶土	—	—	20	—	—

第九章 防腐橡胶衬里

原材料	加压蒸汽硫化胶浆		常压低温硫化胶浆		室温硫化胶浆
	硬质、半硬质	软质	硬质	软质	软质
硫酸钡	—	100	—	—	—
钙基酯	0.8	—	—	—	—
松香	2	0.5	—	1	—
促进剂 DM	0.5	—	—	—	—
促进剂 D	1.2	—	—	—	—
促进剂 TMTD	—	—	5	—	—
水杨酸	0.2	—	—	—	—
醋酸钠	—	—	—	—	0.2
2402 树脂	—	—	—	—	85
硫黄	25	39	20	40	—
合计	206.2	264.5	295	245	205.2

第十章 胶 辊

第一节 造纸胶辊

造纸胶辊是一种直径大、胶层厚的大型厚壁制品,胶层厚度一般都在 25mm 以上。不同用途的造纸胶辊对胶层硬度都有一定的要求,而且对硬度的要求很严格。其胶料的主要性能要求和配方设计要点如下:

一、主要性能要求

①与金属辊芯的粘性好;②胶料导热性好,硫化平坦区长,硫化过程中不易产生返原现象而造成物性下降;③严格控制胶料的硬度,使之达到规定的指标。

二、配方设计要点

造纸胶辊一般选用天然橡胶或与其与丁苯橡胶、顺丁橡胶并用,近年来还开发出橡、塑共混和聚氨酯浇注胶辊。在以天然橡胶为主并用的胶料中,硫化体系采用传统的硫黄、促进剂硫化体系,促进剂选用 DM、CZ、NOBS 较好。为增加胶料导热性,氧化锌的用量可增至 40~50 质量份。胶料的硬度主要是通过填料、软化剂、硫黄三者的用量来加以调整。通常邵尔 A 硬度在 60 度以下的低硬度胶辊,靠增加软化剂的用量将硬度调低;在 60 度以上至 90 度以下,可通过增加炭黑等填料的用量来调高硬度。但炭黑等填料的用量超过 70 质量份时,会使胶料的自粘性降低,造成胶片贴合困难、容易脱层。用增加硫黄用量提高硬度的方法比较方便,可使硫化胶硬度达到 90 度以上,而且胶料柔软、自粘性好、贴合成型工艺性能好,缺点是耐热性差。制造 80~90 度的压榨胶辊和真空胶辊时,可配以 5~7.5 质量份硫黄,然后再调整炭黑用量,达到所需硬度。如制造硬度较高(95~100 度)的

第十章 胶 辊

案辊、毛布导辊时,因不需承受较大的压力,弹性要求也不高,可采用增加硫黄用量的方法,将硬度调上去。造纸胶辊胶料配方示例见表 10-1。

表 10-1

造纸胶辊胶料配方示例

单位:质量份

原材料	邵尔 A 硬度/度							
	35	65	70	75	80	85	90	95
NR	100	50	100	70	100	100	100	100
SBR	—	25	—	—	—	—	—	—
BR	—	25	—	30	—	—	—	—
氧化锌	10	16	40	50	20	50	50	50
硬脂酸	1	2	2	2	3	2	2	2
氧化铁	16	—	—	—	—	—	—	—
防老剂 A	—	—	1	—	—	1	1	1
防老剂 D	1.5	1.5	1.2	1.2	2	1	1	1
防老剂 MB	—	—	—	1	—	—	—	—
HAF	—	40	30	—	—	40	40	40
轻质碳酸钙	37	24	52	52	25.8	20	20	25
白炭黑	—	—	—	—	55	—	—	—
碳酸镁	12	24	20	25	—	25	25	25
钛白粉	—	—	—	20	—	—	—	—
立德粉	—	16	—	—	20	—	—	—
氧化镁	—	—	—	—	10	—	—	—
松焦油	—	4	3	—	—	3	5	5
黑油膏	28	—	—	—	—	—	—	—
白油膏	16	—	—	—	—	—	—	—
40# 机油	—	—	—	7	—	—	—	—
促进剂 CZ	—	—	0.6	0.6	—	—	—	—
促进剂 DM	—	1	0.2	0.2	0.4	1	—	—
促进剂 M	1	—	—	—	0.3	—	—	—
促进剂 D	—	—	—	—	—	—	1	1
硫黄	5	3.5	5	7	13.5	13	15	22
合 计	227.5	232.0	255.0	266.0	250.0	256.0	260.0	272.0

第二节 印染胶辊

印染胶辊在印染机械中作印花、轧染、轧液、导布之用。一般主动辊要求高硬度(邵尔 A 98~100度),不需要弹性;被动辊的硬度一般在 70~85 度(邵尔 A),要求具有弹性。其中印花机承压辊对硬度的分差要求严格,硬度过高和过低都会造成套色不准和崩花等现象。要求胶料耐酸、碱,与金属辊芯粘合强度大,硬度准确均一,耐老化性能好。使用胶种主要有 NR 以及 NR 与 SBR、聚乙烯并用,耐油性印染胶辊一般选用 CR 或 NBR。其他配合体系与造纸胶辊相近。胶料配方示例见表 10-2。

表 10-2

印染、砮谷、印刷胶辊胶料配方示例

单位:质量份

原材料	印染胶辊		砮谷胶辊 (邵尔 A 硬度 84 度)	原材料	印刷胶辊	
	耐酸碱性	耐油性			邵尔 A 硬度 20~25 度	邵尔 A 硬度 22 度
NR	80	—	—	NBR(26)	100	—
SBR(1502)	—	—	100	NBR/PVC 共混胶 ^①	—	280
CR(WRT)	—	100	—	氧化锌	5	3
LDPE	20	—	—	硬脂酸	1.5	1
氧化锌	5	5	7	防老剂 A	1	—
硬脂酸	1.8	0.5	1	防老剂 ^②	—	1
氧化镁	15	4	—	白炭黑	—	10
防老剂 D	1	—	—	轻质碳酸钙	10.5	—
防老剂 4010	1.5	—	—	钛白粉	—	5
防老剂 RD	—	—	0.5	氧化铁	5	—
防老剂 AP	—	2	—	DOP	60	—

第十章 胶 辊

原材料	印染胶辊		苍谷胶辊 (邵尔 A 硬度 84 度)	原材料	印刷胶辊	
	耐酸碱性	耐油性			邵尔 A 硬度 20 ~ 25 度	邵尔 A 硬度 22 度
白炭黑	33	60	80	液体古马隆	11	—
二甘醇	—	—	2	白油膏	40	25
硫酸钡	28	—	—	聚酯增塑剂 ^③	—	40
碳酸钙	25	80	—	促进剂 M	1	—
钛白粉	—	5	5	促进剂 DM	1	1
DBP	10	—	—	促进剂 TMTD	—	1
变压器油	—	3	—	促进剂 TETD	—	1
环烷油	—	—	4	DTDM	—	1.5
松焦油	8	—	—	硫黄	3	0.5
古马隆树脂	15	5	4			
促进剂 DM	1.2	—	—			
促进剂 CZ	0.6	—	1			
促进剂 NA - 22	—	0.5	—			
硫黄	12	0.5	5			
合 计	257.1	265.5	209.5	合 计	239.0	370.0

① NBR/PVC/DOP = 100/60/120。

② 为二苯胺与二异丁烯反应产物。

③ Paraplex G - 25 ,癸二酸丙二醇聚酯。

第三节 印刷胶辊

印刷胶辊的主要性能要求是：硬度低（邵尔 A 20~40 度）、耐油性好、生热小、易清洗、表面性能好，具有一定的吸附和传递油墨的性能。所使用的胶种主要是丁腈橡胶或丁腈橡胶/聚氯乙烯共混胶。为降低胶料硬度，需加入大量的软化剂、增塑剂如油膏、DBP、DOP 等，但填充剂用量不宜过多，硫磺用量也不宜过大，否则会使胶料硬度增加。低硬度印刷胶辊胶料配方设计中，必须充分注意胶料的加工工艺性能，如混炼、成型以及与辊芯的粘合性等。胶料配方示例见表 5-34。

第四节 砻谷胶辊

又称磨米胶辊。要求辊面胶具有良好的耐磨性、耐热性、抗撕裂性和适宜的硬度。硬度（邵尔 A）在 75 度以下时，胶质软，稻谷的脱壳效率低。硬度过高在 90 度以上时，虽然脱壳容易，但易将米磨碎，一般情况下，以 80~90 度为宜。

砻谷胶辊的胶层厚度较大（约 32mm），工作过程中磨损大、生热大，所以选择耐磨、耐热较好的丁苯橡胶作主体材料较为适宜。硫化速度不宜过快，以防胶层中部欠硫，可选用 DM 或 CZ 作促进剂，DM 用量 1 质量份左右，硫磺用量 5 质量份左右，以保证胶料所需之硬度。炭黑用量不宜过大，一般不超过 80 质量份。最好选用白炭黑作补强剂，制造白色或浅色的砻谷胶辊，以提高大米的色泽要求。此外胶料配方中还应配以适量的树脂和松焦油，以增加胶料的粘着性。胶料配方示例见表 10-2。

第十一章 纺织橡胶制品

纺织橡胶制品中,最有代表性的制品是:橡胶牵伸皮圈、皮辊、织机皮结、压浆辊、自捻纺搓捻辊等。其中以皮圈、皮辊的技术要求高、难度大,对纺纱质量影响大。

第一节 纺纱橡胶皮圈

一、主要性能要求

①皮圈表面具有适当的摩擦系数。外层表面的摩擦系数为0.25左右,内层表面摩擦系数更小。

②伸长率低,且伸长均匀。

③具有良好的耐磨性。皮圈外层直接与纤维摩擦,尤其在纺合成纤维、羊毛及中长纤维时,其耐磨性要求更高。皮圈内层在一定负荷下与金属皮圈销及罗拉进行滑动摩擦和滚动摩擦,因此内层胶也要有很好的耐磨性。

④必须具有适当的硬度和弹性。外层胶为伸张层,与纤维直接接触,要求硬度较低,弹性较好,光洁柔软。内层为压缩层,与罗拉辊、皮圈销直接接触,弹性可较低,硬度可较高,表面应光滑。

⑤耐曲挠龟裂性能好。在臭氧的作用下,皮圈反复屈挠,易产生早期龟裂。

⑥耐油、耐污染。特别是纺制合成纤维、苧麻纤维、羊毛时,其油剂和毛油容易玷污皮圈表面。

⑦有良好的抗静电性能和吸湿放湿性能,以防皮圈与纤维摩擦产生静电积聚,造成皮圈表面积花、绕花、飞花、飞毛等现象。

二、配方设计要点

1. 胶种的选择

通常选用极性较大、体积电阻率和表面电阻率较小、耐油和耐磨性能都比较好的丁腈橡胶,作为纺纱皮圈的主体材料。但单独使用丁腈橡胶,耐臭氧老化性能差,易产生早期龟裂,使用寿命短。因此采用丁腈橡胶和聚氯乙烯、氯醋树脂、氯磺化聚乙烯等并用。含胶率一般控制 50% 左右,以保证其弹性和耐曲挠性能。

2. 补强填充体系

为防止纱线污染,一般皮圈都是浅色的。常用的浅色补强填充剂有白炭黑、钛白粉、碳酸钙、陶土、碳酸镁等。白炭黑的补强效果最好,用量在 30~55 质量份。使用白炭黑时应注意选择适用的品种,并配以适量的硅烷偶联剂(如 Si-69、KH-550、KH-590)或活性剂(如二甘醇等)。

3. 防护体系

在皮圈胶料配方中加入防老剂 4010NA 和防老剂 D、AW 并用的耐臭氧、耐曲挠的防老体系,这在不提高氯醋树脂含量的情况下,对延长皮圈使用寿命有较好的效果。但应注意对浅色皮圈的污染性。此外还应配以适量的热稳定剂,如硬脂酸钡、硬脂酸镉等。

4. 硫化体系

选用通用的硫黄、促进剂硫化体系。促进剂可采用 DM 和 D 并用体系,硫黄用量一般为 2~3 质量份。

5. 增塑剂的选择

增塑剂一般选用酯类增塑剂如苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯等,用量不宜过多,一般在 10 质量份以下。采用少量的醋酸乙烯作为丁腈橡胶与氯醋树脂并用体系的增塑剂时,能降低并用时的熔融粘度,使树脂的极性、溶解度参数更接近丁腈橡胶,相容性更好。但醋酸乙烯用量过高,则有损皮圈的耐油性能,使摩擦系数上升,皮圈发涩,不利于纺纱。

6. 抗静电剂

为改善皮圈的抗静电性能,减少静电积聚,提高皮圈的抗绕花性能,配方中应配以适

量的抗静电剂,如抗静电剂 SN、TM、PES、乙炔炭黑等。

三、配方示例

纺纱皮圈胶料配方如表 11-1 所示。

表 11-1

纺纱皮圈胶料配方示例

单位:质量份

原材料	NBR/氯醋树脂		NBP/PVC 树脂	
	外层	内层	外层	内层
NBR(26)	100	100	100	100
氯醋树脂	30	35	—	—
PVC 树脂	—	—	33	33
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 D	1.75	1.75	1	1
硬脂酸钡	0.5	0.5	0.6	0.6
月桂酸二丁基锡	1	1	0.9	0.9
白炭黑	50	50	50	55
钛白粉	5	5	5	5
苯二甲酸二丁酯	3	4	9.5	3.5
磷酸三甲苯酯	9	3	—	—
抗静电剂	0.15	0.025	—	—
着色剂	0.25	0.1	0.05	0.2
促进剂 DM	1.75	1.75	3	3
促进剂 D	0.5	0.5	—	—
硫黄	2.75	2.75	2.5	2.5
合计	212.15	211.88	212.05	211.2

第二节 纺织皮辊

按纺纱的纤维分,皮辊可分为棉纺皮辊、化纤皮辊、毛纺皮辊、蓆纺皮辊和绢纺皮辊。

虽然对各种胶辊的要求不尽相同,但都有下述基本要求。

一、主要性能要求

①必须具有适当的硬度和弹性,以便有效地握持纤维进行牵伸。各种皮辊对硬度和弹性都有一定的要求,在纺制不同纤维、不同纱支时,皮辊的硬度和弹性要求也有所不同。

②要求皮辊有不绕花的性能。其表面状态应具备光、滑、爽、燥的特性,即皮辊表面必须要高度光洁、无毛刺、不粘滞,具有吸湿和放湿能力。

③皮辊表面的摩擦系数小,抗静电性能要好,以改善和消除其绕花性。

④耐磨性好、变形小、寿命长。要能消除皮辊在加压条件下产生的中凹现象,保证纺纱的质量。

⑤具有耐油、耐老化性能,特别是耐臭氧老化性。

二、配方设计要点

1. 胶种的选择

通常选用丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶或丁腈橡胶与聚氯乙烯、氯磺化聚乙烯、顺丁橡胶、硅橡胶、聚乙烯醇缩丁醛等并用。

2. 硫化体系

通常选用硫黄、促进剂硫化体系。硫黄的用量较高,一般在7~10质量份,以获得所需之硬度。促进剂以DM、CZ、D等为宜。在硬度较高的胶料中,常加入少量防焦剂,如水杨酸、安息香酸或CTP等,以防胶料在加工过程中产生焦烧。

3. 专用助剂明胶

配方中配以适量的明胶,可使胶料具有优异的抗压缩变形、抗静电性能及良好吸湿、放湿性能。因此明胶是纺织皮辊中一种重要的原材料,其用量在30~50质量份。但应注意明胶在与橡胶混炼时操作复杂、费时,不易分散均匀,需对其进行改性处理。

4. 其他配合体系

如补强填充体系、防护体系、增塑体系、抗静电剂等与皮圈配方相近,可参阅上述皮圈部分。

三、配方示例

纺织皮辊胶料配方示例见表11-2。

第十一章 纺织橡胶制品

表 11-2

各种纺织皮辊胶料配方示例

单位:质量份

原材料	棉纺皮辊			毛纺皮辊	幕纺皮辊	绢纺皮辊
	NBR	NBR/PVC	XNBR			
NBR-26	100	70	—	100	80	100
PVC	—	30	—	—	20	—
XNBR ^①	—	—	100	—	—	—
氧化锌	8	4	10	10	5	10
氧化镁	10	5	10	—	—	—
硬脂酸	1	0.5	—	1	1	1
石蜡	—	1.5	—	1.5	—	5
防老剂 A	—	—	—	—	1	—
防老剂 D	—	—	—	1	1	1
防老剂 2246	—	1.5	—	—	—	—
硬脂酸钡	—	1	—	—	1	—
硬脂酸镉	—	1	—	—	1	—
明胶	35	30	40	—	—	—
白炭黑	20	30	15	—	80	40
钛白粉	15	20	10	—	—	—
碳酸钙	—	—	—	80	—	24
2123 酚醛树脂	—	—	—	—	10	—
铝粉	—	—	—	—	12	—
氧化铁红	0.4	0.5	1	0.4	5	0.5

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	棉纺皮辊			毛纺皮辊	幕纺皮辊	绢纺皮辊
	NBR	NBR/PVC	XNBR			
DBP	10	15	10	10	5	10
水杨酸	1	—	—	—	—	—
白油膏	—	—	—	—	—	10
抗静电剂 SN	1.5	1.5	—	—	—	—
平平加 O	—	—	—	5	—	—
促进剂 DM	—	2	0.5	1.5	0.8	1.6
促进剂 M	—	—	—	—	0.8	—
促进剂 CZ	2	—	—	—	—	—
促进剂 H	—	—	—	—	0.3	—
促进剂 DB ^②	—	1.5	—	—	—	—
硫黄	8	5	9	10	12	6
合计	211.9	220.0	205.5	220.4	235.9	209.1

① 羧基丁腈橡胶。

② 2,4-二硫醇基-二丁氨基三嗪。

第十二章 食品用橡胶制品

接触食品的食品用橡胶制品应符合卫生安全要求,经过卫生学评价,符合有关规定,如美国的FDA(食品与药物管理局)、德国的BGA等对食品用橡胶制品原材料的规定。

第一节 总的性能要求

①在使用条件下与食品接触后,不会析出有害物质。胶料中任何组分不会迁移到食品中去,或者使这些迁移量控制在不危害人体健康的水平。

②不破坏食品的传入感觉系统,特别是味觉和嗅觉,不会使食品的性质和质量发生变化。

第二节 配方设计要点

一、胶种的选择

天然橡胶应选用质地纯净、杂质少的品种。最好是白绉片,其次是标准胶。烟片胶因经烟薰制,含3,4-苯并芘有毒物,故不宜使用。异戊橡胶比较好,因为它的分子内不含脂肪、蛋白质等物质,所以溶出物数量明显少于天然橡胶。

合成橡胶中以选用溶聚合成胶为好,因为乳液聚合时,乳化剂都是水溶物,其溶出量远远高于溶聚胶。另外还应考虑合成时用的助剂是否有毒、有水溶物,合成产物中是否有有害单体残存。例如氯丁橡胶中添加有防老剂D,并有氯丁二烯有害单体残存,所以不宜使用。乳聚丁苯橡胶合成时添加了拉开粉,易溶于水,很容易被抽提溶出,所以还是选用

溶聚丁苯橡胶为好。

从降低溶出物的角度出发,选择耐热、耐酸碱和水透水性小的胶种比较好。如乙丙橡胶、丁基橡胶、氯化或溴化丁基橡胶、聚化聚乙烯和氯磺化聚乙烯等,都是较为理想的胶种。凡是易氧化、发霉、变质的橡胶、溶出物较多,还原性物质多(高锰酸钾消耗量大的),都不宜使用。

二、硫化体系

硫化剂可选用硫黄、多硫化秋兰姆。促进剂采用秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐。不准使用胍类、噻唑类、醛胺类和硫脲类促进剂。例如促进剂 M、DM 是还原性较高的物质,能使高锰酸钾消耗量上升,且有较大的苦味,易使食品污染;次磺酰胺类的高锰酸钾消耗量也比秋兰姆高得多。配合时应严格控制硫化剂和促进剂的用量;用量不足、交联度低,其他配合剂容易溶出,过量过大,过量的交联剂、促进剂也会溶出。其用量确定的原则是,既能保证一定的交联密度,又能使溶出物降低到最低限度。所以应选择硫化效率高的品种,以达到用量少、硫化程度深的目的。锌离子的溶出量与配方中氧化锌的用量有直接关系,所以应尽可能减少氧化锌的用量。硬脂酸在硫化中与氧化锌反应生成硬脂酸锌,也是水溶物,易被水溶出,所以也应少用。一般在天然橡胶等迁移量较大的胶种中,氧化锌用量不宜超过 3 质量份,硬脂酸不宜超过 1 质量份。在秋兰姆为主促进剂时,硬脂酸可少用或不用。氧化镁吸水增重率高达 102%,溶出量也大。氧化铅有毒,不准使用。

三、防护体系

防老剂大多有毒性,属还原性物质,能增加高锰酸钾消耗量。在食品用橡胶制品中只能选用非污染性的防老剂,如 264、2246 等酚类防老剂。禁止使用防老剂 D 等毒性较大的品种。所以防老剂应慎重选择,并严格控制用量。可采用并用耐老化性能优良的胶种来减少防老剂的用量。石蜡在加热后熔融,易被抽提溶出,以少用或不用为好。

四、填充体系

食品用橡胶制品一般都是白色或浅色的。通常不使用炭黑,而采用纯度高,不含杂质,化学稳定性好,不易酸碱分解,不溶于水、醋酸、乙醇和正己烷水溶液的无机填料,例如

滑石粉、陶土、硫酸钡等。

五、软化增塑体系

各软化剂增塑剂水溶性程度各不相同,易被提取液溶出。其中酯类增塑剂更容易溶出。石油系软化剂不仅易溶出,而且产生萤光,应尽量少用。禁止使用沥青、古马隆树脂和煤焦油等有害的软化剂。从长远看,使用植物油作软化剂较为有利。也可采用多次薄通塑炼的方法,使制品达到适用的硬度。

综上所述,在进行食品用橡胶制品配方设计时,应尽可能减少胶料中配合剂的种类,尽量简化配方组成,使产品具有卫生安全性。

第三节 配方示例

几种食品用橡胶制品的胶料配方示例见表 12-1。

表 12-1

几种食品用橡胶制品胶料配方示例

单位:质量份

原材料	橡胶滤酒板	高压锅橡胶圈	食品胶管	食品输送带覆盖胶	食品包装转运袋
NR(1# 标准胶)	100	—	80	100	100
BR	—	—	20	—	—
NBR-26	—	100	—	—	—
氧化锌	5	5	5	5	3.2
硬脂酸	3	—	1.5	2.5	2
防老剂 264	2	—	2.5	2	1
石蜡	—	1.5	1.5	1	1
白炭黑	22	20	20	20	—
轻质碳酸钙	43	—	155	—	60

第六篇 橡胶制品配方设计

原材料	橡胶滤酒板	高压锅橡胶圈	食品胶管	食品输送带覆盖胶	食品包装转运袋
硫酸钡	50	50	—	36.2	—
陶土	—	40	—	—	—
钛白粉	—	—	5	—	—
立德粉	—	—	—	—	5
凡士林	16	—	20	—	—
DBP	8	—	—	—	—
松香	—	—	—	—	3.5
促进剂 TMTD	2	2	2.2	3	2.5
硫黄	0.3	0.5	0.2	0.3	—
合计	251.3	219.0	312.9	170.0	178.2

第七篇

橡胶配方 1000 例

第一章 基础配方实例

基础配方是供研究或鉴定新胶种、新配合剂使用的配方,通常采用传统配合量,以便对比,要求尽可能简单。

第一节 橡胶基础配方

目前最有代表性的基础配方是美国材料试验协会提出的基础配方作为标准,简称 ASTM。天然橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶和氯丁橡胶可用纯胶配方不加补强剂。

1. 天然橡胶

(1) 纯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 PBN	1.0
ZnO	5.0	促进剂 MBN	1.0
HSt	2.0	硫磺	2.5

硫化条件 140℃ × 10 min、20 min、40 min、80 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 M	0.7
ZnO	5.0	硫磺	3.0
HSt	0.5		

硫化条件 国内基础配方 硫化 142℃ × 20min、30min、40 min、50 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂	0.5
ZnO	6.0	硫磺	3.5
HSt	0.5		

硫化条件 140℃ × 10 min、20 min、40 min、80 min。

(2)加炭黑

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100.0	高耐磨炉黑	35
ZnO	5.0	促进剂 NS	0.70
HSt	2.0	硫磺	2.25

硫化条件 140℃ × 10 min、20 min、40 min、80 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	炭黑 HAF	7.5
ZnO	5.0	促进剂 NS	0.7
HSt	2	硫磺	2.25

硫化条件 140℃ × 10 min、20 min、40 min、80 min。

2. 异戊橡胶

(1)纯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	100	HSt	4.0

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	6.0	促进剂 MBTZ	1.2
硫磺	3.0	防老剂	1.0

硫化条件 国内基础验方,硫化条件 120℃ × 60 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	100	HSt	2.0
ZnO	5.0	促进剂 MBTS	1.0
硫磺	2.5	防老剂 PBN	1.0

硫化条件 140℃ × 10min、20min、40 min、80min。

(2)加炭黑

配方

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	100	HSt	2.0
ZnO	5.0	促进剂 NS	0.7
硫磺	2.25	HAF 炭黑	35

硫化条件 140℃ × 10min、20min、40 min、80min。

3. 丁苯橡胶

(1)非充油丁苯橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	硫磺	1.75
ZnO	3.0	炉法炭黑	50
HSt	1.0	促进剂 NS	1.0

硫化条件 150℃ × 15 min、30 min、60 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	HSt	1.0
ZnO	3.0	HAF 炭黑	35
硫磺	1.75	促进剂 CZ	1.0

硫化条件 145℃ × 25 min、35 min、50 min。

(2) 充油丁苯橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	HSt	1.0
充油量	25	HAF 炭黑	62.5
ZnO	3.0	促进剂 NS	1.25
硫磺	1.75		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	HSt	1.0
充油量	37.5	HAF 炭黑	68.75
ZnO	3.0	促进剂 NS	1.38
硫磺	1.75		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	HSt	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
充油量	50	HAF 炭黑	75.0
ZnO	3.0	促进剂 NS	1.50
硫磺	1.75		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	HSt	1.0
充油量	Y	HAF 炭黑	(100 + Y)0.5
ZnO	3.0	促进剂	NS(100 + Y)0.01
硫磺	1.75		

配方 1~4 硫化条件 145℃ × 25min、35min、50min。

(3) 丁苯橡胶 1500 系列检验配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	促进剂 NS	1.0
ZnO	3.0	硫磺	1.75
HSt	1.0	型号	1 500 和 1 502
HAF 炭黑	50		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	137.5	促进剂 NS	1.38
ZnO	3.0	硫磺	1.75
HSt	1.0	型号	1 772 和 1 778

组分	用量/g	组分	用量/g
HAF 炭黑	68.75		

硫化条件 140℃ × 25 min、35min、50 min。

4. 氯丁橡胶

(1) 纯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	MgO	4.0
HSt	0.5	ZnO	5.0

硫化条件 150℃ × 10 min、20 min、40 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	ZnO	5.0
防老剂 PBN	1.0	促进剂 NA-22	0.35
MgO	4.0		

硫化条件 150℃ × 10 min、20 min、40 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	HSt	0.5
ZnO	5.0	促进剂 NA-22	0.35
MgO	4.0	防老剂 D	2.0

硫化条件 150℃ × 15 min、30 min、60 min。

(2) 加炭黑

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	ZnO	5.0
MgO	4.0	促进剂 NA-22	0.5
HSt	1.0	防老剂 D	2
半补强炭黑	29		

硫化条件 150℃ × 15min、30min、60min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	SRF 炭黑	30
HSt	0.5	ZnO	5.0
MgO	4.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	半补强炭黑	30.0
防老剂 PBN	1.0	ZnO	5.0
MgO	4.0	促进剂 NA-22	0.35

5. 丁基橡胶

(1) 纯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	促进剂 TMTD	1.0
ZnO	5.0	硫磺	2.0

硫化条件 150℃ × 25min、50min、100min ; 150℃ × 20 min、40min、80 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	1.5	HSt	2.0
促进剂 TMTD	2.0	型号	301 和 400
促进剂 M	0.5		

(2) 加炭黑

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	HSt	1.0
ZnO	3.0	HAF 炭黑	50.0
硫磺	1.75	促进剂 TMTD	1.0

硫化条件 150℃ × 20 min、40 min、80 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	促进剂 MBTS	0.5
ZnO	5.0	促进剂 TMTD	1.0
硫磺	2.0	槽法炭黑	50
HSt	3.0		

硫化条件 150℃ × 25min、50 min、100 min ;150℃ × 20min、40min、80min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	HSt	1.0
ZnO	3.0	促进剂 TMTD	1.0
硫磺	1.75	HAF 炭黑	50.0

硫化条件 150℃ × 10min、20 min、40 min、80min。

6. 丁腈橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	ZnO	5.0
HSt	1.5	槽法瓦斯炭黑	50
促进剂 M	1.5	硫磺	2.0

说明 适用于 DQJ-170。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	ZnO	5.0
HSt	1.5	槽法瓦斯炭黑	45.0
促进剂 M	0.8	硫磺	1.5

说明 适用于 DQJ-270、DQJ-370 和 DQJ-371。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.0
ZnO	3.0	HAF 炭黑	40
硫磺	1.5	促进剂 NS	0.70

硫化条件 配方 1~2, 142°C × 40min、50 min、60 min ; 配方 3, 150°C × 20min、40 min、60min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.0
ZnO	5.0	促进剂 MBTS	1.0

硫磺	1.5	瓦斯炭黑	40
----	-----	------	----

硫化条件 150℃ × 10min、20 min、40 min、80min。

7. 顺丁橡胶

(1) 非充油顺丁橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100	硫磺	1.5
ZnO	4.0	HAF 炭黑	50
HSt	2.0	促进剂 CZ	0.70
防老剂 RD	1.0		

硫化条件 145℃ × 25 min、35 min、50 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100	HAF 炭黑	60.0
ZnO	3.0	促进剂 NS	0.90
硫磺	1.5	ASTM 103(软化剂)	15.0
HSt	2.0		

硫化条件 145℃ × 25min、35min、50min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100	HAF 炭黑	60.0
nO	3.0	促进剂 NS	0.9
硫磺	1.5	高芳烃油(软化剂)	15.0
HSt	2.0		

(2) 充油顺丁橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100.0	HSt	2.0
充油量	37.5	HAF 炭黑	82.5
ZnO	3.0	促进剂 NS	1.24
硫磺	1.5		

硫化条件 145℃ × 25min、35 min、50 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100	HSt	2.0
充油量	Y	HAF 炭黑	0.6(100 + Y)
ZnO	3.0	促进剂 NS	0.009(100 + Y)
硫磺	1.5		

说明 Y - 100 g 顺丁橡胶加入充油量。

硫化条件 145℃ × 25 min、35 min、50min。

8. 乙丙橡胶

(1) 二元乙丙橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
乙丙橡胶(生胶)	100	HAF 炭黑	70.0
MgO	5.0	硫磺(1级)	0.3
过氧化二异丙苯	6.0		

(2) 三元乙丙橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

三元乙丙橡胶(生胶)	100	促进剂 TMTD(1级)	1.5
HSt	1.0	HAF 炭黑	50.0
ZnO	5.0	硫磺(1级)	1.5
促进剂 M(专用品)	0.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	ZnO	5.0
HSt	1.0	硫磺	1.5
HAF 炭黑	80	促进剂 TMTD	1.0
ASTM103(环烷油)	50	促进剂 M	0.5

(3)充油乙丙橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	油炉法炭黑	80
ZnO	5.0	石油系填充油	50
硫磺	1.5	促进剂 TT	1.0
HSt	1.0	促进剂 M	0.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	炉法炭黑	100
ZnO	5.0	石油系填充油	75
硫磺	1.5	促进剂 TT	1.0
HSt	1.0	促进剂 M	0.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100 + Y	炉法炭黑	80
ZnO	5.0	石油系填充油	50 - Y
硫磺	1.5	促进剂 TT	1.0
HSt	1.0	促进剂 M	0.5

说明 Y - 100 质量份三元乙丙橡胶中加入填充油量。

9. 聚氨酯橡胶

(1) S 型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
聚氨酯橡胶	100	CdSt	1.0
硫磺	2.0	活性剂 NH - 1	1.0
促进剂 M	2.0	HAF 炭黑	40
促进剂 DM	4.0		

(2) 混炼型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
聚氨酯橡胶	100	HSt	0.2
DCP	3.5	半补强炉黑	30

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
聚氨酯橡胶	100	促进剂 M	1 ~ 2

HAF 炭黑	30	硫磺	0.75 ~ 1.5
古马隆树脂	0 ~ 15	促进剂 Covtur 4	0.35 ~ 1
促进剂 DM	4.0	CdSt	0.5

硫化条件 153℃ × 40 min、60 min。Covtur 4 为促进剂与 ZnO 的复合物。

10. 聚硫橡胶

(1) 固态聚硫橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
聚硫橡胶	100	HSt	1.0
槽法瓦斯炭黑	20	ZnO	10
喷雾炭黑	30		

硫化条件 142℃ × 70min、80min。

(2) 半固态聚硫橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
聚硫橡胶	100	活性 MnO ₂	2.0
槽法炭黑	60	促进剂 D	0.4
HSt	1.0		

硫化条件 143℃ × 30 min。

(3) 液态聚硫橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
液态聚硫橡胶	100	硫化膏	10
油基半补强炭黑(1级)	30	型号	JLY - 124

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
液态聚硫橡胶	100	硫化膏	8
半补强炉黑	30	促进剂 D	0.8
HSt	0.5	型号	JLY - 155

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
液态聚硫橡胶	100	硫化膏	10
半补强炭黑	30	促进剂 D	0.6
HSt	0.5	型号	JLY - 215

说明 配方中硫化膏的组成:活性 MnO_2 100 质量份,邻苯二甲酸二丁酯 76 质量份,硬脂酸 0.42 质量份。

硫化条件 $100^\circ C \times 240 \text{ min}$ 。

11. 特种橡胶

(1) 硅橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
甲基乙烯基硅橡胶	100	二苯基硅二醇	3.0
氧化铁	5.0	膏状过氧化苯甲酰	
气相白炭黑	4.5	(BP)	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
室温硫化硅橡胶	100	正硅酸乙酯	3.0

二月桂酸二丁基锡	1.0	型号	106、107(A、B)
----------	-----	----	--------------

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
室温硫化硅橡胶	100	型号	SD-33、SDL-41、
二月桂酸二丁基锡	2.0		SDL-1-35
正硅酸乙酯	2.5		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
室温硫化硅橡胶	100	正硅酸乙酯	2.0
二月桂酸二丁基锡	1.2	型号	SDI-1-43

硫化条件 1 段 125℃ × 5 min 2 段 250℃ × 24h。

(2) 氟橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶	100	MgO(工业级)	15
过氧化二苯甲酰(强度 > 95%)	3.0	型号	氟橡胶 23-11Q

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶	100	含量	> 97.5%(经
MgO(试剂 3 级)	15		200 目过筛)

六亚甲基氨基甲酸胺 1.3 型号 氟橡胶 26-41

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶	100	硫化剂 Diak 3 号	3.0
MgO	15	型号	氟橡胶 246G

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶 TP-2	100	过氧化二异丙苯	2.0
喷雾炭黑	2.5	异氰酸脲三烯丙酯	5.0
ZnSt	1.0		

硫化条件 1 段 150°C × 30min ,1 段 250°C × 24 h。

第二节 硫磺和促进剂基础配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(NR)	100	HSt	2.0
硫磺	2.5	促进剂 NS	0.6
ZnO	5.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶(SBR)	100	HSt	2.0
硫磺	1.8	促进剂 NS	0.9
ZnO	5.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶(SBR)	100	HSt	2.0
硫磺	1.5	促进剂 DM	1.2
ZnO	5.0	促进剂 D	0.4

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(NBR)	100	HSt	0.5
硫磺	0.5	促进剂 DM	0.2
ZnO	3.0	促进剂 TMTD	1.0

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(NBR)	100	ZnO	2.0
硫磺	0.25	HSt	0.5
硫化剂 DTDM	1.0	促进剂 TMTD	1.0

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶(IIR)	100	HSt	2.0
硫磺	2.0	促进剂 DM	0.5
ZnO	3.0	促进剂 TMTD	1.0

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
乙丙橡胶(EPDM)	100	HSt	1.0
硫磺	1.5	促进剂 M	0.5
ZnO	5.0	促进剂 TMTD	1.5

硫化条件相应为：

硫化温度/℃ 148、153、153、140、140、153、160；

硫化时间/min 25、30、20、60、60、20、20。

所用填充剂、防老剂不同，可作相应变化。

第三节 补强填充剂基础配方

1. 炭黑基础配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号烟片胶	100	硫磺	2.5
HSt	3.0	炭黑	50.0
ZnO	5.0	促进剂 DM	0.6

检验方法 GB 3780 ,18—83

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号烟片胶	100	松焦油	5.0
HSt	3.0	槽法炭黑	40.0
ZnO	5.0	硫磺	0.85
促进剂 M	0.75		

检验方法 GB 3780 ,19 - 83。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号烟片胶	100	促进剂 M	0.6
HSt	3.0	松焦油	3.0
ZnO	5.0	炉黑	50
防老剂 A	1.0	硫磺	3.0

检验方法 GB 3780 ,19 - 83。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号烟片胶	100	松焦油	5.0
HSt	3.0	半补强炉黑	40
ZnO	5.0	硫磺	2.85
促进剂 M	0.45		

检验方法 GB 3780 ,19 - 83。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1500	100	炭黑	50.0
ZnO	3.0	促进剂 NS	1.0
硫磺	1.75	HSt	1.0

检验方法 ISO 325 ,1980

硫化条件 145℃ × 25 min、35 min、50 min、75 min。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	3.0
ZnO	5.0	促进剂 DM	0.6
硫磺	2.5	炭黑	50

检验方法 ASTM D3192 – 84a。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶(SBR)1500	100	HSt	1.0
ZnO	3.0	炭黑	50
硫磺	1.75	促进剂 NB	1.0

检验方法 ASTM D3191 – 83。

硫化条件 145℃ × 25 min、35min、50 min。

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
母炼胶(丁基橡胶)	100	促进剂 NS	1.25
ZnO	3.0	炭黑	50.0
硫磺	1.75	充油量	4.0
HSt	1.50		

检验方法 ASTM D3186 – 731。

2. 白炭黑基础配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

甲基乙烯基硅橡胶	100	二苯基硅二醇	3.5
白炭黑	50	黑油膏	1.0
ZnO	15		

硫化条件 1 段 135℃ × 10 min 2 段室温 0.5 h → 150℃ × 2 h、0.5h → 200℃ × 4 h。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	邻苯二甲酸二辛酯	10
白炭黑	40	HSt	1
喷雾炭黑	80	过氧化二异丙苯	1.7
己二酸二丁酯	20		

硫化条件 150℃ × 40min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 M	0.5
HSt	2.0	促进剂 D	0.7
ZnO	5.0	硫磺	3.0
凡士林	4.0	白炭黑	60

硫化条件 143℃ × 80 min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1500	100	促进剂 TMTD	2.0
白炭黑	40	促进剂 NS	2.0
ZnO	3.0	硫磺	0.4
HSt	1.5		

检验方法 ISO 579412 - 1982。

3. 碳酸钙基础配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号烟片胶	100	促进剂 D	0.30
ZnO(1 级)	5.0	硫磺	2.3
HSt	2.0	沉淀碳酸钙	100
促进剂 M	0.90		

硫化条件 134℃ × 5 min、7.5min、10 min、15 min、20 min、25 min。

检验方法 GB 3780 ,18 - 83。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号烟片胶	100	促进剂 D	0.50
ZnO(1 级)	5	硫磺	2.2
HSt	3	沉淀碳酸钙	100

硫化条件 134℃ ± 1℃ × 5 min、7.5min、10min、12.5 min、15 min、20 min。

检验方法 GB 3780 ,19—83。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 DM	1.0
ZnO(1 级)	5	促进剂 D	1.0
硫磺	3	碳酸钙	75
HSt	3		

硫化条件 140℃ × 10 min、20 min、40 min、80min。

检验方法 ASTM D—15—71。

4. 陶土基础配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
1# 烟片胶	100	促进剂 D	0.44
ZnO(1 级)	5.0	硫磺	2.3
促进剂 M	0.98	陶土	100

硫化条件 143℃ + 1℃ × 10min、15 min、20 min、25 min、30min。

检验方法 GB 3780 ,18—83。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
10 烟片胶	100	促进剂 D	0.5
ZnO(1 级)	5.0	硫磺	2.2
促进剂 M	1.2	陶土	100

硫化条件 134℃ + 1℃ × 5min、7.5 min、10 min、12.5 min、15 min、20 min。

检验方法 GB 3780 ,19—83。

第二章 工农业用车轮胎配方实例

轮胎是由外胎、内胎和垫带构成的。

1. 外胎

由胎体、胎面、侧面和胎圈几部分组成。

(1)胎体 有挂帘布层和缓冲层,帘布层是胎体基本骨架,它使外胎具有所需要的强度和弹性,以承受运行时产生的复杂应力和多次变形,并缓和地面的振动和冲击。缓冲层位于帘布层和胎面之间,它使胎体具有一定的弹性。

(2)胎面 它是轮胎与地面接触的部分,分为冠部胶与基部胶两层,冠部胶直接与地面接触,应具有耐磨性和耐切割性能;基部胶应具有良好的弹性,以缓冲地面的振动和冲击。

(3)侧面 侧面胶保护胎体不受机械损伤,应使用耐屈挠、耐老化橡胶。

(4)胎圈 由钢丝圈和填充胶构成,使轮胎能紧密地固定在轮辋上,并承受外胎与轮辋的各种相互作用力。

2. 内胎

它是一个由富有弹性的橡胶制成的圆环状胶筒,充气后紧贴在外轮胎的内腔,做密封空气用。内胎胶料应具有高弹性、耐撕裂、耐疲劳和气密性,通常由丁基橡胶制成。

3. 垫带

垫带放于内胎与轮辋相接触的部位,以保护内胎不受轮辋组合件的磨损,垫带边缘较薄,表面光滑,并具有耐热性能。

第一节 运输汽车轮胎

1. 胎面胶、冠部胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	60	防老剂 A	1.0
顺丁橡胶(充油)	40	防老剂 4010	1.0
硫磺	1.4	防老剂 BLE	1.0
促进剂 NOBS	0.8	石蜡	1.0
氧化锌	5.0	SAF 炭黑	55
硬脂酸	2.0	机油	2.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	50	防老剂 4010	1.2
顺丁橡胶	50	防老剂 H	0.3
硫磺	1.2	石蜡	1.0
促进剂 DBS	0.9	SAF 炭黑	25
氧化锌	3.0	HAF 炭黑	28
硬脂酸	3.0	三线油	10
防老剂 D	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	石蜡	1.0
丁苯橡胶	30	三线油	6.0
氧化锌	5.0	HAF 炭黑	25
硬脂酸	3.0	混气槽黑	20
防老剂 D	1.5	促进剂 CZ	0.6
防老剂 4010	1.0	硫磺	2.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 RD	1.5
顺丁橡胶	30	芳烃油	7.0
硬脂酸	2.0	N234	50
氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	0.7
抗臭氧混合蜡	1.0	硫磺	1.5
防老剂 4020	1.5	防焦剂 CTP	0.03

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 4020	2.0
顺丁橡胶	70	芳烃油	7.0
硬脂酸	3.0	高结构中超耐磨炉	
氧化锌	3.0	黑(HS - ISAF)	50
抗臭氧混合蜡	1.5	促进剂 NOBS	0.9
防老剂 4010NA	1.0	硫磺	1.2

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	氧化锌	4.0
丁苯橡胶(1500)	30	硬脂酸	3.0
防老剂 D	0.7	槽黑	27
防老剂 4010	1.5	古马隆树脂	4.5

防老剂 AW	0.5	促进剂 M	0.8
防老剂 H	0.3	促进剂 DM	1.2
石蜡	1.5	硫磺	2.2
高耐磨炉黑	20		

硫化条件 140℃ × 30min。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	高耐磨炉黑	42
丁苯橡胶(1500)	30	半补强炉黑	8.0
氧化锌	3.0	六线油	10
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.15
防老剂 D	1.5	促进剂 SZ	0.65
防老剂 4010	1.5	硫磺	1.8
石蜡	1.0		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 AW	1.5
氧化锌	3.0	炭黑	45
硬脂酸	3.0	松焦油	5.0
防老剂 H	1.0	促进剂 DBS	0.5
防老剂 BLE	1.0	硫磺	2.5

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第二章 工农业用车轮胎配方实例

烟片胶	50	防老剂 AW	1.5
顺丁胶	50	防老剂 BLE、H 混合物	1.0
硫磺	1.5	SAF 炭黑	50
促进剂 DBS	0.85	松焦油	5.0
氧化锌	3.0	操作油	4.0
硬脂酸	2.0	三线油	10
防老剂 BLE	1.0		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	75	操作油	6.25
丁苯橡胶	25	混气槽油	50
氧化锌	5.0	促进剂 M	1.13
硬脂酸	3.0	硫磺	2.75
防老剂 PBN	0.75		

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	炭黑	47
氧化锌	5.0	松焦油	3.5
硬脂酸	3.5	石蜡	1.0
防老剂 D	1.5	促进剂 M	0.8
防老剂 4010NA	1.0	硫磺	2.75
防老剂 H	0.3		

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 H	0.3
丁苯橡胶(1500)	70	RP-3 防护蜡	1.5
氧化锌	4.0	中超耐磨炉黑	50
硬脂酸	2.0	机油	10
防老剂 D	1.0	促进剂 NOBS	0.8
防老剂 4010NA	1.0	硫磺	1.8

硫化条件 142℃ × 60min。

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	操作油	7.5
丁苯橡胶	50	混气槽油	50
氧化锌	5.0	促进剂 M	1.25
硬脂酸	2.0	硫磺	2.5
防老剂 PBN	0.5		

配方 14

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶(1500)	100	芳烃油	10
硬脂酸	1.0	增黏剂	2.0
氧化锌	5.0	中超耐磨炉黑	50
防老剂 AW	1.0	促进剂 CZ	1.5
防老剂 D	0.5	硫磺	1.75

硫化条件 145℃ × 40min。

配方 15

第二章 工农业用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	微晶蜡	1.0
丁苯橡胶 1500	30	高芳烃油	6.0
氧化锌	4.0	中超耐磨炉黑	45
硬脂酸	3.0	促进剂 NOBS	0.9
防老剂 4020	1.5	硫磺	2.0
防老剂 RD	1.5		

配方 16

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 4010	1.5
丁苯橡胶	30	HAF 炭黑	43
氧化锌	3.0	SRF 炭黑	8.0
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.65
石蜡	1.0	促进剂 DM	0.15
三线油	10	硫磺	1.8
防老剂 D	1.0		

配方 17

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(SMR5)	65	微晶蜡	1.0
顺丁橡胶 1500	35	炭黑 N330	20
氧化锌	4.0	白炭黑	35
硬脂酸	2.0	聚乙二醇(4000)	1.3
防老剂 RD	1.0	古马隆树脂	5.0
防老剂 4020	2.0	氢化松香	6.0

妥尔油	1.0	促进剂 MDB	2.0
促进剂 NOBS	2.0	硫磺	0.3
促进剂 TBTD	0.3		

配方 18

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂 RO	1.5
顺丁橡胶	20	高芳烃油	3.0
氧化锌	5.0	高耐磨炉黑	55
硬脂酸	2.5	促进剂 NOBS	0.9
防老剂 4010	2.5	硫磺	1.8

配方 19

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	60	防老剂 A	1.0
顺丁胶(充油)	40	防老剂 4010	1.0
硫磺	1.4	防老剂 BLE	1.0
促进剂 NOBS	0.8	石蜡	1.0
氧化锌	5.0	SAF 炭黑	55
硬脂酸	2.0	机油	2.0

配方 20

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	6.0
氧化锌	5.0	高耐磨炉黑	45

硬脂酸	3.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 4010	1.5	硫磺	2.6
防老剂 RD	1.5		

配方 21

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	炭黑	50
氧化锌	5.0	操作油	7.0
硬脂酸	3.0	促进剂 CZ	0.65
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	2.5
防老剂 124	1.5		

配方 22

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 BLE	1.5
顺丁橡胶	30	机油	5.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	30
氧化锌	4.0	高结构中超耐磨炉黑	20
石蜡	1.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 4010NA	1.0	硫磺	1.5
防老剂 RD	0.5		

配方 23

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	防老剂 RD	1.5

顺丁橡胶	60	三线油	8.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	32
氧化锌	3.0	高结构中超耐磨炉黑	21
石蜡	1.0	促进剂 NOBS	1.0
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	1.3

配方 24

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	操作油	11
顺丁橡胶	45	硬质炭黑	60
丁苯橡胶	35	防焦剂	0.7
硬脂酸	2.0	促进剂	1.2
氧化锌	5.0	硫磺	1.6
防老剂	2.5		

配方 25

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 RD	1.5
顺丁橡胶	50	三线油	7.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	53
氧化锌	3.0	促进剂 CZ	0.65
石蜡	1.0	硫磺	1.2
防老剂 4010NA	1.0		

配方 26

第二章 工农业用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
轮胎专用胶(含 10%油)	40	高芳烃油	8.0
顺丁橡胶 1252	82.5	混合油 Reogen	2.0
硬脂酸	2.0	Sunolite 240	2.5
氧化锌	3.0	N220	70
防老剂 4020	2.0	促进剂 MDB	1.0
防老剂 BLE	1.0	硫磺	1.5

硫化条件 150℃ × 22 min。

配方 27

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 RD	1.5
顺丁橡胶	50	芳烃油	7.0
硬脂酸	3.0	N339	52
氧化锌	3.0	促进剂 NOBS	1.0
抗臭氧混合蜡	1.0	硫磺	1.2
防老剂 4010NA	1.5		

配方 28

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	芳烃油	6.0
顺丁橡胶	70	N234	45
硬脂酸	3.0	白炭黑	7.0
氧化锌	3.0	促进剂 NOBS	1.0
抗臭氧混合蜡	1.5	硫磺	1.2
防老剂 4010NA	1.5	防焦剂 Si-69	1.5
防老剂 4020	1.5		

配方 29

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 BD	1.5
顺丁橡胶	30	芳烃油	6.0
硬脂酸	2.0	N339	50
氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	0.7
抗臭氧混合蜡	1.0	硫磺	1.5
防老剂 4020	1.5		

配方 30

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	45	操作油	11
丁苯橡胶	55	硬质炭黑	65
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.7
氧化锌	3.0	促进剂	1.3
防老剂	3.0	硫磺	1.8

配方 31

组分	用量/g	组分	用量/g
SMR	50	高芳烃油	10
轮胎专用胶(含 10%油)	50	混合油 Reogen	2.0
硬脂酸	2.0	Sunolite 240	2.0
氧化锌	3.0	N220	55
防老剂 4020	2.0	促进剂 NOBS	0.7
防老剂 BLE	1.0	硫磺	1.8

硫化条件 150℃ × 22min。

配方 32

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 H	0.3
顺丁橡胶	50	三线油	5.5
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	3.3
氧化锌	4.0	高结构中超耐磨炉黑	120
石蜡	1.0	促进剂 CZ	0.8
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	1.0
防老剂 D	1.2		

配方 33

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	促进剂 D	0.21
丁苯橡胶	20	防老剂 4010	1.5
顺丁橡胶	50	防老剂 D	1.0
硫磺	1.0	ISAF	50
氧化锌	4.0	石蜡	1.0
硬脂酸	3.0	机油	5.0
促进剂 CZ	1.0		

配方 34

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	石蜡	2.0
充油丁苯橡胶 1712	41	炭黑 N220	60
顺丁橡胶	20	芳烃油	15

氧化锌	5.0	促进剂 CZ	1.1
硬脂酸	2.5	促进剂 DM	0.15
防老剂 4020	2.0	硫磺	1.8
防老剂 RD	1.0	强活性剂 T331	0~1

配方 35

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	防老剂 RD	0.7
丁苯橡胶	30	防老剂 4010	1.5
顺丁橡胶	50	ISAF	42
硫磺	1.2	HAF	12
氧化锌	3.5	操作油	10
硬脂酸	2.0	石蜡	0.8
促进剂 NOBS	1.4	古马隆树脂	2.0

配方 36

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 H	0.3
丁苯橡胶	40	石蜡	1.0
顺丁橡胶	30	中超耐磨炉黑	55
氧化锌	4.0	46 号机油	10
硬脂酸	3.0	促进剂 NOBS	1.2
防老剂 RD	1.5	硫磺	1.2
防老剂 4010	1.2		

硫化条件 142℃ × 30 min。

配方 37

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	促进剂 CZ	2.0
丁苯橡胶	35	防老剂 D	1.0
顺丁橡胶	35	HAF	55
硫磺	0.8	石蜡	1.0
氧化锌	3.0	六线油	10
硬脂酸	2.0	防老剂 4010	1.5

配方 38

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	高芳烃油	43
顺丁橡胶	30	中超耐磨炉黑	43
氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	0.7
硬脂酸	2.0	白炭黑	7.0
防老剂 4010	1.5	硅烷偶联剂	2.0
防老剂 RD	1.0	防焦剂	0.1
微晶蜡	1.0	硫磺	1.4

配方 39

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	微晶蜡	2.0
顺丁橡胶	20	高芳烃油	11
丁苯橡胶 1500	30	高耐磨炉黑	55
氧化锌	5.0	促进剂 DZ	1.3
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.2
防老剂 4010	2.0	硫磺	1.6

防老剂 RD 1.0

配方 40

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	微晶蜡	1.0
顺丁橡胶	30	高芳烃油	6.0
氧化锌	4.0	中超耐磨炉黑	17
硬脂酸	3.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 4020	1.5	防焦剂	0.1
防老剂 RD	1.5	硫磺	1.8

配方 41

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	硬脂酸	4.0
氧化锌	5.0	防老剂 4010NA	1.0
防老剂 A	1.0	促进剂 NOBS	0.45
防老剂 BLE	1.0	硫化剂 DTDM	0.5
石蜡	1.2	硫磺	1.5
中超耐磨炉黑	45	防焦剂 CTP	0.2
松焦油	4.5		

硫化条件 145℃ × 45min。

配方 42

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	中超耐磨炉黑	40
氧化锌	5.0	槽黑	7.0

硬脂酸	4.0	松焦油	4.5
防老剂 4010	1.0	促进剂 NOBS	0.3
防老剂 BLE	1.5	促进剂 DZ	0.3
石蜡	1.2	硫磺	2.5

硫化条件 145°C × 45 min。

2. 胎体胶

(1) 缓冲胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	古马隆	2.0
松香	1.5	硬质炭黑	15
改性剂	2.0	轻质炭黑	30
硬脂酸	2.0	白炭黑	5.0
氧化锌	5.0	防焦剂	0.5
防老剂	2.0	促进剂	1.0
操作油	3.0	硫磺	2.3

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	低结构高耐磨炉黑	25
顺丁橡胶	15	芳烃油	5.0
硬脂酸	1.0	促进剂 DM	0.2
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	1.2
防老剂 4010NA	1.5	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 A	1.0	硫磺	2.0
通用炉黑	10	BE/RH/黏合剂 A	3/1/2

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	85	10号机油	4.0
顺丁橡胶	15	促进剂 DM	0.4
硬脂酸	1.0	促进剂 NOBS	1.0
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 A	1.0	硫磺	2.0
防老剂 4010NA	1.5	胶黏剂 A	2.0
低结构高耐磨炉黑	25	RE 树脂	3.0
通用炉黑	10	RH 络合物	1.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	半补强炉黑	15
硬脂酸	2.0	松焦油	4.0
氧化锌	7.5	促进剂 DM	1.2
防老剂 4010NA	0.8	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 RD	1.0	硫磺	2.5
防老剂 BLE	1.0	CTP	0.07
高耐磨炉黑	27		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	滚桶法炭黑	7.5

氧化锌	10	松焦油	6.0
硬脂酸	2.0	促进剂 M	0.5
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.6
防老剂 D	1.0	促进剂 TMTD	0.03
混气槽黑	15	硫磺	2.75
半补强炉黑	22.5		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	易混槽黑	10
硬脂酸	2.5	松焦油	4.0
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.8
防老剂 A	1.0	促进剂 M	0.5
防老剂 BLE	1.5	促进剂 TMTD	0.03
高耐磨炉黑	12	硫磺	2.5
通用炉黑	20		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	半补强炉黑	22
顺丁橡胶	20	三线油	4.0
硬脂酸	2.5	促进剂 DM	0.5
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.4
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 RO	1.5	硫磺	2.3
高耐磨炉黑	22		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	高耐磨炉黑	30
顺丁橡胶	10	通用炉黑	15
硬脂酸	2.5	松焦油	4.0
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.5
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	0.15
防老剂 RD	1.5	硫磺	2.5

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	硬脂酸	2.5
氧化锌	8.0	防老剂 RD	1.5
防老剂 AW	1.0	促进剂 NOBS	0.8
槽黑	15	促进剂 DM	0.3
半补强炉黑	25	硫磺	2.7
松焦油	3.5		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	通用炉黑	27
顺丁橡胶	20	芳烃油	4.0
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.6
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	0.3

防老剂 4010NA	2.0	硫化剂 DTDM	1.0
防老剂 RD	2.0	硫磺	1.5
高耐磨炉黑	13		

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	85	松焦油	3.5
顺丁橡胶	15	促进剂 DM	0.5
硬脂酸	2.0	对醌二肟	1.5
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	0.1
防老剂 D	1.0	硫磺	1.0
防老剂 4010NA	1.5	RE 树脂	4.0
低结构高耐磨炉黑	25	RH 络合物	1.0
通用炉黑	13		

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	机油	4.5
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.6
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.8
防老剂 4010NA	2.0	硫化剂 DTDM	1.0
防老剂 BLE	1.5	硫磺	1.5
通用炉黑	40		

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	低结构高耐磨炉黑	20
顺丁橡胶	20	芳烃油	4.5
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.6
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.4
防老剂 4010NA	2.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 RD	3.0	硫磺	2.2
通用炉黑	20		

配方 14

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	半补强炉黑	15
氧化锌	7.5	通用炉黑	17
硬脂酸	2.5	松焦油	4.0
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	0.7
防老剂 D	1.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 AW	0.5	硫磺	2.7
混气炭黑	10		

硫化条件 141℃ × 20min。

配方 15

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	85	通用炉黑	40
顺丁橡胶	15	10号机油	4.5
硬脂酸	2.5	促进剂 DM	0.4
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	1.0
防老剂 A	1.0	促进剂 TMTD	0.03

防老剂 BLE	1.5	硫磺	2.2
---------	-----	----	-----

配方 16

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(2号烟片)	95	易混槽黑	20
丁苯橡胶 1500	5.0	半补强炉黑	22
氧化锌	7.5	松焦油	4.0
硬脂酸	2.5	促进剂 DM	1.4
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	0.5
防老剂 RD	1.0	硫磺	2.0
防老剂 4010	1.0	防硫剂	0.1

硫化条件 137℃ × 40 min。

配方 17

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	通用炉黑	40
顺丁橡胶	15	三线油	4.5
硬脂酸	2.5	促进剂 DM	0.4
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	1.0
防老剂 A	1.5	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 RD	1.5	硫磺	2.1

(2) 外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	松焦油	4.0
顺丁橡胶	10	高耐磨炉黑	17

丁苯橡胶	10	通用炉黑	23
硬脂酸	2.5	促进剂 DM	0.7
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	0.1
防老剂 A	1.0	硫磺	2.3
防老剂 RD	1.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	机油	4.0
顺丁橡胶	30	通用炉黑	10
丁苯橡胶	10	白炭黑	16
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.4
氧化锌	5.0	促进剂 DZ	1.5
松香	1.0	促进剂 TMTD	0.05
防老剂 4010NA	1.0	低结构高耐磨炉黑	20
防老剂 BLE	2.0	硫磺	2.2
古马隆树脂	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	沥青	2.0
氧化锌	5.0	古马隆	2.3
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.7
防老剂 D	1.5	促进剂 TMTD	0.05
半补强炉黑	35	硫磺	3.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	高耐磨炉黑	7.0
丁苯橡胶	10	通用炉黑	11
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	20
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.5
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.6
防老剂 RD	1.5	促进剂 TMTD	0.06
松焦油	6.0	硫磺	2.5

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	芳烃油	6.0
顺丁橡胶	20	通用炉黑	23
丁苯橡胶	10	低结构高耐磨炉黑	15
松香	1.0	促进剂 DM	0.8
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.4
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	2.2
防老剂 RD	2.0		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
SMR	80	混合油	1.0
顺丁橡胶	20	松香	3.0

硬脂酸	2.0	N330	45
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.06
防老剂 BLE	1.0	促进剂 Cumpar P25	3.0
环烷烃油	3.0	硫磺	2.25

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	高耐磨炉黑	15
充油丁苯橡胶	13.8	半补强炉黑	23
硬脂酸	2.0	促进剂 M	0.27
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.88
防老剂 RD	1.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 BLE	1.5	硫磺	2.6
松焦油	4.0		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	1.0
氧化锌	5.0	防老剂 D	1.5
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	5.0
半补强炉黑	15	促进剂 M	0.9
通用炭黑	15	促进剂 DM	0.7
松焦油	3.0	促进剂 TMTD	0.05
松香	1.0	硫磺	2.5

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	高耐磨炉黑	15
顺丁橡胶	10	通用炉黑	20
丁苯橡胶	10	白炭黑	5.0
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.6
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	0.3
防老剂 4020	1.5	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 RD	2.0	硫磺	2.2
芳烃油	5.0		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	松焦油	3.0
顺丁橡胶	10	高耐磨炉黑	15
充油丁苯橡胶	6.87	半补强炉黑	20
硬脂酸	2.0	混气槽黑	5.0
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.3
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 CZ	0.6
防老剂 RD	0.5	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 BLE	1.0	硫磺	2.35

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(3号烟片)	70	炭黑 N660	28
顺丁橡胶	20	芳烃油	6.0
丁苯橡胶 1500	10	松香	1.0

氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.8
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.4
防老剂 4010NA	1.5	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 RD	2.0	硫磺	2.2
炭黑 N330	10		

硫化条件 138℃ × 30 min。

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	松焦油	4.0
顺丁橡胶	10	高耐磨炉黑	15
丁苯橡胶	10	半补强炉黑	15
松香	1.0	混气槽黑	10
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.4
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	0.7
防老剂 A	1.0	促进剂 TMTD	0.05
防老剂 RD	1.5	硫磺	2.2

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(4号烟片)	80	快压出炉黑	35
溶聚丁苯橡胶	20	石油树脂	3.0
氧化锌	8.0	促进剂 CZ	0.3
硬脂酸	2.0	硫磺	3.0
防老剂 D	1.0	防焦剂 NA	0.4
防老剂 RD	1.0		

硫化条件 141℃ × 40min。

(3)内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 RD	1.5
顺丁橡胶	20	芳烃油	6.0
丁苯橡胶	10	通用炉黑	38
松香	1.0	促进剂 DM	0.7
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.3
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	0.04
防老剂 A	2.0	硫磺	2.2

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂 RD	1.5
顺丁橡胶	10	松焦油	4.0
丁苯橡胶	10	高耐磨炉黑	10
松香	1.0	通用炉黑	30
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.9
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	0.25
防老剂 A	1.0	硫磺	2.3

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TMTD	0.05
氧化锌	5.0	硫磺	3.0

硬脂酸	2.0	沥青	2.0
防老剂 D	1.5	古马隆树脂	2.3
半补强炉黑	25	促进剂 DM	0.75

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 4010NA	1.0
顺丁橡胶	30	芳烃油	4.0
丁苯橡胶	20	通用炉黑	38
硬脂酸	2.0	促进剂 NOBS	0.8
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.3
松香	1.0	硫磺	2.2
防老剂 BLE	2.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	硬脂酸	2.0
丁苯橡胶	10	氧化锌	5.0
防老剂 A	1.0	半补强炉黑	15
防老剂 RD	1.5	促进剂 M	0.5
松焦油	6.0	促进剂 DM	0.6
高耐磨炉黑	5.0	促进剂 TMTD	0.05
通用炉黑	15	硫磺	2.5

配方 6

第二章 工农业用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	半补强炉黑	20
丁苯橡胶	10	松焦油	2.5
氧化锌	5.0	松香	1.0
硬脂酸	2.0	促进剂 M	0.45
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	1.0
防老剂 D	1.5	促进剂 TMTD	0.05
混气槽黑	10	硫磺	2.2

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	芳烃油	5.0
顺丁橡胶	20	重用炉黑	38
丁苯橡胶	10	白炭黑	3.0
松香	1.0	促进剂 DM	0.8
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.4
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	0.04
防老剂 A	2.0	硫磺	2.2
防老剂 RD	1.5		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	高耐磨炉黑	10
充油丁苯橡胶	13.8	通用炉黑	25
硬脂酸	2.0	促进剂 M	0.27
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.83

防老剂 A	1.0	促进剂 TMTD	0.05
防老剂 BLE	1.0	硫磺	2.5
松焦油	4.0		

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	松焦油	5.0
顺丁橡胶	20	高耐磨炉黑	15
丁苯橡胶	10	通用炉黑	20
松香	1.0	促进剂 DM	0.35
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.6
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 A	1.0	硫磺	2.2
防老剂 RD	1.5		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	硬脂酸	2.0
顺丁橡胶	20	氧化锌	5.0
充油丁苯橡胶	13.75	防老剂 BLE	1.0
防老剂 RD	0.5	促进剂 DM	0.3
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 CZ	0.6
松焦油	2.0	促进剂 TMTD	0.03
高耐磨炉黑	15	硫磺	2.2
通用炉黑	20		

(4) 帘布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	黏合剂 A	3.0
顺丁橡胶	20	RE 树脂	2.0
硬脂酸	2.0	环烷酸钴	1.0
氧化锌	5.0	促进剂 DZ	1.8
防老剂(对苯二胺类)	1.0	不溶性硫磺	6.0
防老剂(酮胺缩聚物)	1.0	松焦油	3.0
高耐磨炉黑	50	乙烯基异丁基苯酚	4.0
白炭黑	10		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	快压出炉黑	25
硬脂酸	2.0	促进剂 NOBS	0.9
氧化锌	5.0	不溶性硫磺	2.6
防老剂对苯二胺类	1.0	松焦油	3.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	黏合剂 A	1.0
通用炉黑	13	RE 树脂	0.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	混气炭黑	25
硫磺	2.7	通用炭黑	17
促进剂	1.5	松焦油	3.5

氧化锌	5.0	防老剂	2.5
硬脂酸	2.5		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	高耐磨炉黑	25
硬脂酸	2.0	环烷酸钴	3.0
氧化锌	5.0	促进剂 DZ	1.2
防老剂酮胺缩聚物	2.0	不溶性硫磺	3.0
易混槽黑	15	松焦油	3.0

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	87.5	促进剂 TT	0.03
丁苯橡胶	12.5	促进剂 M	0.5
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.8
氧化锌	5.0	不溶性硫磺	2.6
防老剂对苯二胺类	1.0	松焦油	3.5
防老剂酮胺缩聚物	1.0	黏合剂 A	1.0
通用炉黑	20	RE 树脂	2.0
快压出炉黑	25	松香	1.0

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	混气炭黑	15

硫磺	2.5	高耐磨炭黑	10
促进剂	1.7	半补强炭黑	15
氧化锌	5.0	松焦油	3.0
硬脂酸	2.5	防老剂	2.0

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	高耐磨炉黑	30
硬脂酸	1.0	环烷酸钴	2.0
氧化锌	10	促进剂 M	0.9
防老剂对苯二胺类	2.0	不溶性硫磺	4.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	松焦油	4.0
易混槽黑	15	氧化镁	1.0

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	白炭黑	3.0
丁苯橡胶	10	促进剂 TT	0.04
顺丁橡胶	10	促进剂 DM	0.8
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.4
氧化锌	5.0	不溶性硫磺	2.2
防老剂对苯二胺类	1.5	松焦油	5.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	RE 树脂	1.0
通用炉黑	33	黏合剂	5.0

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	粘合剂 A	2.0
硬脂酸	2.0	RE 树脂	1.0
氧化酸	5.0	促进剂 DZ	1.4
防老剂酮胺缩聚物	2.0	不溶性硫磺	3.0
易混槽黑	15	松焦油	5.0
高耐磨炉黑	20		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	黏合剂 A	2.0
顺丁橡胶	10	松焦油	6.0
不溶性硫磺	3.0	高耐磨炉黑	30
RE 树脂	1.0	白炭黑	15
硬脂酸	2.0	促进剂 DZ	1.4
氧化锌	5.0	环烷酸钴	1.0
防老剂酮胺缩聚物	2.0		

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
SMR	80	混合油 Reogen	1.0
BR1220	20	松香	3.0
硬脂酸	2.0	N660	35
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.65
防老剂 BLE	1.0	促进剂 Cumpar P25	3.0
环烷烃油	3.0	硫磺(或不溶性硫磺)	2.25

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	高耐磨炉黑	15
硫磺	2.5	地补强炉黑	25
促进剂	1.1	松焦油	3.0
氧化锌	7.5	防老剂	2.0
硬脂酸	2.0		

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	93	快压出炉黑	25
丁苯橡胶	7.0	促进剂 NOBS	0.8
硬脂酸	2.0	促进剂 TT	0.03
氧化锌	5.0	不溶性硫磺	2.6
防老剂对苯二胺类	1.0	松焦油	3.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	松香	1.0
通用炉黑	20		

配方 14

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	瓦斯炭黑	10
硫磺	2.6	高耐磨炉黑	12
促进剂	1.3	半补强炭黑	20
氧化锌	7.5	松焦油	3.5

硬脂酸	2.5	防老剂	2.5
-----	-----	-----	-----

配方 15

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	高耐磨炉黑	20
顺丁橡胶	10	黏合剂 A	2.0
硬脂酸	2.0	RE 树脂	1.0
氧化锌	5.0	环烷酸钴	1.0
防老剂对苯二胺类	1.0	促进剂 DZ	1.4
防老剂酮胺缩聚物	1.0	不溶性硫磺	3.0
易混槽黑	15	松焦油	6.0

配方 16

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	通用炉黑	15
丁苯橡胶	10	快压出炉黑	25
硬脂酸	2.0	促进剂 DZ	1.1
氧化锌	5.0	不溶性硫磺	2.6
防老剂对苯二胺类	1.0	松焦油	7.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	松香	1.0

配方 17

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	促进剂 TT	0.03
丁苯橡胶	10	不溶性硫磺	2.5

硬脂酸	2.0	促进剂 DM	1.2
氧化锌	8.0	松焦油	3.0
防老剂酮胺缩聚物	2.0	黏合剂 A	0.8
高耐磨炉黑	5.0	RE 树脂	0.6
通用炉黑	30		

配方 18

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	白炭黑	15
硬脂酸	2.0	环烷酸钴	2.0
氧化锌	5.0	促进剂 DZ	1.4
防老剂对苯二胺类	2.0	不溶性硫磺	3.0
高耐磨炉黑	30	松焦油	6.0

配方 19

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	快压出炉黑	25
硬脂酸	2.0	促进剂 NOBS	0.5
氧化锌	5.0	促进剂 TT	0.03
防老剂对苯二胺类	1.0	不溶性硫磺	2.6
防老剂酮胺缩聚物	1.0	松焦油	3.0
通用炉黑	15	松香	1.0

配方 20

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

天然橡胶	100	黏合剂 A	2.0
硬脂酸	1.0	RE 树脂	1.0
氧化锌	10	环烷酸钴	1.0
防老剂对苯二胺类	2.0	促进剂 DZ	1.2
防老剂酮胺缩聚物	1.0	不溶性硫磺	4.0
快压出炉黑	30	松焦油	4.0
白炭黑	10	易混槽黑	15

3. 胎肩胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	芳烃油	6.0
顺丁橡胶	20	通用炉黑	10
硬脂酸	2.5	低结构高耐磨炉黑	30
氧化锌	10	促进剂 CZ	1.2
防老剂 RD	1.5	硫化剂 DTDM	0.5
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	1.2

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	三线油	3.0
顺丁橡胶	30	沥青	3.0
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	15
氧化锌	4.0	高耐磨炉黑	25
石蜡	1.0	混气槽黑	10
防老剂 A	1.5	促进剂 CZ	0.4
防老剂 RD	1.2	促进剂 NOBS	0.3

防老剂 H	0.3	硫磺	1.4
-------	-----	----	-----

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化锌	10
硬脂酸	1.5	防老剂对苯二胺类	1.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	促进剂 TT	0.02
通用炉黑	30	不溶性硫磺	1.8
半补强炉黑	20	松焦油	4.0
促进剂 NOBS	0.7		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	芳烃油	6.0
顺丁橡胶	20	快压出炉黑	40
硬脂酸	2.5	促进剂 CZ	1.2
氧化锌	10	硫化剂 DTDM	0.5
防老剂 RD	1.5	硫磺	1.2
防老剂 4010NA	1.5		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	机油	5.0
顺丁橡胶	30	通用炉黑	10
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	35

氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	0.9
防老剂 RD	1.0	硫化剂 DTDM	1.2
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	0.9

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	通用炉黑	20
硬脂酸	1.5	半补强炉黑	20
氧化锌	10	促进剂 NOBS	0.6
防老剂对苯二胺类	1.0	不溶性硫磺	2.6
防老剂酮胺缩聚物	1.0	松焦油	5.0

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	芳烃油	5.0
顺丁橡胶	20	N774	25
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	20
氧化锌	10	促进剂 NOBS	1.0
防老剂 RD	1.5	硫化剂 DTDM	0.5
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	1.2

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	68	三线油	5.0
顺丁橡胶	35	通用炉黑	15

硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	15
氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	0.9
石蜡	1.0	硫磺	1.4
防老剂 D	1.5	快压出炉黑	15
防老剂 4010NA	1.5		

4. 胎侧胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 A	0.5
顺丁橡胶	50	矿质胶	3.0
硬脂胶	3.0	古马隆树脂	3.0
氧化锌	4.0	锭子油	2.0
石蜡	1.0	高耐磨炉黑	55
防老剂 4010NA	0.7	促进剂 NOBS	0.7
防老剂 BLE	1.3	硫磺	1.2

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 4010NA	2.0
顺丁橡胶	25	防老剂 BLE	1.0
乙丙橡胶	25	机油	12
硬脂酸	2.0	快压出炉黑	50
氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	1.2
石蜡	1.0	硫磺	0.9

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	微晶蜡	1.0
顺丁橡胶	50	高芳烃油	5.0
氧化锌	3.0	高耐磨炉黑	25
硬脂酸	2.0	快压出炉黑	25
防老剂 4020	2.0	促进剂 DZ	0.9
防老剂 RD	2.0	硫磺	1.2

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 H	0.3
顺丁橡胶	50	机油	8.0
丁苯橡胶	20	高耐磨炉黑	20
硬脂酸	2.0	快压出炉黑	35
氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	0.6
石蜡	1.0	硫磺	1.2
防老剂 4010NA	2.5		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 BLE	1.0
顺丁橡胶	25	机油	12
CIIR	25	快压出炉黑	50
硬脂酸	2.0	促进剂 NOBS	0.6
氧化锌	4.0	硫化剂 DTDM	0.5
石蜡	1.0	硫磺	0.9

防老剂 4010NA 2.0

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	微晶蜡	1.0
顺丁橡胶	50	高芳烃油	5.0
氧化锌	3.0	高耐磨炉黑	25
硬脂酸	2.0	快压出炉黑	25
防老剂 4010	2.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 RD	1.5	硫磺	1.2

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	芳烃油	7.0
顺丁橡胶	50	高耐磨炉黑	35
硬脂酸	3.0	快压出炉黑	20
氧化锌	4.0	促进剂 DTDM	0.6
混合蜡	1.5	硫磺	1.2
防老剂	3.0		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 H	0.3
丁苯橡胶	70	机油	12
硬脂酸	2.0	快压出炉黑	45

氧化锌	5.0	低结构高耐磨炉黑	10
石蜡	1.0	促进剂 NOBS	0.9
防老剂 4010NA	2.5	硫磺	1.5

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	防老剂 RD	1.5
顺丁橡胶	40	高芳烃油	61.0
氧化锌	5.0	高耐磨炉黑	55
硬脂酸	2.0	促进剂 NOBS	0.8
防老剂 4010	2.5	硫磺	2.0

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 A	0.5
顺丁橡胶	30	机油	4.5
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	40
氧化锌	4.0	通用炉黑	10
石蜡	1.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	1.5
防老剂 BLE	1.0		

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	SRE 炭黑	30

再生胶	30	氧化锌	5.0
防老剂	0.75	硬脂酸	3.0
松焦油	1.5	促进剂 M	0.7
可混槽黑	20	硫磺	3.5

5. 胎圈胶

(1) 钢丝圈胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化铁	20
再生橡胶	100	松焦油	8.0
氧化锌	10	沥青	8.0
硬脂酸	25	促进剂 M	0.5
防老剂 A	2.0	促进剂 DM	1.0
沉淀碳酸钙	100	硫磺	2.0
陶土	50		

硫化条件 143℃ × 20 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	松焦油	3.0
顺丁橡胶	20	沥青	3.0
硬脂酸	1.0	氧化铁红	8.0
氧化锌	10	防老剂 RD	2.0
半补强炉黑(或通用 炉黑)	70	环烷酸钴	3.0
陶土	100	促进剂 NOBS	0.9
		硫磺	7.0

硫化条件 142℃ × 20 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	陶土	170
再生胶	200	氧化铁红	25
硬脂酸	5.0	松焦油	10
氧化锌	30	沥青	12
防老剂 D	2.5	促进剂 DM	2.5
半补强炉黑	93	促进剂 CZ	0.6
沉淀碳酸钙	49	硫磺	17

硫化条件 141℃ × 10min。

(2) 上胶芯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 NOBS	0.6
顺丁橡胶	30	高耐磨炉黑	40
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	15
氧化锌	5.0	石油系软化剂	4.0
防老剂对苯二胺类	1.0	不溶性硫磺	2.8
防老剂酮胺缩聚物	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	快压出炉黑	40
顺丁橡胶	40	通用炉黑	20
硬脂酸	2.0	芳烃油	3.0

氧化锌	5.0	沥青	4.0
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 BLE	1.0	不溶性硫磺	3.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	促进剂 NOBS	0.6
顺丁橡胶	40	快压出炉黑	40
硬脂酸	2.0	重用炉黑	20
氧化锌	5.0	石油系软化剂	3.0
防老剂对苯二胺类	1.0	表面增黏剂	4.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	不溶性硫磺	3.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0	防老剂对苯二胺类	1.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	快压出炉黑	30
促进剂 NOBS	0.7	松焦油	5.0
高耐磨炉黑	30	不溶性硫磺	2.8

(3) 下胶芯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	高耐磨炉黑	35
顺丁橡胶	30	快压出炉黑	35

硬脂酸	2.0	石油系软化剂	6.0
氧化锌	5.0	增硬剂	3.5
防老剂对苯二胺类	1.0	防焦剂 PVI	0.1
防老剂酮胺缩聚物	1.0	不溶性硫磺	3.0
促进剂 NOBS	0.6		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	快压出炉黑	30
硬脂酸	2.0	松焦油	6.0
氧化锌	5.0	增硬剂	3.5
防老剂对苯二胺类	1.0	表面增黏剂	3.0
防老剂酮胺缩聚物	1.0	防焦剂 PVI	0.2
促进剂 NOBS	0.6	不溶性硫磺	3.0
高耐磨炉黑	35		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	快压出炉黑	35
顺丁橡胶	15	松焦油	6.0
硬脂酸	1.5	苯甲酸	2.5
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.8
防老剂 4010NA	1.0	不溶性硫磺	2.8
防老剂 BLE	1.0	防焦剂 CTP	0.2
高耐磨炉黑	35		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	6.0
氧化锌	5.0	沥青	3.0
硬脂酸	2.0	苯甲酸	3.5
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 BLE	1.0	不溶性硫磺	3.0
高耐磨炉黑	35	防焦剂 CTP	0.2
快压出炉黑	30		

(4)子口护胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 DZ	1.4
顺丁橡胶	30	高耐磨炉黑	65
硬脂酸	2.0	石油系软化剂	6.0
氧化锌	5.0	增硬剂	1.5
防老剂对苯二胺类	1.0	不溶性硫磺	2.8
防老剂酮胺缩聚物	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	高耐磨炉黑	50
硬脂酸	3.5	混气炭黑	30
氧化锌	5.0	松焦油	3.0
促进剂 NOBS	0.8	松香	0.5

硫磺	3.0	沥青	2.5
防老剂 A	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	促进剂 NOBS	0.6
顺丁橡胶	40	高耐磨炉黑	35
硬脂酸	2.0	快压出炉黑	30
氧化锌	5.0	石油系软化剂	4.0
防老剂对苯二胺类	1.5	增硬剂	3.5
防老剂酮胺缩聚物	1.5	不溶性硫磺	2.5

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 NOBS	0.6
顺丁橡胶	30	高耐磨炉黑	35
硬脂酸	2.0	快压出炉黑	35
氧化锌	5.0	不油系软化剂	4.0
防老剂对苯二胺类	1.5	增硬剂	3.0
防老剂酮胺缩聚物	1.5	不溶性硫磺	2.5

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HAF-LS	15
顺丁橡胶	30	石油系软化剂	3.0

硬脂酸	2.0	黏合剂 A	1.0
氧化锌	4.0	RE 树脂	1.5
防老剂对苯二胺类	1.0	促进剂 DTDM	1.9
防老剂酮胺缩聚物	1.0	不溶性硫磺	1.2
高耐磨炉黑	55		

6. 内胎胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 D	1.2
松香软丁苯橡胶	30	防老剂 4010	1.2
硬脂酸	2.0	石蜡	1.2
氧化锌	5.0	沥青	4.0
高耐磨炉黑	10	促进剂 M	0.3
半补强炉黑	15	促进剂 DM	0.4
松焦油	5.0	促进剂 CZ	0.7
混气炭黑	10	硫磺	2.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	硬脂酸	2.0
氧化锌	5.0	半补强炭黑	30
松焦油	3.0	促进剂 DM	0.7
防老剂 A	10	促进剂 TMTD	0.06
防老剂 D	1.0	硫磺	2.0
石蜡	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	促进剂 M	0.5
氧化锌	5.0	促进剂 ZDC	1.5
半补强炉黑	25	促进剂 TMTD	1.0
快压出炉黑	25	软化剂	3.0
防老剂 D	1.0	硫磺	2.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	沉淀碳酸钙	10
丁苯橡胶	5.0	松焦油	1.0
顺丁橡胶	5.0	亚麻油	4.0
硬脂酸	2.5	古马隆树脂	2.0
氧化锌	5.0	促进剂 D	0.2
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.75
防老剂 D	1.0	促进剂 CZ	0.5
石蜡	1.0	防焦剂 CTP	0.05
半补强炉黑	20	硫磺	2.0
混气炭黑	10		

硫化条件 143℃ × 20 min。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶(301)	100	40号机油	20
硬脂酸	1.0	促进剂 M	0.5

防老剂 A	1.0	促进剂 ZDC	0.5
半补强炉黑	25	促进剂 TMTD	1.0
高耐磨炉黑	25	硫磺	1.75
氧化锌	5.0		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	80	改性酚醛树脂	3.0
三元乙丙橡胶	20	环烷油	20
硬脂酸	1.0	促进剂 M	0.5
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	1.5
炭黑 N660	80	硫磺	1.5

硫化条件 160℃ × 25min。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	90	半补强炉黑	25
丁基再生胶	20	快压出炉黑	35
硬脂酸	1.0	促进剂 DM	0.5
氧化锌	5.0	促进剂 TMTD	0.9
石蜡油	19	硫磺	1.5

硫化条件 155℃ × 20 min。

7. 垫带胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
胎面再生胶	100	通用炉黑	10

氧化锌	3.0	促进剂 M	1.0
石蜡	0.5	硫磺	1.5
20 号机油	1.5		

硫化条件 137℃ × 12min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	石蜡	3.0
丁苯橡胶	90	炭黑 N550	65
轮胎再生胶	100	松焦油	17
硬脂酸	3.0	沥青	5.0
氧化锌	5.0	促进剂 DM	2.2
沉淀碳酸钙	10	促进剂 CZ	1.0
古马隆树脂 4.5		硫磺 2.8	

硫化条件 142℃ × 40 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	30	防老剂 4010	1.0
丁苯橡胶	70	高耐磨炉黑	40
再生胶	100	通用炉黑	10
硬脂酸	3.0	促进剂 M	0.4
氧化锌	5.0	促进剂 D	0.35
松焦油	5.0	促进剂 DM	0.5
沥青	3.0	硫磺	2.8
防老剂 D	1.5		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶	50	半补强炉黑	40
再生胶	70	松焦油	5.0
硬脂酸	2.0	沥青	4.0
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.6
石蜡	1.5	促进剂 DM	1.8
沉淀碳酸钙	30	促进剂 TMTD	0.1
防老剂 A	1.0	硫磺	2.6

硫化条件 141℃ × 15min。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	液体古马隆	8.0
氯丁橡胶(120)	80	防老剂 A	1.0
轮胎再生胶	50	防老剂 D	1.0
硬脂酸	2.0	高耐磨炉黑	30
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.4
石蜡	2.0	促进剂 DM	0.6
氧化镁	3.0	硫磺	1.2
沉淀碳酸钙	47		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 4010	0.5
顺丁橡胶	30	防老剂 BLE	0.5
再生胶	100	高耐磨炉黑	35

硬脂酸	3.0	半补强炉黑	20
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.8
石蜡	2.0	促进剂 D	0.4
30 号机油	4.0	促进剂 DM	1.6
沥青	4.0	硫磺	2.8
防老剂 A	1.5		

硫化条件 143℃ × 15 min。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	1.0
再生胶	250	防老剂 RD	1.0
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	20
氧化锌	5.0	通用炉黑	50
石蜡	3.0	促进剂 CZ	1.2
陶土	50	促进剂 TMTD	0.02
30 号机油	13	硫磺	5.0

硫化条件 170℃ × 10min。

8. 气门嘴胶垫胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	半补强炉黑	20
硬脂酸	2.5	氧化铁	5.0
氧化锌	40	松焦油	2.5
防老剂 4010	1.0	促进剂 M	0.45
高耐磨炉黑	20	硫磺	3.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	黏合剂 RH	3.2
氧化锌	15 ~ 20	操作油	5 ~ 10
高耐磨炉黑	25	促进剂 TMTD	1.0
半补强炉黑	25	促进剂 ZDC	1.0
白炭黑	15	硫磺	1.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	4.0
硬脂酸	1.5	黏合剂 RS	1.2
氧化锌	40	黏合剂 RH	2.0
防老剂 A	0.5	氧化铁红	7.5
松香	0.5	水杨酸	0.35
高耐磨炉黑	19	促进剂 CZ	0.35
混气炭黑	19	硫磺	2.5

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 268	100	锭子油	7.0
硬脂酸	1.0	古马隆	5.0
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.8
轻质氧化镁	10	促进剂 ZDC	1.14
快压出炉黑	37.96	促进剂 TMTD	1.4

白炭黑	15	硫磺	2.5
黏合剂 RH	3.2		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	高耐磨炉黑	30
丁苯橡胶	10	氧化铁红	5.0
硬脂酸	2.0	RX-90 树脂	2.0
氧化锌	40	促进剂 M	0.8
防老剂 D	0.4	硫磺	3.2
防老剂 4010	0.4		

第二节 农用车轮胎

1. 胎面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	防老剂 D	1.5
丁苯橡胶	30	防老剂 4010NA	1.5
顺丁橡胶	20	三线油	10
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	55
氧化锌	3.0	促进剂 NOBS	0.9
石蜡	1.5	硫磺	1.4

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 4010NA	1.0
充油丁苯橡胶	30	机油	6.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	40
氧化锌	4.0	混气炭黑	12
石蜡	1.0	促进剂 CZ	0.7
防老剂 A	1.0	硫磺	1.6
防老剂 D	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶	50	防老剂 4010NA	0.5
顺丁橡胶	20	机油	6.0
硬脂酸	2.5	中超耐磨炉黑	32
氧化锌	4.0	高耐磨炉黑	20
石蜡	1.5	促进剂 CZ	0.8
防老剂 A	1.0	硫磺	1.5

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	硬脂酸	3.0
丁苯橡胶	10	氧化锌	4.0
顺丁橡胶	40	石蜡	1.0
防老剂 A	1.5	中超耐磨炉黑	50
防老剂 D	1.0	促进剂 CZ	1.1

机油	5.0	硫磺	1.0
----	-----	----	-----

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶	20	防老剂 4010NA	0.5
顺丁橡胶	50	机油	6.0
硬脂酸	2.5	中超耐磨炉黑	32
氧化锌	4.0	高耐磨炉黑	20
石蜡	1.5	促进剂 CZ	0.8
防老剂 A	1.0	硫磺	1.3

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	防老剂 D	1.25
顺丁橡胶	40	机油	6.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	27
氧化锌	4.0	高耐磨炉黑	25
石蜡	1.5	促进剂 CZ	0.55
防老剂 A	1.25	硫磺	1.4

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 4010	1.0
顺丁橡胶	30	中超耐磨炉黑	36

硬脂酸	2.5	混气炉黑	15
氧化锌	4.5	20号机油	6.0
石蜡	1.5	合成脂肪酸	1.0
防老剂 A	0.7	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 D	1.0	硫磺	1.5

硫化条件 142℃ × 35min。

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1500	40	炭黑 N539	60
顺丁橡胶	30	白炭黑	30
充油丁苯橡胶 1714	45	芳烃油	30
硬脂酸	2.0	聚乙二醇 4000	1.0
氧化锌	4.0	促进剂 NS	1.0
石蜡	2.0	促进剂 TT	0.3
防老剂 RD	1.0	硫磺	2.2
防老剂 4020	2.0		

硫化条件 150℃ × 30 min。

2. 胎体胶

配方 1(缓冲胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	混气炭黑	12
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	30
氧化锌	7.5	促进剂 DM	1.3
防老剂 D	0.5	促进剂 TT	0.06
防老剂 4010NA	1.0	硫磺	2.5
松焦油	4.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	混气炭黑	12
丁苯橡胶	10	通用炉黑	30
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.5
氧化锌	7.5	促进剂 DM	0.8
防老剂 D	0.5	促进剂 TMTD	0.06
防老剂 4010NA	1.0	硫磺	2.5
松焦油	4.0		

配方 3 (外层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	混气炭黑	10
硬脂酸	2.0	通用炉黑	10
氧化锌	7.5	半补强炉黑	20
松香	1.0	促进剂 DM	1.4
防老剂 A	1.0	促进剂 TMTD	0.02
防老剂 D	0.5	硫磺	2.4
松焦油	4.5		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	松焦油	6.0
丁苯橡胶	10	高耐磨炉黑	12

顺丁橡胶	20	混气炭黑	12
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	15
氧化锌	7.5	促进剂 CZ	1.1
松香	1.0	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 A	1.0	硫磺	2.2
防老剂 D	1.0		

配方 5 (内层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	混气炭黑	10
硬脂酸	2.0	通用炉黑	10
氧化锌	7.5	半补强炉黑	18
松香	1.0	促进剂 DM	1.4
防老剂 A	1.0	促进剂 TMTD	0.02
防老剂 D	0.5	硫磺	2.3
松焦油	5.0		

配方 6 (内层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	松焦油	6.0
丁苯橡胶	10	高耐磨炉黑	10
顺丁橡胶	20	混气炭黑	12
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	15
氧化锌	7.5	促进剂 CZ	1.1
松香	1.0	促进剂 TMTD	0.02
防老剂 A	1.0	硫磺	2.2

防老剂 D 1.0

配方 7 (油皮胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(3号烟片)	70	松焦油	9.0
丁苯橡胶	30	通用炉黑	30
再生胶	10	轻质碳酸钙	30
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.9
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.35
防老剂 RD	2.0	促进剂 TMTD	0.05
松香	1.0	硫磺	2.2

硫化条件 143℃ × 30 min。

配方 8 (填充胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	45	陶土	83
再生胶	100	沉淀碳酸钙	42
废水胎胶粉	0~5	松焦油	2.7
硬脂酸	3.0	沥青	3
氧化锌	2.0	促进剂 M	0.5
防老剂 A	1.0	促进剂 TMTD	0.02
高耐磨炉黑	10	硫磺	3.7

硫化条件 143℃ × 20 min。

3. 胎侧胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	防老剂 D	0.5
充油丁苯橡胶	30	防老剂 4010NA	1.0
顺丁橡胶	30	机油	6.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	30
氧化锌	4.0	混气炉黑	20
石蜡	1.0	促进剂 NOBS	0.9
防老剂 A	1.0	硫磺	1.2

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	石蜡	1.0
丁苯橡胶	35	中超耐磨炉黑	30
顺丁橡胶	25	混气炭黑	20
活化胶粉	10	白炭黑	7.0
硬脂酸	2.0	三线油	7.0
氧化锌	5.0	RX-80 树脂	2.0
防老剂 A	1.0	促进剂 NOBS	1.0
防老剂 D	1.0	硫磺	1.4
防老剂 4010NA	1.0		

硫化条件 137°C × 80 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	硬脂酸	3.5
顺丁橡胶	30	氧化锌	4.0
石蜡	1.5	半补强炉黑	18

防老剂 A	1.0	混气炉黑	15
防老剂 D	1.0	机油	7.0
防老剂 4010	0.5	促进剂 :NOBS	0.45
高耐磨炉黑	15	硫磺	0.4

硫化条件 142℃ × 40 min。

第三节 工程车轮胎

1. 胎面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	芳烃油	6.0
丁苯橡胶	30	中耐磨炉黑	30
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	15
氧化锌	5.0	白炭黑	7.0
石蜡	1.5	Si-69	1.5
防老剂 RD	1.5	短纤维 Sautoweb DX	2.0
防老剂 4010NA	1.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 RD	1.5
丁苯橡胶	30	防老剂 4010NA	1.5
顺丁橡胶	20	中超耐磨炉黑	40
硬脂酸	3.5	易混槽黑	10

氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.8
机油	6.0	硫磺	1.8
石蜡	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	炭黑 N234	38
硬脂酸	2.0	白炭黑	12
氧化锌	5.0	偶联剂 Si - 69	1.5
石蜡	1.5	促进剂 NOBS	0.7
防老剂 RD	1.5	硫化剂 DTDM	0.9
防老剂 4010NA	1.5	硫磺	1.5
芳烃油	3.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	芳烃油	3.0
丁苯橡胶	40	炭黑 231	40
硬脂酸	2.0	白炭黑	10
氧化锌	5.0	短纤维 Sautoweb DX	2.25
混合蜡	1.5	促进剂 NOBS	0.7
防老剂 RD	2.0	硫化剂 DTDM	0.6
防老剂 4020	2.0	硫磺	1.5

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	1.5
硬脂酸	2.0	芳烃油	3.0
氧化锌	5.0	防老剂 RD	1.5
防老剂 4010NA	1.5	促进剂 NOBS	1.5
炭黑 N234	38	硫化剂 DTDM	1.5
白炭黑	12	硫磺	0.8
偶联剂 Si-69	1.5		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 RD	1.0
丁苯橡胶	30	防老剂 4010NA	1.0
硬脂酸	3.5	中超耐磨炉黑	30
氧化锌	5.0	易混槽黑	18
石蜡	1.0	促进剂 NOBS	0.65
机油	4.5	硫磺	2.1

2. 无内胎轮胎气密层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	促进剂 TT	0.04
氯化丁基橡胶 HT1068	80	促进剂 DM	1.3
硬脂酸	1.0	硫磺	0.5
氧化锌	3.0	石蜡油	10
防老剂对苯二胺类	1.5	氧化镁	0.5
通用炉黑	60		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	通用炉黑	20
氯化丁基橡胶 HT1068	50	促进剂 TT	0.8
硬脂酸	1.0	促进剂 DM	0.7
氧化锌	5.0	石蜡油	5.0
防老剂对苯二胺类	1.0	氧化镁	0.5
防老剂酮胺缩聚物	1.0	硫磺	0.5
高耐磨炉黑	30		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	半补强炉黑	20
氯化丁基橡胶 HT1068	60	促进剂 TT	0.8
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	1.0
氧化锌	5.0	石蜡油	5.0
防老剂对苯二胺类	1.0	氧化镁	0.5
防老剂酮胺缩聚物	1.0	硫磺	0.5
高耐磨炉黑	30		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
溴化丁基橡胶(X2)	100	炭黑 N660	62.5
硬脂酸	1.0	石蜡油	12

氧化锌	3.0	促进剂 DM	1.25
增黏树脂 SP-1077	3.0	均匀剂 40MS	0 或 4
脂肪烃树脂	7.0	硫磺	0.3

四、实心轮胎

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	喷雾炭黑	50
丁苯橡胶	30	松焦油	7.0
硬脂酸	2.5	固体古马隆树脂	3.0
氧化锌	5.0	促进剂 DM	1.0
防老剂 A	1.5	硫磺	3.0
高耐磨炉黑	50		

说明 本产品为大型实心轮胎胎面胶。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	高耐磨炉黑	60
硬脂酸	2.0	固体古马隆树脂	3.0
氧化锌	40	促进剂 M	0.5
防老剂 A	2.0	硫磺	4.0
氧化铅	2.0		

说明 本产品为大型实心轮胎胎体胶。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

天然橡胶	50	高耐磨炉黑	73
丁苯橡胶	50	促进剂 D	0.5
轮胎再生胎	300	促进剂 DM	2.5
硬脂酸	3.0	促进剂 M	2.5
氧化锌	10	硫磺	3.0
防老剂 A	1.5		

说明 本产品为小型实心轮胎胎面胶。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
不饱和混炼型聚氨		高耐磨炉黑	20
酯橡胶	100	半补强炉黑	50
硬脂酸镉	1.0	促进剂 DM	4.0
防老剂	1.0	促进剂 M	2.0
活性剂 NH-1	1.0	硫磺	2.0

说明 本产品为高负荷实心轮胎胎面胶。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	高耐磨炉黑	60
硬脂酸	1.0	芳烃油	5.0
氧化锌	5.0	促进剂 D	0.4
防老剂 D	1.5	促进剂 DM	0.8
石蜡	1.5	硫磺	3.5

说明 本产品为慢速电瓶车实心轮胎胎体胶。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

氯丁橡胶	100	防老剂 D	2.0
硬脂酸	1.0	半补强炉黑	45
氧化锌	5.0	促进剂 PermaLux	0.5
氧化镁	4.0	醋酸钠	1.0

说明 本产品为耐油实心轮胎胎体胶。

第三章 其他用车轮胎配方实例

其他用车轮胎包括轿车轮胎、摩托车轮胎、自行车轮胎、手推车轮胎和翻修轮胎。

第一节 轿车轮胎

1. 胎面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂酮胺缩聚物	1.5
充油 37% 顺丁橡胶	68.5	增黏树脂	4.0
硬脂酸	2.0	高耐磨炉黑	95
氧化锌	3.0	促进剂 NOBS	1.5
微晶蜡	1.5	促进剂 TT	0.2
石油系高芳烃软化剂	20	硫磺	1.8
防老剂对苯二胺类	2.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	操作油	15
顺丁橡胶	40	硬质炭黑	65
丁苯橡胶	40	防老剂	3.0

硬脂酸	2.0	防焦剂	0.7
氧化锌	3.5	促进剂	1.1
微晶蜡	2.0	硫磺	1.7

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂对苯二胺类	1.5
丁苯橡胶 1500	30	防老剂酮胺缩聚物	1.5
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	45
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.9
微晶蜡	1.0	硫磺	2.0
石油系高芳烃软化剂	6.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂对苯二胺类	1.0
顺丁橡胶	30	防老剂酮胺缩聚物	1.0
硬脂酸	2.5	中超耐磨炉黑	50
氧化锌	4.0	促进剂 NOBS	0.8
微晶蜡	1.0	防焦剂 PV1	0.1
石油系高芳烃软化剂	7.0	硫磺	2.0

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	40	硬脂酸	1.5

丁苯橡胶	82.5	氧化锌	3.0
微晶蜡	3.0	高耐磨炉黑	70
芳烃油	18	促进剂 D	0.1
亚磷酸苯酯	1.3	促进剂 CZ	1.1
防老剂 AW	2.0	硫磺	1.8

硫化条件 145℃ × 25 min。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1712	68.5	防老剂酮胺缩聚物	1.5
充油 37% 顺丁橡胶	68.5	中超耐磨炉黑	95
硬脂酸	2.0	促进剂 NOBS	1.5
氧化锌	8.0	促进剂 TT	0.2
微晶蜡	1.5	硫磺	1.8
石油系高芳烃软化剂	20	增黏树脂	2.0
防老剂对苯二胺类	2.5		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂对苯二胺类	2.0
丁苯橡胶 1500	30	防老剂酮胺缩聚物	1.0
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	60
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.9
石油系高芳烃软化剂	7.0	硫磺	2.0

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1712	82.5	N339	70
顺丁橡胶 1252	55	防老剂 4020	1.0
硬脂酸	2.0	防老剂 124	2.0
氧化锌	3.0	促进剂 CZ	1.0
混合油 Reogen	1.0	硫磺	1.5
Sunolite	3.0		

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	HAF - LS	20
丁苯橡胶 1712	82.5	防老剂对苯二胺类	2.0
硬脂酸	2.5	防老剂酮胺缩聚物	1.0
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	1.3
石油系高芳烃软化剂	5.0	硫磺	1.8
中超耐磨炉黑	55		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	操作油	12
顺丁橡胶	40	硬脂炭黑	68
丁苯橡胶	50	防焦剂	0.7
硬脂酸	2.0	促进剂	1.1
氧化锌	3.5	硫磺	1.7
防老剂	3.0		

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	微晶蜡	1.0
充油 37% 顺丁橡胶	41.2	石油系高芳烃软化剂	30
硬脂酸	2.0	高耐磨炉黑	70
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	1.1
防老剂对苯二胺类	2.0	促进剂 TT	0.1
防老剂酮胺缩聚物	1.5	硫磺	1.4

2. 胎体胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	环烷烃油	8.0
丁苯橡胶 1712	41.3	通用炉黑	50
硬脂酸	1.5	促进剂 D	0.15
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.85
防老剂二苯基对苯二胺混合物	1.0	硫磺	2.5

硫化条件 157.2℃ × 10 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	古马隆树脂	2.0
硬脂酸	2.0	硬质炭黑	15
氧化锌	5.0	软质炭黑	30
松香	2.0	白炭黑	5.0
改性剂	2.0	防焦剂	0.5

防老剂	2.0	促进剂	1.0
操作油	3.0	硫磺	2.3

配方 3(缓冲胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	古马隆树脂	3.0
顺丁橡胶	30	硬质炭黑	25
硬脂酸	2.0	软质炭黑	30
氧化锌	5.0	白炭黑	5.0
松香	2.0	防焦剂	0.5
改性剂	2.0	促进剂	1.0
防老剂	2.0	硫磺	2.3
操作油	3.0		

配方 4(外层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
SMR	70	环烷烃油	8.0
顺丁橡胶 1220	30	Arofone1055B	3.0
硬脂酸	1.0	N660	50
氧化锌	3.0	促进剂 NOBS	0.8
防老剂 BLE	1.0	硫磺	2.0

配方 5(内层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
SMR	60	顺丁橡胶 1220	20

丁苯橡胶 1712	27.5	硬脂酸	1.0
氧化锌	3.0	促进剂 NOBS	0.8
防老剂 BLE	1.0	促进剂 RE	1.25
环烷烃油	4.0	黏合剂 A	1.4
Arofene1055B	4.0	促进剂 Melhyl Tuads	0.15
白炭黑	6.0	硫磺	2.0
N660	50		

3. 胎侧胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	微晶蜡	1.0
EPDM	20	石油系高芳烃软化剂	5.0
氯化丁基橡胶	30	高耐磨炉黑	45
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	0.8
氧化锌	5.0	促进剂 TT	0.6
防老剂对苯二胺类	1.5	氧化镁	0.5
防老剂酮胺缩聚物	1.0	硫磺	0.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1500	50	防老剂 4020	4.0
丁苯橡胶 1712	50	芳烃油	12
硬脂酸	1.5	Reogen	1.0
氧化锌	3.0	通用炉黑	65
微晶蜡	2.0	促进剂 NOBS	1.1
防老剂 BLE	2.0	硫磺	2.05

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	微晶蜡	1.0
顺丁橡胶	50	石油系高芳烃软化剂	5.0
硬脂酸	2.0	高耐磨炉黑	25
氧化锌	3.0	快压出炉黑	25
防老剂对苯二胺类	2.0	促进剂 NOBS	0.6
防老剂酮胺缩聚物	1.5	硫磺	1.2

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	微晶蜡	1.0
氯化丁基橡胶	35	石油系高芳烃软化剂	5.0
顺丁橡胶	15	高耐磨炉黑	15
硬脂酸	1.5	快压出炉黑	35
氧化锌	5.0	促进剂 DM	1.0
防老剂对苯二胺类	1.0	促进剂 TT	0.6
防老剂酮胺缩聚物	1.0	硫磺	0.5

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1712	82.5	混合油 Reogen	1.0
顺丁橡胶 1252	50	Sunolite240	3.0
硬脂酸	2.0	N660	70
氧化锌	2.0	促进剂 CZ	1.0

防老剂 4020	2.0	硫磺	1.5
防老剂 124	2.0		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	微晶蜡	2.0
顺丁橡胶	40	石油系高芳烃软化剂	6.0
硬脂酸	2.0	高耐磨炉黑	65
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	0.8
防老剂对苯二胺类	2.5	硫磺	2.0
防老剂酮胺缩聚物	1.5		

第二节 摩托车轮胎

1. 胎面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
2号天然橡胶	50	防老剂 4010	0.5
顺丁橡胶	40	防老剂 BLE	1.5
丁苯橡胶 1500	10	30号机油	5.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	41.7
氧化锌	3.0	高耐磨炉黑	10.4
石蜡	1.0	促进剂 OBS	0.85
防老剂 A	1.0	硫磺	1.2

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
2 号天然橡胶	50	防老剂 4010	1.0
顺丁橡胶	30	固体古马隆	3.0
充油丁苯橡胶	20	软化重油	3.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	56
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.6
石蜡	1.0	促进剂 DM	0.4
防老剂 A	1.0	硫磺	1.6
防老剂 RD	1.5		

配方 3(轻型轮胎)

组分	用量/g	组分	用量/g
2 号天然橡胶	60	防老剂 H	0.3
顺丁橡胶	30	固体古马隆	3.0
丁苯橡胶 1500	10	软化重油	6.0
轮胎再生胶	10	中超耐磨炉黑	27
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	20
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	1.0
石蜡	1.4	促进剂 DM	0.8
防老剂 RD	1.0	硫磺	1.3
防老剂 4010	1.2		

配方 4(轻型轮胎)

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

2号天然橡胶	60	石蜡	0.8
顺丁橡胶	30	防老剂 RD	0.7
丁苯橡胶 1500	10	防老剂 4010	1.0
轮胎再生胶	20	防老剂 H	0.3
硬脂酸	2.5	软化重油	8.0
氧化锌	5.0	中超耐磨炉黑	30
高耐磨炉黑	15	促进剂 DM	0.8
白炭黑	5.0	硫磺	1.3
促进剂 CZ	1.1		

配方 5 (赛车轮胎)

组分	用量/g	组分	用量/g
2号天然橡胶	100	松焦油	3.5
硬脂酸	3.5	高耐磨炉黑	30
氧化锌	5.0	瓦斯槽黑	20
石蜡	1.0	白炭黑	12
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	0.2
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.5
防老剂 4010	1.0	硫磺	2.6

2. 帘布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
2号烟片生胶	65	古马隆	2.0
丁苯橡胶 1500	25	松焦油	7.0
顺丁橡胶	15	30号机油	5.0
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	28

氧化锌	5.0	促进剂 CZ	1.0
碳酸钙	15.8	促进剂 DM	0.6
防老剂 A	0.5	硫磺	1.6
防老剂 RD	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
2 号烟片生胶	80	胶粘剂 RS	1.0
丁苯橡胶 1500	20	胶粘剂 A	2.0
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	15.0
氧化锌	5.0	半补强炉黑	10.0
碳酸钙	18.35	白炭黑	15.0
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	0.9
防老剂 RD	1.0	促进剂 TT	0.05
松焦油	8.0	硫磺	2.2

配方 3 (外层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
2 号烟片生胶	90.0	软化重油	6.0
丁苯橡胶 1500	10.0	混气槽黑	10.0
硬脂酸	2.5	通用炉黑	35
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.6
防老剂 A	0.9	促进剂 M	0.6
防老剂 RID	0.7	促进剂 TT	0.05
古马隆树脂	3.0	硫磺	2.4
松香	0.5		

配方 4(内层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
2号烟片生胶	70	硬脂酸	2.5
丁苯橡胶 1500	30	氧化锌	4.0
防老剂 A	0.9	通用炉黑	39
防老剂 RD	0.7	促进剂 CZ	0.6
古马隆树脂	3.0	促进剂 M	0.9
松香	0.5	促进剂 TT	0.04
软化重油	6.0	硫磺	2.2
混气槽黑	10.0		

配方 5(赛车轮胎)

组分	用量/g	组分	用量/g
2号烟片生胶	70	软化香油	6.5
丁苯橡胶 1500	30	混气槽黑	15
硬脂酸	3.2	高耐磨炉黑	15
氧化锌	5.0	通用炉黑	20
防老剂 A	0.8	促进剂 CZ	0.6
防老剂 RD	0.7	促进剂 M	0.9
古马隆树脂	3.0	促进剂 TT	0.05
松香	0.7	硫磺	2.2

3. 内胎胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

丁基橡胶 268 号		快压出炉黑	45
(301 号)	100	促进剂 M	0.5
硬脂酸	1.0	促进剂 TT	1.4
氧化锌	4.0	促进剂 ZDC	1.0
操作油	24	硫磺	1.5
高耐磨炉黑	45		

硫化条件 156℃ × 15min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号天然橡胶	100	防老剂 D	1.5
硬脂酸	2.0	松焦油	4.5
氧化锌	4.0	半补强炉黑	25
石蜡	1.0	促进剂 CZ	0.5
碳酸钙	30	促进剂 DM	0.8
防老剂 A	1.0	硫磺	2.1

硫化条件 132℃ × 15 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
1 号天然橡胶	100	防老剂 D	0.5
硬脂酸	2.0	硫酸钡	10
氧化锌	5.0	碳酸钙	57.5
石蜡	1.0	凡士林	2.0
防老剂 A	1.0	橡胶大红	0.5

硫化条件 132℃ × 15 min。

4. 硫化气囊胶

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

丁基橡胶 268 号(或 301 号)	100	氧化锌	5.0
W 型氯丁橡胶	5.0	中超耐磨炉黑	50
叔丁酚甲醛树脂	9.0	蓖麻油	5.0

硫化条件 165℃ × 180min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 268 号(或 301 号)	100	氯化亚锡	1 ~ 2
硬脂酸	1.0	高耐磨炉黑	60
叔丁酚甲醛树脂	8.0	凡士林	7.0

硫化条件 165℃ × 180min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 268 号(或 301 号)	100	溴化特辛基甲醛树脂	8.0
硬脂酸	1.0	高耐磨炉黑	60
氧化锌	5.0	凡士林	7.0

第三节 自行车轮胎

1. 胎面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

天然橡胶	50	防老剂 4010	1.0
顺丁橡胶	35	中超耐磨炉黑	20
丁苯橡胶	15	高耐磨炉黑	11
再生橡胶	12	半补强炉黑	18
硬脂酸	2.5	软化重油	6.0
氧化锌	4.0	古马隆树脂	3.0
石蜡	1.0	促进剂 CZ	1.0
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	1.0
防老剂 D	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	高耐磨炉黑	44.4
顺丁橡胶	30	软化重油	8.0
硬脂酸	3.0	松焦油	2.0
氧化锌	4.0	促进剂 DM	1.0
石蜡	1.0	促进剂 M	0.21
碳酸钙	12.39	促进剂 NOBS	0.6
防老剂 RD	0.7	硫磺	1.3
防老剂 4010	1.4		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
马来西亚标准橡胶	60	防老剂 4010	1.5
顺丁橡胶	40	中超耐磨炉黑	30
再生橡胶	10	高耐磨炉黑	20

硬脂酸	3.0	促进剂 CZ	0.8
氧化锌	50	促进剂 DM	0.8
机油	8.0	硫磺	1.3
防老剂 RD	1.5		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	55	松焦油	2.0
丁苯橡胶	45	中超耐磨炉黑	30
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	15
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.8
防老剂 4010NA	2.2	促进剂 DM	0.5
石蜡	1.5	硫磺	1.2
机油	6.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	65	防老剂 4010	1.0
顺丁橡胶	35	机油	7.0
再生橡胶	10	中超耐磨炉黑	27
硬脂酸	2.7	高耐磨炉黑	20
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.8
石蜡	0.8	促进剂 CZ	0.8
防老剂 D	1.0	硫磺	1.2

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
3 号烟片胶	70	防老剂 RD	3.0
顺丁橡胶 BR	30	防老剂 4010NA	1.0
再生橡胶	20	高耐磨炉黑	40
硬脂酸	3.0	白炭黑	20
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.8
烷烃油	10	促进剂 DM	0.6
石蜡	1.0	硫磺	2.0

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	65	高耐磨炉黑	15
顺丁橡胶	35	软化重油	4.0
再生橡胶	10	松焦油	4.0
硬脂酸	1.5	古马隆树脂	2.0
氧化锌	5.0	合成油脂酸	1.5
防老剂 A	0.5	促进剂 D	0.07
防老剂 RD	1.0	促进剂 M	1.0
防老剂 4010	0.5	促进剂 DM 0.5	
石蜡	1.0	促进剂 CZ	0.5
碳酸钙	7.2	硫磺	1.6
中超耐磨炉黑	10		

配方 8 (彩色自行车)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	石蜡	0.5

第三章 其他用车轮胎配方实例

顺丁橡胶	30	机油	3.0
氧化锌	4.0	偶联剂 A - 1100	1.2
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.4
防老剂 SP	1.0	促进剂 D	0.2
白炭黑	30	促进剂 M	0.5
滑石粉	15	硫磺	2.0
古马隆树脂	5		

配方 α (彩色自行车)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	石蜡	1.0
高苯乙烯树脂	30	机油	4.0
硬脂酸	2.0	三乙醇胺	2.0
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.6
防老剂 SP	1.0	促进剂 D	0.15
白炭黑	30	促进剂 DM	0.15
古马隆树脂	4.0	硫磺	2.2

配方 10 (彩色自行车)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	1.0
硬脂酸	2.0	机油	2.5
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	0.4
防老剂 SP	1.0	促进剂 D	0.15
碳酸钙	20	促进剂 DM	0.2
滑石粉	30	硫磺	2.5

古马隆树脂 4.0

2. 帘布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	半补强炉黑	25
顺丁橡胶	10	软化重油	4.0
丁苯橡胶	20	古马隆树脂	4.0
硬脂酸	2.5	促进剂 M	0.8
氧化锌	4.0	促进剂 DM	1.3
防老剂 A	0.8	促进剂 CZ	1.0
防老剂 RD	0.7	促进剂 TT	0.07
碳酸钙	10	硫磺	1.8
中超耐磨炉黑	8.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	软化重油	7.5
顺丁橡胶	20	机油	7.5
丁苯橡胶	30	促进剂 D	0.3
硬脂酸	2.0	促进剂 M	0.15
氧化锌	4.0	促进剂 DM	1.0
防老剂	0.6	促进剂 CZ	0.6
碳酸钙	24.9	促进剂 TT	0.05
高耐磨炉黑	27.8	硫磺	1.6
半补强炉黑	11		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
3 号烟片胶	70	混气炭黑	20
丁苯橡胶	30	半补强炉黑	10
硬脂酸	2.5	机油	10
氧化锌	5.0	松焦油	6.0
防老剂 RD	1.0	碳酸钙	8.0
防老剂 A	0.5	促进剂 CZ	0.6
促进剂 DM	0.8	硫磺	1.9
促进剂 M	1.1		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	软化重油	6.0
丁苯橡胶	30	松焦油	3.0
硬脂酸	1.0	古马隆树脂	2.0
氧化锌	5.0	合成脂肪酸	1.0
防老剂	0.5	促进剂 D	0.4
防老剂 RD	1.0	促进剂 M	1.0
沉淀碳酸钙	27.9	促进剂 DM	0.4
中超耐磨炉黑	5.0	促进剂 CZ	0.2
高耐磨炉黑	22	硫磺	2.2

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

3 号烟片胶	70	防老剂 A	0.5
丁苯橡胶	30	间苯二酚	0.5
硬脂酸	2.5	碳酸钙	25
氧化锌	6.0	促进剂 H	0.8
高耐磨炉黑	20	促进剂 CZ	1.0
白炭黑	15	促进剂 M	0.6
烷烃油	8.0	促进剂 TT	0.05
防老剂 RD	1.5	不溶性硫磺	2.0

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	混气槽黑	20
丁苯橡胶	20	半补强炉黑	10
硬脂酸	2.5	软化重油	10
氧化锌	5.0	促进剂 M	1.0
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	1.1
防老剂 RD	0.5	促进剂 DPG	0.2
碳酸钙	18.9	硫磺	2.3

3. 胎侧胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	半补强炉黑	25
氯丁橡胶	70	石蜡	2.0
硬脂酸	1.0	变压器油	5.0
氧化锌	5.0	古马隆树脂	5.0
防老剂 A	2.0	氧化镁	4.0

防老剂 D	1.0	促进剂 M	1.0
高耐磨炉黑	15		

硫化条件 142℃ × 10 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	氯丁橡胶(120)	50
顺丁橡胶	30	硬脂酸	2.0
氧化锌	5.0	凡士林	2.0
石蜡	1.5	液体古马隆	4.0
防老剂 A	1.5	促进剂 CZ	0.5
防老剂 D	1.5	促进剂 DM	0.5
高耐磨炉黑	20	氧化镁	3.0
半补强炉黑	20	硫磺	0.5
邻苯二甲酸二丁酯	4.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	滚筒炭黑	20
一级再生胶	10	半补强炉黑	25
硬脂酸	3.0	沉淀碳酸钙	1.3
氧化锌	5.0	松焦油	2.5
石蜡	1.0	促进剂 M	1.2
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.5
防老剂 4010	2.0	硫磺	2.5

第四节 手推车轮胎

1. 胎面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	石蜡	1.0
顺丁橡胶	40	中超耐磨炉黑	35
丁苯橡胶	10	高耐磨炉黑	18
再生橡胶	8.0	软化重油	4.0
硬脂酸	3.0	松焦油	4.6
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.8
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.7
防老剂 4010	1.0	硫磺	1.6

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 4010NA	1.0
顺丁橡胶	30	石蜡	1.0
丁苯橡胶	20	中超耐磨炉黑	30
再生橡胶	10.5	高耐磨炉黑	15
硬脂酸	2.5	软麻油	4.0
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.8
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.8
防老剂 H	0.3	硫磺	1.3

配方 3

第三章 其他用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 H	0.3
顺丁橡胶	30	防老剂 RD	0.8
丁苯橡胶	20	防老剂 4010NA	0.5
再生橡胶	8.0	石蜡	1.0
硬脂酸	1.5	中超耐磨炉黑	23.5
氧化锌	4.0	高耐磨炉黑	30.43
防老剂 A	0.5	软化重油	4.1
合成脂肪酸	1.5	促进剂 DM	0.5
古马隆树脂	4.5	促进剂 CZ	0.7
促进剂 M	0.25	硫磺	1.3

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
马来西亚标准橡胶	40	中超耐磨炉黑	23.5
顺丁橡胶	40	高耐磨炉黑	30.13
丁苯橡胶 1712	20	古马隆树脂	5.0
再生胶	8.0	重油	3.5
硬脂酸	3.0	石蜡	1.0
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.8
防老剂 A	0.5	促进剂 M	0.2
防老剂 AM	1.0	促进剂 DM	0.65
防老剂 H	0.2	硫磺	1.2
防老剂 4010	0.5		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	中超耐磨炉黑	50

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	40	机油	5.0
丁苯橡胶	10	古马隆树脂	2.55
再生橡胶	8.0	促进剂 CZ	0.3
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	1.0
氧化锌	4.0	促进剂 M	0.15
石蜡	1.0	硫磺	1.8

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	碳酸钙	7.0
顺丁橡胶	35	中超耐磨炉黑	30
丁苯橡胶	25	高耐磨炉黑	20
硬脂酸	3.0	机油	10
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.8
防老剂 A	2.0	促进剂 DM	0.8
防老剂 4010NA	0.5	硫磺	1.2
白蜡	1.2		

2. 帘布胶

配方 1

(1~4 层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	混气槽黑	20
丁苯橡胶	20	半补强炉黑	10
硬脂酸	2.5	软化重油	10
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	1.1
防老剂 A	1.0	促进剂 DPG	0.2

(1~4层)

防老剂 RD	0.5	促进剂 M	1.0
碳酸钙	18.9	硫磺	2.3

配方 2

(1~4层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	65	机油	6.0
顺丁橡胶	15	软化重油	1.0
丁苯橡胶	20	松焦油	5.5
硬脂酸	2.0	促进剂 CZ	0.6
氧化锌	4.0	促进剂 DM	1.1
防老剂 RD	1.0	促进剂 M	0.195
中超耐磨炉黑	26.956	促进剂 TT	0.05
通用炉黑	10	硫磺	2.0

配方 3

(1~2层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	高耐磨炉黑	18
丁苯橡胶	30	混气槽黑	15
硬脂酸	2.0	松焦油	10
氧化锌	5.0	促进剂 D	0.2
防老剂 A	0.8	促进剂 M	1.4
防老剂 D	0.8	促进剂 TT	0.05
碳酸钙	34.55	硫磺	2.2

(3~4层)

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

(1~2 层)

天然橡胶	80	高耐磨炉黑	15
丁苯橡胶	40	半补强炉黑	18
硬脂酸	2.5	松焦油	5.0
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	0.6
防老剂 A	1.0	促进剂 D	0.15
防老剂 D	1.0	促进剂 M	1.3
碳酸钙	26.25	硫磺	2.2

配方 4

(1~2 层)

组分	用量/g	组分	用量/g
3 号烟片胶	60	重油	7.5
顺丁橡胶	15	碳酸钙	32.99
丁苯橡胶 1712	25	促进剂 CZ	0.5
硬脂酸	2.0	促进剂 D	0.2
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.9
防老剂 AM	1.5	促进剂 M	0.75
中超耐磨炉黑	16	促进剂 TMTD	0.07
高耐磨炉黑	11	硫磺	1.9
古马隆树脂	1.5		

(3~4 层)

组分	用量/g	组分	用量/g
3 号烟片胶	60	氧化锌	5.0
顺丁橡胶	15	防老剂 AM	1.0
丁苯橡胶	25	防老剂 H	0.5
硬脂酸	2.5	GRF	15
高耐磨炉黑	20	促进剂 DM	0.9

(1~2层)

凡士林	2.0	促进剂 M	0.7
重油	6.5	促进剂 TMTD	0.07
碳酸钙	9.93	硫磺	1.9
促进剂 CZ	0.7		

配方 5

(1~2层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	通用炉黑	15
顺丁橡胶	14	软化重油	8.0
丁苯橡胶	26	碳酸钙	15.18
硬脂酸	2.5	促进剂 DM	0.95
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.7
防老剂 A	0.5	促进剂 CZ	0.7
防老剂 D	1.0	硫磺	1.9
高耐磨炉黑	20		

(3~4层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	通用炉黑	16
顺丁橡胶	14	软化重油	9.0
丁苯橡胶	26	促进剂 CZ	0.5
硬脂酸	2.0	促进剂 D	0.2
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.8
防老剂 D	1.5	促进剂 DM	0.85
碳酸钙	36.38	促进剂 TT	0.07
高耐磨炉黑	11	硫磺	1.9

配方 6

(1~2 层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	65	中超耐磨炉黑	12
顺丁橡胶	20	半补强炉黑	20
丁苯橡胶	15	软化重油	5.5
再生橡胶	15	古马隆树脂	3.5
硬脂酸	2.0	促进剂 D	0.25
氧化锌	4.0	促进剂 M	0.4
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	1.2
防老剂 RD	0.5	促进剂 TT	0.07
碳酸钙	33	硫磺	2.0

(3~4 层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	半补强炉黑	20.8
顺丁橡胶	10	软化重油	6.0
丁苯橡胶	20	古马隆树脂	3.0
硬脂酸	2.5	促进剂 CZ	0.6
氧化锌	4.0	促进剂 D	0.25
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.7
防老剂 RD	0.5	促进剂 M	0.5
碳酸钙	23	促进剂 TT	0.05
中超耐磨炉黑	18	硫磺	2.0

3. 内胎胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第三章 其他用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	碳酸钙	52
硬脂酸	1.5	机油	3.0
氧化锌	5.0	立德粉	10
防老剂 A	0.5	橡胶大红 L	0.8
防老剂 RD	1.0	促进剂	0.8
白蜡	1.2	硫磺	2.1

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	碳酸钙	51.1
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	10
氧化锌	5.0	松焦油	1.5
防老剂 A	0.5	促进剂 CZ	0.6
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.6
石蜡	0.5	硫磺	2.2

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	凡士林	1.0
硬脂酸	2.0	立德粉	8.0
氧化镁	5.0	金光红	0.5
防老剂 A	0.75	促进剂 M	0.28
防老剂 RD	0.75	促进剂 CZ	0.28
石蜡	1.0	促进剂 DM	0.56
碳酸钙	54.68	硫磺	2.2

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	水杨酸	0.2
硬脂酸	1.5	立德粉	8.0
氧化锌	5.0	橡胶大红 L	0.7
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	0.3
防老剂 D	0.5	促进剂 DM	0.3
石蜡	1.0	促进剂 M	0.5
碳酸钙	54.3	硫磺	2.2
凡士林	1.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	凡士林	2.0
硬脂酸	2.0	立德粉	12.5
氧化锌	4.0	橡胶大红	1.2
防老剂 A	0.5	促进剂 CZ	0.6
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.4
石蜡	0.8	硫磺	2.2
碳酸钙	54		

4. 气囊胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	凡士林	7.0
硬脂酸	1.0	树脂 2402	6.0
高耐磨炉黑	60	氯化亚锡	1.3

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	凡士林	6.0
硬脂酸	1.0	树脂 2402	10
高耐磨炉黑	60	氯化亚锡	1.7

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	凡士林	6.25
硬脂酸	1.0	树脂 2402	5.0
高耐磨炉黑	62.5	氯化亚锡	1.25

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	凡士林	7.0
硬脂酸	0.5	树脂 201	6.7
高耐磨炉黑	60	氯化亚锡	1.26

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	凡士林	6.0
硬脂酸	2.0	树脂 2402	6.5
高耐磨炉黑	61	氯化亚锡	1.0

第五节 翻修轮胎

1. 胎面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片)	70	防老剂 4010NA	1.0
顺丁橡胶	30	古马隆树脂	2.0
HSt	3.0	机油	3.0
ZnO	4.0	HAF 炉黑	50
石蜡	1.0	促进剂 CZ	0.65
防老剂	1.5	硫磺	2.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	防老剂 D	1.5
顺丁橡胶	60	机油	6.0
HSt	4.0	中超耐磨炉黑	60
氧化锌	5.0	促进剂 CZ	1.0
石蜡	1.0	硫磺	1.2
防老剂 A	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 D	1.5
硬脂酸	3.0	松焦油	6.0
氧化锌	5.0	高耐磨炉黑	46
石蜡	1.0	促进剂 M	1.2
防老剂 A	1.0	硫磺	2.75

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	50	防老剂 D	1.5

第三章 其他用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	50	机油	7.0
硬脂酸	2.5	中超耐磨炉黑	26
氧化锌	3.0	高耐磨炉黑	26
石蜡	1.0	促进剂 NOBS	1.0
防老剂 A	0.5	硫磺	1.2

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	70	防老剂 A	0.5
丁苯橡胶	30	防老剂 D	1.5
再生胶	20	松焦油	7.0
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	53
氧化锌	3.0	促进剂 DM	1.6
石蜡	1.0	硫磺	2.2

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	30	防老剂 D	1.5
丁苯橡胶	20	松焦油	4.0
顺丁橡胶	50	机油	4.0
硬脂酸	3.0	中超耐磨炉黑	40
氧化锌	5.0	高耐磨炉黑	15
石蜡	1.0	促进剂 CZ	1.0
防老剂 A	1.5	硫磺	1.5

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	70	松焦油	6.0
丁苯橡胶	30	中超耐磨炉黑	20
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	27
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.5
石蜡	1.0	促进剂 DM	0.7
防老剂 D	1.5	硫磺	2.5
防老剂 4010NA	1.0		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	50	防老剂 4010NA	0.8
丁苯橡胶	20	三线油	6.0
顺丁橡胶	30	槽黑	20
硬脂酸	3.5	高耐磨炉黑	35
氧化锌	5.0	促进剂 NOBS	1.0
石蜡	1.2	硫磺	1.6
防老剂 D	1.5		

2. 缓冲胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 A	1.0
硬脂酸	2.5	防老剂 D	1.5
氧化锌	8.0	半补强炉黑	25
混氧槽黑	10	促进剂 TT	0.04
松焦油	4.0	硫磺	2.5
促进剂 M	0.8		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	80	中超耐磨炉黑	30
顺丁橡胶	20	松焦油	4.0
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	1.1
氧化锌	12	促进剂 TT	0.1
防老剂 A	1.0	硫磺	2.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	松香	0.5
硬脂酸	3.0	松焦油	5.0
氧化锌	5.0	促进剂 DM	1.0
防老剂 RD	1.05	促进剂 NOBS	0.5
半补强炉黑	36	硫磺	2.5

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	半补强炉黑	20
硬脂酸	3.0	松焦油	4.0
氧化锌	20	促进剂 M	1.0
防老剂 A	0.5	促进剂 TT	0.1
防老剂 D	1.5	硫磺	2.75

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	70	中超耐磨炉黑	15

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	30	松焦油	5.0
硬脂酸	2.5	促进剂 CZ	1.0
氧化锌	5.0	促进剂 TT	0.1
防老剂 D	1.5	硫磺	2.0
半补强炉黑	20		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	松焦油	4.0
硬脂酸	2.0	碳酸钙	10
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.5
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.5
防老剂 D	1.0	促进剂 TT	0.1
半补强炉黑	35	硫磺	2.5

3. 胎侧胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	硬脂酸	3.0
顺丁橡胶	40	氧化锌	4.0
丁苯橡胶	10	防老剂 A	0.5
硫磺	1.4	防老剂 4010	1.5
防老剂 DFC	1.0	中超耐磨炉黑	15
石蜡	1.0	机油	12
高耐磨炉黑	30	促进剂 CZ	1.0
半补强炉黑	10		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	50	防老剂 4010NA	3.0
顺丁橡胶	50	槽法炭黑	20
硫磺	1.2	半补强炉黑	20
硬脂酸	2.0	石蜡	1.5
氧化锌	5.0	机油	6.0
促进剂 NOBS	1.2		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 4010NA	1.5
顺丁橡胶	50	石蜡	1.0
硫磺	1.2	高耐磨炉黑	2.5
硬脂酸	2.0	槽法炭黑	20
氧化锌	4.0	三线油	6.0
防老剂 D	1.5	促进剂 CZ	1.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	70	防老剂 D	1.5
顺丁橡胶	30	防老剂 4010NA	1.5
硫磺	1.5	槽法炭黑	25
硬脂酸	2.5	半补强炉黑	20
氧化锌	5.0	石蜡	1.0
促进剂 CZ	1.2	机油	5.0

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	石蜡	1.0
顺丁橡胶	50	高耐磨炉黑	15
硫磺	1.4	中超耐磨炉黑	30
硬脂酸	3.0	三线油	6.0
氧化锌	4.0	促进剂 CZ	0.5
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.6
防老剂 4010	1.0		

4. 衬垫胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	槽法炭黑	25
硬脂酸	2.0	防老剂 D	1.5
氧化锌	5.0	防老剂 4010NA	1.0
促进剂 CZ	1.0	松焦油	3.5
促进剂 TT	0.05	硫磺	2.0
半补强炉黑	20		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	石蜡	1.0
丁苯橡胶 1500	30	高耐磨炉黑	20
再生胶	30	半补强炉黑	20
硫磺	2.0	沉淀碳酸钙	60
硬脂酸	3.0	沥青	2.0
氧化锌	5.0	促进剂	0.6
防老剂 A	1.0	促进剂	0.8

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 D	1.0	松焦油	5.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.5
硫磺	2.6	滚筒炭黑	10
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	10
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.4
防老剂 A	0.5	促进剂 PZ	0.8

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	半补强炉黑	20
硬脂酸	2.0	防老剂 A	1.0
氧化锌	5.0	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.5	防老剂 4010NA	1.0
促进剂 DM	0.5	松焦油	3.0
促进剂 TT	0.1	硫磺	2.5
高耐磨炉黑	20		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	沉淀碳酸钙	6.0
硫磺	2.5	松焦油	6.0
硬脂酸	1.5	黏合剂 RH	3.0
氧化锌	8.0	黏合剂 RS	1.4
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.65

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 D	1.0	促进剂 CZ	0.3
半补强炉黑	22		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	混气炭黑	10
硬脂酸	2.0	白炭黑	12
氧化锌	5.0	古马隆树脂	6.0
硫磺	2.0	间苯二酚	3.0
防老剂 A	1.0	促进剂 H	1.5
防老剂 D	1.0	促进剂 M	1.1
半补强炉黑	15	促进剂 TMTD	0.1

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	硬脂酸	2.0
硫磺	6.0	氧化锌	5.0
促进剂 M	0.8	半补强炉黑	15
促进剂 DM	0.4	防老剂 D	1.5
促进剂 TT	0.08	防老剂 4010NA	1.0
高耐磨炉黑	20	松焦油	4.5

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	中超耐磨炉黑	20
硫磺	2.7	松焦油	3.0
硬脂酸	2.0	促进剂 DM	1.2

组分	用量/g	组分	用量/g
氧化锌	16	促进剂 TMTD	0.15
防老剂 D	1.5		

5. 补胎胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	半补强炉黑	25
再生胶	20	防老剂 A	1.0
硬脂酸	3.0	防老剂 D	1.0
氧化锌	5.0	促进剂 M	1.0
松焦油	6.0	硫磺	2.5
混气槽黑	25		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	1.0
再生胶	30	槽法炭黑	30
硬脂酸	3.0	高耐磨炉黑	15
氧化锌	5.0	松焦油	4.5
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.75
防老剂 4010	1.0	硫磺	2.6

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	松焦油	6.0
再生胶	50	中超耐磨炉黑	40
硬脂酸	4.0	通用炉黑	10

组分	用量/g	组分	用量/g
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.7
防老剂 D	2.0	促进剂 DM	0.7
石蜡	1.0	硫磺	3.6

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	松焦油	4.0
再生胶	10	石蜡	1.0
硬脂酸	3.0	促进剂 M	1.1
氧化锌	5.0	促进剂 DM	0.15
高耐磨炉黑	20	促进剂 TT	0.1
半补强炉黑	25	硫磺	2.3
防老剂 A	1.5		

6. 洞口胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	松香	1.0
硬脂酸	3.0	松焦油	3.0
氧化锌	20	促进剂 M	0.8
防老剂 RD	1.05	促进剂 DM	0.5
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 TT	0.1
碳酸镁	20	硫磺	2.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硬脂酸	3.0	松香	0.5
氧化锌	15	间苯二酚	2.0
硫磺	2.6	促进剂 H	2.0
防老剂 D	2.0	促进剂 M	0.8
沉淀碳酸钙	20	促进剂 CZ	1.2
氧化铁红	1.0	促进剂 TMTD	0.15

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	中超耐磨炉黑	10
丁苯橡胶	10	半补强炉黑	15
硫磺	2.5	松焦油	3.0
硬脂酸	2.0	松香	1.0
氧化锌	10	促进剂 M	0.4
防老剂 A	1.5	促进剂 DM	0.8
防老剂 D	0.5	促进剂 TMTD	0.1

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	促进剂 TT	0.1
硫磺	2.5	防老剂 D	2.0
硬脂酸	2.0	半补强炉黑	20
氧化锌	10	间苯二酚	3.0
促进剂 H	2.0	松焦油	3.0
促进剂 CE	1.1		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	碳酸镁	20
硫磺	2.5	松焦油	3.0
硬脂酸	2.5	松香	1.0
氧化锌	20	促进剂 M	0.8
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.5
防老剂 4010	1.0	促进剂 TMTD	0.1

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	氧化锌	15
硫磺	2.7	促进剂 M	0.85
硬脂酸	1.5	促进剂 TT	0.08
防老剂 A	0.75	松香	0.5
防老剂 D	0.75	松焦油	1.0
氧化铁	3.0		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 RD	1.0
硫磺	2.8	氧化铁	1.0
硬脂酸	1.5	碳酸钙	20
氧化锌	20	松香	0.5
促进剂 TT	0.06	松焦油	4.0
促进剂 CE	1.0		

7. 胶浆胶和尼龙粘接胶

配方 1

第三章 其他用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 A	0.5
硬脂酸	2.0	防老剂 D	0.6
氧化锌	10	防老剂 RD	1.0
硫磺	2.7	间苯二酚	2.5
促进剂 M	1.0	白炭黑	14
促进剂 DM	0.2	松香	1.0
促进剂 TT	0.1	松焦油	1.0
促进剂 H	1.7		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	粘合剂 A	2.5
硫磺	2.6	防老剂 D	1.0
硬脂酸	0.2	防老剂 4010	1.0
氧化锌	10	半补强炉黑	20
促进剂 M	1.4	松焦油	4.0
促进剂 TT	0.05	黏合剂 RS	3.7

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	促进剂 H	2.0
硫磺	2.7	防老剂 D	2.0
硬脂酸	3.0	间苯二酚	3.0
氧化锌	5.0	半补强炉黑	7.5
促进剂 CZ	1.0	中超耐磨炉黑	7.5
促进剂 TT	0.1	松焦油	2.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	黏合剂 RS	1.8
硫磺	2.5	防老剂 A	1.0
硬脂酸	2.0	防老剂 D	1.0
氧化锌	5.0	白炭黑	15
促进剂 CZ	0.7	半补强炉黑	20
促进剂 TT	0.1	古马隆树脂	7.0
黏合剂 RH	3.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 A	0.5
硫磺	2.6	防老剂 RD	1.0
硬脂酸	2.0	间苯二酚	2.6
氧化锌	10	白炭黑	14
促进剂 CZ	1.0	混气槽黑	4.0
促进剂 DM	0.2	松香	1.0
促进剂 TT	0.1	松焦油	5.0
促进剂 H	1.7		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 A	0.5
硫磺	2.6	防老剂 D	1.5
硬脂酸	3.0	间苯二酚	3.0
氧化锌	5.0	白炭黑	15
促进剂 CZ	1.2	通用炉黑	10
促进剂 DM	0.5	石蜡油	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 TT	0.08	防焦剂 PVL	5.0
促进剂 H	2.0		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	促进剂 H	2.0
硫磺	2.5	防老剂 D	2.0
硬脂酸	2.0	间苯二酚	3.0
氧化锌	10	半补强炉黑	20
促进剂 CZ	1.1	松焦油	3.0
促进剂 TT	0.1		

8. 钢丝粘接胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	槽法炭黑	50
硫磺	5.0	防老剂 A	1.0
硬脂酸	3.0	防老剂 D	1.0
氧化锌	5.0	油酸钴	5.0
促进剂 M	1.2	松焦油	3.8

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	槽法炭黑	50
硫磺	5.0	防老剂 A	1.0
硬脂酸	2.0	防老剂 D	1.0
氧化锌	5.0	环烷酸钴	3.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	1.2	松焦油	4.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	氧化锌	5.0
硫磺	1.0	促进剂 M	3.0
硬脂酸	2.0	促进剂 DZ	1.2
高耐磨炉黑	45	松焦油	5.0
防老剂 ELE	1.0	树脂 6 号	2.0
防老剂 4010NA	1.0	粘合剂 A	2.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 A	1.0
硫磺	5.0	防老剂 D	0.5
硬脂酸	1.0	防老剂 4010NA	0.5
氧化锌	10	硬脂酸钴	5.0
促进剂 M	1.1	松焦油	3.0
槽法炭黑	45		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	高耐磨炉黑	45
硫磺	3.0	防老剂 4010NA	2.0
硬脂酸	2.0	松焦油	4.0
氧化锌	10	树脂 RE	3.0
促进剂 DZ	1.2	黏合剂 A	3.0

第六节 硫化专用工具胶

1. 硫化内胎

(1) 丁基橡胶胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	促进剂 CZ	0.5
硫磺粉	0.4	促进剂 TT	0.5
硬脂酸	1.0	高耐磨炉黑	50
氧化锌	10	机油	17
促进剂 M	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	促进剂 M	0.5
硫磺粉	1.0	促进剂 ZDC	0.5
硬脂酸	1.0	促进剂 TT	0.8
氧化锌	5.0	高耐磨炉黑	50
凡士林	5.0	古马隆树脂	5.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	80	促进剂 M	1.2
三元乙丙橡胶	20	促进剂 ZDC	0.5
硫磺粉	0.5	促进剂 TT	1.8

组分	用量/g	组分	用量/g
硬脂酸	1.0	通用炉黑	50
氧化锌	5.0	机油	8.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	95	滚筒法炭黑	30
氯丁橡胶	5.0	快压出炉黑	30
氧化锌	5.0	酚醛树脂 2402	10
凡士林	5.0	氯化亚锡	2.0

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	酚醛树脂 2402	8.0
硬脂酸	1.0	氯化亚锡	2.0
凡士林	6.0	松香	1.0
高耐磨炉黑	50	420 活化剂	1.5

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	高耐磨炉黑	60
硬脂酸	1.0	酚醛树脂 201	10
氧化锌	5.0	石蜡	1.0
凡士林	5.0	420 活化剂	1.0

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	80	凡士林	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶	20	高耐磨炉黑	50
硬脂酸	1.0	酚醛树脂 2402	10
氧化锌	10	石蜡	1.0

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶	90	促进剂 DM	1.0
天然橡胶	10	促进剂 TT	0.5
硬脂酸	2.0	中超耐磨炉黑	35
氧化锌	10	陶土	20
凡士林	5.5	氧化铁	0.3

(2)天然橡胶胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	4.5
硫磺	2.5	半补强炉黑	50
硬脂酸	2.0	松焦油	3.0
氧化锌	8.0	石蜡	1.0
促进剂 M	0.75	沥青	19
防老剂 A	4.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	0.3	防老剂 4010NA	1.0
硬脂酸	2.5	半补强炉黑	20

组分	用量/g	组分	用量/g
氧化锌	60	混气炭黑	20
促进剂 TT	2.7	松焦油	5.0
防老剂 A	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	2.0
硫磺	2.0	半补强炉黑	10
硬脂酸	3.0	陶土	25
氧化锌	5.0	松焦油	3.5
促进剂 M	0.9	沥青	5.0
防老剂 A	2.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	高耐磨炉黑	20
硬脂酸	1.5	半补强炉黑	20
氧化锌	50	沥青	4.0
促进剂 TT	2.8	松香	1.0
防老剂 MB	1.5		

2. 节段气囊胶料

(1) 丁基橡胶胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	促进剂 CZ	0.5
硬脂酸	1.0	促进剂 TT	1.5

第三章 其他用车轮胎配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
氧化锌	10	高耐磨炉黑	50
硫磺	0.4	机油	17
促进剂 M	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	80	凡士林	5.0
氯化丁基橡胶 MT1068	20	高耐磨炉黑	50
硬脂酸	1.0	酚醛树脂 2402	10
氧化锌	10	石蜡	1.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	促进剂 M	0.5
硫磺	1.0	促进剂 ZBC	0.5
硬脂酸	1.0	促进剂 TT	0.8
氧化锌	5.0	高耐磨炉黑	50
凡士林	5.0	古马隆树脂	5.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	80	促进剂 M	1.2
三元乙丙橡胶	20	促进剂 ZBC	0.5
硫磺	0.5	促进剂 TT	1.8
硬脂酸	1.0	通用炉黑	50
氧化锌	5.0	机油	8.0

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	95	辊筒法炭黑	30
氯丁橡胶	5.0	快压出炉黑	30
氧化锌	5.0	酚醛树脂 2402	10
凡士林	5.0	氯化亚锡	2.0

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	酚醛树脂 2402	8.0
硬脂酸	1.0	氯化亚锡	2.0
凡士林	6.0	松香	1.0
高耐磨炉黑	50	活化剂 420	1.5

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	高耐磨炉黑	60
硬脂酸	1.0	酚醛树脂 201	10
氧化锌	5.0	石蜡	1.0
凡士林	5.0	活化剂 420	1.0

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	促进剂 DM	1.0
氯化丁基橡胶 MT1068	90	促进剂 TT	0.5
硬脂酸	2.0	中超耐磨炉黑	35
氯化锌	10	陶土	20
凡士林	5.5	氧化镁	0.3

(2)天然橡胶胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	4.5
硫磺	2.5	半补强炉黑	50
硬脂酸	2.0	松焦油	3.0
氧化锌	8.0	石蜡	1.0
促进剂 M	0.75	沥青	19
防老剂 A	4.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	0.3	防老剂 4010NA	1.0
硬脂酸	2.5	半补强炉黑	20
氧化锌	60	混气炭黑	20
促进剂 TT	2.7	松焦油	5.0
防老剂 A	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	2.0
硫磺	2.0	半补强炉黑	10
硬脂酸	3.0	陶土	25
氧化锌	5.0	松焦油	3.5
促进剂 M	0.9	沥青	5.0
防老剂 A	2.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 4010NA	0.5
硬脂酸	2.5	高耐磨炉黑	10
氧化锌	61	半补强炉黑	20
促进剂 TT	2.8	石蜡	0.5
防老剂 A	1.5	沥青	3.0
防老剂 D	1.5		

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

第一节 输送带

输送带即输送物料的胶带,由胶料和骨架材料组成。常用的胶料有天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶和乙丙橡胶。常用的骨架材料有棉帆布、人造丝帆布、维纶帆布、尼龙帆布、涤纶帆布、玻璃布和钢丝绳等。

输送带由覆盖胶、缓冲胶和擦布胶 3 层构成。覆盖胶保护带芯免受物料的冲击、磨损,要求胶料具有较高的弹性、耐磨性、耐撕裂、耐曲挠、耐冲击性及耐老化,并与带芯有良好的附着力。对于特种输送带还应有些特殊要求,如耐热、阻燃、耐酸碱、耐寒等。

缓冲胶位于覆盖胶与带芯之间,在输送带装料、运输当中起缓冲作用,要求有较高的弹性和附着力。

擦布胶的作用是把各层帆布牢固地结合为整体,要求具有耐疲劳、耐曲绕、耐老化、生成热低与帆布有良好的附着力。

1. 覆盖胶

(1) 普通覆盖胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50.0	石蜡	1.0
丁苯橡胶	50.0	古马隆树脂(固)	9.0
硫磺	2.1	软化重油	9.0
促进剂 CZ	1.2	HAF 炭黑	45
促进剂 TT	0.1	半补强炭黑	13

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	防老剂 D	1.0
HSt	2.5	防老剂 A	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	松焦油	5.0
丁苯橡胶	50	石油树脂	3.0
炭黑	47	HSt	2.5
ZnO	4.0	CaCO ₃	12
硫磺	1.6	重油	7.0
促进剂 CZ	2.9	石蜡	1.0
防老剂 D	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	4.0
硫磺	2.6	HAF 炭黑	30
促进剂 DM	0.6	半补强炭黑	20
促进剂 M	1.0	CaCO ₃	10.77
促进剂 TT	0.03	松油	8.0
ZnO	5.0	防老剂 D	1.0
HSt	2.5	防老剂 A	1.0
石蜡	1.5		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	70	芳烃油	10

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	30	硫磺	1.5
ZnO	3.0	石蜡	1.0
HSt	2.0	防老剂 4010NA	1.0
HAF 炭黑	60	促进剂 CZ	1.0
酚醛树脂(非热固性)	4		

硫化条件 150℃ × 30min 棉帆布带芯。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(3号烟片)	70	促进剂 M	0.8
丁苯橡胶 1500	30	促进剂 DM	1.0
ZnO	5.0	防老剂 A	1.5
HSt	3.0	防老剂 D	1.0
石蜡	1.0	HAF 炭黑	10
松焦油	8.0	半补强炭黑	15
机油	4.0	混气炭黑	30
硫磺	2.5		

棉帆布带芯。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	HAF 炭黑	45
丁苯橡胶	50	炉黑	14
ZnO	5.0	软化油	17
HSt	2.5	促进剂 CZ	1.2
防老剂 D	2.0	促进剂 TMTD	0.1
石蜡	1.0	硫磺	2.1

硫化条件 145℃ × 20 min 棉帆布带芯。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	48	防老剂 A	0.5
顺丁橡胶	52	防老剂 BLE	1.5
促进剂 CZ	0.8	松焦油	6.0
促进剂 DM	1.2	松油	3.6
硫磺	1.25	古马隆树脂(固)	6.0
ZnO	5.0	石蜡	1.0
HSt	2.0	HAF 炭黑	52
防老剂 D	0.5	SRT 炭黑	12

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	1.0
ZnO	5	防老剂 D	1.0
HSt	3.5	石蜡	1.0
硫磺	2.5	混气炭黑	48
促进剂 M	0.8	软化重油	4.0
促进剂 DM	0.8	松焦油	6.0

硫化条件 145℃ × 20min 棉帆布带芯。

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	滚筒炭黑	35
顺丁橡胶	30	机油(40号)	8.0
ZnO	5.0	硫磺	2.4

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	1.5	古马隆树脂	6.0
轻质 CaCO ₃	5.35	石蜡	1.0
防老剂 A	1.5	促进剂 M	0.35
防老剂 D	1.0	促进剂 CZ	0.8
HAF 炭黑	20	促进剂 TMTD	0.1

棉帆布带芯。

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶(充油)	65	石蜡	2.0
顺丁橡胶	35	ISAF 炭黑	65
氧化锌	4.0	芳烃油	25
HSt	1.0	古马隆树脂	5.0
防老剂 D	1.0	促进剂 CZ	1.2
防老剂 4010NA	1.0	硫磺	2.0

硫化条件 145℃ × 30min。

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	石蜡	1.0
丁苯橡胶(1500)	25	HAF 炭黑	30
顺丁橡胶	25	混气炭黑	25
ZnO	5.0	松焦油	8.0
HSt	3.0	古马隆树脂	8.0
防老剂 D	1.0	硫磺	1.8
防老剂 4010	1.0	促进剂 CZ	1.6

硫化条件 142℃ × 25min 棉帆布带芯。

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(3号烟片)	60	HAF 炭黑	60
丁苯橡胶(1500)	40	沉淀 CaCO ₃	44
再生胶(1级)	100	石蜡	1.0
ZnO	5.0	松焦油	5.0
HSt	3.0	促进剂 DM	1.2
防老剂 A	1.0	促进剂 P	0.4
防老剂 D	1.0	硫磺	4.4

硫化条件 150℃ × 10min。

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	促进剂	1.35
丁苯橡胶	15	防老剂	2.0
炭黑	45	液态软化剂	9.0
ZnO	4.0	HSt	2.5
硫磺	2.5	石蜡	1.0

维纶帆布带芯。

配方 14

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂	1.0
丁苯橡胶	20	HSt	2.0
炭黑	41.4	石蜡	1.0
ZnO	5.0	古马隆树脂(固)	2.0
硫磺	2.2	液体软化剂	10.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂	1.4		

锦纶帆布芯。

配方 15

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	混气炭黑	48
氧化锌	5.0	软化重油	6.0
HSt	3.5	松焦油	6.0
防老剂 A	1.0	硫磺	2.3
防老剂 D	1.0	促进剂 CZ	0.7
石蜡	1.0		

硫化条件 147℃ × 30min 强力人造丝帆布带芯。

配方 16

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	HAF 炭黑	50
丁苯橡胶	35	半补强炭黑	10
顺丁橡胶	25	松焦油	12
ZnO	5.0	古马隆树脂	5.0
HSt	3.0	促进剂 M	0.2
防老剂 D	1.5	促进剂 NOBS	1.2
防老剂 BLE	1.0	硫磺	1.8
石蜡	1.5		

维棉交织帆布带芯。

配方 17

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	HAF 炭黑	20
顺丁橡胶	60	邻苯二甲酸二丁酯	5.0
ZnO	5.0	石蜡	1.0
HSt	2.5	硫磺	1.5
防老剂 D	0.5	促进剂 DM	0.5
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 CZ	1.0
ISAF 炭黑	30		

硫化条件 142℃ × 30min 维棉交织布带芯。

配方 18

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	1.0
ZnO	5.0	机油(30#)	9.0
HSt	2.0	古马隆树脂	5.0
防老剂 A	1.0	促进剂 M	0.9
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.6
HAF 炭黑	33.1	硫磺	2.4
天然气槽黑	20		

硫化条件 151℃ × 15min 尼龙帆布带芯。

配方 19

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	半补强炭黑	15
顺丁橡胶	30	混气炭黑	15
ZnO	4.0	机油	4.0
HSt	2.5	古马隆树脂	5.0
防老剂 A	1.0	硫磺	1.8

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.9
石蜡	1.0	促进剂 CZ	0.9
HAF 炭黑	14.57		

维纶帆布带芯。

配方 20

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	炉黑	54.5
丁苯橡胶	50	松焦油	4.0
ZnO	5.0	古马隆树脂	8.0
HSt	2.5	促进剂 M	0.5
防老剂 A	2.0	促进剂 CZ	1.2
防老剂 D	1.0	硫磺	1.8
石蜡	1.5		

维纶整带芯。

(2) 特殊性能覆盖胶

① 耐热型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	炭黑	55
ZnO	10	CaCO ₃	12
促进剂	3.5	古马隆树脂(固)	12
防老剂	4.0	液体软化剂	2.0
HSt	1.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	HSt	1.0
MgO	4.0	喷雾炭黑	30
ZnO	5.0	半补强炭黑	30
防老剂 D	2.0	高速机油	10
石蜡	2.0	古马隆树脂(固)	7.0

耐热 130℃。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	歧化松香	5.0
ZnO	10	MgO	10
HSt	1.0	促进剂 M	2.0
防老剂 D	2.0	促进剂 TMTD	2.0
ISAF 炭黑	50	促进剂 ZDC	1.5
四线油	15	硫磺	2.5

硫化条件 153℃ × 50 min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	矿物油	5.0
ZnO	10	烷基酚醛树脂	1.0
HSt	2.0	二乙基二硫代氨基	
易混槽黑	35	甲酸碲	1.0
快压出炉黑	35	促进剂 DM	1.5
陶土	10	促进剂 TMTD	1.0
聚异丁烯	5.0	硫磺	2.0

配方 5

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	混气炭黑	20
ZnO	5.0	机油(30号)	3
HSt	2.0	邻苯二甲酸二丁酯	5
MgO	5.0	石蜡	2
防老剂 A	1	古马隆树脂	7
防老剂 D	1	促进剂 DM	1.5
ISAF 炭黑	28		

②耐寒型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 D	1.0
顺丁橡胶	50	石蜡	1.0
ZnO	5.0	SRF 炭黑	30
HSt	3.0	喷雾炭黑	30
硫磺	2.0	高速机油	10
促进剂 CZ	1.0	古马隆树脂(固)	8
防老剂 A	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	ZnO	5.0
顺丁橡胶	30	HSt	2.5
防老剂 D	1.5	古马隆树脂	3.0
石蜡	1.0	机油	6.0
HAF 炭黑	15	促进剂 DM	0.8
SRF 炭黑	15	促进剂 CZ	0.8

组分	用量/g	组分	用量/g
混气炭黑	15	硫磺	2.0

脆化温度 - 68℃。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂	2.0
顺丁橡胶	50	HSt	2.5
ZnO	5.0	炭黑	60
硫磺	1.7	古马隆树脂(固)	5.0
促进剂	1.55	液态软化剂	16

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	HAF 炭黑	46
顺丁橡胶	15	邻苯二甲酸二丁酯	9.0
ZnO	5.0	松焦油	5.0
HSt	2.5	促进剂 M	0.45
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	1.5
防老剂 D	1.0	促进剂 TMTD	0.05
石蜡	1.0	硫磺	2.7

脆化温度 - 60℃。

③耐酸碱型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	3.0
ZnO	5.0	炭黑	47.5

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.6	BaSO ₄	25.7
促进剂	1.2	沥青	3.0
防老剂	2.0	液态软化剂	10

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	HSt	2.0
MgO	4.0	HAF 炭黑	38
ZnO	5.0	BaSO ₄	20
防老剂 4010NA	2.0	高速机油	8.0
石蜡	1.0	古马隆树脂(固)	5.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	BaSO ₄	26.6
ZnO	4.0	重油	5.0
HSt	3.0	松焦油	5.0
防老剂 A	1.0	沥青	4.0
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.8
石蜡	1.5	促进剂 M	0.5
ISAF 炭黑	2d	硫磺	2.6
HAF 炭黑	25		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	70	混气炭黑	30
天然橡胶	30	ISAF 炭黑	30

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	邻苯二甲酸二丁酯	5.0
HSt	2.5	古马隆树脂	7.0
MgO	3.5	促进剂 DM	0.3
防老剂 D	2.0	促进剂 CZ	0.5
石蜡	2.0		

④导静电型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	3.0
ZnO	5.0	炭黑	45
硫磺	1.5	石墨粉	10
促进剂	1.2	液态软化剂	18
防老剂	1.5	石蜡	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石墨粉	12
ZnO	6.0	松焦油	3.0
ZnSt	2.0	邻苯二甲酸二丁酯	3.0
MgO	5.0	促进剂 DM	0.2
防老剂 D	2.0	促进剂 D	0.3
半补强炭黑	35	硫磺	3.0
混气炭黑	20		

⑤食品(无毒)型

配方 1

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.5
ZnO	5.0	白炭黑	20
硫磺	0.3	BaSO ₄	36.2
促进剂 TT	3.0	石蜡	1.0
防老剂 EX	2.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 EX	2.0
ZnO	15	HSt	2.5
硫磺	0.3	白炭黑	30
促进剂 TT	3.0	立德粉	30

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	白炭黑	30
ZnO	15	立德粉	30
HSt	2.5	BaSO ₄	26.2
防老剂 EX	2.0	硫磺	0.3
促进剂 TMTD	3.0		

防老剂 EX 为二甲基苯酚与丁醛的缩合物。

⑥ 难燃型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	HSt	2.0
MgO	6.0	邻苯二甲酸二丁酯	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	Sb ₂ O ₃	15
防老剂 A	1.5	氯化石蜡	10
防老剂 D	1.5	乙炔炭黑	30
石蜡	2.0	半补强炭黑	15

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	90	促进剂	1.5
顺丁橡胶	10	阻燃剂	60
ZnO	6.0	HSt	1.0
MgO	4.0	防老剂	2.0
炭黑	40	BaSO ₄	适量

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	50	Al(OH) ₃	15
氯化聚乙烯	50	阻燃剂 1 号	25
ZnO	5.0	氯化石蜡	15
MgO	2.0	促进剂 DM	1.0
ISAF 炭黑	30	硫磺	1.5
Sb ₂ O ₃	10		

硫化条件 147℃ × 30min 尼龙帆布带芯。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	30	二碱式硬脂酸铅	1.5
氯丁橡胶	20	三碱式硫酸铅	2.0

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
聚氯乙烯	50	邻苯二甲酸二丁酯	17
ZnO	3.0	邻苯二甲酸二辛酯	10
HSt	1.0	磷酸三甲苯酯	7.0
MgO	3.0	氯化石蜡	15
防老剂 D	1.0	古马隆树脂	5.0
ISAF 炭黑	35	抗静电剂 SN	3.0
Al(OH) ₃	5.0	促进剂 DM	0.4
Sb ₂ O ₃	5.0	促进剂 TMTD	2.0
硼酸锌	15	硫磺	0.5

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	70	硼酸锌	6.0
天然橡胶	30	氯化石蜡	6.0
ZnO	5.0	磷酸三甲苯酯	10
MgO	4.0	Al(OH) ₃	20
HSt	0.5	MoS ₂	20
防老剂 4010NA	1.0	促进剂 CZ	1.0
HAF 炭黑	20	促进剂 NA-22	0.5
Sb ₂ O ₃	18	硫磺	0.5

(3) 钢丝绳输送带覆盖胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	重油	9.0
松香软丁苯橡胶	30	防老剂 BLE	1.0
硫磺	3.0	防老剂 SP	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 NOBS	1.3	HAF 炭黑	45
HSt	2.0	白炭黑	19
ZnO	8.0	环烷酸钴	10

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂	2.0
丁苯橡胶	50	古马隆树脂	10
硫磺	2.1	机油	6.0
促进剂	2.0	炭黑	51.4
ZnO	5.0	耐光石蜡	1.0
HSt	2.5	石蜡	1.0

配方 3(耐寒型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂	1.6
顺丁橡胶	30	古马隆树脂	3.0
硫磺	2.0	机油	6.0
促进剂	1.6	炭黑	44.5
ZnO	5.0	耐光石蜡	1.0
HSt	2.5	石蜡	1.0

配方 4(阻燃型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	氧化石蜡(固)	7.0
丁苯橡胶	40	炭黑	45
氯丁橡胶	20	石蜡	1.0

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.5	MgO	1.0
促进剂	1.6	硼酸锌	13
ZnO	5.0	Al(OH) ₃	20
HSt	2.5	Sb ₂ O ₃	11
防老剂	2.0		

配方 5 (耐热型)

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	重油	12
硫磺	0.3	萘烯树脂	8.0
促进剂 TT	0.7	炭黑	50
ZnO	8.0	MgO	3.0
HSt	1.0	CaCO ₃	15
防老剂	2.0	过氧化物	4.5

配方 6 (难燃型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	5.0
丁苯橡胶	40	HSt	2.0
氯丁橡胶	20	MgO	1.0
防老剂 A	1.0	Sb ₂ O ₃	11
防老剂 D	1.0	氯化石蜡(70)	7.0
石蜡	1.0	促进剂 DM	0.8
HAF 炉黑	45	促进剂 M	0.8
Al(OH) ₃	20	硫磺	2.5
硼酸锌	13		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
聚氨酯橡胶(S型)	100	立德粉	25
CdSt	1.0	古马隆树脂	7.0
活性剂 NH-1	1.0	PAPI	2.0
防老剂 D	1.0	促进剂 M	2.0
水杨酰苯胺	1.0	促进剂 DM	4.0
炉黑	20	硫磺	1.5

硫化条件 157℃ × 30min 钢丝绳带芯。

(4) 钢缆输送带覆盖胶

① 通用型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	3.5
硫磺	2.5	松焦油	6.0
ZnO	5.0	机油	4.0
促进剂	1.6	防老剂	2.0
石蜡	1.0	炭黑	48

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	混气炭黑	48
ZnO	5.0	松焦油	6.0
HSt	3.5	重油	4.0
防老剂 A	1.0	促进剂 M	0.8
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.8
石蜡	1.0	硫磺	2.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(SMR20)	75	混气炭黑	47.2
顺丁橡胶	25	机油(30号)	7.0
ZnO	5.0	古马隆树脂	3.0
HSt	3.0	促进剂 DM	0.8
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	1.8
防老剂 D	1.0	硫磺	2.2
石蜡	0.5		

②特殊功能型

配方 1(阻燃型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	防老剂	2.0
丁苯橡胶	40	炭黑	40
硫磺	2.4	Sb ₂ O ₃	20
ZnO	5.0	氯化石蜡	17
促进剂	1.8	硼酸锌	2.0
HSt	2.5	Al(OH) ₃	3.0

配方 2(难燃型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	Sb ₂ O ₃	20
丁苯橡胶	40	硼酸锌	2.0
ZnO	5.0	Al(OH) ₃	3.0
HSt	2.5	氯化石蜡	17
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	1.0
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.8
ISAF 炭黑	40	硫磺	2.4

③ 折叠式

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	HSt	2.0
MgO	4.0	防老剂	1.0
ZnO	5.0	炭黑	45
石蜡	1.0	古马隆树脂	8.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	MgO	4.0
ZnO	5.0	HAP 炭黑	45
HSt	2.0	变压器油	15
防老剂 4010	1.0	松焦油	4.0
防老剂 MB	1.0	古马隆树脂	4.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂 D	1.0
ZnO	5.0	石蜡	1.0
HSt	2.0	古马隆树脂	8
MgO	4.0	变压器油	12
防老剂 A	1.0	HAF 炭油	45

硫化条件 153℃ × 30min。

2. 缓冲胶

(1) 普通缓冲胶

配方 1

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	30	促进剂	1.25
天然橡胶	70	防老剂	2.0
炭黑	20	松焦油	4.0
ZnO	4.0	HSt	1.0
硫磺	1.5	CaCO ₃	78.25

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	古马隆树脂	4.0
丁苯橡胶	30	松焦油	4.0
硫磺	1.8	半补强炭黑	5.0
促进剂 DM	0.7	CaCO ₃	49
促进剂 M	0.35	BaSO ₄	25
促进剂 TT	0.08	松香	2.0
ZnO	5.0	防老剂 D	1.0
HSt	1.0	防老剂 A	1.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 A	1.0
顺丁橡胶	30	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.35	松焦油	4.0
促进剂 DM	0.7	古马隆树脂	4.0
促进剂 TT	0.08	松香	2.0
硫磺	1.8	轻质 CaCO ₃	75
ZnO	5.0	SRF 炭黑	5.0
HSt	2.3		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	轻质 CaCO ₃	8.1
ZnO	10	立德粉	20
HSt	3.0	松焦油	7.0
防老剂 A	1.0	古马隆树脂	3.0
防老剂 D	1.0	促进剂 M	0.6
HAF 炭黑	10	促进剂 DM	0.7
半补强炭黑	15	硫磺	2.6

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	氧化铁红	5.0
丁苯橡胶	20	松香	1.0
氯丁橡胶	30	古马隆树脂(固)	12
ZnO	5.0	古马隆树脂(液)	2.0
HSt	3.0	促进剂 M	0.25
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.7
防老剂 D	1.5	促进剂 TMTD	0.08
滚筒炭黑	4.0	硫磺	0.5
轻质 CaCO ₃	63.97		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	液态软化剂	4.0
丁苯橡胶	30	HSt	2.3
炭黑	5.0	松香	2.0

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	固体古马隆树脂	4.0
硫磺	1.8	胶黏剂	8.0
促进剂	1.13	CaCO ₃	82.77
防老剂	2.0		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	促进剂	1.4
丁苯橡胶	20	防老剂	2.0
炭黑	20	HSt	2.0
ZnO	5.0	古马隆树脂(固)	7.0
硫磺	2.4	CaCO ₃	20.6

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	沉淀 CaCO ₃	78
顺丁橡胶	30	促进剂 DM	0.8
ZnO	4.0	促进剂 TMTD	0.1
HSt	1.0	松焦油	4.0
防老剂 A	1.0	促进剂 M	0.35
防老剂 D	1.0	硫磺	1.8
半补强炭黑	20		

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	2.27
ZnO	20	促进剂 M	0.6

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	1.5	促进剂 DM	0.3
防老剂 A	0.75	促进剂 TMTD	0.03
防老剂 D	0.75	硫磺	2.8
半补强炭黑	25		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	沉淀碳酸钙	30
ZnO	5.0	重油	6.0
HSt	2.5	松焦油	5.0
防老剂 A	1.0	促进剂 CZ	0.3
防老剂 D	1.0	硫磺	2.3
炉黑	25		

强力人造丝帆布带芯。

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	炉黑	25
ZnO	5.0	重油	4.0
HSt	1.4	黏合剂 RH	3.0
防老剂 4010	1.0	黏合剂 RS	1.8
白炭黑	15	促进剂 CZ	1.2
沉淀 CaCO ₃	22.4	硫磺	2.0

维纶帆布带芯。

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	BaSO ₄	25
顺丁橡胶	30	松焦油	4.0
ZnO	5	古马隆树脂	4.0
HSt	0.3	松香	2.0
防老剂 A	1.0	促进剂 M	0.35
防老剂 D	1.0	促进剂 DM	0.7
HAF 炭黑	5.0	促进剂 TMTD	0.08
沉淀 CaCO ₃	49.77	硫磺	1.8

维纶帆布带芯。

(2) 耐热型缓冲胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	烷基酚醛树脂	5.0
ZnO	5.0	促进剂 DM	1.5
HSt	1.0	促进剂 TMTD	1.0
易混炭黑	55	二乙基二硫代氨	
陶土	15	基甲酸碲	1.0
矿油	5.0	硫磺	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	沉淀 CaCO ₃	42.02
氯丁橡胶	60	氧化铁	5.0
ZnO	5.0	松香	1.0
HSt	3.0	古马隆树脂	12
MgO	2.0	促进剂 M	0.2

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 A	1.0	促进剂 DM	0.7
防老剂 D	1.5	促进剂 TMTD	0.08
混气炭黑	8.0	硫磺	0.5

(3) 钢丝绳输送带缓冲胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	槽黑	25
ZnO	7.5	HAF 炭黑	16.55
HSt	2.0	松焦油	3.5
防老剂 A	1.0	促进剂 M	0.5
防老剂 D	1.5	促进剂 DM	0.75
防老剂 4010	1.0	硫磺	2.7

3. 擦贴胶

(1) 普通擦贴胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	2.0
丁苯橡胶	30	防老剂 A	1.0
促进剂 M	0.5	防老剂 D	1.5
促进剂 DM	1.6	沉淀 CaCO ₃	64
促进剂 TT	0.25	松焦油	7.0
硫磺	2.5	古马隆树脂(固)	10
ZnO	5.0		

配方 2

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 D	2.5
丁苯橡胶	50	松焦油	8.0
炭黑	15	古马隆树脂(固)	12
ZnO	4.0	HSt	2.5
硫磺	2.0	CaCO ₃	39.6
促进剂 DM	2.4	松香	2.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂	2.5
丁苯橡胶	20	软化剂	5.0
炭黑	15	HSt	2.5
ZnO	4.0	古马隆树脂(固)	10.0
硫磺	2.4	胶黏剂	8.0
促进剂	1.06	CaCO ₃	20.54

注 维纶帆布芯。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂	2.0
丁苯橡胶	20	HSt	2.0
炭黑	25	古马隆树脂(固)	7.0
ZnO	5.0	CaCO ₃	56.8
硫磺	2.4	软化剂(液)	6.0
促进剂	1.8		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	沉淀 CaCO ₃	32
丁苯橡胶	25	重油	6.5
顺丁橡胶	25	松焦油	9.0
ZnO	5.0	古马隆树脂	7.0
HSt	2.0	促进剂	0.8
防老剂 A	1.5	促进剂 DM	1.0
防老剂 D	1.5	促进剂 D	0.6
HAF 炭黑	12	硫磺	1.8
炉黑	19		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 H	0.4
丁苯橡胶	50	促进剂 DW	1.8
ZnO	4.0	促进剂 TMTD	0.2
HSt	2.5	硫磺	2.0
防老剂 A	1.0	松焦油	8.0
防老剂 D	1.0	古马隆树脂	12
半补强炭黑	20	松香	2.0
沉淀 CaCO ₃	40		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	70	HSt	1.5
丁苯橡胶	30	半补强炭黑	10
硫磺	2.0	古马隆树脂(固)	6.0
促进剂 M	0.35	CaCO ₃	25

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	1.0	变压器油	8.0
防老剂 BLE	1.0	间苯二酚	2.6
防老剂 D	1.5	促进剂 H	1.5
ZnO	5.0	白炭黑	15

注 维棉帆布芯。

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶(1500)	30	半补强炭黑	20
促进剂 M	0.8	沉淀 CaCO ₃	34
促进剂 DM	1.6	立德粉	10
促进剂 TMTD	0.1	松焦油	10
硫磺	2.5	沥青	2.0
ZnO	5.0	古马隆树脂	8.0
HSt	2.5	松香	2.0
防老剂 A	0.5		

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	2.0	半补强炭黑	5.0
促进剂 M	0.5	松香	1.0
促进剂 DM	0.2	CaCO ₃	62
防老剂 D	1.0	松焦油	0.52
ZnO	5.0	机油	5.0

说明 此为网眼布擦贴胶。

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 A	1.0
丁苯橡胶	70	防老剂 D	1.5
促进剂 M	0.35	半补强炭黑	5.0
促进剂 DM	1.6	沉淀 CaCO ₃	38.45
促进剂 TMTD	0.2	活性 CaCO ₃	20
硫磺	2.4	松焦油	7.0
ZnO	5.0	松香	1.5
HSt	3.0	古马隆树脂	13

硫化条件 150℃ × 6min。

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	50	防老剂 A	1.5
天然橡胶	25	防老剂 D	1.5
顺丁橡胶	25	HAF 炭黑	12
硫磺	1.8	炉黑	19
促进剂 M	0.8	沉淀 CaCO ₃	32
促进剂 DM	1.0	重油	6.5
促进剂 D	0.6	松焦油	9.0
ZnO	5.0	古马隆树脂	7.0
HSt	2.0		

说明 此为棉帆布擦胶。

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	ZnO	5.0
丁苯橡胶	30	HSt	1.5
促进剂 M	0.35	防老剂 D	1.5
促进剂 H	1.5	防老剂 BLE	1.0
促进剂 DM	1.0	半补强炭黑	10
硫磺	2.0	沉淀 CaCO ₃	25
古马隆树脂	6.0	白炭黑	15
变压器油	8.0	间苯二酚	2.6

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.5	半补强炭黑	5.0
促进剂 MD	0.2	沉淀 CaCO ₃	62
硫磺	2.0	机油	5.0
ZnO	5.0	松焦油	0.25
HSt	1.0	松香	1.0

硫化条件 151℃ × 37min 此为网眼布擦贴胶。

配方 14

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	半补强炭黑	28
丁苯橡胶(充油)	50	白炭黑	12
促进剂 DM	0.3	芳烃油	12
硫磺	3.0	松香	1.5
ZnO	5.0	间苯二酚	6.0
HSt	3.0	促进剂 H	1.6

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 D	1.0	促进剂 CZ	1.1

硫化条件 145℃ × 45 min 此为尼龙帆布直接粘合擦贴胶。

配方 15

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	半补强炭黑	25
硫磺	2.5	白炭黑	25
促进剂 H	1.5	环烷油	7.0
促进剂 NOBS	1.0	50% 间苯二酚	4.0
ZnO	10	间苯二酚/甲醛	
HSt	3.0	缩合物	2.0
防老剂 D	1.0		

说明 此为涤纶帆布粘合擦贴胶 50% 间苯二酚为白炭黑混合物。

配方 16

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	2.0
硫磺	2.0	沥青	5.0
促进剂 DM	1.0	半补强炭黑	10
ZnO	5.0	CaCO ₃	30
HSt	3.0	防老剂 D	1.5

配方 17

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	古马隆树脂(固)	5.0
丁苯橡胶	50	软化重油	5.0
硫磺	2.0	半补强炭黑	25

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	2.0	CaCO ₃	35
促进剂 TT	0.17	防老剂 D	1.5
ZnO	5.0	防老剂 A	0.5
HSt	2.5		

配方 18

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	2.0
丁苯橡胶	30	松焦油	7.0
硫磺	2.4	半补强炭黑	5.0
促进剂 DM	1.6	CaCO ₃	63.65
促进剂 M	0.5	防老剂 A	1.0
促进剂 TT	0.25	防老剂 D	1.5
ZnO	5.0		

(2) 特殊性能擦贴胶(中间胶)

① 耐热型

配方 1(贴胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	ZnO	20
促进剂 M	2.0	半补强炉黑	70
促进剂 TMTD	1.5	环烷油	30
硫磺	1.0		

配方 2(擦胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶	100	白炭黑	15

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 H	0.8	石蜡油	10
促进剂 DM	2.0	松焦油	10
促进剂 TMTD	1.0	防老剂 2246	1.0
ZnO	5.0	叔辛基酚甲醛树脂	3.0
MgO	1.0	古马隆树脂	7.0
快压出炉黑	15	间苯二酚	1.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	0.5
硫磺	2.7	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.4	半补强炭黑	5.0
促进剂 DM	0.6	沉淀 CaCO ₃	58.29
促进剂 TMTD	0.01	松焦油	3.0
ZnO	5.0	机油	4.0
HSt	1.5		

配方 4(贴胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	防老剂 BLE	2.0
硫磺	0.5	防老剂 D	1.0
促进剂 DM	1.5	HAF 炭黑	30
促进剂 TMTD	0.7	沉淀 CaCO ₃	26.3
ZnO	10	古马隆树脂(液)	5.0
HSt	2.0	石油树脂	3.0

②耐寒型

配方 1

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	ZnO	10
顺丁橡胶	20	HSt	3.0
硫磺	2.8	防老剂	2.0
促进剂	2.0	二辛酯	16
炭黑	30	松香	2.0
CaCO ₃	14.24		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	HSt	3.0
顺丁橡胶	20	防老剂 A	1.0
硫磺	2.8	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.6	半补强炭黑	30
促进剂 DM	1.2	沉淀 CaCO ₃	15
促进剂 TMTD	0.1	邻苯二甲酸二辛酯	16
ZnO	10	松香	2.0

③阻燃型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	90	促进剂	1.5
顺丁橡胶	10	阻燃剂	70
炭黑	15	HSt	1.0
MgO	4.0	防老剂	2.0
ZnO	6.0	BaSO ₄	适量

配方 2 (贴胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	90	HAF 炭黑	20
顺丁橡胶	10	沉淀法白炭黑	20
硫磺	0.7	陶土	80
促进剂 DOTG	1.0	氯化石蜡(70)	15
促进剂 TMTD	1.0	古马隆树脂	7.0
ZnO	5.0	磷酸三甲苯酯	10
HSt	1.5	Al(OH) ₃	30
MgO	4.0	Sb ₂ O ₃	10

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	40	MgO	2.0
天然橡胶	60	防老剂 A	1.0
ZnO	5.0	半补强炭黑	15
硬脂酸	1.0	沉淀 CaCO ₃	86.5
促进剂 DM	5.0	古马隆树脂	5.0
促进剂 TMTD	0.5	机油	5.0

硫化条件 143℃ × 15 min。

④耐油型

配方 1(贴胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	白炭黑	15
氯丁橡胶	60	沉淀 CaCO ₃	8.0
硫磺	0.5	立德粉	15
促进剂 DM	0.5	古马隆树脂	3.0
促进剂 TMTD	0.06	松焦油	4.0

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	8.0	凡士林	1.0
HSt	2.5	氧化镁	2.5
防老剂 SP	1.5	陶土	15

(3) 钢丝绳芯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 SP	1.0
丁苯橡胶	30	HAF 炭黑	45
硫磺	3.0	白炭黑	19
促进剂 NOBS	1.3	环烷酸钴	6.0
ZnO	8.0	黏合剂 A	1.0
HSt	2.0	软化重油	9.0
防老剂 BLE	1.0	黏合剂 RE	1.5

配方 2 (难燃型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	HAF 炭黑	42
丁苯橡胶	20	白炭黑	10
氯丁橡胶	50	Sb ₂ O ₃	10
硫磺	2.5	Al(OH) ₃	5.0
促进剂 NOBS	1.3	环烷酸钴	7.0
ZnO	9.0	黏合剂 A	0.8
HSt	2.5	黏合剂 RE	1.2
MgO	2.0	氯化石蜡	17
防老剂 SP	2.0		

配方 3 (难燃型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	HAF 炭黑	40
丁苯橡胶	30	白炭黑	10
氯丁橡胶	30	$Al(OH)_3$	15
硫磺	2.5	Sb_2O_3	10
促进剂 NOBS	1.3	氯化石蜡	17
ZnO	7.0	环烷酸钴	7.0
HSt	1.5	黏合剂 A	1.3
MgO	2.0	黏合剂 RE	1.7
防老剂 SP	2.0		

配方 4(耐热型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	炭黑	42
丁基橡胶	20	白炭黑	10
氯丁橡胶	50	环烷酸钴	7.0
硫磺	2.5	助黏剂	5.0
促进剂	1.3	MgO	2.5
HSt	2.5	氯化石蜡(70)	17
ZnO	9.0	Sb_2O_3	10
防老剂	3.0	$Al(OH)_3$	5.0

配方 5(耐寒型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	软化剂	2.0
丁苯橡胶	20	防老剂	2.0
顺丁橡胶	50	炭黑	48
硫磺	3.0	白炭黑	19

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂	1.3	邻苯二甲酸二辛酯	9.0
HSt	2.0	环烷酸钴	6.0
ZnO	8.0	助黏剂	2.7

(4) 钢缆输送带擦贴胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	HSt	2.5
丁基橡胶	50	防老剂 D	2.0
硫磺	1.8	炉黑	30
促进剂 DM	1.6	沉淀 CaCO_3	17.5
促进剂 TMTD	0.1	立德粉	15
ZnO	5.0	松焦油	6.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶	30	半补强炭黑	20
硫磺	2.5	沉淀 CaCO_3	34
促进剂 M	0.8	立德粉	10
促进剂 DM	1.6	沥青	2.0
促进剂 TMTD	0.1	古马隆树脂	8.0
ZnO	5.0	松香	2.0
HSt	2.5	松焦油	10
防老剂 A	0.5		

配方 3 (芯胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.5
硫磺	3.0	炉黑	75
促进剂 DM	0.5	陶土	60
促进剂 TMTD	0.07	沥青	10
ZnO	5.0	松焦袖	5.0
HSt	3.0		

第二节 传动带

传动带即传递动力的胶带,分为平型传动带、三角传动带和齿型传动带等。1. 平型传动带

结构与输送带相似,只是没有覆盖胶,分为迭层式、包层式、迭包式和环形式4种。平型传动带配方包括擦布胶、对口胶、封口胶和边胶浆等。

擦布胶 布层擦胶好坏直接影响产品质量,要求胶料有较高的定伸应力和一定的附着力,较好的耐老化性能和散热性能,压延不落胶,硫化速度适当。

封口胶 主要起压线作用,要求胶料流动性低,定型硫化快。同时胶料有良好的耐老化性,有一定的附着力和曲挠性,颜色鲜艳。

对口胶 性能要求基本上与封口胶相同,但要有一定的流动性,起填缝作用,硫化速度比封口胶要慢一些。

边胶浆 性能要求与封口胶基本相同,但胶料色泽更要鲜艳。

(1) 擦布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	13
硫磺	2.5	松香	2.0
促进剂 M	0.5	半补强炉黑	10

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	0.5	CaCO ₃	45
ZnO	5.0	防老剂 D	1.5
HSt	1.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 A	1.0
丁苯橡胶	30	防老剂 D	1.5
硫磺	2.5	沉淀 CaCO ₃	24.85
促进剂 M	0.35	活性 CaCO ₃	30
促进剂 DM	1.6	半补强炭黑	3.0
促进剂 TMTD	0.2	机油	2.0
ZnO	5.0	松焦油	3.0
HSt	3.0	古马隆树脂	4.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 A	1.0
氯丁橡胶	30	防老剂 D	1.0
硫磺	1.0	半补强炭黑	12
促进剂 M	0.35	沉淀 CaCO ₃	63.05
促进剂 DM	0.6	机油	6.0
ZnO	5.0	松香	1.0
HSt	2.5	氧化铁红	5.0
MgO	1.5		

硫化条件 150℃ × 10 min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	软化剂	6.0
丁苯橡胶	20	增黏剂	12
硫磺	2.5	HSt	1.5
促进剂	1.5	沉淀 CaCO ₃	44.55
ZnO	5.0	BaSO ₄	25
防老剂	2.5	颜料	0.05

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 M	0.7
丁苯橡胶	50	促进剂 DM	0.8
硫磺	2.2	促进剂 NOBS	1.0
ZnO	5.0	古马隆树脂	11
HSt	2.5	铬黄	1.8
防老剂 RD	1.5	黏合剂 A	2.0
防老剂 SP	1.0	黏合剂 RS	3.0
沉淀 CaCO ₃	67.5		

涤棉交织帆布。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	HSt	2.5
丁苯橡胶	20	防老剂 SP	2.0
低密度聚乙烯	20	白炭黑	20
硫磺	2.0	陶土	48.67
促进剂 M	0.6	机油	12.5
促进剂 DM	0.6	凡士林	2.5

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 CZ	1.2	橡胶大红	0.06
ZnO	5.0	耐晒黄	2.47

硫化条件 142℃ × 10min。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	增粘剂	12
丁苯橡胶	20	HSt	1.5
硫磺	2.5	沉淀 CaCO ₃	38.55
促进剂	1.5	BaSO ₄	25
ZnO	5.0	胶黏剂	6.0
防老剂 SP	2.0	颜料	0.05
软化剂	6.0		

维棉帆布擦胶。

(2) 封口胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	2.5	HSt	2.5
促进剂 D	0.8	松香	0.5
防老剂 MB	2.0	沉淀 CaCO ₃	100
立索尔宝红	6.0	立德粉	33

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	防老剂 D	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	15	石蜡油	1.5
硫磺	2.5	沉淀 CaCO ₃	84.6
促进剂 M	0.8	MgCO ₃	35
促进剂 D	0.9	联苯胺黄	3.5
ZnO	10	橡胶大红	0.2
HSt	1.0	立德粉	8

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	沉淀 CaCO ₃	72
丁苯橡胶	20	MgCO ₃	40
硫磺	2.5	立德粉	10
促进剂 M	0.7	石蜡	1.5
促进剂 DM	0.8	氧化铁红	4.0
ZnO	10	大红	5.0
HSt	1.0	水杨酸	0.5
防老剂 D	2.0		

硫化条件 151℃ × 6min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	20.5
ZnO	10	立德粉	15
硫磺	2.5	MgCO ₃	40
促进剂	1.5	石蜡	0.5
防老剂	2.0	颜料	7.0
HSt	1.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	HSt	2.0
丁苯橡胶	15	防老剂 SP - C	2.0
硫磺	2.8	陶土	100
促进剂 M	0.4	沉淀 CaCO ₃	74
促进剂 DM	0.35	MgCO ₃	40
促进剂 D	0.55	橡胶大红	3.0
ZnO	5.0	氧化铁红	4.0

(3) 对口胶(嵌条胶)

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	软化剂	6.0
硫磺	2.5	CaCO ₃	129.5
促进剂	1.5	松香	1.0
ZnO	5.0	颜料	7.0
防老剂	2.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	沉淀 CaCO ₃	19
硫磺	2.5	活性 CaCO ₃	58
促进剂 M	0.5	立德粉	15
促进剂 DM	0.5	MgCO ₃	7.0
ZnO	5.0	Fe ₂ O ₃	5.0
HSt	2.0	艳大红 LG	1.5

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 A	1.0	松焦油	1.5
防老剂 D	1.5		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松焦油	5.0
硫磺	2.3	半补强炭黑	3.0
促进剂 DM	1.1	沉淀 CaCO ₃	62
ZnO	5.0	立德粉	40
HSt	1.5	防老剂 D	1.5

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	1.0
硫磺	2.5	防老剂 D	1.5
促进剂 M	0.5	沉淀 CaCO ₃	113
促进剂 DM	0.5	立德粉	15
ZnO	5.0	氧化铁红	5.0
HSt	2.0	松焦油	4.0

(4) 边胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 AW	1.5
硫磺	2.8	沉淀 CaCO ₃	25.2
促进剂 M	2.2	立德粉	50
促进剂 D	0.3	MgCO ₃	50

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	10	艳大红 LG	7.0
HSt	1.0		

硫化条件 150℃ × 4min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	25.2
硫磺	2.8	MgCO ₃	50
促进剂 M	2.2	立德粉	50
促进剂 D	0.30	防老剂 MB	1.5
ZnO	10	艳大红 LG	7.0
HSt	1.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂	2.0
硫磺	2.5	沉淀 CaCO ₃	175
促进剂	1.5	立德粉	50
ZnO	10	颜料	7.0
HSt	2.0		

2. 三角带

又称 V 形带 种类也很多,但基本结构均由包布层、伸张层、抗拉层、缓冲层和压缩层组成。三角带配方包括帘布层胶、包布层胶、压缩层胶、伸张层胶和线绳浸胶等 5 种配方。

帘布层胶 由挂胶帘布或线绳组成,它使带芯层胶料有较高的拉伸强度、定伸应力和最小的永久变形,耐曲挠、耐疲劳性好,有耐热耐老化性能和良好的附着力。

包布层胶 它直接与槽轮接触,对带体起保护作用,要求它有良好的耐磨性、耐曲挠性、耐老化性和良好的附着力。

压缩层胶 即底胶,它的作用是增大与槽轮的接触面积,提高传动效率,在运动中要经受反复弯曲、压缩变形,起缓冲作用,要求有良好的耐曲挠、耐疲劳、耐压缩性,变形小、生热低,导热要好。

伸张层胶 要求有较高的定伸应力和弹性,使之有良好的耐疲劳性。

(1)普通三角带

①压缩层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	炭黑(HAF)	60
氯丁橡胶	85	CaCO ₃	37
顺丁橡胶	5.0	防老剂	2.5
硫磺	0.5	松焦油	2.0
促进剂	2.65	古马隆树脂	4.0
ZnO	5.0	MgO	4.0
MSt	2.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	80	防老剂 A	0.5
天然橡胶	20	防老剂 D	1.0
再生胶	40	半补强炭黑	20
硫磺	0.8	混气炭黑	40
促进剂 DM	0.8	陶土	25
促进剂 CZ	0.2	古马隆树脂	6.0
ZnO	5.0	机油	2.0
HSt	2.0	松焦油	3.0
MgO	4.0		

硫化条件 143℃ × 10 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.6	古马隆树脂	4.0
促进剂 DM	0.6	软化重油	5.0
促进剂 CZ	1.0	再生胶	30
ZnO	3.0	混气炭黑	20
HSt	2.5	半补强炭黑	40
防老剂 A	1.0	CaCO ₃	39.3

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 D	1.0
顺丁橡胶	50	HAF 炭黑	58
LDPE	15	沉淀 CaCO ₃	12
交联剂 DCP	2.0	陶土	13.3
硫磺	1.2	MgO	3.0
促进剂 DM	0.5	50 号机油	3.0
促进剂 CZ	1.2	古马隆树脂	6.0
ZnO	5.0	松焦油	3.0
HSt	1.5	歧化松香	1.3
防老剂 A	1.0		

硫化条件 151℃ × 10 min。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶 ^①	72	炭黑 N990	25

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	8.0	80% CaO	10
丁腈橡胶 ^②	20	芳香油	7.0
ZnO	12	邻苯二甲酸二辛酯	5.0
HSt	2.0	单蓖麻醇酸丙二醇酯	5.0
MgO	4.0	促进剂 TMTM	0.3
防老剂 OD	1.0	硫磺(不溶性)	4.0
白炭黑	55		

① NeoprensS-3 (GRT) 美国 Du Pont 公司生产。

② Hycar1052, 丙烯腈含量 33% 美国 Goodrich 公司生产。

硫化条件 154℃ × 30min。

② 包布层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	硬脂酸	2.0
乙炔炭黑	45	古马隆树脂	6.0
ZnO	6	CaCO ₃	12
促进剂	1.5	变压器油	14
防老剂	2.5	MgO	4
松香油	6.0	NaAc	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	50	防老剂 D	1.0
天然橡胶	50	半补强炭黑	20
硫磺	0.5	混气炭黑	15
促进剂 CZ	0.5	沉淀 CaCO ₃	35

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	10	松焦油	5.0
HSt	1.0	机油	4.0
MgO	3.0	邻苯二甲酸二丁酯	4.0
防老剂 A	1.0		

硫化条件 143℃ × 10 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.5
硫磺	2.6	古马隆树脂	4.0
促进剂 CZ	1.4	软化机油	3.0
防老剂 A	1.0	再生胶	30
防老剂 D	1.0	半补强炭黑	20
ZnO	5.0	CaCO ₃	28.1

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	2.0
顺丁橡胶	30	防老剂 A	1.0
硫磺	2.5	防老剂 D	1.5
促进剂 M	0.8	HAF 炭黑	10
促进剂 DM	0.5	半补强炭黑	10
促进剂 D	0.3	沉淀 CaCO ₃	22.4
ZnO	12	古马隆树脂	5

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	HSt	3.0
氯丁橡胶	60	防老剂 A	0.5
硫磺	0.8	防老剂 D	1.0
促进剂 DM	0.5	石蜡	1.5
促进剂 D	0.25	HAF 炭黑	20
ZnO	5.0	陶土	59.05
MgO	2.4	机油	6.0

硫化条件 150℃ × 8min。

③ 帘布层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.5
硫磺	2.5	松焦油	6.0
促进剂 CZ	1.0	松香	0.5
防老剂 A	1.0	半补强炭黑	25
防老剂 D	1.0	白艳华	10
ZnO	15		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂 A	1.0
丁苯橡胶	20	防老剂 D	1.0
硫磺	2.5	ISAF 炭黑	10
促进剂 M	0.4	半补强炭黑	10
促进剂 CZ	0.8	沉淀 CaCO ₃	17.76
促进剂 TMTD	0.04	松焦油	8.0

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	10	黏合剂 A	1.0
HSt	20	黏合剂 RE	2.0

硫化条件 150℃ × 8min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 D	1.0
再生橡胶	30	松香	1.0
硫磺	1.2	半补强炭黑	10
ZnO	4.0	炉黑	10
HSt	2.5	陶土	13.6
防老剂 A	1.0	半补强粉	2.5

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	1.5
硫磺	2.8	防老剂 D	1.0
促进剂 DM	0.5	HAF 炭黑	8.0
促进剂 CZ	0.9	半补强炭黑	10
ZnO	10	BaSO ₄	10.8
HSt	2.5	古马隆树脂	8.0

硫化条件 150℃ × 5min。

④伸张层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂	2.5

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	70	松焦油	3.0
硫磺	0.6	古马隆树脂	6.0
促进剂	1.55	CaCO ₃	10
ZnO	5.0	变压器油	3.0
HSt	2.0	MgO	3.5
炭黑	30		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 4010	1.0
硫磺	2.5	HAF 炭黑	30
促进剂 CZ	1.5	沉淀 CaCO ₃	63
ZnO	15	松焦油	3.0
HSt	2.5	古马隆树脂	3.0
防老剂 A	1.0		

硫化条件 143℃ × 10 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	松焦油	3.0
氯丁橡胶	70	HSt	2.0
硫磺	0.6	古马隆树脂	6.0
促进剂	1.55	CaCO ₃	10
ZnO	5	变压器油	3.0
HAF 炭黑	30	MgO	3.5
防老剂	2.5		

配方 4

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.0
硫磺	2.5	防老剂 A	1.0
促进剂 M	0.3	防老剂 D	1.5
促进剂 DM	0.9	HAF 炭黑	20
促进剂 NOBS	0.1	半补强炉黑	20
ZnO	10	陶土	40.2

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.5
硫磺	2.6	古马隆树脂	4.0
促进剂 DM	0.6	DBP	4.0
促进剂 CZ	1.0	再生胶	20
防老剂 A	1.0	混气炭黑	40
防老剂 D	1.0	半补强炉黑	50
ZnO	3.0	CaCO ₃	20

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	50	MgO	3.0
天然橡胶	50	防老剂 A	1.0
硫磺	1.0	防老剂 D	1.5
促进剂 DM	0.5	半补强炭黑	30
促进剂 NA - 22	0.3	活性 CaCO ₃	10
ZnO	10	古马隆树脂	6.0
HSt	2.0	松焦油	3.0

⑤ 线绳浸胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.0
硫磺	2.6	松焦油	4.0
促进剂 M	1.6	沥青	2.0
促进剂 DM	0.2	混气炭黑	10
防老剂 D	1.5	炉黑	36.5
ZnO	5.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	50	MgO	3.0
天然橡胶	50	防老剂 A	1.0
硫磺	1.0	防老剂 D	1.5
促进剂 M	0.25	半补强炭黑	20
促进剂 DM	0.35	活性 CaCO ₃	8.0
促进剂 CZ	0.20	松焦油	1.0
ZnO	10	古马隆树脂	8.0
HSt	2.0		

硫化条件 143℃ × 8min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	HAF 炭黑	30
氯丁橡胶	20	防老剂	2.5
硫磺	2.0	松焦油	3.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂	1.6	古马隆树脂	6.0
ZnO	5.0	CaCO ₃	15
HSt	2.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	MgO	3.0
氯丁橡胶	60	防老剂 A	1.0
硫磺	1.0	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.2	HAF 炭黑	30
促进剂 DM	0.8	沉淀 CaCO ₃	13.6
促进剂 H	0.4	古马隆树脂	3.0
ZnO	10	酚醛树脂 2123	4.0
HSt	2.0		

(2) 汽车风扇带

① 压缩层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 D	1.0
顺丁橡胶	30	防老剂 4010	1.0
硫磺	2.0	机油	3.5
ZnO	15	古马隆树脂	4.0
HSt	2.0	HAF 炭黑	50
促进剂 CZ	1.3	沉淀 CaCO ₃	21

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	松焦油	2.0
顺丁橡胶	30	古马隆树脂	3.0
硫磺	2.4	防老剂 A	1.0
促进剂 DM	0.5	防老剂 D	1.0
促进剂 CZ	0.8	HAF 炉黑	50
ZnO	10	沉淀 CaCO ₃	20
HSt	2.0	陶土	30

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	3.0	石蜡	0.5
促进剂 DM	1.0	炭黑 N880	90
促进剂 D	0.2	沉淀 CaCO ₃	37
ZnO	10	松焦油	3.0
HSt	2.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	HSt	1.0
促进剂 NA-22	0.3	防老剂	适量
ZnO	5.0	HAF 炭黑	55
MgO	4.0	增塑剂	5.0

②伸张层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	2.0
顺丁橡胶	30	防老剂	2.0
硫磺	2.1	SRF 炭黑	40
促进剂 DM	0.3	混气炭黑	15
促进剂 CZ	0.9	沉淀 CaCO ₃	20
ZnO	10	松焦油	2.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	3.0	石蜡	0.5
促进剂 DM	1.0	炭黑 N330	30
促进剂 D	0.4	炭黑 N880	55
ZnO	30	活性 CaCO ₃	60
HSt	2.0	松焦油	3.0

③缓冲层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.5
硫磺	2.0	防老剂	2.0
促进剂 M	1.4	松焦油	2.0
促进剂 DM	1.5	HAF 炭黑	20
ZnO	15	沉淀 CaCO ₃	36

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	防老剂 A	100
氯丁橡胶	60	混气炭黑	25
硫磺	0.4	沉淀 CaCO ₃	53.1
促进剂 DM	0.1	机油	6.0
ZnO	5.0	MgO	2.4
HSt	2.0	古马隆树脂	5.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	古马隆树脂	2.0
顺丁橡胶	30	防老剂 A	1.0
硫磺	2.0	防老剂 D	5.0
促进剂 M	0.5	HAF 炉黑	25
促进剂 DM	1.5	SRF 炉黑	20
ZnO	10	沉淀 CaCO ₃	60
HSt	2.0	陶土	20
松焦油	2.0		

④包布层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂	适量
促进剂 NA-22	0.3	HSt	1.0
ZnO	5.0	HAF 炭黑	40
MgO	4.0	白炭黑	15
防老剂 MB	1.5	增塑剂	5.0

配方 2

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂 D	1.5
丁苯橡胶	20	喷雾炭黑	20
硫磺	2.0	沉淀 CaCO ₃	31
促进剂 DM	1.65	工业脂肪	6.0
促进剂 D	0.2	古马隆树脂	6.0
ZnO	15	陶土	15
HSt	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	40	防老剂 D	1.5
天然橡胶	60	SKF 炭黑	20
硫磺	1.8	沉淀 CaCO ₃	35
促进剂 DM	1.8	陶土	10
促进剂 D	0.4	古马隆树脂	6.0
ZnO	15	工业脂肪	6.0
HSt	2.0		

⑤ 线绳浸胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂	适量
促进剂 NA-22	0.35	HAF 炭黑	35
ZnO	5.0	SRF 炭黑	30
MgO	4.0	增塑剂	12
HSt	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	松香	1.0
硫磺	2.0	古马隆树脂	3.0
促进剂 D	0.3	防老剂 A	1.0
促进剂 DM	1.5	防老剂 D	1.0
ZnO	10	通用炉黑	5.0
HSt	2.0	沉淀 CaCO ₃	32
松焦油	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	氯丁橡胶	60
硫磺	2.6	防老剂 RD	1.0
促进剂 DM	2.0	SRF 炭黑	16
ZnO	5.0	机油 20 [#]	7.0
HSt	2.0	黏合剂 RS	3.8
MgO	4.0	黏合剂 A	2.6
防老剂 A	1.0	白炭黑	15

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	1.0
硫磺	2.0	防老剂 D	1.0
促进剂 M	1.0	松香	0.5
促进剂 DM	1.0	沉淀 CaCO ₃	24
ZnO	20	Fe ₂ O ₃	3.0
HSt	1.0		

(3) 其他传动带

①录音机传动带

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	0.5	HSt	1.0
DCP 交联剂	4.5	HAF 炭黑	58

②计算机 - 磁带机窄型胶带

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯 - 20	75	Al ₂ O ₃	10
顺丁橡胶	25	MgO	5.0
硫磺	1.5	促进剂 DM	0.5
促进剂 TT	2.0	防老剂 NBC	2.0
HAF 炭黑	30	季戊四醇	3.0
ISAF 炭黑	20	古马隆树脂	10

③收录机传动带

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	HSt	0.5
ZnO	5.0	防老剂 4010	1.5
MZO	4.0	SRF 炭黑	25

④复印机传动带

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
通用氯丁橡胶	100	HSt	1.0
ZnO	5.0	HAF 炭黑	40
MgO	4.0	凡士林	5.0
促进剂 TT	0.5	石蜡	2.0
促进剂 DM	1.0	防老剂 D	1.0
促进剂 NA - 22	0.5	防老剂 4010NA	1.0

第三节 橡胶管

橡胶管是用橡胶和骨架材料制成的软管,用来输送各种可流动的物质,其中包括粉状或粒状物质。由于它具有优良的柔软性、耐曲折性、耐化学腐蚀、工艺简单、搬运方便,故橡胶管的用途十分广泛。

橡胶管的种类繁多,结构多变,但无论哪种胶管大体都有内胶层、骨架层(强力层)和外胶层 3 部分。

内胶层 它是与输送物质直接接触的工作面,长期受物质的浸泡、腐蚀、摩擦和冲击,此外它还起密闭、保护骨架层的作用。因此,内胶层作用的胶料要耐腐蚀、耐磨损、致密性好。

骨架层 它是胶管的受力层,承受管内的压力,要求有一定的强度和刚度,一般由骨架材料构成。

外胶层 它是胶管的外保护层,使骨架层和内胶层不受外界损伤和侵蚀。要求外层胶料具有耐磨性、耐侵蚀性好。

1. 通用纯橡胶管

(1) 红色胶管

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	石蜡	2.5
丁苯橡胶	40	操作油	6.0
PE	10	石油树脂	10
硫磺	2.3	氧化铁红	15
促进剂 M	0.9	防老剂 SP - C	2.5
促进剂 TMTD	0.3	CaCO ₃	113.2
ZnO	8.0	MgCO ₃	25
HSt	1.1	陶土	50

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	石蜡	1.55
顺丁橡胶	50	陶土	100
硫磺	1.5	沉淀 CaCO ₃	80.2
促进剂 DM	1.5	立德粉	25
促进剂 CZ	1.5	钛白粉	3.0
促进剂 TMTD	0.25	机油(10号)	5.0
ZnO	3.0	酚醛树脂 210	5.0
HSt	2.0	艳大红 LG	2.33
防老剂 MB	1.5		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	HSt	1.0
LDPE	10	石蜡	1.0
硫磺	2.0	防老剂	1.0
促进剂 DM	1.0	沉淀 CaCO ₃	90

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 CZ	0.8	陶土	140
DCR(交联剂)	0.5	氧化铁红	5.0
ZnO	4.0	橡胶大红	1.2

(2)黑色胶管

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	石蜡	2.5
丁苯橡胶	40	操作油	8.0
PE	10	石油树脂	10
硫磺	2.5	HAF 炭黑	15
促进剂 M	0.85	防老剂 SP-C	2.5
促进剂 TMTD	0.25	CaCO ₃	128.4
ZnO	6.0	MgCO ₃	25
HSt	1.5	陶土	40

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	90	防老剂 MB	1.0
LDPE	10	HAF 炭黑	50
硫磺	1.0	沉淀 CaCO ₃	100
促进剂 DM	1.2	橡胶醛	10
促进剂 CZ	2.0	二甘醇	2.0
DCR(交联剂)	0.5	古马隆树脂	5.0
ZnO	5.0	萘烯树脂	5.0
HSt	1.0	聚异丁烯	5.0

(3)橡胶水管

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.0
胎面再生胶	160	石蜡	2.0
硫化胶粉	100	矿质橡胶	10
硫磺	6.0	防老剂 D	2.0
促进剂 DM	1.5	沉淀 CaCO ₃	200
ZnO	10		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.7	沉淀 CaCO ₃	40
促进剂 DM	1.0	活性 CaCO ₃	80
ZnO	5.0	快压出炉黑	5.0
HSt	1.0	松焦油	2.0
石蜡	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶(3#)	70	HSt	1.0
再生胶	60	防老剂 D	1.0
硫磺	2.5	石蜡	2.0
促进剂 DM	1.0	沉淀 CaCO ₃	50
操作油	1.5	活性 CaCO ₃	60
ZnO	4.0		

2. 普通胶管

(1) 内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	防焦剂	1.0
丁苯橡胶	70	HSt	2.5
顺丁橡胶	20	机油	5.0
再生胶	80	沥青	8.0
硫磺	2.4	石油树脂	10
促进剂 DM	2.7	HAF 炭黑	40
促进剂 CZ	1.6	沉淀 CaCO ₃	84.5
防老剂 D	2.5	陶土	45
ZnO	4.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 A	1.0
丁苯橡胶	70	防老剂 D	1.5
再生胶	120	石蜡	1.5
硫磺	3.0	炉黑	55
促进剂 M	0.6	沉淀 CaCO ₃	53.3
促进剂 DM	1.6	陶土	50
ZnO	4.0	机油(30号)	3.0
HSt	2.5	沥青	3.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	软化重油	12

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	80	古马隆树脂	8.0
硫磺	2.0	炉黑 HAF	26
促进剂 DM	1.2	沉淀 CaCO ₃	100
促进剂 CZ	1.8	陶土	70
ZnO	4.0	防老剂 A	1.0
HSt	2.0	防老剂 D	1.0
石蜡	1.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	促进剂 CZ	1.3
丁苯橡胶	90	促进剂 TMTD	0.3
再生胶	60	ZnO	5.0
硫磺	2.4	HSt	2.5
防老剂 A	1.5	沉淀 CaCO ₃	88
防老剂 D	0.5	活性 CaCO ₃	50
石蜡	1.0	重油	16
半补强炭黑	40	古马隆树脂	15
喷雾炭黑	30		

(2) 外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	重油	16
顺丁橡胶	20	石油树脂	6.0
氯丁橡胶	50	炉黑	20
硫磺	0.5	半补强炭黑	15

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 NOBS	0.9	防老剂	3.0
ZnO	4.0	沉淀 CaCO ₃	99.2
MgO	2.5	陶土粉	31
HSt	2.0	防焦剂	1.0
石蜡	1.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 4010NA	1.5
氯丁橡胶	30	石蜡	2.5
硫磺	0.5	HAF 炭黑	20
促进剂 DM	0.6	半补强炭黑	10
苯二甲酸酐	1.0	陶土	47
ZnO	4.0	沉淀 CaCO ₃	101.9
HSt	2.5	松焦油	8.0
防老剂 A	0.5	重油	8.0
防老剂 BLE	1.5	古马隆树脂	3.0

硫化条件 148℃ × 20min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	松焦油	13
丁苯橡胶	30	古马隆树脂	3.0
硫磺	2.5	炉黑	40
促进剂 DM	0.5	HAF 炭黑	10
促进剂 CZ	1.0	沉淀 CaCO ₃	70
ZnO	4.0	陶土	60

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	2.0	防老剂 A	1.0
石蜡	2.0	防老剂 D	1.0
软化重油	13		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	邻苯二甲酸酐	0.8
丁苯橡胶	35	石油树脂	8.0
氯丁橡胶	15	重油	20
硫磺	1.0	ZnO	4.0
促进剂 DM	1.6	HSt	2.0
防老剂 A	1.5	石蜡	1.0
防老剂 4010	0.5	沉淀 CaCO ₃	129.6
HAF 炉黑	35	陶土	40

(3) 擦胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	重油	14
丁苯橡胶	30	HSt	1.2
再生胶	50	古马隆树脂	10
硫磺	3.0	半补强炭黑	20
促进剂 DM	1.2	防老剂	2.5
促进剂 M	0.7	沉淀 CaCO ₃	73.3
促进剂 TMTD	0.4	增黏剂	3.2
ZnO	4.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶	50	喷雾炭黑	25
再生胶	80	沉淀 CaCO ₃	70
硫磺	2.6	软化重油	16
促进剂 DM	1.5	松香	2
促进剂 TMTD	0.1	松焦油	5
ZnO	4.0	古马隆树脂	12
HSt	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	MgO	1.5
丁苯橡胶	10	HSt	0.8
氯丁橡胶	30	古马隆树脂	7.0
再生胶	30	重油	15
硫磺	2.8	半补强炭黑	25
促进剂 DM	1.8	防老剂	2.2
促进剂 TMTD	0.3	沉淀 CaCO ₃	73.4
ZnO	4.0	增黏剂	5.4

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	2.0
丁苯橡胶	30	防老剂 A	1.0
再生胶	40	HAF 炭黑	15
硫磺	2.8	沉淀 CaCO ₃	33.4
促进剂 M	1.3	陶土	40

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	1.5	松焦油	9.0
ZnO	5.0	30号机油	18

3. 特种胶管

(1) 输油胶管

① 内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 AH	2.0
硫磺	0.75	CaO	8.0
促进剂 CZ	1.0	油膏(2号)	5.0
促进剂 TMTD	2.5	癸二酸二辛酯	10
ZnO	15	MP 炭黑	90
HSt	2.0	SRF 炭黑	30
防焦剂 CTP	2.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 MB	2.0
硫磺	0.5	防老剂 4010	1.0
促进剂 CZ	1.5	HAF 炭黑	30
促进剂 TT	1.5	半补强炭黑	50
ZnO	5.0	邻苯二甲酸二丁酯	10
HSt	1.0	古马隆树脂	5.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	1.5	HSt	2.0
促进剂 DM	1.6	通用炭黑	105
促进剂 TT	0.4	DBP	12
防老剂 A	1.5	古马隆树脂	7.0
防老剂 D	1.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	70	防老剂	2.5
氯丁橡胶	30	沥青	6.0
再生胶	50	操作重油	5.0
硫磺	0.5	邻苯二甲酸二丁酯	8.0
促进剂 DM	1.8	HAF 炉黑	30
促进剂 CZ	0.3	炉黑	10
ZnO	5.0	沉淀 CaCO ₃	33.2
MgO	2.0	陶土	25
HSt	1.5	防焦剂	1.0
古马隆树脂	10		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	60	古马隆树脂	5.0
PE	40	DBP	10
ZnO	6	半补强炭黑	40
促进剂 DM	0.5	防老剂	1.5
促进剂 TT	3.0	沉淀 CaCO ₃	71.3

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	1.5	BaSt	1.2

②外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 18	20	HSt	4.0
氯丁橡胶	80	防老剂 D	2.0
促进剂 DM	0.5	CaO	8.0
促进剂 TMTD	1.5	石蜡	2.0
ZnO	5.0	癸二酸二辛酯	10
MgO	4.0	MP 炭黑	80

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	50	MgO	2.0
氯丁橡胶	30	HAF 炭黑	40
天然橡胶	20	半补强炉黑	40
硫磺	0.8	DBP	10
促进剂 DM	1.0	石蜡	1.0
促进剂 TT	0.2	沉淀 CaCO ₃	60
ZnO	5.0	防老剂 A	1.0
HSt	2.0	防老剂 D	1.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	操作油	6.0
氯丁橡胶	80	邻苯二甲酸二丁酯	10

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 CZ	1.0	HAF 炉黑	20
ZnO	4.0	半补强炭黑	10
MgO	4.0	防老剂	3.5
HSt	1.3	沉淀 CaCO ₃	59.2
石蜡	2.0	陶土	20
石油树脂	8.0	防焦剂	1.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	防老剂 NBC	0.5
硫磺	1.5	半补强炭黑	90
促进剂 DM	1.2	癸二酸二辛酯	15
ZnO	5.0	邻苯二甲酸二丁酯	15
HSt	1.0		

③中层胶(擦胶)

配方 1(中层)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	CaO	8.0
硫磺	2.5	MoS ₂	10
ZnO	10	促进剂 CZ	0.9
HSt	2.0	癸二酸二辛酯	10
防老剂	10	MP 炭黑	35
古马隆树脂(液)	10	沉淀法白炭黑	25

配方 2(擦胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	50	促进剂 DM	1.0
氯丁橡胶	50	ZnO	5.0
HSt	2.5	沉淀 CaCO ₃	34
MgO	7.0	松焦油	5.0
防老剂 D	1.5	邻苯二甲酸二丁酯	17
炉黑	20	古马隆树脂	7

(2)耐酸(碱)胶管

①内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	石油树脂	14
丁苯橡胶	70	沥青	6
再生胶	60	操作油	4
硫磺	1.6	HAF 炭黑	45
促进剂 DM	2.2	防老剂	2.5
促进剂 TMTD	0.3	陶土	22.9
ZnO	4	BaSO ₄	30
HSt	1.5	防焦剂	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	HSt	2.0
丁苯橡胶	70	防老剂 A	2.0
再生胶	40	防老剂 D	1.5
沥青	5	HAF 炭黑	15
促进剂 DM	2.8	陶土	36.5

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 TMTD	2.2	BaSO ₄	40
古马隆树脂	10	重油	6.7
ZnO	5.0	石蜡	1.0

配方 3 (耐浓酸)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化 PE	100	DBP	5.0
硫磺	0.6	氢化松香	3.0
促进剂 DM	0.8	氯化石蜡	5.0
促进剂 TT	0.5	防老剂	1.5
ZnO	6.0	BaSO ₄	50.1
HSt	2.0	白炭黑	25
古马隆树脂	15		

②外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	石油树脂	8.0
氯丁橡胶	70	操作油	14.5
硫磺	0.4	HAF 炭黑	10
促进剂 NOBS	0.8	半补强炭黑	20
ZnO	4.0	防老剂	3.5
MgO	3.0	陶土	51.3
HSt	1.5	BaSO ₄	30
石蜡	2.0	防焦剂	1.0

配方 2

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 A	0.75
氯丁橡胶	50	防老剂 4010	0.75
再生胶	30	石蜡	1.0
硫磺	0.4	半补强炭黑	15
促进剂 DM	0.5	HAF 炭黑	15
ZnO	4.0	BaSO ₄	58.6
HSt	3.0	邻苯二甲酸二丁酯	5.0
MgO	4.0	重油	12

(3) 耐热胶管

① 内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	古马隆树脂	8.0
丁苯橡胶	80	操作油	4
硫磺	0.2	HAF 炭黑	40
促进剂 TT	2.4	防老剂(A 和 D)	2.5
ZnO	5.0	石墨粉	15
再生胶	50	沉淀 CaCO ₃	29.8
促进剂 TT	0.5	陶土	30
HSt	2.0	防焦剂	1.0
沥青	4.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	防老剂 MB	2.0
再生胶	30	石蜡	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	3.0	HAF 炭黑	30
促进剂 CZ	1.8	半补强炭黑	20
ZnO	10	陶土	60
HSt	2.0	古马隆树脂	10
防老剂 D	2.0	软化重油	7.0

②外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	20	古马隆树脂	6.0
氯丁橡胶	80	操作油	7.0
ZnO	4.0	HAF 炭黑	20
MgO	6.0	半补强炭黑	20
促进剂	0.3	防老剂(A 和 D)	2.5
促进剂 CZ	0.8	石墨粉	12
HSt	1.0	陶土	21.5
石蜡	2.0	沉淀 CaCO ₃	43.6
沥青	6.0	防焦剂	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	硫磺	1.0
丁基再生胶	70	促进剂 DM	1.5
ZnO	5.0	陶土	100
HSt	1.0	二甘醇	2.0
FEF 炉黑	50		

(4)耐氨胶管

①内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	HSt	0.5
海帕隆 - 20	5.0	HAF 炭黑	60
ZnO	5.0	滑石粉	10
MgO	2.0	BaSO ₄	10
过氧化二异丙苯	4.0	50# 机油	5.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	二乙基二硫代氨基	
硫磺	1.5	甲酸碲	1.0
促进剂 M	0.75	HSt	1.0
促进剂 TT	0.9	FEF 炉黑	50
ZnO	5.0	凡士林	5.0

②外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	交联剂 DCP	4.0
海帕隆 - 20	8.0	HAF 炭黑	50
ZnO	5.0	滑石粉	10
MgO	2.0	BaSO ₄	10
HSt	0.5	50# 机油	3.0

③胶浆胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	交联剂 DCP	3.0
海帕隆 - 20	5.0	HSt	0.5
ZnO	5.0	SRF 炭黑	30
MgO	2.0		

(5) 耐磨胶管

配方 1(喷浆管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1 号烟片)	40	防老剂 4010	1.0
顺丁橡胶	60	防老剂 H	0.5
ZnO	3.0	石蜡	1.2
硫磺	1.5	邻苯二甲酸酐	0.8
促进剂 CZ	1.0	古马隆树脂	5.0
HSt	3.0	ISAF 炭黑	65
防老剂 D	1.5	三线油	8.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	石蜡	1.5
顺丁橡胶	60	石油树脂	7.0
硫磺	1.1	操作油	5.5
促进剂 NOBS	1.4	HAF 炭黑	65
ZnO	5.0	防老剂(A 和 D)	2.5
HSt	2.0	松焦油	5.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 4010NA	1.0
顺丁橡胶	50	石蜡	1.0
硫磺	1.8	HAF 炭黑	60
促进剂	1.5	操作油	5.0
ZnO	3.0	松焦油	6.0
HSt	2.5	古马隆树脂	10
防老剂 D	1.2		

(6) 液压胶管

① 内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	增塑剂	6.25
硫磺	1.625	油膏	7.5
促进剂 DM	1.875	SRF 炭黑	124.625
ZnO	5.0	防老剂	1.875
HSt	1.25		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	50	防老剂 D	1.4
丁腈橡胶 - 18	50	石蜡	2.0
硫磺	1.8	SRF 炭黑	45
促进剂	1.8	喷雾炭黑	30
ZnO	5.0	DBP	25
HSt	2.0	松焦油	5.0
防老剂 A	1.0	沥青	5.0

②外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	增塑剂	1.25
促进剂 DM	1.25	油膏	18.75
ZnO	3.75	SRF 炭黑	108.75
MgO	3.125	防老剂	1.875

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	80	ZnO	4.0
天然橡胶	20	MgO	3.0
促进剂 CZ	0.8	HSt	2.5
防老剂	2.0	沉淀 CaCO ₃	77
石蜡	2.0	DBP	10.7
HAF 炭黑	20	重油	8.0
SRF 炭黑	20		

③中层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	2.0
硫磺	2.7	DBP	15
促进剂 DM	0.2	机油	3.5
促进剂 H	2.0	HAF 炭黑	35
间苯二酚	3.0	防老剂	1.6
ZnO	5.0	白炭黑	15.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	SRF 炭黑	60
硫磺	2.0	沉淀 CaCO_3	80
促进剂 DM	1.8	DBP	20
促进剂 D	0.2	松焦油	10
ZnO	5.0	古马隆树脂	5.0
HSt	2.0	松香	5.0
防老剂 D	1.0		

(7)耐电胶管

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	1.5
丁苯橡胶	30	石蜡	2.0
硫磺	0.8	防老剂(A 和 D)	2.5
促进剂 DM	1.8	沉淀 CaCO_3	32.8
促进剂 NOBS	0.6	白炭黑	40
ZnO	5.0	陶土粉	63

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	3.0
ZnO	5.0	沉淀 CaCO_3	54
HSt	1.5	促进剂 TT	3.5
防老剂	3.0	滑石粉	80

第四节 胶布制品

1. 胶布

胶布是由单层或多层织物经涂覆含橡胶成分的胶层或微孔胶层制成的具有弹性和挠性的薄片型橡胶制品。它既是成品又是胶布制品的原料,应用十分广泛。按其用途和性能可分为两大类。

防护类胶布 普通防护类胶布主要用于制造雨衣、风衣、潜水服、救生服、水产服和保暖服等;具有特殊性能的胶布,如耐酸碱、耐油、耐燃、防毒气、防射线、绝缘等,主要用于制造专业性防护服和防护性设备。

工业类胶布 这类胶布品种繁多,性能各异,技术性强,质量要求较高。主要用于制造各种充气的胶布制品和工业用胶布配件。

(1) 防水(雨)胶布

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 BLE	1.5
丁苯橡胶	30	防老剂 H	0.5
硫磺	1.6	炭黑	15
促进剂 DM	1.4	陶土	64.06
促进剂 TT	0.34	机油	5.6
ZnO	4.0	石蜡	1.5
HSt	3.5	松焦油	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	陶土	35
促进剂 M	0.5	机油	4.0

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 TT	3.0	石蜡	1.0
ZnO	5.0	锌钡白	5.0
HSt	2.0	酞菁绿	0.5
防老剂 BLE	1.5		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 365	100	ZnSt	3.0
硫磺	1.25	白炭黑 23	20
促进剂 M	2.0	白炭黑 215	15
促进剂 TT	1.5	滑石粉	150
促进剂 DTDM	1.25	二甘醇	3.0
ZnO	10		

硫化条件 160℃ × 20min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶(1502)	75	防老剂 4010	1.0
天然橡胶	25	沉淀 CaCO ₃	20
硫磺	1.97	活性 CaCO ₃	95
促进剂 DM	1.0	白炭黑	25
促进剂 D	0.6	古马隆树脂	5.0
ZnO	5.0	氧化铁红	1.0
HSt	1.5		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	50	ZnO	5.0
天然橡胶(1号烟片)	50	HSt	1.5
硫磺	2.5	防老剂 SP	1.0
促进剂 DM	1.0	活性 CaCO ₃	100
促进剂 DOTG	0.6		

硫化条件 145℃ × 15min。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(120)	90	防老剂 D	1.5
天然橡胶	10	石蜡	1.0
促进剂 DM	2.0	HAF 炉黑	20
促进剂 NA-22	0.5	喷雾炭黑	20
ZnO	5.0	陶土	10
HSt	3.0	沉淀 CaCO ₃	15
MgO	2.0	CaO	2.0
防老剂 H	1.5	机油	20

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	陶土	35
ZnO	5.0	机油	4.0
HSt	2.0	石蜡	1.0
促进剂 M	0.5	锌钡白	5.0
促进剂 TT	3.0	群青	4.0
防老剂 D	1.5	铬黄	3.0

(2)气密胶布

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	炭黑	0.25
促进剂 M	0.6	BaSO ₄	11
促进剂 TT	3.0	沉淀 CaCO ₃	60
ZnO	20	松焦油	2.0
HSt	1.0	石蜡	2.0
防老剂 MB	1.5	酞菁绿	0.4

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶(301)	100	防老剂 D	0.5
硫磺	2.0	石蜡	1.0
促进剂 M	0.5	陶土	30
促进剂 TT	2.0	沉淀 CaCO ₃	10
ZnO	5.0	酞菁绿	2.5
HSt	3.0	炭黑	0.05

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 DM	0.4
丁苯橡胶	30	促进剂 TT	2.8
硫磺	0.5	促进剂 H	1.6
ZnO	5.0	陶土	24
HSt	2.5	BaSO ₄	14
防老剂 A	0.5	沉淀 CaCO ₃	21.7
防老剂 BLE	1.0	古马隆树脂	7.5

组分	用量/g	组分	用量/g
炭黑	3.5	重油	4.0
白炭黑	10	间苯二酚	2.5

(3) 特殊性能胶布

① 医疗型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	陶土	150.5
促进剂 M	0.5	黑油膏	2.0
促进剂 TT	3.0	石蜡	1.0
ZnO	25	锌钡白	10
HSt	1.5	Fe ₂ O ₃	5.0
防老剂 DOD	1.5		

② 潜水型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	2.2	防老剂 BLE	1.5
促进剂 M	0.8	黑油膏	10
促进剂 808	0.4	石蜡	1.0
ZnO	5.0		

③ 水产型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	炭黑	10

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	0.5	MgCO ₃	20
促进剂 TT	3.0	CaCO ₃	23.5
ZnO	15.5	松焦油	2.0
HSt	1.5	石蜡	3.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	1.5
丁苯橡胶	30	防老剂 DFC-34	1.5
硫磺	1.6	石蜡	0.5
促进剂 M	1.2	沉淀 CaCO ₃	72.4
促进剂 DM	0.7	滑石粉	10
促进剂 TT	0.3	古马隆树脂	4.0
ZnO	5.0	机油	1.5

④耐热型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	90	ZnO	5.0
丁苯橡胶	10	MgO	10
HSt	1.0	凡士林	1.0
防老剂 A	1.0	松焦油	1.0
防老剂 BLE	1.0	氯化石蜡	20
炭黑	60	Sb ₂ O ₃	15

⑤耐寒型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	HSt	2.0
顺丁橡胶	70	防老剂 BLE	1.5
硫磺	3.0	防老剂 MB	5.0
促进剂 M	0.5	增塑剂 DOP	10
促进剂 DM	0.5	酚醛树脂	2.0
促进剂 TT	1.5	石蜡	2.0
ZnO	5.0	锌钡白	10

⑥耐酸型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	75	HSt	2.0
丁苯橡胶	25	防老剂 A	1.5
硫磺	2.5	炭黑	0.1
促进剂 M	0.7	BaSO ₄	80
促进剂 DM	0.2	凡士林	4.0
促进剂 TT	0.1	石蜡	2.5
ZnO	2.0		

⑦耐油型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂 BLE	2.0
促进剂 DM	1.0	炭黑	0.3
ZnO	5.0	松香	5.0
MgO	10		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	HSt	1.5
丁腈橡胶	80	防老剂 RD	1.5
硫磺	1.5	石蜡	1.0
促进剂 DM	1.5	HAF 炭黑	50
促进剂 CZ	1.0	陶土	10
促进剂 TT	0.2	增塑剂 DBP	10
邻苯二甲酸酐	0.2	古马隆树脂	10
ZnO	5.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.5
硫磺	1.5	防老剂 D	1.5
促进剂 DM	0.75	SRF 炉黑	25
ZnO	10	DBP	10
黑油膏	10	石蜡	1.5
酚醛树脂	4.0	沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.0

⑧ 绝缘型

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	2.5
硫磺	1.4	HSt	0.5
促进剂 M	1.0	防老剂 BLE	0.6
促进剂 TT	0.4	沥青	2.5
促进剂 D	0.1	石蜡	1.0

2. 胶布制品

胶布制品是以胶布为原料经裁剪、接缝成型等工序制成的,分为充气胶布制品和不充气胶布制品。不充气胶布制品一般使用硫化胶布,对于充气胶布制品可用硫化胶布,也可用未硫化胶布,前者工艺简单,方便,后者成型后接缝气密性好,附着力强,耐老化性能好。

胶布制品的质量不但与胶布质量有关,而且还与接缝成型使用的胶浆配方好坏有关。

(1) 胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(LD5240 或 120)	30	酞菁蓝(1级)	0.2~1.0
天然橡胶(1#烟片)	20	防老剂 H	1.0
促进剂 TT	1.5~2.5	防老剂 4010	1.0
促进剂 DM	0.5~1.0	锌钡白(1级)	5~25
ZnO(1级)	2~10	叔丁基酚醛树脂(软 化点 85~95℃)	5~50
MgO(轻质 1级)	2~10	古马隆树脂(固)	5~25
HS(三压)	1~2	松香	3~15
石蜡(熔点 56℃)	2.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(LD5240 或 120)	100	酞菁绿	0.2~1.2
促进剂 DM	1.0	橘黄	0.1~0.8
ZnO(1级)	3~10	酚醛树脂 2123	5~15
MgO(轻质 1级)	3~10	防老剂 D	1.0
防老剂 H	0.5	古马隆树脂(固)	2~20

配方 3

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	20~40	防老剂 H	1.0
促进剂 TT	3~1.0	CaCO ₃ (1级)	10
促进剂 DM	1~0.5	叔丁基酚醛树脂(软 化点 85~95℃)	5~80
ZnO(1级)	2~10		
MgO(轻质1级)	2~10		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(LD5240 或 120)	100	防老剂 H	0.5
促进剂 DM	0.5	苏州陶土(1级)	5~50
ZnO(1级)	2~5	叔丁基酚醛树脂(软 化点 85~95℃)	5~80
MeO(1级)	2~15	防老剂 D	1.0

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	防老剂 H	1.0
促进剂 TT	2~3	防老剂 D	1.0
促进剂 DM	0.2~1.0	炉法炭黑(1级)	20~40
ZnO(1级)	5.0	叔丁基酚醛树脂(软 化点 85~95℃)	3~50
MgO(轻质1级)	10	松香	2~20
三压 HSt	1.0		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片1号)	100	防老剂 4010	1.0
促进剂 TT	0.2~1.0	CaCO ₃ (1级)	10~35

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	1.0	大红	0.2 ~ 1.0
ZnO(1 级)	5.0	防老剂 D	0.5
硫磺(1 级)	0.2 ~ 2.0	古马隆树脂(固)	3 ~ 15
HS(三压)	0.5	松香	3 ~ 15
防老剂 H	1.0		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量 g
丁腈橡胶 - 40	100	硫磺(1 级)	1.0
促进剂 TT	0.2 ~ 1	过氯乙烯树脂	5.0
促进剂 DM	1.0	聚氯乙烯树脂	5 ~ 15
ZnO(1 级)	5.0	叔丁基酚醛树脂(软化点 85 ~ 95℃)	5 ~ 15
轻质 MgO(1 级)	10	酚醛树脂 2123	5 ~ 50
防老剂 H	1.0	DBP	5 ~ 15
防老剂 4010	0.5		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	防老剂 4010	0.5
促进剂 TT	3.0	过氯乙烯树脂	15 ~ 50
促进剂 DM	1.0	聚氯乙烯树脂	5 ~ 40
ZnO(1 级)	5.0	酚醛树脂 2123	3 ~ 20
轻质 MgO(1 级)	5.0	DBP	5 ~ 30
防老剂 H	1.0		

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	防老剂 H	1.0
硫磺	1.0	防老剂 4010	0.5
促进剂 TT	0.1~0.8	过氯乙烯树脂	10~45
促进剂 DM	1.0	聚氯乙烯树脂	5~30
ZnO(1级)	5.0	酚醛树脂 2123	3~20
轻质 MgO(1级)	5.0	DBP	3~10

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	酞菁蓝(熔点 56℃)	1.0
促进剂 TT	3.0	三压 HSt	1.0
促进剂 DM	2.0	橘黄	0.8
ZnO(1级)	5.0	防老剂 D	1.0
轻质 MgO(1级)	5.0	古马隆树脂(固)	3~15
防老剂 H	1.0	松香	3~15

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 H	1.0
硫磺	5.0	橘黄	0.5
ZnO(1级)	5.0	古马隆树脂(固)	3~15
轻质 MgO(1级)	7.0	松香	3~15

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(LD5240 或 120)	100	酞菁绿	0.2~1
		叔丁基酚醛树脂(软 — 1001 —	

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO(1级)	5~30	化点 85~95℃)	5~110
轻质 MgO(1级)	3~15	防老剂 D	1.0

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(LD5240 或 120)	100	叔丁基酚醛树脂(软 化点 85~95℃)	5~110
促进剂 DM	0.2~1.0	橘黄	0.2~1.0
促进剂 NA-22	1~5	防老剂 D	2.0
酞菁绿	0.2~1.0		

配方 14

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶-40	100	防老剂 H	0.5
促进剂 TT	1~5	防老剂 4010	1.0
促进剂 PX	1~5	炉法炭黑	5~30
ZnO(1级)	5.0	过氯乙烯树脂	5~30
HS(三压)	0.5	酚醛树脂 2123	5~50

配方 15

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶-40	100	炉法炭黑(1级)	5~30
ZnO(1级)	5.0	硫磺	2~6
三压 HSt	0.5	过氯乙烯树脂	5~30
防老剂 H	0.5	酚醛树脂 2123	5~50
防老剂 4010	1.0		

(2) 胶布制品

①探空气球胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	促进剂 M	0.5
硫磺	1.5	促进剂 TT	2.0
ZnO	5.0	HAF 炉黑	3.0
HSt	2.0		

硫化条件 143℃ × 60min 硬度(邵尔 A)B4。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶	100	HSt	1.0
不溶性硫磺	0.15	MgO	1.0
促进剂 DM	2.0	防老剂 2246	1.0
促进剂 TT	1.5	天然气槽黑	4.0
ZnO	3.0		

②橡皮艇胶料

配方 1(底胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	50	沉淀 CaCO ₃	60
异戊橡胶	50	活性 CaCO ₃	40
硫磺	2.0	陶土	40
促进剂 DM	1.0	三乙醇胺	0.5
促进剂 D	0.5	环烷油	5.0
ZnO	5.0	古马隆树脂	5.0
HSt	1.0		

配方 X (面胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	65	活性 CaCO ₃	30
三元乙丙橡胶	35	白炭黑	20
硫磺	2.2	陶土	55
促进剂 DM	0.7	TiO ₂	10
促进剂 M	0.5	三乙醇胺	1.2
促进剂 TT	0.3	环烷油	15
ZnO	4.0	古马隆树脂	7.0
HSt	1.0		

硫化条件 140℃ × 15min 硬度(邵尔 A) 60。

③导风筒

配方 I (普通型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	1.0
硫磺	2.5	HAF 炉黑	30
ZnO	5.0	轻质 CaCO ₃	80
HSt	2.0	重质 CaCO ₃	38.5
促进剂 DM	1.5	陶土	50
促进剂 D	0.5	松焦油	9.0
防老剂 D	1.0	凡士林	1.0

配方 X (阻燃抗静电型)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	陶土	80
氯丁橡胶	90	CaCO ₃	2.5

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	1.0	古马隆树脂	3.0
ZnO	5.0	Sb ₂ O ₃	14
MgO	4.0	Al(OH) ₃	10
HSt	10	氯化石蜡	20
促进剂 DM	1.5	DPOP	18
防老剂 RD	1.6	磺酸盐	5.0
白炭黑	16		

④ 软集装箱

配方 1(面胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	90	石蜡	0.5
天然橡胶(1或2号烟片)	10	HAF 炉黑	20
ZnO	5.0	SRF 炉黑	10
HSt	1.0	陶土	20
促进剂 NA-22	0.5	沉淀 CaCO ₃	26.5
防老剂 D	0.5	DOP	5.0
防老剂 4010	1.5	凡士林	0.5
MgO	4.0	机油	5.0

硫化条件 158℃ × 10min 硬度(邵尔 A) 60。

配方 2(底胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	90	防老剂 D	1.0
天然橡胶(1~2号烟片)	10	沉淀 CaCO ₃	47.6
ZnO	5.0	古马隆树脂	4.0
HSt	0.5	机油	4.0

组分	用量/g	组分	用量/g
MgO	4.0	促进剂 NA22	0.5

配方 3 (黏合胶浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
A 浆	120 号	汽油	188.25
通用氯丁橡胶	100	B 浆	
防老剂 D	1.5	丁腈橡胶 26	100
天然气槽黑	3.0	ZnO	100
白炭黑	20	MgO	80
促进剂 DM	1.0	乙酸乙酯	1680
乙酸乙酯	188.25		

制备 A 浆与 B 浆以 6:1 混合,即制成室温下自然硫化胶浆。

⑤ 氨水袋胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
3 号烟片胶	70	防老剂 D	2.0
丁苯橡胶 1500	30	通用炉黑	45
硫磺	2.2	陶土	47
促进剂 D	0.2	40 号机油	7.0
促进剂 DM	0.3	松焦油	8.0
ZnO	5.0	松香	2.0
HSt	2.5		

硫化条件 143℃ × 15 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第四章 胶带、胶管和胶布配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1500	100	防老剂 4010	1.0
硫磺	1.75	石蜡	1.0
促进剂 TT	0.4	通用炉黑	40
ZnO	5.0	陶土	40
HSt	4.0	古马隆树脂	8.0
防老剂 H	0.5		

硬度(邵尔 A)75。

第五章 工业橡胶制品配方实例

工业橡胶制品种类繁多,根据制品的用途、形状、特征,分为橡胶密封制品、橡胶板和卷材、橡胶减震制品、橡胶衬里、胶辊和胶毯、纺织用橡胶制品、印刷工业用橡胶制品、硬质橡胶制品和绝缘橡胶制品等。

第一节 橡胶密封制品

橡胶密封制品种类很多,最常用的有 O 型密封圈、旋转轴唇型密封圈、各种断面密封圈、隔膜、阀垫、密封垫圈和门窗密封胶条等。

1. O 型密封圈

O 型密封圈胶料应有良好的耐油、抗撕裂性能,永久性变形性小。一般 O 型圈生产使用的胶料是丁腈橡胶、氯丁橡胶和天然橡胶,对特殊要求的可选用氟橡胶、硅橡胶和乙丙橡胶等。氟橡胶和硅橡胶用于耐 140℃ 以上的高温,乙丙橡胶用于磷酸酯等介质的密封胶料。根据密封系统压力可选用不同硬度的胶料。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 D	0.75
ZnO	5.0	HSt	1.0
硫磺	2.0	古马隆树脂	10
促进剂 DM	2.0	DBP	15
促进剂 TT	0.2	HAF 炉黑	25
防老剂 A	0.75	碳酸钙	72

硫化条件 150℃ × 20min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 18	100	防老剂 MB	1.0
硫磺	0.5	防老剂 DNP	0.5
促进剂 DM	1.5	喷雾炭黑	125
促进剂 D	0.2	癸二酸二丁酯	15
ZnO	5.0	DBP	15
HSt	1.0	OCP	2.0
防老剂 RD	2.0		

硫化条件 151 °C × 40 min 硬度(邵尔 A) 77 ± 5。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HAF 炉黑	20
ZnO	8.0	DOP	10
DCP	2.0	防老剂 4010NA	1.0
HSt	1.0	防老剂 MB	1.0
SRF 炉黑	60		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 BLE	2
硫磺	0.3	古马隆树脂(固)	4
ZnO	5.0	癸二酸二丁酯	4
HSt	1.0	喷雾炭黑	70
促进剂 DM	1.5	槽法炭黑	50
促进剂 CZ	1.5		

硫化条件 153℃ × 25 min 硬度(邵尔 A)88 ± 5。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 40	100	HSt	1.0
硫磺	2.0	喷雾炭黑	75
促进剂 DM	1.25	沉淀 CaCO ₃	45
促进剂 D	0.25	癸二酸二丁酯	20
ZnO	5.0		

硫化条件 143℃ × 30min 硬度(邵尔 A)72。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 MB	1.0
DCP	1.0	喷雾炭黑	100
氧化锌	5.0	甲基丙烯酸镁	20
HSt	2.0	癸二酸二丁酯	15
防老剂 RD	2.0		

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	促进剂 TT	1.5
硫磺	1.5	ISAF 炉黑	60
促进剂 DM	1.0	40 号机油	5.0
ZnO	5.0	超速促进剂	1.5
HSt	1.5		

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	11号机油	2.0
DCP	8.3	10号沥青	3.0
HAF 炉黑	60	丙烷脱油沥青	12
ISAF 炉黑	30		

硫化条件 160℃ × 20min 硬度(邵尔 A)77。

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
丙烯酸酯橡胶	100	沉淀 CaCO ₃	20
交联剂 A-189	1.0	乙二胺	1.5
硫磺	0.5	石墨	10
HSt	1.5	滑化粉	30
MgO	2.0	氯乙烯甲醛胺	4.0
HAF 炭黑	40		

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
丙烯酸酯橡胶	100	硬脂酸钾	0.3
硫磺	0.3	硬脂酸钠	3.0
HSt	1.0	防焦剂 CTP	0.3
润滑剂	1.5	FEF 炭黑	50
防老剂 445	2.0	SRF 炭黑	30

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶	100	Ca(OH) ₂	2.5
MgO	4.0	喷雾炭黑	15

组分	用量/g	组分	用量/g
活性 MgO	4.0	硫化剂 3 号	2.75

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶 264I(20 万)	85	CaF ₂	15
氟橡胶 264I(10 万)	15	喷雾炭黑	10
ZnO	12	硫化剂 3 号	2.5
CaO	3.0		

硫化条件 一段 165℃ × 20 min ,二段 250℃ × 12 h。耐油、耐热达 140℃ 以上。硬度 (邵尔 A) 75 ± 5。

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
硅橡胶	100	气相白炭黑	50
Fe ₂ O ₃	2.0	纤维素粉	10
有机过氧化物	1.5		

配方 14

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	甲基丙烯酸酯聚酯	15
DCP	1.0	ZnO	5.0
促进剂 DM	2.0	HSt	1.0
DTDM	3.0	防老剂 MB	1.0
HAF 炉黑	80	防老剂 RD	2.0

2. 油封

油封是转动轴介质不可缺少的密封形式。油封的密封效果取决于油封的结构,使用寿命取决于胶料,要求胶料具有良好的耐油、耐热老化、耐磨和较小的摩擦系数。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.0
DCP	1.5 ~ 1.0	SRF 炉黑	90
促进剂 TT	1.2 ~ 1.0	HRF 炉黑	10
ZnO	10 ~ 15	低温增塑剂	10
防老剂(A、D)	2.0	硫载体	1.0 ~ 1.5

硬度(邵尔 A) 75 ± 5 。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 RD	1.0
MoS ₂	2.0	防老剂 MB	2.0
DTDM	1.5	白炭黑	70
促进剂 TT	1.5	二甘醇	1.5
促进剂 DM	2.5	DBS	6
ZnO	5.0	古马隆	4.0
HSt	1.0	酞菁蓝	3.0

硫化条件 $153^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$, 硬度(邵尔 A) 75 ± 5 。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 2707	100	防老剂 A	1.0
硫磺	0.6	防老剂 4010	1.0
硒粉	0.5	HAF 炉黑	30
促进剂 DM	0.5	SRF 炉黑	30
促进剂 TT	0.3	石蜡	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	15	增塑剂 DPOF	5.0
HSt	1.0		

硫化条件 153℃ × 13min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	酞菁蓝	3.0
ZnO	5.0	乙二醇	1.5
HSt	1.0	沉淀法白炭黑	70
防老剂 RD	1.0	促进剂 DM	2.5
防老剂 MB	2.0	促进剂 TT	1.5
古马隆树脂(固)	4.0	DTDM	1.5
DBS	6.0	MoS ₂	2.0

硫化条件 153℃ × 20 min 硬度(邵尔 A)75 ± 5。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	DOS(增塑剂)	5.0
DCP	2.0	HAF 炉黑	40
ZnO	20	SRF 炉黑	40
HSt	0.5		

硫化条件 150℃ × 30min。耐热、耐油。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	70	HSt	1.0
三元尼龙	30	DBP	15

组分	用量/g	组分	用量/g
DCP	2.5	HAF 炉黑	25
硫磺	2.0	SRF 炉黑	25
ZnO	5.0	石蜡	0.5

硫化条件 150℃ × 30min。耐磨、耐油。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	2.0
硫磺	2.0	喷雾炭黑	90
促进剂 DM	1.2	沉淀 CaCO ₃	20
ZnO	5.0	DBP	5.0

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
丙烯酸酯橡胶	100	硅酸铝粉	30
硫磺	0.5	硅藻土	20
硅烷偶联剂(A-189)	1.0	热裂法炭黑	10
硬脂酸	1.0	石墨粉	10
氯乙烯甲醛胺	4.0	滑石粉	30
石蜡	2.0		

硬度(邵尔 A)75 ± 5。

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶 23	100	中热裂法炭黑	20
硫化剂 1 [#]	1.5	MgO	20

硬度(邵尔 A) 80 ± 5 。

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶 26A	15	氟化钙	15
氟橡胶 26B	85	喷雾炭黑	10
MgO	12	硫化剂 3 号	2.5
CaO	3.0		

硬度(邵尔 A) 75。

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
甲基乙烯基硅橡胶	100	氟树脂	1.0
有机过氧化物	1.5	Fe ₂ O ₃	2.0

硬度(邵尔 A) 70。

3. 往复密封圈

往复密封圈要求使用的丁腈橡胶耐各种液压油,耐磨,刚性强并富有弹性,不论是蕾型密封还是鼓型密封,都有夹布胶料和弹性胶料,两者组成完整的密封体。对于弹性软胶要求压缩变形小,弹性好耐磨性好;对于胶布胶料要求耐磨性好,富有弹性,与布粘接性能好,粘接力强,成型性好。

(1) 制动皮碗、皮圈

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 1740	100	防老剂 4010	1.0
硫磺	0.6	HSt	2.0
ZnO	5.0	SRF 炭黑	60
硒粉	1.0	槽法炭黑	30
促进剂 DM	1.0	混合酯增塑剂	24

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 A	1.0	古马隆树脂	2.0

硫化条件 153℃ × 12min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 18	100	DBS	1.5
硫磺	0.3	ZnO	5.0
DCP	2.0	防老剂 4010NA	1.5
促进剂 DM	1.5	防老剂 MB	1.0
促进剂 TT	1.5	HAF 炉黑	75

硫化条件 151℃ × 30 min 硬度(邵尔 A)78。耐油耐寒。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 4010	1.0
硫磺	1.2	防老剂 MB	1.0
硒粉	0.4	HSt	1.0
促进剂 D	0.2	ISAF 炉黑	10
ZnO	6.0	沉淀 CaCO ₃	82

硫化条件 153℃ × 7min。具有高弹性。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 18	100	DCP	4.5
硫磺	1.3	ZnO	5.0
促进剂 TT	0.6	HSt	1.5
促进剂 DM	0.7	防老剂 D	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 D	0.7	HAF 炉黑	60
DBP	30	混气炭黑	40

硫化条件 151℃ × 10mm 硬度(邵尔 A)76。

(2)复合(组合)密封圈

①夹布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶-26	100	促进剂 DM	1.5
硫磺	1.5	促进剂 CZ	0.5
ZnO	5.0	DBP	6.0
HSt	0.5	喷雾炭黑	20
防老剂 BLE	2.0	HAF 炉黑	35
古马隆树脂	10		

硫化条件 153℃ × 25 min 硬度(邵尔 A)70 ± 5。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶-26	100	防老剂 4010	1.5
硫磺	1.5	HAF 炉黑	20
促进剂 RH	3.0	喷雾炭黑	15
促进剂 CZ	1.5	白炭黑	15
ZnO	5.0	古马隆树脂	7.0
HSt	1.0	黏合剂	1.8
防老剂 A	1.0		

②软胶(蕾型、鼓型)

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	HSt	1.0
硫磺	0.3	防老剂 MB	1.5
DCP	2.0	防老剂 RD	0.5
促进剂 DM	1.5	DBS	10
促进剂 EZ	1.5	喷雾炭黑	45
ZnO	5.0	HAF 炉黑	35

硫化条件 $153^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$ 硬度(邵尔 A) 70 ± 5 。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 16	100	HSt	1.0
硫磺	0.3	防老剂 RD	0.5
DCP	2.0	防老剂 MB	1.5
促进剂 DM	1.5	喷雾炭黑	50
促进剂 EZ	1.5	FEF 炉黑	50
ZnO	5.0	齐聚酯	10

硫化条件 $153^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$ 硬度(邵尔 A) 88 ± 5 。具有高硬度。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	HSt	1.0
硫磺	0.3	防老剂 RD	0.5
DCP	2.0	防老剂 MB	1.5
促进剂 DM	1.5	喷雾炭黑	50
促进剂 EZ	1.5	FEF 炉黑	50
ZnO	5.0	DBS	10

硫化条件 $153^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$ 硬度(邵尔 A) 80 ± 5 。

(3) 防尘密封圈

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 D	1.0
聚氯乙烯(X04)	75	喷雾炭黑	60
硫磺	1.5	HAF 炉黑	30
促进剂 DM	2.5	DBS	7.0
ZnO	5.0	TPP	5.0
HSt	1.0	石蜡	1.0
亚磷酸铅	1.0		

硫化条件 153℃ × 30min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	70	HSt	1.0
聚氯乙烯	30	防老剂 RD	0.5
硫磺	0.3	防老剂 MB	1.5
DCP	2.0	FEF 炭黑	50
促进剂 DM	1.5	HAF 炭黑	40
促进剂 EZ	1.5	DBS	10
ZnO	5.0		

硫化条件 153℃ × 30min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	防老剂 RD	0.5
HDPE	30	防老剂 MB	1.5

组分	用量/g	组分	用量/g
DCP	2.5	喷雾炭黑	60
硅烷偶联剂 A-151	0.75	HAF 炭黑	40
DBTL	0.03	DBS	8.0
ZnO	5.0	DOS	4.0
HSt	1.0		

硫化条件 153℃ × 25min, 硬度(邵尔 A) 80。

4. 橡胶薄膜密封制品

橡胶薄膜由纤维织物和胶料组成, 纤维织物起承受压力和骨架作用, 胶料覆黏于织物起密封作用。

织物常用的材质有聚酰胺、聚酯和聚酰亚胺; 胶料有丁腈橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶、氟橡胶和乙丙橡胶等。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶-18	30	HSt	1.0
氯丁橡胶	70	MgO	4.0
硫磺	0.5	防老剂 4010NA	1.5
促进剂 TT	0.5	SRF 炉黑	70
促进剂 NA-22	1.0	DOS	20
ZnO	5.0		

适用于空气、煤气等一般介质条件。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶-26	100	HSt	1.0
硫磺	0.5	防老剂 4010NA	1.5
促进剂 TT	1.0	SRF 炉黑	80

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	2.0	DOS	20
ZnO	5.0		

适用于空气、煤气等一般介质条件。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	30	Pb ₃ O ₄	4.0
三元乙丙橡胶	70	ZnSt	1.0
促进剂 NA-22	2.2	防老剂 4010NA	1.0
DCP	0.8	防老剂 NBC	1.0
ZnO	2.0	炭黑	40

耐油、臭氧及其他介质。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	0.3	炭黑	40
DCP	3.0		

耐臭氧和水蒸气等。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯橡胶	100	HSt	2.5
促进剂 TT	2.0	MgO	20
促进剂 D	0.5	CaCO ₃	20

耐酸碱和氯气等。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
二甲基硅橡胶(10-2)	100	Fe ₂ O ₃	1.0
DCP	3.0	沉淀白炭黑	35

透气性好。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
乙烯基硅橡胶	100	二苯基硅二醇	4.0
膏状 BR(50%)	2.0	气相白炭黑	40
Fe ₂ O ₃	2.0		

既耐高温,又耐低温。

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
氟硅橡胶(130)	100	二苯基硅二醇	3.5
膏状 BR(50%)	3.0	气相白炭黑	35
Fe ₂ O ₃	2.0		

耐热油及其他腐蚀性介质。

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶(2641)	100	二碱式亚磷酸铅	10
氨基甲酸乙二胺盐	1.2	喷雾炭黑	8.0
ZnO	10		

耐热油及其他腐蚀性介质。

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶(26B)	100	氟脂	12
氧化铁	5.0	3# 交联剂	3
氧化镁	10		

说明 用于污水处理装置自动控制阀氟橡胶片。

特性 此膜片耐污水处理剂,细菌净化率达 99.9%,达到排放标准,因此更适合用于医院污水处理装置上使用。

阻燃。

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	50	促进剂 NA-22	1.5
天然橡胶	50	HSt	0.5
硫磺	0.7	槽炭黑	15
ZnO	5.0	沉淀 CaCO ₃	54
MgO	3.0	石蜡	0.5
促进剂 DM	0.5	变压器油	6.0

硫化条件 153℃ × 15min。耐屈挠。

5. 垫片和垫圈

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	95	防老剂 A	1.5
顺丁橡胶	5.0	HAF 炉黑	30
ZnO	4.0	SRF 炉黑	25
MgO	4.0	CaCO ₃	10
HSt	0.3	石蜡	1.5
促进剂 DM	0.3	变压器油	8.0

硫化条件 153℃ × 12min。耐天候老化。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	古马隆树脂	10
硫磺	1.0	HAF 炉黑	25
ZnO	5.0	SRF 炉黑	50
促进剂 CZ	1.5	防老剂 A	1.0
促进剂 TT	1.5	防老剂 D	1.0
HSt	1.0	沉淀 CaCO ₃	50
DBP	15		

适用于静态密封制品。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	HAF 炉黑	40
ZnO	10	SRF 炉黑	40
促进剂 CZ	0.5	防老剂 A	1.0
促进剂 TT	3.5	防老剂 D	1.0
DOS	6.0	石蜡	1.0

适用于耐真空密封制品。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(2707)	100	喷雾炭黑	40
ZnO	10	陶土	30
促进剂 TT	3.5	石蜡	1.0
防老剂 A	1.0	DOS	6.0
防老剂 D	1.0		

耐真空油。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	0.8	HAF 炉黑	20
ZnO	2.5	CaCO ₃	50
促进剂 M	0.5	石蜡	1.0
促进剂 DM	0.5	DPOP	15
促进剂 TT	1.5	五线油	5.0
防老剂 A	1.0	酚醛树脂(2123)	5.0

压缩变形低。

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	N550 炭黑	60
ZnO	10	30 号机油	10
ZnSt	3.0	促进剂 M	2.0
防老剂 RD	1.0	促进剂 DPTT	3.0
HSt	2.0		

用于管道、设备衬垫间隙密封。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(803)	100	HSt	1.0
硫磺	1.5	防老剂 BLE	1.5
促进剂 DM	1.5	HAF 炉黑	60
促进剂 TT	0.4	DOP	10
ZnO	5.0	聚酯增塑剂	4.0

硫化条件 165℃ × 10min。耐氟里昂侵蚀。

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(803)	80	硫磺	1.5
丁苯橡胶(1515)	20	促进剂 DM	1.5
促进剂 TT	0.4	HAF 炉黑	50
ZnO	5.0	DBP	10
HSt	1.0	古马隆树脂	10
防老剂 BLE	0.25		

6. 橡胶皮套

橡胶皮套是汽车、拖拉机前后轴、转动轴等部位为防尘、防油脂外溢,以及建筑机械、变电站等作保护滑动面和部分整机防尘侵入的橡胶罩状配件,分成密封罩上下口和罩体 3 部分。

橡胶皮套胶料要有优越的耐磨、耐候、耐屈挠性、压缩变形小,良好的抗臭氧龟裂,并有一定的机械强度。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(803)	80	HSt	1.5
丁苯橡胶	20	N550 炭黑	30
硫磺	0.5	N880 炭黑	60
促进剂 TT	1.75	DNOP	10
ZnO	10	古马隆树脂	5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(1704)	50	HAF 炉黑	50
氯醚橡胶(CHR)	50	Pb ₃ O ₄	25
ZnSt	1.0	古马隆树脂	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	10	促进剂 NA22	1.0
硫磺	2.0	DBP	10
HSt	2.0	促进剂 DM	1.5
防老剂 NBC	2.0	促进剂 CZ	1.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	FEF 炉黑	25
耐热防老剂	4.0	HAF 炉黑	25
防老剂 4010NA	2.0	变压器油	15
ZnO	5.0	凡士林	2.0
MgO	4.0	促进剂 NA22	1.0
HSt	1.0	促进剂 TT	0.5

7. 定子内衬材料

单螺杆泵主要由转子和定子组成,定子分弹性和刚性两种。弹性定子是在金属壳体内衬各种橡胶和塑料,刚性定子采用金属制造。弹性定子内衬材料应耐油、耐酸碱、耐热、耐低温、耐各种溶剂、无毒等性能。

(1) 油田用定子内衬

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	促进剂 DM	1.25
硫磺	1.5	防老剂 D	2.0
ZnO	5.0	SRF 炉黑	80
HSt	1.0	DBP	25
促进剂 D	0.25		

(2) 油煤浆用定子内衬

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	促进剂 D	0.25
硫磺	2.0	防老剂 D	2.0
ZnO	7.5	SRF 炉黑	100
HSt	1.0	DBP	30
促进剂 DM	1.5		

(3) 聚丙烯腈浆液用定子内衬

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯	100	SRF 炉黑	50
硫磺	1.0	DBP	5.0
促进剂 TT	2.0	防老剂 NBC	2.0
PbO	20		

(4) 食品级定子内衬

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	DCP	1.5
ZnO	3.0	沉淀白炭黑	50
HSt	1.0	DBP	5.0

8. 叠层填料

叠层填料又称螺旋盘根,主要用于堵塞反应釜、搅拌器、泵等旋转轴或往复活塞杆及阀杆轴贯通处的填料函中,以抑止低压蒸汽、气体、热水、高压冷水、溶液等泄漏。填料函填料常以棉麻、石棉、聚四氟乙烯树脂、碳素纤维、金属箔等单独或几种材料组合,经捻合、编织或与橡胶材料并用制成。

叠层填料由胶帆布与橡胶层间隔叠合,经半硫化、切割、卷绕、复硫化定型等工序制

成。涂胶帆布起承压、抗磨损、防挤出作用,而橡胶层起粘合、弹性缓冲和气密作用。

(1) 擦布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	30	ZnO	5.0
天然橡胶	70	防老剂 D	2.0
硫磺	0.2	HAF 炉黑	8.0
促进剂 M	0.35	喷雾炭黑	15
促进剂 DM	0.5	沉淀 CaCO ₃	32.45
MgO	1.5	BaSO ₄	40
HSt	2.0	机油	5.0

(2) 贴胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	30	HSt	2.0
天然橡胶	70	防老剂 A	1.0
硫磺	1.5	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.35	HAF 炉黑	50
促进剂 DM	0.50	沉淀 CaCO ₃	105.63
促进剂 TT	0.02	石墨粉	15
再生胶	15	古马隆树脂(固)	13
ZnO	5.0	古马隆树脂(液)	13
MgO	2.0	沥青	5.0

9. 橡胶密封条

橡胶密封条胶料要求抗臭氧耐老化性能好,最好选用三元乙丙橡胶,也可与氯丁橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶并用,以改进耐臭氧性能。添加剂以抗氧剂与防老剂并用,如海绵胶条,要考虑发泡剂与硫化剂使用后发泡速度与硫化速度的平衡,以保持密度稳定孔度

均匀。

(1) 门窗密封条

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	70	HSt	1.0
三元乙丙橡胶	30	FEF 炉黑	45
硫磺	2.0	环烷油	20
促进剂 CZ	2.6	沉淀 CaCO ₃	50
促进剂 D	0.8	防老剂 SP	2.0
促进剂 TT	0.3	加工助剂	8.0
ZnO	5.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	1.5	FEF 炭黑	100
促进剂 M	1.5	SRF 炉黑	25
促进剂 TT	0.5	环烷油	105
促进剂 DPTT	0.5	古马隆树脂	10
ZnO	5.0		

硫化条件 160℃ × 30min, 硬度(邵尔 A) 60。

(2) 开口海绵密封条

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	2.0	HSt	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	1.2	FEF 炉黑	30
促进剂 TT	0.2	DBP	12
发泡剂 TSH	4.0	液体丁腈橡胶	15
发泡剂 H	8.0	钛白粉	5.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	DBP	12
硫磺	2.0	钛白粉	5.0
ZnO	5.0	发泡剂 TSH	4.0
HSt	2.0	发泡剂 DPT	8.0
FEF 炉黑	30	促进剂 DM	1.2
液体丁腈橡胶	15	促进剂 TS	0.2

(3) 闭孔海绵密封条

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	1.5	HSt	2.0
促进剂 CZ	0.8	FEF 炉黑	30
促进剂 D	0.4	DBP	25
发泡剂 AC	5.0	钛白粉	30
发泡剂 OBSH	5.0	防老剂 RD	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	陶土	35

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.0	重质 CaCO ₃	50
促进剂 BZ	2.0	环烷油	60
促进剂 DPTT	2.0	促进剂 M	2.0
ZnO	4.0	二乙基二硫代氨基	
HSt	1.0	甲酸碲	1.0
N550 炭黑	35	发泡剂 AC	8.0
N990 炭黑	40	尿素衍生物(BIK)	2.0

10. 橡胶水封

橡胶水封主要用于水电工程闸门,使用的胶料应有较高的抗压强度,有良好的弹性且适应变形能力强、夏季不变软,冬季不发脆,耐候性好,常用的胶种有天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶等。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂	0.8
硫磺	2.5	防老剂	2.2
ZnO	5.0	石蜡	2.0
炉炭黑	50	HSt	2.0
软化剂	8.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.5
硫磺	2.5	防老剂 4010NA	1.0
促进剂 DM	0.5	石蜡	2.0
促进剂 D	0.3	SRF 炉黑	50
ZnO	5.0	机油	8.0

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	炉炭黑	35
再生胶	30	软化剂	10
硫磺	2.6	石蜡	1.5
促进剂	1.9	HSt	2.0
防老剂	2.0	CaCO ₃	15
ZnO	5.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	炉炭黑	40
顺丁橡胶	50	软化剂	8.0
硫磺	1.8	石蜡	1.5
促进剂	1.3	HSt	2.0
防老剂	2.0	CaCO ₃	20
ZnO	4.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	软化剂	15
防老剂	1.5	石蜡	1.5
ZnO	5.0	HSt	2.0
MgO	4.0	CaCO ₃	20
炉炭黑	45		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	80	MgO	3.2
天然橡胶	20	HSt	1.0
硫磺	0.5	再生胶	20
促进剂 TT	0.3	防老剂 A	2.0
促进剂 DM	0.6	HAF 炉黑	25
ZnO	5.6	NaAc	0.8

11. 橡胶伸缩缝

用于桥梁的橡胶伸缩缝胶料要求具有优良的耐候老化、耐臭氧化性能, 有较高的拉伸强度、良好的耐磨性、弹性和抗压缩变形性。且要求各种性能随气温变化很小, 与金属粘接力强, 一般使用氯丁橡胶最适宜。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(120)	100	防老剂 BLE	1.5
硫磺	0.3	防老剂 4010NA	1.0
ZnO	5.0	HAF 炉黑	20
MgO	4.0	SRF 炉黑	10
HSt	1.0	软化剂	20
防老剂 A	1.5	活性 CaCO ₃	10

硬度(邵尔 A) 51。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(120)	100	防老剂 BLE	1.5
硫磺	0.75	防老剂 4010NA	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
MgO	4.0	软化剂	10
HSt	1.0	活性 CaCO ₃	10
防老剂 A	1.5		

硬度(邵尔 A)63。

配方 3(高速公路用)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶 W	50	HSt	0.5
氯丁橡胶 WB	25	防老剂 4010NA	3.0
氯丁橡胶 WHV	25	FEF 炉黑	25
促进剂 NA-22	1.0	SRF 炉黑	35
MgO	2.0	变压器油	18

3 种氯丁橡胶均为美国 Du Pont 公司生产。

第二节 橡胶减震制品

1. 橡胶减震品

橡胶减震器广泛用于飞机、车轴、舰船的动力机械及风机、水泵、仪器、仪表的振动隔离。为了获得所需要的减震特性,胶料配方中生胶选择十分重要。

天然橡胶广泛应用于橡胶减震器的生产,顺丁橡胶可作为天然橡胶的并用胶,在耐油场合可加入少量丁腈橡胶,要求耐天候老化可加入氯丁橡胶。

补强填充剂常用 SRF 炉黑、FT 炭黑,在合成橡胶中采用 FEF 炉黑和通用炉黑等。除此之外,其他填充剂有 CaCO₃、MgCO₃、陶土、白炭黑和各种树脂。

硫化促进剂以噻唑类和次磺酰胺类为佳。

增塑剂的使用,天然橡胶常加入松焦油、锭子油,在丁腈橡胶的增塑剂中以 DBP、DOS、DOP 和 DIOA 等为主。

(1) 减震橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	2.5	防老剂 4010	1.0
促进剂 M	1.5	防老剂 4010NA	2.0
ZnO	5.0	防老剂 H	0.3
SRF 炉黑	25		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 40	100	HAR 炉黑	10
硫磺	1.5	DBP	22.5
促进剂 DM	2.0	防老剂 4010	1.0
ZnO	5.0	防老剂 4010NA	2.0
SRF 炉黑	25	HSt	1.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
通用氯丁橡胶	100	HSt	1.0
ZnO	5.0	变压器油	7.0
SRF 炉黑	25	防老剂 4010	1.5
喷雾炭黑	10	防老剂 4010NA	1.5
轻质 MgO	4.0		

(2)高阻尼橡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	2.0	HSt	1.0
促进剂	3.0	填料	10

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	60	ZnO	5.0
聚氯乙烯	40	HSt	1.0
硫磺	1.5	稳定剂	2.0
促进剂	2.5	填料	100

2. 橡胶空气弹簧胶料

橡胶空气弹簧构造与无内胎轮胎相似,以帘线层为耐压层,内有气密性橡胶层,外有防油耐老化橡胶保护层。内胶层胶料可使用天然橡胶、丁苯橡胶或氯丁橡胶、丁苯橡胶。外胶层主要采用天然橡胶和氯丁橡胶。

(1) 橡胶空气弹簧胶料

① 帘布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.0
硫磺	2.5	松焦油	1.5
促进剂 TT	0.04	软质炭黑	15
ZnO	25	防老剂	1.5

② 内层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.0
硫磺	2.5	松焦油	1.0
促进剂 M	0.5	轻质炭黑	40
促进剂 TT	0.05	防老剂	1.5
ZnO	10		

③外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	松焦油	1.0
氯丁橡胶	50	石蜡	1.0
硫磺	1.5	黑油膏	2.5
促进剂 M	0.5	硬质炭黑	15
ZnO	5.0	轻质炭黑	15
MgO	3.0	防老剂	2.0
HSt	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	4.0
硫磺	2.85	松焦油	3.0
促进剂 M	0.5	硬质炭黑	40
促进剂 DM	0.5	轻质炭黑	10
ZnO	5.0	防老剂	2.0

(2)自由膜式橡胶空气弹簧胶料 自由膜式橡胶空气弹簧是一种使用简单塞粒和较小空气体积而获得低刚度的弹簧,多用于小汽车。帘布用人造丝,钢丝圈用 19 号钢丝,胶料选用顺丁橡胶和天然橡胶。

①内外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 NOBS	0.8
顺丁橡胶	50	防老剂 D	1.0
硫磺	1.7	防老剂 H	0.35
ZnO	3.0	防老剂 4010	1.0
HAF 炉黑	25	石蜡	1.0
灯烟炭黑	25	三线油	6.0
HSt	3.0		

②帘布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	1.0
硫磺	2.5	防老剂 D	1.5
促进剂 M	0.5	灯烟 SRF 炉黑	30
促进剂 DM	0.4	HSt	1.5
促进剂 TT	0.03	松焦油	1.0

③三角胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 MB	0.3
硫磺	2.5	防老剂 W	0.6
ZnO	10	灯烟炭黑	20
促进剂 M	0.7	灯烟 SRF 炉黑	35

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 D	1.1	HSt	1.5

④ 钢丝胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	BaSO ₄	140
硫磺	7.0	HSt	3.5
ZnO	5.0	松香	3.5
灯烟 SRF 炉黑	80	古马隆树脂	4.0
CaCO ₃	40		

3. 气胎式离合器胶料

气胎式离合器有轴向离合器和径向离合器两类,都是由外层胶、帘布胶、内层胶、气嘴连接片等部件组成的。

外层胶直接与摩擦轮或摩擦副接触摩擦,使离合器在运行中具有传递扭矩、耐磨损、耐热、不易燃烧、缓冲冲击、防滑等性能。

帘布胶主要作用是将帘布层、外胶层与内胎胶粘结成一个整体。要求帘布胶生热小、耐热、耐老化、永久变形小,附着力强。

内胎胶要求气密性好,有较高的拉伸强度、耐热、耐撕裂、伸长率大、永久变形小、有好的粘合力。

(1) 外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	40	促进剂	0.4
氯丁橡胶	50	HSt	1.0
了苯橡胶	10	防老剂	2.5
硫磺	0.5	软化剂	7.0
ZnO	4.5	水杨酸	0.3

组分	用量/g	组分	用量/g
炭黑	45		

(2) 帘布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	炭黑	30
硫磺	0.5	防老剂	2.0
促进剂	0.9	软化剂	8.0
ZnO	4.5	陶土	7.0
HSt	2.0		

(3) 内胎胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	炭黑	25
硫磺	2.0	防老剂	2.0
促进剂	1.1	软化剂	5.0
ZnO	5.0	石蜡	1.0
HSt	2.0	CaCO ₃	13

4. 可曲挠橡胶接头

可曲挠橡胶接头是一种新颖的橡胶减震器,由中空管状橡胶件与金属法兰或平形活接头松套组成,用于输送气体、液体或固体的各种金属管道的柔性连接,以降低机械振动和噪音在固体中的传递,并可消除因温度变化、地基升降而引起的设备管道的破坏、起到调节补偿作用。

可曲挠橡胶接头连接形式有松套法兰式、固定法兰式和螺纹式 3 种;接产品结构分为单球体、双球体、异径体、弯球体、风机盘管 5 种。

可曲挠橡胶接头所用胶料有内层胶料、外层胶料、特殊用途胶料和食品级管道胶料。

内层胶料应具有较好的耐老化、耐曲挠耐磨性能,与骨架材料黏着性,气密性,有较

高的定伸应力；

外层胶料 除具有内层胶料性能以外，还应有耐日光老化和抗撕裂性能；

特殊用途胶料 耐油、耐高温、耐化学腐蚀；

食品级管道胶料 应无毒，符合卫生规定要求。

(1)通用类胶料

①内层胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片)	50	石蜡	0.5
丁苯橡胶	50	SRF 炉黑	30
硫磺	2.0	古马隆树脂	5.0
促进剂(M1、DM1.5)	2.5	操作油(机油)	10
ZnO	5.0	BaSO ₄	10
HSt	2.0	陶土	30
防老剂(A1、D1.5)	2.5		

硬度(邵尔 A)56。

②外层胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片)	50	防老剂(A1.2 D1.5)	2.7
氯丁橡胶	50	石蜡	0.5
硫磺	0.8	SRF 炉黑	35
ZnO	7.0	古马隆树脂	5.0
MgO	5.0	操作油(机油)	10
HSt	2.0	陶土	30
促进剂(M1、DM1)	2.0		

硬度(邵尔 A)58。

(2)耐油类胶料

①内层胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	50	HSt	1.5
氯丁橡胶	50	防老剂(A1.5, D1.0)	2.5
硫磺	1.0	石蜡	1.0
ZnO	5.0	DBP	10
MgO	4.0	古马隆树脂	5.0
促进剂(DM1、CZ1、 TT0.2)	2.2	SRF 炉黑	30
		沉淀 CaCO ₃	25

硬度(邵尔 A)59。

②外层胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片)	20	ZnO	5.0
氯丁橡胶	80	MgO	4.0
硫磺	0.5	HSt	2.0
促进剂 DM	1.0	古马隆树脂	5.0
防老剂(A1.5, D1.0)	2.5	SRF 炉黑	30
石蜡	1.0	沉淀 CaCO ₃	35
DBP	10		

硬度(邵尔 A)61。

5. 护舷胶料

又称橡胶护木,是码头、船舶上使用的一种缓冲装置,用以减缓船舶与码头或船舶与船舶之间在接舷或系泊时的冲击。橡胶护舷有剪切型、转动型、压缩型、充气型、水压型等 5 种。

护舷胶料多采用天然橡胶制造,也有采用天然橡胶与合成橡胶并用的。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D 和 4010)	1.5
硫磺	2.9	HAF 炉黑	40
ZnO	16	白蜡	1.0
HSt	3.0	松焦油	4.0
促进剂 CZ	1.0		

硫化条件 150℃ × 30min, 硬度(邵尔 A) 60。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	HAF 炉黑	65.7
顺丁橡胶	40	古马隆树脂	7.0
硫磺	1.6	促进剂 CZ	1.2
ZnO	4.0	防老剂(D 和 4010NA)	1.5
HSt	3.0	软化剂(机油)	16

硫化条件 143℃ × 40min, 硬度(邵尔 A) 64。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	100	防老剂 4010NA	2.0
硫磺	2.5	防老剂 AW	2.0
ZnO	5.0	石蜡	1.0
促进剂 NOBS	0.7	HAF 炉黑	55
HSt	3.0	芳烃油	10

硫化条件 150℃ × 60min, 硬度(邵尔 A) 60。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	石蜡	3.0
硫磺	1.5	易混槽黑	60
促进剂 DM	1.0	芳烃油	5
ZnO	5.0	二乙基二硫代氨基	
HSt	1.0	甲酸碲	2.0
防老剂 4010	2.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	SRF 炉黑	15
再生胶	150	沉淀 CaCO ₃	30
硫磺	2.5	机油	40
促进剂 M	1.0	凡士林	30
促进剂 TT	2.5	黑油膏	30
促进剂 DM	1.5	发泡剂 H	7.0
HSt	8.0	明矾	10
防老剂 4010	1.0	小苏打	15
防老剂 RD	1.5		

硫化条件 150℃ × 20min。

6. 汽车用橡胶减震器胶料

用作减震目的的橡胶有：普通橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶；特殊橡胶如耐油的丁腈橡胶、耐候的氯丁橡胶、高阻尼的丁基橡胶和耐热的乙丙橡胶等。

除了选择适当的胶料以外，还要适当的选择硫化体系和补强体系。

(1) 减震橡胶件

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化锌	5.0
硫磺	2.5	防老剂	2.0
促进剂 DM	1.0	SRF 炉黑	15
HSt	1.0	沉淀 CaCO ₃	10

静态剪切弹性模量 0.59MPa₀

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	3.0	防老剂	2.0
促进剂 DM	1.0	SRF 炉黑	30
ZnO	5.0	沉淀 CaCO ₃	8.0

静态剪切弹性模量 0.98 MPa₀

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	3.0	防老剂	2.0
促进剂 DM	1.0	SRF 炉黑	50
ZnO	5.0	轻质 CaCO ₃	4.0

静态剪切弹性模量为 1.37MPa₀

(2) 减震橡胶垫

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	1.5	FEF 炉黑	35

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 TS	0.4	防老剂 NBC	1.0
ZnO	5.0		

(3) 发动机用橡胶减震件

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶(生胶)	100	HAF 炉黑	40
硫磺	1.5	机油	20
促进剂 CD、(TT)	2.0(1.5)	ZnO	5.0
促进剂 DM	0.5		

硬度(邵尔 A)60。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶(生胶)	100	HAF 炉黑	45
硫磺	1.5	机油	10
促进剂 CD(TT)	2.0(1.5)	ZnO	5.0
促进剂 DM	0.5		

硬度(邵尔 A)60。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶(268)	75	ZnO	5.0
三元乙丙橡胶	25	HSt	1.0
硫磺	1.5	HAF 炉黑	55
促进剂 TT	1.5	FT 炭黑	25
促进剂 M	0.5	机油(765)	40

硬度(邵尔 A)580

(4) 车身用橡胶减震件

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	1.0	HAF 炉黑	35
促进剂 TT	1.0	FT 炭黑	10
促进剂 M	0.5	软化剂	25

硬度(邵尔 A)45。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	1.0	HAF 炉黑	45
促进剂 TT	1.0	FT 炭黑	10
促进剂 M	0.5	软化剂	25

硬度(邵尔 A)50。

配方 1~2 软化剂为磺酸盐和石蜡油的混合物。

(5) 汽车转向件

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(N2405)	100	促进剂 TT	2.0
ZnO	3.0	DOP	40
HSt	1.0	SRF 炉黑(N770)	60
硫磺	0.5		

(6) 汽车刹车皮膜

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	防老剂 4010	1.0
硫磺	1.5	SRF 炉黑	30
ZnO	5.0	HAF 炉黑	20
HSt	1.0	促进剂 DM	2.0
防老剂 D	1.0		

7. 橡胶轨枕垫

橡胶轨枕垫以其独特的弹性和良好的绝缘性广泛地应用于铁路上。它的主要作用是缓冲列车通过铁轨时所产生的高速振动和冲击,保护路基和铁轨,并对信号系统进行绝缘。根据用途不同,混凝土橡胶轨枕垫分为枕上垫板和枕下垫板两种类型。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	1.0	HSt	2.0
促进剂 CZ	1.2	石蜡	2.0
促进剂 TT	0.4	沉淀 CaCO_3	9.8
防老剂 A	1.5	MgCO_3	10
防老剂 D	1.0	滑石粉	15
混气炭黑	25	白炭黑	35

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	HAF 炉黑	35
硫磺	1.6	ZnO	5.0
促进剂 TT	0.2	HSt	2.0
促进剂 DM	1.8	石蜡	4.0
促进剂 D	2.2	白炭黑	25

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 A	1.0	古马隆树脂	4.0
防老剂 D	1.0	陶土	17

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	ZnO	5.0
促进剂 NA-22	1.0	HSt	2.0
防老剂 A	1.0	石蜡	4.0
防老剂 D	1.0	CaCO ₃	15
HAF 炉黑	20	变压器油	6.0
混气炭黑	30	轻质 MgO	5.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HAF 炉黑	10
顺丁橡胶	30	ZnO	5.0
硫磺	1.2	HSt	2.5
促进剂 CZ	1.5	石蜡	2.0
促进剂 TT	0.1	CaCO ₃	15
促进剂 DM	1.0	MgCO ₃	13
防老剂 4010	1.0	滑石粉	10
防老剂 A	1.5	陶土	17
混气炭黑	23		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
再生胶	230	HAF 炉黑	33

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	20	ZnO	4.0
硫磺	5.0	HSt	1.0
促进剂 D	0.1	沥青	7.5
促进剂 DM	0.8	松焦油	5.5
防老剂 A	1.0	橡胶废边粉	200
SKF 炉黑	35	陶土	40

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
通用氯丁橡胶	100	防老剂 D	1.0
乙烯基硫脲	0.5	防老剂 4010	1.0
ZnO	5.0	易混炭黑	30
MgO	4.0	HAF 炉黑	20
HSt	1.5	CaCO ₃	20
石蜡	4.0	变压器油	8.0

8. 桥梁橡胶支座

目前桥梁工程普遍采用橡胶支座,有普通板式、四氟板式和盆式 3 种类型。在常温地区(-20℃以上)可采用硬度为 55~60 的氯丁橡胶,低温严寒地区可试用硬度稍低的天然橡胶或三元乙丙橡胶。

(1) 氯丁橡胶支座

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂 D	2.0
硫磺	0.75	HSt	1.0
MgO	4.0	炉法炭黑	30
ZnO	5.0	机油	15

硫化条件 148℃ × 40min 硬度(邵尔 A)55。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
通用氯丁橡胶	100	MgO	4.0
ZnO	5.0	HSt	1.0
防老剂 D	1.0	SRF 炉黑	20
防老剂 4010	1.0	DBP	10
HAF 炉黑	20		

硫化条件 158℃ × 20min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂 D	2.0
硫磺	0.75	HSt	1.0
MgO	4.0	炉法炭黑	30
ZnO	5.0	机油	10

硫化条件 148℃ × 40min 硬度(邵尔 A)60。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂 D	2.0
硫磺	0.75	HSt	1.0
MgO	4.0	炉法炭黑	40
ZnO	5.0	机油	10

硫化条件 148℃ 40min 硬度(邵尔 A)65。

(2)天然橡胶支座

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.5	防老剂 VOP88	4.0
ZnO	6.0	SRF 炉黑	15
HSt	1.0	促进剂 CZ	0.7
增塑剂	2.0		

硫化条件 141℃,20min,硬度(邵尔 A)50。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.5	防老剂 VOP88	4.0
ZnO	10	SRF 炉黑	35
HSt	1.0	促进剂 CZ	0.7
增塑剂	2.0		

硫化条件 141℃ × 20min,硬度(邵尔 A)60。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.5	防老剂 VOP88	4.0
ZnO	30	SRF 炉黑	60
HSt	1.0	促进剂 CZ	0.7
增塑剂	2.0		

硫化条件 141℃ × 20min,硬度(邵尔 A)70。

(3)三元乙丙橡胶支座

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	DCP	4.0
ZnO	5.0	防老剂 RD	0.5
HSt	0.5	防老剂 MB	1.0
SRF 炉黑	50	操作油	5.0

硫化条件 150℃ × 30min 硬度(邵尔 A)64。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	DCP	4.0
ZnO	5	防老剂 RD	0.5
HSt	0.5	防老剂 MB	1.0
SRF 炉黑	60	操作油	5.0

硫化条件 150℃ × 30min 硬度(邵尔 A)64。

(4) 丁基橡胶支座

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 400	100	芳烃油	5.0
对二苯甲酰基苯醌		防老剂 4010	2.0
二肟	0.5	硫磺	1.5
超耐磨炉黑	50	二乙基二硫代氨基	
ZnO	5.0	甲酸碲	2.0
HSt	0.5	促进剂 DM	1.0
石蜡	3.0		

(5) 氯化丁基橡胶支座

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶	77	MgO	0.8
三元乙丙橡胶	23	防老剂 D	0.8
ZnO	4.0	硫磺	0.6
硬脂酸	1.0	促进剂 TT	0.75
超耐磨炉黑	45	促进剂 DM	1.5
石蜡油	5.0		

硫化条件 160℃ × 20min 硬度(邵尔 A) 65。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶	83	MgO	0.8
三元乙丙橡胶	17	防老剂 D	0.8
ZnO	4.0	硫磺	0.6
HSt	1.0	促进剂 TT	0.8
超耐磨炉黑	50	促进剂 DM	1.7
石蜡油	6.0		

硫化条件 160℃ × 20min 硬度(邵尔 A) 68。

第三节 橡胶板与卷材

1. 未硫化橡胶板

(1) 化工设备衬里用

① 硬质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	硬质胶粉	60
硫磺	43	炭黑	5.0
MgO	2.0	促进剂 D	1.0
松焦油或古马隆树脂	1.0	滑石粉	10

②软质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 D	1.0
硫磺	4.0	硬质橡胶	4.0
ZnO	5.0	石蜡	2.5
炭黑	15	HSt	1.0
滑石粉	40	防老剂 D	2.5
MgO	3.0		

③胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	Fe ₂ O ₃	20
硫磺	39	BaSO ₄	100
PbO	5.0	松香	0.5

(2)补胎胶

①101 胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.5	石蜡	1.0
ZnO	5.0	槽法炭黑	15
HSt	4.5	HAF 炉黑	35
促进剂 DM	0.75	松焦油	4.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 CZ	0.7
丁苯橡胶	30	防老剂	2.0
硫磺	2.2	槽法炭黑	20
ZnO	5.0	HAF 炉黑	30
HSt	3.5	松焦油	5.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂	2.0
丁苯橡胶	50	石蜡	1.0
硫磺	2.1	槽法炭黑	20
ZnO	5.0	HAF 炉黑	30
HSt	3.0	操作油	7.0
促进剂 CZ	0.85		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂	2.0
丁苯橡胶	70	石蜡	1.0
硫磺	2.0	槽法炭黑	30

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	HAF 炉黑	20
HSt	3.0	操作油	8.0
促进剂 CZ	1.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 CZ	0.9
顺丁橡胶	30	防老剂	2.0
硫磺	1.7	石蜡	1.0
ZnO	5.0	HAF 炉黑	50
HSt	3.0	操作油	6.0

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 CZ	0.9
顺丁橡胶	50	防老剂	2.0
硫磺	1.2	石蜡	1.0
ZnO	5.0	ISAF 炉黑	50
HSt	3.0	操作油	7.5

②401 胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂	2.0
胎面再生胶	30	石蜡	1.0
硫磺	2.6	槽法炭黑	15
ZnO	5.0	HAF 炉黑	30

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	3.0	松焦油	4.5
促进剂 M	0.75		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 CZ	0.7
胎面再生胶	50	防老剂	2.0
硫磺	2.7	石蜡	1.0
ZnO	3.0	槽法炭黑	40
HSt	3.0	松焦油	4.0

③402 胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 DM	0.5
硫磺	2.5	防老剂	2.0
ZnO	5.0	槽法炭黑	20
HSt	1.5	CaCO ₃	80
促进剂 M	0.5	松焦油	6.0

④201 胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.8
硫磺	2.65	防老剂	1.5
ZnO	10	SRF 炉黑	30
HSt	2.0	松焦油	3.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	0.6	松香	1.5
促进剂 DM	0.4		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.8
硫磺	2.7	防老剂	1.5
ZnO	10	槽法炭黑	20
HSt	1.5	SRF 炉黑	10
促进剂 M	0.4	松焦油	3.5
促进剂 DM	0.8	松香	1.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.1
硫磺	2.65	防老剂	2.0
ZnO	15	槽法炭黑	25
HSt	1.5	松焦油	3.0
促进剂 M	0.6	松香	20
促进剂 DM	0.6		

⑤301 胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.05
硫磺	2.5	防老剂	2.0
ZnO	5.0	槽法炭黑	20

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	3.0	SRF 炉黑	15
促进剂 M	0.8	松焦油	4.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.05
硫磺	2.5	防老剂	2.0
ZnO	6.0	HAF 炉黑	20
HSt	2.0	SRF 炉黑	15
促进剂 M	0.4	松焦油	4.0
促进剂 DM	0.6		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.05
硫磺	2.5	防老剂	2.0
ZnO	5.0	HAF 炉黑	20
HSt	2.0	通用炉黑	15
促进剂 DM	1.2	松焦油	4.0

⑥501 胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 M	0.5
硫磺	2.5	防老剂	1.5
ZnO	5.0	石蜡	1.0
HSt	2.0	HAF 炉黑	20

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	0.7	CaCO ₃	40

⑦601 胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.06
硫磺	2.5	防老剂	2.0
ZnO	20	CaCO ₃	15
HSt	2.0	松焦油	2.0
促进剂 M	0.6	松香	1.5
促进剂 DM	0.4		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.06
硫磺	2.6	防老剂	2.0
ZnO	15	SRF 炉黑	15
HSt	2.0	CaCO ₃	5.0
促进剂 M	0.6	松焦油	3.0
促进剂 DM	0.4	松香	1.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.06
硫磺	2.5	防老剂	2.0
ZnO	15	SRF 炉黑	20
HSt	2.0	松焦油	3.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	0.4	松香	1.0
促进剂 DM	0.8		

2. 工业硫化橡胶板

(1) 普通橡胶板

① 普通胶板

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	炭黑	50
硫磺	1.8	古马隆树脂	10
ZnO	4.0	机油	10
HSt	2.0	沥青	4
促进剂 DM	2.0	重晶石粉	110.7
促进剂 D	1.0	CaCO ₃	35
防老剂	1.5	石蜡	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	促进剂 D	1.0
丁苯橡胶	40	防老剂	1.0
胎面再生胶	40	炭黑	30
硫磺	2.5	机油	6.0
ZnO	5.0	重晶石粉	103
HSt	2.0	CaCO ₃	60
促进剂 M	1.5	石蜡	1.0

② 夹布胶板

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	防老剂	1.5
丁苯橡胶	80	炭黑	30
硫磺	2.0	古马隆树脂	8.0
ZnO	4.0	机油	10
HSt	2.0	沥青	4.0
促进剂 M	0.1	重晶石粉	88
促进剂 DM	1.5	CaCO ₃	78.4
促进剂 D	1.5	石蜡	2.0

③卷筒硫化胶板

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂	1.5
丁苯橡胶	50	炭黑	30
硫磺	2.0	古马隆树脂	5.0
ZnO	4.0	机油	8.0
HSt	2.0	沥青	3.0
促进剂 M	0.5	重晶石粉	50
促进剂 DM	1.2	石蜡	2.0
促进剂 D	0.7	CaCO ₃	123.1

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化铁红	2.0
硫磺	2.0	机油	4.0
ZnO	6.0	沥青	4.0
HSt	2.0	重晶石粉	50

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	0.7	CaCO ₃	154
促进剂 DM	1.0	MgCO ₃	4.0
促进剂 D	0.3	石蜡	2.0
防老剂	1.0		

(2)耐酸碱胶板

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	2.5	促进剂 M	0.9
ZnO	3.0	促进剂 TT	0.1
防老剂	2.0	凡士林	3.0
炭黑	10	石蜡	1.5
重晶石粉	210		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂 D	1.0
ZnO	5.0	炭黑	25
MgO	4.0	BaSO ₄	60
HSt	0.5	陶土	25
防老剂 A	1.5	变压器油	8.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	促进剂 TT	1.5
硫磺	1.5	MT 炭黑	60

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	操作油	20
促进剂 M	0.5		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯	100	促进剂 M	0.5
PbO	25	促进剂 A	2.0
SRF 炭黑	40		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
氟橡胶 26	100	MT 炭黑	20
MgO	15	Diak No	3.0

(3)耐油胶板

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	炉黑	25
硫磺	2.5	喷雾炭黑	25
ZnO	5.0	CaCO ₃	35
促进剂 DM	1.5	白油膏	20
HSt	1.5	古马隆树脂	10
防老剂 D	1.5	DBP	10

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 40	70	防老剂 MB	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
液体丁腈橡胶 40	30	防老剂 RD	1.0
硫磺	0.2	DOP	5.0
DCP	2.0	喷雾炭黑	130
HSt	0.5		

(4) 耐热胶板

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.5
ZnO	20	促进剂 TMTM	0.5
促进剂 TT	3.0	CaCO ₃	20.5
防老剂 A	1.5	陶土	30
防老剂 D	1.0	凡士林	1.0
立德粉	20	石蜡	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	喷雾炭黑	60
ZnO	15	陶土	62
促进剂 NA-22	0.5	操作油	10
防老剂 A	1.5		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
甲基乙烯基硅橡胶	100	Fe ₂ O ₃	5.0
白炭黑	50	DBPMH	0.5
二苯基硅二醇	4.0		

3. 防水橡胶卷材

(1) 氯丁橡胶卷材

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	炭黑	50
ZnO	5.0	陶土	20
MgO	4.0	石蜡	2.0
HSt	0.5	操作油	10
防老剂	2.0	促进剂 NA-22	0.5

(2) 丁基橡胶卷材

配方 1(黑色屋顶)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	石蜡	6.0
FEF	75	促进剂 TL	3.0
ZnO	5.0	防老剂 4010	1.5
HSt	1.0	硫磺	1.5
凡士林	5.0		

配方 2(白色屋顶)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 402	100	促进剂 TT	1.0
硫磺	1.5	二硫代吗啉	1.5
ZnO	5.0	促进剂 M	1.5
HSt	1.5	促进剂 BZ	0.7
二甘醇	2.0	水合硅酸镁	112

配方 3(背面衬压敏胶黏合剂)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	SRF 炉黑	40
PK(融熔指数 2g/min)	15	合成树脂	20
硬质陶土	25	Dunpro 油	60

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 218	100	FT 炭黑	80
促进剂 M	0.5	环烷烃油	5.0
硫磺	1.5	易混槽炭黑	20
促进剂 TT	1.3	防老剂 BLE-25	1.0
ZnO	5.0	防老剂(日光)	1.0
HSt	2.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	80	FHSt	2.0
丁基再生胶	37	FT 炭黑	75
硫磺	1.5	环烷烃油	5.0
促进剂 M	0.5	易混槽炭黑	20
促进剂 TT	1.3	防老剂 BLE-25	1.0
ZnO	5.0	防老剂(日光)	1.0

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 065	100	促进剂 TT	0.5
HAF 炉黑	48	SRF 炉黑	24
硫磺	1.5	软质陶土	10

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	石蜡	8.0
HSt	1.0	促进剂 MBT	0.5
促进剂 TL	1.0		

硫化条件 160℃ × 30min 硬度(邵尔 A) 61。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	防老剂 NBC	1.0
硫磺	1.5	HAF 炉黑	40
ZnO	5.0	SRF 炉黑	30
HSt	1.0	CaCO ₃	5.0
促进剂 MBT	1.0	石蜡	3.0
促进剂 TL	1.0	石蜡油	6.0
促进剂 TT	1.0		

硫化条件 160℃ × 20min 硬度(邵尔 A) 63。

(3)三元乙丙橡胶卷材

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	硬质陶土	100
硫磺	0.5	石蜡油	35
ZnO	5.0	促进剂 TT	0.7
HSt	1.0	促进剂 MBT	1.5
FEF 炉黑	50	二硫代吗啉	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶 V2200	20	硫磺	1.5
丁基橡胶 268	80	ZnO	5.0
FHSt	2.0	石蜡	3.0
促进剂 MBT	0.5	HAF 炉黑	35
促进剂 TL	0.5	SRF 炉黑	35
促进剂 ZDMC	1.5	CaCO ₃	20
石蜡油	20		

硫化条件 160℃ × 20min, 硬度(邵尔 A) 60。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶 V2555	20	石蜡油	20
丁基橡胶 268	80	ZnO	5.0
硫磺	1.5	HSt	2.0
HAF 炉黑	35	促进剂 MBT	0.5
SRF 炉黑	35	促进剂 TL	0.5
CaCO ₃	20	促进剂 ZDMC	1.5
石蜡	3.0		

硫化条件 160℃ × 20min, 硬度(邵尔 A) 59。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶 V2200	30	石蜡油	20
丁基橡胶 268	70	ZnO	5.0
硫磺	1.5	HSt	2.0
HAF 炉黑	35	促进剂 MBT	0.5
SRF 炉黑	35	促进剂 TL	0.5

组分	用量/g	组分	用量/g
CaCO ₃	20	促进剂 ZDMC	1.5
石蜡	3.0		

硫化条件 160℃ × 16min 硬度(邵尔 A) 61。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶 V2555	30	石蜡油	20
丁基橡胶 268	70	ZnO	5.0
硫磺	1.5	HSt	2.0
HAF 炉黑	35	促进剂 MBT	0.5
SRF 炉黑	35	促进剂 TL	0.5
CaCO ₃	20	促进剂 ZDMC	1.5
石蜡	3.0		

硫化条件 160℃ × 16min 硬度(邵尔 A) 60。

(4) 氯化聚乙烯卷材

配方

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化聚乙烯	50	促进剂 NA-22	1.5
丁苯橡胶	50	促进剂 CZ	1.0
硫磺	2.0	防老剂	2.0
ZnO	3.0	石蜡	1.0
MgO	5.0	SRF 炉黑	40
HSt	0.5	DOP	20

硫化条件 153℃ × 30min 硬度(邵尔 A) :

SBR1502 63 Solprene1204 61 Solprene1205 69。

(5) 非硫化防水卷材

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 402	100	硅烷改性硬陶土	
ZnO	5.0	(Nucap 100)	100 ~ 120

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
再生橡胶	30 ~ 32	填料	40 ~ 50
石油沥青	12 ~ 16		

(6) 贮水橡胶卷材

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	70	凡士林	4.0
三元乙丙橡胶	30	促进剂 TDC	0.5
通用炉黑	10	ZnO	5.0
HAF 炉黑	40	硫磺	1.0
贝壳粉	20	促进剂 ZDC	1.5
硅酸铝	20	促进剂 M	0.5
操作油	7.0	HSt	1.0
石蜡	3.0		

硫化条件 160℃ × 20min 硬度(邵尔 A)65。

第四节 橡胶衬里

橡胶衬里对防护金属或其他基材免受介质的侵蚀具有重要意义。橡胶衬里不仅能耐

酸碱盐及多种有抗介质的腐蚀,而且还应具有良好的综合性能,如弹性、耐磨性、耐屈挠性、吸震性及与其他材料的粘接能力。

衬里胶料按硬度分为软质胶、硬质胶和半硬质胶。软质胶弹性好,耐磨,吸收震动能力强,硬质胶抗腐蚀性、抗渗透性好,与金属粘接性也好,半硬质胶介于两者之间,而兼有抗冲击、抗屈挠能力。

衬里的结构有单层、双层和多层不同结构,单层 3 mm,双层 4~6 mm,硬质胶可以采用 1.5 mm 或更薄。

1. 天然橡胶衬里

(1) 软质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	喷雾炭黑	60
硫磺	3.6	凡士林	10
MgO	8.0	黑油膏	10

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	沥青	8.0
硫磺	3.0	凡士林	12
MgO	5.0	防老剂	1.5
喷雾炭黑	60		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	4.0	石蜡	2.5

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 D	1.0	古马隆树脂	2.0
MgO	3.0	沥青	4.0
硬质炭黑	15	ZnO	5.0
滑石粉	40	防老剂 D	2.5
重晶石粉	50		

(2) 硬质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	软质炭黑	5.0
硫磺	43	滑石粉	10
促进剂 D	1.0	硬质胶粉	60
MgO	2.0	松焦油	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	喷雾炭黑	5.0
硫磺	43	滑石粉	70
促进剂 D	1.0	松焦油	1.0
MgO	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	喷雾炭黑	3.0
硫磺	43	滑石粉	30

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 D	1.0	陶土	13

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	喷雾炭黑	2.7
硫磺	59.13	滑石粉	35.01
促进剂 D	1.8	松焦油	5.4
MgO	23.67	陶土	18.9

(3) 半硬质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	MgO	6.0
硫磺	30	滑石粉	75
促进剂 D	1.2	沥青	10

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	硬质炭黑	5.0
硫磺	20	滑石粉	10
促进剂 D	1.0	硬质胶粉	60
MgO	2.0	松焦油	2.0

(4) 衬里用胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化铁红	20
硫磺	39	PbO	5.0
CaCO ₃	59	松香	0.5
重晶石粉	40		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化铁红	19.6
硫磺	38.7	PbO	4.14
CaCO ₃	79.6	松香	0.97

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化铁红	79.6
硫磺	38.7	PbO	4.13
CaCO ₃	19.6	松香	0.97

2. 丁基橡胶衬里及其粘接用胶浆

(1) 丁基橡胶衬里

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 268	100	促进剂 TDED	1.5
硫磺	1.5	防老剂	1.0
ZnO	5.0	炉法炭黑	80
HSt	1.0	操作油	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶 HT1066	100	MgO	1.0
硫磺	1.25	HSt	1.0
促进剂 TRA	1.25	炉法炭黑	70
防老剂	1.0	操作油	5.0
ZnO	5.0		

(2)丁基橡胶衬里粘接胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶衬里胶料	250	氢化松香酸酯	3.0
非反应酚醛树脂	7.0	乙烷	2340

3. 丁苯橡胶与天然橡胶并用衬里

(1)软质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	凡士林	10
丁苯橡胶	40	喷雾炭黑	6.0
硫磺	3.6	黑油膏	10.0
MgO	8.0		

(2)硬质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	滑石粉	3.0
丁苯橡胶	60	HAF 炉黑	3.0
硫磺	65	陶土	10
MgO	25	重晶石粉	19.9
促进剂 D	2.0	亚麻仁油	5.0
凡士林	3.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	凡士林	4.5
丁苯橡胶	40	滑石粉	15
硫磺	64.5	胶木粉	88
MgO	3.0	HAF 炉黑	4.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	促进剂 D	3.0
丁苯橡胶	40	沥青	10.5
硫磺	45	凡士林	3.3
MgO	9.0	滑石粉	112.5

4. 氯丁橡胶衬里

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	喷雾炭黑	80

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	氯化石蜡	10
MgO	4.0	凡士林	1.0
HSt	1.0	防老剂	2.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	喷雾炭黑	20
ZnO	5.0	陶土	80
MgO	4.0	操作油	12

5. 丁腈橡胶衬里

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	DPOP	15
硫磺	2.0	煤焦油	20
炉法炭黑	90	促进剂 D	1.0
ZnO	20	防老剂 A	1.0
陶土	15		

6. 氯磺化聚乙烯衬里

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯	100	促进剂 TT	2.0
硫磺	1.0	SRF 炉黑	40
PbO	25		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯	100	PbO	25
促进剂 TRA	2.0	SRF 炉黑	40
促进剂 DM	0.5		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯	100	促进剂 M	1.0
PbO	40	促进剂 TRA	1.0
松香	10		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
氯磺化聚乙烯	100	促进剂 TRA	2.0
PbO	20	防老剂 NBC	3.0
高活性 MgO	10	SRF 炉黑	40
促进剂 DM	0.5		

7. 聚异丁烯橡胶衬里

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
聚异丁烯	100	石墨	100
槽法炭黑	100		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
聚异丁烯	100	ZnSt	10
槽法炭黑	120	石蜡油	7.0
热解炭黑	80	聚乙烯	40

8. 乙丙橡胶衬里

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
二元乙丙橡胶	100	ZnO	5.0
炉法炭黑	70	硫磺	0.3
操作油	5.0	DCH(交联剂)	7.0
防老剂	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶	100	ZnO	5.0
炉法炭黑	70	硫磺	1.5
操作油	5.0	促进剂 TS	1.5
防老剂	1.0	促进剂 M	0.5

9. 衬时胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
环化橡胶	100	对酚磺酸	7.0

此胶浆可用于软质胶与金属粘接。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	Al ₂ O ₃	5.0
硫磺	4.0	防老剂 D	1.0

此胶浆可用于硬质胶、半硬质胶与金属的粘接。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	79.6
硫磺	38.7	氧化铁红	19.6
Al ₂ O ₃	4.13	松香	0.97

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	氧化铁红	20
硫磺	39	PbO	5.0
CaCO ₃	59	BaSO ₄	40
松香	0.5		

配方 3~4 胶浆可用于硬质胶、半硬质胶与金属的粘接,也可用配方 2 胶浆代替。

10. 常压硫化衬里

采用橡胶衬里不能承受压力,必须在常压下进行,对于体积庞大不便运输,衬里施工需要在现场进行,因此现场常压硫化橡胶衬里逐渐成为设备防腐施工的重要手段。

为了使衬里胶料在低于 100℃ 的温度下迅速定型、硫化,必须采用超速硫化促进体系。通用的软-硬-软型 3 层衬里胶料,多采用全天然橡胶,或与丁苯橡胶并用。此类胶料可采用高配合量的超促进剂体系。如超配合量的促进剂 TT 与适量的硫磺,或再并用部分促进剂 D,采用相应数量的促进剂 EZ 效果也很好。

(1) 通用软质胶层

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50 ~ 100	无机填料	50
硫磺	1 ~ 2	软化剂	3 ~ 5
炭黑	50 ~ 90	ZnO	5.0
丁苯橡胶	50 ~ 0	促进剂 TT	1.5 ~ 2.5
HSt	1 ~ 2	防老剂	2.0

(2)通用硬质胶层

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	陶土	50
硫磺	40	黑油膏	10
ZnO	5.0	操作油	3.0
HSt	1.0	促进剂 ZDC	7.0
软质炭黑	3.0	防老剂	2.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	陶土	45 ~ 0
丁苯橡胶	50	操作油	3 ~ 5
硫磺	35	促进剂 TT	7.0
HSt	2.0	促进剂 D	3.0
MgO	5 ~ 10	防老剂	2.0
硬质炭黑	45	ZnO	5 ~ 10
软质炭黑	0 ~ 45		

(3)丁基橡胶低温硫化胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶	100	槽法炭黑	30
<i>N</i> -甲基二亚硝基		重晶石粉	80
苯胺	0.5	矿质橡胶	2.0
ZnO	10	对醌二肟	2.0
HSt	3.0	促进剂 DM	4.0
硫磺	1.5		

硫化条件 95℃ × 8 h。

(4) 氯化丁基橡胶热水硫化胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶 10-66	100	松香酸酯增黏剂	1.5
HAF 炉黑	10	防老剂 2246	1.0
低分子量聚乙烯	10	HSt	2.0
重晶石粉	80	二苯基硫脲	1.5
滑石粉	25	ZnO	10
增黏剂 Amberol ST	3.5	二乙基硫脲	3.0

硫化条件 80℃ × 16 h。

(5) 溴化丁基橡胶衬里胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
溴化丁基橡胶 2030	100	铅丹	10
通用炉黑	40	促进剂 576	2.0
BaO	75	亚乙基硫脲	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
石蜡油	10	硫磺	10
凡士林	8.0		

(6)常压硫化衬里胶料胶黏剂

①底涂层胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	1.5
硫磺	20	无机填料	20~40
ZnO	140	促进剂 M	1.0

可将促进剂单独溶解,使其成二液型,以利于保存。

②粘接层胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	硬质炭黑	30
硫磺	2.0	促进剂 D	1.0
促进剂 TT	0.5	促进剂 DM	1.0
ZnO	10		

加入树脂类增黏剂可以改善粘接性能。

第五节 胶辊与胶毯

1. 胶辊

工业胶辊应用于造纸、印染、印刷、食品加工、冶金、塑料工业等部门,主要品种按用途分为造纸胶辊、印染胶辊和其他胶辊等 3 种。

(1)造纸胶辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	硬质炭黑	40
硫磺	变量	CaCO ₃	24
ZnO	40	MgCO ₃	8.0
HSt	2.0	松焦油	4.0
促进剂 DM	0.4	防老剂 RD	1.5
陶土	8.0		

硬度(邵尔 A)65 ~ 95。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.2
硫磺	5.0	防老剂 A	1.0
ZnO	40	HAF 炉黑	30
促进剂 CZ	0.6	CaCO ₃	52
促进剂 DM	0.2	MgCO ₃	20
HSt	2.0	松焦油	3.0

硬度(邵尔 A)70。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	20
硫磺	13.5	促进剂 M	0.3
组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	0.4	白炭黑	55

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	3.0	锌钡白	20
防老剂 D	2.0	MgO	10
CaCO ₃	25.8		

硬度(邵尔 A)80。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	黑油膏	28
硫磺	5.0	白油膏	16
ZnO	10	Fe ₂ O ₃	16
HSt	1.0	防老剂 RD	1.5
CaCO ₃	37	促进剂 M	1.0
MgCO ₃	12		

硬度(邵尔 A)35。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	HAF 炉黑	40
丁苯橡胶 1500	25	轻质 CaCO ₃	24
顺丁橡胶	25	MgCO ₃	24
硫磺	变量	立德粉	16
ZnO	16	松焦油	4.0
HSt	2.0	促进剂 DM	1.0
防老剂 D	1.5		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 D	1.2
顺丁橡胶	30	防老剂 MB	1.0
硫磺	7.0	CaCO ₃	52
ZnO	50	MgCO ₃	25
促进剂 CZ	0.6	钛白粉	20
促进剂 DM	0.2	40 号机油	7.0
HSt	2.0		

硬度(邵尔 A)75。

(2) 印染胶辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	MgCO ₃	44
硫磺	变量	HSt	3.0
ZnO	33	防老剂 RD	1.5
陶土	28	促进剂 DM	0.6
CaCO ₃	48		

硬度(邵尔 A)65 ~ 95。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	8.0
硫磺	27	陶土	80
硬质炭黑	16	凡士林	4.0
CaCO ₃	76	沥青	16
锌钡白	16	白蜡	1.0
HSt	2.0	促进剂 DM	0.4

组分	用量/g	组分	用量/g
黑油膏	4.0	促进剂 D	0.2

硬度(邵尔 A) 98 ~ 100。硬度(邵尔 A)与胶辊面胶料中硫磺质量份用量的关系如下表所示。

硬度(邵尔 A)		65	70	75	80	85	90	95
硫磺	造纸胶辊	4.5	5.5	8.0	12	15	17	19
	印染胶辊	6.0	10	12	14	16	19	22

(3) 印刷胶辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	32	白油膏	30
丁腈橡胶	68	Fe ₂ O ₃	16
ZnO	10	防老剂 RD	1.5
CaCO ₃	16	促进剂 M	1.2
锌钡白	8.0	硫磺	2.0
HSt	1.0	乙二醇	1.0
松焦油	10	DBP	30
黑油膏	50		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	防老剂 A	1.0
硫磺	3.0	防老剂 D	1.0
促进剂 M	1.0	DOP	120
促进剂 DM	1.0	明胶甘油(2:3)液	21.5
ZnO	5	软化剂 65-4	80

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	1.5		

硫化条件 $153^{\circ}\text{C} \times 120 \text{ min}$,硬度(邵尔 A)7. 软化剂组成为蓖麻油 100 质量份 ,DOP100 质量份 ,甘油 20 质量份 ,MgO 5 质量份 ,氯化硫 25 质量份。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	白油膏	30
ZnO	5.0	DBP	28
MgO	4.0	DOP	35
防老剂 A	1.0	液体古马隆树脂	5
防老剂 D	1.0	黑油膏	50
CaCO ₃	9.0	Fe ₂ O ₃	15

硬度(邵尔 A)25。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	Fe ₂ O ₃	5.0
硫磺	3.0	DOP	45
ZnO	5.0	防老剂 A	1.0
HSt	1.5	防老剂 D	1.0
促进剂 DM	1.0	CaCO ₃	35
促进剂 M	1.0	古马隆树脂(液)	11
白油膏	35		

(4)特种胶辊

①丁基橡胶辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯化丁基橡胶 400	80	石蜡	1.0
氯碳化聚乙烯 20	15	沉淀白炭黑	25
氯丁橡胶 W	5	硅藻土	20
硫磺	1.5	HAF 炉黑	15
ZnO	30	轻操作油	5.0
MgO	5.0	三丁氧基乙基磷酸酯	2.0
HSt	1.0	促进剂 TL	1.0
聚三甲基二氢喹啉	1.5	促进剂 TT	1.0
对二胺基二苯甲烷	0.5	促进剂 M	1.0

硬度(邵尔 A)70。

②人造石辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 DM	1.5
硫磺	45	Fe ₂ O ₃	16
ZnO	5.0	酚醛树脂 2127	100
HSt	2.0	石英砂(30~50目)	550

硬度(邵尔 A)100。

③硅胶辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
甲基乙烯基硅橡胶	100	二苯基硅二醇	3.0
气相白炭黑	60	DCP	2.0
Fe ₂ O ₃	2.5		

硬度(邵尔 A)55~60。

(5)其他胶辊

①空气弯辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	40
硫磺	5.0	MgCO ₃	20
ZnO	16	锌钡白	24
陶土	32	HSt	2.0
黑油膏	8.0	促进剂 M	1.0
防老剂 RD	1.5		

硬度(邵尔 A)55 ~ 60。

②荜谷胶辊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	90	HSt	3.0
天然橡胶	10	松焦油	4.0
硫磺	7.0	防老剂 RD	1.0
ZnO	5.0	促进剂 DM	0.44
硬质炭黑	70	促进剂 D	0.56

硬度(邵尔 A)85。

(6)胶浆和胶黏剂 在机电、冶金,特别是印刷工业中,为了防止某些液体(如酸、碱、氧化物等)对金属芯的腐蚀,胶辊的端面和轴颈必须被覆橡胶层,即衬胶。

①硬质胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	古马隆树脂(固)	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	33.6	陶土	60
锌钡白	20	沥青	12
CaCO ₃	32	消石灰	5.6
MgCO ₃	11	胶浆配比(胶:汽油)	2:3
Fe ₂ O ₃	20		

② 氯丁环氧黏合胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	MgO	8.0
环氧树脂 634	40	间苯二胺	8.0
ZnO	15	沉淀白炭黑	50
陶土	45	胶浆配比(胶:甲苯: 丙酮)	4:4:1
DBP	4.0		

③ 硅胶胶黏剂

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
甲基乙烯基硅橡胶	100	气相白炭黑	60
二苯基硅二醇	3.0	202 硅油	5.0
DCP	2.0	胶浆配比(胶:甲苯)	1:5

2. 橡胶毯

橡胶毯为中空圆筒体,主要用于印染行业织物的后整理和造纸行业,水泥包装纸的弹性处理。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	HAF 炉黑	27
顺丁橡胶	10	古马隆树脂	3.0
硫磺	2.8	防老剂	2.0
ZnO	30	防老剂 4010	1.0
HSt	2.0	促进剂 DM	0.35
MgCO ₃	15	促进剂 M	0.65
CaCO ₃	5.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 4010	1.2
硫磺	2.8	促进剂 DM	0.5
ZnO	20	促进剂 M	0.5
HSt	2.0	沉淀白炭黑	20
CaCO ₃	16	凡士林	6.0
防老剂 RD	1.2		

第六节 纺织用橡胶制品

1. 橡胶牵伸皮圈

用于粗纺、精纺机台的牵伸,结构比较简单,由内层、外层和增强层构成。内层、外层均为橡胶层,外层与纤维直接接触,要求柔软、光洁;内层与金属部件接触,要求耐磨、光滑、不黏销,加强层由棉线或尼龙线构成,要求伸缩性小,使皮圈内径固定。

(1) 皮圈外层

配方 1

第五章 工业橡胶制品配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	钛白粉	5.0
氯醋树脂	30	白炭黑	50
硫磺	2.75	DBP	3.0
促进剂 DM	1.75	DP0P	9.0
促进剂 D	0.5	DBTL	1.0
HSt	1.5	BaSO ₄	0.5
ZnO	5.0	乙炔炭黑	0.15
防老剂	1.75	酞菁蓝	0.25

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	ZnO	5.0
氯醋树脂	20	钛白粉	10
硫磺	2.5	白炭黑	45
促进剂 DM	3.0	DBP	10
HSt	1.5	酞菁蓝	0.05
防老剂	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	钛白粉	5.0
氯醋树脂	30	白炭黑	50
硫磺	2.75	CdSt	1.5
促进剂 DM	1.5	BaSt	0.5
促进剂 D	0.3	DOP	10

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	1.5	HAF 炉黑	0.125
防老剂	1.0	石蜡	1.0
ZnO	5.0		

(2)皮圈内层

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	95	钛白粉	5.0
氯醋树脂	35	白炭黑	50
硫磺	2.75	DBP	4.0
促进剂 DM	1.75	DPOP	3.0
促进剂 D	0.5	DOTL	1.0
HSt	1.5	BaSt	0.5
防老剂 D	1.75	乙炔炭黑	0.025
ZnO	5.0	酞菁蓝	0.10

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	ZnO	8.0
氯醋树脂	20	钛白粉	5.0
硫磺	3.0	白炭黑	55
促进剂 DM	2.5	永固黄	2.0
HSt	1.5	石蜡	0.75
防老剂	2.0		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	防老剂	1.0
硫磺	3.0	ZnO	5.0
促进剂 DM	1.0	沉淀 CaCO ₃	30
酚醛树脂	10	DBP	8.0
促进剂 H	0.3	高耐磨炉黑	40
HSt	1.5		

2. 棉纺皮辊胶管

用于纯棉纺、化纤纺及其混纺等机台的牵伸。

(1) 棉纺皮辊胶管

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	硫磺	7.5
明胶	35	白炭黑	15
ZnO	10	抗静电剂 SN(液体)	1.5
钛白粉	20	DBP	15
MgO	10	酞菁蓝	0.5

硫化条件 142℃ × 120 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 - 26	100	MgO	10
明胶	50	硫磺	9.0
ZnO	10	DBP	10
钛白粉	20	酞菁蓝	0.5

硫化条件 142℃ × 165 min。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	白炭黑	30
明胶	36	抗静电剂 sN(液体)	1.8
ZnO	6.0	DBS	15
钛白粉	18	二硫化钼(MoS ₂)	0.3
MgO	10	橘黄	1.0
硫磺	7.0	水杨酸	0.9
HSt	0.2		

硫化条件 148℃ × 80 min。

(2) 补强皮辊胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶(1450)	100	促进剂 DM	1.5
硫磺	10	白炭黑 VNS	85
钛白粉	10	聚乙烯二醇	2.0
ZnO	5.0	防老剂 246	2.0
增塑剂醚硫醚	10	加工助剂 TE80	1.0

硫化条件 160℃ × 20min 硬度(邵尔 A)78。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
羧基丁腈橡胶(110)	100	ZnO	5
硫磺	10	磷酸二甲苯酯	10
改进骨胶	75	促进剂 DM	1.5
TiO ₂	10		

硫化条件 160℃ × 20 min 硬度(邵尔 A)77。

(3) 明胶型皮辊胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
羧基丁腈橡胶(K110)	100	ZnO	5.0
硫磺	10	DPOP	10
改性明胶	75	促进剂 DM	1.5
TiO ₂	10		

硫化条件 160℃ × 12 min 硬度(邵尔 A)78。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
羧基丁腈橡胶(K110)	100	MgO	10
硫磺	9.0	ZnO	10
明胶	40	DBP	10
白炭黑	15	酞菁蓝	1.0
TiO ₂	10	促进剂	0.5

硫化条件 150℃ × 45min 硬度(邵尔 A)82。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
羧基丁腈橡胶(K110)	100	ZnO	5.0
硫磺	10	DPOP	10
明胶	59	促进剂 DM	1.5
TiO ₂	10		

硫化条件 160℃ × 12 min 硬度(邵尔 A)78。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
羧基丁腈橡胶(K110)	100	ZnO	5
硫磺	10	DPOP	10
珍珠明胶(W77B)	65	促进剂 DM	1.5
TiO ₂	10		

硫化条件 160℃ × 12min 硬度(邵尔 A)77。

(4) 专用皮辊胶料

① 毛纺皮辊胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 40	100	CaCO ₃	80
丁腈橡胶 26	100	促进剂	1.5
ZnO	10	防老剂 D	1.0
HSt	1.0	酞菁蓝	0.4
硫磺	15	AEO-20	5.0
DBP	10	石蜡	1.5

② 麻纺皮辊胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	白炭黑	80
ZnO	5.0	陶土	40
HSt	3.0	钛白粉	4.0
硫磺	12	促进剂 DM	1.0
DBP	10	促进剂 H	0.25
酚醛树脂 2123	5.0		

③ 绢纺皮辊胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	白炭黑	40
ZnO	10	陶土	24
HSt	1.0	氧化铁红	6.0
硫磺	6.0	促进剂 DM	1.6
DBP	10	防老剂 D	1.0
酞菁绿	0.5	石蜡	5.0
白油膏	10		

④ 化纤纺皮辊胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 40	100	促进剂 DM	1.48
ZnO	5.0	促进剂 TT	1.48
HSt	1.0	防老剂 D	1.0
DBP	6.0	二硫代吗啡啉	2.5
喷雾炭黑	85	防老剂 MB	1.0

3. 纺织皮结用胶浆

纺织皮结用于织布机投梭的胶布层压制品,由皮结身体与皮结立仁两部分组成。皮结的骨架材料为帆布,为了满足皮结耐冲击、耐磨、耐热、韧性强的要求,胶浆起着非常重要的作用。

(1) 皮结身体胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	促进剂 H	4.0
酚醛树脂 2123	50	防老剂 D	1.2

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.8	HSt	1.8
ZnO	10	白炭黑	50
促进剂 DM	1.1	DBP	5.0
促进剂 TT	0.8	石蜡	1.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	促进剂 M	1.0
酚醛树脂 2123	50	促进剂 H	5.0
硫磺	2.5	HSt	2.5
ZnO	10	DBP	10
促进剂 DM	1.0		

(2) 皮结立仁胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	促进剂 H	8.0
酚醛树脂 2123	100	防老剂 D	1.2
硫磺	2.8	HSt	1.0
ZnO	10	白炭黑	100
促进剂 DM	1.1	DBP	5.0
促进剂 TT	0.8		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	硫磺	2.5
酚醛树脂 2123	70	ZnO	10
促进剂 DM	1.0	HSt	2.5
促进剂 M	1.0	DBP	10
促进剂 H	7.5		

第七节 其他橡胶工业制品

1. 印刷工业用橡胶制品

(1) 胶印橡胶布 印刷橡胶布结构采用 4 层平纹基布, 胶料主要由表面胶和布层胶两部分组成。

① 表面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	70	DBP	3.5
通用氯丁橡胶	30	DOP	5.0
氯醋共聚体	10	ZnSt	0.2
ZnO	10	Bast	0.2
MgO	1.0	聚酯树脂	5.0
硫磺	1.8	陶土	50
促进剂 CE	0.5	防老剂 SP-C	6.0
HSt	1.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	70	Hst	1.5
通用氯丁橡胶	30	DBP	12
ZnO	5.0	DOP	6.0
MgO	2.0	沉淀 CaCO ₃	50
硫磺	1.8	防老剂 SP-C	6.0
促进剂 CE	0.5	酞菁绿	0.3
促进剂 TT	0.2		

②布层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	HSt	0.5
		ZnO	20
硫磺	0.5	沉淀 CaCO ₃	34
促进剂 TT	2.0	防老剂 SP-C	9.0
促进剂 DM	1.0		

(2)印刷橡胶呢及配合衬垫 印刷橡胶呢及配合衬垫用于印报轮转机呢布辊筒上,要求具有一定的硬度、优良的回弹性及抗拉伸性,要求表面胶和衬套胶有较好的耐磨性和耐溶剂性能。

①橡胶呢胶料

配方 1(表面胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	ZnO	15
氯乙烯(5%)与醋酸		DBP	2.0
乙烯共聚物	25	古马隆树脂(固)	5.0
HSt	2.0	机油(30号)	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
BaSt	0.5	防老剂 SP - C	6.0
硫磺	2.0	HAF 炉黑	60
促进剂 M	0.9	SRF 炉黑	40
促进剂 DM	0.9		

配方 2 (布层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	ZnO	20
硫磺	0.5	HSt	0.5
促进剂 DM	1.0	防老剂 SP - C	6.0
促进剂 TT	2.0	白炭黑	40

配方 3 (冷粘胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
通用氯丁橡胶	100	防老剂 SP - C	6.0
MgO	4.0	硫代乙酰胺	1.2
ZnO	5.0		

硫代乙酰胺单独用乙酸乙酯溶解,临用时加入冷粘胶中。

②衬垫胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
通用氯丁橡胶	50	ZnO	10
天然橡胶(1号烟片)	50	HSt	0.5

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	0.5	机油(30号)	5.0
促进剂 DM	0.5	防老剂 SP-C	6.0
促进剂 TT	1.0	白炭黑	70
MgO	4.0		

(3)气垫橡胶布

①表面胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	白炭黑	10
ZnO	20	DBP	8.0
硫磺	0.5	抗静电剂 SN	4.0
促进剂 CZ	1.5	酞菁蓝 B	0.5
促进剂 TT	1.5	防老剂 CEA	2.0
HSt	1.0	白艳华	30

②布层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	硫磺	0.5
ZnO	20	促进剂 CZ	1.5
促进剂 TT	1.0	黑油膏	20
HSt	0.5	防老剂 CEA	2.0
CaCO ₃	40		

③发泡胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	凡士林	2.0
ZnO	5.0	机油	10
MgO	4.0	黑油膏	20
促进剂 NA22	0.5	SRF 炉黑	50
HSt	3.0	混合发泡剂	4.0
DBP	10		

④结合胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	促进剂 NA22	0.5
ZnO	5.0	白炭黑	10
MgO	4.0		

2. 硬质橡胶制品

(1) 蓄电池槽

①单腔槽体

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	沥青	13
丁苯橡胶	40	凡士林	5.0
MgO	5.0	HSt	2.0
促进剂 D	2.0	白坭粉	283.3
硫磺	45	石蜡	5.0

②多腔槽体

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	硫磺	48.5
丁苯橡胶	60	沥青	25
车胎再生胶	23.4	凡士林	5.0
MgO	5.0	HSt	1.5
促进剂 D	2~2.3	白坭粉	283.3
促进剂 M	1.0	石蜡	5.0

③槽盖

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	硫磺	45
丁苯橡胶	60	沥青	23.4
车胎再生胶	23.4	凡士林	5.0
MgO	5.0	白坭粉	291.9
促进剂 D	2~2.3	石蜡	3.0
促进剂 M	1.0		

(2)乐器黑管管体

①硬质橡胶粉

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	MgO	3.0
硫磺	55	石蜡	2.0
HSt	1.0	促进剂 D	1.2

②黑管管体

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	3.5
硫磺	37	促进剂 D	1.2
HSt	2.5	硬质橡胶粉	70
MgO	5.0	凡士林	1.0

3. 橡胶绝缘制品

(1) 绝缘橡胶手套

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	促进剂 DM	1.0
硫磺	0.25	防老剂(非污染性)	1.0
ZnO	3.0	轻质 CaCO_3	13.75
HSt	1.5	白蜡	1.5
促进剂 TT	1.0	白油	2.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1~2号烟片)	100	促进剂 DM	0.5
硫磺	0.35	防老剂 A	0.5
ZnCO_3	2.0	防老剂 D	0.5
HSt	4.0	白蜡	1.0
促进剂 TT	0.65	凡士林	4.65
		轻质 MgCO_3	2.12

(2) 绝缘地毯

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	HSt	3.0
丁苯橡胶	30	硫磺	2.0
ZnO	5.0	促进剂 M	2.2
促进剂 DM	2.0	白油膏	20
防老剂(A 和 D)	1.5	变压器油	15
MgCO ₃	10	橡胶大红粉	0.2
CaCO ₃	169.1	自蜡	4.0

(3) 电源橡胶插头

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂	2.0
硫磺	2.2	CaCO ₃	237
ZnO	4.0	白油膏	10
HSt	2.0	机油	30
促进剂	2.5	颜料	适量
白蜡	0.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	100	白蜡	2.0
轮胎再生胶	50	防老剂	1.5
硫磺	2.5	CaCO ₃	80
ZnO	5.0	陶土	50
HSt	1.0	古马隆树脂	18
促进剂	2.8	沥青	8.0

(4) 绝缘胶带

① 底层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	重质 CaCO ₃	700
机油	22	炉法炭黑	22
沥青(软化点 36~40℃)	81		

② 面层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	沥青(软化点 70~110℃)	30
沥青(软化点 36~40℃)	120	松焦油	40
松香	40		

第六章 橡胶鞋配方实例

胶鞋品种繁多,所用原料有胶料、助剂、胶黏剂、鞋面、鞋里材料和装饰材料。

胶鞋常按原材料或功能、结构分类取名,如按原材料分有布面胶鞋、胶面胶鞋、橡塑鞋等;按功能分有运动鞋、劳动鞋、生活用鞋等;按结构分有高统、半高统、低统、系带、拉链、坡跟、高跟、平跟等。

第一节 布面胶鞋

1. 解放鞋(贴合成型)

(1) 鞋底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	2.5
再生胶	50	HAF 炉黑	60
硫磺	2.2	陶土	46.11
促进剂 M	1.0	古马隆树脂(固)	8
促进剂 D	0.8	防老剂 RD	0.5
促进剂 DM	0.6	机油	10
ZnO	4.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	ZnO	4.0
丁苯橡胶	20	HSt	3.0
顺丁橡胶	20	HAF 炉黑	67
再生胶	50	陶土	36.13
硫磺	2.1	古马隆树脂	12
促进剂 M	1.3	防老剂 RD	0.5
促进剂 D	1.0	工业脂	10
促进剂 CZ	1.0	机油	15

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	ZnO	4.0
丁苯橡胶	40	HSt	3.0
顺丁橡胶	20	HAF 炉黑	70
再生胶	50	陶土	28.83
硫磺	1.8	古马隆树脂(固)	14
促进剂 M	1.6	防老剂 RD	0.5
促进剂 D	1.3	工业脂	12
促进剂 DM	1.0	机油	15

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	ZnO	4.0
丁苯橡胶	50	HSt	3.0
顺丁橡胶	30	HAF 炉黑	70

组分	用量/g	组分	用量/g
再生胶	55	陶土	33.73
硫磺	1.8	古马隆树脂(固)	1.5
促进剂 M	2.0	防老剂 RD	0.5
促进剂 D	1.5	工业脂	12
促进剂 CZ	1.0	机油	17

配方 5 (海绵中底)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	6.66
再生胶	933.33	HSt	33
硫磺	8.0	陶土	132.74
促进剂 M	5.67	工业脂	56
促进剂 DM	5.33	发孔剂 H	8.67
促进剂 TT	0.93	小苏打	43

(2)里后跟

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	85	HSt	2.0
丁苯橡胶	15	HAF 炉黑	45
再生胶	110	CaCO ₃	54
硫磺	4.4	陶土	60
促进剂 M	1.3	工业脂	2.5
促进剂 D	0.95	机油	15
促进剂 DM	0.6	水杨酸	0.25
ZnO	4.0		

(3) 围条

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.5
硫磺	2.1	HAF 炉黑	8.0
促进剂 M	0.65	CaCO ₃	102.57
促进剂 D	0.50	古马隆树脂(固)	2.0
促进剂 DM	0.40	防老剂 RD	0.5
ZnO	4.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.5
硫磺	2.1	HAF 炉黑	0.10
促进剂 M	0.65	CaCO ₃	110.47
促进剂 D	0.55	柠檬黄	0.95
促进剂 DM	0.80	中铬黄	0.10
ZnO	4.0		

2. 田径鞋(贴合成型)

(1) 黄色大底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	22.1
硫磺	2.2	陶土	50
促进剂 M	0.8	工业脂	3.5

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 D	0.50	柠檬黄	1.10
促进剂 DM	0.35	中铬黄	0.45
ZnO	4.0	锌钡白	12
HSt	3.0		

(2) 海绵中底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	6.0
硫磺	2.5	陶土	104.4
促进剂 M	1.5	机油	16
促进剂 DM	1.1	发孔剂 H	3.0
防老剂 SP - C	1.5	小苏打	10
ZnO	4.0		

(3) 里后跟

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	4.0
再生胶	80	HSt	2.0
硫磺	2.7	CaCO ₃	207.7
促进剂 M	0.60	机油	2.0
促进剂 D	0.20	水杨酸	0.3
促进剂 DM	0.50		

(4) 白色围条

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.5
硫磺	2.1	CaCO ₃	59.02
促进剂 M	0.8	防老剂 SP - C	1.5
促进剂 D	0.30	群青	0.65
促进剂 DM	0.35	锌钡白	35
ZnO	4.0	钛白粉	17

3. 模压长球鞋(贴合成型)

(1)绿色大底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	26.5
硫磺	2.1	陶土	50
促进剂 M	0.70	防老剂 SP - C	1.5
促进剂 D	0.4	工业脂	2.0
促进剂 DM	0.4	锌钡白	10
ZnO	4.0	酞菁绿	0.4
HSt	2.0		

(2)二次硫化海绵中底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	105.2
硫磺	2.3	防老剂 SP - C	1.5
促进剂 M	1.2	机油	16
促进剂 DM	0.8	发孔剂 H	3.0
ZnO	4.0	小苏打	10

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	8.0		

(3) 围条

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.5
硫磺	2.1	CaCO ₃	59.02
促进剂 M	0.8	防老剂 SP - C	1.5
促进剂 D	0.3	群青	0.65
促进剂 DM	0.35	锌钡白	35
ZnO	4.0	钛白粉	17

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	4.0
硫磺	2.1	HSt	1.5
促进剂 M	0.8	CaCO ₃	86.5
促进剂 D	0.3	防老剂 SP - C	1.5
促进剂 DM	0.3	橡胶红	3.0

(4) 板帮胶浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	44.86
硫磺	2.3	锌钡白	10
促进剂 M	1.0	松香	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 D	0.5	酚醛树脂 2123	2.0
ZnO	5.0		

4. 布面胶鞋胶浆

(1) 汽油胶浆

配方 1(鞋里布刮浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	2.1	HSt	1.0
促进剂 M	0.70	松香	2.0
促进剂 D	0.25	CaCO ₃	55.01
促进剂 DM	0.30	群青	0.3

配方 2(中底布刮浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	2.2	HSt	1.0
促进剂 M	0.7	立德粉	5.0
促进剂 D	0.2	松香	2.0
促进剂 DM	0.3	CaCO ₃	105.82

配方 3(围条刷浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	2.2	松香	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	0.8	萘烯树脂	3.0
促进剂 D	0.5	CaCO ₃	17.48
促进剂 DM	0.3	中铬黄	0.10
ZnO	5.0	柠檬黄	1.95

配方 4 (鞋头皮刷浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	2.2	HSt	1.0
促进剂 M	0.8	松香	2.0
促进剂 D	0.5	CaCO ₃	21.53
促进剂 DM	0.3		

配方 5 (球鞋围条浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	0.5
硫磺	2.4	钛白粉	20.73
促进剂 M	0.80	萘烯树脂	3.0
促进剂 D	0.30	群青	0.60
ZnO	5		

配方 6 (球鞋大底浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 DM	0.4

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.5	ZnO	5.0
促进剂 M	0.9	萘烯树脂	8.5
促进剂 D	0.35		

(2) 胶乳

配方 1(鞋帮合布刮浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
60%天然胶乳	166.66	防老剂 DNP	0.2
硫磺	1.0	平平加 - 102	0.3
促进剂 TT	0.6	KOH	0.15
ZnO	0.5	软化水	22.59

配方 2(中底布刮浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
60%天然胶乳	166.66	硅酸钠	16
渗透剂 JFC	0.20	软化水	48.94
平平加 - 102	0.20		

配方 3(围条浸浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
60%天然胶乳	166.66	渗透剂 JFC	0.50
硫磺	0.70	平平加 - 102	0.20
促进剂 DM	0.70	扩散剂 NF	0.25
促进剂 TT	0.50	干酪素	0.45
ZnO	0.5	软化水	56.14

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂 DNP	0.4		

配方 4(围条刷浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
60%天然胶乳	166.66	渗透剂	0.7
硫磺	0.7	平平加 - 102	0.2
促进剂 DM	0.80	扩散剂 NF	0.25
促进剂 TT	0.55	干酪素	0.65
ZnO	0.5	软化水	9.59
防老剂 DNP	0.4		

配方 5(后跟布刮浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
60%天然胶乳	165.66	硅酸钠	8.0
拉开粉	1.0	软化水	108.51
平平加 - 102	0.83		

(3) 氯丁胶浆(刷浆)

配方 1(加热粘合)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶(通用型)	100	ZnO	5.0
促进剂 D	1.1	HSt	4.0
促进剂 TT	1.1	酚醛树脂	15
促进剂 NA22	1.1		

配方 X (常温粘合)

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶 (粘合专用型)	100	萘烯树脂	10
ZnO	5.0	防老剂 D	1.0
MgO	4.0		

第二节 皮鞋橡胶底

1. 硫化底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.2	石蜡	1.0
ZnO	5.0	CaCO ₃	125
HSt	2.0	HAF 炉黑	5.0
促进剂 M	0.9	松焦油	4.0
促进剂 DM	0.8	30 号机油	3.0
促进剂 D	0.7		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	0.5
再生胶	60	防老剂 D	0.5
硫磺	2.8	石蜡	0.5

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	CaCO ₃	30
HSt	2.5	HAF 炉黑	32
促进剂 M	1.2	凡士林	2.0
促进剂 DM	1.2	古马隆树脂(固)	8.0
促进剂 D	1.0	水杨酸	0.2
促进剂 TT	0.2	沥青	3.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 D	1.5
顺丁橡胶	20	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶	10	陶土	10
再生胶	60	CaCO ₃	20
硫磺	2.0	HAF 炉黑	45
ZnO	4.0	30 号机油	15
HSt	3.0	古马隆树脂(固)	8.0
促进剂 M	2.5	水杨酸	0.2
促进剂 DM	2.5	沥青	3.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	促进剂 D	1.3
顺丁橡胶	10	促进剂 TT	0.5
丁苯橡胶	30	防老剂(A、D)	1.0
再生胶	60	古马隆树脂(固)	12

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.0	CaCO ₃	20
ZnO	5.0	HAF 炉黑	60
HSt	2.5	松焦油	3
促进剂 M	2.5	30 号机油	13
促进剂 DM	2.0	凡士林	3

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	防老剂 264	1.5
丁苯橡胶 1502	80	石蜡	1.0
硫磺	2.3	陶土	60
ZnO	3.0	CaCO ₃	20
HSt	2.0	硅酸铅	40
促进剂 TT	0.25	二甘醇	3.0
促进剂 R (DM + D)	1.75	钛白粉	5.0

2. 胶黏底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 D	1.5
再生胶	130	防老剂 D	1.5
硫磺	3.0	石蜡	1.0
ZnO	5.0	HAF 炉黑	40
HSt	3.0	陶土	20
促进剂 M	2.1	CaCO ₃	30
促进剂 DM	1.4	30 号机油	16

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 D	2.8
丁苯橡胶	50	促进剂 TT	0.3
再生胶	120	防老剂 D	1.0
硫磺	4.2	HAF 炉黑	15
ZnO	8.0	通用炉黑	15
HSt	3.0	三线油	5.0
促进剂 M	3.5	古马隆树脂	5.0
促进剂 DM	2.5	水杨酸	0.3

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 DM	1.4
顺丁橡胶	50	促进剂 D	1.5
再生胶	70	防老剂 D	1.5
硫磺	2.8	HAF 炉黑	45
ZnO	5.0	30 号机油	10
HSt	3.0	古马隆树脂	16
促进剂 M	2.1		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 D	1.5

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	50	防老剂 A	1.0
再生胶	200	防老剂 D	1.5
硫磺	3.5	HAF 炉黑	70
促进剂 M	2.4	30 号机油	6.0
促进剂 DM	1.7	三线油	4.0

3. 模压底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.3
再生胶	110	防老剂 D	1.0
硫磺	4.4	松焦油	2.0
ZnO	8.0	30 号机油	5.0
HSt	1.5	通用炉黑	20
促进剂 M	2.8	CaCO ₃	23
促进剂 DM	1.2	陶土	16
促进剂 D	1.5	水杨酸	0.3

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 TT	0.4
顺丁橡胶	50	促进剂 CZ	1.0
再生胶	115	防老剂 D	1.0
硫磺	3.5	防老剂 A	1.0
ZnO	10	石蜡	1.5
HSt	3.0	松焦油	8.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	3.0	古马隆树脂	15
促进剂 DM	1.7	HAF 炉黑	50
促进剂 D	1.4	CaCO ₃	5.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	促进剂 TT	0.4
顺丁橡胶	70	防老剂 D	2.0
再生胶	115	石蜡	1.0
硫磺	2.5	松焦油	6.0
ZnO	8.0	30 号机油	20
HSt	3.5	古马隆树脂	25
促进剂 M	1.8	HAF 炉黑	25
促进剂 D	1.8		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 D	0.8
丁苯橡胶(充油)	50	促进剂 TT	0.3
再生胶	100	防老剂 D	1.5
硫磺	3.2	松焦油	7.0
ZnO	5.0	30 号机油	12
HSt	3.0	HAF 炉黑	40
促进剂 M	1.5	瓷土粉	25

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100	促进剂 TT	0.3
再生胶(鞋底)	100	防老剂 D	2.0
硫磺	2.5	石蜡	1.0
ZnO	6.0	松焦油	4.0
HSt	3.5	30号机油	15
促进剂 M	1.5	HAF 炉黑	50
促进剂 D	1.5		

配方 α(外层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	75	防老剂 A	0.5
丁苯橡胶	25	防老剂 D	0.5
再生胶	80	石蜡	0.5
硫磺	3.4	古马隆树脂	10
ZnO	5.0	HAF 炉黑	40
HSt	2.75	CaCO ₃	30
促进剂 M	1.4	水杨酸	0.2
促进剂 DM	1.4	沥青	3.75
促进剂 D	1.2		

配方 γ(内层)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 TT	0.4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	30	防老剂 A	1.0
再生胶	160	防老剂 D	1.0
硫磺	5.6	古马隆树脂	7.0
ZnO	8.0	HAF 炉黑	32
HSt	2.8	CaCO ₃	31
促进剂 M	2.0	水杨酸	0.6
促进剂 DM	1.6	沥青	3.0
促进剂 D	1.4		

4. 注压底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 CZ	0.5
再生胶	50	防老剂 D	1.3
硫磺	2.8	石蜡	1.0
ZnO	10	古马隆树脂	3.0
HSt	2.5	40 号机油	35
促进剂 M	1.0	松焦油	1.75
促进剂 DM	0.9	滚筒炭黑	35
促进剂 D	1.1	陶土	10
促进剂 TT	0.35	CaCO ₃	25.3

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	ZnO	4.0
丁苯橡胶	65	HSt	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
充油丁苯橡胶	35	促进剂 TT	0.4
硫磺	2.5	促进剂 CZ	2.5
防老剂 MB	1.0	硅酸铝	30
石蜡	0.5	操作油	10
古马隆树脂	2.0	树脂橡胶废胶末	20
陶土	75		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
再生橡胶	100	促进剂 D	0.8
硫磺	1.1	防老剂 D	1.0
ZnO	2.5	石蜡	0.6
HSt	1.2	HAF 炉黑	6.0
促进剂 M	1.0	水杨酸	0.2
促进剂 DM	2.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
再生胶	100	防老剂 D	1.0
硫磺	1.8	石蜡	0.6
ZnO	2.5	40 号机油	7.5
HSt	2.0	松焦油	5.0
促进剂 M	0.8	HAF 炉黑	6.0
促进剂 DM	1.4	水杨酸	0.2
促进剂 D	0.8		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
再生橡胶	100	促进剂 D	0.45
硫磺	1.7	防老剂 A	1.0
ZnO	2.6	石蜡	0.7
HSt	1.3	松焦油	2.0
促进剂 M	0.45	HAF 炉黑	5.0
促进剂 DM	1.2		

第三节 胶面胶鞋

1. 胶面

配方 1(轻便靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶(1 号、2 号)	20	防老剂 BLE	3.0
标准橡胶(1 [#])	70	HAF 炉黑	10
丁苯橡胶	5.0	HSt	0.5
顺丁橡胶	5.0	古马隆树脂(固)	3.0
ZnO	4.0	沉淀 CaCO ₃	72.933
硫磺	2.1	立德粉	10
促进剂 M	0.6	工业脂	1.3
促进剂 DM	0.4	水杨酸	0.20
促进剂 D	0.3		

配方 2(工矿靴)

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶(1号、2号)	93	硫磺	2.25
丁苯橡胶	7.0	促进剂 M	0.9
ZnO	5.0	促进剂 DM	0.5
促进剂 D	0.3	轻质 CaCO ₃	40
防老剂 A	0.5	立德粉	10
防老剂 D	0.5	松焦油	0.5
HAF 炉黑	15	工业脂	4.0
二压 HSt	0.5	白蜡	0.2
古马隆树脂(固)	1.5	水杨酸	0.2

配方 3(彩色靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
1号、2号烟片胶	93	二压 HSt	0.3
顺丁橡胶	7.0	轻质 CaCO ₃	82.05
ZnO	7.5	立德粉	3.0
硫磺	2.15	钛白粉	2.0
促进剂 M	0.8	酞菁蓝	0.5
促进剂 DM	0.25	群青	0.6
促进剂 D	0.25	水杨酸	0.10
防老剂 246	0.5		

配方 4(耐酸靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	92	炉黑	3.5
丁苯橡胶	8.0	防老剂 D	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.2	CaCO ₃	31.7
促进剂 M	0.6	BaSO ₄	70
促进剂 D	0.3	古马隆树脂(液)	1.5
促进剂 DM	0.5	工业脂	0.2
ZnO	5.0	石蜡	0.3
HSt	0.5	水杨酸	0.2

配方 5 (绝缘靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 A	0.5
硫磺	0.6	防老剂 D	1.0
促进剂 M	0.5	CaCO ₃	86.6
促进剂 D	0.4	蒙旦蜡	1.0
促进剂 DM	0.3	石蜡	1.5
促进剂 TT	0.6	邻苯二甲酸酐	0.2
ZnO	2.0	ZnSt	2.0
HSt	1.5	油黑	1.3

配方 6 (耐油靴, 注压法底和面)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.0
硫磺	2.0	炉法炭黑	25
促进剂 M	0.5	防老剂 A	1.0
促进剂 D	0.2	防老剂 D	10
促进剂 DM	1.0	陶土	78.1

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 TT	0.2	古马隆树脂(固)	10
ZnO	5.0	DBP	25

配方 7 (耐油靴, 贴合法面和底)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	80	SRF 炉黑	10
氯丁橡胶	20	防老剂 D	2.0
硫磺	1.5	CaCO ₃	10.4
促进剂 M	0.5	松焦油	5.0
促进剂 D	0.1	DBP	15
ZnO	5.0	黑油膏	5.0
HSt	1.5	MgO	4.0
炉法炭黑	40		

2. 胶底

配方 1 (轻便靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(3 [#] 、4 [#] 烟片)	40	促进剂 CZ	1.4
丁苯橡胶	10	防老剂 D	1.0
顺丁橡胶	50	HAF 炉黑	68
车胎再生胶	30	二压 HSt	3.0
ZnO	4.5	古马隆树脂(固)	9.0
硫磺	2.1	陶土	1.91
促进剂 M	1.5	松焦油	12.5
促进剂 D	1.0	机油	12.5
		工业脂	8.0

配方 2 (工矿靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(3号、4号烟片)	90	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶	10	HAF 炉黑	50
ZnO	5.0	二压 HSt	2.0
硫磺	2.4	古马隆树脂(固)	6.0
促进剂 M	1.2	陶土	7.0
促进剂 DM	0.6	机油	13
促进剂 D	0.6	工业脂	11
		水杨酸	0.2

配方 3 (彩色靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号、2号烟片)	二压 HSt 100	2.5	
ZnO	7.0	沉淀 CaCO ₃	100.45
硫磺	2.2	立德粉	3.0
促进剂 M	0.80	钛白粉	2.0
促进剂 D	0.30	酞菁蓝	0.51
促进剂 DM	0.35	群青	0.51
防老剂 2246	0.5	工业脂	2.0

配方 4 (耐酸靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 M	1.2
硫磺	2.3	促进剂 D	0.35
促进剂 DM	0.90	BaSO ₄	72.05
ZnO	5.0	古马隆树脂(固)	3.0
HSt	2.0	古马隆树脂(液)	13
炉法炭黑	40	工业脂	9.0
防老剂 D	1.0	水杨酸	0.20

配方 5 (绝缘靴)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	陶土	121.9
硫磺	0.8	松焦油	8.0
促进剂 M	0.5	蒙旦蜡	1.0
促进剂 DM	1.1	凡士林	2.0
促进剂 TT	0.8	石蜡	1.0
ZnO	5.0	ZnSt	2.0
HSt	1.5	油黑	3.9
防老剂 D	1.5		

配方 6 (海绵中底)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 DM	7.0
再生胶	1600	促进剂 D	3.0
硫磺	20	陶土	168
ZnO	10	发孔剂 H	10

组分	用量/g	组分	用量/g
HS(二压)	40	防老剂 D	8.0
促进剂 M	4.0	工业脂	30

配方 7 (硬中底)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 D	2.2
再生橡胶	700	沉淀 CaCO_3	482.96
硫磺	10	陶土	300
ZnO	3.0	机油	23
HS(二压)	2.0	布屑	40
促进剂 M	3.5		

3. 胶浆

配方 1(高跟浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	0.3
硫磺	2.0	二甲苯树脂	15
促进剂 M	1.0		

配方 2(夹里浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 DM	0.35
硫磺	2.2	促进剂 D	0.2
ZnO	5.0	二甲苯树脂	4.0
HS(二压)	0.5	立德粉	20.49

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 M	0.45		

配方 3 (中底布浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 DM	0.3
硫磺	2.1	促进剂 D	0.2
ZnO	4.0	沉淀 CaCO ₃	44.96
HS(二压)	1.0	二甲苯树脂	1.7
促进剂 M	0.4	立德粉	12

4. 胶面胶鞋夹里布浆

(1) 浸浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
乳胶	100	着色剂	0.104
ZnO	2.21	拉开粉 BX	1.36
硫磺	0.443	KOH	0.167
促进剂 DM	1.323	平平加 O	0.50
40% 甲醛	6.7	CMC	0.083
防老剂 D	0.442	NNO	0.068
防老剂 DNP	0.442	软化水	98.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
乳胶	100	防老剂 D	1.2

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	2.0	拉开粉 BX	25.04
硫磺	0.60	KOH	2.0
促进剂 DM	2.7	平平加	1.5
40% 甲醛	2.66	软化水	1.83

(2) 喷浆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
乳胶	100	平平加 O	0.433
渗透剂 JFC	0.0875	软化水	98.8
KOH	0.083		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
乳胶	100	平平加	1.7
拉开粉 BX	4.0	软化水	17.4
KOH	1.9		

第四节 橡塑鞋

1. 透明底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100	防老剂 MB	0.3
硫磺	2.2	白炭黑	50
ZnCO ₃	3.0	萘烯树脂	8.0
促进剂 DM	0.8	变压器油	12
促进剂 PX	0.24	安息香酸	0.8
促进剂 H	1.6		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	100	促进剂 TT	1.0
硫磺	2.0	防老剂 MB	0.5
ZnCO ₃	2.0	白炭黑	50
HSt	1.0	二甘醇	4.0
促进剂 M	1.5	变压器油	20
促进剂 D	0.4		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	40	促进剂 TT	0.14
天然橡胶(白皱片)	60	促进剂 H	1.2
硫磺	2.0	防老剂 MB	0.5
ZnCO ₃	4.0	白炭黑	50
HSt	2.0	甘油	5.0
促进剂 M	1.0	变压器油	11

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	40	促进剂 D	0.4
丁苯橡胶 1502	60	促进剂 TT	0.6
DCP	0.3	白炭黑	62
硫磺	2.5	萘烯树脂	8.0
活性 ZnO	4.0	定子油	36
促进剂 M	2.7	二甘醇	2.0
促进剂 DM	1.0		

2. 仿革底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	促进剂 TT	0.5
丁苯橡胶	70	防老剂 MB	1.0
高苯乙烯树脂	60	石蜡	1.0
硫磺	2.0	CaCO ₃	20
ZnO	5.0	陶土	40
HSt	2.0	白炭黑	50
促进剂 DM	1.0	三乙醇胺	0.5
促进剂 CZ	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	60	防老剂 MB	1.0
高苯乙烯树脂	40	防老剂 SP	1.0

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.0	塑料棕	5.0
ZnO	5.0	CaCO ₃	40
HSt	3.0	陶土	30
促进剂 M	1.0	白炭黑	30
促进剂 DM	1.2	古马隆树脂(固)	4.0
促进剂	0.8	钛白粉	7.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	5.0	促进剂 CZ	0.8
丁苯橡胶	27.5	促进剂 TT	0.4
顺丁橡胶	27.5	CaCO ₃	15
高苯乙烯树脂	40	陶土	25
硫磺	1.5	白炭黑	30
ZnO	4.0	三乙醇胺	1.0
HSt	1.0	中铬黄	2.0
促进剂 DM	0.8	铁丹	0.5

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	70	促进剂 M	1.0
再生胶	50	促进剂 DM	1.2
高苯乙烯树脂	30	促进剂 D	1.0
硫磺	2.3	HAF 炉黑	40
ZnO	5.0	古马隆树脂(固)	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	3.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	促进剂 CZ	1.5
丁苯橡胶	50	促进剂 TT	0.2
再生橡胶	20	防老剂 MB	1.6
高苯乙烯树脂	70	防老剂 SP	0.8
硫磺	2.6	石蜡	0.5
ZnO	5.0	HAF 炉黑	30
HSt	2.0	通用炉黑	20
促进剂 M	2.0	皮革粉	20
促进剂 D	1.6	机油	10

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	促进剂 D	0.4
丁苯橡胶 1500	40	防老剂 A	1.0
高苯乙烯 HS860	40	防老剂 RD	0.5
ZnO	5.0	HAF 炉黑	60
HSt	1.5	陶土	20
硫磺	2.2	古马隆树脂(固)	8.0
促进剂 CZ	1.4	20 号机油	5.0
促进剂 DM	0.8	工业脂	5.0

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	促进剂 D	0.4
丁苯橡胶 1500	35	防老剂 RD	0.5
EVA	45	防老剂 SR(粉状)	2.0
ZnO	5.0	HAF 炉黑	65
HSt	1.5	CaCO ₃	15
硫磺	1.5	陶土	20
DCP	0.5	古马隆树脂(固)	6.0
促进剂 CZ	1.0	20 号机油	8.0
促进剂 DM	1.0	DBP	2.0

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	沉淀白炭黑	20
丁苯橡胶 1502	40	CaCO ₃	30
高苯乙烯 HS860	40	陶土	10
ZnO	5.0	轻质 MgCO ₃	15
HSt	2.0	乙二醇	2.0
硫磺	2.2	工业脂	10
促进剂 DM	1.0	颜色母料	5.0
促进剂 M	1.2	钛白粉	5.0
促进剂 D	0.4	石蜡	0.5
防老剂 SR(粉状)	6.0		

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	15	防老剂 A	1.0
丁苯橡胶	35	防老剂 RD	0.5
高苯乙烯 HS860	20	HAF 炉黑	62
EVA	30	CaCO ₃	20
ZnO	5.0	陶土	10
HSt	2.0	古马隆树脂(固)	5.0
硫磺	1.8	20 号机油	5.0
促进剂 CZ	1.2	DBP	2.0
促进剂 DM	0.8	工业脂	5.0
促进剂 D	0.4	石蜡	0.5

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶 1500	50	促进剂 D	0.5
高苯乙烯 HS860	50	防老剂 A	1.0
再生胶	50	防老剂 RD	0.5
ZnO	5.0	HAF 炉黑	58
HSt	2.0	陶土	20
硫磺	2.2	古马隆树脂(固)	5.0
促进剂 DM	1.2	工业脂	5.0
促进剂 M	1.0	石蜡	1.0

3. SBS 鞋底

SBS 即苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,密度低,穿着轻便,耐低温,最适宜作防寒鞋;但热性差,在 60℃ 以上已不宜使用。粘着力强,剧烈运动出热量大,不宜作剧烈运动用鞋,可作注塑皮鞋、胶鞋及各种合成革鞋。

此外,SBS 没有橡胶固有的气味,不含硫化促进剂,不需要硫化,可选用聚苯乙烯、聚乙烯、EVA、古马隆树脂作为改性剂。

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
兰化 SBS	100	防老剂 264	1.0
高苯乙烯	40	7 号机油	35
CaCO ₃	20	钛白粉	2.0
防老剂 SP	1.0	ZnSt	0.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
日本 SBS(TR - X)	150	紫外线吸收剂 102	0.5
聚苯乙烯	50	ZnSt	0.5
CaCO ₃	20	石蜡油	20
防老剂 264	1.0	着色剂	2.0

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
日本 SBS(TR - X)	150	紫外线吸收剂 102	1.0
聚苯乙烯	40	钛白粉	10
CaCO ₃	45	ZnSt	0.5
防老剂 TPL	1.0	环烷油	40

4. 轻胶片

轻胶片是一种微孔鞋底材料,具有质轻、耐磨、省胶的及穿着舒适、透气的优点,可作童鞋、女鞋、凉鞋和冷粘鞋的插底。

配方 1(黑色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	促进剂 D	0.1
高苯乙烯 HS860	40	防老剂 A	1.5
ZnO	6.0	HAF 炉黑	8.0
HSt	4.0	轻质 MgCO ₃	25
硫磺	2.5	陶土	20
促进剂 M	1.2	凡士林	12
促进剂 DM	1.0	发孔剂 H	6.0

硫化条件 150℃ × 8min 硬度(邵尔 A) 60 ± 5。

配方 2 (棕色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	防老剂 A	0.5
丁苯橡胶	20	防老剂 MB	1.5
高苯乙烯 HS860	20	HAF 炉黑	1.4
FNA	20	沉淀 MgCO ₃	25
ZnO	6.0	陶土	20
HSt	3.0	棕色母料	6.0
硫磺	2.4	凡士林	12
促进剂 DM	1.0	DBP	2.0
促进剂 D	0.1	发孔剂 H	6.0
促进剂 CE	1.0		

硫化条件 150℃ × 8min 硬度(邵尔 A) 55 ± 5。

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	60	白炭黑	20
高苯乙烯 HS860	40	沉淀 MgCO ₃	20

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	5.0	CaCO ₃	20
HSt	3.5	钛白粉	10
硫磺	2.0	颜色母料	5.0
促进剂 M	1.2	凡士林	10
促进剂 DM	1.0	乙二醇	2.0
促进剂 TT	0.2	发孔剂 H	4.0
防老剂 MB	1.5	尿素/甘油(1:4)	5.0

硫化条件 150℃ × 8min 硬度(邵尔 A) 58 ± 5。

配方 4(白色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	65	白炭黑	20
高苯乙烯 HS860	35	轻质 MgCO ₃	20
ZnO	4.0	CaCO ₃	10
HSt	3.0	钛白粉	20
硫磺	3.0	群青	1.5
促进剂 M	1.0	凡士林	10
促进剂 DM	0.6	乙二醇	2.0
促进剂 D	0.4	发孔剂 H	5.5
防老剂 MB	1.0	尿素/甘油(1:4)	5.0

硫化条件 150℃ × 8min 硬度(邵尔 A) 49 ± 5。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	轻质 MgCO ₃	20
丁苯橡胶 1502	20	陶土	20
高苯乙烯 HS860	40	CaCO ₃	20

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	4.0	210 树脂	15
硫磺	2.5	颜色母料	5.0
HSt	2.8	凡士林	5.0
促进剂 DM	0.6	DBP	2.0
促进剂 D	0.4	发孔剂 H	4.0
促进剂 CE	1.0		

硫化条件 150℃ × 8 min, 硬度(邵尔 A) 55 ± 5。

五、拖鞋和凉鞋

1. 橡胶微孔底

配方 1(咖啡色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	5.0	ZnO	5.0
顺丁橡胶	50	HSt	1.5
丁苯橡胶	45	促进剂 M	1.9
硫磺	3.4	促进剂 DM	1.7
促进剂 D	0.5	陶土	194
防老剂 D	1.0	发孔剂 H	5.8
凡士林	20	Fe ₂ O ₃	5.0
混合树脂	40	炭黑	0.38
胶糠	120		

配方 2(蓝色)

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	25	防老剂 D	1.2

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯橡胶	75	胶糠	100
硫磺	3.5	白炭黑	15
ZnO	5.0	陶土	90
HSt	2.0	发孔剂 H	6.0
促进剂 M	2.1	立德粉	18
促进剂 DM	1.1	钛白粉	1.6
促进剂 D	1.1	酞菁蓝	5.3

配方 3 (蓝色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	65	210 树脂	27.5
丁苯橡胶	35	胶糠	100
硫磺	3.3	白炭黑	10
ZnO	5.0	陶土	58
HSt	5.3	MgCO ₃	40
促进剂 M	1.15	发孔剂 H	6.5
促进剂 DM	2.15	立德粉	18
石蜡	7.7	钛白粉	1.5
防老剂 D	1.0	酞菁蓝	5.3
凡士林	8.0		

配方 4 (绿色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	210 树脂	20
顺丁橡胶	50	松香	1.2

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.5	胶糠	80
ZnO	5.0	陶土	40
HSt	5.2	MgCO ₃	45
促进剂 M	1.0	发孔剂 H	7.0
促进剂 DM	1.3	立德粉	20
石蜡	5.6	翠绿	5.5
防老剂 D	1.0	醇溶黄	3.5
凡士林	13.2		

配方 5 (绿色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	促进剂 DM	1.0
丁苯橡胶	30	促进剂 D	0.5
顺丁橡胶	50	促进剂 TT	0.2
硫磺	3.0	防老剂 D	1.5
ZnO	3.5	凡士林	10.5
HSt	3.5	混合树脂	35
促进剂 M	0.8	胶糠	125
陶土	111.5	酞菁绿	2.5
发孔剂 H	7.0	铁黄	1.5
立德粉	14		

2. 橡塑微孔底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
EVA	85	三碱式硫酸铅	2.0

第六章 橡胶鞋配方实例

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	15	DOP	1.0
DCP	1.0	边角回料	90
ZnO	3.0	CaCO ₃	10
ZnSt	2.0	铁丹	3.0
HSt	1.0	铬黄	1.2
发孔剂 AC	4.0	炭黑	0.1

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
EVA	80	发孔剂 AC	2.5
高苯乙烯 HS860	20	上海红	1.0
DCP	1.0	铬黄	0.5
ZnO	1.0	炭黑	0.25
HSt	0.5		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	54	HSt	3.0
顺丁橡胶	6.0	发孔剂 AC	4.5
高苯乙烯 HS860	48	凡士林	15
硫磺	3.0	MgCO ₃	36
促进剂 M	0.2	钛白粉	15
促进剂 DM	0.8	塑料棕	3.0
促进剂 TT	0.1	石蜡	0.5
ZnO	8.0		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
EVA	60	三碱式硫酸铅	1.0
天然橡胶	10	白炭黑	20
高苯乙烯 HS860	20	短纤维	15
LDPE	10	铁丹	0.2
DCP	1.2	铬黄	0.5
发孔剂 AC	1.0		

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
EVA	47.66	HSt	0.3
高苯乙烯 HS860	11.93	炭黑	0.088
DCP	0.60	颜料	0.60
发孔剂 AC	1.8	CaCO ₃	5.975
ZnO	0.6	回料	29.81
ZnSt	0.6		

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	4.76	ZnO	0.81
顺丁橡胶	4.76	ZnSt	0.62
EVA	38.11	HSt	0.381
DCP	0.524	回料	47.64

组分	用量/g	组分	用量/g
发孔剂 AC	2.382		

硫化条件 155 ~ 160℃ × 26 ~ 30 min。

配方 7

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	20	ZnSt	1.3
顺丁橡胶	50	HSt	0.8
EVA	30	颜料	2.5
DCP	1.0	CaCO ₃	15
发孔剂 AC	3.7	回料	60
ZnO	1.7		

硫化条件 155 ~ 160℃ × 26 ~ 30 min。

配方 8

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	40	发孔剂 AC	3.0
EVA	40	ZnO	2.0
高苯乙烯 HS860	20	HSt	2.5
DCP	1.1	防老剂 SP	1.0

配方 9

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	20	ZnO	1.0
EVA	80	HSt	0.5
DCP	1.0	颜料	1.75
发孔剂 AC	4.0		

硫化条件 170℃ × 8 min。

配方 10

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	15	发孔剂 AC	4.0
LDPE	25	ZnSt	1.2
EVA	60	CaCO ₃	10
DCP	1.0		

硫化条件 165℃ × 16min。

配方 11

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	15	发孔剂 AC	5~6
顺丁橡胶	15	ZnO	3~4
LDPE	30	HSt	1~1.5
EVA	40	颜料	适量
DCP	0.8~1.2	回料	30~80

硫化条件 161℃ × 16min。

配方 12

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	15	ZnO	3.0
顺丁橡胶	10	HSt	1.0
LDPE	35	颜料	适量
EVA	40	三碱式硫酸铅	1.0
DCP	1.2	回料	70~80
发孔剂 AC	5.0		

配方 13

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	10	HSt	1.0
LDPE	45	DOP	2.0
EVA	30	颜料	适量
EPDM	15	CaCO ₃	15
DCP	1.3	三碱式硫酸铅	1.5
发孔剂 AC	5.0	回料	50 ~ 60
ZnO	3.0		

3. 改性 PVC 微孔底

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
PVC (K = 70)	100	三碱式硫酸铅	2.5
丁腈橡胶 P83	20	PbSt	1.5
DOP	80	亚磷酸盐螯合剂	0.5
CaCO ₃	5	发孔剂 AC	1.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
PVC (K = 60)	100	硬脂酸钡/镉	2.5
Elvaloy 741	10	亚磷酸盐螯合剂	0.5
DOP	60	发孔剂 AC	2.0
CaCO ₃	10	颜料	1.0
环氧大豆油	10	HSt	0.5

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
PVC($K = 70$)	100	三碱式硫酸铅	2~3
丁腈橡胶 P83	20	发孔剂 AC	1.5
DOP	60	颜料	适量
CaCO ₃	2~3		

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
PVC($K = 60$)	100	三碱式硫酸铅	2~3
丁腈橡胶 P83	10	亚磷酸盐螯合剂	0.5~0.8
混合增塑剂 ^①	50	发泡剂 AC	2.0
CaCO ₃	5.0	HSt	0.3

①DOP:DBP:DOS = 5:5:2 的混合增塑剂。

配方 5

组分	用量/g	组分	用量/g
PVC($K = 60$)	100	Elvaloy 741	35
DOP	70	亚磷酸盐螯合剂	0.5
CaCO ₃	5.0	石蜡	0.2
环氧大豆油	3.0	发孔剂 AC	1.2
三盐基硫酸铅	2.5	颜料	0.5
防老剂 BHT	0.5	HSt	0.04

配方 6

组分	用量/g	组分	用量/g
PVC(K = 60)	100	硬脂酸钡/镉	1.0
DBP	40	亚磷酸盐螯合剂	0.5
DOP	38	发泡剂 AC	1.0
三盐基硫酸铅	1.5		

4. 衬底料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	HSt	1.0
硫磺	2.5	促进剂 M	1.0
CaCO ₃	75	TiO ₂	1.0
陶土	75	防老剂 EX	1.0
ZnO	5.0	软化机油	3.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	15	HSt	1.0
高苯乙烯	20	DOP	2.0
EVA	25	发泡剂 AC	2.2
LDPE	40	颜料	适量
DCP	1.2	硬脂酸钡/镉	1.6
CaCO ₃	25	回料	适量
ZnO	3.0		

5. 帮带胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1~4号)	80	ZnO	4.0
顺丁橡胶	20	HSt	2~3
EVA	20	防老剂 MB	1.0
硫磺	2.1	凡士林	2~3
促进剂 M	1.2	立德粉	10
促进剂 DM	1.5	CaCO ₃	30
促进剂 TT	0.3	陶土	40

硫化条件 0.5786 ~ 0.6178 MPa × 5 min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1~4号)	100	HSt	2.5
硫磺	2.3	防老剂 MB	1.0
促进剂 M	1.2	凡士林	3~4
促进剂 DM	1.2	立德粉	15
促进剂 TT	0.3	CaCO ₃	40
ZnO	5.0	陶土	40

硫化条件 0.4903 ~ 0.5492 MPa × 5 min。

第七章 生活用橡胶制品配方实例

生活用橡胶制品都是日常生活及工作中用到的制品,如体育用品、医用橡胶制品、食品用橡胶制品、日用橡胶制品和胶乳制品等。其中胶乳制品部分属于生活用品,部分属于工业用品。

第一节 体育用品

1. 篮球、排球和足球

(1) 篮球

① 外皮胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 SP	1.0
丁苯橡胶	20	防老剂 2246	1.0
高苯乙烯 HS860	10	石蜡	1.0
硫磺	2.0	轻质 CaCO_3	60
促进剂 M	0.5	陶土	15
促进剂 DM	0.3	白炭黑	20
促进剂 D	0.2	机油	9.0
ZnO	5.0	橘黄	1.0
HSt	1.5		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	防老剂 A	0.5
丁苯橡胶	30	防老剂 264	1.0
硫磺	2.2	石蜡	1.0
促进剂 DM	0.35	沉淀 CaCO_3	70
促进剂 CZ	0.6	立德粉	11
nO	5.0	MgCO_3	6.0
HSt	1.5	橘黄	1.0

②擦布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片)	100	石蜡	1.0
硫磺	3.0	沉淀 CaCO_3	40
促进剂 DM	0.6	机油	8.0
促进剂 D	0.3	促进剂 M	0.8
ZnO	20	松香	3.0
HSt	1.5	古马隆树脂	3.0

③胶浆胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片)	100	ZnO	7.0
硫磺	2.0	HSt	1.5
促进剂 M	1.0	轻质 CaCO_3	100
促进剂 DM	0.3	古马隆树脂	3.0
促进剂 D	0.3	松香	3.0

(2)排球

①外层胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	防老剂 SP	1.5
丁苯橡胶	20	防老剂 2246	1.0
高苯乙烯 HS860	20	石蜡	1.0
硫磺	2.5	轻质 CaCO ₃	60
促进剂 M	0.5	白炭黑	20
促进剂 DM	0.3	钛白粉	10
促进剂 D	0.2	立德粉	20
ZnO	5.0	群青	0.3
HSt	1.5		

②擦布胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	ZnO	15
硫磺	2.0	白蜡	1.5
促进剂 M	0.7	CaCO ₃	40
促进剂 DM	0.6	古马隆树脂	4
促进剂 D	0.4	松香	3.0
HSt	1.6	机油	9.0

③胶浆胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	ZnO	10

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	1.5	HSt	1.5
促进剂 M	1.0	CaCO ₃	90
促进剂 DM	0.4	古马隆树脂	3.0
促进剂 D	0.4	松香	3.0

(3) 足球

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	60	ZnO	5.0
丁苯橡胶	20	HSt	1.5
高苯乙烯 HS860	20	石蜡	1.0
硫磺	2.0	沉淀 CaCO ₃	60
促进剂 M	0.7	陶土	15
促进剂 DM	0.4	白炭黑	20
促进剂 D	0.3	钛白粉	10
防老剂 SP	1.5	群青	0.3
防老剂 2246	1.0	机油	8.0

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	65	防老剂 SP	1.0
丁苯橡胶	25	防老剂 2246	1.0
高苯乙烯	10	石蜡	1.2
硫磺	2.0	轻质 CaCO ₃	80
促进剂 M	0.5	陶土	20
促进剂 DM	0.3	立德粉	10

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 D	0.2	HAF 炉黑	10
ZnO	7.0	机油	8.0
HSt	1.5		

(4)球胆胶料

①球胆

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	促进剂 D	0.2
硫磺	2.0	防老剂 SP	1.5
ZnO	5.0	古马隆树脂	3.5
HSt	1.5	MgCO ₃	20
促进剂 CZ	0.6	CaCO ₃	50
促进剂 DM	0.8	水杨酸	0~0.3

②大气嘴

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	防老剂 264	0.7
硫磺	1.5	白蜡	1.7
ZnO	6	古马隆树脂	1.5
HSt	1.2	CaCO ₃	55
促进剂 TT	0.4	沉淀白炭黑	12
促进剂 DM	2.2	水杨酸	0.3
		防老剂 MB	1.2

③小气嘴

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号烟片)	100	防老剂 MB	1.2
硫磺	2.2	防老剂 264	1.2
ZnO	12	石蜡	1.2
HSt	1.0	古马隆树脂	6.5
促进剂 DM	1.7	沉淀白炭黑	17
促进剂 D	0.9	HAF 炉黑	2.0

2. 玩具皮球

(1) 球体胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	5.0
硫磺	4.0	HSt	1.5
促进剂 DM	0.5	松香	0.5
促进剂 D	0.2	CaCO ₃	225
立德粉	30	MgCO ₃	15
白油膏	8.0	机油	5.0
古马隆树脂	10		

(2) 时球胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	白油膏	8.0
硫磺	4.0	古马隆树脂	5.0
ZnO	5.0	松香	0.5
HSt	1.5	CaCO ₃	130
促进剂 DM	0.6	MgCO ₃	10

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 D	0.12	白炭黑	10
立德粉	8.0	机油	5.0

(3)球芯胶

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 D	1.0
硫磺	3.0	黑油膏	10
ZnO	10	松香	0.5
HSt	1.0	CaCO ₃	10
促进剂 DM	0.05		

3. 网球

(1)胶料

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
烟片胶	100	防老剂 SP	1.5
硫磺	4.0	白炭黑	25
ZnO	25	MgCO ₃	30
HSt	1.5	CaCO ₃	28
促进剂 DM	0.8	DOP	0.75
促进剂 CZ	1.0	古马隆树脂	1.0
促进剂 D	0.2		

(2)毛毯

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
羊毛	60	尼龙丝	40

4. 乒乓球拍

(1) 胶面

① 正胶面

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	ZnO	10
硫磺	1.5	HSt	2.0
促进剂 M	0.9	MgCO ₃	5.0
促进剂 DM	0.2	CaCO ₃	30
促进剂 D	0.4	钙基脂	2.0
防老剂 264	1.0	颜料	适量
防老剂 MB	0.5		

② 反胶面

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 M	0.9
硫磺	1.5	促进剂 DM	0.5
ZnCO ₃	2.5	促进剂 D	0.2
HSt	0.5	防老剂 MB	0.5

(2) 海绵

① 正面海绵

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
----	------	----	------

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	CaCO ₃	15
硫磺	2.0	发泡剂 H	4.5
ZnO	5.0	凡士林	15
HSt	3.0	白油膏	20
促进剂	3.0	水杨酸	1.5
防老剂	1.0	颜料	适量
白炭黑	30		

②反面海绵

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	白炭黑	30
硫磺	2.0	发泡剂 H	4.0
HSt	3.0	白油膏	5.0
ZnO	5.0	水杨酸	1.5
促进剂	3.0	颜色	适量
防老剂	1.0		

5. 游泳用品

(1)游泳圈

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	HSt	3.0
丁苯橡胶 1502	30	石蜡	1.5
顺丁橡胶	20	防老剂 SP-C	2.0
硫磺	2.0	沉淀 CaCO ₃	40
促进剂 M	1.2	白炭黑	20

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 DM	1.0	钛白粉	7.0
促进剂 CZ	1.3	古马隆树脂	4.0
ZnO	10		

(2) 潜水帽

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	防老剂 D	1.0
丁苯橡胶 1500	20	石蜡	0.5
ZnO	5.0	白艳华	20
HSt	0.5	立德粉	2.0
硫磺	2.0	炭黑	0.05
促进剂 CZ	0.5	凡士林	6.0
促进剂 TT	0.05		

(3) 游泳脚蹼

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	防老剂 MB	2.0
高苯乙烯 HS860	50	白炭黑	20
硫磺	2.5	沉淀 CaCO_3	90
促进剂 M	2.0	机油	4.0
促进剂 CZ	0.5	钛白粉	10
ZnO	5.0	着色剂	2.5
HSt	2.0		

(4) 潜水服用海绵

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁橡胶	100	防老剂 2246	2.0
硫磺	1.0	石蜡	2.0
ZnO	5.0	MgO	4.0
HSt	1.0	炭黑 N880	10
促进剂 TMTM	1.0	白炭黑	10
促进剂 DOTG	1.0	轻质 CaCO ₃	10
抗氧化剂 300	1.0	StruKtol WB - 212	2.0
DOP	30	发泡剂 OBSH	5.0
黑油膏	10	五氯硫酞(塑解剂)	2.0

第二节 医用橡胶制品

1. 塞类制品

配方 1(血浆塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	防老剂 264	1.0
ZnO	2.0	HSt	0.5
硫磺	1.0	凡士林	1.0
促进剂 TT	0.9	白炭黑	20

配方 2(滤血网塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	HSt	1.0
ZnO	4.0	ZnSt	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	1.5	白炭黑	40
促进剂 D	0.2	钛白粉	4.0
促进剂 M	0.7		

配方 3(眼药水塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	ZnSt	1.0
ZnO	4.0	立德粉	25
硫磺	1.8	CaCO ₃	62
促进剂 808	1.3	氧化铁红	2.5
防老剂 264	0.7	白油	2.0

配方 4(油剂青霉素塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	100	HSt	1.5
ZnO	7.5	凡士林	2.0
硫磺	1.5	CaCO ₃	35
促进剂 M	0.4	DBP	15
促进剂 DM	0.5	白蜡	1.5

配方 5(抗生素塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	促进剂 DM	0.3
ZnO	10	HSt	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	1.6	凡士林	3.0
促进剂 D	0.1	CaCO ₃	46
促进剂 M	0.4	群青	2.3

配方 α (输液胶塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	70	促进剂 D	0.35
顺丁橡胶	30	氧化铁红	3.0
ZnO	5.0	防老剂 MB	1.0
HSt	1.0	防老剂 D	1.0
硫磺	1.5	石蜡	1.5
促进剂 DM	0.8	沉淀 CaCO ₃	85
促进剂 M	0.6	凡士林	20

2. 胶管类制品

(1) 单腔入模寻管

配方 1 (十二指肠管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1#)	100	石蜡	0.5
Zn	12	CaCO ₃	60
硫磺	3.0	MgCO ₃	20
促进剂 TMTM	1.4	LG 大红	0.4
防老剂 264	1.0	橘黄	0.4
HSt	2.0		

配方 α (导尿管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1#)	100	防老剂 264	1.4
ZnO	6.0	石蜡	1.4
HSt	2.0	CaCO ₃	80
硫磺	2.0	凡士林	6.0
促进剂 TMTM	1.5	氧化铁红	3.0
促进剂 M	0.3	LG 大红	0.4

配方 3(气管导管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	石蜡	2.0
ZnO	32	CaO ₃	16
硫磺	14	MgCO ₃	64
促进剂 TT	1.4	白炭黑	10
防老剂 264	2.4	LG 大红	0.4
HSt	0.8	橘黄	0.8
ZnSt	2.4		

(2)多腔导管

配方 1(双腔肠胃导管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1#)	100	HSt	3.6
ZnO	7.0	凡士林	5.0
硫磺	2.8	CaCO ₃	80
促进剂	1.3	LG 大红	0.36
防老剂 264	1.4	橘黄	0.70
钛酸钡	3.5		

配方 2 (双腔止血导尿管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	BaSO ₄	3.5
硫磺	2.1	HSt	2.8
ZnO	4.2	凡士林	8.4
促进剂	1.0	钛白粉	3.5
促进剂 M	0.6	CaCO ₃	125
防老剂 MB	1.1		

配方 3 (食道细胞采取管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	钛白粉	4.0
硫磺	3.0	CaCO ₃	100
ZnO	8.0	聚乙烯	100
HSt	2.0	二甲基过氧化叔丁	
促进剂	1.2	基己烯	0.5
防老剂 MB	1.2	MgCO ₃	20
凡士林	4.0		

3.X 射线手套

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	防老剂 D	1.5
ZnO	8.0	PbO	1000
硫磺	9.3	钙基脂	15

组分	用量/g	组分	用量/g
HSt	1.5	促进剂 M	0.5

配方 X (粘贴胶浆)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	硫磺	2.5
ZnO	7.5	防老剂 D	0.5
HSt	1.0	促进 DM	2.2
促进剂 D	0.6	锌钡白	7.5
CaCO ₃	5.7	松香	1.5
MgCO ₃	5.0		

4. 冰袋、冰囊和冰帽

配方 1(冰袋冰囊)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	促进剂 D	0.15
硫磺	1.5	防老剂 D	1.0
ZnO	10	石蜡	0.75
HSt	1.5	CaCO ₃	74.5
锌钡白	3.0	氧化铁红	0.3
促进剂 M	1.0	机油	5.0
促进剂 DM	0.5	有机颜料	0.8

配方 X (冰囊)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	90	防老剂 D	0.5

组分	用量/g	组分	用量/g
顺丁橡胶	10	防老剂 MB	0.5
硫磺	1.5	石蜡	1.0
ZnO	10	轻质 CaCO ₃	60
HSt	1.5	机油	0.3
促进剂 M	1.0	氧化铁红	4.3
促进剂 D	0.2	有机颜料	0.8
促进剂 DM	0.5		

配方 3(冰帽)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	HSt	1.5
硫磺	1.8	防老剂 D	1.0
促进剂 M	1.2	石蜡	1.0
促进剂 DM	0.4	沉淀 CaCO ₃	100
促进剂 D	0.1	氧化铁红	3.0
ZnO	5.0	凡士林	5.0

5. 畜牧采精器

配方 1(假阴道内胎)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	防老剂 264	1.0
硫磺	1.6	CaCO ₃	16
ZnO	13	石蜡	1.5
HSt	1.2	凡士林	3.6
促进剂 808	1.3		

配方 2 (单假阴道外壳)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	凡士林	10
硫磺	40	陶土	30
CaCO ₃	30	MgCO ₃	30
促进剂 D	2.5	沥青	5.0
促进剂 M	0.3	SRF 炉黑	10
石蜡	10		

配方 3 (马用输精管)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	促进剂 808	1.4
硫磺	2.5	防老剂 264	1.0
ZnO	13	石蜡	1.5
CaCO ₃	16	凡士林	2.0
HSt	1.2	DBP	5.0

6. 其他医用橡胶制品

配方 1 (医用橡皮膏)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	医用凡士林	24
ZnO	128	羊毛脂	32
透明松香	112	液体石蜡	4.0

配方 2 (一次性注射器活塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 DOD	0.5
硫磺	1.0	石蜡	1.2
ZnO	1.8	白炭黑	50
HSt	1.5	HAF 炉黑	5.0
促进剂 M	1.4	医用凡士林	3.0
促进剂 TT	0.7		

配方 3(防毒面具)

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	100	钛白粉	20
硫磺	2.6	环烷油	6.0
促进剂 NOBS	2.0	群青	0.1
促进剂 D	0.8	白炭黑	45
ZnO	5.0	聚乙二醇(4000)	2.5
HSt	2.0	香料	0.2
防老剂 2246	1.0		

配方 4(血压计橡胶球)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1号)	100	HSt	2.9
硫磺	2.2	防老剂 D	0.5
促进剂 M	0.8	石蜡	0.5
促进剂 D	0.1	轻质 CaCO ₃	70
促进剂 DM	0.2	立德粉	17
水杨酸	0.2	酞菁绿	1.5

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	10	钙基脂	2.0

第三节 食品用橡胶制品

食品用橡胶制品所用的原料必须无毒无害,符合国家卫生标准要求,一是在使用条件下,其组成不会迁移到食品中去或控制迁移量不危害人体健康;二是不破坏食品的嗅味,使食品的性质和质量发生不能容忍的变化。所以,应尽量减少胶料中配合剂的种类、简化配方组成。

1. 橡胶滤酒板

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	HSt	3.0
硫磺	0.3	防老剂 264	2.0
ZnO	5.0	工业脂	16
BaSO ₄	50	促进剂订	2.0
轻质 CaCO ₃	43	DBP	8.0
沉淀白炭黑	22		

硬度(邵尔 A) 50 ± 5 。

2. 压力锅圈

(1) 丁腈橡胶

配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	石蜡	1.5

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	0.5	陶土	40
促进剂 TT	2.0	沉淀白炭黑	20
ZnO	5.0	BaSO ₄	50

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	沉淀白炭黑	43
DCP	1.5	白陶土	35
石蜡	1.7	BaSO ₄	40

(2)天然橡胶配方

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	33.5	石蜡	1.5
丁苯橡胶 1500	66.5	ZnO	5.0
硫磺	0.5	白炭黑(沉淀法)	50
促进剂 TT	3.0	陶土	50

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	30	HSt	1.5
丁苯橡胶	70	沉淀白炭黑	35
硫磺	0.8	陶土	50
促进剂 TT	3.0	BaSO ₄	50

3. 食品胶管

(1) 食品胶管胶料

配方 1(内层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1# 白绉)	100	防老剂 264	1.5
硫磺	0.3	防老剂 MB	1.0
ZnO	10	微晶石蜡	1.4
HSt	1.8	白凡士林	5.5
促进剂 TT	1.8	药用 CaCO ₃	73.3

配方 2(擦布胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	防老剂 264	1.0
硫磺	0.5	防老剂 MB	1.0
ZnO	8.4	氢化松香	3.4
HSt	2.0	白凡士林	6.2
促进剂 TT	2.03	锌钡白	15
促进剂	0.37	药用 CaCO ₃	24.3

配方 3(外层胶)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(烟片)	100	防老剂 264	1.5
硫磺	0.3	防老剂 MB	1.5
ZnO	10	微晶石蜡	1.75
HSt	2.0	白凡士林	4.3
促进剂 TT	1.33	氧化铁红	8.25
促进剂 NOBS	0.47	药用 CaCO ₃	67.4

(2) 食品纯胶管

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	防老剂 264	1.0
硫磺	2.0	凡士林	4.0
ZnO	3.0	钛白粉	4.0
HSt	1.5	CaCO ₃	140
促进剂 TT	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
标准橡胶	80	防老剂 SP	1.5
丁苯橡胶	20	凡士林	2.0
硫磺	2.0	白油	3.0
ZnO	3.0	钛白粉	4.0
HSt	2.0	CaCO ₃	50
促进剂 TMTM	1.2	白炭黑	50

4. 奶嘴

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	87	HSt	2.25
LDPE	13	防老剂 DOD	1.0
硫磺	0.5	防老剂 264	0.5
促进剂 TT	1.5	MgCO ₃	4.0
ZnCO ₃	2.0	香精	0.07

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(白绉片)	100	HSt	2.5
硫磺	0.5	MgCO ₃	6.0
促进剂 TT	1.75	防老剂 264	1.0
ZnCO ₃	2.0	香精	0.06

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	90	促进剂 ZDC	0.4
聚 1,2-丁二烯	10	ZnSt	1.0
硫磺	1.8	卵磷脂	0.5
促进剂 TT	0.2		

硫化条件 155℃ × 10 min。

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
异戊橡胶	100	月桂酸锌	1.0
硫磺	2.0	促进剂 TT	0.1
HSt	1.0	促进剂 TMTM	1.0
ZnSt	2.0	油酸二丁胺	1.0

配方 5(吸奶嘴)

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶	75	防老剂 2246	1.0

组分	用量/g	组分	用量/g
溴化丁基橡胶	25	石蜡	3.0
硫磺	0.5	易混槽黑	30
ZnO	4.0	SRF 炉黑	20
HSt	1.5	DOP	15
促进剂 CZ	1.2	凡士林	1.5
促进剂 TetroneA	1.0		

5. 热水瓶塞、垫圈

配方 1(塞)

组分	用量/g	组分	用量/g
三元乙丙橡胶(40A)	50	石蜡	5.0
三元乙丙橡胶(70A)	50	陶土	80
硫磺	1.5	白炭黑	30
促进剂 M	1.5	石蜡油	50
促进剂 TT	1.0	凡士林	5.0
促进剂 DPTT	1.0	聚乙烯 AC-617	5.0
促进剂 TDEC	1.0	二甘醇	1.5
ZnO	5.0	硅烷偶联剂 A-189	1.0
HSt	1.0		

配方 2(垫圈)

组分	用量/g	组分	用量/g
乙烯基硅橡胶(110-2)	100	羟基硅油	2.0
气相白炭黑	45~50	双-2.5	1.2

第四节 日用橡胶制品

1. 热水袋

(1) 袋身

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	促进剂 CZ	1.0
顺丁橡胶	10	促进剂 DM	1.0
硫磺	2.0	促进剂 TT	0.2
ZnO	10	锌钡白	10
HSt	1.5	CaCO ₃	45
防老剂 MB	0.5	白炭黑	10
防老剂 CEA	0.5	有机颜料	1.5
防老剂 2246	0.5	机油	3.0
石蜡	0.5	香精	适量
钛白粉	3.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁基橡胶 301	100	着色剂	2.0
硫磺	1.5	DBP	2.0
促进剂 BZ	1.5	重质 CaCO ₃	20
促进剂 M	0.5	白炭黑	15
ZnO	5.0	钛白粉	10
HSt	1.0	DTDM	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
陶土	40		

(2)热水袋胶塞

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	80	ZnO	10
氯丁橡胶	20	HSt	1.5
硫磺	5.0	CaCO ₃	200 ~ 500
促进剂 TT	0.4	陶土	100 ~ 300
促进剂 D	0.8	机油	7.0

(3)热水袋垫圈

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	50	HSt	1.0
顺丁橡胶	50	防老剂 MB	1.5
硫磺	1.5	防老剂 A	0.5
促进剂 CZ	0.5	CaCO ₃	100 ~ 250
促进剂 TT	0.4	古马隆树脂	3.0
促进剂 D	0.4	陶土	50 ~ 100
ZnO	10		

2. 冰囊

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	ZnO	10
顺丁橡胶	10	HSt	1.5

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.0	石蜡	1.0
促进剂 DM	0.5	锌钡白	10
促进剂 D	0.4	CaCO ₃	55
促进剂 M	1.0	氧化铁红	0.3
防老剂 MB	0.5	有机颜料	0.5
防老剂 D	0.5	机油	4.0

3. 擦字橡皮

(1) 擦铅笔字橡皮

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	BaSO ₄	20
ZnO	40	钛白粉	200
硫磺	20	白油膏	200
促进剂 D	4.0	锭子油	160
促进剂 M	8.0	硫化胶末(同配方)	400
重质 CaCO ₃	160		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	白油膏	915
ZnO	21	CaCO ₃	380
促进剂 M	10	锌钡白	171
促进剂 TT	13.7	MgO	6.0

(2) 擦钢笔、圆珠笔字橡皮

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	白油膏	560
ZnO	17	CaCO ₃	340
促进剂 M	10	MgO	7.0
促进剂 TT	10	Al ₂ O ₃	400

(3) 擦墨水字橡皮

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	陶土	175
硫磺	6.9	立德粉	75
ZnO	25	消石灰	68.8
促进剂 D	0.70	金刚砂粉末	500
白油膏(海绵胶专用)	125	机油	50
磨沙	125	锭子油	62.5
轻质 CaCO ₃	175		

4. 橡皮线

(1) 透明橡皮线

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 A	0.25
硫磺	5.0	防老剂 D	1.5
HSt	0.5	石蜡	1.0
促进剂 AA	0.9	沉淀 CaCO ₃	10.8

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(SMR-5)	100	促进剂 DOTG	0.3
ZnO	3.0	防老剂 SP	1.0
HSt	1.5	白炭黑(VN3)	15
促进剂 MDB	2.5	聚乙二醇(4000)	0.5
促进剂 DM	1.5		

硫化条件 140℃ × 40 min 硬度(邵尔 A)44。

(2) 彩色胶皮线

配方 1(白色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 MB	2.0
硫磺	2.0	防老剂 DOD	2.0
ZnO	2.5	石蜡	2.0
HSt	0.8	钛白粉	6.0
促进剂 M	1.2	酞菁蓝	0.015

配方 2(彩色)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	90	HSt	1.0
顺丁橡胶	10	防老剂 SP-C	3.0
硫磺	1.5	石蜡	2.0
促进剂 M	1.2	钛白粉	8.0
促进剂 TT	0.05	凡士林	1.0
ZnO	4.0	着色剂	适量

5. 橡皮圈

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	促进剂 TT	0.1
硫磺	2.0	防老剂 D	1.0
ZnO	1.5	轻质 CaCO ₃	1.0
HSt	0.5	凡士林	0.5
促进剂 DM	0.7		

6. 橡皮布

(1) 普通橡皮布

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶(1#烟片)	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.0	石蜡	2.0
ZnO	5.0	锌钡白	10
HSt	1.5	轻质 CaCO ₃	80
促进剂 DM	0.2	白油膏	10
促进剂 808	0.8	软质炭黑	5.0

(2) 耐油橡皮布

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈橡胶 26	100	防老剂 D	1.0
硫磺	2.0	石蜡	1.0
ZnO	5.0	轻质 CaCO ₃	26.8
HSt	3.0	陶土	13.4
促进剂 M	0.7	DBP	15
促进剂 D	1.0	滚筒法硬质炭黑	53.5

(3) 耐酸碱橡皮布

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 D	1.5
硫磺	2.0	石蜡	1.0
ZnO	4.5	BaSO ₄	100
HSt	2.0	陶土	34
促进剂 DM	1.0	DBP	4.0
促进剂 TT	0.1		

(4) 彩色橡皮布

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然橡胶	100	防老剂 DOD	0.5
硫磺	3.0	锌钡白	22
ZnO	4.5	轻质 CaCO ₃	110
HSt	1.3	白油膏	35
促进剂 M	0.6	MgCO ₃	7.0
促进剂 TT	0.1	着色剂	0.6

第五节 胶乳制品

胶乳制品种类很多,光纯胶乳制品就有 40 多种,胶乳与其他材料的复合制品更难以统计,几乎各行各业都离不开胶乳制品,如手套、胶乳海绵制品、胶乳胶丝、乳胶管、纸用浸渍胶乳等。

1. 胶乳手套

(1) 医用手套

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	促进剂 EZ	0.5
酪素	0.16	防老剂 MBZ	0.5
KOH	机动	防老剂 DNP	0.5
硫磺	1.0	羊毛脂(后加)	0.3~0.8
ZnO	0.5	液体石蜡	0.5
促进剂 PX	0.5		

预硫化条件 55~65℃ × 40~60min。

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	硫脲	1.0
酪素	0.05	防老剂 DNP	0.5
KOH	0.05	防老剂 MB	0.5
ZnO	1.0	羊毛脂(后加)	0.5
促进剂 TT	3.0	ZnSO ₄	0.01
促进剂 EZ	2.0		

预硫化条件 55~65℃ × 40~60 min。

(2)家用手套

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	防老剂 246	0.8
酪素	0.15	防老剂 MB	0.2
KOH	0.5	羊毛脂(后加)	0.5
硫磺	1.0	CaCO ₃ (后加)	10
ZnO	0.5	凡士林(后加)	4.0
促进剂 PX	1.2	颜料	适量

顶硫化条件 55 ~ 65℃ 至氯仿值达到要求为止。

配方 X (绒里)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	硫磺	0.8
ZnO	0.3	防老剂 224(后加)	0.8
酪素	0.15	羊毛脂(后加)	1.0
KOH	0.35	橡胶大红(后加)	1.0
促进剂 ZDC	0.8		

胶乳硫化条件 55 ~ 56℃ × 30 ~ 60min。

(3) 工业手套

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	促进剂 TT	1.2
酪素	0.25	防老剂 D	1.0
KOH	0.25	羊毛脂(后加)	0.5
硫磺	1.0	炭黑	1.2
ZnO	0.5		

预硫化条件 室温 × 24 ~ 48 h。

配方 X (绝缘)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	促进剂 EZ	0.5
AEO-20	0.2	防老剂 DNP	0.8
KOH	0.2	防老剂 MB	0.5
硫磺	1.0	BaSO ₄	15
ZnO	0.5	固体石蜡	3.0

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 PX	0.5		

预硫化条件 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min}$ 。

配方 3 (指套)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	ZnO	0.5
AEO-20	0.1	促进剂 TT	1.0
KOH	0.1	防老剂 D	1.0
硫磺	1.2		

预硫化条件 $55 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 至氯仿值合格。

2. 胶乳海绵

(1) 纯胶海绵

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	软皂	1.7
硫磺	2.7	ZnO	3.0
促进剂 M	1.8	硅氟化钠	0.9
促进剂 PX	1.2	KOH	0.15
防老剂 DBH	0.75	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.5
防老剂 MB	0.75		

配方 2 (耐热)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	软皂	0.5~1
硫磺	1.5	KOH	0.2~0.5

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 TT	5.0	ZnO	5.0
硫磺	3.0	硅氟化钠	1~2
防老剂 MB	2.0		

(2)地毯海绵

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	废胶末	100
硫磺	2.7	软皂	2.7
促进剂 M	1.2	ZnO	3.0
促进剂 PX	1.7	硅氟化钠	0.9
防老剂 DBH	0.75	KOH	0.1~0.2
防老剂 MB	0.75	(NH ₄) ₂ SO ₄	1.7

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯胶乳(干量)	100	促进剂 MZ	1.0
油酸钾	0.6	防老剂 SP	1.0
硫磺	2.5	硅氟化钠	4.0
ZnO	4.0	滑石粉	20
促进剂 EZ	1.0	多聚磷酸钠	0.4

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁胶乳(干量)	100	防老剂 D	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
硫磺	2.0	凡士林	3.0
ZnO	7.5	泡沫稳定剂	0.1
促进剂 CA	2.0	硅氟化钠	1.0
促进剂 TP	2.0	硅氟化钾	1.0

配方 4

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈胶乳(干量)	100	促进剂 BZ	0.5
油酸钾	0.5	防老剂 2246	2.0
硫磺	2.0	三乙基三亚甲基三胺	1.5
ZnO	5.0	硅氟化钠	2.0
促进剂 MZ	2.0	滑石粉	20

(3) 填料海绵

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干量)	100	软皂	1.0
硫磺	2.7	ZnO	3.0
促进剂 M	1.2	硅氟化钠	1.1
促进剂 PX	1.2	KOH	0.1 ~ 0.2
防老剂 DBH	0.75	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₄	1.8
防老剂 MB	0.75	胰酶	0.05
滑石粉	20		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯胶乳(66%)	151.5	防老剂 SR(40% 乳	
油酸钾溶液(20%)	20	油液	2.5
硫磺分散体(50%)	4.0	ZnO(50%)分散体	6.0
促进剂 ZDC(50%)		硅油(50%)乳浊液	0.4
分散体	2.0	聚丙烯酸钠溶液(16%)	0.625
促进剂 MZ(50%)	NH ₄	Ac 溶液(20%)	15
分散体	2.0	软化水	总固体 量的 72%

3. 胶乳胶丝

(1)天然胶乳胶丝

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	促进剂 TT	0.5
KOH	0.2	防老剂 DNP	0.5
酪素	0.1 ~ 0.2	防老剂 DBH	1.2
硫磺	1.2	钛白粉	2.0
ZnO	3.0	酞菁蓝	0.02
促进剂 MZ	1.2		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	促进剂 BZ	0.8
KOH	0.2	防老剂 DNP	0.5
酪素	0.1 ~ 0.2	防老剂 DBH	1.2
硫磺	1.0	钛白粉	5.0

组分	用量/g	组分	用量/g
ZnO	3.0	酞菁蓝	0.005
促进剂 MZ	1.2	液体石蜡	0.9

(2) 氯丁胶乳胶丝

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁胶乳(干)	100	钛白粉	10
ZnO	15	烷基磺酸钠(As)	0.25
硫磺	1.0	硅酸钠	1.5
二苯硫脲	2.0	乙二胺	0.25
防老剂	2.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁胶乳(干)	100	促进剂 TP	1.0
ZnO	9.0	陶土	2~3
防老剂	2.0	硅酸钠	0.5~1.0

4. 胶乳胶管

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	促进剂 EZ	0.4
AEO-20	0.03	促进剂 DM	0.6
硫磺	0.8	NH ₄ Cl	1.0
ZnCO ₃	1.0		

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	促进剂 TT	0.7
酪素	0.1	促进剂 DM	0.5
硫磺	1.0	NH ₄ Cl	1~2.5
ZnO	0.75		

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	硫磺	1.87
AEO-20	0.9	ZnO	1.5
润滑剂 NF	0.55	促进剂 PX	1.0
甲醛	适量	聚乙烯甲基醚	1.5

5. 纸用浸渍胶乳

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯胶乳(干)	100	超速促进剂	0.75~1.25
硫磺	1.0	防老剂	1.0
ZnO	2.0	稳定剂	0.25~0.5

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁胶乳(干)	100	氨基乙酸	0.5
ZnO	7.5	铵盐	2.0

组分	用量/g	组分	用量/g
防老剂	2~2.5	稳定剂	1~2

配方 3

组分	用量/g	组分	用量/g
丁腈胶乳(干)	100	ZnO	1.0
硫磺	2.5	防老剂	3.0

6. 胶乳毛鬃垫

(1)天然胶乳毛鬃垫

配方 1(动物纤维)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	KOH	适量
稳定剂	1.0	防老剂 DNP	1.5
促进剂 EZ	1.0	硫磺	4.0
促进剂 M	1.5	ZnO	5.0

配方 2(植物纤维)

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	促进剂 EZ	1.0
稳定剂	1.0	促进剂 M	1.6
KOH	适量	硫磺	2.5
防老剂 DNP	1.5	ZnO	2.5

(2)丁苯胶乳毛鬃垫

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
丁苯胶乳(干)	100	ZnO	5.0
二甲基油酸酯	1.5	硫磺	3.0
二甲基酪素氨溶液	1.5	促进剂 TT	1.5
防老剂	1.0	促进剂 EZ	1.0

(3) 氯丁胶乳毛鬃垫

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁胶乳(干)	100	防老剂	1.0
烷基磺酸钠(As)	0.5	陶土	10
ZnO	15	促进剂 TP	4.0
硫磺	0.75		

硫化条件 120℃ × 20 ~ 30 min。

(4) 羧基丁腈胶乳毛鬃垫

配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
羧基丁腈胶乳(干)	100	胶体硫磺	1.0
烷基磺酸钠(As)	2.0	促进剂 EZ	0.9
ZnO	5.0	促进剂 ZPO	0.6

7. 胶乳胶布雨衣

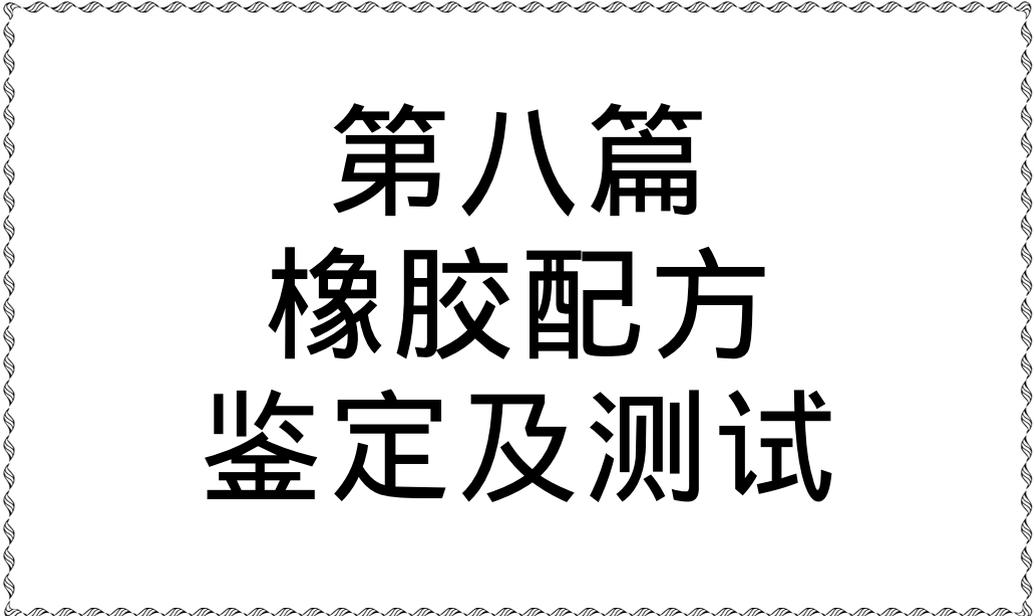
配方 1

组分	用量/g	组分	用量/g
天然胶乳(干)	100	石蜡	0.4
硫磺	1.5	填充料	5.0
ZnO	0.5	总固体含量	59% ~ 60%

组分	用量/g	组分	用量/g
促进剂 TT	1.2	氮含量	0.5 以下%
防老剂 D	1.5	浮胶厚度	0.5~0.52mm
酪素	0.4	刮胶次数	18~24
KOH	0.2	干燥温度	40~50℃

配方 2

组分	用量/g	组分	用量/g
氯丁胶乳 571(干)	100	硬质陶土	0~10
ZnO	15	增稠剂	适量
促进剂 TT	1~2	烷基磺酸钠	1~2
促进剂 TP	1~2	颜料	适量
硫代双叔丁基间甲酚	2.0	总固体含量	48.7%



第八篇 橡胶配方 鉴定及测试

第一章 未硫化橡胶加工性能的试验

第一节 配合剂在混炼胶中分散度的检测

橡胶配方中各种原材料在混炼胶中是否分散均匀,一直是橡胶工艺技术人员所关注的问题,特别是炭黑的分散自1930年以来,先后提出了许多方法,其中一些方法已臻实用化。分散度测定方法,可分为直接测定法和间接测定法两种。

1. 直接测定分散度的方法

以撕裂、拉伸、切割等方式制得胶料的新鲜表面,再借助仪器或肉眼来观察表面测定分散度,或者对胶料超薄切片,进行内部结构的观察以测定分散度。分散度的直接测定法有:①ASTM(美国材料试验协会)D2663标准(A法——肉眼判断法和B法——凝聚块计数法);②显微照相法(GB 6030、R-S法);③采用分视野反射光显微镜的分散度计;④汞针式表面粗糙度测定仪。

2. 间接测定分散度的方法

间接法是使用特定的仪器,对试样进行某些物理性能的测定。其测定结果与直接测定分散度结果相对照,从而得到胶料的分散度。方法有电阻法或电导法、超声波法、微波法以及精确相对密度测定法等。

第二节 生胶、混炼胶的流变性

影响橡胶加工性能的流变性质主要是胶料的粘度和弹性,因此理解橡胶的流变性能,

掌握其试验方法,对评价和研究橡胶的加工性能,了解橡胶分子的结构参数、配方设计、加工工艺条件等与加工性能之间的关系都有十分重要的意义。

1. 可塑度的测试

这是采用压缩的方式测定胶料流动性大小的一种试验方法。常用的仪器有威廉姆塑性计、德弗塑性计、快速塑性计三种,主要用于工厂快检。上述三类塑性计中以快速塑性计较为先进,其全部测试仅需 40s,比威氏塑性计提高效率 9 倍,可适应工艺高速化的需要。快速塑性值按 GB 3510 规定的方法测定。用快速塑性计除测定快速塑性值外,还可测定塑性保持指数,用以衡量天然橡胶的耐老化性能——指数高,说明耐老化性能好。它是目前测定天然橡胶耐老化性能最快速且灵敏的方法,通过它可快速鉴定天然橡胶的质量,用于生产控制。塑性保持指数的计算公式如下:

$$\text{PRI} = \frac{P_t}{P_0} \times 100$$

式中 PRI——塑性保持指数;

P_t 3 个老化试样 30min 后快速塑性值中值;

P_0 3 个试样老化前的快速塑性值中值。

2. 门尼粘度的测试

这是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。门尼粘度用 ML_{1+4}^{100} 表示:其中 M 为门尼粘度值;l 为大转子;l 表示预热时间为 1min ;4 表示转子转动时间为 4min ;100 为试验温度(°C)。试验的仪器采用单速或变速的门尼粘度计。目前门尼粘度计已广泛用于橡胶工业的科学研究和工艺控制,门尼粘度已成为各种橡胶和胶料的重要指标。与压缩型的塑性计相比,门尼粘度的切变速率高更接近实际工艺条件,而且试样简单、测试的精确度较好,并可自动记录、打印和绘图。

3. 门尼焦烧的测试

用门尼粘度计测定门尼焦烧时间和硫化指数。在一定的交联密度范围内,交联密度随硫化时间增加而增大,同时胶料的粘度也随之升高,因此可用门尼粘度值变化的情况来反映胶料早期硫化的情况。国家标准(GB 1233)规定:当用大转子转动的门尼粘度值下降

到最低点后再转入上升 5 个门尼粘度值所对应的时间 ,即为焦烧时间(t_5)。从最低门尼粘度值上升 35 个门尼粘度值的时间为 t_{35} ,见图 1-2。

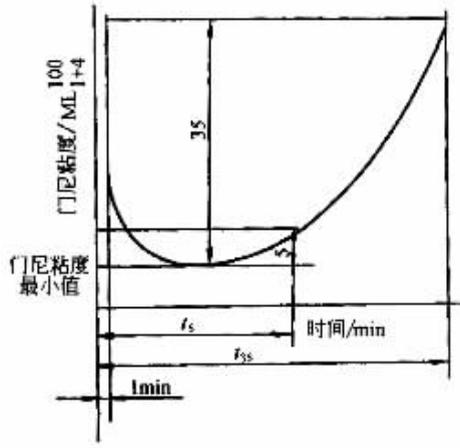


图 1-2 粘度-时间关系曲线

硫化指数 $\Delta t_{30} = t_{35} - t_5$ (用大转子试验时)

硫化指数可以表征硫化速度。硫化指数小，表示硫化速度快；硫化指数大，则表示硫化速度慢。

4. 应力松弛加工性能试验

可作为塑性计与门尼粘度测试结果的补充。这种试验能测定应力松弛，还能测定弹性复原性。因为橡胶加工都与“弹性记忆”或松弛效应有关，所以用应力松弛加工性能试验机，对进一步了解胶料的工艺性能、正确地评估胶料加工性能更为有利。常用的仪器有压缩型应力松弛加工性能试验机、锥形转子应力松弛加工性能试验机、动态应力松弛试验机等。

5. 流变性和口型膨胀等的测试

采用毛细管压出的方法测量胶料的粘度与切变速率、切变应力、温度的关系，试验材料膨胀系数等。通过试验可以测定聚合物或胶料的表观粘度、剪切应力、剪切速率、口型膨胀、“熔体断裂”、应力松弛及焦烧等性能，对了解和评价胶料的加工性能十分重要。常用的仪器有，高化氏流动性测定仪、各种类型的毛细管流变仪等。

6. 胶料加工综合性能的测试

用同一种仪器可以测出胶料多方面的工艺性能，如密炼机混炼时的转矩—时间曲线，

用该曲线和由密炼机得到的功率 - 时间曲线,通过功率积分仪可求得单元功。单元功与混炼工艺中的门尼粘度、炭黑分散以及结合胶等性能有一定的相关性,已被作为表征橡胶混炼加工性能的有用参数。采用单元功原理绘制的混炼工艺轮廓图,可将试验室的混炼工艺参数扩大应用到生产中。还可以测定焦烧时间、硫化速率,进行压出试验等。布拉本达(Brabender)塑性仪,是这类测试仪器中的典型代表。

7. 胶料硫化特性的测试

橡胶在硫化过程中的全部性能变化,可用硫化仪连续、迅速、精确地测出。通过硫化仪可以了解整个硫化历程和胶料在硫化过程中的主要特性参数,如初始粘度、焦烧时间、正硫化时间、硫化速度、硫化平坦期、过硫化状态(返原情况)以及达到某一硫化程度所需要的时间等,还能直观地描绘出整个硫化过程的硫化曲线,因而是橡胶工业中科研与生产均不可缺少的测试手段。目前硫化仪的型号很多,大体上可分为有转子硫化仪和无转子硫化仪两种,目前的发展趋势是由有转子硫化仪向无转子硫化仪转变。因为有转子硫化仪的试样体积大、耗胶多,转子本身不能加热,试样温度达到稳定所需的时间长;另外转子与胶料产生的摩擦力也计入了胶料的剪切模量之中,这就降低了数据的重现性水平,因此目前各生产硫化仪的主要公司都推出了无转子硫化仪,其中的佼佼者仍然是美国孟山都(Mosanto)公司的 Mosanto 2000 型。

第二章 硫化橡胶性能的测试

第一节 硫化橡胶力学性能测试

1. 硫化橡胶拉伸性能测试

橡胶的拉伸性能,通常是指“拉伸强度”、“定伸应力”、“定应力伸长率”、“扯断伸长率”、“扯断永久变形”。这些性能都属橡胶材料最基本的力学性能,是鉴定硫化胶物理性能的重要项目。

(1) 拉伸强度 试样拉伸至断裂时的最大拉伸应力。拉伸应力为试样拉伸时产生的应力,其值为所施加的力与试样的初始横截面积之比。

拉伸强度的计算公式如下:

$$T_B = \frac{P}{bh}$$

式中 T_B ——拉伸强度,MPa;

P ——试样拉断时所受的力,N;

b ——试验前试样工作部分宽度,mm;

h ——试验前试样工作部分厚度,mm。

(2) 定伸应力 拉伸试样时,试样工作部分(标距)拉伸至给定伸长时的拉伸应力。一般测定伸长为100%、200%、300%、500%时的定伸应力。其计算公式和单位与拉伸强度相同。

(3) 扯断伸长率 试样扯断时伸长部分与原长之比的百分数。其计算公式如下:

$$E_B = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

式中 E_B ——扯断伸长率, %;

L_0 ——试验前试样工作部分标距, mm;

L ——试样扯断时的标距, mm。

(4) 扯断永久变形 试样拉伸至断裂后, 标距伸长变形不可恢复的长度与原长之比的百分数。

$$H_d = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100$$

式中 H_d ——扯断永久变形, %;

L_0 ——试验前试样初始标距, mm;

L_1 ——试样扯断后停放 3min 对起来的标距, mm。

拉伸性能试验是在拉力试验机上进行, 试验方法按 GB 528。拉力试验机常用的有摆锤式拉力试验机和电子拉力试验机两种。前者的测定伸长率装置是由人工控制, 既费力、费时, 测试的误差又比较大, 而电子拉力机则采用了非接触式的光学测伸长计、红外线非接触式伸长计。此外, 电子拉力机还设有操作控制台、数据记录显示装置、打印装置和计算机, 不仅提高了测试精度, 而且有效地提高了工作效率。因此从发展的趋势看来, 将来摆锤式机械拉力机必将被电子拉力机或更先进的拉力机所取代, 如最近几年出现的二轴拉力试验机、高速拉力机和自动化拉力试验机等。

2. 撕裂强度的测试

撕裂强度是试样被撕裂时单位厚度所承受的负荷。国际上关于撕裂试验的方法很多, 试样形状也不同。我国采用的撕裂试验方法有两种, 即直角型撕裂试验和圆弧型撕裂试验。前者是把直角型试样在拉力机上以一定的速度连续拉伸到撕断时单位厚度所承受的负荷; 后者是在圆弧型试样上割一定深度的口, 将试样夹在拉力试验机上, 以一定速度连续拉伸到撕断时单位厚度所承受的负荷。撕裂强度按下列公式计算:

$$\varphi = \frac{P}{h}$$

式中 φ ——撕裂强度, kN·m⁻¹ (1kg/cm = 0.981kN/m);

P ——试样撕裂时的最高负荷, N;

h ——试样厚度, cm 。

撕裂试验也是在拉力试验机上进行。

3. 硫化橡胶硬度的测试

橡胶硬度试验是测定橡胶试样在外力作用下,抵抗外力压入的能力。目前世界上普遍采用两种硬度:一种是邵尔硬度,另一种是国际橡胶硬度(IRHD)。邵尔硬度在我国应用最为广泛,它分为邵尔 A 型(测量软质橡胶硬度)、邵尔 C 型(测量半硬质橡胶硬度)和邵尔 D 型(测量硬质橡胶硬度)。一般橡胶制品都采用邵尔 A 硬度计测量硬度。由于这种硬度计属于弹簧式结构,弹簧力的校正不准、弹簧疲劳、压针磨损以及试样厚度的影响等,均可能造成较大的试验误差。而国际硬度属于定负荷式结构,它的测量精度高、稳定性好,特别是微型硬度计不受试样形状和厚度的影响,可直接从产品上取样进行测试,使用起来十分方便。测量的硬度范围为 30~95 IRHD 的硫化胶。国际橡胶硬度(IRHD)和邵尔 A 硬度的相关性较好,两者的硬度值基本相同。除上述两种常用的硬度试验之外,还有赵氏硬度、邵坡尔硬度以及专门用于测量微孔海绵橡胶的硬度。

4. 压缩变形的测试

压缩变形试验,包括恒定形变压缩永久变形试验和静压缩试验。通过压缩永久变形试验,可以判断硫化胶的硫化状态,了解制品抵抗静压缩应力和剪切应力的能力。该测试项目是某些橡胶密封制品的关键性指标。其试验方法按 GB 1683。压缩永久变形按下列公式计算:

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

式中 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 。

静压缩试验在拉力试验机上进行,其试验方法按 GB 1684。

5. 有效弹性和滞后损失的测试

硫化橡胶伸张时的有效弹性是,将试样在拉力机上拉伸到一定长度,测量试样收缩时

恢复的功同伸长时所消耗的功之比的百分数。滞后损失是测量试样伸长后收缩时所损失的功与伸长时所消耗的功之比的百分数。

若将橡胶试样在拉力机上以一定的速度拉伸(不使其拉断),然后以相同的速度使其回缩,则拉伸与回缩的负荷—伸长曲线(ABC与CDE)并不重合,如图1-3所示。用求积仪得出ABCFFA的面积表示试样拉伸时所消耗的功(F_1),以ED-CFE的面积表示试样收缩时恢复的功(F_2),则有效弹性用下式计算:

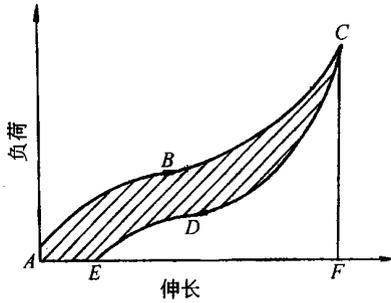


图1-3 拉伸与回缩的负荷—伸长曲线

$$\eta_k = \frac{F_2}{F_1} \times 100$$

式中 η_k ——有效弹性, %;

F_1 ——试样拉伸时所消耗的功,以ABCFFA的面积表示;

F_2 ——试样收缩时恢复的功,以EDCFE的面积表示。

滞后损失的计算公式为:

$$H_k = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \times 100$$

式中 H_k ——滞后损失, %;

F_1 ——试样拉伸时所消耗的功,以ABCFFA的面积表示;

F_2 ——试样收缩时恢复的功,以EDCFE的面积表示。

F_1 与 F_2 之差(以ABCDEA的面积表示)即是试样伸长后再收缩时所损失的功。试验所用的仪器是拉力试验机,试验方法按GB 1686。

6. 硫化橡胶摩擦与磨损性能测试

橡胶的摩擦与磨耗性能,是橡胶制品特别是动态条件下使用的橡胶制品极为重要的技术指标,它与某些制品(如轮胎、输送带、胶鞋、动态密封件等)的使用性能、可靠性、安全性和使用寿命都有密切的关系。因此,橡胶的摩擦与磨耗,尤其是磨耗性能及其测试,对橡胶配方设计是至关重要的。

(1)橡胶的摩擦及测试 橡胶的摩擦比其他工程材料都复杂得多,其影响因素很多,除温度、压力、速度、表面状态、橡胶弹性模量等因素之外,还涉及到许多橡胶微观结构方面的问题,诸如橡胶大分子的拉伸、破坏、松弛、力学损耗等。因此,其测试相当困难,至今也没有列入标准。摩擦性能的测试,主要是测定摩擦系数,使用的仪器有恒牵引力式摩擦仪、恒速式往复运动摩擦仪、恒速式旋转运动摩擦仪、摆式摩擦仪等。

(2)橡胶磨耗的测试 磨耗是橡胶表面在各种复杂因素的综合作用下,受摩擦力的作用而发生微观破损和宏观脱落的现象。磨耗试验所用的仪器种类很多,其中比较重要的有以下5种。

①阿克隆磨耗试验机:这是我国目前应用最为广泛的一种橡胶磨耗试验机,试验按 GB 1689 进行。试样的磨耗体积按下式计算:

$$V = \frac{g_1 - g_2}{\rho}$$

式中 V ——试样磨耗体积, cm^3 (1.61km)₋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, $g \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

试验结果也可以用耐磨耗指数(RAI)表征:

$\text{RAI} = S/T \times 100$ 式中 S ——参比配方(基础配方)试样的磨耗体积;

T ——试验配方试样在相同里程中的磨耗体积。

②邵坡尔磨耗试验机 邵坡尔磨耗试验机又叫 DIN 磨耗试验机。1985年,国际标准化组织(ISO)已决定推荐使用该机的试验方法为国际标准(ISO 4649)。我国也以旋转辊筒式磨耗机法制定了国家标准(GB 9867)。该试验机是使试样与固定在旋转辊筒上的砂布(经校正的一定级别的砂布)进行摩擦而产生磨耗。试验结果用耐磨耗指数和相对体积磨

耗量(ΔV)表示。

③格拉西里磨耗试验机:该机曾被 ISO 和 ASTM 采纳作为标准试验机,在国际上曾风行一时,现已废止,目前只有少数几个国家列入本国标准。其主要方法是把试样压在试验机的回转摩擦面(砂纸或砂布)上进行摩擦,测量在一定转数的消耗单位功的试样耐磨性和摩擦系数。

④皮克磨耗试验机:皮克磨耗试验机的特点是采用了两把具有特定形状和锐利程度又相互平行的碳化钨合金刀,在固定负荷作用下,来刮擦、划割以一定速度旋转着的橡胶试样,测定在规定时间内试样磨耗的质量。该机适用于软质硫化橡胶耐磨性的测定,和轮胎胎面胶磨耗的相关性较好,能较好地反映出轮胎在不良路面行驶中的磨耗情况。

⑤GHK 磨耗试验机:该机是中国自行研制的磨耗试验机,能自动控制传送率和滑动率,试验精度较高,可以进行各种胶料的磨耗试验。试验结果和阿克隆磨耗一样,用磨耗体积和耐磨耗指数表示。

除上述 5 种之外,还有 MNP-1 磨耗试验机、邓录普磨耗试验机、台伯尔(Taber)磨耗试验机、刮刀式磨耗试验机以及 NBS 磨耗试验机等。

7. 疲劳性能的测试

疲劳试验就是在实验室模拟橡胶制品在使用过程中的主要使用条件,从而定量的测出该制品的耐疲劳性能。疲劳试验结果常以疲劳寿命表征。疲劳试验可分为:压缩屈挠试验、屈挠疲劳试验、伸张疲劳试验和回转疲劳试验。

(1)压缩屈挠试验 是以一定的频率和变形幅度,反复压缩试样,测定其生热、变形和疲劳寿命等性能。试验仪器有两种:定负荷压缩屈挠机(固特里奇式),试验按 GB 1687 进行;定变形压缩疲劳试验机,试验按 GB 5602 进行。

(2)屈挠龟裂试验 测定橡胶由于多次屈挠而产生裂口时的屈挠次数,或用橡胶割口扩展法测定一定屈挠次数时割口的扩展长度。常用测试仪器是德墨西亚屈挠试验机。试验方法按 HG4-836 和 HG 4-837。

(3)回转屈挠疲劳试验 所用的回转疲劳试验机可以两向坐标轴施力,即试样不仅轴向受力,而且还有与轴向垂直的作用力,更接近某些橡胶制品真实受力情况。此外,这种试验机不仅能作定应力屈挠试验,而且还能进行定变形屈挠试验。上述特点是固特里奇

压缩屈挠试验机所没有的。

第二节 硫化橡胶老化性能测试

1. 自然老化试验

自然老化试验是利用自然环境条件进行的试验,目的是了解橡胶在自然气候条件下的老化规律,以此评估橡胶制品的耐候性和贮存寿命。试验方法有大气静态老化(露天暴露试验)、动态大气老化试验、大气加速老化试验、自然贮存老化试验等。使用的仪器设备是暴露架、动态老化试验机(动态大气暴露架)、加速大气老化试验机、自然贮存试验室等。

2. 热空气老化试验

在常压、高温的热空气中,试样经过一定的时间,测量其物理性能的变化,以此来衡量橡胶的热稳定性和防老剂的防护效能等。试验的仪器有各种类型的热空气老化箱,试验方法按 GB 3512。这是最常用的老化试验方法。

3. 吸氧老化试验

测量试样在密闭的吸氧仪中的吸氧诱导期和吸氧速度,用以评价橡胶的热氧老化性能,研究氧化过程的动力学、氧化反应的特征,以及评价防老剂的防护效果、选择其最佳用量等。试验设备有静态体积法氧吸收装置、静态压力法氧吸收装置。

4. 臭氧老化试验

在有臭氧存在的条件下,研究臭氧对橡胶的作用规律,鉴定和评价橡胶的抗臭氧老化性能和抗臭氧剂的防护效能。试验的仪器有各种形式的臭氧老化试验箱,例如国产的 XLB 型、日本的 OMS - LVCR 和 OMS - IVCR 系列、英国的 PC - C5 型和德国的 VOK 型等。试验方法按 GB 7762(硫化橡胶耐臭氧老化试验 静态拉伸试验法);在 ISO 1432 中还规定了动态拉伸臭氧老化试验。

5. 人工天候老化试验

模拟和强化大气中的太阳光、热、雨水、湿度等因素以求在短时间内获得近似于实际大气老化的试验结果。目前常用的人工天候老化箱有氙灯型、阳光碳弧型和紫外线碳弧

型。

6. 湿热老化试验

测量在有湿度因素作用下的热氧老化,用以评价橡胶制品在湿热条件下的耐老化性能,还可用来推算贮存期和使用期的研究。试验仪器有各种规格型号的湿热老化试验箱,如 DL 型、Dr 型、RH 型、WS 型、LH 型、SRB 型和 PR 型。

7. 光臭氧老化试验

这是在物理因素和化学因素联合作用下的老化试验,比臭氧老化具有更好的模拟性,更能确切反映出橡胶在大气条件下的老化情况。试验仪器有装有石英水银灯、氙灯、钨灯等人工光源的臭氧老化箱。

第三节 硫化橡胶低温性能测试

1 目前常用的低温试验方法有如下几种。

1. 脆性温度试验

通过试样在低温下冲击断裂时的温度,了解材料的耐低温性能。试验的仪器有 XCW-A 型多试样脆性温度测定仪、单试样脆性温度测定仪。试验方法分别按 HG 4-841 和 GB 1682。

2. 耐寒系数试验

通过冷冻前后试样的弹性减少或硬度增加的程度,衡量硫化橡胶耐寒性的优劣。测量的仪器有拉伸耐寒系数测定仪、压缩耐寒系数测定仪。试验方法分别按 GB 6035 和 GB 6034。

3. 吉门扭转试验

又称低温刚性的测定,是通过测定橡胶试样在不同温度时的扭转角度,计算其扭转模量的变化,用以衡量橡胶在低温下刚度增加的程度。试验的仪器是吉门扭转仪。试验方法按 GB 6036。

4. 玻璃化温度的测试

橡胶由玻璃态向高弹态转变时,许多物理性能,如弹性模量、膨胀系数、比热容、密度等,都会发生突变,因而利用这些性能的突变来测定玻璃化温度。它能表征橡胶材料的极限使用温度(最低工作温度)。试验的仪器有温度-形变曲线测定仪、膨胀计、差热分析仪、动态模量仪等。

5. 温度-回缩试验

又称 TR 试验。通过温度-回缩的方法,可以了解胶料在低温下的粘弹性能,比较不同配方的硫化胶在低温应变下的结晶趋势等重要的低温性能数据,是测定硫化橡胶低温特性的重要方法之一。使用的仪器是 TR 测试仪。试验按 GB 7758 进行。

第四节 硫化橡胶粘弹性能试验

1. 静态粘弹性能试验

(1)冲击弹性(回弹性)是描述橡胶在变形时,特别是在冲击变形时,保持其机械能的一个指标。机械能损失小的橡胶回弹性大,反之回弹性则小。常用的仪器有冲击弹性试验机,试验按 GB1681 进行。

(2)蠕变 对橡胶试样施加一恒定的力,试样的形变随时间增加而逐渐增大,反映胶料塑性变形的大小。测试的仪器有压缩型蠕变试验仪、拉伸型蠕变试验仪和剪切型蠕变试验仪。试验方法可参考 ISO/DIS 8013。

(3)应力松弛试验 试样在固定的应变条件下,应力随时间增加而逐渐减小。通过应力松弛试验可以测定某些橡胶密封制品的密封效能、评价橡胶材料的耐老化性能、估算产品的使用寿命等。试验仪器有压缩应力松弛仪、拉伸应力松弛仪。试验方法可参照 GB1685、ISO 3384(压缩应力松弛试验),以及 GB 9871、ISO 6914(拉伸应力松弛试验)。

2. 动态粘-弹性能试验

测定橡胶试样在周期性外力作用下,动态模量、阻尼($\tan\delta$)的大小。它更能反映产品的使用性能,是一种最有效的粘-弹性试验。其测试结果可直接用作工程参数。测试仪器有杨子尼机械示波器、扭摆试验机、劳利动态试验机、动态模量仪、粘弹谱仪等。动态粘

弹性试验的一般要求以及弹性剪切模量(G')、损耗剪切模量(G'')、复数剪切模量(G^*)、损耗因子($\tan\delta$)等,试验结果的计算按 GB 9870 进行。

第五节 硫化橡胶热性能试验

1. 导热系数的测试

测量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,用以了解材料的热传导特性。测试仪器有导热系数测定仪。试验可参照 GB 11205 进行。

2. 比热容的测试

测量单位质量的硫化橡胶,温度上升 1℃所需的热量,即单位质量的热容量。试验的仪器有滴落式量热器、差热分析仪(DTA)、差示扫描量热器(DSC)、热重分析仪(TGA)和热机械分析仪(TMA)等。

3. 线膨胀系数的测试

测量温度每升高 1℃时,每厘米橡胶试样伸长的长度,即线膨胀系数。测试的仪器有立式膨胀计和卧式膨胀计。

4. 分解温度的测试

测量橡胶在受热情况下,大分子裂解时的温度。可用以衡量使用温度的上限,测试仪器主要是热失重仪。

5. 耐热性能的测试

(1)马丁耐热性试验 在等速升温环境中,在一定的静弯曲力矩作用下,达到一定的弯曲变形时的温度,为马丁耐热温度。该试验适用于硬质橡胶。试验仪器有马丁耐热试验仪。试验按 GB 1699 进行。

(2)维卡耐热性试验 在等速升温的恒温箱中,用断面为 1mm²的圆柱形钢针和试样表面接触,测量在一定负荷下钢针压入试样深度达 1mm 时的温度。测试仪器是维卡耐热试验仪。试验按 GB 1633 进行。该试验仅适用于大多数热塑性塑料。

6. 耐燃烧性能的测试

测量橡胶的燃烧速度、燃烧时间、燃烧失重率等,表征材料的难燃程度和阻燃性。测试的仪器有氧指数仪、水平燃烧和垂直燃烧试验装置、发烟量和烟浓度测定仪等。目前常用的是氧指数仪,其试验按 GB 10707 进行。

第六节 硫化橡胶电性能试验

1. 绝缘电阻率的测试

通过测量硫化橡胶的体积电阻系数和表面电阻系数来评估其绝缘性能。测试仪器有检流计测试仪和高阻仪。试验方法见 GB1692。

2. 介电常数和介质损耗角正切的测试

通过介电常数可以了解橡胶在单位电场中单位体积内积蓄的静电能量的大小。通过介质损耗角正切可以了解橡胶在电场作用下,单位时间内消耗的能量。测试的仪器采用工频高压电桥测试仪、音频电容电桥测试仪和高频介质损耗测试仪等。

3. 击穿电压强度的测试

橡胶试样在某一电压作用下被击穿时的电压值,称为击穿电压。击穿电压与试样厚度之比,叫击穿电压强度。该试验可为电力工程选用绝缘材料时提供可靠的依据。试验的仪器是高压击穿测试仪,如 JC-5A 型自动高压击穿测试仪。

4. 导电性和抗静电性的测试

测量具有导电或抗静电性能的硫化橡胶试样的体积电阻率,适用于电阻率小于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的胶料。试验方法分为有压法和无压法两种。有压法按 GB 2439 测试,电阻率按下列公式计算:

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

式中 ρ ——电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$;

S ——试样断面积 cm^2 ;

b ——试样宽度 cm ;

d ——试样厚度 cm ;

L ——电压电极两刃口的距离, cm ;

R ——电阻值, Ω , $R = \frac{U}{I}$;

U ——电压电极两刃口间电压, V ;

I ——电流计的读数, A 。

无压法采用 YDS-1 型无压法导电橡胶电阻率测试仪,这是我国研制的一种较为先进的仪器。其优点是试样在电极接触上不需要施加压力,能做到接触稳定、不必加温,而且用半导体集成运算器制作高输入阻抗的电势测量部分,可以直接读出电阻率真实值。

第七节 硫化橡胶的扩散和渗透性能试验

1. 透气性能的测试

测量在标准温度和标准压力状态下,气体在橡胶中的透过率。其值等于在单位压差和一定温度下,通过单位体积硫化橡胶两相对面气流的体积速率。通过透气率来表征橡胶的透气性。测试方法有恒容法(GB 7755)和恒压法(GB 7756)。测试仪器有恒容法透气仪和恒压法透气仪等。

2. 透湿性和透水性的测试

通过测量透湿系数、透湿量、透水系数和透水量了解橡胶的透湿性和透水性。测试仪器有重量法透湿杯或透水杯、静水压法透水性测试仪。试验可参照 GB 1037、HG4-857 或 ISO 1402 进行。

3. 真空放气率的测试

在真空环境中,溶解在橡胶内部的气体和胶料内的可挥发成分,会不断的向真空放出。测量橡胶在真空中的放气率,对在真空系统中使用的橡胶制品的可靠性具有重要意义,可为其提供必要的工程参数。测试仪器有真空放气率测量仪等。

第八节 硫化橡胶耐介质性能试验

许多橡胶制品在使用过程中要接触各种介质。为了了解橡胶制品在使用条件下的耐介质性能,必须进行介质试验,它对配方设计人员选择胶种和配合剂,考核和控制产品质量都有重要意义。

1. 耐液体试验

耐液体试验中的液体包括石油基的各种烃类油、有机溶剂、合成的酯类油以及无机酸、碱、盐溶液等化学药品。在耐介质试验中,绝大多数属于耐液体试验。耐液体试验的主要内容,是测量橡胶试样经液体浸泡前、后的质量、体积变化百分率和性能(拉伸性能和硬度等)变化百分率。试验按 GB 1690 进行。

2. 耐粘性介质、蒸气介质、特种介质试验

粘性介质主要指凡士林及各润滑酯类,蒸气介质指油、水及其他化学药品的蒸气,特种介质指那些腐蚀性极强的介质。试验方法参照 GB 1690 进行。

第九节 硫化橡胶粘接性能试验

在粘接性能试验中,主要是测定橡胶与金属、橡胶与帘线、钢丝、橡胶与织物的粘附强度。

1. 橡胶与金属的粘接性能试验

测定橡胶与金属的粘附强度,主要有以下三种方法:

(1)橡胶与金属粘合强度的测试 在试样的粘合面上施加均匀、垂直的拉力,测定试样破坏时单位粘接面积上的最大拉力,即为橡胶与金属的粘合强度。试验仪器为拉力试验机。试验按 GB11211 进行。

(2)橡胶与金属粘接的剪切强度试验 在试样的粘接面上施加剪切力,测定试样剪切破坏时的单位粘接面积上的最大剪切力,即为橡胶与金属粘接的剪切强度。试验仪器为

拉力试验机。试验按 HG 4-853 进行。

(3) 橡胶与金属粘接的剥离强度试验 剥离强度是指试样剥离时,单位粘接宽度上所承受的剥离力。根据被粘材料及剥离角度的不同,常用以下三种剥离试验:①U型剥离试验(按 HG 4-854 试验);②L型剥离试验(按 ISO 831 试验);③T型剥离试验(按 ASTM D1876 试验)。上述试验均在拉力试验机上进行。

2. 橡胶与帘线、钢丝的粘接性能试验

(1) 橡胶与织物帘线粘着强度的测试(H抽出法) 将帘线两端按规定长度埋入橡胶中,测定单根帘线从硫化胶块中抽出时所需的力。试验用 H 抽出夹具,在拉力试验机上按 GB 2942 进行。

(2) 橡胶与单根钢丝粘合强度的测试(抽出法) 将钢丝按规定尺寸包埋在硫化橡胶块中,在拉力试验机上测定每根钢丝沿其轴向从胶块中抽出时所需的力。试验时需用专门的单根钢丝抽出夹持器。试验按 GB 3513 进行。

3. 硫化橡胶与织物粘着强度的测试

剥离粘附强度试验。用一定宽度的试样,测量粘接层被剥离时所需的力。试验在拉力试验机上,按 GB 532 进行。

第三章 橡胶测试的一般要求

第一节 试样制备

配方设计需经多次试验、筛选。试验前必须制出标准的试样,而硫化橡胶试样又是通过配料、混炼、模压硫化等工艺过程而制成的。如上述工艺过程控制不当,往往会给试验造成很大的误差,影响试验结果的准确性,甚至使整个试验失败。因此在实验室制备试样时,要有一个标准的操作程序,以便尽可能地减少试验变动性的来源,把试验误差控制在一定的范围内。

1. 配料

在 ISO 2393 和 GB 6038 中均规定了试验室用开炼机的标准尺寸为 $\varphi 150\text{mm} \times 300\text{mm}$ 。其标准混炼容量(一次装胶量)应是基本配方的 4 倍,最小容量为生胶 200g。其原则是调整适当的辊距和挡胶板距离,使混炼胶在混炼时在辊筒之间保持适量的余胶(堆积胶)。

所用的各种原材料应检验分析,符合国家标准规定。对某些固体块状配合剂如酚醛树脂、固体古马隆等,应粉碎、过筛。对某些容易吸潮的配合剂如氧化镁、尼龙树脂等,应进行干燥处理。对有粒径要求的配合剂,应过筛控制。各种原材料应按规定的条件贮存,大小药容器排列整齐、有序,标记清楚。

试验室用的天平、台秤,必须定期校正,确保称量准确无误。配料时橡胶和炭黑的称量应精确到 1g,促进剂精确到 0.02g,硫黄、氧化锌和硬脂酸精确到 0.1g;其他组分精确到 $\pm 0.01\text{g}$ 。

2. 混炼

试验室用 $\varphi 50\text{mm} \times 300\text{mm}$ 开炼机的标准速比是 1:1.4,前辊转速为 $(24 \pm 1)\text{r}/\text{min}$ 。炼

胶机的辊温、辊距、挡胶板距离均应能调节。辊温应控制在规定的辊温的 $\pm 5\text{C}$ 范围内。在 GB 6038 中,还规定了一个测定两辊筒间距精确至 $\pm 0.01\text{mm}$ 的简单程序。

加药顺序对混炼胶质量有很大的影响。试验室混炼时应根据配方、原材料特点,制定合理的加药顺序。一般常规的加药顺序为:生胶(或塑炼胶)→共混高聚物→小药(氧化锌、硬脂酸、促进剂、防老剂等)→大料(炭黑及其他填充剂)→液体软化剂、增塑剂→硫化剂。

混炼的操作方法也是影响混炼胶质量的重要因素。混炼过程中最主要的操作方法是捣胶和薄通。捣胶通常采用 $3/4$ 割刀,其操作方法是:由右向左或由左向右,割下包辊胶宽度的 $3/4$,待辊上的积胶全部通过辊距时,将割下的胶推向辊筒的左边或右边。如此左右往返切割,左右切割一次为一刀。割刀时应两边交替进行,两次连续割刀之间的允许间隔时间为 20s 。当辊筒之间的堆积胶上有粉料时,不应割刀,散落在托盘上的原材料应全部收集起来并加入混炼胶中。薄通打包是保证配合剂均匀分散的重要操作步骤,应按规定的辊距和次数进行。

混炼完成后按规定的厚度下片,同时进行称重检查。混炼后胶料的质量和配方总量之差(损耗):ISO 2393 规定无填料的混炼胶为 0.3% ;有填料的混炼胶为 0.6% 。在 GB 6038 中,则规定混炼后的胶料质量与配方总量的差别不得大于 $\pm 1.0\%$ 。

3. 试样毛坯

混炼胶的停放条件和停放时间也会影响硫化胶的性能,因此标准中规定混炼后的胶料要停放在阴暗和干燥的环境中,硫化前的停放时间为 $2 \sim 24\text{h}$ 。

毛坯的形状和尺寸按照相应模腔形状和尺寸进行裁剪,并在毛坯上标出编号、压延方向和硫化条件。

毛坯质量按下列公式计算:

$$M = V \cdot r$$

式中 M ——毛坯质量 g ;

V ——模腔容积 cm^3 ;

r ——胶料密度 g/cm^3 (一般为 $1.05 \sim 1.10$)。

为了确保硫化时不缺胶,毛坯的实际用量应比计算量多 $5\% \sim 10\%$ 。

4. 模压硫化

应严格控制平板硫化机的压力、温度、平行度等参数,对模具型腔面积上施加的压强不得低于 3.5MPa。硫化机热板的温度分布应均匀,各点与中心加热点的最大波动温差不大于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$,GB6038 规定了热板温度分布的测定方法。当热板在 150E 及满压下闭合时,用软铅条检查,其平行度应在 0.25mm/m 之内。

ISO 2393 规定硫化温度的偏差不超过 $\pm 0.5t$;对模具的加压和卸压操作要尽可能的快。综上所述,只有严格控制设备、温度、压力和操作程序,才能制出合格的试样。

5. 试样的裁切

有些试验(如拉伸试验)的试样,需用专门的裁刀进行裁片。裁片时要求试样尺寸准确,特别是试样工作部分不能有任何缺陷和机械损伤。裁刀要有足够的刚度,而且要十分锋利,刀刃应平整、没有缺口,否则会在试样上留下缺陷。裁片时,胶片的厚度不能超过 4mm。用裁片机裁切试样时,裁刀的刃口只用中性肥皂水溶液或水作润滑剂。一次只能裁切一个试样,不准把胶片重叠一起裁切,而且必须一次裁断,不能重刀。

第二节 试样调节和试验条件

通常把试验之前的历程划分为贮存期和调节期。调节期是特指在即将试验之前,把试样停放到标准的温、湿度环境中所放置的时间,而贮存期指的是从试样硫化后到调节期之前的这一段停放时间。

(1)贮存期 ISO 1826 和 GB 2941 都作了如下规定:对于非产品试验(包括所有的物理性能试验),硫化与试验之间的时间间隔(贮存期),最短为 16h,最长是 4 周。比较试验应在相同的贮存期内进行。对于产品试验,在可能的情况下,贮存期不应超过 3 个月。在其他情况下,试验应在需方收到产品之日起的 2 个月内进行。

试样在贮存期间,必须防止受到高温和可能引起橡胶降解的有害物质(如臭氧、腐蚀性化学药品)的作用。贮存温度应在 $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间,相对湿度应低于 80%。不同配方的试样必须分别放置,以保证没有组分间的迁移。

(2)试样调节期 一般试验方法中,都规定了在试验之前将试样在标准环境下调节的

时间。当温度和湿度两者都需要控制时,试样应在标准的温度和标准的湿度下停放不少于 16h,即调节期至少为 16h。而只要求在标准温度下试验的试样,调节期不少于 30min。

在大多数的橡胶试验中,一般只控制温度,然而在某些情况下,例如电性能试验,湿度的控制则是必不可少的。厚试样欲达到完全的湿度平衡,需要几天甚至几个月的时间。加速老化试验后,试样的调节期应在 16h~6d 之间,因为老化后的试样,在 6d 之后会进一步加快老化。介质试验时,试样经液体浸润后,应立即进行试验。需要打磨的试样,试验应在打磨之后的 16~72h 时间间隔内进行。

2. 试验条件

(1) 试验室标准环境条件 标准温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;标准湿度为相对湿度 60%~70%。当只需控制试验温度时,标准温度仍为 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度为通常的环境湿度。亚热带地区可以在 $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下试验,但只能作内部控制质量的暂用温度,仲裁鉴定的标准温度必须是 $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 低温或高温试验时优先选用的温度:

- a. -70、-55、-40、-25、-10 $^{\circ}\text{C}$;
- b. 40、55、70、85、100、125 $^{\circ}\text{C}$;
- c. 150、175、200、225、250、275、300 $^{\circ}\text{C}$ 。

当试验温度在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,温度允差为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$;试验温度在 101~200 $^{\circ}\text{C}$ 时,温度允差为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$;试验温度超过 201 $^{\circ}\text{C}$ 时,温度允差为 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

第三节 试验数据的处理

标准中规定,拉伸性能、邵尔 A 硬度、冲击弹性、压缩应力松弛、硬质橡胶的抗拉强度和硬度的试验结果用中值表示。中值的求法是:把同一项试验的全部试验数据,按数值大小递增的顺序排列,若试验数据的个数为奇数,取中间的一个数据为中值,若试验数据的个数为偶数时,取中间两个数据的平均值为中值。

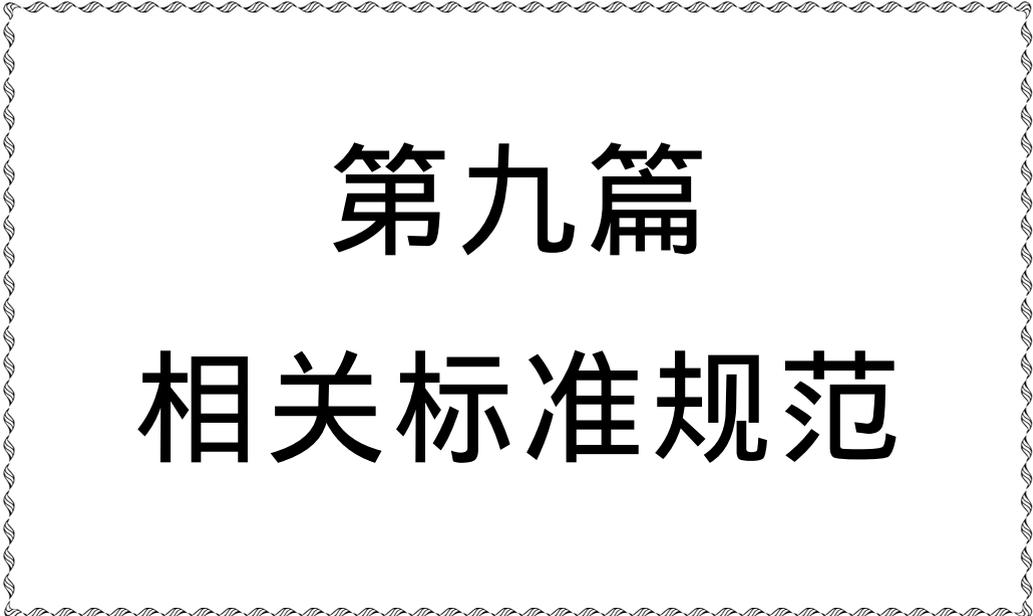
大多数试验结果用算术平均值表示。该算术平均值的求法是:先用同一项试验的全

第三章 橡胶测试的一般要求

部试验数据,计算出算术平均值。各试验数据对算术平均值的偏差,如超过表 1-20 规定的偏差时,则应把这个数据舍去,用剩下的数据重新计算出真正的算术平均值。

表 1-20 试验数据的取值方法和允许偏差

试 验 项 目	取值方法或 允许偏差	试 验 项 目	取值方法或 允许偏差
拉伸强度	中值	耐寒系数	± 10%
定伸应力	中值	阿克隆磨耗	± 10%
扯断伸长率	中值	格拉西里磨耗	± 10%
撕裂强度	15%	邵波尔磨耗	± 5%
邵尔 A 硬度	中值	耐介质(质量、体积变化率)	平均值
橡胶与织物的粘着强度	平均值	橡胶与金属粘合强度	± 10%
密度	± 1%	橡胶与金属剪切强度	± 15%
邵尔硬度	± 2.5%	橡胶与金属剥离强度	± 15%
赵氏硬度	± 5%	高温拉伸强度	± 10%
压缩永久变形	± 10%	硬质橡胶硬度	中值
压缩变形	± 5%	硬质胶耐热温度	± 2
恒定压缩永久变形	平均值	硬质胶抗折断强度	平均值
冲击弹性	中值	硬质胶拉伸强度	中值
压缩应力松弛	中值	硬质胶冲击强度	25%
压缩疲劳	± 5%		

A decorative border with a repeating wavy pattern surrounds the text.

第九篇

相关标准规范

橡胶输血胶管

GB 4491 - 2003

1 范围

本标准规定了输血胶管技术要求、试验方法、验收规则、包装、标志和贮存、运输。

本标准适用于天然胶乳制成的圆型输血、输液导管。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能的测定

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 2828—1987 逐批检查计数抽样程序及抽样表(适用于连续批的检查)

GB/T 3512—2001 橡胶热空气老化试验方法

GB 8369—1998(eqv ISO 11354:1998)一次性使用输血器

GB/T14233.1—1998 医用输液、输血、注射器具检验方法 第1部分:化学试验方法

GB/T14233.2—1993 医用输液、输血、注射器具检验方法 第2部分:生物试验方法

GB/T14831—1993 胶乳制品蒸汽老化试验方法

HG/T 2198—1991 硫化橡胶物理性能试验方法的一般要求

中华人民共和国药典 2000年版

3 原材料

输血胶管应使用对人体无害的天然胶乳,助剂的选用必须使产品符合本标准规定的

化学和生物试验要求。

4 技术要求

4.1 输血胶管的物理性能应符合表 1 规定。

表 1

项 目	老化前	老化后
		(70±2)°C (166±2)h 或 (100±2)°C (22±0.3)h
拉伸强度/MPa	≥ 21	16
扯断伸长率/%	≥ 700	500

4.2 输血胶管的规格应符合表 2 的规定。

表 2

mm

规格 内径×外径	内 径		壁 厚	
	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差
2×4	2.0	±0.2	.0	±0.2
3×5	3.0	±0.3	1.0	
4×6	4.0		1.0	
5×7	5.0		1.0	
6×9	6.0		1.5	

4.3 输血胶管浸出液的化学检验结果应符合表 3 要求。

表 3

项目	最高含量
硫	15.0×10^{-6}
砷	0.20×10^{-6}
锌	3.0×10^{-6}
重金属(以铅计)	10×10^{-6}
钙	10.0×10^{-6}
钡	不得检出

4.4 输血胶管耐蒸煮性：

按 GB/T 14831 规定蒸煮 5 次管壁不粘,并保持一定透明度。

4.5 输血胶管冲洗液的澄明度:

冲洗液按 5.5 检验应无色。无杂质纤维、无色点,允许有少量微小白点。

4.6 输血胶管冲洗液的 pH 变化值:

按 5.6 检验,冲洗前、后氯化钠注射液 pH 变化值不得超过 1.0。

4.7 输血胶管浸出液的生物性能检验应符合下列要求:

4.7.1 急性全身毒性检查时,初试或复试的小白鼠 48h 内不得死亡;

4.7.2 热原检查时,初试或复试的家兔体温升高总数不得超过 3.5℃;

4.7.3 溶血试验时,初试或复试溶血率不得超过 5%。

4.8 输血胶管外观质量应符合下列要求:

4.8.1 管壁按 5.2 试验应透明;

4.8.2 内表面光滑,外表面允许有不明显的竹节等轻微缺陷;

4.8.3 管壁内允许有直径 0.3 mm 以下,间距不小于 10mm 的气泡。

5 试验方法

5.1 规格测量

输血胶管内径和壁厚用精确到 0.02 mm 的游标卡尺测量,测量时取三次测量的平均值为内径和单层厚度,且每次测量能满足极限偏差的要求。对于仲裁试验,必要时从轴线剪开测量。

5.2 外观质量检查

按 GB 8369 规定的要求,其透明度的检查,是当有气泡通过时,用正常或矫正视力可以发现水和空气的分界面。

5.3 物理性能试验

5.3.1 试样制备

采用同批输血胶管生产胶料和工艺制成厚度为 1.5 mm 左右的试样。试样要平整,符合 4.8 要求。

5.3.2 试验步骤

取上述方法制作的试样,用 I 型裁刀裁成试片,按 HG/T 2198、GB/T 528、GB/T 3512 规定的方法测试。老化条件 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ (166 ± 2)h 或 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ (22 ± 0.3)h。仲裁试验为 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ (166 ± 2)h。

5.4 蒸煮试验

按 GB/T 14831 中的要求蒸煮,蒸汽压为 0.10 MPa,时间为 30min。

5.5 输血胶管冲洗液的澄明度试验

用澄明度仪测定按附录 A 制备的冲洗液。照度为 1 000 lx ~ 2 001 lx,观察时限 15 s。或在 20 W 日光灯和黑白面下观察。

5.6 输血胶管冲洗液的 pH 变化值试验

用酸度计测定按附录 B 制备的冲洗液和未冲洗前的氯化钠注射液之间的 pH 变化值。

5.7 输血胶管浸出液的化学试验方法

5.7.1 浸出液的制备

按附录 C 制备。

5.7.2 试剂和标准溶液

5.7.2.1 试剂如无特别说明,均为分析纯。

5.7.2.2 标准溶液、试验制剂按 GB/T 601、GB/T 603 制备。

5.7.2.3 下列试液按药典配制:

- a) 氯化钡试液按药典第一部附录 170 页。
- b) 氢氧化钠试液按药典第一部附录 168 页。
- c) 硫化钠试液按药典第一部附录 169 页。

5.7.2.4 其他试液配制方法:

- a) 钙指示剂:称取 1 g 钙指示剂碾磨碾细后,与 99 g NaCl 混匀,碾磨。
- b) 碳酸钾缓冲溶液:称取碳酸钾 69 g 及碳酸氢钾 1 g 溶于蒸馏水中,并稀释成 100mL。

5.7.3 硫的测定

吸取浸出液 20.0 mL 于小烧杯内加热,蒸发至干,加浓硝酸 1 mL。冷却至室温。再加

浓溴水 0.5 mL, 盖上表面皿, 在通风橱中放置 12 h ~ 24 h 后, 于水浴上蒸发至干, 加入热的蒸馏水溶解(必要时, 可用小火加热溶解), 然后移入纳氏比色管(甲)内, 在纳氏比色管(乙)内, 加入每毫升含硫 0.033 mg 的硫酸钾标准溶液 9 mL, 分别于甲乙两管内加入 $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 盐酸 5 mL、质量分数为 5% 氯化钡试液 5 mL, 并用蒸馏水稀释至 50 mL 摇匀, 放置 10 min。甲管浑浊不得比乙管深。

5.7.4 砷的测定

吸取浸出液 2.0 mL, 加蒸馏水 21 mL 与盐酸 5 mL, 按《中华人民共和国药典》第一部附录中第一法“砷盐检验方法”进行检验。试样砷斑色泽不得深于标准砷斑。

5.7.5 锌的测定

吸取浸出液 0.5 mL 及每毫升含 0.001 mg 锌标准溶液 1.5 mL, 分别置于甲乙纳氏比色管中, 甲管加蒸馏水 6 mL, 乙管加蒸馏水 5 mL, 两管各加碳酸钾缓冲液 2 滴, 质量分数为 0.001% 二巯脒三氯甲烷 1 mL, 三氯甲烷 5 mL, 振摇 3 min ~ 5 min 用目平视, 甲管三氯甲烷层颜色不得比乙管深。

5.7.6 重金属的测定

取 25 mL 纳氏比色管两支, 吸取浸出液 10.0 mL 加入甲管, 另吸取每毫升含铅 0.001 mg 的铅标准溶液 10.0 mL 加入乙管, 按中华人民共和国药典第一部附录中“重金属检查”第三法测定。

5.7.7 钙的测定

吸取浸出液 25.0 mL 于三角瓶中, 加 $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液 5 mL。和钙指示剂 0.1 g 左右, 摇匀, 用 2 mL 的微量滴定管以浓度 $c(\text{EDTA}) = 0.005 \text{ mol/L}$ 的 EDTA 标准溶液滴定至试液由酒红色变为纯蓝色为终点。

钙的含量按式(1)计算:

$$\text{钙的含量}(\times 10^{-6}) = V_c \times \frac{1\,000}{25} \times 40 = 1600 \times V_c \dots\dots\dots (1)$$

式中: V ——滴定时 EDTA 标准溶液消耗的体积, mL;

c ——EDTA 标准溶液浓度, mol/L。

5.7.8 钡的测定

吸取浸出液 5.0 mL 于试管中,加化学纯硫酸铵的饱和溶液 2 滴,摇匀,放置 5 min 后溶液不得浑浊。

5.8 输血胶管浸出液的生物试验方法

5.8.1 输血胶管生物试验用浸出液按附录 D 制备,

5.8.2 急性全身毒性试验

按 GB/T 14233.2 试验方法中的规定进行。

5.8.3 热原检查法

按 GB/T 14233.2 试验方法中的规定进行。

5.8.4 溶血试验

按 GB/T 14233.2 试验方法中的规定进行。

6 验收规则

6.1 输血胶管应由制造厂或需方组批按本标准检验。本标准规定的单位产品为长 1 m 的输血胶管。

6.2 输血胶管的规格尺寸、外观每批均应按 GB/T 2828 进行抽样检查。检查水平、AQL 值应符合表 4 规定。

表 4

序号	项目	检验水平	AQL 值
1	规格尺寸	S-2	4.0
2	外观	S-4	4.0

6.3 物理性能按 5.3 测量时,应符合 4.1 的规定。

6.4 输血胶管化学性能、澄明度、pH 变化值试验以及蒸煮试验,若试验结果有一项不合格,可对该项复测一次。仍不合格,则该批为不合格批。

6.5 输血胶管生物试验若不合格,则该批为不合格批。当配方、工艺条件有重大变动时必须随时进行试验。

6.6 规格尺寸、外观检查的批量根据生产规模决定,按 GB/T 2828 抽样检查。

7 包装、标志、运输、贮存

7.1 将输血管卷成盘,按规定的数量装在无毒的盒或袋内。包装好的盒或袋装入牢固的外包装内。

7.2 输血管包装时,其接头每 20m 不多于 7 个,400mm ~ 800mm 的短管不多于 2 根。

7.3 输血管的每个内包装上均应注明产品标准号、产品名称、登记号、规格、数量、制造厂名称、注册商标、生产批号、生产日期、检查员号、使用说明书和合格标志。

7.4 输血管外包装上应注明产品标准号、产品名称、登记号、规格、数量、制造厂名称、注册商标、生产批号、生产日期和体积质量。

7.5 包装与标志如有特殊要求,可按供需双方协议进行。

7.6 输血管在运输过程中应有遮盖物,不得受潮受热。

7.7 输血管应贮存在通风良好、阴凉、干燥、温度 35℃ 以下,相对湿度 80% 以下的库房内。

7.8 产品应贮存在离地面 20cm 以上的架子上,距热源 1 m 外,不得接触油类、酸碱及铜、锰等影响橡胶和人体的有害物质。

7.9 输血管在符合本标准规定的贮存条件下,自制造之日起,18 个月内应符合除物理性能外的各项技术要求。

附 录 A

(标准的附录)

澄明度试验用冲洗液的制备

将 1 m 长的试样,浸没在装有质量分数为 0.5% 氢氧化钠溶液的容器内,煮沸 30 min (胶管内应充满此溶液)。冷却后,取出揉搓胶管,用水清洗至冲洗液呈中性。再用灭菌注射用水冲洗至冲洗液无异物,晾干,放入铝盒,以饱和蒸汽 0.1 MPa,30min 的条件蒸煮。取出放冷后,用 100 mL 无菌注射用水以 10mL/min 的速度,匀速通过胶管,用烧杯接取冲洗液。

附录 B

(标准的附录)

pH 变化值试验用冲洗液的制备

将 1 m 长的试样,浸没在装有 0.5% 氢氧化钠溶液的容器内,煮沸 30 min(胶管内应充满此溶液)。冷却后,取出揉搓胶管,用水清洗至冲洗液呈中性。用蒸馏水冲洗三次。晾干,放入铝盒,以饱和蒸汽 0.1 MPa,30 min 的条件蒸煮。取出放冷后,用 100 mL 氯化钠注射液以 10 mL/min 的速度,匀速通过胶管,用烧杯接取冲洗液。

附录 C

(标准的附录)

化学试验用浸出液的制备

将 1 m 长的试样浸在装有质量分数为 0.5% 氢氧化钠溶液的容器内,煮沸 30 min(胶管内应充满此溶液)。冷却后在溶液内揉搓胶管,用水冲去溶液(以 pH 试纸检验呈中性)再用蒸馏水浸泡 10 min,取出,晾干剪成 1 cm 长的小段放入干净的三角瓶中,用蒸馏水荡洗三次后,按胶管内外总表面积(cm^2)与水(mL)的比为 2:1 比例加蒸馏水,用硼硅酸盐玻璃杯盖好,置于压力蒸汽灭菌器中,在 $(121 \pm 1)^\circ\text{C}$ 加热 30 min,加热结束后将样品与液体分离,冷却。

胶管表面积计算公式如式(C.1):

$$S = L\pi(D + d) \left[1 + D - \frac{d}{2} \right] \dots\dots\dots (C.1)$$

式中: S ——输血胶管总表面积, cm^2 ;

L ——输血胶管总长度, cm ;

D ——输血胶管外径, cm ;

d ——输血胶管内径, cm 。

附录 D

(标准的附录)

生物试验用浸出液的制备

将 1 m 长的胶管试样浸在装有质量分数为 0.5% 氢氧化钠溶液的容器内,煮沸 30min (胶管内应充满此液)。冷却后在溶液内揉搓胶管,用水冲去溶液(以 pH 试纸检验呈中性),再用氯化钠注射液浸泡 10 min,取出。溶血试验:剪成 0.5 cm 长的小段,用氯化钠注射液用水冲洗三次,放入干净的三角瓶中,以饱和蒸汽 0.1MPa × 30min 条件蒸煮,放冷。急性全身毒性试验:用氯化钠注射液用水冲洗三次,置于无热原铝盒中,以饱和蒸汽 0.1 MPa × 30min 条件蒸煮,取出放冷后,向管腔内注入氯化钠注射液至最大容量,封闭两端,置(60 ± 1)°C 浸提 8 h。热原试验:用氯化钠注射液用水冲洗三次,置于无热原铝盒中,以饱和蒸汽 0.1MPa × 30min 条件蒸煮,取出放冷后,用氯化钠注射液以 10mL/min 的速度,匀速通过胶管,用无热原烧杯接取冲洗液。冲洗液以胶管内表面积(cm^2)与氯化钠注射液(mL)的比为 3:1 计算。

胶管内表面积计算公式如式(D.1):

$$S = L\pi d \dots\dots\dots (D.1)$$

式中; S ——输血管总表面积, cm^2 ;

L ——输血管总长度,cm;

d ——输血管内径,cm。

橡胶奶嘴卫生标准

GB 4806.2—94

1 主题内容与适用范围

本标准规定了橡胶奶嘴的卫生要求和检验方法。

本标准适用于以天然橡胶、硅橡胶为主要原料,配以特定助剂,加工制成的奶嘴,供婴儿、老弱者哺乳及饮水用,其他橡胶不得作为奶嘴原料。

2 引用标准

GB 5009.60 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成形品卫生标准的分析方法

GB 5009.64 食品包装用橡胶垫片(圈)卫生标准的分析方法

GB 9685 食品容器、包装材料用助剂使用卫生标准

3 卫生要求

3.1 助剂 橡胶奶嘴使用的助剂应符合 GB 9685 的要求。

3.2 感官指标

3.2.1 成品外观:色泽正常,无异嗅、异味、杂质。

3.2.2 浸泡液:不应有着色、混浊、沉淀。

3.3 理化指标

理化指标应符合下表的要求:

项 目		指标 mg/L
蒸发残渣		
水浸泡液	≤	30
4%乙酸浸泡液	≤	120
高锰酸钾消耗量		
水浸泡液	≤	30

项 目		指标 mg/L
锌		
4%乙酸浸泡液	≤	30
重金属(以 Pb 计)		
4%乙酸浸泡液	≤	1.0

4 检验方法

4.1 取样方法及样品处理

按 GB 5009.64 第 1.3 条操作。

4.2 浸泡条件

每份样品称取 20 ~ 50g ,每克样品加 20mL 浸泡液。

4.2.1 水 60℃ ,保温 2h。

4.2.2 4%乙酸 60℃ ,保温 2h。

4.3 感官检查

样品及浸泡液在室内自然光下用感觉器官检查。

4.4 蒸发残渣

按 GB 5009.60 第 4 章操作。

4.5 高锰酸钾消耗量

按 GB 5009.60 中第 3 章操作。

4.6 锌

按 GB 5009.64 中第 8 章操作。

4.7 重金属

按 GB 5009.64 中第 9 章操作。

橡胶医用手套

GB 7543—1996

本标准非等效采用 ISO/DIS 10282 :1990《一次性使用无菌外科橡胶手套规范》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了医疗手术用橡胶手套的技术要求及抽样方法。

本标准适用于天然胶乳制成的医用手套。

2 引用标准

GB/T 528 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能测定

GB/T 2828 逐批检查计数抽样程序及抽样表(适用于连续批的检查)

GB 2941 橡胶试样环境调节和试验标准温度、湿度及时间

GB/T 3512 橡胶热空气老化试验方法

GB/T 5723 硫化橡胶或热塑性橡胶试验用试样和制品尺寸的测定

GB/T 14831 胶乳制品蒸汽老化试验方法

3 分类

按品种可分为两类：

光面：手套表面光滑；

非光面：手套表面有纹理或麻面。

4 材料

手套应由天然浓缩胶乳制造。所采用的任何材料应安全无害。任何利于穿戴手套的表面处理，如粉末隔离剂、润滑剂应按要求予以说明，任何表面处理剂应是生物可吸收的。

5 结构

5.1 手套的大拇指应在食指前面，而不在其侧面，以便于操作。

5.2 袖口卷边应紧密完整,而没有扭转。

6 技术要求

6.1 规格

手套主要部位的尺寸按 7.1 进行测量,应符合表 1 规定。

表 1

规格		6	6 $\frac{1}{2}$	7	7 $\frac{1}{2}$	8	8 $\frac{1}{2}$
项 目							
	长度 不小于	255	255	265	265	275	275
	宽度	77 ± 5	83 ± 5	89 ± 5	95 ± 5	102 ± 6	108 ± 6
单层厚度	光面	不小于 0.10					
	非光面	不小于 0.13					

6.2 外观

不允许有严重影响使用的外观缺陷。

6.3 拉伸性能

手套的拉伸性能按 7.2 进行试验时,结果应符合表 2 规定。

表 2

项 目		指 标
老化前	拉伸强度,MPa	不小于 24
	扯断伸长率,%	不小于 750
	300%定伸应力,MPa	不大于 3
(70℃ × 7 d 或 100℃ × 22 h)热老化后	拉伸强度,MPa	不小于 18
	扯断伸长率,%	不小于 560
0.098MPa × 30 min 蒸煮六次后	拉伸强度,MPa	不小于 20
	扯断伸长率,%	不小于 750

6.4 不透水性

按附录 A(补充件)所示方法进行漏水试验时,手套应不漏水。

6.5 导电性能

按附录 B(补充件)进行试验时,指示电流不应大于 $10^{-2}A$ 。

注:导电性能为非强制性要求。

7 试验方法

7.1 规格

7.1.1 长度和宽度测量

在手套无伸张、弯曲状态下,用毫米刻度尺按图 1 所示的位置(a)和位置(b)测量手套的长度和宽度。

7.1.2 厚度测量

用符合 GB/T 5723 要求,测足压力为 22 ± 5 KPa 的厚度计,在一只完整的手套上测量相应于图 2 所示 A、B、C 各点的双层厚度,以双层厚度的一半记为单层厚度。

A 点:距中指顶端 15mm;

B 点:手掌的大约中心部位;

C 点:距袖边 25mm。

在测量中出现边缘数据或对厚度有争议(包括关键部位出现薄点)时,应剪开手套测量以获得有关部位的单层厚度。

7.2 外观检查

将手套在胶膜充气扩张约一倍的情况下用人工检查。腕口部位用手拉伸扩张的方法,指部一般不扩张,当发现有缺陷时,可局部扩张约一倍来检查。

7.3 拉伸性能

老化前、热老化后和蒸煮老化后的拉伸试验所用试样均应采用 GB/T 528 规定的 2 型裁刀在未使用过的手套掌部或袖统部位截取(应尽可能取光滑部位)。

7.3.1 老化前拉伸性能的测定,应按照 GB/T 528 规定的试验方法进行试验。

7.3.2 热老化后拉伸性能的测定,应按照 GB/T 3512 规定的试验方法,把试样置于 $70 \pm 2^{\circ}C$ (或 $100 \pm 2^{\circ}C$)的烘箱老化 7d(或 $22 \pm 0.3h$)后,在 4~96h 内,按照 GB/T 528 规定

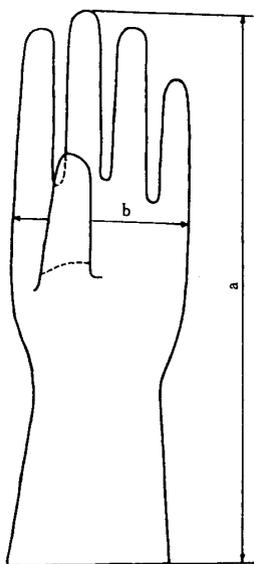


图 1 长度和宽度测量位置

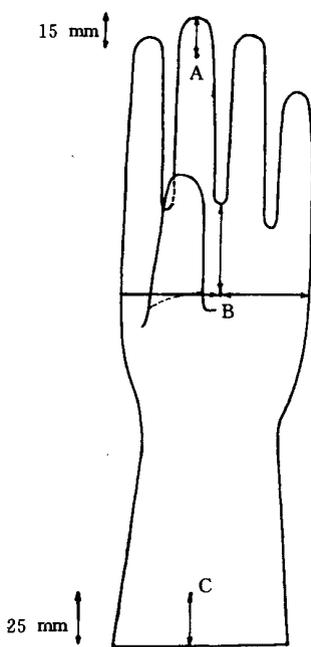


图 2 厚度测量位置

的试验方法进行试验。

7.3.3 蒸煮老化后拉伸性能的测定,应按照 GB/T 14831 规定的试验方法进行试验,

经 $0.098\text{MPa} \times 30\text{min}$ 蒸煮六次后,在 $16 \sim 144\text{h}$ 内,按照 GB/T 528 规定的试验方法进行试验。

7.4 不透水性应按照附录 A(补充件)规定的试验方法进行试验。

7.5 导电性能应按照附录 B(补充件)规定的试验方法进行试验。

8 验收规则

8.1 实施抽样检查的单位产品为一双手套。

8.2 按 GB/T 2828 组批、抽样,检查水平(IL)和合格质量水平(AQL)应符合表 3 规定。

表 3

性能	IL	AQL
规格(长、宽、厚)	S-2	4.0
不透水性	S-4	1.5
物理性能 (老化前,热老化后,蒸煮老化后)	S-2	4.0
导电性能	S-4	4.0

8.3 试验结果不超过表 3 规定的 AQL 值时,可认为手套符合本标准的要求。

8.4 试验结果若有一项超过表 3 规定的 AQL 值时,则认为手套不符合本标准的要求。可对不合格项目进行加严抽样检查一次,如仍不合格,则该批产品为不合格。

8.5 在工艺条件不变的情况下,热老化试验至少每半月进行一次。热老化试验的两种试验条件可任选一种,仲裁试验条件为 $(70 \pm 2)^\circ\text{C} \times 7\text{d}$ 。

8.6 手套外观的验收,由供需双方商定。

9 包装与标志

9.1 包装材料

包装分无菌和非无菌二种。无菌包装应具有双重包装。所有包装材料应具有足够的强度且不含有对手套质量及使用有害的物质,以便在正常运输和贮存中不损坏手套,在正常使用中不损害使用者。

9.2 标志

每只手套掌面靠近正中,距边口 20mm 处应有水洗不掉的清晰规格标志。为快速识别,也可在袖边涂上符合表 4 规定的颜色,以代替相应的规格标志。

表 4

规格	6	6 $\frac{1}{2}$	7	7 $\frac{1}{2}$	8	8 $\frac{1}{2}$
颜色	橙	蓝	红	黑	绿	黄

9.3 无菌包装标志

—

9.3.1 内包装

一双手套装入一个内包装,内包装上应在与手套相应的位置注明“左”或“右”。

9.3.2 单位包装

内包装装入一个密闭的袋即为单位包装,单位包装应标明以下内容:

- a. 制造厂名;
- b. 产品名称、类别;
- c. 规格或颜色标志;
- d. 制造日期或生产批号;
- e. “除非打开或损坏,本包装无菌”字样;
- f. 灭菌方式、时间和灭菌有效期。

9.3.3 中包装

把同一规格的若干个单位包装装成一盒即为中包装,中包装应标明以下内容:

- a. 制造厂名;
- b. 产品名称、类别;
- c. 规格或颜色标志;
- d. 制造日期或生产批号;
- e. 内装手套数量;

f. 标准代号。

9.3.4 外包装

把同一规格的若干个中包装装成一箱,以便于安全运输和贮存。外包装应标明以下内容:

- a. 制造厂名;
- b. 产品名称、类别;
- c. 规格或颜色标志;
- d. 制造日期或生产批号;
- e. 内装手套数量;
- f. 灭菌方式、时间和灭菌有效期;
- 8. 标准代号。

9.4 非无菌包装标志

9.4.1 单位包装

一双手套装入一袋即为单位包装,单位包装应标明以下内容:

- a. 制造厂名;
- b. 产品名称、类别;
- c. 规格或颜色标志;
- d. 制造日期或生产批号。

9.4.2 中包装

把同一规格的若干个单位包装装成一盒即为中包装,中包装应标明以下内容:

- a. 制造厂名;
- b. 产品名称、类别;
- c. 规格或颜色标志;
- d. 制造日期或生产批号;
- e. 内装手套数量;
- f. 标准代号。

9.4.3 外包装

把同一规格的若干个中包装装成一箱,以便于安全运输和贮存。外包装应标明以下内容:

- a. 制造厂名;
- b. 产品名称、类别;
- c. 规格或颜色标志;
- d. 制造日期或生产批号;
- e. 内装手套数量;
- f. 标准代号。

10 运输与贮存

10.1 手套在运输过程中应有遮盖物,并放置在干燥的地方,不得受潮受热。

10.2 手套应贮存在通风良好、阴凉干燥的仓库内(室内温度为 30°C 以下,相对湿度 80% 以下为宜),离地面 20cm 的货位上。应避免阳光或具有高紫外成分的强烈人造光直接照射,库房内应没有能产生臭氧的装置。

10.3 手套在贮存期间不得接触油、酸、碱、铜、锰及其他有害于橡胶的物质。

10.4 在上述保管条件下,手套自制造日期起 $12\sim 18$ 个月内,拉伸强度应不小于 18MPa ,蒸煮六次后拉伸强度应不小于 16MPa 。

附 录 A

漏 水 试 验

(补充件)

A1 装置

A1.1 在充水时,能夹住手套并保持其垂直状态的一种装置,该装置圆筒尺寸如图A1所示。

A1.2 量筒:容积 $1\ 000\text{mL}$ 。

A2 步骤

- a. 将手套缚在该装置中外径 6cm 的空心圆筒上,把袖口边提到 3.8cm 处,用松紧带

扎紧使水不外流。见图 A2。

b. 在室温下,向圆筒内充入 1 000mL 水,在悬挂至少 2min 后,观察是否漏水,并做好记录。

如果一双手套中第一只不漏水,应继续对第二只按 A2 步骤试验。每双手套若有一只漏水,该双手套为不合格。一双手套的二只都不漏水,该双手套为合格。

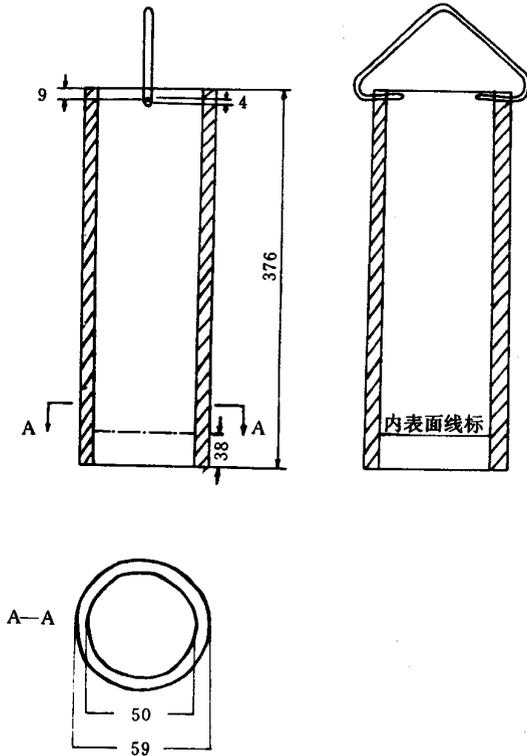


图 A1

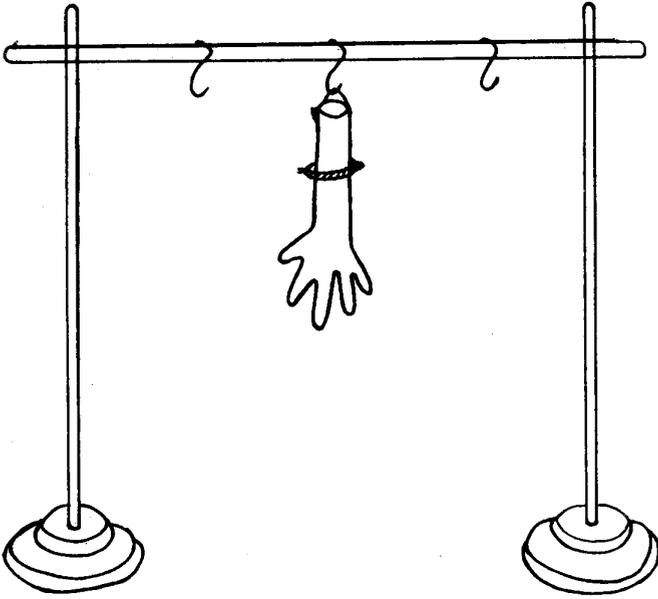


图 A2

附录 B

导电性能试验

(补充件)

B1 装置

本试验装置如图 B1 所示。

B2 试剂

3.75%的氯化钠水溶液。

B3 步骤

把手手套套在支架套环上,向手套内充入 3.75%的氯化钠水溶液至深度 $200 \pm 10\text{mm}$,并浸入 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 的氯化钠水溶液中,如图 B1 所示。然后在手套中插入一电极,接通 24V、50Hz 的交流电,30 min 后,记录微安计指示的电流值。

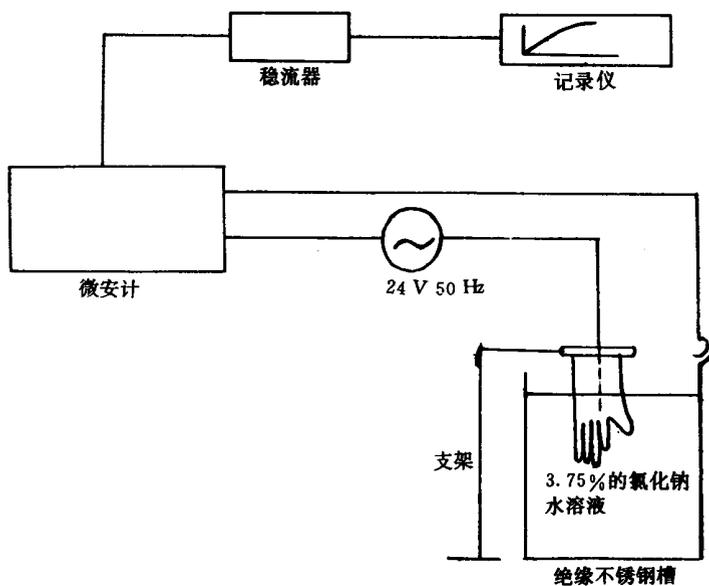


图 B1

耐油石棉橡胶板

GB/T 539—1995

1 主题内容与适用范围

本标准规定了耐油石棉橡胶板的产品分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于油类、冷气系统等设备和管道法兰连接处的密封衬垫材料用耐油石棉橡胶板。

2 引用标准

- GB 440 20号航空润滑油
- GB 540 耐油石棉橡胶板 密封性试验方法
- GB 541 石棉橡胶板 抗张强度试验方法
- GB 543 耐油石棉橡胶板 吸油率试验方法
- GB 544 石棉橡胶板 密度试验方法
- GB 1737 75号航空汽油
- GB 2828 逐批检查计数抽样程序及抽样表(适用于连续批的检查)
- GB 3912 耐油石棉橡胶板 浸油增厚率试验方法
- GB 3913 耐油石棉橡胶板 腐蚀性试验方法
- GB/T 3985 石棉橡胶板
- GB 3988 石棉橡胶板 压缩率、回弹率试验方法
- GB 6537 3号喷气燃料
- GB 8170 数值修约规则

3 产品分类及标记

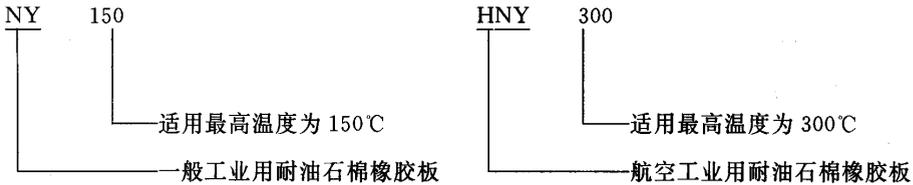
3.1 耐油石棉橡胶板根据其用途,分为两大类,即一般工业用耐油石棉橡胶板和航

空工业用耐油石棉橡胶板。见表 1。

表 1

标记	适用条件	适用范围	表面颜色
NY150	最高温度 150℃ 最大压力 1.5MPa	作炼油设备、管道及汽车、拖拉机、柴油机的输油管道接合处的密封	灰白
NY250	最高温度 250℃ 最大压力 2.5MPa	作炼油设备及管道法兰连接处的密封	浅蓝色
NY400	最高温度 400℃ 最大压力 4MPa	作热油、石油裂化、煤蒸馏设备及管道法兰连接处的密封	石墨色
HNY300	最高温度 300℃	作航空燃油、石油基润滑油及冷气系统的密封	绿色

3.2 标记示例



4 技术要求

4.1 耐油石棉橡胶板的表面应平滑，不允许有疙瘩、裂缝、气泡、外来杂质和其他对使用有影响的缺陷。4.2 耐油石棉橡胶板的厚度及其允许偏差应符合表 2。

表 2

mm

厚度	厚度允许偏差	同一张上相距 500 的任意两点厚度允许偏差 不大于
0.4 0.5 0.6 0.8 0.9 1.2	4 ± 0.10	0.10
1.5 2.0	± 0.15	0.15
2.5 3.0	± 0.20	0.20

注：其他厚度可根据协议制造。

4.3 耐油石棉橡胶板的长度与宽度及其允许偏差应符合表 3。

表 3

mm

长 度	宽 度	长、宽允许偏差 ,%
550 ,620 ,1 000 ,1 260 ,1 350 ,1500	550 ,620 ,1 200 ,1 260 ,1 500	± 5

注 :其他尺寸可根据协议制造。

4.4 耐油石棉橡胶板的物理性能应符合表 4。

表 4

项 目		NY408	NY250	NY150	HNY300	
耐油性	温度 $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$,在 20 号航空润滑油中浸泡 5 h 后取出 ,在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 30 min	横向拉伸强度 ,MPa \geq	26.0	9.0	8.0	10.8
		吸油率 ,% \leq	9	23	23	23
		浸油增厚率 ,% \leq	15	20	—	15
		浸油外观变化	—			不允许起泡
	温度 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$,在 75 号航空汽油或 3 号喷气燃料中浸泡 5h 后取出 ,放置 5min	横向拉伸强度 ,MPa \geq	14.7	7.0	6.0	7.9
		吸油率 ,% \leq	15	22	22	22
		浸油增厚率 ,% \leq	20	25	—	25
		柔软性	—			无裂纹
柔软性		无裂纹				
密度 g/cm^3		1.6 ~ 2.0				
压缩率 ,%		12 ± 5				
回弹率 ,% \geq		50	45	35	50	
油密封性	温度 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$, 介质为 75 号航空汽油或 3 号喷气燃料	压力为 12 MPa	压力为 10 MPa	压力为 8 MPa	压力为 15 MPa	
		完全密封				
腐蚀性	对硬铝板 ,低碳素钢板	—			无腐蚀	
横向拉伸强度 ,MPa \geq		—	11.0	9.0	12.7	
应力松弛率 ,% \leq		45		—	45	

注 ①:厚度大于 3.0mm 不做拉伸强度试验。

②:厚度大于等于 2.5mm 不做柔软性试验。

5 试验方法

5.1 外观检查采用目测。

5.2 长度和宽度用精度为 1 mm 的钢卷尺或直尺测量。厚度以工作面直径为 6 ~ 10 mm ,精度为 0.01 mm 的千分尺测量 ,分别在耐油石棉橡胶板的纵横向离边缘 10 ~ 20mm 范

围内各测量三点,点间距离为 250mm 或 500mm。以六个读数的算术平均值作为测试结果。

5.3 所有理化性能试验样品应在 $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中放置 1 h 后,放入干燥器中冷却至室温,再进行试验。

5.4 拉伸强度试验按 GB 541 进行。

5.5 吸油率试验按 GB 543 进行。

5.6 浸油增厚率试验按 GB 3912 进行。

5.7 压缩率、回弹率试验按 GB 3988 进行。

5.8 密度试验按 GB 544 进行。

5.9 柔软性试验按 GB/T 3985 中 5.5 条进行。

5.10 腐蚀性试验按 GB 3913 进行。

5.11 密封性试验按 GB 540 进行。

5.12 应力松弛率试验按 GB/T 3985 附录 A 进行。

5.13 所有检验结果按 GB 8170 进行修约,数值取位与表 4 技术指标一致。

6 检验规则

6.1 检验分类:

耐油石棉橡胶板检验分出厂检验(或交收检验)和型式检验(或例行检验)。

6.1.1 出厂检验项目为:外观、尺寸及其偏差、浸油后横向拉伸强度、吸油率、浸油增厚率、浸油外观变化、压缩率、回弹率、密度、柔软性、油密封性、耐腐蚀性。

型式检验项目为技术要求中规定的所有项目。

6.1.2 有下列情况之一时,应进行型式检验。

a. 首批或试制产品;

b. 正式生产后,如结构、材料、工艺有较大改变,可能影响产品性能时;

天然胶乳橡胶避孕套 技术要求和试验方法

GB 7544—2004/ISO 4074 :2002

1 范围

本标准规定了由天然胶乳制造,提供消费者用于避孕目的和有助于防止性传播疾病的避孕套的最低技术要求和试验方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 2828.1 计数抽样检验程序 第1部分:按接收质量限(AQL)检索的逐批检验计划(GB/T 2828.1—2003,ISO 2859—1:1999, IDT)

YY 0466 医疗器械 用于医疗器械标签、标记和提供信息的符号(YY 0466—2003, ISO 15223:2000, IDT)

ISO 188 硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验

EN 980 用于医疗器械标签的图解符号

3 术语和定义

GB/T 2828.1 确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1 合格质量水平 AQL acceptable quality limit

在抽样检查中,认为可以接受的连续提交检查批的过程平均上限值。

3.2 避孕套 condom

消费者在性交时戴在阴茎上的用于避孕和防止性传播疾病的医疗器械。

3.3 消费包装 consumer package

分发给消费者的,包含一个或多个单个包装的包装。

3.4 失效日期 expiry date

超过该日期避孕套将不能使用。

3.5 识别码 identification number

制造商在消费包装上使用的数字或由数字、符号或字母的组合,以能唯一识别单个避孕套包装上的批号,也可用于从包装和分发的整个阶段来追溯这些避孕套的批次。

注:当消费包装中仅有一种类型的避孕套时,识别码可能与批号一致,但是,如果消费包装中包装不同类型的避孕套时,例如不同形状或颜色的避孕套,则识别码将不同于批号。

3.6 单个包装 individual container

仅包含一只避孕套的包装。

3.7 检查水平 inspection level

批大小与样本大小间的关系

注:参见 GB/T 2828.1。

3.8 批 lot

同一设计、颜色、形状、规格和胶乳配方,在基本相同的时间,采用同一个工艺,同一原材料,同一规范、通用的设备、同一润滑剂的和任何其他附加物的同一类型的单个包装的避孕套的集合。

注:本标准不规定批的大小,但是采购方在采购合同中可以给定批量的大小。但是很大的批量的分配和控制的难度应加以重视,建议最大的单一生产批量为 500 000。

3.9 批号 lot number

制造商用于分辨大量单个包装避孕套的数字、数字串、符号或字母,可用于跟踪从制造到包装的该批次。

注:用于试验的抽样应按批号而不是识别码进行。见技术要求的第 4 章。

3.10 批检验 lot test

对一批产品进行合格评定的检验。

注 批检验可限于那些批与批之间有变化的参数。

3.11 不可见针孔 non – visible hole

在正常或矫正视力下 ,避孕套上不可见的小孔 ,但通过在吸水纸上的滚动 ,可观测到。

3.12 抽样方案 sampling plan

规定的方案表明了从每批抽取的用于检查的产品单元数量(样本量或批样本量系列)和确定该批产品能否接收的标准(可接收的和拒收的数量)。

3.13 储存期 shelf life

从制造之日到失效日期之间的时间。

3.14 可见针孔 visible hole

在正常或矫正视力下 ,避孕套上可见的小孔或撕裂。

4 质量验证

避孕套是非常大批量生产的产品 ,避孕套之间不可避免会存在差异 ,而且每一生产过程中都可能有少数避孕套不能满足本标准的要求。另外 ,本标准中的主要试验方法又是破坏性的。基于此 ,评价产品是否符合本标准的唯一的可行方法是检测一批或连续批中有代表性的样品。在 GB/T 2828.1 中给出了基本抽样方案。在 ISO/TR 8550 指导下 ,对不连续批的检查应选择合适的抽样体系、抽样表或抽样计划。

当需要对避孕套质量进行验证时 ,建议关心质量的团体不仅只对最终产品进行评定 ,也应对生产质量体系加以关注。就此而论 ,应注意的是 GB/T19000 系列(参见文献)覆盖了整个质量体系。

选择的抽样方案应具有保护消费者的可接受的水平 ,合适的抽样方案在附录 A 和附录 B 中给出。

a) 附录 A 中的抽样方案是基于 GB/T 2828.1 ,且能让生产者或采购者对连续批评价的最大满足。如果避孕套质量出现下降 ,则所有消费保护水平将按加严检查进行。这一转移规则不能对初始的两批检验提供全面的保护。但当连续批数量增加时会逐渐变得更为有效。当检验的批数为 5 个及以上时 ,建议采用附录 A 的抽样方案。

b) 附录 B 中的抽样方案是基于 GB/T 2828.1 的 ,建议用于对孤立批的评价 ,作为转

移规则使用时,附录 B 的抽样方案具有与附录 A 基本一致的消费保护水平。在检验批数少于 5 批时,建议使用这些抽样方案来评价,例如存在争议和用于参照、型式检验、质量鉴定或连续批的短期生产的批。

c) 抽样前应以文件形式制定处理和储存条件。

为了从 GB/T 2828.1 得到要检验的避孕套的数量,有必要知道批量大小。批量大小在各生产厂之间可能各不相同,它可看做是生产者生产过程和使用质量控制的一部分。

5 设计

5.1 卷边

避孕套的开口端为卷边,且符合第 9 章的规定。

5.2 润滑剂

如果包装袋中的润滑剂的量有规定,其量的大小应按附录 C 中的方法来测定。

附录 C 的方法同样适用于有粉避孕套(基本原理参见附录 P 第 P.7 章)。当制造商或采购者规定了润滑剂用量水平时,也可以使用该方法。

5.3 尺寸

5.3.1 长度

按附录 D 进行试验时,从每批中取 13 只避孕套,每只长度应不小于 160 mm。

5.3.2 宽度

按附录 E 进行试验时,从每批中取 13 只避孕套,每只宽度应在制造商声明的标称值 ± 2 mm 范围内。

宽度的测量应在距开口端 35 mm 内的最窄处进行,或在相同范围内由制造商规定的部位进行测量。

注:在 6.1 中用于爆破体积所需的宽度测量可以同时进行。

5.3.3 厚度

如果对厚度有规定,应按附录 F 中的方法进行测量。

6 爆破体积和压力

6.1 未经老化处理的避孕套

按附录 G 进行试验时,爆破压力不小于 1.0kPa,爆破体积(化整为 0.5 dm^3)不小于:

—— 16.0 dm^3 ,避孕套宽度小于 50.0 mm,或者

—— 18.0 dm^3 ,避孕套宽度大于或等于 50.0mm 且小于 56.0mm,或者

—— 22.0 dm^3 ,避孕套宽度大于或等于 56.0 mm

避孕套的宽度是按附录 E 在距闭口端(75 ± 5)mm 处所测量的 13 只避孕套的平均宽度(参见附录 P)。

每批的不合格避孕套的合格水平 AQL 为 1.5。

不合格避孕套是指体积、压力或两者都不符合要求或者存在任何泄漏的避孕套。6.2

经过老化的避孕套的批检验

本试验的目的是检查主要的配方或硫化错误。老化处理在附录 H 中有说明,条件为 $(1684 - 2) \text{ h} \times (70 \pm 2)^\circ\text{C}$,试验按附录 G 进行。避孕套应符合 6.1 要求。本试验没有提供产品储存期的信息。

本试验只适用于从制造之日起 1 年以内的避孕套。

6.3 超强

6.3.1 概述

如果制造商声明某一种特殊型号的避孕套有足够的强度或指出特殊型号的避孕套使用中特别保护或安全,是因为在使用中比常规避孕套有更好的强度。超强的避孕套的附加要求适用于本条(参见附录 P)。

6.3.2 机械性能要求

按附录 G 进行试验时,其爆破压力的最小值不低于 2.0 kPa,爆破体积应符合 6.1 要求。

按附录 I 进行试验时,从每批中随机选取的 13 只避孕套的扯断力的平均最小值应达到 100 N。

6.3.3 临床数据的要求

制造商应以临床数据对超强加以证实,或者按 11.2.3.2 在避孕套包装上加以明显标示。

临床数据应证实,超强避孕套与由同一制造商正常生产销售的避孕套在随机的、双倍

试用相比较,其破损率大大地减少。作为参照的避孕套应满足本标准的要求且中部单层厚度大于 0.060mm。

有用的参考资料是 ISO 14155 或 EN 540 和 ISO 16037(备用)。

7 稳定性和储存期试验

7.1 总则

制造商应在标明的储存期之前按本标准 6.1 的要求,对避孕套加以验证。储存期不应超过 5 年(参见附录 P)。

用以支持由制造商声明的储存期的数据,对有关的权威机构和直接消费者应是可利用的。在一种新型或改型的避孕套投放市场之前,应满足以下要求:——按 7.2 要求对避孕套的最低稳定性进行试验。——已经给出按 7.3 的实际时间研究来测定储存期的评价。——在没有完成实际时间研究之前,应按 7.4 对储存期加以估测。

注 1 改型的避孕套就是在配方、加工过程或单个的密封包装上的重大变化。

注 2 按 7.1 要求时并非指产品的储存期已确定。

估测储存期(7.4)应在平均动态温度 30℃ 的气候条件下进行,且可从同一生产批用于测定储存期的实际时间的避孕套来进行。

对于市场上现有的避孕套,在本标准出版时,产品被销售之前,符合附录 J 的要求,且符合当地规定要求的温度的实际时间数据是可接受的,以证实储存期声明。

7.2 最低稳定性要求

按本标准除 11.2 和 11.3 外,参见附录 B 给出的抽样方案,检测三批避孕套。

只有满足本标准除 11.2 和 11.3 外要求的所有批,才可用于本试验。

按附录 H 对单个独立密封包装的样品进行老化,一组试验条件为(168 ± 5)h(1 周)和温度(70 ± 2)℃,而另一组试验条件为(90 ± 1)h 和温度(50 ± 2)℃。在老化期结束时,取出避孕套按附录 G 和 6.1 要求进行爆破性能试验。

试验报告的内容应符合附录 G 和附录 N 的要求。

注:用以证实符合 7.2 的数据可从储存期评估的研究中得到。

7.3 通过实际时间稳定性来测定储存期的程序

用附录 J 检测的避孕套应符合 6.1 的要求。

如果实际时间数据比根据加速老化(7.4)得出的储存期更短的话,制造商应通知有关管理机构和直接购买者。制造商应按实际时间研究更改产品的储存期。在任何情况下,储存期不应超过5年。因为投放市场的避孕套,其实际时间稳定性研究将在整个储存期内才能完成。

7.4 根据加速老化稳定性研究估测储存期

在没有完成实际时间研究之前,加速老化稳定性研究将用于估算储存期。

在标准出版时,没有任一单独的分析方法是足够有效的或广泛用于评价其设计的标准方法。但存在几个相近的加速老化数据的分析方法,可以预料由制造商和管理机构在积累实际时间资料,本标准的下一版本普遍一致的方法就会提出。同时,加速老化的数据结果可用许多的方法加以分析或被制造商的管理机构加以规定。

在附录K中,列出了加速老化研究的方法和数据分析,从这种研究中得出的数据将说明避孕套在30℃下标明的储存期满足6.1中的要求。

8 针孔

当按附录L的任一方法试验时,每批中对于存在可见和不可见针孔以及撕裂的避孕套的总和的可接受水平 AQL 为 0.25。

9 可见缺陷

按照附录I(L.2.3.3, L.3.3.4),每批可见缺陷的可接受水平 AQL 为 0.4。

10 包装完整性

当消费者或管理机构有要求时,制造商或供应商应根据附录M的试验方法提供包装完整性资料。每批可接受水平 AQL 为 2.5。

11 包装和标志

11.1 包装

每个避孕套应单个包装。一个或多个单个包装在另一包装中作为消费包装。单个包装或消费包装或两者应是不透光的,然而已包装的避孕套,即使仅是提供给消费者的单个包装,其包装应防止避孕套受到光照。

作标记用的材料,如油墨,用于避孕套上或直接接触避孕套的包装上的任何部分,都不能对避孕套有任何有害作用和有害于使用者的健康。

单个包装和任何其他包装应防止避孕套在运输和贮存期间受到损害。

单个包装和任何其他形式包装都应设计成打开包装时不破坏避孕套。单个包装的设计应便于容易撕开(原理参见附录 P)。

11.2 标志

11.2.1 符号

如果符号用于包装、资料和销售的材料上,符号应满足 YY 0466 或 EN 980 的要求。

11.2.2 单个包装

每一单个包装应至少包含以下内容:

- a) 制造商或分销商的辨认标记(参见附录 P);
- b) 制造商的可追溯的标记(例如批号);
- c) 失效日期(年,月),年份应是四位数字,月份应是两位数字或以字母表示(参见附录 P)。

11.2.3 消费包装

11.2.3.1 概述

消费包装的外部应以将到达国别的至少一种官方语言或按这一国家的规定至少包含下列内容:

- a) 避孕套的描述,包括是否有储精囊,如果避孕套是彩色的或有花纹的也应说明;
- b) 避孕套的数量;
- c) 避孕套的标称宽度;
- d) 制造商或分销商的名称、商标和地址,根据不同国家和地区的要求而定(参见附录 P);
- e) 失效日期(年和月),年份以四位数字表示,月份以字母或两位数字表示。如果某一消费包装中

包含有不同批次的避孕套,应标明最早的失效日期;

- f) 指明避孕套应储存在凉爽干燥,不受阳光直射的地方;

- g) 如果单个包装是透明的,必须储存在不透明的消费包装内;
- h) 不论避孕套是加了润滑剂或是干的,当加入药物成分时,应指明其成分和用途(如杀精子剂)。如果避孕套或润滑剂是香型的,也应说明;
- i) 制造商用于可追溯的标记(例如识别码/批号)。如果不同类型的避孕套(如不同颜色)都包装在相同的消费包装内,消费包装上的识别码应使制造商能辨认包装中单个避孕套的批号,以便能够追溯这些批从生产到包装的整个过程;
- j) 说明避孕套是天然胶乳制造。

11.2.3.2 超强避孕套的标志

“超强”避孕套是指比“常规”避孕套具有较低破损水平,这种称谓应有临床研究加以支持(见 6.3.3)。

如制造商希望在完成临床研究之前使用“超强”一词,其标签应说明:

“这种超强避孕套在使用中并不见得比常规避孕套安全。”

11.2.4 消费包装的附加说明

消费包装的外部或里边,或消费包装中的说明书,应至少包含以下内容,这些内容是以简单的术语和销往国家的至少一种官方语言进行表达。如果可能的话,用图形表达所包含的主要步骤或与该国规定的差别来加以补充。

a) 避孕套的使用说明书,应包括以下内容:

- 1) 避孕套需小心处理,包括从包装中取出时以免避孕套被指甲、珠宝饰物等的损坏。
 - 2) 怎样并何时戴上避孕套。需说明避孕套应在勃起的阴茎与对方身体有任何接触之前就戴好,以防止性传播疾病和受孕。
 - 3) 射精后,应稳妥地从阴茎根部按住避孕套,并尽快撤出阴茎。
 - 4) 如果想用另外一种润滑剂,则需使用经推荐的正确类型的润滑剂,应避免使用石油基的润滑剂,比如凡士林、婴儿油、浴液、按摩油、黄油、人造黄油等,因为他们会破坏避孕套的完整性。
 - 5) 应咨询医生或者药剂师有关与避孕套接触的可适用的药物。
- b) 应说明如何处理已使用过的避孕套。

- c) 说明避孕套为一次性使用。
- d) 本标准号,如 GB 7544(参见附录 P)。

11.3 检查

每批中检查 13 个消费包装和 13 个单个包装,并符合要求。

在某些条件下,可以允许制造商或分销商更正与包装和标志要求有关的错误,并重新提交做进一步检验。例如补充遗漏的说明书或投放市场前将单个包装重新包装成完整的消费包装。

如果同一批次的避孕套已包装成了不同的消费包装,则应至少检查每种不同包装中的一个消费包装,如果这种不同包装的数量没有超过 13 种,则受检查的包装数量应不超过 13 个。

12 检验报告

检验报告应至少包含附录 N 中的内容。

附 录 A

(规范性附录)

适用于转移规则的足够数量的连续生产批评定的抽样方案

A.1 质量验证

避孕套质量需要验证时,建议不能只注重对最终产品的评价,有关方面也应注意制造商的质量体系,在这方面应注意到 GB/T19000 系列标准(参见文献资料)所覆盖的完整质量体系的条款。

A.2 抽样

如果一个团体希望通过检测最终产品的样品看一个连续生产批是否符合本标准的要求来建立抽样方案。可接受的详细规范在表 A.1 中列出。

制造商可使用表 A.1 中的方案,或者采用和补充有效的至少等效的消费者保护的质量控制方法。

当要进行的试验的避孕套批数少于 5 批时,GB/T 2828.1 中转移规则的附加保护措施不适用,并建议使用附录 B 中给出的抽样方案来维持消费者保护水平。

表 A.1 连续生产批的抽样方案和可接受的详细规范

特性	检查水平	可接受的详细规范
尺寸	13 只避孕套	所有样品需满足长度 $\geq 160\text{mm}$, 宽度为标称宽度 $\pm 2\text{mm}$
爆破体积和压力 (老化前/老化后)	一般检查水平 I	AQL 1.5
包装完整性	特殊检查水平 S-3	AQL 2.5
针孔	一般检查水平 I ,但至少按字码 M	AQL 0.25
可见缺陷	一般检查水平 I ,但至少按字码 M	AQL 0.4
包装与标志	13 个消费包装和 13 个单个包装	均须符合

这些抽样方案可以应用于以下方面：

- a) 制造商生产线上的检测和质量控制；
- b) 采购方用于合同目的的检测；
- c) 国家权威机构的检查。

附 录 B

(资料性附录)

用于孤立生产批合格评定的抽样方案

批数较少时 ,如少于 5 批 ,如果使用附录 A 的抽样方案将会导致消费者风险水平的提高 ,因为这时转移规则不适用。在这种情况下 ,建议使用较大的样本量以维持一个可接受的消费者保护水平。选择合适的抽样方案是由于考虑成本而决定的。较大样本量将给出更好的判别能力 ,但会增加成本。比如 ,在批数较少时 ,采购方可根据他们作为一个特别的供应方的经验 ,来确定样本量大小。

附录 B 中的抽样方案 ,在用于孤立批时 ,或提供与使用附录 A 中对应的转移规则一样基本一致的消费者保护水平 ,应注意的是在使用两次或多次抽样方案并且避孕套质量显著优于给定 AQL 值时 ,可以减少整个需要测试的避孕套的数量。

注：样本量和批量大小没有简单的数学关系，样本大小也可能与批量无关而增大，以获得批质量更为可靠的评价。

表 B.1 用于孤立生产批合格评定的抽样方案

特性	检查水平	可接受的详细规范
尺寸	13 只避孕套	所有样品需满足长度 ≥ 160 mm，宽度为标称宽度 ± 2 mm
爆破体积和压力 (老化前/老化后)	一般检查水平 I, 但至少按字码 M	AQL 1.5
包装完整性	特殊检查水平 S-3, 但至少按字码 H	AQL 2.5
针孔	一般检查水平 I, 但至少按字码 N	AQL 0.25
可见缺陷	一般检查水平 I, 但至少按字码 N	AQL 0.4
包装和标志	13 个消费包装和 13 个单个包装	均须符合

这些抽样方案可以应用于以下方面：a) 型式检验作为验证程序的一部分；b) 没有足够的用于评估的批数量适用于转移规则的情况；c) 涉及孤立批的争议，如仲裁试验。

附 录 C

(规范性附录)

单个包装避孕套润滑剂总量的测定

C.1 原理

用溶剂洗涤避孕套和包装袋上的润滑剂来测定其质量的减少，洗涤在超声波水浴中或用人工搅拌进行。建议采用最少 13 个避孕套样品。

C.2 仪器

C.2.1 超声波清洗水浴或合适容器，如烧杯和搅拌器。

C.2.2 精度为 1 mg 的天平。

C.2.3 化学纯的异丙醇。

C.3 步骤

C.3.1 称取每一个包装的避孕套的质量，精确到 1 mg，并记录结果。

C.3.2 沿单个包装的三边小心撕开,取出无损伤的避孕套。

C.3.3 展开避孕套之前用剪刀剪开一边,然后打开避孕套,并尽量擦干避孕套上和包装上的润滑剂。

C.3.4 用超声波清洗时,在水浴中用异丙醇浸泡和洗涤避孕套和单个包装 2 min ~ 10 min,再用干净的异丙醇重复洗涤多次,在经过两次连续清洗和 C.3.6 和 C.3.7 干燥后获取恒定的质量(10 mg 以内)。

C.3.5 用人工清洗时,以异丙醇浸泡避孕套和单个包装并加以手动搅拌,再用干净的异丙醇复重洗涤

多次,经过两次连续清洗和按 C.3.6 和 C.3.7 干燥后以获取恒定的质量(10 mg 以内)。

C.3.6 从异丙醇中取出避孕套和单个包装,并擦干以去掉多余的异丙醇。

C.3.7 在温度不超过 55℃ 条件下,干燥避孕套和单个包装至恒定的质量(10 mg 以内)。

C.3.8 称量每个干燥过的避孕套和单个包装精确到 1 mg,再用 C.3.1 的结果减去这一质量即得到全部润滑剂的质量。

C.4 润滑剂回收率

在实验室间的研究中,表明该方法回收的润滑剂比在样品制造时加入的量多出了大约 85 mg,而这多出的润滑剂量中含有用该方法除掉的附着粉末(见附录 P)。

C.5 结果的表达

回收润滑剂的量化整为 50 mg。

附 录 D

(规范性附录)

长度的测定

D.1 原理

让展开的避孕套自由悬挂于带刻度的圆棒上,观察并记录除精囊以外的长度。

D.2 仪器

D.2.1 一根具有毫米刻度的圆棒,尺寸如图 D.1,零刻度从圆头顶端开始。

D.3 步骤

D.3.1 将包装内的避孕套挤离撕口处,撕开包装袋并取出避孕套。

不允许使用剪刀或其他锋利的器具打开包装袋。

D.3.2 展开避孕套,轻轻地拉伸两次,但不超过 20 mm,以拉开因卷曲而引起的褶皱。可以去掉润滑剂并加适当的粉以避免粘连(参见附录 P)。

D.3.3 把避孕套套在圆棒上,并让其靠自身的重量自由下垂。

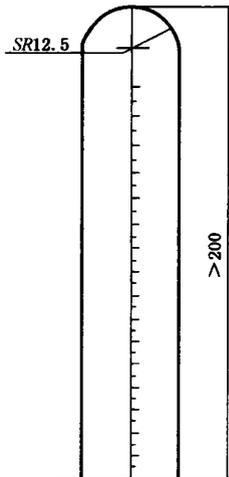
D.3.4 记录避孕套开口端在刻度尺上的最小长度,精确至毫米。

D.3.5 做过该试验的避孕套也可用于宽度的测定。

D.4 结果表达

试验报告应包括附录 N 的内容和每个避孕套的长度。

单位为毫米



SR——球面半径。

图 D.1 避孕套长度测量尺

附录 E
(规范性附录)

宽度的测定

E.1 原理

让展开的避孕套自由下垂跨在尺的边缘上,观察其宽度并记录。

E.2 仪器

E.2.1 分度值为毫米的直尺。

E.3 步骤

E.3.1 将包装内的避孕套挤离撕口处,撕开包装袋并取出避孕套。

在任何情况下,都不允许使用剪刀或其他锋利的器具打开包装袋。

E.3.2 展开避孕套,将其平跨在尺(E.2.1)的边缘上,且避孕套的轴线与尺相垂直,使避孕套自由下垂。如果具有润滑剂的避孕套不能自由下垂,则可去除润滑剂并加适当的粉以免粘连(见附录 P)。

E.3.3 按照本标准相关章节规定的点测量避孕套的宽度,精确至 0.5 mm。

E.3.4 做过该试验的避孕套也可用于长度的测定。

E.4 结果表达

试验报告应包括附录 N 的内容和每个受检避孕套的宽度,还包括避孕套上被测量点的位置。

附录 F
(规范性附录)

厚度的测定

F.1 原理

本附录说明了测定避孕套厚度的试验方法。

将避孕套平整放置,从中裁取试片并称量。使用裁取的试片的质量和表面积,以密度为 0.933 g/cm^3 来计算厚度。

用该方法获取带纹理避孕套的厚度时应谨慎,因为测定结果为纹理部分和光面部分的平均值。

F.2 仪器

F.2.1 实验室用天平 精度 0.1 mg 。

F.2.2 符合 I.2.1 的裁刀。

F.2.3 适合裁取的液压的、风动的或机械的冲片机。

F.2.4 分度为 0.5 mm 的直尺。

F.3 步骤

F.3.1 将包装袋内的避孕套挤离撕口处,撕开包装袋并取出避孕套。

在任何情况下,都不允许使用剪刀或其他锋利的器具打开包装袋。

F.3.2 展开避孕套,并确保在任何方面都不受到过度的伸张,给避孕套涂上粉。

F.3.3 将避孕套平放且其长度方向与裁刀的边垂直,裁刀放置在距避孕套开口端 $(30 \pm 5) \text{ mm}$ 的中心位置,一次冲击从避孕套上裁下试片。

F.3.4 裁取环形试片,打开并用直尺测量一个边的长度,精确到 0.5 mm ,如果避孕套的两个边不平行,则测量两边的长度并计算其平均值,以求得的长度(mm 表示)乘以 20 计算出试片的面积。

F.3.5 在距闭口端 $(30 \pm 5) \text{ mm}$ 处及避孕套开口端与闭口端的中点,重复步骤 F.3.3 和 F.3.4。

F.3.6 以异丙醇洗涤试样,并干燥到恒量, $\pm 10 \text{ mg}$ 。

F.3.7 分别称取 3 个试样的质量,精确到 0.1 mg ,并记录单个的值。

F.3.8 按式(F.1)计算每一试样的厚度:

$$t = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{A} \cdot m \dots\dots\dots (F.1)$$

式中:

t ——试样的厚度,单位为毫米(mm);

ρ ——胶乳橡胶的密度等于 0.933 g/cm^3 ;

A ——试样的表面积,单位为平方毫米(mm^2);

m ——试样的质量,单位为毫克(mg)。

注:避孕套厚度可以用千分表来测量,但是证实用这一方法测量的结果一直是偏低的。如果使用千分表,其合适的类型应是带刻度盘的或数字式的,精度为 0.001 mm ,压足直径为 $(5 \pm 2) \text{ mm}$,测足压力 $(22 \pm 4) \text{ kPa}$,且与测试平台相平行。

F.4 结果表述

试验报告包括附录 N 的内容和以下内容:

- a) 计算出的每一截得试样的厚度;
- b) 每一检测的避孕套的计算出的厚度的平均值。

附 录 G

(规范性附录)

爆破体积和压力的测定

G.1 原理

用规定长度的避孕套进行充气,记录避孕套充气至破裂所需体积和压力。

附录 O 已给出了系统校正的建议。

G.2 仪器

G.2.1 充气装置 如图 G.1 适合于以干净的无油、去湿的空气,以规定的速率对避孕套进行充气,且具有测量体积和压力的装置且具有下列特征:

- a) 压力传感器,具有在避孕套和传感器之间没有压力差。
- b) 具有记录充入空气体积的装置,且测量仪器和避孕套之间没有任何压差,从而保证测试时充入避孕套所计量的空气体积,或者以相当于避孕套内的压力,而不以可能偏高的在线压力,来计算的空气体积。
- c) 一根合适长度的杆,顶端有直径为 25 mm 的光滑球体或半球体。该杆作为将展

开的避孕套固定到充气装置上时支撑避孕套之用,保证从夹持点位置的避孕套除精囊以外的充气长度为 (150 ± 3) mm。

d) 压力和体积测量装置具有:

- 1) 体积大于 10 dm^3 的最大允许误差为 $\pm 3\%$, 无论用何种方式来测量体积;
- 2) 避孕套爆破时压力测试的最大允许误差为 $\pm 0.05 \text{ kPa}$ 。

G.2.2 夹紧装置 例如夹紧环,没有锋利的边缘和突出物。

建议材料使用透明塑料。夹紧环放入固定装置上时不应使避孕套伸张。

如果使用带有胀气套的固定装置,夹紧环的内径应为 $(36 \sim 40)$ mm,建议其高度为 50 mm ,但高出胀气套的长度不超过 3 mm 。胀气套在不胀气时的大小应能使避孕套在其上自由展开。

G.2.3 充气试验箱,具有在充气时能够观察避孕套的设施,且足够大小使避孕套自由膨胀而不接触箱体的任何部分。

G.3 步骤

G.3.1 试验在温度 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下进行。

G.3.2 将包装内的避孕套挤离撕口处,撕开包装并取出避孕套。

在任何情况下都不能使用剪刀或锋利的器具打开包装。

G.3.3 建议在处理避孕套时戴上合适的手套或指套。发生争议时,必须戴上手套。

G.3.4 展开避孕套时应确保其在任何方向上不受过度伸张。

注 避孕套也可以直接在试验仪器的圆杆上展开。

G.3.5 悬挂避孕套于圆杆上,并固定在固定装置上。小心放置夹紧环到固定装置上,以免损伤或伸张避孕套。以 $(0.4 \sim 0.5) \text{ dm}^3/\text{s}$ [$(24 \sim 30) \text{ dm}^3/\text{min}$] 的充气速率进行充气。检查并确信避孕套在胀大且不存在任何明显的渗漏。

如果避孕套存在任何明显的渗漏,或在充气过程中出现漏气即终止试验,则认为该避孕套不合格,其爆破体积和压力都记为零。

G.3.6 如果避孕套不漏气,测量并记录爆破体积和压力。爆破体积以立方分米表示,化整到 0.5 dm^3 ,爆破压力以千帕表示,化整到 0.05 kPa 。

G.4 结果表述

试验报告应包括附录 N 的内容以及测试的爆破体积和压力。

附 录 H

(规范性附录)

避孕套的热空气老化

H.1 原理

热空气老化是用于调节避孕套来进行批试验和测定储存期,本附录说明了热空气老化的方法。

H.2 仪器

H.2.1 热老化箱,ISO 188 中规定的两种之中的任一种,除 ISO 188 中要求的空气循环和可悬挂单个包装外,没有其他要求。

H.3 试样准备

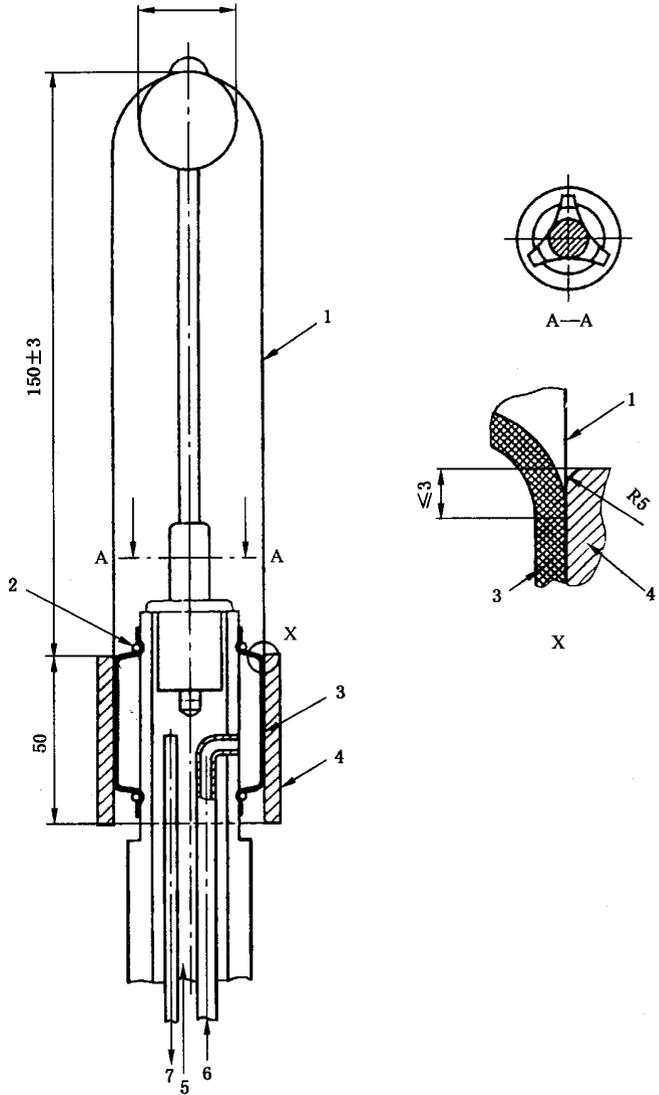
试验前,避孕套应在单个包装中进行调节(如:调节前从消费包装中和或者外包装中取出单个包装)。

H.4 步骤

H.4.1 将避孕套置于老化箱中,按本标准附录中的有关章条或附录规定的温度进行调节。避孕套应加以固定,以减少试样与加热表面直接接触,特别是避免试样与老化箱底板接触,以保证避孕套在老化期间均匀受热。

H.4.2 达到本标准附录有关章条规定的时间后,取出避孕套,试验前将单个包装避孕套保持在 (25 ± 5) °C温度下。

H.4.3 从老化箱中取出后在 96 h 内但不少于 12 h,按附录 G 测定爆破体积和压力。



- 1——避孕套；
- 2——箍紧绳；
- 3——胀气套；
- 4——夹紧环；
- 5——避孕套充气入口；
- 6——胀气套充气入口；
- 7——至压力传感器。

图 G.1 爆破性能测试的合适装置示例图

附录 I

(规范性附录)

避孕套试片扯断力和伸长率的测定

I.1 原理

从避孕套上裁取试片并拉伸到断裂,测量扯断时的力和伸长率。在本标准中,仅在 6.3 中有扯断力的要求(参见附录 P)。

I.2 仪器

I.2.1 裁刀。具有两个平行刀片,两刀片在合适的垫板上的压痕宽度为 (20 ± 0.1) mm,每一刀片的长度不小于 70 mm。

I.2.2 拉力试验机。能以一个基本恒定的速率运行并符合下列要求:

a) 两辊能在试样中均衡拉伸,两辊的滚动频率约为 $7\text{r}/\text{min}$ 。或用不影响胶膜性能的润滑材料润滑两辊的圆柱表面。合适的润滑剂是具有 $2 \times 10^{-4} \text{m} \times 2 \cdot \text{s}^{-1}$ (200cst)粘度的硅油。

b) 能测量 0 N ~ 200 N 范围的扯断力。最大允许值 精度 $\pm 1\%$,重现性 1%,可逆性 1.5%,机器的分辨率 0.5% 0 ± 1 。

c) 两辊的分离速度 (8.5 ± 0.8) mm/ $[(500 \pm 50)$ mm/min]

d) 具有在试验过程中能手动或完全自动的记录两辊间的移动距离和力。

I.3 试样的准备

I.3.1 将包装内的避孕套挤离撕口处,撕开包装取出避孕套。在任何情况下都不允许使用剪刀或锋利器具打开包装。

I.3.2 展开避孕套,保证在任何方向不过度拉伸避孕套。

I.3.3 将避孕套平放与裁刀(I.2.1)的刀口垂直从开口端 80 mm 处,两边平行的,没有花纹的地方,应一次冲击裁切下试片。如果距开口端 80 mm 内具有花纹或非等边,应从两边平行的、没有花纹的邻近的地方裁取试片。如果没有两边平行且无花纹的地方,则从距开口端 80 mm 的地方裁取试片。

I.3.4 将试片摆平,用直尺放在上面并测量两折叠边的距离,精确到 0.5mm。应去除润滑剂并施加合适的粉剂以免粘连。截取样品时应特别注意,在试验前应检查每一样品,以确信试片边缘没有任何缺口或其他缺陷而引起不良的试验结果(参见附录 P)。

I.4 步骤

I.4.1 在 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的温度和 $(55 \pm 15)\%$ 的相对湿度下进行试验。

I.4.2 将试片置于拉力机的辊筒上进行拉伸直至断裂。

I.4.3 断裂时,记录力(精确到 0.5 N)和两辊中心间距(精确到毫米)。

I.5 结果计算

I.5.1 以牛顿为单位记录断裂时的力(F_b)

I.5.2 有要求时,用式(1.1)计算每一试片在扯断时的伸长率(E):

$$E = \frac{l_1 + 2d - l_2}{l_2} \times 100 \dots\dots\dots (1.1)$$

式中: l_1 ——试片与两辊接触部分的长度(直径 15 mm 的辊筒为 47mm),单位为毫米(mm);

d ——两辊的最终的中心间距,单位为毫米(mm);

l_2 ——试片的初始长度(按附录 I.3.4 测得的两倍距离),单位为毫米(mm)。

试验结果化整为 10%。

注 拉伸强度可用下式计算:

$$\text{拉伸强度 (MPa)} = 0.933 F_b \cdot W/m$$

式中:

F_b ——扯断力,单位为牛(N);

W ——平均宽度,单位为毫米(mm);

m ——试片的质量,单位为毫克(mg);

结果化整到 0.1 MPa。

附录 J

(规范性附录)

通过实际时间稳定性的研究测定储存期

J.1 原理

带包装的避孕套在 30℃ 下进行调节达预定的储存期,然后根据 6.1 测试爆破体积和压力。定期取出小样本量进行充气试验以监控避孕套在老化期内其质量的变化。

本标准选择 30℃ 的老化条件以适应世界范围的储存条件。

J.2 步骤

J.2.1 总则

当确定避孕套符合本标准中第 5 章 6.1 6.2,第 8 章,第 9 章的要求后,应将足够的避孕套放置于受控的环境条件下调节,以便:

a)评价 1 年或不到 1 年中每个时间间隔的爆破数值的平均值和标准偏差(每一间隔的避孕套为 32 只);

b)当达到预定储存期时,按 6.1 进行试验,或在上面数据的变化有保证时可提前进行试验。根据附录 B 进行抽样。

如果超过与预定的储存期相等的储存时间后,避孕套能够满足 6.1 的要求,则可确认其储存期。

J.2.2 检验

a)使用附录 B 的抽样方案,按第 5 章 6.1 6.2,第 8 章,第 9 章测试 3 批避孕套的单个包装产品。

b)根据附录 H 在 (30 ± 2) ℃ 的受控环境下进行调节。

c)每批应调节足够数量的避孕套:

1)在 1 年或小于 1 年的预定的储存期的每一时间间隔中至少应测试 32 只避孕套。

(建议最少 200 只避孕套)。

2)使用附录 B 的抽样方案,达到 6.1 的预定的储存期时,应有另外足够数量的避孕套

来对爆破体积和压力进行评价。

特别建议必须有另外的避孕套作为备用样品进行调节,以满足重新检测或有需要对其其他时间段再进行测试。

d)从1年或少于1年的各个时间间隔的受控条件下抽取避孕套(每批至少32只)。

e)根据附录G测量爆破体积和压力。

f)给出每批避孕套的爆破压力和体积对时间的平均值和标准偏差的曲线。

g)达到预定的储存期时,或者如果由f)得到的爆破性能的平均值和标准偏差降低到某点,即接近按6.1要求进行爆破的性能下限,每批根据附录B抽样,并以附录G的方法测试足够数量避孕套的爆破体积和压力。评价是否达到6.1爆破性能的要求。

注:当平均值和6.1的下限小于2~3个标准偏差时,应考虑到避孕套存在接近爆破性能的下限的风险。

h)评价与6.1的符合性。

J.3 储存期的验证

根据J.2完成检测储存极限应该达到符合6.1要求的时间但不超过5年。

如果标签上的储存期大于已验证的储存期,则需调整所声明的储存期并通知管理机构 and 直接购买方。

J.4 检验报告

试验报告包括以附录N规定的内容且符合附录F的指标要求,且:

a)根据J.2.2 f)测得的结果,给出爆破压力和体积对时间的曲线;

b)根据J.2.2 h)测定不符合的批量和分布曲线;

c)经验证的储存期。

临时的试验报告在相关的管理机构需要时应便于获取,以证明已经开始了实际时间的研究。

附 录 K

(资料性附录)

指导和分析加速老化研究的指南

K.1 原理

加速老化研究可用于评估暂定的储存期。本附录给出了一个总的草案,当实际时间研究还在进行中,可用于指导加速老化研究以评估储存期来引导市场。也提供了对预言储存期的研究的分析准则。

K.2 指导加速老化研究的步骤

于老化箱中,在按附录 H 选定的温度下调节从三批产品中抽取的避孕套。以适当时间间隔,从老化箱中取出避孕套,按附录 G 测定其爆破性能。建议使用四个升高的温度中的最小的一个。不采用超过 80℃ 的温度。建议采用每一温度下最少五个时间点,研究应在至少连续 120 d,最好 180 d 中进行。建议每一时间/温度点上至少测试 32 只避孕套。

如果测试结果和避孕套实际时间稳定性数据相比较一致,则应采用在相同数量的避孕套同时进行调节。

如果来自于这一研究的数据支持最低稳定性要求,则可选的温度应包括 50℃ 和 70℃。

K.3 分析加速老化数据以评估暂定的储存期

在本标准出版时,还没有任何单个的分析方法足够有效或被广泛用来作为一个标准方法。几种近似于非线性的阿列纽斯型的绘图分析方法进行了探索。期望制造商和管理机构积累实际时间数据。在本标准下一版本中会开发出普遍能接受的试验方法。

同时,加速老化数据的结果也可用许多方法来分析或由制造商的管理机构加以规定。一种方法在

K.5 中有详细说明,另一种方法已出版作为 P2LK 方法。也还有另外一种方法就是通过实际时间研究已经测出储存期的相似配方的避孕套爆破性能的变化率相比较。制造商不限制于这些规定的方法,并鼓励研究这些方法和其他方法。

K.4 储存期评估的试验

避孕套的储存期一经评估,则必须证实从三批中选取的避孕套在完成相当于假定 30℃ 下储存期热老化试验后能够符合 6.1 的要求。为方便起见,老化温度可选择 70℃ 和 50℃,如果在这些温度下的老化时间等于或超过 70℃ 下的 7d 和 50℃ 下的 90 d,则这一试验也可用来验证 7.1 的要求。

a) 选取一组加速老化条件,相当于在选定的气候温度下评估储存期的条件。进行老

化的目的是

为了观察和重现避孕套在 30℃ 下进行稳定性研究时所预示的失效方式。

b) 从三批产品的单个包装中取出避孕套, 加速老化研究也同样使用这三批产品。在选定的温度

和时间下根据附录 H 调节样品, 根据 6.1 的爆破要求测试样品是否合格。

K.5 用阿列纽斯方程分析加速老化研究的指南

K.5.1 应用时间—温度叠置法的背景

对于多数产品, 储存期估算可用阿列纽斯方程对加速老化研究的推算来预测。详细内容见 ISO 11346。

对避孕套应用阿列纽斯方程是困难的, 因为性能变化率不一致并且很小, 特别在较低的温度下。在较低的温度下他们的结果曲线一般是非线性的。

绘制阿列纽斯曲线的方法之一是沿时间轴对时间位移性能绘制曲线, 以绘出一根在贝克[23][24]所述的主曲线。在该方法中每一温度对应的时间值被转换成在通常温度下的相当时间倍数。用阿列纽斯变换因子 a_T , 与他的乘积, 变换因子由阿列纽斯方程计算:

$$a_T = \exp\{E_a(1/T_{(ref)} - 1/T_{(age)})/R\} \quad (K.1)$$

式中:

E_a ——活化能;

R ——气态常数(8.31 432J/K);

$T_{(ref)}$ 和 $T_{(age)}$ ——参照温度和老化温度, 单位为开尔文(K)。

在各种老化温度下得到的物理性能, 在同一图上对各个转换的时间作图。如果根据阿列纽斯方程, 老化性能的转换值和修正值用于活化能, 则可得到一根单一的主要曲线。在参照温度下, 经过任一老化时间后的避孕套性能的结果曲线可以读出。

由于胶制备的天然硫化橡胶的研究[23][24][25][26]已经决定了天然橡胶氧化的活化能为(84 ~ 117)kJ/mol。用于在不同气候地区的动态温度下计算的平均活化能为 83 kJ/mol。建议使用 83kJ/mol 的活化能。使用这一值作为活化能, 是在已经出版的范围内橡胶氧化的较小的值一端的活化能, 具有从高温推算的储存期是较保守的优点。为了

方便,基于 83kJ/mol 的活化能和 30°C 参照温度的阿列纽斯变换因子在表 K.1 中列出:

表 K.1 阿列纽斯变换因子

老化温度/ $^\circ\text{C}$	a_T $E_a = 83\text{ kJ/mol}, T_{(\text{ref})} = 30^\circ\text{C}$
30	1
40	2.865 1
50	7.690 8
60	19.456
70	46.628
80	106.34

时间-温度推算步骤可以单独地用于爆破压力和体积数据。但是在这种条件下求得单一推算的曲线不太可能。一些避孕套的经验值已经显示出在较高程度的推算下爆破体积 \times 爆破压力的时间-温度推算曲线。因此建议推算曲线图用于绘制爆破压力、爆破体积及压力和体积的乘积 ($P \cdot V$)。

K.5.2 绘制时间-温度推算曲线的步骤

使用表 K.1 的变换因子,或从方程式 (K.1) 以 30°C 为参照温度和 83 kJ/mol 的活化能计算每一老化温度的变换因子。

a) 对于每一组老化数据,即时间和温度的组合,由时间乘以对应老化温度下的换算时间的变换因子 a_T 。

b) 用爆破性能(压力,体积和 $P \cdot V$)对恰当的换算时间绘图。每一特性曲线都应绘制在单独的一张图上。

c) 为了方便曲线图随后的解释,图中应包含标准偏差。在每一时间点显示不合格避孕套数量的重叠曲线,也能提供信息。

d) 从曲线图和样品方差或标准偏差的知识估算储存期。储存期是在 30°C 下爆破压力和爆破体积降至极限值,即按 6.1 要求避孕套的爆破性能仍然合格,下列结果可能是:

1) 得到了单一主要曲线(很可能是 $P \cdot V$),且爆破性能相关的值可以从假定的储存期后期的曲线图上简单地读出。

2) 没能获得主要曲线(非假定储存期时每一温度的单独曲线)。在这些条件下,仍然可能在研究曲线的趋势而假定的储存期的后期对爆破性能作出预测。例如,每种单独老化温度下达到假定的储存期后期时,可以对老化温度绘出曲线。如果这些曲线给出了一致的趋势,则假定气候温度下爆破性能可通过推算估计出来。对已经得出的结论需要一种完全合理的用于预测的方法来支持。

K.5.3 根据阿列纽斯变换因子对估计的储存期的试验

a) 选取一组与 30℃ 下的估计的储存期相当的加速老化条件。通过使用阿列纽斯变换因子来计算假定温度下的老化时间很容易达到。变换因子是根据活化能 83 kJ/mol。老化条件根据稳定性研究预测的 30℃ 下而反复不合格而选取的。

b) 按附录 B 从三批产品中抽取避孕套,根据附录 H 在选定的老化温度和时间下调节样品,测试样品是否符合 6.1 爆破要求。

曾经声明的储存期应达到这一期限,不超过五年。这期间的避孕套应符合 6.1 要求。

附 录 L (规范性附录)

针 孔 试 验

L.1 总则

本附录规定了测试天然胶乳橡胶避孕套针孔试验的两种等效方法:漏水试验和电检试验。

L.2 漏水试验

L.2.1 原理

以规定体积的水充入避孕套,并检查悬挂的避孕套的外表面的可见漏水情况。没有任何渗漏时,将避孕套在有色吸水纸上滚动,检查避孕套的渗漏迹象。

L.2.2 仪器

L.2.2.1 固定装置。适于在开口端固定避孕套,并使它能自由的悬挂。在悬挂状态下对避孕套充水。图 L.1 为一种合适的固定装置图。

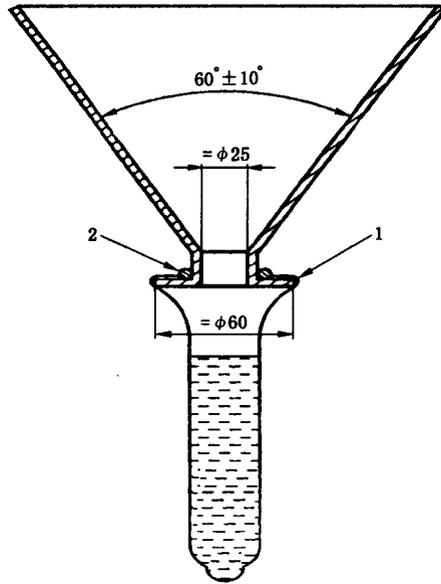


图 L.1 合适的固定装置

1——完整圆滑的边缘；

2——橡胶圈。

L.2.2.2 吸水纸。

L.2.2.3 滚动装置(可选),由平滑的透明板组合而成。它能够平行放置在吸水纸上
方(30 ± 5)mm 处,且可在水平方向上来回滚动避孕套。

如果使用板滚动时,应使避孕套至少转动完整的一周。

L.2.2.4 夹紧装置(可选),合适的能保持避孕套的开口端封闭,并防止渗漏,对于吸
水纸上滚动的部分不产生损害。

L.2.3 试验步骤

L.2.3.1 将包装内的避孕套挤离撕口处,撕开包装取出避孕套。

在任何情况下都不要使用剪刀或其他锋利的器具打开包装。

处理避孕套时应戴好合适的手套或指套。

L.2.3.2 展开避孕套使其在任何方向上不受到过度伸张。如果发现了任何的小孔
或撕裂,则认为该避孕套是不合格的,并停止试验(见附录 P)。

L.2.3.3 记录避孕套的可见缺陷:破损的,缺少或严重变形的卷边和胶膜严重粘结。

L.2.3.4 将避孕套的开口端固定到固定装置上使避孕套的开口端朝上悬挂着。

L.2.3.5 加入(10~40)℃的水(300±10)cm³,并确保实验室的空气湿度不至于在避孕套的外侧凝结。检查避孕套上可见的渗漏现象。任何存在的距开口端25mm以外可见的渗漏现象都认为不合格并终止试验,距开口端较近的针孔应加以标记,将避孕套内的水倒空后进行测量以确定针孔的位置是否在距开口端25mm以外。

如果因为避孕套没有胀大而不能装下300mL水,允许有水保留在充水系统中以产生一定的压力。

L.2.3.6 悬挂之后整个避孕套没有发现可见渗漏,从闭口端握住避孕套,如有必要,轻轻拉伸避孕套从开口端将水导入。从避孕套距开口端小于25mm处扭转一圈半左右以封闭避孕套。从固定装置上取下避孕套。用一只手或合适的夹具抓住避孕套的开口端。

12.3.7 将避孕套移到一张干燥的吸水纸上,滚动闭口端至少一周。用手在纸上方(25~35)mm处对避孕套施加压力并加以滚动。然后平放避孕套在吸水纸上,且因此形成的圆柱体的轴线与纸平行。

12.3.8 在充满水的状态下,来回滚动避孕套至少一周,可使用下列两种方法之一:

a)人工滚动

滚动期间,将手指伸开,尽可能对避孕套施加相同的力。将手保持在吸水纸上方(25~35)mm处。移动手掌以便整个避孕套受压并与吸水纸接触。

b)机械助动

将避孕套放在吸水纸上,使用L.2.2.3的滚动装置,滚动避孕套至少完全一周。

避孕套可以转动超过一周以确定是否存在渗漏。注意的是转动的圈数要少,每张吸水纸上不要超过10转。

注:12.3.7和12.3.8两步的顺序不分先后。对含有润滑剂的避孕套的滚动可分别在两张独立的吸水纸上进行,以分清是润滑剂的痕迹还是水的痕迹。

L.2.3.9 检查避孕套在吸水纸上任何漏水的痕迹,不考虑润滑剂。靠近开口端的针孔应加以标记,倒空水后测量其位置是否位于距开口端25mm以外的地方。距开口端25mm以外的针孔,避孕套是不合格品。

L.3 电检试验

L.3.1 原理

避孕套最初是以电子屏蔽的方法来检查针孔的。没有针孔的避孕套就像绝缘体,不让电流从电路中流过。具有针孔的避孕套将允许电流通过。

没有通过电检的避孕套,使其在有色吸水纸上滚动以确认针孔是否存在。

L.3.2 仪器

L.3.2.1 电检试验设备。如图 L.2 和图 L.3 所示。

参数如下:

电压(10 ± 0.1)V ;电阻(10 ± 0.5)k Ω ;

电压表的精度为 ± 3 mV。

L.3.2.2 电解液,建议采用含有氯化钠的水溶液,在(25 ± 5) $^{\circ}$ C 时($\rho_{\text{NaCl}} = 10$ g/l),但是也可使用其他具有相当导电率的电解液,如($\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = (15.4 \pm 1.0)$ g/L]

L.3.3 步骤

L.3.3.1 将包装内的避孕套挤离撕口处,撕开包装取出避孕套。任何情况下不能使用剪刀或其他锋利的器具打开包装。

处理避孕套时应戴好合适的手套或指套。

L.3.3.2 展开避孕套保证其在任何方向上不过度拉伸。

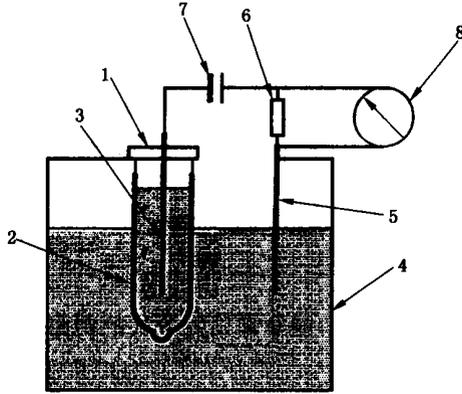
L.3.3.3 在正常或矫正视力下检查避孕套,任何存在可见针孔或撕裂的避孕套为不合格品,并停止试验。

L.3.3.4 记录避孕套的可见缺陷,破损的,缺少或严重变形的卷边和胶膜严重粘结。

L.3.3.5 将避孕套开口端固定在固定架上(L.3.2.1)以使避孕套开口端向上悬挂。

L.3.3.6 在避孕套内加入(200 ± 10)mL 电解液(L.3.3.2)并检查是否渗漏,如果渗漏的话,该避孕套不合格。将不渗漏的避孕套在电解液槽中浸至距开口端至少 25 mm 处。施加 10 V 连续的稳定电压,并在避孕套中的电极和电解液槽中的电极之间串接一个 10k Ω 的精密电阻。

(10 ± 2)s 后测量电阻两端电压,并记录其结果。



- 1——支撑(见图 L.3);
- 2——固定在支撑上的充满电解液的避孕套;
- 3——固定在支撑上的电极;
- 4——电解液槽;
- 5——电极;
- 6——10 k Ω 电阻;
- 7——10 V 稳压电源;
- 8——电压表。

图 L.2 电检仪器示意图

如果电压大于或等于 50 mV ,排空避孕套并进行 L.2.3.4 至 L.2.3.9 充水试验 ,或按 L.3.3.7 测试。

L.3.3.7 往避孕套中注入(300 ± 10)mL 电解液或水 ,拧转避孕套大约一周半以封闭其开口端 ,然后从固定架上取下避孕套 ,用软布或让避孕套在吸水纸上轻轻滚动擦去避孕套上的电解液 ,然后进行 L.2.3.7 至 L.2.3.9 的漏水试验。

L.4 结果表述

试验报告应包括附录 N 的内容和以下特别的内容 :

a)在固定到仪器上之后出现的有针孔或撕裂的避孕套的数量 ,大于或等于 50 mV 的避孕套数量(电检);

b)在仪器上观察到的存在渗漏的避孕套的数量 ,并且渗漏点距避孕套开口端大于 25 mm(目检);

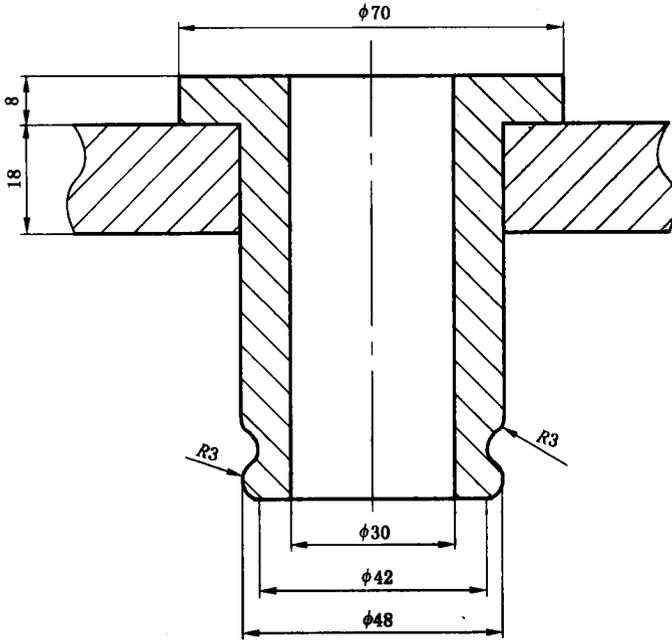


图 L.3 避孕套固定方式的例图

- c) 在滚动时出现渗漏的避孕套数量,漏点距开口端大于 25 mm ;
- d) 除针孔和撕裂外可见缺陷的避孕套数量以及缺陷特征。

附 录 M

(规范性附录)

包装完整性试验

M.1 概述

包装完整性是指密封好的单个避孕套包装具有缺口而导致润滑剂的渗漏的可能性。这样的缺口使包装能透过氧气。但是本附录的检验不能检出由于单个包装材料具有的微孔或透气性而产生的渗漏。因此,本试验只用于测试足够大的且能使润滑剂渗漏出来的渗漏。

几种试验方法正在研究中。在新的试验方法提供更好的灵敏度或连贯性的确切的结论之前,包装完整性的测量是根据以下条件,即使用在 (20 ± 5) kPa 绝对压力的真空度下进行的。

某些渗漏也不能用本方法检验出来。避孕套包装中的正压力经过抽取真空后会使润滑剂(如果存在)产生较小的渗漏。能被检出的渗漏量的大小取决于润滑剂种类和包装材料的特性。

M.2 检验方法

M.2.1 仪器

M.2.1.1 真空箱,能够承受大约一个大气压差,并与真空泵和真空表固定在一起,且试验中能够观察到箱内(参见附录 P)。

M.2.2 试剂

M.2.2.1 浸没液体(水),用湿润剂(如洗洁精溶液)处理。

M.2.3 抽样

使用特殊检查水平 S-3。

M.2.4 试样

单个包装的避孕套。

M.2.5 调节

试样和试液在室温下进行调节。

M.2.6 试验步骤

将单个包装的避孕套浸入真空箱中装有水的容器中,距水面至少 25 mm。如果向水中加入染料,则漏进包装袋内的水就更容易被发觉。

两个或更多的避孕套可同时试验。只要在试验中能够观察到每一个单个包装的任何部位渗漏情况。将试验箱抽真空至 (20 ± 5) kPa 的绝对压力。在真空度增加时,观察避孕套包装以产生连续气泡的形式表现出来的渗漏情况,独立出现的气泡不能认为渗漏。具有很少或没有顶部空间的弹性包装不能使用本方法进行可靠的评价。

保持真空 1 min,然后释放,揭开盖子,检查避孕套包装内是否进水。

M.2.7 结果表述

在真空增加时,或在规定的真空下放置时,如果有气泡产生,表明避孕套包装存在渗漏,则试样为不合格品。

如果包装内出现试验液体,则为不合格品。

如果没有出现表明渗漏的气泡,和在包装中没有发现试验液体,则认为该只包装为合格品。

M.2.8 试验报告

试验报告包括附录 N 的内容,特别是以下内容:

- a)通过气泡发现渗漏的包装数量;
- b)包装内有试液渗入的数量。

附 录 N (规范性附录) 试 验 报 告

试验报告应至少包含下列内容:

- a)实验室的名称和地址;
- b)委托方的名称和地址;
- c)试验报告的识别;
- d)样品的识别;
- e)样品产地,样品到达实验室的日期和抽样者的身份;
- f)引用的标准号和附录;
- g)描述与本标准的所有偏差;
- h)根据相关附录的试验结果;
- i)测量误差,如果可能;
- j)试验报告的日期,对试验报告负责的人员的资格和签名。

一般建议试验过的避孕套应销毁。有时应保留以证明特别的问题。因此在避孕套上标记或能防止非预期使用是至关重要的。

附录 O

(资料性附录)

测定爆破体积和压力的充气装置的校正

0.1 系统检查规则

由于不同实验室使用的仪器存在差异,规定所有的校正和检验程序是不可行的。

从 0.2 到 0.10 和图 0.1 的说明的步骤,如果依次进行,是用于多数系统校验、检查和校正的实例。规则可能需要修改以适应单台仪器的结构。某些系统可安装附加的装置,如三通管、隔离阀或手动控制阀,来帮助系统检查。

内部校正应定期进行,或在仪器的读数有怀疑时进行。

0.2 夹具滑动力检查

该试验是保证避孕套的长度在充气过程中不产生大的变化。在避孕套上尽可能靠近夹具环顶端作一标记,对避孕套充气至接近爆破程度,在靠近精囊的地方用针刺破避孕套,再观察所作的标志是否移动。

0.3 充气长度检查

这是一种既可在测试头上,也可用长度测量棒测量的方法,以确认避孕套的充气长度为 150 mm。也就是放置一长度限制器,使避孕套不会由于夹具而伸张,且在夹具夹紧前不会吹离它的位置。

0.4 胀气套泄漏检查

该检查是检查胀气套是否漏气,特别是不要漏入正在充气的避孕套内。如果胀气套和避孕套充气是分别充气的,则用充气来检查胀气套是可行的。然后切断对胀气套充气观察,比如 5 min 后,看是否仍然处于充气状态。

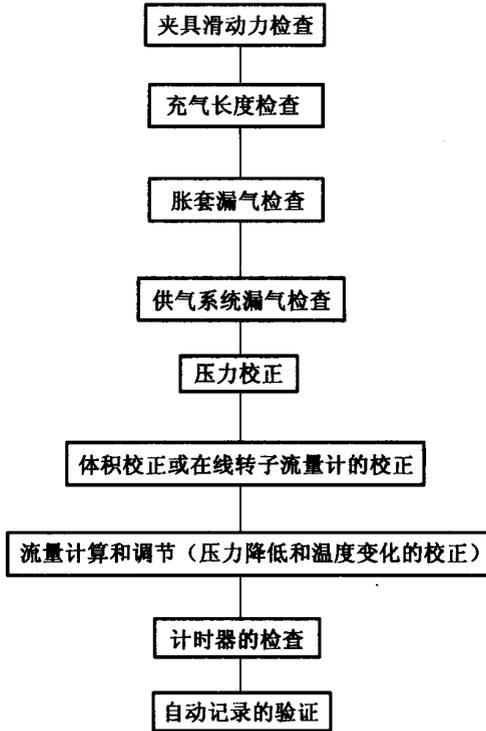
0.5 供气泄漏检查

这一——步骤是检查供气系统或压力传感器系统是否存在泄漏,这些系统的泄漏会导

致测量体积的误差。

0.6 压力表的校正

压力测量表或传感器可定期地用一个与之并联的参照表来检查。方便的精确的参照表为水柱压力计,整个压力范围都要检查。通过放置一个可变化压缩物在测试头上或在整个过程中充气一个(或两个,一个放在另一个上面)避孕套。



注:某些项目,如消除漏气,是其他检查的先决条件。如体积和压力读数的校正,但是其他,如计时器检查充气长度检查和自动记录的验证可以独立于很多其他检查而进行。

图 0.1 定期检查列表

0.7 空气流量的调节和校正

如果系统依赖于充气时间和空气流量的乘积,则空气流量必须精确地知道。然而,如果整个体积是测量的,则只需要空气流量在规定的范围内。建议设置空气流量大小在允

许范围的中心附近 ,以适应因周围环境而引起的波动。

流量校正简便的方法是使用一合适的具有可变区域的且用检定过的仪器校正的流量计(转子流量计)来进行。转子流量计结构简单 ,具有较少的运动部件 ,且内部许多重要的部件对使用者来说是可见的。也可以使用体积计量表。

校正流量表应直接夹至避孕套测试头上 ,即通常固定避孕套的地方 ,合适的试验台和连接软管(能产生较小的压力降)是必要的。如果没有永久的在线的流量计 ,重要的是验证流量计的连接不会很大地改变流量。

环境条件的变化可能对流量的影响较小 ,且系统是根据计时进行爆破的 ,每天应对流量检查和计算两次。无论气候是否有变化。

0.8 在线的体积或流量计的校正

对于具有在线体积计量表(例如 ,孔板流量计或涡轮流量计)的系统 ,应对照上面提到的转子流量计(或其他参照流量计)检查流量计的精度。检测得出的体积即是充入避孕套中的空气体积 ,可以是在测试头上测量的 ,或是一个对于在线计量表和测试头之间的任何膨胀而得出的修正值(按理想气体) ,体积计量表和测试头之间的压力降应通过体积计量表上的压力表来确定。

在线转子流量计 ,如同校正转子流量计 ,是由转子流量计公式来决定。对于正在使用下的转子流量计的温度和压力 ,在线计量表和测试头之间的膨胀必须作出修正。

0.9 计时器检查

秒表或电子计时器应根据合格的计时器(电话时钟或广播报时)来检查。

0.10 自动记录的合格检定

由计算机或其他仪器自动记录的结果(压力、体积或时间)的系统 ,必须检查所记录的数据是否是爆破时的真实数据。系统中的每个测试头都应检查。爆破体积(或时间)和爆破压力对每个头应观察 5 个避孕套。其结果与自动记录值相比较。

0.11 重要公式

如果气体在流动时产生了压力降 ,气体就会膨胀 ,流量和压力关系符合气态方程 :

$$p_1 q_1 = p_2 q_2 \dots\dots\dots (0.1)$$

式中：

p_1 和 q_1 ——系统中第一点的压力和流量；

p_2 和 q_2 ——系统中第二点的压力和流量。

转子流量计上的读数取决于流过转子流量计的气体的压力和温度。如果转子流量计是在压力 P_0 和温度 T_0 下校正的,但测量时的实际条件为压力 P_m 和温度 T_m ,则实际流量 Q 可用指示的流量 q 用下式求得：

$$Q = q \cdot \sqrt{\frac{P_0 \cdot T_m}{P_m \cdot T_0}} \dots\dots\dots (0.2)$$

注：上式中的所有压力均为绝对压力。

附 录 P

(资料性附录)

说 明

P.1 总则

除第 7 章中稳定性和储存期试验外,任何其他试验在本标准中对制造商不作要求。相反地,质量体系必须保证第三方按规定方法检验时产品满足本标准的要求。实际上,大多数制造商使用本标准中的方法或其他有效的方法对成品进行检验以保证产品符合规定的要求。这些试验方法在制造商建立质量管理体系时也是有用的。

用于孤立批质量的第三方验证也包括在本标准中。

本标准给出了制造商评估任何新的或改进产品的储存期和产品投放市场前实际时间的老化研究的技术要求。通过加速稳定性研究来做好准备以便于制造商用一种及时的方式推出新的产品,但是必须保证正在进行通过实际时间稳定性研究以确认所声明的储存期。稳定性和储存期的详细技术要求见第 7 章。

本标准中的某些内容(前言和第 11 章)也简要说明了技术要求而没有规定测量参数、检验方法的界限值。这些要求由制造商的质量体系加以说明。

P.2 5.3.2 和 6.1

宽度是在避孕套上两个不同位置上测量。在 5.3.2 中测量的宽度是指避孕套的大小。这对消费者在使用时避免避孕套从阴茎上滑落至关重要。由于这样,测量宽度应在距开口端 35 mm 内进行。在 6.1 中以避孕套中部测量的宽度来确定爆破体积的最小值。在中部测量宽度是为了保证所选的爆破体积是最适当的。如果避孕套的两边是平行的,根据 5.3.2 测量的宽度可用于 6.1。

按照 6.1,从闭口端 75 mm 处的标记可在避孕套置于长度仪上时标出。

P.3 6.3 具有“超强”的产品要求

在很多国家,某些类型的避孕套被说成“超强”、“特别强度”、“超级安全”等等。“超强”避孕套有时建议用于肛交。为了避免这种说法对普通避孕套的影响,在本标准中加进了对“超强”型避孕套的其他要求。

用拉力机测量的扯断力,应大于 100 N,而普通型避孕套为 70 N。100 N 是一经验值,是根据从较大的市场上获得的避孕套而选定的,用同样的方式选择 2.0 kPa,在关联拉伸试验时以区别于普通的避孕套。

本标准中“超强”要求是避孕套较厚。由于缺乏相当的临床研究而需要测定较厚避孕套在使用中破裂是否减少。超强避孕套被发现存在较小的敏感度。因此对一些使用者难以接受。尽管如此,另一些使用者却喜欢这类产品。因此,对于这类产品加入其他一些要求,包括使用的临床评价要求或附加标识。

P.4 第 7 章

储存期和稳定性试验在该版本中是新加入的要求。这些试验不能和由第三方进行的欧洲型式检查相混淆,这种型式检查就是先于市场的常规程序。第 7 章中的试验认为是制造商对新产品允许进入市场前的部分。实际时间研究就是要证实从加速老化研究获得的任何结果。第 7 章的要求就是要避免不必要的试验和帮助制造商准备一套关于所有市场的文件。

稳定性研究和储存期的估算应在 30℃ 进行。因为研究证明这是热带气候运动温度

的平均值,并且适用于避孕套分销到世界的任何地方。ISO/TC157 相信既然制造商不能控制他们的产品最终到达的目的地,所以应该施加更为严厉的要求,即热带气候条件。

P.5 第 11 章

a)11.1

由制造商根据实际经验和消费者的抱怨对避孕套包装在运输、储存和打开时,有关油墨和对避孕套的保护要求应进行评价,并成为制造商和/或者分销商质量体系的一部分。没有规定适合包装的试验方法,除了第 10 章的包装完整性外。对于新的包装设计,制造商将应管理机构的要求而提供理由以说明包装足以保证避孕套经过正常处理、运输和储存后符合本标准的要求。假定正常测试中在打开包装时对避孕套损坏的风险应加以评估并反映在试验结果中。如果避孕套是在直接以单个包装提供给消费者,则单个包装应认为是消费包装,且应满足所有的标志要求。

b)11.2.2a),11.2.3d)

根据避孕套销售国家的管理制度,分销商要打上标志(商标、名称),包装和标志能说明他具有生产商的资格。

c)11.2.2c)

失效日期的格式,用月/年或年/月均可,只要满足要求就行。本条的注意之处就是避免由于不同的作法产生的任何混淆。

d)11.2.3.1d)

见 11.2.2。

e)11.2.4d)

如果地方不够,本标准的出版年号不太重要。原因是在包装上打上标准号就已向消费者说明了该避孕套满足了在那些没有规则的市场的的高度安全性的要求。

P.6 C.4 精密度和偏差

表 P.1 是根据国际实验室间对两种润滑剂在避孕套上的回收精度的研究得出的。两种润滑剂为硅油和聚乙二醇(PEG/N9)。九个实验室参加了试验。

注:在 ASTM E691 中,材料的数目不能满足测定粘度的最低要求。

用上述两种 400mg 润滑剂加于避孕套上,对差异(回收—施加)进行分析。这个研究的结果不适用于其他润滑剂。

表 P.1 润滑剂的回收

润滑剂类型	平均差异/mg (回收—施加)	标准偏差		重复性 <i>r</i>	重现性 <i>R</i>
		<i>S_r</i>	<i>S_R</i>		
标准硅油	85	23	40	64	113
聚乙二醇	83	20	37	55	104

施加的和回收的润滑剂平均差异在上表中的“平均差异”栏中给出。其偏差是 83 mg 对 85 mg 的差与所施加的所得出的数据。

S_r 实验室内回收的润滑剂的平均值的标准偏差

S_R 实验室间回收的润滑剂的平均值的标准偏差

r 实验室内重复性极限 = $2.8 S_r$

R 实验室间重现性极限 = $2.8 S_R$

既然得到了单一试验的结果, R 表示从单一数量的相同材料随机得到的试样在不同实验室中的变化。

两个单一试验结果之间的绝对差异希望低于 R 的概率为 95%。

P.7 D.3.2 润滑剂的去除

去除润滑剂的程序的实例如下：

- a) 用适当的溶剂如异丙醇洗涤去除润滑剂或粉末。在合适溶剂,例如异丙醇的滑石粉(精细级)浆(50 g/L)中对避孕套清洗。悬挂试样在通风处干燥至少 15 min
- b) 以适当的开口去除避孕套闭口端,以让空气自由流过而使避孕套内部干燥；
- c) 通过擦拭去除多余的滑石粉；
- d) 在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 干燥避孕套至少 16 h。

P.8 E.3.2

见 P.7 去除润滑剂的方法。

P.9 附录 I

a) I.1

附录 I 部分地用于该标准来验证超强避孕套。伸长率的试验方法是作为资料保留在本标准中。因为除本标准的技术要求外,必须有一个标准化的方法用于伸长率测定。

b) I.3.4

见 D.3.2 去除润滑剂的程序。

P.10 附录 L

a) L.2

根据 ASTM D3078—94 [19]

b) L.2.3.2

靠近开口端的可见孔或撕裂可能引起避孕套滑落或破损,对避孕套整个长度包括从开口端 25mm 内的可见孔或撕裂作出判定。

c) L.2.3.5

由于室温和避孕套中充人的水的温度的差异,根据空气的相对湿度,可能在避孕套的外表面会有水凝结。

食品用及医用橡胶制品术语

GB 9 8 8 5—88

1 主题内容及适用范围

本标准规定了食品用及医用橡胶制品的术语及其定义或说明。

本标准适用于在制订、修订有关标准及编写有关技术文件、书刊时使用。

2 食品用橡胶制品

foodstuff rubber products

用于接触食品、食品原料的符合一定卫生标准的橡胶制品。

2.1 食品容器橡胶垫圈

rubber packing ring for food container

用于罐头类食品容器密封的环状橡胶制品。

2.2 食品容器橡胶垫片

rubber packing sheet for food container

用于盛装饮料、液体佐料等类食品容器密封的片状橡胶制品。

2.3 日用压力锅橡胶密封圈

rubber sealing ring for pressure cooker

用于日常生活蒸煮食物的压力锅密封的橡胶密封圈。

2.4 食品用橡胶管

rubber tubing for foodstuff

用于输、吸液体、半流体、粉状食品的橡胶管。一般分为普通用的纯胶管和高于或低于常压条件下使用的增强胶管。

2.5 食品用输送带

foodstuff conveyor belt

用于传送固体食品的橡胶输送带。

2.6 食品用橡胶板

rubber slab for foodstuff

在食品制作中或包装操作中 垫放食品用的橡胶板。

2.7 食品用橡胶辊

rubber roll for foodstuff

碾磨食物用的橡胶辊筒。

2.8 食品用橡胶手套

rubber glove for foodstuff

在制作食品或拿取食物时使用的橡胶手套。

2.9 橡胶奶嘴

rubber nipple

用于婴儿哺乳和老弱者吸吮流质或半流质的奶头状橡胶制品。

3 医用橡胶制品

medical rubber products

用于医院治疗疾病和置于人体代替某些器官或组织的符合一定卫生标准的橡胶制品。

3.1 医用橡胶瓶塞

medical rubber bottle closure

具有一定形状和尺寸的橡胶类弹性体 用于玻璃、塑料等药用瓶状容器口的密封。

3.2 医用抗菌素橡胶瓶塞

medicinal rubber bottle closure for antibiotic

用于盛有抗菌素等药品容器口密封的橡胶塞。

3.3 医用输液橡胶瓶塞

medicinal rubber bottle closure for infusion

医用输液瓶瓶口密封用的橡胶塞 有翻边型、T字型。

3.4 医用橡胶导管

medical rubber catheter

医院外科引流或静脉输液等用的橡胶管,通常以硅橡胶制成。

3.5 医用内腔导管

medical internal catheter

插入人体腔、管和血管的橡胶管,用于注射或抽出体内液体及确定管道的张开程度。

3.6 普通导尿管

ordinary urethral catheter

插入尿道中,使尿液从膀胱经它直接排出体外的橡胶导管,有弯头、开花头、菌状头等多种型号。

3.7 多腔导尿管

multilumen urethral catheter

置于尿道中的带有气囊的多腔橡胶导管,它具有引流、输液、冲洗、固定和压迫止血等多种功能。

3.8 十二指肠管

duodenal tube(levin's tube)

插入鼻、胃、肠的橡胶管,用于引流、吸取胃肠内液体及气体。

3.9 腹膜透析管

peritoneum dialysis catheter

用于急慢性肾功能衰竭、药物中毒及水肿病人药液透析用的橡胶管。

3.10 双腔支气管导管

double lumen bronchus catheter

供分侧肺功能测试及麻醉手术时使用的橡胶导管。

3.11 双囊三腔管

tri-lumen oesophageal tube with two balloon

供从鼻腔插至食道的橡胶管,用于充气、压迫止血或作灌注药液、饮料、吸出体内液体及气体。

3.12 洗耳球

ear syringe

供外耳道冲洗及咽鼓管阻塞通气、治疗用的橡胶球。

3.15 人工尿袋

artificial urine bag

供尿失禁或瘫痪病人在腹部、膀胱造口手术后排尿用的橡胶袋。

3.14 医用气垫

medical air cushion

供长期卧床病人或肛门病患者坐、卧用的充气橡胶垫。

3.15 灌肠器

enema syringe

供从肛门插至直肠作灌洗通使用的医疗器材,它由灌洗管、橡胶鼓气球及橡胶管等组成。

3.16 热水袋

hot—water bag

盛热水用的橡胶袋,主要用于热敷或取暖。

3.17 人工肛门袋

artificial anus bag

供直肠肛门改道造口手术后,病人排泄粪使用的橡胶袋。

3.18 橡胶冰袋

rubber ice—water bag

用橡胶或胶布制成的供医疗上冷敷用的橡胶袋。

3.19 医疗用橡胶布

medical rubber cloth

供医院病床上或手术时作衬垫等防护用的橡胶布。

3.20 防 X 射线铅橡胶手套

lead—rubber protective gloves anti X—ray

在橡胶中加入铅化合物而制成的具有防止 X 射线辐射危害的橡胶手套。它主要供医院操作 X 射线透视机人员使用。

3.21 防 X 射线铅橡胶围裙

lead - rubber protective apron anti X - ray

在橡胶中加入铅化合物而制成的具有防止 X 射线辐射危害的橡胶围裙。它主要供医院操作 X 射线透视机人员使用。

3.22 医用消毒锅橡胶密封圈

rubber sealing ring for medical sterite cooker

供医疗单位对医疗器材进行灭菌消毒的消毒锅密封用的橡胶密封圈。

附 录 A

汉语拼音索引

(补充件)

D

duō 多腔导尿管

F

fáng 防 X 射线铅橡胶手套

fáng 防 X 射线铅橡胶围裙

fù 腹膜透析管

G

guàn 灌肠器

P

pǔ 普通导尿管

R

r 热水袋

rèn 人工尿袋

rèn 人工肛门袋

rì 日用压力锅橡胶密封圈

S

shí 十二指肠管

shí 食品用橡胶制品

shí 食品容器橡胶垫圈

shí 食品容器橡胶垫片

shí 食品用橡胶管

shí 食品用输送带

shí 食品用橡胶板

shí 食品用橡胶辊

shí 食品用橡胶手套

shuāng 双腔支气管导管

shuāng 双囊三腔管

X

xǐ 洗耳球

xiàng 橡胶奶嘴

xiàng 橡胶冰袋

Y

yī 医用橡胶制品 yī 医用橡胶瓶塞 yī 医用抗菌素橡胶瓶塞 yī 医用输液橡胶瓶

塞 yī 医用橡胶导管 yī 医用内腔导管 yī 医用气垫 yī 医疗用橡胶布 yī 医用消毒锅

橡胶密封圈

附 录 B

英文索引

(补充件)

A

artificial anus bag

artificial urine bag

D

double lumen bronchus catheter

duodenal tube (levin' stube)

E

ear syringe

enema syringe

F

foodstuff conveyor belt

foodstuff rubber products

H

hotI - water bag

L

lead - rubber protective apron anti X - ray

lead - rubber protective 810ves anti X - ray

M

medical air cushion

medical internal catheter

medical rubber bottle closure

medical rubber catheter

medicai rubber cloth

medicAl rUbbber products

medicinal fubber bOnle closure for antibiotic

med{cinal rubber bOttle closure for infusion

multUumen urethral catheter

O

Ordinary urethral catheter

P

peritoneum dialysjs catheter

R

rubber glove for foodstuff

rUbbber ice – water bag

rubber nipple

rUbbber paCking ring for food container

rubber paCkin9 Sheet for food container

rubber roll for foodstuff

rUbbber Sealing ring for medical sterite cooker

rUbbber Sealing ring for pressure cooker

rUbbber slab for foodstuff

rUbbber tubing for foodstuff

T

tri – lumen oesophageal tube with two balloon

一次性使用橡胶检查手套

GB 10213—1995

1 范围

本标准规定了以天然橡胶胶乳为原料的检查手套的技术要求、抽样检查方法、试验方法、包装、标志和贮存。

本标准适用于医疗检查、卫生防护等用处的检查手套。

2 引用标准

下列标准包含的条文,通过本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—92 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能测定

GB 2828—87 逐批检查计数抽样程序及抽样表(适应于连续批的检查)

GB/T 3512—83(89) 橡胶热空气老化试验方法(neq ISO 188:1976)

GB/T 5723—93 硫化橡胶或热塑性橡胶试验用试样和制品尺寸的测定(eqv ISO 4648:1991)

3 材料

手套应用天然橡胶胶乳制造,所采用的任何材料应安全无害,任何利于穿戴手套的表面处理,如粉末隔离剂、润滑剂应按要求予以说明。任何表面处理剂应是生物可吸收的。

4 设计

4.1 袖边

袖边应松紧合适,在使用时不应有任何回卷或起皱。

5 抽样和试样选择

5.1 抽样

应按 GB 2828 对手套进行抽样检查。检查水平和合格质量水平(AQL)应符合表 1 的规定。

注:有关双方可协调使用更严格的检查水平和 AQL。

表 1 检查水平和 AQL

性能	检查水平	AQL
物理尺寸(长、宽、厚)	S-2	4.0
漏水性	S-4	2.5
拉伸强度和扯断伸长率(老化前后)	S-2	4.0

当每批产品的检验结果不超过表 3 规定的 AQL 时,则该批产品为合格批。

当每批产品的检验结果有任何一项超过表 3 规定的 AQL 时,对不合格项目加严检查一次,如果合格则判定为合格批,不合格则判定为不合格批。

5.2 试样的选择

应用 GB/T 528 规定的 H 型裁刀,应可能在未使用过手套的掌部裁取试样,应避免有花纹的地方。

6 要求

6.1 物理尺寸

如图 1 所示位置测量时,手套的尺寸应符合表 2 的规定,检查水平及 AQL 值应符合表 1 的规定。

表 2 尺寸和公差

名称	小号	中号	大号	公差
掌宽	80	95	110	±10
长度	230			最小值
手掌或手指单层厚度	0.08			最小值

手套的双层厚度应按 GB/T 5723 在 22kPa 的压力下,如图 1 所示各点测量。双层厚度的一半记为单层厚度。

6.2 漏水试验

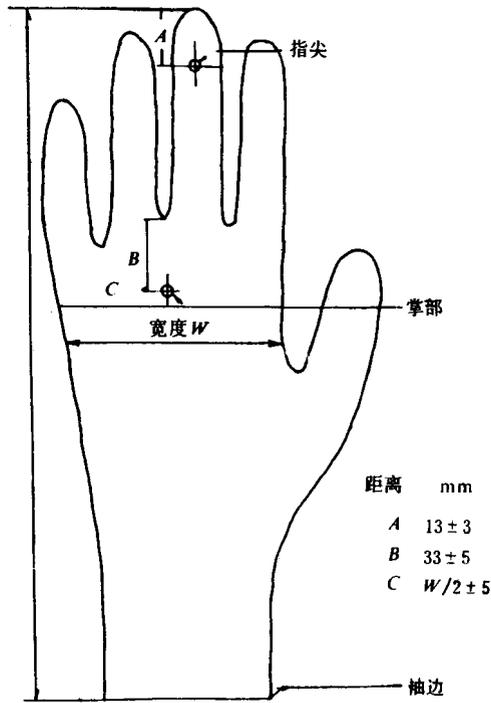


图1 测量位置

当按附录 A 进行漏水试验时,手套应不漏水。检查水平及 AQL 应符合表 1 的规定。

6.3 拉伸性能

6.3.1 老化前的拉伸性能应按 GB/T 528 进行。

6.3.2 热老化试验应按 GB/T 3512 进行。且每半个月做一次。老化试验可按下列

条件任选一种：

1 $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 166 h ± 2 h

2 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 22 h ± 0.3 h

仲裁试验为 $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 166 h ± 2 h

表 3 拉伸性能

性能	要求
老化前最低拉伸强度,MPa	21
老化前最低扯断伸长率,%	700
老化后最低拉伸强度,MPa	16
老化后最低扯断伸长率,%	500

6.3.3 老化前后拉伸性能应符合表 3 的规定,检查水平和 AQL 如表 1。如果需要从手套花纹部位裁取试样,其测试值可比表 3 的规定值低 10%。

6.4 如果提供的手套是已灭菌的,那么灭菌方法应按要求予以说明。

7 包装和标志

7.1 包装材料的要求

所有包装材料应具备足够的强度且不含有对手套质量和使用者有害的物质,以便在正常使用中不损害使用者。

7.2 无菌包装和标志

7.2.1 单位包装

一只或一双手套装入一个密封袋或封套内,即为单位包装。单位包装应标明以下内容:

- a) 制造厂名、注册商标;
- b) 产品名称、规格;
- c) 制造日期或生产批号;
- d) 除非打开或损坏,本包装为无菌包装”;
- e) 一次性使用”。

7.2.2 中包装

把同一规格的若干个单位包装装入一个盒内,即为中包装。中包装应标明以下内容:

- a) 制造厂名、注册商标;
- b) 产品名称、规格;
- c) 制造日期或生产批号;
- d) 内装手套数量;
- e) 标准代号;
- f) 一次性使用”。

7.2.3 外包装

把同一规格的若干个中包装装入一箱,即为外包装。外包装应标明以下内容:

- a) 制造厂名、注册商标；
- b) 产品名称、规格；
- c) 制造日期或生产批号；
- d) 内装手套数量；
- e) 灭菌的方式、时间和有效期；
- f) 标准代号；
- g) “一次性使用”；
- h) 外包装的尺寸和重量。

7.3 非无菌包装和标志

7.3.1 内包装

规定数量的同一规格的手套装入一袋,即为内包装。内包装应标明以下内容:

- a) 制造厂名、注册商标；
- b) 产品名称、规格；
- c) 制造日期或生产批号；
- d) 内装手套数量；
- e) 标准代号；
- f) “一次性使用”。

7.3.2 外包装

把同一规格的若干个内包装装入一箱,即为外包装。外包装应标明以下内容:

- a) 制造厂名、注册商标；
- b) 产品名称、规格；
- c) 制造日期或生产批号；
- d) 内装手套数量；
- e) 标准代号；
- f) “一次性使用”；
- g) 外包装的尺寸和重量。

8 运输和贮存

8.1 手套在运输过程中必须有遮盖物,并放置在干燥的地方,不得受潮受热。

8.2 手套应贮存在通风良好、阴凉干燥的仓库内(室内温度为 30℃ 以下,相对湿度 80% 以下为宜),离地面 200mm 的货架上,应避免阳光或紫外成分的强烈人造光直接照射,库房内无任何产生臭氧的装置。

8.3 手套在贮存期间不得接触油、酸、碱、铜、锰等有害干橡胶的物质。

8.4 手套自制造之日起,贮存期为 18 个月。

附 录 A

(标准的附录)

漏水试验

A1 装置

A1.1 一根外径为 60mm、长度约 400mm,能使缚住的手套容纳 1 000mL 水的空心轴,如图 A1 所示。

A1.2 在充水时,能保持手套垂直状态的一种装置,如图 A2 所示。

A1.3 如 A1.1 所述,将手套缚在圆轴上,使手套在圆轴上的伸长不超过 40mm。

在室温下,向圆轴内充入 $1\ 000\text{mL} \pm 50\text{mL}$ 水。在不少于 2min 后,观察漏水情况。为了便于观察漏水情况,可用水溶性染料将水着色。

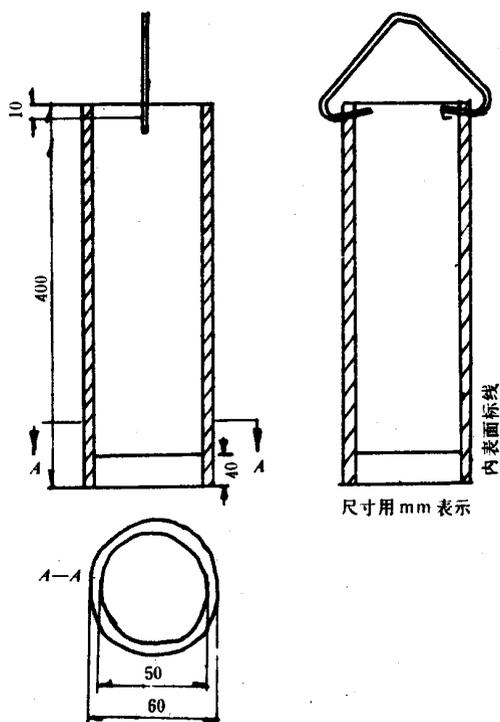


图 A1 圆轴

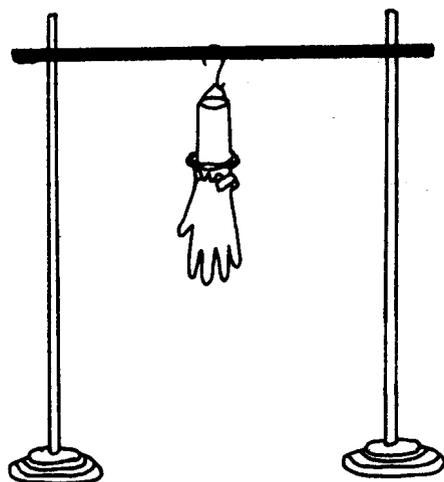


图 A2 悬挂装置

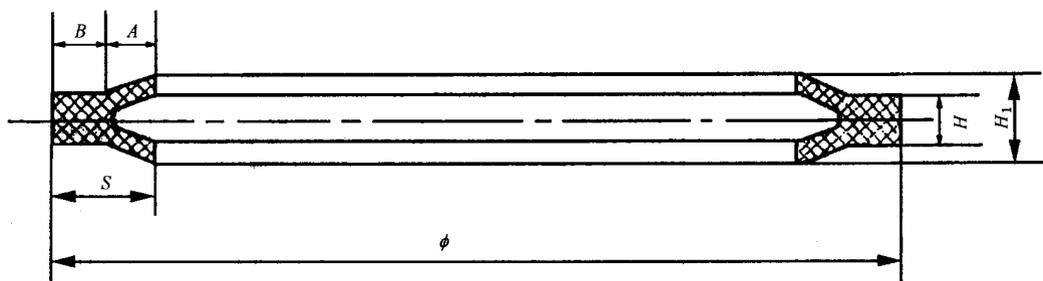
日用压力锅橡胶密封圈

HG 2943—1984(1997)

本标准适用于以橡胶为主要原料,用特定配方,加工制成的日用铝制压力锅橡胶密封圈(以下简称锅圈)。

1 结构和规格

1.1 结构 结构见图 1。



A - 工作面 ; B - 非工作面

图 1

1.2 规格 规格应符合表 1 规定。

表 1

规格	ϕ		S		H		H_1	
	mm							
	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差
20	226	+2 0	8	+0.4 0	4.5	+0.2 -0.1	8.2	±0.2
22	249		8		4.5		8.2	
24	271		9		4.5		8.2	
26	291		9		4.5		8.2	

注 除表 1 规定的规格外,可根据用户提出的规格进行生产。

2 技术要求

2.1 锅圈应无毒,无异味,具有耐热、耐食用油、盐、醋、碱等性能。

2.2 锅圈用的胶料物理机械性能应符合表 2 的规定。

序 号	项 目	指 标
1	扯断强度 kgf/cm^2 (MPa)	不小于 5(4.9)
2	扯断伸长率, %	不小于 300
3	扯断永久变形, %	不大于 20
4	硬度(邵尔 A 型)度	65 ~ 75
5	耐热系数(蒸汽老化)表压 3 kgf/cm^2 (0.29 MPa) 24 h	不小于 0.5
6	耐食用油重量变化率, 130°C 24 h, %	-3 ~ 7

2.3 锅圈以水为介质,在表压 1 kgf/cm^2 (0.098 MPa)的蒸汽压力下,每次使用 8 h,每次停放时间不超过 24 h,使用寿命累计不少于 200 h。

2.4 锅圈的卫生质量应符合 GB 4808—1984《食品用高压锅密封圈卫生标准》的规定。

2.5 锅圈的外观质量应符合表 3 的规定。

表 3

序 号	缺陷名称	合 格 品 要 求
1	气泡	工作面处不允许有,非工作面处允许有,但深度不大于 1 mm,面积不大于 2 mm^2 ,整个锅圈非工作面应不多于 2 处
2	杂质	工作面处不允许有,非工作面处允许有,但面积不大于 2 mm^2 ,整个锅圈非工作面处应不多于 2 处
3	修边遗痕	凹陷不大于 0.3mm,工作面处累计不超过周长的 $\frac{1}{5}$,非工作面处累计不超过周长的 $\frac{1}{3}$
4	模痕	允许有轻微的
5	污渍	允许有轻微的
6	欠硫、海绵状	不允许有
7	裂口	工作面处不允许有,非工作面处允许有,但深、宽均不大于 1 mm,长不大于 1.5 mm,整个锅圈非工作面处应不多于 2 处

3 试验方法

3.1 断面尺寸用精度为 0.02 mm 的量具测量,外径用固定的标准样板测量。

3.2 成品外观质量用目视法检查。

3.3 每批锅圈用胶料的物理机械性能试验的试样制备按 GB 527—1983《硫化橡胶物理试验方法的一般要求》规定进行。

3.4 扯断强度、扯断伸长率、扯断永久变形试验按 GB 528—1982《硫化橡胶拉伸性能的测定》进行。

3.5 硬度试验按 GB 531—1983《橡胶邵尔 A 型硬度试验方法》进行。

3.6 耐热系数试验按附录 A(补充件)的试验方法进行。

3.7 耐食用油重量变化率试验按 GB 1690—1982《硫化橡胶耐液体试验方法》进行。

3.8 卫生项目测试按 GB 4808—1984 的试验方法进行。

4 检验规则

4.1 生产厂应指定专职人员按本标准规定和按国家标准有关规定进行检查,生产厂应保证出厂的产品符合本标准各项要求。合格的产品应附有产品质量合格证。

4.2 锅圈以不多于 5 万只为一批,每月不足 5 万只者,以每月为一批,按本标准 4.2.1 和 4.2.2 规定进行检查。

4.2.1 锅圈用的胶料物理机械性能检查,每批按本标准 2.2 条表 2 中的 1、2、3、4 项规定进行检查。检查结果,如有任何一项未达到规定指标时,应双倍取样对不合格项目进行复试。复试结果,如其中仍有一项未达到规定指标时,则该批胶料为不合格品。

4.2.2 耐热系数、耐食用油重量变化率和成品卫生质量每三个月至少进行一次检查。检查结果,如有任何一项未达到规定指标时,应抽取双倍试样对不合格项目进行复试,复试结果,如其中仍有一项未达到规定指标时,则该批胶料或成品为不合格品。

4.3 成品外观质量按本标准 2.5 条规定 100% 进行检查,抽查验收时,抽查数应不少于批量的 5%,抽查结果,外观缺陷漏检率不得超过抽查数的 2%,否则应抽取双倍数量成品复查。复查结果,外观缺陷率仍超过抽查数的 2% 时,该批产品应由生产厂 100% 返工进行外观质量检查,整理合格后方能出厂。

4.4 需方可按本标准 2.3 条规定对锅圈使用寿命进行验收。

4.5 供需双方检验结果不一致时,可由双方协商解决,若不能解决时,由专业部门仲裁。

5 标志、包装、运输和贮存

5.1 标志

包装上应有标志,包括下列内容:

- a. 产品名称及规格;
- b. 生产厂名称;
- c. 数量、重量、包装体积;
- d. 生产日期;
- e. 批号;
- f. “食品用橡胶制品,保持清洁”的字样。

5.2 包装

5.2.1 锅圈可用纸箱包装,或根据需方单位要求及数量包装。

5.2.2 直接接触产品的包装材料应符合卫生包装材料要求。

5.3 运输

本产品应避免雨淋、日晒、装卸时禁止使用铁钩,并保持清洁。

5.4 贮存

5.4.1 产品应贮存在通风良好的仓库内,仓库温度保持在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 37^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不大于 85%。

5.4.2 不得与酸、碱、油类及其他有害于橡胶或人体的物质接触,避免产品受污染。

5.4.3 产品不能重压,置放时,应离地面 20 cm 以上,距离热源 1.5 m 以外,并避免阳光直射。

5.5 在上述保管条件下,锅圈的贮存期定为一年。

附录 A

耐热系数(水蒸气老化)试验方法

(补充件)

本试验是使试样在规定的蒸汽压力作用下,经一定时间,测定其物理机械性能的变化。

A1 试样

试样必须符合 GB 528—1982《硫化橡胶拉伸性能的测定》中有关的规定。

A2 试验设备

A2.1 试验设备为橡胶硫化罐或耐压容器。

A2.2 试验设备保证能经受表压不低于 3kgf/cm^2 (0.29 MPa) 的蒸汽压力,并附有可控制蒸汽压力和保证安全的装置。

A3 试验步骤

A3.1 按本标准 2.2 条表 2 第 5 项试验条件试验,或按供需双方协商的试验条件进行试验。

A3.2 老化前后试验的试样必须从同一样品中截取。

A3.3 每一种样品的试样数量不得少于 12 个,耐热老化前后试验的试样,均不得少于 6 个。

A3.4 将试样悬挂在试验设备内,试样的工作部位之间及试样工作部位与器壁之间应保持一定距离。按 A3.1 试验条件进行耐蒸汽老化试验,到规定时间取出试样。

A3.5 取出的试样在室温下停放,晾干的时间不得少于 4 h。在 96 h 内按 GB 528—1982 测定。

A4 耐热老化试验

结果按式(A1)计算:

$$K_j = \frac{\delta_2 \cdot \epsilon_2}{\delta_1 \cdot \epsilon_1} \dots\dots\dots (A1)$$

式中： K_j ——耐蒸汽老化试验系数；

δ_1 ——试样老化前扯断强度，kgf/cm² 或 MPa；

δ_2 ——试样老化后扯断强度，kgf/cm² 或 MPa；

ϵ_1 ——试样老化前的扯断伸长率，%；

ϵ_2 ——试样老化后的扯断伸长率，%。

食品容器橡胶垫片

HG 2944—1984(1997)

本标准适用以橡胶为主要原料,用特定配方,加工制成的各种食品、药品瓶、罐作封装用的橡胶垫片(以下简称垫片)。

1 结构和规格

1.1 结构:本产品一般为薄形橡胶垫片。

1.2 规格:规格应符合表1的规定。

表1

mm

厚度规格	极限偏差	厚度规格	极限偏差
0.8	±0.1	1.1	±0.15
0.9		1.2	
1.0		1.3	

注:除表1规定的规格外,可根据用户提出的规格进行生产。

2 技术要求

2.1 垫片用硫化胶料的物理机械性能应符合表2规定。

表2

序号	项目	指标
1	扯断强度, kgf/cm ² (MPa)	不小于 35(3.4)
2	扯断伸长率, %	不小于 250
3	扯断永久变形, %	不大于 40
4	硬度(邵尔A型), 度	75 ± 5
5	热空气老化系数, 70°C, 72 h	不小于 0.7

2.2 垫片的卫生质量应符合 GB 4807—1984《食品用橡胶垫片(圈)卫生标准》的规定。

2.3 垫片的外观质量应符合表3的规定。

表 3

1	穿孔或气泡聚集	整块薄形垫片上,不允许有直径 10mm 以上的穿孔或气泡聚集
2	海绵状和杂质	不允许存在
3	严重绉纹和水斑	不允许存在
4	裂口	不允许存在
5	单个产品椭圆度	直径相差不大于 0.5 mm
6	发粘或粘附	不允许粘附在一起
7	单个产品气泡	工作部位不允许有气泡;非工作部位允许有气泡,但不得超过单个产品单面面积的 5%

3 试验方法

3.1 外观质量用目视法检查;成品的长度用精度为 0.02 mm 的量具测量;厚度用百分厚度计测量。

3.2 垫片用胶料的物理机械性能试验

3.2.1 每批垫片用胶料物理机械性能试验的试样制备按 GB 527—1983《硫化橡胶物理试验方法的一般要求》规定进行。

3.2.2 扯断强度、扯断伸长率、扯断永久变形试验按 GB 528—1982《硫化橡胶拉伸性能的测定》进行。

3.2.3 硬度试验按 GB 531—1983《橡胶邵尔 A 型硬度试验方法》进行。

3.2.4 热空气老化试验按 GB 3512—1983《橡胶热空气老化试验方法》进行。按下式计算老化系数 K_j ;

$$K_j = \frac{\delta_2 \cdot \epsilon_2}{\delta_1 \cdot \epsilon_1}$$

式中: δ_1 ——试样老化前的扯断强度, kgf/cm^2 或 MPa ;

δ_2 ——试样老化后的扯断强度, kgf/cm^2 或 MPa ;

ϵ_1 ——试样老化前的扯断伸长率, %;

ϵ_2 ——试样老化后的扯断伸长率, %。

3.3 卫生项目试验方法按 GB 4807—1984 进行。

4 检验规则

4.1 生产厂应指定专职人员按本标准规定和按国家标准有关规定进行检查。生产厂应保证出厂的产品符合本标准各项要求。合格的产品应附有产品质量合格证。

4.2 垫片以不多于 10 天产量为一批,按本标准 4.2.1 和 4.2.2 款规定进行检查。

4.2.1 垫片用的硫化胶料物理机械性能检查,按本标准 2.1 条表 2 中 1、2、3、4 项进行。热空气老化系数检查,至少每月一次。测试结果,如有任何一项未达到指标时,应双倍抽取试样对不合格项目进行复试。复试结果,仍有一项未达到规定指标时,该批胶料为不合格品。

4.2.2 产品外观质量按本标准规定进行检查。抽查验收时,抽查数应不少于批量的 1%(单个产品抽样不少于 1000 个)。抽查结果,外观缺陷率不得超过抽查数的 5%,否则应重抽取双倍数量产品复查。

复查结果,外观缺陷率仍超过抽查数的 5% 时,该批产品应由生产厂返工 100% 进行外观质量检查。

4.3 产品卫生质量检查,每七天至少检验一次。检验结果,如有一项未达到指标时,应抽取双倍试样对不合格项目进行复试。复试结果,如其中仍有一项未达到指标时,该批产品为不合格品。

4.4 供需双方检验结果不一致时,可由双方协商解决,若不能解决,由专业监督部门仲裁。

5 标志、包装、运输和贮存

5.1 标志

包装上应有标志,包括下列内容:

- a. 产品名称及规格;
- b. 生产厂名称;
- c. 数量、重量、包装体积;
- d. 生产日期;
- e. 批号;

f.“接触食品用橡胶制品,保持清洁”的字样。

5.2 包装

5.2.1 包装材料和数量由供需双方协商解决。

5.2.2 直接接触产品的包装材料应符合卫生包装材料要求。

5.3 运输

产品应用有盖车厢装载,避免雨淋、日晒。装卸时禁止使用铁钩,保持产品清洁。

5.4 贮存

5.4.1 产品应贮存在通风良好的仓库内,仓库温度保持在 $0\sim 37^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不大于85%。

5.4.2 不得与酸、碱、油类及其他有害于橡胶或人体的物质接触,避免产品受污染。

5.4.3 垫片不能重压,置放离地面 20 cm 以上,距离热源 1.5 m 以外。

5.5 在上述保管条件下,垫片的贮存期为一年。

食品容器橡胶垫圈

HG 2945—1984(1997)

本标准适用于以橡胶为主要原料,用特定配方,加工制成的各种食品瓶、罐封装用的橡胶垫圈(以下简称垫圈)。

1 结构规格

1.1 结构如图 1:

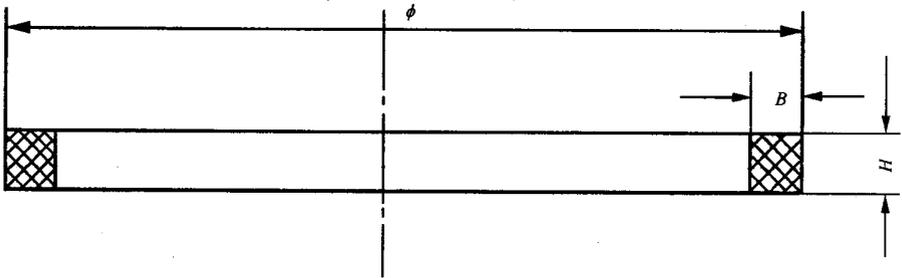


图 1

1.2 规格应符合表 1 的规定。

表 1

mm

规格 (周长)	外径 ϕ 极限偏差	高度 H		厚度 B	
		基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差
100 ~ 200	± 0.5	—	—	—	—
201 ~ 300	± 0.7	2.5 ~ 3.5	± 0.15	1.5 ~ 2.5	± 2
301 ~ 400	± 1.0				
401 ~ 500					

注 除表 1 规定的规格外,可根据用户提出的规格生产。

2 技术要求

2.1 垫圈用硫化胶料的物理机械性能应符合表 2 的规定。

表 2

序 号	项 目	指 标
1	扯断强度 ,kgf/cm ² (MPa)	不小于 35(3.4)
2	扯断伸长率 ,%	不小于 280
3	扯断永久变形 ,%	不大 35
4	硬度(邵尔 A 型) ,度	75 ± 5
5	耐水扯断伸长率老化系数 ,100℃水 4 h	不小于 0.85

2.2 垫圈的卫生质量应符合 GB 4807—1984《食品用橡胶垫片(圈)卫生标准》的规定。

2.3 垫圈的外观质量应符合表 3 的规定。

表 3

序 号	缺陷名称	合格品要求
1	缺胶、表面不平	在整个垫圈内 ,面积不大 T 2 mm ² ,深度不大 S = 0.5 mm 的缺胶和表面不平不得超过 5 处
2	切丝刀口毛丝	不允许存在
3	合模痕迹	两端合模处 ,允许有轻微毛刺
4	色泽不匀	允许有轻微色泽不匀

3 试验方法

3.1 外观质量用目视法检查 ,产品的长度用精度为 0.02 mm 的量具测量 ,高度和厚度用百分厚度计测量。

3.2 垫圈用胶料的物理机械性能试验

3.2.1 每批垫圈用胶料物理机械性能试验试样的制备按 GB 527—1983《硫化橡胶物理试验方法的一般要求》规定进行。

3.2.2 扯断强度、扯断伸长率、扯断永久变形试验按 GB 528—1982《硫化橡胶拉伸性能的测定》进行。

3.2.3 硬度试验按 GB 531 ~ 1983《橡胶邵尔 A 型硬度试验方法》进行。

3.2.4 耐水扯断伸长率老化系数试验按 GB 1690—1982《硫化橡胶耐液体试验方法》

进行,试验条件为耐蒸馏水 100℃4 h。

3.3 卫生项目测试按 GB 4807—1984 进行。

4 检验规则

4.1 生产厂应指定专职人员按本标准规定和按国家标准有关规定进行检查。生产厂应保证出厂的产品符合本标准各项要求。合格的产品应附有产品质量合格证。

4.2 垫圈的硫化胶料物理机械性能应符合本标准规定。生产周期内以不多于 10 天产量为一批,按本标准 2.1 条表 2 中的 1、2、3、4 项进行检查。耐水扯断伸长率老化系数的检查,每月至少做一次试验。

测试结果,如有任何一项未达到指标时,应抽取双倍试样,对不合格项目进行复试。复试结果,如其中仍有一项未达到规定指标时,该批胶料为不合格品。

4.3 垫圈外观质量以不多于 1 t 为一批。每批抽查数应不少于批量的 1%。抽查结果,外观缺陷率不得超过抽查数的 10%。否则应重新抽取双倍数量产品复查。复查结果,外观缺陷率仍超过抽查数的 10%,该批产品应由生产厂返工进行 100% 外观质量检查。

4.4 产品的卫生质量检查,每七天至少检查一次。检查结果如有一项未达到指标时,应抽取双倍试样,对不合格项目进行复试。复试结果,如其中仍有一项未达到规定指标时,该批产品为不合格品。

4.5 供需双方检验结果不一致时,可由双方协商解决,若不能解决,由专业监督部门仲裁。

5 标志、包装、运输和贮存

5.1 标志

标志包括下列内容:

- a. 产品名称及规格;
- b. 生产厂名称;
- c. 数量、重量、包装体积;
- d. 生产日期;

e. 批号；

f.“接触食品用橡胶制品,保持清洁”的字样。

5.2 包装

5.2.1 包装材料和数量由供需双方解决。

5.2.2 直接接触产品的包装材料应符合卫生包装材料要求。

5.3 运输

产品应用有盖车厢装载,避免雨淋、日晒。装卸时禁止使用铁钩,保持产品清洁。

5.4 贮存

5.4.1 产品应贮存在通风良好的仓库内,仓库温度保持在 $0\sim 37^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不大于85%。

5.4.2 不得与酸、碱、油类及其他有害于橡胶或人体的物质接触,避免产品受污染。

5.4.3 橡胶垫圈不能重压,置放离地面20 cm以上,距离热源1.5 m以外。

5.5 在上述保管条件下,橡胶垫圈的贮存期为半年。

6 使用注意事项

6.1 产品贮存应掌握先进先出的原则。

6.2 垫圈使用时防止拉长变形。

6.3 产品生产中应使用无毒隔离剂,防止粘着,使用前应用清水洗清。

橡胶奶头

GB 4849—84

本标准适用于以天然橡胶及天然胶乳为主要原料,用特定配方,加工制成的婴儿哺乳
和老弱者吸饮用的樟胶奶头(以下简称奶头)。

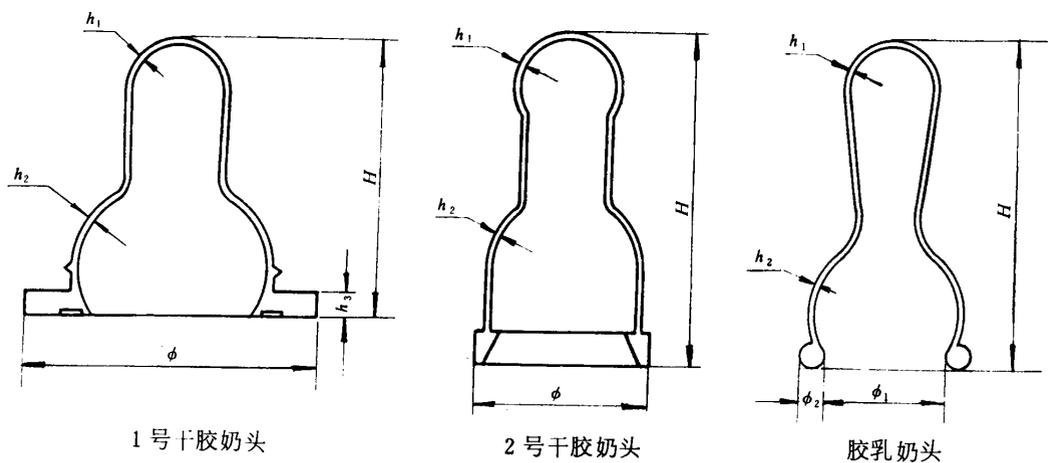
1 奶头品种

1.1 干胶奶头。

1.2 胶乳奶头。

2 结构及规格

2.1 奶头结构如下图：



2.2 奶头的外形尺寸应符合表1的规定。

表 1

品种	型号	高度 H	底部直径 ϕ	底部内直径 ϕ_1	边部直径 ϕ_2	头部厚度 h_1	身部厚度 h_2	底部厚度 h_3
干胶奶头	1	34~36	35~38	—	—	$0.9^{+0.3}_{-0.2}$		$2^{+0.5}_{-0.2}$
	2	40~42	23~25	—	—			—

品种	型号	高度 H	底部直径 ϕ	底部内直径 ϕ_1	边部直径 ϕ_2	头部厚度 h_1	身部厚度 h_2	底部厚度 h_3
胶乳奶头	1	45 ~ 49	—	15 ~ 18	3.7 ± 0.7	1 ± 0.2		—
	2	41 ~ 44	—					—

注 除表 1 规定的奶头规格表外,可根据用户提出要求进行生产。

3 技术要求

3.1 奶头应无毒,无异味,耐热等性能。

3.2 奶头硫化胶料试样与蒸馏水共沸 30min,取出,室温下停放 10min,共沸三次后的物理机械性能应符合表 2 的规定。

表 2

序号	项 目	指 标
1	扯断强度 kgf/cm^2 (MPa)	不小于 170(16.7)
2	扯断伸长率, %	不小于 700
3	扯断永久变形, %	不大于 20
4	热空气老化系数 70 °C, 72h	不小于 0.7

3.3 奶头的卫生质量应符合 GB 4806—84《橡胶奶嘴卫生标准》的规定。

3.4 奶头的外观质量

3.4.1 干胶奶头外观质量应符合表 3 的规定。

表 3

序号	缺陷名称	合格品要求
1	伤 痕	不允许有
2	污渍杂质	头部不允许有
3	气 泡	头部、身部不允许有
4	缺 胶	允许底部缺胶深度不超过 0.5mm,宽度不超过 0.5mm,长度不超过 1.5mm。不超过二处
5	麻 面	头部、身部不允许有

3.4.2 胶乳奶头的外观质量应符合表 4 的规定。

表 4

序 号	缺陷名称	合 格 品 要 求
1	划 痕	不允许有
2	气 泡	允许有直径不大于 1 mm 的气泡 5 个
3	杂 质	头部不允许有
4	胶 粒	允许有直径不大于 1.5mm 的胶粒 2 处
5	流 痕	允许有不超过原胶膜厚度 $\frac{1}{3}$ 的流痕
6	边	允许有轻微的掉边、空心边、扭边

4 试验方法

4.1 外观质量用目视法检查 ;产品的长度、厚度用精度为 0.02mm 的量具测量。

4.2 奶头用硫化胶料试样的物理机械性能试验方法

4.2.1 干胶奶头试验方法

4.2.1.1 每批干胶奶头胶料的物理机械性能试验的试样制备按 GB 527—83《硫化橡胶物理试验方法的一般要求》规定进行。

4.2.1.2 扯断强度 ,扯断伸长率、扯断永久变形试验按 GB 528—82《硫化橡胶拉伸性能的测定》进行。

4.2.1.3 热空气老化试验按 GB 3512—83《橡胶热空气老化试验方法》进行 ,按下式计算老化系数 K_j :

$$K_j = \frac{\delta_2 \cdot \epsilon_2}{\delta_1 \cdot \epsilon_1}$$

式中 : δ_1 ——试样老化前的扯断强度 ,kgf/cm² 或 MPa ;

δ_2 ——试样老化后的扯断强度 ,kgf/cm² 或 MPa ;

ϵ_1 ——试样老化前的扯断伸长率 ,% ;

ϵ_2 ——试样老化后的扯断伸长率 ,%。

4.2.2 胶乳奶头试验方法

4.2.2.1 每批胶乳奶头胶料的物理机械性能试验的试样制备按 HG 4—874—83《胶

乳制品物理机械性能试验的一般要求》规定进行。

4.2.2.2 扯断强度、扯断伸长率、扯断永久变形试验按 *HG 4—875—83《胶乳制品拉伸性能试验方法》*进行。

4.2.2.3 热空气老化试验按 *HG 4—876—83《胶乳制品热空气老化试验方法》*进行。

4.3 奶头的卫生项目测试按 *GB 4806—84《橡胶奶嘴卫生标准》*进行。

5 检验规则

5.1 生产厂应指定专职人员按本标准规定和按国家标准有关规定进行检查。生产厂应保证出厂的产品符合本标准各项要求。合格的产品应附有产品质量合格证。

5.2 奶头以不多于 50 万只为一批,每批按本标准规定进行奶头硫化胶料的物理机械性能和成品卫生质量检查。检查结果,如有一项未达到指标时,应抽取双倍试样对不合格项目进行复试。复试结果,如其中仍有一项未达到规定指标时,该批胶料或成品为不合格品。

5.3 成品的外观质量按本标准规定 100% 进行外观质量检查。抽查验收时,抽查数应不少于批量的 1%。抽查结果,外观缺陷漏检率不得超过抽查数的 5%,否则应双倍抽取数量成品复查,复查结果,外观合格率仍达不到抽查数的 95% 时,该批成品应由生产厂返工 100% 进行外观质量检查。

5.4 供销双方检验结果不一致时,可由双方协商解决,如不能解决时,由专业监督部门仲裁。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 标志

包装上应有标志,包括下列内容:

- a. 产品名称及规格;
- b. 生产厂名称;
- c. 数量、重量、包装体积;
- d. 生产日期;
- e. 批号;

f.“食品用橡胶制品,保持清洁”字样。

6.2 包装

6.2.1 包装材料和数量由供需双方协商解决。

6.2.2 直接接触产品的包装材料,应符合卫生包装材料要求。

6.8 运输

产品应用有盖车厢装载,避免雨淋、日晒。装卸时禁止使用铁钩,保持产品清洁。

6.4 贮存

6.4.1 奶头应贮存在通风良好的仓库内,仓库温度保持在 $0\sim 37^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不大于85%。

6.4.2 不得与酸、碱、油类及其他有害于橡胶或人体的物质接触,避免产品受污染。

6.4.8 不得重压,置放时,应离地面 20cm 以上,距离热源 1.5m 以外,并避免阳光直射。

6.5 在上述保管条件下,橡胶奶头的贮存期为一年。

铝背水壶橡胶密封垫片

HG 2947—1986(1997)

本标准适用于以橡胶为主要原料,用特定配方加工制成的铝背水壶密封垫片(以下简称垫片)。

本标准也适用于其他材质水壶的密封垫片。

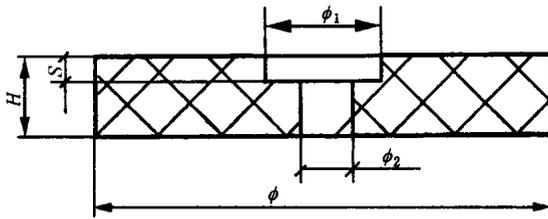


图 1

1 结构和规格

1.1 结构 结构如图 1 所示；1.2 规格尺寸应符合表 1 的规定。

表 1

ϕ	ϕ_1	ϕ_2	H	S
28 ± 0.3	$10_{-0.2}^0$	$3_{-0.2}^0$	4.3 ± 0.3	1 ± 0.1

注 除表 1 规定规格外,可根据用户提出的规格进行生产。

2 技术要求

2.1 垫片用胶料的物理机械性能应符合表 2 规定。

表 2

序号	项 目	指 标
1	扯断强度,MPa(kgf/cm ²)	不小于 7.84(80)
2	扯断伸长率, %	不小于 300
3	扯断永久变形, %	不大于 25

序号	项 目		指 标
4	硬度(邵尔 A 型)度		45 ~ 60
5	热空气老化 (90℃ 24 h)	扯断强度变化率, %	- 25 ~ 10
		扯断伸长率变化率, %	- 30 ~ 10

2.2 垫片的卫生质量指标应符合表 3 的规定。

表 3

项 目	指 标
蒸馏水中蒸发残渣	不大于 50
高锰酸钾消耗量(水浸泡液)	不大于 40
锌含量(4%乙酸浸泡液)	不大于 100
铅含量(4%乙酸浸泡液)	不大于 1

2.3 垫片的外观质量应符合表 4 规定。

表 4

序 号	缺陷名称	合 格 品 要 求
1	凹陷、气泡	工作面不许有,非工作面允许有,但深度不大于 0.5 mm,面积不大于 2 mm ² ,整个垫片不多于 2 处
2	修剪痕迹	允许有轻度,但深度不应超过 1 mm
3	裂口	不允许有
4	色斑	允许有轻度色泽不匀和水蒸气的斑迹
5	模痕	允许有轻微
6	海绵状、杂质	不允许有

3 试验方法

3.1 垫片外观质量用目测法检查,产品尺寸用精度为 0.02 mm 的量具测量。

3.2 垫片用胶料的物理机械性能试验

3.2.1 物理机械性能试验的试样制备按 GB 527—1983《硫化橡胶物理试验方法的一般要求》中有关规定进行。

3.2.2 扯断强度、扯断伸长率、扯断永久变形试验按 GB 528—1982《硫化橡胶拉伸性

能的测定》进行。

3.2.3 硬度试验按 GB 531—1983《橡胶邵尔 A 型硬度试验方法》进行。

3.2.4 热空气老化试验按 GB 3512—1983《橡胶热空气老化试验方法》进行。

3.3 垫片卫生项目试验

3.3.1 试样处理 将垫片试样用洗涤剂洗净,自来水冲净,再用蒸馏水淋洗三遍后晾干。称取垫片样品 20 g 左右供浸泡用。

3.3.2 浸泡条件

a. 蒸馏水浸泡 微沸半小时后以蒸馏水补至原体积。

b. 4%乙酸浸泡 沸点回流半小时。

c. 按重量 1g 样品加浸泡液 20mL 计算。

3.3.3 试验方法按 GB 4808—1984《食品用高压锅密封圈卫生标准》的试验方法进行。

4 检验规则

4.1 垫片产品应由生产厂质监部门按本标准规定进行检查,生产厂应保证出厂的产品符合本标准各项要求,每批合格产品应附有产品质量合格证。

4.2 垫片用胶料的物理机械性能试验以同班、同机台的胶料为一批,每批按本标准 2.1 条表 2 中 1、2、3、4 项规定进行检查。热空气老化每月检查不少于一次。垫片卫生质量指标每季度检查不少于一次。检查结果如有一项不合格时,应抽取双倍试样重复该项试验。复试结果,其中有一项不合格时,则该批胶料或产品为不合格品。

4.3 在正常的生产情况下,按 1.2 表 1 规定抽检产品规格尺寸,抽检数不应少于批量的千分之一。

4.4 垫片外观质量按本标准 2.3 规定 100% 进行检查。

4.5 垫片抽查验收时,抽查数应不少于批量的 5%。抽查结果,外观缺陷漏检率不得超过抽查数的 2%。否则应抽取双倍数量产品复查。复查结果,外观缺陷率仍超过抽查数 2% 时,该批产品应由生产厂 100% 返工进行外观质量检查、整理,合格后方能出厂。

4.6 供需双方检验结果不一致时,可由双方协商解决。若不能解决时,由专业监督

部门仲裁。

5 标志、包装、运输和贮存

5.1 标志

包装上应有标志,包括下列内容:

- a. 产品名称及规格;
- b. 生产厂名称;
- c. 数量、重量;
- d. 生产日期;
- e. 批号;
- f. “食品用橡胶制品,保持清洁”的字样。

5.2 包装

5.2.1 包装材料和数量由供需双方协商解决。

5.2.2 接触垫片的包装材料应符合卫生包装要求。

5.3 运输、贮存

5.3.1 产品在运输和贮存中应避免阳光照射、雨雪浸淋,禁止与酸、碱、油类及有机溶剂等影响橡胶质量和有害人体的物质接触或共存,保持清洁。

5.3.2 产品应贮存在通风良好的仓库内,仓库温度保持在 -10°C ~ 30°C 之间,相对湿度不大于80%,并距离热源1 m以外,置放离地面0.3 m以上,避免重压。

5.3.3 在上述保管条件下,垫片的贮存期自制造日期起定为一年。

医用输液橡胶瓶塞

GB 9890—88

1 主题内容和适用范围

本标准规定了医用输液翻边型橡胶瓶塞的结构尺寸、技术要求、试验方法和检验规则。

本标准适用于医用输液橡胶瓶塞。也适用于液体和固体药品包装容器口密封的橡胶瓶塞。

2 引用标准

GB 528 硫化橡胶拉伸性能的测定

GB 531 橡胶邵尔 A 型硬度试验方法

GB 2828 逐批检查计数抽样程序及抽样表(适用于连续批的检查)

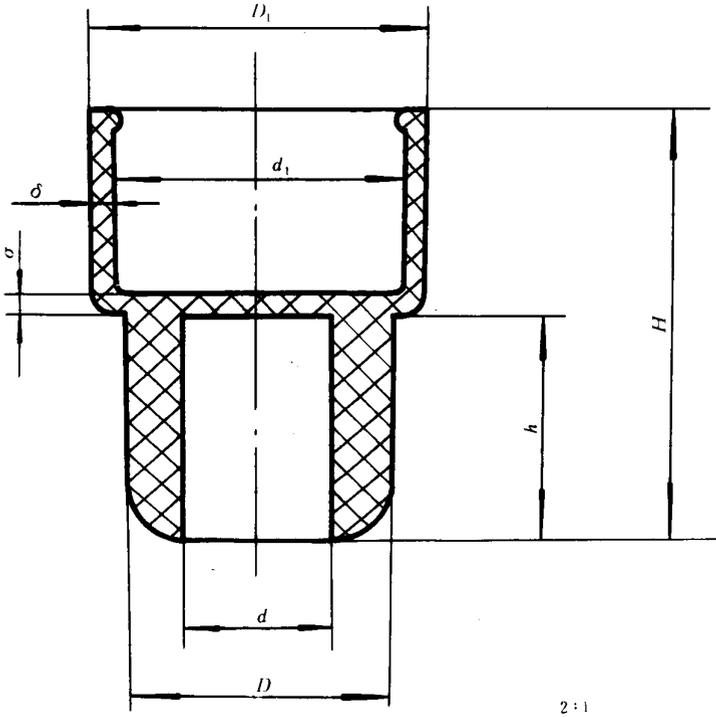
GB 3512 橡胶热空气老化试验方法

GB 3514 硫化橡胶中游离硫含量的测定——亚硫酸钠法

GB 7759 硫化橡胶在常温和高温下恒定形变压缩永久变形的测定

3 结构尺寸

3.1 产品的结构应符合下图规定。



3.2 产品的基本尺寸及极限偏差应符合表 1 的规定。

表 1

mm

名称	全高 H	塞颈高 h	塞颈 外径 D	塞颈 内径 d	翻边 外径 D_1	翻边 内径 d_1	翻边 厚度 δ	针刺层 厚度 a
基本尺寸	31	16	18.5	10.5	23.5	20.5	1.5	2.5
极限偏差	± 1	± 0.5	± 0.5	± 0.5	± 0.5	± 0.5	± 0.2	± 0.3

注:当用户对规格尺寸有特殊要求时,可由供需双方另订合同。

4 技术要求

4.1 产品的物理机械性能应符合表 2 规定。

表 2

项 目	指 标
拉伸强度, MPa	不小于 9.0
扯断伸长率, %	不小于 450
20% 恒定压缩永久变形 $70 \pm 2^\circ\text{C} \times 72h$, %	不小于 50

项 目		指 标
硬度 邵尔 A 型 度		50 ~ 60
热空气老化 70 ± 2℃ × 72h	拉伸强度变化率, %	± 15 ~ - 20
	扯断伸长率变化率, %	± 15

4.2 产品的游离硫、自密封性、耐蒸煮消毒性应符合表 3 的规定。

表 3

项 目	指 标
游离硫, %	不大于 0.10
自密封性	无滴漏
耐蒸煮消毒性(121 ± 2 × 30min 二次)	无变形, 不发粘, 无花斑

4.3 产品的水提取液应符合表 4 的规定。

表 4

项 目	指 标
pH 变化值	不大于 1.0
钙离子(Ca ²⁺), ppm	不大于 8
锌离子(Zn ²⁺), ppm	不大于 5
钡离子(Ba ²⁺)	不得检出
重金属离子(以 pb ²⁺ 计), ppm	不大于 1
蒸发残渣, mg/L	不大于 53
高锰酸钾消耗量, mg/L	不大于 200
澄清度	无色澄清或几乎澄清 1)
异常毒性	无异状反应

注: 1) 几乎澄清指被检液允许含有难以计数的小白点。

4.4 产品的外观应符合下列规定:

4.4.1 色泽均匀。

4.4.2 针刺部位不应有明显的气泡存在。其他部位不应有两处以上、面积大于 2mm² 的气泡。

4.4.3 塞颈部位不应有明显的杂质和污点。其他部位不允许有每个面积大于 1

mm² 的杂质或污点超过三处。

- 4.4.4 产品表面不应有明显的胶丝、胶屑。
- 4.4.5 产品表面不应有长度超过 5mm ,深度超过 0.5mm 的缺胶、裂纹。
- 4.4.6 翻边部位不允许存在深 1 mm 以上的缺口和 3mm 以上的毛边。
- 4.4.7 产品不应有明显的由模型产生的凹凸不平现象。
- 4.4.8 产品翻边后 ,圆周端起高度不允许超过 1.5mm。
- 4.4.9 不允许有明显皱纹。
- 4.4.10 不允许有欠硫和喷霜现象。

5 试验方法

5.1 产品的基本尺寸 ,用精度为 0.02mm 的游标卡尺测量。

5.2 产品所用胶料的物理机械性能测试 ,按下列标准进行。

5.2.1 拉伸强度、扯断伸长率按 GB 528 规定进行。

5.2.2 恒定压缩永久变形按 GB 7759 的规定进行。5.2.5 硬度按 GB 531 的规定进行。

5.2.4 热空气老化按 GB 3512 规定进行。

5.3 产品各项性能测试方法 :

5.3.1 产品在进行游离硫、自密封和耐蒸煮消毒性能试验前 ,应按本标准附录 A(补充件)的规定进行预处理。

5.3.2 产品游离硫、自密封和耐蒸煮消毒性能试验方法按本标准附录 B(补充件)规定进行。

5.3.3 产品提取液性能试验方法按本标准附录 C(补充件)规定进行。

5.4 产品外观质量以目视法检验。

6 检验规则

6.1 产品由生产厂的质量检查部门检验合格后方可出厂。出厂产品应附有产品质量检验合格证。

6.2 产品以每天的生产量为一批。每批产品都应对基本尺寸及外观质量 ,按 GB

2828 检查水平 II ,AQL 4.0 进行抽样检查。

6.3 产品胶料的物理机械性能应按本标准 4.1 条的规定项目进行检验 ,每月不应少于一次。

6.4 产品的游离硫含量、自密封性能、耐蒸煮消毒性能和提取液性能(异常毒性除外)应按本标准 4.2、4.3 条规定的项目进行检验。每月不应少于一次。

6.5 异常毒性试验 ,每六个月不应少于一次。

6.6 6.3 到 6.5 条的各项检验中 ,如有一个项目不合格时 ,应从该批产品中抽取双倍试样 ,对该项目进行复试。复试结果如仍不合格 ,则该批产品或胶料为不合格品。

6.7 产品转厂生产或所用原材料、配方有较大改变时 ,应对本标准 3.1 ,3.2 ,4.1 ,4.2 ,4.3 ,4.4 条规定的项目 ,按本标准规定的试验方法进行检验。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 包装袋(箱)上应印有制造厂名、产品名称、商标、数量、生产批号及产品标准号。

7.2 每个包装袋(箱)内应附有产品合格证 ,其内容包括 :

a. 制造厂名 ;

b. 产品名称 ;

c. 商标 ;

d. 数量 ;

e. 检验日期 ;

f. 检验员代号 ;

g. 生产批号 ;

h. 产品标准号。

7.3 产品在运输和贮存过程中 ,应避免堆放过高 ,以免产品变形。应避免阳光直射、雨雪浸淋 ,防止与酸、碱、油类及有机溶剂等影响产品质量的物质接触。应保持产品清洁。

7.4 产品应贮存在温度为 $-15 \sim +40^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 50% ~ 80% 的库房内。应距离热源 1m 以外。

7.5 产品在符合 7.4 ,7.5 条的条件下 ,从生产之日起 ,贮存期为半年。

7.6 超过贮存期的产品,应按本标准的规定进行检验。检验合格才可使用。

附录 A

样品预处理

(补充件)

A1 一般规定

A1.1 本方法按照中华人民共和国药典一九八五年版二部的“凡例”规定。

A1.2 除特殊说明外,本方法所采用的试剂均为分析纯,凡未对浓度特别说明者,均为市售品。

A1.3 特殊使用仪器及玻璃器皿在各项中列出。现列出各方法共同采用的仪器:

- a. 分析天平 感量 0.000 1 g ;
- b. 恒温干燥箱 ;
- c. 滴管 ;
- d. 具塞磨口瓶。

A2 样品预处理

A2.1 仪器和器皿

A2.1.1 烧杯 :1 000mL。

A2.1.2 热压消毒器。

A2.2 试剂和试液

A2.2.1 过滤水 蒸馏水经 1.2 μm 微孔薄膜过滤制得。

A2.2.2 氢氧化钠(GB 629)

A2.2.2.7 2% 氢氧化钠溶液 :取 20g 氢氧化钠加蒸馏水溶解并稀释至 1 000mL。

A2.2.5 盐酸(GB 622)

A2.2.5.1 1% 盐酸溶液 :取盐酸 23.4mL ,加蒸馏水稀释至 1 000mL。

A2.3 处理方法

取胶塞 25 只置于 1 000mL 烧杯中 ,加 2% 氢氧化钠溶液至 800mL 刻度。煮沸 60min ,

其间不断加入蒸馏水以保持液面不变。倾去碱液,用水洗净至中性。再力 $n1\%$ 盐酸溶液至 800mL 刻度,煮沸 60min ,其间不断加入蒸馏水以保持液面不变。倾去酸液,用水洗至中性后,再用适量蒸馏水洗涤数次,加入过滤水至 800mL 刻度。用表面皿盖好,置于热压消毒器中,在 $121 \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下处理 30min ,然后弃去其中的过滤水,用适量过滤水洗涤一次后待用。

附 录 B

游离硫、自密封、蒸煮消毒性能试验方法

(补充件)

B1 游离硫含量的测定

取经预处理过的胶塞,按 GB 3514 的规定进行。

B2 自密封性能的测定

取 500mL 输液瓶 10 只,装入 500mL 水,分别用预处理过的胶塞盖好。用 16 号采血或输血针在每只胶塞上垂直刺入 3 针(呈三角形,边长不小于 5mm),每针必须穿透。将针拔出,迅速将输液瓶倒置,静止 120min ,观察是否有水滴漏。

B5 耐蒸煮消毒性能试验

耐蒸煮消毒性能检验,以手感和目视法检验。已用附录 C 中的 C3.2 方法做过提取液的胶塞,看它是否有发粘、变形及花斑。

附 录 C

提取液性能试验方法

(补充件)

C1 一般规定

附录 A 中 A1.1 ~ A1.3 条的规定亦适用于本附录。

C2 方法提要

以过滤水为溶剂,在一定温度、时间条件下,制取提取液,用下列各方法分别测定提取液中提取物的含量。

C3 提取液制备

C5.1 仪器和器皿

C3.1.1 三角烧杯或烧瓶:1 000mL。

C5.1.2 洗净并蒸煮过的玻璃纸和纱布。

C3.1.3 表面皿。

C3.1.4 热压消毒器,具温度显示仪。

C3.2 制备方法

取处理过的胶塞 10 只置于适当的玻璃容器中,加入十倍于胶塞重量的过滤水。盖好表面皿,用玻璃纸两层,纱布四层扎口,置于热压消毒器中,在 $121 \pm 2^\circ\text{C}$ 的条件下提取 30 min。冷却后,取出胶塞,所得溶液即为样品提取液。

用同样方法制备作对比用的空白提取液。

C4 样品 pH 变化值的测定

测定样品提取液和空白提取液酸度之差值。

C4.1 仪器和器皿

C4.1.1 pH 值测定仪。

C4.1.2 烧杯 25mL。

C4.1.3 容量瓶:1 000mL。

C4.2 试剂和试液

C4.2.1 氯化钾(GB 646)

C4.2.1.1 0.1% 氯化钾溶液:取氯化钾 1 g 置于 1 000mL 容量瓶中,加入蒸馏水稀释至 1 000mL,摇匀即可。

C4.3 测定方法

取 20 mL 样品提取液和空白提取液,分别置于 25 mL 的洁净烧杯中,各加 1 mL 0.1% 氯化钾溶液,pH 值测定仪分别测定其 pH 值。样品提取液的 pH 值减空白提取液 pH 值即得样品 pH 变化值。

C5 钙离子(Ca^{2+})的测定

C5.1 仪器和器皿

C5.1.1 三角烧瓶 250 mL。

C5.1.2 移液管 5 25 mL。

C5.1.3 微量滴定管 2 mL。

C5.1.4 容量瓶 50,1 000 mL。

C5.2 试剂和溶剂

C5.2.1 氢氧化钠(GB 629)

C5.2.1.1 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液:取 8 g 氢氧化钠加蒸馏水溶解并稀释至 1 000 mL。

C5.2.2 紫脲酸铵(HGB 3099)

C5.2.3 乙二胺四乙酸二钠(GB 1401)

C5.2.3.1 0.005 mol/L 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液的配制:准确称取经 105℃干燥过的 EDTA 18.6130 g,置于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度并摇匀,即成 0.005 mol/L 溶液。临用时吸取 0.05 mol/l 的 EDTA 溶液 5 mL 置于 50 mL 容量瓶中,加蒸馏水至刻度 摇匀,即得 0.005 mol/LEDTA 标准溶液。

注:必要时可按中华人民共和国药典一九八五年版二部附录 A 方法标定。

C5.3 测定方法

吸取提取液 25 mL 置于三角烧瓶中,加 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液 5 mL 及少量紫脲酸胺指示剂。充分摇匀后,用 2 mL 微量滴定管以 0.005 mol/LEDTA 标准溶液滴定至试液由樱红色变为蓝紫色,即为终点。

C5.4 计算方法

$$\text{钙离子含量} = V \cdot M \times 40 \times \frac{1000}{25} = 1600 \times M \cdot V \dots\dots\dots (C1)$$

式中:钙离子含量——每毫升提取液中所含钙离子微克(μg)数;

V ——消耗 0.005mol/L EDTA 标准溶液的体积数 mL ;

M ——EDTA 标准溶液浓度 mol/L 。

C6 锌离子(Zn^{2+})的测定

C6.1 方法一

CS.1.1 仪器和器皿

C6.1.1.1 纳氏比色管 25mL。

C6.1.1.2 容量瓶 :100mL。

C6.1.1.3 移液管 :10mL。

C6.1.2 试剂和试液

C6.1.2.1 硫酸(GB 625)。

C6.1.2.2 盐酸(GB 622)。

C6.1.2.5 氯化铵(GB 658)

10%氯化铵溶液的配制:取 10.5 g 氯化铵,加蒸馏水 100mL,使之溶解即得。

C6.1.2.4 亚硫酸钠(14G 3—1078)

20%亚硫酸钠的配制:取 20 g 亚硫酸钠,加蒸馏水 100mL,使之溶解即得。

注:本溶液应用时配制。

C6.1.2.5 亚铁氰化钾(GB 1273)

0.5%亚铁氰化钾溶液的配制:取亚铁氰化钾 0.5g,加蒸馏水 100mL,使之溶解即得。

注:本溶液应用时配制。

C6.1.2.6 无砷金属锌(GB 2304)

标准锌溶液的配制:准确称取锌粒 0.1000 g,置于 100mL 容量瓶中,加 0.5mol/L 硫酸溶液 4mL,溶解(如不溶解,可再加数滴硫酸)后,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀即得 1000mg/L(1000ppm)的标准锌溶液。精确吸取该溶液 2mL 于 100mL 容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度,摇匀,即得 20mg/L(20ppm)的标准锌溶液。

C6.1.3 测定方法

吸取样品提取液 10mL 及标准锌溶液 2.5mL,分别置于甲、乙纳氏比色管中,各加盐酸

1 mL, 10%氯化铵溶液 10mL, 20%亚硫酸钠溶液 0.1 mL, 摇匀, 放置 5min。然后加 0.5%亚铁氰化钾 0.5mL, 加蒸馏水至 25mL, 摇匀, 放置 10min 后比色。甲管不得比乙管深。

C6.2 方法二

C6.2.1 仪器和器皿

C6.2.1.1 容量瓶 :25, 100, 1 000mL。

C6.2.1.2 分光光度比色仪。

C6.2.1.5 移液管 :10mL。

C6.2.2 试剂和试液

C6.2.2.1 硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) (GB 666)

标准锌溶液的配制 :准确称取硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 44 mg 于 100mL 的容量瓶中, 加新沸过的蒸馏水使其溶解, 并稀释至刻度, 摇匀。精密吸取 100mL, 置于另一个 100mL 容量瓶中, 加新沸过的蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 即得 10mg/L 的标准锌溶液。

C6.2.2.2 氢氧化钠(GB 629)

0.1mol/L 氢氧化钠溶液的配制 :将氢氧化钠 40g 溶解于水, 然后稀释至 1 000mL。

C6.2.2.3 氯化钾(GB 646)

0.1mol/L 氯化钾溶液的配制 :将氯化钾 74.5 g 溶解于水, 然后稀释至 1 000mL。

C6.2.2.4 硼酸(GB 628)

C6.2.2.5 硼酸氯化钾缓冲液(pH 9.0)的配制 :取硼酸 3.09 g, 加入氯化钾溶液(0.1mol/L) 500 mL 使之溶解, 再加氢氧化钠溶液(0.1 mol/L) 210mL 即得。

C6.2.2.6 锌试剂

C6.2.2.7 锌试剂溶液的制备 :取锌试剂 0.13 g, 加氢氧化钠试液(在 4.3g 氢氧化钠中加蒸馏水使成为 100mL 的氢氧化钠溶液) 2 mL, 溶解后, 加蒸馏水至 100mL。

C6.2.5 标准曲线的绘制 :精确量取标准锌溶液 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL 分别置于 25 mL 量中, 各加硼酸氯化钾缓冲液(pH 9.0) 5mL 及锌试剂溶液 1.5mL, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。放置 60min 后, 置于 1 cm 吸收池中, 用第一瓶作空白, 在 620nm 波长处测定吸收度。以吸收度为纵坐标, 浓度为横坐标绘制标准曲线。浓度分别为 0, 2, 4, 6, 8, 10mg/L(ppm)

C6.2.4 测定方法

精确量取提取液 2.5 mL 并置于 25mL 量瓶中 ,按 C6.2.3 条中从加硼酸氯化钾缓冲液操作开始 ,按操作步骤 ,测定吸收度 ,从标准曲线查得供试液锌含量。

注 :方法二为仲裁方法。

C7 钡离子(Ba^{2+})的测定

C7.1 试剂和试液

C7.1.1 硫酸铵(GB 1396)。

C7.2 测定方法

取样品提取液 5mL 于试管中 ,加饱和硫酸试液 2 滴 ,摇匀。放置 5min ,溶液不得混浊。

C8 重金属(以 Pb^{2+} 计)的测定

C8.1 仪器和器皿

C8.1.1 容量瓶 :100 ,1 000mL。

C8.1.2 移液管 :10 ,25mL。

C8.1.5 纳氏比色管 :50mL。

C8.2 试剂和试液

C8.2.1 硫化钠(HG 3—905)

硫化钠溶液的配制 :取硫化钠 5.9 溶于 10mL 水与 30mL 甘油的混合液中即可。

C8.2.2 氢氧化钠(GB 629)。

C8.2.5 硝酸(GB 626)。

C8.2.4 硝酸铅(HG 3—1070)

标准硝酸铅溶液的制备 :准确称取经 105℃ 干燥至恒重的硝酸铅 0.159 8 g 于 1 000 mL 的容量瓶中 ,加入硝酸 5mL ,蒸馏水 50mL 使之溶解 ,再稀释至刻度 ,摇匀即为 100mg/L 的标准铅贮备液。临用前 ,精确吸取贮备液 5mL ,置于 100mL 容量瓶中 ,加蒸馏水稀释至刻度 ,摇匀 ,即得 5mg/L 标准硝酸铅溶液。

C8.3 测定方法

吸取样品提取液 25mL 和标准硝酸铅溶液 5mL ,分别置于甲、乙两支纳氏比色管中。乙管加蒸馏水稀释至 25mL。两管各加氢氧化钠试液(在 4.3.9 氢氧化钠中加蒸馏水使成为 100mL 的氢氧化钠溶液) 5mL ,摇匀 ,然后各加硫化钠试液 5 滴 ,摇匀即可。再进行比色 ,甲管不得比乙管深。

C9 蒸发残渣的测定

C9.1 仪器和器皿

C9.1.1 瓷蒸发皿 :100mL。

C9.1.2 水浴箱。

C9.1.3 干燥器。

C9.2 测定方法

将瓷蒸发皿于 105℃ 恒温干燥箱中烘 2h ,在干燥器中冷却 30min ,准确称量(w_0)。

量取样品提取液 100 mL ,置于瓷蒸发皿中 ,在水浴箱上蒸干后 ,于 105℃ 恒温干燥箱中干 180min ,但恒温箱不得鼓风。随后 ,将其移至干燥器中冷却 30min ,迅速准确称其重量(W_0)。另取空白提取液按上述操作方法进行试验。

C9.5 计算方法

$$\text{蒸发残渣}(\text{mg/L}) = [(W_b - W_a) - (W'_b - W'_a)] \times 10 \quad (\text{C2})$$

式中 : W_a —— 样品试验时空瓷蒸发皿重量 ,mg ;

W_b —— 样品试验时提取液及瓷蒸发皿的重量 ,mg ;

W'_a —— 空白试验时空瓷蒸发皿重量 ,mg ;

W'_b —— 空白试验时空白提取液与瓷蒸发皿的重量 ,mg。

C10 高锰酸钾消耗量的测定

C10.1 仪器和器皿

C10.1.1 容量瓶 :100 ,1 000mL。

C10.1.2 酸式滴定管 25mL。

C10.1.3 具磨口塞三角烧瓶 250mL。

C10.1.4 移液管 :10 ,25mL。

C10.2 试剂和试液

C10.2.1 硫酸(GB 625)

C10.2.2 0.5% 淀粉指示剂的配制 :取可溶性淀粉 0.5g ,加蒸馏水 5mL ,搅匀后缓缓倾入 100mL 沸水中 ,边加边搅拌 ,继续煮沸 2min。冷却后倾去上层清液即得。

C10.2.3 碘化钾(GB 1272)

C10.2.4 草酸钠(GB 1289)

C10.2.5 高锰酸钾(GB 643)

C10.2.5.1 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液的配制 :取高锰酸钾约 3.2 g ,加蒸馏水 1 000 mL ,煮沸 15min。然后将其置于棕色瓶中 ,盖紧瓶塞 ,静置二天以上。再用重熔玻璃过滤 ,摇匀 ,仍放回棕色瓶中 ,密塞保存。

C10.2.5.2 标定 :取经 105 C 干燥至恒重的基准草酸钠约 0.2 g ,精确称量后 ,加入经煮沸并冷却的蒸馏水 250mL 及硫酸 10mL ,搅拌使之溶解。自滴定管中迅速将 25mL 新配制的高锰酸钾溶液加入到本液中。待褪色后 ,加热至 65℃。继续滴定至溶液呈微红色并保持在 30s 不褪。当滴定终了时 ,溶液温度应不低于 55℃ ,同时做空白试验。

C10.2.5.5 计算

$$M = \frac{2G}{5(V_1 - V_2)} \times 126.07 \times 1000 \dots\dots\dots (C3)$$

式中 :M——高锰酸钾浓度 ,mol/L ;

V_1 ——高锰酸钾溶液用量 ,mL ;

V_2 ——空白试验时 ,高锰酸钾溶液用量 ,mL ;

G——草酸钠质量 ,g ;

126.07——草酸钠的摩尔质量 ,g/mol。

C10.2.5.4 0.002mol/L 高锰酸钾标准溶液的配制 :临用前 ,取 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液加蒸馏水稀释十倍 ,煮沸 ,放冷即可。必要时可再过滤标定。

C10.2.6 重铬酸钾(GB 642)

C10.2.7 硫代硫酸钠(GB 637)

C10.2.7.1 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制 :取硫代硫酸钠约 26g 及无水碳酸

钠 0.2g,加新沸过的冷蒸馏水溶解并稀释至 1 000mL,摇匀,放置一个月后过滤。

C10.2.7.2 标定:取 120℃干燥至恒重的基准重铬酸钾 0.159,精确称量后置于碘瓶中,加水 50mL 使之溶解。再加碘化钾 2g,轻摇使其溶解,加稀硫酸(用蒸馏水稀释 57 mL 的浓硫酸使之成为 1 000mL 的稀硫酸)40 mL,摇匀,密塞。暗处放置 10 min,加 200 mL 蒸馏水稀释。用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠滴定至近终点,加 0.5% 淀粉指示液 3mL,继续滴定直至蓝色消失显亮绿色。同时做空白试验。

C10.2.7.3 计算

$$M_s = \frac{G}{294.18(V_1 - V_2)} \times 6 \times 1\,000 \dots\dots\dots (C4)$$

式中: M_s ——硫代硫酸钠浓度, mol/L;

G ——重铬酸钾的重量, g;

V_1 ——硫代硫酸钠溶液的用量, mL;

V_2 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠溶液的用量, mL。

C10.2.7.4 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液:吸取 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液,加新沸过的蒸馏水稀释十倍即得。

C10.5 测定方法

取 250mL 带磨口塞三角烧瓶,加玻璃珠数粒,蒸馏水 100mL、稀硫酸(用蒸馏水稀释 57mL 的浓硫酸使之成为 100mL 的稀硫酸)5mL、0.002mol/L 高锰酸钾溶液 5mL,煮沸 5min 弃去,用过滤水洗涤数次。

精确吸取样品提取液 25 ~ 50 mL(视样品中易氧化物迁移量而定)于三角烧瓶中,加蒸馏水至 100mL。加入 10mL 0.002mol/L 高锰酸钾标准溶液、5mL 稀硫酸(用蒸馏水稀释 59mL 的浓硫酸使之成为 1 000 mL 的稀硫酸)煮沸 3 min,冷却,加 0.10 g 碘化钾,用磨口塞塞住,摇匀,静止 10 min。用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡褐色,加 5 滴 0.5% 淀粉指示剂,继续用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至无色终点。另取相同量的空白提取液按上述操作做对比试验。

C10.4 计算方法

$$W = \frac{(V_b - V_a) \cdot M_s}{V} \times 31.6 \times 1\,000 \dots\dots\dots (C5)$$

式中 : W ——高锰酸钾消耗量 $\mu\text{mg/L}$:

V ——样品提取液体积 μmL ;

V_a ——样品提取液所消耗的硫代硫酸钠的体积 μmL :

V_b ——空白提取液所耗硫代硫酸钠的体积 μmL ;

M_s ——硫代硫酸钠滴定液浓度 $\mu\text{mol/L}$ 。

C11 提取液澄清度试验

分别取 25mL 样品提取液和空白提取液于比色管中 ,在 20W 日光灯和黑白条件下 ,以正常目力检查。

C12 异常毒性试验

取样品提取液和空白提取液 ,分别按中华人民共和国药典一九八五年版二部附录 86——静脉注射的要求进行。

抗菌素橡胶瓶塞

HG 4—559—79

本标准适用于包装抗菌素粉剂用橡胶瓶塞(以下简称胶塞)。

一、结构、规格

1. 结构、规格尺寸及公差应符合下图和表 1 规定。

胶塞由优质橡胶制成。其结构如图 A、B、C 所示。

表 1

单位: mm

结构类型	<i>D</i>		<i>d</i>		<i>H</i>		<i>h</i>	
	尺寸	公差	尺寸	公差	尺寸	公差	尺寸	公差
A-13	19.5	+0.30 -0.10	13.0	+0.30 -0.20	8.3	+0.40 -0.20	2.8	+0.40 -0.20
B-13	19.5	+0.40 -0.20	13.0	+0.30 -0.20	8.5	+0.40 -0.20	2.8	+0.40 -0.20
C-13	19.5	+0.30 -0.20	13.0	+0.40 -0.10	9.0	+0.70 -0.30	3.0	+0.30 -0.10

2. 胶塞上盖与塞柱偏心度不允许大于 0.3mm。

二、技术要求

3. 胶塞的颜色由使用、生产双方协商确定。

4. 胶塞胶料物理机械性能应符合表 2 规定。

表 2

序 号	项 目	指 标
1	扯断强度 kg/cm^2	不小于 180
2	扯断伸长率 $\%$	不小于 550
3	扯断永久变形 $\%$	不大于 30
4	硬度(邵尔 A 型)	48 ± 5
5	老化系数($70 \pm 2^\circ\text{C} \times 72\text{h}$)	不小于 0.85

5. 胶塞经三针穿刺,不落屑率应不小于 60%。

6. 胶塞的 pH 值为 6.5~7.5。

7. 胶塞的游离硫含量不应大于 0.15%。

8. 胶塞中的锌含量应不超过 $200\mu\text{g}$, 并应不含有钡、铅、汞等重金属。

9. 胶塞与抗菌素水溶液接触存放 24h, 溶液应澄明、无浑浊现象。

10. 胶塞在 $121 \pm 2^\circ\text{C}$ 受热 2h 后表面不应有发粘和变形现象。

11. 胶塞的外观质量应符合下列规定：

(1) 胶塞表面不应有气泡、海绵、绒毛、胶丝、胶屑及游离硫、石蜡等喷出物。

(2) 胶塞表面不允许有面积大于 0.5mm^2 不能洗去的污点和杂质存在。针刺圈和接触药粉的部位不允许有污点和杂质。

(3) 胶塞顶盖边缘不允许有由于冲切所造成的深度超过 0.3mm 的缺胶边及大于 0.3mm 的凸边现象。

(4) 胶塞表面不允许有面积大于 1mm^2 、深 0.3mm 的缺胶、裂口, 缺陷部分应光滑。针刺圈部位不允许有缺胶和裂口。

(5) 胶塞表面不允许有由于模具所造成的明显痕迹。

(6) 同一个胶塞颜色应均匀一致。

注: 胶塞外观质量实样由使用、生产双方协商确定。

12. 胶塞配方及生产工艺改革时需进行有关试验, 其质量水平不得低于标准。

三、验收规则

13. 胶塞应由制造厂技术检验部门进行检验。制造厂应保证出厂的产品符合本标准

规定的各项要求,每批产品应附有质量合格证。

14. 用户有权按照本标准的规定检验产品质量。

15. 胶塞以不多于 2000kg 为一批(产量小的以一周的产量为一批)。

16. 胶塞应 100%的进行外观质量检查,验收时每批外观质量抽验数量为 0.1%。抽验后外观质量不合格者不应大于抽验数量的 2%,否则另取双倍样品进行复验,如复验仍超过 2%者,则该批产品不予验收,退回制造厂重新检查。

17. 胶塞主要尺寸应定期检查,每月不少于一次。

18. 在每批胶塞中抽取一定数量的试样,按本标准第 5、6、8、10 条的规定进行试验。

19. 胶塞的游离硫含量,每周应检验一次,胶塞的适应性、澄明度试验每月不少于一次。

20. 胶塞胶料的物理机械性能应定期进行检查,每月不少于两次。

21. 如产品性能或物理机械性能有不合格时,应在该批产品或胶料中另取双倍试样进行不合格项目的复验。复验后如仍不合格时,则该批产品或胶料为不合格产品。如系定期检验项目检验不合格时应逐批检查,直至该项目合格并稳定时恢复定期检查。

四、试验方法

22. 用精确度为 0.05mm 的游标卡尺进行胶塞主要尺寸的检查,以目测方法检查产品的外观质量。

23. 胶塞胶料物理机械性能试验方法:

(1) 扯断强度、扯断伸长率和扯断永久变形试验按 GB 528-76 规定进行。

(2) 硬度(邵尔 A 型)按 GB 531-76 规定进行。

(3) 老化试验按 HG 4-845-76 规定进行。

24. 针刺试验方法:

(1) 试样处理:取一定数量的胶塞放入容器中,加入适量的 2% 碳酸钠溶液,使试样全部浸没,煮沸 30min,在煮沸过程中要适时加水,以补充蒸发之水分。煮后用自来水洗去碱性,再用蒸馏水洗涤呈中性,烘干,以备各项试验用。

(2) 针刺试验:

a. 针刺试验用注射针头为 6 1/2 号不锈钢针头 , 针头斜面度为 140 - 3 度并应光滑 , 边缘无加工后之毛刺和粗糙面。

b. 针刺试验用药瓶 , 先用过滤的蒸馏水洗涤干净 , 然后注入约二分之一容量的过滤蒸馏水 , 以备使用。

c. 取处理后的胶塞十只 , 塞在注有蒸馏水的瓶上 , 然后用规定的针头套在 5mL 注射器上 , 在针刺圈内垂直下刺至水面 , 并注入蒸馏水 1mL , 取出针头 , 将瓶放置在黑色背景及日光灯下 , 用正常目力观察瓶内有无橡胶皮屑落下(其它悬浮物不计) , 以上操作重复两次 , 共刺 3 针。

25. pH 值的测定 :

取处理后的胶塞 10g , 放入 200mL 烧杯中 , 加入 100mL 蒸馏水。盖上表面皿加热煮沸 20min , 煮沸时要适时加水 , 以补充蒸发之水分。放冷后用 pH 计测定之。

26. 游离硫的测定 :

取处理后的胶塞适量 , 剪碎成 1mm³ 大小的颗粒 , 精确称取试样约 2g , 于 500mL 锥形瓶中加 100mL 5% 新鲜配制的亚硫酸钠溶液 , 瓶口盖以玻璃漏斗 , 加热微沸 90min 取下 , 用少量水冲洗漏斗 , 加 100mL 5% 氯化钙溶液摇匀 , 微冷后过滤于 500mL 磨口锥形瓶中 , 并以 100mL 水分 8 ~ 10 次洗涤 , 在滤液中加 5mL 40% 甲醛和 10mL 冰乙酸 , 剧烈振荡 , 于冷水中冷却到 15℃ 以下 , 加入 5mL 淀粉指示液 , 用 0.025N 碘标准溶液滴定至刚显浅蓝色。按同样条件作一空白试验。

游离硫含量按下式计算 :

$$S\% = \frac{(V_2 - V_1)N \times 0.03206}{G} \times 100$$

式中 : V_2 ——滴定空白碘标准溶液之用量 , mL ;

V_1 ——滴定试样碘标准溶液之用量 , mL ;

N ——碘标准溶液之当量浓度 ;

G ——试样重 , g ;

0.03206——1mL 1N 碘标准溶液相当于硫的克数。

27. 化学杂质的测定 :

(1) 胶塞乙酸浸出液的制备：

取处理后的胶塞 10g 放入 150mL 的烧杯中，加 2% 乙酸 100mL，浸泡 24h，制得胶塞酸浸液，备用。

(2) 重金属的测定：

取胶塞的乙酸浸出液 10mL，放入 50mL 的比色管中，加 10mL 新制备的饱和硫化氢水溶液，经 10min 后不得呈色（空白试验为 10mL 2% 乙酸加上 10mL 新鲜制备的饱和硫化氢水溶液）。如呈现浑浊，应重做此项试验，方法改为硫化氢液加入前，先在试验及空白试验中各加 0.5g 抗坏血酸，待溶解后再加入硫化氢水溶液，不得呈色。经锌盐鉴定合格后，此项检验方为合格。

(3) 锌盐的测定：

取 25 毫升比色管两支，一支加锌标准溶液 1mL (0.1mg/mL)，加 4mL 蒸馏水，另一支加胶塞乙酸浸出液 5mL，然后两支再各加 1:1 盐酸 1mL，10% 氯化铵溶液 10mL，20% 新鲜配制亚硫酸钠溶液 0.1mL，摇匀放置 5min，加 0.5% 的亚铁氰化钾溶液 0.5mL，加水到 25mL，摇匀放置 10min。比浊，样品管不得深于标准管。

28. 耐热性试验方法：

取处理后的胶塞 300g，放在珐琅或不锈钢盘中，堆放高度为 50 ~ 60mm。然后将试样送入烘箱，在 $121 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下烘烤 2h，取出胶塞观察胶塞表面是否有发粘及变形现象。

29. 适应性澄明度试验：

(1) 青霉素适应性澄明度试验：取经耐热性试验后的胶塞 10 只，盖在盛有 50 万单位青霉素（青霉素钾盐 320mg 或青霉素钠盐 300mg）的玻璃瓶上，在 $121 \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热 1h，取出冷却，再向瓶中注入过滤澄清蒸馏水 5mL 稀释成 10 万单位/mL，振荡使溶解。在日光灯下观察溶液应澄明，然后将药瓶倒置，使溶液接触胶塞，在 $2 \sim 10^\circ\text{C}$ 放置 24h，取出再观察仍澄明者为合格。

(2) 其他抗菌素适应性澄明度试验，可参照青霉素适应性澄明度试验方法，由使用、生产双方协商制定。

五、包装、标志、贮存和使用

30. 胶塞应用清洁的包装袋包装，包装袋的材料和每袋包装数量由用户、生产双方协

商制定。

31. 在包装袋上应印有 :产品名称、规格、数量、制造厂名。

每个包装袋内应附有产品合格证 ,其内容为 :产品名称、数量、批号、制造厂名称、制造日期、检验人员的印章。

32. 贮存时库房内温度保持在 $-15 \sim +35^{\circ}\text{C}$ 之间 ,相对湿度在 $50\% \sim 80\%$ 之间。

33. 胶塞在运输和贮存中 ,应避免阳光直射、雨雪浸淋 ,保持清洁 ,禁止与酸、碱、油类及有机溶剂等影响胶塞质量的物质接触 ,并距离发热装置 1m 以外。

34. 胶塞在 32、33 条保管条件内 ,自制造日期起 ,存放时间如超过六个月 ,应按 7、10 条进行复验 ,合格后使用。

耐油石棉橡胶板试验方法

GB/T 540—1999

1 范围

本标准规定了耐油石棉橡胶板浸油拉伸强度、吸油率、浸油增厚率、浸油外观变化、浸油后柔软性、油密封性、腐蚀性试验方法。

本标准主要适用于 GB/T 539 中规定的耐油石棉橡胶板。其他耐油石棉橡胶板亦可参照使用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 539—1995 耐油石棉橡胶板

GB/T 699—1988 优质碳素结构钢 技术条件(neqEOCT1050:1974)

GB 1922—1980 溶剂油

GB/T 3190—1996 变形铝及铝合金化学成分

GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 浸油拉伸强度试验方法

3.1 方法概述

本方法是将试样放置在规定的油晶中在一定的条件下浸润后,测定其横向拉伸强度的大小。

3.2 试验设备

3.2.1 拉力试验机:下夹具移动速度为 200mm/min。拉力试验机的负荷精度见表 1。

表 1

负荷 N	负荷精度 N/格	负荷 N	负荷精度 N/格
0 ~ 500	1	0 ~ 2 500	5
0 ~ 1 000	2	0 ~ 5 000	10

3.2.2 千分尺 :工作面直径为 6 ~ 10mm 精度为 0.01 mm。

3.2.3 游标卡尺 :精度为 0.02mm。

3.2.4 电热干燥箱 :温控器灵敏度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

3.2.5 干燥器。

3.3 试样制备

3.3.1 试样规格为 200mm \times 20mm ,如图 1 所示。

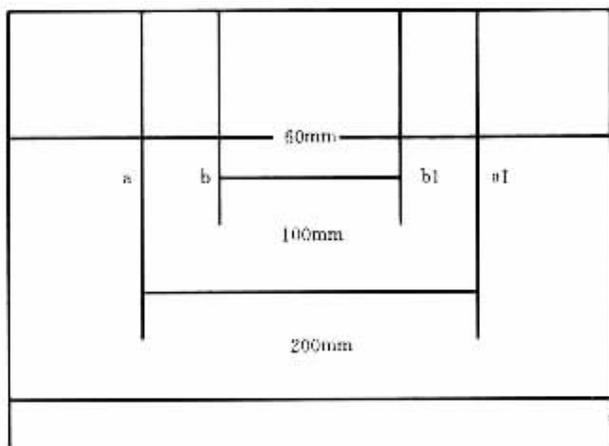


图 1

3.3.2 准确裁取试样三条 ,试样长度方向与产品成张压延方向垂直 ,其边缘应切割整齐。

3.3.3 在试样上印上标线 aa_1 和 bb_1 ,以便识别拉伸时的断裂位置。

3.4 试验步骤

3.4.1 用千分尺测量试样 bb_1 范围内的厚度 ,用游标卡尺测量 bb_1 范围内的宽度。

测量部位不少于三点,取其算术平均值为测量结果。

3.4.2 将测量后的试样在温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1 h 后,移入干燥器中冷却至室温。

3.4.3 将试样垂直分散置入盛有相当于试样体积 10 倍以上介质的容器内,在规定的温度下保持 5h。

3.4.4 将试样从介质内取出,立即用滤纸吸去试样表面残留介质。介质为燃料油时,试样在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 5min;介质为润滑油时,试样在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 30min。

3.4.5 将浸油后放置时间已达到要求的试样垂直地夹在拉力试验机的上、下夹具内,夹的位置在标线 aa1 处,使夹具间的距离为 100mm。

3.4.6 开启拉力试验机电源,使下夹具以 $200\text{mm}/\text{min}$ 的速度下移,直至试样被拉断为止。

3.4.7 记录试样拉断时的断裂负荷。

3.4.8 试样若在 bbl 范围内断裂,该试验结果有效。否则应另取试样重新试验。

3.5 结果计算

浸油后的横向拉伸强度按式(1)计算:

$$\sigma_t = \frac{P}{b\delta} \dots\dots\dots (1)$$

式中 σ_t ——横向拉伸强度,MPa;

P ——断裂负荷,N;

b ——试样宽度,mm;

δ ——试样厚度,mm。

计算结果精确至小数点后两位,按 GB/T 8170 进行修约。

以三个试样横向拉伸强度的算术平均值作为报告值。

4 吸油率试验方法

4.1 方法概述

本方法是将试样放置在规定的油品中在一定的条件下浸润后,测定其吸入油品量的多少。

4.2 试验设备

4.2.1 天平 感量为 0.001 g。

4.2.2 游标卡尺 同 3.2.3。

4.2.3 电热干燥箱 同 3.2.4。

4.2.4 干燥器 同 3.2.5。

4.3 试验步骤

4.3.1 裁取 40mm×40mm 正方形试样三片。

4.3.2 将试样在温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1 h 后 移入干燥器中冷却至室温 称量、记录。

4.3.3 将试样置入盛有相当于试样体积 10 倍以上介质的容器内 ,在规定的温度下保持 5h。

4.3.4 将试样从介质内取出 ,立即用滤纸吸去试样表面残留介质。介质为燃料油时 ,试样在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 5min 后 称量、记录 ;介质为润滑油时 ,试样在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 30min 后 称量、记录。

4.4 结果计算

吸油率按式(2)计算 :

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中 :W——试样吸油率 ,% ;

m ——试样浸介质前的质量 g ;

m_1 ——试样浸介质后的质量 g。

计算结果精确至小数点后一位 ,按 GB/T 8170 进行修约。

以三片试样吸油率的算术平均值作为报告值。

5 浸油增厚率试验方法

5.1 方法概述

本方法是将试样放置在规定的油品中在一定的条件下浸润后 ,测定其吸入油后厚度增加的多少。

5.2 试验设备

5.2.1 千分尺 :同 3.2.2。

5.2.2 游标卡尺 :同 3.2.3。

5.2.3 电热干燥箱 :同 3.2.4。

5.2.4 干燥器 :同 3.2.5。

5.3 试验步骤

5.3.1 裁取 40mm×40mm 正方形试样三片。

5.3.2 在每片试样上印上三个标记,每两个标记间的距离不小于 15 mm。

5.3.3 将试样在温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1h 后,移入干燥器中冷却至室温。在标记处,用千分尺测量其厚度并记录。

5.3.4 将试样置入盛有相当于试样体积 10 倍以上介质的容器内,在规定的温度下保持 5h。

5.3.5 将试样从介质内取出,立即用滤纸吸去试样表面残留介质。介质为燃料油时,试样在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 5min 后,测量原标记处厚度,记录;介质为润滑油时,试样在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 30min 后,测量原标记处厚度,记录。

5.4 结果计算

浸油增厚率按式(3)计算:

$$Z = \frac{\delta_1 - \delta}{\delta} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:Z——试样浸油增厚率,%;

δ ——试样浸介质前的厚度,mm;

δ_1 ——试样浸介质后的厚度,mm。

计算结果精确至小数点后一位,按 GB/T 8170 进行修约。

以三片试样九个测量点的浸油增厚率的算术平均值作为报告值。

6 浸油外观变化试验方法

6.1 方法概述

本方法是将试样放置在规定的油品中在一定的条件下浸润后,用肉眼观察其表面是

否起泡。

6.2 试验设备

6.2.1 游标卡尺 :同 3.2.3。

6.2.2 电热干燥箱 :同 3.2.4。

6.2.3 干燥器 :同 3.2.5。

6.3 试验步骤

6.3.1 裁取 200mm × 20mm 试样三条。

6.3.2 将试样在温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1 h 后 移入干燥器中冷却至室温。

6.3.3 将试样垂直分散置入盛有相当于试样体积 10 倍以上介质的容器内 ,在规定的温度下保持 5h。

6.3.4 将试样从介质内取出 ,立即用滤纸吸去试样表面残留介质。介质为润滑油 ,试样在 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下放置 30min 后 ,用肉眼观察试样两表面是否起泡。

6.4 结果判定

若肉眼观察不出试样两表面有起泡现象 ,则判定该试样浸油后外观无起泡。

三条试样均无起泡 ,则报告该试验结果为无起泡。若有一条或一条以上试样肉眼观察到有起泡现象 ,则报告该试验结果为起泡。

7 浸油后柔软性试验方法

7.1 方法概述

本方法是将试样放置在规定的油品中在一定的条件下浸润后进行弯曲 ,用肉眼观察弯曲面有无裂纹。

7.2 试验设备

7.2.1 游标卡尺 :同 3.2.3。

7.2.2 电热干燥箱 :同 3.2.4。

7.2.3 干燥器 :同 3.2.5。

7.2.4 柔软性试验柱 :高度在 30mm 以上 ,直径为试样公称厚度 12 倍的圆柱体。

7.3 试验步骤

7.3.1 裁取 $150\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的试样三条,试样的长度方向应与产品成张压延方向平行。

7.3.2 将试样在温度为 $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1 h 后,移入干燥器中冷却至室温。

7.3.3 将试样垂直分散置入盛有相当于试样体积 10 倍以上介质的容器内,在规定的温度下保持 5h。

7.3.4 将试样从介质内取出,立即用滤纸吸去试样表面残留介质。介质为燃料油,试样在 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 下放置 5 min。

7.3.5 将浸介质后的试样紧贴在规定直径的柔软性试验柱上,在 2s 内弯曲成 180° ,用肉眼观察试样弯曲面。

7.4 结果判定

若试样弯曲面没有发现裂纹,则判定为无裂纹。

三条试样均无裂纹,则报告试验结果为无裂纹;若有一条或一条以上试样产生裂纹,则报告该试验结果为有裂纹。

8 油密封性试验方法

8.1 方法概述

本方法是将试片装在常温高压釜连接系统上,在一定的条件下保持一定时间,观察其密封性能。

8.2 试验设备

常温高压釜见图 2。

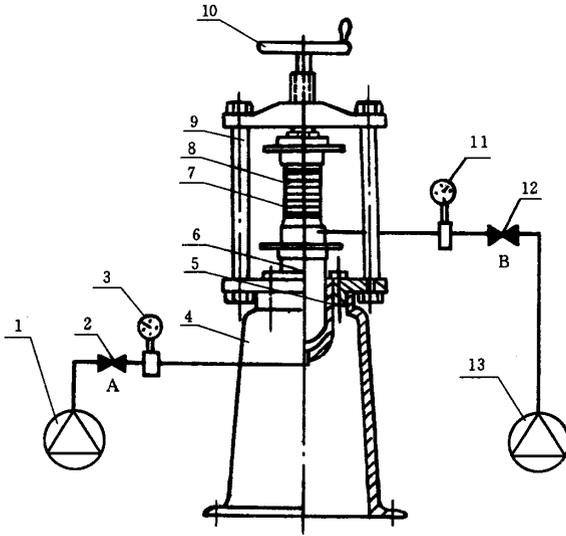
8.3 试样

8.3.1 从每批试样中裁取三片试片。

8.3.2 试片为环状。外径为 $120\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$,内径为 $80\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$ 。

8.4 试验步骤

8.4.1 将制成的环状试片放在集油管的法兰盘之间,试片与法兰盘调整成同心圆,



1—油泵;2—阀门 A;3—压力表;4—底盘;5—油封;6—柱塞;7—法兰盘;
8—试片;9—丝杠;10—手轮;11—压力表;12—阀门 B;13—油泵

1—油泵 2—阀门 A 3—压力表 4—底盘 5—油封 6—柱塞 7—法兰盘;
8—试片 9—丝杠 10—手轮 11—压力表 12—阀门 B 13—油泵

图 2 常温高压釜

通过调整手轮和油压系统的压力将试片夹紧。

8.4.2 通过油压系统给试片施加压紧力。待试片承受压紧力达到 30MPa 时,关闭阀门 A。并使试片在试验期间所承受的压紧力一直保持 30MPa。

8.4.3 通过加介质系统 给集油管内加注介质。所用介质温度为常温。当集油管内介质压力达到 5MPa 后,每隔 15min 给集油管加压 1 MPa。

8.4.4 待集油管内的介质压力上升至规定压力后关闭阀门 B,开始记录时间,并观察试片有无渗漏现象。30min 后,打开阀门 B、A。卸出试片。

8.5 结果判定

在 30min 的试验过程中,试片外缘以不湿润为无渗漏,即试样完全密封。三片试片均无渗漏,该试验结果为完全密封。若有一片或一片以上试片有渗漏,则报告该试验结果为渗漏。

9 腐蚀性试验方法

9.1 方法概述

本方法是将试样放入金属板夹紧装置后,在一定的条件下,观察金属板表面是否有腐蚀斑点。

9.2 试验设备

9.2.1 游标卡尺:同 3.2.3。

9.2.2 电热干燥箱:同 3.2.4。

9.2.3 干燥器:同 3.2.5。

9.2.4 25 号优质结构钢板:化学成分应符合 GB/T 699 的要求,接触试样面粗糙度为 $Ra \sqrt[3]{6}$ 。

9.2.5 2A12 硬铝板:化学成分应符合 GB/T 3190 的要求,接触试样面粗糙度为 $Ra \sqrt[3]{6}$ 。

9.2.6 0 号砂布。

9.2.7 搪瓷盘。

9.3 试验步骤

9.3.1 准确裁取 $50mm \times 20mm$ 的试样三片。

9.3.2 将试样在温度为 $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1 h 后,移入干燥器冷却至室温。

9.3.3 金属板接触试样面在试验前用 0 号砂布磨光。

9.3.4 试样及金属板表面用脱脂棉蘸符合 GB1922 的 NY—120 溶剂油擦拭干净。处理后的试样及金属板表面避免手指接触。

9.3.5 将试样夹在两块金属板中间,并用夹紧装置将金属板夹紧后,放入电热干燥箱。

9.3.6 电热干燥箱内要放置盛有蒸馏水的搪瓷盘,试验过程中盘内蒸馏水不得蒸干。

9.3.7 试验温度为 $60 \sim 65^\circ\text{C}$,时间 24 h。试验时将电热干燥箱的通气孔打开一半。

9.3.8 24 h 后,将金属板从干燥箱中取出,在空气中冷却至室温。松开夹紧装置,打开金属板,取下试样。用脱脂棉蘸符合 GB 1922 的 NY—120 溶剂油擦拭金属板表面。

9.4 结果判定

用肉眼观察 ,两块金属板接触试样的表面无斑点 ,试样无分层即为无腐蚀。

三组金属板表面均无腐蚀 ,该试验结果为无腐蚀 ,若有一组或一组以上金属板表面产生腐蚀则报告该试验结果为有腐蚀。

石棉橡胶板试验方法

GB/T 541—1996

1 范围

本标准规定了石棉橡胶板拉伸强度、老化系数、压缩率、回弹率、密度、烧失量试验方法。

本标准方法主要适用于 GB 3985 标准中规定的石棉橡胶板。其他石棉橡胶板亦可参照使用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 8170—87 数值修约规则

3 拉伸强度试验方法

3.1 试验设备

——拉力试验机,应有调整下夹具移动速度的装置,其移动速度为 $200\text{mm}/\text{min}$ 。

拉力试验机的负荷精度见表 1

表 1

负荷, kN	负荷精度, $kN/\text{格}$
0~0.5(摆锤 A)	0.001
0~1(摆锤 A+B)	0.002
0~2.5(摆锤 A+B+C)	0.005

——电热干燥箱 $10\sim 250^{\circ}\text{C}$;

——干燥器；

——千分尺：工作面直径 $6 \sim 10\text{mm}$ ；

——游标卡尺：精度为 0.02mm 。3.2 试样 3.2.1 试样规格为 $200\text{mm} \times 20\text{mm}$ 如下

图所示：

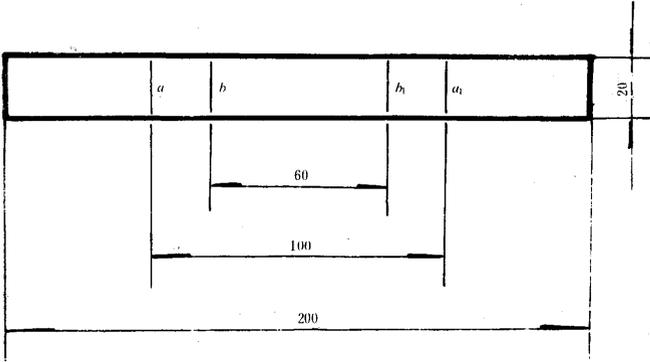


图 1

3.2.2 切取横向试样三条，试样长与产品成张压延方向垂直，其边缘应切割整齐。

3.2.3 在试样上印上标线 a 、 a_1 和 b 、 b_1 ，以便识别拉伸时的断裂位置。给试样编上号。

3.2.4 试样厚度用工作面直径为 $6 \sim 10\text{mm}$ 的千分尺在 a 、 a_1 范围内测量，宽度用精度为 0.02mm 的游标卡尺测量。测量部位不少于三点，取其算术平均值。

3.2.5 将试样在温度为 $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1 h 后，移入干燥器中冷却至室温。

3.3 试验步骤

3.3.1 将经过处理的试样垂直地夹在上、下夹具内，夹的位置在标线 a 、 a_1 处，使夹具间的距离为 100mm 。

3.3.2 开动试验机，下夹具以 $200\text{mm}/\text{min}$ 速度拉伸，直至试样被拉断为止。

3.3.3 记录试样拉断时试验机的负荷数。

3.3.4 试样若在 b 、 b_1 间断裂，该试验结果有效。否则另取试样重做试验。

3.3.5 耐油石棉橡胶板浸油后的抗张（拉伸）强度试验，应将试验表面的介质用滤纸吸干后 1 h 内进行。

3.4 计算

拉伸强度按式(1)计算:

$$\sigma_t = \frac{P}{b\delta} \dots\dots\dots (1)$$

式中 σ_t ——拉伸强度,MPa;

P ——断裂负荷,N;

b ——试样宽度,mm;

δ ——试样厚度,mm。

以误差不超过 3MPa 的三个试样的算术平均值为结果,否则重新试验。

计算结果精确至小数点后两位,按 GB 8170 进行修约。

4 老化系数试验方法

4.1 试验设备

——拉力试验机:应符合 3.1 条的规定;

——老化试验箱:调温范围 50℃~200℃,有鼓风机装置,有旋转装置,转盘转速 11~12r/min;

——电热干燥箱:0~250℃;

——干燥器;

——千分尺:工作面直径 6~10mm;

——游标卡尺:精度为 0.02mm。

4.2 试样

按 3.2.1~3.2.4 条准备试样六条。

4.3 试验步骤

4.3.1 用制好的 6 条试样中的 3 条按 3.3 条和 3.4 条规定进行老化前拉伸试验,另外 3 条进行老化试验。

4.3.2 老化试验是将试样置于温度为 $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的老化试验箱内,试样间距不得小于 10mm,保持 24h 后取出。在干燥器中放置 30min,按 3.3 条和 3.4 条进行拉伸试验。

4.4 计算

老化系数按式(2)计算：

$$K = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{11}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：K——试样老化系数；

σ_{11} ——试样老化前拉伸强度 MPa；

σ_{12} ——试样老化后拉伸强度 MPa。

计算结果精确至小数点后两位，按 GB 8170 进行修约。

5 压缩率、回弹率试验方法

5.1 试验设备

- 石棉橡胶板回弹试验机，试验机精度为 0.015，压头直径 $\phi 25\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ ；
- 电热干燥箱 $10 \sim 250^\circ\text{C}$ ；
- 干燥器。

5.2 试验条件

- 5.2.1 加初荷载压力为 0.68MPa。
- 5.2.2 初压时间 15s。
- 5.2.3 全压时间 60s。
- 5.2.4 加全荷载压力 34.98MPa。
- 5.2.5 回弹压力同初荷载压力。
- 5.2.6 回弹时间 60s。
- 5.2.7 压力表示值 $3.97\text{MPa} + 0.02\text{MPa}$ 。

5.3 试样

- 5.3.1 裁取 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的试样三片，其厚度不大于 7.5mm。
- 5.3.2 将试样放在温度为 $100\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的电热干燥箱内，干燥 1 h 后取出，在干燥器中放置 1 h 后进行试验。

5.3.3 厚度小于等于 0.75mm 的石棉橡胶板不做该项试验。

5.4 试验步骤

- 5.4.1 检查试验机工作是否正常。

5.4.2 将试验机的压头、平板及仪表擦拭干净。接通电源按动上升按钮,使压力稳定在 3.97 MPa±0.02 MPa。

5.4.3 开启试验机,指示灯亮后,按上升按钮,下压板即上升,待与压头接触后,随即调整两个百分表的小指针至 8.0mm(初始值 T_0),两表大指针到零。

5.4.4 先按“复位”按钮,下压板即下降,然后再按“上升”按钮,使压头与下压板接触,如此反复操作至两个百分表的读数相差不超过 0.02mm 为止,再复位。

5.4.5 将经过干燥的试样置于压头与下压板之间,按测试按钮,初压指示灯亮,此时初荷载为 0.68MPa,静止 15s 待指示灯闪烁,即可记录两个百分表读数(取算术平均值),用初始值 T_0 减去此时的平均值,即得初载下的厚度 T_1 。

5.4.6 在 10s 内全压灯亮,此时荷载迅速增至 34.98MPa。静止 60s 待全压灯闪烁即可记录两个百分表的数值(取算术平均值),用初始值 T_0 减去此时的平均值即可得全荷载下的厚度 T_2 。

5.4.7 在 10s 内回弹灯亮,此时已迅速除去全荷载并保持初荷载 0.68MPa。经过 60s 待回弹灯闪烁,即可记录两个百分表读数(取算术平均值),用初始值 T_0 减去此时的平均值即为回弹压力下的厚度 T_3 。

5.5 结果计算

压缩率按式(3)、回弹率按式(4)计算

$$Y_s = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$H_t = \frac{T_3 - T_2}{T_1 - T_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: Y_s ——试样压缩率,%;

H_t ——试样回弹率,%;

T_1 ——试样在初荷载下的厚度,mm;

T_2 ——试样在全荷载下的厚度,mm;

T_3 ——试样在回弹荷载下厚度,mm。

压缩率、回弹率分别以误差不超过 2% 和 5% 的三个试样的算术平均值为结果,否则

重新试验。

计算结果精确至小数点后一位,按 GB 8170 进行修约。

6 密度试验方法

6.1 试验设备

——千分尺:工作面直径 6~10mm;

——游标卡尺:精度为 0.02mm;

——天平:感量为 0.001 g。

6.2 试验步骤

6.2.1 裁取 40mm×40mm 正方形试样三片。

6.2.2 测量试样的长、宽、厚,各两点,求得算术平均值,记录。

6.2.3 将试样在温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的电热干燥箱中放置 1 h 后,移入干燥器中冷却至室温,称量,记录。

6.3 结果计算

密度按式(5)计算:

$$\rho = \frac{m}{L \cdot b \cdot \delta} \dots\dots\dots (5)$$

式中 ρ ——试样密度, g/cm^3 ;

m ——试样质量, g;

L ——试样长度, cm;

b ——试样宽度, cm;

δ ——试样厚度, cm。

以误差不超过 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的三个试样的算术平均值为结果,否则重新试验。

计算结果精确至小数点后两位。按 GB 8170 进行修约。

7 烧失量试验方法

7.1 试验设备

——天平:感量为 0.001g;

——电热干燥箱 $10 \sim 250^{\circ}\text{C}$;

——高温炉 $10 \sim 1100^{\circ}\text{C}$;

——干燥器。

7.2 试验步骤

7.2.1 称取 $3 \sim 5\text{g}$ 试样三份。

7.2.2 将试样放入坩埚中在温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的电热干燥箱中干燥至恒重(两次称量相差小于 0.001g) ,然后置于温度为 $750^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中灼烧 1h ,取出放入干燥器中冷却至室温后称量。

7.3 结果计算

烧失量按式(6)计算 :

$$S_h = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中 : S_h ——试样烧失量 ,% ;

m_1 ——试样灼烧前质量 ,g ;

m_2 ——试样灼烧后质量 ,g。

以误差不超过 2% 的三个试样的算术平均值为结果 ,否则 ,重新试验。

计算结果精确至小数点后一位 ,按 GB 8170 进行修约。

石棉橡胶板

GB/T 3985—1995

1 主题内容与适用范围

本标准规定了石棉橡胶板产品牌号、规格、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、贮存、运输。

本标准适用于温度为 450℃ ,压力为 6MPa 范围内的水、水蒸气等介质为主的设备 ,管道法兰连接处所用的密封衬垫材料。

2 引用标准

GB 541 石棉橡胶板 抗张强度试验方法

GB 544 石棉橡胶板 密度试验方法

GB 2828 逐批检查计数抽样程序及抽样表(适用于连续批的检查)

GB 3986 石棉橡胶板 烧失量试验方法

GB 3987 石棉橡胶板 老化系数试验方法

GB 3988 石棉橡胶板 压缩率 ,回弹率试验方法

GB 8170 数值修约规则

GB/T 15520 石棉橡胶板 蒸汽密封性能试验方法

3 产品牌号及规格

3.1 产品牌号及颜色应符合表 1 规定。

表 1

牌 号	表面颜色	适用条件
XB 450	紫色	温度为 450℃ ,压力为 6MPa
XB 350	色	温度为 350℃ ,压力为 4MPa
XB 200	灰色	温度为 200℃ ,压力为 1.5MPa

3.2 产品规格：

3.2.1 产品的厚度及其偏差应符合表 2 规定。

表 2

厚 度	偏 差	同一张纸上相距 500 任意两点厚度偏差 ≤
0.5 0.6 0.8 1.0	± 0.10	0.10
1.5 2.0	± 0.15	0.15
2.5 3.0	± 0.20	0.20
3.0 以上	± 0.25	0.22

3.2.2 产品的长度和宽度应符合表 3 规定。

表 3

长 度	宽 度	偏 差 ,%
500 620		
1 000 ,1 260	500 620	
1 350 ,1 500	1 200 ,1 260	± 5
4 000	1 500	

注：其他规格的产品可由供需双方商定。

4 技术要求

4.1 石棉橡胶板的边缘应切割整齐，表面光滑，不允许有气泡、分层等对使用上有影响的缺陷。

4.2 根据需要经供需双方同意石棉橡胶板表面可以涂石墨。

4.3 石棉橡胶板的性能应符合表 4 规定。

表 4

项 目	XB 450	XB 350	XB 200
拉伸强度 ,MPa ≥	19.0	12.0	6.0
老化系数 ≥	0.9	0.9	0.9
烧失量 ,% ≤	28	30	30

项 目	XB 450	XB 350	XB 200
密度 g/cm^3	1.6 ~ 2.0	1.6 ~ 2.0	1.6 ~ 2.0
压缩率, %	12 ± 5	1215	1215
回弹率, %	45	40	35
柔软性	无裂纹	无裂纹	无裂纹
应力松弛率, % ≤	50	50	50
蒸气密封	温度为 440 ~ 450℃ 压力为 11 ~ 12MPa 保持 30min 无击穿	温度为 340 ~ 350℃ 压力为 7 ~ 8MPa 保持 30min 无击穿	温度为 200 ~ 220℃ 压力为 2 ~ 3MPa 保持 30min 无击穿

注 ①厚度大于 3.0mm 不做拉伸强度试验。

②厚度为 2.5mm 以上者(包括 2.5mm)不作柔软性试验。

5 试验方法

5.1 外观检查用目测。

5.2 石棉橡胶板的长度和宽度用钢卷尺或米尺测量,其厚度以工作面直径为 6 ~ 10mm 的千分尺测量任意三点,点间距离 200mm 以上,测定值精确至 0.01mm,以三个读数的算术平均值作为厚度测量结果。

5.3 所有理化性能试验样品应在 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温箱中放置 1h 后,放入干燥器中冷却至室温,再进行试验。

5.4 石棉橡胶板拉伸强度试验按 GB 541 进行。

5.5 石棉橡胶板柔软性试验;

5.5.1 试样 裁取 150mm × 20mm 的纵向试样三条。

5.5.2 试验步骤:将制好的试样沿着试验板片厚度 12 倍的直径圆柱在室温下弯曲 180°,弯曲时间不超过 2s。

5.5.3 试验结果:用目测观察试验弯曲部位。

5.6 石棉橡胶板密度试验按 GB 544 进行。

5.7 石棉橡胶板烧失量试验按 GB 3986 进行。

5.8 石棉橡胶板老化系数试验按 GB 3987 进行。

5.9 石棉橡胶板压缩率、回弹率试验按 GB 3988 进行。

- 5.10 石棉橡胶板应力松弛试验按附录 A 进行。
- 5.11 石棉橡胶板蒸汽密封性能试验按 GB/T 15520 进行。
- 5.12 石棉橡胶板试验结果按 GB 8170 进行修约,数值取位与表 4 技术指标一致。

6 检验规则

6.1 同规格、同牌号的石棉橡胶板以 2 000kg 为一批,不足 2 000kg 仍按一批计。

6.2 石棉橡胶板检验分出厂检验和型式检验。出厂检验项目为:外观、尺寸及其偏差、压缩率、回弹率、密度、柔软性、拉伸强度、烧失量、老化系数。型式检验项目为技术要求中规定的所有项目。有下列情况之一时,应进行型式检验。

- a. 首批或试制产品;
- b. 正式生产后,如结构、材料、工艺有较大改变,可能影响产品性能时;
- c. 正常生产时,每半年进行一次型式检验;
- d. 产品长期停产后,恢复生产时;
- e. 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- f. 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时;
- s. 用户提出进行型式检验的要求时。

6.3 石棉橡胶板外观、尺寸偏差的检查采用随机抽样按 GB 2828,使用正常检查一次抽样方案,执行检查水平 II,合格质量水平为 6.5,不同批量所需的抽样量合格批或不合格批的判定应符合表 5。

表 5

张

批量	样本大小	合格判定数	不合格判定数
2~8	2	0	1
9~15	3	0	1
16~25	5	1	2
26~50	8	1	2
51~90	13	2	3
90~150	20	3	4

6.4 石棉橡胶板性能试验采用随机取样,每批至少一张,按表 4 项目进行,每项试验以三个试样的算术平均值为测定结果。

6.5 任何一项试验结果不合格时,应加倍取样对该项指标进行复验。如复验结果仍不合格时,则该批产品为不合格品。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

7.1.1 每张石棉橡胶板应印刷制造厂标记、产品名称、规格。商标印记必须清楚。

7.1.2 每袋(捆)内应附有产品合格证明,内容包括:产品名称、牌号、批号、标准编号及技术指标、制造厂名称、制造日期。

7.1.3 每袋(捆)上应印刷制造厂名称、产品名称、规格、批号、净重、制造日期等。

7.2 包装

7.2.1 石棉橡胶板应以防潮纸捆装或袋装,每袋净重应不超过 110kg,每捆净重应不超过 50kg。

7.2.2 每袋(捆)的石棉橡胶板不允许超过一个取样口,允许有不小于 500mm × 500mm 的产品一张,

7.3 运输

石棉橡胶板应用有篷的交通工具运输。

7.4 贮存

7.4.1 石棉橡胶板的贮存从制造日期起计算为二年,捆装件一般应直立存放,或平放时其高度不超过 1 m。

7.4.2 产品应贮存在 0~30℃的仓库内,并防止日光照晒及离热源装置 1m 以外的地方。

附 录 A

应力松弛率试验方法

(补充件)

A1 试验设备

A1.1 应力松弛试验机(如图 A1)。

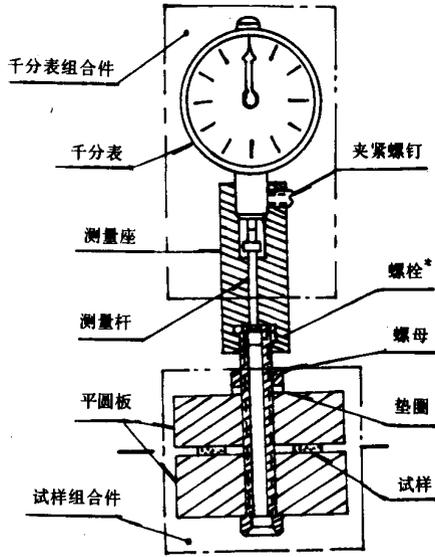


图 A1 试验装置

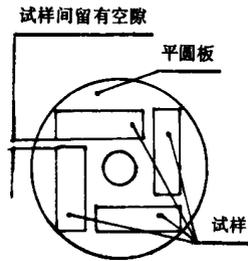


图 A2 试样

排列示意图

注 试验前需进行标定,对其加载 26.7kN 时伸长量为 0.115 ~ 0.127mm。

A1.2 恒温干燥箱。

A1.3 干燥器。

A2 试样

A2.1 每片试样长 $3.2 \pm 0.3\text{mm}$ 、宽 $10 \pm 0.3\text{mm}$ 、厚度 $1.5 \pm 0.15\text{mm}$ 。

A2.2 每次试验需要 2 组试样,每组试样为 4 片,同组试样每片间厚度偏差不大于 0.02mm。

A2.3 试样在 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中处理 1h 后取出,在干燥器中冷却至室温。

A3 试验步骤

A3.1 清洁平圆板工作面 ,在垫圈及螺栓的螺纹表面涂上少量润滑油。

A3.2 将准备好的 4 片试样按图 A2 所示位置夹入两平圆板之间 ,套入螺栓 ,放入垫圈 ,用手拧紧螺母。

A3.3 将千分表组合件装在螺栓上并用手拧紧 ,将千分表的指针调零(预留 2mm 量程)。

A3.4 用扳手连续拧紧螺母 ,在 3s 内使千分表的读数达到螺栓标定伸长量(D_0)并保持 3s。

A3.5 卸下千分表组合件 ,将试样组合件放入温度为 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱内 ,保持 22h 后取出 ,在空气中冷却至室温。

A3.6 再次装上千分表组合件 ,用手拧紧 ,将千分表的指针调到零。

A3.7 用扳手松开螺母 ,然后用指力将螺母拧紧 ,力度尺量与 A3.2 条相仿。

注 :本条各动作不要影响千分表组合件。

A3.8 读取千分表示值(D_f)精确到小数点后 3 位。

A4 试验结果的计算

A4.1 应力松弛率的计算按式(A1)进行。

$$R = \frac{D_0 - D_f}{D_0} \times 100 \dots\dots\dots (A1)$$

式中 : R ——应力松弛率 ,% ;

D_0 ——热处理前螺栓的伸长量 ,mm ;

D_f ——热处理并冷却后螺栓的伸长量 ,mm。

A4.2 试验结果计算到小数点后一位。

A4.3 最终试验结果以二组试样平均值表示。

工业用橡胶板

GB/T 5574—94

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业用橡胶板的规格尺寸、基本性能、附加性能、表面质量、试验方法、验收规则等。

本标准适用于由天然橡胶或合成橡胶为主体材料制成的工业用橡胶板(以下简称工业胶板)。也适用于截面为矩形的胶条制品。

2 引用标准

- GB/T 528 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能的测定
- GB/T 531 橡胶邵尔 A 型硬度试验方法
- GB/T 1682 硫化橡胶脆性温度试验方法
- GB/T 1690 硫化橡胶耐液体试验方法
- GB/T 3512 橡胶热空气老化试验方法
- GB/T 5575 化工设备衬里用未硫化橡胶板
- GB/T 6031 硫化橡胶国际硬度的测定(30~85IRHD)常规试验法
- GB/T 7759 硫化橡胶在常温 and 高温下恒定形变压缩永久变形的测定
- GB/T 7762 硫化橡胶耐臭氧老化试验静态拉伸试验法
- GB 11176 电绝缘橡胶板
- HG/T 2180 磷酸贮罐衬里用自然硫化橡胶板

3 规格尺寸

公称厚度、宽度及偏差应符合表 1 的规定。公称长度及偏差由供需双方商定。

表 1

厚度		宽度	
公称尺寸	偏差	公称尺寸	偏差
0.5	± 0.1	500 ~ 2 000	± 20
1.0	± 0.2		
1.5	± 0.3		
2.0			
2.5			
3.0	± 0.4		
4.0	± 0.5		
5.0			
6.0	± 0.6		
8.0	± 0.8		
10	± 1.0		
12	± 1.2		
14	± 1.4		
16	± 1.5		
18			
20			
22			
25			
30			
40			
50			

4 技术条件与试验项目

4.1 技术条件

4.1.1 耐油性能分为：

A 类 不耐油

B 类 中等耐油 体积变化率(ΔV)% $+40 \sim +90$

C 类 耐油 体积变化率(ΔV)% $-5 \sim +40$

试验条件 在 100℃ 的 3 号标准油中浸泡 72h 后 ,测体积变化率。

4.1.2 拉伸性能

4.1.2.1 拉伸强度(MPa)分为 :

1 型 ≥ 3 2 型 ≥ 4 3 型 ≥ 5

4 型 ≥ 7 5 型 ≥ 10 6 型 ≥ 14

7 型 ≥ 17

4.1.2.2 扯断伸长率(%)分为 :

1 级 ≥ 100 2 级 ≥ 150

3 级 ≥ 200 4 级 ≥ 250

5 级 ≥ 300 6 级 ≥ 350

7 级 ≥ 400 8 级 ≥ 500

9 级 ≥ 600

4.1.3 公称硬度按橡胶国际硬度(或邵尔 A 硬度)分为 :

H3:30 H4:40

H5:50 H6:60

H7 :70 H8 :80

公称硬度的偏差为 ± 5

4.1.4 耐热空气老化性能(Ar)分为 :

Ar1 70℃ × 72h 老化后拉伸强度降低率 $\leq 25\%$,扯断伸长率降低率 $\leq 35\%$

Ar2 100℃ × 72h 老化后拉伸强度降低率 $\leq 20\%$,扯断伸长率降低率 $\leq 50\%$

B 类和 C 类胶板必须符合 Ar2 要求。标记中不专门标注 ,如不能满足需要 ,由供需双方商定。

4.2 附加性能

如需要下列附加性能 ,其具体指标由供需双方商定。

4.2.1 耐热性能(H_r)

规定试验温度为 :

H_r1 100℃

H_r2 125℃

H_r3 150℃

试验周期为 168h。

4.2.2 耐低温性能(T_b)

规定脆性试验温度为：

T_b1 -20℃

T_b2 -40℃

4.2.3 压缩永久变形(C_s)

试验条件为 70℃ × 24h

4.2.4 耐臭氧老化性能(O_r)

试验条件 臭氧浓度为 50MPa(50pphm) 40℃ × 96h。

注：各种特殊性能工业胶板如耐化学腐蚀有 GB/T 5575、HG 2180 等。电绝缘有 GB 11176 等。还有导电、难燃、与食品接触等。

4.3 表面花纹型式及颜色由供需双方商定。

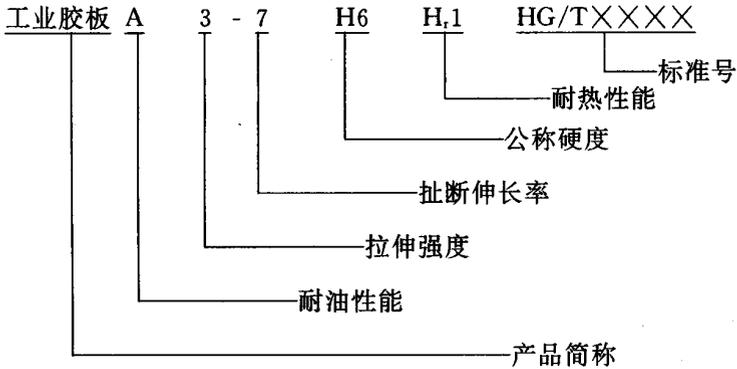
5 标记

5.1 标记方法

产品名称—技术特性代号—标准号

5.2 标记示例

如：拉伸强度为 5MPa、扯断伸长率为 400%、公称硬度为 60IRHD、耐热 100℃ 的耐油橡胶板，标记为：



6 表面质量

胶板表面不允许有裂纹、穿孔。对其他影响使用性能的缺陷,每 3m^2 内不应超过 3 处,每处缺陷面积不超过 1cm^2 。如另有要求,由供需双方商定。

7 试验方法

7.1 规格尺寸用精度为 0.05mm 的卡尺和盒尺进行测量。厚度测量沿胶板宽度方向,取均布 5 点平均值。

7.2 耐油性能、耐酸碱(腐蚀)性能的测定按 GB/T 1690 的规定进行。

7.3 拉伸性能的测定按 GB/T 528 的规定进行。

7.4 国际硬度的测定按 GB/T 6031 的规定进行,邵尔 A 硬度的测定按 GB/T 531 的规定进行。需要打磨的试样,应在打磨后 16 h 进行试验。仲裁试验按 GB/T 6031 的规定进行。

7.5 热空气老化及耐热性能的测定按 GB/T 3512 的规定进行。

7.6 耐低温性能的测定按 GB/T 1682 的规定进行。

7.7 压缩永久变形的测定按 GB/T 7759 的规定进行。

7.8 耐臭氧性能的测定按 GB/T 7762 的规定进行。

7.9 表面质量采用相应的量具及目测的方法进行检验。

8 验收规则

8.1 组批与取样以 30t 相同类型的胶板为一批。半月产量不足 30t 时,以半月产量

为一批。每批随机抽取 10 卷先进行规格尺寸和表面质量的检验,然后从 10 卷中随机抽出一卷,从距端部 30cm 起取足够试样进行物理性能检验。

8.2 检验分类

8.2.1 出厂检验

8.2.1.1 检验项目 规格尺寸、表面质量及硬度、拉伸强度、扯断伸长率、耐油性能等。

8.2.1.2 判定规则

规格尺寸每卷有一项不合格或表面质量每卷有两处不合格,则该卷为不合格品。不合格品如超过两卷,则该批产品为不合格品。

硬度、拉伸强度、扯断伸长率、耐油性能的检验,如有一项指标不符合要求,则应另取双倍试样进行该项复试,如仍不符合要求,则该批产品为不合格品。

8.2.2 型式检验

8.2.2.1 检验项目

本标准所列的全部技术要求均为型式检验项目。在正常情况下,热空气老化、耐热、耐低温等项目,每季度检验一次,耐臭氧每半年检验一次。

8.2.2.2 判定规则

规格尺寸及表面质量的抽检批量及判定方法同 8.1 及 8.2.1.2。物理性能的检验如有一项指标不符合要求,则应另取双倍试样进行该项复试,如仍不符合要求,则该批或该时期产品为不合格品。

9 标志、包装、运输与贮存

9.1 工业胶板两端都应印有明显的标志,内容包括:标记、商标、制造厂名、生产日期,并附产品合格证。产品合格证应包括标记、生产日期、检验员代号等。

9.2 工业胶板应成卷捆牢放入包装袋或箱中,并在包装物上注明胶板标记、生产日期、厂名、厂址和数量,每个包装一般不超过 60kg。

9.3 工业胶板在运输和贮存时,应保持清洁,不得与油类、酸碱或其他有损其质量的物质接触,并避免阳光直射。

9.4 工业胶板在贮存时应竖放,温度为 $-15 \sim +35^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $50\% \sim 85\%$,并距热源 1 m 以外。

9.5 在遵守本标准规定的条件下,自制造之日起,在不超过一年的贮存期内,其质量性能应符合本标准的规定。

塑胶跑道

GB/T 14833—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了塑胶跑道的技术要求、试验方法、检验规则、使用和维修。

本标准适用于以聚氨酯为主要材料的混合型弹性体铺设的体育场、馆跑道。

2 定义

塑胶跑道是指用具有橡塑性质的合成材料弹性体铺设的用于田径比赛的场地铺面面层。

3 引用标准

GB/T 531 橡胶邵 A 硬度试验方法

GB/T 1681 硫化橡胶回弹性的测定

GB 2941 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间

GB 9865 硫化橡胶样品和试样的制备

GB10111 利用随机数骰子进行随机抽样的方法

GB 10633 钢卷尺

GB/T10654 高聚物多孔弹性材料拉伸强度和扯断伸长率的测定

4 技术要求

4.1 外观与尺寸

4.1.1 外观

无裂痕或分层现象 ;防滑层与底胶层粘合牢固、均匀 ;接缝平直、无明显凹凸现象 ;表面色泽均匀、耐久。

4.1.2 标志线

标志线应清晰、不反光,无明显虚边、与面层粘合牢固。各标志线位置距终点线间的距离长度不允许出现负差,其正差应小于 1/10000。

4.1.3 平整度合格率

塑胶跑道平整度合格率不小于 85%。

4.1.4 厚度

用于比赛的塑胶跑道的厚度不小于 13mm,其他非比赛用辅助面积厚度可由供需双方商定。

4.1.5 坡度

塑胶跑道的横向坡度不大于 1:100,纵向坡度不大于 1:1000。

4.2 物理机械性能应符合表 1 规定。

表 1

项 目	指 标
硬 度(邵 A),	45 ~ 60
拉伸强度 ,MPa	≥ 0.7
扯断伸长率 ,%	≥ 90
压缩复原率 ,%	≥ 95
回弹值 ,%	≥ 20
阻燃性 ¹⁾ 级	1

注 :1)该项目由供需双方商定。

5 试验方法

5.1 平整度合格率的测定

按附录 A 规定的方法进行。

5.2 厚度的测定

按附录 B 规定的方法进行。

5.3 长度的测定

在直道上的跑道长度用精度不低于 $\pm 10\text{mm}/\text{km}$ 的测距仪或符合 GB10633 规定的 1 级钢尺测量。当用钢尺测量时,应按钢尺的全尺长校正值及温度膨胀系数对钢尺示值进行调整,包括弯道的距离长度,弯道部分长度,应将长度值换算成以半圆圆心为圆心的该

长度所对的圆心角角度值,再用精度不低于 $\pm 2''$ 的经纬仪测量。

5.4 坡度的测定

按附录 C 规定的方法进行。

5.5 硬度的测定

试样按照附录 D 中 D3.1 条的规定制备,用 GB/T 531 规定的方法测定。

5.6 拉伸强度、扯断伸长率的测定

试样按照附录 D 中 D3.1 条的规定制备,用 GB/T 10654 规定的方法测定,拉伸速度为 $100 \pm 10\text{mm}/\text{min}$ 。

平行测定的两个结果之差,拉伸强度不大于 0.2MPa ,扯断伸长率不大于 22% 。

5.7 回弹值的测定

试样按照附录 D 中 D3.1 条的规定制备,用 GB/T 1681 规定的方法测定。平行测定的两个结果之差不大于 4% 。

5.8 压缩复原率的测定

按照附录 D 规定的方法进行。

5.9 阻燃性的测定

按照附录 E 规定的方法进行。

6 检验规则

6.1 生产厂应保证产品质量。每批产品均应附有产品合格证书和产品说明书。

6.2 组批和抽样:

检验时以每项塑胶跑道工程为一批。每批均应进行外观与尺寸检验和物理机械性能检验。进行物理机械性能检验时按 6.2.1 ~ 6.2.4 条规定取样,每块试样均应进行测试,结果取其算术平均值。

6.2.1 以施工时每一次混合料量为一抽样单元,按表 2 规定的规格及数量,随机地按施工顺序与施工平行抽取。样品在现场条件下停放时间不得少于 48h。

表 2

数量 块	规格	500mm × 500mm × 实际厚度
		面积 μm^2
$\leq 4\ 000$		≥ 2
4 000 ~ 8 000		≥ 3
$\geq 8\ 000$		≥ 4

6.2.2 样品应用塑料袋包装 ,并置于阴凉干燥处 ,包装上须注明工程名称、取样日期、取样部位、现场气候条件、取样人及有关特殊说明。

6.2.3 样品固化 14 天以上方可进行测试。也可在实验室进行加速固化。样品有效期为六个月。

6.2.4 必要时 ,可以直接在竣工后的塑胶跑道上挖取样品 ,抽样时以 20m^3 为一抽样单元 ,按 GB 10 111 获得随机数再按预先规定的顺序确定抽样点。

6.3 合格判定：

检验结果符合 4.1 4.2 要求时判为合格。

当检验结果有一项不合格时 ,应另行双倍取样进行检验 ,其算术平均值仍不合格 ,则判该批塑胶跑道不合格。

7 使用、保养、维修

7.1 在具备适当排水设施的情况下 ,可全天候使用。

7.2 应按其使用范围合理使用 ,要保持清洁 ,避免长期荷重 ,避免机械冲击和摩擦 ,以延长其使用寿命。

7.3 维修应由专业施工队进行。

附录 A

塑胶跑道平整度合格率的测量方法

(补充件)

A1 适用范围

本方法适用于塑胶跑道平整度的测量。

A2 定义

平整度 塑胶跑道平整度是指用 3m 或 1m 距离内的最大凹陷表示的塑胶跑道的平整程度。

A3 仪器

A3.1 3m 直尺 尺长精度为 $\pm 3\text{mm}$,尺的底面平直无缺陷。

A3.2 塞尺 0~25mm 精度为 $\pm 1\text{mm}$ 。

A3.3 经纬仪 精度 $\pm 2^\circ$ 。

A4 测量步骤

A4.1 以塑胶跑道的曲直分界线为界,直道沿横向与纵向每 3m 标一个点。弯道以圆心点为圆心,用经纬仪每 5° 做一放射状线,沿放射状线,每 3m 标一个点。将 3m 直尺轻放于任何相邻两点之间,用塞尺测量最大局部凹陷不超过 4mm,或将 1m 直尺轻放于任意两点中部,用塞尺测量最大局部凹陷不超过 3mm,即为合格点。每组测量总测量点数不应少于 40 个。

A5 结果计算

$$P(\%) = \frac{R_1}{R_2} \times 100$$

式中: P ——平整度合格率, % ;

R_1 ——合格点数;

R_2 ——总测量点数。

A6 测量报告

试验报告包括以下内容：

- a. 测量点数；
- b. 测量时天气情况；
- c. 测量结果；
- d. 特殊记录；
- e. 测量者及测量日期。

附 录 B

塑胶跑道厚度测量方法

(补充件)

B1 适用范围

本方法适用于塑胶跑道厚度的测量。

B2 仪器

游标卡尺或厚度计 精度为 0.01mm。

B3 测量步骤

在塑胶跑道上挖出一个直径为 10 ~ 25mm 的试样。

按照 GB 9865 中 4.8 条规定的砂轮研磨试样的上、下表面 ,直至磨出的面积大约占试样研磨面面积的 50%。然后用游标卡尺或厚度计从三个不同角度测量试样上下表面间的厚度 ,精确到 0.01mm。

B4 测量结果

测量结果取三个测量值的中值 ,并保留一位小数。

B5 试验报告

试验报告包括以下内容：

- a. 取样位置；
- b. 试验结果；
- c. 特殊记录；
- d. 试验者；
- e. 试验日期。

附 录 C
塑胶跑道坡度测量方法
(补充件)

C1 适用范围

本方法适用于塑胶跑道横向和纵向坡度的测定。

C2 仪器

C2.1 经纬仪 精度 $\pm 2''$ 。

C2.2 水准仪 精度为 $\pm 1\text{mm}$ 。

C3 测量步骤

C3.1 自塑胶跑道曲直分界线始,直道每 10m 标 1 组点,弯道以圆心点为圆心每 15° 标一组点,每组点包括第 1 道内沿和第 8 道外沿两点。

C3.2 用水准仪测量每点的标高,并计算每组两点的高差和第 1 道及第 8 道同道上相邻两点的高差。

C4 结果计算

横向坡度：

$$P_1 = \frac{h_1}{L_1} \dots\dots\dots (C1)$$

式中： P_1 ——横向坡度；

h_1 ——每组两点的高差；

L_1 ——每组两点间距离。

纵向坡度：

$$P_2 = \frac{h_2}{L_2} \dots\dots\dots (C2)$$

式中： P_2 ——纵向坡度；

h_2 ——同道上相邻两点的高差；

L_2 ——同道上相邻两点间距离。

横向坡度及纵向坡度结果取各测量结果的绝对平均值。每批测量不少于 40 组。

C5 试验报告

试验报告应包括：

- a. 测量点数；
- b. 测量结果；
- c. 特殊记录；
- d. 测试者及测试日期。

附 录 D

塑胶跑道压缩复原率试验方法

(补充件)

D1 适用范围

本方法适用于塑胶跑道压缩复原率的测定。

D2 定义

压缩复原率指按规定的方法对试样进行压缩变形试验,并在自然状态下恢复 3min 后,试样在压缩前后的厚度之比。

D3 试样

D3.1 试样制备

在样品中部距样品边沿不少于 50mm 的区域内裁取试样,裁取的试样按照 GB 9865 中

4.8 条规定研磨,经研磨后的试样在试验前按照 GB 2941 中的规定停放。

D3.2 规格及数量

试样厚度为 $12.0 \pm 0.5\text{mm}$ 、边长为 $50 \pm 0.5\text{mm}$ 的正方形。每个试验不得少于 3 个试样。

D4 试验步骤

调整压力机,使其压缩速度为 $50\text{mm}/\text{min}$,并调节厚度指示装置。然后使试样与上、下压板接触(压力指示为 5N 时)开始记录厚度。

开动压力机,使试样以 $50\text{mm}/\text{min}$ 速度被压缩,压缩至原厚度的 70% 后恢复自然状态,作为第一次预压,共预压 3 次,每次压缩之间应使试样在自然状态下停放 3min 。

按上述方法进行第四次压缩,准确的使试样变形 50% 后迅速恢复自然状态,并在试验室条件下恢复 3min ,测量其厚度,精确到 0.1mm 。

D5 结果计算

压缩复原率:

$$K(\%) = \frac{h_1}{h_0} \times 100$$

式中: K ——压缩复原率, %;

h_1 ——压缩后试样厚度, mm ;

h_0 ——压缩前试样厚度, mm 。

试验结果应取 3 个试样的算术平均值,结果应表示至整数,但任何一个试样结果超出算术平均值的 $\pm 10\%$,该组试验无效,应重新取样作试验。

D6 容许差

平行测定两结果之差不大于 1.5%。

D7 试验报告

应包括下列内容:

a. 样品来源;

- b. 试验室温度、湿度；
- c. 试样厚度；
- d. 试验结果；
- e. 试验者及试验日期。

附 录 E

塑胶跑道阻燃性能测定方法

(补充件)

E1 适用范围

本方法适用于在适度火焰作用下 ,判断水平塑胶跑道的阻燃性。

E2 定义

在火焰作用下 ,当燃烧熄灭后 ,塑胶跑道表面留下的燃烧斑块的直径小于或等于 50mm 时 ,为 1 级阻燃。

E3 试样制备

试样应从试验对象的不同位置裁取 ,试样规格为 100mm × 100mm。

每个试验一般应测定 5 个试样。

测试前 ,试样至少在试验条件下停放 48h 以上。

E4 仪器及试剂

E4.1 由重叠的直径为 25mm 的薄纤维织物组成的纤维层圆片(例 :薄棉布)；

E4.2 浓度为 96% 的酒精；

E4.3 容量为 10mL 的量筒或 2.5mL 的移液管；

E4.4 至少如试样大小的 20mm 厚的风干木板。

E5 测定步骤

在试样中部放置重量为 0.8g 的重叠的纤维层圆片。纤维层圆片用 2.5mL 酒精均匀

浸泡,然后点燃并使其自然燃烧,当燃烧火焰和余辉熄灭后,测量在试样表面留下的燃烧斑块的直径大小(精确到 1mm)。

试验应在不通风的地方进行。

在燃烧时,如纤维层发生翻转而影响燃烧斑块的大小时,应重新更换试样补作试验。

E6 试验结果

5 个试样表面留下的燃烧斑块的直径均小于或等于 50mm,该样品可判为 1 级阻燃。

E7 试验报告

试验报告包括以下内容:

- a. 样品名称、颜色、厚度;
- b. 阻燃性能;
- c. 最大燃烧斑块的直径;
- d. 特殊观察;
- e. 试验者及试验日期。

石棉橡胶板

蒸汽密封性能试验方法

GB/T 15520—1995

1 主题内容与适用范围

本标准规定了石棉橡胶板高温高压水蒸气密封性能的试验方法。

本标准适用于 XB 450、XB 350 和 XB 200 三种牌号石棉橡胶板的蒸汽密封性能试验。其他牌号的石棉橡胶板亦应参照本标准进行蒸汽密封性能试验。

2 试验设备

石棉橡胶板蒸汽密封性能试验机由主机和控制柜两部分组成,试验机结构原理如图所示。

2.1 控制柜内有预紧压力控制系统,电炉温度及蒸汽温度控制系统,蒸汽压力控制系统,通过这些系统对试验条件进行控制。

2.2 为确保安全,试验机应可靠接地,主机应放置在有观察孔的隔离间内。

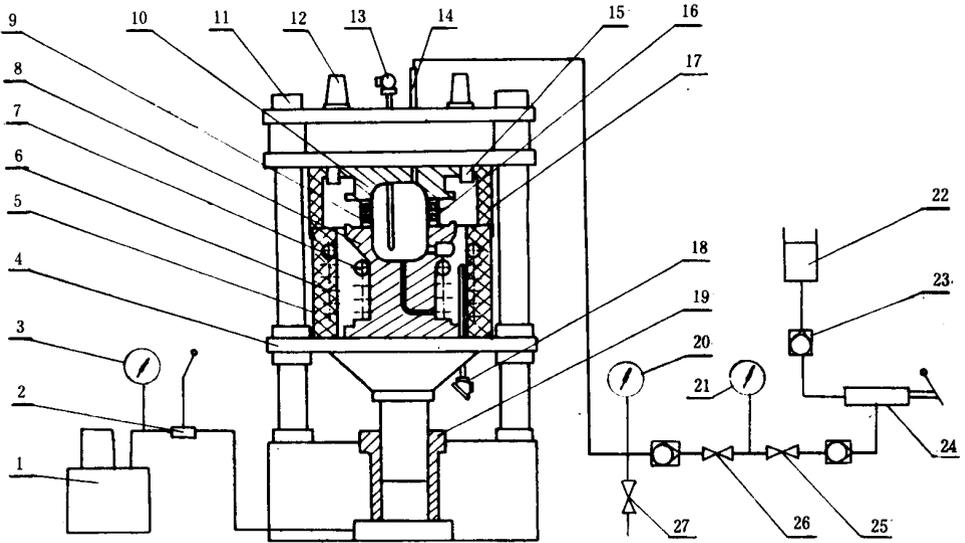
3 试样

3.1 试样为环形,内径 $80 \pm 1\text{mm}$,外径 $120 \pm 1\text{mm}$ 。

3.2 一次试验用 3 片试样。

4 试验条件

对 XB 450、XB 350 和 XB 200 三种牌号的石棉橡胶板,其试验条件按下表规定。



试验机结构原理图

- 1 - 电动油泵 2 - 换向阀 3 - 油压表 4 - 炉体平台 5 - 下保温桶 6 - 电炉丝 ;
 7 - 螺旋管蒸汽发生器 8 - 高压釜体 9 - 法兰环 ;10 - 高压釜盖 ;11 - 立柱 ;
 12 - 消音器 ;13 - 高压釜热电偶 ;14 - 水气管 ;15 - 击穿排气管 ;16 - 试样 ;
 17 - 上保温桶 ;18 - 电炉热电偶 ;19 - 千斤顶 ;20 - 蒸汽压力表 ;21 - 水压表 ;
 22 - 水箱 ;23 - 单向阀 ;24 - 水泵 ;25 - 注水阀 ;26 - 保压阀 ;27 - 排气阀

牌 号	预紧压力 ,MPa	蒸汽温度 ,℃	蒸汽压力 ,MPa	保温保压时间 ,min
XB 450	22.0 ~ 24.0	440 ~ 450	11.0 ~ 12.0	30 ± 2
XB 350		340 ~ 350	7.0 ~ 8.0	
XB 200	14.0 ~ 16.0	200 ~ 220	2.0 ~ 3.0	

注 :预紧压力为石棉橡胶板试样单位面积承受的压力。

5 试验步骤

5.1 用水泵向高压釜的水气管内注入蒸馏水 ,直至上法兰的水气管口出水为止 ,并用烧杯向高压釜内加入 $40 \pm 5\text{mL}$ 的蒸馏水。

5.2 在试样的上下两面抹上石墨粉 ,用两个法兰环将 3 片试样隔开 ,居中放置在高压釜体上。

5.3 打开试验机总电源 ,将油泵换向阀拨到“升”的位置 ,按“启动”按钮 ,给试样施加预紧压力 ,待液压系统工作压力达到规定压力时 ,关闭油泵。

5.4 将转换开关拨至“ 强热 ”档 ,开始加热 ,待炉温达到设定温度(XB 450 为 650 ~ 700℃ ,XB 350 为 600 ~ 650℃ ,XB 200 为 500 ~ 550℃) ,高压釜内蒸汽温度接近试验条件规定的温度时 ,将转换开关拨至“ 控温 ”档 ,使蒸汽温度平稳上升 ,并控制在试验条件规定的范围内 ;高压釜内蒸汽压力用放汽减压和注水加压的方法控制在试验条件规定的范围内。

5.5 高压釜内蒸汽温度和压力达到规定范围后 ,开始记时 ,每隔 5min 记录一次蒸汽温度、压力值 ,持续 30 ± 2 min。

5.6 如果试样未击穿 ,将转换开关拨到“ 停 ”档 ,先打开排气阀 ,放掉高压釜内蒸汽 ,再将油泵换向阀拨到“ 降 ”的位置 ,启动油泵 ,降下炉体。

5.7 如试样击穿 ,应降下炉体 ,待炉温降到室温后 ,对消音除尘装置进行清扫。

6 结果评定

6.1 如试样没有击穿 ,则该试样合格。

6.2 如试样击穿 ,应取加倍试样进行复验。复验的两组试样都不击穿 ,则为合格 ,否则为不合格。

柔性泡沫橡塑绝热制品

GB/T 17794—1999

1 范围

本标准规定了柔性泡沫橡塑绝热制品的分类、规格、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于使用温度在 $-40^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$ 的柔性泡沫橡塑绝热制品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2406—1993 塑料燃烧性能试验方法 氧指数法

GB/T 2918—1998 塑料试样状态调节和试验的标准环境

GB/T 4132—1996 绝热材料及相关术语

GB/T 6342—1996 泡沫塑料与橡胶 线性尺寸的测定(idt ISO 1923 :1981)

GB/T 6343—1995 泡沫塑料和橡胶 表观(体积)密度的测定(neq ISO 845 :1988)

GB/T 6669—1986 软质泡沫聚合材料压缩永久变形的测定(idt ISO 1856 :1980)

GB/T 7762—1987 硫化橡胶耐臭氧老化试验 静态拉伸试验法

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB 8624—1997 建筑材料燃烧性能分级方法

GB 8811—1988 硬质泡沫塑料尺寸稳定性试验方法(eqv ISO 2796 :1980)

GB/T 9571—1988 橡胶、塑料软管静态条件下耐臭氧性能的评定

GB/T 10294—1988 绝热材料稳态热阻及有关特性的测定 防护热板法

GB/T 10295—1988 绝热材料稳态热阻及有关特性的测定 热流计法

- GB/T 10296—1988 绝热层稳态热传递特性的测定 圆管法
- GB/T 10297—1998 非金属固体材料导热系数的测定 热线法
- GB/T 10808—1989 软质泡沫塑料撕裂性能试验方法
- GB/T 16259—1996 彩色建筑材料人工气候加速颜色老化试验方法
- GB/T 17146—1997 建筑材料水蒸气透过性能试验方法

3 定义

本标准采用 GB/T 4132 和下列定义。

3.1 柔性泡沫橡塑绝热制品 *prefomed flexible elastomeric cellular thermal insulation*

以天然或合成橡胶和其他有机高分子材料的共混体为基材,加各种添加剂如抗老化剂、阻燃剂、稳定剂、硫化促进剂等,经混炼、挤出、发泡和冷却定型,加工而成的具有闭孔结构的柔性绝热制品。

3.2 表观密度 *apparent density*

单位体积的泡沫材料在规定温度和相对湿度时的质量。

3.3 压缩回弹率 *compression resilience*

在规定的温度和湿度条件下,在外力作用下,使泡沫材料试样在一定的时间内维持恒定的变形,再去除外力,待试样回复一段时间后,试样最终厚度与试样初始厚度之比的百分率。

4 分类

4.1 品种

按产品性能分为 I 类和 II 类(见表 3)。

4.2 形状

按制品形状分为板和管。

4.3 产品标记

4.3.1 标记方法

标记顺序为:产品名称—品种—形状—宽度(内径)X 厚度 X 长度—标准顺序号。

板材用 B 表示,管材用 G 表示。

4.3.2 标记示例

宽度 1 000mm、厚度 25mm、长度 8 000mm 的 II 类板制品的标记表示为：柔性泡沫橡塑绝热制品 II - B - 1 000 × 25 × 8 000—GB × × × × ×。

内径 114mm、壁厚 20mm、长度 2 000mm 的 I 类管制制品的标记表示为：柔性泡沫橡塑绝热制品 I —G—φ14 × 20 × 2 000—GB × × × × ×。

5 要求

5.1 规格尺寸和允许偏差

5.1.1 板的规格尺寸和允许偏差见表 1。

表 1 板的规格尺寸和允许偏差 mm

I 类、II 类					
长		宽		厚	
尺寸	允许偏差	尺寸	允许偏差	尺寸 h	允许偏差
2 000	± 10	500 1 000	± 10	$3 \leq h \leq 15$	+ 3 0
4 000	± 10				
6 000	± 15				
8 000	± 20			$15 < h$	+ 5 0
10 000	± 25				
15 000	± 30				

5.1.2 管的规格尺寸和允许偏差见表 2。

表 2 管的规格尺寸和允许偏差 mm

I 类、II 类							
长		内径			壁厚		
尺寸	允许偏差	尺寸 d	允许偏差	尺寸 h	允许偏差		
1 800 2 000	± 10	$6 \leq d \leq 22$	+ 1.0	$3 \leq h \leq 15$	+ 3 0		
			+ 3.5				
		$22 < d \leq 108$	+ 1.0		$15 < h$		+ 5 0
			+ 4.0				
		$108 < d$	+ 1.0 + 6.0				

5.1.3 其他规格由供需双方商定,但允许偏差应符合本标准的规定。

5.1.4 除非另有规定,每箱允许有不大于5%(总长度的5%)数量的短管,每根短管长度不应小于500 mm。

5.2 外观质量

5.2.1 产品一般呈黑色,其他颜色的产品可由供需双方商定。

5.2.2 表皮

除去工厂机械切割出的端头外,所有表面均应有自然的表皮。板材可根据用户要求提供一面有表皮、没有表皮的产品。

5.2.3 产品表面平整,允许有细微、均匀的绉折,但不应有明显影响使用质量的可见缺陷,如起泡、裂口等。

5.3 物理机械性能

产品的物理机械性能指标应符合表3的规定。

表3 物理机械性能指标

项 目		单 位	性 能 指 标			
			I 类		II 类	
			板	管	板	管
表观密度		kg/m ³	40 ~ 95		40 ~ 110	
燃烧性能		—	B ₁		B ₂	
导热系数 平均温度 - 20℃ 0℃ 40℃		W/(m·K)	≤0.036 ≤0.038 ≤0.043		≤0.040 ≤0.042 ≤0.046	
透湿性能	透湿系数	g/(m·s·Pa)	≤4.4 × 10 ⁻¹⁰			
	湿阻因子	—	≥4.5 × 10 ²			
真空吸水率		%	≤10			
尺寸稳定性 105℃ ± 3℃, 7 d		%	≤10.0			
撕裂强度		N/cm	—	≥2.5	—	≥3.0

项 目	单 位	性 能 指 标			
		I 类		II 类	
		板	管	板	管
压缩回弹率 压缩率 50% 压缩时间 72 h	%	≥70			
耐臭氧性 臭氧分压 202mpa 200 h	—	不龟裂			
抗老化性 150 h	—	轻微起皱,无裂纹,无针孔,不变形			

6 试验方法

6.1 状态调节

试验环境和试样状态调节,除试验方法中有特殊规定外,按 GB/T 2918 进行。

6.2 试件制备

应以供货形态制备试件。当管由于其形状不适宜进行试验或制备试件时,应以同一配方、同一工艺、同期生产的板代替。

6.3 尺寸测量

板的尺寸测量按 GB/T 6342 进行。管的尺寸测量按附录 A(标准的附录)进行。

6.4 外观质量

外观质量检验目测。

6.5 表观密度

表观密度试验按 GB/T 6343 进行,试样的状态调节环境要求为:温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $50\% \pm 5\%$ 。计算管的密度时,管体积的测定按附录 A(标准的附录)进行。

6.6 燃烧性能

按 GB 8624 规定的方法进行试验并判定燃烧性能等级。

6.7 导热系数

导热系数试验按 GB/T 10294 进行,也可按 GB/T 10295 或 GB/T 10296 或 GB/T 10297 进行,测定平均温度为 -20℃、0℃、40℃ 下的导热系数。仲裁时按 GB/T 10294 进行。

6.8 透湿系数和湿阻因子

板的透湿系数测定按 GB/T 17146—1997 中的干燥剂法进行,试验工作室(或恒温恒湿箱)的温度应为 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,相对湿度应为 $75\% \pm 2\%$ 。管的透湿系数测定按附录 B(标准的附录)进行。湿阻因子计算按附录 B(标准的附录)的规定。

6.9 真空吸水率

真空吸水率试验按附录 C(标准的附录)进行。

6.10 尺寸稳定性

尺寸稳定性试验按 GB 8811 进行。试验温度为 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$,7d 后测量。

6.11 撕裂强度

撕裂强度试验按 GB/T 10808 进行。

6.12 压缩回弹率

按 GB/T 6669—1986 中的方法 B 测定压缩永久变形 P ,测定压缩永久变形的试样状态调节的环境要求为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $50\% \pm 5\%$ 。压缩率为 50%,压缩时间为 72h。

压缩回弹率 R 按下式计算:

$$R = 100 - P \dots\dots\dots (1)$$

式中: R ——压缩回弹率,%;

P ——压缩永久变形,%。

6.13 抗臭氧性

板的抗臭氧性试验按 GB/T 7762—1987 中的静态拉伸试验法进行。试样尺寸:150mm × 50mm × 20mm,试样两侧均带表皮,试验条件:臭氧分压为 202mPa,温度为 $40^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $50\% \pm 5\%$,伸长率为 20%。

管的抗臭氧性试验按 GB/T 9571—1988 中的方法 1 进行。试验条件:臭氧分压为 202mPa,温度为 $40^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

6.14 抗老化性

抗老化性试验按 GB/T 16259 进行。试验条件:黑板温度为 $45^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$,相对湿度为

50% ± 5% ,辐照密度大于 80mW/cm² ,无需降雨。试件尺寸 :板材为 100mm × 100mm × 20mm ,管材为内径 20mm ,长度 100mm ,壁厚 9mm。

7 检验规则

7.1 出厂检验

7.1.1 产品出厂时必须进行出厂检验。

7.1.2 出厂检验的检验项目为 :尺寸、外观、表观密度、真空吸水率、尺寸稳定性、压缩回弹率。

7.1.3 尺寸、外观和表观密度的抽样方案及判定规则见附录 D(标准的附录)的规定。

7.1.4 真空吸水率、尺寸稳定性、压缩回弹率的检验 随机抽取三块(条)样品 ,按第 6 章规定的试验方法进行检验 ,检验结果应符合表 3 的规定。如果只有一项指标不合格 ,应加倍抽样复检。复检结果仍有一项(单块值) :不合格 ,则判该批产品不合格。

7.2 型式检验

7.2.1 有下列情况之一时 ,应进行型式检验 :

- a) 新产品定型鉴定 ;
- b) 正式生产后 ,原材料、工艺有较大的改变 ,可能影响产品性能时 ;
- c) 正常生产时 ,每年至少进行一次 ;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时 ;
- e) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

7.2.2 型式检验的检验项目为第 5 章规定的各项要求 :尺寸、外观、表观密度、燃烧性能、导热系数、透湿性能、真空吸水率、尺寸稳定性、撕裂强度、压缩回弹率、耐臭氧性、抗老化性。

7.2.3 型式检验应在工厂仓库的同批合格品中随机抽取样品 ,每项性能测试三块制品 ,按第 6 章规定的试验方法进行检验 ,检验结果应符合表 3 的规定。如果只有不超过两项(含两项)指标不合格 ,应加倍抽样复检。复检结果仍有一项(单块值)不合格 ,则判型式检验不合格。

8 标志、标签、使用说明书

在包装箱、标签和使用说明书上应标明：

- 1) 产品名称、产品标记、商标；
- 2) 生产企业名称、详细地址；
- 3) 产品的种类、规格、主要性能指标；
- 4) 包装箱中产品的数量。

标志文字及图案应醒目清晰，易于识别，且具有一定的耐久性。

9 包装、运输、贮存

产品应按类别、规格分别堆放，避免受压，库房应保持干燥通风。产品应用塑料袋或纸箱包装。运输和贮存中应远离热源，避免日光曝晒，风吹雨淋，并应避免长期受压和其他机械损伤。

附录 A

(标准的附录)

管的尺寸和体积测量方法

A1 测量工具

A1.1 钢直尺：分度值为 1mm。 A1.2 精密直径围尺：分度值为 0.1 mm。

A1.3 卡尺：分度值为 0.02mm。

A2 测量程序

A2.1 长度

用钢直尺测量外侧两端部相对的两处，长度取两次测量的算术平均值，数值按 GB/T 8170 修约到整数。

A2.2 外径

用精密直径围尺在管的两端头和中部测量，管外径 d_1 为三处测量结果的平均值，数值按 GB/T 8170 修约到 0.5mm。

A2.3 壁厚

用卡尺在管的两端头测量,壁厚为两处测量结果的平均值,数值按 GB/T 8170 修约到 0.5mm。

A2.4 内径

利用 A2.2 和 A2.3 测得的外径和壁厚,按式(A1)计算管的内径,数值按 GB/T 8170 修约到小数点后一位数。

$$d_2 = d_1 - 2h \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: d_2 ——管的内径,mm;

d_1 ——管的外径,mm;

h ——管的壁厚,mm。

A2.5 体积

按式(A2)计算管的体积:

$$V = \pi(d_2 + h)hl \times 10^{-9} \quad \dots\dots\dots (A2)$$

式中: V ——管的体积, m^3 ;

d_2 ——管的内径,mm;

h ——管的壁厚,mm;

l ——管的长度,mm。

计算结果按 GB/T 8170 修约至四位有效数字。

附 录 B

(标准的附录)

管的透湿系数测定和湿阻因子计算方法

B1 管的透湿系数测定方法

B1.1 仪器和试剂

B1.1.1 合适的容器:能耐氯化钙的腐蚀,例 250mL 玻璃或金属烧杯,内径 65mm,杯口略呈喇叭型,便于封蜡。

B1.1.2 线性测量工具 :卡尺分度值为 0.02mm ,钢直尺分度值为 0.5mm。

B1.1.3 试验工作室 符合 GB/T17146—1997 中 5.2 的规定。

B1.1.4 分析天平 精确到 0.000 1g。

B1.1.5 气压表。

B1.1.6 铝箔两片 :其大小能盖住管材试件的两个端头(包括管材内径部分和管壁截面处)。

B1.1.7 密封蜡 :由 90% 的微形晶体蜡(胺基石蜡)和 10% 的增塑剂(低分子量聚异丁烯)组成。

B1.1.8 室温下的蒸馏水。

B1.1.9 无水粒状氯化钙干燥剂 :能充分自由流动。

B1.1.10 调色板刀 :刀刃 100mm 长 ,20mm 宽 ,带圆角。

B1.2 试样

B1.2.1 在温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $75\% \pm 2\%$ 的环境下 ,调节样品 24h。

B1.2.2 将样品切成大约 127mm 长的管段。

B1.3 试验程序

B1.3.1 用卡尺测量试件的壁厚 ,在相互垂直的两方向上各测一次 ,读数精确到 0.1mm ,求平均值。

B1.3.2 用精密直径围尺测量试件的外径 ,测量三处 ,读数精确到 0.1mm ,求平均值。

B1.3.3 将密封蜡加热熔化。

B1.3.4 用调色板刀将密封蜡涂在试件的两端头上。

B1.3.5 将铝箔盖到管的一侧端头上 ,盖住管内径部分 ,并用密封蜡封好。通常需涂五遍密封蜡。

B1.3.6 将无水粒状氯化钙干燥剂装入以上步骤制成的铝箔封底的管筒内 ,干燥剂量不超过 20g。

B1.3.7 将另一片铝箔放在管段的另外开口的一端 ,并按 B1.3.5 同样的方式将其密封好。应确保试件两端完全由密封蜡覆盖 ,以防水汽散失。

B1.3.8 用钢直尺测量管壁未蜡封的试件长度 ,测量四处 ,取平均值 ,精确到 0.5mm。

B1.3.9 将试件竖立在试验工作室中,其温度和湿度设定同 D1.2.1。

B1.3.10 在分析天平上定期称量并记录试件的质量,按 GB/T17146—1997 中 9.1 规定的图解方法或回归分析方法确定试验结果。

B1.4 结果计算

$$\delta = \frac{W \cdot \ln \frac{d_1}{d}}{2\pi tLP} \times 10^3 \dots\dots\dots (B1)$$

式中 δ ——透湿系数 $g/(m \cdot s \cdot Pa)$;

W ——试件质量变化 g ;

t ——观察质量变化的时间间隔 s ;

d_1 ——试件的外径 mm ;

d_2 ——试件的内径 mm ;

L ——未蜡封试件的长度 mm ;

P ——水蒸气压差 $P = 2\ 380Pa$ 。

计算结果按 GB/T 8170 修约至两位有效数字。

B1.5 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a)说明按本标准进行试验;
- b)试样的名称或代号;
- c)试验的温度和湿度;
- d)透湿系数。

B2 湿阻因子计算

湿阻因子按式(B2)计算:

$$\mu = \frac{D}{\delta} \dots\dots\dots (B2)$$

式中 μ ——产品的湿阻因子;

D ——空气中水蒸气扩散系数 $g/(m \cdot s \cdot Pa)$;

δ ——产品的透湿系数 $g/(m \cdot s \cdot Pa)$ 。

计算结果 μ 值按 GB/T 8170 修约至两位有效数字。

空气中的水蒸气扩散系数 D 按式 (B3) 计算：

$$D = \frac{0.01988}{P} \dots\dots\dots (B3)$$

式中： P ——当地大气压，Pa。

附 录 C

(标准的附录)

真空吸水率测定方法

C1 原理

闭孔材料指闭孔率达 90% 的材料。因此，将其浸泡在水中时，只是在表面被切开的气孔里和少部分开孔里积水，由于气孔微小，水不易充满孔隙，而在一定的真空度下，水可迅速进入孔隙，从而达到快速、准确测量的目的。

C2 仪器设备

- C2.1 感量为 0.01g 的天平。
- C2.2 真空容器。
- C2.3 真空泵。
- C2.4 蒸馏水。
- C2.5 秒表。
- C2.6 分度值为 0.1mm 的游标卡尺。
- C2.7 试样架。

C3 试样

- C3.1 在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 相对湿度为 $50\% \pm 5\%$ 的标准环境下，预置试样 24h。
- C3.2 在试样上切取两块试件。板的试件尺寸为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times$ 原厚，管的试件尺寸为 100mm 长。

C4 试验程序

C4.1 用游标卡尺测量试件的尺寸 精确到 0.1mm。

C4.2 称量试件 精确到 0.01g ,得到初始质量 M_1 。

C4.3 在真空容器中注入适当高度的蒸馏水。

C4.4 将试件放在试样架上 ,并完全浸入水中 ,盖上真空容器盖 ,打开真空泵 ,盖上防护罩 ,当真空度达到 85kPa 时 ,开始计时 ,保持 85kPa 真空度 3min ,3min 后关闭真空泵 ,打开真空容器的进气孔 ,3min 后取出试件 ,用吸水纸除去试件表面(包括管内壁和两端)上的水。轻轻抹去表面水分 ,除去管内壁的水时 ,可将吸水纸卷成棒状探入管内 ,此项操作应在 1min 内完成。

C4.5 称量试件 精确到 0.01g ,得到最终质量 M_2 。

C5 结果计算

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \dots\dots\dots (C1)$$

式中 : ρ ——真空吸水率 ,% ;

M_1 ——试件初始质量 g ;

M_2 ——试件最终质量 g。

计算结果按 GB/T 8170 修约至整数。

C6 试验报告

试验报告应包括下列内容 :

- a)说明按本标准进行试验 ;
- b)试样的名称或代号 ;
- c)试验的真空度 ;
- d)试样浸泡在水中的时间 ;
- e)真空吸水率。

附录 D
(标准的附录)

出厂检验时尺寸、外观和表观密度的抽样方案及判定规则

D1 尺寸、外观和表观密度采用二次抽样方案,表 D1 中批量和样本数量指板或管的件数。

表 D1 出厂检验时尺寸、外观和表观密度的抽样方案及判定规则

批量大小\件数	样本数量		重大缺陷				一般缺陷			
	第 1 次	第 1 次加上第 2 次	第一次数目		总的数目		第一次数目		总的数目	
			<i>Ac</i>	<i>Re</i>	<i>Ac</i>	<i>Re</i>	<i>Ac</i>	<i>Re</i>	<i>Ac</i>	<i>Re</i>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
≤250	3	6	0	2	1	2	0	3	3	4
500	5	10	0	3	3	4	1	3	4	5
900	8	16	1	3	4	5	2	5	6	7
1 500	13	26	2	5	6	7	3	6	9	10
2 800	20	40	3	6	9	10	5	9	12	13
> 2 800	32	64	5	9	12	13	7	11	18	19

注 :*Ac*—合格判定数 ;*Re*—不合格判定数。

D2 样本应从交验批中随机抽取,样本应能代表批量的平均质量。

D3 样本中每个样品都应进行检验。制品的厚度、管的内径和表观密度属重大缺陷,其他属一般缺陷。

样品的重大缺陷或一般缺陷有一项不合格,则分别判该样品为重大缺陷不合格品或一般缺陷不合格品。

D4 按一般缺陷判定时,应计入重大缺陷不合格品数量。

D5 判定方法:首次抽样检验,若重大缺陷不合格品数量小于或等于表 D1 的第 4 栏数值,且一般缺陷不合格品数量小于或等于表 D1 的第 8 栏的数值,该批产品可视其他出厂检验项目的检验情况判定是否合格。若重大缺陷不合格品数量等于或超过表 D1 第 5 栏数值或一般缺陷不合格品数量等于或超过表 D1 第 9 栏的数值,则该批产品判为不合

格。二种不合格品数量中任一种介于表 D1 中第 4 栏与第 5 栏或表 D1 第 8 栏与第 9 栏数值之间时,进行第二次抽样检验。检验结果总数中,二种不合格品的数量分别小于或等于表 D1 的第 6 栏和第 10 栏数值时,该批产品可视其他出厂检验项目的检验情况判定是否合格。若有一种不合格品数量等于或超过表 D1 第 7 栏或第 11 栏数值,则该批产品判为不合格。

高分子防水材料 第 1 部分 片材

GB 18173.1—2000

1 范围

本标准规定了高分子防水材料片材的分类、产品标记、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输与贮存等内容。适用于以高分子材料为主材料,以压延法或挤出法生产的均质片材(以下简称均质片)及以高分子材料复合(包括带织物加强层)的复合片材(以下简称复合片)。主要用于建筑物屋面防水及地下工程的防水。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994),

GB/T 529—1999 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)
(eqv ISO 34 :1994)

GB/T 1690—1992 硫化橡胶耐液体试验方法(neq ISO 1817 :1985)

GB/T 3512—1989 橡胶热空气老化试验方法(neq ISO 188 :1976)

GB/T 7762—1987 硫化橡胶耐臭氧老化试验 静态拉伸试验法(neq ISO 1431—1 : 1980)

GB/T 9865.1—1996 硫化橡胶或热塑性橡胶样品和试样的制备 第一部分:物理试验
(idt ISO 4661—1 :1993)

- GB/T 12831—1991 硫化橡胶人工气候(氙灯)老化试验方法(neq ISO 4665—3 :1987)
- GB/T 12952—1991 聚氯乙烯防水卷材
- GB/T 12953—1991 氯化聚乙烯防水卷材

3 分类与产品标记

3.1 片材的分类如表 1 所示。

表 1 片材的分类

分 类		代号	主要原材料
均质片	硫化橡胶类	JL1	三元乙丙橡胶
		JL2	橡胶(橡塑)共混
		JL3	氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯等
		JL4	再生胶
	非硫化橡胶类	JF1	三元乙丙橡胶
		JF2	橡塑共混
		JP3	氯化聚乙烯
	树脂类	JS1	聚氯乙烯等
		JS2	乙烯醋酸乙烯、聚乙烯等
		JS3	乙烯醋酸乙烯改性沥青共混等
复合片	硫化橡胶类	FL	乙丙、丁基、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等
	非硫化橡胶类	FF	氯化聚乙烯、乙丙、丁基、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等
	树脂类	FS1	聚氯乙烯等
		FS2	聚乙烯等

3.2 产品标记

3.2.1 产品应按下列顺序标记,并可根据需要增加标记内容:

类型代号、材质(简称或代号)、规格(长度×宽度×厚度)。

3.2.2 标记示例

长度为 20 000mm,宽度为 1 000mm,厚度为 1.2mm 的均质硫化型三元乙丙橡胶(EPDM)片材标记为:

JL1 - EPDM - 20 000 mm × 1 000 mm × 1.2 mm

4 技术要求

4.1 片材的规格

片材的规格尺寸及允许偏差如表 2、表 3 所示,特殊规格由供需双方商定。

表 2 片材的规格尺寸

项 目	厚度 ,mm	宽度 ,m	长度 ,m
橡胶类	1.0 ,1.2 ,1.5 ,1.8 2.0	1.0 ,1.1 ,1.2	20 以上
树脂类	0.5 以上	1.0 ,1.2 ,1.5 2.0	
注:橡胶类片材在每卷 20m 长度中允许有一处接头,且最小块长度应不小于 3m,并应加长 15 cm 备作搭接;树脂类片材在每卷至少 20m 长度内不允许有接头			

表 3 允许偏差

项 目	厚 度	宽 度	长 度
允许偏差 ,%	- 10 ~ + 15	> - 1	不允许出现负值

4.2 片材的外观质量

4.2.1 片材表面应平整、边缘整齐,不能有裂纹、机械损伤、折痕、穿孔及异常粘着部分等影响使用的缺陷。

4.2.2 片材在不影响使用的条件下,表面缺陷应符合下列规定。

a) 凹痕,深度不得超过片材厚度的 30%,树脂类片材不得超过 5% ;

b) 杂质,每 1 m² 不得超过 9mm² ;

c) 气泡,深度不得超过片材厚度的 30%,每 1 m² 不得超过 7mm²,但树脂类片材不允许。

4.3 片材的物理性能

4.3.1 均质片的性能应符合表 4 的规定;复合片的性能应符合表 5 的规定,以胶断伸长率为其扯断伸长率。

4.3.2 片材纵横方向的性能均应符合 4.3.1 的规定。

4.3.3 带织物加强层的复合片材,其主体材料厚度小于 0.8mm 时,不考核胶断伸长率。

第九篇 相关标准规范

4.3.4 厚度小于 0.8mm 的性能允许达到规定性能的 80% 以上。

表 4 均质片的物理性能

项 目			指 标									适用试验 条目			
			硫化橡胶类				非硫化橡胶类			树脂类					
			JL1	JL2	JL3	JL4	JF1	JF2	JF3	JS1	JS2		JS3		
断裂拉伸强度	常温	≥	7.5	6.0	6.0	2.2	4.0	3.0	5.0	10	16	14	5.3.2		
	MPa	60℃	≥	2.3	2.1	1.8	0.7	0.8	0.4	1.0	4	6		5	
扯断伸长率	常温	≥	450	400	300	200	450	200	200	200	550	500			
	%	-20℃	≥	200	200	170	100	200	100	100	15	350		300	
撕裂强度		kN/m	≥	25	24	23	15	18	10	10	40	60	60	5.3.3	
不透水性			30min 无渗漏	0.3MPa	0.3MPa	0.2MPa	0.2MPa	0.3MPa	0.2MPa	0.2MPa	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa	5.3.4	
低温弯折			℃	≤	-40	-30	-30	-20	-30	-20	-20	-20	-35	-35	5.3.5
加热 伸长量	延伸	<	2	2	2	2	2	4	4	2	2	2	5.3.6		
	mm	收缩	<	4	4	4	4	4	6	10	6	6		6	
热空气老化 (80℃ × 168 h)	断裂拉伸强度保持率		%	≥	80	80	80	80	90	60	80	80	80	5.3.7	
	扯断伸长率保持率		%	≥	70	70	70	70	70	70	70	70	70		
	100%伸长率外观				无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	5.3.8	
耐碱性 [10% Ca (OH) ₂ 常温 × 168 h]	断裂拉伸强度保持率		%	≥	80	80	80	80	80	70	70	80	80	5.3.9	
	扯断伸长率保持率		%	≥	80	80	80	80	90	80	70	80	90		90
臭氧老化 (40℃ × 168 h)	伸长率		40% 500pphm		无裂纹	—	—	—	无裂纹	—	—	—	—	5.3.10	
	伸长率		20% 500pphm		—	无裂纹	—	—	—	—	—	—	—		
	伸长率		20% 200pphm		—	—	无裂纹	—	—	—	—	无裂纹	无裂纹		无裂纹
	伸长率		20% 100pphm		—	—	—	无裂纹	—	无裂纹	无裂纹	—	—		—
人工老化	断裂拉伸强度保持率		%	≥	80	80	80	80	80	70	80	80	80	5.3.11	
	扯断伸长率保持率		%	≥	70	70	70	70	70	70	70	70	70		
	100%伸长率外观				无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹		
粘合性能	无处理				基准线的偏移及剥离长度在 5 mm 以下,且无有害偏移及异状点							5.3.12			
	热处理														
	碱处理														
注:人工老化和粘合性能项目为推荐项目															

表 5 复合片的物理性能

项 目		种 类				适用试验 条 目
		硫化橡胶类 FL	非硫化橡胶类 FF	树脂类		
				FS1	FS2	
断裂拉伸强度 N/cm	常温 \geq	80	60	100	60	5.3.2
	60℃ \geq	30	20	40	30	
胶断伸长率, %	常温 \geq	300	250	150	400	
	-20℃ \geq	150	50	10	10	
撕裂强度, N \geq		40	20	20	20	5.3.3
不透水性 30min 无渗漏		0.3 MPa	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa	5.3.4
低温弯折, °C \leq		-35	-20	-30	-20	5.3.5
加热伸缩量, mm	延伸 $<$	2	2	2	2	5.3.6
	收缩 $<$	4	4	2	4	
热空气老化 (80℃ × 168 h)	断裂拉伸强度保持率, % \geq	80	80	80	80	5.3.7
	胶断伸长率保持率, % \geq	70	70	70	70	
耐碱性 [10% Ca(OH) ₂ 常温 × 168h]	断裂拉伸强度保持率, % \geq	80	60	80	80	5.3.9
	胶断伸长率保持率, % \geq	80	60	80	80	
臭氧老化(40℃ × 168h) 200pphm		无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	5.3.10
人工候化	断裂拉伸强度保持率, % \geq	80	70	80	80	5.3.11
	胶断伸长率保持率, % \geq	70	70	70	70	
粘合性能	无处理	自基准线的偏移及剥离长度在 5 mm 以下, 且无有害偏移及异状点				5.3.12
	热处理					
	碱处理					

注:人工候化和粘合性能项目为推荐项目,带织物加强层的复合片不考核粘合性能

4.4 以聚氯乙烯或氯化聚乙烯树脂为单一主原料的防水片材(卷材)按照 GB/T 12952 或 GB/T 12953 标准规定执行。

5 试验方法

5.1 片材尺寸的测定

5.1.1 长度、宽度用钢卷尺测量,精确到 1 mm。宽度在纵向两端及中央附近测定三点,取平均值,长度的测定取每卷展平后的全长的最短部位。

5.1.2 厚度用分度为 1/100mm、压力为 (22 ± 5) kPa、测足直径不小于 6 mm 的厚度计测量,其测量点如图 1 所示,自端部起裁去 300mm,再从其裁断处的 20mm 内侧,且自宽度方向距两边各 10% 宽度范围内取两个点(a、b),再将 ab 间距四等分,取其等分点(c、d、e)共五个点进行厚度测量,测量结果用五个点的平均值表示;宽度不满 500mm 的,可以省略 c、d 两点的测定。

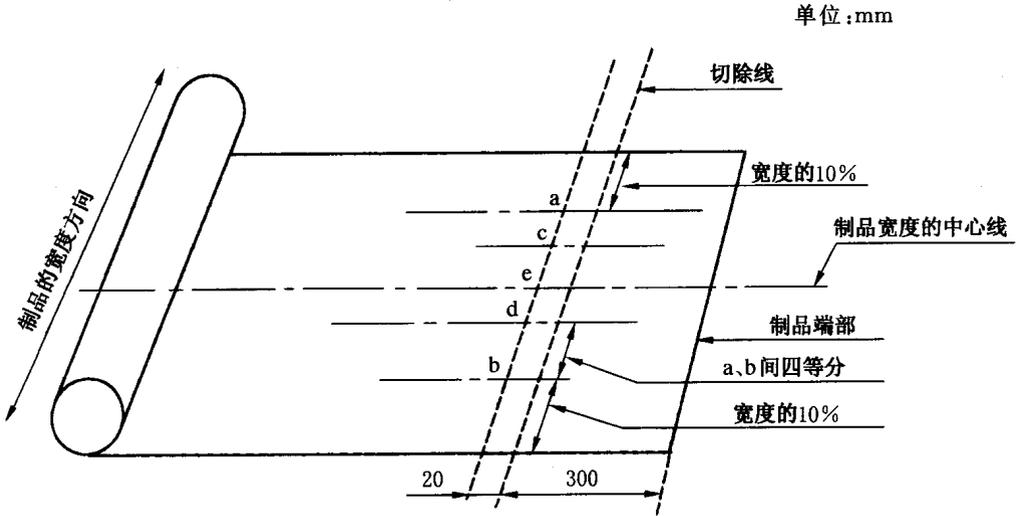


图 1 厚度测量点示意图

5.2 片材的外观质量用目测方法及量具检查。

5.3 片材物理性能的测定

5.3.1 试样制备

从测定完尺寸的制品上裁取试验所需的足够长度试样,展平后在标准状态下静置 24h 后按图 2 及表 6 所示裁取试片,裁切复合片时应顺着织物的纹路,尽量不破坏纤维并使工作部分保证最大的纤维根数。

单位: mm

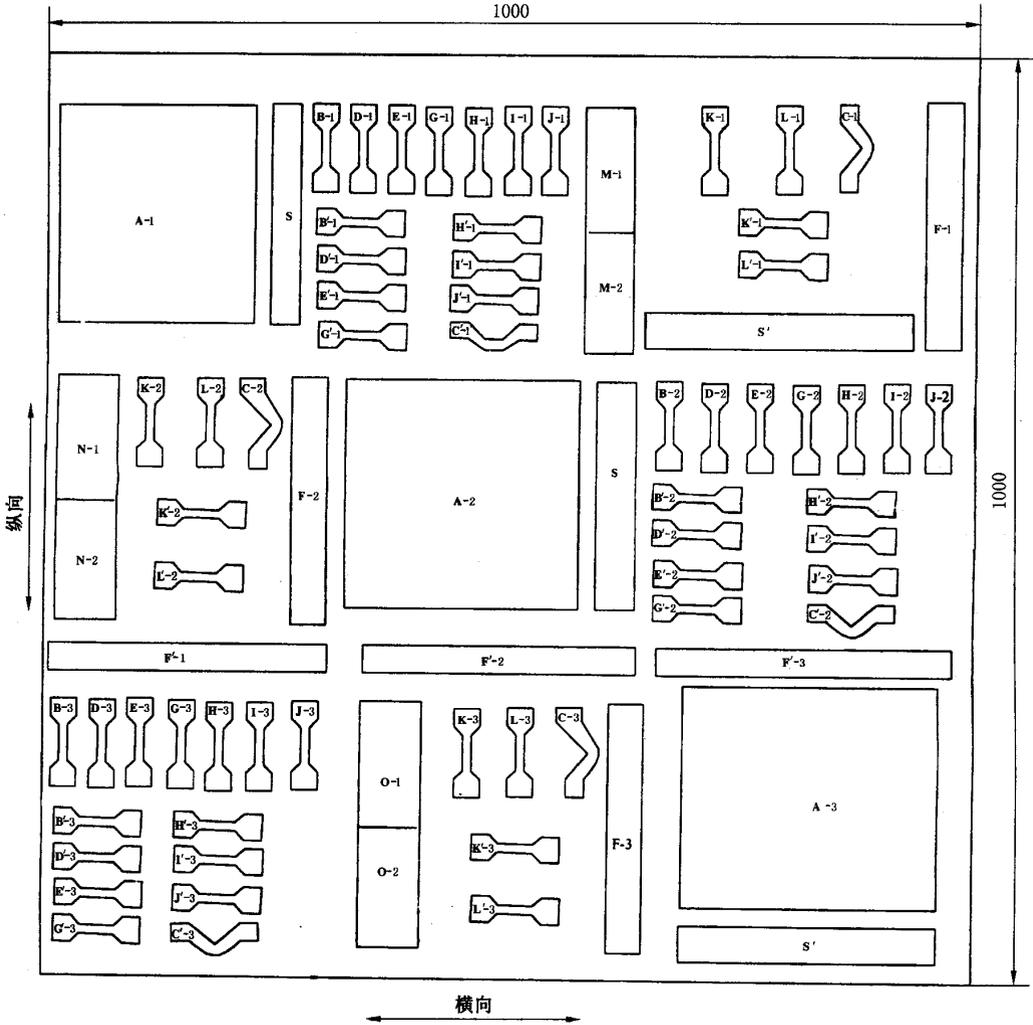


图2 裁样示意图

试样的形状与个数

表6

项目		试样代号	试样形状	个数	
				纵向	横向
不透水性		A	140mm × 140mm	3	
拉伸性能	常温	B, B'	GB 528 中 I 型哑铃片	3	3
	高温	D, D'	GB 528 中 I 型哑铃片		
	低温	E, E'	GB 528 中 I 型哑铃片		

项 目		试样代号	试样形状	个 数	
				纵向	横向
撕裂强度		C ,C'	GB 529 中直角型试片	3	3
低温弯折		S ,S'	120mm × 50mm	2	2
加热伸缩量		F ,F'	300mm × 30mm	3	3
热空气老化	拉伸性能	G ,G'	GB 528 中 I 型哑铃片	3	3
	伸长外观	J ,J'	GB 528 中 I 型哑铃片	3	3
耐碱性		I ,I'	GB 528 中 I 型哑铃片	3	3
臭氧老化		L ,L'	GB 528 中 I 型哑铃片	3	3
人工候化	拉伸性能	H ,H'	GB 528 中 I 型哑铃片	3	3
	伸长外观	K ,K'	GB 528 中 I 型哑铃片	3	3
粘合性能	无处理	M	150 mm × 105 mm	2	
	热处理	N		2	
	碱处理	O		2	
注					
1 试样代号中 ,字母上方有' ' 者是横向试样。					
2 粘合性能试样也可裁成 150mm × 25 mm					

5.3.2 片材的断裂拉伸强度、扯断伸长率试验按 GB/T 528 的规定进行 ,测试三个试样 取中值。其中 ,断裂拉伸强度按式 (1) 式 (2) 计算 ,精确到 0.1 MPa ;扯断伸长率按式 (3) 式 (4) 计算。

$$TS_b = F_b / Wt \quad (1)$$

式中 : TS_b ——均质片断裂拉伸强度 ,MPa ;

F_b ——试样断裂时 ,记录的力 ,N ;

W ——哑铃试片狭小平行部分宽度 ,mm ;

t ——试验长度部分的厚度 ,mm。

$$TS_b = F_b / W \quad (2)$$

式中 : TS_b ——复合片布断时拉伸强度 ,N/cm ;

F_b ——加强布断开时 ,记录的力 ,N ;

W ——哑铃试片狭小平行部分宽度 ,cm。

$$E_b = 100(L_b - L_0) / L_0 \quad (3)$$

式中： E_b ——常温均质片扯断伸长率，%；

L_b ——试样断裂时的标距，mm；

L_0 ——试样的初始标距，mm。

$$E_b = 100(L_b / L_0) \quad (4)$$

式中： E_b ——复合片及低温均质片扯断伸长率，%；

L_b ——胶断时夹持器间隔的位移量，mm；

L_0 ——试样的初始夹持器间隔（Ⅰ型试样 50mm，Ⅱ型试样 30mm）。

5.3.2.1 拉伸试验用Ⅰ型试样，高、低温试验，如Ⅰ型试样不适用时，可用Ⅱ型试样；将试样在规定温度下预热或预冷 1 h。

5.3.2.2 试样夹持器的移动速度：橡胶类为 (500 ± 50) mm/min，树脂类为 (250 ± 50) mm/min。

5.3.2.3 复合片的拉伸试验应首先以 25 mm/min 的拉伸速度拉伸试样至加强层断裂后，再以

5.3.2.2 条规定的速度继续拉伸至试样完全断裂。

5.3.3. 片材的撕裂强度试验按 GB/T 529 中的无割口直角形试样执行，拉伸速度同 5.3.2.2，复合片取其拉伸至断裂时的最大力为其撕裂强度。

5.3.4 片材的不透水性试验采用如图 3 所示的十字型压板。试验时按透水仪的操作规程将试样装好，并一次性升至规定压力，保持 30min 后观察试样有无渗漏；以 3 个试样均无渗漏为合格。

5.3.5 片材的低温弯折试验按附录 A（标准的附录）执行。

5.3.6 片材的加热伸缩量试验按附录 B（标准的附录）执行。

5.3.7 片材的热空气老化试验按 GB/T 3512 的规定执行。

5.3.8 片材的热空气老化伸长试验按附录 C（标准的附录）执行。

5.3.9 片材的耐碱性试验按 GB/T 1690 的规定执行，试验前应用适宜的方法将复合片做封边处理。

单位: mm

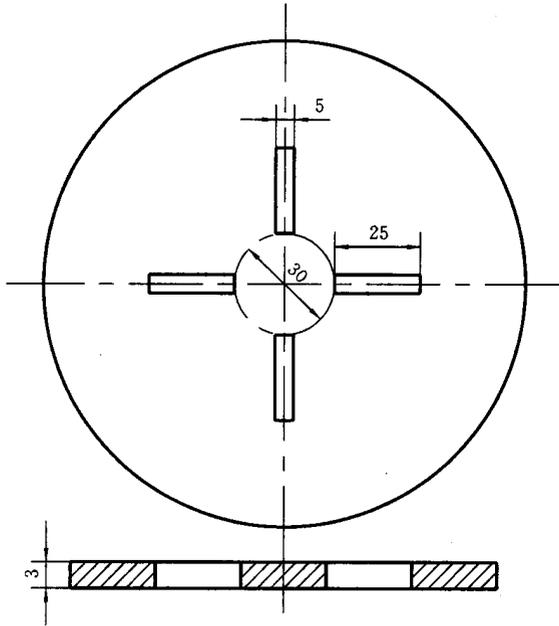


图3 透水仪压板示意图

5.3.10 片材的臭氧老化试验按 GB/T 7762 的规定执行,以用 8 倍放大镜检验无裂纹为合格。

5.3.11 片材的人工候化性能按 GB/T 12831 的规定执行;黑板温度为 $(63 \pm 3)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$,降雨周期为 120min,其中,降雨 18min,间隔干燥 102min,总辐照量为 $495 \text{ MJ}/\text{m}^2$ (或辐照强度为 $550 \text{ W}/\text{m}^2$,试验时间为 250h)。试样经曝露处理后在标准状态下停放 4 h,进行性能测定,外观检查以用 8 倍放大镜检验无裂纹为合格。

5.3.12 片材的粘合性能试验按附录 D(提示的附录)执行。

6 检验规则

6.1 检验分类

6.1.1 出厂检验

6.1.1.1 组批与抽样

以同品种、同规格的 $5\,000 \text{ m}^2$ 片材(如日产量超过 $8\,000 \text{ m}^2$ 则以 $8\,000 \text{ m}^2$)为一批,随机抽取 3 卷进行规格尺寸和外观质量检验;在上述检验合格的样品中再随机抽取足够的试样,进行物理性能检验。

6.1.1.2 检验项目

应逐批对片材的规格尺寸、外观质量、常温拉伸强度、常温扯断伸长率、撕裂强度、低温弯折、不透水性能进行出厂检验。

6.1.2 型式检验

本标准所列的全部技术指标项目为型式检验项目,通常在下列情况之一时应进行型式检验。

- a)新产品的试制定型鉴定;
- b)产品的结构、设计、工艺、材料、生产设备、管理等方面有重大改变;
- c)转产、转厂、长期停产(超过6个月)后复产;
- d)合同规定;
- e)出厂检验结果与上次型式检验有较大差异;
- f)仲裁检验或国家质量监督检验机构提出进行该项试验的要求。

在正常情况下,臭氧老化应为每年至少进行一次检验,其余各项为每半年进行一次检验;人工候化根据用户要求进行型式试验。

6.2 判定规则

规格尺寸、外观质量及物理性能各项指标全部符合技术要求,则为合格品。若物理性能有一项指标不符合技术要求,应另取双倍试样进行该项复试,复试结果如仍不合格,则该批产品为不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 片材用硬质芯卷取包装,外用适宜材料包装。

7.2 每一独立包装应有合格证,并注明产品名称、产品标记、商标、制造厂名厂址、生产日期、产品标准编号。

7.3 片材在运输与贮存时,应注意勿使包装损坏,放置于通风、干燥处,贮存垛高不应超过平放五个片材卷高度。堆放时,应衬垫平坦的木板,离地面20cm,并应避免阳光直射,禁止与酸、碱、油类及有机溶剂等接触,且隔离热源。

7.4 在遵守7.3规定的条件下,自生产日期起在不超过一年的保存期内产品性能应

符合本标准的规定。

附 录 A
(标准的附录)
低温弯折试验

A1 试验仪器

低温弯折仪应由低温箱和弯折板两部分组成。低温箱应能在 $0 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 之间自动调节,误差为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,且能使试样在被操作过程中保持恒定温度;弯折板由金属平板、转轴和调距螺丝组成,平板间距可任意调节。示意图如图 A1。

A2 试验条件

试样的停放时间和试验温度应按下列要求:

A2.1 从试样制备到试验,时间为 24h。

A2.2 试验室温度控制在 $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 范围内。

A3 试验程序

A3.1 将按 5.3.1 条制备的试样弯曲 180° ,使 50mm 宽的试样边缘重合、齐平,并用定位夹或 10mm 宽的胶布将边缘固定以保证其在试验中不发生错位;并将弯折仪的两平板间距调到片材厚度的三倍。

A3.2 将弯折仪上平板打开,将厚度相同的两块试样子放在底板上,重合的一边朝向转轴,且距转轴 20mm,在规定温度下保持 1h,之后迅速压下上平板,达到所调间距位置,保持 1s 后将试样取出。待恢复到室温后观察试样弯折处是否断裂,或用放大镜观察试样弯折处受拉面有无裂纹。

A4 判定

用 8 倍放大镜观察试样表面,以两个试样均无裂纹为合格。

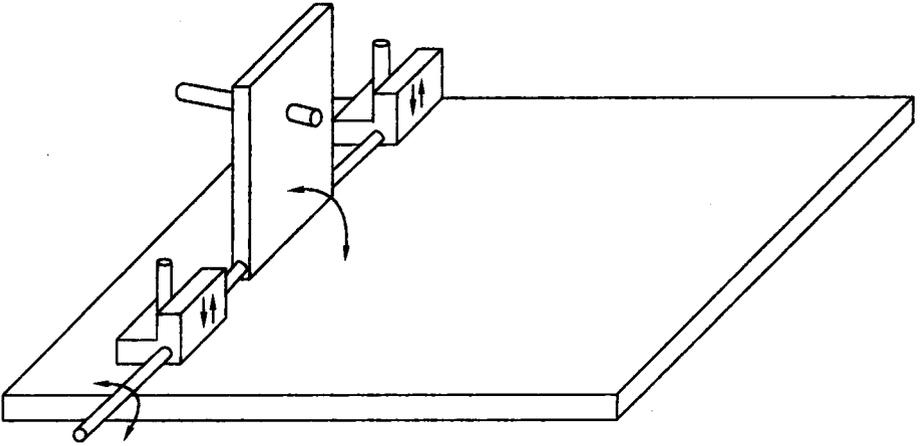


图 A1 弯折板示意图

附录 B

(标准的附录)

加热伸缩量试验

B1 试验仪器

B1.1 测伸缩量的标尺精度不低于 0.5 mm。

B1.2 老化试验箱。

B2 试验条件

试样的停放时间和试验温度应按下列要求：

B2.1 从试样制备到试验，时间为 24h。

B2.2 试验室温度控制在 (23 ± 2) °C 范围内。

B3 试验程序

将按图 B1 规格尺寸制好的试样，放入 (80 ± 2) °C 的老化箱中，时间为 168 h。取出试样后停放 1 h，用量具测量试样的长度，根据初始长度计算伸缩量。根据纵横两个方向，分别用三个试样的平均值表示其伸缩量。

注：如试片弯曲，需施以适当的重物将其压平测量。

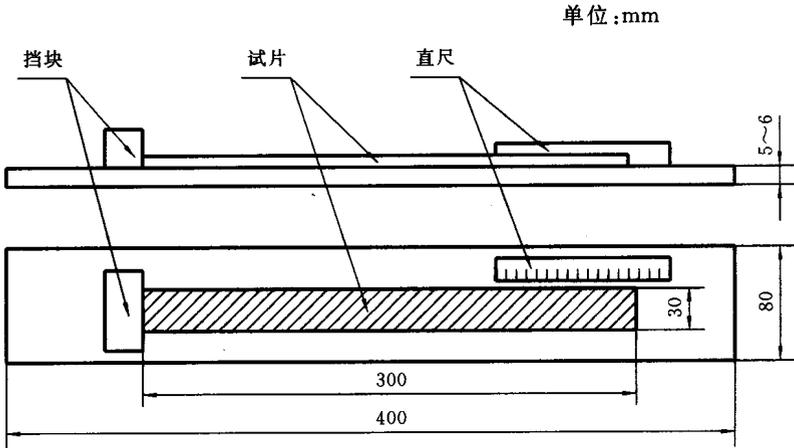


图 B1 测量方法示意图

附录 C

(标准的附录)

热空气老化伸长试验

C1 试验仪器

C1.1 老化试验箱。

C1.2 试样夹具应能使试样标线间距离拉伸到 100% 伸长率。

C2 试验条件

试验室温度控制在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 范围内。

C3 试验程序

用试样夹具将试样夹紧后拉伸到伸长率为 100% 并固定, 停放 24h。再将试样连同夹具放入老化箱, 在 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的温度下加热 168h。之后, 将试样连同夹具一齐取出, 在室温下停放时间 4h, 观察试样有无裂纹。

C4 判定

用 8 倍放大镜观测试样表面, 以三个试样均无裂纹为合格。

附录 D
(提示的附录)
粘合性能试验

D1 试验仪器

D1.1 量具的精度不低于 0.5 mm。

D1.2 试样的夹持器应能使试样标线间距离拉伸到 140mm。

D2 试验条件

试验室温度控制在 (23 ± 2) °C 范围内。

D3 制备

胶粘剂及粘接方法按制造厂要求,试样应符合 GB/T 9865.1 的规定,将 2 个试片沿压延方向重叠粘接,以粘合剂粘合的试样重合长度为 100 mm,以热熔或溶剂粘合的试样重合长度为 40mm(如图 D1、图 D2 所示)粘合方法和粘合端部的处理方法由生产企业确定。

将制备好的试样在标准状态下停放 24h,之后取三个用于无处理,三个用于热处理,三个用于碱处理。

D4 试样的处理

D4.1 无处理

将 D3 条制备好的试样不做任何处理,在标准状态下停放 168h。

D4.2 加热处理

将 D3 条制备的试样放入温度为 (80 ± 2) °C 的老化箱中,放置 168h。取出试样,停放 4h。

D4.3 浸碱处理

将 D3 条制备的试样放入 10% 的氢氧化钙溶液中,浸泡时间为 168h,取出后停放 4h。

D5 试验程序

用夹持器将试样沿标线夹紧,重合长度为 100 mm 的试样,将标线间距离由 120 mm 拉

伸至 140mm(重合长度为 40mm 的试样,将标线间距离由 60 mm 拉伸至 70 mm),并在标准状态下放置 24 h,之后取下试样,停放 1 h 后,测定试样重合部分自基准线脱开及剥离的长度。

D6 判定

分别以三个试样偏移基准线和脱开长度均小于 5mm 为合格。

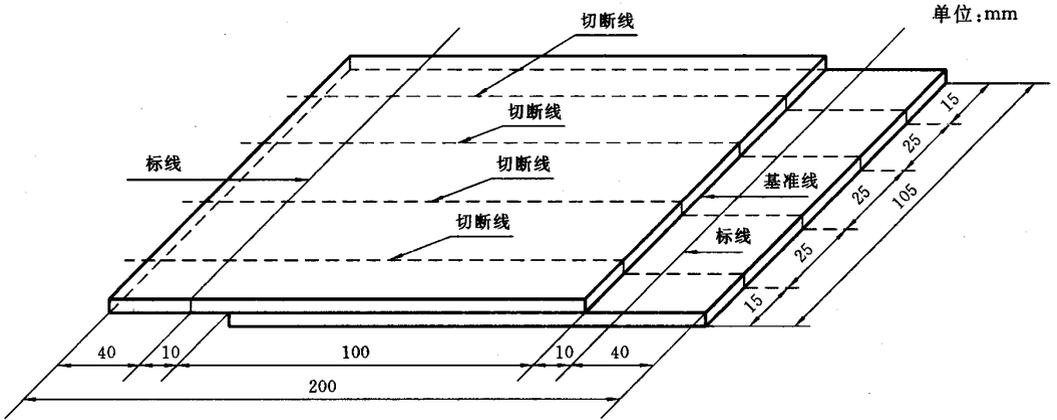


图 D1 用粘合剂粘合的试样制备图示

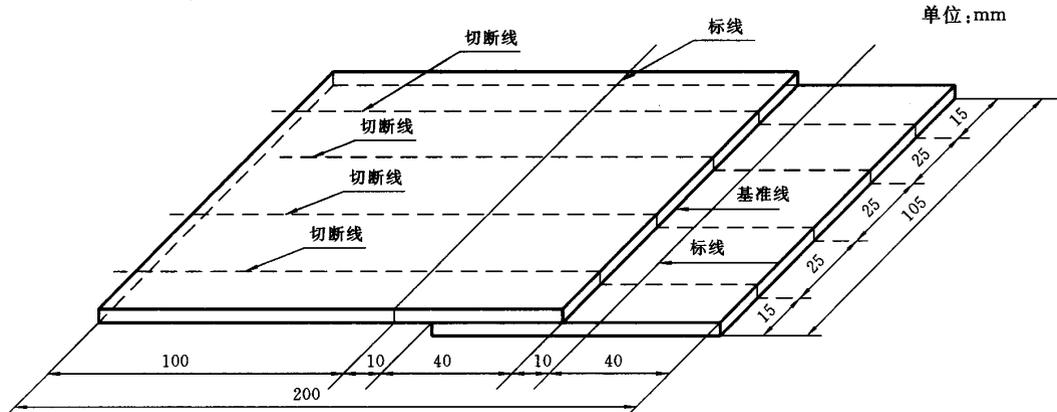


图 D2 用热熔或溶剂粘合的试样制备图示

高分子防水材料 第 2 部分 止水带

GB 18173.2—2000

1 范围

本标准规定了高分子防水材料止水带的分类、产品标记、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输与贮存。适用于全部或部分浇筑于混凝土中的橡胶密封止水带和具有钢边的橡胶密封止水带(以下简称止水带)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 529—1999 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)(eqv ISO 34 :1994)

GB/T 531—1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法(idt ISO 7619 :1986)

GB/T 2423.16—1999 电工电子产品环境试验 第 2 部分 :试验方法 试验 J 和导则 :长霉

GB/T 3512—1989 橡胶热空气老化试验方法(neq ISO 188 :1976)

GB/T 7759—1996 硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定(eqv ISO 815 :1991)

GB/T 7762—1987 硫化橡胶耐臭氧老化试验 静态拉伸试验法(neq ISO 1431/1 : 1980)

GB/T 9865.1—1996 硫化橡胶或热塑性橡胶样品和试样的制备 第一部分 :物理试

验 idt ISO 4461—1 :1993)

GB/T 15256—1994 硫化橡胶低温脆性的测定(多试样法) (eqv ISO 812 :1991)

3 分类与产品标记

3.1 分类

止水带按其用途分为以下三类：

- a)适用于变形缝用止水带 ,用 B 表示；
- b)适用于施工缝用止水带 ,用 S 表示；
- c)适用于有特殊耐老化要求的接缝用止水带 ,用 J 表示。

注 :具有钢边的止水带 ,用 G 表示。

3.2 产品标记

3.2.1 产品的永久性标记应按下列顺序标记：

类型、规格(长度 X 宽度 X 厚度)。

3.2.2 标记示例

长度为 12 000mm ,宽度为 380mm ,公称厚度为 8mm 的 B 类具有钢边的止水带标记为：

BG - 12 000 mm × 380 mm × 8 mm

4 技术要求

4.1 尺寸公差

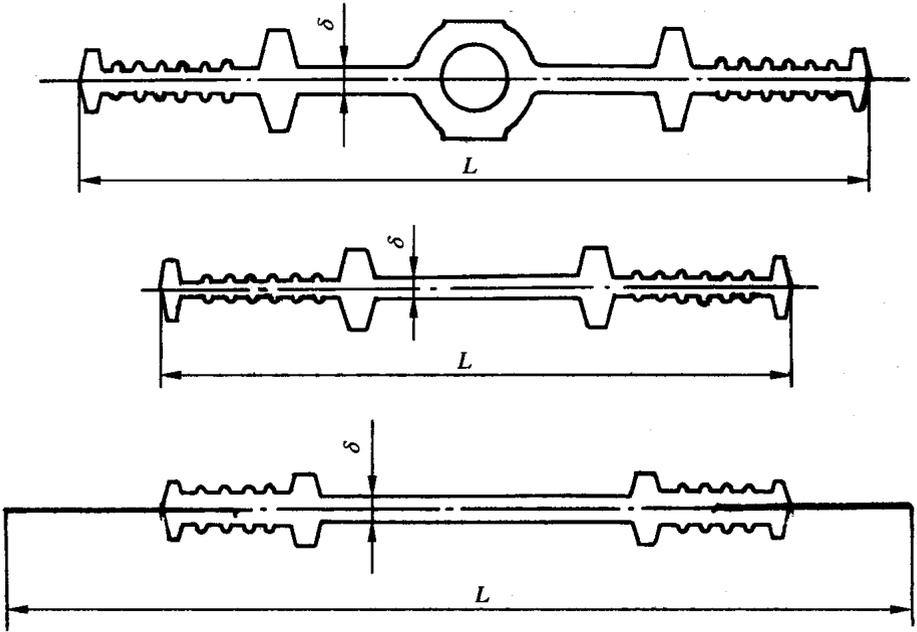
止水带的结构示意图如图 1 所示 ,其尺寸公差如表 1 所示。

表 1 尺寸公差

项 目	公称厚度 δ ,mm			宽度 L ,%
	4 ~ 6	> 6 ~ 10	> 10 ~ 20	
极限偏差	+ 1	+ 1.3	+ 2	± 3
	0	0	0	

4.2 外观质量

4.2.1 止水带表面不允许有开裂、缺胶、海绵状等影响使用的缺陷 ,中心孔偏心不允许超过管状断面厚度的 1/3。



L —止水带公称宽度； δ —止水带公称厚度

图1 止水带的结构示意图

4.2.2 止水带表面允许有深度不大于 2mm、面积不大于 16mm² 的凹痕、气泡、杂质、明疤等缺陷不超过 4 处；但设计工作面仅允许有深度不大于 1mm、面积不大于 10mm² 的缺陷不超过 3 处。

4.3 物理性能

止水带的物理性能应符合表 2 的规定。

表 2 止水带的物理性能

序号	项目		指标		
			B	S	J
1	硬度(邵尔 A)度		60 ± 5	60 ± 5	60 ± 5
2	拉伸强度,MPa		≥ 15	12	10
3	扯断伸长率,%		≥ 380	380	300
4	压缩永久变形	70℃ × 24h,%	≤ 35	35	35
		23℃ × 168h,%	≤ 20	20	20
5	撕裂强度 2),kN/m		≥ 30	25	25
6	脆性温度,℃		≤ -45	-40	-40

序号	项目			指标		
				B	S	J
7	热空气 老化	70℃ × 168 h	硬度变化(邵尔 A)度 ≤	+ 8	+ 8	—
			拉伸强度,MPa ≥	12	10	
			扯断伸长率,% ≥	300	300	
	100℃ × 168 h	硬度变化(邵尔 A)度 ≤	—	—	+ 8	
		拉伸强度,MPa ≥			9	
		扯断伸长率,% ≥			250	
8	臭氧老化 50 pphm 20% 48h			2 级	2 级	0 级
9	橡胶与金属粘合			断面在弹性体内		
注						
1 橡胶与金属粘合项仅适用于具有钢边的止水带。						
2 若有其他特殊需要时,可由供需双方协议适当增加检验项目,如根据用户需求酌情考核霉菌试验,但其防霉性能应等于或高于 2 级						

4.4 止水带接头部位的拉伸强度指标不得低于表 2 标准性能的 80%(现场施工接头除外)。

5 试验方法

5.1 规格尺寸用量具测量,厚度精确到 0.05 mm,宽度精确到 1 mm;其中厚度测量取制品上的任意 1 m 作为样品(但必须包括一个接头),然后自其两端起在制品的设计工作面的对称部位取四点进行测量,取其平均值。

5.2 外观质量用目测及量具检查。

5.3 物理性能的测定

从经规格尺寸检验合格的制品上裁取试验所需的足够长度试样,按 GB/T 9865.1 的规定制备试样,并在标准状态下静置 24h 后按表 2 的要求进行试验。

5.3.1 硬度试验按 GB/T 531 的规定进行。

5.3.2 拉伸强度、扯断伸长率试验按 GB/T 528 的规定进行,用 II 型试样;接头部位应保证使其位于两条标线之内。

5.3.3 压缩永久变形试验按 GB/T 7759 的规定进行,采用 B 型试样,压缩率为 25%。

5.3.4 撕裂强度试验按 GB/T 529 中的直角形试样进行。

5.3.5 脆性温度试验按 GB/T 15256 的规定进行。

5.3.6 热空气老化试验按 GB/T 3512 的规定进行。

5.3.7 臭氧老化试验按 GB/T 7762 的规定进行,试验温度为 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.8 橡胶与金属的粘合可采用任何适用的剪切或剥离试验方法,但试验结果,试样断裂部分应在弹性体之间。

5.3.9 防霉性能试验按 GB/T 2423.16 的规定进行。

6 检验规则

6.1 检验分类

6.1.1 出厂检验

6.1.1.1 组批与抽样

以每月同标记的止水带产量为一批,逐一进行规格尺寸和外观质量检验,并在上述检验合格的样品中随机抽取足够的试样,进行物理性能检验。

6.1.1.2 检验项目

应逐批对止水带的尺寸公差、外观质量、拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度进行出厂检验。

6.1.2 型式检验

本标准所列的全部技术指标项目为型式检验项目,通常在下列情况之一时应进行型式检验。

- a) 新产品的试制定型鉴定;
- b) 产品的结构、设计、工艺、材料、生产设备、管理等方面有重大改变;
- c) 转产、转厂、停产后复产;
- d) 合同规定;
- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异;
- f) 国家质量监督检验机构提出进行该项试验的要求。

在正常情况下,臭氧老化应为每年至少进行一次检验,其余各项为每半年进行一次检

验。

6.2 判定规则

尺寸公差、外观质量及物理性能各项指标全部符合技术要求,则为合格品,若物理性能有一项指标不符合技术要求,应另取双倍试样进行该项复试,复试结果如仍不合格,则该批产品为不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 止水带应用不得影响其质量的适宜物品进行包装。

7.2 每一包装应有合格证,并注明产品名称、产品标记、商标、制造厂名、厂址、生产日期、产品标准编号。

7.3 止水带在运输与贮存时,应注意勿使包装损坏,放置于通风、干燥处,并应避免阳光直射,禁止与酸、碱、油类及有机溶剂等接触,且隔离热源,应保存于室内,并不得重压。

7.4 在遵守 7.3 规定的条件下,自生产日期起一年内产品性能应符合本标准的规定。

高分子防水材料

第3部分 遇水膨胀橡胶

GB/T 18173.3—2002

1 范围

本标准规定了高分子防水材料——遇水膨胀橡胶的分类、产品标记、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输与贮存。

本标准适用于以水溶性聚氨酯预聚体、丙烯酸钠高分子吸水性树脂等吸水性材料与天然橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶制得的遇水膨胀性防水橡胶。主要用于各种隧道、顶管、人防等地下工程、基础工程的接缝、防水密封和船舶、机车等工业设备的防水密封。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 531—1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法(idt ISO 7619 :1986)

GB/T 1690—1992 硫化橡胶耐液体试验方法(neq ISO 1817 :1985)

GB 2941—1991 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间(eqv ISO 471 : 1983 ,eqv ISO1826 :1981)

GB/T 9865.1—1996 硫化橡胶或热塑性橡胶样品和试样的制备 第一部分:物理试验(idt ISO 4661—1 :1993)

3 定义、分类与产品标记

3.1 定义

体积膨胀倍率是浸泡后的试样质量与浸泡前的试样质量的比率。

3.2 分类

3.2.1 产品按工艺可分为制品型(PZ)和腻子型(PN)。

3.2.2 产品按其在静态蒸馏水中的体积膨胀倍率(%)可分别分为制品型: $\geq 150\%$ ~ $< 250\%$, $\geq 250\%$ ~ $< 400\%$, $\geq 400\%$ ~ $< 600\%$, $\geq 600\%$ 等几类;腻子型: $\geq 150\%$, $\geq 220\%$, $\geq 300\%$ 等几类。

3.3 产品标记

3.3.1 产品应按下列顺序标记:类型、体积膨胀倍率、规格(宽度×厚度);复合型膨胀橡胶止水带因其主体为“止水带”,故其标记方法应在遵守 GB/T18173.2《高分子防水材料 第2部分 止水带》的前提下,同时按上述遇水膨胀橡胶的标记方法标记。

3.3.2 标记示例

宽度为 30mm、厚度为 20mm 的制品型膨胀橡胶,体积膨胀倍率 $\geq 400\%$ 标记为:

PZ-400 型 30mm × 20 mm

长轴 30mm、短轴 20mm 的椭圆形膨胀橡胶,体积膨胀倍率 $\geq 250\%$ 标记为:

PZ-250 型 R15 mm × R10mm

复合型膨胀橡胶

宽度为 200mm,厚度为 6mm 施工缝(S)用止水带,复合两条体积膨胀倍率为 $\geq 400\%$ 的制品型膨胀橡胶,标记为:

S-200mm × 6 mm/PZ-400 × 2 型

4 技术要求

4.1 制品型尺寸公差

膨胀橡胶的断面结构示意图如图 1 所示,制品型尺寸公差应符合表 1 规定。

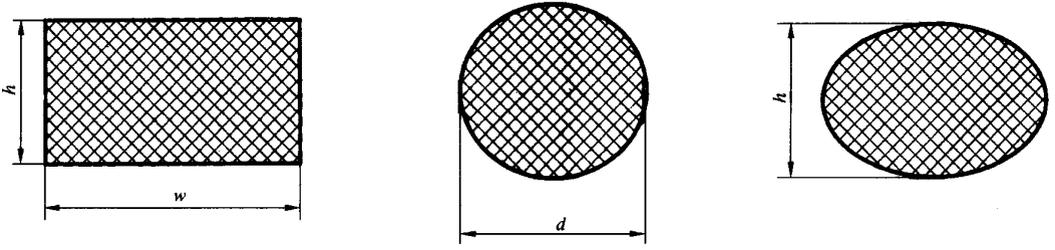


图1 断面结构示意图

表1

尺寸公差

mm

项 目	厚度/ h			直径/ d			椭圆(以短径 h 为主)			宽度/ w		
	≤ 10	$> 10 \sim 30$	> 30	≤ 30	$> 30 \sim 60$	> 60	< 20	$20 \sim 30$	> 30	≤ 50	$> 50 \sim 100$	> 100
极限偏差	± 1.0	$+1.5$ -1.0	$+2$ -1	± 1	± 1.5	± 2	± 1	± 1.5	± 2	$+2$ -1	$+3$ -1	$+4$ -1

注:其他规格及异形制品尺寸公差由供需双方商定,异形制品的工为其最大工作面厚度。

4.2 制品型外观质量

4.2.1 膨胀橡胶表面不允许有开裂、缺胶等影响使用的缺陷。

4.2.2 每 m 膨胀橡胶表面不允许有深度大于 2mm、面积大于 16mm² 的凹痕、气泡、杂质、明疤等缺陷超过 4 处。

4.2.3 有特殊要求者,由供需双方商定。

4.3 物理性能

膨胀橡胶的物理性能如表 2 及表 3 所示,如有体积膨胀倍率大于 600% 要求者,由供需双方商定。

表 2

制品型膨胀橡胶胶料物理性能

序 号	项 目	指 标				
		PZ-150	PZ-250	PZ-400	PZ-600	
1	硬度(邵尔 A)度	42 ± 7		45 ± 7	48 ± 7	
2	拉伸强度/MPa	\geq	3.5		3	
3	扯断伸长率/%	\geq	450		350	
4	体积膨胀倍率/%	\geq	150	250	400	600

序号	项目		指标			
			PZ-150	PZ-250	PZ-400	PZ-600
5	反复浸水试验	拉伸强度/MPa \geq	3		2	
		扯断伸长率/% \geq	350		250	
		体积膨胀倍率/% \geq	150	250	300	500
6	低温弯折(-20℃ × 2h)		无裂纹			
注						
1 硬度为推荐项目。						
2 成品切片测试应达到本标准的 80%。						
3 接头部位的拉伸强度指标不得低于表 2 标准性能的 50%。						

表 3 腻子型膨胀橡胶物理性能

序号	项目		指标		
			PN-150	PN-220	PN-300
1	体积膨胀倍率 1) /%	\geq	150	220	300
2	高温流淌性(80℃ × 5h)		无流淌	无流淌	无流淌
3	低温试验(-20℃ × 2h)		无脆裂	无脆裂	无脆裂
1) 检验结果应注明试验方法。					

5 试验方法

5.1 规格尺寸用精确为 0.1mm 的量具测量,取任意三点进行测量,均应符合表 1 的规定。

5.2 外观质量用目测及量具检查。

5.3 物理性能的测定

5.3.1 样品的制备:制品型试样应采用与制品相当的硫化条件,沿压延方向制取标准试样,成品测试从经规格尺寸检验合格的制品上裁取试验所需的足够长度,按 GB/T 9865.1 的规定制备试样,经(70 ± 2)℃ 恒温 3 小时后,在标准状态下停放 4h,按表 2 的要求进行试验,腻子型试样直接取自产品,按试验方法规定尺寸制备。

5.3.2 硬度试验按 GB/T 531 的规定进行。

5.3.3 拉伸强度,扯断伸长率试验按 GB/T 528 的规定进行,用 II 型试样。

5.3.4 体积膨胀倍率按附录 A(标准的附录) 的规定执行,浸泡后不能用称量法检测

的试样,按附录 B(标准的附录)的规定执行。

5.3.5 反复浸水试验 将试样在常温(23 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 蒸馏水中浸泡 16h,取出后在 70°C 下烘干 8h,再放到水中浸泡 16h,再烘干 8h...如此反复浸水、烘干 4 个循环周期之后,测其硬度、拉伸强度和伸长率,并按 5.3.4 规定测试体积膨胀倍率。

5.3.6 低温弯折试验 将试样裁成 $20\text{mm} \times 100\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的长方体,按附录 C(标准的附录)的规定进行试验。

5.3.7 高温流淌性 将三个 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的试样分别置于 75° 倾角的带凹槽木架上,使试样厚度的 2mm 在槽内,2mm 在槽外;一并放入(80 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱内,5 h 后取出,观察试样有无明显流淌,以不超过凹槽边线 1 mm 为无流淌。

5.3.8 腻子型试样的低温试验 将 $50\text{mm} \times 100\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的试样在(-20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 低温箱中停放 2h,取出后立即在 $\phi 10\text{mm}$ 的棒上缠绕 1 圈,观察其是否脆裂。

6 检验规则

6.1 检验分类

6.1.1 出厂检验

6.1.1.1 组批与抽样

以每月同标记的膨胀橡胶产量为一批,每批抽取两根进行外观质量检验,并在每根产品的任意 1 m 处随机取三点进行规格尺寸检验(腻子型除外);在上述检验合格的样品中随机抽取足够的试样,进行物理性能检验。

6.1.1.2 检验项目

按 6.1.1.1 的规定对膨胀橡胶的尺寸公差、外观质量、拉伸强度、扯断伸长率、体积膨胀倍率进行出厂检验。

6.1.2 型式检验

本标准所列的全部技术指标项目为型式检验项目,通常在下列情况之一时应进行型式检验:

- a) 新产品的试制定型鉴定;
- b) 产品的结构、设计、工艺、材料、生产设备、管理等方面有重大改变;

- c) 转产、转厂、停产后复产；
- d) 合同规定；
- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异；
- f) 国家质量监督检验机构提出进行该项试验的要求。

在正常情况下,全部项目每半年进行一次检验。

6.2 判定规则

尺寸公差、外观质量及物理性能各项指标全部符合技术要求,则为合格品,若有一项指标不符合技术要求,应另取双倍试样进行该项复试,复试结果如仍不合格,则该批产品为不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 膨胀橡胶必须用塑料袋密封包装,为防止塑料袋损坏,再用编制袋或纸箱包装。

7.2 每一包装应有合格证,并注明产品名称、产品标记、商标、制造厂名、厂址、生产日期、产品标准编号等。

7.3 膨胀橡胶在运输与贮存时,必须注意勿使包装损坏,放置于通风、干燥处,并须避免阳光直射,禁止与水、酸、碱、油类及有机溶剂等接触,且远离热源;应保存于室内,并不得重压。

7.4 在遵守 7.3 规定的条件下,自生产日期起一年内产品性能应符合本标准的规定。逾期的产品经检验符合本标准第 4 条的规定,仍可继续使用。

附 录 A

(标准的附录)

体积膨胀倍率试验方法 I

A1 试验准备

A1.1 试验室温度应符合 GB 2941—1991 的规定。

A1.2 试验仪器为 0.001g 精度的天平。

A1.3 将试样制成长、宽各为 (20.0 ± 0.2) mm,厚为 (2.0 ± 0.2) mm,数量为 3 个。用成品制做试样时,应尽可能去掉表层。

A2 试验步骤

A2.1 将制做好的试样先用 0.001 g 精度的天平称出在空气中的质量,然后再称出试样悬挂在蒸馏水中的质量,

A2.2 将试样浸泡在(23 ± 5)°C 的 300mL 蒸馏水中,试验过程中,应避免试样重叠及水分的挥发。

A2.3 试样浸泡 72h 后,先用 0.001g 精度的天平称出其在蒸馏水中的质量,然后用滤纸轻轻吸干试样表面的水分,称出试样在空气中的质量。

A3 计算公式

$$\Delta V = \frac{m_3 - m_4 + m_5}{m_1 - m_2 + m_5} \times 100\% \quad (\text{A1})$$

式中: ΔV ——体积膨胀倍率, %;

m_1 ——浸泡前试样在空气中的质量, g;

m_2 ——浸泡前试样在蒸馏水中的质量, g;

m_3 ——浸泡后试样在空气中的质量, g;

m_4 ——浸泡后试样在蒸馏水中的质量, g;

m_5 ——坠子在蒸馏水中的质量, g(如无坠子用发丝等特轻细丝悬挂可忽略不计)。

A4 计算方法

体积膨胀倍率取三个试样的平均值。

附 录 B

(标准的附录)

体积膨胀倍率试验方法 II

B1 试验准备

B1.1 试验室温度应符合 GB 2941—1991 的规定。

B1.2 试验仪器为 0.001 g 精度的天平和 50mL 的量筒。

B1.3 取试样质量为 2.5g,制成直径约为 12mm,高度约为 12mm 的圆柱体,数量为 3

个。

B2 试验步骤

B2.1 将制做好的试样先用 0.001 g 精度的天平称出其在空气中的质量 ,然后再称出试样悬挂在蒸馏水中的质量(必须用发丝等特轻细丝悬挂试样)。

B2.2 先在量筒中注入 20mL 左右的(23 ± 5)°C 的蒸馏水 ,放入试样后 ,加蒸馏水至 50mL。然后 ,在

B1.1 的条件下放置 120h(试样表面和蒸馏水必须充分接触)。

B2.3 读出量筒中试样占水体积的 mL 数(即试样的高度) ,把 mL 数换算为 g 水的体积是 1mL 时 ,质量为 1 g)。

B3 计算公式

$$\Delta V = \frac{m_3}{m_1 - m_2} \times 100\% \quad (\text{B1})$$

式中 : ΔV ——体积膨胀倍率 % ;

m_1 ——浸泡前试样在空气中的质量 g ;

m_2 ——浸泡前试样在蒸馏水中的质量 g ;

m_3 ——试样占水体积的 mL 数 ,换算为质量 g。

B4 计算方法

体积膨胀倍率取三个试样的平均值。

附 录 C

(标准的附录)

低温弯折试验

C1 试验仪器

低温弯折仪应由低温箱和弯折板两部分组成。低温箱应能在 $0 \sim -40$ °C 之间自动调节 ,误差为 ± 2 °C ,且能使试样在被操作过程中保持恒定温度 ;弯折板由金属平板、转轴和调距螺丝组成 ,平板间距可任意调节。示意图如图 C1。

C2 试验条件

试样的停放时间和试验温度应按下列要求：

C2.1 从试样制备到试验 ,时间为 24h。

C2.2 试验室温度控制在 (23 ± 2) °C 范围内。

C3 试验程序

C3.1 将按 5.3.6 制备的试样弯曲 180° ,使试样边缘重合、齐平 ,并用定位夹或 10mm 宽的胶布将边缘固定以保证其在试验中不发生错位 ;并将弯折板的两平板间距调到试样厚度的三倍。

C3.2 将弯折板上平板打开 ,把厚度相同的两块试样平放在底板上 ,重合的一边朝向转轴 ,且距转轴 20mm ,在规定温度下保持 2h ,之后迅速压下上平板 ,达到所调间距位置 ,保持 1s 后将试样取出。待恢复到室温后观察试样弯折处是否断裂 ,或用放大镜观察试样弯折处受拉面有无裂纹。

C4 判定

用 8 倍放大镜观察试样表面 ,以两个试样均无裂纹为合格。

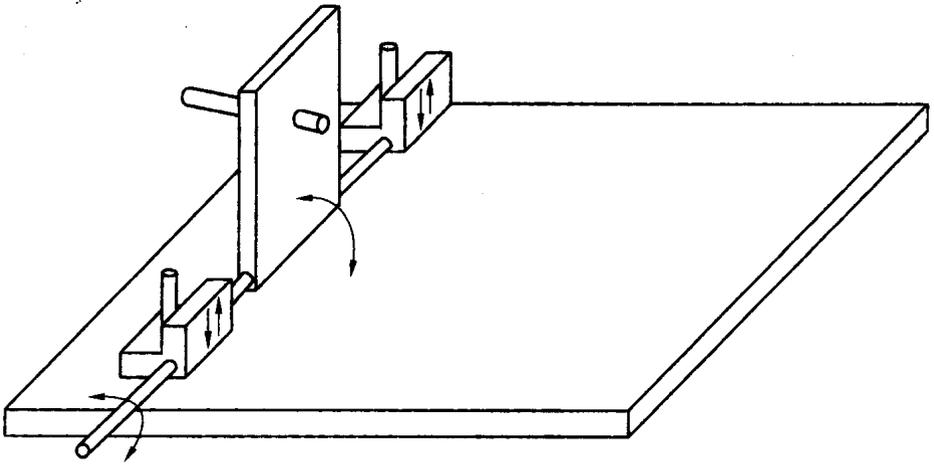


图 C1 弯折板示意图

橡胶衬里

第 1 部分 设备防腐衬里

GB 18241.1—2001

1 范围

本标准规定了橡胶防腐衬里(以下简称衬里)的定义、分类、标记、规格尺寸、技术要求、试验方法、验收规则以及标志、包装、运输与贮存。

本标准适用于贴合在受衬设备上,防止设备受介质腐蚀的防腐衬里。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 531—1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法(idt ISO 7619 :1986)

GB/T 1690—1992 硫化橡胶耐液体试验方法(neq ISO 1817 :1985)

GB/T 1696—1981(1989) 硬质橡胶横向折断强度的测定方法(idt ISO 2473 :1972)

GB/T 1697—1982(1989) 硬质橡胶抗冲击强度试验方法

GB/T 1701—1982(1989) 硬质橡胶抗张强度和扯断伸长率的测定

GB/T 7760—1987 硫化橡胶与金属粘合的测定 单板法(eqv ISO 813 :1974)

GB/T 11211—1989 硫化橡胶与金属粘合强度的测定 拉伸法(eqv ISO 814 :1986)

HGJ 32—1990 橡胶衬里化工设备

3 定义

本标准采用以下定义。

3.1 加热硫化橡胶衬里

将未经硫化的衬里用橡胶板用胶粘剂粘贴在受衬设备上,经加热(高压蒸汽、常压蒸汽、热水、热空气)硫化形成的衬里。硫化后的胶板按其硬度分为硬胶、半硬胶、软胶。

3.2 自然硫化橡胶衬里

将未经硫化的衬里用橡胶板用胶粘剂贴在受衬设备上,在常温条件下完成硫化过程形成的衬里。

3.3 预硫化橡胶衬里

将预先硫化好的衬里用橡胶板用胶粘剂贴在受衬设备上形成的衬里。

4 分类

4.1 衬里按硫化方式分类见表 1。

表 1

分 类	加热硫化衬里(H)			自然硫化衬里	预硫化衬里
	硬 胶	半硬胶	软 胶		
代号	HY	HB	HR	S	P

4.2 衬里用胶种分类见表 2。

表 2

胶种名称	氯丁胶	丁基胶	氯化丁基	溴化丁基
胶种缩写	CR	IIR	CIIR	BIIR

5 产品标记

5.1 标记代号

5.1.1 衬里的耐温级别分四级,用以下标记表示:

耐温范围: $T \leq 55^{\circ}\text{C}$,以 1 表示。

$55^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$,以 2 表示。

$70^{\circ}\text{C} < T \leq 85^{\circ}\text{C}$,以 3 表示。

$T > 85^{\circ}\text{C}$,按实际使用温度表示,5 $^{\circ}\text{C}$ 为一档。

5.1.2 衬里的耐介质种类用以下标记表示：

代表性介质：规定 40% H₂SO₄、20% HCl、70% H₃PO₄、40% NaOH 为代表性介质。

耐上述全部介质：用 D 表示。

耐上述部分介质：用介质代号表示。

耐非代表性介质：用介质浓度、代号表示。

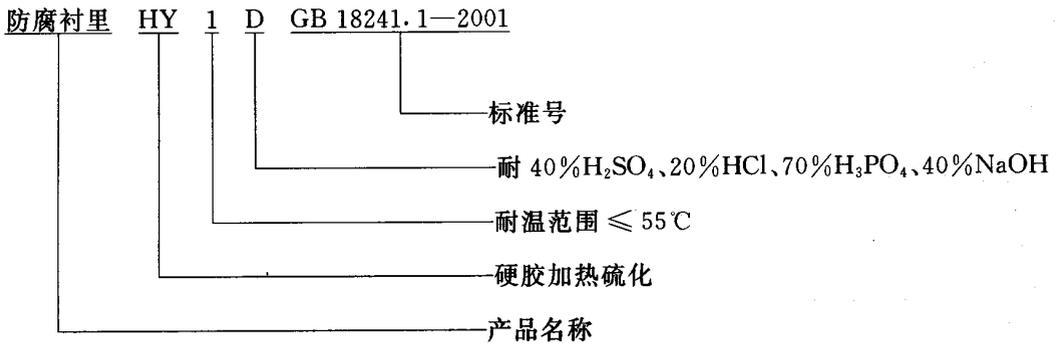
5.2 标记方法

产品应按下列顺序标记，并可根据需要增加标记内容：产品名称、分类、耐温级别、耐介质种类、标准号。

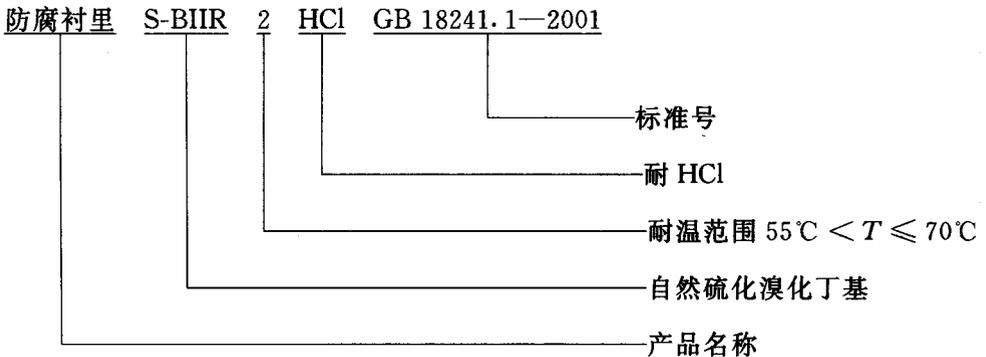
注：自然硫化胶板、预硫化胶板分类标记包括硫化方式代号及胶种缩写。

5.3 标记示例

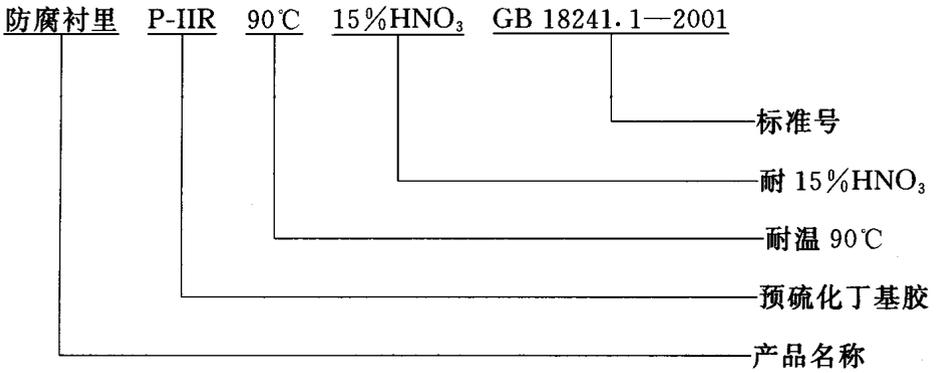
5.3.1 耐全部代表介质，耐温范围 $\leq 55^{\circ}\text{C}$ 的加热硫化硬胶衬里的标记如下：



5.3.2 耐盐酸，耐温范围 $55^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$ 的自然硫化衬里的标记如下：



5.3.3 耐 15% 硝酸，耐温范围 $> 85^{\circ}\text{C}$ 的预硫化衬里的标记如下：



6 技术要求

6.1 规格尺寸 见表 3。

表 3

厚度		宽度偏差 ,mm
公称尺寸 ,mm	偏差	
1.5、2、2.5、3、4、5	+ 15% - 10%	- 5 ~ + 10

注 其他规格尺寸由供需双方协商。

6.2 硫化胶板的物理性能应符合表 4 的规定。

表 4

项 目	HY	HB	HR	S		P			适用试验 条目
				BIIR	CR	IIR	CIIR	CR	
硬度 邵尔 A 度	—	—	40 ~ 80	55 ~ 70		50 ~ 65			7.2
硬度 邵尔 D 度	70 ~ 85	40 ~ 70	—	—		—			7.2
拉伸强度 ,MPa	≥ 10	10	9	5	8	6	4	8	7.3
扯断伸长率 ,%	≥ —	30	350	350		350			7.3
扯断永久变形 ,%	≤ —	—	50	40		30			7.3
横向抗折断强度 ,MPa	≥ 65	—	—	—		—			7.4
冲击强度 J/m ³	≥ 200 ~ 103	200 × 103	—	—		—			7.5
粘合强度(拉伸法) ,MPa	≥ 6.0	6.0	—	—		—			7.6
粘合强度(单板法) ,kN/m	≥ —	—	—	6.0		2.8			7.6

6.3 硫化胶板的耐介质性能 应按产品标记所示耐温级别 依据表 5 选择试验温度、

时间及介质条件进行检测,其重量变化百分率应符合表 5 规定。如产品标记所示介质为非代表性介质,则硫化胶板在标记指定浓度介质中的重量变化百分率亦应符合表 5 的规定。

表 5

耐温级别			1	2	3	标记温度	试验适用条目
耐温范围(T),°C			≤55	55 < T ≤70	70 < T ≤85		
试验条件		浸泡时间, d	7				
		温度(T),°C	23 + 2	70	85	> 85	
代表性介质	40% H ₂ SO ₄	ΔW, %	-2 ~ +1	-2 ~ +3	-3 ~ +5		7.7
	20% HCl	ΔW, %	-2 ~ +2	-2 ~ +8	-3 ~ +10		7.7
	70% H ₃ PO ₄	ΔW, %	-2 ~ +1	-2 ~ +3	-3 ~ +5		7.7
	40% NaOH	ΔW, %	-2 ~ +1	-2 ~ +3	-3 ~ +5		7.7
浓度 × 非代表性介质		ΔW, %	-2 ~ +2	-2 ~ +8	-3 ~ +10		7.7

6.4 预硫化复合类胶板的物理性能和化学性能应符合附录 A(标准的附录)的规定。

6.5 胶板完好性:各类胶板应能耐受电火花针孔检验,所需电压应符合附录 B(标准的附录)的规定。

6.6 硫化胶板应致密、均匀、表面清洁、边缘整齐。在电火花检验合格的条件下,胶板的缺陷允许范围如表 6 所示。

表 6

缺陷名称	表面质量
气泡	每平方米内深度不超过胶板厚度的允许偏差,气泡长端直径小于 3mm 的气泡不应超过 5 处
表面杂质	每平方米内深度和长度不超过胶板厚度允许偏差的杂质不超过 5 处
水纹 ¹⁾	允许有不超过胶板厚度偏差的轻微痕迹,弯曲 90 度检查应无裂纹。
斑痕和凹凸不平	深度和高度不超过胶板厚度的允许偏差
1) 硬质胶、半硬胶于硫化前检验。	

7 检验方法

7.1 厚度,用厚度计在距胶板边缘 50mm 以内测量(读数精确至 0.1 mm);宽度和长

度,用盒尺测量(读数精确至 1 mm),宽度测量由端部起取 3 处,各处距离不小于 1m,测量结果取算术平均值。

7.2 硬度测定按 GB/T 531 的规定执行。

7.3 拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形测定按 GB/T 528 的规定执行,硬质胶按 GB/T 1701 的规定执行。

7.4 硬质胶板的横向抗折断强度测定按 GB/T 1696 的规定执行。

7.5 硬质胶板的抗冲击强度测定按 GB/T 1697 的规定执行。

7.6 粘合强度的测定,硬胶按 GB/T 11211(拉伸法)的规定执行,软胶按 GB/T 7760(单板法)的规定执行。

7.7 耐化学性能的测定按 GB/T1690 的规定执行。

7.8 完好性的测定按附录 B 标准的附录 规定的执行。

7.9 表面质量,用目测和量具进行检测。

8 检验规则

8.1 组批与取样

防腐胶板以小于 30 吨的同类胶板为一批,每批抽取一卷,从端部 30cm 起向内取足够试样,进行物理机械性能和防腐性能检验。如第三方抽检取样,加热硫化胶板及自然硫化胶板,生产方应在抽检人员监督下硫化制样后由第三方带回检测,预硫化胶板由第三方带回检测。

8.2 检验分类

8.2.1 出厂检验

应对规格尺寸、表面质量进行百分之百检验,每批抽取足够试样进行物理性能、耐化学性能检验。每批抽一卷进行胶板完好性检验。

8.2.2 型式检验

在下列情况之一时,各类胶板应进行型式检验:

- 1)新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定;
- 2)正式生产后,如结构、材料、工艺有较大改变,可能影响产品性能时;

- 3)正式生产时,定期或积累一定产量后,半年进行一次检验;
- 4)产品长期停产后,恢复生产时;
- 5)出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- 6)国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

本标准所列全部技术要求为型式检验项目。

8.3 判定规则

规格尺寸或表面质量如不合格,则判该卷不合格。

表4、表5及6.4所列性能,如有一项不符合要求,则应在同批胶板内另取双倍试样进行该项复试。其中一份不合格,则该批产品为不合格。

9 标志、包装、运输与贮存

9.1 未硫化胶板用塑料薄膜或垫布作隔离层卷于芯轴上,悬置于包装箱中,预硫化胶板包装要求按供销合同执行。

9.2 每个包装箱内应附有产品合格证,并注明产品标记、数量、商标、制造厂名、厂址、生产日期、产品标准代号。每个包装箱应标有“不许倒放”的标志。

9.3 防腐胶板在运输与贮存时,应保持清洁,避免阳光直射,并应禁止汽油、煤油等有机溶剂及酸、碱等有害物质接触。

9.4 自然硫化胶板,常压蒸汽、热水、热空气硫化胶板在运输与贮存中温度应保持在10℃以下。高压蒸汽硫化胶板、预硫化胶板在室温下贮存放置时不应受压并距热源2m以外。

9.5 在遵守本标准9.3、9.4规定的条件下,自生产日期起一年内,预硫化橡胶板性能应符合本标准的规定。其他防腐胶板在供销合同规定的保质期内性能亦应符合本标准的规定。

10 橡胶防腐衬里壳体设计及施工按附录 A (标准的附录)规定的方法执行

附录 A

(标准的附录)

预硫化复合胶板的物理性能和耐介质性能

A1 预硫化复合胶板的标记

预硫化复合胶板的标记按 5.3、5.4、5.4.1 规定执行,其中胶种按防腐层胶种标记。

A2 预硫化复合胶板的物理性能

防腐层胶板的性能应符合表 4 中 P 类胶板的物理性能要求,其中拉伸强度按防腐层胶种判定。防腐层与复合层之间的粘合强度亦应 $\geq 2.8\text{kN/m}$ 。

A3 预硫化复合胶板的耐介质性能

防腐层胶板的耐介质性能应符合表 5 规定。

附录 B

(标准的附录)

橡胶防腐衬里的完好性试验

B1 原理

利用高频电压击穿针孔或裂缝间空气产生电火花的原理,检测橡胶防腐衬里的完好性。

B2 仪器

B2.1 电火花针孔检测仪的最大输出电压至少应达到 20 000V,电压应稳定在 $\pm 10\%$ 以内,脉冲重复频率为 200Hz。

B2.2 电火花检测仪的安全性应保证当人体接触探头部分时不致造成危险。

B2.3 检测仪应带有缺陷报警功能,以提高效率,减少漏检。

B3 步骤

B3.1 检测电压的选择,

检测电压一般为每毫米厚胶板 3 000V ,或根据供需双方需要选定。

B3.2 检测电极的选择

检测电极应用 $\phi 1.5 \sim 2.0\text{mm}$ 的不锈钢金属丝制作 ,在检测衬里面积较小、接缝及形状复杂部位时 ,应选用直型电极 ,检测面积较大且规则时 ,可使用扇型电极 ,电极与衬里层接触部位长度不应超过 150 mm。

B3.3 检测

检测前应保持衬里面清洁、干燥。将按 A3.1 调节好的检测探头以不大于 100mm/s 的速度在衬里表面和接缝处扫描检测。检测时 ,探头在任一位置的停留时间不能过长。

B4 结果评定

检测时 ,探头与衬里间无火花出现且无报警 ,则认为衬里完好 ,如某处产生火花且报警 ,则认为该处有针孔类缺陷。

附 录 C

(标准的附录)

橡胶防腐衬里壳体设计及施工

C1 橡胶衬里设备、管道及管件结构设计

按 HGJ 32—1990 中第 4 章执行。

C2 橡胶衬里设备金属壳体的制造、试验及验收

按 HGJ 32—1990 中第 5 章执行。

C3 橡胶衬里施工及硫化工艺

按 HGJ 32—1990 中第 6 章执行。硫化胶板的技术要求按本标准第 6 章执行。

C4 检验和验收

按 HGJ 32—1990 中第 7 章执行。

C5 包装、运输、储存和安装

按 HGJ 32—1990 中第 8 章执行。

橡胶衬里 第2部分 磨机衬里

GB/T 18241.2—2000

1 范围

本标准规定了磨机衬里(以下简称衬里)的产品分类、技术要求、试验方法、验收规则及标志、包装、运输与贮存等。

本标准适用于陶瓷、建材、化肥、化工矿山、冶金矿山等行业的磨机衬里。衬里为磨机的耐磨防护层,同时起减震降噪的作用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 531—1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法(idt ISO 7619 :1986)

GB/T 1681—1991 硫化橡胶回弹性的测定(eqv ISO 4662 :1986)

GB/T1689—1998 硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)

GB/T 3512—1983(89) 橡胶热空气老化试验方法

GB/T 9867—1988 硫化橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法) (neq ISO 4649 : 1985)

3 产品分类

衬里按工况条件分为以下三类:

A类 粗磨磨机衬里;B类 棒磨和自磨磨机衬里;C类 细磨磨机衬里。

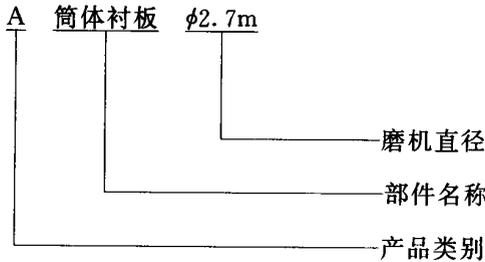
4 产品标记

4.1 标记方法

产品类别、部件名称、磨机直径。

4.2 标记示例

直径为 2.7m 的粗磨磨机用筒体衬板 其标记如下：



5 技术要求

5.1 衬里一般由筒体衬板、提升条、填料、进料端衬板、排料端衬板、中心护板等组成，主要部件的一般型式如图 1 所示。各部件的具体结构尺寸应符合图纸要求。

5.2 衬里各部件的外形尺寸允许偏差按表 1 规定。

表 1

序号	部件名称	允许偏差				
		<i>a</i>		<i>b</i>	<i>h</i>	<i>d</i>
		< 1 000	≥ 1 000			
1	筒体衬板	± 5	± 10	± 2	± 5	
2	提升条					
3	填料					
4	进料端衬板	± 5		± 2	± 2	
5	排料端衬板	± 5		± 2	± 2	
6	中心护板				± 2	± 2

5.3 磨机最低衬里厚度 须在供需双方合同中规定。

5.4 衬里的物理机械性能应符合表 2 规定。

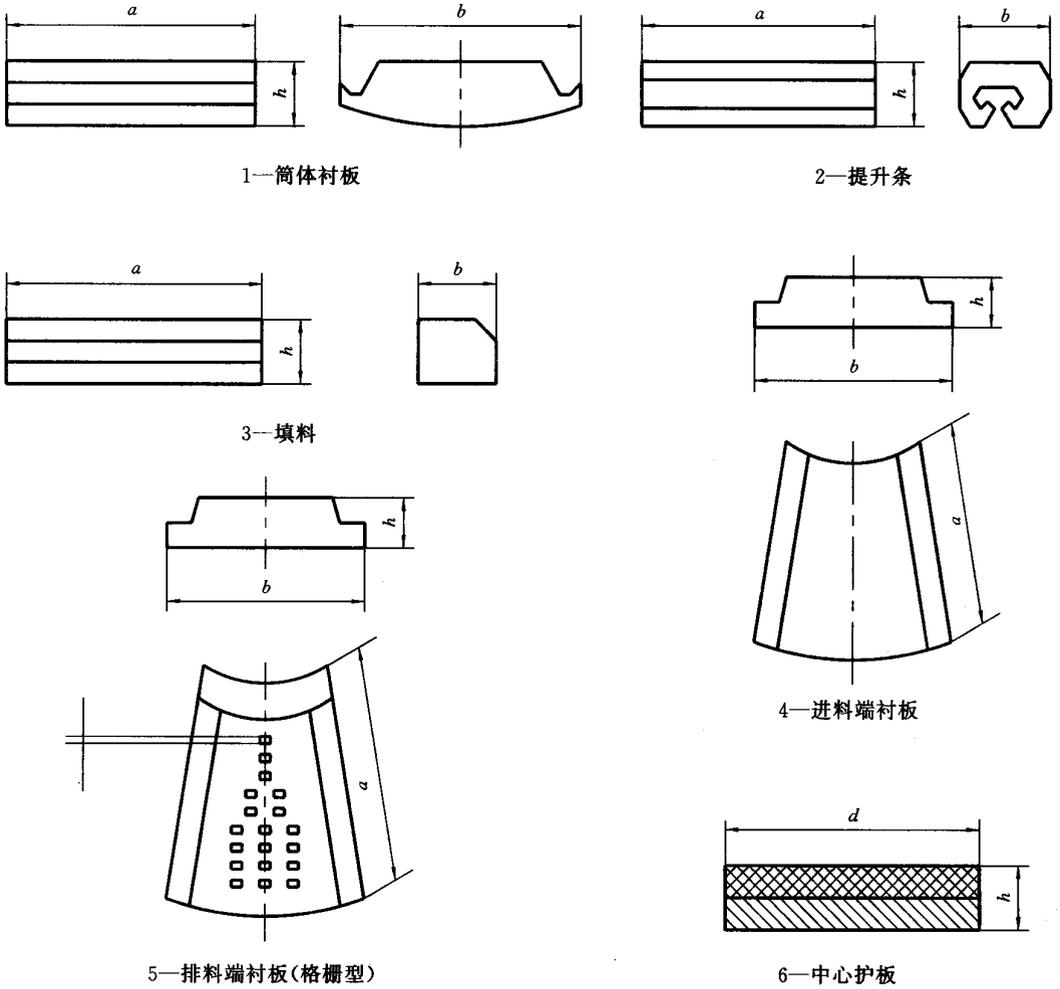


图 1 衬里主要部件的一般形式

表 2

项 目	指标		
	A	B	C
硬度(邵尔 A)度	65 ± 5	65 ± 5	65 ± 5
拉伸强度, MPa	≥ 16	18	14
扯断伸长率, %	≥ 400	500	350
扯断永久变形, %	≤ 15	15	15
相对体积磨耗量, mm^3	≤ 60	80	40
回弹性, %	≥ 36	33	39

项 目	指标		
	A	B	C
热空气老化(70℃×72h),拉伸强度降低率,% ≤	10	10	10
注:生产过程中,也可采用阿克隆磨耗($\text{cm}^3/1.61\text{km}$)测定衬里的磨耗量。指标:A类 ≤ 0.18 ,B类 ≤ 0.20 ,C类 ≤ 0.18			

5.5 衬里外观质量应符合表3规定。

表3

缺陷名称	允许范围
气泡	面积不超过 100mm^2 ,深度不超过 2.5mm 允许存在,但在工作面内每平方米面积内不得超过5处
沟纹	长度不超过 25mm ,深度不超过 2mm 允许存在,但在工作面内不得超过2处
海绵	工作面内不允许有,非工作面内,面积不超过 $15\text{mm} \times 15\text{mm}$,深度不超过 5mm ,允许存在两处
杂质	面积不超过 100mm^2 ,深度不超过 2mm 允许存在,但工作面内不得超过2处

6 试验方法

- 6.1 衬里各部件外形尺寸及衬里最低厚度用钢尺或相应的量具进行测量。
- 6.2 拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形的测定按 GB/T 528 的规定进行。
- 6.3 硬度的测定按 GB/T 531 的规定进行。
- 6.4 回弹性的测定按 GB/T 1681 的规定进行。
- 6.5 热空气老化性能的测定按 GB/T 3512 的规定进行。
- 6.6 阿克隆磨耗的测定按 GB/T 1689 的规定进行。
- 6.7 相对体积磨耗量的测定按 GB/T 9867 的规定进行。
- 6.8 衬里的外观质量用目测和相应的量具进行检测。

7 验收规则

7.1 组批与取样

以50t同一类型的衬里为一批,当月产量不足50t时,以每月产量为一批。在外形尺寸允许偏差、衬里最低厚度和外观质量检验合格的衬里中随机抽取一组试样,进行物理机

械性能试验。

7.2 检验分类

7.2.1 出厂检验

检验项目 :外形尺寸允许偏差、衬里最低厚度、外观质量及表 2 所列全部物理机械性能。

外形尺寸允许偏差、衬里最低厚度和外观质量应逐件进行检验 ,表 2 所列全部物理机械性能按批进行检验。

7.2.2 型式检验

7.2.2.1 衬里应在下列情况之一时进行型式检验 :

- a)新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定 ;
- b)正式生产后 ,如结构、材料、工艺有较大改变 ,可能影响产品性能时 ;
- c)正常生产时 ,每半年进行一次 ;
- d)产品长期停产后 ,恢复生产时 ;
- e)出厂检验结果与上次型式试验有较大差异时 ;
- f)国家质量监督机构提出进行型式试验要求时。

7.2.2.2 检验项目 :本标准所列全部技术要求均为型式检验项目。

7.3 判定规则

外形尺寸允许偏差或外观质量如有一项不合格 ,则该件产品为不合格品。

其他性能如有一项不符合要求 ,则应另取双倍试样进行该项复试 ,如仍有一个样品不符合要求 ,则该批产品为不合格品。

8 标志、包装、运输与贮存

8.1 衬里应在各部件非工作面上印有明显的永久性标志 ,内容包括 :标记、制造厂名或商标、批号及检验员代号。

8.2 衬里应按类别、规格分别进行排架或木箱包装 ,包装应满足运输需要和用户需求 ,每个包装箱内应附有质量合格证 ,内容包括 :产品名称、产品标记、生产日期、制造厂名、厂址、商标及执行标准号。

8.3 衬里在贮存时,应分类平稳堆叠,叠放高度不超过 1.5 m,贮存温度为 $-20^{\circ}\text{C} \sim +35^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 50% ~ 80%,并距热源 1m 以外。库存时间满 6 个月时,应对衬里进行翻动。

8.4 衬里在运输与贮存时应避免日晒雨淋,不得与酸、碱、油类等有害物质接触。

8.5 在遵守 8.3、8.4 规定的条件下,衬里自制造日期起,在一年的贮存期内,其质量性能应符合本标准要求。

附 录 A

(提示的附录)

磨机衬里一般工作条件

A1 本标准所规定的磨机衬里使用温度一般不应超过 70°C 。

A2 研磨体可采用钢球、钢棒、砾石等。钢球直径一般不大于 80mm,钢棒直径一般不大于 100mm,砾石直径一般不大于 350mm。

A3 衬里用于中硬以上矿石磨机,给料粒度不大于 15mm。

A4 磨机转速不宜超出临界转速的 75% ~ 80%。

A5 物料浆宜近于中性。

A6 衬里按研磨工况条件分为 A、B、C 三类,A 类适用于粗磨磨机(一段球磨磨机),B 类适用于棒磨和自磨磨机,C 类适用于细磨磨机(二段磨机或三段磨机),如陶瓷、湿法水泥、磷肥行业等。

A7 衬里的综合使用性能不仅由橡胶的物理机械性能决定,还应按照磨机的不同使用条件选择适当的结构形式和规格的衬里。

橡胶衬里 第3部分 浮选机衬里

GB/T 18241.3—2000

1 范围

本标准规定了浮选机衬里(以下简称衬里)的产品分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输与贮存。

本标准适用于矿山、冶金、化工、煤炭等行业实现目的矿物与脉石矿物分离所使用的浮选机衬里。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 531—1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法(idt ISO 7619 :1986)

GB/T 1689—1998 硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)

GB/T 1690—1992 硫化橡胶耐液体试验方法(neq ISO 1817 :1985)

GB/T 3512—1983(89) 橡胶热空气老化试验方法

GB/T 11211—1989 硫化橡胶与金属粘合强度的测定 拉伸法(eqv ISO 814 :1986)

3 产品分类

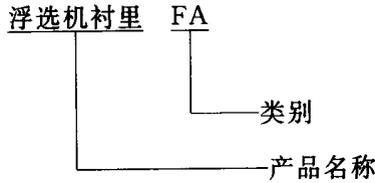
3.1 衬里按使用要求分为两类

FA类:普通衬里;FB类:耐油衬里。

3.2 产品标记

3.2.1 标记方法 产品名称、类别。

3.2.2 标记示例 普通型浮选机衬里 标记如下：



4 技术要求

4.1 衬里的结构和规格尺寸按图纸要求。

4.2 衬里用胶料的物理机械性能(见表1)。

表 1

项 目		指 标	
		FA	FB
硬度(邵尔 A) ,度		65 ± 5	70 ± 5
拉伸强度 ,MPa	≥	14	14
扯断伸长率 ,%	≥	400	350
扯断永久变形 ,%	≤	20	20
阿克隆磨耗 (cm ³ /1.61km)		≤	0.4
热空气老化(70℃ × 72h) 拉伸强度降低率 ,%		≤	15
耐酸碱体积变化率 %	20% H ₂ SO ₄ × 常温 × 168h	≤	1.0
	10% NaOH × 常温 × 168h	≤	1.0
耐油体积变化率 %	1号标准油 × 常温 × 24h	≤	5
	3号标准油 × 常温 × 24h	≤	8
粘合强度 ,MPa		≥	4.0

4.3 衬里的表面质量应符合表2的规定。

表 2

缺陷名称	质 量 要 求
表面杂质	面积不超过 100mm ² ,深度不超过 2mm 的杂质不得超过 3 处
气泡	面积不超过 100mm ² ,深度不超过 2.5mm 的气泡不得超过 3 处
沟纹	长度不超过 10mm ,深度不超过 2mm 的沟纹不得超过 2 处

缺陷名称	质量要求
海绵状	不允许有
裂纹	不允许有
注:每件产品累计缺陷不得超过5处	

5 试验方法

- 5.1 衬里的表面质量,用目测和量具进行检验。
- 5.2 衬里用胶料拉伸性能的测定按 GB/T 528 的规定进行。
- 5.3 衬里用胶料硬度的测定按 GB/T 531 的规定进行。
- 5.4 衬里用胶料耐磨性能的测定按 GB/T 1689 的规定进行。
- 5.5 衬里用胶料耐腐蚀性能的测定按 GB/T 1690 的规定进行。
- 5.6 衬里用胶料热空气老化性能的测定按 GB/T 3512 的规定进行。
- 5.7 橡胶与金属粘合强度的测定按 GB/T 11211 的规定进行。

6 检验规则

6.1 组批与取样

衬里用胶料以 1t 为一批,每批抽取足够样品进行物理性能检验。

6.2 检验分类

6.2.1 出厂检验

检验项目:规格尺寸、表面质量及表 1 所列全项物理机械性能。

规格尺寸、表面质量百分之百进行检验,表 1 所列各项物理机械性能按批进行检验。

6.2.2 型式检验

6.2.2.1 衬里应在下列情况之一时进行型式检验:

- a) 新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定;
- b) 正式生产后,如结构、材料、工艺有较大改变,可能影响产品性能时;
- c) 正常生产时,每半年进行一次;
- d) 产品长期停产后,恢复生产时;

e)出厂检验结果与上次型式试验有较大差异时；

f)国家质量监督机构提出进行型式试验要求时。

6.2.2.2 检验项目 :本标准所列全部技术要求均为型式检验项目。

6.3 判定规则

规格尺寸或表面质量如有一项不合格则该件为不合格品。

其他性能如有一项不符合要求 ,则应另取双倍试样进行该项复试 ,如仍有一个样品不符合要求 ,则该批产品为不合格品。

7 标志、包装、运输与贮存

7.1 产品的非工作面上应印有明显的永久性标志 ,内容包括 标记、制造厂名称或商标、批号及检验员代号。

7.2 产品应按供需双方协议要求进行包装 ,并附有产品质量合格证。内容包括 :产品名称、产品标记、生产日期、制造厂名、厂址、商标、执行标准号。

7.3 产品在运输与贮存时 ,应保持清洁 ,避免阳光直射 ,并应禁止与汽油、煤油等有机溶剂及酸碱等有害物质接触 ,并距热源 1 m 以外。

7.4 产品运输与贮存时的温度为 $-15^{\circ}\text{C} \sim +35^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 50% ~ 80%。

7.5 在遵守 7.3、7.4 规定的条件下 ,产品自制造日期起 ,在一年的贮存期内 ,其质量性能应符合本标准要求。

高聚物多孔弹性材料

海绵与多孔橡胶制品 第1部分:片材

GB/T 18944.1—2003

警告:使用本标准的人员应熟悉正规实验室操作规程。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全和健康制度并确保符合国家法规是使用者的责任。

1 范围

1.1 本标准对多孔弹性橡胶制品即海绵与多孔橡胶进行了分类,在制造中使用的原材料可以是天然橡胶、再生胶或合成橡胶,它们可以单独使用或混合使用。本标准本部分只适用于片材。

1.2 本标准不适用于海绵橡胶、鞋底胶或其他类似的微孔多孔制品、多孔硬质橡胶、原生弹性半硬质聚氨脂海绵胶或再生弹性半硬质聚氨脂泡沫胶、聚氯乙烯或再生聚氯乙烯或混有其他聚合物的聚氯乙烯。

1.3 规定如下两种型别:

第1类:开孔橡胶(通常称为海绵橡胶);

第2类:闭孔橡胶(通常称为发泡橡胶);

这两类可以根据他们对石油基油的相对耐油性和/或耐温性进行分类,根据压缩变形要求的特定范围进行分级。制品可以在型、类、级的标注后加上附加字母的方式进一步说明附加要求。在字母之后加注数字表示试验方法。

1.4 应引起注意的是在裁切标准试片时绝大部分挤出型材或模压型材的尺寸太小,这些制品难以用本标准的本部分所规定的方法进行分类和试验,因此不能用这些步骤对其进行试验。本标准本部分的规定与特殊制品详细规定或特定制品试验方法规定出现冲突时,采用后者规定,并加以特别说明。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 1690—1992 硫化橡胶耐液体试验方法(neq ISO 1817 :1985)
- GB/T 2941—1991 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间(eqv ISO 471 : 1983)
- GB/T 3512—2001 硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验(eqv ISO188 :1998)
- GB/T 6342—1996 泡沫塑料与橡胶 线性尺寸的测定(idt ISO 1923 :1981)
- GB/T 7759—1996 硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定 (eqv ISO 815 :1991)
- GB/T 7762—1987 硫化橡胶耐臭氧老化试验 静态拉伸试验法(neq ISO 1431—1 : 1980)
- GB/T17200—1997 橡胶塑料拉力、压力、弯曲试验机 技术要求(idr ISO 5893 :1993)
- ISO 3865 :1983 硫化橡胶 接触有机材料的着色试验方法

注:在以上所引用的标准中,只采用其仪器,不采用其方法。

3 分类(型别、类别、级别和后缀字母)

3.1 型别

本标准包括以下两类多孔橡胶:

第1型:开孔橡胶;

第2型:闭孔橡胶。

3.2 类别

每一型别分为四个类别,用字母 A、B、C 和 D(例如 1B)标注。

A类:由天然橡胶、再生胶或合成橡胶单独制成或混合制成的多孔橡胶,对石油基油的耐油性没有特殊要求;

B类 :合成橡胶制成的多孔橡胶 ,对低膨胀耐油性有特殊要求 ;

C类 :合成橡胶制成的多孔橡胶 ,对中等膨胀耐油性有特殊要求 ;

D类 :合成橡胶制成的多孔橡胶 ,对耐低温性与耐高温性(- 75℃ 至 250℃)有特殊要求 ,但对石油基油的耐油性没有特殊要求。

3.3 级别

根据压缩变形所表示的耐压性的特定范围 ,每一类别分为 7 个不同级别 ,等级由(0 至 6)数字标示。对于较软级用较小的数字表示 ,而较硬级则用较大的数字表示。

0级 :只适用于第 1 型多孔橡胶 ,其压缩变形范围为 2.5 kPa 至 15 kPa ;

1级 :第 1 型和第 2 型多孔橡胶 ,其压缩变形范围为 15.1 kPa 至 35 kPa ;

2级 :第 1 型和第 2 型多孔橡胶 ,其压缩变形范围为 35.1 kPa 至 65 kPa ;

3级 :第 1 型和第 2 型多孔橡胶 ,其压缩变形范围为 65.1 kPa 至 95 kPa ;

4级 :第 1 型和第 2 型多孔橡胶 ,其压缩变形范围为 95.1 kPa 至 125 kPa ;

5级 :第 1 型和第 2 型多孔橡胶 ,其压缩变形范围为 125.1 kPa 至 200kPa ;

6级 :第 1 型和第 2 型多孔橡胶 ,其压缩变形范围为 200.1 kPa 至 300 kPa。

3.4 后缀字母

可以在级别数字后面单独或混合加上后缀字母来说明表 1 和表 2 所规定的作为基本要求以外的附加要求 ,表 3 说明了后缀字母的意义。

表 1 多孔橡胶第 1 型开孔(海绵)橡胶的物理性能要求

等级号	基本要求						
	在 23℃ ± 2℃ 25% 变形时的 压缩变形/kPa (极限)	调节后压缩变形 / % (来自原始值的变化)			50% 恒定变形下的永久变形 / %		在 70℃ ± 1℃ 时耐油性 ,在 GB/T 1690 中 3 号石油基油 的体积变化 / % (最大值)
		70℃ ± 1℃ 168 h (极限)	150℃ ± 2℃ 22 h (极限)	- 55℃ ± 2℃ 5 h (最大值)	70℃ ± 1℃ 22 h (最大值)	100℃ ± 1℃ 22 h (最大值)	
A 类 不耐油							
1A0	2.5 ~ 15	± 20	—	—	25	—	—
1A1	15.1 ~ 35	± 20	—	—	25	—	—
1A2	35.1 ~ 65	± 20	—	—	25	—	—

第九篇 相关标准规范

等级号	基本要求							在 70℃ ± 1℃ 耐油性 在 GB/T 1690 中 3 号石油基油 的体积变化 /%(最大值)
	在 23℃ ± 2℃ 25% 变形时的 压缩变形/kPa (极限)	调节后压缩变形 /%(来自原始值的变化)			50% 恒定变形下的永久变形 /%			
		70℃ ± 1℃ 168 h (极限)	150℃ ± 2℃ 22 h (极限)	- 55℃ ± 2℃ 5 h (最大值)	70℃ ± 1℃ 22 h (最大值)	100℃ ± 1℃ 22 h (最大值)		
1A3	65.1 ~ 95	± 20	—	—	25	—	—	
1A4	95.1 ~ 125	± 20	—	—	25	—	—	
1A5	125.1 ~ 200	± 20	—	—	25	—	—	
1A6	200.1 ~ 300	± 20	—	—	25	—	—	
B 类 耐油性 ,低膨胀								
1B0	2.5 ~ 15	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1B1	15.1 ~ 35	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1B2	35.1 ~ 65	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1B3	65.1 ~ 95	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1B4	95.1 ~ 125	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1B5	125.1 ~ 200	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1B6	200.1 ~ 300	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
C 类 耐油性 ,中等膨胀								
1C0	2.5 ~ 15	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1C1	15.1 ~ 35	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1C2	35.1 ~ 65	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1C3	65.1 ~ 95	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1C4	95.1 ~ 125	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1C5	125.1 ~ 200	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
1C6	200.1 ~ 300	± 20	—	—	25	—	5 或 10	
D 类 耐高温								
1D0	2.5 ~ 15	—	± 10	5	—	80	5 或 10	
1D1	15.1 ~ 35	—	± 10	5	—	80	5 或 10	
1D2	35.1 ~ 65	—	± 10	5	—	80	5 或 10	
1D3	65.1 ~ 95	—	± 10	5	—	80	5 或 10	
1D4	95.1 ~ 125	—	± 10	5	—	80	5 或 10	

第九篇 相关标准规范

		基本要求						
等级号	在 23℃ ± 2℃ 25% 变形时的 压缩变形/kPa (极限)	调节后压缩变形/%(来自原始值的变化)			50% 恒定变形下的永久变形/%		在 70℃ ± 1℃ 时耐油性 在 GB/T 1690 中 3 号石油基油 的体积变化 /%(最大值)	
		70℃ ± 1℃ 168 h (极限)	150℃ ± 2℃ 22 h (极限)	- 55℃ ± 2℃ 5 h (最大值)	70℃ ± 1℃ 22 h (最大值)	100℃ ± 1℃ 22 h (最大值)		
1D5	125.1 ~ 200	—	± 10	5	—	80	5 或 10	

注:如果老化后,此等级仍落在压缩变形要求的范围 2.5kPa 至 15kPa 内,则即使来自原始值的变化大于 ± 20% 也可以考虑接受。

表 2 多孔橡胶第 2 型闭孔(海绵)橡胶的物理性能要求

		基本要求						
等级号	在 23℃ ± 2℃ 25% 变形时的 压缩变形/kPa (极限)	调节后压缩变形/% (来自原始值的变化)			50% 恒定变形下 的永久变形/%		在 23℃ ± 2℃ 吸水 3min 吸水率/% (最大值)	在 23℃ ± 2℃ 时耐液性, 在 GB/T 1690 中液体 B 中 的质量变化率 /%(极限)
		70℃ ± 1℃ 22 h (极限)	150℃ ± 2℃ 22 h (极限)	- 55℃ ± 2℃ 5 h (最大值)	23℃ ± 2℃ 22 h (最大值)	100℃ ± 1℃ 22 h (最大值)		
A 类 不耐油								
2A1	15.1 ~ 35	± 30	—	—	25	—	5 或 10	—
2A2	35.1 ~ 65	± 30	—	—	25	—	5 或 10	—
2A3	65.1 ~ 95	± 30	—	—	25	—	5 或 10	—
2A4	95.1 ~ 125	± 30	—	—	25	—	5 或 10	—
2A5	125.1 ~ 200	± 30	—	—	25	—	5 或 10	—
2A6	200.1 ~ 300	± 30	—	—	25	—	5 或 10	—
B 类 耐油性,低膨胀								
2B1	15.1 ~ 35	± 30	—	—	25	—	5 或 10	50
2B2	35.1 ~ 65	± 30	—	—	25	—	5 或 10	50
2B3	65.1 ~ 95	± 30	—	—	25	—	5 或 10	50
2B4	95.1 ~ 125	± 30	—	—	25	—	5 或 10	50
2B5	125.1 ~ 200	± 30	—	—	25	—	5 或 10	50
2B6	200.1 ~ 300	± 30	—	—	25	—	5 或 10	50
C 类 耐油性,中等膨胀								
2C1	15.1 ~ 35	± 30	—	—	25	—	5 或 10	150

基本要求								
等级号	在 23℃ ± 2℃ 25% 变形时的 压缩变形/kPa (极限)	调节后压缩变形/% (来自原始值的变化)			50% 恒定变形下 的永久变形/%		在 23℃ ± 2℃ 吸水 3min 吸水率/% (最大值)	在 23℃ ± 2℃ 时耐液体性, 在 GB/T 1690 中液体 B 中 的质量变化率 /%(极限)
		70℃ ± 1℃ 22 h (极限)	150℃ ± 2℃ 22 h (极限)	- 55℃ ± 2℃ 5 h (最大值)	23℃ ± 2℃ 22 h (最大值)	100℃ ± 1℃ 22 h (最大值)		
2C2	35.1 ~ 65	± 30	—	—	25	—	5 或 10	150
2C3	65.1 ~ 95	± 30	—	—	25	—	5 或 10	150
2C4	95.1 ~ 125	± 30	—	—	25	—	5 或 10	150
2C5	125.1 ~ 200	± 30	—	—	25	—	5 或 10	150
2C6	200.1 ~ 300	± 30	—	—	25	—	5 或 10	150
D类 耐高温								
2D1	15.1 ~ 35	—	± 5	5	—	80	5 或 10	—
2D2	35.1 ~ 65	—	± 5	5	—	80	5 或 10	—
2D3	65.1 ~ 95	—	± 5	5	—	80	5 或 10	—
2D4	95.1 ~ 125	—	± 5	5	—	80	5 或 10	—
2D5	125.1 ~ 200	—	15	5	—	80	5 或 10	—
<p>注：</p> <p>1 对于密度不超过 160 kg/m³ 的多孔材料,允许的吸水率(质量分数)最大值为 10% ;对于密度超过 160 kg/m³ 的多孔材料,允许的吸水率(质量分数)最大值为 5%。</p> <p>2 液体 B 中质量变化的这个试验(附录 F)在以下理由中被用来代替 3 号油容积变化的常用耐油试验。弹性闭孔材料的油浸渍或溶剂浸渍常常会被渗滤通过软化孔壁引起试片收缩从而引起气体的损耗。这种收缩会消除正常发生的膨胀,因此根据容积变化的试验数据无效。使用液体 B,因为它同 3 号油产生的情况相比,液体 B 在 A 类、B 类和 C 类之间能产生更大、更一致的区别。</p> <p>标准耐油性试验方法给出了闭孔材料的不一致结果。此试验对耐油性给予了总的说明,但可靠的资料应通过实际试验或模拟使用条件获得。</p> <p>C 类最大值为 150% 和 B 类最大值为 50% 的数字适用于密度大于 160 kg/m³ 多孔材料;对于密度不超过 160 kg/m³ 的多孔材料来说,质量变化允许的最大值 C 类为 250%,B 类为 100%。</p>								

第九篇 相关标准规范

表 3 带后缀字母的开口橡胶的物理性能要求

等 级 号	后缀字母								
	A1	B1	C1	C2	C3	C4	F1	F2	F3
	在 175℃ ± 2℃ 调节 22 h 后的压缩变形, 来自原始压缩变形的变化 / % (极限)	在 70℃ ± 1℃ 22 h 恒定变形 50% 下的无龟裂压缩永久变形 / % (最大)	在 25 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 50 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 100 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 200 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 - 40℃ ± 2℃ 时的低温试验, 来自原始压缩永久变形的变化 / % (最大)	在 - 55℃ ± 2℃ 时的低温试验, 来自原始压缩永久变形的变化 / % (最大)	在 - 75℃ ± 2℃ 时的低温试验, 来自原始压缩永久变形的变化 / % (最大)
A 类 非耐油									
1A0	—	15	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	25	25	—
1A1	—	15	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	25	25	—
1A2	—	15	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	25	25	—
1A3	—	15	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	25	25	—
1A4	—	15	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	25	25	—
1A5	—	15	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	25	25	—
1A6	—	15	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	25	25	—
B 类 耐油, 低膨胀									
1B0	—	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1B1	—	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1B2	—	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1B3	—	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1B4	—	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1B5	—	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1B6	—	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
C 类 耐油, 中等膨胀									
1C0	—	25	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1C1	—	25	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1C2	—	25	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1C3	—	25	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1C4	—	25	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1C5	—	25	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
1C6	—	25	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	50	—	—
D 类 耐高温									
1D0	± 25	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	—	—	25
1D1	± 25	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	—	—	25
1D2	± 25	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	—	—	25

等级号	后缀字母								
	A1	B1	C1	C2	C3	C4	F1	F2	F3
	在 175℃ ± 2℃ 调节 22 h 后的压缩变形 来自原始压缩变形的变化 / % (极限)	在 70℃ ± 1℃ 22 h 恒定变形 50% 下的无龟裂 压缩永久变形 / % (最大)	在 25 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 50 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 100 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 200 × 10 ⁻⁸ 时的臭氧试验, 外观检验	在 - 40℃ ± 2℃ 时的低温试验 来自原始压缩永久变形的变化 / % (最大)	在 - 55℃ ± 2℃ 时的低温试验 来自原始压缩永久变形的变化 / % (最大)	在 - 75℃ ± 2℃ 时的低温试验 来自原始压缩永久变形的变化 / % (最大)
1D3	± 25	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	—	—	25
1D4	± 25	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	—	—	25
1D5	± 25	—	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	—	—	25

3.5 后缀数字

每一个后缀字母后面最好跟随一个后缀数字, 后缀数字表示试验方法, 试验时间是试验方法的一部分, 从表 4 中选取。

表 4 试验方法

要求或后缀字母	基本要求	后缀字母			
		1	2	3	4
压缩变形	附录 A				
后缀 A 耐热	附录 B 变形时的变化 a) I 型 A、B、C 类 (70℃ ± 1℃) × 22 h b) II 型 A、B、C 类 (70℃ ± 1℃) × 22 h c) D 类 (100℃ ± 1℃) × 22 h	附录 B (175℃ ± 2℃) × 22 h			
后缀 B 压缩永久变形	附录 D a) I 型, A、B、C 类 (70℃ ± 1℃) × 22 h b) II 型 A、B、C 类 (70℃ ± 1℃) × 22 h c) D 类, (100℃ ± 1℃) × 22 h	附录 D (70℃ ± 1℃) × 22 h			

要求或后缀字母	基本要求	后缀字母			
		1	2	3	4
后缀 C 耐臭氧		GB/T 7762 20%应变 40°C、 25×10^{-8}	GB/T 7762 20%应变 40°C、 50×10^{-8}	GB/T 7762 20%应变 40°C、 100×10^{-8}	GB/T 7762 20%应变 40°C、 200×10^{-8}
后缀 E 耐流体	附录 C a) 1 型 (70°C ± 1°C) × 22h β 号油 附录 F b) 2 型 (23°C ± 2°C) × 168 h 流体 B				
后缀 F 耐低温	附录 G (-55°C ± 2°C) × 5 h 后压缩永久变形的 变化	附录 G -40°C ± 2°C	附录 G -55°C ± 2°C	附录 G -75°C ± 2°C	
后缀 L 吸水性 (只适用 2 型)	附录 E (23°C ± 2°C) × 3 min				
后缀 M 阻燃性	用户同意				
后缀 P 耐污染 氙弧灯	对照第 4 级中的 3 褪色	ISO 3865 :1983 方法 A : 无接触性污点	ISO 3865 :1983 方法 A 和 B 无接触性污点 无浸出		

注 :代号不例 :

- 1) 1A2C1F1 这是一种开孔、非耐油性材料 ,耐压性为 35.1 kPa 至 65kPa ,在基本条件下的压缩永久变形、 25×10^{-8} 的耐臭氧、低至 -40°C 的耐低温。
- 2) 1C3B1CF2 这是一种开孔材料 ,在中等膨胀状态时具有耐油性 ,耐压性为 65.1kPa 至 95 kPa ,压缩永久变形最大为 25% ,耐臭氧至 25×10^{-8} 、耐低温至 -335°C。

4 材料与工艺

4.1 符合本标准本部分的多孔橡胶应由天然橡胶、合成橡胶或再生胶制成 ,同时加有能使产品符合规定要求的配合剂。

4.2 在使用材料时可以进行选择 ,这并不意味着不同的橡胶材料在所有物理性能方面是相同的。任何不同于本标准本部分规定的有特殊要求的特殊特性应在特定产品标准

中应予以详细说明。所有材料和工艺应符合良好的商业惯例,而生产出的多孔橡胶应没有影响使用性能的缺陷。这些产品也应符合国家的健康和法规。

5 物理性能

多孔橡胶不同的型别、类别和级别应符合表 1 和表 2 所给的物理性能要求,同时应符合表 3 所述的后缀字母及第 3 章中的代码所指的任何数字所表示的任何附加要求。

6 试验方法

6.1 除另有规定外,所有试验应按照本标准本部分附录中所规定的方法进行。

6.2 片材在制造后 72 h 内不应进行试验。试验前,片材在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $50\% \pm 5\%$ 或温度为 $27^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $65\% \pm 5\%$ 条件下至少贮存 16 h,这段时间可以是 72 h 时间内的后阶段。

6.3 本标准本部分所使用标准温度,是指使用标准温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 或 $27^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (见 GB/T 2491)。

7 尺寸公差

多孔橡胶片的尺寸允许的公差如表 5 所规定的。

表 5 一般用途的多孔橡胶片材尺寸的允许公差

型号	厚度		长度与宽度	
	尺寸/mm	公差/mm	尺寸/mm	公差
海绵橡胶片	≤ 3.2	± 0.4	≤ 152 > 152 但 ≤ 457 > 457	± 1.6 ± 3.2 0.5%
	3.3 ~ 15	± 0.8		
	15.1 ~ 30	± 1.5		
	30.1 ~ 50	± 2.0		
	> 50	± 2.5		
膨胀橡胶片	≤ 3.2	± 0.4	≤ 152 > 152 但 ≤ 305 > 305	± 6.4 ± 9.6 3%
	3.3 ~ 15	± 0.8		
	15.1 ~ 30	± 1.5		
	30.1 ~ 50	± 2.0		
	> 50	± 2.5		

8 检验与拒收

8.1 所有试验 除另有规定外 ,都应在装运前在制造地点进行。制造厂家应提供所有适当的设备给检验者进行试验与检验。

8.2 买方可以在自己的试验室或其他地方进行试验与检验以决定接受或拒收 ,这种试验和检验应在收货后 15 d 内进行。

8.3 第 11 章中所规定的所有试样应进行外观检验以判定是否符合材料、工艺及颜色要求。

8.4 对一项或多项要求不合格时可以重新试验 ,因此 ,出现不合格时应另外进行两次试验 ,如果这两次试验其中之一不合格 ,则会引起最终拒收。

8.5 拒收的材料应由制造厂家指导进行处理。

9 包装与标志

片材应适当地包装好 ,每一包或每一个包装箱应清楚地标有材料名、制造商名或商标及任何买方要求的标示。

10 采购抽样

10.1 可能的话 ,应使用产品进行规定的试验。

10.2 当不需要整个样品或样品不适合试验时 ,切割方法和裁切试样的准确位置应有规定。

11 试样和样品

11.1 试样

压缩变形试验用的标准试样是由直径 $30_{-0.04}^{0.04}$ mm 或 $19_{-0.04}^{0.04}$ mm 的裁刀切割成的盘形片 ,试样也可以用肥皂液作为润滑剂的旋转裁刀裁取。如果使用润滑剂 ,则试样在进行试验前应完全干燥。在某些情况下 ,有必要冷冻多孔橡胶来获得一个好的圆柱体 ,当从标准试验胶板上切割时 ,试样应如图 1 所示从中心区切割 ,测量厚度应按第 12 章的规定。如试验方法中已规定试样的最小厚度为 6.0 mm ,可以在压缩永久变形和压缩变形的试验方法中使用叠合样品。

注:当使用的材料宽度太小而不能进行标准试样切割时,则可以用直径更小的盘形片,在小盘形片上获得的试验结果与在标准试样上获得的试验结果不同。

11.2 样品

11.2.1 所有型别的多孔橡胶的标准试板应是边长 150mm + 5mm 且厚度为 12.5mm + 5mm 的方形片,由同一配方的混炼胶制成,且如它们所代表的产品一样具有同样的表观密度及硫化状态。在所有情形下,在试板顶面和底面应不受损,标准样品应从规定厚度的整片材上裁取,或按 11.2.2 或 11.2.3 所述制备。

11.2.2 当需要特殊制备的海绵胶标准样品时,应使用图 2 所示的框架与顶板和底板一起制作,每一片顶板和底板的厚度接近 12.5 mm。框架与板应由铝或钢制造,应轻轻地把混炼胶切割成比框架槽更小的方形。当材料在硫化期间发泡以填充模腔时,厚度应能满足所需的表观密度。应在方形胶料上撒上滑石粉且刷去过量的以避免有蚀斑,然后把胶片放在框架里,把织物放在框架与板之间的顶端和底部,这样在硫化期间就能让产生的气体排出。这个织物应是工业用织物,具有单位面积质量约为 135 g/mm²,并有约 2.75 根经线/mm 和 2.36 根纬线/mm。对于具有适当流动特性的材料,使用槽纹板可以选用织物,试样在选择的时间和湿度条件下应放在平板硫化机里进行硫化以获得标准试板的一种硫化状态,几乎与成品中所代表的一样。

11.2.3 当制备发泡橡胶的标准试板时,硫化的最后阶段应使用 11.2.2 所述的框架和使用样品代表的产品使用过的同样工艺。试样应制备成有差不多同样密度且在选择的时间和温度条件下进行硫化以获得标准样品的一种硫化状态,几乎与成品中所代表的一样。

12 试样尺寸的测量

试样的尺寸应按 GB/T 6342 测量。

附 录 A

(标准的附录)

压缩变形试验

A1 仪器

可以使用符合下列要求的压缩试验机,该试验机应能以 0.02mm/s 至 0.85mm/s 的

单位:毫米

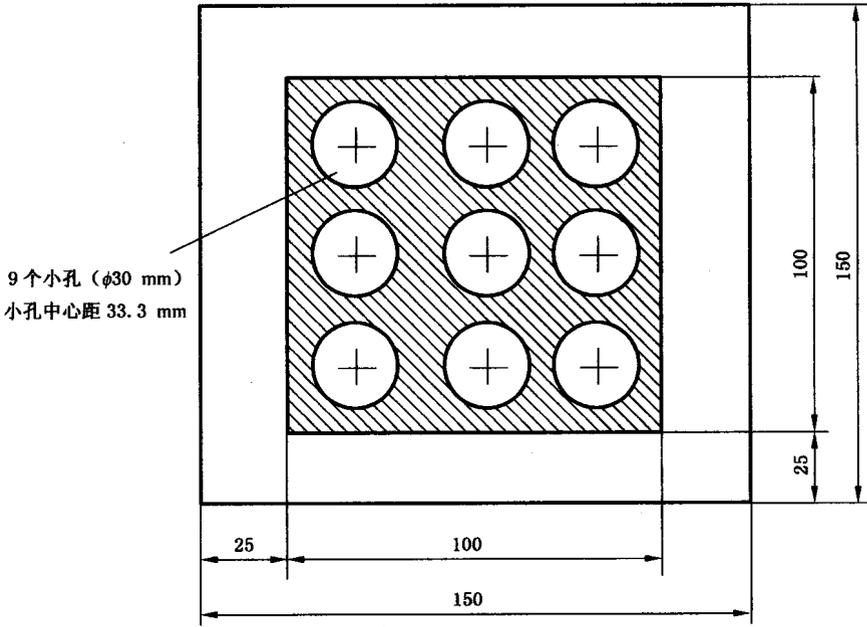


图 1 裁切标准试样的位置图

单位:毫米

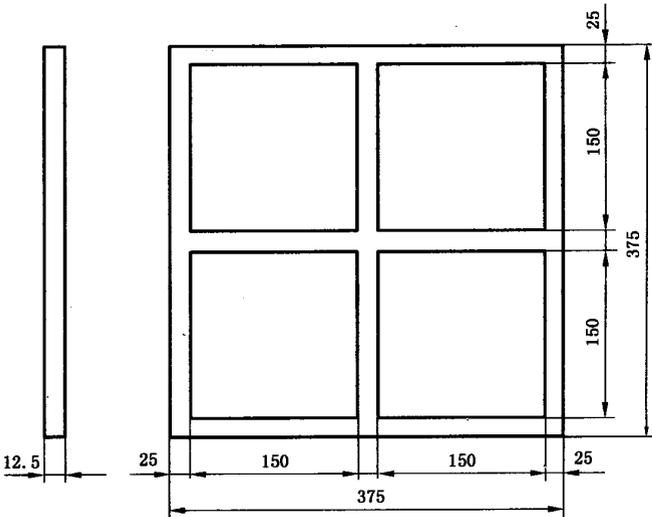


图 2 制备多孔橡胶标准试板的四个模腔

速度轻轻地压缩试片不产生冲击 机器可以是电动或手动的且应配备一个测量负荷增加而引起的变形表。按试样的压缩速率而不是按机器压缩平台移动的速率作为规定的速率,当使用刻度尺时应予以充分考虑,因为由于在不同负荷下大秤平台的移动压缩变形特

性的海绵对压缩 25% 时要求有不同的次数。试验机器的精确度应符合 GB/T 17200—1997 中的 A 级。

变形应在分度为 0.02 mm 的千分表上读取,如果机器自动压缩试样 25%,则不需要千分表。

试验机的顶板和底的直径应至少为 38mm。

A2 试样

应使用 11.1 所规定的标准试样,试样既可以从如图 1 所示的标准试板,也可从有关双方某种程度上同成品上裁取,裁切试样时,试样相对的边应是平行的。

每一片标准试样的厚度应是 $6^{+0.5}$ mm,只可以选择三个薄样品叠合在一起,以获得尽可能小地超过未割时的厚度。

注:在海绵橡胶中,用同一种胶料,6 mm 以下与 6 mm 以上的薄片膨胀会不相同,那些更薄的薄片在压缩变形和密度方面通常要高些,然而,在薄片从较厚的试样中分开的闭孔橡胶或海绵橡胶中,薄板与较薄的薄板之间几乎没什么差别。

A3 试验步骤

按照第 11 章,测量试片的直径和厚度并记录其值,在试验机平行的两块金属板之间压缩标准试片直至降到 25% 为止,然后立即记下负荷。

A4 结果表示

按式(A1)计算压缩 25% 时的抗压缩应力(B),单位为 kPa:

$$B = \frac{4F \times 10^6}{\pi d^2} \quad (\text{A1})$$

式中: F ——压缩 25% 时的压力,单位为 kN;

d ——试片直径,单位为 mm。

A5 试验报告

压缩 25% 时的抗压缩应力,作为压缩变形试验的结果,单位为 kPa,同时注明试样厚度。

附 录 B
(标准的附录)
耐热性能试验

B1 试片

用于任何老化试验的试样应是在测量老化曝露作用时使用的特殊测定的多孔橡胶法所要求的试样。

B2 试验步骤

除了试样大小适合压缩变形试验外,GB/T 3512 所述的热空气箱老化试验应用于多孔橡胶。老化表示为压缩变形值中的百分比变化,压缩变形试验应根据试片的原始厚度(老化前)进行,加速老化试验与自然老化之间没有联系。

附 录 C
(标准的附录)
耐油试验

C1 试样

应使用厚度接近 12.5 mm 的标准试样于本试验,试样在规定的石油基中(见 GB/T 1690)在 70℃时浸渍 22 h,按照第 12 章测量其直径和厚度,并计算容积的百分比变化,每一次试验取三个试样,结果取三个值的中值。

C2 试验步骤

使用 3 号石油基油,按照 GB/T 1690 步骤进行。

附 录 D
(标准的附录)
恒定变形下的压缩永久变形

D1 试样

标准试样可以用于本试验,试样可以取自有关双方在某种程度上同意的成品,也可取

自标准试样或平整片材。切割试片时,相对的边应是平行的,试片的厚度可以不同,开孔(海绵)橡胶的最小厚度应是 6mm,可以把开孔橡胶的薄样品叠合起来获得这个厚度,闭孔(海绵)橡胶的最小厚度应是 12.5mm,可以把闭孔橡胶的薄样品叠合在一起获得这个厚度。

D2 试验步骤

仪器与试验步骤应基本上与 GB/T 7759 所述的相同,测量试片厚度。

对于开孔(海绵)橡胶,应把试片压缩到原始厚度的 50% 在试验结束时释放载荷,在室温下停放 30min,并测量其厚度。对于开孔橡胶应在 $70^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行试验。

对于闭孔(海绵)橡胶,应把试片压缩到原始厚度的 50% 在试验结束时释放载荷,在室温下停放 24h,并测量其厚度。对于闭孔橡胶应在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行试验。

在两种情况下(开孔与闭孔橡胶)按第 12 章的方法测量厚度,试验时间应按规定进行,不需要镀铬的金属板,可以使用铝板或那些又干净又光滑且让试片变形时必要的负荷下而不产生变形的硬板。

D3 结果的表示

按式(D1)计算压缩永久变形(D)(%):

$$D = \frac{d_0 - d_r}{d_0 - d_s} \times 100 \quad (\text{D1})$$

式中: d_0 ——试片的原始厚度,单位为 mm;

d_r ——试片在规定的恢复期以后的厚度,单位为 mm;

d_s ——使用的隔杆厚,单位为 mm。

附 录 E

(标准的附录)

吸水性试验

E1 试样

用于本试验的试样为厚度接近 12.5 mm、面积接近 2 500 mm² 圆形试样。

E2 试验步骤

称量试样,精确至 0.01 g。在水平面以下 50mm、室温(23 ± 2)°C、在蒸馏水中浸渍试样,然后降低水上面的压力 3 min,压力为 17 kPa。释放真空,让试样在大气压下浸没 3 min。把试样移出,吸干水分,重新称量和计算质量变化的百分数。

注:吸水性试验适用于海绵橡胶(闭孔型);若海绵橡胶(开孔型)没有完整的皮层,则不适于该吸水性试验。

附录 F (标准的附录) 耐液体性试验

F1 设备

要求的设备是一个分析天平,标有皮重的称盘、滤网、标准液体 B(见 GB/T1690),过滤纸及带盖的 250 cm² 的容器。

F2 试样

试样应为(25 ± 0.5)mm × (50 ± 0.5)mm × (6×0.5)mm,且切割整齐、方形边缘的试样。

F3 试验步骤

称量试片,精确到 0.01 g。把 2 mm 孔的非腐蚀性滤网放在容器的底部,把与同样数目的滤网交替的同一材料下的试片最多 3 片放入每一个容器内,用标准液体 B(见 GB/T1690)填满容器并用容器盖密封好,在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 温度下放置 7d,一次从试验液体中取出一片试片。把试片放在一张过滤纸上面并立即把另一张过滤纸放在试片上而不使试片受到挤压。在未挤压时轻轻地吸干,然后移走上面的过滤纸,并把下面的过滤纸上的试片滑入一个有皮重的称盘里,测定试片的质量,精确到 0.01 g。

F4 结果的表示

计算每一片试片的质量百分比变化再取中值。

附录 G
(标准的附录)

耐低温试验

G1 仪器

仪器应包括直径至少为 38mm 的两个平行板,其中一个可移动的而另一个则是固定的,一个施加负荷的工具和一个能精确测量两个平行板之间距离的工具。

G2 试片

标准试片可以用于此试验,测得的厚度在试验报告中予以说明,最小的厚度应是 6.0 mm,叠合的试片不符合要求,试片在试验前在干燥机里干燥 16 h。

G3 试验步骤

在标准温度(见 GB/T 2941)下首选测量每一片试片的压缩变形,然后记录获得 25% 变形时的应力,单位为 kPa。把试片放在规定了温度的一个冷箱内 5 h,在停放期最后,当试片仍在冷箱内时,尽快施加前面已测定到的负荷并在 30s 内记下变形。

G4 结果表示

按式(G1)计算形变的变化百分数 C :

$$C = \frac{D - E}{D} \times 100 \quad (G1)$$

式中: D ——在标准温度时的变形;

E ——在试验温度时的变形。

橡胶球胆

HG 2010—91

1 主题内容与适用范围

本标准规定了橡胶球胆(以下简称球胆)的规格、技术要求、试验方法、验收规则等。
本标准适用于由丁基橡胶、天然橡胶等制成的皮制球、橡胶球等球类的充气内胆。

2 引用标准

GB 527 硫化橡胶物理试验的一般要求

GB 528 硫化橡胶拉伸性能的测定

GB/T 2941 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间

GB 3512 橡胶热空气老化试验方法

HG 4—859 硫化橡胶定伸永久变形的测定方法(模数测定器法)

3 规格

球胆的规格应符合表 1 的规定。

表 1

型 号	外 径		质 量	
	mm		g	
	基本尺寸	极限偏差	公 称 值	允许偏差
3 号	144		65	
4 号 163		75		
5 号	185	± 2	90	+ 5
6 号	195		120	
7 号	203		125	

注 特殊规定由供需双方商定。

4 技术要求

4.1 球胆的物理机械性能应符合表 2 的规定。

表 2

性能项目		指标			
		一等品	合格品		
拉伸强度	天然橡胶,MPa	≥	14	12	
	掺用丁基橡胶在 50% 以下,MPa	≥	10		
	掺用丁基橡胶在 50% 以上,MPa	≥	7		
扯断伸长率	天然橡胶,%	≥	550		
	掺用丁基橡胶,%	≥	250		
热空气老化	70 ± 1℃ × 96h	拉伸强度变化率,%	≤	- 20	
		扯断伸长率变化率,%	≤		—
	70 ± 1℃ × 72h	拉伸强度变化率,%	≤	—	- 20
		扯断伸长率变化率,%	≤		
200%定伸永久变形,%		≤	1		

注:表中数值前的“—”表示指标降低,不是数学中的负号。

4.2 球胆不允许漏气。

4.3 球胆的表面质量应符合表 3 的规定。

表 3

等级	一等品	合格品
缺陷名称		
圆周差	按规定充气后,任意量取三个周长,差值小于 2%	按充气规定充气后,任意量取三个周长,差值小于 3%
杂质	不允许	面积小于 1mm ² ,去掉后胆厚不低于胆身厚度的 2/3 (以目测为度),每只球胆不能超过 5 处
气泡 不允许	面积小于 1mm ² ,深度不超过胆身厚度的 1/3,每只球胆不能超过 4 处	
粘合裂缝	按充气规定充气后,光验粘合牢固、裂口处透光度与球体无差别,累计长度不超过球胆周长的 1/4	开缝处透光稍有差别,累计长度不超过球胆周长的 1/3
薄厚不均	光验透光度稍有差别,但不影响圆周差	光验有明显差别,但不超过圆周规定
气嘴开裂	不允许	

注:表中的充气规定是指将球胆充气至其基本尺寸的 120%。

5 试验方法

5.1 球胆的表面质量,用目测方法将球胆充气后在距 100W 灯光约 20cm 处检验。

5.2 球胆的周长用软尺测量。外径用模具内径测量值表示。模具内径用精度为 0.02mm 的长尺或长钳测量。

5.3 球胆的质量用感量 1g 的天平称量。

5.4 漏气试验：

在室温下用真空泵将胆内空气抽净,插入球胆内嘴,停放 16h 以上后,逐个检验胆内是否进入空气。

5.5 球胆的物理机械性能：

5.5.1 物理机械性能试验方法的一般要求按 GB 527 的规定执行。

5.5.2 试样的环境调节和试验的标准温度、湿度及时间按 GB 2941 的规定执行，

5.5.3 拉伸强度、扯断伸长率按 GB 528 的规定执行。测试采用 1 型裁刀,垂直压延方向裁取试片,裁片时应避开接缝处。

5.5.4 热空气老化试验按 GB 3512 的规定执行。试片规定同 5.5.3。

5.5.5 定伸永久变形按 HG 4—859 的规定执行。其中,定伸 $200 \pm 10\%$,试样在拉伸状态下保持 15min,取下试样后恢复 5min。

6 验收规则

6.1 球胆应由制造厂的质量检验部门验收。制造厂应保证出厂的产品符合本标准的各项技术要求,每批出厂产品应有检验合格标志。

6.2 球胆出厂前应 100%按本标准中 5.1 条、5.4 条的规定进行检验。

6.3 球胆的其他项目检验每月不少于 2 次,老化性能检验每月不少于 1 次,每次抽取不少于 5 只样品,按本标准中 5.2 条、5.3 条、5.5 条的规定进行。试验结果如有一项指标不符合本标准要求时,再另取双倍试样进行不合格项目复试,如仍不符合要求,则该批产品为不合格品。

6.4 计货方验收时以 10 000 只为一批(超过 10 000 只为另一批),每批抽验不少于 1%进行表面质量、规格及漏气检验,如不合格品超过抽验数量的 5%时,再取双倍试样复

试,如仍不能合格者,此批产品为不合格品。其他项目如需检验时,每次抽取不少于5只样品,其判定规则按6.3条的规定执行。

7 标志、包装、运输及贮存

7.1 每只产品应标有生产日期、产品等级。产品包装上应标志有:制造厂名、产品名称、商标、规格、制造日期或生产批号、检验员代号等。

7.2 球胆包装应按供需双方协议办理。

7.3 球胆在运输中应避免阳光直射、雨雪浸淋、保持清洁;禁止与酸、碱、油类、有机溶剂等影响橡胶球胆的物质接触,并距热源1.5m以外。

7.4 球胆应贮存在干燥、通风的仓库内,温度保持在 $0 \sim 35^{\circ}\text{C}$,相对湿度不大于85%,并置于距地面0.2m以上处。

7.5 按上述条件贮存,生产厂保证产品自生产日期起一年内产品质量符合本标准的规定。

橡胶热水袋

HG 2011—91

1 主题内容与适用范围

本标准规定了橡胶热水袋(以下简称热水袋)的结构、技术要求、试验方法、验收规则及使用说明等。

本标准适用于由天然橡胶、合成橡胶等无毒无刺激性材料制成的热水袋。其主要用于医疗保健及一般生活取暖。

2 引用标准

GB 527 硫化橡胶物理试验的一般要求

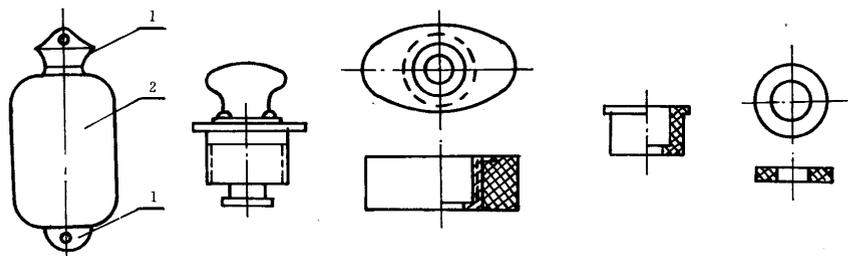
GB 528 硫化橡胶拉伸性能的测定

6B/T 2941 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间

GB 3512 橡胶热空气老化试验方法

3 结构及规格尺寸

3.1 热水袋由袋体和封口部分(含塞座、螺纹盖、螺纹口、垫圈)构成。袋体、塞座、垫圈由橡胶及其他高分子材料制成,螺纹盖和螺纹口由不锈钢和非金属材料制成。结构图如下:



1—袋体头尾部;

螺纹盖

胶塞

螺纹口

垫圈

2—袋身

注:袋体形状可根据供需双方协议而定。

3.2 热水袋的规格应符合表 1 的规定。封口部分参见附录 A。

表 1

型 号	容 量 mL	袋身最小厚度 mm
1 号	2 000 ± 100	1.0
2 号	1 700 ± 100	1.0
3 号	1 000 ± 100	0.9
4 号	500 ± 100	0.7

4 技术要求

4.1 热水袋的物理机械性能应符合表 2 的规定。

表 2

性 能 项 目			指 标			
			优等品	一等品	合格品	
拉伸强度 ,MPa			≥	14		
扯断伸长率 ,%			≥	500		
热空气老化	70 ± 1℃ × 166 ± 2h	拉伸强度变化率 ,%	≤	- 25	—	
		扯断伸长率变化率 ,%	≤	- 25	—	
	70 ± 1℃ × 72h	拉伸强度变化率 ,%	≤	—	- 20	- 25
		扯断伸长率变化率 ,%	≤	—	- 20	- 25
热水老化	100 ± 1℃ × 166 ± 2h	拉伸强度变化率 ,%	≤	- 50	—	
		扯断伸长率变化率 ,%	≤	- 50	—	
	100 + 1℃ × 72h	拉伸强度变化率 ,%	≤	—	- 40	- 50
		扯断伸长率变化率 ,%	≤	—	- 40	- 50

注 :表中的“—”表示指标降低,不是数学中的负号。

4.1.1 带花纹的样品试片需要打磨,其拉伸强度、扯断伸长率的数值达到表 3 规定的 80%,即认为符合本标准规定。

4.1.2 注射工艺的产品其拉伸强度应不低于 10MPa。

4.2 热水袋应由无颜色污染的材料制成。

4.3 热水袋在规定的条件下应不漏水。

4.4 热水袋的表面质量应符合表 3 的规定。优等品按一等品的规定执行。

表 3

缺陷名称 \ 等级	一 等 品	合 格 品
缺胶	袋身不允许缺胶,袋体头尾部缺胶不大于 2.5mm^2 的允许存在一处;深花纹水袋花纹允许有缺胶,其深度不能超过该处总厚的 $1/3$,累计长度总和不超过 10mm	头尾部缺胶不大于 4mm^2 的允许存在两处;深花纹水袋花纹允许有缺胶,其深度不超过该处总厚的 $1/2$,累计长度总和不超过 25mm
杂质	袋身不允许有杂质;头尾部允许有直径在 1mm 以内的杂质不超过两处	袋身上直径在 0.5mm 以下,去掉后符合厚度要求的允许存在两处
气泡	袋身气泡不允许存在,头尾部气泡直径在 1mm 以内不穿破的,允许存在两处	袋身气泡不允许存在,头尾部气泡直径在 1.5mm 以内的允许存在三处
伤痕	袋体不允许存在因硬物碰伤的伤痕	袋体因硬物碰伤的伤痕严重者不允许存在
颜色	袋身颜色均匀一致	允许存在不显著色差
水痕斑纹	不允许存在	轻微者允许存在
花纹不清	袋身模型花纹模糊不清者不允许存在	轻微者允许存在
污渍	袋身表面基本清洁,但允许有不显著的污渍存在	污渍总和每面不超过 250mm^2

5 试验方法

5.1 热水袋的表面质量用目测方法及量具进行检验。

5.2 热水袋的厚度用精度为 0.01mm 的厚度计、卡尺等量具测量。仲裁检验时,用大型工具显微镜或读数显微镜测量;沿水袋的周边切开,分为两片,找出最薄处,然后在最薄处切开,并制成 $25\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的试片,将试片附在一个支架上,在大型工具显微镜或读数显微镜下观测其厚度。沿最薄点的 25mm 范围内记录其最小厚度值。

5.3 热水袋的容量测定是将 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水从袋体颈部注入至塞座底边,再用量筒测量水的体积。

5.4 热水袋的物理机械性能

5.4.1 物理机械性能试验方法的一般要求按 GB 527 的规定执行。

5.4.2 试样的停放和试验的标准温度、湿度及时间按 GB 2941 的规定执行。

5.4.3 拉伸强度、拉断伸长率按 GB 528 的规定执行。测试使用 1 型裁刀。

沿水袋的周边切开,分为两片,顺压延方向裁取试片。

5.4.4 热空气老化试验按 GB 3512 的规定执行。

5.4.5 热水老化试验是将试样呈自由状态悬挂在 $100 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温水槽内加热至规定时间。其测试及计算方法同 GB 3512 的规定。

5.5 漏水试验

5.5.1 将热水袋充压缩空气至袋身平放高度的八倍,检查是否漏气。

5.5.2 将热水袋充 90°C 水至额定容量的 $2/3$,排出空气后加盖,夹在两块木板之间,施以 20kg 的载荷至 10min 时,立即检查有无漏水现象。

5.6 污染试验

在热水袋中充 90°C 水,加盖后放置 5min,用脱脂棉轻轻擦拭,观察有无污染。

6 验收规则

6.1 热水袋应由制造厂的质量检验部门分批进行验收,制造厂应保证出厂的产品符合本标准的各项技术要求,并附有产品合格证。

6.2 热水袋出厂前应百分之百按本标准中 5.1 条和 5.5.1 条的规定进行检验。

6.3 热水袋的其他项目检验每月不应少于 2 次,老化性能检验每月不少于 1 次,每次抽取不少于 3 只样品,按本标准中 5.2 条、5.3 条、5.4 条、5.5.2 条及 5.6 条的规定进行。检验结果如有一项指标不符合本标准的要求时,再另取双倍试样进行不合格项目复试,如仍不符合标准要求,则该批产品为不合格品。

6.4 订货方验收时以 10 000 只为一批,每批抽取不少于 1% 进行表面质量、规格及漏水检验。如不合格品超过抽验数量的 5% 时,再取双倍试样复查,如仍不能合格则此批产品为不合格品。其他项目如需检验时,每次抽取不少于 3 只样品。其判定规则按 6.3 条的规定执行。

7 标志、包装、运输与贮存

7.1 每只产品包装上应有下列标志:产品名称、规格、生产批号或日期、生产厂家、商

标、使用注意事项、检验员代号等。外包装上的标志按订货方要求标志之。

7.2 热水袋的包装应按供需双方协议办理。

7.3 热水袋在运输中应以有盖车厢装载,避免阳光照射、雨雪浸淋。装卸勿用铁钩等利器,以免损伤袋体。

7.4 热水袋应贮存在温度保持 $0 \sim 37^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不大于 85% 的仓库内,并置于距地面及墙壁 20cm 以上的木架上。

7.5 热水袋存放时不得接触酸、碱、油脂等有损橡胶的物质,并距热源 1.5m 以外。

7.6 按上述贮存条件,生产厂保证产品自生产日期起一年的贮存期内,产品质量符合本标准的规定。

8 使用说明

8.1 使用的水应以 90°C 左右为宜,充水量勿超过热水袋额定容量的 $2/3$,并不得接触酸、碱、油脂类物质。

8.2 灌水后排出空气,旋紧螺纹盖,用手挤压袋体,检查有无漏水现象。

8.3 使用和贮存时应避免重压和利器刺扎。

8.4 贮存热水袋应平放在阴凉干燥之处。

8.5 使用时,热水袋应远离婴幼儿放置。

8.6 在上述保管使用条件下,自生产日期起一年内如有袋口漏水,免费修理。

附 录 A

金属材料封口部分的规格尺寸

(参考件)

mm

部件名称	外圆直径	内圆直径	厚度	其他
垫圈	20.5 ± 0.5	9 ± 0.2	2.4 ± 0.2	螺丝 25.4mm
螺纹盖	螺纹 23 ± 0.2			8 牙
螺纹口	配螺纹盖			

胶 辊 第三部分 织物预缩橡胶毯

HG/T 2013—2001

1 范围

本标准规定了织物预缩橡胶毯(以下简称预缩毯)的产品分类、要求、试验方法、检验规则及包装、标志、贮存、运输等。

本标准适用于纺织印染等行业织物预缩处理使用的预缩毯。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所有版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 531—1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法(idt ISO 7619 :1986)

GB/T 1681—1991 硫化橡胶回弹性的测定

GB/T 2941—1991 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间(eqv ISO 471 : 1983)

GB/T 3512—1983(1989) 橡胶热空气老化试验方法(neq ISO 188 :1976)

GB/T 13934—1992 硫化橡胶屈挠龟裂的测定

3 产品分类

3.1 产品分类

预缩毯按厚度分为以下两类:

A类 普通预缩毯,厚度为 25 ~ 40mm ;B类 增厚预缩毯,厚度为 > 40 ~ 70 mm。

3.2 产品标记

3.2.1 标记方法

产品应按下列顺序标记:类型、硬度、厚度。

3.2.2 标记示例

硬度为 40 度、厚度为 25 mm 的普通预缩毯标记为 :A - 40 - 25 mm。

4 要求

4.1 预缩毯的规格尺寸及公差

预缩毯的规格尺寸及公差按表 1 规定。

表 1 预缩毯的规格尺寸及公差 mm

产品名称	内直径		厚度		宽度	
	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差
普通预缩毯	877	0	25 ~ 30	± 2	1 100 ~ 1 300	± 10
	927	- 20	> 30 ~ 40		1 200 ~ 1 400	
增厚预缩毯	1 080	0	> 40 ~ 50	± 3	1 400 ~ 1 800	± 20
	1 260	- 20	> 50 ~ 70		1 600 ~ 2 000	

注 :产品规格尺寸具体要求由供需双方商定。

4.2 预缩毯用胶料的物理性能

预缩毯用胶料的物理性能应符合表 2 的规定。

表 2 胶料的物理性能

项 目		指 标
硬度(邵尔 A 型)度		4013
拉伸强度 /MPa	≥	18
扯断伸长率 ,%	≥	600
回弹性 ,%	≥	65
曲挠龟裂 /万次	≥	40 ,不龟裂
热空气老化 (100℃ ,24 h)	拉伸强度变化率 ,%	- 5 ~ 10
	扯断伸长率变化率 ,%	- 10 ~ 15

4.3 预缩毯外观质量

预缩毯表面应平整光洁 ,不允许有脱层、机械损伤及肉眼可见的杂质和气泡。

5 试验方法

5.1 预缩毯外观质量以目测检查。

5.2 预缩毯规格尺寸用卷尺、钢板尺或相应的量具进行测量。

注:内直径 = $\frac{\text{外周长}}{\pi} (2 \times \text{厚度})$

5.3 橡胶试样的试验条件按 GB/T 2941 的规定执行。

5.4 硬度的测定按 GB/T 531 的规定进行。

5.5 拉伸强度、扯断伸长率的测定按 GB/T 528 的规定进行。

5.6 回弹性的测定按 GB/T 1681 的规定进行。

5.7 热空气老化试验按 GB/T 3512 的规定进行。

5.8 屈挠龟裂的测定按 GB/T 13934 的规定进行,采用带有模压沟槽的半圆形断面的长条试样。

6 验收规则

6.1 组批与取样

以每条预缩毯所用胶料为一批,每批抽取足够试样进行物理机械性能试验。

6.2 检验分类

6.2.1 出厂检验

检验项目为规格尺寸、表面质量及表 2 所列全部物理性能。

规格尺寸、表面质量、硬度应逐条进行检验。

预缩毯用胶料的物理性能按批进行检验。

6.2.2 型式检验

6.2.2.1 预缩毯应在下列情况之一时进行型式检验。

- a. 新产品的试制定型鉴定。
- b. 生产的结构、设计、工艺、材料、生产设备、管理等方面有重大改变。
- c. 转产、转厂、长期停产(超过 6 个月)后复产。
- d. 合同规定。
- e. 出厂检验结果与上次型式试验有较大差异。

f. 仲裁检验或国家质量监督检验机构提出进行该项试验的要求。

6.2.2.2 检验项目为本标准第4章所列全部要求。

6.3 判定规则

规格尺寸、表面质量、硬度如有一项不合格,则该条预缩毯为不合格品。

其他性能如有一项不符合要求,则应另取双倍试样进行该项复试。复试结果如仍不符合要求,则该批产品为不合格品。

7 包装、标志、贮存、运输

7.1 每条预缩毯用不透光的纸或塑料薄膜包装。如用其他包装材料需由供需双方商定。

7.2 每一包装应有产品合格证,内容包括产品名称、产品标记、商标、制造厂名、厂址、生产日期及执行标准号等。

7.3 包好的每条预缩毯用木箱或铁箱包装并应注明下列标志:

发往单位、制造单位、产品名称、产品规格、制造日期。

本埠运输时,可根据具体情况决定。

7.4 运往 -10°C 以下严寒地区的预缩毯必须采取适当的保温措施。

7.5 预缩毯应贮存在室温为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 $50\%\sim 80\%$ 的库房中。

7.6 预缩毯在运输和贮存中,应避免阳光直射、雨雪浸淋,禁止与酸、碱、油类等影响橡胶质量的物质接触。应远离热源 3 m 以外。

7.7 预缩毯贮存时,应由包装箱中取出,直立码放。

7.8 在满足上述条件下,产品自制造之日起九个月内其性能应符合本标准要求。

7.9 预缩毯的使用与保养按附录A规定。

附 录 A

(提示的附录)

织物预缩橡胶毯使用与保养

A1 预缩毯安装后,在使用前需开空车预热 5 min 。

A2 加热辊蒸汽表压不宜过高,一般 $0.25\sim 0.40\text{ MPa}$ 为宜。

A3 预缩毯使用中表面产生轻微裂纹时,应立即磨光后再使用。修整后必须注意规格精确,避免受压不匀。

A4 在使用过程中,不宜将预缩毯受压过大,使用完毕后,应减压放松并冷却至室温,承压辊离开预缩毯。

A5 预缩毯使用时,必须有内外喷淋冷却装置,使预缩毯内、外表面温度控制在使用范围内,以延长其使用寿命。

A6 每次开车运转时,应逐渐均匀加压,机械停止不运转时,预缩毯不得承受机械压力及张力。

橡胶海绵地毯衬垫

HG/T 2015—91

1 主题内容与适用范围

本标准规定了橡胶海绵地毯衬垫(以下简称衬垫)的结构、规格尺寸、技术要求、检验方法等。

本标准适用于橡胶制成的地毯海绵衬垫。

2 引用标准

GB 527 硫化橡胶物理试验的一般要求

GB 528 硫化橡胶拉伸性能的测定

GB 6669 软质泡沫聚合材料压缩永久变形的测定

3 结构、分类与规格尺寸

3.1 结构

衬垫的结构形式很多,主要有平板型和非平板型。

3.2 分类

按衬垫性能可分为 A 类和 B 类。

A 类:用于家庭的卧室、居室、客厅等。

B 类:用于公共场合,如会议厅、宾馆走廊等。

3.3 规格尺寸

衬垫的具体规格尺寸应由供需双方协议规定。厚度应大于 3mm(非平板型衬垫厚度包括花纹高度)。宽度偏差不超过 $\pm 20\text{mm}$ 。

4 技术要求

4.1 衬垫的物理机械性能

4.1.1 A类应符合表1的规定。

表 1

性能项目		指 标	
		一 等 品	合 格 品
每平方米衬垫质量 ,kg/m ²	≥	1.3	1.3
密度 ,kg/m ³	≥	270	270
压缩应力 ,kPa	≥	21	21
压缩永久变形 ,%	≤	15	20
热空气老化	135 ± 2℃ × 24h	弯曲后不折断	—
	100 ± 1℃ × 24h	—	弯曲后不折断
拉伸强度 ,MPa	≥	5.5 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻²

4.1.2 B类应符合表2的规定。

表 2

性 能 项 目		指 标	
		一 等 品	合 格 品
每平方米衬垫质量 ,kg/m ²	≥	1.6	1.6
密度 ,kg/m ³	≥	320	320
压缩应力 ,kPa	≥	31	31
压缩永久变形 ,%	≤	15	20
热空气老化	135 ± 2℃ × 24h	弯曲后不折断	—
	100 ± 1℃ × 24h	—	弯曲后不折断
拉伸强度 ,MPa	≥	5.5 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻²

4.1.3 非平板型衬垫不做密度检验。

4.2 各等级衬垫的表面质量

表面质量应符合表3的规定。

表 3

缺陷名称	标准
欠硫	不允许
扁泡	每处面积不大于 100cm ² , 每 3m ² 允许有两处
接头	对接平整, 不允许脱层开缝
边缘不齐	每 5m 长度内, 每侧不得偏离边缘基准线 $\pm 1\text{cm}$

4.3 衬垫的颜色和结构

衬垫的颜色、结构由供需双方商定。

5 试验方法

5.1 衬垫的表面质量用目测和量具进行检验。

5.2 衬垫的取样及制备方法：

5.2.1 从提交检查批中随机抽取一卷样品。

5.2.2 从样品端部选取质量均匀的部分裁取宽度为 200mm(或根据需要裁取更宽)的长条,其长度为该卷样品的幅宽。

5.2.3 在距幅宽(即垂直压延)方向的两侧边缘各 150mm 处画线,去掉线外部分。在这两条线内将该部分三等分。

5.2.4 分别从上述三个区域中各裁取两个 100mm × 100mm 的试片,或根据需要裁取适当规格的正方形试片。

5.2.5 从剩余的试样上裁取三个 50mm × 100mm 的试片。

5.3 衬垫的规格尺寸：

5.3.1 宽度、长度用卷尺测量,精度为 1mm。

5.3.2 厚度的测量是将六个 100mm × 100mm 的试样分别测定,精确到 0.02mm。在一个具有 650mm² 的圆形压力底座上加 1.5kPa 的压力,作用力要缓慢施加,不冲击试样,然后立即读数,并计算这六个读数的平均值。

5.4 衬垫的物理机械性能：

5.4.1 每平方米衬垫质量：

用天平分别称量六个 100mm × 100mm 的衬垫试样,并记录其质量。精确到 0.01g,计算六个试样的质量平均值,用千克表示,再除以单个试样的面积即 0.01m²,得到每平方米衬垫质量,以千克每平方米(kg/m²)为单位。

5.4.2 密度:

分别称量六个 100mm × 100mm 的平板型衬垫试样,精确到 0.01g。逐个测量衬垫的厚度,精确到 0.02mm。用式(1)计算每个试样的密度,取六个数据的平均值。

$$\rho = 100 \frac{m}{t} \quad (1)$$

式中: ρ ——密度,kg/m³;

m ——质量,g;

t ——厚度,mm。

5.4.3 压缩应力:

用海绵硬度试验机进行试验。

将每个 100mm × 100mm 的衬垫试样切成四个 50mm × 50mm 或仪器所规定的试料。将足够的试料叠放成近似 25mm 厚的两沓,切去余边。将叠层试样放在试验机的一个比试样表面积更大的压力底座上,施加 1.5kPa 的压力,测量叠层试样的总厚度。压缩叠层试样至原厚度的 75 ± 1%,立即记录将叠层试样压缩至此厚度所需的压力。按下述式(2)计算压缩应力。记录两个试验结果的平均值。

$$C_R = \frac{A}{B} - D \quad (2)$$

式中: C_R ——压缩应力,kPa;

A ——压力,kN;

B ——面积,m²;

D ——1.5kPa 的压力。

5.4.4 压缩永久变形:

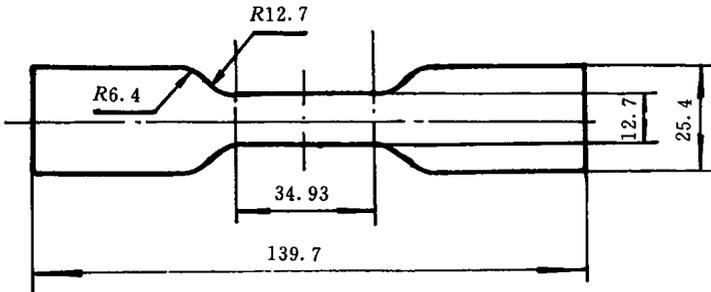
压缩试样厚度的 50 ± 1%,不采用玻璃片隔层,试样按上、下面相接依次叠放,恢复时间为 4 ~ 6h,其他测试条件按 GB 6669 的规定执行。测试采用方法 A。

5.4.5 热空气老化:

将三个 50mm × 100mm 的衬垫试样(非平板型衬垫采用半成品胶料制成的厚度为 24mm 的胶片制成试样)在规定温度的循环空气老化箱中放置 24h。取出后,待试样冷却到室温,弯曲 180°至试样两头相接触。检查弯曲处,允许有明显的裂纹,但不允许断裂。

5.4.6 拉伸强度：

将用半成品胶料制成的试样裁成哑铃形,其规格尺寸如图所示。试样厚度为 $12.5 \pm 1.5\text{mm}$ 。试验条件及方法按 GB 528 的规定执行。



6 验收规则

6.1 衬垫应由生产厂的质量检验部门验收。生产厂应保证出厂的产品符合本标准的各项技术要求。

6.2 衬垫以 30000m 为一批,不足 30000m 的以 15 天的产量为一批。

6.3 衬垫出厂前应按本标准规定,百分之百进行宽度、长度和表面质量检查。

6.4 衬垫的厚度、每平方米衬垫质量、密度、压缩应力、压缩永久变形、热空气老化、拉伸强度等应按批抽验。试验结果如有一项不合格,应取双倍试样复试该项目,复试仍不合格,则该批产品为不合格品。

7 标志、包装、运输与贮存

7.1 每卷包装袋上应标有产品名称、生产厂名、商标、数量、生产日期等内容,并应附有质量合格证(包括产品名称、数量、生产日期、检查员工号等)。

7.2 衬垫的包装应按供需双方协议办理。

7.3 衬垫在运输中应避免风、雨、雪的侵蚀及日晒;装卸时严禁使用铁钩,以防损伤包装袋及产品。

7.4 贮存：

7.4.1 衬垫应贮存在通风良好的仓库内,仓库温度保持在 $-15 \sim +35^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不大于85%。

7.4.2 衬垫不能与酸、碱、油类及其他有害于橡胶的物质接触,避免产品污染变质。

7.4.3 衬垫不能重压,垛高不能超过1.5m,置放时高于地面20mm以上,距热源1.5m以外,避免阳光直射,每两个月倒垛一次。

7.4.4 衬垫自出厂之日起,在不超过半年的贮存期内,其物理机械性能应符合本标准的规定。

胶 辊 第一部分 :印刷胶辊

HG/T 2287—2001

1 范围

本标准规定了印刷胶辊(以下简称胶辊)的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存等。

本标准适用于凸板、平板等印刷机械用胶辊。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 531—1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法(idt ISO 7619 :1986)

GB/T 1681—1991 硫化橡胶回弹性的测定(eqv ISO 4662 :1986)

GB/T 1690—1992 硫化橡胶耐液体试验方法(neq ISO 1817 :1985)

GB/T 1788—1979 2号喷气燃料

HG/T 3077—1999 橡胶、塑料辊 硬度要求(idt ISO 6123—1 :1988)

HG/T 3078—2001 橡胶、塑料辊 表面特性(idt ISO 6123—2 :1988)

HG/T 3079—1999 橡胶、塑料辊 尺寸公差(idt ISO 6123—3 :1985)

3 产品标记

3.1 标记方法

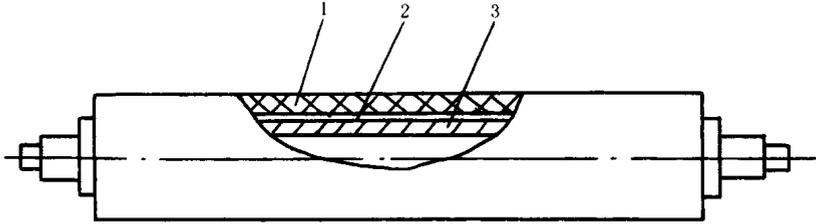
产品按下列顺序标记:产品名称、规格(直径×长度)、硬度。

3.2 标记示例

直径为 60mm ,长度为 400 mm ,硬度 23 度的印刷胶辊 ,其标记为 :印刷胶辊 60mm × 400mm - 23A。

4 产品结构

印刷胶辊由包覆橡胶层、金属芯、粘合层构成(如图 1)。



1—包覆橡胶层;2—粘合层;3—金属芯。

图 1 结构示意图

5 要求

5.1 胶辊的硬度公差及同根硬度差

胶辊的硬度公差及同根硬度差应符合表 1 规定。

表 1 胶辊硬度公差及同根硬度差 邵尔 A 度

硬 度	硬度公差			同根硬度差		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
20~40	±1	±2	±3	≤2	≤3	≤3

5.2 胶辊尺寸公差

胶辊尺寸公差应符合表 2、表 3 的规定。

表 2 中圆跳动、直径公差 :优等品对应于 HG/T 3079 的 P 级 ;一等品对应于 HG/T 3079 的 H 级 ;合格品对应于 HG/T 3079 的 Q 级。

表 3 中包覆胶长度公差 :优等品对应于 HG/T 3079 的 XP 级 ;一等品对应于 HG/T 3079 的 Q 级 ;合格品对应于 HG/T 3079 的 N 级。

注 :若尺寸公差要求高于表 2、表 3 规定范围 ,由供需双方商定。

表 2

胶辊圆跳动、直径公差

mm

直 径	直径公差			圆跳动公差		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
40 以下	± 0.10	± 0.15	± 0.30	0.02	0.04	0.08
40 ~ 60	± 0.15	± 0.20	± 0.30	0.03	0.06	0.10
> 60 ~ 100	± 0.15	± 0.25	± 0.40	0.04	0.08	0.13
> 100 ~ 160	± 0.20	± 0.30	± 0.50	0.05	0.10	0.17
> 160 ~ 250	± 0.25	± 0.40	± 0.60	0.06	0.12	0.20
> 250 以上	± 0.30	± 0.50	± 0.80	—	—	—

表 3

胶辊包覆胶长度公差

mm

包覆胶长度	包覆胶长度公差		
	优等品	一等品	合格品
< 250	± 0.20	± 0.50	± 1.00
> 250 ~ 400	± 0.20	± 0.80	± 1.50
> 400 ~ 600	± 0.20	± 1.00	± 2.00
> 600 ~ 1 000	± 0.20	± 1.00	± 2.50
> 1 000 ~ 1 600	± 0.20	± 1.50	± 3.00
1 600	± 0.20	± 1.80	± 3.50

5.3 胶辊用金属芯技术条件

胶辊用金属芯的技术条件见附录 A。

5.4 胶辊用胶料的物理性能

胶辊用胶料的物理性能应符合表 4 的规定。

表 4

胶料物理性能

项 目	指 标								
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
硬度(邵尔 A)度	20 ~ 25			> 25 ~ 35			> 35 ~ 40		
拉伸强度/MPa ≥	2.5	1.5	1.0	3.5	2.0	1.5	4.5	2.5	2.0
扯断伸长率/% ≥	500	450	400	450	400	350	400	350	300

项 目		指 标								
		优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
扯断永久变形 /% ≤		16	18	20	14	16	18	12	14	16
回弹性/% ≥		35	30	25	35	30	25	35	30	25
耐油质 量变化 率/%	2号喷气燃料 (室温×24 h)	+3~ -6	+3~ -8	+3~ -12	+5~ -6	+5~ -7	+5~ -8	+6~ -5	+7~ -6	+7~ -6
	亚麻仁油 (室温×24 h)	+2~ -6	+2~ -10	+2~ -12	+4~ -6	+4~ -8	+4~ -10	+2~ -5	+4~ -7	+4~ -8

5.5 胶辊表面质量

5.5.1 胶辊表面加工为细磨级,按 HG/T 3078 中 4.2.2 的规定。

细磨级的表面粗糙度应满足以下要求:轮廓算术平均偏差 $R_d \leq 6.3 \mu\text{m}$;微观不平度十点高度 $R_z \leq 40 \mu\text{m}$ 。

5.5.2 胶辊表面缺陷等级范围按表 5 规定(表中数字含义见 HG/T 3078 中 3.2 的规定)。

表 5 胶辊表面缺陷等级范围

缺陷名称	缺陷部位	允许缺陷范围		
		优等品	一等品	合格品
杂 质	离辊端 10 mm 表面内	0.3/1	0.5/2	
	中部表面	0.1/0.3	0.3/1	
砂 眼	离辊端 10mm 表面内	示允许有	0.3/1	0.5/2
	中部表面	不允许有		0.3/1
气 泡	离辊端 10 mm 表面内	0.3/1	0.5/2	
	中部表面	不允许有		
机械损伤	所有表面	不允许有		

注:如果表面质量缺陷超过表 5 规定范围,但尚有使用价值者,则应由供需双方协商解决。

5.6 胶辊的包覆橡胶层与金属芯之间的质量要求

胶辊的包覆橡胶层与金属芯之间不应有脱层和裂口现象。

6 试验方法

6.1 硫化胶料拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形的测定

硫化胶料拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形的测定按 GB/T 528 的规定进行。试样用 I 型裁刀裁取。

6.2 硫化胶料回弹性的测定

硫化胶料回弹性的测定按 GB/T 1681 的规定进行。

6.3 硫化胶料耐油质量变化率的测定

硫化胶料耐油质量变化率的测定按 GB/T 1690 的规定进行。

a. 2 号喷气燃料油(2 号煤油)应符合 GB 1788 的规定。

b. 亚麻仁油技术条件见附录 B。

6.4 硫化胶料硬度的测定

硫化胶料硬度的测定按 GB/T 531 的规定进行。

6.5 胶辊硬度测定

胶辊硬度的测定按 HG/T 3077 的规定进行。

6.6 胶辊尺寸公差的测量

胶辊尺寸公差的测量按 HG/T 3079 的规定进行。

6.6.1 胶辊的直径用千分尺、游标卡尺测量。

6.6.2 胶辊的长度用钢板尺测量。

6.6.3 圆跳动用胶辊跳动检查仪器或千分表测量 ,测量方法见附录 D。

6.7 胶辊包覆橡胶层与金属结合程度的检查

胶辊包覆橡胶层与金属结合程度用木锤敲击进行检查。

6.8 胶辊的表面质量

胶辊的表面质量用目测方法进行检验 ,缺陷用游标卡尺、钢板尺测量 ;或用表面粗糙度仪测定胶辊表面粗糙度的 R_a 和 R_z 值。

7 检验规则

7.1 出厂检验

7.1.1 胶辊的硬度要求、尺寸公差、圆跳动,包覆橡胶层与金属结合程度表面质量应逐根按本标准 6.5、6.6、6.7、6.8 规定进行出厂检验。各项指标应符合 5.1、5.2、5.5、5.6 的规定。如有一项不合格,则视该根胶辊为不合格产品。

7.1.2 胶辊应以上述项目中最低等级作为该批产品等级。

7.2 型式检验

7.2.1 有下列情况之一时,应进行型式检验。

a. 新产品和老产品转厂生产的试制定型鉴定。
b. 当正常生产的产品在设计、工艺、生产设备、管理等方面有较大改变(包括人员素质的较大改变)可能影响产品性能时。

c. 正常生产时,定期或积累一定产量后,应周期性进行一次试验。

d. 不生产的产品恢复生产时。

e. 出厂试验结果与上次型式试验有较大差异时。

f. 国家质量技术监督机构提出进行型式检验的要求时。

7.2.2 型式检验的项目为本标准要求的全部项目。

7.2.3 胶料的物理性能试验每月不得少于一次,试验结果应符合 5.4 相应等级规定。优等品、一等品不允许复试,合格品如有一项不合格,应另取双倍试样进行不合格项复试,复试结果仍不合格则该批胶料为不合格品。

8 包装、标志、贮存与运输

8.1 每根胶辊应附有合格证,内容包括产品标记、制造厂名、厂址、商标、生产日期、质量等级及执行标准号。

8.2 胶辊用不透光的纸包装,包好的每根胶辊应用轴头将胶辊固定于包装箱内,箱内壁距胶辊应不少于 30mm,胶辊之间应不少于 5 mm 的距离。

特殊情况胶辊包装由供需双方商定。

8.3 包装箱外应注明发往单位、制造单位、产品名称及“轻放”、“向上”等标志。

8.4 运往 $-10^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的寒冷地区时,木箱内应铺放防潮纸,并填放保温材料,在 -10°C 以下运输时应采取适当的保温措施。

8.5 胶辊在运输与贮存过程中,应避免阳光直射,雨雪浸淋。禁止与酸、碱、油类及有机溶剂等接触,并距热源 2 m 以外。

8.6 胶辊应贮存在温度为 10℃ ~ 35℃、相对湿度为 50% ~ 80% 的仓库中,胶辊胶层部分不得受压。

8.7 在上述条件下,胶辊从制造之日起,不超过六个月的贮存期内,表面硬度不得超过本标准规定。

附录 A

(标准的附录)

胶辊用金属芯技术要求

A1 金属芯的技术要求

A1.1 金属芯是一个实芯或中空的圆柱体,壁厚应均匀一致。

A1.2 金属芯的结构尺寸和表面加工,应符合生产与使用双方协议规定。

A1.3 金属芯由铸铁、钢管或钢板制成。其壁厚应符合表 A1 规定。

表 A1 金属芯公称直径和壁厚 mm

公称直径	壁厚
≤ 50	≥ 3
> 50 ~ 1.00	≥ 5
> 100 ~ 150	≥ 8
> 150 ~ 200	≥ 10
> 200	12

A1.4 金属芯的表面以中间为界分别车制三角形螺纹,左右螺纹分开。螺纹主要参数应符合表 A2 的规定,或根据用户需要,金属芯不车制螺纹,作喷砂处理。

表 A2 金属芯公称直径螺距和螺纹深度 mm

公称直径	螺距	螺纹深度
≤ 50	0.5 ~ 0.8	≤ 0.5
> 50 ~ 100	1.0 ~ 1.5	0.6 ~ 1.0
≥ 100	1.5 ~ 2.0	1.0 ~ 1.5

A1.5 金属芯两端轴头必须压配牢固,并有标准的顶尖孔。

A1.6 金属芯应做静不平衡试验。直径在 200 mm 以下的金属芯,其调整平衡的配重物不超过金属芯自重的 0.5%,直径在 200 mm 及其以上的金属芯,其配重物不超过 500 g。如以上规定不能满足需要,由供需双方商定。

A1.7 金属芯每平方米表面上,允许有砂眼或气孔 2 处,其深度不超过 5 mm,面积不得大于 15 mm²,但必须进行修补,使其不漏气。

A2 试验方法

A2.1 胶辊用金属芯的表面质量

胶辊用金属芯的表面质量用目测,量具用钢板尺、游标卡尺测量。

A2.2 金属芯静不平衡测定

在金属芯静力状态,将金属芯的轴颈搁置在水平支承架上,当不平衡时,其较重部分向下转动,这时在其较轻部分安放一个平衡配重物,使金属芯达到平衡。该配重物应满足 A1.6 的要求。

附 录 B

(标准的附录)

亚麻仁油技术条件

亚麻仁油技术条件见表 B1。

表 B1

亚麻仁油技术条件

项 目	指 标
酸值(KOH)(mg/g)	≤1.0
碘值(I)(mg/g)	170~190
皂化值(KOH)(mg/g)	184~195
水溶物 pH 值	6~8
机械杂质/%	<0.02

附 录 C

(标准的附录)

胶辊使用记录卡片

胶辊使用要求：

- a. 胶辊不运转时 ,不得承受压力。
- b. 胶辊装卸时 ,应轻取轻放 ,不应碰撞辊颈和胶层。
- c. 胶辊在使用前和使用后 ,必须用清洗剂将胶辊清洗洁净。如胶辊转入备用时 ,清洗洁净后 ,还应涂防粘剂 ,用纸包好放在胶辊架上。
- d. 使用单位应详细填写每根胶辊的使用记录卡片(见表 C1) ,并妥善保存制造厂的检验合格证 ,以便在胶辊发生早期损坏时作检验之用 ,否则制造厂有权不予受理。

表 C1 胶辊使用记录卡片

制造单位		制造厂编号	
胶辊规格		检查日期	
胶辊硬度		胶辊安装部位	
安装机台名称		使用油墨种类	
金属芯材质			
安装日期	停用日期	实际使用天数	停用原因及处理情况
使用车间负责人：		填表人：	

附录 D

(标准的附录)

胶辊圆跳动公差测定方法

D1 仪器、设备

D1.1 一对同轴顶尖、带有千分表测量架。

D1.2 胶辊跳动检查仪测量架,仲裁用仪器。

D2 测定步骤

D2.1 将胶辊安装在两顶尖之间(见图 D1)。

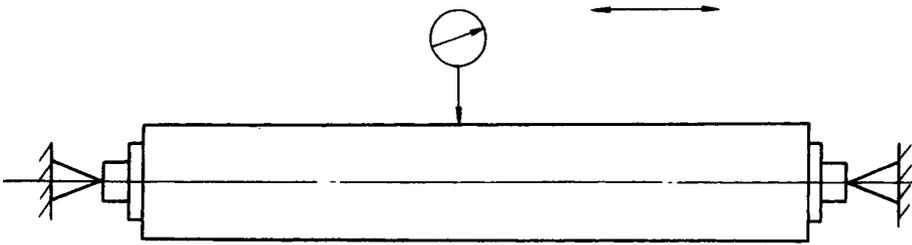


图 D1 胶辊圆跳动公差测定安装图

D2.2 在胶辊转一周过程中,指示器最大读数值即为径向跳动的单个测量值。

D2.3 按上述方法,取表面上长度方向近似等距的至少 5 点,测各点的径向跳动量,将其中的最大值作为胶辊的圆跳动公差。