

橡胶配方设计

缪桂韶 编著



0.6

华南理工大学出版社

橡胶配方设计

缪桂韶 编著

华南理工大学出版社
·广州·

内 容 简 介

根据编者收集的大量资料,结合多年从事橡胶制品生产研制的实践及讲授橡胶专业课程的感悟,对有关教材与专著的思辨编写此书。全书由橡胶配方设计概论、橡胶配方组分的配合特性、配方设计与橡胶加工性能、配方设计与硫化胶(制品)性能、橡胶配方示例共五个部分组成。

本书可作为大中专学生、科技人员学习的教材或设计橡胶配方的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶配方设计/缪桂韶编著.—广州:华南理工大学出版社,
2000.3
ISBN 7-5623-1497-7

I. 橡…

II. 缪…

III. 橡胶-配方-设计

IV. TQ330.1

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮编 510640)

责任编辑 吴兆强

各地新华书店经销

广州市新光明印刷厂印装

*

2000年3月第1版 2000年3月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 7.375 字数: 185千

印数: 1—3000册

定价: 15.00元

前 言

1996年初，姚钟尧老师筹办橡胶配方设计CAR短训班，对象是工厂的技术人员，要我讲授橡胶配方设计课程。为教学计，我参考了国内部分高校教材及专著，自编了一份讲义，讲了两届，反映良好。在此基础上，我又收集资料对讲义作了修改、调整与补充，不断加以完善，王迪珍老师见此讲义后，撮合了出版本书，目的是面向更多的读者，祈望能给更多读者切实的收益，尽力避免步入“以己昏昏”欲“使人昭昭”的境地。

中医处方蕴含着医生对药物药性、配伍的理解与运用，更蕴含着医生对五行、十纲辨证、藏象、经络诸学说的内在素养。橡胶配方设计的许多方面与之异曲同工。设计者对制品结构、工艺流程、配方三者要有整体的认识，熟悉原材料物性与配合特性，尤其要认真注意原材料之间的协同、制约关系使原材料整体辩证地组合成配方。同样，配方本身还蕴含着设计者在橡胶科学理论方面的内在素养、经验的积累与归纳水平、理论与实践结合的能力，如果说配方设计仅凭工作经验，这是人们对配方设计的误解。同中医学相近，控制论的方法在配方设计中占有重要的地位，这些就是本书编写的思路。在此诚挚希望，配方设计者在提高橡胶科学理论水平的同时，认真学习毛主席的著作《矛盾论》与《实践论》，掌握正确的思想方法，勇于而又善于实践，在实践中求真知，逐步加深对橡胶加工作为一门工程科学的认识，做一个清醒的、明明白白的配方设计者。

本书所用资料，以中文（包括外文已译成中文的）资料为主，注明出处，便于读者查阅。在编写过程中，不敢存“掩耳盗

铃”的私心，干“挂羊头卖狗肉”的勾当。对于没有审阅已有中译文的外文文献引致的错误或不当之处，诚望读者教正。

借此机会，对本书编写过程中给予我鼓励与帮助的老师、学生以及家人，表示衷心的感谢。

由于本人水平有限，书中内容难免有错误之处，敬请读者批评、指正，不胜感谢！

廖桂韶

1999年9月9日

目 录

第一章 橡胶配方设计概论	(1)
一、橡胶配方设计的地位与含义.....	(1)
二、橡胶配方的表示方法.....	(3)
三、橡胶配方设计的指导思想.....	(4)
四、橡胶配方设计的原则与程序.....	(8)
参考文献.....	(12)
第二章 橡胶配方组分的配合特性	(14)
一、橡胶的配合特性.....	(14)
二、硫化体系.....	(28)
三、防护体系.....	(43)
四、补强填充体系.....	(52)
五、工艺操作体系.....	(65)
参考文献.....	(69)
第三章 配方设计与橡胶加工性能	(74)
一、粘度.....	(75)
二、包辊性.....	(77)
三、混炼特性(填料与油的分散).....	(80)
四、挤出(弹性表现与熔体断裂).....	(85)
五、自粘性.....	(88)
六、喷霜.....	(90)
七、焦烧性.....	(92)
八、硫化(并用胶的硫化).....	(96)
参考文献.....	(97)
第四章 橡胶配方设计同硫化胶(制品)性能	(100)
一、定伸应力与硬度.....	(100)

二、拉伸强度	(102)
三、撕裂强度	(106)
四、扯断伸长率	(107)
五、回弹性	(110)
六、耐磨性	(112)
七、耐疲劳破坏	(118)
八、耐热性	(125)
九、耐寒性	(131)
十、耐油性	(135)
十一、耐水性	(140)
十二、耐化学腐蚀性	(144)
十三、导电性与绝缘性	(157)
十四、阻燃性	(169)
十五、海绵橡胶	(176)
参考文献	(184)
第五章 橡胶配方示例	(196)
一、质量分数为 70% 合成橡胶的轮胎胎面胶	(196)
二、(含机械法丁基再生胶 SBR 的) 丁基内胎	(197)
三、IIR/EPDM 内胎	(198)
四、ENR 自行车内胎	(198)
五、耐烧蚀输送带(隔热烧蚀层)	(199)
六、强伸性能优良的橡筋	(200)
七、耐蠕变的配方	(201)
八、橡胶氧气呼吸器口具	(202)
九、质量分数为 65% SBR 防滑靴大底	(203)
十、彩色(防喷霜)模压大底	(203)
十一、再生胶橡胶大底	(204)
十二、高硬度仿革鞋底	(205)
十三、橡胶绒毛地毯	(205)
十四、新型浴缸防滑垫	(206)

十五、JE1500×3000 型衬胶焦炭筛	(207)
十六、衬胶浮选机定子与转子	(207)
十七、 $\phi 800$ 膨胀节	(208)
十八、NR 瓦斯球	(209)
十九、工程履带式车辆金属挂胶履带板	(209)
二十、透声橡胶	(210)
二十一、煤气回收系统大型复合密封圈	(211)
二十二、游船海绵橡胶护弦	(212)
二十三、200m ³ 隔膜泵隔膜	(213)
二十四、气泵套组件	(213)
二十五、防尘折箱	(214)
二十六、高硬度丁腈胶料	(215)
二十七、砉谷胶辊	(215)
二十八、食品工业用耐油垫圈	(216)
二十九、小型浸烫脱猪毛机刮毛板	(216)
三十、海水泵橡胶叶轮	(217)
三十一、真空负压自吸奶泵橡胶转子叶轮	(217)
三十二、NY230 型台式静电复印机传送带	(218)
三十三、30°印刷辊	(219)
三十四、HNBR 胶料配方	(219)
三十五、100℃硫化的 Cl-IIR	(220)
三十六、太阳能海水淡化装置用橡胶吸热板 及太阳能泳池用橡胶集热器	(220)
三十七、耐 150℃ EPDM 密封圈	(221)
三十八、耐过热水蒸气 (200 ~ 230℃) 橡胶件	(222)
三十九、阻燃与绝缘橡胶管楔子	(222)
四十、汽车用热风胶管内、外胶	(223)
四十一、氟橡胶膜片	(223)
四十二、撕裂强度最大的 NR 硫化胶	(224)

第一章 橡胶配方设计概论

一、橡胶配方设计的地位与含义

橡胶、配合剂以恰当的品种与比例组合，通过一定的加工历程，按橡胶制品的结构而制成橡胶制品。其结构设计、配方设计、加工历程（的设备与工艺）作为橡胶制品生产过程三个重要组成部分，它们既相互独立，又相互联系、协同、制约，它们本身和它们之间的相互作用都有可能对橡胶制品的物化性能、使用性能、寿命、外观质量、生产成本起决定性作用，过分强调任何一者的作用都是不切实际、不全面的。鉴于此，配方设计者首先应该确立“整体”的观念。

无芯夹布胶管与有芯缠绕胶管的成型、硫化方法不同，斜交轮胎与子午轮胎的结构不同，其配方的设计、加工历程也不同，后者的寿命比前者高 15%；同一产品中的不同部件会有不同的性能要求，要用不同的配方来满足，而各配方之间如粘合、同步硫化要有恰当的配合；厚制品相对于薄制品而言，硫化条件与配方中的硫化体系不相同；就插入式联轴节而言，同样的配方与加工工艺，“同心圆式”断面者远不及“外圆内方”断面者经久耐用。

又如，采用橡胶/纤维胶片冷粘成型工艺制造橡胶水坝，难以使用耐天候优异的乙丙橡胶，只能使用氯丁橡胶；大容器的橡胶衬里受硫化设备限制，只好使用低温（100℃以下）以至室温硫化的橡胶配方及冷粘贴技术。

橡胶配方设计固然要保证加工历程的顺利进行，而恰当的工艺条件不但会使橡胶/配合剂体系有效地发挥总体效能，甚至大大地改变其总体效能，“外在的”条件确实有时起着决定性作用。如丁基橡胶太阳能集热板，其改进的混炼工艺同常规工艺相比，臭氧老化裂纹出现时间分别为 290、170 (min)^[1]；塑炼不足，过早加入炭黑，或者 BLE、SW 等粘合剂的加料顺序不当，会使黄铜/NR 或 CR 的直接粘接效果大大下降；EVA/NBR 动态硫化比静态硫化有更好的耐热氧化性能^[2]；稀释混炼法比常规方法使 NR 并用适量 BR 或 SBR 改进疲劳寿命^[3]。高温（例如 250℃）空气处理硫化胶数小时，体积电阻率 ρ_v 下降 1 ~ 2 个数量级^[4]。实际上，工艺历程的管理同样关系到制品的寿命，如对某飞机用密封胶圈断裂原因进行分析，表明在于管理不善，是胶料中夹杂物过多、颗粒粗大、混炼不匀而集中于胶圈某一截面所致^[5]。

橡胶制品的配方设计就是合理地选用橡胶、配合剂的品种与恰当的用量以至最佳组合，满足产品结构、加工历程、使用条件（与相应的使用性能）、产品寿命、外观质量、成本等综合要求，或在突出重点性能的前提下达到所需各种性能较佳的综合平衡，使其质量好、加工效率高，用低的效益成本获取高的成本效益。拟定橡胶配方，试验（了解配方组分变量对性能的关系或性能变化的趋向）、调整、验证（包括实地考察），最后确认适用于橡胶制品生产的橡胶、配合剂品种与用量的配比，这个过程称之为橡胶的配方设计。

橡胶配方就是表示橡胶、配合剂品种与用量的配比。生产用的橡胶配方还可包含更详尽的内容，例如，配方（或胶料）的名称与代号、用途、密度、含胶率、配炼工艺条件、物化性能以至成本，等等。

就配方的功能而论，大致有：

1. 检验配方

又称作标准配方，或鉴定配方。它用于橡胶、配合剂的性能评价、质量鉴定与分级验收。我国及许多国家制定与应用此类配方，国际标准亦相继制定与应用此类配方^[6]，带有权威性。有时，企业（原料供需双方）也可协商制定与应用此类质检（验收）性的配方。文献 6、7 录有橡胶及部分配合剂的标准配方，可参照与使用。

2. 性能配方

又称作技术（或研究）配方。一方面以橡胶、配合剂品种、用量比、特定组合，探求它们同胶料加工性能、硫化胶物化性能的相互关系（正向）；另一方面，以此为借鉴，针对橡胶制品的使用状况、工艺历程来拟定配方，或者为改进某些性能寻求新特性的配合（反向）。这类配方，从“正向”与“反向”强化了配方设计者对配方组成同性能相关关系的认识。

3. 制品配方

又称实用（或生产）配方。在性能配方获得实验室认证的基础上，结合工业生产实况、产品实际使用状况、成本等诸因素适当调整，最终得到适合工厂生产用的实用配方。无疑，制品配方的实施与制品的使用考察，必使人们获得制品使用性能同硫化胶物化性能之间相关关系的认识。

严格来说，橡胶配方设计就是拟定性能配方与确认制品配方。从原材料组合到成品物性的“正向思辨”同从成品物性要求到原材料组合的“反向思辨”共存，相辅相成。通过信息反馈、调节，逐步走向配方设计的“目标值”。

二、橡胶配方的表示方法

同一的橡胶配方，按需要有不同的表示形式，如表 1-1 示，包括质量份配方、质量分数配方、体积分数配方、生产（质量）

配方。

质量份配方常称基本配方，以橡胶用量为 100 份，配合剂用量份数相对于 100 份橡胶而言，这种表示方法最常用。为方便起见，本书上如没有特别注明，如写上“份”的，均表示质量份。

表 1-1 橡胶配方的不同表示方法

组 分	质 量 份 (份)	质量分数 (%)	体积分数 (%)	质量配方 kg	密度 ($\times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
NR	100	62.2	76.7	50	0.92
S	3	1.8	1.0	1.5	2.05
促进剂 M	1	0.6	0.5	0.5	1.42
ZnO	5	3.1	0.6	2.5	5.57
St	2	1.2	1.6	1.0	0.92
炭黑	50	31.0	10.6	25	1.80
合计	161	100	100	80	

质量分数配方以橡胶加配合剂的总质量为 100%，橡胶及各种配合剂的质量以所占总质量的百分数表示，可以从基本配方演算出来，常用于质量成本核算。

体积分数配方，用基本配方中各组分的份数及其密度计算出各自的体积份，令全部体积份之和为 100% 总体积，求出各组分体积占总体积的百分数来表示。鉴于橡胶制品多以体积单位计算耗料量，故常用于体积成本计算。

生产配方又称质量配方，原材料总质量等于炼胶机一次炼胶容量，借此从基本配方演算出来，各种原材料以质量单位 (kg 或 g) 表示其使用量。

三、橡胶配方设计的指导思想

前已述及，配方设计者应有“整体”观念，切勿过分强调结

构设计、配方设计、加工历程任何一者的作用，认真注意它们既相互独立，又相互联系、协同与制约的关系。

橡胶配方中包含多种组分：橡胶及其它聚合物、硫化用配合剂（硫化剂或交联剂、促进剂、活性剂与助交联剂、防焦剂）、填充与补强剂、软化与增塑剂、防护用配合剂（抗氧剂、抗臭氧剂等防老剂）、特殊赋予配合剂（增粘剂、粘合剂、发泡剂、着色剂，等等）。橡胶制品可以说是多组分组成的多相复合系统。在加工历程中的热-化学、力-化学作用下，组分之间（例如硫化用配合剂之间、补强炭黑同橡胶大分子之间、不同橡胶大分子之间）有着复杂而又多样的物化作用。炭黑结合胶的形成、ENR的环氧基同白炭黑的羟基作用使体系的硫化进程加快^[8]，NR/CR低温塑炼引发的接枝等便是例证。橡胶配方每个组分自身的效能及它们之间的相互作用虽然对胶料的加工行为（如流动性、弹性恢复、硫化特性之类）、硫化胶物化性能、橡胶制品使用性能与寿命有着不尽相同的效应，但橡胶制品的性能无疑是配方组分系统效应的反映。系统效应指的是组分自身效能加组分间相互作用的总和。这也就再次强调橡胶配方设计者应确立“整体”观念。

配方设计，基础在于熟悉原材料的物性与效能，“神农尝百草”式的实验（控制论中的随机调节），虽然成败参半，但积累了大量实验数据，为配方设计以至科学理论的形成与发展打下了坚实的实践基础。

配方设计者把整个配方体系视作不打开的“黑箱”，进一步探索原材料品种、用量比（组合）等的输入信号同橡胶加工行为（参数）、硫化胶物化性能以及制品使用性能与寿命等的输出信号之间的“相关性”，然后加以辨析、调节与控制，借此寻求达到橡胶制品生产及使用要求的配合方案，也就是通过反馈调节达到“目标值”。“相关性”原理在配方设计中显然占有重要的地位^[9]。不管何时，人们还会这样进行配方设计，还会使人们觉得橡胶配

方设计仍依赖于长期积累的经验。

要使经验性的配方设计前进一步，必须将它上升到理论阶段，再以理论指导实践。橡胶合成技术从“正向合成”（先合成出材料，再了解物性）走向“逆向合成”（按物性要求“裁剪”成分与结构）的进步，表示人们以原材料组成/结构与形态/物性的理论认识指导实践的成功。实际上，人们在研究输入信号与输出信号相关性的同时，不但借此“推导”配方体系的“内在结构”，也不断地探索输入信号、输出信号同配方体系“内在因素”（形态、相界面、结构转化、交联类型与密度等）的联系。新的橡胶、新的以至多功能配合剂的开发与应用，测试仪器的开发及测试技术的不断进步，自然加强了对上述“相关性”内在实质的探索，加深了对橡胶配方体系微观世界的洞察，进一步深化了“配方体系的组成/体系的内在结构与形态/流变与加工性能及硫化胶性能”之间多重相关关系的认识，使配方设计建立在越来越坚实的理论基础上，提高了配方设计的科学性和设计者的自由度，摆脱凭经验工作的落后状态，有的放矢地由原材料的调整达到“内在因素”的调节，提高了调节的确切性（辩证施治），更加科学地发挥配方组分的系统效应。例如，过氧化物或有效硫化体系使橡胶具有碳-碳或单硫键交联，获得好的耐热性；SBR1502/炭黑配入 Amine-BSA 叠氮对氨基苯磺酰^[10]或者轮胎胎面胶中引入白炭黑/Si-69^[11]，以及 ENR/炭黑配入六亚甲基二胺^[12]，以提高抗湿滑性又降低滚动阻力，正好同 15Hz 下 -15℃（或 -20℃）的 $\tan\delta$ 增大及 60℃（或 70℃） $\tan\delta$ 减少相对应，又恰恰是调整了橡胶/填料、填料/填料的相互作用的结果。低滚动阻力炭黑、粗糙的表面、增多活性点，使同橡胶大分子的结合更牢固，同样使 60℃ $\tan\delta$ 下降^[13]。

数理统计方法与计算机技术的应用，以较少的实验获取较多的数据信息，节省人力、物力与时间。更重要的是，综合而非孤

立地研究变量，能够明确各个配合变量（因子）的主效应及因子之间的交互作用对多种性能影响的相应位置，排除试验中人为与仪器误差对试验结果的干扰，明确试验结果的精确度与可信度，甚至以数学表达式表述所获得的相关关系，抓住重点，综合平衡，优化配方组分的组合，预测性能。从“整体”辩证地思维，减少片面性，使配方设计的实验验证、调节与确认更加辩证、全面与科学。但无可否认，配方设计者的理论素养、间接与直接经验的积累、归纳与总括的能力在诸如选定因子、所需研究的因子间的交互作用以及多因子的水平值选定等方面仍时时起着极其重要的作用。变量水平同计算所得的结论息息相关，也决定着结果的相对使用价值。

科学在不断进步，但科学的进步仍受到时间制约。就目前状态而论，在橡胶配方设计过程中，“知其然，又知其所以然”，不但很好，有的也已做得到；只知其然，不知（或暂不求知）其所以然，有时在所难免；实践中，先用“其然”，用自己或他人的经验积累与总结，解决面对的问题，在必要与可能时才加深认识，求知“其所以然”，这也是经常出现的。实际上，过分地“求知其所以然”也并不实际，有时甚至未具备可能，“所以然”有时要等很久，随着科技进步才会昭然的。对结构-性能关系的认识要达到更高层次，还要不断努力探索。另一方面，橡胶配方设计者再不能沉浸在配方设计在一定程度上仍依赖于长期积累的经验迷惘中，禁锢自己，盲目实践，以至不求进取了。应该切实了解与掌握原材料物性与效能，加强橡胶现有基础理论的素养，掌握控制论的调节与控制的方法，以此指导实践；勤于实践，加强直接与间接经验的积累、总括归纳与演绎深化，一步一步地从“必然王国”走向“自由王国”，早日达到“运用之妙，存乎于心”的境界。

四、橡胶配方设计的原则与程序

橡胶的配方设计，既要保证橡胶制品的使用性能与寿命、外观质量的要求，保证制品多结构部件间物化性能与工艺性能的恰当配合，又要保证加工历程的可行性以至高的生产效率，力求以低的效益成本获取相对高的成本效益。配方设计者应按具体情况，“辨证施治”（中医学用语，证，指症候群，在此指一组性能要求），突出重点，兼顾其它，综合平衡，发挥配方组分整体的“系统效应”。

配方设计选用原材料的基本原则可归纳如下：

(1) 按橡胶制品及各组成部件的使用条件、使用状况及寿命要求所确认的使用性能、硫化胶性能具体项目、指标，以及制品各部件性能的恰当配合来选用橡胶及其配合剂（包括品种及用量配比）。例如，轮胎胎面、鞋底都要求耐磨耗，但两者的指标会相差很大；轮胎胎面与砂磨机衬里都要求耐磨耗，磨耗工况不同，机理各异，硫化胶性能组合也会很不相同；轮胎胎侧与雨鞋面皮皆要求耐层挠疲劳，受荷条件与寿命要求不同，性能指标也相差较大；轮胎各部件胶料的定伸应力要求适当相配，用于印刷橡胶鞋底片材既要物机性能好，又要表面光滑以及同印刷油墨的相容性。这些都是例证。

(2) 保证加工历程可行的前提下，力求顺利进行（如生产效率、质量稳定性），按工艺历程拟定的各工序的工艺条件的组合来选用橡胶、配合剂品种与用量组合。例如，室温硫化胶浆贴合成型的气垫船围裙，按工艺历程可行性，应选用 CR 或 CSM，放弃 EPDM；以绢英粉取代 CaCO_3 ，可望加快挤出速度；硫化温度、介质、压力的差异，必将采用不同的硫/促进剂组合。

(3) 注意橡胶与配合剂的“相配”。切实注重橡胶/配合剂、配合剂/配合剂的相配，配合剂之间的协同与对抗、“相生相克”，

以求科学地发挥材料的总体效能。这往往是配方的相对合理性及优化配方的关键所在。绢英粉（120份）混炼胶同纯胶相比，IIR、EPDM、CPE、CSM等饱和橡胶的 t_s （焦烧时间）及 t_{90} （正硫化时间）缩短了，而NR、SBR、NBR不饱和橡胶则正好相反，但CR例外， t_s 延长了而 t_{90} 缩短了。另外，降低了自补强性好的NR、CR、CSM的拉伸强度、撕裂强度；而对无自补强能力的SBR、NB_r、IIR、EPDM，只稍有点补强作用。但CPE例外，拉伸强度降低，但撕裂强度增大^[14]。例如，DTDM对CR迟缓焦烧与硫化，对NR之类则可作硫化剂；DCP、陶土（含水）使IIR热裂解；ZDC对NR有硫时为超促进剂，无硫时可作抗紫外线防老剂；NR之类不饱和橡胶适用的防老剂对IIR的耐层挠疲劳几乎无效；CSM的耐候、耐热配合，不宜使用ZnO，以免生成ZnCl₂；4010NA/BLE组合可望比每者单独使用大大改进NR之类橡胶的耐屈挠疲劳，对高填充胶料尤其显著；形成多硫交联键的硫化体系使防老剂效能下降；防老剂RD/2402酚醛树脂组配可减少RD迁移污染。对NR以S 1.2份/CZ1.8份为硫化体系配Si-69（1.5份），显现抗硫化还原特性，但对S 2.5份/CZ1.6份为硫化体系就不明显了^[15]。

（4）成本的总体核算，包括原材料成本及加工历程成本的核算。对于用胶量少、耗能多、每次产出率低的橡胶制品，加工历程成本尤其重要。效益成本是将制品使用寿命考虑在内，即单位寿命时间所耗原材料成本与加工成本之和。若制品寿命增长一倍，即使原材料成本与加工成本也增大一倍，效益成本不变，也应该是合算的，至少减少了维修拆卸与安装时间及由此引起生产停顿带来的损失，对于密封件、防腐衬里等尤其应加以注意。成本效益是指单位总成本下的制品寿命，可评价制品的质量水平。

对已批量生产的制品，保持原有物性又求降低配方（原材料）成本，有时往往是配方设计的难点。