



丁腈橡胶复合材料

DINGJINGXIANGJIAO FUHE CAILIAO GAIXING JI YINGYONG

.....

改性及应用

王霞 周松 陈玉祥 著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

图书在版编目(CIP)数据

丁腈橡胶复合材料改性及应用 / 王霞, 周松, 陈玉祥
著. —北京: 中国石化出版社, 2011. 7
ISBN 978-7-5114-1002-3

I. ①丁… II. ①王… ②周… ③陈… III. ①丁腈橡胶-复合材料-改性-研究 IV. ①TQ333.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 118909 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 15 印张 284 千字

2011 年 7 月第 1 版 2011 年 7 月第 1 次印刷

定价: 49.00 元

前 言

我国橡胶科学技术的迅速发展,使橡胶的改性及其制品的生产技术有了很大进步。近年来随着新型无机材料在制备工艺方法方面的重大革新和进步,用于橡胶的传统无机粉体填料在形态和结构上有了很大变化,特别是纳米、晶须、插层和功能性等新型填料及其表面处理工艺的陆续出现及其应用面的不断扩大,对高性能橡胶共混材料的制备起到巨大推动作用。

在橡胶及其制品的改性和生产中,通过对原料形态和结构的选择以及配方的优化,采用成型加工方法控制橡胶共混物的形态和性能是获得高性能橡胶材料的重要手段,也是当前橡胶加工改性与共混复合材料研究的重点。如何与传统橡胶共混改性技术相结合,更广泛和深入地开发与应用这些新材料,受到从事橡胶加工的工程技术人员以及橡胶改性研究的科技工作者的广泛重视。

丁腈橡胶复合材料改性及其性能的提高对于耐油橡胶的开发和解决石油机械装备制造技术面临的难题和挑战具有重要意义。但是目前国内较系统、较全面地介绍该领域研究内容、现状及进展的书籍甚少。本书力求根据作者们掌握的知识 and 自身在此领域的研究结果,对近年新型无机填料在丁腈橡胶复合材料改性方面的研究进行论述和归纳,全书共分八篇。

第一篇较为全面系统地叙述橡胶配方设计的基本原理,橡胶配方、生产工艺与其使用性能之间的密切关系;第二篇结合油气田行业特殊工况环境,分别介绍常用橡胶材料、特种橡胶材料以及橡胶密封件的特性及其应用特点,阐述在石油领域中橡胶胶种的选择和改性应用方面的相关知识;第三篇以丁腈橡胶基纳米复合材料及其共混物作为着眼点,比较全面地介绍近年来国内外在该领域橡胶共混改性方面的新方法、新进展和新材料应用;第四篇至第七篇主要结合作者长期在油气田开发领域和橡塑共混改性方面的实践经验,在广泛收集国内外资料的基础上,较为详细地讨论作者在该领域应用新型无机填料进行丁腈橡胶共混改性方面的初步尝试;第八篇主要介绍特殊功能化填料的应用和氢化丁腈橡胶改性方面的研究成果。我们期望与同行展开学习和交流,并为步入该领域的同行进行更加深入的研究开发提供新的思路和方法,进而启发新观点和新创意,最终作出对丁腈橡胶复合材料改性及其工程应用有益的创造和发明,则甚幸。

由于该领域的研究和开发尚在形成之中,也限于作者的水平,书中难免有不当之处,敬请读者斧正。

目 录

第一篇 橡胶配方设计基础	(1)
第一章 橡胶配方设计概述	(1)
第一节 橡胶配方设计的意义	(1)
第二节 橡胶配方的特点	(2)
第三节 橡胶配方设计的原则和程序	(6)
第四节 橡胶配方的组成和表示形式	(12)
第五节 橡胶配方的鉴定与测试	(14)
第二章 橡胶配方设计原理	(25)
第一节 配方设计与胶料工艺性能	(25)
第二节 配方设计与硫化橡胶物理性能	(44)
第三节 配方设计与产品成本	(57)
第三章 橡胶配方设计及硫化橡胶物性	(65)
第一节 配合体系与拉伸强度的关系分析	(65)
第二节 配合体系与撕裂强度的关系分析	(68)
参考文献	(76)
第二篇 橡胶材料在石油机械部件中的应用	(78)
第一章 橡胶基纳米复合材料在石油机械中的应用	(78)
第一节 天然橡胶	(78)
第二节 丁苯橡胶	(80)
第三节 顺丁橡胶	(82)
第四节 丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶	(83)
第五节 氯丁橡胶	(87)
第二章 特种橡胶制品在石油工业中的应用	(89)
第一节 耐热橡胶	(89)
第二节 耐寒橡胶	(93)
第三节 耐油橡胶	(95)
第四节 耐腐蚀橡胶	(96)
第三章 丁腈橡胶在石油机械密封方面的应用	(100)
第一节 丁腈橡胶典型应用配方	(100)

第二节 特种橡胶密封制品·····	(107)
第三节 特殊形式密封环境下的应用·····	(111)
参考文献·····	(112)
第三篇 丁腈橡胶基纳米复合材料·····	(114)
第一章 无机纳米丁腈橡胶复合材料研究现状·····	(114)
第一节 橡胶基纳米复合材料的制备·····	(114)
第二节 纳米填料对橡胶复合材料的改性·····	(115)
第三节 影响填料在聚合物中分散状态的因素·····	(119)
第四节 制备橡胶基纳米复合材料中有待解决的问题·····	(122)
第二章 丁腈橡胶无机纳米填料·····	(139)
第一节 丁腈橡胶与无机纳米填料混炼工艺·····	(139)
第二节 氧化锌晶须强化丁腈橡胶理论基础·····	(142)
第三节 纳米碳酸钙强化丁腈橡胶理论基础·····	(148)
第四节 纳米氧化锌强化丁腈橡胶理论基础·····	(153)
第五节 粉体粒子的表面改性方法·····	(159)
参考文献·····	(163)
第四篇 纳米 SiO₂ 对丁腈橡胶的强化 ·····	(164)
第一章 纳米 SiO ₂ 对 NBR 的强化方法 ·····	(164)
第一节 纳米 SiO ₂ 强化 NBR 基本配方 ·····	(164)
第二节 纳米 SiO ₂ 粉体材料的改性 ·····	(164)
第三节 改性填料与 NBR 的混炼 ·····	(164)
第四节 硫化·····	(165)
第二章 纳米 SiO ₂ 对 NBR 的强化效果 ·····	(166)
第一节 改性剂对纳米 SiO ₂ 的性能影响和改性剂的确定 ·····	(166)
第二节 改性效果的评价·····	(166)
第三节 单独使用改性纳米氧化硅硫化胶性能测试·····	(170)
第四节 单独使用炭黑时的力学性能和耐热老化性能·····	(171)
第五节 纳米 SiO ₂ /炭黑并用对 NBR 硫化胶性能的影响·····	(172)
参考文献·····	(178)
第五篇 纳米 CaCO₃ 对丁腈橡胶的强化 ·····	(180)
第一章 纳米 CaCO ₃ 对 NBR 的强化方法 ·····	(180)
第一节 纳米 CaCO ₃ 强化 NBR 基本配方 ·····	(180)
第二节 纳米 CaCO ₃ 粉体材料的改性 ·····	(180)

第三节	改性填料与 NBR 的混炼	(181)
第四节	硫化	(181)
第二章	纳米 CaCO_3 对 NBR 的强化效果	(182)
第一节	改性剂对纳米 CaCO_3 的性能影响	(182)
第二节	纳米碳酸钙对胶料性能的影响	(183)
第三节	纳米碳酸钙和炭黑并用对胶料的性能影响	(186)
参考文献		(188)
第六篇	纳米 ZnO 对丁腈橡胶的强化	(190)
第一章	纳米 ZnO 对 NBR 的强化方法	(190)
第一节	纳米 ZnO 强化 NBR 基本配方	(190)
第二节	纳米 ZnO 粉体材料的改性	(190)
第三节	改性填料与 NBR 的混炼	(191)
第四节	硫化	(191)
第二章	纳米 ZnO 对 NBR 的强化效果	(192)
第一节	纳米 ZnO 改性效果评价	(192)
第二节	纳米 ZnO 改性 NBR 硫化胶性能测试	(196)
参考文献		(200)
第七篇	ZnO 晶须对丁腈橡胶的强化	(201)
第一章	氧化锌晶须对 NBR 的强化方法	(201)
第一节	氧化锌晶须强化 NBR 基本配方	(201)
第二节	氧化锌晶须粉体材料的改性	(201)
第三节	改性填料与 NBR 的混炼	(201)
第四节	硫化	(202)
第二章	氧化锌晶须的表面改性结果讨论及表征	(203)
第一节	偶联剂作用机理	(203)
第二节	活化指数检验 ZnO 晶须表面改性	(204)
第三章	氧化锌晶须对 NBR 的强化效果	(206)
第一节	对 NBR 硬度的影响	(208)
第二节	对 NBR 拉伸强度和撕裂强度的影响	(208)
第三节	阿克隆磨耗试验结果	(208)
第四节	ZnO 晶须提高 NBR 耐磨性能的机理分析	(209)
第五节	未加和加入氧化锌晶须的胶料磨损表面显微结构	(210)
第六节	最佳氧化锌用量时 NBR 硫化胶的疲劳破坏性能	(211)
参考文献		(211)

第八篇 特殊性能填料对丁腈橡胶的强化	(213)
第一章 纳米 Fe_3O_4 对 NBR 的强化方法	(213)
第一节 纳米 Fe_3O_4 强化 NBR 基本配方	(213)
第二节 Fe_3O_4 复合磁性丁腈橡胶的混炼	(213)
第三节 硫化和充磁.....	(214)
第四节 纳米 Fe_3O_4 复合磁性丁腈橡胶性能分析评价.....	(214)
第五节 纳米 Fe_3O_4 复合磁性丁腈橡胶密封件特性及其应用.....	(218)
参考文献.....	(219)
第二章 氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料	(220)
第一节 氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的力学性能	(220)
第二节 氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料耐老化、 耐油性能.....	(221)
第三节 氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料动态力学性能	(222)
第四节 氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的在油中的体积 变化率.....	(222)
第五节 氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料	(223)
参考文献.....	(223)
附录一 实用橡胶结构、组成和特性	(225)
附录二 丁腈橡胶加工工艺问题及解决方法	(227)

第一章 橡胶配方设计概述

众所周知，单纯的天然橡胶或合成橡胶不论是硫化胶、未硫化胶，其性能都难以满足使用要求，因此其应用范围受到限制。因此长期以来人们对提高橡胶性能，改善加工方法，延长使用寿命方面进行大量实践及科学研究从而实现提升橡胶强度、塑性等综合性能的目的。结果表明，必须在橡胶中加入各种助剂才能实现上述目的，并且实现也只有通过对橡胶材料合理的配方设计才能实现。橡胶配方设计，就是根据橡胶制品的性能要求和工艺条件合理地选用原材料，确定各种原材料的用量配比关系。

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和物理作用。目前尚不能用理论计算的方法确定各种原材料的配比，亦不能确切地推导出配方和物理-机械性能之间的定量关系，在一定程度上仍依赖于长期积累的经验。

近年来，人们在计算机辅助设计和仪器测试方面开展了大量工作，使配方技术向新的水平发展。借助于先进的仪器，人们更清楚地了解各种橡胶配合体系下的微观结构特点，先进的仪器也为研究加工工艺和使用过程中所发生的化学反应提供良好基础和纽带，并建立了结构与性能之间的联带关系。当然，随着理论和实验手段的进一步完善，人们必将在前人丰富经验的基础上，使配方设计方法逐步科学化，从而更准确、更有效地预测产品的性能，简化实验程序，加快研究进程。所以橡胶配方设计工作必将为橡胶工业的发展指引方向，为橡胶性能的增强和提升提供有力的指导。

为使读者掌握橡胶配方设计的基本技能，并能够运用相关理论指导配方工作。本章将分别从橡胶配方设计的内容、要求和意义，橡胶配方设计的特点、原则与程序，橡胶配方的组成、鉴定及测试进行详尽的介绍。

第一节 橡胶配方设计的意义

配方设计是橡胶生产过程中的关键环节，对产品成本和质量有决定性的影响，此外合理的配方又是保证加工性能的关键。因此配方设计是一项专业性很强

的技术工作。

配方设计的过程是高分子材料的各种基本理论的综合应用的过程,是各种结构与性能关系在实际应用中的体现。配方设计过程绝不是各种原材料的经验搭配,而是在了解各种配合原理的基础上,充分发挥整个配方系统效果,从而得到最佳的配比关系。配方设计人员应该掌握并理解高分子物理、高分子化学、橡胶工艺原理基础,并能自觉地应用。

尽管不同行业、不同环境、不同用途范畴所要求橡胶性能各不相同,但属于材料范畴的橡胶材料其性能与结构之间亦存在着某种规律性。这种规律可以反映配方设计中的某种趋势,也可以确定一定的定量范围,所以在我们的配方设计工作中应该注意积累一些基础数据,并注意拟合一切可能的经验方程,对今后的配方设计工作和理论研究工作都有借鉴和指导意义。大量的经验规律可反映某些内在的规律性,因此在平时的配方设计工作中应养成归纳、收集、总结数据关系的习惯,这作为对橡胶配方设计更加透彻理解也是特别有价值的一项工作。一个优秀的配方工艺人员,不仅能够实现生产中的某种设想,达到某种具体的要求,也应该自觉地研究各种配方与性能的基本关系。

总而言之,配方设计工作是一项很有实际意义的工作,其目的就是要建立聚合物结构理论与橡胶配方性能之间的有机联系,从而满足各种实际要求。橡胶配方设计需要做的工作很多,要在短时间内完成较大的工作量,必须运用各相关学科的先进技术和理论,使配方设计工作彻底从凭经验工作的落后状态中摆脱出来。

第二节 橡胶配方的特点

配方设计是确定胶料中各种原材料的品种、规格和用量过程,也就是确定组成配方各因素及水平的过程。单因素配方试验设计主要就是研究某单一试验因素,如促进剂、炭黑、防老剂或某一新型原材料,在某一变量区间内,确定哪一个值对配方影响作用最大,使得配方整体性能更加优异。可以直接从中取几个点进行对比试验,作图找出最佳点,当然也可以用优选法找最佳点,即在该范围内以最少的试验次数迅速找出最佳用量值,如黄金分割法、平分法等^[1]。

1 正确运用正交试验方法优化设计橡胶配方

在大多数的橡胶配方研究中,通常需要同时考虑并确定两个或两个以上的变量因素对橡胶性能的影响规律,这即是多因素橡胶配方试验的设计问题。如每点都进行正常试验,那么试验次数将非常巨大。借助数理统计方法,便可以改变传统试验设计方法中试验点分布不合理、试验次数多、不能反映因素之间交互作用等诸多缺点。

在众多的橡胶配方试验设计方法中,运用较多的是正交试验设计方法。借助于计算机技术的应用,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。下面我们首先介绍正交试验方法中的术语。

① 因素——需要考察的影响试验性能指标(试验结果)的因素,如配方组合中的硫化剂、补强剂、防老剂等;

② 水平——每个试验因素可能取值的状态。

③ 交互作用——各试验因素之间的相互影响作用。

正交试验设计方法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,目前已广泛应用于橡胶配方设计中。其特点就是将试验点在试验范围内安排的“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,易于估计各因素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,哪个因素不十分重要?

② 各个因素中哪个水平最为优异?

③ 各个因素之间以什么水平搭配更加有利于整体性能指标的提升?

用于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。

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设计正交试验非常必要的步骤。特别是对某些从未进行过试验的新型原材料,这种小型的探索性试验就更为重要。

一个完整的橡胶配方起码包括生胶聚合物、硫化剂、促进剂、活性剂、防老剂、补强填充剂、软化剂等等基本成分,即一个合理的橡胶配方体系应该包括聚合物、硫化体系、填充体系、防护体系、软化体系五大部分。橡胶配方设计除单因素和双因素变量设计外,更多的情况下是解决多因素变量问题。

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素、水平及需要考察的交互作用。在确定因素、水平及需要考察的交互作用时,应注意以下几个问题。

① 根据试验的目的选取配方因素是极为重要的。特别注意那些起主要作用的因素,如果把与试验无关的配方因素选入,而忽略了那些起主要作用的因素,整个试验将归于失败。例如耐热橡胶的配方设计主要因素是生胶、硫化体系和防老体系,当生胶确定后,则主要因素为硫化体系和防老体系。

② 恰当地选取水平。水平的间距要适当拉开,因为配方变量的最优常常不是一个点,而是一个较窄的变量范围。如配方设计中确定 ZnO 用量为一个试验

因素，其用量范围为1~5份，如确定为二水平，则可选为2.3、3.6；三水平为2、3、4；四水平为1.8、2.6、3.4、4.2。

③ 确定要考虑的因素之间的交互作用。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。

两个因素间的交互作用成为一级交互作用。所谓交互作用，即配方中原材料之间产生的协同效应和加和作用。三个或三个以上因素之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，而忽略高级交互作用。针对配方因素之间存在交互作用较多的事实，对存在的交互作用和不知能否忽略的交互作用应当给予充分考虑，甚至可以将其作为一个因子处理；同时要尽量避开交互作用大的因子，把一对交互作用大的因子分别安排在不同的两组试验中，使同组试验的因子保持相对的独立性，以避免强烈交互作用的干扰，从而使数据分析简单容易。

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。

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程度。各配方因素的水平变化所引起的数据改变，落在误差范围内，则这个配方因素作用不显著；相反，如果因素水平的改变引起数据的变动超出误差范围，则这个配方因素就是对该性能起主要作用的影响因素。方差分析，正是将因素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。

直观分析法是按所用正交表计算出各个因素不同水平实验结果的平均值，并计算出各因素不同水平中最大平均值与最小平均值的差值(极差)，比较不同因素、水平数据平均值的大小，选出影响较大的因素和对性能指标最有利的水平。另外可作因素和指标(平均值)的关系图(直观分析图)，根据每个因素在坐标图上不同水平高低相差的程度(极差的大小)来区分对物理性能指标影响的大小。各点高低相差大(极差大)，表明此因素的水平对指标影响的差异大，说明此因素重要。各点高低相差小(极差小)，表明此因素的水平指标的差异小，即此因素是次要的。由此直观地分析出重要的因素和最好的水平，组合成较好的橡胶配方。

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，便可得出最优配方。但这种方法不能区分某因素各水平的试验结果差异，究竟是因素水平不同引起的，还是试验误差所引起的。因此，亦不能估算试验精度。

2 工艺因素对橡胶配方设计的决定性影响

为避免工艺因素的影响，同一批配方试验要固定同一条件的工艺操作，否则

将干扰统计分析，使数据的分析陷入混乱。如果使起决定作用的工艺条件作为一个独立的因子参与试验设计，那么配方工作者平日积累的实践经验就十分重要，否则试验结果将是无章可循的数据，更无规律性可循^[2]。

橡胶配方、工艺条件、原材料、设备、产品结构设计与存在着强烈的依存和制约关系，决定某种产品的实用配方时，不可忽视该关系，如图 1-1-1。

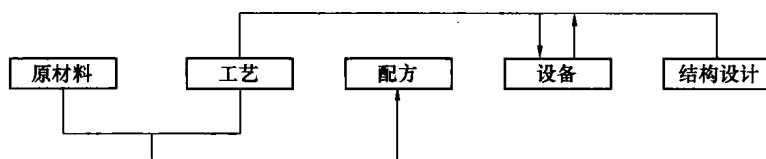


图 1-1-1 橡胶配方设计与其他各个环节的关系

3 橡胶配方设计中必须排除试验误差

一个配方试验必须要通过混炼、硫化、测试等过程。试验结果的误差包括原材料的称量误差，加药程序的误差、硫化温度、硫化时间和硫化压力的误差，测试方法及计量误差等一系列误差的累计误差。经过繁杂的试验过程得出的试验结果误差必然较大。如果误差的影响大于配方设计中任何一个因子的影响，则整批试验就只有作废。由此可见，严格控制好配方试验的每一个步骤是获得规律性结果的关键，也是对数据进行数学分析的前提条件^[3]。

4 配方经验规律与统计数学相结合

引进统计数学、线性规划、运筹学等方法最优化计算的橡胶配方设计，必须与配方经验规律相结合，方能发挥最佳效能，得出最优配方。橡胶配方设计不管采用什么方法，都应建立在材料、化学、数学学科知识、掌握原材料性能作用以及丰富的橡胶配方经验的基础上，否则将归于失败。例如表 1-1-1 中硫化剂试验配方，安排正交表 L_{16} 试验，可能得到两种截然不同的配方设计方案。

表 1-1-1 硫化剂试验实例

因 子	内 容	水 平		
A	S/CZ 比例	2.5	4.5	6.0
B	DZ 用量	0.8	1.5	
C	停放时间	—	停放	
D	胶料处理方式	热处理	—	

在正交表 L_{16} 中，如果将 A 因子安排在 1, 2, 3 列，B 因子安排在第 8 列，就会出现低硫与低促进剂、高硫与高促进剂组合的不合理配方。此时配方设计人

员如颠倒安排顺序, 将 DZ 的 1 水平改为 1.5; 2 水平改为 0.8, 就会出现低硫高促进剂与高硫低促进剂的组合, 得到硫化速度相互接近的较为合理的配方参数。由此可见, 运用数学工具科学地设计配方, 必须要有丰富的专业知识和配方经验为依据^[4]。

第三节 橡胶配方设计的原则和程序

1 橡胶配方设计的概念

单纯的橡胶, 不论是硫化胶还是生胶, 其性能一般难以满足使用要求, 并且其用途有限, 必须在橡胶中加入各种助剂, 通过助剂与橡胶的物理或化学作用来实现不同的用途或目的。目前尚不能用理论计算的方法确定各种原材料的配比, 也不能确切地推导出配方与物理机械性能及其他性能之间的定量关系。随着新材料和助剂的不断开发, 新化学反应或机理及高分子物理原理的阐明, 需要通过配方设计来综合各种材料和反应的最终结果。橡胶配方设计就是根据所掌握的有关理论和实践经验, 考虑产品结构、加工历程和设备等客观条件, 根据产品的使用性能、产品寿命、外观质量、成本等综合要求, 通过拟定试验配方, 经过试验、调整、验证, 最后确定适用于实际生产的橡胶配合剂品种、型号产地与用量配比的过程。生产用配方还可能包括用途、密度、含胶率、配炼工艺条件、物化性能、成本等方面。

2 橡胶配方设计的特点

科学的配方设计除了依据高分子化学、高分子物理等学科原理外, 从数学角度讲, 还必须借助于统计数学的方法, 这样可以减少对经验的依赖性, 且可避免一些主观人为因素的影响, 使配方试验从经验设计步入科学实验。使试验结果具有客观性和普遍适用性。

从橡胶配方科学本身和统计数学角度看, 橡胶配方设计具有下列特点。

① 橡胶配方设计是多因素的试验问题。这些因素包括聚合物、硫化体系、填充体系、补强体系、防护体系、软化体系等。

② 橡胶配方设计是水平数不等的试验问题。水平数可根据各种资料介绍的基本配方进行初步设计。

③ 高聚物结构与性能原理、配方经验规律与统计数学的有机结合。首先是根据高聚物一次结构、二次结构乃至三次结构与性能的原理, 确定主体材料的选择, 其次是根据橡胶化学反应及橡胶物理的原理和配方经验来确定各种配合剂, 然后与统计数学方法有机结合来合理安排试验。

④ 橡胶配方中各原材料之间的交互作用复杂且强烈。因此需要对各材料之间的作用机理有具体而系统的了解，并巧妙地加以设计。

⑤ 橡胶配方设计中应尽力避免和排除试验误差，使试验条件具有可比性和试验结果具有客观性和重现性。

⑥ 工艺因素有时对橡胶配方设计起决定性作用，甚至需要进行专门研究。配方、工艺条件、原材料、设备、产品结构设计之间存在客观的依存和制约关系。在设计配方试验时，尽可能参考基本配方和采用母炼胶法，并分组成批次进行试验，使试验条件尽可能保持一致性^[5]。

3 橡胶配方设计的功能

进行橡胶配方设计之前，设计人员应充分了解该配方所需要解决的问题，是为鉴定某种原材料的性能，还是排除某种原材料或反应带来的不利影响；或者为了达到某种性能指标或某种特殊工艺要求。可以在现有原材料、工艺和装备条件下找出综合性能最佳的配方及生产效率更高或成本更低的配方。然后根据不同情况进行不同功能的配方设计。

3.1 基础配方

基础配方是配方设计的基础，在此基础上建立并拟定其他各种配方。一般基础配方专供用于研究或鉴定新胶种、新配合剂，通常采用传统的配合量。基础配方是橡胶配方设计参考的最重要标准之一，主要用于橡胶、配合剂的性能评价、质量鉴定与分级验收，以排除或替换某种不合格的原材料，或鉴定某种新原材料的性能^[6]。因此作为配方设计的程序，首先应从基础配方着手。基础配方是以原材料的试验鉴定为目的，通过基础配方可找出原材料对物性指标的影响规律，确定原材料之间是否产生协同效应或加和作用，这种综合效果有多大，对胶料的性能而言是综合效果占主要作用，还是因子的单独作用更为重要。

天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)和氯丁橡胶(CR)可不加任何填充剂进行纯胶配合，而其他一般合成橡胶的纯胶配合，因其物理-机械性能太低无实用性而必须添加补强剂。目前最具代表性的基础配方实例是 ASTM(美国材料试验协会)作为标准提出的天然橡胶纯胶配方，如表 1-1-2。

表 1-1-2 天然橡胶基础配方之一(ASTM)

原 材 料	NBS 标准试样编号	质量/份
天然橡胶	385	100
氧化锌	370	5
硬脂酸	372	2

续表

原 材 料	NBS 标准试样编号	质量/份
防老剂 PBN	377	1
促进剂 MBTS	373	1
硫黄	371	2.5

注：硫化条件为 140℃；10min，20min，40min，80min；NBS——美国国家标准局。

对于合成橡胶，ASTM 标准中规定用炭黑和白色填充剂补强的配方。ASTM 规定的标准配方和合成橡胶厂提出的基础配方具有一定参考价值。基础配方最好根据具体条件拟定，以所积累的经验数据为基础拟定基础配方，以此作为配方设计的出发点，这样才能避免走弯路。表 1-1-3 列出丁腈橡胶的基础配方。

表 1-1-3 丁腈橡胶(NBR)基础配方(ASTM)

原 材 料	NBS 标准试样编号	瓦斯炭黑配方/份
丁腈橡胶	391	100
氧化锌	370	5
硫黄	371	1.5
硬脂酸	372	1
促进剂 MBTS	373	1
瓦斯炭黑	382	40

注：硫化条件为 150℃；10min，20min，40min，80min。

3.2 性能配方

性能配方也称研究配方，是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，提高某方面的特性等。同时，通过研制新产品、提高材料某种性能、质量，或使之具备某种工艺特性。性能配方应全面考虑配方各物理性能的搭配，以满足制品使用条件的要求。从某种角度讲，性能配方的设计主要是解决综合性能是否达标的定性问题。但往往也可能是某方面性能提高到一定程度的定量问题，只是角度不同。如自然硫化橡胶防腐衬里的研制可能需要解决的主要问题是能否自然硫化，某种胶黏剂的研制可能是设计黏合强度达到某种要求的胶黏剂配方。可将这种配方设计理解为依据客观要求做主观设计，经试验调整、逐步逼近或直接达到要求性能的配方设计^[7]。

3.3 实用配方

实用配方也称为生产配方，是建立在基础配方、性能配方基础之上，结合实际生产条件所进行实用投产的配方。实用配方要全面考虑工艺性能、体积成本、设备条件等综合因素，最后选出的实用配方应能够满足工业化生产条件，应使产

品性能、成本、长期连续工业化生产工艺达到最佳平衡。如图 1-1-2 所列出的实用配方的拟定程序。

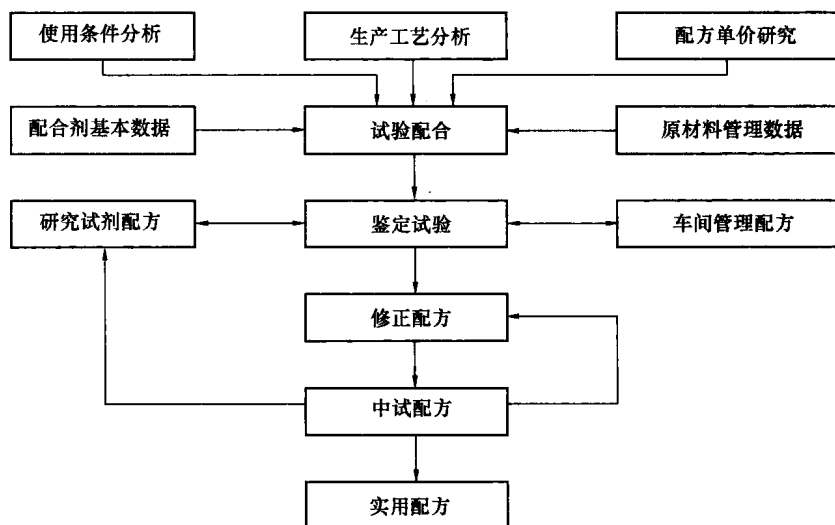


图 1-1-2 实用配方拟定程序

4 橡胶配方设计的指导思想

橡胶配合剂以恰当的品种与比例组合，通过一定的加工工艺，按一定结构而制成橡胶制品。其结构设计、配方设计、加工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，它们本身和相互之间的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，配方设计者首先应该确立“整体协调统一”的观念，其次应该在整体协同统一的基础上追求和体现配方设计者或其他的风格、特长以及实力，使在激烈的竞争中处于某种优势地位。此外作为配方设计研究人员在配方研究中还应该追求高技术含量；追求新知识、新技术的综合灵活运用；追求技术创新和技术突破；追求资源的综合而充分的利用及追求环境效益。这就要求配方设计人员应具有丰厚而全面的基础理论知识和丰富的配方设计实践经验，以及对产品的深入分析、研究和超前的市场竞争意识。有机地结合设备和工艺条件，以做到配方设计和其他要素的有机统一。最终的期望值是将材料性能利用到极限，尽可能充分地利用结构因素、设备能力和工艺条件，工艺成熟、可靠又尽可能简化，人工、设备、能源、原材料成本尽可能低或消耗尽可能少，质量可靠而效率尽可能高，并在某些方面具有独特性能。

5 橡胶配方设计的原则

橡胶配方设计人员应遵从的基本原则是使所设计的配方的性能、成本和工艺可行性三方面取得最佳的综合平衡。

- ① 保证硫化胶具有指定的技术性能；
- ② 所用的生胶、聚合物和各种原料容易得到；
- ③ 在胶料和产品制造过程中加工工艺性能良好、使产品能顺利生产；
- ④ 成本、价格适宜；
- ⑤ 劳动生产率高，在制造过程中能耗少；
- ⑥ 符合环境保护及卫生要求。

6 橡胶配方设计的程序

橡胶配方的设计，既要保证橡胶制品的性能要求，又要兼顾多结构部件之间物化性能与工艺性能的恰当配合，还要兼顾加工历程的可行性以及高的生产效率、生产条件等。如带金属嵌件的橡胶减震器胶料的设计，除使用性能外，需要胶料有较好的自黏性，能够预成型，硫化时在模腔内有较好的流动性，以免造成半成品成型困难以及硫化后局部缺胶，还要兼顾胶料与内部嵌件的粘结性能以及硫化后启模等问题。下面对配方设计的一般程序进行概述。

① 分析制品及各组成部件的使用条件、使用状况，结构特点及寿命要求所确认的使用性能，硫化胶性能的具体项目、指标，以及制品各部件性能的合理配合。如某精密仪表用减震器的技术条件为：使用温度范围 $-30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ；阻尼比不小于 0.1；共振频率 $(30 \pm 5)\text{Hz}$ ；橡胶与钢骨架嵌件粘接牢固；橡胶胶料部分的体积有限制。这些技术要求虽然是以分项指标规定的，但它们之间存在互相联系互相制约的关系。如固有频率 f_n ，计算公式如下。

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$$

式中 f_n 与载荷 M 及橡胶的刚度 K 有关，并且还与橡胶部分的体积有关，而刚度的变化又影响到材料的阻尼性能，当刚度适宜时，材料才有最高的阻尼性能，且由于胶料体积的限制，刚度只能在一定的范围调整，胶料体积的限制也制约制品的减振能力。不仅是刚度，阻尼性能也随温度和频率两个影响因素的变化而变化。此外，由于胶料体积的限制，刚度的确定还要考虑到粘接部分的面积，因为粘接面积过小，将影响到粘接的整体强度。因此，带金属嵌件的减振器胶料的配方设计必须要考虑到所有这些因素的综合影响，只有定量地掌握各因子的影响程度的具体数据，然后结合粘接要求，才能进行配方的具体设计，并通过性能测试后再对配方进行调整^[8]。