橡胶工业手册

HANDBOOK OF RUBBER INDUSTRY

第六版

第三分册

配方与基本工艺

24

BZ.4073
3763
3

橡胶工业手册

修 订 版

第 三 分 册

配方与基本工艺

梁星宇　周木英　主编

化 学 工 业 出 版 社
·北　京·

93121

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

橡胶工业手册 第三分册：配方与基本工艺/梁星宇，周木英主编。-北京：化学工业出版社，1996
ISBN 7-5025-1057-5

Ⅰ．橡… Ⅱ．①梁… ②周… Ⅲ．①橡胶工业-手册②橡胶-配方-手册③橡胶加工-手册 Ⅳ．①TQ33-62②TQ330．1-62

中国版本图书馆CIP数据核字（95）第20780号

出版发行：化学工业出版社（北京市朝阳区惠新里3号）
社长：佟培宗 总编辑：蔡剑秋
经 销：新华书店北京发行所
印 刷：三河市科教印刷包装集团
装 订：三河市前程装订厂
版 次：1992年12月第2版
印 次：1996年1月第3次印刷
开 本：787×1092 1/16
印 张：82 1/2
插 页：3
字 数：2087千字
印 数：10001—13000
定 价：85.00元

《橡胶工业手册》修订工作委员会

主任委员： 于清溪

副主任委员： 吕百龄　董庭辉　杨银初

秘书长： 周国楹

副秘书长： 刘植榕　谢遂志　单既宝

秘书组： 汤华远　姜志悌　刘登祥　薛广智

委员（按姓氏笔划排列）：

丁邦曾　于清溪　王迪钧　王明仁　王梦蛟　叶可舒　白仲元　刘植榕　刘登祥
朱馨镛　汤华远　李延林　吕百龄　杨顺根　杨银初　吴庆云　吴宇方　张丹秋
张玉崑　张启耀　单既宝　林孔勇　林宝善　周木英　周国楹　周鸣峦　周俊伟
金晟娟　郑亚丽　赵光贤　钟延壎　姜志悌　涂毓贤　龚怀耀　梁守智　梁星宇
董庭辉　谢遂志　翟祥国　薛广智　魏邦柱

各分册的委员分工如下：

分册	主　编	副主组	
第一分册	谢遂志	刘登祥	周鸣峦
第二分册	王梦蛟	龚怀耀	薛广智
第三分册	梁星宇	周木英	
第四分册	梁守智	钟延壎	张丹秋
第五分册	李延林	吴宇方	翟祥国
第六分册	林孔勇	金晟娟	梁星宇
第七分册	赵光贤	王迪钧	魏邦柱
第八分册	刘植榕	汤华远	郑亚丽
第九分册	杨顺根	白仲元	
第十分册	涂毓贤	林宝善	朱馨镛
第十一分册	王明仁	叶可舒	吴庆云
第十二分册	周俊伟	丁邦曾	张启耀

编辑： 张玉崑　周伟斌　宋向雁

ZAD/00/05

本分册编写人员

上篇		
第一章	梁星宇	周俊伟
下篇		
第二章	梁星宇	
第三章	梁星宇	
第四章	梁星宇	
第五章	梁星宇	鱼伟令
第六章	梁星宇	
第七章	梁星宇	
第八章	梁星宇	
第九章	张启耀	
第十章	张新月	
第十一章	周木英	
第十二章	梁星宇	
第十三章	张新月	
第十四章	黄届由	

修 订 版 前 言

《橡胶工业手册》自1973年问世以来，深受广大读者的欢迎，在传播和积累橡胶工业科学技术知识、交流和总结技术经验，促进生产发展及提高技术水平等方面，在生产、科研、教学各个领域中均发挥了重要的作用，曾多次重印，并在1983年被评为化学工业部优秀图书。随着橡胶工业科学技术的迅速发展，原手册的内容已不能满足读者的要求和适应橡胶工业进一步发展的需要，急需组织力量进行全面修订。为此，于1984年成立了《橡胶工业手册》修订工作委员会，负责手册的全面修订工作。

修订工作委员会在化学工业部橡胶司和化学工业出版社的指导下，邀请化学工业部北京橡胶工业研究设计院、化学工业部桂林橡胶工业设计研究院、上海橡胶制品研究所、天津市橡胶工业研究所、上海市胶鞋研究所、化学工业部沈阳橡胶工业制品研究所等单位推荐一批有实践经验的专家分别担任各分册的主编工作，并具体组织国内70多个单位的300余名各方面专家和工程技术人员分头执笔，从当代科学技术水平着眼，对原书进行了全面修订。为集思广益、确保质量，在初稿写就后采取各种不同方式邀请有关专家比较扎实地进行了审查，以求切实保证质量。《橡胶工业手册》修订版力图保持原书实用性、简明性、全面性的特点，并努力提高内容的科学性、先进性和系统性。手册体现了技术工具书的特点，力求简明扼要，编排合理，检索方便。

本书修订中，在注意全套书连贯性的同时，又保持了各分册的相对独立性和完整性。每个分册都有自己的特点，自成体系。考虑到当今技术工作中技术经济和管理科学的日趋重要，此次修订特增加了第十二分册，专门介绍技术管理的内容。全书采用了我国1984年2月公布的法定计量单位，并附有原计量单位和法定计量单位之间的换算关系。在专业名词术语方面也尽量做到统一，力求符合标准化、通用化的原则。对于目前还无定论的某些化合物命名问题，考虑到行业习惯的这一客观情况，有一些仍采纳行业习惯叫法，待有定论后再行订正。

为方便广大读者使用，手册修订后，由原来九个分册增订为十二个分册。划分如下：

第一分册　生胶与骨架材料
第二分册　配合剂
第三分册　配方与基本工艺
第四分册　轮胎
第五分册　胶带、胶管与胶布
第六分册　工业橡胶制品
第七分册　生活橡胶制品和胶乳制品
第八分册　试验方法
第九分册　橡胶机械（上、下册）
第十分册　工厂设计
第十一分册　标准与文献
第十二分册　技术经济

在本书修订过程中得到了化学工业部北京橡胶工业研究设计院、原上海市橡胶工业公司和天津市橡胶工业公司等单位的大力支持，还得到了中国橡胶工业协会、中国化工学会橡胶学会、化学工业部北京橡胶工业研究设计院、常熟橡胶制品厂、天津橡胶工业研究所、威海轮胎厂、北京橡胶制品设计研究院、哈尔滨北方橡胶厂等单位以及薛广智、严鸿光等同志的赞助，在此一并表示感谢。

本书修订工作始自1984年，时间跨度大，涉及单位多，整个工作的组织、书稿的具体编写和审查、以及编辑出版等，工作量甚大。其间，原副主任委员胡又牧、苗润生和张绍祖同志在任职期间都曾做过诸多有益工作，为日后工作的进一步开展创造了条件。谨此说明并致谢。

《橡胶工业手册》系橡胶专业的技术工具书，主要供橡胶行业的工程技术人员、管理干部和具有一定生产经验的技术工人使用，也可供有关部门工作人员和高等院校师生参考。

我们期望本书能够对读者有所帮助，如果读者从中得到有益的知识和信息，并在生产、科研和管理工作中发挥作用，修订工作委员会和所有执笔者都将感到高兴和欣慰！

修订工作虽然尽了很大努力，但由于时间和水平有限，缺点和错误之处在所难免，希望广大读者予以指正。

《橡胶工业手册》修订工作委员会

1987年

内 容 提 要

本书分上、下两篇，共14章：上篇介绍橡胶的配方设计，下篇介绍橡胶工业生产的基本工艺。

本书从生产实践角度出发，详细地阐述了橡胶的配方设计和基本工艺的方法和技术要点，并适当介绍有关基本理论。主要内容包括橡胶的配方设计、流变性能、塑炼、混炼、共混、压延、压出、涂胶和浸胶、注压、浇注、粘合、硫化、修边和计算机应用。

本书主要供从事橡胶工业的科技人员、管理干部和有一定生产经验的工人使用，也可供高等院校师生与有关部门人员参考。

本书在编写过程中，周彦豪教授审阅了第二章，陈耀庭教授审阅了第五章，在此深表谢意。

责任编辑：宋向雁
封面设计：季玉芳
封面题字：张玉崑

目　录

上篇　配方设计

第一章　配方设计

第一节　概述……1
一、配方设计的变迁和发展……2
二、配方设计的基本要求和配方分类……4
三、橡胶配合中出现的反常现象……4
第二节　配方设计程序与配方形式……5
一、配方设计程序……5
二、配方形式与配方成本计算……8
（一）配方形式……8
（二）配方成本计算……9
（三）生产配方……10
第三节　配方试验方法……11
一、等高线法……11
（一）等高线原理……12
（二）作图前的准备工作……12
（三）试验点的选择……13
（四）等高线作图法……13
（五）等高线图的分析运用……13
（六）三角坐标法……15
二、试验设计法（正交设计法）……16
（一）制定试验计划与求取试验结果……16
（二）效应计算……17
（三）显著性鉴定（方差分析）……17
三、电子计算机在橡胶配方试验中的应用……32
四、优选法……34
（一）单因素优选……40
（二）双因素优选……45
（三）使用优选法须注意的问题……47
五、拉丁方格组合法……48
第四节　配方组分的配合特性……52
一、橡胶……53
（一）橡胶的类型和性能……53
（二）橡胶的选择……58
（三）各种橡胶的基本配方……58
（四）橡胶的并用……58
二、硫化体系……62
（一）硫化体系配合剂特性……62
（二）硫化体系……88
（三）各种橡胶用硫化体系……112
三、防老剂……175
（一）影响橡胶老化的因素……175
（二）防老剂的作用与机理……179
（三）防老剂的类型和性质……181
（四）防老剂的配合特性……184
四、补强与填充体系……191
（一）橡胶补强机理……192
（二）炭黑……193
（三）浅色填充剂……209
（四）短纤维……258
五、增塑剂……266
（一）增塑机理……266
（二）增塑剂分类……268
（三）石油系增塑剂……269
（四）煤焦油系增塑剂……277
（五）植物油系增塑剂……279
（六）合成增塑剂……282
（七）液体聚合物增塑剂……291
（八）化学增塑剂（塑解剂）……291
（九）增塑剂的选择原则……292
（十）各种橡胶常用增塑剂及其用量……294
六、着色剂……295
（一）对着色剂的要求……295
（二）着色剂的类型和性能……296
（三）着色剂的配合特性……298
七、其它配合剂……300
（一）增粘剂……300
（二）发泡剂……300
第五节　原材料检验配方……301
一、橡胶……302

（一）天然橡胶…… 302
（二）异戊橡胶…… 304
（三）丁苯橡胶…… 304
（四）顺丁橡胶…… 308
（五）丁腈橡胶…… 311
（六）氯丁橡胶…… 312
（七）乙丙橡胶…… 314
（八）丁基橡胶…… 316
（九）聚硫橡胶…… 318
（十）硅橡胶…… 318
（十一）氟橡胶…… 320
（十二）聚氨酯橡胶…… 321
（十三）再生胶…… 322
二、硫化体系…… 322
三、补强填充剂…… 323
（一）炭黑…… 323
（二）白炭黑…… 326
（三）碳酸钙…… 328
（四）陶土…… 329
第六节　混炼橡胶的性能与配合 …… 329
一、粘弹性能…… 329
（一）粘度、收缩率和挺性…… 329
（二）影响胶料粘弹性能的配合因素…… 330
二、自粘性能…… 331
（一）接触压力和时间…… 332
（二）橡胶…… 332
（三）增粘剂…… 333
三、硫化性能…… 337
（一）组分对胶料硫化性能的影响…… 338
（二）抗返原性…… 342
第七节　硫化橡胶的性能与配合 …… 343
一、物理机械性能…… 343
（一）静态机械性能…… 343
（二）动态机械性能…… 365
二、耐热性能…… 385
（一）橡胶和配合剂对耐热性能的影响…… 385
（二）常用橡胶的耐热性能与配合…… 386
（三）硫化胶的耐热压缩性能…… 392
三、耐寒性能…… 395
（一）橡胶…… 396
（二）增塑剂…… 397
（三）填充剂…… 399
（四）硫化体系…… 400
四、耐介质性能…… 400
（一）耐有机介质性能…… 401
（二）耐水性能…… 410
（三）耐化学腐蚀性能…… 416
（四）气透性能…… 420
五、阻燃性能…… 425
（一）各种配方组分的影响…… 425
（二）各种橡胶的阻燃配合…… 429
六、电性能…… 432
（一）橡胶在电场中的行为…… 432
（二）影响电性能的因素…… 432
（三）绝缘橡胶的配合…… 434
（四）抗静电橡胶的配合…… 437
（五）导电橡胶的配合…… 438
七、耐辐照性能…… 440
（一）配方组分对耐辐照性能的影响…… 441
（二）耐辐照配合…… 447
八、其它性能…… 448
（一）磁性…… 448
（二）光敏性…… 449
（三）透明性…… 450
第八节　产品配方设计 …… 451
一、橡胶产品的性能要求…… 452
（一）使用性能要求…… 452
（二）工艺性能要求…… 452
二、胶料性能相关性分析与主要性能指标的确定…… 453
（一）相关性分析…… 453
（二）产品胶料主要性能指标的确定…… 456
三、配方制定与调整…… 457
（一）传统经验方法…… 457
（二）试验设计方法…… 458
主要参考文献…… 461

下篇　基本工艺

第二章　橡胶的流变性质

第一节　概述…… 463
第二节　橡胶的粘度 …… 464

一、高聚物材料形变类型…… 465
二、粘度…… 465
（一）牛顿液体粘度η …… 465
（二）非牛顿液体和表观粘度η_a…… 467
三、影响橡胶粘度的因素…… 469
（一）化学结构…… 469
（二）分子量…… 470
（三）分子量分布…… 470
（四）支链…… 471
（五）温度…… 471
（六）剪切速率…… 474
（七）压力…… 477
（八）时间…… 477
（九）配合剂…… 477
四、粘度的测定与简化计算…… 481
（一）毛细管粘度测定法
（压出型）…… 481
（二）旋转粘度测定法…… 484
（三）塑性测定法（压缩型）…… 485
（四）动态粘度测定法…… 486
（五）生胶和胶料粘度的评定与简化
经验公式的应用…… 486
五、生胶和胶料的流变性能与
流变曲线…… 489
（一）天然橡胶与异戊橡胶的
流变性能…… 489
（二）顺丁橡胶的流变性能…… 489
（三）丁苯橡胶的流变性能…… 494
（四）丁丙（丁二烯-丙烯交替共聚）
橡胶的流变性能…… 497
（五）丁腈橡胶的流变性能…… 498
（六）聚异丁烯橡胶的流变性能…… 499
第三节　橡胶的弹性 …… 500
一、最大松弛时间…… 500
二、压出膨胀比…… 502
三、影响弹性效应的因数…… 503
四、橡胶的压出膨胀和流动不稳定性…… 504
（一）压出膨胀…… 504
（二）流动不稳定性…… 504
第四节　橡胶的断裂特性 …… 508
一、断裂特性…… 508
（一）实际橡胶断裂能密度U_b …… 509
（二）理想橡胶断裂能密度U_{be}
（或$U_{弹}$） …… 510
（三）塑性流体断裂能密度$U_{塑}$ …… 510
（四）形变参数θ_d与λ_b的关系 …… 511
二、影响生胶断裂特性的因素…… 512
（一）分子量分布…… 512
（二）分子量…… 513
（三）支化…… 513
（四）温度…… 513
（五）剪切速率…… 514
三、断裂特性与加工性能的关系…… 514
第五节　橡胶的流变性质与
基本工艺…… 515
一、量纲分析和模拟理论…… 516
二、冷流…… 520
三、基本工艺中的流变分析与应用…… 520
（一）开炼和压延…… 520
（二）密炼…… 522
（三）压出…… 525
（四）注压…… 533
主要参考文献…… 537

第三章　塑　炼

第一节　塑炼目的 …… 539
第二节　可塑度的测定方法…… 541
一、压缩法…… 541
（一）威廉氏（Williams）法…… 541
（二）快速塑性计法…… 543
（三）德弗法…… 543
二、旋转扭力法——门尼（Mooney）
粘度法…… 543
三、压出法…… 544
第三节　塑炼理论 …… 545
一、塑炼中的断链理论…… 545
（一）影响橡胶分子链断裂的因素…… 545
（二）低温和高温机理…… 553
二、塑炼中的凝胶化反应…… 555
（一）天然橡胶的凝胶化反应…… 556
（二）聚丁二烯橡胶的凝胶化反应…… 557
（三）丁苯橡胶的凝胶化反应…… 558
三、塑炼胶的粘着性问题…… 559
（一）氢过氧化物的生成…… 559
（二）胶料粘着性能与氢过氧
化物的关系…… 560

第四节　塑炼方法 …… 562
一、准备工艺…… 562
二、开炼机塑炼…… 563
（一）开炼机…… 563
（二）影响开炼机塑炼的因素…… 563
（三）开炼机塑炼操作方法…… 568
（四）安全操作事项…… 570
三、密炼机塑炼…… 570
（一）密炼机…… 570
（二）影响密炼机塑炼的因素…… 573
四、螺杆机塑炼…… 576
第五节　各种橡胶的塑炼特性 …… 577
一、天然橡胶的塑炼特性…… 577
二、合成橡胶的塑炼特性…… 582
（一）异戊橡胶…… 584
（二）丁苯橡胶…… 586
（三）聚丁二烯橡胶…… 594
（四）氯丁橡胶…… 597
（五）丁腈橡胶…… 599
（六）丁基橡胶…… 600
（七）乙丙橡胶…… 600
（八）氯磺化聚乙烯橡胶…… 601
（九）氯醚橡胶…… 601
（十）丙烯酸酯橡胶…… 601
（十一）聚氨酯橡胶…… 602
（十二）氟橡胶…… 602
（十三）硅橡胶…… 603
（十四）聚硫橡胶…… 603
主要参考文献…… 603

第四章　混　　炼

第一节　混炼理论 …… 605
一、混炼胶的结构…… 605
（一）胶态分散体系…… 606
（二）炭黑混炼胶的结构…… 610
二、力化学现象…… 613
（一）机械力引起的变化…… 613
（二）化学因素引起的变化…… 615
三、共混胶的形态特征…… 617
（一）共混胶的热力学相容性…… 617
（二）共混胶的结构…… 619
（三）共混胶中配合剂的分布…… 620
四、混炼过程…… 621
（一）混炼阶段的划分…… 622
（二）主要混炼阶段…… 625
第二节　最佳混炼及其测定方法 …… 637
一、最佳混炼 ……637
（一）混炼过程中胶料性能的变化…… 637
（二）最佳混炼…… 639
二、最佳混炼的测定方法…… 640
（一）显微镜测定法…… 640
（二）物理性能测定法…… 645
（三）仪器测定方法…… 647
第三节　混炼过程的控制 …… 648
一、排胶标准…… 649
（一）时间标准…… 649
（二）温度标准…… 649
（三）能量标准…… 649
（四）混炼效应标准…… 649
二、能量控制方法…… 650
（一）能量排胶标准的确定…… 650
（二）混炼能量控制仪…… 655
第四节　混炼工艺与操作 …… 655
一、配合剂的加工和准备…… 655
（一）粉碎…… 655
（二）干燥…… 655
（三）筛选…… 656
（四）熔化、过滤和蒸发（脱水）…… 656
二、各种原材料的混炼工艺特性…… 656
（一）生胶的混炼特性…… 657
（二）配合剂的混炼特性…… 657
三、开炼机混炼…… 671
（一）开炼机…… 671
（二）开炼机混炼过程…… 672
（三）影响开炼操作的工艺因素…… 674
（四）开炼操作…… 676
四、密闭式炼胶机混炼…… 677
（一）密炼机…… 677
（二）胶料在密炼机中的流动状态…… 682
（三）影响密炼机混炼的工艺因素…… 683
（四）密炼操作…… 688
（五）压片和造粒…… 696
五、连续混炼…… 698
（一）双转子式连续混炼机混炼…… 698
（二）传递式连续混炼机混炼…… 699
（三）挡板式连续混炼机混炼…… 701
（四）螺杆式连续混炼机混炼…… 702

六、混炼胶的冷却、停放和保管…… 702
（一）冷却…… 702
（二）停放…… 703
（三）滤胶…… 703
（四）胶料保管…… 703
第五节　各种橡胶的混炼特性 …… 704
一、天然橡胶…… 704
二、异戊橡胶…… 705
三、丁苯橡胶…… 706
四、顺丁橡胶…… 709
五、氯丁橡胶…… 710
六、丁腈橡胶…… 713
七、丁基橡胶…… 715
八、乙丙橡胶…… 716
九、氯磺化聚乙烯橡胶…… 717
十、氯醚橡胶…… 718
十一、硅橡胶…… 718
十二、氟橡胶…… 719
十三、聚丙烯酸酯橡胶…… 720
十四、混炼型聚氨酯橡胶…… 721
十五、聚硫橡胶…… 721
十六、特殊胶料的混炼特性…… 721
第六节　混炼胶质量检查 …… 722
一、混炼过程的检查…… 722
二、混炼胶的检查…… 723
（一）胶料中配合剂分散度的检查…… 723
（二）胶料均一性检查…… 723
（三）胶料流变性能的检查…… 725
第七节　混炼胶主要质量问题及改进措施…… 726
一、混炼胶主要质量问题及其原因…… 726
二、不合格混炼胶的处理方法…… 728
（一）补充加工法…… 728
（二）处理方法…… 728
主要参考文献…… 729

第五章　共　　混

第一节　概述…… 730
第二节　共混理论 …… 731
一、共混体系的相结构与性能的关系…… 733
（一）共混体系的微观结构…… 733
（二）共混体系的相结构形态与性能的关系…… 734
（三）影响相结构形态的因素…… 735
（四）分散相结构参数与性能的关系…… 737
（五）影响分散相粒径的因素…… 742
（六）第三组分在共混胶中的分布及其影响因素…… 745
二、共混体系的界面层结构及其与性能的关系…… 748
（一）共混体系的界面层结构形态…… 748
（二）界面层结构及对共混胶性能的影响…… 749
（三）影响界面层结构的因素…… 752
（四）同步硫化和共硫化…… 757
三、共混橡胶组分与性能的关系…… 765
（一）热力学相容性体系…… 765
（二）热力学不相容体系…… 767
（三）互穿网络体系…… 769
第三节　设备与工艺 …… 769
一、共混设备…… 769
（一）开炼机…… 769
（二）密炼机…… 770
（三）螺杆挤出机…… 770
二、共混工艺…… 771
（一）熔融共混…… 772
（二）两段共混法…… 773
第四节　橡胶与塑料并用共混…… 773
一、丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂并用共混…… 774
（一）丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂的选择…… 774
（二）配合…… 776
（三）共混工艺…… 779
（四）应用举例…… 781
二、橡胶与聚乙烯并用共混…… 782
（一）聚乙烯品种的选择…… 782
（二）配合…… 784
（三）共混工艺…… 786
（四）应用举例…… 787
三、橡胶与乙烯-乙酸乙烯共聚体并用共混…… 788
（一）乙烯-乙酸乙烯共聚体的选择 … 788
（二）配合…… 789
（三）共混工艺…… 790
（四）应用举例…… 790

四、橡胶与高苯乙烯橡胶并用共混…… 791
（一）高苯乙烯橡胶的性能…… 792
（二）配合…… 793
（三）共混工艺…… 793
（四）应用举例…… 794
五、丁腈橡胶与酚醛树脂并用共混…… 795
（一）丁腈橡胶与酚醛树脂的选择…… 795
（二）配合和性能…… 796
（三）共混工艺…… 797
（四）应用举例…… 797
六、共混型热塑性弹性体…… 797
（一）概述…… 797
（二）共混型热塑性弹性体的制备…… 800
（三）共混型热塑性弹性体的性能…… 800
（四）共混型热塑性弹性体的应用…… 802
（五）评价与展望…… 802
主要参考文献…… 803

第六章 压 延

第一节 压延过程中胶料的流动…… 804
一、胶料进入辊筒间隙的条件…… 804
二、压延时胶料的延伸变形…… 805
三、胶料在辊筒间隙的受力分析…… 806
四、胶料在辊筒的流速分布…… 806
五、胶料压延中的粘度效应…… 808
六、胶料压延中的粘弹效应…… 810
七、压延效应…… 811
八、胶料在辊筒间的温度分布…… 812
第二节 压延设备 …… 812
一、压延机的种类和型号…… 812
二、辊筒的弹性弯曲及其补偿…… 817
三、辊筒特性…… 820
四、压延联动装置…… 822
第三节 压延准备工艺 …… 828
一、热炼…… 828
二、供料输送…… 829
三、纺织物烘干…… 830
四、压延机运转准备工作…… 830
五、温度控制…… 830
六、压延作业安全注意事项…… 830
第四节 压延工艺 …… 831
一、压片…… 831
（一）工艺方法…… 832
（二）工艺要点…… 832
（三）常见质量毛病及排除方法…… 833
（四）各种橡胶的压片特性…… 836
二、贴合…… 840
（一）工艺方法…… 841
（二）工艺要点…… 841
三、压型…… 842
（一）工艺方法…… 842
（二）工艺要点…… 842
四、纺织物贴胶和擦胶…… 843
（一）贴胶…… 844
（二）压力贴胶…… 848
（三）擦胶…… 849
五、薄通滤胶…… 852
第五节 压延胶料 …… 853
第六节 压延工艺常见质量问题及改进措施…… 853
主要参考文献…… 854

第七章 压 出

第一节 压出理论 …… 856
一、胶料的压出过程…… 856
（一）压力变化…… 858
（二）温度变化…… 858
二、胶料在压出过程中的流动…… 859
（一）胶料在螺杆和机筒间的流动…… 859
（二）胶料在机头中的流动…… 860
（三）胶料在口型中的流动和压出膨胀…… 860
（四）压出破裂…… 862
三、压出流量和压出机生产能力计算…… 866
（一）理论计算法…… 868
（二）实测法和经验公式法…… 874
第二节 压出机 …… 875
一、压出机结构…… 875
二、压出机类型…… 883
（一）热喂料压出机…… 884
（二）冷喂料压出机…… 884
（三）混炼型压出机…… 891
（四）其它类型压出机…… 894
第三节 口型设计 …… 895
一、一般原则…… 895
二、一般步骤…… 896

（一）传统经验法…… 896
（二）计算法…… 898
（三）参数法…… 903
第四节　热喂料压出工艺 …… 906
一、热炼和供胶…… 906
（一）热炼…… 906
（二）供胶…… 907
二、压出…… 908
三、冷却、裁断、称量与接取…… 912
四、停放…… 914
五、典型压出工艺…… 914
（一）胎面的压出…… 914
（二）滤胶…… 918
（三）内胎的压出…… 919
第五节　冷喂料压出工艺 …… 922
一、冷喂料压出工艺…… 922
二、排气冷喂料压出工艺…… 924
三、销钉式压出机压出工艺…… 924
第六节　柱塞式压出机压出工艺 …… 928
第七节　特种压出工艺 …… 928
一、剪切机头压出工艺…… 928
（一）加热升温…… 929
（二）预硫化…… 929
二、取向口型压出工艺…… 931
（一）短纤维胶料取向压出特性…… 931
（二）压出条件…… 933
三、双辊式机头口型压出工艺…… 933
第八节　压出胶料的配合技术…… 935
一、压出胶料的工艺要求…… 935
二、压出胶料的一般配合原则…… 935
三、压出胶料性能的测定…… 939
（一）加工性能测试方法…… 939
（二）Garvey口型试验方法…… 940
（三）现场简易压出测试法…… 942
四、各种橡胶的压出与配合特性…… 943
（一）天然橡胶…… 943
（二）丁苯橡胶…… 944
（三）顺丁橡胶…… 945
（四）异戊橡胶…… 946
（五）氯丁橡胶…… 948
（六）丁腈橡胶…… 950
（七）丁基橡胶…… 951
（八）氯磺化聚乙烯…… 952
（九）三元乙丙橡胶…… 952
（十）硅橡胶…… 953
（十一）氟橡胶…… 953
（十二）混炼型聚氨酯橡胶…… 954
第九节　常见压出质量问题与安全操作…… 954
一、常见压出质量问题…… 954
二、安全操作…… 956
主要参考文献…… 956

第八章　涂胶和浸胶

第一节　溶剂胶浆 …… 958
一、胶浆用溶剂…… 958
（一）对溶剂的要求…… 958
（二）几种常用的橡胶溶剂…… 961
二、橡胶的溶解…… 963
三、胶浆的配方原则…… 964
四、溶剂胶浆的制备…… 965
五、溶剂胶浆的技术要求及贮藏…… 968
第二节　胶乳胶浆 …… 968
第三节　水胶浆 …… 969
第四节　纤维材料 …… 970
第五节　织物涂胶 …… 972
一、涂胶设备…… 972
二、涂胶工艺…… 974
（一）坯布整理…… 974
（二）涂胶…… 974
（三）干燥…… 976
（四）卷取…… 977
三、涂胶作业要点…… 977
四、涂胶常见质量问题…… 978
五、溶剂回收…… 978
（一）溶剂的挥发与耗失…… 978
（二）回收方法…… 978
六、劳动保护与安全生产…… 980
第六节　帘布和织物浸胶 …… 981
一、浸液的组成与配制…… 981
二、浸胶设备…… 984
（一）帘布用浸胶设备…… 984
（二）织物和线绳浸胶设备…… 985
三、浸胶工艺…… 988
（一）影响浸胶的因素…… 988
（二）浸胶工艺过程…… 991

四、各种织物浸胶的特点…… 994
（一）棉帘布…… 994
（二）人造丝帘布…… 994
（三）尼龙帘布…… 998
（四）维纶织物……1001
（五）涤纶帘布……1002
（六）玻璃纤维帘布……1007
主要参考文献……1009

第九章 注 压

第一节 注压过程与原理 ……1011
一、注压过程……1011
二、注压原理……1012
第二节 注压工艺对设备与
模具的要求……1013
一、注压机的分类……1013
二、对注射装置和模型系统的要求……1014
（一）注射装置……1014
（二）模型系统……1016
第三节 注压工艺 ……1017
一、橡胶注压时的行为特征……1018
二、温度……1021
三、压力……1024
四、螺杆转速与柱塞推进速度……1027
五、评价胶料注压性能的方法……1027
第四节 注压胶料与配合 ……1028
一、橡胶……1029
二、硫化体系与其它配合剂的选择……1030
第五节 各种橡胶的注压特性……1031
一、天然橡胶的注压……1031
二、合成橡胶的注压……1031
三、热塑性橡胶的注压……1033
第六节 注压制品的质量问题
及解决措施……1035
一、各向异性问题……1035
二、制品质量问题及解决措施……1035
主要参考文献……1036

第十章 浇 注

第一节 概 述 ……1038
第二节 浇 铸 ……1039
一、浇铸设备及模具……1039
（一）浇铸设备……1039
（二）浇铸模具……1043
二、浇铸工艺……1043
（一）浇铸方法……1043
（二）浇模操作的基本原则……1046
（三）常压浇模操作……1046
三、液体硅橡胶的浇铸……1048
（一）室温硫化硅橡胶的浇铸……1048
（二）硅橡胶浇铸实例……1049
四、浇注型聚氨酯橡胶的浇铸……1050
（一）浇注型聚氨酯橡胶的制备……1050
（二）浇模成型……1057
第三节 反应注射成型 ……1059
一、反应注射成型设备……1059
二、反应注射成型工艺……1061
（一）工艺过程及特点……1061
（二）浇注型聚氨酯橡胶的反应注射
成型……1062
（三）遥爪型二烯类液体橡胶的反应
注射成型……1063
三、增强反应注射成型……1064
第四节 液体注射成型 ……1065
一、液体注射成型设备……1065
二、液体注射成型工艺……1067
主要参考文献……1068

第十一章 粘 合

第一节 粘合基本原理 ……1070
一、浸润是产生粘合的条件……1070
二、粘合理论……1071
三、粘附力和内聚力对粘合接头机械
强度的贡献……1072
第二节 橡胶与金属的粘合……1074
一、金属接头的设计……1074
二、金属表面处理……1074
三、胶粘剂的施工……1076
四、贴胶和硫化……1076
五、未硫化橡胶与金属的粘合……1077
（一）硬质胶法……1077
（二）镀黄铜法……1078
（三）胶粘剂法……1083
（四）直接粘合法……1088
六、硫化橡胶与金属的粘合……1093

第三节　橡胶与纤维织物的粘合 ……1095
一、间接粘合法……1096
（一）纤维织物的浸胶作用……1096
（二）RFL浸液与纤维、橡胶的作用机理……1096
（三）影响粘合强度的因素……1100
二、直接粘合法……1101
（一）直接粘合的机理……1101
（二）直接粘合体系的组成对粘合性能的影响……1101
（三）直接粘合体系的工艺条件对粘合效果的影响……1102
第四节　橡胶与橡胶的粘合……1103
一、影响橡胶与橡胶粘合的主要因素……1103
二、未硫化橡胶之间的粘合……1104
三、未硫化橡胶与硫化橡胶之间的粘合……1105
四、硫化橡胶之间的粘合……1105
（一）氨水胶袋的修补……1105
（二）硫化硅橡胶之间的粘合……1106
（三）丁腈橡胶硫化胶与丁腈橡胶硫化胶布的粘合……1107
第五节　橡胶与其它材料的粘合……1107
一、丁腈橡胶与聚四氟乙烯塑料的粘合……1107
（一）胶粘剂……1107
（二）粘合工艺……1107
二、橡胶与皮革的粘合……1108
主要参考文献 ……1109

第十二章　硫　化

第一节　硫化历程 ……1110
一、橡胶的硫化反应过程……1110
二、硫化过程中胶料性能的变化……1111
三、硫化历程图……1114
第二节　正硫化及其测定方法……1115
一、正硫化及正硫化时间……1115
二、正硫化时间的测定方法……1116
（一）物理-化学法 ……1116
（二）物理机械性能测定法……1117
（三）专用仪器法……1119
第三节　硫化条件的选取和确定 ……1123
一、确定硫化条件的程序……1124
二、硫化压力……1124
三、硫化温度……1125
（一）影响硫化温度的因素……1126
（二）各种橡胶最宜硫化温度范围……1128
四、硫化时间……1129
（一）用范特霍夫方程式计算等效硫化时间……1129
（二）用阿累尼乌斯方程式计算等效硫化时间……1133
（三）用硫化效应法确定硫化条件……1134
（四）厚制品硫化条件的确定……1137
五、硫化热传导的计算……1141
第四节　硫化介质和硫化热效应 ……1154
一、硫化介质……1154
（一）饱和蒸汽……1155
（二）过热蒸汽……1156
（三）热空气……1157
（四）热水……1158
（五）过热水……1159
（六）低熔点物……1159
（七）微粒玻璃珠……1160
（八）有机热介质……1160
二、硫化热效应与热平衡……1161
第五节　硫化方法 ……1162
一、硫化方法的分类……1162
（一）室温硫化法……1162
（二）冷硫化法……1163
（三）热硫化法……1163
二、硫化加热方法……1168
（一）预热……1168
（二）升温方法……1171
三、轮胎硫化……1172
（一）轮胎硫化设备……1172
（二）硫化用压力介质和加热介质…1178
（三）外胎硫化工艺与操作……1183
四、胶管硫化……1189
五、胶带硫化……1189
（一）平型胶带硫化……1189
（二）V带硫化……1191
六、模型制品的硫化……1192
（一）胶料特性……1192
（二）模具……1194
（三）模压硫化……1194
七、连续硫化……1196

（一）液体连续硫化……1196
（二）流体化床硫化……1200
（三）微波预热及连续硫化……1204
（四）电子束辐照连续硫化……1220
（五）其它连续硫化方法……1234
第六节　硫化中的几个工艺问题 ……1234
一、硫化收缩率……1234
（一）影响收缩率的因素……1234
（二）收缩率的测定和计算……1236
二、模具温度……1238
三、启模与脱模……1238
四、模具清洗……1239
第七节　常见质量缺陷与改进方法 …1240
一、焦烧与缺陷……1240
二、门尼粘度与缺陷……1241
三、外观缺陷……1243
主要参考文献……1243

第十三章　修　边

第一节　修边方法分类 ……1244
一、手工修边法……1245
二、机械修边法……1245
第二节　“有的”修边 ……1245
一、冲切……1245
二、热油压切……1247
三、切削……1248
（一）轮胎修边……1248
（二）V带修边……1248
（三）橡胶工业制品修边……1250
四、磨削……1253
第三节　“无的”修边 ……1253
一、橡胶制品低温修边机理……1254
二、低温修边的工艺条件……1254
（一）模具设计……1254
（二）冷冻温度和致冷方法的选择……1254
三、低温修边方法及设备……1255
（一）低温转载修边及装置……1256
（二）低温振动修边及装置……1257
（三）低温摆动或抖动修边及装置……1257
（四）低温刷磨修边……1258
（五）低温抛丸修边及装置……1258
第四节　常用修边方法的选择……1263
主要参考文献……1264

第十四章　计算机应用

第一节　概述……1265
第二节　橡胶科学计算 ……1267
一、橡胶配方试验设计、结果分析与配方优选……1267
（一）正交试验法……1267
（二）回归分析法概述……1271
（三）正交试验和回归分析计算机软件……1271
二、橡胶制品应力、应变分析……1272
第三节　橡胶配方与原材料物性计算机数据库 ……1277
一、数据库的概念……1277
二、汉字dBASEⅢ关系数据库……1277
三、橡胶配方与原材料物性数据库……1279
第四节　计算机辅助设计（CAD） ……1282
一、通用绘图软件Auto CAD ……1283
二、计算机辅助设计专用软件……1285
第五节　橡胶制品生产过程的计算机控制……1286
一、工业过程计算机控制的基本概念……1286
二、计算机控制系统的分类……1288
三、计算机控制系统的硬件配置……1289
四、可编程序控制器……1291
五、生产过程计算机控制应用实例……1291
（一）胶鞋硫化罐微机控制系统……1291
（二）轮胎成型机可编程序控制器控制系统……1293
第六节　办公自动化 ……1296
一、工资计算机管理系统……1296
二、通用中文文字处理软件 Word Star ……1298
主要参考文献……1299

上篇 配方设计

第一章 配方设计

第一节 概 述

天然橡胶和合成橡胶的纯胶性能都比较差，无法满足橡胶制品的使用要求，加入多种配合剂后才能获得改善。因此生产橡胶制品时，必须在橡胶中加入多种配合剂。为此目的所制定的包括橡胶、配合剂及其配比的方案，即为橡胶配方。根据制品各种性能要求，制定橡胶配方，通过试验、调整和验证，最后确定胶料的各种组分及其配比的过程，即称谓橡胶配方设计。

配方设计是橡胶工业中的首要技术问题，在橡胶工业中占有重要地位。它既是制品获得所需性能的主要途径，又是橡胶技术工作的开端和总结。合理的配方设计能保证橡胶制品性能优良，胶料工艺性能良好和生产成本较低，并获得最佳经济效益。因此，配方设计历来为橡胶企业和工程技术人员所重视。

配方设计理论对配方实践具有重要意义。目前，配方设计的基本理论是相关性理论，又称相关性原理。研究表明、配方组分与硫化胶及混炼胶性能之间存在着相关关系，配方组分的品种、类型和用量对硫化胶和混炼胶性能具有决定性影响；硫化胶性能与性能之间也存在着相关关系，制品性能取决于硫化胶的性能，对上述两类关系，即两类相关性的研究即构成橡胶配方设计的基本内容，并产生相应的两类配方：橡胶性能配方和橡胶制品配方，又称实用配方。

橡胶性能配方，主要研究配方组分与硫化胶及混炼胶性能之间的关系，旨在探求组分对橡胶各种性能的影响和贡献。橡胶制品配方则主要研究硫化橡胶物理机械性能和化学性能与橡胶制品实际使用性能之间的关系，旨在探求硫化橡胶性能对制品使用性能的影响和贡献。这两类配方所研究的对象和内容虽不相同，但又互相联系，不可分割，由此形成橡胶配方设计体系，如图1-1所示。

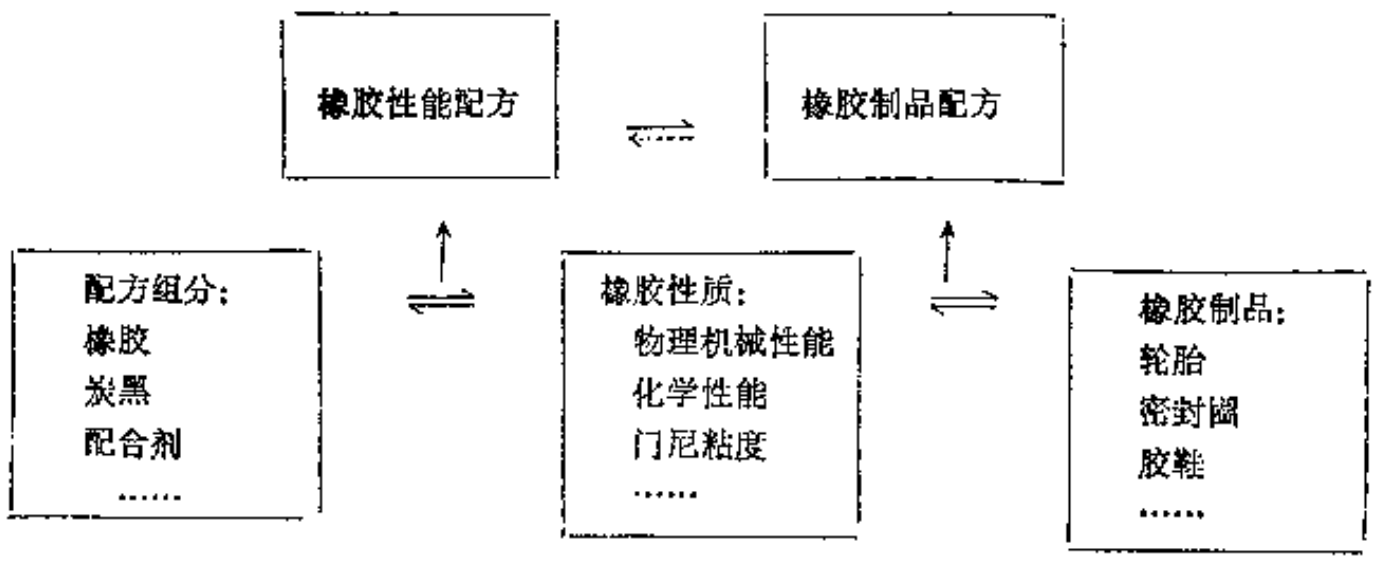


图 1-1 橡胶配方设计体系

相关性理论认为，这种配方设计体系的特点是具有三个构成方块，区别于以往传统的设计体系只有两个方块（缺少或湮没中间的胶料性能方块）它的优点是明确了硫化胶和混炼胶的性能在配方设计中的关键作用和地位，揭示了配方设计中三个主要构成因素——配方组分，橡胶性能和橡胶制品——之间的互相关系和内在联系，可表达它们之间的相关性，能有效地指导配方设计实践。

现代数理统计和计算机技术，为相关性理论在橡胶配方设计中的应用提供了数学工具和分析计算手段，能定量地表达配方设计中诸因素的相关性，并实现优化，有力地促进了橡胶配方设计理论的发展。目前，已有多种配方设计软件包应用于橡胶配方设计，使配方设计逐步从经验型向科学型方向发展。

一、配方设计的变迁和发展

从1839年Goodyear发现硫黄硫化橡胶制得最早的配合胶料开始，橡胶配方设计已经有150多年的历史。在一个半世纪中，胶料的配方设计经历了很大变化和长足的发展。

硫化剂除硫黄以外，发展并应用了硒、碲（1918年）、过氧化物（1915年）、氯化硫黄（1946年）、树脂（1940年）和醌肟等。

本世纪30年代发展最快的是有机促进剂和有机着色剂，促进剂不仅大幅度加快了硫化速度，而且提高了橡胶的物理机械性能。

炭黑在本世纪初开始已用于橡胶配方，但用量很少，仅用作着色剂，从30年代开始逐步成为胶料不可缺少的补强剂，取代了氧化锌作为补强剂的地位。

防老剂的应用稍晚，于1933年正式开始获得应用。

目前，随着胶料其它组分的相继应用和橡胶科学技术的发展，橡胶配方已发展到较高的水平，形成了现代橡胶配方体系和配方设计原则。

轮胎是橡胶制品的主要代表，轮胎胎面胶配方的变迁如表1-1所示。

从胶料组分的演变过程中可以看出，橡胶配方设计的发展趋势有以下几个方面。

1．配方组成的多样化

初期的配方着重考虑硫化系统，后来逐渐趋向于兼顾操作方便、提高性能及降低成本等方面。现代配合组分可概括为五个体系：

主体材料　生胶、再生胶

硫化体系 { 硫化剂 / 促进剂 / 活性剂 / 防焦剂

操作体系　增塑剂 { 化学增塑剂 / 物理增塑剂

性能体系 { 补强剂 / 防老剂 / 着色剂 / 发泡剂 / 芳香剂 / 增硬剂 / 增塑剂

成本体系 { 填充剂 / 增容剂

凡是用于工业化规模生产的配方，这几方面需要兼顾，从而形成配方的多组分特点。一个具有实用意义的通用橡胶配方，通常其配方组分种类如下：

表 1-1 胎面胶配方的演变

单位：重量份

组分 \ 年代	1905	1912	1918	1933	1950	1969	1979
天然橡胶	50	50	90.3	100	100 (SBR1500)	70 (SBR1500)	122.5 (SBR1833)
再生胶	100	100	19.4	—	—	30 (BR)	115 ($BRCB_{465}$)
氧化锌	30	89	40	5	5	3	3
白　垩	20	—	—	—	—	—	—
碳酸镁	—	35	—	—	—	—	—
灯烟炭黑	—	0.3	—	—	—	—	—
瓦斯炭黑	—	—	12.4	50	50	50 (HAF)	—
碳酸铅	30	—	—	—	—	—	—
硫酸铅	6	—	10	—	—	—	—
消石灰	—	1.25	—	—	—	—	—
苯　胺	—	2.5	—	—	—	—	—
促进剂H	—	—	1.0	—	—	—	—
促进剂M	—	—	—	1.25	—	—	—
促进剂CZ	—	—	—	—	1.2	1.0	—
促进剂OTOS	—	—	—	—	—	—	0.9
促进剂MDB	—	—	—	—	—	—	0.46
松焦油	—	—	—	4.0	—	—	—
古马隆	—	—	—	—	1.0	5	—
沥　青	—	—	15.5	—	—	—	—
硬脂酸	—	—	—	3	1	2	1
防老剂PANA	—	—	—	1	1	1	—
硫　黄	20	3.75	6.3	3.0	2.0	1.8	1.8
总计(橡胶烃含量%)①	256(42)	282(36)	195(51)	167(60)	170(59)	164(61)	

① 再生胶中橡胶烃含量按45～57%计算。

组分体系	种　数	组分体系	种　数
生胶（主体材料）	1～2	性能体系	2～5
硫化体系	4～5	成本体系	1～2
操作体系	1～2	合计	9～16

2．配合剂品种的专用化

随着合成橡胶品种的增多，所采用的配合剂越来越专用化，特别是硫化剂、促进剂和增塑剂等更为突出。例如适合氯丁橡胶的硫脲类促进剂并不适合于其它类型的橡胶；又如适合于天然橡胶的植物系物理增塑剂并不适合于合成橡胶。在补强剂和防老剂等方面也有类似情况。

3．配合效果的提高

早期的配方以天然橡胶为基础，采用高用量的硫黄及无机促进剂；现在的配方多以合成橡胶为基础，硫黄用量较低，并采用有机促进剂和炭黑补强剂，胶料硫化时间明显缩短，而能达到的最大拉伸强度却基本保持不变（见图1-2）。

由图1-2可知，最大拉伸强度都保持在25.0MPa的水平上。1930年的数值比1921年低，那是添加防老剂后的结果，曲线4A和5A则是加速老化后得到的曲线。

4．配方设计过程的简化

橡胶工业过去通常使用以均分变量试验为基础的传统配方设计方法。若配方人员对某胶种的基本配合已有所掌握的话，可以缩小变量范围。近年来逐步把科学的数理方法适用于配方设计，并取得了一定的效果。比较行之有效的方法有等高线法、试验设计法、三角坐标法及电子计算机法等。其中值得一提的是，应用电子计算机进行配方试验的数据处理、优选配方，可以通过少量的试验获得大量有用的信息，从而大为简化配方设计的过程。因此，电子计算机的应用，使配方技术发生了根本性的变化。

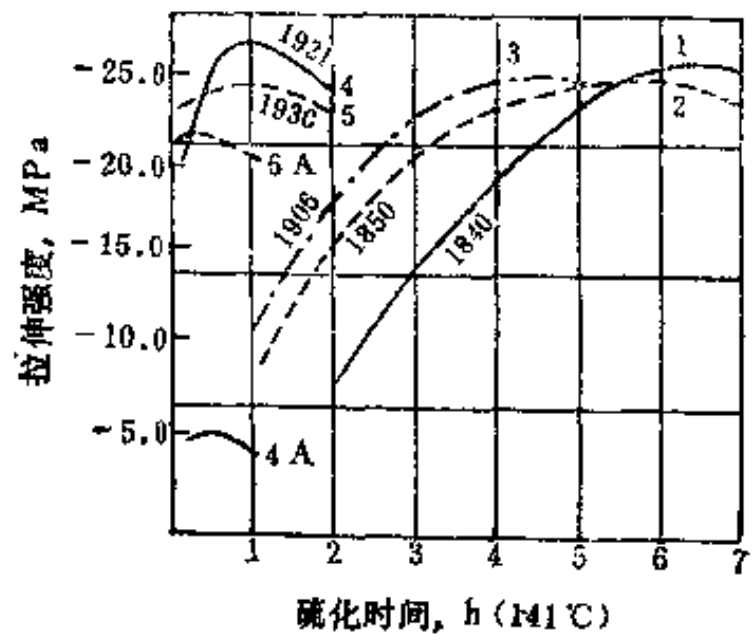


图 1-2　橡胶配合的发展史

二、配方设计的基本要求和配方分类

配方设计，实质上就是在橡胶中加入一定种类和数量的配合剂，使橡胶制品获得所需的性能。总的来说，配方设计是为了寻求各种配合组分的最宜配比组合，并根据经济合理的原则，获取最佳的综合平衡性能。具体可达到以下三个目的：

① 改善橡胶使用性能，任何一种生胶都不可能完美无缺，其性能之不足可以通过配方来得到补偿，橡胶的并用也能取得这种效果；

② 改进橡胶的工艺性能，以利操作（具体是通过操作助剂的配用）满足大生产的需要；

③ 在不影响或少影响性能的前提下，配入填充材料，以降低成本。

橡胶配方按其作用可分三类：即试验（或检验）配方、性能配方和制品配方。

试验（或检验）配方是专供研究或鉴定新胶种或新配合剂用的，其配合组分的比例一般采用传统的使用量，以便对比，并要求尽可能简单。通用橡胶基础配方所用的组分和用量如下所示（重量份）：

生胶	100	金属氧化物	1～10
硫黄	0.5～3.5	有机酸	0.5～2.0
促进剂	0.5～1.5	防老剂	0.25～1.5

各胶种的试验配方下面还将作详细介绍。

制订性能配方的目的是为了满足产品性能以及工艺上的要求，提高某些特性及探求新的特性配合剂等。因此，性能配方又称性能研究配方。

制品配方是在性能配方的基础上，根据产品使用要求并结合实际生产条件所作的实用投产配方。

三、橡胶配合中出现的反常现象

在橡胶配合过程中，有时会遇到如下一些反常现象：

① 在实验室得到满意结果的配方，在实际生产中不一定得到满意的结果；

② 某个组的操作人员能得到满意的结果，其它组的操作人员却不能获得；

③ 同一配方在不同的工厂会给出不同的结果；

④ 某个配方 长期来一直能用来制造性能优异的制品，但有时会突然出现质量问题，因原不明，尔后，质量问题又自行消失；

⑤ 质量差的配方工艺上故障少。

这些现象看来似乎不可理解，其实在掌握了橡胶的配合理论和配方设计的诀窍后，是能够得到令人满意的解释的。

第二节 配方设计程序与配方形式

一、配方设计程序

橡胶制品的配方设计是橡胶工业最基本的工艺。设计制订的配方既要满足制品性能和用途的要求，还要兼顾加工性能。对于实用生产配方，则还要考虑成本等因素。一般说来，实用配方的制订过程示于图1-3。

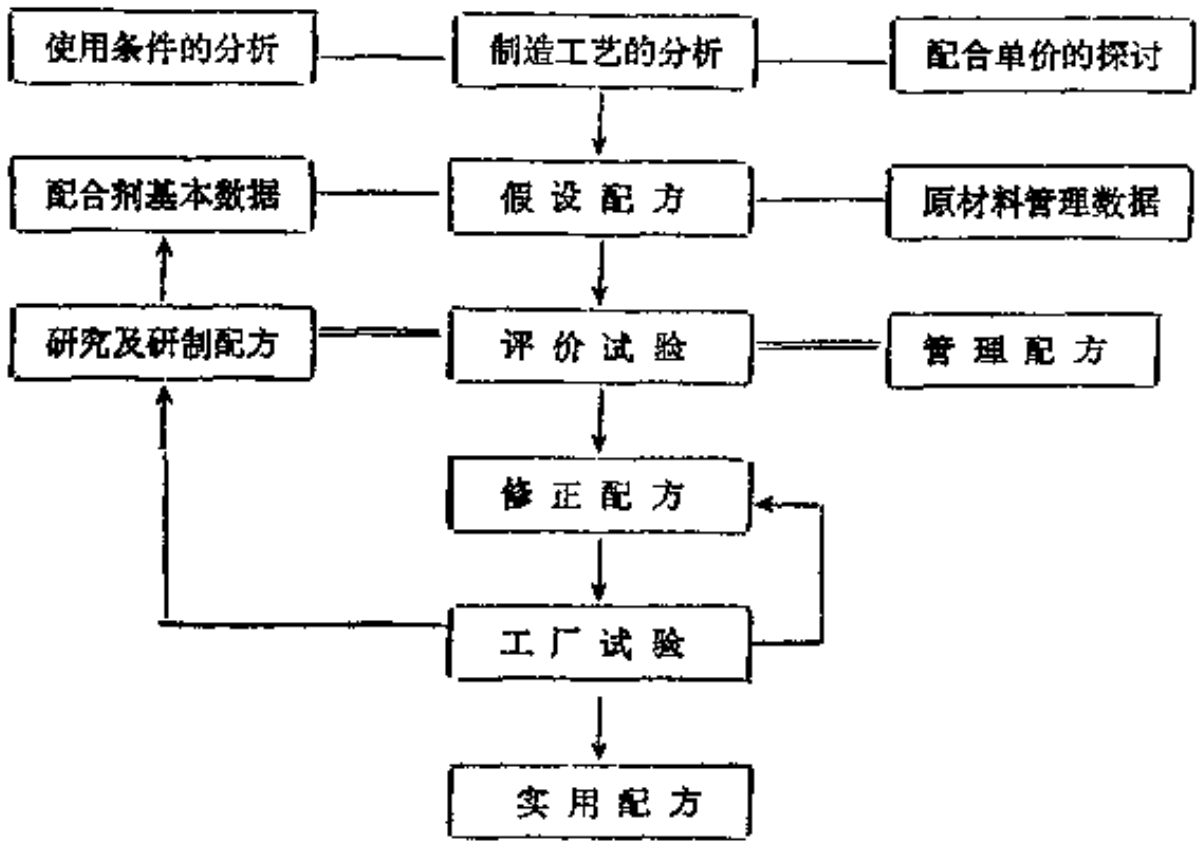


图 1-3 实用配方制订过程

1．制品性能和使用条件的分析

硫化橡胶的一般性能包括拉伸强度、定伸应力、伸长率、硬度、撕裂强度、耐磨耗性、耐屈挠龟裂性、耐压缩永久变形性、回弹性、耐热性、耐寒性、耐候性、耐臭氧性、耐油性、耐化学药品性、绝缘性能和粘接性能等。要获得这些性能都优良的橡胶制品是不可能的，因此必须根据制品的使用环境、使用条件以及使用寿命，以某些必要的性能作为配方的依据，然后再以此为基础选择胶种和配合剂。为了达到这一目的，用户、销售方和配方设计者必须进行充分的商议，缺少任何一方都是不行的。

2．加工性能和制造工艺的分析

要知道配方的加工性能，必须对制造工艺加以分析。橡胶制品的加工过程大致如图1-4所示。

制造工艺的分析必须包括各道工序。为此，还要了解各道工序使用的设备。在配方设计时，应从如下各方面来分析制造工艺：

① 混炼的易加工性、混炼时间、分散程度和色泽；

② 胶料的品质是否由于操作人员的关系而发生变动；

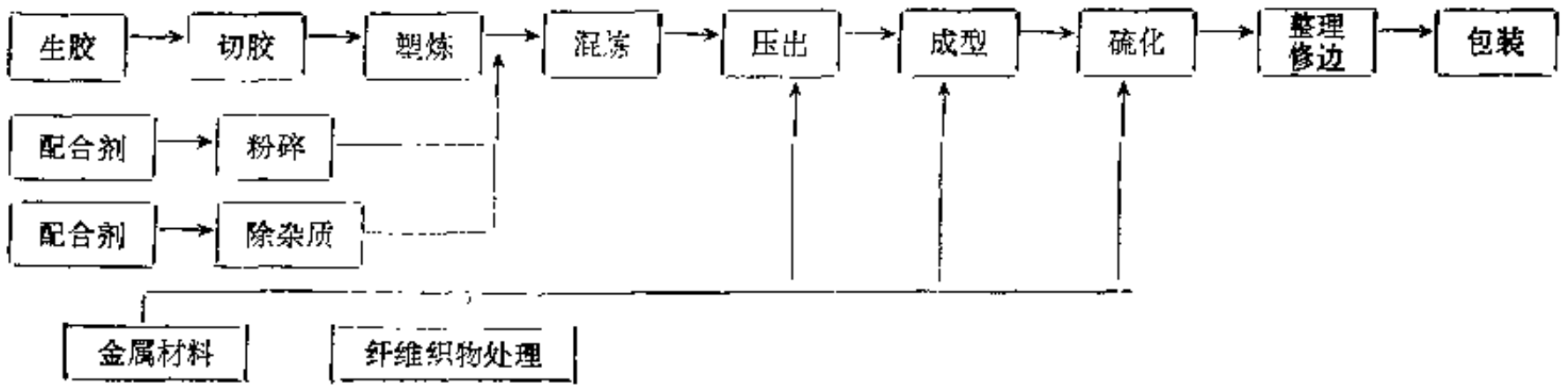


图 1-4 橡胶制品的加工过程

③ 焦烧性、贮存稳定性和使用周期性；

④ 生胶并用的状态；

⑤ 成型性、压出性、压延性、溶解性、涂胶性、粘接性、外观、喷霜等；

⑥ 硫化特性、胶条试验与制品的相关性、工厂的硫化周期；

⑦ 是否需要特殊的加工机械，用现有的设备是否能加工；

⑧ 实验使用的材料用于工厂生产时，是否也能得到品质均一的制品；

⑨ 使用材料的安全性。

在加工性能方面，必须注意确定能够获得优异加工性能的条件。在试验中获得优良性能的配方，在实际生产中往往会出毛病，这主要是对现场加工性能考虑欠周到所造成的。

3. 配方成本的探讨

在确定了适合制品品质的价格之后，应当如何来考虑与此价格相适应的配方成本，这是一个极其重要的问题。配方对制品成本的影响不仅取决于配方表上的原材料成本费，而且还与原材料的管理、加工性能以及损耗等多种因素有关，因此不能简单地认为，只要制品性能符合要求，配方成本便越低越好。在探讨配方成本时，必须会同负责原材料、成本计算、配方、制造加工及销售的各方进行充分的磋商。

4. 确定胶料的技术要求

通过调查研究，查阅类似或接近的技术资料（例如吸取本单位及有关厂类似产品的经验配方作参考），明确产品技术要求。这样做一则可使设计工作有具体目标，二则可以衡量配方是否满足预定要求。技术要求应由双方提出。订货方应提出基本要求，包括产品工作条件、有关的技术资料（如图纸、工艺规程等）以及实物样品。配方人员经过样品分析和技术文件审查后提出必要而又可能的性能指标，经双方研究后用书面形式确定下来，作为配方设计的依据。

胶料技术要求的内容概括如下：

① 产品用途、使用部位及应起之作用；

② 产品具体使用条件（工作条件），包括工作温度范围、工作压力、工作周期、频率及使用寿命等；

③ 胶料的工艺性能；

④ 各项性能指标应经承制和订货双方同意确定，其主要指标项目为物理机械性能、耐介质性能及耐环境（臭氧、热……）性能。

5. 编制设计方案

技术要求确定之后，就要制订配方设计的试验方案。一般先订出一系列平行方案，再根

据各方案制订出基本试验配方和变量试验范围。规定具体方案之前，应先考虑以下工作。

（1）原材料选择　选用是否恰当是配方设计的关键。配方人员应掌握各种原材料的理化性能、资源供应及价格成本情况，以保证顺利投产。

（2）性能试验项目确定　一般要通过强度和伸长性能、永久变形、抗撕裂等试验来观察硫化平坦线，确定正硫化条件，通过热老化或天候老化试验，预测产品的使用寿命和贮存期。还应根据使用条件，有选择地做一些耐环境条件（耐介质、耐热）试验。最后，为了保证对加工的适应，尚需做焦烧、压出和压延等工艺试验。

6。进行试验与整理资料

配方设计试验方案一旦制订好后，就可按照它进行。由于试验项目繁多，数据庞杂，若不很好整理分析，就不易及时发现问题。为了便于对比，可将试验数据填入预先设计好的表格（见表1-2）。此表为汇总形式，为了日后查考，每个配合试验应该有更详细的单独的原始

表 1-2　配方试验汇总表①

原材料	配方编号		原材料	配方编号	
	(3)	(3)		(3)	(3)
(1)	(4)	(4)	配炼时间		
合计			可塑度		
配合量			(2)	(5)	(5)

① 表中(1)原材料名称；(2)试验项目；(3)配方编号；(4)各配合剂用量；(5)试验结果。

记录，即所谓配方试验记录表，其内容包括：

① 配方编号；

② 试验日期；

③ 配方用途；

④ 配方主体（原材料名称、规格及用量）；

⑤ 炼胶记录和加药顺序，前者包括炼胶时间、辊温、胶料表面状况及混炼难易程度等；

⑥ 各种试验结果，包括试验条件、试片外观、硫化条件与过程、工艺试验、自然老化情况等（为了便于对比分析，可将某些主要性能绘成曲线图）；

⑦ 设计依据，设计方案号码；

⑧ 技术要求指标；

⑨ 对该配方是否满足要求，可否投产等作出结论。

7。选取最佳配方

通过在试验室进行的基本配方和变量试验，进行取舍，选出综合平衡性能最好的配方。

8。复试和扩大中试

选取的试验配方应再复试3～5次，如其性能稳定合格，可以用车间中试规模制备胶料，并试制具体产品，检验胶料的工艺性能、硫化胶的物理机械性能和成品的机床性能，初步确定其最佳工艺条件。

9。确定制品配方

在中试基础上，结合试验和车间中试对选定配方逐步修正到适合车间生产条件为止，最后确定生产配方的组分、用量、胶料质量指标、工艺条件（主要是指塑混炼条件、硫化条件）及检验方法等整套资料。确定配方组分与用量时，应经过表1-3所示的步骤。

表 1-3 确定配方组分与用量的程序

确定项目	考虑事项	确定项目	考虑事项
生胶类别	根据主要性能指标确定主体材料（单用或并用）及含胶量	确定增塑剂品种与用量	胶种及加工条件
确定硫化系统	根据生胶的类型和品种、施工要求（加热硫化或冷硫化）及特性要求来确定	确定防老剂品种与用量	根据产品使用环境的条件
确定胶料的相对密度并选定补强填充剂、增容剂品种和用量	胶料性能及成本要求	确定其它专用配合剂（着色、发泡）的品种与用量	根据产品的特性要求

二、配方形式与配方成本计算

（一）配方形式

组分相同的胶料配方，可以有四种表示形式（如表1-4所示），我国目前所用橡胶配方多为基本配方。

表 1-4 胶料配方形式举例

组　分	基本配方，重量份	重量百分数配方，%	体积百分数配方，%	生产配方，kg（560mm开炼机）
天然橡胶	100	62.10	76.7	50.0
硫　黄	3	1.86	1.0	1.5
促进剂M	1	0.60	0.1	0.5
氧化锌	5	3.10	0.2	2.5
硬脂酸	2	1.24	1.5	1.0
炭黑	50	31.10	19.5	25.0
合　计	161	100.0	100.0	80.5

生产配方是根据炼胶机规格或容量，按基本配方计算出用于生产实际的重量配方。这两种以重量为基础的配方有其不足之处。首先，大部分橡胶制品都是按体积单位销售的，例如一条轮胎、一双胶鞋、1m长的胶管等；其次，配方中的橡胶与配合剂的相互作用与一般的化学变化不同，往往要受它们所占体积的影响；再者，在以重量份为基础的配方中，尽管很容易知道以橡胶为主的配合剂之间的相互关系，但是当配方的总重量增加时，整体的平衡便被打破，特别是橡胶的重量份减少了。

百分数配方无论在理论上还是实际上都是最合理的方法，在德国不少配方都采用这种方法，而且被称之为计算配方。但是过去滥用百分比的情况屡见不鲜，例如按照橡胶的用量，写成使用3%的硫黄或5%的氧化锌，现在的橡胶技术人员是不大可能犯这种错误的。下面将

以表1-5中汽车轮胎胎面胶配方为实例来说明如何正确使用百分数配方。

表 1-5　轮胎胎面胶配方举例

组　分	重量份	相对密度	体积份
天然橡胶	100	0.92	108.70
硬脂酸	2	0.92	2.18
氧化锌	5	5.57	0.90
炭黑	50	1.80	27.78
硫黄	3	2.05	1.46
促进剂M	1	1.42	0.70
合　计	161	1.13	141.72

根据此配方，可得到如下一些量值：

$$\text{胶料相对密度}=\frac{\text{胶料重量份}}{\text{胶料体积份}}=\frac{161}{142}\approx 1.13$$

$$\text{橡胶重量百分数}=\frac{100}{161}\times 100\%=62.1\%$$

$$\text{橡胶体积百分数}=\frac{108.7}{141.7}\times 100\%=76.7\%$$

由此可得百分数(%)配方，如表1-4所示。

将1 L胶料中所含的橡胶和配合剂的百分比按体积来考虑时，会发现如下一些意想不到的事实：

① 按体积来计算，橡胶所占的比例为3/4；

② 按体积来计算，氧化锌为0.2，仅为硫黄用量的1/5；

③ 炭黑量为20%，出乎意料的少；

④ 硬脂酸却出乎意料的多，约为氧化锌的 7 倍；

⑤ 橡胶与硫黄之比为76.7/1.0＝100/1.30，即相对于100体积份的橡胶，硫黄的添加量只有1.3体积份；

⑥ 促进剂M添加量是相对于100体积份的橡胶，仅为0.13体积份，还不到1/1000。

人们通常习惯于以重量份为基础的配方，因此对于以体积份为基础的配方，就会产生完全不同的感觉。

（二）配方成本计算

配方成本包括重量成本和体积成本。橡胶制品大多以体积单位来计算，因此体积成本具有重要意义。橡胶和配合剂的密度对成本影响很大。由于密度越大，相当于一件或单位长度的橡胶制品的重量便越大，因此重量成本即使很低，仍有可能出现体积成本很高的现象。用数学表达式是不难说明这一点的。若令胶料相对密度为 D，胶料某组分的重量为 W_i，体积为 V_i，成本为 C_i，重量成本为 C_w，体积成本为 C_v，单价为 a_i，于是便得，

$$D=\frac{\sum W_i}{\sum V_i} \tag{1-1}$$

$$C_w=\frac{\sum C_i}{\sum W_i}=\frac{\sum W_i a_i}{\sum W_i} \tag{1-2}$$

$$C_v=\frac{\sum C_i}{\sum V_i}=\frac{\sum W_i a_i}{\sum W_i} \tag{1-3}$$

$$\frac{C_v}{C_w}=\frac{\frac{\sum C_i}{\sum V_i}}{\frac{\sum C_i}{\sum W_i}}=\frac{\sum W_i}{\sum V_i}=D \tag{1-4}$$

所以

$$C_v=D\cdot C_w \tag{1-5}$$

由此可见，C_w即使很小，但若D很大时，则C_v的值仍有可能很大，这就证实了上述结论。

下面将通过实例来说明两种成本的计算方法，如表1-6所示。

表 1-6 配方成本及相对密度计算举例

组　分	W_i g	d_i	a_i，人民币元/kg	V_i L	C_i，元/kg
3号烟片胶	100	0.93	7.60	107.53	0.7600
氧化锌	5	5.60	8.90	0.89	0.0445
硬脂酸	3	0.84	4.42	3.57	0.01326
HAF	50	1.82	2.76	27.47	0.13800
防老剂D	1	1.18	16.00	0.85	0.016
芳香油	3	1.01	2.50	2.92	0.0075
硫　黄	2.5	2.03	1.60	1.23	0.0040
促进剂DM	0.5	1.50	22.50	0.47	0.01125
合　计	165.2			144.98	0.99451

$$D=\frac{\sum W_i}{\sum V_i}=\frac{165.2}{144.98}=1.14$$

$$C_w=\frac{\sum a_i W_i}{\sum W_i}=\frac{994.51}{165.2}=6.02(\text{元/kg})$$

$$C_v=\frac{\sum a_i W_i}{\sum V_i}=\frac{994.51}{144.98}=6.86(\text{元/L})$$

（三）生产配方

生产配方是生产中使用的一种配方表示形式，目的是便于生产。它用胶料的密度乘以炼胶机的工作容积，得出炼胶机每批混炼胶料的总重量。再将总重量除以基本配方合计数所得到的倍数，乘以每种配合剂的份数，可得实际生产用各组分的重量，将各组分列表，即得生产配方表。

以上述胎面胶配方为例，用560mm开炼机混炼时，胶料总重量 约80kg左 右，其生产配方可按如下方法计算。

（1）求每车胶料总重量与基本配方量的关系（倍数）

$$80\text{kg}+161\text{kg}=0.50$$

（2）求生产配方中各组分份数

天然橡胶＝100×0.5＝50

硫黄＝3×0.5＝1.5

炭黑＝50×0.5＝25

……

生产配方计算结果见表1-4。

在实际生产中，有些配合剂以母炼胶或膏剂形式加入。应用时需进行换算。

例如　促进剂M母炼胶(100重量份）的组成为：天然橡胶90；促进剂M10。

基本配方中，若促进剂M用量为0.75，则需用促进剂M母炼胶量为：

$$1:10=0.75:x$$

$$x=7.5$$

即7.5重量份母炼胶中含有促进剂M0.75份，其余6.75份为生胶。因此，胶料配方中橡胶与促进剂M母炼胶配合量应为(重量份)：天然橡胶93.25；促进剂M母炼胶7.50。

第三节　配方试验方法

橡胶配方人员的主要工作就是要确定一系列变量对橡胶各项性能的定量影响。变量可以是硫化剂、填充剂、增塑剂、防老剂和其它配合剂，也可以是加工和硫化温度、加工时间、压出速度等，总之是配方人员可能控制或测得的变量。橡胶各项基本性能包括拉伸强度、撕裂强度、压缩永久变形和其它物理机械性能，以及加工性能、光洁度、外观、色泽等。

橡胶工业中，配方设计所习用的试验是一元变量实验，即在多元组合的配方中，先令其它组分用量固定不变，而通过一种组分变量来观察性能的变化，求出该组分的最佳用量。其它各组分变量也采用同样的方法。这种传统方法的缺点是，当其它条件变化时，数据的准确性就难以保持，另外，这种变量是从数学的排列组合方法来进行的。例如有四种配合剂，每种需要变量四次的话，那么就要进行 256次 (4^4)试验。尽管实际应用时，除了对新胶种外，不会采用全面的变量（一般都是根据配方者的经验选择对性能影响大的组分在一定范围内作局部变量试验)，但试验次数还是相当多。其次作为局部变量的范围，往往凭主观判断和个人经验，难免发生最佳用量不在变量范围之内，以致所选定的配方并非最佳的情况。因此减少试验次数，达到优选目的是配方工作者的重要课题。通过长期研究和实践，已积累了许多宝贵经验和行之有效的试验方法，如优选法、拉丁方法、等高线法、正交试验法和回归分析法等，其一般特点如表1-7所示。

近年来，随着电子计算技术和数理统计方法的发展，橡胶配方设计已开始较多地采用回归分析方法。其要点是根据经验确定变量因子和性能指标，选定数学模型来描述性能与变量之间的关系；对实验数据进行统计分析（求取回归系数、检验数学模型的有效性)，建立各种性能回归关系式；利用关系式对配方进行解析，并优选出最佳配方。该过程特别是后两步计算量较大，可以在小型计算机和微型电子计算机上完成。

这里主要介绍等高线法、正交试验法和回归分析法，同时将优选法和拉丁方法作资料介绍。对于上述各种变量方法的选用，应根据具体条件和需要来确定。

一、等高线法

等高线图解法是双变量或三变量的数理设计方法。采用这个方法时，可用等高线原理作图，并通过统计学原理和配方实践经验的良好结合从中选取可行方案。

表 1-7　橡胶配方设计常用变量方法

方法名称	优点	缺点
优选法	运用于单因子或双因子试验，方法简便，可减少试验次数	对应用于多因子试验时较为困难和不便
拉丁方法	适用多因子试验，可减少试验次数，快速简便	要求各因子水平完全相等，不能灵活变动；不能明确分辨因子间交变作用
等高线法	适用于三因子以下试验，减少试验次数，可把多种性能适宜范围归纳在一作图上，比较直观	对试验准确性要求较高；作图较费时；只能作三个因子以下的试验
正交试验法	适用于多因子试验，适用范围较广，能大幅度减少试验次数，数据分析细致，结论明确可靠，能分析因子间交互作用，运算方法简便	仅能在试验水平中选取较优方案，不能提供最优范围；因子水平较多，且交互作用较多时，试验次数也较多
回归分析法	实测值和预测值比较接近，能预测试验范围内任意胶料组合的性能，能研究变量与性能之间特殊关系并计算，能精确作曲线图和等高线图	计算比较复杂，需借助电子计算机进行

等高线法简单易行，无需繁琐的计算。当工厂缺少训练有素的统计人员和先进的计算机时，这种方法便显示了很大的优越性。由于各项性能都在变量的同一范围内进行研究，因此，可以把几项性能同时放在一张等高线图上，这样，既使人一目了然，又可以加以比较，以便从中求取最佳的综合性能。

（一）等高线原理

若对于配方中的两个变量因素x，y的每一对值，有第三个变量z(往往是橡胶的性能）的一个（或多个）值与之对应，z就叫作x与y的一个函数：$z=f(x,y)=z(x,\ y)$。z的值可以设想为xy面（底面）上点$(x,\ y)$处一根垂线的高度。如设z等于一个常数，在曲面$z=f(x,\ y)$上，便得一条曲线，这就是曲面上具有相同高度z的所有点的几何轨迹，称作等高线或层线。把它垂直投射到xy面上，它是始终不变的。因此，假定用一高度为z的平面π去截曲面$z(x,\ y)$，则其交线L上的每一点的高度都是z，L在xy平面上的投影曲线L_1就是我们所求的等高线(见图1-5)。

同理，若用几个不同高度的平面去截曲面，就会得到不同高度的等高线L_1、L_2、L_3等。它们把曲面顶点的投影P一层层包围起来，高度越大的曲线越在内层（见图1-6）。

由上述原理可知，当双因素互为函数时，虽然函数的表达形式并不确悉，但把它变成了平面图后，即可通过实践，找出函数的个别数值，从而画出相应的等高线。

（二）作图前的准备工作

首先决定可变因素是哪几项，然后根据配方设计者经验和公认的配合常识来决定试验的量值范围。譬如，在选择硫化促进剂和活性剂的试验范围时，促进剂的用量太高，容易导致焦烧，因此超出常用量上限的应该舍去；如果活性剂与促进剂的用量比太高，将会造成吸水性太高，那么这一部分也应舍去；而促进剂用量太少，又会造成硫化迟缓而不合工艺要求，这部分也可舍去。最后，剩下的试验范围（即图中的空白部分）就大为缩小了（见图1-7）。

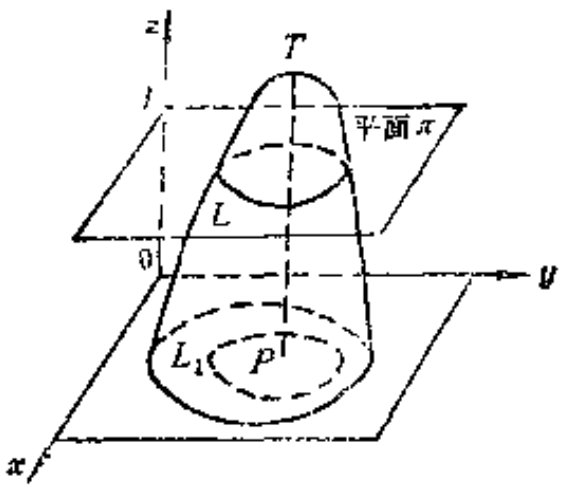


图 1-5　等高线

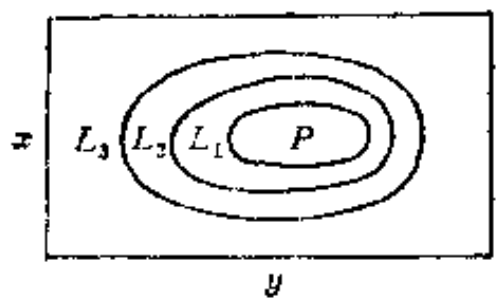


图 1-6　二元函数$z=f(x, y)$的等高线图

（三）试验点的选择

一般说来，选点越多，试验的精确度便越高，但工作量也越大。此外，变量因素多的话，选点也应多些。也就是说，要根据试验的繁简程度，决定实验次数。如果变量是2的话，实验次数不超过9；如果变量为3，则最多不超过15。如果实验花费很大或带有筛选的性质，则对于二元变量，实验次数为3～4；对于三元变量，实验次数为 6 。如果实验次数取 6 ，其中一点应在整个试验区的中央，然后向五条边辐射，各辐射角度等分为72°，如图1-7。

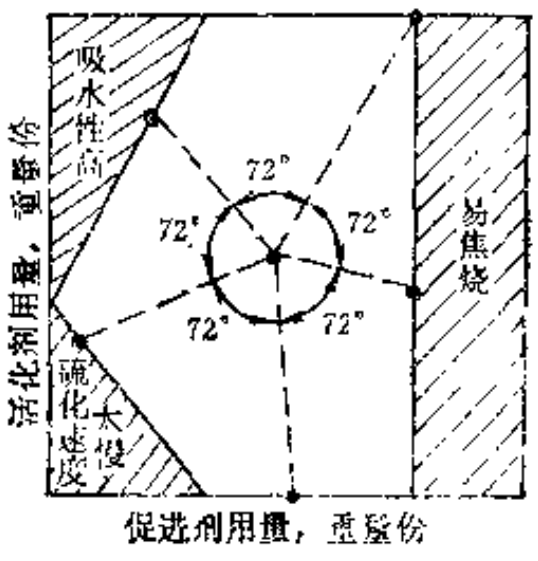


图 1-7　等高线作图前范围的确定

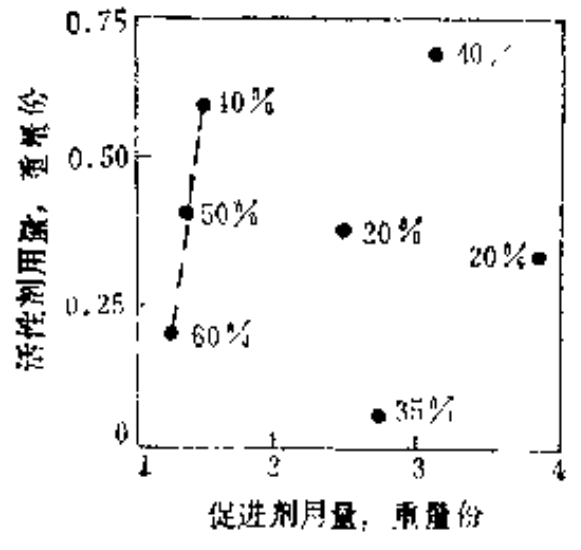


图 1-8　等高线图取点

（四）等高线作图法

可按下述步骤进行。

①　以一个变量组分为纵座标，另一个变量为横座标，作出平面座标图。在本例中，纵座标表示活性剂用量，横座标是促进剂用量。

②　把按各个点配合的胶料的特定性能值标上。在本例中，应将六个点的压缩变形值60%、40%、20%、35%、40%及20%(自左至右，见图1-8）标上。

③　将相邻点以直线相连，然后将连接好的诸直线等分之（见图1-9)。

④　将数值相同之点相连，画出曲线（如试验中有误差，则允许对曲线略加修整，以使线条圆滑)，得到等高线（见图1-10)。

（五）等高线图的分析运用

将胶料的各种性能的等高线画好后，便可以分析两个变量因素对胶料性能影响的规律

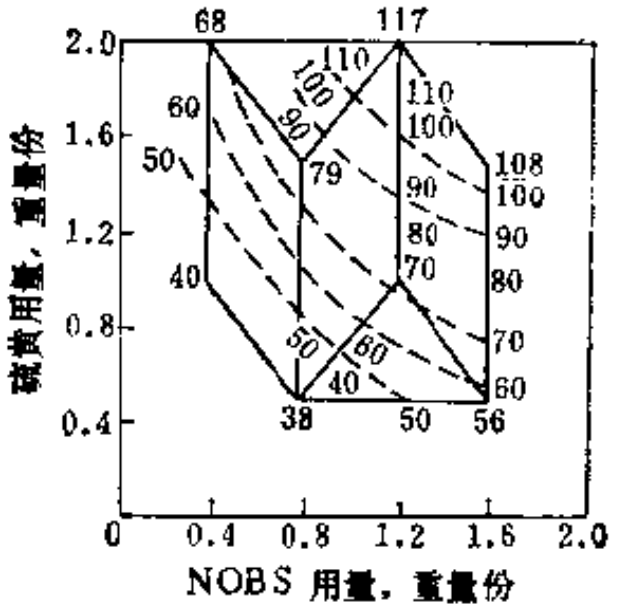


图 1-9　根据1～8点试验点按300%定伸值作等高线

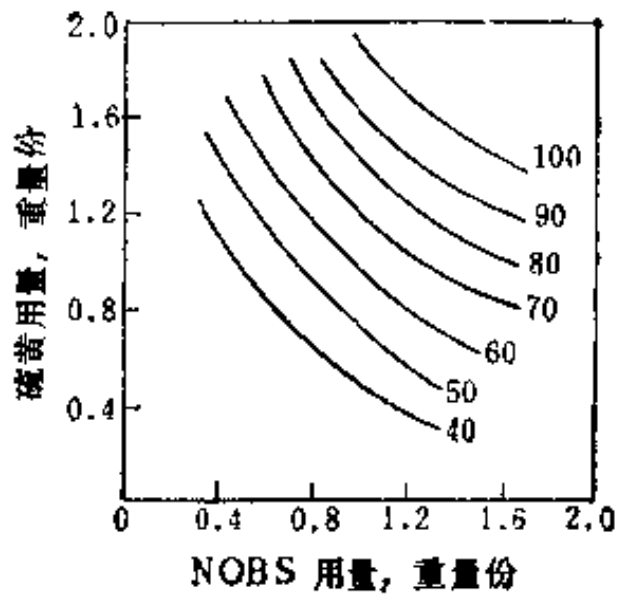
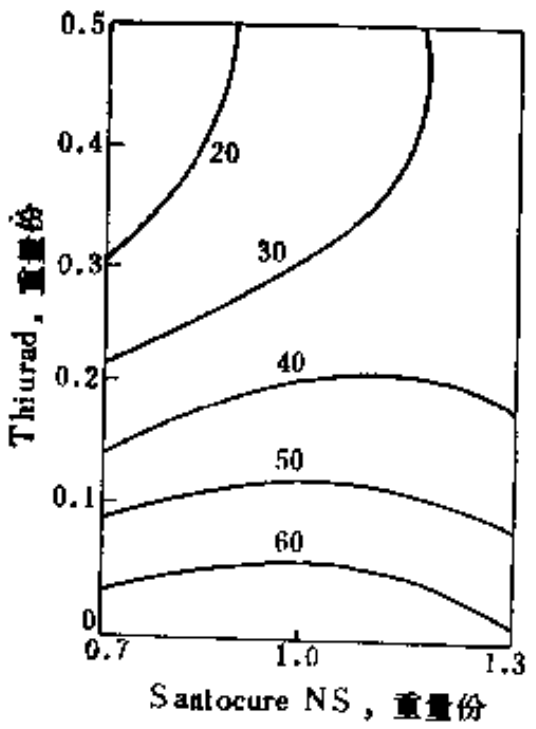


图 1-10　300%定伸应力的等高线

性。例如可以通过实验，绘制出促进剂 TBBS 和 TMTD 用量发生变化时的焦烧 等高线（图1-11)和硫化时间等高线（图1-12)。如果想获得一组配方，其焦烧时间在28～30分钟范围内，而硫化时间为 9 分钟，那么可将30分钟的焦烧等高线叠合在硫化时间的等高曲线上（见图1-13)。于是便可得到焦烧时间和硫化性能都满足要求的A点。即TBBS为0.85（重量份）及TMTD为0.25(重量份)。



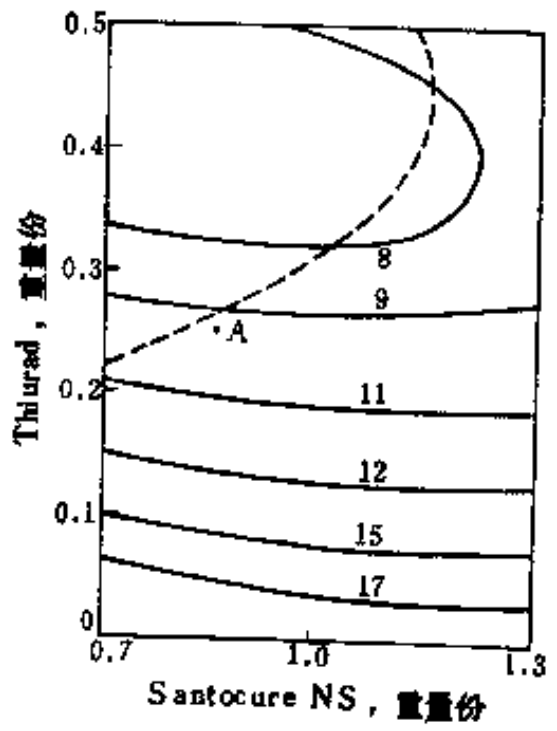


图 1-11　焦烧等高曲线（t_8=121℃）

图 1-12　硫化时间等高曲线（t_{90}在153℃）
——30min焦烧时间曲线（121℃）

将30分钟焦烧等高曲线以及 8 分钟和 9 分钟硫化曲线叠合于 300% 定伸应力的等高曲线上(图1-13)。图中的复合曲线证实了A点所表示的促进剂用量和比例能够产生所需的性能，此外，定伸应力等高线表明，定伸应力的变化取决于总的促进作用，而不是它们两者间的比例。

由图还可以选用一个较短的硫化时间（图中B点）来满足对所需焦烧时间的要求。即选用1.1份TBBS和0.375份TMTD 的组合。选A点可使配方成本较低；B点虽使成本增加，但有可能通过生产率的提高使产品更加便宜。因而，还必须对这两点作进一步的评价。

（六）三角坐标法

三角法也是等高线法的一种，主要用于选择三元硫化促进体系的最宜点及三元橡胶并用体系的并用比选点。因图形呈等边三角形而得名。

采用三角坐标图有一个先决条件，即要把三者的用量分别化成百分数，也就是说把重量份换算成百分率，例如采用促进剂D、CZ和硫黄组成的三元硫化促进系统，可有意识地把这三种组分的用量配比成以下的百分比，每一个配比作为一项实验，见表1-8。

然后根据产品使用和工艺性能要求，对每一个实验配方的胶料的300% 定伸应力、拉伸强度和门尼焦烧时间进行测定，并绘出它们的等高线图，各配方的300% 定伸应力值综合于表1-9。

按表中数据画出三角坐标（图 1-14），标出各配方的300%定伸应力值（图中的数字）。

然后，根据 10 个点的位置，参照等高线图制作方法，画出 300% 定伸应力为6.0、8.0、10.0、12.0、14.0、16.0MPa的六条等高线，按同法再绘出代表拉伸强度和门尼焦烧时间的等高线群，并按照配方设计要求来选择最宜范围，假设配方设计要求为三点：

300%定伸应力＞8MPa；拉伸强度＞20MPa；门尼焦烧时间＞12min

则可用舍弃方法，消去不合要求的部分，最后在三角坐标中规定可取范围（见图1-15中的空白部分）。

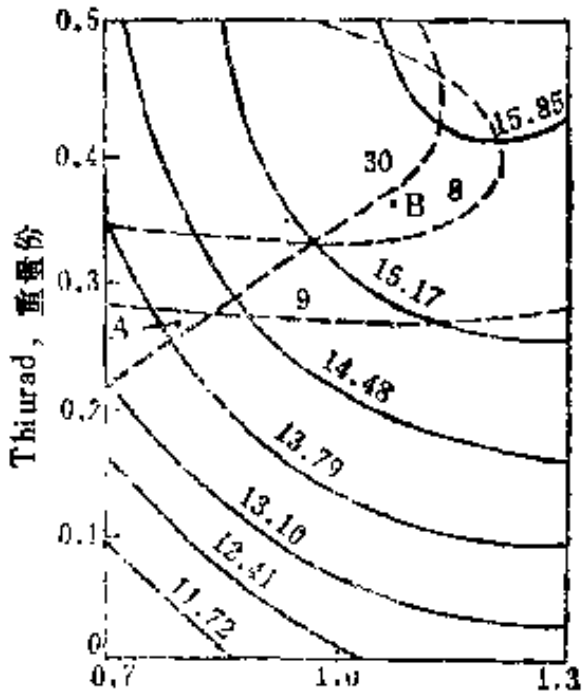


图 1-13　300%定伸应力等高曲线（MPa）
——30min焦烧时间曲线（121℃）；——硫化时间曲线（153℃）

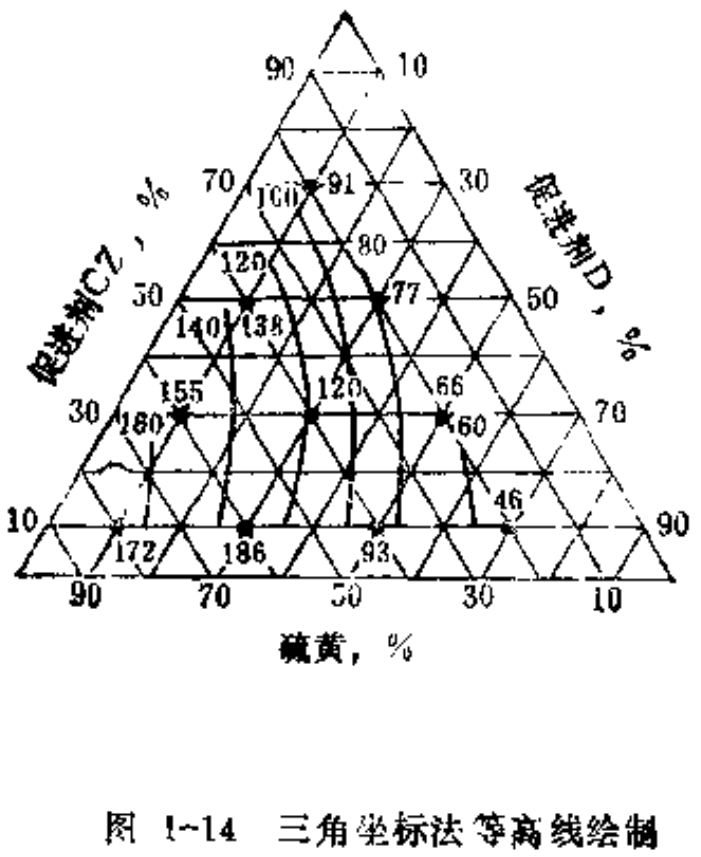


图 1-14　三角坐标法等高线绘制

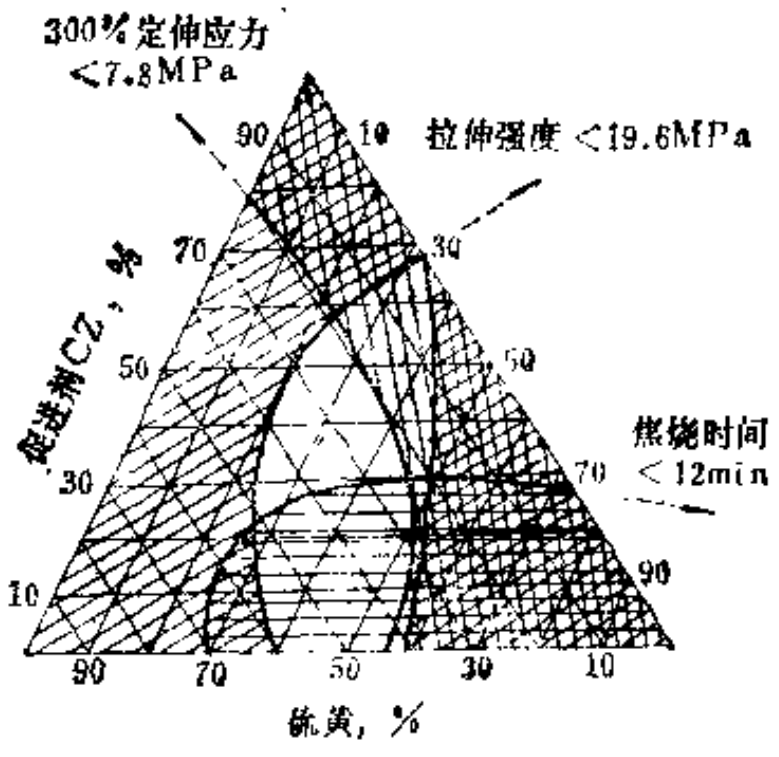


图 1-15　三角坐标法最宜范围的确定

表 1-8　三角坐标法的实验安排

实验号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
重量份	促进剂D	2.8	2.0	1.2	0.4	2.0	1.2	0.4	1.2	0.4	0.4
	促进剂CZ	0.4	1.2	2.0	2.8	0.4	1.2	2.0	0.4	1.2	0.4
	硫　黄	0.8	0.8	0.8	0.8	1.6	1.6	1.6	2.4	2.4	3.2
百分比，%	促进剂D	70	50	30	10	50	30	10	30	10	10
	促进剂CZ	10	30	50	70	10	30	50	10	30	10
	硫　黄	20	20	20	20	40	40	40	60	60	80

表 1-9　各配方的300%定伸应力

实验编号	用量配比，%			300%定伸应力 MPa
	促进剂D	促进剂CZ	硫黄	
1	70	10	20	4.6
2	50	30	20	6.6
3	30	50	20	7.7
4	10	70	20	9.1
5	50	10	40	9.3
6	30	30	40	12.0
7	10	50	40	13.8
8	30	10	60	18.6
9	10	30	60	16.5
10	10	10	80	17.2

二、试验设计法（正交设计法）

本法适用于多因子试验。它以正交表为工具，结合实践经验，选出具有代表性的一小部分条件作试验，并根据试验结果对全部待考察的条件进行分析和判断，求得最佳生产条件。

本法的优点是：能在几种因素同时变动的情况下进行综合考察；分析因素间交互作用的大小；估计试验误差的大小。

（一）制定试验计划与求取试验结果

试验计划的具体步骤如下。

（1）决定因素　对产品性能起主要影响的组分，可根据试验目的和实际经验自行决定，也可把工艺因素（如硫化条件、加料顺序等）列为因素。

（2）决定水平数（即每个因素要考虑的变量情况）　对橡胶配方来说，即确定各配合剂的种类和用量。一般每个因素的水平个数是2～4。

（3）选用正交表　正交表是组织试验计划的重要工具。常用的正交表如表1-10～表1-19所示。表上载有列号的横栏用来安排因素和它们之间的交互作用。以正交表$L_8(2^7)$❶为例，共载有7个列，即最多可安排7个因素。如果还需要考虑交互作用的话，则只能安排3

● 数字8表示试验号有8项，2表示水平有两个，7表示列号有7列。

表 1-10　正交表L_8

试验号 \ 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
组	1	2		3			

表 1-11　L_8的二列间的交互作用表

列号（ ） \ 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)

个或 4 个因素了。又表$L_8(2^7)$共有 8 项，表示应作 8 次试验。表内数字“1”和“2”表示两个因素可按两个水平进行变量。其它各表也类似。每个正交表的排列，都有各自的特点。例如表 1-10L_8的三个转点是：① 每列由四个 “1”，四个“2” 组成；② 每两列组成的 8 个数字中(1,1)、(1,2)、(2,1)、(2,2)各出现两次；③ 每两列有一个交互作用列。它可由L_8的交互作用表（即表1-11)查出。例如由表1-11查出 1,2列的交互作用列为第 3 列；1,4 列的交互作用列为第 5 列；2,4列的交互作用列为第 6 列。

计划制订好后，即可按规定做出试片，测定性能。并将测定结果列于表的右端，以便分析计算。

（二）效应计算

效应计算即对性能结果进行整理分析，找出各因素对性能的影响程度。所谓某个因素的效应（主效应），是指该因素以不同水平出现时所引起的试验结果的差别。所谓某两个因素的交互作用效应，是指该两因素以不同水平搭配时所引起试验结果的差别，各因素的效应和交互效应可通过正交表来计算。以正交表L_8为例（参见表1-20)。

（三）显著性鉴定（方差分析）

如果某因素的水平间实质差别较大，则称该因素为显著因素。反之，那种试验误差超过水平间差别的因素被称之为非显著因素。

鉴定一个因素是否显著，需借助于方差分析法。其方法是首先对试验误差进行一个合理

表 1-12　正交表L_{16}

试验号＼列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	2	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1
组	1	2		3				4							

表 1-13　L_{16}的二列间的交互作用

列号( )＼列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(1)	3	2	5	4	7	6	9	8	11	10	13	12	15	14
(2)	1	6	7	4	5	10	11	8	9	14	15	12	13
(3)	7	6	5	4	11	10	9	8	15	14	13	12
(4)	1	2	3	12	13	14	15	8	9	10	11
(5)	3	2	13	12	15	14	9	8	11	10
(6)	1	14	15	12	13	10	11	8	9
(7)	15	14	13	12	11	10	9	8
(8)	1	2	3	4	5	6	7
(9)	3	2	5	4	7	6
(10)	1	6	7	4	5
(11)	7	6	5	4
(12)	1	2	3
(13)	3	2
(14)	1

表 1-14 正交表L_{32}

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
4	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
5	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
6	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1
7	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
8	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2
9	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
10	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1
11	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
12	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1	2	2
13	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
14	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2
15	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
16	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1
17	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
18	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1
19	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
20	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2	1	2	1	2
21	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
22	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2
23	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
24	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1
25	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	2	1	2	2	1	1	2	2	1
26	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	1	2	2	1	2	2	1	1	2
27	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
28	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2	2	1
29	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2
30	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1
31	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1
32	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2
组	1	2	3	4	5																										

表 1-15 L_{32}的二列间的交互作用

列号 ( ) \ 列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
(1)		3	2	5	4	7	6	9	8	11	10	13	12	15	14	17	16	19	18	21	20	23	22	25	24	27	26	29	28	31	30
	(2)	1	6	7	4	5	10	11	8	9	14	15	12	13	18	19	16	17	22	23	20	21	26	27	24	25	30	31	28	29
		(3)	7	6	5	4	11	10	9	8	15	14	13	12	19	18	17	16	23	22	21	20	27	26	25	24	31	30	29	28
			(4)	1	2	3	12	13	14	15	8	9	10	11	20	21	22	23	16	17	18	19	28	29	30	31	24	25	26	27
				(5)	3	2	13	12	15	14	9	8	11	10	21	20	23	22	17	16	19	18	29	28	31	30	25	24	27	26
					(6)	1	14	15	12	13	10	11	8	9	22	23	20	21	18	19	16	17	30	31	28	29	26	27	24	25
						(7)	15	14	13	12	11	10	9	8	23	22	21	20	19	18	17	16	31	30	29	28	27	26	25	24
							(8)	1	2	3	4	5	6	7	24	25	26	27	28	29	30	31	16	17	18	19	20	21	22	23
								(9)	3	2	5	4	7	6	25	24	27	26	29	28	31	30	17	16	19	18	21	20	23	22
									(10)	1	6	7	4	5	26	27	24	25	30	31	28	29	18	19	16	17	22	23	20	21
										(11)	7	6	5	4	27	26	25	24	31	30	29	28	19	18	17	16	23	22	21	20
											(12)	1	2	3	28	29	30	31	24	25	26	27	20	21	22	23	16	17	18	19
												(13)	3	2	29	28	31	30	25	24	27	26	21	20	23	22	17	16	19	18
													(14)	1	30	31	28	29	26	27	24	25	22	23	20	21	18	19	16	17
														(15)	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16
															(16)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
																(17)	3	2	5	4	7	6	9	8	11	10	13	12	15	14
																	(18)	1	6	7	4	5	10	11	8	9	14	15	12	13
																		(19)	7	6	5	4	11	10	9	8	15	14	13	12
																			(20)	1	2	3	12	13	14	15	8	9	10	11
																				(21)	3	2	13	12	15	14	9	8	11	10
																					(22)	1	14	15	12	13	10	11	8	9
																						(23)	15	14	13	12	11	10	9	8
																							(24)	1	2	3	4	5	6	7
																								(25)	3	2	5	4	7	6
																									(26)	1	6	7	4	5
																										(27)	7	6	5	4
																											(28)	1	2	3
																												(29)	3	2
																													(30)	1
																														(31)

表 1-16　正交表$L_9$①

试验号 \ 列号	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1
组	1	2		

① 任意二列间的交互作用为另外二列。

表 1-17　正交表L_{27}

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2
组	1	2					3						

表 1-18 L_{15}的二列间的交互作用

列号 / 列号( )	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	(1)	3	2	2	6	5	6	9	8	8	12	11	11
		4	4	3	7	7	6	10	10	9	13	13	12
		(2)	1	1	8	9	10	5	6	7	5	6	7
			4	3	11	12	13	11	12	13	8	9	10
			(3)	1	9	10	8	7	5	6	6	7	5
				2	13	11	12	12	13	11	10	8	9
				(4)	10	8	9	6	7	5	7	5	6
					12	13	11	13	11	12	9	10	8
					(5)	1	1	2	3	4	2	4	3
						7	6	11	13	12	8	10	9
						(6)	1	4	2	3	3	2	4
						5	13	12	11	10	9	8	5
						(7)	3	4	2	4	3	2	2
							12	11	13	9	8	10	3
							(8)	1	1	2	3	4	4
								10	9	5	7	6	1
								(9)	1	4	2	3	7
									8	7	6	5	6
									(10)	3	4	2	2
										6	5	7	4
										(11)	1	1	1
											13	12	5
											(12)	1	8
												11	11

表 1-19 正交表L_{16}(四水平)

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2
组	1	2			

表 1-20　例1的效应计算表

列号 / 试验号	A 1	B 2	$A\times B$ 3	C 4	$A\times C$ 5	$B\times C$ 6	$A\times B\times C$ 7	弯曲性能 次次
1	1	1	1	1	1	1	1	$y_1=1.5$
2	1	1	1	2	2	2	2	$y_2=2.0$
3	1	2	2	1	1	2	2	$y_3=2.0$
4	1	2	2	2	2	1	1	$y_4=1.5$
5	2	1	2	1	2	1	2	$y_5=2.0$
6	2	1	2	2	1	2	1	$y_6=3.0$
7	2	2	1	1	2	2	1	$y_7=2.5$
8	2	2	1	2	1	1	2	$y_8=2.0$
Ⅰ各列水平"1"对应（性能试验）结果之和	7	8.5	8	8	8.6	7	8	合计16.5
Ⅱ各列水平"2"对应结果之和	9.5	8	8.5	8.5	8	9.5	8.5	
Ⅲ=Ⅰ−Ⅱ	−2.5	0.5	−0.5	−0.5	0.5	−2.5	−0.5	
Ⅳ效应=Ⅲ/4 ①	−0.625	0.125	−0.125	−0.125	0.125	0.625	0.125	
$V_f=2(Ⅳ)^2$								
$=\frac{(Ⅲ)^2}{8}$	$\frac{3.25}{8}$	$\frac{0.25}{8}$	$\frac{0.25}{8}$	$\frac{0.25}{8}$	$\frac{0.25}{8}$	$\frac{6.25}{8}$	$\frac{0.25}{8}$	
	(S_A)	(S_B)	$(S_{A/B})$	(S_C)	$(S_{A\times C})$	$(S_{B\times C})$	$(S_{A\times B\times C})$	

① 在正交表L_8中，每个水平在每一列中均出现4次。

的估计，再把各因素（以及交互作用）的作用与试验误差进行比较，算出所谓"同误比值"，然后再查F临界值（表1-21）就可判别哪些因素显著，哪些不显著。分析时，应首先找出试验误差范围，以便比较。运算时，先将（效应计算时得到的）各效应值各自平方（平方的目的是消去正负号，且规律性简单，便于比较），然后进行比较。平方值以S表示，称为效应平方。其计算式为：

$$S_A=2(A\text{的效应})^2;\quad S_B=2(B\text{的效应})^2;\quad S_C=2(C\text{的效应})^2;$$

$$S_{A\times B}=2(A\times B\text{的效应})^2;\quad S_{A\times C}=2(A\times C\text{的效应})^2;\quad S_{B\times C}=2(B\times C\text{的效应});$$

$$S_{A\times B\times C}=2(A\times B\times C\text{的效应})^2$$

为了提高对误差精确度的估计，可通过对主效应的观察将上述效应不显著的几项交互作用的误差值相加，合并成为误差平方和（$S_{误}$）。如果$A\times B$，$A\times C$、$A\times B\times C$的效应不显著，则$S_{误}$为三者之和。

$$S_{误}=S_{A\times B}+S_{A\times C}+S_{A\times B\times C}$$

鉴于$S_{误}$由n项合成，故其平均值为$\frac{1}{n}\cdot S_{误}$，n称为$S_{误}$的自由度。显然，$S_{误}$的自由度越大，$\frac{S_{误}}{\text{自由度}}$就越精确地给出了对误差的估计。同样效应显著的各项误差值S_A、S_B、$S_{B\times C}$也各有自由度：

$$\text{因素}A\text{的自由度}=\text{因素}A\text{的水平数}-1$$

$$\text{因素}B\text{的自由度}=\text{因素}B\text{的水平数}-1$$

$$\text{交互作用}B\times C\text{的自由度}=\text{因素}B\text{的自由度}\times\text{因素}C\text{的自由度}$$

表 1-21　$F(n_1、n_2)$的临界值表

显著性程度 \ 临界值	n_2		n_1														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20
	1	0.95	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	246	248
		0.99	4052	4999	5403	5403	5764	5859	5928	5981	6022	6056	6082	6106	6142	6169	6208
	2	0.95	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.36	19.37	19.38	19.39	19.40	19.41	19.42	19.43	19.44
		0.99	98.49	99.01	99.17	99.25	99.30	99.33	99.34	99.36	99.38	99.40	99.41	99.42	99.43	99.44	99.45
	3	0.95	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.76	8.74	8.71	8.69	8.66
		0.99	34.12	30.81	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.34	27.23	27.13	27.05	26.92	26.83	26.69
	4	0.95	7.71	6.94	6.95	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.93	5.91	5.87	5.84	5.80
		0.99	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.54	14.45	14.37	14.24	14.15	14.02
	5	0.95	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78	4.74	4.70	4.68	4.64	4.60	4.56
		0.99	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.45	10.27	10.15	10.05	9.90	9.89	9.77	9.68	9.55
	6	0.95	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.96	3.92	3.87
		0.99	13.74	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.79	7.72	7.60	7.52	7.39
n_2	7	0.95	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.60	3.57	3.52	3.49	3.44
		0.99	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	7.00	6.84	6.71	6.62	6.54	6.47	6.35	6.27	6.15
	8	0.95	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	3.31	3.28	3.23	3.20	3.15
		0.99	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.19	6.03	5.91	5.82	5.74	5.67	5.56	5.48	5.36
	9	0.95	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	3.10	3.07	3.02	2.98	2.93
		0.99	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.62	5.47	5.35	5.26	5.18	5.11	5.00	4.92	4.80
	10	0.95	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.97	2.94	2.91	2.86	2.82	2.77
		0.99	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.21	5.06	4.95	4.85	4.78	4.71	4.60	4.52	4.41
	11	0.95	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.86	2.82	2.79	2.74	2.70	2.65
		0.99	9.85	7.20	6.22	5.67	5.32	5.07	4.88	4.74	4.63	4.54	4.46	4.40	4.29	4.21	4.10
	12	0.95	4.75	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.92	2.85	2.80	2.76	2.72	2.69	2.64	2.60	2.54
		0.99	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.65	4.50	4.39	4.30	4.22	4.16	4.05	3.98	3.86
	13	0.95	4.67	3.80	3.41	3.18	3.02	2.92	2.84	2.77	2.72	2.67	2.62	2.60	2.55	2.51	2.46
		0.99	9.07	6.70	5.74	5.20	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	4.02	3.96	3.85	3.78	3.67

续表

n_2	显著性程度 \ 临界值		n_1 = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20
	14	0.95	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.77	2.70	2.65	2.60	2.56	2.53	2.48	2.44	2.39
		0.99	8.86	6.51	5.56	5.03	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.86	3.80	3.70	3.62	3.51
	15	0.95	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.70	2.64	2.59	2.55	2.51	2.48	2.43	2.39	2.33
		0.99	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.73	3.67	3.56	3.48	3.36
	16	0.95	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.45	2.42	2.37	2.33	2.28
		0.99	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.61	3.55	3.45	3.37	3.25
	17	0.95	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.62	2.55	2.50	2.45	2.41	2.38	2.33	2.29	2.23
		0.99	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.52	3.45	3.35	3.27	3.16
	18	0.95	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.29	2.25	2.19
		0.99	8.28	6.01	5.07	4.58	4.25	4.01	3.85	3.71	3.60	3.51	3.44	3.37	3.27	3.19	3.07
	19	0.95	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.55	2.48	2.43	2.38	2.34	2.31	2.26	2.21	2.15
		0.99	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.36	3.30	3.19	3.12	3.00
	20	0.95	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.52	2.45	2.40	2.35	2.31	2.28	2.23	2.18	2.12
		0.99	8.10	5.84	4.94	4.43	4.10	3.87	3.71	3.56	3.45	3.37	3.30	3.23	3.13	3.05	2.94

然后再求出各因素的 S 与自由度的比值，并接着求出 $\frac{S_{因}}{自由度}$ 与 $\frac{S_{误}}{自由度}$ 的比值 F（亦称同误比），对因素 A 来说：

$$F=\frac{S_A/因素A的自由度}{S_{误}/误差自由度}$$

然后再将各因素的同误比与临界值表1-21比较，以确定各因素的作用显著与否。若某因子的同误比值 F 大于临界值表中的相应临界值时，则该因子的作用便作为显著因子，相反则作为不显著因子。

在表1-21中，n_1 与 n_2 分别表示因素的自由度和误差的自由度。在确定 n_1、n_2 和显著性程度后，便可查得临界值，然后通过比较同误比和临界值的大小，来判断某因素的显著性。

〔例1〕 胶鞋配方试验　目的是寻找良好弯曲性能的配方。根据经验，促进剂总用量、炭黑品种和硫黄用量对弯曲性影响较大，第一步确定因子和水平如下：

因子 A：促进剂用量（份）水平－A_1：1.5；
　　水平＝A_2：1.0
因子 B：炭黑品种　水平－B_1 天津高耐磨炉黑；
　　水平＝B_2 天津高耐磨炉黑与长春硬质炭黑并用
因子 C：硫黄用量(份)水平－C_1：2.5；
　　水平＝C_2：2.0

第二步；按正交表 L_8 编排试验计划，并将各次试验的弯曲性能数据列出如表1-20。

从正交表 L_8 中取出代表 A、B、C 三项因素的第1、2、4列，就可得到上述的全面试验（例如第1号试验为1、1、1即 A_1、B_1、C_1，其它各号类似确定）。

8个试验结果 y_1、y_2、…、y_8 有大有小，这种差异一方面反映了因素 A、B、C 水平不同对弯曲性能的影响；另一方面也反映出混杂在内的试验误差。

接着进行效应计算与显著性鉴定，以找出最佳的（或适宜的）生产条件。

（1）为了比较 A 的不同水平 A_1 与 A_2，将出现 A_1 的第1、2、3、4号试验看成甲组，将出现 A_2 的第5、6、7、8号试验看成乙组。通过比较分析发现，甲乙两组中的共同点是 B、C 的两个水平都出现了，而且 B、C 配合情况是一样的，都取了 B、C 不同水平的全部可能搭配：B_1C_1、B_1C_2、B_2C_1、B_2C_2 各一次。这两组的不同点是 A 的水平不同，甲组中 A 都取 A_1，乙组中 A 都取 A_2。因此甲乙两组试验结果的平均值 $\frac{y_1+y_2+y_3+y_4}{4}$ 和 $\frac{y_5+y_6+y_7+y_8}{4}$ 的差别与因素 B、C 无关，除试验误差外，全是由于因素 A 的水平不同而引起的。所以 $\frac{y_1+y_2+y_3+y_4}{4}-\frac{y_5+y_6+y_7+y_8}{4}$ 较好地体现了 A 的不同水平对弯曲的影响（当然其中仍混杂着部分试验误差）。此例中 A 的效应为：

$$\frac{y_1+y_2+y_3+y_4}{4}-\frac{y_5+y_6+y_7+y_8}{4}=0.625$$

显然，此绝对值越大，表明由 A 的水平差别所引起的效应越大。

同理：

$$B的效应=\frac{y_1+y_2+y_5+y_6}{4}-\frac{y_3+y_4+y_7+y_8}{4}=0.125$$

$$C\text{的效应}=\frac{y_1+y_3+y_5+y_7}{4}-\frac{y_2+y_4+y_6+y_8}{4}=0.125$$

（2）除了各因素水平不同会影响试验结果外，两因素水平不同搭配也可能会影响试验结果。因此对因素间交互作用要进行计算，以判断其影响是否显著。交互作用的计算步骤如下。

a．先找出两个因素以不同水平搭配时的效果，例如当A、B以不同水平搭配时，试验结果如下：

	B_1	B_2
A_1	$\frac{1}{2}(y_1+y_2)$	$\frac{1}{2}(y_3+y_4)$
A_2	$\frac{1}{2}(y_5+y_6)$	$\frac{1}{2}(y_7+y_8)$

注：在表2-16中，试验1和2的A、B两个因素都取水平1，故与它们相应的性能数据（即y_1+y_2）为两次A_1B_1交互作用之和，除以2即为A_1B_1的交互效应，其余类推。

由上表进一步推知：A水平变化时（假设B水平不变）的效果，即A_2B_2效应与A_1B_1效应之差$=\frac{1}{2}(y_5+y_6)-\frac{1}{2}(y_1+y_2)$；同理，$B$水平变化时（假设$A$水平不变）的效果，即$A_1B_2$效应与$A_1B_1$效应之差$=\frac{1}{2}(y_3+y_4)-\frac{1}{2}(y_1+y_2)$。

A、B两水平都变化时的总效果，即A_2B_2效应与A_1B_1效应之差$=\frac{1}{2}(y_7+y_8)-\frac{1}{2}(y_1+y_2)$。

所以A、B水平变化的交互效果$=A$、B水平变化总效果$-A$水平变化效果$-B$水平变化效果$=\left[\frac{1}{2}(y_7+y_8)-\frac{1}{2}(y_3+y_4)\right]-\left[\frac{1}{2}(y_5+y_6)-\frac{1}{2}(y_1+y_2)\right]-\left[\frac{1}{2}(y_3+y_4)-\frac{1}{2}(y_1+y_2)\right]=\frac{1}{2}(y_1+y_2+y_7+y_8)-\frac{1}{2}(y_3+y_4+y_5+y_6)$。

同理，B、C水平变化交互效果$=\frac{1}{2}(y_1+y_4+y_5+y_8)-\frac{1}{2}(y_2+y_3+y_6+y_7)$。

A、C水平变化交互效果$=\frac{1}{2}(y_1+y_3+y_6+y_8)-\frac{1}{2}(y_2+y_4+y_5+y_7)$。

b．为了与主效应取得形式上统一，取其$-\frac{1}{2}$值：

即$A\times B$效应$=\frac{1}{2}$（A、B水平变化的交互效果）

$$=\frac{1}{4}(y_1+y_2+y_7+y_8)-\frac{1}{4}(y_3+y_4+y_5+y_6)$$

同理，$A \times C$效应$=\frac{1}{4}(y_1+y_3+y_6+y_8)-\frac{1}{4}(y_2+y_4+y_5+y_7)$

$$B \times C \text{效应}=\frac{1}{4}(y_1+y_4+y_5+y_8)-\frac{1}{4}(y_2+y_3+y_6+y_7)$$

本例中，$A \times B$效应$=\frac{1}{4}(1.5+2.0+2.5+2.0)-\frac{1}{4}(2.0+1.5+2.0+3.0)=-0.125$

同理，$A \times C$效应$=0.125$，$B \times C$效应$=-0.625$。

下面进行显著性鉴定。首先要对试验误差作一个估计，即算出它的平方误差$S_{误}$。

由表1-16知，$S_{A\times B}$、$S_{A\times C}$和$S_{A\times B\times C}$的绝对值均为0.125，都可视为可忽略的交互作用。把这三列所对应的效应平方合并作为误差平方和，放误差自由度为3。所以$S_{误}=S_{A\times B}+S_{A\times C}+S_{A\times B\times C}$

$$\text{平均平方差}=\frac{S_{误}}{\text{误差自由度}}=\frac{1}{3}S_{误}=\frac{0.25+0.25+0.25}{3\times 8}=\frac{0.25}{8}$$

平均平方误差（在统计学中简称为均方差）可以对误差提供较精确的估计。为了判断因素A的显著性，要计算“同误比”F。

$$F=\frac{S_A/A\text{的自由度}}{S_{误}/\text{误差的自由度}}$$

其中S_A叫做因素A的效应平方值。在L_8的情况下，其计算公式是

$$S_A=2(A\text{的效应})^2$$

A的自由度为$2-1=1$，同理，B、C的自由度也都等于1，由此可得$B \times C$的自由度$=B$的自由度$\times C$的自由度$=1\times 1=1$。

$$S_A\text{与}\frac{1}{3}S_{误}\text{的同误比}=\frac{S_A}{\frac{1}{3}S_{误}}=\frac{6.25/8}{\frac{1}{3}\left(\frac{0.75}{8}\right)}$$

$$=\frac{6.25/8}{0.25/8}=\frac{6.25}{0.25}=25$$

同理，S_B与$\frac{1}{3}S_{误}$的同误比$=\frac{S_B}{\frac{1}{3}S_{误}}=1$

S_C与$\frac{1}{3}S_{误}$的同误比$=\frac{S_C}{\frac{1}{3}S_{误}}=1$

$S_{B\times C}$与$\frac{1}{3}S_{误}$的同误比$=\frac{S_{B\times C}}{\frac{1}{3}S_{误}}=25$

显然，同误比F越大，表明因素A两个水平对结果的影响差别就越大；反之这两个比值越小，表示因素A的两个水平对结果的影响差别越小。当然为了判断因素A究竟显著不显著，应当给出一个合理的数量界限。利用表1-21可以查出需要的数量界限（即临界值），截取其中的有关部分如表1-22所示。

表2-22中n_1代表因素的自由度，n_2代表误差的自由度。在本例中，$n_1=1$，$n_2=3$，取显

表 1-22　F的临界值表（置信水平59%）

n_2 \ n_1	1	2	3	4……
1	161.4	200.0	216	225
	4062	4999	5403	5625
2	18.5	19.0	19.16	19.25
	98.5	99.0	99.19	99.25
3	10.13	9.55	9.28	9.12
	34.1	30.81	29.46	28.91
4	7.7	6.94	6.95	6.39
	21.20	18.00	16.69	15.93

著性程度为0.95，再查表1-21得临界值$F=10.13$。

从上可知，A的同误比值$F=25>10.13$，故A是显著因素。

又从上可知B的同误比值$=1$，小于10.31，故B是不显著因素。同理C也是不显著因素。

要判断交互作用$B\times C$是否显著，也用“同误比”；$B\times C$之同误比$=25>10.13$，故交互作用$B\times C$为显著。

因而接下来要考虑它们（即B与C）的合宜配比，将8次试验的结果，按不同搭配平均得到：

	B_1	B_2
C_1	$\frac{1.5+2.0}{2}=1.7$	$\frac{2.0+2.5}{2}=2.25$
C_2	$\frac{2.0+3.0}{2}=2.5$	$\frac{1.5+2.0}{2}=1.75$

由此可见，最好的搭配是B_1C_2。

将试验结果整理综合后，可判断分析如下。

①　三个因素中，以A的主效应（0.625万次）为最大，说明促进剂用量对弯曲性能影响最大。由表1-20可看出，$\text{Ⅱ}=\text{Ⅰ}-\text{Ⅱ}=-2.5$，因为$\text{Ⅱ}>\text{Ⅰ}$，说明$A_2$比$A_1$好，即用量以1.0份为宜。$B$和$C$的效应值较低，说明炭黑品种和硫黄用量的影响不占主要地位。

②　从效应平方值S来看，在$A\times B$、$A\times C$、$B\times C$和$A\times B\times C$等四项交互作用中，$S_{B\times C}$的值最大，这说明炭黑和硫黄的交互作用对弯曲性能具有显著影响。其搭配以B_1C_2最好。

③　通过方差分析，再一次证实，因素A（促进剂用量）和因素B、C的交互作用（炭黑和硫黄的交互作用）对弯曲性能有主要影响。

④　把方差分析结果整理成表1-23。

⑤　最后得出结论

（i）因素A（促进剂用量）对弯曲起显著作用，A_2比A_1好，用量以1.0份为宜。

（ii）因素B（炭黑品种）和因素C（硫黄用量），根据交互作用对性能的影响，应取B_1C_2的搭配，即天津高耐磨炉黑4份＋硫黄2份。

〔例2〕　轮胎用顺丁橡胶与天然橡胶的配方设计　考虑到促进剂、硫黄和炭黑三种组分

表 1-23　方差分析表

方差名称	平方和	自由度	平均平方和	显著性
A（促进剂用量）	6.25/8	1	6.25/8	*
B（炭黑品种）	0.25/8	1	0.25/8	
C（硫黄量）	0.25/8	1	0.25/8	
$B\times C$	6.25/8	1	6.25/8	*
试验误差	0.75/8	3	0.25/8	
总　　和	13.75/2	7		

对橡胶性能影响较大，需借助于试验设计法作考察研究。

基本配方如下（重量份）：

天然橡胶	30	石蜡	1
顺丁橡胶	70	防老剂4010	1
氧化锌	4	防老剂D	1.5
硬脂酸	3	机油	7

先确定试验计划如下：

A．促进剂NOBS用量　$\begin{cases} A_1=0.7份 \\ A_2=0.9份 \end{cases}$

B．炭黑品种配比　$\begin{cases} B_1=中超耐磨炉黑41份+天津高耐磨炉黑111份 \\ B_2=中超耐磨炉黑28份+天津高耐磨炉黑27份 \end{cases}$

C．硫黄用量　$\begin{cases} C_1=1.2份 \\ C_2=1.4份 \end{cases}$

本试验变量因素为3，变量水平为2，应采取正交表L_8，即按正交表 L_8 对 A_1A_2，B_1B_2，C_1C_2进行组合。又根据产品使用性能要求，规定300%定伸应力为性能考核项目。把性能数据列于表的右端，进行效应计算，算出效应值与效应平方值（S_A、S_B……等）；并算出$S_{误}$，汇总于表1-24。

从表1-24效应值可见：①各因素主效应以 A 和 C 为显著；②交互效应均不显著。

因此把四项交互作用因素的效应合并而得$S_{误}$。

$$S_{误}=S_{A\times B}+S_{A\times C}+S_{B\times C}+S_{A\times B\times C}=8+0+2+8=18$$

本例的$S_{误}$由四项合并而得，故其平均值为$\frac{1}{4}S_{误}$，其分母为4即误差自由度。

因素 A 的同误比为：

$$F_A=\frac{S_A/A的自由度}{S_{误}/误差自由度}=\frac{S_A/1}{S_{误}/4}=\frac{200}{18/4}=44.4$$

因 A 的自由度$n_1=1$；$S_{误}$的自由度$n_2=4$，

取显著度为0.95，并从截取的临界值表（见表1-25）中查得临界值为 7.71〔即 $F(1,4)0.95=7.71$〕。

以因素 A 的同误比F_A与临界值相比，则$F_A=30.8>7.71$。若取临界值为 0.99，从表2-25可查得$F(1,4)0.99=21.20$。所以$F_A(44.4)>21.20$。亦即 A 的作用是特别显著的。

表 1-24　例2的效应计算表

列号 / 试验号	A 1	B 2	A×B 3	C 4	A×C 5	B×C 6	A×B×C 7	试验结果 300% 定伸应力
1	1	1	1	1	1	1	1	$y_1=59$
2	1	1	1	2	2	2	2	$y_2=71$
3	1	2	2	1	1	2	2	$y_3=59$
4	1	2	2	2	2	1	1	$y_4=69$
5	2	1	2	1	2	1	2	$y_5=69$
6	2	1	2	2	1	2	1	$y_6=77$
7	2	2	1	1	2	2	1	$y_7=69$
8	2	2	1	2	1	1	2	$y_8=83$
Ⅰ各列1对应结果之和	258	276	282	256	278	280	274	总和 $y=556$
Ⅱ各列2对应结果之和	298	280	274	300	278	276	282	
Ⅲ=Ⅰ−Ⅱ	−40	−4	8	−44	8	4	−8	
Ⅳ效应=Ⅲ/4	−10	−1	2	−11	2	1	−2	
Ⅴ效应平方值 $S=\frac{1}{8}$(Ⅲ)²	200	2	8	242	8	2	8	
	(S_A)	(S_B)	$(S_{A\times B})$	(S_C)	$(S_{A\times C})$	$(S_{B\times C})$	$(S_{A\times B\times C})$	

表 1-25　$F(n_1、n_2)$的临界值表

n_2	显著性程度	临界值	n_1=1	2	3	4	5
	1	0.95	161	200	216	225	230
		0.99	4052	4999	5403	5625	5764
	2	0.95	13.51	19.16	19.16	19.25	19.30
		0.99	98.49	99.01	99.17	99.25	99.30
	3	0.95	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01
		0.99	34	36.81	29.46	29.71	23.24
	4	0.95	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26
		0.99	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52
	5	0.95	6.61	5.79	5.41	5.19	5.02
		0.99	16.21	13.27	12.06	11.39	19.97

同理因素B的同误比 $F_C=\dfrac{S_C/1}{S_{误}/4}=\dfrac{242}{\frac{18}{4}}=53.8>21.20$，说明因素$C$的效应特别显著。

表 1-26　例2的方差分析表

方差名称	效应平方和	自由度	显著性
A（促进剂量）	200	1	**
B（炭黑配比）	2	1	
C（硫黄量）	242	1	**
误差 $A\times B$	8	4	
误差 $A\times C$	8		
误差 $B\times C$	2		
误差 $A\times B\times C$	8		

把上述计算汇总成方差分析表（表1-26），对特别显著的以**为标记。

通过上述方差分析，最后得出以下结论。

① 促进剂NOBS的用量（因素A）对300%定伸应力有显著影响。A的主效应为－10，说明A_2比A_1好，即0.9份优于0.7份。

② 因F_B<临界值，所以因素B（炭黑配比）对300%定伸应力无显著影响，可以任意取B_1或B_2。

③ 硫黄量（因素C）对300%定伸应力有显著影响。C的主效应也是负值，说明C_2比C_1好，即用量以1.4份为好。

④ 各因素的交互作用均不显著。

综上所述，对300%定伸应力来说，适宜配方有两个：

$A_2B_1C_2$	
促进剂NOBS	0.9
中超耐磨炉黑	41.0
高耐磨炉黑	14.0
硫黄	1.4

或$A_2B_2C_2$	
促进剂NOBS	0.9
中超耐磨炉黑	28.0
高耐磨炉黑	29.0
硫黄	1.4

三、电子计算机在橡胶配方试验中的应用

运用电子计算机进行配方试验，既省时，又可获得比较全面而可靠的信息，这是传统配方试验方法所无法相比的。一般来说，电子计算机配方试验包括如下四个步骤：①配方人员确定自己的需求，并同计算机专业人员进行磋商；②计算机专业人员设计试验的方法；③配方人员进行试验；④计算机专业人员编制程序并对试验结果加以分析。程序编制是否能取得成功的效果，完全取决于各个步骤的准确程度和运用技巧。

在配方设计试验中借助于电子计算机，可以使试验的时间和成本至少减少50%，并能通过对各种复杂因素的数据处理，给出配方的最佳组合。

在设计试验方法时，既要考虑各个因素，还要兼顾信息的种类和所需的准确程度。图1-16～图1-18分别介绍了几种不同的试验设计方法。第一种称为部分因素设计法，是最常用的一种方法。在图1-15所示的例子中，对四个因素共进行了27次试验。运用此种方法并借助于计算机，所需时间和试验的次数仅为常用方法的1/3，而提供的信息却比前者多。图1-17所示的设计共有5个变量，其中2个在二水平上，3个在三水平上。如果采用传统方法，则需进行108次试验，而现在的设计法仅需进行36次试验。图1-18表明，只需用12个胶料就能对10个变量进行筛选。表1-27用实例比较了两种试验设计法所需的时间和成本，在此实例

中，运用电子计算机设计试验方法分别可节省56%的成本和66%的时间。

用电子计算机对复杂的试验数据进行统计分析，最常用的方法是回归分析法。首先在各项性能和变量之间建立数学关系，一般采用二次多项式进行逼近，这样各项性能的回归方程的通式可写成：

$$Y=\beta_0\sum_{i=1}^{k}\beta_iX_i+\sum_{i=1}^{k}\beta_{ii}X_i^2+\sum_{i<j=1}^{k}\beta_{ij}X_iX_j \tag{1-6}$$

回归方程中的各个系数 β_0、β_i、β_{ij}可用最小二乘法或逐步回归等方法求得。

回归方程建立后，必须对方程及其回归系数或数学公式进行显著性试验。下面再介绍采

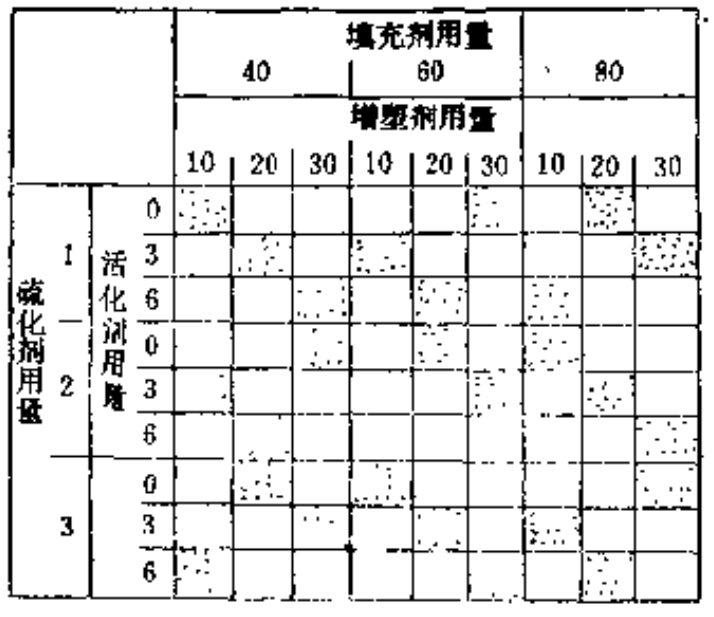


图 1-16 部分因素设计法

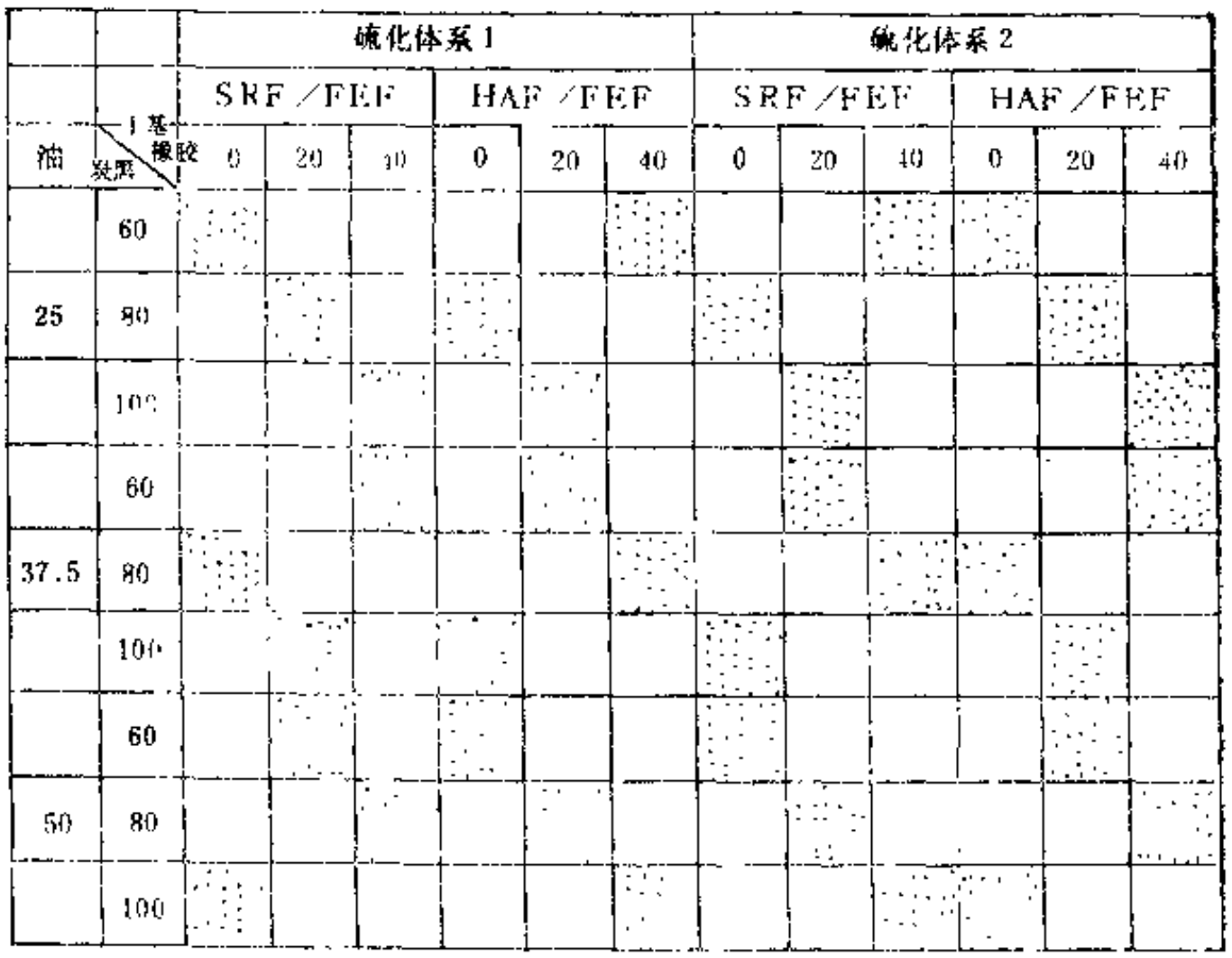


图 1-17 五因子设计法

用回归的正交设计和回归的旋转组合设计来安排试验配方和建立多元二次回归方程。表1-28是变量分别为3、4、5时应用两种设计方法的试验计划。

安排配方时先确定配方组合的变量因子，然后按表1-28的试验计划安排配方试验，以3变量为例，变量的因素及其变化范围如表1-29所示。通过电子计算机的计算，求出各项性能的回归方程。表1-30仅列出了用两种试验设计方法得到的拉伸强度回归方程中的回归系数及相应的 F 值。

从表1-30可看出，两种设计方法得到的回归方程是不同的，但比较接近。影响最大的因素都是x_2的一次项，其次为x_1的一次项和x_2的二次项，其它各项影响较小。

表1-31是两种试验设计方法得到的各回归方程的F_0及σ值。除了永久变形外，其它回归方程在$\alpha=0.1$的水平下都是显著的。

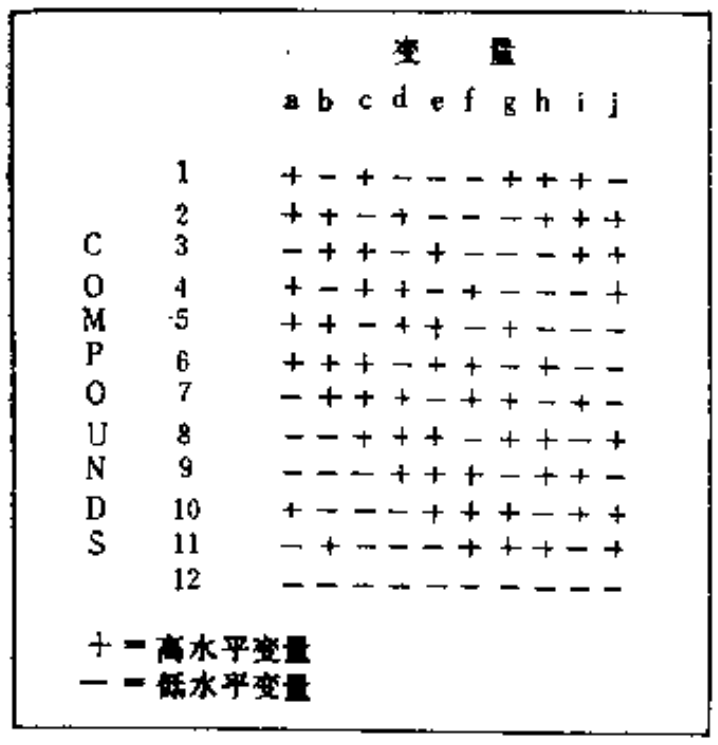


图 1-18 利用12种配方筛选10个变量的设计法实例

表 1-27 统计设计法的优点

试验方法	费用，元	108种胶料时间，星期
传统方法		
实验室开支费用	54000	6
数据处理费用	10000	3
小 计	64000	9
统计设计法		
实验室开支费用	18000	2
数据处理费用	10000	1
小计	28000	3
节省费用，元	36000	56%
节省时间，星期	6	66%

表1-32是由回归方程预报的性能值，同一配方的预报性能值差别不大。

应用正交旋转组合设计，得到的回归方程的可信度大多比正交组合设计的高。旋转设计还能使与试验中心距离相等的点的预测值方差相等，而应用正交组合设计则不可能得到这一结果。但从预报值点来看，两者结果差别不大。

为了简化计算和便于操作，可将正交组合设计或正交旋转组合设计及其最优化分析运算方法编制成软件系统，在微型电子计算机 PC-XT或兼容机上自动实现胶料配方设计与计算。如DY多因子回归设计及其最优化分析软件系统和EDAS系统等，其主要功能有：配方试验设计；回归分析；绘制性能等高线图；预测分析；优化分析。

应用DY系统和EDAS系统对丁腈橡胶进行研究，其硫化橡胶物理机械性能与炭黑和增塑剂诸因素之间关系的二维和三维等高线图分别如图1-19和图1-20所示。

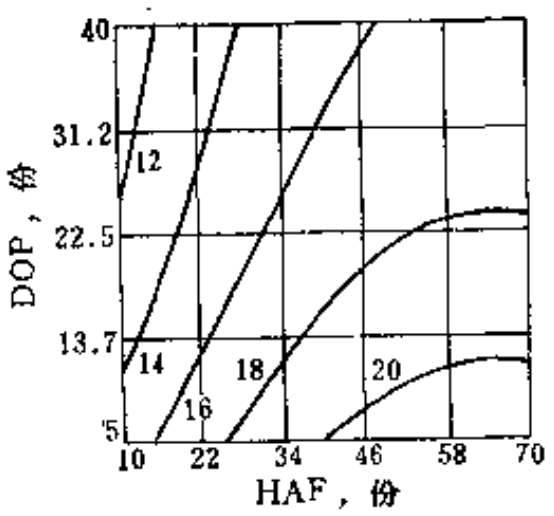
四、优 选 法

优选法是利用数学上最迅速求出某一函数在特定区间的最大值和最小值的原理，来选择工业产品的最优配方和最优工艺条件。它的基本方法是应用数学常数0.618。实验证明，采用这种方法，可以克服均分法试验的次数多及人为误差等缺点，快速地选择最好点。方法本身也易为技术人员所掌握和运用。

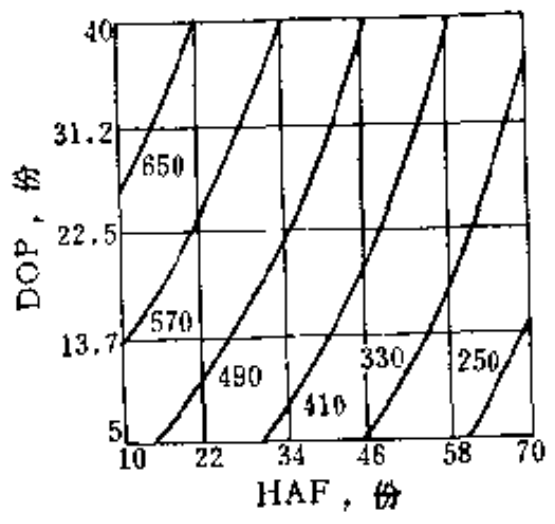
用优选法做的次数	相当于“均分法”次数
10	140
15	1500
19	10000

在单因素场合，与普通的均分法相比，用优选法选择最优条件和最宜配方，可以成十倍甚至成百倍地减少实验次数，对比如左表：

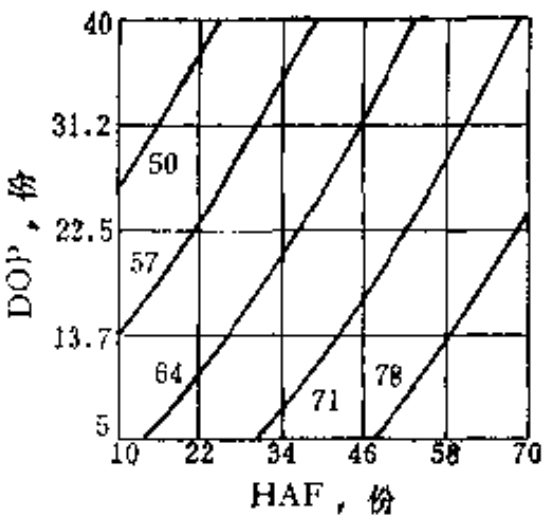
在多因素场合，这种对比就更为突出。例如对于两个因素的问题，均分法要做100万次



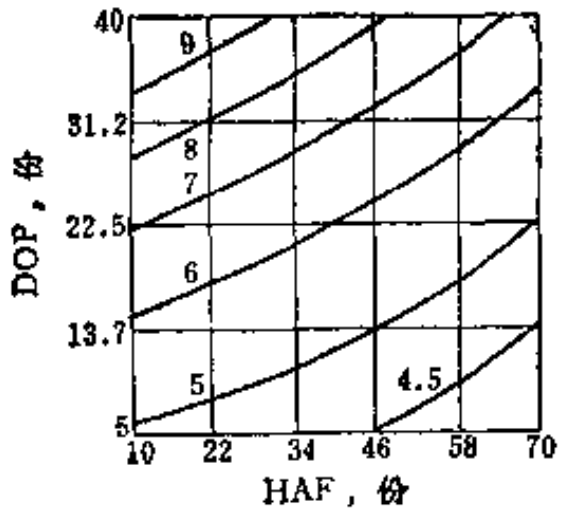
(1)



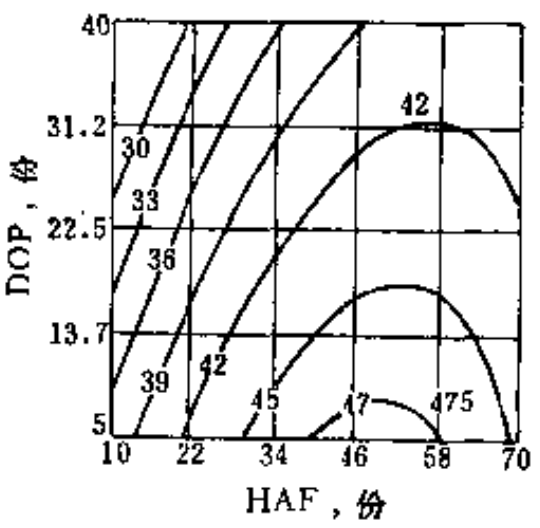
(2)



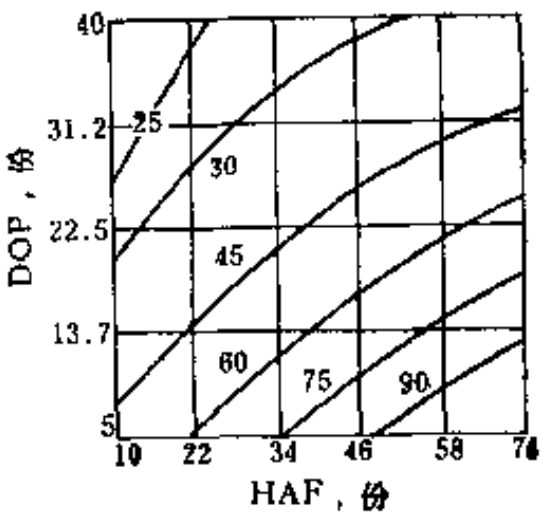
(3)



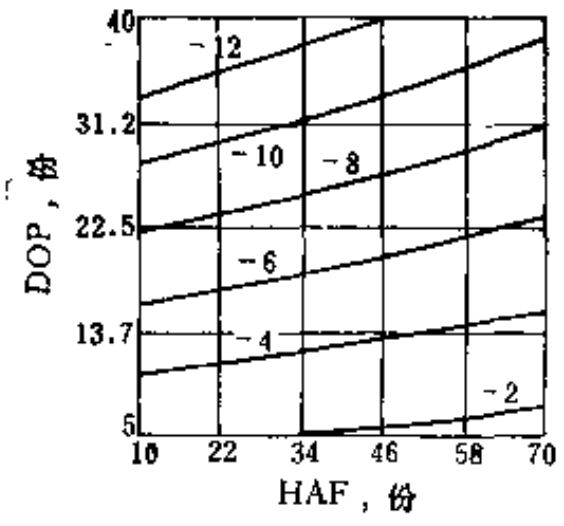
(4)



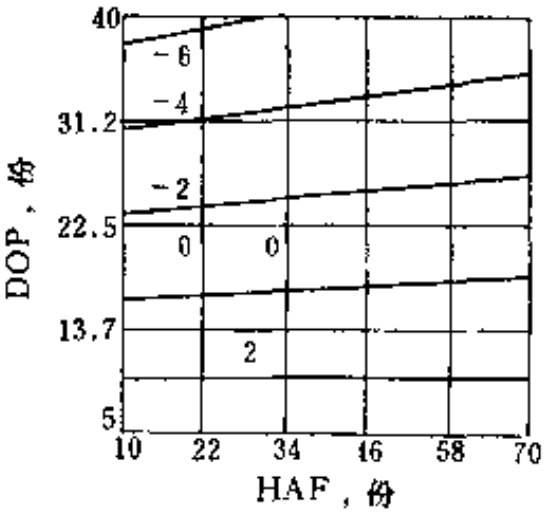
(5)



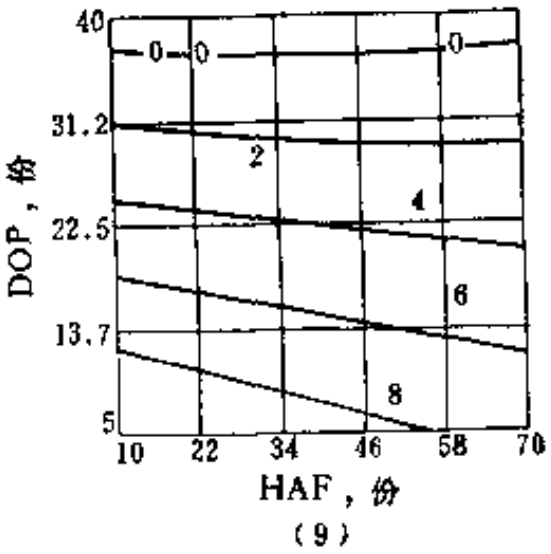
(6)



(7)



(8)



(9)

图 1-19　丁腈橡胶(NBR26)性能与炭黑和增塑剂的关系（25℃，SRF25份）

（1）—拉伸强度，MPa；（2）—扯断伸长率，%；（3）—硬度（邵尔A）；（4）—拉伸变形，%；（5）—撕裂强度，kN/m；（6）—门尼粘度ML_{1+4}，100℃；（7）—耐1号标准油（90℃×24 h），%；（8）—耐2号标准油（90℃×24 h），%；（9）—耐3号标准油（90℃×24 h），%

（图中数字表示各种性能值）

表 1-28 正交组合设计与正

试验号	3 变量						4 变量							
	正交组合			正交旋转组合			正交组合				正交旋转组合			
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	−1	1	1	−1	1	1	1	−1	1	1	1	−1
3	1	−1	1	1	−1	1	1	1	−1	1	1	1	−1	1
4	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
5	−1	1	1	−1	1	1	1	−1	1	1	1	−1	1	1
6	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
7	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
8	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	−1	−1
9	1.215	0	0	1.682	0	0	−1	1	1	1	−1	1	1	1
10	−1.215	0	0	−1.682	0	0	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1
11	0	1.215	0	0	1.682	0	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1
12	0	−1.215	0	0	−1.682	0	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	−1
13	0	0	1.2150	0	0	1.682	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1
14	0	0	−1.215	0	0	−1.682	−1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1
15	0	0	0	0	0	0	−1	−1	−1	1	−1	−1	−1	1
16				0	0	0	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
17				0	0	0	1.414	0	0	0	2.000	0	0	0
18				0	0	0	−1.414	0	0	0	−2.000	0	0	0
19				0	0	0	0	1.414	0	0	0	2.000	0	0
20				0	0	0	0	−1.414	0	0	0	−2.000	0	0
21				0	0	0	0	0	1.414	0	0	0	2.000	0
22				0	0	0	0	0	−1.414	0	0	0	−2.000	0
23				0	0	0	0	0	0	1.414	0	0	0	2.000
24							0	0	0	−1.414	0	0	0	−2.000
25							0	0	0	0	0	0	0	0
26											0	0	0	0
27											0	0	0	0
28											0	0	0	0
29											0	0	0	0
30											0	0	0	0
31											0	0	0	0
32											0	0	0	0
33											0	0	0	0
34											0	0	0	0
35											0	0	0	0
36											0	0	0	0

交旋转组合设计的试验计划

5 变 屏 (1/2实施)

正交组合					正交旋转组合				
x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1
1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1
1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1
1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1
1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1
1	−1	−1	−1	−1	1	−1	−1	−1	−1
−1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1
−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1
−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1
−1	1	−1	−1	−1	−1	1	−1	−1	−1
−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	1
−1	−1	1	−1	−1	−1	−1	1	−1	−1
−1	−1	−1	1	−1	−1	−1	−1	1	−1
−1	−1	−1	−1	1	−1	−1	−1	−1	1
1.547	0	0	0	0	2.000	0	0	0	0
−1.547	0	0	0	0	−2.000	0	0	0	0
0	1.547	0	0	0	0	2.000	0	0	0
0	−1.547	0	0	0	0	−2.000	0	0	0
0	0	1.547	0	0	0	0	2.000	0	0
0	0	−1.547	0	0	0	0	−2.000	0	0
0	0	0	1.547	0	0	0	0	2.000	0
0	0	0	−1.547	0	0	0	0	−2.000	0
0	0	0	0	1.547	0	0	0	0	2.000
0	0	0	0	−1.547	0	0	0	0	−2.000
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0

表 1-29 实际配方的各变量及其各水平用量①

单位：重量份

变量名称	变量间距	各水平用量						
		−1.682	−1.215	−1	0	1	1.215	1.682
x_1促进剂D	0.1	0	0.05	0.07	0.17	0.27	0.29	0.34
ZnO		0.04	0.97	1.4	3.4	5.4	5.83	6.76
x_2/硬脂酸	2.0	/	/	/	/	/	/	/
		0.04	0.97	1.4	3.4	5.4	5.83	6.76
x_3,机油	3.0	3.0	4.3	5.0	8.0	11.0	11.7	13.0

① 配方共同部分（重量份） 天然橡胶/顺丁橡胶30/70，硫黄10，NOBS1.0，中超耐磨炉黑55，石蜡1.5，防老剂4010 1.0，防老剂D1.5。

表 1-30 拉伸强度回归方程中的回归系数及相应的F值①

设计方法		β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_0
正交组	β值	10.08	16.27	−3.09	−3.18	5.85	−2.60	−0.65	−10.25	−4.70	189.40
合设计	F值	8.83	23.02	0.84	0.64	2.18	0.43	1.11	3.64	0.77	
正交旋转	β值	11.06	20.63	−0.40	−3.18	5.85	−2.60	−2.98	−11.96	−5.00	186.47
组合设计	F值	14.50	50.57	0.02	0.70	2.38	0.47	1.22	19.80	3.64	

① $F_{0.1}(1,5)=4.06$，$F_{0.1}(1,13)=3.14$，$F_{0.01}(1,5)=16.3$，$F_{0.01}(1,13)=9.07$。

表 1-31 各性能回归方程的F_0值和σ值①

设计方法 \ 性能		硫化仪 T_{10}	硫化仪 T_{90}	300%定伸应力	拉伸强度	永久变形	撕裂强度	扯断伸长率	硬度
F_0	正交组合	4.723	15.824	9.540	4.605	2.196	5.268	4.189	10.387
值	正交旋转组合	9.968	9.022	10.635	10.349	8.863	3.312	6.351	26.737
σ	正交组合	0.619	0.899	3.719	11.220	1.761	1.582	20.575	1.144
值	正交旋转组合	0.500	1.223	4.611	10.718	2.155	5.678	20.880	0.893

① $F_{0.01}(9,5)=10.2$，$F_{0.01}(9,13)=4.19$，$F_{0.1}(9,5)=3.32$，$F_{0.1}(9,13)=2.16$。

表 1-32 两种设计方法所得到的回归方程预报的性能值

变量 x_1 x_2 x_3	设计方法	硫化仪 T_{10} min	硫化仪 T_{90} min	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	永久变形 %	撕裂强度 kN/m	硬度 (邵尔A)
−0.4 0.8 −0.8	正交组合设计	7.8	17.2	7.30	19.50	595.6	15.6	96.5	58.7
−0.4 0.8 −0.8	正交旋转组合设计	7.8	16.8	7.12	19.22	598.2	17.2	98.4	58.1
0.8 0.8 −0.8	正交组合设计	8.1	15.0	7.28	19.57	598.7	18.0	101.2	59.2
0.8 0.8 −0.8	正交旋转组合设计	7.9	14.9	7.43	19.53	591.5	18.0	102.2	59.6

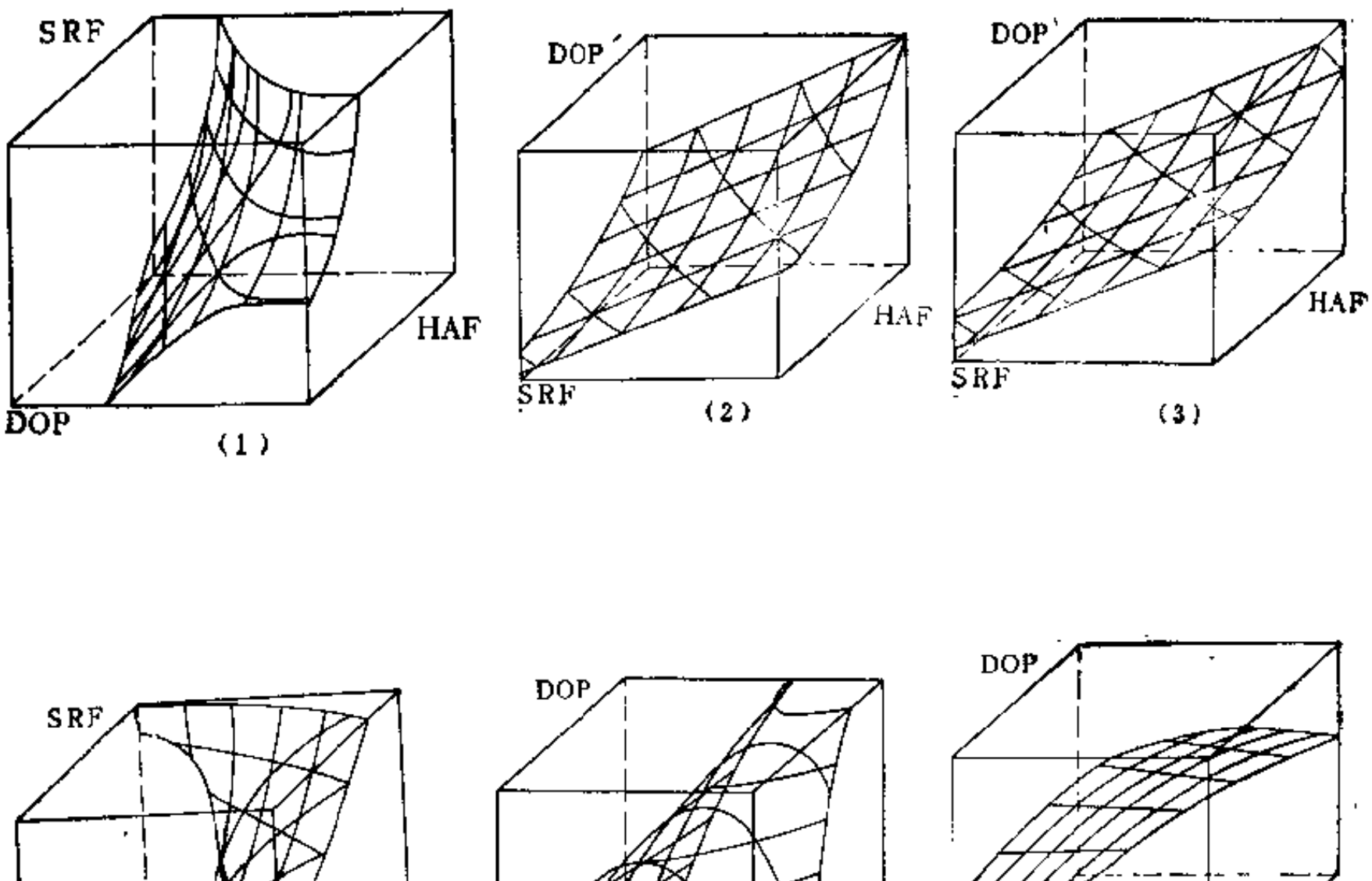
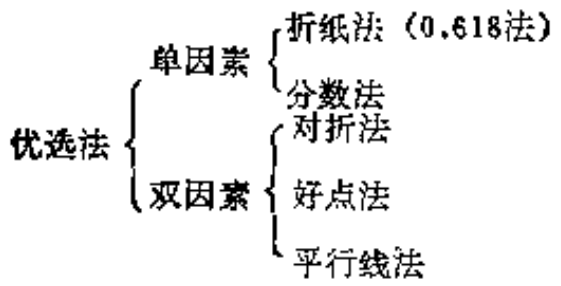


图 1-20　丁腈橡胶（中等丙烯腈）性能与炭黑和增塑剂的关系（25℃）

HAF—10～70份；SRF—0～80份；DOP—5～40份；

（1）—拉伸强度为16MPa；（2）—扯断伸长率为400%；（3）—硬度（邵尔A）为70；（4）—拉伸变形为6%；（5）—撕裂强度为40kN/m；（6）—门尼粘度（ML_{1+4}，100℃）为45；（7）—耐1号标准油（90℃×24 h）变化为2%；（8）—耐2号标准油（90℃×24 h）变化为0；（9）—耐3号标准油（90℃×24 h）变化为0

试验，优选法则做130次就可以了。多年来在橡胶工业配方设计中，优选法在单因素和双因素场合的应用比较成熟，具体方法有：



在橡胶配方设计中，使用较多的是单因素中的折纸法。因为这个方法通俗易懂，且能对各组分分别去做，解决双因素或多因素的问题（见下述例4与例5），另外单因素的分数法和双因素中的好点法也各有使用实例。

（一）单因素优选

在橡胶配方中这适用于一个组分变量而其它组分固定的情况。另外，对于多因素变量来说，也可以抓住其中的主要矛盾，按单因素进行优选。

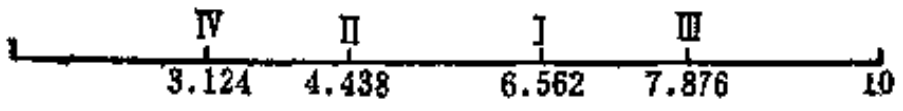
1．折纸法

折纸法也称0.618法。

〔例3〕 某再生胶厂在试验新型软化剂妥尔油时，需寻找该软化剂（配方中其它组分不变的条件下）的最宜用量。已知：再生胶脱硫生产配方为（重量份）：

胎面胶	100	再生活化剂"420"	0.4
60型煤焦油	12	软化剂	变量（范围1～10）
松香	4		

根据实际经验确定妥尔油树脂的最低用量为1（以胎面胶100计），最大量为10，按0.618法取点。



按公式计算：第一点（Ⅰ）＝首＋（尾－首）×0.618

＝1＋（10－1）×0.618

＝6.562

第二点（Ⅱ）＝首＋尾－第一点

＝1＋10－6.562＝4.438

按照优选法原定程序，应先对比Ⅰ、Ⅱ两点，保留较优的一点，然后再找第三点。但是根据橡胶工业试验周期长的特点，可以在Ⅰ、Ⅱ两点作出比较前，同时再作Ⅲ、Ⅳ两点。其中Ⅲ是假设Ⅰ优于Ⅱ所找的第三点；Ⅳ是假设Ⅱ优于Ⅰ所找的第三点。

第三点（Ⅲ）＝4.438＋10－6.562＝7.876

第四点（Ⅳ）＝1＋6.562－4.438＝3.124

这样试样虽然多做了一个，但进度却加快了。将四个点所得之结果列表1-33。

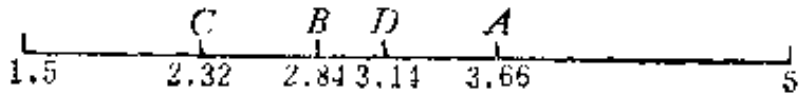
根据上述试验结果，可知最好点（从综合平衡角度看）是Ⅱ，说明妥尔油的用量以4.438份为最宜。为了方便起见，规定为5份。

〔例4〕 某厂在生产微孔拖鞋时缩码现象严重，因此拟调整配方，并决定对促进剂（M＋DM）、发泡剂（H）和软化剂（凡士林）等三项有关配合组分分别按单因素进行优选。

表 1-33　用优选法选妥尔油用量点所得的再生胶性能

编号	取点	配合组分，%				可塑度	拉伸强度	伸长率
		50型	松香	再生活化剂420	妥尔油		MPa	%
1	空白	12	4	0.4	—	0.204	8.36	310
2	Ⅰ	12	4	0.4	6.562	0.316	9.35	320
3	Ⅱ	12	4	0.4	4.438	0.295	10.1	320
4	Ⅲ	12	4	0.4	7.876	0.320	6.67	325
5	Ⅳ	12	4	0.4	3.124	0.290	7.07	345

第一步对促进剂（由42.85%的M与57.15%的DM组成）进行优选，试验范围根据经验从1.5～5份，用折纸法找出A点与B点（方法同例3）：



$A=1.5+(5-1.5)\times 0.618=3.66$；　　$B=1.5+5-3.66=2.84$

然后找出C点与D点：

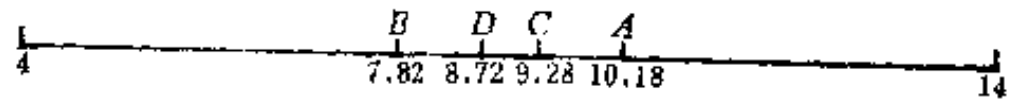
$C=1.5+3.66-2.84=2.32$；　　$D=2.32+3.66-2.84=3.14$

从与产品质量有关的两项主要性能比较，结果如下：

项目	A	B	C	D
发泡率，%	52.7	52.2	51.9	50.7
收缩率，%	2.65	1.85	2.65	1.45

从上述变量试验结果可知，促进剂量过高（即A点）或过低（即C点），收缩率都大，D点的收缩率最小，但发泡率不如B点理想，所以取B、D两点之间的3份作为促进剂用量。

第二步对发泡剂用量进行优选，试验范围从4～14份，按折纸法先取A、B两点。



$A=4+(14-4)\times 0.618=10.18$；　　$B=4+14-10.18=7.82$

A、B两点的发泡率和收缩率如下：

项目	发泡率，%	收缩率，%	项目	发泡率，%	收缩率，%
A	56.7	1.88	B	44.2	0.75

由此可见，A的发泡率虽好但收缩太大，B的收缩率虽小但发泡率偏低，因此有必要在

A与B之间进一步优选以B点（7.82）为首，以A点（10.18）为尾，求得C点与D点。

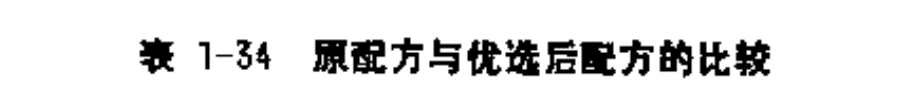
$C=7.82+(10.18-7.82)\times0.618=9.28$；　　$D=7.82+10.18-9.28=8.72$

再对C、D两点进行试验，结果如下：

项目	发泡率，%	收缩率，%	项目	发泡率，%	收缩率，%
C	52.1	1.38	D	49.7	0.415

综合对比结果，以D点为好。

第三步再对软化剂凡士林的用量进行优选，试验范围从20～50份。



运用优选法，先后选出A、B、C三点。

$A=20+(50-20)\times0.618=38.5$　　$C=32.5+80-31.5=27$

$B=20+50-38.5=31.5$

三点的试验结果如下：

	A	B	C
发泡率，%	55	54.1	51.6
收缩率，%	2.3	2.08	1.05

由此可见，凡士林用量以B点（31.5份）较好。

经过三种组分的分别优选，最后确定促进剂用量为3份，发泡剂H用量8.7份，凡士林用量32份。用此配方投产，发泡率和收缩率都比原配方好得多，达到了优选的预期效果。现将原配方和优选后的配方效果对比列于表1-34。

表 1-34　原配方与优选后配方的比较

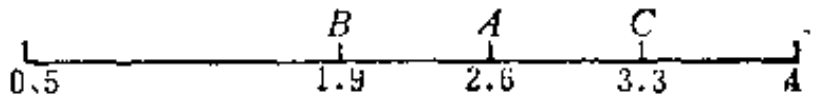
项目	原配方		优选后配方	
配方组分及用量，重量份	促进剂	3.15	促进剂	3.0
	发泡剂H	9.6	发泡剂H	8.7
	凡士林	29.0	凡士林	32.0
性能				
发泡率，%	51.1		52.2	
收缩率，%	2.4～2.8		2.2	
正品率，%	60～70		82.76	

〔例5〕 某厂在自行车帘布压延胶中准备采用“间甲白直接粘接体系”（即在胶料中加入间苯二酚、六亚甲基四胺及白炭黑），以省略压延前的浸胶处理，但是这个体系对该厂来说是初次使用，尽管文献上对三者的用量有了大致介绍，但有必要根据具体情况加以确定，因此用优选法进行选择。

根据文献资料介绍，三种组分的使用范围如下：

间苯二酚，份	0.5～4	白炭黑，份	14
六亚甲基四胺，份	0.8～3.2		

间苯二酚的优选



先选A、B两点：

$$A=0.5+(4-0.5)\times 0.618=2.663$$

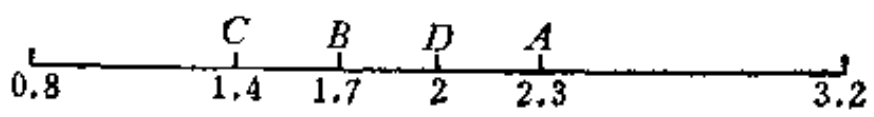
$$B=0.5+4-2.663=1.837$$

A点的H抽出力（粘力主要标志）大于B，其余性能接近，故取A，在舍取B以左的情况下再优选C点。

$$C=1.9+4-2.6=3.3$$

将C与A比，C的H抽出力虽略优但综合性能大幅度下降，故仍取A为好点，即2.6份。

六亚甲基四胺的优选



先选A、B二点

$$A=0.8+(3.2-0.8)\times 0.618=2.3$$

$$B=0.8+3.2-2.3=1.7$$

A与B比，A较差，因此舍弃A以右，再选C点：

$$C=0.8+(2.3-1.7)=1.4$$

B与C比，C较差，因此舍弃C以左，选D点

$$D=1.4+2.3-1.7=2$$

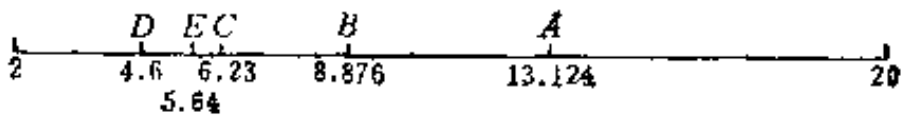
D与B比，不相上下，因此从节约贵重原料的角度出发，选用1.7份；即用B点。

白炭黑的优选　鉴于白炭黑用量对粘接的影响不如间苯二酚和六亚甲基四胺为甚，所以采用文献推荐量即为14份。

最后确定三者的用量为：间苯二酚2.6份；六亚甲基四胺1.7份；白炭黑14份。

〔例6〕　某厂做风胎使用的丁基胶料，过去配方试验中酚醛树脂（作硫化剂）用量一直按习惯为8份，拟通过优选法来看一下8份是否为最宜量？

具体优选时，固定树脂以外的各组分，对树脂作单因素优选，优选范围确定为2～20%



先选出A、B两点：

$A=2+(20-2)\times 0.618=13.124$　　为了简便起见，取值13

$B=2+20-13.124=8.876$　　为了简便起见，取值8.9

对比A、B两点，A点的树脂用量偏高，半成品变形率大，操作时有粘辊现象，因此舍

去A点以上范围，继续优选C点：

$$C=2+13-8.9=6.23 \qquad \text{取值}6.3$$

比较B与C，C点优于B点，故舍去B以上范围进一步在B以下部分选D点：

$$D=2+8.90-6.24=4.6 \qquad \text{取值}4.6$$

比较C与D，D的硫化速度略慢，变形率略高，说明树脂用量已低于最宜点，所以再在4.6与6.3之间优选E点：

$$E=4.6+(6.3-4.6)\times 0.618=5.64 \qquad \text{取值}5.5$$

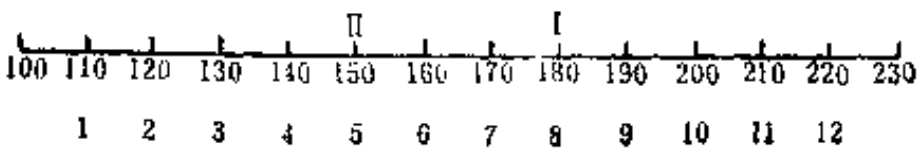
通过物理性能检定，E点与D点接近，硫化速度适宜，因此确定树脂用量为5.5份。证明习惯用量8份并不合理。

2．分数法

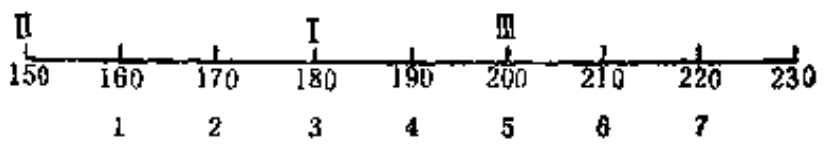
本法先引进一串数：

1，2，3，5，8，13，21，34，55

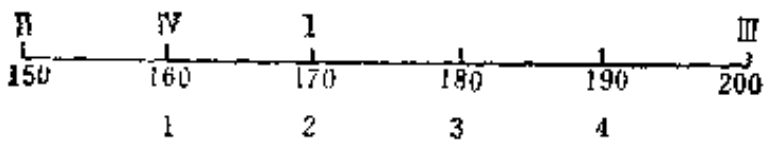
这串数的特点是前二个数相加之和等于后一个数，例如1＋2＝3，2＋3＝5……。把试验范围按等距间隔，把所得之挡数在这串数中找到相应的位置。例如在100～230ml范围中以10ml为间隔，则共得12挡。在这串数中位于12之前最大的两个数是8和5，所以最初的两次试验就在第8点（180ml）和第5点（150ml）进行。



比较试验结果，如第8点（180ml）优于第5点（150ml），则舍去150以下，留下150～230一段共7个点继续试验，并将其重新编号：

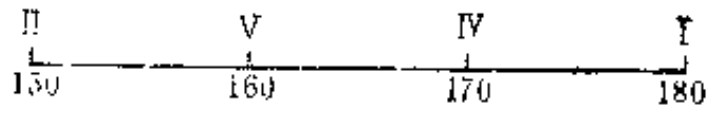


再从上面一串数去找，位于7之前的最大的两个数是3和5，鉴于第3点（180ml）业已做过，因而在第5点（200ml）处Ⅲ试一次。结果Ⅰ优于Ⅲ，于是舍去200以上部分留下150～200一段共4个点，重新编号。



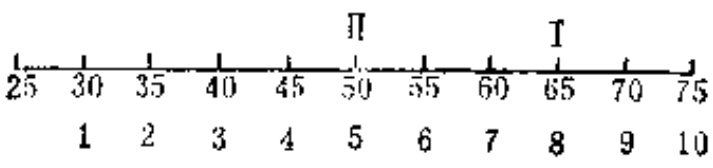
再查一串数，则位于4前面的两个数是3和2，3已做过，因此在第2点（170ml）处试一次（Ⅳ），结果Ⅳ优于Ⅰ，于是再舍去Ⅰ以上部分，保留150～180一段共2个点，对唯一

留下的一个点（160ml）作试验，结果Ⅴ优于Ⅳ。

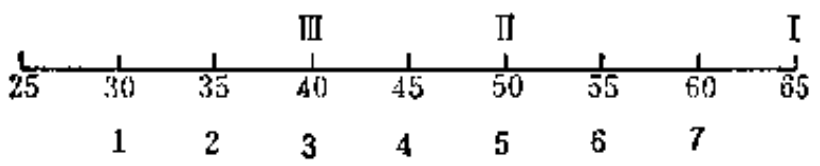


所以第Ⅴ点（160ml）是优选结果。

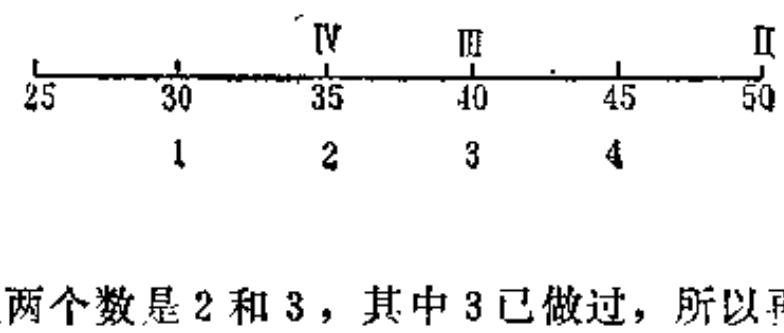
〔例7〕 某胶管厂要生产绝缘胶管，这种胶管要有良好的机械强度及绝缘性能，其中关系最大的是炭黑的用量，准备用优选法来确定用量。按经验，炭黑的一次变量为5份，变量范围从25～75份，共计9个点，查一串数1，2，3，5，8，13，21……中位于9前面最大两个数是8和5（即Ⅰ和Ⅰ）。试验结果Ⅱ优于Ⅰ。



则在舍去65份以上部分的情况下，根据分数法原则继续优选。



留下7个点，重新排列，位于7前面的最大两个数是3和5，鉴于5已做过试验，故选Ⅲ（40份）。Ⅲ与Ⅱ比，Ⅲ优于Ⅱ，于是舍去50份以上部分，留下25～50份部分的四个点重新排列。



位于4以前的最大两个数是2和3，其中3已做过，所以再做2（Ⅳ），对比结果Ⅲ优于Ⅳ。最后确定Ⅲ为理想用量（即40份）。现将四个点的试验数据列于表1-35。

（二）双因素优选

配方设计中常遇两个因素同时为变量，虽然也可以用单因素法来做（参见例4、例5），但试验次数较多，用双因素方法做，则可以迅速获得结果。现把双因素法中的好点法的应用实例介绍如下。

〔例8〕 某厂需用液体聚氨酯橡胶（有关聚氨酯橡胶生产详见原材料部分）浇注制造同步齿形带，为了多快好省地选出TDI（甲苯二异氰酸酯）和硫化剂MOCA（亚甲基双邻氯苯胺，3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯基甲烷）两者的最宜比，拟采用好点法优选。

1．试验条件

表 1-35　绝缘胶管胶料用分数法优选的试验数据①

编号	结果 / 炭黑用量，份	拉伸强度 MPa	伸长率 %	硬度 (邵尔A)	永久变形 %	老化系数 70℃×48h	电压试验 试片厚度 mm	电压试验 击穿电压 V
Ⅳ	35	26.65	480	65	8	1.045	2.63	11375
Ⅲ	40	27.7	460	69	6	0.955	2.74	11375
Ⅱ	50	27.6	570	71	16	0.930	2.69	5005
Ⅰ	65	25.95	465	77	15	0.950	2.61	2730

① 硬度≥69（邵尔A）；强伸性能不低于原配方；永久变形<9%；老化系数≥0.95；击穿电压≥8000V。

试验条件中的工艺条件固定，变动因素为TDI和交联剂，由于它们的用量不成整数，故各以虚设数为纵横座标代表之，以便理解。按照资料介绍TDI的变量范围以—NCO的游离量计，一般在0.6～4.5%；交联剂一般在55～80%。其实际用量及相应的虚设量如下：

纵座标	15	12	9	6	3	0
实际—NCO的游离量，%	6.0	5.7	5.4	5.1	4.8	4.5

横座标	25	20	15	10	5	0
交联剂MOCA的实际系数，%	80	75	70	65	60	55

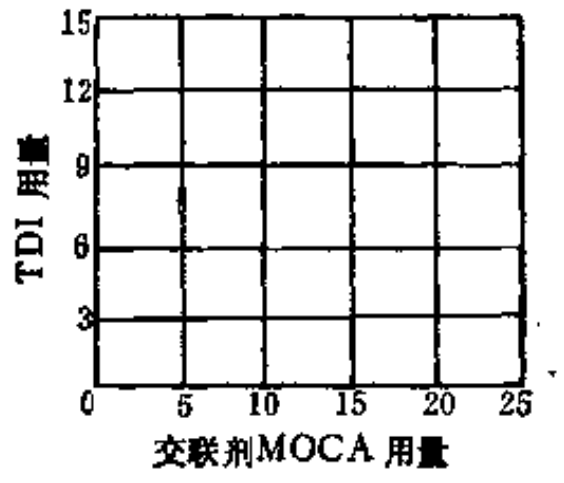
TDI中以实际游离量0.3%作为一个增量间隔，反映在纵座标上的间隔量为3。交联剂实际系数以5%作为一个增量间隔，反映在横座标上的间隔量为5。

2. 目的

寻找出具有物理机械性能（拉伸强度与硬度）与工艺性能（操作过程中需保持足够的流动性）之间最佳平衡的配比。

3. 方法概述

第一步先把一个因素固定，并用单因素方法找出第二个因素的好点，然后不断地从一个因素的好点出发，继续寻找另一个因素的好点，直到达到要求为止。



4. 试验步骤

（1）以纵座标代表TDI，并决定增量间隔为3；以横座标代表交联剂，并决定增量间隔为5（见左图）。

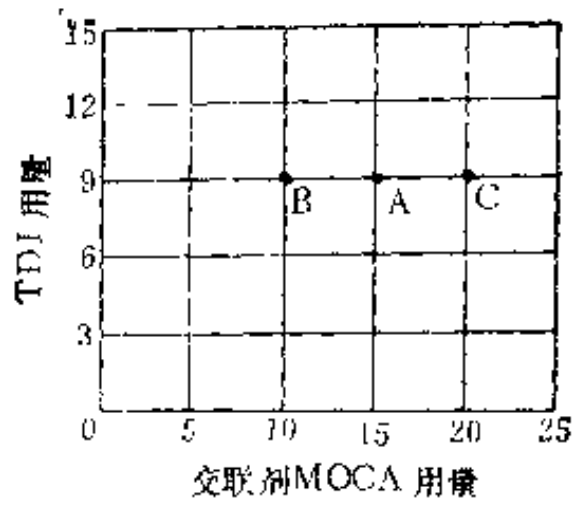
（2）根据优选法遇到多因素时先固定一个因素的原则，把TDI固定于9(15×0.618≈9.27，按四舍五入的原则得9，之所以这样固定，是为了避免今后取0.618时必然要发生的重复情况)。然后在TDI用量=9的情况下，选

择交联剂的最佳点，交联剂的变量范围为0～25。

$25\times0.618=15.45$　取15为A点

$25\times0.382=9.55$　取10为B点

比较试验结果，A好于B，去掉B以左范围，再在10～25范围内优选，根据头＋尾－前一点的公式，再取C点为20(10＋25－15)。比较C与A点，则C比A好，去掉A以左范围，当交联剂增加到20以上时，工艺性能不好，故得到初步结论：当TDI固定于9时，交联剂最佳用量为20(见右图)。



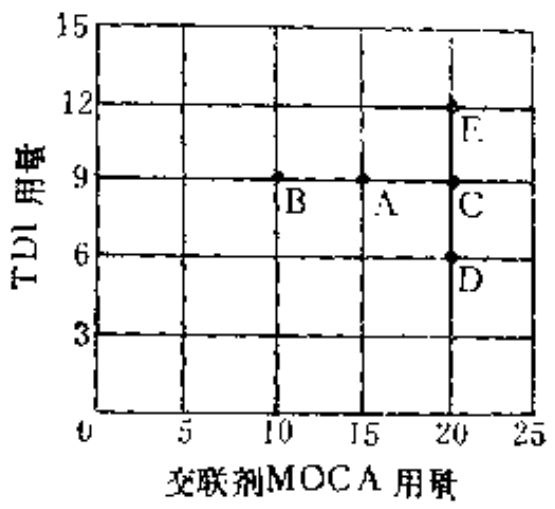
（3）根据以上结果，把交联剂固定于20，再优选TDI，TDI的变量范围为0～15。

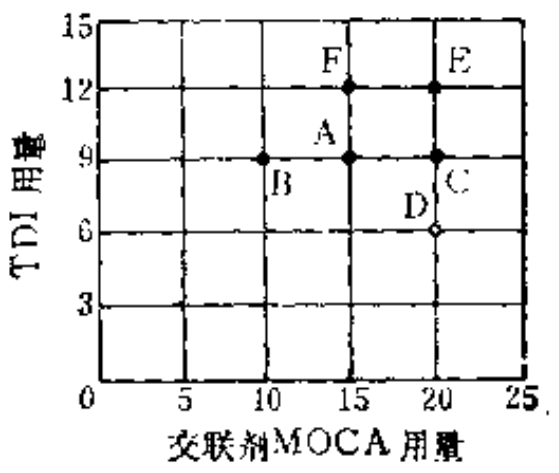
$15\times0.618=9.27$　取9为C点；

$15\times0.618=5.73$　取6为D点。

比较C、D，C比D好，去掉D以下范围，而在6～15范围优选。

则15＋6－9＝12，取12为E点，比较E和C，则E比C好，去掉C以下部分(见下图)。





（4）把TDI固定于12，再优选交联剂。交联剂变化范围为0～25。

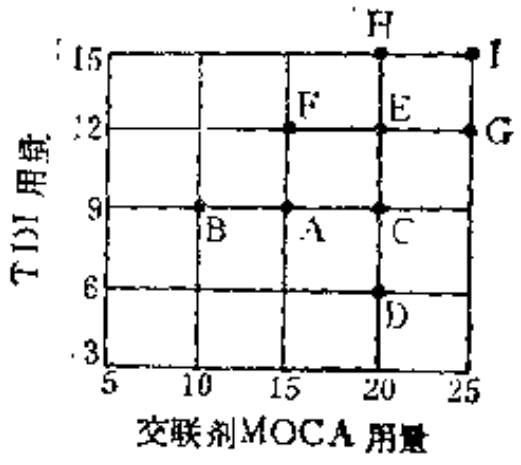
$25\times0.618=15.45$　取15为F点。

比较E与F，E比F好，去掉F以左部分（如果F比E好，则应去掉E点再做F以左部分（如果F比E好，则应去掉E点再做F以左部分来求得比较)。

于此，已经可以初步断定E是最好点。

（5）为了进一步证实E点是最好点，还做了E点附近的H点、G点和I点，结果都不及E点，所以最后得出E点(交联剂用量＝20，TDI用量＝12）是最佳点。

如再要加进第三因素的话，那么可以把链增长剂和交联剂固定在已选最好点的水平上，然后用选单因素的方法来选第三因素的最好点(见右图)。



（三）使用优选法须注意的问题

（1）选用何种具体方法的问题　这要根据具体情况而定。在多因素情况下，要抓住主要矛盾。先把那些次要矛盾（非主要影响因素）根据经验或文献介绍固定在经验数据上；然

后对那些主要矛盾（主要影响因素）进行优选。一般每次抓住一个或两个因素进行优选，若为多因素，而无相互制约关系，则逐个采用单因素方法解决；若两个因素有相互制约关系的，则可采用双因素好点法优选。

（2）如何解决试验周期长的问题　橡胶半成品性能试验要经过配炼、硫化、物理测试等阶段，有些测试周期规定要数十小时（如老化试验），因此总的体现出周期长的特点。优选法能减少试验次数，但必须在第一轮显出优劣基础上，再进行第二轮，这就产生了好、省与快之间的矛盾。解决这一矛盾的方法是第一轮结束后不是做一个点而是同时做两个点，这样尽管试验多做了一次，但进度加快了（详见例3）。

（3）如何核定优劣　应该综合平衡地全面判断，而不应该偏重某一指标，当然综合平衡也不等于绝对平均化，而要根据产品要求，适当分出主次轻重。

五、拉丁方格组合法

拉丁方格是一种古典的数学方阵排列，其排列原理同试验设计法中的正交表排列。与试验设计法相比，拉丁方格局限于找出各因素的最宜水平，而不能进一步找出交互作用，也不能排除试验误差的干扰。排列乍看起来似乎无规律，而实际上却符合数学中排列组合的原则。今以最简单的拉丁方格排列方案——三方阵为例。

4	9	2
3	5	7
8	1	6

从上述三方阵中可以看到，无论纵、横或对角线相加，其总和均等于15。

把拉丁方格原理运用到现代的实验规划上来，便显出其任意分摊的特性。假定用*A*、*B*、*C*、*D*等四个字母代表四个实验条件，试样位置和次数各以1、2、3、4表示，对于纵横两栏，可以作出三种排列分摊如表1-36所示。

乍看起来，方案3似乎杂乱无章，但是从组合的角度来看，却是任意性最高、实验结果最具有代表性的一种，这是因为：

①　各变量因数没有重复出现或省略，每一行每一列每个因素各出现而且只出现一次；

②　*A*、*B*、*C*、*D*的配列顺序看来似乎混乱，但实际上纵横两个方向都受到一定约束。

表 1-36　纵横分析与拉丁方格

试样位置	方案1纵分摊	方案2横分摊	方案3拉丁方格
	1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4
1	*A B C D*	*A A A A*	*A B C D*
2	*A B C D*	*B B B B*	*D A B C*
3	*A B C D*	*C C C C*	*C D A B*
4	*A B C D*	*D D D D*	*B C D A*

根据以上两例可知，拉丁方格用在排列组合方面具有简化实验的现实意义。在橡胶配方设计工作中，如果采用这种组合原则，可以把原来非常繁复的变量试验，简化成为具有代表性选择性工作。举例如下。

某轮胎厂要制订耐磨性能良好的丁苯橡胶胎面胶，配方组分包括丁苯橡胶、氧化锌、促进剂、硫黄、高耐磨炉黑、表面活性剂和增塑剂。根据各组分对耐磨性关系的大小，决定选择后面四种组分（即硫黄、高耐磨炉黑、表面活性剂和增塑剂）作变量试验。根据以往的实践经验，它们的变量范围分别为：硫黄0.5～1.5份，炭黑30～60份，表面活性剂0～1.5份，增塑剂0～15份，如表1-37。

表 1-37 变量范围

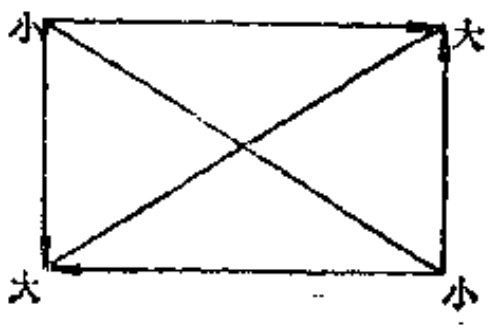
组分	代号	变量，份			
硫黄	S	0.5(S_1)	0.75(S_2)	1.0(S_3)	1.5(S_4)
高耐磨炉黑	B	30(B_1)	40(B_2)	50(B_3)	60(B_4)
表面活性剂	E	0(E_1)	0.5(E_2)	1.0(E_3)	1.5(E_4)
增塑剂	N	0(N_1)	5(N_2)	10(N_3)	15(N_4)

按照拉丁方格组合原理，在四种可变组分（因素）、两种变量水平的情况下，只要组合16次。组合结果如表1-38。

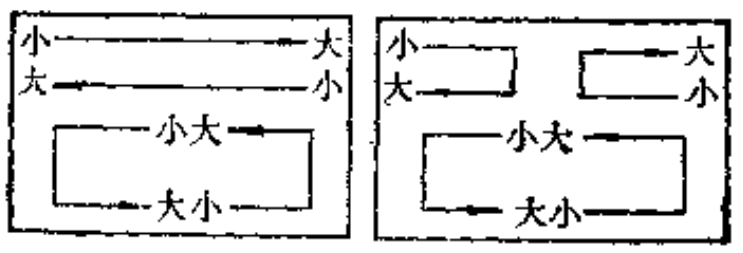
表 1-38 四因素四变量的拉丁方格排列

	S_1 0.5	S_2 0.75	S_3 1.0	S_4 1.5
$N_1$0	E_1B_1	E_2B_2	E_3B_3	E_4B_4
$N_2$5	E_2B_4	E_1B_3	E_4B_2	E_3B_1
$N_3$10	E_3B_2	E_4B_1	E_1B_4	E_2B_3
$N_4$15	E_4B_3	E_3B_1	E_2B_1	E_4B_2

从表面现象观察上述组合中E的排列规律如下（以E_1为最小、E_4为最大）。



B的排列规律如下：



然而从实质上来说，拉丁方格的组合原理和试验设计法中的正交表相同。以本例（四因素）而言，硫黄（S）、炭黑（B）、表面活性剂（E）和增塑剂（N）四者的组合，系顺循正交表$L_{16}(45)$（见表1-19）的排列规则而得的，所不同的仅仅是以表中的列号1、2、3、4、5分别易为N、S、E、误差及B而已（见表1-39）。

将表1-38与表1-39对照，则可以看到，表1-38中每一横行中E的排列（自左→右）与表1-26第三列的试验号1～4的排列一样，如第一行为1、2、3、4，第二横行为2、1、4、3，余类推。同样表1-38每一横行中B的排列与表1-39第五列的排列相同。这体现出拉丁方格的特点：即在两个因素固定的情况下，另两个因素如果以四水平变量的话，则常规试验中需试16次，用拉丁方格只需1次，从而使总的配方数由256压缩到16。根据常规变量的试验方案，得按照算术组合法进行256次配方试验，其排列如下（有○者为拉丁格所选入者）：

通过磨耗试验，把试验结果填入拉丁方格，见表1-40。

现在再从拉丁方格内分别摘出含B_1、B_2、B_3和B_4组配的平均值：

$$B_1=(E_1B_1+E_4B_1+E_2B_1+E_3B_1)\div 4$$
$$=(0.27+0.4+0.4+0.46)\div 4=0.38$$
$$B_2=(E_3B_2+E_2B_2+E_4B_2+E_1B_2)\div 4$$

表 1-39　拉丁格排列与正交表的关系

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5
	N	S	E	误差	B
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

	S_1															
	N_1				N_2				N_3				N_4			
	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4
E_1	○															
E_2								○								
E_3										○						
E_4															○	

续表

S_2

	N_1				N_2				N_3				N_4			
	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4
E_1							○									
E_2		○														
E_3																
E_4									○							○

S_3

	N_1				N_2				N_3				N_4			
	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4
E_1												○				
E_2													○			
E_3			○													
E_4						○										

S_4

	N_1				N_2				N_3				N_4			
	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4
E_1														○		
E_2											○					
E_3					○											
E_4				○								○				

表 1-40　拉丁方格试验结果

	S_1	S_2	S_3	S_4	与N用量对应的
	0.5	0.75	1.0	1.5	磨耗平均值
N_1 0	E_1B_1	E_2B_2	E_3B_3	E_4B_4	$N=0$时的平均值
	0.27	0.32	0.48	0.67	0.44
N_2 5	E_2B_4	E_1B_1	E_4B_2	E_3B_1	$N=5$时的平均值
	0.41	0.39	0.47	0.46	0.4
N_3 10	E_3B_2	E_4B_1	E_1B_4	E_2B_2	$N=10$时的平均值
	0.31	0.40	0.45	0.47	0.41
N_4 15	E_4B_3	E_3B_4	E_2B_1	E_1B_2	$N=15$时的平均值
	0.31	0.42	0.40	0.42	0.39
与S用量对应的磨耗平均值	$S=0.5$时的平均值 0.33	$S=0.75$时的平均值 0.38	$S=1.0$时的平均值 0.45	$S=1.5$时的平均值 0.51	

$$=(0.31+0.32+0.47+0.42)\div 4=0.38$$

$$B_3=(E_4B_3+E_1B_3+E_3B_3+E_2B_3)\div 4$$

$$=(0.31+0.39+0.48+0.47)\div 4=0.41$$

$$B_4=(E_2B_4+E_3B_4+E_1B_4+E_4B_4)\div 4$$

$$=(0.41+0.48+0.45+0.67)\div 4=0.19$$

同理，摘出含E_1、E_2、E_3和E_4组配的平均值：

$$E_1=0.38 \qquad E_3=0.42$$

$$E_2=0.40 \qquad E_4=0.46$$

根据以上的拉丁方格进行有选择试验，可以找出硫黄、炭黑、活性剂和增塑剂等四种配合剂跟性能之间的内在联系，参见图1-21。

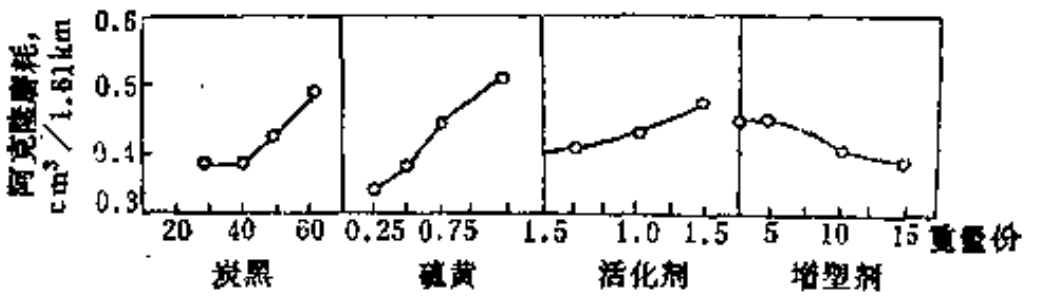


图 1-21 磨耗量与炭黑、硫黄、活化剂、增塑剂用量的关系（根据拉丁方格安排）

由图1-21可基本上得出以下的规律。

① 硫黄用量从1.5减到0.5份的过程中，磨耗性能可逐步提高50%左右(0.51降至0.33)。

② 炭黑（高耐磨炉黑）用量从60份减至40份时，磨耗性能亦出现上升的趋势（从B_4的0.49降至B_2的0.38)。

③ 活性剂用量也不宜多，最好是0.5份(E_2)。

④ 增塑剂用量增加对磨耗性能非但无损害，反而显示一定的好处，但是为了兼顾其它性能也要作适当的控制。

根据以上得出的规律，可以最后决定配方如下：

组分	用量		组分	用量	
丁苯橡胶218	100		硫黄	0.5	
氧化锌	5	根据一般经验	炭黑	40	根据拉丁方组
促进剂DM	1.5	根据丁基橡胶	活性剂	0.5	合结果的分析
促进剂ZDC	2.5	的传统配合	增塑剂	10～15	

第四节 配方组分的配合特性

实用橡胶胶料由生胶和各种配合剂组成。其中，每种组分的作用各不相同，但都十分重要。

硫化体系的作用是完成硫化，即在大分子链之间生成化学交联结构，使塑性或粘性胶料变为高弹性橡胶材料。补强填充剂的作用是提高胶料性能和降低成本。增塑剂能改善胶料工艺性能、降低成本，并可提高硫化胶耐寒性能，防老剂则提高橡胶材料的耐老化性能，如耐臭氧、耐热和耐疲劳等。

此外，胶料中有时还使用增粘剂、着色剂、发泡剂、均化剂、防焦剂和改性剂等。它们对胶料和制品的性能具有重要影响，也是构成胶料不可缺少的组分。

当然，上述配合剂组分，除基本作用以外，有时还具备其它功能或兼备具有辅助功能。例如促进剂TMTD与氧化锌是硫化体系配合剂，但是它们互相作用的产物又是有效的防老剂

（抗氧化剂）；炭黑是补强剂，但同时也具有防老剂功能；白炭黑不仅是白色补强剂，同时也是增粘改性剂；液态氯化石蜡则兼有防焦剂和软化剂双重功能。

注意，配合剂在胶料配方中的作用会随体系而变化，有时会完全相反。例如，促进剂M和DM，在用硫黄硫化的天然橡胶和丁苯橡胶中能促进硫化，但是在氯丁橡胶和氯化丁基橡胶中，则会迟缓硫化过程。氧化镁在用二胺和乙烯基硫脲硫化的含卤元素橡胶时，能促进交联，但是在用氧化锌和四甲基秋兰姆二硫化物硫化氯化丁基橡胶时，会迟缓交联过程。用树脂硫化的丁基橡胶中，加入少量传统促进剂或胺类防老剂，也会迟缓或中止其硫化过程。

配合剂组分对胶料及硫化胶性能的影响很大，并且是多方面的，一般可归纳如表1-41所示。

表 1-41　胶料及硫化胶性能与配合剂组分关系

性　能	影响因素（配合剂组分）	性　能	影响因素（配合剂组分）
混炼胶		硫化胶	
粘接强度	填充剂、改性剂	强力性能、耐磨性	填充剂、软化剂
挺性	填充剂、软化剂		
粘度（流动性）	填充剂、软化剂	疲劳强度	硫化体系、防老剂、填充剂
压出、压延和硫化中的收缩率	填充剂	硬度	填充剂、软化剂
		耐寒性能	增塑剂、硫化系统
焦烧、硫化速度、硫化程度和返原性	硫化体系、防焦剂	耐热性	硫化体系、防老剂
		耐油、耐水、耐化学介质	硫化体系、填充剂
		耐天候性能	防老剂（抗氧化、抗臭氧）
对设备的粘接性	增粘剂、防粘剂、软化剂、	耐辐照性能	耐辐照剂
对纤维和金属的粘合性	硫化体系、增粘剂	耐燃性能	阻燃剂
		耐霉菌性能	灭菌剂
胶料制备和成型时生产效率	填充剂、软化剂、硫化体系	物理性能和电性能	填充剂

目前，可供选用的生胶有几十种，可供选用的配合剂有上百种。利用这些生胶、填充剂和硫化剂等，可以制得各种宝贵性能的胶料和制品，其性能变化范围十分宽广。但是，对配方设计来说，要兼顾或综合平衡胶料的各项性能、成本和生产效率等诸项要求却是艰巨而复杂的。为此，必须了解各种配合组分的特性，正确选择并制定最优化配方。

一、橡　胶

橡胶是胶料中最重要的组分，是决定胶料使用性能、工艺性能和产品成本的主要因素。从某种意义来说，配合剂的作用就是将橡胶的固有特性发挥并表现出来，以达到和满足使用要求。

（一）橡胶的类型和性能

橡胶有许多种类，根据聚合物主链结构，可以分为两大类：二烯类橡胶（例如天然橡胶和丁苯橡胶）和非二烯类橡胶（例如氯磺化聚乙烯和乙丙橡胶），如表1-42所示。

主链含有双键的橡胶可以用硫黄进行硫化，具有良好的弹性。但是另一方面却由于存在这种双键结构，橡胶易于受氧化等外来化学因素的影响，而且热稳定性也较差。主链不含双键的橡胶，不能用硫黄进行硫化，必须采用有机过氧化物或其它交联剂，弹性除一部分橡胶外，也不太好，但是具有优异的耐氧老化和热老化等性能。

表 1-42 常用橡胶类型

二烯类橡胶（代号）	非二烯类橡胶（代号）	二烯类橡胶（代号）	非二烯类橡胶（代号）
天然橡胶(NR)	丁基橡胶(IIR)	丁腈橡胶(NBR)	氯化聚乙烯(CM)
聚异戊二烯橡胶(IR)	乙丙橡胶(EPM,EPDM)		丙烯酸酯橡胶(ACM,ANM)
丁苯橡胶(SBR)	聚氨酯橡胶(U)		氯醚橡胶(CO,ECO)
顺丁橡胶(BR)	硅橡胶(Q)		氟橡胶 (FKM)
氯丁橡胶(CR)	氯磺化聚乙烯(CSM)		聚硫橡胶(T)

橡胶的物理机械性能与其结构有着密切联系，特别与结晶性有关。结晶型橡胶在拉伸作用下容易形成结晶结构，从而呈现较高的强度；反之，非结晶性的橡胶在拉伸作用下难以形成结晶结构，因而不会呈现很高的强度。例如，天然橡胶的化学结构是顺式-1,4-聚异戊二烯，属于一种容易发生结晶化的结构，而丁苯橡胶是由丁二烯和苯乙烯组成的无规聚合物，难以发生结晶化。因此，在天然橡胶中即使不加补强填充剂，也具有较好的拉伸强度；但在丁苯橡胶中，则非加补强填充剂不可，其主要区别就在于两者的结晶性不同。

为了获得橡胶状弹性，大多数合成橡胶采取非结晶性结构。结晶型聚乙烯是塑料，但是在其分子链上引入氯原子(—Cl)或—Cl与—SO_3后，原来的结晶结构即被破坏，所形成的氯化聚乙烯或氯磺化聚乙烯呈现橡胶状弹性。尽管如此，由于原来的聚合物是聚乙烯，故改性后的聚合物仍保持着一定的结晶性，其非填充硫化物仍具有很高的拉伸强度。

橡胶的耐热性能与其主链结构有关。一般来说，化学键能越高，耐热等级越高；相反则越低。

主链结构决定了橡胶的基本性能，侧链结构则对生胶的耐油、耐溶剂性以及电性能等有

表 1-43 聚合物与溶剂的溶解度参数 (*SP*)

聚合物	*SP*	溶剂	*SP*	聚合物	*SP*	溶剂	*SP*
聚四氟乙烯	6.2	异丁烷	6.7	75/25	8.9～9.5	三氯乙烯	9.2
甲基硅橡胶(MQ)	7.3～7.6	正戊烷	7.0	70/30	9.4～9.9	甲乙酮	9.3
聚异丁烯	7.1～8.3	正己烷	7.3	61/39	10.3～10.5	氯仿	9.3
丁基橡胶	7.7～8.1	正辛烷	7.5	聚甲基丙烯酸甲酯	9.1～9.5	氯乙烯	9.7
乙丙橡胶	8.0	氯乙烯单体	7.8	氯化橡胶	9.4	丙酮	9.9
聚乙烯	7.7～8.4	环已烷	8.2	聚乙酸乙烯酯	9.4～9.6	二硫化碳	10.0
氯磺化聚乙烯	8.1～9.8	乙酸异丁酯	8.3	古马隆-茚树脂	9.6	乙酸	10.1
天然橡胶	7.9～8.4	乙酸异丙酯	8.4	聚氯乙烯	9.4～10.8	吡啶	10.7
顺丁橡胶	8.1～8.6	甲基异丙酮	8.5	聚氨酯橡胶	10.0	正丁醇	11.4
丁苯橡胶（丁二烯/苯乙烯）		乙酸丁酯	8.5	硝酸纤维素(11.83%N)	10.5～11.5		
85/15	8.4～8.6	四氯化碳	8.6	聚对苯乙甲酸乙二醇酯	10.7	癸基甲烷	12.7
75/25	8.1～8.6	甲基丙酮	8.7				
60/40	8.6～8.7	乙基苯	8.8	环氧树脂	10.9	乙醇	12.7
聚苯乙烯	8.5～10.3	二甲苯	8.8	酚醛树脂	11.3	甲醇	14.5
石油烃树脂	8.8	甲苯	8.9	聚偏氯乙烯	12.2	乙二醇	14.6
氯丁橡胶	8.1～9.4	乙酸乙烯	9.1	聚乙烯醇	12.6		
丁腈橡胶（丁二烯/丙烯腈）		四氢呋喃	9.1	聚酰胺（尼龙66）	13.6	甲酰胺	19.2
				纤维素	5.7	水	23.4
82/18	8.7～8.8	苯	9.2				

很大的影响。表1-43列出了聚合物及有关溶剂的溶解度参数(SP)。溶解度参数虽然不能完全用来表征侧链结构，但对于了解生胶的性能是颇有裨益的。溶解度参数小的橡胶耐油性（耐非极性溶剂性）差，反之则耐油性优良。另一方面，就耐酮和耐酯性（耐极性溶剂性）而言，则以溶解度参数小的橡胶为好。既具有耐极性溶剂性，又具有耐非极性溶剂性的生胶是非常罕见的。

溶解度参数大的生胶，其主链上连接着极性大的侧链或基团。例如，丁腈橡胶的侧链上含有腈基，故耐油性好。又如，天然橡胶与氯丁橡胶在化学结构上的区别是，前者的侧链是

表 1-44(a) 常用橡胶性能（之一）

橡胶类型	相对密度	硬度（邵尔A）	门尼粘度 ML_{1+4}，100℃	拉伸强度 MPa	伸长率 %	使用温度 范围，℃
天然橡胶	0.93	30～100	45～150	6.89～27.56	100～700	−75～90
聚异戊二烯橡胶	0.94	20～100	55～90	6.89～27.56	100～750	−73～90
丁苯橡胶	0.94	40～100	30～70	6.89～24.12	100～700	−60～100
顺丁橡胶	1.93	30～100	35～55	6.89～20.67	100～700	−100～100
氯丁橡胶	1.23	20～90	45～120	6.89～27.56	100～700	−60～120
丁基橡胶	0.91～0.93	20～90	45～80	6.89～20.67	100～700	−60～150
丁腈橡胶	0.96～1.02	30～100	30～130	6.89～27.56	100～600	−50～120
三元乙丙橡胶	0.85	30～100	40～100	6.89～20.67	100～300	−60～150
硅橡胶	0.98	20～95	液 状	3.45～10.34	50～800	−120～280
氟橡胶	1.4～1.95	60～90	35～160	6.89～16.54	100～350	−50～300
聚氨酯橡胶	0.85	62～95	25～60 或液状	6.89～55.12	100～700	−60～80
聚硫橡胶	1.34～1.41	20～80	25～50	3.45～8.61	100～400	−30～80
聚丙烯酸酯橡胶	1.10	40～100	或液状	6.89～15.16	100～400	−30～180
氯磺化聚乙烯	1.10	50～95	45～60	6.89～19.29	100～500	−60～150
氯醚橡胶	1.27	60～90	30～115 60～70（均聚） 85～125（共聚）	6.89～17.23	100～400	−60～150

表 1-44(b) 常用橡胶性能（之二）

橡胶类型	压缩永久变形	回弹性	电性能	耐屈挠龟裂性	耐磨耗性	耐切口增长	耐水溶胀性	耐酸性	耐碱性	耐油性	耐燃料油	耐臭氧性	耐候性	与金属粘接
天然橡胶	良	优+	优	优	优	优	优	良	良	差	差	差	中	优
异戊橡胶	中	优	优	优	优	优	优	良	良	差	差	差	中	优
丁苯橡胶	良	良	中	良	中	良	良	良	良	差	差	差	中	优
顺丁橡胶	中	优+	优	优	优	优	优	良	良	差	差	差	中	优
氯丁橡胶	中	良	中	良	良	良	良	良	良	中	中	中	优	优
丁基橡胶	中	中	良	良	中	良	优	良	优	差	差	差	优	优
丁腈橡胶	中	良	差	中	良	中	良	中	中	优	优	差	良	优
三元乙丙橡胶	优	优+	优	优	优	优	差	优	优	差	差	差	优	中
硅橡胶	优	差	优	中	差	差	差	差	差	差	差	差	优	差
氟橡胶	优	差	优	优	良	良	差	优	优	优	优	优	优	优
聚氨酯橡胶	差	良	差	优	优	优	差	差	差	优	优	优	优	优
聚硫橡胶	差	差	差	差	差	差	优	优	优	优	优	优	优	优
聚丙烯酸酯橡胶	良	差	差	差	差	差	差	差	差	优	优	优	优	优
氯磺化聚乙烯	良	差	差	差	差	差	差	差	差	优	优	优	优	优
氯醚橡胶	中	差	差	差	差	差	差	差	差	优	优	优	优	优

甲基，后者是氯原子，氯原子的极性比甲基大，故氯丁橡胶的耐油性比天然橡胶好。

常用橡胶的一般性能如表1-44所示。

表 1-45 常用橡胶特性和用途举例

橡胶类型	主要特性	典型用途	备 注
天然橡胶	回弹性高，耐磨性好	车辆轮胎、胶鞋、胶管、胶带、空气弹簧等及工业制品	用于多种用途
异戊橡胶	具有与天然橡胶几乎相同的性能，比较稳定	车辆及飞机轮胎，可用来代替天然橡胶	拉伸强度低于天然橡胶，但价格较稳定
丁苯橡胶	耐热性达100℃	轮胎、胶鞋、胶布、体育用品、床垫、蓄电池外壳、胶带等工业制品	常用来代替天然橡胶的通用型橡胶
顺丁橡胶	耐低温和耐磨性好	汽车及飞机轮胎、胶鞋、减震橡胶、胶辊、胶带、胶管、塑料改性剂等	耐磨性与天然橡胶相同，而耐低温性则较好
氯丁橡胶	耐热、耐臭氧性好，耐热达100℃	电线护套、输送带、减震橡胶、门窗嵌条、胶粘剂、胶布	与油共混性好，同时还具有良好的耐候性和耐臭氧性
丁基橡胶	良好的耐候性、耐氧性、气密性、耐极性溶剂	内胎、硫化胶囊、屋面材料、电线护套、门窗嵌条、蒸汽胶管、耐热输送带等	卤化后可改善与金属的粘接性能
丁腈橡胶	良好的耐油性(120℃)耐磨性及耐老化性	油封、垫圈、耐油胶管、印刷胶辊、纺织皮辊等耐油制品	汽车工业的标准材料
三元乙丙橡胶	良好的耐老化性、耐臭氧性、耐极性液体性、最轻的橡胶，电性能好	电线护套、汽车挡风条、门窗嵌条、蒸汽胶管、输送带等	通用型具有良好的耐热性和耐候性
硅橡胶	耐热性、耐寒性及耐油性好，可用于具有一定纯度的浅色制品	轴封、垫圈、油封、工业胶辊、减震橡胶、绝缘制品、医用制品、腻子、灌封材料	电性能好
氟橡胶	最佳的耐热和耐化学药品性	火箭、导弹中所需的耐热、耐油、耐化学药品性的轴封、化工厂用的耐腐蚀的轴封、隔膜、罐槽衬里、胶管、泵等	最适宜用于高温、耐燃料油和耐油用途
聚氨酯橡胶	耐油性好，力学性能特别好	工业用胶辊、实心轮胎、胶带、高压轴封、联轴节	可制成微孔制品
聚硫橡胶	耐油性极佳，电性能以及耐臭氧性好	高耐油性的胶管、轴封、胶辊等，腻子、胶粘剂等	在许多胶料中有强烈的臭味
聚丙烯酸酯橡胶	高温耐油性好(180℃)	汽车传动机构及曲柄用轴封及密封件	用途不同，对丙烯腈含量的要求也不同
氯磺化聚乙烯	耐老化性、耐臭氧性、耐候性、耐药品性和耐磨性好	耐候性、耐腐蚀性涂料，罐槽衬里、户外用胶布、耐腐蚀性轴封、耐热、耐腐蚀性胶辊	在光照射下能保持良好的色泽
氯醚橡胶	气密性、耐候性、耐低温性和耐油性好	垫圈、冰箱密封条、气体调节器、泵和阀门部件	尚有待于进一步开发的新型弹性体

表 1-46 橡胶类型选用表

主要要求 / 补充要求	硬度	强度	抗撕	耐磨	耐寒
硬度		U, IR, SBR, CR	U, IR, CR	U, BR, IR, SBR	BR, Q, IR, CR, SBR, U
强度	U, IR, SBR, CR		U, IR, CR	U, IR, IIR, SBR, CR	BR, IR, SBR, CR, U
抗撕	U, IR, CR	U, IR, CR		U, IR, CSM, CR	IR, CR, U, BR, BR
耐磨	U, BR, IR, SBR, CR	U, IR, SBR, CR, BR	U, IR, CR, CSM		BR, IR, CR, U, SBR
耐寒	IR, BR, SBR, CR	IR, BR, CR, SBR	IR, CR, U	BR, IR, U, SBR, CR	
耐热	FKM, ACM, EDM, EPDM, CSM, IIR, CR	EPDM, EPM, CR, FKM, CSM, IIR	CR, CSM, IIR, EPOM, EPM, FKM	EPDM, EPM, CR, CSM, FKM, ACM	Q, IIR, EPDM, EPM, CSM, CR
耐油	U, FKM, CO, NBR, ACM, CR	U, NBR, CSM, CR, FKM, CO	U, CR, CSM, CO, NBR, FKM	U, CSM, CR, CO, FKM, ACM, NBR	Q-F, CR, NBR①, T, CO, U
耐水	EPDM, EPM, IR, IIR, SBR, NBR, BR	EPDM, EPM, IR, SBR, NBR, IIR	IR, IIR, NBR, CSM, EPDM EPM	IR, BR, EPDM, EPM, CSM, SBR	BR, IR, EPDM, EPM, IIR, NBR, CSM
气密	U, IIR, CO, IR NBR, SBR	NBR, CR, IIR, FKM, CO, CSM	IR, CR, IIR, CO, NBR, CSM	U, BR, IR, CSM, CR, SBR	BR, IIR, CO, NBR①, IR, CR
耐候、臭氧	EPDM, EPM, U, CSM, IIR, CR	U, EPDM, EPM, CSM, IIR, CR	U, CR, IIR, EPM, EPDM, CSM	U, EPDM, CSM, CR	Q, EPDM, EPM, IIR, CR, CO, U
电绝缘	CR, SBR, EPDM, EPM, IIR, BR	IR, SBR, EPDM, EPM, IIR	IR, IIR, CSM, CR	IR, BR, SBR, EPDM, EPM	Q, BR, IR, SBR, IIR, CR
耐辐射	U, IR, SBR, NBR	U, IR, SBR, NBR	U, IR, NBR	U, IR, NBR	Q①, IR, SBR, NBR①
耐燃	CR, CSM, FKM, CO	CR, CSM, FKM, CO	CR, CSM, CO	CSM, CR, FKM	Q, CR, CO, CSM

主要要求 / 补充要求	耐热	耐油	耐水	气密
硬度	FKM, Q, ACM, EPDM, IIR, CR	U, FKM, CO, NBR, ACM, CR	EPDM, EPR, IIR, FKM, NBR, IR, SBR	FKM, IIR, U, ACM, CO, IR
强度	FKM, EPDM, CR, EPM, IIR, CSM	U, FKM, CO, SBR, ACM, CR	EPDM, EPM, IIR, NBR, IR, SBR	IIR, U, FKM, CO, IR, CR
抗撕	FKM, IIR, CSM, EPDM, CR	U, CSM, NBR, ACM, CR, FKM	IIR, EPDM, EPM, NBR, IR	IIR, CO, U, CR, IR, FKM
耐磨	FKM, CSM, EPM, EPDM, ACM, CR, IIR,	U, FKM, ACM, CR, NBR, CSM, CR	EPDM, EPM, IIR, NBR, BR, IR, SBR	FKM, U, BR, IR, CR, NBR
耐寒	Q, FKM①, EPDM, EPM, IIR, CSM, ACM①	Q-F, U, CO, NBR①, ACM①, CR	EPDM, EPM, IIR, NBR, BR, IR, SBR	IIR, CO, U, CR, BR, IR
耐热		FKM, Q-F, CSM, ACM, NBR	FKM①, EPDM, EPM, IIR, NBR	FKM, IIR, CSM, ACM, CO, EPDM, EPM
耐油	CKM, Q-F, ACM, CO, NBR, CR		FKM, NBR, ACM, CR, CSM	FKM, CO, U, ACM, NBR, CR
耐水	FKM①, EPDM, EPM, IIR, NBR, CSM	FKM, NBR, ACM, CSM		IIR, FKM, EPDM, EPM, NBR, IR, SBR
气密	FKM, IIR, CO, ACM, EPDM, EPM, CSM	FKM, U, CO, T, ACM, NBR	FKM, IIR, EPDM, EPM, NBR, IR, SBR	
耐候、臭氧	Q, FKM, ACM, EPDM, EPM, CSM, IIR	FKM, U, CO, Q-F, ACM, NBR	EPDM, EPM, FKM, IIR, ACM, CSM, NBR	IIR, FKM, CO, U, ACM, CSM

续表

主要要求 / 补充要求	耐　热	耐　油	耐　水	气　密
电绝缘	Q, FKM, EPDM, EPM, IIR, CSM	FKM, Q-F, CO, ACM, NBR, CSM	EPDM, EPM, IIR, IR, SBR, BR	IIR, FKM, IR, BR, SBR, EPDM, EPM
耐辐射	Q①EPDM, EPM, NBR, FKM	U, NBR	EPDM, EPM, NBR, IR, SBR	U, NBR, IR, SBR, EPDM, EPM
耐燃	FKM, CSM, CR, CO	FKM, CO, OR, CSM	FKM, CSM, CR, CO	FKM, CO, CR, CSM

主要要求 / 补充要求	耐候耐臭氧	电 绝 缘	耐 辐 射	耐　燃
硬度	FKM, EPM, EPDM, CSM, U, ACM, IIR	IR, SBR, BR, IIR, EPDM, EPM, Q	U, IR, SBR, NBR	CR, CSM, FKM, CO
强度	IR, EPDM, EPM, CSM, IIR, FKM, CR	IR, SBR, EPDM, EPM, BR, IIR	U, IR, SBR, NBR	CR, CSM, FKM, CO
抗撕	U, CSM, CR, FKM, EPDM, EPM	IR, IIR, EPDM, EPM, SBR, BR	U, IR, NBR	CR, CSM, CO
耐磨	U, CSM, EPDM, EPM, FKM, ACM, CR	U, SBR, BR, EPDM, EPM, IIR	U, IR, SBR, NBR	CSM, CR, FKM
耐寒	Q, EPDM, EPM, U, CSM, IIR, CR	IR, Q, BR, SBR, IIR, EPDM, EPM	Q①, IR, SBR, NBR①	Q, CR, CSM, CO
耐热	FKM, EPDM, EPM, Q, ACM, CSM, IIR	Q, IIR, EPDM, EPM, FKM, CSM	Q①, EPDM, EPM	Q, FKM, CSM, CO, CR
耐油	FKM, Q-F, U, CO, ACM, CSM	Q-F, FKM, CSM, ACM, NBR, CO	U, NBR	Q-F, FKM, CO, CR, CSM
耐水	EPDM, EPM, FKM, IIR, CSM, ACM	IR, SBR, BR, IIR, EPDM, EPM	EPDM, EPM, NBR, IR, SBR	FKM, CSM
气密	FKM, CO, ACM, U, EPDM, EPM, IIR	IR, SBR, IIR, BR, EPDM, EPM, FKM	U, IR, NBR, SBR, EPDM, EPM	FKM, CO, CR, CSM
耐候、臭氧		Q, EPDM, EPM, IIR, FKM, CSM	U, EPDM, EPM, Q①	Q, FKM, CO, CSM, CR
电绝缘	EPDM, EPM, IIR, Q, FKM, CSM		IR, SBR, Q①, EPDM, EPM	Q, FKM, CSM, CR, CO
耐辐射	U, Q①, EPDM, EPM	IR, SBR, Q①, EPM, EPDM		Q①
耐燃	FKM, CO, CSM, CR	Q, FKM, CSM, CO	Q①	

① 特殊牌号橡胶。

常用橡胶的特性和用途举例如表1-45所示。

（二）橡胶的选择

制定配方时，选择橡胶的一般原则是价格低和性能满足制品要求。根据制品性能要求，常用橡胶的选择如表1-46所示。横栏为制品主要性能要求，纵栏为次要性能要求，纵横交错处为兼顾两种性能要求的橡胶类型。例如以耐油为主要性能指标，耐热为第二性能指标时，最宜橡胶品种依次为氟橡胶、氟硅橡胶、氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶和丁腈橡胶。

（三）各种橡胶的基本配方

天然橡胶和合成橡胶的基本配方与物理机械性能分别如表1-47所示。

（四）橡胶的并用

任何橡胶都有这样或那样的缺点，因此在技术上往往需要将两种不同的橡胶并用，取长补短，求得最佳的配合。通过并用，一般可达到如下目的：

① 改善硫化胶的物理机械性能，提高使用寿命；

表 1-47　各种橡胶的基本配方和物理机械性能

组分与性能 \ 橡胶类型	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
硫黄	3	3	3	—	—	—	2	2	1.5	1.5	1.5	—	—	—	2(3.5)①	1.75	1.5	1.5	0.5	—	—	—	—
促进剂M	0.7	0.7	0.7	—	—	—	—	1.5	0.8	0.8	0.8	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
促进剂DM	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
促进剂NOBS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—	—	—	—
促进剂CZ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—	—
促进剂TMTD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—
氧化锌	5	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—	—	3	4	5	—	—	—	3	—
氧化镁	—	—	—	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
四氧化三铅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—	—	(0.2)	—	2	1	1	—	—	—	—
硬脂酸镉	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	1	2	—	—	—	1②	—	—	—
三亚乙基四胺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
NA-22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—
DCP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—
过氧化苯甲酰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1～2	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
二碱式亚磷酸铅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
N,*N*-双肉桂叉己二酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
过氧化苯甲酰与邻苯二甲酸二辛酯混合物(1:1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
甲苯二异氰酸酯(或TDI)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10③(或20)	—	—	—	—	—	—	—	—
槽法瓦斯炭黑	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
瓦斯炭黑	—	—	—	—	—	—	—	50	45	45	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
炭黑HAF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	50	—	—	—	—	—
通用炭黑	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—
喷雾炭黑	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
白炭黑	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
六线油	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
防老剂D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—
拉伸强度，MPa	18	16	15	27	25	15	25	25	28	30	30				5③	20	19	22	12.7	8.8～9.5	32.5	14.8	23.2
扯断伸长率，%	700	650	600	950	850	750	600	450	600	550	550				500③	500	480	400	435	400	550	321	355
永久变形，%				15	20	15		17	28	30	30				30③	10		25	14.8	9～12	4	4	4
硬度（邵尔A）															70～80③			65～75	61	70～78	60	66	66

① 括号内组分为DCP3.5；硬脂酸0.2份。

② 该组分为硬脂酸锌。

③ 括号内为TDI用量20份，相应性能：拉伸强度为20MPa，伸长率为100%，永久变形为30%，硬度为90。

表中橡胶类型：1—天然橡胶（白皱胶）；2—褐皱片；3—褐皱片；4—氯丁橡胶（通用型）；5—氯丁橡胶（通用型）；6—氯丁橡胶（54-1型）；7—丁苯橡胶；8—丁腈橡胶-18；9—丁腈橡胶-26；10—丁腈橡胶-40；11—丁腈橡胶-40；12—二甲基硅橡胶；13—乙烯基硅橡胶；14—聚氨酯橡胶（饱和型）；15—聚酯型聚氨酯橡胶（不饱和）；16—顺丁橡胶；17—顺丁橡胶；18—三元乙丙橡胶；19—聚丙烯酸酯橡胶；20—氯醚橡胶；21—聚氨酯橡胶；22—氟橡胶23-1（相当于Kel-F5500型）；23—氟橡胶-26（相当于Viton型）。

② 改善胶料的加工性能；

③ 降低产品成本。

在橡胶与橡胶、橡胶与树脂并用时，为了求得良好的分散均匀性、掺合均匀性和良好的共硫化特性，应考虑使配合各组分的溶解度参数尽可能接近。

众所周知，当两种组分混合时，自由能的变化ΔF可由下式表示：

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S \tag{1-7}$$

式中，ΔH和ΔS分别为混合时焓和熵的变化，T是绝对温度。

ΔH则可由下式给出：

$$\Delta H=v_0(\sqrt{E_1/V_1}-\sqrt{E_2/V_2})^2v_1v_2 \tag{1-8}$$

v_0为混合系统的总体积，v_1，v_2分别为各组分的体积份，E_1、E_2表示分子内聚能，E/V称为内聚能密度，其平方根$\sqrt{E/V}$即定义为相应组分的溶解度参数（SP），是衡量相容性的一个主要指标。式（1-8）又可写为：

$$\Delta H=V_0(SP_1-SP_2)^2v_1v_2 \tag{1-9}$$

综合上述各式可知，SP愈接近，ΔH便愈小，两者的相容性便愈容易。

SP可通过化合物的分子结构与密度来求值：

$$SP=\frac{d\sum G}{M} \tag{1-10}$$

式中 d为密度；M为分子量；$\sum G$为分子间引力常数之和。

表1-48是Small发表的分子间引力常数表，兹以天然橡胶为例说明之。

天然橡胶

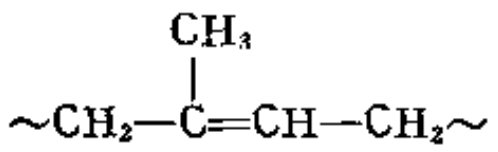


表 1-48 分子间引力常数参考表（25℃）

基 团	G	基 团	G
$-CH_3$	214	活泼H	80～100
$-CH_2-$	133	$-O-$	70
$-CH<$	28	$-C(=O)-$	275
$-C(-)<$	−193	$-COO-$	310
		$-C\equiv N$	410
$CH_2=$	190	$-Cl$(平均)	260
$-CH=$	111	$-Cl$（1价）	270
$>C=$	19	$-Cl(>CCl_2)$	260
$CH\equiv C-$	285	$-Cl(-CCl_3)$	250
$-C\equiv C-$	222	Br	340
		I	425
		CF_2中的F	150
五碳环	105～115	S	225
六碳环	95～105	$-SH$	315
共轭键	20～30	NO_2	～440

基团	基团数目	分子间引力常数G
$-CH_3$	1	214
$-CH_2-$	2	133×2
$>C=$	1	19
$-CH=$	1	111
		$\Sigma G=610$

$$SP=\frac{d\Sigma G}{M}=\frac{0.91\times 610}{68}=8.15$$

橡胶与橡胶并用的难易程度如图1-22所示。

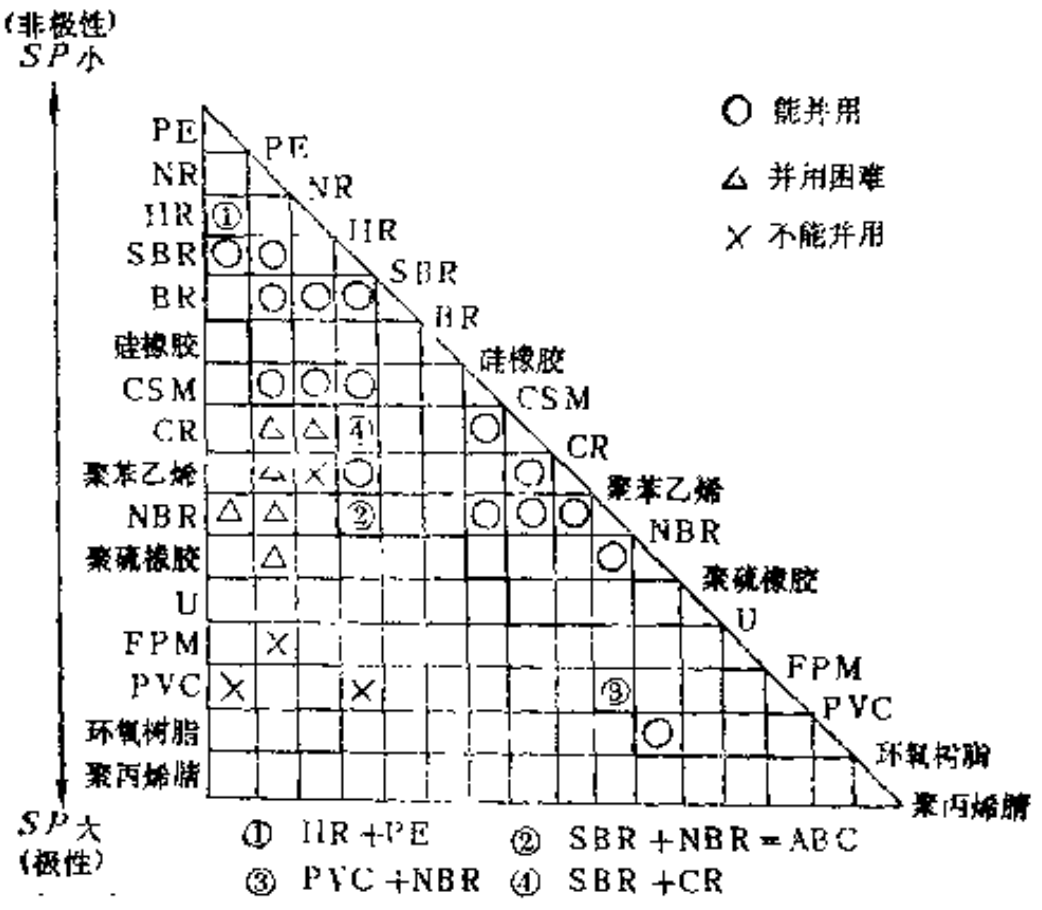


图 1-22 生胶并用的范围（相容性）

（粗线上部为可并用范围；粗线下部为不能并用范围）

橡胶并用应考虑的因素如表1-49所示。

橡胶并用可以改进硫化胶的性能，如表1-50所示。

橡胶并用可以改进胶料加工性能，如表1-51所示。

通过并用往往可以获得较佳的综合性能。例如，在丁苯橡胶或天然橡胶胎面中加入顺丁橡胶，能够提高花纹沟的耐龟裂性，在天然橡胶胶料中并用少量的丁苯橡胶，也能取得同样的效果。此外，还可通过并用来改善胶料的压出性和模压加工性能。天然橡胶加入后，可提高

表 1-49 橡胶并用考虑的因素

因　素	选择原则	因　素	选择原则
聚合物的结构	对称性、立构性和极性力求一致和接近	聚合物的反应性	反应不宜太大，以免导致交联
聚合物的状态	根据掺合条件决定	聚合物溶解度参数	尽可能接近
聚合物的结晶性	结晶性越小越好		

表 1-50　改进硫化胶性能的并用途径

改性要求	并　用　途　径
提高强力性能	在橡胶中掺入改性酚醛树脂、脲醛树脂、聚苯乙烯树脂等
改善耐油性能	在天然橡胶中掺用丁腈橡胶；在丁基橡胶中掺用聚乙烯，在丁腈橡胶中掺用聚酰胺
改善抗臭氧性能	在橡胶中掺入乙烯类均聚物或共聚物；或在各类橡胶中掺用氯磺化聚乙烯
提高耐磨性	橡胶中并用酚醛树脂；或在天然橡胶中并用顺丁橡胶
提高耐热性	在二烯橡胶中掺用乙丙橡胶
提高光老化性	在二烯橡胶中掺用氯磺化聚乙烯
提高电绝缘性能	在丁基橡胶中掺用聚乙烯
提高耐化学性能	在丁基橡胶中掺用聚乙烯
提高耐寒性能	在二烯橡胶中掺用顺丁橡胶

表 1-51　改进橡胶加工性能并用示例

改善目的	并用示例	改善目的	并用示例
1．提高橡胶的粘性	乙丙橡胶＋酚醛树脂	5．改善合成橡胶的一般加工性能	在合成橡胶中加天然橡胶
2．改善成型、压延性能	氯丁橡胶＋顺丁橡胶，以改进氯丁橡胶之压延性能	6．改善收缩性能	在丁苯橡胶中加5～20份低压聚乙烯可减少丁苯橡胶胶料的收缩率
3．降低焦烧倾向	氯丁橡胶中加入少量低分子聚乙烯		
4．加速硫化	在树脂硫化的丁基橡胶中掺用少量氯丁橡胶或氯磺化聚乙烯，代替氯化亚锡，可加快硫化速度		

胶料的成型粘接性。在氯丁橡胶或其它韧性较大的聚合物中，则需添加苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，以改善加工性能。

常用橡胶并用类型及其性能特点如表1-52所示。

二、硫化体系

硫化体系是最重要的橡胶配方组分之一。一般来说，早期硫化体系较为简单，只有硫黄，随着科学技术的不断发展，才逐渐完善起来。在天然橡胶中配用硫黄8份，在140℃下，经过5小时才能完成硫化；加入氧化锌可缩短到3小时；加入0.5份促进剂可将硫化时间缩到2～5分钟。因此，现代硫化体系由硫化剂、促进剂、活性剂及防焦剂等组成，这些组分对硫化过程都十分重要，不可缺少。其作用如图1-23所示。

（一）硫化体系配合剂特性

1．硫化剂

硫化剂亦称交联剂，种类很多，其中以硫黄和过氧化物最为重要。常用硫化剂类型和特性如下。

（1）硫黄与有关元素

a．品种和特性　硫黄是最常用的硫化剂，与硫属于同一族的还有硒和碲。硫黄有菱形和无定形（或不溶性硫黄）两种。前者为环状结构，含有8个硫原子，S_8。后者实际上是分子量为10～30万的亚稳态多聚物。它不溶于大多数溶剂和橡胶，故称为“不溶性硫黄”。

硫黄、硒和碲的一般特性如表1-53所示。

硫黄一般由自然界含硫矿石经干馏、冷却、结晶制得；也可从石油精制废气中分离硫化

表 1-52 橡胶并用类型

聚合物A	聚合物B	并用比A/B	改善的性能	用例
NR	BR	75～50/20～50	提高硫化温度，改善耐热稳定性和耐寒性以及弹性和耐磨性	耐寒输送带覆盖胶、胶鞋、直接蒸汽硫化制品
	PE	95～87/5～13	改进天然橡胶的耐热性和耐油性	奶头
	NR	任意	改善天然橡胶耐磨性，用于轮胎胎面可提高花纹沟的耐龟裂性	轮胎及其它制品
SBR	BR	任意	提高耐磨性，弹性和耐寒性	胎面
	高苯乙烯树脂		提高耐磨性、撕裂强度及拉伸强度	鞋底及海绵胶
	低压聚乙烯	100/5～20	改善工艺性能，减少胶料焦烧倾向和收缩率，提高硫化胶的耐磨和耐臭氧性	
EPDM	IIR	50/50	提高抗撕性、耐热性、耐臭氧性，改善胎面耐磨性	胎面、内胎等
	CIIR		提高子午线轮胎胎侧耐臭氧性	子午线轮胎胎侧
EPM	二烯橡胶	任意	提高耐热性、耐臭氧性、耐化学药品性和减少压缩永久变形	胎面．
NBR	PVC	任意	保持丁腈橡胶的耐油及耐热等性能，提高耐臭氧性、耐磨性、耐燃性及介电性能	皮碗、密封圈、耐油胶布、耐油靴、耐油耐苯胶管、输送带、电线、电缆等
	酚醛树脂	任意	提高丁腈橡胶的粘性、硬度、耐磨性及强力	垫圈、鞋跟、刹车皮碗、衬里
	NR或SBR	天然橡胶或丁苯橡胶≤40%	提高丁腈橡胶的耐寒性并降低成本，但丁腈橡胶其它性能均略下降	耐油鞋底、火车皮碗
	CR	任意	提高耐候性及耐臭氧性	户外使用的耐油制品
	聚酰胺树脂	100/10～20	提高耐热性及耐磨性	同NBR/PVC用途
	PVC/SBR	丁苯橡胶在25以下	改善工艺性能，降低成本	同NBR/PVC用途
	氯乙烯乙酸乙烯树脂	100/30	大幅度提高丁腈橡胶的耐腐蚀性和耐油性	纺织用橡胶件及软木橡胶轨枕垫
	EPDM		可获得中等程度的耐油性和耐臭氧性、较佳的综合机械性能	
CR	NR	89/20	改善氯丁橡胶压出、压延等工艺性能	输送带覆盖胶
	NBR	任意	既可改进氯丁橡橡的工艺性能，如改善粘辊，便于压出、压延又可改善氯丁橡胶的耐油性及丁腈橡胶的耐臭氧、耐候性	
	BR	90～60/10～40	改善氯丁橡胶的耐寒、变形、耐磨、弹性等性能，还可显著改善其压出压延、模压等工艺性能，可以克服氯丁橡胶的粘辊倾向	胶带、减震橡胶及外露橡胶件
	IR	70/30	改善氯丁橡胶的工艺性能（与氯丁橡胶中并用顺丁橡胶相似），特别可提高氯丁橡胶的成型粘性和减少其焦烧倾向	氯丁橡胶制品
	PVC	MPa	拉伸强度可保持16.0MPa以上，具有相当的耐磨、耐老化、耐屈挠、耐油、耐碱、耐非含氧酸等性能，但弹性和抗撕裂性较差	耐酸碱制品
CSM	IIR、CR、SBR或NBR	10～50/90～50	提高丁基橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶及丁腈橡胶等的耐臭氧及耐油性能	耐臭氧制品和粘性带

续表

聚合物A	聚合物B	并用比A/B	改善的性能	用例
BR	NR		可改善顺丁橡胶的操作性能	
IIR	PE	60～80/40～20	改进丁基橡胶的耐油、耐燃油和耐腐蚀性，提高介电性，抗臭氧性、低吸水性和低温性(－80℃)等	化工衬里、煤气表隔膜，电绝缘制品及模具制品
CIIR	NR	100/＜20	改进氯化丁基橡胶的工艺性能如粘性	内胎、水胎等
	NBR	50/50	兼有耐油、耐臭氧特性及较好的物性	既耐油又耐天候的制品
Q	聚四氟乙烯	100/7～14	提高硅橡胶的撕裂强度、耐热性能等	垫圈
FKM	ACM	50/50	降低氟橡胶成本，但又不太损害其性能，产品可在175～200℃热油中长期使用	耐热、耐油密封制品

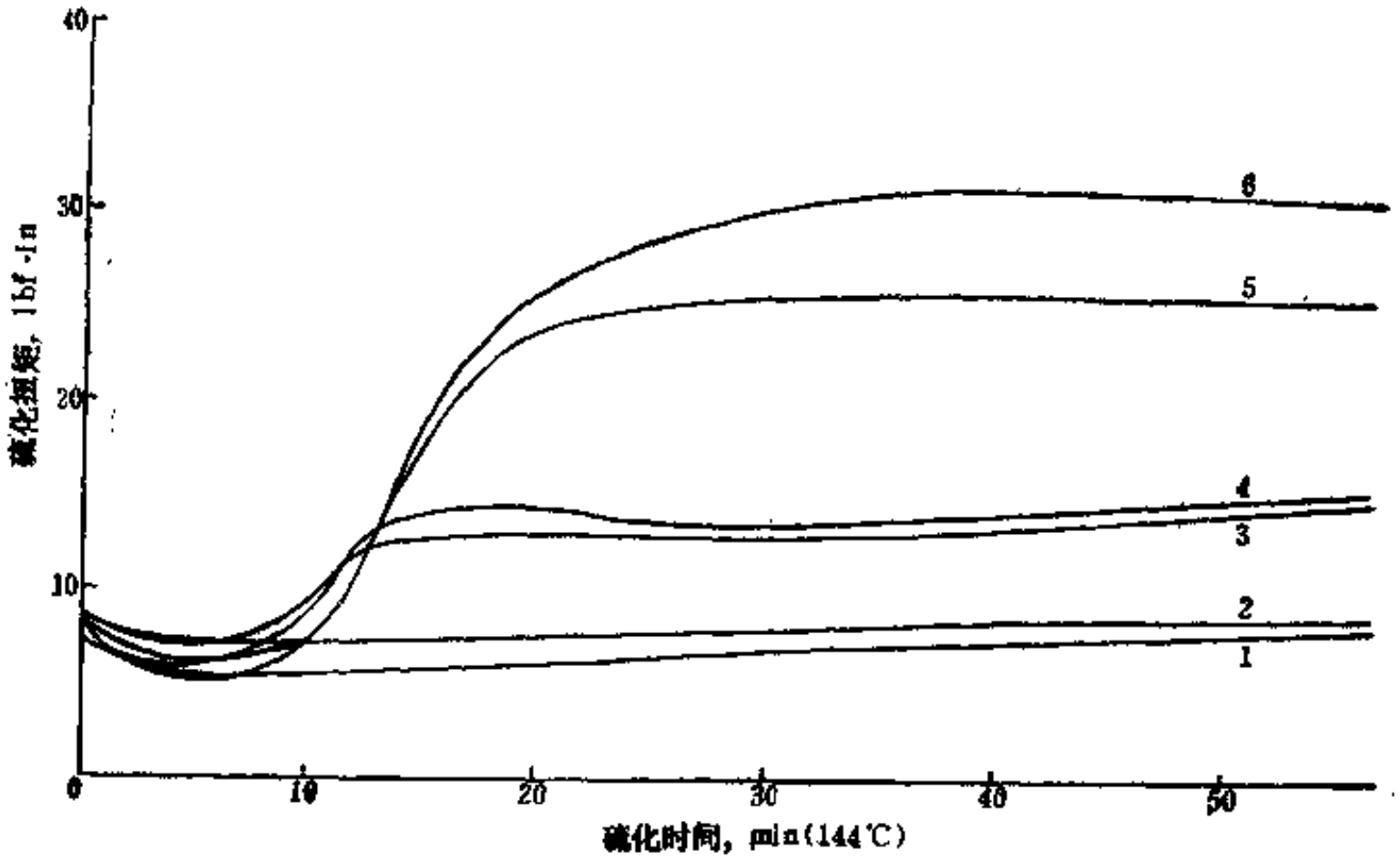


图 1-23　硫化体系各组分对硫化过程的影响

硫化体系：1—硫黄 2.5份；2—硬脂酸 2份＋氧化锌 5份；3—硫＋促进剂NS 0.6份；4—硫＋促进剂NS＋硬脂酸；5—硫＋促进剂NS＋氧化锌；6—硫＋促进剂NS＋硬脂酸＋氧化锌

表 1-53　硫黄、硒和碲的一般特性

特　性	菱形硫黄	无定形硫黄	硒	碲
原子量	32.06	32.06	78.96	127.61
颜色	黄色粉末	黄色粉末	金属状粉末	金属状粉末
粒径，μm	88	1～5	—	—
相对密度	2.07	1.92	4.80	6.24
熔点，℃	112.8～119	＞110	217.4	449.8
参考价格，美元/lb	0.03	0.21	6.50	7.00

氢，再从硫化氢中回收制得，硫黄经过处理可制得不同品种，供橡胶工业使用。

① 粉末硫黄　块状硫黄，经粉碎、脱酸等处理可得粉末硫黄。橡胶用硫黄细度一般在200目以下，特殊品种在600目左右。

② 沉降硫黄　硫黄与氢氧化钙共热，生成多硫化钙化合物，加入稀硫酸使硫黄沉降出来。称为沉降硫黄，平均粒径为1～5μm，在橡胶中分散性极好，用于高级橡胶制品。

③ 胶体硫黄　又称高分散性硫黄。在分散剂存在下，将粉末硫黄或沉降硫黄用球磨机或胶体磨研磨，制成粘稠状物，再经干燥、粉碎，制成胶体硫黄，其粒径为1～3μm，适用于胶乳制品。

④ 表面处理硫黄　在硫黄粒子表面包覆一层油类或聚异丁烯等物质，有利于分散。一般采用2.5%的油与硫黄制成膏剂。

⑤ 不溶性硫黄　又称弹性硫黄。结晶硫黄加热至200～250℃，呈熔融状态，在20℃温度下急速冷却，即得透明弹性体链状高分子硫黄S_{∞}。由于过冷操作，保持着溶液状态，并在－30℃以下能长时间保持稳定。但在室温以上逐渐变成菱形结构而呈环状S_8，在90～100℃时特别明显。不溶性硫黄转移条件为：室温24小时稳定，78℃下1.5小时稳定，105℃下立刻转化。采用不溶性硫黄，可防止发生喷霜，能缩短硫化时间，适用于高温短时间硫化。

b．硫黄在胶料中的状态　在大多数橡胶制品（如天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和顺丁橡胶等）中，硫黄用量为1.0～3.0份，在硬质胶制品中，硫黄用量较高，可达30～70份。

硫黄八环结构在159℃下断裂，但在胶料中，由于大分子双键的极化作用，降低了开环能量，在140℃下可开环，生成活性双基硫黄-S_8-，能与橡胶分子发生硫化反应。硫黄的热态行为如表1-54所示。

表 1-54　硫黄的热态行为

温度，℃	形　状	分子状态	分　子　式
室温	黄色菱形晶体	S_8环状	S_8（环状）
113	淡黄色液体	S_8环状	S_8（环状）
150	粘稠液体	链状	S_8（环状）→S_8（自由基式断裂）
158～188	粘稠液体	链状	S_8+nS_8（环状）→$S_{8(n+1)}$
188～450	低粘度液体	链状	$\cdot S_{8n}\cdot \rightarrow x\cdot S_{8n}\cdot /x$
450～850	气体	二聚体	$\cdot S_{2x}\cdot \rightarrow x\cdot S_2$
1800	气体	原子状	$S_2\rightarrow 2S\cdot$

硫黄一般先溶解于橡胶，然后在硫化温度下产生硫化反应。硫黄在橡胶中的溶解度随温度升高而增大。超过饱和状态时，所含结晶容易析出胶料表面。硫黄在不同种类橡胶中的溶解度不同，在天然橡胶中的溶解度如表1-55所示。

表 1-55　硫黄在天然橡胶中的溶解度

温度，℃	溶解度，g/100g橡胶	析出温度，℃	温度，℃	溶解度，g/100g橡胶	析出温度，℃
29	1.5	—	67	4.0	35
39	2.0	—	78	5.0	52
54	3.0	16	97	7.0	82

硫黄在胶料中的溶解过程随温度而变化，初始呈黄色液体微滴，升温后，微滴逐渐减少，最后完全溶于橡胶胶料中。

硒和碲可代替硫黄用于耐热要求较高的制品，它们通常能缩短硫化时间，改善某些物理性能，硒的活性比碲大。

（2）硫黄给予体　简称硫给体，在硫化温度下能释放出硫黄，作硫化剂使用。在橡胶中主要形成双硫键或单硫键，硫化橡胶耐热性能较好。可单独使用，与硫黄并用具有良好的促进作用。

主要品种为二硫化四烷基秋兰姆，其中烷基有甲基、乙基、丁基或五亚甲基，以二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）使用最多，用量为2.5～3.5份（无硫黄配方）。

此外，有四硫化秋兰姆、吗啡啉衍生物、二硫代氨基甲酸硒和有机多硫化物，如四硫化双五亚甲基秋兰姆（DPTT）、二硫化吗啡啉（DMDS）和2-(4-吗啡啉二硫代）苯并噻唑（MDTB）等。

这类硫化剂适用于不饱和橡胶的无硫硫化体系和有效硫化体系（EV）。

（3）过氧化物　过氧化物按组成可分为三种：无机过氧化物、有机硅过氧化物和有机过氧化物。其中，以有机过氧化物最为重要，主要用于饱和橡胶，也可用于不饱和橡胶的硫化。其硫化橡胶的特点是耐热、耐寒，压缩变形较小。

a．无机过氧化物　如钡、钙、镁和锌的过氧化物，用于硅橡胶硫化，单用或与有机硅过氧化物并用。一般来说，用金属氧化物或碳酸盐代替金属过氧化物，也能硫化，但效果较过氧化物为低。

b．有机硅过氧化物　主要用于硅橡胶硫化，Si—O—O—Si型和Si—O—O—C型有机过氧化物分解速度快，贮存稳定性差；Si—O—O—R（烷基）型分解速度适中，但价格较贵，仍未工业化使用。

c．有机过氧化物　由过氧化氢衍生而得，主要为ROOR′型产物。橡胶硫化用有机过氧化物可分为两类：带羧基过氧化物和无羧基过氧化物。

①　带羧基过氧化物　对酸稳定，但分解温度低，有炭黑时硫化困难。主要品种如脂肪族的过氧化二乙酰，属芳香族的过氧化苯甲酰（BPO）和过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)(DCBPO)。

②　无羧基过氧化物　对酸敏感，分解温度高，芳香族衍生物比脂肪族衍生物更稳定，对氧的稳定性好。主要品种如脂肪族的二叔丁基过氧化物（TBP）和芳香族的过氧化二异丙苯（DCP）。

为了控制分解速度和提高硫化胶的性能，由上述两类过氧化物可衍生出如下一些产品。

③　混合型　脂肪族和芳香族混合型，如叔丁基苯甲酰基过氧化物和叔丁基异丙苯基过氧化物。

④　聚合型（多官能型）　有两个以上过氧基，如2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基）己烷和2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基)-3-己炔。

⑤　混合聚合型（混合多官能型）　主要品种如1,4-双（叔丁基过氧异丙基）苯和1,1-双（叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷（TBPC）。

橡胶硫化用过氧化物，要求分解速度适当，贮存稳定，操作条件下安全，硫化效果良好，在过氧基团上带伯碳原子或仲碳原子的过氧化物不稳定。

主要有机过氧化物硫化剂的品种和特性如表1-56所示。

表 1-56 常用过氧化物硫化剂品种和特性

品　　种	分子量	有效官能团	半衰期为1min的温度，℃	半衰期为10h的温度，℃	硫化物臭气
过氧化苯甲酰	242	1	[illegible]	74	无
1,1-双(二叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷	302	1	[illegible]	[illegible]	几乎无
2,5-二甲基-2,5-二（苯甲酰过氧）基己烷	386	1	162	100	
1,4-双叔丁基过氧二异丙基苯	338	2	[illegible]	113	几乎无
过氧苯甲酸叔丁酯（叔丁基过氧苯甲酸酯）	194	1	170	104	
二异丙苯基过氧化物(DCP)	270	1	171	137	大
叔丁基异丙苯基过氧化物	208	1	156	120	中等
2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基）己烷	290	1	179	118	几乎无
二叔丁基过氧化物	146	1	186	124	挥发性很大，注意混炼
2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧基）-3-己炔	286	2	193	135	几乎无

（4）醌类　如四氯苯醌和对苯醌二肟等，常用于丁基橡胶和丁苯橡胶。

（5）多胺类　如三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、六亚甲基二胺、亚甲基双邻氯苯胺，可供聚氨酯、丙烯酸酯橡胶和氟橡胶使用。

（6）金属氧化物　包括氧化锌、氧化镁，常用于氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯和聚硫橡胶等特种橡胶。

（7）多异氰酸酯　如2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）、亚甲基二异氰酸酯（MDI）和3,3′-二甲基二苯基-4,4′-二异氰酸酯（TODI）等，用于聚氨酯橡胶的硫化。

（8）树脂类　如对烷基酚醛树脂，可用于丁基橡胶的硫化（耐热性大大胜过其它硫化体系），环氧树脂用于氯磺化聚乙烯的硫化。

（9）硫脲类　如亚乙基硫脲（NA-22）和三甲基硫脲，用于氯丁橡胶和氯醚橡胶的硫化。

（10）硅烷类　如苯基三乙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷，为室温硫化硅橡胶的交联剂。

（11）醇类　如季戊四醇、聚乙烯醇等用于氯磺化聚乙烯的交联。

（12）有机锡　包括四苯基锡、二丁基氧化锡、二苯基氧化锡等，用于氯磺化聚乙烯及三嗪橡胶的硫化（四苯基锡）。

（13）皂类　如硬脂酸钠、硬脂酸钾，用于丙烯酸酯橡胶的硫化。

（14）乙酸盐　三氟乙酸铬用于羧基亚硝基橡胶的硫化。

（15）二缩酯　专门用于交联高不饱和橡胶，特别是天然橡胶。其硫化胶物理性能优于硫黄硫化胶，且无复原倾向，老化性能也有所提高。

（16）氯化硫　用于橡胶浸渍制品及胶乳制品的冷硫化。

非硫黄系有机硫化剂一览表如表1-57所示。

2. 促进剂

表 1-57 非硫黄系有机硫化剂一览表

分类	化学名	用途特性
醌二肟类	对醌二肟(QDM)	IIR用，与铅丹或MBTS等氧化剂并用效果更佳，用于各种IIR制品(FDA批准)
	对，对-二苯甲酰苯醌二肟(BQDM)	IIR用，比CM硫化速度稍慢，不易焦烧，使用方便(FDA批准)
硫化用树脂	烷基苯酚甲醛树脂（活化型）	IIR用树脂硫化剂，耐热性优异，易于硫化，需添加卤化弹性体或金属卤化物
	溴化烷基苯酚甲醛树脂（活化型）	IIR用树脂硫化剂，不需添加起硫化促进作用的氯化物，加工性及耐老化性好
有机过氧化物	1,1-二（叔丁基过氧基）-3,3',5-三甲基环己烷	对EPR、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶、EVA树脂的交联有效，比其它过氧化物交联温度低，且臭味小
	二叔丁基过氧化物(TBP)	适于厚制品硫化，拉伸强度、伸长率和耐压缩永久变形等性能好（FDA批准）
	叔丁基异丙苯基过氧化物(BCPO)	用于EPR、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶、聚乙烯的交联，但有挥发性，有难闻臭味
	过氧化二异丙苯(DCP)	对EPR、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶、聚乙烯可产生牢固交联，赋予硫化物以优异的透明性、耐热性和耐压缩永久变形性。交联效率高，挥发性低，但硫化中产生难闻臭味并容易残留在制品中（FDA批准）
	2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基）己烷(TBPH)	用于EPR、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶和聚乙烯，可改善气化性和臭味，但交联效率不如DCP
有机过氧化物	2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基）-3-己炔(TBPH-3)	用于EPR、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶和聚乙烯，可改善气化性和臭味，但交联效率不如DCP
	1,4-双（叔丁基过氧异丙基）苯(BPOPB)	用于EP、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶和聚乙烯的交联，若交联温度高时，用量比DCP少三分之一，即可得到相同的交联效果，焦烧安全性好，臭味也小
	叔丁基过氧碳酸异丙酯	用于EP、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶、EVA树脂的交联
多胺类	六亚甲基二胺氨基甲酸盐(HMDAC)	氟橡胶、丙烯酸酯橡胶和氯化聚乙烯的硫化剂
	N,N'-二肉桂叉-1,6-己二胺(DCMDA)	用途与HMDAC相同，加工安全性好
	亚甲基双邻氯苯胺(MOCA)	聚氨酯橡胶硫化剂，环氧树脂固化剂
多元醇类	六氟异丙叉二苯酚(HFPBP)	氟橡胶硫化剂
	二羟基苯酮(PHBP)	氟橡胶硫化剂
	苯甲基三苯基氯化磷(BTPPC)	氟橡胶硫化助剂，与HFPBP、HBP并用
其它	苯甲酸胺	ACM硫化剂，特别适用于不含氯的类型，硫化速度快

促进剂是一类能够提高元素硫黄或其它硫化剂对胶料交联（硫化）速度以及（或者）交联程度的配合剂。其作用主要有三种：

① 加快硫化速度，缩短硫化时间；

② 影响交联结构，改善硫化胶的物理机械性能；

③ 减少硫化剂用量及硫黄喷霜。

在橡胶工业中，早在19世纪后期已开始使用氧化镁、碱性碳酸铝和氧化锌等无机化合物作硫化促进剂，但效果不太显著。1906年发现有机促进剂，最早品种为苯胺，至今已发展几百种。其发展过程可分为三个阶段：

① 天然橡胶时期（1941年前）为噻唑类，品种较为单一；

② 丁苯橡胶时期（1942～1960年左右）发展了快速促进剂二硫代氨基甲酸盐类和秋兰姆类，但噻唑类和胍类仍占优势地位；

③ 有规立构橡胶时期（1960年以后）合成橡胶产量逐渐超过天然橡胶后，次磺酰胺类迟效性促进剂用量逐年上升，并获发展，但是目前噻唑类仍占首位。

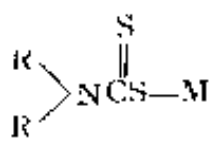
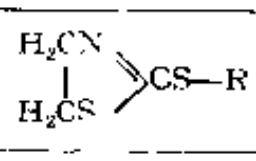
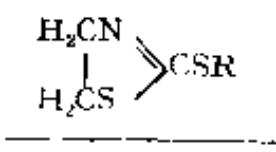
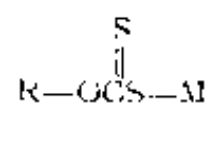
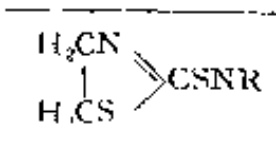
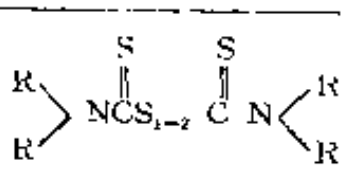
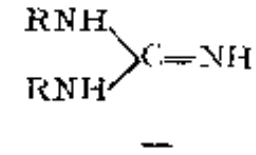
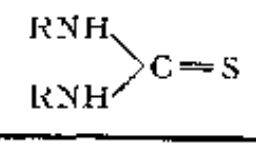
（1）促进剂类型 促进剂可以按不同方法进行分类，简述如下。

a．按硫黄用量分类 最初的分类着眼于硫黄需用量。不同的促进剂所需要的元素硫黄量是不等的。如果完全不用促进剂（仅用硫黄和金属氧化物进行硫化），那么达到最低交联度所必须的硫黄量最大，这称之为“零类”。若硫黄需要量与此相接近，则所用的促进剂也归入“零类”。其次是仅需少量硫黄的促进剂；最后一类可以完全不用硫黄，即所谓的硫黄给予体或硫化剂。

硫黄用量的多与少这个概念虽然有些含糊不清，但这种分类法仍具有一定工艺价值。

b．按活性基团分类 这种方法是按各种促进剂结构中的有效化学组分，即活性基团来分类，如表1-58所示。

表 1-58 硫化促进剂按活性基的分类

促进剂类型	结构式	类型符号	促进剂类型	结构式	类型符号
二硫代氨基甲酸盐类 锌盐		(NSS型)	噻唑类		(NSS型)
			巯基噻唑		
金属盐 黄原酸盐类		(OSS型)	次磺酰胺		
秋兰姆类 一硫化物 二硫化物		(NSS型)	有机碱类 醛胺(醛+氨、胺) 胍类 哌类		(NNN型)
			硫脲类		(NNS型)

各种类型促进剂的特性如下。

⑴ 二硫代氨基甲酸盐类 属于超超促进剂，若作为主促进剂使用太易焦烧，因此在二烯类橡胶中一般只能少量地作为副促进剂来使用（以噻唑作主促进剂）。但在硫化速度很慢的饱和型橡胶（如三元乙丙橡胶和丁基橡胶）中，可作为主促进剂，用量1～2份。另外，在胶乳制品中也作为主促进剂，用量为0.5～0.75份。

此类促进剂的品种很多，随通式中的基团和金属原子的变换而变化，R基团有甲基、乙基、丁基、环己基、苯基、苄基等。金属原子（Me）有钠、钾、铅、镉、铜、铋。此外也可以是铵盐、磷盐和硒盐。

⑵ 秋兰姆类促进剂 是常用的超速类促进剂，其结构中R基团愈大，促进效果便愈小，如TETD比TMID的硫化速度为慢。

此类促进剂的焦烧倾向大，硫化胶的定伸应力及拉伸强度大，单独使用不够安全，故较

多地作为噻唑类促进剂的副促进剂使用。用量不超过0.5份，秋兰姆的二硫化物及四硫化物尚可作为无硫配合中的硫化剂使用。

③ 噻唑类促进剂 是应用最广泛的一类促进剂，价格低廉，合成方便，硫化胶性能良好。主要品种有巯基苯并噻唑（M）及其二硫化物（DM）。其结构中，R为氢原子、金属原子或有机基团等。

④ 次磺酰胺类促进剂 具有显著的迟缓焦烧作用，并能产生良好的应力-应变性能，化学结构中，R为烷基、芳基或其它基团。

⑤ 胍类促进剂（包括胺类） 属碱性促进剂，主要作副促进剂，其化学结构中，R为芳基或其它基团。主要品种有二苯胍（促进剂D）和二邻甲苯胍（DOTG）等。其硫化胶硬度高，定伸大，硫化平坦性差。

胺类促进剂亦属碱性促进剂，出现最早，结构最简单，价格便宜。典型品种有苯胺、*N*, *N*-二甲基对亚硝基苯胺及对苯二胺等。多用于并用体系，很少单独使用。例如它与二硫代氨基甲酸盐或DM并用，能产生明显协同作用。

⑥ 硫脲类促进剂 此类促进剂结构中，R为烷基、芳基或杂环基。常见品种为乙烯基硫脲（NA-22），此外还有二丁基硫脲和二糠基硫脲，它们的焦烧性能比NA-22好。主要用于氯丁橡胶等，也可用于丁苯橡胶。

⑦ 黄原酸盐类 是促进剂中速度最高的一类，甚至比二硫代氨基甲酸盐中最高的铵盐还高。典型代表物有异丁基黄原酸盐SIP和ZIP。此类促进剂由于硫化速度快、平坦性差，因此只适用于较低的硫化温度（80～110℃）。主要用于胶乳海绵的制造。

⑧ 醛胺类 醛胺类属多官能团的，所以与简单的胺类相比，其促进作用较大，挥发性低。在这一类别中，胺与甲醛的缩合物具有特别重要的意义，如六亚甲基四胺，除主要用作DM和M的第二促进剂外，还在“间甲白”粘合体系中用作甲醛给予体。

属于该系列的还有乙醛-胺-缩合物、丁醛-苯胺-缩合物。丁烯醛-氨-缩合物、苯醛-氨-缩合物及呋喃醛-氨-缩合物等。

上述这种分类虽然包括了大多数重要产品，但还不能包括全部，例如氨基硫化物，二硫代氨基甲酸盐系列的次磺酰胺类，含磷产品，噻唑啉，嘧啶和三嗪的衍生物以及部分具有强促进效应的杂环化合物等都没有列入该分类体系。这种分类法也不是从同一概念出发的。它既包括有官能团的概念，也有化学结构的概念，甚至还有工艺的概念。

c．按硫化活性分类 即按硫化速度分类。按促进剂对配合设计来说，这种分类方法实用价值较大。习惯上，以促进剂M（噻唑类）为标准进行划分。凡硫化速度高于促进剂M者属超速或超超速促进剂；硫化速度低于促进剂M者属于中速或慢速促进剂，见表1-59。

d．按酸碱性分类 按此分类法，促进剂可分为酸性、碱性和中性三类。

① 酸性促进剂 本身呈酸性或在硫化时与放出的硫化氢作用而生成酸性物的促进剂。噻唑类、秋兰姆类及二硫代氨基甲酸盐类均属此类。

② 碱性促进剂 本身呈碱性或能与硫化氢作用而生成碱性物的促进剂。属于此类的有胍类、醛胺类及苯胺类。

③ 中性促进剂 本身呈中性或能与硫化氢作用同时生成酸性物和碱性物的促进剂，如次磺酰胺类。

一般来说，在采用硫黄硫化的二烯类橡胶中，酸性化合物有迟缓硫化的倾向，而碱性化合物则有加快硫化速度的作用。

表 1-59 常用促进剂按硫化速度的分类

硫化速度	促 进 剂 种 类
超速	PX(乙基苯基二硫代氨基甲酸锌)；PZ(二乙基二硫代氨基甲酸锌)；ZDC（二乙基二硫化氨基甲酸锌）
超速	TMTD（四甲基秋兰姆二硫化物)；TMTM（四甲基秋兰姆一硫化物）
准超速	M（硫基苯并噻唑)；DM（二硫化二苯并噻唑)；NOBS(二乙烯氧基苯并噻唑次磺酰胺)；DIBS（二异丙基苯并噻唑次磺酰胺)；808（丁醛-苯胺缩合物)；A2（二乙基苯并噻唑次磺酰胺)；C2（环己基苯并噻唑次磺酰胺)；OTOS(*N*-氧二亚乙基硫代氨基甲酰-*N*'-氧二亚乙基次磺酰胺）
中速	D（二苯胍)；ZMBT（硫基苯并噻唑锌盐)；K（亚乙基二苯胺）
慢速	H（六亚甲基四胺)；AA（乙醛胺)；NA-22（硫脲类促进剂）

（2）促进剂特性 生产上对促进剂的要求是多方面的。这些要求大致可归纳如下。

① 为提高生产效率和加工安全性，要求硫化速度快和焦烧时间长。一般，采用促进剂并用可控制硫化速度和焦烧时间。

② 硫化平坦性好，不易过硫。这对厚制品尤为重要。

③ 物理机械性能好。促进剂对硫化胶的物理机械性能以及老化性能等均有显著影响，合理选择促进剂类型对提高硫化胶性能特别重要。

④ 易分散。需特别注意液态或低熔点促进剂的分散，以免造成分散不均。

⑤ 无毒性或无污染。特别是与食品接触的制品用促进剂应无毒性，或控制在规定范围内。胺类促进剂遇日晒后易变色，会污染橡胶，应注意避免。

a．噻唑类促进剂 目前应用量最大，约占促进剂总耗量60%以上，其代表性品种有促进剂M和DM。一般使用特性如下。

① 硫化平坦性好，制品耐过硫，不易龟裂，有较好耐磨性。

② 被炭黑吸附不明显。使用槽黑时可选用此类促进剂，使用炉黑时单用此类促进剂有焦烧危险。在促进剂并用体系中，可与促进剂D或H等碱性促进剂并用，效果良好。也可与少量秋兰姆或二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用，硫化效果亦佳。

代表性品种促进剂M的临界温度较低（125℃），焦烧时间较短，易早期硫化。促进剂DM临界温度较高（130℃），焦烧时间稍长，操作安全性比促进剂M为大。

这类促进剂对氯丁橡胶有稳定作用，可用作防焦剂。酸性防焦剂对此类促进剂有良好防焦烧效果。

b．次磺酰胺类促进剂 为迟效性促进剂，目前发展较快。其迟效性大小取决于*N*取代基团，如表1-60所示。

次磺酰胺类促进剂的硫化特性可归纳如下。

① 具有并用效果。由于该促进剂的结构特点，具有并用促进剂的效果，硫化胶强度高，硫化曲线也十分平坦。

② 炭黑（特别是炉法炭黑）不会使胶料在加工时发生焦烧。焦烧时间长，有利于胶料压出、压延和在模压中充分流动。

③ 各种次磺酰胺类焦烧时间不同。一般来说，伯胺类焦烧时间较长，其衍生物硫化速度较快。因此，促进剂NOBS焦烧时间较长，促进剂CZ硫化速度较快，而促进剂TBBS则介于两者之间。

表 1-60　次磺酰胺类促进剂的焦烧时间

取代基团N	促 进 剂	焦烧时间(135℃), min
二乙基	AZ	18～23
环己基	CZ	
叔丁基	NS	
吗啡啉（一硫化）	NOBS	28～32
吗啡啉（二硫化）	MDB	
辛基	BSO	
二环己基	DZ	40
二异丙基	DIBS	
二甲基吗啡啉基	Z6	45

④ 碱性促进剂对此类促进剂有活化作用。例如促进剂DPG对次磺酰胺活化作用 显著。两者可以并用。

次磺酰胺类促进剂常用作主促进剂。选用适当副促进剂，可以在保证良好工艺性能条件下，改善硫化胶的性能。例如在天然橡胶与顺丁橡胶（50:50）并用体系中，选用CZ或NOBS为主促进剂（0.4份左右）时，选用副促进剂DM（0.5份左右），可获极 佳效 果。若 单用次磺酰胺，需提高用量到0.7份左右。

次磺酰胺与超速促进剂并用（如与TETD并用）的胶料具有良好综合性能，胶料焦烧时性能下降不大，而硫化速度可明显提高。

为进一步提高促进效果，可增如促进剂用量，降低硫黄用量。如果硫黄用量 降到 0.2～0.4份，可延长焦烧时间，提高硫化胶耐老化性和降低压缩变形，并改善压出等工艺性能。

这类促进剂在厚壁制品（特别是轮胎）中应用广泛，因为它硫化起始慢，硫化速度快，能改善胶料在模腔中的流动性能，对提高织物的粘接性也有利。

c．秋兰姆类及二硫代氨基甲酸盐类促进剂　这两类酸性促进剂。均属超速促进剂，硫化速度快，硫化平坦范围较窄，焦烧时间短，加工中易发生焦烧。但是，如能合理使用，则硫化胶物理性能及耐老化性能均佳，且无污染性，适用于常温或高温硫化。因此，主要用于薄制品、常温硫化或高温短时间硫化体系，也用于乳胶制品。

① 秋兰姆类促进剂特性　硫化胶的强度和定伸应力较高，耐热老化好。可与噻唑类或二硫代氨基甲酸盐类并用，效果良好，也可与醛胺类并用，发挥并用效果。

秋兰姆多硫化物可作硫化剂使用，在无硫给予体配方中，用量为3～4份，硫化胶耐热老化性能异常优越。如果加入少量噻唑类促进剂，可获良好综合性能。

② 二硫代氨基甲酸盐类促进剂特性　品种有多种金属及其它化 合物 的盐 类，如 钠、锌、镉、铅和二甲胺等，以锌盐最重要。其中钠、钾盐类或烷基胺基类为水溶性，其它盐类难溶于水。可用于常温自然硫化，堆铅盐硫化速度较慢。其硫化胶耐老化性能优越，拉伸强度和定伸应力均高。

此类促进剂在合成橡胶中用作主促进剂；在硫黄硫化体系中主要用 作噻 唑类 的副 促进剂；在胶乳中为不可缺少的促进剂，如PX、PZ等。

d．胍类促进剂　较早使用的中速促进剂呈碱性。硫化起始较慢，焦烧时间较短，硫化曲线不够平坦；硫化胶物理性能和耐老化性能较差。较少单独使用，常作酸性促进剂的副促

进剂，但可单独用于硬质胶中，其特点如下。

① 胍类促进剂（如DPG）可活化酸性促进剂，主要与噻唑类（DM等）并用。

② 硫化胶耐老化性差，易裂口，与噻唑类并用，可以克服这些缺点。硫化胶强度较低，但定伸应力较高，硬度较大。

③ 易被槽法炭黑所吸附。

e．醛胺类促进剂　呈碱性，硫化特性随品种而异，硫化活性范围从准超速到慢速。一般硫化活性较弱，丁醛苯胺（促进剂808）等品种则较强。性能一般比噻唑类和次磺酰胺类为差，因此发展不快。其特点如下。

① 硫化活性较弱，一般用作酸性促进剂（二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆、噻唑类）的副（第二）促进剂，也常用于厚壁制品。

② 以醛胺类为主与噻唑类促进剂M、DM并用，在低温下硫化时，平坦性较好，并可提高硫化胶强度。

③ 使用较多量氧化锌时，有较好硫化效果。炭黑对硫化速度有一定阻碍作用。

④ 硫化速度较快的品种，焦烧倾向较明显，但硫化胶耐老化性能良好。

常用促进剂的硫化特性如图1-24所示。

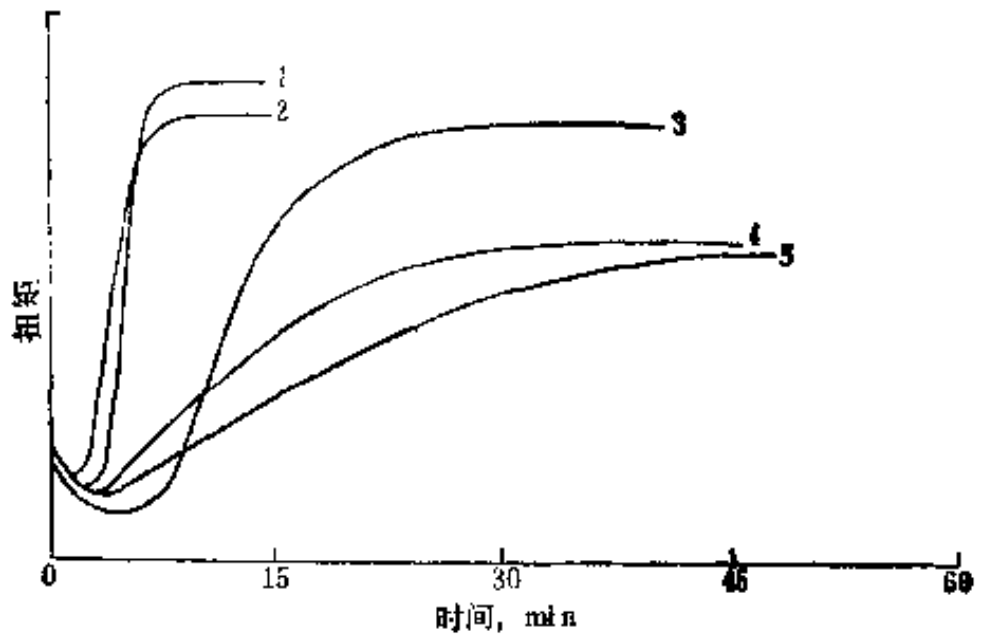


图 1-24　几种常用促进剂的硫化曲线

基本配方（重量份）：天然橡胶 100；N330耐磨炉黑 60；油 1；氧化锌 5；硬脂酸 2；硫黄 2.5；促进剂 0.5；
1—TMTD；2—ZDC；3—NS；4—DM；5—DPG

常见促进剂的焦烧性能如图1-25所示。

（3）促进剂的并用特性　单一促进剂有时难以满足胶料多项工艺要求。采用两种或两种以上促进剂并用，则可改善胶料焦烧性能、硫化速度和硫化平坦性，并提高硫化胶物理机械性能。

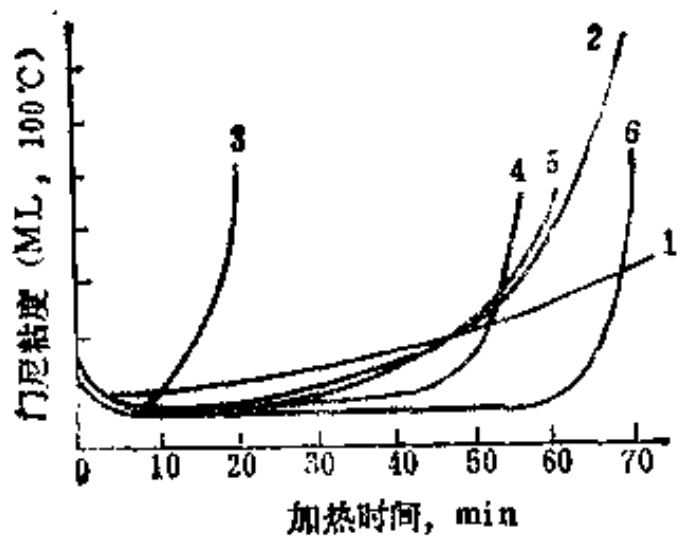
a．促进剂的协同作用与并用原则　合理并用促进剂可起到相互活化、相互激发的作用，使整个硫化-促进体系的效率更高，产生协同作用，即在总用量相同的情况下，促进剂并用时的效应几乎总是大于其单用时的效应：

$$E(x+y)>E(Zx)$$

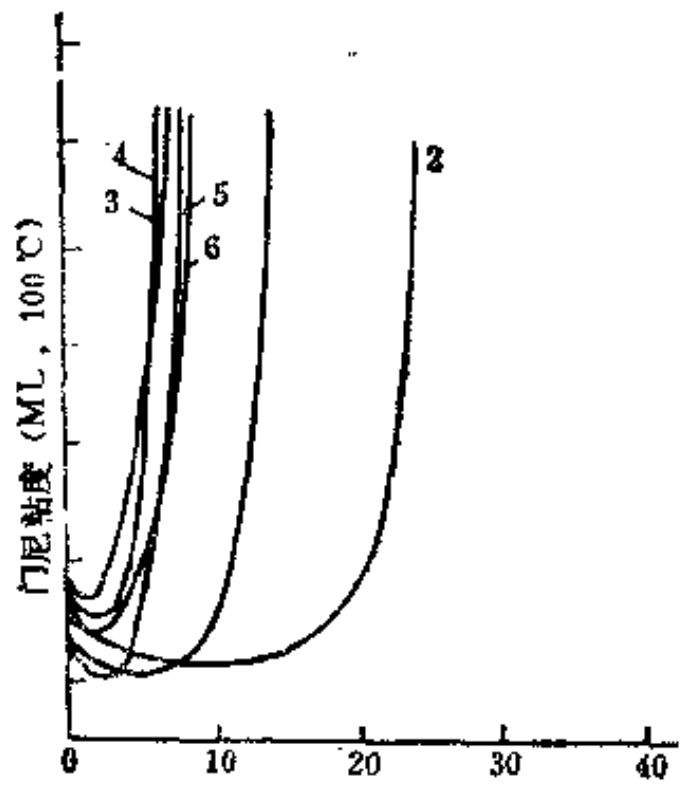
$$E(x+y)>E(Zy)$$

式中，E为效应；x、y为并用组分。

化学结构非常类似的促进剂并用时，不显示协同效应。因此，在工艺上常采用两种、三



(a)



(b)

图 1-25 几种常用促进剂的焦烧曲线

(a) 1—促进剂D；2—促进剂808；3—促进剂M；4—促进剂DM；5—促进剂MZ；6—促进剂CZ

(b) 1—促进剂TMTD；2—促进剂TM1M；3—促进剂PZ；4—促进剂ZDC；5—促进剂BZ；6—促进剂PX

种、四种甚至五种促进剂并用。其中，有一种促进剂为主，称为主促进剂；另一种促进剂（或多种）起辅助作用，则称为副促进剂。

主促进剂，又称第一促进剂，一般采用酸性促进剂（称A型）或中性促进剂（称为N型）。以噻唑类和秋兰姆类最多，噻唑类促进剂的焦烧时间顺序为：M＜DM＜MZ＜次磺酸胺类。秋兰姆主促进剂仅用于薄膜制品或硫化时间极短的模型制品。二硫代氨基甲酸盐主促进剂，常用于胶乳制品，以及乙丙橡胶、丁基橡胶等低不饱和橡胶。

副促进剂，又称第二促进剂或第三促进剂，一般采用碱性促进剂（称B型），以胍类（如促进剂D、DOTG等）为多。也采用促进剂H，可延长焦烧时间，副促进剂用量随主促进剂种类而异。

次磺酰胺类促进剂本身为并用型促进剂，在硫化温度下，会分解出促进剂M和胺类化合物，构成AB并用体系。因此，一般可不选用副促进剂。当然，根据工艺需要，也可并用少量促进剂D或秋兰姆等。

b．促进剂并用类型　常用促进剂并用类型有7种。

① AB型　也称相互活化型。　酸性促进剂为主促进剂，碱性促进剂为副促进剂，其促进效果比单用A型或B型均佳。以促进剂DM（准超速级）与D（中速级）并用为例，其效果可达超速级。

AB型并用体系的优点是可减少促进剂用量、降低成本、提高促进剂活性、缩短硫化时间、降低硫化温度，并能改善硫化胶的拉伸强度、定伸应力和耐磨耗等性能。

最常用AB型并用体系为促进剂DM＋D，最高活性并用比为DM∶D＝3∶2，但一般不用此比例。促进剂M与D并用，易发生焦烧，多不采用。噻唑类与促进剂H并用，效果也很好。

AB型并用体系的焦烧性能随选用促进剂种类而异。准超速级酸性促进剂与准超速级碱

性促进剂（如促进剂M与H）并用，焦烧倾向最大；两种慢速级促进剂并用，焦烧倾向性最小。

② AA型 也称相互抑制型，以超速或超超速级酸性促进剂为主促进剂，副促进剂为另一种能起一定抑制作用的酸性促进剂，对主促进剂的活性起调节作用。在较低温度（操作温度）下，副促进剂对主促进剂活性起抑制作用。可改善胶料焦烧性能，在高温（硫化温度）下仍可充分发挥快速硫化作用。例如在天然橡胶中单用促进剂ZDC1份时，焦烧时间为3.5分钟；采用并用体系ZDC + M(0.9 + 0.1份)，则焦烧时间可延长到8.5分钟，同时硫化速度不受影响，并能使拉伸强度有一定提高。促进剂ZDC与DM并用比与促进剂M并用的焦烧性能更佳。促进剂TMTD与DM并用，也有类似效果。

AA型适用于快速硫化体系（如微波连续硫化，可在数十秒钟内完成），也适用于模型制品。但与AB型相比，该类型硫化胶定伸应力较低，伸长率较高。

③ NA型 以次磺酰胺类为主促进剂，秋兰姆类为副促进剂，能加快硫化速度。该并用体系的焦烧时间比单用次磺酰胺者有所缩短，但仍比DM + D并用体系为长，同时成本也低，唯硫化平坦性稍差，如表1-61所示。

表 1-61 次磺酰胺-秋兰姆并用体系特性①

促进剂并用体系（重量份）	硫化时间(140 ℃) min	焦烧时间（110℃） min	300%定伸应力 (140 ℃) MPa	耐返原性③，%
CZ(0.4)	20	47	13.6	66
MOZ②(0.4)	26	64	13.3	62
DM/D(0.7:0.3)	12	15	15.5	77
CZ/TMTD(0.4:0.15)	8	27	15.9	70
CZ/TMTM(0.4:0.15)	10	38	16.3	70
NS/TMTD(0.4:0.15)	9	31	16.3	74
MOZ/TMTD(0.4:0.15)	8	29	16.4	73
MOZ/TMTD(0.4:0.15)	10	48	16.7	71
MOZ/TMTD(0.3:0.2)	7	70	16.2	75
MOZ/TMTD(0.35:0.4)	11	50	12.2	—

① 基本配方（重量份） 天然橡胶100，氧化锌5，芳香烃化剂3，硬脂酸2，快压出炉黑60，硫黄0.2，防老剂PAN 1。

② MOZ为苯并噻唑-2-次磺酰吗啉。

③ 耐返原性以160℃×70min的300%定伸应力与140 ℃硫化时最大定伸应力比的百分数表示。

该并用体系的优点是交联程度高、硫化时间短、促进剂总用量少、成本低；焦烧时间虽有所缩短，但仍十分安全。如果与二硫化二乙基二苯基秋兰姆并用，焦烧时间还有所增加，但硫化时间比并用TMTD和TMTM为长。

注意，少量超速级促进剂不易分散，宜与填充剂预混。

④ NB型 作用与NA型相类似，可加快次磺酰胺类促进剂的硫化起步，典型体系如CZ/D等。

⑤ BA型 以碱性促进剂为主促进剂，酸性促进剂为副促进剂。一般取醛胺类与噻唑类并用，典型并用体系如808/DM(0.8 + 0.2)，常用于黑色胶布。

⑥ BB型 以两种碱性促进剂分别作主、副促进剂。如胍类促进剂D与808并用。可克服胍类促进剂所引起的耐老化性能差和易龟裂等缺点。

⑦ BN型 亦属互活化型。一般以胍类促进剂为主，以次磺酰胺类促进剂为副，如促

进剂D与CZ并用即是。

c．促进剂并用体系特性　促进剂并用体系的特性与橡胶大分子中的双键数量和活性等因素有关。以典型的不饱和橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶为例分述如下。

①　各种主促进剂的作用特性简介如下。

（i）促进剂DM与次磺酰胺类在天然橡胶中的硫化特性如图1-26所示。

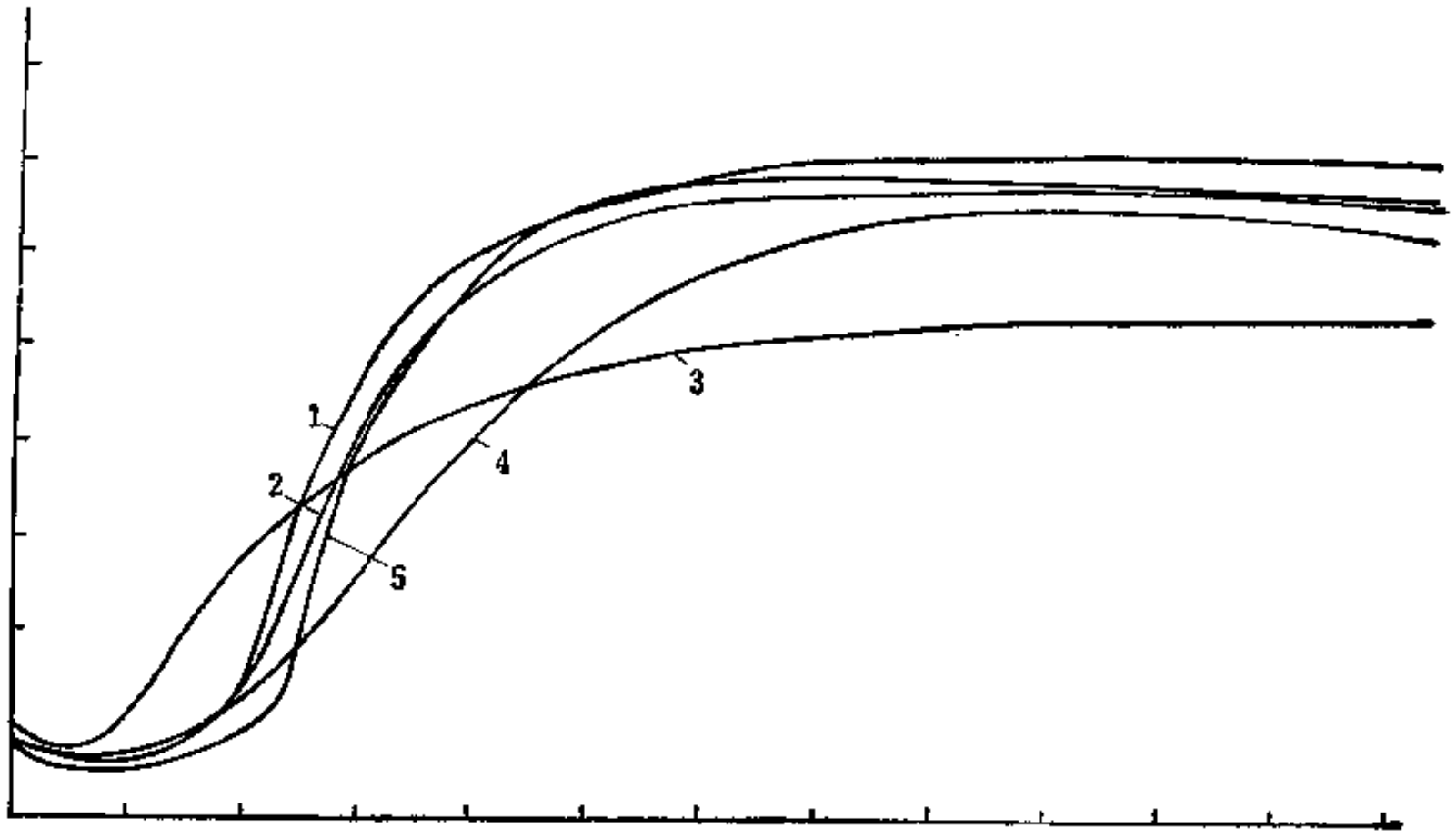


图 1-26　主促进剂在天然橡胶中的硫化特性(144℃)

1—CZ；2—MBS；3—DM；4—DIBS；5—NS

胶料配方（重量份）　天然橡胶SMR-5CV 100；炭黑N330 50；Sundex 790 3；氧化锌 5；硬脂酸 2；防老剂H 1；硫黄 2.4；促进剂 0.6(见表1-62)

表 1-62　常用主促进剂在天然橡胶中的硫化特性

性能 \ 促进剂	促进剂DM	促进剂CZ	促进剂NS	促进剂MBS	促进剂DIBS
门尼焦烧性能(121℃)					
最低黏度	50.0	45.9	45.2	46.9	48.1
焦烧时间，min	6.7	12.0	12.5	12.0	11.1
胶料硫化性能（144℃）					
最小扭矩，N·m	0.95	0.87	0.85	0.91	0.94
最大扭矩，N·m	3.49	4.27	4.42	4.21	4.06
t_2，min	4.9	8.2	9.5	8.0	8.4
正硫化时间(t_{90})，min	26.3	20.6	23.0	22.8	29.0
硫化速率($t_{90}-t_2$)，min	21.4	12.4	13.5	14.8	20.6
硫化胶性能（t_{90}）					
硬度（邵尔A）	64	67	63	66	67
100%定伸应力，MPa	1.99	2.58	2.99	2.51	2.24
300%定伸应力，MPa	9.92	13.30	14.89	13.03	11.44
拉伸强度，MPa	24.61	28.13	29.09	28.40	26.61
扯断伸长率，%	570	550	590	555	575

由图1-26可见，次磺酰胺类促进剂与噻唑类相比，焦烧时间长、硫化速度较快，硫化时间（t_{90}）一般较短，唯DIBS类硫化速度稍低。

（ii）噻唑类促进剂和次磺酰胺类促进剂在丁苯橡胶中的硫化特性如图1-27所示。

由图1-27可见，噻唑类和次磺酰胺类促进剂对丁苯橡胶的作用与对天然橡胶的相似，唯

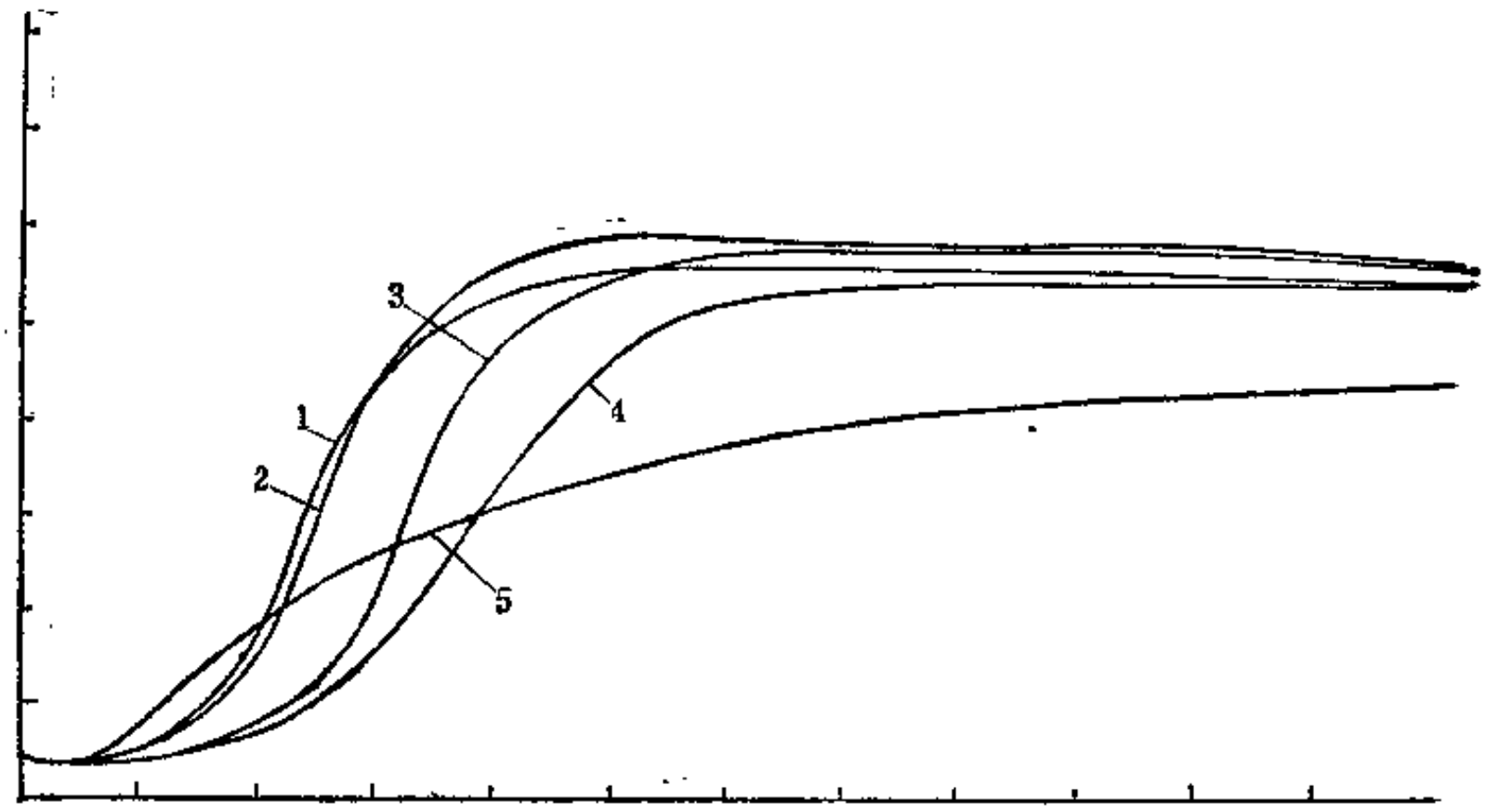


图 1-27　主促进剂在丁苯橡胶中的硫化特性（160℃）

1—CZ；2—NS；3—MBS；4—DIBS；5—DM

胶料配方（重量份）　丁苯橡胶SBR-1606 100；氧化锌 5；硬脂酸 1；防老剂H 2；硫黄 1.8；促进剂 1.2（见表1-63）

表 1-63　常用主促进剂在丁苯橡胶中的硫化特性

性能 \ 促进剂	促进剂DM	促进剂CZ	促进剂NS	促进剂MBS	促进剂DIBS
门尼焦烧性能（135℃）					
最低粘度	43.2	42.0	42.0	41.3	42.8
焦烧时间，min	24.5	34.0	35.7	54.1	48.3
胶料硫化性能（160℃）					
最小扭矩，N·m	0.75	0.75	0.70	0.77	0.78
最大扭矩，N·m	3.09	3.55	3.71	3.66	3.52
t_2，min	6.2	8.0	7.7	10.6	10.5
正硫化时间，min	37.6	16.7	17.6	21.5	26.2
硫化速率，min	32.3	8.7	9.8	10.9	15.7
硫化胶性能（t_{90}）					
硬度（邵尔A）	67	67	68	68	70
100%定伸应力，MPa	1.83	1.97	2.24	2.10	2.10
300%定伸应力，MPa	7.55	9.48	10.34	9.97	9.58
拉伸强度，MPa	29.68	21.58	30.06	21.54	21.92
伸长率，%	645	570	565	550	575

次磺酰胺的不同品种之间的差别更明显。在用量相等条件下，次磺酰胺类促进剂的焦烧时间顺序为：促进剂CZ≈NS<DIBS<MBS；硫化速度的顺序为：促进剂DIBS<MBS<CZ≈NS；硫化胶定伸应力大小顺序为：促进剂NS>MBS≈CZ、DIBS。上述特性，与促进剂的结构有关。次磺酰胺类是胺的衍生物，碱性较强的品种焦烧时间较短，硫化速度较快。

② 各种副促进剂的作用特性　用作副促进剂的类型有很多。一般以胍类、秋兰姆类和二硫代氨基甲酸盐类为多，分别与主促进剂噻唑类和次磺酰胺类并用时的性能如下。

（i）在天然橡胶中　最常用并用体系为促进剂DM与D，次磺酰胺类促进剂与秋兰姆类等并用也受到重视，典型配合如表1-64所示。

表 1-64　几种副促进剂在天然橡胶中的配合与性能　　单位：（重量份）

组分和性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8
硫　黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂DM	1.2	—	—	—	—	—	—	—
促进剂D	0.4	—	—	—	—	—	—	—
促进剂NS	—	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
促进剂TMTD	—	0.4	—	—	—	—	—	—
促进剂TMTM	—	—	0.4	—	—	—	—	—
促进剂TETD	—	—	—	0.4	—	—	—	—
促进剂ZDMC	—	—	—	—	0.4	—	—	—
促进剂ZDEC	—	—	—	—	—	0.4	—	—
促进剂ZBDC	—	—	—	—	—	—	0.4	—
促进剂DOTG	—	—	—	—	—	—	—	0.4
焦烧时间(121℃), min	7.2	16.8	21.5	23.5	13.7	16.7	20.2	21.7
硫化特性(143℃)								
正硫化时间, min	9.2	7.5	9.5	9.8	7.0	7.8	9.3	16.5
硫化速率, min	6.2	2.0	2.2	2.6	2.0	2.0	2.6	10.0
硫化胶性能 (t_{90})								
100%定伸应力, MPa	2.62	3.38	3.62	3.03	3.14	2.86	2.83	2.83

由表1-64可见，在上述体系中，副促进剂D焦烧倾向最大，焦烧时间最短；在以次磺酰胺类为主促进剂的体系中，副促进剂ZDMC焦烧倾向最大，促进剂TETD焦烧时间最长。以二硫代氨基甲酸盐类或秋兰姆类为副促进剂的胶料的焦烧时间虽然较长（与促进剂DM/D相比），但硫化时间却低于或相当于促进剂DM/D体系。因此，采用次磺酰胺类/秋兰姆（或二硫代氨基甲酸盐类）体系可以获得加工安全而硫化时间较短的效果。同时，定伸应力指标较高，可见该体系的硫化活性较强。

（ii）在丁苯橡胶中常用副促进剂的作用如表1-65所示。

由表1-65可见，与促进剂DM/D相比，所有次磺酰胺类并用体系的焦烧时间都比较长，其中以一硫化四甲基秋兰姆类和二硫代磷酸盐类副促进剂为最长。硫化速度与促进剂DM/D相当，唯二硫代磷酸盐副促进剂硫化较慢，且定伸应力也较低，因此不宜在丁苯橡胶中采用。从焦烧时间、硫化速度和定伸应力等综合指标来看，以一硫化四甲基秋兰姆副促进剂效果最佳。

（iii）在丁腈橡胶中　常用并用体系及其副促进剂配合与性质如表1-66所示。

由表1-66可见，活性次磺酰胺体系的焦烧时间比活性噻唑类体系约长20～140%；前者硫化时间比后者短得多；两种体系的定伸应力水平相当。

表 1-65 常用副促进剂在丁苯橡胶中的配合与性能 单位：（重量份）

组分和性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7
硫　　黄	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
促进剂DM	1.2	—	—	—	—	—	—
促进剂DPG	0.4	—	—	—	—	—	—
促进剂NS	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂TMTD	—	0.3	—	—	—	—	—
促进剂TMTM	—	—	0.3	—	—	—	—
促进剂TETD	—	—	—	0.3	—	—	—
促进剂ZDMC	—	—	—	—	0.3	—	—
促进剂ZBPC	—	—	—	—	—	0.3	—
促进剂ZBPD	—	—	—	—	—	—	0.3
焦烧时间(135℃), min	10.4	12.3	22.0	14.6	13.2	18.7	24.4
硫化特性(160℃)							
正硫化时间, min	9.2	7.4	9.3	8.6	8.7	12.0	21.3
硫化速率, min	5.2	3.6	3.6	4.2	4.5	6.5	14.5
300%定伸应力, MPa	1.99	2.13	2.06	1.96	1.89	1.86	1.58

表 1-66 常用副促进剂在丁腈橡胶中的配合与性能 单位：（重量份）

组分和性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7
硫　　黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂DM	1.2	—	—	—	—	—	—
促进剂DPG	0.4	—	—	—	—	—	—
促进剂NS	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂TMTD	—	0.3	—	—	—	—	—
促进剂TMTM	—	—	0.3	—	—	—	—
促进剂TETD	—	—	—	0.3	—	—	—
促进剂ZDMC	—	—	—	—	0.3	—	—
促进剂ZBDC	—	—	—	—	—	0.3	—
促进剂ZBPD	—	—	—	—	—	—	0.3
焦烧时间(135℃)	2.4	4.7	5.2	5.8	2.9	3.4	3.0
硫化特性(160℃)	9.7	3.7	4.5	3.7	2.8	3.5	4.7
正硫化时间, min	8.2	1.7	2.2	1.3	1.3	1.5	3.0
硫化速率, min	8.2	1.7	2.2	1.3	1.3	1.5	3.0
300%定伸强力, MPa	5.26	6.12	6.60	5.56	5.69	5.17	4.78

促进剂并用时的用量，应根据制品的工艺要求和物理机械性能来确定，以丁苯橡胶为例，常用促进剂并用体系用量及对硫化胶性能的影响如表1-67所示。

表1-67所示为一般用量，如果是天然橡胶，则硫黄用量为2～2.5重量份，促进剂用量可减少10～20%。

常用促进剂并用体系的焦烧与硫化特性关系如图1-28所示。

由图1-28可见，并用对强化促进剂效应十分显著。就操作安全性（焦烧时间）来说，NA型和NB型显然优于AB型和AA型。

硫化促进剂一览表如表1-68所示。

3．活性剂

活性剂一般不加速硫黄与橡胶的硫化反应，但会显著影响交联键的生成速度和数量，如

表 1-67　丁苯橡胶中促进剂并用体系用量及对硫化胶性能影响[①]

促进剂并用体系（重量份）		硫黄用量，重量份	焦烧程度	硫化速度	拉伸强度	定伸应力
DM/D(H)	(1.25～1.5/0.5～1.0)	1.5～2.0	C	B	A	A
DM/TT(PZ)	(1.25～1.5/0.2～0.5)	1.5～2.0	C	B	B	B
DM/D/TT	(1～1.2/0.5～0.8/0.1～0.2)	1.5～2.0	D	B	B	B
DM/TT	(0.2～0.6/0.2～0.5)	1.5～2.0	C	B	B	B
CZ(NS)(NBS)/D(H)	(0.6～1.2/0.3～0.5)	1.5～2.0	B	C	A	A
CZ/(NS)(NBS)/TT(PZ)	(0.6～1.2/0.3～0.6)	1.5～2.0	B	C	B	B
M/H	(1.25～1.5/0.5～0.75)	1.5～2.0	D	A	C	C
M/TS	(1.25～1.5/0.1～0.3)	1.5～2.0	C	A	C	C

① A—优；B—良；C—中；D—劣

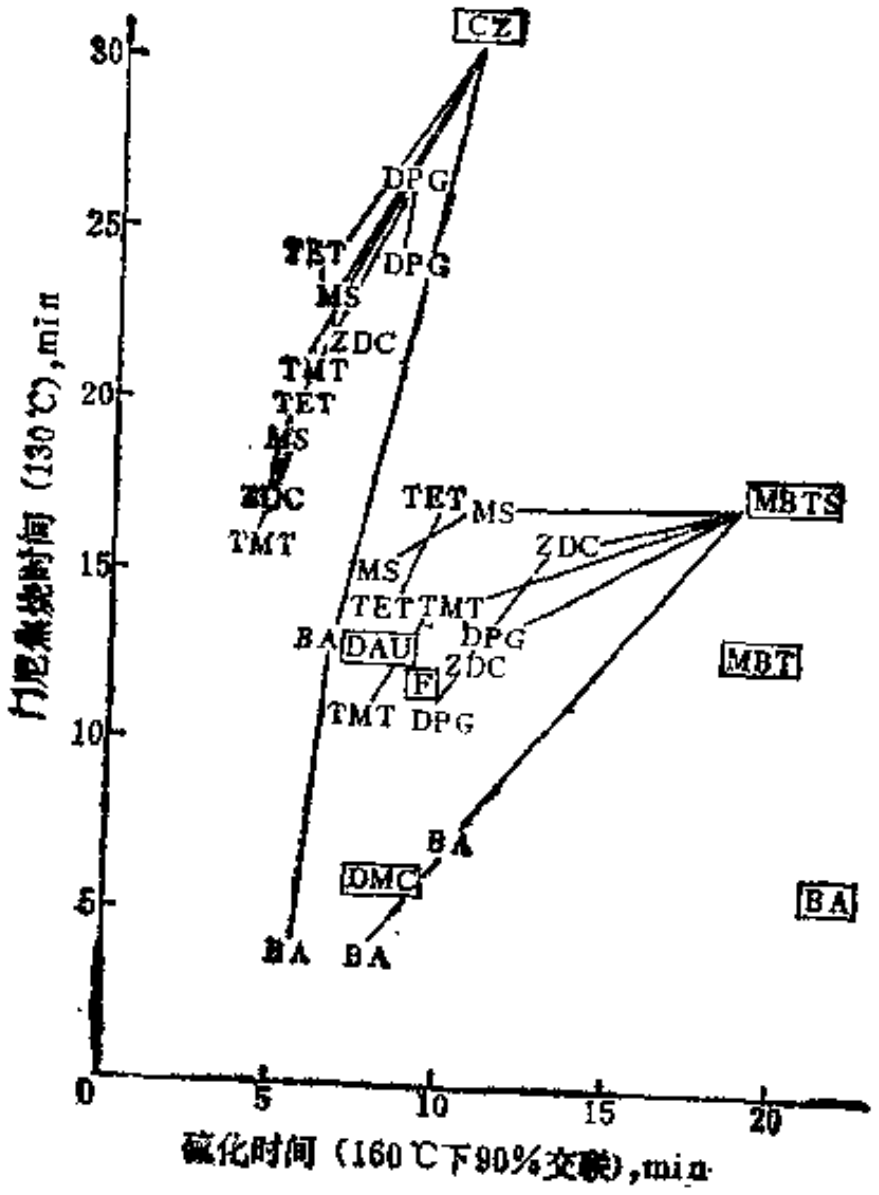


图 1-28　丁苯橡胶胶料的焦烧-硫化特性
（160℃下90%交联）
丁苯橡胶基本配方（重量份）　硫黄 2，氧化锌 4，硬脂酸 2，防老剂PBN 1；
主促进剂□：2；1.7；1.4
副促进剂：　—0.3　0.6

图1-29所示。

胶料常用活性剂有三大类，即金属氧化物类、有机酸类和胺类。

（1）金属氧化物　主要品种有氧化锌、氧化铅和氧化镉等，均为二价两性金属氧化物。非两性的二价金属氧化物，如氧化钡、氧化钙、氧化镁和氧化亚铁等无活性作用。氧化锌对电子的亲合能大（3.4eV），对促进剂表面吸附作用大，活性作用也最强。

在硫化过程中，橡胶大分子结构生成的硫基团与氧化锌作用，导致大分子间产生交联：

表 1-68 硫化促进剂的种类和特点一览表

分类	化学名	用途，特点
二硫代氨基甲酸盐类	五亚甲基二硫代氨基甲酸哌啶 (PPDC)	NR、BR、NBR和胶乳用的最强超促进剂 低温、自然硫化用，水溶性与少量噻唑并用效果更好 用于CR粘合的胶溶剂、自然硫化胶浆、修补材料及胶乳〔由FDA批准（橡胶制品、胶粘剂）〕，LD_{50}为250 mg/kg（大鼠口服）
	甲基五亚甲基二硫代氨基甲酸甲基哌啶 (PMPDC)	NR、SBR、NBR、HR和胶乳用超促进剂 促进效力比TMTD、TETD大，焦烧危险性也大 在低温硫化和快速硫化中用作副促进剂，活性比PPDC稍低
	二甲基二硫代氨基甲酸锌 (ZnMDC)	NR、SBR、NBR、HR和胶乳用促进效力比TMTD、TETD大，焦烧危险性也大，在低温硫化和快速硫化中作副促进剂 无味、无臭，适于食品用橡胶制品 〔FDA批准（橡胶制品、胶粘剂）〕 LD_{50}为1400±99mg/kg(大鼠口服)
	二乙基二硫代氨基甲酸锌 (ZnEDC)	超促进剂，比ZnMDC焦烧性小，在于胶中促进效力不如ZnMDC，在胶乳中则相反 〔FDA批准（橡胶制品、胶粘剂）〕 LD_{50}为600mg/kg(兔口服)
	二丁基二硫代氨基甲酸锌 (ZnBDC)	焦烧性比ZnMDC，ZnEDC小，制品耐热性好。在胶乳中硫化速度比ZnMDC、ZnEDC快，也能低温硫化 FDA批准（橡胶制品、罐密封、密封剂、胶粘剂）
	乙基苯基二硫代氨基甲酸锌 (ZnEPDC)	用途与ZnMDC、ZnEDC、ZnBDC相同，焦烧性最小，操作也最安全，与少量MBTS并用可获得满意的效果。与胺并用可低温硫化
	二甲基二硫代氨基甲酸钠 (NaMDC)	用于胶乳，可与其它促进剂并用 FDA批准（橡胶制品，胶粘剂）
	二乙基二硫代氨基甲酸钠 (NaEDC)	用于胶乳，比NaMDC促进效力大，也可单用
	二丁基二硫代氨基甲酸钠 (NaBDC)	用于胶乳，比NaMDC促进效力大，也可与噻唑并用 FDC批准（橡胶制品）
	二甲基二硫代氨基甲酸钾 (KMDC)	用于NR和SBR胶乳，也可制成水溶液与其它促进剂并用
	二甲基二硫代氨基甲酸铜 (CuMDC)	促进效力比TMTD、ZnMDC等大，适用于SBR、LIR，单独使用或与少量噻唑并用 FDA批准
	二甲基二硫代氨基甲酸铁 (FeMDC)	超促进剂，比TMTD、ZnMDC促进效力大，特别适用于IIR
	乙基苯基二硫代氨基甲酸铅 (PbEPDC)	聚氨酯橡胶用硫化促进剂，特别适用于混炼型的聚氨酯橡胶
	二乙基二硫代氨基甲酸硒 (SeEDC)	NR和合成橡胶用超促进剂和耐热性无硫硫化剂 临界温度低，有焦烧性，用于耐热工业制品和电线
	二乙基二硫代氨基甲酸碲 (TeEDC)	NR和合成橡胶用超促进剂，与秋兰姆和噻唑类并用，可快速硫化，定伸应力高，耐老化性优异 用于工业制品、电线、气囊、内胎、胶布等
黄原酸盐类	正丁基黄原酸锌 (ZnBX)	NR、SBR、NBR、CR和胶乳用低温硫化促进剂，与碱性促进剂并用可自然硫化，用于CR胶粘剂 因受热分解，需保存于阴凉处（10℃以下） FDA批准（橡胶制品）
	异丙基黄原酸钠 (NaPX)	水溶性超促进剂，有焦烧性 用于胶乳，自然硫化胶浆及热水硫化
硫磷酸盐类	哌嗪-双（O,O-二烷脂酰二硫代磷酸盐） (ZnPX)	在EPDM和高不饱和橡胶的并用体系中有优异效果 适用于EPDM/NR、EPDM/SBR、EPDM/NBR等并用胶的共硫化
秋兰姆类	二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD)	超促进剂，用于NR、SBR、NBR、IIR、BR、CR中，与噻唑并用作副促进剂，碱性促进剂的活性剂，适于低温硫化 耐热性，耐老化性良好的无硫硫化剂 FDA批准 LD_{50}为1250mg/kg（小鼠口服）

续表

分类	化学名	用途，特点
秋兰姆类	二硫化四乙基秋兰姆 (TETD)	超促进剂，用于NR、SBR、NBR、IIR、CR、BR中，（在CR中有防焦剂作用）；焦烧性比TMTD小，无硫硫化剂，在胶乳中比TMTD强 FDA批（橡胶制品、胶粘剂） LD_5为2050mg/kg（小鼠口服）
	二硫化四丁基秋兰姆 (TBTD)	超促进剂，用于NR、SBR、NBR、IIR、BR中，性能与TMTD类似，不易焦烧，硫化速度慢，分散性好，不喷霜，也能无硫硫化，采取与TMTD、TETD并用好，制品耐热性好 用于内胎、工业制品、胶布、胶鞋等
	一硫化四甲基秋兰姆 (TMTM)	超促进剂，用于NR、SBR、NBR、IIR、BR中，比TMTD焦烧性小，安全性好，硫化平坦性好，可获得耐热性好的硫化橡胶；用作副促进剂，可活化碱性或噻唑类促进剂 FDA批准（橡胶制品、胶粘剂） LD_{50}为1150mg/kg（小白鼠口服）
	四硫化双五亚甲基秋兰姆 (DPTT)	NR、SBR、NBR、IIR、BR和胶乳用，水溶性，促进效力比TMTD、TETD、TMTM大，硫化中硫黄放出量多，可作无硫硫化剂，可获得耐老化性好的制品，与MBTS并用作CM促进剂 FDA批准（橡胶制品，罐密封、密封圈、胶粘剂）
噻唑类	2-巯基苯并噻唑 (MBT)	半超促进剂，广泛应用于NR、SBR、IIR，单用或与碱性促进剂并用，有苦味，要使用氧化锌和硬脂酸，临界温度125℃ FDA批准（橡胶制品、胶粘剂） LD_{50}为1800mg/kg（小白鼠口服）
	二硫化二苯并噻唑 (MBTS)	半超促进剂，用于NR、SBR、NBR、CR、BR，类似MBT，但焦烧性小，硫化诱导期长，适于模压及挤出制品，单用或与碱性促进剂并用，也与TMTD并用，临界温度134℃ FDA批准（橡胶制品，胶粘剂） LD_{50}为7000mg/kg（大鼠口服）

分类	化学名	用途，特点
噻唑类	MBT锌盐 (ZnMBT)	半超促进剂，用于NR、SBR和胶乳，性能同MBT，但比MBT焦烧性小，在胶乳中与NaBDC并用，有防老化效果，适于浸渍制品，海绵橡胶 FDA批准（橡胶制品、胶粘剂）
	MBT钠盐 (NaMBT)	半超促进剂，水溶性，胶乳常温硫化或热水硫化用，有苦味，需要密封保存 FDA批准（胶粘剂）
	2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑	迟效性促进剂，NR、IR、BR、SBR、NBR、EPDM用，与TMTD一样为无硫硫化剂
	2-(2,4-二硝基苯硫代)苯并噻唑	迟效性促进剂，NR、SBR、NBR用，大量添加炉法炭黑时仍安全，用于厚制品硫化
	2-巯基苯并噻唑环己铵盐 (CMBT)	超促进剂，NR、SBR、NBR、BR用，在干胶中有相当强促进效力，呈水溶性，可用在胶乳中，与ZnEDC、ZnBDC并用，可用于低温硫化
	N,*N*'-二乙基二硫代氨基甲酸-2-巯基苯并噻唑	迟效性促进剂，NR、SBR、NBR、BR用，焦烧性比CBS稍大，硫化起步似超促进剂，单用或与碱性促进剂并用，在浅色制品或透明橡胶中与H并用 FDA批准（橡胶制品） LD_{50}为2700mg/kg（兔口服）
次磺酰胺类	*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (CBS)	NR、SBR、NBR、BR用迟效性促进剂，大量添加炉法炭黑时仍能安全操作，硫化起步后硫化速度极快，与硫性促进剂TMTD、TMTM并用，有苦味 FDA批准（橡胶制品） LD_{50}>4000 mg/kg（小白鼠口服）
	N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (OBS)	NR、SBR、NBR、BR用迟效性促进剂，与CBS用途相同，但焦烧性比CBS小 FDA批准（橡胶制品） LD_{50}为1980mg/kg（小白鼠口服）
	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (BBS)	NR、IR、BR、SBR、NBR、EPDM用迟效性促进剂，硫化速度居CBS与OBS之间，适用高温混炼，使用方法与CBS相同
	N,*N*'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	NR、IR、BR、SBR、NBR用迟效性促进剂，耐焦烧性不如OBS，使用方法同CBS

续表

分类	化学名	用途，特点
次磺酰胺类	*N*,*N*'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (DPBS)	NR、SBR、NBR、BR用迟效性促进剂，严禁与CBS和用，焦烧性小，需要贮存期短
胍类	二苯胍 (DPG)	碱性促进剂，促进效力中等，与酸性促进剂并用。一般用于黑色或深色制品 FDA批准（橡胶制品）
	二邻甲苯胍 (DOTG)	促进效力中等，焦烧性比DPG小，稍有着色 FDA批准（橡胶制品）
	邻甲苯基二胍 (OTBG)	促进效力与DPG相似，焦烧性及着色性均比DPG小，无味，无臭，与噻唑、秋兰姆并用
	邻苯二酚硼之二邻甲苯基胍盐	CR用，在SBR、NR中为秋兰姆及噻唑类活性剂，促进效力中等 FDA批准（橡胶制品）
醛胺类	六亚甲基四胺 (H)	NR、SBR、NBR用弱促进剂，在噻唑类和秋兰姆中起活性剂作用，有防老化作用，水溶性，适用浅色制品 FDA批准（橡胶制品）
	正丁醛苯胺缩合物 (BAA)	NR、SBR、NBR、CP用，硫化平坦性好，焦烧倾向小，与酸性促进剂并用，氯丁橡胶的常用硫化促进剂 用于工业制品，胶带、内胎等 FDA批准（橡胶制品）
硫脲类	*N*,*N*'-二苯基硫脲 (DPTU)	NR、CR用，促进效力类似DPG，焦烧危险性大，需要使用氧化锌，在CR中与亚乙基硫脲并用，促进效力中等 FDA批准（橡胶制品、胶粘剂）
	二邻甲苯基硫脲 (DOTU)	NR、CR用，类似DPG，比DPTU焦烧倾向小，在NR、SBR中与噻唑并用效果好，促进效力中等
	N,*N*'-二乙基硫脲 (DEU) 四甲基硫脲 (TMTU)	CR用，促进效力比DPTU大，焦烧危险性也大，硫化平坦性好 CR用超促进剂，特别适用于W型CR，硫化胶耐压缩变形及回弹性均好

分类	化学名	用途，特点
硫脲类	2-巯基咪唑啉 (亚乙基硫脲) (ETU)	CR用超促进剂，硫化胶拉伸强度高，压缩永久变形小，回弹性高，MBT、MBTS的防焦剂
	三甲基硫脲 (TMU)	CR用超促进剂，适用于低压缩永久变形橡胶制品
复合促进剂	MBTS、DPG、H的混合物	NR、SBR、NBR、BR用，焦烧倾向小，在110℃以上促进效力大，污染性小，有防老化作用，适用于模压制品、皮鞋、胶布等
	FeMDC、MBT的混合物	EPDM用，焦烧倾向小，硫化平坦性好，稍有着色
	ZnEDC、MBT的混合物	EPDM用，分散性好，焦烧倾向小，硫化平坦性好，无污染，比FeMDC/MBT硫化速度稍慢
	TMTD、ZnMDC的混合物	EPDM用，分散性好，焦烧倾向小，硫化速度慢，不易喷霜，适用浅色制品
	TMTD、MBT的混合物	IIR用，也可用于NR、SBR、NBR，超促进剂
	TMTD、ZnMBT的混合物	IIR用，硫化平坦性好，安全性高
	FeMDC、TMTD、MBT的混合物	EPDM用，分散性好，焦烧倾向小，硫化时间短，物性优良，硫化速度与FeMDC/MBT相同
	MBT、MBTS、H的混合物	NR、SBR、NBR用，几乎无着色性，焦烧倾向稍大。用于胶鞋，玩具、胶布等与食品无关的制品
	MBT、MBTS、H的混合物	使用方法同MBT/H 焦烧倾向特别小
	MBTS、H的混合物	使用方法与上述两种相同，焦烧倾向最小，操作容易

$$2RSH(\text{橡胶大分子}) + ZnO \longrightarrow R{-}S{-}Zn{-}S{-}R + H_2O$$

$$R{-}S{-}Zn{-}S{-}R + S \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R + ZnS \qquad (1\text{-}11)$$

或

$$RSH(\text{橡胶大分子}) + ZnO + S \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R + ZnS + H_2O$$

试验证明，采用促进剂M的聚丁二烯橡胶硫化时，氧化锌和硬脂酸能增加交联键数量，从而提高硫化胶的定伸应力。

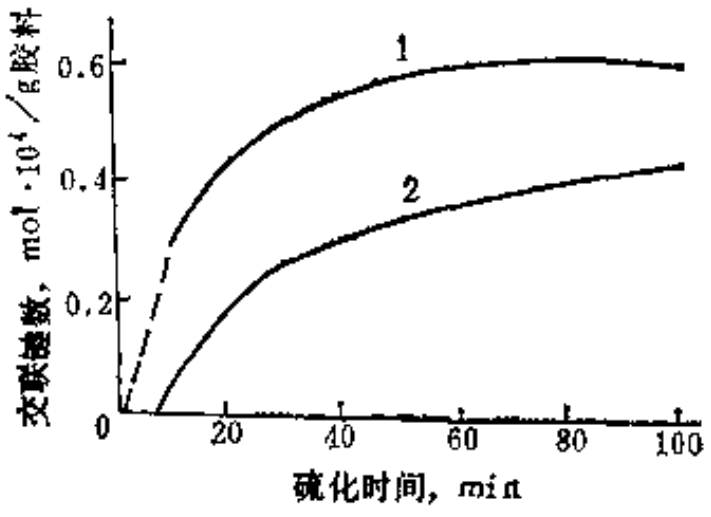


图 1-29 氧化锌和硬脂酸对促进剂M胶料交联浓度的影响

1—含氧化锌5份和硬脂酸2份；2—无氧化锌和硬脂酸

此外，氧化锌及其锌盐，能与硫化胶多硫交联键反应：

$$R{-}S_n{-}R(\text{硫化胶}) + Zn^{++} \longrightarrow R{-}S_{n-1}{-}R + ZnS$$

或

$$R{-}S_n{-}R(\text{硫化胶}) + Zn^{++} \longrightarrow {-}R{-}S_{n-3}{-}R + \cdot S_2 \cdot + ZnS \qquad (1\text{-}12)$$

这种反应使交联键中硫原子数减少，能降低硫化胶的应力松弛速度，提高热稳定性能。

在秋兰姆促进剂体系中，氧化锌能与秋兰姆（如TMTD）分解出的二硫代氨基甲酸生成锌盐。这种锌盐既为强促进剂，又有防老作用，能改善硫化胶性能。如果没有氧化锌存在，秋兰姆分解出的二硫代氨基甲酸会分解为二甲胺和二硫化碳，易使橡胶硫化时出现硫化返原现象。所以秋兰姆硫化体系不能缺少活性剂。

氧化锌作为活性剂，用量为3～5份。按照理论计算，在胶料中配用3.5份已足够，但习惯用量为5份。在耐热配方和抗撕裂配方中，用量较多，约10～30份。但此属特殊配合。

在透明橡胶制品中，常使用碳酸锌（$ZnCO_3$）代替氧化锌作活性剂。因为它的折射率与天然橡胶相近。

氧化铅有毒，且易污染，应用面较小，一般只适用于黑色制品。

（2）有机酸　氧化锌不溶于橡胶，不利于其活性的充分发挥。与硬脂酸一起使用生成硬脂酸锌。这种锌盐在橡胶中溶解能力较大，且能与多硫化氢自由基HS_x作用，生成 硫化锌和双基硫$\cdot S\cdot_{x-1}$，促进橡胶大分子交联。

$$(RCOO)_2Zn + HS_x \longrightarrow \cdot S\cdot_{x-1} + ZnS + 2RCOOH\cdot \qquad (1\text{-}13)$$

因此，硬脂酸能起到助促进剂的作用。

硬脂酸作为活性剂，通常用量为1～2份。此外它还起增塑剂的作用，能促进各种配合剂在橡胶中分散。在轧炼一些容易粘辊的胶种（如氯丁橡胶）时，把硬脂酸洒在辊筒表面，又有除粘作用。所以它又是一种良好的助操作剂(隔离剂)。

油酸也能起活性作用，但会降低硫化胶的老化性能，所以较少采用。在低硫高促进剂的有效硫化体系中常采用月桂酸代替硬脂酸。

橡胶用的硬脂酸的碘值为7～9，熔点52.5～63.5℃。

（3）胺类　某些胺类，大多是高沸点液体，常用作橡胶硫化的活性剂，如表1-69。

硫化活性剂一览表如表1-70所示。

4．防焦剂

防焦剂的作用是防止胶料在加工过程中受高温作用面发生焦烧，并可保证胶料在模腔中能充分流动。随着橡胶工艺过程向高温和高速方向发展，防焦剂应用显得越来越重要。

橡胶工艺对防焦剂的要求，是延长胶料的焦烧时间，面不应明显影响硫化速度和交联程度。常用防焦剂有三大类，即有机酸或酸酐、亚硝基化合物和氨硫类化合物。

（1）有机酸或酸酐　主要品种与特性如表1-71所示。

这类防焦剂应用最早，因具有酸性而起防焦烧作用，但用量（如邻苯二甲酸酐)超过0.5

份时，会出现许多缺点：分散不良，降低硫化胶物理机械性能，延长正硫化时间。这类防焦剂对次磺酰胺类促进剂没有明显防焦烧作用，目前应用不广。

（2）亚硝基化合物　亚硝基化合物主要品种与特性如表1-72所示。

表 1-69　胺类活性剂

名　称	外　观	物理常数	应　用　范　围	备注
二丁胺	液　态	沸点159℃	天然橡胶，合成橡胶	
环已胺	液　态	熔点－17.7℃	天然橡胶，合成橡胶	有毒
二环已胺	液　态	熔点20℃	天然橡胶，合成橡胶	
乙醇胺	液　态			有毒
二乙醇胺	柱　状	熔点28℃	丁苯橡胶，丁腈橡胶，氯丁橡胶胶乳	
三乙醇胺	液　状		丁苯橡胶，氯丁橡胶	
油酸二丁胺	液　状		天然橡胶，丁苯橡胶，顺丁橡胶，丁腈橡胶胶乳	

表 1-70　硫化活性剂一览表

分类	品　名	用　途　与　特　性
金属氧化物类	氧化锌 种类 / 项目：1号 / 2号 / 3号 外观：白色 / 白色 / 白色 / — 水分，%：0.3以下 / 0.3以下 / 0.3以下 / 0.3以下 氧化锌，%：99.5以上 / 99.5以上 / 98.5以上 / 99.0以上 水溶物，%：0.1以下 / 0.1以下 / 0.7以下 / 0.1以下 铅，%：0.005以下 / 0.03以下 / 0.3以下 / 0.3以下 镉，%：— / — / 0.1以下 / 0.1以下 筛余物，%：0.1以下 / 0.2以下 / 0.2以下 / 0.2以下	NR、合成橡胶和胶乳用，在橡胶中分散性好，大量添加有补强作用
	活性氧化锌	NR、合成橡胶及胶乳用，活性高，促进效果好
	表面处理氧化锌	对NBR有补强性，活性大，焦烧性小，耐老化性良好，定伸应力高
	碳酸锌（透明氧化锌） 复合氧化锌	透明配方用 活性大，橡胶透明性好（FDA批准）
	氧化镁（煅烧氧化镁）	焦烧性小，对NR、BR、SBR、NBR都有活性（除秋兰姆体系以外） CR的硫化剂
	一氧化铅（密陀僧）	NR、BR、SBR、NBR都可使用，在秋兰姆类促进剂中有迟延作用，焦烧性小。CR、CSM的硫化剂，含卤素橡胶硫化时的受氧剂
	四氧化三铅（铅丹）	与一氧化铅性能相同，但效力大
	碱性碳酸铅（铅白）	用于NR、SBR、NBR，使咪唑类促进剂活化
	氢氧化钙（消石灰）	代替氧化锌，与氧化锌并用可提高硬度，在含氯橡胶（CFM）中与氧化镁并用

续表

分类	品名	用途与特性
脂肪酸类	硬脂酸	NR、合成橡胶（IIR除外）和胶乳用，酸性硫化促进剂的活化剂（FDA批准）
	油酸	与硬脂酸相同（FDA批准）
	月桂酸 JIS K3541（一般用）	与油酸相同（FDA批准）
	硬脂酸锌	NR、BR、SBR、NBR和胶乳用，酸性硫化促进剂的活性剂（FDA批准）
有机胺、乙二醇类	三乙醇胺	活化SBR的硫化，改善硅酸盐类填充剂及无机白色填充剂的分散性。硫化活性剂（FDA批准）
	二甘醇	白色补强填充剂的活性剂，德国食品法中允许用于食品橡胶制品
其它硫化活性剂	聚对二亚硝基苯	秋兰姆类＋噻唑类＋硫黄体系硫化的活性剂，加到IIR中进行热处理，可调节塑性
	四氯苯醌	与对醌二肟、MBTS并用时，焦烧及硫化速度都快 与对醌二肟并用，作IIR硫化剂
	三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯	在橡胶、聚烯烃的过氧化物硫化中作交联剂，加工时为增塑剂，改善制品永久变形，对提高弹性、硬度、电性能等有良好效果

表 1-71　有机酸及酸酐类防焦剂主要品种与特性

名　称	适用范围	特　性	用量范围，重量份
邻苯二甲酸酐	天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶	非污染性、不喷霜	0.3～0.5份
水杨酸	天然橡胶、合成橡胶	非污染性	促进剂的25～50%
苯甲酸	天然橡胶、合成橡胶	有使未硫化橡胶稍稍软化的作用	
乙酰水杨酸	天然橡胶		

表 1-72　亚硝基化合物类防焦剂主要品种与特性

名　称	适用范围	特　性	用量范围，重量份
N-亚硝基二苯胺	氯丁橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶	对醛胺类促进剂无效	0.25～1
N-亚硝基苯基-β-萘胺	天然橡胶、丁苯橡胶	兼有防老化作用	0.25～1
N-亚硝基三甲基二氢喹啉	天然橡胶、丁苯橡胶	兼有防老作用	0.25～1

这类防焦剂（如*N*-亚硝基二苯胺）对次磺酰胺胶料能起防焦烧作用。在含共交联剂的过氧化物体系中，*N*-亚硝基二苯胺(0.3份）可使天然橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶胶料

的门尼焦烧时间t_5(120℃)从5.5～1.1延长到41～70分钟，可用于注压胶料的配合。

亚硝基化合物类防焦剂的缺点是高温时会失效。当加工温度超过100℃时，防焦烧效率下降，在120℃时，对异戊橡胶胶料（含促进剂M或D或2份以上CZ）的防焦烧作用已不明显；在135℃时，防焦剂分解而完全失效，并有气泡产生，有污染性。此外，还会延长正硫化时间，并影响硫化胶物理机械性能。因此，目前应用也不广。

（3）氮硫类化合物　主要品种有三氯甲基硫代邻苯二甲酰亚胺、四氢化邻苯二甲酰亚胺和N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺（CTP）等。目前以CTP为代表，应用最佳。

这类防焦剂的作用不是因酸性对硫化作用的抑制，而是参与了硫化过程的反应，而抑制早期硫化作用。其作用机理是，在胶料硫化前，防焦剂能俘获促进剂，变为潜在的中间体，从而延缓交联反应的自动催化历程。

这类防焦剂的优点之一是防焦烧能力与用量成正比，便于工艺控制，如图1-30所示。

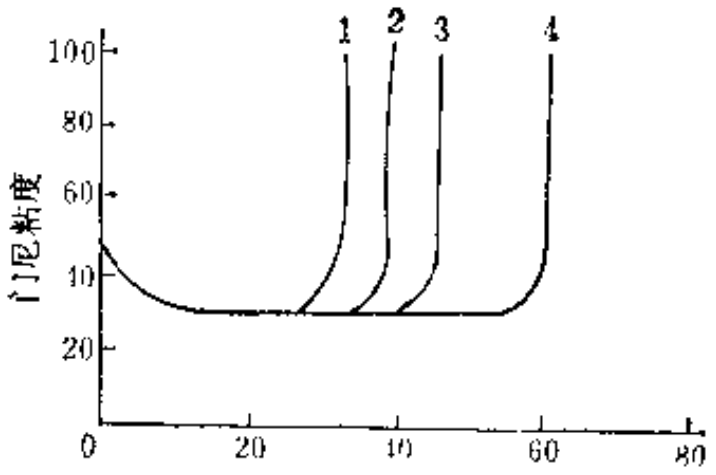


图 1-30　防焦剂CTP用量对门尼焦烧时间的影响
1—无；2—0.1份；3—0.3份；4—0.5份

与以上两类不同，这类防焦剂能延长胶料焦烧时间，但对硫化胶性能毫无影响；并可提高硫化速度（用秋兰姆代替部分次磺酰胺），而不降低抗焦烧性能，如表1-73所示。

防焦剂CTP可用于噻唑类，次磺酰胺类和秋兰姆类等硫化体系，效果良好，如表1-74所示。

表 1-73　防焦剂CTP对充油丁苯橡胶胶料性能的影响

性能 \ 组分	硫黄2；对叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺1.2	对叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺0.63；TMTD 0.21	对叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺0.63；TMTD 0.21；CTP 0.5
焦烧时间（135℃），min	21.1	14.3	23.2
硫化速率（158℃），min	14.2	10.1	10.4

表 1-74　防焦剂CTP的防焦效果

胶种	天然橡胶	丁苯橡胶	胶种	天然橡胶	丁苯橡胶
用量范围，重量份	0.1～0.5	0.2～0.5	焦烧时间延长率，%	30（0.1份）	20（0.2份）

防焦剂CTP用量一般在0.3份以下，比酸酐类约少1/2～2/3，如表1-75所示。

表 1-75　防焦剂CTP用量对天然橡胶胶料性能的影响

性能 \ 防焦剂	无CTP	CTP 0.2份	CTP 0.4份
焦烧时间(120℃)，min	28.3	50	74.5
焦烧时间(135℃)，min	8.6	16.1	23.0
孟山都仪焦烧时间(180℃)，min	0.95	1.20	1.15
正硫化时间(190℃)，min	1.90	2.4	2.5

在异戊橡胶（用促进剂NOBS）中，加入防焦剂CTP0.25份，可延迟焦烧时间60%；但用量较多，会延长正硫化时间（150℃）。对噻唑类促进剂（如M或DM），防焦剂CTP有延长正硫化时间的倾向。

防焦剂一览表如表1-76所示。

表 1-76 防焦剂一览表

类别	化学品	用途与特性	类别	化学品	用途与特性
有机酸类	邻苯二甲酸酐	用于NR、SBR、NBR，对各种促进剂都有防焦烧作用，在碱性促进剂中特别有效，用量0.1～0.5份。在无硫黄的秋兰姆硫化中无效(FDA批准)	亚硝基化合物	*N*-亚硝基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉（聚合物）	用于NR、SBR，除白色及浅色制品以外均可使用，有防老化效果，用量0.2～1份
	苯甲酸	效果同邻苯二甲酸酐（FDA批准）		*N*-亚硝基苯基-β-萘胺	用于NR、SBR、NBR，熔点低，易分散，有着色性。用量0.2～1份
	水杨酸	效果同邻苯二甲酸酐（FDA批准）	其它	*N*-环已基硫代邻苯二甲酰亚胺	对所有硫黄、促进剂硫化都有效，防焦烧效果大，对硫化速度的影响很小，用量0.1～0.5份
亚硝基化合物	*N*-亚硝基二苯胺	用于NR、SBR、NBR，除醛胺类外，对所有促进剂均有效。除浅色制品外均可使用，用量0.25～0.75份			

（二）硫化体系

硫化体系一般由硫化剂以及促进剂、活性剂和防焦剂等组成。它们对硫化胶和混炼胶性能具有重要影响。理想的硫化体系应能赋予橡胶和胶料以稳定的物理机械性能和工艺性能。因此，选择和确定适用的硫化体系是配方设计最关键的步骤之一。

各种橡胶用主要硫化体系如表1-77所示。它们可分为硫黄硫化体系和非硫硫化体系两大类，其交联特性可分述如下。

表 1-77 各种橡胶用主要硫化体系

橡胶种类 \ 硫化体系	硫黄硫化体系	过氧化物	金属氧化物	多官能胺	对醌二肟	羟甲基树脂	氯化物	偶氮化合物	聚异氰酸酯	有机金属(硅)化合物	放射线硫化
二烯类橡胶(NR、SBR、BR、IR)	○	○			○		○		○		○
氯丁橡胶 (CR)	(○)		○								
丁基橡胶 (IIR)					○	○					
乙丙橡胶 (EPM、EPDM)	○ EPDM	○			○	○					
乙烯/乙酸乙烯酯橡胶 (EVA)		○									○
硅橡胶 (SiR)	(○)	○						(○)	○		○
聚氨酯橡胶 (PUR)	○	○		○						○	
氯磺化聚乙烯 (CSM)			○			(○)					
氟橡胶 (CFM)		○		○							○
氯醚橡胶 (CHC、CHR)			○								
丙烯酸酯橡胶 (ACM)		○		○							
羧基橡胶 (COR)			○			○					
乙烯基吡啶橡胶 (PVP)							○				
氯化聚乙烯 (CM)	○	○									
聚硫橡胶 (PTE)			○		○						

注：(○)可作硫化剂，但未工业化。

1．硫化胶性能与交联结构

交联键类型和数量对硫化胶性能起决定性影响。因此选择硫化体系时，首先是选择交联键类型。

（1）交联键类型　硫化是复杂的化学反应过程。采用不同硫化体系和硫化条件，会产生不同的硫化胶交联结构。一般来说，过氧化物硫化体系产生碳—碳交联键；硫黄和少量促进剂硫化体系产生多硫交联键；而硫给予体或低硫高促（少量硫黄和专用量促进剂）硫化体系主要产生单硫交联键。随着硫黄用量减少和促进剂用量增加，硫化胶中多硫交联键数量减少而单硫交联键增多。几种常用硫化剂及其生成的交联键类型如表1-78所示。

表 1-78　常用硫化剂类型与交联键类型

硫化剂类型	交联形式	交联键类型	硫化剂类型	交联形式	交联键类型
硫黄	~—S_x—~	多硫键	二异酯	—NH—⟨⟩—O—C(=O)—HN—⟨⟩—NH—C(=O)—O—⟨⟩—NH—	硫胺键
有机硫载体	~—S—~	单硫键			
醌类	~—N⟨⟩N—~	碳氮键			
金属氧化物	~—O—~	醚键、离子键	酚醛树脂	~—CH_2—⟨OH, R⟩—CH_2—~	苯亚甲基键
			有机过氧化物	~—~	碳—碳键

四种最常见的交联键类型及键能如表1-79所示。多硫键不太稳定，易分解；单硫键和碳—碳键较稳定，它们在性质上较难区分，可归为一类。

交联键类型对硫化胶性能影响较大。不同类型交联键的天然橡胶硫化胶的应力松弛曲线如图1-31所示。由图可见，多硫键（曲线3）的稳定性最小，碳—碳键（曲线4）的稳定性最大。

硫键热稳定性与键能大小密切相关。采用促进剂TMTD硫化的天然橡胶以单硫键交联为主，键能较高，其应力松弛经65h仅下降5%左右；而采用硫黄＋促进剂 DPG 硫化时，以多硫键交联为主，键能低，应力松弛经4h即下降5%，如图1-31、图1-32和表1-80所示。

（2）交联结构对硫化胶性能的影响　交联结构对硫化胶物理机械性能有重要影响。以二烯类橡胶为例，其硫化胶性能与交联结构的一般关系如表1-81所示。

一般来说，以多硫键交联为主的硫化胶耐屈挠疲劳和机械强度较高。因为多硫键活动性

表 1-79 典型交联键类型与键能

交联键类型	键能，kJ/mol	交联键类型	键能，kJ/mol
—C—C—	352	—C—S—S—C—	268
—C—S—C—	285	—C—S_x—C—	<268

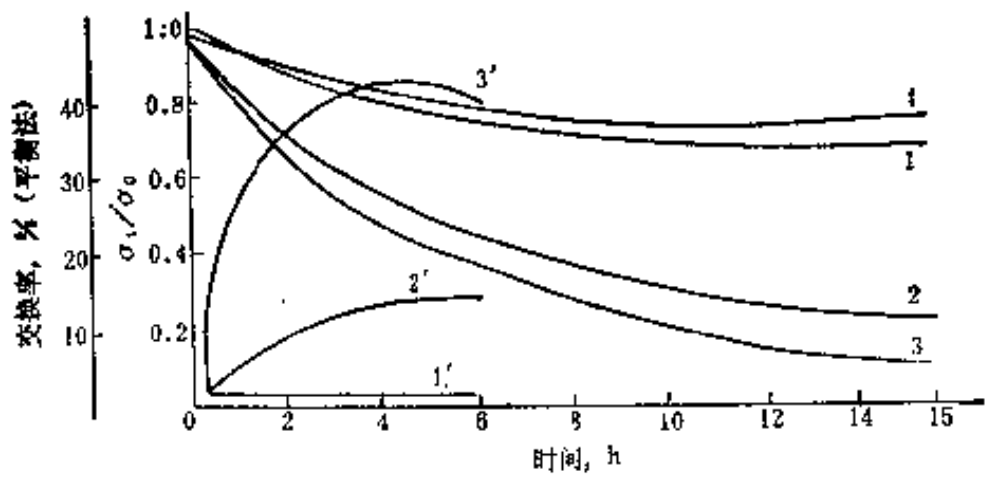


图 1-31 天然橡胶硫化胶的应力松弛曲线（图中曲线见表1-80）

表 1-80 天然橡胶硫化胶的应力松弛性能

曲线	硫化体系	应力松弛速度常数K min^{-1}	曲线	硫化体系	应力松弛速度常数K min^{-1}
1	S（无促进剂）	2.46×10^{-2}	3	S+DPG	8.5×10^{-3}
2	S+M	1.03×10^{-3}	4	TMTD（无硫）	8.65×10^{-4}

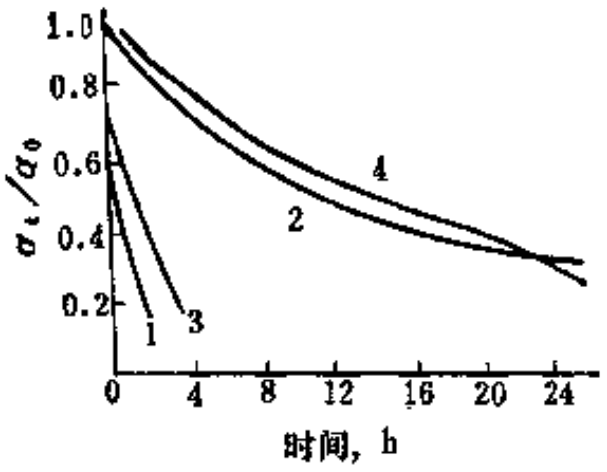


图 1-32 天然橡胶硫化胶在氮气中(130℃)的应力松弛曲线（图中曲线见表1-80）

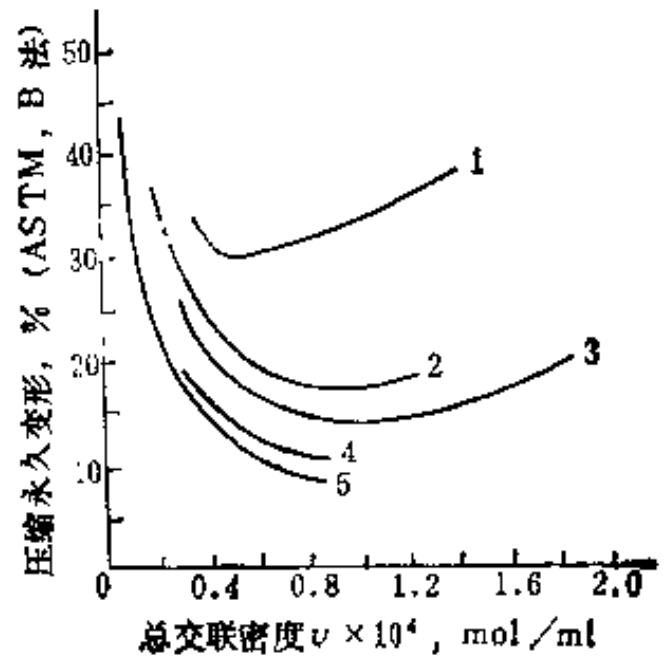


图 1-33 天然橡胶硫化胶压缩永久变形与硫化体系的关系

1—S+DPG；2—S+M；3—S+OBS；4—TMTD或MDB；5—DCP

较大，应力易分散，但耐热性能较差。因此，耐高温橡胶制品不宜采用多硫键交联结构。

硫化胶的压缩永久变形随交联键类型不同而变化，交联键中硫原子数增多，压缩永久变形增大，如图1-33所示。

不同交联结构对硫化胶电性能有重要影响，对耐磨性影响不太明显。

2．硫黄硫化体系

表 1-81　硫化胶性能与交联结构的关系

性能 \ 交联结构	多硫交联键	单硫交联键	性能 \ 交联结构	多硫交联键	单硫交联键
拉伸强度	高	中等	疲劳强度	大	小
定伸应力	偏低	中等	耐热老化	低	高
伸长率	大	中等	压缩永久变形	高	低
撕裂强度	大	小			

硫黄硫化体系由硫黄、促进剂、活性剂和防焦剂组成，是橡胶工业中最常用的硫化体系，主要用于不饱和烯烃类橡胶的硫化。

（1）类型　硫黄硫化体系可分为常规硫化体系、有效硫化体系和半有效硫化体系等三大类。

常规硫化体系由硫黄和少量促进剂等配合剂组成，以多硫键交联为主，用于天然橡胶时，硫化胶中多硫键约占70%，双硫键占30%左右，单硫键交联几乎为零。多硫键不稳定，容易发生变化，硫化胶耐热老化性较差。

有效硫化体系由硫给体（如TMTD）或高用量促进剂和少量硫黄等配合剂组成，以单硫键交联为主，用于天然橡胶时，硫化胶中单硫键可高达90%。单硫键十分稳定，硫化胶耐热老化性能良好，优于常规硫化体系等。

在硫化过程中，常规硫化体系和有效硫化体系硫化胶结构的变化如图1-34所示。

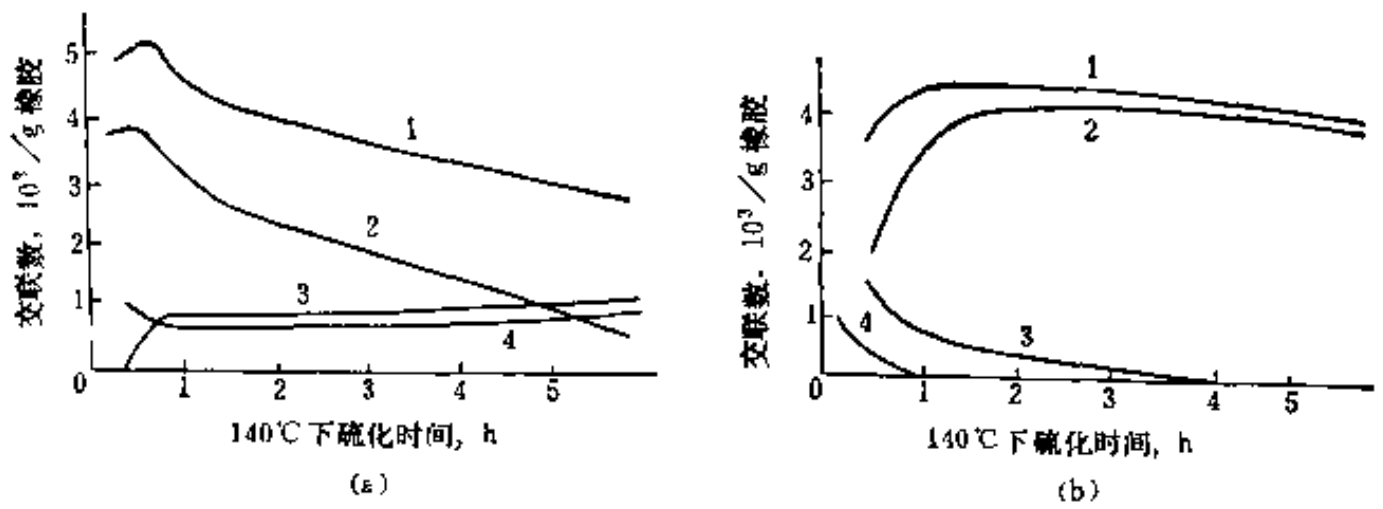


图 1-34　硫化胶交联结构在硫化过程中的变化

（a）常规硫化体系：1—总交联数；2—多硫交联；3—单硫交联；4—双硫交联

（b）有效硫化体系：1—总交联数；2—单硫交联；3—双硫交联；4—多硫交联

由图1-34可见，在常规硫化体系中，正硫化时的交联结构以多硫键为主，单硫和双硫键极少；过硫后，总交联数急速下降，出现硫化返原现象。在有效硫化体系中，正硫化时的交联结构以单硫键为主，过硫后不出现硫化返原现象。

天然橡胶常规硫化体系和有效硫化体系配方及性能举例如表1-82所示。

由表1-82可见，常规硫化体系耐疲劳性能良好，而有效硫化体系耐热性极佳，其变化趋势如图1-35所示。由图可见，常规硫化体系向有效硫化体系过渡时，硫化胶耐热老化性能和疲劳性能有规律地发生变化，当变化到中点时，硫化胶的综合性能良好，兼有两种硫化体系的优点，即半有效硫化体系。

表 1-82　天然橡胶不同硫化体系的配方和硫化胶性能对比

组分和特性	常规硫化体系	有效硫化体系		组分和特性	常规硫化体系	有效硫化体系	
		高促低硫体系	硫给体			高促低硫体系	硫给体
硫黄	2.5	0.5	—	拉伸强度，MPa	23.2	23.5	23.5
促进剂MBS	0.5	3.0	1.1	拉伸强度保持率，%（85℃×288 h后）	41	29	91
促进剂TMTM	—	0.6	—	疲劳强度，千周（100%拉伸破坏）			
促进剂TMTD	—	—	1.1	老化前	74	27	29
促进剂DTDM	—	—	1.1	85℃×120 h老化后	60	23	25

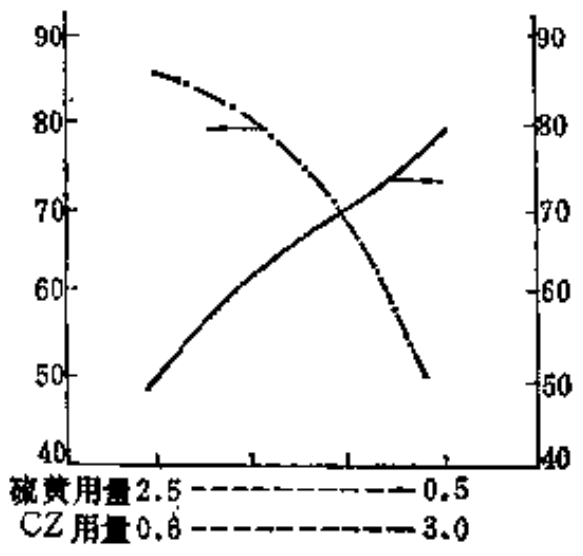


图 1-35　天然橡胶不同硫化体系硫化胶的性能曲线

—— 100℃×48h热老化后拉伸强度保持率，%；

-·-·-·疲劳寿命（以1MPa 应力作用达到给定应变未老化），千周

半有效硫化体系由中等用量硫黄和促进剂组成，交联键以单硫键和双硫键为主，并介于常规硫化体系和有效硫化体系之间。采用半有效硫化体系的硫化胶兼具耐热、耐疲劳和抗硫化返原等多种综合性能，因此，获得广泛应用。

天然橡胶半有效硫化体系的配合及性能举例如表1-83所示。

（2）常规硫化体系的设计特点　硫化体系由硫化剂、促进剂和硫化活性剂等组成，其中以前两者最重要。因此，硫化体系的设计主要是硫化剂和促进剂的选择和调配。

常规硫化体系又称传统硫化体系，除上述优点外，其成本较低，胶料及制品不易喷霜。该体系中硫黄用量较多。以天然橡胶为例，硫化胶的物理机械性能随硫黄用量而变化，如表-84所示。

由表1-84可见，随着硫黄用量增加，硫化胶的拉伸强度、定伸应力、硬度和耐磨性都逐

表 1-83　天然橡胶半有效硫化体系的配方和性能举例

组　分　和　性　能	常规硫化体系	半有效硫化体系	
		高促进剂/低硫	硫 给 体
硫　　黄	2.5	1.5	1.5
促进剂NS	0.6	1.5	0.6
促进剂DTDM	—	—	0.6
拉伸强度保持率，%（90℃×240 h后）	38	69	63
硫化返原性，%（180℃×30min硫化，300%定伸应力保持率）	48	63	72

渐增大或改善，永久变形增大，而伸长率变化甚微。硫黄用量超过2.5份后，拉伸强度变化不大。研究表明，在软质硫化胶中，硫黄用量增大，能提高物理机械性能。但是，随着硫黄用量的增大，多硫键交联密度、橡胶大分子内硫化物和游离硫含量同时增加，从而显著降低硫化胶耐热老化性能和动态性能。因此，天然橡胶软硫化胶常规配合中硫黄用量一般不应超过2.5份。

根据胶料性能和工艺要求，硫化促进剂多采用并用体系。在大量使用槽黑的配方中，多选用酸性促进剂，即AA型并用体系，如促进剂DM与M并用等；在大量使用炉黑配方中，多选用迟效性次磺酰胺类促进剂，如促进剂CZ、NOBS、NS等。

促进剂的选择还应考虑硫化剂的用量。因为硫黄用量不同，所用促进剂对硫化胶性能的影响也不相同，如表1-85所示。

表 1-84　硫黄用量对天然橡胶性能的影响

硫黄，份	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
促进剂DM，份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂M，份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
300%定伸应力，MPa	64	73	80	91	100	115	128
拉伸强度，MPa	26.0	28.3	29.6	31.5	31.1	31.1	31.6
扯断伸长率，%	670	672	660	660	660	670	660
永久变形，%	23	29	31	34	37	42	46
硬度（邵尔A）	57	60	63	64	64	68	69

表 1-85　促进剂用量对硫化胶性能的影响①

硫黄，重量份	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
促进剂M，重量份	2.5	1.5	1.0	0.75	1.5	1.0	0.75	0.5	1.0	0.75	0.5	0.375
拉伸强度，MPa	13.9	13.6	11.7	11.2	17.5	17.4	15.5	14.2	17.7	17.5	16.1	14.5
300%定伸应力，MPa	1.4	1.4	1.4	1.4	2.1	2.0	1.7	1.6	2.2	2.2	2.0	1.85
500%定伸应力，MPa	3.9	3.3	3.3	3.3	5.6	5.2	4.6	4.6	5.6	5.2	4.6	4.2
扯断伸长率，%	775	780	770	780	740	775	760	770	760	760	780	770
硬度（邵尔A）	38	38	39	39	41	42	44	44	46	45	42	39
回弹性（150℃），%	63	66	61	61	74	71	67	70	79	71	72	68

① 基本配方(重量份)：白绉片 100；氧化锌 10；碳酸钙 75；硬脂酸 1。

（3）有效和半有效硫化体系的设计特点　与常规硫化体系相比较，这种有效硫化和半有效硫化体系的优点可归纳于表1-86。

表 1-86　有效硫化和半有效硫化体系的优点

优　　点	对橡胶工业的意义	优　　点	对橡胶工业的意义
1.几乎无硫化返原现象	适合采用高温短时间硫化	4.压缩变形小	适合制造密封制品
2.硫化均匀性好	适合原制品硫化	5.生热小	适于制造动态下使用的制品
3.耐热性能好	适合制造耐热制品		

有效硫化体系的主要缺点是硫化胶抗屈挠疲劳性差，易发生喷霜现象（使用硫给体时）等。

有效和半有效硫化体系的一般设计原则是：

① 可用元素硫黄或硫给体作硫化剂，促进剂与硫黄用量比采用高比值；

② 硫化促进剂尽可能并用，以提高硫化活性，降低促进剂总量；

③ 活性剂应使用足量脂肪酸（1～8份），以增加对锌盐的溶解能力，月桂酸比硬脂酸更有效（1～2份）。

在有效硫化体系中，硫黄用量一般在0.5份以下，常用量约0.35份。硫给体有TMTD、MDB（二硫化吗啡啉苯并噻唑次磺酰胺）及Sulfasan R（二硫化吗啡啉）等，前两者用量约3份，后者用量约1.5份。半有效硫化体系中，硫黄用量稍多，一般为1.5份，硫给体用量则稍低。

硫化促进剂要求有较长的焦烧时间，以提高加工安全性，适应现代高温高速工艺的特点。宜选用迟效性次磺酰胺类促进剂，如促进剂CZ、NOBS、NS和DIBS等；单用时用量应高些；有副促进剂时，用量约为1～2份。常用副促进剂有TMTD、ZDC和DBTUC二丁基硫

表 1-87 天然橡胶有效硫化体系配方举例和性能

硫化体系 / 组分与性能	常规配合	有效硫化配合								
		TMTD 无硫 1	MDB 无硫 2	3	4	5	6	7	8	
月桂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	3.0	2.0	
硫黄	2.5	—	—	0.33	—	0.35	0.35	0.25	—	
促进剂Sulfasan R	—	—	—	—	1.5	—	—	—	0.75	
促进剂MDB	—	—	3.56	—	—	—	—	—	—	
促进剂DM	—	—	—	—	2.0	—	0.73	1.1	1.1	
促进剂TMTD	—	3.0	—	—	—	0.66	0.8	1.2	1.2	
促进剂CZ	0.4	—	—	5.0	—	—	—	—	—	
促进剂NOBS	—	—	—	—	—	1.4	—	—	—	
门尼焦烧时间(120℃), min	17	7	25	21	12	15	11	9	10	
硫化时间(140℃), min	30	40	40	40	40	60	40	40	30	15 (160℃)
拉伸强度(老化前), MPa	25.5	24.7	24.9	24.1	20.0	24.5	24.2	24.2	25.1	25.0
老化后保持率, %										
100℃×7 d	16	82	76	80	74	80	79	82	72	71
100℃×14 d	7	72	65	67	59	59	55	57	67	62
扯断伸长率（老化前), %	480	505	485	495	510	460	470	460	460	470
老化后保持率, %										
100℃×7 d	23	82	84	88	81	84	81	79	75	79
100℃×14 d	5	83	68	85	72	84	78	76	76	74
300%定伸应力（老化前), MPa	12.3	10.5	12.3	10.8	11.5	13.3	13.9	13.5	12.5	12.8
老化后保持率, %										
100℃×7 d	脆化	127	102	107	114	103	105	108	109	120
100℃×14 d	脆化	108	93	98	103	89	80	94	101	110
回弹性(21℃), %	65	60	63	59	61	62	64	63	63	—
压缩永久变形（25%压缩 70℃×24 h), %	35～40	15	11	11	11	16	19	20	14	—
德墨西亚裂口增长(4～8 mm), 千次	75	24	23	22	20	40	34	21	—	19
磨耗指数	100	60	97	59	88	—	—	—	58	—
喷硫性	无	大	无	无	无	无	无	稍有	稍有	稍有

注：基本配方（重量份）：NR 100；HAF 45；操作油 5；ZnO 5；防老剂4010 1。

脲等；前两者用量为0.25～0.5份，后者宜用作TMTD的副促进剂。

天然橡胶有效硫化体系配方举例如表1-87所示。

丁苯橡胶用有效和半有效硫化体系配方举例如表1-88所示。

表 1-88 丁苯橡胶1502和半有效硫化体系配方举例和性能

组分与性能 \ 硫化体系	常规配合	半有效硫化配合	有效硫化配合
硫黄	2.0	1.2	—
促进剂NS	1.0	0.5	1.0
促进剂DTDM	—	—	2.0
促进剂TMTD	—	—	0.4
焦烧时间(135℃)，min	18.7	16.6	14.0
硫化仪最大扭矩×10N·m	70	69	67
硫化速率，min	12.2	7.6	12.2
热老化性能(185℃×144 h)			
扯断伸长率保持率，%	50	59	74
200%定伸应力保持率，%	120	90	32
疲劳寿命（80%伸长）千周			
老化前	323	275	505
老化后(85℃×120h)	61	81	177

由表1-88可见，丁苯橡胶采用有效硫化体系配合时，硫化胶耐热和抗屈挠疲劳性能均佳。

丁腈橡胶有效和半有效硫化体系配方举例和性能如表1-89所示。

表 1-89 丁腈橡胶的有效硫化体系配方举例和性能

组分和性能 \ 硫化体系	常规配合	有效硫化配合		
硫黄	1.5	0.5	0.25	—
促进剂TMTD	0.1	1.0	2.5	4.0
促进剂DM	1.0	0.5	1.5	1.0
压缩永久变形，% (ASTM B法，100℃×压缩22 h)	53	3.5	24	23
耐热老化性能				
扯断伸长率保持率(100℃×70 h)，%	69	58	74	70
喷霜	无	轻微	中等	严重

由表1-89可见，用有效硫化体系硫化的丁腈橡胶耐压缩变形低、耐热性能良好，可作油封等材料。同时，与丁苯橡胶相似，该硫化体系丁腈橡胶的耐疲劳性能并不降低。

采用高TMTD的有效硫化体系配方虽然使用广泛，但胶料加工稳定性差，且喷霜严重。可通过减少TMTD用量及并用次磺酰胺，或用硫载体代替硫黄来予以改善（见表1-90）。

表 1-90 丁腈橡胶的有效硫化体系配方和性能

组分和性能	配方1	配方2	组分和性能	配方1	配方2
促进剂TMTD	4.0	1.5	焦烧时间（121℃），min	15	20
促进剂DM	1.0	—	正硫化时间（153℃），min	20	22
促进剂DTDM	—	1.0	压缩永久变形(100℃×压缩22 h)，%	23	27
			喷霜	严重	无

3．非硫硫化体系

饱和型橡胶不能采用硫黄体系硫化，必须采用非硫硫化体系进行硫化。当然，非硫硫化体系也可用于不饱和橡胶，以改善硫化胶性能。

目前常用的非硫体系硫化剂有金属氧化物、有机过氧化物、多元胺、树脂，以及醌肟化合物等。

（1）金属氧化物硫化体系　金属氧化物能有效地硫化主链含某些极性基团的橡胶，如氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、羧基橡胶和氯醇橡胶等。

这类橡胶在硫化过程中有酸性物质产生，因此硫化体系中需配用酸吸收剂。一般来说，金属氧化物既是交联剂，又是酸吸收剂。有时则两种金属氧化物并用，以提高硫化效果和胶料的稳定性。

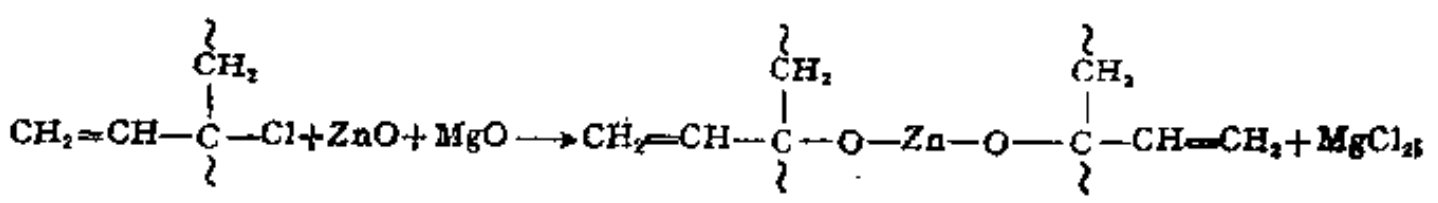
该硫化体系采用的硫化促进剂对某些类型橡胶的硫化性能影响较大，但所用品种与硫黄硫化体系不同，主要为氧化锌、氧化镁和氧化铅等。

a．氯丁橡胶的硫化　氯丁橡胶与其它二烯类橡胶不同，其分子中的氯原子使双键部位活性下降，不能用硫黄硫化，采用金属氧化物硫化可能获得良好硫化效果。

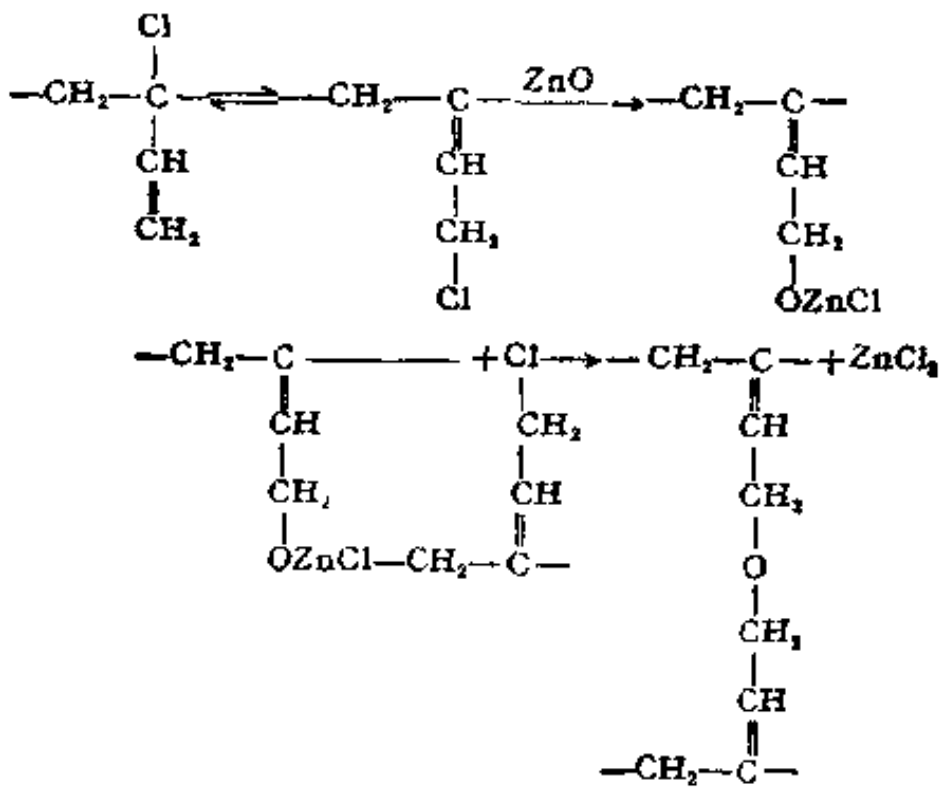
氯丁橡胶用主硫化剂为氧化锌，因其活性较大，易焦烧，故常与氧化镁一起并用，氧化镁不易焦烧，且活性较低。为了提高硫化胶的耐水性能，可使用氧化铅作为主硫化剂。

在金属氧化物存在下，氯丁橡胶的交联主要靠1,2-结构部分的乙烯基来完成。可能产生的交联结构有以下两种：

一种是形成有金属原子参与的离子键：



另一种是形成醚键：



$ZnCl_2+MgO\longrightarrow ZnO+MgCl_2$。

硫黄硫化体系所用的促进剂一般不适用于氯丁橡胶。其中有的太快，有的太慢，有些则起防焦剂作用。但采用硫黄促进剂（TMTM＋DOTG＋S）与金属氧化物并用硫化体系，可获得较高硫化程度和良好的高弹性与尺寸稳定性。

常用促进剂有乙烯基硫脲（NA-22)(或2-巯基咪唑啉）及其衍生物，能形成硫键交联结构，其促进机理如图1-36所示。

W型氯丁橡胶用金属氧化物硫化体系配方举例及硫化曲线分别如表1-91和图1-37所示。

b．氯磺化聚乙烯橡胶的硫化　所用金属氧化物硫化体系由金属氧化物、有机酸和硫化促进剂等组分组成。金属氧化物对氯磺化聚乙烯橡胶起硫化剂和酸接收体双重作用，一般采用氧化镁或一氧化铅（耐水），而不采用氧化锌。因为氧化锌会生成氯化锌（$ZnCl_2$），降低橡胶的耐候性和耐热性。氧化镁一般用量为10份，一氧化铅用量为25份。

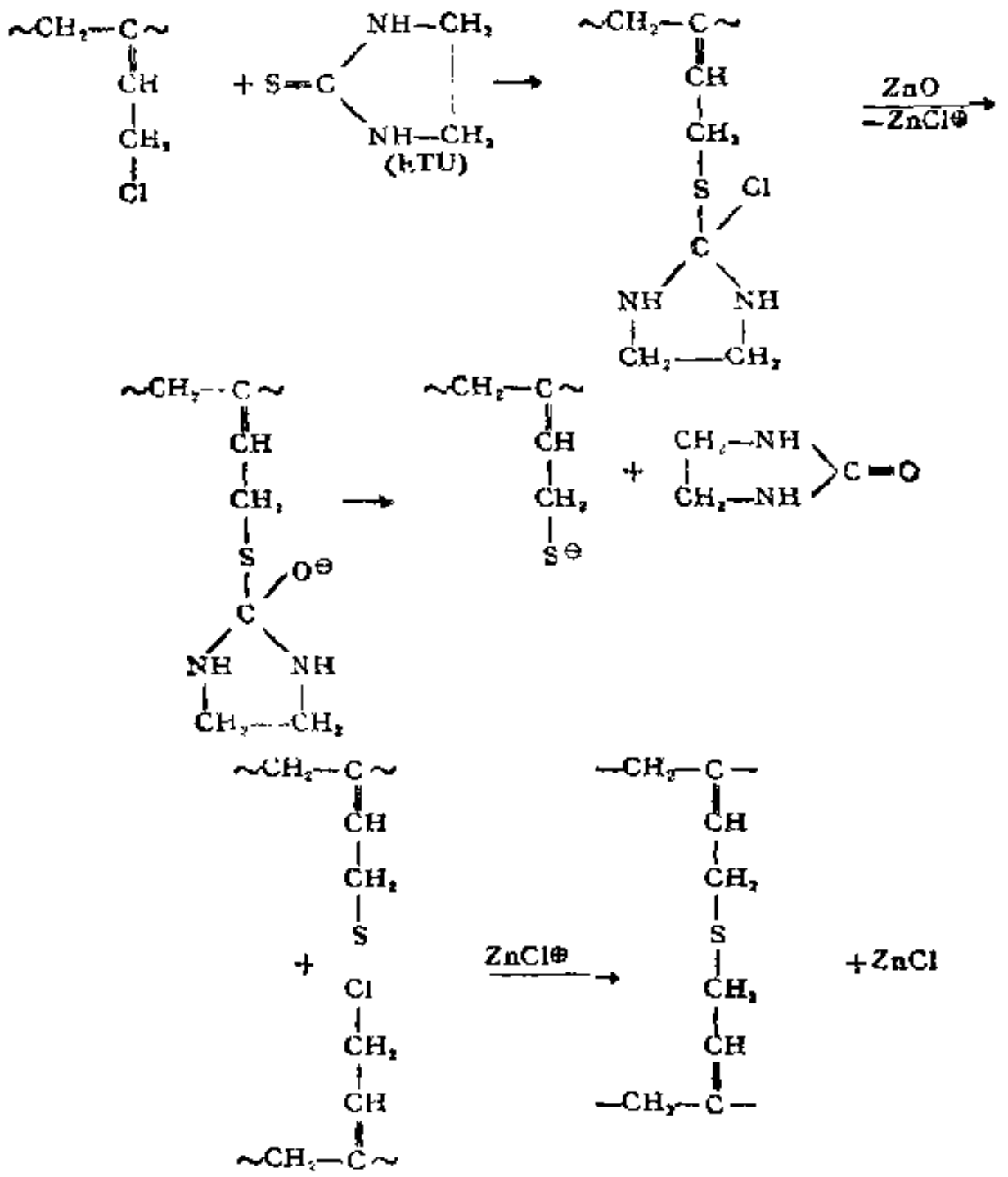


图 1-36　促进剂NA-22在氯丁橡胶中的促进机理

表 1-91　W型氯丁橡胶硫化配方举例和性能

组　分　与　性　能	配 方 A	配 方 B	配 方 C
W型氯丁橡胶	100	100	100
炭黑N990	20	20	20
炭黑N774	40	40	40
芳香油	15	15	15
硬脂酸	1	1	1
防老剂ODP	1	1	1
氧化镁	4	4	4
氧化锌	5	5	5
促进剂A-1™	0.7	—	—
NA-22	—	0.5	—
促进剂TMTM	—	—	1.0
DOTG	—	—	1.0
硫黄	—	—	0.5
焦烧时间（121℃），min	9.5	7.7	34.5
正硫化时间（160℃），min	5.8	20.6	25.0
硬度（邵尔A）	57	61	58
拉伸强度，MPa	17.3	18.3	16.8
扯断伸长率，%	540	470	650
压缩永久变形（B法，100℃×22 h），%	10	12	23

常用的有机酸有有机树脂酸（如氢化松香、歧化松香酸）和长链脂肪酸（如硬脂酸、月桂酸等），有机酸的活性比树脂酸高，但容易引起焦烧，所以一般宜采用氢化树脂酸，后者不易氧化，不易变色。

单用金属氧化物的硫化橡胶压缩永久变形较大，使用硫化促进剂可以降低压缩永久变形。常用品种有促进剂M、DM、TMTD、Tetron A、D、DOTG和NA-22等。促进剂D硫化速度比DM快，但容易焦烧。促进剂DM硫化速度较慢，常与秋兰姆或胍类促进剂并用，并用体系硫化速度快，且焦烧危险性小。促进

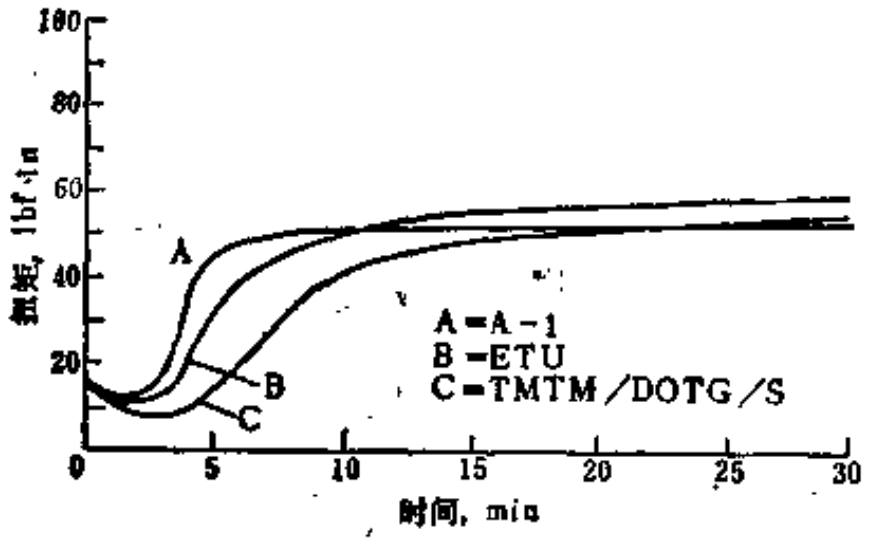


图 1-37 氯丁橡胶硫化体系曲线
（胶料配方见表1-91）

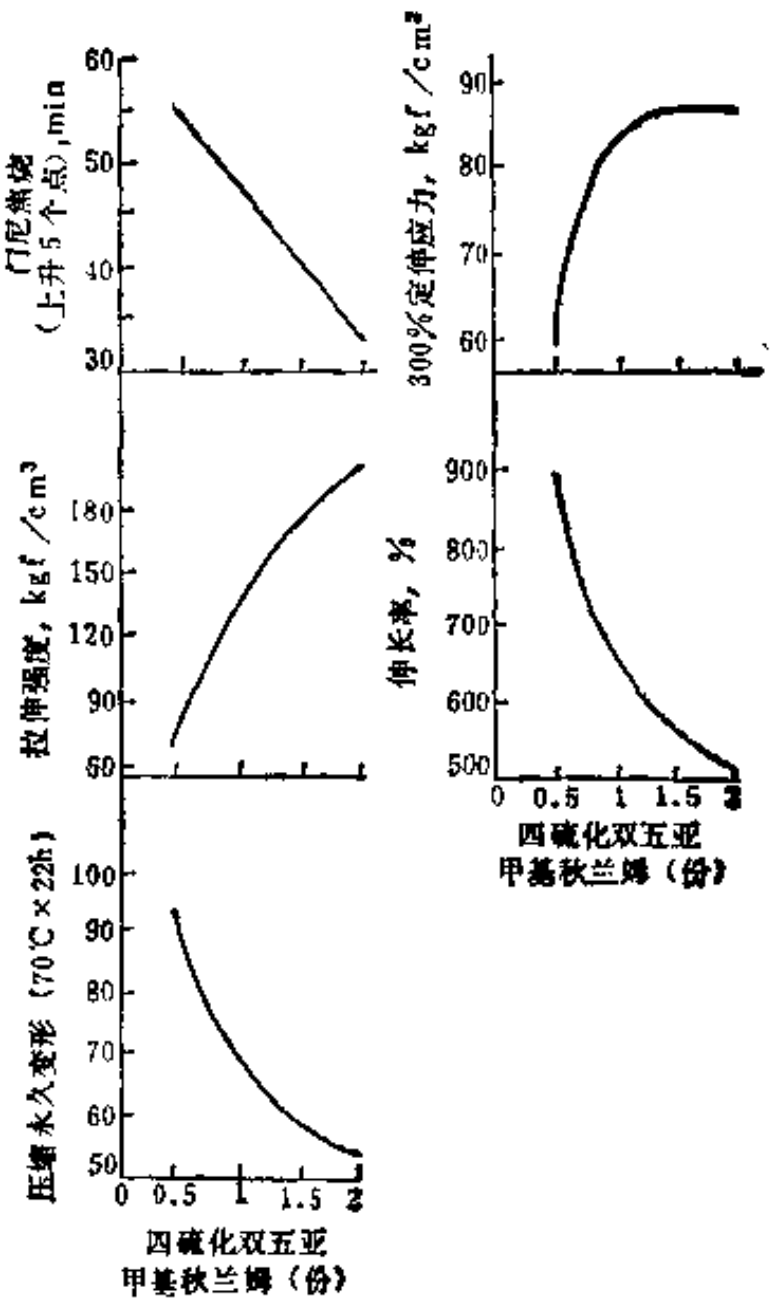


图 1-38 四硫化双五亚甲基秋兰姆对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响

剂DOTG活性较大，经常使用。二硫化氨基甲酸盐硫化速度很快，但有严重缺点，不宜使用。秋兰姆类中以Tetron A（四硫化双五亚甲基秋兰姆）为好，较常使用，它对硫化橡胶性能的影响如图1-38所示。

使用硫化促进剂Tetron A的胶料操作安全性较差，需谨慎操作。若以硫黄（1份）与TMTD或TETD（2份）并用代替Tetron A（2份），则比较安全，且可降低成本。

采用一氧化铅硫化时，常采用下列促进剂体系：①DM（1～2份）；②DM(0.5份）与Tetron A（0.75份）并用；③M(0.7～1.0份)。

c．氯醚橡胶的硫化　氯醚橡胶不能用硫黄或过氧化物硫化，可采用金属氧化物体系进行硫化。该体系的硫化剂采用金属氧化物或金属盐，有氧化锌、氧化铅、碱式碳酸铅和碱式邻苯二酸铅等。氧化铅耐热性能较好，在高温硫化时硫化胶可获得良好性能。

常用促进剂有六亚甲基二胺氨基甲酸盐（HMDAC）、ETU、DETU和季戊四醇的钡或镉络盐，以及乙烯基硫脲等。前两种的胶料压缩永久变形较小。

d．聚硫橡胶的硫化　聚硫橡胶分子端基有巯基、氯原子或羟基，常被利用来进行交联。所用硫化剂为金属氧化物、金属盐和有机化合物等。常用的硫化剂有氧化锌、氧化铅、二氧化铅、过氧化锌、硼酸锌和硬脂酸锌等，其中以氧化锌最为常用。例如用氧化锌10份时，可用硬脂酸调节硫化速度。硫化时间随氧化锌用量不同，从5min到48 h不等。硫化过程中会生成水，需加入氧化镁。

用过氧化锌（4份）硫化时，可加入对醌二肟来调节硫化速度。氧化铅易焦烧，不宜使用。

固体聚硫橡胶所用硫化体系举例如下：

① 生胶 100份，对醌二肟 1.5份，氧化锌 0.5份，硬脂酸 0.5～3.0份（硫化条件141℃×30min）；

② 生胶 100份，过氧化锌 6份，硬脂酸 1份（硫化条件155℃×30min）；

③ 生胶 100份，铬酸锌 10份，对醌二肟 1份，硬脂酸 1份（硫化条件 148℃×30min）；

④ 生胶 100份，过氧化锌 4份，过氧化钙 1份。

在上述硫化体系中，碱性物质对硫化有促进作用，酸性物质有延迟作用。

液体聚硫橡胶用硫化体系可以由金属氧化物等硫化剂和促进剂组成。较高分子量生胶适用的硫化剂有二氧化铅、二氧化锰、过氧化锌和氧化锌等；较低分子量生胶用的硫化剂有二氧化锰、过氧化锌和二氧化碲和对醌二肟等。

常用的硫化促进剂有多亚乙基多胺、六亚甲基四胺等胺类或二甲亚砜等。可在常温和加热条件下硫化。

液体聚硫橡胶用硫化体系举例如下：

① 生胶 100份，二氧化铅 7.7份，硬脂酸 1份；

② 生胶 100份，二氧化铅 7.5份，硬脂酸 0.75份。

用过氧化锌（3～10份）时，可以制造浅色或白色制品，其性能为：

拉伸强度 4.14MPa；扯断伸长率1000%；500%定伸应力2.03MPa。

e．羧基橡胶的硫化 羧基丁腈橡胶和羧基丁苯橡胶等在分子侧链上含有羧基，可以采用金属氧化物进行硫化，形成金属离子型交联，可用离子群模式来描述，如图1-39所示。

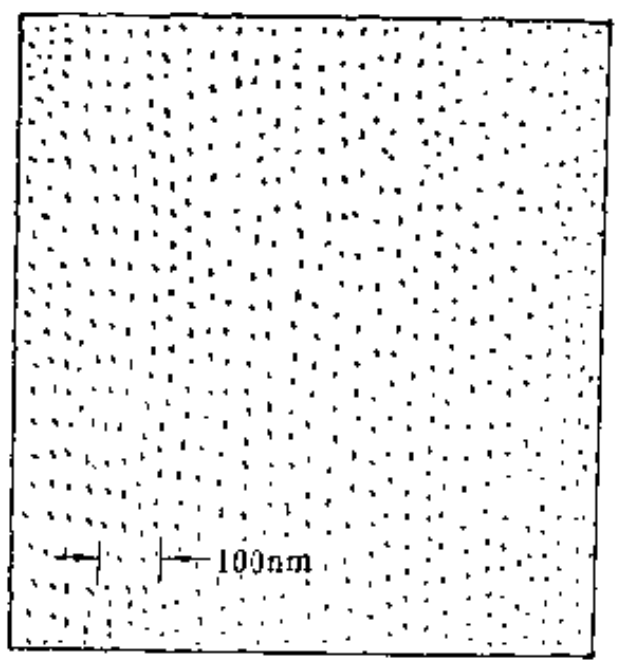


图 1-39 氧化锌（4份）硫化羧基丁苯橡胶电镜图

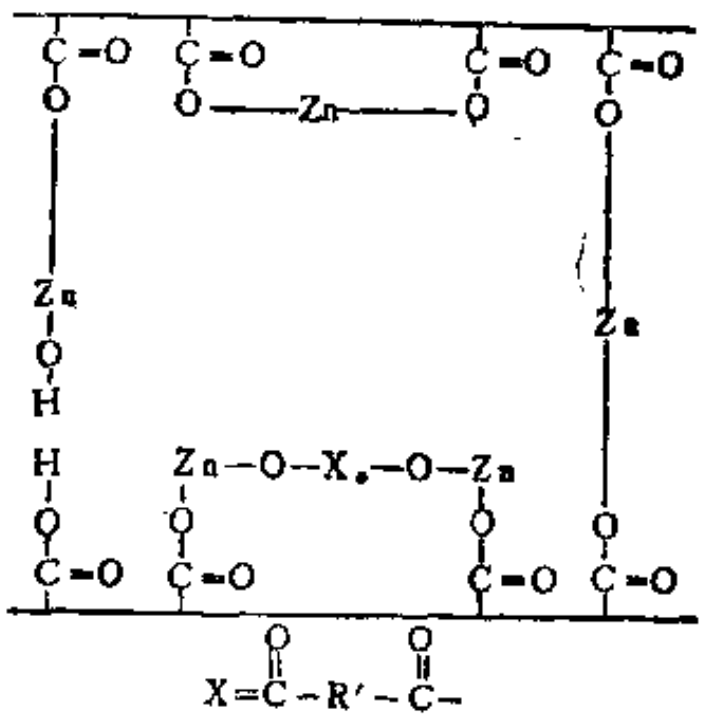


图 1-40 羧基橡胶的交联结构

金属离子键交联结构如图1-40所示。

由图1-40可见，在羧基橡胶硫化胶结构中，有分子内离子键、分子间交联键和其它非交联基团，它们均属于氢键、配价键和范德华力作用，与硫黄硫化胶不同。

硫化剂用金属氧化物有氧化锌、氧化镁、氧化钙和氢氧化钙等。氧化锌容易焦烧，加入硬脂酸苯甲酸或胶体二氧化硅后，可稍缓和焦烧倾向。氧化镁、氧化钙和氢氧化钙焦烧倾向较小，并以氢氧化钙最好。

金属氧化物用量应多于中和羧基所需用量，氧化锌用量对羧基丁苯橡胶性能的影响如图1-41所示。

氧化镁用量也以稍多为宜，增加用量可提高胶料硫化速度，并提高硫化胶强度和硬度。

用金属氧化物硫化的羧基丁腈橡胶和羧基丁苯橡胶性能分别如表1-92和图1-42所示。

由表1-92可见，金属氧化物硫化胶硬度和拉伸强度均较高，但生热大，耐屈挠性能较差。

表 1-92 金属氧化物硫化的羧基丁腈橡胶和丁腈橡胶的性能

性能 \ 橡胶类型	羧基丁腈橡胶①		丁腈橡胶②	
硫化温度，℃	150	190	150	190
拉伸强度，MPa	22.9	22.1	16.87	16.42
300%定伸应力，MPa	—	—	5.67	6.28
扯断伸长率，%	200	270	670	560
撕裂强度，kN/m	39.2	50.9	59.1	52.7
硬度（邵尔A）	81	75	59	58
回弹性，%	33.8	32.5	37.7	36.7
压缩永久变形，%	17.3	22.7	68.1	57.8
生热，℃	52	52.5	41	42
12mm时裂口增长，千次	0.15	0.15	56.6	100.4
屈挠性，千次				
A级	0.3	0.3	65.1	12.0
C级	0.6	1.0	74.4	24.6
断裂	4	10.7	184	>616
耐磨耗性，cm^3/千周	0.63	0.67	0.84	0.56

① 胶料A配方（重量份） 羧基丁腈橡胶 95；过氧化锌母胶 10；炭黑N550 40；硬脂酸 2。

② 胶料B配方（重量份） 丁腈橡胶 100；炭黑N550 40；氧化锌 5；硬脂酸 2；硫黄 0.5；促进剂 NBS 2；硫黄给予体 R 1。

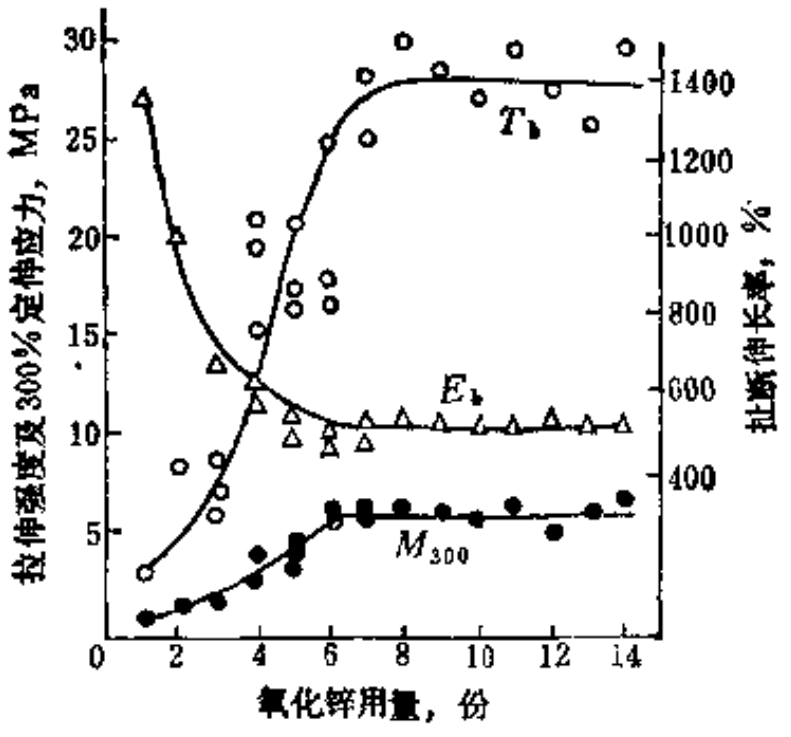


图 1-41 氧化锌用量对羧基丁苯橡胶性能的影响
T_b—拉伸强度；E_b—伸长率；M_{300}—300%定伸应力

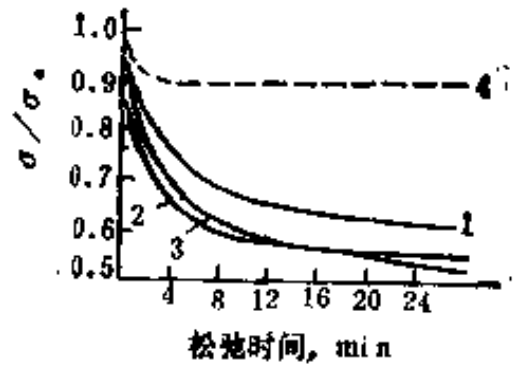


图 1-42 羧基丁苯橡胶(1～3)和丁苯橡胶(4)的应力松弛性能
1—氧化镁；2—氧化锌；3—氧化钠；4—硫黄交联

由图1-42可见，金属氧化物硫化的羧基丁苯橡胶应力松弛极快。产生这一特性的原因是其离子键交联中多为氢键和配价键，因此，单用金属氧化物时，硫化胶的耐热性等欠佳，添加秋兰姆促进剂或硫黄，能形成碳-碳键和单硫键等交联，可改善硫化性能。

金属氧化物与环氧树脂并用，可提高硫化胶的耐热性能和动态性能。

（2）过氧化物硫化体系　胶料中的有机过氧化物，在硫化温度下比较容易分解出自由基，参与橡胶硫化反应，使橡胶的大分子产生碳-碳键交联。它可以硫化大部分橡胶（除丁基橡胶等少数胶料外），是橡胶工业中最重要的硫化体系之一。

1905年俄国科学家Остромисленский最早采用过氧化苯甲酰硫化天然橡胶。50年代中期出现价格便宜、性能稳定的二异丙苯过氧化物（DCP），推动了过氧化物硫化体系的应用研究。1959年G. Natta教授采用过氧化物硫化硫黄不能交联的二元乙丙橡胶获得成功，使以往只适用于一部分聚氨酯橡胶和硅橡胶硫化的过氧化物，得以在通用橡胶中广泛应用。目前过氧化物硫化剂已达40～50种。

过氧化物硫化体系的优点是：硫化胶压缩永久变形低；耐热耐寒性能良好；胶料硫化时间短；不污染金属；便于制得透明橡胶等。但是该体系一般不能用于热空气硫化、硫化胶撕裂性能较差，这也限制了它的广泛应用。目前，主要用于硅橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶以及并用橡胶等。

a．过氧化物硫化体系的组成　有机过氧化物硫化体系比较简单，它可以单独使用，也可以与硫黄体系相类似，即由硫化剂、活性剂和防焦剂等组成较复杂的体系。

①　硫化剂　有机过氧化物硫化剂常用品种如表1-56所示。有机过氧化物用量和交联能力随橡胶类型而异，其交联能力常用交联效率来表示。交联效率是指1摩尔分子过氧化物分解后产生若干摩尔分子交联键的能力。如果1摩尔分子过氧化物产生1摩尔分子交联键，则交联效率为1。Loan采用DCP硫化橡胶，测得该过氧化物对多种橡胶的交联效率如表1-93所示。

表 1-93　DCP对各种橡胶的交联效率

橡胶类型	交联效率
SBR	12.5
BR	10.5
NR	1.0
NBR	1.0
EPDM	1.0
CR	0.5
EPR	0.4
IIR	0

表 1-94　过氧化物交联剂在橡胶中的用量

橡胶（100g）	过氧化物用量，mol
CR、CPR、EPR	0.01
NR、NBR、EPDM	0.007～0.009
SBR、ER	0.005

交联效率并不表示过氧化物在橡胶中分解速度的快慢，而只表示过氧化物对橡胶交联能力的大小。因此，调整橡胶交联密度不能依靠硫化时间的长短，而需通过过氧化物用量的增减来实现。根据交联效率的大小，各种橡胶中过氧化物用量如表1-94所示。

过氧化物用量与有效官能基数量有关。官能基数量系指1分子过氧化物中所含—O—O—基的数量。实际上，1分子的过氧化物中拥有2个官能基者，仅有一个基团有效，其交联效率为1/2，这个值在配方设计时需注意。

过氧化物用量还与其纯度有关。除过氧化苯甲酰外，大部分过氧化物硫化剂都很稳定，容易使用。但是，为了便于分散和使用完全，常采用非活性填料或增量油等混合或稀释，因此，配料时需按纯品计算。

例如在100 g 氯丁橡胶中需加入0.01mol过氧化物硫化剂　其用量应按如下方法确定。

（i）采用1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷硫化时，分子量302，有效官能基数为1，纯度为95%，用量应为3 g 。

（ii）采用1,4-双叔丁基过氧二异丙基苯时，分子量340，有效官能基数为 1/2，纯度为40%，用量为：

$$340 \times 0.01 \times 1/2 \times 40\% = 4.25(g)$$

（340：摩尔分子数；1/2：有效官能基数；40%：纯度）

又如，丁苯橡胶或丁腈橡胶采用DCP交联时，橡胶为100 g 时，则DCP用量分别为：

$300 \times 0.005 \times 1 = 1.35(g)$ 丁苯橡胶中

$300 \times 0.008 \times 1 = 2.16(g)$ 丁腈橡胶中

在实际配方中，过氧化物用量应比计算量略多一些，并应根据硫化胶最佳综合物理性能来确定最佳用量。例如，过氧化物DCP在丁苯橡胶中最佳用量为 1 份左右，2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧）已烷在三元乙丙橡胶中最佳用量为 3 份左右，如表1-95所示。

表 1-95　过氧化物用量对橡胶性能的影响

过氧化物及用量 / 性能	DCP①(SBR)，份				2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）已烷②(EPDM)，份		
	0.5	1.0	1.5	2.5	2.0	3.0	4.0
拉伸强度，MPa	12.13	16.4	14.5	10.7	17.0	17.1	16.0
200%定伸应力，MPa	1.9	5.2	9.8	—	7.1	12.0	—
扯断伸长率，%	675	420	275	130	340	240	180
硬度	55	62	66	72	63	68	71
脆值永久变形，%（100℃×70 h）	—	—	—	—	18	9	6

① 硫化条件：168℃×15min。

② 硫化条件：171℃×20min。

② 硫化活性剂　又称共硫化剂。现在还没有一种类似硫化促进剂的组分可以在有机过氧化物体系中提高其交联效率。但已有一些物质能够起到硫化活性剂或共硫化剂的作用，常用品种有硫黄、多官能团单体或聚合物，如氰脲酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、间亚苯基双马来酰亚胺、三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯以及对苯醌二肟等。

活性剂N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺（HVA-2）对过氧化物硫化性能的影响如图1-43所示。

活性剂 HVA-2 不仅能减少硫化时间，而且能降低有效硫化温度。二异丙苯基过氧化物有效硫化温度应在171℃以上，加入活性剂后，有效硫化温度降为160℃，用量为0.5～1份。

硫黄可作活性剂，对过氧化物硫化的影响如图1-44所示。

由图1-44可见，活性剂硫黄能提高用过氧化物硫化的乙丙橡胶的拉伸强度和伸长率，但是用量多时会严重降低交联效率，增加压缩变形并降低热老化性能。

活性剂二苯醌二肟效果较大，一般用量为1～2份．如图1-45所示。

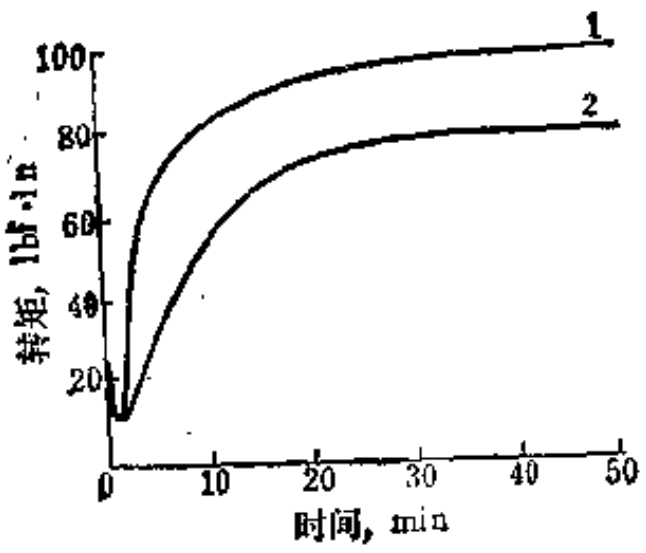


图 1-43 活性剂对三元乙丙橡胶过氧化物硫化曲线的影响(DCP7.5份)

1—*N*,*N*'-间亚苯基双马来酰亚胺1份；2—无活性剂

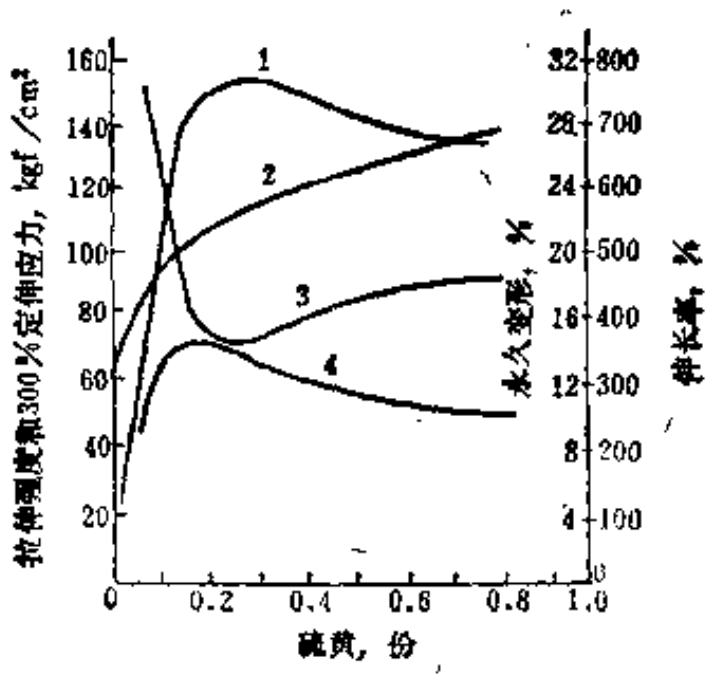


图 1-44 硫黄对乙丙橡胶用过氧化物硫化的影响

基本配方（重量份）：乙丙橡胶100；炭黑HAF 60；氧化锌3；1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环已烷(40%纯度)5.4；硫黄变量

硫化条件：150℃×20min

1—拉伸强度；2—伸长率；3—永久变形；4—300%定伸应力.

在硫黄硫化体系中起主要活化作用的氧化锌，在过氧化物体系中并非必需，但它能提高硫化体系的耐热老化性能，可作防老剂使用。

⑧ 防焦剂 目前，过氧化物硫化体系还没有有效的防焦剂，因为，以游离基反应为主体的过氧化物硫化，在加热条件下抑制过氧化物分解是很困难的。但是，加入氢醌或秋兰姆类化合物能起到抑制硫化的作用（见图1-45）。防焦剂N-亚硝基二苯胺与活性剂共用，可延长胶料焦烧时间，而不影响硫化程度。

④ 其它配合剂 有机过氧化物硫化体系对其它配合剂有一定要求。其中酸性填充剂，如槽法炭黑、白炭黑、硬质陶土等，都可能有碍DCP分散，从而影响硫化。为此，应在过氧化物硫化体系中加入少量碱性物质，如氧化镁、三乙醇胺、二苯胍等，用量一般为0.5～1份。使用滑石粉和白炭黑等吸附性填充剂时，应加入二乙二醇等。

⑤ 防老剂 能提高硫化胶的耐老化性能，但是也会降低过氧化物交联活性，因为它们大多是还原剂。胺类影响最大，酚类次之。防老剂适宜用量一般不超过0.5份。如果增加用量，则应相应增加过氧化物用量。

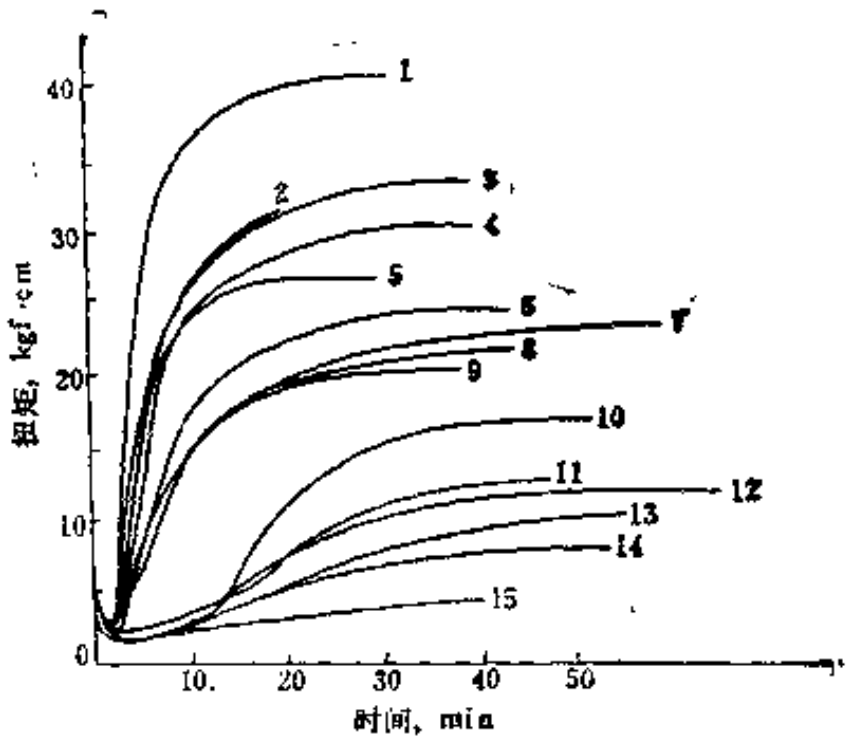


图 1-45 活性剂对三元乙丙橡胶过氧化物硫化的影响

基本配方（重量份）：三元乙丙橡胶 100；1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环已烷（纯度40%）7.55（0.01mol）；活性剂类型如下：

1—二苯酰二肟；2—过氧化物；3—过氧化物+硫黄；4—氧化锌；5—对苯醌二肟；6—*N*,*N*-2-β-萘-*p*-亚苯基二胺；7—聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉；8—2-巯基苯并咪唑；9—促进剂NOBS；10—促进剂M；11—促进剂CZ；12—2,2'-亚甲基双(4-甲基-6,-叔丁基）苯酚；13—促进剂DM；14—苯基-β-萘胺；15—促进剂TMTD

氧化锌在过氧化物体系中可作防老剂使用，因为它能提高硫化胶的耐热老化性能。一般

用量在5份左右（见图1-46）。硬脂酸会阻碍过氧化物交联，但是，为了促进氧化锌分散，可少量使用，一般为0.5份左右。

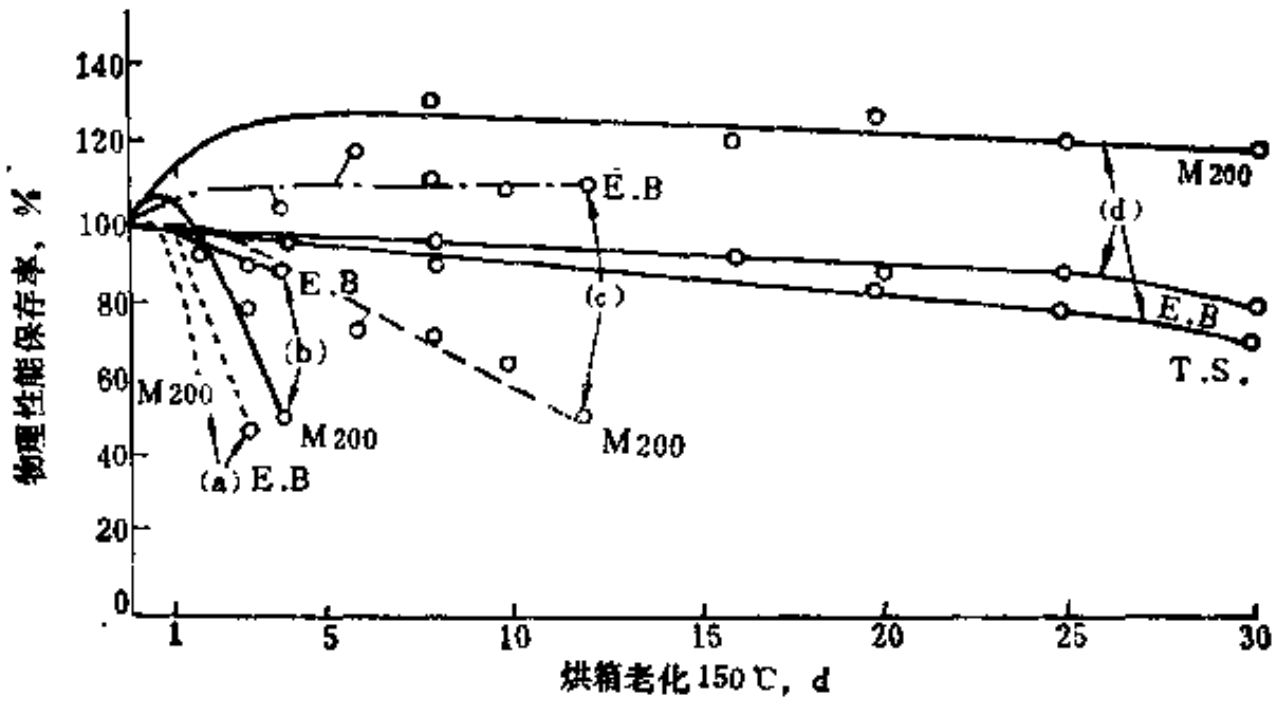


图 1-46　氧化锌对乙丙橡胶热老化性能的影响

(a)—EPR100份与炭黑HAF50份+二异丙苯过氧化物4.5份；(b)—(a)+聚-2,3,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉0.5份；(c)—(b)+氧化锌5份；(d)—(c)+MBI2份

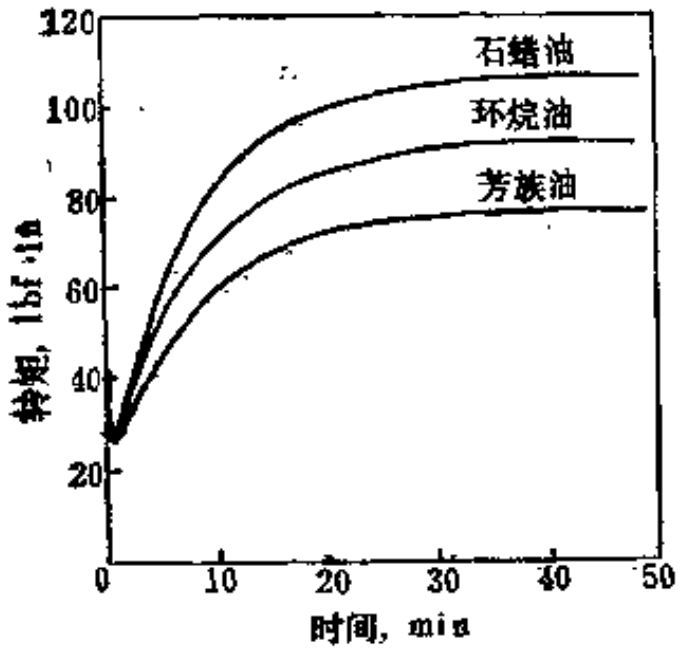


图 1-47　软化剂对过氧化物硫化的影响(160℃)

配方(重量份)：三元乙丙橡胶100；炭黑90；二异丙苯基过氧化物（纯度40%）7.5；软化剂25；1bf·in=0.112986N·m

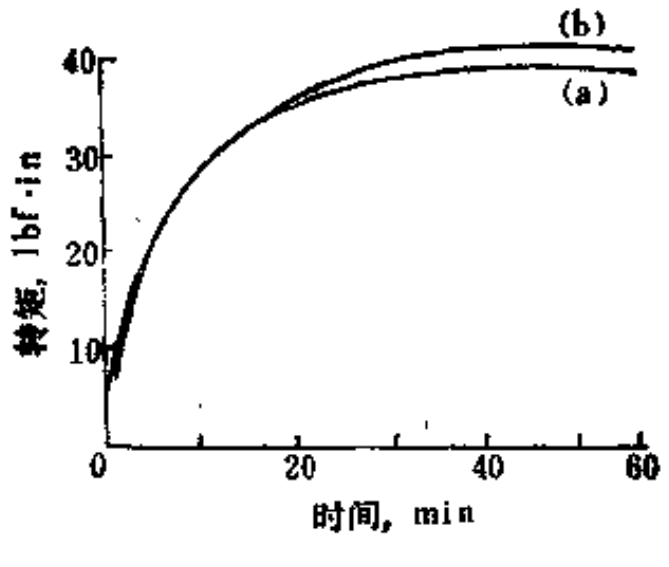


图 1-48　简单过氧化物硫化体系硫化曲线

(a)无防焦剂；(b)防焦剂N-亚硝基二苯胺0.4份

配方(重量份)天然橡胶SMR 5 100，高耐磨炉黑50；油4；过氧化二异丙苯2.5

软化剂也会降低硫化活性。因为大多数软化剂都呈酸性或不饱和，应注意选择。在多种软化剂中，石蜡油影响最小，环烷油次之，芳香油的影响较大。因此，最好使用石蜡油，且不得过量，如图1-47所示。

b．过氧化物硫化体系的类型　过氧化物硫化体系可分为简单型和后效性两种。

①　简单过氧化物硫化体系　该体系硫化组分只有有机过氧化物，或包括防焦剂。

该体系的优点是硫化胶的压缩变形小，缺点是硫化过程中焦烧可控程度低，几乎不存在硫化诱导期。加入防焦剂后可以适当延迟硫化，但同时会损失硫化效率。其硫化曲线如图1-

48所示。

② 后效性过氧化物硫化体系 该体系硫化组分由过氧化物、活性剂（共硫化剂）和防焦剂组成。其特点是可抑制焦烧时间，又不影响硫化效率，硫化特性与后效性硫黄硫化体系相似，如图1-49所示。

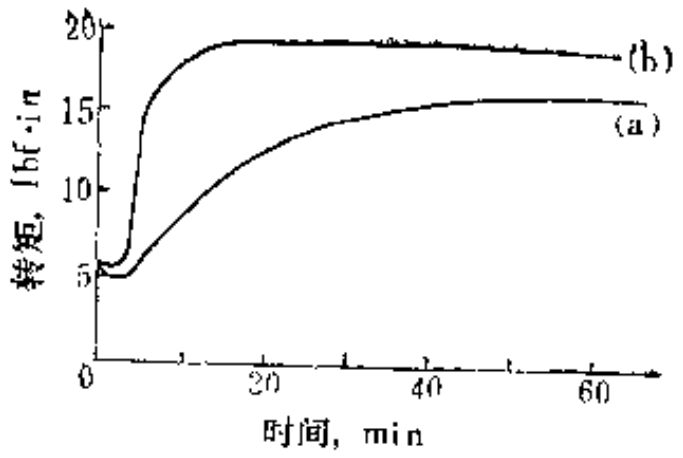


图 1-49 后效性硫化体系的硫化曲线

(a)后效性硫黄硫化体系：SMR50100份；氧化锌 5 份；硬脂酸 2 份；促进剂M0.6份；硫黄2.5份；(b)后效性过氧化物硫化体系：SMR50100份；1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷（trigonox×29/40）1.2份；间亚苯基双马来酰亚胺 3 份；*N*-亚硝基二苯胺0.3份

采用这种硫化体系胶料的操作性能和硫化胶的物理机械性能可在较大范围内调节，如表1-96和表1-97所示。

c．过氧化物体系的硫化条件

① 硫化温度 过氧化物体系可以在任意温度下硫化，但是每种有机过氧化物都有其有效硫化温度范围。低于这一范围，硫化时间过长；高于这一范围，硫化速度过快，不利于胶料在模内的流动和融合，易起泡。常用过氧化物有效硫化温度范围如表1-98所示。

② 硫化时间 过氧化物硫化时间以它在胶料中耗尽为原则，一般取给定硫化温度下过氧化物半衰期的5～10倍。例如DCP在171℃下半衰期为 1 分钟，即在171℃下，经 1 分钟后，DCP活性基团减少一半，经 2 分钟后减少到原来的$(1/2)^2$，10分钟后减少到原来的$(1/2)^{10}$，即已基本耗尽。因此，DCP在171℃下的硫化时间可为5～10分钟。

表 1-96 防焦剂对胶料焦烧时间和定伸应力的影响①

过氧化二异丙苯，重量份	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4
N-亚硝基二苯胺，重量份	0	0.1	0.2	0.3	0.1
门尼焦烧时间（120℃），min	5.5	26.4	50.5	70.5	28.4
流变仪转矩，N·m	2.71	2.46	2.24	2.32	2.12

① 胶料基本配方（重量份） SMR5L100；半补强炉黑25；间亚苯基双马来酰亚胺 3 。

表 1-97 活性剂马来酰亚胺对胶料焦烧时间和定伸应力的影响①

间亚苯基双马来酰亚胺，重量份	0	2	3	4	5
门尼焦烧时间（120℃），min	52	49	50	32	48
流变仪转矩，N·m	0.87	1.99	2.30	2.60	3.0
100%定伸应力，MPa	0.38	0.88	1.06	1.36	1.61

① 胶料基本配方（重量份）：SMR5L100，半补强炉黑25；过氧化二异丙苯0.6；*N*-亚硝基二苯胺0.2。

过氧化物在硫化过程中的分解曲线如图1-50所示。

由图1-50可见，交联到6～7个半衰期后，过氧化物活性基团已分解了98～99%，此时间相当于硫化中的正硫化时间。

表 1-98　常用过氧化物有效硫化温度范围

过氧化物类型	有效硫化温度范围，℃	过氧化物类型	有效硫化温度范围，℃
1,1-双（叔丁基过氧）-3,3,5-三甲基环已烷	132～177	2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）已烷	175～218
二异丙苯基过氧化物	143～204	2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）3-已炔	187～230

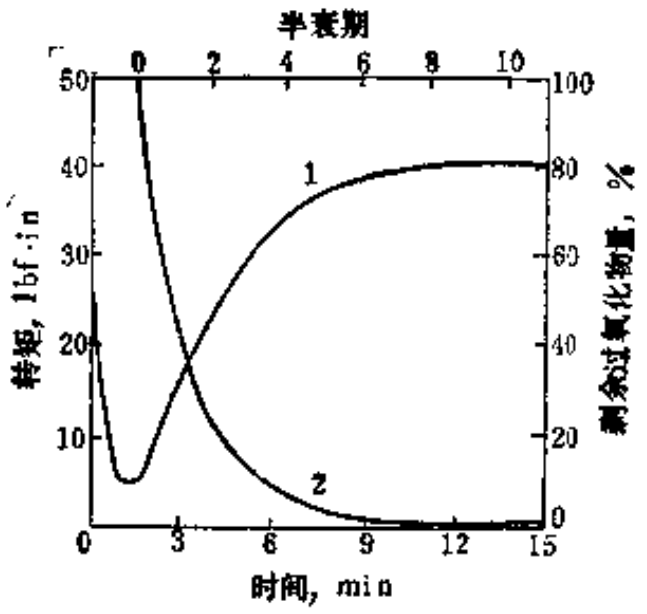


图 1-50　在176℃下交联聚乙烯过程中过氧化物的分解曲线（半衰期为1min）

1—交联曲线；2—过氧化物分解曲线

常用有机过氧化物硫化剂半衰期与温度的关系如图1-51所示。

过氧化物体系硫化温度系数比硫黄硫化体系为高，温度每升高10℃，硫化速度约提高2倍（硫黄硫化体系提高1倍）。另一方面，胶料焦烧性能也如此。例如混炼胶焦烧时间在125℃下为10分钟；如果在95℃下，硫黄体系为80分钟（$10min\times2^3$），过氧化物体系为270分钟（$10min\times3^3$）；在45℃下，硫黄体系焦烧时间为$10min\times2^8$，过氧化物体系为$10min\times3^8$。由此可见，在低温下，过氧化物硫化体系较为安全。实际上，在工厂内硫黄体系混炼胶贮存半年常发生自硫，而过氧化物胶料几乎不发生自硫。

③　硫化方法　用2,4-二氯过氧化苯甲酰交联的硅橡胶，可以采用热空气硫化。此外，

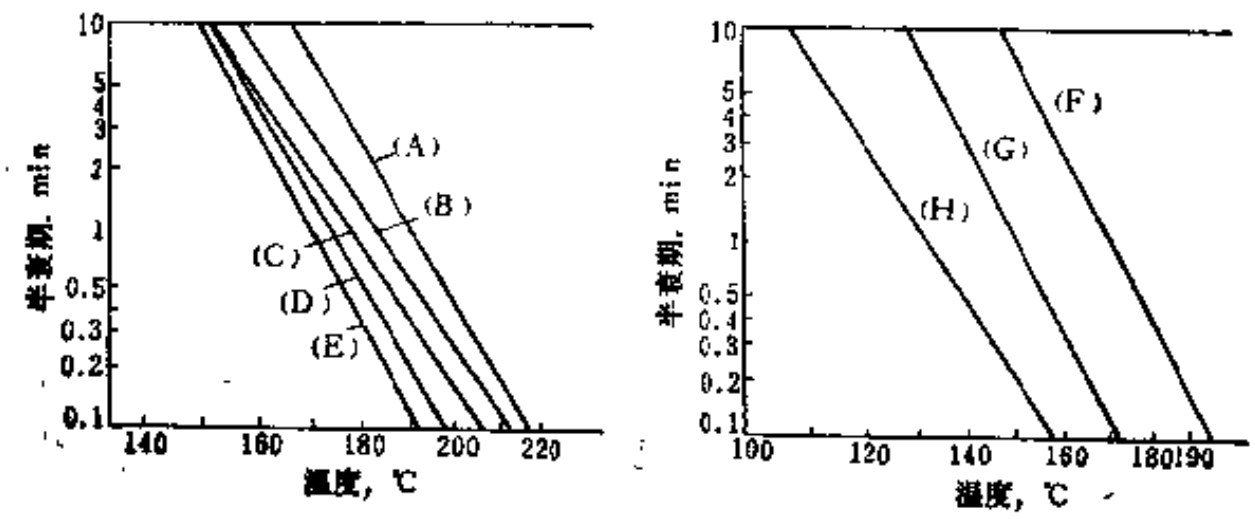


图 1-51　几种有机过氧化物半衰期与温度的关系

（A）2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-已炔；
（B）二叔丁基过氧化物；
（C）2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧）已烷；
（D）二叔丁基过氧化二异丙基苯；
（E）二异丙苯过氧化物；
（F）叔丁基过氧苯甲酸酯；
（G）1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环已烷；
（H）过氧化苯甲酰

一般过氧化物硫化体系胶料，都不能用热空气硫化或在空气介质中用直接蒸汽硫化，因为空气中的氧与橡胶中产生的游离基结合，会使橡胶大分子链断裂。接触空气硫化的制品表面也会出现明显的发粘。

在采用直接蒸汽硫化时，为排除硫化罐中空气的影响，需排气5次以上，然后才能用水

蒸汽硫化，以获得良好的耐候性能。

在含酰基过氧化物胶料中，有安息香酸分解物存在，易导致硫化胶水解。为此，硅橡胶需进行二段硫化，挥发残留酸，防止橡胶解聚。

d．过氧化物体系的工艺特性　过氧化物受热易分解，因此在混炼、压出和压延等加工过程中应予注意。

混炼时，过氧化物应最后加入，并注意混炼温度。如图1-51所示。过氧化物都有10小时半衰期温度，一般比3min半衰期温度约低55℃。它可以以此作为橡胶混炼和其它工艺的临界温度标准。当然，在具体加工中，还应根据橡胶类型、活性剂性质以及其它配合剂特性等因素来确定。一般来说，加工温度低于过氧化物的10小时半衰期温度者，是安全的。

过氧化物常用量和加工条件如表1-99所示。

表 1-99　过氧化物添加量和加工条件

商品名	ナイパーBO	パーヘキサ3M 3M-40	3M-100	パークミルD D-40	D-100	ペロキシモン F-40	F-100	パーヘキサ2.5B 2.5B-40	2.5B-100
过氧化物含量，%	50	40	95	40	95	40	95	40	59
分子量	242	302		270		338		288	
过氧化物添加量 有效官能基数	1	1		1		2		2	
100g、EPR、CPE中加入0.01mol纯过氧化物量	2.42g		3.02g		2.7g		1.7g		1.45g
稀释剂的添加量	4.84g	7.6g		6.5g		4.2g		3.6g	
EPR、CPE之外的聚合物添加量的标准	NBR、NR、EPDM等交联效率为1的聚合物中，加入上述计算量的80% BR、BSR等交联效率为10以上的聚合物中，加入上述计算量的50%以下								
硫化条件 1min半衰期温度	130℃	148℃		171℃		175℃		193℃	
硫化条件	130℃×5～10min	148℃×5～10min		171℃×5～10min		175℃×5～10min		193℃×5～10min	
硫化温度标准	130±15℃	148±15℃		171±15℃		175±15℃		193±15℃	
加工温度 10h半衰期温度	74℃	90℃		117℃		113℃		135℃	
辊温最大限界标准	74℃	90℃		117℃		113℃		135℃	
活性剂 S	EPR、CPE中添加0.32g，为改善其伸长、撕裂、拉伸强度、定伸应力应少量加入，和CZ并用加入亦可								
活性剂 EDMA　TMP	并用1～3份可改善定伸应力和压缩永久变形								
活性剂 TAIC　TAC	同EDMA、TMP，特别适合于EVA、CEP								
活性剂 1,2-聚丁二烯	用1～10份；改善定伸应力、硬度								
活性剂 GM　DGM	0.5～3份提高交联度、耐热性能								
填料 pH值	酸性填料场合，少量添加PbO、ZnO、MgO、JI、TEA，要特别注意陶土的酸性								
填料 吸附	白炭黑、滑石粉等吸附性大的填料的场合，DEG、PEG有效，对喷霜也有效								
防老剂 TDOP (RD)	注意0.5份以上添加								
防老剂 MBI	在1～2份内，可改善耐热老化性能								
防老剂 ZnO硬脂酸	添加0.5份ZnO，可有效提高耐热老化性能，如果添加硬脂酸ZnO的添加量为1/10以下								
防老剂 NBC	最适合作NBR的防老剂								
其　它	焦烧性大，在白炭黑中稳定，炭黑中不稳定，95%浓度的危险性最大	最适合于平板硫化，臭味少		高温平板硫化好，硫黄并用时，臭气是大问题		适合高温平板硫化及注压成型硫化，没有臭味		高温平板硫化，注压成型	

表 1-100 常用橡胶的过氧化物硫化体系配方举例

单位：重量份

组　分	顺丁橡胶	丁苯橡胶	天然橡胶	丁腈橡胶	三元乙丙橡胶	EVA	聚乙烯	乙丙橡胶
橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	—	—	5
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5	0.5
炭黑HAF	50	50	50	—	50	—	—	50
炭黑SAF	—	—	—	40	—	—	—	—
石蜡油	5	5	5	—	—	—	—	5
增塑剂DOP	—	—	—	5	—	—	—	—
活性剂EDMA ①	3	3	3	—	3	—	—	3
活性剂TMPT ①	—	—	—	3	—	—	3	—
活性剂TAIC ①	—	—	—	—	—	3	—	—
1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷	1.5	1.5	1.8	—	2.6	—	—	3
二异丙苯过氧化物	—	—	—	1.8	—	2.2	2.1	—
硫化时间，min								
160℃	5	5	5	45	5	45	45	5
170℃	—	—	—	6	—	5	5	—

① EPMA—亚乙基二甲基丙烯酸酯；
TMPT—三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯；
TAIC —异氰酸三烯丙酯。

e．过氧化物硫化体系配方举例　过氧化物硫化体系主要用于饱和橡胶，也可以用于不饱和橡胶硫化。常用橡胶的过氧化物硫化体系配方举例如表1-100所示。

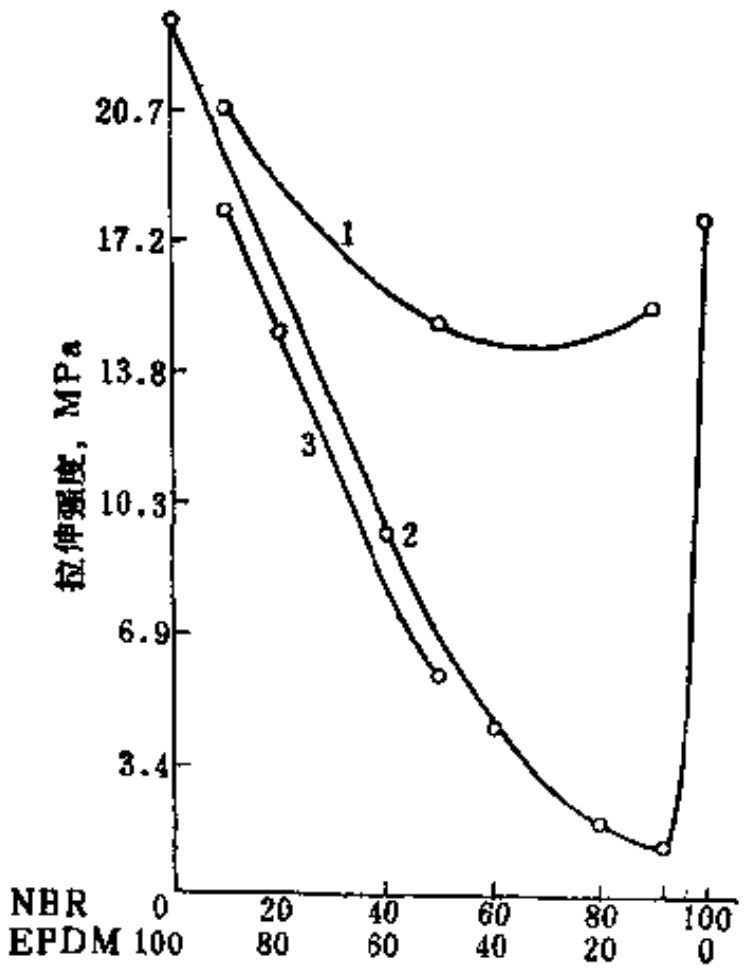


图 1-52　硫化体系对EPDM/NBR并用胶料拉伸强度的影响
1—二异丙苯基过氧化物Dicup 40 5份；2—硫黄1.5份＋促进剂DM1.5份＋MONEX0.5份；3—促进剂TUEX(二硫化四甲基秋兰姆)

f．过氧化物用作并用橡胶的共硫化剂　当两种橡胶或聚合物共混并用时，两相体系的硫黄硫化，采用过氧化物体系比用硫黄-促进剂体系要有效得多，容易得多。该体系不仅能使两相体系各自产生交联，而且能使相邻两界面之间产生共交联，能显著提高共混硫化胶的物理性能，如图1-52所示。

天然橡胶或丁苯橡胶与三元乙丙橡胶并用，可制成无污染、不退色、耐热、耐天候和耐臭氧老化的制品。对于这类不饱和度相差较大的胶料，很难用硫黄硫化，采用过氧化物硫化，可产生均匀交联网络，硫化胶综合性能良好，如表1-101所示。

（3）树脂硫化体系　树脂硫化体系于1940年左右发现，现用于硫化丁基橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶和丁腈橡胶等。其特点是在硫化胶中形成热稳定性较高的碳-碳键和醚键交联，能提高硫化胶耐热和耐屈挠性能，硫化时几乎无返原现象。

表 1-101 过氧化物硫化体系对丁苯橡胶/三元乙丙橡胶并用胶性能的影响①

性能 \ 硫化体系	硫黄硫化	过氧化物硫化	性能 \ 硫化体系	硫黄硫化	过氧化物硫化
硫化时间(160℃), min	6.5	19	硬度（邵尔A）	68（+10）	65（+6）
			100℃下动态滞后生热		
拉伸强度，MPa	13.5（77%）②	15.6（92%）	ΔT，℃	10	12
扯断伸长率，%	210（48%）	240（92%）	压缩永久变形，%	16	12

① 胶料基本配方（重量份）丁苯橡胶70；三元乙丙橡胶30；炭黑HAF50；石蜡油10；防老剂Pennox HR 0.5；硫化体系：硫黄 2；促进剂CZ 1；TMTD0.5；硬脂酸2；或二异丙苯基过氧化物1.4。

② 括号内为100℃×7d老化后性能保持率。

常用树脂硫化剂有烷基酚醛树脂和环氧树脂两大类。

a．烷基酚醛树脂硫化剂　硫化组分由酚醛树脂和活性剂组成。间位和对位取代酚醛树脂可用作硫化剂，常用品种和特性如表1-102所示。

表 1-102 常用烷基酚醛树脂硫化剂品种和特性

树脂品种	适用橡胶类型	硫化温度范围，℃
苯酚甲醛树脂2123号	丁基橡胶	150～180
烷基苯酚甲醛树脂	丁基橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶	150～180
叔丁基苯酚甲醛树脂2402号	丁基橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶	125～300
溴甲基烷基苯酚甲醛树脂	丁基橡胶	166～177

采用烷基酚醛树脂硫化时，树脂上羟基基团在150～180℃下首先生成活性亚甲醌基，在活性剂作用下与橡胶大分子双键或α-碳原子上的氢反应形成交联键，在酸性介质中，树脂中氢键容易破坏，从而提高树脂活性。因此，加入适当活性剂能提高树脂硫化速度。

常用活性剂是含结晶水的金属卤化物，如$SnCl_2 \cdot 2H_2O$、$FeCl_2 \cdot 6H_2O$和$ZnCl_2 \cdot 1.5H_2O$等，用量一般为 2 份左右，对硫化作用的影响如图1-53所示。

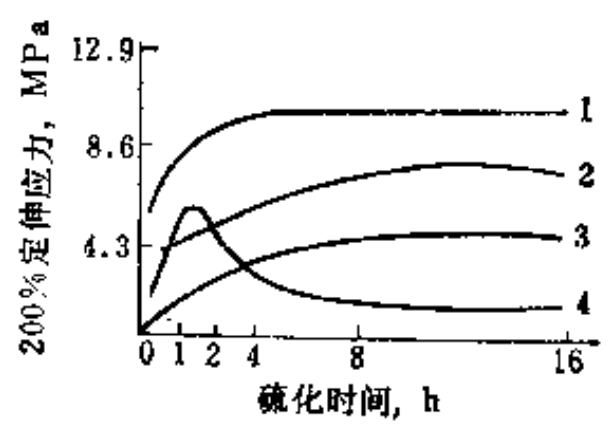


图 1-53 氯化亚锡对丁基橡胶树脂硫化的影响
1—树脂＋2 份$SnCl_2 \cdot 2H_2O$；2—树脂＋1 份$SnCl_2 \cdot 2H_2O$；3—树脂硫化；4—硫黄硫化

硫黄体系所用的许多配合剂会影响树脂硫化。例如硫黄、促进剂D、促进剂 DM、促进剂TMTD、促进剂 CZ 及胺类防老剂，都会降低树脂硫化效率，其中以胺类防老剂和促进剂D的影响最为严重。在该体系中，以酚类防老剂为佳。

树脂硫化剂用量不宜过多，否则会影响硫化胶性能，如表1-103所示。

b．环氧树脂硫化剂　硫化组分由环氧树脂和活性剂组成。对含羧基的橡胶和氯丁橡胶等有较好硫化效果，硫化胶具有良好耐屈挠性，生热小，与黄铜粘接性能好，但耐热老化性能较差。

表 1-103 树脂用量对丁基橡胶性能的影响②（硫化条件166℃×40min）

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5
酚醛树脂SP-1045	4	8	12	12	40
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$膏剂①	6	6	6	2.67	2.67
焦烧时间（125℃），min	5	6	7	11	12
拉伸强度，MPa	14.5	12.7	11.5	12.1	11.0
扯断伸长率，%	350	410	560	520	380
硬度（邵尔A）	65	63	61	61	61
压缩永久变形(100℃×72 h)，%	17	25	39	26	10

① $SnCl_2 \cdot 2H_2O$膏剂为$SnCl_2 \cdot 2H_2O$与油（75:25)的混合物。

② 配方（重量份）丁基橡胶100；硬脂酸1.0；易混槽黑30；快压出炉黑30。

硫化氯丁橡胶时，环氧树脂最宜用量为8～9份；并采用金属氧化物，如氧化锌作活性剂，以提高硫化速度（见图1-54所示）。

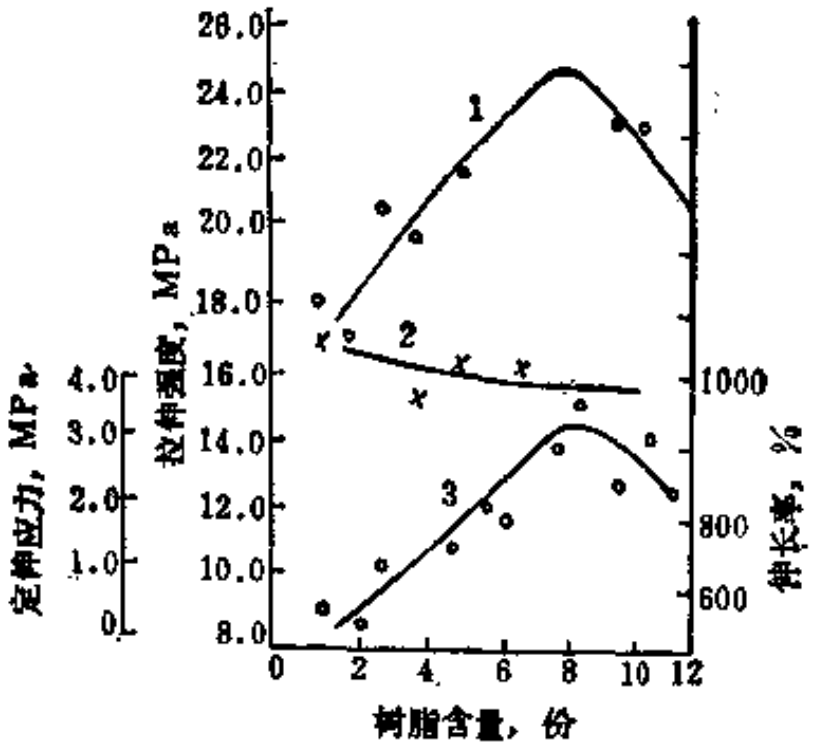


图 1-54 环氧树脂用量对氯丁橡胶性能的影响

1—拉伸强度；2—扯断伸长率；3—300%定伸应力

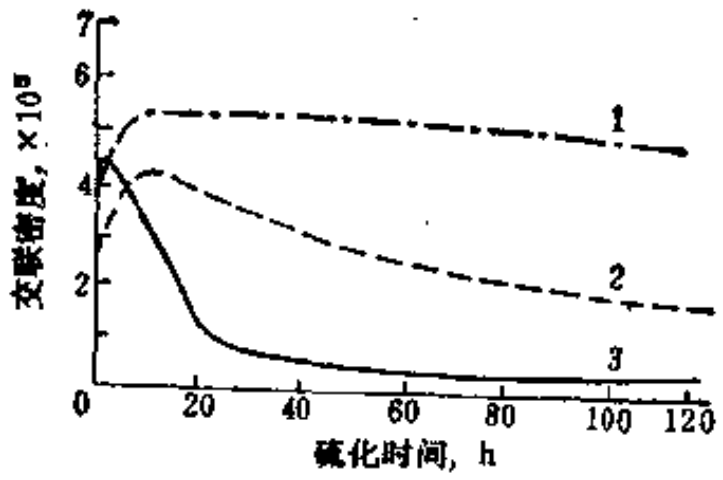


图 1-55 醌肟硫化丁基橡胶的曲线

1—树脂硫化；2—醌肟硫化；3—硫黄硫化

硫化羧基橡胶时，环氧树脂可与羧基反应形成交联，并需加入环氧树脂常用固化剂胺类物质作活性剂，以提高交联效果，改善硫化胶的耐溶剂性能。

（4）醌肟硫化体系 醌肟类硫化剂能交联链烯烃橡胶，生成碳-氮键交联结构，具有较高的热稳定性，硫化胶耐热性能较好。但是，该体系易使橡胶大分子老化降解，且价格较贵，目前主要用于丁基橡胶的硫化。

醌肟体系硫化的丁基橡胶性能如图1-55所示。

醌肟硫化体系由醌肟类化合物和活性剂组成。常用硫化剂有对苯醌二肟(GMF)和对二苯甲酰苯醌二肟(DBGMF）等。前者硫化速度快，焦烧时间短，用量一般为2～3份；后者用量范围为6～9份。

常用活性剂有四氧化三铅、一氧化铅等金属氧化物和促进剂 DM。氧化铅用量为 6～10份，促进剂DM用量为 4 份。

硫黄对醌肟交联无直接影响，但加入1～2份，可改善硫化胶性能。氧化锌也有益于醌肟硫化，用量为3～5份。

硬脂酸和槽法炭黑等酸性物质，会显著缩短焦烧时间。为此，在配有该类组分的胶料中应配用防焦剂，例如*p*,*p*′-二胺二苯甲烷和邻苯二甲酸酐等。

醌肟硫化丁基橡胶配方举例如表1-104所示。

表 1-104　醌肟硫化丁基橡胶配方举例

单位：重量份

组分与性能 \ 配方编号	1	2
丁基橡胶	100	100
氧化锌	5	5
煅烧陶土	90	90
硬脂酸	0.5～1.5	0.5～1.5
GMF	1.5	—
DBGMF	—	6
四氧化三铅	5	9
促进剂DM	4	—
硫黄	—	1.5
硫化时间(165℃), min	45	45

组分与性能 \ 配方编号	1	2
拉伸强度, MPa	6.5	5.9
200%定伸应力, MPa	2.0	2.3
扯断伸长率, %	700	610
老化后(149℃×d)		
拉伸强度, MPa	3.5	2.4
扯断伸长率, %	330	380
耐臭氧性(臭氧浓度0.2%, 100%伸长至破坏时间), min	127	103
吸水性(85℃×7 d), mg/cm²	1.69	1.72
耐电压, kV/m	695	550

（5）多元胺硫化体系　即二胺及其衍生物体系，为氟橡胶专用硫化体系，也用于丙烯酸脂橡胶和聚氨酯橡胶。采用该体系硫化氟橡胶时主要生成C—N键或C═N交联键，硫化胶耐热性较好，压缩永久变形中等，但耐酸性较差。应用比较普遍。

胺类硫化体系由胺类硫化剂和酸吸收剂组成。常用胺类硫化剂如表1-105所示。

表 1-105　氟橡胶常用胺类硫化剂

品　　种	特　　性	品　　种	特　　性
己二胺	易焦烧，宜最后加入	乙二胺氨基甲酸盐 (Diak No.2)	安全，易分散，压缩永久变形较大
六亚甲基二胺氨基甲酸盐 (Diak No.1)	易焦烧，难分散，胶料流动性差，硫化胶压缩永久变形大	*N*,*N*′-二亚肉桂基-1,6-己二胺(Diak No.3)	安全，易分散，压缩永久变形中等

表 1-106　氟橡胶用酸吸收剂

品　　种	特　　性
氧化镁	硫化胶耐热好，压缩永久变形中等，应用广，但耐酸胶料不用
氧化钙	硫化胶不易起泡，压缩永久变形好，电性能好，耐酸性好，但分散差，易焦烧，耐热差
氧化铅	适用于耐强酸或强氧化剂胶料，但耐热、撕裂性能差
氧化锌/二碱式亚磷酸铅	主用于浸水胶料，也耐酸，但耐热及压缩永久变形差

酸吸收剂的作用是吸收橡胶硫化中产生的氯化氢类物质，并能促进交联过程和加深交联程度，提高硫化胶热稳定性，所以又称活性剂或稳定剂，常用酸吸收剂主要是金属氧化物及其盐类，如表1-106所示。

几种氟橡胶用胺类硫化体系配方举例如表1-107所示。

表 1-107 几种氟橡胶胺类硫化体系配方举例和性能 单位，重量份

组分与性能 \ 氟橡胶品种	FKM(B)	FKM(B-50)	FKM(A)	FKM(A-35)	FKM(C-10)
氟橡胶	100	100	100	100	100
氧化镁	15	15	15	15	15
炭黑MT	20	20	20	20	20
N,N'-二亚肉桂基-1,6己二胺(Diak No.3)	3	3	3	3	3
焦烧时间(120℃), min	19	26	26	38	39
硫化条件	163℃×30min（平板硫化）+204℃×24 h（烘箱硫化）				
拉伸强度, MPa	18.1	18.1	14.1	13.4	13.9
扯断伸长率, %	310	280	190	180	220
硬度（邵尔A）	72	69	78	77	76
压缩永久变形(204℃×70 h), %	62	56	81	78	80

（三）各种橡胶用硫化体系

1．天然橡胶硫化体系

天然橡胶为典型不饱和烯烃类橡胶，可用硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系硫化。但一般以硫黄硫化体系为主。

硫黄用量对橡胶性能影响很大，一般为1～3份；超过6～8份时，橡胶就会失去高弹性。硬质胶硫黄用量可达30～50份或更高。

在天然橡胶中，常规硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系的硫黄用量范围分别为2～3.5、1.0～1.7和0.3～0.5份。常用硫黄给予体有*N,N'*-二硫化二吗啡啉和促进剂 TMTD

表 1-108 天然橡胶常用硫化促进剂用量

硫化促进剂	用量范围，份	用途及特点	硫化促进剂	用量范围，份	用途及特点
D	（单用）0.5～1.5（硬质胶用2） （并用）0.1～1.0	加氧化锌加速硫化	AZ	0.5～1.5	
DOTG	（单用）0.5～1.5（硬质胶用2） （并用）0.5～1.0	加氧化锌加速硫化	CZ	0.5～1.5	
H	（单用）0.5～1.5 （并用）0.1～0.5	大多并用，不单独使用	丁基黄原酸锌	0.5～1.0	
808	0.5～1.5	与D或TMTD并用	PZ	0.5～1.0	
M	0.5～1.0		P（即PPD）	0.3～1.5	
DM	0.5～1.5		TMTD	（并用）0.2～0.5 （单用）1.5～3.0	与M、DM并用

等。氧化锌用量为3～5份，硬脂酸用量为1～2份。

促进剂类型和用量对天然橡胶的物理机械性和工艺性能都有很大影响。常用促进剂的品种、用量及特性分别如表1-108和表1-109所示。

表 1-109　天然橡胶常用硫化促进剂并用体系及特点

硫化促进剂	最佳并用比	效果及特点	硫化促进剂	最佳并用比	效果及特点
D:M	44.2:55.8	效力最高，等于超速促进剂，物性好，但易焦烧		75:25	
D:TMTM	70～60:30～40	强力高，含炭黑也不减效	TMTM:808		活性温度低，平坦
D:DM	56:44	强力高，不易焦烧	TMTM:DOTG	1:3	
M:H	1:1	硫化速度等于超促进剂，不易焦烧	TMTD:808	0.2:1	适于模型制品
M:甲醛苯胺	6:1				
M:TMTM		效力高，强力高，不易焦烧	D:H		韧性高，适用于实心胎
M:TMTD		最常用，活性温度低，强力高，硫化平坦性好，耐老化	DM:D:H	64:9:24	强力高，耐热、耐老化
M:PZ		M少时，等于后效性促进剂；M多时，可加速促进效力	M:DM:TMTD		
CZ:TMTD	0.5:0.1	强力高，平坦性好，不易焦烧	DM:TMTD		
MZ:TMTM	97:3	等于碱促进剂，耐老化	CZ:DM		
			NOBS:DM		

天然橡胶用有效硫化体系举例如表1-110所示。

表 1-110　天然橡胶用有效硫化体系举例

硫黄用量	促　进　剂①		硫黄用量	促　进　剂①	
重量份	第一促进剂	第二促进剂	重量份	第一促进剂	第二促进剂
0.5	MBS(3)	TMTM(0.5)	—	DTDM (1.5)	DM(2)
0.35	CZ(5)		—	DTDM (0.75)	DM(1.1)+TMTD(1.2)
0.35	TMTD(0.7)	MBS(1.4)	—	MBS(1.5)	DTDM(1.1)+TMTD(1.1)
0.35	DM(0.7)	TMTD(0.8)	—	TMTD (2.5)	M (0.5)
0.25	DM(1.1)	TMTD(1.2)	—	TMTD (1.2)	DTDM(0.5)+DM(1.1)
—	TMTD(3)	BTMD(3.6)			

① 括号内为促进剂用量（重量份）。

有槽法炭黑存在时，硫黄和促进剂的用量应比采用炉黑时少些。

2．异戊橡胶硫化体系

异戊橡胶与天然橡胶的结构特性相似，但硫化速度较慢，焦烧时间较长，所以促进剂用量较多，并易出现硫化返原现象。硫黄用量与天然橡胶大体相同。异戊橡胶粘度比天然橡胶低，促进剂不易分散，宜用低熔点或液态促进剂，如促进剂CZ(95～100℃)、TMTS(104～107℃)等。促进剂TMTD、ZDC等虽然熔点较高，但分散性能较好。促进剂M、DM和D等不易分散均匀。并用促进剂多以次磺酰胺类或秋兰姆类为主促进剂，以噻唑类为副促进剂。典型硫化体系配方举例如表1-111所示。

表 1-111 异戊橡胶典型硫化体系配方举例

硫黄用量，重量份	促进剂①	
	第一促进剂	第二促进剂
0～0.3	M或DM (1～2)	TMTD (2.5～3.5)
0～0.5	TMTD或TETD (2～4)	M,DM,CZ (0～1.5)
0.5～0.8	M_{Zn} ①或MBS (1.5～2)	TMTD或TMTM (0.5～0.7)
0.5～1.0	CZ或NOBS (1.0～2.5)	TMTD或TMTM (0.1～0.3)
1.0～3.0	TMTD、TETD、TMTM (0.1～1)	M或DM (0～1.0)
1.0～3.0	ZDC (0.2～0.8)	M、DM、CZ、MBS (0～2.0)
1.5～3.0	CZ或MBS (0.4～2.0)	ZDC (0～0.2)
1.5～3.0	DPG (0.05～0.5)	M、DM、CZ、ZDC③ (0.5～1.2)
1.5～3.5	M或DM (1～2)	ZDC ③ (0～1.5)
1.8～3.0	CZ或MBS (0.5～1.2)	DPG (0～0.4) 或TMTM (0～0.2)
2.0～3.0	M或DM (0.7～1.5)	TMTD或TMTM (0.05～0.3)
2.0～3.0	M，M_{Zn}②，DM (0.8～1.2)	DPG (0.2～0.4)
2.0～3.0	M，M_{Zn}② (1.0～2.0)	—
2.0～3.0	CZ或MBS (0.4～0.9)	M或DM (0～0.3)
2.0～3.5	ZDC (0.1～0.3)	M或DM (0.3～0.8)

① 括号内为促进剂用量范围（重量份）。
② M_{Zn}为苯并噻唑硫醇锌盐。
③ ZDC代表二硫化氨基甲酸盐类促进剂。

异戊橡胶用有效和半有效硫化体系中促进剂的用量比天然橡胶多10%左右。

此外，异戊橡胶也可采用有机过氧化物或二氨酯进行硫化。

3．丁苯橡胶硫化体系

丁苯橡胶可以采用硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系硫化，但以前者为主。

表 1-112 硫黄用量与物理机械性能（充油丁苯橡胶）①

性能 \ 硫黄用量，重量份	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50
SBR1703（油25份/100份橡胶）							
300%定伸应力，MPa	9.6	11.9	13.4	15.5	17.1	—	—
拉伸强度，MPa	22.6	23.4	22.6	21.7	20.7	—	—
扯断伸长率，%	575	465	425	370	340	—	—
SBR1778（油25份/100份橡胶）							
300%定伸应力，MPa	8.1	11.4	11.9	14.1	16.1	17.3	—
拉伸强度，MPa	21.6	20.7	18.6	17.4	18.6	17.9	—
扯断伸长率，%	535	440	400	345	330	300	—
SBR1713（油50份/100份橡胶）							
300%定伸应力，MPa	8.1	9.81	11.9	13.9	14.3	16.2	17.3
拉伸强度，MPa	19.8	20.3	20.0	19.3	17.4	17.1	17.2
扯断伸长率，%	540	480	435	380	345	315	300

① 配方（重量份）：SBR＋油 100；高耐磨炉黑 50；氧化锌 3；硬脂酸 1；促进剂NOBS 1.3。
硫化条件：152℃×50min。

（1）硫黄硫化体系　丁苯橡胶的硫化特性与天然橡胶基本相似。丁苯橡胶不饱和度低于天然橡胶，硫黄用量应适当减少。丁苯橡胶中残存有多量脂肪酸等物质，会显著降低硫化速度。为此，促进剂用量应适当增加，并应适当提高硫化温度。丁苯橡胶热传导系数比天然橡胶大，厚壁制品的硫化时间可稍缩短。硫化时，不易发生返原现象。

a．硫黄　硫黄在丁苯橡胶中溶解度稍低于天然橡胶，但在高温下又高于天然橡胶，分散较为困难。

硫黄用量对丁苯橡胶物理机械性能的影响如表1-112所示。

增加硫黄用量，会提高交联密度，增加硫化胶硬度，降低屈挠性能，且会促进老化。因此，硫黄用量一般为2～2.5份或更低。

因此，丁苯橡胶常规硫化、半有效硫化和有效硫化体系中，硫黄用量一般分别为1.5～2.0、1.0～1.2和0.8份以下。

硫黄用量根据橡胶含量而定；在充油丁苯橡胶中，硫黄用量应按比例减少。

b．促进剂　丁苯橡胶中促进剂用量一般比天然橡胶中多些。

丁苯橡胶最宜采用次磺酰胺类促进剂，如促进剂CZ和AZ等。胶料硫化速度和硫化胶的拉伸强度与耐磨性能均随促进剂用量增加而提高。促进剂CZ和DM对硫化胶性能影响对比如表1-113所示。

表 1-113　促进剂CZ和DM对丁苯橡胶性能的影响①

性　　能	硫化时间(143℃), min	促 进 剂 CZ	促 进 剂 DM
拉伸强度, MPa	30	14.5	7.6
	45	25.3	12.8
	60	25.4	17.6
扯断伸长率, %	30	745	915
	45	590	815
	60	525	780
硬度（邵尔A）	30	53	47
	45	57	51
	60	59	52

① 胶料中硫黄 1.75份；促进剂 1.2份。

其它常用促进剂对丁苯橡胶性能的影响如表1-114所示。

表 1-114　几种促进剂对丁苯橡胶性能的影响

性能 \ 促进剂	M	DM	TMTD	D	H
硫化时间（141℃），min	20	20	10	30	30
拉伸强度, MPa	17.2	24.8	15.9	23.3	15.0
扯断伸长率, %	763	642	221	608	664
硬度（邵尔A）	64	64	70	65	69
压缩永久变形, %	35.5	21	6.3	38	32.8
回弹性, %	79	82	75	76	77

促进剂并用体系中，以促进剂DM与TMTD、DM与CZ或M与CZ等并用的效果较好；其

次是促进剂CZ与TMTD并用；促进剂M与D并用效果较差。

c。常用硫化体系举例　丁苯橡胶常用硫黄硫化体系举例如表1-115所示。

表 1-115　丁苯橡胶用硫化体系举例

硫黄用量，重量份	促进剂①	
	第一促进剂	第二促进剂
0～0.5	TMTD、TETD、TMTM (2.0～5.0)	M或DM (0～1.0)
0.5～1.0	CZ (1.0～3.0)	TMTD (0.2～0.7)
1.0～2.5	TMTD、TETD、TMTM (0.3～1.0)	M或DM (0～1.5)
1.0～2.5	CZ或MBS (1.0～1.7)	TMTM或DPG (0～0.8)
1.0～2.5	ZDC (0.3～0.7)	M,DM,CZ,MBS (0～1.0)
1.0～3.0	CZ (0.3～0.6)	DM (0.2～0.8)
1.5～2.2	MBS或CZ (0.5～1.5)	DM (0～0.2)
1.5～2.5	M、MZ、DM (1.0～2.0)	TMTD或TMTM (0.1～0.3)或DPG(0.2～0.6)或CZ(0.2～1.0)
2.0～3.0	M或DM (1.0～2.5)	ZDC(0～0.4)

① 括号内为促进剂用量范围（重量份）。

丁苯橡胶用有效和半有效硫化体系举例如表1-116所示。

表 1-116　丁苯橡胶用有效和半有效硫化体系举例

硫黄用量 重量份	促进剂①	硫黄用量 重量份	促进剂①
0.75	CZ (7.0)或TMTM (1.0)+CZ (4.0)	1.2	CZ (2.5)
0.75	TMTM (1.0)+CZ (4.0)	1.2	TMTD (1.0)+CZ(1.0)
0.75	DTDM (1.2)+TMTD (1.2)+CZ (1.2)		

① 括号内为促进剂用量（重量份）。

采用常规硫化体系和有效硫化体系硫化的丁苯橡胶的性能对比如表1-117所示。

表 1-117　采用硫黄和秋兰姆硫化的丁苯橡胶的性能比较①

硫化体系 （重量份）	硬度（邵尔A）			拉伸强度，MPa			伸长率，%			含氧量增加率 (100℃×4 d) %
	老化前	室温×8 d	100℃×4 d	老化前	室温×8 d	100℃×4 d	老化前	室温×8 d	100℃×4 d	
硫黄(2.0)+NOBS (1)	65	70	72	260	222	211	540	270	270	1.25
TMTD (3.5)	62	62	62	267	283	249	480	445	396	0.10

① 配方（重量份）丁苯橡胶1500 100；炭黑N330 40；氧化锌 5；硬脂酸 1。

由表1-117可见，丁苯橡胶采用有效硫化体系时，耐老化性能显著提高。

胶料中使用陶土或白炭黑时，需加入活性剂二甘醇等，以提高硫化效率。

（2）过氧化物体系　丁苯橡胶用有机过氧化物（如二异丙苯基过氧化物）硫化时，用量一般为1.5～2份。但是，随着炭黑用量和活性增大，过氧化物用量应适当增加。

丁苯橡胶采用过氧化物硫化时，性能不如硫黄硫化体系，拉伸强度、伸长率和撕裂强度

等都较低。但是，如果采用过氧化物-活性剂体系硫化，则能获得良好的综合性能和耐热性能，并改善疲劳性能，如表1-118所示。

表 1-118 硫化体系对炭黑填充丁苯橡胶1500性能的影响

性能 \ 硫化体系	二异丙苯过氧化物(1.3份)	硫黄（2份）+促进剂CZ（1.3份）	二异丙苯过氧化物(0.8份)+乙二醇二甲基丙烯酸酯(5份)
拉伸强度，MPa	18.9	27.8	21.4
100%定伸应力，MPa	2.4	2.4	2.38
扯断伸长率，%	270	425	400
压缩永久变形，%	3.5	8.0	9.2
撕裂强度，kN/m	28.5	54.5	47.5
老化系数（100℃×72 h）			
按拉伸强度	0.99	0.78	1.03
按扯断伸长率	1.04	0.52	0.98
（130℃×72 h）			
按拉伸强度	0.67	0.47	0.57
按扯断伸长率	0.76	0.66	0.71
反复拉伸疲劳寿命(70℃×伸长100%)，千次			
老化前	3.75	45.00	52.50
老化后（100℃×72 h）	77.5	1.25	360.00

4. 丁二烯橡胶硫化体系

丁二烯橡胶的硫化体系与天然橡胶和丁苯橡胶相似，可用硫黄体系和过氧化物体系硫化，以硫黄体系为主。

（1）硫黄硫化体系　丁二烯橡胶中含有残余物质，影响硫化反应，硫化速度较缓慢。加入填料后，胶料硫化速度介于天然橡胶和丁苯橡胶之间。

a．硫黄　硫黄在丁二烯橡胶中的溶解度稍高于天然橡胶和丁苯橡胶，如表1-119所示。

硫黄在丁二烯橡胶中的溶解速度较快，且容易迁移和结晶，引起分布不均，所以经停放的胶料应在热炼后使用。

硫黄用量对丁二烯橡胶拉伸强度的影响较大，宜取低用量，一般为1.25～2份。

表 1-119 硫黄在几种橡胶中的溶解度

橡胶类型	溶解度，%	
	20℃	50℃
BR	0.8	1.8
NR	0.6	1.6
SBR	0.6	1.6

b．促进剂　大体与天然橡胶相似，最宜用次磺酰胺类促进剂，如促进剂CZ、NS、NOBS、DIBS等。其中，促进剂CZ和NS硫化速度较快，促进剂NOBS、DIBS较慢。噻唑类促进剂M、DM在丁二烯橡胶中单用的效果次于天然橡胶，因此，多与碱性促进剂（如促进剂D）并用。

在轮胎胶料配方中，炭黑用量较大，会影响胶料的焦烧性能，宜用促进剂NOBS、DIBS等，并可并用促进剂D、DOTG或TMTD，以提高硫化速度。

硫化体系对丁二烯橡胶性能的影响如表1-120所示。

在白炭黑填充胶料中，须加活性剂二甘醇等，以提高硫化效率。

（2）过氧化物体系　有机过氧化物体系硫化丁二烯橡胶不如硫黄体系普遍。但是，为获得透明耐热或低压缩硫化胶，可选用有机过氧化物硫化体系，其配方举例如表1-121和表

1-122所示。

表 1-120 硫化体系对丁二烯橡胶性能的影响①

性能 \ 硫化体系(重量份)	DM (1.66)	CZ (1.32)	TMTD (0.6)	DM(0.83) D (0.50)	CZ (0.66) D (0.5)	CZ (0.66) TMTD(0.30)
拉伸强度，MPa						
140℃×20min	11.3	17.0	10.9	15.2	18.8	11.7
150℃×20min	15.1	18.5	11.9	17.1	18.1	15.6
扯断伸长率，%						
140℃×20min	580	410	320	420	540	270
150℃×20min	520	430	370	480	500	360
300%定伸应力，MPa						
140℃×20min	3.5	10.8	10.0	8.8	7.0	—
150℃×20min	6.1	10.0	8.1	7.6	7.3	11.3
硬度（邵尔A）						
140℃×20min	48～44	61～60	62～60	60～59	57～55	65～64
150℃×20min	53～51	60～59	59～57	60～59	58～56	62～61

① 基本配方（重量份） BR 100；氧化锌 5；硫黄 1.5；硬脂酸 1.0；炭黑ISAF 40。

表 1-121 丁二烯橡胶耐高、低温压缩变形配方举例

组分	用量，重量份	性能	指标
丁二烯橡胶BR (35-NF)	100	硬度（邵尔A）	61
活性氧化锌	5	压缩永久变形，%	
硬脂酸	0.5	125℃×22 h	3
1,1-双(过氧化叔丁基),3,7,5-三甲基环己烷	5	−40℃×22 h	6
防老剂4010A	0.5		
炭黑SRF-L	35		
硅油	10		

表 1-122 透明丁二烯橡胶海绵配方举例

单位，重量份

组分与性能 \ 配方编号	1	2	组分与性能 \ 配方编号	1	2
顺丁橡胶	70	60	硬度（邵尔A）	69	48
异戊橡胶	30	40	(JISC)	78	69
硬脂酸	2	2	拉伸强度，MPa	5.3	3.6
润滑剂亚甲基双（硬脂酰胺）	1	1	扯断伸长率，%	600	690
白炭黑VN3	5	5	100%定伸应力，MPa	1.9	1.3
二甘醇	0.5	0.5	撕裂强度(B型)，kN/m	26	21
过氧化二异丙苯(40%)	0.25	0.25	德墨西亚裂口增长(2～15mm)干次	109	120以上
发泡剂Cellmic CAP	0.5	0.5	压缩永久变形(70℃×6 h)，%	1.8	1.8
硫化条件	160℃×15min		密度，g/cm³	0.788	0.730

5. 丁腈橡胶硫化体系

丁腈橡胶硫化体系与天然橡胶基本相同。所用硫化体系如图1-56所示。

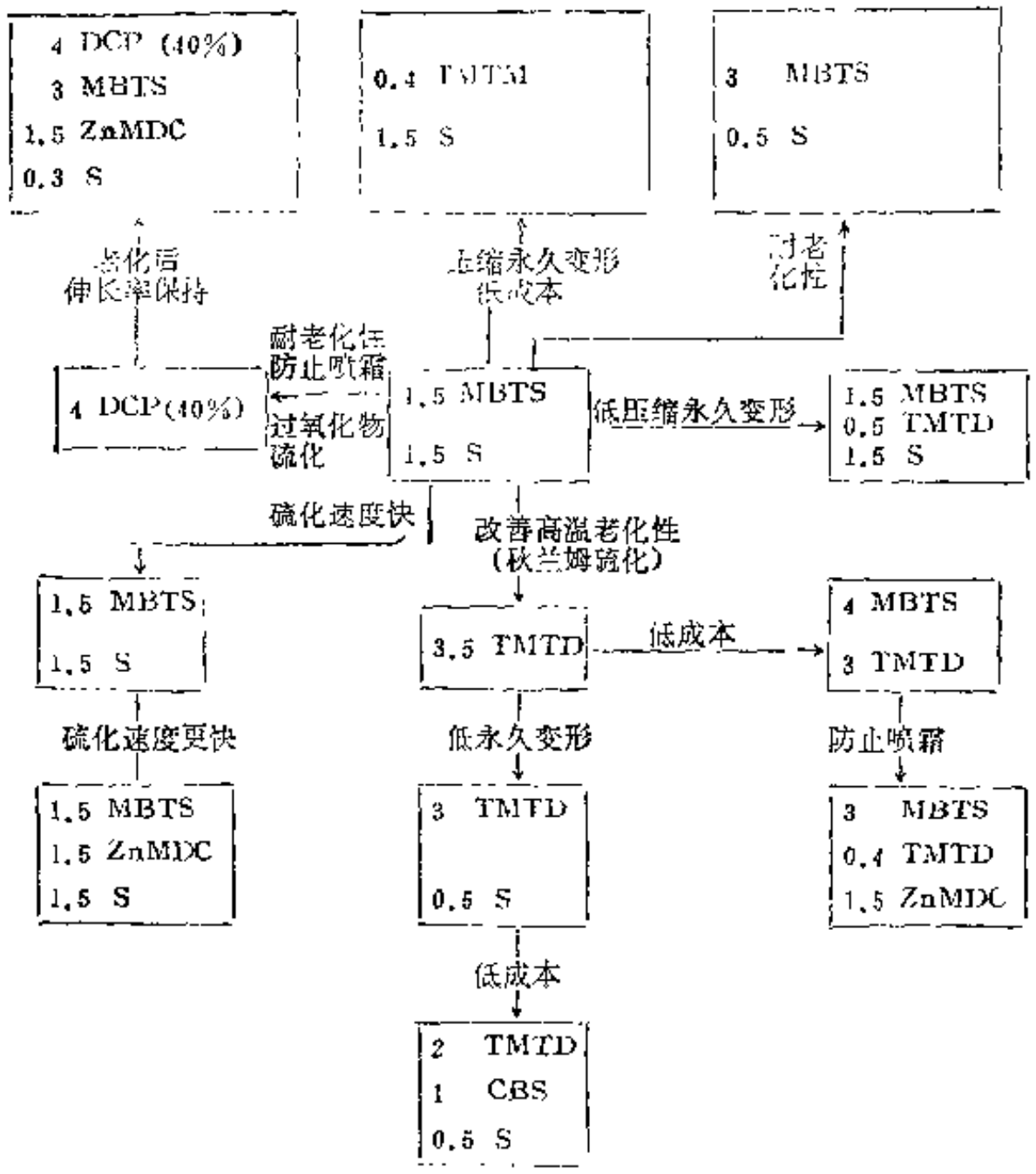


图 1-56 丁腈橡胶各种硫化体系的关系

（1）硫黄硫化体系

a．硫黄 丁腈橡胶不饱和度低于天然橡胶，硫黄用量应适当减少。并随丙烯腈量增加而减少，其用量对丁腈橡胶性能影响如表1-123所示。

表 1-123 硫黄用量对丁腈橡胶性能的影响①

性能 \ 硫黄用量，质量份	0.5	1.0	1.5	3.0	5.0
门尼焦烧时间（121℃），min	78	48	44	35	38
硫化条件	155℃×30min				
300%定伸应力，MPa	3.5	7.1	12.6	—	—
拉伸强度，MPa	10.8	16.2	17.3	17.2	17.2
扯断伸长率，%	810	680	440	280	170
硬度（邵尔A）	50	54	59	67	73
热老化（100℃×70h）后					
拉伸强度变化率，%	+40	+9	+2	+3	−5
扯断伸长率变化率，%	−17	−30	−25	−28	−29
硬度变化	+6	+6	+6	+5	+5
压缩永久变形（硫化45min），%	59	37	29	24	25
回弹性，%	50	48	50	52	45

① 基本配方（质量份）NBR 100；氧化锌 5；硬脂酸 1；炭黑SRF 65；增塑剂DOP 15；促进剂 TMTM0.4；硫黄变量。

一般来说，硫黄用量为1.5份左右时，丁腈橡胶综合性能最佳。丙烯腈含量较低者，硫黄用量可为1.75～2.0份。随着硫黄用量增加，硫化胶硬度和定伸应力也增大，为提高硬度和定伸应力也可配入3份以上硫黄。采用有效硫化体系（硫黄用量0.1～0.5份）时，可提高丁腈橡胶的耐热和耐压缩性能。

丁腈橡胶硬质胶中硫黄用量一般为10～25份。

b．促进剂　天然橡胶用促进剂都适用于丁腈橡胶。常用品种有噻唑类、次磺酰胺类和秋兰姆类等。醛胺类、胍类单用时，易焦烧，压缩变形大，不宜使用。丁腈橡胶常用促进剂的配合特性如表1-124所示。

表 1-124　促进剂对丁腈橡胶性能的影响①

促进剂（重量份） 性　能	DM (1.5)	DM(1.5) D(0.25)	DM(1.5) PZ(0.15)	CZ (1.0)	TMTM (0.4)
焦烧时间 (125℃), min	40.67	19.92	29.38	31.52	35.25
硫化时间, min	46.37	23.22	31.95	33.42	38.33
硫化条件	155℃×45min				
300%定伸应力, MPa	9.4	10.9	11.2	10.3	11.0
拉伸强度, MPa	18.0	18.5	16.9	18.2	18.0
扯断伸长率, %	650	570	480	560	550
硬度(邵尔A)	58	58	61	57	60
撕裂强度（硫化30min), kN/m	56	56	51	56	50
热老化（120℃×70 h)后					
拉伸强度变化率，%	−1	+2	+2	−13	−11
扯断伸长率变化率，%	−58	−56	−49	−66	−63
硬度变化	+8	+8	+6	+9	+8
压缩永久变形（100℃×70 h), %	56	60	40	61	35

① 配方（重量份）　NBR-26 100；氧化锌 5；硬脂酸 1.5；炭黑SRF 65；增塑剂DOP15；促进剂变量。

由表1-124可见，噻唑类用量一般为1.5份，秋兰姆类用量为0.25～0.5份。

二硫代氨基甲酸盐对丁腈橡胶性能的影响如表1-125所示。

表 1-125　二硫代氨基甲酸镉对丁腈橡胶性能的影响

配方编号 组分与性能	1	2
丁腈橡胶	100	100
炭黑SRF	6.5	6.5
聚酯增塑剂	15	15
硬脂酸	1	1
氧化锌	—	5
氧化镉	5	—
氧化镁	20	—
硫　黄	—	0.5
二乙基二硫代氨基甲酸镉	3.5	—
促进剂DM	0.5	—
促进剂TMTD	—	3.0
焦烧时间, min	4.1	13
硫化条件, 170℃×min	170×10min	

配方编号 组分与性能	1	2
100%定伸应力, MPa	5.0	2.9
拉伸强度, MPa	15.5	18.1
扯断伸长率, %	24.0	45.0
硬度（邵尔A）	71	62
热老化（135℃×168 h）后		
拉伸强度变化率，%	+3	+11
扯断伸长率变化率，%	+4	−33
硬度变化	+6	+9
压缩永久变形(150℃×70 h), %	57	—

表 1-126 丁腈橡胶常用硫化体系的优缺点

硫化体系(重量份)	优　点	缺　点
S (1.5) DM(1.5)	常用体系	耐热及抗压缩变形性较差
S (1～1.5) TMTM(0.5～0.4)	不喷霜	压缩变形大
S (0.5) TMTD (1.0) CZ (1.0)	焦烧一般 耐热性优良 耐油性好	
S (0.5) DM (1.5) TMTD (0.75)	不喷霜 硫化程度高	耐老化性能和压缩永久变形较差
S (0.4) DM (3.0) ZDC (1.5)	不喷霜 耐老化性能好	永久变形大
S (0.5) TMTM (1.5)	焦烧性能好 耐热性良好	硫化速度慢

表 1-127 硫化体系对丁腈橡胶性能的影响

硫　化　体　系	拉伸强度	伸长率	定伸应力	硬　度	压缩变形	焦　烧	硫化速度
TMTD (无硫配合)	—	高	低	低	—	机	慢
S+TMTD	—	低	高	—	小	—	—
D+TMTD+CZ	—	—	高	—	小	—	快
TMTD+DM	—	高	低	低	—	难	慢
Tetrone A	—	低	—	低	小	易	快
TETD+CZ	—	高	低	低	—	难	慢
S+DM	高	—	—	—	大	—	慢
S+TMTM	高	—	—	—	—	难	慢
S+CZ	高	—	—	—	大	难	慢
S+DM+TMTM	高	—	高	—	—	—	快
S+PZ+DM	—	—	高	—	—	—	快
S+M+D	高	—	—	—	大	—	慢

表 1-128 丁腈橡胶常用硫黄硫化体系

硫黄用量，重量份	促进剂用量(重量份)	
	第一促进剂	第二促进剂
0～0.5	TMTD或TETD (2.5～5.0)	M (0～1.0) 或CZ (1～2)
0.5～1.0	MBS (1.0～3.0)	TMTD (0.2～0.8)
0.5～1.0	CZ (0.3～0.8)	DM (0.5～1.0)
0.5～1.0	TMTM (0.2～3.0)	DM (1.0～2.0)
1.0～2.0	M (1.0～1.5)	ZDC (0～0.3)
1.0～2.5	TMTD或TMTM (0.3～1.0)	M或DM (0～1.0)
1.0～3.0	ZDC (0.3～0.8)	MBS (0.5～2.0)
1.0～3.5	DM (0.4～1.5)	ZDC (0.1～0.4)
1.5～1.8	DM (1.2～1.5)	—
1.5～2.2	MBS (0.5～1.5)	ZDC (0～0.2)
1.5～2.4	CZ或MBS (1.0～1.5)	DPG (0～0.4) 或TMTM (0～0.2)
1.5～2.5	M或DM (1.0～1.5)	TMTD或TMTM (0.1～0.3)
2.0～2.5	M (1.2～1.6)	DPG (0.2～0.5)
2.0～3.0	M (0.8～1.0)	ZDC (0～0.2)
2.0～3.5	DM (1.5～2.5)	ZDC (0～1.0)

由表1-125可见，与耐热性能良好的TMTD硫化体系相比，二硫代氨基甲酸镉体系硫化胶伸长率降低和硬度变化均小，但有污染现象。

在丁腈橡胶中，促进剂以并用为多，常用硫化体系特点如表1-126和表1-127所示。

c．常用硫化体系　丁腈橡胶常用硫黄硫化体系如表1-128所示。

（2）过氧化物体系　用有机过氧化物硫化，可提高硫化胶的耐热老化性能，降低永久变形，具有较广泛的实用价值。其配合特性如表1-129所示。

表 1-129　有机过氧化物体系对丁腈橡胶硫化胶性能的影响①

性能 \ 硫化体系	过氧化二异丙苯 1.4	S 1.5 TMTM 0.4	TMTD 3.5	TMTD 3.0 CZ 3.0	TMTD 1.6 DTDM 1.5
焦烧时间（125℃），min	35.57	40.17	12.83	36	25.83
硫化时间，min	93.3	43.5	20.17	49.83	49.17
硫化条件	155℃×30min				
300%定伸应力，MPa	10.6	10.4	4.7	6.6	8.4
拉伸强度，MPa	17.1	17.9	14.8	16.2	16.0
扯断伸长率，%	460	550	820	710	620
硬度（邵尔A）	58	61	60	62	63
热老化（120℃×70h）后					
拉伸强度变化率，%	−6	−11	+11	+10	−30
扯断伸长率变化率，%	−39	−60	−35	−37	−38
硬度变化（硫化45min）	+5	+9	+9	+4	+4
压缩永久变形（100℃×70h），%	20	35	30	22	14
回弹性，%	50	47	47	46	48
喷霜	无	无	有	有	有

① 配方（重量份）　丁腈橡胶 100；氧化锌 5；硬脂酸 2；炭黑SRF 65；增塑剂DOP 15；促进剂变量。

表 1-130　丁腈橡胶过氧化物硫化体系配方举例②

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5
DCP	1.6	1.6	0.8	0.4	0.4(S)
N,*N*′-间亚苯基双马来酰亚胺	1	2	3	3	10(CdO)
焦烧时间（125℃），min	11	8.5	12.5	19.5	7.5
硬度（邵尔A）	67	69	67	60	58
拉伸强度，MPa	11.2	11.8	12.3	13.8	13.8
扯断伸长率，%	380	300	350	570	640
压缩永久变形，%	39	32	31	47	86
在ASTM3号油中150℃×168h老化后变化					
硬度（邵尔A）	−3	−1	−1	−4	−7①
拉伸强度，%	+1	−4	+13	−12	+2
扯断伸长率，%	−24	−33	−30	−34	+9
体积，%	+13	+11	+9	+9	+13

① 氧化镉硫化体系硫化胶在油中老化150℃×70h。

② 配方（重量份）　丁腈橡胶 100；硫黄 0.1；　防老剂 MB 2；　ZnO 5；Hisil 233 10；　增塑剂 OT 10；Hisil EP 40。

丁腈橡胶采用过氧化物硫化体系时的配合要点是选用适当活性剂，调整过氧化物与活性剂比例，并选用难抽出防老剂，其配方举例如表1-130所示。

常用防老剂MB在丁腈橡胶的过氧化物体系中效果欠佳，耐抽出防老剂，如二-β-萘基对亚苯基二胺或*N*-异丙基-*N'*-苯基对亚苯基二胺，能改进硫化胶耐热耐油（150 ℃在热空气和油介质中）性能，用量一般为1份。

6．三元乙丙橡胶硫化体系

三元乙丙橡胶不饱和度很低，与天然橡胶等相比硫化比较困难。主要采用过氧化物体系和硫黄体系硫化，也可用醌类和树脂类进行硫化。

（1）过氧化物硫化体系　过氧化物体系能有效交联三元乙丙橡胶，硫化胶耐热和抗压缩性能良好。几种常用过氧化物对三元乙丙橡胶性能的影响如表1-131所示。

表 1-131　几种过氧化物对三元乙丙橡胶性能的影响①

过氧化物类型 / 性　能		Dicup 40C (DCP) 7.0	丁基-2,2-二(叔丁基过氧)丁烷 5.6	2,5-二甲基2,5-二叔丁基过氧基已烷 7.0	过氧化苯甲酰 5.6	1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环已烷 7.0	1,4-双叔丁基过氧化二异丙基苯 7.0
焦烧时间（132℃），min		11.5	6.5	15	2.5	3.5	16.5
硫化速率（132℃），min		0.5	32	0.5	0.5	3	0.5
硫化条件，160℃×min							
300%定伸应力，MPa	5	4.2	6.0	2.5	0.7	—	3.4
	10	13.4	—	9.2	0.7	—	9.3
	15	—	—	—	1.3	—	16.0
拉伸强度，MPa	5	6.5	6.6	4.0	0.8	16.2	5.5
	10	15.8	12.7	12.8	1.1	16.5	14.5
	15	17.2	14.3	15.8	1.5	16.5	18.5
扯断伸长率，%	5	450	320	470	540	220	480
	10	310	280	390	600	230	400
	15	260	270	340	600	240	330
硬度（邵尔A）	5	58	63	56	52	66	57
	10	62	66	62	54	67	60
	15	64	67	65	54	68	61
压缩永久变形(100℃×22 h)，%(硫化160℃×45min)		5.5	12.5	4.7	66.4	8.4	5.5

① 基本配方（重量份）　EPDM 100；炭黑HAF 50；氧化锌 5；过氧化物变量。

由表1-131可见，过氧化苯甲酰在较低温度下就能硫化，DCP等则在160℃左右硫化较为适宜。

选择适当硫化活性剂（共硫化剂）如硫黄等，可提高硫化胶的耐热等性能。几种活性剂对硫化胶性能的影响如表1-132所示。

由表1-132可见，采用有机过氧化物硫化时，配用少量活性剂（共硫化剂），如硫黄、对苯醌二肟、异氰酸酯等，或氯磺化聚乙烯，并增加氧化锌用量，均可显著提高EPDM硫化胶的耐热老性能。

胶料混炼温度宜在140～160℃，超过180 ℃，会降低胶料耐热性能。

EPDM常用有机过氧化物品种用量及其对胶料的影响如表1-133所示。

表 1-132　几种活性剂对EPDM硫化胶性能的影响①

硫化胶性能 \ 活性剂	热老化时间(150℃下)，h	无活性剂	硫黄		苯基对醌二肟		对苯醌二肟		氧化锌 30 氯磺化聚乙烯 5
			0.3	1	1	3	1	3	
300%定伸应力，MPa	0	9.0	7.4	5.1	5.8	7.4	8.8	7.6	8.2
	10	9.5	9.0	11.8	6.3	12.2	7.4	7.5	11.5
	20	9.6	9.8	12.9	6.2	13.6	7.7	8.3	12.9
	40	9.6	10.9	16.9	6.6	12.8	7.8	8.4	13.0
	80	8.9	12.3	—	7.2	14.3	8.3	8.4	13.0
	120	—	14.4	—	6.9	14.7	9.8	9.2	13.2
拉伸强度，MPa	0	22.7	25.4	22.9	20.1	20.5	21.7	20.9	20.8
	10	19.9	22.2	23.8	15.3	15.9	17.6	17.8	20.5
	20	14.2	20.6	21.0	15.0	16.7	17.7	16.4	19.6
	40	11.4	19.3	20.0	14.3	15.8	16.6	15.2	19.1
	80	8.9	18.4	20.2	13.4	15.4	15.8	14.9	17.4
	120	7.9	16.4	19.1	12.6	15.0	14.1	14.5	18.0
扯断伸长率，%	0	350	420	540	400	400	370	400	375
	10	320	340	330	370	240	340	360	310
	20	280	330	290	380	250	350	340	285
	40	250	310	230	365	240	340	310	270
	80	200	260	200	340	220	330	320	260
	120	140	240	170	315	200	270	280	250
硬度（邵尔A）	0	69	61	60	64	65	65	66	74
	10	69	66	70	68	74	69	71	81
	20	69	67	72	70	75	70	74	84
	40	69	70	74	71	77	72	74	85
	80	70	72	77	71	78	71	74	86
	120	72	73	79	71	78	72	75	86

① 基本配方（重量份）　EPDM 100；炭黑HAF 50；氧化锌 5；硬脂酸 1；Dcp 7.0；活性剂变量。

表 1-133　EPDM常用有机过氧化物与其对胶料性能的影响

编号	过氧化物交联剂	化学名	添加量重量份
A	Dicup 40 HAF	过氧化二异丙苯＋HAF炭黑	7.0
B	Luperco 130 XL	2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）已炔	5.6
C	Luperco 230 XL	丁基-2,2′-二（叔丁基过氧）丁烷	5.6
D	Varox	2,5-双（叔丁基过氧)-2,5-二甲基已烷	7.0
E	S-890		7.0
F	Benzoyl Peroxide	过氧化苯甲酰	5.9
G	Trigonox X 29/40	1,1-二（叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环已烷	7.0
H	Trigonox Y 14/40	二烷基过氧化物	7.0
I	Trigonox X 17/40	40%丁基-4,4-双（丁基过氧）在碳酸钙中的戊酸盐	7.0
J	Perkadox Y12/40	二（叔丁基过氧）二异丙苯	7.0
K	Peroxymon F 40	1,4-双叔丁基过氧异丙基苯	7.0
L	Trigonox X 29	1,4-双叔丁基过氧异丙基苯	2.8
M	Perkadox Y 29	1,4-双叔丁基过氧异丙基苯	2.8
N	Peroxymon F 40	1,4-双叔丁基过氧异丙基苯	3.5
O	Luperco 230 XL	1,4-双叔丁基过氧异丙基苯	5.6

续表

胶料及硫化性能

配合编号	臭味级①	ML_4, 100℃	焦烧时间 min	硫化速率 min	压缩永久变形②（100℃×22 h），%	耐热性（150℃×3 d）		
						拉伸强度保持率，%	伸长率保持率，%	硬度变化
A	5	77	11.5	>30	5.6	52	58	+8
B	3	80	>30	—	16.7	42	40	+12
C	6	83	6.5	32	12.5	34	27	+5
D	4	80	15	>30	4.7	31	28	+6
E	7	70	9	>30	1.6	36	42	+6
F	4	85	>30	—	66.4	221	58	+8
G	5	81	3.5	?	8.4	55	69	+1
H	4	79	16.5	>30	5.5	12	41	+7
I	5	84	6.75	>30	11.9	52	56	+4
J	7	83	4	4	14.7	80	85	+2
K	3	78	15	>30	5.3	33	41	+6
L	6	84	5	10,30	35.3	105	84	+3
M	5	84	6	>30	39.4	105	89	+2
N	3	83	22	>30	13.7	91	87	+9
O	6	86	2,25	>30	10.3	48	50	+5

注：基本配方（重量份） EPDM(Royalene 301) 100；炭黑HAF 40；氧化锌 5；过氧化物见表。

① 1级无臭，10级臭味最大。

② 硫化条件：160℃×45min。

过氧化物常用硫化活性剂（共硫化剂）类型、用量及其对胶料性能的影响如表 1-134 所示。

由表1-134可见，加入活性剂能提高硫化胶机械性能。因为在过氧化物硫化中生成的自由基会引起橡胶分子主链断裂，导致硫化胶物理机械性能下降，加入活性剂，可以阻止橡胶大分子在硫化时断裂。

（2）硫黄硫化体系 三元乙丙橡胶不饱和度很低，用硫黄硫化速度相当慢，硫黄用量也较低，一般为1.5份左右即可。为强化硫化过程，选用高效硫化促进剂或并用体系。 较

表 1-134 常用硫化活性剂类型、用量及其对三元乙丙橡胶性能的影响①

编号	活性剂	化学名称	用量，重量份
A	无	—	—
B	硫黄	—	0.32
C	促进剂TRA	四硫化双五亚甲基秋兰姆	1.0
D	促进剂TRA	四硫化双五亚甲基秋兰姆	2.0
E	GMF	对醌二肟	2.0
F	Dibenzo GMF	对,对'-二苯甲酰苯醌二肟	2.0
G	SR 206	乙烯二丙烯酸甲酯	2.0
H	SR 350	三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯	2.0
I	A 172	二乙烯基二氯硅烷	2.0
J	A 174	硅烷化合物	2.0
K	DVB	二乙烯基苯	2.0
L	邻苯二甲酸二烯丙基酯	—	2.0

续表

胶料及硫化胶性能

活性剂编号	臭味级②	门尼焦烧（132℃）		压缩永久变形③	耐热性（150℃×3d）			
		焦烧时间 min	硫化速率 min		拉伸强度保持率%	伸长率保持率%	硬度变化	注
A	5	10.75	24.5	6.5	64	79	+4	空白
B	7	12.25	23.75	12.2	67	62	+5	S
C	7	13.5	15.25	18.0	68	55	+7	TRA 1.0
D	8	16.25	10.75	27.6	67	39	+11	TRA 2.0
E	6	11.25	20	21.9	72	74	+5	GMF 2.0
F	5	9	9.75	8.7	88	106	+4	DGMF 2.0
G	3	8	10.25	3.1	68	83	+4	SR 206 2.0
H	3	7.25	1	5.1	80	82	+3	SR 350 2.0
I	3	7.75	4.75	8.7	56	60	+5	A 172 2.0
J	4	4	13.25	15.9	47	59	+10	A 174 2.0
K	8	10.5	9.75	6.3	58	77	+5	DVB 2.0
L	3	9	11.75	5.6	65	74	+5	DAP 2.0

① 基本配方（重量份） EPDM(Royalene 301) 100；炭黑HAF 50；氧化锌5，DCP 40 HAF7。

② 臭味1级无臭，2级臭味增大，10级臭味最大。

③ 硫化条件：160℃×45min。

以秋兰姆类促进剂TMTD、TMTM和TRA，以及二硫代氨基甲酸盐类PZ、PX、ZDL等为主促进剂，噻唑类为副促进剂。主副促进剂总用量至少应为3份，高硫和低硫体系（后者耐热性好而物性差）配合举例如表1-135所示。

表 1-135 三元乙丙橡胶硫化促进体系举例

单位：重量份

组分 \ 编号	1	2	3	4
硫黄	0.5	2	3	3
促进剂TMTD	3～4	—	—	—
促进剂ZDC	—	5	4	1
促进剂M	—	—	0.5～1.5	1.5
促进剂PZ	—	—	—	1
促进剂PX	—	—	—	1
硫化时间(155℃), min	10～15	10～15	10～15	10～15

a．常规硫化体系 该体系硫化胶物理机械性能较好，但耐热和耐压缩变形性能较差，常用配方举例如表1-136所示。

在表1-136中，低成本配方为三元乙丙橡胶最早硫化配方之一，硫化胶性能较好，成本较低，主要缺点是易喷霜。快速硫化配方又称“三重8”硫化配方，硫化速度快，硫化胶物理机械性能良好，但容易早硫化，且成本较高。一般用途配方的特点是硫化胶性能良好。而不喷霜。综合型硫化配方兼顾快速硫化、耐压缩变形、耐疲劳和耐老化等各种要求，有较广的应用价值。

在三元乙丙橡胶硫化体系配合中，喷霜现象较为突出，一般可通过合理并用促进剂来解决。通常，配用结晶性化合物或在高温和低温下溶解度差异大的配合剂，容易发生喷霜；配

表 1-136　三元乙丙橡胶常规硫化体系配方举例①

单位：重量份

组分 \ 硫化体系特点	低成本	快硫化（三浦8）	一般用途	综合型
硫黄	1.5	2.0	2.0	1.0
促进剂M	0.5	1.5	—	—
促进剂TMTD	1.5	0.8	0.8	1.0
促进剂ZDC	—	0.8	—	—
促进剂TRA	—	0.8	—	—
促进剂DM	—	—	1.5	—
促进剂BZ	—	—	2.5	—
促进剂ZBPD（氨基二硫代磷酸盐）	—	—	—	2.0
促进剂NS	—	—	—	2.0
焦烧时间（135℃），min	11.4	6.0	9.5	15.2
正硫化时间（160℃）t_{90}，min	17.5	17.3	15.5	18.0
硬度（邵尔A）	67	71	71	66
100%定伸应力，MPa	3.3	4.8	4.1	2.6
拉伸强度，MPa	11.6	12.8	11.8	11.1
扯断伸长率，%	320	280	295	430
耐热老化性能（121℃×70 h）				
硬度（邵尔A）	72	77	77	73
100%定伸应力，MPa	5.9	9.4	9.2	4.9
拉伸强度，MPa	13.4	13.9	13.1	12.2
扯断伸长率，%	235	160	155	280
压缩永久变形②，%	69	67	67	68

① 基本配方（重量份）　EPDM 100；炭黑N550 100；炭黑774 100；防老剂 1；氧化锌 5；硬脂酸 2。

② 硫化条件为160°×(t_{90}+5)min，热老化条件为122℃×22h。

用非结晶化合物和不溶于橡胶的配合剂，则不发生喷霜。几种硫化体系的喷霜特性如表1-137所示。

表 1-137　几种硫化体系的喷霜特性

单位：重量份

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6
EPDM	100	100	100	100	100	100
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
氧化锌	5	5	5	5	5	5
炭黑HAF	50	50	50	50	50	50
操作油	20	20	20	20	20	20
硫　黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂M	—	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5
促进剂BZ	—	2.0	1.5	—	2.0	—
促进剂TRA	—	—	0.75	0.75	—	0.8
促进剂TMTD	—	—	—	—	0.5	0.8
促进剂FeMDC+M混合物	2.0	—	—	0.75	—	—

续表

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6
硫化后喷霜						
160℃	有	无	无	无	无	无
204℃	有	无	无	无	无	无
20 d 后喷霜						
160℃	有	有	无	无	微	有
204℃	有	无	无	无	无	无
65 d 后喷霜						
160℃	有	有	无	微	有	有
204℃	有	无	无	轻微	无	无

表 1-138　有效硫化体系对EPDM硫化胶性能的影响①

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂M	3	3	—	—	—	—	1.5	0.5
促进剂CZ	—	—	3	—	—	—	—	—
促进剂DM	—	—	—	3	—	0.6	—	—
促进剂TMTD	0.75	0.75	0.75	0.75	—	—	—	—
促进剂TRA	0.75	—	—	—	—	—	—	—
促进剂BZ	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—	—	—
促进剂TMTM	—	—	—	—	—	—	1.0	1.5
促进剂CD ②	—	—	—	—	3.75	3.75	—	—
焦烧时间 (121℃), min	13	28.5	29.5	730	—	—	—	—
硫化速率(121℃), min	11.83	—	—	—	—	—	—	—
硫化条件	160℃×30min							
300%定伸应力, MPa	5.7	4.6	4.6	5.5	—	—	—	—
拉伸强度, MPa	13.9	11.9	11.2	11.9	15.2	15.1	15.0	16.8
扯断伸长率, %	680	740	750	700	420	370	480	320
硬度 (邵尔A)	60	60	60	60	72	74	73	76
热老化后(150℃)								
拉伸强度保持率, %								
72 h	100	96	89	105	—	—	—	—
168 h	85	94	98	95				
扯断伸长率保持率, %								
72 h	94	101	99	105	—	—	—	—
168 h	78	78	77	76				
热老化后(125℃×7 d)	—	—	—	—	+8	+6	+9	+11
拉伸强度保持率, %	—	—	—	—	102.3	101.5	104.3	98.3
扯断伸长率保持率, %	—	—	—	—	52.3	59.5	50.0	46.9
压缩永久变形, %								
70℃×22 h	—	—	—	—	14.2	12.2	17.4	—
100℃×70 h	—	—	—	—	32.9	28.7	46.1	49.6

① 基本配方 (重量份)　EPDM 100; 炭黑FEF 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 操作油 40～50; 防老剂NBS 2; 硫化体系见表。

② 促进剂CD为苯基-β-萘胺和乙苯基-1-对苯二胺混合物。

由表1-137可见，最好的胶料是3号，不喷霜，硫化体系由主促进剂BZ和两种副促进剂TRA和M组成，单一促进剂在低温下容易出现过饱和现象。

在EPDM中仅用促进剂TMTD时，很容易喷霜，如果用TRA代替半量TMTD则很少喷霜；如果进一步与促进剂TETM三者并用，则更少发生喷霜。

b．有效硫化体系　有效硫化体系　能改善三元乙丙橡胶硫化胶的耐热性能和压缩永久变形性能，但其它物理性能稍有降低，其配方举例如表1-138所示。

由表1-138可见，采用有效硫化体系时，EPDM胶料的硫化时间较长，但可改善耐热和耐压缩变形性能。

（3）其它硫化体系　醌类和树脂体系也可硫化三元乙丙橡胶。

a．醌类硫化体系　配方举例如表1-139所示。

表 1-139　EPDM醌类硫化特性

组分与性能 \ 配方编号		1	2	3	4
EPDM		100	100	100	100
炭黑HAF		50	50	50	50
操作油		25	25	25	25
氧化锌		5	5	5	5
硬脂酸		1	1	1	1
二氧化铅		3.2	3.2	4.8	4.8
对苯醌二肟		2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄		—	1.5	—	1.5
焦烧时间（132℃），min		2	1.75	1.5	1.25
硫化速率（132℃），min		1	1	0.5	0.5
硫化条件，135℃×min					
300%定伸应力，MPa	10	4.5	5.1	7.0	6.8
	15	4.9	4.9	6.8	6.8
	30	5.6	5.4	6.8	6.8
拉伸强度，MPa	10	9.8	10.6	14.3	12.8
	15	10.5	10.1	15.3	13.4
	30	11.2	11.2	13.8	13.3
扯断伸长率，%	10	610	635	585	545
	15	620	590	565	570
	30	620	625	565	555
硬度（邵尔A）	10	64	63	64	64
	15	63	60	63	63
	30	63	63	63	63

醌类硫化体系可提高EPDM硫化胶的电绝缘性能和耐热性能，而且在低温下硫化速度较快，硫化平坦性也很好。

b．树脂硫化体系　EPDM可以用树脂硫化，适当提高硫化胶耐热性能，但不如丁基橡胶显著。氯化亚锡有活性效果，但用量不宜过多，否则会损坏模具表面。树脂硫化配方举例如表1-140所示。

表 1-140 EPDM用树脂硫化的特性

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5
EPDM（ENB型）	100	100	100	100	100
炭黑HAF	50	50	50	50	50
烷基酚醛树脂	8	12	16	—	—
溴化烷基酚醛树脂	—	—	—	12	16
氯化亚锡	1.6	2.4	3.2	—	—
硫化条件	160℃×40min				
拉伸强度，MPa	25.6	23.7	22.9	18.8	20.9
扯断伸长率，%	380	240	310	480	470
硬度（邵尔A）	76	79	78	74	75

7．丁基橡胶硫化体系

丁基橡胶不饱和度很低，硫化比较困难。一般应选用高活性硫化促进剂，并采用高温长时间硫化。丁基橡胶传热性能较差，厚壁制品尤其需要较长时间传热。

丁基橡胶常用硫化体系有三种：硫黄体系；树脂体系；醌类体系。

（1）硫黄硫化体系　硫黄在丁基橡胶中溶解度较低，容易发生喷霜。随着硫黄用量增加，丁基橡胶硫化程度提高，但硫黄用量达2份以上时，定伸应力基本上不再变化。因此，硫黄的用量一般为1～3份。硫黄用量对丁基橡胶性能的影响如表1-141所示。

表 1-141　硫黄用量对丁基橡胶性能的影响

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4
丁基橡胶　365	100	100	100	100
炭黑FEF	60	60	60	60
氧化锌	10	10	10	10
硬脂酸	1	1	1	1
硫黄	0.33	0.33	0.33	2
促进剂T-EDC	1	3	4	2
硫化条件	160℃×45min			
拉伸强度，MPa	9.3	9.0	8.7	11.6
扯断伸长率，%	565	475	410	215
300%定伸应力，MPa	5.8	7.4	7.5	—
压缩永久变形，%				
B法	42	26	26	68
A法	27	15	16	29

促进剂多采用二硫代氨基甲酸盐类或秋兰姆类高效促进剂，噻唑类、醛胺类或胍类常用作副促进剂。促进剂并用，硫化平坦性好，硫化胶的定伸应力、拉伸强度也较高。常用促进剂并用体系如表1-142所示。

丁基橡胶可采用常规硫化体系、有效或半有效硫化体系进行硫化，前者硫化胶物理机械性能较好，后者硫化胶的耐热、耐压缩变形性能较佳，配方举例如表1-143、表1-144和表1-145所示。

表 1-142 丁基橡胶常用促进剂并用体系

促进剂 \ 并用体编号	1	2	3	4	5	6
TMTD	1.2	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
ZDC	0.6	—	—	—	—	—
M	—	1.0	—	—	—	1.0
DM	—	—	1.5	—	—	—
D	—	—	—	1.0	—	—
TeEDC	—	—	—	—	1.0	1.0

表 1-143 硫黄和硫给体对丁基橡胶性能的影响（之一）

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4
丁基橡胶	100	100	100	100
硬质陶土	100	100	100	100
煅烧陶土	30	30	30	30
氧化锌	5	5	5	5
硫黄	2	—	—	—
促进剂ZDC	1.5	—	—	—
促进剂BZ	1	3	—	—
促进剂TRA	—	2	2	—
促进剂M	—	1.5	—	—
促进剂TMTD	—	—	2	2
促进剂TEDC	—	—	2	2
促进剂CPB①	—	—	—	2
硫化条件	165℃×45min			
拉伸强度，MPa	10.5	9.9	9.6	9.8
扯断伸长率，%	660	580	560	590
耐热老化性能（135℃×10d）				
拉伸强度保持率，%	29	54	54	52
扯断伸长率保持率，%	35	55	43	48

① 促进剂CPB为二硫化二丁基黄原酸盐。

表 1-144 硫黄和硫给体对丁基橡胶性能的影响（之二）

组分与性能 \ 配方编号	1	2	组分与性能 \ 配方编号	1	2
丁基橡胶	100	100	硫化条件	165℃×45min	
炭黑FEF	50	60	拉伸强度，MPa	11.9	9.1
氧化锌	10	10	300%定伸应力，MPa	—	7.4
硬脂酸	1	1	扯断伸长率，%	230	470
硫黄	2	—	压缩永久变形，%		
二硫化吗啡啉	—	2	A法	37	12
促进剂	2	2	B法	38	9

由表1-145可见，在有效硫化体系（TMTD为硫给体）中，促进剂DM与MTP并用时，硫化胶耐热性优于促进剂MDB。

表 1-145　有效硫化体系对丁基橡胶耐热性能的影响

组分与性能 \ 配方编号	1	2	组分与性能 \ 配方编号	1	2
丁基橡胶	100	100	焦烧时间（132℃），min	21.2	24.2
炭黑FEF	25	25	正硫化时间（160℃），min	19.7	20.2
炭黑MT	25	25			
氧化锌	5	5	拉伸强度，MPa	9.8	9.8
硬脂酸	1	1	扯断伸长率，%	760	780
胺类防老剂	1	1	600%定伸应力，MPa	4.2	4.3
石蜡	1	1	压缩化久变形，%	16.6	16.8
促进剂TMTD	2	2	耐热老化性能（100℃×144 h）		
促进剂MDB	2	—	拉伸强度保持率，%	35.7	80.6
促进剂DM	—	1.2	扯断伸长率保持率，%	67.8	90.4
N-吗啡啉硫代邻苯二甲醛亚胺	—	1.9			

丁基橡胶常用硫黄硫化体系如表1-146所示。

表 1-146　丁基橡胶常用硫黄硫化体系

硫黄用量，重量份	促进剂用量（重量份）	
	第一促进剂	第二促进剂
0～1.0	TMTD (3.0～5.0)	噻唑类 (0～1.0)
1.0～2.0	TMTD, TETD, DMTM(1.0～2.0)	噻唑类 (0.5)＋ZDC (0～1.0) 或噻唑类 (0.5～1.5)
1.0～2.0	ZDC (0.5～1.5)	M (0.5～1.0) 或DM (0.5～2.0)
1.0～2.5	M (0.5～1.5)	TMTD (0.5～1.5) 或ZDMC (0.5～1.0)
1.5～2.0	M＋TMD (6:4) (1.5～2.0)	ZDC (0.5～1.0)

不饱和度特别低的（0.6%左右）丁基橡胶可采用二亚硝基化合物硫化（重量份）：

三亚硝基硫化剂1.5～6.0　　促进剂DM　　0～4.0

氧化铅　　5～10

（2）醌类硫化体系　醌类硫化体系主要适用于丁基橡胶，其特点是硫化速度快，硫化胶的耐热和电绝缘性能良好，但压缩永久变形比有效硫化体系大，胶料焦烧稳定性也较差。

配合举例参见本节醌类硫化体系。

表 1-147　丁基橡胶树脂硫化体系特性

组分与性能 \ 配方编号	1	2	组分与性能 \ 配方编号	1	2
丁基橡胶	90	50	硬脂酸	—	0.5
丁苯橡胶	—	45			
氯丁橡胶	10	—	硫化条件	152℃×15min	163℃×45min
氯磺化聚乙烯橡胶	—	5			
炭　黑	60	40	拉伸强度，MPa	10.3	12.6
氧化锌	5	7	300%定伸应力，MPa	—	11.9
2,6-二（羟甲基）-4-辛基苯酚树脂(Amberol ST-137)	12	10	伸长率，%	—	≥10

（3）树脂硫化体系　丁基橡胶采用树脂硫化的主要目的是提高硫化胶的耐热性能。该体系硫化速度慢，硫化温度要高，并需配入含卤素活性剂，其配合特性如表1-147所示。

8．氯丁橡胶硫化体系

氯丁橡胶用金属氧化物体系硫化时，其配合特性可归纳如下：

① 氯丁橡胶不能采用硫黄硫化，即使使用硫黄，也只能起辅助作用；

② 氯丁橡胶可用金属氧化物硫化，这时，氧化锌的作用机理与在其它橡胶中不同；

③ 需用酸吸收剂，以稳定胶料；

④ 需使用促进剂，加速硫化反应，特别是非硫调节型（如W型）氯丁橡胶；

⑤ 氯丁橡胶硬度、拉伸强度和伸长率等一般物性，可通过填充剂、软化剂和其它配合剂的配合来调节。

因此，氯丁橡胶用金属氧化物硫化体系组分应由金属氧化物硫化剂、酸吸收剂和促进剂等组成。

（1）硫化剂　一般采用氧化锌、四氧化三铅或一氧化铅等。

氧化锌在90℃下即产生交联作用，能加速初期硫化，硫化平坦性好，可提高硫化胶的耐热和耐老化性能。其用量对硫化胶性能的影响如图1-57所示。

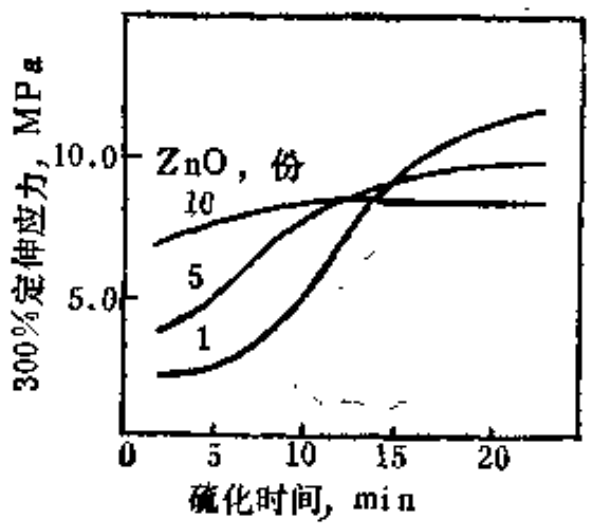


图 1-57　氧化锌用量对氯丁橡胶性能的影响（硫化温度为153℃）

胶料配方（[illegible]）：CR(GNA)100；防老剂2；硬脂酸0.5；[illegible]30；氧化镁4；[illegible]

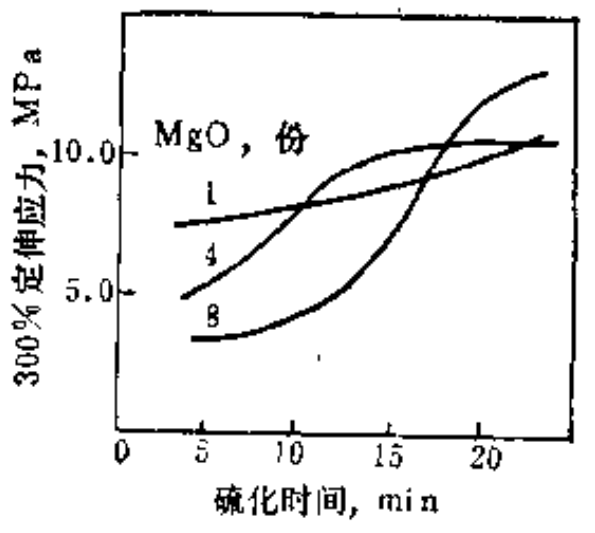


图 1-58　氧化镁用量对氯丁橡胶性能的影响（硫化温度为153℃）

胶料配方（[illegible]）：CR(GNA)100；防老剂2；硬脂酸0.5；[illegible]30；氧化锌5；氧化镁变量

如图1-57可见，氧化锌[illegible]份为宜。

增加氧化锌用量，胶料[illegible]下降，硫化速度增快，硫化程度增加，耐热性能改善，但[illegible]能下降。[illegible]增加到10～20份。

铅丹（Pb_3O_4）用作硫化剂，可提高硫化胶的耐水性能，用量为10～20份，但硫化胶的强度、压缩变形和耐热性能较差。如使用含硫促进剂，制品在硫化时还会变黑。为此，宜采用升华铅丹。

一氧化铅也可作硫化剂，但胶料安全性不如铅丹。

氧化钙、氧化铁和氧化钛等其它金属氧化物对通用型氯丁橡胶无明显硫化作用。

（2）酸吸收剂　一般采用氧化镁。　氧化镁在氯丁橡胶中具有多种功能：在加工温度（110℃以下）下，具有稳定剂和增塑剂的作用，能改善胶料贮存稳定性，在塑炼时能促进橡

胶塑化；在硫化时起硫化剂和促进剂作用，且能吸收并中和氯丁橡胶放出的 HCl 和 Cl_2，起酸吸收剂作用。氧化镁用量对氯丁橡胶性能的影响如图1-58所示（一般以4份为宜）。

增加氧化镁用量，可提高胶料可塑性和贮存稳定性，但会增加硫化胶硬度和定伸应力。混炼时先加入氧化镁有助于防止胶料焦烧。

氧化镁有轻质和重质两种，橡胶中一般采用轻质氧化镁。氯丁橡胶用氧化镁，要求纯度高（氧化钙杂质含量愈少愈好）、质轻、体积大和活性高。中活性（碘值为40～60）氧化镁以下品种不宜使用。因为低活性氧化镁胶料的焦烧时间自混炼完毕起算只有10分钟左右。

（3）硫化促进剂　氯丁橡胶必须充分硫化，才能最大限度地发挥其耐热、耐天候和耐老化性能。因此，一般应使用硫化促进剂。虽然硫黄调节氯丁橡胶不用促进剂也能硫化，但

表 1-148　促进剂NA-22对氯丁橡胶性能的影响

组分与性能 \ 配方编号		1	2	3	4	5	6	7	8
氯丁橡胶（GN型）		100	100	100	100	—	—	—	—
氯丁橡胶（W型）		—	—	—	—	100	100	100	100
防老剂A		2	2	2	2	—	—	—	—
防老剂H＋D（1:2）		—	—	—	—	2	2	2	2
氧化镁		4	4	4	4	4	4	4	4
硬脂酸		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
炭黑SRF		58	58	58	58	58	58	58	58
操作油		12	12	12	12	12	12	12	12
氧化锌		5	5	5	5	5	5	5	5
促进剂NA-22		—	0.25	0.50	1.00	—	0.25	0.50	1.00
焦烧时间（121℃），min		45	33	23	17	45	18	12	10
硫化条件，153℃×min									
300%定伸应力，MPa	7.5	7.0	8.4	9.3	9.8	①	4.8	9.0	12.6
	15	9.3	9.7	10.6	11.6	①	7.0	11.1	14.8
	30	9.8	11.4	13.0	13.4	1.8	8.1	12.7	16.5
拉伸强度，MPa	7.5	16.2	17.1	17.9	18.3	①	13.0	18.6	19.7
	15	17.8	18.3	18.6	19.0	①	16.2	20.2	21.1
	30	18.3	18.8	19.0	19.7	4.2	16.9	20.0	19.9
扯断伸长率，%	7.5	500	460	430	380	①	500	400	320
	15	440	410	370	359	①	420	320	260
	30	400	360	330	309	620	360	280	240
硬度（邵尔A）	7.5	69	69	70	71	①	59	63	68
	15	70	70	71	73	①	62	66	69
	30	71	71	72	74	57	63	67	71
体积增加率（3号油100℃×70h）	15	86	76	70	63	138②	96	67	54
回弹性，%	25	71	73	74	75	49	61	70	75
压缩永久变形（B法），%									
（70℃×22h）	25	31	26	22	18	93	26	12	9
（100℃×70h）	25	96	90	72	68	100	73	43	29

① 不硫化。

② 硫化条件为153℃×30min。

一般也应用促进剂。

常用促进剂品种有乙烯基硫脲（NA-22）、N，N'-二苯硫脲（A-1）、邻苯二酚、邻甲苯胍硼酸盐（PR）、醛胺类促进剂（808，833等）、胍类促进剂、三硫化二烷基过氧化物等。促进剂PR的特点是胶料稳定、硫化速度快、硫化胶耐老化、压缩永久变形小，但污染性大。为改善硫化起步和硫化程度，也可使用邻苯二酚、水杨酸、噻唑和咪唑等，但目前以乙烯基硫脲应用最广泛，它可提高硫化胶的物理机械性能和耐热性，胶料加工安全性亦佳，无污染，性能优于促进剂PR。特别在硫调节型氯丁橡胶中效果最好。

a．硫脲类促进剂的特性　促进剂NA-22对氯丁橡胶性能的影响如表1-148所示。

由表1-148可见，硫调节型氯丁橡胶（GN型）不用促进剂时，也能硫化，而W型氯丁橡胶却不能；随着促进剂NA-22用量增加，胶料硫化速度加快，硫化胶压缩永久变形和回弹性改善。用量范围为0.2～1.0份，一般以0.5份较多。

使用促进剂N，N'-二苯基硫脲时，氯丁橡胶胶料焦烧时间长，硫化速度快；与防焦剂CTP合用，可大幅度延长焦烧时间，但会降低定伸应力和耐压缩变形性能。与二丁基二硫代磷酸锌并用，可兼具硫化速度快和压缩变形低等特性，如表1-149所示。

表 1-149　二苯基硫脲硫化促进剂对W型氯丁橡胶性能的影响

组分与性能 \ 促进体系	普通硫化	快速硫化	延迟硫化
N，N'-二苯基硫脲（A-1）	0.7	0.7	0.7
二丁基二硫代磷酸锌	—	0.5	—
防焦剂CTP	—	—	0.2
焦烧时间（121℃），min	18.0	7.7	30
正硫化时间（160℃），min	7.4	4.8	10.7
硬度（邵尔A）	63	62	60
300%定伸应力，MPa	18.4	11.75	8.5
拉伸强度，MPa	20.0	13.9	18.6
扯断伸长率，%	435	475	530
压缩永久变形（100℃×22 h），%	17	19	24

表中快速硫化的配方适用于要求快速硫化的连续硫化工艺。

此外，四甲基硫脲和三烷基硫脲等，既能延长焦烧时间和加快硫化速度，又能降低压缩永久变形，如图1-59所示。

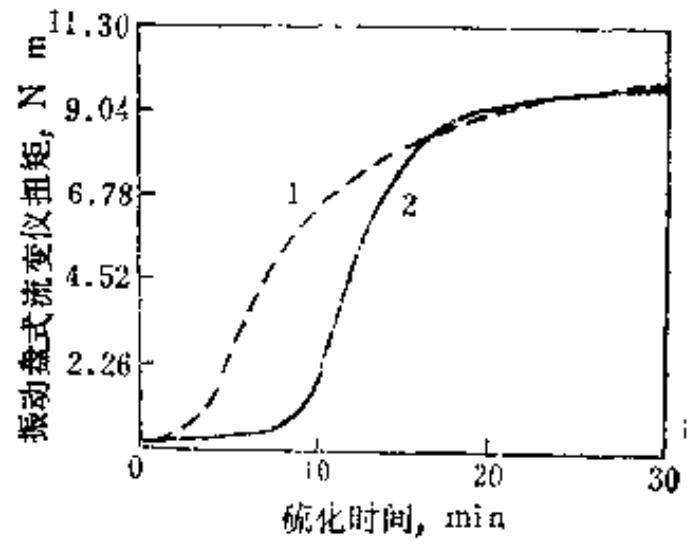


图 1-59　促进剂TMTU的硫化曲线（153℃）
1—促进剂NA-22 0.75份；2—促进剂TMTU1份

b．硫黄和含硫促进剂的作用　在氯丁橡胶中，噻唑类和秋兰姆类促进剂并无促进功能，而起防焦剂和活性剂作用。它们对提高NA-22的安全性极为有效，如表1-150所示。

由表1-150可见，作为防焦剂，在炭黑胶料中以TMTD，在陶土胶料中以DM效果较好。

硫黄对氯丁橡胶几乎无硫化反应，但在金属氧化物体系中能起特殊作用，即加快硫化速度、提高硫化程度和改进回弹性。但耐热性和

表 1-150 DM与TMTD对氯丁橡胶性能的影响

组分与性能 \ 促进剂配方编号	1	2	3	4	5	6
氯丁橡胶（W型）	100	100	100	100	100	100
防老剂H+D(1:2)	2	2	2	2	2	2
氧化镁	4	4	4	4	4	4
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
半补强炉黑	5	5	5	5	5	5
硬质陶土	29	29	29	—	—	—
操作油	—	—	—	105	105	105
促进剂NA-22	—	—	—	10	10	10
TMTD	—	0.5	—	—	1	—
DM	—	—	0.5	—	—	1
焦烧时间（121℃），min						
老化前	11	23	22	11	15	22
38℃×14d后	8	17	16	7	13	19
硫化条件：153℃×min						
300%定伸应力，MPa	7.5	6.3	4.9	3.7	7.4	6.0	6.3
	15	9.8	8.4	6.3	8.4	6.4	7.0
	30	10.6	9.8	7.0	8.1	6.7	7.4
拉伸强度，MPa	7.5	20.4	19.7	14.1	14.8	15.5	14.1
	15	21.8	21.8	21.4	15.1	16.2	15.5
	30	21.8	22.5	21.8	15.5	15.8	15.5
扯断伸长率，%	7.5	720	840	960	860	880	880
	15	520	560	650	750	810	850
	30	460	480	520	720	780	800
硬度（邵尔A）	7.5	58	57	54	67	65	65
	15	60	60	58	70	67	68
	30	61	60	59	72	69	70

撕裂强度有所下降，压缩永久变形变差。

c．常用硫化促进剂体系　氯丁橡胶常用硫化促进剂体系如表1-151所示。

表 1-151 **氯丁橡胶常用硫化促进剂体系**（之一）

编号	促进剂（重量份）	编号	促进剂（重量份）
1	NA-22(0.5～1.0)，硫黄（0.2～1.0）	5	NA-22(0.5～1.0)，DOTG(0.5～1.0)，TMTM(0.5～1.0)
2	NA-22(0.8～1.2)，DM（0.4～0.6）	6	硫黄(0～1.0)，DPG(1.0～3.0)，TMTM(0.5～1.0)
3	NA-22(0.5～0.7)，DM或TMTD（0～0.3）	7	硫黄(0～1.0)，TMTM（0.5～1.0）
4	NA-22(0.7～1.5)，硫黄(0～1.0)，DM或TMTD(0～1.0)	8	二丁基二硫代氨基甲酸钠(0.5～2.0)，TETD（0.5～2.0）

常用促进剂体系按硫化速度顺序排列如表1-152所示。

使用四氧化三铅时，促进剂对氯丁橡胶性能的影响如表1-153所示。

由表1-153可见，采用四氧化三铅或氧化铅促进剂硫化体系可以硫化氯丁橡胶，但硫化速度较慢。

表 1-152 氯丁橡胶常用硫化促进剂体系（之二）

硫化体系①	用量，重量份	使用目的
（含有4份氧化镁和5份氧化锌的胶料）		
促进剂TS (Thionex) 促进剂DOTG (DT) 硫黄	0.5～1.0 0.5～1.0 1.0	最大的加工安全性
促进剂NA-22 促进剂DM	0.75～1.0 0.5～1.0	填充陶土的配方
促进剂NA-22 促进剂TT (Thiuram M)	0.75～1.0 0.5～1.0	填充炭黑的配方
促进剂TS (Thionex) 促进剂DOTG 硫黄 促进剂NA-22	0.5 0.5 1.0 0.3～0.5	具有中等加工安全性，硫化速度中等至较快
促进剂NA-22	0.5～1.0	价格最便宜，耐热，耐压缩永久变形性能优异
水杨酸 (Retarder W)	1.0～2.0	高定伸的方形胶线或防止包铅硫化时变色
二乙基硫脲 促进剂DM 促进剂DOTG	2.0 1.0 1.0	低温硫化或者非常快的高温硫化
促进剂NA-22 邻苯二酚硼酸之二邻甲苯基胍盐(Rermalux)(PR) （含20份铅丹的胶料）	2.0 1.0	
促进剂TS (Thionex) 硫黄	1.0 1.0	耐水性最好，采用碱性填充剂时，胶料贮存稳定性良好

① 按硫化速度递增的顺序排列，因此，加工安全性呈递减的顺序。

d 过氧化物促进剂特性 过氧化物在非硫调节氯丁橡胶用金属氧化物中可作促进剂使用，以取代NA-22。其硫化特性是延长胶料焦烧时间，增加加工安全；硫化胶压缩变形性能与NA-22相同，但耐热稍差，合理选择防老剂后，可获改善。过氧化物用量1～2份就足够。

过氧化物促进剂配方举例和性能如表1-154所示。

表1-154可见，防老剂Pennex ODP与Aranox(4:1) 并用，可提高其物理性能。

9. 氯磺化聚乙烯橡胶硫化体系

氯磺化聚乙烯橡胶与天然橡胶不同，为不饱和橡胶，分子中的亚磺酰氯基具有较高化学反应活性，为硫化反应的交联点。

用作硫化剂的化学物质很多，常用硫化体系有5种：①金属氧化物体系；②多元醇体系；③有机氮化物体系；④环氧树脂体系；⑤过氧化物体系。其中，以金属氧化物体系最重要，该体系硫化胶强度高，耐热和耐寒性能好，压缩变形小。

（1）金属氧化物体系 采用金属氧化物硫化体系时，氯磺化聚乙烯橡胶形成金属磺酸

表 1-153　四氧化三铅和促进剂对氯丁橡胶性能的影响

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CR M-40	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
炭黑HAF	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
硬质陶土	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
轻质操作油	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
氧化镁	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
ZnO	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5
四氧化三铅	—	10	20	30	10	20	20	20	20	20	20	20	20
促进剂TS	—	1	1	1	1	1	1	2	1	—	—	—	—
促进剂NA-22	0.5	—	—	—	0.5	0.5	0.25	0.5	0.5	0.25	0.5	0.25	0.5
硫黄	—	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—
门尼粘度 (ML_{1+4})	58	51	51	58	57	61	61	59	59	58	56	62	66
焦烧时间，min	12.2	15.5	18.3	20.4	9.6	9.1	14.8	12.7	10.5	8.4	6.7	7.9	6.5
90%交联 (ODR)，min	35.6	48.7	46.9	36.7	35.1	24.3	38.0	33.7	27.2	18.2	15.0	20.0	14.7
压出量(60kg/m³)，10^{-8} cm^3/s	28.4	40.5	49.2	29.4	27.5	23.7	36.6	39.4	29.3	25.1	12.5	28.5	17.7
稳定性（50℃，老化）													
门尼粘度　0 d	58	51	51	58	57	61	61	59	59	58	66	62	66
4 d	91	66	66	70	92	104	76	78	97	87	200⁺	88	115
7 d	200⁺	75	75	76	113	200⁺	84	87	134	93	—	92	200⁺
14 d	—	200⁺	200⁺	200⁺	200⁺	—	132	127	193	119	—	143	—
焦烧时间，min　0 d	12.2	15.5	18.3	20.4	9.6	9.1	14.8	12.7	10.5	8.4	6.7	7.9	6.5
4 d	9.1	16.1	17.9	17.3	7.8	7.9	16.5	15.8	8.0	6.1	2.9	7.1	4.0
7 d	7.0	11.9	16.3	16.0	6.0	6.8	11.3	12.7	6.9	5.6	—	6.9	—
14 d	4.5	7.7	7.5	8.7	6.7	7.5	8.1	7.8	7.5	4.9	—	5.7	—
硫化时间(141℃)，min	35	45	45	35	35	25	35	35	25	20	20	20	20
300%定伸应力，MPa	11.3	11.7	11.3	10.7	9.5	8.9	8.7	9.4	6.9	4.5	8.2	4.9	8.1
拉伸强度，MPa	19.4	21.8	20.5	20.5	16.3	17.5	17.7	17.6	16.4	9.4	16.6	11.3	17.5
扯断伸长率，%	436	555	530	571	527	558	594	563	602	592	519	608	524
硬度（邵尔A）	68	70	69	68	66	68	67	69	65	63	67	64	67
压缩永久变形，%	39	57	56	68	63	51	64	67	48	75	47	64	52
热老化(100℃×96 h)													
拉伸强度保持率，%	85	57	53	53	69	73	64	80	49	45	61	91	67
伸长率保持率，%	53	50	29	25	35	32	28	50	22	18	27	18	33

盐交联键。

硫化组分一般由金属氧化物和硫化促进剂组成。在初期配方中，这一硫化体系还需配合有机酸，目的是利用有机酸与金属氧化物反应生成水，引发交联反应。但是目前，橡胶和填充剂中的水分含量已经足够，不必再加入有机酸，这样可增加操作安全性。金属氧化物起交联剂和酸接受体双重作用，促进剂能加速硫化，并改善性能。

a．金属氧化物　适用的金属氧化物有氧化镁、一氧化铅和三碱式马来酸铅等，它们的硫化特性如表1-155所示。

氧化锌在硫化中生成$ZnCl_2$，影响氯磺化聚乙烯橡胶的耐天候和耐热性能，一般不采用。

表 1-154 氯丁橡胶用过氧化物促进剂配方举例①

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3
氯丁橡胶W		100	
氧化镁		4	
氧化锌		5	
硬脂酸		0.5	
炭黑HAF		30	
石蜡		4	
防老剂 Pennex ODP	1	1	4
防老剂 Aranox	—	—	1
NA-22	1	—	—
二异丙苯基过氧化物-40C	—	2	2
焦烧时间（121℃），min	10	21	27
正硫化时间（160℃），min	19	26	28
拉伸强度，MPa	16.6（111%）	17.2（88%）	20.6（88%）
扯断伸长率，%	310（103%）	360（58%）	620（82%）
硬度（邵尔A）	65（+5）	63（+13）	54（+10）
压缩永久变形，%			
100℃×22 h	8	7	8
100℃×70 h	15	15	—

① 括号内数字为100℃×7d老化后性能保持率。

表 1-155 氯磺化聚乙烯橡胶用金属氧化物的硫化特性

金属氧化物类型	特　　性	用　　途
氧化镁	1.硫化胶物理机械性能良好，压缩变形小 2.增加用量可提高硫化胶耐热性能 3.耐水性能好	适用于浅色硫化胶
一氧化铅	1.硫化胶耐水性极好，拉伸强度高 2.增加用量，可提高硫化胶密度和耐热性 3.变色性强	适用于深色耐水制品
三碱式马来酸铅	1.硫化胶性能与一氧化铅相似 2.增加用量，能提高硫化胶密度 3.变色不显著	适用于浅色耐水制品

金属氧化物用量一般如下：氧化镁为10份，一氧化铅为25份，三碱式马来酸铅可达40份。

b．促进剂　可供使用的促进剂类型有很多，如噻唑类、秋兰姆类、胍类和硫脲类等，正常用量为1～2份。它们的硫化特性如表1-156所示。

c．典型硫化体系的设计特点　氯磺化聚乙烯橡胶用金属氧化物硫化体系的典型配方设计如表1-157所示。

硫化剂一氧化铅用量对硫化胶性能的影响如图1-60所示。

（2）多元醇体系　多元醇硫化体系一般由多元醇、金属氧化物（酸接收体）和促进剂等组成，在氯磺化聚乙烯橡胶中形成金属磺酸盐、酯交联和硫交联键并存结构。

表 1-156 氯磺化聚乙烯橡胶用促进剂的硫化特性

促进剂类型	特　　性	促进剂类型	特　　性
M	硫化速度比DM快，易焦烧	TRA	硫化速度稍快于TMTD，较适用
DM	硫化速度快，常与秋兰姆类或胍类并用，提高硫化速度，而无大的焦烧危险	ZDC或PX	硫化速度很快，有严重缺点，不宜使用
TMTD	硫化速度较快	NA-22	硫化时间短，胶料贮存稳定性较好，特别适用

表 1-157 氯磺化聚乙烯橡胶金属氧化物硫化体系配方

类　　型	硫化剂（重量份）	促进剂（重量份）
耐水配方	一氧化铅（20～30）或氧化镁（15～25）	M（1.5～2.0），TRA（1.0～2.0）
耐热配方	一氧化钙（25）	DM（0.5），TRA（2）
	一氧化铅（20～30）或一氧化铅与氧化镁混合物（25～35）	DM(0.5～0.8)，TRA（1.0～2.0）
	一氧化铅（20）＋氧化镁（10）	DM（0.5），TRA（2），防老剂NBG(1)
浅色配方	氧化镁（10）	TRA（2）

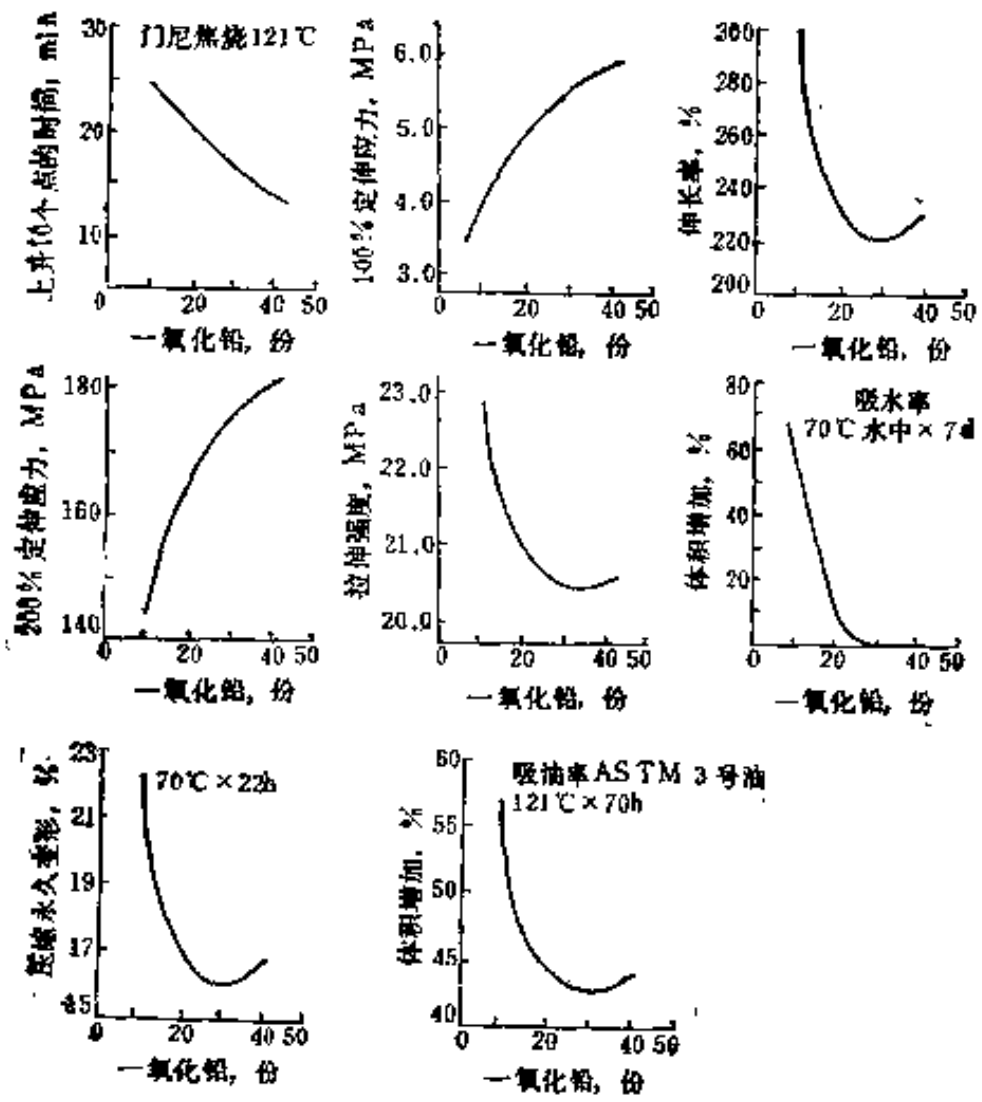


图 1-60 一氧化铅用量对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响

配方（重量份）：海帕隆40 100；半补强炉黑 55；低分子量聚乙烯 2；芳烃操作油 30；促进剂DM 0.5；TRA 2；一氧化铅变量（如图）

所用多元醇有三类：①季戊四醇和二季戊四醇；②聚乙烯醇和山梨糖醇；③1-辛醇等。季戊四醇交联活性较高，山梨糖醇等硫化胶性能较好，1-辛醇硫化胶性能较差。最常用者为季戊四醇。季戊四醇为高熔点晶体，不易分散均匀，需粉碎成细粉（用120～180目筛网过筛），用量一般为1.5～4份。

金属氧化物通常采用氧化镁，促进剂以含硫促进剂为常用。

多元醇硫化体系的配方举例如下：季戊四醇 3份；氧化镁 4份；促进剂TRA 2份。

氯磺化聚乙烯橡胶硫化胶物理机械性能与季戊四醇及氧化镁用量的关系如图1-61所示。

由图1-61可见，随着季戊四醇用量增加，硫化胶强度和硬度提高，扯断伸长率和压缩永久变形减小，而油性提高，胶料焦烧时间也有所缩短。

促进剂TRA对胶料性能的影响如图1-62所示。

由图1-62可见，促进剂TRA能使橡胶充分硫化，但胶料操作安全性较差。如果采用适当配合，则可改善操作安全性，并可降低成本，其配方举例如下：促进剂TMTD 2份，与硫黄1份或促进剂TETD 2份与硫黄 1份。

（3）环氧树脂硫化体系　该硫化体系由环氧树脂和促进剂组成。能赋予氯磺化聚乙烯橡胶硫化胶良好的物理机械性能，耐热性能、耐水性能和耐酸性能，永久变形小，无毒性，不变色。与金属氧化物相比，胶料容易混炼，压出和压延胶片表面较光滑。

交联用环氧树脂的环氧当量一般为175～210，如环氧树脂618等，用量一般为15～20份。

常用促进剂有促进剂DM、TRA、TMTD和DPG等。

环氧树脂硫化胶料的尺寸稳定性较差，加入10～15份填料可获改善。

（4）有机氮化物硫化体系　该硫化体系一般由有机氮化物、酸接收体和促进剂组成。有机氮化物硫化剂主要指聚酰胺树脂和二元胺等。

该体系硫化胶较柔软，定伸应力低，吸湿性较大，因为胺的氢氯化物易溶于水。与环氧树脂硫化体系相比，胶料耐油和耐水性能较差，压缩变形大，有严重的早期硫化现象。

（5）过氧化物硫化体系　氯磺化聚乙烯橡胶用过氧化物硫化体系由有机过氧化物、活性剂（其硫化剂）和酸接受体等组成。其一般配合和性能举例如表1-158所示。

表 1-158　过氧化物体系对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4
氯磺化聚乙烯	100	100	100	100
炭黑N774	40	40	40	40
二异丙苯基过氧化物(40%)	8	8	8	8
三烯丙基氰尿酸酯	4	4	4	4
氧化镁	5	7.5	10	15
硫化胶性能（160℃×30min）				
100%定伸应力，MPa	2.0	2.8	5.0	20.2
拉伸强度，%	9.3	15.8	20.3	25.7
扯断伸长率，%	775	495	295	180
压缩永久变形（100℃×22h后）%	79	50	30	17

由表可见，在氯磺化聚乙烯橡胶中，酸接受体氧化镁用量较多时(如10～15份)，可获得较好的物理机械性能。

采用多元醇作促进剂，可以提高过氧化物体系的硫化效率，并减少氧化镁和过氧化物用

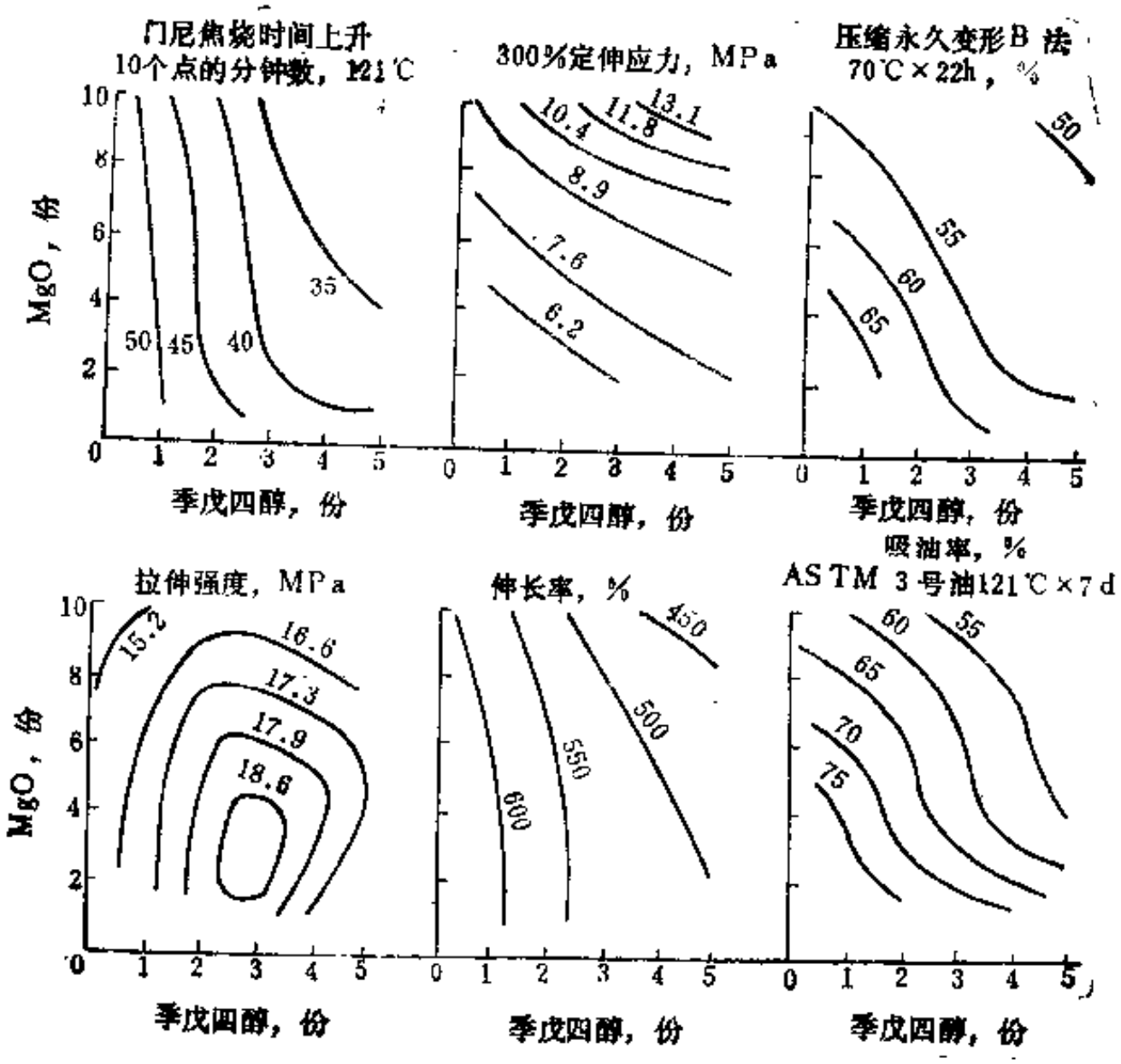


图 1-61 氯磺化聚乙烯橡胶性能与季戊四醇及氧化镁的关系

配方（重量份）：海帕隆40 100；硬质陶土 80；低分子量聚乙烯 2；芳族操作油 30；促进剂TRA 2；高活性氧化镁变量如图；季戊四醇（200筛目）变量(如图)

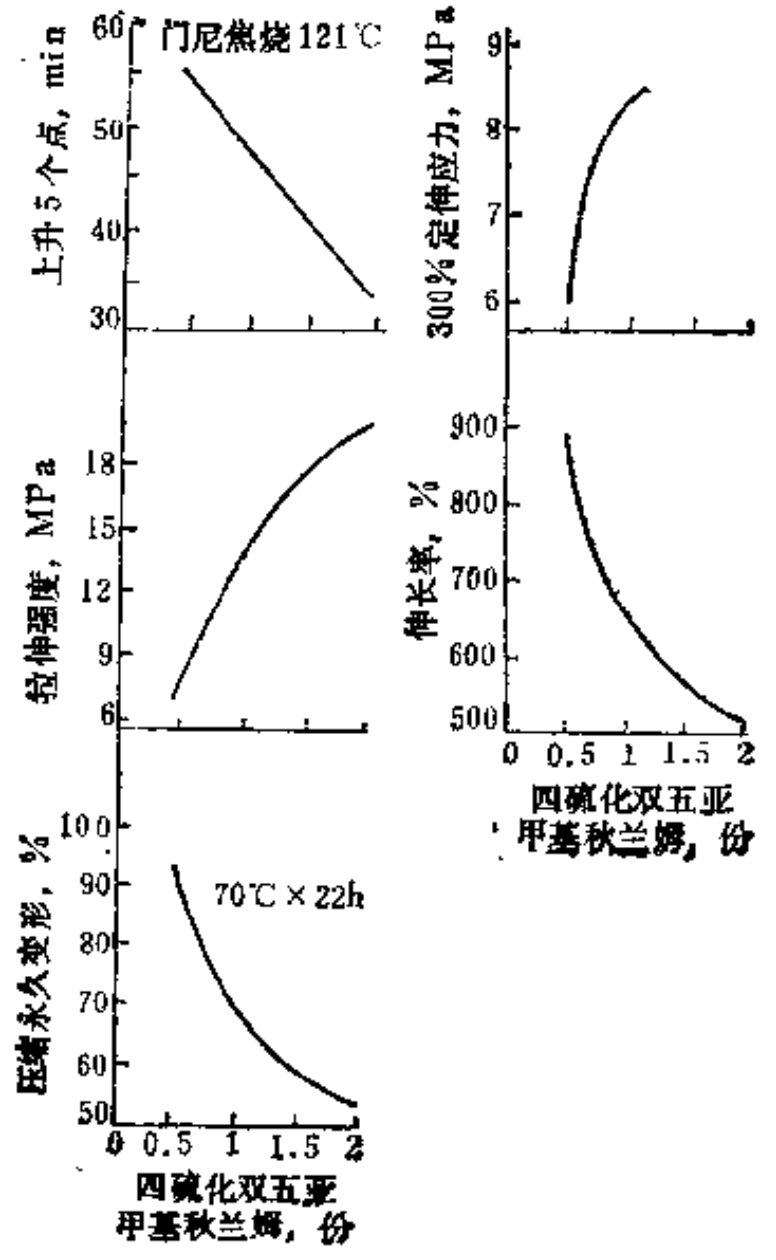


图 1-62 促进剂TRA对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响

配方（重量份）：海帕隆40 100；氧化镁 4；硬质陶土 80；低分子量聚乙烯 2；芳族操作油 30；季戊四醇 3；促进剂TRA变量（如图）

量。常用品种如季戊四醇、乙二醇和丙三醇等，如图1-63所示。

由图1-63可见，在氧化镁用量为2.5份时，硫化橡胶压缩永久变形随季戊四醇用量增加而降低；当季戊四醇用量为5份时，压缩永久变形可达14%。

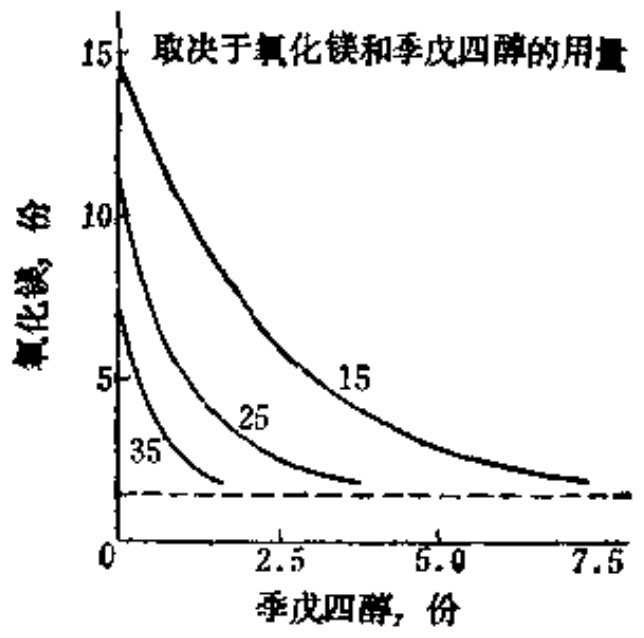


图 1-63 季戊四醇和氧化镁用量对氯磺化聚乙烯橡胶压缩永久变形的影响(100℃×22h后)

酸接受剂氧化镁用量为5份和季戊四醇用量为2.5份时，过氧化物用量可减少一半，而不影响胶料的硫化程度，如表1-159所示。

提高氧化镁用量，并加入季戊四醇，会增加胶类初始粘度，并增大胶料贮存期内的门尼粘度。减少氧化镁用量可降低胶料门尼粘度增长程度，如表1-160。

氯磺化聚乙烯橡胶用各种硫化体系特性如表1-161和表1-162所示。

10．氧化聚乙烯橡胶硫化体系

氯化聚乙烯橡胶为饱和型聚合物，几乎不

表 1-159 过氧化物减量对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响①

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3
氧化镁	10	5	5
季戊四醇	0	2.5	3.75
三烯丙基氰尿酸酯	4	2	2
二异丙苯基过氧化物（40%）	8	4	4
硫化胶性能（160℃×30min硫化）			
100%定伸应力，MPa	5.0	5.5	4.2
拉伸强度，MPa	20.3	23.5	23.7
扯断伸长率，%	295	250	270
压缩永久变形，% （100℃×22 h 后）	30	24	29

① 胶料基本配方（重量份） 氯磺化聚乙烯 100；炭黑N774 40。

表 1-160 氧化镁对胶料贮存稳定性的影响

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4
氯磺化聚乙烯	100	100	100	100
炭黑N774	40	40	40	40
氧化镁	15	5	5	2.5
季戊四醇	0	0	3.75	3.75
三烯丙基氰尿酸酯	4	4	2	3
二异丙苯基过氧化物（40%）	8	8	4	6
门尼粘度（121℃，MS较高）				
初始	36	22	25	16.5
贮存后（38℃下3周后）	49	29	35	21.5
变化量	+13	+7	+10	+5

含有双键，分子中与叔碳原子结合的氯原子，可作为活性中心进行交联，但该氯原子反应活性不太高，所以适用的硫化体系比较有限。目前常用的硫化体系有5种：硫黄-促进剂体系硫脲体系；胺类体系；有机过氧化物体系；噻二唑衍生物体系。

（1）硫黄-促进剂硫化体系　氯化聚乙烯不含有双键，用一般硫黄-促进剂不容易硫化。采用少量氧化锌在高温下（约160℃）处理氯化聚乙烯橡胶后脱去HCl，产生双键，方可用硫黄-促进剂进行交联。因此，该硫化体系一般由硫黄、高效促进剂、氧化锌和不含锌

表 1-161　氯磺化聚乙烯橡胶用的各种硫化体系特性比较（黑色配方）

组分与性能 \ 配方编号	一般标准配方			耐热配方			无铅配方	
	1	2	3	4	5	6	7	8
氯磺化40	100	100	100	100	100	100	100	100
半补强炉黑	40	40	40	40	40	40	40	40
一氧化铅（90%分散）	27.8	27.8	27.8	22	22	22	—	—
氧化镁（高活性）	—	—	—	10	10	10	4	—
环氧树脂（epon 828）	—	—	—	—	—	—	—	16
季戊四醇（200筛目）	—	—	—	—	—	—	3	—
防老剂 NBC	—	—	—	3	3	3	—	—
促进剂 DM	—	—	0.5	—	0.5	0.5	—	0.5
四硫化双五亚甲基秋兰姆（TRA）	—	—	2	—	2	0.75	—	—
促进剂 TMTD	2	—	—	2	—	—	2	—
硫黄	1	1	—	1	—	—	1	—
促进剂 TET	—	2	—	—	—	—	—	—
促进剂 DOTG	—	—	—	—	—	—	—	0.25
门尼焦烧时间（MS，121℃）								
最低值	32	32	32	47	42	46	34	19
t_{10}，min	29	23	16	13	9	9	23	19
硫化胶性能（硫化163℃×30min）								
100%定伸应力，MPa	9.0	10.9	9.8	6.6	8.3	3.9	9.8	3.6
200%定伸应力，MPa	—	—	—	—	22.6	9.7	25.0	10.4
拉伸强度，MPa	26.2	27.1	26.4	27.4	25.8	16.2	26.0	25.0
扯断伸长率，%	200	170	200	240	240	100	230	370
硬度（邵尔A）	82	82	81	81	80	77	76	69
压缩永久变形，%	2	1	1	4	4	13	2	—
耐热性（121℃×7d）								
硬度（邵尔A）	78	78	78	82	83	—	—	—
拉伸强度保持率，%	78	78	84	98	96	—	—	—
伸长率保持率，%	56	67	60	80	100	—	—	—
气烘箱中180°弯曲试验至不合格的天数，d								
149℃老化	4	6	6	12	16	20	10	8
163℃老化	1.5	2	2	3	4	7	2	4
耐油性（ASTM3号油，100℃×70h）								
100%定伸应力，MPa	—	—	7.4	—	9.1	9.6	4.4	3.2
拉伸强度，MPa	—	—	17.8	—	12.7	12.7	14.1	15.8
扯断伸长率，%	—	—	160	—	120	130	180	220
硬度（邵尔A）	—	—	62	—	66	48	54	47
体积增加率，%	—	—	65	58	65	105	78	67

续表

组分与性能 \ 配方编号	一般标准配方			耐热配方			无铅配方	
	1	2	3	4	5	6	7	8
耐水且浸水后的体积增加率，%								
70℃×7 d	4.9	—	3.8	13.0	12.1	14.4	40	—
70℃×15 d	5.1	—	6.0	18.9	18.7	17.9	43	—
70℃×28 d	5.9	—	4.4	35.0	29.0	27.0	62	3.7
浸水70℃×28 d后								
100%定伸应力，MPa	—	—	9.0	—	8.6	4.9	8.8	2.8
拉伸强度，MPa	—	—	27.4	—	21.6	19.3	15.5	26.4
扯断伸长率，%	—	—	210	—	180	280	140	300
硬度（邵尔A）	—	—	80	—	75	72	69	68
耐化学品性，体积增加率，%								
硝酸（70%） 24℃×14 d	13.2		12.5	75	70	32	41	22.7
次氯酸钠（20%） 70℃×28 d	−1.5	—	1.7	—	2.4	2.3	—	−6.4
撕裂强度，kN/m (ASTM D-624,B型)	26.7	—	25.8	39.2	37.4	46.8	3.2	29.4
压缩永久变形B法，%								
70℃×22 h	14	13	14	20	23	38	31	23
100℃×70 h	41	39	42	—	43	61	74	37
亚芝来回弹性，%								
24℃	56	54	57	55	55	54	60	48
100℃	75	74	74	74	75	61	72	58
磨耗指数NBS，%	200	—	195	—	225	175	—	165

表 1-162 氯磺化聚乙烯橡胶的各种硫化体系特性比较（白色、彩色配方）

项目	一般标准配方			色稳定配方			耐水配方	
	1	2	3	4	5	6	7	8
海帕隆10	100	100	100	100	100	100	100	100
二氧化钛	35	35	35	35	35	35	35	35
碳酸钙	50	50	50	50	50	50	—	—
白炭黑Hi-Sil233	—	—	—	—	—	—	20	—
陶土	—	—	—	—	—	—	—	50
氧化镁（高活性）	4	4	4	20	20	20	3	—
季戊四醇（200目）	3	3	3	—	—	—	—	—
环氧树脂812	—	—	—	—	—	—	4	—
三碱式马来酸铅	—	—	—	—	—	—	—	40
四硫化双五亚甲基秋兰姆（TRA）	—	2	2	—	2	2	2	—
促进剂M	—	—	—	—	—	—	—	1.5
加氢[illegible]	—	—	—	—	—	—	—	2.5
促进剂[illegible]	2	—	—	2	—	—	—	—
硫黄	1	—	—	—	1	—	—	—
促进剂TETM	—	—	—	—	—	—	—	—
HVA №2	—	—	1	—	—	1	—	—

续表

项　　目	一般标准配方			色稳定配方			耐水配方	
	1	2	3	4	5	6	7	8
门尼焦烧时间（MS，121℃）								
最低值	36	40	40	53	53	54	43	44
t_{10}，min	26	25	40	10	10	34	15	18
硫化胶性能（硫化153℃×30min）								
100%定伸应力，MPa	3.9	3.7	4.0	7.6	5.3	4.6	2.5	10.7
300%定伸应力，MPa	7.6	6.5	7.0	12.3	9.1	8.4	7.2	—
拉伸强度，MPa	17.9	16.9	16.7	14.9	13.7	14.1	25.5	15.2
伸长率，%	440	470	500	340	480	540	480	330
硬度（邵尔A）	77	77	76	79	82	80	78	84
永久变形，%	27	26	28	25	29	36	24	27
耐热性（121℃×7d）								
硬度（邵尔A）	83	82	—	—	—	—	—	—
拉伸强度保持率，%	88	80	—	—	—	—	—	—
伸长率保持率，%	55	65	—	—	—	—	—	—
老化天数①，149℃×d	8	8	8	5	5	5	6	8
耐油性（ASTM 3号油，100℃×70h）								
100%定伸应力，MPa	—	1.9	2.1	—	4.6	2.8	1.9	2.5
拉伸强度，MPa	—	11.4	11.3	—	13.4	11.3	14.6	9.9
伸长率，%	—	400	370	—	340	400	400	310
硬度（邵尔A）	—	45	47	—	49	47	46	48
体积增加率，%		66	68	55	60	71	80	89
耐水性（浸水后的体积增加率），%								
70℃×7d	63	52		67	61		8.8	1.2
70℃×14d	85	84		81	81		6.0	1.7
70℃×28d	133	135		93	106		5.4	1.7
浸水70℃×28d后								
100%定伸应力，MPa	—	—	—	—	—	—	1.9	11.3
拉伸强度，MPa	—	—	—	—	—	—	25.3	13.7
伸长率，%	—	—	—	—	—	—	450	410
硬度（邵尔A）	—	—	—	—	—	—	75	86
压缩永久变形（B法）（硫化153℃×45min），%								
70℃×22h	40	40	42	28	35	37	33	81
100℃×70h	—	81	87	—	85	88	91	93
亚芝莱回弹性（24℃），%	61	62	60	58	57	—	54	53
磨耗指数NBS，%	90	88	—	115	112	—	130	—

① 热空气老化，180°弯曲试验至折断。

的稳定剂等组成。

氧化锌用量应适当控制，一般为0.5份左右，硫黄用量为1～1.5份。促进剂以二硫代氨基甲酸盐类和秋兰姆类等为最有效，噻唑类则较弱。典型的硫化配方（重量份）：硫黄1；促进剂CED 1.75；促进剂DM 2；氧化镁 3；氧化锌 0.5；硬脂酸 1。各种促进剂对氯化聚

乙烯硫化的影响如图1-64所示。

由图1-64可见，促进剂NA-22、TRA和PPD等效果最大，其它则较小。

氯化聚乙烯用硫黄-促进剂硫化的配方举例如表1-163所示。

（2）硫脲硫化体系　硫脲能有效地交联氯化聚乙烯，各种硫脲对氯化聚乙烯的硫化特性如图1-65所示。

表 1-163　硫黄-超速促进剂硫化氯化聚乙烯的配方与性能举例

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7
氯化聚乙烯 (CM0136)	100	100	—	—	100	—	—
氯化聚乙烯 (CM0342)	—	—	100	—	—	100	—
氯化聚乙烯 (CM0445)	—	—	—	100	—	—	100
氧化锌	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
快压出炉黑	40	40	40	40	40	40	40
芳烃油	40	—	40	40	40	40	40
硬脂酸铅	1	1	1	1	1	1	1
碱式邻苯二甲酸铅	4	4	4	4	4	4	4
环氧树脂	2	2	2	2	—	—	—
烷基二苯胺	—	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75
聚三甲基二氢化喹啉	1	1	1	—	—	—	—
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1	1
促进剂MBTS	2	2	2	2	2	2	2
二乙基二硫代氨基甲酸镉	2	2	2	2	1.75	1.75	1.75
氧化镁	3	3	3	3	3	3	3
氧化镉	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5
合　计	197	157	197	196.75	196.5	196.5	196.5
硫化胶物理机械性能							
200%定伸应力，MPa	7.722	17.50	9.411	10.24	11.41	8.446	13.34
拉伸强度，MPa	43.26	22.03	15.51	16.38	15.00	16.55	16.38
扯断伸长率，%	425	300	325	325	250	375	275
压缩永久变型（B型），(100℃×22 h)，%	58	45	61	43	17	26	35
在ASTM3号油中体积膨胀(100℃×72 h)，%	54	68	22	15	49	21	17

由图1-65可见，硫脲类中，以乙烯基硫脲（NA-22）硫化效果最佳，甲基硫脲、丁基硫脲和三甲基硫脲等也很有效。似乎取代基分子量愈小，取代基数目愈少，交联效果则愈大。

在NA-22硫化体系中，配用少量硫黄，能显著增加硫化效果。配用量一般为：NA-22 2.5份，硫黄 0.5份。配用比对硫化胶性能的影响如图1-66所示。

在硫脲硫化体系中，必须使用酸吸收剂，一般用氧化镁、一氧化铅或环氧树脂等。

为提高橡胶耐化学药品、耐水等性能，宜配用一氧化铅作稳定剂；用硫黄会有污染现象。浅色胶料可用氧化镁作稳定剂。

几种硫脲硫化胶性能如表1-164所示。

硫脲硫化体系的缺点是：硫化速度较慢，硫化胶耐100℃以上热老化性能差，耐油性能不及过氧化物体系，且有难闻气体。

（3）胺类硫化体系　二元胺或多官能胺可以硫化氯化聚乙烯，形成C—N键交联结构。

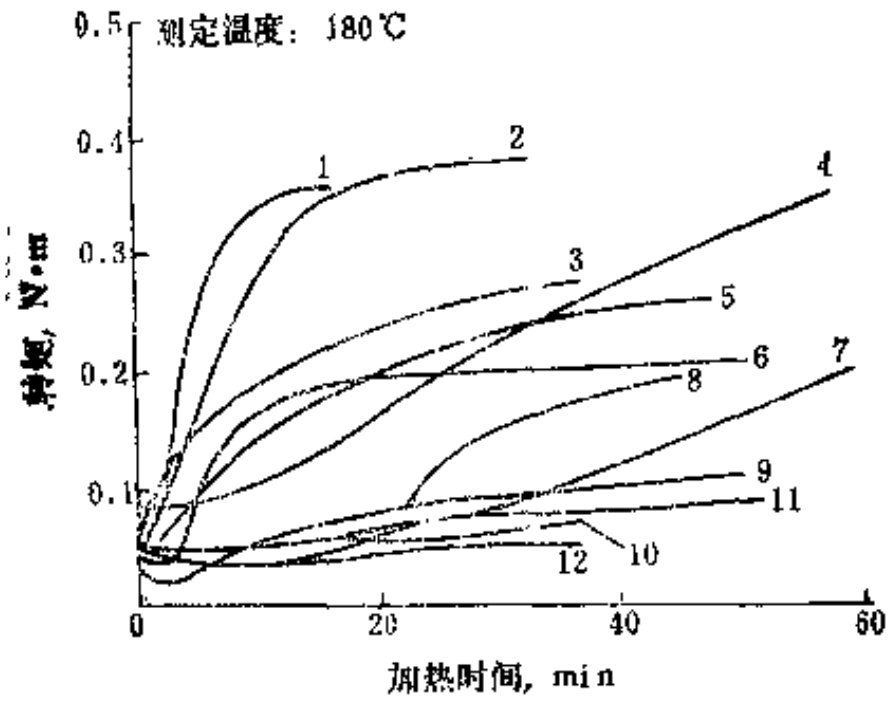


图 1-64　各种促进剂对氯化聚乙烯硫化的影响

1—促进剂TRA(4)；2—促进剂NA-22(2)；3—促进剂PPD(5)(五亚甲基二硫代氨基甲酸吡啶)；4—促进剂TMU(2.4)(二甲基硫脲)；5—促进剂TTFe(4)(二甲基二硫代氨基甲酸铁)；6—促进剂TMTD(4)；7—防老剂MB(3)；8—促进剂R(4)；9—促进剂MOB(4)；10—促进剂TMTM；11—促进剂PR(4)(二邻苯二酚硼酸二邻甲苯胍盐)；12—促进剂DM(4)
(括号内数字为重量份)

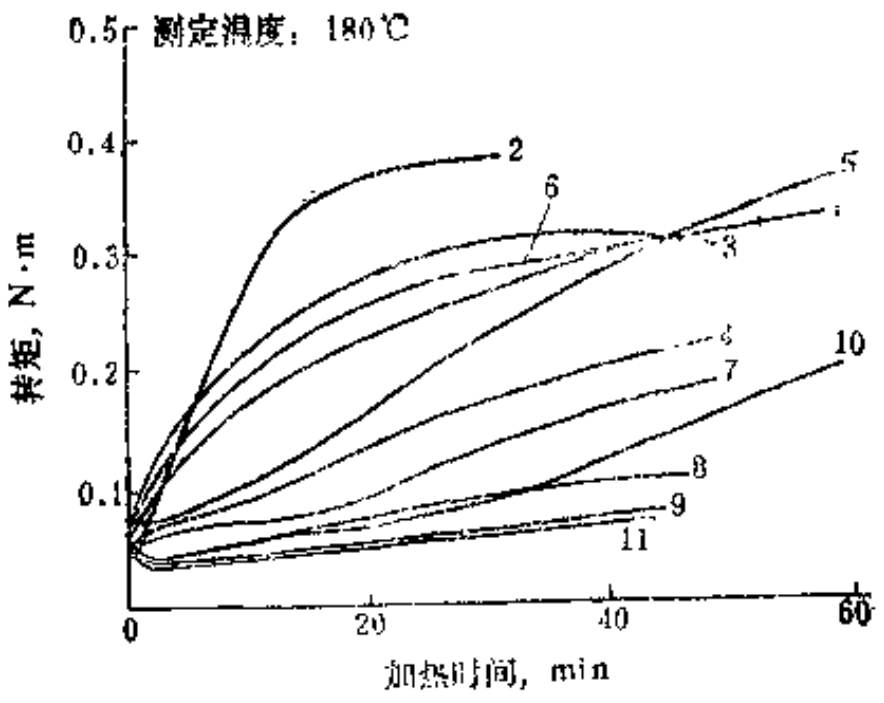


图 1-65　各种硫脲硫化曲线

1—硫脲(1.6)；2—亚乙基硫脲(2)；3—甲基硫脲(1.8)；4—*N*,*N*'-二甲基硫脲(2)；5—三甲基硫脲(2.4)；6—丁基硫脲(2.7)；7—*N*,*N*'-二丁基硫脲(4.0)；8—三丁基硫脲(5)；9—四丁基硫脲(6)；10—硫醇基咪唑啉(3)；11—二苯基硫脲(6)
(括号内数字为重量份)

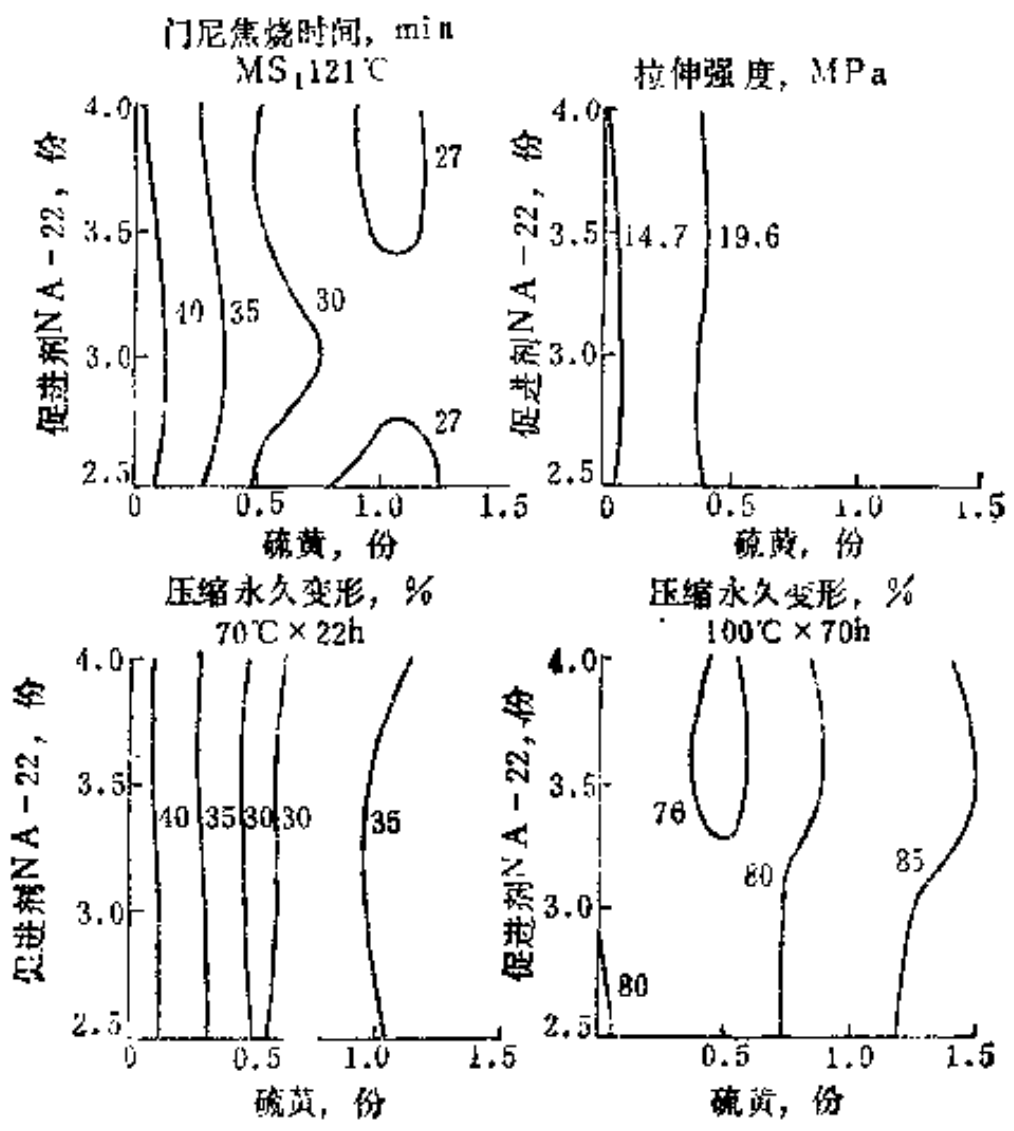


图 1-66　促进剂NA-22和硫黄配比对氯化聚乙烯性能的影响

配方（重量份）：氯化聚乙烯（Elasfen 401A）100；增塑剂DOP 20；半补强炉黑 50；氧化镁 10；促进剂NA-22变量；硫黄变量

硫化条件：155℃×45（拉伸强度）～60（压缩变形）min

表 1-164 几种硫脲硫化胶性能比较①

性能 \ 硫脲类型	亚乙基硫脲 (NA-22)			二乙基硫脲 (DETU)			二丁基硫脲 (DBTU)		
门尼粘度 (MS,120℃)最低值	36			33			42		
门尼焦烧时间,min	29			26.6			35		
硫化时间，(155℃)，min	30	45	60	30	45	60	30	45	60
300%定伸应力，MPa	10.7	12.7	14.6	8.5	10.9	11.5	7.1	7.5	7.8
拉伸强度，MPa	19.2	20.4	21.8	18.7	20.4	21.5	15.7	16.8	18.3
扯断伸长率，%	650	590	530	720	650	620	770	720	720
硬度（邵尔A）	61	62	62	58	59	59	57	57	58
压缩永久变形，% (70℃×22h)			32			23			58

① 基本配方（重量份） 氯化聚乙烯 (Elaslen 401A) 100；半补强炉黑 50；增塑剂 DOP 30；氧化镁 10；硫黄 0.5；硫脲类促进剂（品种见表）2.5，共计193。

常用胺类硫化剂及其硫化特性如表1-165所示。

表 1-165 氯化聚乙烯用各种胺类硫化剂的硫化特性①

胺类硫化剂类型 \ 性能	Diak №1②		Diak №2③		Diak №3④		哌嗪⑤		TETA⑥		NA-22	
	3		3		3		3		3		4	
门尼粘度最低值(MS,121℃)	53		46		47.5		48		52		85.5	
焦烧时间，min	28.75		63.33		>80		31.17		25.33		3.30	
硫化胶性能												
硫化时间(155℃)，min	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45
300%定伸应力，MPa	13.1	14.9	10.1	11.7	6.8	7.5	17.5	19.8	16.8	17.3	8.9	11.2
拉伸强度，MPa	15.8	16.6	12.4	13.7	9.2	9.81	19.6	21.3	17.8	19.6	13.0	14.7
扯断伸长率，%	500	470	540	540	690	580	440	410	420	380	720	630
硬度（邵尔A）	61	61	61	62	59	60	62	63	62	64	62	63
撕裂强度，kN/m	45		45		48		53		46			50
压缩永久变形(70℃×22h，硫化60min)%		45.9		48.2		70		23.2		26.5		35.

① 基本配方（重量份） 氯化聚乙烯 100，邻苯二甲酸二辛酯 20，氧化镁 10，炭黑 50。

② 六亚甲基二胺氨基甲酸酯。

③ 亚乙基二胺氨基甲酸酯。

④ *N*,*N*′-二肉桂叉-1,6-己二胺。

⑤ Piperazine。

⑥ 三亚乙基四胺。

由表1-165可见，用胺类硫化的氯化聚乙烯硫化胶压缩水久变形一般较大，以已二胺或乙二胺等尤甚，需注意。

（4）过氧化物硫化体系 用有机过氧化物硫化氯化聚乙烯时，形成碳-碳键交联。其硫化胶耐热性能、抗压缩变形和耐油性能均优于以上三种硫化体系。

几种有机过氧化物硫化氯化聚乙烯的硫化曲线如图1-67所示。

各种有机过氧化物及其活性剂对氯化聚乙烯性能的影响分别如表1-166和表1-167所示。

由表1-167可见，活性剂能提高硫化速度和硫化程度。应用活性剂后，硫化胶拉伸强度

显著提高，伸长率和永久变形减小，撕裂强度也会有所降低。

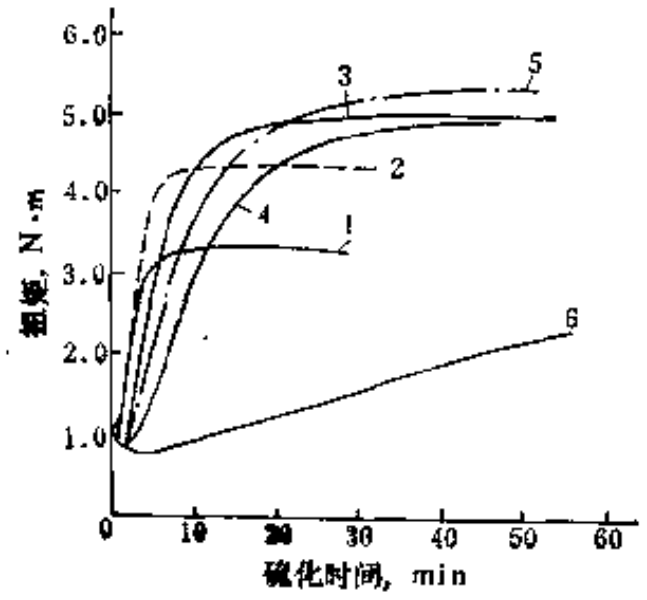


图 1-67 氯化聚乙烯有机过氧化物硫化曲线

（5）噻二唑衍生物硫化体系 它由噻二唑衍生物（如Echo S）与醛胺缩合物（如促进剂Vanax 808等）组成，能有效地硫化氯化聚乙烯。

噻二唑衍生物硫化体系的特点是，硫化速度与有机过氧化物体系相近，而无需加入价格较贵的活性剂，胶料成本较低；硫化胶性能介于有机过氧化物与硫脲体系之间，压缩永久变形接近于有机过氧化物硫化胶，而优于硫脲体系，耐寒性能接近于硫脲体系硫化胶，而低于有机过氧化物体系。

噻二唑衍生物硫化体系配方与性能比较如表1-168所示。

表 1-166 有机过氧化物对氯化聚乙烯性能的影响①

过氧化物名称		Perhexa 3M-40		Trigonox C		DCP40C		Perhexa 25B		Perbutyl C		Perbutyl D	
用量，重量份		0.01	0.015	0.01	0.015	0.0074	0.01	0.01	0.018	0.01	0.015	0.01	0.016
门尼粘度(MS_{1+4}, 120℃)		52.5	53.0	56.0	55.0	45.0	45.0	47.5	46.5	46.0	43.0	48.0	46.5
焦烧时间, min		11.08	8.33	9.83	7.17	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
硫化胶性能（硫化温度160℃）	硫化时间 min												
300%定伸应力, MPa	5	11.9	16.2	20.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	13.2	15.8	20.8	—	16.4	19.6	—	—	—	—	—	—
	15	11.7	15.7	20.4	—			16.2	22.2	18.1	21.0	—	—
	20	—	—	—	—	24.5	20.8	—	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	20.1	—	18.5	—	20.9	—	7.4	9.0
	45	—	—	—	—	—	—	20	—	21.5	—	8.2	10.7
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.5	11.9
拉伸强度, MPa	5	17.3	19.6	20.9	23.3	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	17.8	19.5	21.7	24.0	20.1	20.9	—	—	—	—	—	—
	15	16.4	19.7	21.5	23.4	—	—	18.2	22.3	20.6	21.4	—	—
	20	—	—	—	—	21.6	21.7	—	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	21.7	22.1	19.7	23.7	21.3	22.8	11.5	14.2
	45	—	—	—	—	—	—	20.1	23.6	21.9	23.4	12.1	15.6
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.8	16.1
硬度（邵尔A）	5	63	68	66	70	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	64	68	66	70	66	68	—	—	—	—	—	—
	15	65	68	67	69	—	—	66	66	66	68	—	—
	20	—	—	—	—	67	69	—	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	68	69	67	67	68	69	64	66
	45	—	—	—	—	—	—	67	68	69	69	65	66
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66	67

续表

过氧化物名称	Perhexa 3M-40		Trigonox C		DCP40C		Perhexa 25B		Perbutyl C		Perbutyl D	
扯断永久变形，%	20	12	8	5	10	5	9	5	8	5	21	16
压缩永久变形(100℃×22 h)，%	40.8	27.5	27.3	19.5	12.0	9.8	12.6	11.1	9.0	7.5	55.4	29.4
撕裂强度，kN m	50	48	45	43	41	43	46	41	41	41	54	49

① 配方（重量份） 氯化聚乙烯 100；增塑剂DOP 20；环氧树脂 5；半补强炉黑 50；TAIC 3；有机过氧化物（见表）。

表 1-167 各种活性剂对有机过氧化物硫化的影响①

共硫化剂名称	空 白		TAIC②		TAC③		DAIC④		EDMA⑤		DAP⑥	
用 量	—		3		3		3		3		3	
门尼粘度最低值(MS,121℃) 焦烧时间，min 硫化胶性能 (硫化温度160℃)	47.0 >30		45.0 >30		46.0 >30		46.5 >30		40.5 10.33		44 <30	
硫化时间，min	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30
300%定伸应力，MPa	16.4	16.7	20.1	20.1	20.2	20.1	17.8	18.0	18.8	19.1	17.5	17.7
拉伸强度，MPa	17.8	18.3	21.5	21.7	21.3	21.6	21	21.6	22.5	20.5	20.5	20.7
扯断伸长率，%	500	570	420	400	420	400	470	450	530	430	570	550
硬度（邵尔A）	65	66	67	68	67	67	68	69	73	74	66	66
压缩永久变形（100℃×22 h，硫化35min），%	41.5		12		13.1		13.5		21		25.3	

① 基本配方（重量份） 氯化聚乙烯（埃拉斯兰401AE）100；邻苯二酸二辛酯 20；半补强炉黑 50；环氧树脂 5；过氧化二异丙苯（40C）5。

② TAIC—异氰尿酸三烯丙酯。

③ TAC—异氰酸三烯丙酯。

④ DAIC—异氰尿酸二烯丙酯。

⑤ EDMA—二甲基丙烯酸乙烯酯。

⑥ DAP—邻苯二甲酸二烯丙酯。

11．氯醚橡胶硫化体系

氯醚橡胶不含双键，不能用硫黄硫化，但可以利用其侧链氯甲基反应活性进行交联，交联键类型随所用硫化剂和促进剂而异，一般为C—N键和硫键交联等共存。

氯醚橡胶常用硫化体系有许多种，主要有：硫脲类硫化体系；三嗪类硫化体系；氨酸盐类硫化体系；胺类硫化体系等。各种硫化体系的一般特性如表1-169所示。

各种硫化体系的配方及胶料性能如表1-170～表1-173所示。

表 1-168 噻二唑衍生物硫化体系配方和性能

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6
氯化聚乙烯 (Bayer CM3630)	100	100	100	100	100	100
氧化镁	10	10	10	10	—	10
氧化钙80% (Rhenosorb C/GW)	—	—	—	—	6.5	—
炭黑N762	80	80	80	60	80	80
白垩	—	—	—	30	—	—
癸二酸二辛酯 (DOS)	15	—	—	—	15	35
芳香族矿物油	20	35	35	35	20	—
噻二唑衍生物 (Echo S)	2.5	2.5	2.5	2.5	—	—
促进剂 (Vanax 808)	0.8	0.8	—	—	—	—
促进剂 (Vulkacit 576)	—	—	1.5	1.5	—	—
促进剂DETU (80%)	—	—	—	—	8.7	—
硫黄	—	—	—	—	0.5	—
有机过氧化物 (Trigonox 17/40)	—	—	—	—	—	8
共硫化剂TAC/硫黄 (70%)	—	—	—	—	—	4.8
合　　计	228.3	228.3	229.0	239.0	230.7	237.3
胶料价格指数，%	81	72	72	70	80	100
密度，g/cm^3	1.33	1.34	1.34	1.40	1.32	1.33
门尼粘度 (ML_{1+4}, 100℃)	82	98	94	86	62	72
门尼焦烧时间 (MS, 130℃, min)	8	9	11	11	>45	20
硫化仪性能 (160℃)						
T_{10}, min	2.2	2.4	2.5	2.2	3.5	1.5
T_{50}, min	10	9	10	9	31	7
硫化胶物理机械性能 (160℃×20min)						
100%定伸应力，MPa	5.0	5.1	5.2	4.5	4.3	4.6
300%定伸应力，MPa	10.3	10.6	10.4	8.9	12.1	12.9
拉伸强度，MPa	12.6	13.8	12.9	14	16.4	13.0
扯断伸长率，%	465	520	485	520	465	305
硬度（邵尔A）	75	76	76	73	73	72
撕裂强度，kN/m	21	26	27	24	19	7
脆性温度，℃	−26	−14	−16	−16	−24	−46
压缩永久变形 (100℃×70h)，%	30	30	32	32	65	27
125℃热空气老化后性能						
拉伸强度变化率，%						
3d	+3	−8	−8	−15	−8	−3
7d	+3	−4	−7	−16	−14	−3
扯断伸长率变化率，%						
3d	−31	−31	−34	−33	−51	−16
7d	−40	−44	−42	−39	−64	−32
硬度（邵尔A）变化						
3d	+10	+11	+11	−12	+10	+6
7d	+15	+13	+12	+14	+19	+10

表 1-169 氯醚橡胶用几种硫化体系的特性

硫化体系	典型配方 编号	典型配方 组分，重量份		特性	适用胶型范围
硫磺类	1	NA-22	1.2	1.硫化速度易调节 2.硫化胶强度高、耐热佳 3.有毒性	CHR（均聚） CHC（共聚） CHC-I（三元共聚）
		Pb_3O_4	5		
		硬脂酸	2		
	2	NA-22	1.2	1.硫化效果同上 2.硫化平坦性好 3.有毒性	
		Pb_3O_4	5		
		TMTD	1.5		
		硬脂酸	2		
三嗪类	3	硫化剂F	0.9	1.硫化效果同 2 号配方 2.硫化胶压缩变形小，耐老化 3.耐水性降低 4.对均聚型胶（CHR）硫化慢需加活性剂，如促进剂D，加胺类促进剂者压缩变形小，不需要二次硫化 5.二次硫化时间短，对模具污染轻	CHR
		氧化镁	3		
		碳酸钙	5		
		促进剂D	0.3		
		硬脂酸	2		
	4	硫化剂F	0.9	1.硫化效果同 3 号配方 2.对共聚型胶(CHC等)硫化速度失，需加防焦剂	CHC CHC-T
		氧化镁	3		
		碳酸钙	5		
		防焦剂(PVI)	1		
		硬脂酸	2		
胺类	5	多元胺		1.多亚烷基多胺硫化效果较好 2.芳族基多胺硫化速度极慢	CHR CHC
	6	胺类与含硫化合物（硫黄、秋兰姆噻唑类等）		可提高硫化速度和硫化程度	
	7	胺类，含硫化合物与脲类三者并用		可进一步提高硫化速度	
碱金属硫化物类	8	碱金属硫化物、硫氢化物、硫代碳酸盐等单用，或与其它化合物并用			
氰酸盐类	9	氰酸铅	3	1.硫化胶性能良好 2.脱模性好，对模型污染少 3.硫化速度稍慢	CHR等
		山梨糖醇	3		
		Pb_3O_4	5		
		氧化	5		
		硬脂酸锡	2		
多硫化秋兰姆类	10	多硫化秋兰姆或其与氧化镁并用		硫化速度很慢，加氧化镁后有所提高	CHR等
过氧化物类	11	有机过氧化物		硫化胶性能不良	CHR等

表 1-170　胺类及硫脲类硫化体系胶料配方及性能

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7
CHR	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锡	2	2	2	2	2	2	2
快压出炉黑	40	40	40	40	40	40	40
Pb_3O_4	5	—	—	—	—	—	—
MgO	—	5	5	5	5	5	5
促进剂NA-22	1.5	—	—	—	—	—	—
氨基甲酸六亚甲基二胺	—	1.0	—	—	—	—	—
三元胺	—	—	3.2	—	—	—	—
促进剂BUR	—	—	—	—	2.5	2.0	2.0
硫黄	—	—	—	—	1.0	—	—
促进剂TkA	—	—	—	—	—	1.0	—
促进剂TT	—	—	—	1.0	—	—	1.0
防老剂MB	2	2	2	2	2	2	2
防老剂2246	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
门尼粘度最低值(ML_{1+4},125℃)	23.5	22.5	18.5	20.0	15.5	5.5	8.0
焦烧时间，min	6.28	5.38	6.77	18.47	10.58	27.6	40.75
硫化速率，min	13.03	9.47	11.67	25.87	15.93	33.7	52.27
硫化（150℃×30min）							
拉伸强度，MPa	13.9	12.7	18.0	13.8	17.5	15.4	13.3
扯断伸长率，%	640	690	660	370	660	570	700
300%定伸应力，MPa	9.9	6.6	7.9	12.3	9.1	9.2	6.6
硬度（JIS）	68～64	64～65	65～59	72～68	63～59	67～62	61～55

表 1-171　氯酸铅、三嗪衍生物硫化体系胶料配方及性能

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3
均聚氯醚橡胶（Hydrin 100）	100	100	100
硬脂酸锡	2.0	2.0	2.0
快压出炉黑	40	40	40
Pb_3O_4	5.0	—	—
MgO	5.0	5.0	5.0
氯酸铅	3.0	—	—
山梨糖醇	3.0	—	—
2-二丁基氨基-4,6-二硫醇硫代三嗪	—	1.46	—
三聚硫氰酸	—	—	0.8
促进剂D	—	—	0.6
防老剂MB	0.5	0.5	0.5
防老剂D	—	1.0	1.0
防老剂2246	1.0	—	—
硫化条件：155℃×30min			
拉伸强度，MPa	12.8	12.9	11.1
300%定伸应力，MPa	9.3	9.5	10.1
扯断伸长率，%	560	640	390
硬度（JIS）	64	69	67

各种硫化体系的硫化曲线如图1-68～图1-70所示。不同硫化体系的硫化速度如表1-174所示。

含双键氯醚橡胶可用硫黄或有机过氧化物进行硫化，其配方举例和性能如表1-175所示。

表 1-172 三嗪衍生物硫化体系胶料配方及性能

组分与性能 \ 配方编号	1	2
共聚型氯醚橡胶(Herclor C-110)	100	100
硬脂酸	1	1
快压出炉黑	40	40
二丁基二硫代氨基甲酸镍	1	1
促进剂NA-22	1.2	—
Pb_3O_4	7	—
硫化剂F	—	1.2
MgO	—	3
$CaCO_3$	—	5
N-(环己基硫代)苯二甲酰亚胺	—	1.0
硫化仪性能(160℃)		
T_{10}, min	1.8	3.3
T_{90}, min	30.5	35.4
最大扭矩, N·m	3.5	3.5
模型污染评价点①	2	0
常态物理机械性能(硫化条件：一次硫化160℃×30min；二次硫化：150℃×4h)		
拉伸强度, MPa	20.2	13.2
扯断伸长率, %	250	350
硬度 (JIS)	74	70
压缩永久变形 (135℃×70h), %	38	26
热空气老化试验		
135℃×6d		
拉伸强度变化率, %	−16	−6
伸长率变化率, %	−16	−37
硬度变化 (JIS)	−1	+2
130℃×6d		
拉伸强度变化率, %	−93	−37
伸长率变化率, %	−44	−51
硬度变化 (JIS)	−93	0
耐油试验(S3号油 150℃×3d)		
拉伸强度变化率, %	−29	−10
伸长率变化率, %	−20	−17
硬度变化 (JIS)	−10	−7
体积变化率, %	+16	+15

① 采用SUS制的模型，在160℃下硫化30min，反复硫化10次，每次都用新的胶料。评价点：0为无污染；2为少量污染，试样轮廓部分模糊。

表 1-173 硫黄及多硫化秋兰姆硫化体系胶料配方及性能①

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7
CHR	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸钾	1	1	1	1	1	—	—
硬脂酸	—	—	—	—	—	1	1
Pb_3O_4	5	5	5	5	5	—	—
ZnO	—	—	—	—	—	5	5
炭黑FEF	30	30	30	30	30	30	30
防老剂NBC	1	1	1	1	1	—	—
防老剂D	—	—	—	—	—	1	1
硫化体系	NA-22 1.5	EUR 3.0	BUR 3.0	TETA 2.0 DM 2.0	促进剂② 3.0 硫黄 1.5	硫黄 1.5 TT 1.5 TEA 10	硫黄 1.5 活化剂B 7.0

续表

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7
拉伸强度，MPa	15.6	18.4	17.2	14.5	18.6	16.0	14.4
扯断伸长率，%	550	650	780	520	460	720	560
硬度（JIS）	60～55	64～60	58～52	59～54	65～60	56～51	71～66
撕裂强度，kN·m	42	45	50	37	38	39	42
压缩永久变形，%（100℃×70h）	46	57	47	37	86	96	94
威廉磨耗，$cm^3/(kW·h)$	723	1335	1035	784	906	1590	1090
热老化试验（130℃×6d老化，6号，7号配方，硫化45min）							
拉伸强度变化率，%	−12	−16	−27	−19	−5	+23	−2
扯断伸长率变化率，%	−56	−57	−44	−48	−52	−83	−70
硬度变化	+8～+10	+9～+19	−4～−5	+8～+7	+7～+10	+25～+28	+9～+11
耐油试验							
体积变化率，%							
燃料油B							
（常温×70h）	+19	+18	+18	+18	+17	+16	+17
ASTM 3号油							
（100℃×70h）	+8	+6	+6	+10	+8	+4	+8

① 硫化条件：155℃×30min。

② 甲醛与1,2-二氯乙烷和氨的缩合物。

表 1-174 不同硫化体系的等效硫化温度

硫化体系	等效硫化温度，℃	硫化体系	等效硫化温度，℃
NaSH/硫黄/胺类 Na_2S/硫黄/胺类	40～90	2-硫醇基咪唑啉/四氧化三铅 三聚硫氰酸/胺类/氧化镁 二烷基硫脲/硫黄或秋兰姆类/氧化镁	150～160
TETA/促进剂TRA 三元胺/硫黄 2-二烷基氨基-4,6-巯基硫代三嗪/胺类	50～100	硫脲类/秋兰姆类	155～165
		硫脲类/氧化镁 氯酸铅/山梨糖醇/氧化镁	160～180
多烷基胺 2-二烷基氨基-4,6-巯基硫代三嗪	130～150	秋兰姆类 三聚硫氰酸	180～190

氯醚橡胶可以室温硫化，其配方和硫化特性如表1-176所示。

12．硅橡胶硫化体系

硅橡胶是主链由硅原子和氧原子交替组成的、侧链为甲基或乙烯基的低不饱和度线型聚硅氧烷弹性体。按硫化机理，它可分为三大类型：自由基交联型热硫化硅橡胶、缩聚反应型室温硫化硅橡胶和加成反应型低温硫化硅橡胶。

（1）热硫化硅橡胶硫化体系　热硫化硅橡胶可以用有机过氧化物、脂肪族偶氮化合物、无机化合物和高能射线等方法硫化。其中最常用的是有机过氧化物硫化体系。因为有机过氧化物在室温下一般较稳定，在较高的硫化温度下（150℃以上）能迅速分解，产生硫化作用。在有机过氧化物引发下，橡胶有机侧链基产生硫化反应，形成碳-碳键交联。侧链基

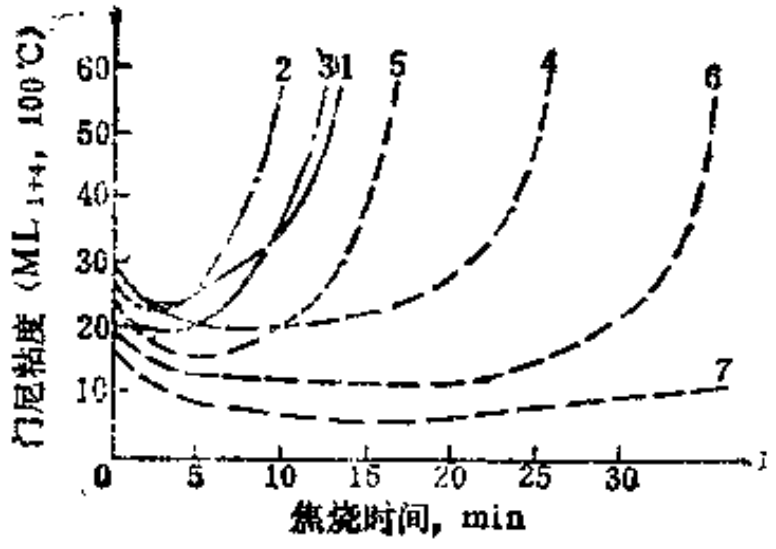


图 1-68　胺类、硫脲类胶料焦烧曲线（125℃）

（配方编号见表1-173）

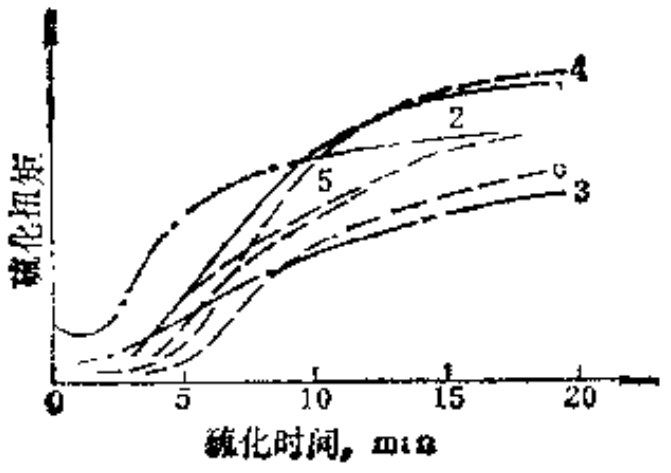


图 1-69　胺类、硫脲类胶料硫化曲线（155℃）

（配方编号见表1-173）

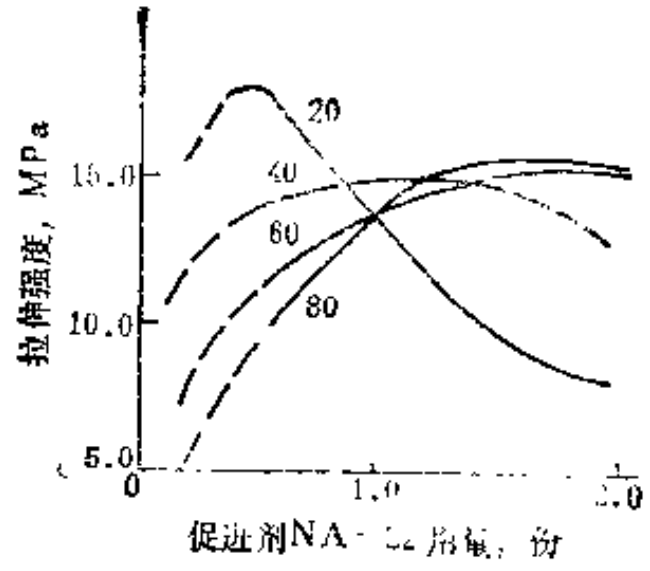


图 1-70　硫脲NA-22用量对拉伸强度的影响

配方：CHC 100；炭黑出炉黑用量见图；PbO_2 5；硬脂酸锌 2；防老剂NBC 2.2；NA-22变量（见图）

表 1-175　含双键的共聚氯醚橡胶的典型硫化配方举例及其物理机械性能

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6
三元共聚胶 (Hydrin 400)	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锌	3.5	3.5	3.5	—	—	—
硬脂酸	—	—	—	0.5	0.5	0.5
防老剂 NIBC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂 NMC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
炭黑 N326	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
炭黑 N660	30.0	30.0	30.0	25.0	25.0	25.0
己二酸二（丁氧基乙氧基乙基（酯（增塑剂 TP-95）	11.0	11.0	11.0	10.0	10.0	10.0
硫黄	1.5	0.8	1.0	—	—	—
促进剂 MBTS	2.0	2.0	—	—	—	—
促进剂 TMTM	1.0	—	—	—	—	—
促进剂 MBT	—	—	1.5	—	—	—
促进剂 TMTD	—	—	0.7	—	—	—
促进剂 TRA	—	—	0.7	—	—	—
添加剂（レーホス）	—	—	—	2.0	10.0	2.0
树脂 (Sartomer Resin 350)	—	—	—	5.0	10.0	—
润滑剂ZO-9	—	—	—	0.5	0.6	0.5
过氧化二异丙苯	—	—	—	2.0	1.0	2.0
合　计	170.5	168.8	169.9	166.5	178.5	161.5
门尼粘度最低值 (ML121℃)	52	52	52	44	40	50
焦烧时间，min	26	20	9	13	14	19.5
孟山都硫化仪，160℃ (100cpm, 1°arc,小转子)						
最小扭矩，N·m	0.69	0.76	0.72	0.85	0.91	0.87
最大扭矩，N·m	3.61	3.44	3.38	3.14	3.99	1.56
焦烧时间，min	4.7	4.3	2.4	1.8	2.1	2.9
正硫化时间，min	10.4	11.1	8.0	8.8	9.7	11.1
硫化速度，N·m/min	0.72	0.65	0.92	0.69	1.03	0.15
常态物理机械性能						
(硫化160℃×min)	11	11	9	12	13	15
100%定伸应力，MRa	1.92	1.79	1.51	2.14	3.17	0.34
拉伸强度，MPa	15.29	14.46	14.88	11.78	11.58	9.65
扯断伸长率，%	820	830	850	500	330	1150
硬度（邵尔A）	57	54	54	54	61	40
热空气老化试验（150℃×168h）						
拉伸强度变化率，%	−2	+7	−6	−41	−27	−42
伸长率变化率，%	−77	−73	−78	−67	−84	−67
硬度（邵尔A）变化	+16	+16	+10	+5	+20	+11

如乙烯基含量愈多，愈容易硫化，交联度也愈高。

硅橡胶常用有机过氧化物及其特性如表1-177所示。

硅橡胶用有机过氧化物可分为两类：即通用型和专用型。前者活性较高，能硫化各种硅橡胶，后者活性较低，仅能硫化含乙烯基硅橡胶，它们的特性如表1-178所示。

表 1-176 氯醚橡胶室温硫化体系配方及硫化时间

硫化剂	用量，重量份	所用时间，d	硫化剂	用量，重量份	所用时间，d
NaSH/硫黄	2/1	2	三元胺/硫黄	2/1	5
TETA/TRA	2/1	3	二丁基氨基-二硫醇基硫代三嗪/月桂基胺	2/1	7

表 1-177 硅橡胶常用有机过氧化物硫化剂

硫化剂	用量，份	硫化温度，℃	用途
过氧化苯甲酰（硫化剂BP）	4～6① 0.5～2②	110～135	通用型、模压、蒸汽连续硫化、粘接
2,4-二氯过氧化苯甲酰（硫化剂DCBP）	4～6① 0.5～2②	100～120	通用型、热空气氧化、蒸汽连续硫化、模压
过苯甲酸叔丁酯(硫化剂TBPB)	0.5～1.5	135～155	通用型、海绵、高温硫化用
过氧化二叔丁基(硫化剂DTBP)	0.5～1.0	160～180	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料
过氧化二异丙苯（硫化剂DCP）	0.5～1.0	150～160	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料 蒸汽硫化、粘接
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化已烷（硫化剂DBPMH(双2,5)	0.5～1.0	160～170	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料

① 甲基硅橡胶硫化剂BP膏状物用量（膏状物内含硫化剂BP为50%）。

② 乙烯基硅橡胶硫化剂BP膏状物用量（膏状物内含硫化剂BP为50%）。

表 1-178 两类有机过氧化物性能比较

通用型硫化剂（硫化剂BP、DCBP）	乙烯基专用型硫化剂（硫化剂DTBP、TBPB、DCP、DBPMH）
1.硫化温度低、时间短，特别是硫化剂DCBP易引起焦烧	硫化温度高，时间长，不易焦烧
2.分解生成酸性物，对硅橡胶有裂解作用，不宜用于厚制品生产，硫化胶高温压缩永久变形大	分解物为酮、烷等危害小的中性物，适宜于厚制品生产，硫化胶高温下压缩永久变形小
3.不能用于含炭黑的胶料	可用于含炭黑的胶料
4.用量对硫化胶物理机械性能影响较大	用量对硫化胶物理机械性能影响较小

硫化剂BP的硫化速度快，常用于模压制品和连续硫化制品，不宜用于厚壁制品。DCBP分解温度低，分解时只产生低蒸气压产物，特别适用于压出制品的热空气连续硫化，胶料存放时间短，易焦烧。硫化剂BP和DCBP易爆，常用硅油等制品膏状分散体(一般含量50%)，以利于安全操作和分散。硫化剂DTBP易挥发（沸点为110℃），宜以分子筛吸附供用，它不会与空气或炭黑起反应，可适用于导电橡胶和模压困难的制品。硫化剂DBPMH在硫化温度下挥发性很大，可缩短二段硫化时间。硫化剂DCP属乙烯基专用型，分解物挥发性较低，适用于外压小的硫化条件。硫化剂TBPB适用于海绵制品。

此外，过苯甲酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯和过辛酸叔丁酯也可应用。过苯甲酸叔丁酯用于硅橡胶海绵；过辛酸叔丁酯用于制造透明硅橡胶。

各种过氧化物在硅橡胶中于140℃下的分解时间如图1-71所示。

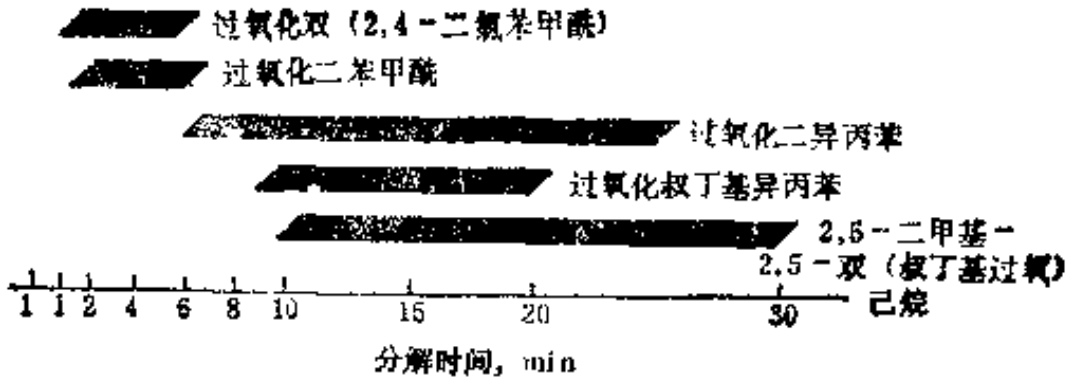


图 1-71　各种过氧化物在硅橡胶中于140℃下的分解时间

有机过氧化物的硫化曲线如图1-72所示。

各种有机过氧化物对硫化方法的适应性如表1-179所示。

各种过氧化物的焦烧性能如图1-73所示。

表 1-179　各种有机过氧化物对硫化方法的适应性

有机过氧化物类型	硫化方法		
	硫化罐蒸汽加压硫化	蒸汽加压管连续硫化	常压热空气连续硫化
过氧化二苯甲酰（BP）	好	好	劣
2,4-二氯过氧化二苯甲酰（DCBP）	好	好	好
过氧化苯甲酸叔丁酯（TBPB）	尚可	尚可	劣
过氧化二叔丁基（DTBP）	尚可	劣	劣
过氧化二异丙苯（DCP）	尚可	尚可	尚可
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷（DBPMH）	尚可	尚可	劣

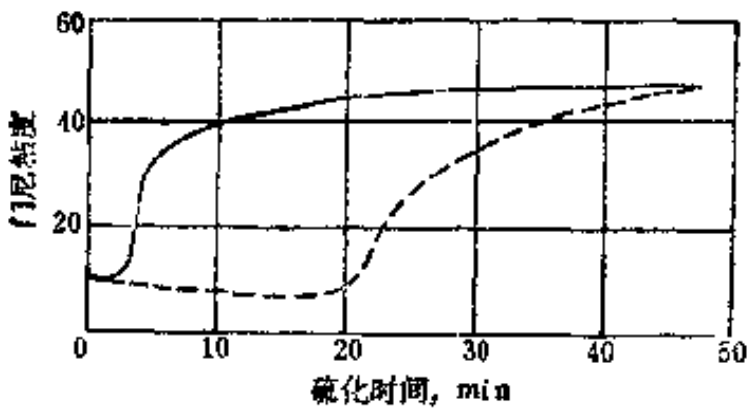


图 1-72　各种有机过氧化物硅橡胶胶料硫化曲线（120℃）

——0.6%过氧化二苯甲酰；
——0.6%过氧化二异丙苯

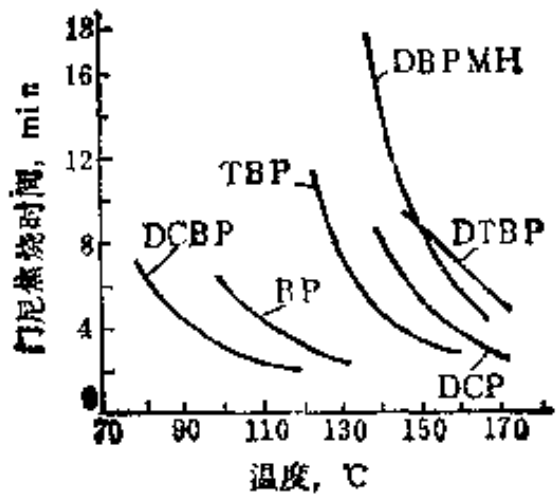


图 1-73　各种有机过氧化物胶料门尼焦烧曲线

各种有机过氧化物用量对硅橡胶性能的影响如图1-74～图1-77所示。

过氧化物用量与多种因素有关，其一般用量如表1-180所示。

各种硅橡胶有机过氧化物配方及性能如表1-181～表1-183所示。

（2）室温硫化硅橡胶硫化体系　室温硫化型硅橡胶分子主链两端含有羟基或乙酰氧基等活性官能团。在一定条件下，这些官能团发生缩合反应，形成交联结构。按硫化机理，可分为单组分室温硫化硅橡胶和双组分室温硫化硅橡胶两种。

a．单组分室温硫化硅橡胶硫化体系　带端羟基硅橡胶可以采用含易水解基团硅烷作为

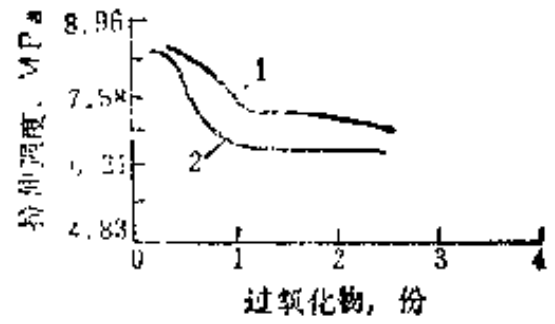


图 1-74 有机过氧化物对拉伸强度的影响
1—DCBP; 2—DBPMH

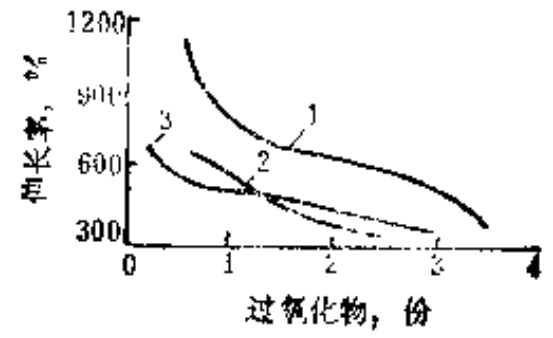


图 1-75 有机过氧化物对伸长率的影响
1—DCBP; 2—BP; 3—DCP

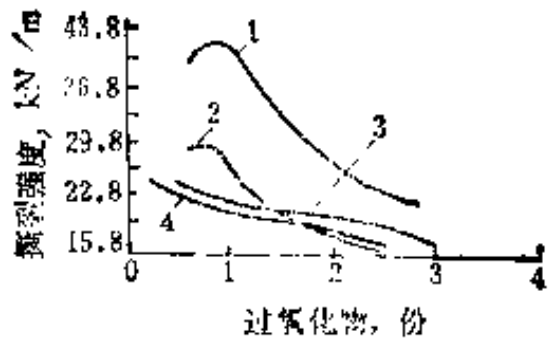


图 1-76 有机过氧化物对撕裂强度的影响
1—DCBP; 2—BP; 3—DBPMH; 4—DCP

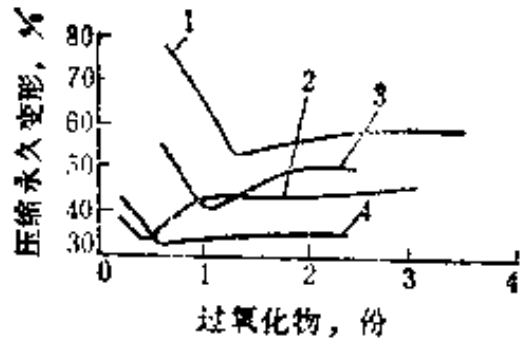


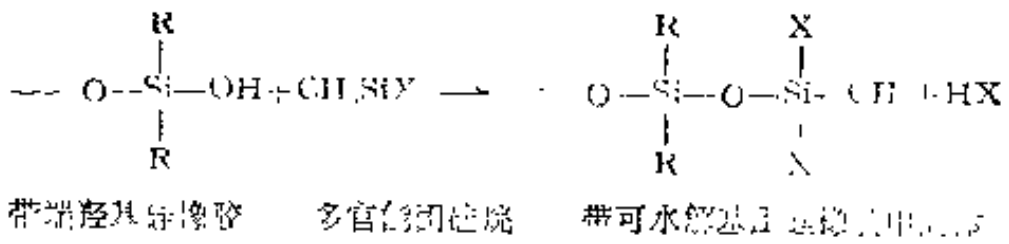
图 1-77 有机过氧化物对压缩永久变形的影响
1—DCBP; 2—DBPMH; 3—BP; 4—DCP

表 1-180 硅橡胶中有机过氧化物用量

品种	用量，重量份	品种	用量，重量份
DCBP（50%，硅油膏）	2.0	DCP（40% 粉末状）	2.4
BP（50%，硅油膏）	1.5	DCP（90% 结晶状）	1.0
DTBP（5%，分子筛）	20	DBPMH（50%，粉末状）	1.0
DCP（20%，油灰状）	4.8	DBPMH（100%，液体）	0.5

交联剂，在缩合催化剂存在条件下，产生缩合反应，形成Si—O键交联。

将生胶和交联剂等混合成一个组分，装于密闭容器内，使用时胶料与空气中水分反应完成硫化，故称单组分室温硫化硅橡胶。单组分体系的硫化过程可分两步。第一步是硅橡胶羟基与交联剂可水解基团进行缩合反应，这在配制单组分胶混合过程中完成，即：



以上反应中，CH_3SiX_3为交联剂通式，X 是易水解基团，这类易水解基团有许多类型：可为—OCH_3、—$OOCCH_3$和 —O—C(=O)—CH_3等；易水解官能团为 3 个。第一步缩合，硅橡胶

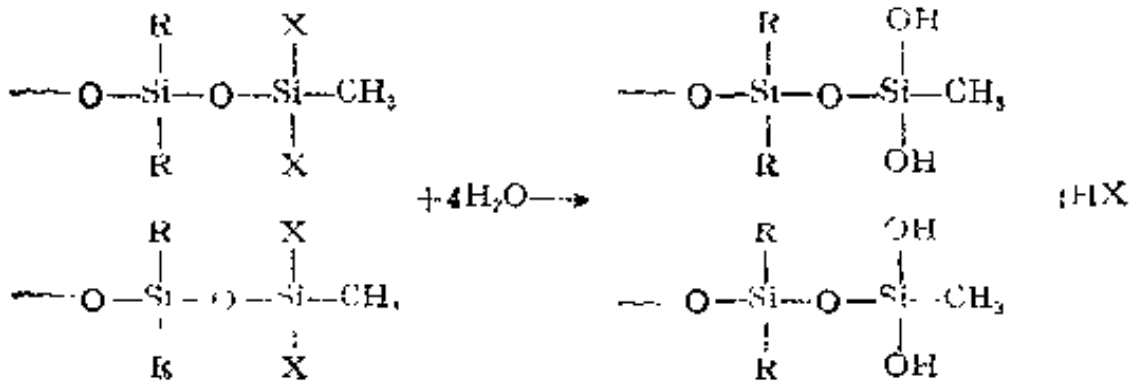
表 1-181 甲基乙烯基硅橡胶有机过氧化物基本配方及性能

配方 / 组分与性能	乙烯基硅橡胶				氟硅橡胶
	通用型	通用型	高抗撕型	通用型	
乙烯基硅橡胶（110-2）	100	100	100	100	3
氟硅橡胶	—	—	—	—	100
沉淀白炭黑	40～60	—	—	—	—
2 号气相白炭黑	—	45～60	—	—	40～45
4 号气相白炭黑	—	—	40～50	—	—
八甲基环四硅氧烷处理 2 号气相白炭黑	—	—	—	45～60	—
二苯基硅二醇	—	3～6	—	—	—
六甲基环三硅氮烷和八甲基环四硅氧烷混合物	—	—	8～10	—	—
羟基氟硅油	—	—	—	—	2～3
三氧化二铁	3～5	3～5	—	3～6	3～6
有机过氧化物	0.5～1	0.5～1	0.5～1	0.5～1	0.5～1
硫化胶物理机械性能					
拉伸强度，MPa	3.9～5.9	5.9～7.8	7.8～9.8	6.9～8.8	6.9～7.8
扯断伸长率，%	150～250	200～350	400～600	300～500	150～250
硬度（邵尔 A）	45～65	45～65	40～55	45～60	40～60
撕裂强度，kN/m	—	—	30～50	—	—
脆性温度，℃	−65	−65	−65	−65	−65
200℃×27 h 老化后					
拉伸强度，MPa	—	—	5.9～7.8	—	3.9～5.9
扯断伸长率，%	—	—	300～500	—	100～200
硬度（邵尔 A）	—	—	45～60	—	45～65
250℃×72 h 老化后					
拉伸强度，MPa	2.9～4.9	3.9～5.9	—	4.9～6.9	—
扯断伸长率，%	150～250	150～300	—	200～400	—
硬度（邵尔 A）	45～65	45～65	—	50～60	—
压缩永久变形（压缩率30%），%					
150℃×24 h	—	—	30～50	—	20～30
200℃×24 h	10～20	20～30	—	40～60	
电性能					
击穿电压，MV/m	18～20	20～25	20～25	20～25	12～15
电阻率，Ω·cm	10^{14}～10^{15}	10^{15}～10^{16}	10^{15}～10^{16}	10^{15}～10^{16}	10^{12}～10^{13}
耐油性					
2 号航空煤油 150℃×24 h 体积膨胀率，%	—	—	—	—	15～20

表 1-182　甲基乙烯基高强度硅橡胶有机过氧化物配方及其性能

项目 \ 品名		KE-554U	KE-555U	KE-555U	Silastic 55U	Silastic 55U
相对密度		1.19	1.15	1.15	1.17	1.17
硫化剂		C-9* C-9A	过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)	二叔丁基过氧化物	过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)	二叔丁基过氧化物
室温	硬度（邵尔A）	56	46	43	47	41
	拉伸强度，MPa	9.0	10.4	10.7	10.5	11.0
	扯断伸长率，%	570	770	810	740	880
	撕裂强度，kN/m	41	35	31	30	32
耐热性 200℃×72 h	硬度（邵尔A）	63	55	56	49	52
	拉伸强度，MPa	8.6	9.4	10.0	9.0	10.8
	扯断伸长率，%	520	600	660	612	630
	撕裂强度，kN/m	35	30	32	29	30
耐热性 250℃×72 h	硬度（邵尔A）	62	56	55	45	51
	拉伸强度，MPa	6.7	6.3	6.3	6.5	5.6
	扯断伸长率，%	310	450	420	400	455
	撕裂强度，kN/m	25	20	24	19	19
耐油性(ASTM3号油 150℃×70 h	硬度变化	−16	−17	−16	−15	−20
	拉伸强度变化率，%	−49	−50	−60	−50	−68
	伸长率变化率，%	−51	−43	−67	−40	−43
	体积变化率，%	+45	+41	+44	+42	−44
压缩永久变形，% (180℃×22 h)						
200℃×4 h二段硫化		17	63	30	59	38
200℃×24 h二段硫化		8	35	15	38	18
电性能						
体积电阻率，Ω·cm		2×10^{15}	3×10^{15}	—	3×10^{15}	—
绝缘击穿电压，MV/m		28	25	—	25	—
工艺性能		注意凝胶期内催化剂有毒，硫化温度170℃，可以热空气硫化	开炼工艺性能良好，硫化温度110～170℃，可采用热空气硫化		开炼工艺性能良好，硫化温度110～170℃，可采用热空气硫化	
物理性能		封管耐热性良好，压缩永久变形小，撕裂强度高，有自熄燃性	耐磨耗性好，撕裂强度高，热老化性能好(250℃)		拉伸强度高，耐磨耗性好，热老化性能好(250℃)	

羟基与交联剂中一个可水解基团缩合，同时剩留两个可水解基团，形成带可水解基团硅橡胶。第二步，剩余的可水解基团接触空气中的水分进行水解缩聚反应，完成交联过程，即：



在以上硫化反应中，同时有低分子缩合物HX产生，它随易水解基团而异，即不同交联剂产生不同缩合物而脱出。因此，有脱酸型、脱醇型和脱酮肟型等不同类型交联剂。

单组分体系用交联剂类型和特性如表1-184所示。

此外，还有含—ONR$_2$和—OCH$_2$CH$_2$OR等基团的硅烷，也可作交联剂。

单组分体系的硫化速度除受交联剂类型影响外，空气湿度和环境温度的影响十分重要，如图1-78所示。

表 1-183　氟硅橡胶有机过氧化物配方及性能①

组分与性能 \ 氟硅橡胶类型	QLS-53	QLS-53U	QLS-53U	QLS-63	QLS-63U	QLS-63U	QLS-2249U	Q 422母炼胶			
氟硅橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
过氧化双（2,4-二氯苯甲酰）		1.4			1.3		1.2	1.6	1.6	1.6	1.6
过氧化物DCP-40C			1			2.5					
2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧）已烷								17			10
气相白炭黑 (Cub-O-Sil)									15		
沉淀法白炭黑										15	
Calcene NC											20
硫化条件											
平板硫化，min/℃	5/127	5/115	10/171	5/127	5/115	10/149	5/119	5/115	5/115	5/115	5/115
烘箱硫化，h/℃	4/200	4/200	8/200	8/200	8/200	8/200	4/200	8/200	8/200	8/200	8/200
等级：平板-烘箱	1—2	1—1	2—1/2	1—2	1—2	1—2	1/2—1	1—1	2—1	1—1	1—1
硫化胶性能											
100%定伸应力，MPa	2.7	1.6	2.1	1.6	1.8	2.1	1.7	3.3	3.1	3.3	1.9
200%定伸应力，MPa	—	—	6.6	4.7	4.7	5.4	4.6	—	6.8	6.9	4.3
扯断伸长率，%	185	180	260	265	225	275	280	140	265	210	255
拉断强度，MPa	7.6	4.6	9.7	6.9	6.8	7.8	7.0	5.1	9.0	7.3	5.4
硬度（邵尔A）	56	47	44	55	60	62	55	70	72	65	62
撕裂强度，kN/m	8.8	13	14	26	22	17	17	16	27	21	20

① QLS-53 U粘接性好，但压延加工性能差，与LS-63、LS-2249U同是改进的品种。

表 1-184　单组分室温硫化硅橡胶常用交联剂及其特性

活泼性基团	优　　点	缺　　点	应　用　范　围
乙酰氧基 —OCCH₃ ‖ O （乙酸型）	透明，对多种材料有良好胶接性	硫化时缩合物为乙酸，对金属有腐蚀性	开发最早，应用最广，如室温硫化硅橡胶 D-10，GD-401，GD-402
丙酮肟基 —ONCR₂ （酮肟型）	胶接性能较好	硫化时缩合物肟对铜、铂等金属有腐蚀性	仅次于乙酸型的通用产品和，如室温硫化硅橡胶GD-403，GD-404
烷氧基 —OR （醇型）	无臭，无毒，无腐蚀	硫化性差，要用钛酸酯作催化剂	家电器、电子工业用作密封胶
胺基 —NHR （胺型）	对建筑材料无腐蚀	有胺臭，对人体有影响	建筑业用密封胶
酰胺基 —N—R 　| 　R' （酰胺型）	胶接性能较差		

单组分体系的硫化从与空气接触的表层开始，逐步向深层进行。通常硫化层厚度在 1cm 以内。为加速硫化，制备厚层制品，可加入氧化铁或分层施工。

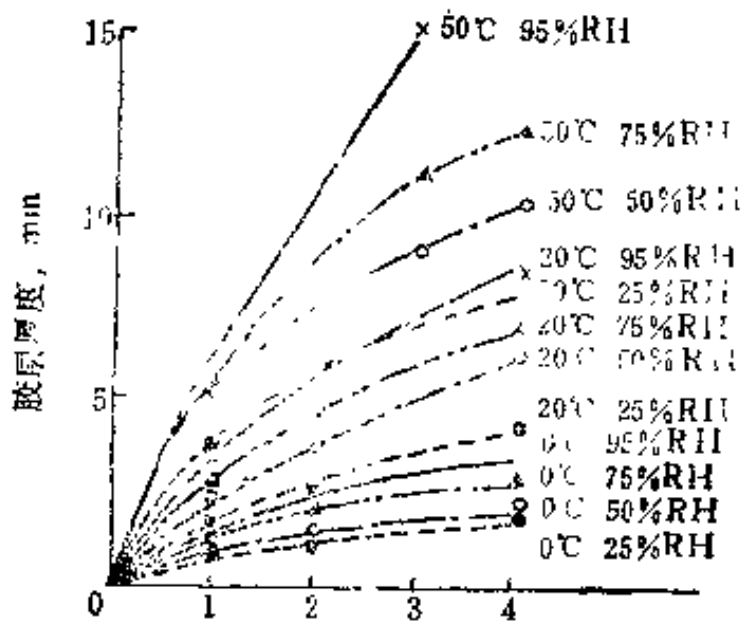
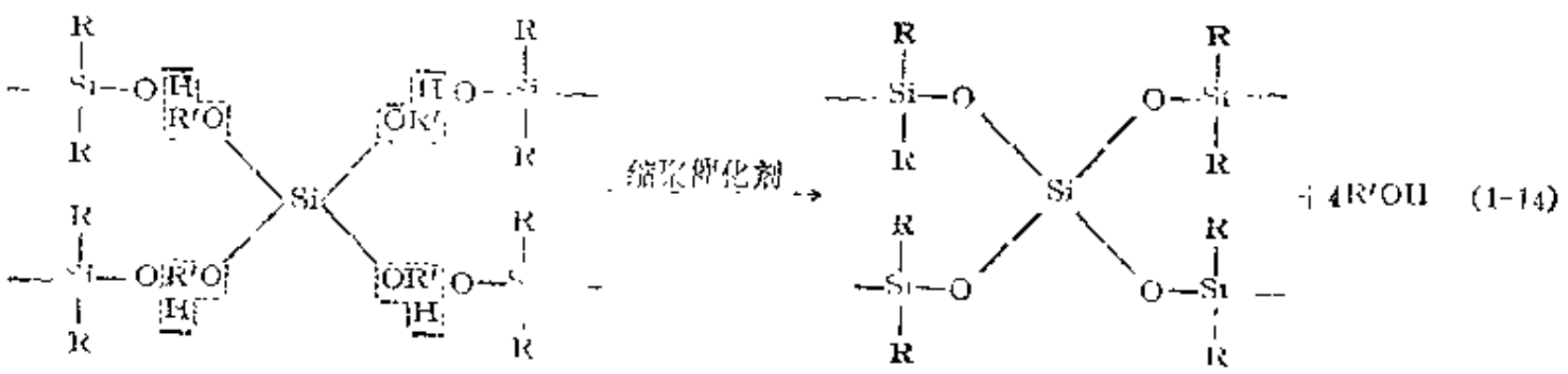
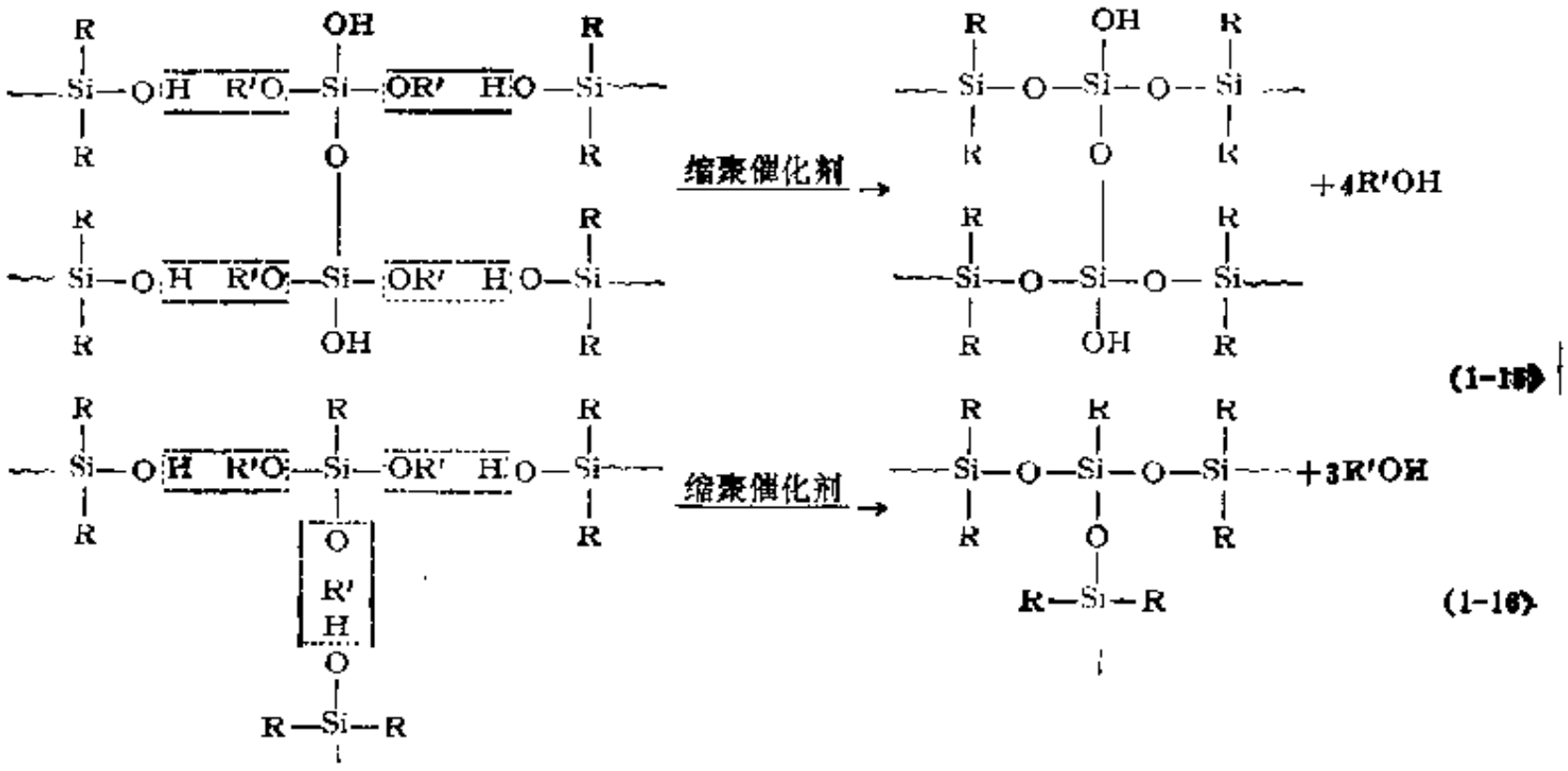


图 1-78　硫化速度与温度、湿度的关系

b．双组分室温硫化硅橡胶硫化体系　双组分室温硫化硅橡胶硫化体系由交联剂和催化剂组成。在催化剂存在下，硅橡胶的端羟基与交联剂的官能基发生缩合反应，形成硅-氧键交联。

常用交联剂有正硅酸乙酯（丙酯）、钛酸正丁酯、甲基三乙氧基硅烷或它们的部分水解缩合物。常用交联催化剂有金属有机酸盐类，如二丁基二月桂酸锡、二丁基二乙酸锡、辛酸锡、异辛酸亚锡和辛酸铅等，其硫化过程如下：





式（1-14）为正硅酸酯交联，式（1-15）为聚硅酸酯交联，式（1-16）为烷基三烷氧基硅烷交联。在上述硫化缩聚过程中，同时有低分子缩合物ROH产生。与单组分体系相似，采用不同交联剂时，缩聚脱出物也不相同，故有脱醇缩合交联和脱水缩合交联等。

制备胶料时，通常将部分生胶、交联剂与填料混合为一组分，而将所余生胶、填充剂与催化剂混合成另一组分，使用时将两个组分按计量规定混合，故称双组分室温硫化硅橡胶。

交联剂用量一般为2～10份；催化剂用量为0.1～5份。硫化体系配方举例如下：室温硫化硅橡胶100份；二丁基二月桂酸锡0.4份；正硅酸乙酯3.0份。

双组分体系硫化速度主要决定于催化剂类型和用量，同时也受空气温度和环境温度的影响。此外胺类也可作助催化剂，以加速其硫化，如表1-185所示。

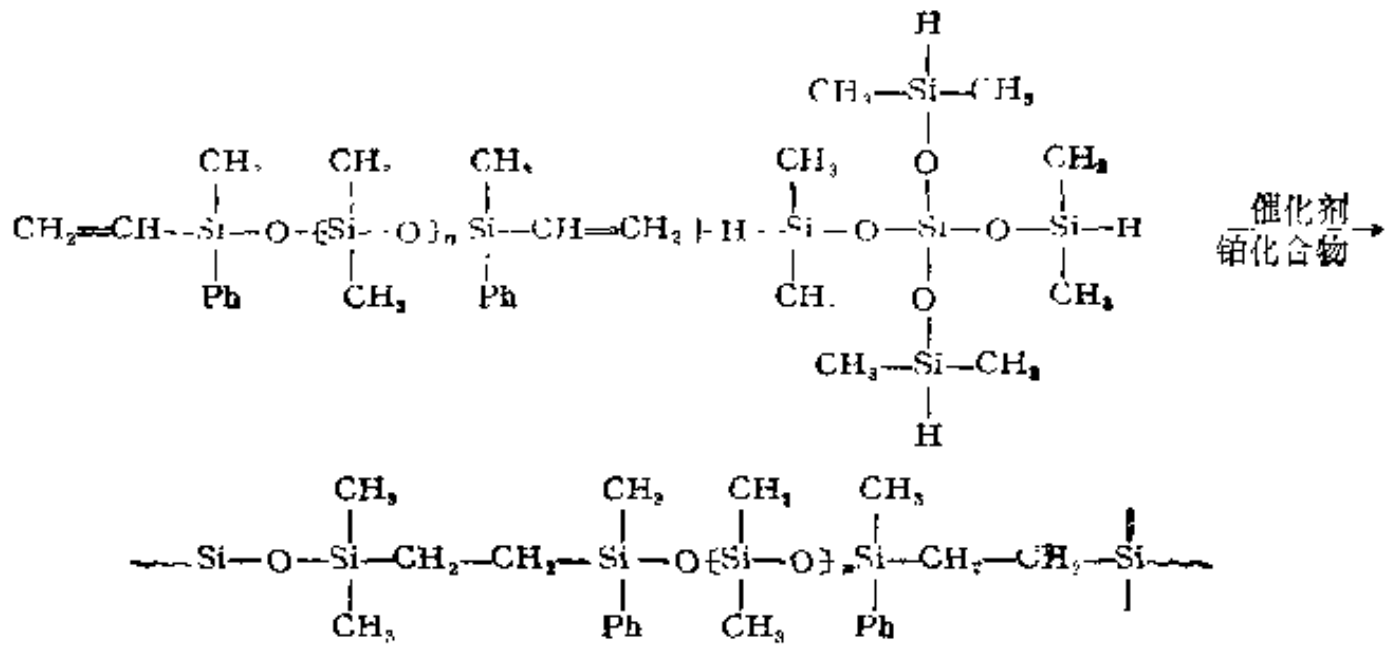
表 1-185 胺类对硫化速度的影响[②]

胺　类[①]	表面不粘手时间，min	胺　类[①]	表面不粘手时间，min	胺　类[①]	表面不粘手时间，min
无胺类	420	苯　胺	420	三丁胺	240
γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)	40	三乙胺	95	三乙醇	270
丁　胺	40	二乙醇胺	115	三乙醇胺	150
已　胺	40	二甲基环三硅氮烷	100	吡　啶	420

① 胺类0.5重量份。

② 硫化条件：25℃×70±5%（相对湿度）。

（3）低温硫化硅橡胶硫化体系　低温硫化硅橡胶又称液体硅橡胶，是一种端基为乙烯基的聚硅氧烷弹性体材料，一般硫化温度为40～120℃，即在热硫化和室温硫化之间。它可以采用带Si—H基官能聚硅氧烷作交联剂，在催化剂存在下进行加成反应，完成交联，所以又称加成型硅橡胶，其硫化历程如下：



显然，硫化过程中既有交联，也有链增长和链支化，因为生胶分子中部分侧链乙烯基也可能参与反应。所以选择含氢硅烷交联剂官能度是十分重要的。研究表明，常用交联剂为氢端基官能度在 2 以上的含氢聚硅氧烷，用量不宜过多，否则会降低硫化胶耐热性能。

常用催化剂为有机铂络合物。较新的品种有含乙烯基低分子聚硅氧烷的配位化合物。催化剂用量极少。

为调节胶料活性期，提高贮存稳定性，可配用反应抑制剂，一般为炔类化合物，以及含胺、锡、磷等的化合物。

硫化体系活性较大，如果贮存不当，在室温下胶料也会部分交联。因此除用反应抑制剂外，胶料一般须制成双组分形式：一组分含交联剂，另一组分含催化剂，与双组分室温硫化

表 1-186　典型液体硅橡胶胶料硫化时间与温度的关系

硫化温度，℃	硫化时间	硫化温度，℃	硫化时间
5	3个月	150	50 s
50	2h	177	20 s
75	15min	200	5 s
110	110 s		

表 1-187　Viton型氟橡胶硫化体系的发展和特性①

年　分	类　型	硫化体系	压缩永久变形%	工艺性能及特点
50年代	VitonA, A-HV	胺类（1号硫化剂＋铜抑止剂65号）	>65	胶料易焦烧，流动性差，硫化胶易抽边
1967年	Viton A或B	胺类（3号硫化剂）	50	胶料不易焦烧，流动性差，硫化胶厚壁的易抽边
1969年	Viton E-60	二羟类(5号硫化剂即对苯二酚)	30	胶料不易焦烧，流动性尚差，硫化胶厚壁的也不抽边
1970～1971年	Viton E-60C	二羟类（双酚AF＋苄基三苯基氯化磷）	12	胶料不易焦烧，流动性好，硫化胶厚壁的也不抽边，低压缩变形
1973年	Viton GH	2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷＋TAIC	20	不焦烧，不抽边，对压出型材可在常压下连续热空气硫化

① 热空气200℃×70h，ASTM D395B层。

硅橡胶相似。使用时，可按规定计量混合配制。这样，胶料贮存期较长，室温下可达1年以上。加成型体系硫化速度与温度关系极大，如表1-186所示。

由表1-186可见，加成型硅橡胶不仅可低温硫化，而且可采用高温短时间硫化。加成型硅橡胶一般不需要二段硫化，因为在硫化过程中无低分子缩聚副产物产生。但是，需降低硫化胶压缩变形时，必须进行二段硫化。加成型液体硅橡胶的典型硫化过程流变及应力曲线如图1-79所示。

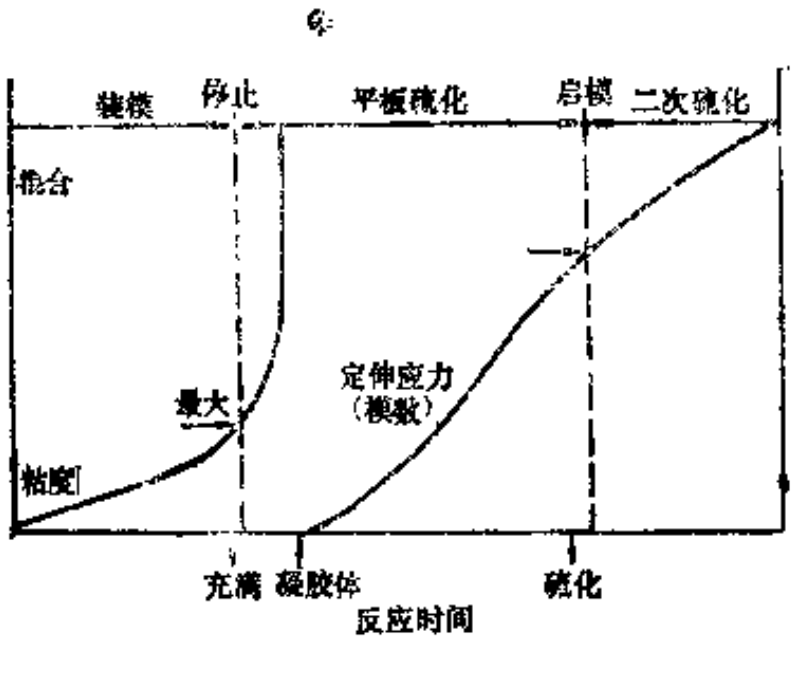


图 1-79　液体硅橡胶在模压过程中加成反应交联的典型流变及应力曲线

13．氟橡胶硫化体系

氟橡胶是一类高饱和的含氟高聚物材料，由于分子中含有氟原子，降低了双键的活性，一般不能用硫黄硫化，可以用有机过氧化物、有机胺类化合物、二羟基化合物和辐射等方法硫化。目前以前三种体系为主。

氟橡胶硫化体系是随着生胶品种发展而发展的。最早采用有机过氧化物，而后开发了胺类硫化剂，改进了硫化胶性能；到70年代采用了二羟基化合物（双酚AF为代表），改善了工艺性能，并降低了压缩变形；随着含有活性交联中心含氟单体的Viton G型氟橡胶的出现，采用了新型有机过氧化物体系。以Viton型氟橡胶为例，硫化体系的发展和特性如表1-187所示。

（1）二胺及其衍生物硫化体系　胺类硫化剂在氟橡胶中应用较早，也较普遍。其硫化胶物理机械性能较好，但耐酸性较差，主要用于氟橡胶26，制造耐热和耐热油制品。该硫化体系由硫化剂和酸吸收剂组成。胺类硫化剂如表1-188所示。

在表1-188所列胺类硫化剂中，3号硫化剂易于分散，并有增塑作用，工艺性能较好，硫化胶耐热性、压缩永久变形均较好，所以应用较普遍，4号硫化剂随氟橡胶246而出现，应用不甚普遍。

常用酸吸收剂有氧化镁、氧化锌和氧化铅等（见表1-193），它们对硫化剂性能影响如表1-189所示。

氟橡胶26和氟橡胶-246胺类硫化体系典型配方举例如表1-190所示。

以上各种配方为耐高温用胶料，可在300℃热空气中使用24～50 h，在200℃燃料油中使用200 h；最后一种耐热更佳，300℃下使用时间可达50～100 h。

（2）二元酚硫化体系　氟橡胶24和氟橡胶246（即Viton型）可以采用二元酸硫化体系硫化，其硫化胶压缩永久变形比胺类为低，所以又称低压缩永久变形硫化体系。

二元酚硫化体系由二酚类硫化剂、季胺盐等促进剂和酸吸收剂等组成。常用硫化剂如表1-191所示。

常用促进剂如表1-192所示。

常用酸吸收剂有氧化镁和氧化锌等，但以氧化镁与氢氧化钙并用为佳。各种酸吸收剂对硫化胶性能影响如表1-193所示。

（3）有机过氧化物硫化体系　过氧化物能引发自由基反应，使氟橡胶线型大分子形成碳-碳键交联，硫化胶耐热性能良好，耐高温压缩变形小；胶料不易焦烧，能在常用硫化温

表 1-188 氟橡胶用主要胺类硫化剂

硫化剂名称	性　状	工艺特性	用量及用法	硫化条件 一段 ℃×min	硫化条件 二段 ℃×h	适用范围及硫化胶性能
己二胺氨基甲酸盐（1号硫化剂）	淡色粉末 130～170℃分解	易焦烧、难分散、胶料流动性差	通常在26型氟橡胶中，常和制动止剂65号并用，用量1～1.5份	150×30	200×24	硫化胶压缩永久变形大，模压制品易抽边裂口
乙二胺氨基甲酸盐（2号硫化剂）	淡色粉末 145～155℃分解	安全、易分散，胶料流动性差，胶浆的贮存稳定性好	在26型单用1.25～1.5份	150×30	200×24	硫化胶压缩永久变形大，表面易产生气泡，不作模压制品的硫化剂，一般用于胶布制品
N,*N'*-双亚水杨基-1,2-丙二胺（制抑止剂65号）	—	本身易分散，并可助1号硫化剂并用	在26型中与1号硫化剂并用0.5～0.75份	150×30	200×24	单用情况很少，比硫过大会引起硫化胶热老化性能下降
N,*N'*-二亚肉桂基-1,6-己二胺（3号硫化剂）	黄色粉末，熔点78～82℃	易分散，有增塑作用，加工安全	在26型中单用2.5～3.0份	150×30	200×24	适用范围广，是常用的一种硫化剂，压缩永久变形中等，模压制品外观好
N,*N'*-双呋喃亚甲基-1,6-己二胺（糠胺）	米黄或紫色，熔点44～45℃	同3号硫化剂	在26型中单用2.5～3.0份	150×30	200×24	与采用3号硫化剂的胶料性能相同，但硫化速度较慢
双(4-氨基-3-环己基)甲烷氨基甲酸盐（4号硫化剂）	白色或浅黄色 熔点：148～152℃	焦烧性：1号>4号>3号分散性也相同	在246型中单用2～3.0份	150×30	200×24	用于246型氟橡胶中，国内未获应用，加工性也不及使用3号硫化剂的胶料为差
对苯二胺	—	—	单用4份与三亚乙基四胺并用量1.0份	单用 170×120 并用 150×10	250×2	可制得低压缩永久变形胶料，单用时定型硫化温度高，时间长，二段制品起泡，并用可作快速制品胶料
三亚乙基四胺	—	单用易焦烧，与对苯二胺并用安全	单用1.25份，与对苯二胺并用1份	150×10	250×2	硫化速度快，可作室温硫化交联剂，化学通氟橡胶中不能单用，与对苯二胺并用可得低压缩永久变形胶料

表 1-189 酸吸收剂对氟橡胶性能的影响

硫化体系类型	耐热性能	压缩永久变形	耐硝酸性能
胺　类	MgO>CaO>PbO>ZnO	CaO>MgO>PbO>ZnO	PbO>ZnO、CaO、MgO

表 1-190 氟橡胶胺类硫化体系典型配方举例

项目 \ 配方类型	棕色硫化胶	黑色硫化胶	黑色硫化胶
氟橡胶26-41	100	100	—
氟橡胶246	—	—	100
氧化镁	15	15	15
浅色填料	35	-	—
炭　黑	—	18	18
1号硫化剂	1.0	—	—
制动剂65号	0.5	—	—
3号硫化剂	—	3.0	3.5

续表

项目 \ 配方类型	棕色硫化胶	黑色硫化胶	黑色硫化胶
一段硫化 二段硫化	150℃×30min 200℃×16 h	150℃×30min 200℃×16 h	150℃×30min 250℃×12 h
拉伸强度，MPa	9.8	11.8	12.3
伸长率，%	200	160	150
硬度（邵尔A）	75±5	75±5	70±5
150℃下物理机械性能			
拉伸强度，MPa	1.9	2.5	2.5
伸长率，%	75	50	50
250℃×200 h 热老化后			
拉伸强度保持率，%	80	80	80
伸长率变化率，%	80	80	80
硬度（邵尔A）变化	+5～+10 (110 h)	+5～+10 (50 h)	+5～+10 (200 h)
压缩永久变形（压缩20%），%≤			
在空气中150℃×24 h	70	50	50
在空气中200℃×24 h	90	70	70
在TC油中200℃×24 h	90	70	70

表 1-191 氟橡胶用二元酚硫化剂

硫化剂名称	性状	工艺特性	用法及用量	硫化条件		适用范围及硫化胶性能
				一段 ℃×min	二段 ℃×h	
4,4-二羟基二苯基丙烷二钾盐（双酚A二钾盐）	—	工艺性能极好	单用5份(也可和氢醌并用)	150×30	200×12～24	适合作压出制品硫化剂，压出的半成品表面光滑，缩性小，可以用直接蒸汽硫化；硫化胶耐热性较差
对苯二酚（氢醌）（5号硫化剂）	—	—	单用情况很少，常与Supper6号硫化剂并用	—	—	用于制取低压缩永久变形胶料(除和Supper 6号并用外，还可和别的硫化剂并用)，硫化胶其它性能与使用3号硫化剂的胶料相当
2,2-双(4-羟基苯基）六氟丙烷（双酚AF）	白色粉状，熔点161～162℃	安全性，工艺性好	与BPP或TTC并用时用量2～2.5份TTC	160×30	250×8	工艺性好，可得低压缩永久变形胶料
2,2-双(4-羟基苯）丙烷（双酚A）	白色结晶，156～158℃	安全性、工艺性好	与BPP或TTC并用时用量2～3.0份	160×40	250×8	可得低压缩永久变形胶料，硫化速度较双酚AF为迟，压缩永久变形也略差

度范围内迅速硫化，硫化时无气泡，可采用热空气等连续硫化工艺。

该体系主要用于G型氟橡胶，也可用于氟橡胶23。

有机过氧化物硫化体系主要由过氧化物、酸吸收剂和活性能（其硫化剂）组成。

a．氟橡胶交联特性　G型氟橡胶与一般Viton型氟橡胶不同，它含有可供交联中心的活性第三（或第四）单体。因此，采用有机过氧化物硫化特别有效如图1-80和图1-81所示。

表 1-192 氟橡胶用主要促进剂

促进剂或共硫化剂名称	性状	工艺特性	用法及用量	硫化条件 一段 ℃×min	硫化条件 二段 ℃×h	适用范围及硫化胶性能
Supper №6 促进剂	—		和5号硫化剂并用(5号0.8，№6K)	—	—	在26型中可得到低压缩变形胶料
苄基三苯基氯化磷 (BPP)	白色结晶状熔点310℃	工艺性好，胶料安全	与双酚AF并用，其用量0.2～0.4份	160×30	250×8	在26型中，可得低压缩永久变形性，模压制品无抽边，表面光洁
2,3-(2,2'-二亚苯基)-3-苯基四唑化氯 (TTC)	白色粉状熔点245℃（分解）	工艺性好，胶料安全	与双酚AF并用，其用量0.3～0.5份	160×30	250×8	在26型中，可得低压缩永久变形性，模压制品无抽边，表面光洁
对苯二亚甲基双（三乙基氯化胺）	—	安全性好	制成CaO的混合物(1:1)，用量2份	165～175×45	205×7	在26型中，可得低压缩永久变形性，但较TTC BPP的硫化胶差

表 1-193 酸吸收剂品种及其对氟橡胶性能的影响

硫化剂类型	耐热性能	压缩永久变形性	耐硝酸性能
双酚类硫化剂	$MgO>MgO+Ca(OH)_2>PbO>ZnO$	$MgO+Ca(OH)_2>MgO>PbO>ZnO$	$PbO>MgO+Ca(OH)_2>ZnO$、$CaO>MgO$

如果氟橡胶中没有可供硫化的活性点，则采用任何一种过氧化物都不可能获得近似于图1-81所示的压缩变形值。

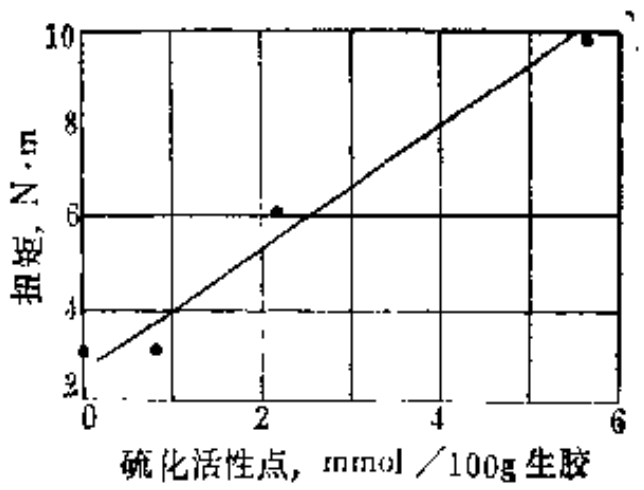


图 1-80 氟橡胶G硫化程度与硫化活性点的关系

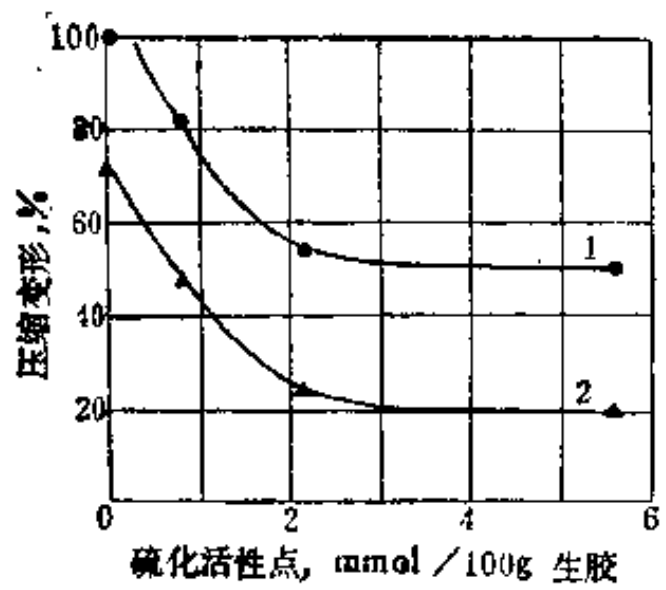


图 1-81 氟橡胶压缩变形与硫化活性点浓度的关系（B法：204℃×70h）

1—平板硫化：177℃×30min；2—烘箱二段硫化：232℃×24h

b．过氧化物 氟橡胶硫化用有机过氧化物品种如表1-194所示。

脂肪族过氧化物2,5-二甲基-2,5-二叔丁基己烷（Ⅰ）及其3-己炔类似过氧化物（Ⅱ）的硫化性能良好，如表1-195所示。

由表1-195可见，两种过氧化物硫化效率基本相同，半衰期随硫化温度不同而大幅度变化，但对硫化效率影响甚微。过氧化物（Ⅰ）的硫化速度比过氧化物（Ⅱ）稍快。

表 1-194 氟橡胶常用有机过氧化物硫化剂

硫化剂名称	性状	工艺特性	用法及用量	硫化条件		适用范围及硫化胶性能
				一段 ℃/min	二段 ℃×h	
过氧化二苯甲酰（硫化剂BP）	白色粉末，80～110℃分解	易焦烧，胶料流动性差	在23型氟橡胶中和PbO组成耐酸体系，用量3～4份	135×30	200×24	在23型氟橡胶中作耐酸胶料，但压缩永久变形大，收缩率大
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷（双2,5）	膏状(100%的为液体)	—	G型胶中为硫化剂与TAIC并用，其用量1.5份	160×30	250×3	在G型胶硫化胶中使用，耐介质、蒸汽等性能好。可压出连续硫化
过氧化二异丙苯	白色结晶状(100%)40%的为膏状	—	在四丙氟橡胶中的硫化剂，与TAIC并用	160×40	180×4	为四丙氟橡胶的硫化剂，耐各种试剂性能好
α,α'-双（叔丁基过氧）对二异丙基苯	分解温度171℃	—	为四丙氟橡胶用硫化剂量1.0份	160×30	180×4	为四丙氟橡胶硫化剂，耐各种试剂性能好

表 1-195 过氧化物类型对(Viton A)氟橡胶胶料硫化性能的影响

过氧化物类型	硫化温度 ℃	半衰期 min	焦烧时间 min	正硫化时间 min	扭矩 N·m
过氧化物（I）	160	4.8	4.0	24	8.0
	177	0.8	1.6	8.3	8.6
	190	0.24	1.4	4.6	8.2
	204	0.07	0.8	2.8	7.9
过氧化物（II）	160	18.7	7.1	41	—
	177	3.4	4.0	14	7.7
	190	1.0	2.1	7.5	7.7
	204	0.3	1.2	4.1	7.5

二叔丁基过氧化物硫化能力较好，但挥发性太大，一般不适于配用；过氧化二异丙苯和1,4-双叔丁基过氧异丙苯只有在某些胶料中才能产生可靠硫化。

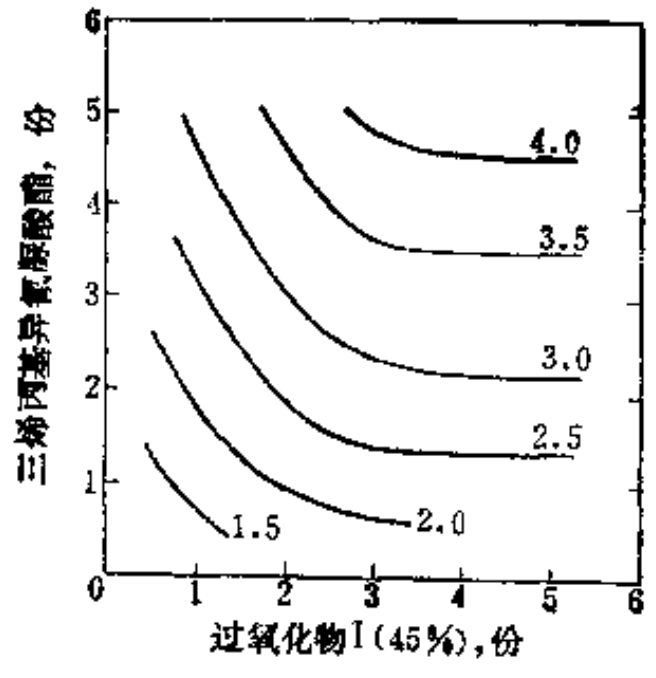


图 1-82 一段硫化时氟橡胶胶料硫化曲线
（胶料同表1-195；数字为扭矩N·m）

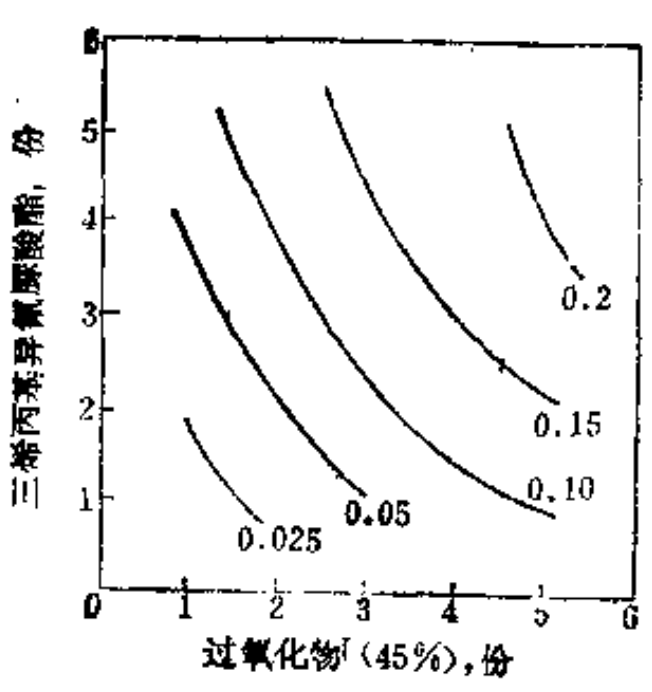


图 1-83 硫化速度与过氧化物和共硫化剂用量的关系
（胶料同表1-195；数字为硫化曲线最大斜率，N·m/min）

过氧化苯甲酰胶料易焦烧，只适用于溶液浇注薄膜等特殊场合。

c　活性剂　又称共硫化剂，对有机过氧化物硫化氟橡胶性能有重要影响，主要品种有三烯丙基异氰脲酸酯（TAIC）和三苯六甲酸三烯丙酯（TATM）等，应用效果较好。

以氟橡胶26为例，三烯丙基异氰脲酸酯与2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）己烷在硫化时相互间作用，并影响硫化过程，如图1-82和图1-83所示。

由图1-82可见，硫化活性剂用量对胶料硫化程度的影响比过氧化物要大，两者对硫化速度的影响基本相同（见图1-81），当然，没有过氧化物时，则根本不会硫化。

d。酸吸收剂　常用酸吸收剂如表1-196所示。

表 1-196　**氟橡胶常用酸吸收剂**①

名　称	质量要求	用量，重量份		适用范围及特性
		23型氟橡胶	26型氟橡胶	
氧化镁 (MgO)	1.高分散性 2.低活性（碘值20左右）	10	单用10，和CaO并用10～12	使用很广（耐酸胶不能用），工艺性能中等，硫化胶耐热性好，压缩永久变形中等
氧化钙 (CaO)	1.高分散性 2.高纯度（C.P级）	10	单用10～15，和MgO并用2～5	硫化胶不易起泡，压缩永久变形性好，电性能好，耐酸性较MgO好2～3倍，分散性差，易焦烧，耐热性较MgO差
氧化铅（PbO或Pb_3O_4）	试剂（C.P级）	15	15～20	专用于耐强酸或强氧化剂的胶料。硫化胶易起泡，胶料流动性尚好，但耐热、抗撕裂及压缩永久变形性能较差；用PbO耐酸性最好，用Pb_3O_4物理机械性能较好
氧化锌（ZnO）/二碱式亚磷酸铅（$PbHPO_3$）	胶橡工业用品/试剂（C.P级）	10/10	10/10	专用于耐水性胶料。胶料流动性好，耐酸性优于MgO，次于PbO和CaO，耐热及压缩变形性能较差，硫化胶易起气泡

① 最近出现的Viton F-60和Viton E-60C可以用高活性MgO，用量为3～10份。

上述酸吸收剂中，以氧化镁和氧化锌较为常用。各种酸吸收剂对硫化胶性能影响如表1-197所示。

表 1-197　**酸吸收剂对硫化胶性能的影响**

耐　热　性　能	压　缩　永　久　变　形	耐硝酸性能
MgO>CaO>ZnO>PbO	CaO>MgO>ZnO>PbO	PbO>CaO>MgO>ZnO

e．硫化工艺特性　有机过氧化物硫化体系的硫化工艺特性有两点：硫化挥发物较少；二段硫化能显著降低压缩变形。

过氧化物硫化的挥发物主要是丙酮，它来自硫化剂，其数量与硫化剂用量有关。3份2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）己烷硫化时所产生的挥发物与普通二羟基芳族硫化时的比较如表1-198所示。

二段硫化能显著改进过氧化物体系硫化胶性能；拉伸强度和定伸应力提高，压缩变形减小，如表1-199和表1-200所示。

一般来说，普通双酚硫化体系硫化胶耐高温压缩变形，优于过氧化物体系，但是有机过

表 1-198 硫化挥发物

单位：重量份

挥发物类型	过氧化物硫化	二羟基芳族硫化	挥发物类型	过氧化物硫化	二羟基芳族硫化
丙酮	0.4	—	水	0.2	1.8
叔丁基醇	0.03	—	其　它	0.2	0.2
三烯丙基异氰脲酸酯	0.2	—	总　计	1.03	2.0

表 1-199 二段硫化对氟橡胶性能的影响

项目 \ 硫化体系类型	氟橡胶246①				氟橡胶26②			
	双酚硫化		过氧化物硫化		双酚硫化		过氧化物硫化	
二段硫化	无	有	无	有	无	有	无	
100%定伸应力,MPa	5.0	7.9	5.0	7.9	4.5	6.3	5.3	11.4
拉伸强度,MPa	10.0	13.8	9.7	15.9	11.7	14.5	10.4	15.9
伸长率,%	225	175	165	150	259	185	200	140
压缩变形(200℃×70 h),%								
○形圈	63	25	50	27	35	15	45	18
圆柱体	86	20	52	20	40	16	44	25

① 硫化条件：177℃×10min（平板）；232℃×24h（二段）。
② 硫化条件：177℃×30min（平板）；232℃×24h（二段）。

表 1-200 氟橡胶有机过氧化物配方举例

组分与性能 \ 生胶类型	氟橡胶23	氟橡胶23	氟橡胶(G型)	氟橡胶(G型)	氟橡胶G902	Aflas150(四丙)
氟橡胶	100	100	100	100	100	100
氧化镁	—	—	3	3	—	2①
氧化锌	10	—	—	—	—	—
氧化铅	—	20	—	—	—	—
二碱式亚磷酸铅	10	—	—	—	—	—
炭黑MT	—	—	20	20	20	35
浅色填料	15	—	—	—	—	—
过氧化二苯甲酰	3	3	—	—	—	—
2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷	—	—	3	3	1.5	1②
三烯丙基异氰脲酸酯（TAIC）	—	—	3	—	4	3
三苯六甲酸三烯丙酯（TATM）	—	—	—	3.98	—	—
氟蜡	1.5	—	—	—	—	—
一段硫化，℃×min	143×30	143×30	170×15	170×15	160×10	170×10
二段硫化，℃×h	150×16	150×16			180×4	150～230×4
拉伸强度,MPa	14.7	12.3	17.1	17.9	19.6	16.6
伸长率，%	300	300	320	360	320	240
硬度（邵尔A）	70±5	66±5	70	72	72	72
耐裂口增长，s	—	—	16	24		
压缩永久变形，%（200℃×70 h）	—	—	—	—	32	30

① 为硬脂酸钠。
② 有机过氧化物为2,2′-双（叔丁基过氧）对异丙基苯。

氧化物体系的平板硫化胶压缩变形则低于双酚体系。

1．配方举例　氟橡胶有机过氧化物硫化体系配方及性能举例如表1-200所示。

三、防　老　剂

生胶或硫化胶（不论天然橡胶或合成橡胶）在贮藏和使用过程中，物理机械性能逐步变差的现象称为老化。为了配制具有优良耐老化性能的橡胶材料，必须注意橡胶的类型、硫化体系和防老剂等三个因素。其中，对配方设计人员来说，最重要的是正确选用抗氧剂、抗臭氧剂和抗疲劳防老剂。防老剂能明显地延长产品的使用寿命，因此，防老剂是橡胶主要配合剂之一，它最早于1908年在橡胶中应用，至今已发展了100多个品种。

（一）影响橡胶老化的因素

影响橡胶老化的因素很多，主要包括氧、热、疲劳、金属催化剂、光以及臭氧等。其中，氧的作用最为重要。

1．氧老化

氧对橡胶的影响很大，只要有1%氧与橡胶结合，就足以使产品的物理机械性能和使用寿命受到严重损害。微量臭氧所产生的有害影响更甚。三元乙丙橡胶和丁基橡胶之类是低不饱和度橡胶，抗氧化性能较佳。然而，大部分二烯烃橡胶对氧化都十分敏感。

橡胶的氧化过程是一种自动催化过程，氧与橡胶大分子的自由基型自动催化反应历程如下：

链引发　$RH(橡胶) + O_2 \longrightarrow HO_2^{\cdot} + R\cdot$

链增长　$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$

$RO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$

链终止　$2R\cdot \longrightarrow$

$R\cdot + RO_2^{\cdot} \longrightarrow$　} 自由基终止

$2RO_2^{\cdot} \longrightarrow$

氧化反应中，氢化过氧化物(ROOH)逐渐积累，同时陆续分解，发生大分子断裂、交联或支化等反应。

在橡胶的自动催化氧化过程中，氧化反应是不等速的吸氧过程，由慢速吸氧诱导期、快速吸氧期和缓慢吸氧后期等三个阶段组成。整个过程动力曲线呈近似S形状。前两阶段如图1-84所示。

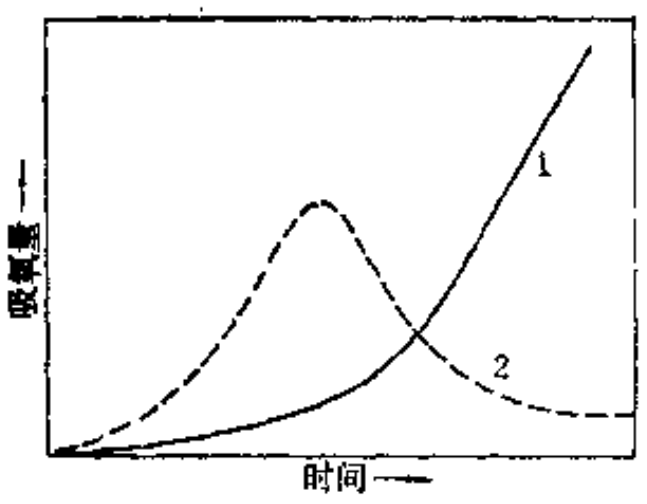


图 1-84　烯烃橡胶氧化过程曲线

1—吸氧量曲线；2—氢化过氧化物累积曲线

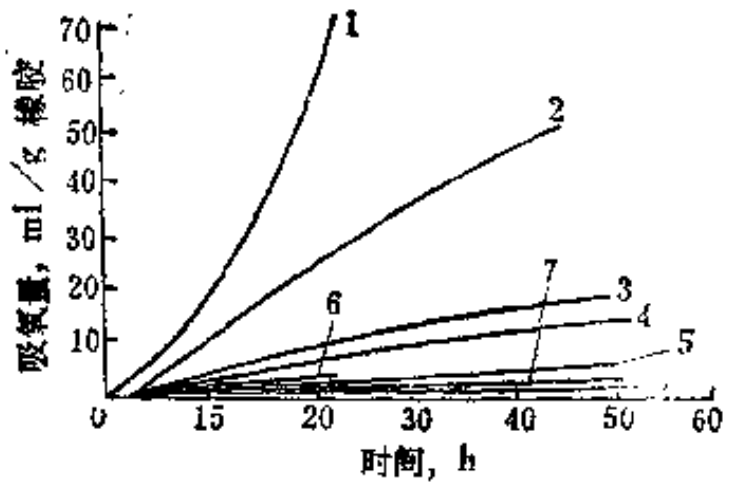


图 1-85　几种橡胶在130℃下的吸氧曲线

1—天然橡胶；2—聚丁二烯橡胶；3—氯丁橡胶；4—丁苯橡胶；5—丁基橡胶；6—聚硫橡胶；7—聚氨酯橡胶；8—硅橡胶

由图1-84可见，氢化过氧化物最大生成量期正是快速吸氧期，两者密切相关。

橡胶在氧化（即老化）时所发生的变化，在性质上随橡胶的胶种和老化条件而异。在物理性能上所表现出来的最终效应是两种反应过程——断链和交联——相互竞争的结果。

异戊橡胶、天然橡胶和丁基橡胶较易发生断链反应，结果是拉伸强度降低。丁二烯类橡胶，包括聚丁二烯、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶较易交联，所以老化结果是：弹性降低，定伸应力或硬度增大，而伸长率降低。丁苯橡胶对氧化的敏感性比天然橡胶或异戊橡胶都差。这两类橡胶在老化前后对苯的溶解度和粘度的变化有很大差别，如表1-201所示。

表 1-201　几种橡胶老化前后在苯中溶解度及粘度的变化

橡胶类型	在苯中溶解度，%		粘　度	
	老化前	老化后	老化前	老化后
天然橡胶	78	98	5.62	0.47
异戊橡胶	78	98	1.06	0.28
顺丁橡胶	85	39	—	—
丁苯橡胶	79	44	—	—

橡胶的结构对氧化过程影响很大，几种橡胶的吸氧速度如图1-85所示。

交联结构对橡胶的氧化过程有明显影响，不同交联结构硫化胶具有不同的氧化特性，如图1-86所示。

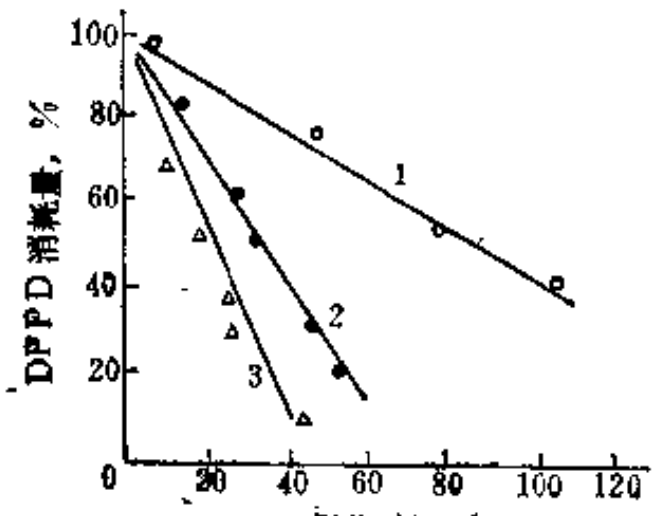


图 1-86　几种硫化体系天然橡胶在老化中防老剂的消耗速度

1—TMTD硫化体系；2—硫黄-二次磺酰胺硫化体系；3—硫黄-二苯胍硫化体系

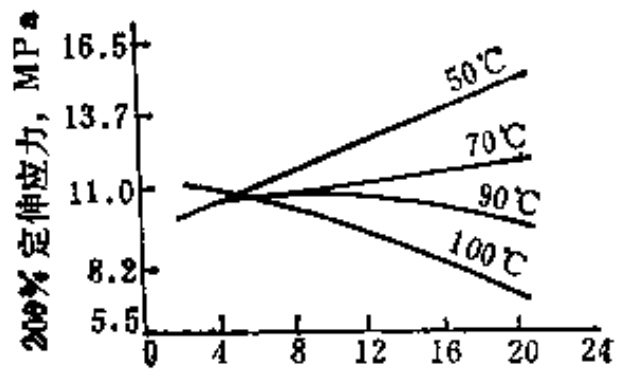


图 1-87　含炭黑天然橡胶硫化胶定伸应力与热氧化温度的关系

采用低硫或无硫硫化体系交联结构比采用高硫硫化体系更耐老化。例如，采用TMTD无硫硫化体系的胶料具有优良的耐老化性能，因为它的交联结构主要由比较稳定的单硫交联键所构成。可以认为，在采用高硫硫化体系的胶料中更需要防老剂，因为它的抗氧化性能较差。

除了对苯二胺有一些防护作用外，一般防老剂对于防止丁二烯类橡胶的交联或发硬是没有多大效果的。

影响氧化老化过程的因素有很多，其中主要有热、光和重金属等。

（1）热的效应　热对橡胶氧化过程的影响很显著，温度每提高10℃，氧化速度就提高1倍以上。在100℃时的氧化速度至少是20℃时的256倍(2^8)。大型载重轮胎使用时 的温 度往往接近甚至超过100℃，所以热氧老化现象是较为严重的。

实验证明，氧化温度低于70℃时，大分子间有交联趋向，橡胶强度有所增加；而氧化温度高于70℃时，大分子易发生裂解，橡胶表现为软化发粘，如图1-87所示。

硅橡胶氧化过程与温度的关系如图1-88所示。

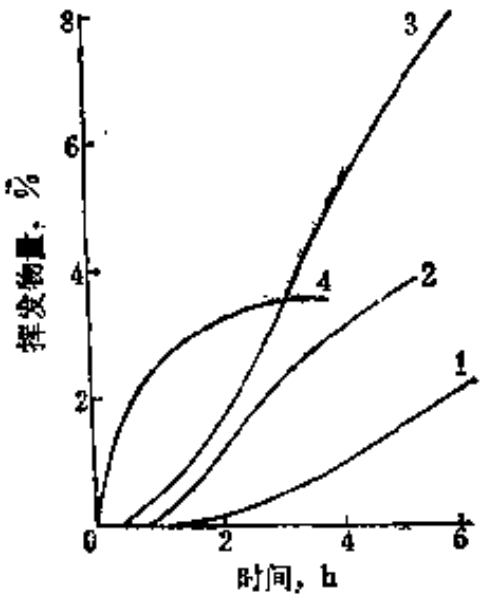


图 1-88　甲基硅橡胶在不同温度下的挥发物生成速度曲线

1—278℃(在氮气中)；2—278℃(在氧气中)；3—302℃(在氮气中)；4—302℃(在氧气中)

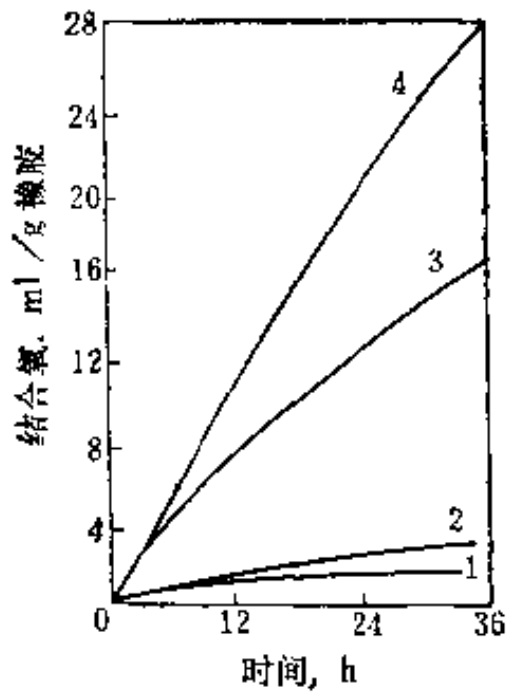


图 1-89　丁基橡胶光催化氧化的速度

1—在55℃黑暗之中；2—在95℃黑暗之中；3—在55℃光照之下；4—在95℃光照之下

在橡胶厚壁制品，如动态使用的轮胎中，过度生热是经常发生的。因此，使用防老剂延缓橡胶在高温下的氧化是配方设计中重要的任务之一。一般来说，受阻酚在高温下效力较低，而二氢喹啉（酮-胺反应产物）和吖啶满对于防止橡胶高温老化特别有效。

（2）重金属的效应　橡胶和胶料中如果存在微量过渡金属离子，如铜、铁和锰，则会强烈催化橡胶的氧化过程，加速橡胶的氧化破坏。

有害金属通常来自配合剂或加工设备。为了抑制金属催化的自动氧化过程，可以采用螯合剂，即金属钝化剂。就其功效而论，它也可以看作是一种防老剂，但在胶料配方中尚未见应用。常用的对苯二胺类防老剂也具有金属钝化剂的作用。凡生成不溶性产物的反应也能钝化金属的催化作用，例如铁就会在硫化时转化成不溶性的硫化物。所以金属的有害效应可通过硫化得到一定程度的解决。

（3）光的效应　光，特别是紫外线辐射，是催化橡胶自动氧化过程的又一重要因素。紫外线对丁基橡胶氧化速度的影响如图1-89所示。

光催化氧化是一种表面效应，常见于纯胶或浅色胶料中。橡胶经光催化氧化后，表皮失去弹性或发脆，同时变色。这种表皮开裂是没有方向性的，故称为“龟裂”。避免阳光照射，就可以防止龟裂。具体方法如：掺加炭黑，或添加紫外线吸收剂型防护剂。由于降解主要发生在表面附近，因此必须设法使紫外线吸收剂喷出到表面，否则在厚橡胶件 中就 难 以 起作用。紫外线吸收剂，包括二丁基二硫代氨基甲酸镍和邻羟基苯酮的衍生物。

2．臭氧老化

臭氧与橡胶分子中双键发生加成反应而生成臭氧化物。臭氧化物易于分解，造成橡胶断链。臭氧化反应时，如果制品处于应变条件下，就产生龟裂；如果不存在应变，则臭氧化物分解而生成氧化物，造成制品外表出现类似“喷霜”的现象，叫做“泛白”。这种现象一般发生在湿热气候条件下。

鉴于臭氧侵蚀是一个表面现象，故采用表面涂层可以有效地防止臭氧的侵蚀。同样，也可以应用蜡，使它喷出到橡胶表面，形成惰性保护膜。然而，表面涂层和保护膜一旦破损，臭氧便会乘虚而入，使制品出现危害性较大的深裂纹。石蜡与微结晶蜡并用，能提高制品在静态下的抗臭氧能力。抗臭氧剂除了能在橡胶表面形成保护膜外，还能跟臭氧、臭氧化物以及橡胶与臭氧反应的中间产物发生反应，从面防止龟裂的发生。抗臭氧剂还能降低裂口增长的速率，提高制品在动态下的抗臭氧能力。

实验表明，一些对苯二胺衍生物是抗臭氧化的特效物质，能显著降低橡胶的臭氧化速度。采用聚合物并用，也能提高抗臭氧性能，例如丁腈橡胶与聚氯乙烯并用后，耐臭氧性能显著提高。在天然橡胶或丁苯橡胶中掺用20～30份三元乙丙橡胶，对提高耐臭氧性能十分有益。

3．疲劳老化

在反复变形条件下，橡胶的物理性能和其它性质变差的现象称为疲劳老化。

橡胶的疲劳老化伴随着氧化反应。橡胶氧化活化能随形变振幅增大面降低。未受应力活化橡胶的氧化活化能为87.9kJ/mol，受应力活化（振幅50%，频率为250Hz）橡胶的氧化活化能为75.8kJ/mol。两者差值便是在疲劳过程中机械能转变为化学能的结果。

在疲劳过程中，可以是机械作用于大分子直接断裂为主，也可以是机械活化氧化断裂为主。在温度低、振幅大、频率高和氧浓度小的条件下，以前者占优势；在相反条件下，以后者占优势。

橡胶的疲劳老化还伴随臭氧化反应。高速行驶的轮胎胎侧部龟裂，即为疲劳老化时伴随臭氧老化的结果。

橡胶分子结构对疲劳老化有明显影响。几种橡胶疲劳老化特性如表 1-202 所示。其中丁苯橡胶性能变化最大。

表 1-202　几种橡胶疲劳老化后性能变化率(%)

性　能	天然橡胶	顺丁橡胶	丁苯橡胶
300%定伸应力	+32	+103	+210
膨胀网构浓度	+44	+7	+110
力学损耗系数	−21	−27	−19
伸长率	−18	−39	−46
拉伸强度	−3	+8	−10

注：疲劳条件为1.6×10^7反复变形（未达破坏）。

橡胶的结晶对其疲劳老化也有明显影响。拉伸变形疲劳时，结晶型橡胶（如天然橡胶等）最低变形量越大，疲劳寿命越长；非结晶型橡胶（如丁苯橡胶）则相反。压缩变形疲劳时，非结晶橡胶压缩变形量越大，疲劳寿命越长；结晶型橡胶也如此，如图1-90所示。

交联键类型对疲劳老化有重要影响。在初期短时间内，单硫键刚性较大，抗疲劳老化性较差；多硫键抗疲劳老化性能较好。因为多硫键中分裂出的硫原子又参与了硫化作用，形成

新的交联。但是，经长时间老化试验，单硫键的耐疲劳性能则明显优于多硫键，如图1-91所示。

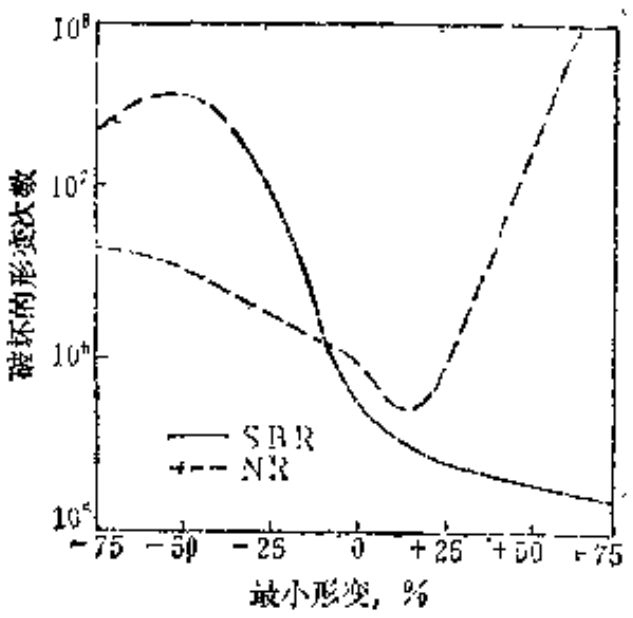


图 1-90　橡胶疲劳寿命与最低变形量的关系

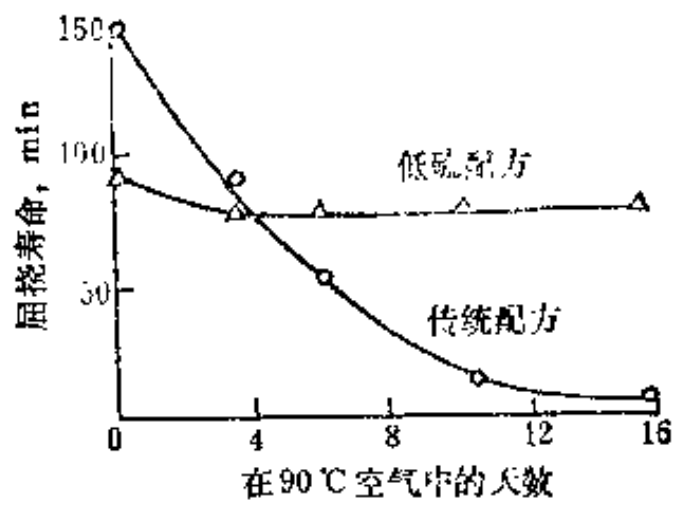


图 1-91　不同交联键硫化胶疲劳老化曲线

补强剂类型对硫化胶的疲劳老化性能有明显影响。一般来说，高补强炉黑对橡胶大分子束缚较大，抗疲劳老化性能较差；弱活性的填料，对橡胶补强作用较差，但其硫化胶抗疲劳老化性则较好。

橡胶制品的屈挠龟裂不仅包括机械疲劳，而且也包括因屈挠生热而造成的加速老化。橡胶制品在使用时所遇到的屈挠，有速度较缓慢的（如鞋底），也有速度 较快的（如轮 胎或V带）。屈挠速率的提高会导致生热速率的增大，所以一般采用能防止热老化 的防 老剂。防止屈挠龟裂最有效的防老剂是N 烷基-N′-苯基对苯二胺。

在配方设计时，采用一定的措施，例如采用适当的硫化体系，降低填充剂用量等，避免过度生热，也能延长胶料的耐屈挠寿命。

（二）防老剂的作用与机理

1．防老剂的作用

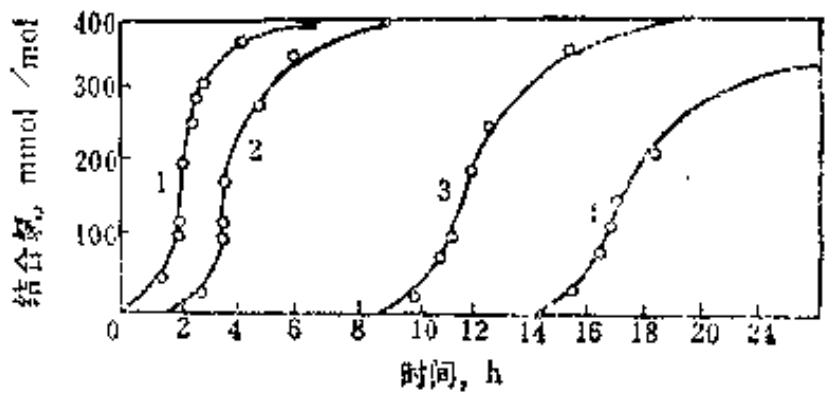


图 1-92　防老剂用量对丁苯橡胶氧化速度的影响（120℃）

1—无防老剂；2—含0.02%防老剂D；3—含0.22%防老剂D；4—含1.08%防老剂D

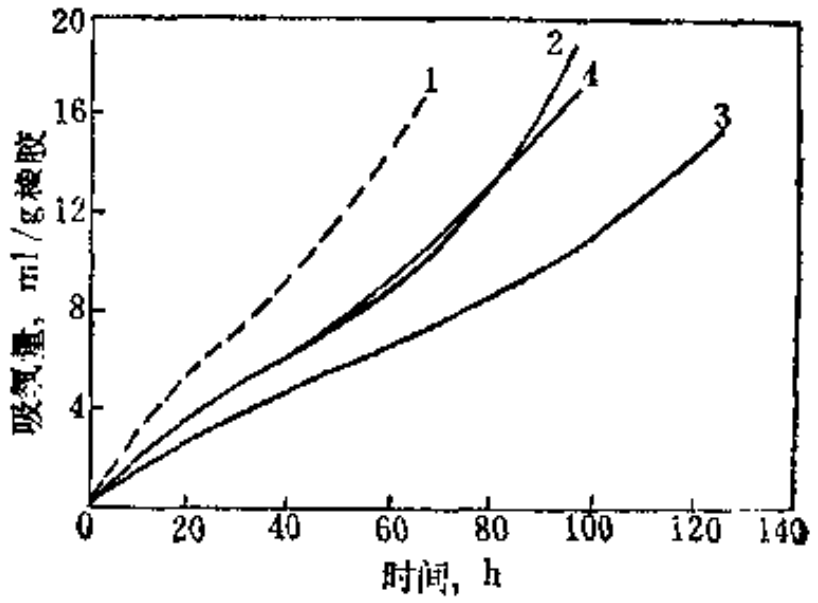


图 1-93　含炭黑天然橡胶老化时吸氧曲线（90℃）

1—无防老剂；2—苯基-β-萘胺 1份；3—苯基-β-萘胺 2份；4—苯基-β-萘胺 3份

防老剂对橡胶老化有显著抑制效果，可使橡胶老化时的吸氧速度成万倍地减少。在丁苯橡胶中加入防老剂苯基-β-萘胺，可明显改变氧化诱导期。增加防老剂用量，可延长氧化诱导期，减慢自动催化氧化速度，如图1-92所示。

由图1-92可见，橡胶的氧化速度与防老剂用量不一定呈线性关系。研究表明，防老剂用量应有限度，过量使用非但无益，反而有害。如图1-93所示。

实验证明，一些对苯二胺衍生物是特效抗臭氧化防老剂，能有效降低橡胶的吸臭氧速度。

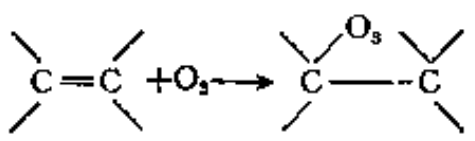
2．防老剂的作用机理

（1）抗氧剂的作用机理　橡胶的降解是一种自催化性游离基断链反应，这种断链反应是自发的又是连锁进行的。在氧、热、光和应力的作用下，橡胶会产生大分子游离基，这种游离基会进一步与氧或橡胶分子反应，生成对橡胶十分有害的游离基。如不加入防老剂阻止这种反应，反应便会继续下去直至橡胶完全破坏为止。加入抗氧剂(AH)即可阻止链反应进程，即：

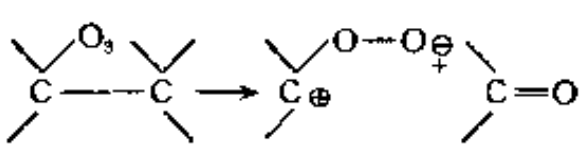
$$
\begin{aligned}
&ROO\cdot + AH \longrightarrow ROOH + A\cdot \\
&ROO\cdot + A\cdot \longrightarrow ROOA \\
&RO\cdot + A\cdot \longrightarrow ROA \\
&R\cdot + A\cdot \longrightarrow RA \\
&A\cdot + A\cdot \longrightarrow AA
\end{aligned}
\quad \Big\} \text{稳定产物}
$$

抗氧剂中的游离基A·对橡胶分子是无害的。

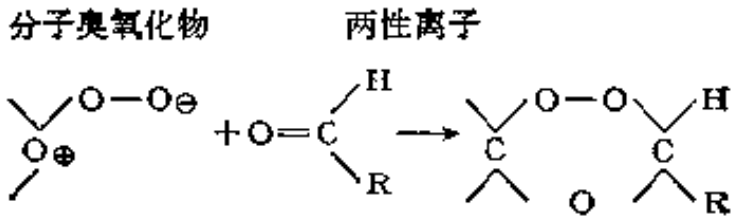
（2）抗臭氧剂的作用机理　臭氧引起橡胶断链所产生的分解产物包括臭氧化物、聚合的过氧化物、氢过氧化物、酯、醛以及内酯。反应机理如下：



分子臭氧化物

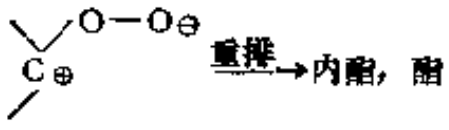


分子臭氧化物　　两性离子



臭氧化物

↓ 水解



抗臭氧剂会与臭氧发生反应，在橡胶表面形成一保护层。按保护层防护机理的不同，抗臭氧剂又可分为两类，一类是通过增加保护层临界应力，使之成为非伸缩性抗臭氧惰性层来保护橡胶的（例如二烷基对苯二胺）；另一类对临界应力无影响，但能减缓龟裂增长的速率（例如烷基芳基对苯二胺）。

（三）防老剂的类型和性质

1．防老剂的类型

按化学结构，防老剂可分为胺类、酚类、杂环类和其它等几大类，如表1-203所示。

表 1-203　防老剂分类表

- 防老剂
  - 胺类
    - 酮胺——6-乙氧基-2,4-三甲基-1,2-氢化喹啉（防老剂AW）
    - 醛胺——乙醛和α-萘胺缩合物（防老剂AH或AP）
    - 二芳基仲胺类
      - 苯基萘胺——*N*-苯基-α-萘胺，*N*-苯基-β-萘胺（防老剂D）
      - 二苯胺——4,4-二甲氧基二苯胺
      - 对苯二胺——*N*-苯基-*N'*-异丙基对苯二胺（防老剂4010NA）
    - 烷基芳基仲胺类——*N*,*N'*-二苯基亚乙基二胺（防老剂DED）
    - 芳香二伯胺类——对二氨基二苯甲烷（防老剂DDM）
  - 酚类
    - 取代一元酚——2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（防老剂264）
    - 多元酚——二叔丁基对苯二酚、二羟基联苯（防老剂DOD）
    - 硫代双取代酚——4,4-硫代双（6-叔丁基）间甲酚
    - 烷撑双取代酚及多取代酚——2,2'-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁苯酚（防老剂2246）
  - 杂环类——α-巯基苯并咪唑（防老剂MB）
  - 其它类——二丁基二硫代氨基甲酸镍（防老剂MBC）
  - 反应性防老剂
    - 加工型反应性防老剂
      - 芳香亚硝基类——亚硝基二苯胺(NDPA)
      - 烯丙基取代酚——2,4,6-三烯丙基酚(TAP)
      - 马来酰亚胺类——*N*-苯胺基苯基马来酰亚胺
    - 高分子防老剂——胺类防老剂与环氧二烯烃聚合物接枝（防老剂BAO-1）
  - 蜡类——石蜡、微晶蜡

（1）胺类防老剂　这类防老剂防护效果最好，品种也最多，主要用于抗氧化和抗臭氧化，对疲劳老化也具有良好的防护效果，为酚类和杂环类所不及。胺类防老剂的缺点是有污染性，不宜用于浅色制品。此类品种主要包括酮胺类、醛胺类、二芳基仲胺类、烷基芳基仲胺类和芳香二伯胺类等五种类型。

a．酮胺类防老剂　为丙酮与苯胺缩合物。主要品种有防老剂AW(6-乙氧 基-1,2,4-三甲基-1,2-氢化喹啉)、防老剂RD(2,4,4-三甲基-1,2-氢化喹啉聚合物体)和防老剂BLE等，对抗氧化、抗臭氧化和抗疲劳老化都有较好效果。

b．醛胺类防老剂　为乙醛、丁醛和苯胺缩合物或二羟基丁醛和萘胺缩合物，主要品种有防老剂AH，具有良好耐热性和中等抗氧性能等。

c．二芳基仲胺类防老剂　主要包括苯基萘胺类、二苯胺类和对苯二胺类等三组。

①　苯基萘胺类　这是最古老而应用最广的一类防老剂。常用品种有 两种：*N*-苯基-α-萘胺（防老剂A)和*N*-苯基-β-萘胺（防老剂D)。它们对热氧化和疲 劳老化 防护效 果优良，抗臭氧化能力较差。

②　二苯胺类防老剂　主要包括二苯胺及其衍生物，如4,4-二甲氧基二苯胺、壬基化二苯胺和辛基化二苯胺等，具有较好的耐疲劳老化性能。

③　对苯二胺类防老剂　为对苯二胺衍生物，是最重要且最有前 途的一类 防 老 剂，对

氧、热、臭氧、机械疲劳、有寒金属等都具有优良的防护作用。

N,*N*′-二烷基取代的对苯二胺（如*N*,*N*′-二辛基对苯二胺、*N*,*N*′-二异丁基对苯二胺）具有优良的抗臭氧效果。*N*,*N*′-二芳基取代的对苯二胺（如*N*,*N*′-二苯基对苯二胺、*N*,*N*′-二-*β*-萘基对苯二胺）具有良好的抗疲劳老化和热老化等性能。*N*,*N*′-烷基、芳基取代的对苯二胺，抗疲劳老化效果最大，并具有良好抗热氧化和抗臭氧作用。主要产品为*N*-苯基-*N*′-异丙基对苯二胺（防老剂4010NA）、*N*-苯基-*N*′-环己基对苯二胺（防老剂4010）和*N*-苯基-*N*′-(1,3-二甲基）对苯二胺（防老剂DMBPPD）。

d．烷基芳基仲胺类防老剂　这类防老剂防护效果较弱，污染性较小，目前较少使用，主要品种有*N*,*N*′-二苯基亚己基二胺（防老剂DED）和*N*,*N*′-二邻甲苯基亚乙基二胺（防老剂DTD）等。

e．芳香二伯胺类防老剂　这类防老剂防护效果也较弱，品种亦少，实际不常用。品种有对，对′-二氨基二苯甲烷（防老剂DDM）等。

（2）酚类防老剂　酚类防老剂也是一类重要的防老剂，主要特点是无污染，不变色，适用于白色或浅色制品。主要缺点是防护效果不如胺类防老剂。此类防老剂包括取代一元酚类、多元酚类、硫代双取代酚和亚烷基双取代酚及多取代酚类四组。

a．取代酚类防老剂　主要品种有2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（防老剂264）和苯乙烯化苯酚（防老剂SP）等。这类防老剂防护效果较差，可用于防护要求不高的制品。

b．多元酚类防老剂　此类防老剂效果与取代酚相似，主要品种有对苯酚、苄醚（防老剂MBH）和对苯二酚二苄醚（防老剂DMH）等。

c．硫代双取代酚类防老剂　此类防老剂优于多元酚，抗热氧化和疲劳老化较好。主要品种有2,2′-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)（防老剂2246-S）和硫代双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄)（防老剂亚甲基-4426-S）等。

d．亚烷基双取代酚及多取代酚类防老剂　此类防老剂由1mol脂肪醛或酮与2mol取代酚缩合而成，具有优良抗氧性能，效果在取代酚与胺类防老剂之间，属非污染型品种，缺点是抗疲劳老化性较差。主要品种有2,2′-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)（防老剂2246）和2,2′-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)（防老剂426）等。

（3）杂环类防老剂　主要品种苯并咪唑型如*α*-巯基苯并咪唑（防老剂MB）及其锌盐（防老剂MBZ）等，具有中等抗热氧效果，不污染。

（4）反应性防老剂　这类防老剂抗抽出，能长期在橡胶中发挥防护作用。根据防老剂与橡胶的反应形式，反应性防老剂分为加工型和高分子型两类。

a．加工型反应性防老剂　这类防老剂在硫化过程中与橡胶发生化学反应，结合于硫化网状结构之中，起防护作用。主要品种包括亚硝基二苯胺(NDPA)、2,6-二烯丙基对甲酚(DAC)和*N*-苯胺基苯基马来酰亚胺等。

b．高分子防老剂　这类防老剂由胺类或酚类防老剂与液体橡胶等反应，接枝于大分子结构上。主要品种有低分子量液体丁腈与二苯胺化学接枝产物（防老剂5361）和低分子量液体丁腈与防老剂D化学接枝产物（防老剂5302）等。这类防老剂可用于丁腈橡胶，耐油、不抽出、防老效果较好，并具有耐热老化和耐寒性能。

（5）其它类防老剂　此类防老剂包括金属镍盐、亚磷酸酯型防老剂、脂类防老剂、三嗪类防老剂和磺化二亚胺型防老剂等。

（6）蜡类防老剂　主要是石蜡和地蜡，属物理防老剂。当其用量超过在橡胶中溶解度

时，硫化后即喷出于制品表面，形成一物理防护膜，能防止臭氧龟裂。

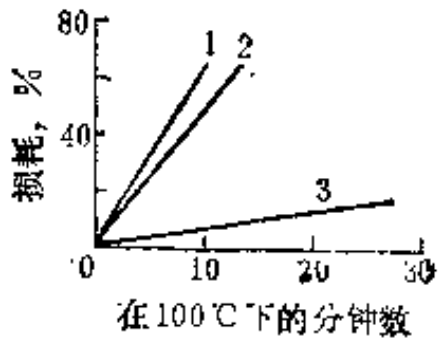
2．防老剂的基本性质

影响防老剂使用效果的主要性质有变色性、污染性、挥发性、溶解性、化学稳定性、物理状态和毒性等。

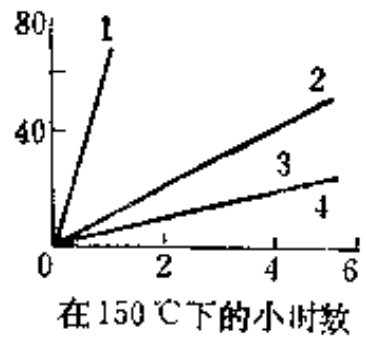
（1）变色性和污染性　一般来说，以酚为基础衍生的防老剂不变色，而从芳胺衍生的防老剂则易变色。污染性与防老剂的迁移有关，也取决于它的化学性能和活泼性。浅色胶料必须用酚类防老剂。轮胎可以使用高效的胺类防老剂，而对于垫圈和门窗嵌条等存在迁移和污染的制品，宜选用高效的酚类或接触污染很轻微的低挥发性胺类防老剂。

（2）挥发性　挥发性与防老剂的分子量和分子类型有关。在其它因素都相同的条件下，分子量越大，挥发性就越低。但是，分子类型的影响比分子量更大。受阻酚的挥发性比某些胺类衍生物高。例如，2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（分子量220）的挥发性比 *N*,*N*′-二苯基对苯二胺（分子量260）高许多倍。挥发性还取决于制品的表面面积、使用温度以及表面的空气流通等因素。因此，在比较防老剂的挥发性时，应在规定的温度和气流条件下进行测定。

上述第一种防老剂（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚）是一种优良的不变色防老剂，可用于汽油和橡胶胶料，但对于大多数橡胶胶料来讲，则挥发性太高。聚合型受阻酚在高温下稳定性优良，广泛用于薄膜、泡沫和胶乳制品。对大多数工业应用来说，二苯胺的挥发性往往太大，但其烷基化衍生物则在工业中获得了某些应用。用滤纸法测得的受阻酚的挥发性以及用铅碟法测得的胺类防老剂的挥发性数据分别示于图1-94（a）及（b）。



（a）酚类



（b）胺类

图 1-94 各种老防剂的挥发性

（a）1—2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚；
2—2,6-双(1,6-二甲基丁基)-4-甲基苯酚；
3—聚合型受阻酚

（b）1—二苯胺；
2—*N*-异丙基-*N*′-苯基对苯二胺；
3—*N*-(1,3-二甲基丁基)对苯二胺；
4—*N*,*N*′-二苯基对苯二胺

（3）溶解度　防老剂在橡胶和其它介质中的溶解度取决于防老剂的化学结构以及胶种和温度等因素。在橡胶中的溶解度低，即意味着只有少量防老剂能溶解在橡胶中而不发生喷霜。有些防老剂，如DPPD，在橡胶中溶解度低而应用受到限制。在天然橡胶中，DPPD的用量即使低到0.3份，也可能发生喷霜。*N*,*N*′-二-*β*-萘基对苯二胺的溶解度甚至更低。通常，酚类和亚磷酸酯类防老剂在橡胶中的溶解度较高，故不存在喷霜问题。

抗臭氧剂在橡胶中的溶解度特别重要，因为它的用量一般为2～5份。为了发挥作用，它既应溶解于橡胶，又应能迁移到橡胶的表面。迁移速度不仅取决于抗臭氧剂的分子量，而且也取决于它在橡胶中的溶解度。

防老剂在溶剂（也包括水）中的溶解度也十分重要。这涉及到制品与溶剂接触时，防老剂被抽提的可能性。结合型防老剂与橡胶的网状结构相连接，故应用时能克服被抽提的缺点。

（4）稳定性　如果要求防老剂在长时间内保持最高的效果，那么很重要的一点是，它必须对热、光、氧、水和其它材料的作用具有稳定性。在有酸性材料存在时，不能对受阻酚进行加热，否则可能导致脱烷基化反应，使防老剂失效。防老剂如果不纯或接触到光和氧，大多会发生化学反应而逐渐变成有色物质，其中以胺类防老剂尤为敏感。

各种芳胺在氧化的难易程度上差异很大。例如烷基化二苯胺类对直接氧化最不敏感，而对苯二胺则最敏感。

为了使橡胶制品获得较持久的耐臭氧性能，应当采用耐久性较好的抗臭氧剂，如较高级的烷基苯基对苯二胺或芳基对苯二胺。

（5）其它性能　物理状态是防老剂的重要特性之一。尽管聚合物制造厂喜欢液态和易于乳化材料，但橡胶配方设计人员还是宁愿选用固态的、能自由流动但无粉尘飞扬的材料。半结晶性质可能导致贮存时发生分层现象，故应当避免使用。高粘度液体和低熔点的树脂，因贮存时会结块，也不理想。防老剂的毒性也是应该加以注意的。在处置任何一种工业化生产的防老剂时，都应注意避免与它们或它们的蒸汽过多地直接接触。与食品接触的橡胶制品，其所用的防老剂须符合有关的卫生标准。

橡胶配方设计人员应根据如下一些因素作出选择：所要求的性能，制品的使用条件，用户提出的加速试验项目以及成本等。一旦这些因素都已确定，便可以参照变色或不变色、抗氧或抗臭氧剂、耐屈挠龟裂或耐热性等其它因素作出最后抉择。

（四）防老剂的配合特性

1．对防老剂的要求

防老剂应具有如下性能：①较高防护效果；②易迁移到橡胶表面，而不达到喷霜程度；③不影响硫化；④在胶料中易分散；⑤对胶料色泽无污染或少污染；⑥无毒。

实际上，具备上述全部性能的理想防老剂是不存在的，但可作为选用防老剂的指导原则。

2．防老剂的选用

防老剂可按其抗氧化、抗臭氧化和抗疲劳老化等性能进行选用，并考虑胶料工艺性能和要求，加表1-204所示。

表 1-204　常用防老剂类型的特性比较①

特性 / 类别	自然老化	热老化	屈挠老化	铜害老化	污染性	典型代表物
酮胺	4	4～6	1～4	2	1～3	BLE
醛胺	2～4	4	1～2	1	1～3	AH
仲芳胺	4	4	4	1	2	D
对苯二胺	4	4	1～4	4～5	1～2	4010NA
取代酚	2～3	1～3	1～2	1	5～6	SP
亚烷基二取代酚	4	4	2～3	2～3	4～5	2246

① 1—最差；6—最好。

（1）抗热氧作用的防老剂　所有防老剂都有抗热氧作用，但效果程度不同，需按使用条件合理选择。常用抗氧型防老剂的效能如表1-205所示。

表 1-205 各种抗氧剂抗氧效能的比较①

防老剂 \ 老化性能	老化箱老化70℃×7h拉伸强度MPa	氧弹老化70℃×1.334KNO₃×48h后拉伸强度MPa	防老剂 \ 老化性能	老化箱老化70℃×7h拉伸强度MPa	氧弹老化70℃×1.334KNO₃×48h后拉伸强度MPa
无抗氧剂	12.0	5.0	3-羟基丁醛-苯胺缩合物	18.0	14.5
β-萘酚	12.5	6.8	N-苯基-α-萘胺	20.0	19.0
对苯二酚	16.0	12.5	N-苯基-β-萘胺	19.0	17.5
对苯二酚-苯胺	17.0	17.5	N,N'-二-β-萘基对苯二胺	24.0	20.0
联苯胺	13.5	13.5	N,N'-二苯基对苯二胺	24.5	22.0
间苯二胺	17.5	6.5	苯基-β-萘基亚硝基胺	17.6	18.5
对，对'-二胺二苯甲烷	15.5	6.5	硫化二苯胺	22.0	18.0
对氨基酚	16.0	12.0	对羟基二苯胺	21.5	20.0
乙醛-苯胺缩合物	14.0	12.0			

① 实验胶料为天然橡胶，抗氧剂用量0.5%，未经老化的硫化胶拉伸强度为24～25MPa。

橡胶的氧化往往伴随着热的作用，如减震橡胶制品等。常用耐热氧防老剂如表1-206所示。

表 1-206 各种橡胶耐热老化防老剂

橡胶种类	优异的耐热老化防老剂	橡胶种类	优异的耐热老化防老剂
天然橡胶	3-羟基丁醛-α-萘胺(防老剂AH，高分子量) N-苯基-β-萘胺（防老剂D） N,N'-二-β-萘基对苯二胺（防老剂DNP） 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉（防老剂RD树脂状） N-异苯基-N'-苯基对苯二胺（防老剂4010NA） 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（防老剂264）	氯丁橡胶	3-羟基丁醛-α-萘胺 N-苯基-β-萘胺 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉 50%防老剂D；25%4,4-二甲氧基二苯胺；25%N,N'-二苯基对苯二胺（防老剂H）或65%防老剂D和35%N,N'-二苯基对苯二胺（混合防老剂） 2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)
丁苯橡胶 丁腈橡胶	3-羟基丁醛-α-萘胺 N,N'-二-β-萘基对苯二胺 N-苯基-β-萘胺 N-环己基-N'-苯基对苯二胺(防老剂4010) 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉 2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)（防老剂425） 4,4-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)(防老剂XW)		

表 1-207 各种橡胶耐臭氧老化防老剂

橡胶种类	防老剂
天然橡胶 丁苯橡胶	防老剂AW 防老剂4010NA 防老剂AW或防老剂4010NA+蜡(1～2%) 防老剂RD(2%)+防老剂H(1%) 防老剂RD+防老剂4010
氯丁橡胶	防老剂4010NA 防老剂4010（或与石蜡并用） DNPD（或与石蜡并用） NPC（二丁基二硫代氨基甲酸镍） 防老剂DBH（非污染）；（或与石蜡并用）

续表

橡胶种类	防老剂
丁腈橡胶	防老剂4010NA
丁腈橡胶	防老剂DBH
	酮-芳胺缩合物
丁基橡胶	烷基萘-甲醛缩合物(10～20%)

（2）抗臭氧作用的防老剂　常用抗臭氧化作用防老剂如表1-207所示。

（3）抗疲劳老化作用的防老剂　常用抗疲劳老化作用防老剂如表1-208所示。

表 1-208　常用抗疲劳老化防老剂

防老剂类型	特　性
防老剂AW或RD	易喷霜，用量宜在1%左右
防老剂H	易喷霜，用量宜在1%左右
防老剂4010NA	易喷霜，用量宜在1%左右
防老剂4010	易喷霜，用量宜在1%左右
2%防老剂AW(或RD)＋1%防老剂H	无喷霜
7%防老剂BA＋0.5%防老剂H	无喷霜
1%防老剂D＋0.5%防老剂H	无喷霜
1%防老剂DBH＋0.5%防老剂SP	非污染

（4）抗紫外线作用防老剂　常用抗紫外线作用防老剂如表1-209所示。

表 1-209　常用抗紫外线作用防老剂

防老剂类型	用量，%	防老剂类型	用量，%
防老剂DBH	1～2	紫外线吸收剂UV-9(2-羟基-甲氧基二苯甲酮)	0.1～0.5
双酚类	1～2		
防老剂DAPD	1～2	紫外线吸收剂UV-P[2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三氮唑	0.1～0.5
防老剂NBC	1～2		

此外，抗臭氧化剂也有助于改善抗光老化性能。

（5）抗有害金属老化作用防老剂　常用抗有害金属老化的防老剂如表1-210所示。

表 1-210　抗有害金属老化的防老剂

防老剂类型	特　性	防老剂类型	特　性
防老剂AP	效果较好	防老剂RD	效果较好
防老剂DNP	效果较好	防老剂264	非污染，效果不太理想
防老剂AW	效果较好		

综上所述，各种防老剂的性能如表1-211所示。

各种防老剂的选用举例如表1-212所示。

表 1-211　各种防老剂的性能比较

防老剂分类	抗氧活性	抗屈挠龟裂活性	抗臭氧活性	变色性	污染性	挥发性	溶解度	化学稳定性
一元受阻酚类	优良至不良	中等至不良	无	轻微至中等	轻微至中等	低至中等	不喷霜	稳定
双酚类	极优至中等	中等至不良	甚微	中等	中等	极低至低	不喷霜	轻微氧化
多元酚类	极优至中等	中等至不良	甚微	轻微至中等	轻微	极低	不喷霜	轻微氧化
苯酚硫化物	优良至中等	中等至不良	甚微	中等	中等	极低至低	不喷霜	轻微氧化
亚磷酸酯	优良至中等	中等至不良	无	轻微	轻微	极低至低	不喷霜	水解
烷基化二苯胺类	优良至中等	中等	甚微	中等至大	中等	极低至低	不喷霜	轻微氧化
芳基萘胺类	优良	优良	甚微	大	中等至大	极低至低	不喷霜	氧化
聚合的二氢喹啉类	中等	中等	中等	中等	轻微	低	不喷霜	氧化
丙酮二苯胺反应产物	优良	极优至优良	中等	大	大	中等	不喷霜	氧化
二烷基对苯二胺类	优良	优良至中等	极优至优	严重	严重	极低至低	不喷霜	氧化程度较大
芳基烷基对苯二胺类	极优	极优	极优至优良	严重	大至严重	极低至中等	不喷霜	氧化
二芳基对苯二胺类	极优	极优	极优至中等	严重	大	极低至中等	不喷霜	氧化

3. 防老剂的并用

两种或两种以上防老剂并用，能进一步提高防护效果，这种并用往往带有协同作用的性质，亦即其效果优于按各并用组分单独使用时计算的加成效果。例如，以链锁反应终止型防老剂（如芳胺或酚类）与预防性防老剂（如过氧化物分解剂）并用往往可提高对热氧化的防护效果。

以链锁反应终止型的胺类防老剂为第一防老剂，以破坏氢化过氧化物的防老剂为第二防老剂的并用体系对天然橡胶防护效果如表1-213所示。

由表1-213可见，各种并用体系耐热老化性能良好。为减轻污染，可选用酚类的链锁反应终止型防老剂为第一防老剂与第二防老剂并用，如表1-214所示。

使用两种作用机理相同但活性不同的防老剂也是有益的。例如，在使用两种受阻酚时，活性较高的将较快地消耗殆尽，而活性较低的则仍保存着，以延长前者的作用时间。效力较差而价格低廉的防老剂与效力高而价格贵的防老剂相互并用，可收到较好的经济效果。必须指出，防老剂有时也会产生抑制效应，例如对防止热氧化有效的胺类防老剂，在阳光照射下可能会产生加速氧化降解的作用。

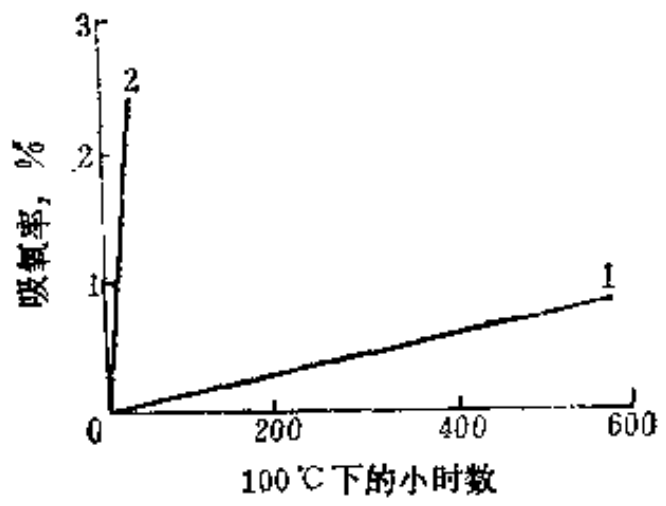


图 1-95　反应型防老剂与传统防老剂对丁腈橡胶吸氧率的影响

1—反应型防老剂（抽提后）；2—传统防老剂（抽提后）

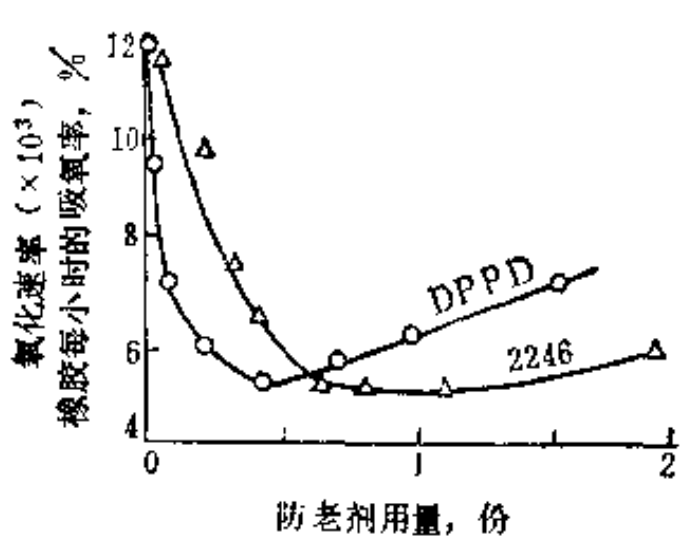


图 1-96　防老剂用量对天然橡胶氧化速度的影响

使用具有自动协同性质的防老剂，也能取得较佳效果。这是指将两种或两种以上的防老

表 1-212 各种防老剂的性能和用途

防老剂分类	一般性能	用途
元酚	成本低 变色和污染性最小	聚合物稳定 胎体和胎侧
一元酚	有部分品种已被美国FDA（食品和药物管理局）批准使用 在橡胶中溶解度高 对硫化速率无影响	
双酚	有一定的变色和污染性 有部分品种已被美国FDA批准使用 挥发性低 对硫化速率无影响	乳胶稳定 聚合物稳定
多元酚	有轻微的变色和污染性 挥发性低 作用持久 有部分品种已被美国FDA批准使用	乳胶稳定 胶乳配合 地毯衬背 白胎侧
二元酚	大部分是对苯二酚的衍生物变色严重	有规立构橡胶和丁腈橡胶的稳定剂
酚的硫化物	存在一定程度的色泽问题 挥发性低 成本低	配合胶乳 泡沫制品 地毯背衬
亚磷酸酯	成本低廉 色泽优良	聚合物稳定 抑制凝胶生成
酚和亚磷酸酯的混合物	综合两类防老剂的特性 具有自动协同效应	聚合物稳定 配合胶乳
硫代二丙酸酯	能与酚一起产生协同效应 适合于聚烯烃 单独使用效果差	不宜在胶料中使用
烷基化二苯胺	有轻微的变色和污染性 对硫化的影响甚微 优于某些酚	丁腈橡胶的稳定剂 配合胶乳 不常用于橡胶配合
烷氧基二苯胺	变色和易浑发 优良的抗屈挠龟裂剂 有微弱的抗臭氧能力	作为某些防老剂混合物中的一种组分
丙酮、二苯胺反应产物	高效抗氧剂 优良的抗屈挠龟裂剂 有部分挥发性	聚合物稳定 一般配合用防老剂
芳基萘胺	高效抗氧剂 中等挥发性 对硫化的影响甚微 污染性严重 可能存在毒性问题	聚合物稳定 工业制品 轮胎
聚合的二氢喹啉	挥发性非常低 耐热性良好 中等的变色性	各种耐热胶料
N,*N*-二烷基对苯二胺	挥发性低 有变色污染性，使硫化速率提高 毒性随分子量不同而异 容易氧化	高效抗臭氧剂 短期抗臭氧效果优良
N-烷基-*N'*-苯基对苯二胺	挥发性和毒性决定于烷基团的大小 优良的抗氧剂 优良的抗屈挠龟裂剂 有变色和污染作用 促进硫化	抗屈挠龟裂剂 金属钝化剂 用于胎面、胎侧和工业制品 聚合物稳定
N,*N'*-二芳基对苯二胺	挥发性和毒性低 溶解度有限 优良的抗氧剂 优良的抗屈挠龟裂剂 变色 低污染 对硫化的影响甚微	聚合物稳定剂 胎面、胎侧和机械制品
N,*N'*-二-*β*-萘基对苯二胺	溶解度和挥发性很低 熔点高 优良的抗氧剂 金属钝化剂 有一定程度的变色性 污染性甚微 可能存在毒性问题	用于与别的防老剂并用 泡沫制品 地毯背衬 耐热胶料

剂的活性部分结合在同一个分子上。例如对苯二胺兼具链锁反应中断剂、过氧化物分解剂、金属钝化剂、抗屈挠剂及抗臭氧剂的作用，所以可以用来防止橡胶制品因热、金属沾污、疲劳和臭氧等因素引起的老化。

通过化学方式结合或参与到聚合物交联网络中去的“反应型”防老剂，是防老剂领域里的新进展，比之通常的移栖性防老剂，具有明显的优点，可用于汽油胶管、工业垫圈、地毯背衬和衬里等，如图1-95所示。

表 1-213 防老剂并用效果的比较①

第二防老剂	第一防老剂(D)			第一防老剂(4010NA)			第一防老剂(RD)		
	耐热性	耐疲劳性	耐臭氧化	耐热性	耐疲劳化	耐臭氧化	耐热性	耐疲劳性	耐臭氧化
防老剂MB	☆②	△	△	☆	○	○	☆	△	△
防老剂TNP	☆	△	△	△—☆	○	○	○—☆	△	△
防老剂TPS	☆	○	—	○	○	—	○	△	—
防老剂NBC	×	○	○	△	△	☆—○	△	△	○

① 配方为NR-CZ-HAF(45份)体系；试验条件 热老化、100℃×12，24h；屈挠龟裂成长法(4万次)；臭氧老化35pphm×50℃×伸长率：25%(动态试验)。

② 符号意义：防护效果为☆>○>△>×。

表 1-214 防老剂并用效果比较①

第二防老剂	第一防老剂(WA)			第一防老剂(264)			第一防老剂(MDP)		
	耐热性	耐疲劳性	耐臭氧化	耐热性	耐疲劳性	耐臭氧化	耐热性	耐疲劳性	耐臭氧化
防老剂MB	☆	○	×	△	○	×	○	○	△
防老剂TNP	☆	○	△	△	○	△	○	○	△
防老剂TPS	☆	○	—	△	○	—	△	○	—
防老剂NBC	×	△	○	×	△	○	×	△	○

① 配方为NR-DM-软质炭黑(75份)；试验条件 热老化100℃×12、24h，屈挠龟裂成长法(1.5万次)，臭氧老化35pphm×50℃×伸长率25%(动态试验)。

反应型防老剂有两种制造方法。一种方法是采用含有能与橡胶反应的官能团的防老剂；另一种是使用一种含有防老剂的单体，使之在通常的丁苯橡胶或丁腈橡胶的乳聚系统中同橡胶共聚，在所得的三元聚合物中防老剂无规地结合在聚合物链上。后者比前者更为有效。

一般情况下，并用总量宜控制在2～2.5份。

4．防老剂的用量

防老剂的用量较难确定。因为这时必须考虑诸多因素，如材料的性能、成本、使用条件、溶解度、挥发性、污染变色性、胶种和硫化系统学。但对于大多数防老剂来说，都存在一个最宜用量，超过这一用量不但无益而且有时反而可能有害，如图1-96所示。

表 1-215 各种防老剂的用量举例

特性	耐热及氧老化	耐屈挠疲劳	耐臭氧老化	不污染性抗辐射	
防老剂品种	RD	4010	4010	SP	4010
	BLE	H(DPPD)	4010NA	MB	
	A	D	UOP 88	2246	
	D	4010NA	UOP288		
	H	H＋D	D		
	C	H＋A	蜡类		
用量：一般	1～2	1～2	1～2	1～2	1～2
高		3	3～5		

表 1-216　各种橡胶制品中防老剂的用法

橡胶类型	产品	防老剂，重量份	备　注
天然橡胶	胶鞋大底	D 0.65 H 0.2	酚类及咪唑类防老剂的活性差，效果低，用量应相应增加
	绝缘手套	D 1	
	白色橡胶线	MB 2 DOD 2	
	风扇带压缩层胶	D 1	
	力车胎：胎面	A 0.5 D 1.0 H 0.3	
	胎侧	D 1.0 4010 2.0	
天然橡胶/氯丁橡胶	轮胎胎面	4010 NA 1.5 AW 1.0 AD 1.5 D 1.0 4010 1.5 D 0.7 AW 0.5 H 0.3	
	力车胎胎面	A 0.5 D 1.5	
	胶面雨鞋面	D 0.7 A 0.3 H 0.2	
顺丁橡胶/天然橡胶	轮胎胎面	D 1.25～1.5 H 0.3 4010NA 1 A 1.0 D 1.0 H 0.35	
	胶鞋大底	D	
通用氯丁橡胶	传动带	A 1.0	氯丁橡胶易焦烧及本身防老化性能较好，胺类防老剂不宜过多
	雨衣胶布	D 1.0 A 1.0	

续表

橡胶类型	产品	防老剂，重量份	备　注
氯丁橡胶(54-1型)	轨枕垫	A 1.0 D 1.0	国外W型氯丁橡胶的一般配方都用2份防老剂A，耐热配方则适当增加用量(2～4份)，耐温要求高于120℃用防老剂NBC
	V带胶布	D 2.0	
	电缆外套	D 1.5	
	胶辊	D 1.5	
	输水管外胶	D 1.6	
	耐热胶管内胶	A 3.1	
通用氯丁橡胶/天然橡胶(70:30)	胶鞋鞋面	A 0.5 D 0.5	
丁腈橡胶	模型制品	A或D 2.0	
氯醚橡胶	模型制品	RD 1～2 或NBC 1～2 或4010 1～2	

防老剂的用量超过最宜用量时，氧化速率就会加快，往往导致无益的消耗。双酚和多元酚的用量在0.5份时已非常有效，而用量超过1份，带来的好处不大。使用对苯二胺类时，其用量的影响特别敏感。用量为0.25～0.5份获得的抗氧效果最佳。然而，为了保证制品在长期使用后仍含有适量的防老剂（部分防老剂可能被破坏或失去活性），应鼓励配方设计人员使用足够用量的防老剂。一般来说，使用条件越苛刻，防老剂的需要量就越大，这不仅因为需要用较多的防老剂来延迟降解过程，而且还因为在这种条件下防老剂损耗也较大。在用量超过限度并出现喷霜时，应考虑到防老剂的溶解度。在获得同样防老效果的前提下，挥发性较大的防老剂其用量也应当相应地多一些，特别是在温度较高的情况下。不饱和度较高的胶种，所需要的防老剂用量也大一些。在采用有效硫化系统时，硫黄的用量少，并大多形成对氧化比较稳定的单硫交联键，因此防老剂的需要量要比采用普通的高硫硫化系统时少。

几种防老剂的一般用量举例如表1-215所示。

各种橡胶制品常用防老剂如表1-216所示。

四、补强与填充体系

橡胶材料不经过增强，往往难以获得较高的机械强度，例如丁苯橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶的未填充硫化胶的拉伸强度仅分别为2.15MPa、2MPa和1.0MPa。加入补强剂和填充剂，如炭黑、白炭黑、陶土等粉状材料、短纤维和其它高分子材料，能显著提高橡胶材料的物理机械性能。在配方设计中，这些能有效提高橡胶材料物理机械性能的粉状材料，即

称谓胶料的补强和填充体系。

填充补强材料对橡胶的一般补强作用如表1-217所示。

表 1-217　各种橡胶的补强效果

橡胶类型	拉伸强度，MPa		补强效率	橡胶类型	拉伸强度，MPa		补强效率
	纯橡胶	补强橡胶			纯橡胶	补强橡胶	
异戊橡胶	25.0	35.0	1.4	丁苯橡胶	2.0	20.0	10
天然橡胶	20.0	32.0	1.6	丁腈橡胶	2.0	20.0	10
氯丁橡胶	15.0	25.5	1.7	硅橡胶	0.35	14.0	40
丁二烯橡胶	2.0	12.0	6.0				

须知，所谓补强应指既能提高硫化胶的定伸应力，又能改善其抗破坏性能（如拉伸强度、撕裂强度和耐磨性）。此外，破坏能，即弹性能，也可单独作为衡量补强性能的标准，它可利用应力-应变曲线能包括的面积来求得。

补强和填充体系是随着橡胶工业发展逐步形成并不断完善起来的。本世纪初，发现炭黑能显著改善橡胶物理机械性能，后来相继发现其它粉状材料，如白炭黑等也有一定补强作用。近年来发现短纤维对胶料有特殊补强效果。

含有补强剂的橡胶材料实际上是应用最早的高分子复合材料，近年来发展起来的复合材料科学又给橡胶的填充剂补强提供了新概念，促进了橡胶补强机理的深入研究。

从配方设计的角度来看，填充剂的主要作用有三。

①　对生胶起补强作用。提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、耐磨、定伸应力等各项物理机械性能，使达到产品要求。

②　降低成本。由于填充剂的单价比生胶低得多，所以在不影响产品性能的前提下，添加填充剂越多，成本便越低。有时用量可高达300份（以生胶100份计）。

③　改进未硫化胶料的工艺性能（特别是压出、压延性能）。

根据以上三方面的作用，填充剂可以概分为两大类：①填入橡胶后不起补强作用而主要为了降低成本或改善工艺性能的称为惰性填充剂；②填充后起到显著补强作用的则称为补强填充剂（简称补强剂）。

一般来说，采用一种填充剂不只限于一种目的，而往往在两种以上。为了有效地利用填充剂，必须对填充剂的特性及其补强机理有所了解。

（一）橡胶补强机理

目前关于橡胶填充补强机理，主要有两种，即橡胶在炭黑等填料粒子表面形成结构吸附层和橡胶大分子吸附在炭黑等填料粒子表面，产生有滑动作用的补强结构。

1．二维结构层补强机理

核磁共振方法（NMR）研究表明，在炭黑等填料粒子表面上，一部分橡胶大分子被吸附，形成呈特殊平面取向排列的二维状态。填料粒子分散度越高，表面活性越大，与橡胶湿润性越好，吸附能力越强，则这种二维取向结构的橡胶层越多。使用中超耐磨炉黑时，结构橡胶层厚度约为4.5～5.0nm。这种特殊结构的橡胶层与一般状态的橡胶不同，它具有较高的物理机械性能，由此即产生了补强作用。

研究表明，含炭黑橡胶在混炼和硫化过程中形成了微观多相结构，它包括有运动能力较大的橡胶大分子（A相）、运动能力较低的二维取向的结构橡胶层（C相）和交联大分子结构（B相）等微观体系。如图1-97所示。

在上述体系中，结构橡胶层起着骨架作用，它联结着弹性A相和B相的大分子结构，形成了填料与大分子链结合的网状结构。由此能改善硫化胶的机械强度，表现出良好的补强性能。

2。大分子链滑动补强机理

该理论认为，吸附于炭黑等填料粒子上的大分子链橡胶有一定活动能力，在应力作用下，能在填料粒子表面上发生滑动，使材料中应力重新分布，避免应力集中，从而提高了橡胶的机械强度，表现高补强作用。滑动补强机理示意如图1-98所示。

滑动的过程如图1-98所示。图中两个炭黑粒子间有三个不同长度的链，长度方向与应力方向一致。在拉伸过程中，开始时最短链AA'首先达到完全伸张的程度；进一步拉伸便引起断链或链滑动，同理BB'达到完全伸张后产生

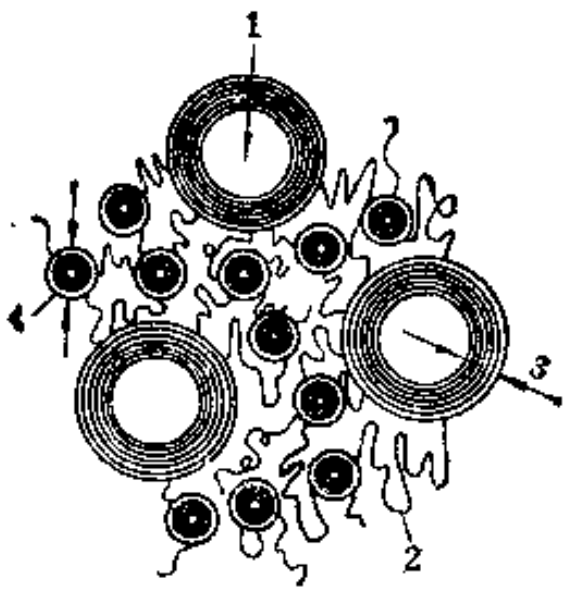


图 1-97 炭黑填充硫化胶多相结构（NR-ISAF体系）示意图
1—炭黑粒子；2—橡胶大分子（A相）；3—炭黑粒子表面的结构橡胶层（C相）4—交联大分子结构（B相）

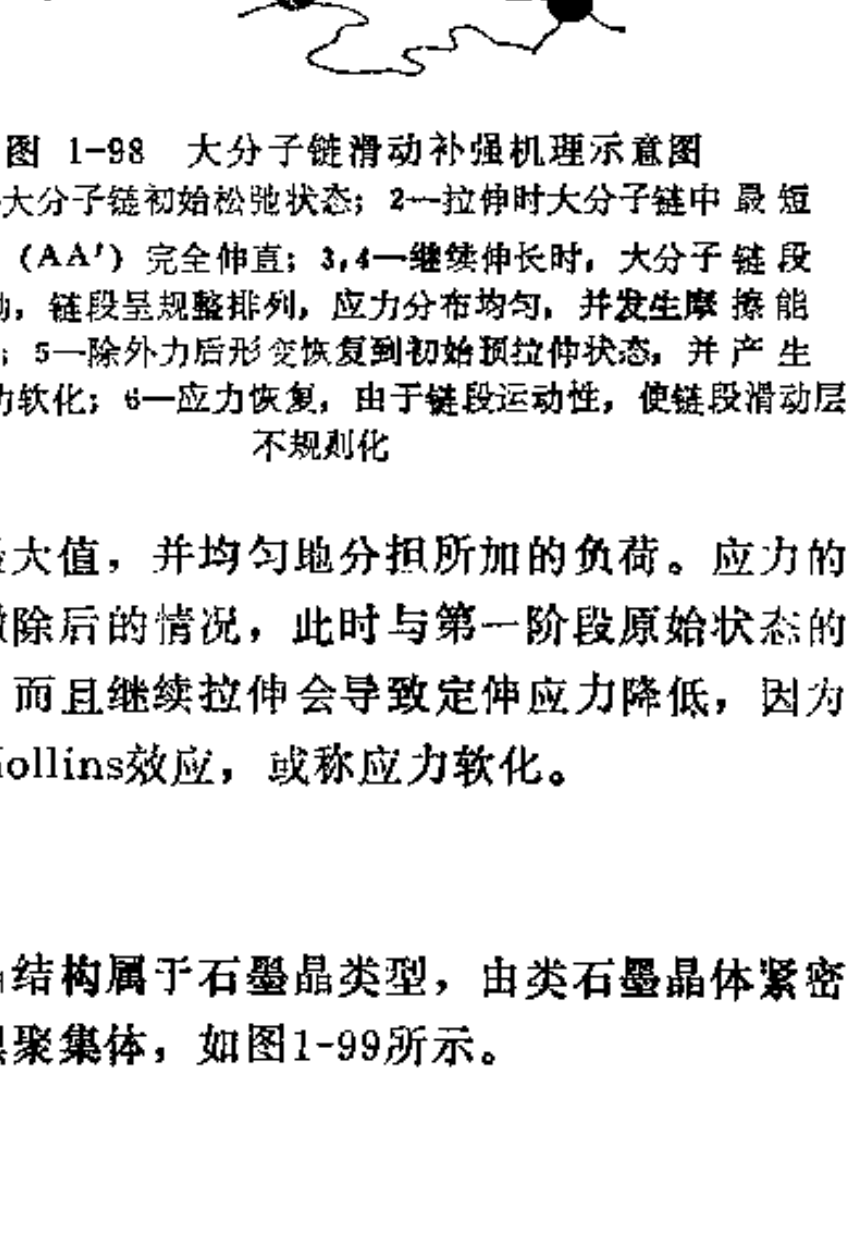


图 1-98 大分子链滑动补强机理示意图
1—大分子链初始松弛状态；2—拉伸时大分子链中最短链段（AA′）完全伸直；3,4—继续伸长时，大分子链段滑动，链段呈规整排列，应力分布均匀，并发生摩擦能耗散；5—除外力后形变恢复到初始预拉伸状态，并产生应力软化；6—应力恢复，由于链段运动性，使链段滑动层不规则化

链滑动，直到最后第三、四阶段，三条链都达到最大值，并均匀地分担所加的负荷。应力的平均分布，使强度得到改善。第五阶段是拉伸力撤除后的情况，此时与第一阶段原始状态的区别是，由于滑动，三条链的长度基本上相等，而且继续拉伸会导致定伸应力降低，因为所需的滑动能也跟原始状态不一样，这就是所谓Mollins效应，或称应力软化。

（二）炭黑

1。炭黑的微观结构

炭黑主要由碳元素（95～99%）组成，其微晶结构属于石墨晶类型，由类石墨晶体紧密堆集形成炭黑粒子，最后由粒子相互结合构成炭黑聚集体，如图1-99所示。

石墨晶格中，各碳原子位于正六角形顶角上，形成六角形平面层。在平面上的每条边边

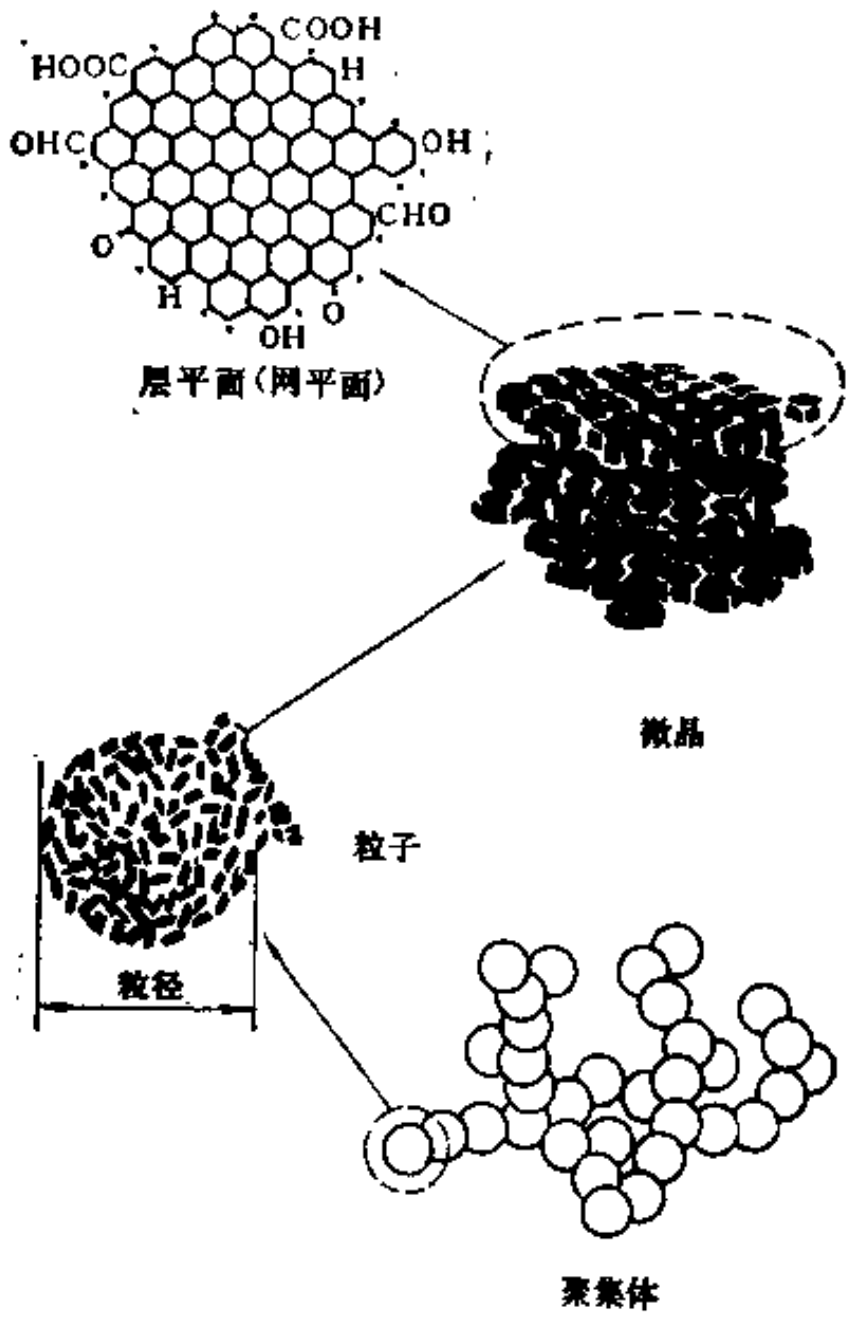


图 1-99　炭黑的晶体结构模型

长为0.142nm，夹角为120°，每个碳原子与相邻三个碳原子以共价键联结，第四个键与相邻平面（上面或下面）碳原子联结。间距为0.335nm。通常由 3 ～ 5 个平面平行排列或微晶结

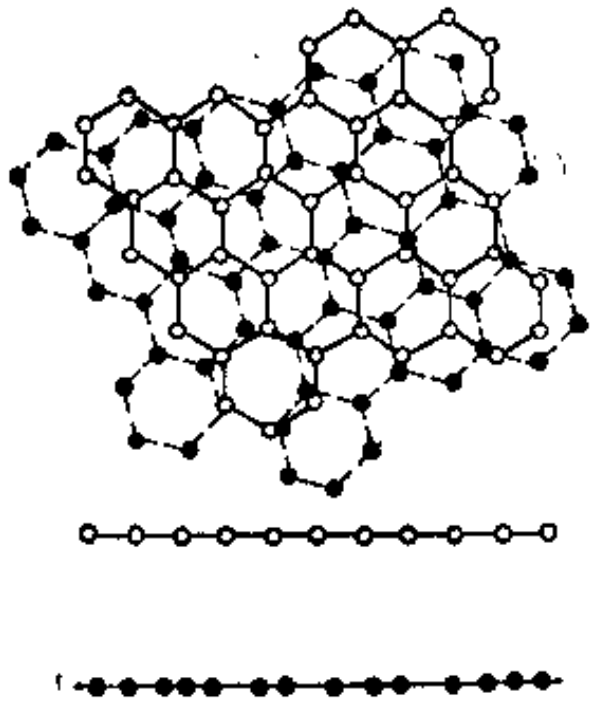


图 1-100　炭墨结晶的平行平面层结构示意

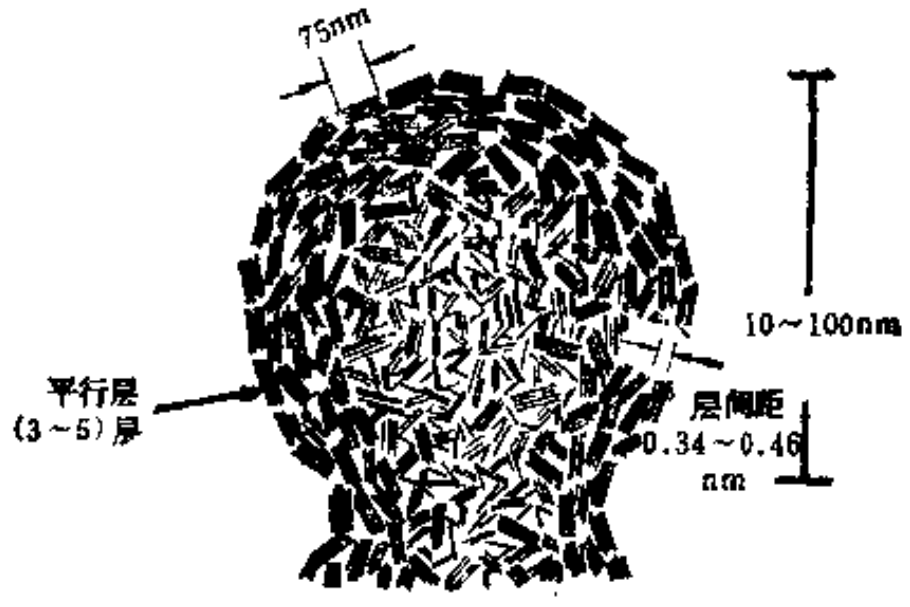


图 1-101　炭结晶体同心圆定向排列成炭黑粒子结构示意

构。但是，炭黑结晶体不像石墨晶体那样排列规整，晶体平面间距离也稍大些，为0.35nm。各平面层呈不规则排列，如图1-100所示。每个类石墨晶体通常由3～5个碳原子平行层组成，乙炔炭黑则含有7～8个平行层。这种含有多个平行层的炭黑晶体以同心圆形式定向排列成球形结构，见图1-101。每个炭黑粒子约含有1000～2000个类石墨晶体。

炭黑微观结构参数举例如表1-218所示。

2.炭黑的性质

炭黑的基本性质包括炭黑粒径及其分布、粒子结构形态及结构度，以及炭黑表面化学性质等。它们对橡胶性能具有重要影响。

表 1-218 炭黑微观结构参数

平面层	结晶体	粒子
分子量1000 碳原子数30 六角环数35	直径L_a 1.7nm 高度L_c 1.2nm 层面间距 d0.35nm 层面数3.6 分子量3000 平均体积3nm³	直径20.0nm 分子量500万 结晶体数1500

（1）炭黑粒径及其分布　炭黑因制造方法不同，其粒径及粒径分布范围较广，可达几μm至数百μm。几种主要炭黑粒径如图1-102所示。

测定炭黑粒径的方法有电镜法和氮吸附法等多种，采用不同方法测得的几种炭黑比表面积如表1-219所示。

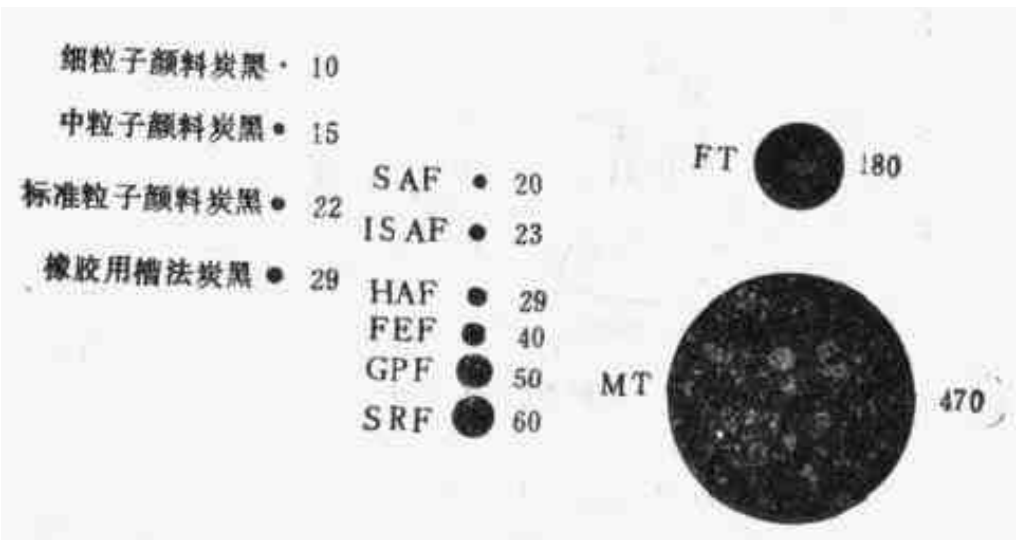


图 1-102　各种炭黑粒径示意图

表 1-219　几种炭黑的比表面积

炭黑品种	吸碘值，mg/g	比表面积，m²/g		
		电子显微镜法	氮吸附法	CTAB吸附法
瓦斯槽法炭黑	110.4	104.0	166.9	112.6
混气槽法炭黑	63.9	77.2	93.3	78.5
中超耐磨炉黑(ISAF)	107.9	111.0	107.9	94.4
低结构中超耐磨炉黑(ISAF-LS)	100.3	93.0	100.0	93.1
高耐磨炉黑(HAF)	74.9	77.2	66.9	63.2
半补强炉黑(SRF)	18.2	20.6	17.9	16.6
通用炉黑(GPF)	22.6	29.9	25.2	25.5
中粒子热裂法炉黑(MT)	12.1	9.8	11.3	11.1
中粒子色素炭黑	201.2	164.0	283.3	164.4

采用电子显微镜可直接测得炭黑粒径，按平均粒径计算炭黑的比表面积：

$$\text{算术平均直径}\quad d_n=\frac{\Sigma n_i d_i}{\Sigma n_i} \tag{1-17}$$

$$\text{表面平均直径}\quad d_A=\frac{\Sigma n_i d_i^3}{\Sigma n_i d_i^2} \tag{1-17}$$

$$\text{电镜法比表面积}\ (m^2/g)\ S_A=\frac{60000}{\rho \cdot d_A}\ \text{或}\ \frac{32000}{d_A} \tag{1-18}$$

n_i为粒径d_i的粒子数，ρ为炭黑密度（1.86g/cm³）。

用电镜法测得的炭黑比表面积系按粒子光滑表面算出，而实际炭黑粒子表面是粗糙状态，因此电镜法比表面积往往偏小。采用吸附法测得比表面积则较接近实际情况。其经典方法为氮吸附法，此外还有碘吸附法和溴代十六烷基三甲胺（CTAB阴离子表面活性剂）吸附法等。碘易受炭黑粒子表面化学物质的影响，较适用于低活性炭黑；CTAB分子量较大（分子面积约为0.50nm²），不能进入炭黑粒子微孔，只被吸附于粒子表面，所测比表面积接近于橡胶与炭黑粒子的接触面积，因而与其补强效果有较好相关性。

炭黑粒子大小不等，其粒径分布一般如图1-103所示。

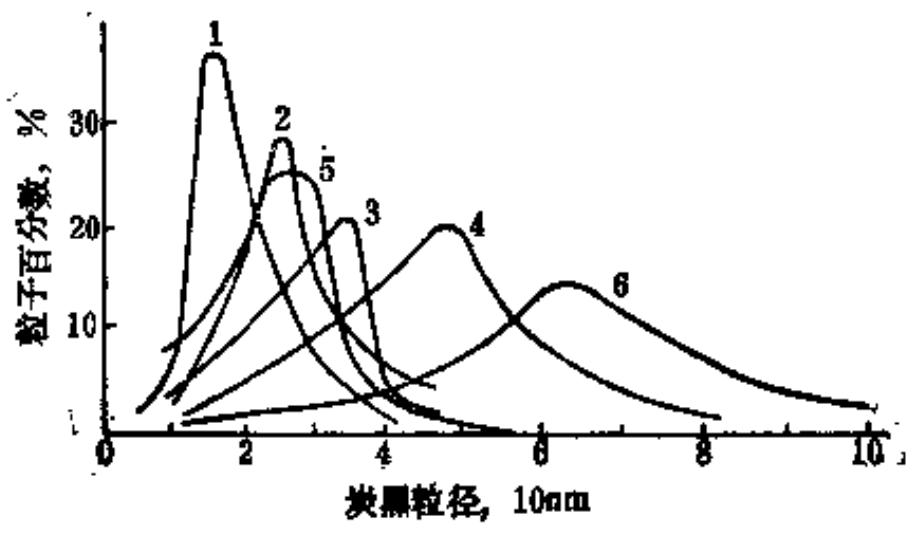


图 1-103　炭黑粒径分布图

1—中超耐磨炉黑；2—高结构高耐磨炉黑；3—高耐磨炉黑；4—混气槽黑；5—瓦斯槽黑；6—热裂法炭黑

（2）炭黑结构及表面粗糙度　炭黑粒子并不单独地分离存在，而是碳元素结晶体按同心圆取向排列的多个同心取向所组成的基本聚熔体，两个或两个以上基本聚熔体再组成凝聚体。凝聚体可在混炼过程中被破坏，但基本聚熔体不易被破坏，可视为胶料中最小分散单位，它的结构形态对胶料补强和工艺性能有重要影响。表征聚熔体形态的基本参数有聚熔体容积、聚熔体等价椭圆长轴半径R_A，椭圆短轴半径R_B、不对称度R_A/R_B，以及松散度即炭黑粒子聚熔体等价椭圆面积与其实际面积之比。

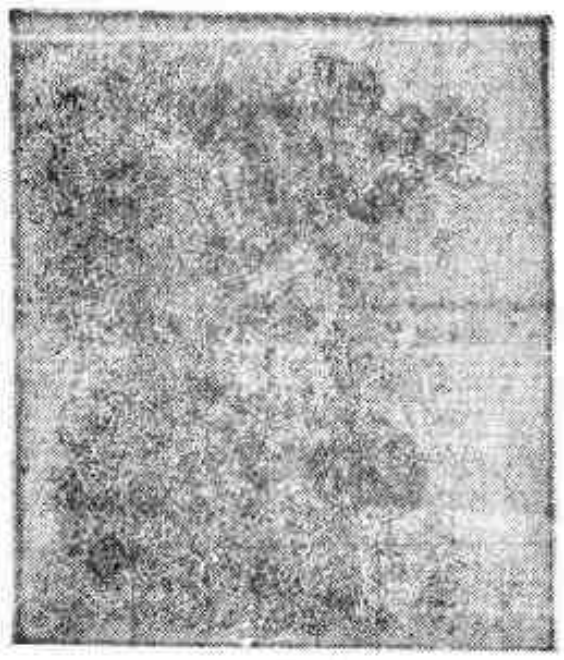
炭黑基本聚熔体形态及其等价椭圆示意图如图1-104所示。

炭黑基本聚熔体不对称度和松散度示意图如图1-105所示。

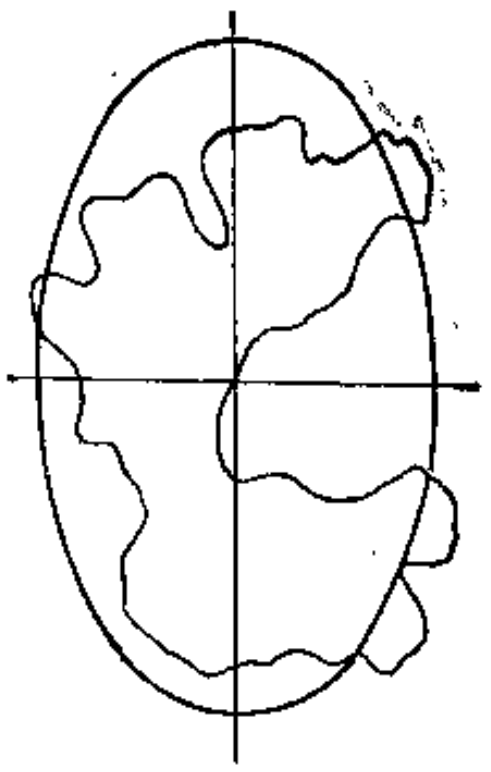
由图1-105可见，炭黑聚熔体松散度越大，间隙容积越大。

炭黑的上述结构形态是在生产过程中形成的，品种不同，其结构形态（聚熔体一次结构程度和凝聚体二次结构程度）也不同。一般来说，采用高芳油生产的高耐磨炉黑，结构程度较高。可由数个或数十个炭黑粒子聚熔成链枝状体；瓦斯槽黑只有2～3个粒子聚熔在一起，结构程度很小，而热裂法炭黑则几乎无粒子聚熔现象。因此，炭黑结构度一般可分为低结构、正常结构和高结构等三种类型。

炭黑结构度的测定，有吸油值法、压缩比法、光散射法、口型膨胀法和电镜法等数种，最常用的是吸油值法。炭黑结构在用吸油值表示时，即以每克炭黑吸收油（蓖麻油或邻苯二



(a)



(b)

图 1-104 炭黑基本聚熔体形态及其等价椭圆示意图

(a) 炭黑基本聚熔体；(b) 基本聚熔体等价椭圆

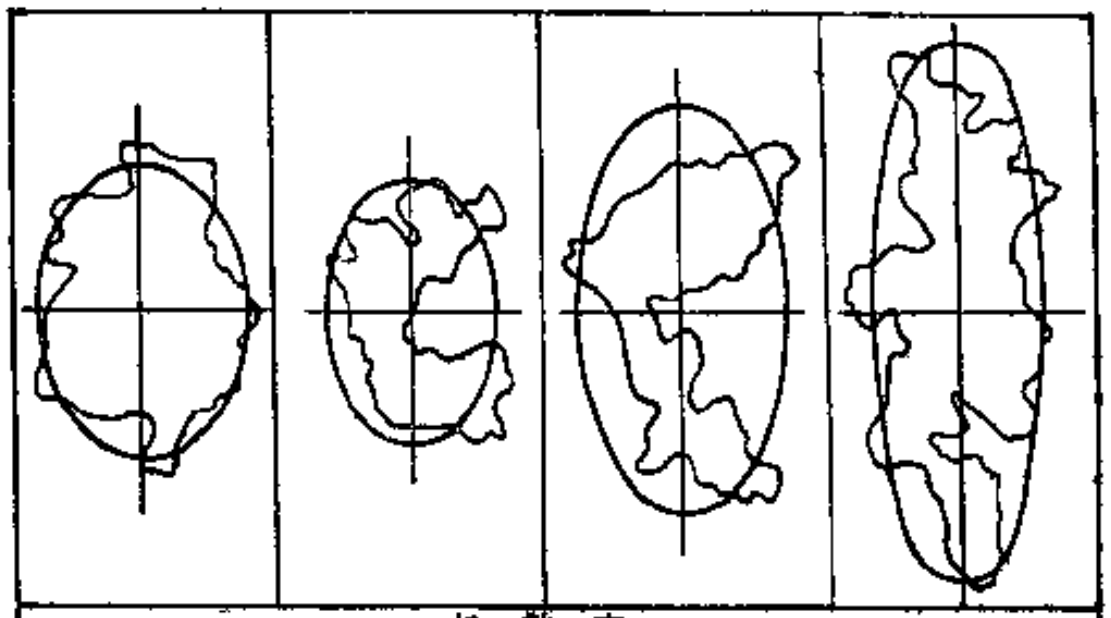


图 1-105 炭黑基本聚熔体的不对称度和松散度示意图

表 1-220 几种炭黑聚熔体形态参数

炭黑品种	粒径d nm	比表面积S_{em} m^2/g	聚熔体容积 $V\times10^{-3}$ nm^3	聚熔体长度 R_A nm	聚熔体宽度 R_B nm	不对称度 R_A/R_B
SAF-HS (N166)	20.8	131.9	259.5	151.4	37.6	4.03
SAF (N110)	20.4	137.4	179.7	127.4	35.8	3.56
SAF-LS	20.7	135.1	133.5	111.9	34.6	3.23
ISAF-HS (N242)	22.1	124.5	295.1	160.4	40.3	3.98
ISAF (N220)	22.5	121.0	261.7	144.6	40.2	3.60
ISAF-LS (N219)	23.3	115.3	181.9	116.0	38.5	3.01
HAF-HS (N347)	26.1	100.1	553.0	203.5	49.6	4.10
HAF (N330)	26.2	99.0	375.5	158.1	46.7	3.39
HAF-LS (N327)	27.2	98.6	220.9	120.0	44.5	2.70



图 1-106　炭黑粒子氧化侵蚀现象

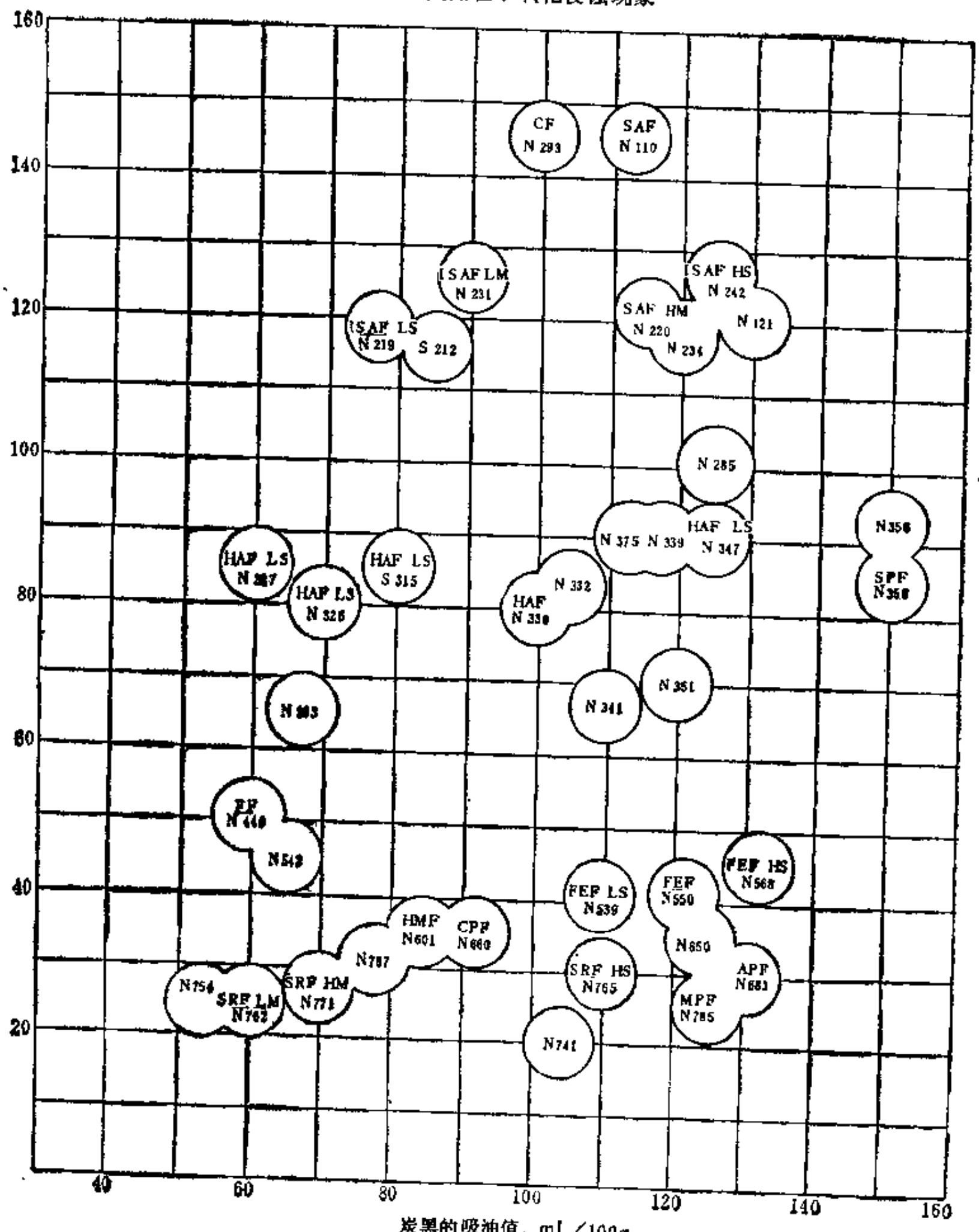


图 1-107　各种炭黑结构度与粒径的关系

甲酸二丁酯等）的毫升数表示。此值越大，结构度越高。几种炭黑形态参数如表1-220所示。

由于氧化侵蚀作用，炭黑粒子表面或内部存在不同程度的粗糙现象或形成孔洞，其直径可达数纳米，如图1-106所示。

炭黑表面粗糙度　可采用吸附法与电镜法测得的两个比表面积之比值来度量。比值越大，粗糙程度越大。由表1-219可见，槽法炭黑和色素炭黑用氮吸附法测得的比表面积远大于电镜法测得的比表面积，说明这些炭黑粒子表面有很大粗糙度，中粒子热裂法炭黑、半补强炉黑和通用炉黑系两者数据接近，表明其表面光滑。

炭黑结构度和粒径的相互关系如图1-107所示。

（3）炭黑粒子的表面化学性质　炭黑中除碳以外，还含有氢、氧、硫、灰分等多种成分。但对炭黑粒子表面化学性质影响较大的是氧和氢，如表1-221所示。

表 1-221　几种炭黑的元素组成

单位：%

炭黑品种	碳	氧	氢	硫	灰分
MT	99.3	0.1	0.3	0.01	0.3
FT	99.4	0.1	0.5	0.01	0.1
SRF	99.2	0.2	0.4	0.01	0.2
GPF	98.7	0.2	0.4	0.50	0.2
ACET	99.7	0.2	0.1	0.02	0.0
FEF	98.4	0.6	0.4	0.60	0.2
FF	98.2	0.4	0.4	0.10	1.0
HAF	97.9	0.7	0.4	0.60	0.4
ISAF	97.4	1.1	0.4	0.60	0.5
SAF	97.4	1.1	0.4	0.70	0.5

炭黑中的氢是烃在碳化反应时，脱氢不完全残留下来的，多存在于炭黑粒子内部；氧是炭黑生成后与空气中的氧接触并在表面结合生成官能团，故多存在于粒子局部表面。大部分

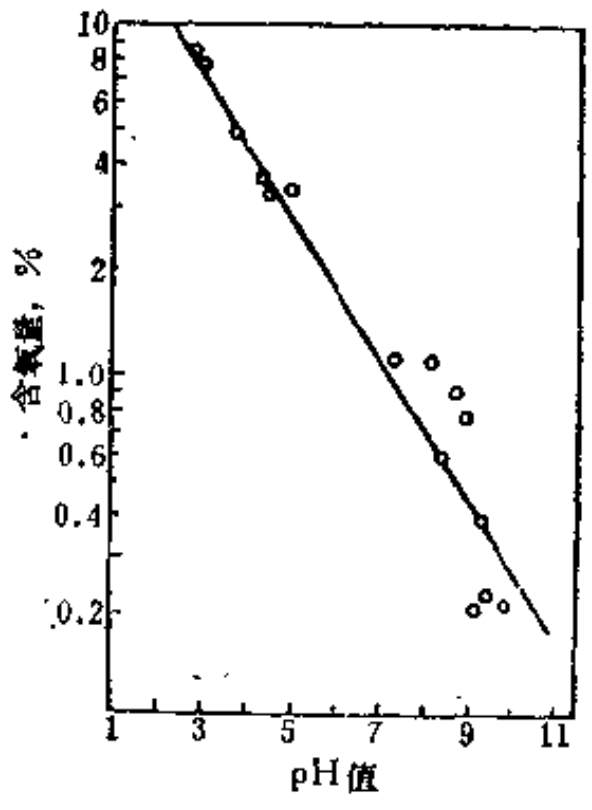


图 1-108　炭黑灰分和pH值的关系

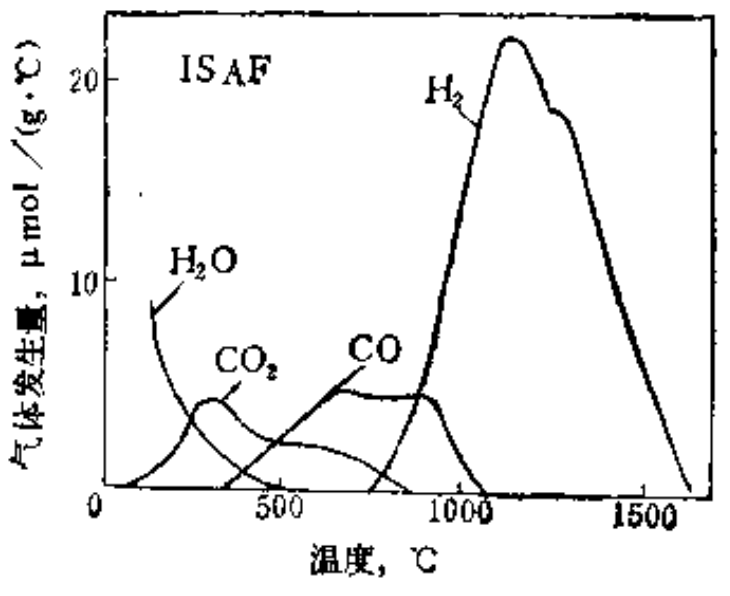


图 1-109　炭黑（ISAF）加热温度与气体生成量的关系

氢原子直接与层平面中排列在六角形顶点上的碳原子相结合；大部分氧原子（约80%）以羧基和羟基形式存在，都含有活泼氢原子；其余以醌基或内酯基等形式存在。含氧量可根据炭黑灰分或pH值来测定，pH值越低或灰分越大，则含氧量越高，如图1-108所示。

将炭黑在真空中加热，会生成二氧化碳、一氧化碳和氢气等气态物质，如图1-109所示。

图1-109中，二氧化碳气体由表面羧基和内酯基分解产生，一氧化碳气体由醌基和羟基分解产生，而氢气则直接由联结在碳六环上的氢原子解吸后产生。

用电子核磁共振（ESR）方法测量表明，炭黑粒子表面还存在多量未偶电子，它具有π电子性质，胶料经辊压作用后，炭黑粒子表面未偶电子量增多，几种炭黑未偶电子数如表1-222所示。

表 1-222 几种炭黑未偶电子数及自由基物质的结合数

炭黑	未偶电子数数/g	结合自由基数数/g	炭黑	未偶电子数数/g	结合自由基数数/g
HAF	0.80×10^{20}	1.47×10^{20}	FEF	1.00×10^{20}	0.70×10^{20}
SAF	0.81×10^{20}	1.55×10^{20}	槽黑	1.40×10^{20}	1.14×10^{20}

炭黑表面化学性质对橡胶硫化速度和补强作用都有一定影响。将炭黑粒子表面羧基酯化，再与橡胶大分子接枝，可提高其补强作用。

几种常用炭黑的主要特征如表1-223所示。

表 1-223 几种炭黑的特征

炭黑品种	平均粒径 nm	比表面积(BET) m^2/g	吸碘值 mg/g	BBT吸附值 ml/100g	灰分 %	pH值
SAF	18	163	136	110	0.9	7.6
ISAF	23	121	119	112	1.4	7.8
IISAF	25	115	106	126	1.2	8.2
HAF	29	88	80	103	1.1	8.0
FF	38	67	57	76	1.0	7.0
FEF	46	58	41	112	1.1	7.1
GPF	72	32	25	84	0.9	7.3
SRF	76	28	23	65	1.0	7.5
FT	90	19	25	20	1.0	8.5

3. 炭黑对橡胶性能的影响

表 1-224 炭黑粒径对天然橡胶和丁苯橡胶中相对补强性能的影响

炭黑品种	相对补强性(HAF= 100)	比表面积，m^2/g	炭黑品种	相对补强性(HAF=100)	比表面积，m^2/g
MT	21	8	ISAF	116	115
FT	38	17	SAF	125	140
SRF	46	25	EPC	85	115
HMF	63	30	MPC	88	150
FEF	75	45	ACET	61	60
HAF	100	80			

（1）炭黑的补强作用　炭黑的粒径、形态和表面化学性质等是影响橡胶补强性能的主要因素。

a．炭黑粒径　一般来说，炭黑粒径越小，其补强效果越大。实践表明，炭黑粒径小至其比表面积大于80m²/g时，才能有较好补强作用，如表1-224所示。

由表可见，设定高耐磨炉黑（比表面积为80m²/g）的相对补强性为100，其它炭黑的补强性则低于或高于100。

研究表明，炭黑粒径过大或比表面积过小则无补强效果。因为如果粒径大于两交联点间链段的长度，则炭黑粒子表面上无法充分吸附橡胶分子，只有炭黑粒子比表面积在150～200m²/g，即粒径远小于交联点间链段长度时，才能使橡胶分子充分吸附于炭黑表面，如图1-110所示。

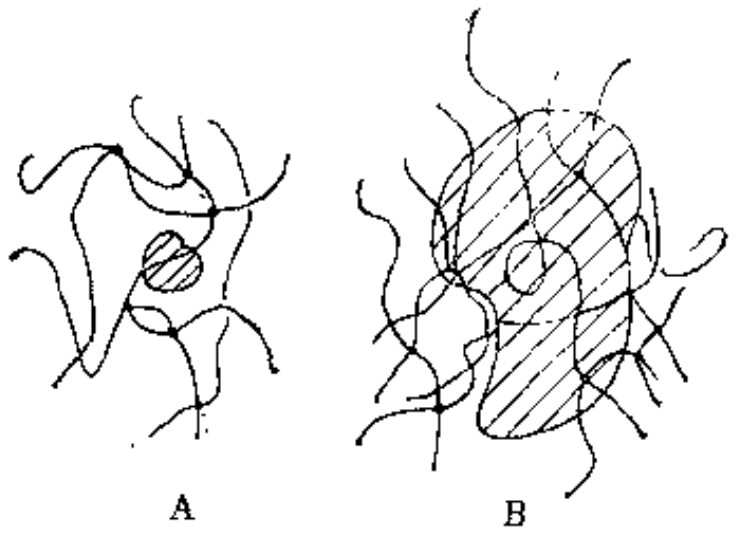


图 1-110　炭黑粒径与吸附状态的关系

A—粒径远小于交联点链段长度；B—粒径远大于交联点链段长度

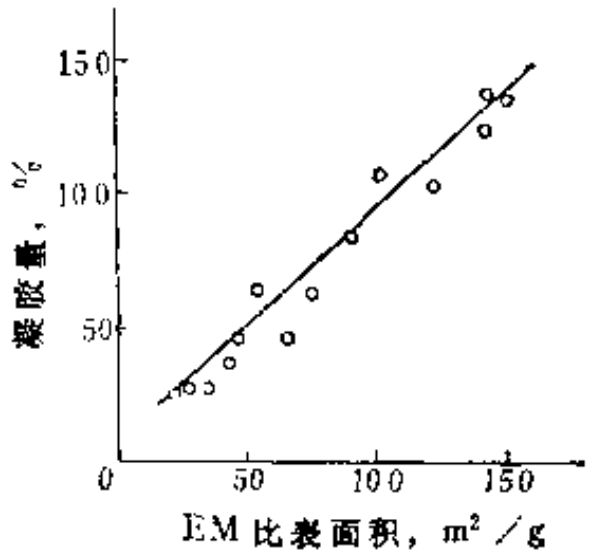


图 1-111　凝胶生成量与炭黑比表面积的关系

因此，炭黑比表面积越大，凝胶生成量越多，补强效果也越大，如图1-111所示。

炭黑粒径对橡胶强伸性能的影响如图1-112所示。

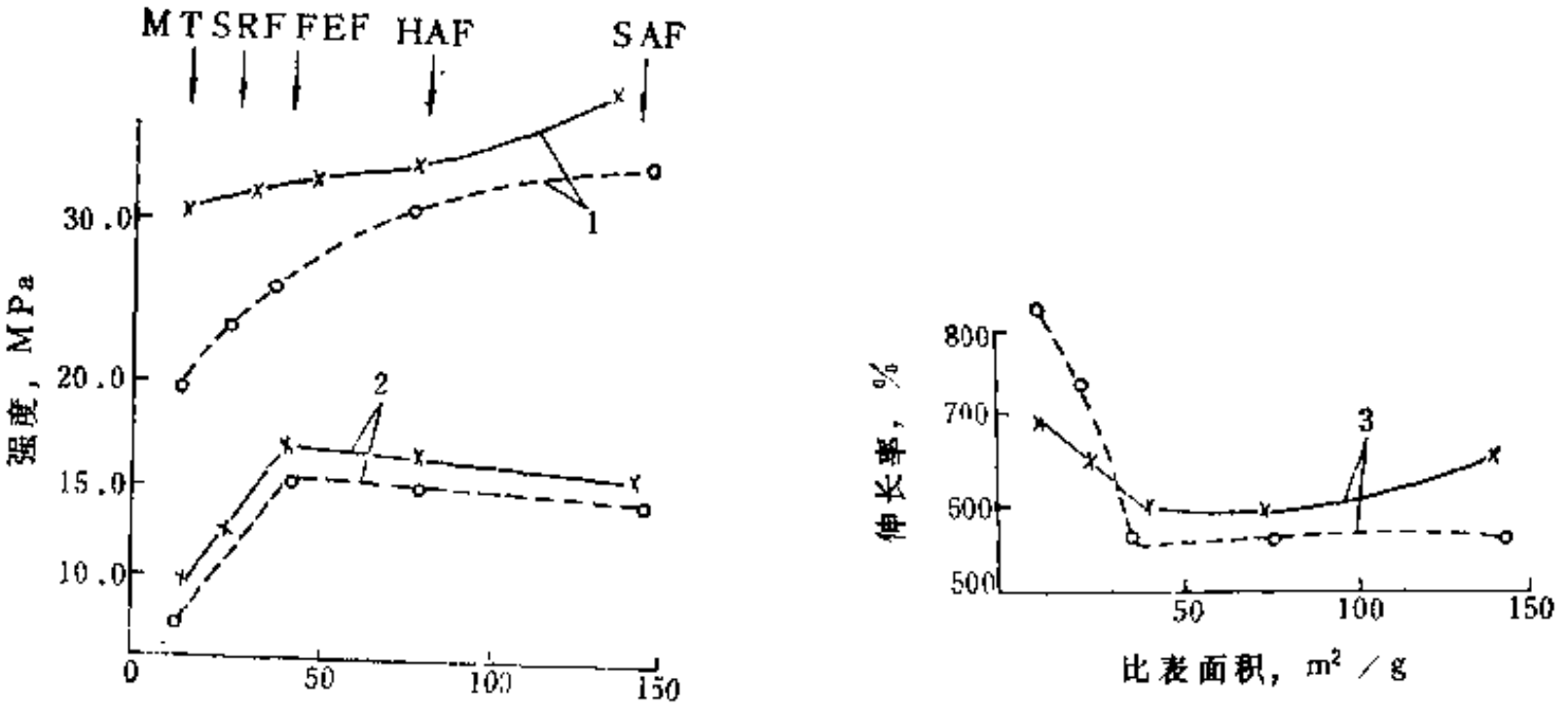
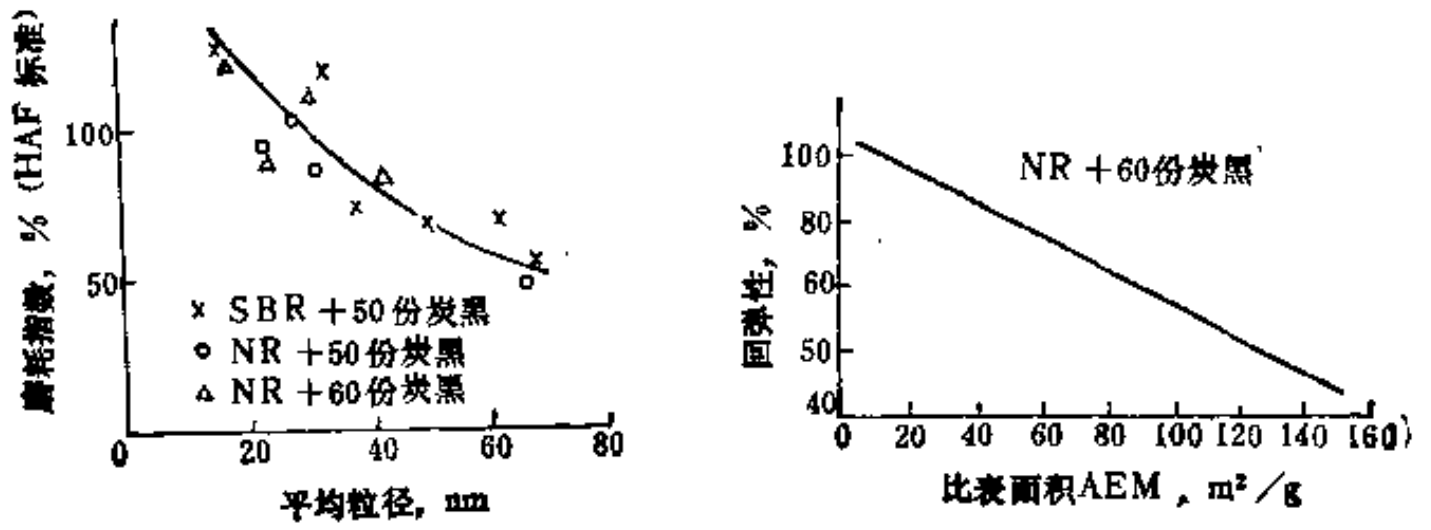


图 1-112　炭黑粒径对橡胶强伸性能的影响

——天然橡胶（含炭黑50份）；------丁苯橡胶（含炭黑50份）

1—拉伸强度；2—定伸应力；3—伸长率

拉伸强度和定伸应力随炭黑粒径减小而增大，到一定程度后趋平；伸长率随粒径减小而降低，到一定值后趋平。此外粒径对硫化胶磨耗、回弹性、撕裂性能和压缩永久变形等均有影响，如图1-113～图1-115所示。



A　　B

图 1-113　炭黑粒径对橡胶磨耗性（A）和回弹性（B）的影响

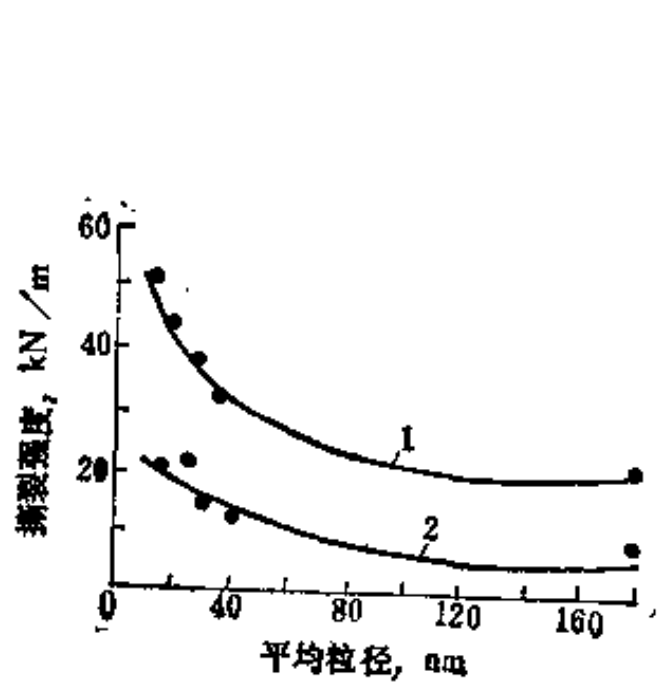
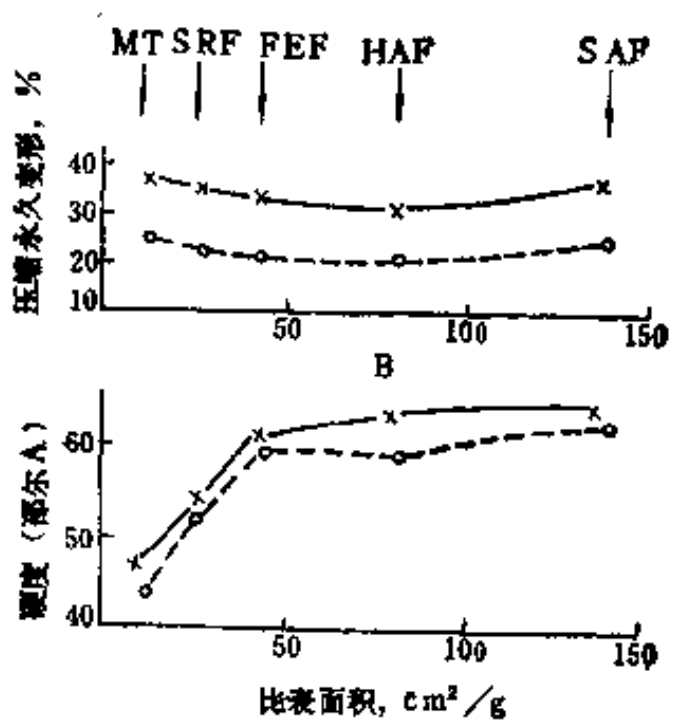


图 1-114　炭黑粒径对硫化胶撕裂强度的影响
1—温度21℃；2—温度100℃



A

图 1-115　炭黑比表面积对硫化胶压缩永久变形（A）和硬度（B）的影响
———天然橡胶(含50份炭黑)；- - - -丁苯橡胶(含50份炭黑)

b．炭黑结构度　炭黑结构度对橡胶的力学性能的影响如图1-116和图1-117所示。

炭黑结构度对硫化胶动态性能有重要影响，如图1-118所示。

炭黑结构度对橡胶导电性能有明显影响，结构度越高，导电性越强，如乙炔炭黑等。

c．炭黑粒子的表面性质　炭黑粒子的表面性质对补强作用有直接影响。如将炭黑加热到1600～2500℃，炭黑晶体呈石墨化状态，则补强性能大幅度降低。在一般情况下，炭黑粒子表面的醌基在混炼和硫化过程中能与烯烃橡胶分子发生化学反应，产生补强效果。含氧官

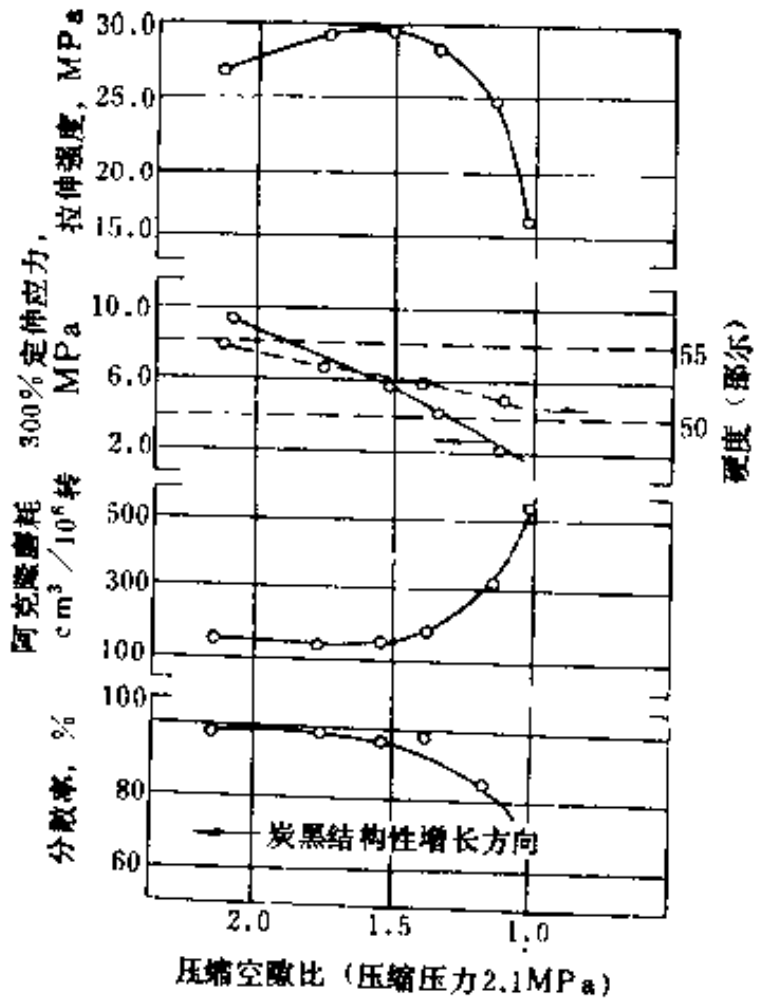


图 1-116　炭黑结构度对定伸应力的影响

1—天然橡胶（含炭黑50份）；2—丁苯橡胶（含炭黑50份）

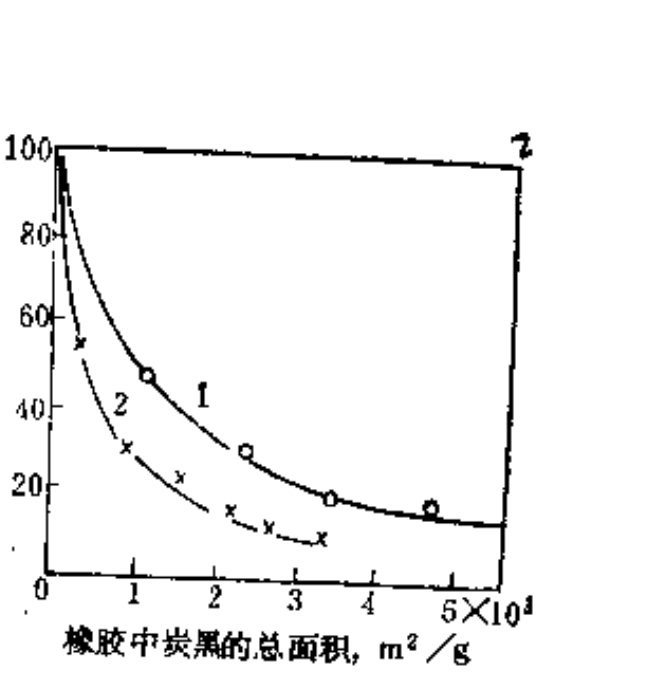


图 1-117　炭黑结构度对橡胶物理机械性能的影响

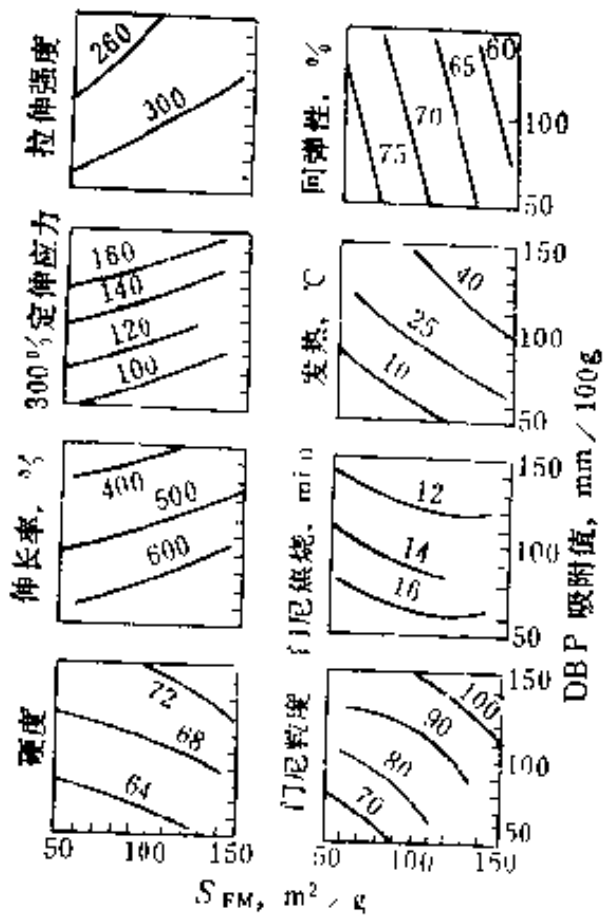


图 1-118　炭黑粒径和结构度对橡胶动态性能的影响

图 1-119　炭黑用量对橡胶磨耗性的影响

1—BET比表面积120m²/g；2—BET比表面积30m²/g

能团对烯烃橡胶的补强无大影响，但对高饱和丁基橡胶补强作用影响较大。当含氧量减少而含氢量增多时，橡胶耐磨耗性能会有提高。炭黑用量对橡胶磨耗性的影响见图1-119。

由图1-119可见，炭黑粒子适当较大者，能提高硫化胶耐磨性能。

d．炭黑用量　炭黑用量对橡胶补强作用的影响较为明显，瓦斯炭黑用量与橡胶弹性能的关系如图1-120所示。

一般来说，硫化胶的硬度、定伸应力和生热等均随炭黑用量增加而线性增大；回弹性和伸长率随炭黑用量增加而线性降低；拉伸强度、撕裂强度和耐磨耗性能随炭黑用量增加呈现最大值。如图1-121所示。

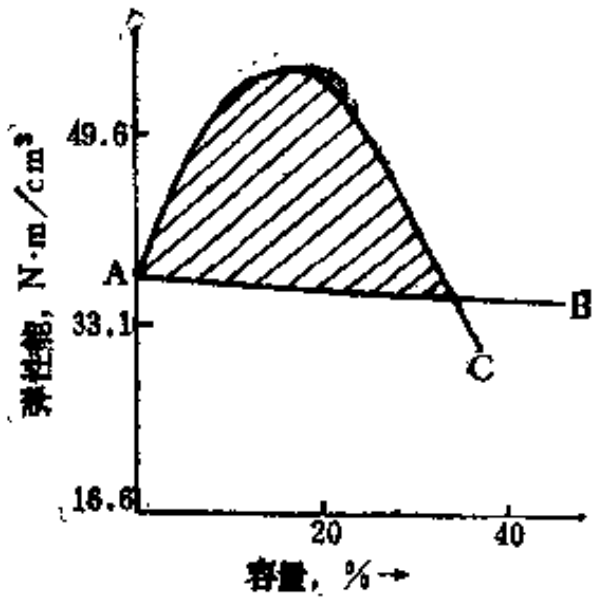


图 1-120　炭黑用量对橡胶弹性能的影响

AB—无炭黑橡胶弹性能；AC—含炭黑橡胶弹性能

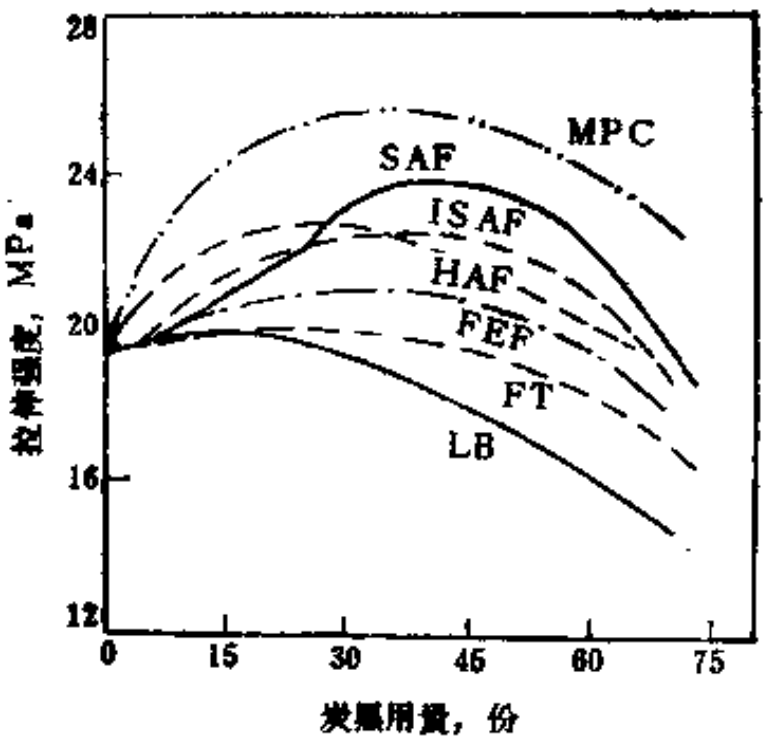


图 1-121　炭黑用量对天然橡胶拉伸强度的影响

炭黑用量增加，橡胶导电性能也增大，因此，导电橡胶中炭黑用量一般较多。

（2）炭黑对胶料工艺性能的影响

a．炭黑对胶料混炼的影响　一般说来，炭黑粒径越小，结构度越高，混入时间越长；

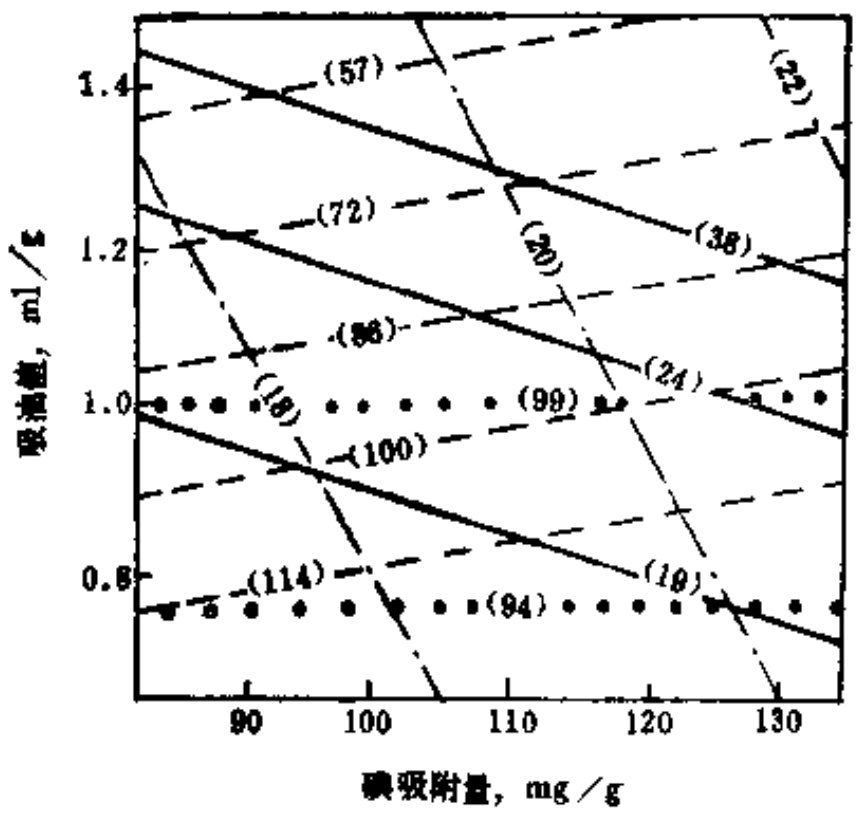


图 1-122　炭黑粒子比表面积和结构度对充油丁苯橡胶（含炭黑HAF 65份）性能的影响

—（2 4）—炭黑凝胶含量，%；…（99）……分散率，%；
----（57）—·—压出膨胀率，%；-·-·-(20)-·-·-[ ]
尼粘度；括号内为等分线值

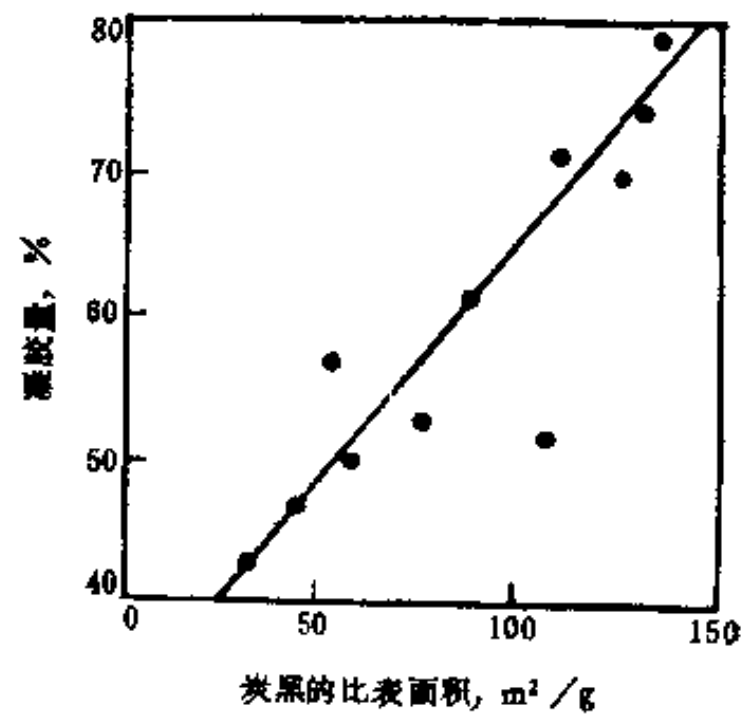


图 1-123　炭黑凝胶生成量与炭黑比表面积的关系

（天然橡胶＋炭黑50份）

另一方面，粒径过小，结构度低，则难于分散，分散时间较长。相反，结构度高，容易分散；粒子粗，则容易混入。

炭黑粒子表面含氧量等对炭黑混炼分散作用影响不大。

炭黑性质及其结构参数对胶料的粘度、焦烧时间、压出膨胀率和凝胶生成量等性能的影响如图1-122～图1-125所示。

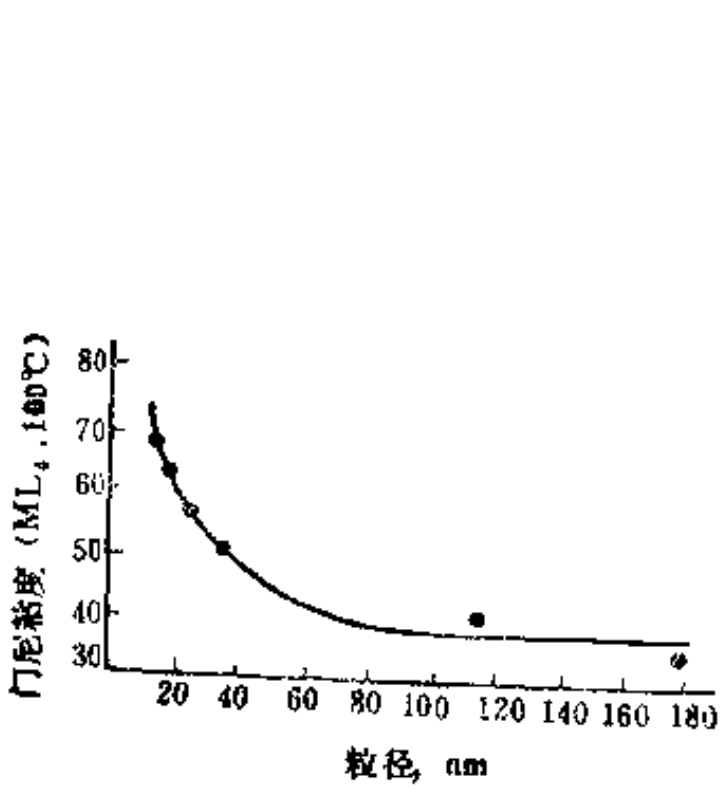


图 1-124　胶料粘度与炭黑粒径的关系
（含炭黑45份）

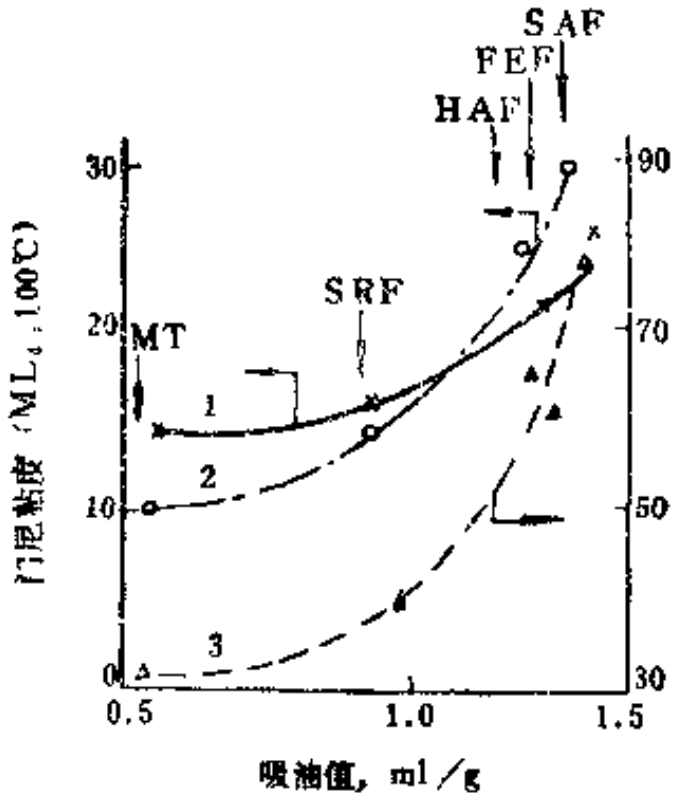


图 1-125　炭黑结构度对胶料粘度的影响（含炭黑50份）
1—丁苯橡胶；2—天然橡胶；3—W型氯丁橡胶

凝胶生成量与橡胶类型有关。天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶与炭黑的凝胶生成量较多，充油丁苯橡胶和顺丁橡胶的凝胶生成量很少，而丁基橡胶和乙丙橡胶则几乎不能生成凝胶。

b．炭黑对胶料压出性能的影响　炭黑对胶料压出性能有显著影响。主要影响因素是炭黑用量和结构度，而粒径影响不大。

随着炭黑结构度增大，胶料的压出收缩率明显降低，粒径几乎没有影响，如图1-126所示。

炭黑用量增大，胶料压出收缩率也降低，但胶料粘度也相应增高。

炭黑结构度和粒径对胶料压出速度和压出膨胀率的影响如图1-127所示。

一般来说，采用适当炭黑品种和用量，可以降低胶料的压出膨胀率，提高压出速度，并改善压出物表面规整性和光滑性。

c．炭黑对胶料硫化性能的影响　炭黑有程度不等的缩短胶料焦烧时间的影响如表1-225所示。

炭黑粒子表面含氧量与胶料焦烧时间有关。含氧量高，pH值低，呈酸性的炭黑（如槽法炭黑）会延长胶料焦烧时间。油炉法炭黑pH值在6～9之间，对焦烧影响不大。

炭黑对胶料硫化过程有重要影响。首先，炭黑表面官能团和自由基的表面活性很大，在硫化过程中能参与硫化反应。炭黑表面活性中心能促进硫环裂解和促进剂分解，因此会缩短焦烧时间和加快硫化速度。

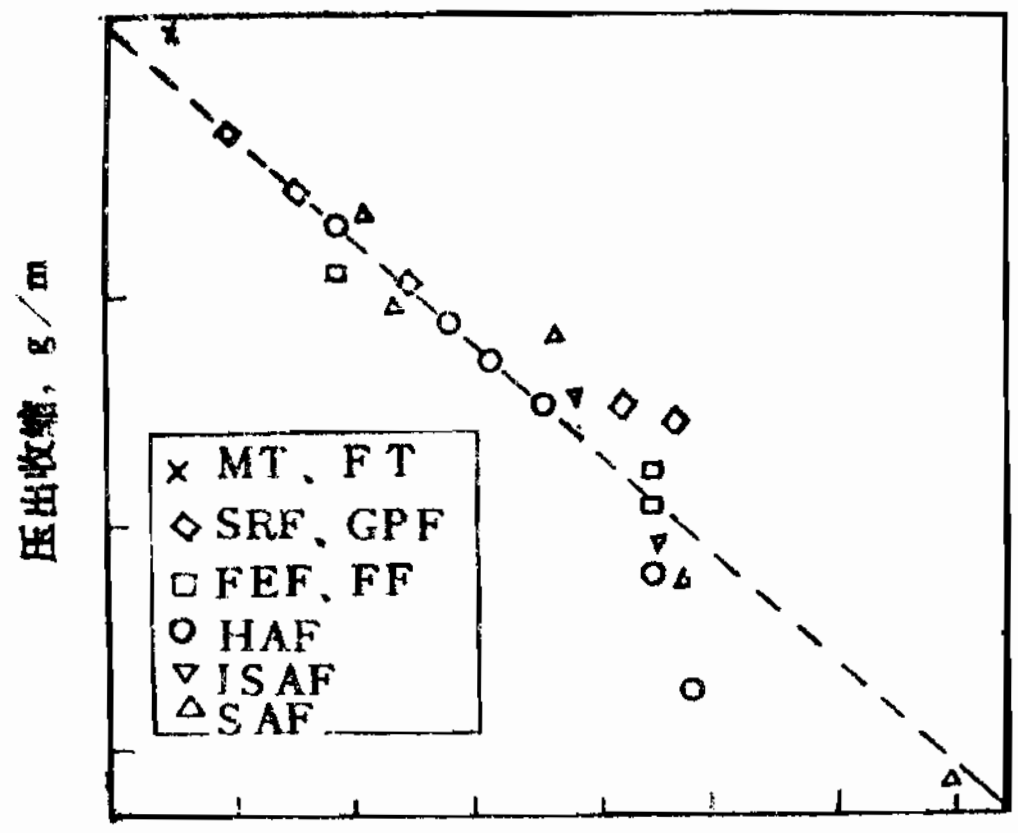


图 1-126 炭黑结构度对丁苯橡胶（含炭黑50份）压出收缩率的影响

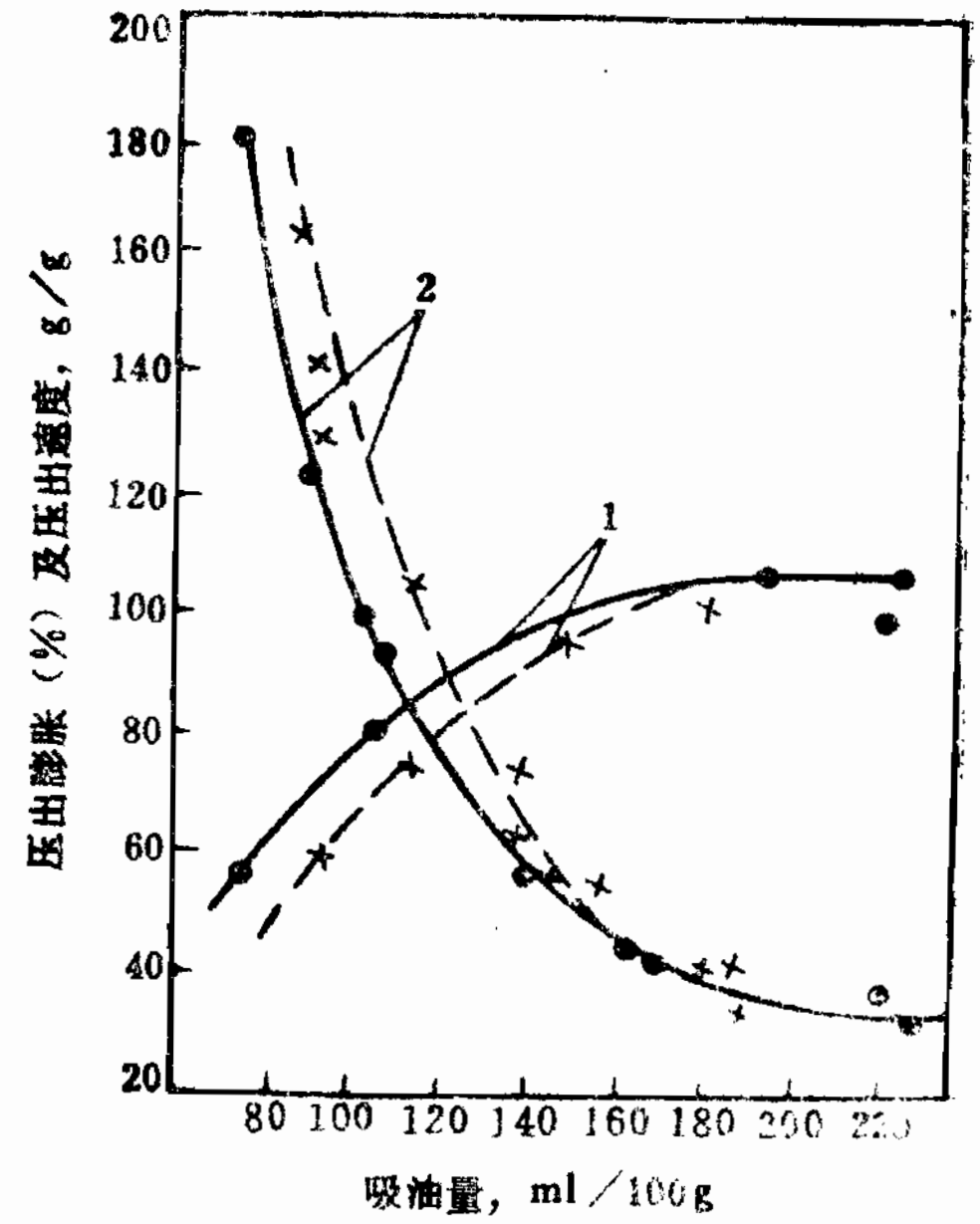


图 1-127 炭黑结构度对胶料压出速度和压出膨胀率的影响

1—压出速度；2—压出膨胀率；
-·-·——炭黑粒径较小；-×-×——炭黑粒径较大

此外，吸附于炭黑粒子表面的橡胶分子，活动性减小，有助于进行硫化交联反应。炭黑粒子在硫化胶中的结构示意如图1-128所示。

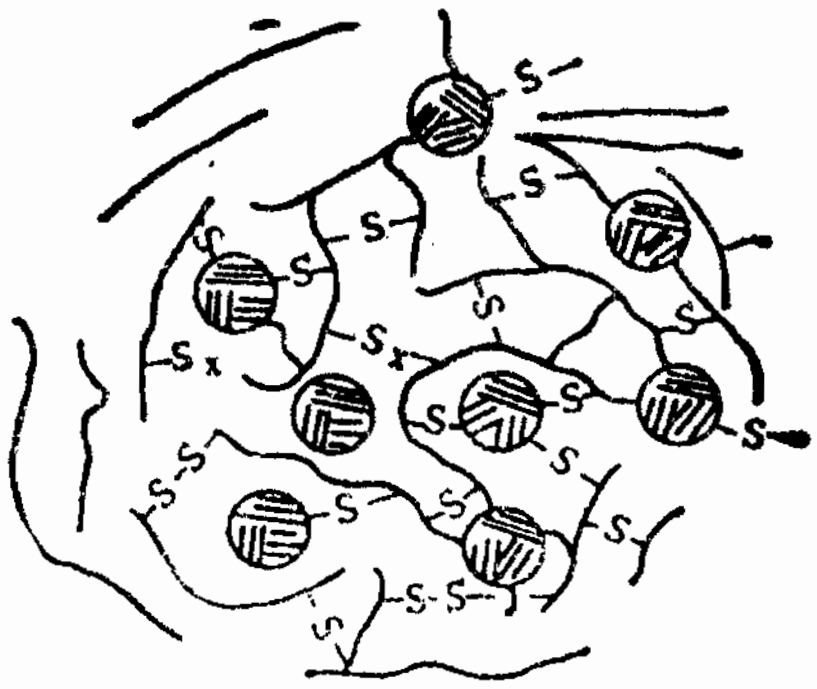


图 1-128 含炭黑硫化胶结构示意

表 1-225 炭黑粒径对胶料焦烧时间的影响

炭黑类型	焦烧时间缩短程度
热裂法炭黑	小 ↑
槽法炭黑	
SRF	
HMF	
FF	
FEF	
HAF	
ISAF	
SAF	↓ 大

炭黑基本性质与胶料工艺性能和硫化胶性能的关系如表1-226所示。

4．炭黑的类型和选用

（1）炭黑的类型 炭黑绝大部分（产量95%）用于橡胶，因此主要按对橡胶的补强性能进行分类。

虽然习惯上往往用与品种和生产方法有关的许多代号来表示炭黑品种，但随着新品种的研制，不可避免地要制定出更合理的命名法。美国材料与试验协会（ASTM）提出的四位数

表 1-226 炭黑基本性质对胶料和硫化胶性能的影响①

炭黑基本性质和种类 / 橡胶性能	粒径，小→大 软质	硬质	结构度，小→大 软质	硬质	表面积，小→大 软质	硬质	用量，少→多
天然橡胶的基本物性(ASTM)							
拉伸强度	−	−	−	−	∧	×	−
300%定伸应力	−	×	+	+	×	−	+
硬　　度	−	−	+	+	×	−	−
伸长率	+	+	−	−	×	×	−
丁苯橡胶的基本物性(ASTM)							
拉伸强度	−	−	+	−	×	×	△
300%定伸应力	−	+	+	+	×	−	+
硬　　度	−	×	+	+	×	−	+
伸长率	+	−	−	−	×	−	−
工艺加工性							
初度	−		+		+		+
门尼焦烧	+		−		×		−
硫变仪特性							
正硫化时间t_{90}	+		−		+		−
最小转矩	−		+		+		+
最大转矩	−		+		+		+
粘着性	+		+		×		△
压出性	×		+		−		△
口型膨胀率	−		−		×		−
热历程/加工温度	−		+		+		+
混炼难易	+		+		×		−
分散性	+		+		×		−
动态性能							
生热性	−		+		+		+
屈挠寿命	+		−		−		△
回弹性	+		×		−		△
制品物性							
耐磨性	−		×		×		△
撕裂强度	−		−		×		△
脆性温度	−		+		×		+
压缩变形	−		−		×		−
电阻	+		−		×		−

① ＋物性增加；－物性降低；×物性没变化；△物性有峰值。

字分类体系，现已广为采用。在这个分类体系中，第一个字母表示硫化速度，S代表硫化速度慢的酸性炭黑，N代表正常硫化速度的中性和碱性炭黑。在第二位置上的数字为0～9，表示粒径范围的组号，我国也采用这一分类方法，如表1-228所示。

表1-227列出了一些市售主要炭黑品种以及低温氮吸附（BET）测定的比表面积范围，粒径与ASTM分类法的数字相对应。

炭黑的分类及性质如表1-228和表1-229所示。

（2）炭黑的选用　炭黑主要用于橡胶补强。在大多数用途中炉黑已取代了槽黑，汽车轮胎几乎全部采用炉黑，只有大型卡车轮胎还用一些槽黑。

高补强炉黑（N110，超耐磨炉黑）难于分散和加工，在轮胎工业中应用较少。它只用于特种橡胶。轮胎胎面最常用的炭黑是N220(ISAF) 和N330(HAF)。这两类炭黑的高结构

表 1-227 炭黑粒径分组

第二位置的数字	粒径，nm	炭黑品种	第二位置的数字	粒径，nm	炭黑品种
0	1～10	—	5	40～48	快压出炉黑
1	11～19	超耐磨炉黑	6	49～60	通用炉黑
2	20～25	中超耐磨炉黑			高定伸炉黑
3	26～30	高耐磨炉黑	7	61～100	半补强炉黑
		易混炉黑	8	101～200	细粒子热裂法炭黑
		可混炉黑	9	201～500	中粒子热裂法炭黑
4	31～39	细粒子炉黑			

表 1-228 橡胶用炭黑的典型值（GB 3777—83）③④

品种名称	名称对照	吸碘值① g/kg	CTAB法比表面积 m^2/g	氮吸附比表面积 m^2/g	DBP吸收值 $cm^3/100g$		着色强度	倾注密度 kg/m^3	300%定伸应力的差值②（与IRB6号对比，145℃硫化）MPa		
					压缩前	压缩后			15min	30min	50min
N110	超耐磨炉黑	145	126	143	113	98	124	335	−2.6	−2.5	
S212	代槽炉黑	117	119	117	86	82	—	400	—	−5.5	−4.7
N219	低结构中超耐磨炉黑	118	107	116	78	75	123	440	−5.4	−5.8	
N220	中超耐磨炉黑	121	111	119	114	100	115	345	−1.8	−1.6	
N234	新工艺高结构中超耐磨炉黑	118	119	126	125	100	124	320	+0.5	+0.5	
N242	高结构中超耐磨炉黑	123	111	125	126	106	116	330	−0.4	−0.3	
N293	导电炉黑	145	114	130	100	92	117	375	−4.2	−3.6	
N330	高耐磨炉黑	82	83	83	102	88	103	375	−0.7	−0.7	
N332	新工艺高耐磨炉黑	84	—	—	102	90	118	375	−0.5	−0.2	
N339	新工艺高结构高耐磨炉黑	90	95	96	120	101	110	345	+0.7	+1.0	
N351	新工艺通用高耐磨炉黑	67	74		120	97	100	345	+1.2	+1.2	
N375	新工艺高耐磨炉黑	90	98	100	114	97	115	345	+0.2	+0.7	
N472	特导电炉黑	270	145	270	178	114	—	255	−4.2	−4.7	
N539	低结构快压出炉黑	42	41	41	109	34	—	285	−0.9	−1.4	
N550	快压出炉黑	43	42	42	121	88	—	360	−0.4	−0.7	
N642	新工艺低结构通用炉黑	36	37	37	64	62	—	513	−4.1	−4.6	
N660	通用炉黑	36	35	35	91	75	—	425	−2.7	−3.3	
N754	低结构半补强炉黑	26	—	—	58	—	—	495	−5.6	−5.4	
IRB5号	工业标准炭黑	82	—	—	102	90	102	388	0	0	

① 吸碘值测试方法用于炉法炭黑，不适用于槽法炭黑、氧化后处理炭黑和热裂法炭黑。

② 300%定伸应力的差值＝试验炭黑胶料300%定伸应力－IRB5号炭黑胶料的300%定伸应力。

③ 表中所列的数据是由美国数个炭黑生产厂提供的典型值（代表性）的平均值，其中氮吸附比表面积、倾注密度、细粉量和筛余物留作参考指标。

④ 表中典型值的波动范围：a.吸碘值，CTAB法比表面积和氮吸附比表面积＞50时为±5%，＜50时为±10%；b.高结构炭黑DBP吸收值的波动范围为−3%～7%，其余炭黑为±5%；c.着色强度为±5%。

品种已成为轮胎胎面较好的补强剂。有时也用中等粒径的炭黑N285。

半补强炉黑，如N770(SRF) 可以大量填充并且易于加工，广泛用于胎体。这种炭黑赋予橡胶优异的耐屈挠性和优良的回弹性，常用于模型制品、胶带、胶管和电缆护套。通用炉黑N660(GPF) 具有中等补强性能，良好加工性，可用于许多橡胶制品，诸如轮胎胎体、胎侧、电缆护套和胶管等补强性能要求不太高的制品。

炭黑的比表面积越大，粒径越小，价格便越贵。这是由于炭黑的粒径越小则收率越低所致。因此，要根据特定的用途和经济与否选用炭黑。

表 1-229 常用炭黑的性质（GB3778—83）

项目 \ 产品名称		SAF	ISAF	ISAF-LS	ISAF-HS	HAF	HAF-LS	FEF-LS	GPF
吸碘值，mg/g		141～155	112～130	110～128	117～135	81～95	81～95	41～50	31～40
CTAB法比表面积 m^2/g		121～135	102～120	98～116	105～123	81～95	81～95	41～50	31～40
DBP吸收值，mL/g		1.00～1.20	1.00～1.20	0.65～0.85	1.21～1.41	0.95～1.15	0.60～0.80	0.95～1.15	0.80～1.00
压缩试样DBP吸收值 ml/g		0.85～1.05	0.86～1.06	0.62～0.82	1.01～1.21	0.81～1.01	0.58～0.78	0.70～0.90	0.64～0.84
着色强度，%		120～129	111～120	119～128	111～120	98～107	107～117	—	—
pH值		7.0～9.5	7.0～9.5	7.0～9.5	7.0～9.5	7.0～9.5	7.0～9.5	7.0～9.5	7.0～9.5
加热减量，%	≤	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	1.0
灰分，%	≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
100目筛余物，%	≤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
杂质		无	无	无	无	无	无	无	无
拉伸强度，MPa	≥	30.0	29.0	30.0	29.0	27.0	29.0	25.0	25.0
300%定伸应力，MPa		14.0～16.0	13.0～15.5	≤11.0	≥14.5	13.0～15.5	9.0～12.0	9.0～11.0	8.5～10.5
扯断伸长率，%	≥	530	530	580	500	500	580	540	560

热裂法炭黑N880(FT) 和N990(MT) 是所有炭黑中补强性最低的炭黑。它们可大量填充在橡胶中，赋予橡胶较低的定伸应力和较高的回弹性。热裂法炭黑广泛用于模压制品、电线及电缆，特别适用于绝缘护套，同时也广泛用于胶带和胶管以及交联聚乙烯和其它塑料中。热裂法炭黑是现有炭黑中价格最低的一类炭黑。

对于配方人员来说，炭黑的类型和用量是仅次于生胶和硫化体系的主要因素。炭黑具有活化作用，有助于促进硫化，能减少硫化剂用量和硫化时间，因而对降低成本有益。选择炭黑时，需要考虑的重要因素是胶料的加工性能，包括混炼、压出、压延和其它性能。此外还需要考虑的是成本。

表1-230和表1-231分别是胶种及部分橡胶制品对炭黑品种的选择参考。

表 1-230 胶种与炭黑品种之间的选择参考①

胶种 \ 炭黑品种	SAF	ISAF	HAF	精细	FEF	SRF	GPF	热裂法炭黑	EF	HMF
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			△	△				△		

① △为适用。

（三）浅色填充剂

浅色填料，又称非黑色填料或白色填料，在橡胶工业中应用已有100多年的历史，早期

表 1-231　部分橡胶制品对炭黑品种的选用参考①

产品（部位） \ 炭黑品种	炉法					槽法				软质（喷雾或热裂）
	ISAF	HAF	SAF	SRF	GPF	滚筒	瓦斯	槽黑	混气	
轮胎（胎面）	△	△	△			△	△	△	△	
轮胎（胎体）				△	△			△		
力车胎		△		△		△				
输送带		△			△					
V型带				△		△				
胶管		△		△					△	
胶鞋（大底）		△			△	△				
密封制品				△		△				
胶丝										△
胶布		△		△					△	
硬质胶										△

① △为适用。

的浅色填充剂主要是天然的矿物质材料及其加工副产物，例如陶土、重质碳酸钙、重晶石、氧化锌、硫酸锌、沉淀硫酸钡、云母、石棉、硅藻土、碳酸镁、氧化铁和一氧化铝等，加入天然橡胶后能减少粘接性，增加硬度和耐久性，并降低成本。

1940～1960年期间，随着橡胶工业的发展，碳酸钙、硅酸钙、沉淀白炭黑和气相白炭黑相继成为重要的浅色补强填充剂。它们的特点是粒径小，大致与补强炭黑相近。目前世界橡胶行业每年耗用60万吨浅色填充剂，其中最主要的是陶土（54%）、碳酸钙（天然和沉淀，27%），以及白炭黑（沉淀和气相，15%）。

各种橡胶用浅色填充剂按粒径和补强性能分类如图1-129所示。

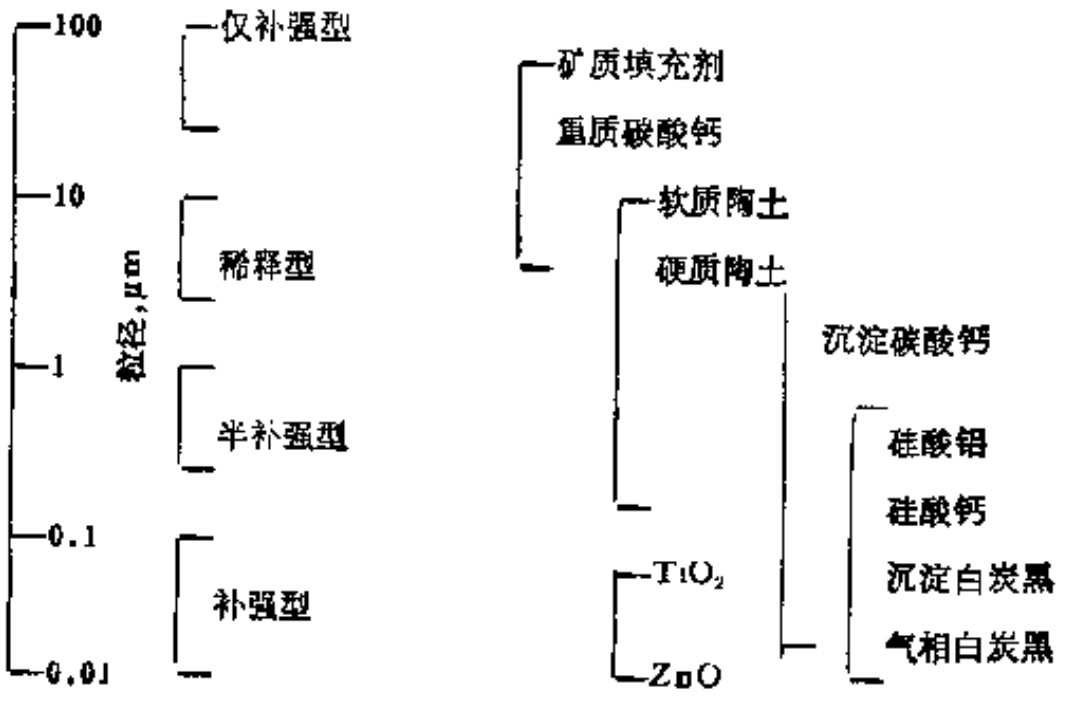


图 1-129　橡胶用浅色填充剂分类图

减小浅色填充剂粒径，可增加拉伸强度、耐磨性和撕裂强度。但同时又会增加粘度和滞后。

浅色填充剂通常会使硫化速度和硫化程度降低，因此最好同时使用硫化活性剂和副促进剂。

1．白炭黑

在浅色填充剂中，补强效果最接近于炭黑的是白炭黑。白炭黑最初在1931年合成成功，于1945年开始实现工业化生产。60年代前，白炭黑主要用于胶鞋的配合。目前，轮胎工业耗用的白炭黑约占其产量的8%，其余在工业制品中也有应用。

按照制造方法的不同，橡胶工业用补强白炭黑分为沉淀法与气相法两种。前者从硅酸钠溶液制取，可以单用于天然橡胶和丁苯橡胶等通用橡胶中，也可与炭黑并用。

气相白炭黑系以纯度、均匀性和分散性等性能优良为特点的气相法无水二氧化硅。粒子表面相当光滑、杂质少，成本较高，适用于硅橡胶中，所得产品为透明或半透明（折光指数为1.46，与许多有机溶剂和材料的折光指数很相近）。它具有良好的补强作用，但成本较高，而未被轮胎大量采用。

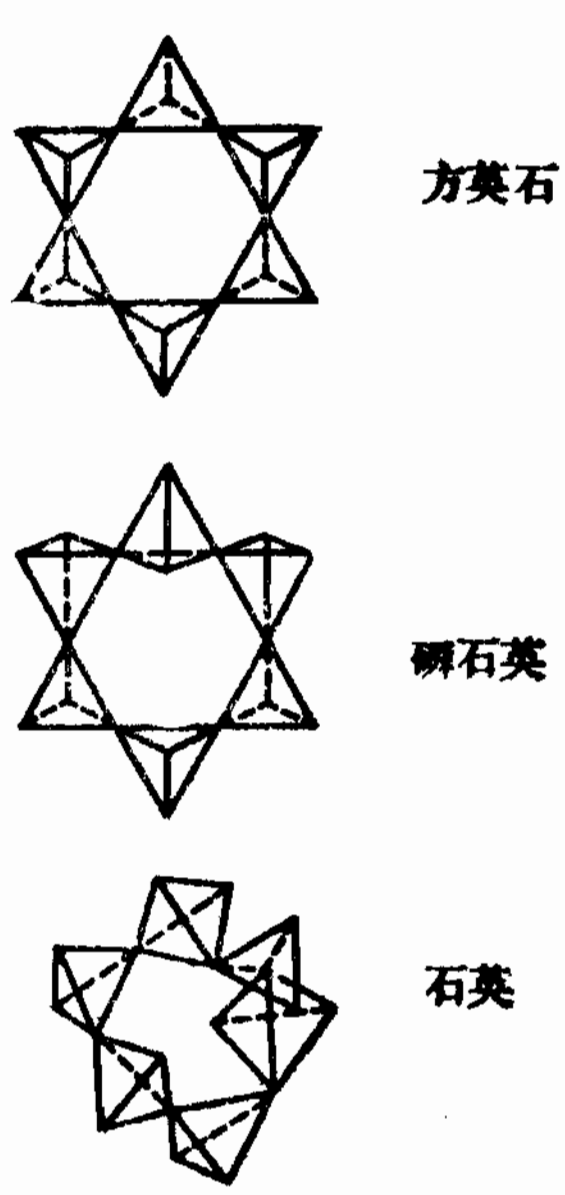
（1）白炭黑微观结构　白炭黑属微粒硅酸和硅酸盐类物质，是一种含结晶水的硅氧化合物。沉淀白炭黑和气相白炭黑的制造方法如下：

沉淀法：$NaO\cdot nSiO_2 + NaCl \xrightarrow{分解剂} SiO_2\cdot nH_2O + NaCl$

气相法：$SiCl_4 + H_2 + O_2 \xrightarrow{1800℃} SiO_2\cdot nH_2O + HCl\uparrow$

硅酸通常有三种结晶类型，如图1-130所示。

但是白炭黑为非结晶结构，不属于其中任何一种结晶，它们不同的X衍射线图如图1-131所示



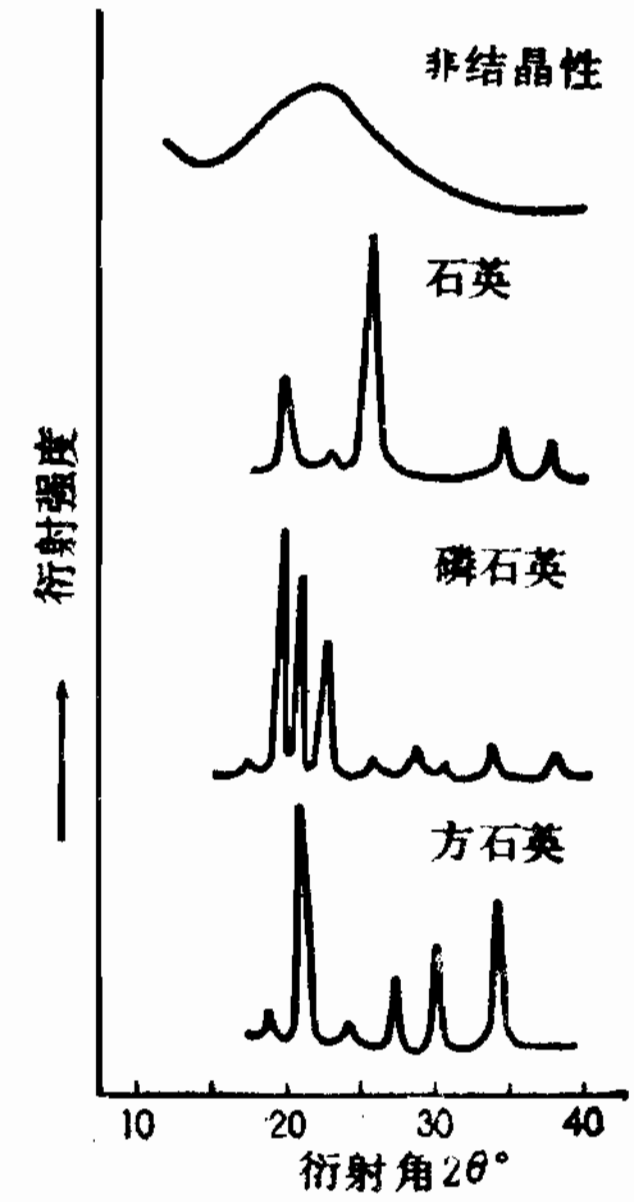
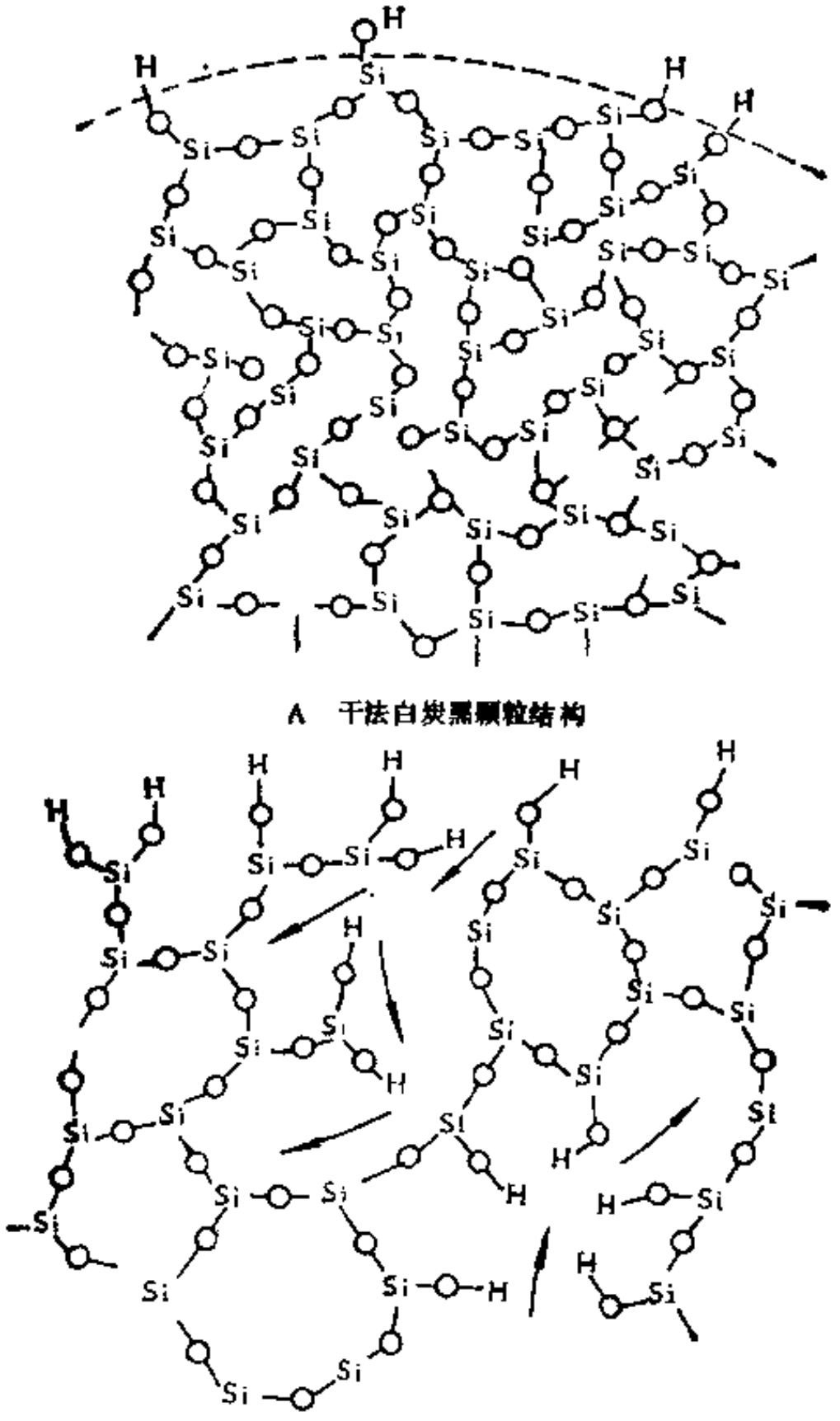


图 1-130　方英石、鳞石英和石英的结构　　图 1-131　不同二氧化硅的X线衍射图

由图1-131可见，白炭黑由无规排列的SiO_4四面体所组成，其X线衍射图也不明确，幅度也较宽。

研究表明，无论气相白炭黑还是沉淀白炭黑，其粒子内部均为无定形态结构，呈微粒球形，平均粒子直径分别为7～14nm和15～100nm，比表面积为200～400m^2/g和40～180m^2/g。

这些熔融球状体相互撞击，可形成支化的空间链状聚集体，即生成硅酸的三维网状结构，如图1-132所示。



A　干法白炭黑颗粒结构

B　湿法白炭黑颗粒结构

图 1-132　白炭黑粒子内部无定形硅氧键三维网络结构示意

A—气相白炭黑粒子；B—沉淀白炭黑粒子

由图1-132可见，气相白炭黑（A）中硅酸堆集较为疏松，粒子表面粗糙，形成易吸水的毛细管结构。

气相白炭黑微粒的电子显微镜照片如图1-133所示。

（2）白炭黑的基本性质　白炭黑的基本性质是指粒子直径（或比表面积）、结构度和粒子表面化学性质等。这些性质对橡胶的补强和胶料工艺性能有影响。

a．白炭黑的粒径及其分布　粒径与制造方法和工艺条件有关，白炭黑粒子平均直径一

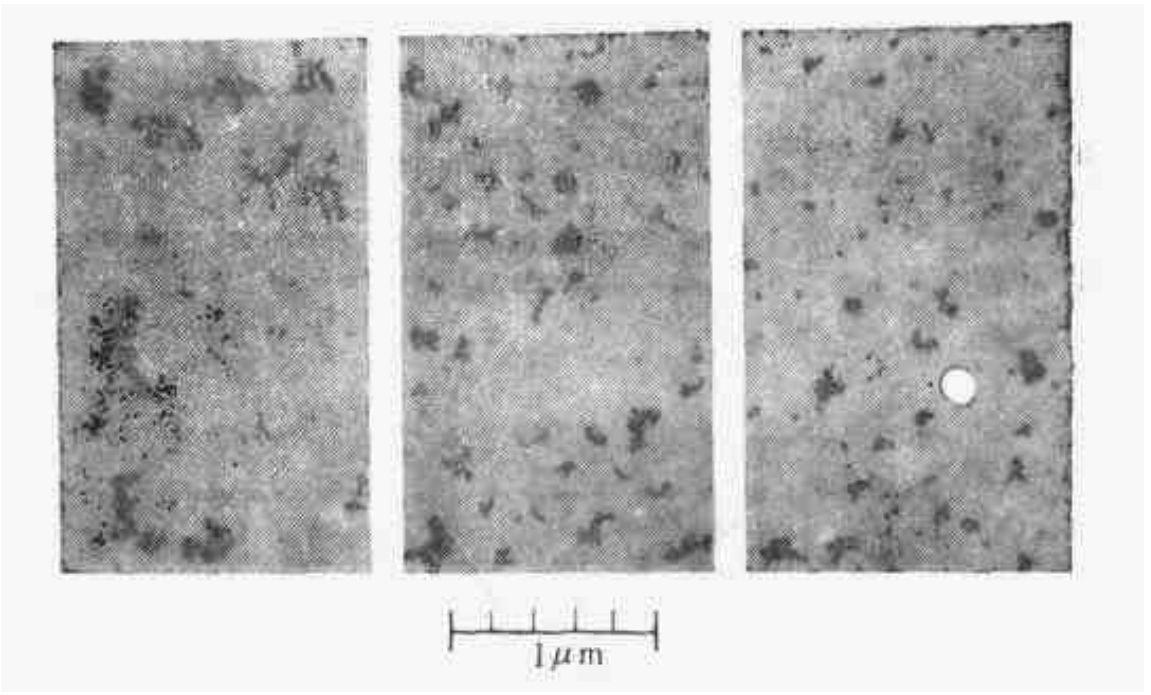


图 1-133　气相白炭黑链状聚集体电子显微镜照片

般在7～100nm范围之间。

白炭黑粒径（或比表面积）可用电子显微镜法和吸附法（BET值）来测定，一般以后者为常用。几种白炭黑的粒径如表1-232所示。

表 1-232　几种白炭黑的粒子平均直径或比表面积比较

性质 \ 白炭黑	气相法	沉淀法			
	白炭黑	白炭黑	硅酸铝	硅酸钙	碳酸钙
用低温氮吸附法测定的比表面积，m^2/g	100～500	40～250	60～180	35～80	10～30
粒径（算术平均），nm	7～16	15～100	20～50	30～50	30～350
DBP吸油值，%	—	175～285	170～220	165～220	约50
pH值	3.6～4.3 在4%水溶液中	6～9 在5%水溶液中	10～12 在5%水溶液中	9～10 在5%水溶液中	约8 在5%水溶液中

同品种白炭黑粒子并不完全相等，以6种气相白炭黑为例，其粒径分布如图1-134所示。

气相白炭黑聚集体视密度极低，未压缩时为0.032g/cm³，压缩后为0.064～0.096g/cm³；真空密度较高，为2.2g/cm³，沉淀白炭黑的密度为1.95g/cm³。

b．白炭黑结构度　白炭黑粒子聚集体与炭黑不同，它是非多孔型材料，对气体的吸附与解吸都很迅速。因此橡胶分子只能物理地固定于表面，并没有潜入到孔隙的内部。

c．白炭黑表面化学性质　白炭黑表面化学性能对其补强效果具有决定性影响，面表面化学性质决定于粒子的表面组成和结构。

（a）白炭黑的表面结构　白炭黑表面存在—OH基和硅氧烷基，如图1-135所示。

以沉淀白炭黑为例，这些表面基团在红外线吸收谱图上的位置如图1-136所示。

一般来说，这些基团是白炭黑在制造过程中所生成的，而非外来物质，其历程如下：

$$SiO_4+2H_2+O_2\longrightarrow n\begin{matrix}Cl\\|\\Cl-Si-Cl\\|\\Cl\end{matrix}+4nH_2O\longrightarrow [\begin{matrix}OH\\|\\OH-Si-OH\\|\\OH\end{matrix}]_n+4nHCl$$

$[Si(OH)_4]_n$极不稳定，它有4个羟基，可以通过脱水结合成Si--O键，形成较大的二氧化

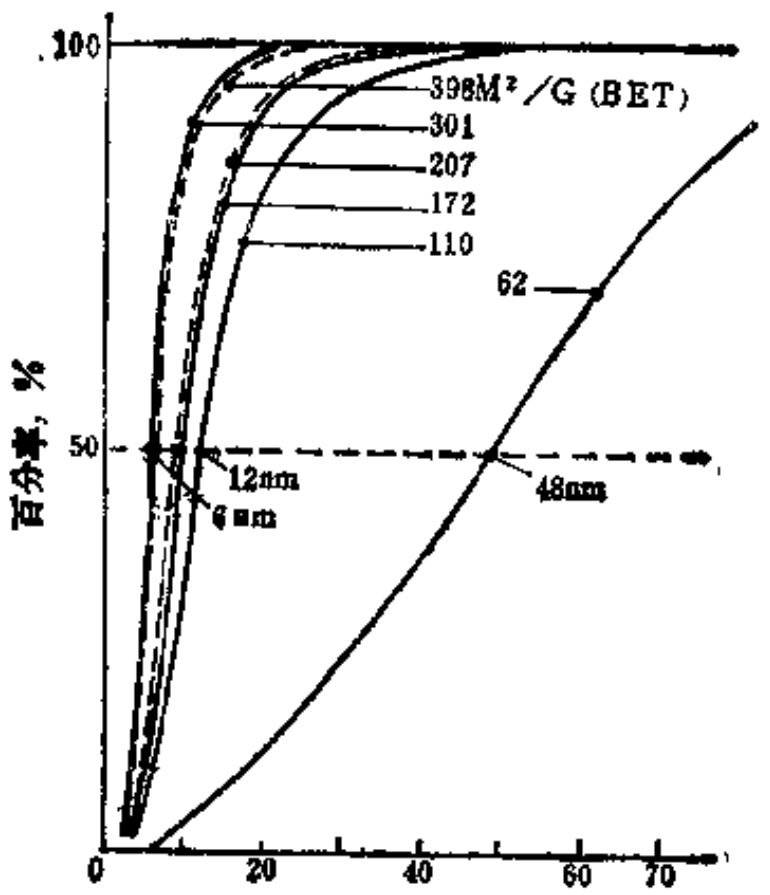


图 1-134 气相白炭黑粒径分布

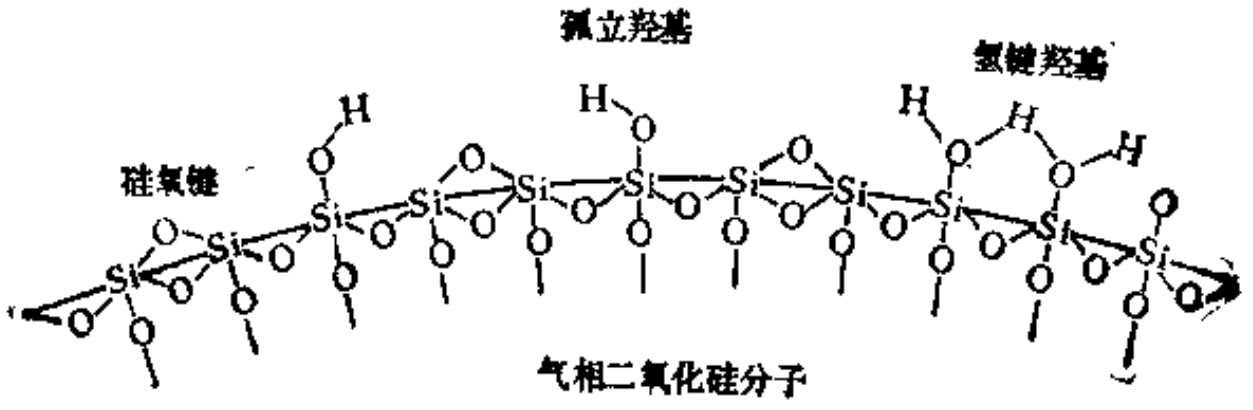


图 1-135 气相白炭黑粒子表面基团的排列

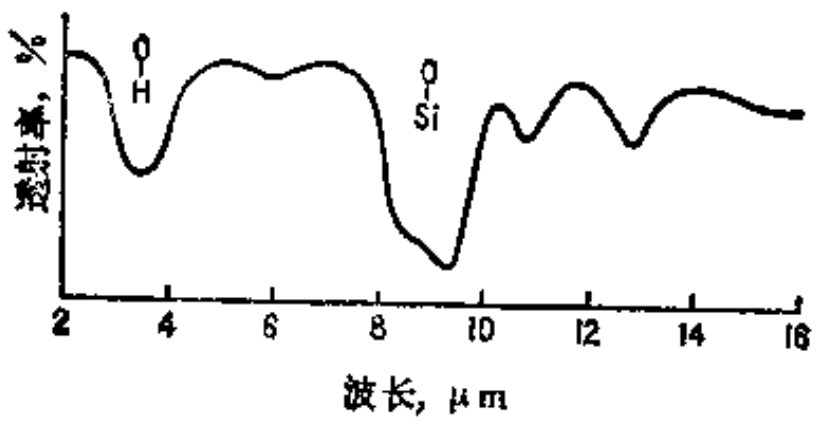
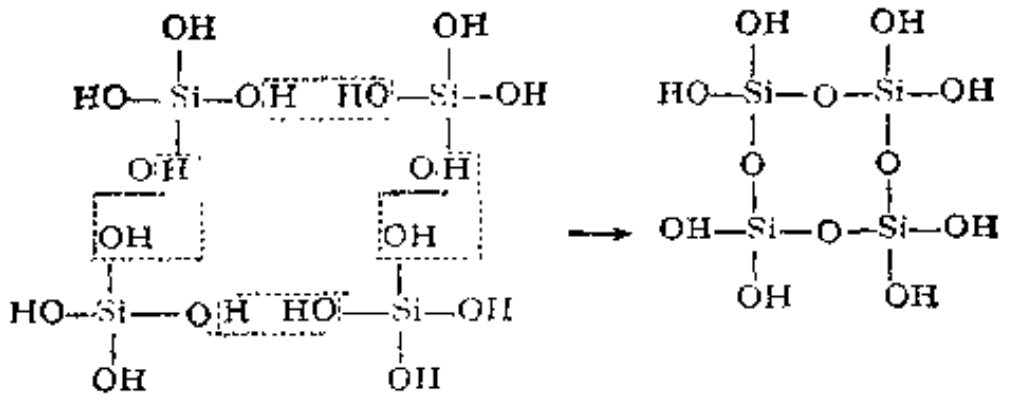


图 1-136 沉淀白炭黑粒子表面基团的红外谱图

硅分子，而表面存在着一定量的羟基：



红外光谱分析表明，白炭黑表面羟基有多种类型，主要为相邻羟基和隔离羟基两种，如图1-137所示。

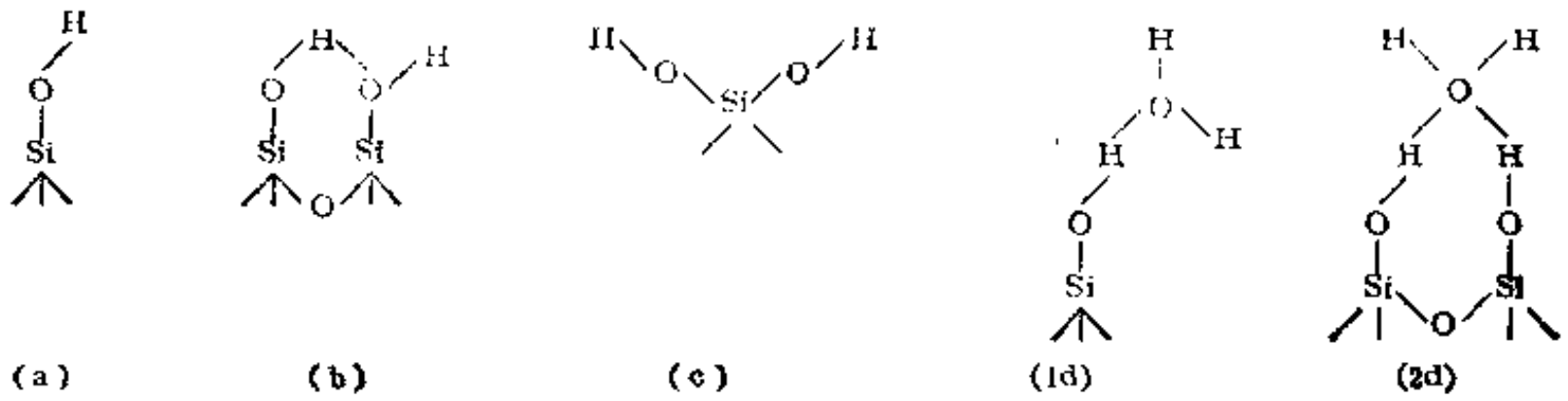


图 1-137　白炭黑表面羟基类型

(a) 隔离羟基（红外吸收谱带3750cm^{-1}）；(b) 相邻羟基（3660cm^{-1}及3550cm^{-1}）；(c) 双羟基(3500cm^{-1}及1604cm^{-1})；(1d) 吸附水单羟基（3456cm^{-1}及1640cm^{-1}）；(2d) 吸附水双羟基（3480cm^{-1}，3400cm^{-1}及3370cm^{-1})

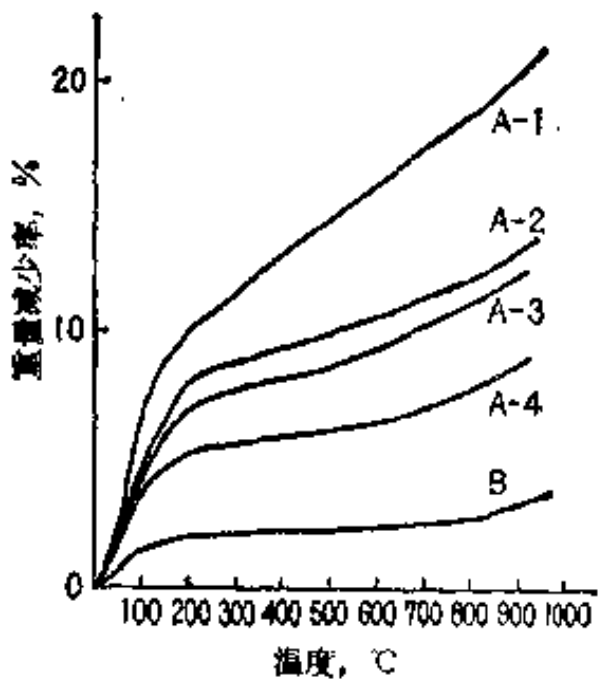


图 1-138　白炭黑加热减量曲线

A—沉淀白炭黑；B—气相白炭黑

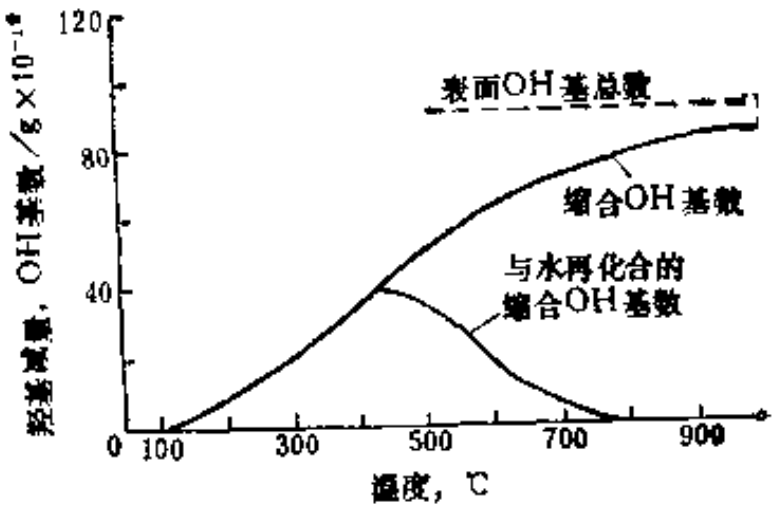


图 1-139　白炭黑热处理时表面羟基的变化

气相白炭黑在真空除湿后，羟基含量约为2.19OH/nm^2；沉淀白炭黑在150℃除湿后，表面羟基含量约为12.5OH/nm^2。

白炭黑表面羟基具有吸水性，加热后又可脱水为可逆反应。故易引起表面羟基总含量的变化。白炭黑加热时热失重变化如图1-138所示。

由图1-138可见，气相白炭黑吸水量较少，脱水反应温度较低，一般在真空下或110℃左右即可脱水。沉淀白炭黑吸水性较多，脱水温度也应较高。在120～150℃范围，热减量曲线出现转折点，在转折点以下的低温部分，失重部分主要是脱吸附水；在转折点以上高温部分，失重部分则主要是羟基缩合的脱水量。

一般来说，在450℃以下，脱水反应较弱，会生成硅氧烷键，并能吸附水，再度发生可

逆水合作用。在450℃以上则逐渐稳定，加热后表面羟基变化及其与水再化合状态如图1-139所示。

（b）白炭黑的表面性质　白炭黑表面的含硅氧烷基为非极性，由此构成其疏水部分；羟基为极性，由此构成其亲水部分。因此，白炭黑部分疏水、部分亲水，是一种两性物质。

表面羟基的Si—O具有双重结合性质，能部分分解，起弱酸作用：

$$\rangle Si-OH \rightleftharpoons \rangle Si-O^- + H^+$$

因此，表面羟基具有醇和酸的双重特性。故又称硅醇基。因此，硅醇基具有固体酸性质，全部中和后，其pH值可达9.0。

白炭黑表面的隔离羟基较为活泼，能首先吸附有机物分子，并较容易地与含氯有机硅烷和烷氧基有机硅烷产生化学反应。相邻羟基活性较小，但也能与某些有机硅烷产生化学反应。

白炭黑表面羟基的存在，赋予了它多种特性和功能，其中最重要的是形成氢键网络。表面吸附和表面缩合处理，从而可获得或改善胶料工艺性能和补强效果。

①　氢键成网性　白炭黑表面羟基在聚集体之间起氢键作用，可形成立体网络结构，如图1-140所示。

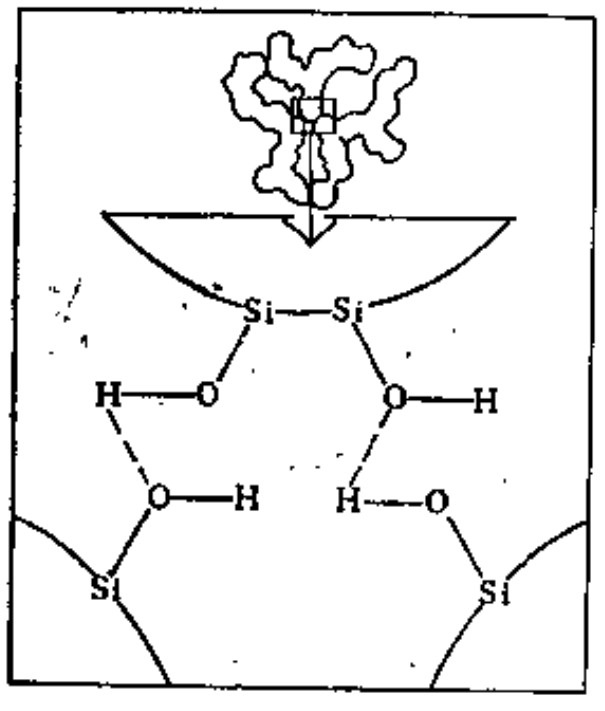


图 1-140　气相白炭黑通过氢键结合形成的网络结构

这种氢键网络结构，会提高胶料的粘度(增稠)或赋予触变性能。在机械作用下，这种网络结构会被破坏。因此，白炭黑加入橡胶时，其聚集体之间会因表面羟基产生氢键结合，形成立体网络结构，导致胶料硬化，性能变差。这就是所谓结构化现象。在硅橡胶中加入气相白炭黑时，这种现象尤为明显，如图1-141所示。

解决结构化的方法有三种：机械轧炼、预处理白炭黑和使用结构控制剂。最有效的结构控制剂有甲基苯基二甲氧基硅烷或二甲苯基二甲氧基硅烷，用量一般在10份左右。但需注意的是，填充剂处理过头或结构控制剂掺加过多，都会导致橡胶流变特性发生很大的变化。在

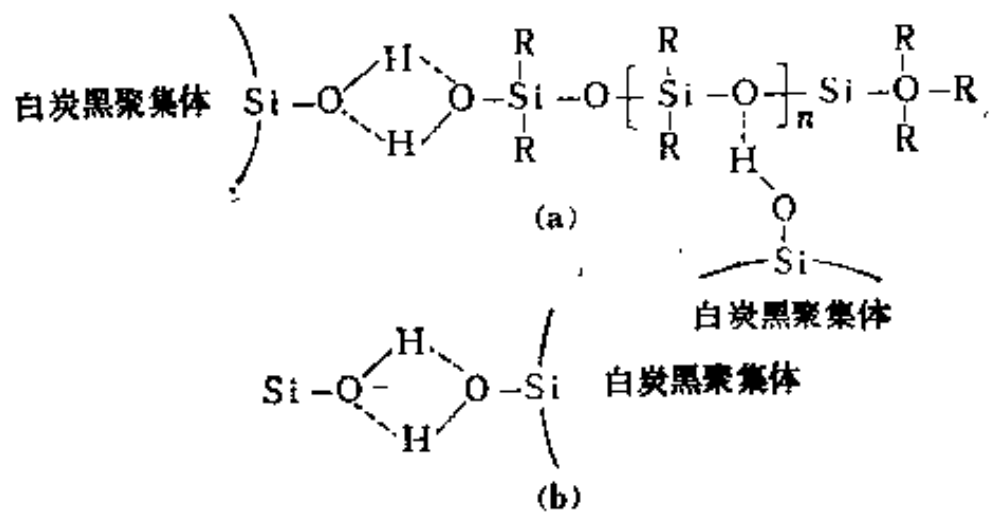
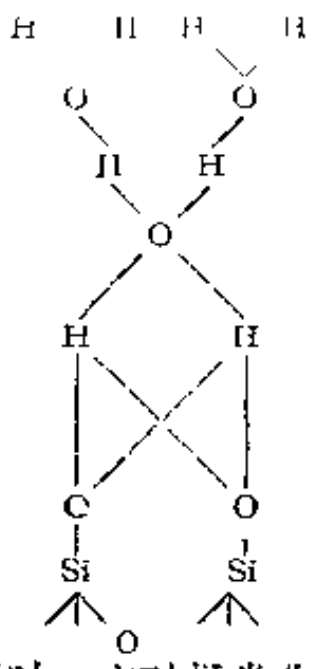


图 1-141　含气相白炭黑硅橡胶胶料的结构化示意
（a）白炭黑表面羟基与硅橡胶端羟基及主链硅氧基形成氢键；
（b）白炭黑聚集体之间表面羟基形成氢键

实际处理白炭黑时，必须在物理性能与加工特性之间求取最佳的平衡。

② 表面吸附性　白炭黑表面羟基有较强的吸附作用，能吸附空气中的水分和带不成对电子物质。

吸附水时，表面羟基会产生如下氢键结合：



白炭黑表面存在水分的量不同时，它对烃类化合物的吸附状态也不同，如图1-142所示。

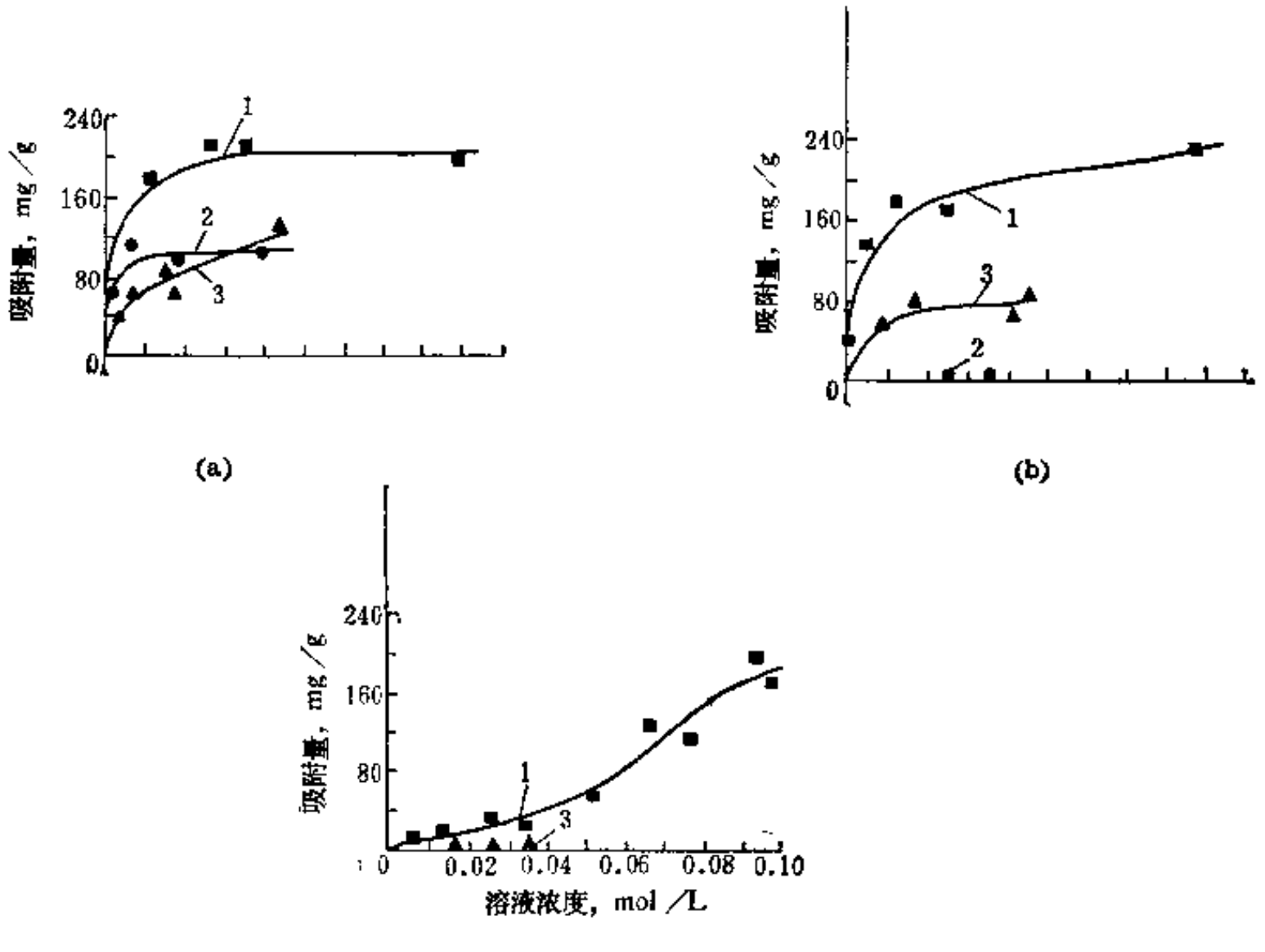
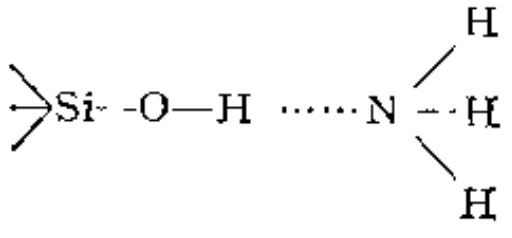


图 1-142　白炭黑表面上烃类物质吸附状态

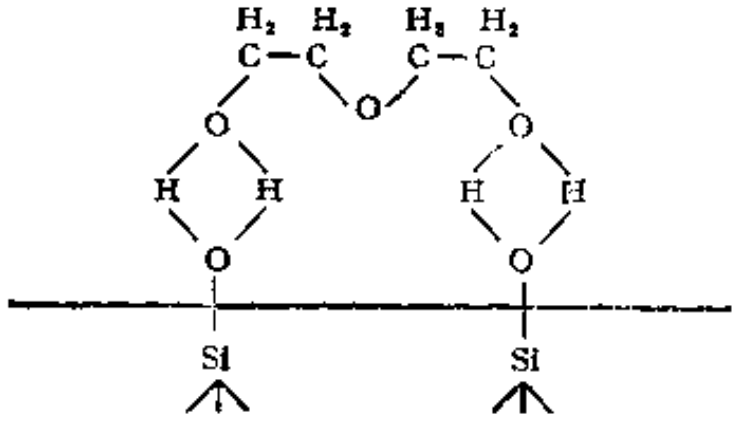
（a）干燥状态下的吸附；（b）单分子层水存在下吸附；（c）多分子层水存在下吸附

1—正十八烷基胺；2—正十八烷；3—硬脂酸

吸附带不成对电子物质时，表面羟基与之产生强氢键结合。



橡胶配合剂中，硫化促进剂和防老剂等多为带不成对电子物质，总是容易被白炭黑表面的羟基所吸附。与其它配合剂之间并不产生氢键结合。随着促进剂被吸附量的减少，硫化过程会相应地延缓。为此，配用活性剂如二甘醇和三乙醇胺等，优先与羟基强烈吸附，阻碍对促进剂的吸附，即可防止迟缓硫化：



白炭黑表面羟基不仅能吸附促进剂，而且会促进被吸附促进剂的分解。因此在正常的临界温度以下就分解而消失；白炭黑用量增多，其分解速度也逐渐增大。随着白炭黑用量增加，促进剂TMTD消失速度有也增大倾向，如图1-143所示。

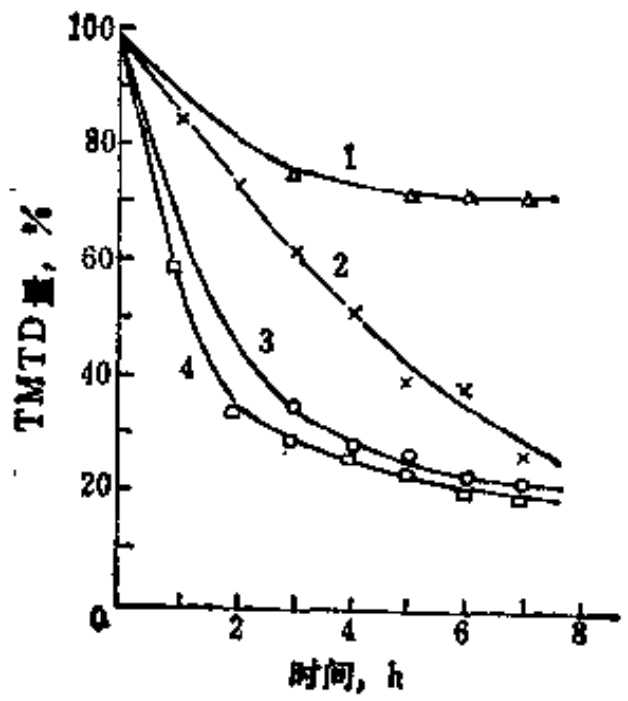


图 1-143 TMTD在TMTD-ZnO-SiO_2体系中的分解速度

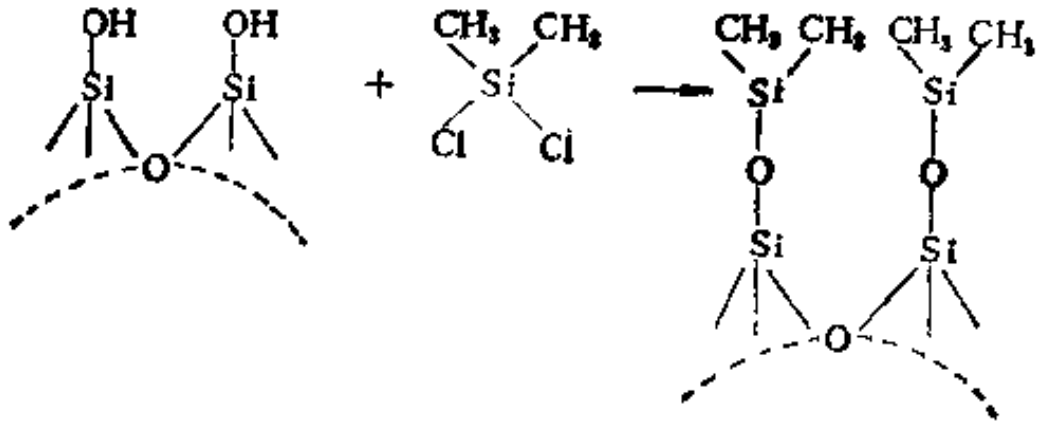
1—SiO_2为0.5份（其中TMTD为3份）；2—SiO_2为1份；3—SiO_2为1.5份；4—SiO_2为2.0份

③ 表面化学改性 白炭黑虽然有巨大的比表面积，但是它对烃类橡胶补强效果较差，其原因主要是白炭黑表面呈亲水性，对橡胶缺乏良好浸润性和分散性。在纯橡胶中白炭黑羟基的氢键网络作用也影响胶料工艺性能和应用效果。因此应对白炭黑表面进行化学改性或称表面处理。经改性后，能提高它与橡胶的活性，增大补强效果和改善工艺性能。由于白炭黑表面存在羟基，它具有与某些有机物发生反应的能力，可为表面改性提供良好条件。

白炭黑表面改性的方法有两种：用醇使羟基酯化和用硅烷偶联剂与羟基反应。早期采用第一种方法，即用丁醇处理沉淀白炭黑，使其表面完全疏水。一种比表面积为 300m^2/g，表面羟基总浓度为8个/nm^2的沉淀白炭黑，经丁醇改性后，表面丁基含量为3个/nm^2。改性白炭黑用于天然橡胶（30%体积份），拉伸强度提高7MPa，硬度降低20，撕裂强度也有提高。改性沉淀白炭黑用于硅橡胶时，所得拉伸强度为采用未改性气相白炭黑时的 2 倍。但该处理方法胶料的耐热性较差，现已逐渐淘汰。

目前，主要采用硅烷化合物改性，效果较好。一般有如下4种。

（ i ）氯硅烷类，如三甲基一氯硅烷、二甲基二氯硅烷等，其改性历程如下：



(ii) 硅氮烷类，这类物质很不稳定，遇水即分解，并很快与白炭黑反应，其历程如下：

$$2\equiv SiOH+(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 \longrightarrow 2\equiv SiO-Si(CH_3)_3+NH_3\uparrow$$

(iii) 六甲基二硅醚（M_2）、八甲基环四硅氧烷（D_4）等低分子缩聚硅烷。

(iv) 烷氧基硅烷，该类偶联剂中的烷氧基—OR遇水易分解，形成羟基，进而与白炭黑表面羟基缩合。

上述诸类中，以烷氧基硅烷应用较多，效果也较好，现举例介绍如下。烷氧基硅烷偶联剂的通式为R—Si—X_3，其中R为乙烯基、胺基、硫醇基和环氧基等，X为烷氧基，两种官能团性质不同，硫化时，R基团可以与橡胶大分子发生化学结合；X基团能与含有羟基（$\equiv$Si—OH）的白炭黑等填料粒子结合。代表性偶联剂有硫醇基丙基三甲氧基硅烷和四硫化双（丙基-3-三乙氧基硅烷），硫醇基偶联剂对白炭黑表面改性历程如下：

(i) 硅烷偶联剂分子水解

$$(CH_3O)_3-Si-(CH_2)_3-SH \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}HO\\ \diagdown\\ HO-Si-(CH_2)_3-SH\\ \diagup\\ HO\end{matrix} + CH_3OH$$

(ii) 硅烷偶联剂与白炭黑表面羟基缩合

$$SH-(CH_2)_3-Si(OH)_2-OH + HO-\equiv Si\left(\begin{matrix}\text{白炭黑}\\ \text{粒 子}\end{matrix}\right) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow SH-(CH_2)_3-Si(OH)-O-\equiv Si\left(\begin{matrix}\text{白炭黑}\\ \text{粒 子}\end{matrix}\right) + H_2O$$

白炭黑粒子表面经改性后即被活化。在硫化过程中，白炭黑粒子与橡胶大分子发生反应，其历程如下：

$$R\sim\sim + SH-(CH_2)_3-Si(OH)-O-\equiv Si\left(\begin{matrix}\text{白炭黑}\\ \text{粒 子}\end{matrix}\right) \longrightarrow$$

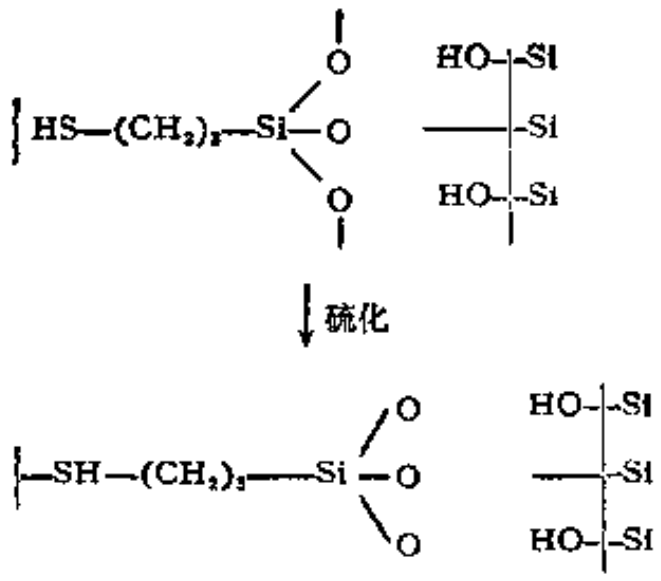
$$\longrightarrow R\sim\sim S-(CH_2)_3-Si(OH)-O-\equiv Si\left(\begin{matrix}\text{白炭黑}\\ \text{粒 子}\end{matrix}\right) + H_2\cdot$$

$$H\cdot + \sim\sim R \longrightarrow H\sim\sim R$$

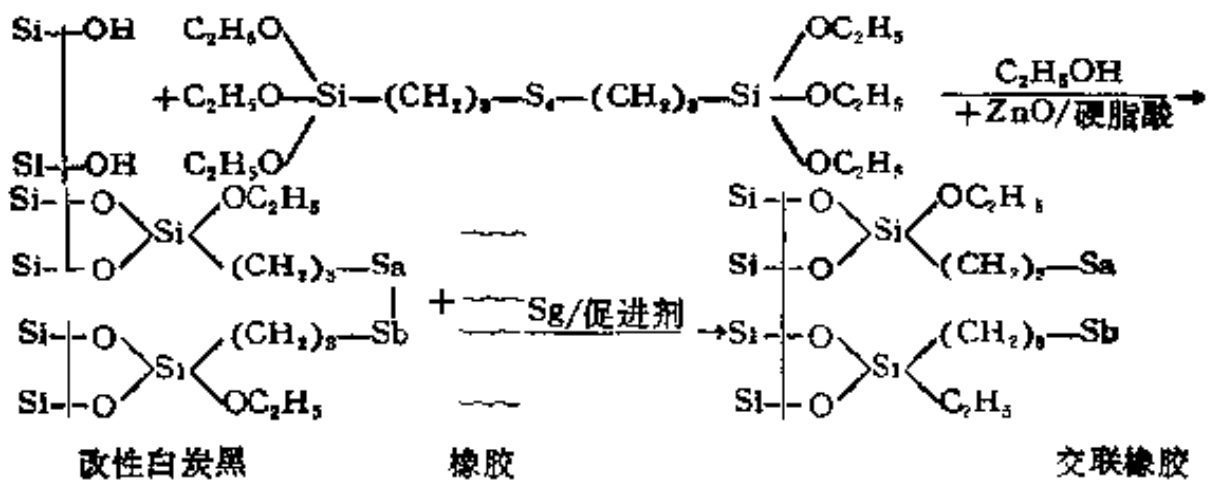
此外，如果偶联剂与白炭黑同时混炼于橡胶，硫化过程中白炭黑与橡胶分子之间可通过偶联剂分子相联结，其历程如下：

$$\text{不饱和橡胶大分子}\sim\sim \quad HS-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3 \quad \begin{matrix}HO-\\ HO-\\ HO-\end{matrix}\equiv Si \text{ (白炭黑表面)}$$

$$\downarrow \text{水解}(+H_2O)$$

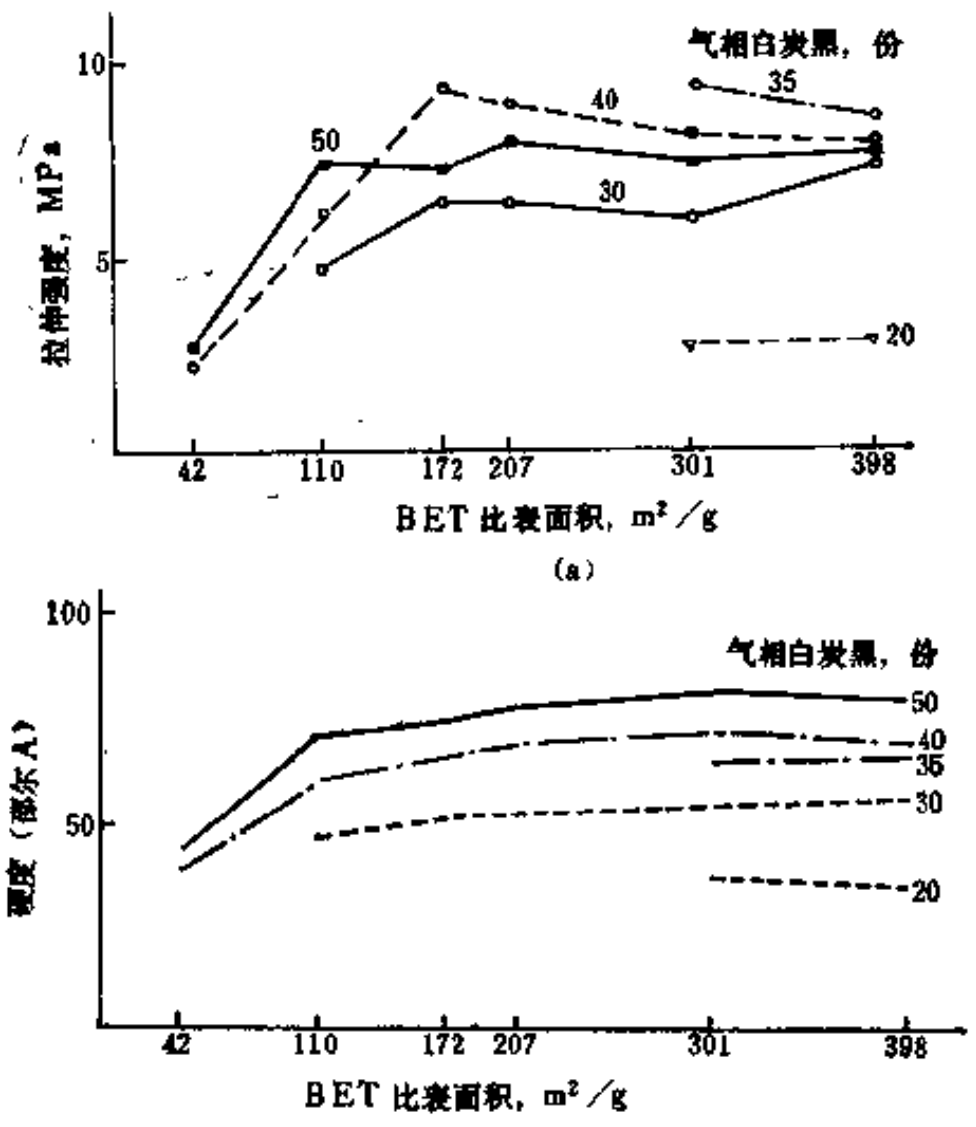


[$(C_2H_5O)_3Si—(CH_2)_3—S_4—(CH_2)_8—Si(OC_2H_5)_3$]对白炭黑改性反应历程如下：



（3）白炭黑的补强作用　白炭黑的补强作用取决于白炭黑粒径（或比表面积）、结构度、表面性质及用量诸因素。一般来说，白炭黑粒径较小，比表面积较大，对橡胶的力学性能等有较大影响，而白炭黑用量及其表面性质的影响则更为重要和复杂。

a．白炭黑粒径对力学性能的影响　白炭黑比表面积较大，对橡胶有明显补强作用。其BET值对硅橡胶拉伸强度、硬度和压缩变形的影响如图1-144所示。



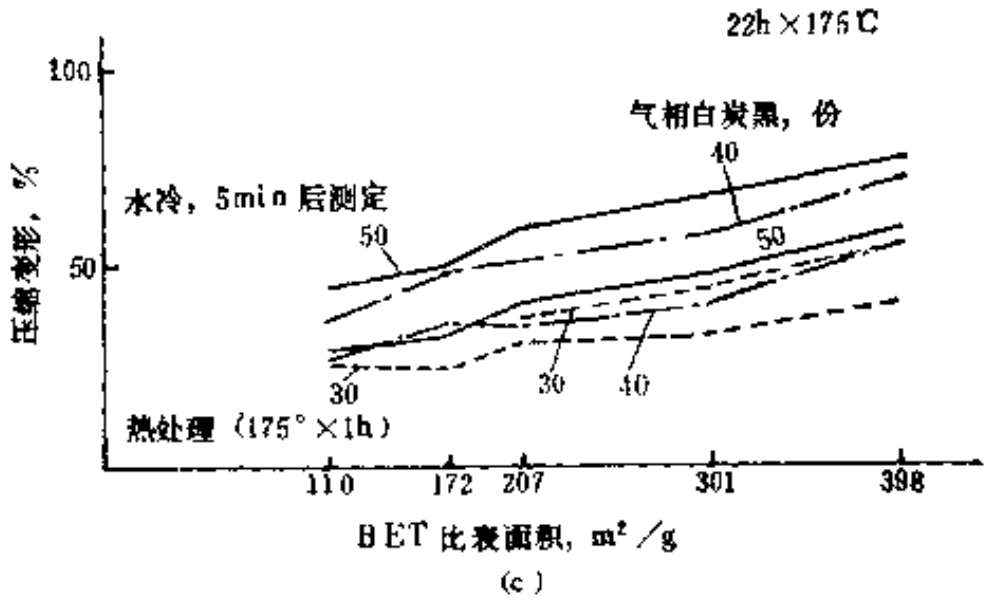


图 1-144 白炭黑粒径（或比表面积）对硅橡胶力学性能的影响

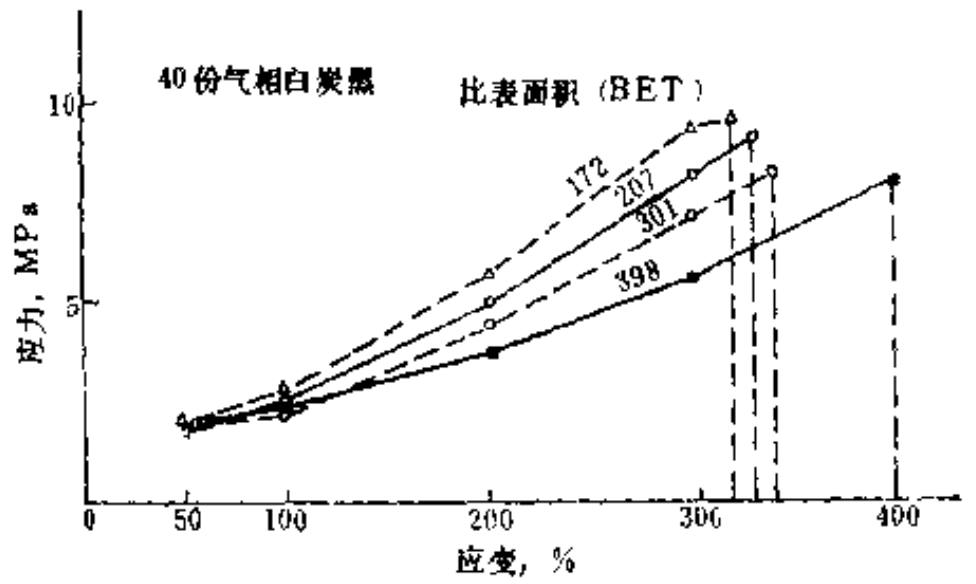


图 1-145 白炭黑比表面积对硅橡胶应力-应变的影响

白炭黑比表面积对硅橡胶拉伸强度和撕裂强度有明显影响，对压缩变形有一定影响，对伸长率影响不大。

白炭黑比表面积对硅橡胶应力-应变曲线的影响如图1-145所示。

由图1-145可见，各种比表面积对胶料应力-应变性能的影响在低伸长时呈线性关系，即应力-应变值随白炭黑比表面积增加而增大。伸长值增高后，曲线发生变化。随着比表面积增加，开始出现曲线，似乎是经过一个屈服点后发生变化。比表面积为172m²/g白炭黑的胶料呈近似直线关系。

b．白炭黑结构度对力学性能的影响 白炭黑结构度虽然不如炭黑那样发达，其特性也不尽相同，但它对橡胶的力学性能也有明显影响，如图1-146所示。

由图可见，随着白炭黑结构指数的增加，丁苯橡胶硬度增大。

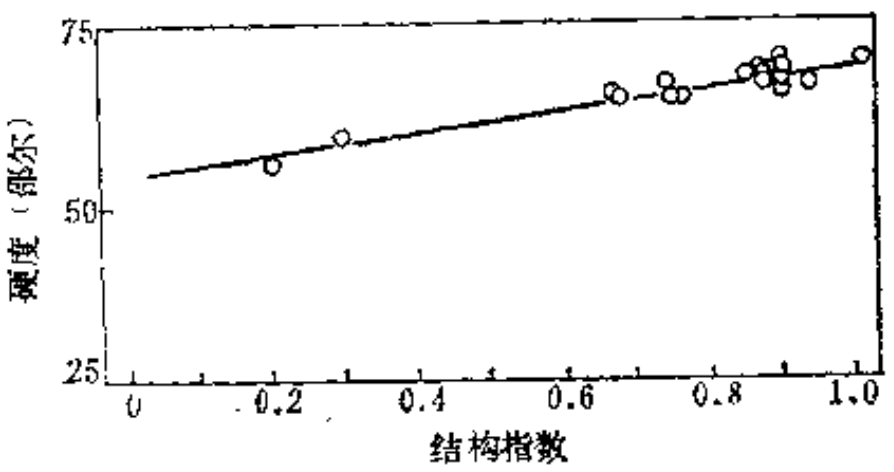


图 1-146 白炭黑结构指数对丁苯橡胶硬度的影响
（丁苯橡胶1507，白炭黑50份）

c．白炭黑用量对力学性能的影响 白炭

量用量对橡胶力学性能的影响较大，如图1-147所示。

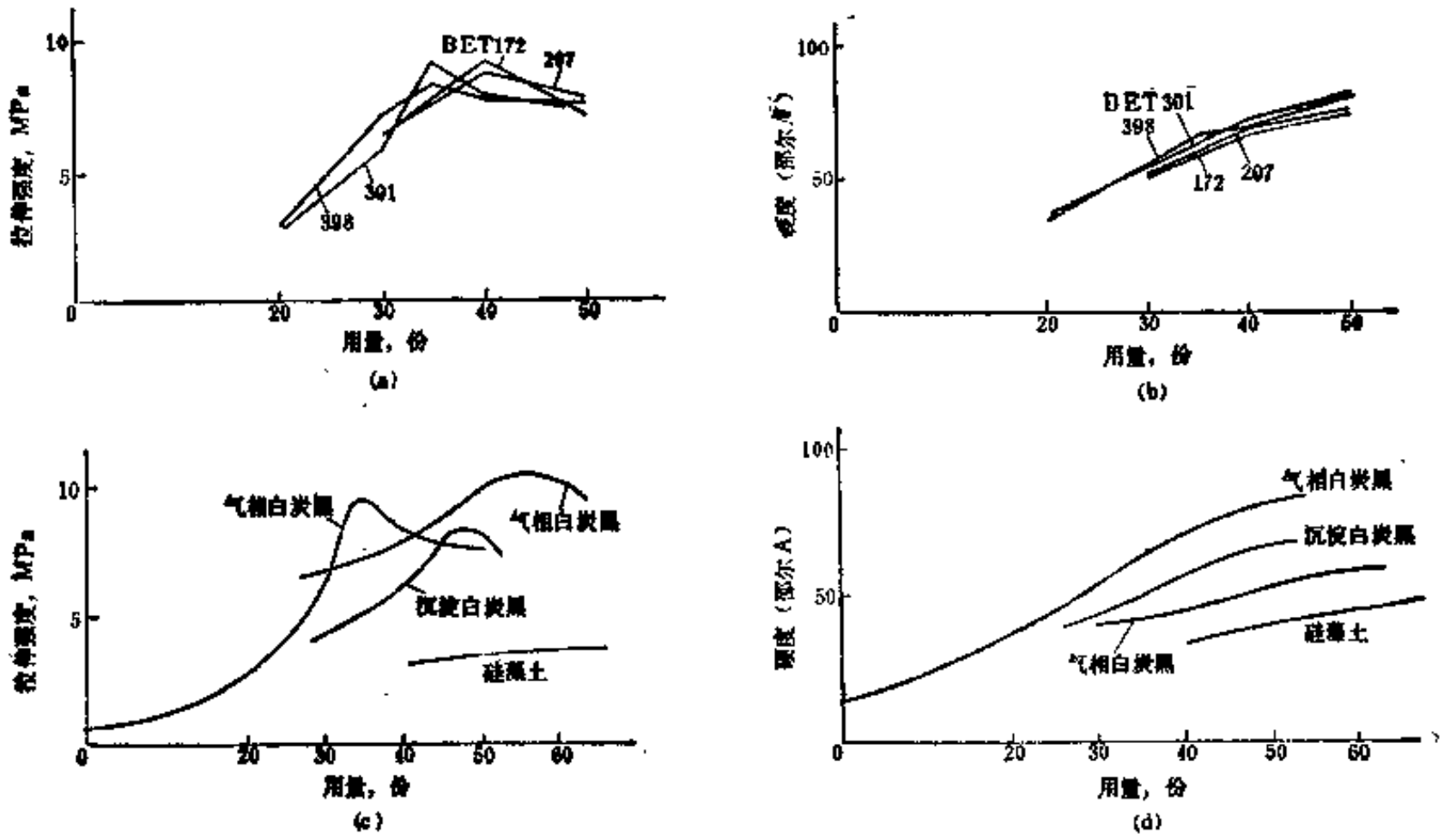


图 1-147 白炭黑用量对硅橡胶力学性能的影响

（a）（b）气相白炭黑；（c）（d）几种硅酸盐填料

白炭黑用量和比表面积对硅橡胶定伸应力和硬度的影响如图1-148所示。

由图1-148可见，与粒径相比，白炭黑用量对硅橡胶力学性能的影响更显著。

用白炭黑补强的硅橡胶，经浸油（150℃下）后，力学性能和电性能基本稳定，如图1-149所示。

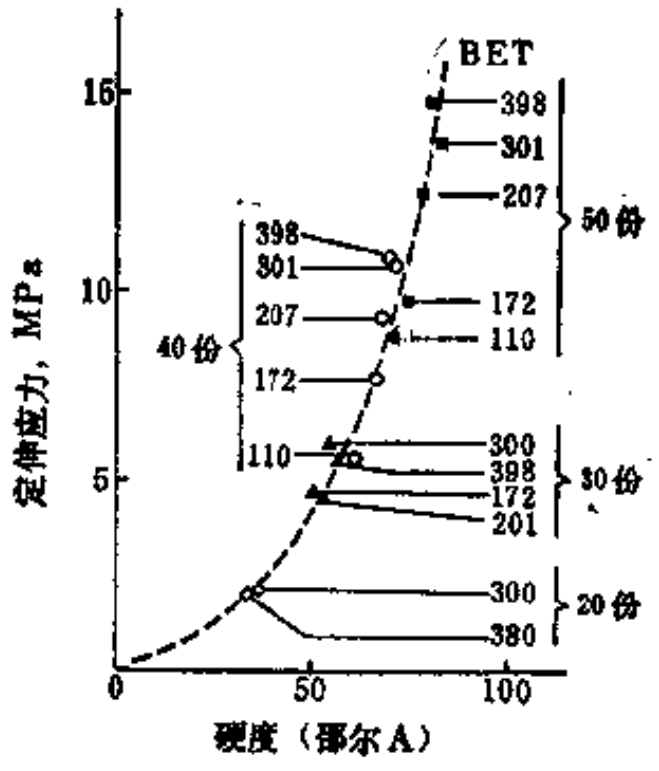


图 1-148 白炭黑用量和比表面积对硅橡胶定伸应力与硬度的影响

由图1-149可见，气相白炭黑补强的硅橡胶产品，经1*油和2*油（溶胀介质）浸泡后，拉伸强度，伸长率、硬度和电性能等相当稳定，即使白炭黑用量不同，也未显示出多少变化。

d．白炭黑类型对电性能的影响 气相白炭黑和沉淀白炭黑在表面羟基含量和吸水性等方面有明显差异，它们对硅橡胶电性能的影响也有明显不同：前者优，后者差。两种白炭黑对硅橡胶电性能的影响如图1-150所示。

由图1-150可见，从介电损失因数来说，沉淀白炭黑胶料比气相白炭黑的差，而且前者电性能在湿空气中下降很快。

与沉淀法白炭黑的情况相反，气相白炭黑硅橡胶介电常数在湿空气中不发生明显变化（见图1-151）。气相白炭黑的介电损失因数与水分含量无关（见图1-152）。

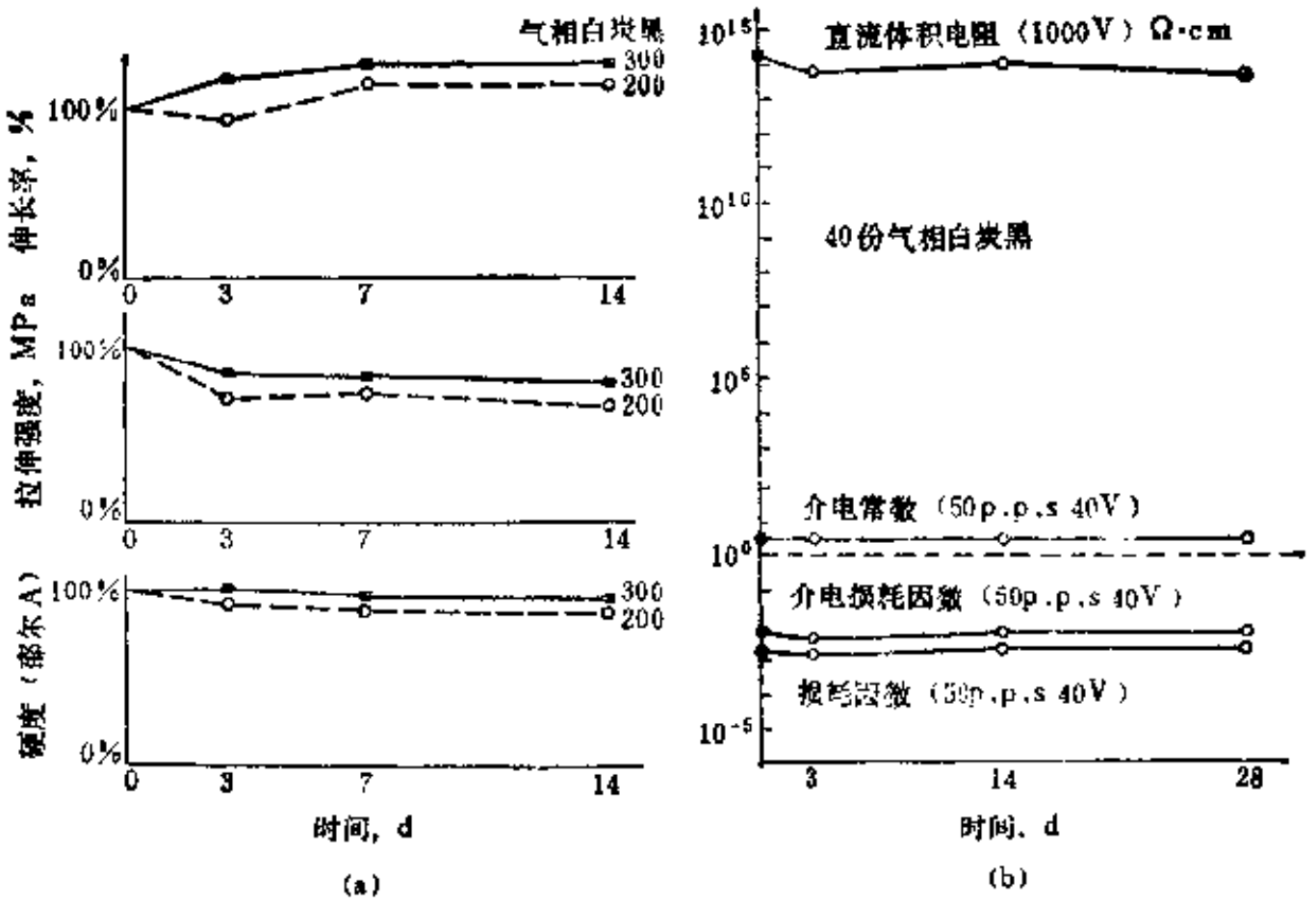


图 1-149 气相白炭黑补强硅橡胶浸油后力学性能变化

（a）浸油条件：150℃×ASTM 2号油；（b）浸油条件：150℃×ASTM 1号油

气相白炭黑和沉淀白炭黑对硅橡胶电阻值的影响如图1-153所示。

由图1-153可见，含气相白炭黑硅橡胶的电阻值明显高于沉淀白炭黑胶料。因为水分对气相白炭黑影响较小，而对沉淀白炭黑的影响较大。

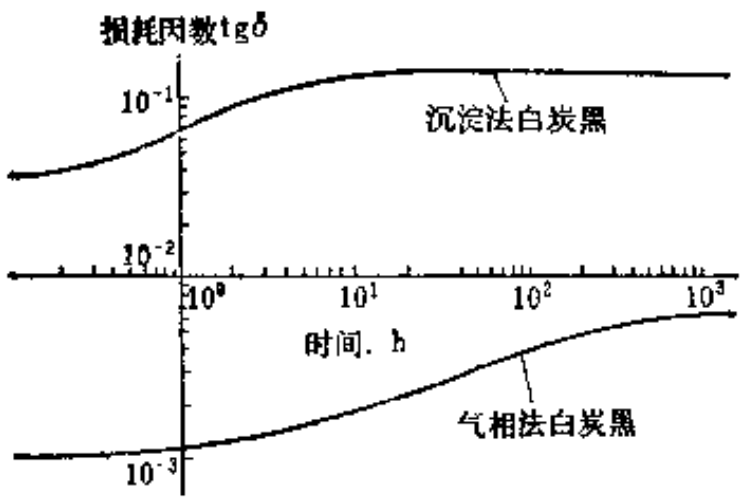


图 1-150 两种白炭黑对硅橡胶电性能影响的比较

（测试条件：150℃×1号油浸泡后，在80%湿度空气中停放）

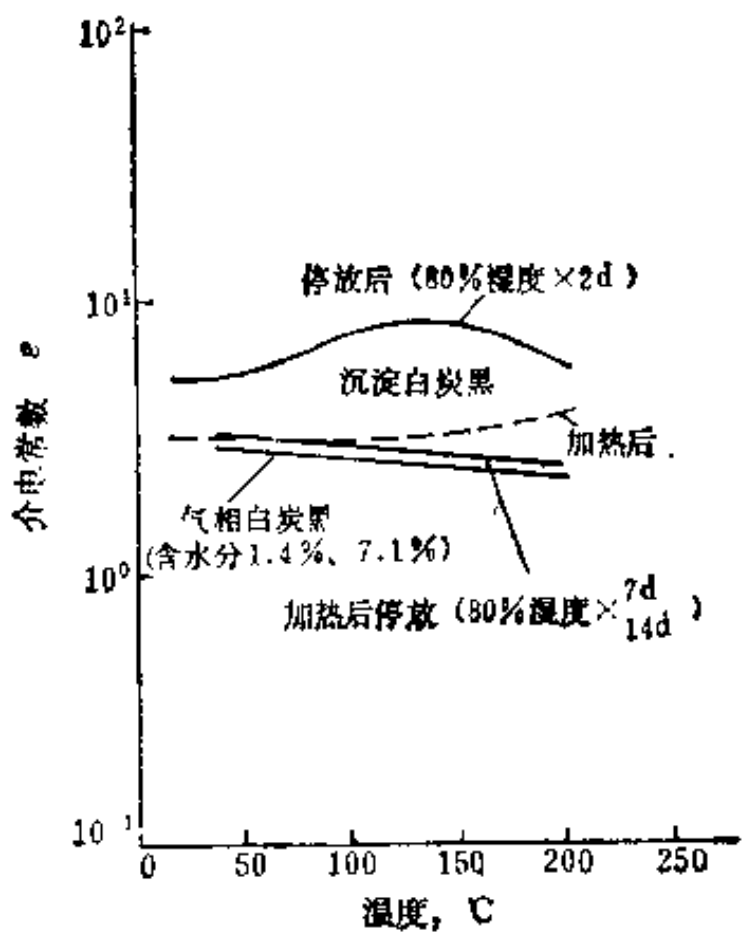


图 1-151 含气相白炭黑硅橡胶介电值在湿空气中的变化

e．白炭黑表面性质对性能的影响　白炭黑表面性质对橡胶性能的影响很大，主要影响因数有羟基含量、吸附水和表面改性等。

①羟基量　在白炭黑比表面积和用量一定的条件下，羟基量对橡胶的补强效果起决定性

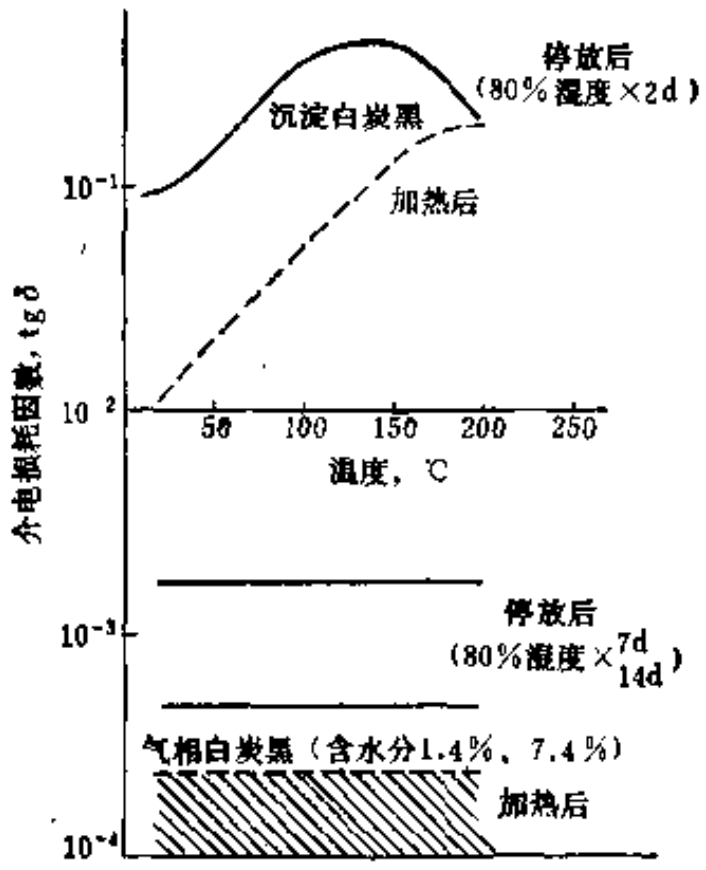


图 1-152　气相白炭黑介电损失与水分含量的关系

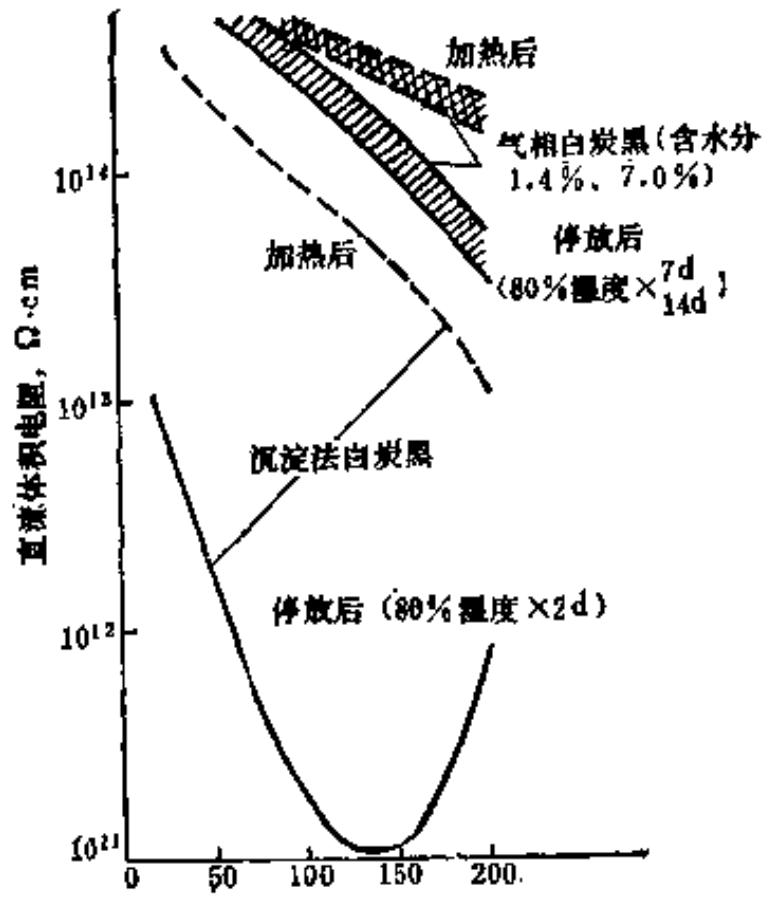


图 1-153　两种白炭黑对硅橡胶电阻值的影响

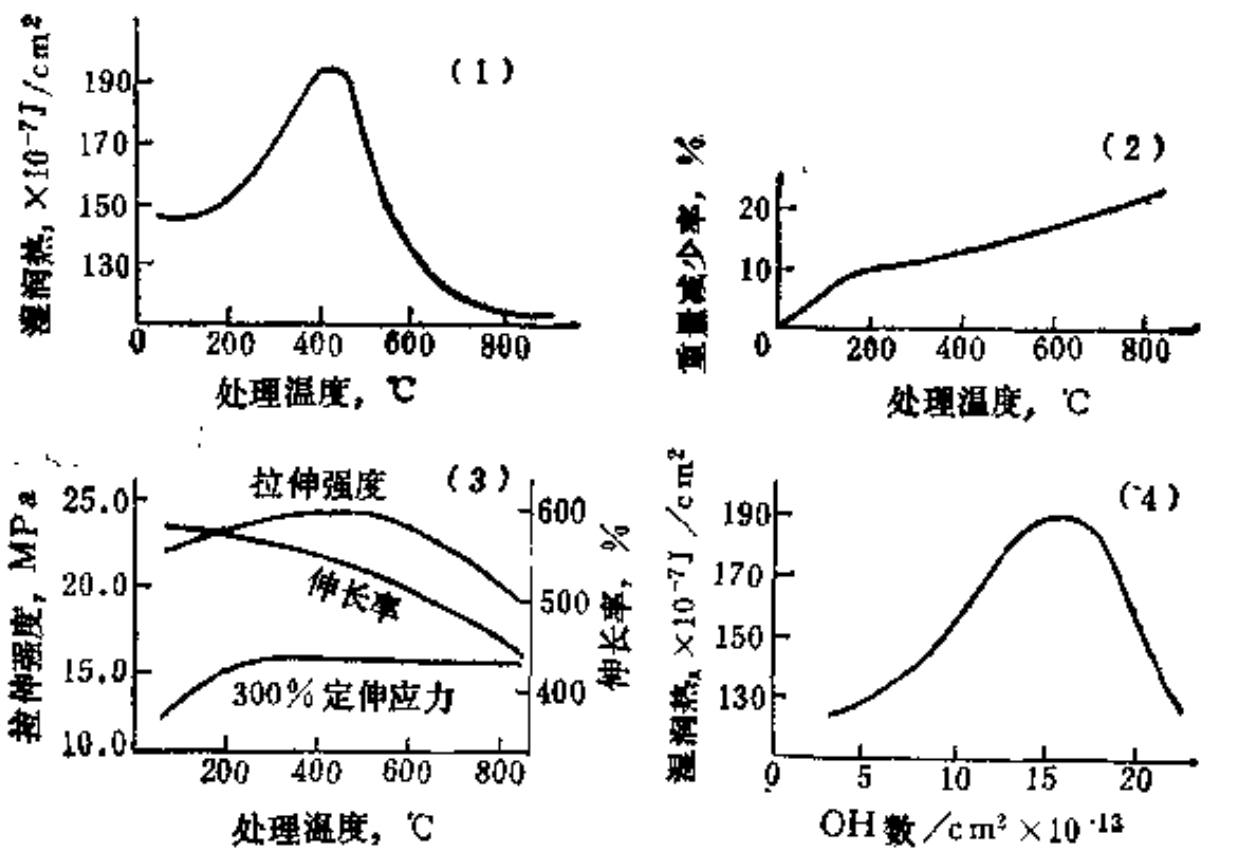


图 1-154　白炭黑羟基含量对橡胶性能的影响

作用。表面羟基量随热处理面变化，对胶料力学性能的影响如图1-154所示。

由图1-154可见，白炭黑表面羟基随热处理而减少，当羟基含量达一定值时，胶料拉伸强度出现一平坦峰值，这时白炭黑的湿润热值也相应出现峰值。就是说，对补强来说羟基含量有一最佳值范围。羟基过多或过少，都不利于补强。

白炭黑与炭黑相同，混炼时白炭黑表面会产生凝胶，补强效果随凝胶数增加而增大，如图1-155所示。但凝胶量过多对操作不利。

白炭黑生成凝胶的能力随着带羟基固体酸的总酸量的增加而增加。因此，和羟基相同，

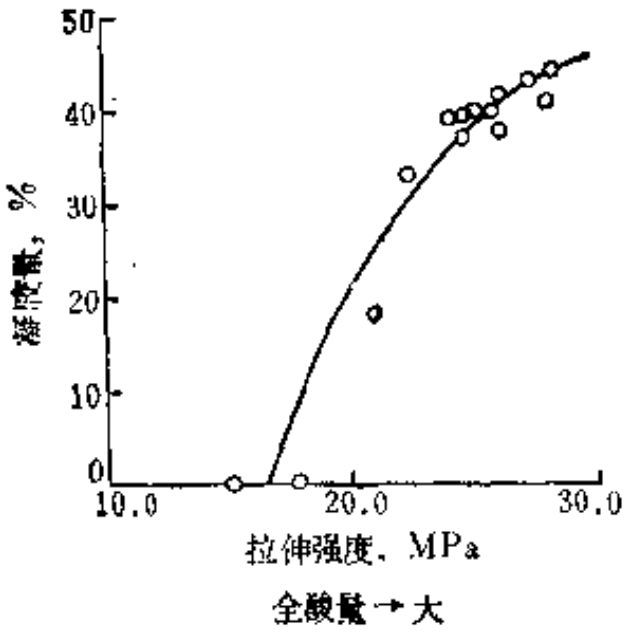


图 1-155 拉伸强度与凝胶含量的关系

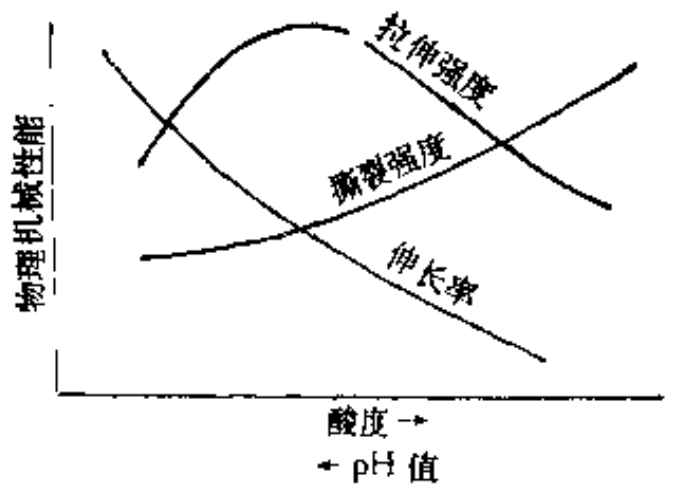


图 1-156 白炭黑酸性度对硫化胶力学性能的影响

白炭黑酸性度对橡胶力学性能的影响如图1-156所示。

将气相白炭黑40份加入甲基乙烯基硅橡胶时，表面羟基对硫化胶力学性能的影响如表1-233所示。

表 1-233 表面羟基量对硅橡胶性能的影响

样品编号	1	2	3	4
气相白炭黑性质				
比表面积，m^2/g	20.5	19.9	20.8	18.7
总羟基数，个/nm^2	5.3	3.2	3.2	2.3
隔离羟基数，个/nm^2	1.6	1.5	2.3	2.5
结合橡胶，%	63.6	64.5	62.3	66.9
相互作用系数，∂V	7.2	9.3	9.3	12.7
拉伸强度，MPa	8.1	8.8	8.2	10.1
扯断伸长率，%	270	260	260	260
定伸应力M_{50},MPa	1.62	1.83	1.76	1.69
M_{100},MPa	2.60	3.09	2.89	2.96
M_{200},MPa	5.4	6.2	6.1	6.5
硬度（邵尔A）	73	71	72	72

由表1-233可见，羟基过多（样品1）时，胶料强度和相互作用系数∂V偏低。羟基量较少（样品4）时，硫化胶强度和∂V值则较高。

②含水量 白炭黑表面会吸附水，吸附量影响其表面羟基含量，从而影响橡胶的性能。从表面性质来说，吸附水可看作为表面改性剂，它可使白炭黑表面羟基钝化。因此，吸附水不仅能提高白炭黑的补强效果，而且能改善胶料的工艺性能。

沉淀白炭黑含水量对橡胶力学性能的影响如图1-157所示。

由图1-157可见，天然橡胶和合成橡胶的强度和伸长率，在一定范围内，随白炭黑含水量增加而提高了，超过一定含水量后则开始降低；这在天然橡胶中比合成橡胶中表现得更明显。就是说，沉淀白炭黑含水量对橡胶的补强效果存在一个最佳值范围，含水量过低或过高都会使橡胶力学性能变差。一般来说，这个最佳值范围分别为7.1～9.5%（天然橡胶）和8%左右（合成橡胶）。

适当含水量对胶料的耐老化性能也有所改善。

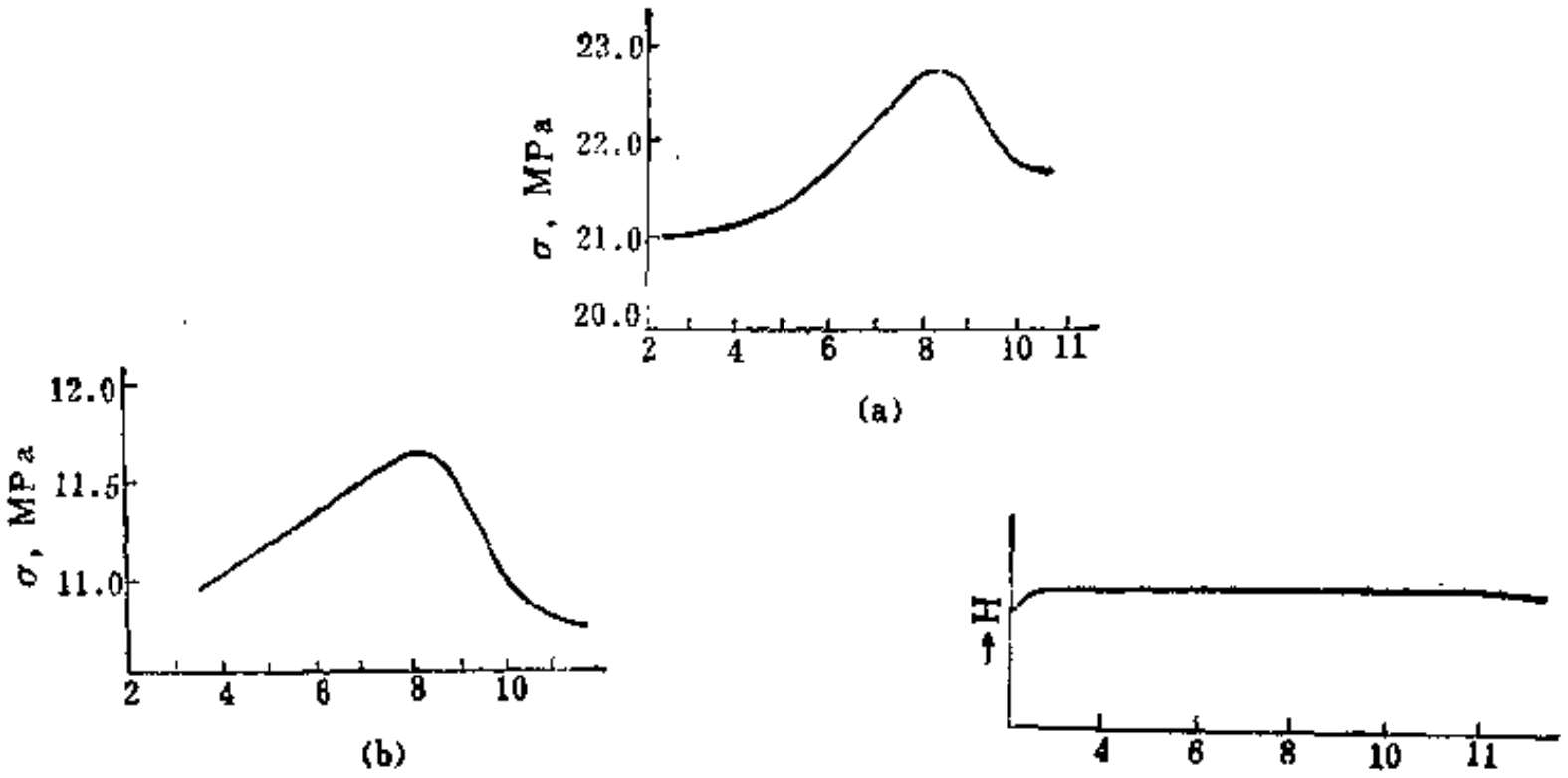


图 1-157　沉淀白炭黑含水量对橡胶力学性能的影响

（a）天然橡胶；（b）乙丙橡胶；（c）天然橡胶

表 1-234　气相白炭黑含水量对硅橡胶性能的影响①

样品编号	1	2	3	4	5
气相白炭黑性质					
含水量，%	0.29	1.18	2.93	6.58	8.67
水单分子层，%	0.57	2.3	5.8	13	17
拉伸强度，MPa	9.3	7.6	7.3	7.5	7.0
扯断伸长率，%	260	180	180	200	200
定伸应力M_{50}，MPa	1.62	1.41	1.48	1.48	1.20
M_{100}，MPa	3.03	3.31	3.24	3.10	2.61
硬度（邵尔A）	68	61	60	60	57
撕裂强度，kN/m	14.1	10.0	9.1	8.8	9.5

① 气相白炭黑比表面积为200m²/g，用量为40重量份。

气相白炭黑用于硅橡胶时，含水量的增加并不能提高橡胶力学性能，因为表面上水的多分子层会减小硅橡胶与白炭黑之间的相互作用，但混炼工艺能改善胶料的性能，如表1-234所示。

③　表面改性　白炭黑表面亲水，对橡胶补强多有不利影响，因此目前应用白炭黑，特别是性能要求较高时，采用表面改性可以提高其补强效果。改性方法有两种：应用于硅橡胶时，采用预处理方法进行表面改性；应用于通用橡胶时，则多在混炼时加入表面改性剂。但需注意氧化锌不应在混炼开始时加入，应在白炭黑与硅烷充分反应后加入，以免干扰改性处理。

硅烷偶联剂对硫化剂类型有选择性，因为不同官能团对橡胶分子的反应能力不同。一般来说，巯基硅烷偶联剂适用于硫黄硫化体系，乙烯基或甲基丙烯基硅烷偶联剂适用于过氧化物硫化体系，胺基和环氧基硅烷适用于聚氨酯橡胶。

几种硅烷改性白炭黑对丁苯橡胶性能影响如表1-235所示。

巯基硅烷改性效果如表1-236所示。

表 1-235 几种硅烷改性白炭黑对丁苯橡胶性能的影响①

性　能	无	A	B	C	D	E	F	G
ML_{1+4} 100℃	168	80	139	126	107	86	112	130
149℃下95%硫化时间，min	45	39	38	36	37	36	21	18
300%定伸应力，MPa	4.9	3.9	4.8	5.2	5.2	5.2	6.6	7.3
拉伸强度，MPa	18.8	19.2	19.2	21.2	19.7	18.9	21.7	20.6
伸长率，%	620	620	600	630	580	580	570	560
硬度（邵尔A）	73	68	70	75	69	72	73	72
生热，℃	49	42	38	38	34	33	31	28
永久变形，%	21	17	13	13	14	12	10	8

① A为$(CH_3—CH_2—O)_2—Si—(CH_3)_2$；E为$CH_2OCH—CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$；
B为$CH_3(CH_2)_4Si(OC_2H_5)_3$；F为$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$；
C为$C_2H_3Si(OC_2H_5)_3$；G为$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3+NH_3(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$。
D为$CH_2\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$；

表 1-236 巯基硅烷与三甲基硅烷改性白炭黑效果对比

（丁苯橡胶100＋白炭黑50份）

性能指标	未改性白炭黑	硫醇基硅烷 A-189改性白炭黑	三甲基硅烷改性白炭黑	
			白炭黑表面25%酯化	白炭黑表面50%酯化
300%定伸应力，MPa	6.3	11.3	4.4	1.0
拉伸强度，MPa	24.6	39.0	26.8	22.5
伸长率，%	580	550	600	580
硬度（邵尔A）	70	62.0	65	60
回弹性，%	62.3	65.5	56.9	52.2
Angle磨耗数，体积指数	370	218	281	217
撕裂强度，kN/m	43.1	56.9	40.2	33.3
凝胶，%	25.5	46.4	21.7	0

表 1-237 巯基硅烷改性白炭黑对几种橡胶性能的影响

橡胶类型	天然橡胶		丁苯橡胶		丁腈橡胶		氯丁橡胶		三元乙丙橡胶		氯醚橡胶	
白炭黑	50		60		70		40		80		40	
偶联剂A-189	无	1	无	1.2	0	1.2	无	1	无	1.6	无	1
300%定伸应力，MPa	3.8	7.1	4.7	12.0	5.7	13.8	3.8	13.1	5.8	11.9	3.9	16.4
拉伸强度，MPa	23.5	29.2	20	23.4	—	—	—	—	19.8	19.5	—	—
伸长率，%	680	650	640	550	—	—	—	—	580	449	—	—
硬度（邵尔A）	62	62	72	66	78	78	60	65	80	78	71	72
生热，℃	27	14.4	46	28	—	—	—	—	34	28	—	—
Pico耐磨指数，%	—	—	71	111	—	—	—	—	71	[illegible]	[illegible]	111
NBS耐磨指数	—	—	—	—	26	234	30	246	—	—	—	—
压缩变形，%												
70℃×22 h	—	—	—	—	—	—	—	—	16	9	—	—
100℃×22 h	—	—	—	—	35	22	—	—	—	—	—	—
160℃×70 h	—	—	—	—	—	—	56	34	—	—	—	—
149℃×300h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	27

由表1-236可见，硫醇基硅烷的改性效果显然优于其它类型。在多种通用型橡胶中，它也显示较好效果，如表1-237所示。

四硫化硅氧烷偶联剂改性白炭黑对天然橡胶和丁苯橡胶等补强效果也较显著，在回弹生热和耐磨耗等方面特别优越，如图1-158所示。

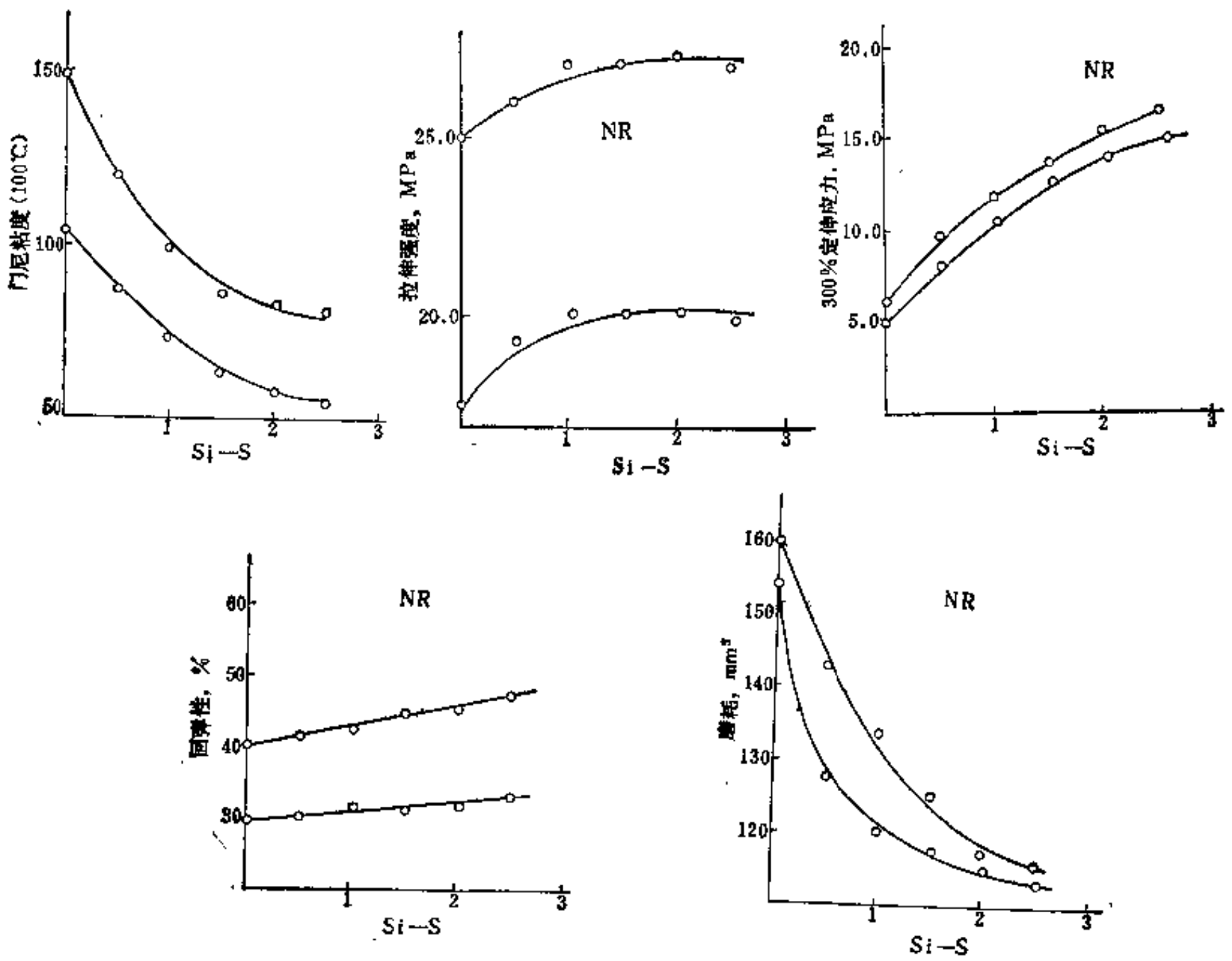


图 1-158　双(3-三乙氧基丙基硅烷)硫化物(Si-S)改性白炭黑的补强性能

硅橡胶多用有机过氧化物硫化，所用白炭黑宜采用二甲基二氯硅烷、甲基乙烯基硅烷、六甲基二硅氮烷和丁氧基硅烷等进行表面改性，效果较好，如表1-238所示。

由表1-238可见，随着白炭黑表面甲基化程度增加，硅橡胶胶料中凝胶量降低；当甲基

表 1-238　三甲基二氯硅烷改性白炭黑对硅橡胶性能的影响

(白炭黑比表面积280m²/g，30份)

白炭黑表面$Si(CH_3)_2$含量，μmol/m²	胶料停放30d后测定胶重量，%	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	永久变形 %	硬度 (邵尔A)
3.3	83	5.2	420	2	40
4.6	76	6.7	772	4	42
4.9	74	7.4	820	8	42
6.7	60	3.7	520	6	40

浓度达6.7μmol/m²时，凝胶量显著减少。注意，甲基浓度超过4.9μmol/m²后，硅橡胶力学性能开始降低。

几种改性剂处理的白炭黑对硅橡胶性能的影响如表1-239所示。

表 1-239　几种改性白炭黑对硅橡胶性能的影响

（白炭黑35份）

改性剂类别	白炭黑表面改性基团浓度 μmol/m²	拉伸强度，MPa		扯断伸长率，%		永久变形，%		硬度（邵尔A）	
		老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
未改性白炭黑	—	5.2	3.2	320	200	4	0	62	76
丁氧基硅烷	1.3	7.4	3.4	600	220	8	0	43	63
甲基乙烯基硅烷	2.9	1.0	2.8	355	235	8	4	59	64
甲基硅烷	5.0	6.5	5.0	710	510	12	4	40	49

（4）白炭黑与胶料的工艺性能　白炭黑对硅橡胶胶料工艺性能有较大影响，主要影响因素有表面羟基、含水量和表面改性状态等。

a．羟基量　白炭黑表面羟基与硅橡胶分子会发生氢键作用，使胶料出现皱片硬化，即结构化现象。随着白炭黑表面总羟量减少，结构化现象减轻；即使隔离羟基浓度较高亦如此，如表1-240所示。

表 1-240　白炭黑表面羟基量对硅橡胶胶料工艺性能的影响①

样品编号	1	2	3	4
气相白炭黑性质				
比表面积，m²/g	205	199	208	187
总羟基量，OH数/nm²	5.3	3.8	3.2	2.3
隔离羟基，OH数/nm²	1.6	1.6	2.3	2.5
混炼时间，min	15	12	16	13
返炼时间，min	15.5	6.5	10.7	4

① 二甲基硅橡胶中气相白炭黑用量为40份。

b．含水量　水是白炭黑的表面改性剂之一，在一定范围内，较多的含水量有利于含白炭黑胶料的混炼和返炼操作。随着气相白炭黑的吸水量增多，硅橡胶胶料的返炼时间缩短，如表1-241所示。

试验表明，沉淀白炭黑含水量分别为2.9、4～6和7～10%时，它在橡胶中的混炼时间相

表 1-241　气相白炭黑含水量对硅橡胶工艺性能的影响

样品编号	1	2	3	4	5
气相白炭黑性质					
含水量，重量%	0.29	1.18	2.93	6.58	8.67
水分子层	0.57	2.3	5.8	13	17
混炼时间，min	7.5	5.5	7.5	7.25	5
返炼时间，min	4.75	1.75	1.75	1.25	1.25

应地表现为最长、次长和较短。含水量过低时，炼胶变得困难，炼胶时间约比一般的延长1/4；在硅橡胶中，混炼时间得延长约一半。返炼时间约增加1倍以上，且易结块。含水量7～10%时，则混炼要容易得多，返炼也容易，胶料较软。

c．表面改性　白炭黑表面改性不仅能提高胶料物理机械性能，而且能改善胶料工艺性能。偶联剂表面改性对天然橡胶胶料门尼粘度的影响如表1-242所示。

由表1-242可见，在白炭黑用量相同的条件下，加入偶联剂能显著降低胶料的门尼粘度。

偶联剂改性对丁苯橡胶胶料门尼粘度的影响如表1-243所示。

表 1-242　偶联剂改性对天然橡胶胶料门尼粘度的影响

组分与性能 \ 配方编号	1	2	3	4
天然橡胶	100	100	100	100
沉淀白炭黑Hi-Sil 233	50	50	45	45
硫醇基硅烷A-189	—	1.0	—	1.5
胶料门尼粘度(ML_{1+4},100℃)	82	57	72	61

表 1-243　偶联剂改性对丁苯橡胶胶料门尼粘度的影响

（含白炭黑MS50份）

白炭黑改性类型	未改性	巯基硅烷A-189 1份	三甲基硅氧烷处理25%表面酯化	三甲基硅氧烷处理50%表面酯化
门尼粘度ML_{1+4}	55	39	34	23

由表1-243可见，白炭黑表面改性程度越高，胶料粘度越低，流动性也越佳。

白炭黑表面改性后，不仅能降低胶料粘度，而且使胶料稳定，能阻止胶料的结构化进程。在硅橡胶中，胶料返炼时间随所用白炭黑表面改性程度的提高而缩短，如表1-244所示。

表 1-244　乙烯基硅烷偶联剂改性白炭黑对硅橡胶胶料工艺性能的影响

（含气相白炭黑40份）

胶　　料	1	2	3	4	5
气相白炭黑性质(200m^2/g)					
乙烯基二甲基硅烷，重量%	0	1.1	1.4	2.4	3.6
pH值	4.20	4.18	4.28	4.28	4.29
最大转化率，%	—	31	39	65	100
表面羟基,数/nm^2	3.4	3.1	3.2	2.8	2.6
表面C_4H_9基团,数/nm^2	0	0.24	0.30	0.51	0.77
胶料混炼时间，min	6	11.5	10.25	11	11.75
胶料返炼时间(60℃×14d后),min	8.5	8.0	7.25	5.75	3.25

d．结构控制剂　为防止和减弱结构化倾向，胶料中宜加入结构控制剂。这类配合剂通常为含羟基或含硼的低分子有机硅化合物，如二苯基硅二醇、甲基苯基二乙氧基硅烷、四甲基亚乙基二氧二甲基硅烷、低分子羟基硅油、硅氮烷以及六甲基环三硅氮烷与八甲基环四硅

氮烷的混合物。

二苯基硅二醇为结晶状物质，用量为气相白炭黑的5～10%，其胶料须进行热处理（160～200℃×0.5～1h）。其它结构控制剂均为液体，除硅氮烷外，胶料不需进行热处理，但胶料混炼2～3d后，胶料可塑度有明显增加。

（5）白炭黑的品种和配合

a．白炭黑品种　白炭黑品种较多，生产工厂分布也较广，目前主要品种和性能如表1-245和表1-246所示。

表 1-245　国产气相白炭黑品种和性能

生产厂	牌号	比表面积①，m^2/g	密度，g/cm^2	pH值	110℃×2h减量，%	900℃×2h减量，%
沈阳化工厂	1	—	—	4～6	≤3	≤5
	2	75～105	≤0.05	4～6	≤3	≤5
	3	—	—	3.5～6	≤3	≤5
	4	≥150	≤0.01	3.5～5.5	≤3	≤5
上海电化厂	2	≥200	—	3.3～6	≤5	—
	4	≥300	—	3.3～5	≤5	—

① 沈阳化工厂采用染料（甲基红）吸附法测定；上海电化厂用酸碱滴定法测定，前者实测值比后者小。

表 1-246　国产沉淀白炭黑品种和性能

性能 \ 厂号	上海沪东化工厂		沈阳东风化工厂				吉林省通化第二化工厂					
	S-600	S-760	TS-3	60-3	40	820	通用级	3F-5	TB-1	TB-2	TM	TY
SiO_2含量，%≥	88	83	88	88	88	93	86	90	86	86	87	87
水分，%　≤	8	8	7	7	6	5	6	6	6	8	6	6
灼烧失重，%≤	10	7	10	9	7	7	13	9	13	14	11	11
比表面积，m^2/g	250	180	250	30	200	200	130	130	130	—	190	200
初级粒径，nm	50	50～100	15～30	15～30	30～60	30～50	35	35	35	—	20	18
pH值	7.5～8.0	7.5～8.0	6.7±0.2	6.7±0.2	7.5±0.5	7.5±0.5	6.0～8.0	7.0～8.0	6.0～8.0	5.5～8.5	6.0～7.0	8.0～7.0
表观密度，g/cm^3	80	160～250	200	110～200	200～220	200～220	≤250	200～250	≤250	—	≤250	280
密度，g/cm^3	1.95	1.95	1.95～2.00	1.95～2.00	1.95～2.00	1.95～2.00	—	—	—	—	—	—
折射率	1.46	1.45	1.45	1.46	1.45	1.45	—	—	—	—	—	—
吸油值，g/100g	—	—	—	—	—	—	230	230	—	—	240	240
最高挥发物，%≤	0.5	0.5	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
200目筛余物	无	无	无	无	无	无	—	—	—	—	—	—

国外主要白炭黑品种和性能如表1-247所示。

b．白炭黑配合特性　白炭黑是一种性能良好的浅色补强剂，在硅橡胶和烃类橡胶中都有广泛应用。

①在硅橡胶中的配合特性　白炭黑对硅橡胶的补强效果十分显著。未补强硅橡胶拉伸强度只有0.35MPa，加入补强白炭黑后可提高到10MPa以上。同时，硅橡胶一般采用有机过氧化硫化，用炭黑补强会影响其交联作用，因此广泛采用分子结构与其相似的白炭黑作补强剂。白炭黑在硅橡胶中的一般用量为30～40份，且以气相白炭黑为主。沉淀白炭黑补强性能较差，用于一般性能要求的产品，但价格便宜。某些细粒子（50nm以下）沉淀白炭黑，用

表 1-247　国外白炭黑品种和性能

ASTM粒径范围 nm	气相二氧化硅			沉淀二氧化硅		
	比表面积 m^2/g	商品名称	制造厂商	比表面积 m^2/g	商品名称	生产厂商
1～10		AS-101			HSO-10	
	400	Cab-o-Sils-17	美国Cabot公司			
	300	Aerosil 300	德国Degrsaa			
	325	Tullanox 500	美国Tulco公司		无	
		AS-100			HS-100	
	225	Cab-o-sil MS-75	美国Cabot公司	300	Quso	美国Pnnladelphia Quarty公司
	200	Cab-o-sil MS-7	美国Cabot公司	230	Vulcasil S	德国Bayer AG
	200	Cab-o-sil M-5	美国Cabot公司	225	Tokusil U-S UR-S	日本Tokuyama 有限公司
	200	Aerosil-200	德国Degussa	200	Ze-o-sil D-45	法国sitrance 公司
	130	Aerosil-130	德国Degussa	180	Hoesch KS404	德国Zakzo公司
	210	Santocel 62.68	美国Monsanto 公司	170	Uetrasil VN-3	德国Degussa GB
	150	Santocel C[d]	美国Monsanto 公司			
	130	Santocel A[d]	美国Monsanto 公司			
		AS-200			HS-200	
				200	Microsil GP	英国Josehh Corosfield公司
				180	Sifiox	德国
				175	Tokusil NR-S Gu-N	日本Tokuyama有限公司
				150	Hi-sil 233,210,215	美国Calurn bia公司
20～25		无		140	Zeosyl 100	美国J.M.Huber公司
				140	Hoesch KS-300	德国AK_{20} Chemie GmbH
				130	Zeosyl 152	—
20～25		无		60	Vulcasil Co	德国Bayer AG
				50	Durosil	德国Degussa GB
		AS-300			HS-300	
				175	Tokusil Gu-S	日本Tokuyama有限公司
26～30		无		150	Vucasil N	德国Bayer AG
				130	Ulfrasil VN-2	德国Bayer AG
31～39		AS-400			HS-400	
		无		60	Hil-Sil EP	美国Calumfia公司
40～48		AS-500无			HS-500无	
49～60		AS-600无			HS-600无	
61～100		AS-700			HS-700	
		无		45	Silene D	美国PPG Indwstries Las.
101～200		AS-800 无			HS-800无	
		AS-900			HS-900	
201～500		Fransil C			无	
		Fransil M6				
		Sillca W				

量为50份时，也可使硅橡胶拉伸强度达7.5MPa左右。

白炭黑在室温硫化橡胶中补强效果很好，在单组分室温硫化硅橡胶中气相白炭黑用量为15～20份时，硫化胶拉伸强度可达2.8MPa左右。

白炭黑加入硅橡胶会因羟基的氢键作用发生结构化效应，为此需配用结构控制剂，如二苯基硅二醇等。或采用表面改性白炭黑，如用二甲基二氯硅烷或烯丙基烷氧基硅烷等处理的白炭黑和烯丙基白炭黑等。

采用表面改性白炭黑不但能改善胶料工艺性能，而且主要能提高硅橡胶的拉伸强度和撕裂性能（达39kN/m）等。

单组分室温硫化硅橡胶，需靠空气中的水分交联，因此所用白炭黑及其它组分的水分都要少，白炭黑中的水分含量以<0.5%为好。

②在通用橡胶中的配合特性　在通用橡胶中，白炭黑的综合补强性能不如炭黑，且价格昂贵。但是采用白炭黑可制成白色或彩色制品，并提高橡胶某些性能，特别是撕裂强度和耐磨指数。例如原用炭黑55份，改用炭黑50份，气相白炭黑5份后，撕裂强度可增加10～20%。因此，天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶等合成橡胶中都采用白炭黑改善性能。

白炭黑在通用橡胶中的用量一般为40～60份，最高时可达90份，且以沉淀白炭黑为主。采用硫黄硫化时，用硫醇基硅氧烷和多硫硅氧烷偶联剂改性其表面可提高补强效果，一般用量1～3份。

白炭黑性质与炭黑不同，加入橡胶后因表面亲水，不易混合和分散，会影响补强效果；又因表面羟基的电离作用，产生酸性会迟缓硫化速度等。为此均需采取适当配合措施，加以解决和防止。

（i）软化剂　在天然橡胶与白炭黑胶料中，植物油软化剂最好，合成软化剂效果不大，矿物油软化效果最低，如表1-248所示。

（ii）促进剂和活性剂　白炭黑胶料的硫化作用迟缓，通常的促进剂无法进行有效硫化，一般用噻唑类与胍类并用效果较好，促进剂用量可按白炭黑吸附值（DBA）来确定，如图1-159所示。

图1-159为试验值，不同配方应作适当调整。一些常用白色填料的DBA值如表1-249所示。

在白炭黑胶料中，活性剂十分重要，它能影响硫化和硫化胶性能，常用活性剂为多元醇和胺类物质，加入活性剂后可减少促进剂用量。促进剂的用量直接决定于活性剂的碱性。试验表面，胺类活性剂适用于天然橡胶，醇类活性剂适用于丁苯橡胶。

活性剂的用量一般根据白炭黑用量和橡胶种类来确定，常用品种如表1-250所示。

注意，脂肪酸由于被白炭黑大量吸附，其用量也应适当增加。在白炭黑填充量较高的配方中，建议硬脂酸用量增至3份。

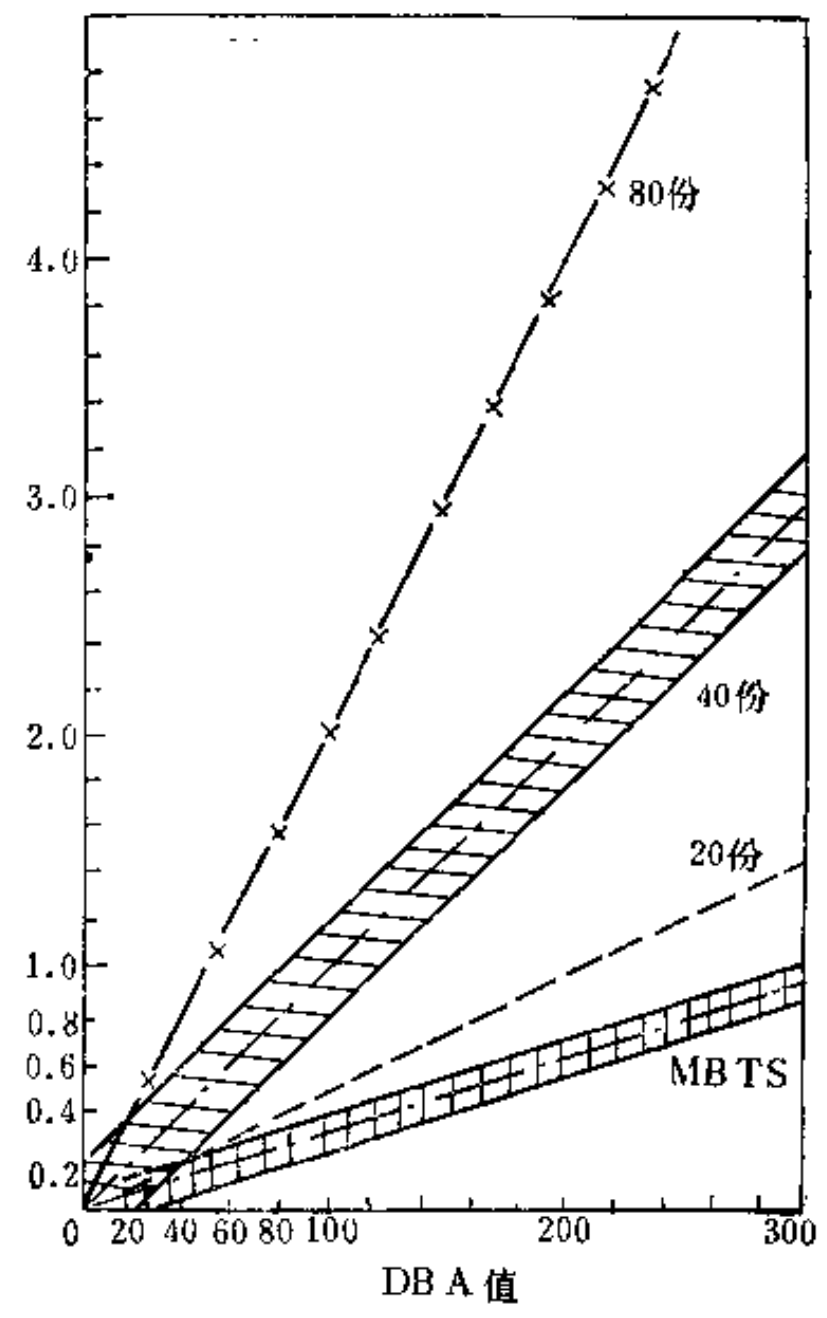


图 1-159　促进剂用量与白炭黑DBA的关系
（天然橡胶与促进剂DM/D试验法）

在白炭黑胶料中，一般不需要加入氧化锌。特别是在天然橡胶中采用噻唑-胍类并用体系时不加氧化锌和硬脂酸比加入者为好。当然，这并不具有普遍性，它与促进剂类型和胶种有关，在天然橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶中，以不用氧化锌为好；在丁腈橡胶中则需加入一定量氧化锌。

表 1-248　不同软化剂对天然橡胶与白炭黑胶料的增塑效果

软化剂品种	门尼粘度ML_{1+4}, 100℃	软化剂品种	门尼粘度ML_{1+4}, 100℃
改性植物酸 Fortex	70	HSC 13	86
松香油 Plastone	65	棉子脂肪酸	85
妥尔油 Ligro	78	棕榈油	100
松香油	85	Sundex 53	110
硬脂酸	86	Circosol ZXH	109
月桂酸	85	凡士林	112
油酸	90	无软化剂	138
羊毛脂	88		

表 1-249　常用浅色填料的DBA值

填料类型	DBA	填料类型	DBA
白垩	10	沉淀白炭黑Durosil（德国）	100～110
Socal u	20	沉淀白炭黑Vulkasil（德国）	100～110
粘土	40～60	含水硅酸盐FortatiA70（美国）	100～120
含水硅酸盐Calsil（德国）	60	沉淀白炭黑Hi-sil233（美国）	230～250
含水硅酸盐Zeolex（美国）	70～80	沉淀白炭黑Vulkasils（德国）	230～250
含水硅酸盐Silteg AS-7（德国）	60～90	沉淀白炭黑Ultrasil NV3（德国）	230～260
含水硅酸盐Silene（美国）	80～100	气相白炭黑Aerosil（德国）	270～290

表 1-250　常用活性剂品种

天然橡胶适用活化剂	丁苯橡胶适用活化剂	天然橡胶适用活化剂	丁苯橡胶适用活化剂	天然橡胶适用活化剂	丁苯橡胶适用活化剂
二乙醇胺	己三醇	环己胺	二甘醇	六亚甲基四胺	二丙二醇
三乙醇胺	丙三醇	二环己胺	丙二醇	二苯胍	聚乙二醇（400～600）
二丁胺	己二醇				

2．陶土

陶土，又称粘土、白土、皂土、高岭土和瓷土，属天然硅酸盐类物质，为含水硅酸铝，分子式为$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$；多水高岭土的分子式为$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot nH_2O$。

橡胶用陶土由较纯的自然风化的母岩原料经干法或湿法加工而成，性能以湿法较好，质纯、粒度细、粒径分布也较窄，其补强性能虽低于白炭黑，但高于碳酸钙，属半补强矿质填充剂，在橡胶中应用较为广泛。

橡胶用陶土有三大类型：硬质陶土、软质陶土和活性陶土。硬质陶土粒子较细，粒径在2μm以下者约占99.0%，补强性能良好；软质陶土粒子较粗，粒径在2μm以下者约占60.0%左右；活性陶土是表面经活性剂处理（水玻璃、硬脂酸和硅烷等）的陶土，补强性能最佳。

（1）陶土的基本性质　陶土的基本性质包括陶土的微观结构、陶土粒径及其表面性质等，它们对陶土的补强作用和工艺性质影响较大。

a．陶土的微观结构　高岭土类陶土是橡胶中最常应用的品种，具有由二氧化硅与三氧化二铝组成的二层结构，如图1-160所示。

高岭陶土晶体是薄型六角板状体，多水高岭土结晶呈中空容状和针状。高岭土结晶结构X射线图如图1-161所示。

陶土为天然产品，产地不同，结晶结构也不同，大多与混乱结晶结构和石英等矿物杂质共存。

高岭土结构在常温或硫化温度下是稳定的，经800℃处理后，六角板状结晶被破坏，如图1-162所示。

由图1-162可见，高岭土经800℃高温处理后，原有结晶特征峰已经消失。

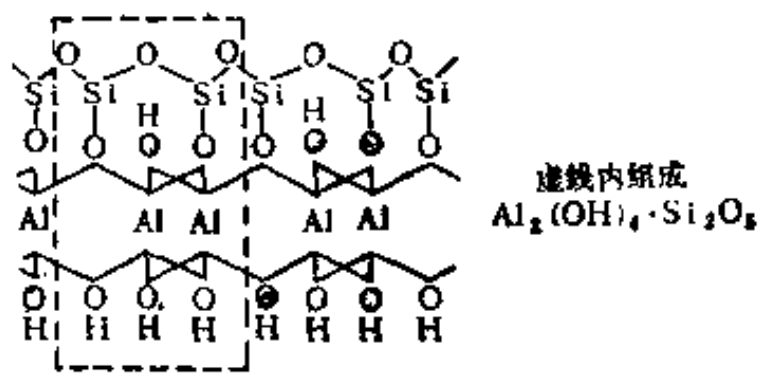


图 1-160 高岭土的结构

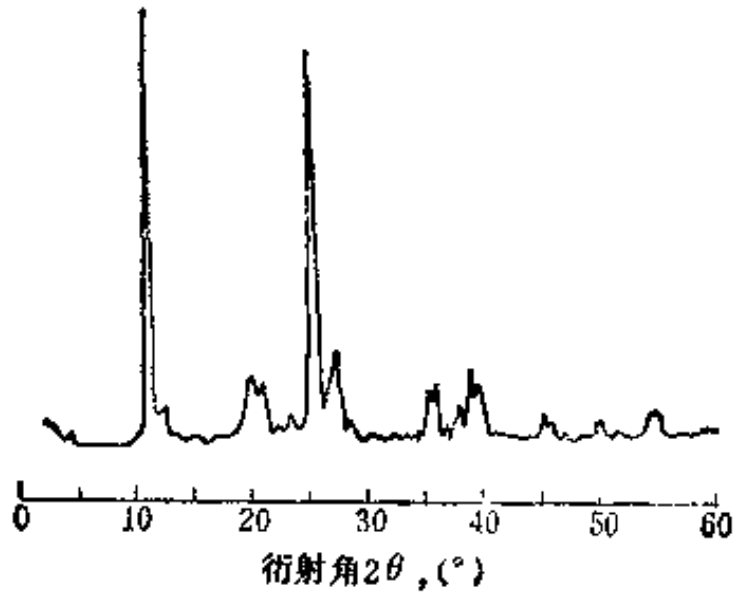


图 1-161 高岭土X线衍射图

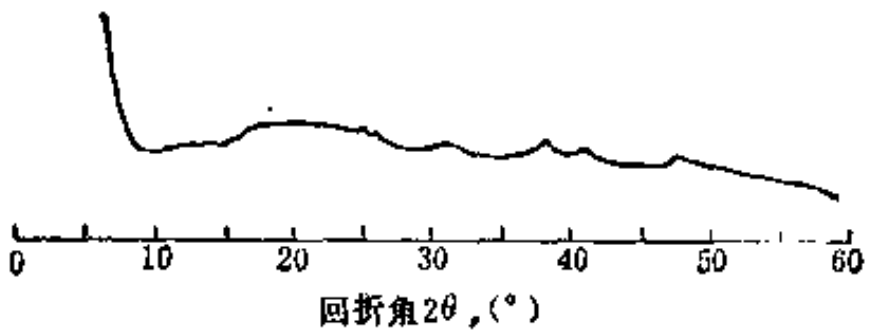


图 1-162 经800℃处理的高岭土X线衍射图

陶土结构的变化与其脱水反应有关，脱水的结果是高岭土层状结构破坏，丧失规整性。高岭土加热减量曲线如图1-163所示。

由图1-163可见，100℃时高岭土表面吸附水开始游离出来，但一般硫化温度下重量不会减少；温度升高，减重加剧，结构中产生脱水反应，如图1-164所示。

加热脱水也会影响陶土的二次结构。陶土粒子在500℃下加热处理，会彼此融合形成大

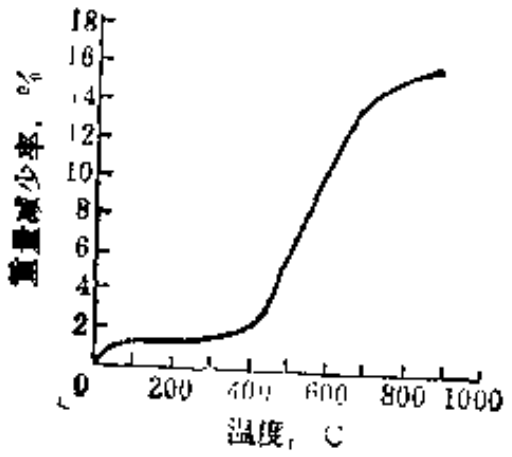


图 1-163 高岭土加热减重曲线

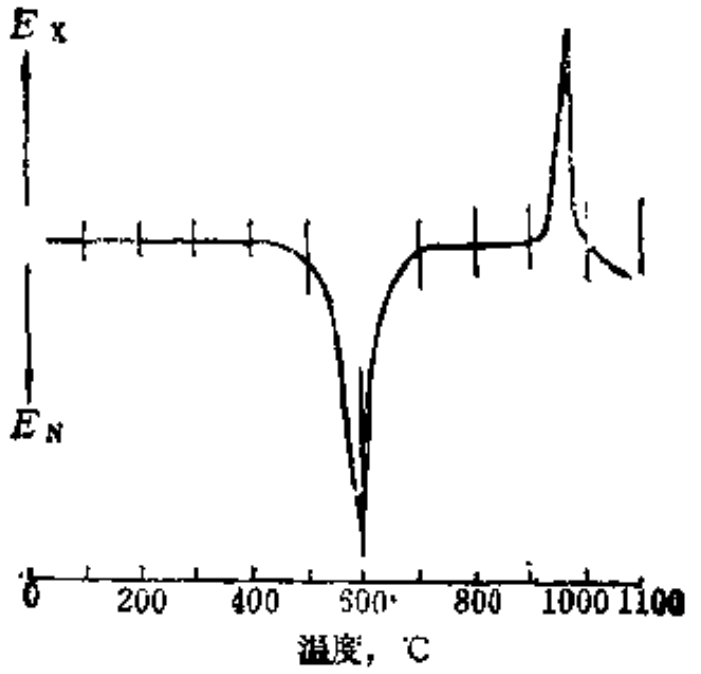


图 1-164 高岭土的差热分析

块聚集体，通常为球形粗粒聚集体，如图1-165所示。

在500℃严格控制的条件下加热处理，会彼此融合形成不规则小型聚集体，如图1-166所示。

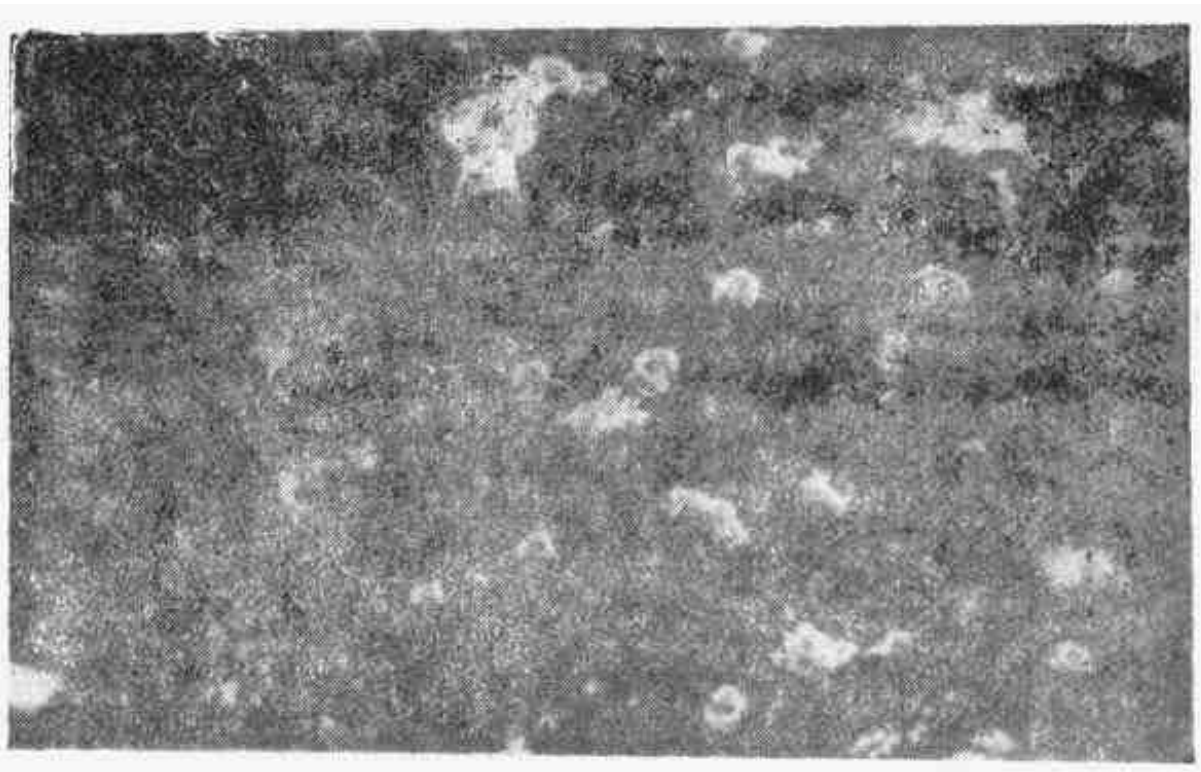


图 1-165　陶土的球形粗粒集体扫描电镜照片图

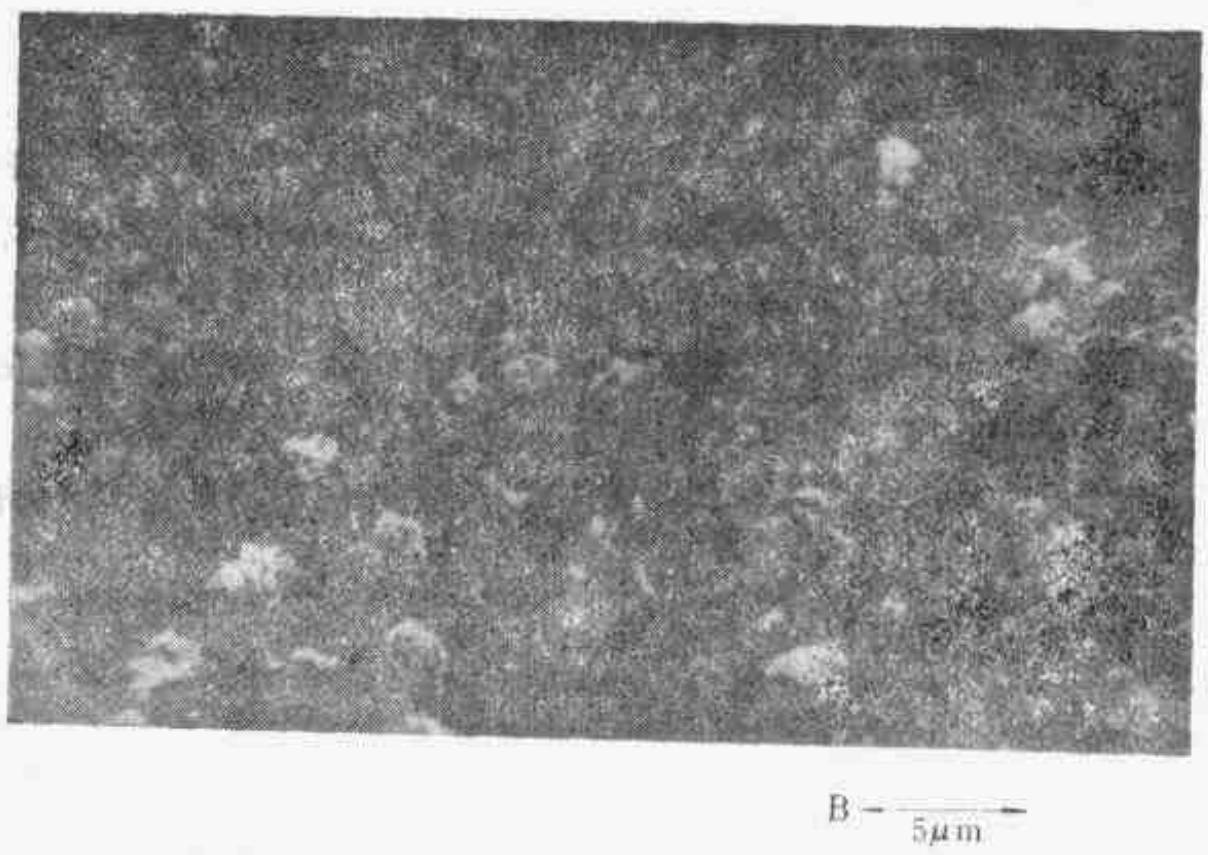


图 1-166　陶土不规则小粒子聚集体扫描镜照片图

总之，经热处理的陶土发生了类似炭黑的结构化现象，形成聚集体，其中不规则细粒聚集体结构有利于提高陶土对橡胶的补强作用。

b．陶土的粒径　陶土是天然产物，其粒径范围较广：微粒粒径为0.02～0.05μm，接近炭黑（0.02～0.1μm）；粗粒粒径为5μm；更大者可达10～20μm。橡胶用陶土的粒径一般以2μm以下为宜。以此粒径分布区分硬质陶土和软质陶土，如表1-251所示。

近年来发展趋势是发展细粒子陶土品种，以提高补强性能。

陶土粒径可用电子显微镜测量；用比表面积表示时，可采用吸附法测定，单位为m^2/g。

c。陶土的表面性质　高岭土的结晶体是由数个到数百个重复单元组成。在晶体表面有两种羟基：层面羟基和侧面羟基，如图1-167所示。

两种羟基的红外吸收谱带峰在3600cm^{-1}附近，其中3700cm^{-1}处为侧面羟基。

层面羟基的氢键使层与层之间闭合，并显示出强酸性。侧面羟基性质因晶体周围环境各异，具有强吸附作用，加入橡胶后，会与橡胶相互作用而消失，如图1-168所示。

表 1-251　高岭土的粒径分布

粒径 \ 类型	硬质陶土	软质陶土
大于5μm,%	3	20
2～5μm,%	7	20
小于2μm,%	90	60

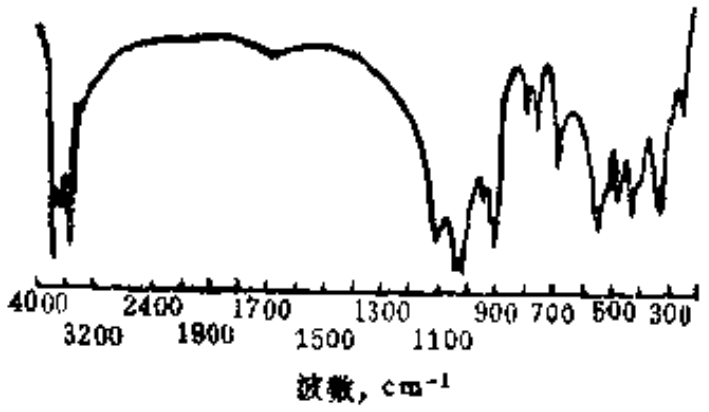


图 1-167　高岭土的红外吸收谱

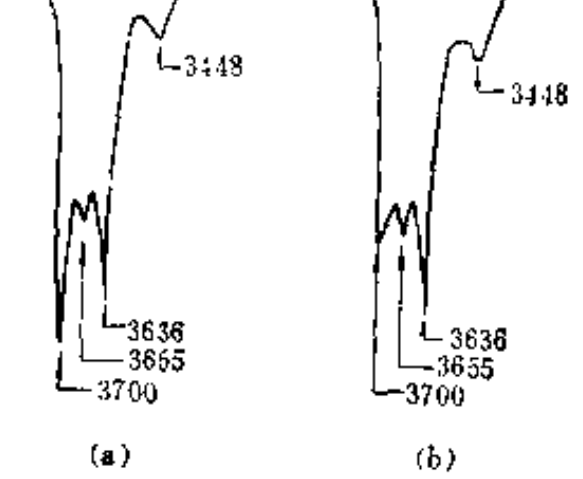


图 1-168　高岭土配入橡胶后的红外线吸收谱的变化

陶土粒径越小，侧面羟基数量越多。

表面羟基会使陶土表面亲水，在橡胶中使其分散性和湿润性差，补强作用较低。

陶土表面用脂肪酸或硅烷偶联剂处理后，可变为疏水性的，而成为活性陶土。以硅烷酸性剂为例，陶土的表面处理有两种情况，表面羟基含量多时，硅烷分子吸附于表面，形成单分子改性层；表面羟基含量少（通过550℃左右加热脱羟基或用有机物包覆于陶土表面）时，硅烷分子吸附于陶土表面，形成多层改性层，如图1-169所示。

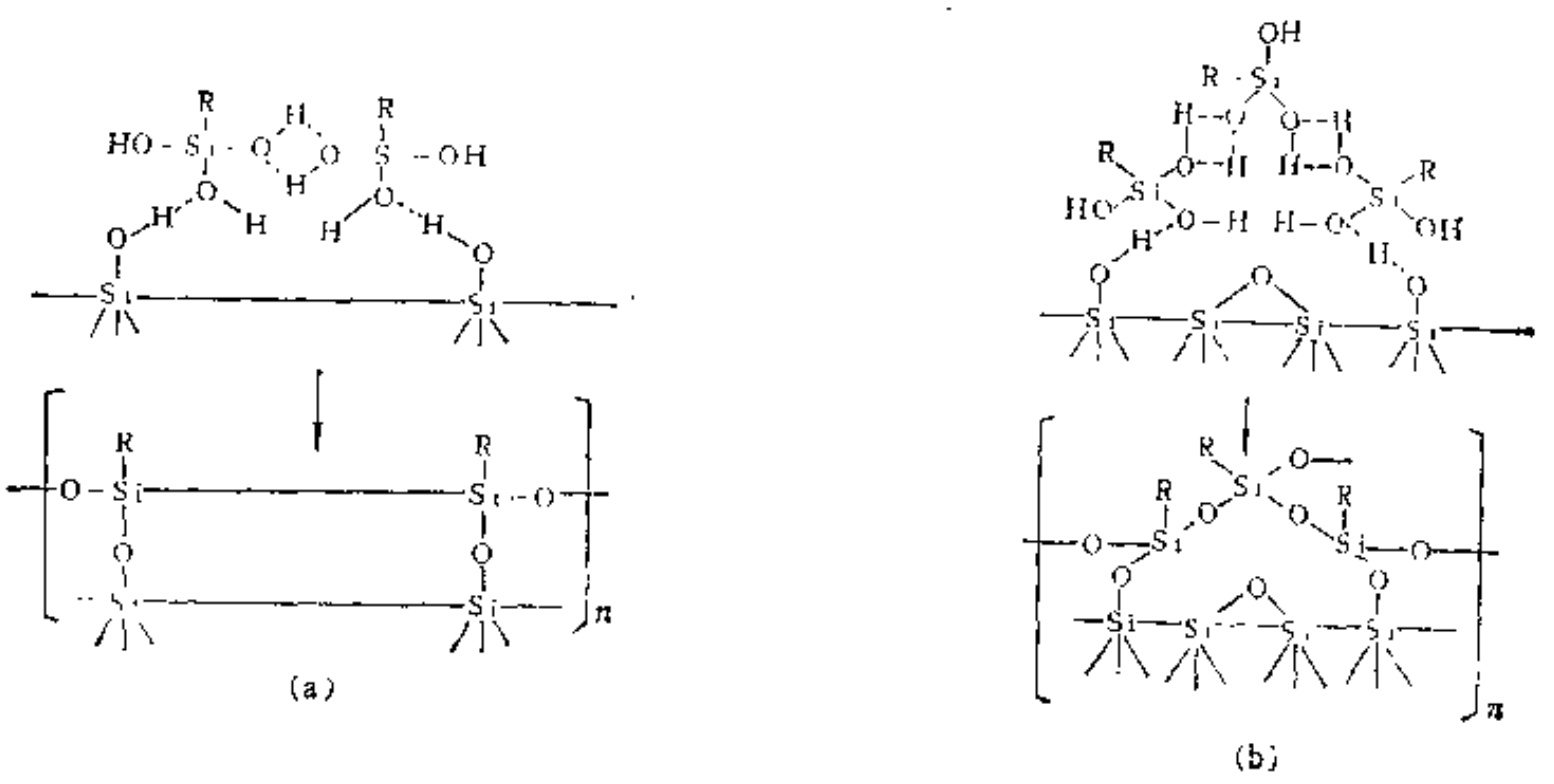


图 1-169　硅酸盐表面改性模型

（a）单分子吸附层；（b）多分子吸附层

沉淀白炭黑和气相白炭黑表面处理分别与这两种情况相似。

（2）陶土的补强作用　影响陶土补强作用的主要因素包括陶土结构、粒径、表面性质和用量等。

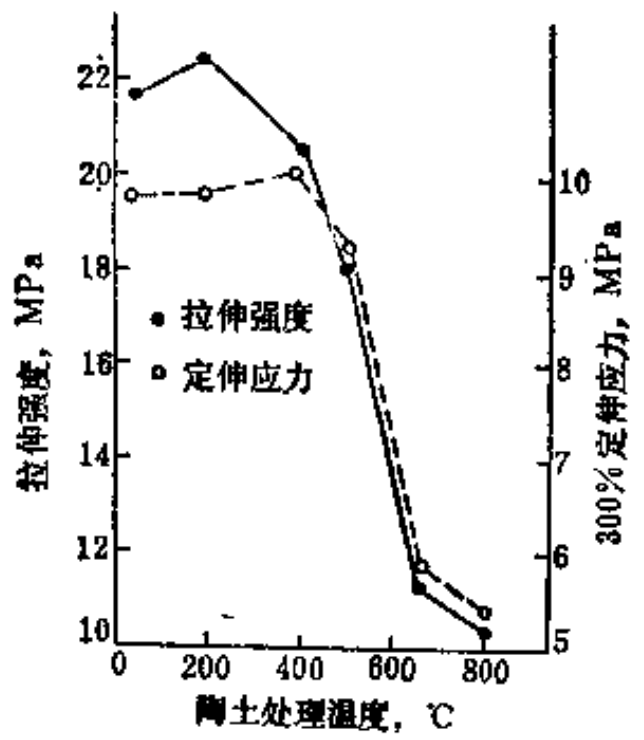


图 1-170　煅烧陶土对橡胶性能的影响

a．陶土结构对补强的影响　陶土结构对橡胶的补强性能有重要影响。当陶土加热脱水时，结构被破坏，对橡胶的补强作用降低。因此，一般煅烧陶土补强性能降低，而电绝缘性提高，如图1-170所示。

如上所述，在控制处理条件下加热所得到的具有二次结构聚集体陶土，粗粒球状聚集体补强性较差，细粒不规则聚集体补强性较强，如表1-252所示。

b．陶土粒径对补强的影响　陶土粒径对橡胶的补强性影响较大。粒径越小，补强性越高，如表1-253所示。

表 1-252　陶土二次结构对橡胶（NR-SBR）性能的影响①

陶土类型	500%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	压缩变形 %	伸长变形 %	磨耗量 mm^3
陶土A	7.5	19.0	40.0	50.0	40.0	160
陶土A+A189(0.5%)	10.0	19.0	47.6	39.4	38.6	157
陶土B	10.0	19.0	55.0	30.0	30.0	170
陶土B+A189(0.5%)	11.0	19.1	59.0	28.5	29.0	165

① 陶土A—粗粒球状聚集体；陶土B—细粒不规则聚集体。

表 1-253　高岭土粒径对天然橡胶性能的影响

粒径，μm	400%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	撕裂强度 kN/m
<0.5	10.0	10.0	100	100
0.5～1.0	9.6	10.2	106	79
1.0～2.5	8.6	9.4	104	79
2.5～5.0	6.2	8.3	112	54
5.0～10.0	3.7	7.2	119	52
10.0～20.0	3.7	7.2	119	50

c．陶土表面改性对补强的影响　陶土表面性质对橡胶补强性影响很大。经改性后，陶土补强性能有很大提高，有的接近通用炭黑，可应用于胎体。

硅烷改性陶土对天然橡胶性能的影响如表1-254所示。

由表1-254可见，改性陶土胶料除撕裂强度低于炭黑胶料外，硬度、拉伸强度、伸长率和焦烧时间都接近炭黑胶料，胶料粘度比后者低25%，耐磨性能也优于后者。

用硅烷改性的陶土对丁苯橡胶性能的影响如表1-255所示。

由表1-255可见，三种橡胶硬度相同，硅烷改性高岭土胶料的强度和压缩变形则优于未

改性的高岭土胶料，接近半补强炉黑胶料。

几种硅烷改性剂改性高岭土对三元乙丙橡胶补强作用的影响如表1-256所示。

采用十八烷胺乙酸酯改性斑脱土能改善橡胶耐沸水和耐汽油、苯混合溶液的性能，并能降低硫化胶伸长永久变形，如表1-257所示。

在磁场中处理陶土（用改性剂），效果较明显，如表1-258所示。

表 1-254　硅烷改性陶土对天然橡胶性能的影响

性　能	硅烷改性陶土 75份	高耐磨炉黑 45份	性　能	硅烷改性陶土 75份	高耐磨炉黑 45份
门尼焦烧时间MS-3(121℃),min	10.5	10	硬度（邵尔A）	54	57
门尼粘度ML$_{1+4}$100℃	45	61	撕裂强度，kN/m	10.2	115.5
拉伸强度，MPa	23.9	26.8	NBS磨耗指数，%	85	204
伸长率，%	540	590			

表 1-255　硅烷改性高岭土对丁苯橡胶性能的影响

性能	普通高岭土	巯丙基硅烷改性高岭土	半补强炉黑
门尼粘度ML(135℃)	35	35	27
300%定伸应力，MPa	4.2	7.4	13.2
拉伸强度，MPa	13.7	16.3	18.0
伸长率，%	570	500	500
硬度（邵尔A）	65	65	65
回弹性，%	59	63	60
压缩永久变形，%（100℃压缩20%×24h）	51	38	37

表 1-256　硅烷改性高岭土对三元乙丙橡胶补强性的影响①

性　能	无硅烷改性剂	氨基丙基三乙氧基硅烷	巯丙基三甲氧基硅烷
300%定伸应力，MPa	2.3	8.1	6.1
拉伸强度，MPa	3.1	8.1	6.8
伸长率，%	480	300	360
硬度（邵尔A）	64	69	67
永久变形，%	20	3	10

① 三元乙丙橡胶 100 份；高岭土 100份；硅烷 1 份。

表 1-257　十八烷胺乙酸酯改性斑脱土对丁腈橡胶性能的影响①

性　能	斑脱土-50			斑脱土-100			斑脱土-120			未改性斑脱土
硫化时间，min	25	30	20	25	30	40	50	25	30	
拉伸强度，MPa	9.6	9.6	9.2	10.5	10.6	10.8	9.8	9.7	8.0	8.0
伸长率，%	777	730	736	815	737	736	744	685	637	600
永久伸长率，%	12	12	16	12	12	16	16	12	12	30
硬度（邵尔A）	32	32	36	34	34	36	36	30	—	30
在100℃水中溶胀度，%	1.3	1.4	3.2	1.5	1.9	—		1.7		3.8

① 丁腈橡胶CKH-26 100份；斑脱土 10份。

表 1-258　磁场改性高岭土对丁苯橡胶的影响

性　能	未改性高岭土	改性高岭土	性　能	未改性高岭土	改性高岭土
拉伸强度，MPa	8.2	11.5	撕裂强度，kN/m	19	19
扯断伸长率，%	550	690	硬度（邵尔A）	52	52
伸长永久变形，%	31	39			

（3）陶土的配合特性　陶土可用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的补强填充剂。含陶土的胶料加工容易，压出物表面光滑，挺性大，收缩率低。

活性陶土、硬质陶土和软质陶土在丁苯橡胶中的一般配合性能举例如表1-259所示。

表 1-259　陶土的配合性能①

性　质	活性陶土	硬质陶土	陶　土
门尼粘度ML_{1+4},100℃	50	45	35
拉伸强度，MPa	18.1	15.1	8.0
300%定伸应力，MPa	5.9	3.1	2.5
伸长率，%	740	780	700
硬度（邵尔A）	64～74	60～70	60～63
撕裂强度，kN/m	47	34	26
压缩永久变形，% (70℃压缩率为25%×72h)	24	40	40

①　胶料配方（重量份）　丁苯橡胶SBR 1502 100份；陶土 35体积份，硫化剂适量。

一般来说，硬质陶土能产生高定伸、高拉伸强度、良好耐磨性和硬性胶料；软质陶土产生低伸、低拉伸强度、较低耐磨性和较软胶料；活性陶土胶料性能则显然优于未改性陶土。

软质陶土一般作填充剂使用，并能改善胶料工艺性能。在需要用高填充量来降低成本，而耐磨性又不是一个主要考虑的因素时，采用软质陶土比较合适，例如轮胎油皮胶、自行车胎胎体胶料、家用制品、硬质橡胶制品和玩具等。采用大量软质陶土时，胶料压出速度比用硬质陶土时为快。

硬质陶土有一定补强作用，能提高胶料力学性能，并赋予其优异的耐磨性、耐水性和耐化学药品性能，在所有的橡胶填充剂中仅次于炭黑。因此这类陶土广泛用于需要耐磨性优异的浅色橡胶制品，例如鞋的后跟、大底、地砖、地板、地席、自行车胎胎面和胶带。硬质陶土还能提高未硫化胶硬度，因此还可用于胶管、软管和大口瓶盖垫的制造。

活性陶土种类较多，主要品种有硅烷改性陶土。1965年制成用氨基硅烷改性的高比表面陶土；1969年制成用巯基硅烷改性的硬质陶土。这两类陶土补强性能较好，可提高胶料拉伸强度、定伸应力，降低生热和压缩永久变形等，可取代部分炭黑，用于胎体或胎侧胶料。

在加工某些压出制品时，由于陶土中含有少量云母，口型内表面往往因积聚云母而影响连续压出硫化工艺。此时如采用一种淘选陶土，就可避免这类问题的发生。淘选陶土所含云母大大少于一般陶土，可用于小型异形软管、冰管垫圈和绝缘电线等连续压出硫化制品。

除了硬质、软质和淘选陶土外，橡胶中还使用一种煅烧陶土（经过煅烧，去掉14%的结晶水）。大多数煅烧高岭土都用于电线和电缆的橡胶包层，因为它具有良好的介电性能。同时由于它的颜色鲜艳，故有一小部分煅烧高岭土用于其它一些制品。

陶土在橡胶中的分散较容易，能大量使用，例如在胶管、鞋底跟中用量可达200份。

陶土有延缓硫化的作用，需配用少量活性剂，如三乙醇胺和二甘醇等。

3．碳酸钙

碳酸钙主要由石灰石加工而成。它的资源十分丰富，在构成地壳的火成岩中平均约占5%。此外，其它类型的天然资源还有贝壳和白垩。

碳酸钙是目前用量最多的橡胶工业用的主要白色补强填充剂之一。它对提高橡胶性能、改善工艺和降低成本，具有重要意义。

（1）碳酸钙品种和性质

a．碳酸钙品种　碳酸钙品种因制法不同而异。橡胶工业用碳酸钙可分为三大类型：重质碳酸钙、轻质碳酸钙和活性微细碳酸钙。它们分别用物理法和化学法制造：

碳酸钙
- 重质碳酸钙（物理法（粉碎法））
  - 石灰石
  - 贝壳 —粉碎→ $CaCO_3$
  - 白垩
- 轻质碳酸钙（化学法（沉淀法））
  - 白石灰
  - $CaCl_2+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3+2NaCl$
- 活性微细碳酸钙（化学法或物理法）
  - 沉淀法碳酸钙 —制造中表面处理→ $CaCO_3$
  - 重质碳酸钙 —特种粉碎表面处理→ $CaCO_3$

①　重质碳酸钙　用机械方法将石灰石、白垩或贝壳等原材料粉碎，然后分级而制得。该产品因容度大而得名，粒径一般在1～10μm之间。

②　轻质碳酸钙　用化学法将石灰石在高温（1800℃）下煅烧，生成消石灰；然后加水，生成氢氧化钙；再通入二氧化碳，生成碳酸钙。该产品因其生成特点称为沉淀碳酸钙，平均粒径为1～3μm。一般性质如表1-260所示。

表 1-260　橡胶用沉淀碳酸钙（轻质）性质（GB4794—84）

指标名称		一　级	二　级	指标名称		一　级	二　级
碳酸钙（以干基计）	%≥	98.0	97.0	盐酸不溶物	%≤	0.10	0.20
水分	%≤	0.30	0.40	游离碱（以CaO计）	%≤	0.10	0.10
筛余物（125μm / 45μm）	%≤	0.005 0.50	0.005 0.50	铁	%≤	0.10	0.10
				锰	%≤	0.0045	0.008
沉降体积	ml/g≥	2.8	2.5				

③　活性微细碳酸钙　用化学法制造沉淀碳酸钙时，由于控制条件的不同以及使用添加剂与否，可制得不同晶型和粒径的产品。粒径在1～3μm的产品为轻质碳酸钙；粒径在1μm以下者，则为微细碳酸钙。微细碳酸钙是在制造过程中采用改性剂进行包覆或表面处理（材料有硬脂酸、松香、木质素、阳离子表面剂等），一起球磨而成。其它性能指标如表1-261所示。

b．碳酸钙的微观结构　碳酸钙多为晶体结构，它有三种结晶形态：方解石型六方晶系（相对密度2.72），霰石型斜方晶系（相对密度2.931），和龙脑石型六方晶系（相对密度2.54）。

三种碳酸钙结晶形态的X线衍射图如图1-171所示。

表 1-261　活性碳酸钙的性能

指标 \ 活性碳酸钙	粉碎法	沉淀法	指标 \ 活性碳酸钙	粉碎法	沉淀法
碳酸钙含量，%	>98.7	98	锰含量，%	≤0.0042	—
盐酸不溶物，%	≤0.10	0.25	细度，目	325	120
水分，　　%	≤0.10	0.45			

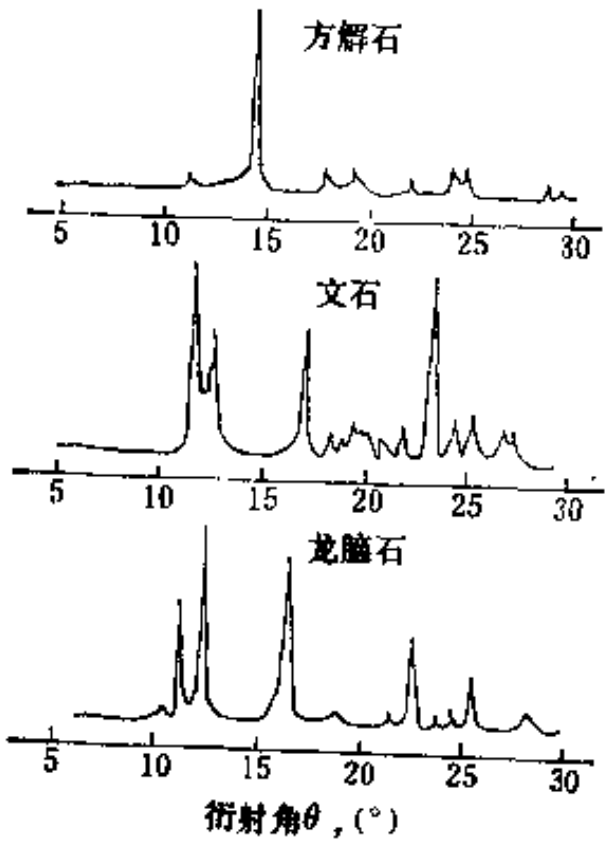


图 1-171　碳酸钙三种结晶形态的X线衍射图

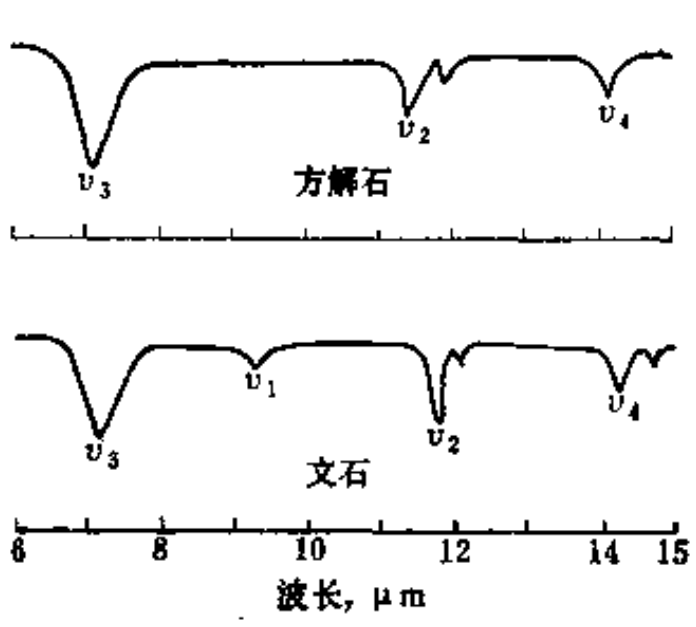


图 1-172　碳酸钙红外线吸收光谱图

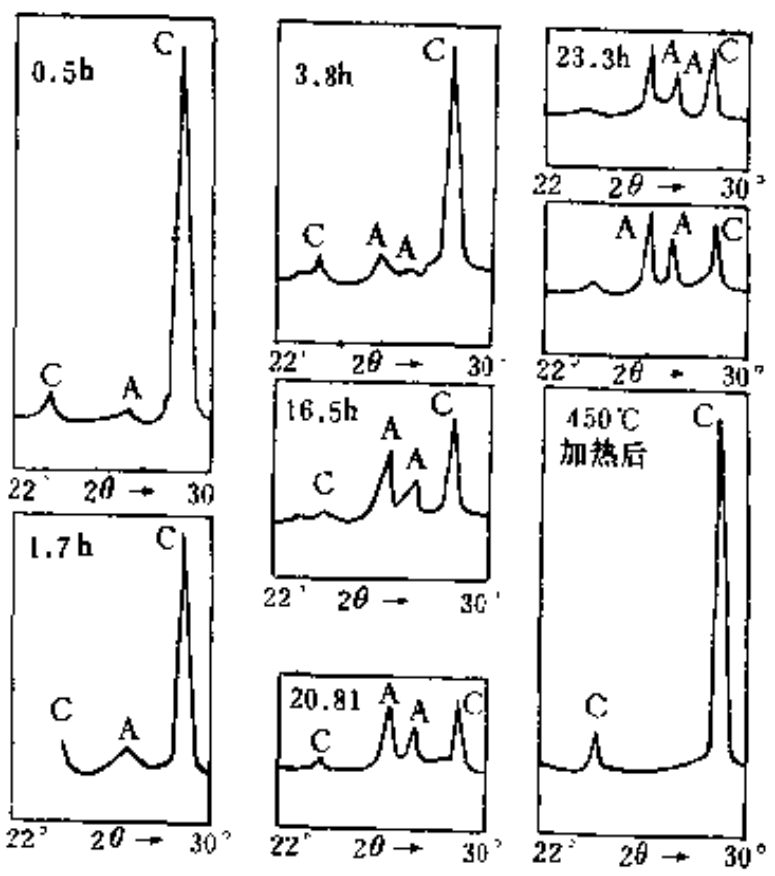


图 1-173　粉碎法$CaCO_3$的X线衍射图
C—方解石型；A—霰石型

方解石和霰石的红外吸收光谱 如 图1-172所示。各种结晶碳 酸 钙 的 CO_3^{2-} 吸 收带如表1-262所示。

天然碳酸钙中，石灰岩为方解石型，贝壳除土黄包壳外，多数是霰石型。人工制造的碳酸钙多数生成普通方解石型，高温时变为霰石型，在浓溶液中生成龙脑石型。

方解石型碳酸钙在常温常压下是稳定的。霰石型具有更加致密的结构，属半稳定的变态形。在室温下为方解石型的碳酸钙，磨碎时由于有大量的能量输入，则向霰石型转变。用粉碎法制备碳酸钙时，其结构变化 如 图1-173所示。

由图可以认为，在粉碎过程中重质碳酸钙表面多少存在着从方解石向霰石转变的过程。此过程中，Ca^{2+}离子会产生从面心立方晶格形态向六方形最密晶格形态的转变。

用沉淀法制造碳酸钙时，因生成条件的不同，可生成棒状、纺锤状、链状和粒子极细的

胶质碳酸钙。在高温下生成霰石型结构；控制温度时可生成方解石型；有时生成两种结构的混合状态。碳酸钙的分类如表1-263所示。

表 1-262 各种碳酸钙的CO_3^{2-}吸收带（cm^{-1}）

特征峰 / 类型	ν	ν_2	ν_4
方解石（六方）	1084（破裂）	874	713
龙脑石（六方）	1070	879、859	745、713
霰石（斜方）	1080	857、842	745、713、698
含6份水的晶体（单斜）	1084、1070	874	745、713
无定型碳酸钙	1073	—	730

表 1-263 碳酸钙的分类

分类和结晶	形状	粒径，μm	分类和结晶	形状	粒径，μm
重质碳酸钙（方解石型）	不定型	1～5	链状碳酸钙（方解石型）	链状	0.03～1
轻质碳酸钙（霰石型）	棒　状	长径	胶体碳酸钙（方解石型）	斜方六面体	0.03～0.08
轻质碳酸钙（方解石型）	纺锤状	1～5			

c。碳酸钙的基本性质　碳酸钙的基本性质是指碳酸钙的粒径、粒子结构、表面性质、结构形态和酸碱性等。这些性质对橡胶的工艺性能和补强效果具有重要影响。

① 粒径　碳酸钙的粒径与生产方法有关。一般来说，粉碎法碳酸钙的粒径较粗，沉淀法的粒径较细。后者通过控制生成条件，可以制得不同粒径的系列碳酸钙产品。近年来，重质碳酸钙通过气流粉碎等方法，已能获得微细碳酸钙。

通常，碳酸钙按粒径可分为超微细、超细、微细、微粉和微粒等五大类，如表1-264所示。

表 1-264 碳酸钙的粒径范围

类型	粒径，μm	代表性产品	类型	粒径，μm	代表性产品
超微细	<0.02	白艳华O	微粉	1～5	普通沉淀碳酸钙
超细	0.02～0.1	SG202	微粒	25	重质碳酸钙
微细	0.1～1	白艳华A			

碳酸钙的粒径可以用显微镜法测定，也可用吸附法测定，后者常用BET值表示粒子的比表面积，单位为m^2/g。

② 粒子结构　碳酸钙粒子形态因其内部结构不同而异，重质碳酸钙和轻质碳酸钙分别为无定形和单向取向，如图1-174所示。

碳酸钙粒子形态一般比较简单，不如炭黑复杂。但是，近来出现了向炭黑粒子聚集体形态发展的趋向，链状碳酸钙即为此类产品。链状碳酸钙以微细胶质碳酸钙（立方体粒子）为基本粒子，并由数个或十多个此类粒子按一定方向连锁式结合起来，组成颗粒较大的棒状粒子。它的密度较低，干燥后不易二次凝结，不需要进行表面处理；或者用少量金属皂水进行表面处理，即能提高在橡胶中的分散性和补强性。

非定向性		炭黑、白炭黑、胶体碳酸钙、含结晶水氧化锌、钛白粉、硫酸钡、氧化镁、重质碳酸钙
一轴定向性		轻质碳酸钙、无结晶水氧化锌、卤化物、石棉粉、纤维素粉
二轴定向性		高岭土、石墨粉、滑石粉、云母粉、蜡石粉、碱式碳酸镁

图 1-174　碳酸钙等粒子形状与取向性

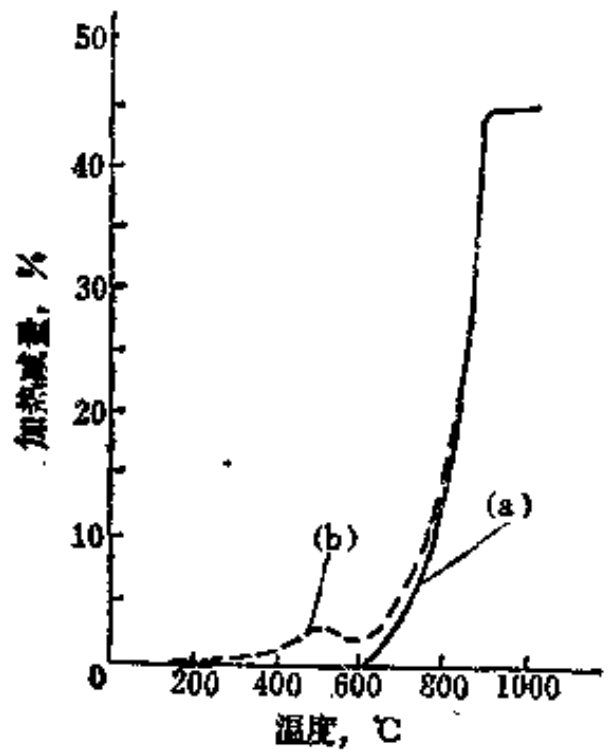


图 1-175　碳酸钙加热减重曲线
(a) 不含氢氧化钙；(b) 含氢氧化钙

③　酸碱性　碳酸钙本质上为酸性物质。但轻质碳酸钙和胶质碳酸钙因在制造过程中混有微量氢氧化钙残留物而呈碱性。含与不含氢氧化钙的碳酸钙，其加热减重曲线如图1-175所示。

重质碳酸钙中无游离氢氧化钙但用湿法粉碎者则有水分存在，表面上容易生成—OH基。

碳酸钙中的碱性残留物会加快硫化速度，也会促进氯丁二烯的脱氯，加速其老化，或严重时使聚合物变色。

④　表面性质　碳酸钙的表面亲水，对橡胶缺乏必要的亲和性或活性，因此补强性差。长期以来，碳酸钙仅作增量剂或某些操作助剂（如降低压击膨胀等）使用。若改变碳酸钙表面性质，则可显著提高它在橡胶中的补强效果，如表1-265所示。

由表1-265可见，经表面处理的碳酸钙的表面性质亲水性变为疏水性，改善了与橡胶的亲和性，从而提高对橡胶的补强效果，特别是动态性能尤为显著。

橡胶用碳酸钙的表面改性剂，常用品种有脂肪酸、树脂酸、木质素、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和羧基聚丁二烯等。一般来说，硅烷偶联剂对碳酸钙的改性效果并不如对白炭黑和陶土（硅系填充剂）那样有效，且价格较贵。从改性效果来看，一般改性剂仅能改善碳酸钙

的分散性能，而非真正偶联。只有羧基聚丁二烯能使碳酸钙表面获得较大活性，对碳酸钙和橡胶起偶联作用。几种改性剂对碳酸钙表面活化的影响如表1-266所示。

表 1-265 碳酸钙表面性质橡胶性能的区分

性能	活性碳酸钙（粒径0.04μm）		通用碳酸钙（粒径3～5μm）	
	未处理	脂肪酸表面处理	未处理	脂肪酸表面处理
拉伸强度，MPa	15.3	22.5	18.8	19.3
硬度（邵尔A）	46	46	60	60
撕裂强度，kN/m	25	85	38	34
屈挠25mm断裂次数，万次	6.6	14.5	—	—
屈挠16mm断裂次数，万次	—	—	0.5	0.6

表 1-266 几种改性剂对碳酸钙活性影响①

性能指标	无改性剂	羧基聚丁二烯，2%	2-甲氧基乙氧基硅烷，2%	钛酸酯，2%	铝锆酸酯，2%
胶料硫化特性(160℃)					
诱导时间，min	1.1	1.2	1.1	1.2	0.9
最小转矩，dN·m	20.0	13.0	14.3	13.1	10.2
最大转矩，dN·m	49.0	47.1	50.7	49.8	47.9
硫化时间，min	11.7	12.3	9.7	10.3	8.0
硫化胶性能					
拉伸强度，MPa	10.3	11.7	11.0	9.9	8.9
扯断伸长率，%	795	712	748	745	785
300%定伸应力，MPa	4.7	3.6	2.8	2.9	2.4
硬度（邵尔A）	55	56	53	52	53
回弹性，%	59	59	58	57	54

① 三元乙丙橡胶 100份，沉淀碳酸钙（23m²/g）150份。

表 1-267 羟基与羧基基团对碳酸钙改性效果的影响①

性能指标	无改性剂	聚丁二烯，2%	羧基聚丁二烯，2%
胶料硫化仪性能(160℃)			
诱导时间，min	1.9	1.6	4.4
最小转矩，dN·m	10.1	9.1	7.1
最大转矩，dN·m	56.3	35.5	50.0
正硫化时间，min	10.5	11.0	12.7
硫化胶性能			
拉伸强度，MPa	7.8	9.4	10.8
扯断伸长率，%	601	874	686
300%定伸应力，MPa	2.0	1.6	3.8
撕裂强度，N/m	14.2	23.9	25.5
硬度（邵尔A）	56	49	57
压缩永久变形，% (25%压缩×70℃×24h)	34.6	31.7	16.1
体积溶胀率，% (蒸馏水×90℃×72h)	0.5	0.2	0.2

① 三元乙丙橡胶 100份，碳酸钙 150份；羧基聚丁二烯分子量（M_n）为1300。

由表1-266可见，从定伸应力和拉伸强度看均以羧基聚丁二烯改性效果为最佳。

研究表明，羧基的引入对碳酸钙表面活性增大甚为重要。如以同等分子量的聚丁二烯进行改性，则橡胶的定伸应力降低58%，如表1-267所示。

（2）碳酸钙的补强作用　影响碳酸钙的补强填充作用的因素包括：碳酸钙的粒径大小、粒子形态和粒子表面性质等。

a．碳酸钙粒径对补强性的影响　与其它填充剂一样，碳酸钙对橡胶的补强效应首先取决于粒径大小。粒子越细，补强效果越大，如表1-268所示。

碳酸钙粒径对天然橡胶及丁苯橡胶物理性能的影响分别如表1-269和图1-176所示。

表 1-268　碳酸钙粒径对橡胶性能的影响

粒径，μm	对橡胶性能的影响	粒径，μm	对橡胶性能的影响
<0.02	透明或半透明补强	1～5	增量～半补强（稀释）
0.02～0.1	补强	>5	增量（反补强）
0.1～1	半补强		

表 1-269　天然橡胶性能与碳酸钙粒径的关系①

碳酸钙粒径 μm	拉伸强度 MPa	400%定伸应力 MPa	撕裂强度 kN/m	碳酸钙粒径 μm	拉伸强度 MPa	400%定伸应力MPa	撕裂强度 kN/m
20～40	11.9	7.7	16	3～5	14.7	10.2	22.4
12～20	12.8	7.9	18.4	1～3	12.7	11.6	26.4
8～12	13.3	8.8	20.8	<1	17.5	13.3	38.4
5～8	13.8	9.1	21.4				

① 天然橡胶 100；氧化锌 5；硬脂酸 2；硫黄 3；促进剂M0.75；碳酸钙100（重量份）。

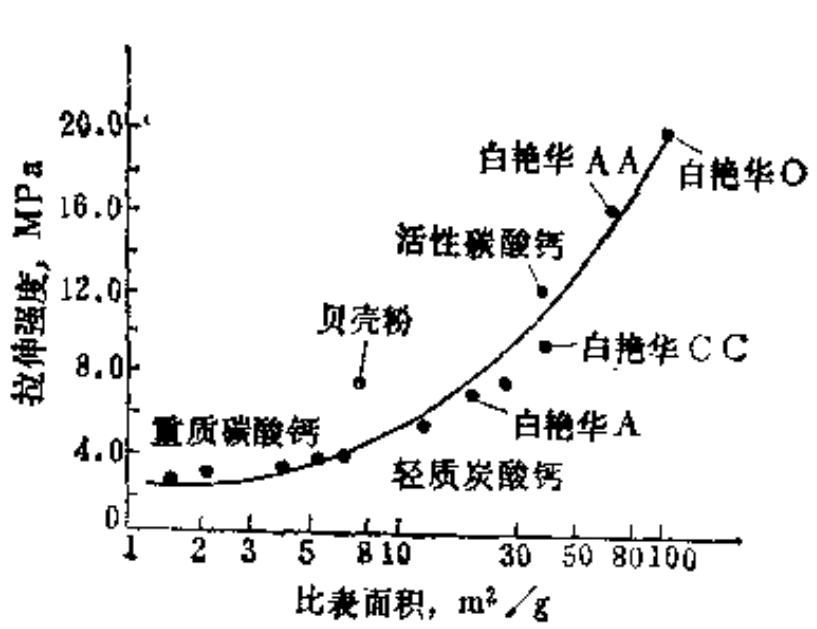


图 1-176　碳酸钙粒径对丁苯橡胶性能的影响

配方（重量份）：SBR1502 100；氧化锌 5；硬脂酸 1；促进剂DM 12；促进剂TS 2；碳酸钙 100

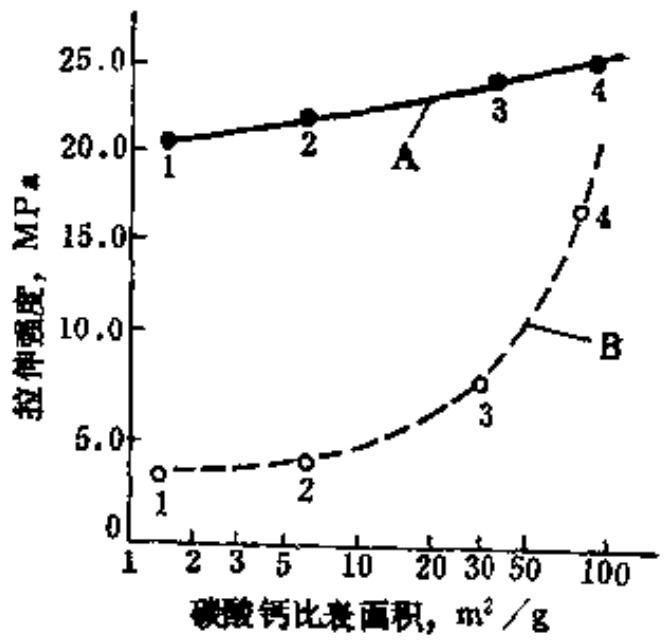


图 1-177　几种碳酸钙的补强作用（碳酸钙 100份）

A—天然橡胶；B—丁苯橡胶；1—重质碳酸钙；2—轻质碳酸钙；3—脂肪酸处理细粒碳酸钙；4—树脂酸处理细粒碳酸钙

b.碳酸钙表面性质对补强性的影响　碳酸钙经处理后，粒子表面吸附一层表面活性物质，提高了活性，从而增加了对橡胶的补强效果。各种碳酸钙表面处理的补强效果如图1-177和图1-178所示。

由图可见，表面处理碳酸钙对天然橡胶和氯丁橡胶性能的影响不如丁苯橡胶和三元乙丙橡胶那样显著。看来，它对非自补强橡胶的补强效果较好。

表面处理碳酸钙的某些品种能显著降低标准压缩永久变形，且优于硬质陶土，如表1-270所示。

表面处理碳酸钙能显著提高橡胶的撕裂强度，如表1-271所示。

各种碳酸钙对丁苯橡胶物理机械性能的影响如表1-272所示。

羧基聚丁二烯改性碳酸钙（RRPCC）的补强作用优于脂肪酸包覆碳酸钙（SPCC），如表1-273所示。

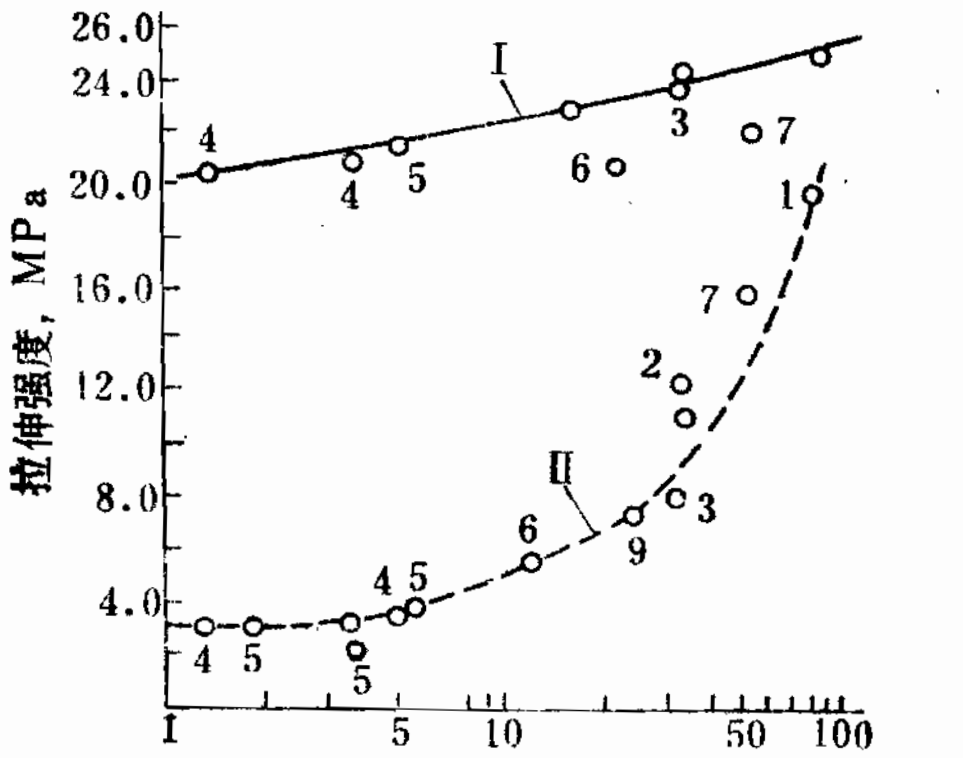


图 1-178　几种碳酸钙的补强作用（碳酸钙75份）

Ⅰ—天然橡胶配合；Ⅱ—丁苯橡胶配合
1—白艳华O；2—木质素改性碳酸钙；3—白艳华CC；4—重质碳酸钙；5—轻质碳酸钙；6—白艳华A；7—白艳华AA

表 1-270　各种碳酸钙对丁苯橡胶压缩永久变形的影响①

填充剂	用量，重量份	硬度(邵尔A)	压缩永久变形②，%(148℃×min)		
			25	35	45
重质碳酸钙	100	63	27	23	22
轻质碳酸钙	100	62	22	18	18
白艳华CC	100	59	16	11	11
白艳华O	100	59	13	10	10
白艳华A	100	62	28	27	28
白艳华AA	100	63	25	22	21
白艳华O	100	61	37	30	30
木质素改性碳酸钙	100	62	29	24	22
硬质陶土	100	65	25	22	19
炭黑HAF	50	74	15	11	9

① 配方　SBR1532 100;氧化锌 5;硬脂酸 1；硫黄 1.5；促进剂TMTD 2；促进剂CM 1.5；古马隆树脂 3；防老剂D 1；碳酸钙变量。

② 压缩率25%×100℃×46h。

用羧基化聚丁二烯处理的碳酸钙，能够与橡胶网状结构反应，从而起到改善补强的效果。拉伸强度、300%定伸应力和撕裂强度也大大优于未经处理的碳酸钙，表面处理除了补强外，还有以下好处：①利于分散，炼胶周期可以缩小30～50%，并可解决存放过程中的粒子结团现象；②改进增塑和润滑性能；③提高耐裂口性；④由于疏水性而提供了绝好的绝缘性。

c.碳酸钙结晶类型和粒子形态对性能的影响　碳酸钙粒子内部结构对橡胶性能的影响并无明显差别，如表1-274所示。

表 1-271　各种碳酸钙对丁苯橡胶撕裂性能的影响①

填充剂	配合量份	撕裂强度②，kN/m		
		JISA	JISB	Trons
轻质碳酸钙	50	9	13	1.8
	100	9	14	2.7
白艳华CC	50	11	17	5.5
	100	20	18	8.7
白艳华AA	50	14	20	4.2
	100	23	26	15.0
白艳华O	50	20	19	4.7
	100	37	23	13.0
碱式碳酸镁	50	11	17	4.6
	100	15	19	8.3
硬质陶土	50	15	22	9.7
	100	24	30	13.5
微粉硅酸	30	36	27	19.4
	60	76	53	41.7
炭黑*HAF*	30	26	46	6.6
	60	39	51	5.7

① 配方 SBR1502 100；氧化锌 5；硬脂酸 1；促进剂DM 1.2；促进剂TS 0.2；硫黄 2；二甘醇 3 (用陶土时)；填充剂变量。

② 硫化条件：148℃×30min。硬质陶土硫化条件：148℃×20min。

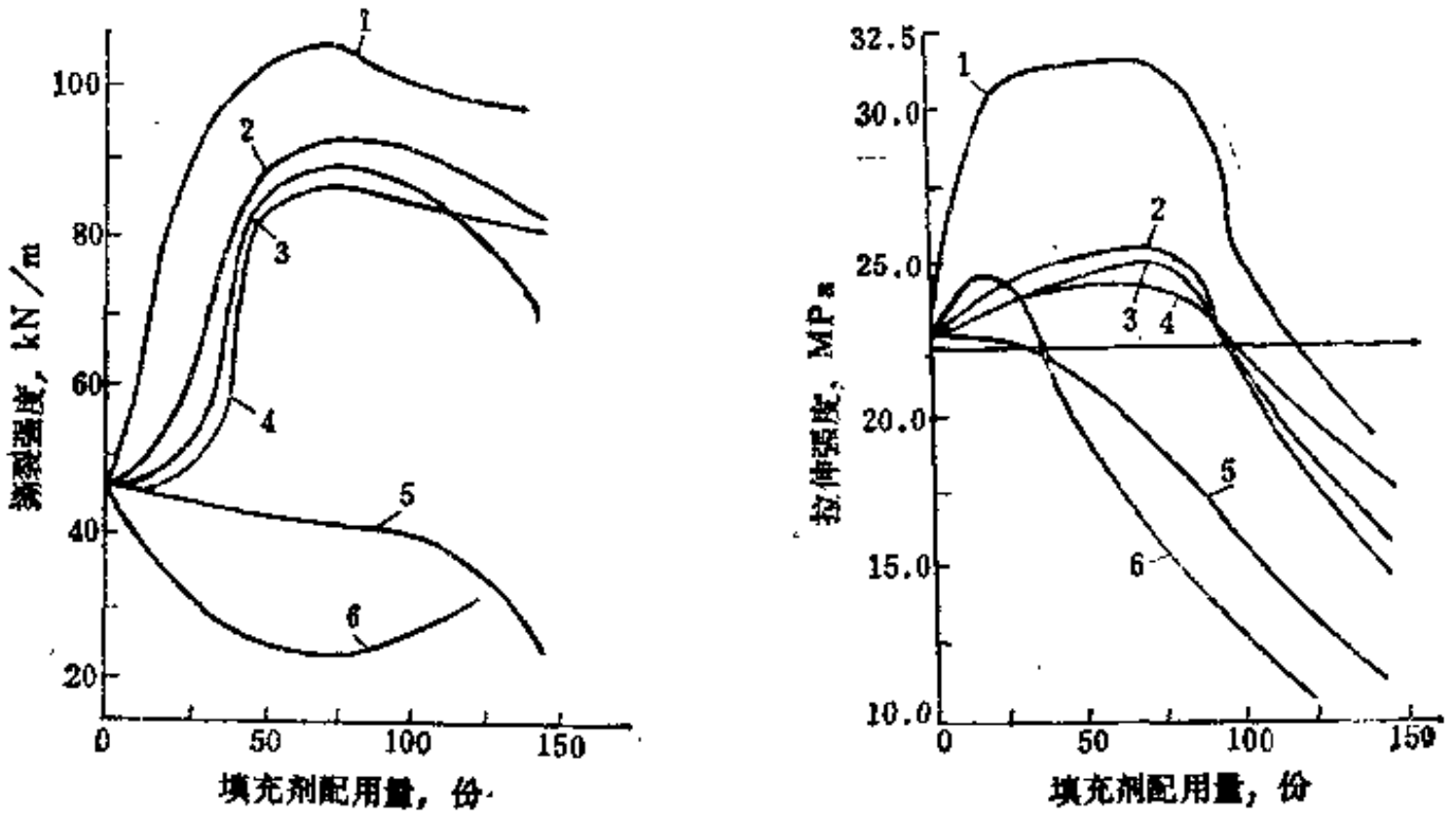


图 1-179　各种碳酸钙对天然橡胶性能的影响

1—白艳华U；2—木质素改性碳酸钙；3—白艳华CC；4—白艳华DD；5—轻质碳酸钙；6—碱式碳酸钙

碳酸钙的链状粒子结构对橡胶性能有显著影响。因为链状碳酸钙在混炼中易被切断和分散，以胶质碳酸钙原来微细粒子均匀分布于胶料中，增加补强效果。另一方面，链状粒子断开后，新露表面活性极高，能吸附橡胶分子，更增强了补强作用，如表1-275所示。

d．碳酸钙用量对橡胶性能的影响　碳酸钙用量对橡胶有显著影响，并与其粒径有关。重质碳酸钙与普通沉淀碳酸钙因粒径较粗，用量增加会降低橡胶强度；微细碳酸钙用量增加可提高橡胶力学性能。

各种碳酸钙用量对天然橡胶性能的影响如图1-179所示。

由图1-179可见，轻质碳酸钙和碱式碳酸钙不能提高力学强度，其它碳酸钙用量增加会提高橡胶的撕裂强度和拉伸强度，并出现一宽平峰值曲线。

各种碳酸钙用量对丁苯橡胶性能的影响如图1-180所示。

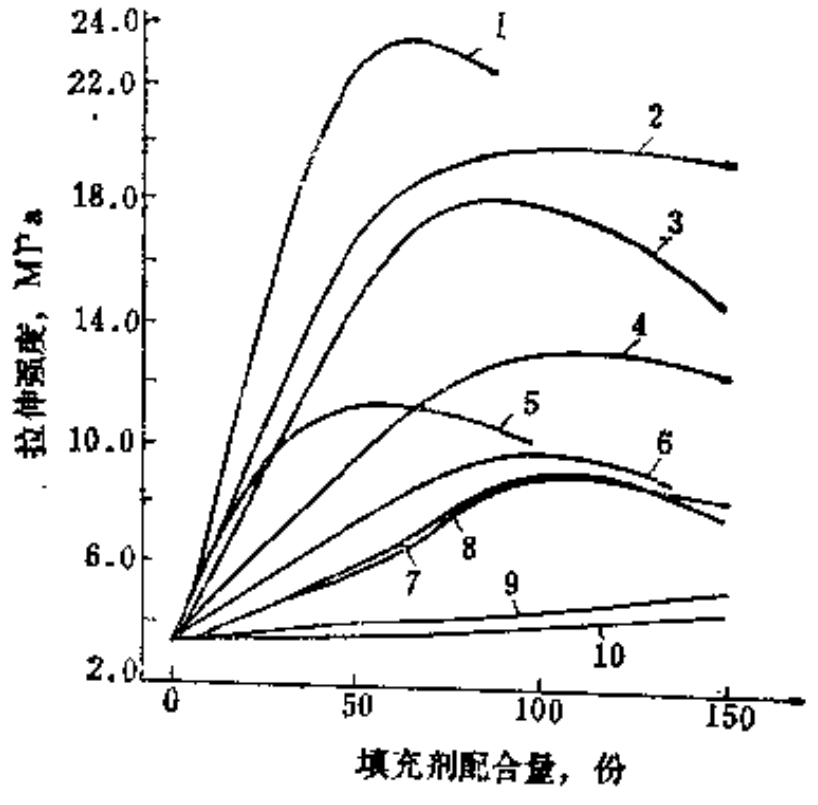


图 1-180　各种碳酸钙对丁苯橡胶性能的影响

1—Hisil233；2—陶土；3—白艳华AA；4—木质素改性碳酸钙；5—粉EF；6—碳酸钙；7—白艳华A；8—白粉；9—轻质碳酸钙；10—重质碳酸钙

由图1-180可见，重质碳酸钙和轻质碳酸钙用量增加并未显著提高丁苯橡胶强度；活性碳酸钙（如白艳华AA等）用量增加可显著提高其强度，但一般低于白炭黑和陶土，它们的最佳用量一般在75～100份之间。

各种碳酸钙用量对丁苯橡胶物理机械性能影响如图1-181所示。

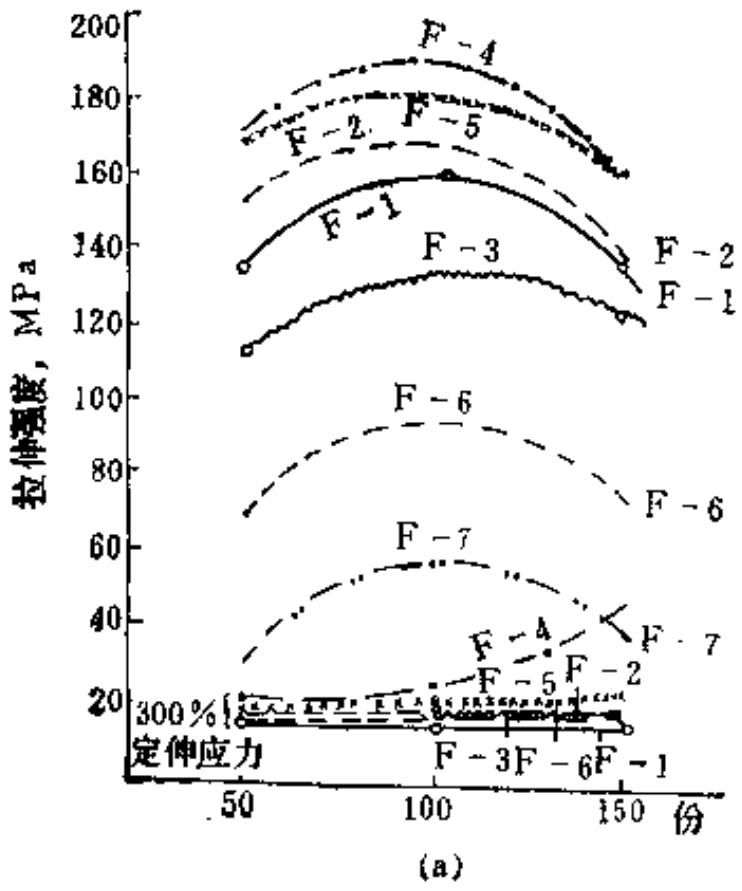
（3）碳酸钙对橡胶工艺性能的影响　碳酸钙对橡胶工艺性能的影响主要是指胶料收缩率和硫化速度等随其用量的变化。

各种碳酸钙对丁苯橡胶收缩率和膨胀率的影响如图1-182所示。

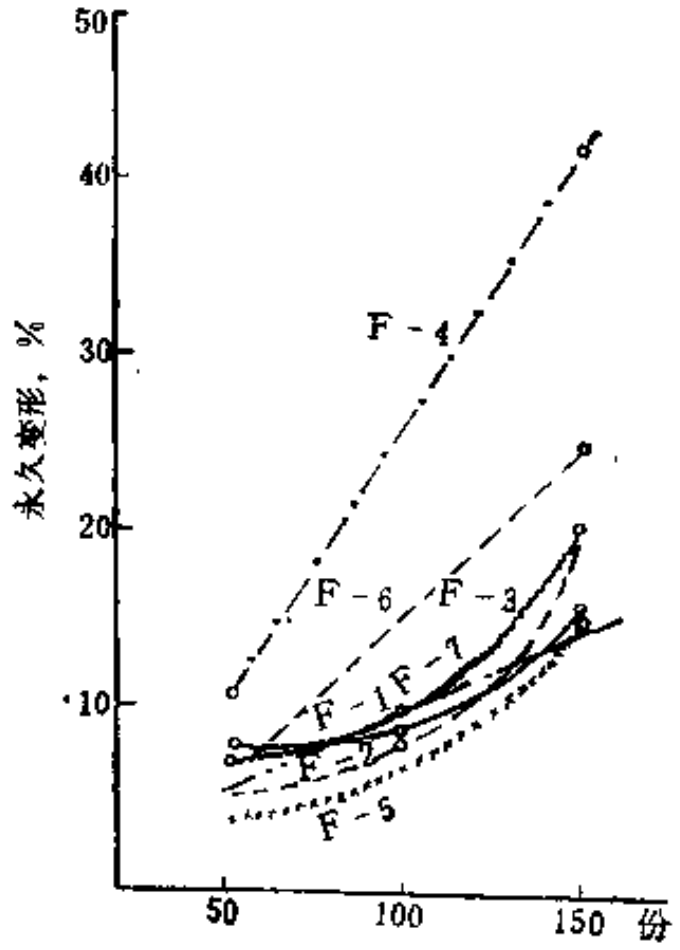
由图1-182可见，碳酸钙粒径是影响胶料压延或压出收缩率的主要因素，粒径越大，胶料收缩率越低。各种活性碳酸钙对胶料收缩率的影响基本接近，并且都高于重质碳酸钙和轻质碳酸钙。胶料的压出收缩率一般随碳酸钙用量增加而降低。

胶料的粘度一般随碳酸钙用量增加而升高，随活性碳酸钙表面湿润性增大而适当降低。

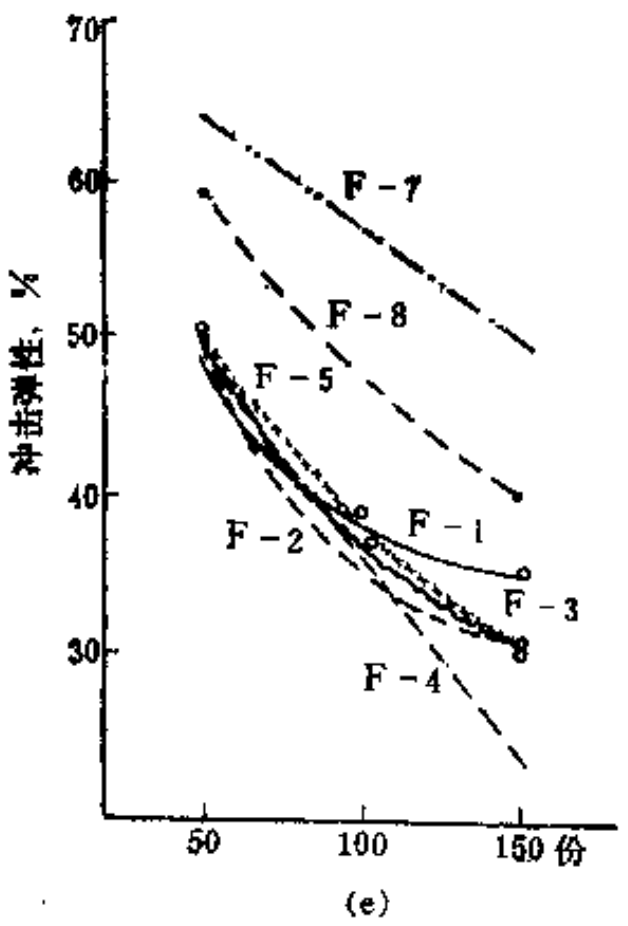
各种碳酸钙对胶料硫化性能有一定影响，如图1-183和图1-184所示。



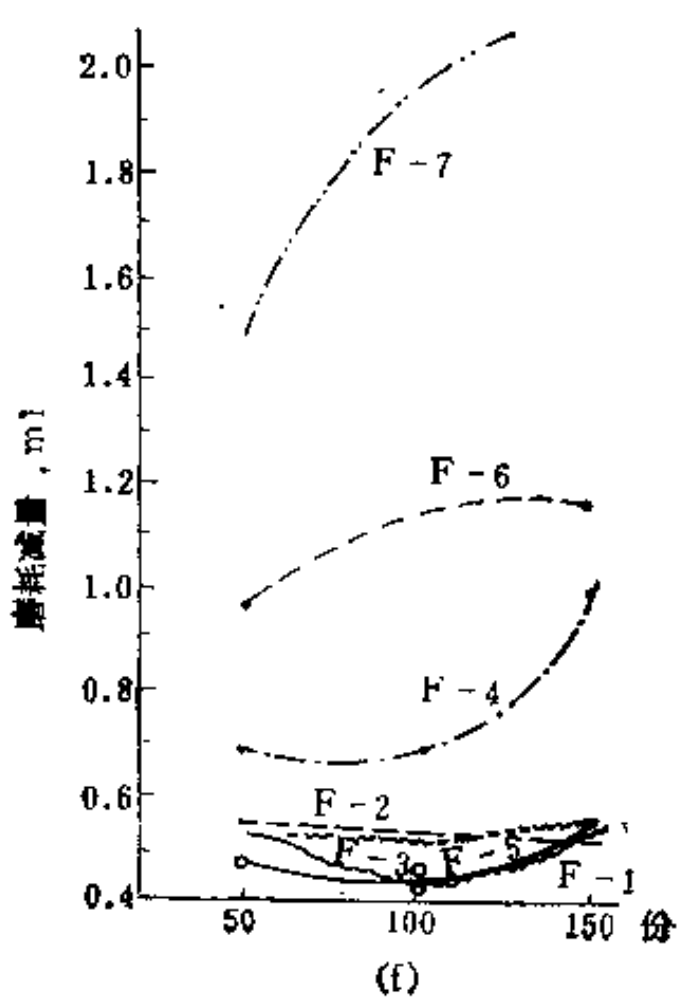
(a)



(b)



(e)

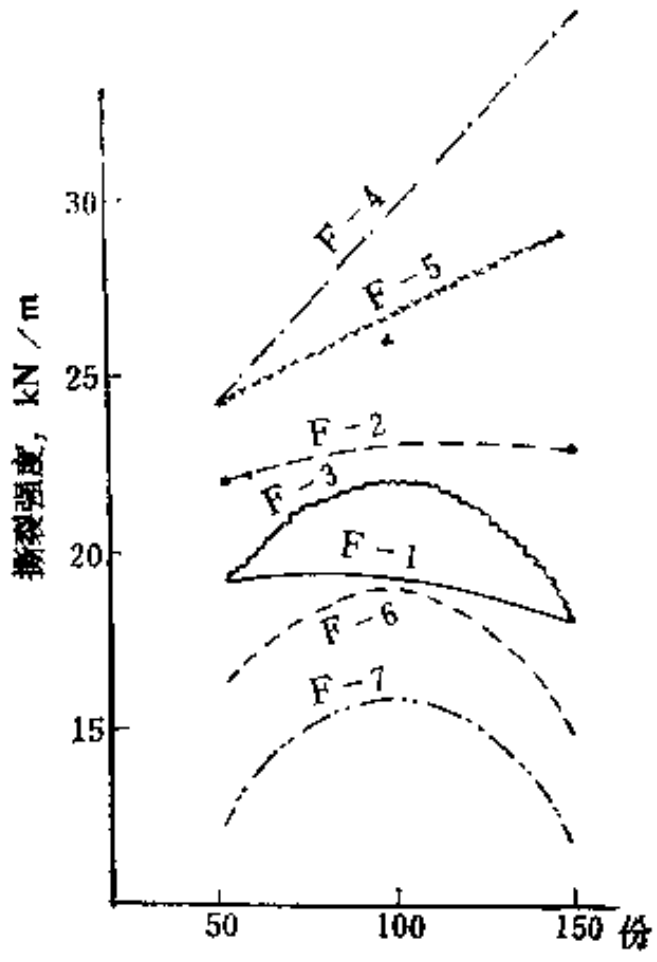


(f)

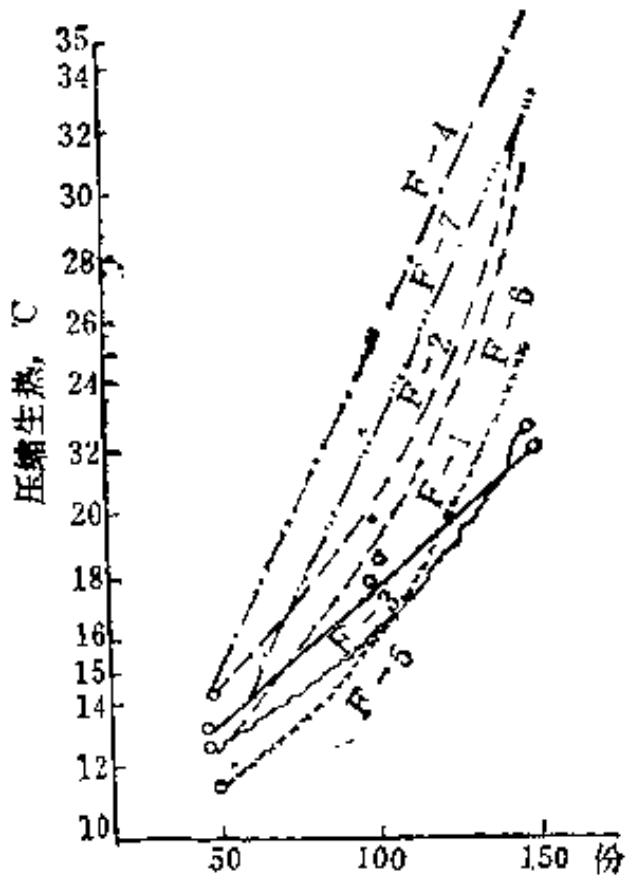
图 1-181 各种碳酸钙用量

F_1—白艳华CC(0.04μm)；F_2—白艳华DD(0.04μm)；

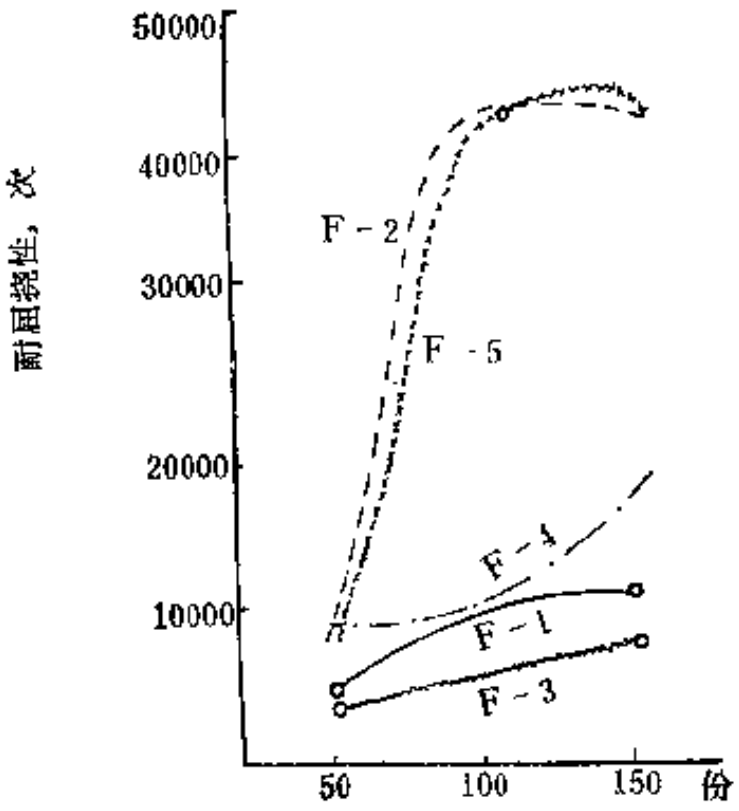
F_5—水质素碳酸钙(0.04μm)；F_6—轻质碳酸钙(1.4μm)；



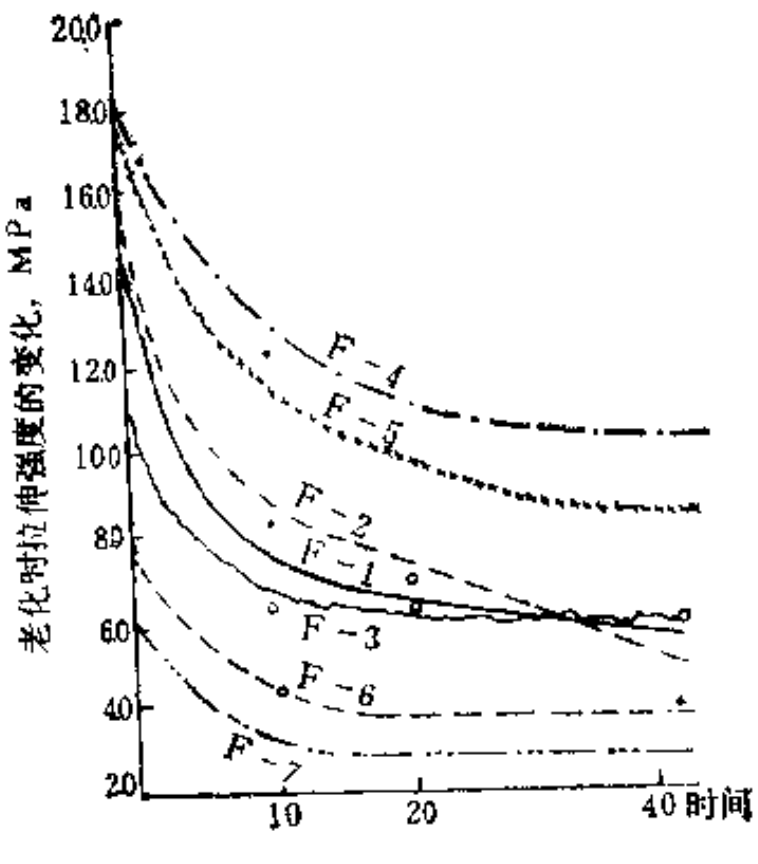
(c)



(d)



(g)



(h)

对丁苯橡胶性能的影响

F_3—白艳华U(0.042μm)；F_4—白艳华AA(0.5μm)；

F_7—碳酸钙(1～5μm)

表 1-272 各种碳酸钙对丁苯橡胶物理机械性能的影响④

试　样	硬脂酸处理碳酸钙			松香处理碳酸钙			阳离子表面活性剂处理碳酸钙			树脂处理碳酸钙+碳酸镁			木质素处理碳酸钙			轻质碳酸钙			重质碳酸钙		
配方代号	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14	F-15	F-16	F-17	F-18	F-19	F-20	F-21
试料用量，质量份	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150
混炼胶料性能																					
门尼粘度 (ML_{1+4},100℃)	38.5	47.5	56.5	38.5	48.5	57.0	38.5	47.0	53.5	42.5	59.0	90.5	41.5	51.5	64.0	44.0	58.0	71.5	41.2	53.5	66.5
门尼焦烧 (MS_1, 125℃)																					
最低粘度	13.5	17.0	20.0	14.5	17.5	20.0	14.0	17.5	19.5	16.5	24.0	—	15.5	19.5	24.5	16.0	21.0	27.0	15	19	22
焦烧时间，min	38.33	34.32	35.58	40.6	34.43	26.43	16.1	12.12	9	24.75	12.23	—	44.97	33.67	16.25	39.56	33.27	20.27	42.28	42.62	28.25
压延收缩率①，%	61	62	51	62	59	19	61	60	48	55	37	33	60	52	49	51	38	41	44	32	32
硫化胶性能																					
正硫化时间(150℃)，min	15	10	10	15	10	10	7.5	5	3	7.5	7.5	5	15	7.5	7.5	15	10	10	20	15	15
300%定伸应力，MPa	1.6	1.5	1.5	1.8	2.0	2.0	1.9	1.9	1.7	2.1	2.8	4.6	2.0	1.9	2.5	2.2	1.9	2.2	1.7	1.6	1.7
拉伸强度，MPa	13.5	14.2	13.7	13.0	16.9	13.9	11.2	13.4	12.2	17.2	19.1	16.1	16.4	18.0	16.1	6.2	9.5	6.7	3.0	5.9	4.1
伸长率，%	650	690	710	660	760	720	620	680	690	710	690	620	660	750	690	550	640	570	470	580	550
硬度(0″/30″)(邵尔A)	49/46	51/46	53/46	50/46	56/51	62/54	50/47	52/47	59/50	49/47	58/53	64/59	50/47	58/49	66/57	51/49	56/51	65/56	49/46	55/52	63/56
永久伸长变形，%	8	9	16	5	8	20	7	10	21	11	25	42	4	7	15	6	15	25	6	10	15
撕裂强度，kN/m	19	19	18	22	23	23	19	22	18	24	30	35	24	26	19	16	19	15	12	16	12
阿克隆磨耗（正硫化+4min②）cm^3/1000次）	0.47	0.45	0.55	0.55	0.53	0.52	0.55	0.44	0.55	0.68	0.68	1.01	0.53	0.52	0.55	0.96	1.18	1.18	1.19	1.99	2.12

续表

试　样	硬脂酸处理碳酸钙			松香处理碳酸钙			阳离子表面活性剂处理碳酸钙			树脂处理碳酸钙+碳酸镁			木质素处理碳酸钙			轻质碳酸钙			重质碳酸钙		
配方代号	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14	F-15	F-16	F-17	F-18	F-19	F-20	F-21
试料用量，重量份	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150
德墨西亚耐屈挠性（正硫化+amin②），次/2→15 mm	5200	10480	11500	7600	42700	43200	3800	5600	7800	9100	10700	17900	7800	40900	44300	93	123	—	28	—	—
压缩永久变形（正硫化+amin②）(JIS)，%	21	47	41	20	42	38	27	23	50	33	34	37	18	26	56	24	36	42	29	41	43
古德里奇生热（正硫化+amin②），℃	13.2	17.8	22.1	14.2	19.8	31.3	12.9	16	22.5	14.3	25.6	35.0	11.5	15.3	25.1	12.5	18.5	29.9	12.3	22.6	32.0
回弹性（正硫化+amin②）(JIS)，%	48.5	37	36	48.5	36	31	50.5	37	31	49	36	24	50	39	31	59.5	48	40.5	64	56	50
压出试验③																					
收缩率，%	55.8	51.8	49.2	60.5	53.3	46.3	57.9	53.6	49.2	52.2	47.7	29.7	57.1	54.6	46.5	47.0	38.7	35.0	42.1	38.6	30.2
膨胀率，%	126.0	107.5	96.8	153.0	115.0	86.3	137.3	115.8	96.8	109.1	91.3	42.3	133.1	120.5	87.4	88.8	63.2	53.8	72.6	62.9	43.4

①压延收缩率：一定量的试料，在辊上塑3min切下，放置24h后对辊面长的收缩率，

② 正硫化+amin：正硫化时间3～10min者a为5；正硫化时间15～30min者a为10。

③ 压出试验：采用口径6.6mm的圆形模板，温度80±5℃

$$收缩率=\left[1-\frac{100(W)(A)}{W}\right]100$$

其中，W=压出试样3h后取1m长的重量；A=模板的切口面积(cm²)；W=试样相对密度；

$$膨胀率=\frac{100\cdot s}{100-s}$$

s=收缩率。

④ 配方（重量份） SBR1502 100；氧化锌 5；硬脂酸 1；古马隆树脂 5；促进剂DM 1.5；促进剂D 0.75；硫黄 2.2；碳酸钙变量。

表 1-273　羧基聚丁二烯活化碳酸钙的补强效果

性能 \ 活性碳酸钙品种份	丁苯橡胶			丁腈橡胶			三元乙丙橡胶		氯丁橡胶		丁基橡胶	
	SPCC 40	RRPCC 40	MT 40	SPCC 40	RRPCC 40	MT 40	SPCC 150	RRPCC 150	SPCC 100	RRPCC 100	SPCC 75	RRPCC 75
300%定伸应力, MPa	1.7	4.9	7.5	32	6.8	7.7	9	7.0	1.8	6.6	1.5	3.0
拉伸强度, MPa	8.5	9.6	9.0	7.1	7.6	8.1	9.6	9.6	9.7	10.5	9.2	9.9
扯断伸长率, %	595	520	328	520	360	330	635	673	850	620	600	680
撕裂强度, kN/m												
21℃	18	30	24	28	36	32	30	62	42	69	16	28
100℃	10	18	—									
硬度(邵尔A)	63	70	68	64	70	67	71	86	64	71	42	43
磨耗, mm^3	600	450	312	584	430	297	460	274	564	280	—	—
回弹性, %	39	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
压缩永久变形, % (70℃×变形25%×24h)	30	29	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 1-274　不同结晶结构碳酸钙对丁苯橡胶性能的影响

性　能	方解石型沉淀碳酸钙	霰石型沉淀碳酸钙	性　能	方解石型沉淀碳酸钙	霰石型沉淀碳酸钙
BET法比表面积, m^2/g	6.34	6.11	拉伸强度, MPa	21.0	23.0
胶料门尼粘度 ML_{1+4}, 100℃	34	25	伸长率, %	565	630
焦烧时间(ML, 100℃), min	23～27	43～36	硬度 (邵尔A)	67	67
300%定伸应力, MPa	7.2	6.5			

表 1-275　链状超细碳酸钙对丁苯橡胶的补强效果

性　能 \ 碳酸钙类型	链状超细碳酸钙		超细碳酸钙	
	未处理	松香皂处理	未处理	松香皂处理
拉伸强度, MPa	15.1	20.1	6.4	13.9
300%定伸应力, MPa	4.1	7.1	2.3	5.0
伸长率, %	650	750	510	600
硬度(邵尔A)	64	68	63	69
撕裂强度, kN/m	26	31	23	24

（4）碳酸钙的范围　在配方设计中，碳酸钙按制品性能要求先用。

重质碳酸钙对橡胶无补强作用，甚至会降低硫化胶物理机械性能。但是它能降低胶料压出收缩率，提高挺性、改善电绝缘性，且价格较低，因此常用作填充剂，以降低产品成本，并可与其它补强剂并用，改善胶料工艺性能和使用性能。适用于制造鞋跟、鞋底、地板、胶管、胶带、模压制品和压出制品等。

重质碳酸钙用量一般较高，例如在天然橡胶绝缘胶布中可达230份，在天然橡胶耐磨胶管中与高耐磨炉黑并用达80份，在输送带中用量为50份左右。

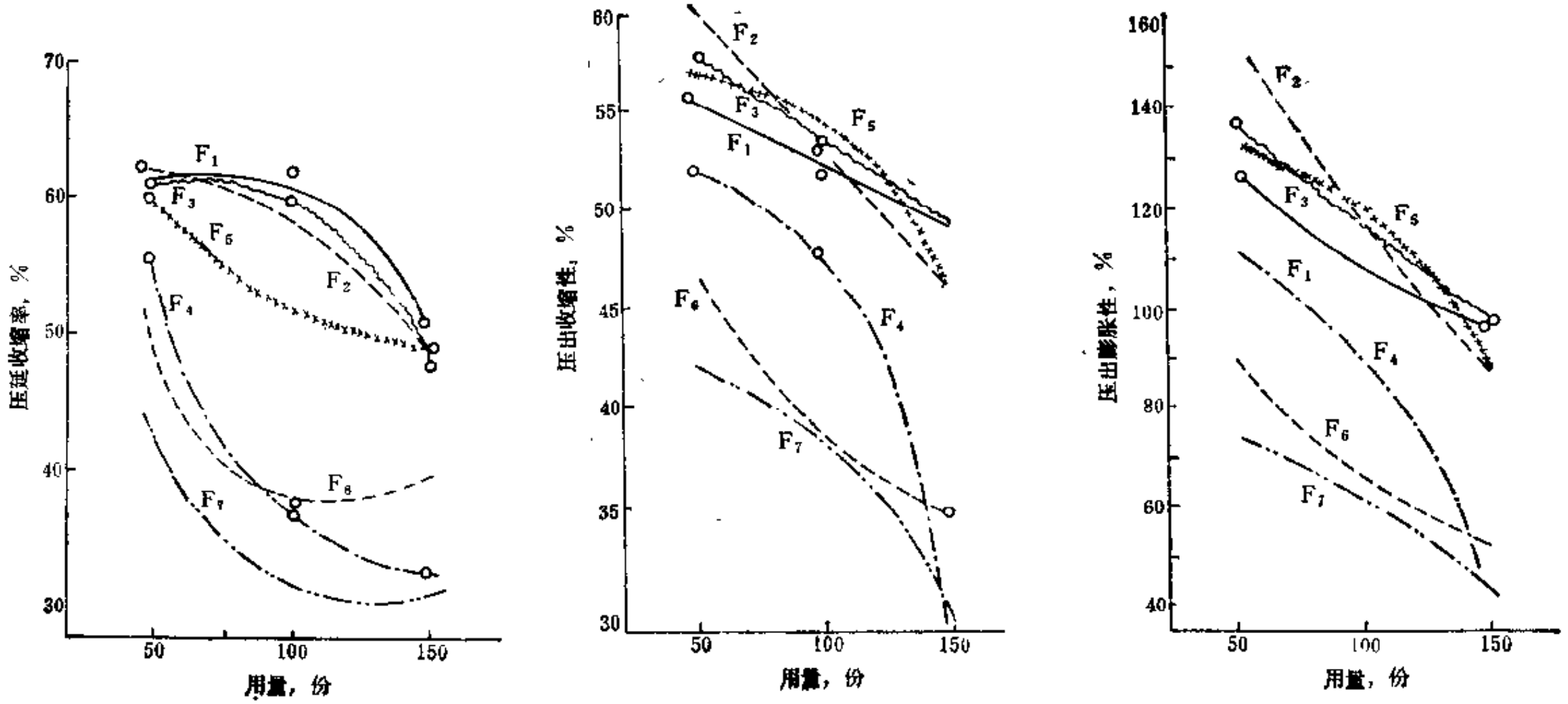


图 1-182　各种碳酸钙对丁苯橡胶压出-压延性能的影响

F_1—白艳华CC(0.04μm)；F_2—白艳华DD(0.04μm)；F_3—白艳华U(0.04μm)；
F_4—白艳华AA(0.5μm)；F_5—木质素碳酸钙(0.04μm)；F_6—轻质碳酸钙；
F_7—重质碳酸钙

软质碳酸钙对橡胶的补强作用小，略优于重质碳酸钙，因此也以作填充剂为主，同时能改善胶料工艺性能，在橡胶配方中应用甚为广泛。适用于输送带、胶管、胶板、胶布、胶鞋和医用制品等。

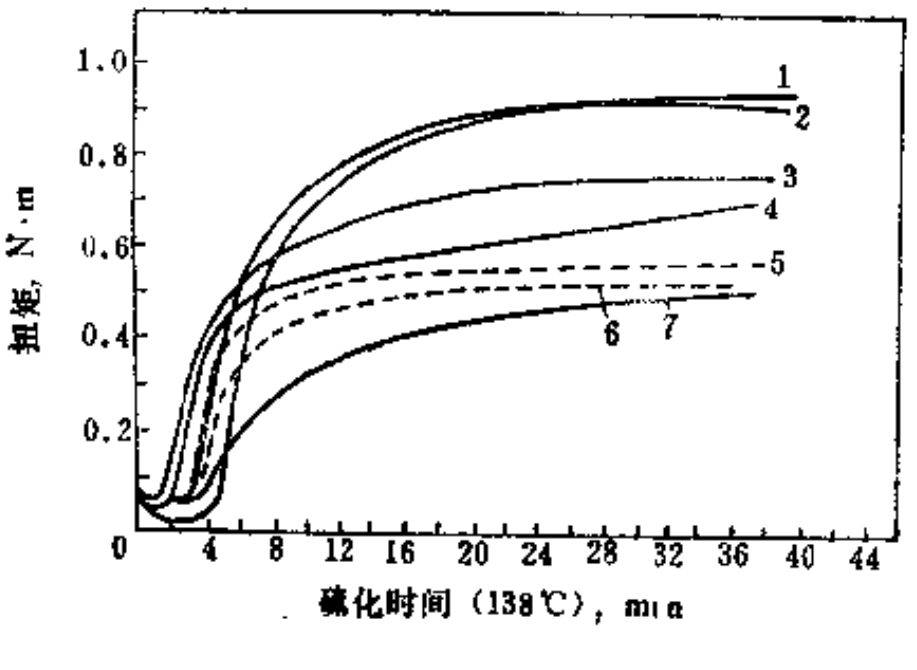


图 1-183 各种碳酸钙对天然橡胶硫化曲线的影响
($CaCO_3$ 100份)
1—轻质碳酸钙；2—重质碳酸钙；3—白艳华U；4—白艳华CC；
5—木质素改性碳酸钙；6—白艳华DD；7—白艳华O

轻质碳酸钙用量随制品而异，例如在氯丁橡胶印刷胶辊中用量为20份，在天然橡胶热水袋中为75份，等等。

活性碳酸钙补强效果较大，其硫化胶伸长率、撕裂性能、压缩变形和耐屈挠性能都比一般碳酸钙为高。可用作白色补强剂和填充剂，并与炭黑等并用。多用于轮胎缓冲胶、内胎、自行车外胎和内胎、传动带覆盖胶、胶管、胶布和胶鞋等。

碳酸钙在橡胶中容易分散，可以大量配用。碳酸钙中水分宜加以控制，以免硫化时产生气泡。一般应在0.3～0.4%以下。

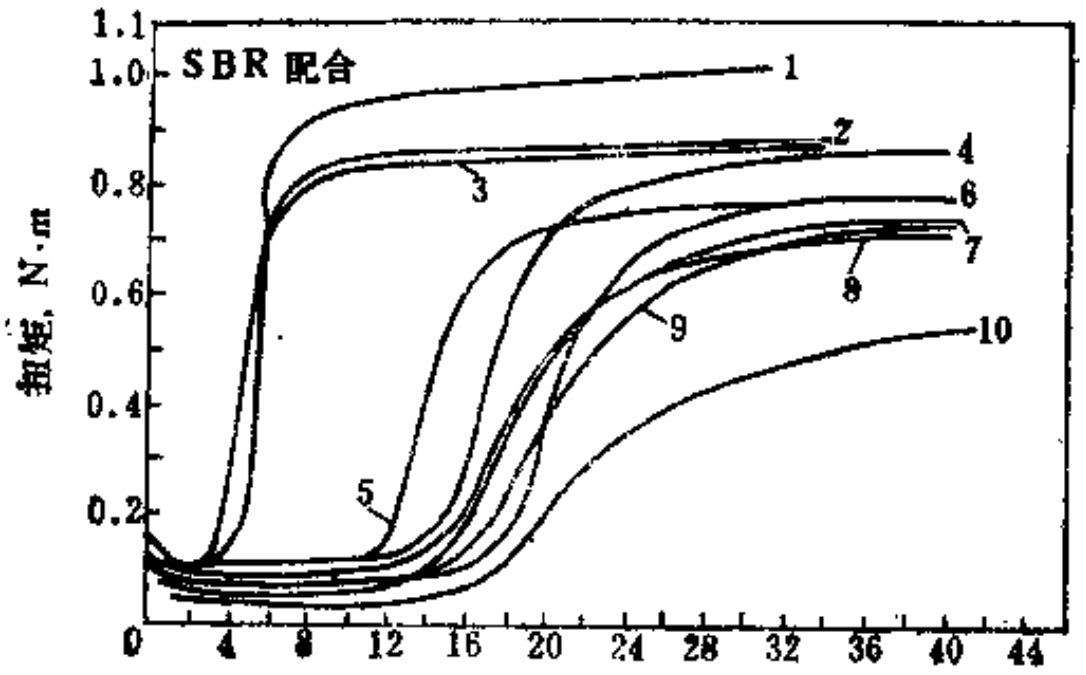


图 1-184 各种碳酸钙对丁苯橡胶硫化曲线的影响($CaCO_3$ 100份)
1—白艳华U；2—白艳华AA；3—白艳华A；4—白艳华O；
5—碳酸镁；6—木质素改性碳酸钙；7—白艳华CC；8—轻质碳酸钙；
9—白艳华DD；10—重质碳酸钙

4．滑石粉

滑石粉属天然硅酸盐类物质，为含水硅酸镁，分子式为$3MgO\cdot4SiO_2\cdot H_2O$，由硅酸与氧化镁组成三层结构形态，如图1-185所示。

滑石粉具有规整的结构，其X线衍射图如图1-186所示。

滑石粉表面与高岭土有所不同，在表面上无层面羟基，而侧面上存在羟基，制造滑石粉

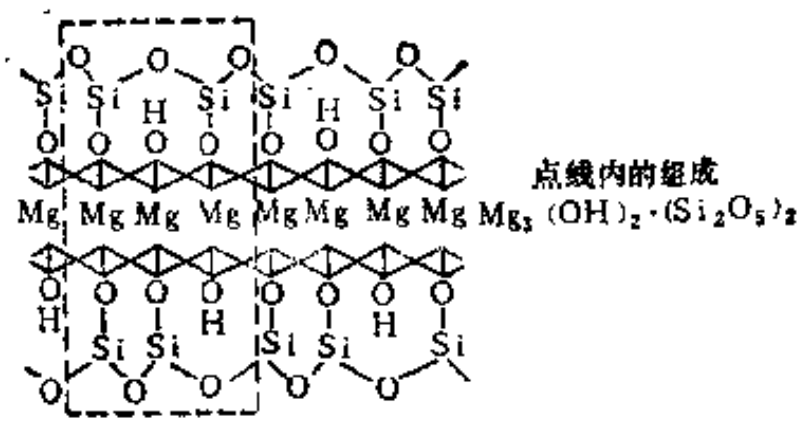


图 1-185　滑石粉的结构

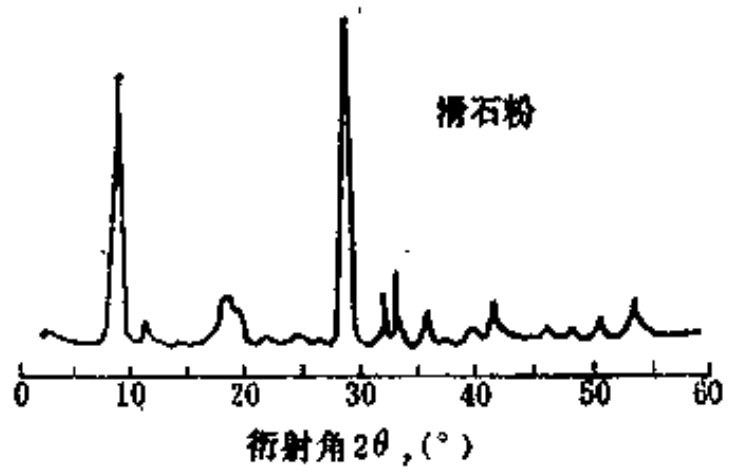


图 1-186　滑石粉的X线衍射图

时的粉碎方法不同，其侧面被破坏情况也各异，导致不同滑石粉的羟基红外吸收谱强度明显不同，如图1-187所示。

滑石粉所含羟基量会影响其补强效果。

滑石粉粒径一般为2～6μm，但也有超过10～15μm者。粒径越小，补强 性越好，如图1-188所示。

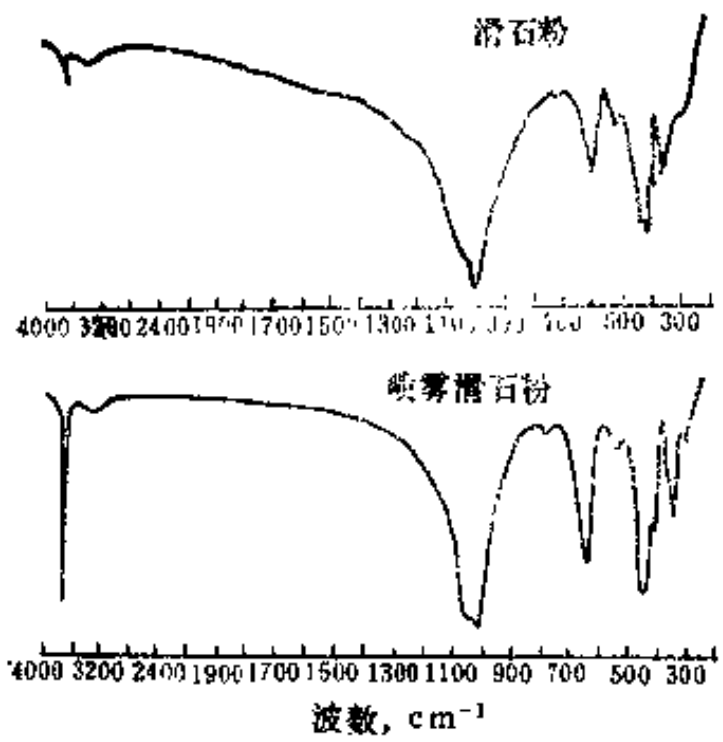


图 1-187　滑石粉的红外线吸收谱

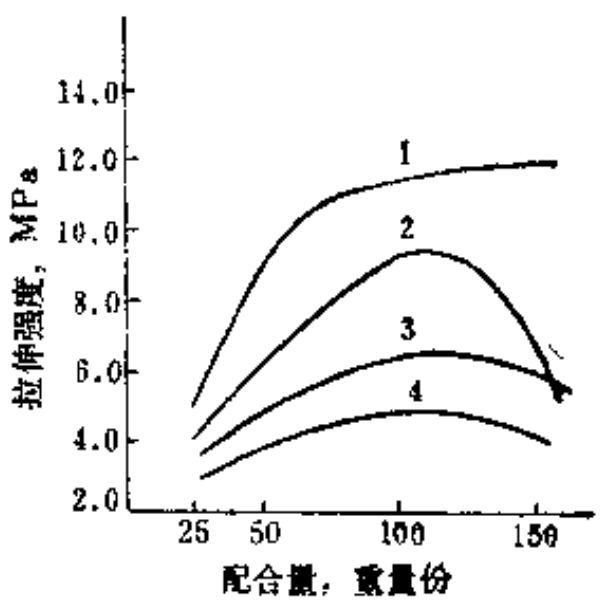


图 1-188　几种滑石粉对橡胶性能的影响

1—喷雾滑石粉(丁基橡胶配合)；2—滑石粉(10μm)；3—滑石粉(15μm)；4—普通滑石粉

滑石粉在橡胶工业中主要用作隔离剂，也作填充剂。主要是用于耐酸、耐碱、耐热及绝缘制品，对硫化一般无影响。

细粒子滑石粉对三元乙丙橡胶有补强佳的效果，能增加拉伸强度、定伸应力和硬度。用量可达100份以上，对橡胶门尼粘度影响不大，并有助于改善胶料包辊性。

5．硅酸钙

它是含结晶水的硅酸盐，用于高硬度、耐磨及抗撕的橡胶，功效为白炭黑的85%。对硫化促进剂体系也有延迟作用，故需添加相当于其重量 6 %的一缩二乙二醇。

6．碳酸镁

是一种浅色无机填充剂，补强效果介于炭黑和活性碳酸钙之间。它对橡胶起补强和增硬

作用，使混炼胶发硬的倾向对模型流动性不利，但在某些产品（如胶面鞋）中倒可以利用这一特性避免胶料下垂变形。碳酸镁因带碱性而有促进焦烧与硫化速度之作用，设计配方时必须加以考虑。

碳酸镁的折射率（1.525～1.530）与天然橡胶非常接近，故适宜于制作透明制品，常用量为40～100份。设计天然橡胶透明配方使用碳酸镁时还要注意几点：

①硫黄用量以2份为宜，不宜过高；

②氧化锌用量应控制在1.5～2.0份；

③宜采用下列促进剂并用体系：

体系1　M＋H＋TMTM　　体系2　DM＋H＋TMTM

体系3　M＋H＋TMTD（或TMTMS）　　体系4 DM＋H＋TMTD

7．硫酸钡

有天然和沉淀两种，平均粒径分别为15μm和0.2～5μm；对老化或硫化无影响。在橡胶中分散迅速，制得的硫化胶具有压缩变形小和柔软性大等特点。硫酸钡可赋予制品耐酸性，故在耐酸制品中常作特性填充剂来配用，用量60～240份，具体用于耐酸靴、耐酸胶板、化工衬里等。

它的主要缺点是密度太高，制得的产品较重。

8．锌钡白

商品名称为“立德粉”，是硫酸钡和硫酸锌的沉淀物，一般作为白色着色剂用，但也能对橡胶起补强作用。

9．木质素

木质素是木材和造纸工业的副产品，不论是木材类还是草类木质素（例如以玉米芯为原料），只要经过适当的活化及改性，都能对橡胶起到补强作用。

木质素与橡胶混炼之前，需要经过活化和改性，以增加其表面活性及与橡胶的亲和性。当其用量为30～40份时就能得到较好的硬度、伸长率、拉伸强度、磨耗、热老化和弹性等各项性能，最宜用量为50份。也可与炭黑并用，取代部分炭黑。

木质素的活化改性分干法、湿法两种；湿法是以胶乳和木质素共沉、干燥制得母胶，然后再行配炼；干法则直接将含水率为40%左右的木质素加入生胶，然后再进行干燥除去水分。

木质素胶料的拉伸强度和高耐磨炉黑与硬质炭黑的接近，硬弹性高于炭黑，但撕裂强度、耐磨性和定伸应力都比炭黑低。

木质素有迟延硫化的作用，在代替炭黑时促进剂用量为2～4份。在天然橡胶中应用的基本配方（重量份）为：

烟片胶	100	促进剂DM	1.0
氧化锌	5.0	硫黄	2.5
硬脂酸	3.0	木质素	40.0
促进剂M	1.5		

（四）短纤维

短纤维是一种新型橡胶补强材料，能赋予橡胶极佳的起始拉伸模量和拉伸强度，极大地改善硫化胶的蠕变性、耐溶剂性和撕裂性能，具有较高的技术经济价值。短纤维补强材料的研究应用已有20多年历史。目前已有纤维素短纤维和尼龙短纤维等五大类品种，可用于胶管、V带、输送带和轮胎等制品。

1．短纤维的品种和性质

（1）短纤维的品种　橡胶补强用短纤维材料，可分为三大类：①纤维素纤维，如木质素纤维、人造丝等；②合成纤维，如尼龙纤维、芳纶纤维和聚酯纤维等；③无机纤维，如玻璃纤维、碳纤维等。

几种补强纤维的标准性能如表1-276所示。

表 1-276　补强纤维的标准性能

纤维类型	密度 mg/m³	纤维直径 μm	拉伸强度 GPa	定伸应力 GPa	添加17%体积纤维(份)
玻璃纤维	2.52	13	2.41	72.4	70
碳纤维	1.80	8	2.76	220.7	50
纤维素纤维	1.50	12	0.52	20.7	42
芳纶纤维	1.14	12	2.76	62.1	42
聚酰胺纤维	1.14	25	0.69	5.5	34

纤维素纤维表面含有羟基与细小的原纤维，化学性质活泼，易于橡胶粘合，是一类性能良好的补强短纤维。合成纤维表面光滑，缺乏反应活性，粘合性差，使用前应进行浸渍处理。无机纤维性脆，在加工中易拉断。

此外，各种纤维材料的加工后废弃物都可成为橡胶的补强材料，如黄麻短纤维、废蚕丝纤维和甘蔗渣等。

表 1-277　美国纤维素短纤维品种

商品牌号	表面涂敷橡胶液类型
Sahto Web　K	丁腈橡胶
Sahto Web　D	天然橡胶
Sahto Web　H	—
Sahto Web　Dx	—

国外补强短纤维品种如表1-277所示。

（2）短纤维的基本性质　影响短纤维对橡胶补强效果的重要因素有纤维的长径比、纤维的取向、粘合强度，以及纤维和橡胶的性质等。

a．短纤维的长径比　短纤维的长径比，又称纤维的形状系数，是短纤维补强体系的一个重要特性参数，直接影响对橡胶的补强性能。

根据短纤维的补强特性，只有当纤维长度 l 与直径 d 的比值超过某一临界值时，才能获得补强效果。纤维的临界值l_c可按下式计算：

$$\frac{l_c}{d}=\frac{\sigma_f}{2\tau} \tag{1-19}$$

式中，σ_f是纤维最大允许应力，τ 是橡胶与纤维界面间的剪切强度。对橡胶-纤维复合材料来说，τ 值约为55MPa，纤维的σ_f为7000MPa。由此可知，要使短纤维在其长度的中心处承受最大允许应力，以获得补强效果，短纤维的长径比l_c/d必须大于60。考虑到短纤维在混炼加工中易拉断，因此短纤维初始长径比控制在100～200之间。

硫化胶杨氏模量与短纤维长径比的关系如图1-189所示。

由图1-189可见，补强效果随短纤维长径比增大而增加。但是，长径比过大也会降低硫化胶的力学性能。因为纤维长径比大于250时，在混炼时分散困难，易形成团块，导致硫化胶性能极不均匀。由此，长径比以超过临界值为宜，例如玻璃纤维在NR/SBR并用胶中，长度为6.5mm时强度最低，当纤维长度为150mm时，硫化胶强度显著增大。

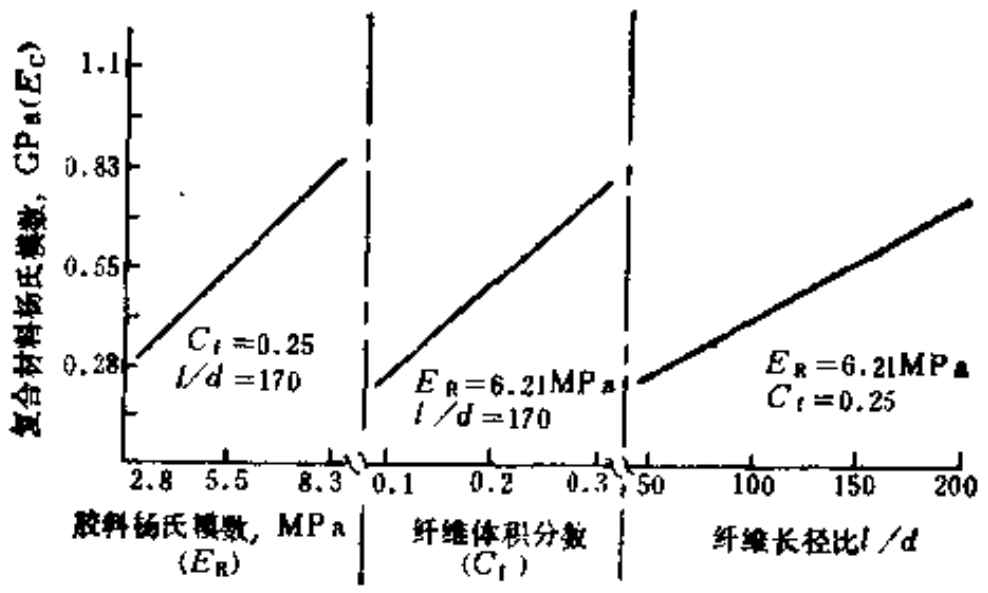


图 1-189　短纤维长径比对硫化胶杨氏模量的影响

（丁苯橡胶100份＋短纤维50份）

短纤维长径比在混炼时的变化如表1-278所示。混炼时纤维直径基本保持不变，长度显著减小。

表 1-278　短纤维长径比在混炼时的变化

纤　维	纤维直径，μm	混炼前		混炼后	
		纤维长度，mm	l/d	纤维长度，mm	l/d
棉	17	30.5	1800	0.34	20
粘胶	15	37.5	2900	0.315	24
纤维素	12	2.0	167	1.20	100
聚酰胺（尼龙）	25	6.35	254	4.51	180
芳纶	12	6.35	529	1.31	110
聚酯	15	38.0	2500	0.60	33
玻璃纤维	13	6.35	488	0.22	17
碳纤维	8	6.35	794	0.18	22

由表1-278可见，刚性较大的纤维在混炼过程中长径比下降较多，而柔性较好的纤维长径比变化则较小。

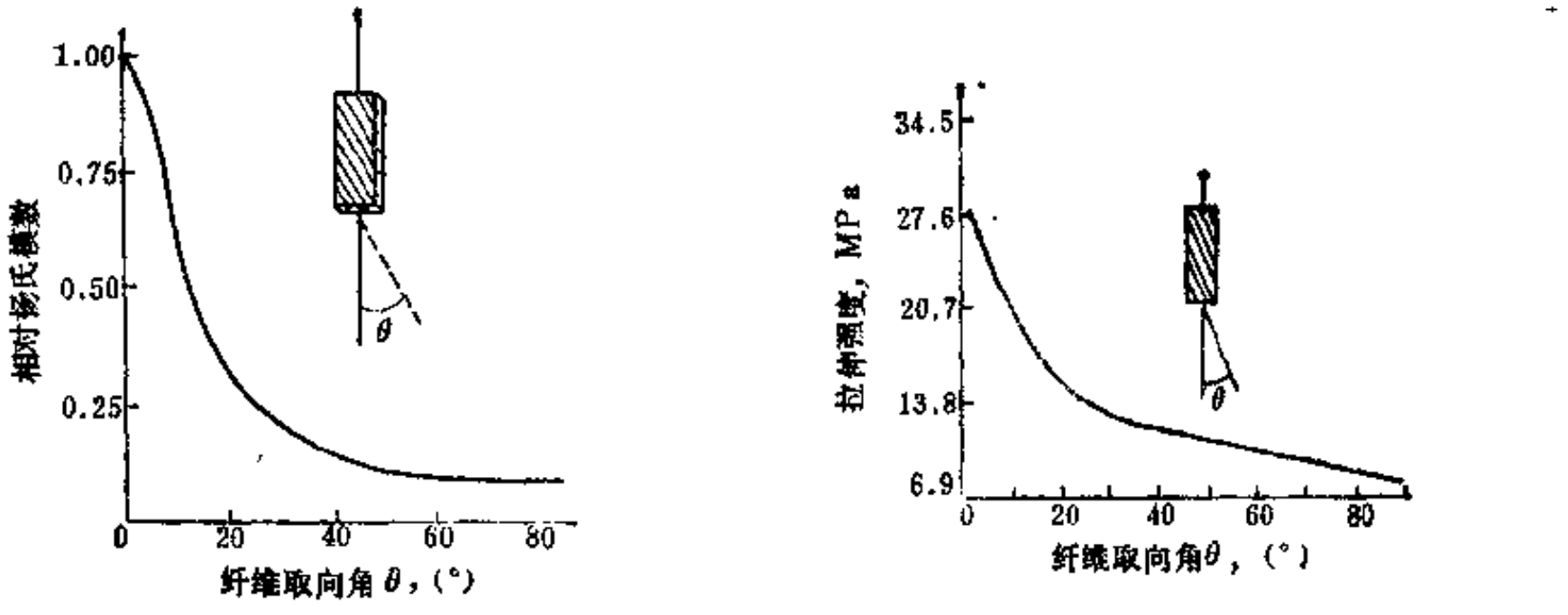
b．纤维的取向　短纤维在胶料中的取向是影响材料力学性能的重要参数。在纤维取向方向上，硫化胶弹性模量和拉伸强度均达最大值；在垂直方向上，上述性能降为最低。纤维取向角度对硫化胶杨氏模量和拉伸强度的影响如图1-190所示。

短纤维补强橡胶物理机械性能的上述各向异性只有在纤维用量较高时才能明显显示出来。该临界用量随胶种和纤维类型而异。茧丝短纤维补强天然橡胶时的临界用量为20重量份；黄麻短纤维补强丁腈橡胶时的临界用量为40重量份。

c．纤维与橡胶的粘结强度　短纤维与橡胶的粘结强度是影响其补强效果的关键参数。粘结愈强，补强性能愈高，如图1-191所示。

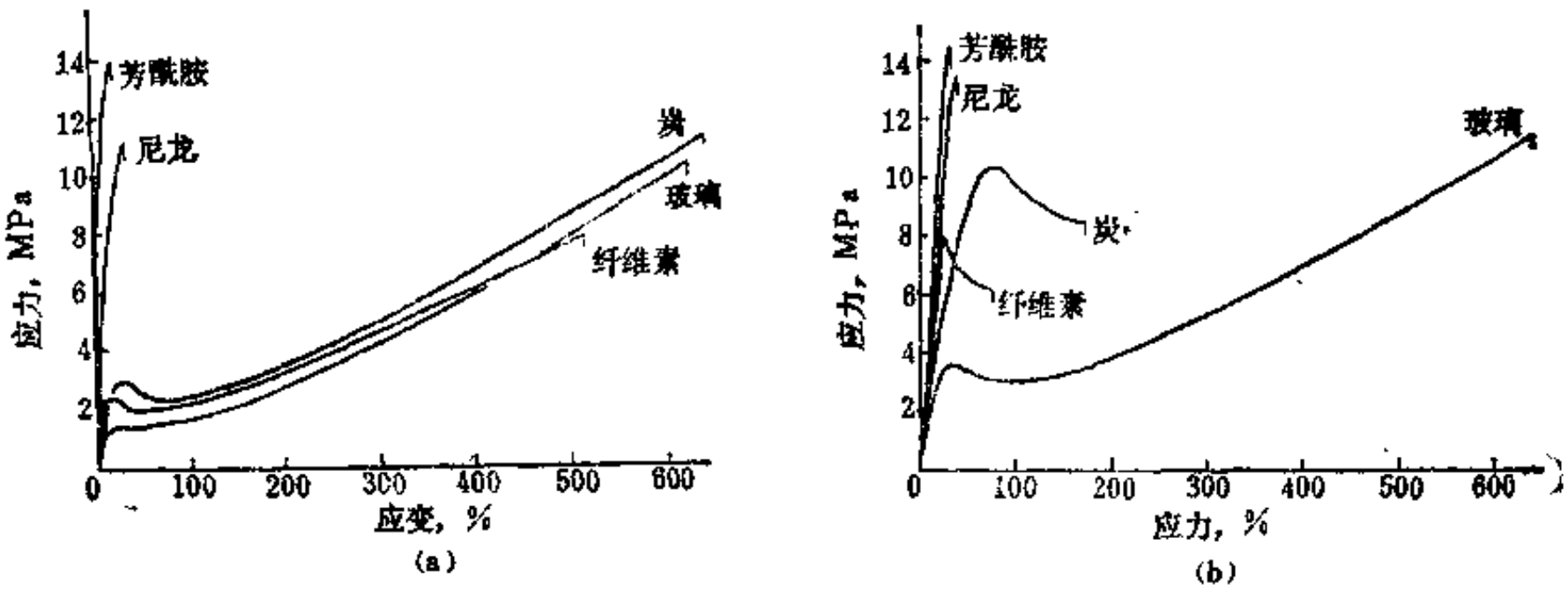
为了提高短纤维与橡胶的粘接强度，通常需将短纤维进行预处理。同时，预处理还有利于短纤维在橡胶中分散，并减轻纤维长径比变化。

短纤维预处理方法通常为浸渍法：人造丝和聚酰胺纤维采用间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)



(b)

图 1-190 纤维取向角度对硫化胶杨氏模量(a)和拉伸强度(b)的影响



(a) (b)

图 1-191 短纤维补强丁腈橡胶的应力-应变曲线
(短纤维用量为 9 %体积)
(a) 无增塑剂； (b) 加增塑剂HRH

浸渍；聚酯纤维采用含异氰酸酯的胶乳-树脂浸渍；玻璃纤维则采用间苯二酚-甲醛-乙烯基吡啶胶乳浸渍。此外，采用间甲白(HKH)体系或RH体系，也能提高短纤维的粘接性能。

间甲白粘接体系等对短纤维补强天然橡胶性能的影响如表1-279所示。

（3）橡胶与纤维的性质 橡胶与纤维的类型对补强作用的影响也很大。一般来说，短纤维可以补强所有通用橡胶和特种橡胶，如硅橡胶和氟橡胶等。短纤维的种类不同，补强性能差别较大。一般来说，纤维的表面性能和纤维的柔软性直接影响其分散、粘接强度和取向，从而也影响其补强性能。例如刚性纤维容易取向，而柔性纤维较难取向等。

2. 短纤维对橡胶的补强特性

短纤维补强橡胶的典型应力-应变曲线如图1-192所示。

短纤维对橡胶拉伸强度和伸长率的影响较大，如图1-193所示。

由图可见，纤维用量低时，在较低应力下发生局部大变形，易使纤维与橡胶粘接破坏，导致拉伸强度下降。纤维用量增加时，材料应力趋于均匀，拉伸强度随之上升，同时，橡胶

表 1-279　粘接体系对短纤维补强天然橡胶性能的影响

纤维类型	纤维体积含量，%	粘合剂	纤维的定向	杨氏模量，MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	撕裂强度 kN/m
无	—	0	—	3.1	24.9	620	100.0
无	—	树脂	—	2.4	20.8	608	76.2
无	—	RH	—	6.3	23.6	456	53.8
无	—	HRH	—	6.8	20.3	417	79.5
玻璃	16.5	0	纵向	84.5	11.6	313	26.0
			横向	11.7	8.9	857	19.8
玻璃	16.6	树脂	纵向	31.3	11.1	307	26.6
			横向	14.0	8.1	297	18.8
玻璃	16.5	RH	纵向	26.4	13.7	130	36.8
			横向	10.9	6.7	192	28.9
玻璃	16.7	HRH	纵向	31.6	15.3	63	80.8
			横向	16.1	7.5	90	20.7
碳素	16.4	0	纵向	23.6	10.7	303	30.1
			横向	9.7	8.1	333	27.3
碳素	16.8	树脂	纵向	19.2	9.1	303	32.0
			横向	6.2	7.7	348	26.4
碳素	16.9	RH	纵向	35.1	11.8	50	31.2
			横向	13.5	8.7	96	26.1
碳素	17.4	HRH	纵向	46.0	14.3	47	35.0
			横向	16.8	5.9	77	21.2
纤维素	17.0	0	纵向	64.8	7.5	230	41.5
			横向	16.1	6.7	277	30.6
纤维素	17.1	树脂	纵向	46.0	9.1	83	41.3
			横向	10.1	6.9	207	31.3
纤维素	17.0	RH	纵向	97.5	19.0	18	68.9
			横向	29.1	10.1	78	31.9
纤维素	17.6	HRH	纵向	92.1	17.2	18	57.3
			横向	22.7	8.5	60	32.9
芳酰胺	17.1	0	纵向	112.9	19.6	13	91.9
			横向	19.1	8.9	67	59.0
芳酰胺	17.3	树脂	纵向	136.6	19.8	7	114.5
			横向	28.1	9.3	53	59.4
芳酰胺	17.1	RH	纵向	125.4	17.5	10	96.3
			横向	44.3	11.5	36	62.7
芳酰胺	17.3	HRH	纵向	108.5	21.7	13	92.3
			横向	21.3	9.0	63	43.4
尼龙	16.6	0	纵向	53.6	14.7	40	61.1
			横向	21.2	8.6	93	72.3
尼龙	16.6	树脂	纵向	51.0	15.3	47	80.6
			横向	16.9	7.7	107	69.3
尼龙	16.7	RH	纵向	90.0	21.6	30	91.9
			横向	18.3	9.5	73	70.4
尼龙	17.2	HRH	纵向	68.3	19.2	40	79.5
			横向	19.3	9.0	67	46.7

变形受限，伸长率明显降低，而硬度一直增加。

几种短纤维用量对天然橡胶物理机械性能的影响如图1-194所示。

由图1-194可见，硫化胶模量随短纤维用量增加而增大。芳纶补强的胶料性能最高．纤

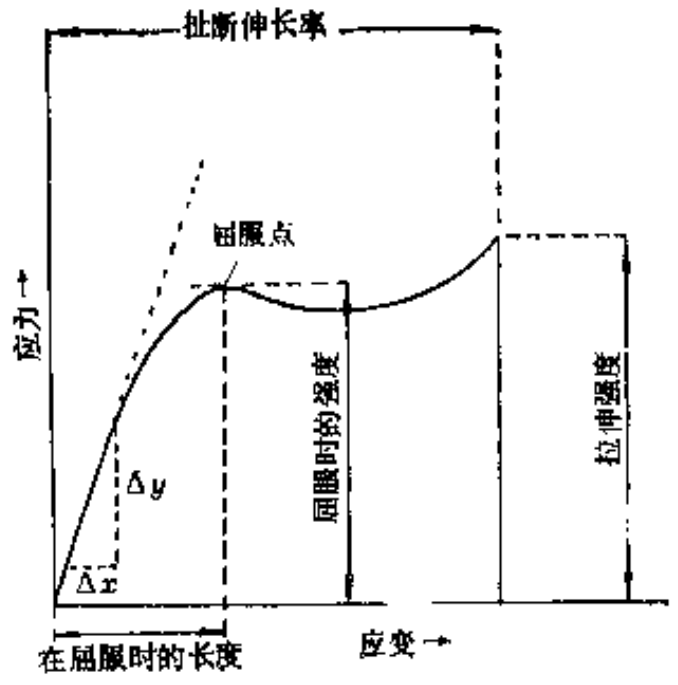


图 1-192 短纤维补强橡胶的典型应力-应变曲线

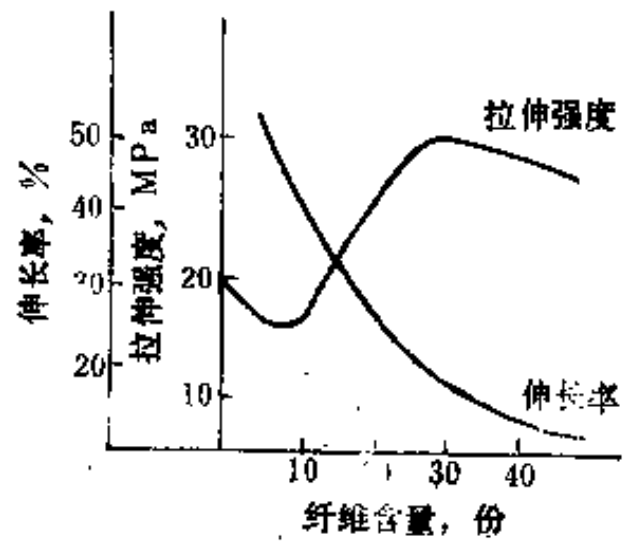


图 1-193 短纤维用量对橡胶拉伸强度和伸长率的影响

维素纤维居第二位，玻璃纤维和碳纤维补强胶料性能则增长极慢。

短纤维对橡胶拉伸强度的影响，以尼龙最大，纤维素性能增加最快。短纤维对橡胶撕裂性能的影响，以尼龙和芳纶为最高。玻璃纤维和碳纤维为最低。芳纶短纤维不能简单地用增加用量的方法来提高胶料的强度和撕裂性能，采用树脂粘合剂则更为有效，如表1-279所示。

短纤维补强橡胶具有良好的抗疲劳性能。以NR/SBR并用橡胶为例，采用纤维素短纤维补强时，只要重复应力不超过拉伸强度的40%，即使试验时间无限延长，也不会发生疲劳破坏，如图1-195所示。

几种橡胶采用纤维素短纤维补强的一般性能如表1-280所示。

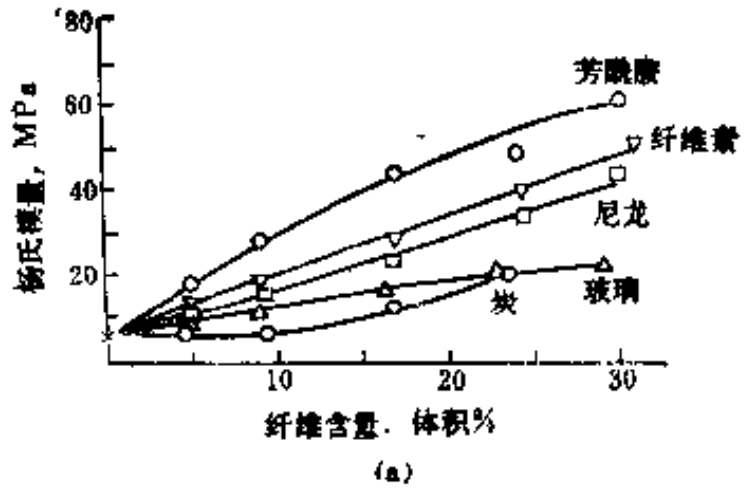
短纤维对橡胶补强的影响在应力松弛和蠕变等方面也表现得很明显。一般来说，该类胶料应力松弛较小，如图1-196所示。

表 1-280 几种橡胶采用纤维素短纤维补强后的性能

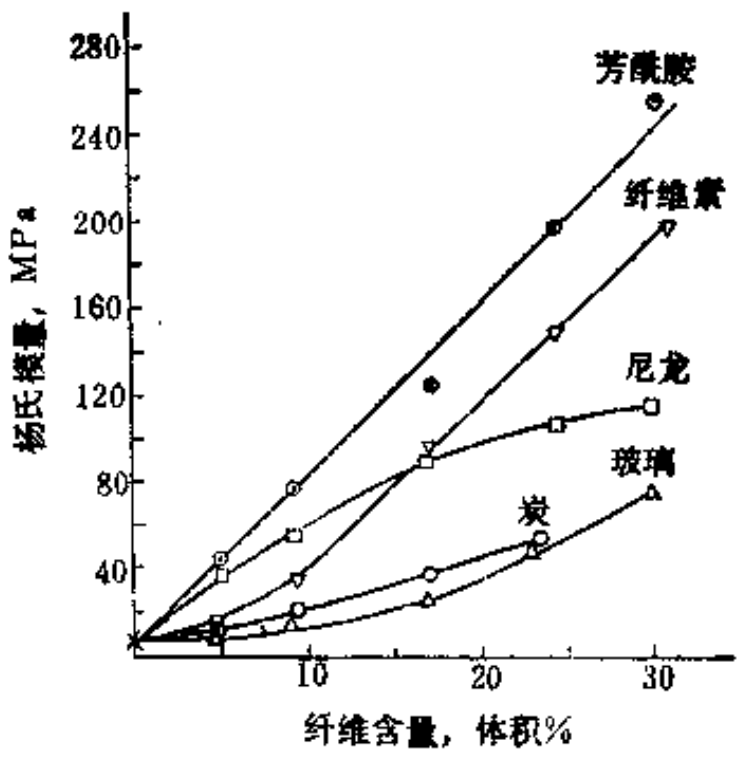
橡胶类型	硫化体系	杨氏模量 MPa	200%定伸应力 MPa	拉伸强度，MPa	伸长率，%
NR	硫黄促进剂	717.0	13.8	39.9	9
NR	硫黄促进剂	193.0	3.9	17.9	20
SBR	硫黄促进剂	551.5	11.0	22.0	8
SBR-NR	硫黄促进剂	492.9	9.8	27.6	10
EPDM	硫黄促进剂	321.3	6.4	13.4	—
CR	金属氧化物	540.5	10.8	23.8	7
NBR	硫黄促进剂	309.5	6.2	14.1	—
EVA(46%)	过氧化物	641.2	12.8	26.2	5.6
UR	过氧化物	386.8	7.7	19.1	14

由图1-196可见，用短纤维补强胶料具有较高的抗应力松弛性能。

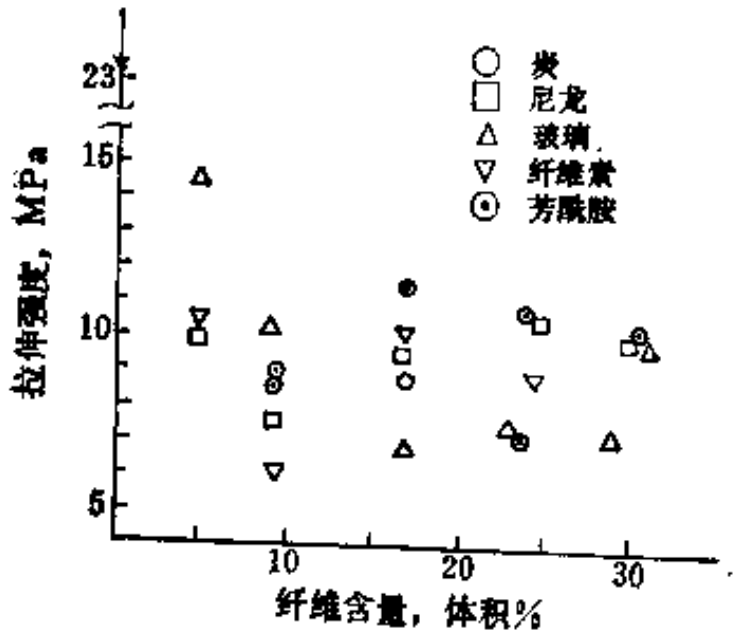
短纤维补强橡胶具有较高的抗蠕变性能，即在外力作用条件下，其蠕变量较小，如图1-197所示。



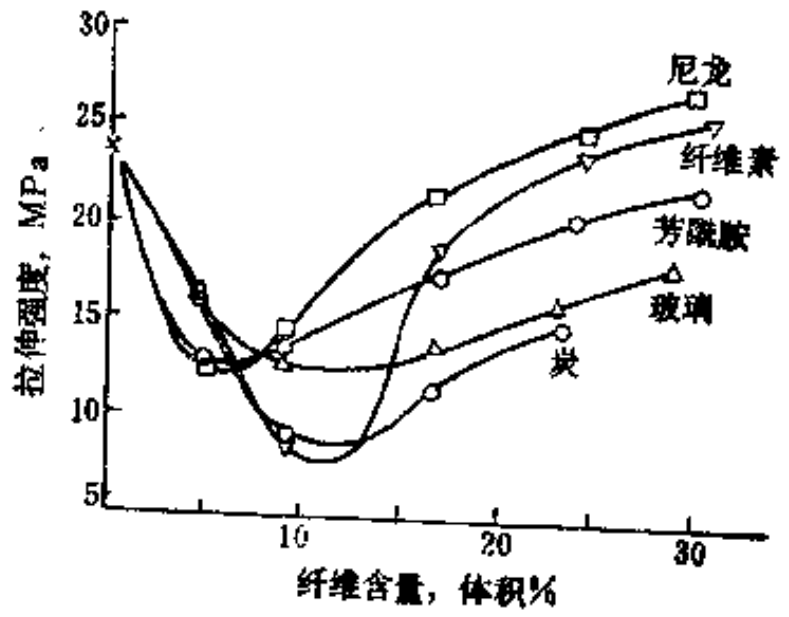
(a)



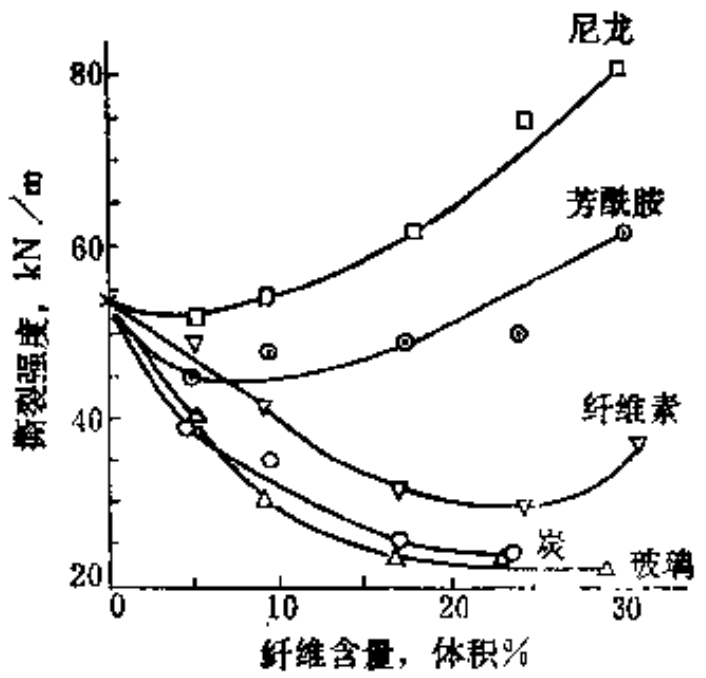
(b)



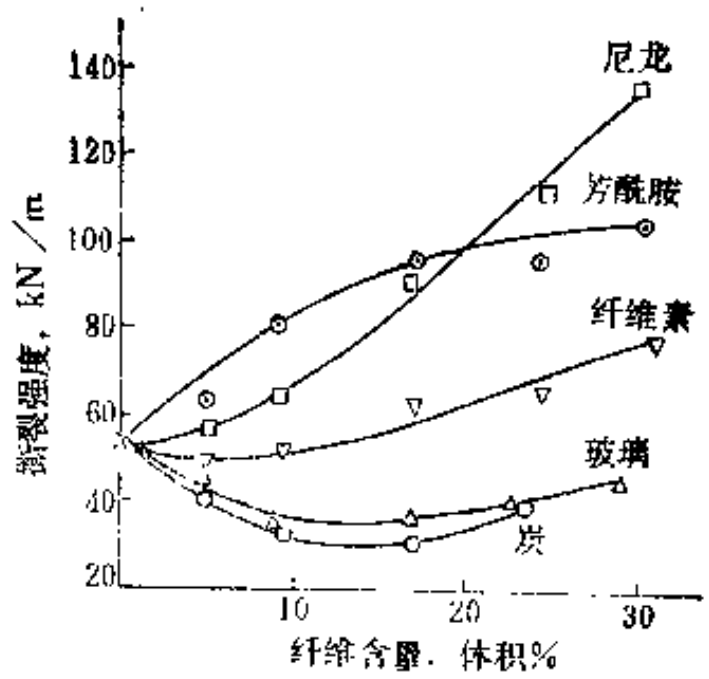
(c)



(d)



(e)



(f)

图 1-194　短纤维用量对天然橡胶性能的影响
（用RH粘合剂）

(a)(c)(e) 沿取向方向测定；(b)(d)(f) 垂直取向方向测定

表 1-281 短纤维补强天然橡胶在苯中的溶胀性能

胶料类型	5%定伸应力，MPa	尺寸变化，%		
		长	宽	厚
无纤维硫化胶	0.2	56	43	59
短纤维补强硫化胶A(取向)	22.0	1	18	73
短纤维补强硫化胶B(取向)	35.8	1	15	70
短纤维补强硫化胶（无规）	17.2	1	3	77

短纤维补强橡胶具有良好的抗溶胀性能，以天然橡胶为例，其耐苯溶胀性能如表1-281所示。

3．短纤维对胶料工艺性能的影响

以纤维素短纤维为例，它对丁苯橡胶胶料的粘度和挺性等均有影响。含短纤维丁苯橡胶胶料属于假塑性流体，表观粘度(η_a)随剪切速率($\dot{\gamma}$)和温度的升高而降低，如图1-198所示。

短纤维胶料与纯丁苯橡胶的流变曲线不同，在较高剪切速率（加工剪切速率范围）下，不同温度下的流变曲线逐渐汇聚在一起（后者几乎平行），即胶料对温度敏感性降低，从而提高了胶料对温度变化的稳定性，有利于加工。

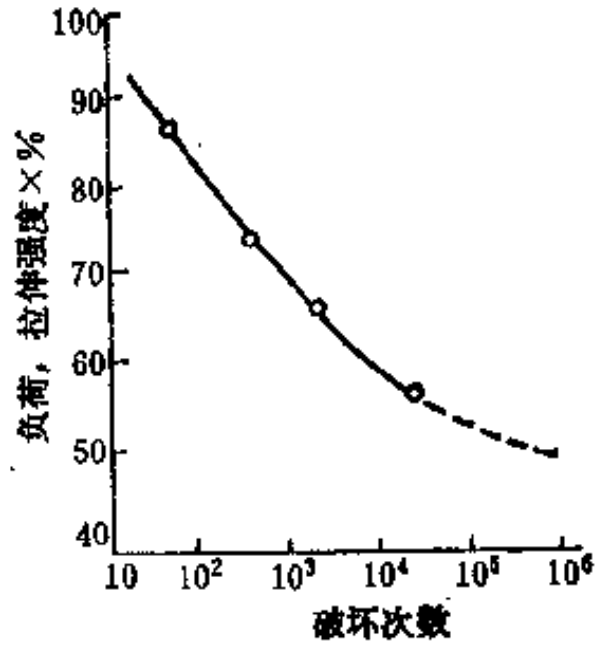


图 1-195 纤维素短纤维补强天然橡胶/丁苯橡胶的疲劳性能

短纤维会增加胶料的粘度，但用量不超过20～30份时，对胶料的剪切粘度影响不大，在

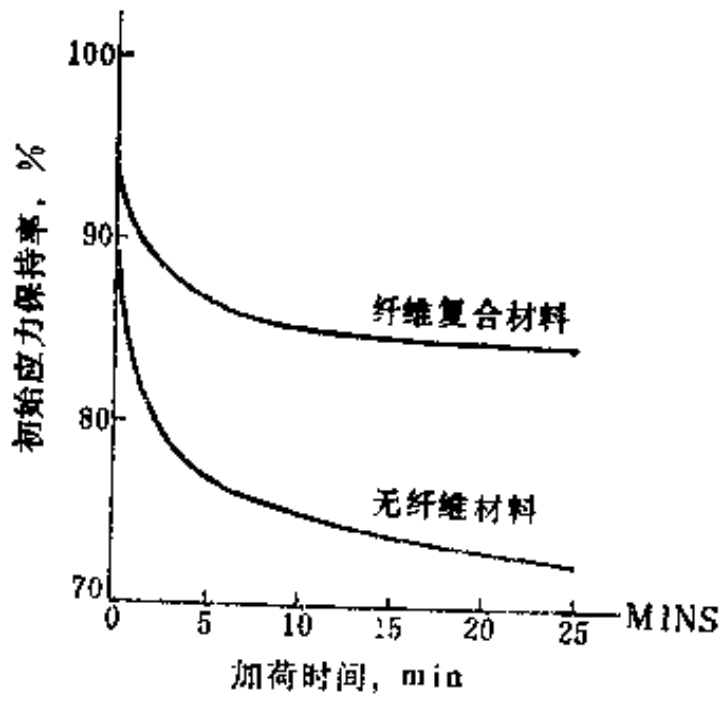


图 1-196 短纤维补强天然橡胶的应力松弛曲线

(室温×初应力3.4MPa)

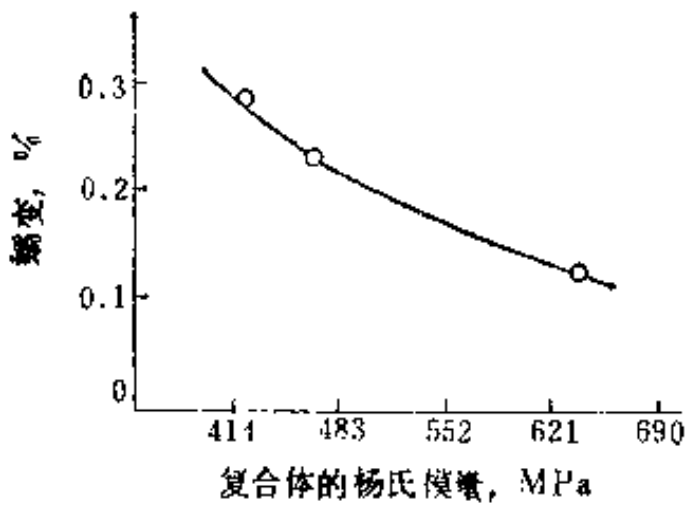


图 1-197 纤维素短纤维补强NR/SBR橡胶的蠕变曲线

温度为70℃；加荷为6.89MPa)

较低剪切速率($\dot{\gamma}<10^{-1}s^{-1}$)下才有较明显的影响，如图1-199所示。

短纤维用量对胶料粘度的影响与剪切速率有关；在高剪切速率下影响不大；在较低($\dot{\gamma}<10^{-1}s^{-1}$)和特低剪切速率下影响较明显，如图1-200所示。

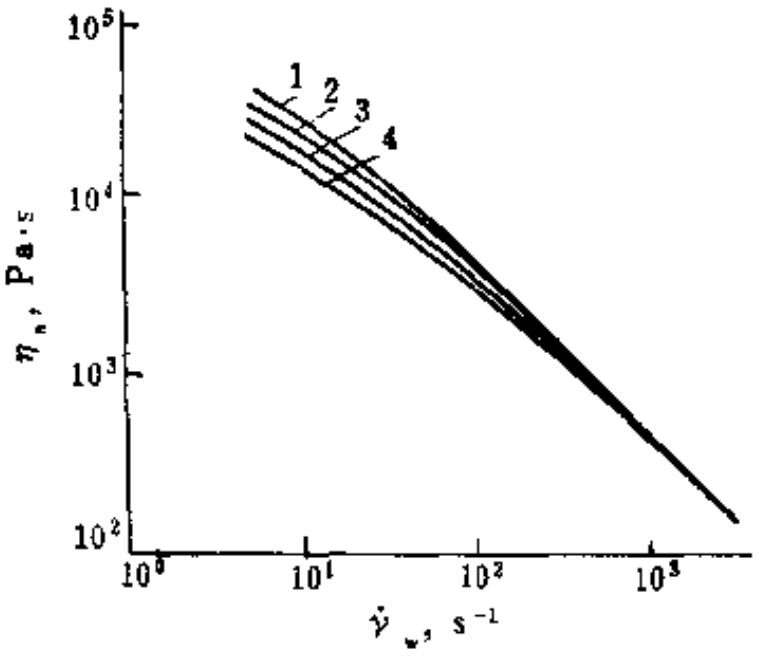


图 1-198 含短纤维丁苯橡胶胶料的流变曲线
1—85℃; 2—100℃; 3—115℃; 4—130℃

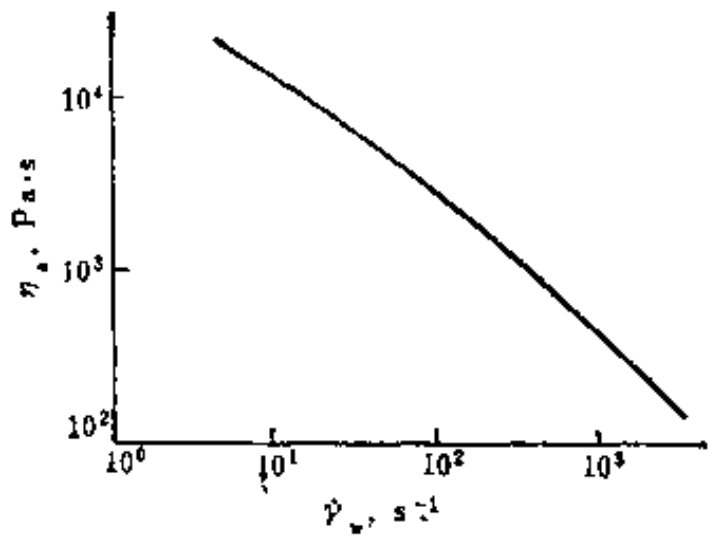


图 1-199 含短纤维丁苯橡胶粘度与剪切速率的关系（130℃）

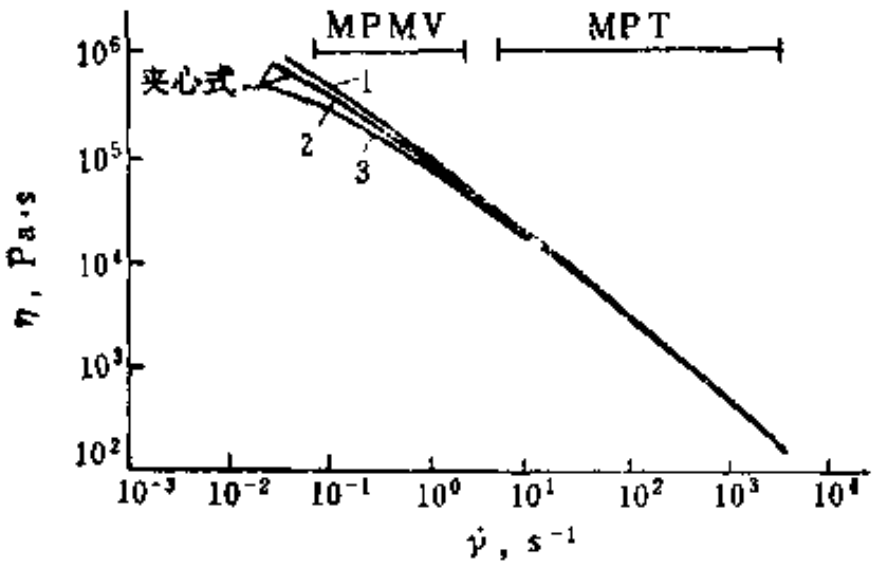


图 1-200 短纤维用量对胶料粘度的影响与剪切速率的关系（100℃）
1—ϕ=0.00; 2—ϕ=0.10; 3—ϕ=0.20

由图可见，在较低剪切速率下短纤维较难取向，用量大者，粘度较高。就是说含短纤维胶料在贮存时（$\dot{\gamma}\longrightarrow 0$）不易变形，半成品具有良好挺性，这也有利于加工生产。

五、增 塑 剂

橡胶胶料在进行混炼、压延、压出和成型时，必须具备适当的可塑性。为提高橡胶可塑性，一般采用四种方法：一是加热，使结晶聚合物熔融，解除结晶结构或增加大分子间隙；二是内部增塑，在聚合物分子链中加入另一种单体，以改变熔融点或增宽可塑度范围；三是塑炼，降低橡胶分子量，提高可塑性；四是添加增塑剂，提高胶料可塑性，此种方法最简便，效果也很显著。这种能提高橡胶和胶料变形性能的配合剂即为增塑剂。

常用增塑剂是一类不易挥发的有机化合物，加入橡胶后，不仅能降低胶料粘度，改善加工性能，并且能改善低温屈挠性、伸长率和成品的某些使用性能。

（一）增塑机理

在实际配合中，增塑剂用量范围较大，在100份橡胶中，少者5～10份，多者甚至为数百份。橡胶与增塑剂之比由90/10变为10/90时，胶料就由刚性而转变为接近液体或凝胶状态。增塑过程大致可用三种理论来解释，即润滑理论、胶凝理论和自由体积理论。

1. 润滑理论

此理论在1940～1943年间提出，它认为增塑剂存在于胶料的聚合物分子之间，将聚合物分子相互隔开，主要起润滑剂作用。增塑剂用量越少，这种润滑分离作用也小。因此，所引起的胶料刚性的损失也就越小。反之，如果增加增塑剂用量，则刚性就逐渐减小。润滑理论最适于增塑剂用量较少的场合，因为这时增塑剂在结晶聚集体的聚合物分子链之间起物理润

滑作用，增塑剂与结晶聚集体表面接触，使原来几乎不存在的运动得以产生。在这种运动状态下，增塑剂实际上同聚合物结晶是不相容的，尽管它完全溶于聚合物的无规区，当聚合物呈非结晶而分子量又很大时，增塑剂就可能作为溶质而被吸收，其分子起介质作用，将长链分开，以免它们被冻结而处于静止不动的状态。

如果把润滑理论所指的润滑看成是两个表面之间的离散润滑，那么可以推知，溶剂化能力越差的增塑剂，增塑效果就越佳。

2．胶凝理论

胶凝理论认为，在未交联聚合物结构中，长链链分子可能大多呈有规状（结晶体），也可能呈无规状。按照Dootlitle的说法，胶凝理论将未经增塑的高分子状物质的刚性看成是由内部三维蜂窝状结构或由分子链上大分子之间的松散联结形成的凝胶所产生的。而凝胶理论本来的观点则认为，刚性主要是由于聚合物链的活泼点互相作用、互相吸引而产生的。聚合物链的作用取决于它的粒子结构、链长、组成和极性基团（例如O、Cl、N、S、—COO⁻等）；在范德华力、氢键、路易斯酸-碱反应及分子间其它的吸引力或排斥力的影响下，这种作用就会产生较强的联结点。

按照胶凝理论，增塑剂具有两个功能：一是通过本身分子的分散，将大分子链分开，从而使聚合物发生溶剂化；二是抵消聚合物链段间的吸引力或排斥力。增塑剂凭借这两个功能促使聚合物刚性减弱。Dootlitle运用自己对胶凝理论所作的机械性解释，作了这样的结论：增塑剂（非挥发性溶剂）的存在，防止了聚合物的完全去溶剂化作用，并且按其用量及溶剂浓度的比例大小，相应地减弱了聚合物大分子在多接触点进行聚集的倾向。

Ferry等人对Dootlitle解释的胶凝理论提出不同看法，认为“交联”是由分子缠绕引起的，因此断言刚性的产生不是由相互作用而是由物理缠绕所引起的。

3．自由体积理论

如果使一种可结晶的液体增塑剂冷却，则它的体积便随温度的下降而逐渐减小，直至固化点开始结晶为止。而在此温度下，增塑剂由液态变为固态时，体积会发生骤减。这种现象可用“自由体积理论”来解释。冷却与结晶会使自由体积减小，加热和熔融则使其增加。

增塑剂由结晶态变为液态时体积发生变化的情况如图1-201所示。图中（a）是结晶状态，内部呈规整而紧密的形态；图中（b）表示液晶状态，由于温度逐渐增高晶体开始分离；图中（c）是结晶态在排斥力和热运动影响下最终发生破坏而变为液态的情况，此时体积大大增加，所增加的体积便是自由体积，它随温度升高而渐增；图中（d）显示了液态下分子的各种运动。图中V为总体积，V_0为占有体积，V_f为自由体积。

Ferry运用自由体积这一概念对增塑和增塑剂的使用作了说明。他认为在任何温度下聚合物的流动性主要取决于剩余的自由体积。Dootlitle则建立了粘度与自由体积的关系式：

$$\ln\eta_0=\ln A+B(V-V_f)/V_f \qquad (1\text{-}20)$$

式中 η_0——粘度；

A与B——经验常数，B约等于1；

V——总体积；

V_f——自由体积。

由上式可知，若增大自由体积，则粘度减小，流动性增大，这意味着对形变的敏感性增大。这样塑性便增加了。前面已提过，加热有增塑作用，因为温度提高后，自由体积增大了。增塑的另一方法是添加一具有较大自由体积的物质，即增塑剂。小分子比大分子具有更

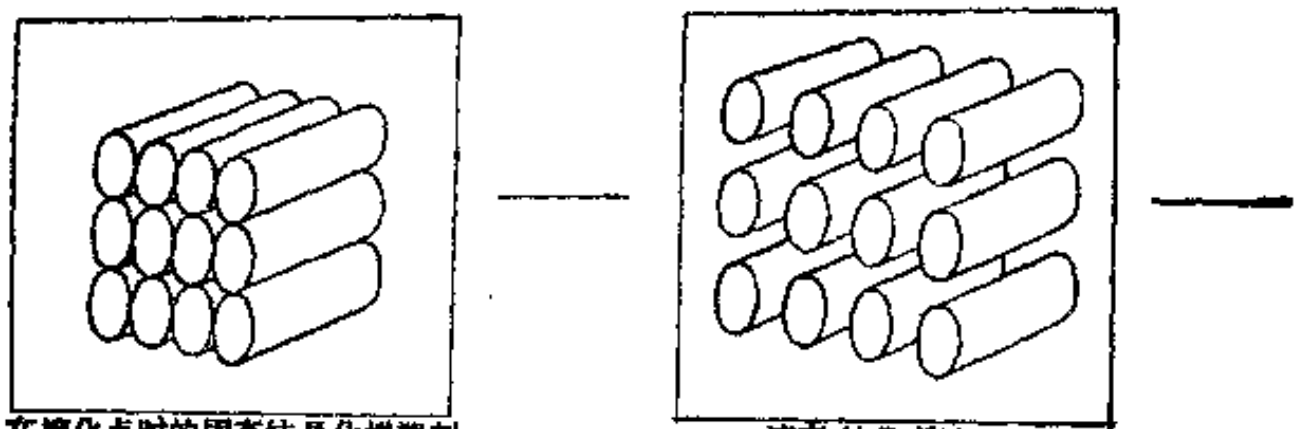


图 1-201 增塑剂自由体积示意

多潜在的自由体积，因为它们有更多的机会进行运动，它们的端基有更多的振荡和移动，并能够旋转、扭曲，甚至翻转，并且通过自己的动能与其它分子相碰撞。

按照自由体积理论，聚合物与增塑剂均具有占有自由体积或产生自由体积的能力，但是聚合物由于体积大，热运动又受到一定的限制，这种自由体积是必不可少的，否则分子便失去流动性，变得僵硬而难于成形。增塑剂有较大的自由体积，聚合物链段可渗入其内，由于增塑剂粘度低，聚合物与链段的流动性就增加，聚合物及其链段还能够自由地运动，因为它们比其它聚合物更容易排开低粘度的增塑剂分子。由此可见，增塑剂的作用是使聚合物链有更多余地进行自由运动。

（二）增塑剂分类

增塑剂的种类很多，市场上销售的品种至少有500种。但是由于种种原因，其中绝大多数已被淘汰，目前具有重要商品价值的增塑剂还不到50种；此外还有约50余种属于特殊类型的增塑剂。按照橡胶增塑的不同途径，增塑剂可分为物理增塑剂及化学增塑剂。物理增塑剂又分为石油系、植物油系、煤焦系及合成类等四大类增塑剂，如图1-202所示。

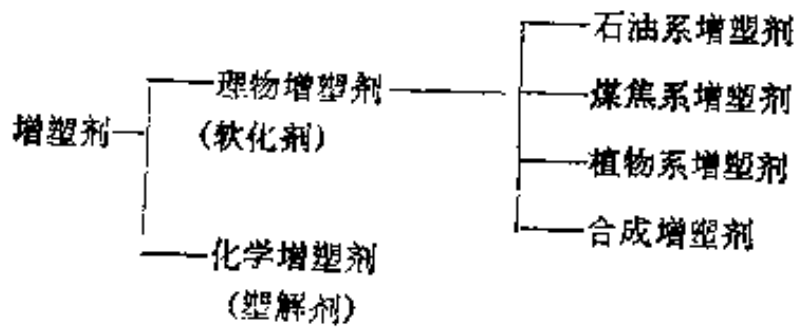


图 1-202 增塑剂分类体系示意图

（三）石油系增塑剂

这类增塑剂都是石油炼制过程中的副产品或由石油残渣抽炼出来的产品。由于资源丰富，成本低廉，在天然橡胶和通用合成橡胶中都能适用，所以橡胶中用的石油系增塑剂数量远远超过其它类增塑剂，估计是其它各类增塑剂的4倍。这类增塑剂品种很多，包括芳香系油、环烷系油、石蜡、脂肪系油、沥青、石油树脂等。

石油系增塑剂在橡胶中的应用方式有两种。当用量在14份以下时，仅起增塑作用，被称为软化剂或操作油；当用量在15份以上时，它对橡胶既起增塑又有增量作用，这时软化剂被称为增量油或填充油。在充油橡胶中，油的用量通常为25、27.5或50份，最高可达100份。增量油能使生胶的门尼粘度从120～130降低到50～60。在橡胶加工中，操作油软化剂的主要作用是改善胶料加工性能。它应具备如下性能：

① 适当的软化效果；

② 改善配合剂的分散；

③ 加工中生热小，可提供优良的增塑效果，使分子间有良好的润滑性；

④ 能赋予混炼胶适当的粘着性；

⑤ 能提高橡胶的耐湿性；

⑥ 增大橡胶制品的耐老化性；

⑦ 通过改善分散提高硫化胶的物理机械性能；

⑧ 不引起喷霜。

石油系增塑剂是高不饱和芳烃化合物，在1935年由Rostler从石油的硫酸泥中提取出来，开始用作橡胶增量剂，后来用作操作油。Rostler和kurtz等人对增塑剂的组成和性能进行了广泛研究，并提出了石油系增塑剂的分类原则，目前仍被应用。

1．石油系增塑剂的组成与基本性质

（1）石油系增塑剂（软化剂）的组成　该类增塑剂是石油的高沸点馏分，是汽油和燃料油蒸出后余下的组分，由复杂烃类化合物组成，分子量为300～600，且分布较宽。这些烃类化合物可分为链烷烃(石蜡烃)、环烷烃和芳香烃；此外还含有烯烃和少量杂环混合物。

石油系增塑剂组成分析及其复杂，一般根据其物理或化学性质进行系统分析，常用方法有：Rostler-Sternberg法、Kurtz法、陶土-硅胶柱析法、凝胶色谱法和n-d-m法等，它们的特点如表1-282所示。

表 1-282　石油系增塑剂用几种分析法的特点

Rostler 法	Kurtz 法	陶土-硅胶柱析法	凝胶色谱法
沥青烯		沥青烯	沥青烯
极性化合物		极性化合物	树脂
第一亲酸物	C_A	芳香烃	芳香烃
第二亲酸物	C_N	芳香烃	芳香烃
饱和烃	C_P	饱和组成	饱和组成

（2）石油系增塑剂的基本性质

a，物理性质　主要包括苯胺点、沸程、粘度、粘度密度常数、流动点、闪点和折射率

等。它们对增塑剂的增塑效果和相容性等有重要影响。

① 苯胺点　为相等体积的石油系油和苯胺相互溶解时的最低温度。苯胺点的高低与化学组成有关，油的苯胺点越高，其所含的烷烃越多；苯胺点越低，含芳香烃越多，烷烃最高，环烷烃次之，芳香烃最低。

② 沸程　表明油内各组分的沸点，应低于硫化温度。

③ 相对密度　随芳香烃含量及分子量的增加而增加，所以相对密度越大，与橡胶的相容性也越好，一般不应小于0.095。相对密度的大小，是区别链烷烃、环烷烃、芳香烃的大致标准，同时，在商品交易以及在设计橡胶配方、计算其体积时也是一项重要的参数。

④ 粘度　是在橡胶配合时衡量油和聚合物之间的粘度是否相适应的一个大致标准，同时也用以反应油的流动特性。粘度越高，说明油的平均分子量越高，挥发性也越小。

⑤ 粘度-密度常数　简称V. G. C.，用以表明密度和粘度的关系，也可以反映出油的成分。一般V. G. C. 值在0.79～0.85者为石蜡油，0.85～0.90者为环烷；0.90以上的为芳香油。

V. G. C. 分类与石油系配合油所含碳原子数的关系如表1-283所示。

表 1-283　粘度-密度常数与碳原子含量的关系

V.G.C.分类	名称	V.G.C.	碳原子含量的范围		
			C_P% (链烷)	C_N% (环烷)	C_A (芳香烃)
A	链烷烃	0.790～0.819	75～35	20～35	0～10
B	亚链烷烃	0.820～0.849	65～50	25～40	0～15
C	环烷烃	0.850～0.899	55～35	30～45	10～30
D	亚芳香烃	0.900～0.949	45～25	20～45	25～40
E	芳香烃	0.950～0.999	35～20	20～40	35～50
F	高芳香烃	1.000～1.049	25～0	25～0	50～60
G	超高芳香烃	1.050以上	25以下～0	25以下～0	60以上

⑥ 流动点　亦称倾点，用以表示低温时的流动性，是进行泵抽和管道输送的一项重要参数。此值通常按环烷烃、链烷烃、芳香烃的顺序而增高。

⑦ 闪点　是橡胶配炼、加工以及贮存时应注意的温度条件，在安全管理上也是一个重要指标。

⑧ 折射率　依链烷烃、环烷烃和芳香烃的顺序增高。它与油的组分及分子量有关，可作为衡量精炼程度的大致标准。

b．化学性质　根据Rostler研究，以硫酸处理操作油得到的硫酸化合物对正戊烷的溶解性为基础，把油液分成沥青质等五种化学成分，其特性如下。

① 沥青质　是原油蒸馏残渣的成分，是石油系增塑剂中不溶于正戊烷的含少量S、O、N的烃类化合物。该组分在胶料中不易分散，增塑效果很小，污染性大，含量多时，会使胶料变硬。

② 氮碱　是除去沥青质后用正戊烷溶解并加入85%冷硫酸处理析出的不溶于正戊烷的，含有吡啶、硫醇、羧酸和醌等极性化合物，相对密度1.08，折射率为1.642，受热则沥青化。该组分有增塑和增粘效果，有提高硫化胶拉伸强度和硬度的倾向。氮含量在10%以下时，不影响硫化；超过25%时，会加速硫化。对胶料有污染性。

③ 第一亲酸物 是石油系增塑剂中与97%冷硫酸作用后的沉淀物，是以芳香族为主具有复杂结构的高不饱和碳氢化合物，相对密度1.07，折射率为1.613。该组分与氮碱和第二

表 1-284 三线油和六线油的组成和性质

组成和性质 \ 品种	三线油	六线油
沥青，%	痕迹	痕迹
氮碱，%	7～35	31～34
第一亲酸物，%	16～20	15～17
第二亲酸物，%	21～25	20～27
饱和烃，%	25～34	29～36
水分，%	0.1	痕迹
灰分，%	0.018	0.0008
挥发分，%	5.42	0.05
粘度（恩氏86℃×100ml），s	54	504
闪点，℃	123	>250

表 1-285 各种橡胶用石油系软化剂的组成和性质

种类 / 性质	链烷烃			环烷烃			芳香烃		
	轻油	中油	重油	轻油	中油	重油	轻油	中油	重油
相对密度(15.6/15.6℃)	0.8469	0.8851	0.8978	0.8893	0.8992	0.9042	1.0224	1.0190	1.0296
闪点，℃	169	242	265	142	188	216	210	240	262
粘度									
38℃, mm^2/s	9.918	80.15	196.8	10.55	56.80	165.0	188.3		6165
99℃	2.566	9.149	16.16	2.422	6.367	11.84	9.189	23.70	56.23
流动点，℃	−17.5	−15.0	−15.0	−52.5	−32.5	−25.0	−5.0	+5.0	+7.5
折射率(n_D^{20})	1.4670	1.4858	1.4929	1.4863	1.4907	1.4942	1.5807	1.5783	1.5855
色泽	1—	1½—	2—	1—	1—	1½—	8+	8+	8+
苯胺点，℃	98.6	112.0	110.0	71.2	90.0	99.9	−2.5	28.1	37.2
粘度-密度常数	0.811	0.816	0.823	0.860	0.842	0.837	0.998	0.977	0.976
折射率截距r_i	1.0459	1.0451	1.0459	1.0436	1.0430	1.0440	1.0714	1.071	1.0726
Rostler分析法									
极性化合物	0.11	0.28	0.65	0.32	0.76	1.47	6.89	9.21	13.65
一级亲酸物	3.22	5.75	9.53	9.01	7.50	8.55	33.64	27.55	28.49
二级亲酸物	15.92	21.13	19.92	24.15	19.62	23.26	52.24	52.26	50.01
链烷烃	80.45	72.84	69.90	66.52	72.12	67.69	6.70	10.56	7.63
Kurtz分析法									
芳香烃	4.5	4.5	6.5	9.0	5.0	6.0	49.0	44.5	45.0
环烷烃	28.0	30.5	30.5	44.5	42.0	38.0	41.0	31.0	27.0
链烷烃	67.5	65.5	63.0	46.5	53.0	56.0	10.0	24.5	28.0
陶土-硅胶色谱法									
饱和烃	84.3	73.9	72.0	71.1	74.1	70.0	6.1	9.2	5.5
芳香烃	15.9	25.9	27.6	28.8	25.6	29.5	88.1	82.3	83.7
极性化合物	0.1	0.2	0.4	0.1	0.3	0.5	5.8	8.5	11.3
凝胶色谱法									
饱和烃	83.5	73.6	72.9	69.9	73.8	69.5	6.3	9.6	5.8
芳香烃	16.5	26.3	26.8	30.0	25.9	29.8	88.2	82.1	83.3
树脂	0.0	0.1	0.3	0.1	0.7	0.7	5.5	8.3	10.9

亲酸物一类，是决定增塑剂与极性橡胶或不饱和橡胶相容性的重要成分。易与硫黄作用，有迟延硫化倾向。含量在15%以下时无污染性，超过20%后，会变色。是白色橡胶制品遇日光变色原因之一。

④ 第二亲酸物 是第一亲酸物的液体残留物，用冷发烟硫酸（含SO₃ 20～30%三氧化硫）处理得到的不溶于正戊烷的组分。相对密度1.01，折射率为1.558。其不饱和度比第一亲酸物小，与各种橡胶相容性好，无污染，不喷出，不影响硫化。

⑤ 饱和烃（包括链烷烃和环烷烃） 是石油系增塑剂中不与发烟硫酸作用的极稳定的饱和烃组分，其中主要是环状饱和烃，相对密度0.9，折射率为1.486。这成分与丁基橡胶相容性好，与其它橡胶相容性甚小。但对橡胶分子有油滑作用，有助于胶料混炼和压出，能有效抑制粘着性。饱和烃中环烷烃与橡胶相容性优于链烷烃，不易喷出。大量配用时，会降低拉伸强度。无污染性，生热性最小，耐寒性较好。

石油系增塑剂的活性指标，还有色泽、折射率、水分、机械杂质、pH值等，对使用也有一定影响。

国产三线油、六线油都是石油系增塑剂（软化剂），其组成和性质如表1-284所示。

一般石油软化剂和性质如表1-285所示。

2．石油系增塑剂对硫化胶性能的影响

石油系增塑剂影响硫化胶性能的主要因素有增塑剂组成、粘度和苯胺点等。

（1）增塑剂组成 石油系增塑剂的主要成分为烃类化合物。其中芳香烃含量决定着它们与橡胶的混容性。石蜡和凡士林几乎不含芳香烃，主要是饱和烃、结构稳定，不污染。所以与橡胶混容性最差，易喷出表面。芳香烃类软化剂和分子中含极性基团（如含硫和氮）的品种，则容易与橡胶混容。石油系增塑剂中芳香烃含量及不饱和度与橡胶的相容性、自粘性和互粘性的关系如图1-203所示。

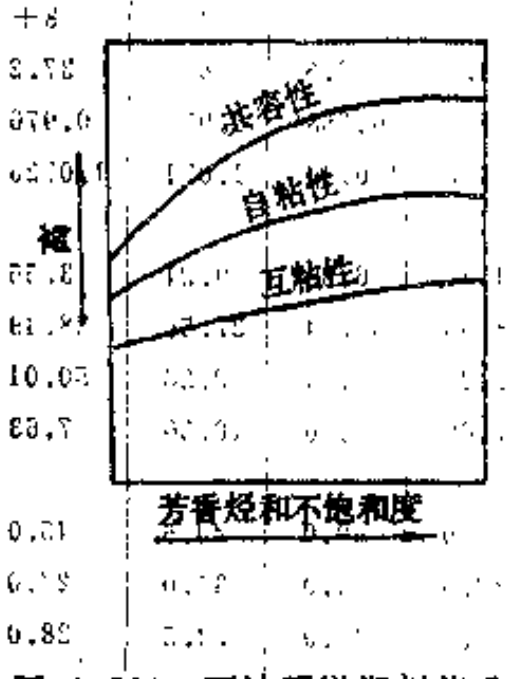


图 1-203 石油系增塑剂芳香烃和不饱和度对加工性能的影响

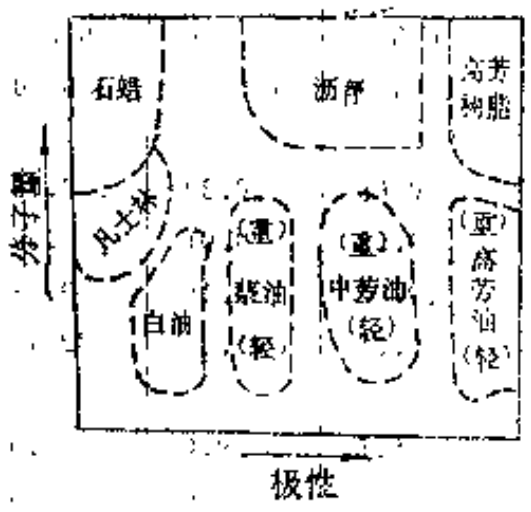


图 1-204 石油系增塑剂的分类范围（按极性）

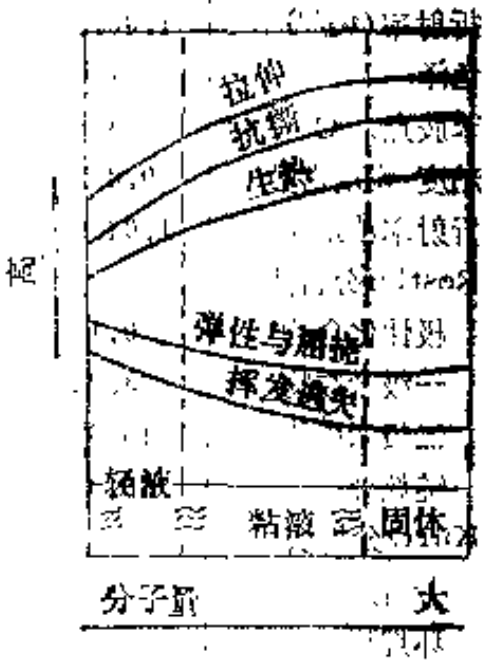


图 1-205 石油系增塑剂粘度(分子量)对硫化胶性能的影响

不同烃类含量的石油系增塑剂对橡胶的相容性和硫化胶性能的影响如表1-286所示。

根据石油系增塑剂分子结构和分子量，可以将该类增塑剂分成若干种，如图1-204所示。

（2）粘度 增塑剂的粘度对胶料加工性能和硫化胶物理机械性能都有影响，如图1-205所示。

一般来说，使用高粘度增塑剂时，橡胶硬度和伸长率较大，定伸应力和弹性较小，耐低温性也差，变色程度轻。采用低粘度增塑剂时，油潜作用好，耐寒性提高，但挥发损失大，易变色。因此，最好使用分子量在235以上的增塑剂。

（3）苯胺点　苯胺点可以大致表示增塑剂的组成。苯胺点低表示芳香烃类含量较高，反之表示芳香烃含量较低。因此，苯胺点低的石油系增塑剂与橡胶互容性好，大量加入而无喷出现象。一般来说，增塑剂的苯胺点在35～115℃范围内较为适宜。

3．石油系增塑剂对胶料性能的影响

（1）对混炼的影响　混炼时，石油系增塑剂（油液）在胶料中的分散速度（吸油速度）与油的组分、粘度和混炼条件等因素有关。增塑剂的V.G.C.值、芳香烃含量及分子量与油液吸油速度的关系如图1-206所示。

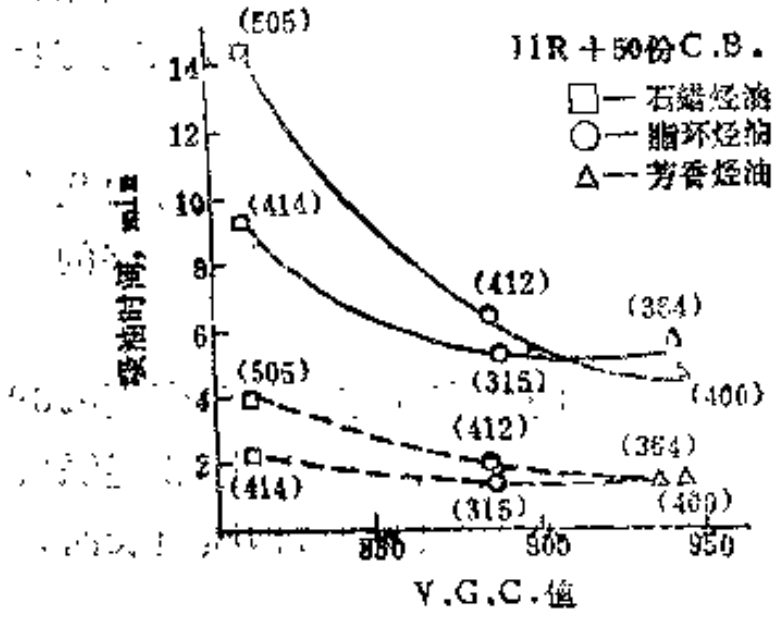


图 1-206　增塑剂V.G.C.值及分子量与吸油速度的关系

（丁基橡胶＋50份炭黑）
括号内数字为分子量；——20份油；- - -10份油

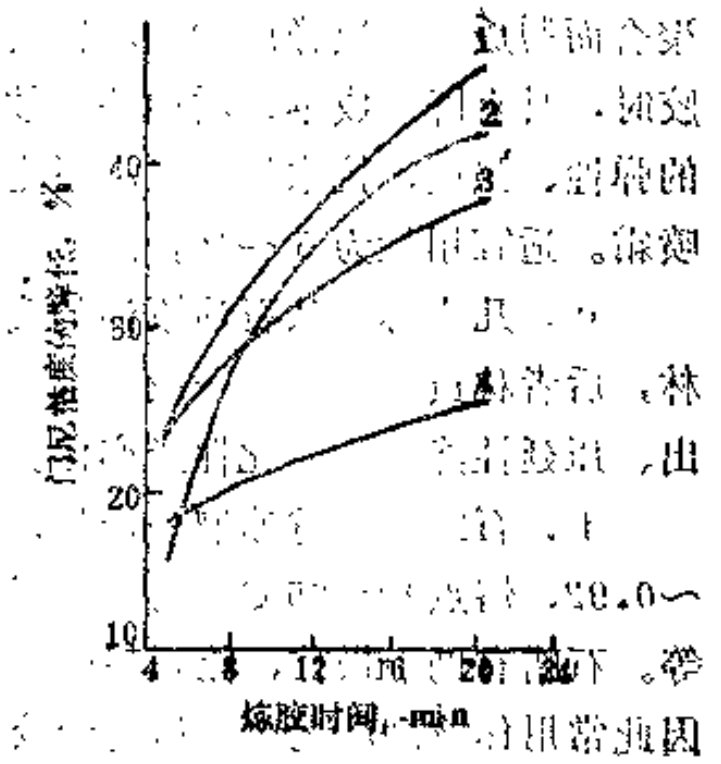


图 1-207　各种增塑剂油对丁苯胶料粘度的影响

1—芳香烃油；2—环烷烃油；3—饱和烃油；4—未加油

由图1-206可见，吸油速度随V.G.C.值增大和油液分子量减小而加快。采用饱和烃油时，分子量越大，吸油速度越慢。

油的组成对橡胶粘度有影响，芳香烃含量越高，胶料门尼粘度越小，软化效果越好，如图1-207所示。

胶料的适当粘度是炭黑分散的必要条件。因此，过量充油，大幅度降低胶料粘度（门尼粘度在53左右以下），不利于炭黑良好分散。

（2）对压出的影响　增塑剂对胶料压出性能有显著影响。加入适量增塑剂的胶料压出时，表面光滑、膨胀率低，压出速度快。

（3）对硫化的影响　增塑剂对胶料硫化速度有一定影响。用量较多时，油液会稀释硫化剂，使硫化速度减缓。另一方面，增塑剂中可能存在的碱式含氮化合物等，会促进硫化。含芳香烃多的增塑剂，也有促进硫化的作用。

4．石油系增塑剂的品种和选用

（1）石油系增塑剂品种　常用石油系增塑剂有芳香油、环烷油、石蜡油、凡士林和抽

出油等。

a．芳香系油　与橡胶相容性好，可添加量大，所以广泛用作操作油和增量油。具有变色性和污染性，通常用于不讲究色泽的产品。在炭黑混炼分散性、物理性能改善及粘合性方面，均优于环烷系油和石蜡。

b．环烷油　与橡胶相容性、耐寒性、非污染性均好，色泽稳定性亦好。可用于各种用途的配合胶料，且具有良好的抗氧性。

c．石蜡油　具有优异非污染性、非变色性、耐寒性和回弹性。能赋予硫化橡胶较小的生热性，但拉伸强度明显低。与通用橡胶相容性差，易喷霜，但与乙丙橡胶及丁基橡胶的相容性很好，故喷霜少。

d．沥青　沥青包括天然的岩沥青和硬沥青，以及人工制造的直馏沥青和吹制沥青。使用最广的是矿质橡胶，系属于一种吹制沥青，由石油的沥青成分经过加热，吹入空气和氧化聚合而制成。矿质橡胶的相对密度为1.04～1.06，软化点140～150℃，针入度4～7。用此橡胶时，具有降低成本、增加分散效果、改善电气绝缘性等优点。一般来说，沥青能增加橡胶的弹性、强度、抗水等性能，还能增加胶料的粘性。由于对硫黄有一定溶解性，故又能防止喷霜。适宜用量为5～10份。

e．凡士林　从石油原油的残余物中精制而得，为白至深褐色的膏状物，前者称白凡士林，后者称黄凡士林。一般用量为生胶的3～5%。炼胶的增塑效果虽不突出，但有良好的压出、压延性能，耐老化性能亦佳。

f．石蜡　是重油馏分产品，饱和烃含量最高，因此与橡胶的共容性差。相对密度0.89～0.92，熔点40～65℃，易于压延和压出，有良好的不透气性、耐水性、耐寒性和绝缘性等。石蜡有助于操作，能减轻炼胶机和压延机的粘辊程度。用量大于0.5%时，即喷出表面，因此常用作物理防老剂，但对于胶料来说，这种喷出不利于成型粘贴。

g．微晶石蜡　能防止由日光照射或臭氧引起的龟裂。

h．抽出油　这类增塑剂都是润滑油的副产物，系从原油中抽出。国产抽出油有三线油、六线油及残渣抽出油三种（分别简称为K_3、K_6及K_7）。它们都是淡绿色油状体，粘度范围较广，从流体状到半膏状，含蜡量中等，硫、氮含量中等。

抽出油可以代替松焦油、液体古马隆及固体古马隆，用作橡胶增塑剂。使用抽出油，可降低成本，其拉伸强度、定伸应力则略高于松焦油，焦烧与硫化速度也比松焦油或古马隆快，但老化性能较差。抽出油的适用胶种有天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶及它们的并用橡胶，适用量3～50份。另外，还可用于再生橡胶的生产。

i．石油树脂　是石油在裂解为乙烯和丙烯过程中的副产品。相对密度0.97～1.16，熔点60～125℃，分子量为600～3000，易溶于石油类溶剂，与其它树脂有良好的相容性。可用来代替精制沥青和松香，适用于丁苯橡胶、丁苯橡胶与天然橡胶、顺丁橡胶与丁苯橡胶的并用胶料中，能有效地改善胶料的压出、压延性能。

若以2份石油树脂代替1份松香，则可改善硫化橡胶的动态性能，另外，耐磨性也可得到改善，它们在橡胶中的用量一般为3～5份。

（2）石油系增塑剂的选用　在设计配方中，应根据增塑剂与橡胶特性和制品的使用要求等选用增塑剂品种。按照ASTM分类，各种石油系增塑剂对橡胶类型的适应性如表1-287所示。

表1-287中增塑剂性质如表1-288所示。

表 1-286 不同烃类含量增塑剂对橡胶相容性及橡胶性能的影响

橡胶		S.P.	加入操作油后对橡胶相容性的影响		
			石蜡烃 7.9	环烷烃 8.1	芳香烃 8.5
三元乙丙橡胶		7.9	好	好	好
天然橡胶		8.35	好	好	好
丁苯橡胶		8.54	一般	一般	好
顺丁橡胶		8.5	一般	一般	好
丁基橡胶		7.7	好	一般	差
氯丁橡胶		9.25	差	一般	好
丁腈橡胶		9.45			
对橡胶性能的影响	低温性能		优良	好	尚可
	加工混炼		不良	好	优良
	蒸发性（200℃以上）		无	很少	无
	污染性		优良	好→优越	不良
	变色性		无	无→很少	不良
	硫化速度		迟缓	中等	快
	回弹性		优良	好	尚可
	拉伸强度		好	好	好
	300%定伸应力		好	好	好
	硬度		好	好	好
	生热性		低	中等	高
性质	粘度SUS(37.8℃)		100～500	100～2100	2600～1500
	相对密度（15℃）		0.86～0.88	0.92～0.95	0.95～1.05
	苯胺点，℃		90～121	66～82	32～49
成分，%	石蜡烃碳原子(C_P)		64～69	41～46	34～41
	环烷烃碳原子(C_N)		28～33	35～40	11～29
	芳香烃碳原子(C_A)		2～3	18～20	36～48

表 1-287 ASTM各类石油系增塑剂与橡胶的适应性

橡胶类型	ASTM石油系增塑剂				橡胶类型	ASTM石油系增塑剂			
	101	102	103	104		101	102	103	104
天然橡胶	优	优	良	良～中	丁基橡胶	差～中	差～中	良～中	良
丁苯橡胶	优	优	优～中	中	氯丁橡胶	优	优	良	中～差
顺丁橡胶	优	优	良	良～中	丁腈橡胶	良	中	中～差	差
异戊橡胶	优	优	良	良～中	聚氯乙烯	优	良	中	差
乙丙橡胶	优	优	优	优					

表 1-288 橡胶用石油系增塑剂的ASTM分类法

类型	沥青烯，%	极性化合物，%	饱和烃，%	V.G.C.值
101（高芳香烃）	<0.75	<25	<20	
102（芳香烃）	0.5	<12	20.1～35	
103（环烷烃）	0.3	<6	35.1～65	
104A（链烷烃）	0.1	<1	>65	<0.82
104B（链烷烃）	0.1	<1	>65	<0.82

几种石油系增塑剂在不同橡胶中的用量范围如表1-289所示。

表 1-289　几种石油系增塑剂在各种橡胶中的用量范围

粘度98.9℃ (SUS)	链烷烃油　30～750		环烷烃油　30～200		芳香烃油　30～800	
橡胶聚合物	配合量，份	适应性	配合量，份	适应性	配合量，份	适应性
天然橡胶	5～10	良好	5～15	良好	5～15	非常良好
丁苯橡胶	5～10	良好	5～15	非常良好	5～50	非常良好
丙烯酸酯橡胶		良		良好		非常良好
丁腈橡胶	不适宜	不良	不适宜	不良	5～30	良好
聚硫橡胶	不适宜	不良	不适宜	不良	5～25	良好
顺丁橡胶(丁基橡胶)	10～25	良好	10～25	良好	不使用	良
异戊橡胶	5～10	良好	5～15	良好	5～15	良
二元乙丙橡胶	10～50	良好	10～50	非常良好	10～50	良
三元乙丙橡胶	10～50	良好	10～50	非常良好	10～50	良
氯丁橡胶	不适宜	不良	5～15	非常良好	10～50	非常良好
特征						
低温性能		良好～非常良好		良好		良～不良
加工性能		良～良好		良好		非常良好
不污染性		极良好		极良好		不　良
硫化速度		迟缓的		中间		快　的
回弹性		良好～非常良好		良好		良～良好
弹　性		良好～非常良好		良好		良～良好
拉伸强度		良好		良好		良　好
定伸应力		良好		良好		良　好
硬　度		良好		良好		良　好
生　热		低～中间		中间		高

石油系增塑剂在各种橡胶中的使用特性简述如下。

a. 丁苯橡胶的增塑　实际上，各种成分的增塑剂油对丁苯橡胶硫化胶性能无明显影响。V. G. C. 值高的油会稍许降低硫化胶的定伸应力和硬度。芳香烃油相对密度较大，可降低用量，以提高硫化胶强度。提高油的粘度，也可增大胶料拉伸强度、伸长率和生热性，而降低定伸应力。增塑剂粘度相同时，芳香烃含量高的胶料的生热较低。

芳香烃油胶料伸长率大，耐屈挠性较好；高粘度增塑剂能提高胶料伸长率、降低定伸应

表 1-290　石油系增塑剂对丁苯橡胶性能的影响

增塑剂油中氮碱含量，%	硬度（邵尔A）	300%定伸应力，MPa	500%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	伸长率，%
0	47	3.2	7.6	(14.6)	1700
10	48	3.3	8.5	14.8	1660
25	50	3.6	8.5	14.7	1660
50	49	3.2	7.9	(15.1)	1670
100	50	3.4	8.5	17.0	1670

力，因此胶料耐屈挠性也较好。

石油系增塑剂对丁苯橡胶性能的影响如表1-290所示。

b。顺丁橡胶的增塑　顺丁橡胶中填料用量比丁苯橡胶多，增塑剂用量也较多，但并不明显降低其性能，各种油类对顺丁橡胶性能的影响如表1-291所示。

表1-291　石油系增塑剂对顺丁橡胶性能的影响

性能	石蜡烃油	环烷烃油	芳香烃油	性能	石蜡烃油	环烷烃油	芳香烃油
抗龟裂生长	最低	最高	最低	拉伸强度	最低	中间	最高
撕裂强度	最低	中间	最高	耐磨耗	最高	最高	最低
混溶时间	最长	最短	最短	回弹性	最高	中间	最低
硬　度	最低	中间	最高	焦烧时间	最长	中间	最短

c。氯丁橡胶的增塑　氯丁橡胶中增塑剂用量不多。一般宜用V.G.C.值为0.885，苯胺点为160℃左右的环烷烃油。高粘度胶料中，宜用V.G.C.值为0.915左右的芳香烃油，可减少用量，避免渗出。

d。丁腈橡胶的增塑　丁腈橡胶极性大，以应用酯类增塑剂为主，较少采用石油系增塑剂操作油。配用少量石油系增塑剂的软化效果与DOP相近，不会渗出。芳香烃油能提高胶料粘性，并稍许提高拉伸强度；环烷油会延长胶料焦烧时间。

e。丁基橡胶的增塑　丁基橡胶加工性能较差，可使用低粘度操作油，改善胶料工艺性能，并能提高硫化胶弹性。所用油极性偏低者为宜，一般V.G.C.值应在0.820以下。

f。乙丙橡胶的增塑　二元乙丙橡胶需要使用石油软化剂。采用石蜡油的胶料低温性能良好，环烷油的胶料加工性能和拉伸强度均好。

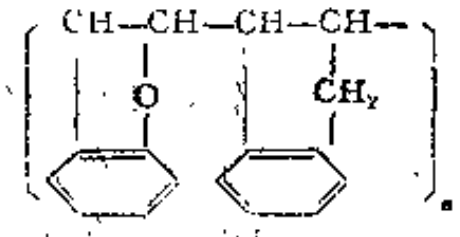
三元乙丙橡胶用石油软化剂时，粘度很重要。粘度（ssu，35℃）达2000时，胶料拉伸强度、撕裂强度和耐热老化性能等均优，但耐低温性能变差。胶料压缩永久变形、屈挠龟裂增长和高温下的拉伸强度等性能不受油的类型的影响。环烷油胶料综合性能优良，撕裂强度特别好。石蜡油胶料具有良好的低温性能。

(四)煤焦油系增塑剂

这类增塑剂是炼焦的副产物，主要包括煤焦油、古马隆、煤沥青和重蒽油等，其中最常用的是古马隆树脂。

1. 古马隆树脂

古马隆树脂是炼焦副产物。取煤焦油160～200℃馏分，以浓硫酸处理，并在催化剂下聚合制得，为苯并呋喃与茚的共聚物，化学结构式如下：



古马隆树脂因聚合度不同，有液体树脂和固体树脂两种。固体古马隆树脂的一般软化点在70～125℃范围内，国产固体古马隆树脂软化点为60～100℃。液体古马隆树脂软化点在5～35℃者为粘稠状液体。

古马隆树脂中含有许多带双键的杂环和有链烷烃。这种杂环结构与苯环相似，与橡胶互容性好。在极性较大的氯丁橡胶和丁腈橡胶中也有较好分散性和互容性。杂环结构有溶解硫

黄、硬脂酸的能力，能减少喷霜现象。

古马隆树脂既是增塑剂，又是增粘剂，具有较好的综合性能。能有效地提高炭黑分散性和胶料粘着性，可改善胶料工艺性能，如压出压延等。该树脂呈中性，对硫化速度无影响，无污染性，可用于浅色制品。能用于天然橡胶和合成橡胶。使用前，宜加热脱水，除去水分和低沸点物质，使质量符合表1-292规定。

表 1-292 古马隆树脂技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
挥发分，%	＜5	碘值	＜28
粘度（恩氏），s	＜500	pH值	5～8

古马隆树脂对丁苯橡胶性能（无炭黑）的影响如表1-293所示。

表 1-293 古马隆树脂对丁苯橡胶性能的影响

古马隆树脂用量，份 / 性能	0	10	20	40
300%定伸应力，MPa	1.93	1.05	1.05	0.53
拉伸强度，MPa	3.34	4.39	10.72	12.4
伸长率，%	400	540	715	870
硬度	58	55	49	39

由表1-293可见，在无炭黑存在下，古马隆树脂对丁苯橡胶显示了明显的补强作用；与其它增塑剂的对比如表1-296所示。

古马隆树脂的用量以不超过15份为宜，因为超过15份后，硬度、强度和耐老化性能均有下降趋势。它在各种橡胶中的用量见表1-294。

古马隆树脂可改善丁腈橡胶的粘着性、拉伸强度和撕裂强度等性能；对氯丁橡胶有显著防焦烧作用；在聚硫橡胶中起增塑剂和增粘剂作用。

软化点在35℃以下的液体古马隆树脂，除可在天然橡胶和合成橡胶（除SBR）中作增塑剂、粘着剂外，还可作再生橡胶的再生剂。

2．煤焦油

由煤经干馏而得的油状产物为黑色粘稠液体，主要成分是芳香稠环烃和杂环化合物。与橡胶互容性好，可改善胶料加工性能。煤焦油主要用作再生胶软化剂，也可作黑色低级胶料软化剂。在胶料中能溶解硫黄，可防止硫黄喷出。煤焦油中含有少量酚类物质，对胶料有一定防老化作用。此外，含有有机酸基团，会迟缓硫化。

3．重蒽油

重蒽油是从煤焦油分馏出来的，也是橡胶增塑剂。用量小于15份时，对天然橡胶硫化胶的性能无影响，拉伸强度保持不变，硬度略升高。在丁腈橡胶中可提高耐老化和耐油性能。在丁苯橡胶中，用量小于15份，对强度和老化性能等也均无影响。

表 1-294　古马隆树脂在各种橡胶中的用量范围

胶　种	用量，份	备　注	胶　种	用量，份	备　注
天然橡胶	4～5		天然橡胶/丁苯橡胶	3～5	并用松焦油
天然橡胶/顺丁橡胶	5～7	最好与油类并用	丁腈橡胶	10～25	
天然橡胶/氯丁橡胶	4～6	并用邻苯二甲酸二丁酯	氯丁橡胶	10	

（五）植物油系增塑剂

植物油系增塑剂是橡胶工业早期使用较多的一类增塑剂（软化剂），大多是林业和农业化工产品，可分为松焦油系增塑剂和脂肪油系增塑剂两大类，广泛用于天然橡胶，也用于合成橡胶。

1．松焦油系增塑剂

松焦油系增塑剂包括松焦油、松香、松香油和妥尔油等。该类增塑剂多含有有机酸基团，能提高胶料成型粘着性和配合剂分散性，对硫化有一定延缓作用。

（1）松焦油　由松根、松干干馏时除去松节油后的残留物，为黑褐色粘稠液体，相对密度为1.01～1.06，沸点为240～400℃。三种松焦油的组成和基本性质如表1-295所示。

表 1-295　松焦油的化学组成和性质

组成和性质 \ 试料		A	B	C
化学组成	中性物质			
	单、双烯、倍半烯、萜烯、松香，%	16.8	25.5	36.7
	松香烯类，%	21.9	29.7	29.0
	树脂酸，%	12.4	16.7	22.0
	酸性物质			
	中级脂肪酸，%	0.6	6.1	0.1
	高级脂肪酸，%	1.5	0.4	—
	松香烯类，%	4.3	5.0	0.8
	树脂酸，%	39.6	24.4	7.0
	水溶性物质			
	低级脂肪酸，%	1.6		
	酚类，%	0.8		
	水分，%	1.8		
	合计，%	99.5	101.8	97.6
性质	相对密度	1.065	1.020	1.042
	粘度	9.20	10.7	10.4
	酸值	92.5	40.5	10.8
	碱度	140.5	131.0	39.4

表1-295所示，松焦油A为150℃以下馏分，主要成分是乙酸及水溶性酚类。低沸点物较多。松焦油B干馏温度高，主要成分是松脂热分解的中性油。松焦油C干馏温度最高，其酸性物质受热时大部分生成沥青。

松焦油中不同成分对橡胶软化能力的影响不同。萜烯类及松香烯类（如松焦油B）多

时，活性大，对胶料软化效果最大；沥青含量（如松焦油C）多时，对胶料耐热、耐老化和耐屈挠等性能影响不良。

松焦油对天然橡胶和合成橡胶都具有良好的增塑作用，促进炭黑分散，提高胶料粘着性。一般用量为5～10份。须注意，用量不宜过多，否则会减缓硫化。

松焦油质量不如石油系增塑剂均匀，用量较大时会严重影响胶料和硫化胶性能，因此在合成橡胶中使用不如石油系增塑剂广泛。

(2) 松香及衍生物　由松脂蒸馏去松节油后，再精制而得。松香除具有增塑作用外还可增加胶料自粘性，会减缓硫化速度，并稍降低拉伸强度，用量不宜太多。

松香中含有不饱和萜烯类物质，易使硫化胶的耐老化和耐龟裂性能变差，脆性增大。松

表 1-296　松香和氢化松香等对丁苯橡胶自粘性的影响

软化剂		门尼试验				粘着力	收缩率
		ML_{1+4}	MS 130℃				
名称	添加量，份	100℃	V_{min}	t_{5}, min	t_{30}, min	N	(纵方向) %
(空白)	—	66.5	20.0	11.3	15.0	4.8	17
硬脂酸	5	63.0	23.5	10.6	12.9	0.6	20
	10	49.5	20.5	12.4	14.9	0	19
松香	5	71.5	24.0	12.5	16.5	4.6	19
	10	71.5	26.5	12.8	17.5	4.9	19
氢化松香	5	70.0	25.5	13.7	16.4	7.0	22
	10	65.5	24.0	16.3	20.5	8.1	23
脂化氢化松香	5	69.0	25.5	12.8	15.7	6.7	25
	10	63.5	24.0	12.6	15.9	9.3	26
液体古马隆树脂	5	69.9	26.0	13.0	15.8	5.4	24
	10	63.5	24.0	14.7	17.5	6.3	25
	15	53.5	20.5	19.6	22.7	6.4	23
固体古马隆树脂	5	72.5	29.0	17.3	19.8	5.9	24
	10	67.5	27.5	16.3	19.5	7.5	27
	15	60.0	23.5	18.9	23.4	9.2	24
石油树脂	5	70.5	27.5	13.7	17.2	7.5	24
	10	66.0	25.5	16.5	20.8	9.8	24
	15	56.5	20.5	20.3	40.1	(9.8以上)	27

表 1-297　松香及其衍生物对丁苯橡胶性能的影响①

软化剂类型	无	松香		氢化松香		脂化氢化松香		液体古马隆树脂			固体古马隆树脂			石油树脂		
重量份	0	5	10	5	10	5	10	5	10	15	5	10	15	5	10	15
300%定伸应力，MPa	27.7	18.6	13.8	18.8	17.1	21.7	19.3	21.6	18.6	13.4	23.3	19.3	14.7	23.7	20.1	14.4
拉伸强度，MPa	32.0	30.5	28.0	31.4	30.9	31.2	31.1	30.4	27.9	25.3	31.5	31.8	30.4	31.8	31.6	30.6
伸长率，%	350	510	640	480	510	420	460	420	430	520	400	490	580	490	480	580

① 配方SBR1500 100份＋炭黑HAF 50份；硫黄 2份；硬脂酸 1.5份；氧化锌 5份；促进剂DM 1.5份；促进剂D 0.4份。

香经氢化处理后，可获改进。

氢化松香又称蚊化松香，为浅黄色脆性固体，由松香加热利用催化剂使松脂酸转化为脱氢松脂酸或氢化为二氢松脂酸而得。氢化松香能增加胶料粘性，促使填料均匀分散，适用于天然橡胶和合成橡胶，特别是丁苯橡胶，有迟缓硫化作用。松香和氢化松香对丁苯橡胶自粘性及物理机械性能的影响如表1-296和表1-297所示。

（3）妥尔油　妥尔油是牛皮纸浆制作过程中的副产物，由纸浆下脚通过化学蒸煮萃取制得的，是一种液态树脂，含有以亚油酸、油酸为主的脂肪酸，以松香酸为主的树脂酸，以及苯乙烯、木质素等非皂化物。

除了成本低廉外，妥尔油还具有理想的增塑效果，能使填充剂分散均匀，并赋予产品以良好的粘着、耐热、耐老化及绝缘性能，拉伸强度与松焦油相同，伸长率则较佳，产品柔软性良好。用量一般为7～8份。

2．脂肪油系增塑剂

这类增塑剂由植物油和动物油制得，包括脂肪酸、干油、黑油膏和白油膏等。植物油大多由长链烷烃组成，与橡胶互容性差，仅有油滑作用，用量一般较少，主要用于天然橡胶。脂肪酸（硬脂酸等）有利于炭黑分散，提高硫化胶性能。

（1）脂肪酸　最常用的是硬脂酸，除主要用作促进剂及混炼胶的防焦剂外，还可作为碱法再生胶的表面软化剂。此外月桂酸也有较好的软化效果。

（2）脂肪油　可作为天然橡胶与合成橡胶的软化剂使用。棉籽油作为橡胶的软化剂，使用方便，能提高橡胶的拉伸和柔软性能，而对制品无不良影响。大豆油也有软化作用，但易渗出制品表面。蓖麻油一般仅用作耐寒性增塑剂。花生油增塑效果大，且污染性小。椰子油和棕榈油也是增塑效果良好的软化剂，如表1-298所示。

表 1-298　软化剂用脂肪油

类别	品名	碘值	皂化值	凝固点，℃	脂肪酸含量，%			
					饱和酸	油酸	亚油酸	其它
干性	大豆油	124～133	188～195	−8～−18	棕榈酸2.4～6.8 硬脂酸4.4～7.3	32～35.6	32.0～35.6	—
半干性	菜籽油	94～106	172～175	0	棕榈酸 3.5 棕榈酸19～20	14 23～25	26 42～54	芥酸65
半干性	棉籽油	101～120	191～193	−6～−1	硬脂酸1.3～2.7 硬脂酸 3～8			
湿性	蓖麻油	81～86	176～181	−10～−21	棕榈酸 4～8.5 硬脂酸4.5～6.5	3～9	2～3	蓖麻油酸 80～85
湿性	花生油	86～98	180～197		肉豆蔻酸4～5	51.6～8	7.4～26	
湿性	棕榈油	51～57	196～210	30～50	棕榈酸32～44			
					硬脂酸2.9～6.4 肉豆蔻酸0.6～5.9	40～52	6～11	—

（3）油膏　简述如下。

a．白油膏　由植物油与氯化硫反应制得，为防止变质，还掺入碳酸钙。主要用于白色和浅色制品，特别是在擦字橡皮中用量较多。

b．琥珀油膏　在植物油中添加适量氯化硫，使之反应制得。呈琥珀色透明状，对有机促进剂的迟延效应逊于白油膏，主要用于透明橡胶制品。

c．黑油膏　在氧化植物油或焦油中掺入硫黄，经高温加热，制得黑色有弹性的黑油膏。主要用于黑色制品。

胶料中加入油膏，可改善混炼加工性，防止粘辊。在压延操作中，能提高表面光滑程度，在压出操作中，不仅能赋予良好的压出加工性，而且能提高尺寸稳定性。油膏中游离硫及未反应油的含量越少其质量越好。

油膏对丁苯橡胶性能影响如表1-299所示。

表 1-299　油膏对丁苯橡胶性能的影响

性能 \ 油膏用量，份	无油膏		油膏 10	
	促进剂1.6	促进剂1.0	促进剂1.6	促进剂1.0
300%定伸应力，MPa				
老化前	7.6	2.6	9.7	7.2
老化后(70℃×7 d)	8.0	8.8	10.6	10.2
保持率，%	105	341	110	142
拉伸强度，MPa				
老化前	16.8	11.3	16.6	16.0
老化后(70℃×7 d)	16.0	13.8	17.4	15.6
保持率，%	100	122	105	97
伸长率，%				
老化前	700	800	700	713
老化后(70℃×7 d)	615	490	617	570
保持率	88	61	88	80
回弹性，%	49	48	64	59
压缩永久变形，%	7.5	7.4	2.7	3.6

由表1-299可见，在丁苯橡胶中，加入少量油膏可改善硫化胶性能。

（六）合成增塑剂

合成增塑剂是一类重要增塑剂，主要是酯类和聚酯类化合物，用于极性橡胶，也用于天然橡胶和普通合成橡胶。能显著改善胶料加工性能，并能提高耐寒性和弹性等。

合成增塑剂可分为五类：酯类；聚酯类；环氧类；含氯类和其它类。

1．酯类增塑剂

酯类增塑剂为极性化合物，同许多橡胶具有相容性，能减少橡胶的粘性，并提高橡胶烃分子的低温、软化及溶解性能。酯类增塑剂绝大部分用于一些极性橡胶，例如氯丁橡胶、丁腈橡胶以及氯磺化聚乙烯，也少量用于丁基橡胶、氯醚橡胶及其它极性橡胶。目前使用量居首位的是邻苯二甲酸酯类，其次是环氧树脂、磷酸酯、已二酸酯等增塑剂。

表征酯类增塑剂的几项指标如下所示。

①　皂化值　可作为酯类增塑剂类型（单官能、双官能或聚合物）的指示值。同时也能指示它的极性和溶解能力。皂化值越大，增塑剂的极性也越大。

②　碘值　可确定增塑剂是否会有不饱和脂肪酸，也是其色泽稳定性的一项指标。

③　密度　可表示支化的程度。极性越大，密度也越大。

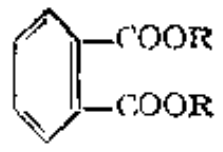
④　凝固点　用于了解增塑剂对降低聚合物加工温度的程度。

⑤　粘度　用于了解增塑剂与橡胶相混的效力。

⑥　闪点　用于了解增塑剂的可燃性。

⑦ 酸值　对增塑剂的稳定性和硫化特性具有重要意义。

（1）酯类增塑剂的种类

a．邻苯二甲酸酯类　这类增塑剂的通式为： 

R是烷基、苯基或环已基等。主要品种如表1-300所示。

表 1-300　邻苯二甲酸酯类增塑剂品种

名　称	缩　写	名　称	缩　写	名　称	缩　写
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	邻苯二甲酸二异辛酯	DIOP
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	邻苯二甲酸二（2-乙基已酯）或（邻苯二甲酸二辛酯）	DOP	邻苯二甲酸二仲辛酯	DCP
邻苯二甲酸二丁酯	DBP				

此类增塑剂用量最大，用途较广。其中，邻苯二甲酸二丁酯与丁腈橡胶等相容性良好，挥发性较低，能改善胶料工艺性能，且降低成本，用量最多，但耐水性稍差。邻苯二甲酸二辛酯（DOP）具有较好的增塑效果和良好的耐寒性与耐油性，但价格较贵。

b．磷酸酯　这类增塑剂是醇与磷的氧化物或盐酸的反应产物。主要品种包括磷酸苯酯、磷酸三甲苯酯（TCP）等环状化合物，以及一些特殊的磷酸酯，如磷酸三辛酯（TOP）和三丁氧基磷酸乙氧酯等。

磷酸酯是一类极性很高的增塑剂，特别是环状化合物。磷酸酯增塑剂混炼流动性好，加工方便，能赋予填充剂和着色剂以良好的分散性，还具有较佳的低温性能和耐水及耐溶剂抽出性。此外，磷酸酯既是增塑剂，又具有良好的阻燃性能。

c．脂肪二元酸酯类　这类增塑剂主要包括己二酸酯、壬二酸酯和癸二酸酯等。主要用作耐寒性增塑剂。

癸二酸二辛酯（DOS）能赋予胶料优良的耐寒和电绝缘性能，挥发性较低，但耐油性能较差。

己二酸二辛酯（DOA）能赋予胶料良好的耐寒性能，但耐油性能和电绝缘性能较差，挥发性也较大。

表 1-301　各类增塑剂对丁腈橡胶性能的影响①

性能 \ 增塑剂类型(20份)	无	DOP	DBP	TCP	DOA	DOS	操作油
门尼粘度（ML_{1+4}，100℃）	103.5	46.0	45.5	53.0	41.0	41.5	61.5
粘着力，N	290	360	430	360	270	340	230
拉伸强度，MPa	19.1	16.6	16.4	18.4	17.5	18.3	17.0
伸长率，%	470	680	660	650	610	640	540
300%定伸应力，MPa	15.6	7.9	8.6	9.8	8.3	8.8	10.5
硬度（邵尔A）	69	52	54	56	50	49	57
脆性温度，℃	−29.5	−37.5	−37.5	−29.5	−43.0	−49.0	−36.5
回弹性，%	35.5	45.0	45.0	44.0	49.0	47.0	36.5

① 中高丙烯腈NBR 100份；高耐磨炉黑 65份；增塑剂 20份。

d．脂肪酸酯类　这类增塑剂品种较多，主要包括油酸酯、蓖麻油酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、柠檬酸酯及其衍生物等。单酯的耐寒性极好，但与橡胶相容性差。

常用品种油酸酯（BO）等能赋予胶料优良的耐寒和耐水性能，但耐候和耐油性能很差。季戊四醇、双季戊四醇等的脂肪酸酯具有良好耐热和电绝缘性能。乙酰柠檬酸三丁酯为无毒增塑剂。

（2）酯类增塑剂的配合特性　酯类增塑剂对胶料的增塑效果较大，对硫化胶性能的影响随其品种不同而异。

a．对胶料工艺性能的影响　酯类增塑剂对橡胶增塑效果十分明显，少量增塑剂即可降低胶料粘度，改善加工性能，加表1-301所示。

由表1-301可见，加入增塑剂20份后，胶料门尼粘度降低50%左右；硫化胶脆性温度降低8～19℃，回弹性也明显地提高。

增塑剂对三元乙丙橡胶性能的影响如表1-302所示。

表 1-302　各种增塑剂对三元乙丙橡胶性能的影响①

性　　能	油酸丁酯	邻苯二甲酸二辛酯	磷酸三辛酯	癸二酸二辛酯	氯化联苯	聚　酯
门尼粘度（M_{1+4}，100℃）	59	65	60	62	90	46
300%定伸应力，MPa	0.3	7.2	7.1	7.4	9.7	6.8
拉伸强度，MPa	4.8	13.9	13.9	13.1	14.0	11.2
伸长率，%	—	500	520	480	400	500
硬度（邵尔A）	47	57	55	57	63	61
压缩永久变形，%						
70℃×22 h	51	14	13	13	11	18
100℃×22 h	70	19	44	43	36	47
脆性温度，℃	−68	−59	−68	−70	−54	−52

① 三元乙丙橡胶 100份；快压出炉黑 60份；增塑剂 30份。

由表1-302可见，添加磷酸三辛酯和癸二酸二辛酯的硫化胶性能最佳，且低温性能突出。油酸丁酯有迟缓硫化作用，其硫化胶性能较差。

b．对硫化胶物理机械性能的影响　各种增塑剂用量增大时，硫化胶物理机械性能都有不同程度的降低，伸长率和回弹性有所提高。但DOP、TCP等对橡胶的拉伸强度影响不太显著。邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二丁酯和己二酸二辛酯等会显著降低橡胶硬度，用量稍大不会明显降低其强度。

常用酯类增塑剂对丁腈橡胶（高丙烯腈）性能的影响，如表1-303所示。

常用增塑剂用量对丁腈橡胶强度的影响，如图1-208所示。

增塑剂能显著影响氯丁橡胶的结晶化程度，而操作油等软化剂却无此作用，如表1-304所示。

c．对硫化胶耐热性和耐寒性能的影响　增塑剂对橡胶耐热性和耐寒性能的影响与其结构有关。增塑剂分子中存在环状结构，在橡胶中会阻碍橡胶大分子运动，从而降低其耐寒性能，如邻苯二甲酸环己酯、磷酸三甲苯酯等即属此类。含亚甲基直链的脂肪酸酯类，如癸二酸二辛酯和己二酸二辛酯等，则具有优良的耐寒性能，如表1-305所示。

由表1-305可见，添加增塑剂后耐寒性均有提高，但耐热性则较差。

表 1-205 各种增塑剂对丁腈橡胶性能的影响①

性能 \ 主链碳原子数(R基)	DMP 1	DEP 2	DBP 4	DNOP 8	DOP 6	DIOP 6	DCP 7
硬度（邵尔A）	65/62	65/62	63/60	60/57	66/63	63/60	63/60
拉伸强度，MPa	15.17	15.17	13.79	14.48	16.55	15.17	11.18
伸长率，100%	475	490	550	600	560	600	580
100%定伸应力，MPa	2.86	2.21	1.84	2.02	2.64	5.26	2.21
200%定伸应力，MPa	6.35	6.26	5.33	4.97	6.35	10.17	4.97
300%定伸应力，MPa	10.52	10.30	8.46	7.91	10.71	14.52	8.46
100℃下空气老化70h后							
硬度变化	+5	+5	+5	+8	+1	+8	+6
拉伸强度变化率，%	+17	+7	+20	+12	+2	+16	+14
伸长率变化率，%	−33	−35	−36	−42	−36	+42	−40
重量损失，%	−3.2	−0.7	−1.6	−0.2	−0.26	−0.14	−0.08
100℃下ASTM1号油中老化70h后							
硬度变化	+9	+10	+11	+16	+13	+10	+15
拉伸强度变化率，%	+11	+16	+26	+26	+8	+20	+29
伸长率变化率，%	−21	−22	+27	−25	−18	−25	−22
体积变化率，%	−8.6	−9.9	−11.7	−14.7	−15.4	−13.4	−15.2

① 溶剂用量为30重量份。

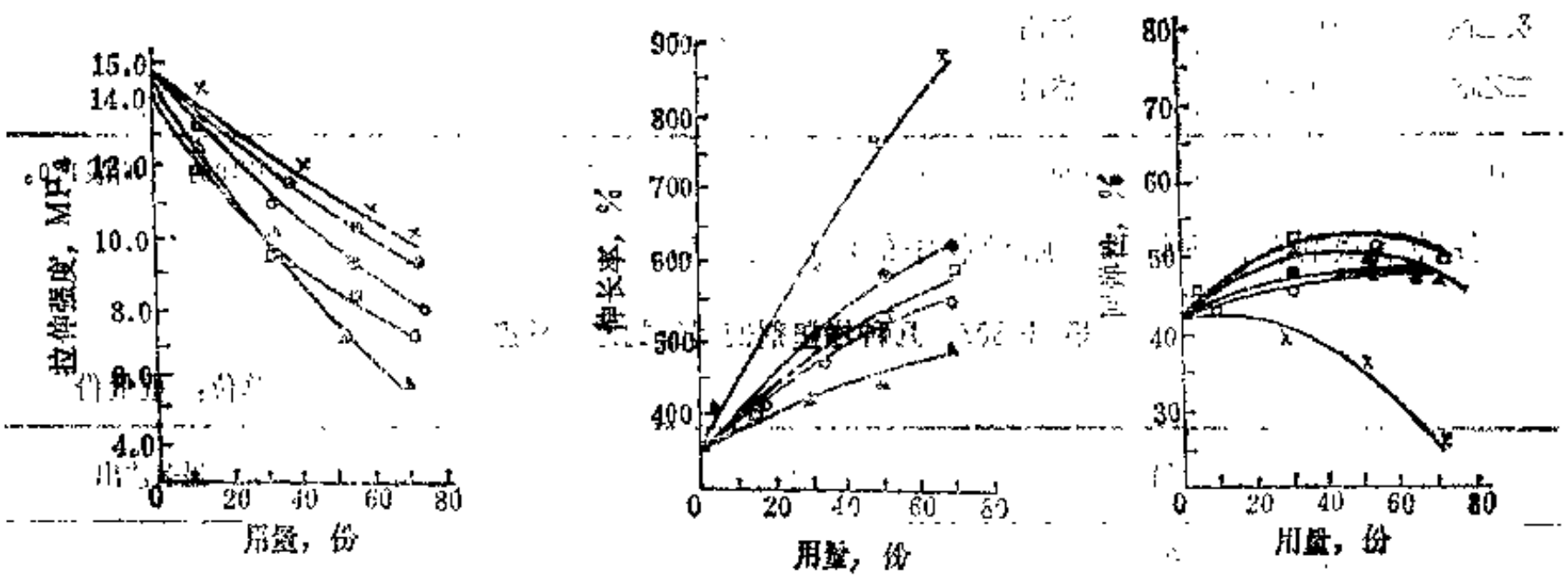


图 1-208 增塑剂用量对丁腈橡胶性能的影响

×—石油类芳烃；●—磷二苯基甲苯酯；○—邻苯二甲酸二丁酯；□—己二酸二辛酯；▲—二苄醚

表 1-304 增塑剂类型对氯丁橡胶结晶化速度的影响

结晶化时间	空白	芳烃操作油	芳烃树脂	油酸丁酯
用量，重量份	—	15	15	15
按硬度计法半结晶化时间，h	44	38	220	10
按硬度计上升20的时间，h	46	40	264	11

表 1-305　几种增塑剂对丁基橡胶耐寒性能的影响①

性　能	操作油	增塑剂DOS	增塑剂DOA	增塑剂DOP
拉伸强度，MPa	15.2	16.8	15.4	15.8
伸长率，%	500	380	370	375
硬度（邵尔A）	60	56	53	51
耐寒性，%	61.4	69.5	70.0	77.6
压缩永久变形，%(70℃×22h)	20	25	27	21

① 增塑剂20重量份。

增塑剂中沸点高，挥发性低者，如磷酸三甲苯酯等，能赋予胶料耐热性能。

d．对硫化胶耐溶剂性能的影响　影响增塑剂耐溶剂性能的关键是抽出性能。一般来说，含烷烃直链结构的易被饱和烷烃溶剂抽出，含芳香基或酯基的极性增塑剂就不易被饱和烷烃类溶剂抽出。不被抽出者，即具有耐溶剂性能。

e．增塑剂的渗出性　增塑剂在橡胶中的渗出性和挥发性均与其相容性密切有关。相容性越好，渗出性和挥发性越小。各种增塑剂在丁腈橡胶中的相容性差别较大，一般随丙烯腈含量增加而变差，如表1-306所示。

表 1-306　丙烯腈含量不同的丁腈橡胶与耐寒性增塑剂的相容性①

丁腈橡胶	Hycar1041	Hycar1042	Hycar 1043	Hycar 1014
己二酸二辛酯(DOA)	渗出	无	无	无
癸二酸二辛酯(DOS)	渗出	渗出	无	无
二乙酸二癸酯(DPA)	渗出	渗出	无	无

① 配方（重量份）　丁腈橡胶100；促进剂DM1.5；氧化锌5；增塑剂30；硫黄1.5；半补强炉黑60；硬脂酸1.0。

各种增塑剂在高丙烯腈丁腈橡胶中的渗出能力如表1-307所示。

表 1-307　几种增塑剂使用量的渗出程度

单位：重量份

增　塑　剂	不渗出	稍有渗出	显著渗出
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	70	75	80
邻苯二甲酸二癸酯(DOP)	100	100	110
己二酸二辛酯(DOA)	50	55	60
己二酸辛基癸基酯(DDA)	25	30	35
聚酯类增塑剂(Paraplex G_{25})	65	70	75
蓖麻酸甲基乙酰基酯(MAR)	55	60	65
高分子量脂肪酸聚醚(TP-90B)	75	80	85
癸二酸二丁酯(DBS)	100	105	110

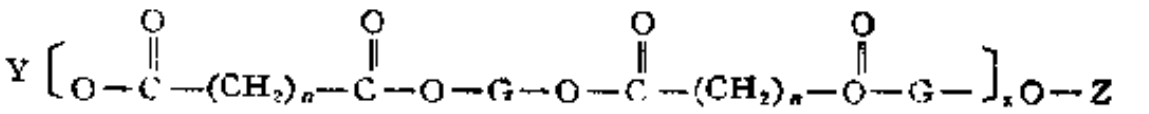
增塑剂的渗出会严重降低硫化胶性能，须慎重配合。

2．聚酯类增塑剂

酯类增塑剂都有一定的挥发性、对水和油的溶解性。为了改进这些性能，可采用低聚合度的聚酯类增塑剂。分子量一般为2000～8000。随着耐油、耐水和耐热性能的提高，聚酯类

增塑剂的耐寒和增塑效果有所降低。

（1）聚酯类增塑剂品种　聚酯类由己二酸、癸二酸等二元酸与乙烯乙二醇或丙烯乙二醇等聚合而成，结构式如下：



其中，n =2～10或10以上；Y =羟基化合物，一般是烷基醇，含8～13个碳原子；Z=二羧基化合物，一般是醇酸，含8～18个碳原子；G =乙二醇，含3～6个原子；x =聚合度；Y或Z发生链终止，但不会同时发生。

聚酯增塑剂通常按二元酸分类，其品种主要包括癸二酸系、己二酸系和邻苯二甲酸系等。

癸二酸系聚酯增塑剂增塑效果较好，耐汽油、耐油类和耐水性能较好。己二酸系聚酯增塑剂耐油性好，增塑效果低于癸二酸系聚酯，耐水性也较差。邻苯二甲酸系聚酯价廉，但增塑效果不太理想，应用不广。

几种聚酯增塑剂性能举例如表1-308所示。

表 1-308　聚酯类增塑剂性能①

牌　号	酸组成	分子量	增塑剂性能					备　注
			密度 g/cm³	粘度 MPa·s	酸值，mg KOH/g	氢氧值 %	闪点 ℃	
ПДЗА-4	己二酸	800	1.10	250	1.5	0.3	180	ОСТ6—05—68—78
ПГПА-4	己二酸	700	1.08	200	1.0	0.2	180	ТУГ—158—70
ПАС—22	己二酸+癸二酸	900	1.09	500	0.8	0.2	220	ТУЛ—663—69
ПАСО-8	己二酸+癸二酸	2100	1.06	490	0.7	0.4	246	ТУЛ—713—70
ПАСО-16	己二酸+癸二酸	4000	1.10	2190	0.8	0.8	260	试验样品
ПДЗФ-48	邻苯二甲酸	1100	1.16	4649	1.34	0.46	220	试验样品
ПДАФ-138	邻苯二甲酸+己二酸	1100	1.14	1753	2.0	0.16	220	试验样品
ПДАФ-228	邻苯二甲酸+己二酸	1100	1.12	803	2.4	0.6	220	试验样品

① 增塑剂的密度和粘度的测定温度：ПДЗА-4，ПГПА-4及ПАС-22为25℃；ПАСО-8及ЛАСО-16为45℃；ПДЗФ-18、ПДАФ-138及ПДАФ-228为40℃。

（2）聚酯类增塑剂配合特性　聚酯类增塑剂能赋予硫化胶耐热和耐油性能，同时也能改善胶料工艺性能，如表1-309所示。

由表1-309可见，聚酯类增塑剂能降低胶料的门尼粘度，同时能提高硫化胶的回弹性和伸长率。与癸二酸二丁酯相比，聚酯类增塑剂胶料的拉伸强度和撕裂强度下降较小。

含20份各种增塑剂硫化胶在汽油-苯（3:1）混合液中浸泡后，增塑剂抽出量以聚酯类增塑剂为低，如表1-310所示。

含邻苯二甲酸系聚酯（ПДЭФ，ПДАФ）的硫化胶，在汽油-苯混合液中浸泡5昼夜后，其拉伸强度和伸长率的变化最小（见表1-311）。

几种聚酯类增塑剂与其它增塑剂性能的比较如表1-312所示。

3．环氧类增塑剂

环氧类增塑剂主要包括脂肪油系（如环氧大豆油、环氧亚麻子油等）、硬脂酸系（如环氧硬脂酸辛酯）和四氢邻苯二甲酸酯系（如4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二辛酯）等三个大类；具有良好的耐热和耐光性能。最初仅用作聚氯乙烯稳定剂，防止在加工温度下降解，以后作

表 1-309 聚酯类增塑剂对丁腈橡胶CKH-26性能的影响（151℃下硫化40min）

性能 \ 增塑剂类型	无增塑剂	ПДЗА-4	ППА-4	ПАС-22	ПАСО-8	ПАСО-16	ПДЗФ-48	ПДЗФ-138	ПДАФ-228	癸酸二丁酯
门尼粘度（100℃）	82	36	38	20	30	25	56	60	55	32
焦烧时间(120℃), min	31	35	31	35	32	32	29	31	33	31
300%定伸应力, MPa	6.5	4.0	4.2	4.3	3.4	3.7	4.8	4.2	4.0	3.5
拉伸强度, MPa	32.0	25.0	28.0	24.0	29.5	27.0	28.0	27.0	27.5	19.0
扯断伸长率, %	690	760	780	810	820	800	770	870	820	810
永久变形, %	24	16	28	22	22	20	19	31	20	20
硬度（邵尔A）	64	48	51	44	48	52	54	49	49	49
回弹性, %	31	36	35	36	36	32	33	33	33	4
100℃下放置10d后回弹性,%	20	27	25	27	27	25	25	25	25	22
撕裂强度, kN/m	68.6	56.9	60.8	55.9	59.8	54.9	64.7	64.7	60.8	52
100℃耐热系数(按拉伸强度)	0.60	0.56	0.50	0.50	0.56	0.56	0.58	0.53	0.50	0.56
100℃耐热系数（按伸长率）	0.32	0.23	0.19	0.22	0.31	0.30	0.27	0.29	0.20	0.20
热老化系数(130℃3昼夜)，(按拉伸强度)	0.43	0.41	0.37	0.38	0.47	0.43	0.43	0.39	0.39	0.38
（按伸长率）	0.12	0.14	0.11	0.12	0.12	0.09	0.09	0.11	0.09	0.12
压缩永久变形(ε=20%，100℃，10d)	76	83	78	90	90	81	80	82	78	80

表 1-310 增塑剂的抽出性能

增塑剂	1d抽出量	5d抽出量	增塑剂	1d抽出量	5d抽出量
ЛДЭФ-48	1.0	1.5	ЛАСО-18	5.7	6.6
ЛДАФ-138	2.6	4.6	ЛАС-22	7.7	9.2
ЛДАФ-228	4.5	4.8	ЛЛА-4	8.4	11.3
ЛАСО-16	4.6	5.4	癸二酸二丁酯	10.0	13.2
ЛДЭА-4	5.5	6.4			

表 1-311 含邻苯二甲酸系聚酯增塑剂硫化胶的耐汽油-苯性能

增塑剂	强度变化系数, K_σ	伸长率变化系数 K_L	增塑剂	强度变化系数 K_σ	伸长率变化系数 K_L
无增塑剂	0.57	0.28	ЛЛА-4	0.53	0.30
癸二酸二丁酯	0.49	0.30	ПАС-22	0.64	0.32
ЛДЭА-4	0.50	0.32			

增塑剂使用。

环氧类增塑剂主要品种与性质如表1-313所示。

一般来说，此类增塑剂与橡胶相容性好，挥发性低，具有良好的耐溶剂抽出性。

环氧脂肪油系增塑剂具有良好耐光、耐热、耐油和耐挥发性；耐寒性和增塑效果较差，环氧硬脂酸系增塑剂的增塑效果以及耐热、耐光、耐寒和耐挥发性都很好，环氧化酯类增塑剂的增塑效果以及相容性、耐热、耐光和耐菌性均好。

环氧化酯能赋予胶料较好性能，但价格较环氧化油高。

表 1-312 聚酯类增塑剂与其它增塑剂性能的比较

增塑剂的种类	聚酯增塑剂 G-25	聚酯增塑剂 G-41	聚酯增塑剂 G-60	发尼尔-OD①	液体古马隆	Sundex 53	Sovaloid C	Circosol NS	Bearflex MPO	Califlux TT	TP90-B
门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)	61.5	60.0	48.5	38.0	53.5	49.0	48.5	37.0	48.0	53.0	38.0
门尼焦烧试验(100℃, MS)											
最低粘度	15.7	16.0	12.5	10.2	13.5	12.0	12.7	11.5	12.5	13.5	12.0
焦烧时间, min	9.03	8.33	9.03	8.50	7.33	9.17	9.42	9.92	9.58	7.87	5.62
硫化时间, min	10.63	9.63	10.77	9.8	8.73	10.8	10.7	—	10.82	9.1	6.43
胶料的粘接力, N	2.3	2.5	3.8	3.7	4.7	2.8	2.9	2.3	2.8	3.8	4.2
硫化胶性能（硫化时间×155℃）											
300%定伸应力, MPa											
硫化15min	9.3	9.6	5.5	4.8	5.1	6.4	6.5	7.0	6.2	5.8	7.2
硫化30min	10.5	10.6	6.0	5.5	5.9	6.8	7.2	7.6	7.1	6.3	8.5
硫化45min	10.9	10.9	5.9	5.7	6.5	7.5	8.0	8.5	7.8	7.2	8.8
拉伸强度, MPa											
硫化15min	16.9	17.0	15.1	14.2	15.9	16.6	13.4	15.5	17.6	18.9	18.7
硫化30min	17.0	17.3	17.0	14.8	17.1	18.0	17.7	13.8	17.5	19.5	18.5
硫化45min	17.2	17.2	16.4	15.3	17.4	18.0	17.2	13.6	19.0	18.8	17.1
伸长率, %											
硫化15min	600	580	790	790	840	770	790	550	760	840	700
硫化30min	540	550	780	740	800	730	740	510	680	770	620
硫化45min	530	540	730	740	770	700	670	480	710	720	620
硫化胶性能(×155℃,											
硬度（邵尔）											
硫化15min	56	57	44	43	49	46	51	48	46	46	36
硫化30min	57	58	47	44	50	46	51	51	47	47	37
硫化45min	58	59	49	45	50	47	51	51	49	49	38
回弹率②, %	36.5	35.0	43.0	49.0	37.0	33.6	39.0	35.5	36.0	31.5	52.0
压缩变形(100℃×70 h), %	56.8	55.6	88.5	66.3	74.0	58.8	58.7	56.3	68.5	63.3	60.3
脆性温度(ASTM D746), ℃	−36.5	−41.5	−38.5	−48.5	−27.5	−26.5	−33	−27	−26	−33	−47
挥发损失③(150℃×70h)	0.7	0.7	0.8	10.0	6.6	6.8	10.0	7.7	9.7	6.3	10.1
耐油试验（试片155℃×30 min硫化）											
在ASTM3号油中(100℃×70 h)											
300%定伸应力变化率, %	+2.9	+1.9	+16.7	+71.0	+25.4	+42.7	+47	−18.4	+16.5	+30.2	+40
拉伸强度变化率, %	−17.6	−15	−14.0	+11.5	−10.5	−4.4	+5.1	−17.4	+7.4	−13.3	−5.4
伸长率变化率, %	−22.2	−18.2	−25.7	−28.0	−22.5	−20.6	−23	−21.6	−14.7	−18.2	−24.2
硬度变化	−12	−11	−6	+4	−7	+ 2	+1	−3	+3	+2	+14
体积变化率, %	+17.4	+16.4	+11.2	+3.4	+19.8	+7.2	+5.1	+13.4	+4.5	+8.6	+3.8
在标准燃料油中（室温×70 h）											
300%定伸应力变化率, %	−27.6	−26.4	−28.4	−21.8	−25.4	−22.1		—	−18.6	−17.5	−12.9
拉伸强度变化率, %	−49.4	−47.1	−70.8	−25	−36.8	−55.6	−37	−60.8	−42.8	−50.7	−34.3
伸长率变化率, %	−40.7	−34.5	−34.6	−9.5	−18.7	−37	−25.7	−43.1	−26.5	−27.3	−22.6
硬度变化	−23	−22	−21	−13	−20	−13	−13	−19	−13	−15	+3
体积变化率, %	+38.4	+33.6	+36.9	+17.5	+26.5	+38.4	+20.2	+55	+24.9	+28.5	+17.3

① 系饱和石油烃，为天然橡胶和合成橡胶软化剂。
② 155℃×30min硫化。
③ 155℃×45min硫化。

表 1-313 环氧类增塑剂品种和性质

类型油	外观	分子量	凝固点，℃	碘值	闪点，℃
环氧大豆油	浅黄色油状液	950	−10～5		280～310
环氧硬脂酸丁酯	油状液	348～356		<6	≥190
环氧硬脂酸辛酯	浅黄色油状液	410	−13.5		265
4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基已酯)	无色或淡黄色油状液	410	<−30	3.0	217

4．含氯类增塑剂

此类增塑剂主要包括氯化石蜡、氯化脂肪酸酯和氯化联苯等。兼有增塑和阻燃效果。常用含氯类增塑剂如表1-314所示。

表 1-314 常用含氯类增塑剂品种和性质

品种	外观	粘度 Pa·s	凝固点 ℃	相对密度(25℃)
氯化石蜡(42%)	淡黄色粘稠液体	2.4	−30	1.16
氯化石蜡(48%)	浅琥珀色粘稠液体	0.7～1.5	−20	1.22～1.26
氯化石蜡(50～52%)	浅琥珀色粘稠液体	0.7～1.5	−20	1.22～1.26
五氯代联苯	高粘度无色液体	—	—	—
六氯代联苯	高粘度无色液体			

氯化石蜡由石蜡烃经氯化制得，含氯量在40～70%。具有良好电绝缘性能，并能增加制品光泽。随着含氯量增加，耐燃性、互容性和耐迁移性增大。缺点是耐寒性、热稳定性和耐候性较差。

氯化石蜡增塑效果较小，一般用作助增塑剂，用量较小，价格较低，常用于丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和聚氨酯橡胶等。

氯化联苯由联苯经氯化制得，受光长期曝晒不变色，蒸气压极低，挥发性小，对金属无腐蚀作用，遇水不分解，混合性和电性能好，并有抗菌性。它可用于天然橡胶和合成橡胶，能赋予胶料自粘性和互粘性，也可作为氯化橡胶的阻燃剂。

5．其它类型增塑剂

此类增塑剂用量不大，但品种较多，主要包括丁基亚甲基双硫代乙二醇酯和醚硫醚等，具有较好的耐寒和耐油性能。

常用增塑剂品种和性质如表1-315所示。

表 1-315 常用增塑剂品种和性质

品种	外观	凝固点 ℃	沸点 ℃	闪点 ℃
二丁基亚甲基双硫代乙二醇酯	红棕色低粘度液体	−70	185～90	—
醚硫醚	红棕色低粘度液体	−30	>150	>245
液态聚α-甲基苯乙烯树脂	透明或浅黄色粘稠液体	—	150～300	180
固态聚α-甲基苯乙烯树脂	树脂状	—	118～143(熔点)	—

二丁基亚甲基双硫代乙二醇酯可以用于丁腈橡胶和丁苯橡胶，具有良好耐寒性能、弹性和低温屈挠性能。

醚硫醚主要用于丁腈橡胶和氯丁橡胶，能赋予胶料和制品以耐寒、耐水和耐油性能。制品在高温下长时间放置，性能也不因增塑剂而下降。

树脂类增塑剂可用于天然橡胶（液态）和合成橡胶（液态和固态），能赋予胶料和制品光稳定性，耐化学品性能和电绝缘性能等。

（七）液体聚合物增塑剂

一般软化剂和增塑剂在高温下易挥发或抽出，采用液体聚合物增塑剂则不易抽出。在硫化过程中，它还与橡胶一样产生交联反应。

增塑剂用液体聚合物主要包括：

① 低分子量液体丁腈橡胶；

② 氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物；

③ EVA三聚物，分子量约25万，系固体。可用于改性PVC。熔融点为113～151℃，玻璃化温度约为 -32℃。由于分子量较高，所以作为增塑剂，效果并不太好。

④ 多元醇类的聚丙烯酸酯，可用于醋酸纤维素和聚乙烯醚。

⑤ 聚异丁烯分子量为13.5万，与聚苯乙烯、丁苯橡胶、天然橡胶及其它低极性聚合物、纯胶与树脂等具有相容性。

⑥ 低分子的偏氟乙烯与六氟丙烯聚合物，亦称氟蜡，可用作氟橡胶增塑剂。

其它树脂类物质，如醇酸树脂、酚醛树脂等，也能赋予极性橡胶以一定增塑效果，但不太理想，当然它兼有增粘作用。

液体聚合物增塑剂用量一般为10～30份。

（八）化学增塑剂（塑解剂）

化学增塑剂（也称塑解剂）用于降低未硫化胶料的粘度，改善加工性能和形变性，而对硫化胶则几乎不产生影响。图1-209显示了采用两类塑解剂所获得的混炼时间。

化学增塑剂有助于聚合物分子的断链，其作用类似于洗涤剂和催化剂，兼具物理和化学两种功能。从理论上来看，它们先帮助断链，然后将带有相反电荷的链段分开。塑解剂还起游离基接受体的作用，因此在缺氧和低温下同样能起作用，当然提高温度有助于化学增塑剂效力的发挥。

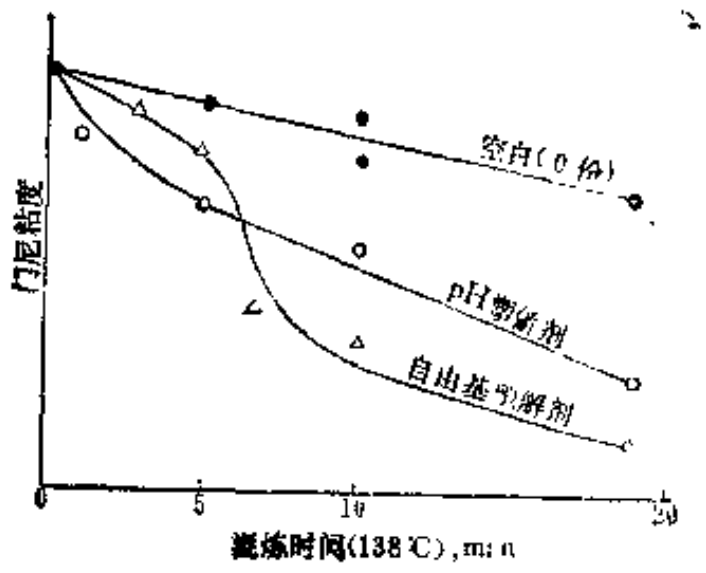


图 1-209 各种化学增塑剂对丁苯橡胶粘度的影响

增塑剂的用量一般在 2 份以下，正确的使用方法是在开始混炼时发挥功用，其作用应当随着炭黑、硫黄或促进剂的添加而中止。

常用的化学增塑剂大多是含硫化合物，有以下几大类：

① 硫酚 如β-萘硫酚、二甲苯硫酚、五氯硫酚及其锌盐；

② 噻唑类和胍类促进剂 如促进剂M和DM对天然橡胶具有中等增塑作用；

③ 亚硝基化合物 如亚硝基-β-萘酚；

④ 硫代酸 如硫代苯甲酸；

⑤ 肼类 如75%苯肼氯化锌络盐和25%碳氢化合物的配成物；

⑥ 芳香二硫化物 如二甲苯二硫化物（22-S）和463等。

国外常见的几种商品牌号如表1-316所示。

表 1-316 国外化学增塑剂品种

塑解剂	化学组成	性状	生产厂家	用途
Akrochem 9344	芳胺混合物	粉状	Akron Chemical	CR
Akrochem 9349	改性烷基硫化物	粉状	Akron Chemical	CR
Akrochem PTP	五氯硫酚	粉状	Akron Chemical	NR、IR、SBR、BR、NBR、IIP、CR
Pepton 76	二硫化双苯甲酰基苯胺	粉状	American Cyanamide	NR、非饱和类合成橡胶
Pepton 80	二硫化双苯甲酰基苯胺	粉状	American Cyanamide	NR、非饱和类合成橡胶
Peptizer 566	磺酸盐和酯	液状	C.P.Hall	NR，合成橡胶
Peptizer 932	磺酸	液状	C.P.Hall	塑解剂，加工助剂
Peptizer 965	磺酸盐和酯	液状	C.P.Hall	NR，合成橡胶
Peptizer 7010	磺酸	液状	C.P.Hall	NR，合成橡胶
Plastone	络合混合物	液状	Harwick	NR，SBR，再生胶
Renacit 7	五氯硫酚	粉状	Mobay	NR、SBR、IR、NBR、SBR、IIR
Struktol A60	锌皂高分子量脂肪酸	片状	Struktol	塑解剂，加工助剂
Struktol A80	锌皂羧酸	粉状	Struktol	塑解剂，加工助剂
Struktol A82	脂肪酸酯、塑解剂	片状	Struktol	塑解剂，加工助剂
Reogen	磺酸	液状	R.T.Vandorbilt	加工助剂
Plastogen	磺酸	液状	R.T.Vandorbilt	加工助剂
K-Stay G	磺酸	液状	R.T.Vandorbilt	NR，SBR，IR，IIR
Leegen	磺化塑解剂产物	液状	R.T.Vandorbilt	NR，SBR，IR，IIR
Bondogen	磺酸	液状	R.T.Vandorbilt	NR，SBR
Pepton 44	二硫化双苯甲酰基苯胺	粉状	American Cyanamide	NR，非饱和类合成橡胶

（九）增塑剂的选择原则

在选择增塑剂时，首先要考虑的是增塑剂本身的综合性质，其次是成品胶料的加工特性与制品的使用性能，以及合理的成本。关于增塑剂对胶料的影响，大致可参照如下的规律：

① 分子量越低，增塑剂效果越佳；

② 聚酯分子的支化度越大，粘度也越大；

③ 单体增塑剂的支化度越大，其相容性便越好，但低温性较差；

④ 单体的线性度越大，低温性就越好，但相容性差；

⑤ 芳香基团的低温性属一般，但相容性很好；

⑥ 烷基醚基团，聚酯基团以及醇醚基团通常赋予优异的低温性以及良好的相容性与耐水汽的抽出性；

⑦ 同样重量的环基（芳基）增加沸点的程度比烷基大，但低温性差而溶解浓度大；

⑧ 具有支链结构的线型二元酯，其低温性能较佳，但对某些中等极性聚合物的溶解浓度较低；

⑨ 某些增塑剂的相容性会随温度的下降而减弱，最后甚至可能导致发硬；

⑩ 温度升高时，分子较小的增塑剂其溶解能力增加；分子较大的增塑剂其溶解力减弱；

⑪ 分子紧密的增塑剂，其相容性随温度升高而增加；而分子松散的增塑剂则其相容性

表 1-317　各种橡胶与增塑剂的相容性及溶解度参数

增塑剂 \ 橡胶	溶解度参数	丁基橡胶	聚氯乙烯	聚苯乙烯	丁苯橡胶	氯化橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	
								低CN	高CN
已二酸酯类		7.7～8.0	9.5	9.1	8.5	8.4	9.3	9.0	10.4
已二酸二辛酯	8.46(8.8～8.7)	35	75	100	50	100	30+	30	20
已二酸8～10酯	8.79(8.7～8.5)	35	80	20+	30	20+	50	30	15
已二酸二丁氧乙酯	8.79	20	75	20	33	50+	50	50	30
壬二酸酯类									
壬二酸二辛酯	8.44(8.8～8.8)	35	67	—	—	30+	30+	30	30
壬二酸二-2-乙基丁酯	8.62(7.3～8.6)	30	100	—	—	30+	30	30	35
戊二酸酯类									
戊二酸二异癸酯	8.2(7～9)	25	35	50	50	50	50	35	30
环氧类									
环氧化豆油	8.9	20	50	20	25	50	30	33	15
烃类									
石油	7.3	50	5	20	20	5	5	1	1
环烷油	7.6～7.9	50	5	20	20	5	5	1	1
芳香油	8.0～9.6	50	50	50	50	100	100	<20	<10
煤油	7.2	50	5	20	20	5	5	1	1
ASTM 1 号油	7.2	50	50	20	20	5	5	1	1
ASTM 3 号油	8.1	50	5	50	50	100	50	<20	<10
氯化石蜡	10.09	10	100	100	50	100	50	20	25
脂肪酸酯类									
丁氧基乙基月桂酸酯	8.39(7.2～8.4)	25	<10	50	50	50	100	<10	<5
硬脂酸丁酯	8.25(7.3～8.1)	20	<10	20	25	50	50	1	1
磷酸酯类									
磷酸三辛酯	8.23	—	100	25	100	50	100	30	30
磷酸三丁氧基乙酯	8.67(7～8.6)	—	60	100	50	50	50	50	50
邻苯二甲酸酯类		7.7～8.0	9.5	9.1	8.5	8.4	9.3	9.0	10.4
邻苯二甲酸二丁酯	9.41(8.3～9.4)	25	100	100	50	50	50	50	50
邻苯二甲酸丁苄酯	9.86(8.5～9.9)	25	100	100	50	50	30	50	50
邻苯二甲酸二辛酯	8.23(7.2～8.3)	20	120	100	50	50	30	50	50
邻苯二甲酸二丁氧乙酯	9.21	—	100	25	33	35	30	50	50
聚酯类									
已二酸酯	9.3(8.8～9.7)	—	65	50	25	50	50	35	50
壬二酸酯	9.0(8.5～9.4)	—	65	—	—	—	50	50	—
戊二酸酯	9.4(8.9～9.8)	—	65	50	—	—	50	35	50
癸二酸酯	8.9(8.4～9.3)	—	100	—	—	100	100	33	—
癸二酸酯类									
癸二酸二丁酯	8.68(7.5～9.2)	35	65	50	50	50	50	50	15
癸二酸二辛酯	8.45(7.4～8.6)	35	65	50	50	50	50	50	15
偏苯三酸酯类									
偏苯三酸三辛酯	9.00(8.9～9)	20	65	25	50	50	30	35	50
乙二醇酯类									
三甘醇酯-C_4C_{10}	8.64(7.1～8.6)	—	65	50	25	20	30	30	25
三甘醇酯二已酸乙酯	8.51(8.8～8.5)	—	65	50	25	20	30	30	25
四甘醇酯二已酸乙酯	8.58(8.7～8.9)	—	65	100	25	50	50	30	30
松焦油	8.4	25	15	50	100	50	100	25	10
N, N-二甲基油酰胺		25	100	100	100	100	100	50	25

续表

增塑剂 \ 橡胶	溶解度参数	丁基橡胶	聚氯乙烯	聚苯乙烯	丁苯橡胶	氯化橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶 低CN	丁腈橡胶 高CN
植物油	8.4	20	10	25	50	25	30	20	10
丁腈橡胶	8.8	—	20	25	25	25	30	100	>60
松香酯	(7.9～8.6)	—	10	20	30	25	25	25	15

随温度升高而下降；

⑫ 聚合型增塑剂的相容性和溶解力对其分子结构和组成的依赖性甚于其分子大的依赖性。

增塑剂与生胶的相容性是一项重要的性质，表 1-317 列出了各胶种与增塑剂的相容性及溶解度参数。表1-318是各种橡胶的溶解度参数。

表 1-318 各种橡胶的溶解度参数

橡胶	溶解度参数(斯莫尔法测得)	溶解度参数(溶胀法测得)	橡胶	溶解度参数(斯莫尔法测得)	溶解度参数(溶胀法测得)
丁基橡胶	7.7	7.8～8.1	(0/100)	12.45	
天然橡胶	8.15	8.35	氯丁橡胶	9.38	9.25,8.18,8.6
顺丁橡胶	8.38	8.4～8.6	氯磺化聚乙烯		8.4～8.8,7.8～8.5
丁苯橡胶(丁二烯/苯乙烯)			氯醚橡胶		
(85/15)	8.48	8.5	均聚级	9.32	
(75/25)	8.54	8.6	共聚级(65/35)	8.92	
(60/40)	8.65	8.7	丙烯酸酯橡胶		
聚苯乙烯	9.12	9.4	聚甲基丙烯酸酯	9.7	10.1
丁腈橡胶(丁二烯/丙烯腈)			聚甲基丙烯酸甲酯	9.31	8.5～13.3
(80/20)	9.0		聚氨酯橡胶		10.8
(75/25)	9.25	9.5	聚硫橡胶	11.18	9.0～9.4
(70/30)	9.36		氟橡胶	6.2～7.1	
(60/40)	10.4				

（十）各种橡胶常用增塑剂及其用量

各种橡胶常用增塑剂及其用量如表1-319所示。

表 1-319 各种橡胶常用的增塑剂及其用量

橡胶类型	增塑剂品种	一般用量，份	作用特性
天然橡胶	硬脂酸	2	增塑效果强，对炭黑有很好的分散作用
	松焦油	2～6	能提高粘性，对炭黑有很好的分散作用，是天然橡胶中综合性能最好的品种
	古马隆树脂	4～5	增塑效果强，提高粘性及物理性能
	油膏	10	提高塑性，利于压出，提高弹性及柔软性
	沥青，精制沥青	5	提高胶料的塑性与弹性及物理性能

续表

橡胶类型	增塑剂品种	一般用量，份	作 用 特 性
丁苯橡胶	石油系增塑剂	2～50	含20个左右或以上碳的馏分最有效
	古马隆树脂	5～20	软化点为35～75℃的
	松 焦 油	5～10	
	沥 青	5～10	增塑性大，能提高耐疲劳性，但降低回弹性及定伸应力
	酯 类		磷酸三甲苯酯、邻苯二甲酸二丁酯均能增加胶料的耐疲劳性
顺丁橡胶	石油系操作油	8～15	超过15份即导致喷出
氯丁橡胶	石油系操作油（轻）	5～20	苯胺点50～80℃者与氯丁橡胶相容性好
	油 膏	10	可以代替部分酯类增塑剂
	酯 类	10～15	耐寒制品
	硬 脂 酸	0.5～2	防止粘辊用
	古 马 隆	10	综合性能良好
丁腈橡胶	酯 类	15～30	增塑及耐寒效果最好的是已二酸二辛酯、癸二酸二辛酯
	古 马 隆	10	与丁腈橡胶相溶性良好，能提高粘性及物性
	油 膏	5～20	适于压出及模型制品，但使物性与耐热、耐老化性不好
	液体丁腈	5～10	与丁腈橡胶相溶性最好、不抽出
三元乙丙橡胶	石油系操作油	10～15	有良好的工艺性能、自粘性和物性
氯磺化聚乙烯	凡士林或石蜡	3	主要改善工艺性能
聚氨酯橡胶	酯 类	5～10	有一定增塑效果，但使硫化胶性能下降
丁基橡胶	石油操作油	5～20	改进工艺性能
	酯 类	10	以癸二酸二辛酯及已二酸二辛酯的耐寒性最好
	沥青、蜡类、凡士林	5	改善工艺性能
氯醚橡胶	酯 类	10～15	效果最佳的是已二酸二辛酯及癸二酸二辛酯
	古马隆/机油	5/2	
氟 橡 胶	氟 蜡	5～20	不影响交联，与氟橡胶相容性好
丙烯酸酯橡胶	聚 酯		可以改进低温性能，但不能耐热抽出

六、着 色 剂

凡加入橡胶以改变胶料或制品颜色为目的的配合剂，即称为着色剂。

着色剂赋予产品以各种色彩，不仅是为了美化商品外观的需要，而且对安全保护、显示目标和军用橡胶制品的着色等均有重要作用。因此，它是一类重要配合剂。

着色剂在橡胶中除着色外，还能吸收某些光线，提高制品的耐光老化性能。有些着色剂还起一定补强作用，如炭黑和锌钡白分别为黑色和白色，既是着色剂又是补强剂和填充剂。

（一）对着色剂的要求

配方设计对着色剂的主要要求可归纳如下：

① 着色力强；

② 一定的覆盖力，即覆盖橡胶底色的能力（一般折射率愈高，覆盖力愈高，着色剂如果仅有着色力而无覆盖力，则着色效果不好，色泽不鲜艳，或有透色等缺点）；

③ 在硫化时不起变化，不干扰硫化体系；

④ 耐日晒，能保持色泽稳定性；

⑤ 不损害橡胶的物理性能；

⑥ 易均匀分散，使胶料色泽均匀一致，能满足加工要求；

⑦ 在使用环境中着色坚牢，耐水、耐溶剂与耐化学药品性能良好；

⑧ 具有一定耐热性和硫化稳定性，对硫黄、硫化氢与硫化促进剂稳定性良好；

⑨ 不溶于橡胶，迁移性、渗出性及喷霜性小；

⑩ 无毒，对人体安全，可用于与食品接触制品和玩具等。

要求着色剂能具备上述各项性能是不可能的，但作为选择着色剂的指导原则还是有实际意义的。

（二）着色剂的类型和性能

1．着色剂的类型

着色剂种类很多，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，后者主要为有机颜料和某些染料。按化学结构，着色剂的类型与品种如表1-320和表1-321所示。

表 1-320 常用无机着色剂类型与品种

类型	品种	类型	品种
铬酸盐	铬黄(10G、5G、G、R)，铬绿，钡黄，锌黄	氢氧化物	氢氧化铝
亚铁氰化物	普鲁士蓝	碳酸盐	碳酸钙，碳酸镁
硫化物	镉黄，镉红，硫化汞，锌钡白	硅酸盐	群青，硅酸钙
硫酸盐	硫酸钡，硫酸铅，硫酸钙，硫化锶	炭黑	槽法炭黑，炉法炭黑，石墨
氧化物	氧化锌，钛白粉（按结晶分R型、A型）氧化铁红，氧化铬、氧化铝，铁黑	金属粉	铝粉，锌粉，青铜粉
		天然颜料	陶土，重晶石粉，黄赭石粉，云母粉
复合氧化物	钛黄，钴蓝，钴绿	其它	钾酸盐，磷酸盐

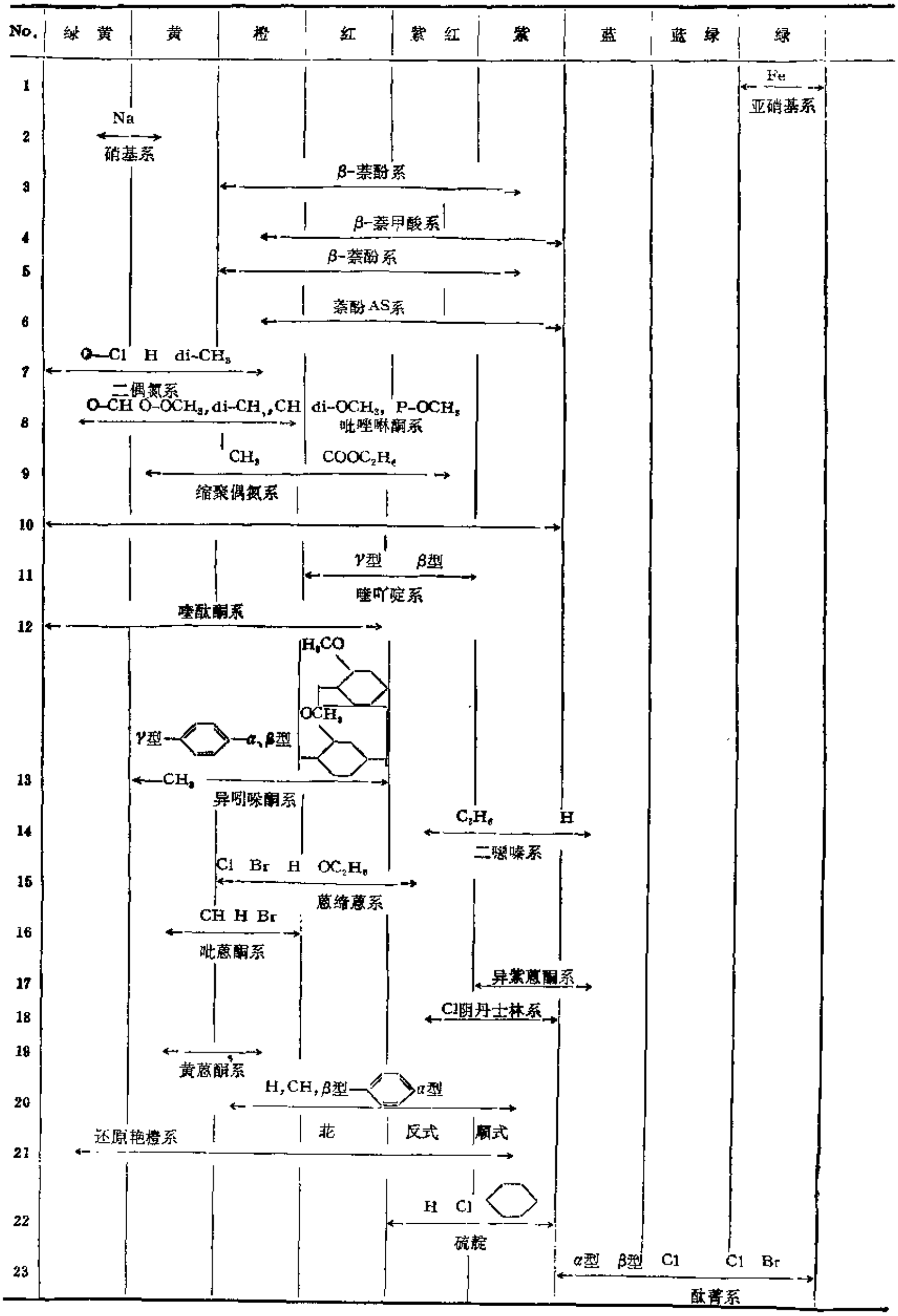
表 1-321 常用有机着色剂类型与品种

类型	品种	类型	品种
亚硝基系		喹啉系	喹酞酮
硝基系		次甲基系	异吲哚酮
偶氮系	可溶性系 { β-萘酚系 / β-萘甲酸系	噁嗪系	二噁嗪
		蒽醌系	蒽缔蒽酮
	不溶性系 { β-萘酚系 / 萘酚AC系 / 乙酰乙替苯胺系 { 汉沙系 / 二偶氮系 / 吡唑啉酮系		吡蒽酮
			异紫蒽酮
			阴丹士林
			黄蒽酮
			芘
			还原艳橙
缩聚偶氮系		靛系	硫靛
氮蒽系	喹吖啶	酞青系	酞菁蓝
			酞菁绿

2．着色剂的基本性质

一般来说，无机着色剂耐热和耐晒性能好，遮盖力强，耐溶剂性能也好，但色调范围窄，不鲜艳；有机着色剂品种多，着色力强、色泽鲜艳、透明性好，用量较少，但耐热性和耐溶剂性较差。

表 1-322　几种有机着色剂的色相范围和结构的关系



目前研制的高级颜料，其耐光性约为500～1000 h。无机类以复合氧化物为主，耐热性为700～1200℃；有机类以高分子量化合物居多，耐热性为300～400℃。它们的价格都很高。

（1）影响着色剂性能的因素　主要为着色剂的化学组成与结构、粒径大小、粒子形状和粒子表面性质等。

a．化学组成与结构　着色剂的性能取决于化学组成和结构。例如，在二偶氮系的末端引入苯基，或在酞菁系和喹吖啶系分子上接多环基团，则可改善色调、耐光性、耐化学药品和耐溶剂性等性能。几种有机着色剂的色相范围与其化学结构的关系如表1-322所示。

b．粒径　着色剂用颜料呈微粒状。其粒径对着色性能有很大影响。各种不同化学结构产品均有最佳粒径范围，在此范围内色泽最鲜艳，着色力和遮盖力良好，在一定范围内，粒径愈小，着色力愈强。

c．微粒形状　微粒结晶形态对着色剂的性能有重要影响。例如酞青系和喹吖啶着色剂的不同品种，虽然组成相同，但它们的结晶形态迥异时，则性质也大不相同。粒子的形状可以通过控制反应浓度、温度、pH值和时间等反应条件来改变。

d．粒子表面性质　着色剂粒子表面性质对着色性能有明显影响。与橡胶亲和性好者，着色效果等良好，相反则较差。对缺乏表面活性的着色剂粒子，可以采用加表面活性剂等方法进行改性，其中包括机械化学法表面改性和表面包覆等。

（2）评定有机着色剂性能的检验项目和方法　评定有机着色剂性能的检验项目和方法，主要引用白油漆和油墨，可简述如下。

a．耐晒坚牢度（耐光性）　将颜料制成油漆或油墨，制备曝晒样卡，按一定程序用日晒机或阳光作曝晒试验，并与标准样品比较，按8级评定优劣：8级最优，3级为平，1级最劣。

b．水渗性　取一定量颜料放入一定量蒸馏水中，剧烈振荡并过滤。将滤液与水对比，按颜色程度评定优劣：1级为无，2级为痕迹，3级为微有，4级为稍有，5级为有。

c．油渗性　取一定量颜料与生亚麻仁油研细，滴于滤纸上，一定时间后观察其渗化程度，与生亚麻仁油渗圈比较，按渗圈带色程度评定油渗性，评定方法同水渗性，分5级。

d．石蜡渗性　将一定比例调墨油、煤油及颜料制成色浆，用刮刀刮于书写纸上，自然干燥即成样纸。将样纸浸渍于80℃的石蜡液体（石蜡熔点必须低于80℃）中，一定时间后观察纸上颜色变化程度和石蜡着色情况。据此评级，评级方法与水渗性同。

e．耐酸性　将石蜡渗性样纸在室温下浸于5％盐酸溶液中一定时间，取出用蒸馏水漂洗，自然干燥后与未浸渍样纸相比，按纸上颜色变化程度分5级：1级为不变；2级近似不变；3级微变色；4级稍变色；5级为变色或严重退色。

f．耐碱性　方法与耐酸性同，唯浸液为1％氢氧化钠溶液。

g．吸油量　取一定规格生亚麻仁油，滴入颜料中，充分研匀至颜料成为不分散的硬团块。所耗油量与颜料重量之比即为吸油量。

（三）着色剂的配合特性

1．配色

根据反射能力的强弱（以白色为100，黑色为0），各种颜色的光度如下：

白色	100	黄绿或绿	30.33
黄色	78.91	红橙	27.73

橙及橙黄	69 85	红色	11
青绿	1.	青紫	0.36
纯红、青色	4.03	紫色	0.13
暗红	0.8	黑色	0

制品整体色彩的光度搭配原则应该是强弱间隔，以示美观，但又必须调和。调配不当（如黄与绿）就会不美观。在同一产品中胶粒色泽不能搭配过多，否则容易导致不协调。

2．调色

在一种着色剂色泽不能满足要求时，就得用几种着色剂进行调色，一般采用的调色原则为：

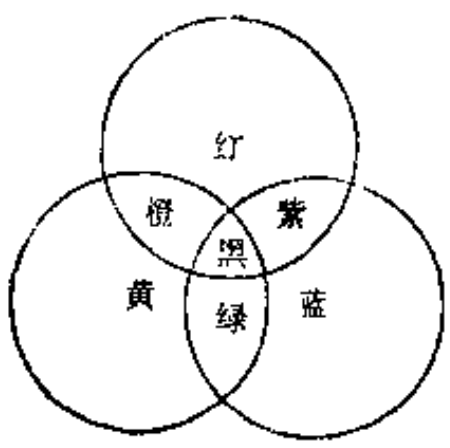


图 1-210 基色和复色

黄＋黑＝草绿色

白＋黑＝灰色

蓝＋白＋黑＝银灰色

铁红＋黑＝咖啡色

深蓝＋黑＝藏青（青光）

红＋黑＝藏青（红光）

桔红＋白＝米色

表 1-323 常用着色剂性能和应用举例

色 泽	品 名	性 能 摘 要
白	氧化锌	覆盖力高，着色力不及钛白粉，但兼有补强及活性作用
	锌钡白	是硫酸钡与硫化锌的混合物，折射率约为 2
	钛白粉	着色力及遮盖力均高，且分散性良好，折射率2.55～2.70，适宜于作白色和艳色制品
	硫化锌	遮盖力特强的白色着色剂，折射率2.37
红	三氧化二铁	着色力高，遮盖力也强，为廉价的红色着色剂，但有促进橡胶老化的缺点，故不常用于高级产品
	镉 红	遮盖力强，折射率2.5色泽鲜艳，较多地用于硬质胶制品
	硫化汞	色泽鲜艳，从浅橙红色至深红色粉末
	金光红	耐热150～160℃，着色力强，透明性好，遮盖力低
	大红粉	色彩鲜红，着色力强，遮盖力也高
	甲苯胺红	着色力和遮盖力都较高，硫化胶色泽鲜艳，易喷出
	橡胶大红LC	耐热性高，着色力也高
	立索尔宝红	耐热温度高达150℃，着色力强，透明性也好，但遮盖力低
黄	镉 黄	为硫化镉，白柠檬黄色至橙黄，着色力强，常用于胶布制品
	铬 黄	为各种不同组成的铬酸铅，硫化时易变色，在橡胶中不适用于高温硫化
蓝	群 青	主要与白色颜料并用作为增白之用
	酞菁蓝	耐热200℃，对硫化的稳定性高，对胶料的老化也无影响，色泽深蓝
	耐晒孔雀蓝色淀	天蓝色粉末，用于干胶及胶乳制品
绿	铬 绿	性质非常稳定，不受外界条件影响
	酞菁绿	耐热200℃，着色力强，透明性差

各种色彩中以红、黄、蓝三种是基色，互相调配，便得到复色，变化关系综如图1-210。

3．分散

为了充分发挥着色剂的着色力和它的鲜艳性，必须使着色剂微粒，以一次粒子状态分散于胶料中。为此，需注意操作，并要用软化剂等方法提高分散效果。

常用着色剂的性能和应用举例如表1-323所示。

七、其它配合剂

其它配合剂主要包括增粘剂和发泡剂等，在橡胶中也不可缺少。

（一）增粘剂

增粘剂的作用是增进胶料表面粘性，以利于未硫化胶在成型过程中的粘合。一般增塑剂如松香、松焦油、古马隆等实际上也都起增粘作用，特别是松香，常作为专用增粘剂用于胶浆中。

一般填充剂除了氧化锌外都有反增粘作用，使胶料干燥而失去粘性。作为增粘剂，应满足如下几点要求：

① 与橡胶有良好的相容性；

② 具有较强的粘着性；

③ 对橡胶的增粘效果不会随时间而发生较大的变化。

橡胶本身的自粘性也是决定要不要配用增粘剂的一个因素，天然橡胶自粘性好，可以不另配增粘剂；合成橡胶(特别是乙丙橡胶)则需要专门配入增粘剂。常用的增粘剂包括烷基酚醛树脂、烷基酚醛乙炔树脂、古马隆-茚树脂、二甲苯甲醛树脂以及石油树脂与聚丁烯等。其中效果较好的是松香衍生物（氢化松香的季戊四醇酯）和烷基酚醛树脂。

对烷基酚醛树脂是合成橡胶中应用最广的增塑剂，其烷基因具有叔碳原子，可提高树脂在高分子中的相容性，另外树脂中的芳香基也有助于改善橡胶自粘性。

作为增塑剂使用的酚醛树脂应该是线型热塑性的，其烷基酚与甲醛之比为 1:1 左右，以氧化催化剂制得非反应性树脂。它们在合成橡胶配方中的一般用量为10份。

（二）发泡剂

发泡剂是在硫化加热过程中能产生大量气体（如氮气、二氧化碳等），从而使制品成为多孔结构的专用配合剂，用于海绵橡胶和微孔橡胶的制造。

海绵胶料的流变特性（粘度）在恒定温度下是时间的函数。在硫化加热过程中，粘度曲线先降后升（见图1-211），在Y点处降至最低，过Y点（此时交联开始）后又逐步回升以至达到最高点Z为止。

海绵胶的孔结构有开孔和闭孔之分，前者的微孔结构相互连接；后者互不相通（见图1-212）。

发泡剂和硫化体系都能直接影响孔结构类型。若要获得开孔结构，可用$NaHCO_3$一类的发泡剂，它们在Y点（即在预硫化之前）就开始发泡，因此孔腔在尚未牢固的情况下均遭破坏而形成开孔。反之若要制造闭孔海绵的活，则应选用在X点附近开始作用的发泡剂(例如苯磺酰肼和发泡剂 H等)，此时，孔壁已具有足够的强力以阻止气体膨胀穿破。

硫化剂的选用对孔结构也起决定性作用，硫化剂必须与发泡温度相适应，从而在海绵起发过程中，同时获得弹性体性能。

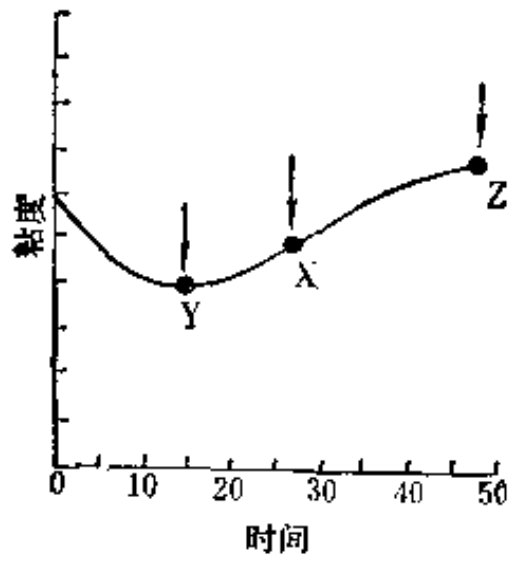


图 1-211 海绵胶硫化曲线

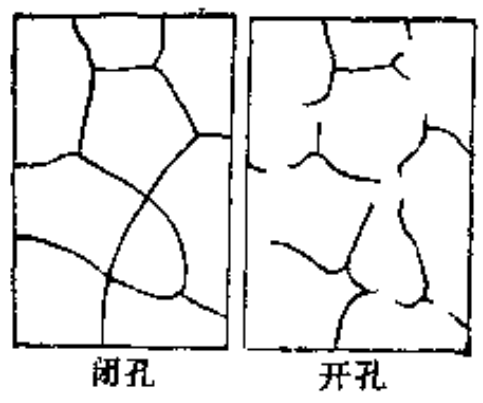


图 1-212 两种微孔结构

发泡剂分为无机和有机两种。

1．无机发泡剂

此类发泡剂多属碳酸盐类，具体品种见表1-324。

表 1-324 无机发泡剂

品　种	放出气体	备　注
$NaHCO_3$	加热时分解出二氧化碳以及水蒸汽	用量5～15%，锌并用5～15%脂肪酸作发泡剂
$(NH_4)_2CO_3$	分解温度40℃，分解出二氧化碳和氨气	用量10～15%，有强烈氨味
NH_4HCO_3	分解出二氧化碳和氨气	不易混炼均匀

2．有机发泡剂

（1）酰肼　此种发泡剂的结构中具有—HN—NH_2基团，在发泡时，放出氮气与水蒸汽，孔结构很小，但分解时有恶臭，所以其用途受到限制。用量为生胶的0.25～0.50份。典型代表物为苯磺酰肼（国外牌号BSH）。

（2）亚硝基化合物　最常用的为发泡剂H（也称BN或DPT），用量2～10份。孔结构为闭孔，在海绵制品中使用最多，原因是：

①　在硫化时放出大量氮气，填充孔穴，以免陷塌（因为氮气对各种橡胶的浸透性最小）；

②　它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。

N, *N*′-二甲基-*N*, *N*′-二亚硝基对苯二甲酰胺也是亚硝基化合物，其分解温度为80～100℃，适用于天然橡胶及合成橡胶的开孔与闭孔海绵。其特点是能够进行低温发泡，但缺点是在空气中易燃。

（3）重氮化合物　典型代表为发泡剂AC，化学结构名称为偶氮二甲酰胺。分解温度为210～220℃，为适用于天然橡胶与合成橡胶的强力发泡剂。

第五节　原材料检验配方

原材料检验配方，又称试验配方、标准配方、鉴定配方，或基本配方，用于橡胶和配合剂等原材料的性能评价和质量鉴定。其特点是组分简单、采用最佳用量、配方具有规范性，可用于对比。各国都制定有检验配方标准，如美国的ASTM和日本的JIS等。由于国际交往

的需要，橡胶检验配方的国际标准也相继制定和应用。

现以我国橡胶检验配方标准（或技术条件）和现有国际标准为主介绍如下。

一、橡　　胶

（一）天然橡胶

1．烟片、绉片胶检验配方

根据技术条件NK002—64规定，烟片、绉片胶检验配方如表1-325所示。

表 1-325　烟片、绉片胶检验配方①

组　分	重量份	用量，g	组　分	重量份	用量，g
生　胶	100.00	300.00	促进剂M	0.70	2.10
硬脂酸	0.50	1.50	硫　黄	3.00	9.00
氧化锌	5.00	15.00	合　计	109.20	327.60

① 胶料混炼设备及条件　炼胶机规格为φ150～160×320mm；辊温为50～60℃；速比为1:1.80～1.24；挡板距离为250～270mm。

胶料混炼顺序如表1-326所示。

表 1-326　天然橡胶胶料混炼工艺

配料名称	混炼时间，min	割刀次数	配料名称	混炼时间，min	割刀次数
生　胶	0	2	氧化锌，促进剂M	8	4
硬脂酸	6	2	硫　黄	10	4
			割刀下片	14	

试样硫化条件为：硫化平板温度142±1℃，压力2MPa以上，硫化时间可分20、30、40和50min。

2．天然橡胶检验配方（国际标准）

根据国际标准ISO 1658—1973规定，天然橡胶检验配方有两种：即纯胶配方和炭黑填充胶配方。

（1）纯天然橡胶胶料配方　纯天然橡胶胶料配方如表1-327所示。

胶料采用实验室开炼机制备，批量为基本配合量的4倍。混炼过程中辊温应保持在70±5℃。

混炼时，先将辊距调为0.2mm，薄通两次。调节辊距为1.4mm，令生胶包辊；当包辊胶光滑时，调节辊距为1.9mm，炼胶4min。加入氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂M，持续时间4分钟。作3次捣胶，从每边割刀3/4，持续时间3分钟。切下胶料，调整辊距到0.8mm，薄通6次，约2min。共计混炼总时间约13分钟。压片下料，厚度约2.2mm。

试片硫化条件为140℃×40min。

（2）炭黑填充天然橡胶胶料配方　炭黑填充天然橡胶胶料检验配方和胶料制备工艺条件如表1-328所示。

塑炼时，使开炼机辊筒温度固定在70±5℃，辊距固定在0.5mm，将橡胶填装到炼胶机

表 1-327　纯天然橡胶检验配方①

材　料	NBS标准基准材料号	重量份
天然橡胶(NR)	—	100.00
氧化锌	370	6.00
硫　黄	371	3.50
硬脂酸	372	0.50
NBT(促进剂M)	383	0.50
合　计		110.50

① 材料应是如表中标明的NBS（美国国家标准局）标准的基准材料，或应是与等效的国家标准相一致的材料。

表 1-328　炭黑填充天然橡胶检验配方

组　分	NBS标准基准材料号	重量份
天然橡胶	—	100.00
氧化锌	370	5.00
硫　黄	371	2.25
硬脂酸	372	2.00
炭黑 (HAF) ①	378	35.00
TBBS ②	384	0.70
合　计		144.95

① 可以用通用工业基准炭黑代替 NBS372，但这种炭黑的试验结果可能稍有差异。

② TBBS为*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

上并塑炼，直到获得一个光滑的包辊胶和滚动的余胶为止。

塑炼后，按照ISO/2007方法测定的快速可塑度值（RPN）必须不超过45，这个值近似地相当于按照ISO/R289方法测得的(70)门尼粘度值。

混炼时，应使辊筒的表面温度保持在70±5℃，调节辊距使辊筒间保持一个良好的滚动堆积胶。其操作要点如下：

① 用辊距为1.4mm将橡胶包辊，持续时间 1 分钟；

② 加入硬脂酸，每边作一次割刀3/4的捣胶，持续时间 1 分钟；

③ 加入氧化锌和硫黄，每边作一次割刀3/4的捣胶。持续时间 2 分钟；

④ 以均匀速度加入炭黑，并均匀地分布，当大约混入一半炭黑时，放大辊距至 1.9mm并每边作一次割刀3/4的捣胶，当混入所有的炭黑之后，作一次每边割刀3/4的捣胶，把落到料盘里的炭黑加到胶里，持续时间10分钟；

⑤ 加入TBBS，作 3 次从每边割刀3/4的捣胶。持续时间 3 分钟；

⑥ 从炼胶机上切下胶料，调节辊距至 0.8mm，并将整辊胶料竖着通过炼胶机，薄通 6 次，持续时间 3 分钟；

以上 6 步混炼阶段共需总时间为20分钟。

⑦ 检查胶料称重；

⑧ 压成大约厚度为2.2mm的胶片，用于制备试验胶片，或压成适当的厚度用于制备

表 1-329　天然橡胶检验配方

(ASTM D 3184—75)

组　分	编　号	重　量　份	
		I A（纯橡胶）	I A（炭黑填充胶料）
天然橡胶	—	100	100
氧化锌	370	6	5
硫　黄	371	3.5	2.25
硬脂酸	372	0.5	2
炭黑HAF	378	—	7.5
促进剂M	383	0.5	—
促进剂NS	384	—	0.7
合计		110.5	144.95

ISO 环形试样；

⑨ 胶料在混炼后2～24小时内进行硫化。

试片硫化条件为：135℃×20、30和60分钟。

（3）美国天然橡胶检验配方标准 美国的天然橡胶检验配方如表1-329所示。

混炼时，实际投胶量应为基本配方的3倍。试片的硫化条件为140℃×10、20、40和80min。

该标准用于评价天然橡胶，也可用于评价炭黑质量。

（二）异戊橡胶

在国际标准ISO 2303—1983中规定，异戊橡胶用检验配方如表1-330所示。

胶料试片硫化条件为135℃×20、30、40和60分钟。从中选择三种硫化时间即可。

（三）丁苯橡胶

1．丁苯橡胶检验配方

目前国产丁苯橡胶用检验配方需根据不同品种进行设计。

（1）丁苯橡胶DBJ 3011 低温乳聚丁苯橡胶DBJ3011用检验配方如表1-331所示。

表 1-330 异戊橡胶检验配方

组 分	NBS编号	重量 份
异戊橡胶	—	100.00
硬脂酸	372	2.00
氧化锌	370	5.00
硫 黄	371	2.25
炭黑HAF	378	35.00
TBBS	384	0.70
合 计		144.95

表 1-331 丁苯橡胶DBJ3011检验配方①

(HG 4—1383—80)

组 分	技术要求	重 量 份
丁苯橡胶	DBJ3011	100
硬脂酸	一级品	1
氧化锌	一级品（间接法）	3
促进剂CZ	一级品	1.2
高耐磨炉黑	检验用	50
硫黄	一级品	1.8
合计		157

① 胶料混炼采用试验室用φ160×320开炼机，挡板间距可全开；辊速为前辊 22r/min，后辊27r/min；速比为1:1.22；辊温可用冷却水和蒸汽调节。

混炼时，实际投胶量为每次300g生胶，混炼温度为50±5℃。混炼结束后，胶料停放条件为室温下 2～24h。

混炼工艺条件如表1-332所示。

表 1-332 丁苯橡胶DBJ3011胶料混炼工艺条件

加料顺序	名 称	混炼时间，min	辊距，mm	割刀次数
1	丁苯橡胶	2.5	1.0±0.1	1
2	硬脂酸	3.0	1.0±0.1	1
3	促进剂CZ和氧化剂	2.5	1.0±0.1	3
4	高耐磨炉黑	5～7	1.8	5
5	硫 黄	2.0	1.8	3
6	薄 通	2.0	0.3～0.5不包辊	通过5次
7	下 片	1	1.8～2.2下片厚度应在2.5～3.0mm	
	总 计	17～19		

加料各步骤均需仔细清扫接料盘中药品.加入辊筒间,待药品分散后再割刀。混炼胶允许增减量不大于总重量的1%。

试片硫化条件如下：硫化平板温度为145±1℃；硫化压力为2.0MPa以上；硫化时间为35分钟和50分钟；模具与平板边缘距离不小于75mm。

硫化胶应经停放后测试。试样浸在15～25℃水中冷却5～15分钟，擦干水后，在室温下停放1～96小时（仲裁时停放不少于6小时）。

（2）丁苯橡胶1500　污染型丁苯橡胶1500、1712（充油）和非污染型丁苯橡胶1502、1778（充油）用检验配方如表1-333所示。

表 1-333　丁苯橡胶1500系列检验配方

（甘Q/JH5.5—001—82）　　单位：g

配合剂 \ 橡胶牌号	1500	1502	1712	1778	备　　注
丁苯橡胶	300	300	412.5	412.5	
氧化锌	9.0	9.0	9.0	9.0	
硬脂酸	3.0	3.0	3.0	3.0	
高耐磨炉黑	150.0	150.0	206.25	206.25	IRB_4（工业参考炭黑）①
促进剂	3.0	3.0	4.14	4.14	*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次硫酰胺
硫　黄	5.25	5.25	5.25	5.25	
合　计	470.25	470.25	640.14	640.14	

① 或者相当于“IRB_4”的国内高耐磨炉黑。

胶料混炼时，取胶样1kg左右，后通过辊距4.0±0.15mm，辊温为50±5℃的辊筒3次，以便充分混合。注意，不能使胶样包卷辊筒。从此胶样中取300g或412.5g。记录日期、试样型号。在混炼前，将炭黑放在有氯化钙的干燥器里，其相对湿度为35%，炭黑厚度为1cm以下，在20℃下放置20小时。

混炼设备为160mm开炼机。

混炼时，实际投胶为生胶300g或412.5g(充油胶)。辊温为50±5℃。

试片硫化温度为145±1℃，硫化压力(模型表面压力)＞3.45MPa；硫化时间25、35和50分钟。

硫化胶试片立即放入冷水中冷却10～20分钟，放置12～24小时后可供测试。

表 1-334　充油丁苯橡胶DBJ—3071检验配方

（甘Q/HG 4003—79）

组　　分	重量份
丁苯橡胶（充油）	100
氧化锌	5
槽法炭黑	40
促进剂DM	2.75
硫　黄	2.00
合　计	149.75

（3）充油丁苯橡胶DBJ—3071　充油丁苯橡胶DBJ—3071用检验配方如表1-334所示。

胶料混炼工艺条件如表1-335所示。

2．丁苯橡胶的国际标准检验配方

（1）丁苯橡胶　在国际标准ISO 2322—1985中规定，丁苯橡胶用检验配方如表1-336所示。

混炼采用实验室开炼机（160mm），批量取基本配方的4倍，辊温应保持50±5℃，混

表 1-335　充油丁苯橡胶DBJ—3071胶料混炼工艺条件①

序　号	名　　称	混炼时间，min	辊距，mm	割刀次数
1	丁苯橡胶（充油）	3	1.0	3
2	促进剂DM	1.5	1.0	1
3	氧化锌	1.5	1.0	1
4	槽　黑	7～8	1.0～1.8	3～5
5	硫　黄	1.5	1.8	4
6	薄　通		0.3～0.5	不包辊8次
7	下　片	1	2.5～2.8	
	合　　计	20～22min		

① 破胶时，生胶必须在辊距0.5mm时通过1次；割刀次数左右各一刀计为1次，每刀割在辊筒3/4处，辊筒无余胶为止；炼胶条件为生胶用量每次为300g，炼胶温度50±5℃；混炼胶停放时间：在室温下停放2～24 h，混炼胶应在铝、不锈钢或硬质塑料板上停放。胶片硫化条件为145±1℃×50min。

表 1-336　丁苯橡胶检验配方

组　　分	NBS编号	重　量　份	
		A①	B①
非污染型丁苯橡胶（包括充油型丁苯橡胶中的油）	—	100.00	—
SBR1500	386	—	65.0
SBR（B系列）	—	—	35.0
硫　黄	371	1.75	1.75
硬脂酸	372	1.00	1.00
炭黑HAF	378	50.00	35.00
氧化锌	370	3.00	3.00
TBBS	384	1.00	1.00
合　计		156.75	141.75

① 丁苯橡胶种类如表1-337所示。

表 1-337　丁苯橡胶的种类

A系列橡胶（充油或非充油）	苯　乙　烯		B系列橡胶（充油或非充油）	苯　乙　烯	
	形　式	含量，%(m/m)		形　式	含量，%(m/m)
乳聚SBR	无　规	≤50	乳聚SBR	无　规	>50
溶聚SBR	无　规	≤50	溶聚SBR	无　规	>50
溶聚SBR		总含量≤50	溶聚SBR		总含量≤50
	部分嵌段	<30	溶聚SBR	部分嵌段	>30

炼工艺如表1-338所示。

试片硫化条件为145℃×15、25、35和75分钟；从中选三种时间即可。或在150℃下，硫化15、20、25、30、35和50分钟；从中选择三种时间。

（2）充炭黑和充油充炭黑丁苯橡胶　充炭黑丁苯橡胶和充油充炭黑丁苯橡胶用国际标准（ISO 4659—1987）检验配方如表1-339所示。

表 1-338　丁苯橡胶胶料混炼工艺

操作与工艺条件	A系列，min		B系列，min	
	持续时间	累积时间	持续时间	累积时间
1.辊距1.1mm，在100℃下使橡胶均匀化	—	—	1	—
2.橡胶包辊，每隔30 s从两边各作一次3/4切割	7	7	—	—
SBR1500包辊后，加均化橡胶，并每隔30s，由两边各作一次2/4切割	—	—	8	9
3.均匀加入硫黄	2	9	2	11
4.加硬脂酸，从两侧各作一次3/4切割	2	11	2	13
5.均匀加入炭黑，加入到一半炭黑时，调节辊距至1.4mm，并用两侧各作一次3/4切割，然后添加剩余炭黑，将落盘料加入，全部炭黑加完后，调节辊距到1.8mm，两边各作一次3/4切割	12	23	12	25
6.加氧化锌和TBBS	3	26	3	28
7.两边各作三次3/4切割	3	29	3	31
8.下片，调辊距0.8mm，胶片打卷纵向薄通6次	2	31	2	33

表 1-339　丁苯橡胶充油、充炭黑母炼胶检验配方

组　分	NBS	重　量　份
母炼胶	—	$100+x$①$+y$②
氧化锌	370	3.00
硫　黄	371	1.75
硬脂酸	372	1.50
TBBS	384	1.25
合　计		$107.60+x+y$

① x为母炼胶中100份聚合物中炭黑的份数。
② y为母炼胶中100份聚合物中油的份数。

表 1-340　丁苯橡胶检验配方③

（ASTM D3185—75）

橡胶及配合剂	标准编号	配合量，重量份							
		非充油胶		充油胶					
		1A	2A②	1B	2B	3B	4B	5B	6B
	充油量	—	—	25	37.5	50	62.5	75	基本配方
SBR或充油SBR	—	100.00	100.00	125.00	125.00	150.00	162.50	175.00	$100+y$①
ZnO	370	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硫　黄	371	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
硬脂酸	372	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
炭　黑	378	60.00	35.00	62.50	68.75	75.00	81.25	87.50	$50\times(100+y)\times0.01$
促进剂NS	384	1.00	1.00	1.25	1.38	1.50	1.63	1.75	$1\times(100+y)\times0.01$
合　计		156.75	141.75	194.50	213.38	232.50	251.13	270.00	
批量系数（开炼机）		3.0	3.3	2.4	2.2	2.0	1.9	1.7	

① y表示相对于100份聚合物的充油量（重量份）。
② 2A为部分交联的高门尼粘度（ML_{1+4}，100℃>90）橡胶（SBR1009，1087，1012等）。
③ 试片硫化条件：145℃×25、35、50分钟。

胶料用实验室开炼机混炼，辊温应保持50±5℃。试片硫化条件145℃×15、25、35、50和75分钟；从中可选择三种时间。

3．美国丁苯橡胶检验配方

美国丁苯橡胶检验配方如表1-340所示。

该配方主要用于丁苯橡胶的质量试验，也可以用于炭黑和其它配合剂的材料检验。

4．日本丁苯橡胶检验配方标准

日本丁苯橡胶质量检验配方如表1-341所示。

表 1-341　丁苯橡胶检验配方

(JIS K 6383)

组　　分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO(JIS K 1410)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硫黄 (JIS K 6222)	2	2	2	2	1.5	2	2	2	2	2	2	2
促进剂DM (JIS K 6203)	1.75	3	1.75	1.75	1.75	3	2.75	2.75	1.75	2	1.5	1
硬脂酸 (JIS K 3341)	—	1.5	—	1.5	—	—	—	1.5	—	1.5	—	—
EPC炭黑	40	40	—	40	40	40	40	40	—	—	—	—
硅酸钙	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
对应的SBR牌号	1000 1001 1006 1007 1012 1016 1019 1023 1061 1502 1503 1504 1508	1040 1015 1022 1500 1501 1505 1551	1000	1004 1010 1013 1021	1009 1018 1020 1	1703 1704 1705 1706 1773	1708 1710 1712 1778	1707 1709 1711	1100 1103 1104 1603 1605	1600	1601 1602	1801

试片硫化条件为145℃×25、35和50分钟。

该配方主要用于丁苯橡胶，也适用于炭黑和其它配合剂的鉴定试验。

（四）顺丁橡胶

1．顺丁橡胶用检验配方

目前，国产顺丁橡胶用检验配方有三种，均根据各自特点设计。

（1）顺丁橡胶DJ 9000　顺丁橡胶DJ 9000用检验配方如表1-342所示。

投胶量为300g生胶；辊温为45±5℃；辊距为1～5mm；挡板距不小于220mm。

混炼顺序为：生胶薄通2次→压炼包辊$\xrightarrow{1\sim2\text{分钟}}$→氧化锌、硬脂酸、防老剂丁$\xrightarrow{3\text{分钟}}$→薄通2次加炭黑$\xrightarrow{4\sim7\text{分钟}}$→压炼$\xrightarrow{3\text{分钟}}$→促进剂CZ、硫黄$\xrightarrow{5\text{分钟}}$→薄通6次下片停放4小时以

表 1-342　顺丁橡胶DJ9000检验配方

(HG 4--1278--80)

名　　称	重　量	规　　格
顺丁橡胶	100.00	
氧化锌	4.0	间接法HG 1—235—65一级品
硬脂酸	2.0	QB 523—66　二级品
防老剂丁	1.0	HG 2—463—79　一级品
促进剂CZ	0.70	沈阳新生化工厂产品　优级品
硫　　黄	1.5	一级品
高耐磨炉黑	50.0	天津炭黑厂产品HG 4—48--78一级品
共　　计	159.2	

上→薄通 8 次→压炼 $\xrightarrow{3\text{分钟}}$ →下片停放30分钟以后进行硫化。

硫化条件为145℃×30分钟。

（2）镍系充油顺丁橡胶　镍系充油顺丁橡胶品种较多，检验配方如表1-343所示。

表 1-343　镍系顺丁橡胶检验配方

(技术条件)　　单位：重量份

型　　号	DJ9000	DJ9071	DJ9073	DJ9075
充油橡胶，份/100橡胶	0	15	25	37.5
生　　胶	100	115	125	137.5
硫　　黄	1.5	1.8	2.0	2.0
促进剂CZ	0.7	1.0	1.0	1.2
氧化锌	4	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2
防老剂RD	1	1	1	1
天津HAF炭黑	50	55	60	70

胶料混炼时，实际投料取生胶300～400g。混炼工艺为：

充油胶 $\xrightarrow{1\text{分钟}}$ →硬脂酸 $\xrightarrow{1.5\text{分钟}}$ →防老剂 $\xrightarrow{30\text{秒}}$ →促进剂 CZ $\xrightarrow{30\text{秒}}$ →氧化锌 $\xrightarrow{2\text{秒}}$ →炭黑 $\xrightarrow{4.5\text{分钟}}$ →硫黄 $\xrightarrow{1.5\text{分钟}}$ →薄通 3 次下片，停放 4 小时以上，薄通 8 次下片，再停放 4 小时以上进行硫化。

试片硫化条件为145℃×20、30和45分钟。

（3）稀土充油顺丁橡胶　稀土充油顺丁橡胶用检验配方如表1-344所示。

混炼方法同镍系顺丁橡胶。

2．顺丁橡胶国际标准检验配方

在国际标准ISO 2476—1980中规定顺丁橡胶用检验配方如表1-345所示。

胶料混炼程序有A法、B法和C法三种。A法为密炼机混炼；B法为先用密炼机，后用开炼和混炼；C法为开炼和混炼。

胶料硫化条件为145℃×25、35和50分钟。

表 1-344　稀土充油顺丁橡胶用检验配方

（技术条件）　　单位：重量份

生　胶	100	促进剂CZ	1.00
氧化锌	4.0	防老剂丁	1.0
炭黑（天津HAF炭黑）	55	硫　黄	1.5
硬脂酸	2		

表 1-345　顺丁橡胶检验配方

组　分	NBS编号	重　量　份	
		不充油	充　油
顺丁橡胶	—	100.00	100.00
氧化锌	370	3.00	3.00
炭黑HAF	378	60.00	60.00
硬脂酸	372	2.00	2.00
环烷油（ASTM 103号油）	—	15.00	—
硫黄	371	1.50	1.50
TBBS	384	0.90	0.90
合　计		182.14	167.40

3. 国外顺丁橡胶用检验配方

（1）美国顺丁橡胶检验配方　美国顺丁橡胶用检验配方如表1-346所示。

表 1-346　美国顺丁橡胶检验配方①

（ASTM D 3189—73和D 3484—76）

橡胶和配合剂	国际标准局代号	配合量，重量份	
		非充油BR橡胶	充油BR橡胶
BR或充油BR		100.00	100.00+y
ZnO	370	3.00	3.00
硫　黄	371	1.50	1.50
硬脂酸	372	2.00	2.00
炭黑HAF	378	60.00	60.00×(100+y)×0.01
促进剂NS	384	0.90	0.90×(100+y)×0.01
ASTM型油103（石油类油）	—	15.00	—
合　计		182.40	
批量（开炼机混炼）		4.00	4.0−0.036y
（密炼机混炼）		7.13	1170×(1.02+0.00044y)合计配合份数

① y表示相对于100份聚合物的充油量（重量份）。

试片硫化条件为145℃×25、35和50分钟。

该配方用于顺丁橡胶和炭黑的评价试验，也可用于配合剂的试验。

（2）日本顺丁橡胶（BR）检验配方　日本顺丁橡胶（BR）检验配方如表1-347所示。

表 1-347　顺丁橡胶检验配方

组　　分	重 量 份	组　　分	重 量 份
BR ①	100.00	芳香烃油	15.00
HAF炭黑	60.00	硫黄粉(JIS K6222 1号)	1.50
硬脂酸(SKIS 1101)	2.00	促进剂NS	0.90
ZnO(SKIS 1106 1号)	3.00	合　计	182.40

① 充油BR的重量中包括所充的油。

（五）丁腈橡胶

1．丁腈橡胶用检验配方

目前，国产丁腈橡胶有四个品种：丁腈橡胶170(DQJ-170)、丁腈橡胶270(DQJ-270)、丁腈橡胶370(DQJ-370) 和丁腈橡胶371(DQJ-371)，其丙烯腈含量分别为：17～20、27～30、36～40和36～40%。检验用配方如表1-348所示。

表 1-348　丁腈橡胶检验配方

（甘Q/HG 4009—79）

组　　分	配 合 量，重 量 份		
	DQJ-170	DQJ-270	DQJ-370 DQJ-371
丁腈橡胶	100.00	100.0	100.0
硬脂酸	1.6	1.5	1.5
促进剂M	1.5	0.8	0.8
氧化锌	5.0	5.0	5.0
槽法瓦斯炭黑	50.0	45.0	45.0
硫黄	2.0	1.5	1.5
合计	160.0	153.3	153.3

混炼设备采用160mm开炼机；辊速为前辊18r/min，后辊22r/min；速比为1:1.22；辊温用冷水和蒸汽调节。

胶料混炼工艺条件如表1-349所示。

表 1-349　丁腈橡胶胶料混炼工艺条件①

加料顺序	名　　称	混炼时间 min	辊　　距 mm	割刀次数
1	丁腈橡胶	10	0.8	每0.5min 1 次
2	硬脂酸	2	0.8	5 次以上
3	促进剂M	2	0.8	5 次以上
4	氧化锌	2	0.8	5 次以上
5	炭　黑	15	1.0～1.4	分 3 次加入，第1、2、3次分别割刀5、8、15次
6	硫　黄	2	1.0～1.4	5 次以上
7	薄　通	4～6	0.3～0.4	不包辊通过6～8次
8	下　片	1	1.8～2.2	

① 破胶时，生胶必须在辊距0.3mm时薄通 3 次；割刀次数为左右各一刀算 1 次，每台割至辊筒3/4处，辊筒间无余胶为止。

混炼时，实际投料取生胶用量每次为300g；混炼温度为35±5℃。等待混炼结束后，混炼胶应在室温下停放2～24 h。

试片硫化条件为：(142±1℃)×40、50和60分钟（压力为3.5MPa)。

2．丁腈橡胶的国际标准检验配方

在国际标准ISO 4658—1980中，规定丁腈橡胶检验配方如表1-350所示。

表 1-350 丁腈橡胶检验配方

组分	NBS编号	重量份	组分	NBS编号	重量份
丁腈橡胶	—	100.0	硬脂酸	372	1.0
氧化锌	370	3.0	炭黑HAF	378	40.0
硫黄（最好用2％碳酸镁包覆）	—	1.5	TBBS	384	0.7
			合计		146.2

胶料用开炼机混炼，取批量为基本配合量的4倍，辊温应保持在50±5℃。胶料试片硫化条件为150℃×20、30、40、50和60分钟，从中可选3个时间。

3．国外丁腈橡胶用检验配方

美国丁腈橡胶用检验配方如表1-351所示。

表 1-351 丁腈橡胶检验配方

(ASTM D 3187—73)

组分	NBS编号	用量，重量份	组分	NBS编号	用量，重量份
丁腈橡胶	—	100	炭黑HAF	378	40.0
氧化锌	370	3.0	促进剂NS	384	0.7
硫黄	371	1.5	合计		146.2
硬脂酸	372	1.0			

试片硫化条件：150℃×20、40和60分钟。

该配方可用于评价丁腈橡胶，也可用于评价炭黑等材料。

（六）氯丁橡胶

1．氯丁橡胶用检验配方

目前，国产氯丁橡胶有LDJ-120型、LDJ-121型、LDJ-230型和JDL-240型等品种。标准检验配方如表1-352如示。

胶料混炼，采用Φ160×320mm开炼机，速比1:1.22，前辊22r/min,后辊为27r/min，辊温为50±5℃，调节挡板距为150mm～200mm，操作顺序如表1-353所示。

试片硫化条件如下：

	LDJ-120	LDJ-121	LDJ-230
硫化温度，℃	150±1	142±1	150±1
硫化压力，MPa	3.5	3.5	3.5
硫化时间，min	20、30	30～40	20、25

表 1-352 氯丁橡胶检验配方①

(HG Z—735—81、川Q/重341—84和川Q/重359—84)

组 分	LDJ-120	LDJ 121	LDJ-230	配合量，g
氯丁橡胶	100	100	100	300±1
氧化镁	4	4	4	12±0.1
氧化锌	5	5	5	15±0.1
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	15±0.01
促进剂NA-22	—	—	0.35	无或1.05±0.01

① 氧化镁的技术指标要求 吸碘值80～100mg I_2/g。纯度≥92%。其它杂质指标同HG 1—324—77轻质氧化镁中的特级氧化镁。

氧化镁碘吸附值分析方法 准确称取1g试样（称准至0.1mg）放入250mg干燥碘量瓶中，加入500ml 0.1mol/L碘-四氯化碳溶液（称取12.7g升华的碘片，溶于100ml四氯化碳中，摇匀），加塞，放在振荡频率为100±10次/min的振荡机上振荡25分钟，取下静置5分钟，用G-2玻砂漏斗过滤，滤液收集在另一干燥玻璃容器中，用移液管吸取10ml滤液置于已预置25ml 0.25%碘化钾溶液的250ml三角瓶中，以10ml微量滴定管用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色时，加入2ml 10.5%淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失，同时进行空白试验，碘吸附值X按下式计算：

$$X=(V_2-V_1)\times\frac{127\times c}{0.2\times G}$$

式中 V_2——空白试验耗用硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_1——试样耗用硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液当量数；

127——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于碘的毫克数；

G——试样重量。

表 1-353 氯丁橡胶胶料混炼工艺条件①

加 料 顺 序	混炼时间，min	割刀次数	辊距，mm
塑炼胶包辊	1		1.5
硬脂酸	1	1	1.5
氧化镁	3	2	1.5
氧化锌	2	1	1.5
促进剂NA-22②	1	1	1.5
继续混炼	2	4	1.5
胶打卷纵向薄通	6次		0.8
下 片	胶片厚度约2.2mm		

① 左右割刀一次为一次割刀，以轴向切割2/3为宜；炼胶机辊温应用表面温度计进行测定；混炼胶在硫化前应置于平坦、干燥、清洁的金属平板上，室内温度应为23±2℃，1～24h进行硫化（生产厂放置时间至多为30min）；

② 氯丁橡胶LDJ-120与LDJ-121胶料中无促进剂NA-22。

2. 氯丁橡胶的国际标准检验配方

在国际标准ISO 2475—1975中，规定氯丁橡胶检验配方如表1-354所示。

胶料用实验室开炼机混炼，试验批量分别取生胶400g（硫黄调节）和500g（硫醇调节），辊温应保持在50±5℃。

试片硫化条件为150℃×10、20、40和60分钟；从中选择3个时间即可。

3. 国外氯丁橡胶用检验配方

美国和日本用氯丁橡胶检验配方如表1-355所示。

试片硫化条件：150℃×10、20、40分钟。

表 1-354　通用型氯丁橡胶检验配方

组　　分	NBS编号	重　量　份	
		硫黄调节型	硫醇调节型
氯丁橡胶（硫黄调节）	—	100.0	—
氯丁橡胶（硫醇调节）	—	—	100.0
硬脂酸	372	0.5	0.5
氧化镁	376	4.0	4.0
防老剂D	377	2.0	2.0
炭黑HAF（低模量）	382	30.0	30.0
氧化锌	370	5.0	5.0
亚乙基硫脲		—	0.5
合　　计		141.5	142.0

表 1-355　氯丁橡胶检验配方

（ASTM D 3190—73和JIS K 6388—77）　　单位：重量份

组　　分	NBS号	配　方　编　号①			
		1 A	2 A	3 A	4 A
CR	—	100.00	100.00	100.00	100.00
硬脂酸	372	0.50	0.50	—	—
防老剂 PBN ②	377	—	—	1.00	1.00
氧化镁	376	4.00	4.00	4.00	4.00
炭黑SRF	382	—	30.00	—	30.00
ZnO	370	5.00	5.00	5.00	5.00
促进剂NA-22	—	—	—	0.35	0.35
合　　计		109.50	139.50	110.35	140.35
放大倍数		3.0	3.0	3.0	3.0

① 1A和2A是硫黄调节CR使用的配方，3A和4A是非硫调节CR使用的配方。

② 出于安全卫生的考虑，在日本工业标准JIS K 6388—77中的3A和4A中，已删去了防老剂PBN。

该配方用于氯丁橡胶，以及炭黑和其它配合剂的评价试验，日本等效采用该项规定。

（七）乙丙橡胶

1．乙丙橡胶用检验配方

乙丙橡胶用检验配方如表1-356所示。

表 1-356　乙丙橡胶检验配方

组　　分	重　量　份		组　　分	重　量　份	
	二元乙丙橡胶	三元乙丙橡胶		二元乙丙橡胶	三元乙丙橡胶
生胶	100.0	100.0	促进剂TMTD(HG 2—473—82)：一级品		1.5
硬脂酸(QB—623—66)：二级品		1.0	过氧化二异丙苯	6.0	
氧化锌(间接法HG 1—235—65)：一级品		5.0	高耐磨炉黑（检验用炭黑）	70.0	50.0
氧化镁(HG 1—324—77)：一级品	5.0		硫黄一级品	0.3	1.5
促进剂M(HG 2—471—78)：专用品		0.5	合　　计	181.3	159.5

胶料混炼，采用160mm开炼机，每次取生胶300g，混炼温度为30～40℃，混炼结束后胶料停放不少于4小时。

二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶胶料的混炼工艺条件分别如表1-357和表1-358所示。

表 1-357 二元乙丙橡胶混炼顺序

加料顺序	名　称	混炼时间 min	辊　距 mm	割刀次数
1	生胶	1	0.6～0.3	两侧
2	氧化镁	1	0.6～0.3	两侧
3	加1/2高耐磨炉黑	4	0.6～0.3	两侧
4	加1/2高耐磨炉黑	15	0.6～0.3	两侧
5	过氧化二异丙苯	3	0.6～0.3	两侧
6	硫黄	3	0.6～0.3	两侧
7	薄通	4～6	0.2～0.5	不包辊通过10次
8	下片	1	1.5～1.6	
	合计	32～34		

表 1-358 三元乙丙橡胶混炼顺序

加料顺序	名　称	混炼时间 min	辊　距 mm	割刀次数
1	生胶	1	0.6～0.8	两侧
2	硬脂酸	1	0.6～0.8	两侧
3	氧化锌	1	0.6～0.8	两侧
4	促进剂M	1	0.6～0.8	两侧
5	促进剂TMTD	3	0.6～0.8	两侧
6	加1/2高耐磨炉黑	4	0.6～0.8	两侧
7	加1/2高耐磨炉黑	15	0.6～0.8	两侧
8	硫黄	3	0.6～0.8	两侧
9	薄通	4～6	0.2～0.5	不包辊通过10次
10	下片	1	1.5～1.6	
	合计	34～36		

加料各步骤均需仔细清扫接料盘中药品，加入辊筒，待药品分散后再割刀。混炼胶允许增减量不大于总重量的1%。

试片硫化条件为：160±1℃×40分钟。

2. 三元乙丙橡胶的国际标准检验配方

在国际标准ISO 4097—1980中，规定乙丙橡胶检验配方如表1-359所示。

胶料混炼方法有两种——A法和B法，可供选择。A法为采用开炼机混炼，B法为采用密炼机混炼（终炼用开炼机）。

试片硫化条件为160℃×10、20、30、40和50分钟，从中选用三种时间进行硫化。所选择的三个硫化时间应包括欠硫、正硫和过硫三种状态。

3. 国外乙丙橡胶用检验配方

美国用三元乙丙橡胶检验配方如表1-360所示。

表 1-359 三元乙丙橡胶(EPDM)检验配方

组　　分	NBS编号	重 量 份	组　　分	NBS编号	重 量 份
EPDM	—	100.0	硫黄	371	1.5
硬脂酸	372	1.0	促进剂TMTD	374	1.0
炭黑HAF	378	80.0	促进剂M	383	0.5
环烷油 (ASTM 103号油)	—	50.0	合　　计		239.0
氧化锌	370	5.0			

表 1-360 三元乙丙橡胶检验配方

(ASTM D 3568—77)

组　　分	NBS SRM 编　　号	重　　量　　份		
		1	2	3
EPDM	—	100.00	100.00	100.00+y ②
ZnO	370	5.00	5.00	5.00
硫黑	371	1.50	1.50	1.50
硬脂酸	372	1.00	1.00	1.00
油炉法炭黑①	378	80.00	100.00	80.00
ASTM103号油				
石油系填充油	—	50.00	75.00	50.00−y ②
促进剂TT	374	1.00	1.00	1.00
促进剂M	384	0.50	0.50	0.50
合　　计		239.00	284.00	239.00
滚筒混炼批量系数		2.0	2.0	2.0
密炼机混炼		5.5	4.2	5.6

① 按ASTM 88和D-2161，100℃粘度为16.8±1.2mm²/s。

② y表示充油母炼胶中相对于100份聚合物的充油量（重量份）。

（八）丁基橡胶

1．丁基橡胶的检验配方

丁基橡胶301、400用检验配方如表1-361所示。

表 1-361 丁基橡胶检验配方

组　　分	基本配合（重量份）
生胶	100
硫黄	1.5
促进剂TMTD	2
促进剂M	0.5
氧化锌	5
硬脂酸	2
合　计	111

表 1-362 丁基橡胶胶料混炼工艺条件

加料顺序	辊距，mm	时间，min	辊　温
生胶	0.2～0.5	2	30～40℃
硬脂酸	1.0～1.5	1	
氧化锌			
促进剂TMTD			
促进剂M	1～1.5	2	
硫　　黄	1～1.5	1	
薄通6次下片			

胶料混炼用160mm开炼机，混炼工艺条件如表1-362所示。

试片硫化条件：143℃×40、50和60分钟。硫化压力为4.9MPa以上。

2．丁基橡胶的国际标准检验配方

在国际标准ISO 2302—1985中，规定丁基橡胶中检验配方如表1-363所示。

胶料批量以生胶400 g计，采用开炼机(160mm)混炼，辊温应保持在45±5℃。

试片硫化条件为150℃×20、40和80分钟。

溴化和氯化丁基橡胶(BIIR和CIIR)的检验配方(ISO 7663—1985)如表1-364所示。

表 1-363 丁基橡胶检验配方

组　　分	NBS编号	重 量 份
丁基橡胶(IIR)	—	100.00
硬脂酸	372	1.00
炭黑HAF	378	50.00
氧化锌	370	3.00
硫　黄	371	1.75
TMTD	374	1.00
合　　计		156.75

表 1-364 溴化和氯化丁基橡胶检验配方

组　　分	NBS编号	重 量 份
丁基橡胶(BIIR和CIIR)	—	100.00
氧化锌	370	5.0
硬脂酸	372	1.0
炭黑HAF	378	40.00
合　　计		146.00

胶料用试验室开炼机混炼，辊温应保持在40±5℃。试片硫化条件为150℃×15、30和45分钟。

3．国外丁基橡胶的检验配方

（1）美国丁基橡胶检验配方　美国丁基橡胶用检验配方如表1-365所示。

试片硫化条件为150℃×20、40、80分钟。

此配方适用于丁基橡胶的评价，也可用于炭黑的评价。

（2）日本丁基橡胶的检验配方　日本JSR丁基橡胶用检验配方如表1-366所示。

表 1-365 丁基橡胶检验配方

(ASTM D 3188—73)

组　　分	NBS编号	重 量 份
丁基橡胶	—	100
氧化锌	370	3.0
硫　黄	371	1.75
硬脂酸	372	1.00
炭黑HAF	378	50
促进剂TMTD	374	1.0
合　　计		156.75
批量系数		3

表 1-366 丁基橡胶检验配方

(JIS 2—2—1)

组　　分	重 量 份
JSR丁基橡胶	200
氧化锌	6
硫　黄	3.5
硬脂酸	2
促进剂TMTD	2
炭黑HAF	100
合　计	313.5

胶料混炼采用160mm开炼机，辊筒温度为38±5℃。混炼时，辊距为0.65mm，包橡胶于辊筒上（1分钟）。加入炭黑HAF与硬脂酸的混合物，此时调节辊距使保持一个大致稳定的堆积胶，然后在辊距为0.8mm时每侧各切3/4一次(10分钟)。在辊距为1.5mm时加入硫黄、氧化锌及促进剂（3分钟）。在辊距为0.8mm时每侧割刀3/4三次，并从炼胶机上切落此批胶料（2分钟）。在辊距为0.6mm时，将卷成筒状的胶料端头放入辊筒通过6次（2分钟）。调整辊距，使压出的胶片厚度为2mm(1分钟)。总混炼时间为19分钟。

试片硫化条件为150℃×40分钟。硫化后，将硫化胶片放入水中冷却10～20分钟，并在室温下停放16～24小时后，可供测试。

（九）聚硫橡胶

聚硫橡胶有固态、半固态和液态三种类型，其检验配方设计也相应分为三种。

1．固态聚硫橡胶的检验配方

根据技术条件，固态聚硫橡胶JLG-200用检验配方与混炼工艺如表1-367所示。

表 1-367　固态聚硫橡胶检验配方与混炼工艺①

组　分	基本配合	配合量 重量份	加料顺序	混炼时间 min	辊温 ℃	辊距 mm
聚硫橡胶	100	300	1	0	25～30	0.5
槽法瓦斯炭黑	20	60	5	16		2
喷雾炭黑	30	90	3	6		2
硬脂酸	1	3	4	1.5		2
氧化锌	10	30	2	2		2
			下片	25		0.5
合　计	161	483				薄通5 mm下片

① 炼胶机规格为ϕ160×320mm。

试片硫化条件为142±1℃×70和80分钟。

2．半固态聚硫橡胶的检验配方

根据技术条件，半固态聚硫橡胶JLG-111用检验配方与混炼工艺如表1-368所示。

表 1-368　半固态聚硫橡胶检验配方和混炼工艺①

组　分	配合量，g	加料顺序	辊距，mm	时间，min
生　胶	100	1	0.5	2
槽法炭黑	60	3	1.5～2.0	2
硬脂酸	1	2	2～3	8
活性二氧化锰	2	4	2～3	1
促进剂D	0.4	5	2～3	1
合　计	163.4			

① 辊温为常温～40℃。

试片硫化条件为143℃×30min，硫化压力在4.9MPa以上。

3．液态聚硫橡胶的检验配方

根据技术条件，液态聚硫橡胶JLY-124、JLY-155、JLY-215用检验配方如表1-369所示。

（十）硅橡胶

常用硅橡胶有热硫化型和室温硫化型两大类，所用检验配方按不同特性进行设计。

1．甲基乙烯基硅橡胶的检验配方

甲基乙烯基硅橡胶（110）用检验配方如表1-370所示。

胶料混炼工艺如表1-371所示。

表 1-369 液态聚硫橡胶检验配方②

组分 \ 型号	JLY-124	JLY-155	JLY-215
液态聚硫橡胶	100	100	100
半补强炉黑（隆昌工业一级）	—	30	—
半补强炉黑（泸州工业一级）	—	—	30
硬脂酸（工业级）	—	0.5	0.5
油基半补强炉黑（工业一级）	30	—	—
硫化膏①	10	8	10
促进剂D	—	0.8	0.6

① 硫化膏的组成为：活性二氧化锰 100；邻苯二甲酸二丁酯 76；硬脂酸 0.42(重量份)。
② 试片硫化条件为100℃×4h。

表 1-370 甲基乙烯基硅橡胶检验配方

组分	重量份	组分	重量份
甲基乙烯基硅橡胶(110-2)	100	二苯基硅二醇	3
氧化铁	5	膏状过氧化苯甲酰(BP)	1
气相白炭黑	4.5	合计	154

表 1-371 甲基乙烯基硅橡胶胶料混炼工艺

加料顺序	辊距，mm	混炼时间，min	辊温，℃
生胶	3～5	2	常温～50℃
二苯基硅二醇	3～5	2	
白炭黑、氧化铁	3～5～8	30～40	
薄通5次	0.5		
热处理250℃×60min（胶片10mm）			
冷却后返炼	10～0.5	至包辊光滑	
加BP	5～3	3	
薄通5次	0.5		
打卷下料			

一段硫化条件为 135℃×10 分 钟；硫化压力在 50MPa 以 上。二段硫化条件为：常 温 30分钟→150℃×1小时 1小时→250℃×4小时。

2. 室温硫化甲基橡胶的检验配方

缩合型双组分室温硫化甲基硅橡胶的检验配方如表1-372所示。

制备胶料和试片时，模具用蘸有酒精的绸布擦干净，放在已调至水平的水平台上，按照配方，在烧杯中依次称取室温硫化甲基硅橡胶、二月桂酸二丁基锡和正硅酸乙酯，用玻璃棒充分搅匀，将搅匀后的胶料连同烧杯一起，进行真空排泡，排完气泡将胶料倒入模具成型，对106、SDL 1-35及SDL 1-43胶，可将模具加上盖子，在平板压力机上成型。对106及SDL-1-43胶，若粘度较大，在烧杯中不能排除气泡，可在烧杯中混合后，再在开炼机上混炼，至粘度明显增加，用刮刀将胶料刮入模具，稍加静置，然后再加上盖子，在平板压力机上成

表 1-372　室温硫化硅橡胶检验配方

(HG 2—1494—83)　　单位：重量份

名称 \ 型号	107 (A、B)	106	SD-33	SDL-1-41	SDL-1-35	SDL-1-43
室温硫化甲基硅橡胶	100	100	100	100	100	100
二月桂酸二丁基锡	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.2
正硅酸乙酯	3.0	3.0	2.5	2.5	2.5	2.0

型，硫化条件为23±2℃，相对湿度60～70%，在模具中24小时，再取出试片。对于SD-33、SDL-1-41、SDL-1-43胶，暴露于空气中48 h，对于106及107胶，暴露于空气中96 小时，即可测试。

（十一）氟橡胶

氟橡胶的检验配方如表1-373所示。

表 1-373　氟橡胶检验配方

(晨Q/CG205—83和HG2—530—74)　　单位：重量份

组分	氟橡胶23-11Q	氟橡胶26-41	氟橡胶246G
氟橡胶	100	100	100
氧化镁	15①	15②	15
过氧化二苯甲酰（纯度>95%）	3	—	
六亚甲基氨基甲酸胺	—	1.3③	
N,*N*-双肉桂叉-1,6-己二胺	—	—	3

① 氧化镁为工业级。
② 氧化镁为试剂3级。
③ 含量≥97.5%，经200目筛子过筛。

氟橡胶胶料混炼工艺如表1-374所示。

表 1-374　氟橡胶胶料混炼工艺条件

工艺指标	混炼		返炼	
	氟橡胶23-11	氟橡胶26-41 氟橡胶246G	氟橡胶23-11	氟橡胶26-41 氟橡胶246G
辊温，℃	40左右	40±5	50	40±5
辊距，mm	0.7～0.8	1.4～1.6	—	—
薄通辊距，mm	0.4左右	0.4～0.6	0.7～0.8	0.4～0.6
薄通次数，次	10	10	10	10
出片厚度，mm	15～20	2～2.5、5～7	22～25	1.5～2.0、2.1～2.9

胶料混炼时间一般为20～25分钟。

试片硫化条件如表1-375所示。

氟橡胶四丙的检验配方如表1-376所示。

胶料混炼工艺条件如表1-377所示。

表 1-375 氟橡胶胶片硫化条件

硫化条件 \ 橡胶类型	氟橡胶23-11	氟橡胶26-41	氟橡胶246G
定型硫化			
进模温度，℃	50±5	50±5	60
定型温度，℃	135±2	150±2	105±2
硫化时间，min	30	30	30
出模温度，℃	<60	<60	<60
二段硫化			
升温时间	1 h 25℃ ⟶ 100℃ 1 h ⟶ 150℃	1 h　1 h 25℃ ⟶ 100℃ ⟶ 150℃ 1 h ⟶ 200℃(1 h)	1 h 室温 ⟶ 100℃ 1 h ⟶ 150℃ 1 h ⟶ 200℃ 1 h ⟶ 250℃
恒温条件	(150±2℃)×14 h	(200±3℃)×24 h	(250±3℃)×8h

表 1-376 氟橡胶四丙检验配方

(沪Q/HG 6—009—83)

组　　分	重　量　份
氟橡胶TP-2	100
喷雾炭黑	2.5
硬脂酸锌	1
过氧化二异丙苯	2
异氰酸脲三烯丙酯	5

表 1-377 氟橡胶四丙胶料混炼工艺条件

工艺指标	混　炼	返　炼
辊温，℃	40左右	50左右
包辊辊距，mm	0.7～0.8	—
薄通辊距，mm	0.4	0.7～0.3
薄通次数，次	10	10
出片厚度，mm	0.5～1.5	2.5～3.0

试片硫化条件如表1-378所示。

表 1-378 氟橡胶四丙试片硫化条件

定型硫化	二段硫化	定型硫化	二段硫化
进模温度50±5℃	室温→160℃，升温1 h，恒温1 h	模具压力>100MPa	200℃→230℃，升温0.5 h，恒温1 h
定型温度165±2℃	160℃→200℃，升温0.5 h，恒温1 h	定型时间30～45min	

（十二）聚氨酯橡胶

聚氨酯橡胶的检验配方如表1-379所示。

胶料混炼工艺如表1-380所示。

试片硫化条件如下：

	S型	HA-1混炼型
硫化温度，℃	151	151
硫化时间，min	15～30	40
硫化压力，MPa	>5.0	

表 1-379 聚氨酯橡胶检验配方

(HG/晋Q21—81)

组　分	重量份	
	S型	HA-1混炼型
聚氨酯橡胶	100	100
硫　黄	2	—
DCP	—	3.5
促进剂M	2	—
促进剂DM	4	—
硬脂酸锌	1	—
硬脂酸	—	0.2
活性剂NH-1	1	
高耐磨炉黑	30	—
半补强炉黑	—	30

表 1-380 S型聚氨酯橡胶混炼工艺条件

加料顺序	辊距，mm	时间，min	辊温 ℃
生胶	0.5	5	30～40
促进剂M、促进剂DM、活性剂NH-1、硬脂酸锌	3	4	
炭黑	3～5	10	
硫黄	3～5	2	
薄通8次	0.5		
下片	2		

（十三）再生胶

再生胶用检验配方如表1-381所示。

表 1-381 再生胶检验配方

(HG 4—390—82)

组　分	重量份	组　分	重量份
再生胶	100	硫　黄	1.6
促进剂M	0.9	合　计	104.9
氧化锌（间接法一级）	2.5		

胶料用160mm开炼机混炼，混炼工艺如表1-382所示。

表 1-382 再生胶胶料混炼工艺

加料顺序	辊距，mm	加料时间，min	挡板距离，mm
再生胶	1.5	2.0	150±20
促进剂M	1.5	1.0	150±20
氧化锌	1.5	1.5	150±20
硫　黄	1.6	1.5	150±20
薄　通	1.5～1.0	1.0	150±20
出　片	0.5～2.0	1.0	—
合　计	—	8.0	—

试片硫化条件为142±1℃×5、8、10、15和20分钟。

二、硫化体系

常用硫化体系硫黄和各种促进剂可采用天然橡胶或合成橡胶进行质量鉴定，检验配合如表1-383所示。

表 1-383　硫黄和促进剂检验配方(参用)

组　分	NR	SBR		NBR		IIR	EPDM
硫黄	2.5	1.8	1.6	0.5	0.25	2.0	1.5
DTDM	—	—	—	—	1.0	—	—
氧化锌	5.0	5.0	5.0	3.0	2.0	3.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	0.5	0.5	2.0	1.0
促进剂NS	0.6	0.9	—	—	—	—	—
促进剂DM	—	—	1.2	2.0	—	0.5	—
促进剂M	—	—	—	—	—	—	0.5
促进剂D	—	—	0.4	—	—	—	—
促进剂TMTD	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.5

试片硫化条件分别如下：

硫化温度，℃	148	163	153	140	140	153	160
硫化时间，min	25	30	20	60	60	20	20

试片硫化条件，根据所用填充剂和防老剂等不同，可作相应变化。

三、补强填充剂

(一) 炭黑

1．炭黑的检验配方

橡胶用炭黑的评价与质量鉴定有两种方法，即GB 3780、18—83(A法)和GB 3780,19—83(B法)。

(1) 炭黑的检验配方(A法)　炭黑用检验配方(A法)如表1-384所示。

表 1-384　炭黑用检验配方　(A法)

组　分	技　术　规　格	重量份	使用量，g
天然橡胶	1号烟片胶：符合进口烟片胶一级品技术指标，采用一段塑炼，可塑值为0.3±0.03	100.00	400.00
硬脂酸	QB 523-66	3.00	12.00
氧化锌	HG 1-235-65	5.00	20.00
促进剂DM	HG 2-472-78	0.60	2.40
硫　黄	工业一级品	2.50	10.00
炭　黑		50.00	200.00
合　计		161.10	644.40

注：　1．N800（细粒子热裂炭黑）和N900（中粒子热裂炭黑）炭黑系列，重量份数为75；
2．炭黑和橡胶称准至1g，硫黄和促进剂称准至0.02g，其它配合剂称准至0.1g。

混炼采用160mm开炼机。混炼时，把辊距调至1.4mm，辊温控制在70±5℃。加入天然橡胶使之包于前辊，每边割刀2次，割刀宽度为包辊胶的3/4，时间为2分钟。把辊距调至1.65mm后加入硬脂酸，每边割刀2次，割刀宽度为包辊胶的3/4，时间为2分钟。填加全部炭黑，当包辊胶表面无粉剂时，每边割刀2次，割刀宽度为包辊胶的3/4。再把辊距调至1.9mm，把散落在接料盘中的炭黑全部混入后，每边割刀3次，割刀宽度为包辊胶的3/4。时间为7.5分钟。把辊距调至0.80mm，把打卷的胶料竖着通过辊隙6次，时间为2分钟。调整混炼机辊距，使胶片厚度不小于6mm，把胶料通过辊隙4次，每次把胶片折叠起来。时

间为 1 分钟。

以上操作总计时间为17分钟。

试片硫化条件为145℃×15、30min（炉 黑）；145℃×30、40 分 钟（混气槽黑和混 气非槽黑）。

（2）炭黑的检验配方（B法） 炭黑用检验配方（B法）包括三个检验配方，适用 于 不同类型的炭黑。

天然气槽法炭黑、混气槽法炭黑和混气非槽法炭黑的检验配方如表1-385所示。

适用于超耐磨炉黑、中超耐磨炉黑、高耐磨炉黑的检验配方如表1-386所示。

表 1-385 槽法炭黑检验配方

组 分	重 量 份	使用量，g
1 号烟片胶	100.00	300
硬脂酸	3.00	9.0
氧化锌	5.00	15.0
促进剂M	0.75	2.25
松焦油	5.00	15.0
炭黑	40.00	120
硫黄	2.85	8.85
合 计	156.60	469.8

表 1-386 炉黑检验配方

组 分	重 量 份	使用量，g
1 号烟片胶	100.00	300
硬脂酸	3.00	9.0
氧化锌	5.00	15.0
防老剂甲	1.00	3.0
促进剂M	0.60	1.80
松焦油	3.00	9.00
炭黑	50.00	150
硫黄	3.00	9.0
合 计	165.60	496.8

适用于快压出炉黑、通用炉黑和半补强炉黑的标准试验配方如表1-387所示。

表 1-387 半补强炉黑等检验配方①

组 分	重 量 份	使用量，g	组 分	重 量 份	使用量，g
1 号烟片胶	100.00	300	松 焦 油	5.00	15.0
硬脂酸	3.00	9.0	炭 黑	40.00	120
氧化锌	5.00	15.0	硫 黄	2.85	8.55
促进剂M	0.45	1.35	合 计	156.30	46.89

① 炭黑在称量前应过20目筛；将炭黑置于适当大小的敞口容器中，炭黑层厚不超过10mm，于105±2℃的恒温 干燥箱中加热 1 小时。烘干后应贮存在密闭的防潮容器中备用；天然橡胶和炭黑的称量应准至1g；硫黄和促进剂的称量应准至0.02g；氧化锌、硬脂酸、防老剂和松焦油的称量应准至0.1g。

表 1-388 炭黑胶料混炼工艺条件①

顺序	名 称	时间，min	割刀次数	顺序	名 称	时间，min	割刀次数
1	1 号烟片胶	3	2	6	炭 黑	6～7	6
2	硬脂酸	2	2	7	硫 黄	3	3
3	防老剂甲	1	1	8	薄 通	3次	—
4	氧化锌、促进剂M	3	3	9	切 下	—	—
5	松焦油	3	3				

① 当配方中有防老剂甲时，可与硬脂酸合并 加入，其加入时间为 3 分钟，割刀次数为 3 次。

混炼采用160mm开炼机。操作温度为60～65℃(慢辊)和55～60℃(快辊)。破料和薄通用辊距为0.5mm；加料用辊距为2～2.5mm，加料顺序如表1-388所示。

混炼累计时间为20～22分钟（破料薄通时间不包括在内)。混炼切下后放置在平整光滑的金属辊表面上冷却，停放时间为2～48小时。

试片硫化条件如表1-389所示。

表 1-389 胶片标准硫化时间

（硫化温度143±1℃）

炭黑品种	标准硫化时间 min	炭黑品种	标准硫化时间 min	炭黑品种	标准硫化时间 min
天然气槽黑	30和45	超耐磨炉黑	20和30	快压出炉黑	30和45
混气槽黑	30和45	中超耐磨炉黑	20和30	通用炉黑	30和45
混气无槽炭黑	30和45	高耐磨炉黑	20和30	半补强炉黑	20和30

2．炭黑的国际标准检验配方

在国际标准ISO 325—1980中，规定评价炭黑的检验配方如表1-390所示。

胶料以400 g生胶为基础配制，用开炼机混炼。

试片硫化条件为145℃×25，35、50和75分钟。

3．美国炭黑检验配方

（1）炭黑检验配方（天然橡胶） 根据ASTM D 3192—84a 规定，评价炭黑的天然橡胶配合时，配方如表1-391所示。

表 1-390 炭黑检验配方

组　分	NBS编号	重量份
丁苯橡胶1500	386	100.00
氧化锌	370	3.00
硫　黄	371	1.75
硬脂酸	372	1.00
炭　黑	—	50.00
TBBS (N-叔丁基苯并噻唑亚磺酰胺)	384	1.00
合　计		156.75

表 1-391 炭黑检验配方

组　分	NBS编号	用量，重量份
天然橡胶	—	100.0
氧化锌	370	5.0
硫　黄	371	2.5
硬脂酸	372	3.0
促进剂DM	373	0.6
炭　黑①	—	50
合　计		161.0

① 采用N800和N900炭黑时，用量为75份。

试验胶料可用三种方法制备，即A法（用开炼机)、B法（用密炼机）和C法（最初用开炼机混炼细料，后用密炼机混炼)。胶料混炼时，实际投料量分别取生胶400 g、600 g和640 g。

（2）炭黑的检验配方（丁苯橡胶） 根据ASTM D 3191—83，评价炭黑用丁苯橡胶配合时，配方如表1-392所示。

试片硫化温度为145℃×35和50分钟。

胶料可用A法或B法（同上）制备，生胶量分别为400 g或650 g。

（3）炭黑母胶（丁苯橡胶）检验配方 根据ASTM D 3186—731规定，炭黑母胶（丁苯橡胶）检验配方如表1-393所示。

表 1-392 炭黑检验配合

组　　分	NBS编号	配用量，重量份
丁苯橡胶SBR 1500	386	100.00
氧化锌	370	3.00
硫　黄	371	1.75
硬脂酸	372	1.00
炭黑①	—	50.00
促进剂NS	384	1.00
合　计		156.75

① 用N700系列炭黑时，用量为80份。

表 1-393 炭黑母胶检验配方

组　　分	NBS编号	配用量，重量份
母炼胶	—	$100+x$①$+y$②
氧化锌	370	3.00
硫　黄	371	1.75
硬脂酸	372	1.50
促进剂NS	384	1.25
合　计		$107.50+x+y$

① x为炭黑用量（重量份）。
② y为油用量（重量份）。

（二）白炭黑

1．沉淀白炭黑用检验配方

气相法白炭黑一般用硅橡胶作质量鉴定（见硅橡胶），沉淀法白炭黑可采用硅橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶或丁苯橡胶等进行质量鉴定。如表1-394所示。

表 1-394 沉淀白炭黑检验配合

单位，重量份

组　分	用　量	组　分	用　量	组　分	用　量
甲基乙烯基硅橡胶	100	丁腈橡胶26	100	天然橡胶	100
白炭黑	50	白炭黑	40	硬脂酸	2.0
氧化锌	15	抚顺喷雾炭黑	80	氧化锌	5.0
二苯基硅二醇	3.5	己二酸二丁酯	20	凡士林	4.0
黑油膏	1.0	邻苯二甲酸二辛酯	10	促进剂M	0.6
合　计	169.5	硬脂酸	1	促进剂D	0.7
		过氧化二异丙苯	1.7	硫　黄	3
		合　计	252.7	白炭黑	60

胶料采用开炼机(160mm)进行塑混炼，速比1:1.2～1:1.3，转速25.6r/min。所用丁腈橡胶26先用0.5mm辊距，薄通10次作一段、多段塑炼，每段停放4小时以上。丁腈橡胶26可塑度控制在0.25～0.3范围。

混炼时，塑炼胶热炼5分钟左右，加入1/3量喷雾炭黑，加入白炭黑及剩下的2/3炭黑（逐步加入酯类及硬脂酸），加入硫化剂DCP(混有少量炭黑从原配方中取出)，厚炼翻捣并打三角包8次，薄通7次，其中打三角包3次（辊距0.5mm）。下片冷却，胶料停放24小时后方可硫化。

试片硫化条件如表1-395所示。

表 1-395 白炭黑补强胶片硫化条件

硅 橡 胶	丁腈橡胶26	天然橡胶
一段硫化：135℃×10min 二段硫化：室温 —30min→ 150℃，恒温2 h； 150℃ —30min→ 200℃，恒温4 h.	150±1℃×40min	143℃×30～80min

2. 白炭黑国际标准检验配方

在国际标准ISO 579412—1982中，规定沉淀白炭黑用检验配方如表1-396所示。

表 1-396 沉淀白炭黑检验配方

组　分	NBS编号	重量份	组　分	NBS编号	重量份
丁苯橡胶1500	EST	100.00	TMTD	374c	2.0
白炭黑	—	40.0	TBBS	384	2.0
氧化锌	370d	3.0	硫　黄	371f	0.4
硬脂酸	372F	1.5	合　计		148.9

胶料批量以生胶400g计，用实验室开炼机(160mm)混炼，辊温开始时为30±5℃。混炼工艺如表1-397所示。

表 1-397 白炭黑丁苯橡胶胶料混炼工艺

操作与工艺条件	持续时间 min	操作与工艺条件	持续时间 min
1.辊距1.1m,令橡胶包辊，每30s从两边交替割刀3/4；	2	6.加入促进剂，每边割刀3次（3/4切割）；	4
2.均匀加入硫黄，硫黄已混入时，从每边割刀3/4；	2	7.取下胶料，调小辊距至0.8mm，薄通3次；	2
3.加入氧化锌和1/10白炭黑，不切割；	4	8.调节辊距，使滚胶直径约为15mm，滚压胶料；	5
4.加入硬脂酸，并加1/10白炭黑，仍不切割；	4	9.调节辊距，出片，厚5mm	6
5.缓缓加入所余白炭黑，调节辊距，使滚胶直径约为15mm，混合白炭黑期间，不用切割，将落盘材料加入，白炭黑全部混入后，每边各割刀1次；	10	合　计	38

胶料停放18～24小时进行返炼，辊温为30±5℃，辊距为0.2mm，薄通1次。然后，调节辊距为3mm，包辊返炼5分钟，不切割；再放大辊距为6mm，将胶料4次通过辊距。

试片硫化温度为145℃或150℃，硫化时间用硫化仪确定。

表 1-398 沉淀碳酸钙(轻质)检验配方

单位：重量份

组　分	A　法		B　法	
	基本配合	实际配合	基本配合	实际配合
1号烟片胶	100	300	100	300
氧化锌(一级)	5	15	5	15
硬脂酸	2	6	3	9
促进剂M	0.90	2.70	—	—
促进剂D	0.30	0.90	0.50	1.50
硫　黄	2.30	6.90	2.2	6.6
碳酸钙	100	300	100	300
合　计	210.50	631.50	210.70	632.10
硫化温度，℃	134±1		134±1	
硫化时间，min	5、7.5、10、15、20、25		5、7.5、10、12.5、15、20	

（三）碳酸钙

1．沉淀碳酸钙（轻质）用检验配方

沉淀碳酸钙（轻质）暂用检验配方如表1-398所示。

胶料混炼采用160mm开炼机。操作温度为60～65℃(慢辊)和55～60℃(快辊)。破胶和薄通时辊距为0.5mm；加料时的辊距为2.0～2.5mm。加料顺序如表1-399所示。

表 1-399 沉淀碳酸钙胶料的混炼工艺条件①

顺序	原材料名称及工艺	时间，min	割刀次数，次	顺序	原材料名称及工艺	时间，min	割刀次数，次
1	1号烟片胶	3	2	5	硫黄	3	3
2	硬脂酸	2	2	6	薄通	(3次)	—
3	氧化锌、促进剂M、促进剂D	3	3	7	切下	—	—
4	碳酸钙	5	5				

① 混炼时间共计15～18分钟（破料、薄通时间不包括在内）；混炼胶切下后放在铝板上冷却，停放时间约4～8小时；混炼过程中允许混炼胶损耗不大于总重量的1%；试片硫化前厚度：强力试片2.3～2.6mm，阿克隆磨耗试片3.5～4.0mm；混炼胶最后薄通3次，前二次打三角包，第三次打卷；割刀宽度为胶料宽度的3/4，割刀角度与辊筒水平线成45°。

试片硫化条件为134±1℃×5、7.5、10、15、20和25分钟。

表 1-400 碳酸钙检验配方

(ASTM D—15—71)

组分	NBS编号	重量份	组分	NBS编号	重量份
天然橡胶	385	100	促进剂DM	373	1
氧化锌	370	5	防老剂D	377	1
硫黄	371	3	碳酸钙	380	75
硬脂酸	372	3			

表 1-401 陶土检验配方(参用) 单位：重量份

组分	A法		B法	
	基本配合	实际配合	基本配合	实际配合
1号烟片胶	100	300	100	300
氧化锌（一级）	5	15	5	15
促进剂M	0.98	2.94	1.2	3.6
促进剂D	0.44	1.32	0.5	1.5
硫黄	2.30	6.90	2.2	6.6
陶土	100	300	100	300
合计	210.72	632.16	208.90	626.70
硫化温度，℃	143±1		134±1	
硫化时间，min	10、15、20、25、30		5、7.5、10、12.5、15、20	

2．美国碳酸钙检验配方

美国碳酸钙检验配方如表1 400所示。

试片硫化条件为140℃×10、20、40和80分钟。

（四）陶土

陶土参用检验配方如表1-401所示。

胶料混炼方法与碳酸钙胶料相同。试片硫化条件为143±1℃×10、15、20、25和30分钟。磨耗性能试片只做一个20分钟。

第六节　混炼橡胶的性能与配合

混炼橡胶又称胶料，是制造各种橡胶制品的主要材料，其基本性能包括粘弹性能、自粘性能和硫化性能等。这些性能对胶料的加工行为和制品性能都具有重要影响。

一、粘弹性能

胶料在硫化前的加工行为，主要取决于其粘弹性能，它直接影响制品质量和生产效率。

在加工过程中，外力作用会引起胶料产生两种变形，即塑性变形和弹性变形。塑性变形为不可逆变形，去除外力后能保持已产生的变形；弹性变形为可逆变形，去除外力后，能恢复原来形状。胶料的粘弹性能为这两种性能的综合，它取决于两种变形特性所占比例的大小，通常用粘度、压出或压延收缩率和挺性（冷流性）等指标来表示。

胶料的粘弹性能是流变学研究的重要内容，也是胶料配方设计的主要技术参数之一。

（一）粘度、收缩率和挺性

1．粘度

粘度是胶料可塑性的主要指标。一般来说，粘度低，可塑性大，则胶料容易加工。每种工艺都有其最佳粘度范围，例如注压胶料的门尼粘度（100℃）宜为30～70。

胶料粘度可用毛细管流变仪、转子粘度计、塑性仪或动态方法等测量。

胶料为非牛顿流体，其粘度随剪切速率增大而降低。主要工艺及剪切速率范围如下：

工艺	剪切速率，s^{-1}	工艺	剪切速率，s^{-1}
注压	10^3～10^4	模压	1～10
压出	10^2～10^3	门尼试验	1.5
压延	10^1～10^2	压缩型塑性试验	0.1～0.5

由上可见，门尼粘度值或威廉可塑度是在极低剪切速率下测得的，它们不能表示胶料在生产条件（较高剪切速率）下的流变行为，仅能用作标准条件下的性能测量。比较理想的方法是在较宽的速度和温度范围内测定胶料的粘度，以预测其工艺行为。

胶料粘度随温度而变化，温度升高，粘度降低，一般用阿累尼乌斯公式描述。异戊橡胶和丁二烯橡胶胶料的粘流活化能分别为63～67kJ/mol和25～38kJ/mol，硅橡胶胶料的粘流活化能为8kJ/mol。在低剪切速率下，填充剂对胶料粘流活化能没有影响；在高剪切速率下，增加填充剂用量会降低胶料粘流活化能。两种胶料在100℃时粘度相同者，在其它温度下可能相差极大。

2．收缩率

压出收缩率（或压出膨胀率）是表示胶料工艺性能的又一个重要参数，它与胶料弹性有关。一般来说，收缩率大，表示胶料弹性大，则胶料工艺性能较差。在加工过程中，胶料收

缩率指标与粘度同等重要。适当降低胶料弹性，不仅能减少压出物膨胀，而且能提高压出速度和改善压出物的外观质量。

胶料收缩率一般用毛细管流变仪或转矩式流变仪测量。

与粘度相似，胶料收缩率（膨胀率）也受剪切速率和温度等条件的影响。降低速率或升高温度，都会引起胶料收缩率下降。

3．挺性

胶料的挺性又称抗冷流性。它是胶料半成品从成型到硫化期间保持形状稳定性的关键性指标。胶料挺性高，冷流小，则半成品形状稳定。

一般来说，胶料门尼粘度达60时，即可保持半成品稳定，但是有时粘度很高，仍会产生冷流现象。

（二）影响胶料粘弹性能的配合因素

胶料的粘弹性能首先取决于橡胶的分子特性和结构，同时与各种配合因素有关，如填充剂类型和用量、炭黑分散度，以及增塑类型与用量等。

1．炭黑和填充剂

（1）对胶料粘度的影响　炭黑粒径减小，结构度增大和用量增加，都会导致胶料粘度增大，如图1-213所示。

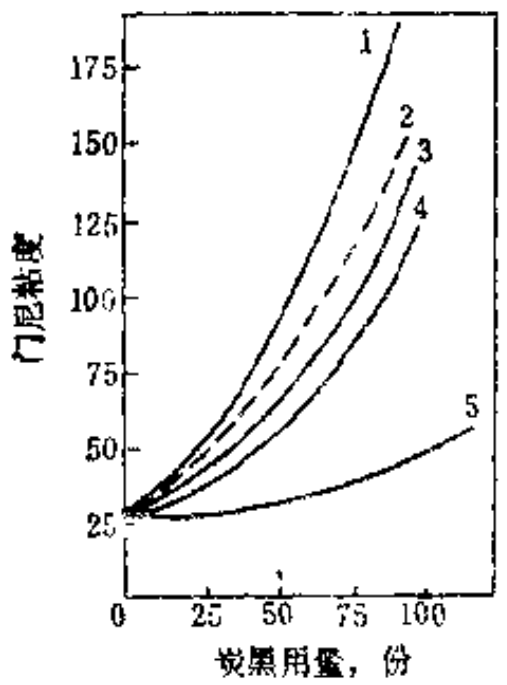


图 1-213　丁苯橡胶胶料门尼粘度(100℃)与炭黑用量的关系

1—N110；2—N220；3—N330；4—N550；5—N990

由图1-214可见，炭黑粒径对胶料粘度影响较为明显。但炭黑对充油橡胶胶料粘度的影响较小，如表1-402所示。

表 1-402　炭黑用量对充油橡胶胶料粘度的影响

炭黑N330，重量份	胶料门尼粘度（100℃）	
	SBR1500	SBR1710
30	42	36
50	58	42
70	58	53

炭黑类型和用量对乙丙橡胶胶料粘度的影响也不大，如表1-403所示。

表 1-403　炭黑对乙丙橡胶胶料粘度的影响

炭黑类型（50份）	EPR胶料粘度（ML，100℃）	炭黑类型（50份）	EPR胶料粘度（ML，100℃）
N110	51	N660	39
N220	51	N770	30
N330	48	N990	24
N550	46		

因此，用门尼粘度在30～60范围的三元乙丙橡胶制备胶料时，炭黑用量一般应在80份以下（软化剂20份以下）；采用高粘度生胶制备胶料时，炭黑和油的用量增加0.5～1倍，都可获得适宜的粘度。

一般情况下，炭黑用量在50重量份以上时，其结构度对胶料粘度的影响较大。提高炭黑结构度和活性，能显著降低胶料粘度并提高压出速度。在高剪切速率下，炭黑类型对胶料粘度和流变指数的影响较小。提高炭黑的分散度（延长混炼时间），也能降低胶料粘度，改善工艺性能。

（2）对收缩率的影响　炭黑能有效地降低胶料的压出收缩率。炭黑用量增加，胶料收缩率减小，压出物尺寸稳定性增加；补强性小的炭黑则影响较小。炭黑结构度也是影响收缩率降低的重要因素。增加结构度，能加快胶料压出速度，降低压出收缩，并改善压出半成品的质量。

炭黑对胶料收缩率的影响随橡胶类型而异，如表1-404所示。

炭黑对丁二烯橡胶胶料的收缩率影响较小，加入炭黑基本不改变胶料的收缩率。

提高炭黑在胶料中的分散度，能降低胶料压出收缩率，并改善压出半成品的质量。

表 1-404　炭黑对胶料收缩率的影响

炭黑，重量份	胶料相对收缩率，%	
	天然橡胶	丁苯橡胶
0	100	100
50	50	67
100	10	25

2．增塑剂（软化剂）

增塑剂（软化剂）对胶料的粘度影响较大。其作用与炭黑相反，它会显著降低胶料粘度，改善工艺性能。

为了降低胶料粘度，异戊橡胶、丁二烯橡胶、丁苯橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶、以及丁基橡胶，通常选用石油类增塑剂；丁腈橡胶、氯丁橡胶和其它非极性橡胶，常采用酯类增塑剂，特别是邻苯二甲酸酯和癸二酸酯等。氯丁橡胶等胶料，还常采用氯化石蜡软化剂。

氟橡胶可使用石油类增塑剂和酯类增塑剂来降低胶料粘度。但是，这些增塑剂在高温下易挥发。较理想的办法是使用低分子量氟橡胶、含氯氟烃液体、以及低聚丙烯酸酯，可使氟橡胶胶料粘度降低1/3～1/2。

低聚丙烯酸酯增塑剂，也可应用于异戊橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶，同时可在硫化过程中形成交联结构。液态橡胶，如低分子量聚丁二烯也有类似作用。

增塑剂对胶料压出收缩率有明显影响，但情况比较复杂：有些增塑剂降低胶料的收缩率，有些增塑剂则会增大收缩率。

二、自粘性能

同种胶料两表面之间的粘合性能即称为自粘性能，它对半成品的成型和制品的性能具有重要作用。

自粘是一种扩散过程。两胶片粘合时，橡胶大分子在相互接触的界面处发生链端、链段、乃至整个大分子的扩散，最后界面消失，产生自粘。

一般来说，决定扩散过程的先决条件之一是两接触胶料之间应具有良好的热力学相容性，这对自粘胶料来说已经具备。因此影响扩散的动力学先决条件应为主要因素，它要求胶

料分子具有足够的活动性。胶料分子活动性愈大，愈有利于扩散，也愈能提高胶料的自粘性能。

当然，橡胶分子内的相互作用力，也是决定自粘性能的重要因素之一。

因此，影响胶料自粘性能的主要因素应包括接触压力和时间、橡胶结构和增粘剂性能等。

（一）接触压力和时间

橡胶分子的扩散需在一定压力作用下进行。

胶料的自粘强度随接触压力增大而增加，如图1-214所示。

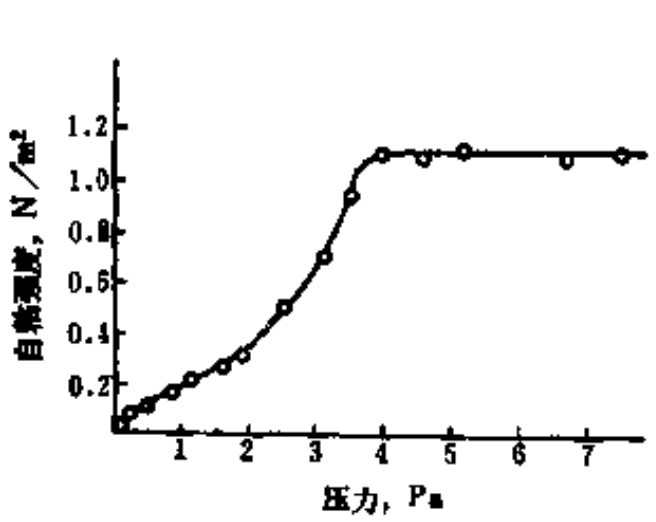


图 1-214 氯丁橡胶胶料的自粘强度与接触压力的关系（加压5min）

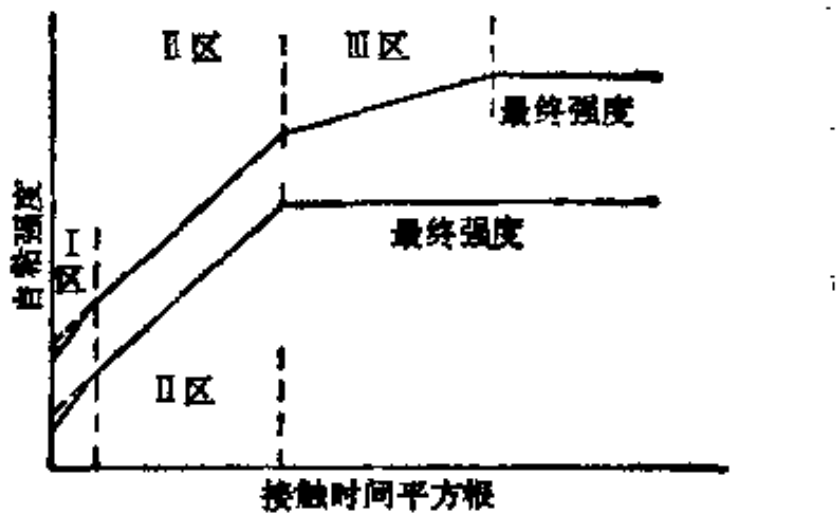


图 1-215 胶料自粘强度与接触时间的关系

由图1-214可见，当接触压力提高后，胶料之间有效接触面积因流动而增大，粘合强度随之提高。当压力达到一定值时，两胶料之间达到最佳接触，粘合强度最大；继续增加压力，粘合强度不再增加。

橡胶分子的扩散过程需要经过一段时间才能完成。因此，胶料自粘强度随接触时间增加而增大，如图1-215所示。

由图1-215可见，初自粘强度与扩散过程无关，它主要是接触表面处分子之间相互作用的结果，在图中属非线性区域，亦称流变区域；此后，依次出现三种不同斜率的线性区域，均与扩散过程有关，即自粘强度的增加与接触时间的平方根呈线性关系。

（二）橡胶

橡胶分子的扩散及相互作用力与其分子结构和特性有关，其中主要影响因素包括分子链的柔性、极性和结晶等。

1．分子柔性

橡胶分子链的柔性有利于自粘性的提高，柔性愈大，自粘性愈高。以顺丁橡胶为例，其自粘性随1,2-结构含量增加而增大，如图1-216所示。

在顺丁橡胶中，1,2-结构为乙烯基侧链，它的双键比较容易围绕C—C单键旋转，柔性较大，有利于提高初粘强度和终粘强度。

2．分子极性

橡胶分子的极性也有利于提高自粘性能。以丁腈橡胶为例，丙烯腈基的偶极子相互作用产生了接触表面间较强的分子作用力，因此腈基与邻近氢原子之间会形成氢键。随着丙烯腈

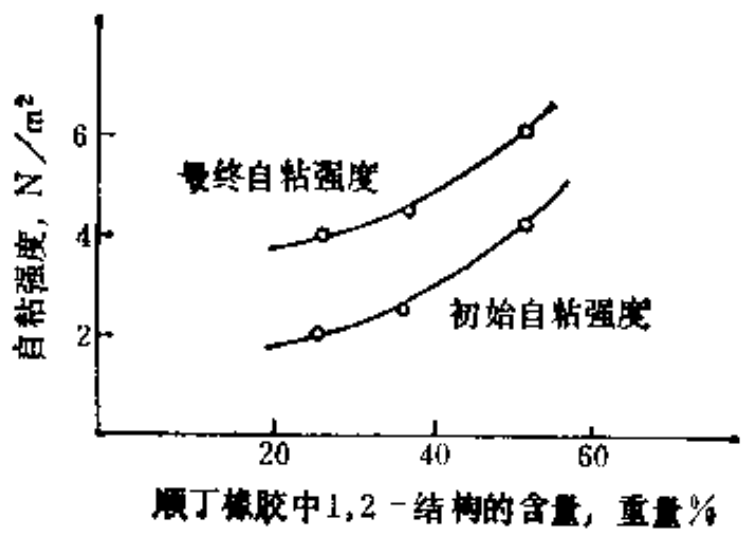


图 1-216　顺丁橡胶中粘合强度与1,2-结构含量的关系

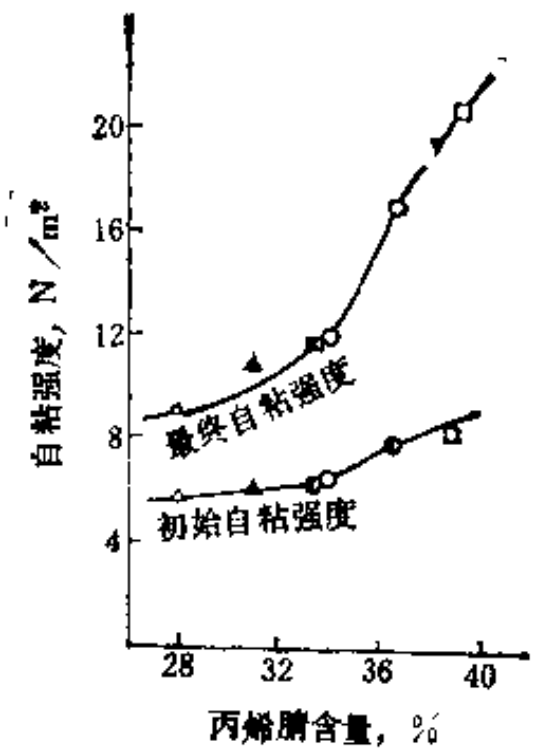


图 1-217　丁腈橡胶自粘强度与丙烯腈含量的关系

△—丁腈橡胶-28/丁腈橡胶-28；◐—丁腈橡胶-34/丁腈橡胶-39；▲—丁腈橡胶-28/丁腈橡胶-34；□—丁腈橡胶-39/丁腈橡胶-39；○—丁腈橡胶-34/丁腈橡胶-34；◧—丁腈橡胶-28/丁腈橡胶-39

含量增加，接触面上的极性腈基数增多，界面处分子间总作用力增强。因此，丁腈橡胶自粘强度随丙烯腈含量增加而增加，如图1-217所示。

3．结晶

橡胶分子结晶不利于分子链的扩散。因此，结晶型橡胶缺乏自粘性，而无定形橡胶的自粘性能较好。因为在接触表面存在着结晶区时，链端的扩散不可能进行。事实上，当氯丁橡胶部分结晶时，自粘性下降；高度结晶时，自粘性就完全丧失。为了提高结晶型橡胶的自粘性能，必须设法提高其分子的活动性，或提高接触区温度（超过其熔融温度），或用适当溶剂使接触面溶剂化。只有接触表面解除结晶或溶剂化后，扩散才能进行。

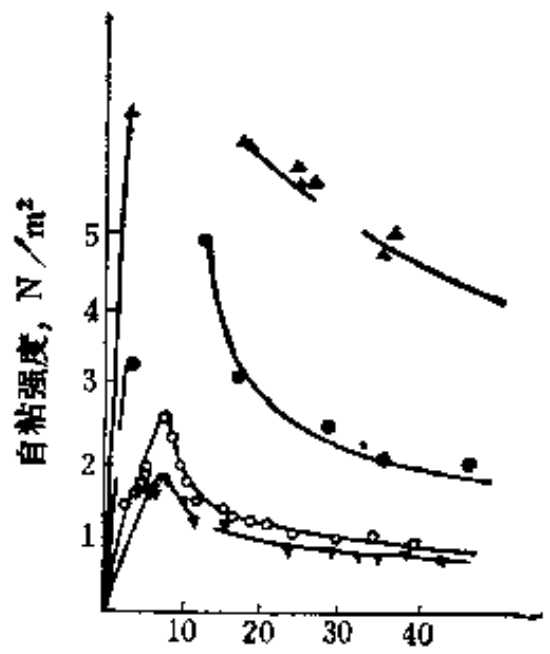


图 1-218　高结晶氯丁橡胶经不同时间接触后自粘强度与氯仿含量的关系

▲—24h；●—8h；○—1h；▼—1/2h；

当然，溶剂过多，会起增塑作用，使自粘强度下降。因此，接触表面的适当溶剂含量即残留量才能提供较高的自粘强度。如图1-218所示。

（三）增粘剂

增粘剂可提高胶料的自粘性能，因为它能提供胶料的扩散能力和接触面间相互作用，常用增粘剂如图1-219所示。

几种增粘树脂对橡胶自粘性能的影响如图1-220和图1-221所示。

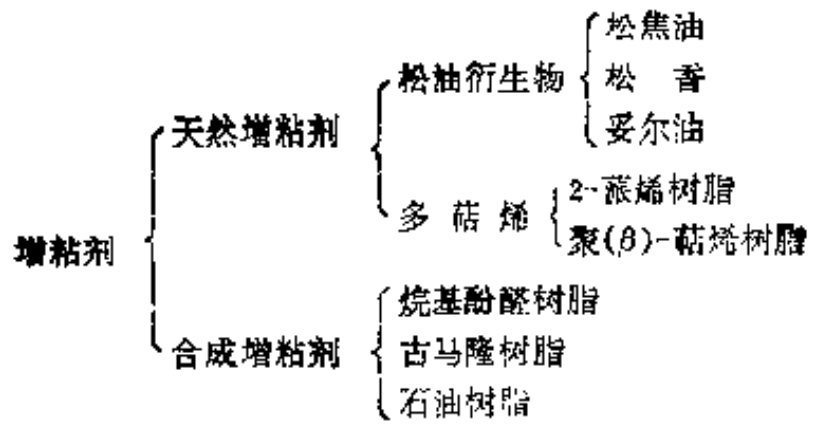


图 1-219　胶料常用增粘剂分类图

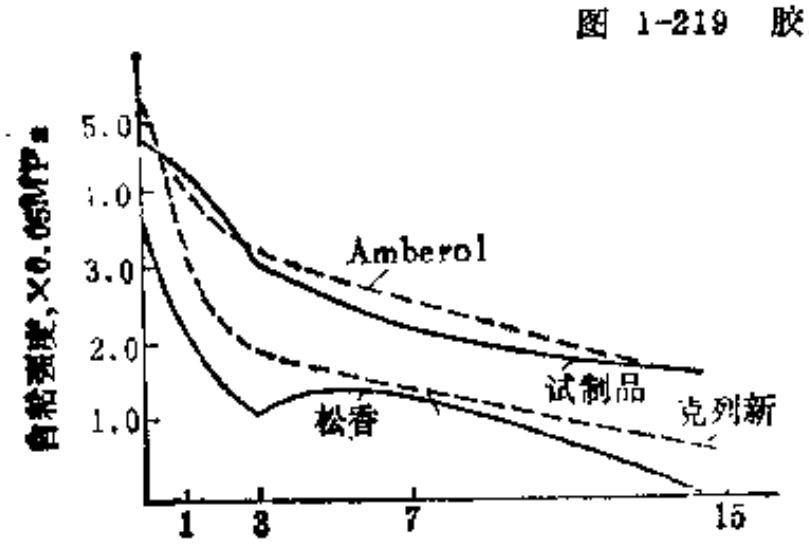


图 1-220　增粘剂对天然橡胶自粘性能的影响

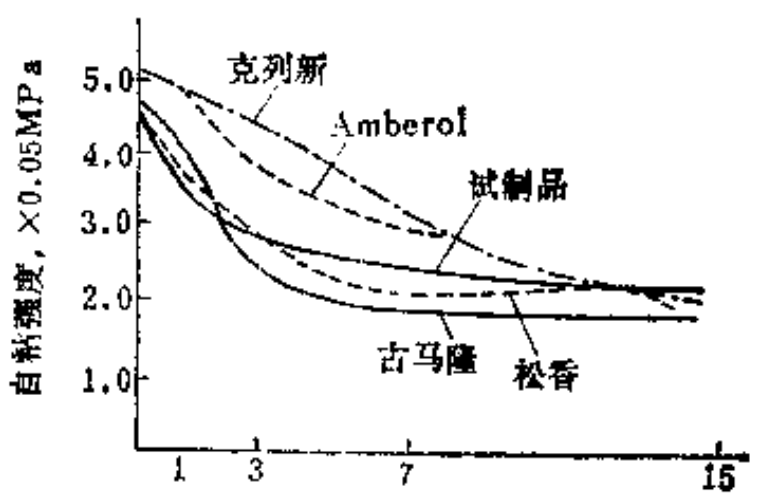


图 1-221　几种增粘剂对丁苯橡胶自粘性能的影响

由图1-220和图1-221可见，各种增粘树脂均能提高胶料的自粘性能。其中，天然树脂的增粘效果一般较低，合成树脂的增粘效果较高，而烷基树脂的效果最佳。

1．天然树脂增粘剂

天然树脂增粘剂（如松焦油、松香、萜烯树脂和妥尔油等）往往兼有软化剂作用。在橡胶中应用历史最早，目前在橡胶胶料和压敏胶中均有应用。因为来源较多，价格较低，对一般橡胶增粘效果较好而多有应用。

2．合成增粘剂

（1）古马隆树脂　亦作软化剂应用。自50年代中期以来，在天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶中广泛应用。软化点为5～35℃者为粘稠液体，用作天然橡胶和合成橡胶（IIR除外）的增粘剂，也可作再生胶的再生剂使用。

软化点在35～75℃者，为带粘性固体，可作增粘剂，也可作增塑剂和软化剂。

软化点在75℃以上者，多作增塑剂和有机补强剂。

古马隆树脂对丁苯橡胶1502的增粘效果如表1-405所示。

（2）石油树脂　石油树脂增粘剂有脂肪类、芳香类和脂环类等三大类型，它们均可提高胶料的自粘性能，一般以脂肪类为佳。

脂肪类石油树脂对EPDM/BR胶料增粘剂效果较好，对丁苯橡胶等也有相当增粘效果，如表1-406所示。

芳香类石油树脂对丁苯橡胶的增粘效果如表1-407所示。

脂肪类和芳香类石油树脂对天然橡胶的增粘效果如表1-408所示。

由表1-408可见，脂肪类石油树脂的增粘效果比芳香类好。其中，代表性品种为增粘树脂1102(Esso公司产品）等。

（3）烷基酚醛树脂　该类树脂对橡胶的增粘效果最佳，品种较多。

表 1-405　古马隆树脂对丁苯橡胶的增粘效果

胶料性能	用量，重量份		
	0	5	10
门尼粘度(ML_{1+4}，100℃)	71	64	57
剥离强度，N			
22℃	2.00	2.70	4.70
31℃	4.60	5.80	7.80

表 1-406　脂肪类石油树脂Quinton A-100对丁苯橡胶的增粘效果

性能	树脂用量，重量份		性能	树脂用量，重量份	
	0	4		0	4
门尼粘度(ML_{144}，100℃)	71.5	66.5	1 d后	9.65	10.30
剥离强度，N/25mm²			2 d后	9.40	10.15
初粘力	9.90	10.55	3 d后	8.40	9.95

表 1-407　芳香类石油树脂Petrosin对丁苯橡胶1502的增粘效果①

性能	用量，重量份				
	0	5(80号)	5(100号)	10(80号)	10(100号)
门尼粘度(ML_{144}，100℃)	71	63	63	56	57
剥离强度，N					
22℃	2.00	2.80	2.70	4.80	4.80
31℃	4.60	4.60	6.60	7.90	8.60

① 试验用Petrosin树脂有两种：80号和100号。

表 1-408　脂肪类石油树脂(C_5)和芳香类石油树脂(C_9)

树脂	1	C_5			C_9		
用量，重量份	0	4	8	12	4	8	12
门尼粘度(ML_{144}，100℃)	47	46	42	39	47	45	42
自粘力，N	9.0	15.8	22.7	23.5	15.3	18.8	20.0

烷基酚醛树脂与橡胶相容性良好，有利于胶料接触层中的扩散，增加增粘效果。

烷基酚醛树脂的分子量对胶料的增粘效果如图1-222所示。

由图1-222可见，当烷基酚醛树脂达最佳分子量时，增粘效果最佳。

酚醛树脂用量对增粘性能的影响如图1-223所示。

由图1-223可见，树脂用量为0.75份时，几乎没有增粘效果；用量增加时，胶料自粘性能增加；树脂用量为2份时，自粘性能最佳，且趋平坦。

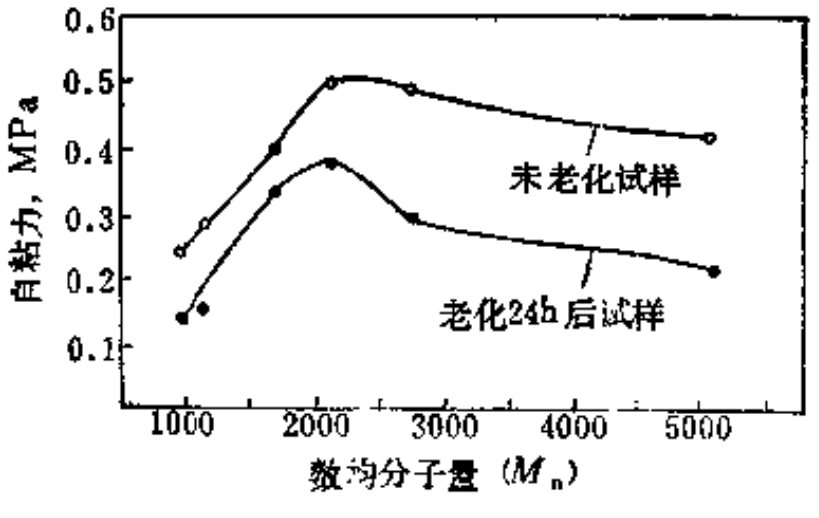


图 1-222　对叔辛基酚醛树脂的增粘性能与其分子量的关系（胎面胶料）

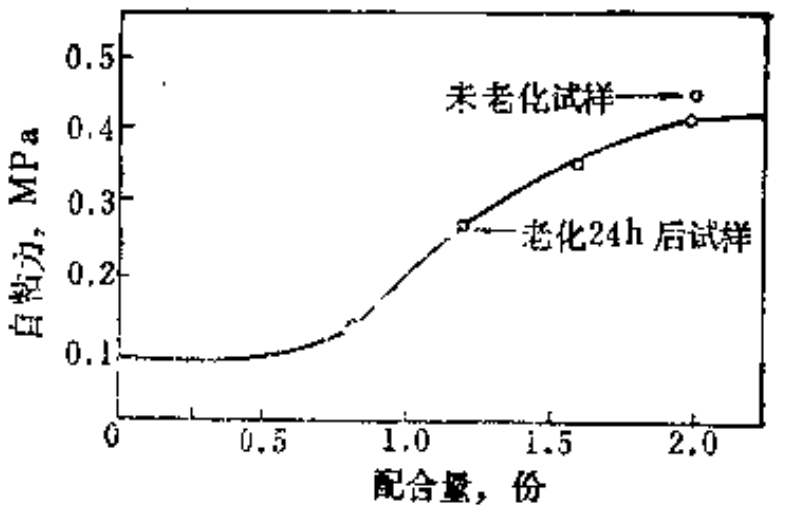


图 1-223　对叔辛基酚醛树脂用量对胎面胶料自粘性能的影响

几种酚醛树脂对胶料自粘性能的影响如图1-224所示。

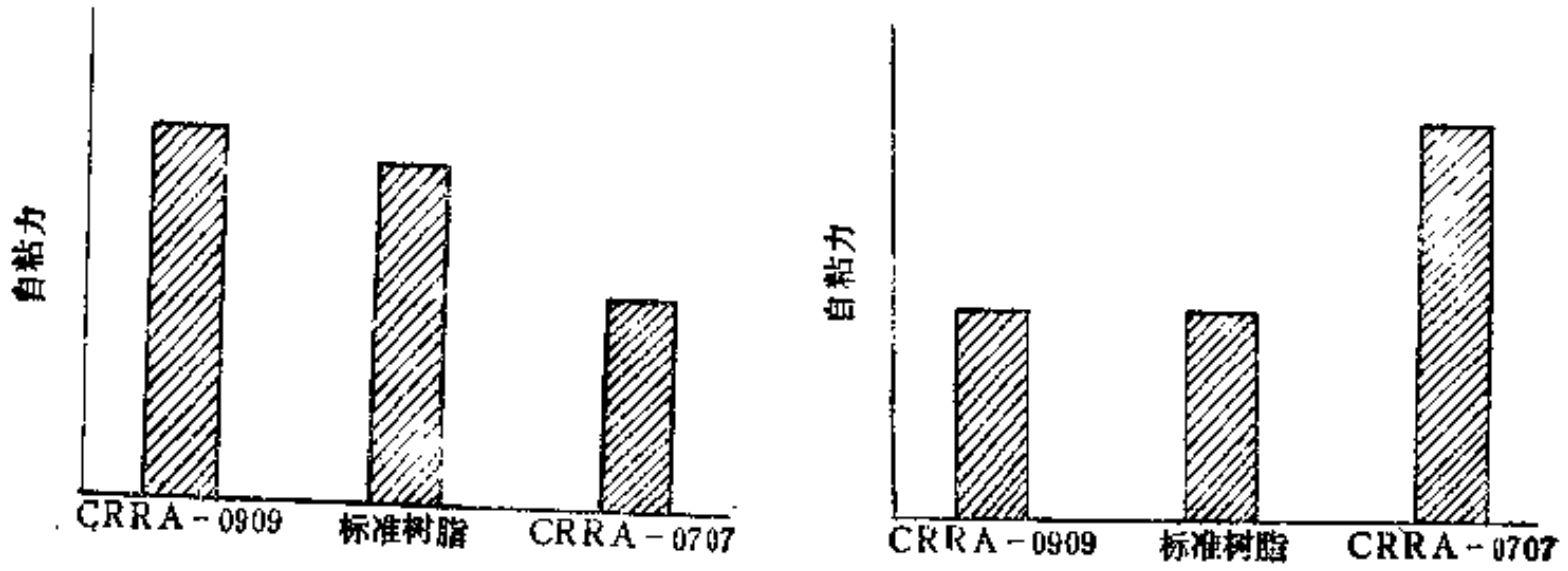


图 1-224　几种烷基酚醛树脂对橡胶的增粘效果

a —丁苯橡胶；b —乙丙橡胶

各种增粘树脂对胶料自粘性能的增粘效果比较如图1-225和图1-226所示。

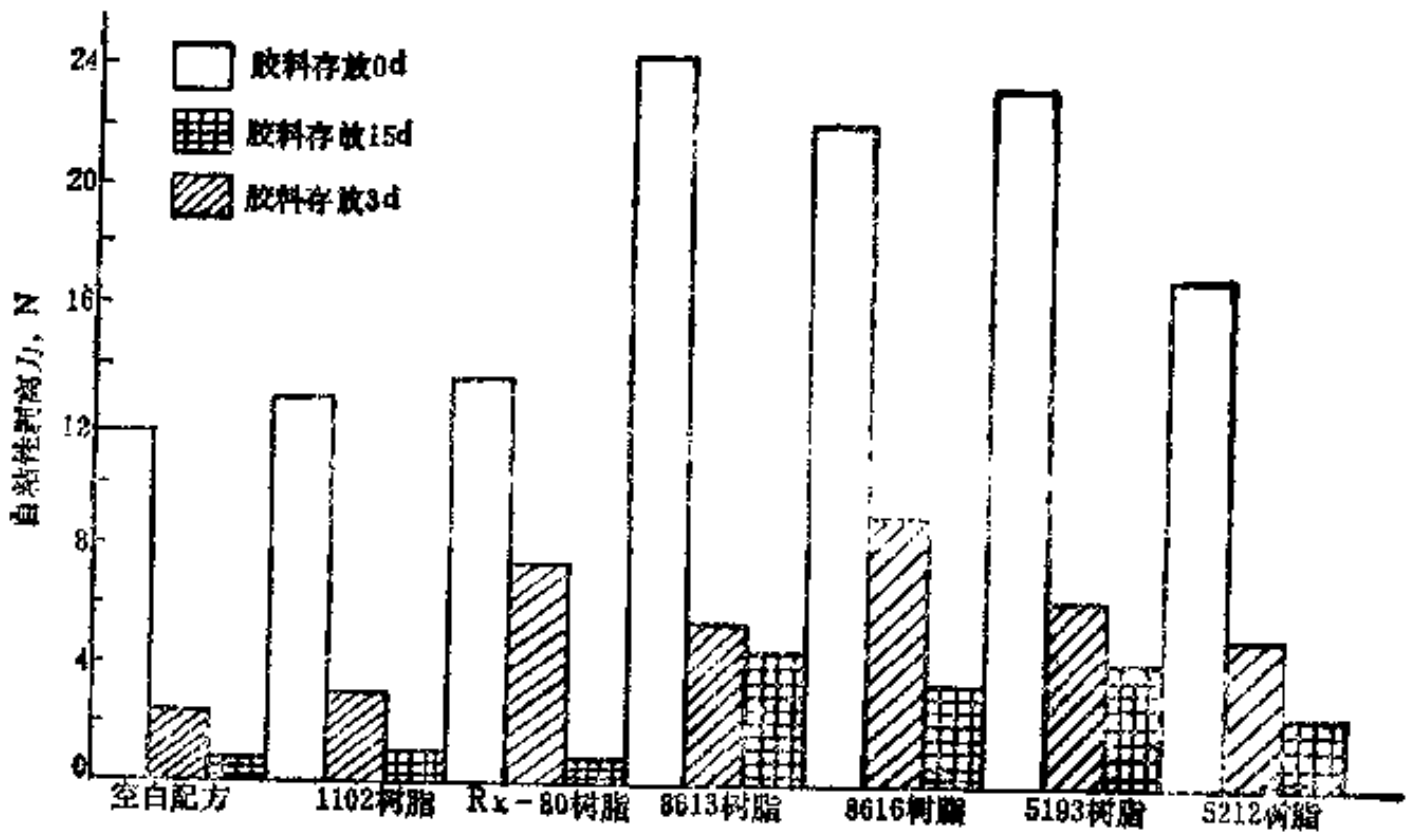


图 1-225　各种增粘树脂对胶料(NR/SBR)自粘性能的影响（胶料在冰箱内停放）

树脂用量3份；1102树脂—脂肪族石油树脂；RX-80树脂—二甲苯改性树脂；8616树脂—烷基酚胺树脂；8613树脂—壬基酚醛树脂；5193树脂—辛基酚醛树脂；5212树脂—koretdek　5212(Degussa公司产品)

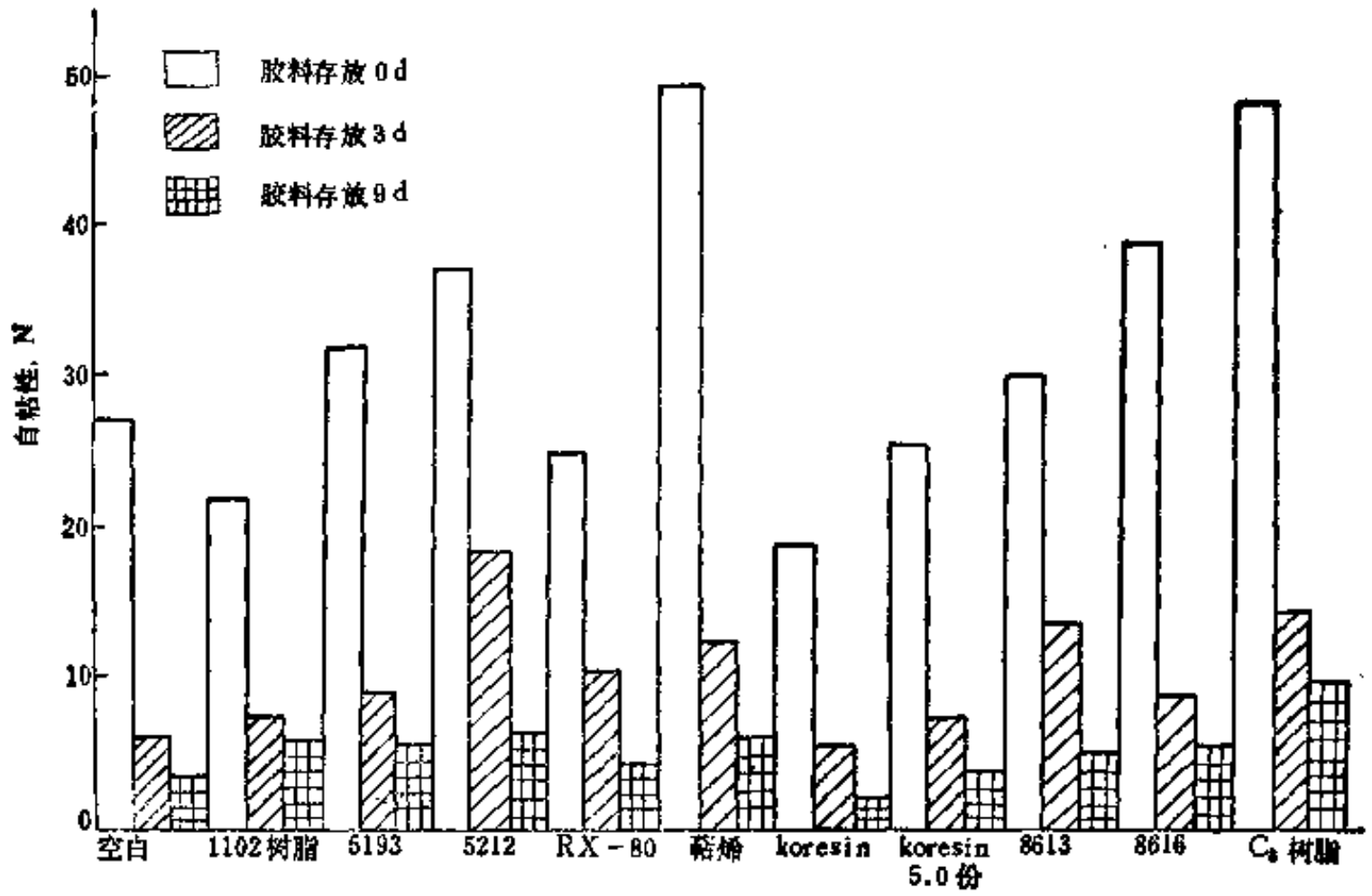


图 1-226　各种增粘树脂对胶料(NR/SBR)自粘性能的影响

树脂用量为3份：C_8树脂—叔辛基酚醛树脂；koresin树脂—丁基苯酚与乙炔缩合物

由图可见，烷基酚醛树脂对胶料的自粘性能影响最大，即效果最佳。石油树脂、古马隆树脂和松香树脂等增粘效果较低，但是由于价格较低等因素，也被广泛应用。

三、硫 化 性 能

胶料的硫化性能系指：硫化速度、焦烧时间、硫化程度和抗返原性等。胶料的典型硫化曲线如图1-227所示。

胶料焦烧时间通常用门尼粘度计测定，用t_5表示，单位为min。焦烧速度为$\Delta t = t_{35} - t_5$，单位为min；平均焦烧速度可用比值 $30/\Delta t$ 表示，单位为ML/min（ML表示门尼单位）。胶料门尼焦烧时间与剪切速率有关。在120～140℃条件下，剪切速率从0.36s^{-1}提高到87.5s^{-1}时，天然橡胶、异戊橡胶和丁苯橡胶胶料的焦烧时间分别缩短28%、21%和12%。因此，预测胶料的加工适用性，必须在生产条件下进行。

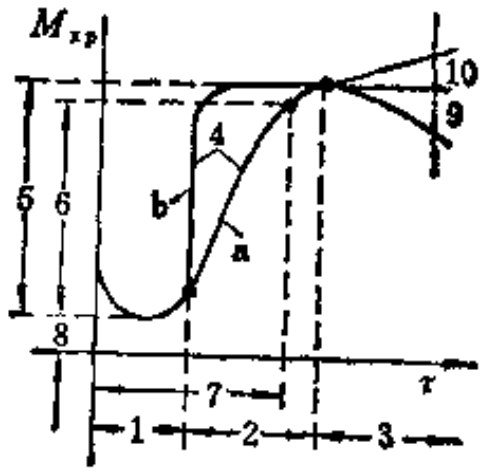


图 1-227　用硫化仪（振荡流变仪）测定的硫化曲线

a—实际硫化曲线；b—理想硫化曲线
1—硫化诱导期（焦烧阶段）；2—热硫化期（交联阶段）3—过硫化；4—硫化速度（曲线斜率）；5—最大硫化程度；6—正硫化度（最大硫化的90%）；7—正硫化时间（t_{90}）；8—胶料最低粘度；9—过硫化时返原程度；10—过硫化时交联度

理想的胶料，应具有硫化温度下的最短正硫化时间和加工温度下的最长焦烧时间。如果这两个温度相近，则具有理想硫化性能胶料的硫化曲线如图1-227曲线所示。此时，实际所需硫化时间可能低于正硫化时间t_{90}，因为胶料加工热历史必然会消耗掉胶料的部分焦烧时间。

胶料硫化速度和硫化时间与温度的关系可用阿累尼乌斯方程描述。各种胶料硫化活化能

范围在59～147kJ/mol之间，与此相应，含次磺酰胺类、噻唑类和胺类促进剂的胶料硫化的温度系数范围依次为1.4～2.2。

胶料的硫化性能应能满足工艺需要，并适应制品的结构特点。例如注压用胶料，在充满模腔之前，应保持初始粘度，而无焦烧，其焦烧时间（120℃下）一般如下：较软的胶料为10～20分钟；一般胶料为20～30分钟；高填充的硬胶料或加工温度高于200℃的胶料为35～80分钟。规格特别大的制品硫化时，内层硫化程度达到硫化的50～70%即可。因为橡胶为热的不良导体，在制品冷却过程中胶料仍继续硫化并最后完成交联过程。

（一）组分对胶料硫化性能的影响

1．橡胶

胶料的硫化速度、硫化程度和焦烧性能首先取决于橡胶的不饱和度。丁基橡胶胶料的焦烧倾向、硫化速度和硫化程度最低，而异戊橡胶胶料则最高。因为它们的不饱和度相差很大。为了提高低不饱和丁基橡胶和三元乙丙橡胶胶料的硫化速度，应该增加它们的不饱和度。因此，选择适当的三元乙丙橡胶的第三单体是十分有效的。

常用橡胶采用各自的最佳硫化体系达到相同硫化程度时的硫化曲线如图1-228和图1-229所示。

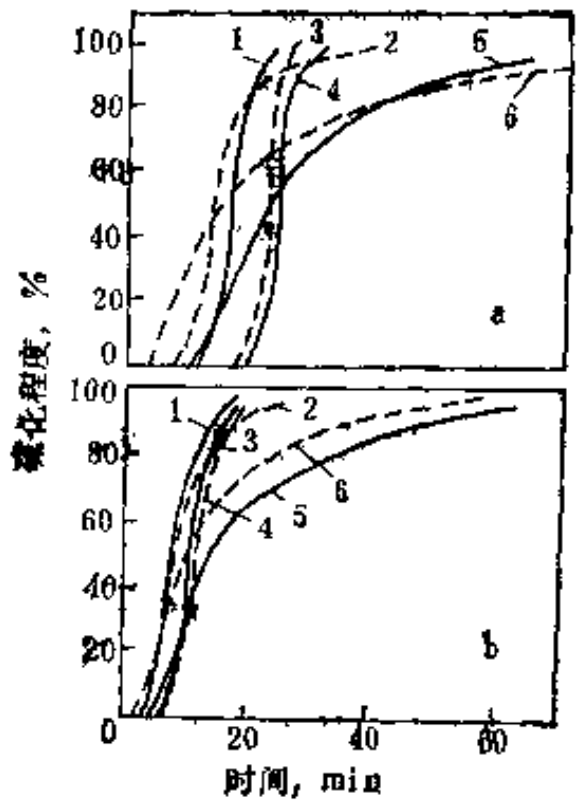


图 1-228　几种橡胶在152℃时的硫化曲线

a—无炭黑胶料；b—含炭黑N330 50份胶料
1—NR；2—EPDM；3—SBR；4—NBR；5—IIR；6—CR

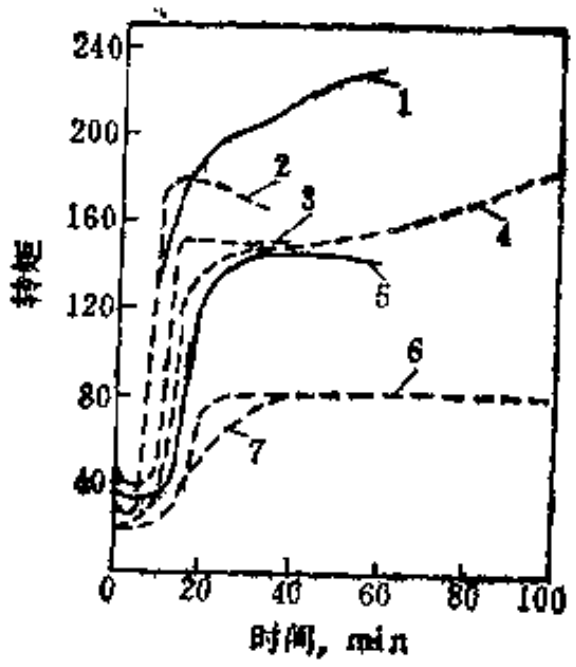


图 1-229　几种橡胶在160℃下的硫化曲线

1—NBR；2—NR；3—BR；4—EPDM；5—SBR；
6—IIR；7—SBR(充油)
配方（重量份）　橡胶 100；硬脂酸 2；氧化锌 5；
炭黑N330 50；硫黄 2.5；促进剂CZ 1

2．硫化体系

硫化体系对胶料硫化性能的影响极大。一般来说，用超促进剂的胶料，硫化速度很快；防焦剂可防止胶料产生焦烧；在通常情况下，选择不同类型硫化促进剂并用，可使胶料获得较理想的硫化性能。

促进剂的效用决定于温度。在天然橡胶胶料中，各种促进剂硫化起始温度如下：

$DDTK_2$	80℃	M	112℃
TMTD	110℃	DM	126℃

促进剂TMTD的特点是：焦烧时间短，硫化速度快，并随部分促进剂损失活性后而降低。二苯胍热稳定性很高，因此胶料焦烧时间较长，硫化速度较慢。在促进剂用量足够的条件下，硫黄用量对不饱和橡胶胶料的硫化性能没有影响。

不同类型促进剂并用，往往能获得协同效应，如表1-409所示。

表 1-409　充油丁苯橡胶胶料中并用促进剂的协同效应

硫化体系（重量份）	t_{20}(120℃) min	t_{90}(143℃) min
硫黄（2）+促进剂M（1.2）	41	24
硫黄（2）+二苯胍（1.2）	23	16
硫黄（2）+促进剂M（0.7）+二苯胍(0.5)	17	15
硫黄（1.2）+促进剂（2.4）	54	28
硫黄（1.2）+二苯胍（2.4）	22	19
硫黄（1.2）+促进剂M（1.4）+二苯胍（1）	8	8
硫黄（2）+二甲基二硫代氨基甲酸锌（1.2）	8	11
硫黄（2）+二苯胍（1.2）	23	16
硫黄（2）+二甲基二硫代氨基甲酸锌+二苯胍（0.7）	4	6.5

次磺酰胺类促进剂的特点是：能同时获得较长的焦烧时间和较快的硫化速度，硫化曲线比其它类型促进剂更接近于理想状态。增加次磺酰胺类促进剂用量基本上不影响焦烧时间，但能提高硫化速度和硫化程度。在异戊橡胶胶料中，各种次磺酰胺的硫化效率顺序为：NS<CZ<MBS。为了缩短该类胶料正硫化时间，并提高硫化程度，可并用第二促进剂，如2-苯并噻唑啉-*N*-吗啡二硫化物或促进剂 TMTM。在丁苯橡胶胶料中，可用的第二促进剂有2-苯并噻唑啉-*N*-吗啡二硫化物或促进剂 TETD。二苯胍、二硫代氨基甲酸锌或促进剂M一般不宜作该类促进剂的第二促进剂。因为，它们会缩短胶料焦烧时间，且不能加快硫化速度。

噻唑类促进剂的硫化速度和硫化程度均为中等，而焦烧时间较短，一般需并用第二促进剂，以加速硫化，并保持良好的抗焦烧性能。常用副促进剂BTMD●、TETD和TMTD等，用量为0.2～0.3份。采用二硫代氨基甲酸盐促进剂作副促进剂，用量控制在0.1份以内，也能稳定地提高胶料硫化速度。促进剂DM胶料不管有无副促进剂，加工性能都较好，但硫化速度比促进剂M为低。

秋兰姆类促进剂的硫化速度快，焦烧时间短。为了防止胶料焦烧，可并用次磺酰胺，噻唑或2-苯并咪唑硫醇，而不宜并用二苯胍或二硫代氨基甲酸盐，因为它们会严重影响胶料的焦烧性能。二硫化秋兰姆胶料，不含或含少量硫黄时，抗焦烧性能极差。如果并用次磺酰胺或噻唑类，则能有效地改善胶料工艺性能，同时可降低秋兰姆促进剂的用量。例如，在天然橡胶胶料中，促进剂TMTD用量从3份降至0.7份，同时加入硫黄0.35份和促进剂 NOBS1.4份，则胶料焦烧时间（120℃）从7分钟提高到15分钟。又如，在丁腈橡胶胶料中，可采用促进剂TMTD（3份）和促进剂DM（4份）并用，而不单用促进剂 TMTD（3.5份）；或采用促进剂TMTD（2份）、硫黄（0.5份）和促进剂CZ（1份）并用，而不采用促进剂 TMTD（3

● BTMD—2-苯并噻唑啉-*N*-二硫代吗啡啉。

份）和硫黄（0.5份）的配合。

二硫代氨基甲酸盐类促进剂为超促进剂。它能大幅度降低不饱和橡胶胶料的抗焦烧性能，而加快硫化速度，并用二苯胍能加快这两个过程；并用噻唑类、秋兰姆类和2-苯并咪唑硫醇则可起迟缓作用。因此，这类促进剂在低不饱和橡胶中应用较为广泛，如表1-410所示。

表 1-410　不饱和度1.6%丁基橡胶胶料的硫化性能

硫化体系（重量份）	焦烧时间(125℃) min)	正硫化时间，min	
		160℃	180℃
促进剂M（1.5)+硫黄（1.25)	17	26	7.5
促进剂DM(0.5)+硫黄（1）+二乙基二硫代氨基甲酸镉（2）	>30	45	9.0
促进剂DM（1）+硫黄（1.5)+二乙基二硫代氨基甲酸碲(1.5)	12	28	11.0
促进剂TMTD（3）+DTDM(2）	>30	65	20.0
二苯酰对苯醌二肟（8）+Pb_3O_4(10)	7	4.5	2.0
TMTD(4)+对苯醌二肟（1.5)+Pb_3O_4(5)	2.5	7	2.5
树脂St-137(10)+氯丁橡胶(5)	>30	—	45.0

为使胶料获得最佳硫化性能，选择硫化组分时，应注意如下几点：

①　最大限度地缩短胶料硫化时间，而不管其焦烧危险如何；

②　调节硫黄与促进剂的用量比例；

③　采用能有效防止胶料焦烧的促进剂，最好是次磺酰胺，其次是噻唑。

采用连续硫化，温度在200～240℃范围时，胶料硫化速度与促进剂类型关系不大；这时最好采用超速促进剂。在异戊橡胶和丁苯橡胶胶料中，可采用噻唑类与次磺酰胺类并用，或噻唑类、TMTM与防焦剂PVI并用。

3．防焦剂

防焦剂又称硫化迟缓剂，可以防止胶料早期硫化，提高胶料操作安全性，增加胶料或胶浆的贮存寿命。它是硫化体系中调节胶料焦烧时间的有效配合剂。

早期使用的防焦剂有：邻苯二甲酸、水杨酸及其酸酐，性能欠佳；用量超过0.5份时，不仅分散困难，而且会延长正硫化时间，影响硫化胶机械性能。在含次磺酰胺类和噻唑类促进剂胶料中，此类防焦剂活性甚微。

在次磺酰胺胶料中较有效的防焦剂有N-亚硝基二苯胺，但胶料加工温度超过100℃时，其活性降低。在120℃下，该防焦剂对含促进剂M、D或CZ（超过2份）的异戊橡胶胶料抗焦烧性能影响不大；在135℃下，因分解气化而失效。在多数情况下，它会延长正硫化时间，降低物理机械性能。在含共硫化剂的过氧化物胶料中，防焦剂N-亚硝基二苯胺用量为0.3份时，可提高异戊橡胶、丁腈橡胶和乙丙橡胶等胶料的焦烧时间 t_5(120℃)，从5.5～11.0min到41～70min，并适用于注压工艺。

近10多年来，发展了更有效的防焦剂，如邻苯二酰亚胺和四氢化邻苯二酰亚胺的三氯甲基硫代衍生物，其中应用最广泛的是N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺——防焦剂PVI。该防焦剂能最大限度地提高胶料加工温度范围，为高温高速混炼、压延、压出和硫化提供了可能，能改善胶料贮存稳定性，并能恢复焦烧胶料的加工性能。

防焦剂PVI一般不降低胶料的硫化速度，焦烧时间与其用量成正比。同时不降低硫化胶

的物理机械性能。如用秋兰姆代替部分次磺酰胺，加入防焦剂 PVI后，不会降低胶料焦烧性能，且能加快硫化速度。三种充油丁苯橡胶胶料焦烧性能如表1-411所示。

防焦剂PVI对含次磺酰胺胶料较为有效，用量0.3份以下时，其抗焦烧性能效率约高于 *N*-亚硝基二苯胺 1 ～ 2 倍。防焦剂PVI用量对天然橡胶焦烧性能的影响如表1-412所示。

表 1-411　防焦剂PVI对充油丁苯橡胶胶料性能的影响

硫化体系（重量份）	t_5(135℃) min	$t_{90}-t_2$(158℃) min
硫黄（2）+*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（1.2）	21.1	14.2
TMTD(0.21)+*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(0.63)	14.3	10.1
TMTD(0.21)+*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（0.63）+防焦剂PVI(0.6)	23.2	10.4

表 1-412　防焦剂PVI对天然橡胶胶料性能的影响

防焦剂PVI 重量份	t_5(120℃) min	t_5(135℃) min	t_5(150℃) min	t_5(190℃) min
0	28.3	8.6	0.95	1.9
0.2	50	16.1	1.20	2.4
0.4	74.5	23.0	1.15	2.5

在含促进剂CZ的异戊橡胶胶料中，防焦剂PVI用量为0.25份时，可延缓早期硫化 60%；但用量增加时，在150℃下会延长正硫化时间。

在含促进剂M或DM的胶料中，防焦剂PVI在降低焦烧危险的同时，会显著延长正硫化时间。

4. 填充补强剂

炭黑一般会加速硫化，缩短焦烧时间，其焦烧倾向随品种而异：热裂法炭黑焦烧最低，槽法炭黑中等，炉法炭黑最甚。此外，焦烧时间亦随炭黑粒径减小和结构度增加而增加。例如，在氯化丁基橡胶中，分别加入炭黑N770（半补强炉黑）和炭黑N330（高耐磨炉黑），用量从45份增加到90份时，两种胶料的焦烧时间t_5(127℃) 分别缩短为 27～16min 和 21～7min。

炭黑对胶料硫化性能的影响与促进剂类型有关，如表1-413所示。

表 1-413　炭黑对含不同促进剂的异戊橡胶胶料焦烧性能的影响

促进剂	t_5 (121℃), min		促进剂	t_5(121℃), min	
	无炭黑	N330(50份)		无炭黑	N330(50份)
次磺酰胺	>60	20～27	TMTM	25	12
DM	75	12	DPG	16	10
M	12	9	ZDC	6	4
TMTD	13	6			

在有效硫化体系中，炭黑的影响较小。

无机填料会吸附促进剂，因而有迟缓胶料硫化的倾向。使用白炭黑或陶土时，需配入活性剂，如二甘醇和三乙醇胺等。

5．增塑剂

增塑剂和软化剂对胶料硫化性能的影响 不够明确，有时随胶料不同而出现相互矛盾的情况。例如，在乙丙橡胶胶料中，芳香油的抗焦烧性能比石蜡油和环烷油为差。在含二乙基硫脲和金属氧化的氯丁橡胶胶料中，加入20份氯化石蜡、癸二酸二丁酯或增塑剂 J13-7，可提高抗焦烧性能 1～2 倍；在丁腈橡胶胶料中，只能提高20～30%。

6．防老剂

防老剂对胶料硫化性能有显著影响。例如聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉能明显提高异戊橡胶、丁二烯橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶等胶料的抗焦烧性能，比防老剂D等更为有效。

防老剂对过氧化物胶料的硫化速度和硫化程度有减缓作用。

（二）抗返原性

硫化温度超过150℃或在140～150℃下长时间硫化，会引起异戊橡胶硫化胶强度、硬度和交联密度的下降。硫化温度从150℃提高到180℃时，含硫黄和二硫代吗啡啉的天然橡胶硫化胶的300%定伸应力和撕裂强度将降低15～25%，这种现象即称为返原。发生返原的主要原因是交联键发生破坏和橡胶大分子发生降解等。

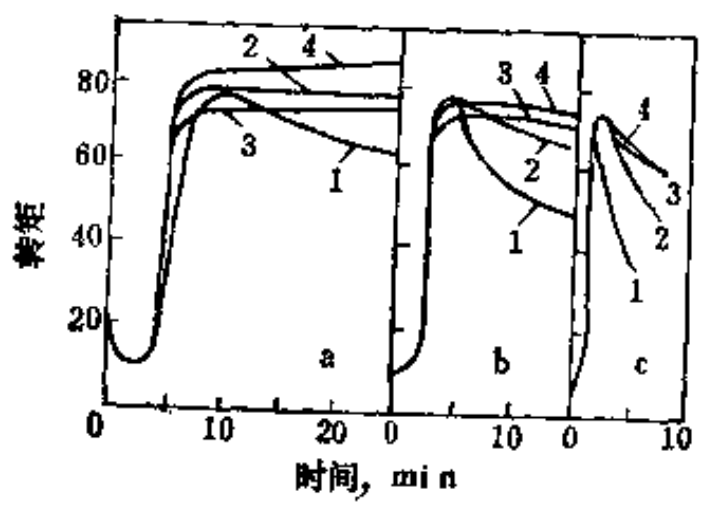


图 1-230 硫化体系对含炭黑天然橡胶胶料硫化性能影响

a—160℃； b—180℃； c—200℃

1—传统硫化体系（硫黄2.5;CZ0.5）；2—半有效硫化体系（硫黄1.2;CZ2）；3—有效硫化体系（硫黄2.25,TMTD1;NOBS2.1）；4—可溶有效硫化体系（硫黄0.5;NOBS 1.2;TBTD0.5）

各种橡胶返原特性差别较大。如果用丁二烯橡胶代替部分异戊橡胶，或加入炭黑，则可降低其返原程度。硫化体系对胶料返原性的影响很显著。一般来说，硫化体系返原性的顺序为：常规硫化＞半有效硫化体系＞有效硫化体系＞可溶有效硫化体系，如图1-230所示。

由图1-230可见，有效硫化体系胶料在160℃时不发生返原；在180℃下硫化 23min，或在200℃下硫化2min，返原程度不超过 5 %。为了提高异戊橡胶抗返原性能，最好降低硫黄用量，并用TMTD代替部分硫黄。异戊橡胶胶料采用以下硫化体系，在170～180℃下返原性也很低：硫黄 0～0.5，DTDM 0.5～1.5，CZ、NOBS 或使用其它类型次磺酰胺 1～2，TMTD0.5～1.5。

在常规硫化体系中加入超促进剂会增加返原倾向，使硫化平坦区变窄，促进剂消耗变快。减少硫黄用量或降低硫化温度，能降低返原。二氨酯硫化体系能提高胶料抗返原性，但同时也降低硫化速度和硫化程度。

丁基橡胶 采用促进剂M、TMTD和硫黄，或促进剂DM、ZDC和硫黄时，在180℃下的硫化返原现象严重，若采用树脂硫化，或采用TMTD和DTDM，则不会出现返原。

丁苯橡胶、丁腈橡胶和乙丙橡胶等，一般抗降解性能较差，因此在 180℃高温下硫化会降低硫化胶性能。

第七节　硫化橡胶的性能与配合

硫化橡胶的性能主要指机械性能、耐热性能、耐寒性能、耐介质性能、耐燃性能和电绝缘性能等，它们对橡胶制品的使用性能和产品质量具有决定性影响。

硫化橡胶的性能与配方组分密切有关，选择不同的配方组分，可使硫化橡胶的性能在较宽的范围内变化。因此研究性能与配方组分之间的关系，是配方设计的主要内容之一。研究表明，硫化橡胶性质与组分之间不是确定的函数关系，而是不确定的相关关系。

橡胶性能可分为两大类，即结构性能和功能特性：前者指高弹性和强度等力学性能；后者指它的物理特性和化学特性，如电绝缘性、耐化学腐蚀性和生理惰性等。在橡胶制品中，有的以利用前一类性能为主，如轮胎、胶带、减震制品和密封制品等；有的则以利用后一类性能为主，如电缆护套（电绝缘）和硅橡胶心脏球阀（生理惰性）等。但是在诸性能中，结构性能，即机械力学性能最为重要，因为它是一切性能的基础。

一、物理机械性能

橡胶作为结构材料与金属和塑料等都不同，其物理机械性能的特点是具有高弹性和松弛特性，无论在静态或在动态条件下均如此。

（一）静态机械性能

硫化橡胶的静态机械性能　主要包括拉伸强度、撕裂强度和弹性松弛性能（如刚性、蠕变和应力松弛等）。其中，刚性是材料的重要弹性指标之一，主要包括定伸应力和硬度。

各种硫化橡胶的一般物理机械性能如表1-414所示。

表 1-414　各种橡胶硫化胶的物理机械性能

橡　胶	拉伸强度① MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN/m	硬　度 (邵尔A)
天然橡胶	20～30	15～35	500～800	35～170	30～100
异戊橡胶	20～30	15～35	300～800	20～150	30～100
丁二烯橡胶	2～8	10～25	400～800	20～70	40～90
丁苯橡胶	2～6	10～30	250～800	15～70	40～95
丁腈橡胶	3～7	10～30	300～700	25～85	35～95
氯醚橡胶	2～3	10～21	100～800	30～85	30～95
氯丁橡胶	10～30	10～30	100～800	20～80	30～95
丁基橡胶	8～20	8～23	200～900	20～85	35～90
乙丙橡胶	2～7	10～25	100～800	20～60	30～95
氯磺化聚乙烯橡胶	4～10	10～24	100～700	30～75	40～95
丙烯酸酯橡胶	2～4	8～15	100～500	20～45	40～90
氟橡胶	3～7	10～25	100～450	15～60	50～90
硅橡胶	1	4～12	100～900	10～50	30～90
聚氨酯橡胶	20～50	20～60	250～800	30～130	35～100
热塑性橡胶SBS	—	11～35	600～1200	25～70	50～100
聚醚型热塑性橡胶	—	35～45	500～800	120～150	60～100
聚降冰片烯橡胶	—	9～35	200～600	—	15～80

① 未填充胶料拉伸强度。

由表1-414可见，每种橡胶的机械性能随配方组成不同的变化范围很大，主要影响因素

是硫化体系、炭黑与填料，以及增塑剂等。

在橡胶配方中，增加填料用量，降低含胶率，会降低硫化胶强度，但同时可降低胶料成本，如图1-231所示。

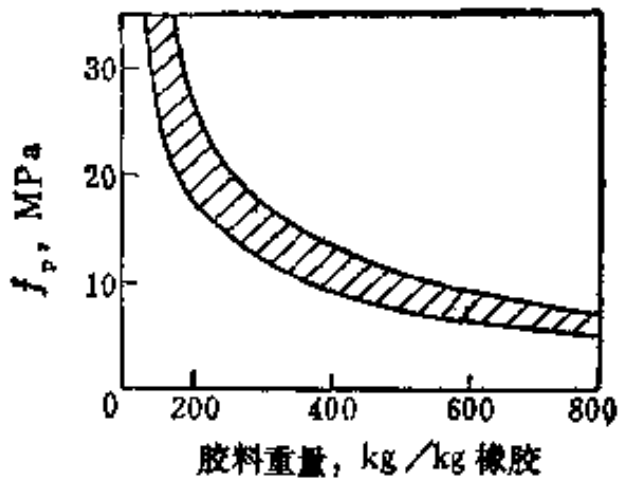


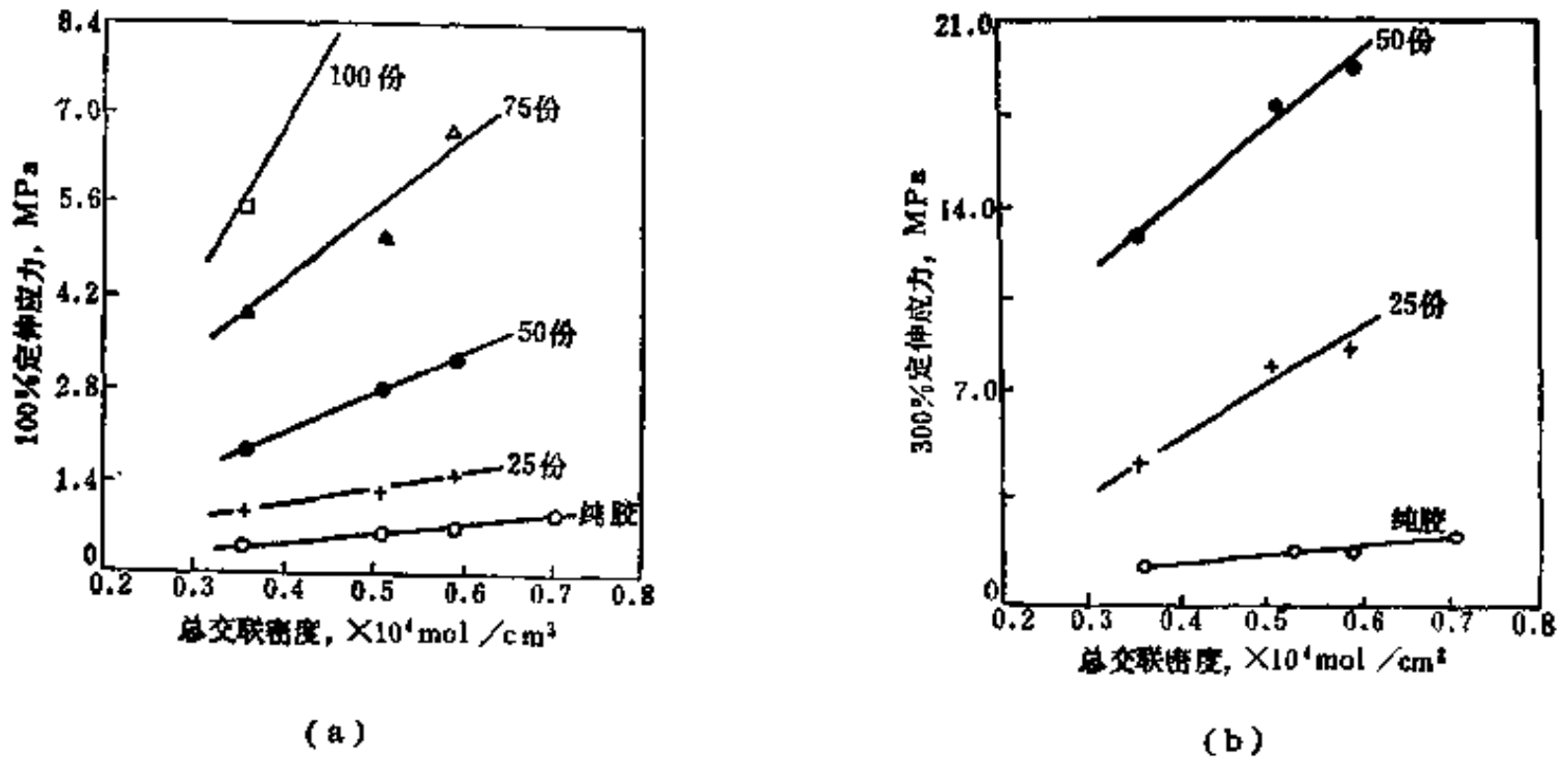
图 1-231 拉伸强度（f_p）与胶料总重量的关系

1．机械性能与配合

这里主要介绍刚性、扯断伸长率、拉伸强度和撕裂强度等四种机械性能与各种配方组分的关系。

（1） 刚性 又称刚度，它是表示材料抗变形能力的参数，通常用定伸应力或硬度来表示。而硬度实际上是在极低变形下的弹性模量。

硫化橡胶刚性随交联密度增加而增加，无论纯胶料或炭黑补强胶料都是这样。天然橡胶用高耐磨炉黑（N330）补强，采用不同用量TMTD（不用硫黄）硫化时，其定伸应力和硬度变化分别如图1-232和图1-233所示。



（a） （b）

图 1-232 天然橡胶定伸应力与交联密度的关系

由图1-232和图1-233可见，在交联密度相等的条件下，橡胶的刚性随炭黑用量增加而增大；当高耐磨炉黑N330用量超过25份时尤为明显。

（2）扯断伸长率 简称伸长率，是保持橡胶状态的主要性能之一，常以其变化率表示橡胶的老化特性。硫化胶是由线形橡胶大分子经交联生成网状结构的弹性材料，这种网状结构直接影响硫化胶的伸长率和其它性能。

一般来说，橡胶扯断伸长率（ε）随交联密度（N）增加而降低，其关系式可表示如下：

$$\varepsilon \propto N^{-1/2} \tag{1-21}$$

由式（1-22）可见，伸长率与交联密度的平方根成反比，交联密度越大，伸长率越低。当然，式中指数－1/2并不是指所有橡胶和所有硫化体系。例如丁苯橡胶采用过氧化物硫化时，其指数在－1左右；用硫黄硫化时，指数稍高；试样老化时指数为－3～－4。

伸长率随炭黑用量的增加而降低，并随炭黑结构度增加而下降。炭黑粒径对伸长率的影响相对较小。

天然橡胶和丁苯橡胶扯断伸长率与交联密度等影响因素的关系如图1-234所示。

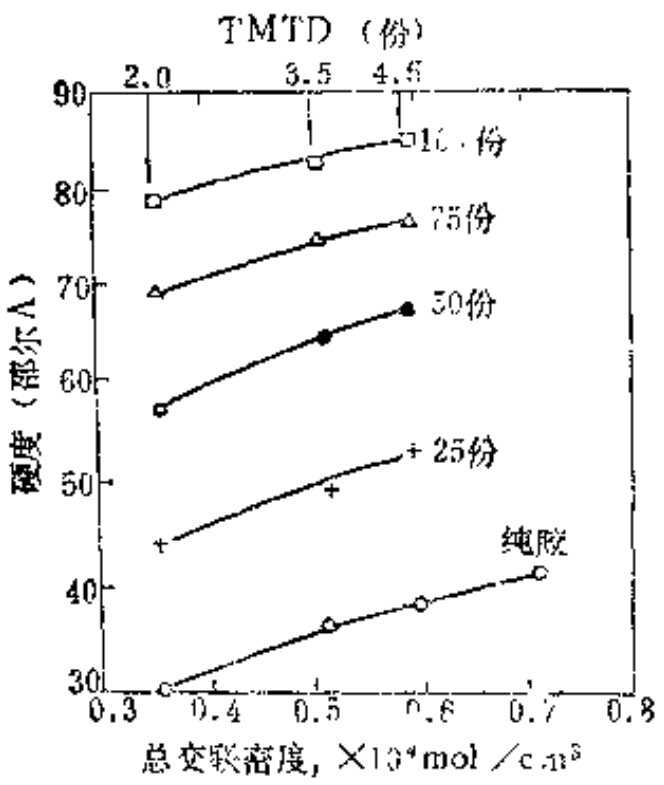


图 1-233　天然橡胶硬度与交联密度的关系　炭黑用量（N330）如图

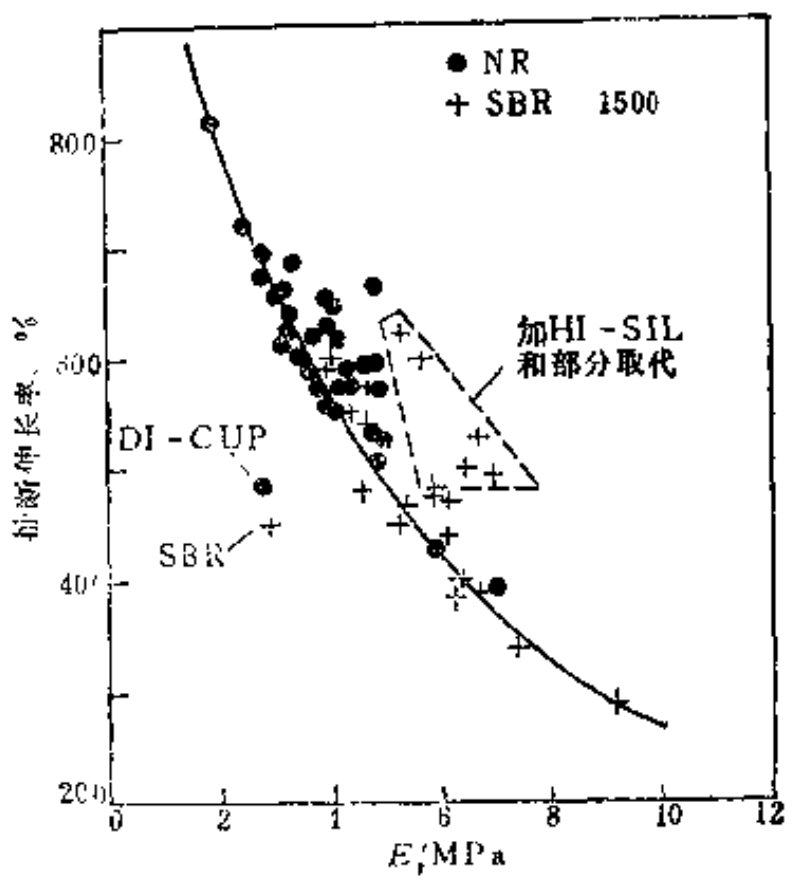


图 1-234　橡胶扯断伸长率与交联密度等因素的关系

由于动态模量E'与交联密度和炭黑用量之间呈线性关系，因此在图1-234中，用E'代替交联密度表示伸长率随交联密度变化的一般规律。

影响扯断伸长率的其它因素还有交联结构、混炼工艺和橡胶分子量等。

（3）拉伸强度　拉伸强度是衡量和评价橡胶材料力学性能的主要指标之一，在硫化橡胶物理机械性能中占有重要地位。

拉伸强度与胶种和配方有关。一般来说，结晶橡胶（天然橡胶和氯丁橡胶等）的拉伸强度比非结晶橡胶（丁苯橡胶和丁腈橡胶等）的要高得多。因此，前者称为自补强橡胶；后者称为非自补强橡胶，如不加入炭黑，则强度极低，如表1-415所示。

表 1-415　各种橡胶的拉伸强度

胶种 ＼ 性能	纯胶配方拉伸强度（室温），MPa	炭黑配方	
		室温拉伸强度，MPa	$\frac{100℃时强度}{21℃时强度}$，%
NR	17.5～24.5	24.5～31.5	65
SBR	1.4～2.1	17.5～24.5	33
CR	21.0～28.0	21.0～24.5	40
IIR	17.5～21.0	17.5～21.0	40
NBR	4.2～6.3	28.0～31.5	25
T	0.7～1.4	10.5～11.9	33
Q	2.0～5.0	—	～

拉伸强度随交联密度增加而增加，达到最大值后，随交联密度增加而降低，结晶型天然橡胶的纯胶料和含炭黑胶料，以及非结晶型丁苯橡胶（含炭黑）胶料都表现如此。如图1-235所示。

在交联密度不变的条件下，拉伸强度随炭黑用量增加而增加，并同样通过一个最大值后，随炭黑用量增加而降低，如图1-236所示。

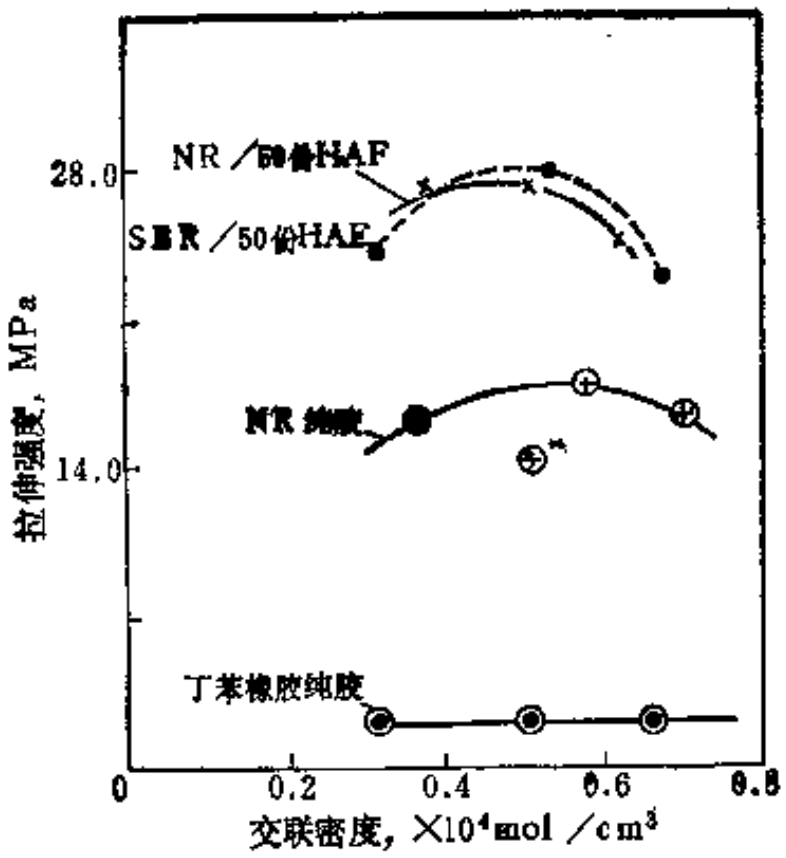


图 1-235　拉伸强度与交联密度的关系

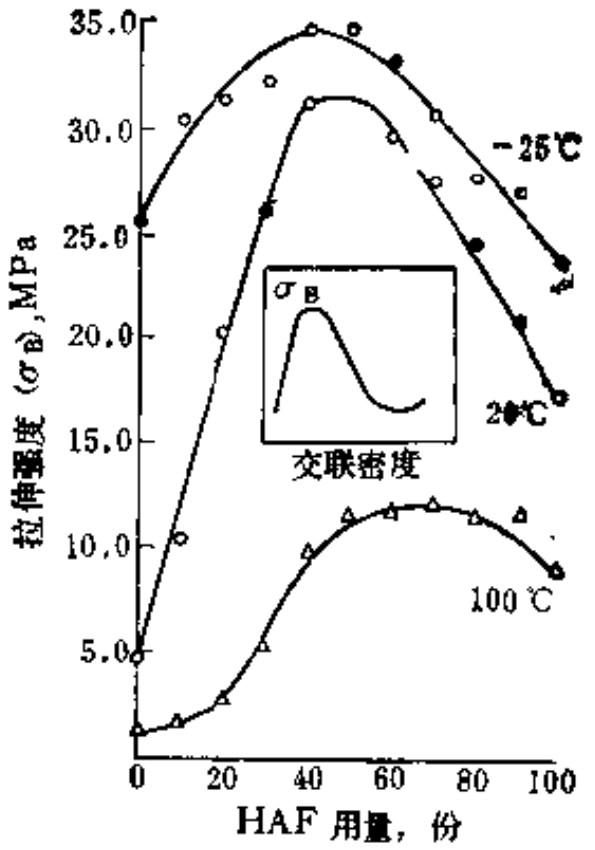


图 1-236　高耐磨炭黑用量对丁苯橡胶拉伸强度的影响

天然橡胶拉伸强度受炭黑影响的程度较小。

在交联密度相等的条件下，拉伸强度随交联键类型不同而不同，一般情况是键能愈大，拉伸强度愈低，即拉伸强度大小顺序为：离子键＞多硫键＞单硫键＞碳-碳键。几种交联键键能为：—C—C—　263kJ/mol;—C—S—C—　228kJ/mol;—C—S_n—C—　115kJ/mol。

在用炭黑补强的胶料中，交联键的影响比炭黑要小。

增塑剂（软化剂）一般会降低拉伸强度，但是用量不超过5份时，也会使拉伸强度和撕裂强度有所增加。例如，在丁腈橡胶CKH-40中加入邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯或二硫代邻苯二甲酸酯，用量不超过10份时，拉伸强度增加；用量超过10份后，拉伸强度即逐渐下降。如果采用癸二酸二丁酯或二硫代癸二酸酯，即使用量在10份以下，也会使强度降低。

增塑剂对拉伸强度的影响　随所用橡胶类型和增塑剂类型与用量而异。例如，石油类增塑剂用量为10份和20份时，天然橡胶胶料拉伸强度分别降低4％和20％，丁苯橡胶胶料的拉伸强度分别降低20％和30％；而丁二烯橡胶与丁苯橡胶共混胶料（1:1）则基本不变。一般情况下，在不饱和非极性橡胶（异戊橡胶、丁二烯橡胶和丁苯橡胶）中，石蜡油用量宜控制在5～10份，环烷油和芳烃油用量可达5～15份。其中，以芳烃油对拉伸强度以及撕裂强度和硬度影响最佳，石蜡油的影响最差，环烷油居中。因此，宜采用含环烷烃的芳烃油，而不采用石蜡油。

在饱和非极性橡胶（丁基橡胶和乙丙橡胶）中，宜采用石蜡油增塑剂，因其不饱和度也较低。当然，芳烃和不饱和化合物含量较低的环烷油也能使用。这两种增塑剂在丁基橡胶和乙丙橡胶中通常用量分别为10～25份和10～50份。

丁腈橡胶和氯丁橡胶可采用芳烃油和酯类增塑剂，用量分别为5～30份和10～50份。此外，采用古马隆树脂等可减少对拉伸强度的影响。

配方中采用增塑剂后，可以增加炭黑用量，并改善其分散性。因此，从这方面来看，合

理采用增塑剂有利于提高胶料的拉伸强度和其它性能。

拉伸强度可以看成扯断伸长时的定伸应力。而这种扯断伸长基本上决定于一个给定的动态模量。只要扯断伸长超过一临界值，拉伸强度就开始降低。通常，天然橡胶临界伸长率稍超过500%，丁苯橡胶临界伸长率稍超过400%。

拉伸强度与伸长率和动态模量的关系如图1-237所示。

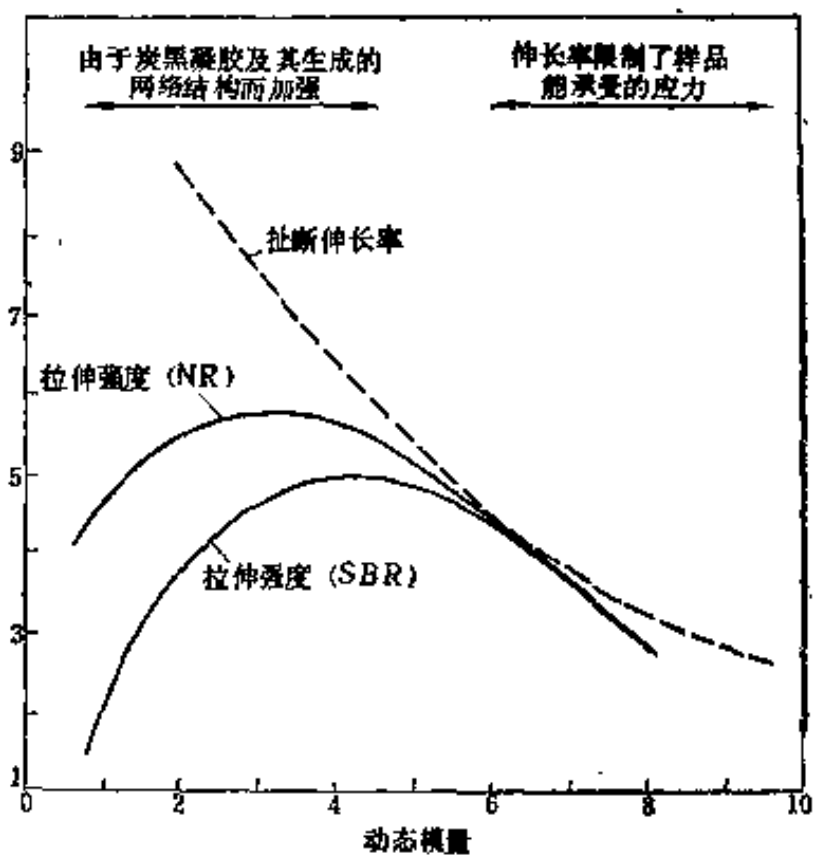


图 1-237 拉伸强度与伸长率和动态模量的关系示意

由图1-237可见，拉伸强度随动态模量增加而增加，并出现一最大值；扯断伸长率随动态模数增加而降低，当橡胶扯断伸长率超过临界值后，拉伸强度下降。

天然橡胶硫化胶的拉伸强度与扯断伸长率和动态模量关系以及交联密度及炭黑用量对这种关系的影响如图1-238所示。

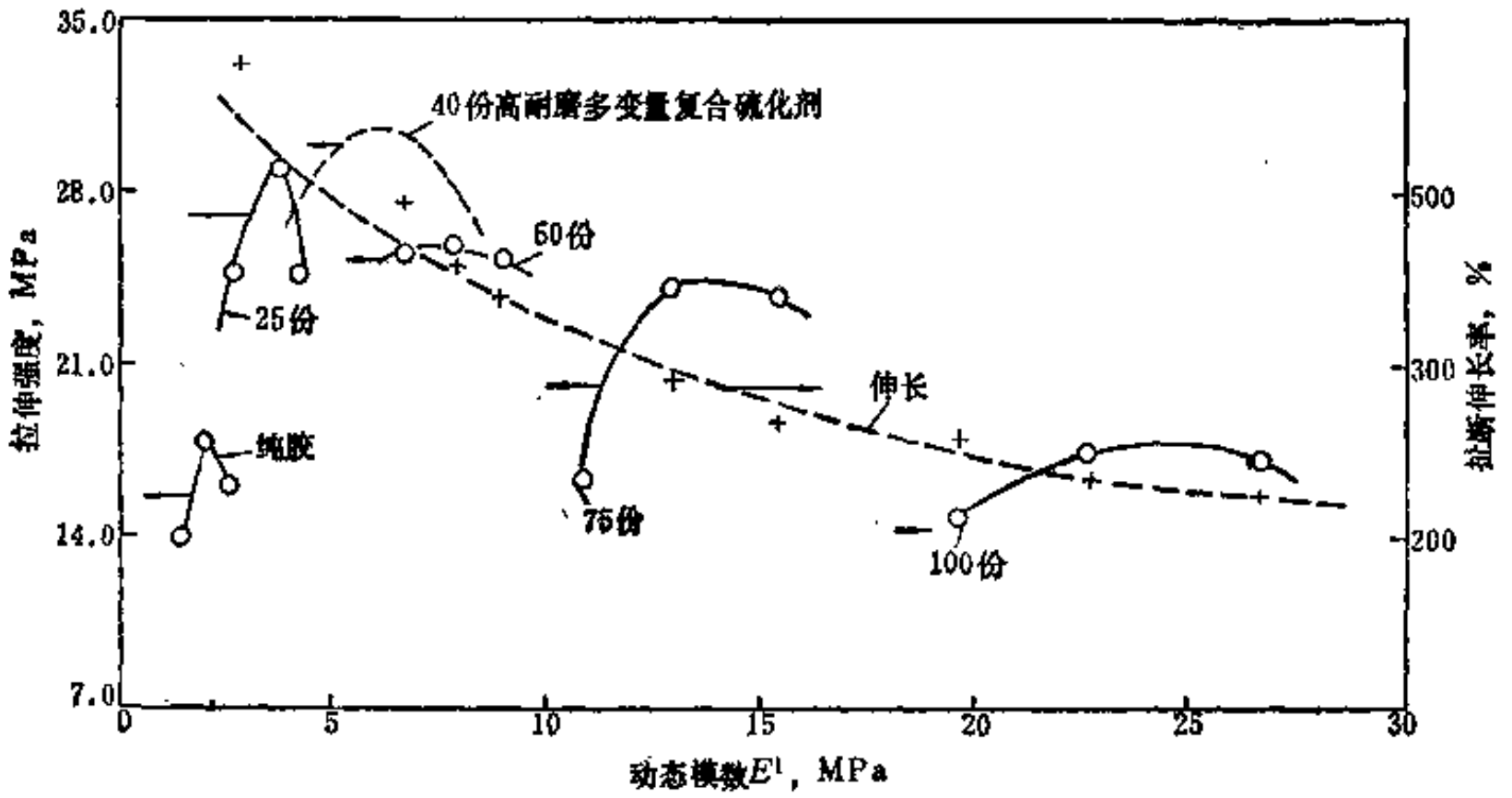


图 1-238 天然橡胶拉伸强度与伸长率和动态模量的关系

硫化剂：TMTD；2,3,4.5,5（份）

（4）撕裂强度 也是衡量橡胶材料抗破坏能力的特性指标之一。断裂一般从橡胶中存在的缺陷或裂纹处发生，并逐渐扩展，最后断裂。在此过程中，橡胶材料缺陷边界部分呈现应力集中状态，撕裂强度即为这种状态的反映。由此，拉伸强度也可以看作是从极少缺陷开始裂纹破坏的撕裂强度。

硫化橡胶的撕裂强度与橡胶类型、交联密度和补强填充剂等配方组分有关。

各种橡胶的撕裂强度如表1-416所示。

由表1-416可见，在纯胶胶料中，天然橡胶的撕裂强度最大，且温度升高时变化也不

表 1-416　各种橡胶的撕裂强度①　　单位：kN/m

橡胶类型	纯胶胶料				胎面胶胶料			
	20℃	50℃	70℃	100℃	25℃	30℃	70℃	100℃
NR	51	67	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

① 试样为半月状，切口0.51mm。

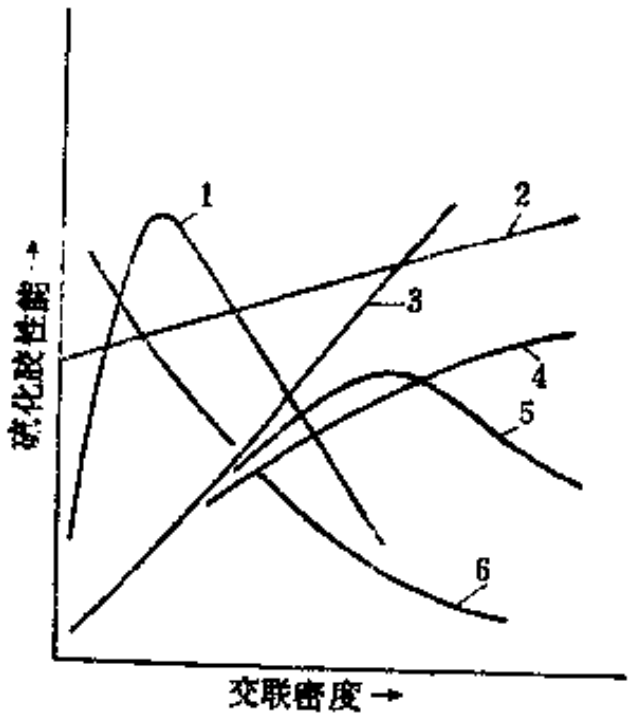


图 1-239　橡胶撕裂性能和其它性能与交联密度的关系

1—撕裂强度，疲劳寿命；2—高速动态模量；3—静态模量；4—硬度；5—拉伸强度；6—滞后，永久变形，摩擦系数

大。与非结晶橡胶相比，结晶橡胶在常温下撕裂强度较大，但随温度升高而明显降低（天然橡胶除外）。用炭黑补强后，各种合成橡胶，特别是丁苯橡胶的撕裂强度明显改善，但仍不如天然橡胶。

撕裂强度随交联密度增加而增加，达到最大值后，随交联密度增加而降低，如图1-239所示。

为了提高撕裂强度，一般宜用中等活性而硫化平坦性能良好的硫化促进剂，如促进剂DM、CZ和醛胺类。硫化程度不应过深。

撕裂强度与填充剂用量有关。丁苯橡胶撕裂强度随高耐磨炉黑用量增加而增加，通过最大值后，逐渐下降，如图1-240所示。

天然橡胶撕裂性能随炭黑用量增加而增加，达到最大值后，趋平或基本稳定，如图1-241所示。

为了提高撕裂强度，使用各向同性的补强填充剂效果较好，如炭黑、白艳华、立德粉和氧化锌等。短纤维等也能提高撕裂性能，增加硬度、减少伸长率。

撕裂强度不仅与配方因素有关，而且与加工条件有关。混炼工艺条件对撕裂强度的影响比对拉伸强度更为重要。

2．常用橡胶的机械性能与配合

（1）天然橡胶和异戊橡胶　其采用炭黑补强时机械性能基本相似。无炭黑补强时，天然橡胶硫化胶的拉伸强度比异戊橡胶高些。异戊橡胶中顺式含量从96～97%降到92～93%时，拉伸强度显著下降。

a．硫化体系的影响　天然橡胶硫化胶的拉伸强度与交联键类型有关，多硫键最高，碳-碳键最低，如图1-242所示。

撕裂强度与此相似，采用传统硫化体系者较高，采用有效硫化体系者较低。但是，用传统硫化体系时，一旦过硫，会引起硫化橡胶撕裂性能急剧下降；而采用有效硫化体系时，过硫对性能影响较小。

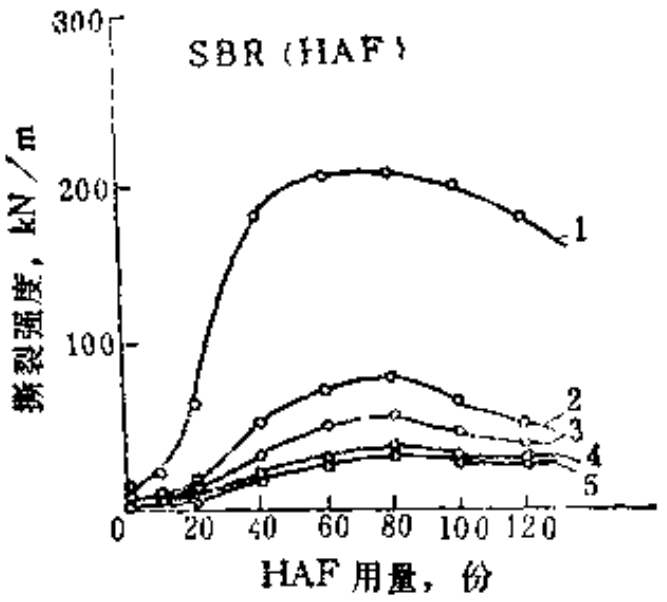


图 1-240　丁苯橡胶撕裂强度与炭黑用量的关系
割口：1—无割口；2—1mm；3—2mm；4—3mm；
5—4mm

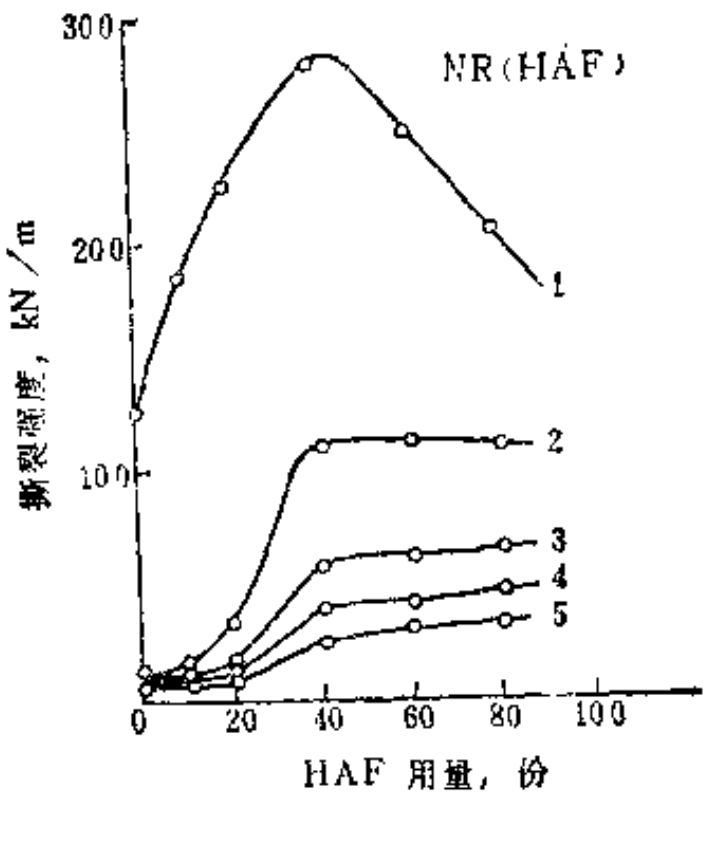


图 1-241　天然橡胶断裂强度与炭黑用量的关系
割口：1—无割口；2—1mm；3—2mm；4—3mm；
5—4mm

胶料采用炭黑补强后，硫化体系对强度的影响就会减小。

硫化橡胶定伸应力随交联密度增加而增加，交联密度对300%定伸应力的影响最大，对100%定伸应力的影响最小。交联键类型对定伸应力的影响顺序为：碳-碳键＞单硫键＞多硫键。硬度受交联键影响较小。

在低硫高促配方中，为达到300%定伸应力值恒定，含50份炭黑N330的天然橡胶胶料所用硫化体系组分（硫黄×促进剂 CZ）$^{0.63}$的乘积应保持不变。如果硫黄用量极少，最好改变活性剂类型及用量。异戊橡胶中氧化锌用量减到1.5～3.0份以下时，会引起拉伸强度和定伸应力下降。但是，在氧化锌用量减到2份条件下，同时加入改性剂 PY，则会提高异戊橡胶的撕裂强度、拉伸强度和300%定伸应力。

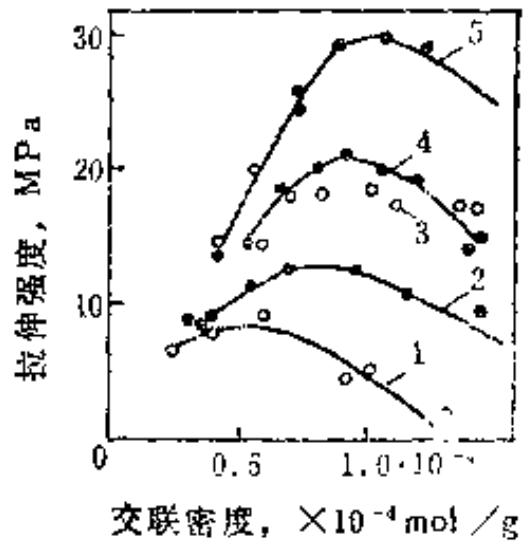


图 1-242　未填充天然橡胶拉伸强度与交联键类型的关系
1—碳-碳键（辐射硫化）；2—碳-碳键（过氧化物硫化）；
3—聚氨酯键；4—单硫键；5—多硫键

天然橡胶硫化胶的应力松弛速度随交联键类型而异，单硫键和碳-碳键硫化胶的应力松弛速度分别比多硫键的高2～3倍。蠕变性能与交联键类型的关系也与此相似。因此常规硫黄体系不能用于需要低蠕变性的异戊橡胶胶料。压缩永久变形，以单硫键的硫化胶为最高，碳-碳键的为最低，多硫键居中。

为降低蠕变速度，宜采用有效硫化体系和可溶有效硫化体系，举例如下。

〔例7〕　天然橡胶 100；炭黑N762 20；促进剂M 2；次磺酰胺NS-2；TMTD 0.3；氧化锌 5；月桂酸 2；聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉 2；*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N*′-苯基-*p*-苯二胺 2（重量份）。

〔例2〕 脱蛋白天然橡胶 100；炭黑N762 10；硫黄 0.7；TBTD 0.7；MBS 1.7；氧化锌 5；月桂酸 2；α-乙基己酸锌酯 1.5；聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉 2（重量份）。

b．补强填充剂的影响 未填充的异戊橡胶硫化胶的拉伸强度可达 30MPa，加入炭黑也不会提高过多。炭黑和填充剂对天然橡胶硫化胶性能的影响如表1-417所示。

表 1-417 炭黑和填充剂对天然橡胶机械性能的影响①

炭黑和填充剂用量②，体积份	炭黑						碳酸钙		陶土
	N330	N550	N770	N880	N990	EPC	细分散体	粗分散体	
	300%定伸应力，MPa								
14	9.0	9.8	7.0	4.2	4.0	6.2	3.2	2.9	5.7
28	15.7	18.0	12.0	5.8	7.1	12.0	4.3	3.2	8.1
42	23.0	—	17.2	9.1	10.5	18.1	7.1	3.3	10.1
56	—	—	—	8.9	—	—	6.8	2.8	11.6
	拉伸强度，MPa								
14	31.0	25.9	26.3	25.8	25.4	34.0	24.8	20.9	24.6
28	28.5	24.4	22.3	20.9	20.5	29.3	21.1	16.7	18.9
42	23.4	21.1	20.1	12.8	18.5	25.2	15.8	12.4	15.3
56	—	14.3	18.8	—	—	—	14.7	10.4	12.5
70	—	—	—	12.6	15.4	—	—	—	—
	扯断伸长率，%								
14	620	540	570	640	630	660	690	670	620
28	490	390	480	580	540	550	670	630	500
42	310	260	360	350	500	410	480	590	430
56	—	170	240	—	—	—	570	550	320
70	—	—	—	460	400	—	—	—	—
	撕裂强度，kN/m								
14	70	41	38	67	40	68	40	18	18
28	99	81	56	36	34	117	52	18	22
42	88	84	36	29	37	83	38	15	25
56	—	29	31	—	—	—	61	15	27
70	—	—	—	—	34	—	—	—	—
	硬度（邵尔A）								
14	58	56	52	49	48	53	45	48	47
28	71	69	62	55	53	66	50	54	52
42	83	80	71	67	58	76	63	59	63
56	—	83	81	—	—	—	65	65	69
70	—	—	—	71	58	—	—	—	—

① 未填充胶料性能：300%定伸应力为2.1MPa；拉伸强度为29.5MPa；扯断伸长率为730%；撕裂强度为47kN/m；硬度（邵尔A）为41。

② 配方（重量份）：生胶 100；硬脂酸 2；氧化锌 5；烷基二苯胺 1；硫黑 2.75；DBTD 1；TMTD 0.1。

由表1-417可见，加入低活性和中等活性填充剂，或增加炭黑N330用量，都会降低拉伸强度。在天然橡胶中，加入30～50份炭黑N220和N330，采用常规硫化体系和有效硫化体系时，硫化胶拉伸强度分别为29～31MPa和30～33MPa。增加炭黑用量，可提高撕裂强度。

定伸应力总是随炭黑等填料用量增加而增加的，并随其活性增加而增大。例如在天然橡胶中加入炭黑N110、N220和N440 50份，硫化胶的300%定伸应力分别由1.5MPa提高到16MPa、15MPa和9.4MPa，50%定伸应力则变化较小，仅从0.5MPa增加到1.1～1.4MPa。

不同类型炭黑对硫化胶在高伸长（100%）下的应力松弛速度的影响没有差别；在低伸长率变形下，硫化胶的应力松弛速度随炭黑类型不同而出现差异，炭黑用量多时更为明显。对应力松弛来说，最宜炭黑品种是N550～770。

炭黑用量对硫化橡胶的压缩永久变形影响不大。

（2）丁苯橡胶

a．硫化体系的影响　在无填充剂胶料中，不同类型硫化体系对丁苯橡胶硫化胶的拉伸强度的影响有较明显差别。在交联密度相同条件下，硫黄促进剂体系硫化胶的撕裂能比过氧化物体系的高2～3倍。在含炭黑胶料中，这种差别并不明显，采用两种硫化体系的丁苯橡胶硫化胶的拉伸强度分别为27MPa和20MPa。

氧化锌用量应适当控制，减至1.5份，会降低硫化橡胶的拉伸强度。

低蠕变丁苯橡胶胶料可采用如下配方组分（重量份）：丁苯橡胶 100；硫黄 0.7；NOBS 1.5；TBTD 0.7；氧化锌 2；二乙基丙酸锌酯 1.5；聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉 2。

b．炭黑和增塑剂的影响　丁苯橡胶机械性能受炭黑和增塑剂的影响较大。硫化胶撕裂强度随炭黑增加而增加，其用量比拉伸强度的最佳用量要高。

炭黑和填料对丁苯橡胶机械性能的影响如表1-418所示。

表 1-418　丁苯橡胶1500物理机械性能与炭黑和填料的关系①

炭黑或填料类型	硬度=66				硬度=65				硬度=75			
	用量 重量份	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	用量 重量份	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	用量 重量份	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m
炭黑N_{990}	75	4.8	15.8	37.8	125	7.9	10.7	45.9	175	9.6	9.9	39.6
炭黑N_{762}	55	7.6	18.5	44.1	80	13.1	17.9	49.5	120	—	16.8	39.6
炭黑N_{660}	40	8.3	17.6	38.7	60	14.8	19.6	54.0	80	—	25.5	42.3
炭黑N_{330}	35	6.6	24.4	37.8	55	13.0	25.4	51.3	75	20.7	21.7	38.7
炭黑N_{220}	35	6.0	24.7	37.8	55	12.4	24.7	47.7	75	22.0	22.4	40.5
炭黑N_{110}	30	4.1	21.6	30.6	50	8.8	25.1	47.7	70	17.0	23.0	44.1
硬质陶土	45	4.2	10.4	21.2	80	4.2	15.5	24.8	175	6.7	13.8	37.8
煅烧陶土	45	3.7	4.6	16.2	80	3.9	5.4	18.0	175	4.8	5.7	18.0
改性陶土	45	7.8	9.9	21.2	80	10.3	14.5	27.5	175	14.3	14.7	37.8
白炭黑	40	4.4	9.2	18.0	80	6.7	11.4	26.1	90	8.3	12.4	29.3
白垩($CaCO_3$)	85	2.0	3.3	9.0	175	2.5	2.5	12.6	325	1.2	1.8	5.4

① 胶料配方（质量份）：丁苯橡胶 100；氧化锌 5；硬脂酸 1.5；软化剂 7.5；防老剂 1.25；硫化体系：硫黄 1.8，NOBS 1.0（炭黑胶料）或硫黄 3；DM 1.2；二苯胍 1.2（浅色胶料）。

炭黑N330和芳烃油对丁苯橡胶物理机械性能的影响如表1-419所示。

丁苯橡胶中充油，会引起力学性能降低，如表1-420所示。

增塑剂以芳烃油最佳，石蜡油会降低硫化胶拉伸强度和硬度。充油丁苯橡胶（充芳烃油或环烷基芳烃油）可分别采用环烷基芳烃油和芳烃油作增塑剂。

（3）丁二烯橡胶　丁二烯橡胶强度较低，因此，通常与天然橡胶或丁苯橡胶并用。例如，天然橡胶与丁二烯橡胶（70:30）并用，撕裂强度会有所降低，从58kN/m，降低到39kN/m；而与丁苯橡胶在相同条件下并用，撕裂强度基本不变。

表 1-419　炭黑N330和芳烃油对丁苯橡胶1500物理机械性能的影响①

用量，重量份		300%定伸应力	拉伸强度	扯断伸长率	撕裂强度	硬　度
炭　黑	油	MPa	MPa	%	kN/m	(邵尔A)
—	10	0.9	1.2	440	10	29
20	10	2.7	11.2	600	39	48
30	10	4.9	17.0	640	44	48
40	10	5.3	20.0	675	54	52
50	10	9.4	21.9	565	54	61
60	10	15.0	23.1	450	60	66
70	10	16.5	21.8	390	62	69
75	—	—	23.7	240	64	81
76	10	—	22.3	295	61	73
75	20	12.5	19.0	460	59	65
75	30	11.2	18.8	460	54	64
75	40	6.4	14.9	640	55	53
75	50	4.0	11.7	675	45	48

① 常规硫化体系。

表 1-420　充油对丁苯橡胶物理机械性能的影响

橡胶类型	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN/m
丁苯橡胶CKMC-30APK	7.2	31	680	54
充油丁苯橡胶CKMC-30APKM-15	6.7	27	640	56
充油丁苯橡胶CKMC-30APKM-27	5.9	23	660	39

表 1-421　炭黑和油对丁二烯橡胶/丁苯橡胶(1:1)并用胶物理机械性能的影响

(含炭黑50重量份)

炭　黑	油，重量份	300%定伸应力 MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬　度 (邵尔A)
N110	10	7.4	21.2	630	61
N220	10	7.2	19.8	600	60
N330	10	7.3	19.1	610	57
N440	10	6.3	14.5	460	57
N550	10	5.9	13.3	630	51
N660	10	5.2	13.4	650	51
N770	10	2.1	6.9	720	44
N880	10	2.0	5.0	670	45
N990(槽黑)	10	5.0	18.2	720	59

为了获得最佳机械性能，共混橡胶时，两种生胶的粘度应接近，其门尼粘度相差最多不超过5～10。

硫化体系对丁二烯橡胶物理机械性能的影响基本上与天然橡胶和丁苯橡胶相同。例如，用

硫黄-促进剂和有机过氧化物硫化时，丁二烯橡胶硫化胶的拉伸强度分别为18MPa和11MPa。

炭黑和增塑剂对丁二烯橡胶物理机械性能的影响，也与天然橡胶和丁苯橡胶相似。炭黑和操作油对丁二烯橡胶与丁苯橡胶并用（1:1）胶料物理机械性能的影响如表1-421所示。

白色填料对丁二烯橡胶与天然橡胶并用胶物理机械性能的影响如表1-422所示。

表 1-422 白色填料对BR/NR并用胶物理机械性能的影响①

填充剂	并用比 NR/BR	141℃硫化 min	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	硬度 (JIS)	撕裂强度 kN/m	磨耗 %	回弹性 %
水质素改性碳酸钙	75/25	15	5.1	26.6	650	63	63	7.5	40
	50/50	20	4.4	14.9	650	63	45	5.4	38
	25/75	30	3.7	10.4	640	63	29	4.4	36
	0/100	40	2.9	6.9	670	62	23	3.8	36
白艳华AA	75/25	15	7.6	18.6	610	74	58	6.9	39
	50/50	15	6.5	14.5	630	74	41	5.1	38
	25/75	20	5.6	10.8	620	76	33	3.6	39
	0/100	20	3.7	7.8	620	73	25	3.1	40
轻质碳酸钙	75/25	15	5.3	15.3	550	66	38	11.6	50
	50/50	15	4.9	9.8	530	66	32	9.9	47
	25/75	30	3.5	5.4	470	66	18	9.5	45
	0/100	30	2.5	2.9	310	63	13	7.0	44
硬质黏土②	75/25	15	7.6	20.4	550	65	38	5.5	40
	50/50	20	6.8	17.8	580	65	34	4.4	39
	25/75	30	4.4	11.7	630	64	28	3.8	39
	0/100	30	3.0	9.8	710	63	19	3.0	39

① 胶料配方（重量份） 生胶 100；氧化锌 5；硬脂酸 1；硫黄 2；促进剂 CZ 1；填料 100。
② 加二甘醇 2 份。

（4）丁腈橡胶 丁腈橡胶的机械性能与丙烯腈含量有关，一般随丙烯腈含量增加而增加，如表1-423所示。

表 1-423 丙烯腈含量对丁腈橡胶机械性能的影响

丁腈橡胶类型	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	撕裂强度，kN/m
丁腈橡胶CKH-18	25～28	500～600	55～65
丁腈橡胶CKH-26	29～33	625～690	65～75
丁腈橡胶CKH-40	30～34	590～670	70～75

丁腈橡胶以耐油性著称，强度则较低。硫化体系和炭黑等填料对其物理机械性能的影响基本上与其它不饱和橡胶相同。用硫黄和秋兰姆两种硫化体系的丁腈橡胶硫化胶，在拉伸强度和扯断伸长率方面相差不超过10～20%。

a．硫化体系的影响 几种硫化体系对丁腈橡胶物理机械性能的影响，如表1-424所示。

b．炭黑和填充剂的影响 炭黑对丁腈橡胶物理机械性能的影响如表1-425所示。

白色填料对丁腈橡胶物理机械性能的影响如表1-426所示。

表 1-424 几种硫化体系对丁腈橡胶物理机械性能的影响①

性能 \ 硫化体系	普通硫黄配合					少量硫黄配合		无硫配合			
	硫黄1.5 DM 2.0	硫黄1.5 CZ1.0	硫黄1.5 TS0.5	硫黄1.5 DX 0.5	硫黄1.5 DM1.0 TS0.25	硫黄0.5 CZ2.0 TT2.0	硫黄0.5 CZ2.0 TBT2.0	TT3.5	TT3.5 CZ1.0	TRA 1.0	DCP_4 硫黄4
门尼粘度(ML_{1+4},100℃)	53	54	56	55	54	51	51	52	52	56	54
门尼焦烧性能(ML-125℃)											
最低粘度	28	28	28	29	27	28	27	28	28	30	29
焦烧时间，min	36.3	31.3	40.3	22.5	27.2	15.3	22.5	14.8	16.3	8.5	37.5
硫化速率，min	13.0	2.3	17.5	4.0	2.7	2.5	3.2	4.8	19.5	2.8	84.3
200%定伸应力，MPa	4.8	5.4	5.8	3.6	5.9	6.7	4.1	1.6	2.9	4.6	1.9
拉伸强度，MPa	20.8	20.5	18.2	18.8	18.9	17.1	18.0	15.6	16.5	17.5	13.0
伸长率，%	680	590	530	740	540	450	630	960	770	560	870
硬度（邵尔A）	69	67	65	64	64	64	63	58	60	62	61
撕裂强度(B形),kN/m	55	53	51	52	48	46	48	51	52	52	46
回弹性，%	45	45	43	45	45	46	45	48	46	47	48
永久伸长率，%	5	4	3	7	5	2	3	9	5	3	13
压缩永久变形（100℃×70 h），%	49	54	26	42	24	12	23	46	22	23	24
热老化（100℃×70 h，试管）后性能											
拉伸强度变化率，%	−10	−2	−5	−5	+3	0	−4	+4	+9	+2	+10
伸长变化率，%	−37	−19	−23	−27	−30	−22	−25	−35	−21	−23	−18
硬度变化	+8	+5	+6	+5	+5	+4	+5	+7	+5	+4	+5
浸泡试验（100℃×70 h）											
ASTM 1号油											
拉伸强度变化率，%	+3	+3	−2	+5	+2	−1	+1	+13	−6	−2	+17
伸长变化率，%	−17	−23	−24	−17	−14	−15	−14	−29	−24	−21	−13
硬度变化	−7	−4	−3	−3	−1	−2	−8	−3	−1	−6	−8
体积变化率，%	−1.3	−1.0	−1.4	−1.6	−1.5	−2.4	−2.4	−2.5	−2.3	−1.7	−2.2
ASTM 3号油											
拉伸强度变化率，%	−9	−7	−5	0	−7	−3	−7	+21	−8	−8	−9
伸长变化率，%	−20	−11	−13	−20	−8	−8	−16	−17	−6	−10	−11
硬度变化	−13	−12	−6	−7	−8	−6	−10	−9	−7	−12	−15
体积变化率，%	+8.6	+9.7	+9.3	+8.9	+9.5	+3.5	+8.9	+9.0	+8.7	+9.5	+9.7
燃油B(30℃×70 h)											
拉伸强度变化率，%	−53	−57	−58	−55	−55	−63	−62	−47	−50	−60	−51
伸长变化率，%	−37	−41	−45	−37	−44	−49	−48	−20	−14	−45	−35
硬度变化	−10	−9	−8	−11	−7	−5	−7	−15	−12	−7	−18
体积变化率，%	+25.8	+27.5	+26.7	+26.4	+26.1	+25.2	+26.6	+26.8	+26.7	+26.9	+27.6

① 基本配方（重量份） N230S 100；氧化锌 5，硬脂酸 1，炭黑SRF (N770) 50，DOP 5，防老剂 RD 1.5，硫化体系 变种变量；硫化条件为155℃×30min (对压缩永久变形、回弹性，硫化时间40min)。

c．增塑剂的影响 大部分丁腈橡胶都必须使用增塑剂。增塑剂会降低硫化橡胶的定伸应力等性能，扯断伸长率则基本不变，如表1-427所示。

丁腈橡胶可以采用石油类增塑剂，但其芳烃含量应在50～60%以上；石蜡-环烷烃油不能使用。几种常用增塑剂对丁腈橡胶物理机械性能的影响，如表1-428所示。

（5）氯丁橡胶

a．硫化体系的影响 氯丁橡胶为结晶型橡胶，它采用金属氧化物硫化时，硫化橡胶的

表 1-425 炭黑对丁腈橡胶(丙烯腈36%)物理机械性能的影响①

	HAF配合 (N330)			FEF配合 (N550)			SRF配合 (N770)			FT配合 (N880)		
配合份数，重量份	40	60	80	40	60	80	40	60	80	40	60	80
胶辊收缩率10min后	42	32	18	44	31	20	45	37	20	50	45	40
1 h后	42	32	18	44	31	20	45	38	33	50	45	42
24 h后	43	32	19	45	32	21	46	39	33	51	46	41
门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)	62	82	—	65	84	116	58	69	83	50	57	68
门尼焦烧性能(ML-125℃)												
最低粘度	37	58	102	36	51	79	32	40	54	26	31	36
焦烧时间，min	34.5	22.3	11.0	34.8	25.2	16.3	43.8	35.3	28.2	57.3	52.2	46.8
硫化速率，min	4.3	2.5	1.5	4.2	3.2	2.2	4.7	5.0	3.8	9.2	7.5	6.3
200%定伸应力，MPa	4.0	9.5	16.1	4.2	9.9	16.1	2.3	5.0	10.1	1.5	2.5	3.2
拉伸强度，MPa	26.5	25.8	24.4	22.3	23.1	23.6	21.0	19.7	19.6	17.5	21.6	16.2
伸长率，%	650	430	310	640	510	350	680	590	450	790	800	750
硬度 (JIS A)	63	74	81	62	70	79	57	65	70	52	67	62
撕裂强度(B形)，kN/m	55	60	52	55	60	55	46	58	60	32	43	47
永久伸长 (JIS)，%	5	4	4	4	5	4	5	6	4	6	6	6
压缩永久变形，% (100℃×76 h)	65	68	62	68	66	61	69	65	63	70	69	67
回弹性 (JIS)，%	40	32	27	43	39	33	45	41	37	48	46	43
阿克隆磨耗，cm^3/1000次	0.008	0.009	0.012	0.018	0.021	0.007	0.029	0.038	0.033	0.097	0.113	0.098
热老化 (100℃×7 h，试管法) 后性能												
拉伸强度变化率，%	−1	+2	−5	−3	+3	+3	−4	+9	+12	−31	+26	−10
伸长变化率，%	−25	−23	−32	−20	−24	−26	−19	−22	−13	−27	−24	−30
硬度变化	+7	+2	+3	+6	+5	+5	+7	+5	+7	+6	+9	+6
浸泡试验ASTM 1号油 (100℃×70 h)												
拉伸强度变化率，%	+11	+11	+19	+16	+24	+19	+4	+19	+23	−3	+1	+6
伸长变化率，%	−34	−28	−32	−25	−26	−26	−32	−39	−40	−41	−41	−49
硬度变化	+12	+9	+9	+9	+10	+9	+11	+10	+2	+7	+10	+11
体积变化率，%	−8.1	−6.6	−6.3	−7.7	−7.2	−6.4	−7.7	−7.2	−6.8	−7.7	−7.0	−6.7
ASTM 3号油 (100℃×70 h)												
拉伸强度变化率，%	−6	−1	−7	−6	−2	−4	−13	−10	−11	−18	−19	−15
伸长变化率，%	−23	−14	−26	−19	−16	−20	−10	−15	−16	−22	−9	−9
硬度变化	−2	−4	−1	−4	−2	0	−4	−5	0	−5	−4	−4
体积变化率，%	+7.1	+6.8	+6.3	+7.7	+6.4	+5.7	+7.2	+6.5	+5.9	+7.5	+6.7	+5.9
燃油 (30℃×70 h)												
拉伸强度变化率，%	−63	−52	−52	−60	−37	−29	−75	−51	−34	−86	−78	−62
伸长变化率，%	−43	−35	−36	−42	−31	−20	−47	−37	−31	−58	−46	−43
硬度变化	−17	−20	−19	−18	−17	−18	−14	−61	−15	−14	−16	−16
体积变化率，%	+28.1	+27.4	+25.4	+29.8	+27.7	+25.6	+29.7	+27.8	+25.1	+29.8	+28.4	+25.9

① 配方 N230S 100，氧化锌 5，硬脂酸 1，DOP 10；防老剂RD 1.5，硫化促进剂CZ 1.0，硫黄 1.5；炭黑变种变量。

硫化条件为155℃×30min (对压缩永久变形、回弹性，硫化时间为40min)。

表 1-426　白色填料对丁腈橡胶物理机械性能的影响

开炼机作业性	混入速度快←——→混入速度慢 粘着性大←——→粘着性小							
填充剂混入速度指标性	高岭土，Catalpo粘土>轻质碳酸钙、Aersil>超微细硅酸镁、尤尼加、西尔莫斯A>尼普西尔VN3、尤尼加>西尔莫斯A>高岭土、Catalpo、米斯特隆贝帕>尼普西尔VN3、Aerosil							
填料用量，重量份	Aerosil 50	尼普西尔VN3 50	西尔莫斯A① 50	高岭土 100	Catalpo② 100	尤尼加③ 100	轻质碳酸钙 100	超微粉硅酸镁 100
门尼焦烧性能 (ML-125℃)								
最低粘度	66	40	30	42	26	62	30	26
门尼焦烧，min	81.3	105.2	24.2	29.3	67.3	15.3	25.7	68.3
硫化速率，min	16.3	18.7	5.7	10.7	11.5	2.3	4.0	143
300%定伸应力，MPa	62	44	36	92	27	27	14	54
拉伸强度，MPa	312	256	131	147	82	168	69	154
伸长率，%	780	890	770	590	820	770	740	810
硬度（JIS A）	82	77	63	72	63	68	61	75
撕裂强度(B形)，kN/m	65	62	36	57	31	35	15	53
永久伸长(JIS)，%	11	14	11	22	27	11	16	13
回弹性(JIS)，%	32	34	43	41	41	30	35	33
压缩永久变形，% (100℃×70 h)	31	78	64	66	60	80	67	74
阿克隆磨耗，cm^3/1000次	0.097	0.104	0.673	0.593	1.256	0.403	0.733	0.439
德马西亚屈挠试验 2→15 mm次数	60.000	10万次时 6.4 mm	24.500	28.000	15.500	65.000	800	100.000
热老化(100℃×70 h，试管法)								
拉伸强度变化率，%	−4	−2	+9	+4	−12	−6	−6	0
伸长变化率，%	−13	−15	0	−14	−15	−12	−4	−9
硬度变化	+1	0	+9	0	0	+1	+1	0

① 西尔莫斯A——硅酸钙。
② Catalpo——硅酸铝。
③ 尤尼加——特种结构碳酸钙。

强度较高。在含炭黑胶料中，最好同时使用金属氧化物和硫化促进剂。采用金属氧化物-过氧化二异丙苯硫化体系时，可提高硫化胶的撕裂强度，而过氧化物硫化胶的强度比用乙烯硫脲时低10～20%。

b．炭黑和填料的影响　炭黑和填料对氯丁橡胶物理机械性能的影响如表1-429所示。

c．增塑剂　氯丁橡胶一般用石油类增塑剂，以高芳烃油为宜。酯类增塑剂会显著降低机械性能，如表1-430所示。

（6）乙丙橡胶　乙丙橡胶属非自补强橡胶，其机械性能受硫化体系和补强填充剂的影响很大。

a．硫化体系的影响　乙丙橡胶可以用硫黄、有机过氧化物、树脂、醌肟或双马来酰亚胺等体系硫化，一般以应用前两者居多。

①　硫黄-促进剂体系　硫黄硫化乙丙橡胶的拉伸强度较高。几种硫黄-促进剂体系对乙丙橡胶硫化胶性能的影响如表1-431所示。

表 1-427　增塑剂对丁腈橡胶CKH-26M物理机械性能的影响

增塑剂		300%定伸应力	拉伸强度	撕裂强度	硬度
类型	用量，重量份	MPa	MPa	kN/m	(邵尔A)
空白	—	7.5	30.5	76	63
己二酸二（丁氧基乙氧基乙）酯 Thiokol TP—90B	10	5.9	26.3	66	60
	20	4.6	15.9	58	53
	30	3.2	14.9	39	48
甲二（丁氧基乙氧基乙）醚①	10	4.3	25.1	69	67
	20	3.3	17.7	60	50
	30	2.5	12.3	34	45
癸二酸二丁酯	10	3.6	23.6	65	57
	20	2.6	18.2	48	48
	30	2.1	10.7	36	42

① $CH_2\begin{cases}O{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9\\O{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9\end{cases}$

表 1-428　常用增塑剂对丁腈橡胶物理机械性能的影响

性能指标 \ 增塑剂类型	DOP	DOS	DBP	TCP	Vanka No188	Parap Lex 8-40	古马隆 C1	新油膏 Q	JSR ARO-MA
门尼粘度(ML_{1+4},100℃)	64	50	63	70	61	79	72	119	68
门尼焦烧性能(ML—125℃)									
焦烧时间，min	44.5	38.8	41.8	38.7	39.8	42.2	18.7	19.0	31.5
硫化速率，min	3.7	3.7	3.5	4.7	3.8	4.2	1.8	3.2	1.3
流动性试验流量(155℃)cm^3/s	0.007	0.013	0.006	0.004	0.009	0.004	0.006	—	0.006
200%定伸应力，MPa	5.8	5.1	3.9	4.2	4.0	5.2	5.5	12.9	5.4
拉伸强度，MPa	200	195	182	191	160	176	182	192	187
伸长率，%	600	620	700	720	720	600	700	360	680
硬度（JIS A）	66	64	64	64	64	70	70	76	63
撕裂强度（B形），kN/m	46	45	51	54	54	45	53	34	48
永久伸长（JIS），%	4	4	6	6	6	8	6	1	5
回弹性（JIS），%	45	47	48	44	50	37	31	30	31
压缩永久变形(100℃×70 h)，%	58	67	75	70	67	66	68	57	67
热老化（100℃×70 h，试管）									
拉伸强度变化率，%	+1	+2	+4	+8	+9	+11	+7	+5	+4
伸长变化率，%	−30	−27	−27	−22	−26	−20	−24	−39	−25
硬度变化	+6	+4	+6	+8	+4	+4	+4	+8	+7
减重量，%	0.3	0.2	0.8	0.3	0.5	0.3	0.9	0.5	0.3
浸泡试验									
ASTM 1号油（100℃×70 h）									
扯断强度变化率，%	+2	+4	+11	+7	+13	+8	+2	+3	0
伸长变化率，%	−38	−34	−36	−32	−32	−23	−38	−36	−38
硬度变化	−10	+14	+3	+10	+8	0	+6	+2	+11
体积变化率，%	−8.3	−9.3	−7.6	−5.6	−6.7	−1.0	−5.9	−7.3	−6.4

表 1-429 炭黑和浅色填料对氯丁橡胶物理机械性能的影响①

用量 体积份	炭黑						白垩		陶土
	N330	N550	N770	N880	N990	EPC	细粉散体	中粒子分散体	
300%定伸应力，MPa									
14	11.9	14.1	9.7	4.0	4.1	10.7	2.2	2.2	4.6
28	—	—	—	8.1	9.1	26.4	2.7	2.1	6.2
42	—	—	—	11.6	14.3	—	2.9	2.2	9.1
56	—	—	—	14.4	16.0	—	—	—	—
拉伸强度，MPa									
14	18.4	19.2	21.6	18.3	16.3	24.5	14.4	13.3	17.2
28	24.6	26.2	25.6	18.0	17.2	28.3	12.7	11.4	15.7
42	22.6	22.2	25.7	15.8	16.7	25.9	10.8	8.8	13.2
56	—	—	—	15.0	16.3	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	8.0	6.0	12.8
扯断伸长率，%									
14	360	370	480	610	650	480	750	720	830
28	220	230	280	600	640	320	710	720	790
42	120	120	200	490	360	180	700	600	710
56	—	—	—	370	320	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	660	630	220
撕裂强度，kN/m									
14	35	31	29	27	22	30	26	15	39
28	30	29	25	41	33	35	31	16	49
42	23	22	18	46	40	36	45	17	63
56	—	—	—	48	36	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	51	21	82
硬度（邵尔A）									
14	55	57	53	48	48	55	50	47	52
28	70	70	67	64	64	69	56	54	60
42	84	85	75	66	61	81	62	60	71
56	—	—	—	69	69	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	71	72	82

① 胶料配方（重量份） W型氯丁橡胶 100；氧化镁 4；氧化锌 5；硬脂酸 0.5；三甲基硫脲 0.5；烷基二苯胺 2。

表 1-430 酯类增塑剂对氯丁橡胶物理机械性能的影响

癸二酸二丁酯，重量份	相对值			
	300%定伸应力	拉伸强度	撕裂强度	硬度（邵尔A）
0	100	100	100	100
10	62	82	68～78	84～90
20	53	68～75	55	78～84
30	34	54～62	45	75

表 1-431 硫黄硫化体系对三元乙丙橡胶性能的影响 单位：重量份

硫化体系	标准型	高扯断伸长率	低压缩永久变形	硫化体系	标准型	高扯断伸长率	低压缩永久变形
硫黄	1.5	0.5	0	Zn DBD	—	1.5	—
促进剂M	1.5	3.0	0.5	DTDM	—	0.8	1.0
TMTD	0.8	0.8	1.0	TDEDC	—	—	1.0
TRA	0.8	—	1.0				

一种较好的硫化体系为（重量份）：硫黄 1.5；TMTM 1.5。一般来说，在通用型胶料配方中，增加硫黄用量（达2.5份）可提高三元乙丙橡胶硫化胶的定伸应力和硬度等性能。

② 有机过氧化物硫化体系 该硫化体系的特点是可降低乙丙橡胶硫化胶的压缩永久变形，并改善耐热性能。

在过氧化物硫化体系中，加入活性剂（或称共硫化剂），可提高硫化橡胶的强度。常用活性剂品种有硫黄、亚苯基双马来酰亚胺、三异氰尿酸三烯丙酯、亚甲基丁二酸己二烯酯、二乙烯基苯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯等多官能不饱和化合物。有填充剂时，活性剂的作用会有所降低。活性剂与过氧化物的用量比例应适当。如果硫黄或其它活性剂用量超过适宜用量，会降低交联密度，并降低硫化胶拉伸强度。

过硫会显著影响乙丙橡胶的力学性能，如表1-432所示。

表 1-432 过硫对乙丙橡胶机械性能的影响

过氧化物F-40，重量份	300%定伸应力，MPa		拉伸强度，MPa		撕裂强度，kN/m	
	EPR	EPDM	EPR	EPDM	EPR	EPDM
4	6.3	6.3	17.0	17.0	52	52
6.8	8.4	8.4	16.7	16.7	37	37
10	11.0	12.2	16.3	14.2	27	24

b．炭黑与填充剂的影响 乙丙橡胶的拉伸强度、定伸应力和撕裂强度随填充剂用量增加而增加，扯断伸长率则稍有降低。细粒径炭黑、高结构炭黑和气相白炭黑的补强性最佳，如表1-433所示。

采用无机填料也能获得高撕裂强度。

填料用量随其类型而异，如制备硬度（邵尔A）分别为55、65和75的三元乙丙橡胶硫化胶时，所需填料用量如表1-434所示。

c．增塑剂（软化剂）的影响 乙丙橡胶胶料中增塑剂用量随炭黑或填充剂用量增加而增加。在增塑剂与炭黑保持适当比例的条件下，三元乙丙橡胶硫化胶的定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率和硬度等物理机械性能不会明显变化。例如，增塑剂（软化剂）与炭黑比例分别为75:60、110:90、135:120时，硫化橡胶上述诸项机械性能之间的差别在15%以下。

软化剂类型对硫化橡胶的物理机械性能，特别是定伸应力有一定影响，如表1-435所示。

由表可见，芳烃油会降低乙丙橡胶硫化胶的机械性能。在软化剂中，芳烃含量从5%增加到40%，会引起300%定伸应力降低30%。

表 1-433 炭黑和填充剂对三元乙丙橡胶物理机械性能的影响①

炭黑和填料类型	用量 重量份	300%定伸应力，MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN/m	硬度 (邵尔A)
炭黑EPC	55	5.1	21.7	640	31.7	62
炭黑N110	50	7.5	23.1	530	28.4	63
炭黑N330	60	10.6	19.3	460	26.8	62
炭黑N550	60	9.3	13.8	480	30.1	65
炭黑N770	85	8.4	11.2	420	27.5	67
炭黑N990	130	3.5	5.3	520	17.6	66
白炭黑 Hisil233	60	2.1	20.7	790	23.1	62
滑石粉	115	2.7	11.7	720	25.1	62
陶土	130	2.0	8.3	790	22.0	60
白垩	200	1.0	3.3	580	8.2	60

① 胶料配方（重量份） 三元乙丙橡胶 100；氧化锌 5；硬脂酸 1；软化剂 20；硫黄 1.5；促进剂M 0.5；TMTM 1.5。

表 1-434 三元乙丙橡胶中填料用量

填料类型	填料用量，重量份			填料类型	填料用量，重量份		
	硬度55	硬度65	硬度75		硬度55	硬度65	硬度75
炭黑N220或N330	20	40	65	气相白炭黑	40	65	90
炭黑N550	25	45	60	陶 土	70	110	175
炭黑N762	35	65	90	白 垩	90	175	260
炭黑N990	50	85	120				

表 1-435 软化剂类型对三元乙丙橡胶物理机械性能的影响

软化剂类型	300%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%
链烷烃油	5.0～6.0	13.3～13.8	510～545
环烷烃油	4.0～5.4	13.8～13.9	590～635
芳烃油	2.6～3.3	12.5～13.1	690～705

（7）丁基橡胶 丁基橡胶物理机械性能与其不饱和度有关。随着不饱和度从0.6～1.0%(mol)提高到2.0%(mol)，300%定伸应力增加，硬度增加3～7，扯断伸长率降低33～50%，拉伸强度在含活性炭黑胶料中变化不大，而在含非活性填充剂胶料中会降低50～66%。三种不饱和度丁基橡胶物理机械性能如表1-436所示。

表 1-436 不饱和度对丁基橡胶物理机械性能的影响

不饱和度，% mol	300%定伸应力，MPa	扯断伸长率，%	撕裂强度，kN/m	硬度（邵尔A）
0.9	6	660	92	57
1.6	11	480	65	60
2.5	14	360	47	65

a．硫化体系的影响　丁基橡胶可以采用硫黄、醌肟和树脂等三种体系进行硫化。用硫黄硫化时，硫化剂用量对丁基橡胶物理机械性能的影响如表1-437所示。

表 1-437　硫化剂用量增加对丁基橡胶物理机械性能的影响①

性能 / 硫化剂	硬　度	定伸应力	拉伸强度	扯断伸长率	压缩变形	耐热性	抗臭氧	阻尼性能	硫化速度
硫黄	+	+	—	—	+	+(1.0)—	+	视主促进剂而定	+
主促进剂	+(1.5)	+(1.5)—	+（丁基橡胶450除外）	—	—(2)+	+(2)—	+（促进剂TM-TD除外）		+（CED、TMTD或BZ+1.5 DM）—+(TD-FPC、CDD+DM)
DM	+(1.5)—		—	+	—(1.5)+		+	+(1.5)	
TEDC	比CDD、BZ CED大							(2)+硫	
TMTD	比CDD、BZ CED大	+(4.0)					+	加硫黄没有影响	
COD	—	比BZ、CED大		+（有最大值）			+	随硫增加而增大	—
CED								+（随硫黄增加而减小）	
BZ	—					+		+（随硫黄增加而减小）	+
TDEDC		比BZ、CED大						+(+2份硫)	

① 表中括号内数字为硫化剂最佳用量，“+”号表示配合剂用量增加物理性能增大，“—”号则表示减小。

活性剂的影响很大，氧化剂最高用量为5份；为了改善胶料硫化返原，有时用量高达20份。

氯化丁基橡胶采用TMTD和DM或者硫黄和TMTD硫化体系，可获得较高的强度。

用树脂体系硫化时，能提高丁基橡胶的耐热性能。一般来说，随着树脂用量增加，丁基橡胶硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和硬度增加，扯断伸长率下降，而回弹性变化不大。

树脂硫化剂用量随丁基橡胶不饱和度而不同，例如酚甲醛树脂SP-1045用量在不饱和度为0.9%(mol)和1.5～2.5%(mol)丁基橡胶中，宜分别为4.7份和10份。

b．炭黑与填充剂的影响　炭黑对丁基橡胶硫化胶的物理机械性能影响很大，能极大地提高其定伸应力、拉伸强度和硬度，如表1-438和表1-439所示。

获得最佳撕裂强度的炭黑用量比最大拉伸强度时高。各种炭黑对丁基橡胶撕裂强度的影响如表1-440所示。

利用气相白炭黑也可提高撕裂强度。

为获得高补强效果，含炭黑丁基橡胶胶料宜采用高温（160～200℃）混炼，并应用活性剂N-(2-甲基-2-硝基丙基)-4-亚硝基苯胺或聚对二硝基苯。

c．增塑剂的影响　增塑剂会降低丁基橡胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和硬度，但会提高其扯断伸长率。软化剂凡士林对丁基橡胶（不饱和度2%mol）物理机械性能的影响如表1-441所示。

表 1-438 炭黑对氯化丁基橡胶物理机械性能的影响①

用量，重量份	炭黑					
	N110	N330	N550	N770	N880	MPC
200%定伸应力，MPa						
45	4.8	5.1	5.0	2.3	0.9	3.4
90	12.1	9.8	10.7	7.8	1.7	9.7
130	—	—	—	10.5	2.7	—
拉伸强度，MPa						
45	18.5	16.9	10.9	8.3	7.2	15.4
90	12.4	10.8	11.0	8.6	4.0	16.8
130	—	—	—	10.5	4.2	—
扯断伸长率，%						
45	500	470	480	600	750	500
90	215	210	210	350	470	320
130	—	—	—	230	450	—
硬度（邵尔A）						
45	66	67	62	55	52	63
90	90	90	85	74	66	84
130	—	—	—	86	75	—

① 胶料配方（重量份） 氯化丁基橡胶 100；TMTD 1；DM 1；氧化锌 5；氧化镁 1；硬脂酸 1；炭黑变量。

表 1-439 炭黑和填料对丁基橡胶物理机械性能的影响①

用量 体积份	炭黑						白垩 ($CaCO_3$)		陶土
	N330	N550	N770	N880	N990	MPC	细分散体	中等分散体	
300%定伸应力，MPa									
14	5.3	4.9	3.6	2.5	2.5	4.5	1.8	1.6	2.2
28	9.6	9.2	5.6	2.7	3.4	7.8	2.3	1.6	2.7
42	13.3	11.5	8.0	3.3	4.1	12.2	2.6	1.2	3.7
56	—	—	9.3	3.3	4.5	15.1	3.4	1.4	4.7
70	—	—	—	3.6	4.7	—	3.4	1.2	5.5
拉伸强度，MPa									
14	11.5	9.7	12.7	3.4	3.4	12.3	4.5	2.2	7.7
28	16.7	13.4	11.1	6.2	4.8	19.2	9.2	2.6	11.0
42	14.7	11.7	11.0	6.6	6.9	17.8	11.0	2.5	12.5
56	12.2	11.0	9.6	4.4	6.8	16.7	10.0	2.1	11.0
70	—	—	—	4.8	5.5	—	7.8	3.7	8.8

续表

用 量 体积份	炭黑						白垩 ($CaCO_3$)		陶 土
	N330	N550	N770	N880	N990	MPC	细分散体	中等分散体	
	扯断伸长率，%								
14	470	460	470	430	390	520	450	390	630
28	470	460	490	510	420	550	550	430	600
42	380	360	480	540	500	500	610	410	640
56	240	240	380	460	480	390	590	390	570
70	—	—	—	510	410	—	560	550	490
	硬度（邵尔A）								
14	46	46	45	42	41	45	41	41	42
28	59	58	54	50	45	54	45	43	44
42	70	69	64	58	51	65	49	47	51
56	82	79	72	64	57	73	59	51	56
70	—	—	—	70	62	—	68	56	62

① 胶料配方（重量份） 丁基橡胶（不饱和度2%mol） 100；硬脂酸 1；氧化锌 10；石蜡 2；硫黄 2； M 0.5；TMTD 1；二乙基二硫代氨基甲酸碲 1；炭黑或填料变量。

表 1-440 炭黑对丁基橡胶撕裂强度的影响（kN/m）

炭 黑	用量，重量份	丁基橡胶（2%mol）	氯化丁基橡胶①
MPC	50	77	40
	90	86	44
N330	50	62	48
	90	55	39
N550	50	47	30
	90	53	37
N770	50	28	19
	90	35	37
N880	50	16	9
	90	19	9

① 氯化丁基橡胶中炭黑用量为45和90份。

表 1-441 软化剂对丁基橡胶物理机械性能的影响

凡士林用量，重量份	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬度（邵尔A）
0	16.2	520	50
5	14.6	550	47
15	12.8	640	42
25	11.0	670	40

加入增塑剂25份，丁基橡胶硫化胶的撕裂强度则降低25%；每加入10份环烷烃油，则硬度降低6。只有古马隆树脂不会降低拉伸强度，并能提高硬度和撕裂强度。

（8）氟橡胶　氟橡胶硫化胶的物理机械性能，主要决定于生胶类型和填料，硫化体系的影响较小。

氟橡胶胶料常用填料有低活性和半补强炉黑，以及无机填料。炭黑N990对氟橡胶胶料物理机械性能的影响如表1-442所示。

炭黑N550及白炭黑等对氟橡胶物理机械性能的影响如表1-443所示。

表 1-442　炭黑N990对氟橡胶Viton A物理机械性能的影响

炭黑用量，重量份	300%定伸应力 MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬度（邵尔A）
0	1.4	15.1	400	58
20	2.4	18	350	65
40	4.3	17	300	74
60	6.5	16	250	80
100	9.6	13	175	91
140	9.9	11	125	96

表 1-443　几种填料对氟橡胶Viton A的物理机械性能的影响

填料类型（20重量份）	拉伸强度 MPa	100%定伸应力 MPa	填料类型（20重量份）	拉伸强度 MPa	100%定伸应力 MPa
炭黑N550	22	3.4	白炭黑	17	6.2
硅酸钙	21	4.8	沉淀重晶石粉	16	6.2
炭黑N990	18	2.4	陶　土	13	5.3

热裂法炭黑和白炭黑对氟橡胶Viton B的物理机械性能的影响如表1-444和表1-445所示。

（9）硅橡胶　在室温条件下，硅橡胶硫化胶的机械性能较低，如表1-446所示。

补强剂和填充剂对硅橡胶机械性能影响较大。一般填充剂，如氧化钛、氧化锌、氧化铁和碳酸钙等，补强性较差，拉伸强度仅能提高达5MPa，扯断伸长率为200%左右。白炭黑是

表 1-444　热裂法炭黑对氟橡胶物理机械性能的影响①

MT炭黑重量份	100%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率，%	硬度（邵尔A）
0	1.6	12.7	350	63
20	3.9	17.2	330	75
40	7.2	16.4	240	85
60	9.5	15.1	200	92

①　胶料配方（重量份）　氟橡胶Viton B 100；氧化镁 15；硫化剂Diak3 3；炭黑变量；硫化条件：149℃×30 min(平板)+205℃×24h(烘箱)。

表 1-445 填料对氟橡胶Viton B撕裂强度的影响①

填料	用量，重量份	硫化剂	用量，重量份	撕裂强度，kN/m			硬度（邵尔A）
				24℃	149℃	205℃	
MT炭黑②	20	Diak3	3	29.4	7.1	3.1	75
白炭黑③	35	Diak1	1	39.2	—	10.8	85
白炭黑③	60	Diak3	3	84.3	—	20.6	95

① 胶料配方（重量份） 氟橡胶 100(* Viton B; * * Viton A-HV)；氧化镁15。
硫化条件：163℃×10min(平板)+205℃×24h(烘箱)。

② 对氟橡胶Viton B。

③ 对氟橡胶Viton A HV。

表 1-446 硅橡胶硫化胶的物理机械性能

性能	指标	性能	指标
100%定伸应力，MPa	1～6	撕裂强度，kN/m	9～20
拉伸强度，MPa	4～8	硬度（邵尔A）	40～80
扯断伸长率，%	350～800		

表 1-447 白炭黑对硅橡胶物理机械性能的影响

白炭黑类型	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	撕裂强度，kN/m
沉淀白炭黑	8	600	—
气相白炭黑	12	900	50

硅橡胶的有效补强剂，尤以气相白炭黑为佳，如表1-447所示。

热稳定剂对改善硅橡胶机械性能有一定作用，如三氧化二铁等。二次硫化基本上不影响硅橡胶硫化胶的物理机械性能。

(10) 丙烯酸酯橡胶 丙烯酸酯橡胶是一种非结晶无定型无规聚合物，物理机械性能较低，受补强剂和填充剂影响较大。

补强剂以炭黑为佳，低结构、高pH值和细粒径品种如半补强、快压出和高耐磨炉黑等尤宜，用量一般在40～120份。几种炭黑对丙烯酸酯橡胶硫化胶物理机械性能的影响如表1-448所示。

碳酸钙、滑石粉和陶土等也有一定补强作用，如表1-449所示。

液体配合剂，如软化剂一般用量不超过10份。

（二）动态机械性能

硫化胶的动态机械性能主要包括弹性滞后性能、疲劳强度和耐磨性能等。它们对动态条件下应用的制品，如轮胎、胶带、减震制品和动态密封制品等的使用性能和产品质量具有决定性影响。

描述硫化胶弹性滞后性能的指标有许多种，常见者如下：

表 1-448 炭黑对丙烯酸酯橡胶硫化胶物理机械性能的影响①

补强剂	用量 重量份	100%定伸应力，MPa		拉伸强度，MPa		扯断伸长率，%		硬度（JIS）	
		一段硫化	二段硫化	一段硫化	二段硫化	一段硫化	二段硫化	一段硫化	二段硫化
炭黑ISAF	40	2.4	3.7	15.9	16.8	550	365	61	68
炭黑HAF-HS	40	2.2	4.9	14.4	15.1	476	251	59	65
炭黑FEF	40	3.1	6.0	12.7	13.4	386	207	60	69
炭黑FF	45	2.3	4.1	13.9	14.2	431	257	58	67
炭黑SRF	60	2.8	5.6	11.8	13.3	361	196	58	65
槽黑MPC	40	2.0	3.1	13.8	15.9	561	418	58	66
炭黑MT	90	2.3	5.5	7.8	10.6	409	188	55	65
炭黑HAF-LS	40	2.1	3.9	14.4	14.7	514	289	58	67
无水硅酸	25	1.5	2.2	11.1	15.1	786	616	59	65

① 胶料配方（重量份） 丙烯酸酯橡胶Noxtite A-1 095 100；二碱式亚磷酸铅 3；防老剂D 2；硬脂酸 1；交联剂HMDAC 0.75；炭黑变量；硫化条件 160℃×8～15min(平板)+150℃×16h(烘箱)。

表 1-449 矿物填充剂对丙烯酸酯橡胶物理机械性能的影响

填充剂	用量，重量份	平板硫化 ℃×min	300%定伸应力，MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 N/m	硬度 (JIS)
无	0	148×30	1.8	2.6	360	—	22
白艳华CC	100	148×30	2.2	8.2	680	275	46
木质素改性碳酸钙	100	153×30	3.6	11.0	750	363	55
白艳华O	100	153×30	2.7	9.8	1100	333	56
白艳华AA	100	148×30	4.6	7.9	740	353	59
轻质碳酸钙	100	148×30	2.1	3.7	490	127	49
硬质陶土	100	153×30	5.3	7.5	680	353	53
炭黑FEF	100	148×30	—	14.5	260	431	71

回弹率 s；

动态弹性模量E'（拉伸或压缩）和G（剪切）；

损耗模量E''（拉伸或压缩）和G''（剪切）；

刚度系数k'（弹性）和k''（内摩擦）；

内摩擦模量k，$k=GA/L$（A—剪切面积；L—试样长度）；

机械损耗角正切tgδ，tg$\delta=E''/E'=G''/G'=k''/k'$；

阻尼系数c，$c=G''A/2\pi lv$（v—频率）；

生热Δt；

永久变形（多次压缩）以后e_t。

在以上指标中，刚度和滞后损耗十分重要，可分别用G'、E'和tgδ来描述。高tgδ值的硫化胶适用于吸能制品，发动机弹性支座和橡胶减震制品；低tgδ值的硫化胶则适用于在谐振条件下使用的机器，如离心机、振动筛和振动运输机等。低阻尼和高阻尼硫化胶的tgδ值应分别接近0.1和1.0。回弹率s是一项动态弹性指标，它与G''、E''、tgδ及Δt成反比。动态弹性模量随硬度增加和扯断伸长率降低而增加。

滞后损耗会造成变形生热。因此，升温速度和温度分布取决于硫化胶的滞后损耗性能、热物理性质以及试样或制品的形状与尺寸等因素。在恒定变形条件下，硫化胶动态刚度增大，会引起生热增加。散热十分重要，因为生热会影响硫化胶的其它性能。

硫化胶疲劳强度一般用试样在动态加荷条件下达到破坏时的次数来表示。

橡胶制品或硫化胶在动态条件下的使用性能，取决于弹性滞后性能和疲劳强度性能指标的综合。在静态使用过程中，硫化胶会因蠕变、应力松弛或永久变形的积累而产生尺寸和形状的变化，导致使用性能下降。在动态条件下，硫化胶这种性能下降速度比静态下要快得多。制品可能由于老化而破坏，而动态生热将加速老化过程。

动态加荷条件对硫化胶使用性能的影响比较复杂。高滞后损耗能有效地吸收振动，但同时又会加速材料的疲劳破坏，或使制品的形状与尺寸容易发生变化。静态下机械性能相同的硫化胶，其动态性能有很大差别。

1．弹性滞后性能

硫化胶的弹性滞后性能主要取决于橡胶分子间的相互作用，其次是温度、加载条件、炭黑填充剂、增塑剂(软化剂)、交联键类型和交联密度等因素。

含炭黑硫化胶的动态弹性模量与加载时变形幅度有关。在0.1～10%变形范围内，动态弹性模量随变形幅度增加而急剧降低；在低于0.1%和高于10%变形范围，该模量不随幅度而变化。因此低变形下的弹性模量不能用来评价硫化胶在高变形下的弹性行为。纯胶硫化胶的动态弹性模量不受变形幅度的影响。

含炭黑硫化胶的损耗模量随变形振幅而变化，在变形值达2%附近时出现最大值。与此相似，损耗正切值tgδ与变形振幅的关系曲线也有最大峰值。含炭黑硫化胶最大损耗正切值tgδ在变形双振幅分别为5～15%（剪切）和2～6%（压缩）时出现最大值。振幅对tgδ值的影响取决于炭黑的种类和用量。振幅对硫化胶生热也有影响，对丁基橡胶尤为显著。

（1）弹性滞后性能与配合　这里主要介绍硫化胶的动态弹性模量和损耗模量（包括tgδ）等性能与配方组分的关系。

a．动态弹性模量　影响硫化胶动态弹性模量的主要因素有硫化体系、炭黑和填充剂以及增塑剂。动态模量与交联密度呈线性关系，即它随交联密度增加而增大，如图1-243所示。

炭黑用量对天然橡胶动态模量E'的影响如图1-244所示。

动态弹性模量E'随炭黑结构度（用比容表示）增加而增加，如图1-245所示。

动态模量与炭黑粒径也有一定关系，如图1-246所示。

不同粒径炭黑对过氧化物硫化乙丙橡胶动态模量的影响如表1-450所示。

炭黑粒径对丁苯橡胶动态模量的影响如表1-451所示。

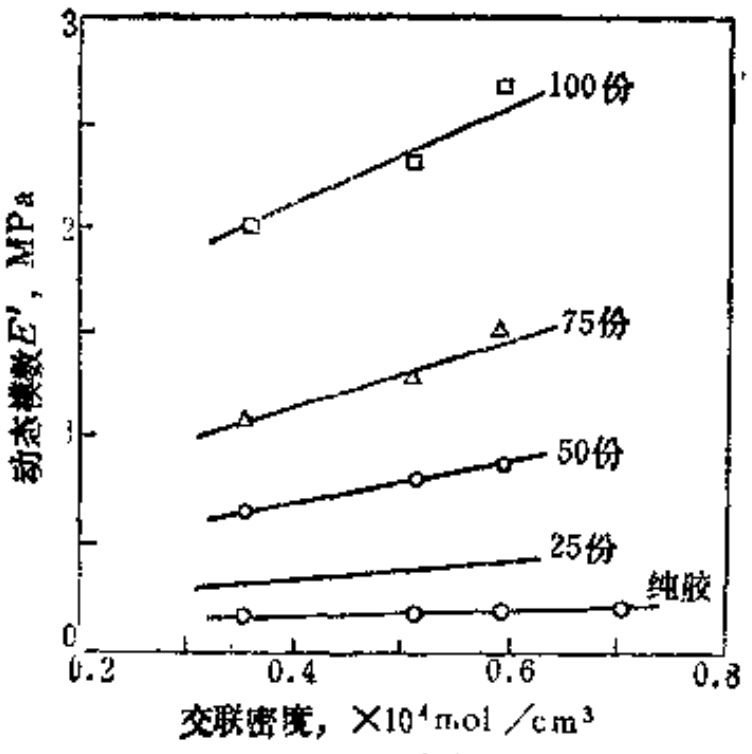
增塑剂（软化剂）会降低硫化胶的动态弹性模量。

研究表明，含炭黑天然橡胶和丁苯橡胶硫化胶的动态弹性模量与其300%定伸应力之间呈线性关系，如图1-247所示。

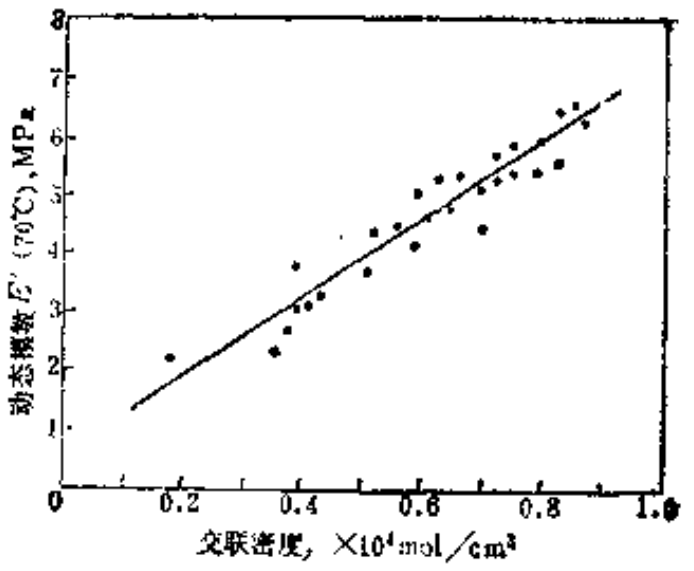
b．回弹性　回弹性决定于橡胶类型，并受配合组分的影响。

炭黑会明显影响硫化胶的回弹性，炭黑用量增加，回弹性下降。天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶采用各种类型炭黑（N220到N990）时均如此。

在炭黑用量相等条件下，回弹性随炭黑粒径增加而增大，丁二烯橡胶和丁苯橡胶并用胶（1:1）和乙丙橡胶，采用炭黑50份时，其硫化胶的回弹性随炭黑粒径的变化如表1-452所示。



(a)



(b)

图 1-243 硫化胶动态弹性模量E'与交联密度的关系

（a）天然橡胶，含炭黑N330，TMTD硫化，试验条件为25℃；

（b）天然橡胶与丁苯橡胶1500，含炭黑N330 50份，硫黄-促进剂硫化，试验条件为70℃。

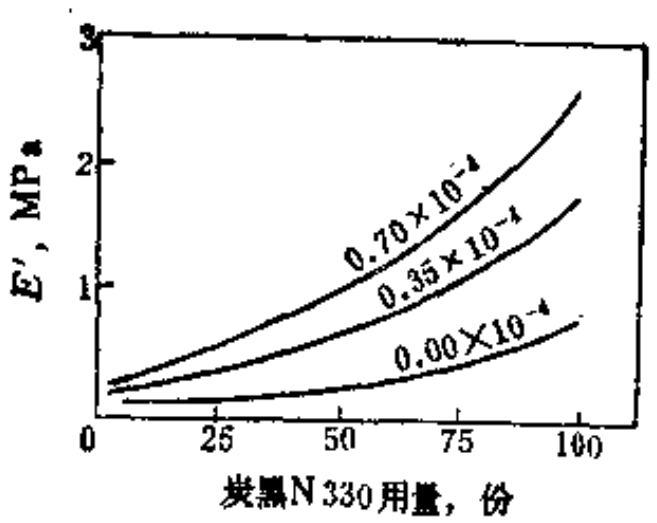


图 1-244 炭黑用量对天然橡胶动态模量的影响
（图中数字为交联密度，mol/cm³）

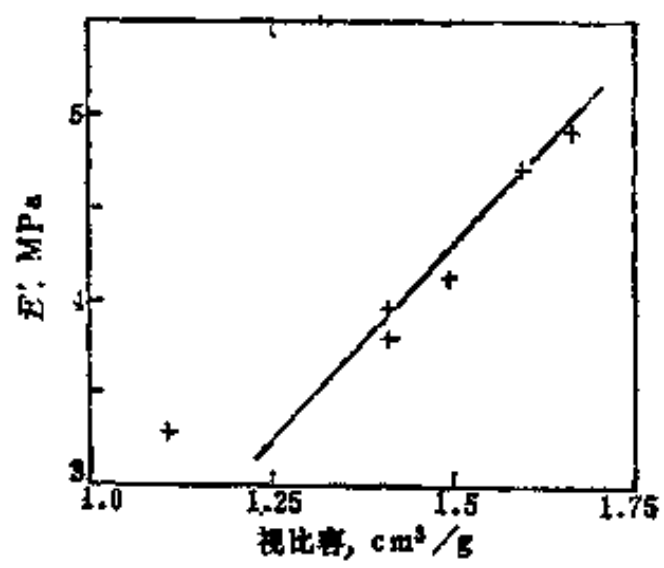


图 1-245 天然橡胶硫化胶动态模量E'与炭黑结构度的关系（各种炭黑50份，作用力97N）

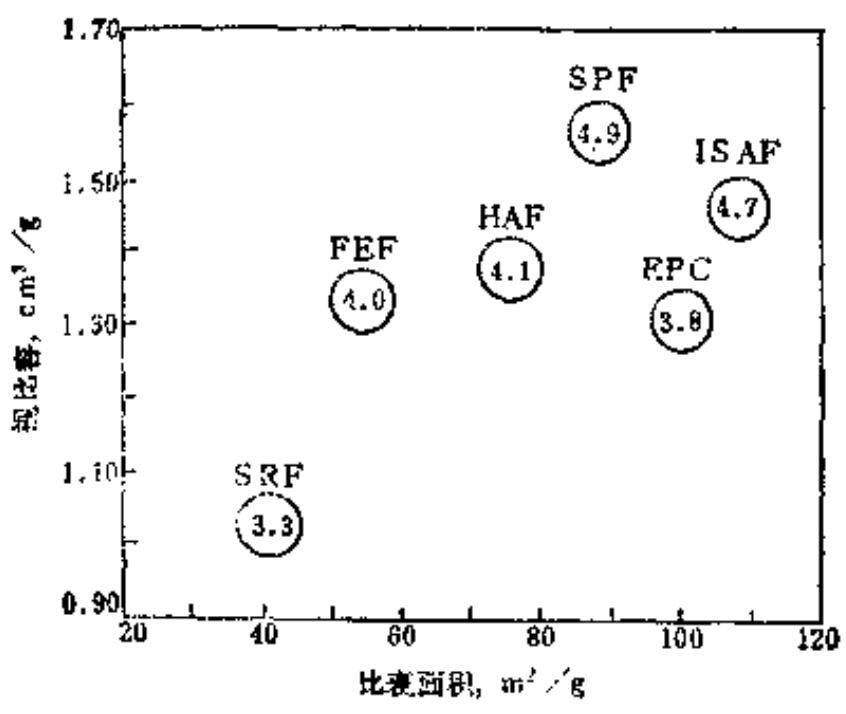


图 1-246 炭黑粒径（比表面积）和结构性对天然橡胶动态模量E'的影响（圆圈内数字为E'，MPa）

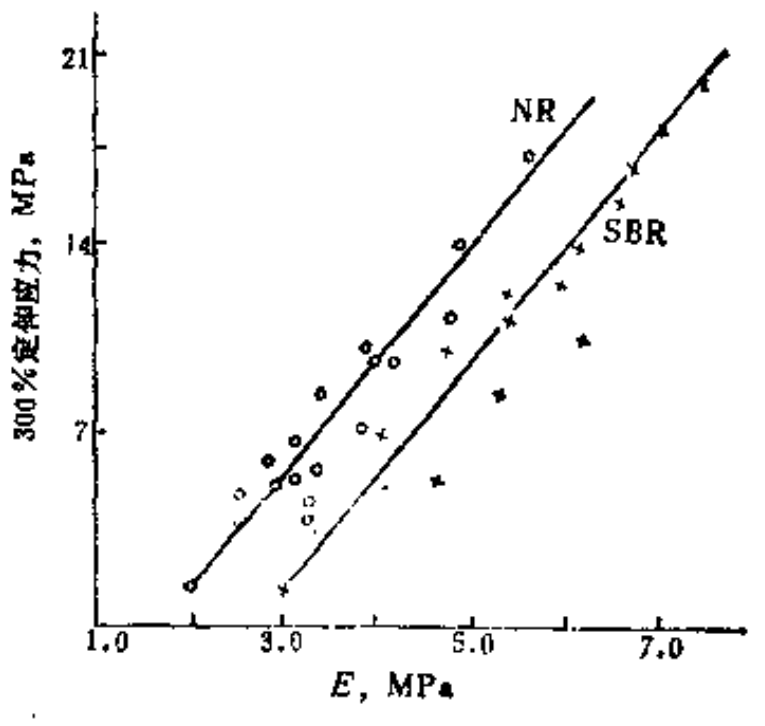


图 1-247 动态模量与300%定伸应力的关系

表 1-450　炭黑粒径对乙丙橡胶动态模量的影响

炭黑类型（50份）	E', MPa
N110	15.9
N330	14.4
N550	12.7
N770	10.2
N990	8.1

表 1-451　炭黑粒径对丁苯橡胶动态模量的影响

炭黑类型（50份）	E', MPa	
	振幅0.5%	振幅10%
N110	5.2	3.4
N220	5.0	3.5
N330	4.5	3.3
N440	2.5	2.5
无	1.0	1.0

表 1-452　炭黑粒径对硫化胶回弹性的影响　　单位：%

橡胶 \ 炭黑	N110	N220	N330	N550	N660	N770	N880	N990
BR/SBS	49	51	61	61	65	66	69	70
EPR	50	—	—	43	—	—	—	57

炭黑粒径对天然橡胶回弹性的影响如图1-248所示。

硫化胶的回弹性也随无机填充剂用量增加而降低，气相白炭黑的影响与炭黑相似。但在硅橡胶中，气相白炭黑的使用量为30～60份时，其硫化胶回弹性基本不变。白垩和陶土用量为30份时，对硫化胶弹性几乎无影响；用量为50～70份时，弹性降低5～9%。

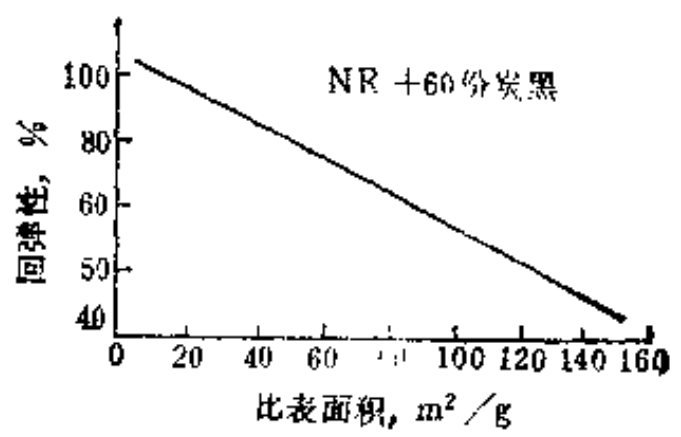


图 1-248　炭黑粒径对硫化胶回弹性的影响

增塑剂会影响硫化胶的回弹性。增塑剂（软化剂）用量增大，BR/NR（3:1）并用胶的回弹性下降。但乙丙橡胶硫化胶的回弹性没有变化。

增塑剂对硫化胶弹性的影响与其相容性有关。一般情况是，回弹性随相容性减小而降低。

在异戊橡胶，顺丁橡胶和丁苯橡胶中，采用石蜡油的硫化胶其回弹性比用芳烃油时高，而拉伸强度则比用芳烃油时低。

增塑剂对丁腈橡胶回弹性的影响如表1-453所示。

若配合适当，丁腈橡胶硫化胶的回弹性可达79%。

c．滞后性能　硫化胶的滞后性能可用损耗角正切tgδ和滞后生热等指标来表示。

① tgδ值　硫化胶的tgδ值与交联密度（N）呈线性关系，即滞后损失随交联密度增加而降低，如图1-249所示。

炭黑用量明显影响硫化胶的滞后性能。炭黑用量增加，硫化胶滞后损失（tgδ）增大，如图1-250所示。

表 1-453　增塑剂(20份)对丁腈橡胶回弹性的影响　　单位，%

橡 胶 类 型	酯类增塑剂	石油系增塑剂	磷酸二丁酯	癸二酸二丁酯	矿物油
丁腈橡胶（33%丙烯腈）	42~41	24	—	—	—
丁腈橡胶CKH-26①	—	—	39	47	22

① 未加增塑剂时，回弹性为29%。

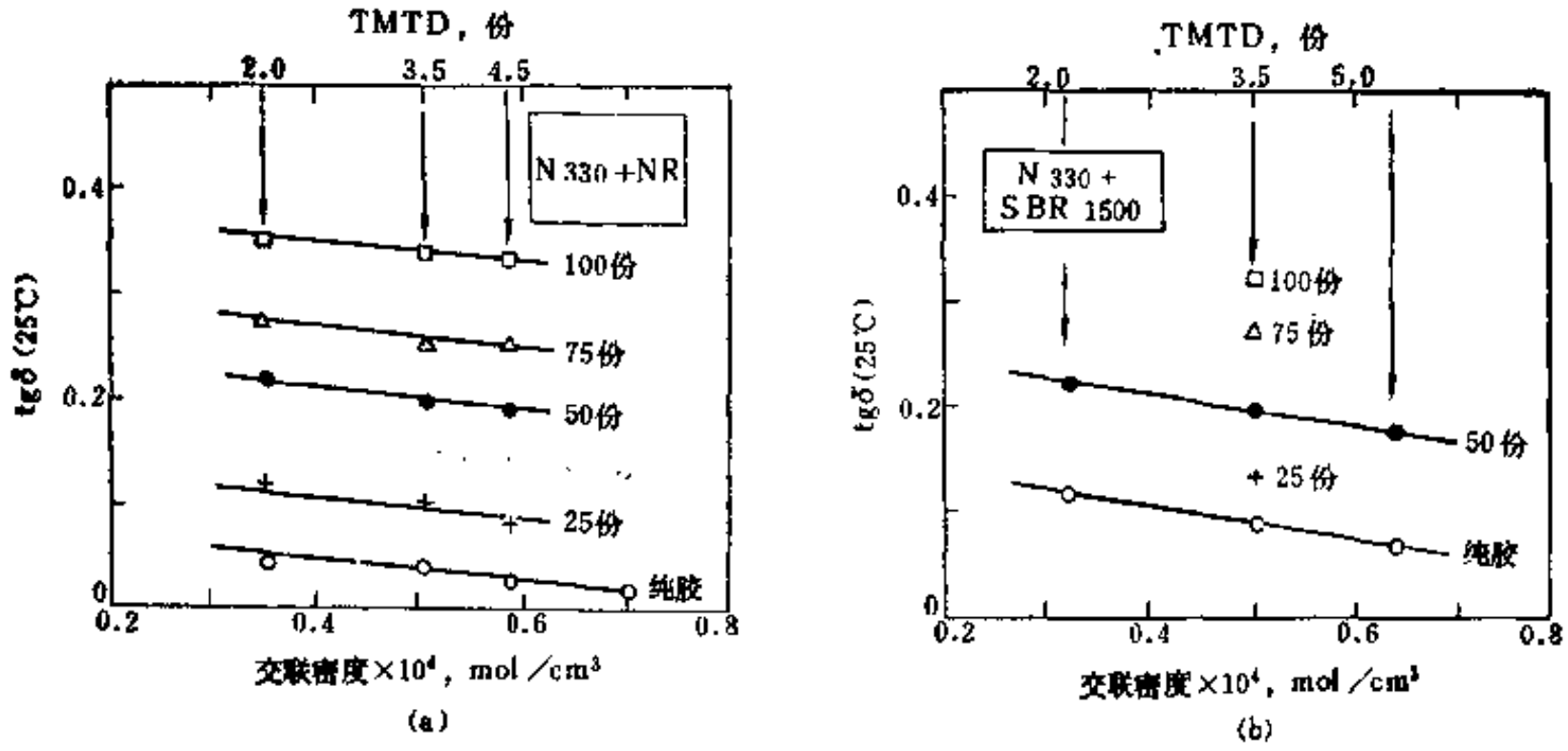


图 1-249　炭黑硫化胶tgδ与交联密度的关系
（a）天然橡胶+HAF；（b）丁苯橡胶+HAF；图中数字—HAF用量；测试温度—25℃

滞后损失与炭黑粒径有关，tgδ值随炭黑粒径减小而增加，如图1-251所示。
炭黑结构度对天然橡胶滞后性能的影响如图1-252所示。

图 1-250　炭黑用量对天然橡胶硫化胶滞后损失的影响

图 1-251　天然橡胶损耗角正切与炭黑粒径的关系
（炭黑50份，测试温度70℃）

在硫化胶刚度恒定条件下，炭黑的结构度对滞后损失的影响一般不甚明显。
增塑剂（软化剂）对硫化胶tgδ的影响取决于增塑剂与橡胶的相容性。相容性大，tgδ值

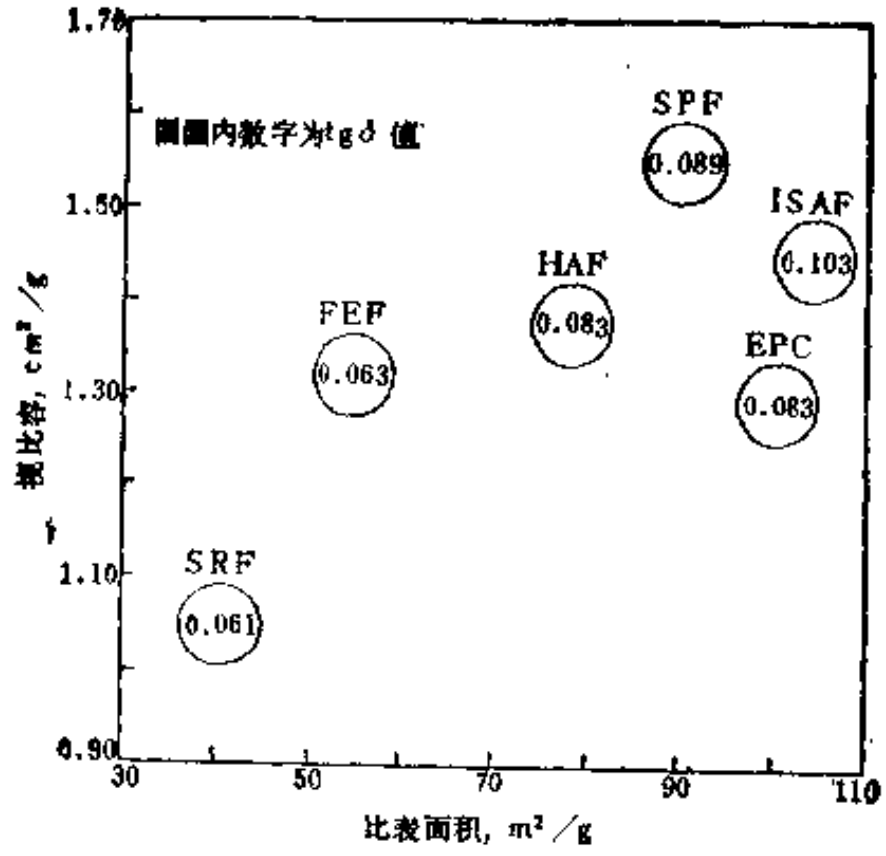


图 1-252 炭黑结构度对天然橡胶tgδ的影响

减小；相容性低，则tgδ值增加，如表1-454所示。

② 生热 硫化胶的动态生热主要取决于模量E'、永久变形和tgδ，而且与这些性能指标在加荷过程中的变化有关。配方组分对这些性能有明显影响。

表 1-454 几种橡胶硫化胶的G'和tgδ与增塑剂的关系[③]

橡胶	油	G', MPa	tgδ	G', MPa	tgδ
		−18℃		116℃	
SBR	石蜡油	2.8	0.370	1.24	0.105
BR	石蜡油	2.5	0.175	1.68	0.095
BR	芳烃油	4.3	0.230	1.93	0.155
SBR+BR(1:1)	石蜡油	2.7	0.230	1.47	0.095
SBR+BR(1:1)	芳烃油	5.4	0.335	1.74	0.155
IIR	石蜡油	9.6	0.765	2.06	0.185
EPDM	石蜡油	4.6	0.220	1.78	0.140

① 剪切变形±1%，频率为20Hz。

硫化体系对硫化胶生热的影响比较复杂。一般来说，生热随交联度增加而降低，如图1-253所示。

交联键类型对硫化胶动态生热的影响表现为：多硫键＞单硫键。天然橡胶采用常规硫化体系、有效硫化体系和过氧化物硫化时，其硫化胶生热ΔT分别为35℃、25～27℃。

氧化锌减量会引起生热增大。当氧化锌用量从4份减到2份和1份时，天然橡胶的生热ΔT分别为2℃、3℃和12℃。

炭黑会增大硫化胶的生热。丁苯橡胶的生热与炭黑用量的关系如图1-254所示。

炭黑粒径减小和结构度增加，都会导致硫化胶生热增大。

一般来说，无机填料对硫化胶生热的影响（增大）比炭黑要小；丁苯橡胶硬度为55时，含炭黑硫化胶的生热显然比含无机填料硫化胶的要高；但硬度为75时，两种硫化胶的生热基本相等。

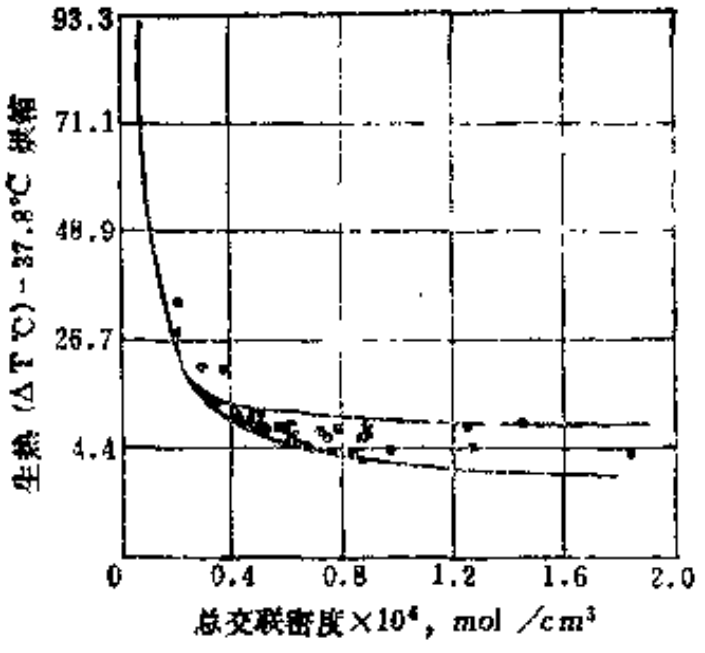


图 1-253 硫化胶的生热与交联密度的关系
（古德里奇屈挠）

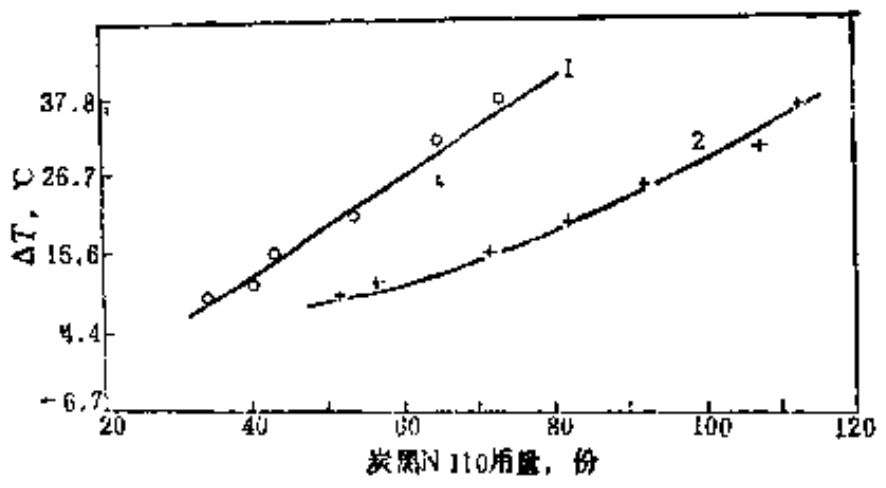
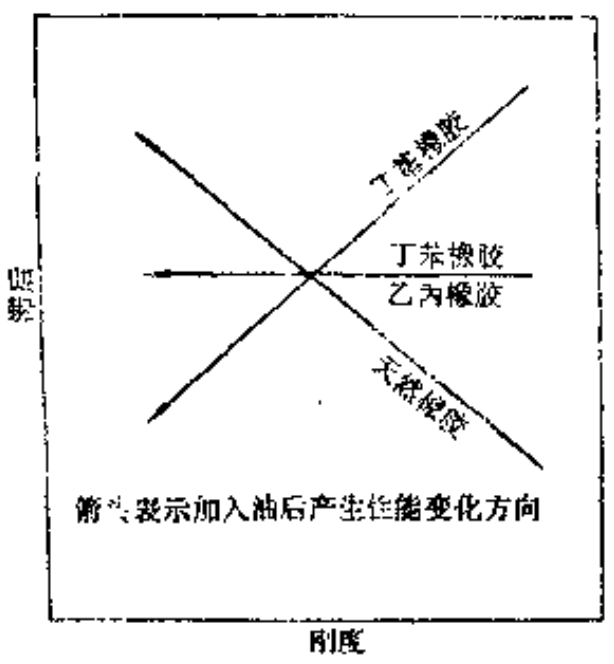


图 1-254 炭黑N110对丁苯橡胶1708生热的影响
1—以油和橡胶为100计算炭黑用量；2—以橡胶重量计算炭黑用量

软化剂对硫化胶生热的影响取决于软化剂与生胶的类型。例如，天然橡胶中加油，使生热增大；丁基橡胶中加油，使生热降低；丁苯橡胶和乙丙橡胶中加油，则生热变化甚小，如图1-255所示。



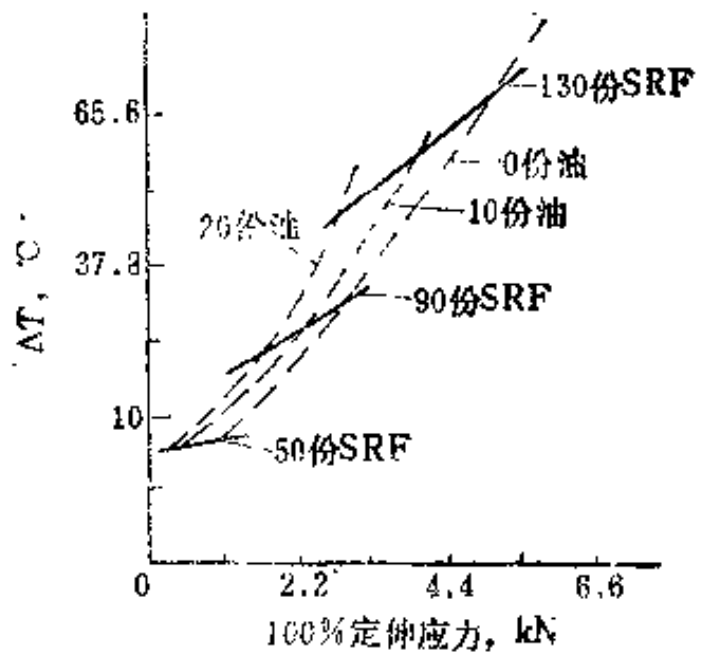


图 1-255 油对硫化胶生热的影响
（a）几种橡胶中油用量的效应示意；（b）丁基橡胶

（2）常用橡胶的弹性滞后性能 硫化胶的动态弹性模量与橡胶类型、加荷条件和配方组分有关。几种橡胶含炭黑N347(60份) 硫化胶在不同应变振幅下的动态剪切弹性模量如表1-455所示。

硫化胶动态弹性模量G'随温度升高而降低，温度对各种橡胶G'的影响顺序为：BR＜SBR＋BR＜SBR＜EPDM＜IIR。

温度对含芳烃油胶料硫化胶的动态模量G'降低的影响最大；对含其它软化剂硫化胶G'值降低的影响较小。

与乙丙橡胶和丁基橡胶不同，在20～100℃范围内，氯醚橡胶硫化胶的动态弹性模量变化不大。在－25～50℃范围内，天然橡胶和乙丙橡胶的性能良好，动态弹性模量随温度的升

表 1-455　几种橡胶的炭黑硫化胶的动态剪切模量

橡胶类型	G_0' (0.1%)	G_∞' (10%)	橡胶类型	G_0' (0.1%)	G_∞' (10%)
NR	17.2	4.4	NBR	43.6	5.0
BR	16.0	4.7	CR	37.5	5.6
BR（充油）	7.7	2.4	EPDM	31.7	4.8
SBR	23.8	5.0	CIIR	31.3	3.2
SBR（充油）	9.2	2.7			

高而降低一半。温度的影响随所用炭黑粒径减小而增大，并随动态变形振幅而异：以天然橡胶为例，在低振幅下，温度对G'降低的影响较大；在高振幅下，温度对G'值几乎没有影响。

硫化胶的滞后性能与橡胶类型、加荷条件和配方组分等有关。几种橡胶的损耗模量与动态剪切变形振幅的关系如图1-256和图1-257所示。

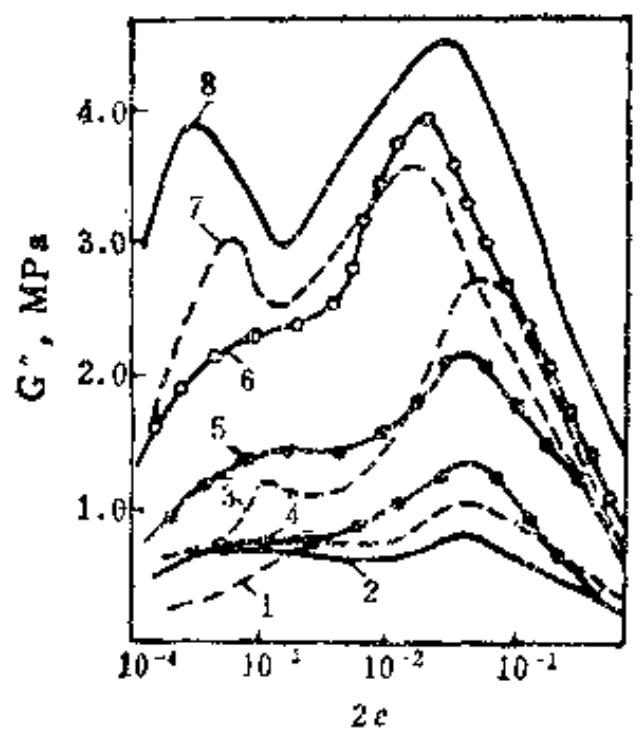


图 1-256　几种含填料橡胶的损耗模量与剪切应变振幅的关系

1—BR；2—BR(充油)；3—EPDM；4—NR；5—SBR；6—CIIR；7—CR；8—NBR

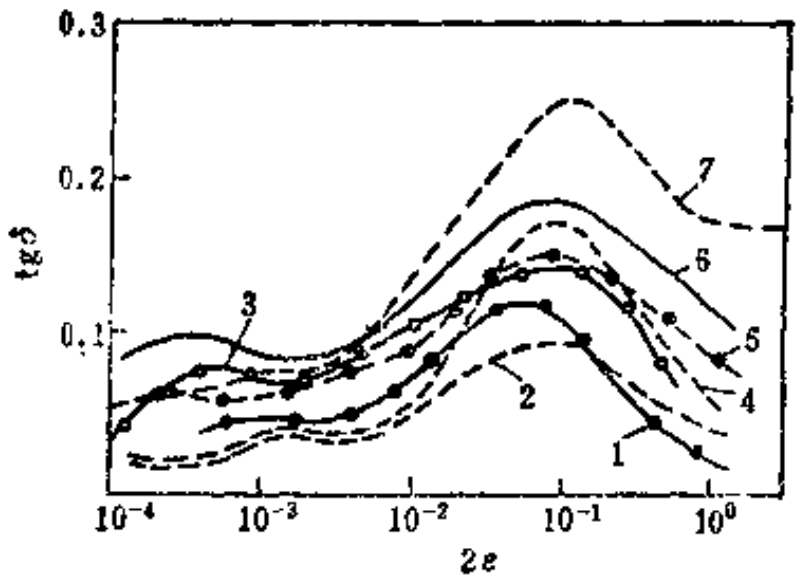


图 1-257　几种含填料橡胶的机械损耗角正切与剪切应变振幅的关系

1—BR；2—NR；3—CR；4—EPDM；5—SBR；6—NBR；7—CIIR

硫化胶损耗模量随温度上升而降低。温度对 tgδ 的影响随橡胶类型而异，其影响顺序为：BR＜EPDM＜SBR＋BR＜NR＜SBR＜IIR。但是在100℃以上时，顺丁橡胶硫化胶的损耗模量会发生变化，并高于丁苯橡胶，因此生热也较大。

天然橡胶的损耗模量较低，但加入30%异戊二烯-丙烯腈共聚物，可获提高，能达到丁基橡胶的水平。而不太影响其蠕变性能。天然橡胶及其改性胶料的蠕变性能如表1-456所示。

异戊橡胶和顺丁橡胶的损耗模量也较低，加入聚苯乙烯、聚乙烯和聚丙烯或聚氯乙烯后，仍能继续降低。

氯醚橡胶的生热较低，tgδ值与温度的关系与天然橡胶相似，但热老化的影响比天然橡胶的小。

氟橡胶的损耗角正切tgδ较低。

表 1-456　天然橡胶硫化胶蠕变计算值

蠕　变 ＼ 胶料类型	天然橡胶	天然橡胶+异戊二烯-丙烯腈共聚物		丁基橡胶
		85:15	70:30	
计算蠕变值 (10 a),%	12	20	29	39

乙烯-丙烯酸酯橡胶的粘阻性能良好。在－20～200范围内使用时，这种橡胶应加填充剂。在较高温度下使用时，应增加填充剂（包括炭黑）用量，并加入增塑剂。在25～160℃范围内，该类硫化胶的tgδ值变化很小；在93℃和剪切振幅为1.5%条件下，其值为0.27～0.37。在相似条件下，丁基橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶和硅橡胶的tgδ值都在0.1～0.2之间。由此可见，在高温下，乙烯聚丙烯酸酯橡胶具有良好的减震性能。

降冰片烯橡胶的滞后性能，通过选择填充剂和软化剂，在较大范围内变化，tgδ的变化幅度为0.1～0.5，能适应不同减震水平的要求。与天然橡胶和丁基橡胶的tgδ值基本上是恒定的。

橡胶的高粘阻性能一般仅出现在较窄的温度范围内。但是，加入增塑剂可以扩大这个温度范围，并使它向低温区移动。采用橡胶并用的方法也能获得类似效果。

硅橡胶在－54～150℃温度范围内，都具有理想的吸震性能。

各种橡胶硫化胶（不含增塑剂）的回弹性如表1-457和图1-258所示。

在室温下，顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶的回弹性都比较高，最高的是顺丁橡胶。在

表 1-457　各种橡胶的回弹性

单位，%

橡　　胶	未填充		填充	
	20℃	100℃	20℃	100℃
天然橡胶，异戊橡胶	62～75	67～82	40～60	45～70
顺丁橡胶	65～78	—	44～58	44～62
丁苯橡胶CKMC-30APK	56	68	38	50
丁苯橡胶CKMC-30APKM-15（充油）	—	—	28	45
丁苯橡胶CKMC-30APKM-27（充油）	—	—	31	54
异戊橡胶+顺丁橡胶	—	—	50～54	54～60
丁苯橡胶CKMC-30APKM-15+顺丁橡胶	—	—	42～48	48～55
丁腈橡胶CKH-18	60～65	—	3～14	60～63
丁腈橡胶CKH-26	50～55	—	28～33	50～53
丁腈橡胶CKH-40	25～30	—	14～16	40～42
氯丁橡胶	40～42	60～70	32～40	51～58
均聚氯醚橡胶	—	—	11～16	34～36
共聚氯醚橡胶	—	—	26～27	42～43
三元乙丙橡胶	56～66	58～68	40～54	45～64
二元乙丙橡胶	60～70	62～75	42～54	45～58
丁基橡胶	8～11	—	8～11	34～40
丙烯酸酯橡胶	5～10	27～45	5～10	27～45
氟橡胶CKФ-26、CKФ-32	—	—	5～10	—
硅橡胶、氟硅橡胶	—	—	20～50	25～50

天然橡胶中并用顺丁橡胶可提高回弹性。

一般来说，在室温下回弹性高的橡胶，耐寒性较好。就是说，玻璃化温度低的橡胶，在室温下具有较高的回弹性。但是，也有例外，丁基橡胶和乙丙橡胶的玻璃化温度分别为－68℃和－60℃，但是它们的回弹性都分别为8～11%和40～70%。实际上，在较广的温度范围内（－25～50℃），丁基橡胶仍具有弹性。

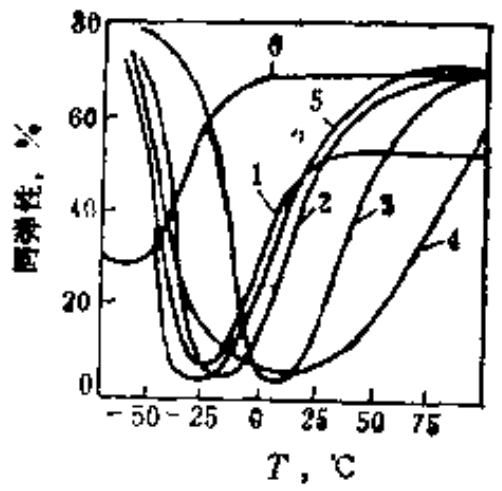


图 1-258 几种橡胶的回弹性与温度的关系
1—EPDM；2—SBR；3—NBR；4—IIR；5—NR；6—BR

2．动态疲劳性能

在动态拉伸、压缩、扭曲和剪切作用下，橡胶制品的性能和结构会发生变化，或产生破坏，这就是所谓疲劳和疲劳破坏。

表示硫化胶动态疲劳破坏性能常用的指标有两种：疲劳寿命和疲劳强度。疲劳寿命是指试样达到破坏时的动态应变周期，单位为次或周期；疲劳强度是指在规定动态应变周期下，使试样产生破坏的最大动态应力值，单位为Pa或MPa。

硫化胶的疲劳寿命与应变振幅和应力振幅等加荷条件有关。疲劳寿命随应变或应力振幅降低而提高，而频率的影响则相对较小。在动态条件下，存在一最小临界应变振幅。在临界应变振幅以下，硫化胶试样不出现裂纹增长，疲劳寿命极长；在临界应变振幅以上，则疲劳寿命急剧缩短。因为应变值会直接影响硫化胶的氧化过程。例如应变振幅从0～25%提高到50%和75%时，硫化胶的氧化活性能分别降到76%和57%。

硫化胶的疲劳寿命与其物理机械性能密切相关。刚度对疲劳寿命有双重影响：在恒定应变条件下，增加刚度，导致应力增大，会降低硫化胶的疲劳寿命；在恒定应力振幅条件下，增加刚度，导致应变降低，能提高硫化胶的疲劳寿命。拉伸强度和撕裂强度的增加，一般都能提高疲劳寿命。在应力振幅较高的条件下，硫化胶的强度性能对疲劳破坏特别重要。因为在动态条件下，存在一个最大撕裂强度临界值。硫化胶的强度超过这个临界值时就不出现裂纹扩展；相反则会较快地出现裂纹扩展。扯断伸长率一般也与疲劳寿命成正比。在其它条件相同的情况下，滞后性能的增长，能阻缓裂纹扩展，提高疲劳寿命。

硫化胶的疲劳寿命和疲劳强度并不是恒定不变的，在多次应变后会发生变化。例如在几次变形后，天然橡胶的撕裂强度显著降低，顺丁橡胶和丁苯橡胶基本不变。但是预疲劳引起的疲劳寿命降低，比强度的降低更甚1倍。疲劳与氧老化有关，因此增加制品或试样厚度，有利于提高在空气中的疲劳寿命。另外，硫化胶在测试中疲劳寿命的线性降低，可能与扯断伸长率的降低有关。

热老化和提高测试温度，会降低硫化胶的疲劳寿命和抗裂纹扩展性能。天然橡胶性能的降低比异戊橡胶和丁苯橡胶要小。因为丁苯橡胶在老化中扯断伸长率下降明显。

硫化胶的疲劳性能与胶料配方组成密切相关。橡胶类型、硫化体系、填充剂和增塑剂等因素对硫化胶的疲劳性能具有重要影响。

（1）橡胶的影响　橡胶类型是决定或影响硫化胶疲劳寿命的主要因素。几种常用橡胶的疲劳性能如图1-259和表1-458所示。

硫化胶疲劳寿命与橡胶的结晶性能有关。天然橡胶为结晶型橡胶，由表1-458可见，在应变经过0%的条件下，会发生解结晶过程，疲劳寿命较短；在应变不经过0%的条件下，一

表 1-458 几种橡胶硫化胶的疲劳寿命（×10⁶次）

橡　胶	压缩(−75～0%)	拉伸(50～125%)
天然橡胶	4	30
丁苯橡胶	22	0.2
充油丁苯橡胶	30	5.8
充油丁苯橡胶＋顺丁橡胶	13	11.3
三元乙丙橡胶	30	23.6

直存在应变诱导结晶，疲劳寿命则较长。非结晶橡胶的疲劳性能则不受0%应变条件的影响。因此，在0～250%和50～240%两种动态拉伸应变条件下，天然橡胶的疲劳寿命分别为1.3万次和1300万次；丁苯橡胶硫化胶的疲劳寿命分别为2千次和5千次。

天然橡胶与丁苯橡胶的疲劳破坏有明显不同。天然橡胶硫化胶的疲劳破坏主要取决于裂纹的高速形成，而裂纹增长或扩展的影响则相对较少。相反，丁苯橡胶硫化胶的疲劳破坏主要取决于裂纹的增长或扩展速度，而裂纹生成速度则较慢。天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶在动态下的抗裂纹增长强度，分别为180千次、55千次和23～38千次。因此，样品机械损伤对异戊橡胶来说，危险性不大。天然橡胶适用于较大拉伸应变条件；丁苯橡胶则适用于压缩应变或低速拉伸应变条件；天然橡胶制品的结构设计，应使每一部位都处于应变状态下，而无卸荷状态。

充油丁苯橡胶的疲劳寿命比未充油品种明显降低。例如丁苯橡胶CKMC-30APK和充油丁苯橡胶CKMC-30APKM-15及CKMC-30APKM-27的屈挠疲劳寿命分别为15万次、2万次和1.5万次。溶聚丁苯橡胶抗裂纹增长强度高于乳聚丁苯橡胶。

橡胶并用，可较大幅度提高疲劳性能。常用类型为天然橡胶与丁苯橡胶并用，或天然橡胶与顺丁橡胶并用等，均可获得协同效应。例如天然橡胶硫化胶屈挠疲劳寿命为5.1万次，顺丁橡胶硫化胶的屈挠疲劳寿命为8千次。而天然橡胶与顺丁橡胶并用(1:1)硫化胶的屈挠寿命可达9.1万次。一般来说，NR/BR并用优于NR/SBR并用。异戊橡胶与顺丁橡胶的并用效果如表1-459所示。

表 1-459 并用橡胶硫化胶的抗裂纹增长寿命

橡　胶	顺丁橡胶	异戊橡胶	顺丁橡胶-异戊橡胶
抗弯曲裂纹增长寿命，万次	2.5	15.0	36.0

氟橡胶以耐高温著称。在高温下，氟橡胶的疲劳性能与其它橡胶大不相同。在应变量为6～7%和温度为90～190℃条件下，氟橡胶硫化胶出现较高的疲劳寿命；在相同温度下，若应变量降低一半，则疲劳寿命提高9倍。在长时间(100万h)动态试验中，直到试样破坏，也不会出现任何变化。就是说，氟橡胶的疲劳寿命只取决于缺陷形成，而不取决于裂纹增长。与通用橡胶不同，在90～190℃升温条件下，氟橡胶的疲劳寿命只降低一半。提高氟橡胶分子量或门尼粘度，可提高疲劳寿命。

（2）硫化体系的影响　硫化体系对硫化胶疲劳寿命的影响比较复杂。因为疲劳破坏不仅与交联密度和交联键类型有关，而且受加荷条件、环境温度和老化作用诸因素所制约。综合考虑各种因素，才能确定硫化体系的影响。

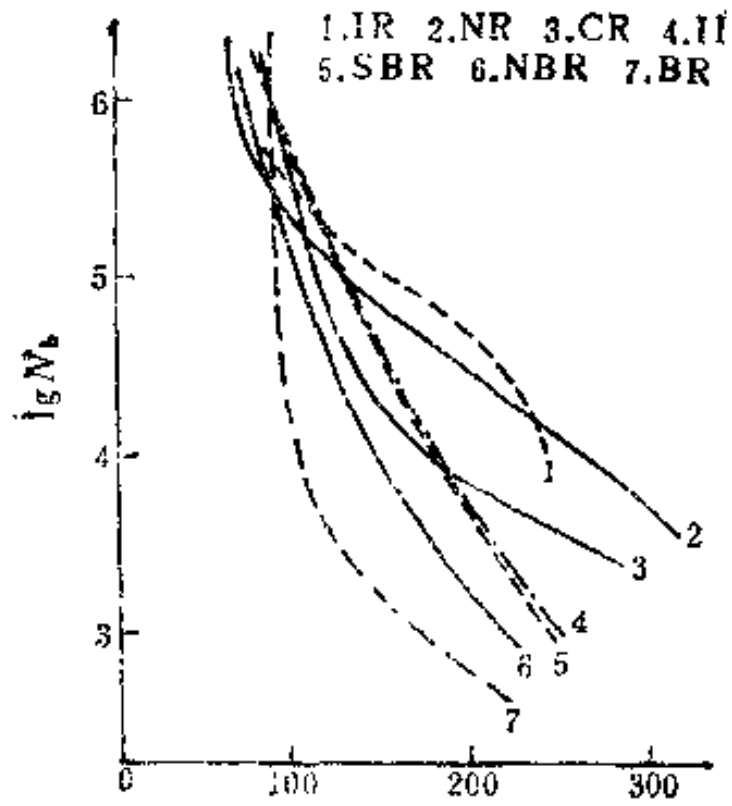


图 1-259 几种橡胶的疲劳寿命（N）与应变振幅的关系

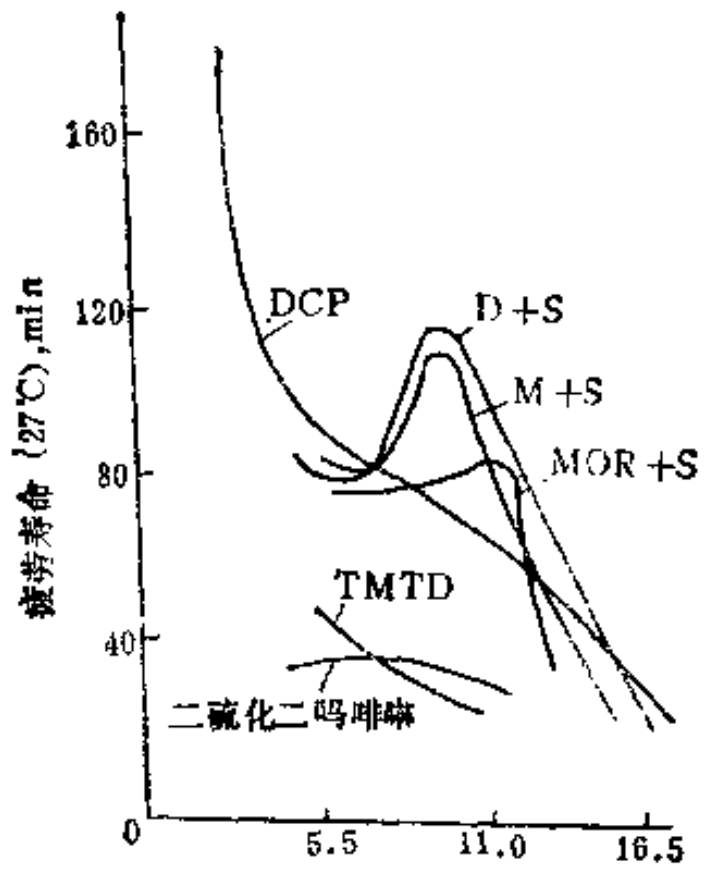


图 1-260 硫化胶疲劳寿命与定伸应力的关系（恒定变形）

在恒定形变条件下，硫化胶的疲劳寿命随定伸应力值降低而增长，如图1-260所示。

在恒定应力的条件下，硫化胶的疲劳寿命随定伸应力增加而增长。因为变形与定伸应力成反比，在给定应力下，较高定伸应力的橡胶变形较小，有利于疲劳寿命的提高。

在恒定变形功（或变形能）条件下，硫化胶的疲劳寿命与定伸应力之间的关系介于上述两种情况之间，即定伸应力值过高或过低都会降低疲劳寿命，以适当高的定伸应力时疲劳寿命最长。在此条件下，硫化胶所受应力和变形都不是恒定值，而会发生变化，但是它们的乘积（变形功或变形能）保持不变。天然橡胶硫化胶在恒定变形能下的疲劳寿命与定伸应力的关系如表1-460所示。

表 1-460 天然橡胶疲劳寿命与定伸应力的关系
（恒定变形能）

定伸应力，MPa	硫黄/CZ配比	屈挠寿命，千次×10^{-1}（出现12.7mm裂口）	定伸应力，MPa	硫黄/CZ配比	屈挠寿命，千次×10^{-1}（出现12.7mm裂口）
5.2	6	40	15.4	1	10
5.9	5	50	16.1	0.6	35
6.5	4	53	17.6	0.4	27
10.3	3	55	18.0	0.3	25
14.2	2	55	19.4	0.2	10

由表1-460可见，在上述恒定变形能条件下，天然橡胶的定伸应力为13～14MPa时，疲劳寿命最长。

硫化体系对橡胶的定伸应力影响较大，因而能影响疲劳寿命。硫黄和促进剂用量增大都会提高定伸应力，它们对天然橡胶疲劳寿命的影响如表1-461和图1-261所示。

表 1-461　硫黄与促进剂用量对硫化胶疲劳寿命的影响

（恒定变形）

300%定伸应力 MPa	硫黄/CZ配比	屈挠寿命，千次×10^{-1}（出现12.7mm裂口）	300%定伸应力 MPa	硫黄/CZ配比	屈挠寿命，千次×10^{-1}（出现12.7mm裂口）
6.9	3.5	80	15.4	1.0	30
10.3	3.0	80	17.1	0.45	12
13.7	2.5	55	18.9	0.27	7

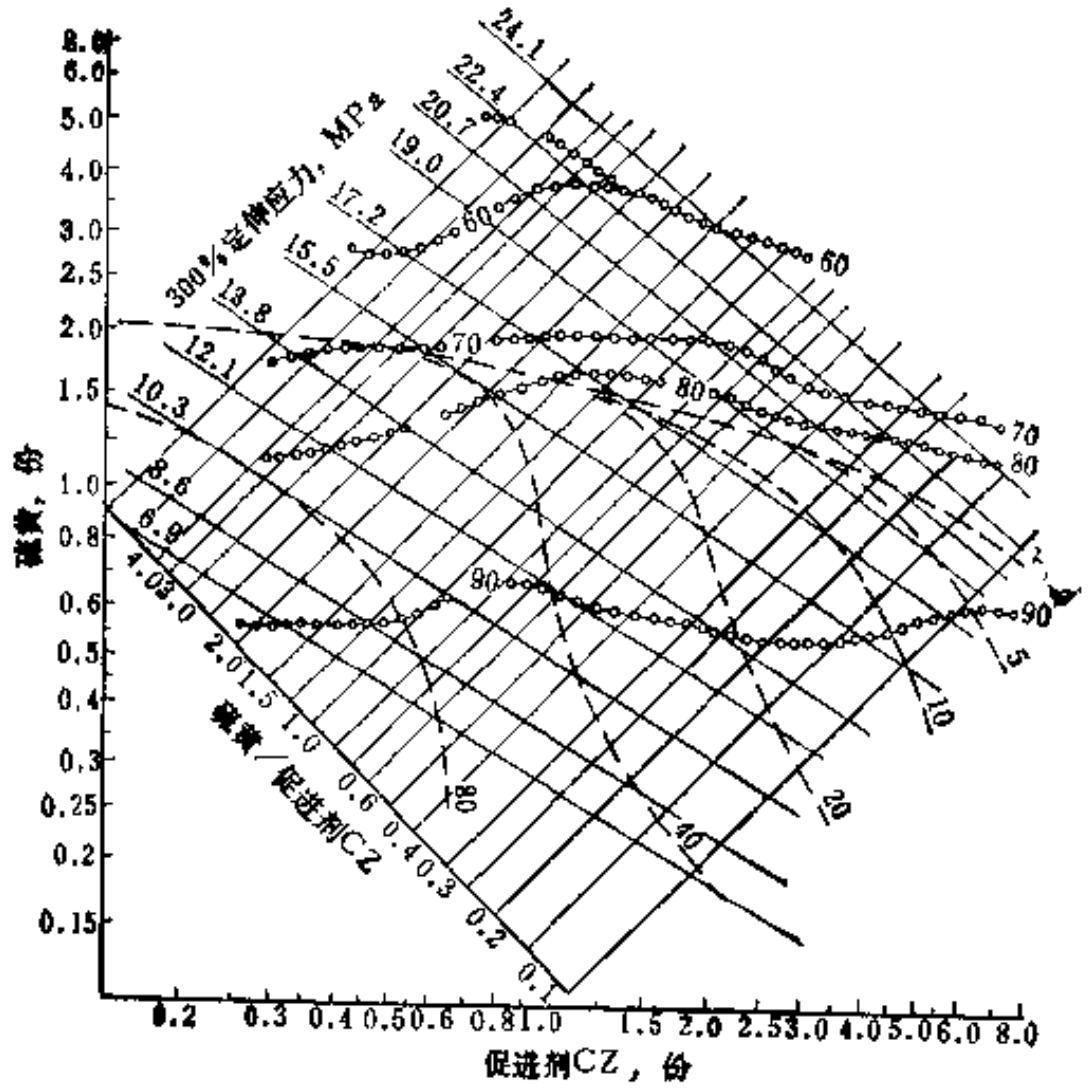


图 1-261　硫黄与促进剂用量对天然橡胶疲劳寿命的影响

（恒定变形）

——疲劳寿命（达到12.7mm裂口次数，千次×10^{-1}）；

-o-o-100℃×2d老化后伸长率保持率，%；硫黄与促进剂用量均用对数坐标表示；

胶料配方（重量份）　NR100；N330 50；防老剂 2；ZnO 5；硬脂酸 2；

增塑剂 3；硫黄变量；促进剂CZ变量

由表1-461和图1-261可见，在恒定变形条件下，硫化胶的屈挠疲劳寿命随定伸应力降低而增加。

硫化体系对异戊橡胶在两种加荷条件下疲劳寿命的影响如表1-462所示。

由表1-462可见，在0～100%变形条件下，常规硫化体系硫化胶的疲劳寿命较长；在50～275%变形条件下，有效硫化体系硫化胶的疲劳寿命较长。因为异戊橡胶在拉伸状态下易产生结晶，而提高强度。根据这一特性，在有静载荷的动态条件下，异戊橡胶和天然橡胶制品的变形不会通过零，可采用有效硫化体系，以获得良好疲劳破坏性能。

在无静载荷的动态条件下，橡胶的疲劳寿命与硫化体系的关系，如表1-463和图1-262所示。

表 1-462　硫化体系对异戊橡胶疲劳寿命的影响(千次)

硫化体系 / 变形，%	常规硫化体系	有效硫化体系
0～100	310	225
50～275	290	430

表 1-463　异戊橡胶在应变振幅为100%下的疲劳寿命与硫化体系的关系

硫化体系	常规硫化	半有效硫化	有效硫化	二氨酯硫化
疲劳寿命，千次	223	106	68	94～160

在屈挠疲劳中，天然橡胶用传统常规硫化体系、有效硫化体系和过氧化物硫化时，其硫化胶的相对疲劳强度分别为100%、32～40%和70%。

由此可知，传统常规硫化体系硫化胶一般具有较好的耐疲劳破坏性能。但是，在20～100%应变振幅下，过氧化物硫化胶的疲劳寿命比硫黄硫化胶约高9倍。

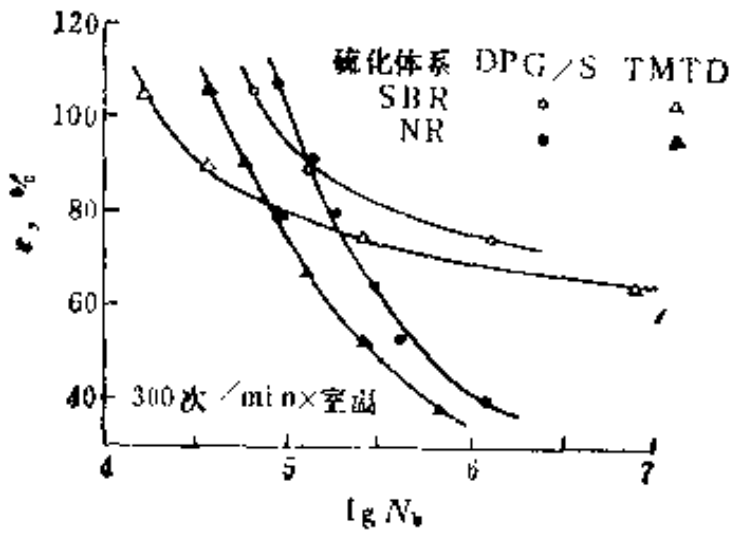


图 1-262　硫化橡胶疲劳寿命(N_f)与硫化体系的关系

反复应变作用，会引起硫化胶交联结构的变化，从而影响硫化胶疲劳性能。在疲劳过程中，天然橡胶以降解为主，顺丁橡胶和丁苯橡胶则以补充交联为主；其间，多硫键遭破坏，而单硫键得以形成。以未填充天然橡胶为例，在70℃下进行抗裂纹形成试验，硫化胶中多硫键、双硫键和单硫键的含量分别由32%、25%和43%变为17%、19%和64%。在含炭黑胶料中，则变化甚小。在生热试验中，天然橡胶的交联结构也会发生类似变化。

表 1-464　硫化体系对硫化胶疲劳寿命的影响

橡　胶	热老化条件	应　变	疲劳寿命，千次			
			常规	半有效	有效	二氨酯
天然橡胶	—	100%	230	100	70	90
	100℃×168h	100%	1	80	90	180
异戊橡胶	—	150%	24.1①	-	12.3②	—
	100℃×168h	150%	6.4①	—	13.2②	—
丁苯橡胶	90℃×240h		192	—	400	
天然橡胶	70℃×100℃	弯折	裂口增长快	裂口增长慢	—	—

① 硫化组分为：硫黄 2；CZ 1。

② 硫化组分为：*N*,*N*-二硫代二吗啡啉 1.5；TMTD 0.5；CZ 1.5。

热老化会显著降低硫化胶的疲劳寿命，特别是传统硫化体系硫化胶。因此，合理采用半有效硫化体系，提高硫化胶耐热老化性能，可使硫化胶在热老化前和热老化后均获得较长的疲劳寿命。如表1-464所示。

（3）填充剂和增塑剂的影响　在一定范围内，硫化胶的抗疲劳性能随填充剂（主要是炭黑）的粒径减少或用量增大而增加，超过最佳用量时，疲劳寿命下降。如图1-263所示。

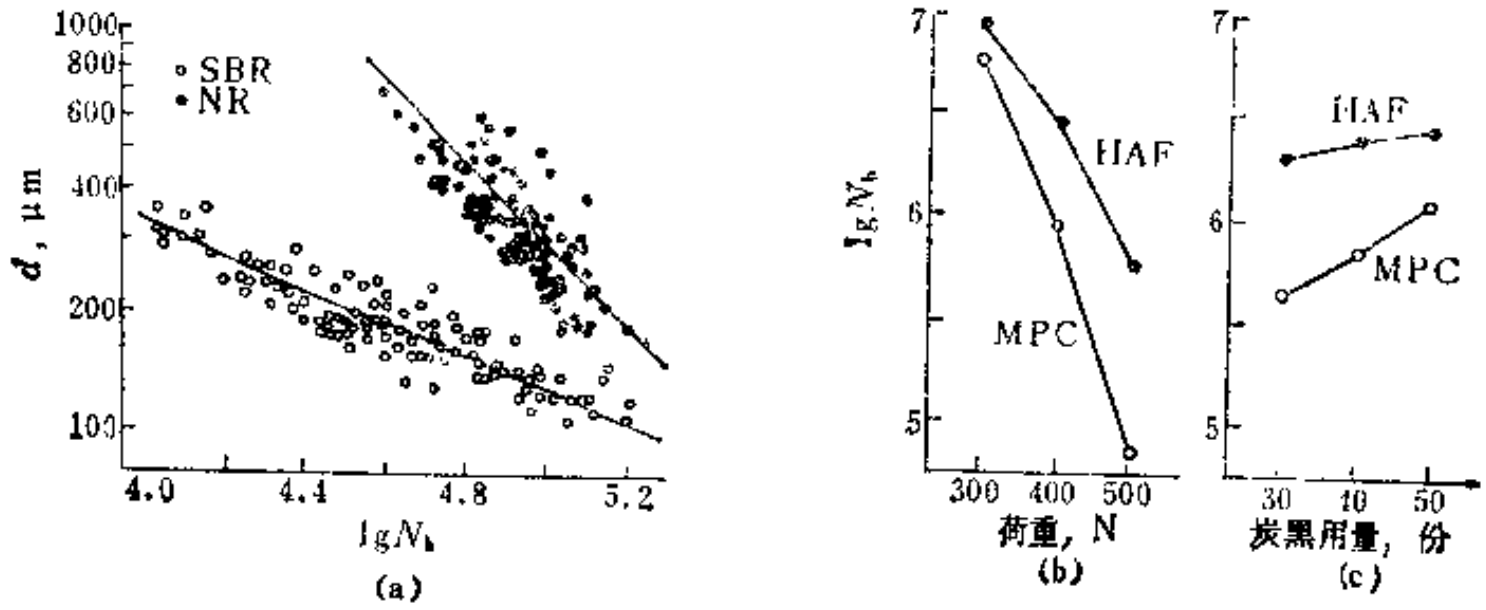


图 1-263　炭黑粒径和用量对天然橡胶疲劳寿命的影响

(a) 疲劳条件：（$\varepsilon_{min}=0$）×频率300次/min×室温；

(b) 和 (c) 疲劳条件：剪切×频率150次/min×120℃

严格地说，填充剂对硫化胶疲劳寿命的影响还取决于硫化胶的硬度和动态负荷条件。在恒应变振幅下，硫化胶疲劳寿命随填充剂用量增加而降低；在恒定应力条件下，疲劳寿命随填充剂用量增加而增大。如图1-264所示。

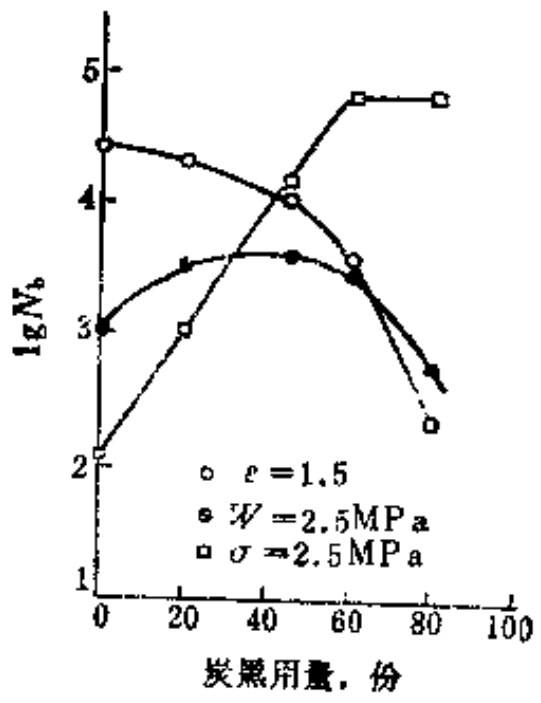


图 1-264　炭黑用量对丁苯橡胶疲劳寿命的影响

由图1-264可见，在恒定应变下，以纯胶，即炭黑用量为零时最佳；在恒定负荷下，炭黑最佳用量为40份左右；在恒定应力下，炭黑最佳用量为60份以上。高补强性的炭黑能提高天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶的抗裂口增长强度。

白炭黑在某些场合能提高橡胶的疲劳寿命，如表1-465所示。

非补强性填充剂会降低橡胶的疲劳寿命。即使在恒应力条件下，少量非补强填充剂也会使疲劳性能下降。

炭黑会严重降低氯橡胶的疲劳寿命。当炭黑用量为10、30和50份时，氯橡胶的最大破坏变形值（往复作用10^4次后）分别为10%、27%

表 1-465　白炭黑对橡胶疲劳性能的影响

橡　胶	填充剂，重量份	疲劳寿命，千次	橡　胶	填充剂，重量份	疲劳寿命，千次
氯醚橡胶	炭黑ПМ-75 50	4	丁腈橡胶 CKH-40	炭黑 50	4～22(拉伸)
	Aerosil-175 20	68		白炭黑БС-120 50	120(拉伸)

和15%。据报道，加入低分子量的氯化氟碳化合物后，炭黑就不会影响疲劳寿命。

增塑剂对橡胶疲劳寿命的影响具有两重性。一方面，增塑剂能降低机械损失，从而提高疲劳寿命；另一方面，增塑剂会降低硫化胶拉伸强度，从而也会降低疲劳寿命。一般表现为降低，但有时表现为提高，如图1-265所示。

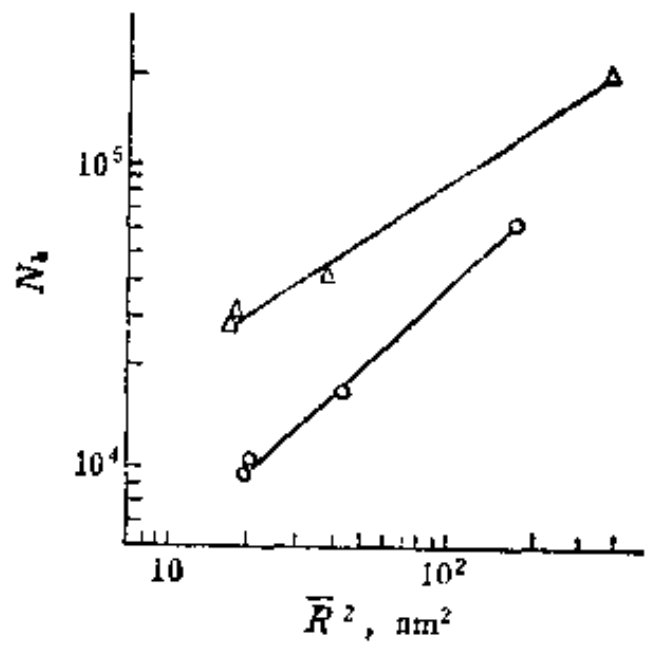


图 1-265 软化剂对丁苯橡胶疲劳寿命(N_b)的影响
○—油（软化点较低）；△—油（软化点较高）；
炭黑—N330 50份；R—交联点间距离

由图1-265可见，在交联结构相同的橡胶中，软化点较高的增塑剂操作油能提高疲劳寿命。天然橡胶中，采用凡士林油和邻苯二甲酸二丁酯，能增加疲劳寿命，并有一最佳用量。

（4）防老剂的影响　防老剂对耐疲劳破坏的影响很重要。因为在疲劳过程中，热氧老化作用很激烈，如图1-266所示。

加入防老剂，能有效地提高硫化胶的疲劳寿命，如图1-267所示。

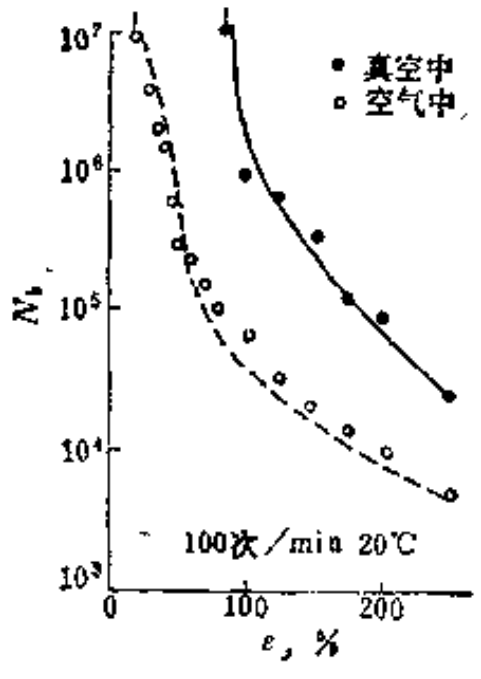


图 1-266 氧对天然橡胶疲劳寿命（N_b）的影响

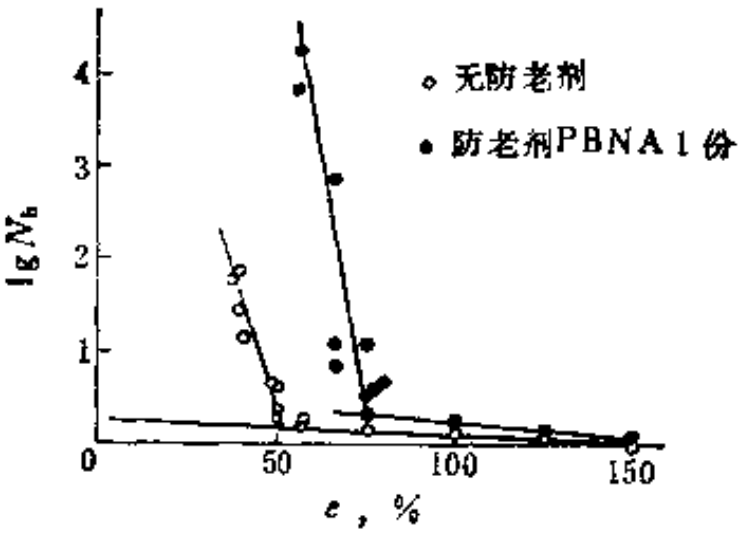


图 1-267 防老剂对天然橡胶疲劳寿命（N_b）的影响

硫化胶的疲劳破坏是在局部发生的，因此能迅速迁移的防老剂，对防止硫化胶长时间疲劳老化十分有效。但是，这时防老剂从制品表面挥发的速度和被液体介质冲洗的速度也会随之加快。一般宜采用芳基烷基苯二胺或二烷基-对苯二胺类防老剂。防老剂的效果与所用硫化组分有关：对硫黄硫化胶效果最大；对过氧化物硫化胶效果最小。合理选择防老剂可使天然橡胶的临界撕裂强度提高1倍。

3．耐磨耗性能

简称耐磨性，它系指橡胶抗表面磨损的能力，是橡胶的一项重要动态力学性能。轮胎、动密封制品、输送带、传动带、衬里和磨料运输胶管等制品，都要求硫化胶具有较高的耐磨耗性能。

根据不同磨损破坏机理，硫化胶的磨耗可分为疲劳磨耗、滚动磨耗、磨损磨耗、冲击磨耗和分解磨耗等五种类型。疲劳磨耗，是指橡胶与摩擦物表面相互接触后在反复压缩、拉伸或剪切疲劳作用下，橡胶表面产生的破坏及磨损。这种磨损多发生在橡胶表面摩擦力恒定而

摩擦物表面粗糙，且带有钝形突出物，如密封制品和输送带等。滚动磨耗，是橡胶表面微观不平坦部分产生变形，并被搓损而脱离表面的磨耗；这种磨耗多发生在橡胶沿平滑表面摩擦的条件下，当摩擦力增大、滑动速度增加和温度升高时，特别明显。磨损磨耗，是在摩擦力足够高，而摩擦物表面带锐形突出物的条件下橡胶表面产生的破坏，如输送带、矿石粉碎设备等。冲击磨耗，又称宏观可见磨耗，是由大块带锐角硬性物料冲击时产生的橡胶损坏或掉块，如采矿设备用橡胶件。分解磨耗，即高温分解磨耗，是橡胶表面层热分解产生的损坏，在实际使用条件下较少发生。几种磨耗速度如表1-466所示。

表 1-466 硫化橡胶的几种磨耗速度

（按德国标准DIN 50321）

磨耗类型	分解磨耗	磨损磨耗	滚动磨耗	疲劳磨耗
磨耗速度，μm/h	10^3～10^6	10^3～10^5	10^2～10^4	1～10^2

橡胶的实际磨耗类型取决于使用或试验条件，以及橡胶的性能。硫化胶刚度是决定其磨耗类型的主要因素之一。提高硫化胶刚度，能加速磨损磨耗（未固定磨料）和疲劳磨耗，能减缓刚性表面的磨损磨耗和滚动磨耗。在高摩擦系数的平滑金属表面摩擦时，硫化胶硬度增加到75时，磨耗类型会从滚动磨耗向疲劳磨耗转变，就是说，磨耗强度将降低2个数量级（见表1-466）。在低摩擦系数的平滑金属表面上摩擦时，没有必要使用高硬度橡胶。相反，在摩擦面粗糙并带锐角突起时，提高橡胶硬度会使磨耗类型从疲劳磨耗向滚动磨耗转变，即大大增加了磨耗速度。因此，疲劳磨耗、冲击磨耗和磨损磨耗（磨料粒径大于100mm）条件下使用的硫化胶硬度，应分别为35～55、50～70和65～85。

耐磨性与硫化胶在室温和高温下的强度成正比。天然橡胶和丁苯橡胶的Pico耐磨性与其强度呈线性关系。例如输送带的耐磨性与其覆盖胶拉伸强度成正比。

硫化胶的耐磨性随弹性增加而增加，在受未固定磨料摩擦时尤为明显。因为弹性低时，滞后过程跟不上反复应变，导致应力积累增加，从面加剧表面破坏。

耐疲劳磨耗性随硫化胶的疲劳寿命增加面大幅度增加。滞后损失也会影响耐磨性，但情况比较复杂。滞后损失增加时，一方面硫化胶的强度、摩擦系数和温度增大，而疲劳寿命降低；另一方面，硫化胶的耐滚动磨耗性增强，而耐磨损磨耗性则变差。

在磨耗过程中，硫化胶的表面层结构和性能会发生变化，其厚度约为几十微米。因此，硫化胶的耐磨性会受其影响而显著下降。这种表面层的变化与橡胶和磨耗类型有关系。在磨耗过程中，橡胶表面会累积生热，产生热机械化学反应。在疲劳磨耗和磨损磨耗试验中，生热分别可达6～8℃和24～25℃；如果频率提高到0.6～0.7s^{-1}，生热会更高。天然橡胶磨损磨耗5min后的表面层降解与老化100℃×72h结果相同；同时交联密度降低约33～60%。在空气中疲劳磨耗时，橡胶大分子链和含硫交联键会发生热氧降解和力化学降解，并同时产生补充交联；在惰性介质中进行疲劳磨耗时，主要发生硫化胶交联结构的降解。因此，单硫键硫化胶的降解程度高于多硫键硫化胶。

不饱和橡胶的疲劳磨耗，在空气中比在惰性介质中约高0.5～1.5倍；面饱和橡胶对氧的影响不太敏感。滚动磨耗在空气中也较强烈。因此，应用防老剂是十分必要的。但是，应用防老剂对磨损磨耗无效果。

提高温度会加剧磨耗，在150～250℃以上时，磨耗变得极其严重，加入高效抗氧剂也不

能降低磨耗速度。在高温下，天然橡胶和丁苯橡胶等磨耗强度已基本接近，其原因与硫化胶强度变差有关。因此，在动密封和其它摩擦副中，当接触面摩擦力等因素变化时，温度对磨耗的影响就会明显地表现出来。

（1）橡胶的影响　橡胶种类是影响耐磨性能的主要因素。几种常用橡胶的耐磨性能如表1-467所示。

表 1-467　常用橡胶的耐磨耗性能

橡胶类型	顺丁橡胶	丁苯橡胶	异戊橡胶	顺丁橡胶/丁苯橡胶(1:1)	顺丁橡胶/异戊橡胶(4:1)
磨耗量,$cm^3/(kW \cdot h)$	125～150	250	300	190	170

在通用橡胶中，顺丁橡胶耐磨耗性最佳。顺式结构减少，耐磨性能会有所降低，但仍优于天然橡胶和丁苯橡胶。顺丁橡胶与其它橡胶并用，可提高耐磨性能，特别是用量达60%时，效果尤为显著。只是顺丁橡胶工艺性能较差，并用量一般不超过50%。

丁苯橡胶耐磨性亦佳，且随分子量增加而增加，但苯乙烯含量增加会降低其耐磨性能，如表1-468所示。

表 1-468　苯乙烯含量对丁苯橡胶耐磨性的影响

丁苯橡胶	CKC-10	CKC-30A	CKC-50	CKC-70
磨耗量,cm^3/s	21×10^{-6}	42×10^{-6}	85×10^{-6}	190×10^{-6}

天然橡胶的耐磨性能次于丁苯橡胶，但需保持较高的门尼粘度。因为过度塑炼会降低耐磨性。

丁腈橡胶的耐磨性能与异戊橡胶相近，或稍高，且随丙烯腈含量增加而增加。

乙丙橡胶耐磨性能高于天然橡胶，与丁苯橡胶大致相等。生胶门尼粘度增加，则耐磨性能提高。

氯磺化聚乙烯橡胶的耐磨性较高，在高温和室温下均佳。

丁基橡胶耐磨性与异戊橡胶相近，在100℃下，磨耗速度会急剧加快。如果胶料采用高温混炼，则可大幅度提高其耐磨性能。

丙烯酸酯橡胶耐磨耗性能低于丁腈橡胶，但适于在含硫的油介质中使用。

聚酯型热塑性弹性体和聚氨酯橡胶的耐磨性能最高，浇注型比混炼型为优。

温度对橡胶的磨耗特性影响很大。在足够高的温度下，橡胶在平滑表面摩擦时的磨损急剧变化。丁腈橡胶表面层会产生裂纹；降解的乙丙橡胶在175～200℃时发生表面软化，并移向金属表面；异戊橡胶经100℃×72h或140℃×72h热老化后，磨耗量将分别增加1～2倍和7～9倍。

提高硫化胶的硫化程度能降低耐磨性能。因此，天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶采用秋兰姆硫化时的耐磨性优于硫黄和过氧化物体系。

几种橡胶胎面胶耐磨耗性比较如表1-469所示。

（2）填充剂和增塑剂的影响　炭黑对橡胶耐磨耗性能的影响较大，主要影响因素有炭黑粒径、用量和分散度等。

表 1-469 几种橡胶胎面胶的耐磨耗性能比较

性能 \ 胶种	天然橡胶	丁基橡胶	顺丁橡胶/天然橡胶	三元乙丙橡胶	丁苯橡胶
耐磨性	100	95	120	110	110
生热性	100	100	125	75	70
耐裂口	100	105	200	—	150
耐掉块	100	90	75	100	100

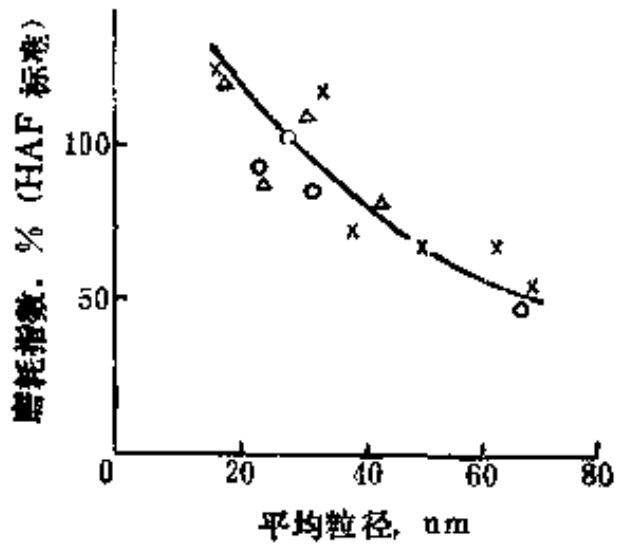


图 1-268 炭黑粒径对硫化胶耐磨耗性的影响
×—SBR＋50份炭黑；○—NR＋50份炭黑；△—NR＋60份炭黑

炭黑粒径减小能提高天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶和丙烯酸酯橡胶的耐磨性能，如图1-268所示。

炭黑粒径对丁苯橡胶耐磨耗性的影响如表1-470所示。

二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶中加入50份细粒子炭黑N110或N220时，其硫化胶耐磨耗性能优于加入等量但粒径较粗的炭黑N550。

炭黑用量对橡胶耐磨性能的影响可用极值曲线描述。就是说，炭黑用量存在一最佳值。一般来说，不饱和橡胶中，炭黑N330的最佳用量为50～60份。在非结晶橡胶中，加入少量高补强性炭黑就能显著提高硫化胶的耐磨性能，如表1-471所示。

炭黑在胶料中的分散度会影响硫化胶的耐磨耗性能。分散度高，则耐磨耗性高。以天然

表 1-470 炭黑粒径对丁苯橡胶耐磨耗性的影响

炭　黑(60份)	N110	N220	N330
磨耗量，$cm^3/(kW \cdot h)$	190	205	254

表 1-471 炭黑用量对丁苯橡胶耐磨性的影响

炭黑N330用量，重量份	0	20	30	40	50
磨耗量，cm^3/h	20.2	2.2	1.7	1.4	0.6

橡胶中加入低结构炭黑N326为例，采用一般混炼法制备胶料时，炭黑分散度很低，其硫化胶的磨耗指数为20%；采用两段混炼法（即将一半软化剂在开炼机上加入制备胶料时，炭黑分散度提高（达92%），硫化胶的磨耗指数可达62%。

增塑剂会降低硫化胶的耐磨耗性能。在天然橡胶和丁苯橡胶中，芳烃油的效应比链烃油为佳。在顺丁橡胶与天然橡胶并用(3:1)胶中，增塑剂的影响效应与上述相反。在丁苯橡胶中使用炭黑N330时，建议采用环烷烃油；使用炭黑N110和N220时，以芳烃油为宜。充油丁苯橡胶SBR 1702的磨耗量比SBR 1500高1～2倍。

二、耐热性能

硫化胶的耐热性能主要取决于所用橡胶类型和配合剂组成。

（一）橡胶和配合剂对耐热性能的影响

1．橡胶

橡胶的耐热性能决定于它的化学结构。在120℃下，氟橡胶、聚乙烯和丁苯橡胶的吸氧速度分别为48、890和5500$mm^3/(g \cdot h)$。在相同硫化体系下，几种橡胶的抗氧化能力的顺序为：天然橡胶＜顺丁橡胶＜丁苯橡胶＜氯丁橡胶＜丁腈橡胶＜丁基橡胶＜硅橡胶。常用橡胶耐热性能可分为七级，如表1-472所示。

表 1-472　常用橡胶的耐热性分级

级　序	温度范围,℃	橡　胶　类　型	级　序	温度范围,℃	橡　胶　类　型
第一级	＜70	各种橡胶	第五级	160～200	乙烯基硅橡胶、氟橡胶
第二级	70～100	天然橡胶、丁苯橡胶	第六级	200～250	二甲基硅橡胶、氟橡胶
第三级	100～130	氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶	第七级	＞250	某些氟橡胶
第四级	130～160	丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯、羧基橡胶、丁基橡胶			

2．硫化体系

硫化体系对硫化胶耐热性影响较大。几种交联结构的吸氧速度顺序为：多硫键＞单硫键＞碳—碳键。在100℃下，天然橡胶采用传统常规硫化体系、有效硫化体系和过氧化物硫化体系所得硫化胶的吸氧0.5%时间分别为27、53和118 h。由此可见，单硫键和碳—碳键比多硫键更耐热氧降解。

此外，树脂硫化体系也具有较好的热稳定性。

3．防老剂

耐热橡胶必须选用高效耐热型防老剂。所用品种应随橡胶种类而定，用量决定于制品使用要求，最大用量决定于它在橡胶中的溶解度大小。合理并用防老剂，可获协同防热氧老化效应。

耐热型防老剂的关键指标之一是热挥发性。降低防老剂的热挥发性或使用结合型防老剂，可以减少防老剂在老化过程中的挥发，提高硫化胶的热稳定性，如表1-473所示。

表 1-473　防老剂对橡胶在125℃下吸氧1%速度的影响　　单位：h

橡　胶	已抽提硫化胶		未抽提硫化胶	
	N-苯基-*N*-异丙基对苯二胺	对二亚硝基二苯胺	*N*-苯基-*N*-异丙基对苯二胺	对二亚硝基二苯胺
天然橡胶	4	53	47	60
异戊橡胶	10	54	69	59
顺丁橡胶	11	31	25	25
氯丁橡胶	23	50	91	55

4．增塑剂和填充剂

增塑剂的影响与其热稳定性有关。增塑剂（软化剂）分子量较低时，易迁移渗出或挥发，导致硫化胶变硬和扯断伸长率降低，逐渐老化。因此，耐热橡胶配方用增塑剂要求高温下稳定、挥发性小和软化点高于使用温度。一般以高沸点石油系操作油和聚酯增塑为佳，用量应尽量少些。

填充剂影响较小，一般以浅色填充剂（特别是白炭黑）的耐热性为好，可优于炭黑。

（二）常用橡胶的耐热性能与配合

在热作用下，橡胶的物理机械性能下降。其一般变化如图1-269(见插页)所示。

橡胶的老化速度与温度的关系常用阿累尼乌斯公式来描述。据测定，常用耐热橡胶的长时间（1000 h 以上）和短时间（168 h）的耐热老化性能，可以采用在上述时间内硫化胶拉伸强度降至3.5MPa或扯断伸长率降到70%所需的温度来表示。几种橡胶的耐热温度如表1-474所示。

表 1-474 常用橡胶的耐热温度①

橡胶类型	温度，℃		温度，℃	
	1000 h	168 h	1000 h	168 h
丁腈橡胶、氯丁橡胶	—	—	100	150
丁腈橡胶（过氧化物硫化）	>107	149	—	—
丁腈橡胶（镉镁硫化）	135	149	—	—
氯醚橡胶	121	149	140	160
氯磺化聚乙烯	—	—	125	160
丙烯酸酯橡胶	149	177	175	200
丁基橡胶（树脂硫化）	136	149	—	—
溴化丁基橡胶	121	149	—	—
三元乙丙橡胶(过氧化物硫化)	149	>149	—	—
氟橡胶（胺类硫化）	177	>177	260	300
硅橡胶	—	—	270	320
氟硅橡胶	—	—	230	260

① 表中数据取自两种资料测试结果。

同种橡胶硫化胶的耐热性能出现较大差别，原因主要是胶料组分不尽相同。

1．天然橡胶和异戊橡胶

天然橡胶和异戊橡胶结构相同，其耐热老化性能最差。硫化胶在80～140℃下即发生交联键降解，在160℃下则发生橡胶大分子结构变化，随之性能下降。按拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度的降低速度计算，炭黑填充、秋兰姆硫化的天然橡胶的热氧化反应活化能为98～103kJ/mol。

天然橡胶的耐热配方用硫化体系，以常规硫化体系最差，半有效硫化体系较好，而有效硫化体系最佳，如表1-475所示。

二氨酯类硫化的硫化胶的耐热性能等于或高于有效硫化体系。

在耐热天然橡胶配方中，氧化锌用量应不低于2.5～3份。

加入炭黑可提高天然橡胶耐热性，但槽法炭黑不甚理想。在大多数情况下，含炭黑天然橡胶在热老化中会发生交联，未填充天然橡胶发生降解。因此，加入炭黑会使天然橡胶在热

表 1-475 硫化体系对天然橡胶耐热性能的影响

硫化体系 \ 性能	拉伸强度保持率，%（100℃×336h）	扯断伸长率保持率，%（100℃×336h）	硫化体系 \ 性能	拉伸强度保持率，%（100℃×336h）	扯断伸长率保持率，%（100℃×336h）
传统硫化体系	7	5	有效硫化体系	55～72	68～85

老化中伸长率降低、硬度增加；白炭黑可提高天然橡胶的耐热性。

石蜡油和芳烃油对天然橡胶耐热性影响相同，但高芳烃油影响不佳。充油天然橡胶具有较好的耐热性能。

耐热配方用防老剂可按硫化体系来选择，如表1-476所示。

表 1-476 天然橡胶耐热配合用防老剂举例

硫化体系	适用防老剂	硫化体系	适用防老剂
硫黄+二苯胍	苯并咪唑硫醇（或锌盐）+2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉（或防老剂D）	TMTD	苯并咪唑硫醇（或锌盐）+二硫代氨基甲酸盐+2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉（或防老剂D）
硫黄+促进剂M	2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉或防老剂D	有效硫化体系	苯并咪唑+二烷基二硫代氨基甲酸锌+2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉（或二苯胺-丙酮缩合物）
秋兰姆+硫黄（少量）	2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉		

由上可见，正确选择硫化体系和防老体系，可以提高天然橡胶的耐热性能，如表1-477所示。

表 1-477 炭黑填充天然橡胶的耐热性能

性能 \ 配合体系	常规硫化体系+防老剂	有效硫化体系无防老剂	秋兰姆无硫，无防老剂	有效硫化体系+防老剂	过氧化物+防老剂
80%拉伸强度保持时间，h（100℃老化）	36	120	144	504	1200
拉伸强度保持率，%（100℃×120h后）	20	52	65	90	100

天然橡胶耐热配方举例如表1-478所示。

表 1-478 耐热天然橡胶配方举例（耐100℃）

组 分	用量，重量份	组 分	用量，重量份
天然橡胶	100	防老剂MB	1
氧化锌	5	促进剂CZ	3
硬脂酸	1	硫黄	0.18

2．丁苯橡胶

丁苯橡胶在热老化过程中的结构变化以交联为主。热氧老化反应活化能为84±8kJ/mol。

橡胶老化后，扯断伸长率下降，硬度增大，拉伸强度变化随组分而异。

丁苯橡胶耐热性能优于天然橡胶，并用天然橡胶会使耐热性能下降，并用氯丁橡胶可使耐热性能增加。

硫化体系对丁苯橡胶耐热性能的影响与天然橡胶相似。采用硫黄与二苯胍、硫黄与N-叔丁基-2-苯并次磺酰胺或TMTD，以及二异丙苯基过氧化物等体系的丁苯橡胶，经100℃×96h老化后，200%定伸应力变化率分别为230%、165%、135%和120%。因此，丁苯橡胶耐热硫化体系，广泛应用TMTD和TMTD与二甲基二硫代氨基甲酸锌盐的反应物以及促进剂M和二甲基二硫代氨基甲酸铜（或锌盐）等。促进剂M与二甲基二硫代氨基甲酸锌并用能减缓丁苯橡胶热老化时的交联反应。

适当增加硫化时间可提高丁苯橡胶的耐热性。例如硫化组分为硫黄（0.3）、促进剂DM（1）和秋兰姆（2.5）的丁苯橡胶，在151℃下硫化10min和30min，其硫化胶经125℃×72h老化后，扯断伸长率和保持率分别为62%、85%。

通常无机填充剂对丁苯橡胶耐热性影响优于炭黑。影响程度因胶料组分和老化条件而异。软化剂宜采用古马隆树脂、松香和低分子量聚丁二烯等。

防老剂对丁苯橡胶耐热性的影响一般不如天然橡胶大。在秋兰姆硫化体系中，宜用丁醇醛缩-2-萘胺和2-苯并咪噻硫醇。在一般硫化体系中，可用防老剂对苯二胺，而不用β-苯基萘胺。防老剂品种一般不少于两种。

丁苯橡胶的无硫耐热配合（耐130℃）举例（重量份）：

丁苯橡胶	100	五氯硫酚	2
TMTD	3	沥青	5
氧化锌	5	槽法炭黑	50
硬脂酸	2		

在丁苯橡胶中加入脂肪酸镉-钡皂与季戊四醇，可获协同防老效应，提高耐老化性能，经150℃×22h老化后，其硫黄硫化胶拉伸强度的增长率从30%提高到74%，扯断伸长率的增长率从9%提高到57%；其秋兰姆硫化胶的拉伸强度增长率从72%提高到92%，扯断伸长率增长率从62%提高到89%。

3．丁腈橡胶

丁腈橡胶受热老化后拉伸强度和扯断伸长率均降低，前者尤甚。

硫化体系对丁腈橡胶耐热性能的影响很大。一般来说，硫黄硫化胶的耐热性最低，有效硫化体系硫化胶的耐热性较好，其典型配合组分为TMTD3份＋硫黄0.2份，配以无机填充剂效果更显著。过氧化物和镉/镁体系硫化胶的耐热性则更佳。过氧化物体系中，可加入三羟甲基丙烷和三甲基丙烯酸甲酯等共硫化剂，硫化胶受热降解。

镉/镁硫化体系能显著提高丁腈橡胶的耐热性能。其交联结构为单硫键，无促进热老化的副产物产生，在热老化中基本上不发生补充交联。一般镉/镁体系的组分如下：

氧化镉，高效活性剂（与氧化锌相比），用量为2～5份，增加用量能改善未变形硫化胶的耐热性能，但会使压缩永久变形增大；

氧化镁，用量为5份；

硫黄，用量0.5～1.0份，也可不同；

二乙基二硫代氨基甲酸镉，用量为1.5～7份，最佳用量为2.5份；

促进剂DM，用量范围为0.5～2.5份，最佳用量为1份，能提高胶料抗焦烧性能和硫化胶

的耐热性能；

烷基二苯胺作防老剂，最佳用量为2.5份。

镉/镁体系与过氧化物对丁腈橡胶耐热性能的影响如表1-479所示。

表 1-479 镉/镁体系对丁腈橡胶耐热性能的影响

热老化条件	过氧化物体系			镉/镁体系		
	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬度	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬度
—	13.2	380	68	13.0	440	70
120℃×1000 h	6.4	20	92	15.8	75	87
150℃×72 h	6.8	20	90	9.2	80	79

镉/镁体系硫化丁腈橡胶的使用温度可达150℃，但该体系有一定毒性，工业化应用尚有困难。

丁腈橡胶典型镉/镁硫化体系配方（重量份）如下：

丁腈橡胶	100	炭黑	65
硬脂酸	1	聚酯增塑剂	15
氧化镉	5	二乙基二硫代氨基甲酸镉	2.5
氧化镁	5	促进剂DM	1
硫黄	0.5		

耐热性能优于镉/镁体系的硫化组分（重量份）如下：

促进剂TMTD	2	*N*,*N*′-二巯化二吗啡啉	2
促进剂DM	2	*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N*-苯基对苯二胺	2

填充剂对丁腈橡胶的耐热性能有一定影响。随着炭黑粒径减小，丁腈橡胶的耐热性降低。白炭黑可提高其耐热性。无机填充剂以用氧化镁和氧化铝为宜。增塑剂建议采用矿质橡胶、古马隆树脂、聚酯增塑剂、萘脑烯和液体丁腈橡胶等。

丁腈橡胶耐热配方用防老剂有*N*, *N*-二-β, β'-萘基对苯二胺、2-巯基苯并咪唑、二苯胺-丙酮缩合物、聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉和*N*-苯基-*N*′-异丙基对苯二胺等。注意，2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉用量应在2份以下，超过此量会加速丁腈橡胶在150℃下的老化。

耐热丁腈橡胶配方（重量份）举例如下。

〔例 1〕 无硫配合，耐130℃：

丁腈橡胶	100	快压出炉黑	40
氧化锌	5	防老剂D	1
硬脂酸	1	促进剂TMTD	2

〔例 2〕 过氧化物硫化，耐170℃：

丁腈橡胶	100	快压出炉黑	40
氧化锌	5	DCP	1.75
硬脂酸	1		

4. 氯丁橡胶

氯丁橡胶热老化时结构变化以交联为主，按拉伸强度等变化速度计算，活化能为84±8kJ/

mol。

硫醇调节型氯丁橡胶的耐热性能优于硫调节型氯丁橡胶。氯丁橡胶的耐热配方中，可应用炭黑，白炭黑更优，无机填充剂也能应用。常用软化剂有聚酯增塑剂、磺化聚酯增塑剂、矿质橡胶、古马隆树脂和石油树脂等。

常用防老剂有烷基化二元胺、酚类防老剂和二苯胺以及各种防老剂与二硫代氨基甲酸盐并用体系。

为使氯丁橡胶获得较好的耐热性，可增加氧化锌和乙烯基硫脲的用量，并配用适量的防焦剂。在防护体系方面，可采用防老剂辛基二苯胺或NBG（二丁基二硫代氨基甲酸 镍）。耐热氯丁橡胶用硫化-防护体系如表1-480所示。

表 1-480 耐热氯丁橡胶的硫化、防护体系

配合组分	用量，份	注	配合组分	用量，份	注
轻质氧化镁	4.0	硫化体系	十二烷基硫醇	1.0	防焦剂
氧化锌	10.0		辛基化二苯胺	4.0	防老剂
亚乙基硫脲 (NA-22)	1.0				

5．氯醚橡胶

氯醚橡胶不饱和度低，耐热性能较好，优于丁腈橡胶。用TMTD硫化的丁腈橡胶经150℃×240h老化后，会变脆；用镉/镁体系硫化的丁腈橡胶，经150℃×120 h老化后，产生破坏；均聚氯醚橡胶和共聚氯醚橡胶分别在150℃下600～1000 h和300～500 h热老化后，仍具有工作性能。如表1-481所示。

表 1-481 氯醚橡胶的耐热老化性能

性能 \ 橡胶	均聚氯醚橡胶	共聚氯醚橡胶	性能 \ 橡胶	均聚氯醚橡胶	共聚氯醚橡胶
老化时间（150℃），h	960	480	老化后		
老化前			100%定伸应力，MPa	7.4	2.5
100%定伸应力，MPa	6.9	2.9	拉伸强度，MPa	11.1	5.9
拉伸强度，MPa	16.4	13.0	扯断伸长率，%	130	230
扯断伸长率，%	200	390			

氯醚橡胶热老化时主要发生降解，并脱出氯化氢。金属氨基甲酸盐和咪唑类化合物能抑制热氧化过程，而酸接受剂能抑制水解过程。酸接受剂有二羧酸、萘醌衍生物和金属碳酸盐等，但它们对于200℃以上的高温并无效果，如表1-482所示。

在150～175℃下，最有效的酸接受剂是壬二酸与碳酸锂和碳酸钙并用物或壬二酸与氢氧化钙并用物。

共聚氯醚橡胶用乙烯基硫脲硫化时，采用二碱亚磷酸盐或亚磷酸铅的热稳定性优于Pb_3O_4。用氧化锌的硫化胶在150℃下会完全变软。均聚氯醚橡胶用乙烯基硫脲硫化时，将四氧化三铅用量由 8 份增加到17份，可使硫化胶经150℃下1000 h老化也不变软。

氯醚橡胶用的耐热防老剂有苯基-β-萘胺、防老剂2246、二丁基二硫代氨基甲酸镍和 炭黑。其中以二硫代氨酸镍盐效果最佳。

表 1-482　二羧酸对共聚氯醚橡胶耐热性能的影响

（150℃ × 144 h）

酸	酸用量，重量份	拉伸强度变化率，%	扯断伸长率变化率，%	硬度变化
		16	54	− 8
壬二酸	4	68	40	+ 5
异邻苯二甲酸	4	83	22	+10
己二酸	4	68	40	+ 5
丁二酸	4	85	54	+ 9
丹宁酸	1	57	64	0
五倍子酸	1	78	44	+ 2
间苯二酚酸	1	65	100	0
间羟基苯酸	1	56	100	− 8

耐热氯醚橡胶的填充剂可用炭黑和白炭黑。

6．乙丙橡胶

二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的热老化性能有很大区别，前者以降解为主，后者以交联为主，如图1-270所示。

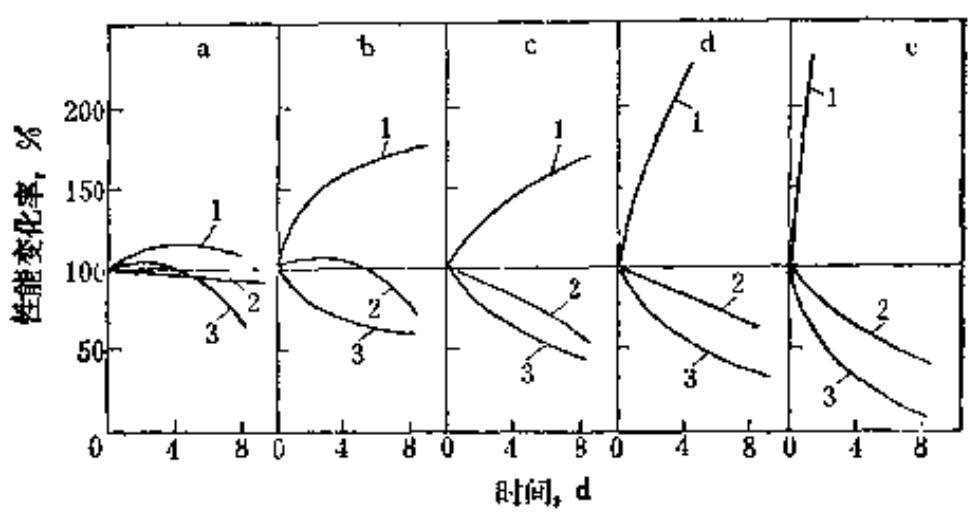


图 1-270　乙丙橡胶在150℃下机械性能的变化

a—二元乙丙橡胶；b—三元乙丙橡胶（含1,4己二烯）；c—三元乙丙橡胶（含环辛二烯）；d—三元乙丙橡胶（含乙叉降冰片烯）；e—三元乙丙橡胶（含双环戊二烯）

1—定伸应力；2—拉伸强度；3—扯断伸长率

由图1-270可见，三元乙丙橡胶的热稳定性随第三单体不同变化较大。丙烯含量增加，也会降低其耐热性能。

二元乙丙橡胶的耐热性能以过氧化物硫化者为优。在120℃条件下过氧化物类型影响不大；在150℃下以采用DCP为佳。加入少量硫黄作共交联剂可提高硫化胶的机械性能，但会影响热稳定性。因此，耐热型共交联剂可采用双马来酰亚胺、三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基柠檬酸酯、对苯醌二肟和糠醛与丙酮缩合物等。

防老剂能提高二元乙丙橡胶耐热性能。在800℃以下使用，可不加防老剂。在80～110℃范围，以加2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉与氯化锌并用较为有效。在110℃以上时，则应再并用促进剂 M效果显著，如表1-483所示。

表 1-483　防老剂对二元乙丙橡胶耐热性能的影响

防老剂	热老化条件	拉伸强度变化率，%
2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	177℃×168 h	变脆
2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉+氧化锌	177℃×168 h	75
2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉+氧化锌+防老剂M	177℃×336 h	25
	177℃×672 h	45
	177℃×840 h	33

三元乙丙橡胶的耐热性能与交联结构密切相关。单硫键热稳定性高于多硫键。但是硫黄硫化三元乙丙橡胶的耐热范围一般不超过150℃，高于该温度使用者，应采用过氧化物交联，如表1-484所示。

表 1-484　硫化体系对三元乙丙橡胶耐热性能的影响

（150℃×168 h）

硫化体系	交联结构	拉伸强度变化率，%	扯断伸长率变化率，%
秋兰姆	单硫键	67	31
DCP	碳-碳键	93	88

过氧化物硫化三元乙丙橡胶长时间热老化性能变化如表1-485所示。

表 1-485　过氧化物对三元乙丙橡胶耐热性能的影响

温度，℃	热老化时间，h	100%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬度
—	—	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

（三）硫化胶的耐热压缩性能

硫化胶在压缩状态下的耐热性能，简称耐热压缩性能。它对橡胶密封制品等特别重要。硫化胶按强力性能变化确定的耐热性能未必与其耐热压缩性能相一致。例如三元乙丙橡胶耐热压缩性能不一定比氟橡胶差。因此有必要对该项性能进行研究。

硫化胶的耐热压缩性能，一般用应力松弛或压缩永久变形来评价，在工程中，常用热老化时间或热老化温度来表示：

$\tau(T、50\%)$ 和$\tau(T、80\%)$——在温度T下，试样压缩永久变形分别达到50%和80%所需时间；

$T(\tau、50\%)$ 和$T(\tau、80\%)$——在τ时间内，试样压缩永久变形分别达到50%和80%所需温度。

在压缩初期，硫化胶的永久变形和接触应力迅速下降，随后速度变缓，温度升高会明显加速应力松弛和增加永久变形。在老化初期，温度和时间的微小变化，会引起硫化胶性能的较大变化。因此，一般应在老化曲线的平缓部分进行测量，结果比较准确。

硫化胶的耐热压缩性能主要决定于橡胶类型、交联键结构和密度，以及试验条件。填充剂、增塑剂、防老剂和其它配合剂的影响则较为次要。

几种橡胶的耐热压缩性能如图1-271所示。

由图1-271可见，三元乙丙橡胶的耐热压缩性能最佳，氟橡胶次之，溴化丁基橡胶最低。

交联结构对硫化胶耐热压缩性能影响较大。一般以单硫键和碳—碳键为佳，多硫键的热稳定性较差。

硫化胶的耐热压缩性能随硫化程度提高而增大。因此，橡胶密封制品的最佳硫化时间应比胶料硫化仪测得的时间要长些。采用两段硫化方法能获得良好效果，因为它有利于形成耐热交联结构——单硫键。二段硫化也可以在压模中进行，特别是硫黄硫化胶，较为有效。

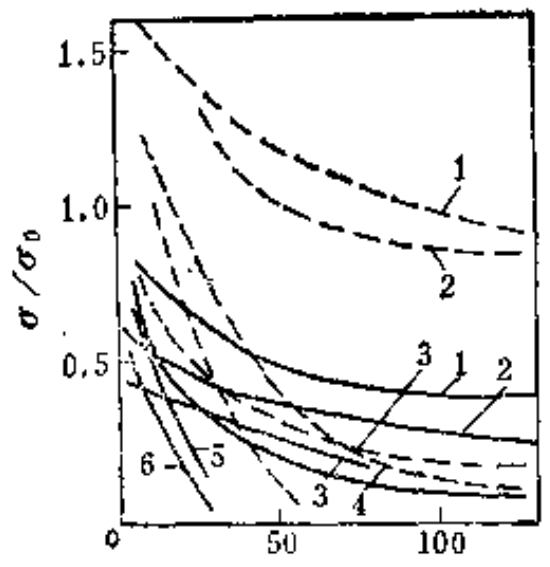


图 1-271　几种橡胶在150℃压缩下的应力变化

1—三元乙丙橡胶；2—氟橡胶；3—丙烯酸酯橡胶；4—丁腈橡胶（过氧化物硫化）；5—均聚氯醚橡胶；6—溴化丁基橡胶

测试温度：-- 22℃；——150℃

1．不饱和橡胶的耐热压缩性能

常用不饱和橡胶的耐热压缩性能如表1-486所示。

表 1-486　不饱和橡胶的耐热压缩性能

橡胶类型	硫化体系	永久变形，%				T(168h, 50%)，℃	T(168h, 80%)，℃
		100℃	120℃	140℃	160℃		
天然橡胶	硫黄	59	77	89	—	84	124
天然橡胶	秋兰姆	24	31	42	90	146	157
丁苯橡胶	硫黄	26	35	47	73	142	>160
丁苯橡胶	秋兰姆	—	—	—	—	146	>160
顺丁橡胶	硫黄	26	37	76	75	130	>160
顺丁橡胶＋天然橡胶 (60:40)	硫黄	31	43	77	81	125	153
顺丁橡胶＋丁苯橡胶 (60:40)	硫黄	32	42	69	74	139	>160
氯丁橡胶	氧化锌	76	85	87	100	75	100
氯丁橡胶	NA-22	22	30	34	100	145	155

由表1-486可见，不饱和橡胶的耐热压缩性能，以丁苯橡胶为优，而交联结构中以单硫键（秋兰姆硫化）的热稳定性为佳。

丁腈橡胶的耐热压缩性能，随丙烯腈含量和单硫键交联含量增加而增大，如表1-487所示。

由表1-487可见，在100℃下，丁腈橡胶硫化胶（硫黄硫化）的耐热压缩性能随丙烯腈含量增加而降低；在160℃下，其耐热压缩性能基本上与丙烯腈含量无关。秋兰姆硫化丁腈橡胶的耐热压缩性能显然较佳。

表 1-487　丙烯腈含量对丁腈橡胶耐热压缩性能的影响

硫化体系	丙烯腈含量，%	永久变形，%				T(168h,50%)，℃	T(168h,80%)，℃
		100℃	120℃	140℃	160℃		
硫黄	18	41	52	66	96	115	152
硫黄	28	45	54	69	92	110	151
硫黄	34	51	60	71	91	100	150
硫黄	39	58	65	74	93	88	148
秋兰姆	18	8	14	37	96	145	155
秋兰姆	28～39	11～13	20～21	51～53	97～100	137～138	152

正确选择硫黄和促进剂用量，能提高丁腈橡胶耐热压缩性能，如表1-488所示。

表 1-488　硫黄-促进剂组分对丁腈橡胶耐热压缩性能的影响

硫化体系（重量份）	永久变形，%（120℃×70h，压缩）	硫化体系（重量份）	永久变形，%（120℃×70h，压缩）
硫黄(2)+DM或CZ(1.5)	69	DM或CZ(3)+TMTD(3)	29～33
硫黄(2)+DM或CZ(1.5)+TMTD(0.5)	26～33	硫黄(0.5)+DM或CZ(3)+TMTD(3)	14
硫黄(0.5)+DM或CZ(3)+二硫化二吗啡啉(3)	39～42		

丁腈橡胶采用过氧化物硫化时，耐热压缩性能最佳。采用硫黄、秋兰姆和过氧化物硫化的丁腈橡胶，在150℃下永久变形达80%的时间分别为30、60和100 h。

2. 乙丙橡胶的耐热压缩性能

按照压缩永久变形值计算，三元乙丙橡胶硫化胶的热压缩老化活化能为70kJ/mol。几种三元乙丙橡胶的耐热压缩性能如表1-489所示。

表 1-489　第三单体和硫化体系对三元乙丙橡胶耐热压缩性能的影响

（老化168 h）

第三单体	硫化剂	压缩永久变形，%				T(168h,50%)，℃	T(168h,80%)，℃
		100℃	120℃	140℃	160℃		
1,4-己二烯	硫黄	43	55	69	64	112	>175
亚乙基降冰片烯	硫黄	28	47	53	60	127	>175
双环戊二烯	硫黄	44	68	82	85	116	137
双环戊二烯	过氧化物	4	7	13	21	>175	>175
二元乙丙橡胶	过氧化物	22	30	35	54	157	>175

由表1-489可见，三元乙丙橡胶的第三单体类型对硫化胶耐热压缩性能影响很大，其中以亚乙基降冰片烯为最佳；硫化体系则以过氧化物为优；二元乙丙橡胶的耐热压缩性能比三元乙丙橡胶差。

三元乙丙橡胶耐热压缩配合用含硫硫化体系如表1-490所示。

二元乙丙橡胶采用DCP或过氧化物E_{40}时，在150℃下压缩永久变形值最低。加入硫黄，

表 1-490 EPDM耐热压缩含硫硫化体系

序号	组分（重量份）	特性
1	硫黄(0.5);CZ(1.2); TMTD(0.7); ZDC-Zn(0.7); DTDM(2)	通用型
2	TMTD(0.8);ZDC-Zn(2); DTDM(2); TRA(0.8)	低永久变形
3	硫黄(0.5); ZDC-Zn(3); ZDC-Zn(3); DMZDC-Zn(3); DTDM(2); TMTD(3)	低永久变形
4	*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（2）; TMTD(1); 二烃基二硫代磷酸锌（2）; 硫黄（1）	兼具高机械性能和低永久变形

能提高机械性能，但耐热性受影响。

乙丙橡胶热压缩老化时的应力松弛有两种原因：过氧化物硫化胶产生于橡胶分子链的降解，硫黄硫化胶产生于多硫交联键的破坏。

3．丁基橡胶

丁基橡胶在压缩状态下的热稳定性比未变形时低得多。根据压缩永久变形值测得的热压缩老化活化能为87kJ/mol。

硫化体系对丁基橡胶耐热压缩性能影响较大，树脂体系最佳，如表1-491所示。

表 1-491 硫化体系对丁基橡胶耐热压缩性能的影响

（老化168 h）

橡胶	硫化体系	压缩永久变形，%				T(168h,60%)，℃	T(168h,80%)，℃
		100℃	120℃	140℃	160℃		
IIR	硫黄，二乙基二硫代氨基甲酸锌	71	75	81	100	73	148
IIR	硫黄，二乙基二硫代氨基甲酸盐，对苯醌二肟	75	84	86	92	76	108
IIR	树脂SP-1055,氯丁橡胶	55	74	79	87	98	145
IIR①	树脂SP-105,氯丁橡胶	22	44	64	71	125	>160
CIIR	硫黄，TMTD,DM,氧化锌	80	98	100	—	74	100
CIIR	二乙基二硫代氨基甲酸锌，氧化锌，氧化镁	12	29	56	72	135	>160

① 试样经二段硫化：140℃×4 h。

采用二乙基二硫代氨基甲酸碲和少量硫黄硫化时，丁基橡胶经二段硫化处理后，也能提高耐热压缩性能。

填充剂宜用粒径较大的品种，增塑剂可应用凡士林和石蜡。

氯化丁基橡胶耐热硫化体系，宜用乙烯基硫脲或二乙基二硫代氨基甲酸锌和氧化锌与氧化镁。其性能比树脂硫化胶为佳。如表1-492所示。

表 1-492 硫化体系对氯化丁基橡胶的影响

硫化体系	τ(125℃,80%)，h	τ(150℃,80%)，h
乙烯基硫脲	720	300
烷基酚醛树脂SP-1045	96	36
DM,氧化锌	120	30

三、耐寒性能

硫化胶的耐寒性能取决于两大因素——橡胶的玻璃化特性和结晶性。两者都会使橡胶在

低温下失去工作能力——弹性。

随着温度降低，橡胶大分子链段的活动性减弱，达到玻璃化温度后，链段运动停止，橡胶变硬、变脆，呈类似玻璃状态，即丧失粘弹特性。因此，非结晶型（无定形）橡胶可以用玻璃化温度（T_g）来表征其耐寒性能。

事实上，在高于玻璃化温度范围内，橡胶已发生玻璃化过程。随着温度降低，橡胶的松弛速度极慢，硬度、弹性模量和损耗模量值增大，弹性和接触应力减小，最终失去弹性。这一温度的上限称为橡胶脆性温度T_b。就是说，橡胶在高于脆性温度下才具有使用价值。尽管如此，玻璃化温度仍为橡胶的耐寒性能的指标。橡胶的玻璃化温度愈低，耐寒性愈好。

结晶型橡胶在高于玻璃化温度相当多的低温下已经失去弹性，有时使用温度下限比玻璃化温度高70～80℃。橡胶的结晶过程与玻璃化不同，它随时间而发展，在其它条件相同条件下，失去弹性的速度和程度与温度和持续时间有关。例如在最快结晶温度下，顺丁橡胶和天然橡胶开始失去弹性的低温持续时间分别为10～15分钟和120～180分钟。结晶型橡胶的这种低温工作性能的降低过程，短则几小时，长达几个月。因此，橡胶的耐寒性能不能只用短时间的试验方法来评价。例如，甲基苯基乙烯基硅橡胶CKTΦB-803的耐寒系数，在－75℃×5分钟下测得为1；在－75℃×30～120min下测得为零。

橡胶和配合剂对硫化胶耐寒性能的影响较大，现简述如下。

（一）橡胶

各种橡胶的低温特性如表1-493所示。

表 1-493　各种橡胶的低温特性

橡胶种类	炭黑用量，重量份		低温特性值① ℃				
			T_g	T_f	T_{10}	T_{50}	T_{70}
顺丁橡胶	超耐磨炉黑	50	−70以下	−70以下			
天然橡胶	超耐磨炉黑	50	−62	−59	−59	−53	−48
丁苯橡胶	超耐磨炉黑	50	−51	−58	−47	−41	−38
丁基橡胶	超耐磨炉黑	50	−61	−46	−58	−46	−42
氯丁橡胶(W型)	超耐磨炉黑	50	−41	—	−38	−26	−6
氯丁橡胶(WKT型)	超耐磨炉黑	50	−40	−37	−37	−28	−19
丁腈橡胶(Hycar 1041)	超耐磨炉黑	50	−15	−20	−14	−10	−7
丁腈橡胶(Hycar 1042)	超耐磨炉黑	50	−27	−32	—	—	—
氯化丁基橡胶(Esso Butv HT-1066)	快压出炉黑	30	−56	−45	−45	−32	−23
氯醚橡胶(Hydrin 100)	快压出炉黑	30	−25	−19	−18	−12	−9
氯醚橡胶(Hydrin 200)	快压出炉黑	30	−46	−40	−36	−30	−29
氯磺化聚乙烯(Hypa 10H40)	快压出炉黑	40	−27	−43	−6	+6	+7
丙烯酸酯橡胶	快压出炉黑	45	—	−18	−18	−8	−2
氟橡胶(G601)	细粒子热裂法炭黑	30	—	−36	−14	+9	+15
聚硫橡胶(FA)	细粒子热裂法炭黑	30	−49	—	−42	−30	−18
聚氨酯橡胶	细粒子热裂法炭黑	25	−32	−36	−22	−13	−7

① T_g：由盖曼扭转试验测得的玻璃化温度；

T_f：由脆性温度计测得的脆性温度；

T_{10}、T_{50}、T_{70}：是由TR试验测得的数值。

几种橡胶的硬度与温度的关系如图1-272所示。

橡胶的耐寒性与其分子结构有关。一般来说，主链含有双键和醚键结构的橡胶，如顺丁

橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶和氯醚橡胶等耐寒性能良好；主链不含双键结构，而且侧链含有极性基团的橡胶，如氯磺化聚乙烯橡胶、丙烯酸酯橡胶和氟橡胶等耐寒性最差；主链具有双键结构，而侧链含有极性基团的橡胶，如丁腈橡胶和氯丁橡胶等耐寒性能居中。丁腈橡胶的玻璃化温度随丙烯腈含量增大而提高，如图1-273所示。

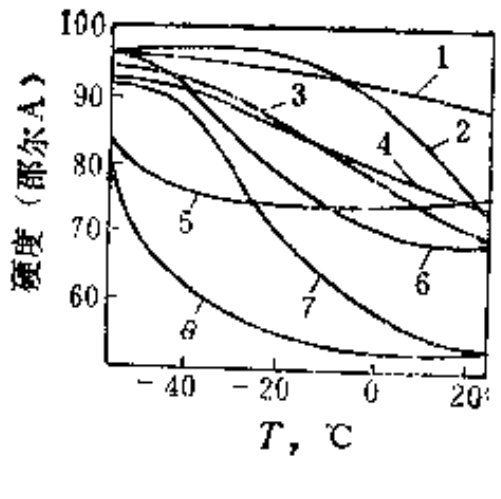


图 1-272　几种橡胶的硬度与温度的关系
1,3,7—丁腈橡胶；2—氟橡胶；4—乙丙橡胶；5—硅橡胶；6—氯丁橡胶；8—氟硅橡胶

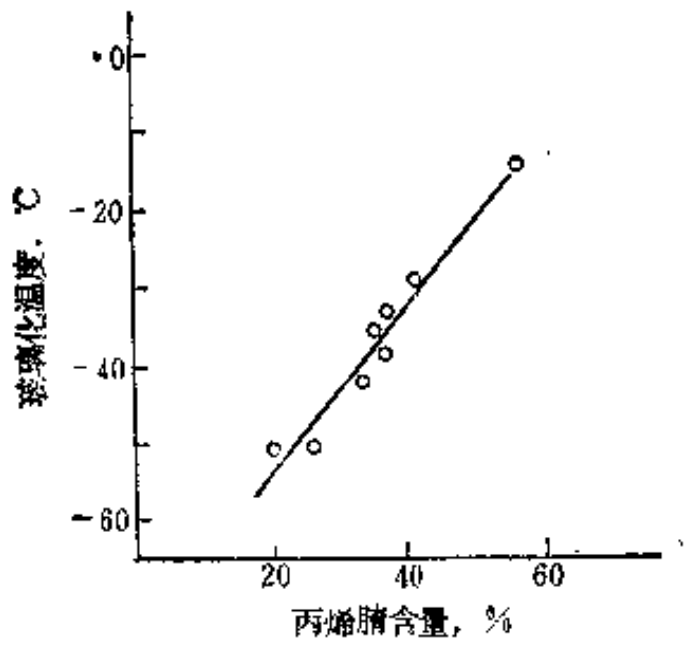


图 1-273　丁腈橡胶玻璃化温度与其丙烯腈含量的关系

二烯类橡胶的结晶性能与分子规整性有关。具有高顺式1,4-或高反式1,4-结构的橡胶，其结晶性最强，顺式-1,4结构含量为30～50%时已不发生结晶。应用共聚、异构、环化和化学改性等方法破坏橡胶分子结构的规整性，可降低结晶能力。因此共聚型橡胶比均聚型橡胶结晶性低。其中，起重要作用的不仅是改性链段的含量，更重要的是它们的排列。几种橡胶结晶温度范围和最快结晶温度如表1-494所示。

表 1-494　几种橡胶的结晶温度范围

橡胶	结晶温度范围，℃		最快结晶温度，℃	橡胶	结晶温度范围，℃		最快结晶温度，℃
	上限	下限			上限	下限	
NR,IR	5	−40	−25	IIR	−20	−50	−40
BR	−20	−80	−55	Q	−30	−110	−80
CR	10	−30	−10	U	50	−40	−5～−10

在耐寒性能差的橡胶中并用耐寒性能好的橡胶，可以改善耐寒性。例如在丁苯橡胶和丁腈橡胶中分别并用顺丁橡胶和天然橡胶，它们的耐寒性能均获提高，如图1-274所示。

耐寒橡胶配方设计的关键是选择胶种。实验表明，顺丁橡胶和天然橡胶的耐寒性能良好；硅橡胶具有理想的耐高低温性能，工作范围为 −70～250℃ 或更低。几种密封橡胶的最低工作温度如表1-495所示。

（二）增塑剂

增塑剂是影响硫化胶耐寒性最重要的配合剂，它能提高橡胶分子链的柔性，从而提高橡胶的耐寒性。但同时会降低硫化胶的强度，使脆性温度T_b增大。

常用增塑剂（包括软化剂）有癸二酸酯、苯二甲酸酯、己二酸酯、氯化石蜡和其它类型

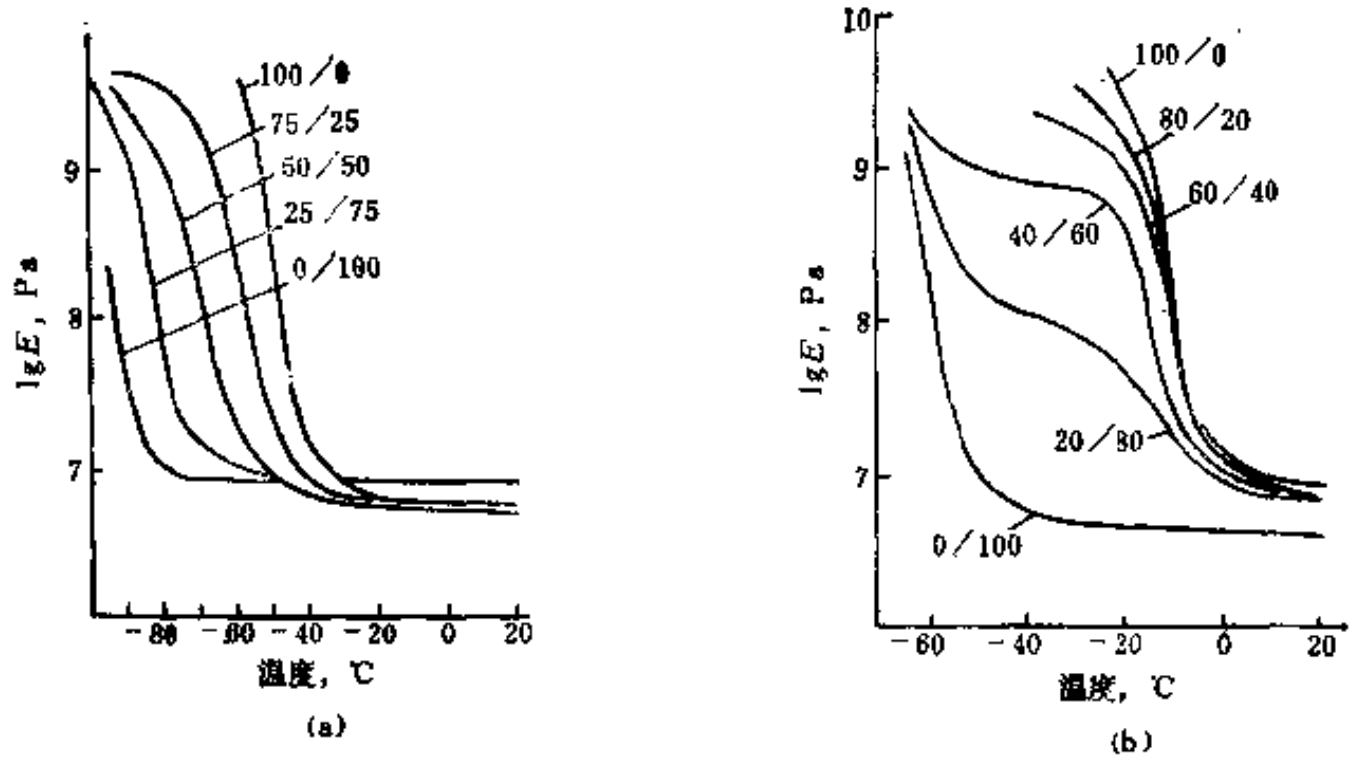


图 1-274 炭黑填充硫化胶的模量与温度的关系

（a）丁苯橡胶/顺丁橡胶；（b）丁腈橡胶/天然橡胶

表 1-495 几种密封橡胶的最低工作温度

橡胶	最低工作温度，℃	橡胶	最低工作温度，℃	橡胶	最低工作温度，℃
天然橡胶	−60	氯丁橡胶	−40	氟橡胶	−15
丁苯橡胶	−50	丁腈橡胶(17～23%丙烯腈)	−45	硅橡胶	−90
丁基橡胶	−30	丁腈橡胶(35～41%丙烯腈)	−15	氟硅橡胶	−60
三元乙丙橡胶	−40	氯磺化聚乙烯	−20		

石油系软化剂等。

一般来说，加入凝固温度很低的增塑剂可使硫化胶的T_g值下降，凝固温度高的增塑剂可使硫化胶的T_g升高，当然也有例外。分子量大的增塑剂可抑制硫化胶的结晶过程，与胶料组分无关；但对玻璃化温度值T_g的影响较小。在耐寒配方中，增塑剂种类与用量的选择，取决于所用橡胶制品的耐寒评价指标，如表1-496所示。

表 1-496 增塑剂和填充剂对橡胶耐寒性能的影响

增塑剂(15份)和填充剂	天然橡胶		丁腈橡胶(丙烯腈28%)		氯丁橡胶	
	T_b，℃	T_{50}	T_b，℃	T_{50}	T_b，℃	T_{50}
无	−55	−47①	−43	−15①	−39	−28①
酯类	−60	−52①	−44	−28①	−48	−38①
石油系操作油（天然橡胶用石蜡油，丁腈橡胶和氯丁橡胶用芳烃油）	−57	−49①	−34	−15①	−36	−26①
炭黑 N220	−60	−41	−45	−25	−44	−26
炭黑 N770	−58	−41	−38	−26	−44	−24
炭黑 N990	−55	−41	−35	−26	−40	−19

① 此值为玻璃化温度T_g(℃)。

由表1-496可见，在天然橡胶和氯丁橡胶中，各种增塑剂对脆性温度和玻璃化温度的影响基本相同。在丁腈橡胶中，酯类增塑剂能降低玻璃化温度，而不能影响脆性温度；操作油能降低脆性温度，而不降低玻璃化温度。

几种酯类增塑剂使天然橡胶玻璃化温度下降幅度如下：

癸二酸二丁酯（DBS）7℃　癸二酸二辛酯（DOS）　15℃

己二酸二辛酯（DOA）13℃　己二酸二丁酯（DBA）　22℃

几种酯类增塑剂对氯丁橡胶玻璃化温度的影响如表1-497所示。

表 1-497　酯类增塑剂（20份）对W型氯丁橡胶玻璃化温度（T_g）的影响

增塑剂	T_g，℃	增塑剂	T_g，℃
空白	−40	己二酸二辛酯	−50
油酸丁酯	−62	癸二酸二辛酯	−57
癸二酸二丁酯	−57		

氯丁橡胶、丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯、氯醚橡胶和聚氨酯橡胶等在真空或空气介质中受热作用，会因增塑剂挥发而降低耐寒性能。并用醚类和酯类增塑剂可提高其耐寒性能。

（三）填充剂

填充剂会降低附着于粒子表面橡胶的运动性，影响硫化胶的脆性温度；但对玻璃化温度没有影响或稍有提高，玻璃化温度范围可能被扩大。

表 1-498　硫化体系对橡胶耐寒性能的影响

（低温试验168h）

橡胶和硫化体系	压缩永久变形，%					T(168h, 50%)，℃	T(168h, 80%)，℃
	−60℃	−40℃	−20℃	−10℃	0℃		
NR，硫黄	57	36	23	9	7	−54	<−60
NR，秋兰姆	76	100	100	57	27	−3	−5
BR，硫黄或秋兰姆	100	100	12	8	5	−30	−25
SBR(23.5%苯乙烯)，硫黄	100	47	21	12	9	−41	−52
SBR(40%苯乙烯)，硫黄	100	100	85	37	17	−13	−18
IIR，硫黄	70	29	17	13	11	−53	−60
IIR，对苯醌二肟	74	40	19	14	13	−47	<−60
IIR，树脂	92	68	43	30	23	−27	−50
CIIR，各种硫化剂	92	79	26	19	13	−30	−46
CR(低结晶型)	100	98	78	51	18	−10	−24
CR(很结晶)	100	100	100	99	94	+10	+4
CR(强结晶)	100	100	100	100	96	+29	+12
EPR，过氧化物	93	59	39	26	19	−28	−53
EPDM，硫黄	100	80	38	25	14	−26	−40
ACM(Hycar 4021)	—	—	99	30	11	−14	−18
Q(0.5%乙烯基)	100	16	13	11	9	−50	−56
Q（甲基苯基）	24	18	12	11	8	<−60	<−60
FKM，胺	100	100	93	56	41	−7	−13

填充剂对硫化胶的结晶没有影响，但在变形较大条件下，它会影响硫化胶的结晶过程。

一般来说，活性填充剂（如炭黑）会加速结晶，非活性填充剂会减缓结晶。此外，硫化胶的结晶特性还与胶料的制备条件有关。

炭黑对橡胶耐寒性能的影响如表1-496所示。

（四）硫化体系

硫化体系和硫化程度对硫化胶玻璃化温度的影响较小，对结晶速度的影响较大。以天然橡胶为例，未硫化橡胶、硫化胶和炭黑填充硫化胶在结晶条件下的弹性模量分别增大999倍、19～29倍和3～4倍。一般来说，含多硫键和双硫键交联结构硫化胶的低温结晶倾向较小。因此，耐寒橡胶配方中，不应采用有效硫化体系和过氧化物硫化体系。

硫化体系对橡胶耐寒性能的影响如表1-498所示。

耐寒胶料配方举例（重量份）如下：

〔例1〕

(耐结晶型天然橡胶耐寒配方，－60℃长期使用)

耐结晶型天然橡胶	100.0	促进剂CZ	0.8
氧化锌	5.0	防老剂D	1.0
硬脂酸	1.0	半补强炉黑	40.0
硫黄	2.5	癸二酸二辛酯	30.0

〔例2〕

抗结晶型氯丁橡胶	100.0	促进剂NA-22	0.15
防老剂A	2.0	促进剂TMTM	1.0
硬脂酸	0.5	促进剂DOTG	1.0
氧化镁	3.0	硫黄	1.0
半补强炉黑	60.0	氧化锌	5.0
癸二酸二辛酯	30.0		

〔例3〕

苯基甲基硅橡胶	10.00	过氧化苯甲酰	3.9
气相白炭黑	33.0	丁基噻吩	2.0
硅油	6.0		

四、耐介质性能

橡胶和橡胶制品在接触或浸泡于液体介质中使用时，会发生一系列性能变化，如硫化胶重量和体积增加，而橡胶的化学结构保持不变；增塑剂、稳定剂和其它配合剂从硫化胶中析出；在高温、光照或其它因素与有机介质的综合作用下，交联结构发生变化；橡胶与介质中某些成分相互作用，产生交联和降解；在化学腐蚀液体作用下，交联网络发生变化等等。

橡胶和橡胶制品在气体介质中作用时，也会发生类似变化，例如在高压气体、化学介质和高温作用下，产生交联变化和性能变化。

这些变化中，有的因为橡胶与介质发生化学作用，有配合剂析出，为不可逆变化；例如丁腈橡胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯和氟橡胶与某些氟利昂接触时，硫化胶表面会鼓泡、强度下降，氟利昂挥发后也不能恢复。有的仅仅是橡胶中吸入浸泡液使性能变差，待吸入的液体挥发后，橡胶仍然恢复原有性能，为可逆变化；例如丁腈橡胶经丙酮溶胀达60%，拉伸强度由12.5MPa降到3.5MPa，丙酮挥发后，拉伸强度又获恢复。

总的来说，有机介质的浸蚀会使橡胶及橡胶制品性能变差而损坏或失去工作能力。因此，提高橡胶的耐介质性能具有重要意义。

（一）耐有机介质性能

硫化胶耐有机介质性能主要取决于它对有机介质的抗溶胀能力。常用有机介质包括有机溶剂、燃料油和矿物油等。

溶胀是一种扩散过程。液体首先从橡胶表面层开始浸入，并在表面层产生溶胀；然后逐渐浸透和溶胀，最后使橡胶试样或制品整体溶胀，达到平衡状态时为最大溶胀。据测，有机溶剂和油对橡胶的扩散系数分别为$10^{-7}cm^2/s$和$10^{-9}cm^2/s$，硫化胶（厚2mm）试片在有机溶剂和油介质中浸泡达到平衡溶胀的时间则分别为50小时和5000小时。因此，有时浸透深度对评定橡胶溶胀性能比液体浸入量更为重要。在多数情况下，硫化胶在有机液体中的溶胀能达到平衡状态，但是，当橡胶与介质发生化学作用，或有配合剂和橡胶分解物被析出时，就不可能达到最大溶胀。最差的情况是，增塑剂被析出后，使橡胶密封制品体积减小，导致密封失效。

在多数情况下，液体在硫化胶中的浸透程度随温度升高而增加，浸透速度与绝对温度倒数呈线性关系。有机溶剂和矿物油对橡胶扩散过程的浸透活化能分别约为21kJ/mol和36～44kJ/mol。液体在橡胶中的可溶解度愈低，温度对其浸透速度的影响愈大。最大平衡溶胀Q_∞与液体温度的关系如下：

$$Q_\infty = b\exp(AT) \tag{1-22}$$

式中 A——液体的温度系数；

b——由含胶率决定的参数。

溶胀导致硫化胶的机械性能发生很大变化，可表示如下：

$$\Delta A = 1 - \frac{\Delta V}{a\Delta V + b} \tag{1-23}$$

式中 A——拉伸强度，扯断伸长率，撕裂强度或硬度；

a——由胶料组分决定的系数；

b——由硫化条件决定的系数。

$\Delta V/A$与ΔV之间呈线性关系。研究表明，此式仅适用于溶胀$\Delta V>30\%$的场合。

硫化胶浸泡时拉伸强度、硬度和耐磨性能的下降，在溶解度较小时最明显，然后趋向平缓。不同厚度试样的硬度变化值不同。

表 1-499 各种橡胶的耐有机介质性能

液体	温度 ℃	体积膨胀率，%								
		硅橡胶	氟橡胶	氟硅橡胶	丙烯酸酯橡胶	丁腈橡胶(24～30%)③	丁腈橡胶(35～41%)③	丁腈橡胶(17～23%)③	三元乙丙橡胶	氯丁橡胶
苯	20	>50	20～30	20～30	>50	>50	>50	>50	>50	>50
汽油	20	>50	1～10	20～30	30～50	30～50	20～30	30～50	>50	>50
煤油	70	>50	1～10	1～10	1～10	10～20	10～20	1～10	>50	30～50
丙酮	20	1～10	>50	>50	--	>50	>50	>50	1～10	>50
压力矿物油	70	>50①	1～10②	1～10	1～10	1～10	<1	1～10	>5	30～50
压力热麻油	70	1～10	30～50	10～20	—	>50	>50	30～50	<1	1～10
变压器油	70	>50①	<1②	1～10	1～10	10～20	<1	1～10	>50	10～20
润滑油	70	1～10②	<1②	<1	1～10	1～10	<1	<1	>50①	1～10
乙醇	20	10～20	1～10	<1	30～50	10～20	10～20	10～20	<1	<1

① 为100℃下数据。② 为150℃下数据。③ 括号中数字为丁腈橡胶的丙烯腈含量。

硫化胶的耐有机介质性能主要取决于橡胶与介质的化学性质，同时与胶料组成和硫化程度诸因素有关。

各种橡胶的耐有机介质性能如表1-499所示。

由表1-499可见，橡胶的耐介质溶胀性能服从相近相容原则。非极性橡胶，如异戊橡胶、顺丁橡胶和乙丙橡胶等在非极性饱和烃（汽油）中会产生极大溶胀，但是在极性液体（水和乙醇）中不发生溶胀作用，或溶胀极小；极性橡胶，如丁腈橡胶等在水中会发生溶胀，在烃类中不发生作用；中等极性橡胶，如氯丁橡胶在汽油中溶胀不大，在水中则基本不发生溶胀。

增塑剂能提高橡胶的耐介质性能。例如在丁腈橡胶中加入酯类增塑剂10、20、30和40份，其溶胀率ΔV（在2号油中浸泡22℃×70h）可从43%分别降低到34%、27%、19%和13%。乙烯丙烯酸酯橡胶中加入20份增塑剂DOS或聚酯增塑剂，与未加增塑剂者相比，其硫化胶溶胀率ΔV（在ASTM3号油中浸泡：150℃×70h）分别为43%、47%和64%。

防老剂对硫化胶的耐有机介质性能的影响很大。因为溶解于液体中的氧会加速硫化胶的老化，温度升高时特别明显。矿物油中溶有空气约10%；汽油和煤油中分别含空气约20～25%和13～17%（体积）；其含量均随温度升高而增加。在温度为10℃、压力为0.1、1.5和20MPa的100 L压力液体介质中，分别约含空气9、99、495和1980 L。因此，热氧老化是不饱和橡胶在高温介质中性能下降的主要原因。液体中含氧量对氯丁橡胶性能的影响如表1-500所示。

液体中含氧量对丁腈橡胶性能的影响如图1-275所示。

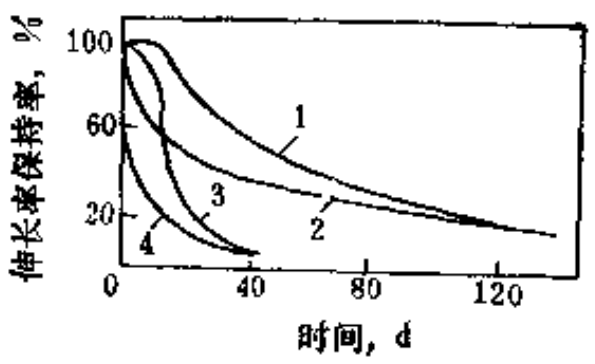


图 1-275　油中含氧量对丁腈橡胶性能的影响

1—硫黄-氧化镉硫化胶，充氮；2—过氧化物硫化胶，充氮；3—硫黄-氧化镉硫化胶，空气中；4—过氧化物硫化胶，空气中

表 1-500　液体中含氧量对氯丁橡胶性能的影响

性　能	在压力液体中浸泡140℃×672h	
	空气	氮气
拉伸强度保持率，%	21	66
伸长率保持率，%	31	72

为此，选择适当防老剂可提高橡胶耐高温介质性能。一般来说，以结合型防老剂和不溶性防老剂为佳，如表1-501所示。

硫化胶在有机介质中的溶胀率随填充剂增加而降低，但降低幅度较小。提高交联密度有利于降低溶胀率。

表 1-501　防老剂类型对丁腈橡胶（30%丙烯腈）耐老化性能的影响

老化条件	普通防老剂		结合型防老剂	
	拉伸强度保持率，%	伸长率保持率，%	拉伸强度保持率，%	伸长率保持率，%
空气中(149℃×70h)	60	41	88	88
油中(22℃×70h)＋空气中(149℃×70h)	31	5	94	75
油(ASTM3号油)中(149℃×70h)＋空气中(149℃×70h)	—	—	68	50

1．耐溶剂性能

各种橡胶的耐溶剂性能如表1-502所示。

表 1-502 各种橡胶的耐溶剂性橡

溶剂类型	适用橡胶类型	不适用橡胶类型	溶剂类型	适用橡胶类型	不适用橡胶类型
饱和烃	NBR、CR、CO、CPE、CSM、ACM、FKM、Q-F、U	IR、NR、BR、SBR、EPM、EPDM、Q	乙醇	IR、SBR、NBR、CR、IIR、EPM、EPDM、FKM、Q-F、Q	ACM、U
芳香烃	FKM、Q-F、NBR、CO、CR	NR、BR、SBR、EPM、EPDM、CSM、Q	乙二醇水溶液	IR、SBR、NBR、CO、EPM、EPDM、E、ACM、FKM、Q-F	
卤代烃	FKM、Q-F；CO	NR、BR、SBR、NBR、CR、EPM、EPDM、IIR、CSM、U			
甲醇	FKM、Q-F、Q、IR、SBR、NBR、CR、IIR、EPM、EPDM、CSM	ACM、U	丙酮	SBR、CR、EPM、EPDM、CSM、IIR、Q	

（1）耐芳香烃性能　氟橡胶对芳香烃具有较高的稳定性，如表1-503和表1-504所示。

表 1-503 氟橡胶对芳香烃的稳定性

橡胶类型	ΔV，%(20℃×168h)	
	苯	甲苯
氟橡胶 CK①-26	22	6
氟橡胶 ECD-006	3	1

① ΔV为溶胀率。

表 1-504 氟橡胶对苯的稳定性

硫化体系	苯中 24℃×168h后性能保持率，%				
	ΔV	100%定伸应力	拉伸强度	伸长率	硬度
双酚	15	44	81	90	+7
过氧化物	6.5	95	77	80	−6

氟硅橡胶对芳香烃的稳定性也很高，但低于氟橡胶，如表1-505所示。

表 1-505 氟硅橡胶对苯的稳定性

橡胶	苯中 25℃×168h后性能保持率，%			二甲苯中24℃×168h后性能保持率，%	
	ΔV	拉伸强度	伸长率	ΔV	硬度
氟硅橡胶	25	50	55	20	−10

氟硅橡胶对苯（70℃×72 h）的稳定性与对常温下二甲苯（24℃×168 h）的稳定性相同，并随其三氟丙烯含量的增加而降低。

高丙烯腈丁腈橡胶、氯醚橡胶和氯丁橡胶可在芳烃中应用，但稳定性较低。

（2）耐卤代烃性能　氟橡胶和氟硅橡胶的耐卤代烃性能最佳。氟橡胶对卤代烃的稳定性如表1-506和表1-507所示。

表 1-506　氟橡胶对卤代烃的稳定性

硫化体系	在二氯甲烷中24℃×168h性能保持率，%				
	ΔV	100%定伸应力	拉伸强度	伸长率	硬度
双酚	20	51	57	110	−19
过氧化物	14	72	42	65	−17

表 1-507　氟橡胶对卤代烃的稳定性

氟橡胶类型	20℃×168h后ΔV，%	
	氯苯	过氯乙烯
CKΦ-26	8	2
ECD-006	1	4

氟橡胶ECD-006O型密封圈，在高温220℃的邻硝基氯苯介质中的密封寿命可达8760 h，与在20℃的亚乙基氯化物中的密封寿命相同。

氟硅橡胶在四氯化碳中浸泡25℃×168 h后，性能保持率如下：ΔV为20%、拉伸强度为55%、扯断伸长率为70%；对氯仿的稳定性随三氟丙烯侧链含量的增加而增加。

（3）耐甲醇性能　氟橡胶、氟硅橡胶和丁腈橡胶均具有良好的耐甲醇性能，如表1-508所示。

表 1-508　几种橡胶的耐甲醇性能

橡胶类型	性能保持率，　%				
	ΔV	100%定伸应力	拉伸强度	伸长率	硬度
氟硅橡胶（24℃×336h）	4	—	72	90	−10
双酚硫化氟橡胶(24℃×168h)	22	35	56	110	−23
过氧化物硫化氟橡胶(24℃×168h)	3	66	72	90	−5
丁腈橡胶(17～33%)(100℃×70h)	12	—	—	—	—
丁腈橡胶(24～30%)(100℃×70h)	24	—	—	—	—
丁腈橡胶(31～34%)(100℃×70h)	20	—	—	—	—
丁腈橡胶(35～41%)(100℃×70h)	21	—	—	—	—

（4）耐酮和酯类的性能　丁苯橡胶、氯丁橡胶和乙丙橡胶具有较好的耐丙酮和耐酯性能。几种橡胶的耐酮、耐酯性能如表1-509所示。

氟橡胶ECD-006与氟橡胶CKΦ-26不同，它在丙酮和酯中的溶胀率只有1～3%。

2．耐燃料油性能

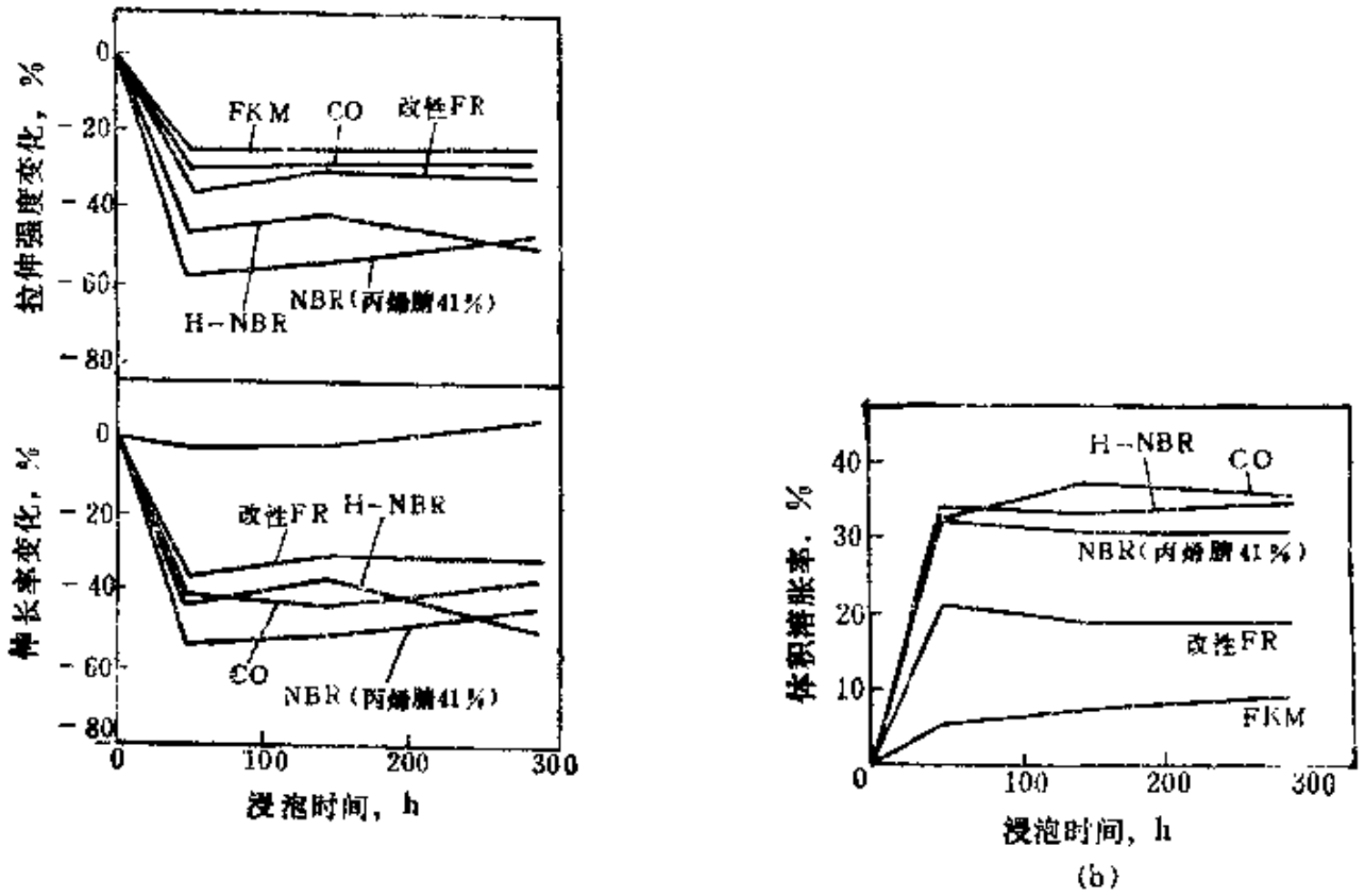
为了减小环境污染，现用燃料油中已逐渐不用含铅化合物添加剂，代之而起的新型燃料

表 1-509 几种橡胶的耐酮、耐酯性能（25℃×72h，溶胀率ΔV，%）

溶剂类型 \ 橡胶类型	Q	CSM	CR	NBR	Q-F	ACM	FKM
丙酮	15	18	40	130	180	250	300
乙酸乙酯	175	[illegible]	60	105	140	250	300

油则掺用芳烃化合物、醇类化合物或甲基叔丁基醚，以增加汽油的辛烷值，并延长其使用期。因此，提高了对硫化胶耐燃料油性能的要求。

（1）标准燃料油　耐标准燃料油的橡胶主要有氟橡胶、氟硅橡胶、氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶和丁腈橡胶等。几种橡胶的耐标准燃料油性能如图1-276所示。



(a)　　(b)

图 1-276　几种橡胶的耐燃料汽油（40℃）性能

由图1-276可见，改性氟橡胶（FR）和氯醚橡胶浸泡288 h后，拉伸强度和伸长率仅损失30%，而高丙烯腈橡胶和氢化丁腈橡胶则损失约50%。浸泡后体积溶胀率也以氟橡胶为低。

几种橡胶的耐燃料油渗透性如图 1-277 和表1-510所示。

由图1-277和表1-510可见，氟橡胶耐燃料油渗透性最佳，氯醚橡胶较好，均优于丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶。

几种橡胶耐汽油和柴油的性能如 表 1-511 所示。

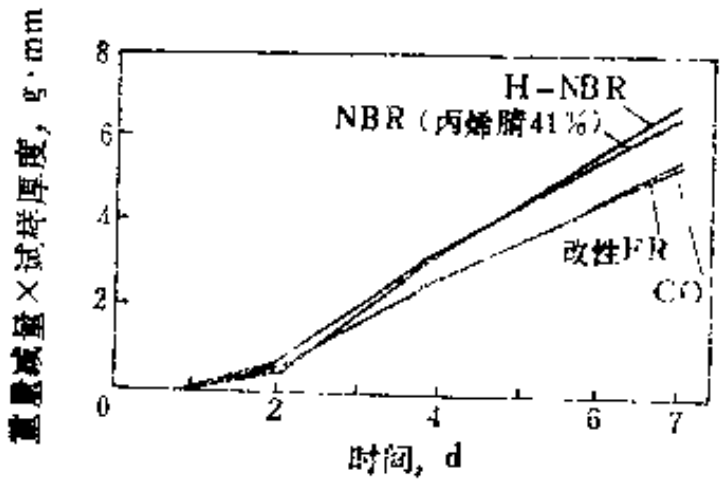


图 1-277　几种耐燃料油橡胶的汽油渗透性能

聚硫橡胶具有良好耐油性能，但物理机械性能较低，且有臭味，目前以用作耐油密封材料为主。

表 1-510　各种耐燃料油橡胶的汽油渗透率P

渗透性能 \ 橡胶类型	改性FR	NBR(丙烯腈41%)	CO	FKM	H-NBR(ACN45%)
渗透率P, mm/(m²·24h)	214	265	227	0	291

表 1-511　几种橡胶的耐油性能①

（浸泡7d后的体积溶胀率，%）

油类型	温度，℃	NBR			CR	NR	SBR	IIR	VMQ	CSM
		CN28%	CN33%	CN38%						
汽油	50	15	10	6	55	250	140	240	230	85
柴油	50	20	12	5	70	250	150	250	120	120
柴油	100	22	13	6	90	—	220	40	140	160

（2）耐含芳烃燃料油　汽油中掺用芳烃量一般为25～40%，高者达60%。但是芳烃含量超过30～35%的汽油，毒性大，应用甚少。硫化胶的耐芳烃燃料油性能随芳烃含量增加而下降，其体积溶胀率随芳烃含量增加而增大。在耐油橡胶中，氟橡胶的耐油性能最佳，氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶和丁腈橡胶次之，氯丁橡胶和氯化聚乙烯橡胶的耐油性能则最低。几种橡胶的耐油性能如表1-512所示。

表 1-512　几种橡胶的耐油性能①

性能 \ 橡胶类型	FKM	Q-F	PNF②	ECO	NBR	ACM	CPE(CM)	CR
溶胀率ΔV，%	0	15	13	15	53	55	70	75
拉伸强度保持率，%	100	85	70	67	30	30	27	20

① 在异辛烷与芳烃化合物（60:40体积）混合油中浸泡23℃×46h。

② PNF为氟化磷腈橡胶。

氟硅橡胶和氟橡胶可以在150℃以上热油中长期使用。氟硅橡胶具有良好耐寒性能，耐油性能随三氟丙烯含量增大而提高；当三氟丙烯含量为25、50、75和100%时，其体积溶胀率ΔV（在汽油中浸泡22℃×24 h）分别为114、74、37和7%。在硅橡胶中并用氟硅橡胶也能提高耐芳烃燃料油性能。在高温条件下，氟硅橡胶在油中的应力松弛速度比氟橡胶为快。

丁腈橡胶耐油性能中等，但价格比氟橡胶低得多，应用很广。丁腈橡胶的耐油性能如表1-513所示。

油中芳烃化合物含量增加会降低丁腈橡胶的耐油性能。但增加丙烯腈含量可提高丁腈橡

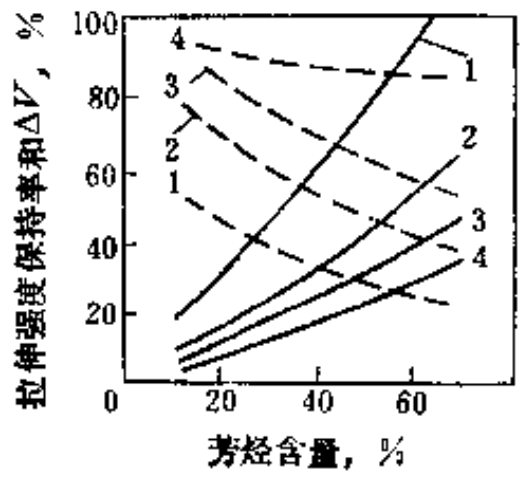


图 1-278　丙烯腈含量对丁腈橡胶耐油性能的影响

----拉伸强度保持率；——溶胀率，ΔV

1—丙烯腈含量27%；2—丙烯腈含量34%；3—丙烯腈含量38%；4—丙烯腈含量50%；浸油条件：23℃×70h

表 1-513　丁腈橡胶在标准油中的体积变化

（在经22℃×70h后的体积增加ΔV，%）

燃油类型	丙烯腈含量，%				
	20	28	33	40	50
异辛烷	19	7	3	1	−0.3
异辛烷与甲苯(70:30体积%)	82	53	41	28	15
异辛烷与甲苯(50:50体积%)	141	96	76	49	38
二异丁烯	42	23	7	2	−0.3
二异丁烯、苯、甲苯与二甲苯(60:5:20:15体积%)	—	134	61	42	23

胶的耐油性能，如图1-278所示。

氯醚橡胶耐芳烃燃油性能优于丁腈橡胶，如表1-514所示。

由表1-514可见，均聚和共聚氯醚橡胶的耐油性能相近。在三元乙丙橡胶中并用氯醚橡胶也可提高耐油性能。

表 1-514　氯醚橡胶和丁腈橡胶的耐油性能比较

橡胶类型	异辛烷＋甲苯（50:50体积%）浸泡22℃×70 h		
	ΔV，%	拉伸强度保持率，%	扯断伸长率保持率，%
丁腈橡胶	35	40	40
氯醚橡胶（均聚）	28	90	76
氯醚橡胶（共聚）	24	90	77

（3）耐酸性燃料油　酸性油中含有过氧化物，会使硫化胶的性能下降，甚至破坏。几种橡胶的耐酸性燃料油性能如图1-279所示。

氟橡胶、氟硅橡胶、含氰磷腈橡胶和聚酯型塑性橡胶的耐酸性燃料油性能良好，在过氧值为50的汽油中浸泡1000 h（40℃）后，仍能保持较好的拉伸强度和扯断伸长率。

氯醚橡胶不耐酸性燃料油，在其中浸泡会发生降解和性能急剧下降，4天后就开始溶解；采用适当配合，可提高耐酸性燃料油性能。一般来说，均聚氯醚橡胶的耐酸性燃油性能优于共聚氯醚橡胶。在胶料中加入四氧化三铅、乙烯基硫脲和其它稳定剂，可使硫化胶在过氧值为100的汽油中浸泡336小时后仍保持较高的拉伸强度。

丁腈橡胶耐酸性燃料油的性能较差，浸泡后的定伸应力和硬度增大，而拉伸强度和扯断伸长率下降；采用适当配合可提高其耐酸性燃油性能，并以硫化剂的影响最大。在一般情况下，硫化胶的耐酸性燃油性能以硫黄硫化体系为佳；在40℃下，以过氧化物硫化体系的稳定性最好；但在125℃下，过氧化物硫化体系、半有效硫化体系和常规硫黄硫化体系都不能满足要求，只有采用硫黄（低用量）与氧化镉体系的硫化胶能耐热（125℃）酸性油的长期老化。硫化胶可采用白炭黑为填充剂，浸泡热油（125℃×168 h）后，100%定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率的保持率分别为80%、70%和70%。

采用高丙烯腈含量丁腈橡胶和结合型防老剂，也有益于提高硫化胶的耐酸性油性能。

（4）耐含醇燃料油　汽油中加入甲醇或乙醇会大大降低硫化胶的稳定性，其中以甲醇尤为严重。几种橡胶的耐甲（乙）醇油性能如图1-280和表1-515所示。

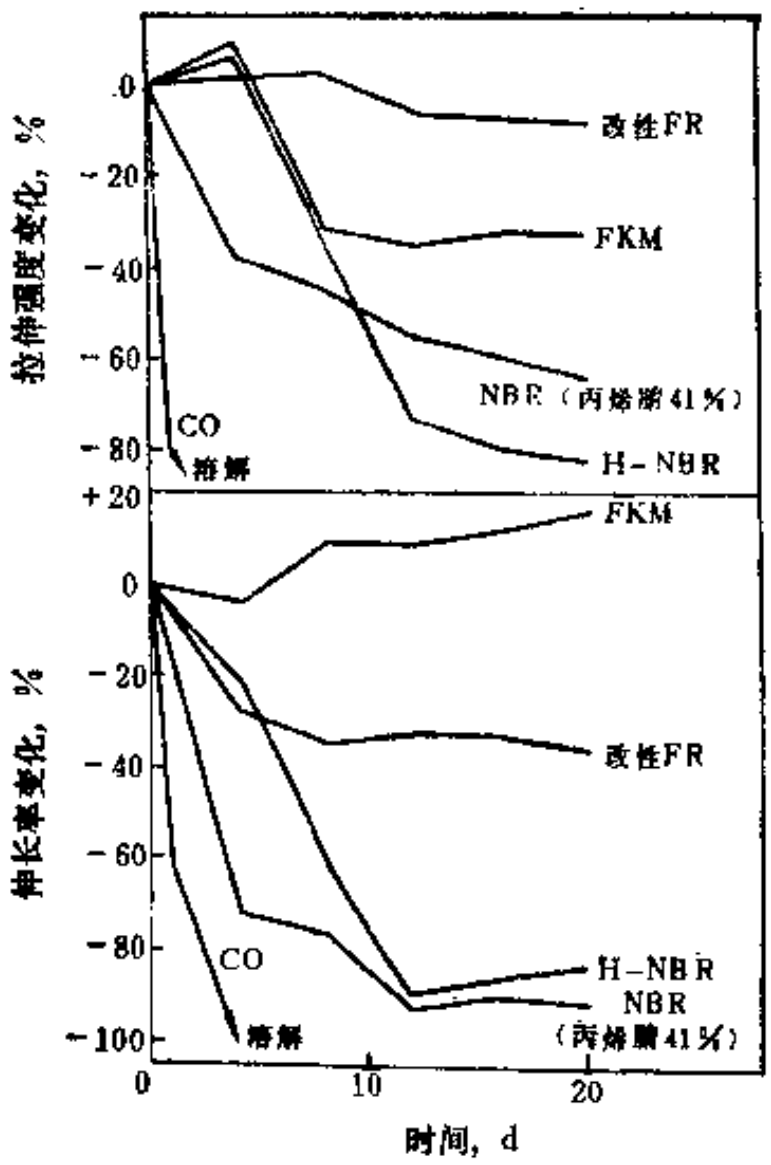


图 1-279 几种橡胶的耐酸性燃料油性能

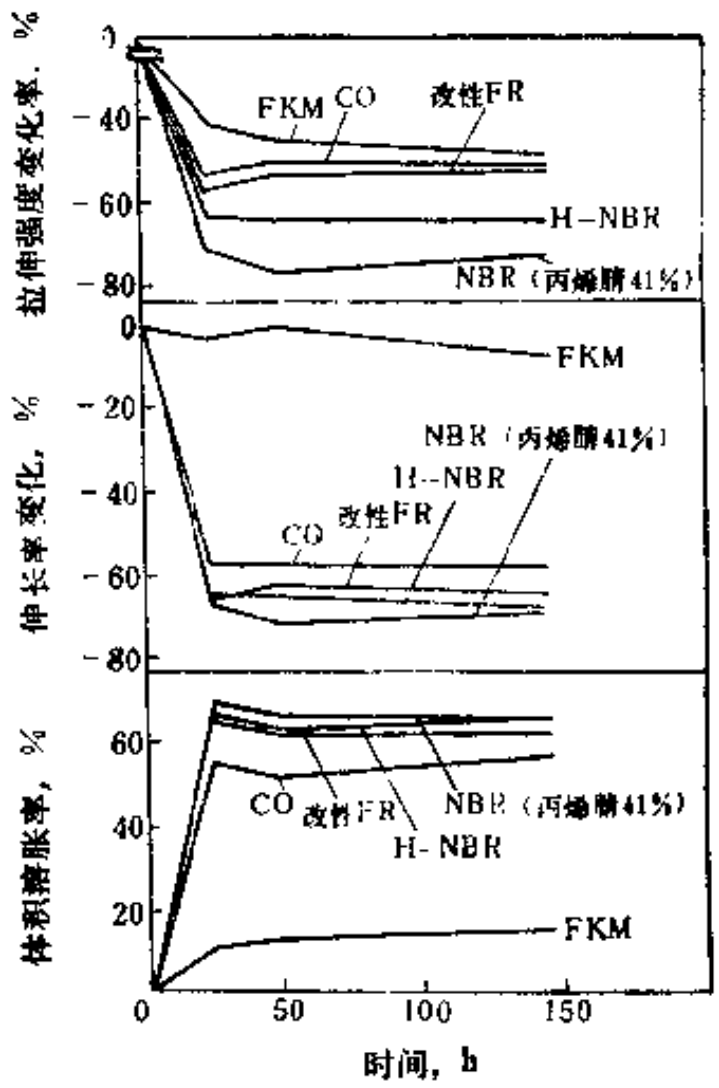


图 1-280 几种橡胶耐含醇燃料油的性能
（含甲醇15%体积）

由图1-280可见，氟橡胶和氯醚橡胶浸泡后的拉伸强度下降约50%，而丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶则分别下降73%和65%。除氟橡胶外，所有被测橡胶的扯断伸长率下降57～69%，按伸长率保持率排列顺序为：CO>改性FR>H-NBR>NBR，而氟橡胶则几乎保持不变。

由表1-515可见，氟橡胶的稳定性较好，以高含氟量氟橡胶LVS-76型为更佳。

表 1-515 几种橡胶的耐甲（乙）醇油性能

（54℃下最大溶胀率ΔV，%）

油类型	ECO	NBR	Q-F	CKΦ-26	Viton-GH	Viton	VFR-4590
汽油-甲醇（85:15体积%）	92	89	25	23	16	19	13
汽油-乙醇（85:15体积%）	72	61	22	28	20	15	13

丁腈橡胶的耐甲醇油性能不如氟橡胶，但提高丙烯腈含量可获改善，如表1-516所示。

3．耐矿物油性能

对非极性矿物油来说，含极性官能团（如腈基、酯基或醚基、氯原子等）的橡胶均表现不同程度的耐油性，而非极性橡胶，如天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶和乙丙橡胶等则耐油性很差，如表1-517所示。

目前，常用耐矿物油橡胶有氟橡胶、氟硅橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯醚橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶等。

氟橡胶和氟硅橡胶的耐油性能最佳，但价格昂贵。为了降低成本，可在氟橡胶中并用

表 1-516　丙烯腈含量对丁腈橡胶耐甲醇油性能的影响

（23℃下浸泡960 h）

油类型	ΔV，%		拉伸强度保持率，%		扯断伸长率保持率，%	
	40%①	33～34%①	40%①	33～34%①	40%①	33～34%①
汽油	33～39	41～42	51～56	42～51	51～56	42～51
汽油＋乙醇（10～15%）	42～51	50～61	42～50	32～43	42～50	32～43
汽油＋甲醇（10～15%）	56～61	62～71	33～40	27～39	33～43	27～39

① 丁腈橡胶中丙烯腈含量。

表 1-517　**几种橡胶的耐矿物油性能**（浸泡7 d后体积膨胀率，%）

油类名称	温度，℃	NBR			CR	NR	SBR	IIR	CO	CSM
		CN28%	CN33%	CN38%						
ASTM 1 号油	50	−1	−1.5	−2	5	60	12	20	4	4
ASTM 1 号油	100	−4	−4	−6	15	320	40	170	4	20
ASTM 2 号油	50	0.5	0.5	−1.5	20	100	30	50	7	12
ASTM 2 号油	100	7	7	−3	5.5	—	120	250	10	75
ASTM 3 号油	50	10	3	0.5	65	200	130	120	25	65

50%丙烯酸酯橡胶，性能降低不超过20%。

丙烯酸酯橡胶的耐热油性能优于丁腈橡胶，在几种热油（177℃）中的寿命甚至比胺类硫化的氟橡胶长1倍。某些品种丙烯酸酯橡胶在ASTM 3号油（177℃）中的工作时间可达1000小时。丙烯酸酯橡胶Krinak 882在ASTM 2号油和3号油、变压器油和马达油中，经177℃×1000小时浸泡后，性能变化如下：

拉伸强度保持率　80～130%；　　体积溶胀率变化率　−3～+6%；

扯断伸长率保持率　41～53%；　　硬度变化率　+1～+6%。

乙烯丙烯酸酯橡胶的耐热油性能优于丁基丙烯酸酯共聚物。但是，乙烯丙烯酸酯橡胶的耐芳烃油性能较差，耐ASTM 1号油性能与氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶和丁腈橡胶等相似；在ASTM 1号油和3号油中浸泡150℃×70 h后，体积溶胀率分别为3%和50%。

氯醚橡胶也具有良好的耐热油性能，如表1-518所示。

氯醚橡胶在ASTM 3号油中长期（1000小时）和短期（168小时）使用温度分别为135℃和149℃。

丁腈橡胶是常用的耐油橡胶之一，其耐油性能随丙烯腈含量增加而增加，如表1-519所示。

硫化体系对丁腈橡胶的耐油性能有重要影响。在高温油中，以过氧化物硫化体系和镉硫化体系的稳定性最好。例如，用秋兰姆和镉镁体系硫化的丁腈橡胶在ASTM 3号油中，经150℃×168小时浸泡后，扯断伸长率变化率分别为38%和75%。镉镁体系硫化胶与过氧化物体系硫化胶相比，在空气和某些油中的稳定性显然优于后者，在ASTM 3号油中则两者稳定性相等，如表1-520所示。

表 1-518 氯醚橡胶和丁腈橡胶的耐热油性能

橡胶类型	100%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬度（邵尔A）
老化前				
均聚氯醚橡胶	6.9	16.4	200	76
共聚氯醚橡胶	2.9	13.0	390	68
丁腈橡胶(35～41%CN)	2.5	11.8	400	65
丁腈橡胶(17～23%CN)	3.1	23.1	420	69
老化条件：ASTM1号油中150℃				
均聚氯醚橡胶(960h)	7.6	9.8	110	69
共聚氯醚橡胶(480h)	3.4	7.0	160	62
丁腈橡胶(35～41%CN)(240h)	3.9	7.1	140	62
丁腈橡胶(17～23%CN)(240h)	3.9	7.1	150	62
老化条件：ASTM3号油中150℃				
均聚氯醚橡胶(960h)	3.6	4.8	110	52
共聚氯醚橡胶(480h)	2.8	7.7	150	51
丁腈橡胶(35～41%CN)(240h)	2.7	11.1	290	55
丁腈橡胶(17～23%CN)(240h)	2.4	9.2	250	49

表 1-519 丁腈橡胶的耐油性能

（在ASTM油中浸泡100℃×70 h后体积溶胀率，%）

ASTM油类型	丙烯腈含量，%			
	17～23	24～30	31～34	34～51
1号油	4	3	1	−1
2号油	24	13	8	3
3号油	49	32	17	10

表 1-520 硫化体系对丁腈橡胶耐油性能的影响

硫化体系	浸ASTM 3号油条件	拉伸强度变化率，%	扯断伸长率变化率，%	硬度变化	最高耐油温度，℃	
					1000 h	168 h
过氧化物体系	150℃×1000 h	46～57	20	+3	135～149	177
	177℃×1000 h	57～60	8	+16		
镉镁体系	150℃×1000 h	46～57	20	+3	135～149	177
	177℃×1000 h	50～60	8	+16		

在变压器油和机油中，镉镁硫化丁腈橡胶的使用寿命比过氧化物的约高1～2倍。

氯丁橡胶的耐油性能低于丁腈橡胶，特别在含高芳烃油中不宜应用。硫醇调节型氯丁橡胶的耐油性高于硫黄调节型氯丁橡胶。增加填充剂和增塑剂用量，可提高耐油性能。氯丁橡胶的长期和短期耐油温度分别为100℃和130℃。

（二）耐水性能

橡胶的吸水率和透水率虽然很低，但微量水的吸收往往引起橡胶膨润，加速氧化，降低

橡胶的电性能和其它使用性能。因此提高橡胶的耐水性能十分重要。橡胶吸水过程是一种扩散过程，扩散速度和吸水量主要取决于硫化胶中水溶性物质的含量、硫化程度和橡胶极性等因素，吸入水以水珠形式存在于橡胶中，直径约为1～10μm。

1. 影响因素

影响橡胶耐水性能的主要因素包括生胶、填料、防老剂和胶料中电解质含量等。

（1）橡胶　非极性橡胶的耐水性优于极性橡胶。非极性橡胶，如天然橡胶、丁苯橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶与极性橡胶丁腈橡胶、氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶相比，经23～28℃水浸泡8760小时后，前者吸水量为1～6%，后者吸水量为7～9%。几种常用橡胶在沸水和过热水中的重量增加量如表1-521和图1-281所示。

表 1-521　几种橡胶在沸水中的重量增加率　　单位：%

橡胶类型	浸泡时间，h			
	168	1000	2000	3000
硅橡胶	0	—	—	—
丁基橡胶	2.7	8.6	14.7	28.0
氯化丁基橡胶	18.3	—	—	—
溴化丁基橡胶	37.8	—	—	—
丁腈橡胶(17～23%CN)	4.9	8.7	10.9	—
丁腈橡胶(35～41%CN)	10.1	—	—	—
丁苯橡胶(40.1%NaCl)	8.0	10.3	16.1	33.6
天然橡胶	13.2	48.8	114	179
氯丁橡胶	24.6	96.4	259	—
丁苯橡胶(1%NaCl)	25.9	68.7	120	246
丙烯酸酯橡胶	305	—	—	—

丙烯酸酯橡胶耐水性较差，但乙烯丙烯酸酯橡胶的耐水性较好，在100℃水中浸泡2400小时后，体积溶胀率（ΔV）仅为5%。

温度升高时，极性橡胶，如氟橡胶和氯丁橡胶等的吸水性则增大。水的渗透速度远比大部分有机溶剂为慢。因此橡胶在水中达到平衡溶胀的时间十分长，橡胶制品在水中溶胀程度比试样要低。硫化胶在室温下的吸水量与试样浸水时间的平方根在一级近似上呈线性关系。据粗略估计，厚度为5mm的试样在水中浸泡5年的吸水量与厚度为1mm的试样在水中浸泡1年的吸水量相等。

（2）硫化胶　吸水量较大的主要原因是胶料中存在电解质。无填充剂丁腈橡胶的过氧化物硫化胶中加入1%NaCl，可使160℃下吸水量从12%（300h达到平衡溶胀）增加到100%（浸泡24小时）。

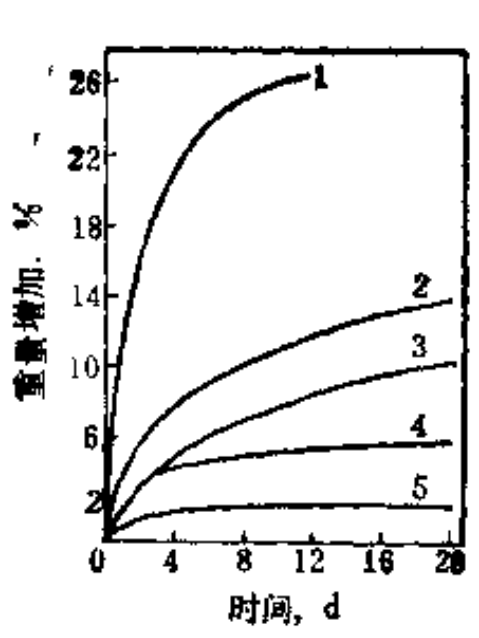


图 1-281　几种橡胶耐过热水（150℃）性能

1—氟橡胶СКФ-32；2—丁腈橡胶СКН-26；3—氯橡胶СКФ-26；4—三元乙丙橡胶；5—硅橡胶

顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶的过氧化物硫化胶中若含有2%氯化钠，则它们的吸水过程活化能分别为34、50、55、65、68和96kJ/mol。含2份氯化钠未填充硫化胶在25℃下的吸水量顺序为：IIR<EPM<SBR<NR<NBR<BR；在90℃下的吸水量顺序为：IIR<EPM<SBR<BR<NBR<NR。

（3）填充剂　填充剂对硫化胶在沸水中吸水性能的影响取决于橡胶类型、胶料杂质、填充剂性质及其与橡胶的相互作用。无机填料中微量可溶性盐类会增加硫化胶的吸水性。使低吸水性橡胶产生较大膨胀的填充剂，可降低含氯化钠1%的氯丁橡胶和丁苯橡胶的水膨胀率。因此，正确选择橡胶和配合剂（无杂质和无水溶性硫化产物），并提高其弹性模量，可使硫化胶的吸水量降至最低程度。在其它条件相同条件下，配合剂用量尽量少加，尽可能地减少胶料污染。遵照这些原则，可保证硫化胶在高温下的吸水性降到允许程度。例如，经适当配合的丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶和二元乙丙橡胶的硫化胶在160℃水中浸泡250 h后的吸水量分别可达3.5、12.5、5.8、5.7和4.5%。

（4）防老剂　硫化胶浸水后会析出稳定剂和硫化中由含硫化合物形成的防护物质。橡胶在水中膨胀率不大时，也会有大量防老剂析出。同类型防老剂的析出量取决于防老剂的化学结构和橡胶类型。例如硫化胶浸水720小时后，*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺和*N*-苯基-*N'*-异丙基对苯二胺的损失量分别为25%和80%。聚乙烯中的芳香族胺经水浸几小时后就会全部析出；而酚类防老剂的析出需要数天之久。防老剂的析出量随水pH值的增大而降低。对苯二胺衍生物的析出量随分子量减小而增加，酚类防老剂的析出量与其分子量无关。胶料中加入石蜡能减少防老剂的析出。防老剂析出后会降低硫化胶的热稳定性。例如天然橡胶硫化胶在100℃下吸氧量达1%的时间在浸水处理后从63小时降至8小时。

2．常用橡胶的耐热水性能

硫化胶的耐热水性能取决于生胶类型和交联键结构的数量。在水老化温度低于100℃时，异戊橡胶强度降低幅度小于空气老化，相反，耐热氧老化橡胶在热水中的稳定性则较差，如表1-522所示。

表 1-522　几种橡胶老化480h拉伸强度的变化

单位：MPa

温度 ℃	介质	橡胶类型			
		异戊橡胶 СКИ-3	丁苯橡胶 СКМС-30АРКМ-15	丁腈橡胶 СКН-26	氯丁橡胶
20	水	27.0	24.0	26.2	12.8
90	空气	3.4	18.0	23.0	12.7
90	水	12.2	15.6	21.0	6.7

过热水对硫化胶性能的影响比沸水影响要大。丁腈橡胶、乙丙橡胶和氟橡胶在过热水中的接触应力的降低速度比压缩永久变形的累积速度要大，因此在这种条件下使用的密封制品的工作能力应按应力松弛的变化来评价。几种橡胶的耐过热水性能如表1-523所示。

（1）乙丙橡胶　由表1-523可见，三元乙丙橡胶的耐过热水性能最佳，显然与橡胶分子链和交联键的热稳定性和水解稳定性较高有关。增加二异丙苯基过氧化物的用量（从3份增加到4份和5份），可降低硫化胶耐过热水（180℃×240小时）的压缩永久变形（从50%分别降低到42%和33%）。三元乙丙橡胶静密封件在过热水（160～180℃×20MPa）中使用

表 1-523　几种橡胶的耐过热水性能

橡胶类型	温度，℃	τ(80%) h	浸过热水120 h后的性能保持率，%		
			拉伸强度	扯断伸长率	重量
过氧化物硫化的三元乙丙橡胶	160	480	42	60	4
丁腈橡胶CKH-26	160	600	90	—	7
丁腈橡胶CKH-26+氯丁橡胶	160	700	30	50	82
丁腈橡胶CKH-26+氯丁橡胶	180	70	22	30	>130
丁基橡胶	160	3600	100	90	5
乙丙橡胶+丁苯橡胶CKMC-10	160	7000	1000	100	0
乙丙橡胶+丁苯橡胶CKMC-10	180	500	90	100	0.3
乙丙橡胶	160	10000	100	100	0
乙丙橡胶	180	4000	100	100	0.3

17000小时后仍然能保持工作能力，而丁腈橡胶CKH-26和氯丁橡胶制品在相同条件下使用500～1000小时后就失去弹性和密封性能。用过氧化物硫化的三元乙丙橡胶和二元乙丙橡胶在95℃热空气和不饱和蒸汽中的密封件寿命分别为25000小时和50000小时。

硫化组分对二元乙丙橡胶制品在过热水和蒸汽中的密封寿命有重要影响。非硫黄硫化体系比硫黄硫化体系的耐热性能好；过氧化物硫化胶经辐照或高温辐照处理也能提高耐热水性能。乙丙橡胶密封圈经辐照热处理后，在过热蒸汽-空气（200℃和230℃）介质中处理8000小时和4000小时，仍能保持密封性能。过氧化物硫化二元乙丙橡胶经处理后，压缩永久变形值（在200℃过热水中400小时）从60%降至20%。一般蒸汽胶管可采用三元乙丙橡胶制造，胶料组分可为硫黄、促进剂*M*、二乙基二硫代氨基甲酸锌、氧化锌、硬脂酸、炭黑和2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉。

（2）氯磺化聚乙烯橡胶　氯磺化聚乙烯橡胶的耐蒸汽性能随生胶中氯含量增加而增大。配方中采用氧化铅比氧化镁和氧化钙为好。耐水胶料配方中，四氧化三铅的用量可达20份。其它组分可用炭黑，硫黄、TMTD（或M、DM）、TRA或二异丙苯基过氧化物及共硫化剂。

（3）丁基橡胶　丁基橡胶耐热水性能也较好。硫化体系对其耐过热水性能影响较大，树脂硫化丁基橡胶在177℃水中浸泡后强度变化甚小，但在热水和氧的双重作用下，硫化胶表面会很快产生破坏。蒸汽胶管可用丁基橡胶制造，胶料组分可采用硫黄、促进剂M、TMTD、二乙基二硫代氨基甲酸碲、氧化锌、硬脂酸和炭黑。氯化丁基橡胶的耐热水胶料组分可采用乙烯基硫脲、氧化锌、氧化镁、促进剂DM或D和四氧化三铅（10重量份）。溴化丁基橡胶可采用酚醛树脂或四氯苯醌一氧化铅体系硫化。

（4）氟橡胶　氟橡胶（除三嗪橡胶外）虽不耐水解，但在过热水和蒸汽中稳定。硫化体系的影响较大，双酚类和胺类硫化的氟橡胶在蒸汽和过热水中会很快破坏。氟橡胶CKΦ-32对热水的稳定性最低。其硫化胶在热水（150℃）中浸泡240小时后，拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率分别为40%和55%；浸泡720小时后橡胶材料即遭破坏。在相同条件下（水中150℃×720小时），氟橡胶CKΦ-26的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率分别达94%和83%。采用过氧化物硫化体系，可以显著提高氟橡胶的耐过热水和蒸汽性能。

氟橡胶和三元乙丙橡胶的耐热水性能如表1-524所示。

由表1-524可见，过氧化物硫化的氟橡胶Viton 4498的热稳定性明显优于其它类型氟橡

表 1-524 氟橡胶和三元乙丙橡胶的耐蒸汽性能

橡胶	100%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	硬度(邵尔A)	压缩永久变形，%
老化前					
三元乙丙橡胶①	3.5	12.4	195	66	—
氟橡胶Viton B	4.6	11.5	275	70	—
氟橡胶Viton E 60C	4.5	9.6	220	72	—
氟橡胶Viton 4498②	9.0	14.5	150	72	—
老化后(蒸汽，204℃×336h)					
三元乙丙橡胶①	5.2	11.9	170	67	45
氟橡胶Viton B	1.8	3.7	270	48	94
氟橡胶Viton E-60C	3.3	6.7	250	61	66
氟橡胶Viton 4498②	6.5	11.7	160	71	46

① 硫化剂为二异丙苯基过氧化物；防老剂为2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉。

② 硫化剂为二异丙苯基过氧化物与三烯丙基异氰酸尿酸酯。

胶，其密封制品在过热水（170℃）中工作14400小时后仍具有密封作用，而物理机械性能良好的双酚类硫化胶只能工作2400小时。用过氧化物硫化的氟橡胶的耐过热水性能不低于三元乙丙橡胶，在空气中的热稳定性则优于乙丙橡胶。用双酚类硫化的氟橡胶Viton B、过氧化物和后效性过氧化物类硫化的氟橡胶，在170℃过热水和过热蒸汽中的应力松弛时间分别为700～1000小时、1500小时和2600小时。氟橡胶ECD-006在280℃下的工作时间可达10000小时。

（5）硅橡胶　硅橡胶耐热性能极佳，但耐过热水性能极差。它不能在蒸汽特别是在高压蒸汽中应用。因为高压蒸汽会引起硅氧键水解和橡胶解聚。聚硅氧烷在220～240℃下即开始降解，降解活化能为67～76kJ/mol。有0.2%重量水存在时，聚硅氧烷在220～240℃下就出现水解。在绝对湿度为7g/cm³下，硅橡胶试样经315℃×24小时后的拉伸强度为5MPa，扯断伸长率为200%，重量增加率Δg为－12%；在相同条件下，如果绝对湿度为180g/cm³，则硅橡胶试样已被破坏。硅橡胶经过热水作用（177℃×72小时）后，即产生破坏，在压力为0.7MPa水蒸汽中168小时后，硬度降低35。但是在室温下，硅橡胶和氟硅橡胶的耐水性能均佳。

（6）丙烯酸酯橡胶和聚氨酯橡胶　丙烯酸酯橡胶在热水中会发生严重降解，它不耐热水和蒸汽。但乙烯丙烯酸酯橡胶可以在沸水中长期使用。聚氨酯橡胶，特别是聚酯型聚氨酯橡胶不能在沸水中应用，而聚醚型热塑性弹性体的耐水性较好，经热水作用后性能变化如下：

浸水条件	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%
未浸热水	41	710
100℃×4380 h	26	700
70℃×8760 h	32	580

（7）氯丁橡胶　氯丁橡胶的耐水性能取决于胶料组分。在一般情况下，氯丁橡胶的耐热温度可达125℃，在空气中的耐热性能比水中为佳。几种类型氯丁橡胶的耐沸水性能顺序为：WRT型＞W型＞G型。硫化体系以氧化铅为佳，氧化锌和氧化镁体系以及过氧化物体系也能使用。填充剂体系以炭黑为好。

（8）天然橡胶和丁苯橡胶　天然橡胶不宜在过热水中应用。天然橡胶和丁苯橡胶的工作温度一般在100℃以下。用天然橡胶制造蒸汽胶管时，胶料可采用如下组分：硫黄、DM、

TMTD、氧化锌、硬脂酸、聚-2，2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉或其它类型防老剂。在热水介质中使用的天然橡胶胶料组分可采用如下配合（重量份）：

矿物填充剂	90	硬脂酸	1
TMTD	1.2	四氧化三铅	2
DM	1.1	2,2'-亚甲基-双(4-甲基)-6-叔丁基酚	1
氧化锌	5		

3。耐水胶料的配合

为了提高橡胶的耐水性能，必须首先降低其吸水率。耐水橡胶的配合要点如下。

① 天然橡胶因含有电解质类的杂质（作为凝固剂加入胶乳）而吸水量大。所以用天然橡胶制造耐水制品时，最好要除去不纯物。

合成橡胶中，溶聚橡胶胜于乳聚橡胶（因为后者所含的电解质杂质较多）。但丁腈橡胶为例外，因为它具有阻止电解质离子通过的特性，电解质易在聚合时用水洗去。合成橡胶中的酯类橡胶（聚氨酯、聚丙烯酸酯）易水解，不适宜作耐水制品。耐水性比较好的胶种有氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶及丁腈橡胶等。

② 天然橡胶和二烯类不饱和合成橡胶以硫黄为硫化剂，用量1.5～2.5份。丁基橡胶最好采用树脂硫化。氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶需用氧化铅为硫化剂，以代替一般的氧化锌与氧化镁体系。因为氧化镁会与硫化时生成的微量氯化氢作用生成氯化镁，后者是水溶性盐会使橡胶吸水性增大。

③ 填充剂应选用吸水性较小的品种，如硅酸钙、槽黑、热裂法炭黑、硫酸钡及陶土等。含结晶水的填充剂均不宜使用。各种填充剂的吸水率见表1-525。

表 1-525 各种填充剂的吸水率

名　称	重量增加（25℃×100%湿度×30d），%	名　称	重量增加（25℃×100%湿度×30d），%	名　称	重量增加（25℃×100%湿度×30d），%
气相白炭黑	57	含水软质陶土	9	易混槽黑	15
陶土	29	含水硅酸镁	4	可混槽黑	13
硫酸钡	0.5	粗石灰石	0.6	超耐磨炉黑	21
硅酸钙陶土	9	活性碳酸钙	8	高耐磨炉黑	14
沉淀碳酸钙	5.0	硬质陶土	16	快压出炉黑	3.5
硅藻土	1.5	滑石粉	1.8	热裂法炭黑	0.6～0.7
沉淀白炭黑(含水)	92	二氧化钛	3.0	乙炔炭黑	2.5
锌钡白	3.5	煅烧硬质陶土	3.5		
氧化镁	102	氧化锌	1.5		

耐水配方举例（重量份）如下：

〔例 1〕

丁腈橡胶	100.0	热裂法炭黑	75.0
硫黄	1.5	促进剂M	1.5
氧化锌	5.0	促进剂TMTD	0.5
硬脂酸	1.0		

〔例 2〕

丁基橡胶(Polysar Buty 600)	100.0	二甲羟基酚醛橡胶	10.0
快压出炉黑	65.0		

〔例 3〕

乙丙橡胶	100.0	DCP	4.0
快压出炉黑	50.0		

〔例 4〕

氯丁橡胶	100.0	热裂法炭黑	100.0
四氧化三铅	20.0	硬质陶土	25.0
硫酸钡	0.5	操作油	20.0
防老剂D	2.0	促进剂DM	2.0

〔例 5〕

氯磺化聚乙烯橡胶	100.0	凡士林	3.0
α-萘胺缩合物	2.0	蜡	2.0
防老剂Stabelite Resin	2.5	芳香烃石油树脂	10.0
防老剂NBC	1.0	氧化铅	40.0
硬质陶土	60.0	四硫化双(1,5-亚戊基)秋兰姆	0.5
快压出炉黑	10.0	促进剂DM	0.5
操作油	7.0		

（三）耐化学腐蚀性能

化学腐蚀介质能引起橡胶化学结构发生不可逆变化。这类介质主要包括强氧化剂、无机酸、碱、盐类水溶液和卤化物等。橡胶制品（如化工衬里等）接触或浸泡在腐蚀介质中使用时，因受侵蚀作用，性能逐渐变差，直至损坏。因此，提高橡胶的耐腐蚀性能十分重要。

与浸油和浸水不同，硫化胶在腐蚀介质中的膨胀是不可逆和不平衡的。化学腐蚀介质是一种多组分体系，每一组分在膨胀聚合物中的扩散速度和含量相差很大。例如在聚酯薄膜吸着的硫酸水溶液中水和电解质的扩散系数值相差5个数量级。

酸类与橡胶接触后，由于化学反应的结果，在硫化胶表面可能形成紧密的改性层，从而降低介质的扩散速度。但是如果有动态变形作用，则改性层保护膜会被破坏，硫化胶的溶解或膨胀将变得更加剧烈。因此，强酸与变形对不饱和橡胶的同时作用并不是扩散过程，试样的破坏主要取决于硫化胶不断更新的表面裂纹的形成。

橡胶在化学腐蚀介质中浸泡与在油中情况不同，它会产生交联结构降解。因此，硫化胶接触应力不会增加，只会降低，降低值与橡胶类型和硫化体系有关。在多数情况下，静态稳定的橡胶，在压缩条件下则极稳定。

1．各种橡胶的耐腐蚀性能

橡胶的耐腐蚀性能主要取决于橡胶的饱和性和取代基因性质。具有高饱和结构、不存在活泼取代基因，或活泼部分被稳定等均可提高橡胶的耐腐蚀性。分子间力强、分子排列紧密、定向和结晶等也都可提高橡胶对腐蚀介质的稳定性。常用橡胶的耐腐蚀性能如表1-526所示。

（1）四氧化二氮（N_2O_4） 是一种强腐蚀剂。在该介质中，不饱和橡胶很快被破坏，饱和橡胶也只能短期使用，破坏速度随温度升高而加快。几种橡胶的耐N_2O_4性能如表1-527所示。

高氟弹性体可以在该介质中长期浸泡4000小时后100%定伸应力为7.8MPa；拉伸强度为17.8MPa；扯断伸长率为190%。

（2）三氟化氯 三氟化氯会引起橡胶迅速破坏。烃类橡胶与介质接触时，会发生爆炸；氟橡胶СКФ-32与液态三氟化氯接触时，会起火燃烧；氟橡胶СКФ-26在该介质中，会

表 1-526 几种橡胶对酸碱的稳定性①

化学物质	天然橡胶	丁基橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	化学物质	天然橡胶	丁基橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶
氧	B	A	A	A	硫酸 (30%, 50℃)	A	A	A	A
臭氧	D	B	B	D	硝酸 (10%, 常温)	D	B	B	C
氯气 (干燥)	C	B	B	A	磷酸 (35%, 常温)	B	A	B	B
水蒸汽	B	A	A	A	氯化氢	D	B	C	C
过氧化氢(5%,50℃)	C	A	B	B	铬酸	C	B	B	B
次氯酸钠(5%,50℃)	C	B	C	C	氨水	B	A	A	A
氯酸钠(5%, 50℃)	D	D	D	D	氢氧化钙	A	A	A	A
二氧化硫(20%,50℃)	B	A	B	B	氯化钠,(30%,70℃)	A	A	A	A
硼酸	A	A	A	A					

① 表中A——几乎不能腐蚀；B——稍有腐蚀，不影响使用；C——相当程度的腐蚀；D——严重腐蚀，不能使用。

表 1-527 几种橡胶的耐N_2O_4性能

橡胶类型	温度，℃	使用寿命或浸泡时间，h	ΔV，%	拉伸强度保持率，%	扯断伸长率保持率，%	备注
丁基橡胶	21	720	—	—	—	严重降解
丁基橡胶	38	168	—	—	—	严重降解
二元乙丙橡胶	15.6	168	—	—	—	
二元乙丙橡胶	21	72	—	—	—	
硅氟橡胶	室温	21 (浸)	200	—	—	呈树脂状
较类硫化氟橡胶	49	336(浸)	265	45	200	
亚硝基氟橡胶	74	2160(浸)	45	110	120	

很快膨胀到(ΔV)700%。亚硝基氟橡胶只能在气态三氟化氯介质中使用，在液态三氟乙烯中会变为树脂状物质。

（3）过氧化氢 过氧化氢会损坏不饱和橡胶，以及丁基橡胶和乙丙橡胶。最常用耐过氧化氢橡胶为氟橡胶和硅氟橡胶，硅橡胶则应用不多。硅氟橡胶在90%过氧化氢中浸泡65℃×168小时后，拉伸强度变化率、扯断伸长率变化率和ΔV三项指标分别为80、85和15%，硬度无变化。

（4）无机酸 各种橡胶耐酸性能如表1-528所示。

橡胶与无机酸相互作用，可能发生的反应如下：水解、异构化、环化、硝化、磺化、卤化、氧化和解聚等。

对无机酸最稳定的橡胶是氟橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶。对浓酸最稳定的是氟橡胶，特别是过氟弹性体。氟橡胶ECD-006在23℃下，可以在发烟盐酸中长期使用(4300小时)，也可在90%硝酸中长期使用 (2950小时)。过氧化物硫化的氟橡胶Viton VT-R-4590在70%硝酸中浸泡70℃×168小时后，其ΔV为6.4%，100%定伸应力为 2.7MPa，拉伸强度为7.5MPa，扯断伸长率为280%，硬度为71 (邵尔A)。氟橡胶中并用丙烯酸酯橡胶(20%)可降低成本，而不影响耐酸性能，可用于热硫酸(170℃，(98%浓度) 中。

天然橡胶和氯丁橡胶的耐酸性能较差，如表1-529所示。

能在稀酸介质中长期使用的橡胶有：氟橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、乙烯丙烯酸酯橡胶和硅氟橡胶。此外，还有热塑性橡胶、硅橡胶和聚氨酯橡胶。在浓度很低的稀酸介质中，异戊橡胶和其它不饱和橡胶也可使用。

表 1-528 各种橡胶的耐酸性能①

化学药品	软质天然橡胶		硬质天然橡胶		丁苯橡胶		丁腈橡胶		氯丁橡胶		丁基橡胶		氯磺化聚乙烯		氟橡胶		三元乙丙橡胶		聚氯乙烯	
	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℃
(5%) 盐酸	○	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○
(10%) 盐酸	○	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○
(20%) 盐酸	○	○	○	○	○	—	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○
(36%) 盐酸	○	○	○	○	○	—	△	×	○	○	○	○	○	○	○	△	—	—	○	○
(10%) 硫酸	○	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(50%) 硫酸	○	○	○	○	○	—	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(70%) 硫酸	○	△	○	○	○	—	×	×	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(98%) 硫酸	×	×	×	×	×	—	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×	○	○
(5%) 硝酸	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	○	△	○	△	○	○	○	—	○	○
(10%) 硝酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	×	×	○	△	×	×	○	○
(50%) 硝酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	○	○
(20%) 氟酸	×	×	○	—	×	×	×	×	○	—	○	△	△	—	○	○	—	—	○	○
(40%) 氟酸	×	×	○	—	×	×	×	×	○	—	○	—	△	—	○	○	—	—	○	○
(10%) 铬酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	○	×	○	○	×	×	○	○
(25%) 铬酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	×	×	○	○	×	×	○	○
(50%) 磷酸	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○
(100%) 磷酸	○	○	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○
(5%) 乙酸	×	×	○	○	○	×	△	×	△	×	○	×	×	×	○	—	—	—	○	○
冰乙酸	×	×	○	△	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	△	—	—	—	○	○
苛性钠	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

① 表中符号○为可以使用；△为可以使用，但要视用途，由使用条件决定；×为不可使用。

表 1-529 几种橡胶的酸腐蚀性能

橡胶类型	酸类型	温度	损坏时间，h	橡胶类型	酸类型	温度	损坏时间，h
NR、CR、NBR、CBR	100%硝酸	室温	10min	CR	62%发烟硫酸	室温	2
CSN、IIR	100%硝酸	室温	2	SBR	62%发烟硫酸	室温	4
EPM	100%硝酸	室温	72	NBR	62%发烟硫酸	室温	6
IR	62%发烟硫酸	室温	30min	IIR、EPDM	62%发烟硫酸	室温	48

（5）氨 在150℃以下氨介质中可应用的橡胶有二元乙丙橡胶和丁基橡胶；在110℃以下氨介质中可用三元乙丙橡胶；在90℃下可用的橡胶有丁苯橡胶、异戊橡胶和顺丁橡胶（用秋兰姆或过氧化物硫化）。

硅氟橡胶和聚氨酯橡胶在氨介质中会发生降解。氟橡胶СКФ-32、СКФ-26和СКФ-260在液氨中浸泡240小时后变脆。但氟橡胶ECD-006在无水氨和液氨介质中的使用寿命分别为3000小时和6000小时。气态氨的腐蚀性比液态氨为大。

（6）有机酸 对极性有机酸最稳定的是丁基橡胶和硅橡胶（非极性）；相反，极性橡胶耐非极性有机酸的性能较好。

2. 耐腐蚀橡胶的配合

硫化胶的耐腐蚀性能主要决定于橡胶类型，同时也受硫化体系和填充剂类型的影响。

（1）橡胶 一般来说，橡胶的化学稳定性随橡胶的不饱和度增加而降低。因为双键处

极易与卤素或氧化合而改变或破坏橡胶的原来结构。例如在硝酸或二氧化氮介质中，顺丁橡胶和异戊橡胶会发生硝化和异构化反应。在硫酸中，异戊橡胶会发生环化、异构和磺化反应。在浓硝酸和浓硫酸中，天然橡胶浸泡几小时即发生破坏而降解，变为黏状材料。

饱和碳链橡胶能耐大部分腐蚀性介质，因此常用于耐腐蚀胶料配合。耐无机酸良好的胶种是硝基氧橡胶、氟橡胶-26（能耐发烟硝酸），其次为氯丁橡胶和丁基橡胶，耐有机酸较好的胶种为硅橡胶和丁基橡胶，耐碱方面较好的胶种为顺丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶和乙丙橡胶等。

（2）硫化体系　硫化体系对饱和碳链橡胶的耐腐蚀性能有重要影响。胺类和酸类硫化体系会明显降低氟橡胶的化学稳定性，而过氧化物和辐照硫化可保持其高稳定性能。一般来说，醚键交联的化学腐蚀稳定性最差，碳-碳键交联的稳定性最高。如果橡胶表面能形成保护膜层，硫化胶膨胀率大大降低，那么交联键类型的影响就相应减小。

增加交联密度能提高橡胶的耐腐蚀性能。天然橡胶耐腐蚀性就差；但高交联度的硬质胶衬里可长时间耐酸、碱和盐溶液等介质。在低硬度链烯烃橡胶配方中，使用4～5份硫黄，也能提高化学稳定性。

（3）填充剂　填充剂按照接触介质来选择。在耐酸胶料中，可用炭黑、白炭黑、陶土和滑石粉等，碳酸镁和碳酸钙的耐酸性很差。

在耐碱胶料中，不应用含二氧化硅类填料、苯酚树脂和滑石粉等，因为这些物质易与碱反应而被侵蚀。

（4）增塑剂　选择的增塑剂应该在酸碱条件下稳定。酯类增塑剂易在酸碱中水解，应尽可能少用。例如在热碱液中，酯类增塑剂往往会被抽出，使橡胶密封圈尺寸收缩以致不能使用。在这种情况下，以使用低分子量的聚合物型增塑剂或耐油油膏为宜，因为它们在硫化过程中自身进行交联。

（5）并用　许多塑料具有较好的化学稳定性，与橡胶并用可获得满意的效果，如并用聚氯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等都能提高橡胶的耐腐蚀性能。

耐酸碱配方举例（重量份）如下：

〔例 1〕

天然橡胶	100.0	防老剂D	1.5
硫　　黄	2.0	硫酸钡	16.7
氧化锌	5.0	滑石粉	16.7
硬脂酸	1.0	陶土	18.9
促进剂M	0.7	松焦油	4.0
促进剂D	0.3		

〔例 2〕

氯丁橡胶	100.0	喷雾炭黑	20.0
氧化锌	5.0	氧化镁	4.0
硬脂酸	0.5	硫酸钡	60.0
防老剂A	1.5	陶土	20.0
防老剂D	1.0	邻苯二甲酸二丁酯	3.0
炉法炭黑	5.0	变压器油	5.0

〔例 3〕

丁基橡胶301	100.0	热裂法炭黑	25.0
氧化锌	5.0	促进剂M	0.6

硬脂酸	2.5	促进剂TMTD	3.0
半补强炉黑	70.0	硫黄	2.0
石墨片	30.0		

〔例 4〕

氯磺化聚乙烯橡胶	100.0	一氧化铅	40.0
半补强炉黑	66.0	促进剂DM	0.5
癸二酸二辛酯	20.0	四硫化双(1,5-亚戊基)秋兰姆	2.0

（四）气透性能

气体或蒸汽对聚合物的渗透是一种多阶段扩散过程：第一阶段是扩散气体被聚合物表面吸收或溶解；第二阶段是已吸收或溶解的气体产生扩散，穿越聚合物，继而达到另一侧而解吸。

1．各种橡胶的气透性能

气体或蒸汽在聚合物中平衡溶解浓度可表示如下：

$$c = sp \tag{1-24}$$

式中 c——气体最大（平衡）溶解浓度；

s——气体（或蒸汽）溶解系数，$cm^3/(cm^3 \cdot MPa)$；

p——气体分压，MPa。

气体的溶解度为101325Pa压力下1cm^3橡胶中溶解的气体(cm^3)，它在很大程度上取决于气体的分子结构，其次是橡胶类型。

与溶解系数相似，扩散系数D取决于扩散气体分子的质量、体积、大小、形状和化学性质。D值随扩散气体分子的体积和长度增加，特别是支链的存在而降低。但是橡胶的化学性质和结构对扩散系数的影响更大，并起主要作用。扩散系数随着橡胶分子的柔性降低而减小。例如在丁腈橡胶中增加丙烯腈含量或在橡胶分子中引进卤素原子，都会降低扩散系数值D。气体渗透系数p则可表达如下：

$$p = sD \tag{1-25}$$

式中 p——气体渗透系数，$cm^3 \cdot cm/(cm^2 \cdot s \cdot MPa)$；

s——气体溶解系数，$cm^3/(cm^3 \cdot MPa)$；

D——气体扩散系数，cm^2/s。

各种橡胶的气体溶解参数和渗透系数如表1-530所示。

由于气体溶解度受橡胶类型影响较小，因此橡胶的气体渗透性主要取决于扩散系数D。橡胶分子链柔性越大，扩散系数D值越高，硅橡胶玻璃化温度T_g最低，其透气性也最大。如果取代硅橡胶的部分侧链甲基，形成硅氟橡胶，那么氢气、氮气、氧气和二氧化碳气的渗透将降低2/3～4/5。

几种橡胶的气透性如表1-531和表1-532所示。

由表1-532可见，在20℃下，非极性二元乙丙橡胶的气透性最大；极性均聚氯醚橡胶、聚氨酯橡胶、丁腈橡胶CKH-40和氟橡胶的气透性最小；而丁基橡胶属例外，气透性也极低。均聚氯醚橡胶在24℃下对空气、氮气和丙烷气基本无气透性，它对空气的气透性比丁基橡胶低3/4。

温度升高会增加橡胶的气透性。气体扩散与温度的关系可用阿累尼乌斯公式来描述。各种橡胶的空气气透性与温度的关系如表1-533所示。

表 1-530 各种橡胶的溶解系数s(cm³/(cm³·MPa))渗透系数$p\cdot10^{9}$[cm²·cm/(cm²·s·MPa)]

橡胶	温度, ℃	He		H_2		N_2		O_2		CO_2		NH_3	SO_2	水和蒸汽
		s	p	s	p	s	p	s	p	s	p	s	s	p
NR	25	0.011	23.7	0.037	37.4	0.055	6.1	0.112	17.7	0.90	99.6	6.9	23.6	100
	50	0.014	52.3	0.041	90.8	0.057	19.4	0.100	47.0	0.63	221.0	—	—	—
SBR	25	—	17.5	0.031	30.5	0.048	4.8	0.094	13.0	0.92	94.0	8.1	17.2	118
	50	—	42.0	0.037	74.0	0.052	14.5	0.100	34.5	0.67	195.0	—	—	—
NBR (18%CN)	25	—	5.4①	—	9.1①	0.038	1.9	—	2.6①	1.13	48.0	—	—	—
	50	—	—	—	—	0.045	7.0	—	—	0.85	120.0	—	—	—
NBR (27%CN)	25	0.008	9.3	0.027	12.1	0.032	0.8	0.068	2.9	1.24	23.5	13.5	48.0	78
	50	0.010	23.4	0.030	33.7	0.037	3.6	0.073	10.5	0.88	67.9	—	—	—
NBR (39%CN)	25	0.007	5.2	0.022	5.4	0.028	0.2	0.054	0.7	1.49	5.7	—	—	—
	50	0.009	14.2	0.026	17.0	0.032	1.1	0.062	3.5	1.01	22.4	—	—	—
CR	25	—	5.25①	0.026	10.3	0.036	0.9	0.075	3.0	0.83	17.5	8.8	18.1	80
	50	—	—	0.030	28.5	0.038	3.6	0.078	10.1	0.62	56.5	—	—	—
IIR	25	0.011	6.4	0.036	5.5	0.055	0.2	0.122	1.0	0.68	3.9	1.25	3.6	7
	50	0.014	17.4	0.039	17.2	0.057	1.2	0.105	4.0	0.52	14.3	—	—	—
Q	25	—	—	—	—	—	200	—	400	0.43	1600	—	—	—
	50	—	—	—	570	—	280	—	500	—	1550	—	—	—
FKM	30	—	—	—	—	0.084	0.3	—	—	1.77	14.5	—	—	—
	60	—	—	—	—	0.089	2.9	—	—	1.77	116	—	—	—
EPDM	25	—	—	—	—	0.080	6.4	0.130	19.0	0.71	82.0	—	—	—
U	25	—	—	—	—	0.026	0.4	—	—	1.50	13.5	—	—	1500
	50	—	—	—	—	0.027	1.8	—	—	1.10	48.4	—	—	—

① 在20℃下数值。

表 1-531 各种橡胶对不同气体的气透性

[ml/(s·cm²·cm)×10⁻⁸]

橡胶	氧气	氮气	二氧化碳	空气	甲烷
丁基橡胶	0.3～1.0	0.11～0.35	0.03～0.10	0.03～0.10	0.01～0.33
丁苯橡胶	13.0～34.5	4.8～14.5	94.0～195.0	30.5～74.0	16.0～43.0
氯丁橡胶	3.0～10.0	0.9～3.55	19.5～56.5	10.3～28.5	2.5～9.8
丁腈橡胶	3.2～10.5	0.9～3.7	23.0～66.0	11.5～31.5	2.4～10.1
天然橡胶	18.0～19.5	6.6～22.5	162.0～220.0	39.0～97.0	22.0～64.0

由表1-533可见，橡胶对空气的气透性随温度升高而增加。均聚氯醚橡胶在120℃时气透性增加，但比共聚氯醚橡胶和丁腈橡胶低2/3～3/4。

表 1-532 几种橡胶的渗透系数p[$cm^3 \cdot cm/(cm^2 \cdot s \cdot MPa) \times 10^6$]

橡胶类型	N_2	He	橡胶类型	N_2	He
均聚氯醚橡胶	0.15	1.6	丁腈橡胶СКН-18	3.1	11.6
共聚氯醚橡胶	1.9	3.8	氟橡胶СКФ-26	0.4	7.4
丁基橡胶2045	0.2	4.3	氟橡胶СКФ-32	0.3	1.2
聚氨酯橡胶СКУ-8ПГ	0.3	1.8	二元乙丙橡胶	6.0	14.0
丁腈橡胶СКН-40	0.3	2.8	三元乙丙橡胶	2.1	9.0
丁腈橡胶СКН-26	2.2	4.2			

表 1-533 温度对各种橡胶气透性（空气）的影响

橡　胶	渗透系数，$\times 10^7$，$cm^3 \cdot cm/(s \cdot cm^2)$			
	24℃	80℃	121℃	177℃
天然橡胶	0.49	4.40	7.1	20.7
丁苯橡胶	0.25	2.90	4.7	15.4
氯丁橡胶	0.10	1.30	2.8	7.3
丁基橡胶	0.02	0.39	1.6	5.8
丁腈橡胶	0.13	0.80	2.2	6.6
聚硫橡胶	0.02	0.37	1.6	—
氯磺化聚乙烯	0.72	0.73	2.3	6.2
聚氨酯橡胶	0.05	0.97	3.1	7.1
硅橡胶	11.30	41.00	—	69～113
氟橡胶	—	0.38	3.6	14.6
丙烯酸酯橡胶	0.19	1.80	4.8	9.4

橡胶的气透过程活化能一般随橡胶分子柔顺性降低而增加。几种橡胶对氮气的气透活化能如下：硅橡胶为8；硅氟橡胶为13～21；异戊橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶和三元乙丙橡胶为17～18；丁腈橡胶、氯醚橡胶和氟橡胶为29～50。橡胶对氦气的气透活化能比氮气约低30～50%。

温度升高时，橡胶中气体吸收量减少，扩散活化能E_D随气体分子直径增大和与橡胶分子间作用增加而增大。扩散系数可按E_D进行计算：

$$\mathrm{tg}D_0 = 0.5(E_D/1000 - 8)\quad D = D_0\exp(-E_D/RT) \tag{1-26}$$

气体的扩散活化能E_D可按已知气体分子直径和橡胶玻璃化温度的关系图测得。

变形条件对橡胶的气透性有一定影响。天然橡胶伸长率低于200%时，对丙烷和丁烷的渗透系数和扩散系数不发生变化；超过200%时，两系数降低，还可能与结晶有关。天然橡胶对氢气的气透性比较复杂：变形为25%时，气透性增加4倍；变形为50～65%时，变为完全不透气；变形为70～80%时，气透性又降到原来水平。

2. 气透胶料的配合

硫化胶的气透性能主要决定于橡胶。一般来说，气体的溶解度随橡胶溶解度参数增加而下降。橡胶分子中侧链基团的存在也显著降低气体扩散系数。丁基橡胶和丁腈橡胶分别因甲基和丙烯腈基的存在而具有良好的气密性。两种橡胶的气透性相差越大，并用胶的气密性越佳，并随共混时间增加而增加。例如，为了提高气密性，可采用氯化丁基橡胶与丁腈橡胶并用，也可以天然橡胶(25%)与溴化丁基橡胶并用。

增塑剂会增加硫化胶的气透性能。加入少量操作油(2%)，丁腈橡胶、三元乙丙橡胶和

氟橡胶对氮气和氢气的气透性增加1～2倍。加入凡士林可提高橡胶对氢气的气透性。

一般来说，增加填充剂用量，有助于降低气透性。片状填充剂，如滑石粉和云母能提高硫化胶的气透性。但是在氯醚橡胶中，填充剂用量增加会降低气密性。

硫化通常会降低橡胶的气透性，提高气透活化能，但对气体的溶解度影响较小。

耐气透配方举例如下：

丁基橡胶301	100.0	半补强炉黑	30.0
热处理剂(*N*-甲基		操作油	25.0
N',4-二亚硝基苯胺)	0.15	促进剂M	0.5
氧化锌	5.0	促进剂TMTD	0.5
快压出炉黑	30.0	硫黄	2.0

3．高真空橡胶的配合

高真空橡胶是指在133.3×10^{-3}～10^{-8}Pa的负压下使用的橡胶件。橡胶按真空性能可分级如表1-534所示。

表 1-534 橡胶的真空分级

级　别	压强范围，Pa	级　别	压强范围，Pa
低真空	101.3×10^{3}～1.3×10^{3}	高真空	133.3×10^{-3}～10^{-8}
中真空（中等真空）	133.3×10～10^{-5}	超高真空	$<133.3\times10^{-8}$

在低真空和中真空下使用的橡胶对配方无特殊要求；供高真空范围使用的橡胶需特殊配合；供超高真空范围使用的橡胶制品除特殊配合外，成品尚需经过高温烘烤和低温抽空等特殊处理。

导致真空系统橡胶失效的原因为漏气和放气，前者是密封不良所致的漏气及渗透；后者则指橡胶本身在空气中的放气及气体在橡胶中的扩散。高真空配合原则是尽可能降低橡胶在高真空条件下的漏气率和放气，其要点可概述如下。

要选择气体渗透率、漏气率、放气率和失重率低的胶种。丁基橡胶最好，高丙烯腈含量的丁腈橡胶及氟橡胶次之。各种数据见表1-535～表1-538。

表 1-535 几种橡胶的气体渗透率(80℃，101325Pa压力下测得)

胶　种	渗透率10^{-7} $cm^3/(s\cdot cm^2\cdot cm)$	胶　种	渗透率10^{-7} $cm^3/(s\cdot cm^2\cdot cm)$	胶　种	渗透率10^{-7} $cm^3/(s\cdot cm^2\cdot cm)$
丁基橡胶	0.32	氟橡胶-23	0.80	氯丁橡胶	0.98
聚硫橡胶	0.37	丁腈橡胶（低丙烯腈含量）	0.80	丁苯橡胶	2.90
丁腈橡胶（高丙烯腈含量）	0.41	氟橡胶-26	0.88	天然橡胶	4.40
氯磺化聚乙烯橡胶	0.70	聚氨酯橡胶	0.97	硅橡胶	4.50

除上述特性以外，一般在高真空下应用的橡胶还应有较好的耐高温性能，以适应真空系统的高温烘烤处理。烘烤温度从150～200℃不等，橡胶在烘烤后仍应保持密封性和弹性。所以从综合平衡的角度来看，真空度属133.3×10^{-7}Pa数量级的可选用丁腈橡胶，真空度在133.3×10^{-7}Pa以上的应选用氟橡胶。

表 1-536 各种橡胶的漏气率

胶　种	漏气率，10^{-9}×MPa·cm³/(s·cm)				
	23.9℃下	23.9℃润滑油中	53.9℃下	93℃下	老化后
硅橡胶	39.3①	0.24	—	—	—
聚氨酯橡胶	0.91	0.09	0.11	6.9	0.039②
氟橡胶Viton型（填充矿物填料）	1.9	0.51	—	>39.3	0.67③
氟橡胶Viton型（填充炭黑）	0.63	0.12	0.047	6.2	0.035③
丁腈橡胶（低丙烯腈含量）	0.16	0.012	0.02	—	—
丁腈橡胶（高丙烯腈含量）	—	0.012	—	1	0.012②
氯丁橡胶（WRT型）	0.15	0.024	0.024	3.9	0.012③
丁基橡胶	0.091	0.0012	0.024	7.9	0.0079②

① 材料透气性太大，试验未继续。② 在93.3℃下经100h老化。③ 在149℃下经100h老化。

表 1-537 各种橡胶的放气率

胶　种	放气率，10^{-7}l/(s·cm²)（抽气1/2h后）	胶　种	放气率，10^{-7}l/(s·cm²)（抽气1/2h后）	胶　种	放气率，10^{-7}l/(s·cm²)（抽气1/2h后）
天然橡胶	71	丁基橡胶	15	氟橡胶（Viton A型）	28
丁苯橡胶	68	乙丙橡胶	69	氟橡胶（Viton B型）	20
氯丁橡胶	64	硅橡胶	323		
丁腈橡胶	55	氟橡胶（凯尔F型）	20		

表 1-538 各种橡胶在真空中的失重①

胶　种	真空压力，×133.3Pa	温度，℃	停放时间，d	重量损失，%
聚氨酯橡胶	1.0×10^{-6}	23.9	5	12.0
丁基橡胶②	1.0×10^{-7}	23.9	5	2.0
丁基橡胶②	2.0×10^{-8}	23.9	5	31.0
丁基橡胶②	4.0×10^{-7}	71.1	1	39.0
氯丁橡胶	3.9×10^{-6}	23.9	5	6.0
丁腈橡胶	3.0×10^{-5}	23.9	5	5.0
氟橡胶(Viton A)②	1.0×10^{-6}	23.9	5	2.1
氟橡胶(Viton A)②	2.0×10^{-8}	71.1	1	3.0
氟橡胶(Viton B)	2.0×10^{-6}	23.9	5	2.3

① 试样预先在133.3×10^{-3}Pa下放气1小时。

② 表中三种丁基橡胶与两种Viton A氟橡胶因配方不同，故失重率也不同。

一般来说，增塑剂及防老剂等最好不用或少用。如用，也应尽量选择发性小及在低温下不蒸发者为宜。补强填充剂不宜用白炭黑，加入适当的炭黑则有助于降低橡胶的气体渗透性。

高真空配方举例（重量份）如下：

〔例 1〕

丁腈橡胶（高丙烯腈）	100.0	石蜡	1.0
氧化锌	10.0	邻苯二甲酸二丁酯	3.0
促进剂TMTD	2.8	陶土	10.0

防老剂D	1.0	硬质炭黑	10.0
硬脂酸	1.0		

以上配方制得的制品耐真空性能可达到133.3×10^{-6}～10^{-7}Pa。

〔例 2〕

氟橡胶-23	100.0	氧化锌	10.0
已二胺氨基甲酸盐	3.5	喷雾炭黑	20.0
二盐基亚磷酸铅	10.0	氟蜡	1.5

该配方的制品，经150℃×1小时烘烤，系统极限真空度可达133.3×10^{-8}Pa。

五、阻 燃 性 能

橡胶是可燃性材料。随着橡胶制品应用领域日益扩大，其燃烧危害已广为社会关注。胶料混炼时，如果密炼机冷却不良，胶料升热到180℃即可导致胶料自然。因此，提高橡胶的阻燃性能具有重要意义。

阻燃性能是指橡胶的延缓着火、降低火焰传播速度和离开火源后，火焰迅速自行熄灭的性能，一般用氧指数来表示。氧指数越高，阻燃性能越好。通常认为，氧指数超过27%者为自熄性材料，低于该数值者为易燃材料，而氧指数更高者为难燃材料。例如聚乙烯和聚丙烯的氧指数为17%，在空气中即可燃烧；四氟乙烯的氧指数为95%，只有在氧气中才能燃烧。

阻燃方法主要是断绝燃烧所需要的氧气或隔离热源。在高温下橡胶发生分解，会生成可燃烧气体。如果有一种物质使可燃性气体分解成不燃性气体，以隔离热源和氧气，那就可以阻燃。如果有一种物质受热时放出结晶水，吸收热量或提高热传导性，则也可起阻燃作用。属于前一种的有卤素化合物等，属于后一种的有氢氧化铝等。这些物质在橡胶品种中统称为阻燃剂。

阻燃橡胶的配合要领不仅是选择阻燃剂，更重要的是选择具有较好阻燃性能的生胶及有关配方组分。

（一）各种配方组分的影响

1．橡胶

橡胶的阻燃性能取决于其化学性质。含卤素橡胶（如氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶等）和硅橡胶具有较好的阻燃性，但含氯量不足时仍能燃烧。不含卤素的烃类橡胶为易燃橡胶，如丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶和天然橡胶等。

表 1-539　各种橡胶的氧指数

橡胶	氧指数，%	硫化胶	氧指数，%
EPM	18	CPE	30～35
PE	18	CR	29～57
PP	18	CSM	25～52
IR	18	ECO	20～33
BR	18	EPDM	10～29
SBR	18	FKM	42～100
CSM	27	IIR	18～19
CR	40	NBR	17～20
尼龙纤维	20～22	Q	20～43
聚酯纤维	20～22	SBR	18～25

烃类橡胶及其低分子量挥发性分解产物的燃烧比热为3.7×5.0×10⁴kJ/kg，足够聚合物燃烧后进一步分解。各种橡胶的氧指数值如表1-539所示。

所有橡胶在氧气中均会燃烧，只有亚硝基氟橡胶即使在火焰中也不燃烧。在氧气压力为12MPa下，天然橡胶和三元乙丙橡胶的自燃温度分别为142℃和180℃；随着氧气压力减小，自燃温度相应提高。

2．填充剂和增塑剂

除了着色以外，阻燃胶料一般不用炭黑，而采用浅色填充剂，如陶土、硅酸钙和白炭黑等。

增塑剂用量越少越好，因为大多数增塑剂为易燃性烃类化合物，特别是石油类增塑剂，会显著提高硫化胶的易燃性。但是增塑剂磷酸三甲苯酯和氯化石蜡可提高橡胶的阻燃性能。

3．阻燃剂

阻燃剂是一类能赋予硫化胶阻燃性能的特殊配合剂，它主要包括含硼、铝、锑、磷、卤素、铜和氮等一种或几种元素的有机或无机化合物。常用阻燃剂可分两种类型：添加型和反应型，现以添加型为主，其消耗量约为反应型的6倍。

反应型阻燃剂的阻燃效果持久，但价格高，应用灵活性小，品种少，目前应用不多，常用品种如表1-540所示。

表 1-540　常用反应型阻燃剂

名　称	分子量	外观	阻燃元素含量，%	相对密度	简称或商品名
四氯邻苯二甲酸酐	286	白色结晶粉末	含氯量 49.6		TCPA，Tetrechal（美）
氯桥酸酐	371	白色粉末	57.4	1.73	HET（美）CLA（日）
四氯双酚A	366	白色粉末	98.8		
六氯环戊二烯	272.77	黄绿色液体	78	1.702	
二溴甲苯基缩水甘油醚			含溴量% 48～50	1.76	BROC（日）
四溴邻苯二甲酸酐	463	淡黄色粉末	含溴量 68.9		TBPA Firemaster PHT4（美）
二溴丁二醇	248		64.5		CAF Corp
二溴新戊二醇	262		61.1		RF-1138（美）
四溴双酚A	544	白色粉末	58.8		Firemaster BP 4A TBA（日）
溴乙烯	107		74.7		
O,*O*-二乙基-*N*,*N*-双(*α*-羟乙基)氨基甲基磷酸酯	255	无色液体	含磷量 12.9		Fyro 16（美）
含磷多元醇		粘稠液体	12		Vircol 82（美）

添加型阻燃剂分有机和无机两大类，是目前橡胶用主要阻燃剂，品种包括含磷阻燃剂、含卤素阻燃剂、含卤磷阻燃剂、含锑阻燃剂、含铝阻燃剂、含硼阻燃剂和二茂铁等。

（1）含磷阻燃剂　主要作用是抑制聚合物受热分解。受热氧化时，可生成水和不燃性气体．在聚合物表面形成由碳和不挥发性含磷产物组成的保护层，降低燃烧速度，常用含磷阻燃剂如表1-541所示。

表 1-541　常用含磷阻燃剂

名　称	代　号	结构式	分子量	含磷	相对密度	氧指数，%
磷酸三甲苯酯	TCP	$(C_6H_4CH_3O)PO$	368.4	8.3	1.162	28.1
磷酸甲苯二苯酯	CDPP	$CH_3C_6H_4O(C_6H_5O)_2PO$	340	9.1	1.203	-
磷酸三苯酯	TPP	$(C_6H_5O)_3PO$	326.5	9.5	1.268	27.5
磷酸二苯一辛酯	DPOP	$C_8H_{17}O(C_6H_5O)_2PO$	362.4	8.57	1.090	26.5
磷酸三辛酯	TOP	$(C_8H_{17}O)_3PO$	435	—	0.926	24.3
磷酸三芳基酯	Refos 66	—	—	—	—	27.2

含磷阻燃剂用量与橡胶类型有关。燃烧时无碳化层生成的橡胶中应增加用量。

含磷阻燃剂兼有耐寒增塑剂作用。缺点是会稍许降低硫化胶的耐热性能（与含氯阻燃剂比较），且有一定毒性，唯DPOP允许用于食品包装材料。

表 1-542　常用含卤素阻燃剂

名称	外观	分子量	相对密度	卤素含量，%		商品名
				Cl	Br	
氯化石蜡	白色透明粘稠液	900～1000	1.15～1.17	40	—	
	琥珀色透明液		1.15～1.26	45	—	
	琥珀色透明液		1.22～1.26	50	—	
	淡黄色粘稠液		1.35	54	—	
			1.35	60	—	
	淡琥珀色粘稠液		1.41～1.45	65	—	
	淡黄色树脂状粉末		1.6～1.7	70	—	
	白色粉末		1.52	72	—	
全氯五环癸烷	白色结晶粉末	540	2.20	78.3	—	Dechlorance Plus 515 (美)
组成不明物	白色粉末	—	2.0	69.4	—	Dechlorane Plus 602
			1.85			
	白色粉末		1.85	66.7	—	Dechlorance Plus 603
	白色粉末		2.37	76.9		Dechlorance Plus 604
四溴乙烷	淡黄色油状液体	346		—	92.5	
四溴丁烷	针状结晶	374		—	85.5	
六溴环十二烷	黄白色粉末	632		—	76	Great Lakes $B_2$87 (美)
六溴苯	白色粉末	5515		—	86.9	
十溴联苯		944		—	84.6	
十溴二苯醚	淡黄结晶粉末	960		—	83.4	FR-10
双（溴乙基）四溴双酚A		—		—	61	
四溴双酚A (2,3-二溴丙基)醚	淡黄色粉末	944		—	65～67	

（2）含卤素阻燃剂　对聚合物的受热分解、着火和燃烧均有抑制作用，主要表现为含卤气体能抑制聚合物燃烧；含卤气体可形成保护层，隔离氧气和热源；含卤气体参与分解反应，使大量聚合物双键产物富聚，加速碳化物生成，常用含卤阻燃剂如表1-542所示。

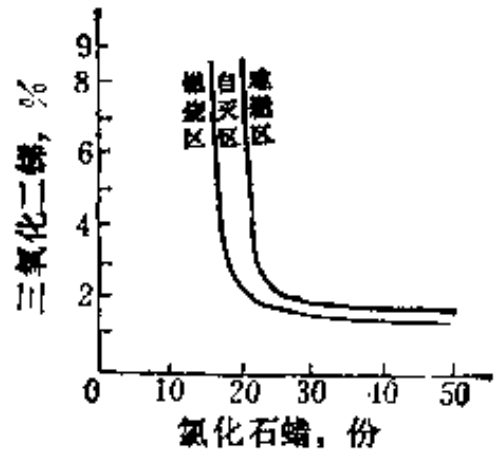


图 1-282　氯化石蜡与三氧化二锑的阻燃效果

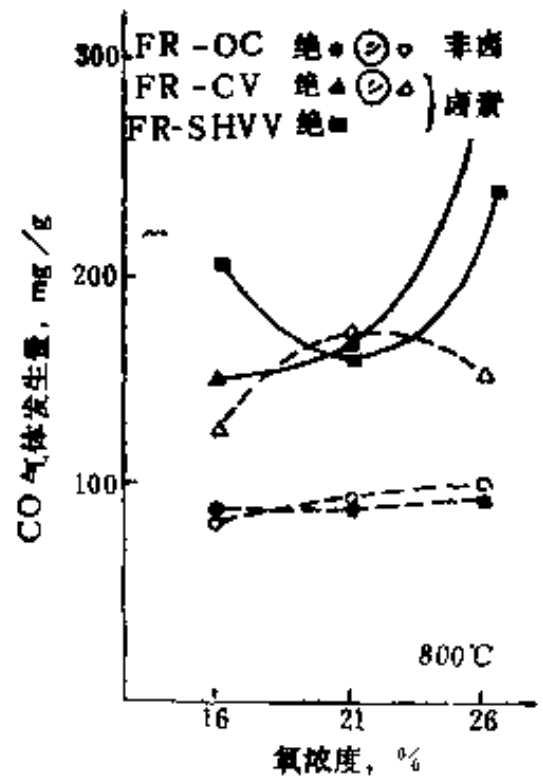


图 1-283　800℃下CO气体发生量

含卤素阻燃剂一般采用含氯和含溴化合物，而不用含氟和含碘化合物。含溴阻燃剂的阻燃效果比含氯阻燃剂佳。氯化石蜡的阻燃效果如图1-282所示。

由图1-282可见，氯化石蜡用量为20～25份时，效果较好，在20份以下时阻燃效果较差。

含卤素阻燃剂的缺点是发烟量较大，如图1-283所示。

（3）含卤磷阻燃剂　具有卤素与磷协同效应和特点的并用型阻燃剂，效果较好。常用含卤磷阻燃剂如表1-543所示。

表 1-543　含卤磷酸酯类阻燃剂

名称	分子量	相对密度	磷卤含量 P%	Cl%	Br%	商品名
三(β-氯乙基) 磷酸酯	286	1.42	10.8	37.4	—	Fyrol CEF(美) TCEP(英) TCA (德国) CLP (日)
三（一氯丙基）磷酸酯	328	1.31	9.5	32.5	—	Firemaster T33p, Fyrol PCF(美)
三(2,3-二氯丙基)磷酸酯	428	1.51	7.2	49.4	—	3PC, CRP (日)
磷氯化合物	611	1.49	15	27	—	phosgard c-22-P (美)
磷氯齐聚物	—	1.47	14	26	—	Fyrol 99
三(2,3-二溴丙基)磷酸酯亚乙基双[三（氰基乙基)]	697	2.30	4.45	—	639	Firemaster T33p, FR-2400 Fyrol32B (美) CR-10 (日)
溴化	574	—	10.8	—	279	Cyagard RF-1 (美)
三（溴氯丙基）磷酸酯	560	1.88	5.54	19	428	*1000 (日)
三(2,3-二溴丙基)氯丙基磷酸酯	—	2.09	5.1	11.6	526	CR-8 (日)
溴氯磷酸酯	—	1.54	10.1	22	125	CR-527 (日)
含卤多磷酸酯	855	—	6	17	45	Phosgard B52-R

这类阻燃剂效果较好，且对金属无腐蚀性，如高氯代磷酸酯（$C_{14}H_{11}Cl_{10}PO_4$）在氯丁橡胶中用量为10份时即具有自熄性，而10份氯化石蜡加入氯丁橡胶后延燃时间仍达 8 秒。

此类阻燃剂会降低硫化胶的机械性能，但用量不超过30份时，则无影响。

这类阻燃剂的效果，在磷含量不变条件下，由卤素含量来决定，而且溴代物比氯代物更有效。两种氯含量分别为0.06mol%和0.12mol%（磷含量均为0.02mol%）的阻燃剂用于三元乙丙橡胶时，硫化胶的氧指数分别为20.6%和22.3%。

（4）含锑阻燃剂　是无机阻燃剂中最重要的品种。单用时阻燃效果并不十分有效；但与含卤素或含磷阻燃剂并用时，有协同作用，可获得优良阻燃效果，缺点是燃烧时发烟量较大。主要品种为三氧化二锑。

三氧化二锑的阻燃效果如图1-282所示。

（5）含铝阻燃剂　主要品种为氢氧化铝，又称三水合氧化铝，受热时有较多结晶水脱出，起抑制橡胶热分解和稀释可燃性分解产物等作用。

氢氧化铝的阻燃性能如图1-284所示。

（6）含硼阻燃剂　能形成保护覆盖层，隔绝空气，并有结晶水脱出，稀释可燃气体和降低燃烧温度。主要品种有硼酸、硼酸锌、硼酸钠、硼酸钡和氟硼酸铵等，具有无毒、密度低、粒径小、易分散和能消烟等优点。

（7）含钼阻燃剂　兼有阻燃和消烟作用，能促进碳化层和卤化氢的形成。主要品种有：氧化钼（MoO_3）、二钼酸铵〔$(NH_4)_2Mo_2O_7$〕和八钼酸铵〔$(NH_4)_4Mo_8O_{26}$〕以及二钼酸铵（20%）与氢氧化铝(80%)混合物（商品名为Moly FR201）等。

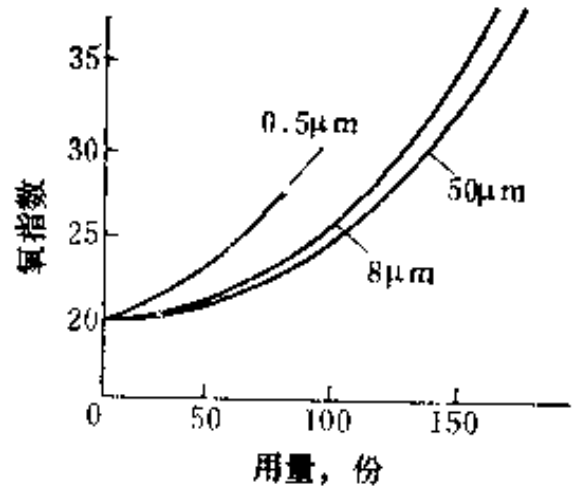


图 1-284　氢氧化铝用量与粒径对硫化胶氧指数的影响

氧化钼与三氧化二锑或氢氧化铝并用，有协同作用。

（8）二茂铁　兼有阻燃和消烟作用，价格较贵，易污染。与含卤素阻燃剂并用，具有协同作用；单用时只能消烟，而阻燃效果很小。

大多数阻燃剂在橡胶中的阻燃效果与其用量并不成正比例关系，并用时可以取得协同作用，能发挥比单用时更好的阻燃效果。常用协同效应并用类型有：含卤素与含锑阻燃剂并用、含卤素与含磷阻燃剂并用、含卤素与茂铁阻燃剂并用，以及含卤素阻燃剂与过氧化物并用等。目前以含卤素与含锑阻燃剂并用应用最普通。

某些阻燃剂并用会相互抑制或减弱阻燃效果，应避免使用。常见抵消效应并用型有：碳酸钙与含卤素（或含磷）阻燃剂并用、茂铁与含磷阻燃剂、以及锑与磷类阻燃剂并用。

（二）各种橡胶的阻燃配合

1．天然橡胶

两种阻燃剂并用，如三氧化二锑25份与氧化石蜡50份，可获得阻燃性能。采用三氧化二锑20份和氯化石蜡40份时，阻燃性能亦佳。

将天然橡胶进行卤化也能提高阻燃性能。

2．顺丁橡胶

采用三氧化二锑30份和氯化石蜡30份，或卤化橡胶，可以获得阻燃性能。

3．丁苯橡胶

阻燃剂的组分举例如下（重量份）：

阻燃剂	A	B	C
三氧化二锑	10	15	5
氯化石蜡	20～60	30	20
氢氧化铝	—	—	25

采用含卤素增塑剂时，阻燃剂用量可以减少。

4．丁腈橡胶

常用阻燃组分举例如下（重量份）：

阻燃剂	A	B	C
三氧化二锑	25	—	10
氯化石蜡	50	—	20
二氧化硅	—	30	—
磷酸三甲苯酯	—	30	—
四溴双酚A	—	—	10

并用聚氯乙烯可提高丁腈橡胶的阻燃性，并可减少阻燃剂用量。例如丁腈橡胶与聚氯乙烯（70:30）并用胶中，配用三氧化二锑10份，氯化石蜡20份；如果并用胶比例为50:50，则两种阻燃剂用量可减到10份。如果用氧化铁代替三氧化二锑，则阻燃性能尤佳。

阻燃性丁腈橡胶中，适用增塑剂有：磷酸三甲苯酯、磷酸三（丁氧基甲）酯、氯化石蜡、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三（二氯乙）酯和磷酸三-β-(氯乙）酯等。

5．氯丁橡胶

氯丁橡胶（含氯40%左右）具有自熄性能，但加入无机填充剂，如氢氧化铝、陶土和硅酸钙等，以及阻燃剂后，可进一步提高阻燃性能。

一般阻燃组分为三氧化二锑与硼酸锌（或氯化石蜡）并用，可缩短橡胶延燃时间，但不影响阻燃时间。三氧化二锑与硼酸锌用量各为30份时，橡胶离开火焰后可立即止燃，无阻燃剂者延燃约30 s 。

填充剂对氯丁橡胶阻燃性能有明显影响，炭黑填充胶料离火焰后仍有阴燃，无机填充剂胶料离火后仍会燃烧。细分散碳酸钙和氧化锌会降低氧指数，惰性填料陶土可提高氧指数。石油系操作油、磷酸三甲苯酯和其它磷酸酯类增塑剂都会降低氯丁橡胶的阻燃性能。

炭黑填充氯丁橡胶，不管三氧化二锑和氯化石蜡用量多少，自熄温度会从440℃降到290℃。但是加入硼酸锌10份和氢氧化铝30份后，自熄温度会增加到430～480℃。为此，氯丁橡胶中应加入下列阻燃剂：氢氧化铝45份、氯化石蜡20份和三氧化二锑6份；或氢氧化铝30份、陶土20份、硼酸锌10份和三氧化二锑15份；或三氧化二锑15份和过氯五环癸烷15份。三氧化二锑和氯化石蜡用量过多，会影响硫化胶的机械性能，因此应适当减少用量，同时可补充并用几种磷酸酯类阻燃剂。

6．乙丙橡胶和丁基橡胶

二元和三元乙丙橡胶用有效阻燃剂为含卤、含磷和含锑阻燃剂等。乙丙橡胶阻燃组分可

由三氧化二锑15份和氯化石蜡30份组成，硫化胶拉伸性能有所下降。聚乙烯和聚丙烯中加入含磷化合物（含磷15%），可以获得自熄性能。在聚烯烃中，1%磷有效组成与6%溴的效果相等。

丁基橡胶常用阻燃组分为：三氧化二锑30份和氯化石蜡30份。

7．氯醚橡胶

氯醚橡胶燃烧速度较慢，采用阻燃剂可获进一步改善。均聚氯醚橡胶常用阻燃组分为：三氧化二锑（15份）和氯化石蜡（15份）。共聚氯醚橡胶常用阻燃剂为：三氧化二锑(10份)和过氯五环癸烷（15份）。氯化石蜡与氯醚橡胶不相容而不用。此时，硫化胶强度有所降低，而扯断伸长率增大。

8．氯化聚乙烯橡胶

含氯量为36～42%的氯化聚乙烯具有自熄性能，一般无需添加阻燃剂。碳酸盐类填充剂不宜使用。

9．氯磺化聚乙烯橡胶

含氯量不低于35%的氯磺化聚乙烯橡胶具有自熄性能，阻燃性能良好，燃烧速度较慢，加入含卤素和含锑化合物可获进一步改善。在阻燃要求极高的胶料中，可加入三氧化二锑20份或氢氧化铝20份；或三氧化二锑15份和过氯五环癸烷15份。氯化石蜡与氯磺化聚乙烯橡胶不相容而不用。

在阻燃配方中，硫化体系宜用氧化镁（不宜用氧化铝）；增塑剂可用磷酸三甲苯酯或氯化炭黑。陶土的阻燃性比白垩好；陶土或氢氧化铝用量足够多时，硫化胶的氧指数可由27%增大到32%和39%。

10．氟橡胶

亚硝基氟橡胶在压力为8.3MPa的100%氧气中也不会燃烧，是最耐燃的一种橡胶。一般氟橡胶在明火中燃烧，离开火焰后很快熄灭。氟橡胶硫化胶的阻燃性能与胶料组分关系较大，如表1-544所示。

表 1-544　配合剂对氟橡胶氧指数的影响

配合剂	硫化胶氧指数，%	配合剂	硫化胶氧指数，%	配合剂	硫化胶氧指数，%
—	90	氧化锌	65	硫酸钡	87
硅酸钙	42	二氧化钛	83	热裂法炭黑N990	100

金属氧化物与氟化氢相互作用会大大降低氧指数，但仍不低于含氯橡胶。在六氟丙烯和四氟乙烯共聚物中加入氧化镁和碳酸钙，也会使硫化胶的氧指数从100%分别降低到55%和42%。氟化磷腈橡胶的氧指数为55～60%。

11．硅橡胶

硅橡胶是一种自熄性橡胶，但是在阻燃要求特别高的制品中仍需添加阻燃剂。常用阻燃剂为含卤素有机化合物、金属氧化物、芳族溴化合物和硅酸铝。氧指数随胶料组分而变化的范围为25～34%，经特殊配合者可达39%。硅橡胶大分子侧链甲基被苯基或乙烯基取代后，阻燃性能可增加。

阻燃橡胶配方举例（重量份）如下：

〔例 1〕

橡胶 (SBR/BR/NR40:30:30)	100	三氧化二锑	2～15
氧化锌	5	高耐磨炉黑	40～60
防老剂	3	促进剂CZ	1.2
硬脂酸	1	促进剂D	0.2
氯化石蜡	20～70	硫黄	2.5

〔例 2〕

通用型氯丁橡胶	100.0	硬脂酸	2.0
氧化镁	4.0	古马隆	4.0
氧化锌	5.0	石蜡	1.0
三氧化二锑	30.0	变压器油	12.0
炭黑	40.0		

六、电 性 能

橡胶是一种电阻率较高的良好绝缘材料，常用于电绝缘制品，如电缆电线护套和绝缘子等。但是，通过合理配方设计，也可以降低硫化胶的电阻率，甚至能制造具有一定导电性的材料和制品。例如纺织皮辊，有一定导静电性能，能防止静电蓄积；计算器及电器用导电橡胶件，则具有较高的导电或压电性能，能代替金属开关的弹簧和接触件。因此，橡胶按电绝缘性能可分为三类：①导电橡胶，体积电阻率低于$10^4\Omega\cdot cm$；②抗静电橡胶（或称半导体橡胶），体积电阻率为10^4～$10^8\Omega\cdot cm$；③绝缘橡胶，体积电阻率高于$10^8\Omega\cdot cm$。随着橡胶制品应用领域的扩大，提高橡胶的导电和绝缘性能具有十分重要意义。

（一）橡胶在电场中的行为

橡胶材料在一定温度和电场强度下是介电材料。在直流电场中，橡胶作为良好介电材料，因充电过程而产生的电流随时间推移而逐渐减少，然后趋于零，所以它是绝缘体。在交流电场中，橡胶大分子链上被束缚的电荷或胶料中易极化的杂质的电荷，按电场交变频率位移取向，产生位移电流。极化程度越大，位移电流越大，则导电性越强。当电场频率与周期位移速率不相适当时，即大分子链段、链节或取代基因赶不上电场频率取向位移时，就要消耗较大的电能来克服这种取向阻碍，所消耗的电能转变为热能，即称介电损耗。过大的介电损耗会引起橡胶生热，并降低橡胶的介电强度。

橡胶在电场中的极化作用是决定其各种电性能（如电导性、介电损耗和介电强度）的主要原因，而橡胶大分子的极性取代基因是影响极化程度的重要因素。极性愈大，极化程度愈高，电阻率愈小，则介电损耗愈大，介电强度愈低。相反，大分子中不含有极性取代基因或极性原子，则橡胶极化程度较小，电阻率和介电强度都较高。

此外，胶料中的各种配合组分也会影响其极化程度和各项电性能指标。

（二）影响电性能的因素

影响硫化胶电性能的主要因素包括：橡胶类型，硫化体系，填充体系，增塑剂等。

1．橡胶类型

橡胶的电性能与其结构和极性有关。按极性不同，可分为极性橡胶（如氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯醚橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、聚氨酯橡胶、聚硫橡胶和氯化聚乙烯橡胶等）和非极性橡胶（如丁基橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶、天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶等）两大类。合成橡胶中的残留乳化剂等也会影响电性能。一般来说，非极性橡胶电阻率较高，电绝缘性能较好，适用于高绝缘制品，例如硅橡胶和乙丙橡胶等。相反，极性橡胶电绝缘性

能较低，不宜用作电绝缘材料。各种橡胶的电阻率如表1-545所示。

表 1-545　各种橡胶的体积电阻

橡胶类型	体积电阻，Ω·cm	橡胶类型	体积电阻，Ω·cm
丙烯酸酯橡胶	10^{8}～10^{10}	顺丁橡胶	10^{14}～10^{16}
丁腈橡胶	10^{10}～10^{11}	异戊橡胶	
聚氨酯橡胶	10^{9}～10^{12}	天然橡胶	
氯丁橡胶	10^{10}～10^{12}	丁苯橡胶	
氟橡胶	10^{13}～10^{14}	三元乙丙橡胶	10^{16}
氯磺化聚乙烯橡胶	10^{14}	丁基橡胶	10^{15}～10^{16}
		硅橡胶	10^{15}～10^{17}

极性橡胶如氯丁橡胶、丁腈橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶等导电性能较好，因此适用于制造抗静电和导电制品，如纺织皮辊等。

2．硫化体系

硫化体系对橡胶的电性能有重要影响。因为不同交联结构可使硫化胶产生不同的偶极矩。硫黄用量对天然橡胶电性能的影响如图1-285所示。

由图1-285可见，天然橡胶的各种电性能随硫黄用量变化出现峰值，硫黄用量过多，将降低硫化胶的耐热性能和耐水性能。

几种硫化体系对乙丙橡胶电性能的影响如表1-546所示。

由表1-546可见，用醌肟类硫化剂交联时，硫化胶的耐热性能和电性能都十分优越。

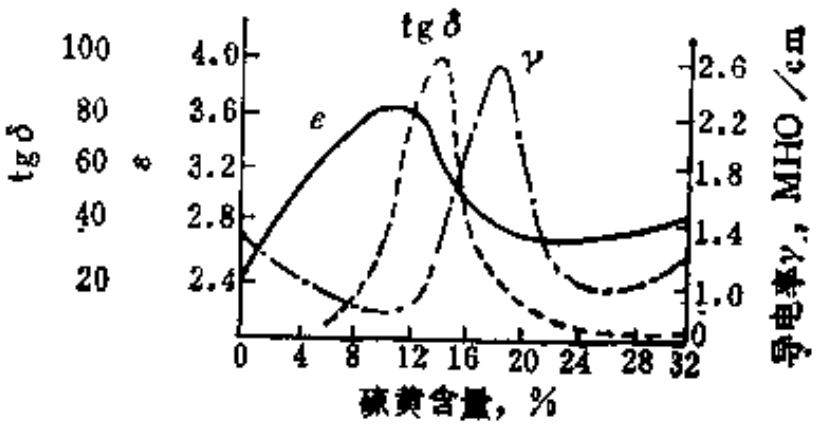


图 1-285　硫黄用量对天然橡胶电性能的影响

(1kc，25℃)

tgδ—介电损耗；ε—介电常数；γ—导电率

3．填充体系

填充剂是影响橡胶电性能的最重要组分之一。无机填充剂用量较大时，可提高硫化胶的电阻率，常用品种为陶土、白炭黑、滑石粉、碳酸钙、氢氧化铝和云母粉等。陶土和滑石粉对丁基橡胶和乙丙橡胶电性能的影响如表1-

表 1-546　硫化体系对乙丙橡胶电性能的影响

性能 \ 硫化体系	硫黄硫化	无硫硫化	肟类硫化	过氧化物硫化
200%定伸应力，kPa	51	52	23	27
拉伸强度，kPa	95	95	43	65
伸长率，%	500	500	400	600
电阻率，Ω·cm　40℃	1.5×10^{15}	9.0×10^{14}	3.0×10^{15}	2.5×10^{16}
80℃	3.0×10^{13}	1.5×10^{13}	6×10^{13}	4.5×10^{14}
ε　40℃	3.0	2.9	2.9	2.9
80℃	3.0	2.9	2.9	2.9
tg δ，%　40℃	0.90	1.00	0.70	0.60
80℃	3.10	3.50	2.15	2.20
交流破坏电压，MV/m（常温）	44	43	35	42
直流破坏电压，MV/m（常温）	83	81	72	85
（100℃）	56	54	49	53

547所示。

表 1-547　填充剂对乙丙橡胶、丁基橡胶电性能的影响

性　能	乙丙橡胶			丁基橡胶	
	纯橡胶	填加陶土	填加滑石粉	纯橡胶	填加陶土
固有电阻率，Ω·cm					
40℃	5.0×10^{13}	8.5×10^{14}	1.3×10^{15}	3.0×10^{15}	1.5×10^{16}
常温	5.2×10^{15}	2.0×10^{13}	2.3×10^{12}	4.0×10^{16}	3.0×10^{15}
ε　40℃	2.6	3.1	3.0	3.0	3.6
常温	2.6	3.1	3.0	3.0	3.6
tgδ，%					
40℃	1.3	1.1	0.7	0.5	0.9
常温	1.26	3.8	2.0	1.9	3.0
交流破坏电压，MV/m					
常温	28	41	42	22	30
直流破坏电压，MV/m					
100℃	60	71	75	50	64
常温	—	43	51	—	27

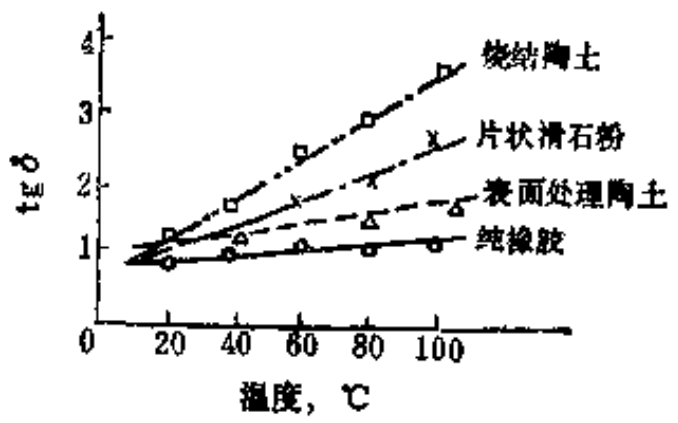


图 1-286　各种填充剂对乙丙橡胶tgδ的影响

为了提高无机填充剂与橡胶之间的湿润性，可采用脂肪酸和硅烷偶联剂等进行表面处理。处理后，能防止硫化胶长期浸水时电阻率的降低，并能影响其它电性能，如图1-286所示。

炭黑会降低橡胶的电阻率，增加导电性。硫化胶的电阻率随炭黑用量增加而降低，如图1-287所示。

根据Bulgin公式，硫化胶的电阻率可表示如下：

$$R=\exp\left(-\frac{a}{F}\right)^{p} \tag{1-27}$$

式中，R为电阻率，F为炭黑用量，a和p为常数，如表1-548所示。

炭黑对橡胶电性能的影响与炭黑比表面积等因素有关。硫化胶的电阻率随炭黑比表面积增大、粒径分布变宽、结构度增加和纯度提高（热处理）而降低，即导电率增大，如图1-288所示。

4．增塑剂

在低电压条件下，增塑剂对丁苯橡胶、天然橡胶和顺丁橡胶的电绝缘性能影响不大。用丁基橡胶或乙丙橡胶制造耐高电压制品时，需注意选用增塑剂（软化剂）。

要求耐热的电绝缘制品，多采用较大分子量的聚酯类增塑剂。但在直接蒸汽作用下，增塑剂会加速分解，生成低分子极性基团，降低橡胶的电阻率。

（三）绝缘橡胶的配合

绝缘橡胶的配合要点如下。

①　胶种一般选用非极性橡胶，如天然橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶等，有利于

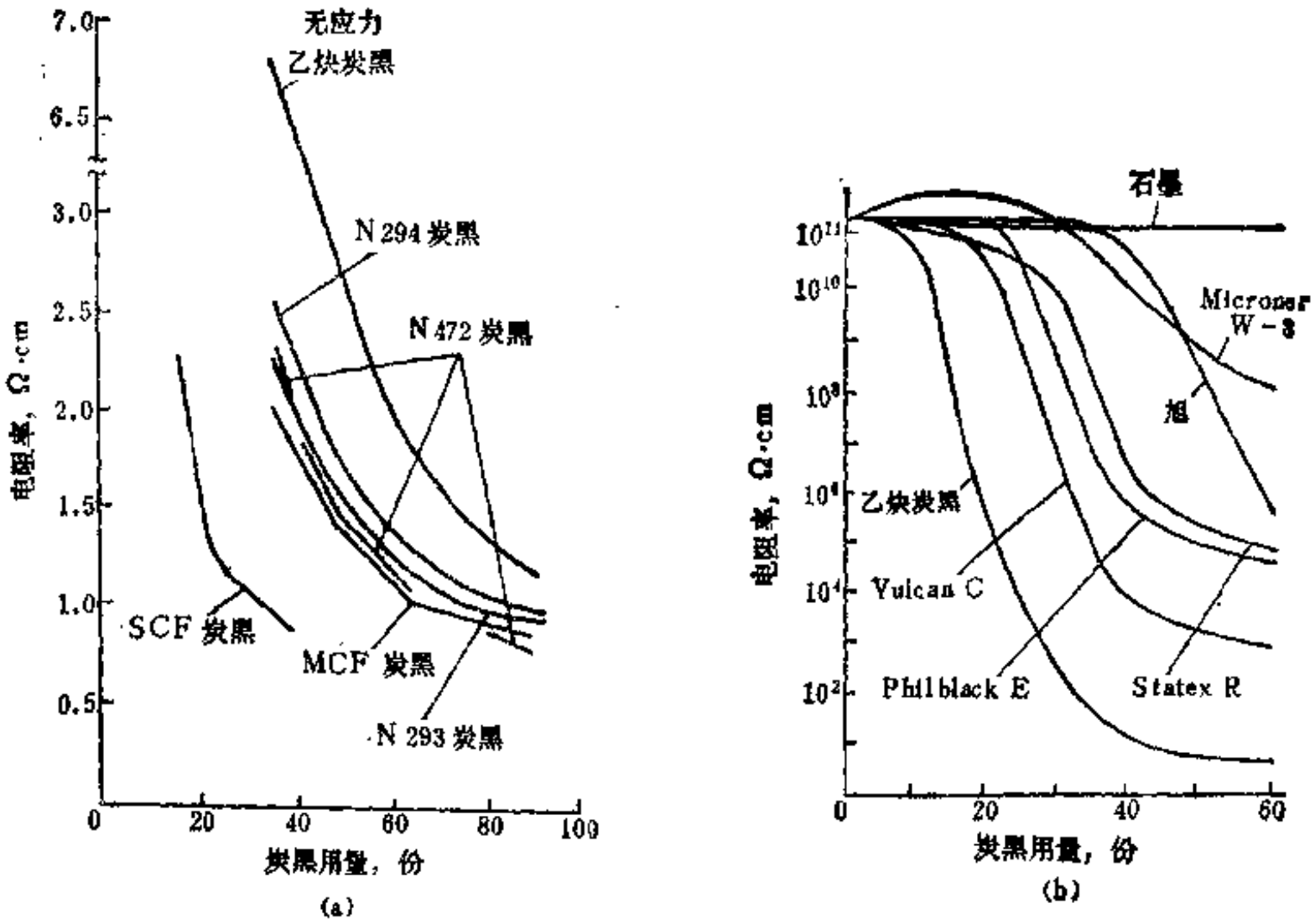
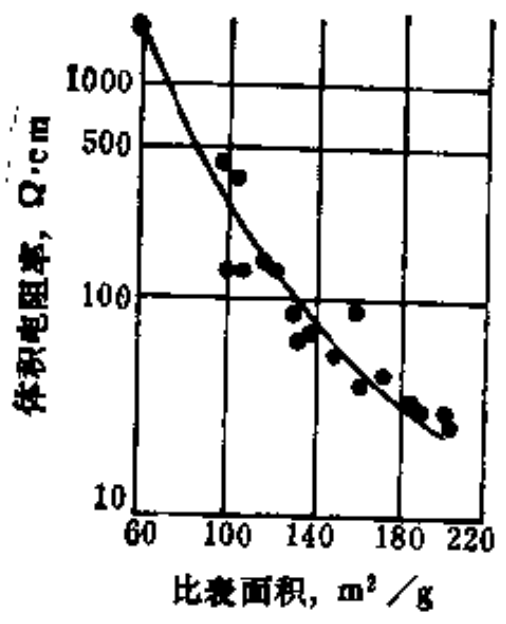


图 1-287 炭黑对硫化胶体积电阻率的影响

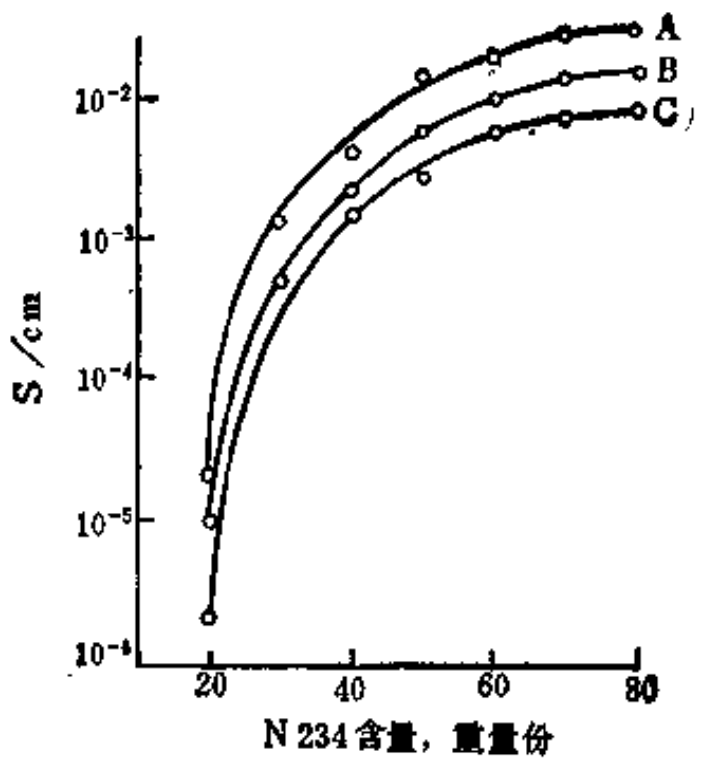
（a）三元乙丙橡胶；（b）氯丁橡胶

表 1-548 各种炭黑的p、a值

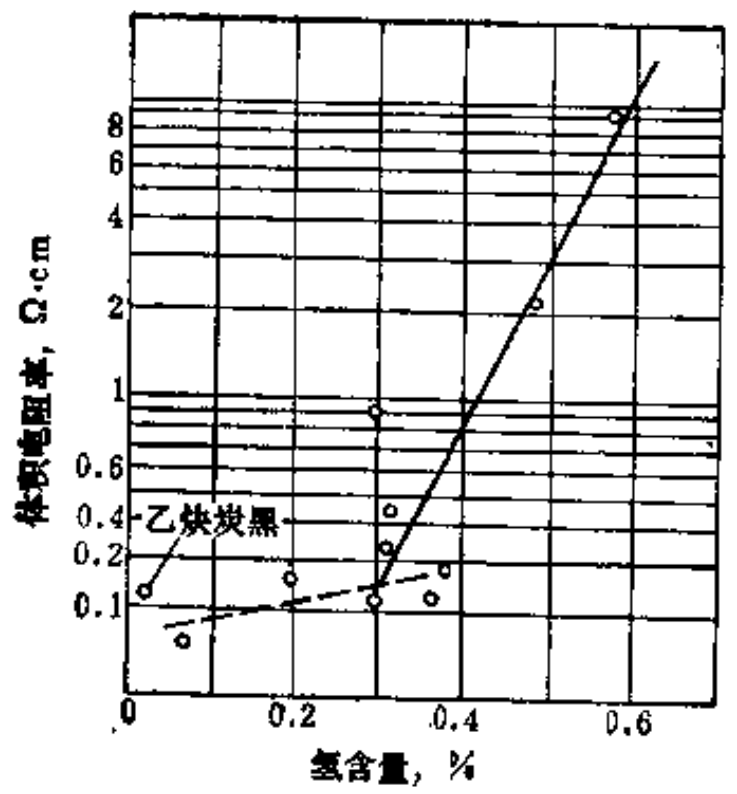
炭黑牌号	级别	p	a
Micronex w 6	EPC	0.6	35.5
Micronex Std	MPC	1.0	4.4
Microne II	HPC	0.8	8.1
Kosmink Conduction	CC	1.1	2.15
Philblack E	SAF	1.4	1.06
Philblack O	HAF	1.7	0.96
Kosmos 60	HAF	1.2	1.74
Vulcan 3	HAF	1.7	0.96
Philblack A	FEF	1.7	1.26
Kosmos 50	FEF	2.7	0.72
Ukarb 327	GPF	1.9	1.38
Ukarb 340	FF	1.9	1.05
Kosmos 40	HMF	2.4	0.89
Kosmos 20	SRF	1.8	1.51
Shaw inigan	Acetylene	1.8	0.68
P33	FT	0.8	15.5
Seval	MT	2.4	1.55
Thermax	MT	5.0	0.91
Superior	Lamp	3.1	0.79
Magecol	Lamp	3.1	0.53
Fine vegetable	Lamp	3.1	0.79
Ship	Lamp	2.5	0.76



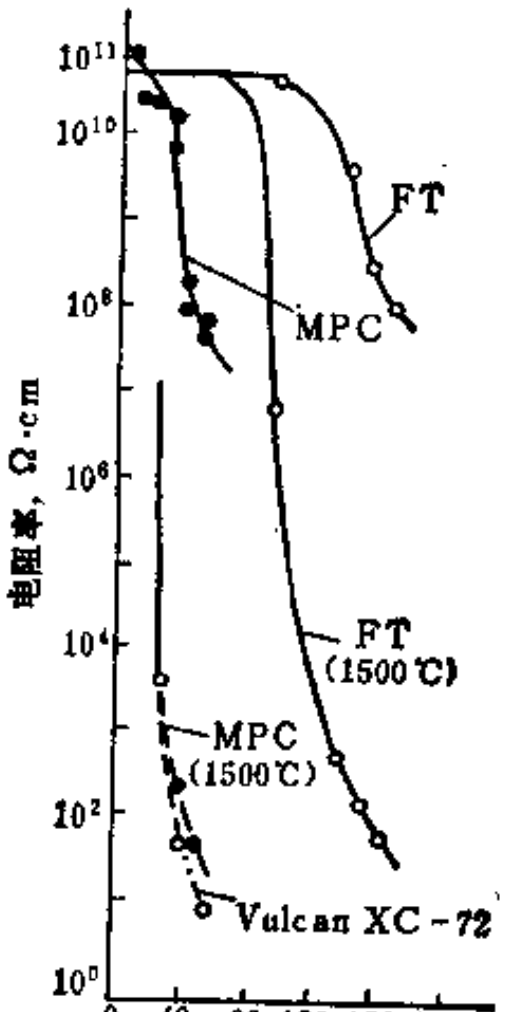
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1-288 炭黑粒径分布等参数对橡胶电阻率的影响

(a) 各种炭黑；(b) 天然橡胶用炭黑的粒径分布参数σ_A、σ_B和σ_C分别为11.7、10.3和8.6m²/g；
(c)、(d) 炭黑中不纯物影响

达到电绝缘要求。生胶中的杂质应尽可能少。

② 鉴于配合剂的体积电阻一般低于生胶，所以含胶量应该高些。

③ 填充剂是决定橡胶电绝缘性能优劣的主要因素。就炭黑而言，应尽可能选用结构低的。如果物理机械性能要求不高，则可选用陶土、碳酸钙及白炭黑等浅色填充剂。采用后而这些填充剂（特别是水溶性物质含量低的）时，橡胶的介电性能将比填充炭黑者为优。

④ 增塑剂最好用石蜡烃油。

⑤ 配用铜抑制型防老剂，如*N*, *N*′-二-β-萘基对苯二胺有助于绝缘性能的提高。

⑥ 并用聚合物可改善橡胶的绝缘性能和其它电性能。例如在乙丙橡胶中掺用聚乙烯并采用过氧化物硫化，可提高硫化胶的击穿电压，如表1-549所示。

表 1-549 并用聚合物的电性能

电性能 \ 并用物		丁基橡胶/聚乙烯	乙丙橡胶/聚乙烯	丁基橡胶/乙丙橡胶	乙丙橡胶	丁基橡胶	交联聚乙烯
吸水前	电阻率ρ, Ω·cm	$1\sim3\times10^{15}$	$5\sim9\times10^{15}$	$2\sim6\times10^{15}$	$4\sim7\times10^{15}$	$0.8\sim1.2\times10^{15}$	1×10^{15}
	ε	3.3×3.4	2.8×3.0	3.2～3.3	2.9～3.0	3.5～3.6	2.3×2.4
	tgδ, %	0.4～0.6	0.2×0.5	0.3～0.6	0.2～0.6	0.7～0.9	0.04～0.06
吸水后	电阻率ρ, Ω·cm	$1\sim3\times10^{15}$	$4\sim9\times10^{15}$	$2\sim5\times10^{15}$	$2\sim6\times10^{15}$	$0.9\sim15\times10^{14}$	1×10^{16}
	ε	3.4～3.5	2.9×3.0	3.3～3.4	2.9～3.1	3.9～4.0	2.3～2.4
	tgδ, %	0.4～0.6	0.2～0.5	0.4～0.8	0.2～0.7	0.8～1.0	0.04～0.06
击穿电压, MV/m		32～36	38～44	34～38	37～43	25～30	45～50

绝缘配方举例（重量份）如下：

〔例 1〕

天然橡胶	100.0	碳酸钙	32.0
硫黄	3.2	硬脂酸	0.8
氧化锌	4.2	松焦油	2.8
陶土	16.0	促进剂M	0.8
凡士林	4.0	防老剂D	0.8

电性能：

体积电阻, Ω·cm	1.5×10^{14}
击穿电压, MV/m	>20.0

〔例 2〕

白皱片	100.0	氧化锌	3.00
硫黄	0.25	硬脂酸	1.50
促进剂M	1.00	碳酸钙	13.75
促进剂TMTD	1.00	石蜡	1.50
防老剂D	1.00	凡士林	2.00

（四）抗静电橡胶的配合

为了防止静电危害，化工设备、纺织机械和电子仪器用橡胶制品，如化工衬里、劳保鞋和纺织皮辊等，都应具有抗静电性能。抗静电橡胶的体积电阻率较低，一般在10^7Ω·cm以下，能有效地排除设备中积累的静电。

抗静电橡胶配方关键是选择抗静电剂，其次是选择生胶和其它组分。

1．黑色抗静电橡胶

黑色抗静电橡胶一般为炭黑作抗静电剂，其优点是价廉、易得，导电性能良好，且稳定，常用品种有导电炭黑（导电槽黑和导电炉黑）和乙炔炭黑。导电炭黑价格较贵，一般以用高结构、低灰分的乙炔炭黑为多。

炭黑用量越多，电阻率越低。炭黑用量为35份时已具有足够的导电性能，对抗静电橡胶（不是导电橡胶）来说，一般用量应在20～30份之间，研究表明，炭黑具有导电性能，当胶料中炭黑达一定浓度时，粒子相互靠近，即构成导电通道。

抗静电配方举例（重量份）如下：

丁腈橡胶-26	75	促进剂TMTD	0.8
聚氯乙烯	25	半补强炉黑	10
硫黄	1.8	乙炔炭黑	30
氧化锌	5.0	邻苯二甲酸二丁酯	35
硬脂酸	3.0	硬脂酸锌	0.5
促进剂M	2.0	硬脂酸钙	0.5

2．浅色抗静电橡胶

一般用抗静电剂来降低橡胶电阻率，适用于超净场合。

抗静电剂为表面活性剂，可利用其分子极化并吸附空气中的小分子，在橡胶大分子材料表面形成极薄导电层，以构成静电疏泄通道。抗静电剂用表面活性剂有阳离子型、阴离子型、两性型和非离子型等数种类型，最常用的是阳离子型表面活性剂，如抗静电剂SN和SP等。

抗静电剂与橡胶具有适当相容性时，才能获得良好抗静电性能。相容性过好或过差，都会导致抗静电性能下降或过早失效。

胶料混炼时，增塑剂不能与抗静电剂同时加入，否则会抑制抗静电剂作用。增塑剂用量可适当减少，因为抗静电剂有增塑剂作用。无机填料特别是白炭黑和滑石粉等最好在抗静电剂后加入，否则会吸附抗静电剂，阻碍其向表面迁移。

浅色抗静电橡胶配方举例（重量份）如下：

天然橡胶	100.0	硅粉炭黑	50
硫黄	2.4	促进剂DM	0.5
氧化锌	5.0	碳酸钙	25
硬脂酸	2.0	抗静电剂SAS	10
促进剂M	0.6	着色剂	适量
促进剂D	0.4		

（五）导电橡胶的配合

影响硫化胶导电性能的因素主要包括生胶、炭黑、增塑剂和胶料加工方法等。

橡胶虽不是决定性因素，但选择极性较大的橡胶，如丁腈橡胶和氯丁橡胶仍有利于提高导电性能。

在增塑剂中，石油系品种只能提供$10^{13}\Omega\cdot cm$水平的体积电阻率，而酯类为$10^{11}\Omega\cdot cm$，磷酸酯类为$10^{8}\Omega\cdot cm$，显然以后者为优。

表 1-550　三元乙丙橡胶胶料（硬度邵尔A，60）中导电炭黑的性能

炭黑	乙炔炭黑	N293	N294	MCF	N472	SCF
炭黑用量，重量份	50	56	56	56	53	30
直观分散速度(5.0=优良)	4.5	3.8	4.4	3.0	4.8	3.8
门尼粘度(ML-4(a),100℃)	61	56	58	62	68	80
电阻率对数，Ω·cm						
无应力	2.8	1.4	1.5	1.2	1.4	1.1
屈挠100次	3.8	2.3	2.1	2.3	2.0	1.8
拉伸强度，MPa	9.5	14.0	14.0	15.5	17.0	25.5
扯断伸长率，%	325	440	425	470	500	530
回弹性，%	68.5	59.0	61.0	55.0	60.5	54.5
磨耗，$cm^3/10^6$转	590	210	240	160	270	140

配用抗静电剂（如脂肪族季胺盐）亦有助于降低体积电阻率，改善导电性。

填充剂的影响最大，一般以结构很高的炭黑品种，如乙炔炭黑、导电炉黑、导电槽黑等为优，用量以40份为宜或更多。加入金属粉亦可取得良好的效果。

几种导电炭黑对三元乙丙橡胶导电性能的影响如表1-550所示。

由表1-550可见，在一定用量范围内，导电炭黑SCF的导电性能最佳。乙炔炭黑虽不如SCF，但也具有较好的导电性能，它是目前最常用的导电炭黑之一。

增加炭黑用量可提高硫化胶的导电性能，但也增加了橡胶的硬度。如果采用两种不相容橡胶并用，使炭黑在并用中分散相与连续相界面处富集，形成通电通道，那么加入少量炭黑就能达到较高的导电效果，从而降低硫化胶硬度。

常用橡胶并用体系对导电率的影响如图1-289和图1-290所示。

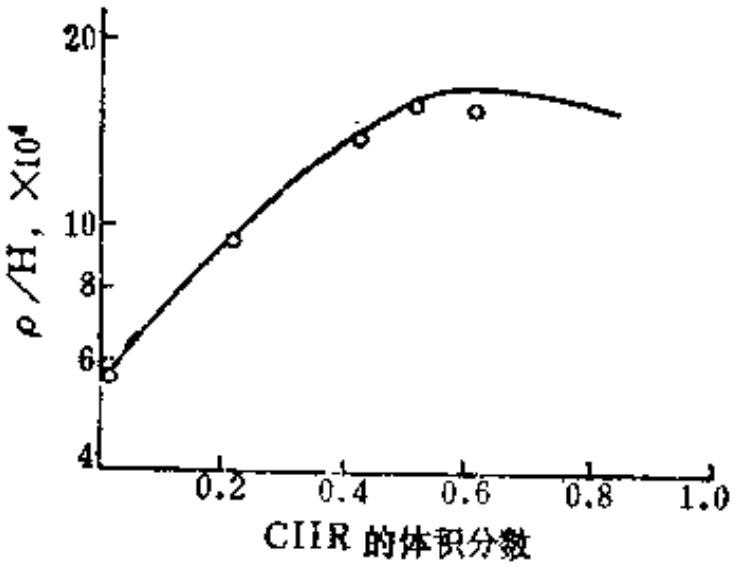


图 1-289 NBR/CIIR并用比对硫化胶导电率/硬度比的影响

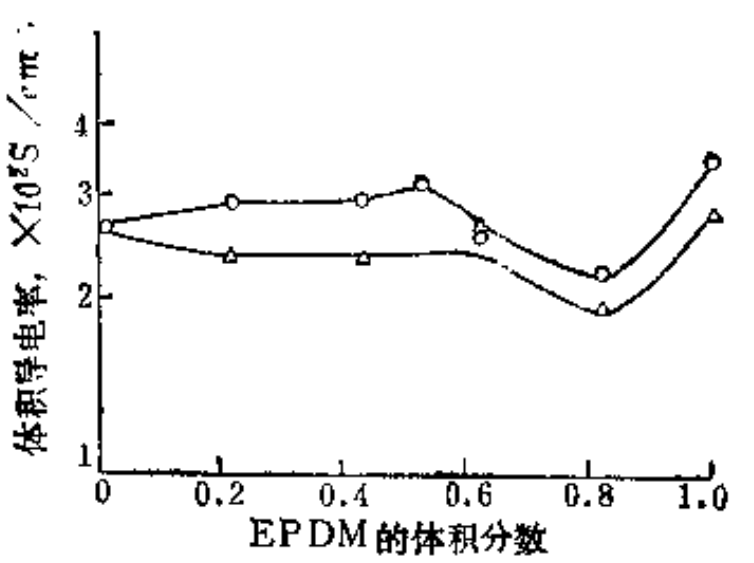


图 1-290 EPDM/NBR并用比对体积导电率的影响
○—含22%亚乙基降冰层烯；△—含10%亚乙基降冰层烯

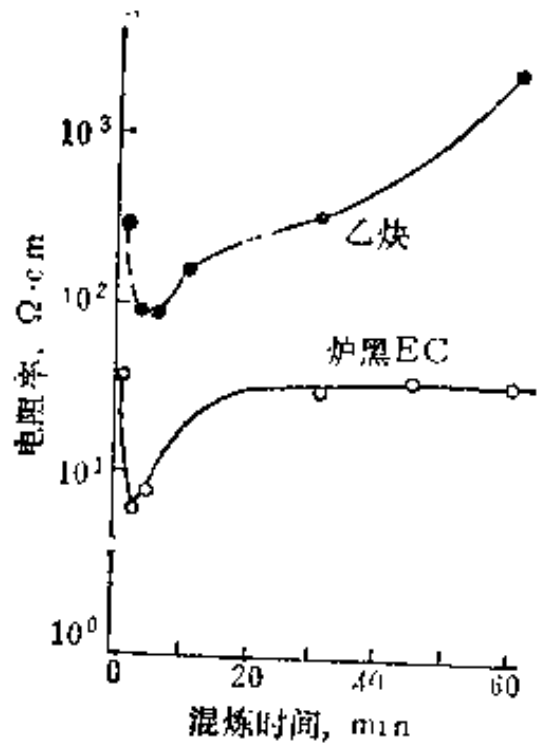


图 1-291 混炼时间对体积电阻率的影响

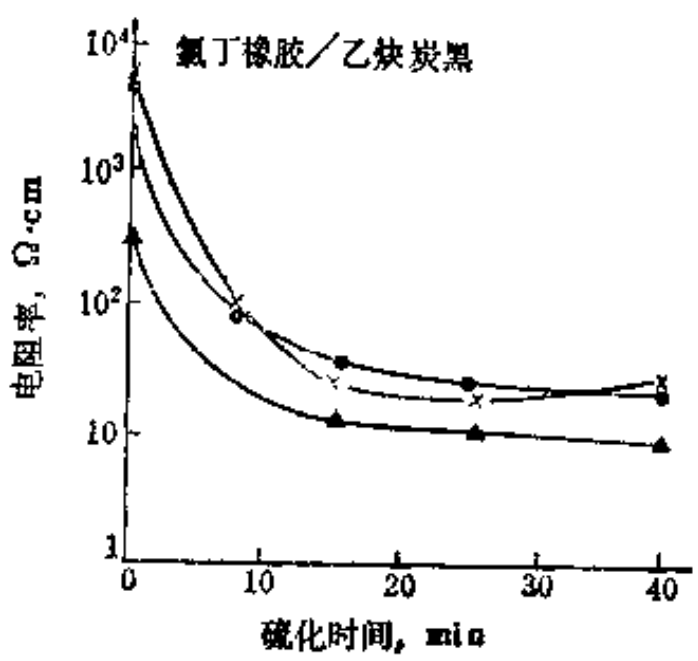


图 1-292 硫化时间对电阻率的影响

胶料混炼条件和方法也影响橡胶的导电性能。一般来说，长时间混炼会破坏炭黑的结构，对胶料导电性能不利。因此，导电胶料不宜长时间混炼，一般以混炼2～4分钟内电阻率

最低，如图1-291所示。

加工工艺对胶料的导电性能有明显影响，其影响大小顺序为：注压＞压缩＞压延＞平板模压。

胶料必须充分硫化，才能获得较好导电性能，并以平板硫化机硫化为最佳，如图1-292和表1-551所示。

表 1-551 硫化条件对电阻值的影响 单位：Ω·cm

硫化条件	炭黑种类			
	油炉法炭黑		乙炔炭黑	灯黑、炉黑、乙炔炭黑三种混合物
	A	B		
平板硫化	120	280	400	75
开式蒸汽硫化	500	4 800	5 000 000	5200
鼓式硫化	30	2 200	37 000	2000

导电橡胶配方举例（重量份）如下：

丁腈橡胶	100.0	硫黄	2.0
氧化锌	5.0	促进剂M	1.0
硬脂酸	1.0	促进剂D	0.7
乙炔炭黑	40.0	磷酸三甲苯酯	5.0

七、耐辐照性能

在核反应堆和其它原子能装置中，需要使用耐辐射橡胶制品，如处理核反应堆废物用水槽的衬里、输送放射线废水用胶管、宇航装置用耐高能辐射橡胶制品、医用防射线用品和防护用具等。

在高能射线，如γ-射线或β-射线等高能粒子流作用下，橡胶大分子会离子化或产生自由基，会产生分子链断裂降解或交联反应等一系列结构变化。这些结构变化及其变化程度取决于橡胶的化学组成、分子结构和介质条件（如有无氧存在等）。天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶氯丁橡胶和二甲基硅橡胶等，主要发生大分子交联反应；聚异丁烯、丁基橡胶、氟橡胶和四氟乙烯等则主要发生断裂反应；而聚氯乙烯在真空中辐射产生交联反应，有氧存在条件下辐射产生断裂反应。

辐射产生的结构变化，会引起硫化胶性能发生一系列变化。例如橡胶在受辐射时，如果交联与断裂速度相当，则硫化胶的交联密度和基本物理机械性能变化不大；如果以交联反应为主（如丁腈橡胶、顺丁橡胶和硅橡胶等），则硫化胶的伸长率显著下降；如果以断链为主（如丁基橡胶等），则硫化胶的伸长率下降较小。在变形条件下辐射时，即使硫化胶（如异戊橡胶）的交联密度变化很小，应力松弛速度和压缩永久变形增加的速度也会很快。在辐射老化过程中，如果交联与断链速度相差较大，则硫化胶（如丁腈橡胶或丁基橡胶）的应力松弛和压缩永久变形发生变化，同时强力性能也急剧下降。

硫化橡胶受辐射时的性能变化与射线剂量有关，因此，橡胶的耐辐射性能可以用辐阀值来表示。辐阀值就是硫化胶所需的最低性能指标所对应的射线吸收剂量，单位为Gy。

各种橡胶的耐辐射性能如图1-293所示。

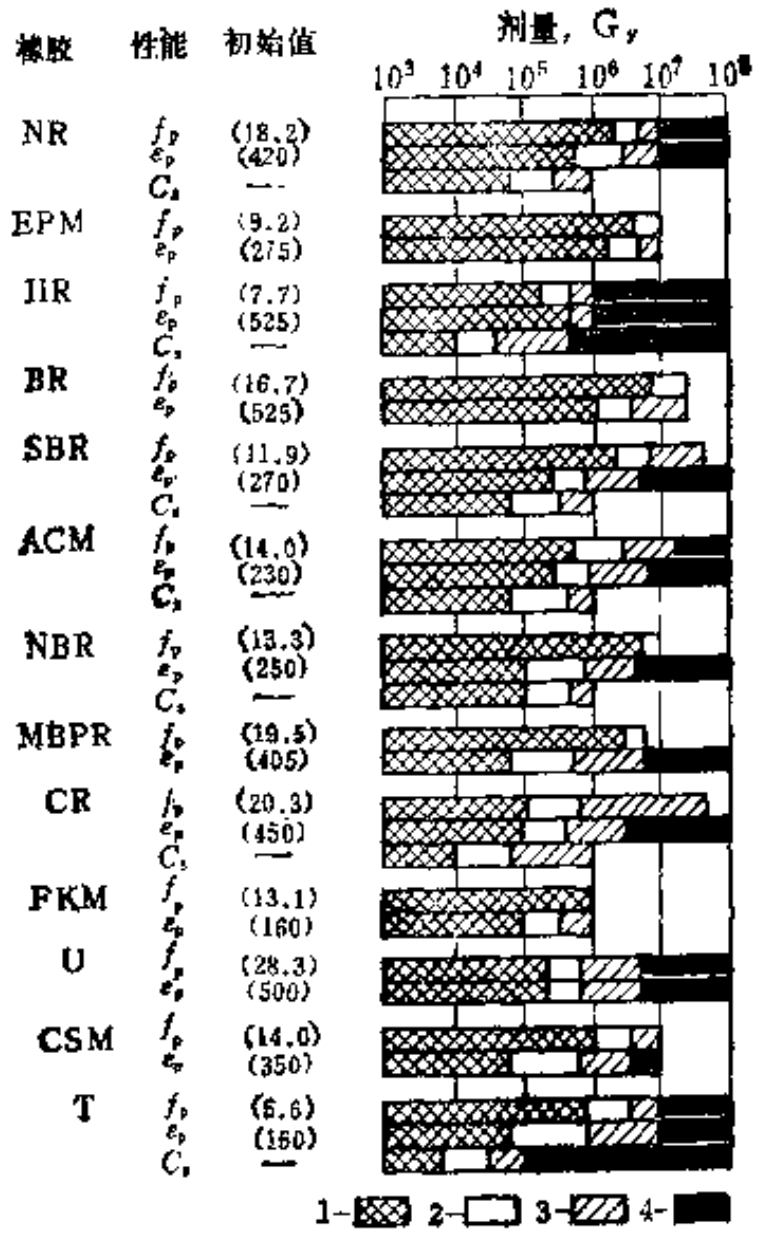


图 1-293 各种橡胶的耐辐射性能（MBPR为甲基乙烯基吡啶橡胶）

辐射后硫化胶的性能保持率：

1—80%；2—从80%到60%；3—从60%到10%；4—低于10%

丁腈橡胶中丙烯腈含量38.5%；丁苯橡胶中苯乙烯含量25%；氟橡胶为СКФ-26；f_p—拉伸强度(MPa)；e_p—伸长率，(%)；C_s—压缩永久变形（%）

（一）配方组分对耐辐照性能的影响

1．橡胶

各种橡胶的耐辐射性能如图1-294和表1-552所示。

（1）天然橡胶 天然橡胶（包括异戊橡胶）在未变形条件下具有较好的耐辐照性能。受辐射后，天然橡胶的拉伸强度和伸长率下降，硬度增大（见图1-293）。

在射线作用下，异戊橡胶的辐照降解速度很快，弹性模量变化较小。在静态变形或动态条件下，硫化胶的耐辐射性能急剧下降，在氧或臭氧存在时特别明显。在100℃下，异戊橡胶的应力松弛速度和压缩永久变形增加；射线剂量达10^6Gy时，硫化胶压缩模量基本无变化，说明交联与降解速度相近。在20℃下，辐射引起降解，拉伸强度下降；在80℃下，辐射引起交联，拉伸强度增大。

（2）丁苯橡胶 丁苯橡胶耐辐照性能相当高。受辐射后，硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率下降，硬度增加（见图1-293）。

当橡胶分子链上含有少量苯乙烯(30%)时，即可提高其耐辐照性能。随着苯乙烯含量增

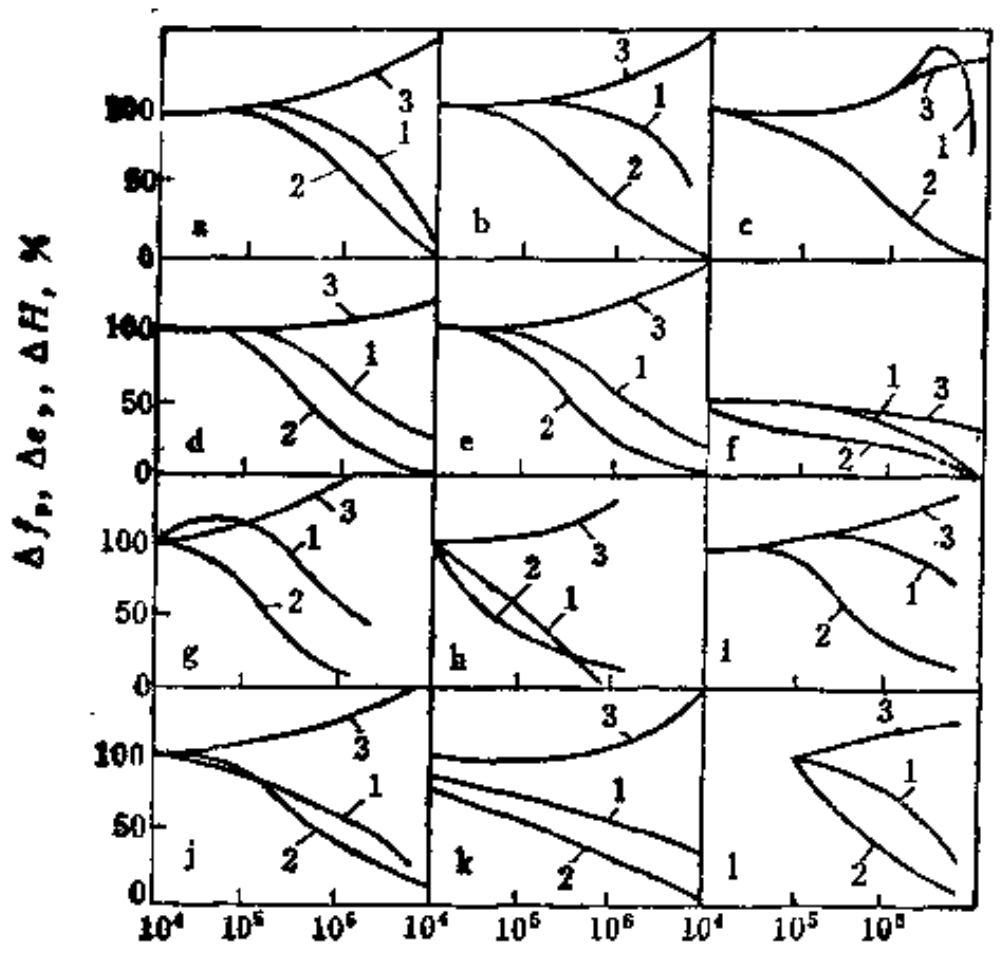


图 1-294　各种橡胶辐射时的性能变化

1—拉伸强度保持率Δf_p；2—伸长率保持率Δe_p；3—硬度变化ΔH

a—NR；b—SBR；c—NBR；d—CR；e—ACM；f—T；g—Q；h—Q-F；i—СКФ-26；j—СКФ-32；k—EPR；l—CSM

表 1-552　各种橡胶性能与辐射剂量的关系

单位：$\times 10^4$Gy

橡胶类型	性能基本无变化	保持良好弹性	失去弹性
丁基橡胶	<2	2～4	4～10
聚硫橡胶	<3	3～5	5～10
氟橡胶	<10	10～30	30～80
硅橡胶	<10	10～60	60～110
氯丁橡胶	<20	20～100	100～150
丁腈橡胶	<20	20～100	100～150
丙烯酸酯橡胶	<11	11～100	100～160
天然橡胶	<50	50～130	130～900
聚氨酯橡胶	<70	70～300	300～1000

加，丁苯橡胶的辐照交联速度降低。在辐射剂量为6×10^5Gy下，提高温度基本上不影响丁苯橡胶机械性能的变化速度。

（3）丁腈橡胶　丁腈橡胶的耐辐射性能在辐照老化初期随丙烯腈含量增加而降低，随后受丙烯腈影响很小。在辐射初期，硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和硬度一般变化较小，随后变化较大；在吸收剂量足够大时，拉伸强度可能降低（见图1-293）。伸长率和拉伸永久变形也同时下降。

配方组分对丁腈橡胶耐辐照性能的影响较大，不同组分胶料的辐射稳定性相差约4～9倍。在120～150℃条件下，射线强度的影响减小，而硫化胶性能的变化主要取决于热老化作用；在较低温度下，主要影响因素为辐照，辐射强度越大，性能变化越大。在120℃下空气

中辐射时，硫化胶性能变化比真空（无氧存在）中为大。在100℃条件下，丁腈橡胶在未变形和压缩状态中的耐辐照剂量阈值分别为2×10^5Gy和5.5×10^5Gy。

（4）氯丁橡胶　氯丁橡胶的耐辐照性能与未含防护剂的丁腈橡胶相近，但受配方组分和硫化条件的影响较小。受辐照后，氯丁橡胶的拉伸强度和扯断伸长率降低，而硬度有增加（见图1-293）。在辐照初期，强度下降，然后可能增大。氯丁橡胶受辐照时会产生较多的辐射交联，剂量不大时，则出现明显降解，但降解速度会很快下降。

硫黄调节型和硫醇调节型氯丁橡胶的耐辐照性能不同，一般以后者为优。

（5）乙烯基吡啶橡胶　该橡胶的耐辐照性能与天然橡胶相近。受辐射后，硫化胶的硬度增加，伸长率下降。当辐射剂量达4.3×10^6Gy时，拉伸强度下降一半；剂量为$(2.6\sim4.3)\times10^6$Gy时，硬度增加25%；剂量为4.3×10^5Gy时，伸长率下降25%；填充剂对硫化胶的耐辐射性能影响不大。

（6）丁基橡胶　丁基橡胶的耐辐照性能很差，辐照时降解严重。受辐射后，硫化胶的定伸应力、拉伸强度、伸长率和硬度都下降，辐射剂量足够大时，硫化胶将变为流动态。卤化改性不能改善丁基橡胶的耐辐照性能。当辐照剂量分别为5×10^5Gy时，硫化胶硬度的变化为25%；当辐照剂量为10^5Gy时，硫化胶的拉伸强度和伸长率也发生相似变化。

树脂硫化的丁基橡胶的耐辐射性能稍有提高。

（7）乙丙橡胶　二元乙丙橡胶具有良好的耐辐照性能，比其它不饱和橡胶为高。辐射后，硫化胶的拉伸强度和伸长率下降，而硬度变化较小（见图1-293）。

加入少量不饱和第三单体，会显著增加辐照交联速度。在辐照初期，提高温度会使二元乙丙橡胶的定伸应力下降，拉伸强度和扯断伸长率增加，继续辐照后，定伸应力增加，而拉伸强度和伸长率下降。在80℃下辐照时，三元乙丙橡胶的强度增加；在20℃条件下辐照时，其强度下降。在150℃下，二元乙丙橡胶在自由状态和压缩状态时的耐辐照强度分别为5×10 G，和1.5×10^5Gy。提高温度和辐照强度，会使二元乙丙橡胶的耐辐照性能下降。在相同温度下，乙丙橡胶在过热水中的辐照稳定性高于在空气中的稳定性。但是在70℃时，乙丙橡胶在过热水中的耐辐照性能比在空气中低一半。

（8）氯磺化聚乙烯橡胶　氯磺化聚乙烯橡胶经辐照后发生交联老化反应（见图1-293）。配方因素对硫化胶的辐射稳定性影响较大，如表1-553所示。

表 1-553　配方组分对氯磺化聚乙烯橡胶耐辐射性能的影响

（辐射剂量为10^6Gy）

硫化胶性能保持率，%	不同硫化体系			橡胶含氯等级		
	氧化钙	氧化镁	氧化铅	高	中	低
拉伸强度	72	60	50	120	50	70
扯断伸长率	34	29	19	30	19	19

高温（150℃×72h）、辐照（5×10^5Gy）和蒸汽（165℃×0.6MPa×10h）的连续作用，会引起硫化胶性能发生较大变化；各种因素分别作用时，硫化胶性能变化较小。

（9）丙烯酸酯橡胶　丙烯酸酯橡胶的耐辐照性能低于天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶。受辐照后，硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率下降，硬度增加（见图1-293所示）。

（10）聚硫橡胶　聚硫橡胶的耐辐照性能很差，它低于丁基橡胶以外的所有橡胶。在低

辐照剂量下，硫化胶的力学弹性急剧变化；在足够高的辐照剂量下，逐因降解而变为流动状态。

（11）聚氨酯橡胶　聚氨酯橡胶的耐辐照性能很高，受配方组分的影响较小。在辐照剂量低于10^7Gy和空气介质中，聚氨酯橡胶硫化胶的机械性能变不大；在潮湿状态下，其耐辐照性能下降。聚氨酯橡胶在动态条件下的耐辐照剂量可达1.7×10^7Gy，在静态条件下可达4.4×10^7Gy。二异氰酸酯中的苯环结构可提高硫化胶的耐辐照性能。

聚酯型聚氨酯橡胶的耐辐照性能优于聚醚型聚氨酯橡胶。

（12）氟橡胶　氟橡胶具有中等耐辐照性能，在自由状态下耐辐照剂量为4×10^5Gy；在压缩状态时为2.5×10^5Gy。氟橡胶СКФ-26受辐照后产生较多交联，扯断伸长率下降，硬度增加，拉伸强度的变化相对较小。氟橡胶СКФ-32在辐照下同时发生交联和降解反应，拉伸强度和伸长率下降，硬度增加（见图1-294）。其硫化胶的耐辐照剂量为$(6\sim7)\times10^5$Gy，但有时在6×10^4Gy下已发软、变粘。

提高温度会降低氟橡胶的耐辐照性能，如表1-554所示。

表 1-554　温度对氟橡胶СКФ-26耐辐照性能的影响

（辐射剂量为6.5×10^5Gy，辐射强度为4.5×10^5Gy/h）

性能保持率，%	30℃	100℃	200℃
拉伸强度	110	40	50
扯断伸长率	23	18	9

氟橡胶СКФ-26在50～150℃下，呈自由状态或受力状态时的耐辐照剂量不超过$(1.5\sim2.0)\times10^5$Gy。

氟橡胶在惰性气体介质和某些油中的耐辐照性能比在空气中为优。如氟橡胶СКФ-32在有机硅液体中的耐辐照剂量可达10^6Gy。介质对氟橡胶СКФ-26耐辐照性能的影响如表1-555所示。

表 1-555　介质对氟橡胶СКФ-26耐辐照性能的影响

介质类型	温度，℃	压力，MPa	时间，h	耐辐照剂量，Gy
氯苯甲基硅烷液压油	240	—	—	8.4×10^5
低分子量聚异丁烯液压油	93	21	380	5×10^5
双酯类液压油	204	—	—	10^5
空气	室温	—	—	6×10^5

亚硝基氟橡胶受辐照后仅发生剧烈降解作用，而无交联反应。

（13）硅橡胶　硅橡胶的耐辐照性能主要取决于生胶类型。不含芳香族链段的硅橡胶的辐照性能不高，在空气中仅达$(1\sim2)\times10^5$Gy。

二甲基硅橡胶和甲基乙烯基硅橡胶受辐照后会剧烈交联，并引起伸长率下降，硬度增加，而拉伸强度的变化曲线带峰值（见图1-293）。

硅橡胶大分子中引入芳香族结构会显著提高耐辐照性能。高苯基硅橡胶经剂量为9×10

Gy射线辐照后，扯断伸长率基本不变，而普通硅橡胶约降低80～90%。二苯基和萘基的防护作用比苯基的高，每个二苯基硅烷链节的防护能力比二甲基硅烷单链要高4～5倍，甲基苯基亚苯基硅橡胶受52×10^5Gy剂量辐照后，拉伸强度不低于4MPa，扯断伸长率不低于90%。

高苯基硅橡胶具有耐高温辐照性能，在200℃下，其硫化胶的耐辐照剂量为$(5\sim6)\times10^5$Gy；在室温下为6×10^6Gy。采用适当的填充剂和防护剂，可使普通甲基乙烯基硅橡胶的耐热辐照性能(200℃)提高24倍。

硅氟橡胶的耐辐照性能甚低（见图1-293）。硅氟橡胶辐照后灰分增加，交联密度基本无变化。

2．硫化体系

硫化体系对橡胶耐辐照性能的影响主要取决于硫化组分及其中间产物参与辐照化学反应的能力。

在丁苯橡胶和丁腈橡胶CKH-40中，硫化胶的辐照老化（交联）速度随含硫量增加而急剧降低；结合硫黄增加6倍，丁苯橡胶CKC-30的耐辐照性能增大4～5倍。在丁苯橡胶硫化中若有游离硫黄和促进剂存在，也会降低辐照老化（交联）速度，并影响硫化胶物理机械性能变化。

丁苯橡胶的耐辐照性能随硫化体系而变化的顺序为：TMTD＞酚醛树脂＞硫黄和促进剂DM。

丁苯橡胶在空气介质和自由状态下，采用硫黄与TMTD或DTG体系时，其耐辐照性能最佳，含促进剂M硫化胶的耐辐射性则很低；但是，促进剂M可降低丁苯橡胶变形下的应力松弛速度，而含TMTD硫化胶的辐照降解速度最大。用TMTD和硫黄与DPG硫化时，硫化胶辐照降解速度的提高与辐照交联相当，因此交联结构中的活性链段浓度的变化不大。

异戊橡胶用硫黄、DM和DPG硫化时，模量下降；用硫黄和*N,N'*-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（次磺酰胺BT）硫化时，硫化胶的耐辐照剂量可增加到3×10^5Gy。两种硫化胶的强度变化相同。天然橡胶用DPG硫化时，辐照降解速度很快，辐照交联减缓；用促进剂M时，硫化胶的辐照交联明显加快。异戊橡胶用DTDM、CZ和TMTD硫化时，硫化胶在辐照和高温(100℃)下的压缩永久变形比用次磺酰胺类和硫黄时为低。

中丙烯腈丁腈橡胶用DTDM、CZ和TMTD硫化时，其硫化胶在20～100℃下的耐辐照性能比用TMTD和硫黄硫化时为佳。丁腈橡胶CKH-26用硫黄与TMTD或DPG硫化时的耐辐照性能比用TMTD或M与硫黄硫化时为高。对天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶CKH-26来说，用TMTD来代替硫黄与DM、M或DPG体系，能降低硫化胶的辐照老化（交联）速度，而提高降解速度。其它类型丁腈橡胶用TMTD硫化时，硫化胶的辐照老化（交联）反应剧烈；用硫黄和DPG硫化时，硫化胶的辐照交联速度较低。丁腈橡胶CKH-40硫化胶交联结构为单硫键时，其辐照老化（交联）速度很大，而多硫键交联者主要产生辐照降解。不同交联键天然橡胶硫化胶的交联密度相同时，多硫键交联者在真空和空气中的应力松弛速度比单硫键交联的要高得多。

丁基橡胶用树脂硫化体系时，耐辐照性比用硫黄体系时高得多，如表1-556所示。

3．填充剂

填充剂对硫化胶耐辐照性能的影响比较复杂。在辐照条件下，填充剂会加快橡胶模量的增加，减缓橡胶在溶剂中的膨胀，在多数情况下加速硫化胶的辐照交联。

在硫化胶中，炭黑对硫化胶辐照交联反应有防护的作用。炉法炭黑的比表面积对异戊橡

表 1-556 硫化体系对丁基橡胶耐辐射性能的影响

（辐照剂量为10^5Gy）

硫化体系 \ 性能变化	变形状态下应力降低率，%		自由状态下应力降低率，%	
	真空中	空气中	真空中	空气中
树脂体系	42	49	27	30
硫黄体系	56	62	34	40

胶和丁苯橡胶的交联速度无影响，而硫化胶的交联程度主要取决于炭黑原料的类型：气相蒽油炭黑对交联速度的减缓最大，而槽法炭黑和热裂法炭黑的减缓效果最小。蒽油炭黑的防护作用最大，因为炭黑表面吸附有芳香烃化合物。

填充剂对非结晶橡胶的耐辐照性能影响较小，仅稍减慢强度降低。但是，填充剂对结晶橡胶（如异戊橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶）的辐照交联强度下降和未变形时的降解等均有明显减缓作用。在辐照剂量为2.5×10^5Gy条件下，未填充氯丁橡胶的强度损失为50%；填充50份炭黑时，拉伸强度基本无变化。填充剂可使异戊橡胶的耐辐照性能提高1～1.5倍。

在多数情况下，填充剂会增加硫化胶在变形状态下的辐照降解速度，如表1-557所示。

表 1-557 填充剂对丁腈橡胶CKH-26耐辐照性能的影响

填充剂类型	用量，重量份	空气中应力松弛速度常数，Gy^{-1}	填充剂类型	用量，重量份	空气中应力松弛速度常数，Gy^{-1}
无	0	5×10^{-7}	炉法炭黑ПМ-15	50	22×10^{-7}
高岭土	50	18×10^{-7}	炭黑ПГ-310	50	51×10^{-7}

在丁腈橡胶中，增加填充剂用量会增加应力松弛速度和压缩永久变形。

在氟橡胶中，填充剂类型和用量对硫化胶的辐照降解速度影响不大。显然，填充剂对硫化胶辐照老化时物理机械性能变化的影响主要取决于降解速度，而不是减缓辐照交联过程。

4．增塑剂

丁苯橡胶受辐照后，压缩永久变形和模量随增塑剂加入而增加，拉伸强度变化与增塑剂基本无关，扯断伸长率随软化剂ПН-6和重油软化剂的加入而稍有降低，应力松弛速度随软化剂的加入而显著下降，其影响程度的顺序为：凡士林＜重油软化剂＜芳烃油ПН-6＜矿质胶＜松香＜邻苯二甲酸二丁酯。石蜡不影响聚乙烯的辐照交联速度；加入1、2和10%的硬脂酸可使辐照交联速度从1.44分别下降到1.14、1.06和1.09；丁苯橡胶中加入松香会减缓辐照交联。

在橡胶合成时加入芳香油可极大地提高其硫化胶的耐辐照性能。因为它能降低硫化胶的辐照交联速度。而交联速度的降低，就像高聚物在有机溶剂中的辐照分解一样，取决于橡胶大分子链之间间距的增大。从橡胶大分子向芳香油的能量传递值是很小的。因为苯乙烯含量增大时，定伸应力基本不变；加入增塑剂后，硫化胶一经辐照，定伸应力即大幅度下降。不含芳香基团的增塑剂能增加辐照交联的速度，减轻高聚物基团的扩散。

含增塑剂硫化胶在变形条件下辐照降解速度下降的原因尚不明确。其原因可能是橡胶吸收辐照能量后，机械变形的化学键数量大为减少。事实上，正是在变形条件下，有增塑剂存在时，出现了降解速度的下降。

在含氯高聚物中，增塑剂能提高耐辐照性能，并能自生降解和减缓交联。常用增塑剂有磷酸三甲苯酯、二-2-苯二酸乙、己酯、癸二酸二-2-乙、己酯和磷酸2-乙、己酯。这些增塑剂能抑制辐照交联和降解，其中，磷酸三甲苯酯对降解抑制作用最有效。含芳香基团增塑剂能提高氯丁橡胶的耐辐射性能。

（二）耐辐照配合

防止硫化胶受离子射线破坏的最有效的方法是在胶料中加入辐射防护剂，简称防辐照剂。橡胶辐射老化及防护机理可简述如下：

辐射老化阶段	防护剂的作用
吸收射线能量，产生电子激发能在分子内及分子间的传递	防护剂获得电子激发能后，以热能或长波电磁射线形式散逸
橡胶大分子产生离子化作用，再产生电子与大分子离子的再化合；形成超激发态，并产生大分子的离解作用	（1）电子传递给大分子离子，不形成激发态 （2）接受电子，减小中和反应机率，生成激发态分子
C—H键断裂，脱氢原子，形成大分子基因	氢原子传递给聚合物基因
脱第二个氢原子，生成H_2和第二大分子基因或双键；大分子基团歧化或再化合，形成分子间化学键	接受氢原子，并预示下步反应，与大分子基因作用，生成稳态分子

不饱和橡胶应用最广的防护剂是仲胺类化合物，它能有效地降低天然橡胶在空气、氮气和真空中的辐照交联与降解速度。芳香胺、醌类和醌亚胺则是丁腈橡胶、顺丁橡胶和天然橡胶的有效防护剂，在氮气介质中，对受离子射线辐照的硫化胶的应力松弛速度基本无影响。

N-苯基-*N'*-邻甲苯基对苯二胺、*N*,*N'*-二苯基对苯二胺和β-苯基萘胺也能提高天然橡胶耐辐照性能，其硫化胶在空气中辐照(10^6Gy)后，拉伸强度和扯断伸长率保持率分别由36%和18%相应提高到85%和70%。在丁苯橡胶中，β-苯基萘胺最佳用量为2份，*N*-苯基-*N'*-异丙基对苯二胺最佳用量为2.5份，而芳香胺的作用取决于其NH基中氢原子的活泼性。

在丁苯橡胶中，硫代-2-萘酚能同时抑制交联和降解，是自由状态和受力状态下最有效的防护剂。其它防护剂只有防交联作用。多环芳香化合物树脂能提高丁腈橡胶的耐辐照性能。最有效的防护方法是同时并用几种防护剂。并用丁间醛醛-α-萘胺、*N*-苯基-*N'*-异丙基对苯二胺、*N*,*N'*-二辛基对苯二胺和单异丙基联苯，可使丁苯橡胶在辐照剂量为5×10^6Gy下仍保持足够高的扯断伸长率。

饱和橡胶的防护较为困难。氢醌、*N*-苯基-*N'*-二环己基对苯二胺和*N*,*N'*-二辛基对苯二胺是氟橡胶的有效防护剂。氯磺化聚乙烯橡胶用防护剂有二丁基二硫代氨基甲酸锌、聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉。用硫黄硫化丁基橡胶的降解速度随采用二丁基二硫代氨基甲酸锌或萘而降低；在树脂硫化胶中有效防护剂为2,2'-亚甲基-双（4-甲基）-6-叔丁基酚（商品名称2246）。

加入聚苯乙烯和聚乙烯会提高不饱和橡胶的辐照交联速度，其原因可能是由于能量从聚合物脂肪族基团或芳香基团向橡胶的不饱和链传递。例如，顺式-1,4聚合物与聚乙烯并用胶料经辐照后，会发生聚丁二烯的大量异构化，以及聚乙烯中辐照转变速度的下降。

各种电离射线对弹性体作用的效应取决于能量的线性损失。在多数情况下，能量线性损失增加，辐射反应强度则下降。在高能量线性损失的条件下，防护剂的作用效果大大下降；它来不及阻止上述反应，实际上，当遇到重电荷粒子射线辐照时，仲胺和其它防护剂不能起防护作用。

八、其它性能

（一）磁性

磁性橡胶是一种可挠性磁性材料，用于冷藏库磁性门用密封条、窗户密封件和电器部件等。自1952年Goodrich公司发表专利以来，已有很长的历史。

1．磁性材料

橡胶的磁性主要取决于磁性填料而不取决于橡胶。橡胶用磁性材料的种类较多，主要有金属型和氧化物型两大类，如表1-558所示。

表 1-558 橡胶用永磁材料

类型	类别	品种	特性
金属型	稀土类钴	钐钴($SmCo_5$) 铈钴($CeCo_5$) 铝镍钴	磁性各向异性晶体
氧化物型	铁氧体	钡-铁氧体($BaO\cdot 6Fe_2O_3$) 锶-铁氧体($SrO\cdot 6Fe_2O_3$)	

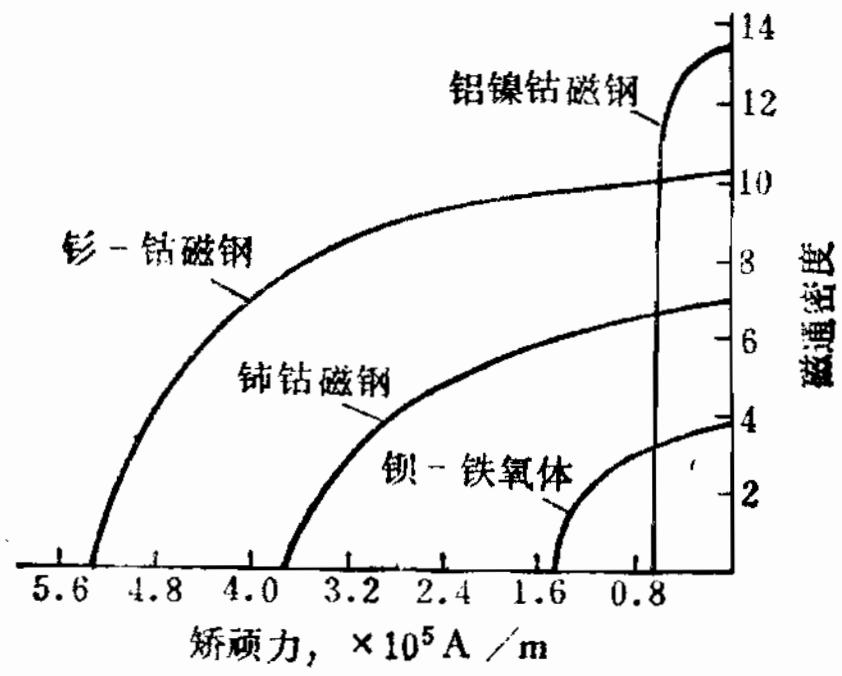


图 1-295 常用磁性材料的磁滞曲线

常用磁性材料的磁性特征如图1-295所示。

铁氧体的原料是炼铁副产品，价格低廉，最常用。其压缩密度为3.9g/cm³，视密度为1.3g/cm³。

稀土类钴性能优良，但价格较贵，多用于空间小而磁性要求高的精密制品，如手表和唱机拾音器芯座等；铝镍钴磁钢矫顽力较小，易去磁，温度系数也较低（约为铁氧体的1/10），专用于计测仪器。

橡胶用磁粉一般要求较细，如钡铁氧体磁粉粒径在0.5～3.0μm。降低磁粉粒径对提高橡胶磁性改善混炼性能均有益。如表1-559所示。

表 1-559 磁铁粉的球磨效果

球磨时间，h	颗粒	混炼效果	磁通量，10^{-4}T
90	粗	困难	360
120	较细	容易	395
150	细	容易	387

磁粉粒径分布对橡胶性能也有影响，一般以分布密者为宜，如表1-560所示。

2．橡胶

磁性橡胶要求耐屈挠、耐老化、耐油和耐化学药品等性能，更重要的是能混入尽可能多的磁性材料。适用橡胶有天然橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶和氯化聚乙烯等。铁氧体磁粉在各种橡胶中的可混量极限如表1-561所示。

磁粉在橡胶中的用量可比生胶多好几倍，唯聚硫橡胶中磁粉可混量较低，不宜作高磁性

表 1-560 磁粉粒径分布对磁性橡胶性能的影响

橡胶性能	粒径分布宽的	粒径分布窄的	橡胶性能	粒径分布宽的	粒径分布窄的
硬度	软	硬	伸长率	小	大
拉伸强度	小	大	撕裂强度	小	大

表 1-561 铁氧体磁粉在各种橡胶中的可混量极限

橡胶类型	铁氧体粉可混量，重量份	橡胶类型	铁氧体粉可混量，重量份
天然橡胶	2200	氯磺化聚乙烯	1600
丁基橡胶	2600	聚硫橡胶	850
氯丁橡胶	1400	硅橡胶	250
丁腈橡胶	1800		

橡胶。

3．磁性橡胶的配方和工艺

磁性橡胶配方举例（重量份）如下：

通用氯丁橡胶	100.0	硬脂酸	1.0
硫黄	2.5	邻苯二甲酸二丁酯	20.0
促进剂M	0.6	石蜡	0.5
促进剂D	0.4	氧化锌	5.0
防老剂MB	0.5	钡镍铁粉	202.5

磁性橡胶的生产工艺与一般橡胶制品基本不同，其区别在于硫化后需进行磁性处理。磁性橡胶生产工艺流程如图1-296所示。

钡铁氧体为各向异性材料，其粉体在胶料中混乱排列时不利于提高磁性。为此，应使粉体的易磁化轴与磁化方向一致，并利用橡胶将磁粉的这种排列固定下来。取向的方法有两种：一是利用机械作用；二是利用磁场作用。机械法即采用压延或压出工艺，使钡铁氧体的C轴整齐排列；磁场法是将橡胶加热塑化，使胶料中的钡铁氧体在磁场作用下容易活动，然后利用外加磁场使钡铁氧体的C轴整齐排列，随之骤冷而固定下来。

磁性橡胶制成后必须进行磁化，才能成为磁性材料。其原理是，通过外加磁场作用，使磁性体中磁性原子的磁矩按平行方向排列。磁化用磁场强度达到钡铁氧化的饱和磁通密度，即11.2×10^5A/m即足够。利用直流电产生的磁场与磁化橡胶磁性的关系如图1-297所示。

（二）光敏性

橡胶经特殊配合后，在紫外光照射下，可产生交联，这种性质即称为光敏性。目前光敏橡胶可分为两大类：第一类由橡胶中加入起光敏作用的单体组成；第二类由本身具有光敏性的弹性体制成。主要用于挠性印刷凸版或光致抗蚀剂。

1．丁苯橡胶

一般用液态丁苯橡胶制备，分子量约1000～5000，苯乙烯含量为30～50%，可加入聚丁二烯（分子量约1000），光聚合或光交联单体，如四甘醇、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；引发剂为安息香异丙醚；耐热阻聚剂为甲基对苯二酚。光敏性组分可溶于甲乙酮。此为液体光敏橡胶材料。

冲显液可用全氯乙烯与正丁醚混合溶剂。

2．聚丁二烯橡胶

一般用1,2-聚丁二烯，结晶度15%，光聚合和光交联剂有三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯，引发剂为安息香异丙醚。

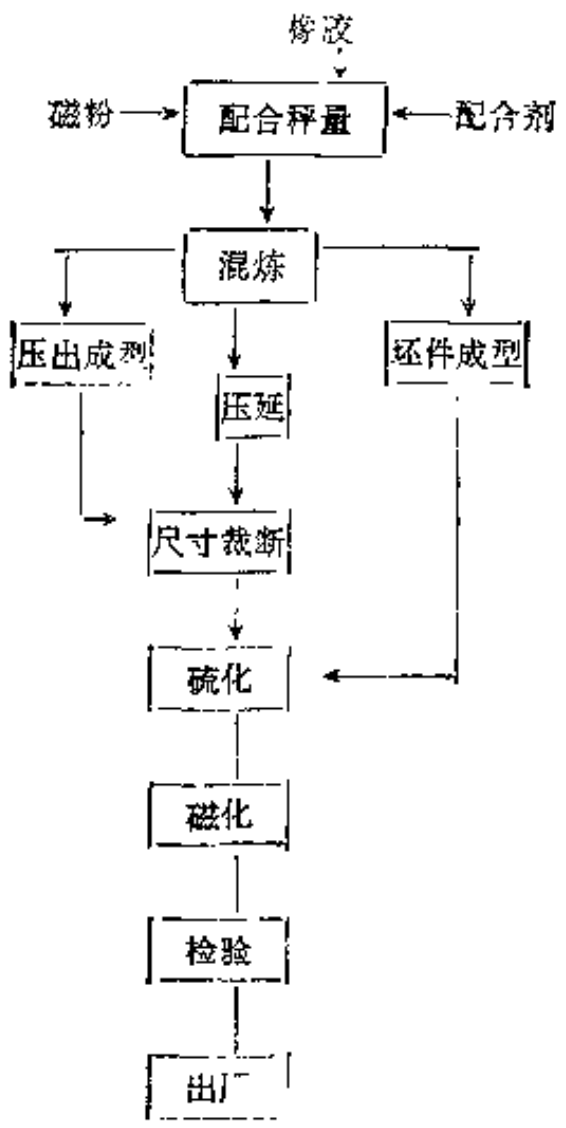


图 1-296　磁性橡胶生产工艺流程

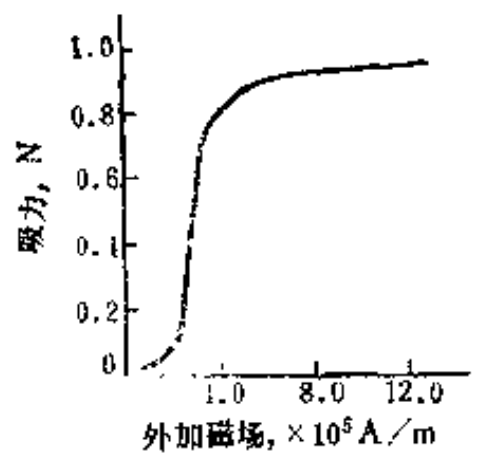


图 1-297　外加磁场与橡胶磁性的关系

冲显液可用二甲苯。

3．SIS热塑性橡胶

聚乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物，或SBS热塑性弹性体（分子量约为76000）为主体材料，宜制成双组分光敏橡胶。甲组分由橡胶(SIS或SBS)、少量抗氧剂（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚）和溶剂环已酮组成。乙组分由三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、少量乙基蒽醌、对甲氧基苯酚和少量四氢呋喃组成。两组分加热混合后即成光敏橡胶。

冲显液为四氢呋喃。

4．丁腈橡胶

由丁腈橡胶、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和少量引发剂二苯甲酮组成，溶于甲基异丁酮即成感光胶液。

冲显液可用氯甲烷。

目前，采用光敏橡胶制成的挠性凸版有固体版和液体版两种，如表1-562所示。

（三）透明性

简单地说，可见光对橡胶的透过性，即称为透明性。在太阳能电池用灌封材料和透明鞋底等制品中，橡胶的透明性十分重要。

橡胶材料的透明性与橡胶特性、配合剂和填料类型等均有关。太阳能电池用高透明度封装材料一般用透明聚氨酯弹性体和有机硅橡胶制造，透明鞋底则多用天然橡胶和溶聚丁苯橡胶等制品。

天然橡胶透明材料配方原则如下。

① 需采用与天然橡胶折射率（1.52）接近的配合剂，特别是填充剂更为如此，最适宜的是碳酸镁。

② 活性剂应采用碳酸锌（俗称透明氧化锌），其用量为1.5～2份，硬脂酸应多于2份。

表 1-562　光敏橡胶凸版品种和性能

凸版类型	冲版溶剂	感光层组成
固体	全氯乙烯	聚苯乙烯-聚异戊二烯或聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物
固体	三氯乙烯	聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物，低分子量乙烯-乙酸乙烯共聚物、天然橡胶、聚异戊二烯，聚-3-乙基丁二烯、异戊二烯-苯乙烯的共聚物
固体	全氯乙烯	丁腈橡胶（丙烯腈含量为27%）
固体	全氯乙烯	聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物
液体	碱的水溶液	聚醚、二异氰酸酯、2-羟基丙烯酸酯的预聚物和聚醚、甲基丙烯酸酯预聚物

③ 促进剂并用体系可参阅碳酸镁部分，最佳的促进体系为：M、H、TMTM 三者并用。

透明橡胶配方举例（重量份）如下：

天然橡胶	100.0	硬脂酸	2.5
碳酸锌	2.0	锭子油	5.0
促进剂M	0.7	硫黄	1.8
促进剂H	0.8	碳酸镁	40.0
促进剂TMTM	0.2		

丁苯橡胶透明鞋底胶配方举例（重量份）如下：

丁苯橡胶1502	100	蜡	6
氧化锌	2	硫黄	2.5
白炭黑Hi-SiL 233	60	促进剂CZ	1.5
二甘醇	2	促进剂TS	0 3

第八节　产品配方设计

橡胶产品配方又称实用配方，是配方设计的最终目标。除结构以外，胶料配方是影响橡胶制品质量和使用性能的主要因素，它在制品生产中占有极重要地位。

橡胶产品的配方设计不但要考虑产品的各项使用性能要求，而且要考虑产品加工过程中的各项工艺要求，以及成本要求。产品配方设计的主要依据是橡胶制品使用性能与硫化胶物理机械性能之间存在着相关性，通过硫化胶性能的调节，可以满足产品的性能要求。因此，橡胶制品配方设计的顺序是：应首先研究制品的性能要求及其与胶料性能之间的相互关系，然后确定胶料的主要性能指标；最后制定、调整胶料配方，直到满足这些要求。

橡胶产品配方设计的主要内容如下：

① 研究、分析橡胶产品的性能要求；

② 研究、分析产品性能要求与胶料性能之间的相关性；

③ 确定胶料的主要物理机械性能指标和工艺性能参数；

④ 制定产品胶料配方。

上述过程和关系如图1-298所示。

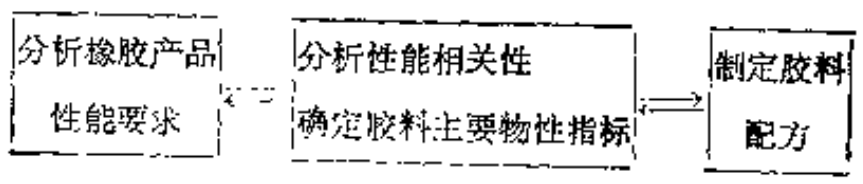


图 1-298　橡胶产品配方设计过程和关系示意

一、橡胶产品的性能要求

各种橡胶产品的使用条件和生产方法极不相同，即使在一种橡胶产品中，各部位橡胶材料受力或变形状态也不相同。因此，橡胶产品的性能要求极为复杂和多样。但是归纳起来橡胶制品的性能要求可分为两大类：使用性能要求和工艺性能要求。

（一）使用性能要求

橡胶产品的使用性能要求随制品类型而异，主要要求可概括如下：①产品工作时的受力或变形条件；②产品工作介质类型，如空气、油或酸、碱等；③工作环境（或介质）的温度范围；④产品的特殊性能要求，如电绝缘、耐燃或透气性等；⑤耐老化要求等。

几种产品的性能要求如下。

1．轮胎

（1）胎面胶　与地面直接接触摩擦，应具有较大的牵引力，并要求耐磨损、耐刺伤、防滑和具有缓冲性能。不同品种规格的轮胎，由于使用条件不同，使用性能中所要求的重点也不相同，例如载重轮胎负荷大，使用条件比较复杂、苛刻（如路面差等），要求有较高的撕裂性能和耐磨性。在路面好、车速快的条件下，则要求生热低和耐花纹裂口。

（2）胎侧胶　是外胎侧壁的外层覆盖胶，主要作用是胎体帘线不受机械损伤和不受潮湿。它处于轮胎变形大的部位，要求耐屈挠、耐老化龟裂和耐刺伤。

（3）缓冲层胶　位于胎面与帘布层胶之间，要求最大的耐热性和耐老化性，以及最小的生热性。

（4）帘布层胶　主要作用是将帘线粘接成一整体，要求生热小、耐热耐老化和永久变形小。

2．输送胶带

（1）覆盖层胶　承受摩擦和冲击作用，并保护带芯层；要求耐磨耗、耐龟裂、耐切割和耐老化，并具有牵引性。

（2）缓冲层胶　提高带芯与上盖胶的粘接性能。要求弹性高，粘接性好。

（3）擦布胶　要求耐屈挠疲劳、耐老化，与带芯纤维材料粘接性能好。

3．胶管

（1）内层胶　直接接触输送流体，要求耐介质（如耐油或耐酸碱等），以及耐磨和耐老化性能等。

（2）外层胶　保护补强层和内胶层，要求耐磨、耐候及耐撕裂性能；汽车胶管需耐热、耐油和耐汽油烟雾等。

（3）擦布胶　要求耐屈挠疲劳和耐老化等。

4．密封制品

在各种机械中起密封作用，要求胶料弹性高、永久变形低和耐老化。高真空系统中要求胶料透气性小；根据不同使用环境条件，要求耐油、耐热或耐腐蚀等。

5．胶鞋

（1）大底　要求耐磨和耐屈挠。

（2）鞋面　要求耐屈挠、耐老化和高弹性。

（3）里后跟　要求耐磨和耐屈挠。

（二）工艺性能要求

产品用胶料的工艺性能要求，随工艺操作条件而异，一般可分为成型工艺要求和硫化工艺要求两大类。

几种橡胶产品用胶料的一般工艺性能要求如表1-563所示。

表 1-563 几种橡胶产品用胶料的一般工艺性能要求

胶料类型	成型工艺性能要求	硫化工艺性能要求
轮胎		
胎面胶	良好的压出性能	
帘布胶	良好压延性能和对帘线纤维的粘接性能	
力车胎		
胎面胶	良好的压出性和压延性能以及自粘性，便于贴合	
帘布胶	良好的粘接性	耐焦烧
内胎胶	压出性好	耐焦烧
胶管		
内层胶	良好的压出、成型性能	
擦布胶	对布料的渗透、粘接性好	硫化速度略快于内外层胶
外层胶	良好的压出成型性能	
密封制品	一定的自粘性	良好的流动性，以利硫化时充满模腔

二、胶料性能相关性分析与主要性能指标的确定

通过对橡胶产品性能（包括使用性能和工艺性能要求）与胶料性能进行相关性分析，可以揭示产品使用性能与胶料主要物理机械性能等之间的相互关系和内在联系，从而确定胶料的最优物性指标。

（一）相关性分析

在橡胶产品的多种性能要求中，力学性能要求最基本、最复杂。因此，相关性分析多以力学性能为主，其它性能为辅。在力学性能并不十分重要的情况下，则以其它有关性能为主。现以轮胎等多层产品为例，简述如下。

1．刚度性能

橡胶刚度性能（包括定伸应力和硬度等）是重要的材料力学性能参数，它与橡胶产品的使用性能有较大相关性，是性能相关分析的重要指标。

轮胎产品对橡胶刚度性能的要求取决于它的工作条件。一般来说，在动态下使用的橡胶材料有三种基本工作条件：恒定变形、恒定应力和恒定变形功（能量）。

在恒定变形条件下，胶料所受应力与其定伸应力成正比，在较软的胶料中产生的应力较低。因此，在此条件下使用硬度较低的橡胶有利。

在恒定应力条件下，橡胶变形与其定伸应力成反比，在较硬的胶料中产生的变形较小。因此，在此条件下使用硬度较高的橡胶有利。

在恒定变形功（能量）条件下，橡胶应力与变形都可能变化，但以它们的乘积——变形功保持不变为限。在这种条件下，胶料的硬度（或定伸应力）以介于上述两种条件之间者有利。

研究表明，轮胎中缓冲胶边部在接近恒定应力条件下工作；子午线轮胎缓冲胶中部、斜交线轮胎缓冲层和载重轮胎面胶及胎面胶花纹下部胶层，都在恒定变形功（或能量）条件下工作。因此，为使橡胶材料在有利的条件下工作，轮胎缓冲层胶料及胎面胶料的硬度（或定

伸应力）以适当较高者为佳。

轮胎是多层结构制品，各性胶料的刚度性能还应考虑合理分布，以获得良好整体性能。研究表明，轮胎的行驶里程与轮胎内部生热（升温）具有较大的相关性，而生热与胶料的刚度性能有关。为了在整体上保证产品获得最大工作能力，每种部位胶料的刚度性能应当能保证生热性最小。试验表明，合理的刚度分布可以满足这一要求，如表1-564和表1-565所示。

由表1-564和表1-565可见，在恒定变形功条件下，轮胎行驶里程与各部位橡胶的刚度性能具有较高的相关性，并以定伸应力适当较高和合理分布为佳。轮胎道路行驶试验进一步证实了这一结论，如表1-566所示。

表 1-564 橡胶刚度性能对斜交载重轮胎生热滚动损失和里程的影响①

300%定伸应力，MPa			缓冲层温度，℃	滚动损失系数	平均里程，km
胎面胶	缓冲胶	帘布胶			
10.0	11.5	8.5	100	0.0108	3200
10.0	14.0	10.5	96	0.0101	3400
12.0	14.0	10.5	95	0.0100	3650
14.0	16.5	10.5	111	0.0097	2900
14.0	16.5	12.5	110	0.0095	3100

① 试验轮胎规格为320-508 ИЛВ-12Б型，试验在试验机上进行。

表 1-565 橡胶刚度性能对子午线轮胎生热滚动损失和里程的影响①

300%定伸应力，MPa			缓冲层温度，℃	滚动损失系数	平均里程，km
胎面胶	缓冲胶	帘布胶			
9.0	9.0	9.5	108	0.0111	3750
9.0	10.0	10.0	109	0.0109	4290
11.5	13.0	11.5	105	0.0108	3600
10.5	13.0	11.5	105	0.0104	4150
12.5	13.0	9.5	95	0.0096	4570
9.5	17.5	11.5	103	0.0107	3900

① 试验轮胎规格为260-508P ИН-142Б型，试验在试验机上进行。

表 1-566 子午线轮胎在优质路面上的行驶试验结果

300%定伸应力，MPa			连续行驶系数			预计里程，km
胎面胶	缓冲胶	帘布胶	60000 km	70000 km	80000 km	
9.0	9.0	9.5	0.93	0.89	0.78	98000
9.0	10.0	10.0	0.95	0.92	0.81	105000
10.5	11.5	10.0	0.98	0.98	0.93	124000
10.5	13.0	11.5	0.99	0.99	0.95	128000
12.5	13.0	9.5	0.99	0.89	0.98	139000

事实上，近几十年来，轮胎胶料的定伸应力不断增大，从1957年到1983年，天然橡胶和异戊橡胶的胎面胶的300%定伸应力分别提高10.5%和64%，如表1-567所示。

表 1-567　胎面胶物理机械性能的变化

年份	橡胶类型	300%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	撕裂性能，kN/m
1957	天然橡胶	9.5	30.0	130
	异戊橡胶	6.0	22.0	80
	丁苯橡胶	7.0	18.0	70
1979	天然橡胶	14.5	27.5	125
	异戊橡胶	13.0	26.5	115
	丁苯橡胶	10.0	24.5	55
1983	异戊橡胶	15.0	28.5	110
	异戊橡胶-顺丁橡胶	14.0	26.0	98
	丁苯橡胶-顺丁橡胶	11.5	21.5	65

表 1-568　硫化胶耐磨性能与其它机械物理性能的相关性

物理机械性能	与磨耗性能的相关系数	物理机械性能	与磨耗性能的相关系数
300%定伸应力（22℃）	−0.31	回弹性（22℃）	−0.56
拉伸强度（22℃）	−0.51	拉伸强度（100℃）	−0.86
撕裂强度（22℃）	−0.50		

2．磨耗性能

轮胎的使用寿命与胎面胶料的磨耗性能有关。橡胶的耐磨性能与其它物理机械性能之间存在相关性，可采用试验设计方法进行回归分析，结果如表1-568所示。

相关系数在0.80以上者，可判为具有高相关性。由表1-568可见，与硫化胶磨耗性能相关的机械性能主要有两项，300%定伸应力和100℃时的拉伸强度。试验表明，橡胶的耐磨性能随300%定伸应力和高温（100℃）拉伸强度的提高而增加，如图1-299所示。

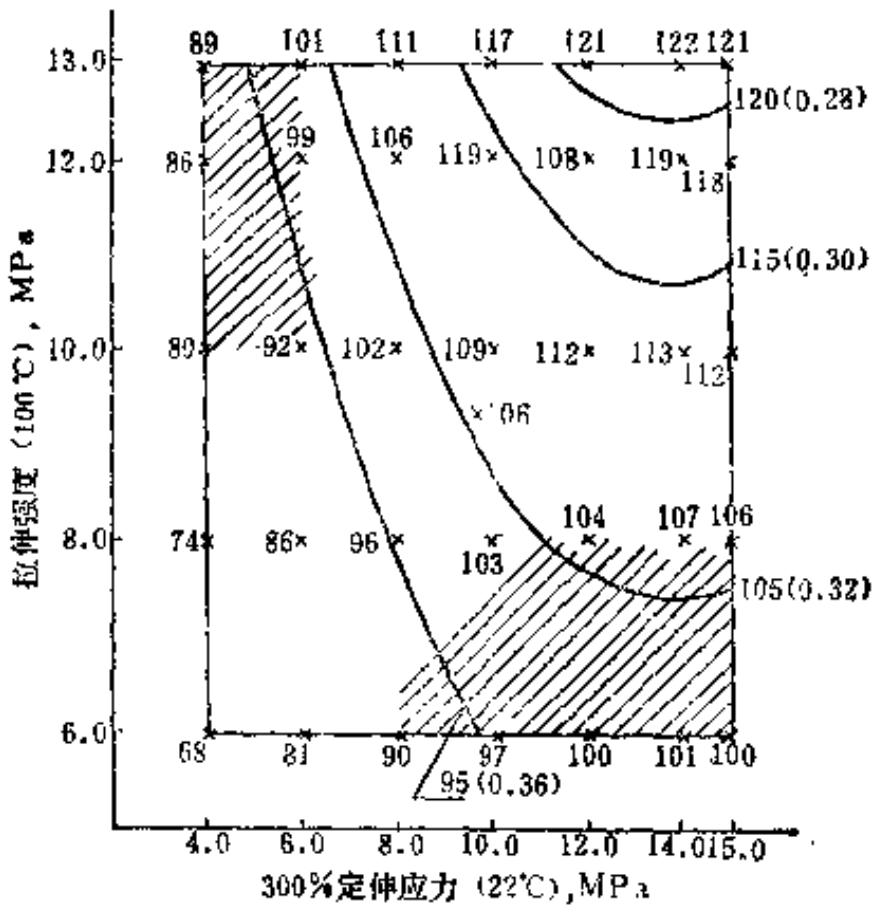


图 1-299　硫化胶相对耐磨性能（磨耗，$\times 10^3$，mm/km）与其300%定伸应力和高温拉伸强度之间的相关性等高线图

〔硫化橡胶类型：SBR/BR/IR(40:40:20)〕

图1-299中阴影部分为预测数据不可靠区域；在可靠区域内，当300%定伸应力值在10MPa以下时，耐磨性与它呈线性关系；当300%定伸应力值超过10MPa时，相互关系呈非线性。从8MPa增加到12MPa时，耐磨性增加10%；300%定伸应力从12MPa增加到14～15MPa时，耐磨性实际上没有变化。

耐磨性与高温拉伸强度呈线性关系。高温拉伸强度增加2MPa，耐磨性则提高 6 %。几种轮胎胎面胶耐磨性能的预测值与实际值比较如表1-569所示。

表 1-569　胎面胶耐磨性预测值与实际值比较

轮胎规格	胶料主要组成	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	相对耐磨性，%	
					预测	实测
7.35-14	SBR/BR/IR 硫黄、CZ	8.8	17.8	67	100	100
		11.9	17.9	69	110	111
		14.0	17.7	66	114	119
185-14P (帘线缓冲层)	SBR/BR/IR 硫黄、CZ	11.2	21.0	83	100	100
		12.6	20.5	87	104	107
185-14P (帘线缓冲层)	SBR/BR/IR 硫黄	10.5	20.0	70	100	100
	含硫烷基酚醛树脂	12.5	22.0	75	110	105
260-508P	SBR/BR/IR 硫黄	9.0	22.0	85	100	100
	含硫烷基酚醛树脂	13.0	24.0	95	117	105
260-508P	SBR 硫黄	11.0	20.0	58	100	100
	含硫烷基酚醛树脂	14.0	24.0	54	110	107
18.00-25	NR 硫黄	10.5	10.5	93	100	100
	二硫代二吗啡啉	15.1	25.0	100	116	122

（二）产品胶料主要性能指标的确定

根据产品性能要求和性能相关性分析，可以确定产品用胶料的主要性能指标。一般包括使用性能和工艺性能两方面内容。对于多层结构或多部件制品，例如轮胎、力车胎和胶鞋等，还须对制品用胶料配方整体设计。现以轮胎胶料性能为例说明如下。

1．定伸应力的调配与确定

根据轮胎各部件受力或变形特点，胶料性能可按 300%定伸应力进行整体平衡，一般为由布层向外至胎面逐渐增大，但胎面处又稍低于缓冲层。几种轮胎胶料定伸应力指标的调配和确定值如表1-570所示。

2．硫化速度的调配

轮胎为多层结构厚壁产品，硫化时各部位受热程度不一致，胎面胶受热最快，缓冲层与

表 1-570　几种轮胎胶料的定伸应力

单位：MPa

轮胎类型	缓冲层胶	外层帘布胶	内层帘布胶
棉帘线轮胎	6.8～7.8	4.9～6.8	3.9～5.8
尼龙帘布轮胎	7.8～9.81	6.8～7.8	5.8～6.8
人造丝帘布轮胎	7.8～9.8	5.8～7.8	4.9～6.8

钢丝圈最慢。为使各部达到等价硫化程度，应平衡和调配各部件胶料的硫化速度和硫化平坦性范围。其正硫化时间调配值示例如表1-571所示。

表 1-571 轮胎各部位胶料正硫化时间调配示例

胶料类型 / 硫化条件	胎面胶	胎侧胶	缓冲层	外布层胶	内布层胶	钢丝圈胶
正硫化时间（137℃），min	40～50	50	20～25	25	20	20

结构简单的产品，如模压产品和胶布制品等，根据使用要求和相关性能分析，可直接确定胶料需要的性能指标，为制定配方提供设计参数。

三、配方制定与调整

胶料配方的制定和调整是产品配方设计的最后阶段，一般可采用传统经验方法或试验设计方法（借助计算机）来完成。

（一）传统经验方法

为了制定轮胎胎面胶胶料配方，已确定胶料主要性能指标如下：

拉伸强度 ≥18MPa
扯断伸长率 ≥450%
撕裂强度 ≥12kN/m
300%定伸应力 8.0MPa
回弹性 42%
磨耗减量 ≤120mm³
焦烧时间(140℃) >10min
正硫化时间(147℃) 45min

此外，还要求胶料具有耐老化性、易压出和硫化平坦线较宽等。

针对这些性能要求，根据经验和已有实验资料，可预先确定几种基本原材料。橡胶采用丁苯橡胶。为了保证胶料的耐磨性、撕裂强度和拉伸强度，须使用补强性高的炭黑，为获得所需耐光老化龟裂，需使用防护蜡和防老剂。胎面花纹部位胶料在硫化时具有良好的流动性和可靠的加工性，宜选用后效性促进剂，如次磺酰胺类促进剂AZ或CZ。为确保胶料有足够的伸长率、撕裂强度和不太高的硬度，硫黄用量不宜太高，以低于 2.5 份为宜。氧化锌用量 3～5 份。此外，还需考虑使用树脂类和脂肪酸类作分散剂和活性剂。

由此，可拟定胎面胶料配方如表1-572所示。

表 1-572 丁苯橡胶胎面胶配方与性能

组分	用量，重量份	硫化胶性能（147℃×45min）	
丁苯橡胶	100.00	拉伸强度，MPa	19.5
硫黄	2.20	扯断伸长率，%	420
促进剂AZ	1.00	300%定伸应力，MPa	10.5
氧化锌	5.00	撕裂强度，kN/m	10
硬脂酸	1.50	回弹性，%	48
高耐磨炉黑	50.00	磨耗减量，mm³	123
防老剂D	1.50	焦烧时间（140℃），min	14
软化剂TR	8.00		
石蜡	1.50		

由上表可见，胶料的物理性能还未达到预期要求，主要是 300%定伸应力过高和伸长率过低。为此，应适当降低硫黄用量，由2.2份降为1.9份，促进剂AZ降至0.9份为宜。其它组

分不变。调整后胶料性能如下：

拉伸强度	19.0MPa	回弹性	44%
扯断伸长率	470%	磨耗减量	215mm³
300%定伸应力	9.0MPa	焦烧时间(140℃)	16min
撕裂强度	16kN/m		

调整后的胶料性能基本上达到了预期要求。

（二）试验设计方法

利用数理统计方法进行橡胶产品的配方研究与制定，比传统经验方法要有效得多。它不仅可以缩短研究周期，节省大量人力和物力，而且可以实行自动化设计提高产品质量，降低成本。为了提高效率，简化操作和计算，可采用已编制的程序软件，自动完成试验方案设计、数据分析和优化配方。

现以轮胎胎面胶配方试验设计为例，简述如下。根据使用要求和相关分析，胎面胶料物

表 1-573 胎面胶基本配方

单位：重量份

原材料名称	基本配合	原材料名称	基本配合	原材料名称	基本配合
天然橡胶	50.0	防老剂4010NA	1.2	中超耐磨炉黑 (ISAF)	35.0
顺丁橡胶	50.0	防老剂H	0.3	促进剂NOBS	x_3
氧化锌	4.0	石　蜡	1.0	促进剂VA-7	x_2
硬脂酸	3.0	机　油	6.0	硫　黄	x_1
防老剂D	1.5	高结构中超耐磨炉黑(ISAF-HS)	15.0		

表 1-574 各变量因子的取值范围

变量因子	取值范围	变量因子	取值范围	变量因子	取值范围
x_1 (硫黄)	0.30～0.80	x_2 (VA-7)	0.80～2.00	x_3 (NOBS)	0.80～1.40

表 1-575 试验方案

因子 / 试验号	x_1 (硫黄)	x_2 (VA-7)	x_3 (NOBS)	因子 / 试验号	x_1 (硫黄)	x_2 (VA-7)	x_3 (NOBS)
1	−1	−1	−1	11	0	−1.682	0
2	1	−1	−1	12	0	1.682	0
3	−1	1	−1	13	0	0	−1.682
4	1	1	−1	14	0	0	1.682
5	−1	−1	1	15	0		0
6	1	−1	1	16	0	0	0
7	−1	1	1	17	0	0	0
8		1	1	18	0	0	0
9	−1.682	0	0	19	0	0	0
10	1.682	0	0				

表 1-576　变量因子水平与实际用量表

因子 / 水平	x_1 (硫黄)	x_2 (VA-7)	x_3 (NOBS)
-1.682	0.30	0.80	0.80
-1.000	0.40	1.04	0.92
0.000	0.55	1.40	1.10
1.000	0.70	1.76	1.28
1.682	0.80	2.00	1.40

表 1-577　胶料试验配方表　　单位：重量份

组分 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
天然橡胶	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
顺丁橡胶	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
氧化锌	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
硬脂酸	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
防老剂D	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
防老剂4010NA	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
防老剂H	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
石　蜡	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
机　油	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
高结构中超耐磨炉黑(ISAF-HS)	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
中超耐磨炉黑 (ISAF)	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
促进剂NOBS	0.92	0.92	0.92	0.92	1.28	1.28	1.28	1.28	1.10	1.10
促进剂VA-7	1.04	1.04	1.76	1.76	1.04	1.04	1.76	1.76	1.40	1.40
硫　黄	0.40	0.70	0.40	0.70	0.40	0.70	0.40	0.70	0.30	0.80
合　　计	169.36	169.66	170.08	170.38	169.72	170.02	170.44	170.74	169.80	170.30

组分 \ 配方编号	11	12	13	14	15	16	17	18	19
天然橡胶	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
顺丁橡胶	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
氧化锌	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
硬脂酸	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
防老剂D	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
防老剂4010NA	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
防老剂H	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
石　蜡	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
机　油	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
高结构中超耐磨炉黑(ISAF-HS)	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
中超耐磨炉黑 (ISAF)	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
促进剂NOBS	1.10	1.10	0.80	1.40	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
促进剂VA-7	0.80	2.00	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
硫　黄	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
合　　计	169.45	170.65	169.75	170.35	170.05	170.05	170.05	170.05	170.05

表 1-578 物理机械性能

物理机械性能 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫化条件：143℃×35min									
拉伸强度，MPa	23.7	23.8	23.7	23.2	23.5	22.2	23.9	23.0	23.2
门尼焦烧，min	35.0	30.7	27.7		29.2	24.9	25.0	23.0	29.3
300%定伸应力，MPa	6.2	10.6	9.0	9.3	9.2	10.8	9.4	10.6	7.5
生 热，℃	52.0	46.0	47.5	49.0	43.5	43.0	45.0	41.0	50.0
(箱式)热空气老化系数 (100℃×48h)	0.75	0.75	0.74	0.74	0.79	0.82	0.72	0.65	0.78
硬度(邵尔A)	61	63	61	64	62	64	64	65	61
磨 耗，cm^3/1.61km	0.190	0.206	0.209	0.216	0.173	0.173	0.170	0.225	0.157
屈挠龟裂，万次	50	38	36	12	35	9	50	5	50

物理机械性能 \ 配方编号	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
硫化条件：143℃×85min										
拉伸强度，MPa	24.1	23.1	23.8	23.8	24.2	23.5	24.0	23.6	23.2	23.5
门尼焦烧，min	28.3	33.0	28.0	33.3	26.3	29.7	29.3	28.3	27.3	28.0
300%定伸应力，MPa	10.5	8.2	8.6	9.2	9.2	8.9	8.2	9.1	8.0	7.7
生 热，℃	43.0	49.0	42.0	49.0	43.5	46.5	46.0	46.5	46.0	47.0
（箱式）热空气老化系数 (100℃×48h)	0.61	0.71	0.55	0.78	0.76	0.72	0.62	0.66	0.69	0.72
硬度（邵尔A）	65	63	64	62	65	64	63	62	63	62
磨耗，cm^3/1.61km	0.197	0.171	0.202	0.176	0.182	0.175	0.174	0.191	0.183	0.183
屈挠龟裂，万次	15	39	36	50	13	40	35	37	38	11

表 1-579 诸回归方程的回归系数之值

回归方程 \ 回归系数	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}
拉伸强度	0.2354579E+2	0	0	0	0
门尼焦烧	0.2852681E+2	−0.1045669E+1	−0.1962917E+1	−0.2106712E+1	0
硬 度	0.6305263E+2	0.1078323E+1	0.4160724E+0	0.8087422	0
300%定伸应力	0.8775966E+1	0.9073696	0	0.3587575	0
（箱式）热空气老化	0.6848494	−0.2386397E−1	−0.3873996E−1	0	0
磨 耗	0.1868947	0.1049037E−1	0.9674888E−2	0	0
屈挠龟裂	0.3152631E+2	−0.1214431E+2	0	−0.7265507E+1	0
生 热	0.4607895E+2	−0.1520986E+1	−0.1008475E+1	−0.2288068E+1	0

回归方程 \ 回归系数	b_{12}	b_{13}	b_{22}	b_{23}	b_{33}
拉伸强度	0	−0.2205000	0	0.2205000	0
门尼焦烧	0	0	0	0.7750002E+0	0
硬 度	0	0	0	0	0
300%定伸应力	−0.5631099	0	0	0	0.3052102
（箱式）热空气老化	0	0	0	−0.2750000E−1	0.4011217E−1
磨 耗	0	0	0	0	0
屈挠龟裂	0	0	0	0.6375000E+1	0
生 热	0	0	0	0	0

理机械性能为：

拉伸强度	>21.0MPa	磨耗	≤0.18cm³/1.61km
300%定伸应力	9～10MPa	屈挠龟裂	>30千次
硬度（邵尔A）	61～63	门尼焦烧	>24min
生热	<44℃	正硫化时间(143℃)	35min

根据已有资料和经验，可以确定橡胶、补强剂和软化剂的一般用量，而硫化体系需作试验基本配方见表1-573，变量因子及其取值范围见表1-574。

采用中心复合试验设计，即二次回归旋转组合试验设计法进行胶料配方的设计。试验设计方案如表1-575所示。

变量因子水平与实际用量表见表1-576所示。

胶料试验配方如表1-577所示。通过物理测试，可取得试验硫化胶物理机械性能数据，如表1-578所示。

对试验数据进行回归分析，所得各回归系数值如表1-579所示。

根据配方设计要求，给出全部约束条件值，对配方进行优化，选取最优配方，如表1-580所示。

为慎重起见，对选取的最优配方进行复验最后确定产品配方，结果如表1-581所示。

表 1-580 约束条件及优选配方

约束条件		优选配方		
物理机械性能	约束值	变量	水平	实际用量，份
门尼焦烧，min	28	x_1(S)	0.4979	0.62
300%定伸应力，MPa	≥7.8	x_2(VA-7)	−0.9016	1.08
硬度（邵尔A）	60～64	x_3(NOBS)	−1.385	0.85
生热，℃	≤50			
（箱式）热空气老化系数(100℃×48 h)	≥0.7			
阿克隆磨耗，cm³/1.61km	≤0.200			
屈挠龟裂，万次	≥30			

表 1-581 最优配方物性的试验值、计算值及标准差

物理机械性能	计算值	试验值	标准差
拉伸强度，MPa	24.12	23.3	0.4362
门尼焦烧，min	33.66	38.8	1.497
300%定伸应力，MPa	9.57	7.6	0.767
硬度（邵尔A）	62.1	62	0.6201
生热，℃	49.4	49.0	1.595
（箱式）热空气老化系数（100℃×48 h）	0.751	0.72	0.04542
阿克隆磨耗，cm³/1.61km	0.1834	0.137	0.01359
屈挠龟裂，万次	43.5		9.093

主要参考文献

〔1〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，4页，化学工业出版社，1984年。

〔2〕 Mourice Morton, "Rubber Technology", 20, Van Dostrand Reinhold Company, N. Y., 1987.

〔3〕 Harry Long, "Basic Compounding and Processing of Rubber", 22, The University of Akron, Akron, 1985.

〔4〕 Stephens, H. L., "Textbook for Intermediate Correspondence Course", 219, The University of

Akron, Akron, 1953.
〔5〕 Frederick, R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", Academic Press, N. Y., 1978.
〔6〕 金子秀男, "应用ゴム加工技术12讲 (下卷)", 133, 大成社, 东京, 昭和47年.
〔7〕 Федюкин, Д. Л., Махлис, Ф А., "Технические И Технолгические свойства резин", Химия, Москва, 1985
〔8〕 日本橡胶协会编, 江伟 纪奎江泽, 《特种合成橡胶》, 燃料化学工业出版社, 1974年.
〔9〕 Sullivan, A. B, Rubber World, 195(1), 21(1986).
〔10〕 Дзюра, З. А. и др., Каучук и Резина, (12), 21(1988).
〔11〕 Robert, P., Kubb, Chem & Technol, 62(1), 10(1989).

下篇　基本工艺

第二章　橡胶的流变性质

第一节　概　　述

橡胶随温度变化会呈现三种物理状态：玻璃态、高弹态和粘流态。从高弹态向粘流态过渡的橡胶，在外力作用下，产生的不可逆流动或变形，即为流变。橡胶的流变贯穿于橡胶的整个加工过程之中。塑炼、混炼、压延、压出、涂胶、成型、模压、注压和浇铸等基本工艺过程都是借助于胶料的流动和变形来实现的，否则，橡胶将无法加工。研究橡胶流变性质的目的，就是为了正确选择橡胶加工条件，合理设计胶料配方，合理设计加工机械和模具，同时也为了指导橡胶合成。因此，橡胶的流变性质是胶料在整个加工过程中最重要的基本工艺特性，高弹性体流变学则是橡胶加工成型的重要理论基础。

流变学是研究物质流动和变形的科学。早在古代就产生了流变学思想萌芽——“一切都在流动”。但作为一门独立的科学只是近四、五十年内的事。近10年来，人们逐渐注意到把流变学的基本原理应用到聚合物的加工上来，形成了现代流变学，其研究重点是：①微观与宏观流变学的结合，建立合适的本构方程；②计算机辅助工程（CAE）；③重视流变测量学；④重视化学流变学的研究；⑤结合加工实际，研究非正常流动；⑥注意表面流变学；⑦研究流变—形态—性能之间的关系。所有这些研究对实际应用都具有十分重要的意义。

橡胶的流变性质与低分子液体不同。概括地说有4个基本特点。

（1）流动机理是链段移动　低分子液体通过整个分子内的孔道跃动来实现流动，而橡胶大分子的流动则不需要与整个大分子一样大的空洞，只要相当于链段大小的空洞即可。它们的流动分段移动，即通过链段相继移动导致分子链重心沿外力方向移动而实现整个分子移动，形似蚯蚓蠕动。链段即等效于小分子。这种链段的聚合度n_c可根据其蒸发热的1/4～1/3等于聚合物粘流活化能极限值的关系求出。在线型烃类高聚物中，这种链段约等于含5～50个碳原子的主链。

（2）粘度大、流动困难　低分子液体粘度很小，极易流动。例如在室温下，水的粘度为0.001Pa·s，蓖麻油为1Pa·s，而塑炼胶的粘度约为10^4～10^5Pa·s，流动很困难。

（3）粘度不是常数　低分子液体的粘度在给定的温度下为常数，而橡胶及其胶料的粘度则随着作用力速度升高而降低，只有在极低作用力速度下才为常数。

（4）流动时分子链有构象的改变　橡胶大分子链在自由状态下呈卷曲状，流动时，橡胶分子链在外力作用下不仅仅发生移动，而且会舒展开来，产生构象变化，除去外力后，分子链产生回缩，表现为弹性记忆。

橡胶流变性质与热塑性塑料不同。从机械性能和流变性能来看，天然聚合物和合成聚合物可以分为两大类：无定型聚合物和结晶型聚合物。前者有三种物理状态——玻璃态、高弹态和粘流态，三态之间没有明显的温度转变点，而后者仅以晶相和液相存在，具有明显的熔

点。橡胶属于无定型聚合物，尽管某些橡胶，如氯丁橡胶和丁基橡胶能部分结晶（达15～20%）。聚乙烯、聚丙烯和尼龙为结晶聚合物，其熔点分别为110℃、170℃和260℃。结晶聚合物在熔融状态下进行加工，橡胶却不然。由于各种橡胶结构的完全无定形性或结晶度不高，在过渡到熔融状态之前，即处于部分或完全高弹态时即可加工，加工条件为80～100℃和剪切速率$\dot{\gamma}$为$10\sim10^2s^{-1}$。这时，其粘度约为$10^3\sim10^4Pa\cdot s$，并明显地表现出弹性和粘附-摩擦性质。含炭黑胶料还表现出触变性和固体性质（屈服点和边界活动等）。由于混炼胶中含有硫化剂和促进剂，因此它与热塑性塑料不同，加工温度不能太高，其上限一般为110～115℃。橡胶的加工温度应在从高弹态向粘流态过渡的范围内，通常约100℃。对于结晶性聚合物（如聚乙烯、聚酰胺等）来说，这个温度范围实际上并不存在（不超过10～20℃）。

与塑料相比，橡胶的分子内和分子间作用力较弱，分子柔性大，因而玻璃化温度T_g很低。如果以玻璃化温度T_g和粘流温度T_f区间表示生胶和混炼胶加工温度范围的话（如图2-1），那么橡胶的加工温度范围比塑料宽得多，并且弹性变形也高得多。

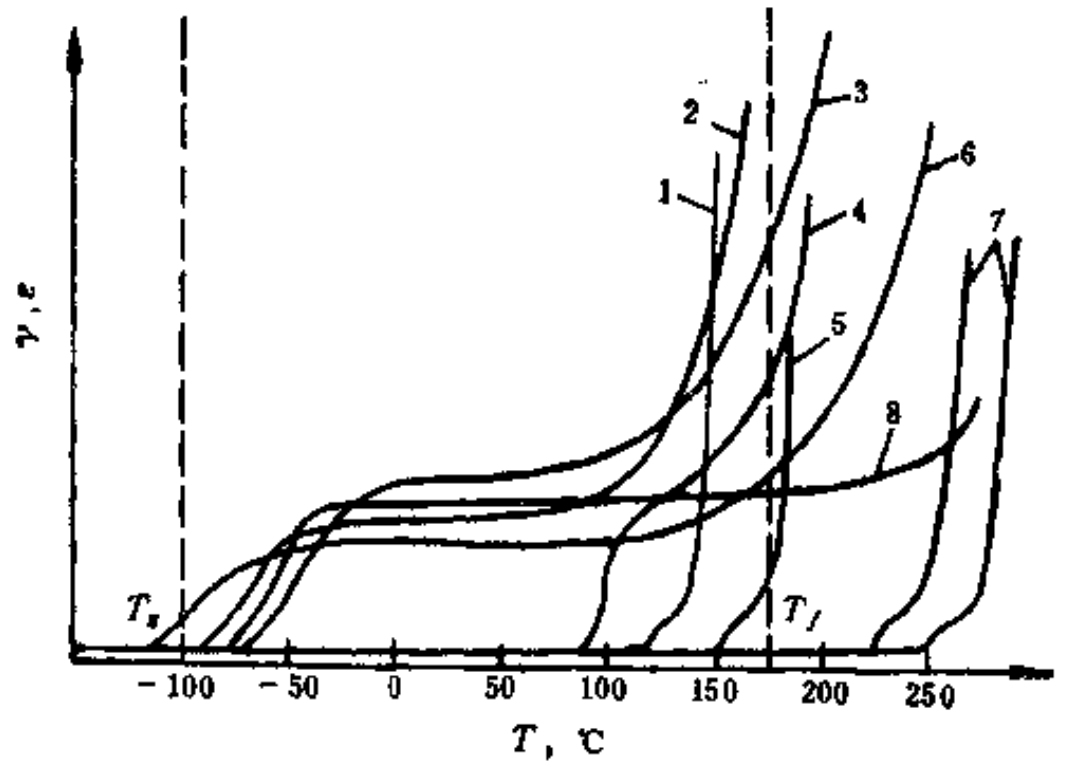


图 2-1 弹性体与热塑性塑料的热机械曲线
($\gamma, e\sim T$关系)

1—聚乙烯；2—聚丁二烯；3—聚异戊二烯(天然橡胶)；4—聚氯乙烯；5—聚丙烯；6—耐热硅橡胶；7—聚酰胺；8—硫化胶

橡胶的流变性质主要取决于橡胶的分子参数，如化学结构、分子量、分子量分布、支化度和交联度等，同时也与各种配合剂（如补强剂和增塑剂的应用）和加工条件（如温度和加工机械速度等）有关。因此，研究橡胶，特别是多组分体系混炼胶的流变行为是一项复杂的课题。就加工而言，研究生胶和胶料流变性质，就是研究上述因素对流变性质的影响；而影响橡胶加工性能的流变性质，一般认为主要有粘度、弹性记忆、生胶断裂特性和粘附-摩擦特性。

第二节 橡胶的粘度

弹性模量是表征固体材料力学性质的参数，而粘度则是表征流体流动性质的参数。为了了解橡胶材料粘度的物理意义，首先应研究和区分材料形变的类型。

一、高聚物材料形变类型

对材料的加工和使用来说，主要应研究材料形变与应力的关系，以及受力形变大小随时间的变化。根据这两种关系，可将材料分为弹性体、液体、塑性体和粘弹（及塑弹）体等四种，其特征如表2-1所示。

（1）弹性体　包括普弹体和高弹体。它们的共同特点是在除外力后全部形变可以回复，它们的区别在于形变对时间的依赖关系不同，普弹形变与时间无关，能及时发展和恢复；高弹形变则随时间推移而逐步发展，形变恢复也需要一定时间。

（2）液体　流动是液体的重要特性，普通液体在不大的外力作用下就能产生较大形变。其中液体具有绝对流动性，不存在流动极限应力。但在外力即使极为微小的外力作用下，也会产生一定的形变速率。应力与形变速率的比值为常数者，服从牛顿粘流定律，为牛顿液体。应力与形变速率的比值不为常数者，即不服从牛顿粘流定律，为非牛顿液体。

（3）塑性体　在外力作用下能流动，并产生不可逆形变，但与液体不同，它不具有绝对流动性，即在外力较小时不能流动和形变，只有在应力达到或超过屈服应力σ后才能流动。因此塑性体可定义为具有流动屈服值的流动。

（4）粘弹体和塑弹体　即具有粘弹性的非牛顿液体和具有塑性的粘弹体。这一类材料综合了非牛顿液体、塑性体和高弹体的特点，它们的形变是一种较为复杂的过程。橡胶、混炼胶和其它大多数高聚物材料都属于这一类。只有在极慢的加工速度下，某些橡胶的流动性质才接近牛顿液体或塑性体，所以又称假塑体。

二、粘　　度

液体流动会有阻力，要使液体流动就必须消耗一定动力，以克服阻力。液体内部阻碍其相对流动的这种特性称作粘滞性。表征这一特性的参数即为粘度。液体的粘度值愈小，愈容易流动；粘度值愈大，则愈不容易流动。

（一）牛顿液体粘度η

粘度定义是从牛顿粘流定律中导出的。1687年，牛顿提出："液体流动时阻力的大小与液层相互位移的速度成正比，阻力的上升是由于液体润滑性下降引起的。"这里，"润滑性下降"的特性参数即定义为粘度。

设两块平行板，面积为A，距离为y，其间充满液体，在外力F作用下，作剪切移动，相对速度为V（如图2-2）。其中，阻力为f与作用力F大小相等，方向相反。F的大小与平行板面积A和速度V成正比，与平行板距离y成反比。

$$F=-f=\eta\cdot A\cdot\frac{V}{y}$$

F/A为剪切应力，用τ表示；V/y为速度梯度，亦称剪切速率，即在距离y上的速度变化，用$\dot{\gamma}$表示，它们的关系可用下式表示：

$$\tau=\eta\dot{\gamma} \tag{2-1}$$

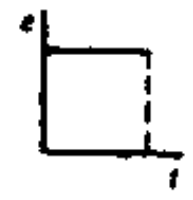
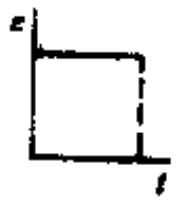
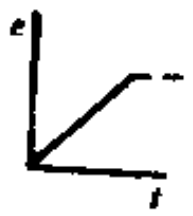
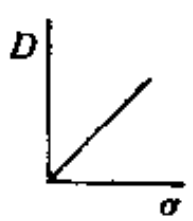
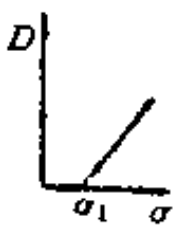
式中　τ——剪切应力，Pa；

$\dot{\gamma}$——剪切速率，s^{-1}；

η——比例常数（粘度），Pa·s。

在剪切流动中，表示剪切应力τ与剪切速率$\dot{\gamma}$之间关系的曲线称为流动曲线（如图2-3），

表 2-1 材料形变的类型①

类型	弹性体			液体		塑性体		粘弹体和塑弹体	
名称	理想普弹体	非理想普弹体	高弹体	牛顿液体	非牛顿液体	理想塑性体	非理想塑性体	非牛顿粘弹体	塑弹体
应的变与时间关系									
应的变与应力关系									
主要特征	服从虎克定律，形变能即时完全恢复（虚线垂直于时间坐标）	形变 ε 与应力 σ 不成正比。但形变也能即时完全恢复	形变能完全恢复，但需时间，有热驰过程（虚线不垂直于时间坐标；但下降到 $\varepsilon=0$）	服从牛顿粘流定律，$\sigma=1/\gamma D$ 形变完全不可逆，有绝对流动性（虚线平行于时间坐标）	不服从牛顿粘流定律，但有绝对流动性，形变完全不可逆，（虚线平行于时间坐标）	具有流动屈服值 σ_1，形变完全不可逆，流动后与牛顿液体类似	具有流动屈服值 σ_1，流动与非牛顿液体类似。形变完全不可逆	兼具液体和高弹体的特点，形变部分恢复，并需要时间，以粘性为主	兼具塑性和粘弹性，具有屈服值，与粘弹液体比较它以弹性为主，大部形变能恢复

① 图中直线关系只对应于下图中的曲线，而直线只对应于上图中的曲线，若同时是直线则成理想塑性体；ε 为相对变形，σ 为应力，$\dot{\gamma}$ 为形变速率，t 为时间；虚线表示去除外力后材料形变恢复。

又称$\tau\sim\dot{\gamma}$曲线。液体流动的类型可根据其$\tau\sim\dot{\gamma}$曲线的类型来区分。服从牛顿定律的液体为牛顿液体，其剪切应力与剪切速率呈直线关系（如图2-3），直线斜率$tg\alpha$即为粘度η，根据牛顿粘流定律，粘度η为：

$$\eta=\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

牛顿液体的粘度是一常数，不随剪切速率的变化而变化。

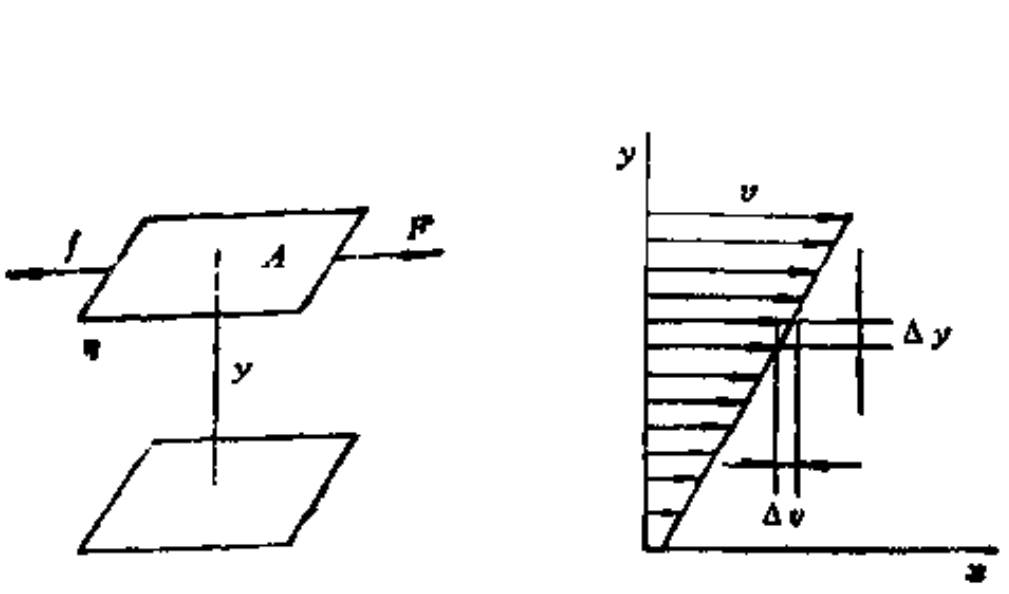


图 2-2　液体剪切流动示意

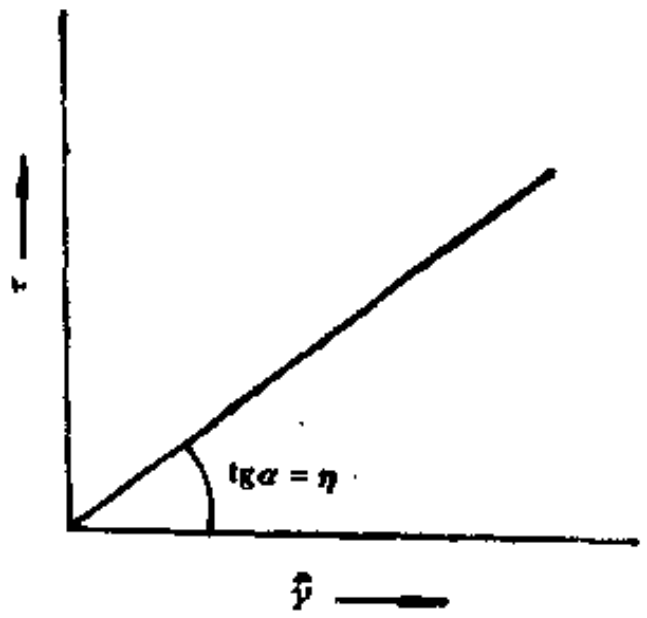


图 2-3　牛顿液体的流变曲线

在法定计量单位制中，τ用Pa(N/m^2)，$\dot{\gamma}$用s^{-1}表示，则粘度用Pa·s表示：

$$Pa\cdot s=\frac{N\cdot s}{m^2}$$

由此，粘度的概念可定义为在$1N/m^2$剪切力作用下产生$1s^{-1}$剪切速率，则此液体的粘度为1Pa·s。

（二）非牛顿液体和表观粘度η_a

实际上，橡胶和大多数高聚物的流动都不服从牛顿粘流定律，其剪切应力与剪切速率之间不呈直线关系，粘度也不是一常数，而随剪切应力和剪切速率变化而变化。目前一般多采用1925年由Ostwald和Dewaele提出的经验方程来描述聚合物材料的流变特性，此式叫奥氏方程，也称幂指数定律或幂定律。

$$\tau=K\dot{\gamma}^n \tag{2-2}$$

式中K和n为材料常数。

当$n=1$时，属牛顿液体，K即粘度；当$n\neq1$时，属非牛顿液体，n表示该流体流动与牛顿流动偏离的程度，称作流动指数。

1．表观粘度

奥氏方程可以写成牛顿定律的形式：

$$\tau=K\dot{\gamma}^n=K\dot{\gamma}^{n-1}\dot{\gamma}$$

设

$$\eta_a=K\dot{\gamma}^{n-1}$$

则

$$\tau=\eta_a\dot{\gamma} \tag{2-3}$$

这里引入一个表观粘度参数η_a。由式（2-3）可见，表观粘度不是常数，它随剪切速率而变化。在实际工作中所测得的正是表观粘度η_a，而不是常数K。如图2-4所示，表观粘度η_a

是实际曲线上某一剪切速率$\dot{\gamma}$对应点与座标原点相连直线的斜率（即图中虚线），而曲线上任意一点A的剪切速率的斜率称作稠度（η_c），所以，表观粘度一般系指某剪切速率下的粘度。当剪切速率$\dot{\gamma}$趋向零时的粘度为最大粘度，又称零剪切速率粘度（η_0），通常用作橡胶粘度的标准。

表观粘度的“表观”含义包括两点：①它是根据橡胶直观流动测得的粘度值；②橡胶流动中总体随着高弹变形，表面上看到的流动变形是由真正流动和高弹变形组成的总和。因此测得的表观粘度值比真正粘度值小。它虽可作为衡量流体在某一条件下流动性大小的参数，但并不能完全反映流体不可逆变形难易的程度。

2．非牛顿流体类型的流动指数 n

非牛顿流体有许多种，例如宾汉流体（Bingham）、假塑性流体和胀塑性流体等，它们的流动曲线比较如图2-5所示。

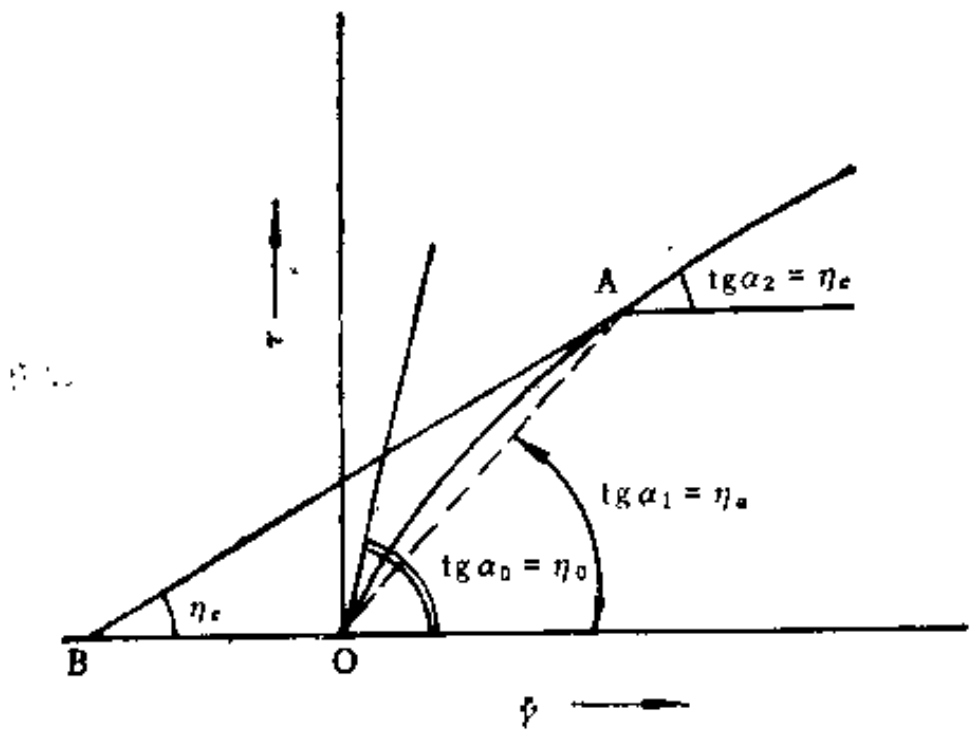


图 2-4　由$\tau\sim\dot{\gamma}$曲线计算表观粘度η_a、稠度η_e和η_0示意图

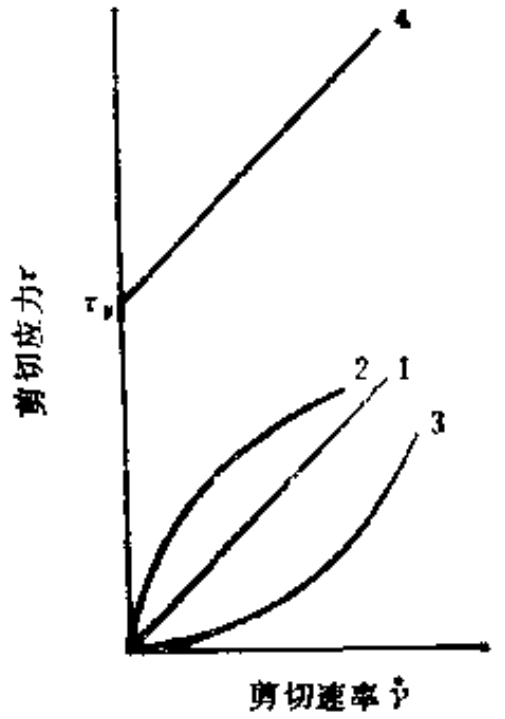


图 2-5　几种流体流动曲线的比较

1—牛顿流体；2—假塑性体；3—胀塑体；4—宾汉流体

（1）宾汉流体　如图2-5中曲线4所示。它与牛顿流体（曲线1）相似，均为直线，但不通过原点，有屈服应力值τ_y。牙膏、油色料和钻探用泥浆等均属宾汉流体。

（2）假塑性体　如图2-5中曲线2所示。它是非牛顿流体中最常见和最重要的一种。表观粘度随剪切速率增加而降低，故又称切力变稀流体。流动指数$n<1$。几乎所有橡胶（包括混炼胶）及大多数热塑性塑料和高聚物溶液等均属于此类。

（3）胀塑体　如图2-5中曲线3所示。表观粘度随剪切速率增加而增大。在剪切应力非常高的情况下，粘度可能无限增大，故称“切力增稠流体”，流动指数$n>1$，高填充聚氯乙烯糊等属于此类。

由上可见：$n=1$时，为牛顿流体，粘度不变；

$n<1$时，为假塑性体，粘度随$\dot{\gamma}$增加而下降；

$n>1$时，为胀塑体，粘度随$\dot{\gamma}$增加而增大。

（4）橡胶和胶料的K、n值　K和n是材料常数，几种常见橡胶的K、n值如表2-2所示。

K值为流体稠度，K值越大，流体粘度越大。稠度K随温度T升高而减小；

$$\ln K = \ln a + \frac{b}{T}$$

式中 a，b 为常数。

表 2-2 各种橡胶和混炼胶的K、n值

（用毛细管流变仪测量）

胶料类型	温度范围 ℃	K 值 MPa·s	n 值
天然橡胶混炼胶	80～130	0.112～0.127	0.1～0.094
丁苯橡胶1712（混炼胶）	80～130	0.09～0.15	0.18～0.225
丁苯橡胶1712	80～130	0.02～0.05	0.2～0.4
丁苯橡胶胶料（含高耐磨炉黑25份）	100	—	0.32
丁苯橡胶胶料(含高耐磨炉黑75份，软化剂25份)	100	—	0.23
丁苯橡胶CKC-30APM-15胶料（含槽黑50份，喷雾炭黑20份）	50～90	0.094～0.22	0.23～0.3
丁腈橡胶-40胶料（含灯烟炭黑20份，热裂炭黑50份）	100	0.38	0.2
丁腈橡胶-26硬胶料	60～122	0.15～0.34	0.27
氯丁橡胶W（混炼胶）	100	—	0.125～0.245
氯丁橡胶W	80～125	—	0.266～0.289

稠度K与胶料性质有关。加入补强剂时，K值增大；加入软化剂时，K值减小（见表2-2）。

流动指数n值表示非牛顿流体与牛顿流体的差异程度。$n=1$时，为牛顿流体；$n\neq1$时为切力变稀（或变稠）的假塑性体（或胀塑性体）。n值与1之差，是流体非牛顿性量度指标。n值越小，偏离牛顿型越远，则非牛顿性越强，流变性越大，即粘度随$\dot{\gamma}$增大而降低越多。

流动指数n在一定温度下为常数。温度变化在30℃范围内，流动指数不受温度影响，但温度变化范围较大时，n值随温度升高而增大，即牛顿性增强。流动指数n值随橡胶分子量分布加宽（或变窄）而减小（或增大）。流动指数n与填充补强剂和软化剂有关，加入填充补强剂后，胶料n值减小；随着填充剂用量、填充剂活性和剪切曲率增大，n值下降越多，即非牛顿性越强。加入软化剂后，流动指数稍有增大。

在比较宽的$\dot{\gamma}$范围内大多数流体的K值和n值可看作常数。例如在压出层$\dot{\gamma}$范围 10^2～10^3 s^{-1}内，$\log\tau$～$\log\dot{\gamma}$曲线可看作直线，即符合幂律方程。但在所有可能的$\dot{\gamma}$范围内则并非如此。

三、影响橡胶粘度的因素

液体的粘度来源于分子内摩擦，一切增大液体内摩擦的因素都会使粘度增加，一切减小内摩擦的因素都会使粘度降低。影响橡胶及胶料粘度的因素很多，一般来说，主要有化学结构、分子量、分子量分布，以及剪切速率、压力、温度、时间、填充补强剂和软化剂等，其中尤以分子量、温度和剪切速率的影响最为重要。

（一）化学结构

一般地说，极性橡胶的分子间力比非极性的大，前者粘度比后者为大，流动性也较差。分子间力小、链柔顺性大的（玻璃化温度T_g低的）橡胶，粘度就低，流动性较好。例如顺丁橡胶，其结构简单，取代基均为氢，链段柔顺性大，T_g较低（约－100℃），流动性良好，甚

至在室温下也会出现“冷流”。天然橡胶结构虽然与顺丁橡胶相似，但以较大的甲基取代基代替了一个氢，有碍链段运动，T_g为－72℃，流动较顺丁橡胶差些，也不会出现冷流现象。

（二）分子量

分子量越大，粘度越高。因为分子量越大，分子链愈长，大分子间力愈大，流动也愈困难。试验证明，各种直链橡胶和其它高聚物熔体的粘度与其重均分子量M_w成指数关系：

$$\eta_0 = K \cdot \overline{M}_w^{3.4} \qquad (2\text{-}4)$$

式中K为常数。

由此可见，要降低生胶的粘度、增加流动性和可塑性，最有效的办法是降低其分子量。在橡胶加工实践中，塑炼能使分子量减小，因而可提高流动性。式（2-4）的关系亦可用图2-6表示。

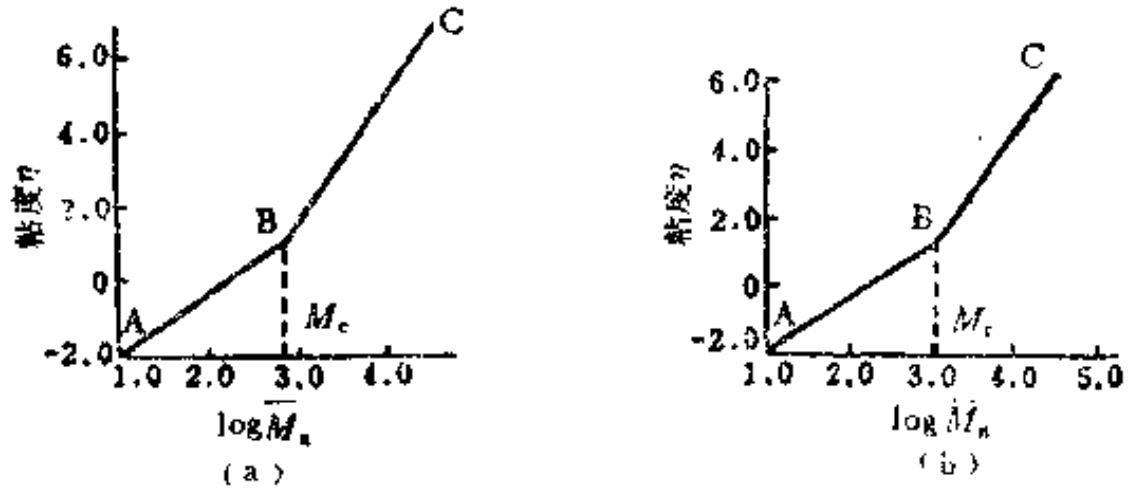


图 2-6 橡胶粘度与分子量的关系

（a）聚异丁烯（217℃）；（b）二甲基硅橡胶(25℃)

在图2-6中，B点为转折点，与其对应的临界分子量为M_c，当分子量小于M_c时，粘度η_0与分子量的关系由直线AB表示，斜率为1，其关系式为：

$$\eta_0 = K_1 M \qquad (2\text{-}5)$$

此时，粘度η_0与分子量成正比，当分子量大于临界分子量M_c时，直线BC的斜率为3.4。因此，式（2-4）只适用于分子量大于M_c的高聚物。

随着分子量的增加，ABC线之所以在B点转折，主要是由于分子链增长后产生缠结的缘故。分子链产生缠结后，相互之间的滑动比较困难，阻力就增大。分子量低时，分子链较短，相互之间没有缠结点，这时，分子链就比较容易滑动，因而粘度η_0与分子量成正比例关系。由此可见，临界分子量M_c就是开始出现缠结点的分子量。

各种橡胶的M_c值不同。由实验测得：天然橡胶与聚异丁烯为17000，顺丁橡胶为6000，二甲基硅橡胶为30000，等等。一般塑炼胶的分子量都在10000以上，其粘度η_0与分子量M的关系是符合式（2-4)的。

设M_e为一条分子链上相邻两缠结点之间分子量。

$$2M_e \simeq M_c \qquad (2\text{-}6)$$

可见在一条很长的分子链上，缠结点的数目是相当多的。

在橡胶工业中，门尼粘度常用作胶料流动性能指标。门尼粘度与分子量之间的关系比例较复杂。以天然橡胶和异戊橡胶为例，其关系如图2-7所示。

（三）分子量分布

分子量分布的影响比较复杂。一般来说，分子量分布窄的橡胶，分子链发生相对位移温

度范围较窄，粘流温度T_f较高；而分子量分布宽者，分子链发生相对位移的温度范围较宽，同时低分子量级分有增塑作用，T_f较低，工艺性能较好。

（四）支链

生胶一般为直链型分子所组成，但有时也有支链。支链的存在，对橡胶的粘度有一定影响。通过对多链聚合物的研究，表明多链聚合物对粘度的影响有两种情况。当支链相当短时，则粘度η_0比同等分子量的直链分子低得多，易于流动；如果支链很长，则粘度η_0比同等分子量的直链分子高很多（约10～100倍），见图2 8。

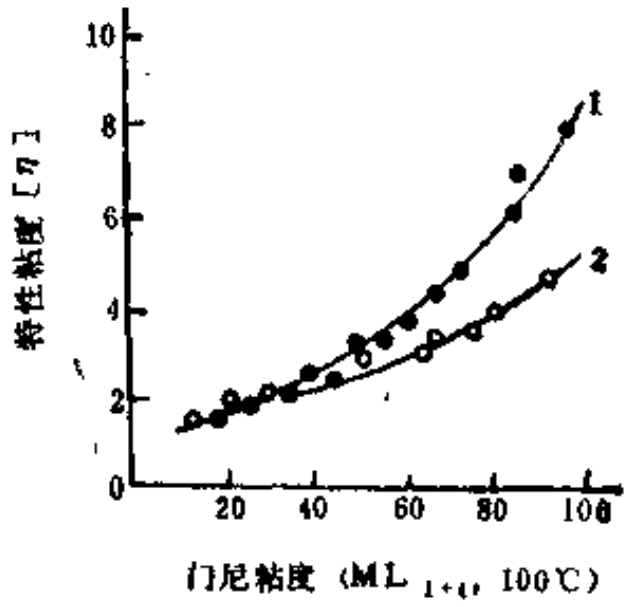


图 2-7 门尼粘度与分子量（特性粘度）的关系
1—天然橡胶；2—异戊橡胶

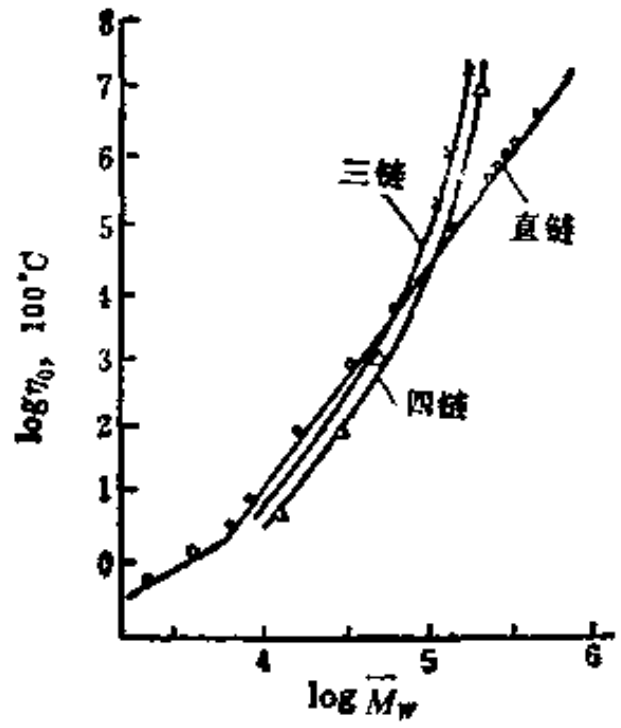


图 2-8 顺丁橡胶的粘度η_0与分子支化度的关系

由图2-8所示，直链分子的粘度符合式（2-1），而多链分子则不符合。当支链短时，粘度都比直链分子的低；支链逐渐增长粘度也随之上升，当支链增长到一定值时，粘度很快上升，比直链分子大若干倍。

同样，支链的多少对粘度的影响亦有类似的情况。在分子量相等条件下，支链越多，则支链越短，其空间位阻越小，因此阻力小，粘度低，易流动；如果支链越少，则支链越长，其空间位阻越大，因此阻力大，粘度高，不易流动。

由上可见，短支链分子对降低胶料粘度的效果很大。利用这一特性，在胶料中加入少量再生胶就能获得很好的流动性，易压出，膨胀率小。这是由于再生胶大多由带不太长的支链的大分子所组成，同理，将80%半硫化天然胶乳与20%普通胶乳混合制得的易操作橡胶，也具有易压出和膨胀率小等良好的加工性能。此外，丁苯橡胶和丁腈橡胶也可采用相同方法改进加工性能。由此可见，适当提高支化度可以防止橡胶“冷流”。

（五）温度

1．粘度与温度的关系

温度对橡胶的粘度影响很大，温度增高，粘度下降。粘度是温度的函数。在温度比T_g高得多的条件下，橡胶和高聚物熔体的粘度与温度的关系可用阿累尼乌斯公式表示：

$$\eta_0 = Ae^{\frac{E_\eta}{RT}} \tag{2-7a}$$

$$\ln\eta_0 = \ln A + \frac{E_\eta}{RT} \tag{2-7b}$$

式中 A——材料常数；

E_η——粘流活化能；

R——气体常数；

T——实验绝对温度。

E_η是分子流动时所需要的能量，用来克服流动时分子的作用力。RT则为每摩尔分子的动能，即热运动的能量。由式（2-7 a）可见，粘度取决于两个能量的比值E_η/RT。提高温度会显著降低聚合物粘度（见图2-8），因为温度升高时，分子活动性增大，分子间距离增大，内摩擦降低，则流动性提高。几种橡胶和聚合物在一定温度下的粘度如表2-3所示。

表 2-3 某些橡胶及聚合物的η_0值

聚合物	T，℃	$\overline{M}_w$	η_0，Pa·s
聚异戊二烯	100	2×10^5	10^4
聚异丁烯	100	10^5	10^4
聚丁二烯	100	2×10^5	4×10^4
聚二甲基硅氧烷	120	4×10^5	2×10^3
聚氯乙烯	190	4×10^4	4×10^4
高压聚乙烯	170	10^5	3×10^2
聚丙烯	220	3×10^5	3×10^3
聚苯乙烯	220	2.5×10^5	5×10^3
有机玻璃	200	10^6	5×10^4

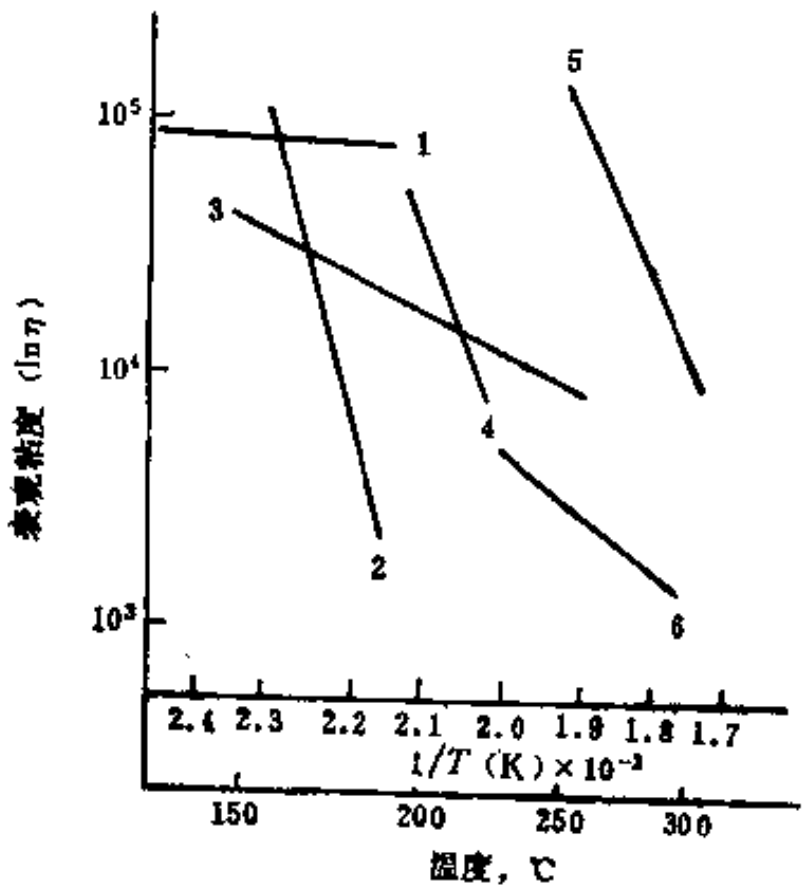


图 2-9 聚合物粘度与温度的关系

1—天然橡胶；2—乙酸纤维；3—聚乙烯；4—有机玻璃；5—聚碳酸酯；6—尼龙

2. 粘度对温度的敏感性

不同橡胶和高聚物在温度升高时，粘度下降的程度不相同。E_η值是表示橡胶和高聚物粘度对温度依赖敏感性的重要指数。E值愈大，依赖性愈大，即随温度升高，粘度下降程度愈大。如图2-9所示，直线斜率为E_η/R，粘流活化能E_η愈大，直线斜率愈大，温度对表观粘度影响也愈大。相反，粘流活化能E_η愈小，斜率也小，温度对表观粘度影响也小。

温度对天然橡胶和丁苯橡胶粘度的影响如图2-10和图2-11所示。在加工条件下，丁苯橡胶1500的三条流动曲线几乎平行。而天然橡胶的三条流变曲线几乎合在一起，说明温度对丁苯橡胶粘度影响较大即热敏感性大而对天然橡胶的影响较小，事实上，丁苯橡胶的E_η值远比天然橡胶为高。

分子链柔性大的橡胶，E_η值小，其粘度热敏性高，所以操作性能稳定，加工性能好。另一方面，丁苯橡胶等E_η值大，其粘度的热敏性较大，需要严格控制操作温度。

与橡胶相比，塑料的粘流活化能特别大，粘度对温度非常敏感。所以聚氯乙烯、聚碳酸酯等都采用较高的加工温度，并严格控制温度。要降低橡胶的粘度，最有效的手段不是提高温度，而是降低分子量。

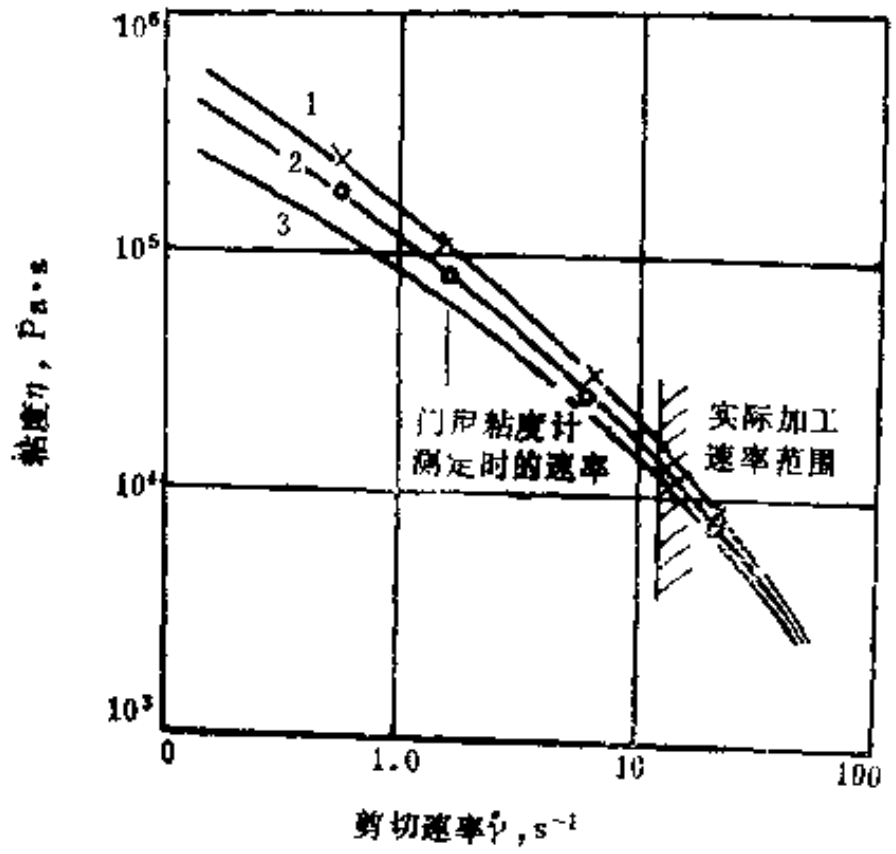


图 2-10 天然橡胶在不同温度下的流动曲线

天然橡胶（烟片胶）：1—80℃；2—100℃；3—125℃

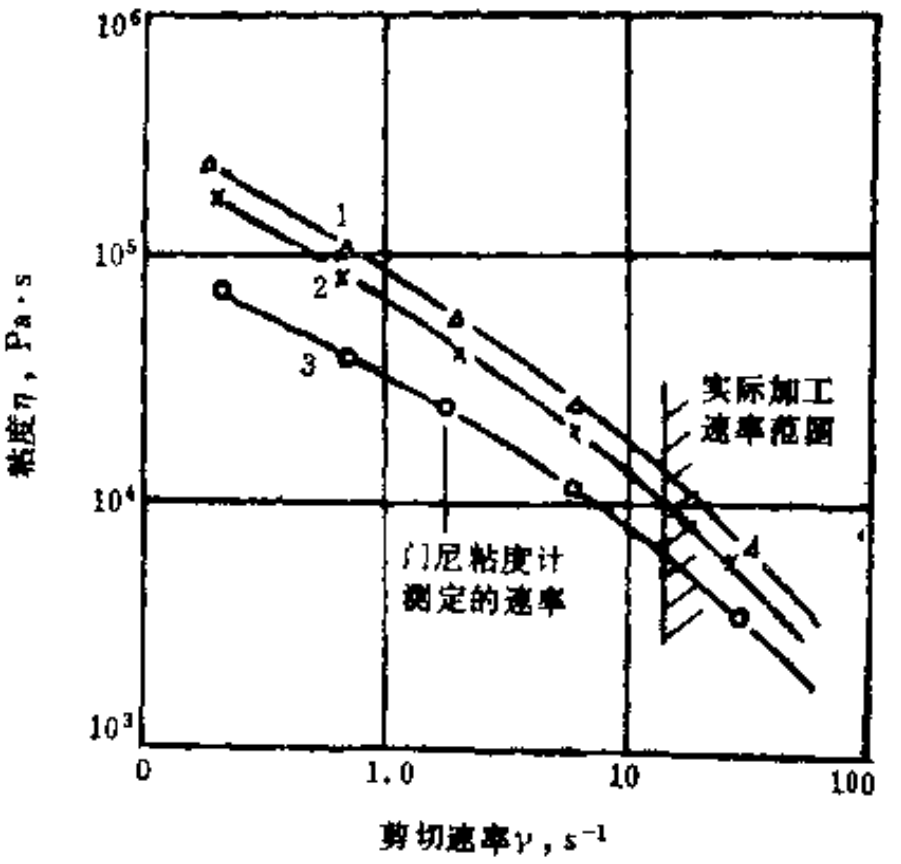


图 2-11 丁苯橡胶1500在不同温度下的流动曲线

丁苯橡胶1500：1—100℃；2—120℃；3—150℃

3．粘流活化能E

它是橡胶材料的固有特性参数。不同橡胶具有不同粘流活化能E值，极性橡胶分子间力比非极性橡胶大，E_η较大，粘度较高，对温度的依赖性也较大，几种常用橡胶粘流活化能如表2-4所示。

表 2-4 几种橡胶的粘流活化能（$\dot{\gamma}=10s^{-1}$）

橡　胶	E_η，kJ/mol
天然橡胶	1.05
丁基橡胶	1.05
丁苯橡胶	13.02
丁腈橡胶	22.78
氯丁橡胶	5.63

影响E_η值的因素可归纳如下。

（1）结构参数与E_η值有关，橡胶和高聚物分子内力大，则E_η值大，分子极性会使E_η增大，链柔性会使E值降低。

（2）填充剂用量增加，胶料E_η值减少，但用在$\dot{\gamma}$较低下，E_η值与填充剂用量无关。

（3）温度升高，E值下降，但温度变化范围不大时，E_η值可作常数。

（4）橡胶和高聚物E_η值因测试条件（恒τ或恒$\dot{\gamma}$）不同而有差别。一般来说，恒τ时活化能E_τ大于恒$\dot{\gamma}$时活化能$E_{\dot{\gamma}}$：

$$E_\tau = \frac{1}{n} E_{\dot{\gamma}} \tag{2-8}$$

式中，n为流动指数，橡胶呈假塑性，$n<1$。E_τ较为常用。因为有一种观点认为对于非结晶性橡胶（如丁苯橡胶），E_τ与τ无关；对结晶性橡胶，在低τ下，E_τ值τ变化不大，但在高τ下，E_τ则随τ增加而增大。$E_{\dot{\gamma}}$则随$\dot{\gamma}$增大而减小。

4．WLF方程

阿累尼乌斯指数方程仅适用于温度比T_g高得多的温度范围。在T_g到$T_g+100℃$的宽广温度范围内，则可用WLF方程来描写粘度与温度的关系：

$$\lg\eta_0(T) = \lg\eta_0(T_g) - \frac{17.44(T-T_g)}{51.6+(T-T_g)} \tag{2-9}$$

式中　$\eta_0(T)$——温度T(K)时的粘度；

$\eta_0(T_g)$——玻璃化温度时的粘度，所有橡胶和聚合物都一样，约为10^{12}Pa·s。

WLF方程可以从自由体积理论推出。任何物质的体积由分子本身体积和自由体积（空洞）两部分组成。粘度大小与自由体积大小密切相关。实验证明，任何聚合物的自由体积随温度降低而减小，其粘度也随之降低。不论何种橡胶或高聚物，当自由体积只剩到总体积的2.5%时，即转入玻璃化状态。因此，一个有趣的事实是它们在玻璃化温度下的粘度也都相等，约为10^{12}Pa·s。WLF方程表明，橡胶粘度与玻璃化温度T_g有关。几种常用橡胶玻璃化温度如表2-5所示。

表 2-5　几种橡胶的玻璃化温度

橡胶类型	T_g,℃	橡胶类型	T_g,℃	橡胶类型	T_g,℃	橡胶类型	T_g,℃
天然橡胶	−72	丁苯橡胶	−61	丁腈橡胶	−42	二元乙丙橡胶	−61
丁基橡胶	−71	顺丁橡胶	−86	氯丁橡胶	−50	三元乙丙橡胶	−57

综合考虑分子量和温度等因素对粘度的影响，可用关系式（2-10）表示：

$$\log\eta_0 = 3.4\log\overline{M}_n - \frac{17.44(T-T_g)}{51.6+T-T_g} + K_3 \qquad (2\text{-}10)$$

（六）剪切速率

1．粘度与剪切速率的关系

橡胶作为非牛顿流体，其粘度随剪切速率增加而下降。

天然橡胶塑炼胶和混炼胶胶料的粘度与剪切速率的关系如图2-12和图2-13所示。

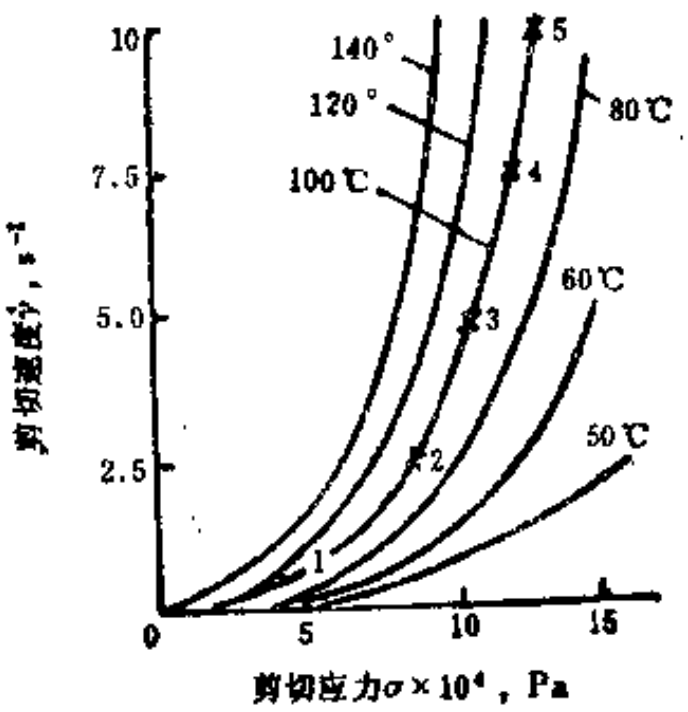


图 2-12　天然橡胶塑炼胶流变曲线

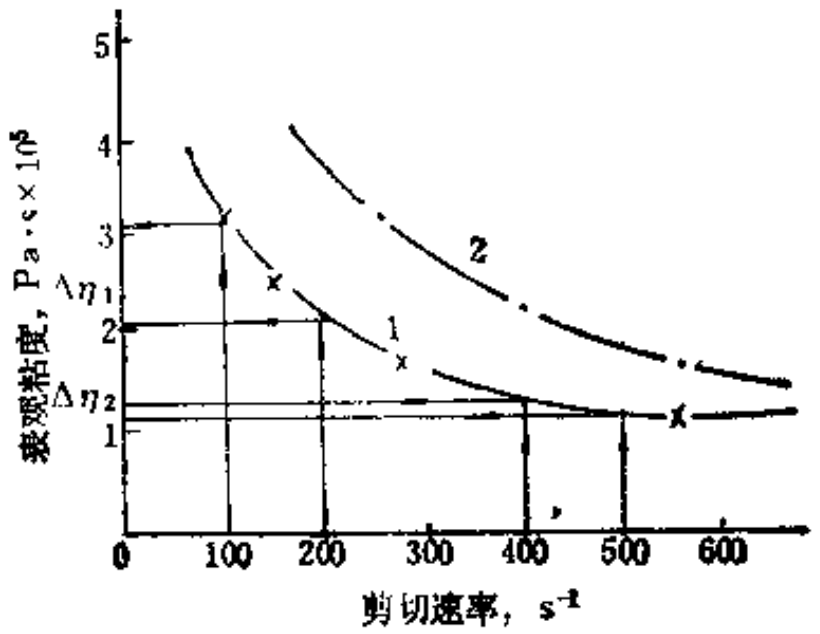


图 2-13　胶料粘度与剪切速率的关系

1—天然橡胶胶鞋胶料(含炭黑)；2—天然橡胶胶管胶料(含陶土)

由图2-13可见，随着剪切速率增加，橡胶粘度急剧下降，以图2-13中100℃曲线为例，5个点的粘度随剪切速率的变化竟达8倍，如表2-6所示。

2．粘度下降的原因

表 2-6　天然橡胶粘度与剪切速率的关系

测量点序号	剪切应力τ,Pa	剪切速率$\dot{\gamma}$,s^{-1}	表观粘度η,Pa·s
1	5×10^4	0.5	10×10^4
2	8.5×10^4	2.5	3.4×10^4
3	11×10^4	5.0	2.2×10^4
4	12×10^4	7.5	1.6×10^4
5	13×10^4	10.0	1.3×10^4

橡胶粘度随$\dot{\gamma}$、τ值增加（加工机械速度升高）而降低，主要原因是橡胶分子的形变和取向。在流动过程中，分子链有构象变化，分子链一面滑动取向，一面收缩，而产生阻力。当$\dot{\gamma}$增大时，流动时间比松弛时间短，分子链来不及收缩，或取向分子链只收缩一部分，减少了收缩引起的阻力，因而粘度下降。此外，$\dot{\gamma}$值增大，某些缠结点有可能解脱开来，因而粘度下降。橡胶分子在流动过程中取向如图2-14所示，虚线表示整个分子所占体积空间。

3．影响流变性的因素

为了便于叙述，粘度随$\dot{\gamma}$增加而下降的性质称作流变性，流变性与许多因素有关。

（1）分子量　分子量大，流变性大，出现非牛顿流动的$\dot{\gamma}$值较低。如图2-15所示。

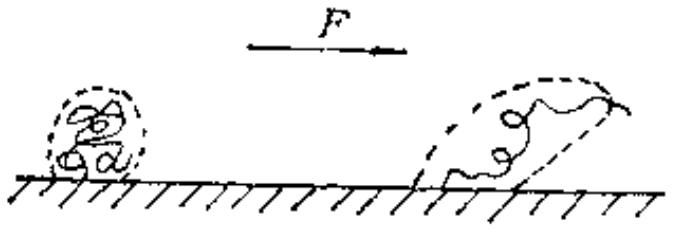


图 2-14　橡胶分子链在流动中形变取向示意图

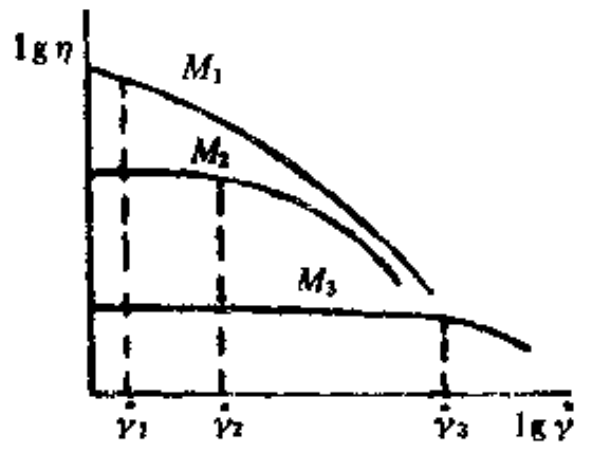


图 2-15　分子量对流变性的影响
$M_1>M_2>M_3$

因为分子量大，松弛时间长，在流动过程中不易松弛收缩，减少了收缩阻力。同时，分子量大，缠结点多，有些容易解脱，也导致粘度降低。

（2）分子量分布　分子量分布与流变性质的关系如图2-16所示。由图可见，在低剪切速率时，分子量分布宽的橡胶粘度比分子量分布窄者大，但在高剪切速率下，分子量分布宽的橡胶的粘度变得比分子量分布窄者低。说明分子量分布宽者流变性强。因为在分子量分布比较宽的分子中有一部分分子特别长，另一部分比较短小。分子量大的部分，在低$\dot{\gamma}$下对粘度增大贡献较大；在高$\dot{\gamma}$下，形变较大，对粘度下降贡献也较多。短分子部分相对贡献较少。就是说，分子量分布宽的胶料，对剪切速率变

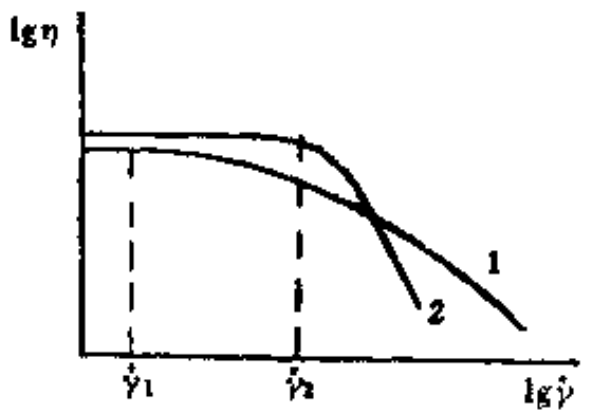


图 2-16　分子量分布与流变性质的关系
1—分布宽；2—分布窄

化比较敏感。

（3）链柔顺性　橡胶的大分子链的柔顺性不同，粘度随着剪切速率$\dot{\gamma}$增大而下降的速度也不相同。如图2-17所示，天然橡胶粘度随$\dot{\gamma}$增加下降最快。丁苯橡胶则最慢。三种橡胶的门尼粘度值大小顺序为：天然橡胶＞丁基橡胶＞丁苯橡胶；在实际加工$\dot{\gamma}$条件下三种橡胶粘度大小顺序为：丁苯橡胶＞天然橡胶＞丁基橡胶。就是说分子链柔性大而橡胶的粘度对$\dot{\gamma}$变化敏感性较大。

4．流变性与加工的关系

橡胶的流变性对加工至关重要。剪切速率$\dot{\gamma}$高时，橡胶粘度小，容易流动，便于加工；停放时，$\dot{\gamma}\to 0$，则粘度增大，半成品有良好挺性。但是剪切速率$\dot{\gamma}$太高，分子链来不及松弛，压出等半成品的收缩和膨胀就大，导致尺寸不稳定和表面缺陷。在加工中必须掌握和利用好流变特性。综上所述，可以得出以下几点结论。

（1）在一定剪切速率范围内，提高剪切速度，即增大密炼机转速，提高压出速度和注压压力等可以大幅度降低胶料的粘度，增加胶料流动性，降低能耗，提高生产效率。此时，效率的增加不仅是由于设备速度加快，而且也是胶料粘度下降的缘故。

（2）由图2-13可见，剪切速率达到一定值后，粘度下降不多，而趋向平缓，以至稳定不变。在这样速度下加工，产品质量稳定，因为此时剪切速率的微小变化不会引起粘度急剧变化，半成品和产品质量较为稳定。以图2-13中胶鞋胶料为例，当剪切速率$\dot{\gamma}>400s^{-1}$时粘度比较稳定，粘度变化不大，产品质量稳定；但在$\dot{\gamma}<100s^{-1}$时，微小的$\dot{\gamma}$变化，也会引起粘度急剧变化，从而导致半成品质量显著变化。

（3）过高的剪切速率（如图2-13中$\dot{\gamma}>500s^{-1}$以上）并不能进一步降低胶料粘度，只能徒劳增加功率消耗，并可能出现湍流，导致半成品表面粗糙，甚至畸变，或压破擦胶帘线不利于加工顺利进行。

（4）仅仅根据平均分子量大小来估计橡胶粘度及其加工性能是不完全的，甚至是危险的，因为确定胶料粘度时，必须确定在什么剪切速率下测得的。分子量分布不相同而门尼粘度相同的胶料在实际加工$\dot{\gamma}$条件下的粘度会出现反常现象，如图2-18所示。两种胶料及低剪

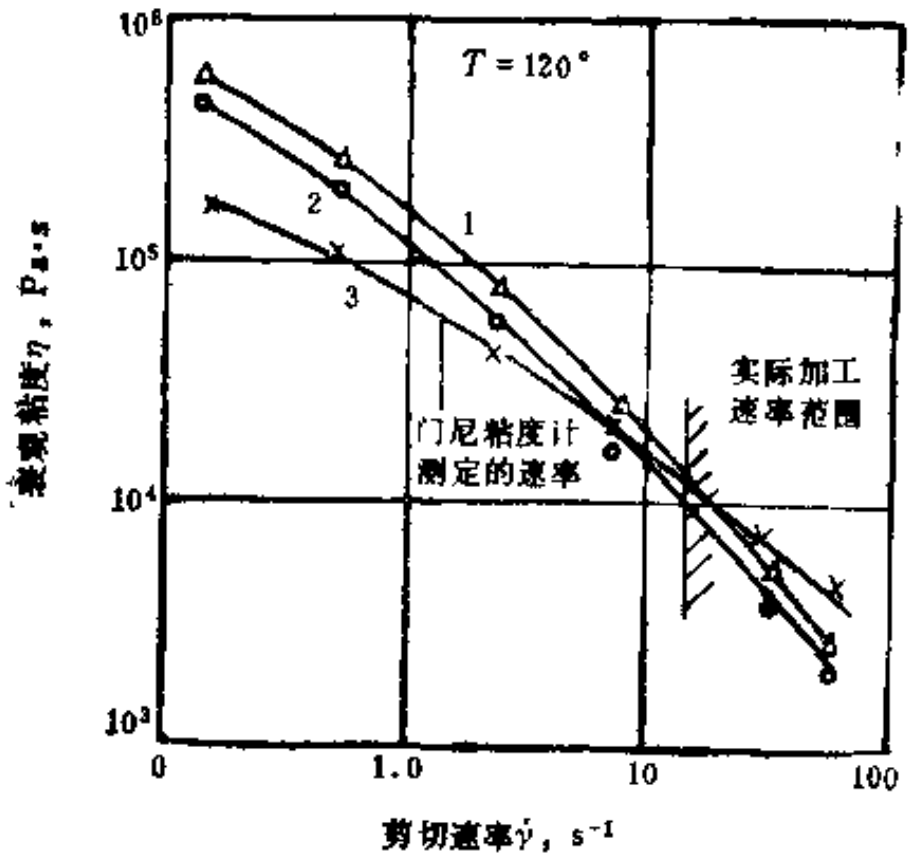


图 2-17　橡胶分子链柔性对流变曲线的影响
1—天然橡胶；2—丁基橡胶；3—丁苯橡胶

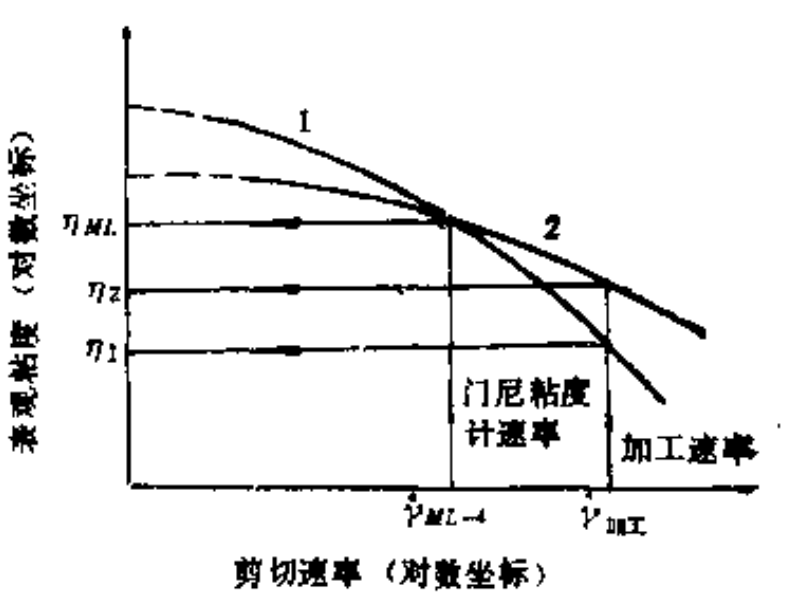


图 2-18　分子量分布对橡胶粘度的影响
1—分布宽；2—分布窄

切速率$\dot{\gamma}$（即威廉可塑计，$\dot{\gamma}_{威}<\dot{\gamma}_{Mk-4}$）下的粘度大小顺序与较高的剪切速率$\dot{\gamma}$加工下时截然相反。

（5）分子量分布宽的橡胶对剪切速率较为敏感，提高剪切速率可以较多地降低粘度，加工就比较容易。一般来说，橡胶加工中所受剪切速率较大，所以分子量分布宽的橡胶的加工性能比分子量分布窄的好。

（6）不同橡胶的流变性不同，在加工过程中应采取不同措施分别对待。天然橡胶等剪切速率敏感性胶料，可通过调节加工速度来调节流动性。丁苯橡胶等温度敏感性胶料，则通过调节温度来调节流动性，否则盲目提高$\dot{\gamma}$（即机械速度），有可能损伤设备，如螺杆扭断等。

（7）橡胶加工速率随加工方法而变化，几项主要工艺的剪切速率如表2-7所示。

表 2-7 橡胶加工速率

加工方法	剪切速率$\dot{\gamma}$,s^{-1}	加工方法	剪切速率$\dot{\gamma}$,s^{-1}	加工方法	剪切速率$\dot{\gamma}$,s^{-1}
开炼	5×10^{1}～	压出	10^{1}～10^{3}	注压	10^{3}～10^{5}
密炼	5×10^{2}～10^{3}	压延	5×10^{1}～10^{2}	模压	10^{3}左右

（七）压力

高聚物具有长链结构，容易产生较多空洞。在加工温度下的压缩性比普通液体大得多。在较高压力下，体积收缩较大，自由体积减小，分子间力增大，粘度随之增大。有时甚至增加一个数量级，其关系式如下：

$$\eta_P=\eta_{P_0}\cdot e^{b(P-P_0)} \tag{2-11}$$

式中，η_P和η_{P_0}分别为在压力P和大气压下的胶料粘度。b为压力系数，与空洞体积成正比，与温度成反比，数值约为2.067×10^{-1}Pa。就是说压力增大到6.89MPa时，粘度升高35%。

对高聚物来说，压力增加相当于温度降低，两者对粘度的影响可看作是等效的。一般高聚物的$-\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_\eta$值约为（3～9）$\times10^{-2}$℃/大气压。

（八）时间

橡胶的粘度对时间有依赖性，这种现象称为触变性。它是指橡胶流体形变所需外力随时间而减小的一种可逆现象，这种触变性表现在粘度随时间的变化上（见图2-19）。

一般认为，产生触变性的原因是由于分子间存在物理键，如静电吸引等。如图2-20所示，触变物质的物理键在外力作用下可以破坏，从而使粘度随时间增加而降低。静置后，外力消除，物理键又逐渐恢复，其粘度也随之逐渐增高。

橡胶塑炼后，在停放过程中可塑度会随时间而下降，加入活性炭黑或白炭黑会使胶料的触变性表现得更为明显。为了改善工艺性能，液态聚硫橡胶密封胶中常加入适量的白炭黑，提高其触变性。

（九）配合剂

配合剂对粘度影响很大，其中以炭黑、填充剂和软化剂（增塑剂）等尤为显著。

1．炭黑及填充剂

炭黑在胶料中用量较大，它与橡胶产生某些物理结合和化学结合，阻碍橡胶分子链的运动和滑动，所以加入炭黑后，会增加胶料粘度。

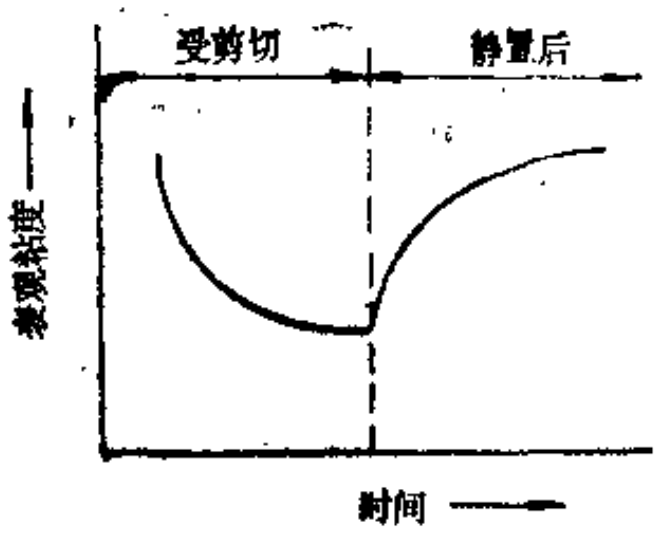


图 2-19 橡胶粘度随时间的变化

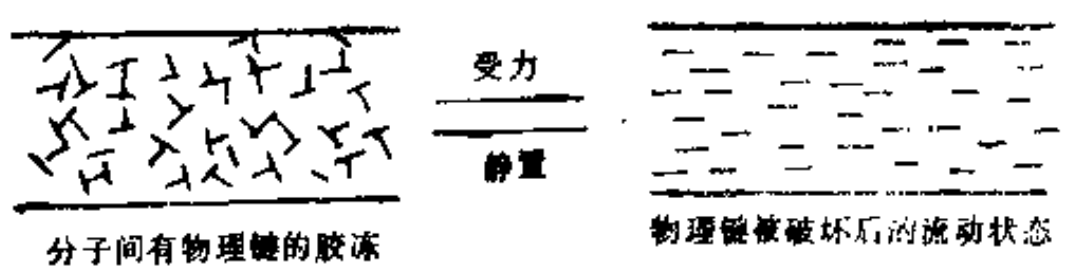


图 2-20 触变现象示意图

（1）炭黑用量 胶料表观粘度随炭黑用量增加而增大（见图2-21）。由于橡胶与炭黑之间会产生一定结合，所以炭黑用量越多，结点也越多，流动阻力越大，引起粘度升高，胶料粘度与炭黑用量关系如下：

$$\eta=\eta_0(1+2.5c+14c^2) \tag{2-12}$$

式中 η——胶料粘度；

η_0——加炭黑前橡胶粘度；

c——炭黑体积百分率。

式（2-12）对粗粒子热裂法炭黑胶料较为适用，但是它有很大局限性，不能解释含相同用量但粒子较小的炭黑的胶料粘度增大的原因。所以，式（2-12）应有一般形式：

$$\eta=\eta_0(c,\ d) \tag{2-13}$$

（2）炭黑粒径 炭黑用量相同时，胶料粘度随炭黑粒径减小而增大。因为炭黑粒径愈小，比表面积愈大，与橡胶作用点愈多，流动阻力也愈大，所以粘度随之升高。例如耐磨炉黑粒径为1.7×10^{-8}m，中超耐磨炉黑粒径为2×10^{-8}m，快压出炉黑粒径为5×10^{-8}，热裂法炭黑粒径为10^{-7}m，而它们对胶料粘度影响大小的顺序为：超耐磨炉黑＞中超耐磨炉黑＞高耐磨炉黑＞快压出炉黑。

（3）炭黑的结构性 炭黑用量相同时，胶料粘度随炭黑结构性增高而增大，如图2-22所示。结构性高的炭黑通常是不规则链团状结构，它与橡胶结合时产生“吸留橡胶”，阻碍分子链运动和滑移，因而使胶料粘度增大。但是压出时，胶料膨胀率较小。

（4）白炭黑 加入白炭黑会使胶料（特别是硅橡胶）粘度增大，因为它与橡胶会结成结合橡胶（见表2-8）。

表 2-8 天然橡胶胶料门尼粘度与白炭黑用量的关系

白炭黑体积份数	ML_{1+4},100℃	白炭黑体积份数	ML_{1+4},100℃
0	25	20	105
10	40	25	143
15	65	30	202

含填料胶料的流变性能与生胶不同（见图2-23和图2-24）。由图可见，剪切速率越低，填料对粘度影响越大。当剪切速率$\dot{\gamma}$超过$100s^{-1}$和温度较高时，填充胶料与未填充胶料的粘

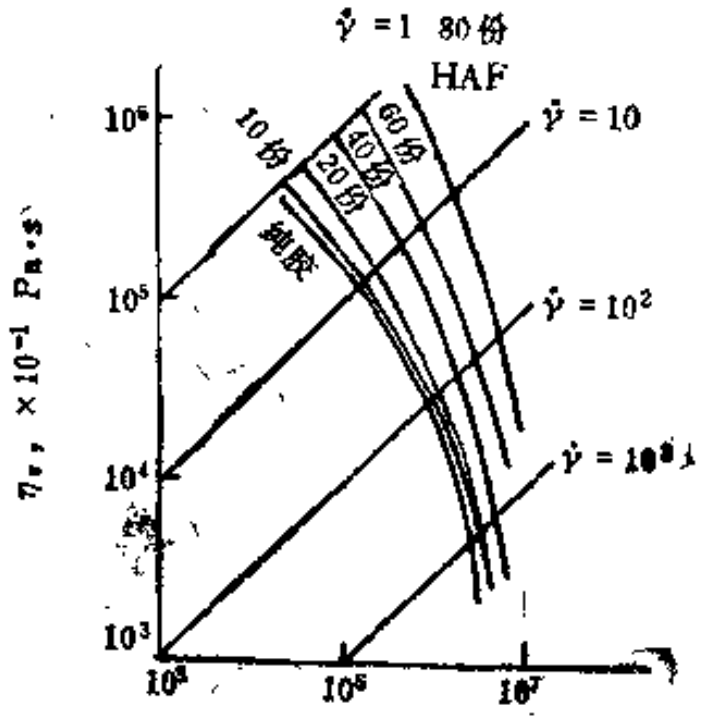


图 2-21 炭黑用量对丁苯橡胶胶料表观粘度的影响

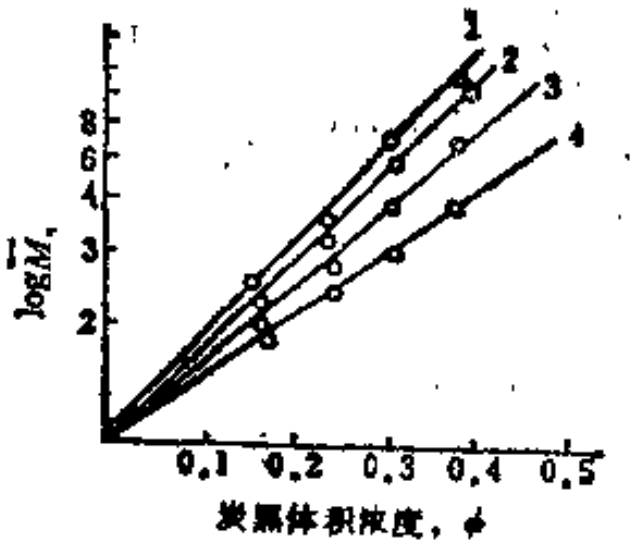


图 2-22 中超耐磨炭黑结构性对天然橡胶粘度的影响

结构程度：1>2>3>4

$M_\eta = \frac{\text{胶料门尼粘度}}{\text{生胶门尼粘度}}$

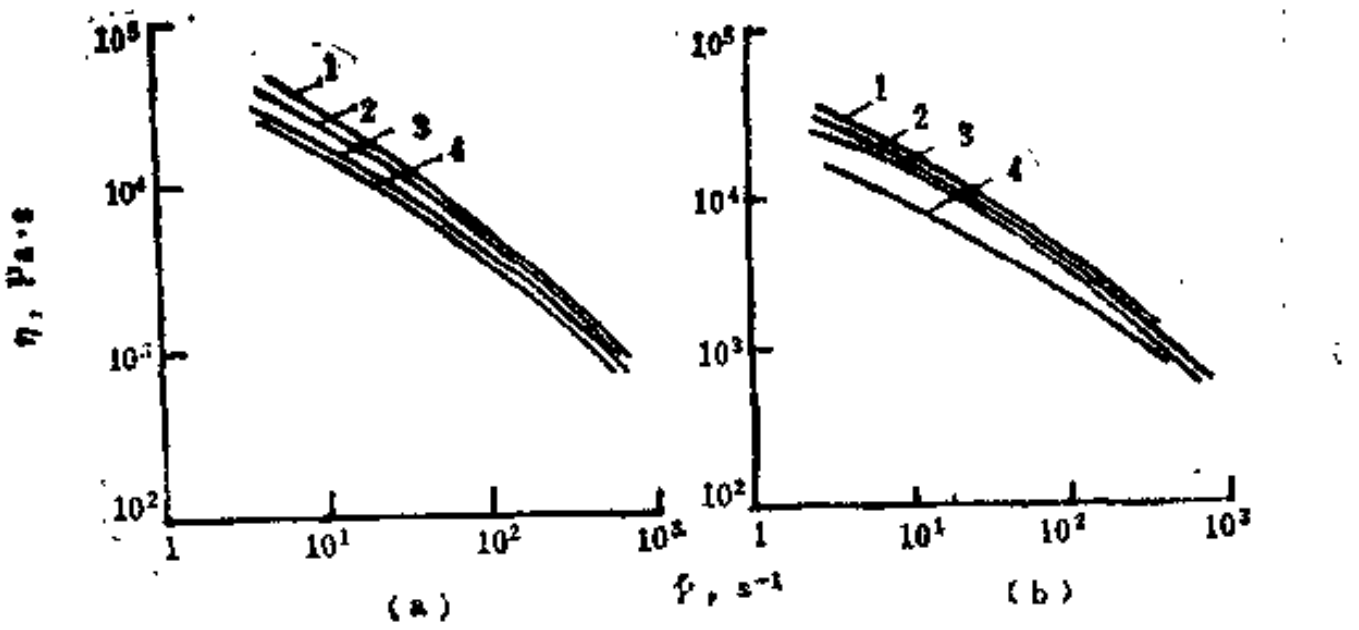


图 2-23 含炭黑（FEF）丁苯橡胶（a）和顺丁橡胶（b）在120℃下的流变曲线

1—30重量份；2—20重量份；3—10重量份；4—未加

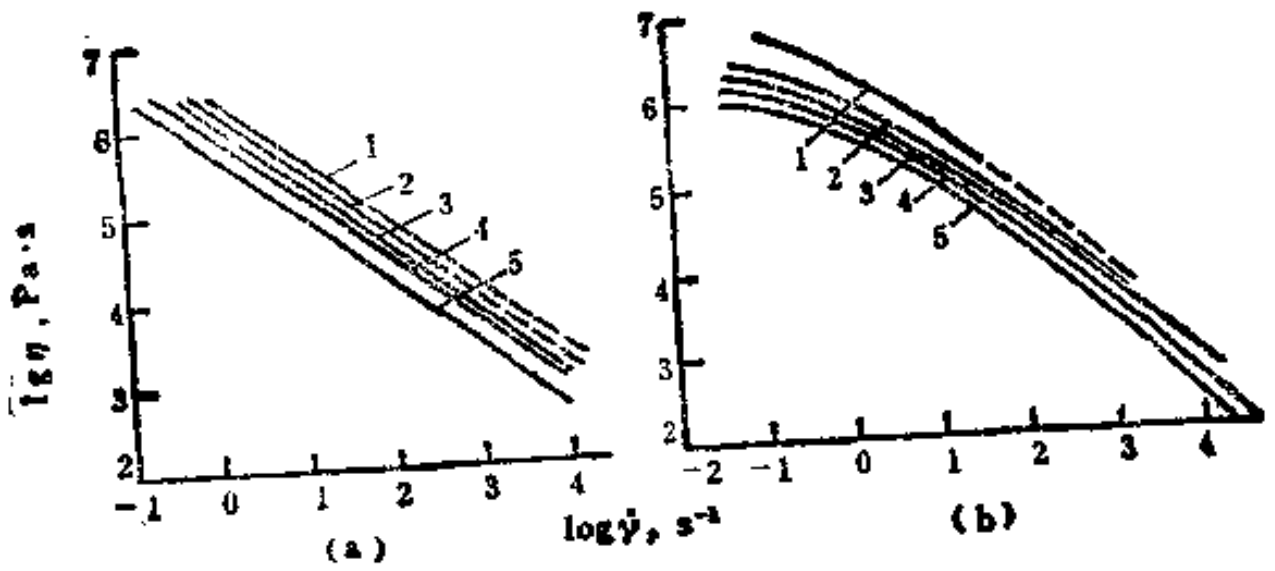


图 2-24 含炭黑异戊橡胶（a）和丁苯橡胶（b）在不同温度下的流变曲线

1—50℃；2—70℃；3—90℃；4—110℃；5—130℃（虚线为外推曲线部分）

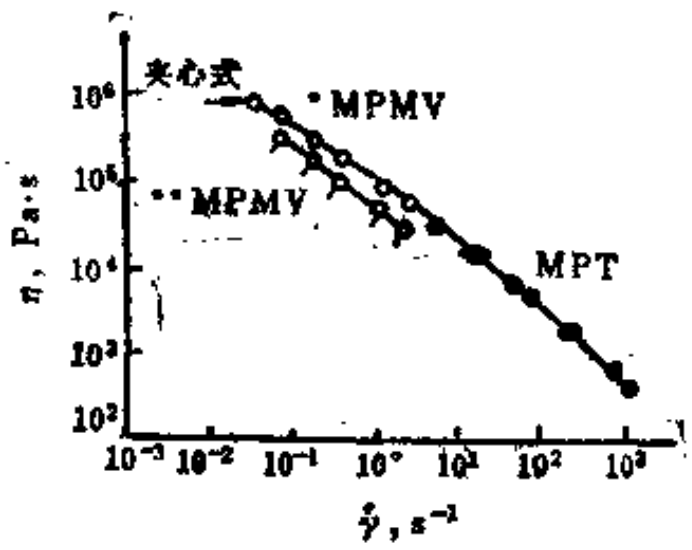


图 2-25 在较宽的剪切速率范围内SBR/Dx体系的剪切粘度与剪切速率的关系（$\phi=0.15$，$T=100℃$）

图线上第2～5个○表示来作边缘校正；图线上的点表示已作边缘校正

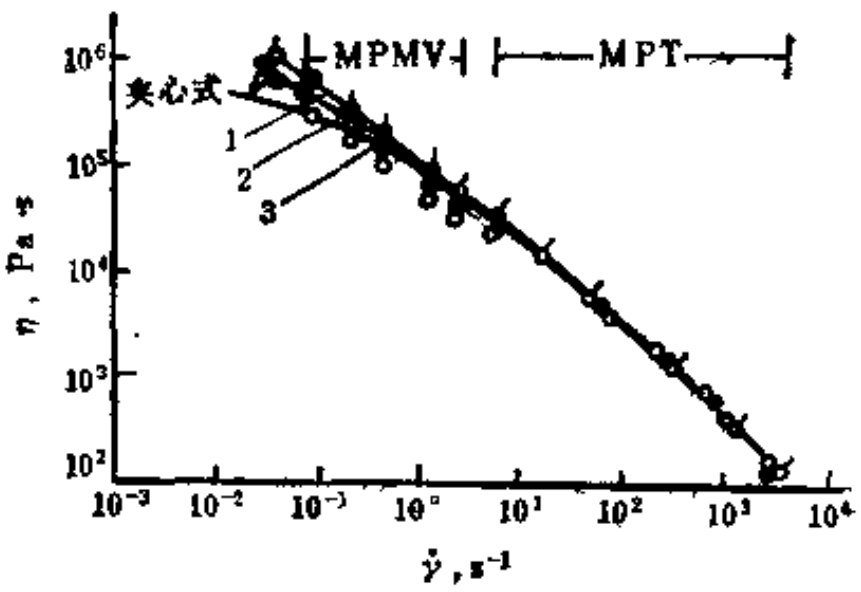


图 2-26 在较宽的剪切速率范围内短纤维用量不同的SBR/Dx体系的剪切粘度与剪切速率的关系（$T=100℃$）

1—$\phi=0.00$；2—$\phi=0.10$；3—$\phi=0.20$

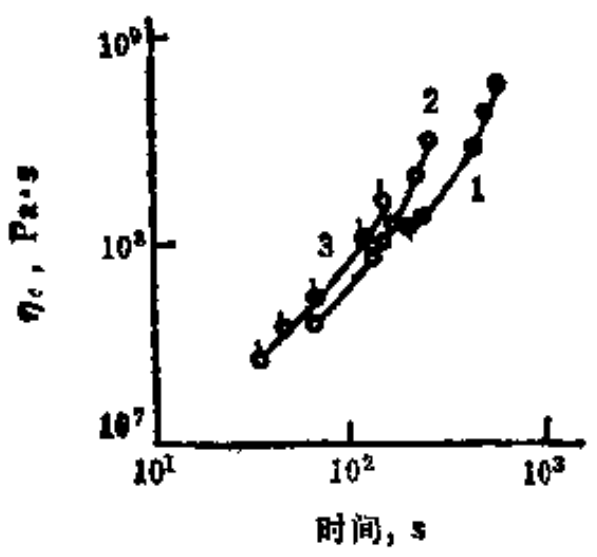


图 2-27 SBR/Dx体系（$\phi=0.05$）在室温下瞬时拉伸粘度与拉伸时间的关系

1—$1.2\times10^{-3}s^{-1}$；2—$2.4\times10^{-3}s^{-1}$；3—$3.2\times10^{-3}s^{-1}$

度几乎是相同的，基本上由弹性体本性来决定

（5）短纤维　短纤维对橡胶流变性能(粘度)的影响与填料相似，如图2-25～图2-29所示。

玻璃纤维用量在30～100份内，对胶料粘度的影响如图2-30所示。

2．软化剂（增塑剂）

与炭黑等填充剂相反，加入软化剂（增塑剂）能降低胶料粘度和弹性，降低脆性温度，因而能显著改善胶料流动性能，如使胶料柔软、压出膨胀率减小和压出速度增加等。因为软化剂能减小橡胶分子间的作用力，又起稀释作用。胶料粘度与软化剂（增塑剂）之间的关系比较复杂，Kraus和Gruver认为，用油增塑橡胶时，其粘度与橡胶相的体积分数c_n的关系如下：

$$\eta=\eta_0 c_n^{2.4} \tag{2-14a}$$

式中　η_0——未增塑橡胶的粘度。

软化剂对胶料粘度的影响也可用下式来表达：

$$\eta=\eta_0\cdot e^{-sw} \tag{2-14b}$$

式中　η——橡胶料粘度；

η_0——加入软化剂（增塑剂）前胶料粘度；

s——软化剂（增塑剂）效果系数；

w——软化剂（增塑剂）体积百分数。

由式(2-14)可见，在一定范围内，软化剂用量越多，胶料粘度越低，胶料流动性越好。

除常用增塑剂、软化剂以外，能有效降低胶料粘度的，还有石蜡、乙二醇、硬脂酸盐、酸性脂肪酸、低分子聚乙烯和热塑性树脂等。

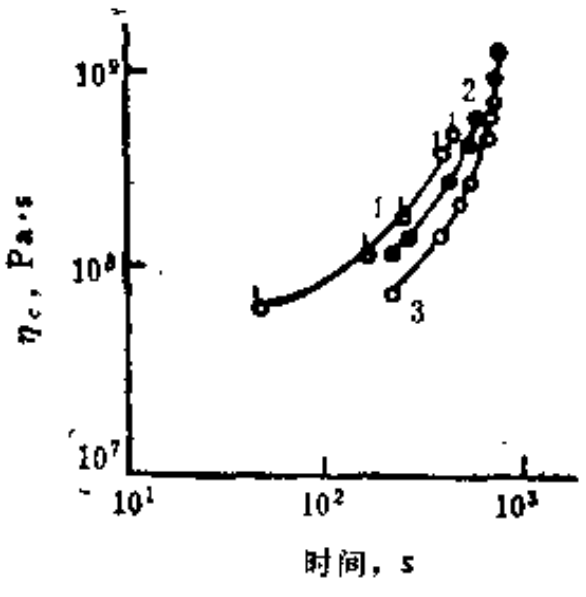


图 2-28 纤维用量不同的SBR/Dx体系在室温下的瞬时拉伸粘度与拉伸时间关系（$\varepsilon=1.20\times10^{-3}s^{-1}$）

•—$\phi=0.20$；1—$\phi=0.10$；2—$\phi=0.05$；3—$\phi=0.00$

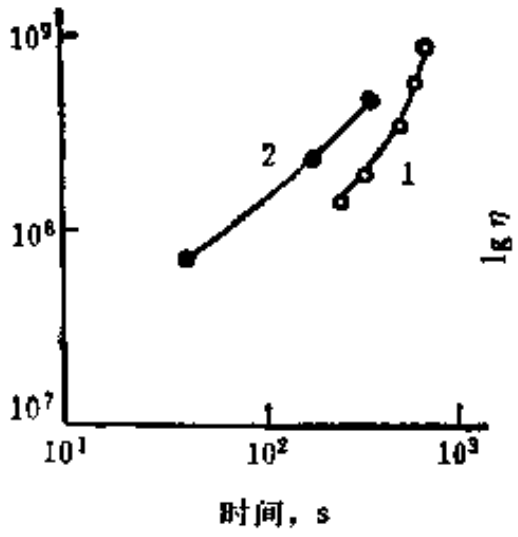


图 2-29 纤维用量不同的SBR/N330/Dx体系在室温下瞬时拉伸粘度与拉伸时间的关系（$\varepsilon=1.20\times10^{-3}s^{-1}$）

1—0重量份；2—15重量份；•—30重量份

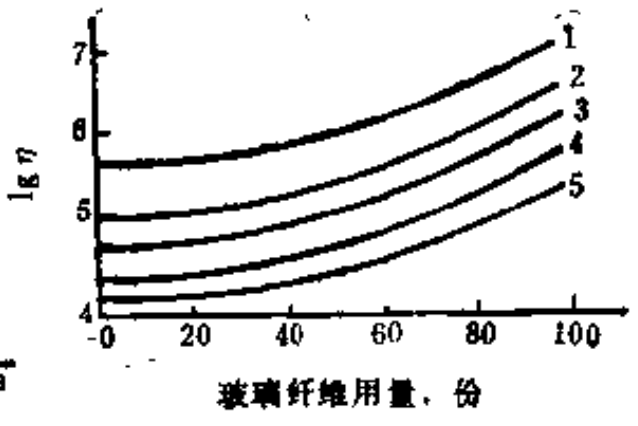


图 2-30 玻璃纤维用量对胶料粘度的影响

其剪切应力（Pa）各为：1—0.74×10^5；2—1.10×10^5；3—1.48×10^5；4—1.86×10^5；5—2.18×10^5

四、粘度的测定与简化计算

橡胶的初始粘度即最大粘度对加工设备的载荷峰值起决定性作用，而表观粘度则与工艺过程的能耗密切相关。每一种胶料在一定的加工阶段中都有其最宜表观粘度值和粘度与弹性模量比值。为了对胶料在生产中的特性进行预测，并排除某些困难，必须对橡胶的粘度进行测定。

根据橡胶形变特点，用于测定橡胶粘度和流动性的仪器可分为压出型、旋转型、压流型、振荡型和转矩型等，每一种都有各自的优点和缺点。

（一）毛细管粘度测定法（压出型）

这是一种用来测定胶料和其它高聚物粘度和研究流变性能的最主要的方法之一。所用毛细管流变仪的结构原理如图2-31所示。柱塞直径为D，毛细管直径为d_c，长为L。测定时，通过机械或液压带动柱塞，进行恒定V下移，

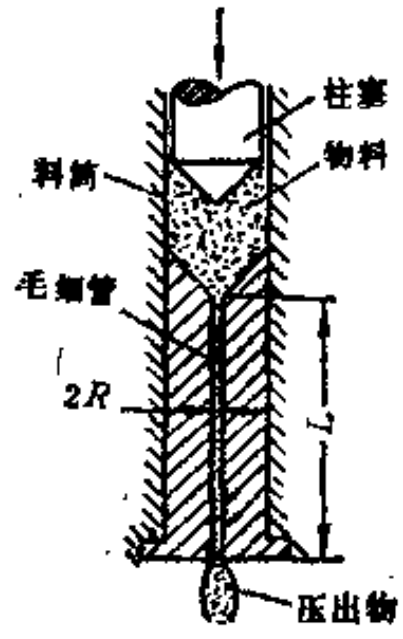


图 2-31 毛细管流变仪示意图

（毛细管直径为d_c，柱塞直径为D，下降速度为V，mm/min）

将料筒中已经预热（根据试验需要选定若干速度和温度）的胶料从毛细管中压出，记录挤压力F。根据流变公式从测得的F-V求得τ-$\dot{\gamma}$关系，再计算出粘度。

1．方法

（1）求压力降ΔP和剪切应力τ。如图2-33所示，胶料在圆管中流动，由于粘滞阻力，在距离L内产生一定压力损失，压力降$\Delta P=P_1-P_2$。此时，总压力损失等于L距离间的粘滞阻力。

总压力损失为压力降×面积$=\Delta P\cdot\pi R^2$，

L距离间粘滞阻力为：剪切应力×剪切面

积$=\tau_w \cdot 2\pi RL$，

那么，两者相等：粘滞阻力＝压力损失，即

$$\tau_w \cdot 2\pi RL = \Delta P \cdot \pi R^2$$

由此，圆筒壁处剪切应力τ_w为：

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot R}{2L} \tag{2-15 a}$$

由于总压力损失也等于外加机械力F，即$F=\Delta P \cdot \pi\left(\frac{D}{2}\right)^2$，则

$$\Delta P = 4F/\pi D^2 \tag{2-15 b}$$

得

$$\tau_w = \frac{\Delta PR}{2L} = \frac{Fd}{\pi LD^2}$$

（2）求体积流速Q和表观剪切速率$\dot{\gamma}_w'$。胶料体积流速Q与柱塞下降速度V关系如下：

$$Q = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot V \tag{2-16 a}$$

又，根据胶料在毛细管中的流动，可得胶料体积流速Q：

$$Q = \int_0^R V(r)\mathrm{d}f = \int_0^R V(r) 2\pi r \mathrm{d}r = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L} \tag{2-16 b}$$

由式(2-15 a)和式(2-2)得剪切速率如下：

$$\dot{\gamma} = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = \frac{\tau}{\eta} = \frac{\Delta P \cdot r}{2\eta L} \tag{2-17 a}$$

式中V为线速度，是毛细管中心距离r的函数$V(r)$。剪切速率随r增大而线性增大。从式(2-17 a)可求得管壁处($r=R$)的剪切速率，又称管壁上的牛顿剪切速率或表观剪切速率$\dot{\gamma}_w'$。

$$\dot{\gamma}_w' = \frac{\Delta P \cdot R}{2\eta L} \tag{2-17 b}$$

由式(2-16 b)和式(2-17 b)得$\dot{\gamma}_w'$：

$$\because \quad Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L} = \frac{\Delta P \cdot R}{2\eta L} \cdot \frac{\pi R^3}{4} = \dot{\gamma}_w' \cdot \frac{\pi R^3}{4}$$

$$\therefore \quad \dot{\gamma}_w' = Q \cdot \frac{4}{\pi R^3} = \frac{D^2}{R^3} \cdot V = \frac{2D^2}{150d^3} \cdot V(\mathrm{s}^{-1}) \tag{2-17 c}$$

式中V的单位为mm/min，毛细管半径R、直径d和柱塞直径D的单位为cm。

（3）求流变指数n　作出表观流变曲线$\lg\tau_w \sim \lg\dot{\gamma}_w'$，求出$n$：

$$n = \frac{\mathrm{d}\lg\tau_w}{\mathrm{d}\lg\dot{\gamma}_w'}\left(=\frac{\mathrm{d}\lg\Delta P}{\mathrm{d}\lg Q}\right) \tag{2-18}$$

（4）对$\dot{\gamma}_w'$作非牛顿修正　对牛顿剪切速率（或表观剪切速率）进行修正，得非牛顿剪切速率$\dot{\gamma}_w$：

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}_w'(\mathrm{s}^{-1}) \tag{2-19}$$

2. 操作步骤

（1）求流变指数 n　通过ΔP对对数作图。其斜率为 n。取不同负荷进行试验，记录柱塞下降速度V随时间变化曲线，按式(2-15b)和式(2-16b)计算出 ΔP 和 Q。可作出$\lg\Delta P \sim \lg Q$关系图（图2-32），可以求出 n 值：

$$n = \frac{\mathrm{d}\lg \Delta P}{\mathrm{d}\lg Q} = \mathrm{tg}\alpha$$

（2）求有效管长$L_{有效}$　胶料从料筒进入毛细管时，因流线变化，产生特大压力降，为满足计算公式对压力降要求均匀的条件，必须对入口效应产生的误差进行修正，即求出改正因子 e。

采用不同长径比(L/R)毛细管，求出不同L/R时的$\lg\Delta P \sim \lg\dot{\gamma}_w$图（如图 2-33所示），得直线$(L/R)_1$、$(L/R)_2$和$(L/R)_3$，取任意一流量（相应于一定$\dot{\gamma}$值）如图，得$\Delta P_1$，$\Delta P_2$和$\Delta P_3$。以$\Delta P$对 L/R 作图，如图2-33(b)得一直线，它在横座标L/R轴上的截距即为 $-e$。

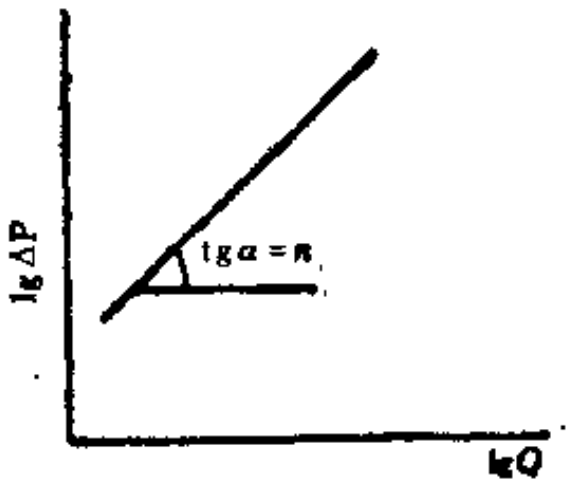


图 2-32　流动指数n值计算图

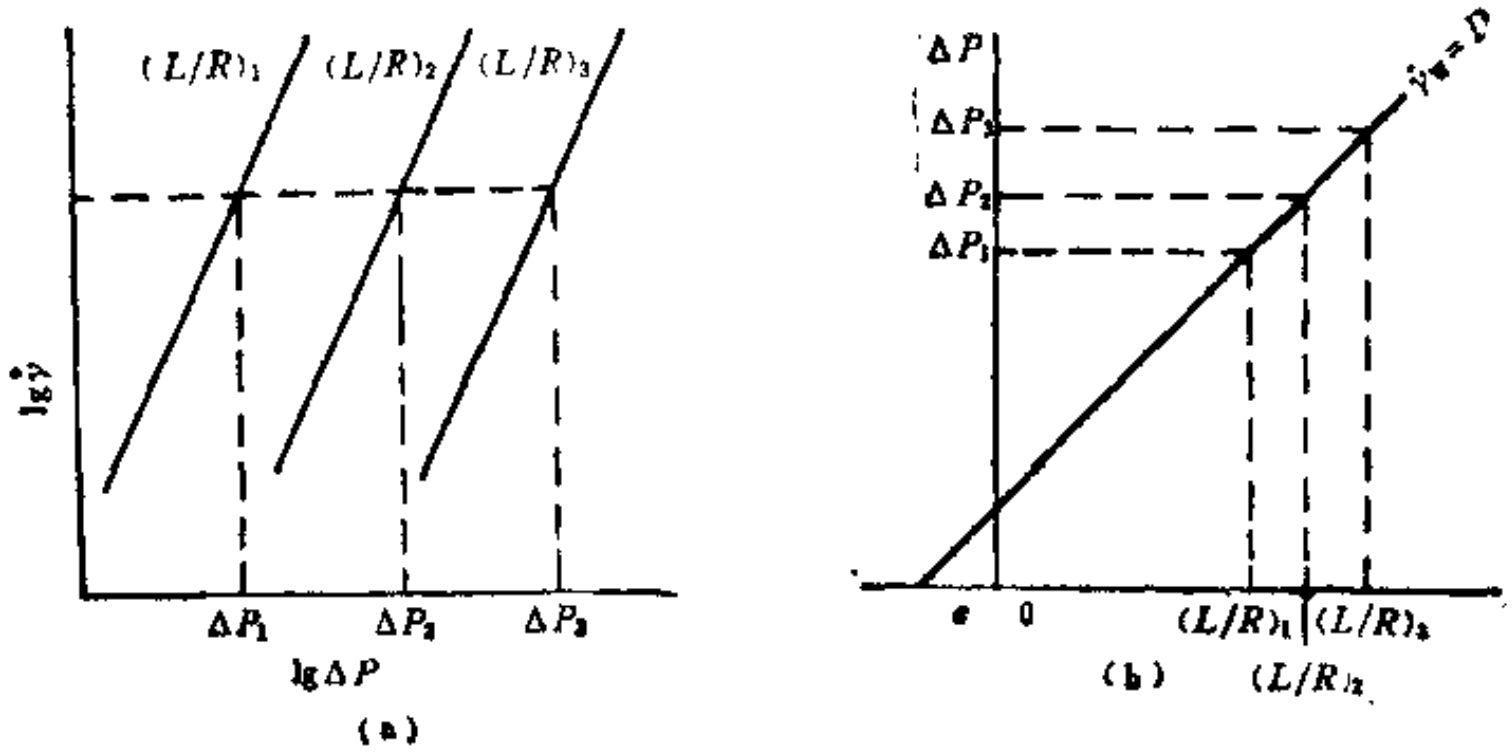


图 2-33　改正因子e值计算图

有效管长$L_{有效}=L+eR$，其中，L为毛细管长，R为毛细管半径。

一般来说必须考虑 n 效应，但是当L/R值足够大时（如30～60 以上）可以不再考虑校正。

（3）求表观粘度　从实验测得 n 值和$L_{有效}$，即可计算出$\tau_w^{表}$和$\dot{\gamma}_w^{表}$值：

$$\tau_w^{表} = \frac{R\cdot\Delta P}{2L_{有效}} = \frac{R\cdot\Delta P}{2(eR+L)} = \frac{\Delta P}{2\left(R+\frac{L}{R}\right)}$$

由公式(2-19)得

$$\dot{\gamma}_{\infty}^{\text{改}}=\frac{3n+1}{4n}\cdot\dot{\gamma}_{a}' \tag{2-20}$$

按公式得表观粘度η_a值，并给出流动曲线图

$$\eta_a=\frac{\tau_{\infty}^{\text{改}}}{\dot{\gamma}_{\infty}^{\text{改}}} \tag{2-21}$$

（二）旋转粘度测定法

旋转粘度是指根据物料（如胶料）在薄的环形空腔中（同轴圆筒的间隙）作恒速圆周剪切流动时所测定的转矩来确定的粘度。这一方法常用来评价生胶和胶料塑弹性能。因为它可以定量地评价不稳定形变条件下的指标，如瞬时剪切弹性模量、触变结构的强度极限、松弛时间等等；同时胶料在旋转粘度计工作间隙中的形变情况，与物料在密炼机工作区段以及挤出机轨筒内进行机械加工时的情况相似。在操作方面，该试验方法还具有可变更试验条件、可自动控制和自动记录试验结果等优点。

旋转粘度计的缺点是在形变速率较高的条件下，生热量较大，而且有明显的韦森堡效应，使试验结果偏差较大。此外，还存在末端效应，会影响试验精度。

所用仪器主要有同轴圆筒粘度计和门尼粘度计。

在门尼粘度计里没有滑动的条件下，转矩与试样的粘度之间关系如下：

$$M=\pi R^3\omega\left(\frac{R}{l}+\frac{2h}{b}\right)\eta \tag{2-22}$$

式中符号意义如图2-34所示。

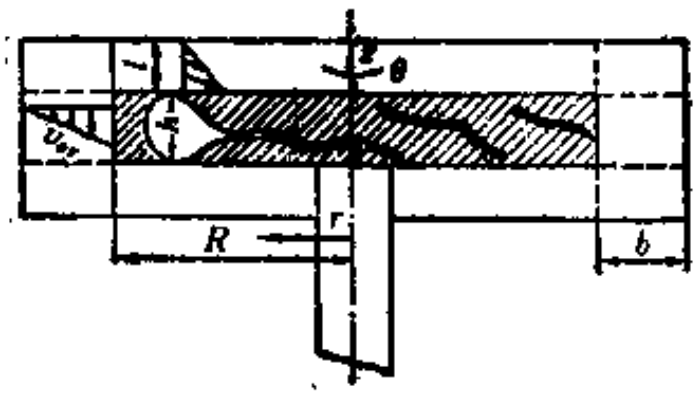


图 2-34　门尼粘度计工作模腔几何尺寸

h—转子高度；R—转子半径；l,b—间隙；v_{0x}—应变速率张量的分量

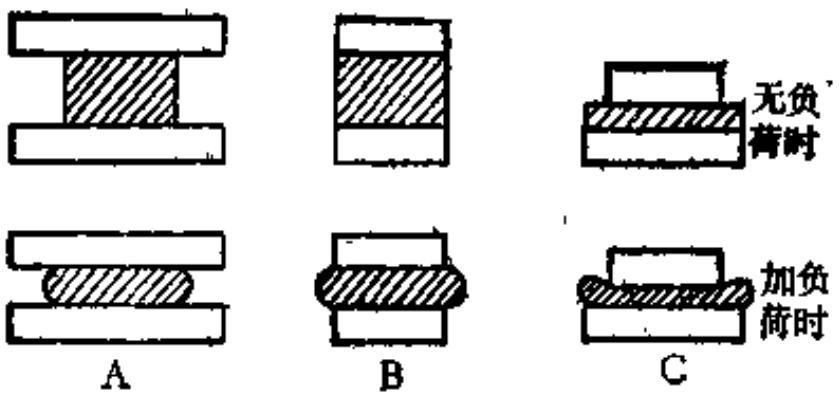


图 2-35　三种压缩型塑性计示意图

A—威廉氏塑性计；B—德弗塑性计；C—华莱氏塑性计

在应力状态（和速度场）具有很高的均一性情况下，作用于胶料的剪切应力可用其平均值来表示：

$$\tilde{\tau}=\frac{M}{2\pi LRR_{\text{平均}}^2},\quad R_{\text{平均}}=\frac{R_{\text{H}}+R_{\text{B}}}{2}$$

式中R_{H}和R_{B}分别为转子的外半径和定子的内半径。平均速度梯度可从下式求得：

$$\dot{\gamma}=\frac{\omega R_{\text{平均}}}{R_{\text{H}}-R_{\text{B}}}=\frac{\omega R_{\text{平均}}}{\Delta R}=\frac{\pi Dn}{60h}$$

式中　ωR——旋转圆筒（转子）的线速度；

n——转速；

h——圆筒之间的间隙。

门尼粘度测定操作方法详见本分册第三章。

（三）塑性测定法（压缩型）

这类试验系采用压缩型塑性计进行。其基本方法是将体积较小的胶料试样，在恒形变、恒形变速率或恒载荷条件下，使之受压缩，测定其应变值，并将所测定的值作为生胶和胶料塑弹性的标准指标。

各种压缩型塑性计结构简单，操作可靠方便，可用于评定生胶和混炼胶的塑性和弹性复原性，并可以在一定程度上模拟胶料在开炼机和压延机上加工时的压缩情况。但是，此法试验中胶料试样变形不均匀；应变速率场也不均匀；剪切速率过低($\dot{\gamma}=0.1\sim1s^{-1}$)，与橡胶加工实际情况相差甚远；以及试样有时有气泡等等，都会导致非系统性测试误差。

压缩型塑性计根据压板规格可分为三类：①威廉氏塑性计，上下压板直径远大于试样直径；②德弗塑性计，上下压头直径与试样直径相等；③快速塑性计(华莱氏)，两个压头直径比试样直径略小，如图2-35所示。

用压缩型威廉氏塑性计测得的可塑度P为柔软性S与弹性还原性R的乘积：

$$P=S\cdot R$$

胶料可塑度数值在0～1之间，数值越大，胶料越柔软。

如对所测得的胶料P、S、R和$R'=1-R$值进行流变分析，用马氏模型描写胶料行为，在线性和非线性近似的情况下，可得到如下方程：

$$R=\frac{E_t}{\eta+E_t};\quad R'=\frac{\eta}{\eta+E_t};$$

$$S=\frac{(\eta+E_t)\sigma}{E\eta(\lambda+1)};\quad P=\frac{\sigma_t}{\eta(\lambda+1)};\ \eta=\eta_0\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)^{n-1} \tag{2-23}$$

如果$\eta\gg E_t$，即模量或时间较小，则胶料流变性能接近虎克固体。此时，$R'\to1$，$R\to0$，$S\to\sigma/E$(模量的倒数)，而$P\to0$。当$E_t\gg\eta$时，则胶料具有粘性流体性质，即$R'\to0$，$R\to1$，$S\to\sigma_t/\eta\to P$(粘度的倒数)。

采用式（2-23）可按计算的塑弹性指标，对胶料的工艺性能作补充预测，并得到统一的流变学解释。例如，胶料粘度越大或弹性模量越小(即与E_t相比，η越大或松弛时间θ_0越长)，则复原性R'越大。事实上，复原性越大，常常与胶料硬度大有关。

德弗塑性计法也用于胶料塑性测定，其恢复弹性值可以反映胶料的焦烧倾向，对生产工艺控制较为重要。

快速塑性测定法的特点是试验速度快，能适应生产过程中胶料快速检验的需要。如表2-9所示，它是快速检验的理想方法。

表 2-9　几种塑性计操作时间比较

项　　目	德弗	威廉氏	门尼	华莱氏
试样制备时间，min	1	1	1	0.25
预热时间，min	20	3	1	0.17
测试时间，min	0.5	3	4	0.25

（四）动态粘度测定法

动态粘度测定法是使橡胶在受到振幅较小，振荡频率变化范围较宽的交错变化（周期性的）剪切形变作用下测定其模量的一种方法，近年来已广泛应用。它与静态周期形变下的试验不同，一般不会破坏材料的二次结构，所以可以用来评价不稳定条件下聚合物流变性能，因而也可用于测定硫化过程中胶料的结构变化。常用仪器为振荡式流变仪(或称硫化仪)。

通过动态试验，可测定橡胶材料的动态贮能模量G'和表征材料粘性的损耗模量G''。G'和G''的几何和为复数动态模量G^*：

$$G^* = G' + iG'' \tag{2-24}$$

式中 $i = \sqrt{-1}$ 为虚数单位。G''与动态粘度η'关系为：

$$G' = \eta'\omega \text{或} \eta' = \frac{G'}{\omega} \tag{2-25}$$

式中 η'——动态粘度；

ω——振荡频率（相当于剪切速率）。

动态粘度η'比静态粘度η小得多。因为动态粘度只与分子链段的往复运动有关，而不涉及整个分子链的流动，所以阻力较小。

聚合物典型的动态粘度与角频率的关系如图2-36所示。

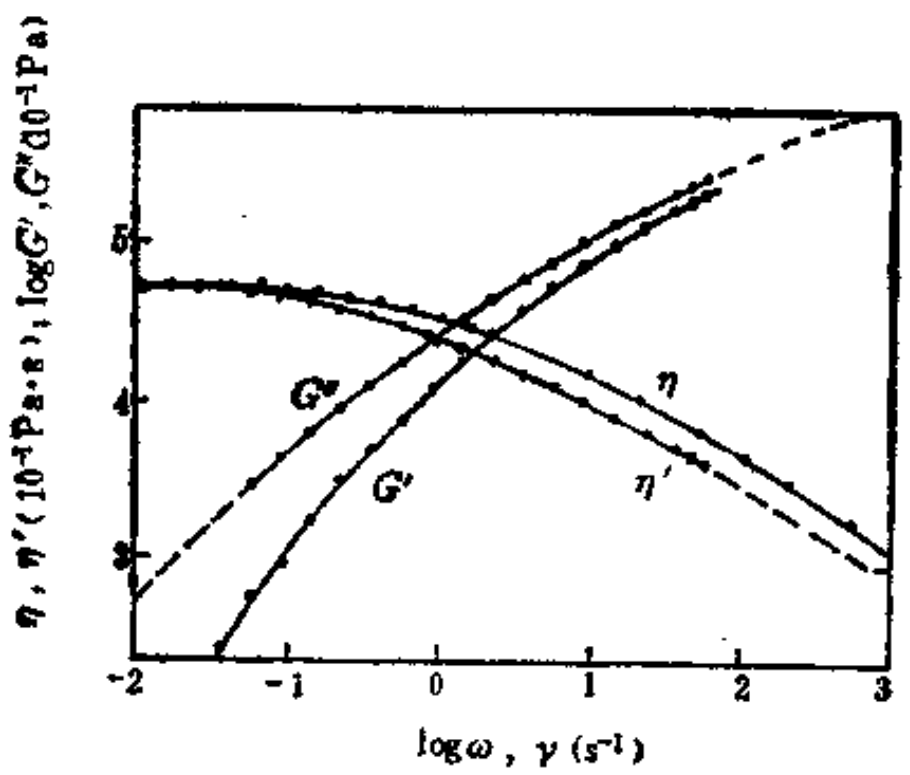


图 2-36 表观粘度η、动态粘度η'与角频率或剪切速率$\dot{\gamma}$的关系

G'—动态贮能模量（或弹性剪切模量）；G''—损耗模量

由图2-36可见，当频率（或$\dot{\gamma}$）很低时，动态粘度η'几乎和稳态粘度相等，且与频率ω无关，由G'度量的聚合物弹性也很小。频率很高时，动态粘度η'也随之降低，出现非牛顿特性。振幅增大与频率提高一样，也会使聚合物熔体出现非牛顿性。这可能是由于稳态流动破坏了某些分子缠结的缘故。

几种橡胶的塑弹性和流变性能如表2-10所示。

（五）生胶和胶料粘度的评定与简化经验公式的应用

1．弹性体的牛顿粘度

在低剪切速率($\dot{\gamma} = 10^{-4} \sim 10^{-2} s^{-1}$)条件下，大多数弹性体的剪切应力与剪切速率$\dot{\gamma}$成正

表 2-10　用不同方法于70℃下测定的生胶塑弹性和流变性能

橡胶种类	压缩式塑性计				毛细管粘度计 (КВПД-2型)		旋转粘度计 (РВ-2型)	最大松弛时间
	按前苏联标准 ГОСТ 415—75		加载荷 10N					
	P	R' mm	G MPa	$\eta_牛$ MPa·s	$\eta_牛$ MPa·s	$\eta_{有效}$ ① MPa·s	G② MPa·s	θ_p,s
顺丁橡胶	0.33	2.4	0.06	5.3	6.0	4.7	0.05	80～120
异戊橡胶(СКИ-3)	0.35	1.2	0.15	15.0	—	5.4	0.25	60～100
丁苯橡胶(СКМС-30АРКМ-27)	0.36	2.3	0.07	8.4	10.0	3	0.15	120～140
丁基橡胶(301)	0.40	0.9	0.12	10.0	10.0	4.5	0.12	80
丁基橡胶(401)	0.48	0.8	0.12	5.5	6.8	2.8	—	50

① 在100℃、$\dot{\gamma}\cong100s^{-1}$条件下测得。

② 在100℃、$\dot{\gamma}\cong10s^{-1}$条件下测得。

比：

$$\tau=\eta_牛\cdot\dot{\gamma}\ 或\ \eta_牛=\frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{2-26}$$

式中，$\eta_牛$即为牛顿粘度。

橡胶的牛顿粘度一般用低载荷标准压缩型塑性计测定。试验时，形变速率很低(10^{-4}～$10^{-2}s^{-1}$)。试样接近于均匀单轴压缩，载荷为10N，而不是部颁标准(HG a—6 5—82)所用的50N。在试验过程中，从加载到30秒内，试样基本上发展高弹变形；从30秒到60秒时间内，试样基本上发展塑性（粘性）变形(接近恒定速率)。因此，橡胶的牛顿粘度$\eta_牛$可按式(2-27)计算：

$$\eta_牛=\frac{Ph_0t}{3S(h_1''-h_1')} \tag{2-27}$$

式中　h_0——试样起始高度，mm；

h_1'、h_1''——分别为试样从加载开始到30秒和60秒时间后的高度，mm；

P——载荷，N；

S——试样截面积，mm^2；

t——试样形变时间，s。

门尼粘度计剪切速率也很低，$\dot{\gamma}\approx1.5s^{-1}$，测得的粘度也属牛顿粘度。

事实上，最重要、最客观的聚合物流变指标之一，是它的最大牛顿粘度η_0，通常由表观粘度与剪切应力的关系曲线用外推法求得（在$\tau\to0$之时）。在生产实际中，为简化计算，也可由门尼粘度值近似地求得。因为门尼粘度计标准模腔中可以假定沿整个试样体积的剪切速率和剪切应力场是均匀的，则最大牛顿粘度η_0与门尼粘度η_M的关系可表示为：

$$\eta_0=K\eta_M \tag{2-28}$$

式中，K为常数，约等于0.022MPa·s。

2．弹性体的非牛顿粘度

从剪切速率约达10^1～10^2s^{-1}起，弹性体即呈类似反常粘性流体或假塑性体。它可用下述幂律方程描写：

$$\tau=K\dot{\gamma}^n 或 \tau=\eta_a\dot{\gamma} \tag{2-29}$$

由此得　$K=\eta_a\dot{\gamma}^{1-n}$，即$\eta_a\approx K\dot{\gamma}^{1-n}$

式中η_a为表观粘度，它是剪切速率的函数，即在不同剪切速率下，对于相同橡胶和胶料所测得的表观粘度η_a是不相同的。

在计算最佳工艺条件和橡胶加工设备结构与部件参数时，必须知道与生产相应的客观流变性能指标，首先是胶料的粘度。胶料在加工时的平均剪切速率一般为10～100s^{-1}，在某些情况下$\dot{\gamma}$=10～800s^{-1}。而门尼粘度测定时，其平均剪切速率$\dot{\gamma}$仅为1.5～2s^{-1}。所以单有门尼粘度不能满足生产实际需要，而必须评测胶料在相应加工条件下($\dot{\gamma}$=10～100s^{-1})的表观粘度。

研究表明，在剪切速率$\dot{\gamma}$为1～100s^{-1}范围内，通用橡胶，特别是它们的炭黑混炼胶的粘度的非线性性质接近于相同，因此可以根据标准门尼试验(T=100℃，$\dot{\gamma}\approx1.5s^{-1}$)条件下测得的相对门尼粘度$\eta_M$，来确定接近加工条件下($\dot{\gamma}\simeq100s^{-1}$)客观的表观粘度$\eta_a$。这时可用Ostwald-Dewaele幂律方程进行计算：

$$\eta_a=\eta_0\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)^{n-1} \tag{2-30}$$

式中 η_0——最大牛顿粘度($\dot{\gamma}\to0$时)，Pa·s；

η_a——在$\dot{\gamma}$条件的表观粘度，Pa·s；

n——流变指数。

由式(2-28)可按门尼粘度求得η_0，代入式(2-30)，并取n的平均值（各种胶料的n值从0.13～0.19到0.20～0.26），可得到表观粘度η_a的简化经验计算公式：

$$\eta_a=K\eta_M \tag{2-31}$$

式中，K值举例如下●：

	K, kPa·s		K, kPa·s
顺丁橡胶	0.10	丁基橡胶2045	0.06
丁苯橡胶(CKMC 30-APK等)	0.09	通用橡胶混炼胶	0.08
丁基橡胶●1675	0.07		

计算值与实测值η_a相近，精确度为93～94%。

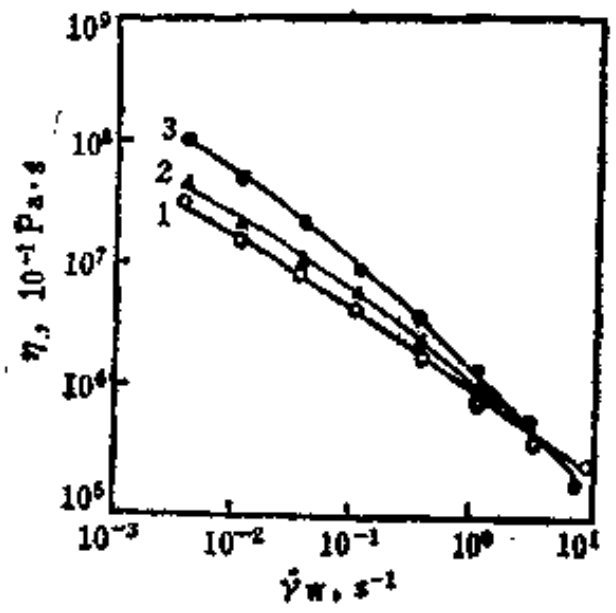


图 2-37 炭黑混炼胶的熔体粘度与剪切速率的关系

1—异戊橡胶，ML_{1+4}100℃=44；2—天然橡胶；ML_{1+4}100℃=45；3—异戊橡胶+0.5份DNMA，ML_{1+4}100℃=44（均加入HAF30份，100℃）

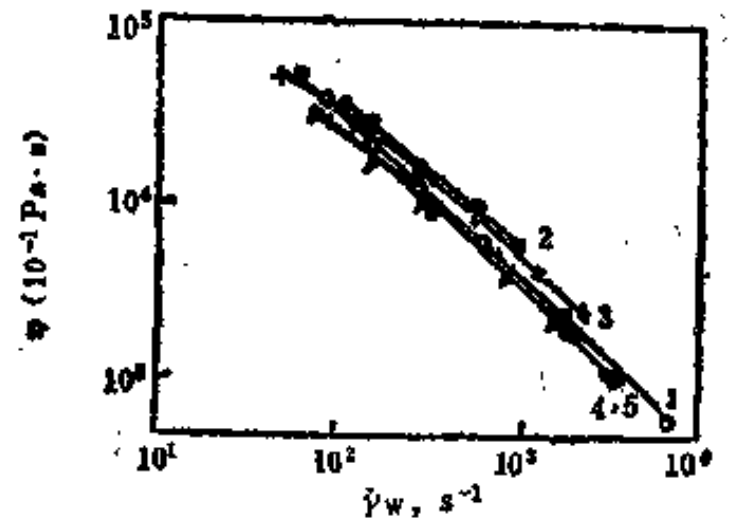


图 2-38 DNMA和操作油对熔体粘度的影响

1—异戊橡胶，ML_{1+4}100℃=64；2—异戊橡胶+0.3份DNMA，ML_{1+4}100℃=82；3—异戊橡胶+0.3份DNMA+5份操作油，ML_{1+4}100℃=75；4—异戊橡胶+0.3份DNMA+10份操作油，ML_{1+4}100℃=58；5—天然橡胶，ML_{1+4}100℃=51（均加入ISAF50份，100℃）

● 一般试验条件为：100℃，预热1分钟，转动4分钟。

● 丁基橡胶门尼试验条件为：100℃，预热1分钟，转动8分钟。

五、生胶和胶料的流变性能与流变曲线

几种常用橡胶的胶料流变性能指标如表2-11所示。其中包括聚乙烯和聚氯乙烯，以便对比。

表 2-11　几种生胶（a）及其炭黑胶料（b）的流变性能指标（$T=70\sim80$℃）

橡胶种类	牛顿粘度 $\eta_牛$ MPa·s	表观粘度 η_a, kPa·s $\dot{\gamma}=1s^{-1}$	$\dot{\gamma}=10s^{-1}$	$\dot{\gamma}=100s^{-1}$	稠度 h kPa·s	流变指数 n	粘弹 G kPa	粘附力 A, kPa	外摩擦系数 μ_{rp}	内聚强度 σ_k, MPa
天然橡胶（塑炼胶[1-1]										
a	约10	150～300	10～20	5～10	100～200	0.15	200～300	—	5	0.7～0.8
b	约$10\sim10^2$	400～500	—	10～20	150～300	0.2	300～500	200～300	4	1.0～1.5
异戊橡胶(СКИ-3)										
a	2～5	80～120	30～40	5	50～100	0.3	100～200	150～200	—	0.15～0.2
b	约10	300～500	70～90	10	100～150	0.2	200～400	200～250	3～4	0.5～1.0
顺丁橡胶										
a	约1～3	100～150	20～50	5	70～90	0.2	50～150	60～80	0.5～0.8	0.1
b	约10	500～700	90～100	10	150～200	0.1	200～300	30～40	0.8	0.15
丁苯橡胶(Europrene1500)										
a	2～3	—	40～70	6	—	0.2	100～150	60	3	0.15
b	$(2\sim3)\cdot10$	—	—	7	—	—	150～200	—	2～3	0.5
丁苯橡胶(СКМС-30АРК)										
a	2～3	—	—	5	80～100	0.25	150～200	100～120	3	0.2
b	约10	—	—	8	—	0.2	200～250	30～50	2～3	0.6
丁基橡胶(Polysar300)										
a	约1	—	30～50	8	60～80	0.2	100～200	—	1～1.5	0.12
b	—	—	—	10	—	0.3	200～300	50～70	0.8～0.9	0.4
聚乙烯1200-H①										
分子量 $M=(50\sim100)\cdot10^3$	—	2～4	1	0.5	1.5～2	0.32	—	—	0.5～0.8	10～12
$M=(300\sim500)\cdot10^3$	—	20～30	10	2.5	—	—	—	—	—	—
聚氯乙烯										
硬的	—	70～80	20	3	—	0.38	—	—	—	—
塑化的	—	5～10	2	0.5	15～30	0.3	—	—	—	—

① 聚乙烯和聚氯乙烯的流变性能是在180～200℃测定的；内聚强度是在正常条件下测定的。

（一）天然橡胶与异戊橡胶的流变性能

天然橡胶与异戊橡胶的流变性能如图2-37～图2-46所示。

图2-39中，Δ值按下式计算：

$$\Delta=\pi G''/G' \qquad (2\text{-}32)$$

式(2-32)中，G''为损耗模量，G'为弹性贮存模量，Δ是按标准方法通过扭摆应力的衰减示波计算的。天然橡胶和异戊橡胶在不同温度下的对数减量如图2-39和表2-12所示。

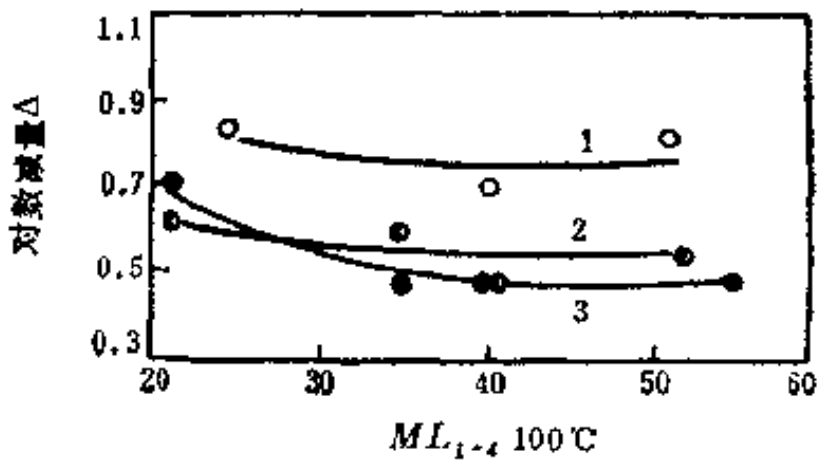


图 2-39　混炼胶的对数减量与胶料门尼粘度的关系

1—异戊橡胶；2—天然橡胶；3—异戊橡胶+0.3份，DNMA（均加入НАF40份，23℃）

几种天然橡胶和异戊橡胶混炼胶的零剪切粘度如表2-13所示。

（二）顺丁橡胶的流变性能

顺丁橡胶的流变性能如图2-47～图2-50及表2-14、表2-15所示。

表 2-12　不同温度下混炼胶的对数减量

混炼胶种类	温度，℃		
	23	50	100
异戊橡胶(ML_{1+4},100℃,40)	0.69	0.78	1.00
天然橡胶(ML_{1+4},100℃,41)	0.51	0.53	0.66
异戊橡胶+0.5份DNMA,ML_{1+4}100℃40	0.51	0.49	0.49

表 2-13　三种混炼胶的零剪切粘度和结合胶含量

炭黑品种与用量，份数		混炼胶类型①	$ML_{1+4}^{100°C}$	零剪切粘度$\eta_0\times10^{-7}$Pa·s	结合胶含量，%
HAF	10	Ⅰ	38	8.0	—
		Ⅱ	38	19.3	
		Ⅲ	38	56.0	
	30	Ⅰ	44	25.0	13.4
		Ⅱ	46	63.0	30.1
		Ⅲ	44	122.0	34.0
	40	Ⅰ	40	70.0	15.7
		Ⅱ	41	110.0	35.3
		Ⅲ	40	180.0	34.7
SRF	10	Ⅰ	39	5.9	—
		Ⅱ	38	10.5	
		Ⅲ	37	23.0	
	35	Ⅰ	41	9.8	—
		Ⅱ	41	15.2	
		Ⅲ	41	62.2	
ISAF	10	Ⅰ	39	9.6	—
		Ⅱ	39	10.5	
		Ⅲ	38	33.0	
	25	Ⅰ	41	17.0	—
		Ⅱ	39	28.0	
		Ⅲ	40	44.0	
	40	Ⅰ	40	78.0	20.5
		Ⅱ	39	144.0	31.1
		Ⅳ	39	178.0	32.9

① Ⅰ—异戊混炼胶；Ⅱ—天然混炼胶；Ⅲ—异戊混炼胶+0.5份DNMA；Ⅳ—异戊混炼胶+0.8份DNMA(*N*,4-二亚硝基-*N*-甲基苯胺)。

表 2-14　顺丁生胶E_r与E_η的关系

$\dot{\gamma}_w$,s^{-1}	11.22	18.30	23.99	30.20
$E_{\dot{\gamma}}$, kJ/mol	9.6	8.4	8.3	7.8
$E_r-(E_{\dot{\gamma}}/n)$, kJ/mol	−3.6	−1.9	−0.51	+3.5
误差，%	−13.06	−6.8	−1.8	+12.6

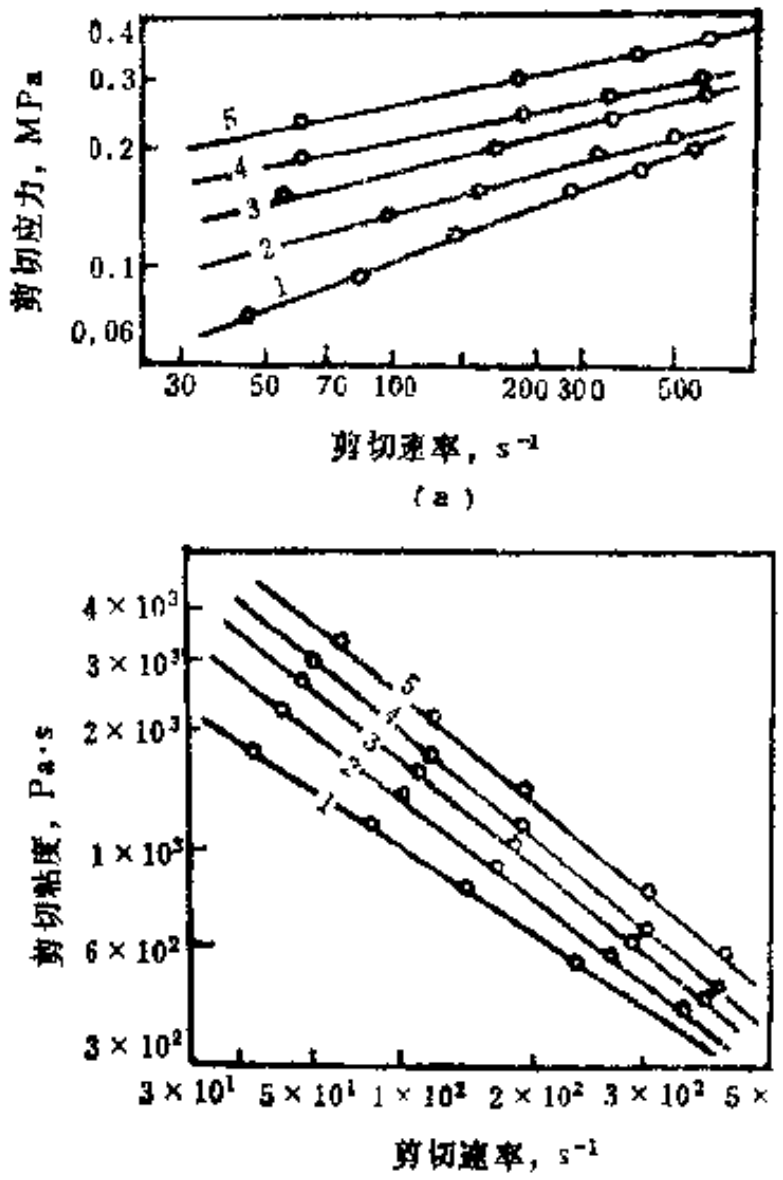


图 2-40　含白炭黑天然橡胶胶料流变性能

白炭黑用量（重量份）：1—0；2—5；3—20；4—30；5—40

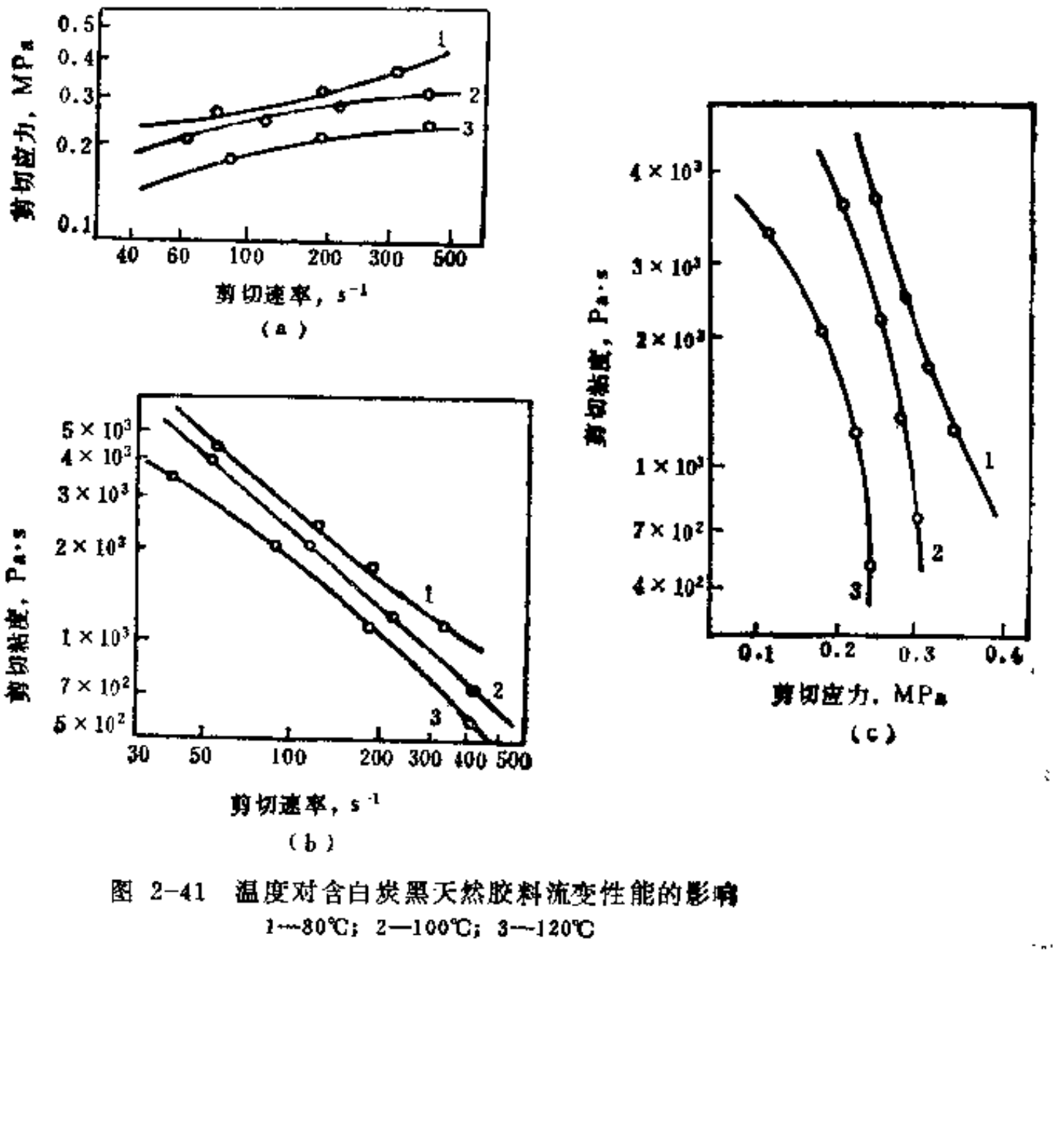


图 2-41　温度对含白炭黑天然胶料流变性能的影响

1—80℃；2—100℃；3—120℃

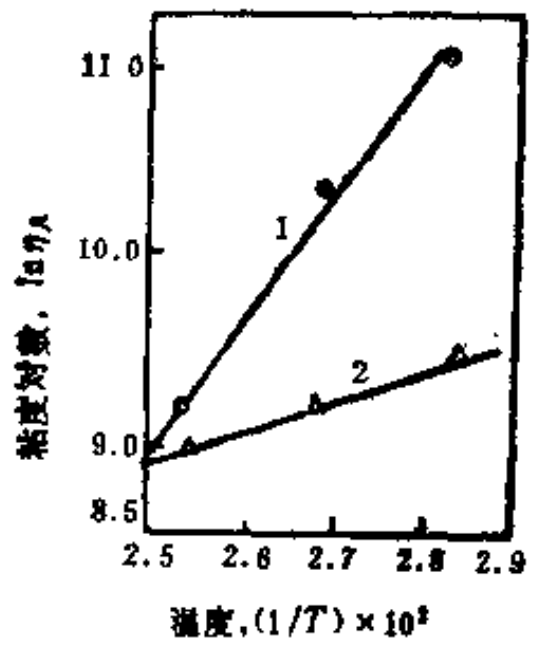


图 2-42　含白炭黑天然胶料的粘度η_a与温度的关系

1—τ_w是2.2×10⁵Pa；E_r是54.41kJ/mol；2—$\dot{\gamma}_w$是300s⁻¹；$E_{\dot{\gamma}}$是13.30kJ/mol

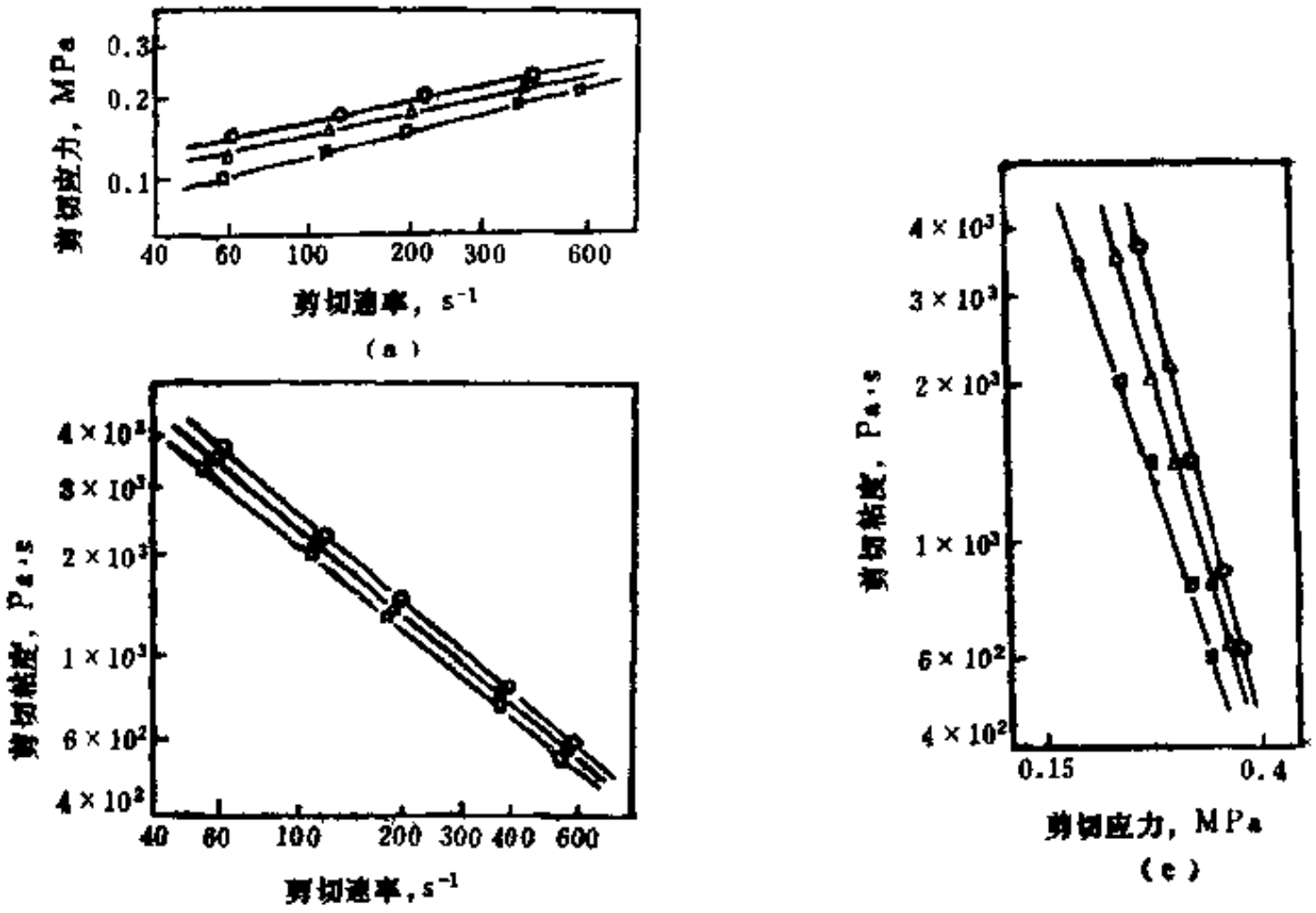


图 2-43　硅烷处理对含白炭黑天然胶料流变性能的影响

□—Si-69；△—A-189；○—未处理

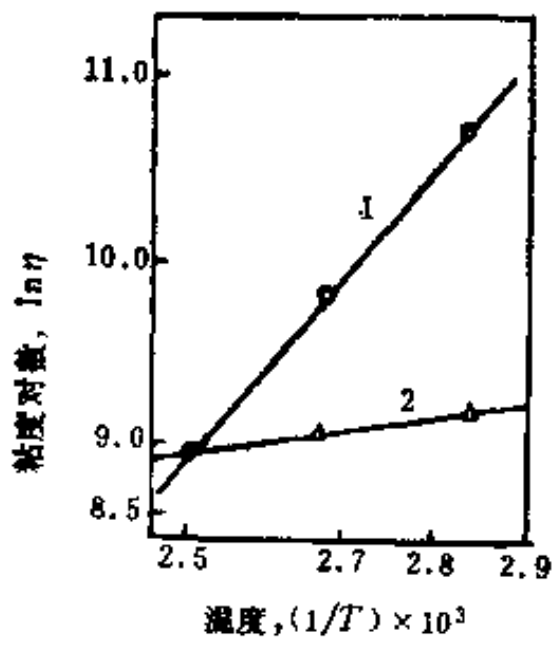


图 2-44　Si-69改性天然白炭黑胶料η_a与T的关系

1—τ_w是2.2×10⁵Pa；E_r是32.21kJ/mol；2—$\dot{\gamma}_w$是300s⁻¹；$E_{\dot{\gamma}}$是6.47kJ/mol

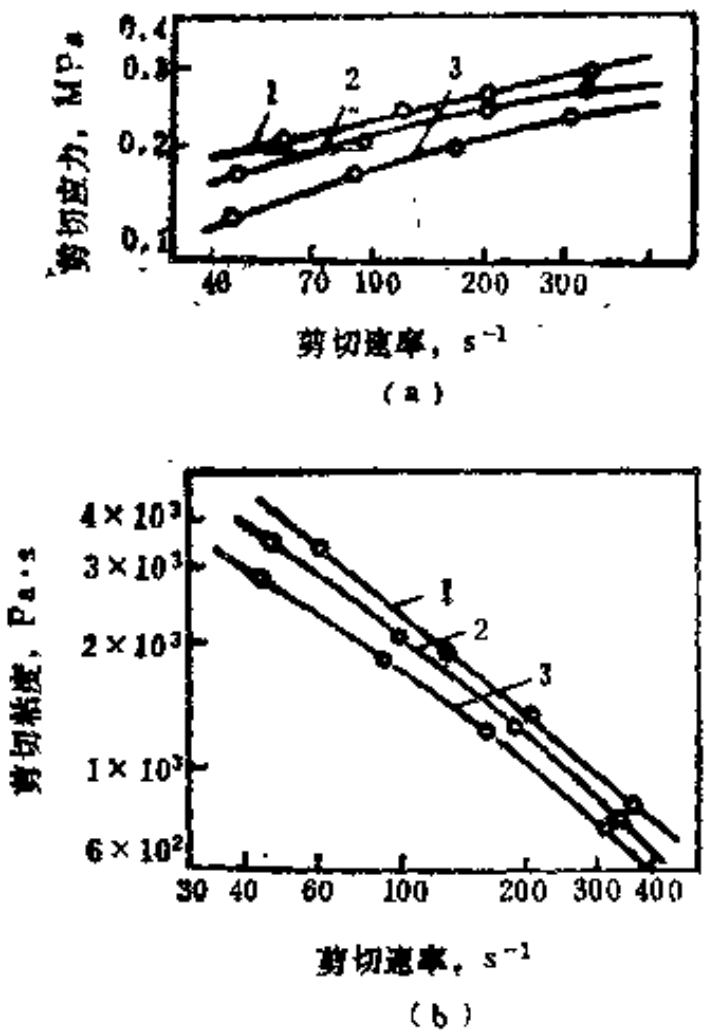


图 2-45　温度对Si-69改性天然白炭黑胶料流变性能的影响

1—80℃；2—100℃；3—120℃

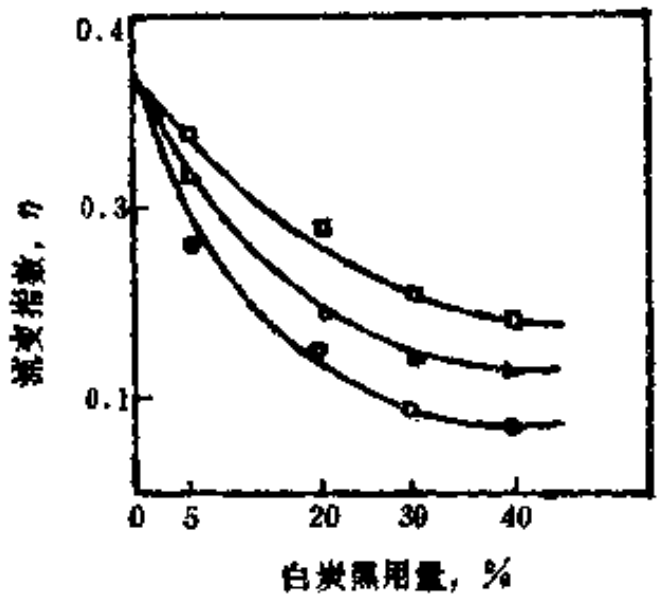


图 2-46　三种天然胶料流变指数n与白炭黑用量的关系

□—Si-69；△—A-189；○—未处理

表 2-15　温度和切变速率对顺丁生胶流变指数的影响

70℃	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	4.97	17.4	57.3	227	685
	n	0.382	0.340	0.286	0.210	0.210
60℃	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	5.12	17.8	61.0	234	704
	n	0.352	0.327	0.255	0.200	0.200
50℃	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	5.28	18.2	61.5	242	728
	n	0.335	0.315	0.250	0.190	0.190
40℃	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	5.32	19.4	63.0	244	732
	n	0.327	0.278	0.242	0.187	0.187

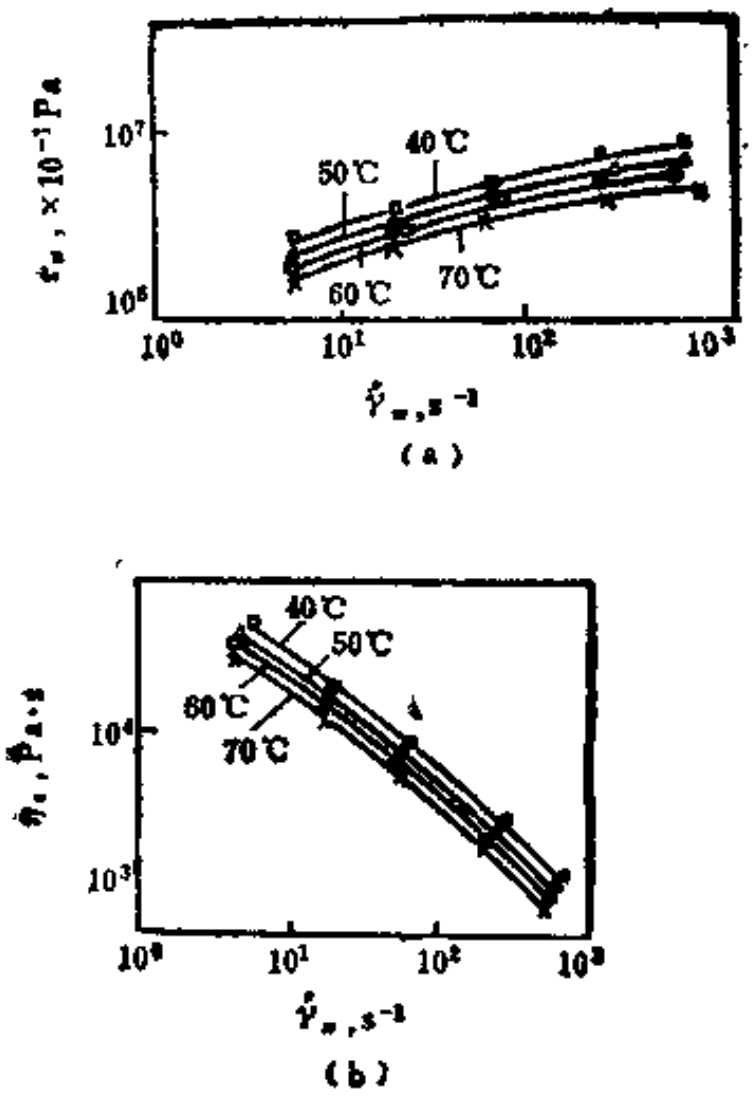


图 2-47 镍系顺丁橡胶流变曲线
($L/D=60$)

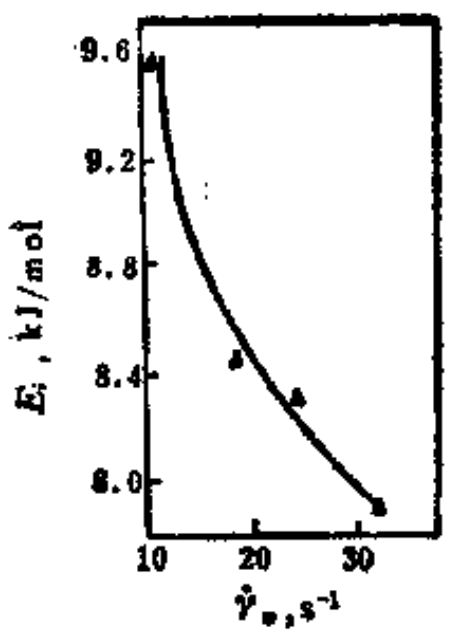


图 2-48 顺丁橡胶粘流活化能$E_\dot{\gamma}$与$\dot{\gamma}_w$的关系

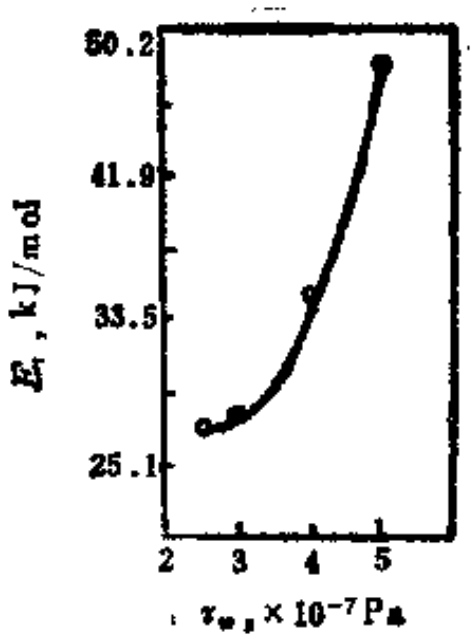


图 2-49 顺丁橡胶粘流活化能E_τ与τ_w的关系

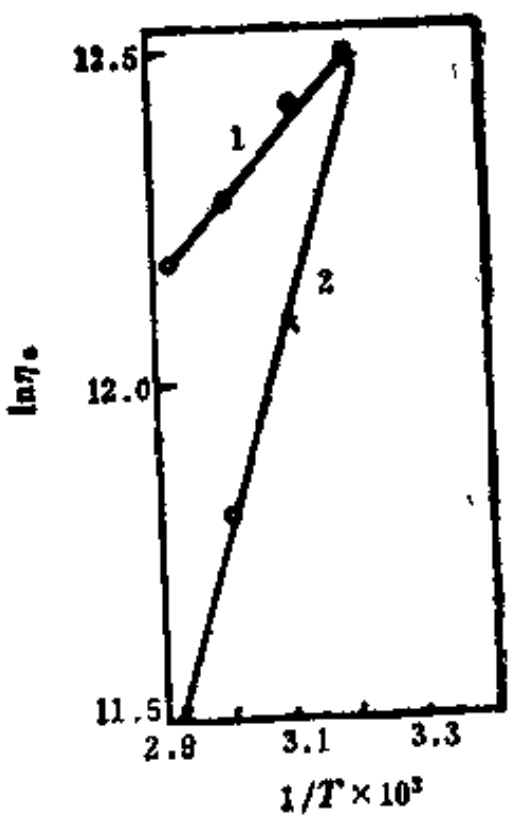


图 2-50 顺丁生胶表观粘度与温度的关系
1—$\dot{\gamma}_w=11s^{-1}$, $E_\dot{\gamma}=9.6$kJ/mol;
2—$\tau_w=3\times10^5$Pa, $E_\tau=28.1$kJ/mol

(三) 丁苯橡胶的流变性能

丁苯橡胶的流变性能如图2-51～图2-54及表2-16、表2-17所示。

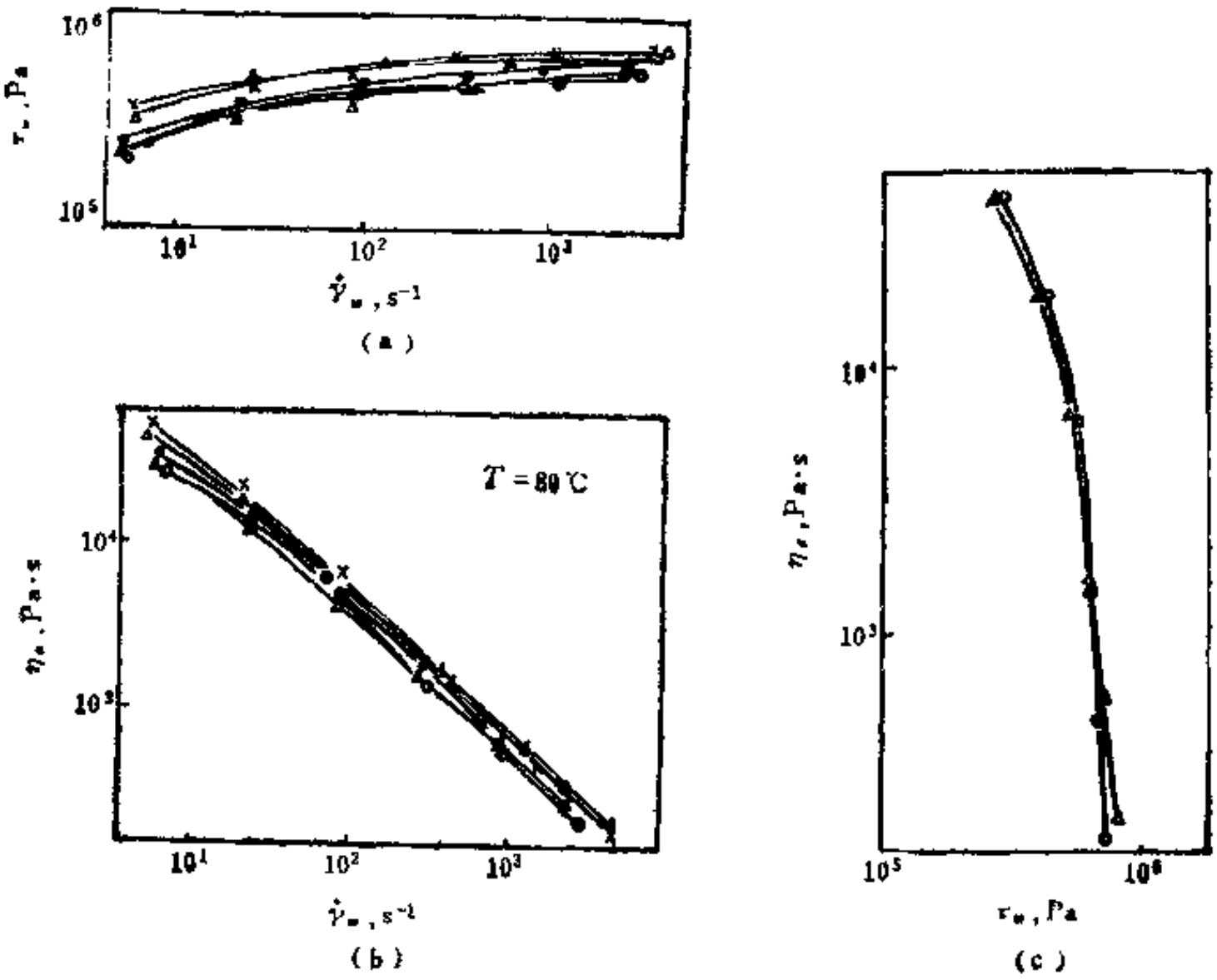


图 2-51 丁苯橡胶及其炭黑混炼胶的流变曲线
(L/D=40, T=80℃)

(a) ×—SBR60-3; △—SBR62-3; ●—SBR60; ▲—SBR62; ○—JSBR60;
(b) ×—SBR60-3-油; △—SBR62-3-油; ●—SBR60; ▲—SBR62; ○—JSBR60;
(c) ○—SBR60-3-油; △—SBR62-3-油

表 2-16 丁苯橡胶的粘流活化能

$\tau_w \times 10^{-7}$Pa	E_τ, J/mol		$\dot{\gamma}_w$, s^{-1}	$E_{\dot{\gamma}}$, J/mol	
	SBR 60	SBR 62		SBR 60	SBR 62
2.5	40.01	38.89	6	19.49	16.57
3.0	40.40	39.04	20	15.07	13.09
4.0	39.50	37.78	80	7.57	6.84
5.0	36.41	34.11	150	6.23	4.92
6.0	35.23	29.04	300	4.57	4.33

表 2-17 丁苯炭黑混炼胶的粘流活化能

τ_w, $\times 10^{-7}$ Pa	E_τ, J/mol		$\dot{\gamma}_w$, s^{-1}	$E_{\dot{\gamma}}$, J/mol	
	SBR60-3-油	SBR62-3-油		SBR60-3-油	SBR62-3-油
2.5	29.66	26.66	6	10.45	9.40
3.0	29.83	26.52	15	9.88	8.05
4.0	25.49	27.86	60	8.26	6.81
5.0	27.62	28.64	150	6.08	4.93
6.0	27.93	26.42	300	4.68	4.58

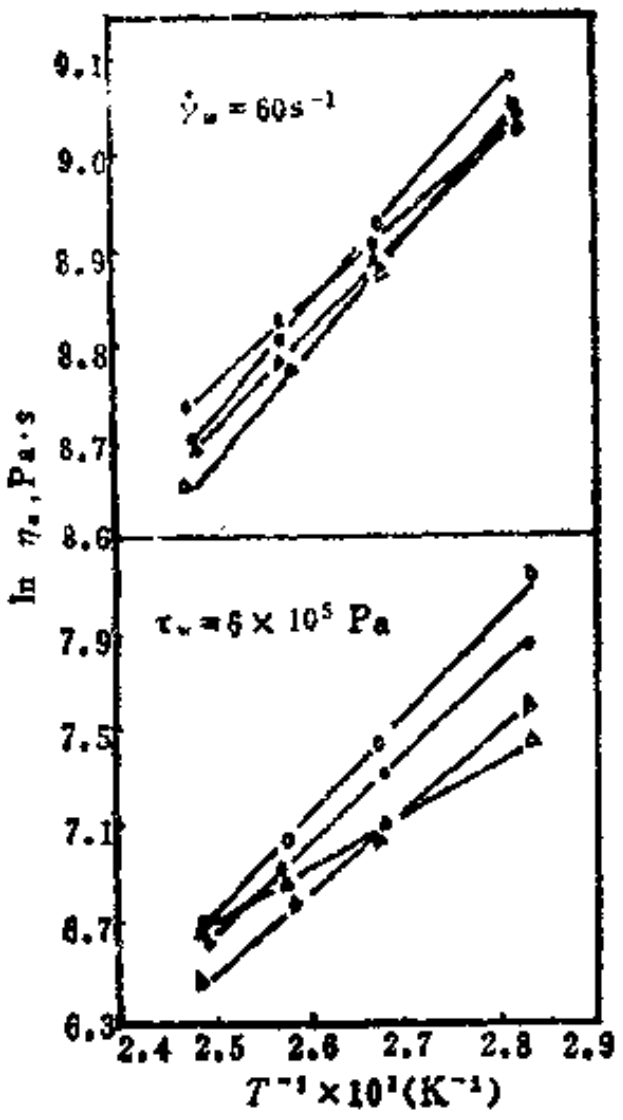


图 2-52 丁苯橡胶及其炭黑混炼胶的$\eta_a \sim T$曲线
○—SBR60; △—SBR62; ●—SBR60-3-油; ▲—SBR62-3-油

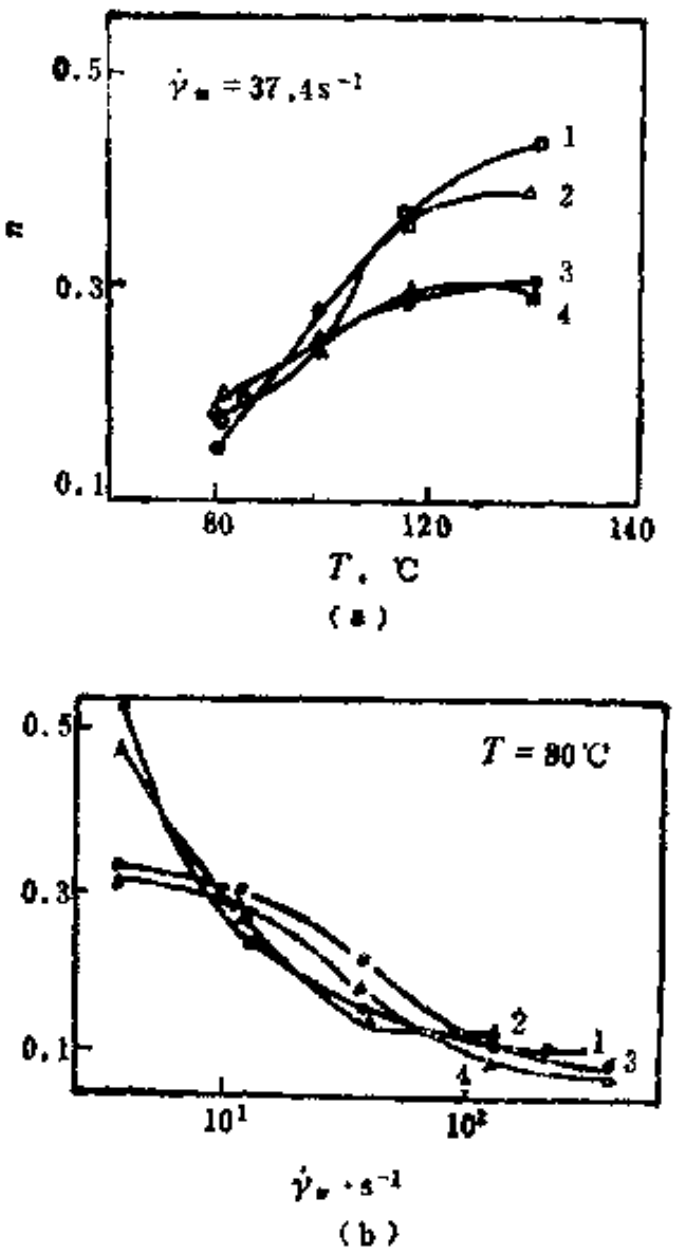


图 2-53 丁苯橡胶及其胶料流变指数n与温度(a)和$\dot{\gamma}_w$(b)的关系
1—SBR60; 2—SBR62; 3—SBR60-3-油; 4—SBR62-3-油

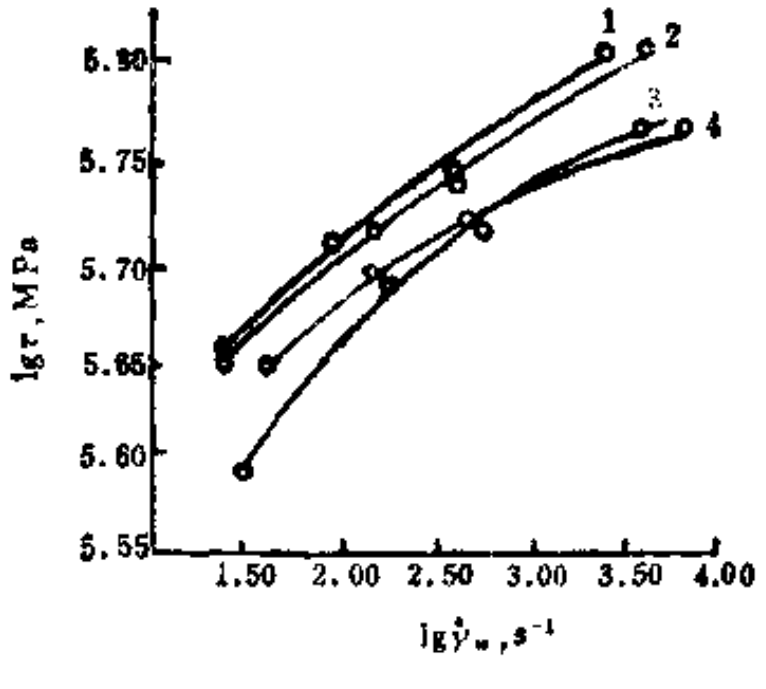


图 2-54 含填料丁苯橡胶流变曲线
1—半补强炉黑; 2—硅铝炭黑SAC(球磨16h); 3—碳酸钙; 4—SAC(未球磨)

（四）丁丙（丁二烯-丙烯交替共聚）橡胶的流变性能

丁丙橡胶的流变性能如图2-55～图2-58及表2-18所示。

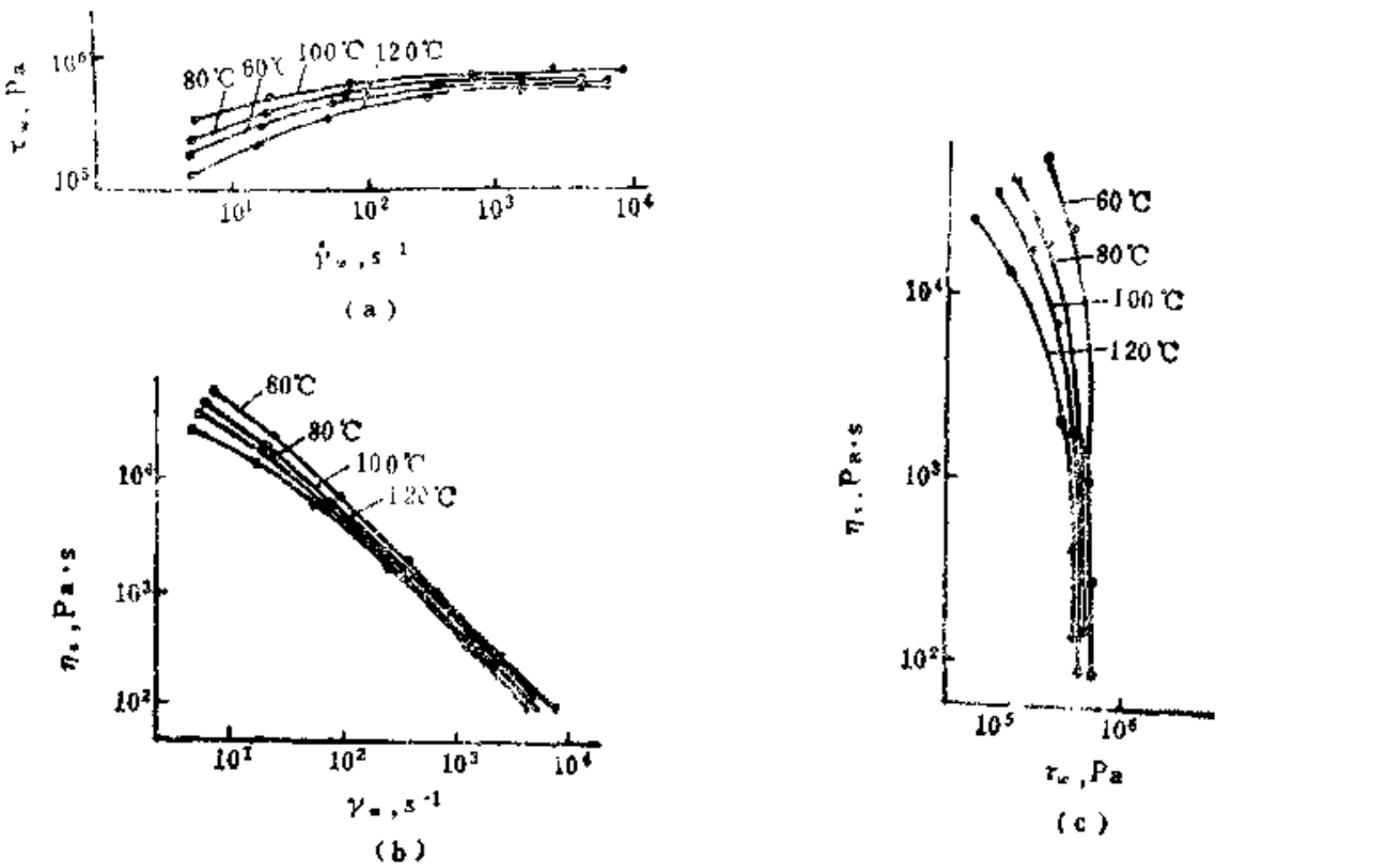


图 2-55　丁丙橡胶的流变曲线（$L/D=40$）

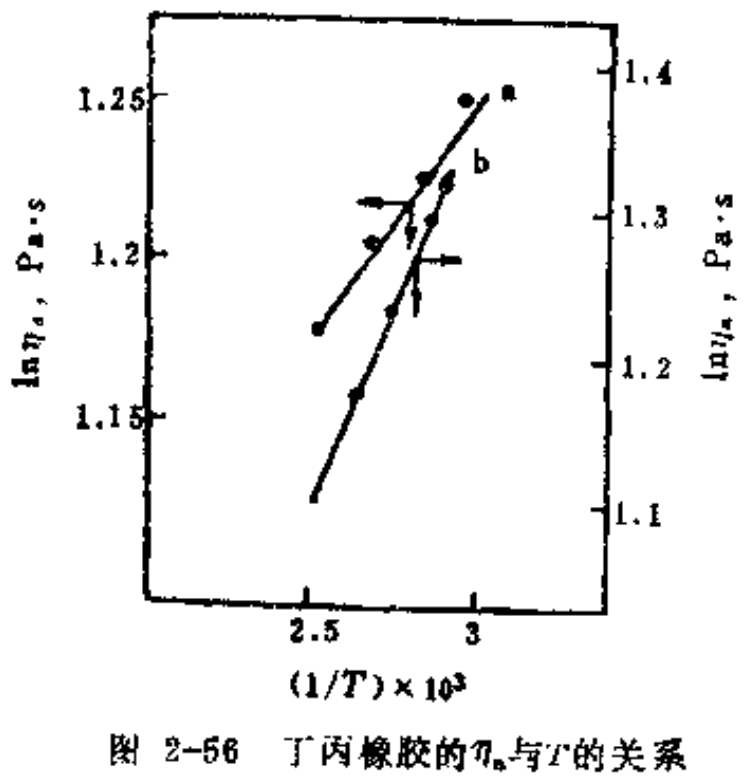


图 2-56　丁丙橡胶的η_a与T的关系

a—恒定$\dot{\gamma}_w=15s^{-1}$；b—恒定$\tau_w=3\times10^5$Pa

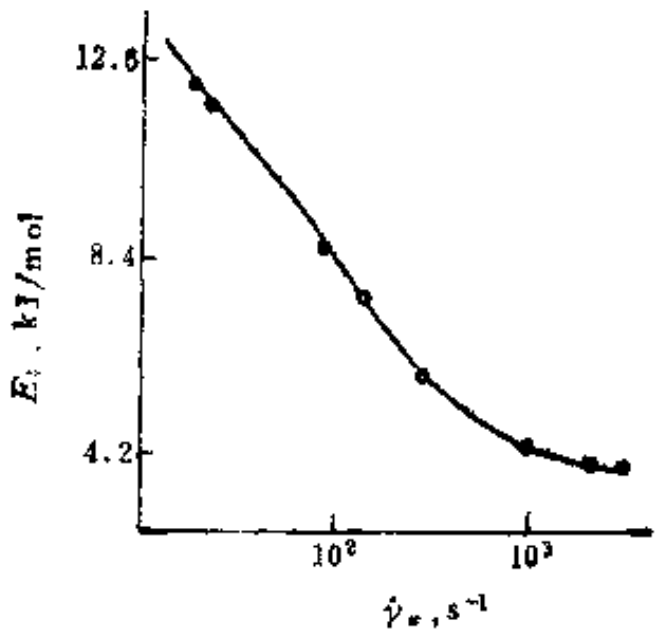


图 2-57　丁丙橡胶的E_γ与γ_w的关系

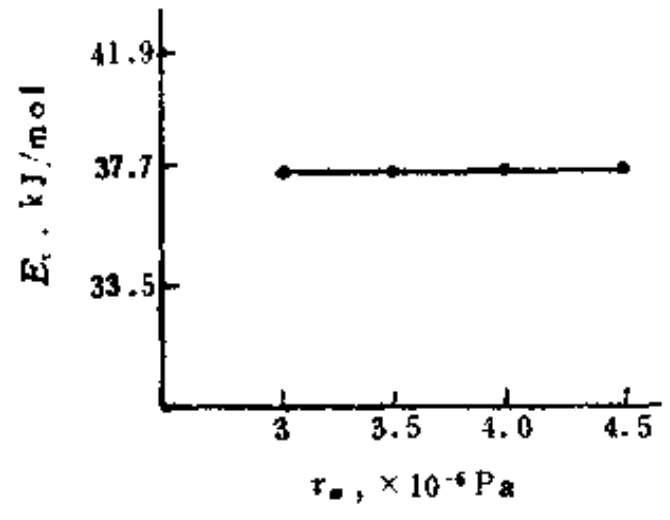


图 2-58　丁丙橡胶的E_τ与τ_w的关系

（五）丁腈橡胶的流变性能

丁腈橡胶的流变性能如图2-59所示。

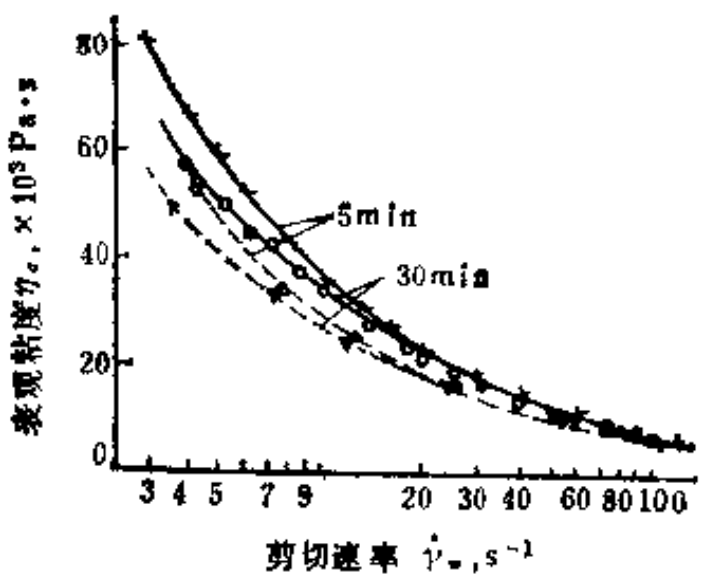


图 2-59　丁腈橡胶-26的流变曲线

（$T=100℃$）

实线—$L/D=5$；虚线—$L/D=2.5,10,20,30$

塑炼时间：5min；30min

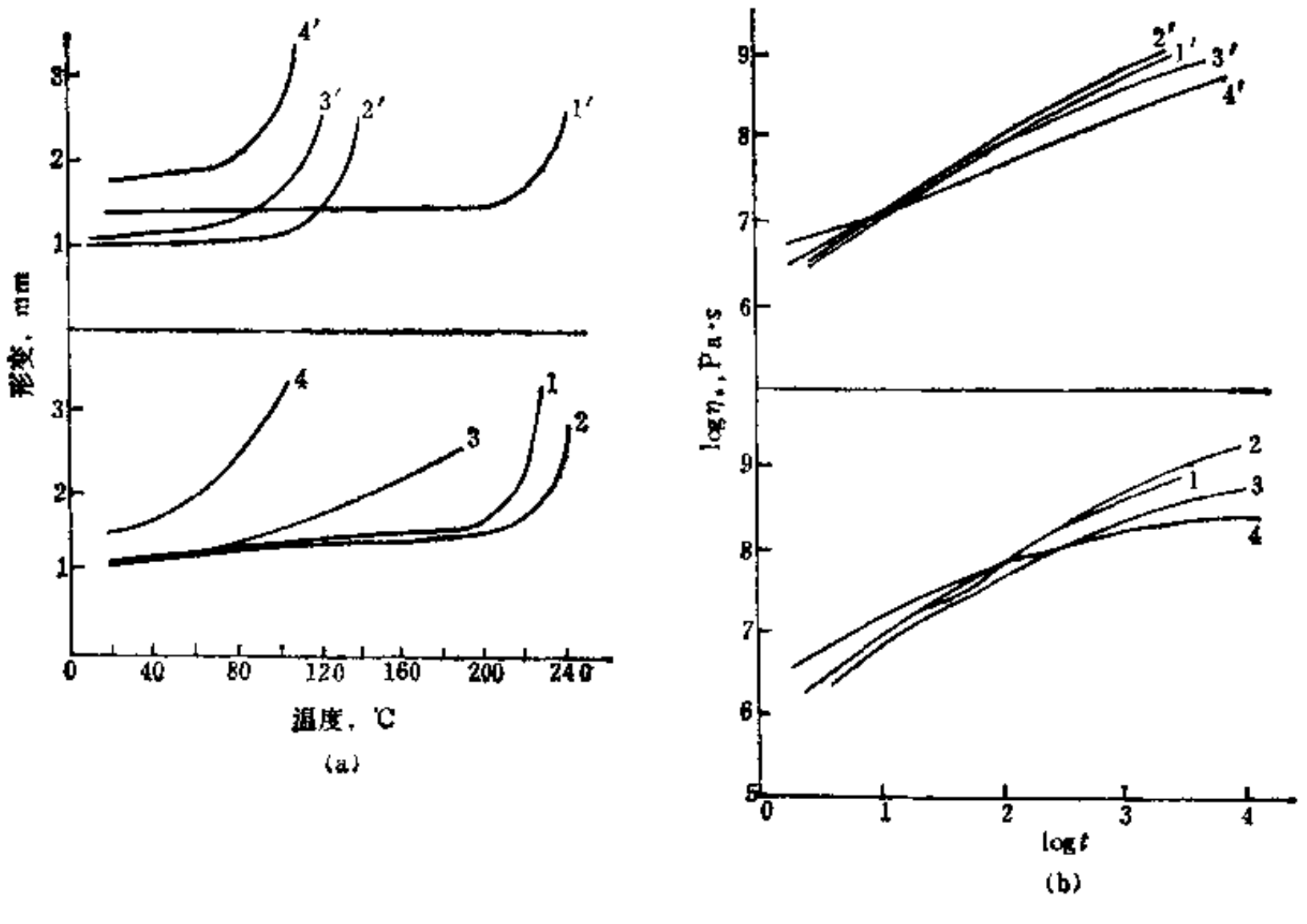


图 2-60　不同分子量聚异丁烯橡胶的流变曲线

（用卡尔金天平测形变，升温速度1℃/min，初应力0.05N，恒应力为2N）

试样分子量如下：

试样标号 / 分子量	国产				德国			
	1′	2′	3′	4′	1	2	3	4
平均分子量，$\times 10^{-4}$	19.41	16.76	11.38	4.46	28.0	18.0	9.6	5.0
分布指数	—	2.00	1.72	1.72	—	—	2.03	2.5

（六）聚异丁烯橡胶的流变性能

聚异丁烯橡胶的流变性能如图2-60～图2-62所示。

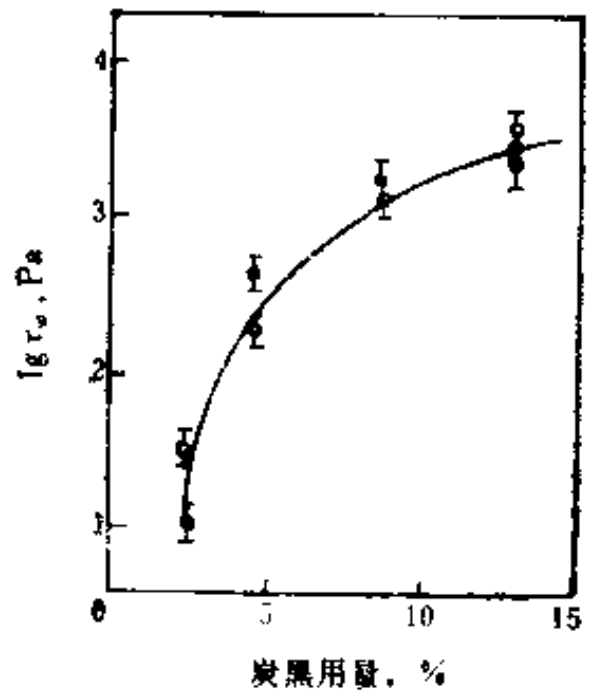


图 2-61　聚异丁烯胶料的流变曲线

●—高分子量；○—低分子量

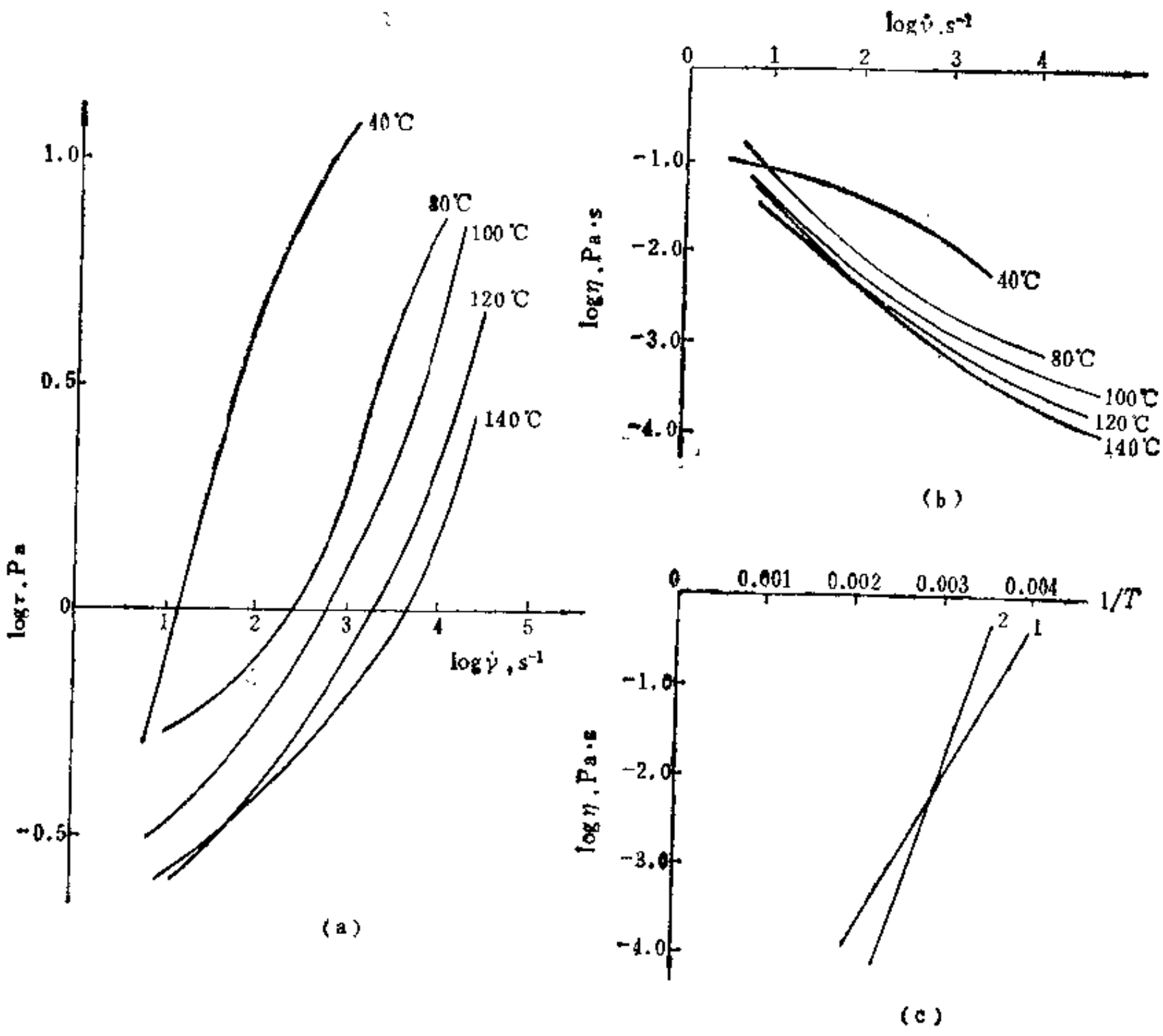


图 2-62　改性聚异丁烯橡胶胶料的流变曲线

表 2-18　温度和剪切速率$\dot{\gamma}_w$对丁丙橡胶n的影响

60℃		80℃		100℃		120℃	
$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	n	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	n	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	n	$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	n
5.412	0.321	5.015	0.374	4.534	0.471	4.587	0.458
19.36	0.281	18.29	0.313	16.38	0.392	16.68	0.433
77.12	0.175	72.17	0.194	56.96	0.291	50.15	0.375
825.4	0.056	402.7	0.094	364.5	0.10[illegible]	285.4	0.166
2372.6	0.042	1311	0.083	1845.8	0.056	1332	0.082
7915	0.042	4442	0.083	6158	0.056	4442	0.0[illegible]3

第三节　橡胶的弹性

橡胶不仅具有能流动的液体性质，并且具有能产生可逆变形的弹性固体性质，这便称作橡胶的粘弹性。在压延，压出等加工过程中，压出物（或压延物）的尺寸和断面形状与口型的尺寸和形状不同，出现膨胀、收缩（丝面）现象，就是橡胶粘弹性的表现，这种现象又称弹性记忆或巴拉斯（Barus）效应。

产生橡胶弹性效应的本质是橡胶分子链所受应力在加工过程（即流动过程）中来不及松弛。产生弹性变形的原因主要有两种：一是入口效应；二是胶料流动中存在法向应力差。

胶料由直径较大的料筒进入直径较小的口型时，流动速率增大，流线收敛在入口处出现速度梯度，对胶料产生拉伸力，使橡胶分子产生构象变化。如果口型较长，胶料在流道之中流动时间较长，拉直的分子长链来得及松弛，弹性变形得以消除，则不会把弹性变形带出口型以外而只有塑性形变。相反，口型较短，分子链来不及松弛，则粘弹性变形带出口型，产生膨胀和收缩。一般口型，如内胎压出的口型长径比很小，压出胶料产生膨胀主要是入口效应所致。

胶料在口型中流动时，存在剪切应力和法向应力差，也会使分子链产生构象变化，引起弹性变形。当口型长径比很大时，压出物产生的膨胀主要原因由法向应力差所引起。

表示橡胶弹性效应的参数有很多，如零剪切速率下的粘度η_0、最大松弛时间τ_{max}、压出物膨胀比等。生胶的最大松弛时间是在极低粘流动形变速率（$\dot{\gamma}\to 0$）下测定的，实际上它也反映生胶的η_0，所以，一般用τ_{max}和膨胀比B来表示。

一、最大松弛时间

橡胶在外力作用下，若很快变形到一定值，然后保持这个值不变，则橡胶所受应力随时间增加而减少，此种现象称做应力松弛。这是伸长了的橡胶为适应外力而进行分子重排的结果。这种橡胶分子链在外力作用下由原来构象过渡到与外力相适应的构象的过程，即高分子链由一种平衡态过渡到另一平衡态的过程，称做松弛过程。松弛过程所需时间称为松弛时间，松弛时间的长短，反映了橡胶分子重排的难易，一般说来，时间长则表示分子内聚力大，难于重排，亦即粘弹性高，流动性差，弹性变形大。相反，则粘弹性低，流动性好，弹性变形也低。

生胶的松弛与硫化胶不同。生胶分子链内虽有缠结，但毕竟不是永久性横键，分子在外力作用下，将逐渐产生链间相对位移而解脱纤缠，应力最终松弛至零而无平衡应力。

橡胶的松弛时间与分子量有关，由于橡胶分子量的多分散性，其不同分子量所对应的松

弛时间不同，为此，一般以最大松弛时间τ_{max}来表示该种胶料的松弛时间。

橡胶的最大应力松弛时间τ_{max}可以根据试样在固定变形下的应力变化来测定：例如将试样伸长到一定长度，保持长度和温度不变，然后应力随时间推移而不断下降，开始下降较快，而后逐渐减慢，当应力下降速度不变，达到稳定状态时，弹性恢复即告停止或消失，即松弛结束。此后则表现为完全粘性流动，胶料由粘弹形变转变为完全粘性流动所需的达到这种状态的时间即为最大应力松弛时间τ_m。如取弹性模量E和时间t的对数分别为纵横座标作图，得一曲线（图2-63）。

如果在曲线上找到一点A作一切线，使该切线斜率等于－1，则A点所对应的时间即为最大应力松弛时间τ_{max}。

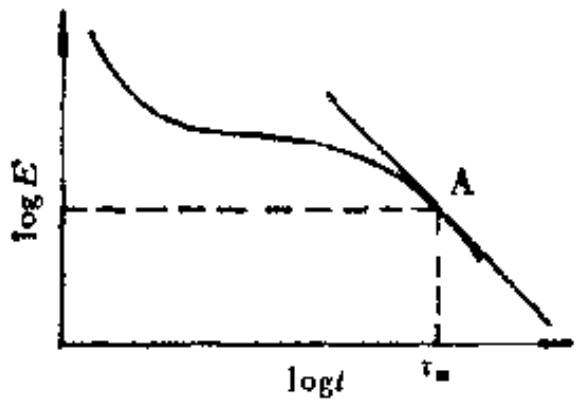


图 2-63 橡胶应力松弛曲线

由上可见，当试片初伸长时，应力最大，随着时间推移，生胶分子间发生滑动（粘性流动），同时被拉长的分子链段产生象弹簧似的收缩。因为试样伸长不变，所以应力逐渐下降，当应力下降到曲线斜率为－1时，已完全达到弹性恢复，此后则为完全粘性流动。因此，τ_{max}为胶料由粘弹性变形转变为完全粘性流动所需的时间。如果加工机械（压出机、压延机）的速度一定，即作用时间一定，如胶料的τ_{max}大，则该胶料膨胀收缩较大；如果将加工机械的速度调至使胶料停留时间（作用时间）达到τ_{max}的程度，则胶料表现为粘性流动，弹性极小，压出半成品表面光滑，膨胀收缩率很小。

未交联、分子量分布较窄的橡胶的松弛时间与分子量有如下关系：

$$\tau_{max} = KM_w^a \qquad (2\text{-}33)$$

式中，M_w为重均分子量，a等于3.8 ± 0.4，K为常数。由式（2-33）可见，胶料松弛时间τ_{max}随分子量增大而增大，塑炼能降低橡胶分子量，因此也能调节胶料松弛时间。在这个意义上，塑炼的目的也是适当调节生胶的松弛时间。

橡胶的τ_{max}会随分子量分布宽度增加而增大，但在τ_{max}与分子分布之间不存在简单的关系。

此外，松弛时间与胶料的胶种和温度等均有关，并可表示如下：

$$\log\tau_{max} = 3.8\log M_w - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} + \lg A \qquad (2\text{-}34)$$

式中，第一项表示与分子量有关系；第二项表示与温度的关系；第三项表示与胶种的关系，A为常数，随胶种而异。由此可见，τ_{max}与η_0相似，η_0大τ_{max}亦大，但τ_{max}的单位是时间，用以表示胶料的粘弹性，3.8为胶料的自然时间，是胶料的一个重要本质特性。

温度对τ_{max}的影响，主要原因有二条：①随着温度升高，分子间距离增大，导致内聚力减小，一般内聚力与分子间距离的6～7次方成反比；②随着温度升高，橡胶粘度减小，易于流动，弹性恢复进行易于完成。这说明，对于同一种胶料，温度越高τ_{max}值越低，粘度也越低，胶料松弛过程随温度升高而缩短。

不同橡胶的τ_{max}值不同。丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶的应力松弛曲线如图2-64所示，乙丙橡胶的应力松弛曲线如图2-65所示。

配合剂对胶料的τ_{max}有着重要影响。

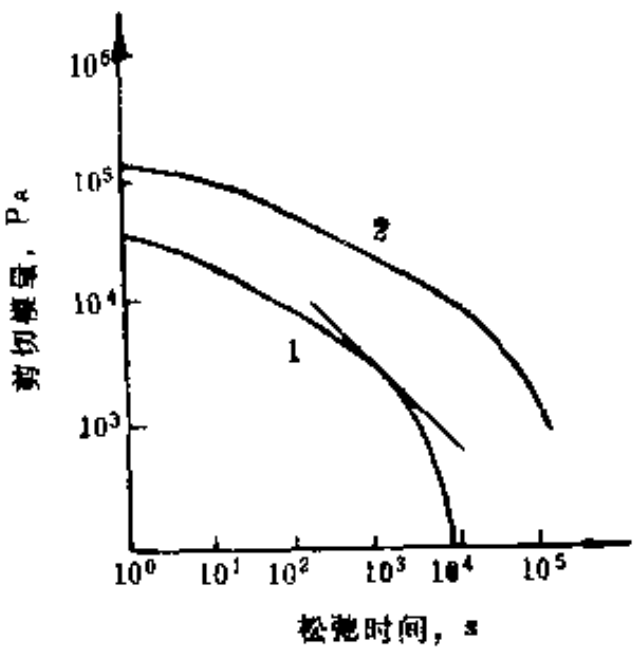


图 2-64 丁苯橡胶和顺丁橡胶粘弹性模量与松弛时间的关系
1—顺丁橡胶；2—丁苯橡胶1500

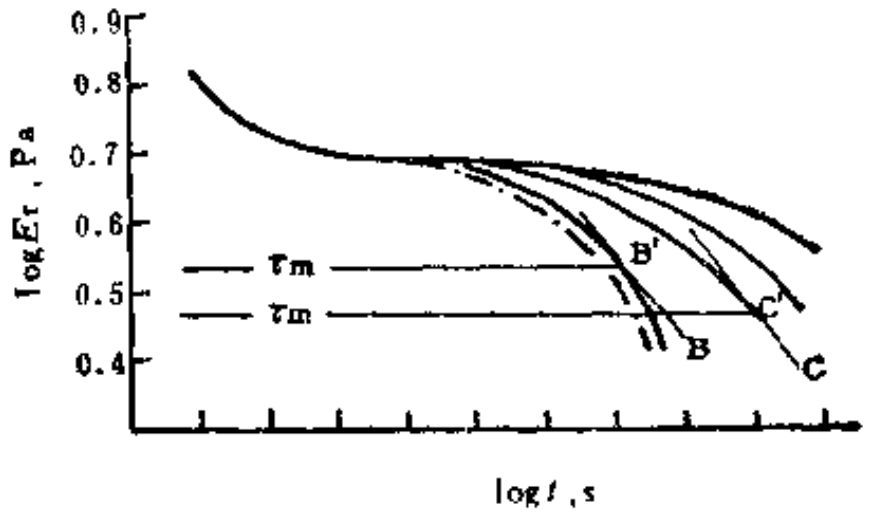


图 2-65 几种乙丙橡胶的应力松弛曲线
——为三元乙丙橡胶（乙烯:丙烯＝50:50；分子量$[\eta]_{3.6}=[3.36\times10^{-4}M_w^{0.7}]=1.9$；第三单体含量各不相同）；
—·—为二元乙丙橡胶（乙烯:丙烯＝50:50；分子量$[\eta]_{3.6}=1.9$）；试验温度为30℃

二、压出膨胀比

用压出膨胀比来表示胶料粘弹性或弹性记忆，比较简单和直观，为理论研究和工艺性能测定所经常采用。膨胀比系指在给定条件下，胶料压出物的直径、断面或其它有关尺寸与口型相应尺寸的比值，例如：

$$\text{膨胀比 } B=\frac{\text{压出物直径 } D}{\text{口型直径 } D_0} \tag{2-35}$$

因为膨胀比B值与压出速度、剪切速率、口型长径比及入口角等密切相关，所以，测定时必须规定测试条件。常用仪器为毛细管流变仪，在测试条件相同情况下，能有效地预测胶料膨胀比。三种丁苯橡胶在100℃、$\dot{\gamma}=40\sim400s^{-1}$条件下，用毛细管流变仪和压出机分别测定膨胀比，显示了较好的相关性（图2-66）。

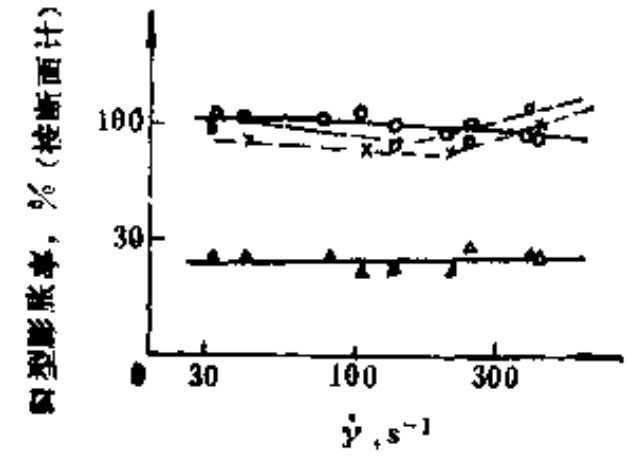


图 2-66 三种丁苯橡胶（含HAF50份，操作油5份）在流变仪和压出机中测得口型膨胀率与剪切速率的关系

丁苯橡胶1500	充油丁苯橡胶1712	溶聚丁苯橡胶1204
流变仪○	×	△
压出机●	□	▲

三、影响弹性效应的因数

橡胶的弹性效应主要取决于流动中弹性变形量的大小和松弛时间的长短。弹性变形量大，则弹性效应大；松弛时间长，则弹性效应也大。如果松弛时间短，弹性恢复快，压出后已几乎观察不到弹性变形，用形象的说法：形变已经被忘却。生产实践中，一般从胶料特性和工艺条件两方面研究影响弹性效应的因数，并加以控制和利用。

1．橡胶的结构

不同橡胶，具有不同的结构特性，其弹性效应（膨胀比值）也不同。一般说来，橡胶的分子间力大，空间位阻大，会使松弛时间增大，其膨胀率也较大。因此，丁苯橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶比天然橡胶的膨胀比为大。例如天然橡胶胎面胶膨胀率为33%左右，而丁苯橡胶则高达120%，且表面粗糙。

又，对丁苯橡胶而言，若苯乙烯含量较少，则T_g较低，膨胀率也较小。

2．分子量

分子量大，橡胶分子间的作用力大，粘度大，流动性差，流动时间长，则压出膨胀率大，相反则膨胀率小。

3．分子量分布

橡胶膨胀率随分子量分布变宽而增大。因为高分子量级分的松弛时间较长，充油丁苯橡胶的膨胀率与分子量分布的关系如图2-67所示。

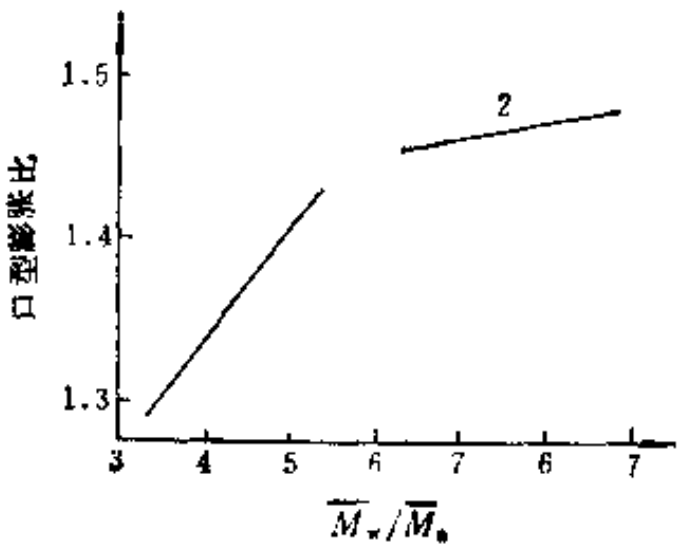


图 2-67　充油丁苯橡胶压出膨胀率与橡胶分子量分布的关系

1—溶聚丁苯橡胶；2—乳聚丁苯橡胶

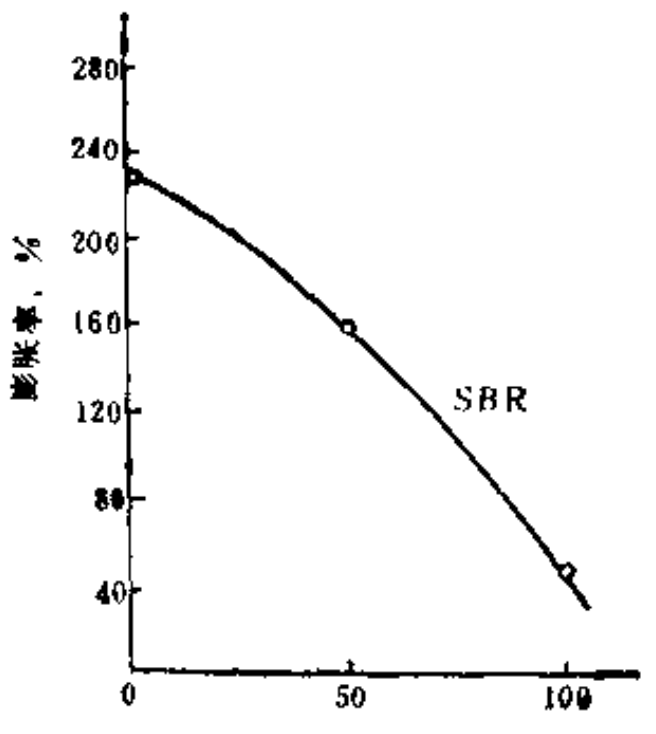


图 2-68　炭黑用量对丁苯橡胶膨胀率的影响

4．支化

橡胶压出膨胀率随支化度增加而增大。因为支化会增加分子缠结，增大松弛时间τ_{mix}。

5．补强填充剂

压出膨胀率随补强填充剂用量增加而降低，如图2-68所示，炭黑用量增加，膨胀率减小。

炭黑结构性对胶料膨胀率有显著影响。结构性高，膨胀率减小。一般炉法炭黑的结构性比槽法炭黑为高，前者胶料膨胀率比后者小（表2-19）。

表 2-19 炭黑结构性(用吸油值表示)对丁苯橡胶膨胀率的影响①

炭黑类型	用量 重量份	吸油值，ml/g	膨胀率 %	炭黑类型	用量 重量份	吸油值 ml/g	膨胀率 %
快压出炉黑	75	1.15～1.67	5	中超耐磨炉黑	--	1.72	30
天然气中高炭黑	75	0.9～1.2	67	普通结构炭黑	—	1.33	39.6

① 吸油值高，表示结构性高。

炭黑等填充剂减小膨胀率的原因是炭黑集聚体“吸留”了一部分橡胶，减少了“自由”橡胶体积，从而减小弹性形变。同时，炭黑等填充剂作为固体粒状体加入橡胶后，与橡胶大分子产生了强键和弱键结合，限制了橡胶的弹性变形，改变了橡胶的粘度和弹性系数，使胶料的松弛时间缩短，因而膨胀率得以减小。

6．软化剂

软化剂能降低胶料膨胀率，因为软化剂减小胶料分子间力，缩短了松弛时间。氯丁橡胶压出膨胀率较大，压出尺寸较不易控制，加入硬脂酸等可以减少膨胀，使半成品表面光滑。

7．温度

随着温度升高，胶料压出膨胀率降低。

温度升高时，分子间距离增大，分子链动能增加，胶料粘度会下降，易于流动，松弛时间缩短，因而膨胀率减小。

8．剪切速率

压出速度增大，剪切速率提高，即外力作用时间缩短，如果作用时间短于胶料松弛时间，则压出膨胀率较大；相反，压出速度降低，即外力作用时间增加，如果作用时间长于胶料松弛时间，则压出膨胀率较小。因此，调节压出机速度是获得良好半成品的重要手段。

温度和速度（即外力作用时间)是影响胶料膨胀率的两个因素。但是可以利用时间-温度等效原理进行互换，即高温-短时间（高速）和低温-长时间（低速）的结果是相同的。为获得表面光滑、平整、尺寸准确的半成品，可采用两种方法：或提高温度，或降低速度，效果相同。例如，为了节省时间，提高生产效率，可提高压出温度，制得良好的半成品。

四、橡胶的压出膨胀和流动不稳定性

橡胶和胶料的弹性效应对加工过程与半成品影响极大，主要表现为压出膨胀和流动不稳定。一般认为，生胶与胶料的弹性复原性有显著不同，填充剂可提高胶料粘度，但更会提高模量，因而缩短有效松弛时间，特别是在 $\dot{\gamma}$ 较高的情况下，填充剂实际上不会显著影响胶料粘度（参见图2-23），而会显著降低橡胶弹性复原性，如图2-69所示。

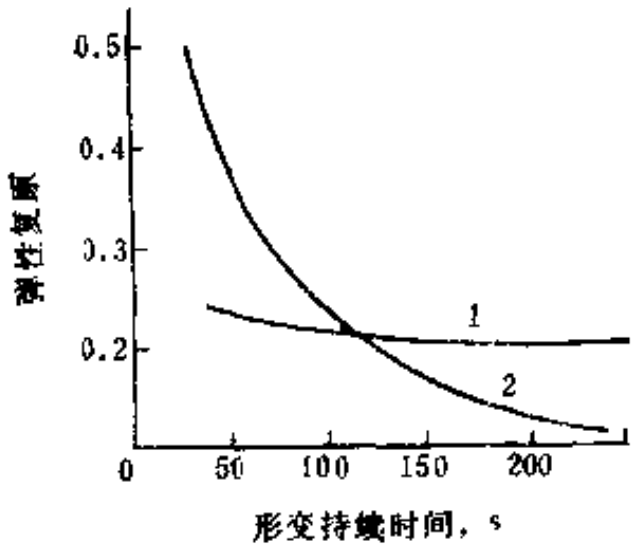


图 2-69 填充胶料和未填充胶料的弹性复原与形变持续时间的关系

1—填充胶料；2—未填充胶料

（一）压出膨胀

几种常用橡胶的压出膨胀性能（B 值）如图2-70～图2-78所示。

（二）流动不稳定性

生胶和胶料形变时，存一稳定应力值；当

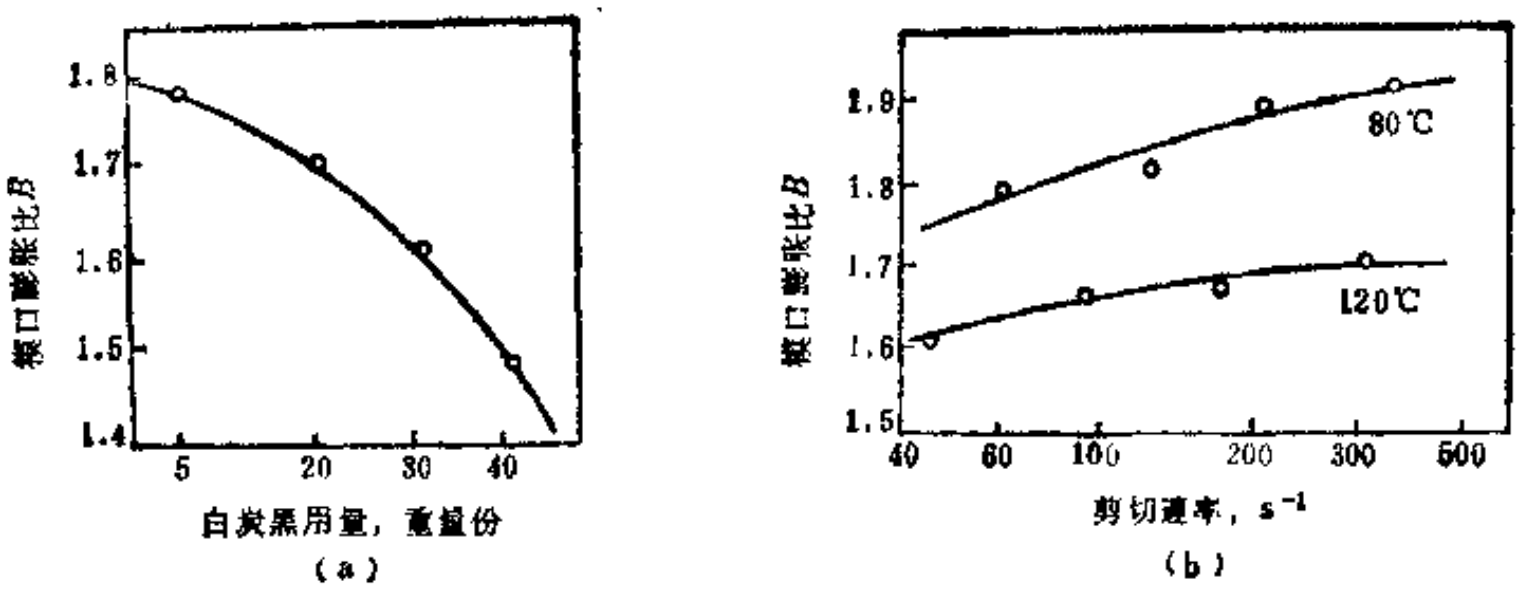


图 2-70 含白炭黑天然胶料流变曲线

(a) 模口膨胀比与白炭黑用量之间的关系

(b) 不同温度下模口膨胀与剪切速率的关系

(白炭黑用量：$SiO_2$40份+Si—69 2份)

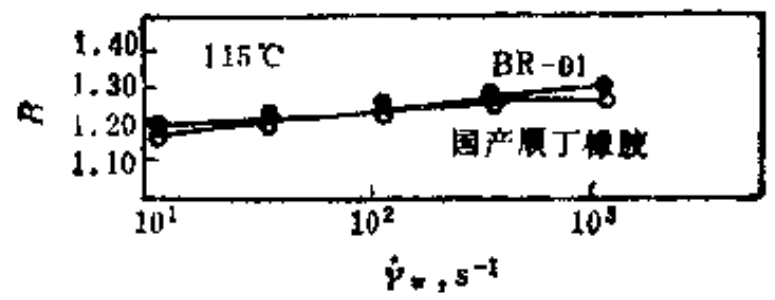


图 2-71 国产镍系顺丁橡胶和日本BR-01的含炭黑胶料压出膨胀比B值与$\dot{\gamma}_w$的关系

(两种混炼胶均含高耐磨炉黑50份，门尼粘度为70～72)

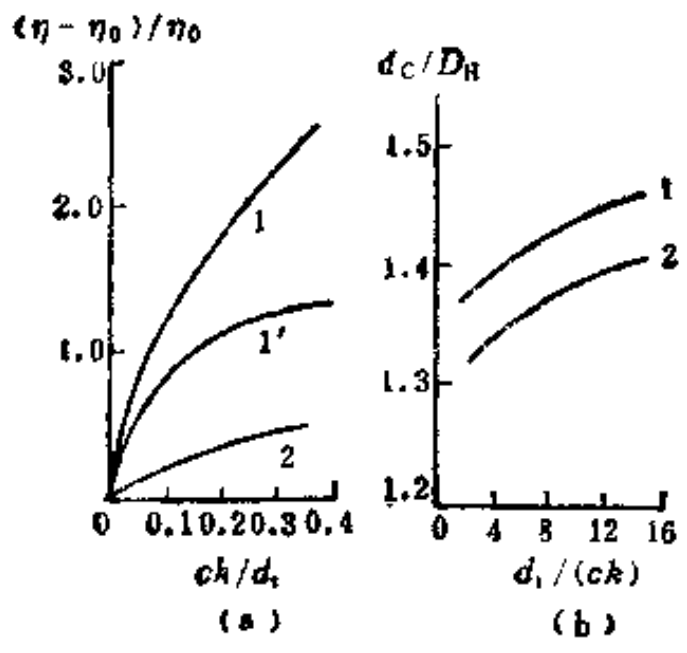


图 2-72 各种橡胶胶料的粘度 (a)、胀膨比 (b) 与填充因子ch/d_τ、d_τ/ch的关系

(d_τ—炭黑粒径；c—炭黑的体积分数；h—炭黑结构性系数；d_C—压出胶条直径；D_H—口型直径) 1—顺丁橡胶CKД-2；1'—顺丁橡胶CKД-1；2—丁苯橡胶

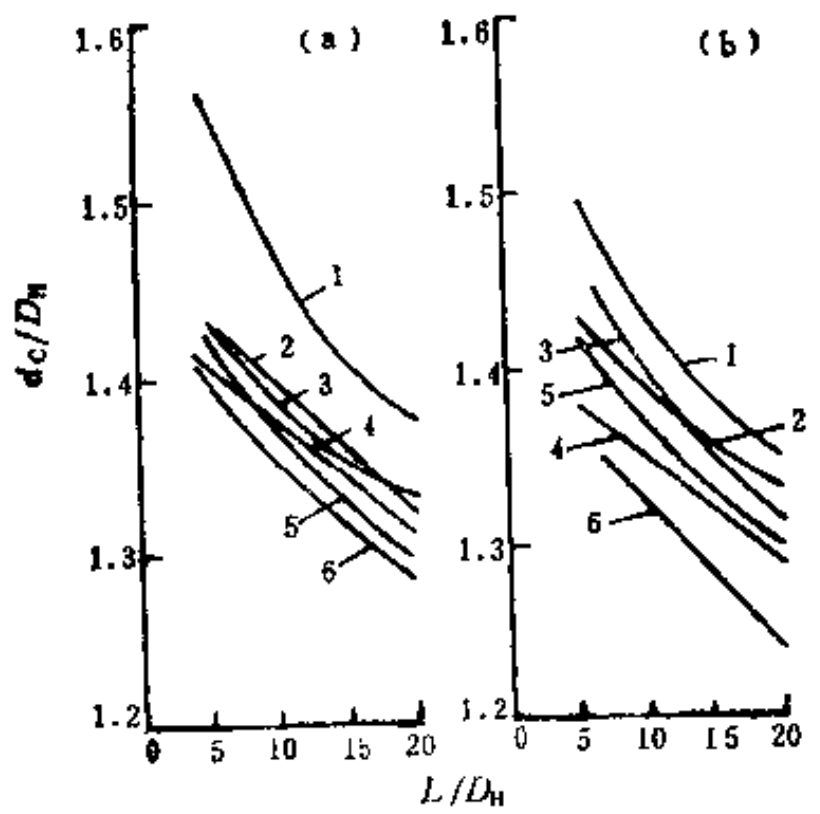
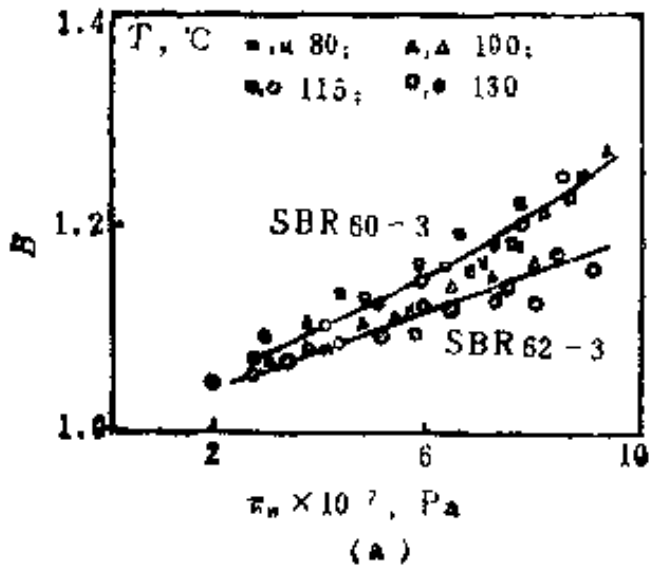
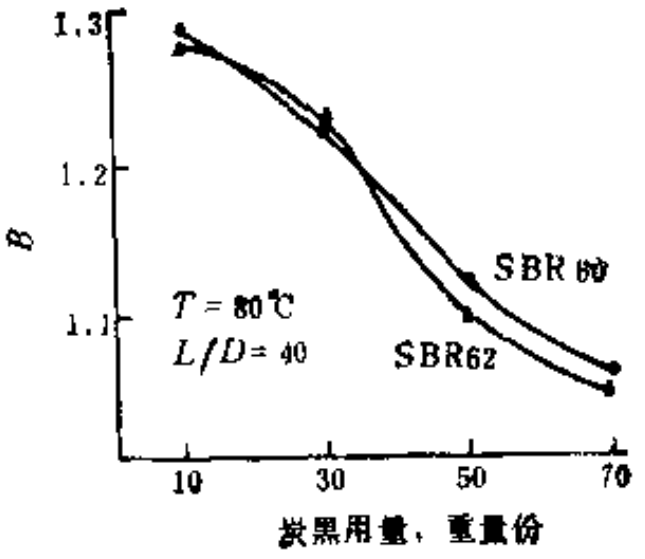


图 2-73 填充炭黑的胶料的膨胀率d_C/D_H与口型长径比L/D_H的关系

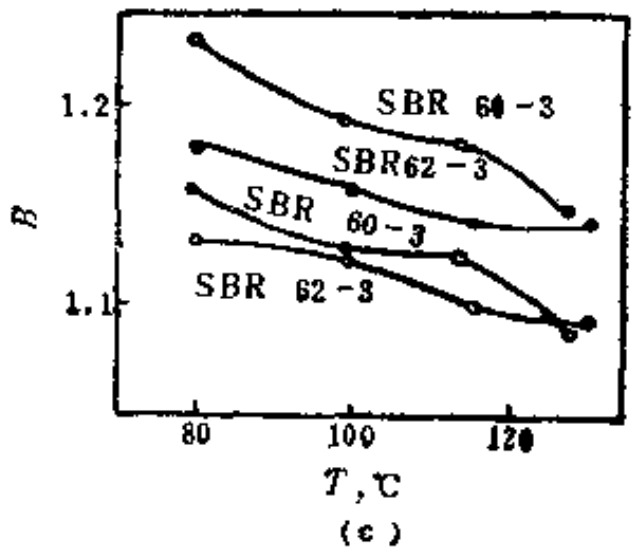
(d_C—压出胶条直径；L和D_H—分别为口型的长度和直径) (a) 生胶100重量份+炭黑20重量份：1—顺丁橡胶+SRF；2—顺丁橡胶+FEF；3—丁苯橡胶+SRF；4—顺丁橡胶+ISAF；5—丁苯橡胶+FEF；6—丁苯橡胶+ISAF (b) 生胶100重量份+FEF(重量份)：1—顺丁橡胶+10；2—顺丁橡胶+20；3—丁苯橡胶+10；4—顺丁橡胶+30；5—丁苯橡胶+20；6—丁苯橡胶+30



(a)



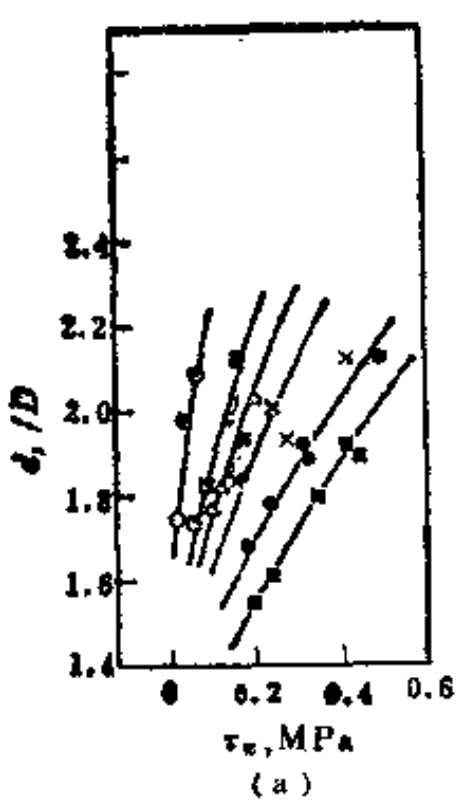
(b)



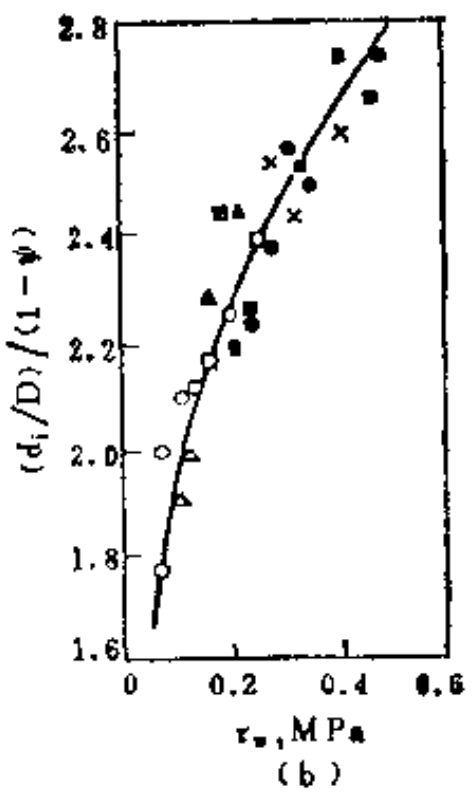
(c)

图 2-74 剪切应力（a）、炭黑用量（b）和温度（c）对丁苯橡炼胶 B 值的影响

(c) 中$\dot{\gamma}_w(S^{-1})$：SBR60-3—124.7；SBR62-3—12.5



(a)



(b)

图 2-75 炭黑用量对丁苯胶料膨胀比的影响

（a）未修正膨胀比；（b）修正膨胀比试验温度：120℃；炭黑用量(重量份)：○—无炭黑；△—15；□—35；×—50；●—65；■—80

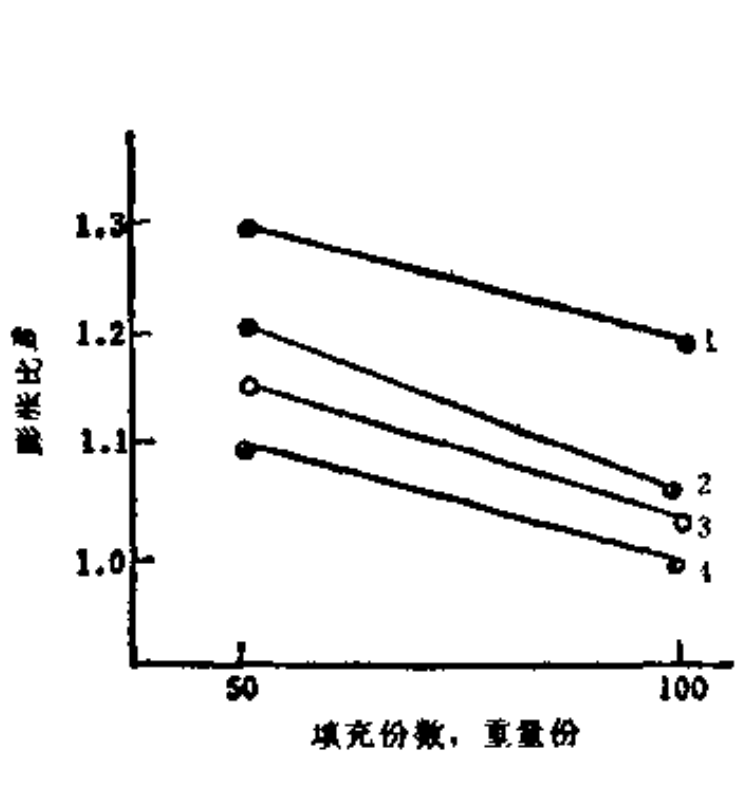


图 2-76 填料用量对丁苯胶料膨胀比的影响

1—$CaCO_3$；2—SAC(0h)；3—SAC(16h)；4—半补强炉黑

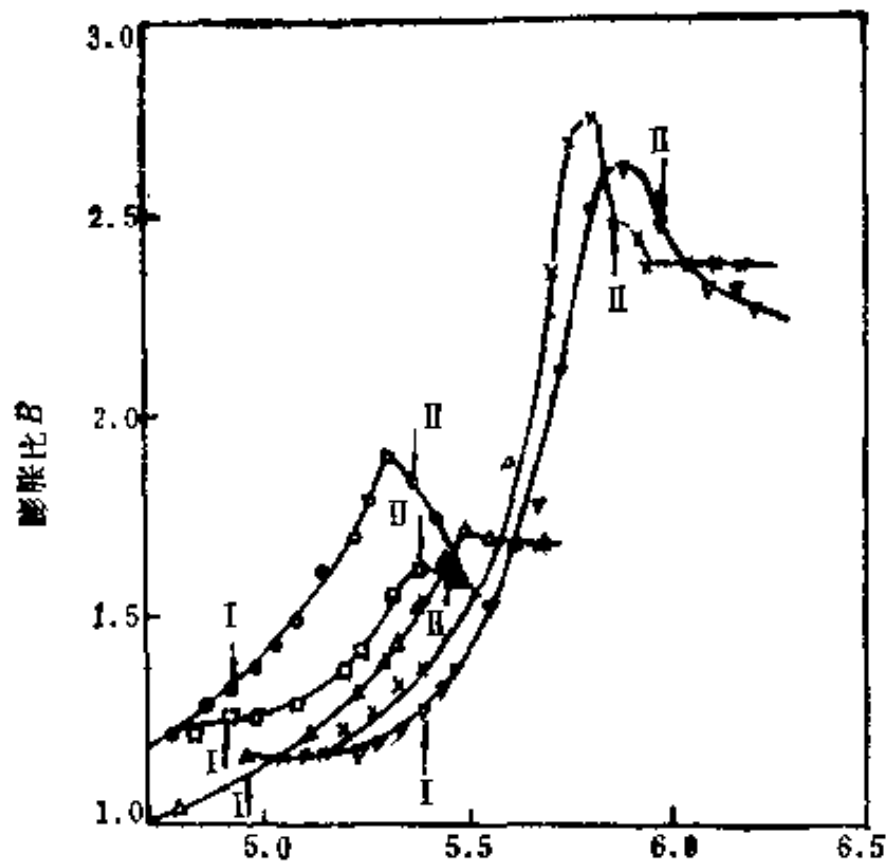


图 2-77　剪切应力对聚异丁烯混炼胶膨胀比的影响

Ⅰ—压出物表面出现粗糙的临界应力；Ⅱ—压出物出现螺旋弯曲流动的临界压力；
炭黑用量（体积百分比，%）：
○—0；□—2.5；△—5；×—9；▽—13

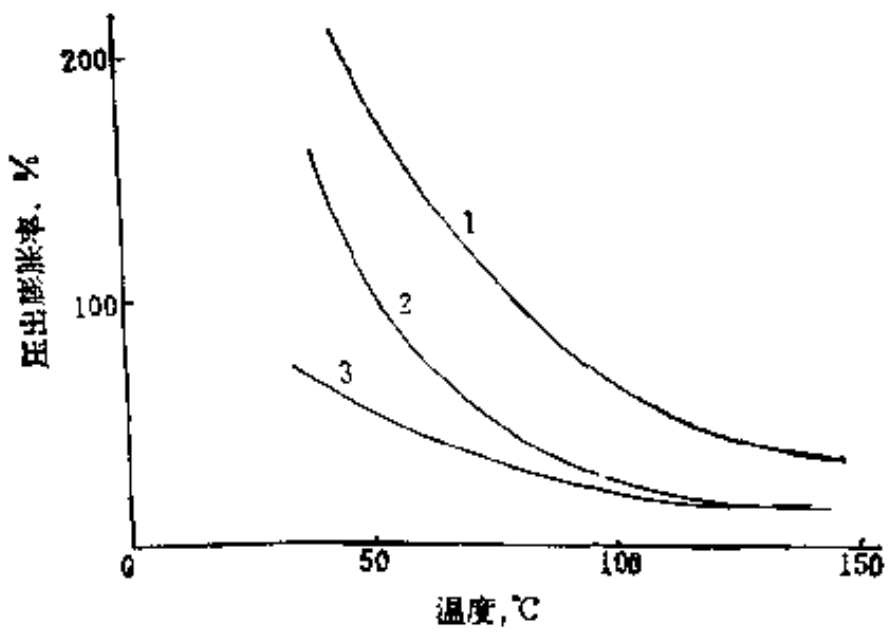


图 2-78　温度对改性聚异丁烯胶料膨胀率的影响

1—$\dot{\gamma}=10^3S^{-1}$；2—$\dot{\gamma}=60S^{-1}$；3—$\dot{\gamma}=10S^{-1}$

应力未达到稳定值或已经超过稳定值时，均会产生不稳定效应，从而产生不稳定流动。如图2-79所示，在恒定剪切速率条件下，剪切应力随时间（或应变值）延长（增加）而单调增大，并逐渐趋于一恒定值。

由图2-79可见，在恒定$\dot{\gamma}$条件下，随$\dot{\gamma}$升高，从某一$\dot{\gamma}$值开始，流动曲线出现极大值。$\dot{\gamma}$值越高，曲线上峰值越明显。

产生这种现象的原因是由于胶料中含有触变结构，其特征是能迅速产生应力松弛，并具有相应模量。当剪切速率较低（图2-79中曲线3）时，这种不大稳定的触变结构单元在全展流过程中来得及重排，应力一直单调增大，随后趋近一稳定值；当剪切速率较大（图2-79中曲线1、2）时，这些触变结构产生弹性变形，直到应力达最大值，然后触变结构破坏，应力急剧下降。对生胶和胶料来说，产生不稳定条件的应变值$\gamma_{不稳}$为100～100 000%（在$tg\varphi=$

1下，100%相当于单位应变值γ)。

橡胶在较高剪切速率下加工时（$\dot{\gamma}\gg100s^{-1}$），在达到稳定形变后，则会出现更明显的不稳定流动——弹性湍流。压出胶条表面出现裂口、粗糙、锯齿，乃至破裂等，如图2-80所示。

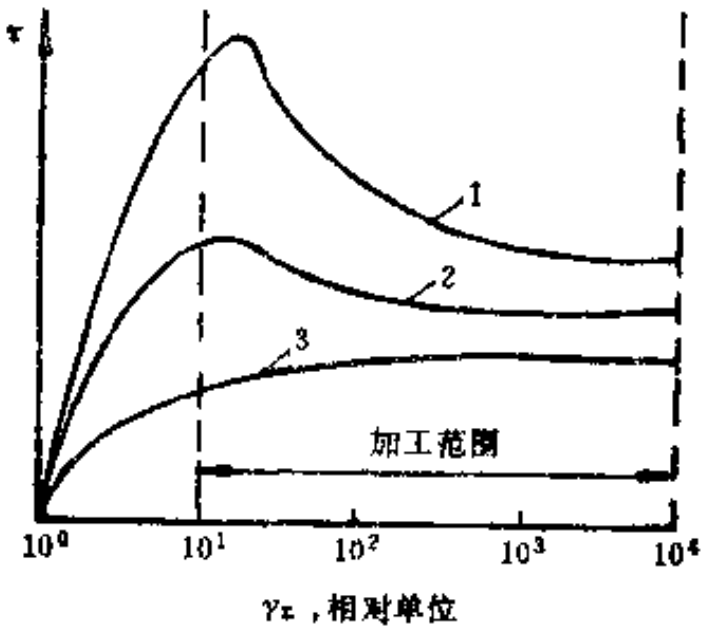


图 2-79 粘弹性触变材料的应力与应变的关系
1—高$\dot{\gamma}$；2—中等$\dot{\gamma}$；3—低$\dot{\gamma}$

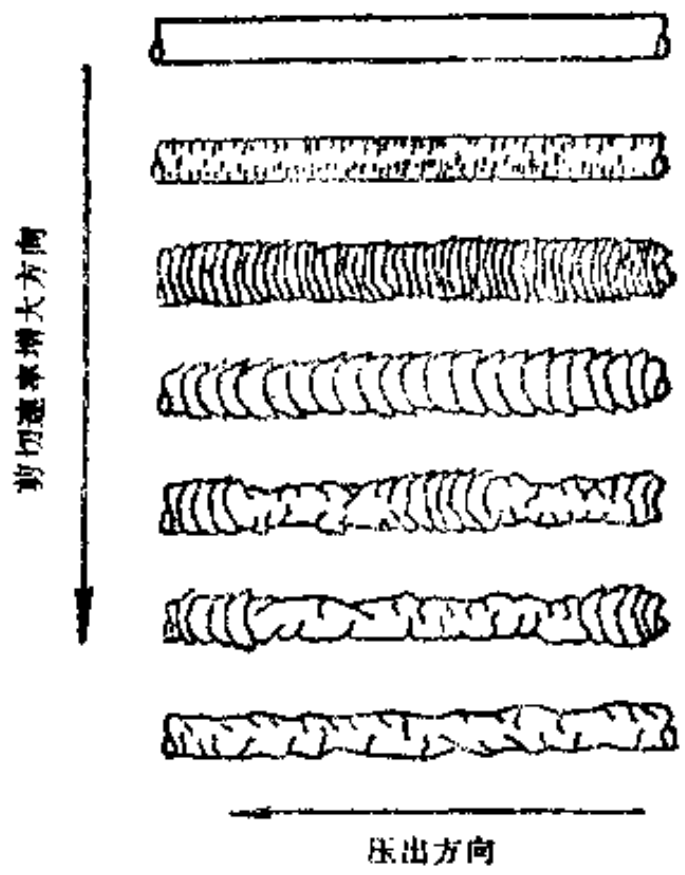


图 2-80 生胶和胶料压出时，胶条表面出现畸变和不稳定流动示意

为预测胶料的不稳定流动条件，可利用弹性体在圆管中流动的广义流动准数N_T：

$$N_T = M\sigma_{临} = \eta M(4Q/\pi D^3) = \eta M V_{临}/D \qquad (2\text{-}36)$$

式中 $\sigma_{临}$——临界剪切应力；

M——平均分子量；

Q和V——分别为体积流速和线速度；

D——压出口型的直径；

$V_{临}$——临界速度。

N_T在某一定值时，将达到不稳定流动的条件。显然，在恒定的V和D情况下，粘弹性材料的M和η达到某一定值时，即出现不稳定流动。但是对具体胶料来说，它们的M和η是给定的，所以提高压出速度或缩小压出口型直径均会使准数N_T值增大，而容易出现不稳定流动。为保证正常加工，避免压出等加工中出现胶料不稳定流动，必须对不稳定条件加以控制。

第四节 橡胶的断裂特性

White和Tokita等人对胶料流动过程中的断裂特性与炼胶工艺性能和分子参数之间的关系也进行了研究，获得了突破性进展，这是高分子流变学中的一项重要成就，它对推动橡胶炼胶工艺发展具有十分重要的意义。

一、断 裂 特 性

与硫化橡胶的断裂特性不同，对生胶的断裂特性研究较少。Tokita等人的研究表明，恰恰正是生胶的断裂特性决定橡胶的加工行为。

断裂特性系指生胶扯断伸长、弹性和塑性之比：用生胶试样拉伸断裂时的真实应力σ和断裂伸长比λ_b，可分别表示实际橡胶、理想橡胶和塑性流体的断裂能密度U_b、$U_{弹}$和$U_{塑}$，进而引出形变参数Q_f概念，描述和预测橡胶在炼胶中的流变行为。

（一）实际橡胶断裂能密度U_b

橡胶作为粘弹性材料，作单轴拉伸时，将先后产生弹性变形、粘弹变形和粘性流动（或塑性变形），最终断裂。在拉伸过程中，承受的实际应力的变化是逐渐增大的，达到最大值σ_m后，迅速下降，直至断裂。由于种种原因，断裂时的应力值重现性较差。但是逼近断裂点时（impending failure），即实际应力达到最大值σ_m的应力值重现性较好，所以在应力-伸长图中选取最大应力值σ_m为断裂点，与σ_m值对应的伸长λ_b称为断裂伸长比。与硫化胶以拉伸强度和伸长率表示断裂特性不同，图2-81中生胶的σ是真实应力，系按试样拉伸时真正断面面积计算，它是拉伸强度（f）的λ倍。即$\sigma=f\cdot\lambda$。（因为橡胶体积不可压缩，伸长λ倍时断面面积减小λ倍）。所以真实应力比拉伸强度（按试验初始断面面积计算）大λ倍。伸长比λ_b为试样伸长后（断裂）长度l与伸长前l_0之比，即$\lambda_b=l/l_0$，也与硫化胶伸长率（$\lambda_{-1}=l/l_0-1$）不同。

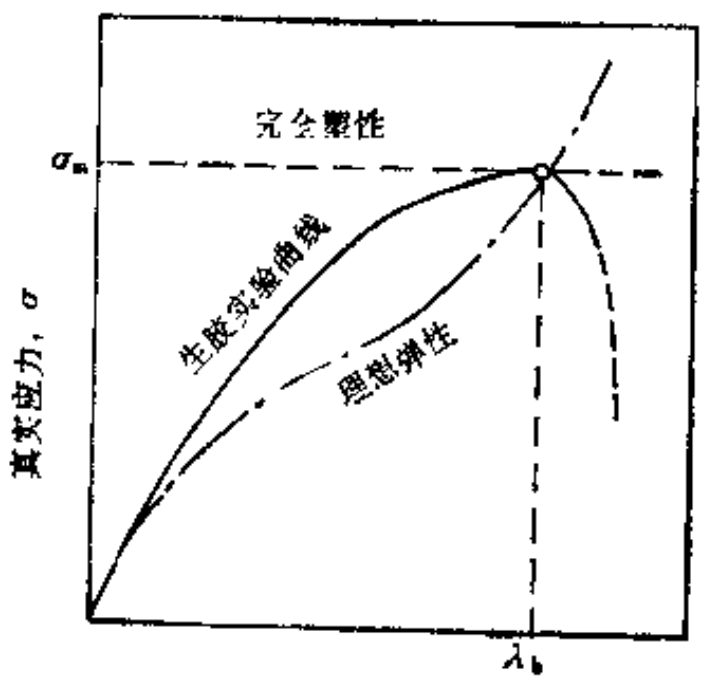


图 2-81 生胶拉伸时的真实应力与伸长比的关系

生胶拉伸时，因为体积变化极微，膨胀功可忽略不计，外力对橡胶所作伸长功为外力F与伸长值dl的乘积，即$F\cdot dl$。如果橡胶体积为V，则外力对单位体积橡胶拉伸到断裂点l_b所作的功，即称实际橡胶断裂能密度U_b：

$$U_b=\frac{1}{V}\int_{l_1}^{l_b}F\cdot dl$$

$$=\frac{1}{A_0l_0}\int_{l}^{\lambda_b}f\cdot A_0\cdot l_0 d\lambda$$

$$=\int_{l}^{\lambda_b}f\cdot d\lambda$$

$$=\int_{l}^{\lambda_b}\frac{F}{A_0}d\lambda \qquad (2\text{-}37)$$

式中 F——拉力；

l_0——试样拉伸前长度；

l_b——试样拉伸后长度；

A_0——试样拉伸前断面面积；

V——试样体积，$V=A_0\cdot l_0$；

f——拉伸强度，$f=F/A_0$；

λ_b——断裂点拉伸比。

由式（2-37）可见，U_b是λ_b的函数。

（二）理想橡胶断裂能密度U_{bc}（或$U_{理}$）

为了比较弹性与塑性，理想弹性与实际弹性，在已知实际橡胶断裂能密度U_b后，尚需知道两个极端状况的断裂能密度，即理想橡胶断裂能密度$U_{弹}$，和完全塑性流体断裂能密度$U_{塑}$。

由图2-30可见，通过断裂点（σ_m, λ_b）的理想橡胶应力-应变方程为：

$$\sigma_m = f \cdot \lambda_b \tag{2-38}$$

假设生胶完全弹性无粘性，且为服从高弹性统计理论的理想橡胶，按大变形理论，拉伸强度f为：

$$f = 2c_1\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{2-39}$$

式中c_1为常数，λ为伸长比，将式（2-39）代入式（2-38），得：

$$\sigma_m = 2c_1\left(\lambda_b - \frac{1}{\lambda_b^2}\right)\cdot\lambda_b$$

$$= 2c_1\left(\frac{\lambda_b^3 - 1}{\lambda_b}\right) \tag{2-40}$$

则

$$2c_1 = \frac{\sigma_m \cdot \lambda_b}{\lambda_b^3 - 1} \tag{2-41}$$

仿照式(2-37)可得出理想橡胶断裂能密度$U_{理}$

$$U_{理} = \int_1^{\lambda_b} f \cdot d\lambda$$

$$= \int_1^{\lambda_b} 2c_1\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)d\lambda$$

$$= 2c_1\left(\frac{\lambda^3 - 3\lambda_b + 2}{2\lambda_b}\right)$$

$$= \left(\frac{\sigma_m \cdot \lambda_b}{\lambda_b^3 - 1}\right)\cdot\left(\frac{\lambda_b^3 - 3\lambda_b + 2}{2\lambda_b}\right)$$

$$= \left(\frac{\sigma_m}{2}\right)\cdot\left(\frac{\lambda_b^3 - 3\lambda_b + 2}{\lambda^3 - 1}\right) \tag{2-42}$$

或改写为：

$$U_{理} = \frac{\sigma_m}{2}\cdot\frac{\lambda_b^2 + 2\lambda_b^{-1} - 3}{\lambda_b^2 - \lambda_b^{-1}} \tag{2-43}$$

式（2-43）表示单位体积橡胶的理想贮能，即外力作用后单位体积理想橡胶所贮存的弹性能。

（三）塑性流体断裂能密度$U_{塑}$

如果生胶为完全塑性流体，即超过一屈服应力后呈完全粘性流动。流动时所消耗的塑性功耗$U_{塑}$为：

$$U_{\text{总}}=-\frac{1}{V}\cdot\int_{l_0}^{l_b}\sigma_m\cdot A\cdot dl$$

其中

$$dl=l_0 d\lambda$$

因此

$$U_{\text{总}}=-\frac{\sigma_m}{V}\int_{\cdot}^{\lambda_b}A\cdot l_0 d\lambda \tag{2-44}$$

又

$$A=\frac{A_0}{\lambda},\quad Al_0=\frac{A_0 l_0}{\lambda}=\frac{V}{\lambda}$$

所以

$$U_{\text{总}}=\sigma_m\int_{\cdot}^{\lambda_b}\frac{d\lambda}{\lambda}$$

$$=\sigma_m\cdot\ln\lambda_b \tag{2-45}$$

（四）形变参数θ_d与λ_b的关系

实际生胶，既非理想高弹体，亦非完全塑性体，而是粘弹体，既有弹性变形能又有粘性流动，实际生胶的断裂能密度U_b即应包括这两部分，弹性贮能和塑性功耗。为了比较和表示生胶断裂前的变形过程中弹性贮能和塑性功耗的相对重要性，引出形变参数θ_d，

$$\theta_d=\frac{U_{\text{总}}}{U_{\text{总}}} \tag{2-46}$$

同时，以θ_d～λ_b表示生胶断裂特性与加工性能的关系。实验结果如图2-82所示。

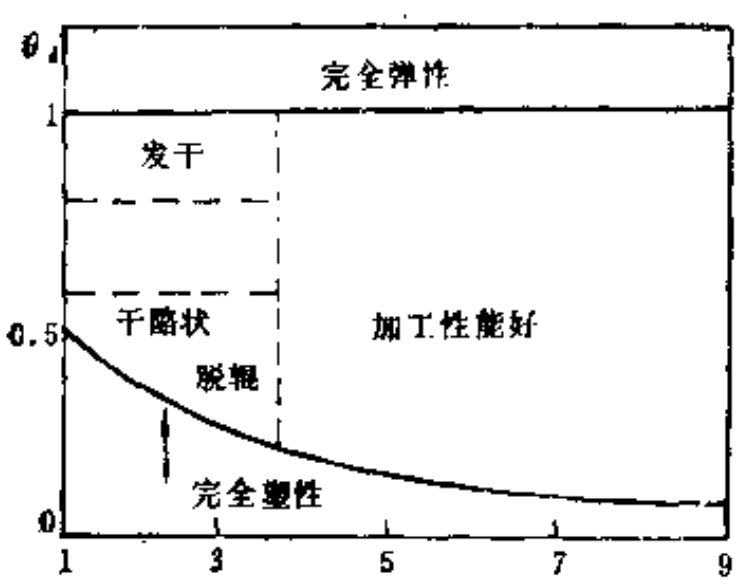


图 2-82 形变图（θ_d与λ_b的关系）

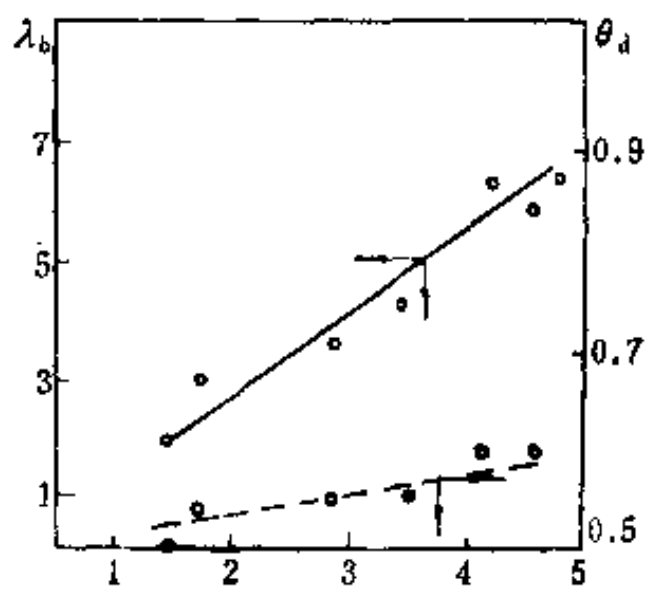


图 2-83 聚丁二烯橡胶分子量分布对λ、θ_d的影响
（门尼粘度≈43）

由图2-82可见：

① 当生胶是理想高弹性体（理想橡胶）时，即$U_b=U_{\text{总}}$则$\theta_d=1$；

② 实际生胶为粘弹性体，变形时有内摩擦粘流存在，即$U_b>U_{\text{总}}$，则$\theta_d<1$；

③ 当生胶拉伸变硬，则θ_d可能大于1；

④ θ_d值的下限为生胶完全塑性流动，即$U_b=U_{\text{总}}$时，则

$$\theta_d = \frac{U_{弹}}{U_{实}} = \frac{U_{弹}}{U_{橡}}$$

$$= \frac{\frac{\sigma_m}{2}\left(\frac{\lambda_b^2 - 3\lambda_b + 2}{\lambda_b^2 - 1}\right)}{\sigma_m \cdot \ln\lambda_b}$$

$$= \frac{\lambda_b^2 - 3\lambda_b + 2}{2(\lambda_b^2 - 1)\ln\lambda_b} \qquad (2\text{-}47)$$

由式（2-47）可见，当$\lambda_b \longrightarrow 1$时，$\theta_d \longrightarrow \frac{1}{2}$；当$\lambda_b \longrightarrow \infty$时，$\theta_b \longrightarrow 0$。由图 2-84可见，生胶形变参数与断裂伸长比$\lambda_b$之间存在一定关系，大多数弹性体，都处于理想弹性体和完全塑性体之间。

二、影响生胶断裂特性的因素

影响生胶断裂特性的主要因素有分子参数，如分子量、分子量分布和支化度，以及温度和剪切速率等工艺条件。

（一）分子量分布

随着分子量分布增宽，生胶伸长比λ_b和形变参数θ_d都增大，λ_b值增大尤为显著。λ_b值对生胶加工性能影响很大，分子量分布适当宽者λ_b值较大，橡胶加工性能较好。

几种门尼粘度相近而分子量分布不同的线型聚丁二烯橡胶与λ_b、θ_d的关系如图2-83和表2-20所示。

表 2-20　不同分子量分布聚丁二烯橡胶的λ_b和θ_d值

催化体系	门尼粘度	$\overline{M}_W/\overline{M}_n$①	支化程度	λ_b(50℃)	θ_d(50℃)
丁基锂	42	1.4	线型	1.8	0.50
丁基锂	42	1.7	线型	2.8	0.55
(钛系Ziegler)	43	3.4	线型	4.0	0.55
(镍系Ziegler)	42	4.1	线型	6.0	0.60
乳液聚合	44	>3.5	支化	5.0	—

① $\overline{M}_w/\overline{M}_n$值为3.4者为中等。

丁苯橡胶分子量分布与λ_b、θ_d值关系如表2-21所示。

表 2-21　几种丁苯橡胶λ_b和θ_d值

橡胶类型	分子量分布	λ_b	θ_d
乳液丁苯橡胶	最宽	8.0	0.5
溶聚丁苯橡胶	宽	6.0	0.65
溶聚丁苯橡胶	窄	1.5	0.55

几种橡胶的λ_b与θ_d关系如图2-86所示。由图可见，除烯醇型催化聚丁二烯橡胶例外，橡胶一般都处于$\theta_d=1$和$\theta_d=0.5$两条线之间。分子量分布宽的橡胶移向右方；分布窄的移向左

方。

分子量分布较窄橡胶的λ_b和θ_d值均较低，在图中处于不利位置（参照图2-84），易出现干酪状或破棉絮状，甚至无法加工。

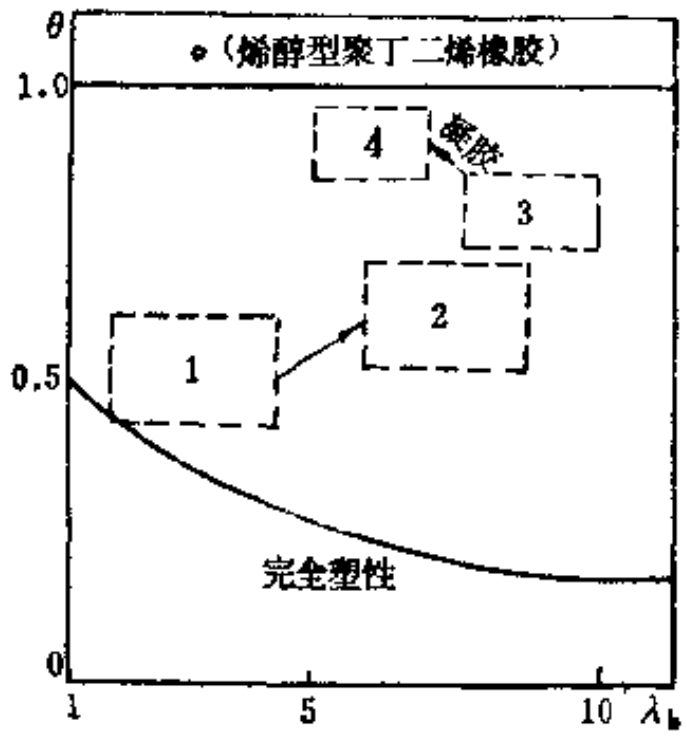


图 2-84 各种橡胶θ_d～λ_b关系图（伸长速度为50cm/min，50℃）

1—窄分布的溶聚丁苯橡胶与聚丁二烯橡胶；2—宽分布的溶聚丁苯橡胶与聚丁二烯橡胶；3—冷聚乳液丁苯橡胶；4—热聚乳液丁苯橡胶

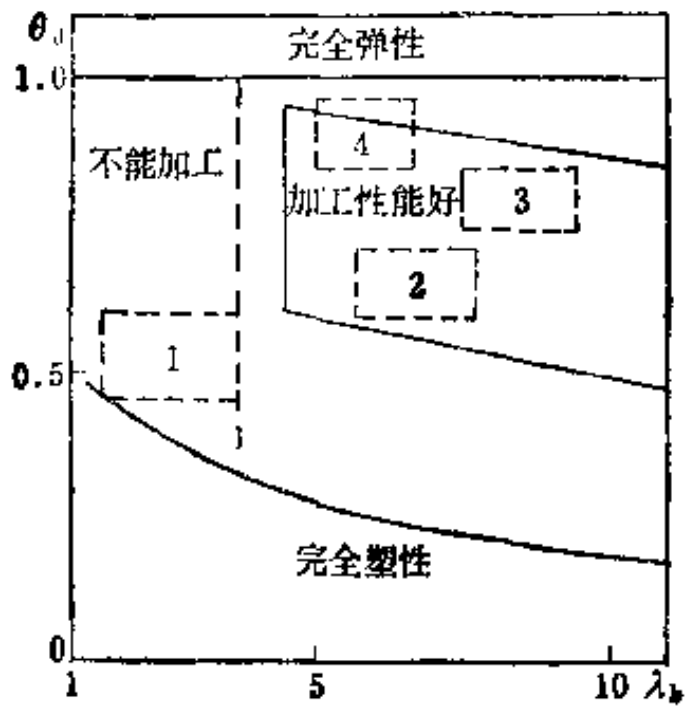


图 2-85 炼胶区域划分示意图

1—分子量分布窄的溶聚丁苯橡胶和顺丁橡胶；2—分子量分布宽的溶聚丁苯橡胶和顺丁橡胶；3—低温乳聚丁苯橡胶；4—高温乳聚丁苯橡胶

炼胶速度提高，剪切速率增大，会使λ_b增大。为适应快速炼胶，目前生产的乳液丁苯橡胶的分子量分布以稍窄一些为宜。

（二）分子量

橡胶分子量减小，弹性降低，θ_d值便下降，在图中的位置往下移；随分子量增大（如果分子量分布窄）生胶的θ_d值增大，甚至大于1，超出完全弹性线，而λ_b值变化不大，例如烯醇型聚丁二烯橡胶。这时，橡胶无粘性，易压碎，很难加工。

（三）支化

随着支化程度增加，生胶伸长比λ_b值减小。由表2-21和图1-86可见，冷聚丁苯橡胶向热聚丁苯橡胶过渡时，凝胶增多，即支化度增加，则λ_b值减小，θ_d值增大，弹性虽增大，但加工性能变差。

综上所述，分子量、分子量分布和支化是影响生胶断裂特性的主要因素。由图2-85可见，分子量分布宽的橡胶在图的右方，分子量分布窄的橡胶在图的左方，弹性大的橡胶在图的上方，塑性大的橡胶在图的下方。断裂特性与橡胶的加工性能有着密切联系。各种橡胶在θ_d～λ图中的位置直接反映出橡胶加工性能的优劣，各种加工性能优越的橡胶总是处于图中的有限范围之内（见图2-85）。看来，生胶λ_b和θ_d值二者应以稍大些为宜，并需适当配合。

（四）温度

生胶断裂模量$\left(\frac{f\cdot\lambda_b}{\lambda_b-1}\right)$和扯断伸长率（$\lambda_b-1$）是决定橡胶炼胶性能的重要参数，它们随温度变化而有规律地变化。丁腈橡胶的断裂特性与温度的关系如图2-86所示。

由图2-86可见，从图的上方开始，处于较低温度时，橡胶较为强韧，模量较高，扯断伸长率较低，受外力作用变形时容易断裂成碎块，随着温度升高，橡胶模量降低，扯断伸长率增高，当伸长率超过最大值后，逐渐减小，模量有所降低，但仍然较高，约等于0.1～1MPa；温度继续升高，扯断伸长率和弹性模量均随着下降，当扯断伸长率超过最小值后，逐步增大，而弹性模量继续下降到最低值。

（五）剪切速率

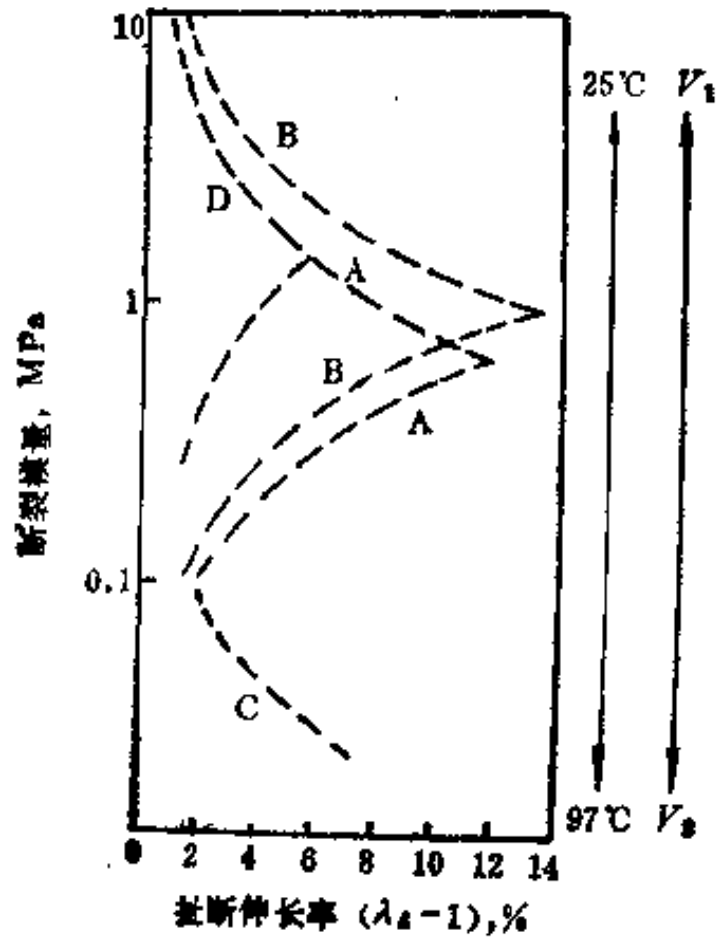


图 2-86　丁腈橡胶断裂模量与扯断伸长率的关系

橡胶门尼粘度值：A—30；B—80；C—85；D—95；
V_1—每秒伸长速度为26700%；V_2—每秒伸长速度为267%

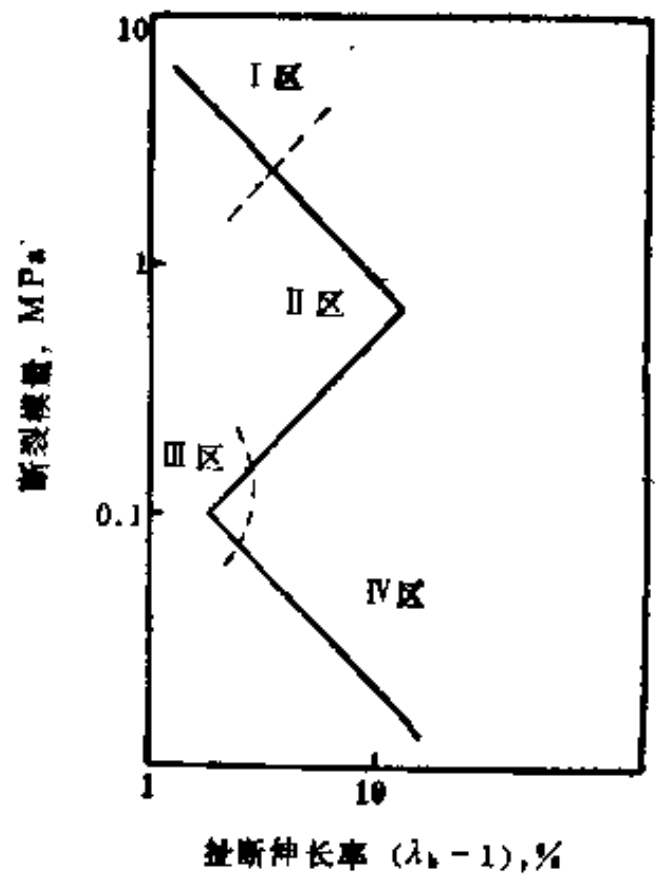


图 2-87　丁腈橡胶断裂特性与辊筒行为区域

在橡胶加工范围中，炼胶机的辊筒直径和转速是固定的，但辊距为可变因素，剪切速率与辊距成反比。根据时间-温度等效原理，提高剪切速率相当于降低温度。生胶断裂模量与扯断伸长率随剪切速率变化而变化的规律，等效于随温度变化的规律。如图2-86所示，从图的上方开始温度由低而高即相当于剪切速率由高而低的变化条件下，断裂特性发生的变化。

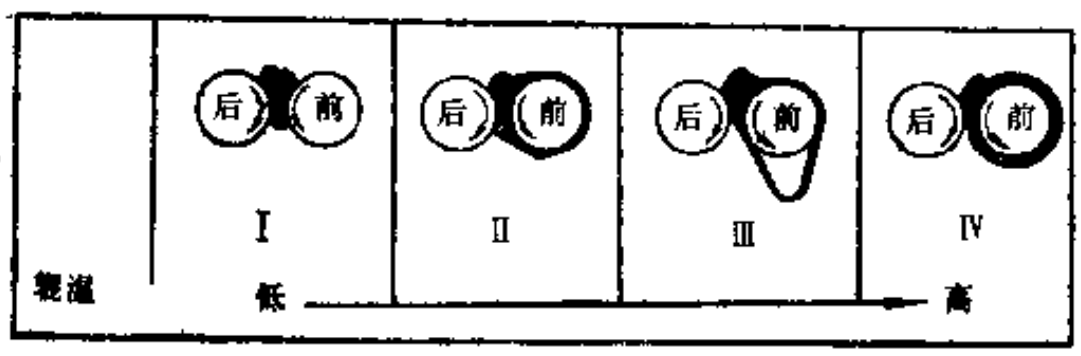


图 2-88　生胶在开炼中的4种状态

弹性固体→高弹性固体→粘弹性流体

三、断裂特性与加工性能的关系

断裂特性（而不是粘度）与生胶或胶料炼胶性能密切相关。

为了看出两者之间的关系可将图2-88数据取双对数座标作图，则断裂曲线变为直线，如

图2-87所示。

由图可见，在图的上方，形变速率较高或温度较低直线斜率为－1，经过一临界点后直线斜率为1，当形变速率进一步降低或温度升高时，出现一个最小伸长率临界点，以后斜率再次变为－1。由此出现4个明显模量-变形区域。

与此相似，White和Tokita认为，随着开炼机辊筒温度从低到高，生胶或胶料在辊筒间可能出现4种区域或4种状态，如图2-88所示。

第Ⅰ种状态，温度较低，这时生胶较硬且弹性大，橡胶停留在辊隙上面，或压入后成碎块不能炼胶；第Ⅱ种状态，温度适当升高，胶料既有粘性流动又有适当高弹性变形，能正常包辊，有利于炼胶和粒状配合剂分散；第Ⅲ种状态，随着温度升高，胶料流动性增加，分子间力减小，强度降低，胶带不能紧密地包辊筒，出现脱辊挂袋震或破裂现象，此为临界状态，无法操作，应当避免；第Ⅳ种状态，胶在更高的温度下，胶料显粘性液体状包于辊筒，产生塑性流动，有利于压延操作。

对比图2-86和图2-87可见，生胶或胶料在开炼机上加工所出现不同区域，恰恰与它们的断裂特性、断裂模量和扯断伸长率密切相关，其中变形特性——扯断伸长率最为重要。生胶或胶料断裂随λ_b值变化而变化，就是它们在断裂中出现的4种状态。因此控制操作条件（温度或剪切速率），改变胶料断裂特性，就能使胶料处于所需要的第2种或第4种状态。炼胶时，当胶料出现第3种状态时，或者降低辊筒温度，或者减小辊距、增大剪切速率，都可以提高胶料扯断伸长率，从而使胶料回到所需要的第2种状态。

利用橡胶断裂特性与其加工性能之间的这种关系，可以较好地预测生胶的炼胶性能。研究证明，在炼胶过程中，伸长速率很高，在密炼机转子凸棱与混炼室壁之间，估计最高伸长速率可超过每秒20000%，在混炼室的其它部位，变形速率要低得多。为了获得预测效果，采用高速拉力计，并在接近操作条件（温度和伸长速率）下测定，可获得橡胶断裂特性和弹性模数，观察橡胶大变形时的行为。各种橡胶的玻璃化温度不同，它们的最佳包辊区（Ⅱ区）温度也不相同。各种橡胶包辊区温度如表2-22所示。

表 2-22 几种橡胶包辊区温度

单位：℃

胶　种	Ⅰ区	Ⅱ区	Ⅲ区	Ⅳ区
天然橡胶	40～50	40～50	—	120～130
乳液丁苯橡胶			—	
顺丁橡胶			>50	
氯丁橡胶		40～50		80～90
丁腈橡胶				
乙丙橡胶		65～75		
氯磺化聚乙烯				
异戊橡胶		50～70		

由表2-22可知，天然橡胶和乳液丁苯橡胶包辊性较好，炼胶时一般只出现Ⅰ区和Ⅱ区，而没有明显的Ⅲ区。顺丁橡胶的包辊筒的温度较低，为40～50℃，超过50℃时，变为Ⅲ区状态，出现脱辊；温度达120～130℃时，塑性增大，包辊性能重新好转，为第Ⅳ区包辊状态。

第五节　橡胶的流变性质与基本工艺

弹性体流变学在橡胶加工中的应用极广，因为大部分的加工过程都是利用胶料的简单流

动来实现的。归纳起来，流变学的主要应用可分为两大类：一是用于确定生产过程中出现问题的原因（生产中断或出现故障，多由胶料粘度过高或弹性记忆效应过强等原因所致）；二是用于设计加工过程、加工方法和加工设备。

在实际应用中，一个重要的方法是借助于量纲分析和模拟理论（又称类比设计），即在流变学基础上利用量纲分析和类似理论，以实验模拟和类比放大的办法，寻求最佳操作条件和最适宜的流变参数。

本节先将量纲分析及其在流变模拟中的应用作一介绍，然后将探讨几种特殊的应用。

一、量纲分析和模拟理论

“模拟”这个术语，用于技术文献时有各种各样的意义。一般来说，是研究问题的一种方法，它以模型作为对象，先在模型上进行实验，然后将实验结果定量地放大到原型上去。

模拟法的数学工具是相似论。目前，普遍采用的相似论研究方法有两种：一种是根据物理现象的基本微分方程组，运用相似变换导出现象的相似准则；第二种是量纲分析法，对于数学物理方程尚未建立的那些复杂现象，它虽不一定能给出非常肯定的精确结论，但却是目前处理这类问题唯一可行的方法。它通过实验模似，找出相应的一些无量纲准数，籍以得到半经验公式。

量纲分析是工程分析的传统方法，运用量纲齐次性原理和 π 定理，将各种含量纲变数的函数关系变为无量纲变数的方程（通常称为准则方程），然后再整理分析所组成的无量纲数组。

当前，流变理论在非牛顿型流体中的应用还不够成熟，流变模拟法是唯一切实可行的方法：一方面在实验室里对工厂生产条件进行物理模拟；另一方面选择与加工过程规模无关的弹性体性能复合指标，从而将加工行为（在实验部分）的预测问题简化为测定聚合物的几项属于复合性能指标的特性，如流变性能和粘附-摩擦特性等。根据工艺经验，常用的复合性能指标准数有：

$M_t=V_Z=\dot{\nu}t$——莫尔（Mohr）准数，又称总剪切应变准数

$$R_e=\frac{LD\rho}{\tau\eta_{有效}}=\frac{VD\rho}{\eta_{有效}}$$——雷诺准数

$$W_e=\frac{\eta_{有效}\dot{\gamma}}{G}=\frac{\eta_{有效}V}{GL_t}$$——韦森堡准数

$$B_e=\frac{\mu_{出}P}{\eta_{有效}\dot{\gamma}}$$——别勃里斯准数（又称剪切形变条件准数）

$$C_r=\frac{G}{\sigma_k}$$——脆性准数

$$B_k=\frac{At}{\eta_{有效}}=\frac{\nu\cos\theta_c t}{\eta_{有效}L}$$——比克尔曼相互粘附作用准数

$$B_i=\frac{dL}{\lambda_r}$$——毕奥准数

$$Fc(Pe=)\frac{a^1}{L^2}=\frac{a}{L_v}$$——傅里叶-佩克列准数

$$\Gamma=\frac{L}{D}=\frac{L_T}{L_L}$$——几何相似单纯形

式中 $\dot{\gamma}$——剪切速率；

$\eta_{有效}$——有效粘度；

G——剪切弹性模量；

σ_k——内聚强度；

A——粘附力；

μ_s——外摩擦系数；

a——导温系数，$a=\lambda_r/\rho\cdot C$；

ρ——密度；

λ_r——导热系数；

C——胶料比热容；

P——压力；

t——时间；

D——特征尺寸；

V——速度；

ν——表面张力；

θ_C——滑润角。

流变模拟已成功地应用于橡胶的混炼、压出、压延等过程。下面以实例来说明流变模拟在橡胶加工中的应用。

例：橡胶的包辊性

为便于操作和提高生产效率，混炼时应使胶料包在开炼机的慢速前辊上。天然橡胶、聚异戊橡胶易包前辊，但热塑性弹性体SBS则易包快速后辊，而丁腈橡胶和丁苯橡胶在辊温高和辊距大时，还易脱辊。调节辊距可以使胶料从后辊转移到前辊，该转移现象与开炼机辊筒的几何参数、运动学条件、胶料的物理化学性质和流变性能有关。White和Tokita将两辊都不包胶时的辊距$2H_0$称为“前后转移点”。临界辊距$2H_0$可用如下函数表示：

$$2H_0=f(t_p,\ F_a,\ P,\ R,\ u_0,\eta) \tag{2-48}$$

式中 t_p——胶料加工过程的时间，

F_a——辊筒表面与胶料间单位表面积的粘附力；

P——横压力；

R——辊筒半径；

u_0——前辊速；

η——胶料粘度。

在工程单位制中，上述各物理量的量纲为：

$$\left.\begin{aligned}
&[H_0]=M^0L^1T^0;\\
&[t_p]=M^0L^0T^1;\\
&[F_a]=M^1L^{-1}T^{-2};\\
&[P]=M^1L^{-1}T^{-2};\\
&[R]=M^0L^1T^0;\\
&[u_0]=M^0L^1T^{-1};\\
&[\eta]=M^1L^{-1}T^{-1}。
\end{aligned}\right\} \tag{2-49}$$

由量纲齐次性原理，求式（2-35）函数关系必定存在：

$$〔L〕=K〔T〕^a〔M^1L^{-1}T^{-2}〕^b〔M^1L^{-1}T^{-2}〕^c〔L^1〕^d〔L^1T^{-1}〕^e〔ML^{-1}T^{-1}〕^f \tag{2-50}$$

$$\therefore〔2H_0〕=K(t_p)^a(F_a)^b(P)^c(R)^d(u_0)^e(\eta)^f \tag{2-51}$$

方程（2-51）有7个变量、3个独立量纲（M, L, T），根据π定理，用量纲分析法消去3个变量，再用相似变换法，可得4个无量纲相似准数，即，

$$(2H_0/t_pu)=K(F_at_p/\eta)^b(Pt_p/\eta)^c(R/t_pu_0)^d \tag{2-52}$$

式（2-52）的推导过程：

由物理量的量纲分析式（2-36）知，t_p、u_0、η三量的量纲独立，故取t_p、u_0、η为新的基本单位。在新的单位制中，两辊均不包胶时的辊距$2H_0$的量纲可表示为：

$$〔2H_0〕=t_p^xu_0^y\eta^z \tag{2-53}$$

比较式（2-40）两边的工程单位制量纲，可得：

$$L=T^x(LT^{-1})^y(M^1L^{-1}T^{-1})^z$$

亦即：

$$L=M^zL^{y-z}T^{x-y-z}$$

由此可得到指数方程：

$$〔M〕:\quad 0=z$$

$$〔L〕:\quad 1=y-2z$$

$$〔T〕:\quad 0=x-y+z$$

从而解得：

$$\left.\begin{aligned}x&=1\\y&=1\\z&=0\end{aligned}\right\} \tag{2-54}$$

将式（2-41）代入式（2-40）：

$$〔2H_0〕=t_pu_0 \tag{2-55}$$

采用完全相同的方法，可以写出粘附力F、横压力P和辊筒半径R的新量钢：

$$〔F〕=t_p^{-1}\eta \tag{2-56}$$

$$〔P〕=t_p^{-1}\eta \tag{2-57}$$

$$〔R〕=tu_0 \tag{2-58}$$

于是，根据π定理，就可把式（2-38）改写成无量纲形式的准则方程：

$$(2H_0/t_pu_0)=K(F_at_p/\eta)^b(Pt_p/\eta)^c(R/t_pu_0)^d$$

式中的指数b、c、d和系数K由实验确定，该式左右两端的两个无量纲数，不包含任何胶料常数，即与胶料无关，式右边第一项$〔F_at_a/\eta〕^b$是比克尔曼准数，第二项在剪切速率$\dot{\gamma}=t_p^{-1}$和外摩擦系数$u_{rp}=1$时是别勃里斯准数，根据开炼机炼胶过程的流变理论方程：

$$t_p=(2H_0R)^{1/2}/1/2(u+u_0)=2(2H_0R)^{1/2}/u_0(f+1) \tag{2-59}$$

式中 f——速比；

u——后辊速。

改写式（2-59）为：

$$2H_0/t_pu_0=〔(f+1)(2H_0/R)^{1/2}〕/2 \tag{2-60}$$

令：

$$(f+1)(2H_0/R)^{1/2}=N_0 \tag{2-61}$$

再由实验证明：N_0与开炼机类型无关，对于给定胶料和给定温度，N_0是一个常数，如胎面胶在48℃时，测量各种规格的开炼机（表2-23），得：

$$N_0=0.33\sim0.35。$$

一般，生产厂常取$N_0=0.34$，而且，N_0随温度升高而下降。

表 2-23 胎面胶料在各种条件下$N_0=0.34$时相应的$2H$值

R, mm	v, m/min	v_0, m/min	f	t, s	$2H_0$, mm
75	9.1	10.5	1.1	0.078	2.03
75	9.1	11	1.2	0.072	1.85
75	9.1	12.5	1.4	0.059	1.52
38	1.4	2	1.4	0.085	0.74
38	5.3	7.6	1.4	0.05	0.71
25	2.7	3	1.15	0.084	0.63

把N_0定名为包辊指数，它是胶料包前辊的临界值。取实际操作指数为N^*，则

$$N^*=(f^*+1)(2H^*/R^*)^{1/2}$$

因此，要使胶料包前辊的条件是：$N^*>N_0$，亦即，操作指数应大于包辊指数。

因此，用开炼机操作时，保证胶料包前辊的辊距条件为：

$$2H^*>N_0^2R^*/(f^*+1)^2$$

从而可知，对于辊筒半径为R和速比f，在特定开炼机上是难于改变的，故只能调节辊距$2H$和辊温（改变N_0）来实现。

在$R=355$mm，$f=1.25$的2030mm开炼机上加工某些胶料时，其包前辊的合理辊距$2H_0$如下：

胶料	辊温，℃	N_0	$2H^*$, mm
胎面胶	57	0.24	4
	76	0.18	2.3
胶鞋胶	20	0.32	5.3
	54	0.29	6.6

经实验发现，N_0与粘度无关，而与表面的粘附性成正比。因而可在后辊表面喷惰性物质，以减小粘附性，这样在小辊距，即当$N^*<N_0$时，也可实现包前辊。

在实验室中对各种胶料测得的N_0的数据如表2-24所示。

表 2-24 各种胶料的炼胶特性

($N^*=0.3$，$R=355$mm，$2H_0=6.5$mm，$f=1.35$)

橡胶种类	辊温，℃	N_0	炼胶特性准数比较	胶料包辊情况	
				预　测	实　测
丁苯橡胶-A	100	0.14	$N_0<N^*$	包前辊	包前辊
	106	0.11	$N_0<N^*$	包前辊	包前辊
丁苯橡胶-B	91	0.33	$N_0<N^*$	包前辊	包前辊，偶尔包后辊
	97	0.25	$N_0<N^*$	包前辊	包前辊
氯丁橡胶	105	0.21	$N_0<N^*$	包前辊	包前辊
	77	0.37	$N_0>N^*$	包后辊	包后辊
丁腈橡胶	85	0.26	$N_0<N^*$	包前辊	包前辊
三元乙丙橡胶	94	0.19	$N_0<N^*$	包前辊，但可能脱辊包前辊	高温下包前辊，但捏炼不好
	112	0.05	$N_0<N^*$		

由表2-24可知，预测与生产实际情况极为相符。当N^*与N_0接近时，会出现临界状态，应当避免。其方法是升高温度，或增大辊距，以相应减小N_0值和提高N^*值。

由上可见，包辊指数作为胶料工艺准数，能较好地预测工艺行为，在实验室小机台上测定的胶料包辊筒行为，应用到生产规模时，只要保持流变相似，即包辊准数不变，即可获得相同的结果。

二、冷　　流

橡胶加工中，会遇到生胶在贮存时产生冷流的问题，即底部胶块由于上部胶块重压而慢慢地沿地板流动。这一现象的特点是变形速率很小而变形时间很长。充分流动所需的时间$t_{1/4}$（底部胶块高度由于冷流减小75%所需要的时间）比最大松弛时间T_m大得多。所以可以认为这种情况下的流动是牛顿型流体的行为。充分流动时间可按式（2-62）计算：

$$t_{1/4}=\frac{45}{8}\eta_0\frac{R^2}{Fh^2} \tag{2-62}$$

式中　R——胶块半径；

h——胶块厚度；

F——上部胶块重力；

η_0——零剪切粘度。

由此可见，提高η_0可以增大$t_{1/4}$，即减轻冷流现象。为此，根据流变学原理增大橡胶的重均分子量，和增加长支链（如对聚丁二烯橡胶）均可达到以上目的。实验证明，这两种方法都是可行的。

三、基本工艺中的流变分析与应用

生胶和胶料在开炼机、密炼机、压延机、压出机和注压机等设备上加工时，会产生很高的剪切速率（$\dot{\gamma}$达10^4s^{-1}）和相应的高剪切应力（达2MPa以上）。在这种条件下，生胶和胶料都表现出非常明显的反常性质，即较强的非牛顿性质，其流变指数n值约为0.15～0.3。在各项基本工艺中，胶料的变形条件相当复杂，这些流变特性对加工极为重要。现择要分述如下。

（一）开炼和压延

胶料在开炼和压延加工时，有相似的流变行为，胶料都是在不同速比的两个回转辊筒间发生变形，但是各自的加工条件和对半成品的要求却完全不同。例如，胶料在压延时所受温度和剪切速率都比开炼时为高；由于温度对剪切应力影响比剪切速率更显著，所以开炼时产生的剪切应力往往比压延时要大。

两辊间胶料任一点处的剪切速率（见图2-89）$\dot{\gamma}$，可用式（2-63）表示：

$$\dot{\gamma}=\frac{3vE}{h_0}\cdot\frac{\rho^2-\lambda^2}{(1+\rho^2)^2} \tag{2-63}$$

式中　v——辊筒转速，r/min；

E——y/h（x和y分别为相对x轴和y轴的点坐标）；

h_0——最小辊距；

ρ——$x/\sqrt{2Bh_0}$；

λ——胶片与辊筒离开（脱离接触）点上的 ρ 值。

知道了奥斯特瓦尔德-戴维瑟律方程中的 K、n 常数，就可以确定胶料不同点处的剪切应力。

辊筒间不同部位胶料的流动速度分布如图2-90所示。

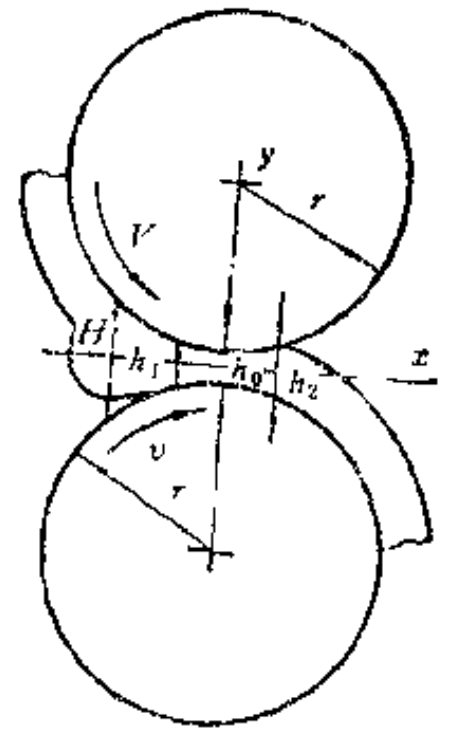


图 2-89 胶料在辊筒间加工示意

如图2-90所示，剪切速率随辊筒间隙而变化，开始它随间隙减小而增加，然后由于线速度的均匀化而逐渐下降到零，在接近最小间隙 h_0 处重新增高。在开炼机辊筒上部、堆积胶虽然不断滚动，但其剪切速率为零。

最大剪切速率和最大剪切应力都是在胶料近最小间隙处发生的，该区域对生胶塑炼和混炼分散都起着重要作用。由于胶料通过反复捏炼、取向、打卷，以及重新送入辊筒间隙，使胶料各部分都受到均化作用，几乎无取向效应。但是压延时，胶片未受到类似均化作用，而产生明显的压延效应，沿压延方向的拉伸强度比横向的要大。

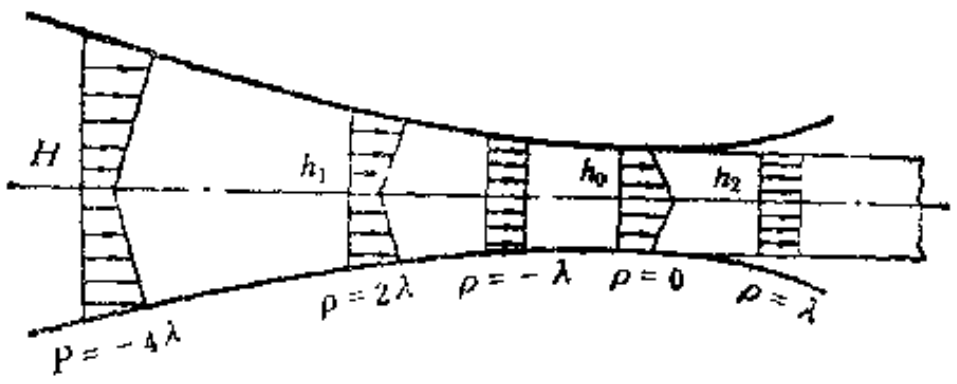


图 2-90 辊筒间不同部位胶料流动速度分布

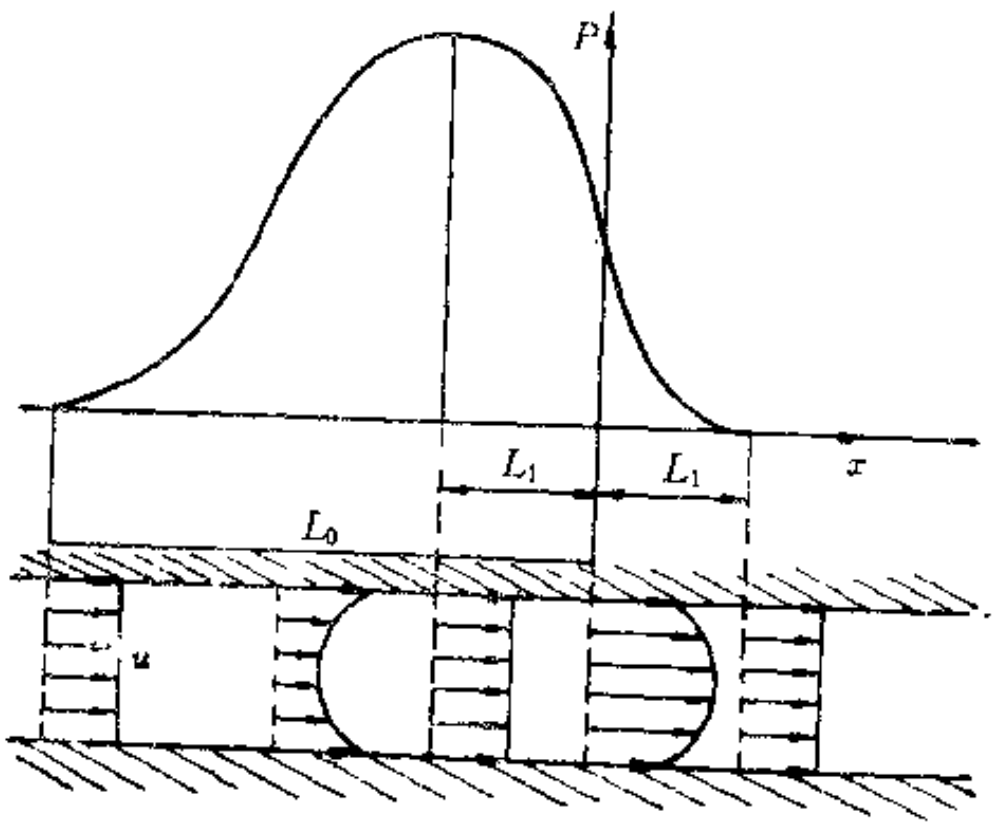


图 2-91 辊筒间的压力分布

辊筒间不同部位胶料的压力分布如图2-91所示。

由图2-91可见，最大压力不是在辊筒间距最窄处，而是接近h_0上游一点处。胶料在辊筒间的压力P可按式（1-64）计算：

$$P=\frac{\eta v}{H_0}\sqrt{\frac{9R}{32H_0}}\,[g(x',\lambda)+c] \tag{2-64}$$

式中 η——胶料表观粘度，Pa·s；

v——辊筒表面线速度，cm/s；

H_0——辊距的一半，cm；

R——辊筒半径，cm；

x'——无量纲数，表示横坐标x的位置；

λ——无量纲的流动速率，反映操作条件；

c——积分常数，在加工操作感兴趣的范围内约为$5\lambda^3$；

g——为位置x'和操作条件λ的函数；

$\frac{\eta v}{H_0}\sqrt{\frac{9R}{32H_0}}$——压力基本系数。

在某一炼胶、压延情况下，x'是定值，λ又是胶片离开辊筒时的x'值。函数g对压力值有较大的影响，可为正值或负值。由压力基本系数$\frac{\eta V}{H_0}\sqrt{\frac{9R}{32H_0}}$可知，胶料粘度越大，横压力越大。例如，橡胶粘度为$10^4$Pa·s，$R$为10cm，$v$为25cm/s，辊距为2mm(即$H_0=0.1$cm)，则压力基本系数值为13MPa，可见辊筒间产生的压力是相当大的。由于横压力的作用，辊筒间隙中间的要比两边的大。为了保证整个压延辊长度与间隙一致，必须采取补偿措施。

（二）密炼

生胶和胶料在密炼时的流变方程可以在基本流变方程上建立：

$$\tau=K\cdot\dot{\gamma}^n \tag{2-65}$$

式中 τ——生胶和胶料剪切应力，Pa；

K——胶料常数，又称稠度；

n——橡胶流变指数。

常数稠度K取决于胶料组分，它与胶料门尼粘度有一定关系，可按经验式（2-66a）计算：

$$K=0.0272\eta_m \tag{2-66a}$$

式中K值是指在100℃下的数值，温度变化时，K值按式（2-66b）修正：

$$K_{T_1}=K_{373K}\cdot e^{B\left(\frac{1000}{T_1}-\frac{1000}{373}\right)} \tag{2-66b}$$

$$\lg K_{T_1}=\lg K_{373K}+\frac{B}{0.3}\left(\frac{1000}{T_1}-\frac{1000}{373}\right) \tag{2-66c}$$

式中 K_{T_1}——温度T_1(K)时的常数；

B——给定组分胶料的常数。

如果已知其它温度下的K_T值，则可用该K_T值代替K_{373K}代入式（2-66c）；一般工业制品用混炼胶的B值可取0.75。

以班伯里密炼机为例，其剪切速率$\dot{\gamma}$值与转子转速和装胶容量等有关：

$$\dot{\gamma}_{平均}=\frac{c\cdot\phi n_{平均}}{60} \tag{2-67}$$

式中 $\dot{\gamma}_{平均}$——平均剪切速率，s^{-1}；

c——系数，取值0.32（当胶料对室壁有滑移和粘附现象时）；

$n_{平均}$——转子平均转速，min^{-1}；

ϕ——影响剪切速率变化的系数。

$$n_{平均}=\frac{n_{快}+n_{慢}}{2}$$

$$\psi=\frac{V_{有效}}{V_{最佳}}=\frac{\dot{\gamma}_{平均有效}}{\dot{\gamma}_{平均最佳}}$$

式中 $V_{有效}$——胶料有效加工条件下体积，m^3；

$V_{最佳}$——胶料最佳加工条件下体积，m^3。

工艺性能差的胶料，在混炼初期，其平均剪切速率$\dot{\gamma}_{平均}$往往比工艺性能好的要低，因为此类胶料混炼时在室壁上有滑移、粘附和破碎等现象产生。

根据上述公式，流变性能参数可用毛细管流变仪测定。

在混炼过程中，为粉碎粒状填充补强剂，必须有一定剪切应力τ。由式（2-65）可见，通过提高转子转速，即提高剪切速率$\dot{\gamma}$，可达到增大剪切应力目的。但是，随之而来的是引起胶料温度升高，导致粘度下降，K值会降低，结果τ值仍然未能提高。因此，有效的措施是冷却，适当降低温度，使胶料粘度升高，则剪切应力τ随之增大，从而提高密炼机混炼效果。

粉碎粒状配合剂所需的有效功可按式（2-68）计算：

$$N=K\cdot\dot{\gamma}^{n+1}\cdot V_{有效} \tag{2-68a}$$

或

$$N^*=1\eta_a v^2 L/h_0 \tag{2-68b}$$

式中 $V_{有效}$——胶料有效体积；

v——转子凸棱顶部圆周速度；

N^*——转子单位长度的功率；

L——凸棱宽度，cm；

h_0——凸棱边与室壁的间隙，cm。

在实际生产中，式（2-68b）比较重要。因为它利用了密炼机几何参数来计算混炼功率，比较方便。

知道了转子一定转速时所需功率，可以大致估计剪切应力大小：一定形变体积胶料的平均剪切应力为：

$$\tau_{平均}=\frac{N}{\dot{\gamma}_{平均}\cdot V} \tag{2-69}$$

式中 N——有效功率；

V——密炼室容量。

形变体积中的平均剪切速率与密炼机填充系数有关，班伯里密炼机的填充系数一般为0.5～0.6（见图2-92）。

混炼时的全部有效功率几乎都要转变为热，因此按式（2-68）也可以确定胶料中的生

热，其单位体积生热则应等于 $\frac{N}{V}$（V为胶料体积）。由此，又可得出结论：为了降低高粘度胶料的温度，并防止焦烧，应适当减小转子转速，以适当降低$\dot{\gamma}_{平均}$。

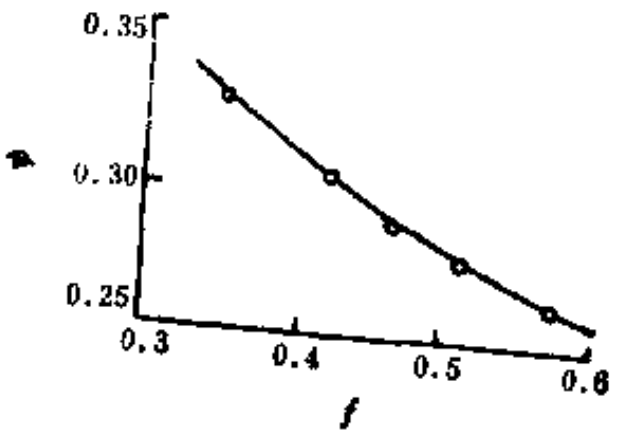


图 2-92 班伯里型密炼机中平均剪切速率ψ与密炼室填充系数f的关系

（$\psi=\dot{\gamma}_{平均}/n_{平均}$，式中$n_{平均}$为转子平均转速 (r/min)；$f=V_{胶}/V_{室}$）

研究证明，在转速恒定条件下，转子上的转矩波动幅度或有效功的波动幅度 λ（见图2-93），可以表征生胶和混炼胶胶料的工艺性能。

$$\lambda=\frac{2(N_{max}-N_{min})}{N_{max}+N_{min}} \qquad (2\text{-}70)$$

式中 N_{max}——在 t 时间内最大有效混炼功；

N_{min}——在 t 时间内最小有效混炼功。

$$t=\frac{60}{n_{快}-n_{慢}}$$

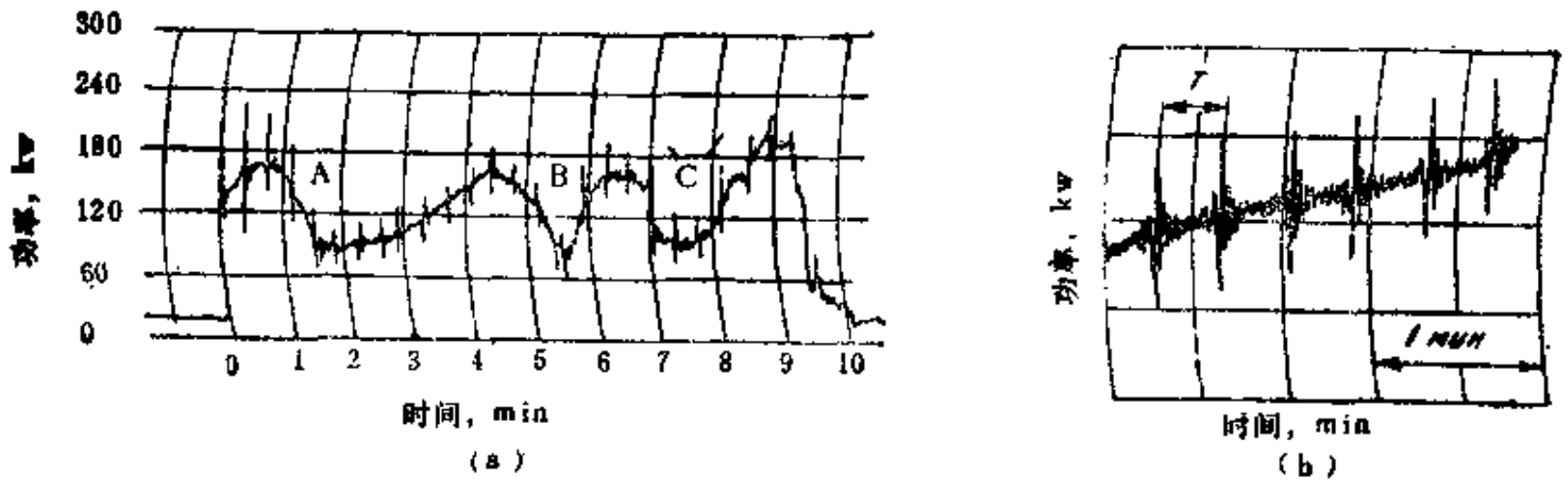


图 2-93 含炭黑氯丁橡胶加工过程中的转矩变化曲线

λ值较小（在班伯里密炼机中为0.16以下）时，表明胶料塑性较大，有较好的工艺性能，可以进行下一步塑性加工。λ值较大时，表明其混炼加工条件较为理想。

在胶料制备过程中，λ值是不断变化的。一般来说，混炼过程结束时λ值降低。λ值剧烈变化（如由大变小）表示混炼止此已使胶料达到所需的物理-化学过程。λ值的大小不仅与生胶类型和胶料组分有关，而且与胶料温度和转子、室壁温度有关。据研究确定，对于不同胶种，密炼机转子与室壁都有一最佳流变温度：

顺丁橡胶（fiston公司）	238℃	乳聚丁苯橡胶	88℃
充油溶聚丁苯橡胶	92℃	氯化丁基橡胶	70℃
充油乳聚丁苯橡胶	98℃		

在上述温度条件下，橡胶在混炼室中不会有滑移。这是在转子转速一定的条件下保证胶料混炼生产效率最大的最低温度。如果为了改善冷却散热条件使密炼室温度降低，则会出现胶料打滑现象，结果生产效率会随之降低。如果在满足密炼机的上述最佳温度条件下用降低密炼机转子转速的方法来降低胶料温度，则可提高混炼生产效率，该方法比提高转速或降低密炼机温度的方法为佳，即

$$\eta_{低} \cdot V_{最佳} \geqslant \eta_{快} \cdot V_{有效}$$

在密炼过程中，最大转矩值实际上与胶料中炭黑等填料用量有很密切的关系，如图2-94所示。

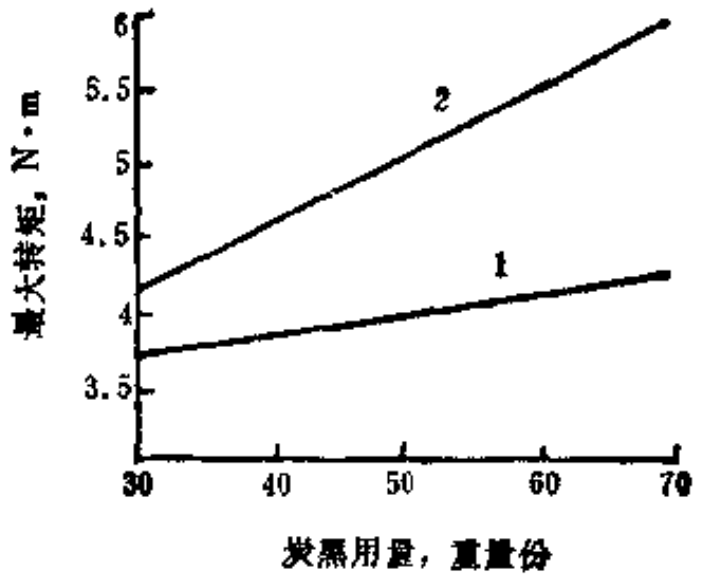


图 2-94 胶料混炼最大转矩与炭黑含量的关系
1—用Monsanto流变仪测定的曲线；2—用无转子"特瓦尔特"流变仪测定的曲线

为了评定生胶与胶料的混炼工艺性能，可根据胶料在金属表面的摩擦和粘附特性来衡量，其本质也与流变特性有关。为此，可用一准数Be作为加工效应系数：

$$Be = \frac{\mu_{TP} P}{\dot{\gamma} \eta_a} \qquad (2\text{-}71)$$

式中 μ_{TP}——外摩擦系数；

$\dot{\gamma}$——剪切速率，s^{-1}；

η_a——表观粘度，Pa·s；

P——压力。

如果$Be<1$，就发生胶料对于密炼机室壁和转子的滑移，混炼能量急剧下降。在此周期中，单位能量从0.4～0.54MJ降至0.036～0.072MJ。如果其值为1.5～3，则混炼过程一般能正常进行。因为此时摩擦力较大，而胶料粘度较小。

增大Be值可采用多种方法。提高温度对摩擦系数μ_{TP}影响很小，但能显著降低胶料内摩擦，即降低粘度，所以能增大Be值。提高压力对胶料粘度影响很小，但能使摩擦系数增大。顺丁橡胶的混炼性能较差，则可选择适当混炼条件（如温度、压力和容量等），调整主要配合剂（如炭黑和软化剂），调整加料顺序和时间，从而可获满意的加工性能，一般在混炼初期加入炭黑，而后期加入软化剂。这样，可避免油类降低胶料与金属之间的摩擦系数，使混炼正常进行。

当然，胶料粘度过低，乃至发生对转子与室壁表面的粘着或粘连，会劣化混炼操作，也是不可取的。

（三）压出

1．压出过程的流变分析

压出机的典型结构如图2-95所示。

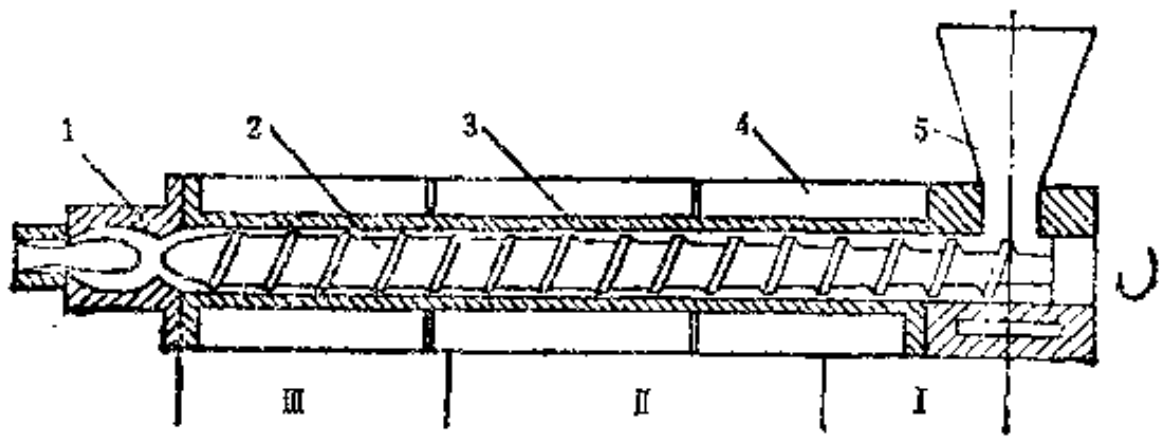


图 2-95 单螺杆压出机简图

1—机头；2—螺杆；3—机筒；4—热载体循环夹套；5—加料斗；
工作区段：Ⅰ—加料；Ⅱ—塑化；Ⅲ—压出

由图2-95可见，根据胶料在压出过程中的变化，螺杆工作部分可相应地分为加料段、压缩段和压出段等三个区段。

加料段，主要起输送胶料作用。胶料进入加料段后，，在旋转螺杆推动下，在螺杆螺槽与机筒内壁之间形成相对运动，并由旋转而形成一连串一定大小的胶团，不断滚动前进。

压缩段，又称塑化段，主要作用是将胶团压实，同时进一步塑化，使胶料逐渐形成流动状态。

压出段，又称计量段，进一步压缩，并均匀地搅拌胶料，使之充满螺槽，完全形成流动状态。由于螺杆的转动，对胶料产生较大压力，最后在机头处把胶料挤得十分紧密，并以一定流量、压力从机头口型流道中均匀压出。

压出机的生产能力在很大程度上取决于加料段的吃料能力和压出段的输送能力。而胶料的搅拌、塑化，则直接与压缩段的结构有关。

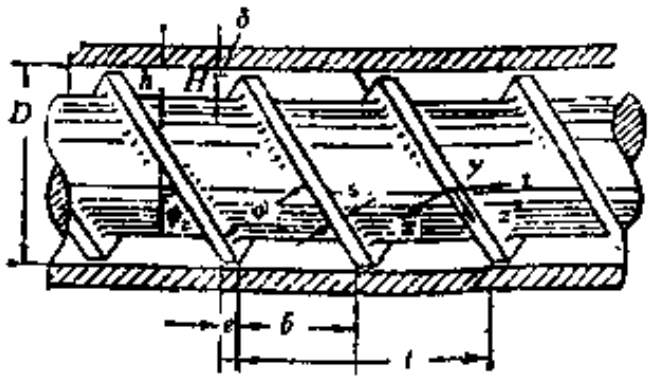


图 2-96 单螺杆压出机压出段的几何形状

D—螺杆直径；t—等距螺杆螺纹的导程；h，H—等深螺杆螺槽深度；w—螺槽法向宽度；e—螺杆凸棱宽度；ϕ—螺纹升角；B—螺槽轴向宽度；δ—螺杆凸棱顶部与机筒内壁的间隙；s—螺杆垂直宽度

实际上，对于热喂料压出工艺来说，在压出过程中胶料状态变化并不明显，整个螺杆大部分起着计量段作用。因此，压出过程流变分析的重点应是计量段的流体输送理论问题。

（1）螺槽中的流动　双头螺杆的结构形状和几何尺寸如图2-96所示。

在螺杆的旋转作用下，胶料在螺槽中的流动会产生正流、环流和反流，基本流动形式为剪切流动。

a．正流与环流　在压延过程中，螺杆相对于机筒旋转。但为了方便起见，现假设机筒展开平面的速度$v=\pi Dn$（n为转速）相对于静止的螺杆展开平面成ϕ角作平行移动，在摩擦力的作用下，呈流动态的胶料被机筒拖动前移。

单元胶料流动速度v，可分解为平行于螺槽方向的分速度v_z和垂直于螺槽方向的分速度v_x（而$v_y=0$），如图2-97所示。

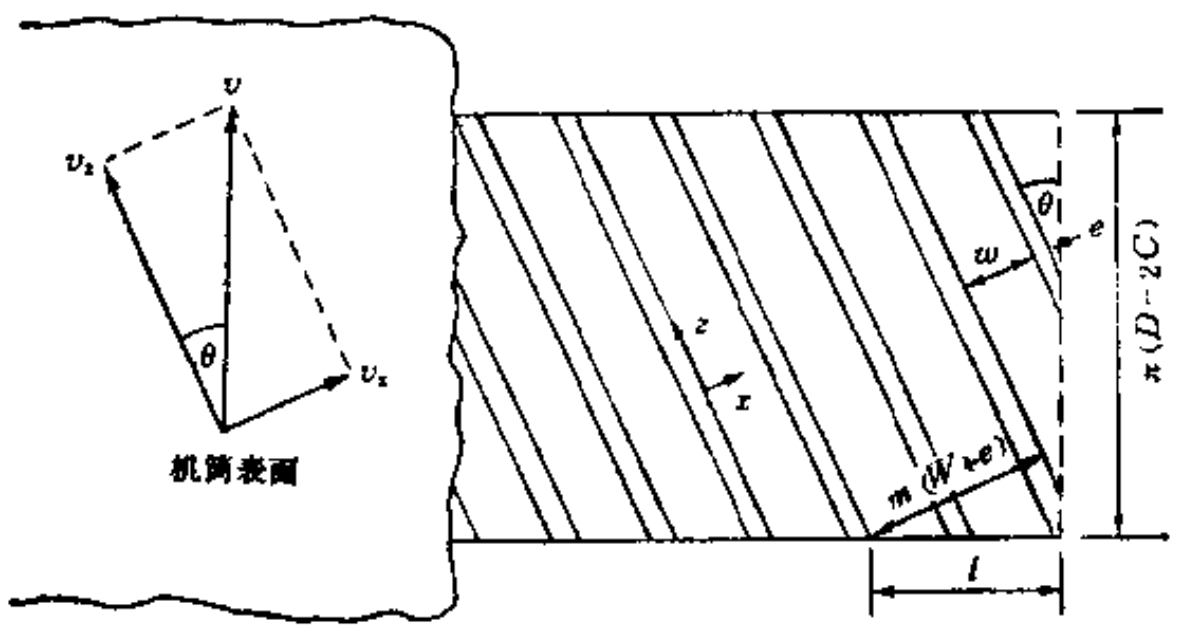


图 2-97 螺槽中胶料流动速度分解示意

分速度v_z使胶料沿螺槽向机头方向运动，称为正流速度，相应的流量为正流流量Q_d。分速度v_x则将胶料挤向螺棱的推力面，使胶料沿螺槽垂直断面作环流。它对产量影响不大，但

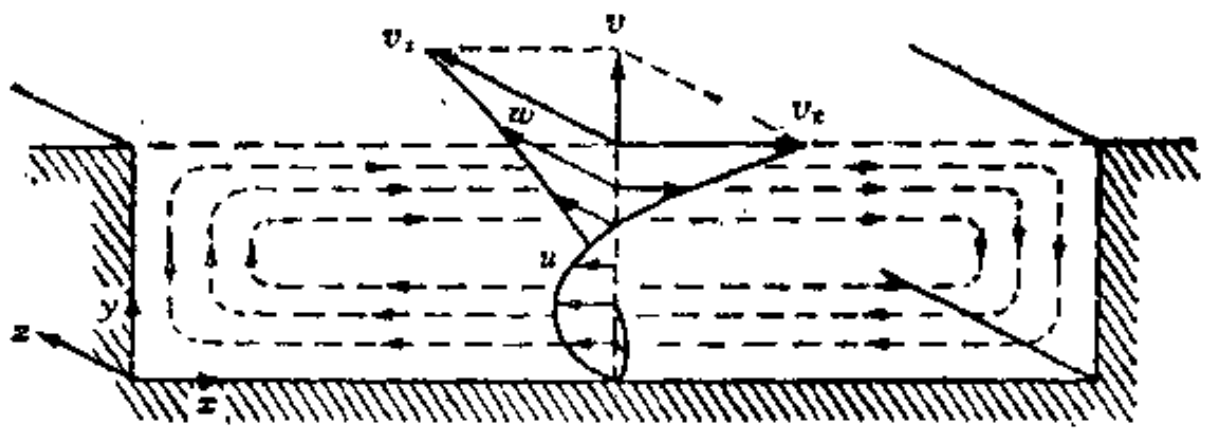


图 2-98　胶料在螺槽中的环流

能促使胶料产生较好的混合和塑化，如图2-98所示。

如上所述，当机筒展开平面以速度 v 运动时，与机筒内表面接触的那层胶料随之也以速度 v 和机筒一起运动，面与螺槽底面接触的那层胶料可认为是静止不动的。所以沿螺槽深度方向上，各层胶料的速度是不同的。这是一种典型的剪切层流，而这种正流速度梯度$\dot{\gamma}$可表达如下：

$$\dot{\gamma} = \frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}y} = \frac{v_z}{h} = \frac{\pi D n \cdot \cos\psi}{h} \tag{2-72}$$

式中　v_z——在机筒内表面处的正流速度，cm/s；

D——螺杆直径，cm；

$h(H)$——螺槽深度，cm；

n——螺杆转速，r/s；

ψ——螺纹升角，(°)。

b．反流　由于胶料在螺槽内沿运动方向的压力是逐渐升高的，这就会迫使部分胶料自动从机头部分向加料口方向进行反向流动，被称为反流或反压流，它由返流和漏流组成。

返流是胶料沿螺槽的反方向流动，相应的流量为返流量Q_P。返流在螺槽深度方向上的速度分布如图2-99所示。

胶料沿螺杆棱面与机筒内壁的间隙 δ 产生的反向流动，称为漏流，相应流量称为漏流流量Q_L。

综上所述，胶料在机筒内的流动显然是由正流、环流、返流和漏流所组成的。其流动状态的合及流动速度分布如图2-101所示。因为环流对压出流量无大影响，并且漏流在此也可忽略，所以综合状态主要决定于返流流量与正流流量之比。

返流的出现会改变螺槽中胶料流动的速度分布，但是无论如何不会出现实际往后的流动。因此，有时称返流为“表观流动”。

（2）机头中的流动　胶料在螺槽中的流动是呈螺旋状前进的，但是从螺杆头端出来进入机头流道时，胶料流动形状立即变为直线运动，其流动速度是流道中心部位快，而靠近机头内壁处慢，速度分布呈抛物线状，如图2-100所示。

胶料在机头中的速度可表达如下：

$$v = A \cdot \frac{\Delta P}{\eta_a} \tag{2-73}$$

式中　ΔP——胶料通过机头的压力降；

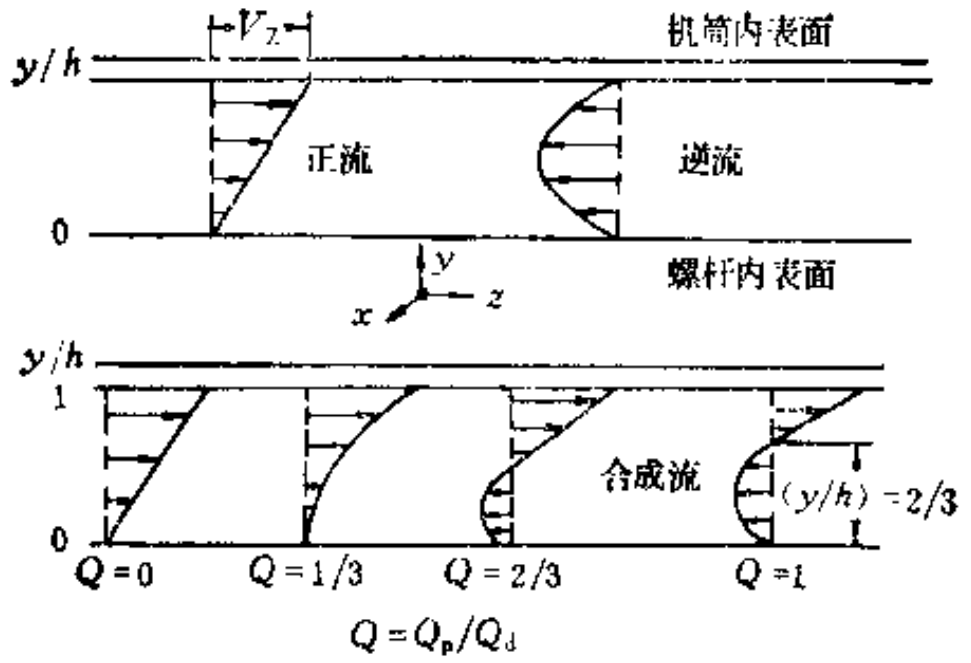


图 2-99　胶料在螺槽中的速度分布

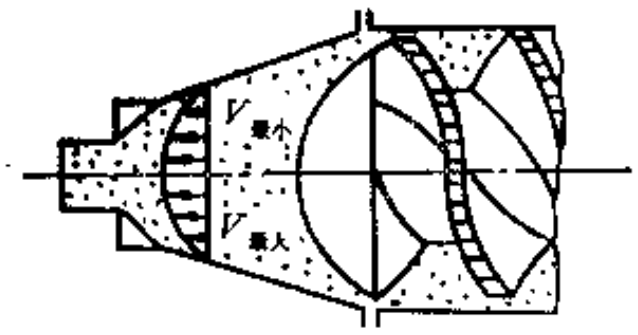


图 2-100　胶料在机头中的流动

η_a——胶料粘度；

A——机头的形状尺寸系数。

由式（2-73）可见，胶料在机头（或口型）中的流动速度不仅与压力降和粘度有关，而且与机头形状尺寸有关。

（3）机筒中的压力与温度分布

a．压力分布　由于螺杆的旋转和机头口型的阻力，机筒内会形成压力。它与螺杆的剪切力、胶料粘度、螺杆的几何参数，以及机头口型尺寸参数等均密切相关。在整个机筒内，压力分布是不均匀的，一般如图2-101所示。

由图2-101可见，压力分布曲线基本上是两头低，而中间压力高，靠近螺杆端部附近则最高。这是因为螺杆有一定压缩比的缘故。在正常情况下，最大压力可达8～10MPa，如果胶料预热不够或出料口截面小，则可高达13MPa。

b．温度分布　由于螺杆的强烈剪切和压缩作用，胶料的温度从加料口起逐渐升高。为了使压出顺利进行，并使压出物外观光滑、尺寸稳定和膨胀率较小，一般须按工艺要求，控制机身（机筒）温度最低，机头温度稍高，而口型处温度最高。三元乙丙橡胶压出温度分布如图2-102所示。

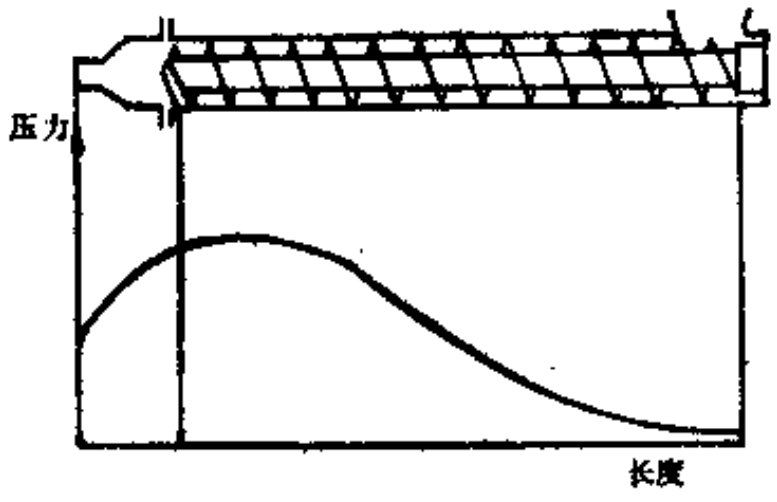


图 2-101　压出机中压力分布曲线

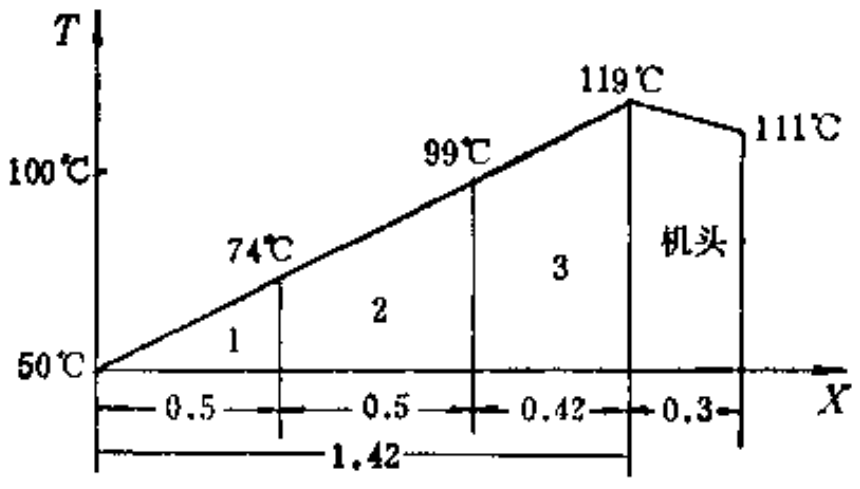


图 2-102　三元乙丙橡胶压出温度分布示例

螺杆温度：93℃；螺杆转速：30r/min

2．压出流量

（1）螺杆的流量　胶料在机筒中的流动主要由向前的拖动流和向后返流及漏流所组成。由于胶料粘度较高，具漏流量不大，可忽略不计。因此，压出流量有：

$$Q_\Sigma = Q_d - Q_P - Q_c \tag{2-74a}$$

或

$$Q_\Sigma = Q_d - Q_P \tag{2-74b}$$

式中　Q_d——拖动流流量，cm^3/s；

Q_P——返流流量；cm^3/s；

Q_c——漏流流量，cm^3/s。

拖动流流量和返流流量与压出机几何参数及胶料流变性能有关，因此，胶料压出流量为：

$$Q_\Sigma = An - B\Delta P/\eta_a \tag{2-75a}$$

式中　A——由压出机几何参数决定的、与拖动流有关的常数，cm^3；

n——螺杆转速，$1/s$；

B——由压出机几何参数决定的与返流有关的常数，cm^3；

ΔP——机头或机筒的压力降；Pa；

η_a——表观粘度，Pa·s。

由式（2-75a）可见，An为拖动流流量部分。它与胶料粘度无关，一般也与其流变性质无关。因此，胶料的非牛顿性质，例如其粘度随剪切速率变化而变化等，对Q_d无影响。式中，$B\Delta P/\eta_a$为返流流量，它与压力降ΔP成正比，与粘度成反比。

如果把产量看作是压力降的函数，那么这一方程是一斜率为B/η_a的直线方程。当机头敞开时，产量等于An，机头压力增大，产量则降低，而降低速率取决于比值B/η_a。

流量Q与压力降ΔP的关系曲线称为螺杆特性曲线，如图2-103所示。

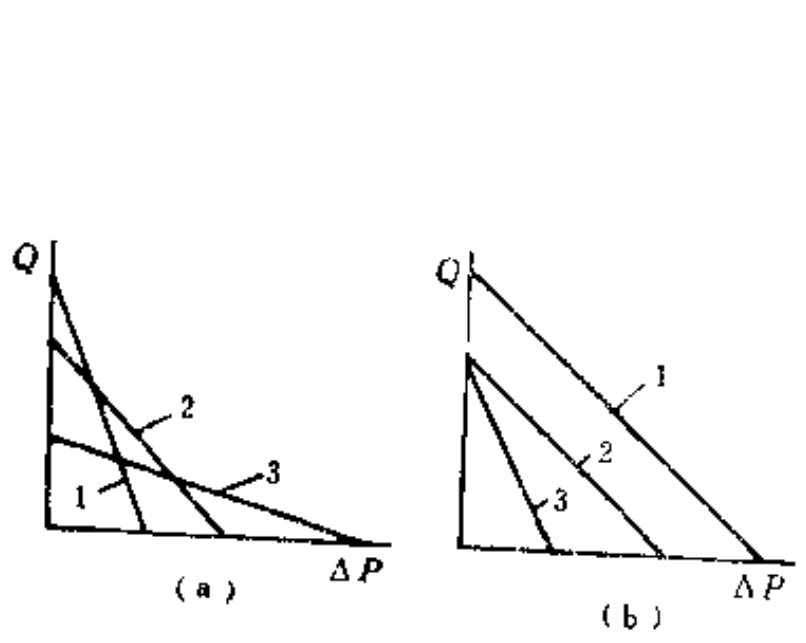


图 2-103　螺槽深度、压出速度和压出温度对螺杆特性（$Q\sim\Delta P$关系）的影响

(a) 1—深槽；2—标准特性；3—浅槽或冷螺杆；
(b) 1—增大压出速度；2—标准特性；3—提高压出温度

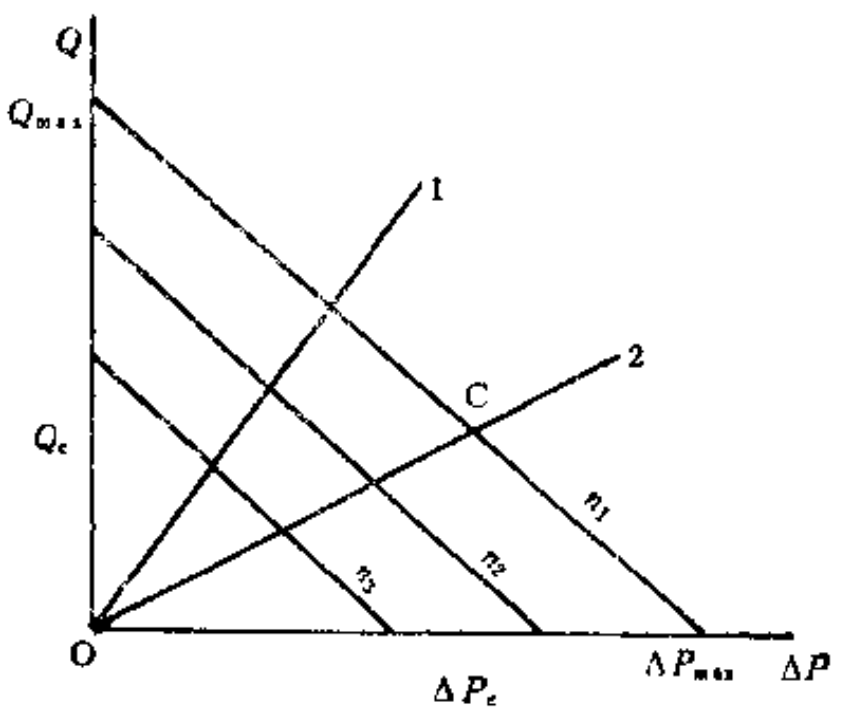


图 2-104　机头特性曲线（1,2）和螺杆特性曲线（n_1, n_2, n_3）

1—大流动截面机头；2—小流动截面机头

由图2-103可见，增大螺杆转速会使螺杆特性曲线往上平移，加大槽深或提高温度会使特性曲线斜率增大。因为随着槽深增加，拖动流流量虽然增大，但是返流流量增长则更快。

充分冷却螺杆内腔会提高螺杆表面层胶料的粘度，从而减少螺槽的有效深度，结果与浅

螺槽的螺杆特性相同，对压力的敏感性也较小。

式（2-75 a）亦可表达如下：

$$Q=\alpha\cdot n-\beta\frac{\Delta P}{\eta} \tag{2-75b}$$

式中 Q——体积流量，cm^3/s；

α——正流系数，cm^3；

β——返流系数，cm^3；

ΔP——压力降，Pa。

经过简化推导，其中：

$$\alpha=\frac{1}{2}\pi Dh(t-ie)\cos^2\psi \tag{2-75c}$$

$$\beta=\frac{1}{12l}h^3(t-ie)\cos\varphi\cdot\sin\varphi \tag{2-75d}$$

（2）机头的流量　胶料不仅需从螺杆压出，而且要通过机头才能最后压出。因此，螺杆-机头系统的最终产量是由螺杆特性和机头特性综合影响来确定的。流经机头的流量公式一般为：

$$Q=K\Delta P_r/\eta_r \tag{2-76a}$$

式中 Q——通过机头的体积流量，cm^3/s；

K——由机头几何参数决定的机头系数，cm^3；

ΔP_r——机头压力降，Pa；

η_r——机头中胶料的粘度，Pa·s。

由式（2-76a）可见，对一定形状尺寸的机头（口型），K为定值；在等温压出时，η_r也为定值；机头流量是压力降的函数。由此，式（2-76a）便为一直线方程，斜率为K/η_r，而该直线表征机头特性，如图2-104所示。

对于圆形等截面机头，机头系数为：

$$K_1=\pi R_r^4/8L_r \tag{2-76b}$$

对于窄线口型机头，机头系数为：

$$K_2=wh^2/12L_r \tag{2-76c}$$

式中 R_r——圆形截面口型的半径；

h和w——窄缝口型的厚度和宽度；

L_r——沿流动方向度量的机头长度。

对于管形机头（如内胎），设圆环形口型间隙为h，圆环形口型的平均圆周长度为w，则式(2-76 c)变为下面计算式：3

$$K_3=\frac{1}{12L_r}\cdot\pi(R_1+R_2)(R_1-R_2)^3$$

式中 R_1和R_2——分别为圆环形口型的外半径和内半径。

在正常情况下，螺杆流量与流经机头的流量相等，以保持压出的稳定。

（3）压出工艺参数的选择　根据以上流变分析，可合理选择压出工艺参数，以提高产量和稳定压出。

a．压出机工作压力的确定　在压出机正常工作条件下，胶料温度和螺杆转速基本恒定，因此胶料粘度也大致不变。压出流量（产量）与压力降成直线关系。此时，可能达到的最大机头压力降ΔP_{max}为：

$$\Delta P_{max}=\frac{6\pi\eta LDn}{h\cdot \mathrm{tg}\psi} \tag{2-77}$$

显然，压出机正常工作状态下的机头压力值，应为螺杆特性曲线和机头特性曲线交点的压力降ΔP_c（见图2-104）。压出机工作压力降值ΔP_c可由式（2-75 a）和式（2-76）联立解得：

$$\Delta P_c=\frac{a\cdot n\cdot \eta}{K+\beta} \tag{2-78}$$

与ΔP_c相应的体积流量Q_c也可由式（2-75 b）和式（2-76 a）联立解得：

$$Q_c=\frac{a\cdot K\cdot n}{K+\beta} \tag{2-79}$$

大多数胶料压出过程是、复杂过程，既不是真正的绝热过程，也不是真正的等温过程，而是介于两者之间的多变过程。它们的螺杆和机头的特性曲线如图2-105所示。

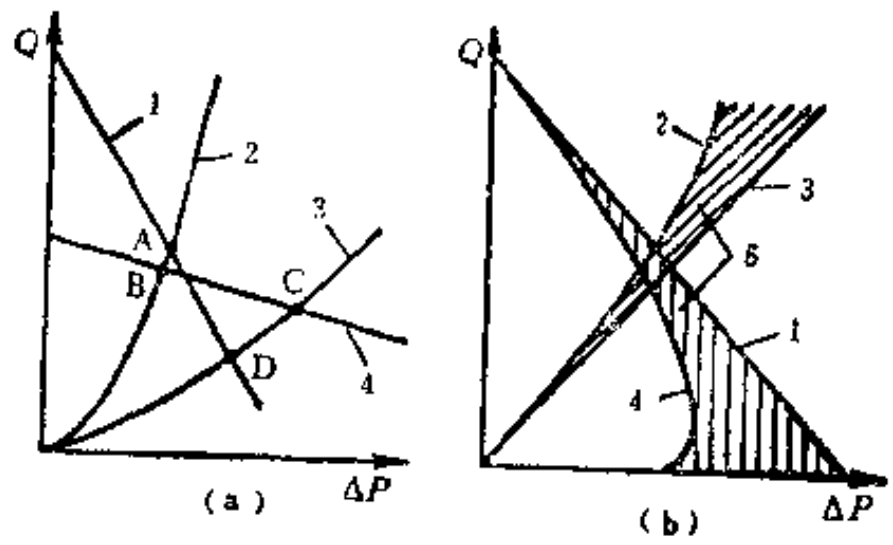


图 2-105　螺杆特性曲线（1,4）和机头特性曲线（2,3）

（a）非等温工作状态：1—深槽螺杆；2—大流动截面机头；3—小流动截面机头；4—浅槽螺杆

（b）等温和绝热工作状态：1,3—等温工作状态；2,4—绝热状态；5—多变状态范围

b．螺杆转速的选择　由式(2-75 a)可知，流量Q与转速n近似地成正比。但转速过高，会增大剪切速率，降低胶料粘度，增加返流，结果并不能显著增加流量。此外，螺杆转速过高还会徒劳增大剪切速率和吃料困难。因此，螺杆转速应合理控制，其临界转速一般可按下式确定：

$$n_{临}=\frac{424}{\sqrt{D}},\ \mathrm{r/min} \tag{2-80}$$

根据经验，螺杆正常工作转速范围为：

$$n=(0.2\sim0.7)n_{临}=\frac{(8.48\sim297)}{\sqrt{D}}$$

在生产实践中，冷喂料压出机比热喂料压出机的螺杆转速低；小型压出机比大型压出机螺杆转速高；难压出胶料应比易压出胶料的螺杆转速低。

c．压出温度的控制　压出温度的合理控制对提高产量和保证质量极为重要。胶料粘度对温度变化较为敏感，当机筒温度降低时，粘度会增大，从而增大摩擦力，增加流量。因此，在实际操作中，控制机筒温度使之低于螺杆温度有利于提高产量。

3．压出物膨胀与压出破裂

生胶和胶料的弹性效应（而不是粘度）对压出工艺的影响主要表现为压出物胀大（膨胀）和压出破裂。

对于短b型($L/D=0.5\sim1.0$)来说，膨胀率随压力增大而增加，它们的关系可表述如下：

$$B=c\Delta P^m \tag{2-81}$$

式中　B——压出物膨胀率，$B=d_{料}/d_{孔}$；

c,m——常数；

ΔP——口型孔前端压力降。

指数$m>2$，与胶料幂律流变方程中指数的倒数相近。

随着口型型孔长径比增大，压出物膨胀率与压力关系逐渐减弱，当$L/D>10$时，压出膨胀率实际上不再随压力增大而增加。因为口型型孔较短时，胶料进入口型产生的高弹变形在口型型孔中来不及松弛，出口型后即产生松弛，恢复高弹变形。在长口型中，则情况完全不同，入口处的高弹变形在长型孔中可以实现松弛，结果压出时膨胀率不大。因此，在一定限度内增加口型型孔长度能改善胶料压出半成品的质量，降低膨胀率。例如压出含50重量份高耐磨炉黑的丁苯橡胶胶料时，口型长径比从1增加到6，则压出膨胀率可从228%下降到117%。丁腈胶料的压出膨胀率也随口型长径比增大而降低，如图2-106所示。

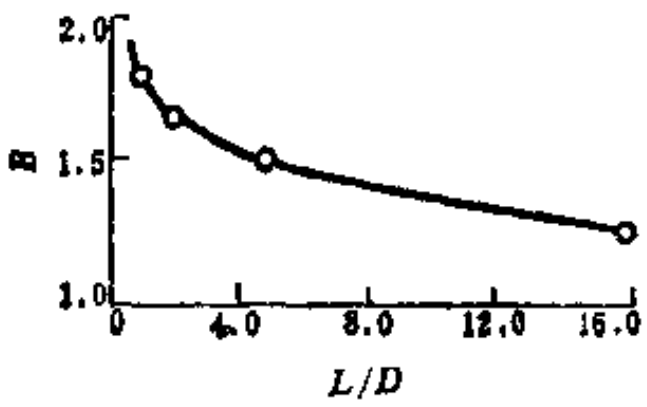


图 2-106　丁腈胶料压出膨胀率$B(d_{料}/d_{孔})$与口型长径比（L/D）的关系

D—孔直径，为2mm；口型入口角$\alpha=90°$；胶料为含20重量份炭黑ПМ-70丁腈橡胶СКН26М

口型的入口角α也影响压出膨胀率。一般来说，入口角从180°(平面入口）减小到120°即可相应降低B值，但进一步减小到90°和60°并未显著降低B值。

为了从长口型中将胶料压出，必须提高口型前端的压力，此压力与压出机结构有关。几种螺杆直径（长径比为5.5）不同的压出机的最高压力如下：

螺杆直径 D, mm	机头闭合时最高压力 MPa	工作压力 MPa	螺杆直径 D, mm	机头闭合时最高压力, MPa	工作压力 MPa
60	44	8～15	200	34	7～10
125	42	10～15	250	15	6～9

由此可见，直径较小的螺杆压出机中产生的压力较高。如果胶料粘度较高或螺杆长径比增大，如达12，则最大压力会更高。

为了提高压出物质量，不能单靠改变压出机结构，还应提高温度和增加填料用量，乃至采用分子量分布宽的生胶等，以获得较好的压出效果。

提高压出温度，对降低B值十分有效。例如改性丁基橡胶胶料压出时，温度从60℃升高到110℃，B值显著下降，如图2-107所示。

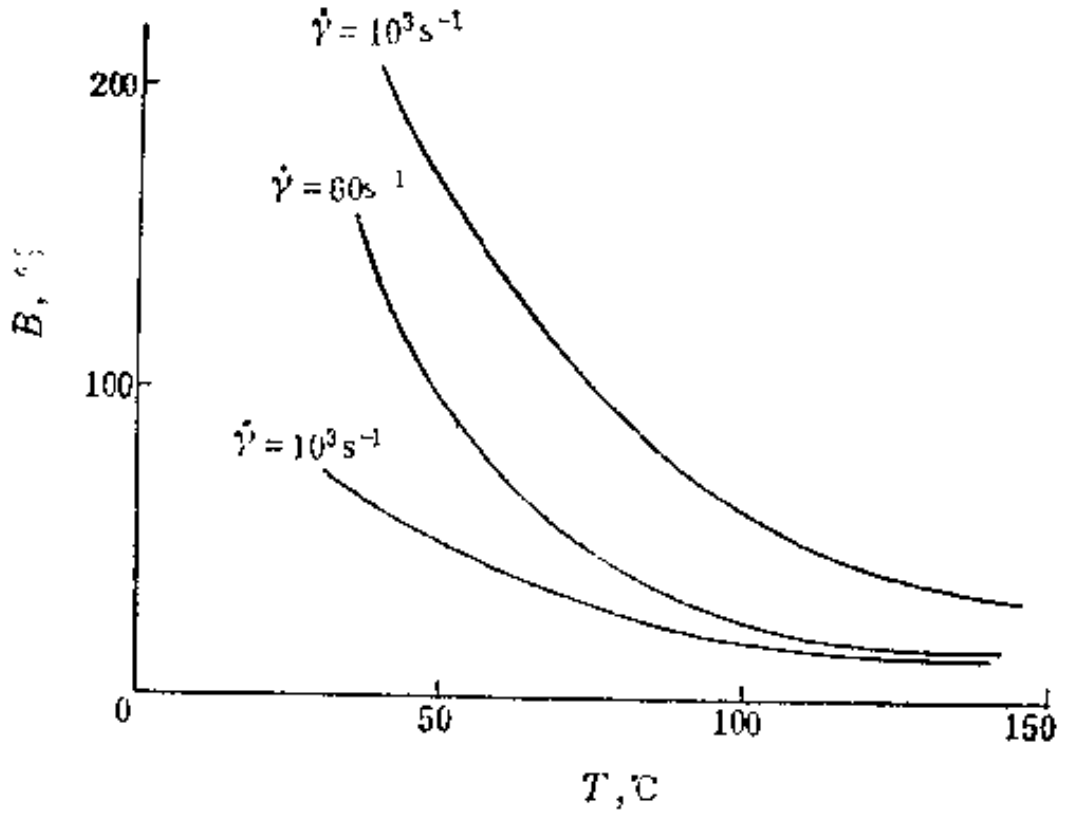


图 2-107　压出温度对丁基胶料压出膨胀率B的影响

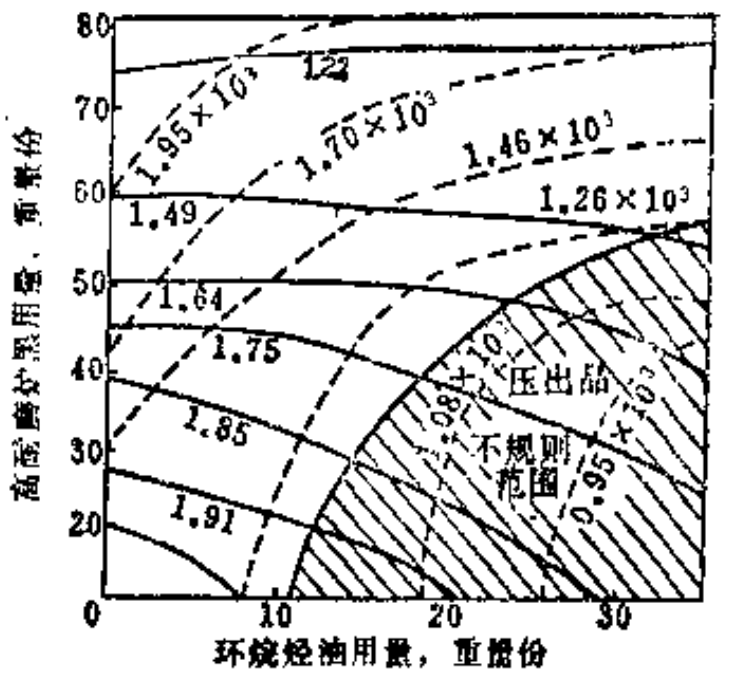


图 2-108　操作油和炭黑对胶料流变性能的影响

实线为膨胀率：$\left(\frac{D'}{D}\right)^2$；虚线为粘度(Pa·s)；
试验温度100℃；试验用压出口型直径D为7.87mm
长径比为22.41，D'为压出物直径，$\dot{\gamma}$为286.7s⁻¹

配合剂对胶料的压出物质量影响很大。如前所述，增加炭黑和软化剂（增塑剂）都能有效地改善压出破裂性能，例如在丁腈橡胶CKH-26中，如果炭黑用量少于30重量份，那么在胶料压出成型的所有速度范围内和温度区间都有高弹湍流，即不稳定流动现象发生。如果含有40重量份炭黑时，每种口型都存在一个临界压力，超过此临界压力就会出现高弹湍流。当炭黑用量高于60重量份时，在压出成型的所有速度范围和温度区间都不会达到高弹湍流。而且随炭黑用量增加，B值也相应降低。

一般来说，未加填料的生胶，在低于加工剪切速率和剪切应力条件下即会产生高弹湍流。为了防止压出中发生高弹湍流，并使压出物表面光滑，通常加入适量填充剂和软化剂，以降低松弛时间，改善加工性能。

以丁苯橡胶为例，若配用不同数量的高耐磨炉黑和环烷烃操作油，其胶料压出膨胀率和粘度的变化如图2-108所示。

由图2-108可见，阴影部分为压出不好的区域，此时压出物表面粗糙，尺寸不规整；在此范围以外，加工性能较好：可以在满足成品物理性能的条件下，根据胶料操作性能（如压出快和膨胀率小等）要求，选择适当操作油和炭黑的配比。在该试验条件下，宜选操作油18份、炭黑60份。除常用增塑剂外，能有效降低胶料粘度的，还有石蜡、乙二醇、硬脂酸盐、改性脂肪酸，低分子聚乙烯和热塑性树脂等。

由上可见，含填料胶料的临界剪切速率和临界剪切应力比生胶要高，可以在比纯胶更高的剪切速率和剪切应力下加工。

（四）注压

橡胶用注压机一般有3种类型：螺杆型、柱塞型和螺杆-柱塞型。螺杆型注压机注压压力为20～30MPa，适用于注射形状简单的软胶料制品；柱塞型注压机最大注压压力可达

200MPa以上，充模时间为5～30秒，能适用于大多数橡胶制品；螺杆-柱塞型注压 机注压压力为150～170MPa，兼有以上两种机械的特点。

以往复螺杆注压机为例，胶料的注压过程可分为3个区段，即塑化-计量区段、注压(射)区段和充模区段，如图2-109所示。

由图2-109可见，在第Ⅰ区段，胶料在机筒中受到压缩、塑化，并按一定流量向前输送，其流变情况与压出机成型过程相同。在第Ⅱ区段，被塑化胶料已处于机筒端部，并受螺杆作用，向前推压，通过喷嘴，以及模具的主流道、分流道和浇口，压向模腔。此时，胶料流变行为与毛细管流变仪中十分相似。在第Ⅲ区段，被塑化的胶料经浇口注压入模腔流动，并产生相变和交联，流变行为较为复杂。现将后两区段介绍如下。

1．注压（射）区段的流变性能

注压区段与毛细管中流动相似。此时，阻力变化复杂，压力损失大。由于模具中主流道、分流道和浇口的温度随时间而变化，温度场不稳定，但仍可近似地应用剪切应力与剪切速率的关系式描述流变行为。图2-110为流道和浇口剖视图。

当浇口为圆形孔时，其幂律流变方程为：

$$\frac{R\Delta P}{2L}=\eta_a\frac{4Q}{\pi R^3}\quad 或Q=\frac{\pi R^4}{8L}\cdot\frac{1}{\eta_a}\cdot\Delta P \tag{2-82}$$

当浇口为扁平形（缝模）时（见图2-112），则方程为：

$$\frac{h\Delta P}{2L}=\eta_a\cdot\frac{6Q}{wh^2}\quad 或Q=\frac{wh^3}{12L}\cdot\frac{1}{\eta_a}\cdot\Delta P \tag{2-83}$$

式中 η_a——表观粘度，Pa·s；

$\frac{4Q}{\pi R^3}$——圆孔表观剪切速率，s^{-1}；

$\frac{6Q}{wh^2}$——扁孔表观剪切速率，s^{-1}；

$\frac{R\Delta P}{2L}$——圆孔最大剪切应力（壁处），Pa；

$\frac{h\Delta P}{2L}$——扁孔最大剪切应力（壁处），Pa。

注压工艺的基本要求是根据模腔体积将足量的胶料以较高的速度注入模腔，高效地生产优质产品。实验证明，胶料经浇口处的表观剪切速率$\dot{\gamma}$在10^3～10^4s^{-1}之间。

注压机规格是根据制品体积选定的，那么注压速率(cm^3/s)为已知值，即理想的流量Q值为已确定值。因此，根据表观剪切速率范围即可求出浇口断面尺寸范围，亦即求出R的范围或$w\cdot h$的范围。

由式(2-75)和式(2-76)可见，Q值还受浇口长度L，胶料粘度η_a和压力降ΔP等条件的约束。一般来说，增大浇口半径R(或$w\times h$)和ΔP值，减小浇口长度L和胶料粘度η_a，都有利于提高Q值流量。

（1）浇口长度L　浇口长度L越长，对胶料流动阻力越大。在设计浇口时，长度L总是取最小值，一般称“点浇口”，即小浇口，取值0.5～2.0mm。

（2）浇口断面　由式(2-112)可知，增加浇口断面尺寸有利于增大Q值。因为Q值随

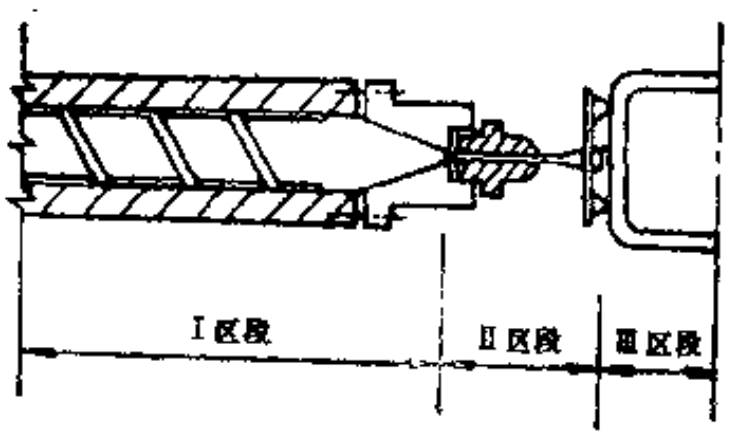


图 2-109　注压过程中胶料流动的3个区段

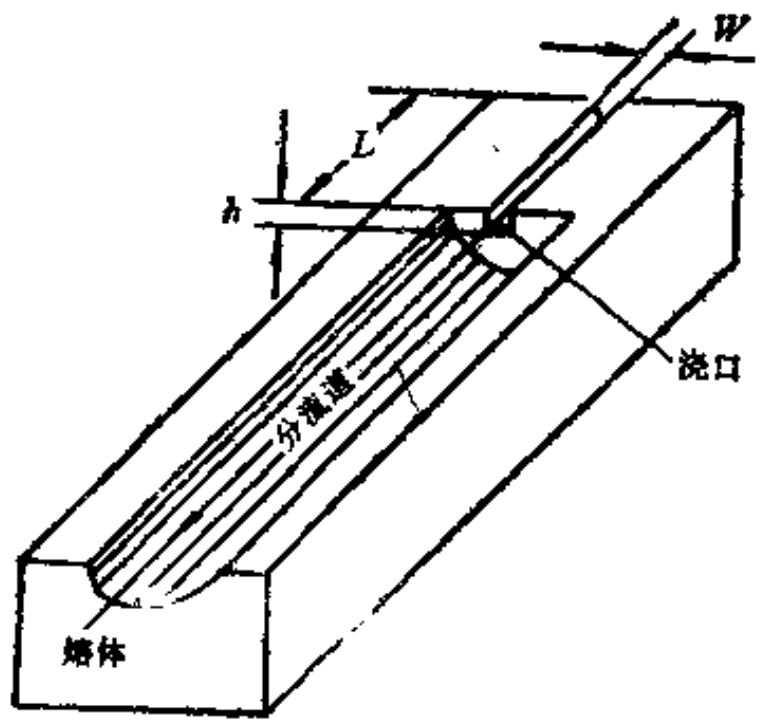


图 2-110　流道和浇口剖视图

R^4或wh^3而增长。但是，增大浇口断面会降低胶料流速，引起胶料粘度增加。所以它有个极限值，这就是“大浇口”的上限。

（3）剪切速率　生胶和胶料都是非牛顿型假塑性流体，具粘度随剪切速率增大而降低，而且在低剪切速率范围内，剪切速率$\dot{\gamma}$对表观粘度η_a的影响尤大。$\dot{\gamma}$的微小变化，会引起粘度的较大变化。这对注压成型极为不利，造成工艺控制困难，容易产生制品表面不良、充模不均、密度不均、内压力高、翘曲和收缩不均等毛病。相对来说，在高剪切速率范围内，$\dot{\gamma}$对胶料粘度影响较小。所以注压时剪切速率宜取10^3～$10^4 s^{-1}$，而且尽可能高些，但以不致引起胶料降解和焦烧为宜。

（4）表观粘度　为了使胶料充满模具，除增大注压量和注压速度、加大流道系统尺寸以外，降低胶料表观粘度也是一个有效方法。

影响胶料粘度的因素很多，可以有效地加以利用。胶料中含有的填充剂会增大粘度，从而影响其可注压性，其中以炭黑尤为显著，如图2-111所示。

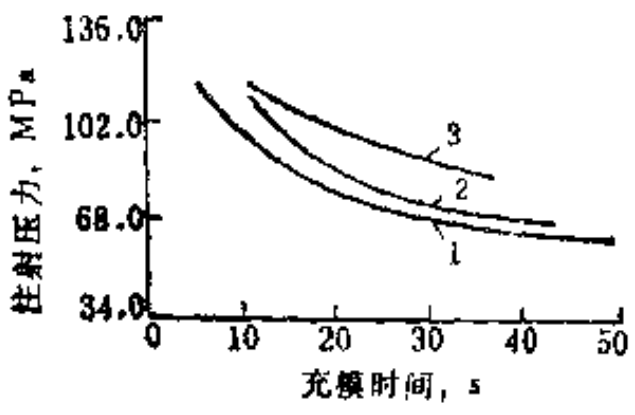


图 2-111　填充剂（60重量分）对聚异戊橡胶胶料注压性能的影响

1—软质高岭土；2—白炭黑；3—高耐磨炉黑

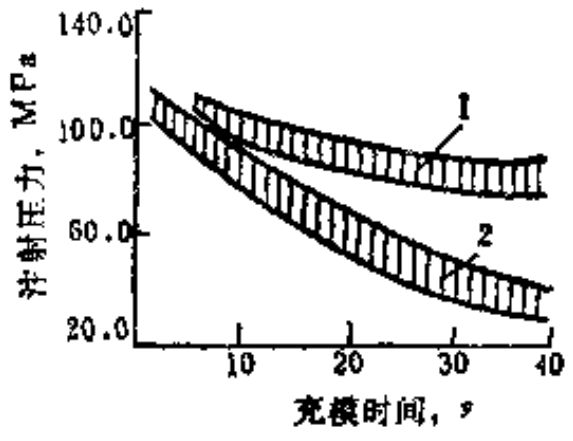


图 2-112　增塑剂对聚异戊橡胶胶料注压性能的影响

1—无增塑剂；2—含10重量份环烷油

由图2-111可见，含炉黑胶料甚至在70MPa压力下，充模速度仍然十分缓慢，而非补强性填充剂胶料的粘度则较低，流动较容易。

软化剂（增塑剂）能降低胶料粘度，因而能加快充模时间。如图2-112所示，在同样组

分的胶料中，加入适量环烷油后，若在50秒内充模，只要20～30MPa压力就足够。加入增塑剂还可降低胶料流经流道时的生热，使胶料获得较好的可注压性。

提高温度或剪切速率，都可以降低胶料粘度。适当提高流道温度，可以减小胶料的粘壁，不易形成凝固层；但温度过高，会使胶料降解，或延长制品在模内冷却的时间。提高剪切速率对降低胶料粘度的作用十分明显，但剪切速率过高，会产生“压出物破裂”，也须加以限制。

注压工艺的一个突出优点是可以将胶料在接近硫化温度的温度条件下注入模腔，因而大大缩短模制周期，硫化时间比模压缩短许多倍。这里，注压胶料温度的升高，一是靠热模传入热能，二是靠胶料本身在高剪切应力下产生形变所放出的热量。后一种过程与胶料的流变性能密切相关。一般来说，胶料升温是随其门尼粘度增加而增大的，如图2-113所示。

由图2-113可见，各种胶料的升温特性是不同的，其门尼粘度为30～90之间。各种常用胶料的平均升温如下：

异戊橡胶	10℃	天然橡胶	35℃
硅橡胶	18℃	丁苯橡胶	38℃
氯丁橡胶	23℃	丁腈橡胶	60℃
丁基橡胶	20℃		

2．充模区段的流变性能

胶料进入冷模腔内的流动是一种典型的非稳态、不等温流动，过程较为复杂。由于模腔内流动几何形状复杂，因此，建立流动状态方程显得十分复杂，而且困难。

根据White实验，充模过程可分为3个转变过程：①胶料从浇口流入模腔内，再以近似辐射形状展开；②辐射状胶料流的前沿，初期为圆形，后变为近似平形；③近似平形胶料流的前沿部分继续向前流动，直至充满模腔。

（1）充模压力　冷模对压力降～流动速率曲线的影响如图2-114所示。

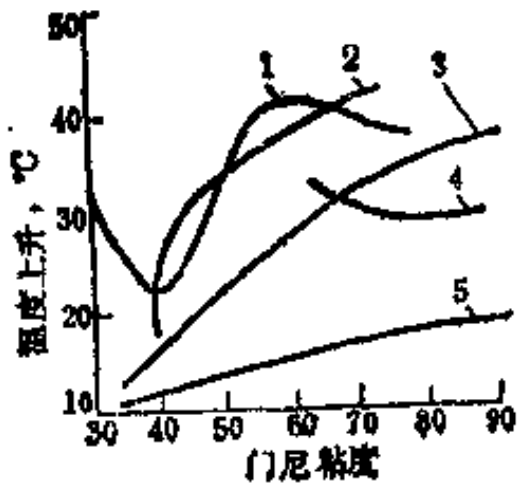


图 2-113　各种炭黑胶料经喷嘴后的升温与门尼粘度的关系

1—天然橡胶；2—丁苯橡胶1500；3—丁苯橡胶1712；4—丁基橡胶；5—聚异戊橡胶

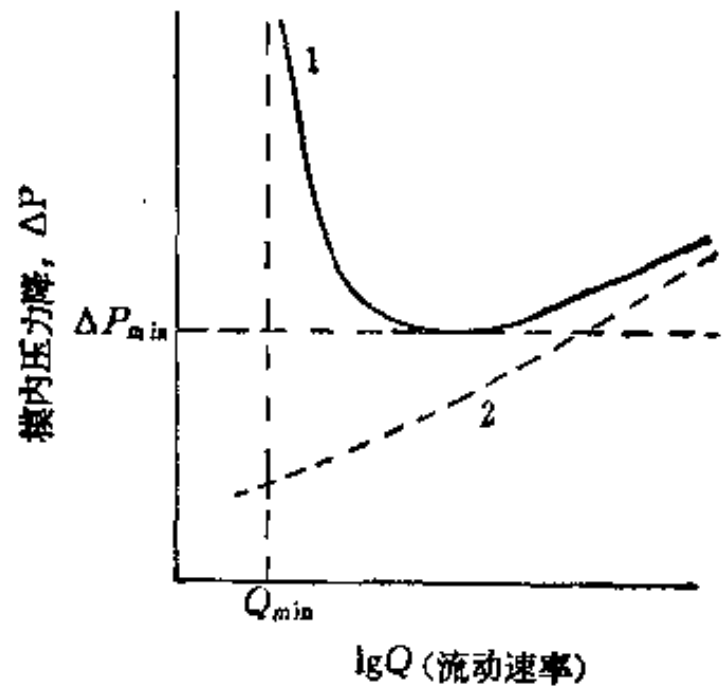


图 2-114　等温和非等温条件下的模腔压力降示意

1—非等温过程；2—等温过程

由图2-114可见，等温条件下，压力降随流动速率减小而平稳下降（曲线2）。在非等温（冷模）条件下，因胶料连续冷却和在模腔壁凝固而变得复杂。在此过程中，存在一个最小

流动速率Q_{min}值，它相当于胶料一流入模腔就完全凝固的流动速率（曲线1）。在此，有两种极端情况：当流动速率Q小于Q_{min}时，即使压力很高，也不能充满模腔；随着Q值增大，大于Q_{min}后，凝固作用减小，充满模腔时，腔内压力便下降（曲线1左半部）。当流动速率很高时，胶料与模腔壁热交换时间很短，充模条件便接近于等温过程（曲线1右半部）。因此，实际充模过程的压力降～流动速率曲线是介于上述两种极端情况中间的连续曲线。

冷模曲线（曲线1）的最低处有一小段平坦线——最小压力降区段。它表明在一定流动速率Q范围内所需压力降是个常数。这在工艺上有重要实践意义。因为在此区段，可以获得较小压力梯度，减小制品中的冻结应力，提高制品的几何稳定性，同时可降低锁模力，对成型大型制品特别重要。

（2）速度分布与温度分布　胶料在圆盘型模腔中充满之前的瞬间，其前沿部分的速度分布和温度分布的预期值如图2-115所示。

由图2-115可见，胶料径向流动速度v_r和温度都随Z值增大（从模腔中心到腔壁）而减小。

（3）剪切速率分布　胶料在模腔中的剪切速率分布如图2-116所示。

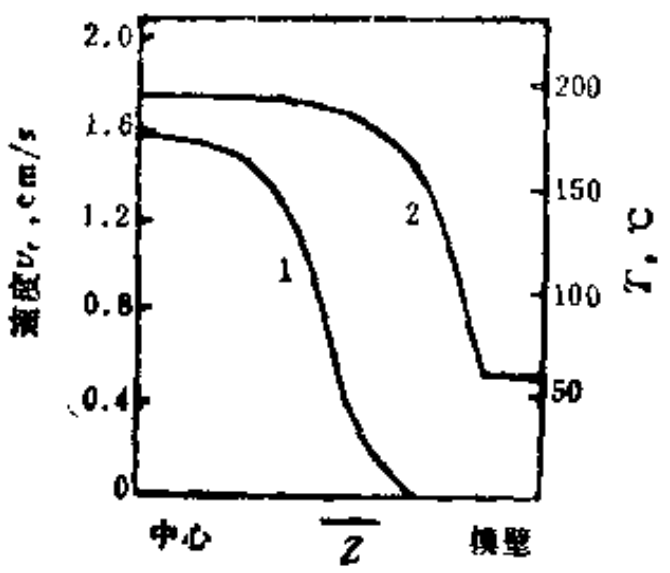


图 2-115　胶料在圆形模腔中的速度分布和温度分布

1—速度分布曲线；2—温度分布曲线；
注射压力为52.5MPa；模壁温度为30℃；胶料温度为202℃

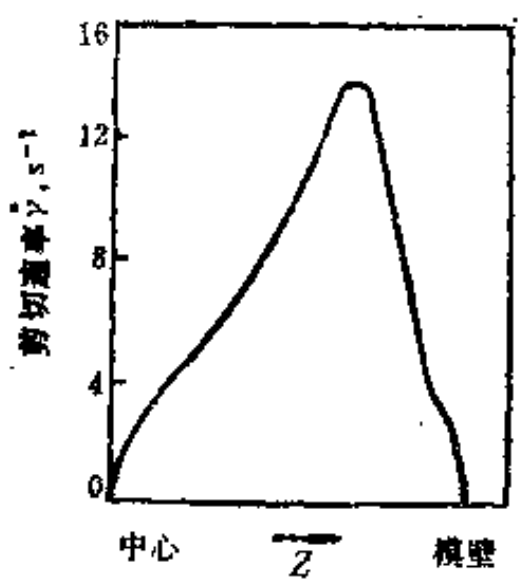


图 2-116　胶料在圆型模腔中流动剪切速率分布

注射压力为52.5MPa；模壁温度为30℃；胶料温度为202℃

由图2-116可见，在圆盘模型中心处，胶料流动的剪切速率接近零，因为此处胶料刚从流道进入模腔；随后在径向速度v_r变化最大的区域有一剪切速率极大值，靠近模腔壁处又接近零。

主要参考文献

〔1〕 Lenk, R. S., "Polymer Rheology", 141, Applied science publishers LTD., London, 1978.

〔2〕 Fenner, Roger T., "Principles of Polymer Processing", 93, The Macmillan Press, London, 1979.

〔3〕 Chang Dan Han, "Rheology in Polymer Processing", 44, 297, Academic Press, New York, San Francisco, London 1976.

〔4〕 E. Г. 沃斯特罗克努托夫等著，周彦豪等译，《生胶和混炼胶的加工》，268页，化学工业出版社，1985年。

〔5〕 White, J. L., Science and Technology of Rubber Rheological Behavior of Unvulcanized Rubber", 224, Academic Press, New York, 1978.

〔6〕 Tokita, N., Rubber Chemistry Technology, 46, (5), 1166(1973).

〔7〕 Sezna, John A., Elastomerics, 116, (8), 26(1984).

〔8〕 Rudolph, F. K., Rubber World, (4), 14(1985).

〔9〕 周彦豪等，合成橡胶工业，(6),453(1981)。
〔10〕 周彦豪等，合成橡胶工业，(1),52(1984)。
〔11〕 张殿荣等，橡胶工业，(6),3(1987)。
〔12〕 Гуъер, Ф. Б. и др., ЦНИИТЭНеФТеХИМ, Тем. оъэор: Оптимизачия режимов изготовления резиновых смесей. Москва, 5(1986).
〔13〕 陈耀庭主编，《橡胶加工工艺》，45页，化学工业出版社，1982年。
〔14〕 朱敏主编，《橡胶化学与物理》，151页，化学工业出版社，1984年。

第三章　塑　　炼

生胶因粘度过高或因均匀性较差等等缘故，往往难于加工。将生胶进行一定的加工处理，就能获得必要的加工性能。生胶的这种加工过程即称塑炼。因未加任何配合剂，所以一度曾称素炼。

塑炼在橡胶工业发展的早期阶段就已产生。1826年英国科学家Hancock发现橡胶反复通过两个相对转动圆筒间缝隙会出现弹性下降，可塑度增加，而流动性提高的现象。尽管产物弹性下降，但橡胶变得易于加工，因此提出塑炼方法。这一发现奠定了现代橡胶加工工艺的基础。以后逐步形成了塑炼、混炼、压延、压出、成型等一套完整的加工过程，随后才出现并逐渐改进了相应的设备。在塑炼工艺的发展过程中，随着橡胶科学技术的发展，机械塑炼不断完善的同时化学塑炼取得了显著的成就，发展了许多高效塑解剂，推动了塑炼工艺的发展。大约在本世纪30年代中期，Hancock已发现某些化学物质能促进橡胶塑炼过程。最初塑解剂作为塑炼促进剂，在天然橡胶塑炼中起过重要作用，后来在制作恒粘度标准橡胶SMR中，塑解剂也起了重要作用。从40年代开始，丁苯橡胶出现，因其加工性能较差，各种塑解剂应运而生，用量渐增。随着合成橡胶的改进，在合成过程中能控制橡胶粘度的塑解剂重要性下降。近年来，为节约能源，塑解剂应用又受重视，并有了发展，出现了各种塑解剂品种的系列。

总之，在机械塑炼的基础上，应用塑解剂简化塑炼操作，提高塑炼效率，从而形成了现在的塑炼工艺。

30多年前，天然橡胶的应用占有绝对优势，塑炼作业在工厂中较受重视，并占有重要的地位。随着合成橡胶的发展和大量应用，塑炼作业在橡胶工厂的地位和意义已明显减弱。但是，对于橡胶加工来说，塑炼作业仍然不可缺少。因为实践证明它不仅可以适当降低橡胶粘度，以利于加工，而且能提高再粘着性、增加均匀性等，这样塑炼过程也成了橡胶性过程。因此，塑炼已发展成橡胶加工中的一项基本工艺。

第一节　塑 炼 目 的

橡胶加工工艺对生胶可塑度有一定的要求。例如混炼一般需要生胶门尼粘度在60左右，擦胶要求胶料门尼粘度在40左右，否则将无法顺利操作。有些生胶很硬，粘度很高，缺乏基本的、必需的工艺性能——良好的可塑性（表3-1）。为了满足各项工艺性能，必须进行塑炼，以提高生胶的可塑度。

表 3-1　几种生胶的初始门尼粘度

胶种	门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)	胶种	门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)	胶种	门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)
天然橡胶	95～120	丁腈橡胶	120①	丁腈橡胶-49	90①
异戊橡胶	55～90	丁腈橡胶-26	95±7①	丁基橡胶	38～75

① 按德国弗硬度换算的值，特硬丁腈橡胶。

塑炼能降低橡胶的粘度，使配合剂易于混入，便于压延、压出，模压花纹清晰，形状稳定，增加压型、注压胶料的流动性，使胶料易于渗入纤维；塑炼能改善橡胶的流变性能，减小口型膨胀和压延收缩，能提高胶料的溶解性和成型粘着性（见表3-2）。塑炼能改善橡胶共混性能，因为不同粘度的橡胶并用时，不能均匀混合，从而影响硫化胶的性能。

表 3-2 橡胶可塑性与性能关系

性能	可塑性		性能	可塑性	
	高	低		高	低
收缩性	小	大	渗入性	大	小
流动性	大	小	混炼发热量	小	大
溶解性	大	小	物理机械性能（强度、弹性、耐磨和耐老化等）	低	高
粘着性	大	小			

塑炼必须适度，过度塑炼会降低硫化胶的强度、弹性、耐磨及耐老化等性能（图3-1）。因此，塑炼的任务是制备有适当可塑度的塑炼胶。

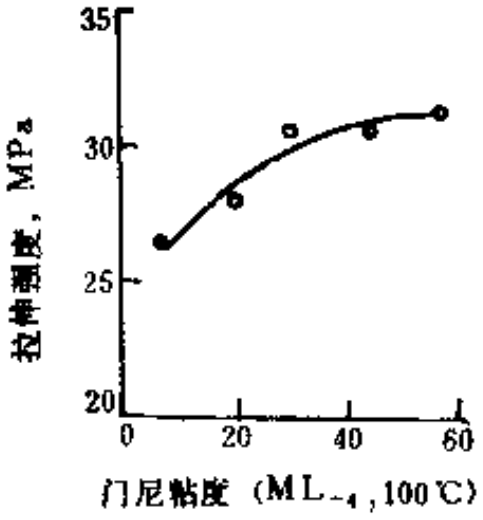


图 3-1 天然橡胶拉伸强度与门尼粘度的关系

塑炼胶的可塑度主要根据混炼胶工艺性能和制品性能的要求来确定。一般来说，供涂胶、浸胶、刮胶、擦胶和制造海绵等用的胶料，要求可塑度较高；要求物理机械性能高、半成品挺性好的胶料及模压用胶料，可塑性宜低；压出胶料的可塑度，则介于两者之间。因此，供制造各种混炼胶用的塑炼胶应具有适应的可塑度，举例如表3-3。

表 3-3 常用塑炼胶的可塑度

塑炼胶种类	可塑度（威氏）	塑炼胶种类	可塑度（威氏）
胶布胶浆用塑炼胶		胶膜厚度0.1mm以下	0.47～0.56
含胶率45%以上	0.52～0.56	海绵胶料用塑炼胶	0.50～0.60
含胶率45%以下	0.56～0.60	压出胶料用塑炼胶	
传动带布层擦胶用塑炼胶	0.49～0.55	胶管外层胶	0.30～0.35
V带线绳浸胶用塑炼胶	0.50左右	胶管内层胶	0.25～0.30
薄膜压延胶料用塑炼胶		胎面胶用塑炼胶①	0.21～0.24
胶膜厚度0.1mm以上	0.35～0.45		

① 胎面胶要求物理机械性能较高。

塑炼胶在制成混炼胶后，可塑度将发生一定变化，在确定塑炼胶可塑度时必须考虑这个因素的影响。

虽然在混炼过程中通过对胶料的进一步加工，也能适当增大胶料可塑度，但是，采用塑炼的方法提高生胶可塑度仍较合理，因为后者能减轻混炼劳动强度，缩短混炼时间，降低混炼胶温度，且不受炭黑等配合剂的影响。但有时在混炼中调节胶料可塑度还是必要的，它是

塑炼工艺的一个补充。

近来大多数合成橡胶和某些天然橡胶，在制造过程中控制了生胶的初始可塑度，可以不经塑炼就直接进行混炼。例如软丁苯橡胶、软丁腈橡胶、恒粘度和低粘度天然橡胶等都属于这种类型（表3-4）。在一般情况下，这些生胶可以省掉塑炼，混炼胶可塑度可以在混炼时适当掌握；在要求高可塑度的情况下，也可以进行塑炼，以进一步提高其可塑度。总的来说，随着低粘度、恒粘度天然橡胶和低门尼粘度合成橡胶的出现，塑炼任务已大为减轻。但是，严格说来经过充分塑炼的橡胶是一种改性橡胶，在混炼时能与活性填充剂（如炭黑）和硫化促进剂等发生化学反应，对硫化速度和结合凝胶生成量产生一定影响。生胶经过塑炼后质地均一，对硫化胶物理机械性能也有所改善。虽然低粘度橡胶不象高粘度天然橡胶那样在塑炼中耗费大量时间和电能，但是进行一定程度的塑炼还是必要的。因此，塑炼仍然是橡胶加工中一项具有重要意义的工艺。

表 3-4　几种生胶的原始可塑度

胶　种	门尼粘度 (ML_{1+4}, 100℃)	胶　种	门尼粘度 (ML_{1+4}, 100℃)
天然橡胶 SMR(CV)①	45～75③	三元乙丙橡胶（双环戊二烯型）	50～70
天然橡胶 SMR(LV)②	40～70③		
异戊橡胶（丁基锂催化）	40～55	丁基橡胶	45±5④ 65±5④
软丁苯橡胶	54～64	氯磺化聚乙烯橡胶-20	30±6③
软丁腈橡胶	29～17	氯磺化聚乙烯橡胶-30	31±7③
氯丁橡胶（54-1A型）	43～53	氯磺化聚乙烯橡胶-40	60±6③
氯丁橡胶（54-1B型）	30～42	氯磺化聚乙烯橡胶-45	37±6③
顺丁橡胶	45～55③		

① 系标准马来西亚恒粘度天然橡胶。② 系标准马来西亚低粘度天然橡胶。③ 此为门尼粘度 ML_{1+4}, 100℃。④此为门尼粘度ML_{1+8}, 100℃。

第二节　可塑度的测定方法

生胶和胶料可塑度的测定通常有三种：压缩法、旋转扭力法和压出法。它们均需在恒温下进行，因为可塑性随温度变化而变化。

各种可塑度测定方法均是在各自特定条件下测定的，所以同一胶料用不同方法测得的数据之间无相关性和换算公式。如要了解同一胶料两者不同可塑度测定值之间对应关系，可通过事先测绘的换算曲线求得。

一、压　缩　法

这种类型测定方法常用的有威廉氏法、快速塑性计法和德弗可塑度测定法等三种。

（一）威廉氏（Williams）法

此法是在定温度、定负荷下，经过一定时间后根据试样高度的变化来评定可塑度的。根据HG4—555—82规定，所用仪器如图3-2所示。测定时，将直径为16mm、高 10mm 的圆柱形试样在70±1℃或100±1℃下（相同温度下结果才能相比），放置于两压板之间，加负荷49N，压缩 3 分钟后除去负荷，取出试样在室温下恢复 3 分钟。测量试样高度的压缩变形量及除掉负荷后的变形量，按式（3-1）计算可塑度 P，

$$P=\frac{h_0-h_2}{h_0+h_1} \tag{3-1}$$

式中 h_0——试样原高度，mm；

h_1——试样压缩 3 分钟后高度，mm；

h_2——试样除去负荷恢复 3 分钟后高度，mm。

如果试样为绝对流体，即$h_2=h_1=0$，则

$$P=1$$

如果试样为绝对弹性体，即$h_2=h_0$，则

$$P=0$$

生胶和混炼胶为粘弹体，所以它们的可塑度在0～1之间，数值愈大表示可塑性愈大。

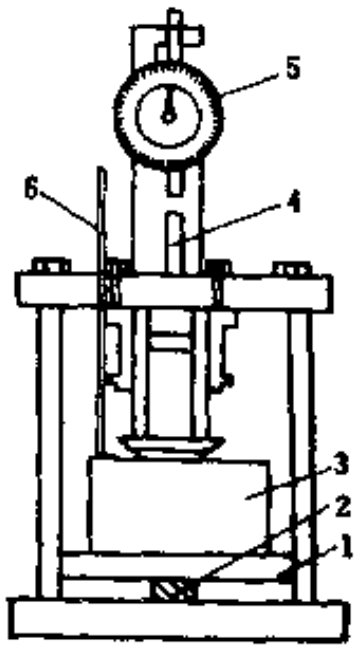


图 3-2 威廉氏可塑计

1—上压板；2—试样；3—重锤；4—支架；5—百分表；6—温度计

在测定可塑度时，为了简化计算，根据相似形原理，可制作可塑度（威氏）计算图（图3-3）。图中，O′B′线段代表h_1（试样经负荷作用 3 分钟的高度），OB线段代表h_2（去掉负荷在室温下恢复 3 分钟试样的高度）和h_0，BP线段上的读数表示可塑度（威氏）。试样标准高度h_0规定为10mm，但实标高度常在9.5～10.5mm之间波动。因此通过相应标高点作直线，与BP线段平行，用作修正线。使用时，根据试验数据找出h_1和h_2两点位置作连线，并延长，与试样实际标高水平线相交于A′点，然后由A′点对标准高度水平线BP作垂直线，交于A点，即得可塑度（威氏）读数。

有时为了简化起见，可直接应用h_1数值表

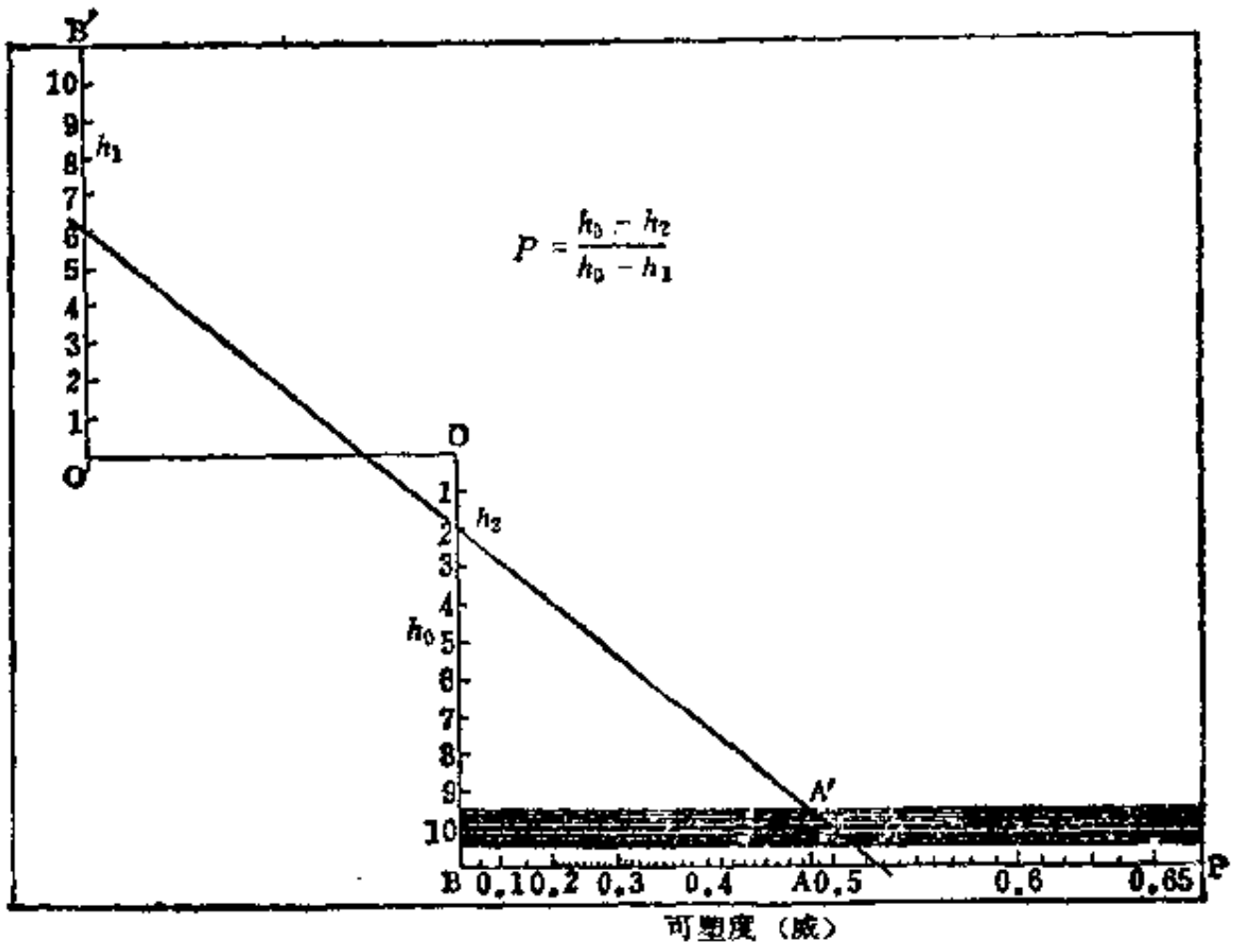


图 3-3 可塑度（威氏）计算图

示胶料可塑性。

（二）快速塑性计法

快速塑性计法又称华莱氏（Wallace）法，其原理与威氏法相同，所用试验仪器如图3-4所示。

根据GB3510—83规定，测试时，先将压头和底盘加热到100±1℃，恒定10分钟后将两张具有一定韧性，厚度为0.04mm（约23g/m²），规格为40×35mm的烟纸置于压头与底盘之内。闭合后在正式试验前及试验中分别调整测厚百分表，使其读数均为“零”。然后将厚度为3mm、直径为13mm的圆柱形试样，平放于两烟纸之间，送入压头与底盘之中，通过下压盘下面的弹簧自动向试样加荷，将试样压至1±0.01mm。在此厚度下预热15秒，使试样达100±1℃，再施加100±1N试验力，持续15±0.02秒，立即读出仪器中百分表的读数，即为胶料可塑度。此法规定0.01mm为一个华莱氏可塑度单位，如测厚计测出厚度变化为0.45mm，即表示华莱氏可塑度为45。

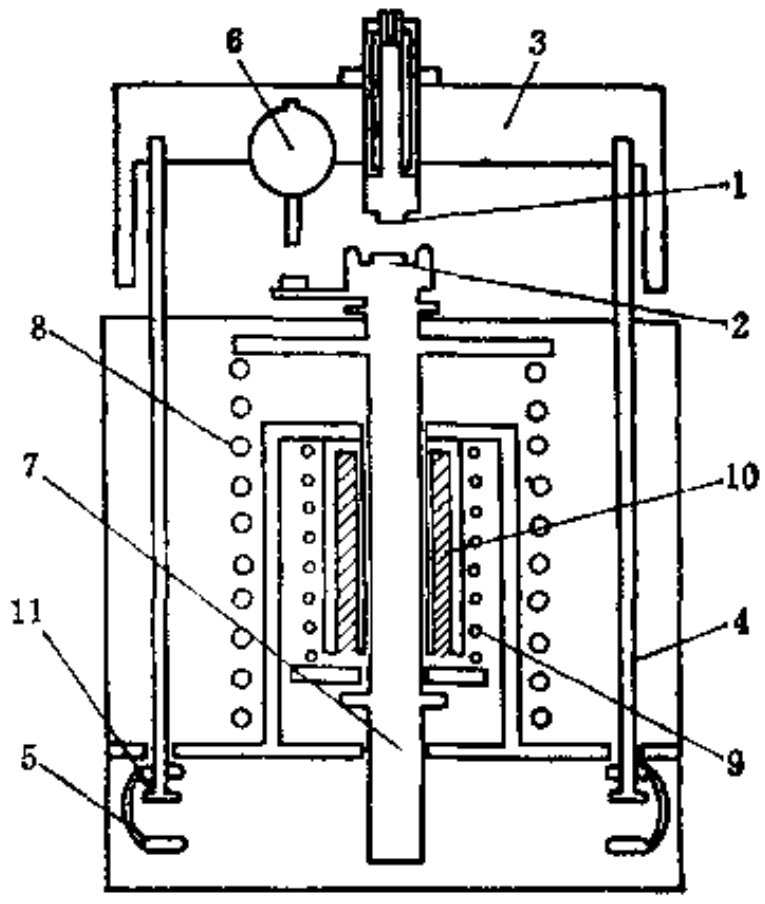


图 3-4　快速塑性计结构原理图

1—压头；2—底盘；3—横梁；4—支杆；5—肘节；6—百分表；7—主杆；8—加压弹簧；9—卸压弹簧；10—电磁铁；11—小弹簧

此法操作方便，测试准确，多用于工业生产中作快速检验。

（三）德弗法

本法以试样在一是温度和时间内压缩到规定高度所需的负荷值（g）来表示胶料可塑性。测试时，将直径和高度均为10mm的圆柱体试样，在80±1℃恒温下预热20分钟，然后放在直径为10mm的上下两玛瑙圆柱之间，加以适当负荷，在30秒内将试样压缩至4mm所需负荷（g）数，即为可塑度。其数值范围在50～20000g之间，数值越大表示可塑性愈低。本法一般在生产合成橡胶时用来测定生胶初始可塑度。

德国的此法标准为DIN53514。

二、旋转扭力法——门尼（Mooney）粘度法

本法的原理是在一定温度、时间和压力下，根据试样在活动面（转子）与固定面（模腔）之间变形时的受扭力来确定胶料可塑度。根据GB1232—82规定，所用试验仪器为门尼粘度计，其模腔转子如图3-5所示。

本方法标准规定，试样为两个圆形胶片，直径为45mm，厚度为8mm。在其中一片的中心打一圆孔，孔径为8mm，测试温度为100±1℃。

试验时，将试样按要求放入模腔内，在100℃下预热，预热时间为1分钟，使转子以2±0.02r/min速度转动，转动4分钟时所测取的扭力值（用百分表标示）即为门尼可塑度，一般用ML_{1+4}，100℃表示。其中M表示门尼，L表示用大转子（直径为38.10±0.03mm）；测量高粘度胶粘度时则用小转子，转子直径为30.48±0.03mm），100℃表示预热温度，1+4分别表示胶料试样预热时间和转子转动时间（min）。

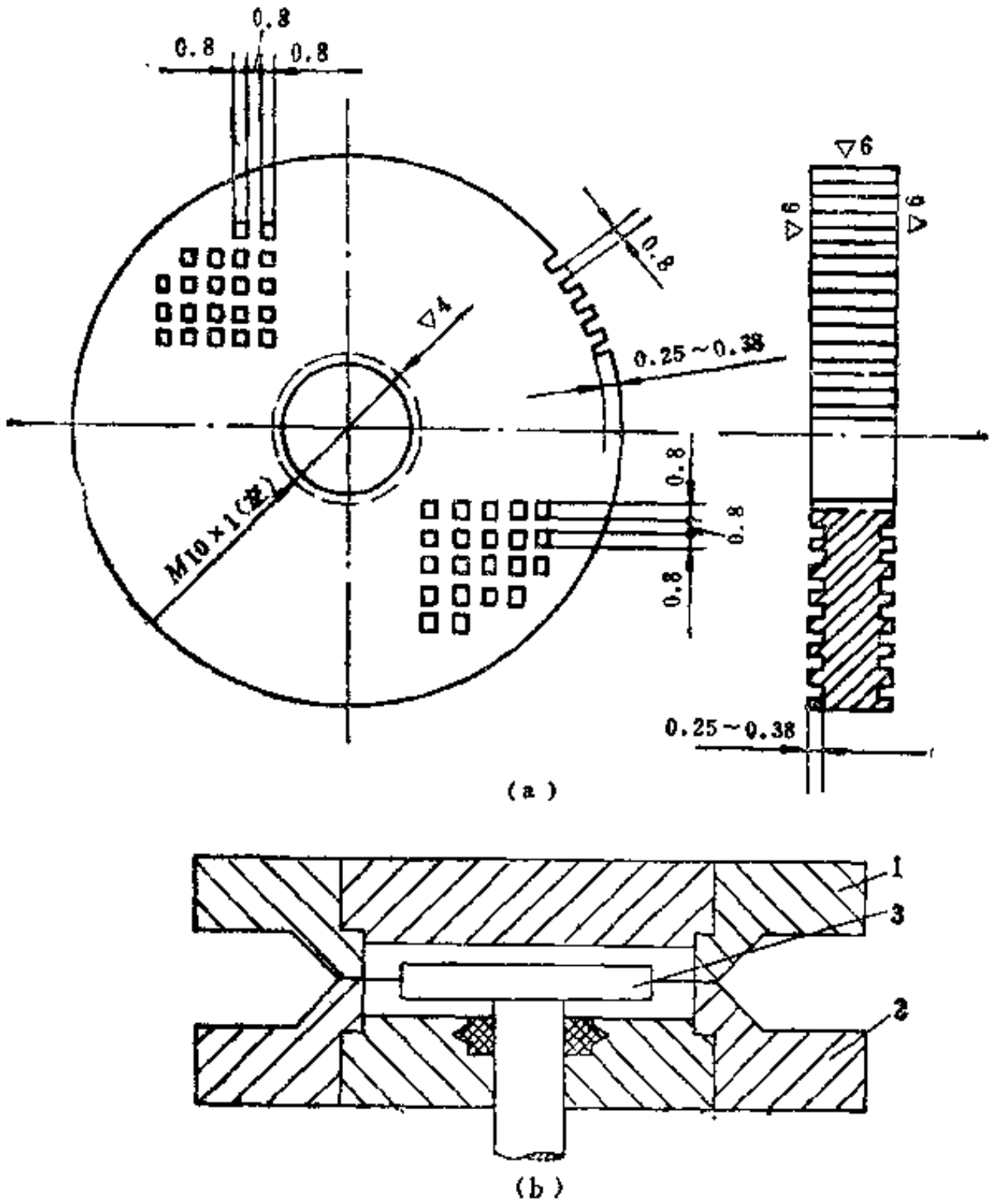


图 3-5 门尼粘度计转子（a）与模腔（b）（单位：mm）

1—上模腔；2—下模腔；3—转子

需要时，亦可不经预热，转子转动时间分别为 4 分钟或 8 分钟。表示为 ML_{4}100℃和 ML_{8}100℃。

门尼可塑度数值范围为0～200。数值愈大表示可塑度愈低。

门尼粘度法比压缩法迅速简便，所以在科研和生产部门应用很普遍。

三、压 出 法

压出法可塑度采用毛细管流变仪来测定。目前尚未形成标准方法。

本法是在一定温度和压力（或速度）下，对胶料试样进行流变测量，然后按流变方程进行计算，来确定胶料粘度，用η表示，单位为Pa·s：

$$\eta=\frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{3-2}$$

其中，η为粘度（Pa·s）τ为剪切应力（Pa），$\dot{\gamma}$为剪切速率（s^{-1}）。（测试方法见第一章）。

本方法的优点是试验速度范围宽，能包括橡胶加工中各单元操作设备的实际加工速度，因而其测定数值对生产实际有较大的指导性和实用性。

第三节　塑 炼 理 论

一、塑炼中的断链理论

橡胶可塑度与其分子量有着密切联系。分子量愈小，粘度愈低（图3-6），则可塑度愈大（图3-7）。

橡胶经机械塑炼后，平均分子量降低，粘度下降，可塑度增大。国产烟片胶在开炼机（前辊温45℃，后辊温50℃）上薄通塑炼时，可塑度、门尼粘度与分子量的变化情况如表3-5所示。

由此可见，在塑炼中生胶可塑度的提高是通过平均分子量的降低来获得的。因此，塑炼实质上就是使橡胶分子链断裂，大分子长度变短。

研究证明：橡胶在热、光、氧、机械力和易生成游离基的化合物的影响下，其分子主链和侧链是可以断裂的。橡胶在塑炼时，受着机械力、氧、电热和塑解剂等因素的作用，因此，橡胶分子的断链与这些因素有关。



图 3-6　天然橡胶门尼粘度与分子量的关系

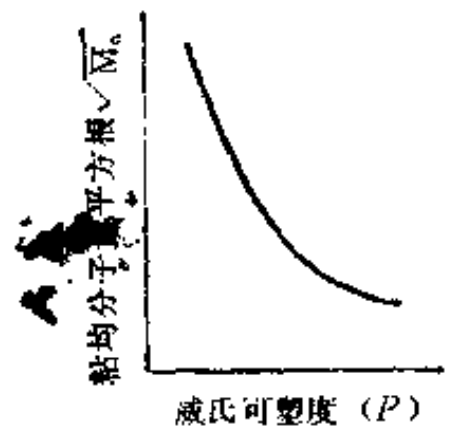


图 3-7　天然橡胶可塑度与分子量的关系

（一）影响橡胶分子链断裂的因素

1．机械力作用

塑炼时，辊筒对生胶的机械作用力很大。根据计算，塑炼时表面线速度为24m/min的炼胶机上，当辊距为0.1mm时，粘度为10^3Pa·s的橡胶所受的最大压力可达17.8MPa，生胶的粘度往往大于10^3Pa·s，因此实际上生胶在塑炼时所受的机械作用力远远大于这个数值。

塑炼时的机械作用力可以直接影响到橡胶的分子上，使橡胶大分子链断裂。由于橡胶分子异常庞大，其分子间引力也很可观。当橡胶在塑炼中受机械力反复作用时，长链分子由于有纠缠交织结构，其上必然会产生局部应力集中，致使分子链断裂。然后断链的活性游离基被氧或其它游离基接受体所稳定便生成较短的分子。一般来说，力的作用比较多地集中在中部位置，分子链大多断裂在中间部分，根据理论计算，在通常情况下，10个分子链受剪切力作用，而断裂时仅1个分子的断裂部位距中心1/3，其余都在中心区域。

随着温度降低，生胶粘度增高，分子不易滑动，则生胶所受作用力增大，分子易于被机械作用（剪切力）所切断，塑炼效果增大。塑炼时间愈长，断裂也愈多，平均分子量愈趋下降（见表3-5）。

机械力对生胶分子的断链作用，可用式（3-3）和式（3-4）进行理论分析：

$$\rho \approx K_1 \frac{1}{e^{(E-F_0\delta)/RT}} \tag{3-3}$$

$$F_0 \approx K_2 \eta\dot{\gamma} \left(\frac{M}{\overline{M}}\right)^2 \tag{3-4}$$

式中 ρ——分子链断裂或然率（几率）；

K_1, K_2——常数；

E——分子化学键能，如—C—C—链断裂能量约为335kJ/mol；

F_0——作用于分子链上的力；

δ——链断裂时伸长长度；

$F_0\delta$——链断裂时的机械力；

$\eta\dot{\gamma}(=\sigma)$——作用于分子链上的剪切力；

$\overline{M}$——平均分子量；

M——最长分子的分子量（包括有长支链的缠结点在内）。

表 3-5 天然橡胶薄通时可塑度、粘度分子量的变化

薄通		可塑度（威氏）	门尼粘度	粘均分子量$\overline{M}_\eta \times 10^6$
时间，min	次数		ML_{1+4}, 100℃	
0	0	0.088	—	1.605
1	5	0.104	81.25	1.432
2	11	0.145	76.60	1.110
3	16	0.337	69.40	0.890
6	31	0.407	58.0	0.628
9	48	0.518	42.3	0.438
15	90	0.646	29.3	0.298
24	134	0.704	21.9	0.248
36	200	—	16.5	0.212

对一定橡胶来说，E和K_1为定值，在低温时RT值不大，断链的多少（即几率）则主要取决于F_0。F_0值愈大，式（3-3）的分母愈小，则ρ值愈大，即断链愈多。而F_0值的大小，如式（3-4）所示，取决于剪切应力$\sigma(\eta\dot{\gamma}=\sigma)$的大小。随着温度降低，生胶粘度增加，剪切应力增大，也就使断裂作用加强。低温塑炼要求尽可能地降低辊温和胶温就是这个缘故。

塑炼时，橡胶分子链受到机械作用而断裂并不是杂乱无章的，而是遵循着一定规律进行的。研究表明，当剪切力作用于橡胶时，其分子链将沿着流动方向伸展。其中央部分受力最大，伸展也最大，同时链段的两端却仍多少保持着一定的卷曲状。当剪切力达到一定值时，大分子中央部分的链便优先断裂。同时，分子量愈大，分子链中央部位所受剪切应力也愈大，剪切应力一般随着分子量的平方而增加〔见式（3-4）〕。因此，该分子链也愈容易达到切断。

顺丁橡胶等之所以难以机械断链，其重要原因之一就是生胶中缺乏较高的分子量级分。当其中含有高分子量级分时，低温塑炼时就能获得显著效果（表3-6）。

塑炼过程中橡胶大分子链断裂的结果，必然导致橡胶分子量及分子量分布相应降低和变化。

在塑炼过程中，生胶的最高分子量级分将最先受断链作用而消失，低分子量部分可以不

表 3-6　两种顺丁橡胶的塑炼效果

顺丁橡胶类型	温度，℃	塑炼时间，min	特性粘度〔η〕	
			初始	塑炼后
顺丁橡胶（分子量约40万，分子量分布窄）	25～105	10	2.51	2.51
顺丁橡胶（分子量40～80万，分子量分布宽）	25～116	10	3.95	3.84

变，而中等分子量级分得以增加。因此，生胶的初始分子量分布将随之发生显著变化：对初始分子量分布较宽的生胶来说，其一般规律是分子量分布变窄，见图3-8。

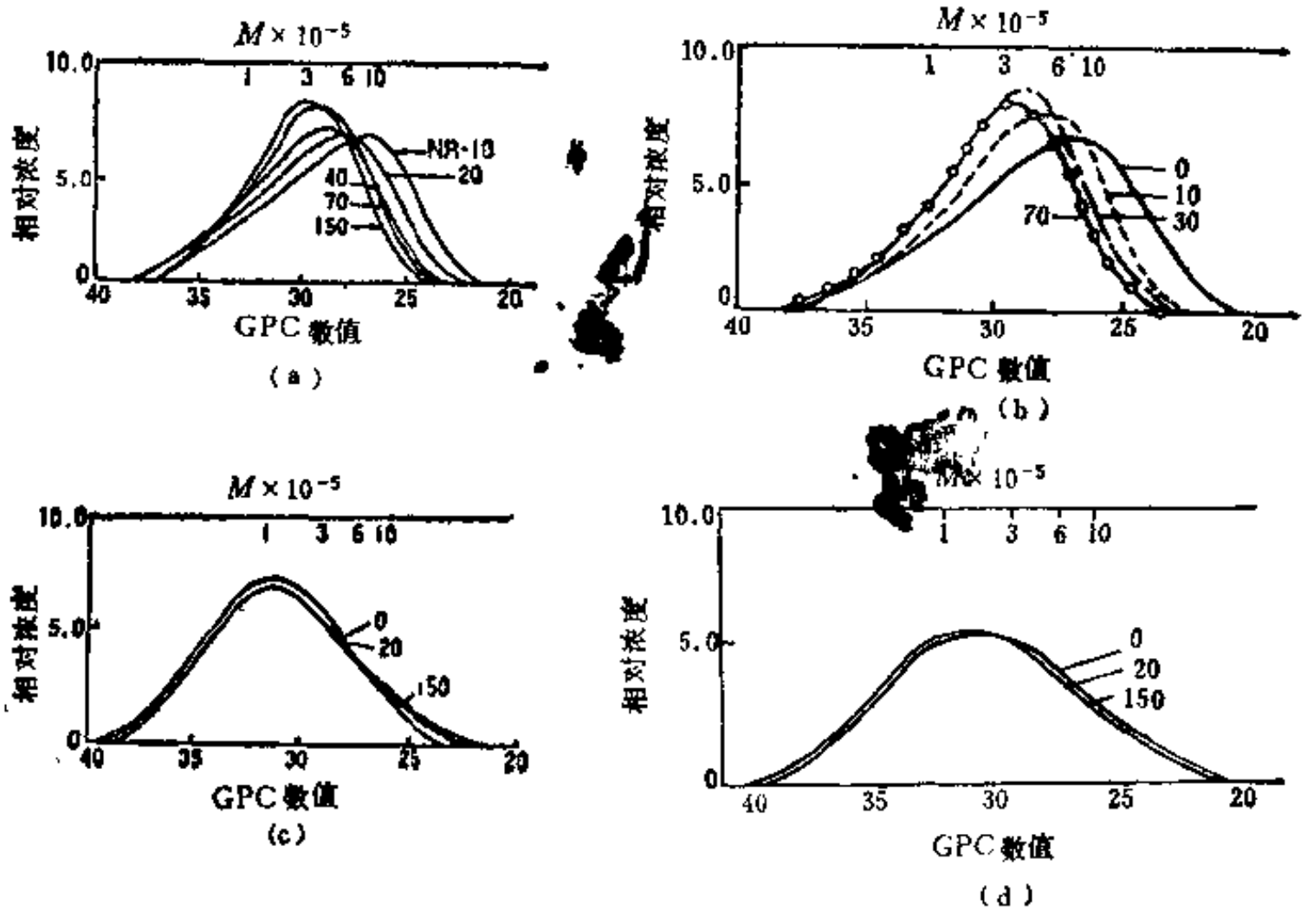


图 3-8　四种橡胶及其塑炼胶GPC色谱

（a）天然橡胶塑炼胶；（b）异戊橡胶NATSYN-2200塑炼胶；
（c）丁苯橡胶1500塑炼胶；（d）顺丁橡胶塑炼胶

由图3-8可见，塑炼中常见橡胶分子量分布的变化有二种类型，即天然橡胶型（a、b）和丁苯橡胶型（c、d）。前者变化显著，后者则变化较小，但总的趋势是曲线峰值向低分子量方向移动，分子量分布变窄。

机械断链作用，在塑炼的最初时期表现得最剧烈，分子量下降最快，以后渐趋平缓，并进而达到极限，即分子量不再随塑炼而变化，此时的分子量即称为极限分子量。见图3-9及图3-10。

每一种橡胶都有其特定的极限分子量。经低温塑炼后，天然橡胶分子量可小至7～10万。小于7万的分子链则不受炼胶机上机械力的破坏（这时，生胶太粘、太软、其硫化胶性能极低，所以称为“过炼”）。

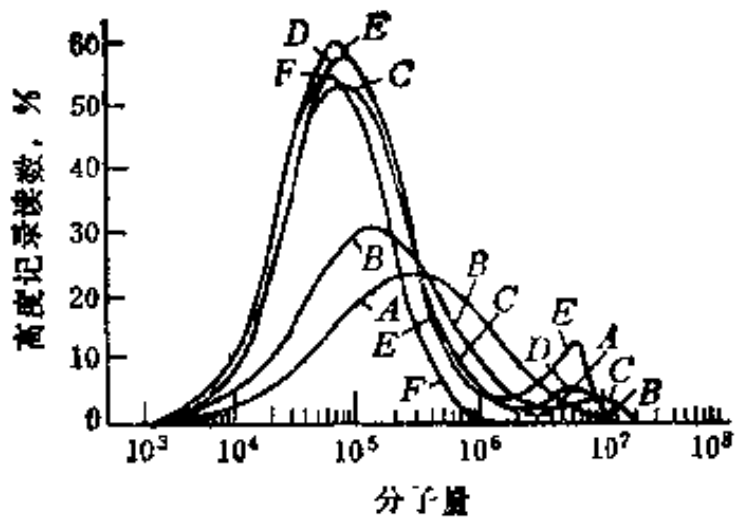


图 3-9　天然橡胶分子量分布与塑炼时间的关系（用凝胶渗透色谱法测定）

塑炼时间(min)：A—8，B—21；C—38，D—43，E—55；F—76

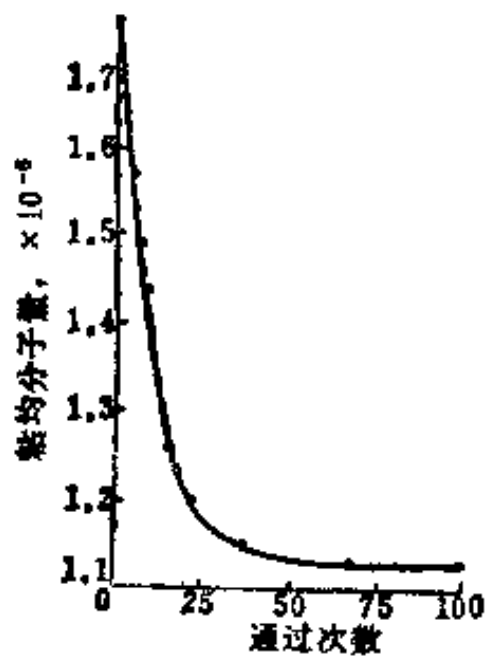


图 3-10　10%聚异丁烯Vistanex B-100的粘均分子量与通过次数的关系（40℃，$D=66.000s^{-1}$）

顺丁橡胶缺乏天然橡胶的结晶性，分子量在4[illegible]万以下即不受机械力破坏。丁苯橡胶和丁腈橡胶虽然由于二烯合成，但由于分子内聚力比顺[illegible]橡胶大，玻璃化温度较高，所以分子量降低[illegible]介于顺丁橡胶和天然橡胶之间。但是总的来说，这些合成橡胶塑炼后平均分子量都比天然橡胶为高，所以，都不容易产生过炼。

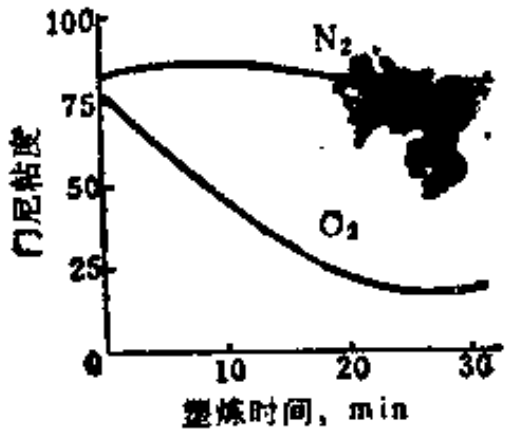


图 3-11　橡胶在不同介质中塑炼时的门尼粘度变化

在高温塑炼中机械力作用与低温塑炼中的断链作用有所不同，主要是不断翻动生胶，以增加橡胶与氧的接触，促进橡胶分子自动氧化断裂，其次也有机械切断作用。

2．氧的作用

塑炼时，氧是使橡胶大分子断链的又一重要因素，为了观察氧在塑炼中的作用，在相同温度下将生胶于不同介质中进行塑炼。结果表明，生胶在不活泼气体如氮气中长时间塑炼，粘度几乎不变；在氧气中塑炼，粘度迅速下降（图3-11）。由此可见，氧是塑炼中不可缺少的因素，没有氧的存在，即使有机械力的作用，塑炼也不能获得预期的效果。

生胶塑炼后，不饱和度下降，重量增加，丙酮抽出物（其中有含氧化合物）含量增加。经过长时间的塑炼，生胶不饱和度可降至2%左右，丙酮抽出物含量也随塑炼程度不断增加（表3-7）。这说明氧在塑炼中与橡胶分子起了某种加成作用。塑炼时间愈长，加成产物愈多。

试验证明，生胶结合0.03%的氧，就能使分子量减少50%；结合0.5%的氧，分子量以10万为例，就会降到5000。可见，在塑炼中氧化作用对分子链断裂的影响是很大的。

在塑炼时，橡胶受到炼胶机械强烈的摩擦和反复变形作用。由于摩擦生电等缘故，在辊筒（或转子）表面与橡胶接触处会产生电位差。实验数据证明，在橡胶表面直接测得的平均电位差在2000～6000V之间，个别的达到15000V。由于电位差的存在，当橡胶离开辊筒时会产生或多或少的静电现象，甚至有电火花出现。

表 3-7 橡胶的丙酮抽出物含量与塑炼时间的关系

塑炼时间，min	丙酮抽出物，%	塑炼时间，min	丙酮抽出物，%
20	2.19	150	2.47
40	2.33	200	2.53
60	2.36	300	4.61
100	2.38		

这种放电，会使邻近处空气中的氧活化（可能生成原子态氧和臭氧等），而促进氧对橡胶分子的断链作用。

3．塑解剂的作用

使用化学塑解剂能提高塑炼效果。塑解剂在塑炼中的作用与氧相似。在不活泼气体（如氮气）中塑炼生胶时，如果采用硫酚作塑解剂，则可塑度显著提高（虽然其效果比氧为低）。

表 3-8 过氧化氢对橡胶塑炼的作用

塑炼时间，min	可塑度（马策提法）	
	空气中	过氧化氢存在时
6	11.4	13.9
10	46.0	70.4

在有空气存在下，若采用强氧化剂如过氧化氢作塑解剂，则塑炼效果更大（表3-8）。温度愈高，增塑效果愈大。

塑解剂种类不同，其作用机理也不同，根据它们的适用温度范围，一般分低温型塑解剂和高温型塑解剂两种：前者主要有苯肼和偶氮苯等，后者主要有过氧化苯甲酰和偶氮二异丁腈等。硫酚和2,2′-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物在低温和高温下均属有效。和氧一样，低温塑解剂在低温塑炼时起游离基接受剂作用，能使断链的橡胶分子游离基稳定而生成较短的分子。所以这种化学塑解剂又称接受剂型化学塑解剂。高温化学塑解剂在高温时会分解成极不稳定的游离基，促使橡胶分子生成游离基，进而氧化断裂，起着引发剂作用。所以这种化学塑解剂又称混合型或链转移型塑解剂。

塑解剂是在有空气存在下使用的，所以与单独靠氧起作用的情况相比，它的作用是加强氧化作用，促进橡胶分子断裂，增大塑炼效果。

（1）塑解剂种类　目前常用种类有硫酚和芳香族二硫化物，以及由它们与活性剂及饱和酯肪酸盐组成的混合物，其代表性品种如表3-9所示。

表 3-9 常用塑解剂

品种名称	商品名称	用途	品种名称	商品名称	用途
2,2′-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物	12-J 塑解剂 Pepton22（英国、美国）	塑解剂	五氯硫酚＋活化剂	Renacit Ⅲ（德国）	塑解剂生产低粘度天然橡胶
五氯硫酚	12-Ⅱ塑解剂 RenacitV（德国）	塑解剂	2,2′-二苯甲酰胺基苯基二硫化物＋活化剂	Pepton44 NoctizerSK Pepter 3S	
五氯硫酚锌盐	Renacit Ⅳ（德国）	塑解剂生产低粘度天然橡胶	2,2′-二苯甲酰胺基苯基二硫化物＋饱和酯肪酸锌盐＋活化剂	Dispergum 24 Aktiplast F Renacit HX（德国）	塑解剂
甲基苯硫酚		生产低粘度天然橡胶			

由表3-9可见，商品化复合型塑解剂是一种混合物，如Pepton 44和Renacit 8。其中，

活化剂是一类金属络合物，如酞化青或丙酮基乙酸与铁、钴、镍、铜等金属的络合物。金属原子与氧分子之间属不稳定配位络合，能促进氧的转移。引起—O—O—键的不稳定，使氧变得更为活泼，因此活化剂在塑解剂中用量很少，效应却很大。脂肪酸盐是塑解剂和活化剂的载体，起分散剂和操作助剂作用。用量很少，即有助于塑解剂迅速而均匀分散，又能够在塑炼合成橡胶时抑制环化作用。

（2）塑解剂对橡胶物理性能的影响　塑解剂的应用原则，应是改善和提高塑炼效果，而不影响硫化胶的物理性能和硫化速度。但实际上还是有一定影响的。Nando等人用五氯硫酚（PCTP）为例，在天然橡胶中作了试验，结果如表3-10所示。

表 3-10　五氯硫酚对天然橡胶性能的影响

天然橡胶配方	A	A_1	B	B_1	C	C_1	D	D_1
天然橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2
五氯硫酚	—	1	—	1	—	1	—	1
炭黑HAF	—	—	40	40	—	—	40	40
操作油	—	—	4	4	—	—	4	4
硫黄	2.75	2.75	2.75	2.75	0.50	0.50	0.50	0.50
促进剂MOR	0.5	0.5	0.5	0.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂MBTS	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5
胶料及硫化胶性能								
门尼粘度，ML_{1+4}, 120℃	7.5	5.5	23.5	19.5	8.0	5.5	12.0	10.5
门尼焦烧时间t_5, min	24	23	11.5	16.5	40.0	48.5	32.5	34.0
正硫化时间（150℃），min	16	15.5	16	16	21.0	19.0	10.0	10.5
硫化速度，%/min	10	10	7.7	8.0	10.2	11.1	18.1	15.3
300%定伸应力，MPa	0.60	0.72	6.81	7.45	0.63	0.56	4.41	4.00
拉伸强度，MPa	20.00	22.51	16.08	19.05	13.73	9.92	18.75	16.94
扯断伸长率，%	870	840	480	520	840	840	620	610
硬度（邵尔A）	39	40	60	63	32	31	54	55
压缩变形，%	55	60	67	57	35	40	58	55
100℃×24h老化后								
拉伸强度，MPa	7.85	2.14	7.69	7.67	11.96	3.69	20.87	15.51
扯断伸长率，%	560	380	310	290	700	640	550	500
交联密度$[2Mc\rho em]^{-1}\times10^5$ mol分子/gkH	2.24	1.88	4.12	4.42	1.57	1.19	2.20	2.16
多硫键交联，%	54	45	61	59	38	27	41	42
双硫键交联，%	46	55	0	3	7	5	2	6
单硫键交联，%	—	—	39	38	55	68	57	52

表3-10中，A、B配方为普通硫化体系，C、D配方为有效硫化体系（EV）。由表3-10可见，对普通硫化体系而言，加入五氯硫酚的无炭黑胶料A_1与不含五氯硫酚胶料A相比其粘度明显较低，门尼焦烧时间、正硫化时间和硫化速度无多大差别；诸多物理性能也几乎没有差别，唯压缩变形和老化性能有所下降。同时交联密度降低，双硫键交联略有增加，多硫键交联相应减少。比较含炭黑胶料C与D试样可见，加五氯硫酚胶料B_1与未加五氯硫酚胶料B

相比，其门尼粘度下降，焦烧时间有所增加，物理性能大体上有提高倾向。同时，交联键类型几乎无变化，交联密度增加。这可能是物理性能改善的缘故。

由表3-10可见，对EV硫化体系的胶料试样C、D而言，加入五氯硫酚胶料C_1与胶料C相比，其门尼粘度下降，门尼焦烧时间有所增加，正硫化时间和硫化速度无任何变化，物理性能显著下降，交联密度下降，多硫键交联减少。这可能是导致物理性能下降的原因。对于含炭黑胶料而言，加入五氯硫酚胶料D_1与未加之胶料D相比，其门尼粘度有所下降，门尼焦烧时间有所增加，但正硫化时间无变化，物理性能有下降倾向。交联结构无大差别。

（3）应用　塑解剂可以用于天然橡胶和合成橡胶的塑炼操作，也可用于生产低粘度天然橡胶。对天然橡胶的塑性保持率（PRI值）没有影响，塑解剂效果显著。实践证明，含金属络合物活化剂的塑解剂，如Renacit 7用于天然橡胶塑炼时，以时间和能耗计可节约50%以上。

采用塑解剂塑炼天然橡胶时，橡胶粘度下降比机械塑炼显著，但温度-时间曲线没有变化（图3-12）。

五氯硫酚中含有多朵的硫酚在氧的作用下会形成二硫化物。这些二硫化物也是有效的塑解剂。含二硫化物量不同的五氯硫酚对橡胶塑炼作用的影响如图3-13所示。

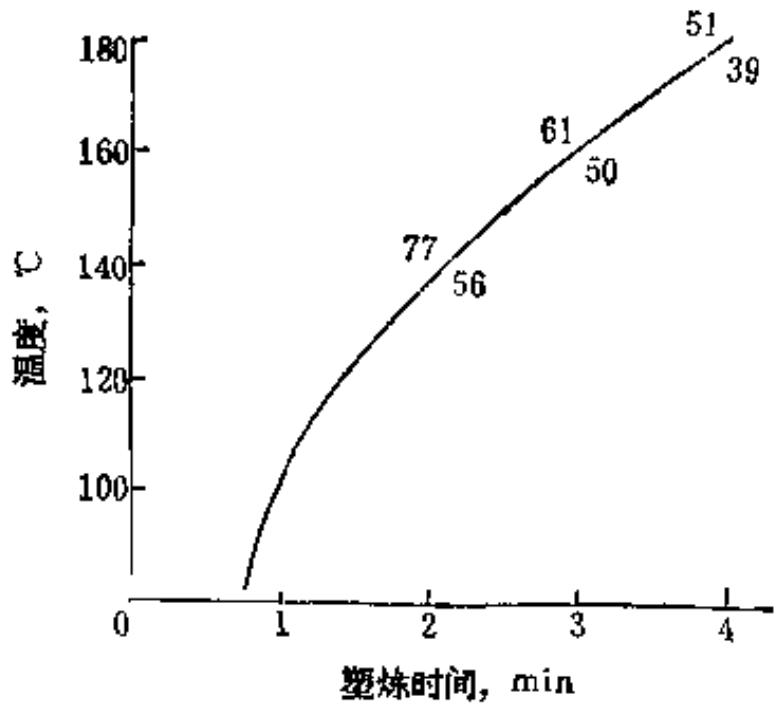


图 3-12　塑解剂对天然橡胶塑炼的影响
曲线上侧—无塑解剂时门尼粘度；曲线下侧—用0.1份塑解剂PCTP时门尼粘度

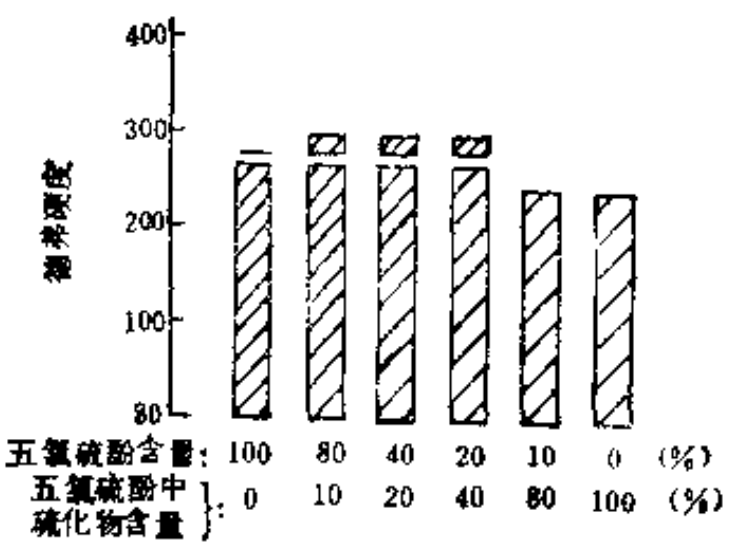


图 3-13　五氯硫酚中二硫化物含量对塑炼的影响
（130℃时天然橡胶在GK 2型密炼机中塑料12min，塑解剂0.18份）

Fries等研究了五氯硫酚Renacit 7对天然橡胶老化性能影响，结果如图3-14所示。塑解剂明显降低硫化胶老化性能，但加入非污染抗氧剂苯乙烯化苯酚类化合物可以提高耐老化性能。

在浅色胶料中，塑解剂用量较高时，会引起微龟裂增加倾向，加入适量防老剂可以抑制。塑解剂中的活化剂有有机染料性质，但在常用量下不会引起浅色胶料变色。

4．温度的影响

温度对塑炼效果有重要影响。它对塑炼的作用具有两重性：以天然橡胶为例，在低温范围内（110℃以下），随着温度升高，塑炼效果下降，升温对塑炼起不良影响；相反，在110℃

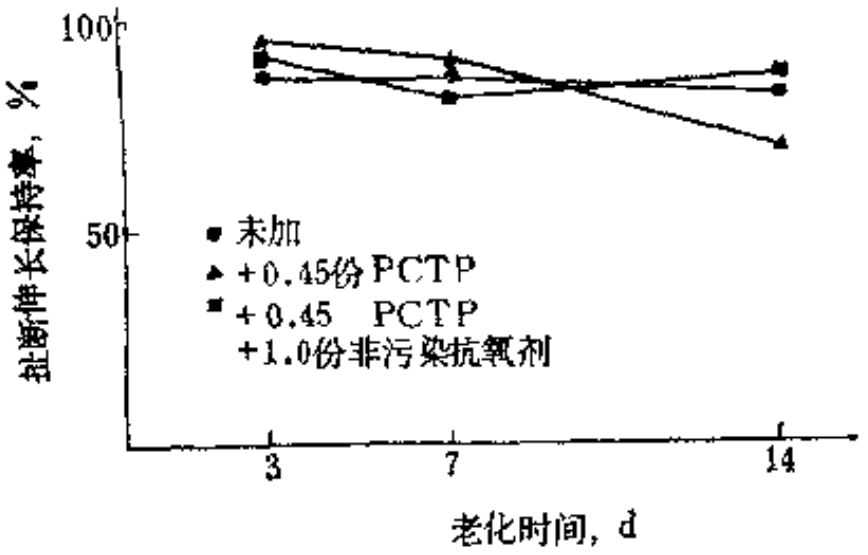


图 3-14 塑解剂对天然橡胶老化性能的影响
(老化条件：60℃×21Pa氧气)

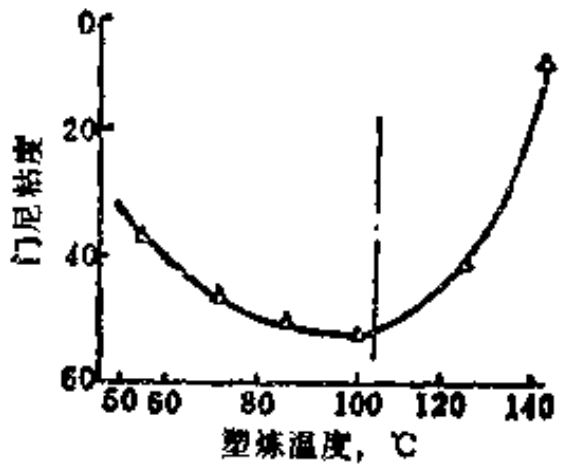


图 3-15 天然橡胶塑炼温度对门尼粘度的影响
(塑炼30min)

以上，温度越高，塑炼效果越大，升温对塑炼起着促进作用（图3-15）。由图可见，温度对塑炼效果的影响曲线呈“U”形，中间范围效果最低。各种橡胶由于特性不同，对应于最低塑炼效果的温度范围也不相同，但是曲线的基本形状还是相似的。

在低温时（110℃以下，见图3-15曲线左半部），塑炼效果并不随升温而增大，相反却减小，其温度系数与普通化学反应温度系数相违背，表明这时氧化并不起主导作用。此时，加入氧化迟缓剂（实验时加入）对塑炼程度的影响也很小。尽管不同橡胶（包括天然橡胶和合成橡胶）的氧化能力很不相同，但是在低温时塑炼速度却都相仿。这些事实充分说明低温塑炼时分子链断裂的主要原因不是氧的作用，而是机械力的作用（当然，并不是无需氧存在）。温度愈低，生胶粘度愈高，塑炼时所受作用力也愈大，机械作用对橡胶分子链的断裂效应也愈剧烈。其断链机理可简述如下。

在低温范围塑炼时，机械剪切力使橡胶大分子链断裂，产生大分子游离基与空气中氧反应，生成过氧化基团，进而使游离基团稳定·R⟶ROO·⟶ROOH（稳定化）。也起着橡胶大分子机械断链后的游离基接受体的作用。

橡胶在高温时（110℃以上，见图3-15曲线右半部），塑炼效果随温度升高而增大，这主要是依靠氧化使分子链断裂，而不是机械剪切力，在高温条件下首先是氧气作用下的脱氢反应，继续氧化可生成橡胶过氧化物基团，进一步使游离基稳定，产生塑炼效果，同时，还伴随着醛类、醇类和酸类等物质的生成。

高温塑炼时，氧气消耗量较多，断裂1mol分子橡胶所需氧气量，在低温塑炼时为6.2mol分子，在高温塑炼时则达18.5mol分子，约为低温时的3倍。因为高温塑炼是按自动氧化方式进行的，为此，Reich曾提出在密炼机高温塑炼初期吹入压缩空气的建议，这在理论上是正确的，但还没能广泛应用。

高温塑炼中，虽以氧化反应为主，但机械剪切力的作用仍然不可忽视。Watson研究认为，在130℃以上高温塑炼中，密炼机转子转速越大，即机械能越大，塑炼效果越明显，橡胶分子量分布与低温塑炼时相同，也随塑炼时间增加而变窄。同时，他认为氧化虽然在橡胶分子的任何部位都能生成，但分子断裂往往还是在机械应力集中的中央区域里发生。金子秀男也认为，高温塑炼仍然是机械化学反应。因为橡胶大分子并非完整无缺，相反是有缺陷和薄弱环节的，哪怕较小的机械也会引起结构上的变化，这种变化直接影响到化学性质的改

变，成为发生游离基团和反应的动力。因此，橡胶分子上的不完整链节，很容易受到氧和臭氧的攻击，特别是在高温条件下，更容易产生最初的断链。

（二）低温和高温机理

综上所述，生胶在塑炼时的分子链断裂，是一种复杂的物理-化学现象。机械力、氧、电、热和化学增塑剂等因素的作用都与此有关，其中起主要作用的则是氧和机械力，而且两者相辅相成。根据温度对塑炼全过程的影响（图3-15），可将塑炼归纳为低温塑炼和高温塑炼。前者以机械力作用为主（机械力首先引起橡胶分子链断裂），氧起稳定游离基的作用；后者以自动氧化作用为主（使橡胶分子链降解），机械作用是增加橡胶与氧的接触。

1．低温塑炼机理（机械-化学反应）

（1）无塑解剂　以天然橡胶为例：

$$\cdots\!-\!CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!\cdots \xrightarrow{\text{剪切力}} \cdots\!-\!CH_2\!-\!\underset{(\text{I})}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}\!=\!CH\!-\!CH_2\cdot + \cdot CH_2\!-\!\underset{(\text{II})}{\cdots}) \tag{3-5}$$

在氮气中或缺氧时，被切断的橡胶分子游离基重新结合。

$$(\text{I})+(\text{I}) \xrightarrow[\text{或缺氧}]{N_2} \cdots\!-\!CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!\cdots \tag{3-6}$$

在空气中，生成的游离基与氧反应：

$$(\text{I})+O_2 \longrightarrow \cdots\!-\!CH_2\!-\!\underset{(\text{III})}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!OO\cdot \tag{3-7}$$

$$\text{或}(\text{II})+O_2 \xrightarrow{(\text{空气})} \underset{(\text{IV})}{\cdot OO\!-\!CH_2\!-} \tag{3-8}$$

式（3-7）、（3-8）中，（Ⅲ）和（Ⅳ）为新生成的橡胶大分子过氧化物游离基，在室温下不稳定，会发生如下反应：

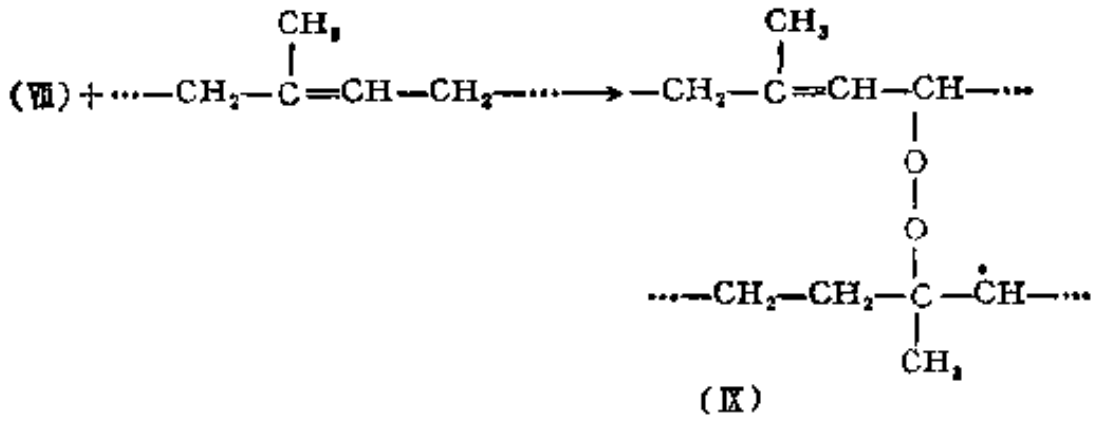
$$\text{Ⅳ}+\cdots\!-\!CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!\cdots \longrightarrow \underset{(\text{V})}{HOO\!-\!CH_2\!-\!\cdots} \tag{3-9}$$

$$+\underset{(\text{VI})}{-CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!\dot{C}H\!-\!\cdots} \tag{3-9}$$

$$(\text{VI}) \xrightarrow{O_2} \cdots\!-\!CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{CH}\!-\!\cdots \quad (\text{Ⅶ}) \tag{3-10}$$

$$(\text{Ⅶ})+\cdots\!-\!CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!\cdots \longrightarrow \underset{(\text{Ⅷ})}{-CH_2\!-\!\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH\!-\!\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}\!-\!\cdots}+(\text{VI}) \tag{3-11}$$

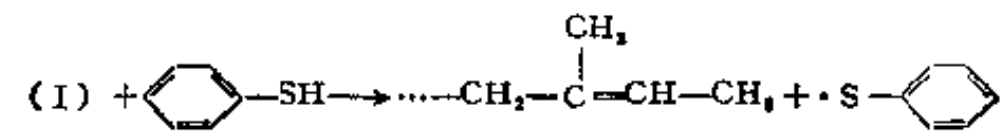
于是生成稳定产物（Ⅴ）和（Ⅷ），分子长度比以前变短。此外，也可能生成橡胶的—O—O—型交联，例如：



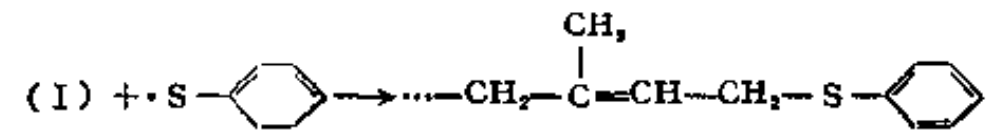
(3-12)

实际上，天然橡胶在低温塑炼时，粘度显著降低，表明这种交联即使发生也为数极少。

（2）有塑解剂　硫酚等游离基接受剂存在时，会使机械断链作用生成的橡胶分子游离基（Ⅰ）产生如下反应：



(3-13)

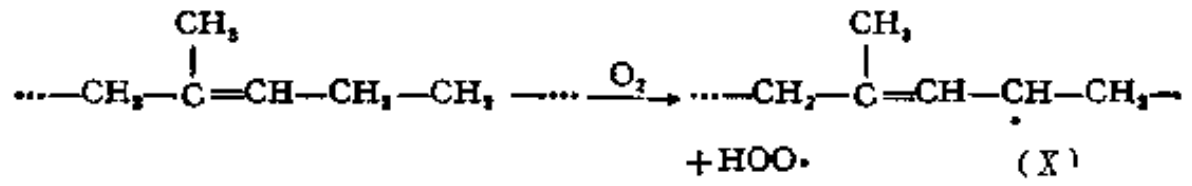


(3-14)

结果使橡胶分子游离基（Ⅰ）稳定，生成端部为·S—  所封闭的较短的分子。游离基（Ⅰ）与有氧存在情况相同。

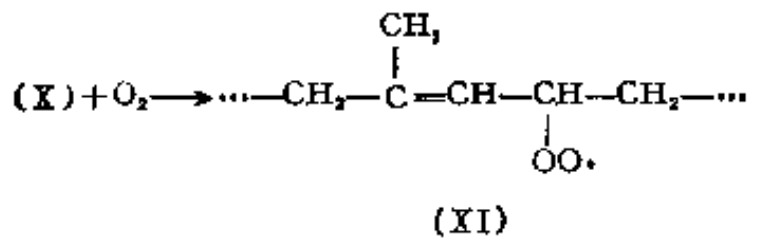
2．高温塑炼机理（热-氧化反应）

（1）无塑解剂　高温时，在空气中氧的自动氧化作用下，橡胶分子中邻近α次甲基上的氢原子被脱出：

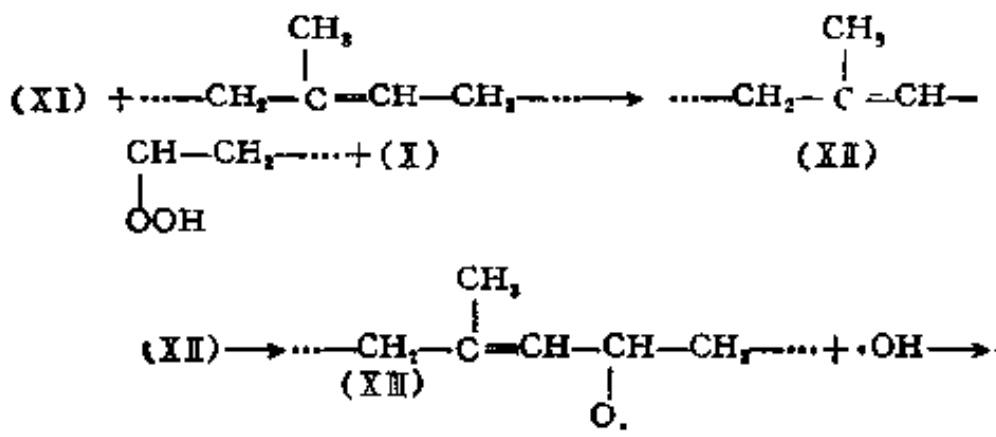


(3-15)

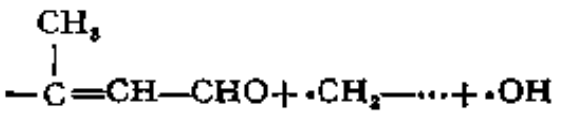
在氮气中或空气不足时，（X）产生交联。空气充足时，继续氧化：



(3-16)

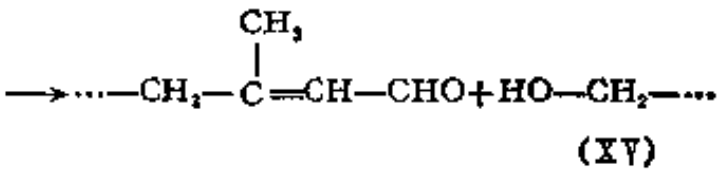


(3-17)



(3-18)

或

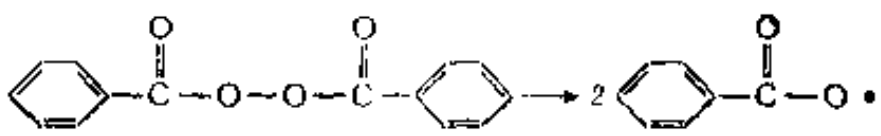


(3-19)

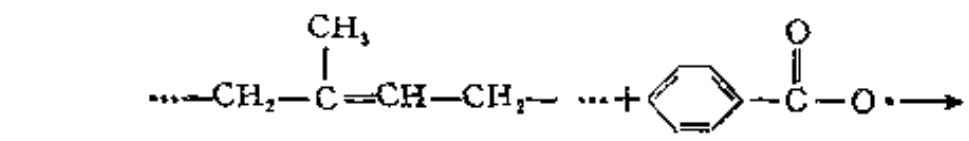
由式（3-18）所得的醛（XIV）再度氧化生成羧酸；在非常的温度下与醇（XV）反应也可能。

生成酯。所有这些反应的结果都使橡胶分子产生自动氧化而降解。

（2）有引发型塑解剂　高温时，引发剂型塑解剂（如过氧化苯甲酰）的存在会对生胶自动氧化起如下促进作用：



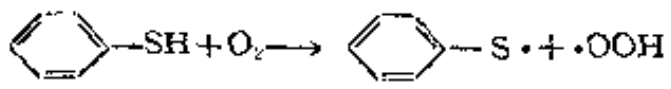
(3-20)



(3-21)

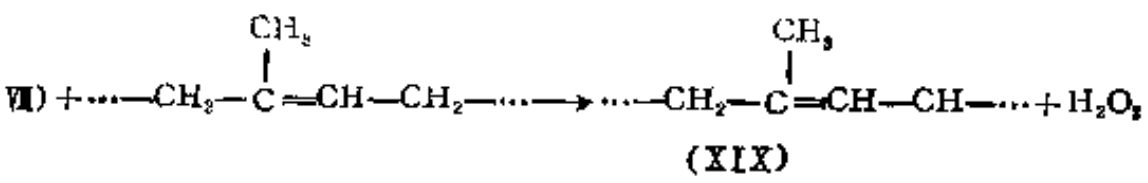
生成的大分子游离基（XVI）在空气中会按式（3-13）～式(3-17）氧化分解。在氮气中或氧不足的情况下，游离基（XVI）互相之间会发生反应，还原为长分子或形成交联，产生凝胶。

（3）有混合型（链转移型）塑解剂　如硫酚和2,2′二苯甲酰胺基二苯基二硫化物类塑解剂，在有氧存在的条件下，最初起引发剂作用，同时又有游离基接受体的作用，以防止橡胶大分子游离基互相反应。如果温度较高，并有氧存在时，硫酚会分解：



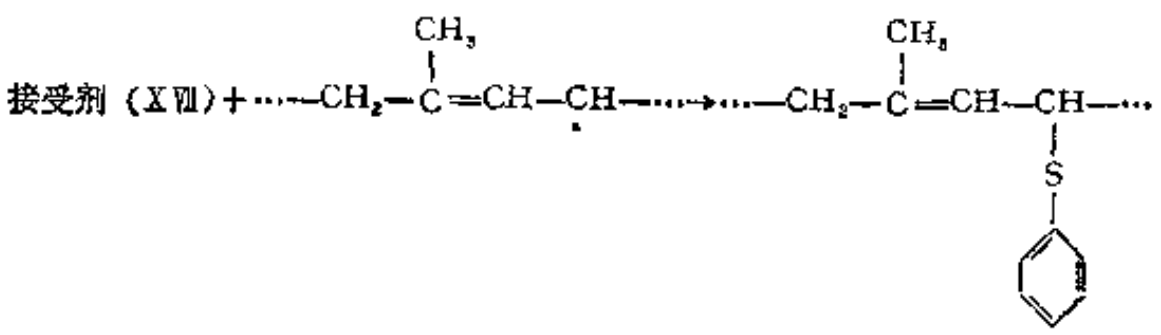
(3-22)

这时，（XVI）起游离基接受体作用，（XVII）起游离基引发剂作用：



(3-23)

生成的橡胶游离基（XIX）在空气中会按式（3-16）～式(3-19）氧化分解，产生稳定的较短的分子：



(3-24)

二、塑炼中的凝胶化反应

在塑炼过程中，机械作用使橡胶大分子链断裂，生成游离基团，与氧或其它低分子物质相互结合后生胶粘度下降产生塑炼效果。但是机械作用使橡胶大分子断链产生的游离基团未转移到低分子物上，而相互之间再结合产生类似交联的反应，那么生胶的粘度反而会更明显上升。这种现象即称为凝胶化反应。

丁苯橡胶塑炼时，添加塑解剂者粘度下降，而未加塑解剂者则粘度上升，即发生凝胶化反应，如图3-16所示。

天然橡胶和顺丁橡胶塑炼时也会发生类似的凝胶化反应。凝胶化塑炼胶性能较差，其硫化胶拉伸强度为无凝胶胶料硫化胶的十分之一。

为了保证塑炼效果，必须要研究凝胶化反应一般机理，防止有害的凝胶化反应大量产生。

（一）天然橡胶的凝胶化反应

天然橡胶中常含有天然活性物质，其作用与氧相同，将天然橡胶精制后，除去活性物质在氮气中塑炼，即会产生凝胶化反应，如图3-17所示。

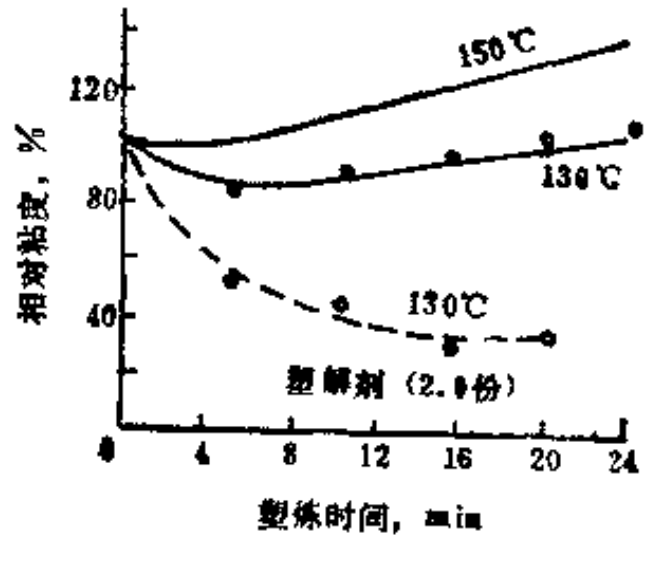


图 3-16　丁苯橡胶1500粘度与塑炼时间的关系

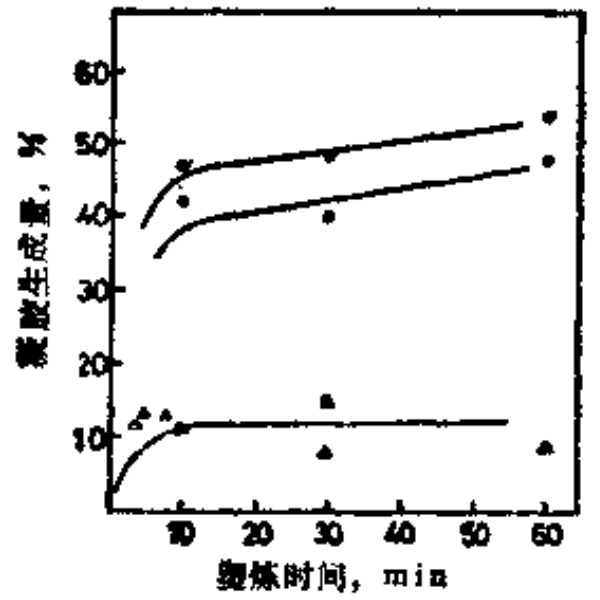
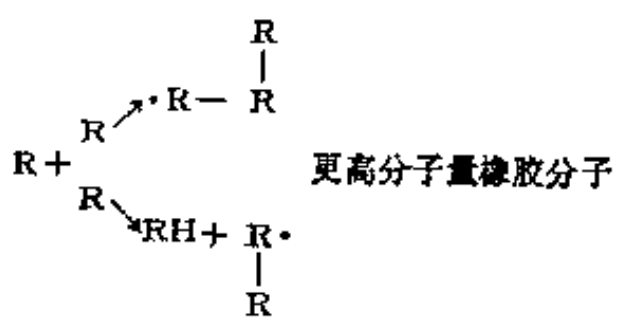


图 3-17　在氮气中塑炼的凝胶生成量

○—烟片胶[η]=6.31；●—白绉片胶[η]=6.10；
▲—白绉片胶[η]=3.72；△—U. S. P橡胶[η]=3.20

据研究认为，这种反应主要是塑炼过程中，机械力使橡胶大分子断链生成的基团与橡胶的其它分子的反应，形成更高分子量产物生成凝胶，其示性反应式如下：



如果橡胶精制得很充分，那么不仅在氮气中，而且在含有少量（百分之几）氧气的氮气中塑炼也会生成凝胶，见图3-18。此时所得塑炼胶呈现坚硬，打结纤维状，凝胶化现象较为明显。

凝胶生成量与天然橡胶生胶初始（粘度）分子量有关。采用不同分子量白绉片在氮气介质中分别进行10分钟和30分钟低温塑炼，其凝胶生成量如图3-19所示。

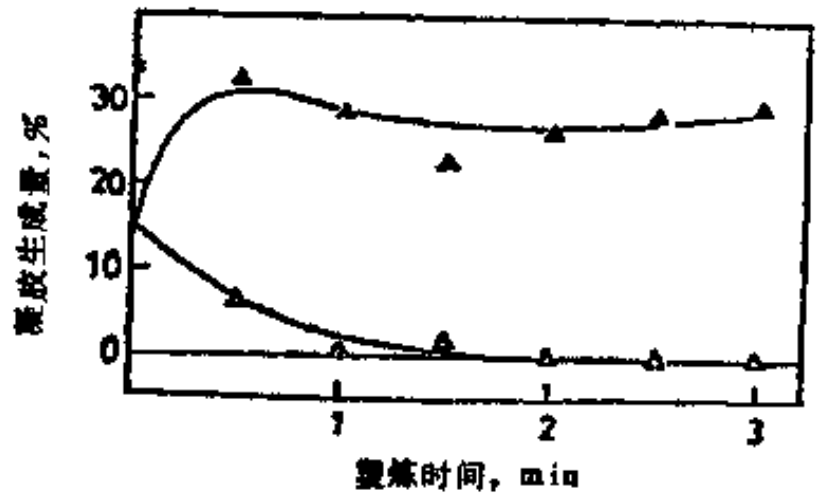


图 3-18　白绉片在塑炼中凝胶生成量

▲—氮气中；△—含氧氮气中

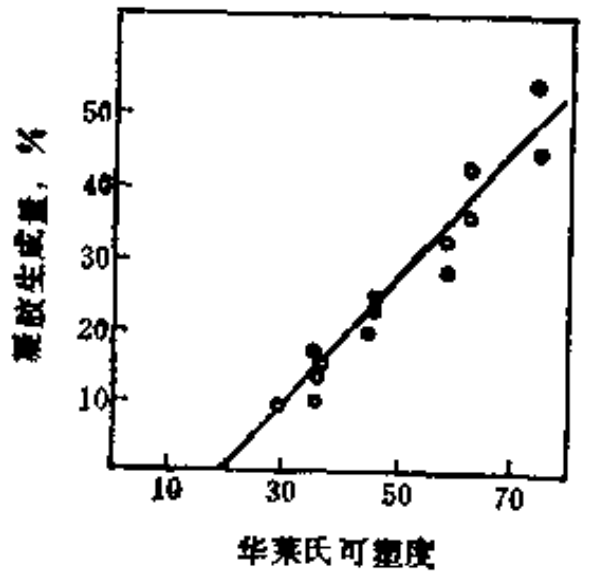


图 3-19　生胶分子量对凝胶生成量的影响

○—塑炼10分钟；●—塑炼30分钟

由图3-19可见，凝胶生成量随分子量增大而增加。据测，在氮气介质中塑炼分子量超过100万以上的生胶，能生成50%以上的凝胶；而分子量30万以下（大致相当于华莱氏可塑度20）的橡胶就几乎不生成凝胶。因为后者橡胶分子过短，难以产生断链，无大分子游离基团产生，因而无凝胶化反应生成。

天然橡胶塑炼过程中的凝胶化反应较为复杂，在塑炼初期即可能产生凝胶。Harman用烟片胶进行低温塑炼8～76分钟，并用GPC测定分子量分布结果，见图3-9。由图可见，随着塑炼时间增长，在高分子量一侧出现一个小峰，直到76分钟后才勉强消失。这一小峰的出现即显示了在塑炼中橡胶产生了凝胶化反应。在塑炼8分钟出现高分子量小峰，但因为这时生成的凝胶分子太大，用GPC分析法时，可能已被滤除。

塑炼初期产生的凝胶会保留相当长时间。金子秀男认为其原因是天然橡胶中有少量蛋白质。蛋白质分子呈复杂扭缠结合缔合组织结构，并具有极性键和氢键。这种蛋白质含量虽不多，但与大分子凝胶化橡胶联系密切，笼罩在橡胶分子外面，阻碍橡胶分子键断裂和短分子从包裹中分离出来。聚异戊二烯橡胶与天然橡胶分子结构相同，但无蛋白质成分，塑炼行为与天然橡胶不同，即不会出现上述小峰现象。因为即使在塑炼初期生成更大分子的凝胶，也不会长时间地保留下来。

Bristow等人研究表明，天然橡胶在氧气中塑炼要生成微粒凝胶，他用溶液混浊度测量法和高倍显微镜（42000倍率）法，观察研究塑炼与未塑炼天然橡胶中微粒凝胶现象。结果证明，两者都含有130nm左右的粒子。他认为这可能在乳胶凝固之前已经存在，其产生过程如图3-20所示。

天然胶乳从树上取下后，在停放时受到外部诸因素影响，只有较小的粒子（直径130nm以下者）引起凝胶化现象，而较大的粒子则按原样保留下来，表现为整体凝固。这样形成的微粒凝胶如图3-20所示那样相互联系形成大粒凝胶。大粒凝胶在塑炼过程中受到机械力作用被切断，逐步变成微粒凝胶。于是在塑炼作业之中生成天然橡胶微粒凝胶。

（二）聚丁二烯橡胶的凝胶化反应

聚丁二烯橡胶在空气中塑炼时凝胶生成量比在氮气塑炼时为多。Morton用顺式含量为98%的顺丁橡胶，抽出抗氧剂后，分别在空气和氮气介质中进行低温塑炼，测定凝胶生成量，如表3-11所示。

表 3-11　顺丁橡胶低温塑炼时的凝胶生成量

塑炼时间 min	空气中		氮气中	
	η	凝胶，%	η	凝胶，%
0	2.33	0	2.28	0
10	2.24	—	2.30	8
20	2.23	9	2.25	6
30	2.19	—	2.26	9
60	1.56	22	2.38	6
90	0.9	58	2.31	9

实验结果表明，顺丁橡胶在氮气中塑炼粘度并不下降，因其分子链太短，不足以发生分子链机械断裂。在空气中则不同，氧分子的大量存在，会促使顺丁橡胶塑炼时生成凝胶，这时氧分子从顺丁橡胶中夺取氢原子，生成游离基机理表述如下：

$$\sim CH_2—CH=CH—CH_2\sim \xrightarrow{O_2} \sim CH_2—CH=CH—\dot{C}H\sim + HOO\cdot \qquad (3\text{-}25)$$

生成的游离基很不稳定，不等氧分子参与反应就很快引起交联反应： $\sim CH_2—CH=CH—\cdot CH\sim + n(CH_2—CH=CH—CH_2) \longrightarrow$

$$\sim CH_2—CH=CH—CH\sim$$
$$\sim(CH_2—CH—CH—CH_2—)_{n-1}\sim$$
$$\sim CH_2—\cdot CH—CH—CH_2\sim \qquad (3\text{-}26)$$

上述氧分子的作用，与过氧化物交联剂作用相似。过氧化二异丙苯（DCP）分解所产生的基团也极不稳定，可即刻从橡胶分子中夺取氢原子，形成橡胶大分子游离基团。耗费1mol分子过氧化物，能使天然橡胶形成1mol分子的交联点，效率等于1；而耗费1mol分子过氧化物，却能使顺丁橡胶和丁苯橡胶分别形成10.5与12.5mol分子交联点，即效率分别等于10.5和12.5。因此，可以认为与DCP交联效率越高的橡胶，在低温塑炼条件引起的支化反应的几率也就越大。

（三）丁苯橡胶的凝胶化反应

古川（淳二门）氏等人研究表明，丁苯橡胶塑炼时粘度随温度而变化，如图3-21所示。

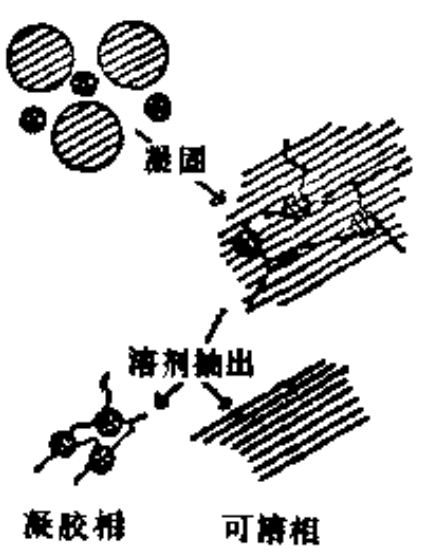


图 3-20 天然橡胶中微粒凝胶的行为

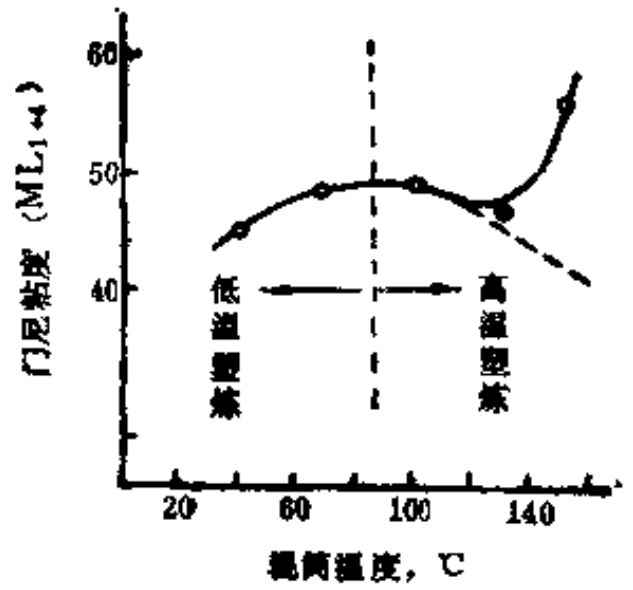


图 3-21 丁苯橡胶塑炼时门尼粘度与温度的关系

由图3-21可见，以90℃为界，在高温区塑炼时，丁苯橡胶粘度开始下降然后再上升，这里的门尼粘度的上升，表明有凝胶生成。

与顺丁橡胶凝胶化反应相同，在塑炼过程中氧分子能夺取丁苯橡胶中的氢原子，生成不稳定的橡胶游离基团，并以连锁加成反应形式发生交链反应即凝胶化反应。如上所述丁苯橡胶的凝胶化反应与塑炼温度有关，一般凝胶生成量随温度升高而增加，如图3-22所示。塑炼温度达130℃以上时，凝胶含量急剧增加，到150℃时达44.3%。

丁苯橡胶凝胶化反应与机械作用力有关，机械力作用不仅对低温塑炼，而且对高温塑炼橡胶游离基的生成都有促进作用。当塑炼温度达到130℃以上时，凝胶含量急剧增加。但是，用205mm小型开炼机塑炼丁苯橡胶SBR-1502时，尽管温度达到130℃，凝胶含量却只有0.6%（见图3-23）。因为这时所用炼胶机特征与前不同。其辊筒线速度较低，减少了单位时间内机械剪切次数。由于机械力太弱，不能使丁苯橡胶氧化部分断链，因而不会生成游离基团。

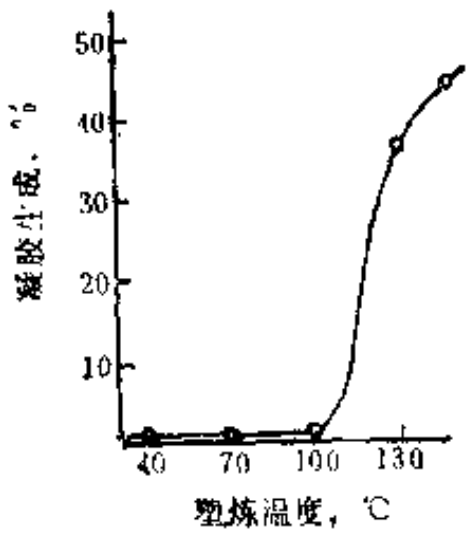


图 3-22 丁苯橡胶凝胶含量与塑炼温度的关系
(φ360mm开炼机)

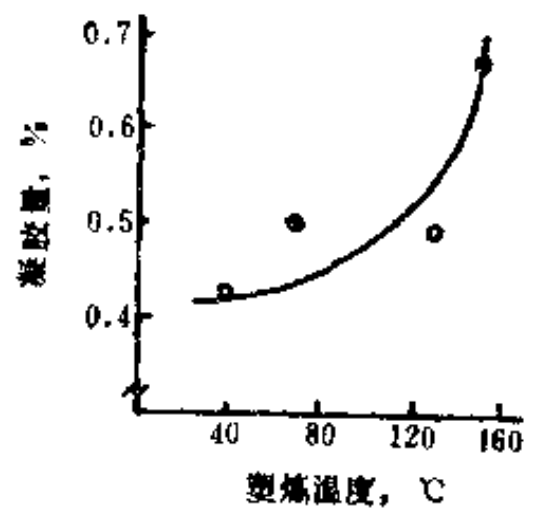


图 3-23 丁苯橡胶凝胶含量与塑炼温度的关系
(φ200mm开炼机)

三、塑炼胶的粘着性问题

塑炼对加工性能的贡献不仅表现于能降低橡胶粘度，而且表现于能增加橡胶粘着性，对制品的加工成型尤为重要。

研究表明，橡胶粘度的降低，主要归因于橡胶大分子链的断裂，而粘着性的增加则主要归因于机械力使橡胶大分子链断裂后产生的氢过氧化物。氢过氧化物是橡胶塑炼中的中间体。塑炼胶粘着性的增加或降低，一般说来，都伴随着氢过氧化物这一中间体的产生或消失。

（一）氢过氧化物的生成

如前所述，在氮气中塑炼，不可能降低橡胶的分子量。机械作用虽然能使大分子链断裂，但不能产生降低橡胶粘度的效果，其反应机理如下：

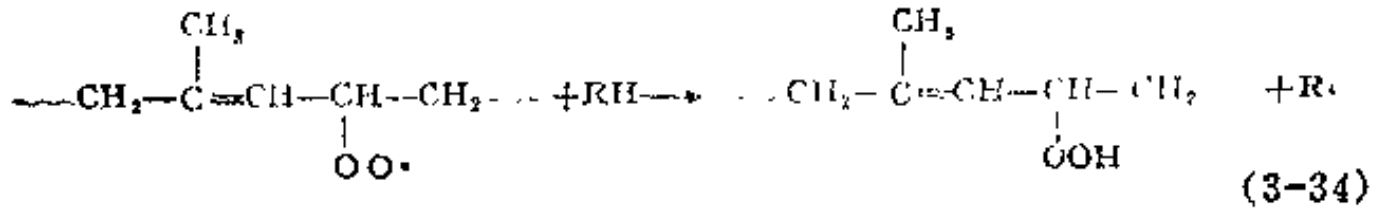
$$\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim$$

$$\text{机械断链}\rightarrow \sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\cdot + \cdot CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim \qquad (3\text{-}27)$$
$$\qquad R\cdot \qquad\qquad\qquad\qquad R\cdot$$

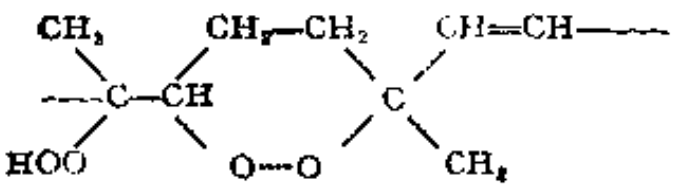
$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R \qquad (3\text{-}28)$$

$$R\cdot + \begin{matrix} R \nearrow R-R \\ | \qquad | \\ R \searrow R\cdot \end{matrix} \qquad (3\text{-}29)$$
$$RH+R\cdot$$

$$\qquad\qquad\qquad



(3-34)



(3-35)

从式(3-31)产生的过氧化基团，一部分是稳定的，另一部分则象式(3-32)那样，从其它橡胶分子中夺取氢原子而生成氢过氧化物。在高温和充分供氧下，塑炼橡胶象式(3-33)那样生成过氧化基团，再象式(3-34)那样，生成氢过氧化物。用10%硫酚代替氧在氮气中塑炼橡胶时，获得了几乎相等的塑炼效果。因此可以认为，橡胶大分子氢过氧化物，在低温塑炼中是比较稳定的，不会在塑炼中重新分解而断链。在高温塑炼中，氢过氧化物生成后又逐渐消失。但是，无论是低温塑炼，还是高温塑炼，都会生成橡胶大分子氢过氧化物（HPO），这已为实验所证明。桥口氏等人研究表明，塑炼橡胶的氢过氧化物生成与塑炼温度和时间有关，见图3-24。

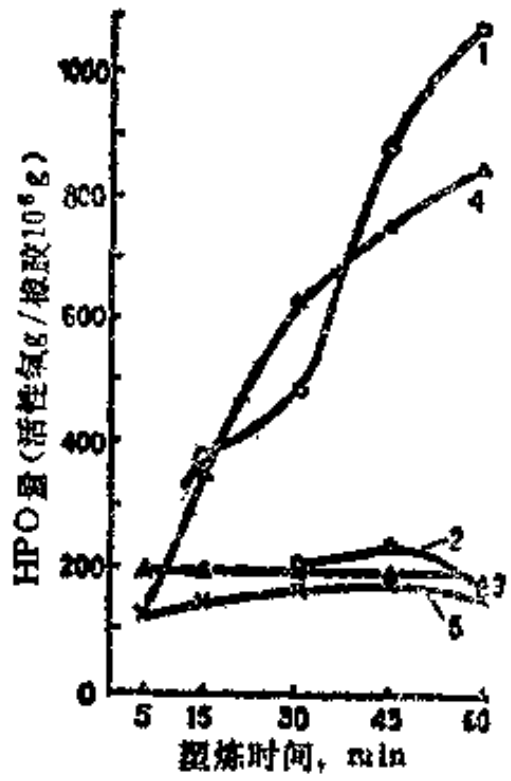


图 3-24　天然橡胶中HPO生成量与塑炼时间及温度的关系（HPO含量用比色法测定）

塑炼时间：1—室温；2—70℃；3—100℃；4—140℃；5—170℃

由图3-24可见，天然橡胶塑炼胶中氢过氧化物生成量随时间的变化，可分两类：一类是在室温和 140℃下，HPO生成是随时间增加而增加；另一类是 HPO 生成几乎不随时间而变化。

在上述条件下，天然橡胶塑炼胶分子量相应变化，如图3-25所示。由图可见，在70℃和100℃下橡胶分子量是降低甚微；在室温下，橡胶分子量开始急剧下降，30分钟后趋于平稳，在 140℃和 170℃高温下，由于自动氧化作用，分子断链，而分子量降低。综合图 3-24 和图 3-25，塑炼胶分子断链数与氢过氧化物增量的关系如图3-26所示。

由图3-26可见，在室温下，天然橡胶塑炼30分钟后，尽管橡胶分子断链数不再增加，但氢过氧化物含量仍不断增多；相反，在 170℃下氢过氧化物增量几乎不变，只有橡胶分子断链数随塑炼时间增加而急剧增多；在 140℃下，橡胶分子断链数和氢过氧化物增量两者都随时间推移而逐渐增加。产生上述现象的原因是，在140℃和170℃高温下塑炼胶中虽然都生成大量氢过氧化物，但在170℃时可能立即分解而消失，在140℃时，其分解速度缓慢。室温塑炼时，生成的氢过氧化物则较为稳定。

由此可见，塑炼温度过高不利于氢过氧化物的生成和稳定。

（二）胶料粘着性能与氢过氧化物的关系

天然橡胶进行塑炼后粘着性能增大，起初被看作是理所当然的现象。后来，认为这是因为橡胶塑炼产生极化的结果。随着对塑炼胶的深入研究，发现天然橡胶塑炼后粘着性增强，并非是橡胶分子极化的结果，而是由于胶料表面形成过氧化物的缘故。胶料经过停放，过氧

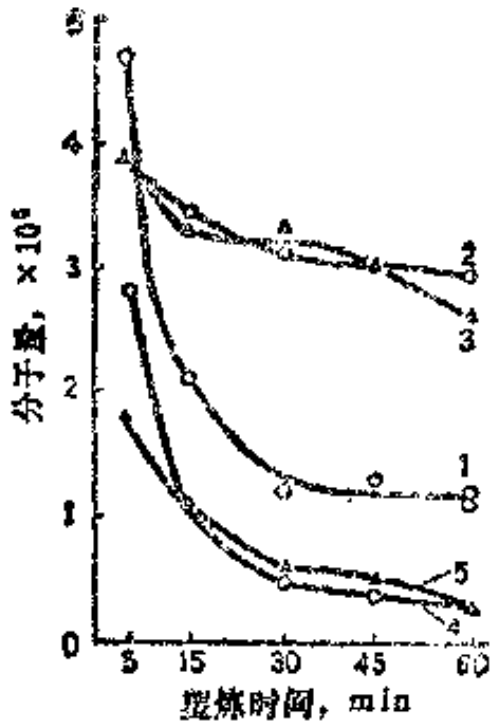


图 3-25　橡胶分子量与塑炼时间的关系

塑炼温度：1—室温；2—70℃；3—100℃；4—140℃；5—170℃

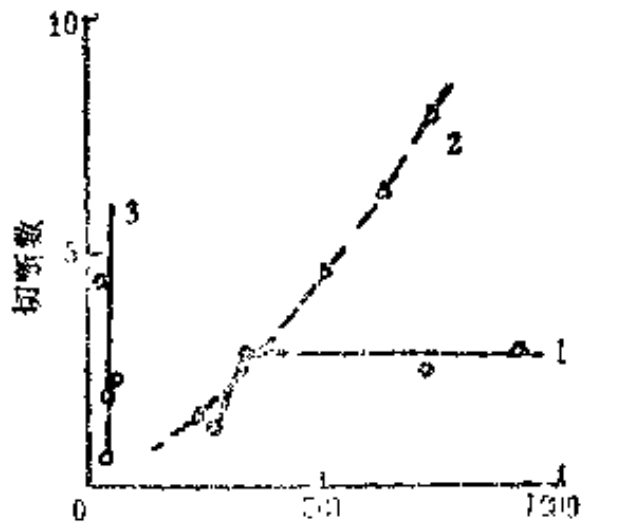


图 3-26　塑炼胶断链数与HPO增量的关系

塑炼温度：1—室温；2—140℃；3—170℃

化物徐徐消失，胶料粘着力也随之下降。

Busse用开炼机对天然橡胶分别在25℃和60℃下进行塑炼，然后测定其粘着性能，结果如表3-12所示。

表 3-12　塑炼对天然橡胶粘着性能的影响

塑炼温度，℃	塑炼时间，min	粘着力，MPa		胶料试片外观
		1～2h后	24h后	
60	8	3.62	1.27	平　滑
25	16	0.72	0.76	皱　状

由表3-12可见，60℃下塑炼的胶料停放24小时后，粘着力大幅度下降。因为这时胶料表面的氢过氧化物受到氧化而逐步消失。但是，另一方面，胶料表面状态对粘着力影响也很大，25℃和60℃下胶料外观平整度差别极大，也是产生粘着力差别的一个重要物理因素，粗糙表面不能良好接触，因而也无法产生良好粘着。

实验证明，胶料表面氢过氧化物很容易受到日光、紫外线、臭氧和高温度等各种因素作用，而逐渐消失。

Daris采用天然橡胶和丁苯橡胶（含炭黑胶料）进行试验，两种胶料经日光曝晒后，粘着力变化如图3-27所示。

胶料经塑炼和混炼后，胶片粘着力以天然橡胶为高，但在日光下晒1小时后，则显著恶化。

让胶料在紫外线下照射，其能量虽不到日光的1/6，但也能使胶料粘着力下降。天然橡胶、异戊橡胶和丁苯橡胶的紫外线吸收谱如图3-28所示。

由图3-28可见，天然橡胶和异戊橡胶的吸收常比丁苯橡胶的要多。因此，两种橡胶在受紫外线照射后，表面容易劣化。未硫化胶料分子在光作用下便能产生光聚合反应，于是胶料表面会生成一种薄膜，起着防御层的作用，阻碍分子链间的相互扩散，而使粘着力逐渐下

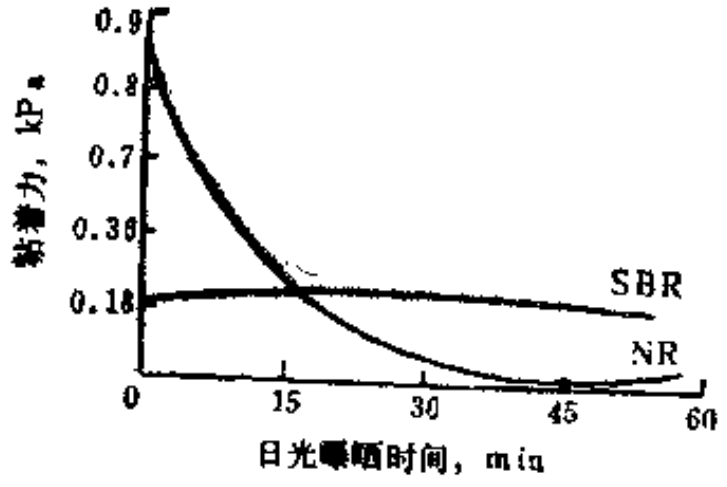


图 3-27　日光曝晒对橡胶粘着力的影响

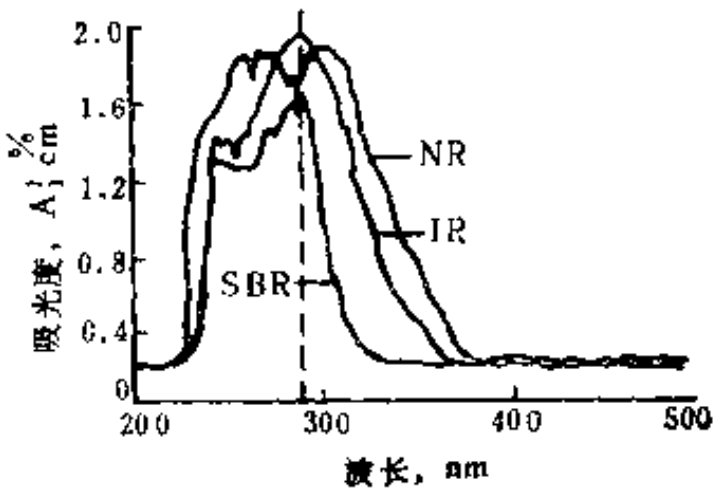


图 3-28　各种橡胶的紫外线吸收谱

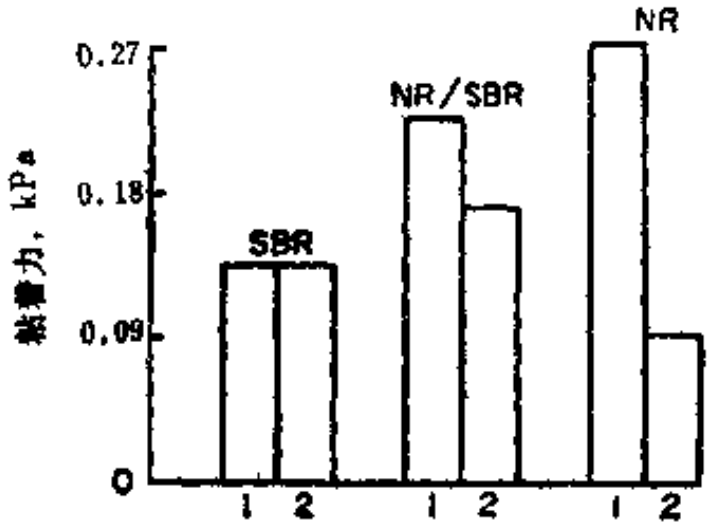


图 3-29　臭氧对橡胶粘着力的影响（臭氧浓度150phm）

降。丁苯橡胶则较为稳定，因为芳族环π电子作用较为稳定，劣化速度就缓慢。

Bateman研究了烯烃类聚合物光老化机理，也说明了氢过氧化物受紫外线激发后生成基团，从而会引发老化连锁反应，形成橡胶胶料表面界。

臭氧也会使氢过氧化物消失，降低胶料粘着力。见图3-29。

如图3-29所示，在臭氧中放置未硫化天然橡胶胶料，其粘着力显著下降，丁苯橡胶几乎不变，而并用胶料居中。Davis 认为，这时未硫化胶表面形成了臭氧化物层，它与胶料表面在日光中形成氧化层一样，能阻止橡胶分子之间的相互扩散。

总之，由于胶料表面氢过氧化物在停放过程中，容易受到破坏，而影响胶料粘着力，因此在生产实践中，常采用垫布、衬布或塑料膜等覆盖于胶料表面，使胶料表面不致暴露在大气中，因而可减少粘着力下降。此外，对停放过久的胶料，使用前进行适当回炼，也能提高胶料的粘着力，因为回炼与塑炼一样，也能使胶料表面氢过氧化物含量增加。

第四节　塑炼方法

生胶经准备加工后，可供塑炼。塑炼用开炼机、密炼机或螺杆塑炼机进行。

开炼机塑炼，胶料质量好，收缩小，适用于胶料变化多和耗胶量少的工厂塑炼天然橡胶和合成橡胶。密炼机塑炼生产能力大，劳动强度低，耗电少，适用于耗胶量大、胶种变化少的部门，如轮胎、胶鞋、胶管和胶带等工厂塑炼天然橡胶和大多数合成橡胶。螺杆机塑炼与密炼机塑炼大致相同，其特点是产率更高，耗电少，设备成本低。

一、准备工艺

为了便于加工，生胶塑炼前需进行烘胶、切胶、选胶和破胶等处理。

1．烘胶

生胶在常温下粘度很高，难于切割和进一步加工，所以需要烘胶。

在冬季，进厂的生胶常会冻结、硬化和结晶，在这种情况下，加温不仅便于切割，还能解除结晶，否则在塑炼时会增加加工时间，消耗大量电能，甚至损坏机器。

天然橡胶在低于25℃的温度下会产生结晶，并以小块形式（结晶体）分布于无定型生胶中。随着温度下降，结晶度提高，但一般不超过35%。橡胶熔点比其结晶点高5℃。40℃时晶体可全部熔化解晶；使天然橡胶解晶，须加温到45°，晶体的熔化潜热为25.53kJ/kg。

烘胶在烘房中进行。烘房的下面和侧面安装有加热器（用蒸汽作热源）。橡胶在烘房中需顺序堆放，为避免过热变坏，不应与加热器接触。

天然橡胶烘胶温度一般为50～60℃，时间为24～36小时。在冬季烘胶时间较长，一般在36～72小时左右。

氯丁橡胶烘胶温度一般为24～40℃，时间为4～6小时。

烘胶温度不宜过高，否则会影响橡胶物理机械性能。

2．切胶

生胶加温后自烘房中取出，用切胶机切成小块，每块重量视胶种而异。

通常在切胶前应剥除胶包外皮或用刷子清刷及水洗除去表面砂粒和杂质。因为外皮较脏，只能用于制造要求较低的制品，砂粒杂质会影响胶料质量。各种合成橡胶在切胶前应将异物除尽，否则也会影响质量。

如果胶包有杂质、污霉等现象，切胶前应加以挑选和适当处理。

各种生胶切好后，需经外观检查，并注明胶种，放在架内，严禁落地。

3．破胶

切胶后，橡胶块需用破胶机破胶，以便塑炼。破胶辊距一般为2～3mm，辊温控制在45℃以下，在必要时需用开炼机破胶者，应将挡板适当调窄，并在靠大牙轮一端操作。辊距可为1.5～2mm，温度控制在45～55℃。

氯丁橡胶破胶宜用30～35℃辊温，先在5～6mm辊距下通过两次，再在2～3mm辊距下通过两次。破胶时要连续投料，不宜中断，以免弹出伤人。

破胶容量应适当控制，防止损坏设备。

生胶破胶后，需按塑炼容量过磅备用。天然橡胶每卷重量一般不超过25kg。胶卷必须注明胶料代号。

二、开炼机塑炼

（一）开炼机

开炼机（开放式炼胶机）（图3-30）的主要工作部分是安装在机架上的两个中空辊筒，后辊轴承在机架上的前后位置固定，前辊轴承能前后移动，可借以调节辊距，适应操作要求。在辊筒下面安设一个长方形金属盘，用以盛接胶料。

炼胶机两辊筒以不同速度相对回转，前辊转速一般为13～18r/min。（线速度为22～34m/min），后辊转速比前辊快15～25%左右。前后两辊筒转速之比称为速比，一般为1:1.15～1:2，回转时对生胶产生剪切力。塑炼用开炼机一般要求较大的速比。

辊筒内设有带孔眼的水管，可使冷却水流过并喷向辊筒内表面，降低辊温，冷却水经排水漏斗排出。常用开炼机规格举例见表3-13。

（二）影响开炼机塑炼的因素

用开炼机塑炼属低混塑炼，温度一般在55℃以下，开炼机塑炼的关键是降低橡胶的温

表 3-13 常用开炼机规格

型号	辊筒直径，mm		辊筒长度	辊速，m/min		速比
	前	后	mm	前	后	
XK-560	560 660	510 610	1530 2130	27.70 30.3	33.24 32.9	1:1.2 1:1.09
XK-550	550	550	1500	27.5	33.0	1:1.2
XK-400	400	400	1000	19.24	23.6	1:1.227
Φ-450	450	450	1200	25.4	32.20	1:1.27

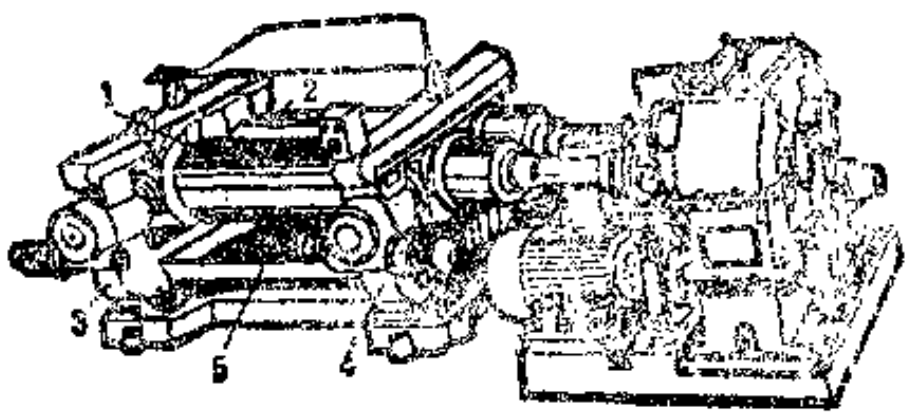


图 3-30 开炼机

1—前辊筒；2—后辊筒；3、4—机架；5—金属盘

度，温度低，作用力大，则塑炼效果大。因此与温度和机械作用力有关的设备特性和工艺条件都是影响塑炼效果的重要因素，这些因素主要是：辊温、辊距、时间、速比、辊速、塑解剂和操作熟练程度等。其中辊速和速比取决于设备的特性，一般为不变因素，其它因素可以改变。

1．辊温

塑炼温度对可塑度影响很大，温度愈低，塑炼效果愈大（图3-31）。由图可见，采用20℃的低温塑炼极为有效；而采用100℃的高温塑炼效果极差。实验证明，塑炼时生胶可塑度与辊温的平方根成反比关系。为了提高塑炼效果，应加强辊筒冷却，严格控制辊温。辊温在2^5～30℃为最好，但是，实际上开炼机塑炼温度并不是愈低愈好。因为：① 温度极低的橡胶，如天然橡胶在冬季经长期冰冻后会结晶，不能马上进行塑炼，否则橡胶大分子破坏极大，甚至会损坏机器；② 温度过低，橡胶粘度过大，分子不能产生伸展活动，胶料会堆积停留在辊筒上无法塑炼，要浪费大量能量。因此开始塑炼时，要使胶料达到适当温度。实际上，塑炼一般是在45～55℃下进行的。

生胶在热辊上塑炼时，虽然也能软化，但是只能产生假可塑度，停放冷却后可塑度即逐渐降低，产生严重回复。一般应避免使用这种具有假可塑度的胶料。

在生产实际中，辊筒冷却受到各种条件的限制，如辊筒导热性差和冷却水温度不易降低，不易达到理想程度。因此，采用冷却胶片的方法是提高塑炼效果的十分重要的措施，例如使用胶片循环爬架装置（图3-32）、薄通塑炼和分段塑炼等均属于这类措施。

各种橡胶用开炼机塑炼时要求的温度条件不同，常用辊温范围见表3-14。

2．辊距

辊距愈小，塑炼效果愈好，因为随着辊距缩小，剪切力增大；同时胶片变薄，易于冷却。冷却后生胶变硬，所受机械剪切力的作用增大，塑炼效果随之增大。如图3-33所示，辊距从4mm减至 0.2mm，天然橡胶门尼粘度迅速降低。由此可见，采用薄通塑炼是比较合理的。

薄通塑炼不要求胶片包辊，而直接落在接盘上。这种方法不仅对天然橡胶，而且对合成

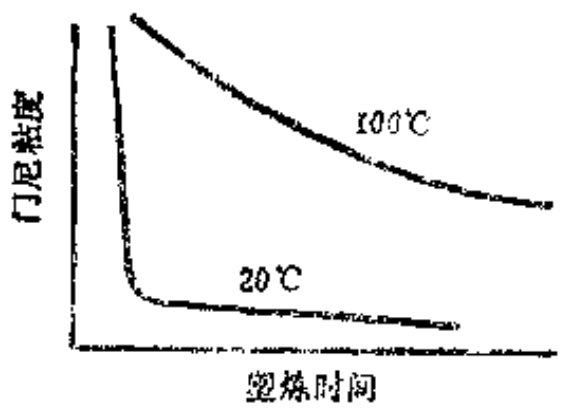


图 3-31　塑炼温度对生胶可塑度的影响

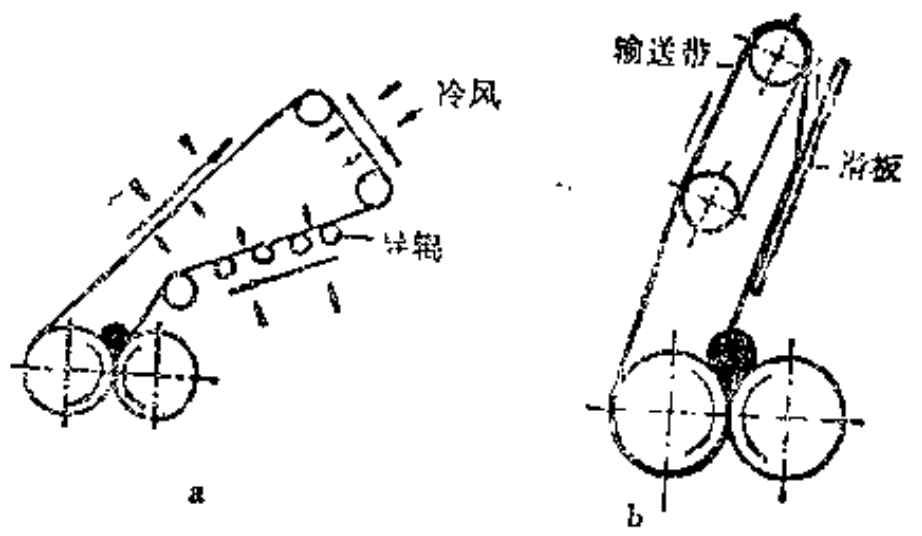


图 3-32　爬架循环式塑炼
a—导辊式；b—输送带式

表 3-14　橡胶塑炼常用辊温范围①

胶　种	辊温范围，℃	胶　种	辊温范围，℃
天然橡胶	45～55	通用型氯丁橡胶	40～50
异戊橡胶	50～60	54-1型氯丁橡胶	40～50
丁苯橡胶	45左右	顺丁橡胶	70～80
丁腈橡胶	40以下		

① 表中数据系用自来水；如用井水或冷却水，则辊温更低。

橡胶也都很有效。塑炼困难的丁腈橡胶等只有采用薄通塑炼的方法才能获得较好效果。因此，薄通法对各种橡胶的塑炼都是普遍适用的。

薄通时，实际使用辊距一般为0.5～1mm，在允许条件下愈小愈好。

3．时间

除辊温和辊距以外，塑炼时间是显著影响生胶可塑度的重要因素之一。如图3-34所示，生胶可塑度在最初的10～15分钟内迅速增加，粘度显著降低，此后则渐趋缓慢。产生这种现

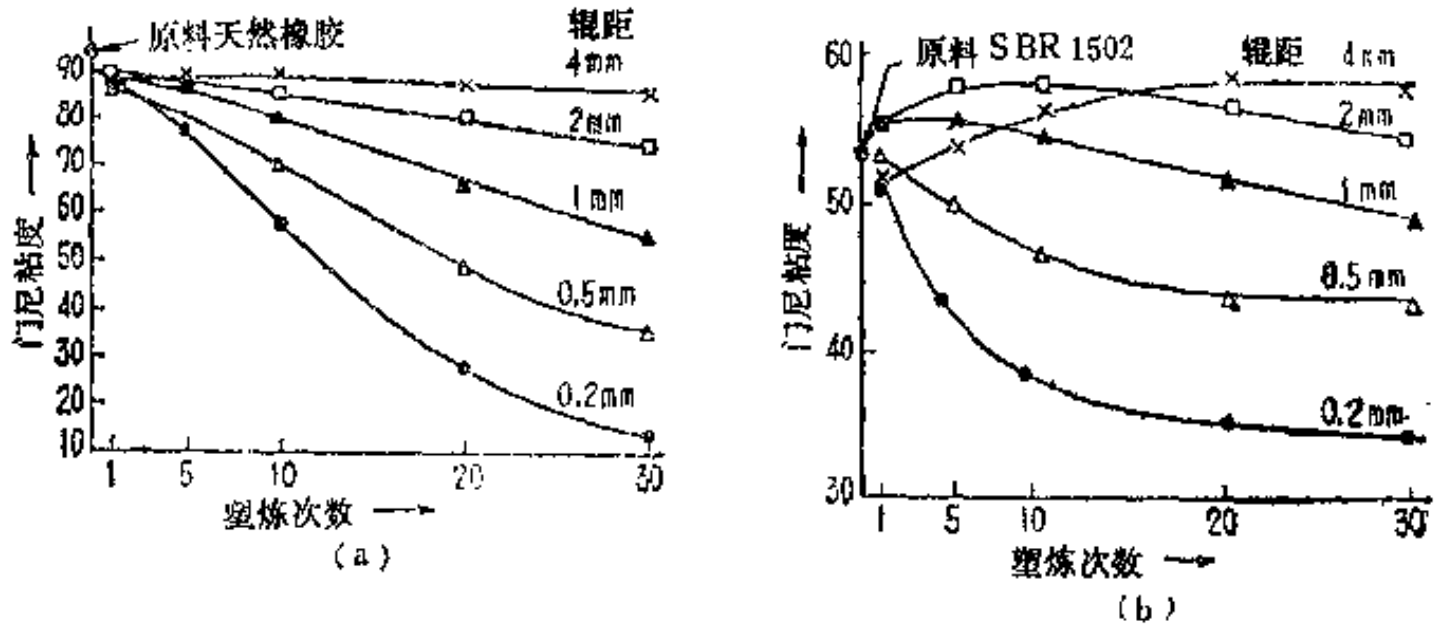


图 3-33　辊距对天然橡胶（a）塑炼时间和合成橡胶（b）塑炼效果的影响

象的原因是由于生胶经轧炼后温度升高而软化，分子容易滑动，不易被机械剪切力所破坏。为了提高塑炼效果，可采用分段塑炼。分段塑炼即将塑炼过程分成若干段来完成，每段塑炼后生胶需充分停放冷却，塑炼一般分为2～3段，每段停放冷却4～8小时。

生胶分段塑炼的可塑度范围举例如表3-15所示。

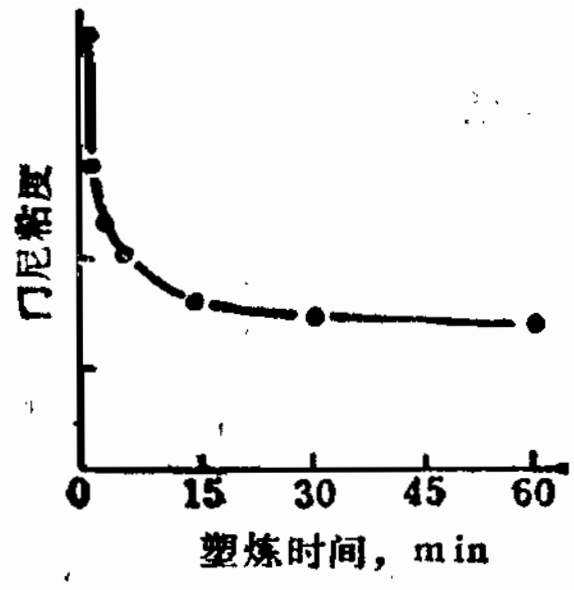


图 3-34 天然橡胶门尼粘度与塑炼时间关系

表 3-15 分段塑炼胶可塑度（威）范围

名 称	可塑度（威氏）
一段塑炼胶	0.20～0.30
二段塑炼胶	0.35～0.45
三段塑炼胶	0.50～0.60

4．速比

速比是使生胶在塑炼时产生机械摩擦和分子链断裂的主要因素。如果两个辊筒转速相等，生胶可塑度应当几乎不变。因此，速比愈大塑炼效果也愈高。但是随着速比增大，生胶升温加快，电力消耗增大，所以速比也不宜过大，一般为1∶1.15～1∶1.27。

5．容量

塑炼时，装胶容量主要决定于开炼机规格。此外，还需考虑劳动强度、电力消耗和操作安全因素。在一定规格的开炼机上，一次炼胶容量是根据实际经验来确定的，各种常用规格开炼机一般装胶容量如表3-16所示。

合成橡胶塑炼时生热较大，装胶容量应比天然橡胶为少，例如丁腈橡胶的容量一般比天然橡胶少20～25%。

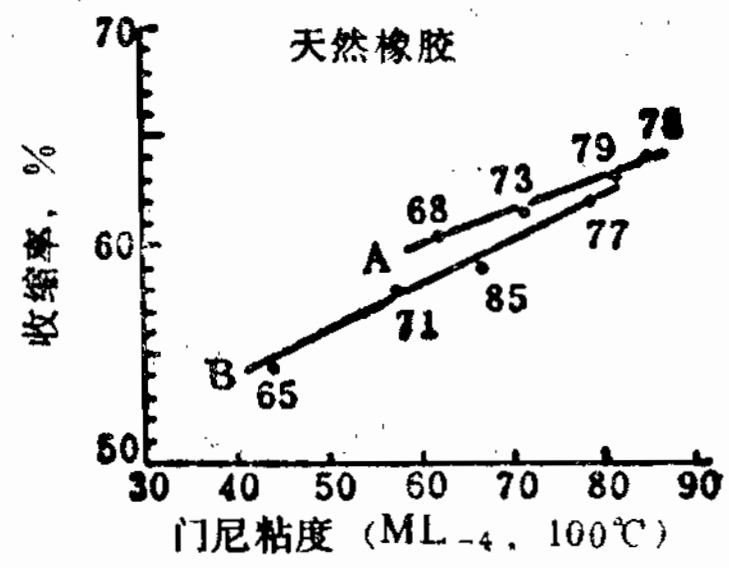


图 3-35 收缩率与塑解剂关系

▲—无塑解剂；B—加1份2,2′-二苯甲酰胺基二苯基二硫化锌；图中数字为橡胶温度（℃）

6．塑解剂

用开炼机塑炼时，橡胶因摩擦而生热，导致塑炼效果下降。为了提高塑炼效率，除采用分段塑炼方法外，还可使用塑解剂加速橡胶分子断链，粘度下降，因而免除了冷却辊筒和胶料的要求。实践证明，使用塑解剂塑炼能提高塑炼效果，缩短塑炼时间，节省电力，减少弹性复原，减轻胶料收缩（图3-35和图3-36）。

采用化学塑解剂塑炼时不需要进行分段塑炼，在可塑度0.50以内塑性随时间增长而直线

表 3-16 各种规格开炼机的装胶容量

开炼机类型	装胶容量，kg	开炼机类型	装胶容量，kg
XK-360	16～22	XK-550	45～62
XK-400	22～32	XK-650	90～136
XK-450	＜50		

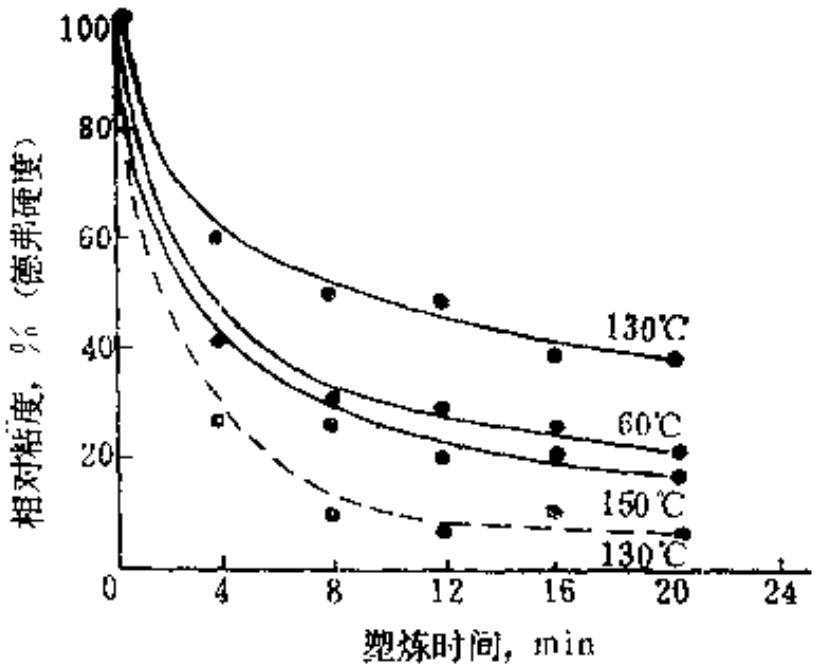


图 3-36 天然橡胶塑炼效率图

——无塑解剂；----加0.1份五氯硫酚

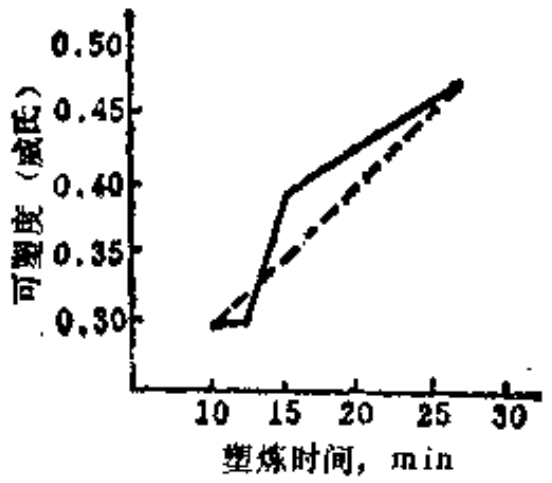


图 3-37 m塑炼时可塑度与时间的关系

——不用塑解剂；----使用塑解剂

增加（图3-37）。

低温塑炼用塑解剂主要有β-萘硫酚、二苯酰二硫化物，二邻苯甲酰胺基二苯基二硫化物（Pepton 22）、五氯硫酚(Renacit Ⅴ)、五氯硫酚锌盐(RenacitⅣ)，以及常用促进剂M、D和DM等，其效果如表3-17所示。

塑解剂可以并用。以等摩尔比例并用时，其效应有三种情况：协同效应、加和效应和阻抑效应。并用体系比单独使用其中任一种时（用量相同）增塑作用为大者属于第一种，例如五氯硫酚锌（0.06重量份）和二邻苯甲酰氨基二苯基二硫化物锌盐（0.04重量份）的并用。并用时增塑作用等于单独组分之和者称为加和效应。并用后能降低增塑作用者称为阻抑效应。

常用塑解剂的增塑效果如表3-18～表3-20所示。

表 3-17 几种促进剂对天然橡胶的增塑效果①

项目 / 类别	促进剂用量，%	薄通塑炼		辊温	辊距	容量	平均可塑度
		min	次	℃	mm	kg	（威氏）
普通塑炼	0	11	15	50±5	1.2	50	0.2
M塑炼	0.4	11	15	65±5	1.2	50	0.31
DM塑炼	0.7	11	15	65±5	1.2	50	0.25

① 促进剂D的增塑效果与促进剂M相近。

温度对化学增塑剂的增塑效果有一定影响。一般说来，使用化学塑解剂时总是要求温度比不用塑解剂时高一些。例如用硫酚类塑解剂（促进剂M）时，塑炼效果随温度适当升高而增大（表3-21）。但是当温度达 85℃ 时，即显著无效，因为这时机械作用显著减弱，而氧化尚未起主要作用。因此，温度一般以70～75℃为宜。

促进剂M除作为天然橡胶塑解剂以外，还能对丁腈橡胶等起良好的塑解作用。

二苯酰二硫化物是一种较新的塑解剂，熔点低(43～48℃)，活性强，毒性小，能用于天然橡胶、丁腈橡胶和丁苯橡胶等。用量为0.1～3重量份，但对含噻唑类和秋兰姆类促进剂的

表 3-18 五氯硫酚锌盐用量对可塑度的影响①

塑解剂用量，重量份	可塑度（威氏）	塑解剂用量，重量份	可塑度（威氏）
0	0.347	0.3	0.495
0.1	0.453	0.5	0.500
0.15	0.498	0.7	0.570
0.2	0.513		

① 烟片胶20kg，在φ400开炼机上，于55～60℃下以1mm辊距薄通18分钟（14次）。

表 3-19 五氯硫酚与二邻苯甲酰胺基二苯基二硫化物的增塑效果①

塑解剂	用量，重量份	塑炼时间，min	可塑度（威氏）
五氯硫酚	0.25	18	0.452
二邻苯甲酰胺基邻二苯基二硫化物	0.25	20	0.362

① 烟片胶80kg，在φ560开炼机上，于60～70℃下以3mm辊距塑炼。

表 3-20 β-萘硫酚的增塑效果①

塑解剂用量，重量份	塑炼时间，min	可塑度(威氏)
0.2	18	0.382
0.4	18	0.405
0.6	18.67	0.428

① 烟片胶80kg，在φ560开炼机上于60～70℃下薄通12次。

表 3-21 温度对促进剂M增塑效果的影响（φ160开炼机）

M 用量 %	薄通时间		辊温	可塑度（威氏）	
	min	次数	℃	4h	24h
0.5	9	15	70～80	0.42	0.40
0.5	9	15	55～60	0.39	0.38
0.5	9	15	40±5	0.33	0.32

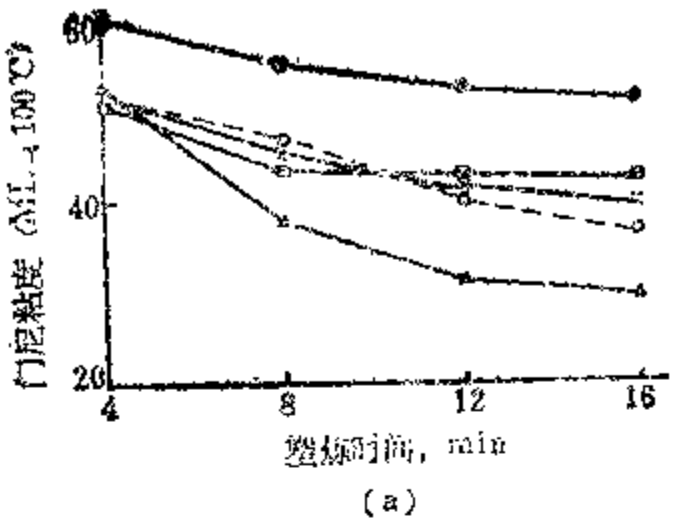
胶料的抗焦烧性能有不利影响。为了减少粉尘飞扬，有利于快速、良好分散，塑解剂可以母胶形式用于塑炼，建议浓度为1:10。

用塑解剂塑炼时，塑炼和混炼可以合并进行。因为塑解剂的作用不受一般配合剂（填充剂、增塑剂、氧化锌、硬脂酸和操作助剂等）的影响，它们会降低塑炼速度。但是促进剂M和DM是弱塑解剂，胍类促进剂影响不大，二硫化氨基甲酸盐有轻微防老剂作用，也会降低塑炼效果。秋兰姆阻止塑炼效应极为显著，次磺胺类促进剂影响较弱，硫黄作用和防老剂相似，也会降低塑解剂效应。用密炼机操作时，配合剂对塑解剂效应的影响与开炼机上相同，见图3-38。

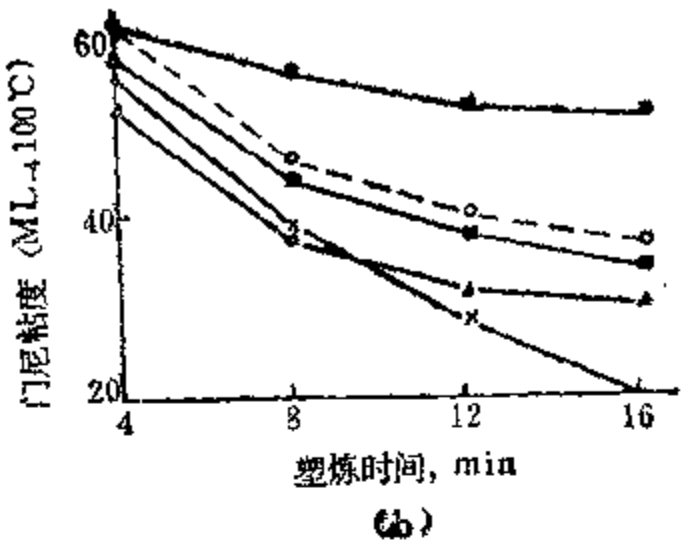
在开炼机上用塑解剂（如活性五氯硫酚等）塑炼操作时，塑炼2.5分钟后即可加入其它配合剂，在混炼中，塑炼仍在进行。加入硫黄后塑炼作用基本停止（图3-39）。

（三）开炼机塑炼操作方法

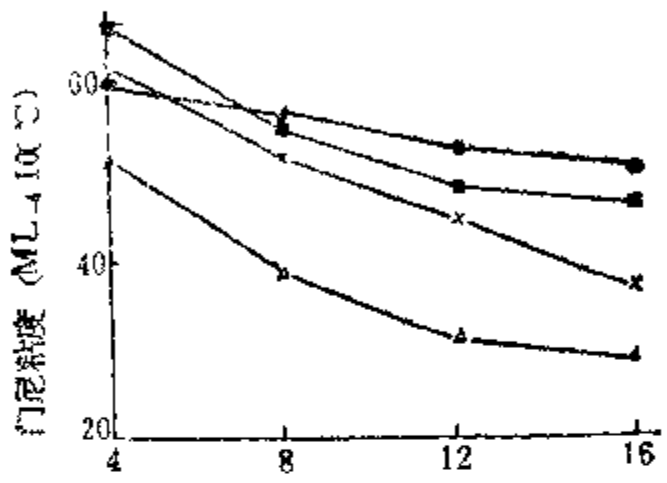
生胶在开炼机上采用薄通塑炼时，先将辊距调到1mm以下，并开冷却水使辊筒冷却，在塑炼中尽可能保持较低的辊温。



(a)



(b)



(c)

图 3-38　配合剂对塑解剂效用的影响

(a) ●—无塑解剂；△—0.1份活性五氯硫酚；■—0.1份活性五氯硫酚＋1份PBN
×—0.1份活性五氯硫酚＋1份IPPI；○—0.1份活性五氯硫酚＋1份TMQ；
(b) ●—无塑解剂；△—0.1份活性五氯硫酚；■—0.1份活性五氯硫酚＋0.6份DPG
×—0.1份活性五氯硫酚＋0.6份MBTS；○—0.1份活性五氯硫酚＋0.6份ZDEC；
(c) ●—无塑解剂；△—0.1份活性五氯硫酚；■—0.1份活性五氯硫酚＋0.5份TMTD；
×—0.1份活性五氯硫酚＋0.6份CBS

将破胶胶卷在靠大牙轮一端投入，使之通过辊筒间隙，让胶片直接落入接盘。辊筒上无堆积胶时，将盘内胶片扭转90°重新翻入辊筒间隙，继续薄通。

塑解剂或母胶一般在薄通1～2次后加入。

塑炼达到规定时间或次数后，放厚辊距，使胶料包辊，并左右割刀一次，然后卷取下料（或下片）。下料时在第二卷前割取测定可塑度用的试样胶片。

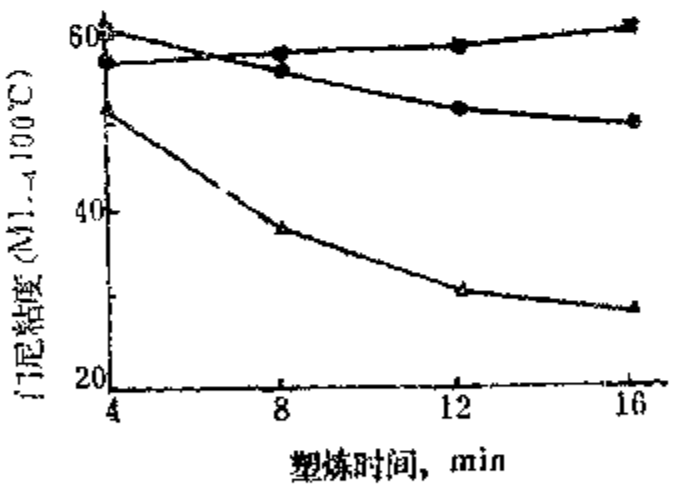


图 3-39　硫黄对塑解剂效用的影响

●—无塑解剂；△—0.1份活性五氯硫酚；■—0.1份活性五氯硫酚＋2.5份硫黄

分段塑炼的塑炼胶，应根据混炼时的容量打成短卷，并注明塑炼胶名称、种类、生产日期和班组等。

天然橡胶和合成橡胶共混塑炼时，打成三角包，并注明胶料代号（详见共混部分）。

塑炼作业完成后，应填写流程记录、塑炼时间和塑炼胶用途。

塑炼后，天然橡胶一般停放4小时后才能混炼。

表 3-22　天然橡胶M塑炼条件　　（辊距：1mm以下）

可塑度（威氏）	0.3		0.4		0.52	
辊径，mm	360～400	450～560	360～400	450～560	360～400	450～560
辊温，℃ 前 后	50～60 45～55	65～70	50～60 45～50	65～70	50～60 45～55	65～70
容量，kg	25～50	50～75	25～50	50～75	25～50	50～70
时间（或次数），min	6次±2	6次±2	20～25	20～30	35～45	50～60
塑炼胶用途	V带底胶，输送带覆盖胶		—		擦布胶	

天然橡胶塑炼条件举例如表3-22所示。

（四）安全操作事项

开炼机操作时应注意安全，特别要遵守以下各类安全防护规定。

① 上机台操作前要检查一下各项安全防护工作是否做好，上班前必须穿好工作服戴好工作帽，工作服袖口要扎好，长发不得露出帽沿外面。

② 不得在辊筒上方传递物件，更不要倚坐在接料盘上。

③ 不要在运转着的炼胶机辊筒冷却水出口处洗手或洗涤其它东西。

④ 胶料上车后，如发现有杂物粘于辊筒表面，不能用手拿取，而应停车处理。

⑤ 如发现胶料包后辊，应到后辊去切割。割刀时应在辊筒档板下角处下刀，刃口不应向着腿的方向割划。

⑥ 用手测量辊温时，手指应向下测摸辊筒底部。

⑦ 填胶料时，手不得进入两个辊筒垂直中心线之间的区域。

⑧ 炼胶机运转时，如发现积胶在辊缝处停滞不下时，不得用手按塞，以防手指轧入辊筒。

⑨ 上下班时，做好安全、质量和机械保养清洁工作的交接。

⑩ 开车前应进行紧急刹车试验，测其灵敏度，如发现失灵，不得开车运转。

⑪ 运转中如遇负荷超载（跳油开关），烧断熔断丝以致停车时，应立即切断电源，进行检查，经处理好并清除车上存胶后，再行启动。

⑫ 操作前应检查油杯是否滴油，齿轮箱内是否缺油，并要防止油眼阻塞。

⑬ 在调紧辊距时，两端应尽可能一致，一般以挤紧为限，不宜过紧。

⑭ 应经常注意检查档板、横杆、调距螺丝、炼胶机大小齿轮、销子等。

⑮ 生胶必须靠驱动齿轮一侧投入，不要间断。

三、密炼机塑炼

（一）密炼机

标准型密炼机（密闭式炼胶机）的特征如图3-40所示。其主要部件包括密炼室、转子、上顶栓、下顶栓、冷却系统、润滑系统和密封装置。

密炼室由机体的腔壁、两个转子和上、下顶栓组成，是密炼机的工作部分。下顶栓的作

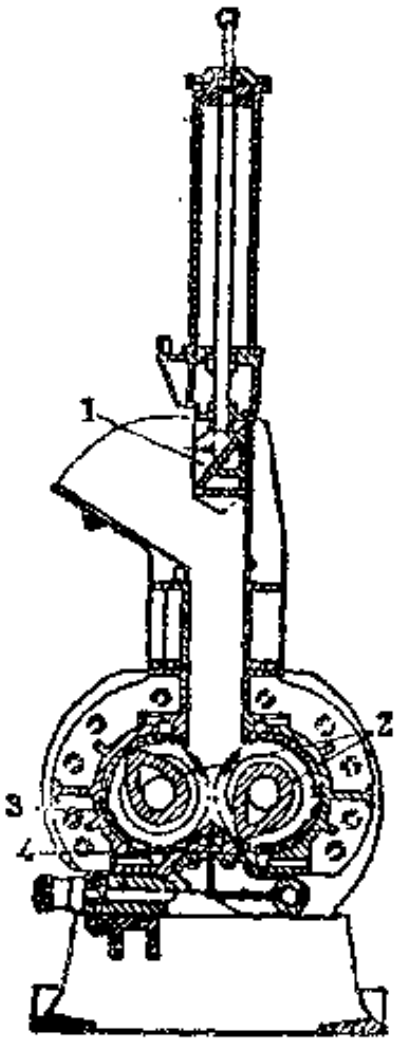


图 3-40 标准型密炼机（班伯里型）

1—上顶栓；2—转子；3—室立；4—排胶口

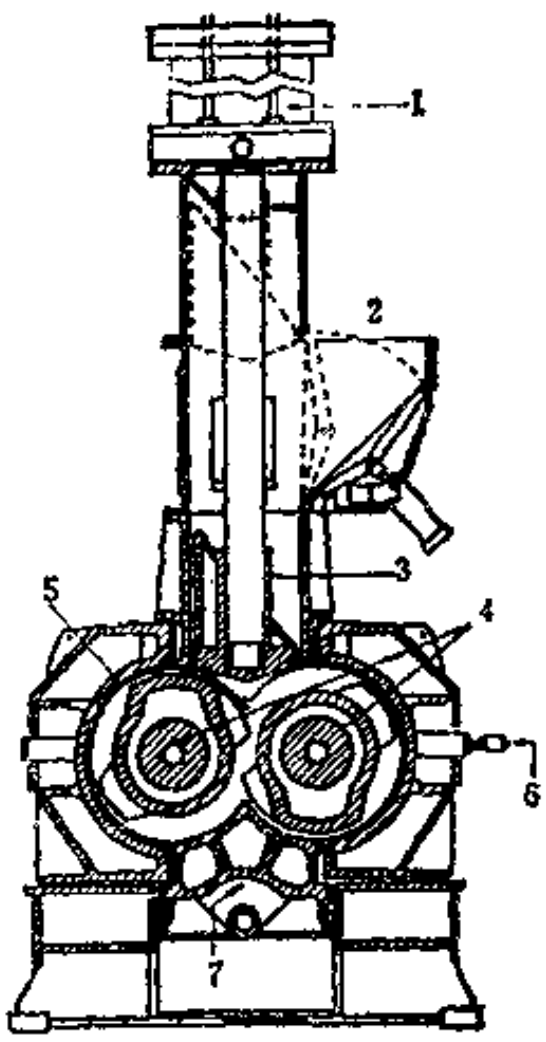


图 3-41 K式密炼机（啮合型）

1—风动，2—加料门；3—上顶栓；4—转子；5—室立；6—油泵；7—排胶口

用是炼胶时将密炼室的下面关闭，排胶时打开。新设计的密炼室腔壁采用夹套结构，冷却效果较好，损坏后可以拆换。两个转子断面是椭圆形，表面有突棱，于密炼室内以不同速度相对回转，在与腔壁间隙处对橡胶产生复杂的机械作用。转子内部有空腔，供通水冷却之用。上顶栓在密炼室上部，可借压缩空气作用对密炼室胶料产生所需要的压力，提高炼胶效果。根据工作原理的不同，还有一种结构与普通标准型密炼机相似的K式密炼机，如图3-41所示。它与标准型密炼机的差别主要在于：标准型密炼机具有剪切型转子，两个转子转速不等，转子突棱运动轨迹互不交叉，炼胶作业主要在转子与腔壁之间完成；K式密炼机具有啮合型转子，两个转子转速相等，转子带有螺纹状突棱，互相啮合回转运动时互相之间产生一定剪切力，炼胶作业主要在两个转子之间完成。

常用密炼机规格和特性见表3-23。

国外密炼机主要有三种系列：美国Farrel-Bridge公司的班伯里型，德国“WΦP”公司的GK型和英国Shaw公司的K型。班伯里型和GK型均为剪切型转子，而Shaw公司K型采用啮合型转子结构。下列各种主要型号密炼机如表3-24所示。

班伯里型密炼机过去用 Banbury-D, -3D, -9D, -11D 和-27D等表示，其中数字表示代替开炼机数目。新的表示方法为F-40，-80，-160，-270，-370和-620，其中数字表示混炼室自由容积（L）。加料量为“F”，号数×橡胶密度×填充系数。填充系数范围一般为0.65～0.9。

GK型密炼机字母后面的数字表示近似于最大加料量（L）。例如 GK230UK 型的理论容量和加料量为230 L，如天然橡胶密度为0.9，则加料量为210kg。

与开炼机相比，密炼机主要有以下三个特点。

表 3-23 常用密炼机规格和特性

型号	工作容量 L	转子转速，r/min 前	转子转速，r/min 后	电动机功率，kW	重量 t
2L密炼机	2	33.25～99.76	39.58～118.75	22～7.3	2.5
MLX-25密炼机	25	30.31	35.16	55	7.5
XSM-30密炼机	30	29.1	34.7	75	11
XM-50/36×70密炼机	50	30.5～60.9	35～70	110～220	18
XM-50/35密炼机	50		35	125	25
XM-50/48密炼机	50		48	160	25
XM-50/70密炼机	50		70	250	25
XM-140/20密炼机	140		20	240	45
XM-140/20密炼机	140		20.8	250	50
XM-140/28密炼机	140		27.8	400	50
XM-140/40密炼机	140		41.6	630	50

表 3-24a 国外标准型密炼机和K式密炼机规格与特性

型号 / 特性	标准型(Bridge Banbury) 3	9	11	27	K式(Shaw Intermix) K_4	K_5	K_6	K_7	K_{10}
装胶容量，kg（胶的密度按1计算）	47	130	170	420	45	70	90	165	460
转子标准转速，r/min	35～100	21～60	20～60	32	22～66	22～66	22～66	22～66	44～66
电动机功率，kW	150～450	190～450	300～1100	1100～1900	110～330	150～450	240～700	375～1100	1900～3000
机台总重，t（不包括电动机）	17	30	48	110	23	34	57	70	90

表 3-24b 国外GK式密炼机规格和特性

特性	GK 15	GK160	GK230
转子转速，r/min	100	20～50	20～60
功率，kW	22～30	460～1400	650～2000
机台总重，（不包括电动机）	—	27/30	34/43

① 机械作用较复杂。生胶在密炼室内不仅在转子与腔壁之间受剪切力和摩擦力作用，而且受上顶栓的外压。

研究表明，投料温度对密炼机塑炼效果影响明显，胶料门尼粘度降低速度随其温度变化而变化，见图3-42。

根据分子断链理论，温度愈低，塑炼效率愈高。但图3-42中所示21.1℃时粘度降低速度最大。因为温度过低，胶料与密炼机转子表面摩擦系数很小，当胶料进入密炼室容易引起滑动。此外，温度过低，胶料粘度高，上顶栓不容易立刻下达到底部，造成能耗浪费，见图3-43。

图3-43中，4.4℃时，1分钟功率浪费于上顶栓下降；32℃时，40%时间浪费于下降上顶栓。

由此可见，采用密炼机塑炼时，即使无低温区，温度也不能过低，否则会造成能源浪费

和效率降低。

(2) 炼胶时生热极大，即使冷却也不能达到开炼机水平。因此，适于作高温塑炼，效果较大，但仍需要较好冷却。

(3) 不能从外部观察塑炼状况，只能凭借负荷电流或温度计来控制，很操作安全。

（二）影响密炼机塑炼的因素

密炼机塑炼属于高温塑炼，温度一般在120℃以上，有的在100～180℃之间。生胶在密炼机中受高剪切强机械作用产生剧烈氧化，短时间内即可获得所需要的可塑性。密炼机塑炼的关键是掌握适当温度。温度太低，达不到预期效果；温度过高，易产生分解或凝胶。因此影响密炼机塑炼效果的主要因素是温度和化学增塑剂，其次是转速、容量和压力。

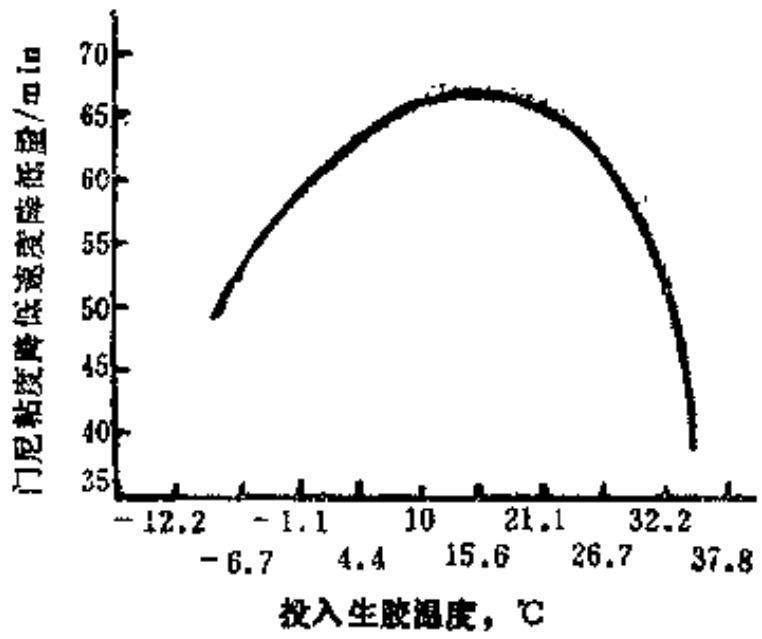


图 3-42 天然橡胶门尼粘度降低速度与温度的关系

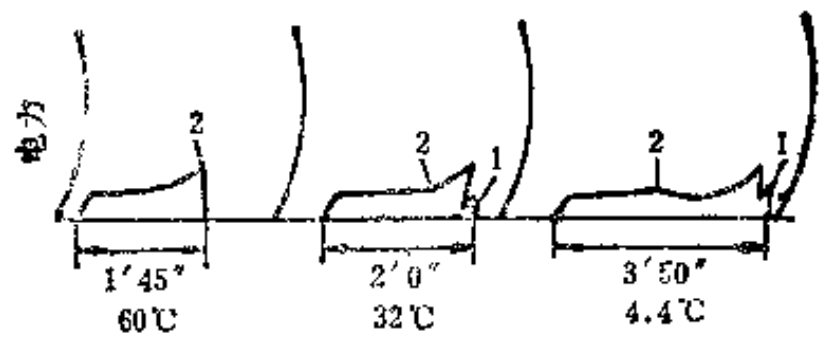


图 3-43 用密炼机塑炼天然橡胶时的功率-时间曲线

1—上顶栓开始下降；2—上顶栓降达底部

1．温度

温度对密炼机塑炼的影响如表3-25所示。

表 3-25 温度对密炼机塑炼的影响

转子和室壁温度，℃	排胶温度，℃	塑炼时间，min	可塑度（威）h_1，mm
30	80	10	4.21
150	157	10	2.58

由表3-25可见，塑炼效果随温度升高而增大。但是温度过高会导致橡胶物理机械性能下降。所以天然橡胶塑炼时的温度一般以不超过155℃为宜。

丁苯橡胶、顺丁橡胶和氯丁橡胶等合成橡胶，采用密炼机塑炼时的适宜温度范围与天然橡胶不同。有的较高，有的较低，需视胶种具体特性而定。

丁腈橡胶不能用密炼机塑炼。因为在密炼机的高温条件下，丁腈橡胶非但不能获得增塑效果，反而会产生热积聚导致凝胶生成。

2．转速

塑炼胶可塑度在一定范围内随转子转速增加而增大。用实验室密炼机测得的结果如表3-26所示。

表 3-26　转子转速对密炼机塑炼效果的影响

转速，r/min	时间，min	威氏可塑度试验压缩后的高度(h_1)，mm					
		30℃	50℃	65℃	94℃	121℃	150℃
25	30	3.27	3.43	4.30	4.51	4.00	2.90
60	15	3.73	3.77	4.41	4.09	3.45	2.60
75	10	3.91	4.02	4.27	3.79	3.17	2.50

3．装胶容量

用密炼机塑炼时，必须正确确定装胶容量。容量过小，生胶会在密炼室内打滚，不能获得有效塑炼；容量过大，会使设备超负荷运转，损伤机器。

各种规格密炼机的装胶容量（也称为工作容量或有效容量）一般为密炼室容量的48～62%（此百分率称为容量系数）。例如密炼机密炼室容量为253 L，则装胶容量为：$V=253\times0.48\sim0.62=121\sim157$ L。一般装胶容量均以重量计，将装胶容量V乘以橡胶密度即得。由于各种橡胶的密度不同，将有效容量乘以某种橡胶的密度，即得该种橡胶一次塑炼所用的重量（kg）。天然橡胶密度以1计，用该密炼机塑炼时的装胶容量即为121～157kg。

密炼机经长期使用后，密炼室会因磨损变大，装胶容量可稍增加。为了降低排胶温度，有时需要适当减少装胶容量。这些都应视具体情况而定。

4．压力

塑炼效果在一定范围内随压力增加而增大。因此，塑炼时上顶栓必须加压。压力一般在0.5MPa以上可保证获得良好的效果。

5．时间

塑炼胶可塑度在一定范围内随塑炼时间增长而增大（表3-27）。

表 3-27　塑炼时间对天然橡胶可塑度的影响①

塑炼胶类型	时间，min	排胶温度，℃	容量，kg	可塑度（威氏）
1	10±3	120～135	130±5	0.20～0.30
2	20±3	120～135	130±5	0.35～0.45
3	31±3	130～145	130±5	0.50～0.60

① 包括加料时间2±0.5分钟和排胶1分钟。

6．塑解剂

化学塑解剂在密炼机高温塑炼中应用比在开炼机中更有效、更合理、更普遍。因为温度升高对塑解剂效能具有促进作用（图3-44）。同时，使用塑解剂的塑炼胶复原性也比较低。

在现代密炼机中使用塑解剂塑炼时，温度最为重要。一般主张采用160℃左右高温，而并不主张采用80～90℃低温工艺。但温度太高，也会带来凝胶化等问题。塑炼时间与门尼粘

度的关系见图3-45。

高温塑炼用增塑剂，主要有硫酚、硫酚锌盐、二硫化物（及其锌盐）和胺类化合物等。目前广泛应用的是二硫化物和促进剂M。它们对烟片胶的增塑作用如表3-28所示。

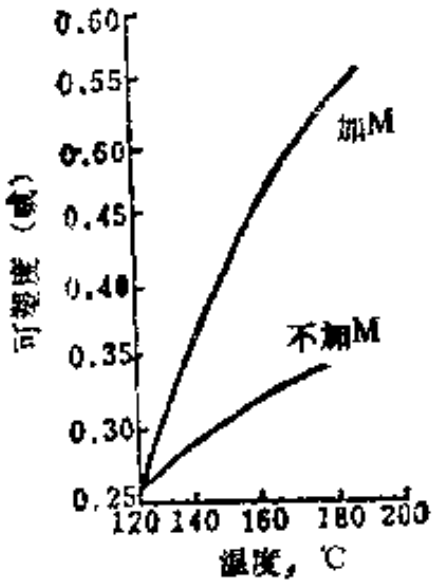


图 3-44　塑炼温度对可塑度的影响

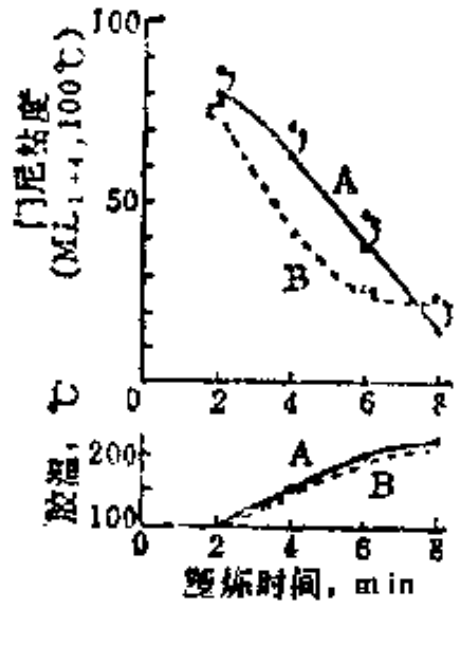


图 3-45　门尼粘度与塑炼时间的关系

用3号密炼机，容量55kg——无化学增塑剂……0.3份二邻苯甲基酰胺基苯基二硫化物箭头所指表示停放27天后的值

表 3-28　几种化学塑解剂的增塑效果

（用11号密炼机，20r/min）

化学塑解剂	用量，重量份	温度，℃	时间，min	容量，kg	可塑度（威氏）
无	0	140	15	120	0.380
促进剂M	0.5	140	14	120	0.420
五氯硫酚锌盐	0.2	140	10	120	0.390
五氯硫酚	0.2	140	10	120	0.483
2,2'-二苯甲酰胺基苯基二硫化物	0.2	140	10	120	0.485
β-萘硫酚	0.4	140	30	80	0.478

由表3-28可见，二邻苯甲酰氨基苯基二硫化物的效果最高，五氯硫酚（及其锌盐）和β-萘硫酚次之，促进剂M最低。因此，二邻苯甲酰氨基苯基二硫化物是用于密炼机的较好的塑解剂，促进剂M也较常用。

随着二硫化物用量增加，可塑度增大，复原性减小（表3-29）。

表 3-23　二苯甲酰氨基苯基二硫化物对天然橡胶的塑炼效果

用量，重量份	温度，℃		时间	威氏可塑度试验压缩后试片高度，mm			
						室温停放12天后	
份	密炼室	转子	min	100℃×3min（压缩）	100℃×1min后弹性复原	100℃×3min	100℃×1min后弹性复原
0	141	100	6	3.63	0.60	3.75	0.73
0.0625	141	100	6	2.53	0.25	2.78	0.35
0.1250	141	100	6	2.33	0.15	2.55	0.23
0.2500	141	100	6	2.18	0.08	2.38	0.20
0.5000	141	100	6	1.85	0.13	2.15	0.13
1.0000	141	100	6	1.68	0.03	1.90	0.18

在密炼机中用塑解剂塑炼时，塑炼与混炼可合并进行，又称一段工艺。它的优点是能耗低、时间短和有利炭黑分散（表3-30）。

表 3-30a 二段和一段工艺比较①

二段工艺		一段工艺	
时间,min	投入胶料	时间,min	投入胶料
0	预塑炼天然橡胶②	0	天然橡胶＋0.25份活性五氯硫酚
1	填充剂、增塑剂硬脂酸、氧化锌	3	填充剂、增塑剂硬脂酸、氧化锌
3	扫清余料	6	扫清余料
4	排料	6	排料
	胶料粘度		
门尼粘度ML_{1+4},100℃		82.5	86
德弗（80℃）硬度/弹性		2600/25	2700/23

① GK型5L密炼机，转子转速30r/min，上顶栓压力0.4MPa，混炼时间5分钟。
② 天然橡胶＋0.15份活性五氯硫酚，塑炼至德弗硬度700。

表 3-30b 二段与一段操作工艺所获胶料的物理性能的比较①

物理机械性能	二段	一段	物理机械性能	二段	一段
拉伸强度，MPa	24.6	24.8	硬度（邵氏A）20℃	66	66
伸长率，%	560	540	70℃	61	63
300%定伸应力，MPa	10.4	11.8	回弹性(DIN53512) 20℃	47	47
撕裂强度,N/mm	450	440	70℃	59	61

① 试验方法按DIN53504用1号环状试样进行物理性能测试，硫化条件为150℃×20min。

采用一段工艺塑炼—混炼时，应适当增加塑解剂用量，即由0.1～0.2份增加到0.25份，可补偿炭黑吸附塑解剂而产生的稀释影响，但不会影响硫化胶的耐疲劳性能。

四、螺杆机塑炼

螺杆机塑炼所用的设备有单螺杆式和双螺杆式塑炼机两种。

用螺杆机塑炼，温度较高。如天然橡胶塑炼排胶温度为180℃左右，亦属高温塑炼。螺杆塑炼是使橡胶在机内受螺杆与机筒壁摩擦搅动和高温氧化作用而获得塑炼效果的。效率极高，以直径300mm的螺杆塑炼机为例，其效率比11号密炼机高60%以上，比φ560mm开炼机高400%左右。

影响塑炼效果的主要因素是温度，其次是填料速度。温度过低不能获得良好塑炼效果，对设备负荷也大；温度过高，则影响橡胶质量。天然橡胶一般控制温度范围为：机头90～100℃，机身80～90℃，机尾60℃以下，排胶温度180℃以下。填料速度应与机腔容量相适应，速度过快易造成塑炼不均，出现夹生现象。填料后适当加压能帮助胶块进入机筒，使塑炼顺利进行。

用螺杆机塑炼时，生胶和工作螺杆都要进行预热，以免损伤设备和影响塑炼效果。所用生胶每块约20kg，每次填入一个胶块，并逐次适当加压。塑炼胶不断排出后，用输送带将胶片（或造粒）送至下一工序——压片冷却。然后停放24小时。

天然橡胶经一次螺杆塑炼，可塑度达0.40左右。停放对可塑度影响不大。

天然橡胶用螺杆机塑炼，效果很好，但均匀性比开炼机和密炼机稍差。因为温度很高（180℃左右），易导致胶料热分解和物理机械性能下降，所以需要严格掌握操作条件。

第五节　各种橡胶的塑炼特性

橡胶的塑炼特性与其化学组成、分子结构、分子量及分子量分布有密切联系。不同性质的橡胶，塑料特性也不相同。天然橡胶与合成橡胶由于结构和性能上的不同特点，在塑炼特性方面存在着一系列差别（表3-31）。

表 3-31　天然橡胶与合成橡胶塑炼特性的对比

特性	天然橡胶	合成橡胶	特　性	天然橡胶	合成橡胶
难易	易	难	复原性	小	大
生热	小	大	收缩性	小	大
塑解剂	有效	效果低	粘着性	大	小

一般说来，天然橡胶塑炼比较容易，合成橡胶塑炼比较困难，而异戊橡胶和氯丁橡胶塑炼的难易程度与天然橡胶接近，丁苯橡胶和丁基橡胶次之，丁腈橡胶最困难。

不同品种的天然橡胶和合成橡胶因来源（产地）、制造方法和催化系统的不同，塑炼特性也不尽相同，在塑炼中也必须加以区别对待，不能等同视之。

一、天然橡胶的塑炼特性

天然橡胶的塑性很低，初始门尼粘度在95～120之间，为便于加工应用，必须进行塑炼。根据生产需要和设备条件，天然橡胶可采用开炼机、密炼机或螺杆机进行塑炼，均能获得良好效果，国产烟片胶经过10分钟薄通塑炼后，门尼粘度即下降到40左右。

天然橡胶因产地不同，其塑炼效果也存在一定差别，国产烟片胶比斯里兰卡烟片胶的塑性稍高，初始可塑度稍大，塑炼也较容易（表3-32）。

表 3-32　不同产地天然橡胶塑炼特性的比较

（用φ160开炼机）

塑炼时间，min		可塑度（威氏）		辊温，℃		容量，kg
薄通辊距1～1.5mm	辊距放厚至3～4mm	国产1号烟片胶	斯里兰卡1号烟片胶	前辊	后辊	
0	0	0.089	0.062	50	45	0.5
1		0.094	0.063	50	45	0.5
2	1	0.295	0.138	50	45	0.5
3	2	0.414	0.260	50	45	0.5
6	4	0.521	0.487	50	45	0.5
9	6	0.611	0.594	50	45	0.5

标准马来西亚天然橡胶（SMR）因制造和分级方法与一般天然橡胶不同，初始可塑度比后者为高（例如SMR-20初始可塑度（威氏）为0.16，SMR-50为0.22），塑炼也较容易（表3-33）。

表 3-33 SMR天然橡胶与5号烟片胶塑炼效果的比较

天然橡胶品种	辊距，mm	薄通次数	辊温，℃	可塑度（威氏）
5号烟片胶	0.3～0.5	3	50～55	0.29
SMR-20	0.3～0.5	3	50～55	0.30
SMR-50	0.3～0.5	3	50～55	0.40
5号烟片胶	0.3～0.5	8	50～55	0.45
SMR-20	0.3～0.5	7	50～55	0.49
SMR-50	0.3～0.5	6	50～55	0.46
SMR-50	0.3～0.5	12	50～55	0.49
SMR-50	0.3～0.5	16	50～55	0.53

低粘度与恒粘度天然橡胶的初始门尼粘度较低，一般不需要塑炼。鉴于天然橡胶聚异戊二烯链上带有醛基，在贮存和运输过程中随时间推移，醛基会脱水而互相结合，使门尼粘度升高，从75达到80～90，甚至更高。制造干胶时在胶乳凝固前加入少量盐酸羟胺（0.15%）可阻止门尼粘度增大，即成恒粘度天然橡胶；再加入4份非污染性环烷油即成低粘度天然橡胶；如加入五氯硫酚锌盐，门尼粘度则不超过65，即成增塑天然橡胶。常用低、恒粘度天然橡胶的初始门尼粘度如表3-34所示。

表 3-34 低粘度和恒粘度天然橡胶的初始门尼粘度

低粘度天然橡胶	恒粘度天然橡胶	门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)	低粘度天然橡胶	恒粘度天然橡胶	门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)
LV45	—	40～50	LV60	—	55～65
—	CV50	45～55	LV65	CV65	60～70
LV55	CV55	50～60	—	CV70	65～75

易操作天然橡胶，虽然门尼粘度较高，但仍具有良好的压延、压出性能，因此无需塑炼。因为含有20%硫化胶乳，即使塑炼，粘度降低也较少。

天然橡胶用开炼机塑炼时，通常采用薄通法进行，效果较好（见图3-46）。因为辊距愈小，塑炼效果愈大。辊筒速比和前辊筒转速对天然橡胶塑炼效果的影响如图3-47所示。速比

表 3-35 烟片胶的低温塑炼效果

烟片胶级别	容量，kg	辊距，mm	辊温，℃	薄通次数	薄通分钟，min	可塑度（威氏）
1号	20	0.5～1	40～45	15～20	30～34	0.44～0.50
2号	20	0.5～1	40～45	15～20	30～34	0.44～0.50
3号	20	0.7～1	45～55	15～20	28～30	0.44～0.50
	20	0.7～1	45～55	7～9	14～16	0.30～0.30
4号	20	0.7～1	45～55	7～9	14～16	0.34～0.40
5号	20	0.7～1	45～55	7～9	12～14	0.35～0.45
	20	0.7～1	45～55	10～16	22～25	0.48～0.55

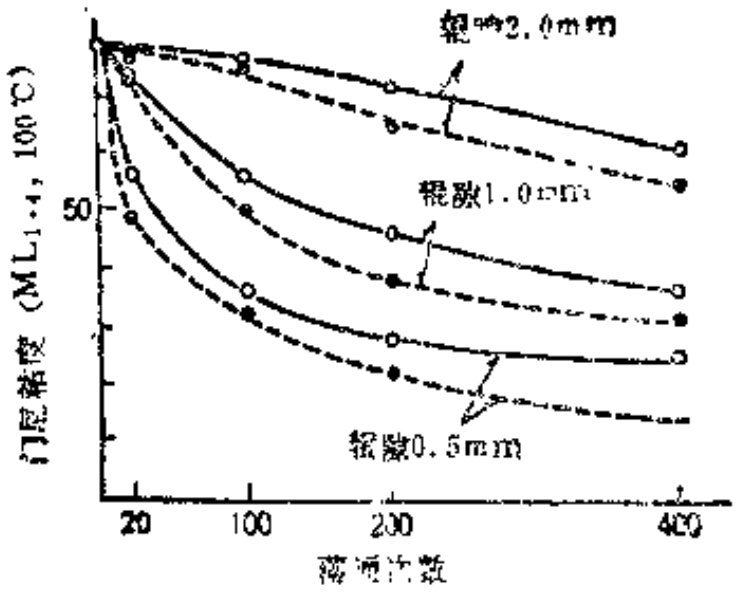


图 3-46 辊距对天然橡胶塑炼效率的影响（辊筒温度40±5℃）

—○—：速比1.2，前辊转速12r/min；
—●—：速比1.2，前辊转速25r/min

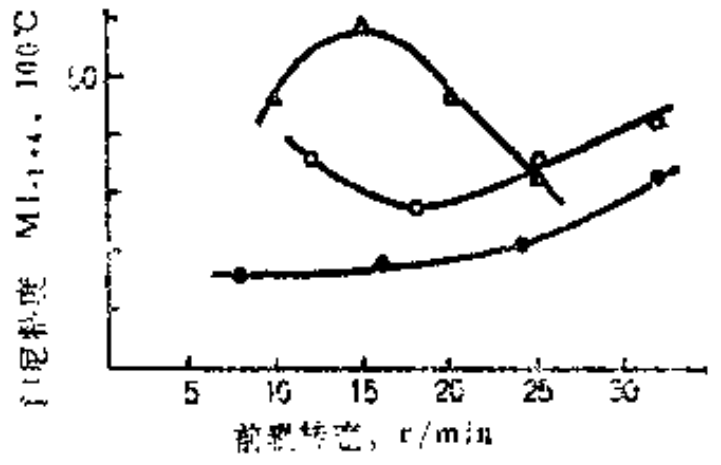
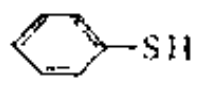
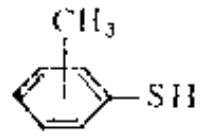
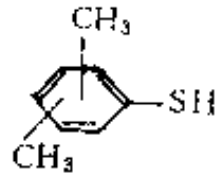
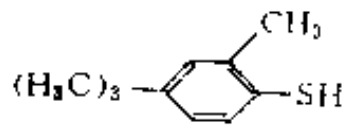
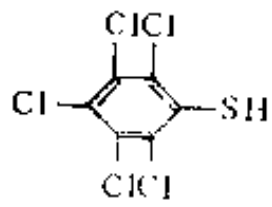
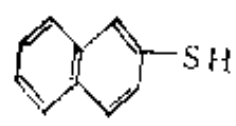


图 3-47 速比和前辊转速对天然橡胶塑炼效率的影响（辊筒温度40±5℃，辊隙0.5mm，薄通次数100次）

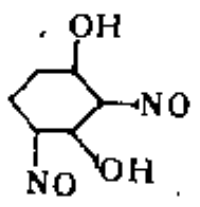
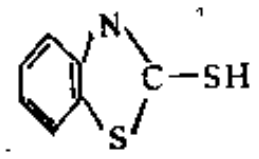
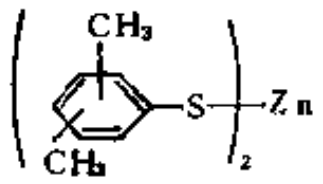
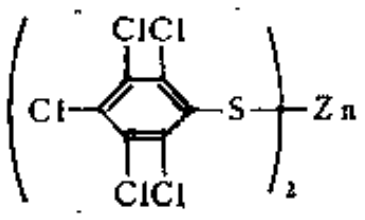
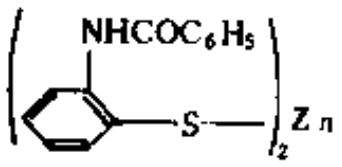
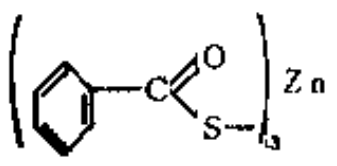
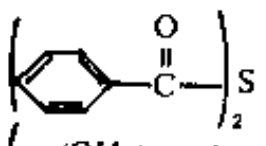
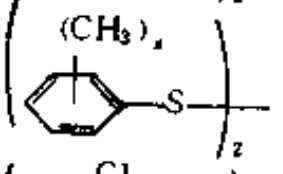
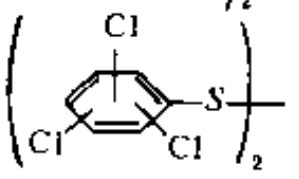
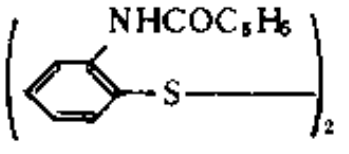
—○—速比1.2；—●—速比1.5；—△—速比1.8

较大时，塑炼效果较好，但是应考虑安全等因素全面权衡其利弊。天然橡胶塑炼时，辊温宜为30～40℃。但因冷却条件的限制，辊温往往高于此温度。1～5号烟片胶的低温塑炼效果如

表 5-56 常用塑解剂性能和应用

名称	结构式	用量，重量份								备注
		天然橡胶	异戊橡胶	丁苯橡胶	聚丁二烯橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶	适用温度，℃	
硫酚		适量	适量	适量	适量					可用于天然橡胶，合成橡胶；开炼机和密炼机
甲基硫酚		0.1～0.4	0.1～0.4	0.1～0.4						不影响硫化和老化性能
二甲基硫酚		0.1	0.1	0.5～2.0					闪点 68～71	不引起凝胶，无污染，对老化无影响，对含秋兰姆或噻唑类天然橡胶胶料硫化有活化作用。有毒性，接触皮肤会发炎
2-甲基-4-叔丁基硫酚		0.05～0.2	0.05～0.2	1～2	0.5～2.0	0.5～3		0.1～0.2①		不影响硫化速度和老化，不污染，无气味；对皮肤和眼睛有害
五氯硫酚		适量	适量	0.5～2.5			2.5～3.5	0.5		不影响物理机械性能和老化性能；不影响丁腈橡胶硫化速度，无污染；硫黄对它有抑制作用。有毒性。会引起皮炎
β-萘硫酚		0.15～0.6		1～2		适量			熔点 50～55	略能活化含噻唑类、秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐胶料的硫化；不影响老化性能、无污染；有毒性，会引起皮肤发炎

续表

名　称	结构式	用量，重量份								备注
		天然橡胶	异戊橡胶	丁苯橡胶	聚丁二烯橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶	适用温度 ℃	
2,4-二亚硝基间苯二酚		适量	适量					适量		降低黏度，改善弹性和定伸应力，并防止焦烧
2-硫醇基并噻唑		适量	适量	适量			适量		70～80 >120	适用于低温塑炼和高温塑炼
二甲基硫酚锌盐		适量	适量	适量						接触皮肤易发炎
五氯硫酚锌盐		0.05～0.25	0.02～0.2	0.4～1.5	适量			0.1～0.5	80起	80℃即起作用，可用于开炼机塑炼；不影响物理机械性能和老化性能，无污染；硫黄及噻唑类促进剂对此有抑制作用；毒性低，贮存稳定
2,2'-二苯甲胺基硫酚锌盐		0.2～0.5	0.1～0.25	0.75～1.5					>65	在开炼机和密炼机中都有效；不影响物理机械性能和老化性能；稍影响硫化和色泽
硫代苯甲酸锌盐		0.05～0.1							低	低温即有效，可用于开炼机
噻吩锌盐		适量	适量	适量						适用于天然橡胶与合成橡胶，特别对后者有效；无污染
不饱和脂肪酸锌盐		适量	1.5～3.0						65	迟缓焦烧，加速硫化，改善工艺性能
二苯酰-硫化物		0.1～3%	0.1～3%	0.1～3%				3%左右	低	毒性低，活性大，熔点低；对含秋兰姆和噻唑类促进剂胶料有焦烧倾向
二(多甲基苯酚)二硫化物				适量					高温	无毒性，贮存稳定；阻止凝胶生成
二(三氯苯基)二硫化物		0.2～0.5		<2.0					熔点～100℃	毒性低，在密炼机中效果大于开炼机
二邻苯甲酰氨基苯基二硫化物		0.05～0.5	0.05～0.5	0.5～3.0				0.5～3.0	120～175	无污染，不喷出，对塑炼胶贮存、硫化速度、物理机械性能和老化性能无影响；硫黄、炭黑

续表

名　称	结构式	用　量，重量份								备　注
		天然橡胶	异戊橡胶	丁苯橡胶	聚丁二烯橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶	适用温度，℃	
										(特别是槽黑)、促进剂、防老剂对其有抑制作用
磺酸与高沸点憎水醇混合物		0.3		2～5		>2	>2			起塑解剂和增塑剂作用，用量大于2重量份时能改善工艺性能
五亚甲基二硫代氨基甲酸哌啶						适量				贮存不稳定，活性大

① 指氯化丁基橡胶。

表3-35所示。

由表3-35可见，1～3号烟片胶的塑炼效果基本相同，3～5号烟片胶之间有一定差别，从3号向5号胶过渡时，增塑效果逐渐增大。这可能是由于低级胶中树脂含量较高，对天然橡胶起塑解剂作用的缘故。

在生产实践中，塑炼胶的制备可按其用途来确定，一段塑炼胶可塑度较低，二段、三段则较高。海绵用塑炼胶往往需用四段塑炼胶制备。每段塑炼胶，须待充分停放冷却后才能进行下一段塑炼。

为了加速天然橡胶低温塑炼，采用塑解剂可获良好效果，缩短塑炼时间约1/4～1/2（见图3-48）。

可供应用的塑解剂品种很多，如促进剂M、二硫化物、硫酚及其衍生物和胺类化合物等（表3-36）。

常用的品种是二苯酰胺基苯基二硫化物（Pepton 22）、2-苯氨基硫酚锌盐（Pepton 65）、五氯硫酚锌盐（Renacit Ⅳ）、五氯硫酚（Renacit Ⅴ）等，促进剂M也有使用。

促进剂M对各种类型天然橡胶均有显著的增塑效果（表3-37）。

天然橡胶用密炼机塑炼时，温度宜在155℃以下，时间约为13分钟。塑炼前，胶块宜进行保温，使胶温在40～50℃。这样能提高塑炼效果（约21%），缩短塑炼时间，并使塑炼胶质地均匀。塑炼时，宜自始至终满加压，不能用减压（上顶栓浮动）的方法使胶温不断继续升高。冷却至要靠增加冷却水流量和压力，对密炼室腔壁和转子充分降温，同时适当减少容量和缩短时间可以使温度不超过155℃(表3-38)。

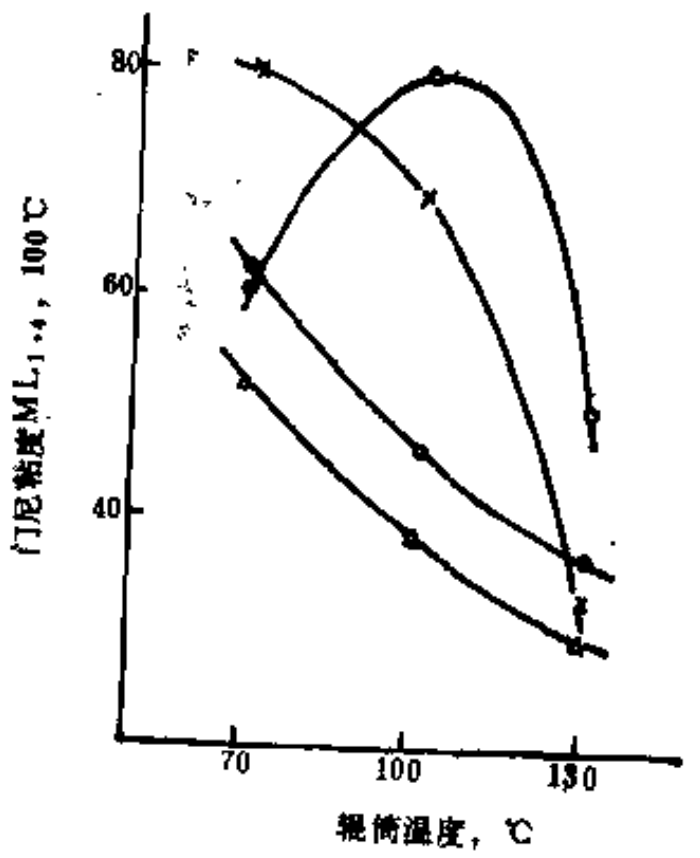


图 3-48　塑解剂对天然橡胶塑炼辊筒的影响

无塑解剂者，塑炼30min；含0.25份塑解剂者塑炼10min；○—无塑解剂；●—RPA№3；△—Renacit Ⅳ；×—Pepten 22

在密炼机高温塑炼条件下，若用塑解剂，可提高塑炼效果。可供应用的塑解剂品种很多，如硫酚类及其锌盐、二硫化物及其锌盐等（见表3-36）。

表 3-37　促进剂M对不同天然橡胶的低温塑炼效果

塑炼时间，min								可塑度（威氏）
1号烟片胶		2号烟片胶		3号烟片胶		褐 皱 片		
无M	有M	无M	有M	无M	有M	无M	有M	
15	10	14	9	13	8	27	11	0.25～0.34
24	15	22	14	—	—	40	18	0.35～0.44

表 3-38　天然橡胶高温塑炼效果
（用11号密炼机）

序　号	容　量 kg	时　间 min	排胶温度 ℃	可塑度（威氏）	
				实　测	标　准
1	130	15	149～163	0.293～0.336	
2	130	15	148～158	0.26～0.38	0.30～0.36
3	130	13	145～153	0.30～0.32	

促进剂M对不同天然橡胶的高温塑炼效果如表3-39所示。

表 3-39　促进剂M对不同天然橡胶的高温塑炼效果
（用11号密炼机）

天然橡胶型号	塑炼时间 min	可塑度（威氏）	容　量 kg	M母炼胶用量 kg	塑炼胶用途
1号烟片胶	16	0.46～0.52	140	1.4	缓冲胶
2号烟片胶	16	0.49～0.55	140	1.4	帘布胶

由表3-35和表3-36可见，促进剂M对天然橡胶的高温塑炼有显著效果，2号烟片胶比1号烟片胶容易塑炼。

塑解剂对黑色胶料的耐老化性能没有影响。但在浅色胶料中，含活性塑解剂（用量0.15份）对耐老化性能有轻微影响。影响程度一般取决于活性剂用量和金属络合物类型（图3-14）。在胶料中加入少量非污染性弱效应酚类防老剂SP可使老化性能的影响减缓。

天然橡胶在塑炼后，为了使之恢复疲劳和可塑度均匀，需停放一定时间（4小时左右）后，才能使用。但是采用塑解剂塑炼—混炼一段工艺时，则不需要停放。

在制造天然橡胶胶浆时，使用塑解剂适当提高胶料塑性，可节约溶剂30%左右。但需注意在较高粘度的天然橡胶胶浆中直接加入0.2份活性五氯硫酚，在室温下放置2天后，胶浆粘度会降低，采用活性五氯硫酚塑炼胶制得的胶浆粘度不会变化。

二、合成橡胶的塑炼特性

合成橡胶具有与天然橡胶不同的塑炼特性，必须予以充分注意。虽然合成橡胶在低温塑炼和高温塑炼时粘度降低的倾向与天然橡胶相似，但是效果远比后者为低，而且在150～160℃高温下塑炼时，容易产生凝胶。总的来说，合成橡胶的塑炼比天然橡胶困难，原因有以下几方面：

① 在分子链中双链数量少（丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶）；

② 在分子链中存在吸电子基团，对双键起稳定作用（氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶）；

③ 在高温下，乙烯侧基会引起环化（丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶）；

④ 非结晶性，生胶强度低（丁腈橡胶、丁苯橡胶）。

根据塑炼机理，在低温塑炼时，为了获得较大塑炼效果，最好满足以下主要条件：①橡胶分子主链中有结合能较低的键存在；②橡胶所受剪切力较大；③被切断的橡胶分子游离基不会发生再结合或与其它橡胶分子反应；④尽可能使橡胶分子在断链氧化反应中生成的过氧化物对橡胶分子产生破坏（断链）作用，而不成为交联反应的引发剂。大多数二烯类合成橡胶都不具备上述条件。首先，在天然橡胶聚异戊二烯链中存在的甲基共轭效应在聚丁二烯橡胶和丁苯橡胶中是不存在的。机械塑炼时，二烯类橡胶分子链的断裂就不如天然橡胶容易。第二，合成橡胶初始粘度一般较低，分子较短。当橡胶通过辊筒间隙时，分子间容易滑动，所受剪切力亦小。同时，合成橡胶在辊压伸长时的结晶也不如天然橡胶那样显著（天然橡胶硫化胶在170℃下伸长400%，会产生24.3%结晶）。因此在相同条件下所受机械剪切力必然比天然橡胶低。第三，在机械力作用下生成的丁二烯类橡胶分子游离基稳定性比聚异戊二烯低，在缺氧条件下会再结合成长链线型分子或产生支化和凝胶。在有氧存在条件下，能产生氧化作用，并同时发生分解和支化等反应。分解导致分子量降低，支化导致凝胶生成。由此可见，丁二烯类橡胶低温塑炼效果不及聚异戊二烯橡胶。

在高温塑炼时，天然橡胶聚异戊二烯分子由高温氧化生成的游离基，不如聚丁二烯基团活泼，在氧原子与二烯类橡胶的反应中生成过氧化物，主要（使橡胶分子链）产生降解反应，使分子量降低。但是聚丁二烯游离基较异戊二烯游离基更活泼，在产生降解反应的同时，如供氧不充足，还会产生交联反应，导致凝胶生成。

此外，严格地讲，合成橡胶并不象天然橡胶那样完全为链状大分子聚合物，而含有部分交联结构，这也是加工困难的原因之一。同时，合成橡胶的复杂的分子结构不如天然橡胶稳定，容易变化，在贮存中会发生门尼粘度显著增加和自然硬化等现象。为了提高橡胶稳定性，在聚合时常加入防老剂，这对塑炼时使用塑解剂起着抑制作用。

因此，在加工合成橡胶前必须对生胶进行仔细检查，防止过期使用。同时应注意合成橡胶塑炼作业的若干特殊要求，如要求所用炼胶机辊筒冷却效率高和装胶容量较低等。

改进合成橡胶工艺性能的合理方法，是在合成过程中适当控制和调节分子量大小和分子量分布，制得门尼粘度较低、工艺性能良好的品种，如软丁苯和软丁腈橡胶等。这些合成橡胶一般都无需单独塑炼，可直接混炼。因此，目前合成橡胶的塑炼，严格地说主要系指象丁

表 3-40 几种主要合成橡胶初始门尼粘度（ML_{1+4}，100℃）

胶　种	门尼粘度	胶　种	门尼粘度	胶　种	门尼粘度
异戊橡胶	55～90	丁基橡胶	38～75	混炼型聚氨酯胶	30～100
丁苯橡胶	30～60	乙丙橡胶	50～150	氟橡胶	65～180
顺丁橡胶	35～55	氯磺化聚乙烯橡胶	30～55	硅橡胶	粘流体
氯丁橡胶	45～120	氯乙醇橡胶	32.5～64.5	聚硫橡胶	25～50（或粘流体）
丁腈橡胶	30～100	丙烯酸酯橡胶	45～60		

腈硬质橡胶等那样高门尼值❶的品种而言。几种主要合成橡胶初始门尼粘度如表3-40。

根据不同情况，合成橡胶可采用低温塑炼，也可采用高温塑炼，均能获得一定效果。

由于合成橡胶难于塑炼，一般需要使用高剂量塑解剂。为了增强塑解催化反应，合成橡胶的塑炼温度通常比天然橡胶为高。因此采用密炼机塑炼更为有利。但塑炼温度一般不宜过高，否则会产生环化。氯丁橡胶尤应注意在较低温度下塑炼（表3-41）。

表 3-41 合成橡胶用活性五氯硫酚塑炼时的操作温度和用量

橡胶	温度，℃	活性五氯硫酚用量，重量份	橡胶	温度，℃	活性五氯硫酚用量，重量份
丁苯橡胶	130～150	2.0～1.0	聚丁二烯橡胶	130～160	2.5～0.15
充油丁苯橡胶	130～150	0.8～0.5	异戊二烯橡胶	80～150	0.3～0.15
丁腈橡胶	130～150	3.5～2.5	丁基橡胶	100～170	0.8～0.15
氯丁橡胶	80～100	3.0～2.5			

合成橡胶塑炼复原性比天然橡胶大。因此塑炼后最好不要停放，即行混炼，可获得较好效果。

（一）异戊橡胶

异戊橡胶的结构和性能与天然橡胶相近，具有良好的工艺性能。

根据聚合条件和催化剂的不同，异戊橡胶有若干品种，生胶门尼粘度一般为55～90。低粘度生胶（如门尼粘度60以下者）一般可不需塑炼，即可混炼；若门尼粘度高时，则生胶需进行塑炼。有些品种表面观察虽然比天然橡胶柔软，但也应进行塑炼。总的说来，异戊橡胶门尼粘度较低，塑炼时不象天然橡胶那样耗用大量电能。

异戊橡胶与天然橡胶塑炼机理相同，在空气中其分子量随塑炼时间的延长而减少；在氮气中塑炼效果较低，并生成凝胶（表3-42）。

表 3-42 异戊橡胶的低温塑炼

（辊筒转速，80r/min）

塑炼时间 min	在空气中		在氮气中	
	η	凝胶，%	η	凝胶，%
0	5.18	0	5.20	0
10	2.82	0	3.74	13
20	2.66	0	3.20	5
30	2.13	0	3.77	11
60	1.38	0	2.86	15
90	—	0	2.46	20

在25～100℃温度范围内，异戊橡胶与天然橡胶塑炼效果如图3-49所示。

由图3-49可见，在低温塑炼时，高顺式异戊橡胶的塑炼效果与天然橡胶相近，粘度下降幅度较大，而低顺式异戊橡胶则下降较小。这表明，顺式-1,4含量微观结构对塑炼效果有显

❶ 软质生胶的门尼值无统一规定，软丁腈橡胶门尼粘度在65以下，其他软质合成橡胶在60左右或更低。合成橡胶品种不同，门尼粘度也不相同。

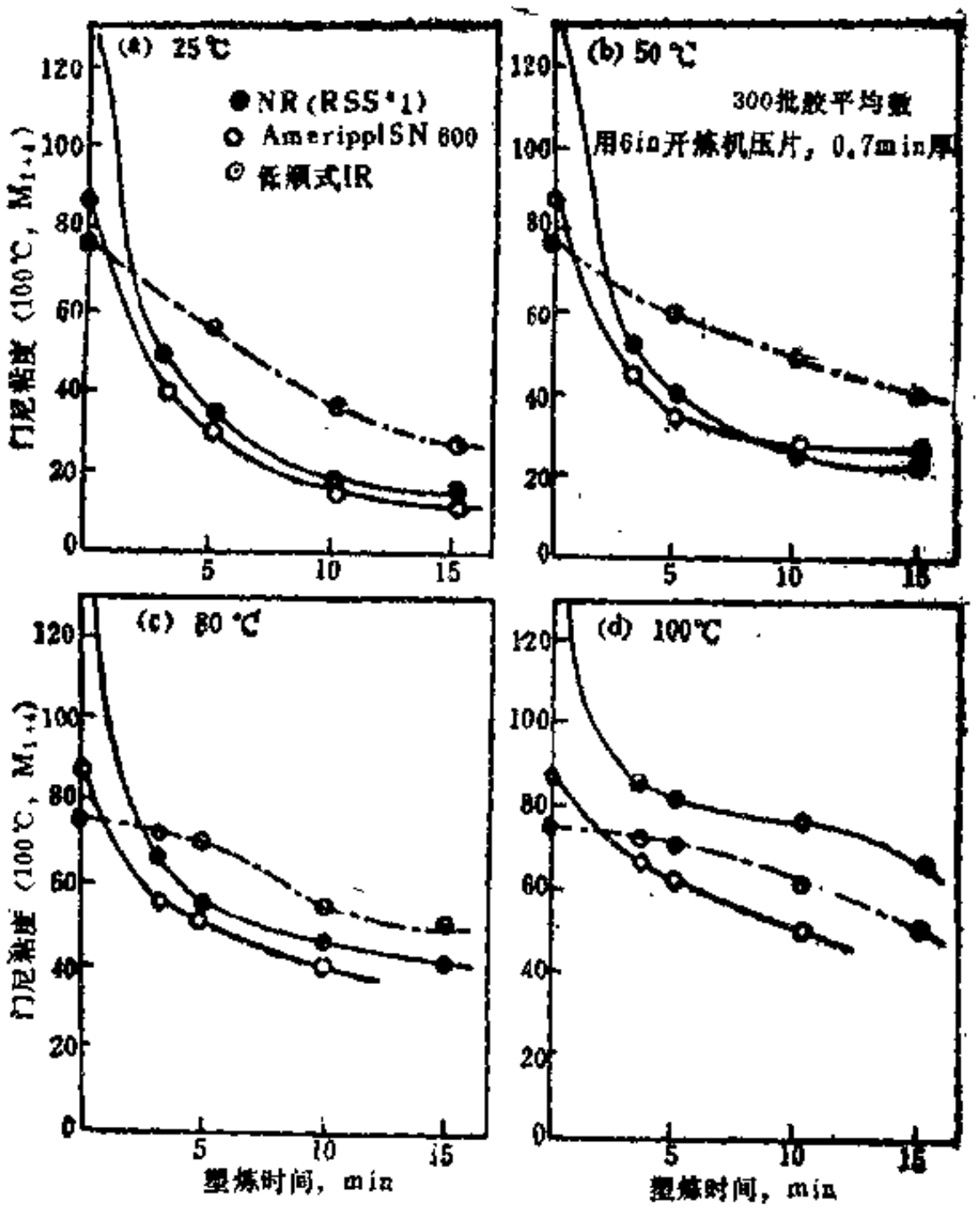


图 3-49 异戊橡胶与天然橡胶的塑炼

Ameripol SN600—高顺式异戊橡胶

著影响。取向结晶性低者，受机械剪切力作用也小，所以塑炼效果较低。在较高温度下，这种差异（结晶性）变小。

用开炼机塑炼时，方法与天然橡胶相同，但所需塑炼时间较短，若采用比塑炼天然橡胶略低的辊温，则更为有利。有些品种在塑炼时如发生粘辊现象，亦可用降低辊温的办法来解决。用开炼机时，先使辊温保持在50～60℃，调小辊距，薄通1～2次，待胶片包辊后稍微调宽辊距，继续捏炼两分钟左右，使橡胶在辊筒表面形成连续光泽胶片。此时塑炼结束，即可进行混炼。

用开炼机塑炼低顺式异戊橡胶时，薄通往往不能顺利进行，橡胶会同时包前后辊筒。将后辊温度调高5～10℃，塑炼胶即只包前辊，在辊筒上形成连续光泽表面时间比高顺式异戊橡胶约长3～5分钟。低顺式异戊橡胶塑炼效果较低，可使用塑解剂，异戊橡胶塑炼生热较低，用塑解剂时，辊温以70～80℃为宜。

用密炼机塑炼时，高顺式异戊橡胶可塑度已接近天然橡胶塑炼胶宜用一段法，即将胶包投入后30秒到1分钟左右，就可以进行混炼。低顺式异戊橡胶必须用塑解剂进行充分塑炼，

否则会使胶料工艺性能变差。操作要点是将橡胶和塑解剂投入时，必须装胶充分，增大剪切力，保证塑炼效果。

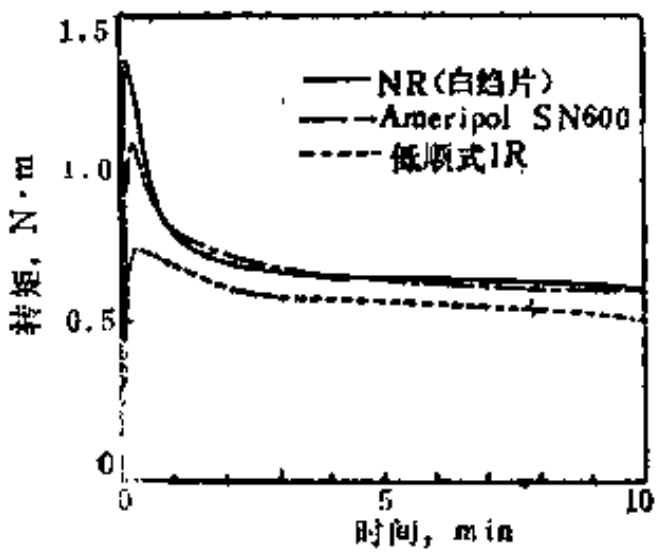


图 3-50 用B型密炼机塑炼时的转矩变化
(转速：80r/min；上顶栓压力：3MPa；初温：60～80℃；批量：800g)

异戊橡胶用密炼机塑炼效果如图3-50和表3-43所示。

异戊橡胶塑炼胶与丁腈橡胶等不同，不出现粘度增大的塑炼返原现象（图3-50）。

异戊橡胶用密炼机塑炼时，可使用的塑解剂与天然橡胶相同（表3-36），其中以添加低温化学增塑剂较为理想。如用二苯甲酰氨基硫代酚锌盐作化学增塑剂，用量可在0.1～0.5份。开始时预热温度一般宜在70℃以上，加入橡胶和化学增塑剂后在80～90℃下塑炼，胶温不宜超过100℃。塑炼时间一般较短。使用五氯硫酚锌盐、二邻苯甲酰氨基苯基二硫化物和促进剂M等时，塑炼温度需要高于100℃。

表 3-43 用B型密炼机塑炼异戊橡胶的效果（门尼粘度值ML_{1+4}，100℃）

胶种	初始 ML_{1+4}	3min后		5min后		10min后	
		ML_{1+4}	排胶温度，℃	ML_{1+4}	排胶温度，℃	ML_{1+4}	排胶温度，℃
白绉片	81.0①	—	—	—	—	53.5	130
天然橡胶(RSS1号)	87.5①	74.0	122	66.0	135	—	—
异戊橡胶 (Ameripol SN—600)	82.0	72.5	122	66.0	126	48.5	129
低顺式顺丁橡胶	—	71.0	108	—	—	58.0	112

① 预塑炼，薄通11次。

(二) 丁苯橡胶

软丁苯橡胶初始门尼粘度多在30～60之间，能满足加工要求，一般无需塑炼，可直接进行混炼。但是在生产实践中，经塑炼后，能促进配合剂分散，改善胶料压出和压延性能，提高产品质量，海绵胶料容易发泡，孔径均匀。因此，丁苯橡胶与天然橡胶一样，塑炼也是重要工艺之一。

经过塑炼，丁苯橡胶平均分子量降低，分子量分布稍微变窄。但是，由于其结构特点机械塑炼效果比天然橡胶为低（表3-44和图3-8）。

高门尼粘度的丁苯橡胶塑炼效果很明显，薄通次数愈多，门尼粘度愈低，辊筒收缩性减小，加工性能显著改善（表3-45）。

表3-45中4号胶料与2号胶料相比，前者为混和胶料，门尼粘度较低，而收缩率较大，表明丁苯橡胶塑炼胶加工性能不仅与平均分子量和门尼粘度有关，而且受分子量分布影响。

丁苯橡胶塑炼时，塑炼效果与辊筒速比、辊距、辊温和时间等均有关系。速比愈大，塑

表 3-44 丁苯橡胶1500及天然橡胶在塑炼中[η]、M_N的变化

项目 / 薄通次数	丁苯橡胶1500		天然橡胶	
	[η] ①	$M_N \times 10^{-4}$	[η] ①	$M_N \times 10^{-4}$
0	2.18	10.0	7.18	—
10	2.05	9.0	4.12	66.5
20	2.13	9.5	2.89	38.5
30	—	—	2.49	—
40	2.04	9.5	2.14	31.0
50	2.04	—	—	—
70	2.01	9.5	—	26.2
150	1.88	9.0	1.77	22.0

① 甲苯中30℃的测定值 (dl/g)。

表 3-45 丁苯橡胶塑炼与门尼粘度及辊筒收缩性的关系①

试样编号		1号	2号	3号	4号
塑炼条件		薄通10次	薄通60次	薄通400次	试样1与试样3混合物
门尼粘度ML_{1+4}, 100℃	塑炼后	89.4	57.2	28.7	50.1
	混炼后	61.8	46.7	25.0	40.5
辊筒收缩，%		44.7	33.3	17.7	41.0

① 配方（重量份）丁苯橡胶100，氧化锌5，硫磺2，硬脂酸1.5，促进剂DM2，促进剂TT0.5；辊温为40±5℃。

炼效果愈大（图3-51）；辊距愈小，塑炼效果愈大，（见图3-52和图3-53）。辊温愈低效果愈大，在10℃下薄通10次的塑炼效果与80℃下薄通60次相当，辊温对丁苯橡胶塑炼效果的影响如表3-47所示。

为保证有效塑炼，辊温应在45℃以下，如能达20℃以下，则效果更佳，但需用冷水冷却辊筒。丁苯橡胶塑炼应采用薄通方法而不宜用宽辊距长时间塑炼工艺。在45℃下的塑炼效果如表3-46所示。温度高有时不但会降低塑炼效果，而且将产生凝胶，使粘度增大（见表3-47a，b）。

表 3-46 丁苯橡胶用于开炼机塑炼效果

塑炼时间 min	可塑度（威氏）		塑炼时间 min	可塑度（威氏）	
	1	2		1	2
5	0.37	0.40	40	0.45	0.47
10	0.39	0.44	60	0.45	0.47
20	0.44	0.44			

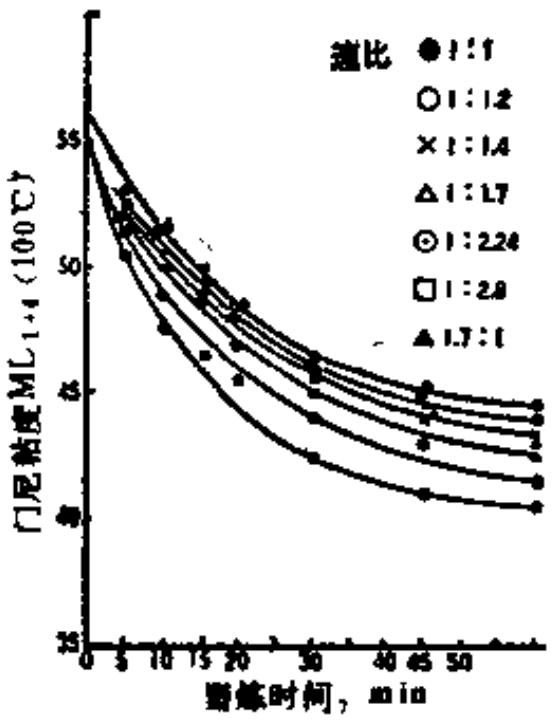


图 3-51 在前辊转速一定时（14.6r/min）速比对塑炼效果的影响

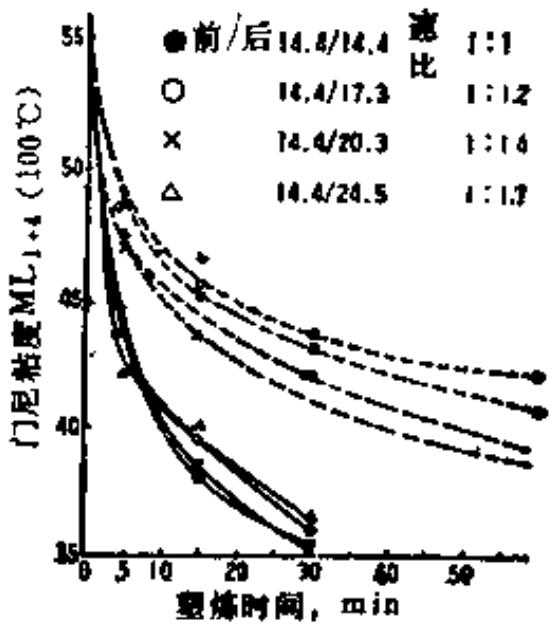


图 3-52 辊距为0.7、0.35mm时速比对塑炼效果的影响
——辊距0.7mm；——辊距0.35mm

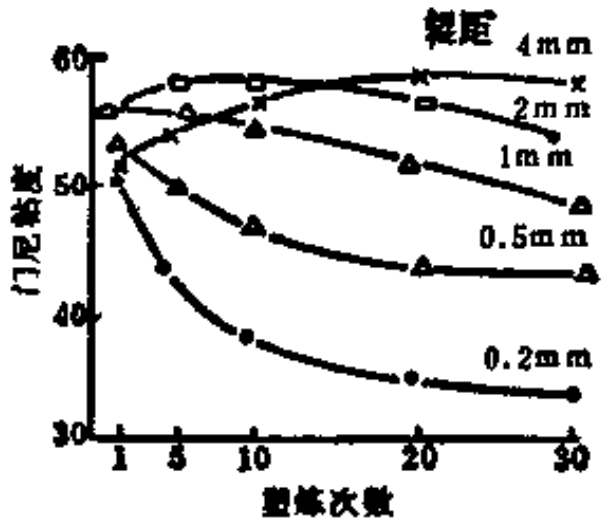


图 3-53 辊距对丁苯橡胶塑炼效果的影响

表 3-47a 辊温对塑炼效果的影响

（高门尼丁苯橡胶，辊距1mm）

辊筒直径 in, mm	转速 r/min	辊温 ℃	薄通次数 次	门尼粘度 ML_{1+4},100℃
160	20:26	10±5	10 60 360	90 70 47.6
		20±5	10 60 360	— 70.7 60.2
250	20:26	40±5	10 60	113 81.5
		80±5	10 60	121.5 106
		120±5	10 60	126.5 109

表 3-47b 辊温对塑炼效果的影响

（低门尼-丁苯橡胶，辊距1mm）

辊筒直径 in	转速，r/min	辊温 ℃	薄通次数 次	门尼粘度 ML_{1+4},100℃
250	20:26	10±5	60	31.2
		60±5	60	36.5
		120±5	60	32.7
		180±5	60	58.7

如图 3-53 所示，辊距为 4mm时，丁苯橡胶门尼粘度反而上升；而辊距为 2mm 时几乎不变；1mm时，变化不大；在0.5mm以下时，门尼粘度迅速下降。由此可见，辊距对丁苯橡胶塑炼效果的影响极为显著，薄通时因设备条件限制，辊距一般采用0.5～1.2mm。

炼胶机规格辊筒直径对塑炼效果并无多大影响，而辊距影响极为明显，见表3-48。

表 3-48a 辊筒直径对塑炼效果的影响（一）

（高门尼-丁苯橡胶，ML_{1+4}，100℃＝124，辊温40±5℃）

辊筒直径 mm	转速 r/min	辊距 mm	薄通次数 次	门尼粘度 ML_{1+4},100℃
250	11:12	1	10	117
			60	85
		0.3	10	83
			60	61
560	11:12	1	10	109
			60	79
		0.3	10	92
			60	64

表 3-48b 辊筒直径对塑炼效果的影响（二）

（低门尼-丁苯橡胶，ML_{1+4}，100℃＝35，辊温40±5℃）

辊筒直径 mm	转速 r/min	辊距 mm	薄通次数 次	门尼粘度 ML_{1+4},100℃
250	20:60	1	10	30
			60	30.5
		0.3	10	30
			60	28
560	11:12	1	10	36
			60	34
		0.3	10	34
			60	29

在辊距小、速比大和辊温低条件下随着塑炼时间（用薄通次数 n 表示）增长，塑炼效果增大，塑炼胶粘度降低，如表3-49所示。

塑炼胶通过辊筒间隙次数（n）与门尼粘度（M）之间或近似直线的对数关系。但在接近极限粘度时，其粘度稍有增高

$$\lg M = a - b\lg n$$

上述的塑炼胶在辊筒通过次数（n）计算方法如下。

1kg生胶的容积为（相对密度0.94）1064cm³，辊筒挡板宽度为40cm，辊距1.4mm的辊筒间隙断面面积为$40 \times 0.14 = 5.6(cm^2)$。

辊筒周长为$D\pi = 25.4 \times 3.14 = 79.75cm$

表 3-49　时间对塑炼效果的影响

（高门尼-丁苯橡胶，10in开炼机，辊温40±5℃）

辊筒速度，r/min	辊距 mm	薄通次数 次	门尼粘度 ML_{1+4}，100℃	辊筒速度，r/min	辊距 mm	薄通次数 次	门尼粘度 ML_{1+4}，100℃
10:40	2	10	117	30:40	2	10	127.5
		60	96			60	109.5
		360	73			360	80
	1	10	107		1	10	115.5
		60	81			60	87.5
		360	59.5			360	68.5
	0.3	10	79		0.3	10	85
		60	66			60	66
		360	36.5			360	42
20:40	2	10	113.5	40:40	2	10	126.5
		60	99			60	109.5
		360	74			360	81
	1	10	110.5		1	10	115.5
		60	86			60	89.5
		360	69.5			360	68.5
	0.3	10	84		0.3	10	85
		60	67.5			60	69.5
		360	42.5			360	39.5

两辊转速相同时，辊筒转一周的胶料通过量为$79.75cm \times 5.6cm^2 = 446cm^3$

辊筒转N周时，胶料在辊缝间通过次数（n）为

$$n = \frac{N \times 446}{1064}$$

其次，用开炼机塑炼丁苯橡胶时，开始胶片表面很粗糙，并有大小不等的坑洼，但随着门尼粘度的迅速降低，胶片表面逐渐光滑起来，用普通开炼机混炼时，需将胶料压光后再加入配合剂，将胶料压光所用时间称为包辊时间，这个时间愈短，说明生胶的包辊性越好。同时也是判断开炼机塑炼效果的一个粗略指标。

丁苯橡胶1500的包辊时间如图3-54所示，辊距越小，塑炼温度越低，辊筒平均转速越快，包辊时间也越短。

使用塑解剂（如二苯酰一硫化物、邻苯甲酰胺基硫酚锌盐和β-萘硫酚等）能提高塑炼效果，缩短塑炼时间，用量一般比天然橡胶中多，如β-萘硫酚约为1～2%。此时，温度比较高。用二邻苯甲酰胺基苯基二硫化物及其锌盐时，用量为1.5～2.5%，前者温度在65℃较有效，后者在80℃左右为宜（图3-55所示）。

试验表明，在较高温度下，使用少量塑解剂的塑炼效果也很大（图3-56）。

丁苯橡胶采用密炼机高温塑炼时，需适当控制塑炼温度。在110～120℃范围内，门尼粘度下降较少，150℃以上时，发生降解但同时也会产生交联（或支化）等反应。温度愈高、交联居优势，从而引起门尼粘度增大；170℃时，产生严重凝胶，即使在开炼机上薄通也无法消除（图3-57）。

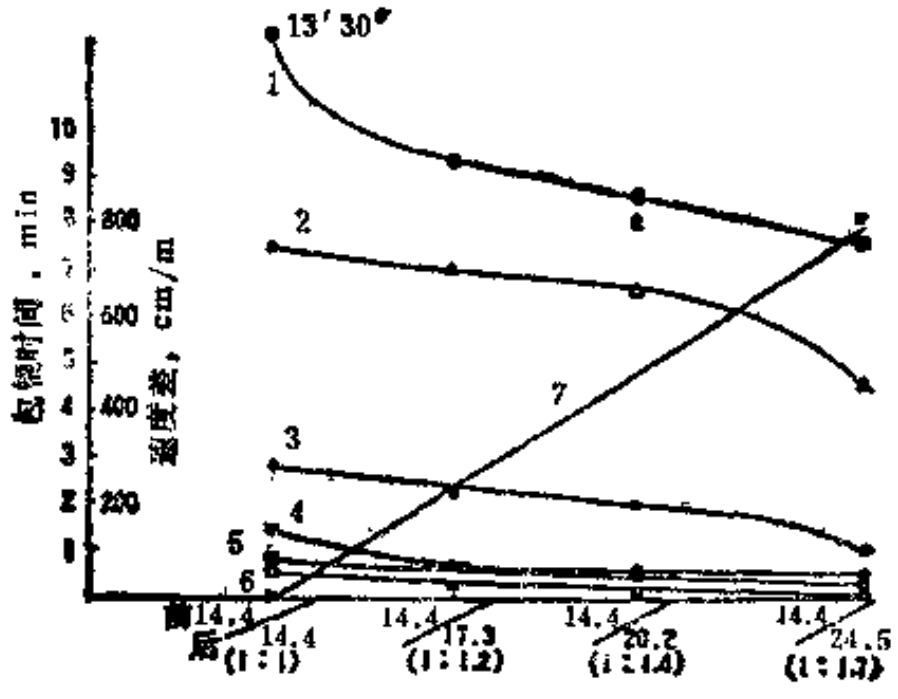


图 3-54　丁苯橡胶1500的包辊时间

1—天然橡胶；2—丁苯橡胶1712；3—丁苯橡胶1500(65～60℃)(包后辊)；4—丁苯橡胶1500(50～55℃)；5—丁苯橡胶1500(辊距0.35mm)；6—丁苯橡胶1500(辊距0.7mm)；7—表面速度差

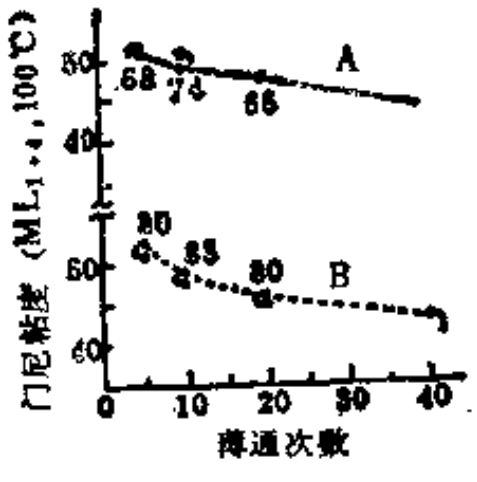


图 3-55　薄通次数对丁苯橡胶门尼粘度的影响

ϕ560开炼机，橡胶30kg，辊距：A—0.5mm，不加塑解剂；B—0.7mm，加1份邻苯甲酰胺基苯酚锌盐；图中数字表示胶温，℃；箭头所指表示停放27天后的值

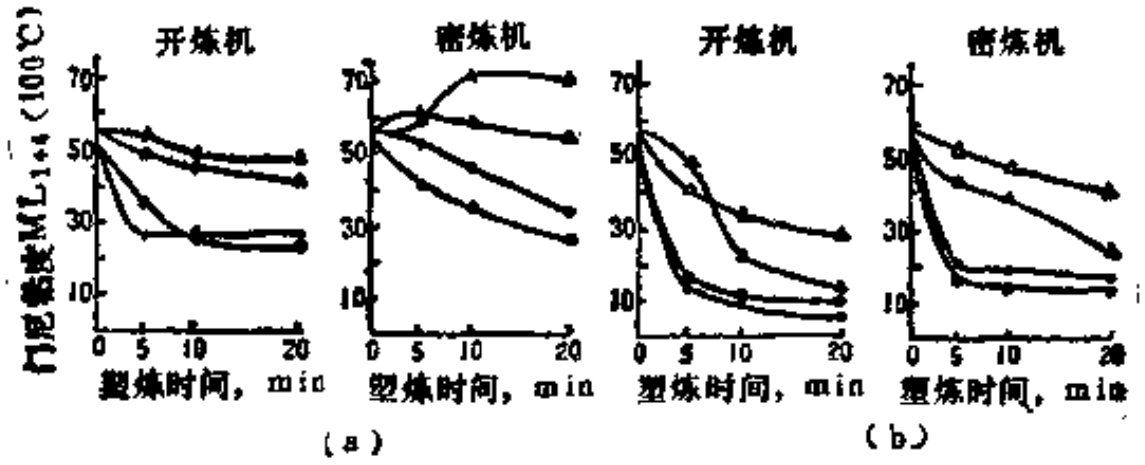


图 3-56　丁苯橡胶的塑炼

(a) 丁苯橡胶1500；(b) 丁苯橡胶1710

▲—135℃；●—135℃五氯硫酚2%；△—18℃；○—135℃ 2-萘硫酚2%

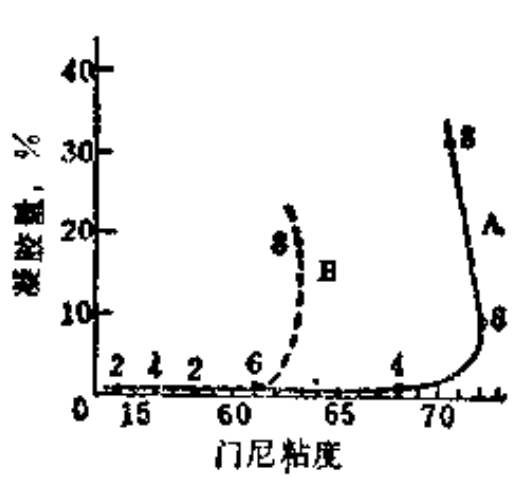


图 3-57　丁苯橡胶塑炼胶门尼粘度与凝胶量关系

3号密炼机；生胶65kg；——不加塑解剂；——0.5份二邻苯甲酰胺基苯基二硫化物；图中数字为塑炼时间 (min)；对应的胶温 (℃) 如下：

	2min	4min	6min	8min
A	152	182	200	198
B	150	176	196	190

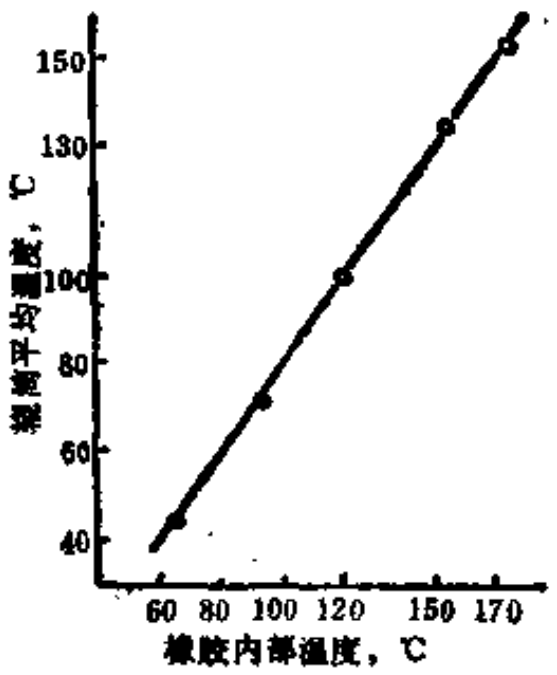


图 3-58 平均辊温与橡胶内部温度的关系

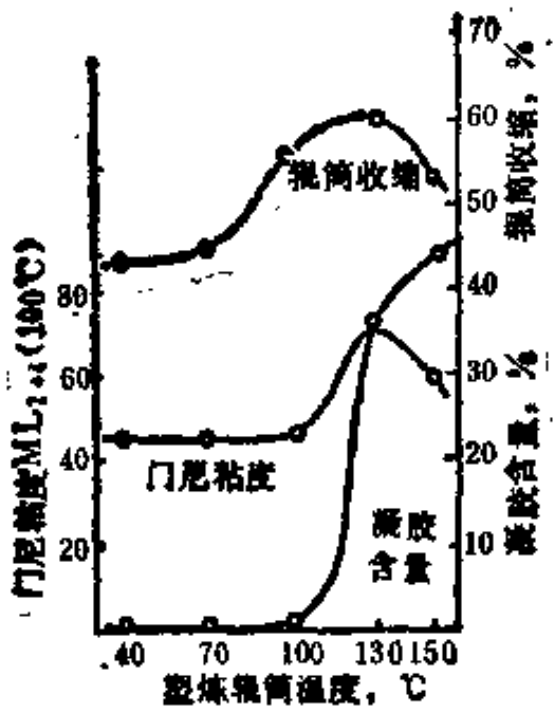


图 3-59 塑炼胶温度对门尼粘度、凝胶含量和辊筒收缩性影响

塑炼时，平均辊温与橡胶内部温度在40～150℃范围内，近于呈直线关系，橡胶温度比辊筒高5～10℃，如图3-58所示。

塑炼温度对凝胶含量的影响：当辊温超过120℃时，会迅速产生凝胶，150℃时凝胶生成量可高达44.3%，如图3-59所示。

如图3-59所示，凝胶含量与门尼粘度及收缩率之间并不成一定比例。凝胶含量很高时，门尼粘度和收缩率反而降低。

塑炼中生成的凝胶有两种类型：疏松凝胶和紧密凝胶。疏松型凝胶可以用薄通方法加以消除。丁苯橡胶1500用密炼机在不同温度下塑炼12分钟后，再在开炼机上用0.8mm辊距薄通3次，结果表明在176℃以上会生成紧密凝胶（如表3-50所示），即使薄通，也无法消除紧密凝胶。

表 3-50 辊炼温度与凝胶的类型和含量的关系
（丁苯橡胶1500，ML_{1+4}，100℃）

塑炼温度℃	凝胶，%		门尼粘度 ML_{1+4}，100℃	塑炼温度℃	凝胶，%		门尼粘度 ML_{1+4}，100℃
	密炼机塑炼后	开炼机低温薄通后			密炼机塑炼后	开炼机低温薄通后	
107	0	0	43	163	23	0	48
121	0	0	44	177	34	30	54
135	0	0	43	191	41	40	42
149	0	0	45				

凝胶生成情况也随丁苯橡胶品种而异。一般来说，充油丁苯橡胶凝胶生成倾向较大（充芳香油＞充环烷油），低温软丁苯橡胶凝胶生成倾向较小。防止的方法是掌握适当操作条件和使用凝胶阻止剂，如对苯二胺等。软丁苯橡胶凝胶含量较少，在正常情况下，在工艺上凝胶不会造成严重问题。

防老剂可以防止丁苯橡胶产生凝胶，常用品种如表3-51所示。

表 3-51 防老剂对丁苯橡胶1500凝胶效果

防老剂1份	凝胶,%		门尼粘度	防老剂化学名称
	密炼机塑炼后	开炼机低温薄通后	ML_{1+4}, 100℃	
空白	40	37	39	—
AgeKite Aiba	37	31	49	对苯二酚一苄醚
:Stalita	31	30	41	辛基化二苯胺
Antioxidant 2246	0	0	29	2,2′-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)
BLE-25	24	0	37	丙酮和二苯胺反应生成物
:Powder	9	0	45	*N*,*N*′-二苯基对苯二胺(35%)与二烯丙基胺，丙酮和乙醛反应产物(65%)的混合物
Neozone D	37	27	41	苯基-β-萘胺
Permalus	0	0	36	硼酸邻苯二酚酯之二邻甲苯基胍盐
Polygard	0	0	25	亚磷酸三壬基苯基酯
Santovar A	0	0	22	2,5-二叔戊基对苯二酚
Santowhite Cryst	24	0	34	4,4′-硫代双(6-叔丁基间甲苯酚)
:L	42	41	36	硫代双(二仲戊基苯酚)
:MK	40	29	40	(6-叔丁基间甲苯酚)与二氯化硫的反应产物
Stebilite	0	0	30	*N*,*N*′-二苯基亚乙基二胺
:Alba	24	7	56	*N*,*N*′-二邻甲苯基亚乙基二胺
Styphen 1	44	46	36	苯乙烯基化苯酚

因此，在不采用塑解剂条件下，丁苯橡胶在密炼机中塑炼温度以137～139℃为宜，不应超过140℃。

丁苯橡胶在密炼机中塑炼采用塑解剂时，不仅能提高塑炼效果，而且允许塑炼温度有所降低，例如在135℃下使用1%甲基苯硫酚，或在120℃以上使用1.5～2.5份二邻苯甲酰胺基苯基二硫化物等均可获得良好效果。

在丁苯橡胶中加入少量β-萘硫酚和五氯硫酚时，可提高增塑效果，其它可供应用的塑解剂品种很多如硫酚、甲基苯硫酚、二甲基苯硫酚、4-叔丁基邻甲基苯硫酚和多甲基二苯基二硫化物等（见表3-36）其中多甲基二苯基二硫化物还有阻止凝胶生成的作用。

但总的说来，目前塑解剂在丁苯橡胶中的用量比在天然橡胶中为多，而效果比后者为低。

硫黄、促进剂TMTD和胺类等对塑解剂有阻碍作用，充油丁苯橡胶中的油和防老剂也有阻碍作用。

对丁苯橡胶来说，即使不生成凝胶，用密炼机的胶料收缩率也比用开炼机者大得多，因为高温塑炼时分子量分布不易达到均匀，且高分子量比例较大，并有支化反应产生。因此，用密炼机塑炼丁苯橡胶，效率虽大，但质量不如用开炼机的塑炼胶。

海绵等专用低门尼值丁苯橡胶（门尼粘度为35）不需要塑炼，只需薄通2～3次即可。

无规型溶聚丁苯橡胶，橡胶烃含量较高（达98%），支链少，分子量分布较窄，门尼粘

度较低，也无需塑炼，生胶容易包辊。

木质素丁苯橡胶本身硬度较大，在开炼机上宜采用逐步添加的方法进行塑炼，用密炼机塑炼时，最好进行适当的预塑炼，开始加大上顶栓压力，并应多加增塑剂，不使温度升高，否则会产生交联。

醇烯橡胶也是溶聚丁苯橡胶的一种，橡胶烃含量较高，结晶性高，冷流性低，凝胶少。充油醇烯橡胶的初始门尼粘度为50～54，一般不需塑炼。

虽然丁苯橡胶是一种不容易塑炼的胶种，但是它也有过炼问题。过度塑炼会导致丁苯橡胶拉伸强度出现降低趋向，不同塑炼程度对丁苯橡胶1500和丁苯橡胶1507硫化胶物理机械性能的影响如表3-52所示。

表 3-52　塑炼对丁苯橡胶性能的影响①

丁苯橡胶种类	JSR1500			Plioflex 1507	
薄通次数	10	60	100	10	60
塑炼胶粘度	50.0	42.5	34.0	35.7	31.0
混炼胶粘度	90.0	87.0	73.5	71.0	72.0
硫化(130℃×30min)					
100%定伸应力,MPa	1.86	2.16	1.86	1.77	1.67
300%定伸应力,MPa	3.24	3.63	3.14	2.94	3.04
拉伸强度,MPa	16.77	16.87	15.89	16.48	15.49
伸长率,%	660	630	650	670	650
硬度(邵尔A)(0s/30s)	62/59	65/60	63/59	57/52	64/59
撕裂强度(B型),	29.4	28.4	29.4	27.6	27.6
伸长永久变形(JIS),%	15	14	15	14	14
压缩永久变形，%	33	32	34	33	36
回弹率(JIS),%	35	35	35	34	34
阿克隆磨耗,cm^2/1000次	0.73	0.73	0.78	0.82	0.82
德墨西亚屈挠次数，$\times 10^2$次	40	45	35	59	56

① 配方重量份　丁苯橡胶(JSR1500或Plioflex 1507)100,钛白10，硫黄2，古马隆树脂5，氧化锌1号5，ステアラト树脂3，硬脂酸1，湿法白炭黑(UtrasilVN-3)35,轻质碳酸钙60,促进剂DM1.5,促进剂TT0.25，有机胺类活性剂(アクチングB)1.5合计224.5；硫化130℃×40min。

（三）聚丁二烯橡胶

聚丁二烯橡胶包括顺式，反式和乳聚丁二烯橡胶等，由于合成方法不同，它们的工艺性能也不相同。

1．顺丁橡胶

顺丁橡胶分子量较低，具有冷流性，缺乏塑炼效果。用开炼机或密炼机进行长时间塑炼，粘度几乎不变（图3-60），因此，顺丁橡胶的适宜门尼粘度也应在合成中获得。试验证明，采用门尼粘度较低的生胶可以制得工艺性能满意的混炼胶（表3-53），但是生胶太软也会给加工带来困难，因此，以40～50为宜。目前生产的顺丁橡胶门尼粘度一般在30～55之间。

塑炼虽然对顺丁橡胶可塑度影响很小，但是适当塑炼能使橡胶质地均匀并提高其硫化胶物理机械性能，对某些高门尼值的生胶，通过塑炼也可适当降低其粘度（图3-61）。塑炼胶与初始粘度低的顺丁橡胶相比，具有较好的物理机械性能。

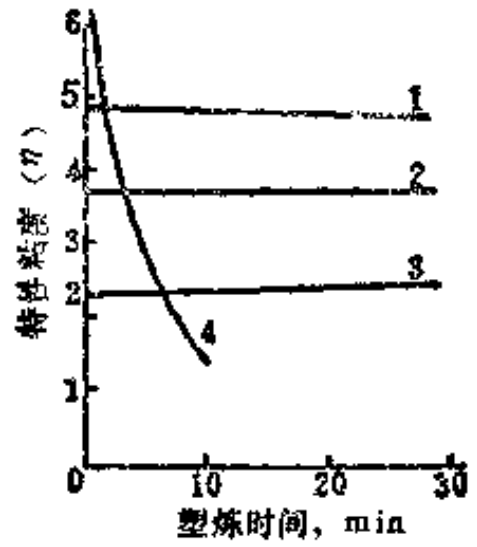


图 3-60　塑炼时间与顺丁橡胶和天然橡胶特性粘度(η)的关系

1~3—顺丁橡胶(可塑度分别为0.36;0.54;0.71);4—天然橡胶

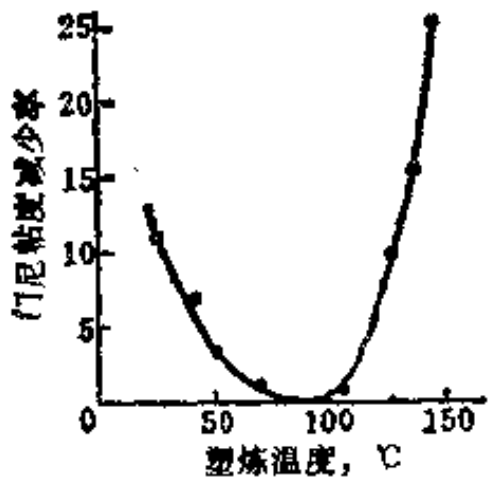


图 3-61　塑炼温度对门尼粘度的影响

用开炼机塑炼顺丁橡胶时，温度对塑炼效果的影响很小，但对其硫化胶性能的影响则以低温塑炼为优，以日本顺丁橡胶BR1220为例说明如表3-54。

表 3-53　顺丁橡胶门尼粘度对混炼胶压出性能的影响

橡胶类型	生胶门尼粘度 (ML_{1+4}, 100℃)	混炼胶粘度 (ML_{1+4}, 100℃)	压出性能(120℃)		
			cm/min	g/min	级①
顺丁橡胶	18	20.0	122.0	91	12
	26	23.5	109.5	88	10
	33	32.5	71.0	62	9
	43	34.5	68.5	67	7
	56	41.5	61.0	57	6
	73	48.0	61.0	53	6
丁苯橡胶1500	52	32.0	144.5	109	12⁻
1号烟片胶	80	37.5	111.5	92	11⁺

① 最好的压出性能为12级。

表 3-54　塑炼温度对顺丁橡胶BR1220硫化胶性能的影响①

塑炼温度,℃	基　准	40	70	100	130	硫化时间 min
生胶门尼粘度(ML_{1+4},100℃)	48.5	40.1	44.8	44.3	42.3	
硫化胶						
拉伸强度，MPa	14.91	16.77	15.30	14.81	13.34	15
	14.42	15.69	18.04	14.02	14.51	30
	14.02	15.40	15.49	14.12	13.93	45
扯断伸长率，%	290	280	270	280	250	15
	280	300	270	280	270	30
	290	310	270	280	260	45
撕裂强度，kN/m	37.27	35.30	34.32	38.25	32.36	15
	32.36	34.32	33.34	39.23	24.52	30
回弹率，%	66.0	66.5	66.0	66.0	65.5	45

① 系在130℃以下范围内。

用密炼机高温（排胶温度160℃以上）塑炼时，顺丁橡胶粘度显著下降。如高顺式顺丁橡胶希纳CB，在160℃下塑炼10分钟，德弗硬度下降，而无凝胶产生（表3-55）。高、中顺式顺丁橡胶在160～190℃下塑炼10分钟，粘度亦降低。但有热分解现象产生，亦无凝胶产生；而低顺式顺丁橡胶在高温下塑炼会很快产生凝胶（表3-56）。

表 3-55　高顺式顺丁橡胶布纳CB高温塑炼时粘度变化

在160℃下于CB-2型密炼机中塑炼时间	德弗硬度/弹性	凝胶含量%	溶液粘度η	在160℃下于CB-2型密炼机中塑炼时间	德弗硬度/弹性	凝胶含量%	溶液粘度η
0	1100/42	1	2.5	7	775/35	1	2.4
3	950/41	1	2.5	8	725/39	1	2.4
4	950/41	1	2.4	9	725/41	1	2.5
5	875/42	1	2.4	10	625/41	3	2.3
6	775/41	1	2.4				

表 3-56　不同顺丁橡胶密炼机塑炼效果和凝胶含量①

橡胶类型	塑炼时间 min	凝胶含量 %	溶液粘度 η	橡胶类型	塑炼时间 min	凝胶含量 %	溶液粘度 η
高顺丁橡胶	0	1	2.8	中顺丁橡胶	10	1	—
	5	1	2.4	低顺丁橡胶			
	10	3	2.5		0	3	2.6
中顺丁橡胶	0	1	—		5	4	2.5
	5	2	—		10	67	0.95

① 排胶温度160℃。

防止凝胶办法是用二胺类防老剂或与充油丁苯橡胶并用，效果亦好。

高温塑炼时，若采用塑解剂，如二硫化物，可允许排胶温度降低(由160℃降至130℃)。这时，塑炼胶门尼粘度显著下降，但同时会产生凝胶和结构转化，即顺式结构转化为反式结构，后者含量增加（见表3-57）。

表 3-57　塑解剂对顺丁橡胶(BR1220)塑炼的影响

塑炼温度 ℃	凝胶含量② %	结构转化(顺式→反式)率,%	塑炼温度 ℃	凝胶含量② %	结构转化(顺式→反式)率,%
准料①	3.5	0	130	3.6	—
40	3.8	—	130(用塑解剂)	28.9	约10

① 薄通10次(50℃)。
② 用日本瑞翁公司瑞翁法测得。

此外，苯硫酚和2-甲基-4-叔丁基苯硫酚等对丁二烯类橡胶也有一定增塑效果。（见表3-36）。

2．反式聚丁二烯橡胶

因为结晶含量较多，用开炼机塑炼时，效果较好。

3．乳聚丁二烯橡胶

分子量分布比溶聚丁二烯橡胶宽，工艺性能比后者为优，但次于丁苯橡胶。生胶可塑度较高，门尼粘度一般为27～39（填炭黑橡胶的门尼粘度一般为50～66），能适于加工。

（四）氯丁橡胶

通用型和54-1型氯丁橡胶的门尼粘度都比较低，一般不需要单独进行塑炼（表3-58）。但是在贮存期内可塑度会逐渐降低，尤其是通用型氯丁橡胶超过半年后可塑度有时由0.6降至0.3以下。因此，氯丁橡胶仍需塑炼，以获得所要求的可塑度。

表 3-58 氯丁橡胶可塑度指标

项目	通用型		54-1 型	
	一级品	二级品	A型	B型
可塑度（威氏）	0.55～0.65	0.55～0.72	0.5～0.6	0.6～0.7
门尼粘度(ML_{1+4},100℃)	—	—	43～53	30～42

氯丁橡胶低温放置容易结晶、变硬，加工前应先加热处理，解除结晶，以免损伤设备或弹出伤人。方法是将通用型氯丁橡胶在50～60℃下加热150～180分钟；54-1型氯丁橡胶可在70℃以下加热。

氯丁橡胶是一种极性、易结晶橡胶，对温度很灵敏。随着温度增高，氯丁橡胶在辊筒上的状态发生明显变化。一般认为，在适当温度下，氯丁橡胶呈弹性态，不粘辊，易下片，一般工艺操作都在此状态下进行。温度增高，生胶呈松散的颗粒态，严重粘辊，无法下片。温度继续增高，橡胶成为没有韧性的塑性态，也不便下片。

根据氯丁橡胶在电热炼胶机上（以0.5mm辊距，于30～120℃温度下分别薄通5分钟）所进行的观察，表明通用型氯丁橡胶于60℃辊温下表面产生裂口，且开始粘辊；70℃时，粘辊严重，表面破裂；90℃时，粘辊减轻，成为没有韧性的塑性态。54-1型氯丁橡胶在80℃时才开始粘辊；温度增高，粘辊现象虽有增加，但仍不象通用型氯丁橡胶那样严重；100℃时，粘辊减轻。然而54-1型氯丁橡胶弹性态的温度范围较宽，有利于操作。因此工艺性能优于通用型氯丁橡胶。实践表明，辊温达50～60℃时，通用型即已粘辊，不便操作。面54-1型在辊温达60～70℃时仍然操作方便，不致粘辊。因此，塑炼通用型氯丁橡胶时辊温不应超过50℃，塑炼54-1型氯丁橡胶时辊温不应超过70℃。但这些不是最宜温度。

采用薄通塑炼，对氯丁橡胶塑炼效果显著。不同温度下氯丁橡胶塑炼效果如图3-62所示。

由图3-62所示，在低温下薄通，氯丁橡胶分子容易断链，增塑效果显著；温度增高，塑炼效果显著下降，面且会发生粘辊或焦烧现象。因此，通用型氯丁橡胶的塑炼温度一般以40℃以下为好；54-1型氯丁橡胶的塑炼温度以40～50℃为宜。控制温度的办法，除冷却辊温外，可减少装胶容量（约为天然橡胶的1/2～1/3），以减少生热。

和天然橡胶一样，氯丁橡胶增塑效果主要也是在塑炼最初阶段获得的(图3-63)。实践证明，通用型氯丁橡胶开始塑炼5～10分钟效果显著，15分钟即可获得符合实用的可塑性。54-1型氯丁橡胶由于分子结构比较稳定，分子量较低，薄通增塑效果不大，而且只有在

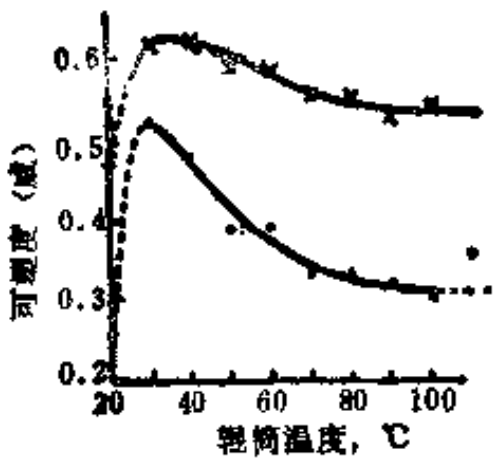


图 3-62 温度对氯丁橡胶塑炼效果的影响
×—54-1型氯丁橡胶；●—通用型氯丁橡胶

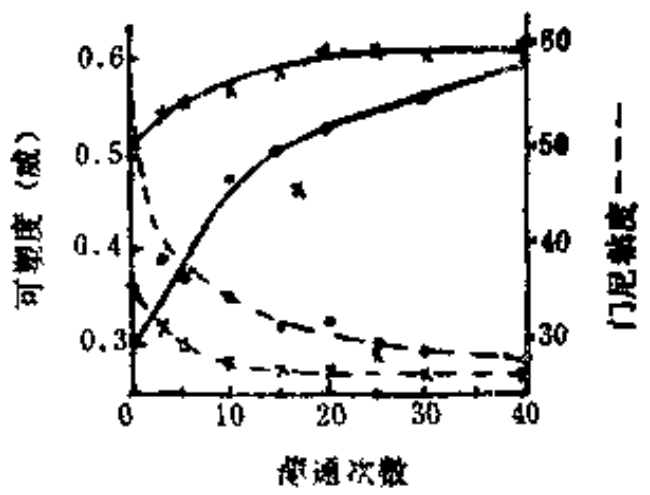


图 3-63 氯丁橡胶冷辊薄通效应
×—54-1型氯丁橡胶；●—通用型氯丁橡胶

薄通15次以内可塑度才略有变化。54-1型氯丁橡胶初始可塑度一般较高，所以经短时间塑炼，即可加料混炼。

促进剂M、DM和D等对氯丁橡胶的增塑效果不很明显（图3-64）。

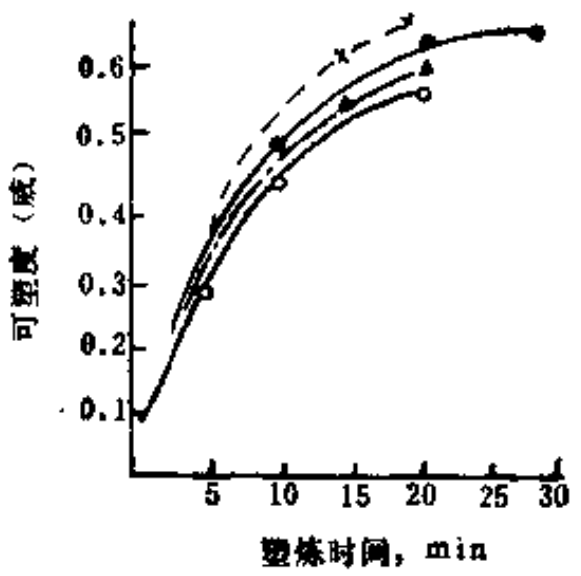


图 3-64 塑解剂对氯丁橡胶可塑度的影响
●—无塑解剂；×—M0.5份；▲—DM0.5份；○—D0.5份

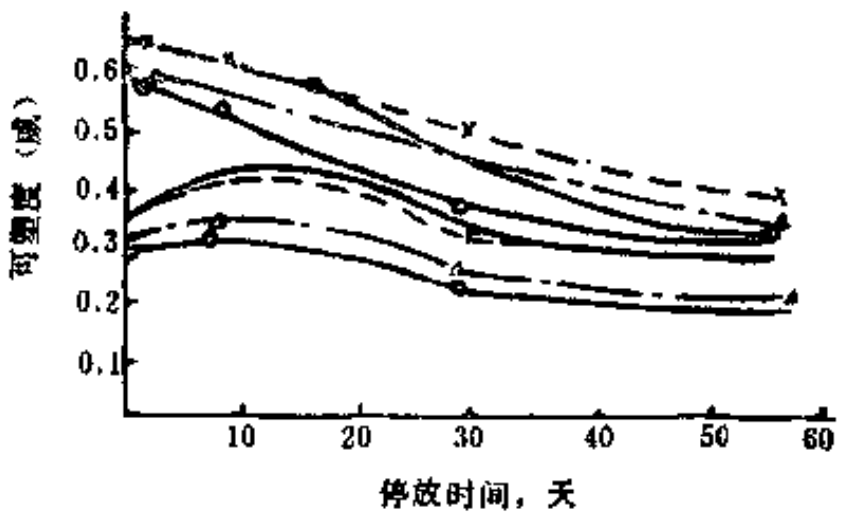


图 3-65 停放时间对氯丁橡胶塑炼胶可塑度的影响
—无塑解剂；×—促进剂M；△—促进剂DM；○—促进剂 D

但塑解剂五次甲基二硫代氨基甲酸哌啶、磺酸与高沸点憎水醇混合物、β-萘硫酚和2-甲基-4-叔丁基苯硫酚等较为有效（见表3-36）。

氯丁橡胶用开炼机塑炼一般的操作方法是：辊温30～35℃，先以5～6mm辊距通过3～4次，使之受热压软，再以3～4mm辊距通过3～4次。此后以小辊距薄通10～15分钟，最后以5～6mm辊距下片。

氯丁橡胶塑炼后经一定时间停放，会产生复原现象。经20分钟塑炼的通用型氯丁橡胶可塑度随停放时间增加而降低；经5分钟塑炼者可塑度在10天内稍有增加，然后降低（图3-65）。

氯丁橡胶也可以用密炼机塑炼，关键问题是严格控制温度，需用急流的冷水冷却转子和腔壁夹套，使排胶温度不超过85℃。用11号密炼机时，容量约为170kg，塑炼时间宜为 4～5分钟。

氯丙橡胶的初始可塑度（威氏）为0.44左右，一般不需塑炼。即使塑炼也不易提高可塑度，塑炼效果基本上与54-1型氯丁橡胶相近。

（五）丁腈橡胶

丁腈橡胶品种很多，生胶门尼粘度在20～120之间，门尼值约在65以下者为软丁腈橡胶（相当于德弗硬度1000左右），一般不需要塑炼或经过短时间塑炼即可混炼。硬丁腈橡胶工艺性能较差，必须进行塑炼。塑炼后，胶料质地均匀，伸长率增大。

硬丁腈橡胶-18、-26、和-40，门尼粘度为90～120（表3-1），塑性低，工艺性能差。只有经过充分塑炼，才能进行进一步加工。丁腈橡胶由于韧性大、塑炼生热大、收缩剧烈，塑炼特别困难（表3-59）。

表 3-59　丁腈橡胶-26的塑炼效果

薄通次数	可塑度（威氏）	薄通次数	可塑度（威氏）
0	0.164	60	0.207
30	0.191	70	0.224
40	0.193	80	0.244
50	0.198		

丁腈橡胶门尼粘度随塑炼时间而变化的一般情况如图3-66所示。

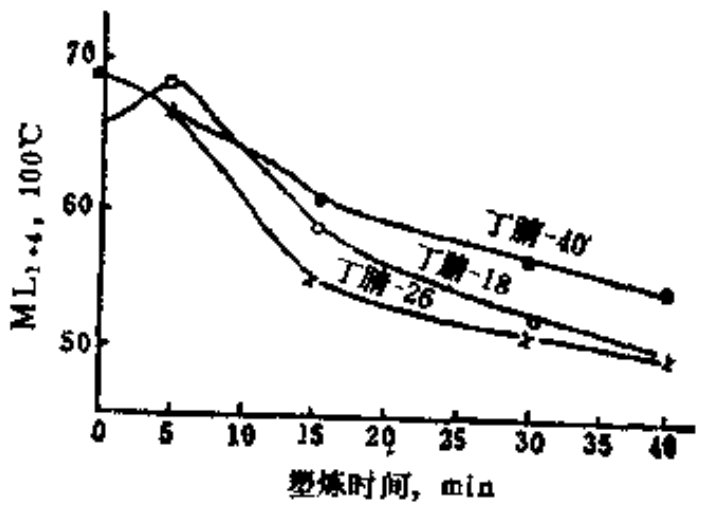


图 3-66　丁腈橡胶门尼粘度与塑炼时间的关系

由图3-66可见，三种国产丁腈橡胶的门尼值均随塑炼时间延长而下降。其中，丁腈橡胶-18塑炼初期（5分钟）出现门尼值增高现象；丁腈橡胶-40的粘度值下降趋势较缓。

为了获得较好的塑炼效果应采用低温薄通法。要求尽可能地降低厚度(最好在30～40℃)、缩小辊距和减少容量（约为天然橡胶的1/2～1/3)。利用冷风循环爬架装置和分段塑炼来加强胶料冷却效果对提高塑炼效果都是行之有效的措施。丁腈橡胶-18和丁腈橡胶-26采用分段塑炼的效果如表3-60所示。

酯类增塑剂，如邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯等是丁腈橡胶常用的增塑剂，如在塑炼时加入，亦可显著提高可塑度（表3-61)。

由表3-61可见，加入增塑剂后，丁腈橡胶可塑度虽然显著增加，但对混炼胶可塑度的提高不利。因此，这种塑炼方法一般不采用。

粉状配合剂对丁腈橡胶的塑炼有促进作用。粒子愈粗（如重质碳酸钙等)，作用愈大。因此，对一般要求的胶料，在塑炼几次后胶片表面仍不平滑时，即可加入粉料，使胶料可塑度有所提高。

塑解剂对丁腈橡胶的塑炼亦起促进作用。可供应用的品种有二苯酰一硫化物、促进剂M和二邻苯甲酰胺基苯基二硫化物等（见表3-36)。

丁腈橡胶塑炼操作举例：取丁腈橡胶10～15kg，在φ360×900mm开炼机上，以0.5～1mm辊距和40～50℃辊温，分段薄通塑炼。每段塑炼时间为25分钟，中间充分停放冷却。经三段塑炼后可塑度为0.3左右。薄通时如遇粘辊现象，可加入少量硬脂酸来解决。

表 3-60　丁腈橡胶分段塑炼时可塑度(威氏)的变化

橡胶类型	塑炼前	一段	二段	三段	四段	五段	六段
丁腈橡胶-18	0.166	0.180	0.227	0.239	0.277	0.279	0.272
丁腈橡胶-26	0.164	0.191	0.203	0.288	0.300	0.330	0.356

表 3-61　增塑剂对丁腈橡胶可塑度的影响

塑炼条件		方　法	可塑度（威氏）	
辊距,mm	辊温,℃		塑炼胶	混炼胶
0.5	30～35	塑炼时，加入邻苯二甲酸二丁酯10份,薄通30次	0.394	0.282
0.5	30～35	先薄通30次,混炼时加入邻苯二甲酸二丁酯10份	0.364	0.316
0.5	50～55	同上	0.258	0.285

（六）丁基橡胶

丁基橡胶品种很多，门尼粘度在38～75之间。一般不需塑炼，即可直接混炼。在需要适当提高生胶塑性和改善加工性能时，进行塑炼仍然是必要的。

丁基橡胶的特点是分子链较短，具有冷流性，分子不饱和度低，化学结构稳定。因此，缺乏塑炼效果。塑炼时，生胶分子间容易滑动，受机械力作用较小，不易产生分子断链。经长时间机械塑炼后，可塑度（粘度）几乎不发生变化（图3-67）。

为了提高塑炼效果，用开炼机塑炼时，应采用低辊温和小辊距操作。其方法是开始用较大的辊距使生胶轧入辊筒间隙（辊距小时，丁基橡胶不易轧入），然后将辊距调小，进行塑炼。为便于操作，前辊温度应比后辊低10℃左右。塑炼时，如果温度升高，必须割下冷却，然后再炼。

丁基橡胶的塑炼必须特别注意清洁。塑炼前，应清除其它不饱和橡胶残余物，以免混入影响质量。

总的来说，丁基橡胶低温塑炼效果不大，但用密炼机在120℃以上采用塑解剂进行高温塑炼时，效果显著。塑解剂以二枯基过氧效果最好，其次是二甲苯硫酚和五氯硫酚等。有效用量为2％左右。随着二枯基过氧用量增加，增塑效果增大。但同时硫化胶物理机械性能有一定下降。

丁基橡胶用密炼机塑炼时，装胶容量以较大为好。

卤化丁基橡胶较硬，容易塑炼。

（七）乙丙橡胶

乙丙橡胶化学性质稳定，塑炼时分子链不易断裂，缺乏塑炼效果。如门尼粘度为100的生胶经120分钟长时间塑炼后仅降至85。采用塑解剂二邻苯甲酰胺基苯基二硫化物（Pepton 22）亦不能显著增加可塑度，所以塑炼对乙丙橡胶意义不大。因此，加工所必需的可塑性也应在合成中获得。三元乙丙橡胶的初始可塑度在0.2～0.5之间，即能适合混炼等需要，可根据不同工艺要求选用。

几种三元乙丙橡胶与其它橡胶经塑炼后门尼粘度的降低情况如图3-68所示。

几种乙丙橡胶的门尼粘度一般为25～65，即德弗硬度一般在1000 g 以下，具有适宜的加

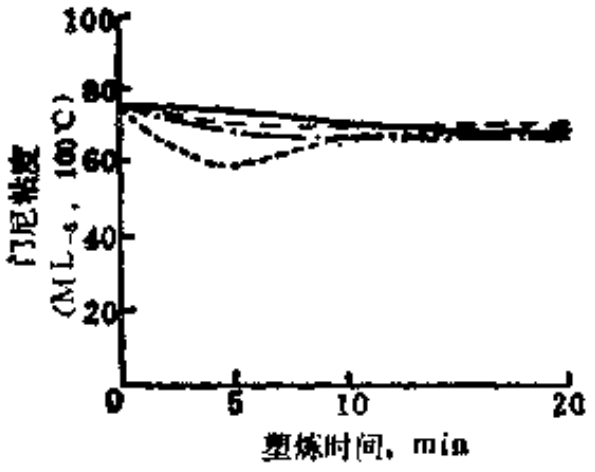


图 3-67　丁基橡胶门尼粘度与塑炼时间的关系
——冷开炼机；- - -135℃开炼机；-·-冷密炼机；
——135℃密炼机

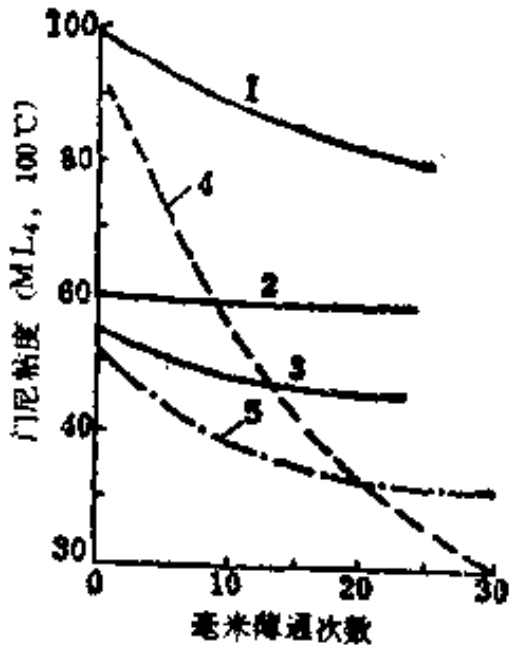


图 3-68　三元乙丙橡胶的塑炼效果
1—三元乙丙橡胶（乙叉降冰片烯）；2—三元乙丙橡胶（1,4-己二烯）；3—三元乙丙橡胶(双环戊二烯)；4—天然橡胶（2号绉片）；5—丁苯橡胶1502

工性能。生胶薄通5～6次后可使包辊，遂加料。

（八）氯磺化聚乙烯橡胶

氯磺化聚乙烯橡胶性质稳定，机械塑炼时分子链不易断裂。因此，塑炼效果不显著。生胶初始门尼粘度一般在30～40之间，能适合加工要求，因此也无需塑炼。生胶上车后，即可使之包辊，一俟形成完好的胶片，便可开始投加填料。

国外，采用牌号为海帕隆增塑剂H-20，对提高塑炼效果有一定作用，一般用量为0.5～3重量份。该化学增塑剂还能显著迟缓焦烧、减缓胶料在贮存时变硬，而对硫化影响很小。

（九）氯醚橡胶

氯醚橡胶是无定型聚合物，用开炼机塑炼时能获得显著效果。生胶在较低辊温条件下塑炼，不会粘辊，且门尼粘度下降得较多。在塑炼的最初5分钟内下降最快，然后渐慢，约15分钟后渐趋平缓(图3-69)。若突然降低辊温，继续塑炼，则门尼粘度又迅速降低。然后再趋平稳。

为节约台时，氯醚橡胶的初始门尼粘度一般在合成时调节和控制到较低范围。低门尼值生胶不需塑炼即可混炼，而且胶料具有良好的粘性和流动性，加工方便。

（十）丙烯酸酯橡胶

丙烯酸酯橡胶塑炼效果与天然橡胶不同，不能期待依靠塑炼来调整胶料的性能，而必须在合成过程中获得适当的粘度。为了获得良好的流动性，便于炼胶、压延或压出，应使生胶粘度降低，去除支化。但这样会影响其粘着性和热稳定性。另一方法是使分子量分布均匀，并适当提高分子量，增加橡胶挺性，塑炼效果较前者为好。丙烯酸酯橡胶具有热塑性，炼胶过程中生热会使粘度显著降低。此时由于分子间滑动增大，不会产生有效的剪切应力。低分子部分也有此趋向，起增塑作用，应注意控制和避免。

丙烯酸酯橡胶在塑炼过程中高分子部分会发生断链，粘度下降显著，如图3-70所示。

用开炼机或密炼机均可进行塑炼。由于生胶有热塑性倾向，因此用开炼机时辊温宜低，一般在40～55℃。否则会使效果降低，并产生粘辊现象。如果发生粘辊，可加入少量硬脂酸之类润滑剂，同时应使辊筒充分冷却。

采用密炼机进行高温塑炼时，长时间塑炼会因温度高于130℃而有老化的危险，影响后

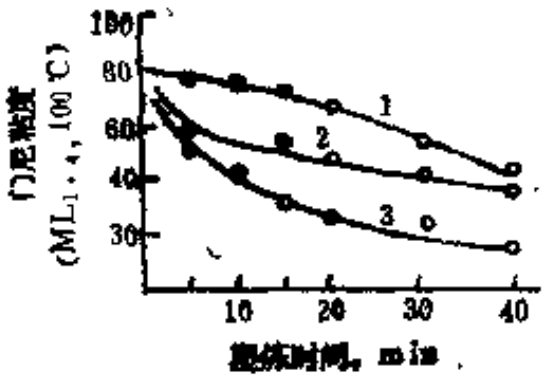


图 3-69 氯醚橡胶门尼粘度与塑炼时间的关系

1—开炼80℃；2—开炼50℃；3—开炼水冷

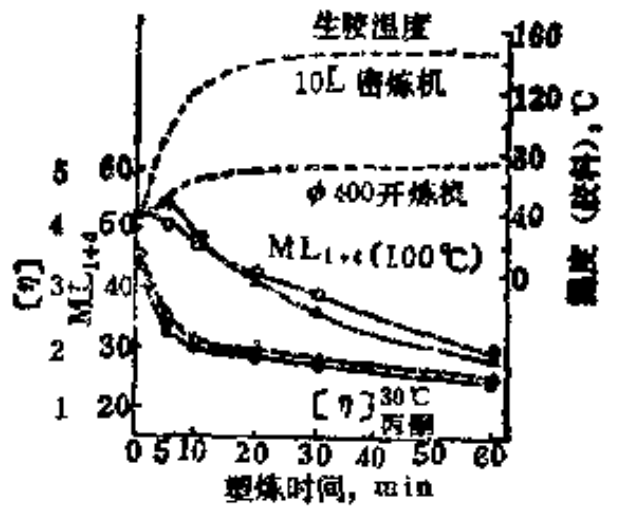


图 3-70 丙烯酸酯橡胶塑炼效果

○,●—开炼机塑炼；△,▲—密炼机塑炼

序工艺的交联反应和热稳定性，所以塑炼5～10分钟左右即可结束。

经过塑炼的丙烯酸酯橡胶，与不经塑炼的相比，在一定程度上改善了胶料操作性能，以及压延收缩、压出膨胀率和胶片平滑度等工艺性能，所以塑炼是必要的。

但是，丙烯酸酯橡胶塑炼效果毕竟比二烯类橡胶为小，而且其生胶门尼粘度一般在25～60之间，对于普通用途的胶料，可以省去塑炼，生胶包辊后即可混炼。

（十一）聚氨酯橡胶

混炼型聚氨酯橡胶的门尼粘度一般在30～100之间。高门尼值的生胶需要进行塑炼，塑炼效果良好；低门尼值的生胶可不预先进行塑炼。

聚氨酯橡胶硬度较高。为避免损伤设备，硬度（邵尔A）70度以上者，需先在60～70℃下烘1～2小时，切成细条，然后再进行塑炼。

聚氨酯橡胶塑炼的关键问题是适当降低温度。辊温高时（如70℃）会产生严重粘辊现象，因此辊温宜为40～50℃。聚氨酯橡胶生热较大，塑炼时辊温容易升高。为了避免粘辊，可采用分段塑炼。同时应采用较小的速比（1:1.12）和稍大的辊距（1～2mm）。如果发生粘辊，可加0.1～0.2%硬脂酸来解决。

（十二）氟橡胶

氟橡胶与其它橡胶不同，由于其分子链刚性大，性质稳定，缺乏塑炼效果。生胶经长时间塑炼，粘度下降极少。有时还有所增大（表3-62）。

表 3-62 塑炼时间对氟橡胶门尼粘度的影响

薄通		门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)			
时间, min	次数	氟橡胶23-11	氟橡胶23-21	氟橡胶26-41①	氟橡胶246
0	0	87.0	70.0	108	80.0
10	25	87.8	70.4	108	80.8
20	50	86.2	67.3	107.5	81.8
30	75	88.2	66.8	106.3	85.8

① 塑炼5分钟的效果比10分钟高。

由表3-62可见，氟橡胶实际上不会因塑炼时间增加而使可塑性增大。因此，生胶一般不需要进行塑炼，在稍加轧炼后即可直接进行混炼。

氟橡胶-23和氟橡胶-26转变为粘流态(即失去弹性)的温度范围分别为90～120℃和40～60℃。在90～120℃范围内，生胶在开炼机上即不成连续胶片，而呈碎块状，无法加工，所以预塑炼应在较低的温度下进行。

羧基亚硝基氟橡胶，也可在预塑炼包辊后直接进行塑炼。其包辊性能良好。

（十三）硅橡胶

硅橡胶具有较高的可塑性，一般为粘流态。因此不需要进行塑炼。一般在开炼机上生胶包辊后即可进行混炼操作。

（十四）聚硫橡胶

聚硫橡胶的初始门尼粘度一般在25～50之间。通常不需要塑炼。

主要参考文献

〔1〕 山下晋三，日本ゴム協会誌，41,(4),380(1968).
〔2〕 本间辉武，日本ゴム協会誌，41,(3),242(1968).
〔3〕 长谷部嘉彦，日本ゴム協会誌，51,(12),911(1978).
〔4〕 Fries, H., Pandit, R. R., Rubber Chemistry and Technology, 55, (2),307(1982).
〔5〕 占部诚亮，ポリマーダイジエスト，54,(6),90(1982)。
〔6〕 Chakravarty, S. N., "Kautschuk Gummi Kunststoffe,"(11),676(1978).
〔7〕 小室经治等著，盛德修译，《异戊橡胶加工技术》,72页,化学工业出版社，1980年。
〔8〕 梅野昌等著，刘登祥等译，《丁苯橡胶加工技术》，189页,化学工业出版社，1983年。
〔9〕 占部诚亮，ポリマーダイジユスト,36,(3),89(1984).
〔10〕 占部诚亮，ポリマーダイジユスト，37,(8),83(1985)。

第四章　混　　炼

为了提高橡胶产品使用性能、改进工艺和降低成本，常常在生胶中加入各种配合剂。在炼胶机上将各种配合剂加入生胶制成混炼胶的过程称为混炼，它是橡胶加工最重要的基本工艺之一。

混炼工艺是在橡胶工业早期阶段产生并在实践中逐步发展起来的。1826年英国科学家Hanckock发现塑炼（开炼机），为混炼工艺奠定了基础。1839年，美国科学家Goodyear发现了硫黄硫化，使混炼工艺得以产生。1916年炭黑正式用作橡胶补强剂，同年美国Farrel公司开始采用Banbury密闭式炼胶机作为橡胶与炭黑的专用混炼设备。近年来，为了提高混炼效率，提高混炼胶质量，并减少能耗，对混炼过程中橡胶混炼的物理化学特征、流变学原理和混炼设备，特别是密炼机混炼和连续混炼等问题都进行了广泛深入的研究，取得了较大进展，促进混炼工艺技术不断发展。

混炼过程实际上是一种橡胶改性过程。在混炼过程中，炭黑被生胶和软化剂所浸润和分散，生胶与炭黑活性点之间产生吸附和结合，生胶在软化剂中产生溶胀，表面活性剂在混炼中促进粉料分散，并使分散体系趋于稳定，在混炼过程中机械-化学反应广泛地起着重要作用。这一系列改性过程对制备的混炼胶工艺性能和最终成品质量具有决定性影响。因此，绝对不能把混炼简单地看作为生胶与配合剂简单的机械混合过程，也不能把混炼胶仅仅看作为生胶与配合剂的简单的机械混合物。

在整个橡胶加工过程中，混炼胶质量对胶料进一步加工和制品性能具有决定性影响，混炼是最容易产生质量波动的工序之一。混炼不好，胶料会出现配合剂分散不均、胶料可塑度过低或过高、焦烧、喷霜等现象，使压延、压出、涂胶和硫化不能正常进行，导致成品性能下降。混炼的基本任务就是制造性能符合要求的混炼胶。

对混炼胶质量的要求主要有两个方面：一是要求胶料能保证成品具有良好的物理机械性能；二是要求胶料具有良好的工艺性能。为此，混炼工艺必须达到如下几点。

①　使各种配合剂完全面均匀地分散于生胶中，保证胶料性能均匀一致，即胶料的任何一部分都含有相同数量的组分，不致于因配合剂（特别是硫化剂）局部集中而出现胶料性能不一、喷霜或焦烧等现象。

②　使配合剂（特别是补强性配合剂）达到一定分散度，并与生胶产生结合橡胶，以达到良好的补强效果。

③　使胶料具有一定可塑度，保证各项加工操作能顺利进行。填充剂加入后，会使胶料粘度增加，但经过一定时间的补充加工，即继续进行薄通后，可塑度又会重新增大。

④　混炼速度快、生产效率高和消耗电能少。

上述要求是互相制约的，往往无法同时满足，例如提高混炼速度有时会造成分散不良，增大可塑度会降低胶料物理机械性能。一般说来，胶料经过一定时间混炼后，继续进行长时间混炼，对提高配合剂分散度的作用并不太显著，相反会严重破坏橡胶分子（断链）、降低成品性能和增大电能消耗。因此，混炼只要求胶料达到能保证获得所需要的物理机械性能的最低分散度（配合剂粒子的分散直径一般控制在5～6μm以下）和能正常进行压延、压出等

操作的最低可塑度。

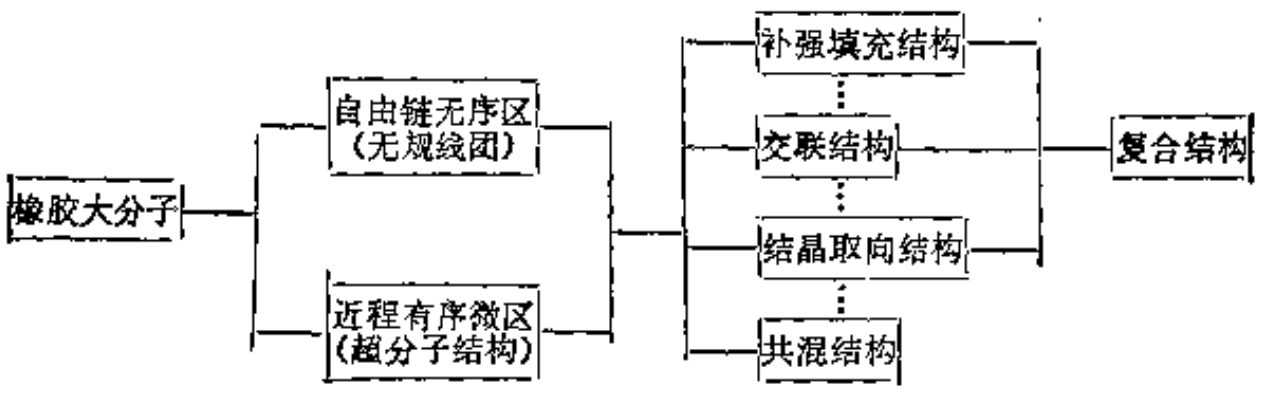
第一节　混 炼 理 论

研究和掌握混炼理论对于发展混炼技术和改进操作具有十分重要的意义。但由于混炼胶组分的复杂性，目前混炼理论还处在发展中。这里仅就混炼理论中的几个问题作简要叙述，主要内容包括：混炼胶的结构、表面活性剂的作用、力化学现象、共混胶的形态特征和混炼过程等。

一、混炼胶的结构

近10多年来研究发现，多相性是橡胶的一个普遍规律，橡胶及混炼胶均属多相体系，橡胶的微观多相性特征反映在加工和应用的一切过程、行为和性能之中。在橡胶共混、橡胶补强和橡胶结晶等研究中早已经提出过橡胶多相性概念，但是把多相性概念应用到无定形橡胶及混炼胶中，并且根据这个概念来揭示和认识橡胶、混炼胶及其制品的结构与性能之间关系，则是近年来新的发展。因此在充分肯定橡胶大分子自由链段主导作用的同时，必须对多相结构的作用给予足够的估计，这对混炼胶的研究与制备都十分重要。

橡胶和混炼胶的微观结构具有多重性、多相性（即非均相性），按物质结构的层次性原理，它可描述如下：



单个橡胶大分子（包括其自身不同构象）构成一次结构。橡胶大分子聚集体，包含自由链无序区和近程有序微区两部分，构成二次结构。橡胶在加工中形成补强、交联、结晶取向和共混体系等主要结构，这些结构中又包含着各种微观多相结构，共同构成三次结构。由混炼胶制成制品后，橡胶的各种结构组合在一起，加上橡胶与骨架材料的结合，则形成复杂的高次结构。由此可见，混炼胶具有远比橡胶更为复杂的微观多相结构，它是一种典型的微观多相体系。

在混炼过程中，橡胶大分子的多相结构经历着剧烈的变化，而且由于配合剂的加入，又形成新的多相结构。例如橡胶大分子吸附于炭黑粒子表面，形成界面取向结构，产生补强效果；增塑剂分子可进入超分子结构之间，也可以进入超分子结构内部，影响橡胶分子间的作用力，产生增塑效果；两种不相容橡胶共混，产生海相和岛相结构，并在两相之间形成链段“互溶”的过渡层，即界面结构，增加了体系的非均相性。

一般来说，橡胶和混炼胶的多相体系的基本特点具有动态性、多样性和界面过渡性等特性。

①　动态特性　橡胶的上述各种结构均属动态结构，其均相和多相、无序和有序均处于不断变化之中，例如超分子结构在无定形橡胶中不断产生，不断消失，在一处出现，在另一

处消失，其存在寿命可达10^4～10^5秒。微区尺寸约为数纳米左右，橡胶与炭黑粒子补强结构的界层厚度也会随温度不同而变化。

② 多样性 不同橡胶在不同条件下能产生不同的超分子结构，常见者有球状、粒状、层状、带状、片状、棒状和折叠状等，如图4-1所示。它们的性能各不相同，氟橡胶混炼胶工艺性差的特性即与其球状超分子结构有关。

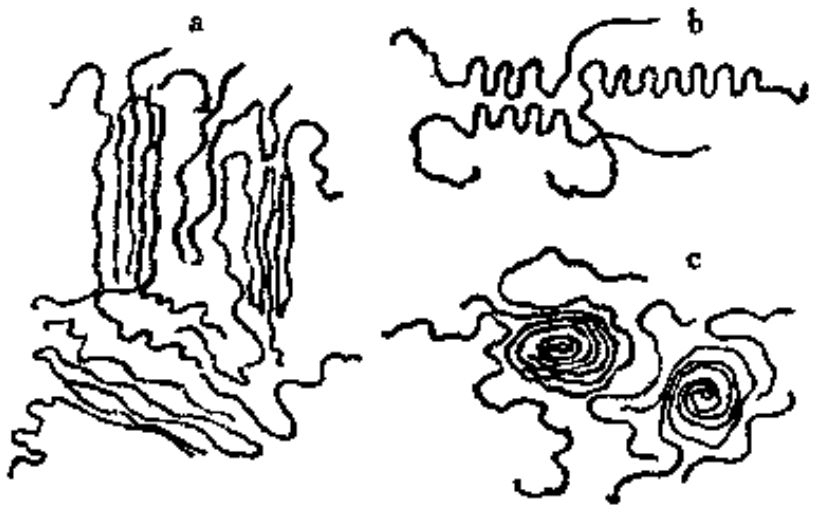


图 4-1 混炼胶中形成的超分子结构微区示意
a—束状；b—片状；c—球状

③ 界面特性 橡胶和混炼胶的多相体系中，界面层具有各单独相的过渡性特征，对橡胶性能有重要影响和贡献。界面层中分子间作用力一般较母体相弱，有利于多相体系中构成分子作用力较强的与较弱的微区互相交替与交织的结构。

在合理条件下，橡胶和混炼胶的非均相结构，不但不会降低橡胶的性能，而且会提高其性能。因为在橡胶共混多相体系中，分子作用力和运动性不同的微区相互交织和搭配往往有利于分散和松弛应力，有利于大分子局部取向，从而改善和提高橡胶的性能。在没有明显界面的多相体系中，尽管缺乏界面层那样明确的作用，但各种微观结构之间的相互作用也同样十分重要。因此，微观多相性概念构成了橡胶和混炼胶结构的理论基础，对制备具有各种所需性能胶料具有指导意义。

（一）胶态分散体系

1．胶态分散体

混炼胶是由粉状配合剂，如炭黑、硫黄、促进剂和其它填充剂等分散于生胶中而组成的分散体系。其中，粉状配合剂是分散相，生胶是主要分散介质。

分散体系根据分散物质粒子的大小（用分散度表示，分散度愈大表示粒子愈小）可分为三类：粒径大于100nm者为粗粒分散系，称悬浮体；粒径为100～1nm者为胶体分散体系，称胶体；粒径为1～0.1nm者为分子分散体系，称真溶液。当然，这种分类方法并不是绝对的和十分理想的。事实上，某些粒子直径为500nm的分散体系还表现出胶体的性质。所以有人主张粒子直径在1000nm以上者为粗粒分散体系，而粒径为100～1000nm的分散体系为一种过渡状态。根据这一分析，按照大多数粒状配合剂的分散度来衡量，混炼胶应当看作为由多种细分散体与生胶介质组成的胶态分散体系。因为大多数粒状配合剂既不是以粗粒状，也不是以分子状，而是以细粒状分散于生胶中的，并表现出胶态分散体的若干重要特性。

几种常用配合剂的初始粒子直径如表4-1所示。

配合剂加入生胶后，经过混炼加工，其粒子初始直径将发生变化。粒子的实际分散直径大于、等于和小于初始直径 d 的三种情况都可能存在。根据研究，使大部分配合剂分散到初始粒子的大小以求充分发挥其补强作用并无必要，但是直径在10μm以上者对胶料性能却极其有害。5～6μm以下的聚集体对物性的影响不大。因此，混炼时使配合剂粒子的分散直径降低到5～6μm是制备性能良好之混炼胶的必要条件。

炭黑胶料在混炼过程中分散程度的改进及其对胶料性能的影响如表4-2所示。

表4-2中分散率系指被分散的炭黑-橡胶团块小于5μm的百分数。表中数据表明，如果炭黑-橡胶团块以更大尺寸存在时，硫化胶的拉伸强度和耐磨性能差，但定伸应力高，因而门

表 4-1　几种常用粒状配合剂的粒子直径　　单位：nm

配合剂名称	d	配合剂名称	d	配合剂名称	d
中超耐磨炉法炭黑	17～30	高定伸炉法炭黑	46～66	超细碳酸钙	40
天然气槽法炭黑	23～29	细粒子热裂法炭黑	134～223	细碳酸钙	100
高耐磨炉法炭黑	26～44	白炭黑	15～20	普通碳酸钙	3000
混气槽法炭黑	29～48	氧化锌	76	硬质陶土	100～1000
细粒子炉法炭黑	40～56	硫黄	350～400	软质陶土	2000～5000

表 4-2　中超耐磨炉黑与充油丁苯橡胶①在试验用密炼机中混炼时，炭黑分散程度的改进及其对胶料性能的影响②

性　能	混炼时间，min							
	1.5	2	2.5	3	4	8	16	两段混炼
分散率，%	23.6	71.4	86.4	96.9	99.3	100	100	100
门尼粘度(ML_{1+4}，100℃)	133	122	114	97	83	68	63	35
100%定伸应力，MPa	3.4	3.1	2.7	2.0	1.7	1.5	1.2	1.5
300%定伸应力，MPa	13.0	14.6	14.2	12.7	12.8	12.2	11.9	12.3
拉伸强度，MPa	17.3	22.0	24.5	26.5	26.0	26.5	25.5	26.5
磨耗量，$mm^3/10^4r$	289	194	142	133	136	—	—	122

① 配方（重量份）　充油丁苯137.5，中超耐磨炉黑69，硬脂酸1.5，氧化锌3，防老剂1，硫黄2，促进剂CZ1.1。

② 胶料混炼在B型密炼机中用倒炼法进行，即先加入炭黑及所有配合剂，再加入丁苯橡胶，放下上顶栓混炼至指定时间，排料后在开炼机上通过辊距（不包辊）三次压成胶片，硫化时不再回炼。混炼时密炼机的起始温度为49℃，转速为77r/min。

尼粘度也高。随着炭黑分散程度的不断改善，胶料的拉伸强度和耐磨性能不断得到提高，而定伸应力和门尼值也随着下降。

混炼胶与一般胶态分散体系不同。这首先表现在橡胶的粘度极高，致使胶料的某些特性，如热力学不稳定性在一般情况下不太显著。其次，再生胶和增塑剂等组分与橡胶能互溶，从而构成混炼胶的复合分散介质，而硫黄等组分在常温下也可以部分地溶解于橡胶中。最后，细粒状配合剂并不是简单地分散于橡胶之中。在制造混炼胶的过程中，粒状配合剂（炭黑和促进剂等）与橡胶在接触界面上已产生一定的化学与物理结合，甚至硫化后仍能继续保持，对胶料和硫化胶性能有重要影响。在这个意义上，混炼胶与塑炼胶有着明显的不同，而与硫化胶在结构特性和力学性能上有着某些相似性。但是，混炼胶与硫化胶也不相同，它仍然具有线型聚合物的塑性流变特性。因此，可以认为混炼胶是一种具有复杂结构特性的胶态分散体。

2．表面活性剂的作用

为使粒状配合剂分散于生胶介质中，形成均匀而稳定的多组分胶态分散体系，配合剂粒子与橡胶接触的表面应具有较高的活性，使之易于相互作用。在这个过程中，表面活性剂起着重要作用。

混炼胶中所用配合剂的种类很多，由于其表面性质的多样性，它们对橡胶介质的活性很不一致。根据表面特性，配合剂一般可分为两类：一类为亲水性配合剂，如碳酸镁、硫酸钡、陶土、碳酸钙、氧化锌、锌钡白、氧化镁、氧化钙和其它无机物等。这类配合剂粒子表面的分子特性与生胶不同，两者界面极性差较大，因此与生胶作用的活性较小，不易为橡胶所润湿，在混炼胶中难以均匀分散，工艺性能较差。另一类为疏水性即亲胶性配合剂，如各种炭黑等。这类配合剂粒子表面的分子特性与生胶接近，两者界面极性差较小，根据近者相容原理，互相作用活性较大，易为橡胶润湿，工艺性能较好。

为了获得良好的混炼效果，必须对亲水性配合剂的表面进行化学改性，以减小这类配合剂与生胶界面处的极性差，提高它们之间互相作用的活性。表面活性剂就是一类能起这种作用的配合剂。胶料中常用的活性剂如硬脂酸、高级醇、含氮化合物、某些树脂和增塑剂等，它们在混炼胶中能润湿粒状配合剂的表面，增大对生胶的亲和性，以利于配合剂的分散。

表面活性剂大多为有机化合物，具有不对称的分子结构。其中一部分为—OH、$—NH_2$、—COOH、$—NO_2$、—NO或—SH等极性基团，有亲水性，能产生很强的水合作用；另一部分为非极性长链式或苯环式烃基，具有疏水性。当表面活性剂处于亲水性配合剂表面时，其极性基团一端向着配合剂粒子并产生吸附作用，而使其疏水性一端向外。结果使亲水性配合剂表面变成为疏水性表面，因而改善了与橡胶之间的润湿性。根据测定，表面活性剂的这种活性作用随其分子中烃链的增大面增大。在室温下，每增长一个$—CH_2—$链节，其活性将增大2～2.5倍。

在橡胶加工的长期实践中，应用表面活性剂改性亲水性配合剂如陶土、碳酸钙和氧化锌等，已取得良好效果，并且配合剂往往在混炼前预先进行表面活化处理。例如采用硬脂酸或其它表面活性剂与粒状配合剂一起加工制得的产品——活性陶土和活性碳酸钙等，能很好地被橡胶所润湿，在胶料中获得良好分散性，因面也提高了对橡胶的补强效果。

表面活性剂又是一种良好的稳定剂，能稳定细分散的配合剂粒子在胶料中的分散状态，不致结聚或结团，从而提高胶料的稳定性。天然橡胶含有的天然脂肪酸是一种有效的润湿剂和稳定剂。天然橡胶中的亲水性配合剂（如氧化锌等）之所以有较高的活性，就是因为天然橡胶中有脂肪酸存在的缘故。

配合剂在混炼胶中以极细粒子分散着，粒子表面具有极大的表面能。粒子分散度愈高，表面能愈大。所以在没有适当稳定剂的条件下，混炼胶作为一种胶态分散体系存在着热力学不稳定性，其中细分散的粒子有互相结聚而变大的趋势。当然，由于生胶的粘度极高，这种结聚现象一般不很显著，结聚速度很慢。但当胶料粘度降低到一定程度时，结聚作用会加剧。例如经过丙酮抽提的天然橡胶（除去脂肪酸等）胶料在硫化时，胶料变成明显的液态，其中细分散的氧化锌会结成直径达50μm的粒子，硫化胶性能显著下降。此外，其它因素的影响也可能加速粒子结聚。因此，提高混炼胶的稳定性，防止细分散粒子结聚和结团，在生产实践中具有重要意义。

炭黑表面有着未烧尽的物质，这种物质即为表面活性剂，对炭黑的活性和炭黑在胶料中的分散体系的稳定性具有极大的作用。炭黑对橡胶的活性和在胶料中的稳定性是在炭黑制造时获得的，因此，在配方中一般不需添加活性剂来提高其稳定性。这是炭黑的一个重要特性。但是，添加表面活性剂对炭黑的分散作用仍有明显影响，如表4-3所示。

由表4-3可见，硬脂酸的最佳用量为1.5份，十六烷基醇的最佳用量为1份，就超耐磨炭黑的未分散面积来说，前者比后者约大0.5倍。

表 4-3 表面活性剂对超耐磨炭黑在丁苯橡胶中分散度的影响

类型和用量，份	炭黑分散度，%	未分散炭黑聚集体面积，μm^2	聚集体平均直径，μm	类型和用量，份	炭黑分散度，%	未分散炭黑聚集体面积，μm^2	聚集体平均直径，μm
硬脂酸				十六烷基醇			
0.00	71	804	26.3	0.25	81	550	15.0
0.25	76	592	19.0	0.50	94	380	13.6
0.50	78	565	18.1	1.00	95	338	13.0
1.00	83	540	17.2	1.50	95	342	12.5
1.50	88	507	15.0	2.00	94	350	13.2
2.00	86	510	15.1	3.00	94	350	13.5
3.00	88	518	15.1				

两种类型表面活性剂并用，可进一步提高炭黑的分散度，如表4-4所示。

由表4-4可见，十六烷基醇0.25～0.50份与硬脂酸1.5份（最佳用量）并用，或者十六烷基醇1份（最佳用量）与硬脂酸0.25份并用，都能进一步改善炭黑分散。

表面活性剂的表面效应能提高炭黑分散度，因而能改善硫化胶的物理机械性能（见表4-5）。

表面活性剂对硫黄硫化的胶料影响更大，不仅提高硫化胶物理机械性能，而且能缩短硫化时间17～50%（见表4-6）。

表 4-4 表面活性剂并用对炭黑在丁苯橡胶中分散度的影响

类型和用量，份		炭黑分散度，%	未分散炭黑聚集体面积，μm^2	聚集体平均直径，μm
硬脂酸	十六烷基醇			
—	—	71	804	26.3
1.50	—	88	507	15.0
1.50	0.10	90	462	14.4
1.50	0.25	96	276	12.2
1.50	0.50	96	270	12.2
1.50	1.00	96	266	12.3
0.25	1.00	96	264	12.0
0.10	1.00	94	298	12.6
—	1.00	92	338	13.10

表 4-5 表面活性剂对含炭黑ISAF50份丁苯橡胶物理机械性能的影响

（用二异丙苯过氧化物硫化）

表面活性剂用量，份		300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	ISO 硬度	回弹率 %
硬脂酸	十六烷基醇					
—	—	10.0	18.0	450	56	24
1.5	—	10.0	20.0	490	56	26
—	1.0	12.4	21.5	505	58	26
1.5	0.5	12.8	22.5	480	58	27
0.25	1.0	13.6	22.5	472	58	27

表 4-6 表面活性剂对丁苯炭黑胶料物理机械性能的影响（用硫黄硫化）

表面活性剂用量，份		最佳硫化时间 143℃×min	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	硬度 ISO
硬脂酸	十六烷基醇					
—	—	60	14.2	20.3	400	68
1.5	—	50	16.2	24.0	368	70
1.5	0.10	45	16.4	25.0	362	70
1.5	0.25	40	16.8	26.3	360	70
1.5	0.50	30	17.2	27.0	350	71
1.5	1.00	30	17.0	27.0	350	71

（二）炭黑混炼胶的结构

炭黑是橡胶中最重要的补强剂，炭黑混炼胶的补强结构，对胶料和硫化胶的力学性能和流变性能等均有影响，因此在多相体系中有特别重要地位。

1．炭黑网络

炭黑混入橡胶，其凝聚体在辊筒剪切力作用下逐步分散。粒子的大小可以是胶体的，显微的，甚至是肉眼可见的。当混炼胶中炭黑用量较高（50重量份）时，分散后凝聚体并非完全散开，而是通过链状结构互相接触，构成炭黑网络，如图4-2所示。

炭黑网络是混炼胶的特有结构，炭黑混炼胶的导电性能也因此而远比纯橡胶为高。

2．吸留橡胶

炭黑的凝聚体呈不规则状、葡萄状或长链状，中间含有许多空隙，其总体积可用吸油值或DBP法测定，称为炭黑的结构性。在混炼过程中，橡胶分子进入这些空隙而机械地被吸留，这部分橡胶称为吸留橡胶。炭黑的结构性愈高，吸留橡胶量也愈多。当然，这种含吸留橡胶的炭黑凝聚体粒子是容易分散的。在混炼中，受剪切力的作用，凝聚体被分散，吸留橡胶的一部分或大部分被重新释放出来，如图4-3所示。

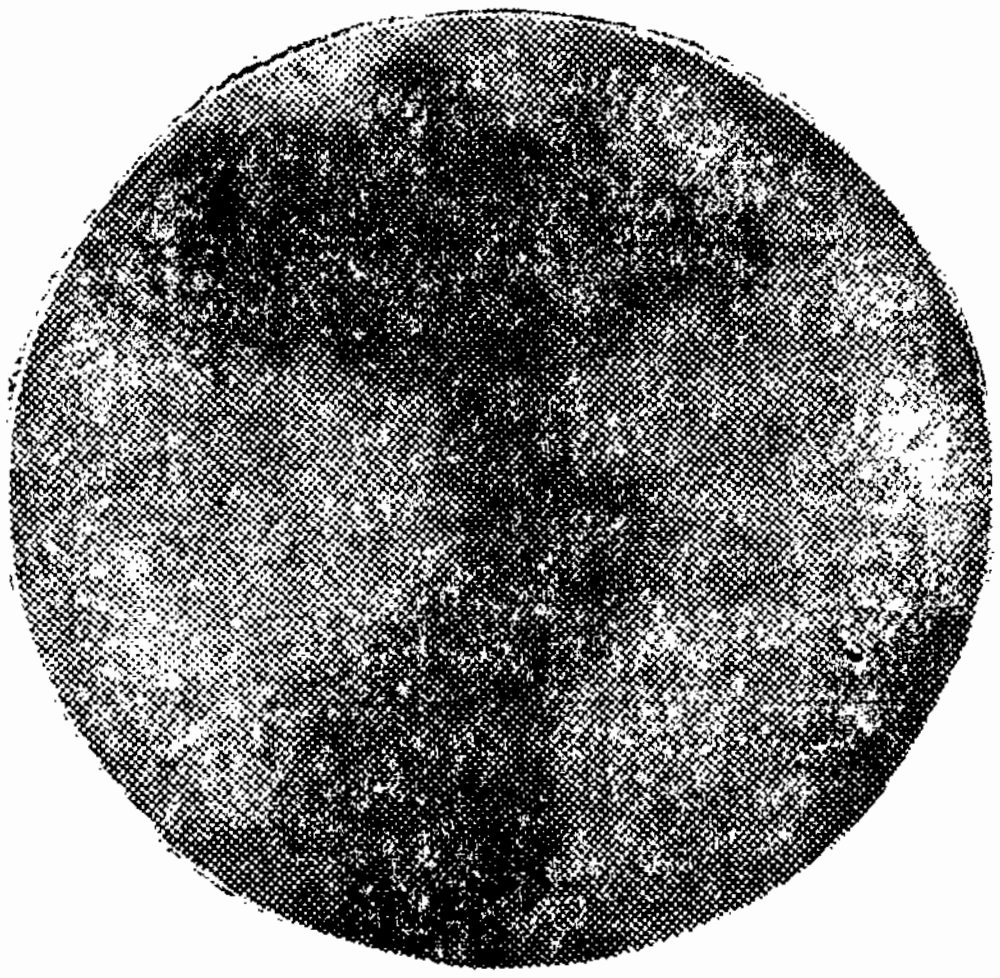


图 4-2 炭黑混炼胶的电子显微结构（放大95000倍）

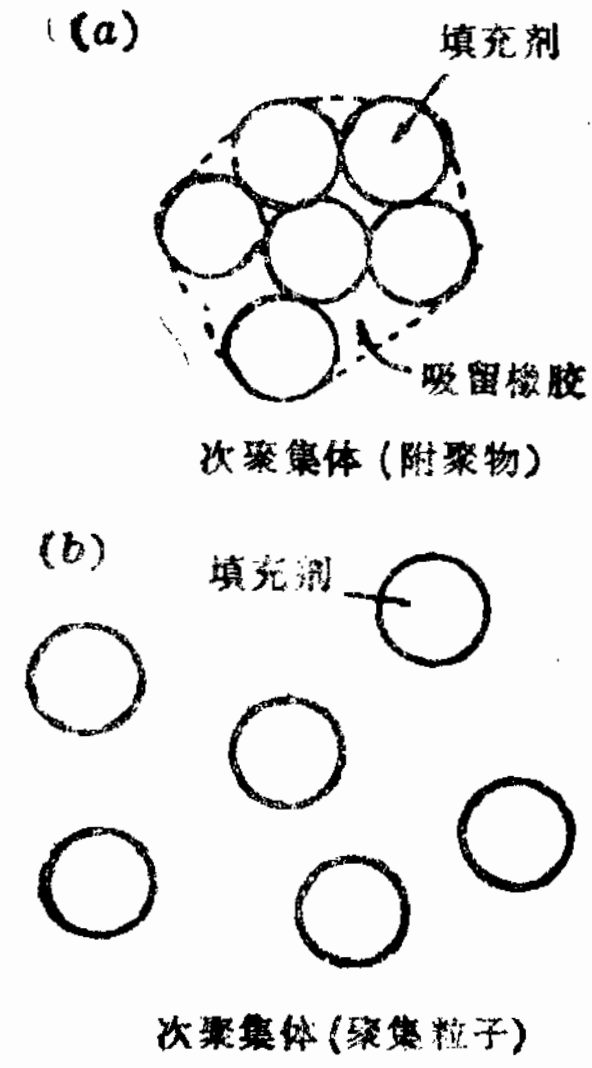


图 4-3 吸留橡胶的吸留与释放过程

由图4-3可见，吸留橡胶包藏于炭黑凝聚体之中时，成为炭黑的一部分。当胶料在外力

作用下产生变形时，吸留橡胶不参与变形。因此，混炼初期胶料表现为粘度增大（填料有效体积分数增大）和挤出膨胀率降低（因为参与变形的橡胶体积分数减少）。随着混炼的进展，凝聚结合物被破碎，吸留橡胶被挤出，这时炭黑有效体积分数减小，橡胶体积分数增大，于是胶料粘度下降，膨胀率增大。如图4-4所示。

但是，吸留橡胶至少会部分地固着于炭黑凝聚体中，成为填料的一部分。因此，如果用炭黑的实际体积分数表示它在混炼胶的浓度，那么高结构-低浓度炭黑混炼胶的力学性能即相当于低结构-高浓度炭黑混炼胶。这种现象即称为结构-浓度等效原理。

3．炭黑结合橡胶

在混炼过程中，在橡胶大分子和超分子结构被破坏的同时，橡胶与炭黑表面相互作用的结果，产生由炭黑与橡胶所形成的多相结构，“超网络”结构。其中炭黑粒子与橡胶分子相互作用的结点，可以是物理吸附，也可以是共价化学键结合；其产物为炭黑结合橡胶，又称炭黑凝胶，不溶于一般橡胶溶剂。

炭黑混炼胶最可能存在的微区结构如图4-5所示。

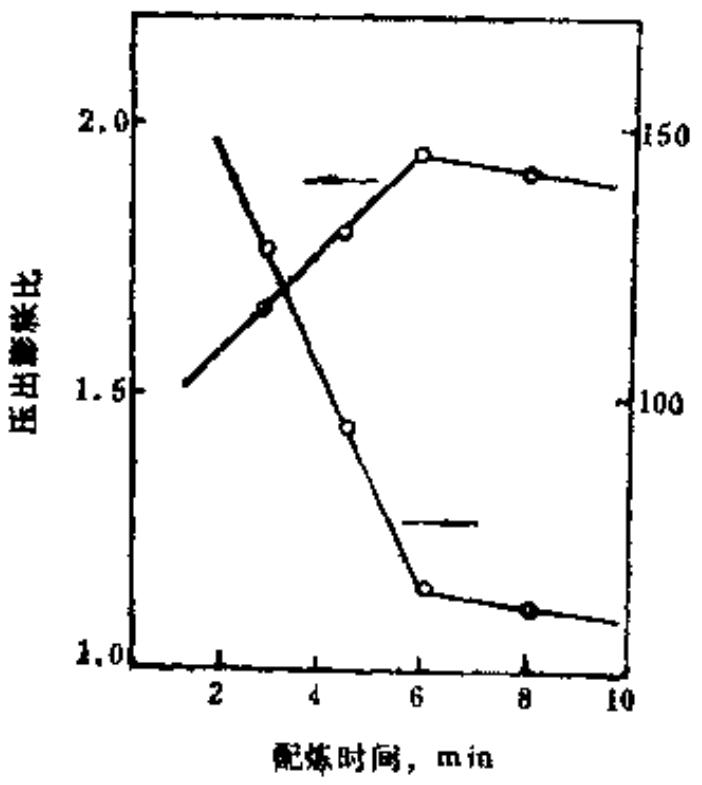


图 4-4 混炼过程中胶料门尼粘度和压出膨胀比的变化

（丁苯橡胶＋中超炭黑）



图 4-5 炭黑混炼胶的结构

1—束状坯型；2—球状坯型；3—炭黑粒子；4—结节（缠结点）；5—片状坯型

由图可见，混炼胶中含有各种超分子结构单元，以及大分子在炭黑结构链上的取向与吸附。

结合橡胶的量通常是按原有橡胶的百分数表示。例如100份橡胶与50份炭黑的胶料的结合橡胶若为35%时，即是说有35份橡胶与炭黑发生了结合而不能溶于橡胶溶剂中。

超网络结构是依靠炭黑粒子表面存在许多和化学基团自由基产生的。如果使炭黑在2700℃下加热，石墨化，除去表面全部活性基团，即使其表面积和结构性没有多大变化，那么它与橡胶相互作用也会急剧减弱，凝胶值显著下降。如表4-7所示。

炭黑在石墨化前后表面势能的变化如图4-6所示。

由图可见，石墨化后，炭黑表面的范德华力只能对橡胶发生微弱的物理吸附，而未经石墨化的炭黑表面则存在着各种势能不同的活性中心，可与橡胶发生多种能量不同的物理吸附

表 4-7 炭黑石墨化对炭黑凝胶含量的影响

炭黑品种 / 性能	A		B	
	原样品	石墨化	原样品	石墨化
比表面积，m^2/g	116	86	108	86
吸油值，ml/g	1.72	1.78	1.33	1.54
炭墨凝胶值，%	34.4	5.6	30.6	5.8

和化学吸附，事实上，表面活性大的填料结合橡胶数多，因为一个填料粒子表面上有许多活性部位因而能起到一个大的交联作用。其硫化胶的模数高，耐磨性好，而且滞后生热少。

补强性高的细粒子填料混炼后生成的结合橡胶也多，而粗粒子填料几乎不生成结合橡胶。含有50份中超耐磨炉黑的丁苯橡胶或天然橡胶胶料混炼完毕即约有35%结合橡胶，当此胶料（不含硫化剂）在接近硫化温度下经热处理时，结合橡胶还会有所增加。如图4-7所示。

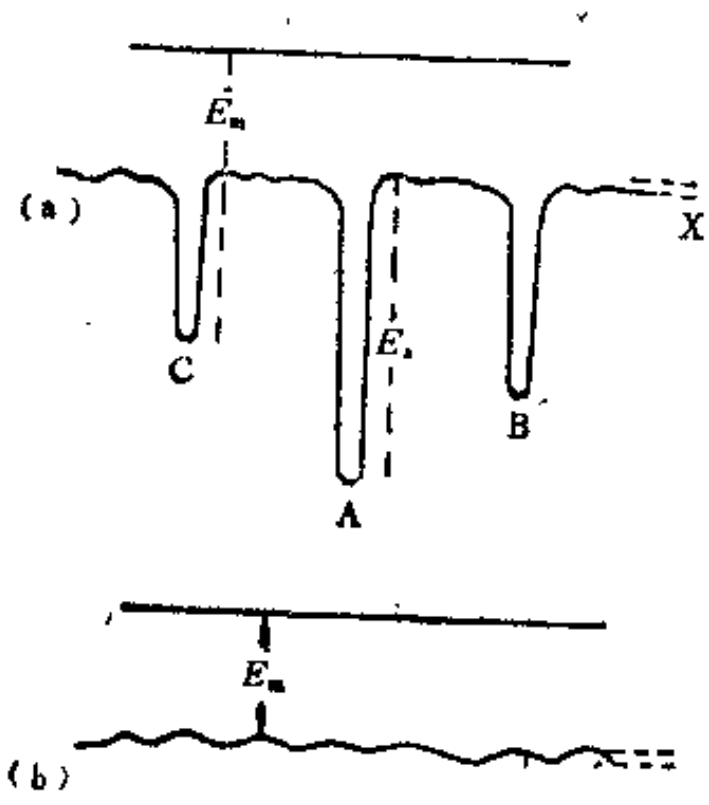


图 4-6 石墨化前后炭墨表面势能分布示意

（a）正常炭黑表面；（b）石墨化炭黑表面

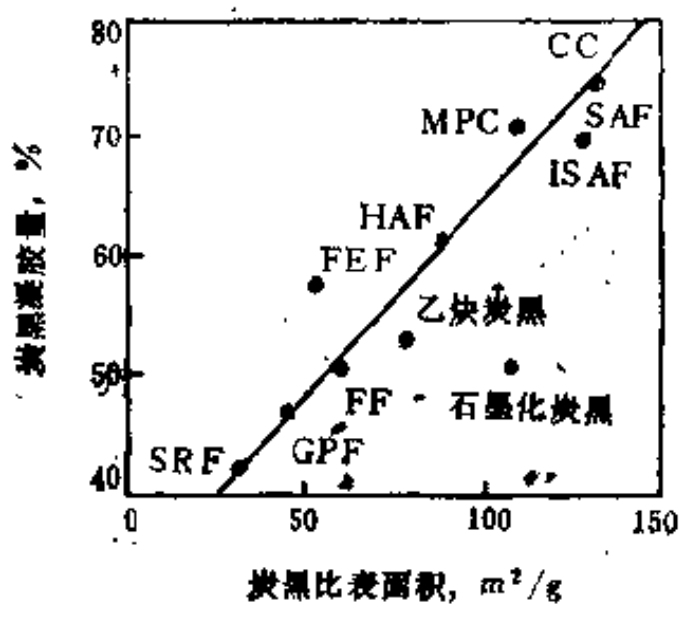


图 4-7 炭黑凝胶量与炭黑表面积的关系

CC—色素炭黑；FEF—快压出炉黑；SAF—超耐磨炉黑；FF—细粒子炉黑；ISAF—中超耐磨炉黑；GPF—通用炉黑；MPC—可混槽黑；SRF—半补强炉黑；HAF—高耐磨炉黑

炭黑结合橡胶的形成机理很复杂，即使组分相同，由于混炼条件（温度、辊距和时间等）不同，所得混炼胶的炭黑凝胶值也不相同，在放置过程中还可能发生变化。混炼胶放置过夜，再在120℃下热处理4小时，则炭黑凝胶值可以稳定不变。由此可见，改变混炼条件，可以调节橡胶分子间的互相作用和炭黑-橡胶二次结构的形成。低不饱和度的橡胶（如丁基橡胶或乙丙橡胶）与炭黑混炼时采用高温混炼既能提高结合橡胶量，又能提高分散度，从而得到改善胶料性能的好处。对不饱和度高的二烯类橡胶，通常的混炼条件就足以导致橡胶与炭黑的结合和良好的分散。而在混炼开始阶段应避免高温，特别是高活性的顺丁橡胶与低结构高活性的槽黑混炼时，初期不可采用高温，否则易生成大的炭黑聚集体与多量橡胶结合的炭黑凝胶硬粒，难以进一步地分散。在短时间内形成大的机械应力是合理的。因为在此时间

内，还来不及发生和发展热化学和力化学降解过程。在这样条件下，橡胶与炭黑的相互作用最充分，而且橡胶的分子结构变化也最小。结合橡胶使已分散的炭黑粒子在橡胶中溶剂化，从而使分散体及其结构趋向稳定。

炭黑结合橡胶结构对胶料的性能影响极大。炭黑加入橡胶后，胶料内聚强度有时可增长8～10倍，如图4-8所示。

炭黑混炼胶的结构在混炼结束后依然存在并有发展，只要处理得当，它对硫化胶的物理机械性能会产生良好的影响。

4．炭黑混炼胶的可溶胶

在炭黑混炼胶中，除部分橡胶与炭黑结合生成炭黑凝胶外，还有较大部分未与炭黑结合，即称可溶胶。这两部分橡胶对混炼胶的物理性能都有贡献，但性质不同。

根据凝胶色谱法测定，炭黑优先吸附分子量大的橡胶级分。以顺丁橡胶为例，其炭黑混炼胶在吸附达到平衡之后，可溶胶的分子量较原来生胶为小，在分子量分布曲线上分子量大的级分明显减少，如图4-9所示。

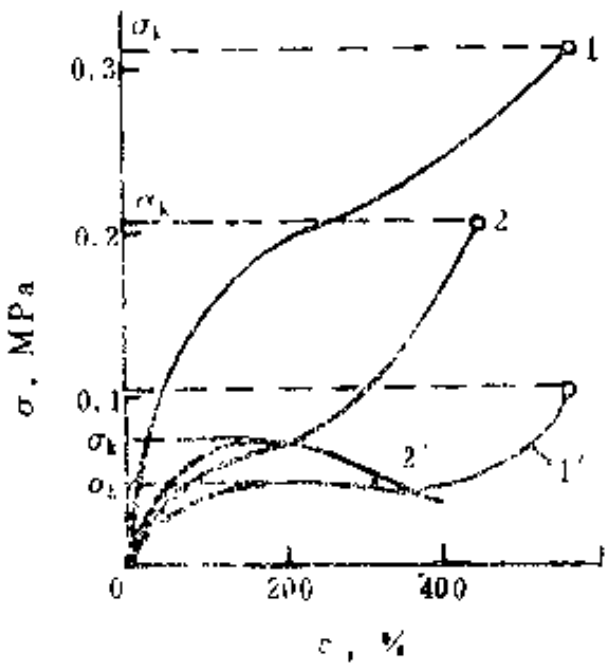


图 4-8　含炭黑胶料（1，2）和无炭黑胶料（1'，2'）的应力σ与应变ε的关系

1，1'—异戊橡胶；2，2'—顺丁橡胶

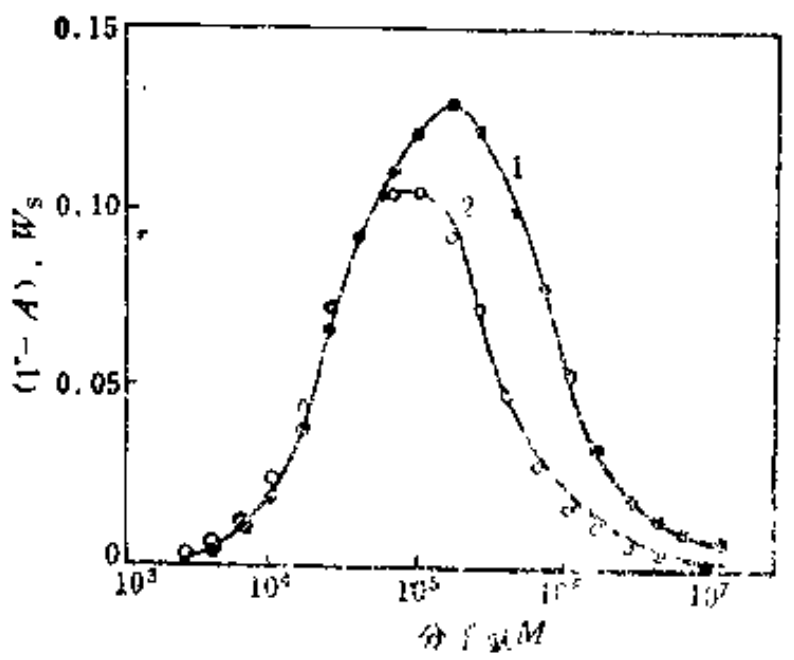


图 4-9　镍N-1顺丁橡胶及其炭黑混炼胶的可溶胶的分子量分布

1—生胶；2—混炼胶（圈为测定值，虚线为计算值，$b=2.2\times10^5$）；A—炭黑凝胶值；W_s—可溶胶重量分数

二、力化学现象

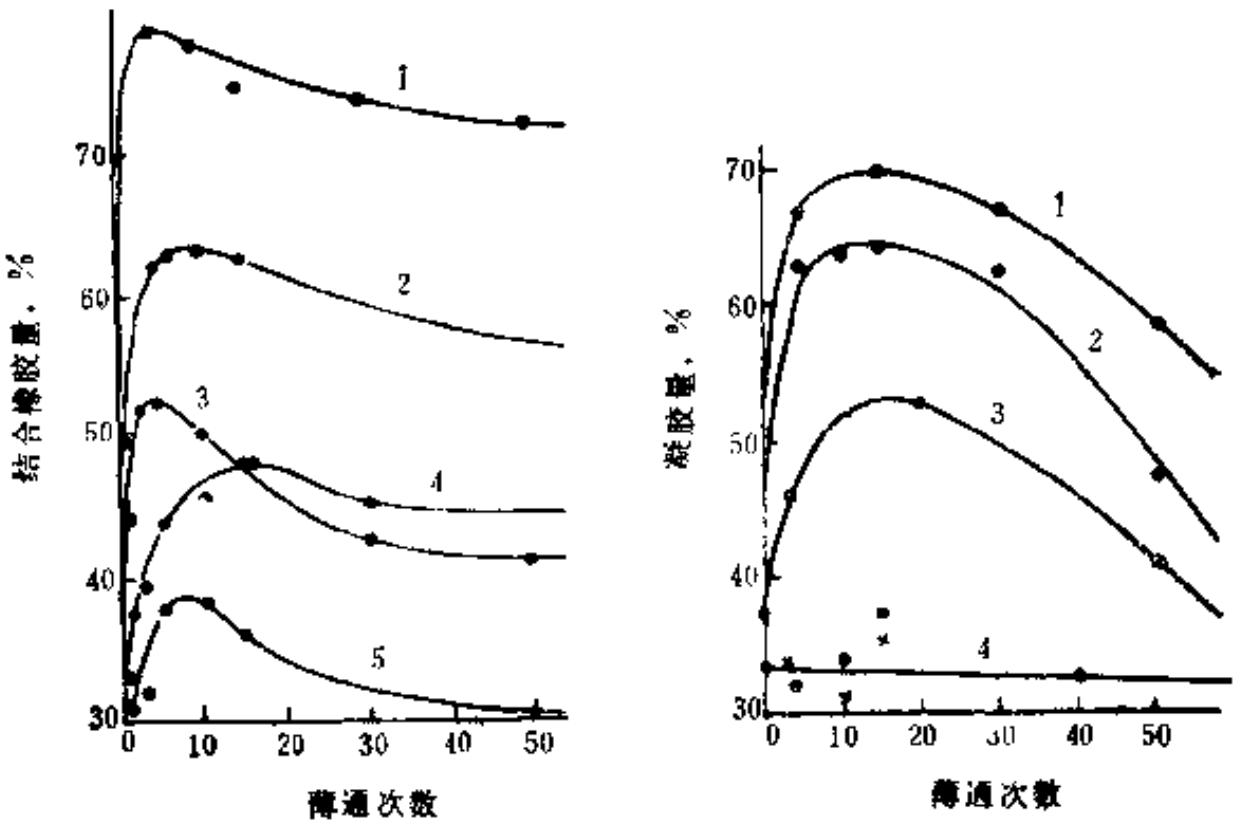
混炼实质上是一种力化学过程。在混炼过程中，机械力与化学因素的协同作用是制备优质混炼胶的重要条件，也是影响其形成复杂微观多相结构不可缺少的重要条件。

（一）机械力引起的变化

机械力的作用，不仅是将橡胶与配合剂机械地混合在一起，并使粒状填料产生分散，制成胶料，更重要的是促使多组分胶料形成网络结构，从而使混炼胶的性能发生根本性变化。

如图4-10所示，在机械力（薄通获得）作用下，天然橡胶胶料中产生了结合橡胶，含量随薄通次数增加而增加，随后逐渐减少。如果没有机械力的作用，结合橡胶几乎等于零。

在没有机械力作用下，采用溶剂法制备相同组分的胶料（如用苯溶解天然橡胶并搅拌混和配合剂组分，然后用真空法脱除溶剂），则不能形成结合橡胶结构（溶剂法测定），性能极差。将该类胶料薄通后，可形成结合橡胶结构，性能也得以提高，如图4-11和图4-12所示。



（a）　　（b）

图 4-10　天然橡胶胶料结合橡胶量与薄通次数的关系

（a）炭黑补强：
1—细粒子油垩炭黑；2—高耐磨炉黑；3—灯烟炭黑；4—可混槽黑；6—细粒子热裂炭黑

（b）非炭黑补强：
1—细粒子沉淀白炭黑；2—沉淀白炭黑；3—硅酸铝；4—陶土

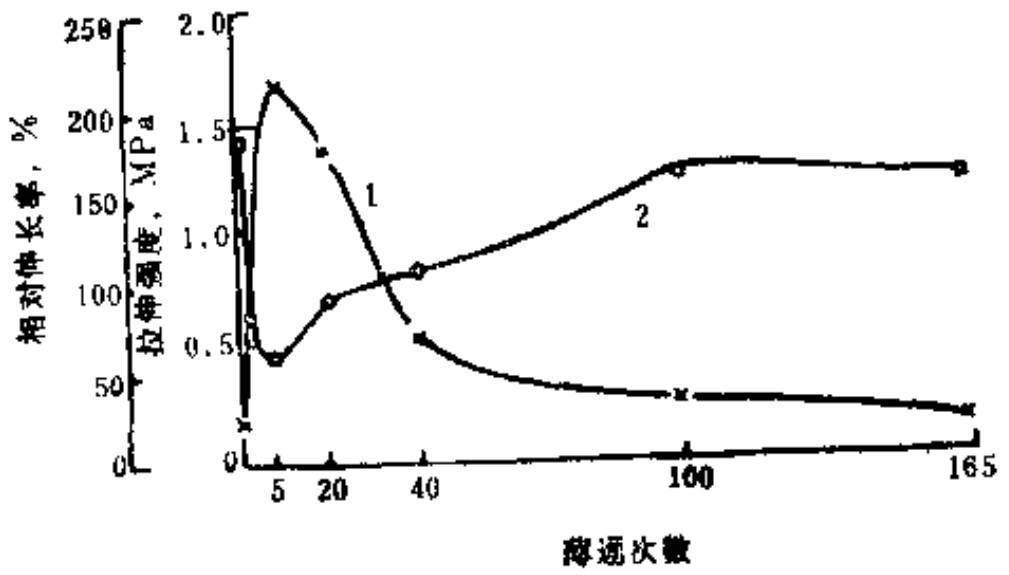


图 4-11　天然橡胶多组分胶料性能与在开炼机上薄通次数的关系

1—拉伸强度；2—相对伸长率

胶料组分（重量份）：天然橡胶 100；槽法炭黑 50；氧化锌 5；硬脂酸 2；硫黄 3；促进剂 1

不含炭黑，而加入硫化系统配合剂的天然橡胶胶料，其拉伸强度和相对伸长率也会随薄通次数而出现类似于含炭黑胶料的变化。

丁苯橡胶胶料的变形特性如图4-13所示。

由图可见，丁苯橡胶生胶的变形值随温度增高而增长，当温度达100℃以上时变形增长更快，这是线型聚合物的典型特性；混炼胶（曲线2）的变形值分为两段；90℃前不断增长，100～190℃区域内，变形值基本保持不变；硫化胶（曲线3）的变形值在所测温度范围内几乎不变。天然橡胶及其胶料的变形特性也与丁苯橡胶相似，如图4-14所示。

由此可见，从变形与温度的关系上看，经过机械加工的混炼胶其结构在形式上与生胶不同，而更近似于硫化胶。

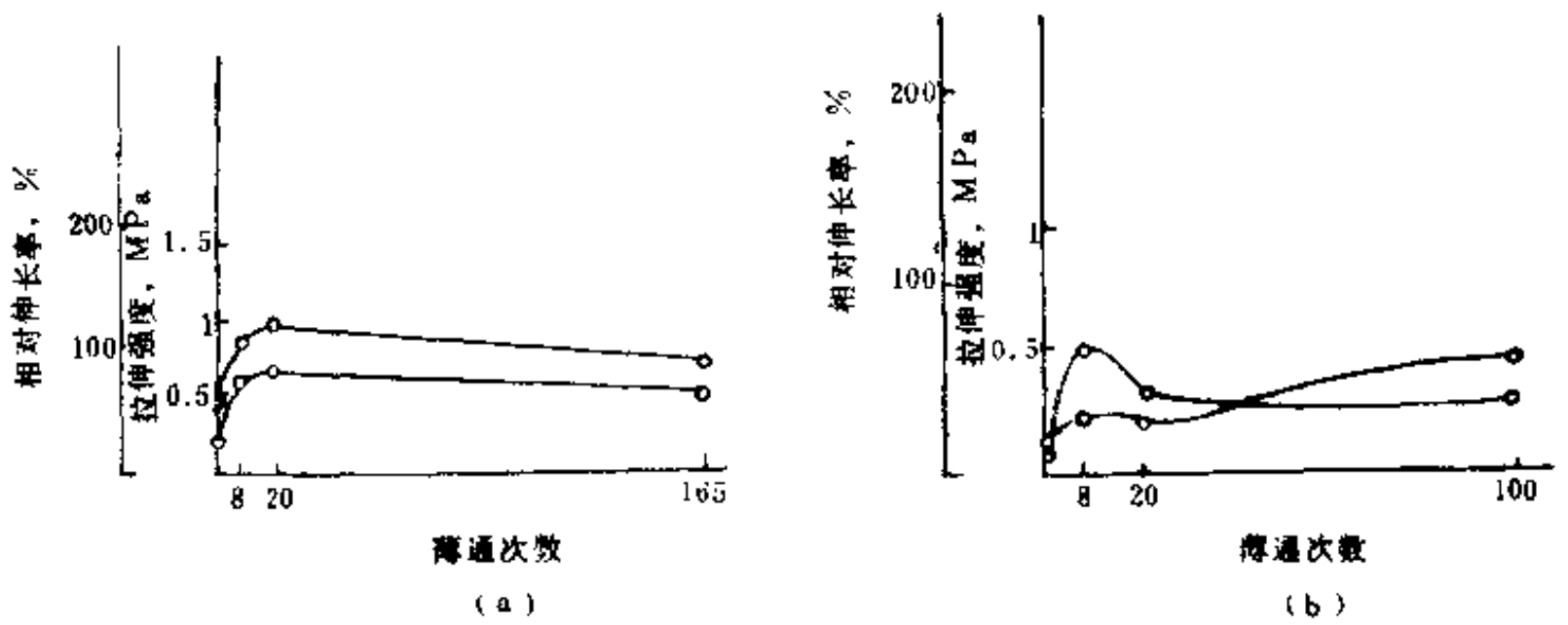


图 4-12 丁苯橡胶多组分胶料性能与在开炼机上薄通次数的关系

(a) 丁苯橡胶CKC—30A (b) 丁苯橡胶1500

上曲线—拉伸强度；下曲线—相对伸长率

胶料组分（重量份）：丁苯橡胶100，槽法炭黑50，氧化锌5，硬脂酸2，硫黄2，促进剂DM0.6，促进剂D 0.75

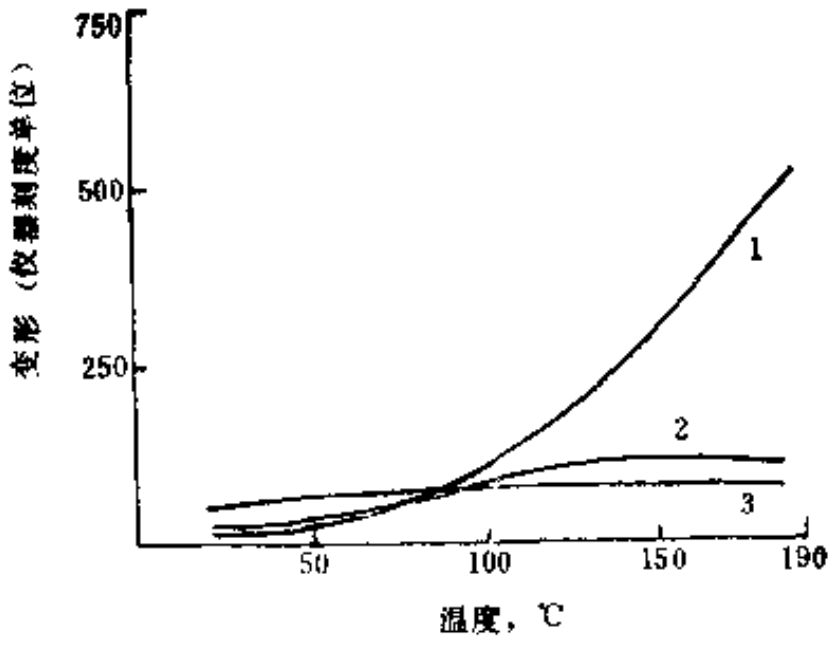


图 4-13 丁苯橡胶CKC—30A的热机械性能

1—生胶；2—混炼胶；3—硫化胶

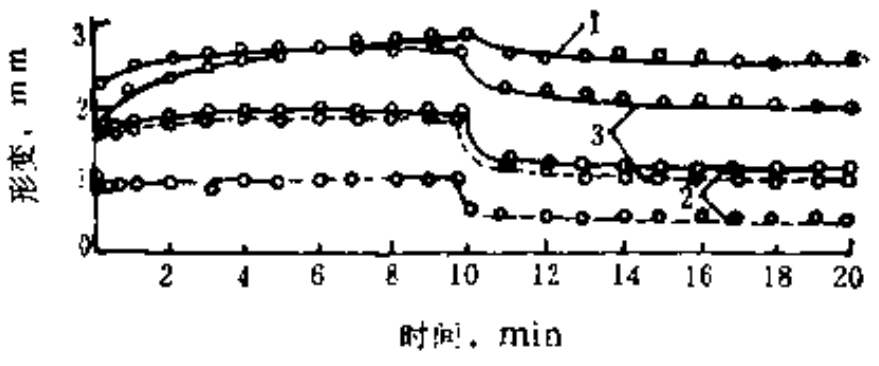


图 4-14 天然橡胶胶料的蠕变性和还原性曲线

1—未薄通；2—薄通20次；3—薄通40次；

实线—在空气中加工；虚线—在氮气中加工

机械作用对橡胶大分子链的作用十分明显，以天然橡胶胶料为例，机械力对胶料热机械性能影响如图4-15所示。

由图4-15可见，胶料的粘流态温度T_f随薄通时间而移动。胶料初始T_f为100～110℃，薄通10次后，T_f已降低到10～20℃。

（二）化学因素引起的变化

化学因素是混炼中力化学过程的基础。如上所述，炭黑与橡胶之间的相互作用取决于粒子表面存在的活性基团，同样在混炼过程中环境介质等因素也起着重要作用。

在无氧条件下混炼制备的天然橡胶胶料的性能如图4-16所示。

由图可见，在无氧条件下（充氮气或氩气）薄通的天然橡胶胶料拉伸强度最大值可达2.6～2.8MPa，比在空气中混炼（如见图4-11）所得的拉伸强度值约高 1～1.2MPa，即1～

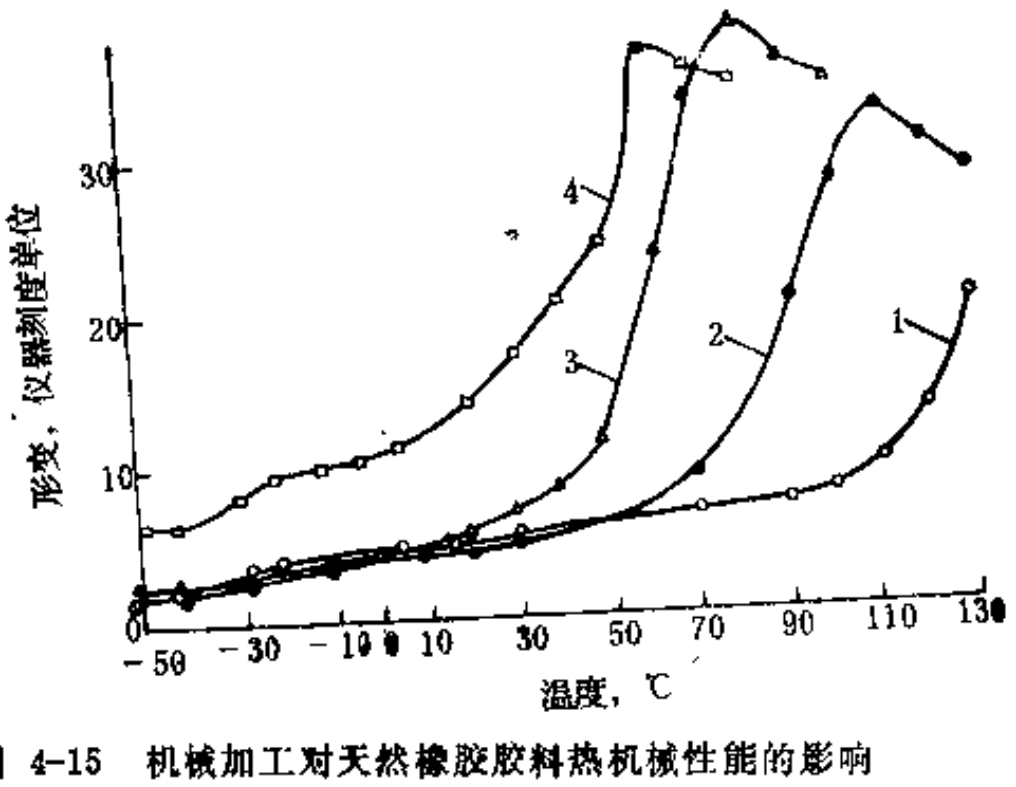


图 4-15　机械加工对天然橡胶胶料热机械性能的影响

1—未薄通；2—薄通5次；3—薄通40次；4—薄通100次

1.5倍。因为在无氧条件下薄通胶料时，橡胶与配合剂（包括炭黑）之间相互作用不受干扰，有利于胶料中形成牢固的网络结构。同样，丁苯橡胶胶料在空气和氮气介质中薄通后的性能也表现出类似的变化，如图4-17所示。

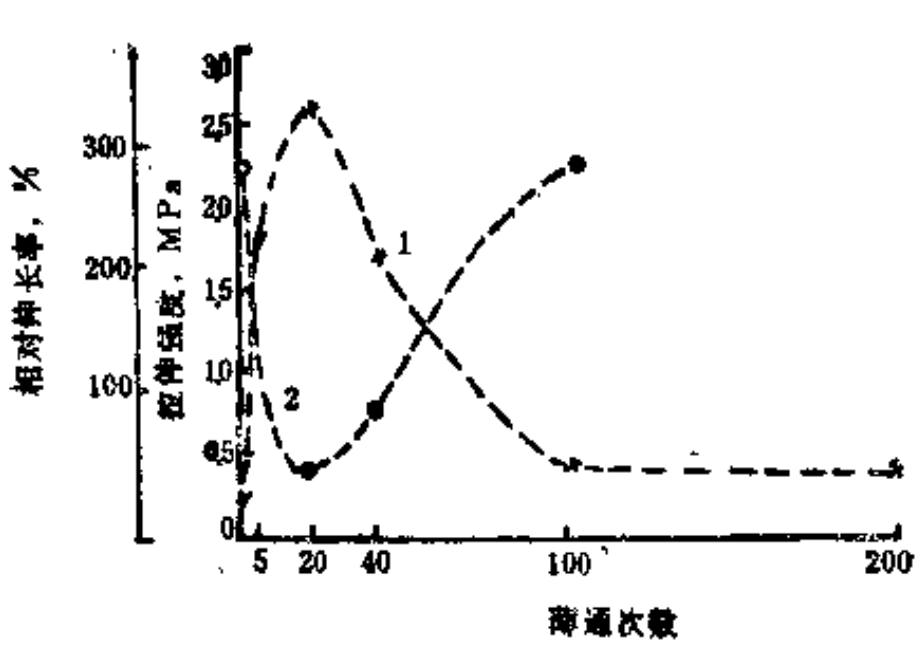


图 4-16　天然橡胶胶料在氮气（或氩气）中薄通后的性能

1—拉伸强度；2—相对伸长率

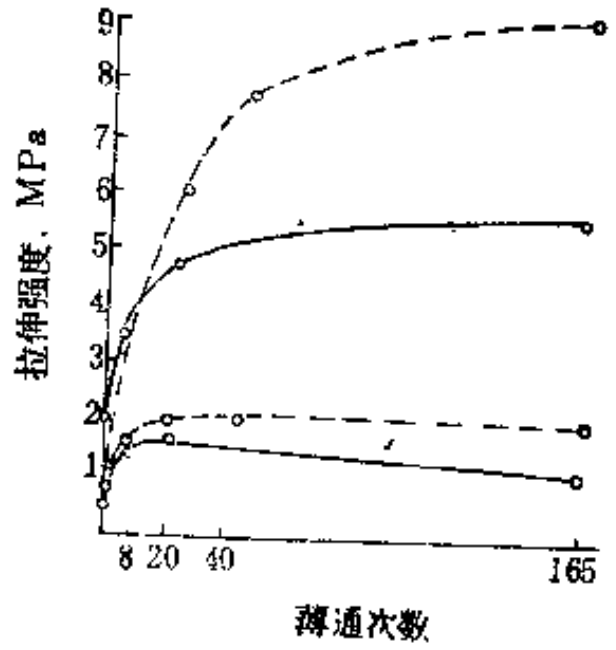
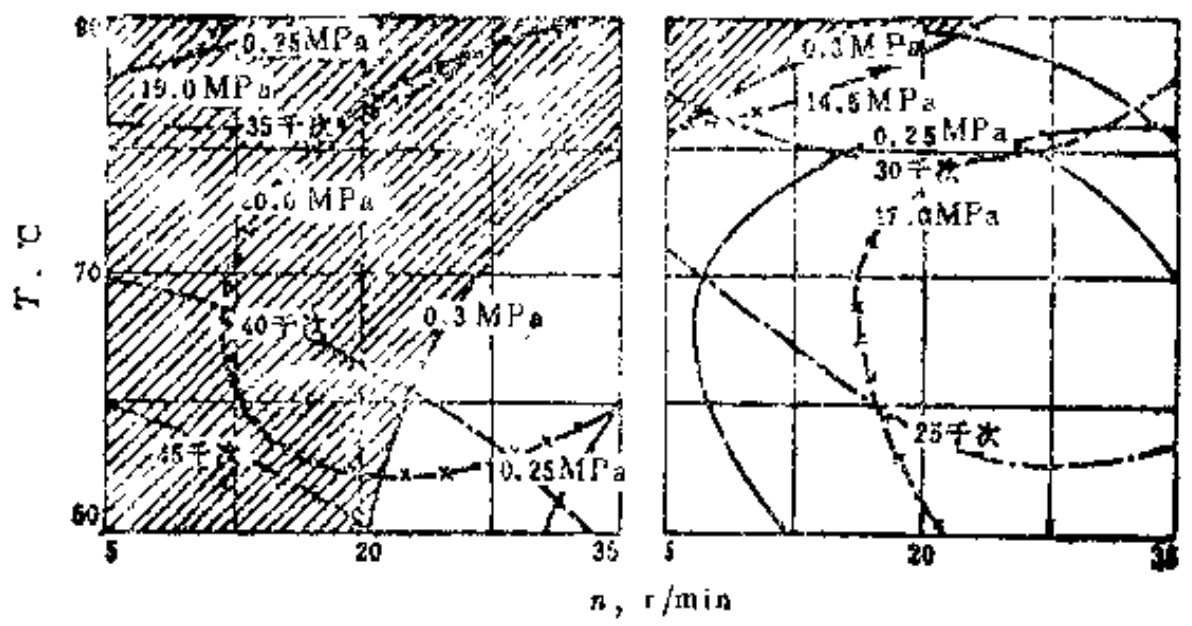


图 4-17　丁苯橡胶胶料拉伸强度与薄通次数的关系

——在空气中；----在氮气中；上曲线—胶料；下曲线—硫化胶

在混炼过程中除去活性基团接受体（首先是空气中的氧）的干扰，有助于生胶与配合剂之间的相互作用，有助于形成网络结构。在无氧条件下混炼和加工能显著改善胶料及其硫化后的性能。在目前加工条件下，此项技术在某些场合已被采用。例如，在排气压出机中加工时，由于减少了氧分子破坏，胶料的内聚强度（硫化胶的拉伸强度和疲劳强度）得以提高，

其它物理机械性能几乎在整个加工温度和变形速度范围内也都提高。采用无排气压出机时，胶料仅在一定的温度和变形速度范围内才能获得较好的物理性能，如图4-18所示。



（a） （b）

图 4-18 混炼胶和硫化胶的性能与加工条件（温度与转速）的关系

（a）排气压出机；（b）无排气压出机

——内聚强度；--×--老化后拉伸强度；—·—耐多次拉伸的强度

三、共混胶的形态特征

共混橡胶是一种典型的微观多相体系。普通混炼胶的结构特征和力化学现象，在共混胶体系中表现得最丰富、最集中。而混炼过程对其微观多相形态形成的影响也最重要。

早先的共混理论认为热力学相容性是两种橡胶或聚合物共混的最重要的基础，舍此将无法共混。因而溶解度参数相近成了两种橡胶能否共混的判据。然而生产实践表明，两种热力学不相容的橡胶共混，完全可以获得性能优异的材料，有些性能甚至明显超过所并用的任何单一橡胶。从此，共混理论逐步从热力学相容性中解放出来，形成了以胶体化学理论为基础的微观多相性共混理论。根据多相性原理，共混橡胶不应以追求均相体系为目的，恰恰相反，而应以追求合理的多相体系为目标。因为结构上的多相性必然带来性能的多样性，从而有利于相互取长补短。这样就为材料微观结构的设计和性能设计提供了基础和可能，摆脱了热力学相溶性理论的束缚。因此，任意两种橡胶只要处理得当，都可以共混，以获得所需要的性能。然而尽管如此，热力学条件对多相形态的形成和稳定性贡献仍然是十分重要的。

（一）共混胶的热力学相容性

从热力学观点来看，橡胶是一种粘度很高的液体。两种橡胶的共混也可以看作是两种液体的混合。

根据热力学定律，相容的两种液体在恒压下混合成为分子态溶液时，自发进行的等温过程应伴随着自由能的减少，即应满足：

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad (4\text{-}1)$$

式中$T\Delta S$项中的T是绝对温度，ΔS是两种分子无规则混合时熵的增加。熵表示物质内部分子无秩序的程度。两种液体混合后，分子无序程度增加，熵值增加。ΔS愈大，温度愈高，对混溶愈有利。理想溶液混合熵的增加可用下式计算：

$$\Delta S = -k\left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1+n_2}\right]$$

$$= -R[N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2] \qquad (4\text{-}2)$$

式中 k 是波尔兹曼常数，n_1、n_2为两种分子的数目，R为气体常数，N_1、N_2为两种分子的摩尔数，V_1、V_2为两种分子的摩尔分数（因为理想溶液两组分的摩尔体积相等，所以V_1、V_2成为两组分的体积分数）。

上式不适用于高分子的溶液，因为高分子和溶剂的分子量悬殊太大。但高分子与高分子混合时，仍接近理想溶液的混合熵，上式仍可采用。不过高分子的分子量很大，如取同一克数，则摩尔数大为减少，因此高分子与高分子混合时，熵的增加很小，几乎可以不计，即$\Delta S \approx 0$。而热效应ΔH与分子量无关，所以两种高聚物相混时，主要取决于ΔH的变化。

如果混合时放热，即$\Delta H < 0$，或没有热的变化，即$\Delta H = 0$，则两种高分子可以互溶；如果吸热，即$\Delta H > 0$。则难以互溶或不能互溶。绝大部分高聚物混合时都吸热，故高聚物溶于高聚物的溶液为数不多。

混合热可用下式表示：

$$\Delta H = V\left(\sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_2}}\right)^2 \varphi_1 \varphi_2 \qquad (4\text{-}3)$$

式中 ΔH——混合热，J；

V——混合物总体积，ml；

ΔE_1、ΔE_2——相应组分的摩尔内聚能，J；

V_1、V_2——相应组分的摩尔体积，ml；

φ_1、φ_2——相应组分的体积分数。

$\frac{\Delta E}{V}$为组分的比内聚能，又称内聚能密度，$\sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$通常以$\delta$表示，称为溶解度参数。则(4-3)式可写为：

$$\Delta H = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2$$

由上式可知，两种液体的混合热与$(\delta_1 - \delta_2)^2$成正比，为了满足ΔH尽可能小的要求，$(\delta_1 - \delta_2)^2$应尽可能小。两组分的δ值愈接近，ΔH愈小，混溶愈容易。当$\delta_1 = \delta_2$时，$\Delta H = 0$，对混溶最有利。因此，δ值可用来判断两组分的相容性。几种高分子的溶解度参数见表4-8。

表 4-8 几种高分子的溶解度参数(δ)

聚合物	δ	聚合物	δ	聚合物	δ
聚四氟乙烯	6.2	聚苯乙烯	8.6～9.7	环氧树脂	9.7～10.9
硅橡胶	7.3	顺丁橡胶	8.6	甲基纤维素	10.3
丁基橡胶	7.7	聚硫橡胶	9.0～9.4	硝化纤维素	10.7
聚乙烯	7.9	氯丁橡胶	9.2	醋酸纤维	10.7
聚丙烯	8.1	丁腈橡胶	9.4～9.5	酚醛树脂	11.5
聚异戊二烯	8.1	聚醋酸乙烯	9.4	尼龙	12.7～13.1
天然橡胶	7.8～8.3	聚甲基丙烯酸甲酯	9.0～9.5	聚丙烯腈	15.4
丁苯橡胶	8.1～8.5	聚氯乙烯	9.5～9.7		

根据试验得知，两种橡胶的溶解度参数相差较大时，其共混胶肯定是不相容的。当两种

橡胶的溶解度参数相近或相等时，由于其它因素的影响其共混胶也不一定是相容性的，只有丁腈-18与丁腈-40共混、天然橡胶与溶聚丁苯橡胶共混、天然橡胶与丁钠橡胶共混和顺丁橡胶与丁苯橡胶等少数几对共混胶才是相容的。

非结晶性橡胶丁腈-18与丁腈-40共混之所以是相容的，主要是因为分子结构相近，极性相近。至于结晶性橡胶与其它橡胶共混是很难成为相容的。其原因是结晶是放热的，如果并用胶混炼时妨碍结晶对相容性是不利的，只有并用胶在混炼时有结晶生成时才是相容性的，但这种情况是很难出现的。因此并用胶除上述少数几种情况外多半是不相容性的。

互容性共混胶混炼后成为单相，这可由相差显微镜观察或由其溶液观察无相分离而得知，也可由测其玻璃化温度而得知，不相容的共混胶有两个玻璃化温度，各组分仍保持其原有的玻璃化温度。而相容性的共混胶只有一个玻璃化温度，或者原组分中的一个玻璃化温度消失，或者出现一个介于原组分两个玻璃化温度之间的玻璃化温度。

如上所述两种高分子混合时熵的增加不大，而且绝大部分高分子混合时是吸热的，阻碍混容，因而两种橡胶共混一般是不相容性的。但当共混胶混炼时，在很大的外力作用下，仍能使其混合成为细分散两相体系。尽管热力学不相容的并用胶在混合后有趋向平衡的自发过程力图将分散系统分为两个宏观相，但由于共混胶的粘度很高，以致无法分开，所以在宏观范围内仍保持完整性。只有在加入适当溶剂时，由于粘度的降低，两种橡胶才会自动地离解产生宏观分离相。

（二）共混胶的结构

总的来说，共混橡胶的结构可分为均相体系和非均相体系等两大类，大多数共混橡胶属于非均相（或称不均相）体系，具有微观多相形态。

在微观不均相混合体系中，最常见的结构形态分布有两种：海岛结构和交错互锁结构，一般以前者为主。

在海岛结构中，一种橡胶为连续相，另一种橡胶为分散相。连续相对共混橡胶的机械性能和应力应变性能起着决定性作用，特别是对一些与传导有关的性能，如扩散、渗透、传热、导电、粘接以及溶胀等性能的影响十分重要，而分散相的影响则有限。分散相应达到微米的程度，才能获得良好的性能，一般在 0.5～3μm。胶相粒子太大，会有损于机械性能；粒子太细也并无益处。分散相橡胶性能，对共混胶的性能，特别是动态性能也有影响。因此，分散相和连续相都应是共混胶的研究对象。

互锁结构的机械性能较差，一般无实用价值。但是，可利用该结构容易被破碎、分散的特点，先制备互锁网结构共混母胶，然后再按配方量加入橡胶共混，使之达到理想的分散程度。

在微观不均相混合体系中，两种橡胶相之间还存在一过渡层，即界面层结构。它是异种橡胶分子在相互接触区域分子链段扩散、位移的产物，厚度约几到几十纳米。一切有利于扩散的热力学条件（如溶解度参数等）和动力学条件（如温度、时间等），均会促使界面过渡层增厚。界面层的形成和存在，对提高共混胶的稳定性和机械性能十分重要。同时，界面层也是产生共交联的区域，它对共混橡胶性能的影响极为重要。

共混胶结构形态的形成与许多因素有关，如化学结构、粘度、内聚能密度、共混组分比例及共混条件与方法等，首先与共混比有关。一般来说，组分少的为分散相，多的为连续相。但是等量共混时，一般不呈互锁网结构，内聚能密度大的或粘度高的组分通常为分散相。共混比超过70%的组分通常形成连续相。

粘度相近的橡胶共混时，分散效果较好，如表4-9所示。

表 4-9　粘度对分散度的影响

共混组分(50/50)	门尼粘度，ML_{1+4}，100℃	分散度，μm	共混组分(50/50)	门尼粘度，ML_{1+4}，100℃	分散度，μm
SBR/NR	90:53	6	SBR/CR	52:53	0.5
SBR/NR	50:53	2	BR/NR	50:53	0.5

溶解度参数相近，不仅有利于形成界面层，也有利于分散。如高丙烯腈丁腈橡胶与丁基橡胶共混时，溶解度参数相差较大，其分散相尺寸达20～30μm，天然橡胶与丁苯橡胶溶解度参数相近，分散相尺寸可达0.3μm。

混炼方法对共混胶结构形态有重要影响。例如，一种橡胶和一种硬质塑料，其弹性模数或韧度相差达三个数量级，两者是不相容的。当两者等量混炼时，如果将粒状硬塑料逐渐加入橡胶中，则得橡胶为连续相的较硬的补强混炼胶。反之，如果向软化的硬质塑料中分小片加入软质橡胶，则得塑料为连续相的相当硬的混合物，其模数比前种混炼胶高10至50倍。可见不同混炼方法和混合物中连续相起着重要作用。

此外，共混胶混炼时在机械剪切力的作用下，分子链不断被切断，生成的游离端基极为活泼，一部分与氧结合变为较短的大分子，另一部分则结合形成新的共聚物。由此产生的接枝或嵌段结构共聚物的内聚能密度介于原来两组分之间，起着桥梁作用，从而提高并用胶的分散性。所以并用胶如果在氮气中冷却混炼，可以提高分散效果。

（三）共混胶中配合剂的分布

炭黑和硫化系统配合剂等在共混橡胶各胶相中的分布是不均衡的，它们会因橡胶种类、粘度、与配合剂亲合性，以及配合剂种类、用量以及混炼条件等不同而异，并对共混胶的性能产生重要影响。现以炭黑为例简述如下。

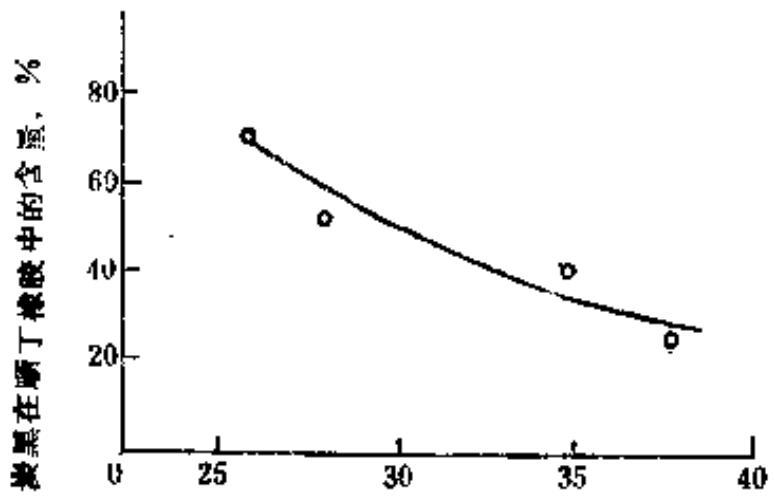


图 4-19　顺丁橡胶粘度对炭黑在共混胶中分布的影响

（天然橡胶与顺丁橡胶等量共混；含中超耐磨炉黑20份；天然橡胶粘度为20N·m）

橡胶的亲和性会影响炭黑的分布，其亲和性按下列顺序递减：

顺丁橡胶＞丁苯橡胶＞氯丁橡胶＞丁腈橡胶＞天然橡胶＞三元乙丙橡胶＞丁基橡胶。

亲和性与橡胶大分子链的柔性和双键有关。顺丁橡胶因柔性大和不饱和度等与炭黑结合力最强，而丁基橡胶因不饱和度低与炭黑结合力最弱。两种橡胶的不饱和度相差越大，共混时两胶相中炭黑含量差别越显著。

橡胶的粘度会影响炭黑的分布。一般，炭黑倾向于分布在粘接较低的胶相中，如图4-19所示。

填充剂种类会影响它在共混胶各胶相中的分布。例如中超耐磨炉黑、化学氧化中超耐磨炉黑和沉淀白炭黑各20份，分别加入天然橡胶/氯化丁基橡胶和天然橡胶/顺丁橡胶（50:50)中时，分布情况如图4-20所示。

在天然橡胶/氯化丁基橡胶共混体系中，三种填充剂几乎90%都分布在天然橡胶相中；

而天然橡胶/顺丁橡胶共混体系中，75%中超耐磨炉黑分布在顺丁橡胶相中。如果将炭黑进行氧化，增加表面极性，可提高在天然橡胶中的含量。沉淀白炭黑，因表面含—OH基较多，易与天然橡胶中蛋白质成分相结合，而集中于天然橡胶中。

填充剂的用量对其在共混胶中的分布有一定影响，如图4-21所示。

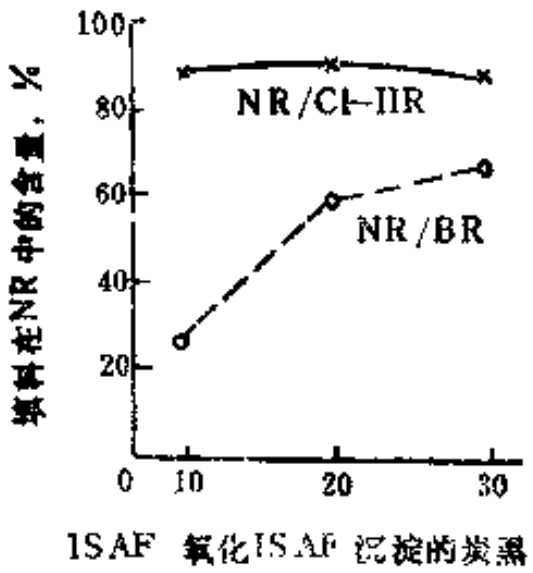


图 4-20 三种填料在天然橡胶与其它橡胶共混（50:50）时的分布

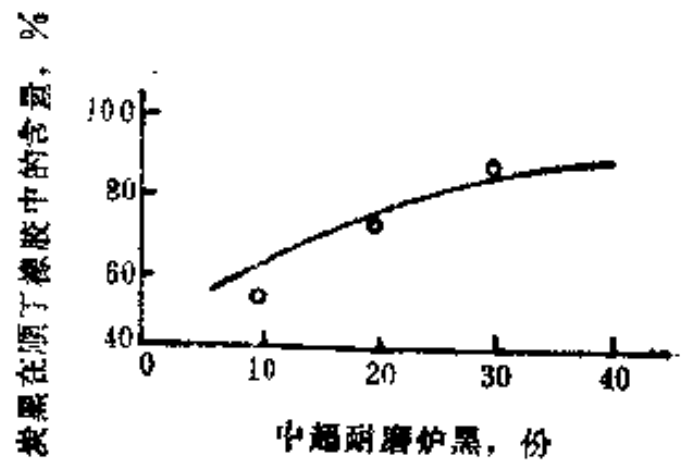


图 4-21 炭黑用量对其在天然橡胶/顺丁橡胶(50:50)中分布的影响

由图4-21可见，炭黑用量为10份时，它几乎平均分布在两胶相中；随着炭黑用量增加，进入顺丁橡胶内的数量也增多；当炭黑用量达40份时，则有90%进入顺丁橡胶相中。

混炼方法对炭黑在共混胶中的分布有很大影响。用不同混炼方法在天然橡胶/顺丁橡胶（50/50）中加入中超耐磨炉黑时，炭黑在顺丁橡胶相中分布如下：

混炼方法	炭黑在顺丁橡胶中的%	混炼方法	炭黑在顺丁橡胶中的%
并用胶预掺合	75	全部炭黑先加入天然橡胶中	40
各制成20%炭黑母胶	59	同上，并加入活化剂进行热处理后再与顺丁橡胶混炼	18

由上可见，炭黑总是优先集中于顺丁橡胶相内，同时还存在着炭黑从天然橡胶相向顺丁橡胶相转移的过程。随着炭黑与天然橡胶结合力的增强，炭黑转移量减少。

炭黑在共混胶中的不同分布，对硫化胶的性能影响很大。有人将含有40份中超耐磨炉黑的50/50的天然橡胶/顺丁橡胶并用胶，以不同混炼方法（先以水油法制成炭黑母胶再于密炼机中混炼）制成一系列共混胶，使炭黑在顺丁橡胶中所占比例从7%直至95%。采用通常的硫黄硫化系统进行硫化，其硫化胶的物理机械性能如图4-22及图4-23所示。

从图4-22及图4-23中可以看出，当炭黑在顺丁橡胶内的含量为60%时，共混胶之硫化胶的回弹力最大，相应的滞后损耗和古德里奇升温也是最低的。其撕裂强度最大，这与胶料的最大回弹性和最小滞后损失相对应。从共混胶的拉伸强度来看，当炭黑主要分布在天然橡胶中时，拉伸强度下降得特别厉害。因为顺丁橡胶需有足够数量炭黑才有补强效果，而天然橡胶在伸长变形时易生成结晶，起补强作用。如果炭黑在天然橡胶相数量太多，一方面降低炭黑在顺丁橡胶相数量，导致后者补强较差，另一方面因炭黑在天然橡胶中超过最宜用量，而影响胶料伸长结晶。因此，由于这两方面的影响，拉伸强度特别低。道路磨耗随炭黑在顺丁橡胶中含量增加而显著改善。当炭黑几乎全部在顺丁橡胶中时，耐磨性最好。

四、混 炼 过 程

混炼过程主要是各种配合剂在生胶中混合和分散的过程。

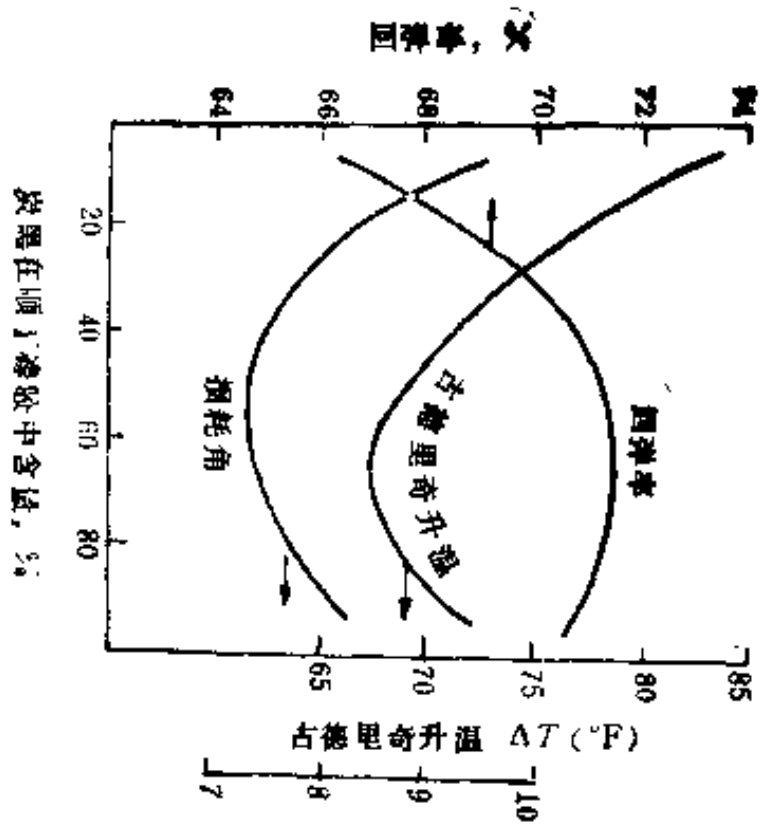


图 4-22 炭黑在并用胶中分布对滞后性能的影响

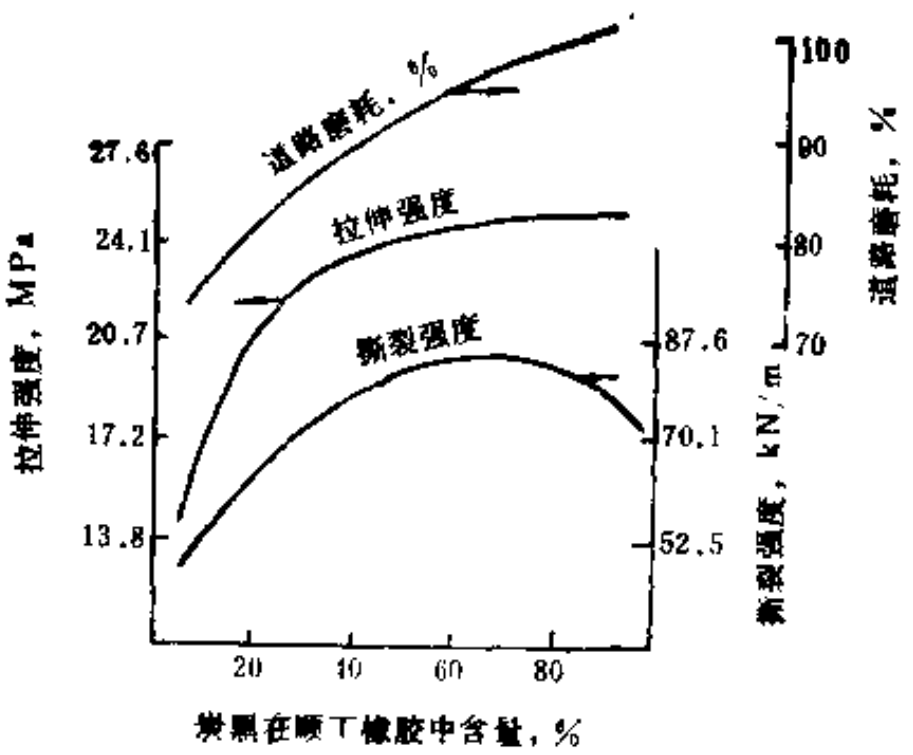


图 4-23 炭黑在并用胶中的分布对机械性能的影响
（40份中超耐磨炉黑，50份天然橡胶:50份顺丁橡胶）

混合是指仅增加粒状和其它形态配合剂在胶料中的分布均匀性，而不减小粒子的初始尺寸，所以又称简单混合。在简单混合中，胶料的熵值不断增加，当配合剂在胶料中的分布达到统计学随机状态时，熵值达最大。当然，在实际中并不计算混炼胶的熵，而是采用可以直接测定的参数来表示其均匀性。

分散是指在混炼过程中使粒状配合剂粒子尺寸减小到一定大小，同时增加相界面面积并进一步提高胶料均匀性，所以又称分散混合。

当然，在分散与混合之前，必须首先将配合剂掺入橡胶，形成一整体。这一过程称为混入，它是混炼的前阶段，在混炼中也占有重要地位。

由于生胶的粘度很高，为了使配合剂混入橡胶，并在其中均匀混合和较细分散，必须借助炼胶机的强烈机械作用来完成混炼。

（一）混炼阶段的划分

根据Palmegren的意见，配合剂与橡胶的混炼工艺过程可分为四个阶段：混入、分散、混合和塑化（见图4-24）。

粉碎，是将较大的块状配合剂粉碎成大小适当的细微颗粒，以便混入橡胶。

混入，是橡胶在开炼机上包辊或在密炼机中的有效混炼区内（如转子与混炼室壁之间）产生拉伸流变时，粉状和液态配合剂开始附着其上，进而混入橡胶中，成为聚集体，也称浸润阶段。

分散，是混入橡胶后的填料聚集体，在机械力作用下，发生分散，被逐渐打碎成微小尺寸的细粒，这又称微观分散。

混合是填料和其它配合剂在胶料中均匀分布的过程，又称宏观分散。此过程贯穿于整个混炼过程。

塑化是橡胶分子受机械-化学作用而断链、炭黑包溶胶在分散作用下使部分吸留橡胶释出，导致胶料粘度下降的过程。

由于分散阶段称为微观分散，混合阶段称为宏观分散，所以也有人将两者合称为分散阶段。

事实上，混炼过程是很复杂的，往往不能按时间截然分割，几种现象同时存在是常有的。总的来说，初期以混入为主，后期则以分散为主，在混入和分散之间可能出现互相重叠（或互相延伸）区域，最后是捏炼塑化，调节粘度，而混合则贯穿于混炼工艺过程的始终。

用开炼机混炼时，混炼过程各个阶段可以直接观察，比较清楚。首先胶料通过辊筒间隙，包辊，作圆周运动，同时向左右两端挡胶板方向流动。当填充剂等配合剂加到堆积胶料上时，即被卷入其中。这时粉剂成为薄层，边旋转边移向左右两侧。逐渐混入的填充剂通过辊筒间隙即可产生分散。截取胶料小样（见图4-25），可见，填料剂基本上集中分布于试样的上部。待填充剂完全混入橡胶后，进行切割作业，改变胶料流动方向，促进配合剂均匀分布，产生单纯混合，即宏观分散。最后薄通，完成高度分散和塑化（粘度降低）。

用密炼机混炼时，无法直接观察混炼过程，但可借助于功率积分仪，以功率-时间曲线来表示之（见图4-26）。

对密炼机混炼阶段的划分，主要有两种方法。

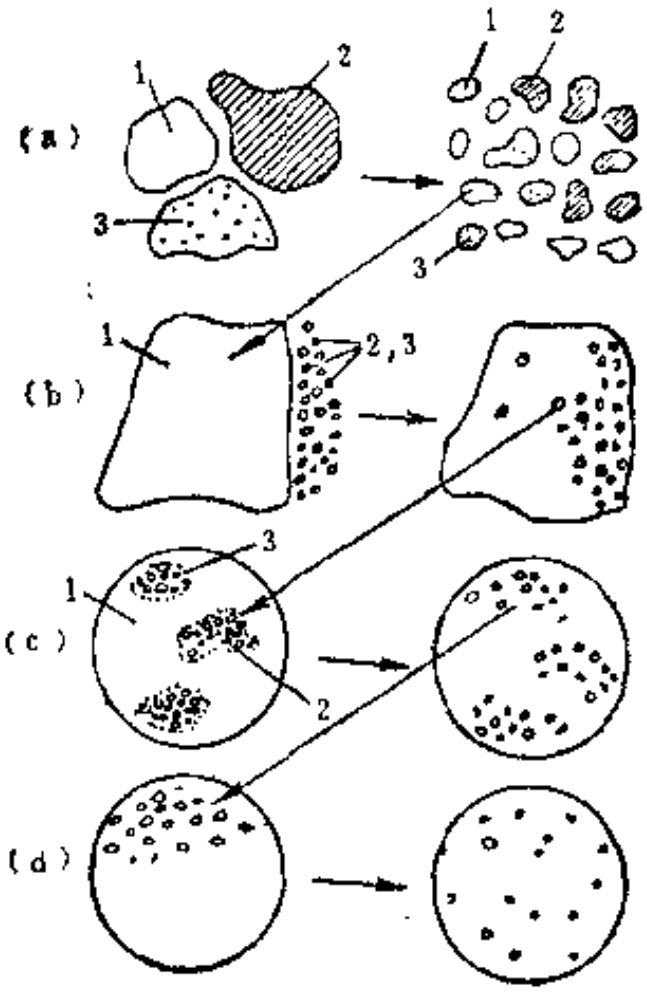


图 4-24 橡胶混炼过程

（a）使橡胶和配合剂粉碎；（b）使粉末状和粒状配合剂渗入橡胶中；（c）分散；（d）简单混合（均匀化）

1—橡胶；2、3—任何粉末状或粒状配合剂

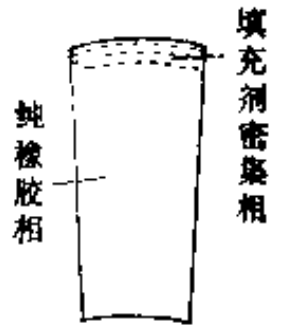


图 4-25 用开炼机混炼的试样断面图

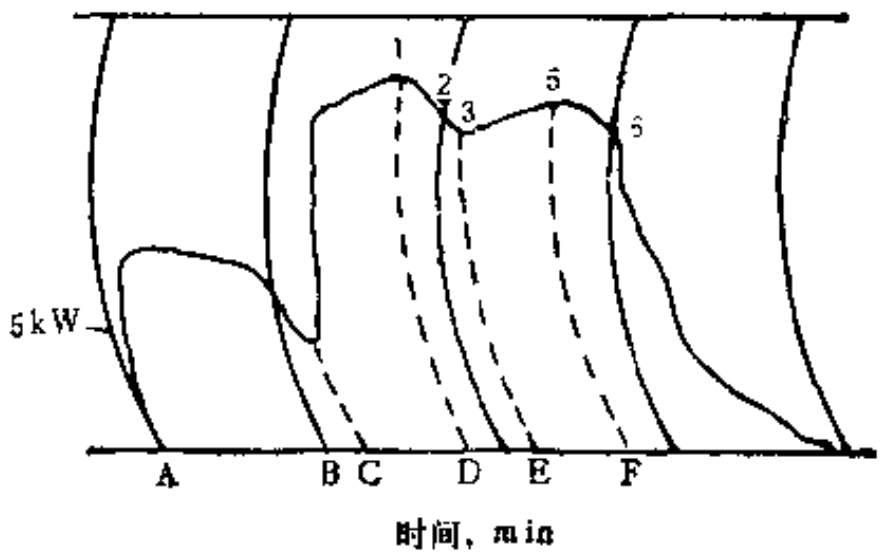


图 4-26 密炼机混炼功率-时间曲线(AB=1min)

混炼胶组成（重量份）：

SBR1712	150.0
半补强炉黑	75.0
氧化锌	4.5
硬脂酸	1.5
	231.0

1．Beash划分法

根据Beash等人的观点，可以认为在图4-26描述的混炼过程中，从A到B是生胶的塑炼，

阶段，从C（投入填充剂）起到F为混入阶段，F以后为分散阶段和塑化阶段。

混炼开始，上顶栓落下，密炼室内压力增大　此时在D以前的胶料形成硬的连续相，在松散的炭黑中任意跳动，在密炼机转子剪切力作用下，被分割成细块，埋没在炭黑中；接着炭黑混入橡胶，胶料细块之间互相接触而密着在一起形成大胶块，功率逐渐增大，显示第一功率峰值（图4-26中1）。

第一峰值以后，胶料重新逐渐细分成小块，并成为涂满粉剂的状态。由于粉剂起到类似润滑剂作用，以及温度升高，因此混炼功率逐渐减小，呈现低值（图 4-26中1～3 的状况）。

粉剂全部附着在小块橡胶表面后，小块橡胶互相接触压紧，逐渐变成新的大胶料块，直到形成连续相。在此期间，由于起润滑剂作用的粉剂逐渐消失，胶料成为一个整体，并且有大量结合橡胶生成，因此，功率消耗逐渐增大，显示第二峰值（图4-26中3～5，即 EF 间的状况）。

在图4-26中处于4～5期间的小片胶料周围，可能含有尚未与生胶混合的填充剂。特别是采用造粒填充剂的时候，由于此时加到粒状填充剂上的外力比较小，粒状配合剂仍以原样形态部分地与生胶混合。只有胶料变成整体后加到粒于上的外力增大，粒子才有可能被分散。此时取下胶料试样用于拭擦，在手指上会粘附填充剂，即可证明。

在第二峰点以后，包藏在胶块中的橡状填充剂逐渐分散，粒状配合剂和高结构炭黑在此阶段逐步受剪切破坏而分散、均化，同时胶料大分于受切断而粘度下降，功率逐渐下降。

Meder等人用布拉本德仪混炼时，获得了类似的转矩-时间曲线，见图4-27。

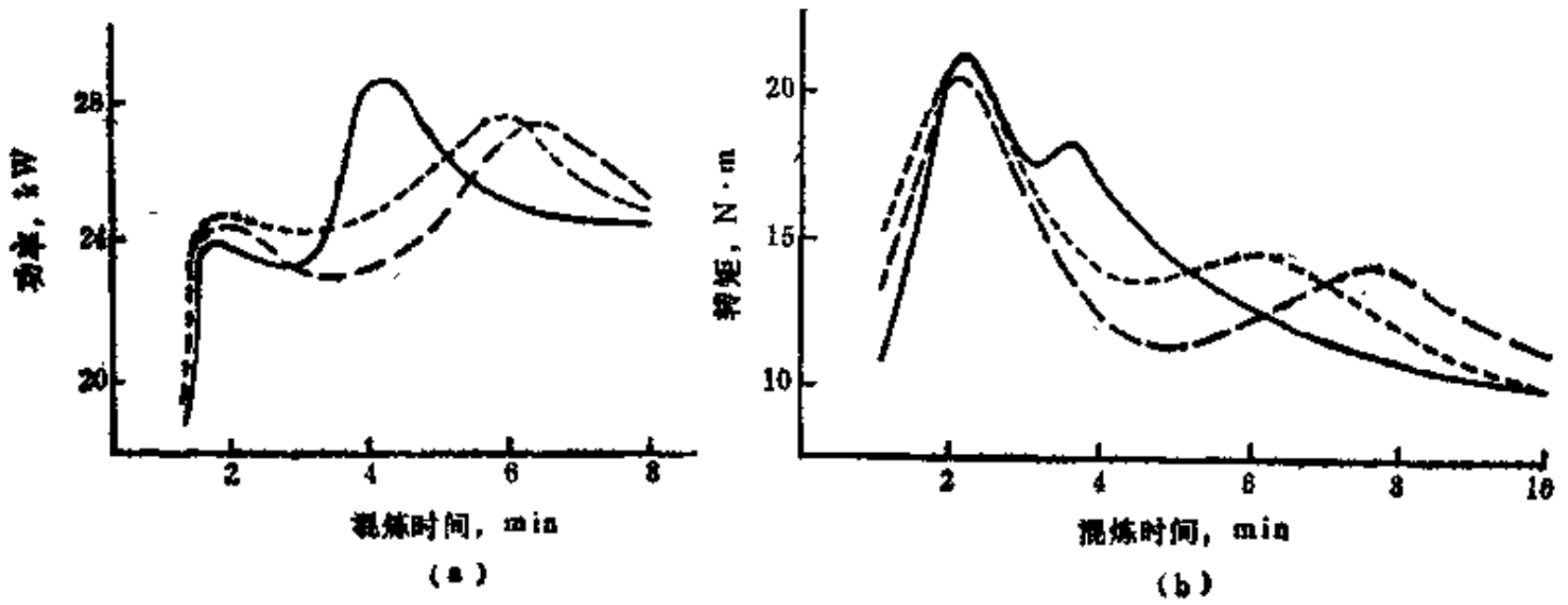


图 4-27　用布拉本德仪混炼的曲线

——试样1；——试样2；- - -试样3

对不同混炼时间排胶取样拍摄显微镜照片，并观察炭黑分散状况；证明试 样 1、2、3步达到第二峰点的时间不同，但此刻混炼状况却大体上一致。超过这一时间点后，混炼才能够以分散为主，最终达到均匀状态。

Beach等人根据上述分析，把从投入填充剂的起点（图4-26中 c 点）到第二峰点的 时间称作炭黑混入时间(Black Iacoporation Time, 简称BIT)，因为至此大致完成 填 充剂的混入，并建议把这个时间作为混炼作业难易程度的特定指标。BIT时间短表示炭黑填料 容易混入，BIT时间长则表示不容易混入。

注意，BIT是胶料成为一个整体所必需的时间，而不是分散到最终状态所必要 的时间。

2。Tokita划分法

Tokita等人认为，混炼过程可以分为三个阶段：浸润、分散和塑化。上述BIT阶段被分为浸润和分散两个阶段（见图4-28）。

浸润阶段，是开始混炼，将生胶、炭黑和其它配合剂混合成一个整体的过程，也是功率或转矩经过第一峰点后达到最低值的阶段。这里功率或转矩降低的原因是混炼中温度上升和生胶与填充剂混合后体积减少。

分散阶段中，生胶与配合剂成为整体状态后，包藏在橡胶里的炭黑的平均粒径仍保持投料前大小。由于施于粒子上的剪切力因胶料整体化而增大，产生分散作用，使炭黑大粒子粉碎成细粒子，同时完成均化过程。在此阶段，功率或转矩再度上升达最大值，显示第二峰点。

塑化阶段，为胶料基本完成混合后，橡胶大分子断链逐渐显著阶段。胶料粘度下降，其功率或转矩下降，并趋向平缓。

Beach的混炼过程划分法与Tokita的划分法是有着明显区别的，前者认为，到功率曲线第二峰点时才完成胶料整体化，而后者认为，在湿润阶段末尾已经完成了胶料整体化。

实际上，输入功率由最小值达到最大值的过程（图4-26中2至5)是橡胶和填充剂的实质性混合（混入）基本完毕而胶料形成整体化的过程。即使在这一阶段末尾，胶料内部混合状态仍未达到最终胶状分散状态。因为在胶料整体化之前，施加于粒子上的外力较小，特别是造粒填充剂聚集体，不可能充分粉碎，而仍以原样大小和形态存在于胶料之中。其次，此时取样胶料用手指捻搓，填充剂明显附着在手指上，表明在此阶段末期，小块胶料周围可能还有未能与橡胶混合的粉末存在。

此外，投料填充系数对第二峰点混合状态不无影响。Dizon用实验密炼机混炼SBR/BR胶料和各种炭黑，到第二峰点即排胶。观察胶料中未混入炭黑（松散炭黑）的数量时发现：当填充系数为70%时，未混入炭黑为0.7%；当填充系数为75%时，未混入炭黑达7.8%，为前者的10倍。就是说，如果填充系数较低（70%），则可能出现Tokita的分段情况。但是，在一般工厂中，填充率偏高，即达75%者并非罕见，因此，第二峰点所排胶料中含有相当数量未混入炭黑并不奇怪，必然会使分散过程继续强烈进行。

综上所述，Beach和Tokita的划分法虽然都有其实验事实依据，但是一般来说，在混炼实践操作中，似乎主要采用Beach划分法。

据此，可以提出混炼历程如图4-29所示。

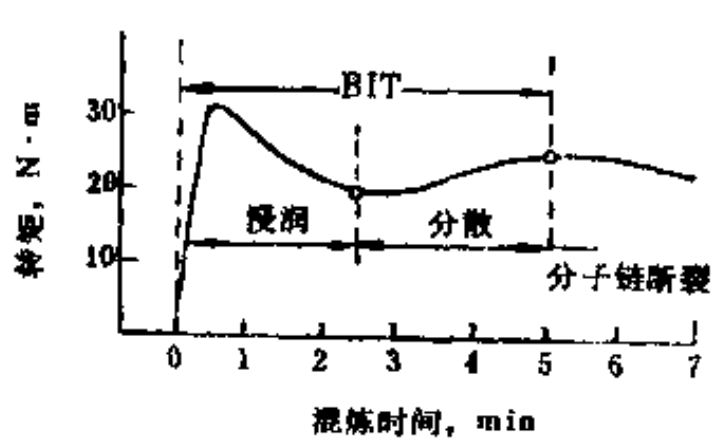


图 4-28　胶料混炼阶段示意

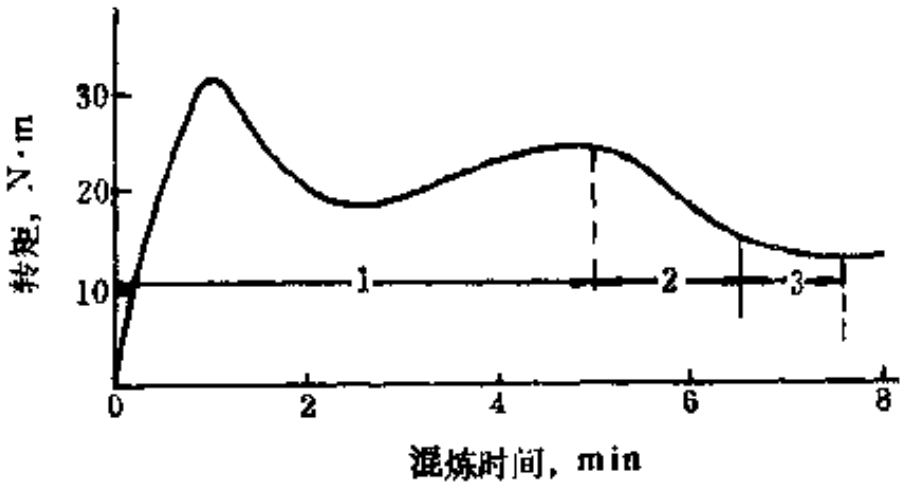


图 4-29　混炼历程示意图

1—炭黑混入时间（BIT)；2—分散时间；3—混合时间

（二）主要混炼阶段

1．混入

在分散和混合之前，首先将分开的橡胶与配合剂聚集成凝聚体胶料的过程即称为混入或湿润。在混炼功率-时间曲线上，处于从投料到第二峰点的区段，一般以BIT表示其所经历时间。BIT值短，表示容易混入；BIT值长则表示难于混入。

混入是混炼过程中较为复杂的阶段，一般包括橡胶发生大变形或破碎，形成新界面后填料的混入和橡胶渗入以炭黑为主的填料聚集体空隙两个过程。在这两个过程中，填料表面及空隙中吸附的空气逐渐被橡胶所排除掉，所以混入过程也是湿润过程。对此，上顶栓压力的压入起着重要作用，而剪切应力则更为有效，因此，静态压入机理和动态混入机理同时发生作用。

到混入终点，胶料形成一整体，填料混入95%，胶料体积逐渐减小，胶料中炭黑等填料二次聚集体的粒径约为10～100μm，有待分散。

（1）混入机理

a．接触界面形式　就配合剂混入橡胶的过程而言，首先需要块状橡胶产生变形，使之形成与填充剂等相接触的新界面。据分析，新界面形成的方式有两种：低转速拉伸和高转速破碎，见图4-30。

与此相应，填充剂混入的机理也有两种：即分层模式和破碎模式。

①　分层模式　在低转速下，橡胶被拉伸产生大变形流动，形成新界面，吸附填充剂聚集体，然后收缩，将填充剂等包围起来，形成一整体。其过程如图4-31所示。

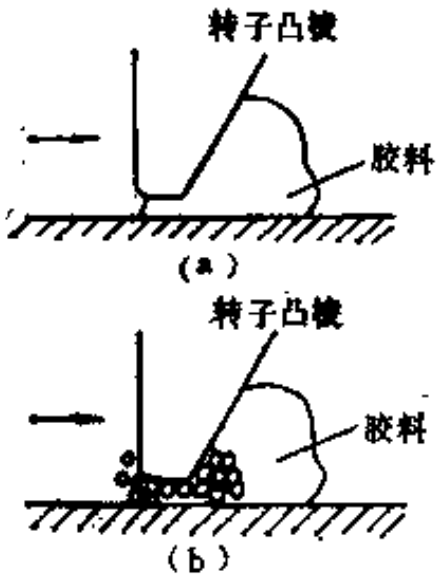


图 4-30　低转速（a）和高转速（b）混炼

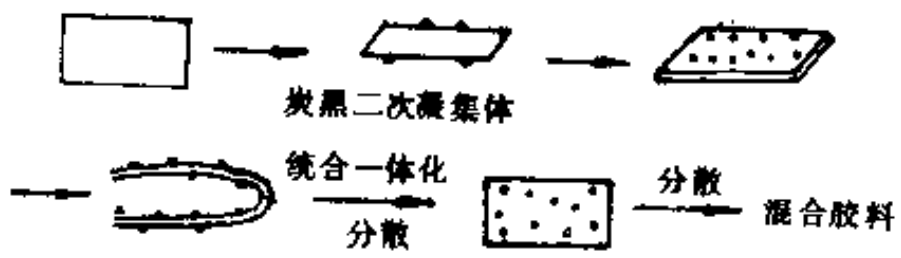


图 4-31　橡胶混入拉伸分层模式示意图

②　破碎模式　在高转速下，橡胶产生大变形表现出固体的性质，受脆性破坏而成为颗粒状，同时产生新的界面，其上布满填充剂，在压力下形成整体，其过程如图4-32所示。

Dizon和高次博氏采用丁苯橡胶与炭黑进行试验，分别在不同混炼时间内取样观察，结果如表4-10所示。

由表4-10可见，在混入阶段，胶料破碎现象十分明显，无数松散的橡胶小颗粒被挤进填充剂粒子的间隙，并向填充剂粒子的表面渗透，随后粘着炭黑的胶料粒逐步形成块状胶料。

高次博还证实，天然橡胶强度大，在113式密炼机（转子与室壁间隙较大，转速较低）中混炼，多以第一种形式混炼；而象丁苯、顺丁和三元乙丙等较软、强度低的橡胶，在高转速密炼机中混炼，多以第二种形式混炼。两种混炼方式相比，第二种形式比较简单和有效。当然，若提高密炼机转子的速度，天然橡胶也会被扯断。因此，近代高速密炼机是理想的混入装置。

b．压入与搓入　就配合剂混入橡胶及橡胶渗入补强填充剂空隙的机理而言，一般有静态压入说和动态剪切搓入说两种。中岛氏取粉末丁腈橡胶（直径250μm）与炭黑 N550混炼成

均匀试样料，用平行板流变仪进行压缩试验。试样厚度随压缩时间而变化，如图4-33所示。

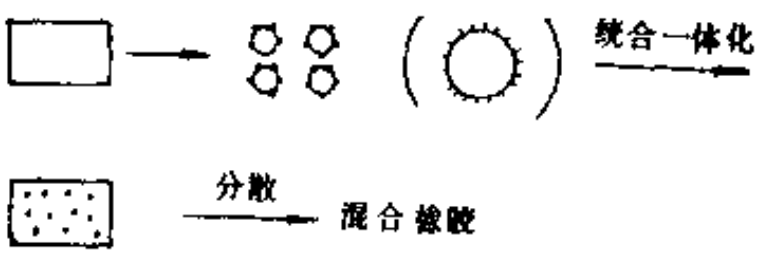


图 4-32 橡胶混炼破碎模式示意图

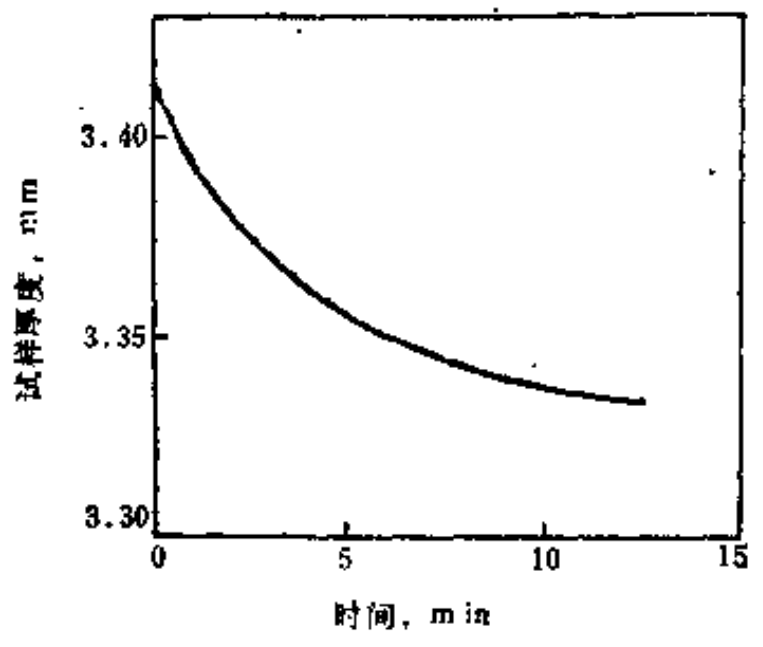


图 4-33 试样在压力(150℃×88N)下厚度的变化

由图4-33可见，试样直径25mm，加0.05N力预压10分钟平衡后，厚度为4.652mm，随后加88N压力，30秒后，试样厚度3.4mm，12分钟后厚度趋平衡。

如平行板在承受压力的同时产生转动，即施加剪切应力，则试样体积变化加剧，如图4-34所示。

表 4-10 橡胶混炼初期观察结果

组　分	密炼机类型和规格	混炼初期	续炼	再续炼
充油丁苯橡胶＋顺丁橡胶＋炭黑①	B型	1800个颗粒②	30块胶料	整体胶料
丁苯橡胶＋炭黑	容量20 L	若干松散颗粒	小块胶料	整体胶块料

① 混炼胶重量1.3kg。
② 表面布满炭黑的橡胶颗粒。

由图4-34可见，无剪切情况下，试样厚度变化缓慢；有剪切情况下，试样厚度减小极快，特别是压板面为锯齿形者，尤为突出。

胶料压缩过程，实质是橡胶分子渗入填料聚集体空隙，排出其表面所吸附空气的湿润过程。事实证明剪切力作用比简单的静态压力更为有效，所以提高密炼机转速（从20r/min提高到50r/min)能缩短混入时间。

混入是湿润过程，从混炼过程中胶料体积不断减小也可得以证明。

随着填充剂的混入，密炼室里胶料的体积开始显著减少，然后趋于衡定。混合前后及混炼过程中胶料体积变化如图4-35和图4-36所示。

（2）影响混入的因素

a．填充剂　炭黑是橡胶的主要补强填充剂，它的混入曲线最为典型，如图4-37所示。

图中，t_1的功率大部分消耗在橡胶与炭黑的界面形成上，t_2的功率大部分消耗在橡胶渗入炭黑空隙同时挤出空气上。

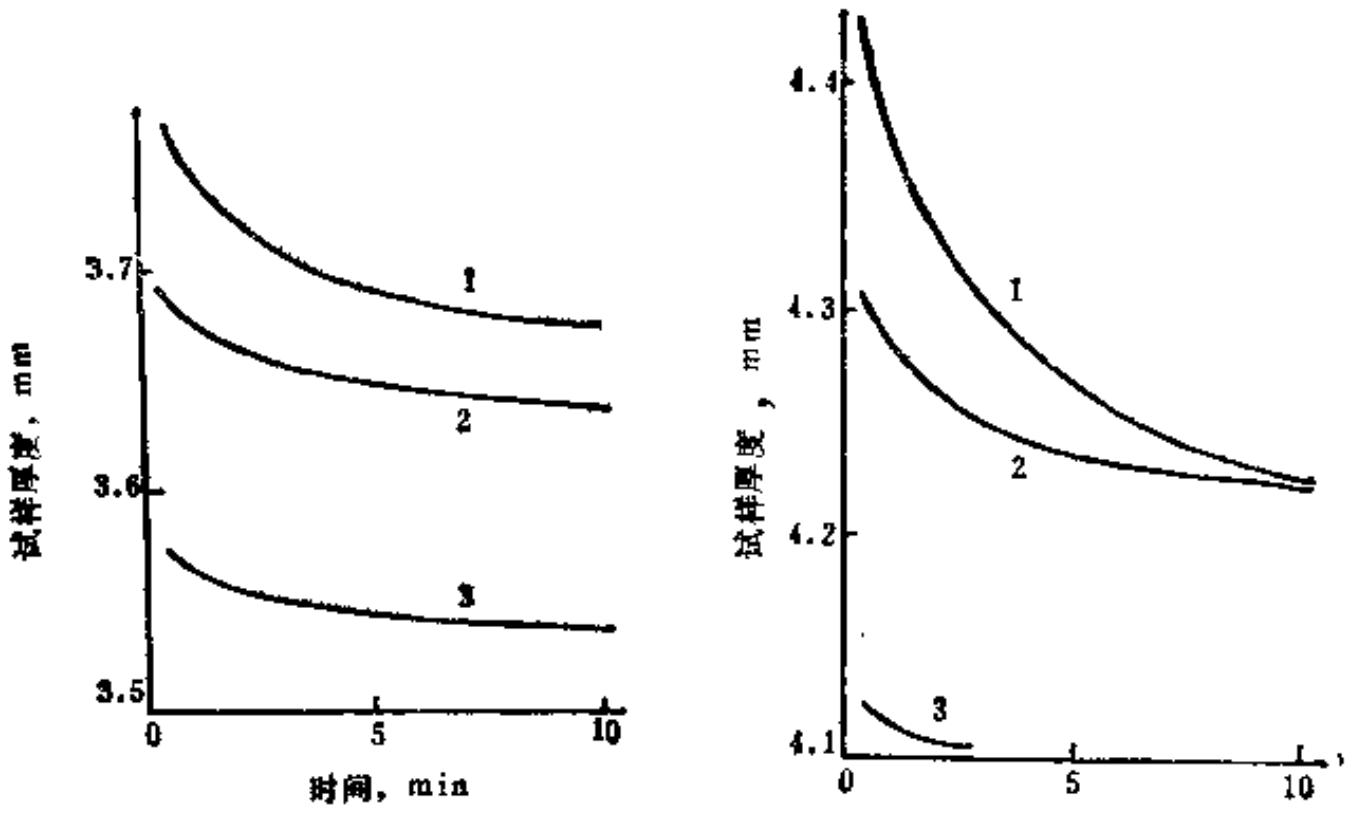


图 4-34　在100℃下试样压缩厚度的变化

（a）压力90kPa，平板面光滑；（b）压力18kPa，平板面带齿；
1—无剪切；2,3—剪切

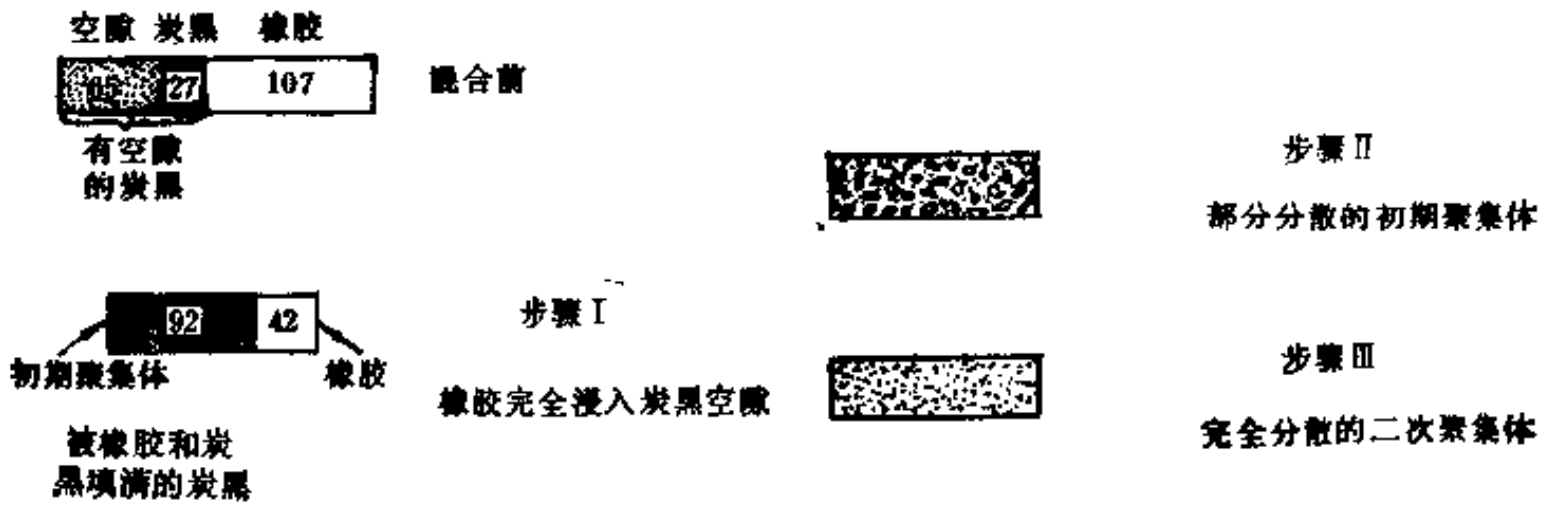


图 4-35　混炼天然橡胶(100份）和炭黑ISAF(50份）时的体积变化

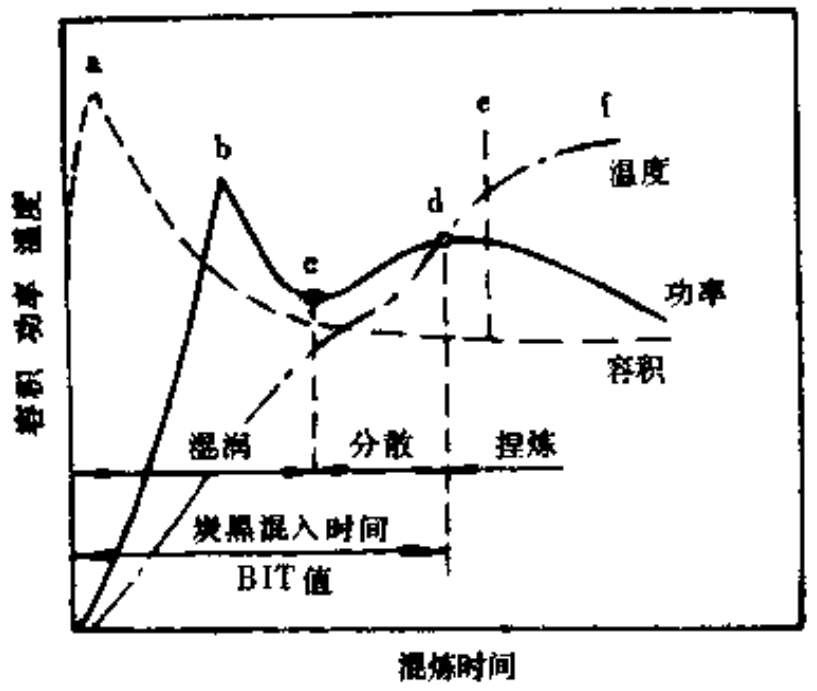


图 4-36　混炼过程中温度、体积和功率的变化

a—加入配合剂，落下上顶栓；b—上顶栓稳定；c—功率低值；d—功率二次峰值；e—排料；f—过炼及温度平坦

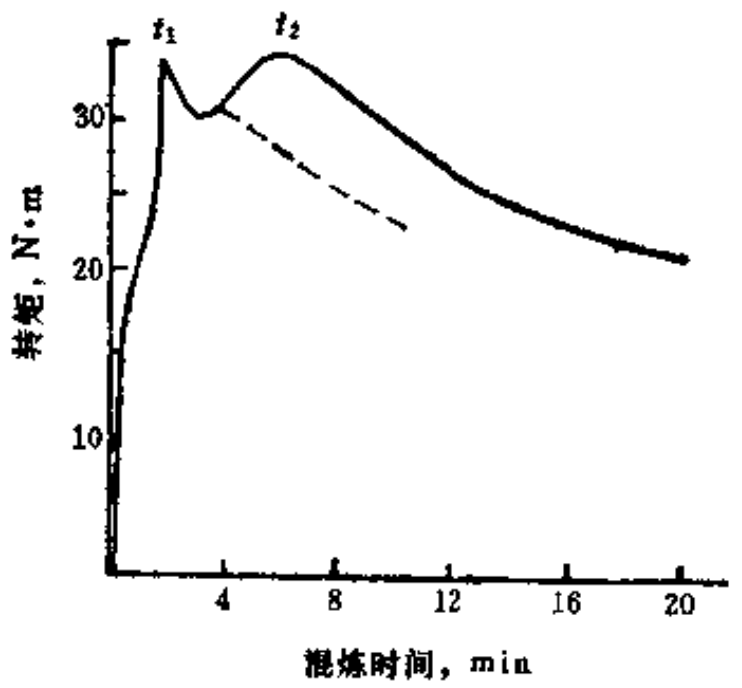


图 4-37　炭黑N-339与充油丁苯橡胶混炼曲线

炭黑的结构性会影响混入曲线的特征。一般来说，结构性高（DBPA吸着量 $90m^3/100g$ 以上）者会出现第二峰，结构性低者则不会出现第二峰，如图4-38所示。

炭黑用量很少，若20重量份以下时，也不会出现第二峰值。

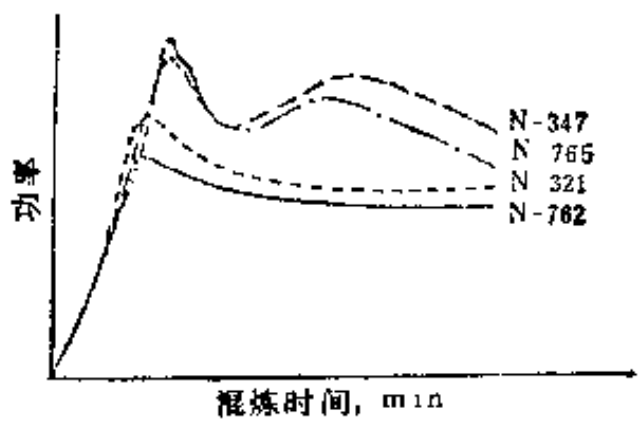


图 4-38 几种炭黑混炼时的功率曲线

N-347—DBPA吸着量为125cm³/100g，表面积为96m²/g；
N-765—DBPA吸着量为112cm³/100g，表面积为32m²/g；
N-321—DBPA吸着量为55cm³/100g，表面积为96m²/g；
N-762—DBPA吸着量为65cm³/100g，表面积为29m²/g

各种白色填充剂的混入特性与炭黑不同，它们属亲水性，易结团，与橡胶湿润性差。橡胶渗入白色填充剂间隙很困难，而且渗入速度也很慢，混入比炭黑为慢，只要不是特殊处理的碳酸钙，不在高速下混炼，就不会出现第二峰。即使在高速密炼机中，白色填充剂的混炼也有别于炭黑，它多先以第一种分层式方式混入。为此，加料后先不宜降下上顶栓，而应让辊筒运转一段时间后再放下上顶栓。这样混入虽然较慢，但易分散。不然，投料后立即放下上顶栓，白色填充剂便会聚集、结团，给后续分散带来不良影响。

b．橡胶　橡胶种类对混入的影响十分明显，即使是丁苯橡胶，若型号不同，其混入时间也不相同，如图4-39所示。

橡胶分子量分布对炭黑混入时间的影响如图4-40所示。

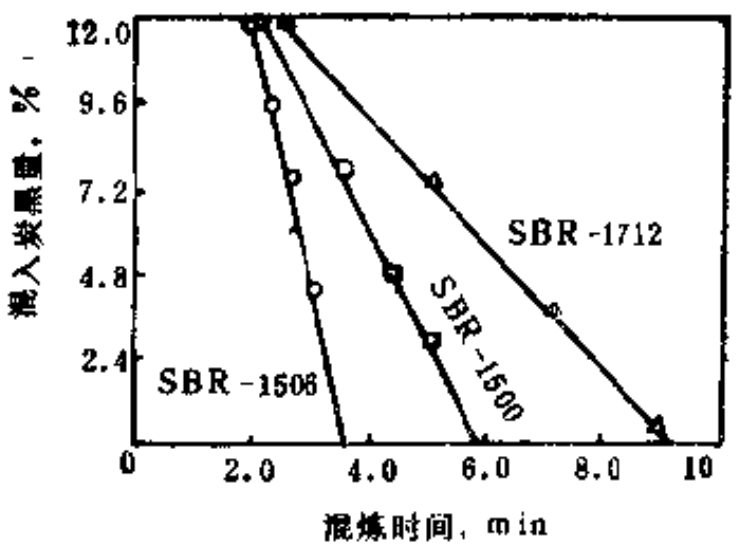


图 4-39 三种丁苯橡胶SBR与炭黑N-339混入时间曲线

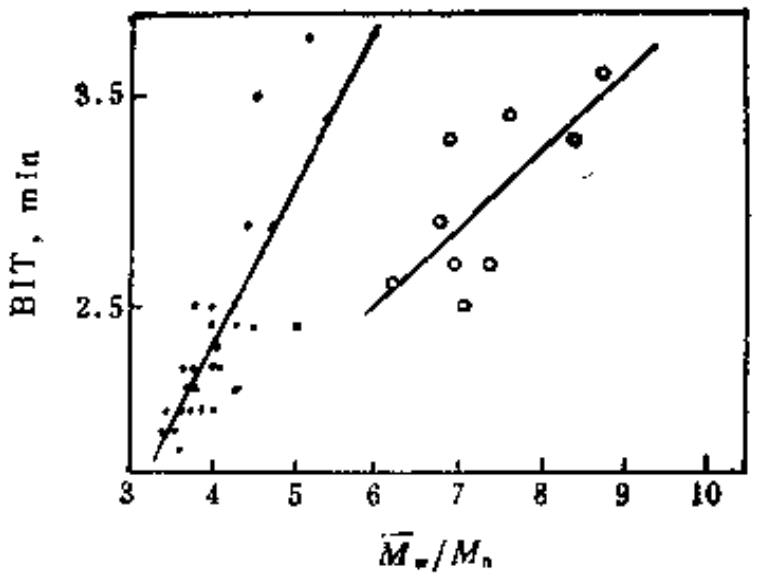


图 4-40 分子量分布对BIT的影响

○—乳聚丁苯橡胶；●—溶聚丁苯橡胶

由图4-40可见，分子量分布在3以上的丁苯橡胶与炭黑混炼时，混炼曲线会出现第二峰值，BIT值随分子量分布增大而增长。

分子量分布会影响混炼曲线第二峰的出现。如果分子量分布较窄，则可能不出现第二峰值，如图4-41所示。

橡胶分子量对混炼的影响如表4-11和图4-42所示。分子量愈低，混入时间（BIT）越短。

c．密炼机　密炼机对混入的主要影响因素是转速。转速低时，橡胶界面形成的形式是拉伸，混入时间较长，在混入同时产生分散，因此较难出现第二峰值。转子速度快时，剪切力高，橡胶界面形成的形式则以断裂为主。炭黑混入时间短，如表4-12所示。

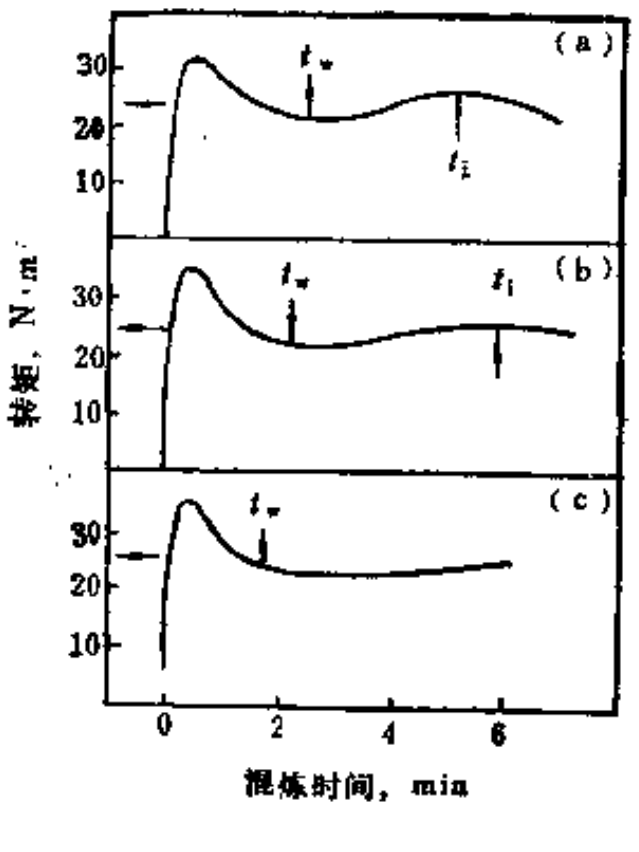


图 4-41　三种丁苯橡胶混炼时的转矩-时间曲线
（a）低温乳聚丁苯橡胶；（b）宽分布溶聚丁苯橡胶；（c）窄分布溶聚丁苯橡胶

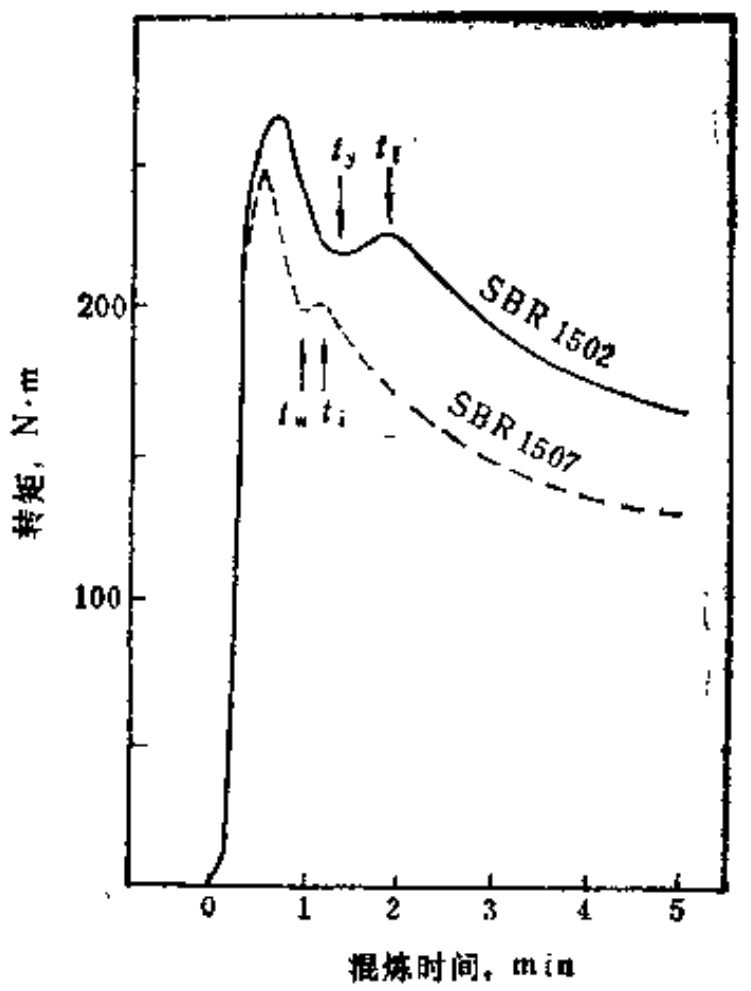


图 4-42　橡胶平均分子量对BIT的影响
——丁苯橡胶SBR 1502（高分子量）；----丁苯橡胶SBR 1507（低分子量）

表 4-11　各种橡胶的混炼时的BIT（含50重量份N-339）

橡　胶	分子量，$\times10^{-3}M_w$	BIT，min	橡　胶	分子量，$\times10^{-3}M_w$	BIT，min
丁苯橡胶(SBR 1506)	110	1.2	充油丁苯橡胶(SBR 1712)	366	3.2
丁苯橡胶(SBR 1500)	192	1.8	充油顺丁橡胶(BR CB441)	280	5.0

表 4-12　转速对炭黑N-339（50重量份）混入时间的影响

橡　胶	BIT，min	
	20r/min	50r/min
丁苯橡胶SBR 1500	5.88	2.51
丁苯橡胶SBR 1712	9.24	3.47

几种密炼机的转子形状对混炼曲线的影响如图4-43所示。

由图4-43可见，在混炼丁苯橡胶与炭黑时，剪切型密炼机（标准准转子N型和新型转子ZZ_2型），以及啮合型密炼机（转子S型）的混炼功率曲线有明显不同：班伯里型的第二峰值出现得极快，肖氏密炼机的第二峰值出现甚慢，因为肖氏密炼机的情况与开炼机相似，炭黑在两个相对转动的转子间慢慢混入橡胶，同时进行分散。橡胶与填充剂混为一体，即出现第二峰值时，分散也几乎同时结束，所以延迟了BIT时间。

d．油与表面活性剂　大量的油与炭黑一起加入橡胶混炼时，炭黑会优先吸附油形成所谓硬二次聚集体，影响功率曲线，不出现第二峰值。如果油在炭黑混入后期加入，不影响橡

胶-炭黑柔软聚集体的形成，那么可出现显著的第二峰值。

表面活性剂会促进混入过程，因为它能提高炭黑和其它类填充剂与橡胶的湿润性。

（3）混入终点的胶料形态　混入终点时尽管含炭黑的聚集体已混入纯橡胶相中，但是远未分散到胶体状态。Boonstra等人把到达第二峰点的胶料取样后进行硫化，并拍摄显微镜照片，证明此时含炭黑的聚集体粒子还相当巨大，粒径为10～100μm，有待分散，见图4-44。

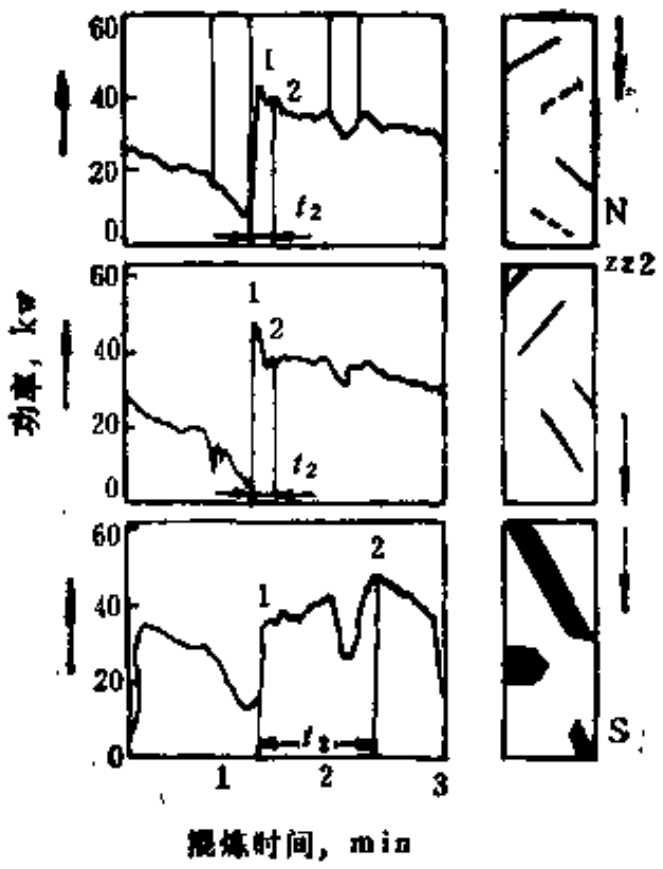


图 4-43　转子形状对功率-时间曲线的影响

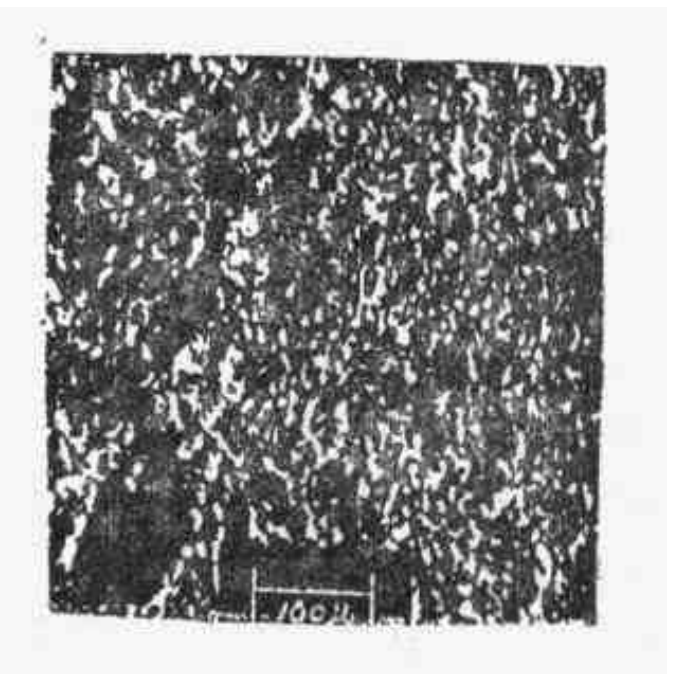


图 4-44　充油丁苯橡胶与50份炭黑（ISAF）混炼1.5分钟后状况

2．分散

分散是混炼过程中最困难，也是最关键的一个阶段，根据Cotton的研究，分散主要发生在第二峰点之后。以顺丁橡胶与炭黑N339胶料为例，在第二峰点处，95%以上炭黑已混入橡胶（被浸润），未混入炭黑约只占4.5%，但是，已混入炭黑直径较大，呈二次聚集体状几乎没有分散，未达到胶体状态。这些二次聚集体在第二峰点后开始破碎，瓦解后逐渐分散。

（1）分散条件　粒状配合剂的分散主要依靠较强的剪切应力来完成。在混炼过程中，剪切应力不仅与机械作用力的大小有关，而且与胶料粘度有关。炭黑混入橡胶时，胶料形成碎块，然后形成整块胶料，粘度增大。此时由于胶料粘度增大而产生较强剪切力，炭黑聚集体才产生有效的分散。据此，Mekelvey提出了炭黑聚集体分散的理论模式如图4-45所示。

如图所示，设炭黑（或其它填充剂）聚集体由两个相互粒子组成，且与相邻聚集体之间不存在相互作用。作用于该系统的力，有粒子之间的分子间力和粒子在液体介质中运动时产生的表面力。借助斯托克斯运动方程，对这个系统进行力学分析后可得到一个重要参数——分散准数K_d，

$$K_d = 6\pi R_a \eta v / F_A = 6\pi R_a \tau H_0 / F_A \qquad (4\text{-}4)$$

式中　K_d——分散准数；

τ——剪切应力，Pa；

F_A——粒子间相互吸引力，N；

R_a——粒子的半径，m；

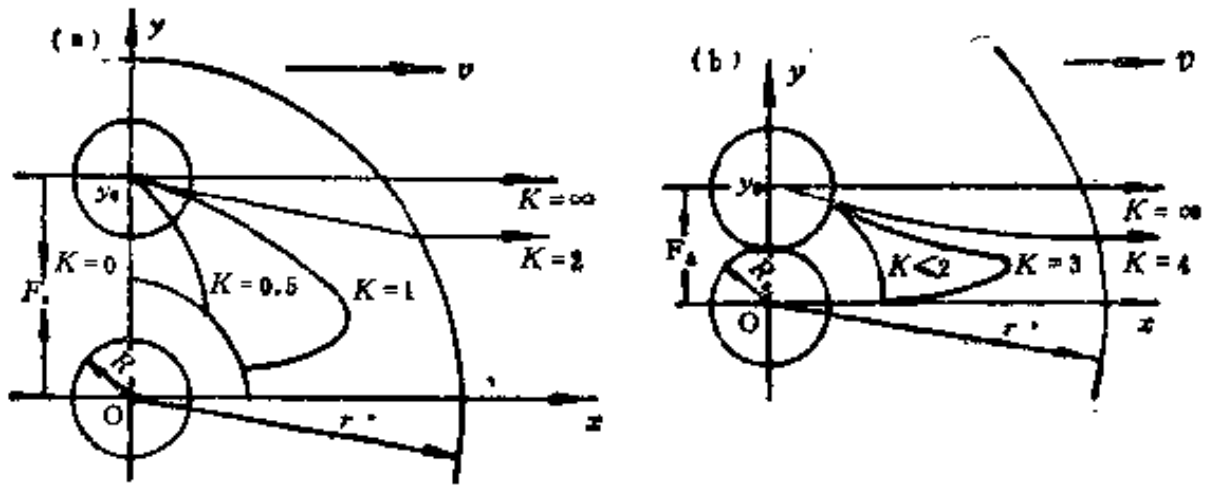


图 4-45 在不同剪切应力下，聚集体分散时粒子运动轨迹

（a）弱作用；（b）强作用

η——分散介质的粘度，Pa·s；

H_0——特征线性尺寸，m；

v——剪切速率，s^{-1}。

通过对分散过程微分方程近似解的分析，Mckelvey得出结论：在剪切力作用下，当$K>$(2～4)时，必定能使粒子分散。如果$K=\infty$，或者$K<2$，则不可能产生分散效果，而只是简单混合。因为在第一种情况下，分子吸引力F_A与介质中剪切应力相比较可以忽略不计；在第二种情况下，聚集体本身象一个粒子一样运动，而无分散效应。

按照上式可以估算分散炭黑聚集体所需剪切应力的大小，式(4-4)中不能确定的量为F_A。如果把两个炭黑粒子之间吸引比功（比能）W取为近似线性关系$W_a=f_a r$（r为分子间吸引力作用半径，f_a为分子吸引力强度），并认为$F_a=f_a s$（s为两粒子的实际接触面积），则可得到：

$$K_d=\frac{6\pi R_a \tau_d H_0}{sW_a/r}$$

$$\tau_d=K_d\frac{sW_a/r}{6\pi R_a H_0} \qquad (4\text{-}5)$$

式中 τ_d——分散应力，MPa。

假设：$W_a\approx 100$MPa（根据炭黑粒子表而润湿热能），$r=10^{-10}$m (1Å)，$s=10^{-12}m^2$，$R_a=10^{-6}$m，$K_a=4$，$H_0=10^{-2}$m，由此可得到：

$$\tau_a=\frac{4\times 100/10^{-2}\times 10^{12}}{6\pi 10^{-6}\times 10^{-2}}=0.2\times 10^5 \text{Pa}=0.02\text{MPa}$$

因此，分散应力大约是混合时的最大剪应力的1/10。Bolen 等用两个半径不等的同心圆筒组成的混合器对非牛顿流体进行试验，测得其剪切应力与转速之间关系如图4-46所示。

由图4-46可见，开始时剪切应力τ随转速提高急剧增加，然后便下降。间隙中剪切应力比流道中约大1倍。可以推断，胶料在本伯里密炼机中转子与侧壁之间所产生剪切应力较其它部位为高，这一部位的分散效率当然高于它处。

实践证明，凡能提高胶料剪应力的因素，如提高上顶栓压力，增加转子转速和提高胶料填充系数等，都能提高填充剂的分散效果。其原因概出于此。

在分散过程中，聚集体粒子相对于流线的方向很重要。如果粒状填料取向不好，即顺着

流线方向排列，即使$K>2\sim4$也不会发生分散。这时所需分散应力要提高若干倍。因此使胶料在密炼室中翻动，改变流线方向，对分散同样也很重要。

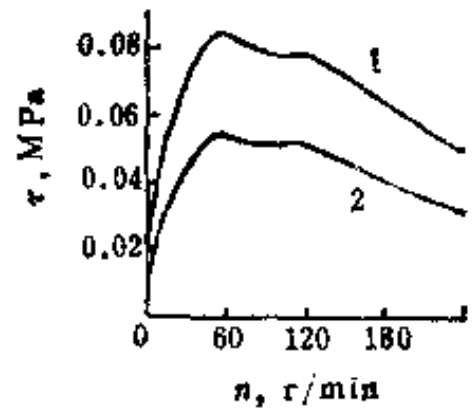


图 4-46 理想分散混炼机中剪切应力 τ 与转速 n 之间的关系

1—间隙中应力；2—流道中应力

试验表明，混炼作业中炭黑等填充剂的分散固然需要有较强的剪应力，但并不是剪应力越高越好。如果剪应力达到一定值（随填充剂种类而异）后，那么剧烈改变流线方向就是显得十分重要。以丁苯橡胶与白炭黑混炼分散为例，采用螺杆直径为40mm，$L/D=8$的压出机（除去机头，以消除返流压力）进行混炼，在较低的剪切速率，即较低剪切应力（约10^0/s，开炼机和密炼机剪切速率约为$10^2\sim10^3$/s）下通过7次，胶料集聚成块，再通过15次，由于多次改变胶料流线方向，其混炼效果，按胶料强度性能比较，可达到与用开炼机时大致相同程度。

（2）分散速度　根据Cotten的研究，粒状配合剂的分散速度主要取决于填充剂聚集体中吸留橡胶的释放速率。以充油顺丁橡胶与炭黑N339混炼为例，在布拉本德中转矩如图4-47所示。

由图可见，第二峰点以后，转动力矩值渐减。随着炭黑聚集体的分散，其中吸留橡胶也逐渐释放（见图4-3）。Cotten将图4-47转矩-时间曲线，从第二峰点值P_0到一定极限值P_∞看作以指数形式降低，并用下式表达：

$$\ln[(P_t-P_\infty)/(P_0-P_\infty)]=-Kt \tag{4-6}$$

式中　P_0——第二峰点时转矩；

P_t——混炼 t 时刻转矩；

P_∞——混炼极限转矩；

K——转矩下降速度常数。

通过计算$\ln(P_t-P_\infty)$与混炼时间 t 的关系，所得结果如图4-48所示。由图可见，两者几乎成直线关系，利用这一关系，可求出极限值P_∞和转矩下降速度常数K。

实验表明，转矩变量（P_0-P_∞）与第二峰值时吸留橡胶量有关；转矩变量（P_t-P_∞）与 t 时刻吸留橡胶量有关，速度常数K与第二峰值时吸留橡胶量无关，而随炭黑种类而变化。如表4-13所示。K值随着炭黑比表而积（用CTAB吸附法测定）增加而降低。随炭黑结构性（用DBPA值法测定）增加而上升。对表中数据进行分析整理，可导出如下经验公式：

$$K=0.544\times10^{-2}(S)-0.117\times10^{-2}(Z)-0.258$$

式中　S——DBPA值（炭黑吸油值）；

Z——CTAB值（炭黑的比表面积）。

炭黑的活性程度会影响分散速度。随着活性降低（高温石墨化处理），会导致：①第二峰值的转矩值P_0下降；②分散速度常数K下降；③ΔP_{20}值变小。

橡胶不饱和度的增加，会使分散速度上升，如表4-14所示。

如表4-15所示，炭黑用量增加能促进分散，因为炭黑用量增加，胶料粘度升高，随之剪切应力增大，导致分散速度上升。

温度对分散速度的影响如表4-16所示。高温不仅加快了分散速度，而且改善了分散状态

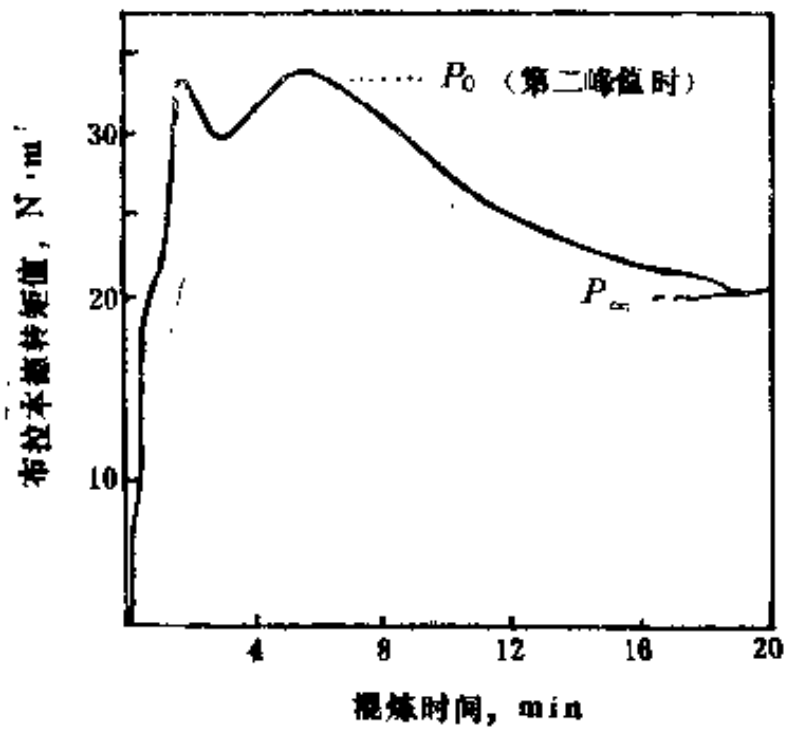


图 4-47　充油顺丁橡胶与炭黑N339混炼转矩-时间曲线

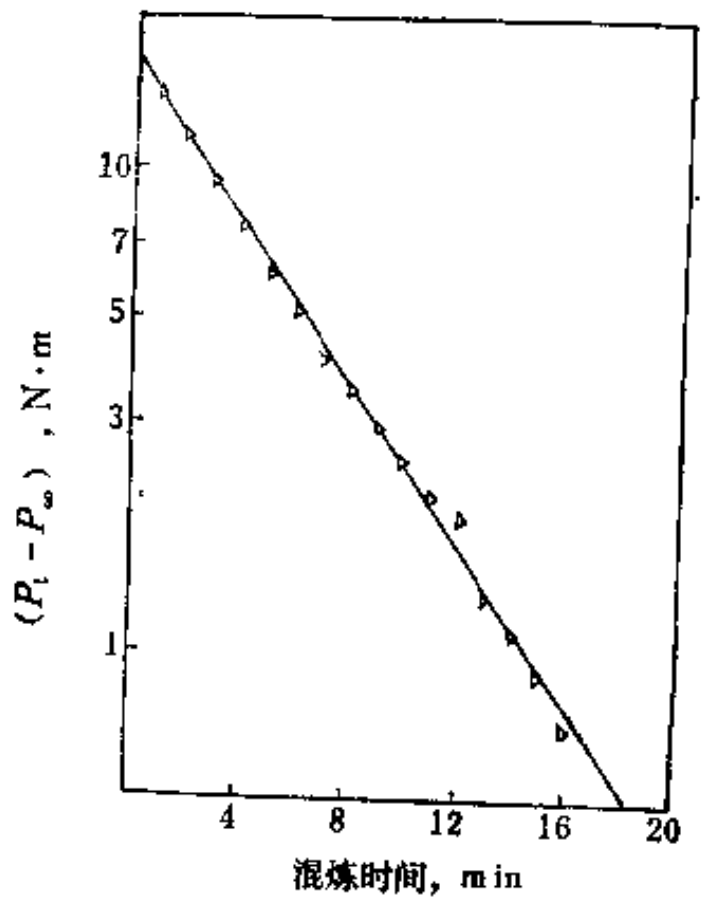


图 4-48　转矩下降速度常数的分布

$$\ln[(P_t-P_\infty)/(P_0-P_\infty)]=-Kt$$

表 4-13　充油聚丁二烯橡胶与不同炭黑共混的特性

炭黑种类	CTAB表面积 m^2/g	DBPA值 $(cm^3/100g)$	混炼转矩值，N·m			分散速度常数K min^{-1}	P_∞计算值 N·m
			P_0	P_{20}	ΔP		
N550	43	88	30.89	18.83	12.06	0.18	18.04
N351	73	92	32.07	18.93	13.24	0.16	18.04
N347	87	96	22.36	19.42	12.75	0.14	18.44
N375	98	95	32.07	20.59	11.67	0.16	19.22
N220	112	97	33.15	20.59	12.55	0.14	8.83
N234	120	97	34.13	20.69	13.44	0.13	18.44
N299	105	104	34.32	19.32	15.0	0.19	18.44

表 4-14　炭黑在丁基橡胶中的分散特性（80℃混炼）

丁基橡胶型号	不饱和度 %	炭黑种类	炭黑凝胶量 %	电阻率 Ω·cm	速度常数K min^{-1}
IIR-100	0.7	N339	15.5	195	0.15
IIR-102	2.2	N339	17.6	390	0.16
IIR-100	0.7	N220	11.3	70	0.18
IIR-102	2.2	N220	14.0	115	0.19
IIR-100	0.7	N220①	4.7	65	—
IIR-102	2.2	N220①	5.0	70	—

① 表示石墨化。

（由电阻率数据可以证明）。Cotten认为，这是由于高温使聚集体粒子之间内聚力下降 的缘故。由此，提出了“高温有利”的观点，而有别于 McCelvey 的“低温有利”的观点。因为温度升高虽然会降低粘度，使剪切应力下降，但更重要的是能降低炭黑聚集体的内聚力，而

表 4-15 炭黑(N347)用量对混炼的影响

配合量（重量份）	分散速度常数 K, min^{-1}	到达第二峰值的时间，min	配合量（重量份）	分散速度常数 K, min^{-1}	到达第二峰值的时间，min
0	—	—	65	0.34	5.0
20	0.05	1min以下	50	0.19	3.2
35	0.09	3.5	（松散状态）		
50	0.16	3.8			

表 4-16 温度对炭黑分散速度的影响

炭　黑	混炼温度，℃	分散速度常数K, min^{-1}	炭黑凝胶量，%
N220	80	0.14	20.0
N220	120	0.15	20.5
N347	120	0.20	19.6

有利于分散。

总之，炭黑等填充剂的分散，不是一件容易的事，用200倍显微镜观察胶料，即可发现2μm的聚集体约含有700个聚集体粒子，其被吸留橡胶所占比例颇大，几乎与100μm直径的聚集体所吸留的橡胶量完全相同。

3．混合

混合主要依靠胶料的剪切应变、拉伸应变和压缩变形来完成。因此，与物料累积应变量有关。

混合过程可用一简单模型来表示。设一立方体微元，由许多相互交替排列的黑白层所组成，如图4-49所示。在剪切向量$\vec{J}$变形作用下，小立方块的起始相带厚r_n逐渐减小，而其长度和相界面面积则逐渐增大。当胶料在同心圆筒之内的环形间隙中受剪切（类似于密炼机中）时，相带厚度与转子的转数近似地成反比例减小。

$$r_n = L/(n+1) \approx L/n \tag{4-7}$$

式中　n——转子转数；

L——两圆筒之间间隙。

按照莫尔的混合模型，混合使各组分受拉伸而成为长的薄层，直到薄层的厚度达到组成粒子的尺寸大小时为止（图4-50）。

由图4-50可见，与分散一样，相带相对于物料流动方向（即流线方向）对混合效果极为重要。如果物料排列方向有利，则有利于混合，相反则不利。例如把小立方体翻转90°，即相带与流线方向一致（顺着流线），那么无论多大剪切应变也不会增加相带长度。图中A的配合剂所处位置最为有利，混合效果最好，分布均匀，B和C中配合剂所处位置或区间不利，结果混合不均，只是在局部或流线上混合。

式(4-7)可以用来粗略评价设备的混合效果。如果密炼机转子凸棱与室壁间隙为5mm，转子转速为40r/min，经3分钟混炼后，则相带厚度是$5/(40\times3)\approx0.04$mm。炭黑最大粒径（$D<1\mu$m）比这个值小得多，但在生产实际中，对一般胶料来说，炭黑聚集体尺寸在10μm

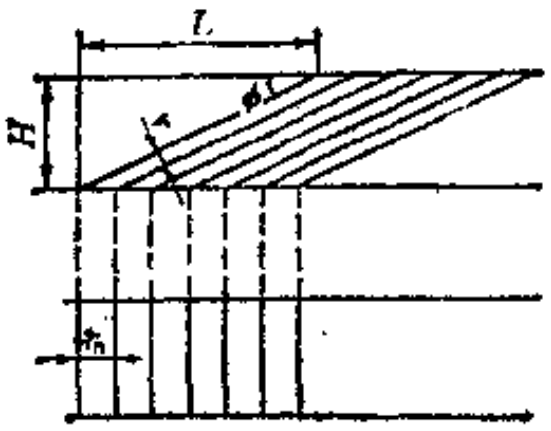


图 4-49　在剪切应变($\gamma=L/H$)作用下相带厚度r_n的减少

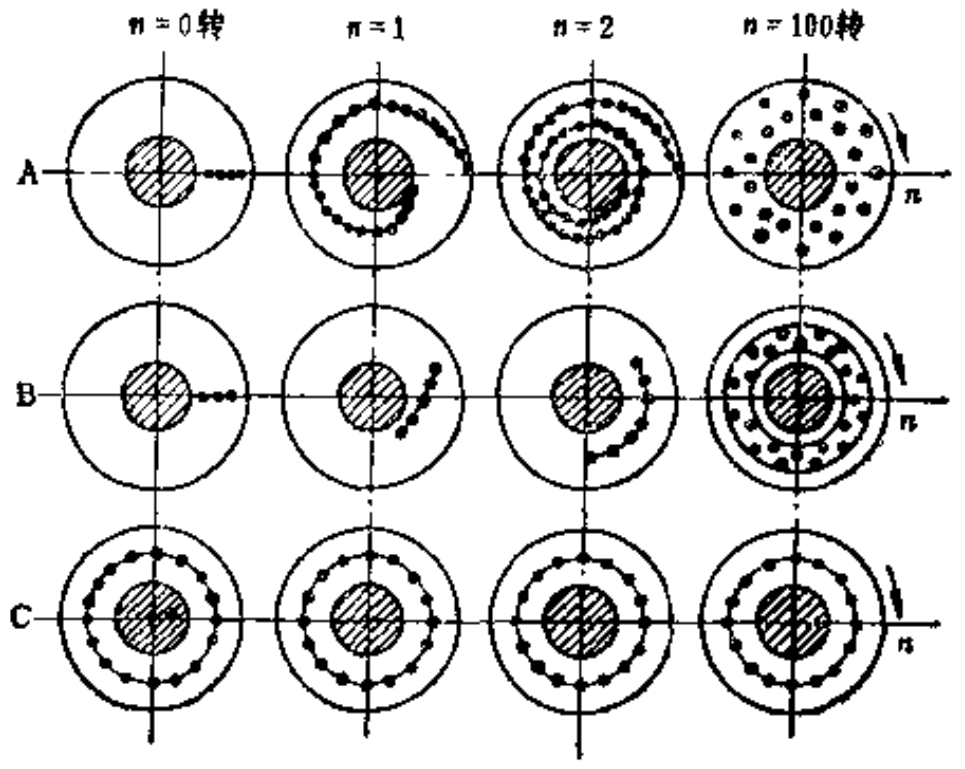


图 4-50　莫尔混合模型示意

A—最佳起始方向（混合效果最好）；B—局部区域没有发生混合作用的情况；C—配合剂的取向与流线一致(无混合作用)

以下者颇多。这个值已接近于转子转动100～120转后所得的相带厚度，因此理想的密炼机能在3分钟内将橡胶与炭黑充分混合。其次还应考虑到，胶料本身在一转中的应变量为$\pi R/L$，例如当间隙为10mm，转子半径为15cm时，一转中应变量$\dot{\gamma}_r$约为100。

根据胶料在混炼中的流变特性，可以采用变形准则（流变学准则）来评价胶料的混合状态。由于层流混合会把原来各组分层（包括容易变形的配合剂团块或未填充炭黑的聚合物层）拉成厚度很薄的细条式薄膜，因此，根据组分夹层厚度变化和物料相分界面面积的相应增加就能估算胶料的混合效果。因此，一般混合效果可用应变速率$\dot{\gamma}$和变形时间t来表示。对于简单剪切变形，可以得到：

$$\frac{S}{S_0}\approx\gamma_r=\frac{1}{3}(1+\sqrt{1+(\dot{\gamma}t)^2})$$

如果$(\dot{\gamma}t)$足够大，而$(\dot{\gamma}t)^2\gg1$

则
$$\frac{S}{S_0}\approx\frac{1}{3}(1+\dot{\gamma}_r)\approx\frac{1}{3}\dot{\gamma}_r$$

用密炼机、开炼机和螺杆压出机混炼时，都可以用$\dot{\gamma}_r=\dot{\gamma}t$来计算混合效果。

密炼机转子的几何形状很复杂，本伯里型和肖氏密炼机的剪切速率一般为$10s^{-1}$。它们完成混合时的变形量$\dot{\gamma}_r$应在2000单位以上。

用开炼机混炼时，可得：

$$\dot{\gamma}=2\frac{v_x}{h_0}$$

式中　v_x——辊筒线速度；

h_0——两辊筒间隙。

在一个循环（胶料通过辊隙一次）内，胶料层通过辊隙的长度为$2\pi R$，剪切应变为$2\pi R\cdot2/h_0\approx6D/h_0$，如果$D/h=10\sim15$，则$\gamma_r=60\sim90$。实际上，只有一部分胶料产生上述

变形，每转变形量大约为20～30单位。为了达到密炼机的混合效果，开炼机必须完成100个左右循环。其应变量为：

$$(20\sim30)\times100=2000\sim3000\text{单位}$$

用螺杆压出机混炼时，其总剪切应变量为：

$$\gamma_{\cdot}=\frac{2L}{H(1-Q)}I(\varphi,Q)$$

式中 L——螺杆长度；

H——螺棱或特殊混合元件高度；

φ——螺杆螺纹线的升角；

Q——压力流与拖动流的比值；

I——积分表达式。

I值用表格给出，数值波动范围为1.4～3.8。一般升角$\varphi=30°$和$\theta=0.3$时，I为1.5。$\gamma_{\cdot}=4L/H$，即剪切效果是简单平行板拖动流剪切的4倍。一般热喂料橡胶压出机的L/H值为20～30，其$\gamma_{\cdot}=80\sim120$，混合效果不大；冷喂料压出机$L/H=100$，$\gamma_{\cdot}=400$。压出机机头阻力较大时，$\gamma_{\cdot}$可达700～800单位，可接近密炼机混合效果。

第二节 最佳混炼及其测定方法

为了保证橡胶制品和半制品的性能与质量，防止发生胶料混炼不足或混炼过度，必须正确确定最佳混炼状态，有效地控制混炼过程。

一、最佳混炼

（一）混炼过程中胶料性能的变化

混炼是多组分胶料进行混合、分散，并形成具有复杂网络结构的胶态分散体的物理-化学过程，也是对橡胶进行改性的过程，在此过程中，胶料及其硫化胶的性能会不断发生变化。

橡胶与配合剂混炼时，转矩随混炼时间而变化，如图4-51所示。

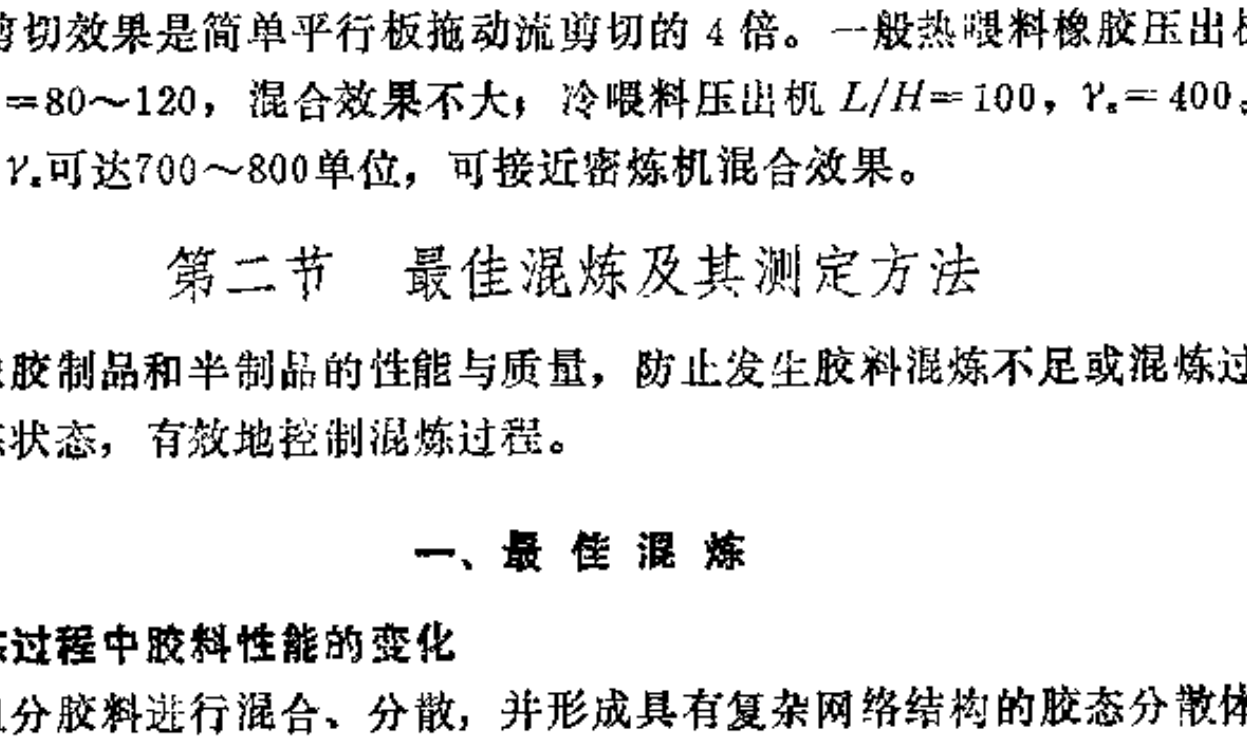


图 4-51 氯丁橡胶CP-50与炭黑N324(50份）混炼过程动力学曲线（布拉尔德混合器）

t_1—配合剂混入时间；t_2—分散时间

在图4-51中，混炼曲线上有两个特性点B和C，它们所对应的时间分别为t_1和t_2。t_1为炭黑等填料完全混入时间（即BIT），t_2为分散时间（t点）。t_1和t_2是混炼中的两个重要工艺参数，反映胶料的基本混炼特性。

胶料组分和混炼条件不同时，它们的t_1和t_2值也不同，硫化胶性能将随之发生变化。当混炼达到C点（即t_2）时，曲线振幅显著减小，趋于平滑；此时，胶料温度跃升3～5℃，进一步加工，胶料温度又有所下降；胶料体积也发生突然变化。

橡胶与炭黑等混炼时，胶料工艺性能随混炼时间而变化，如表4-17所示。

表 4-17 几种橡胶混炼胶性能与混炼工艺参数的关系

（氯丁橡胶含50份炭黑П324；丁腈橡胶含60份炭黑П324）

橡胶类型 / 性能指标	氯丁橡胶Ф-50（含凝胶71重量%）	氯丁橡胶（已塑炼）	丁腈橡胶СКН-18М	丁腈橡胶СКН-26М	丁腈橡胶СКН-40М
临界混炼时间t_2, min	22	7	10.5	12	13.5
混炼胶密度, kg/m³×10⁻³					
（t_2—2）min时	1.249	1.254	—	0.963	—
（t_2+1）min时	1.368	1.37	—	1.122	—
压出机头处压力，MPa					
（t_2—2）min时	22	20.8	12.2	16	21.5
（t_2+1）min时	7.9	8	10.8	13	15
压出收缩率					
（t_2—2）min时	1.86	1.8	1.8	1.82	1.83
（t_2+1）min时	1.12	1.1	1.61	1.65	1.53
粘流活化能, J/mol					
（t_2—2）min时	84	—	67.2	79.9	92.5
（t_2+1）min时	54.7	—	33.6	33.6	29.4

由表4-17可见，（t_2-2）分钟时胶料工艺性能较差；混炼到（t_2+1）min时，胶料密度已接近理论值，粘流活化能下降，压出机机头处压力降低，胶料压出收缩率减小，电阻率增大，凝胶密度也增加。

橡胶与炭黑混炼时，硫化胶物理机械性能随混炼时间而变化，如表4-18所示。

表 4-18 混炼时间对丁腈橡胶СКН-26М标准硫化胶性能的影响①

混炼时间, min	拉伸强度		扯断伸长率		$\sigma_{真实}$ MPa	拉伸10%耐疲劳性压缩率2%	
	σ, MPa	波动系数 W, %	ε, %	波动系数 W, %		N, 千次	波动系数 W, %
（t_1+2）	23.8	12	457	13.4	132.6	32.4	7.4
（t_1+8）	29.5	12.1	462	11.1	165.8	88.8	6.9
（t_2—2）	29.3	5.5	494	9.8	174	111	6.7
（t_2+2）	28.9	5	510	4.5	176.1	227.4	4.1

① t_1=2min；t_2=19min；$\sigma_{真实}$——真实拉伸强度。

由表4-18可知，混炼不足（如t_1+8和t_2-2分钟等）时，硫化胶性能显著偏低，且数据

分散性较大；混炼到（t_2+2）分钟时，硫化胶强度和伸长率提高，耐多次拉伸疲劳强度几乎提高一倍，性能数据分散性降低，压出制品表面状态改善。

混炼时间过长，即发生过炼，容易导致机械降解的胶料，引起硫化胶性能下降。

丁苯橡胶混炼胶及其硫化胶的性能在混炼过程中的变化如图4-52所示。

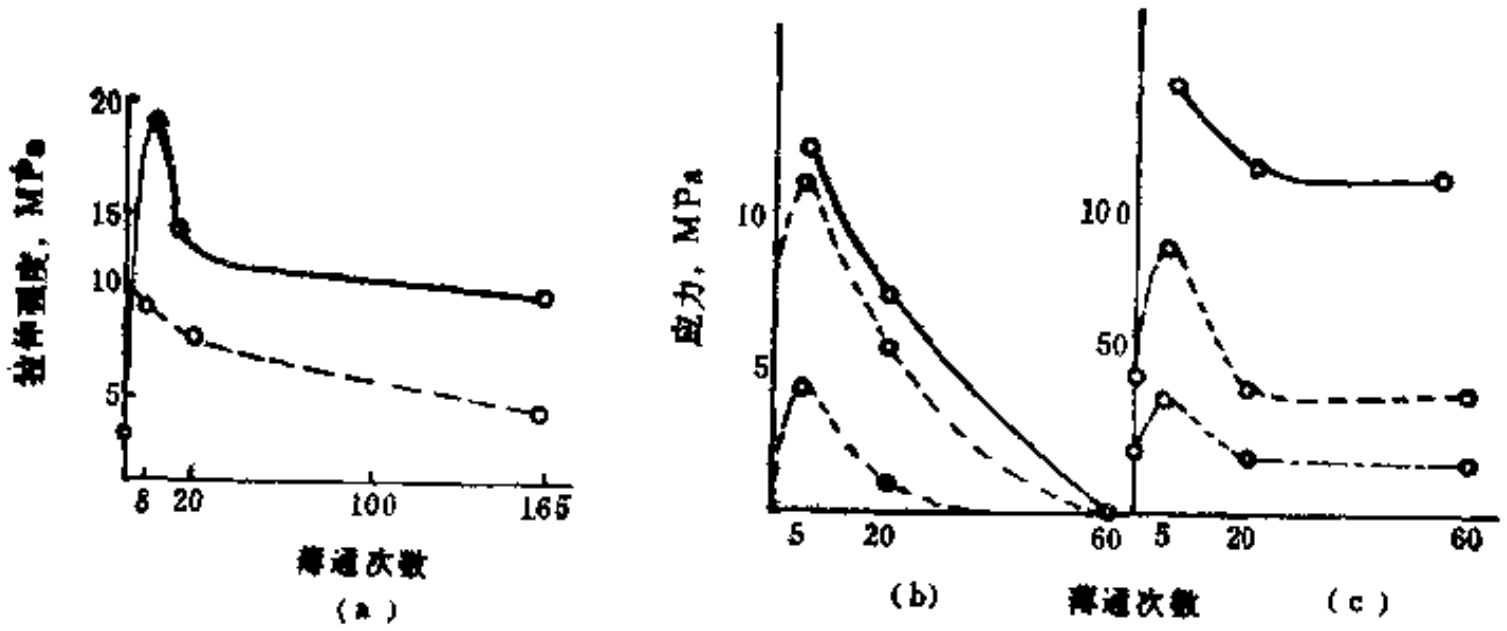


图 4-52　丁苯橡胶CKC-30A未硫化胶料（a）（b）及其硫化胶（c）的应力在混炼中的变化

（a）——丁苯橡胶；（b）、（c）丁苯橡胶硫化胶

——丁苯橡胶未硫化胶料；——拉伸强度；——100%定伸应力；-·-·50%定伸应力

天然橡胶混炼胶与此情况相似，过度混炼会引起大分子降解，导致物理机械性能降低。如图4-11所示。

由上可见，混炼不足或混炼过度都会有损于胶料及其硫化胶的性能，只有最佳混炼才能获得良好性能的混炼胶和硫化胶。

（二）最佳混炼

由上可见，最佳混炼就是胶料及其硫化胶的综合性能达到最佳值时的混炼状态。获得最佳混炼所取用的混炼温度和时间等称为最佳混炼条件。一般来说，只有处于最佳混炼状态时，胶料的工艺性能及其硫化胶的各项物理机械性能才出现最佳值；处于最佳混炼前期称为欠炼，后期的可称为过炼，其工艺性能和物理机械性能都较差。

由于橡胶的各项性能往往不会同时达到最佳值，而且不同工艺操作对混炼胶的工艺性能要求也不相同，因此最佳混炼必须根据胶料的各项性能指标综合考虑。有时，为了满足加工需要，也可根据某些主要性能指标来选择最佳混炼状态。这种最佳混炼就具有明显的工艺意义。

实质上，混炼是橡胶与配合剂形成凝胶等网络结构的胶态分散体的过程。

在混炼过程中，橡胶中的各种结构，如结晶、超分子结构、凝胶和立体网构等会在不同程度上阻碍混炼的进行。如图4-52所示，在达到t_2时刻之前，橡胶中的超分子结构阻碍橡胶大分子在填料粒子表面的合理粘附与排布，仅能形成十分松散的橡胶-炭黑凝胶。随着混炼机械力的作用，超分子结构、硫键及其它形式的结构单元被破坏，到达t_2时才逐渐消失。此时，橡胶分子运动性突然增大，橡胶分子与炭黑充分结合，并产生结构重排；同时，橡胶在炭黑表面产生补充吸附，使胶料发生有序化过程。这种变化类似于结构转变，即形成混炼网络结构。表现于外部的现象是混炼胶温度升高（吸附热析出），密度增大和粘流活化能降低。

胶料的这种最佳混炼结构的形成是有条件的，是受多种条件制约的。就是说，在有利条件下，最佳混炼状态能较快地形成；在不利条件下最佳混炼状态会延缓，或无法形成。主要影响因素和条件有原材料特性、橡胶结构、填充剂用量与活性、机械作用力、混炼温度和操作方法等。例如，丁腈橡胶随着丙烯腈含量增加，其最佳混炼时间会延长。氯丁橡胶中，凝胶结构会有碍混炼进行。但是，如果先进行塑炼，破坏凝胶结构，使之消失，那么混炼时间t_2会缩短2/3（见表4-17）。

填充剂用量适当，有利于橡胶-炭黑有序化结构的形成，有利于达到最佳混炼状态，如图4-53所示。

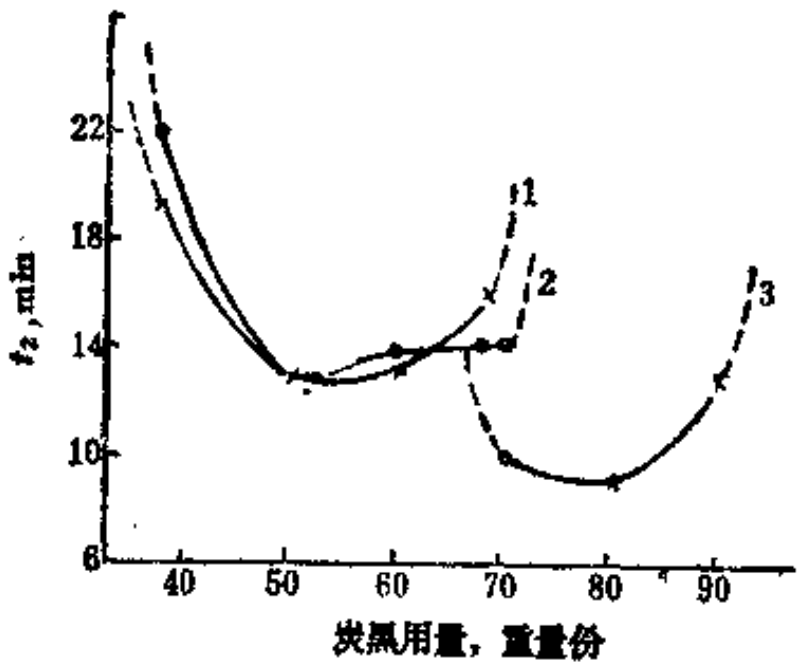


图 4-53 丁腈橡胶CKH-26M特性混炼时间 t_2 与炭黑用量及活性之间的关系

1—炉黑П234；2—炉黑П324；3—炉黑П803

由图4-53可见，在炭黑用量过少或过多两种情况下，均无法达到分散时间t_2。因为炭黑用量过少，不能形成连续相；炭黑用量过多，可能有许多未结合炭黑（游离炭黑）存在。

此外，其它影响因素还有装料系数和冷却水温，等等。

由上可见，制备混炼胶时，为获得最佳稳定性能，必须采取最佳操作条件，使混炼过程达到t_2阶段。为此，必须满足两项基本条件：①形成与混炼时间t_2相应的混炼胶结构；②采用最佳混炼温度。

从混炼过程中胶料结构变化可知，最佳混炼就是指胶料达到胶态分散和形成凝胶等网络结构时的混炼状态。由于填充剂分散度和胶料网络结构与胶料性能密切相关，所以由分散度或胶料性能来确定最佳混炼是比较合理的，事实上，它已成为现代各种混炼测量技术的理论基础。

二、最佳混炼的测定方法

测定胶料最佳混炼的方法，大体上可分为三类：（1）显微镜测定法；（2）物理性能测定法；（3）仪器法。

（一）显微镜测定法

在混炼过程中，胶料性能随着配合剂的分散而变化。为使胶料达到设计要求的性能，所用配合剂，特别是粒状填充剂必须达到适当分散度。为此，可采用显微镜进行测定，以检查其混炼程度。

用光学显微镜直接测定时，可采用两种方法：定性法和定量法。

1．定性方法

定性测定炭黑分散度的基本原理是，硫化胶撕裂表面凹凸不平的粗糙度完全可以表征胶料炭黑分散度的差异。利用反射光显微镜研究物体表面特性即可定性测定胶料中炭黑分散度。

测定时，将硫化胶试片撕裂或快速切割，暴露新鲜表面，用双目式反射光显微镜作低倍（约20倍）观察。将观察结果与5张标准照片（见图4-54）相对照，可确定炭黑分散度。

炭黑分散度等级如表4-19所示。

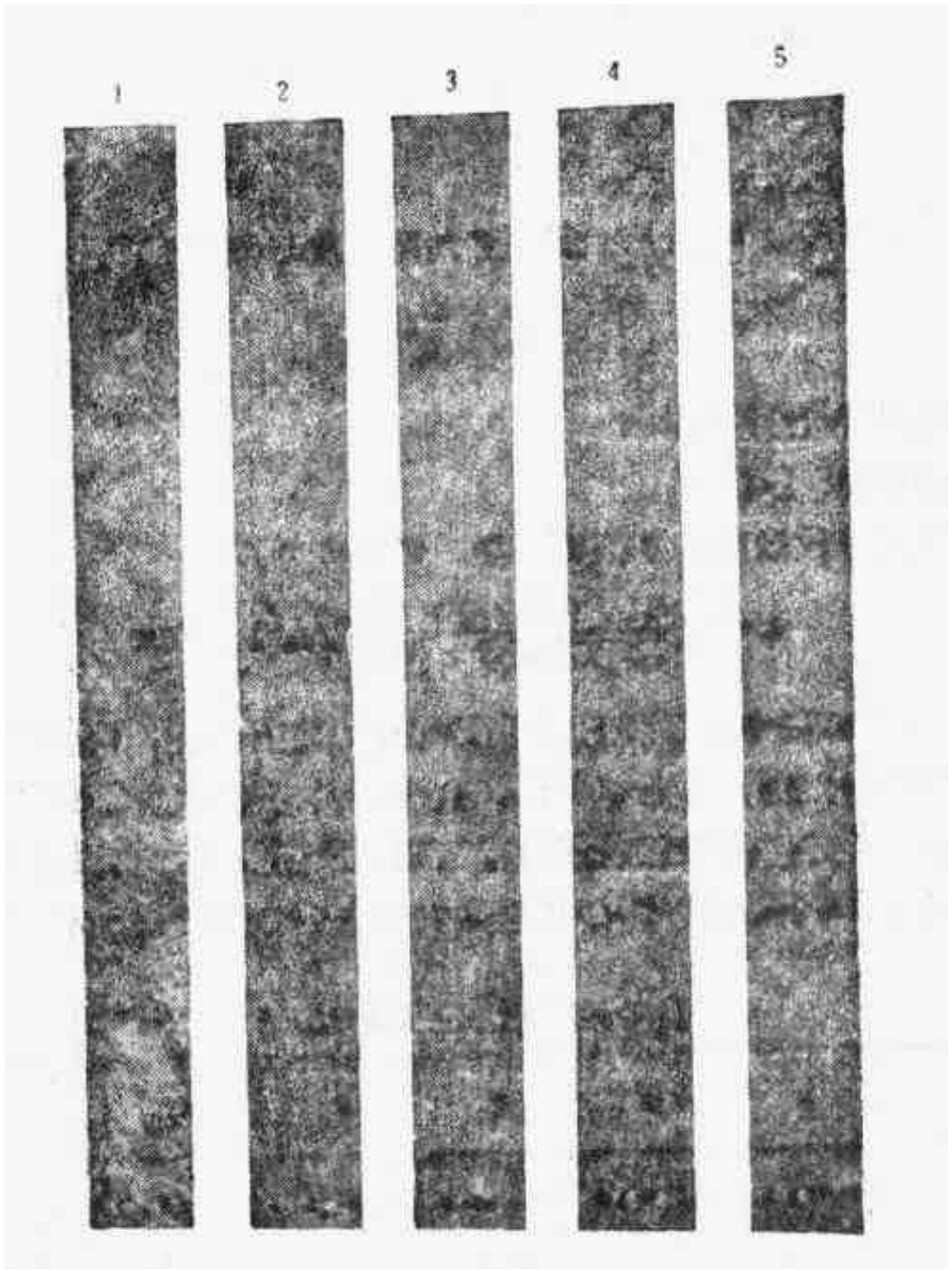


图 4-54 炭黑分散度标准照片（定性法）

将所测面粗糙度与图4-54的5级标准照片相比较，可确定所测胶料中炭黑分散等级。等级可用整数或分数值来表示，如“5”表示5级分散，“$4^1/_2$”表示4～5级之间的分散。

表 4-19 炭黑分散等级表（定性法）

数字等级	胶料分散程度，%
1	70
2	80
3	91
4	96
5	99

2. 定量方法

用透射光显微镜观察生胶薄片，几乎是无色、透明的、凡是加入橡胶的物质是不可溶的、有色的或与橡胶折射率不同的，均可在显微镜下观察出来。炭黑为不溶、有色物质，可用此法清楚地看到分散细节。

采用此法测定胶料中炭黑分散度时，可用包埋法或冷冻法制备薄型切片。薄膜一般可做成0.08mm厚，向四面拉伸后成0.01～0.02mm，用苯湿润，粘贴于玻璃片上，再加一滴苯，待溶胀后用毛笔将薄膜片贴平。用75～100倍透射光显微镜，取规格为1cm²面积内刻有10^4小方格的目镜计数板，对未分散炭黑块进行计数。计数板的每一小格为10μm^2，并规定大小占半小格以上的炭黑块为未分散粒子。试样从胶片的上、下、左、右、中5处各取一片。观察得平均值。并按下式计算分散度：

$$D = 100 - \frac{SV}{L} \tag{4-8}$$

式中 D——被测炭黑分散度百分数；

V——分散炭黑所占方格总数；

S——胶料膨胀因子，可用十字线刻度的目镜在低倍体视显微下测定：

$$S = \frac{S_2}{S_1}$$

其中 S_1——胶料包埋前截面积；

S_2——胶料膨胀后截面积；

L——胶料配方中炭黑所占体积百分数，计算式为：

$$L = \frac{\text{胶料相对密度} \times \text{炭黑重量}}{\text{炭黑相对密度} \times \text{胶料总重量}} \times 100$$

在美国ASTM D 2663法中，对上述方法所得结果进行分类，将分散度划分为8个等级（表4-20）。每个等级之间相差约为$\sqrt{3}$，实践证明，最有意义的分散区域为80～100%。

按炭黑团块大小分类对分析胶料性能特别有用。因为较大团块往往导致胶料及产品受损伤和破坏。为此，确定了6个等级，评分依据是它所占平均面积的大小（表4-21）。

表 4-20 炭黑分散度的分类

分散等级	A	B	C	D	E	F	G	H
分散度范围	100/98.6	98.6/96.0	96.0/91.8	91.8/84.4	84.4/71.6	71.6/48.4	48.4/0	0
范围的平均分散度，%	99.3	97.3	93.9	88.1	78.0	60.0	30.0	0
分散度范围宽	1.4	2.6	4.2	7.4	12.8	23.2	48.0	0

表 4-21 炭黑聚集体大小的分类

分类等级	1	2	3	4	5	6
聚集体的平均面积，×$(10\mu m)^2$	2.8	8.4	25.3	76	228	684
聚集体的平均直径，μm	19	33	57	98	170	295
分散范围[$(10\mu m)^2$]的格数	0.5/4.9	4.9/14.7	14.7/43.9	43.9/128.4	128.4/395.5	395.5/∞

两个相邻等级平均面积之比为1:3，每个等级参数（按直线尺寸计）之比为$\sqrt{3}$。

在实际中，很难进行计数，也没有必要。常用的方法是利用标准照片进行对比，求得分散度等级。标准照片如图4-55所示，图中横座标A、B、C、D、E、F、G、H为按计算法分类等级，纵坐标1、2、3、4、5、6为按炭黑团块大小分类等级。

目测数据可用指数表示，如C_4，字母表示分散等级，数字表示团块尺寸等级。

上述方法，以胶料炭黑体积含量为18%（即$L=18\%$）时求得。如果L不等于18%，则必须对L进行校正，然后使用上述标准照片。校正表如图4-56所示，图中对角线数字为不同的L值。

如果胶料中炭黑体积百分率为10%或25%，测得分散度为D级，则应分别校正其L值，

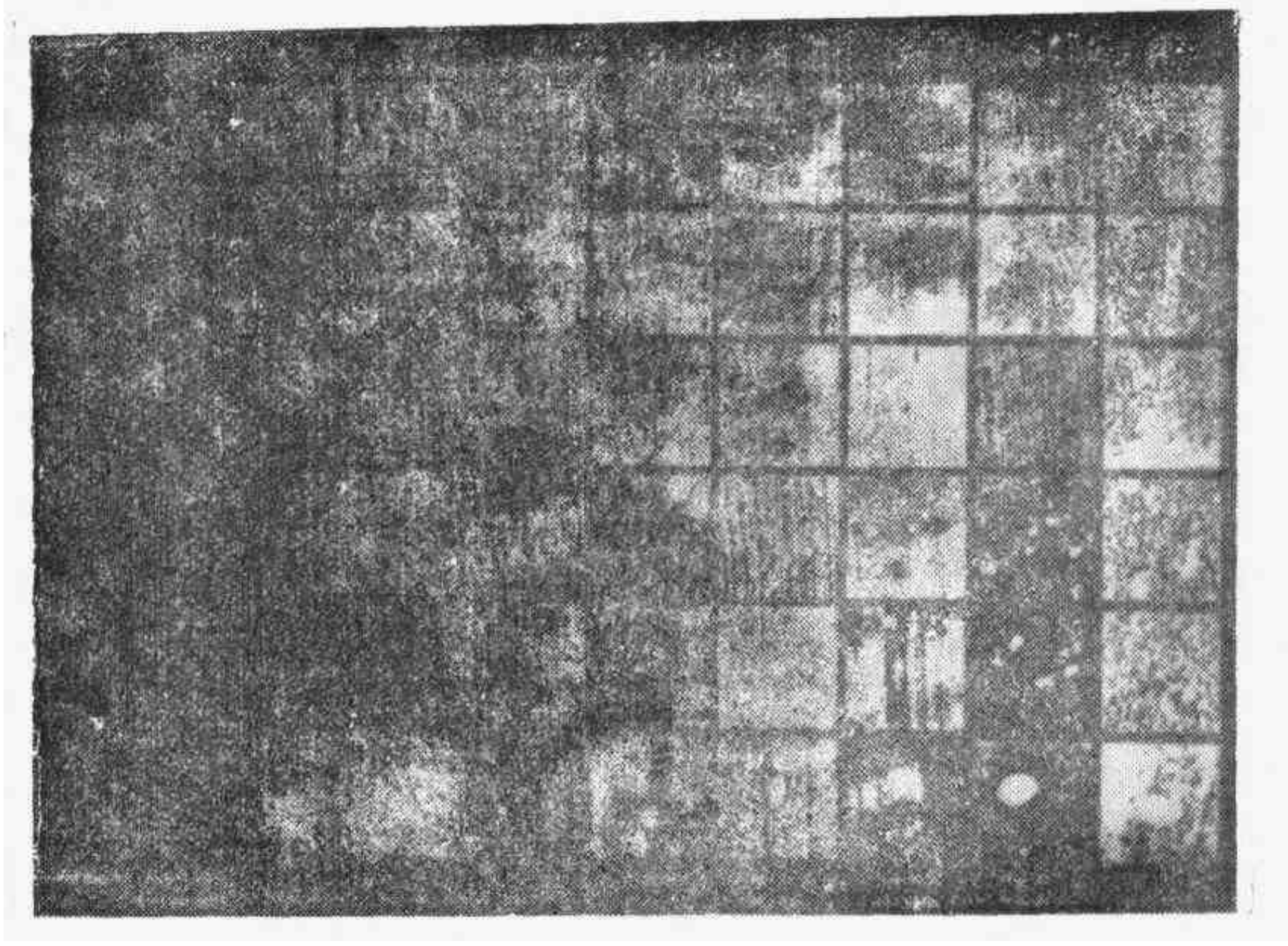


图 4-55　两个分类等级的标准照片

相应分散度等级为E级或C级。

3．标准测定法

为了可靠、快速、简便地测定橡胶中炭黑分散度，谢其昌研究并提出了改进的显微照相法，并于1985年被采用，据此制定了国家标准：硫化橡胶中炭黑分散度的测定——显微照相法（GB6030—85）。

该法的基本原理是，当一块硫化胶被切割而断裂时，由于未分散的炭黑聚集体相对于周围橡胶介质来说具有较高的硬度，致使切割径迹偏离，从而造成切割表面粗糙不平。炭黑分散越差，切割径迹偏离越严重，表面粗糙度则越大；反之则小。因此，根据已知标准照片，借助低倍率显微镜的观察，就能按切割表面粗糙度的不同来分析确定胶料中炭黑分散度。

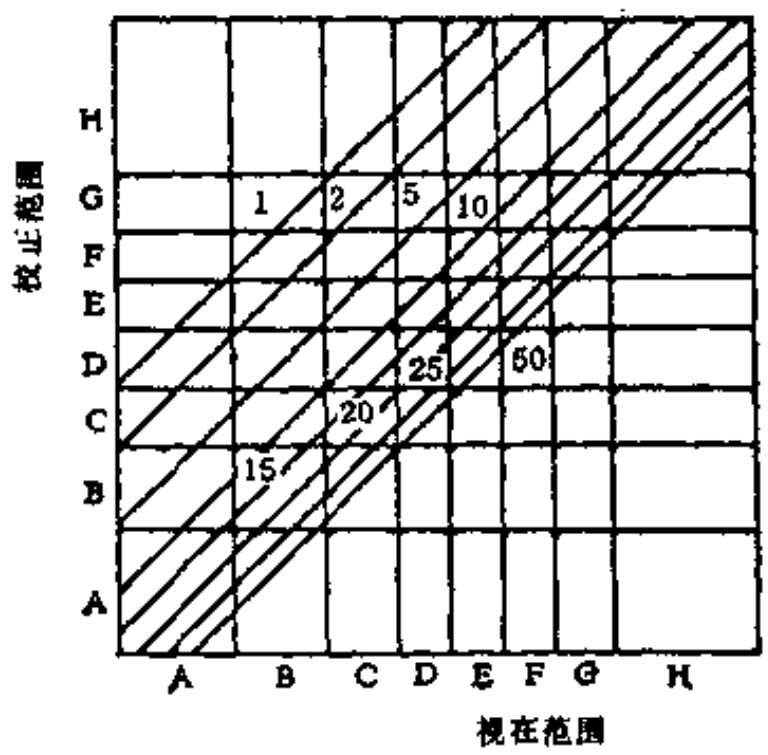


图 4-56　L校正曲线

在此方法中，胶料中炭黑分散度分为10级，1级最差，10级最佳，其标准照片 如图 4-57 所示。

该标准方法规定，采用专用刀具（见图4-58）制备 切割试样：硫化胶试样厚2mm左右，混炼胶试样厚5mm左右。所用显微镜放大倍数可根据操作者所使用的显微镜透镜系 统 的技

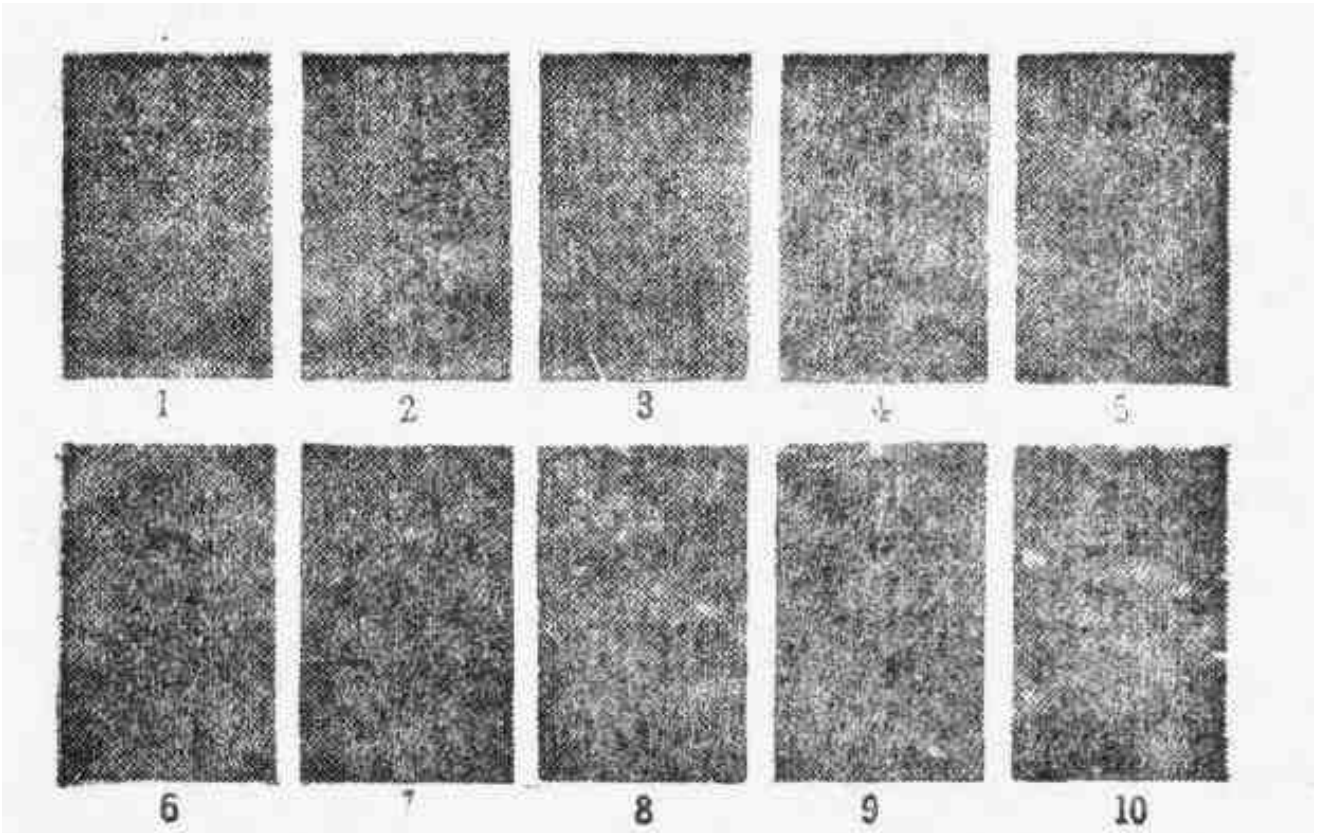


图 4-57　硫化胶中炭黑分散度10级标准照片

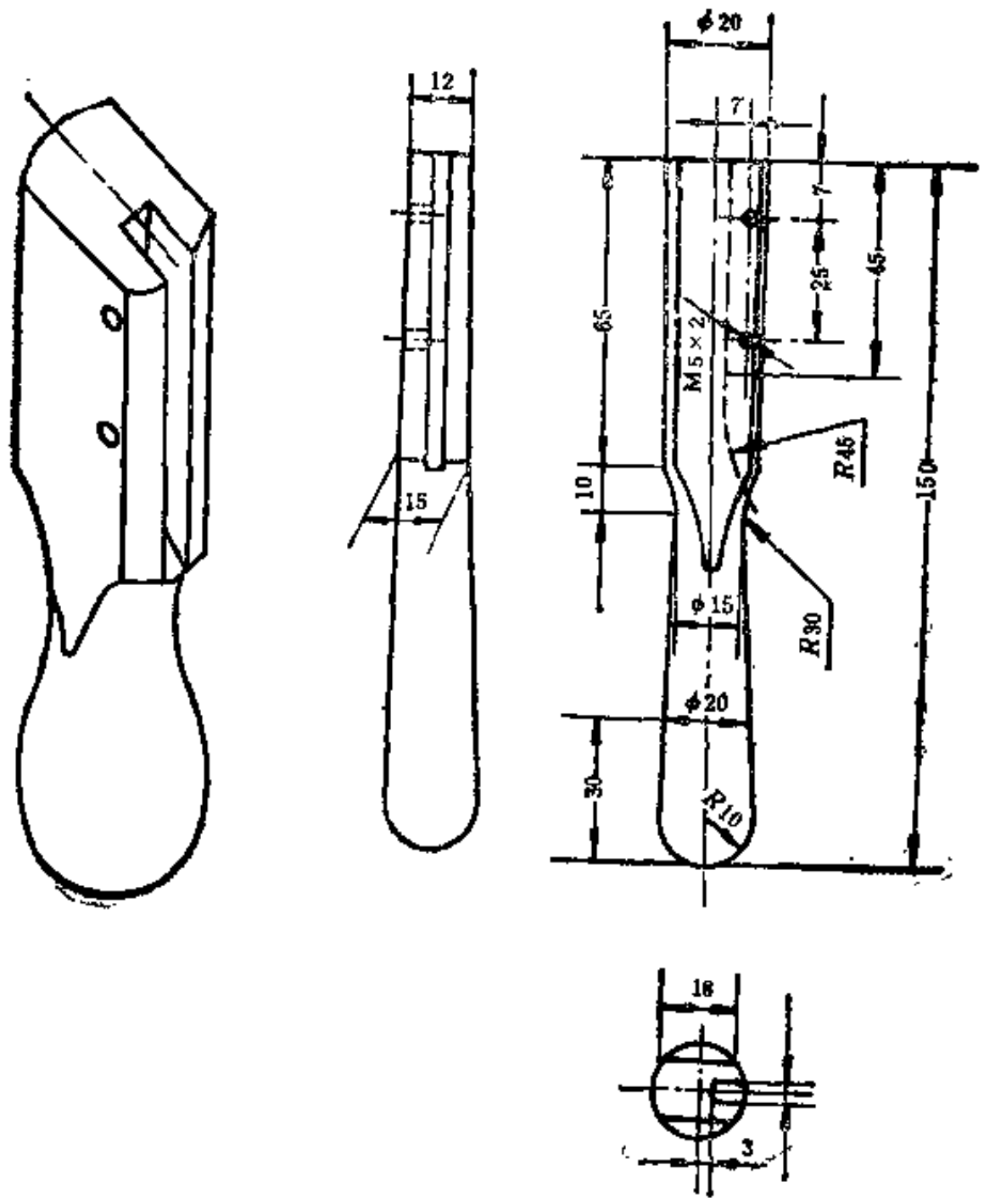


图 4-58　切割试样用刀具（单位：mm）

术条件选择，一般在20～40倍之间，并选取合适视野进行显微照相。如果配备电视与摄象系统，则使操作更为方便和清晰。

所测结果为被测面的粗糙度。将所测表面粗糙度与标准照片相比较，即得炭黑分散度。分散级数可用整数或分数值表示，如"5"表示5级分散，"5$\frac{1}{2}$"表示5～6级之间的分散。当被测面粗糙度（未分散炭黑聚集体大小和数量）与标准照片不甚相符时，可根据判断给予适当的等级。一般在镜检时作初步定级，洗相后作最终定级。

数字等级与分散程度的对应关系如下：

数字等级	1～2	3～4	5～6	7～8	9～10
分散程度	很差	差	较好	好	极好

该法与美国ASTM D 2663—82的A法、B法有如下对应关系：

国标分散等级	ASTM D 2663(A)	ASTM D 2663(B),%
1～2	1	70
3～4	2	80
5～6	3	91
7～8	4	96
9～10	5	99

利用以上关系，可将炭黑分散等级转换为炭黑分散度的百分数。由此可见，它比显微镜统计数法（ASTM D 2663 B法）要简便得多。

（二）物理性能测定法

用于胶料混炼测量的物理性能测定方法主要包括：物理机械性能测定法、压出膨胀率测定法、粘度测定法和电阻率测定法等。

1．物理机械性能测定法

物理机械性能随着混炼时间而变化（见表4-18）。因此，可以根据胶料所要求的物理机械性能来选择和确定最佳混炼程度。这种最基本的测定方法，不仅能直接用来选择混炼条件、确定混炼终点，而且可以用来验证其它混炼测定方法的精确程度和可靠程度。

此法选用的胶料性能指标一般为拉伸强度、伸长率和定伸应力等。如果对胶料工艺有要求，可选用可塑度和焦烧时间等。

测试方法和应用仪器按有关国家标准或部颁标准规定来确定。

2．电阻率测定法

胶料导电性能随混炼而变化，其电阻率与混炼时间的关系如图4-59所示。

橡胶为绝缘体，而炭黑具有导电性能。在混炼过程中，炭黑聚集体被逐渐分散，并为橡胶所隔离，导致胶料电阻率不断增大，其增长幅度大致与混炼时间的三次方成正比。因此，电阻率值能指示胶料的混炼状态。

电阻率测定方法如下：取不同时间的混炼胶料制备试样胶片，厚度为0.9mm（误差0.1mm），用两根针状电极插入胶料试样，间距为26mm；由电表显示读数。

电阻率测定法的特点是：仪器简单，方法简便、迅速，灵敏度高。

3．压出膨胀率测定法

胶料压出膨胀率随混炼过程而变化。胶料压出膨胀率与混炼时间的关系如图4-60所示。

由图4-60可见，混炼初期胶料压出膨胀率较低；随着混炼进行，膨胀率逐渐增大，达到最大值后，逐渐下降，最后趋缓。胶料压出膨胀率与吸留橡胶的释出有关，也与填充剂聚集

体的分散有关，一般来说，压出膨胀率最大值可作为确定胶料最佳混炼的指标。

压出膨胀率一般用毛细管流变仪附带光学或激光投影装置测定，其值可按下式计算：

$$B=\frac{d'}{d}\times 100\% \qquad (4\text{-}9)$$

式中 B——压出膨胀率，%；

d'——压出胶条直径，mm；

d——毛细管直径，mm。

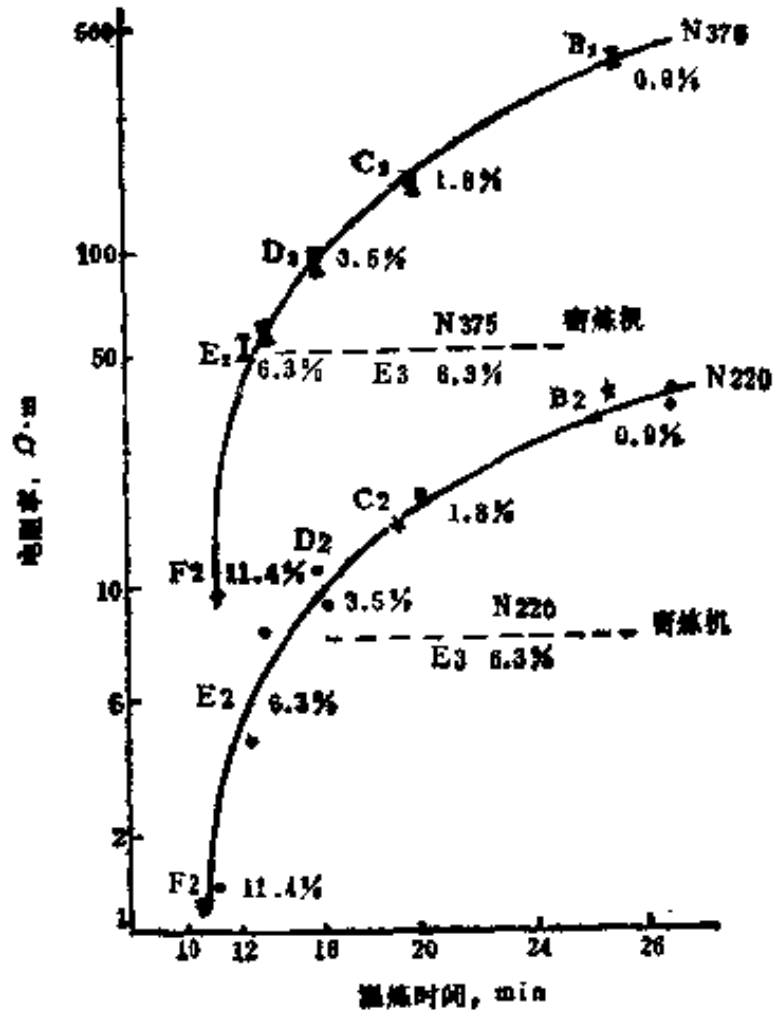


图 4-59 混炼胶电阻率与混炼时间的关系

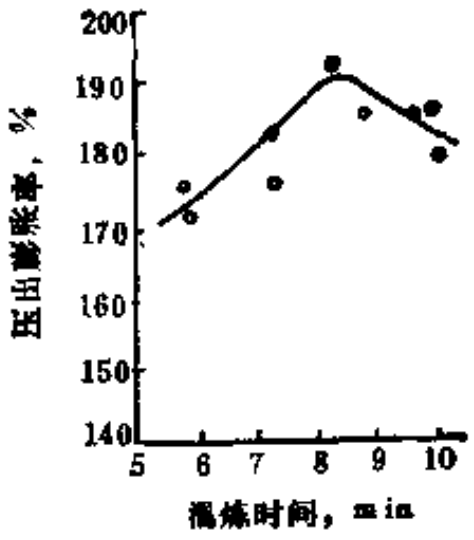


图 4-60 丁苯橡胶SBR1712胶料压出膨胀率曲线（含炭黑N339）

用于口型膨胀测量仪器的还有动态应力松弛仪和快速压缩应力松弛仪（RAPRA研制），均可用于生产测试，试验温度可以调节，最高温度可达200℃。

4．粘度测定法

胶料粘度随混炼而变化，如图4-61所示。

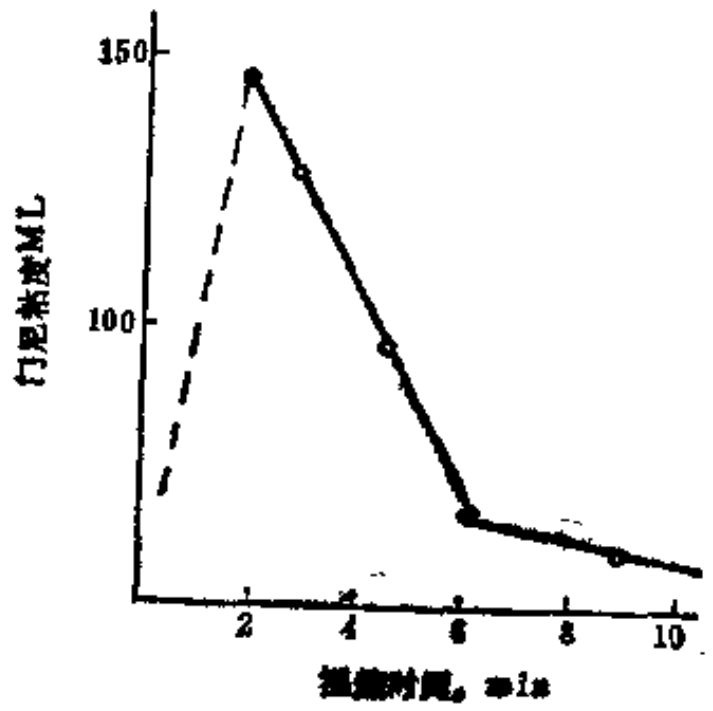


图 4-61 混炼胶粘度曲线

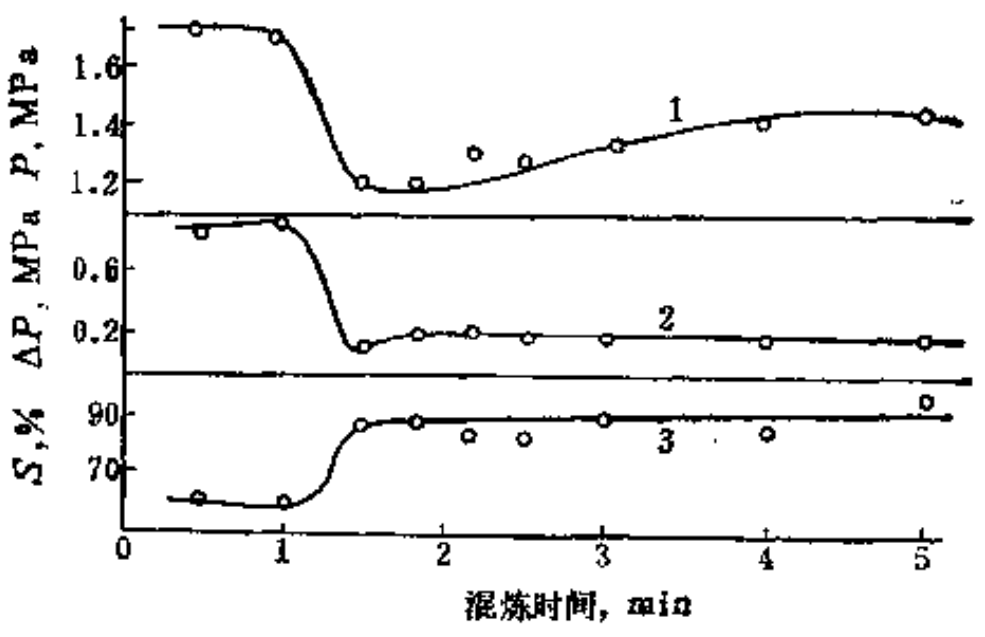


图 4-62 压力随填充剂分散度变化曲线

1—平均压力(P)；2—压力均方差(ΔP)；3—填充剂分散度(S)

由图4-61可见，胶料粘度在混炼初期表现为最大，然后逐渐降低，达到一定时刻时，趋平，其间有一拐点A。一般来说，拐点即表示胶料性能的突变，可作为确定胶料最佳混炼的

参考指标。

测定胶料粘度的方法因仪器而异，常用仪器有门尼粘度计和毛细管流变仪等。

（三）仪器测定方法

目前，常见的混炼测量仪器方法有压力仪测定法和功率仪测定法。

1．压力仪测定法

在混炼过程中，胶料所受压力与填充剂的分散度几乎同步发生变化。当填充剂达到所须分散度时，胶料所受压力和压力均方差即出现最小值，如图4-62所示。

因此，根据压力最小值可以确定胶料的最佳混炼条件，它与按填充剂分散度测定方法具有同等效用。

压力测定仪主要由压力传感器和记录器组成，压力传感器可安装于密炼机的密炼室中。

2．功率积分仪测定法

该法，即输入能量测定法，是测定胶料最佳混炼状态的可靠方法之一，目前应用最广。根据流变学原理，当混炼中剪切应力已足够破碎填充剂聚集体时，混炼速度即取决于剪切速度，而胶料性能将随剪切变形量的增大而变化。如图4-63所示，不同组分的胶料，其混炼程度均随剪切变形量变化而变化，达到一定剪切变形量（1400～1600单位）时，胶料性能可达到最佳值。

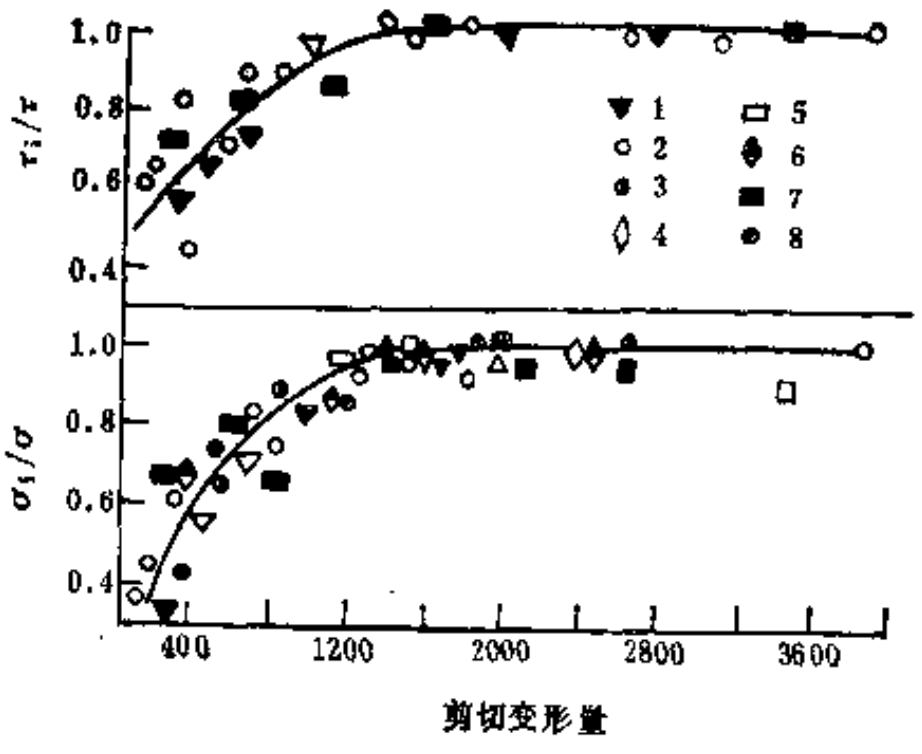


图 4-63 胶料拉伸强度σ_1/σ与抗撕强度τ_1/τ与混炼中累积剪切变形量的关系

1—丁苯橡胶CKMC-30APK-15；2—丁苯橡胶CKMC-30APKM-15＋顺丁橡胶(1:1)；3—丁苯橡胶CKMC-30APKM-15＋顺丁橡胶＋异戊橡胶(2:3:5)；4—氯丁橡胶；5—异戊橡胶＋顺丁橡胶(1:1)；6—丁腈橡胶CKH-40；7—异戊橡胶CKH-3＋顺丁橡胶(1:1)；8—丁苯橡胶CKMC-30APKM-15＋顺丁橡胶＋天然橡胶(6:3:2)；

σ_1，τ_1—实测值；σ，τ—理论值

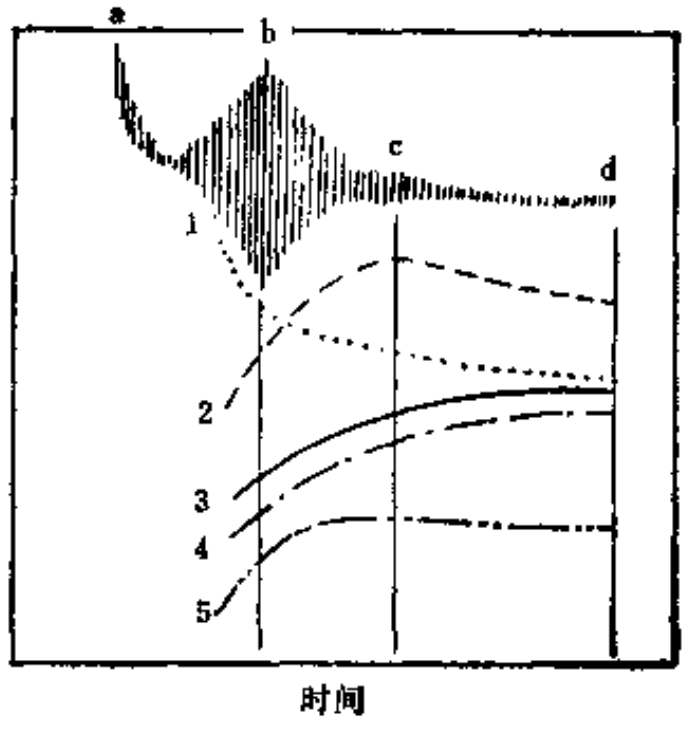


图 4-64 混炼功率力学曲线

1—粘度；2—膨胀比；3—结合橡胶；4—分散率；5—温度

混炼所需要的总输入能量可以看作是剪切变形所耗用的能量，而剪切耗用能量与混炼单位体积胶料所需要的功率（或转矩）成正比。因此，通过所需输入能量或输入功率（而不是剪切应变量）的测定，可以确定胶料的最佳混炼状态。

密炼和混炼时，单耗能量可按下式计算：

$$W_u = W_t / V_b = 3.6 \int_{t_1}^{t_2} P(t)\,dt / V_b dt \qquad (4\text{-}10)$$

式中 W_u——单位胶料耗用能量，MJ；

W_t——一次炼胶耗用总能量，MJ；

V_b——一次胶料体积，m^3；

t——混炼时间，h；

$P(t)$——功率，kW。

同理，布拉本德仪混炼时单耗能量W_u可按下式计算：

$$W_u = W_t / V_b = 2\pi N \times 9.8 \times 10^{-6} \int_{t_1}^{t_2} T(t)\,2t / V_b dt \qquad (4\text{-}11)$$

式中 N——转速，r/min；

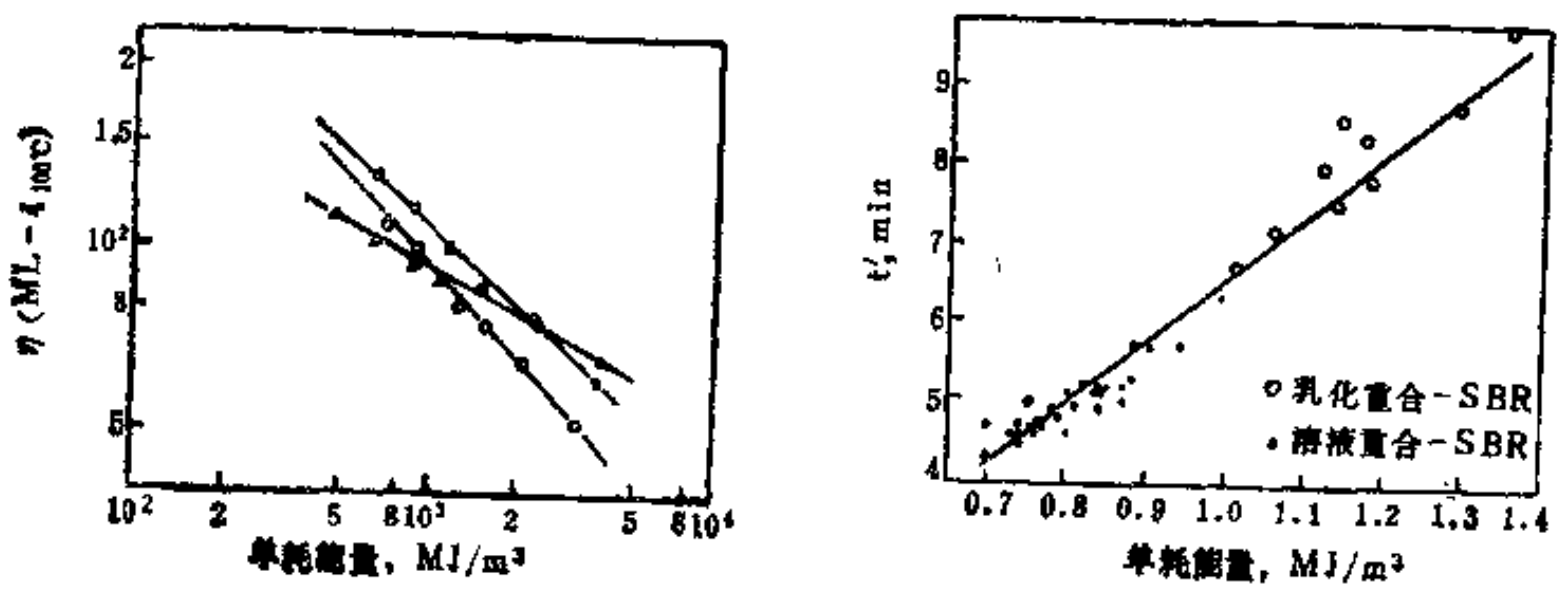
$T(t)$——转矩，N·m。

测定方法为：用瓦特表测出功率，给出$P(t)\sim t$函数曲线，曲线下面的面积为功率随时间增加而累积的积分值，即能量。同时，利用物理性能测试方法，测出混炼中胶料拉伸强度、撕裂强度或压出膨胀率出现拐点。此时所消耗的能量，即为达到最佳混炼的指标。

如前所述，混炼时，输入功率随混炼过程而变化，同时胶料性能也随着发生相应变化，如图4-64所示。

混炼时，单耗能量与胶料门尼粘度及t'值关系如图4-65所示。

输入能量测定法与其它测定方法具有良好相关性。用来测定胶料最佳混炼状态时，所不同的是，一般测定方法多以时间来确定最佳混炼，而能量测定法则以功率曲线下面的面积，即能量来确定最佳混炼。



(a) (b)

图 4-65 充油丁苯橡胶SBR胶料的粘度(a)和t'值(b)单位输入能量的关系

η—门尼粘度；t'—基本分散时间

第三节 混炼过程的控制

根据最佳混炼概念，可以实现对混炼过程的控制，以保证混炼胶的质量和所需性能。开炼机混炼和密炼机混炼的控制原理相同。但是，由于两个过程存在着明显的差别，控

制方法不尽相同。前者直观、简单，后者则较复杂，多采用现代化仪器实行直接程控，宜作重点介绍。

一、排 胶 标 准

为了达到最佳混炼，防止胶料过炼，减少批量胶料之间的质量波动，应正确选取和确定排胶标准，结束混炼。由上可知，表示胶料达到最佳混炼状态的控制指标主要有时间、温度和输入能量等。因此，常用的排胶标准相应有四种：（1）混炼时间；（2）混炼温度；（3）混炼能量；（4）混炼效应。

（一）时间标准

通过实验，确定最佳混炼时间。一般采用炭黑分散度来确定，即以直径5μm以下的聚集体大约达95%所需时间作为排胶时间标准（参见ASTM D 2688）。

确定分散度标准的指导思想不是追求最高分散度，而是满足所要性能指标的最低分散度。因为过度混炼不仅会消耗能量，而且会引起橡胶大分子的降低和性能下降，即过炼。

采用时间标准混炼时，混炼作业进行到规定时间即行排胶。这一方法的优点是简单方便；缺点是无法考虑各批胶料混炼开始时密炼机空壁温度的变化和配合剂加料时间差别，胶料质量波动较大，能量消耗也较大。

（二）温度标准

通过实验，确定最佳混炼温度。一般认为密炼机内温度停止上升达到平衡以后，再经少许时间，分散即告完成。此刻温度即可作为排胶温度标准。

采用温度标准混炼时，混炼作业进行到规定温度即行排胶。它在英国橡胶工厂中应用较多。这种方法的主要缺点是精确测温十分困难。

（三）能量标准

通过实验，确定最佳混炼能量。一般系根据胶料性能，如粘度、压出膨胀率或物理机械性能到达拐点或平衡值来确定，将达到所需性能的输入能量作为排胶能量标准。

采用能量标准混炼时，可用专用仪器直接测控，混炼作业进行到规定能量即行排胶。

这一方法的优点是各批胶料质量均一，并可节省能量消耗和混炼时间，提高设备利用率。

（四）混炼效应标准

由混炼时间和温度两个参数确定的混炼效应，是确定混炼终点的又一则排胶标准。各种胶料最佳混炼效应可由实验测定。由于各混炼阶段的混炼效应取决于该阶段的温度和所经历的时间，而混炼过程总效应等于各阶段效应的总和，因此它可采用电模拟法，按时间积分求得。

采用混炼效应标准混炼时，可用专用仪器——线性混炼调节器，将温度转变为电脉冲，使混炼按规定程序进行。当达到规定混炼效应时，即行排胶。

与混炼时间标准相比，这一方法的优点是胶料均匀，性能波动减小50%，混炼时间缩短20%，并可实现混炼过程的自动控制。

四种排胶标准，以能量标准为优，以时间标准为差，一般推荐采用前者。

采用B型密炼机混炼丁苯橡胶和炭黑，对应用三种排胶标准的结果进行了对比，如表4-22所示。

由表4-22可见，采用混炼效应（时间-温度）排胶标准操作时，首批胶料(1)混炼到170 s

表 4-22　三种排胶标准结果对比

胶料批次	混炼时间 s	排胶温度 ℃	总混炼能量 MJ	门尼粘度，ML_{1+4} $\eta_{门尼}$
采用混炼效应（时间-温度）标准(120～170s×154℃)				
1	170	149	30.3	59
2	141	154	26.2	72
3	120	154	26.4	71
4	120	160	26.6	69
5	150	154	26.8	65
采用温度标准(88℃)				
1	157	88	36.2	31
2	100	88	35.6	44
3	120	88	35.6	45
4	110	88	35.3	42
采用能量标准(34.2MJ)				
1	102	85	34.2	45
2	120	79	34.2	42
3	107	88	34.2	43
4	107	71	34.2	43

仍达不到154℃，而胶料(4)混炼到120 s 即达到160℃。由此，首批胶料(1)必然过炼或焦烧，而各批胶料性能波动较大。同样，采用温度标准操作时，首批胶料混炼时间最长，也有过炼危险，各批胶料性能波动也较大。只有采用能量标准操作时，可以避免首批胶料过炼，而且各批胶料性能稳定均一。据统计，采用能量标准操作比传统方法可节能10～30%，节省混炼时间10%。提高胶料合格率10%以上。

采用能量排胶标准时，可以应用试验机台进行测定，然后应用于生产规格的密炼机中。两者相关性较好，如图4-66所示。

二、能量控制方法

（一）能量排胶标准的确定

采用能量标准控制混炼时，首先需要通过实验确定该胶料混炼作业所需最佳设定能量值，然后编制自控程序。

1. 选取最佳设定值

最佳设定值就是保证胶料和硫化胶（或成品）在获得最佳工艺性能和物理机械性能的条件下，所消耗的最低能量值。其中，应包括每批胶料所消耗的总能量W_t和该过程中每个程序（如加生胶、加小药、加炭黑及加油等）所消耗的能量。优选设定值的方法主要有三种。

（1）拐点法　根据混炼胶的某项性能与混炼能量的关系作图，得一曲线，曲线的拐点处所对应的能量即为要选取的最佳设定值。胶料分散度(分散率)、门尼粘度与能量的关系分别如图4-67和图4-68所示。

从图中可见：混炼胶分散率随所耗能量增加而增大，到适当能耗时出现拐点，曲线渐平；混炼胶门尼粘度随所耗能量增加而降低，达适当能耗时出现拐点，降低速度减小曲线渐

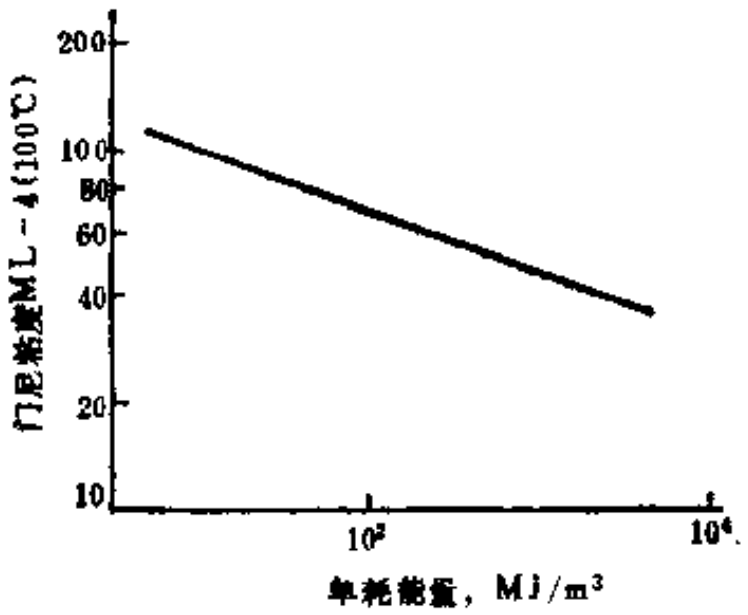


图 4-66　胶料门尼粘度与单耗能量的关系

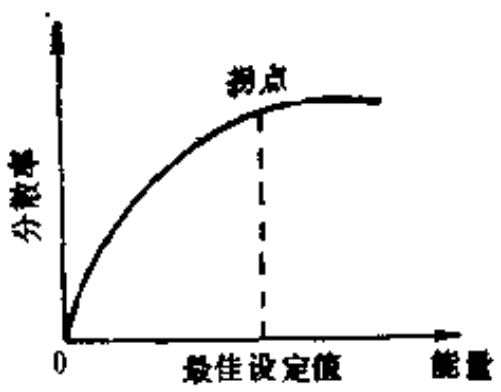


图 4-67　分散率与混炼能的关系

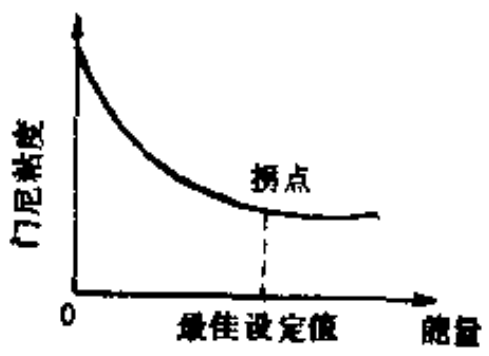


图 4-68　胶料门尼粘度与混炼能的关系

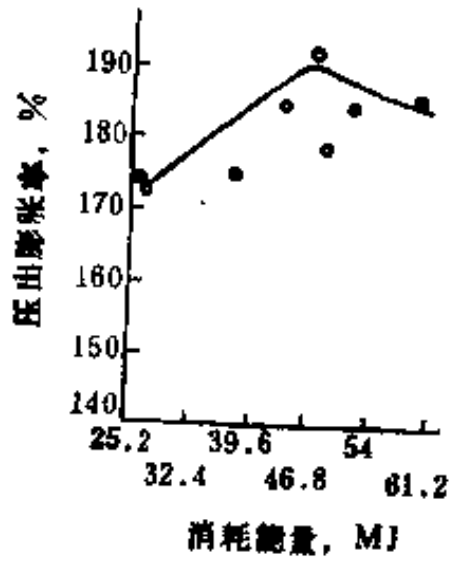


图 4-69　混炼胶压出膨胀率与消耗能量的关系

平。研究表明，混炼胶压出膨胀率也会随所耗能量增加而增大，达最大值后，曲线开始降低（见图4-69）。

例如某天然橡胶-顺丁橡胶胶料，含中超耐磨炉黑和三线油，混炼能量设定值如表4-23所示。

表 4-23　NR/BR并用胶料混炼能量的设定值比较

序　号	各段设定值				总能量（电表字数）①
	生胶段	小药段	炭黑段	油料段	
1	150	120	250＋220	280	1164
2	120	100	250＋180	270	1063
3	110	70	250＋150	260	1004
4	90	80	250＋120	250	928
5	90	80	250＋100	230	884
6	80	70	250＋100	220	860
7	70	60	250＋100	200	832
8	70	60	250＋80	180	747
9	60	50	250	160	663
10	50	50	210	160	592

① 每60个电字为1度电。

对表4-23混炼胶试样进行直接观察，即用分散度显微镜照片法（与标准照片图对比）测定。并作图，确定第6号试样分散度处出现拐点，该胶料混炼能量设定值为860。

又如某混炼胶料组分为（重量份）：天然橡胶60，顺丁橡胶40，高耐磨炉黑20，中超耐磨炉黑27，再生胶7.9，机油8，石蜡0.8；其压出膨胀率与消耗能量的关系如表4-24所示。

表 4-24　不同消耗能量值胶料的压出膨胀率

序　号	1	2	3	4	5	6	7	8
消耗能量，KW·h	7.08	7.16	10.45	11.3	12.8?	13.34	14.18	16.33
压出膨胀率，%	176.6	172.5	176.0	184.6	192.4	178.5	184.2	185.4

由表4-24可见，若根据此数据作图，则当混炼能耗达12～13kW·h时，胶料压出膨胀率曲线即出现拐点。因此，该胶料混炼能量设定值为13kW·h。

拐点法的优点是简便、迅速；缺点是仅能确定总能量，不能确定各段设定值。

（2）标准功率曲线（P-t曲线）法　功率曲线即混炼过程中功率（P）随时间（t）变化的曲线，又称P-t曲线。采用能量控制装置功率记录仪能自动绘制这一曲线，如图 4-70所示。

曲线P-t如实地反映了混炼的全过程。曲线下的面积就是混炼功率随时间递增而累加的积分值（即功率积分），扣除设备空负荷运转所消耗能量的面积，即为混炼耗用总能量（W_t）。然后按段可找出各段所消耗的能量。依此即可用能量控制混炼的全过程。实验证明，P-t曲线与混炼胶性能紧密相关，P-t曲线不同，混炼胶性能也不同。与拐点法相似，各种胶料应通过试验，使用功率曲线图选定最佳混炼条件，绘制标准P-t曲线，以确定混炼总能量和各段能量的设定值（见图4-70）。

不理想的曲线一般称为非标准P-t曲线，类型很多，列举二例如图4-71所示。

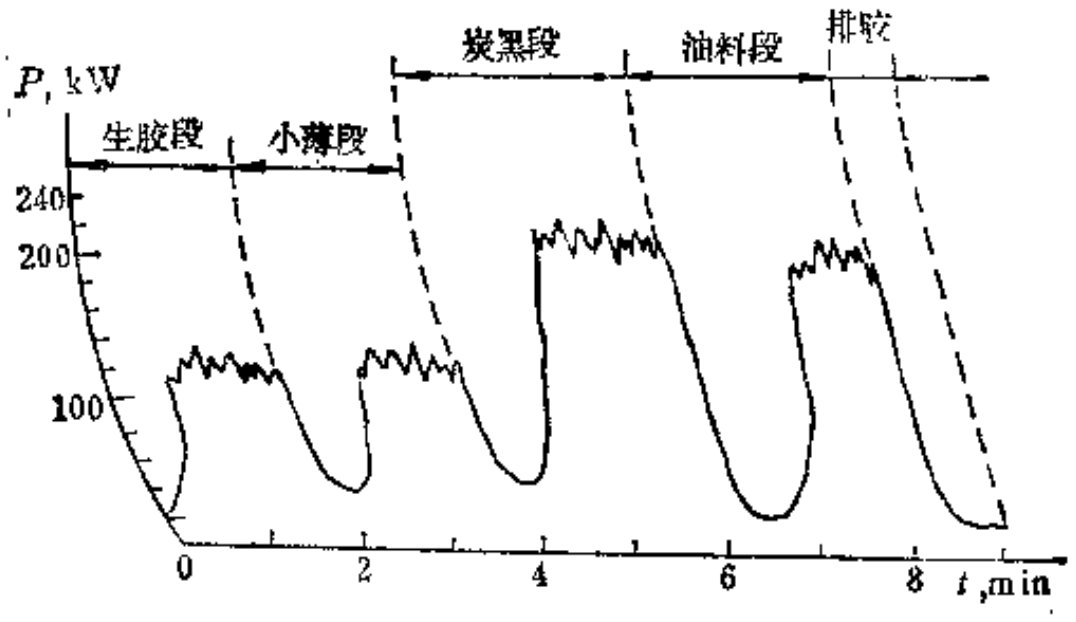
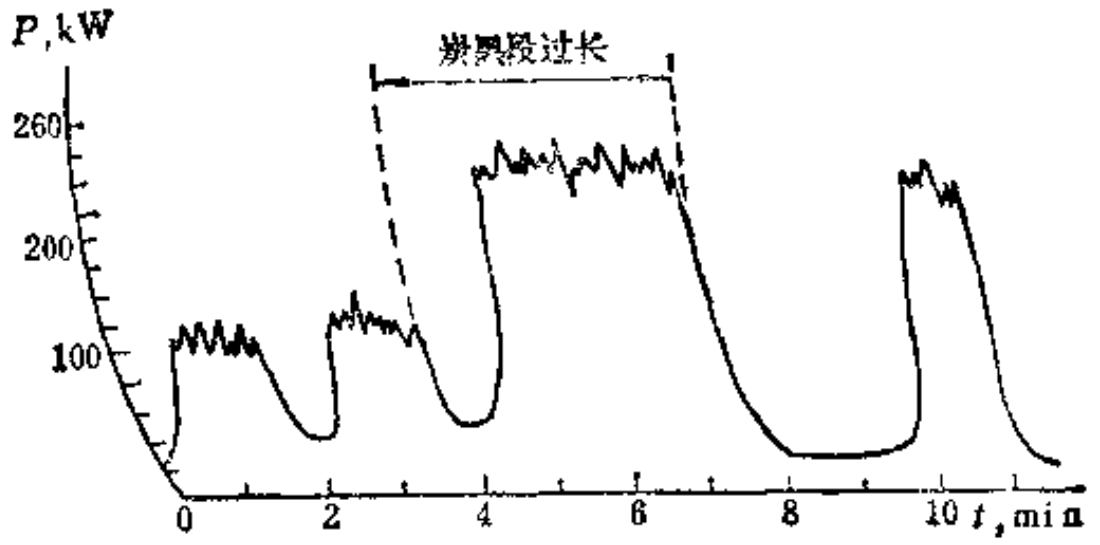
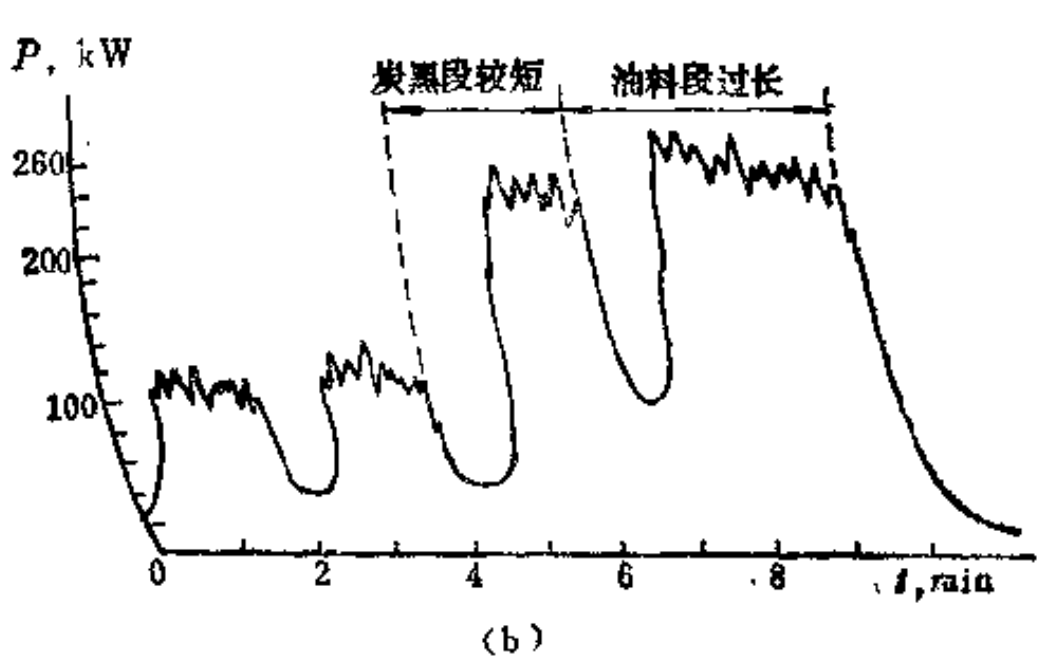


图 4-70　标准 $P-t$ 曲线示意

由图4-71可见，炭黑段过长（a），加油后功率长时间处于低值，有效混炼时间减少，混炼时间延长，造成能量浪费。功率增大后又急速排胶。结果，混炼胶门尼粘度波动大，工艺性能差，物理机械性能也不稳定。如果炭黑段过短（b），则炭黑混合不均，分散度低，物理机械性能降低，性能波动大。另外，由于油料段过长，消耗能量大，胶料温度急速上升，



(a)



(b)

图 4-71 非标准 $P-t$ 曲线图

排胶温度过高，也会影响胶料性能。

一般应根据胶料物理机械性能和门尼粘度等寻求相应的曲线形状、波峰高低和各段时间长短以及各段能耗，进行分析和判断，选取标准 $P-t$ 曲线，确定设定值。

（3）综合分析法　此法以混炼胶的工艺性能和硫化胶的物理机械性能为主要依据，结合拐点法和标准曲线法，对所得试验结果作全面综合分析，然后确定最佳设定值。方法较稳妥可靠，为一般工厂所采用。

例如轮胎胎面胶混炼能耗最佳设定值的确定步骤可以是：①首先在相同设定值的条件下，做不同加料方法的比较，一是生胶与小料分开加入，另一种是生胶与小料一起加入，混炼试验结果证明以第二种方法较合理；②用后一种加料方法做不同设定值的对比，据此试验结果初步确定一设定值；③参照拐点法试验结果和分析 $P-t$ 曲线的初步确定的设定值，作适当调整，得最佳设定值。

应当注意，对于确定配方的胶料，当混炼条件和生胶初始粘度发生变化时，其最佳混炼的单耗能量会发生较大变化。这时，应将混炼温度和生胶粘度与标准条件进行比较，并作校正。为此，需提出一个不受混炼条件影响的排胶标准——标准消耗能量或折合单耗能量。该值可按下式折算：

$$\Delta W_{标}=\Delta W_i\left(\frac{n_{标}}{n_i}\right)^m\cdot e^b\left(\frac{1000}{T_{标}}-\frac{1000}{T_i}\right) \tag{4-12}$$

式中 $\Delta W_{标}$——标准单耗能量，J/cm³；

ΔW_i——混炼条件下单耗能量，J/cm³；

$n_{标}$——标准转速，s^{-1}；

n_i——混炼条件下转速，s^{-1}；

b ——粘度温度系数；

$T_{标}$——标准温度，373K；

T_i——胶料温度，K。

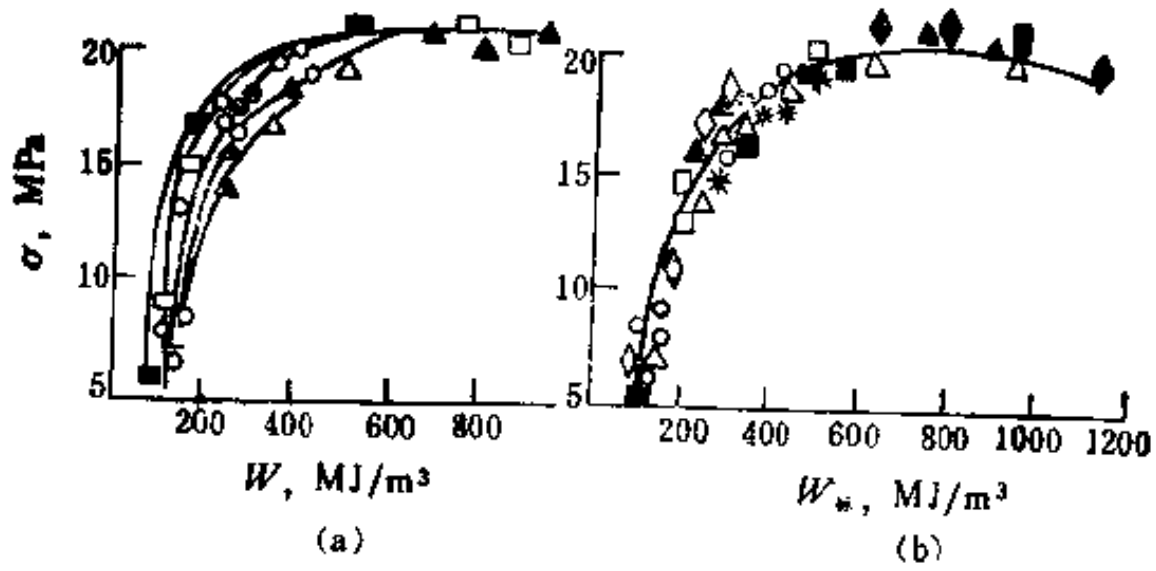


图 4-72 胶料拉伸强度σ与混炼功率W及$W_{标}$的关系

343K, $n=s^{-1}$: ○—0.083; $n=5min^{-1}$; □—0.167; △—0.333; ◇—0.5; *—1;
373K, $n=s^{-1}$; ●—0.083; ■—0.167; ▲—0.333; ◆—0.5; *—1

表 4-25 混炼能量控制仪

仪器名称	生产公司	特 性
功率积分仪	Monsanto公司 （美国）	测试记录、控制混炼耗用能及混炼阶段能耗，可控制最佳混炼点
胶料自动控制仪	Farre公司 （美国）	根据设备和混炼周期，控制所需总功率、瞬时功率、胶料温度、电机扭矩或电机电流等，可自动或手动
P. H. C微处理机控制系统	Farre公司	可以选择配方编码、混炼操作程序和胶料混炼批数；能控制密炼机混炼功率、时间和温度
PKS20控制系统	W&P公司 （德国）	能按时间、能量、温度和转子转速控制混炼，或以一个变量为主，同时监控其它参数，能自动记录最佳混炼周期，用于以后胶料的混炼
Polysar系统	Polysar公司 （加拿大）	能监控记录混炼过程的能量、温度和时间、全部功率曲线及每一阶段的能耗等，可用于优化处理

在不同条件下制备的丁苯橡胶胶料的拉伸强度与两种混炼单耗能量的关系如图4-72所示。

由图4-72可见，给定配方胶料的标准单耗能量与混炼条件无关，可以作为有效排胶标准，控制混炼。

（二）混炼能量控制仪

目前广泛使用的能量控制仪为功率积分器，它可以对混炼过程中所消耗的全部功率进行积分和数字显示，由于测得的是混炼中消耗的功率，所以所得数据可直接换算成单耗能量（MJ/m^3）。

此外，可以通过功率积分器来控制程序控制器，并用这种能量控制系统控制炼胶，实现投料、排料作业等混炼过程全部自动化。

目前，国内应用较早的控制仪为MNK-80型密炼机能量控制装置，由桦林橡胶厂、化工部北京橡胶工业研究设计院和上海新沪无线电厂联合制造。

国外，用于混炼过程控制的仪器种类较多，常见品种如表4-25所示。

第四节　混炼工艺与操作

混炼是对橡胶质量起重要作用的基础工艺，它主要研究各种配合剂在生胶中的混合与分散特性、混炼条件和加料顺序对混炼结果的影响，以及这些工艺因素之间的相互关系。此外还要研究具体的操作过程方法和配合剂的加工准备。

一、配合剂的加工和准备

配合剂和生胶一样，在混炼前都必须进行预先加工。

配合剂的加工主要包括：固体配合剂的粉碎、干燥和筛选；粘性配合剂的熔化和过滤；液体配合剂的脱水和过滤。

（一）粉碎

块状或粗粒状配合剂在使用前需粉碎磨细，便于在胶料中分散。粉碎常用的机械有盘式粉碎机、球磨机和锤式破碎机等。锤式破碎机主要用于粉碎精制沥青和沥青等块状配合剂。此外，某些块状配合剂也可用手工锤敲的方法来粉碎。

（二）干燥

干燥的目的是去除或减少配合剂中的水分及低挥发性杂质。配合剂水分含量过大，会使筛选困难，容易结团，同时也易使硫化胶产生气泡等。

配合剂按其与水分的作用，可分为两类。第一类如氧化镁和氧化钙等，遇水后会发生化学变化，失去使用性能。贮藏时应放在干燥处，这类配合剂不多。第二类配合剂受水作用不起化学变化，虽然大部分有吸湿性，但一般吸收量不大，可不进行干燥。如果水分含量过大，则必须进行干燥，以避免产生气泡。

配合剂的干燥可采用各种不同的干燥设备，如干燥室、真空干燥箱、烘箱和螺旋式干燥机等。

熔点较低的配合剂，如硫黄、促进剂和防老剂进行干燥时，温度应比其熔点低25～40℃，以免熔融结块。硫黄干燥时，最好先将其薄薄地铺在干燥盘中，然后在35～45℃下进行干燥。这样不但能去除水分，而且能去除硫黄中的亚硫酸。

配合剂的干燥程度应根据其水分含量来控制。

（三）筛选

筛选的目的是除去混夹在配合剂中的机械杂质，如砂粒、木屑和配合剂本身的大颗粒等。如果这些机械杂质和粗颗粒混入橡胶，则会降低硫化胶的物理机械性能，甚至会造成极为有害的后果。如医疗用热水袋上有杂质，会烫伤人体；机器或仪器用橡胶制品上有杂质，会损坏这些设备；高电压下使用的设备与仪器用橡胶制品有杂质时，则会引起人身事故。此外，象螺栓、螺帽和砝码等物件混入配合剂中会损坏混炼设备等。

配合剂可用振动筛、鼓式筛选机和螺旋式筛选机等进行筛选。筛选机的主要部件是筛网。根据胶料的用途，配合剂可用不同筛孔规格的筛子进行筛选。常用筛网规格如表4-26所示。

表 4-26 常用筛网规格

筛号	筛孔数目 孔/cm²	筛号	筛孔数目 孔/cm²	筛号	筛孔数目 孔/cm²
10	36	60	576	120	2304
25	100	80	1024		
40	256	100	1600		

炭黑性能特殊，筛选时应采用不同于一般筛选机的旋转筛选机。其中转鼓式筛网略带倾斜（3°左右）。转鼓内装有一个毛刷，与转鼓转动方向相反，使炭黑易于通过筛孔，过筛炭黑由螺旋输送机送出。

（四）熔化、过滤和蒸发（脱水）

易熔化的固体和粘性液体配合剂可用过滤的方法除去各种机械杂质。所用工具主要是专用筛网，如铜筛网和钢筛网。过滤应在配合剂熔化后趁热进行。

液体配合剂中水分含量若超过标准规定，应进行脱水处理，主要方法是蒸发。脱水后再进行过滤，以除去杂质。

常用配合剂的一般加工条件如表4-27所示。

表 4-27 常用配合剂的一般加工条件

配合剂	加工条件	配合剂	加工条件	配合剂	加工条件
促进剂	M用60～100号筛子筛选；DM需于60～70℃下干燥4h	碳酸钙	用60～100号筛子筛选，并于70～80℃干燥4h	固体古马隆	粉碎、然后用40号筛子筛选
		陶土	用40号筛子筛选	液体古马隆	加热(不高于120℃)蒸发4～6h脱水
硫黄	用80～100号筛子筛选	松香	粉碎，然后用3号筛子筛选	松焦油	加热(60～70℃)蒸发脱水，熔化过滤
氧化锌	用40～100号筛子筛选	石蜡	粉碎		
硬脂酸	粉碎	明矾	用40号筛子筛选	小苏打	用60号筛子筛选
防老剂	A粉碎；D用40号筛子筛选			氧化铁	用40号筛子筛选
		发泡剂H	用40～60号筛子筛选	沥青①	专门破碎成小块，每块边长<40cm
炭黑	用12～18号筛子筛选				

① 采用密炼机混炼时可不必破碎。

二、各种原材料的混炼工艺特性

不同橡胶和不同配合剂之间有着不同的浸润性。对每一种配合剂来说，它在不同胶种中

的分散难易程度并不相同，故要求在设计配方时加以考虑和选择，并在混炼中适当处置。

（一）生胶的混炼特性

混炼胶是胶态分散体，生胶构成分散介质，而粉状配合剂构成分散相。混炼时各种配合剂以两种状况存在于生胶中，一种是部分或全部溶于生胶中；另一种则不溶，它以细分散体分布于生胶。以后一种为主要存在状况。

生胶的分子量、粘度及浸润性等的不同，其对分散效果的影响在混炼初阶段最为显著。根据混炼时可塑性变化的大小，生胶可以分为两类：第一类易于过炼（例如天然橡胶），这就要求混炼操作在较短时间内完成；第二类是混炼时可塑性变化较少的品种，如丁腈橡胶。有关各种橡胶的混炼特性将在第五节中详述。

（二）配合剂的混炼特性

1．硫黄

分散困难，且熔点较低，100℃左右即液化而结团，当密炼机排胶温度较高时，这种倾向尤为显著。因此无论采用密炼机或开炼机混炼，加硫黄时胶料温度都必须冷却到100℃以下，以利分散，同时可以防止焦烧。此外，硫黄也可与其它添加剂（如油类、石蜡、碳酸镁、陶土等）制成膏体或母胶使用，以促进分散，并防止飞扬。

为了防止焦烧，硫黄一般在混炼的最后阶段添加，要求操作迅速。

2．氧化锌

是胶料中应用最广的配合剂之一。一般用作活性剂，有时用作填充剂。由于其本身化学特性，氧化锌在橡胶中极易混入，但分散极难，有时会导致胶料凝胶或焦烧。据报道，检查胶料中分散不良的白色粒子，其中往往含有氧化锌。

氧化锌不易分散的原因是混炼时与生胶一样带负电荷，两者相斥。改善氧化锌混炼分散的方法有四种：表面处理；造粒；母炼；选择适当加料方式。

（1）表面处理　一般采用表面活性物质，如低级脂肪酸-丙酸处理效果较好。美国的ZnO AT和法国的ZnO FT均属此类产品。经表面处理的氧化锌在混炼时，排胶温度较低，所需输入功率也较少（与未处理氧化锌相比），见表4-28。

表 4-28　**各种氧化锌混炼特性**

氧化锌类型	密炼机温度 ℃	排胶温度 ℃	输入功 MJ	门尼粘度 ML100℃
ZnO A	50	92.5	1.43	49.0
ZnO AT	50	87.0	1.30	42.5
ZnO FT	50	87.0	1.32	45.5
ZnO A	80	107.5	1.36	51.5
ZnO AT	80	105.0	1.29	47.5
ZnO FT	80	101.0	1.22	46.0

（2）造粒　表面处理和未处理的氧化锌均可造粒。表面处理并造粒的氧化锌混炼性能更好，如氧化锌ATP（即ZnO ATP；美国产品）即属此类产品。与未造粒未处理氧化锌相比，表面处理的氧化锌混炼时间短，所需输入功低；与未造粒但表面处理的氧化锌AT相比，也显示出类似优点。但是在低转速（20r/min）密炼机中会出现反常现象，即造粒氧化锌的混炼时间反比未造粒者为长，见表4-29。产生这种现象的主要原因是转速低，压力小，从而不利于造粒氧化锌粉碎。此外，未造粒氧化锌在混炼时不能在短时间内聚集到上顶栓下端

表 4-29 各种氧化锌混炼特性

氧化锌类型	混炼时间 min	上顶栓压力 MPa	输入功 MJ	排胶温度 ℃	分散度 级	门尼粘度 ML100℃
ZnO A	16	0.14	5.54	130	7-	98
ZnO AT	4	0.14	2.47	129	9	77
ZnO ATP	5.5	0.14	3.19	136	8+	77
ZnO A	17	0.28	8.93	134	8+	91
ZnO AT	7	0.28	3.90	133	8+	76
ZnO ATP	35	0.28	2.23	127	9	73
ZnO A	21	0.41	11.12	134	7+	74
ZnO AT	9	0.41	5.01	133	8+	77
ZnO ATP	2.5	0.41	1.67	108	8-	88

处，而造粒氧化锌则始终处于上顶栓的底端处，所以能迅速混入橡胶，并分散。

由表可见，经丙酸处理的ZnO AT和ZnO ATP的混炼时间和分散随密炼机转速增加而缩短和改善。未经处理的ZnO A用慢转速密炼机混炼时，时间较长，但尚可获得良好的分散效果。因此在采用低转速密炼机时，使用未处理氧化锌已足够，但是随着密炼机往高速化方向发展，对氧化锌进行表面处理和造粒当属十分必要。

装料系数大小对氧化锌分散有明显影响，一般以70%为宜。装料系数过低则不足以保持较高的压力，不利于破碎造粒氧化锌并使之混入橡胶。

（3）制造母炼胶法　对于普通氧化锌，为了提高其混炼分散效果，常采用制造母炼胶的方法，即由氧化锌70重量份和橡胶30重量份组成母炼胶。混炼时氧化锌不要一次加入，宜分几次添加，待先加入的氧化锌混入完毕后再加下一批。在临近混炼结束时，加入少量的水，能提高氧化锌的分散度。采用母炼胶后，很少发现有分散不良的现象。

（4）加料顺序和其它　从分散度来说，在混炼初期加入氧化锌有利于分散，但会缩短胶料焦烧时间。从物理性能来看，氧化锌的加料顺序对胶料物理性能几乎无影响。但是作为碱性物质的氧化锌，不宜与酸性配合剂如硬脂酸同时加入混炼，否则易生成锌盐而结块，不利分散。合理的混炼方法是分别投入氧化锌和硬脂酸，以获得顺利混炼。

一般来说，在橡胶中先加入硬脂酸后，可以形成硬脂酸取向排列（见图4-73），能提高胶料对氧化锌的亲和性。

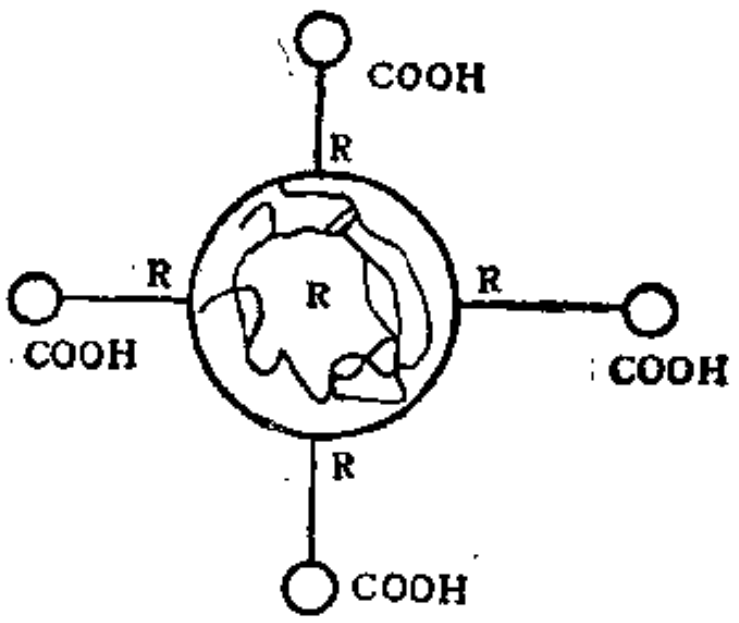


图 4-73　硬脂酸在橡胶中的取向

此外，生石灰、一氧化铅和氧化镁等一系列碱性物质与酸性防焦剂和促进剂之类配合剂同时添加时，也会出现类似现象，混炼时应注意避免。

3．填充剂

（1）炭黑　炭黑是橡胶的重要补强剂，用量较大，对橡胶性能的影响也较大。因此炭黑的混炼构成了混炼工艺中的主要内容之一。如果炭黑分散不良，则橡胶的性能明显下降（见4-74）。

炭黑表面与橡胶湿润性较好，混炼时比碳酸钙、陶土等浅色填料容易。其混炼特性主要

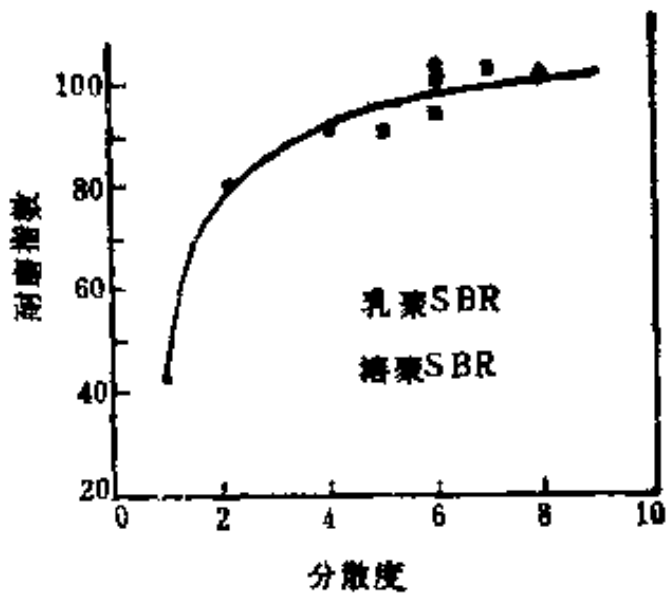


图 4-74　胎面胶耐磨性能与炭黑分散度的关系

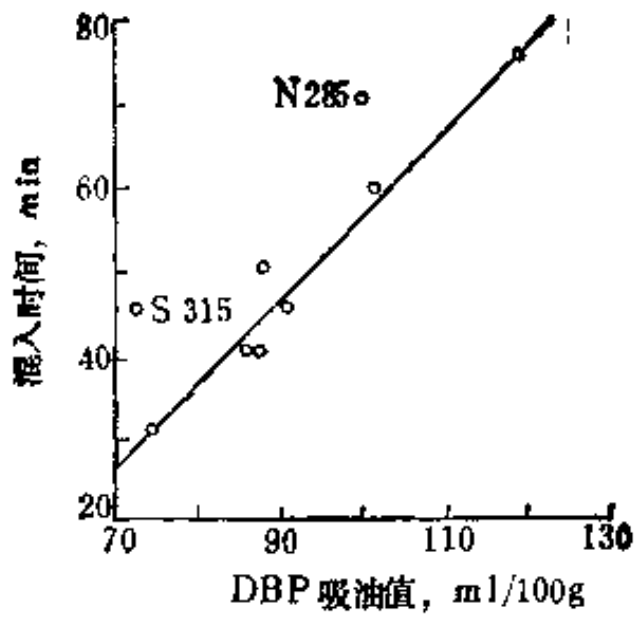


图 4-75　炭黑混入时间与结构的关系

取决于其结构、粒径（比表面积）和表面化学性质。一般来说，粒径愈小，愈难分散。

a．炭黑结构的影响　炭黑结构程度不同，混入橡胶的时间也不同。混入时间随炭黑结构程度的增大而增加。丁苯橡胶Stereon 750和各种炭黑在布拉本德仪中试验，结果如图 4-75所示。

炭黑在胶料中的分散时间随其结构性增大而减少，因为结构越高的炭黑，混入胶料后粘度上升越高，在混炼中剪切应力也越大，达到一定分散度的时间越短。丁苯橡胶Stereon 750和各种炭黑试验结果如图4-76所示。

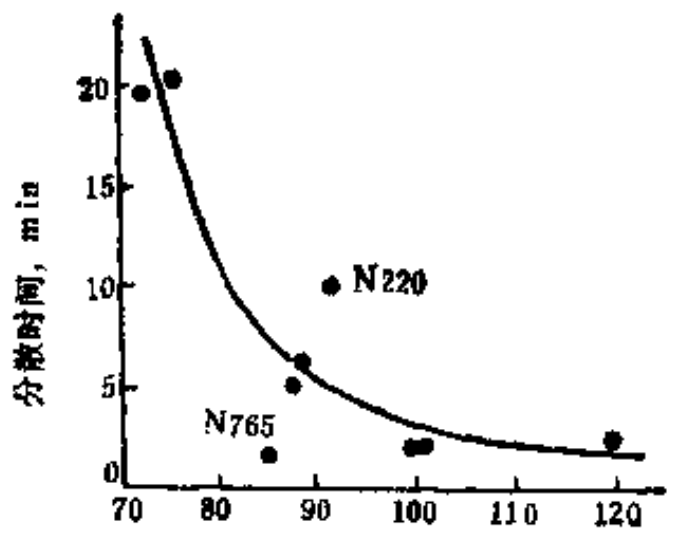


图 4-76　炭黑分散时间与其结构的关系
分散时间—达到Stump分散度（b）时间

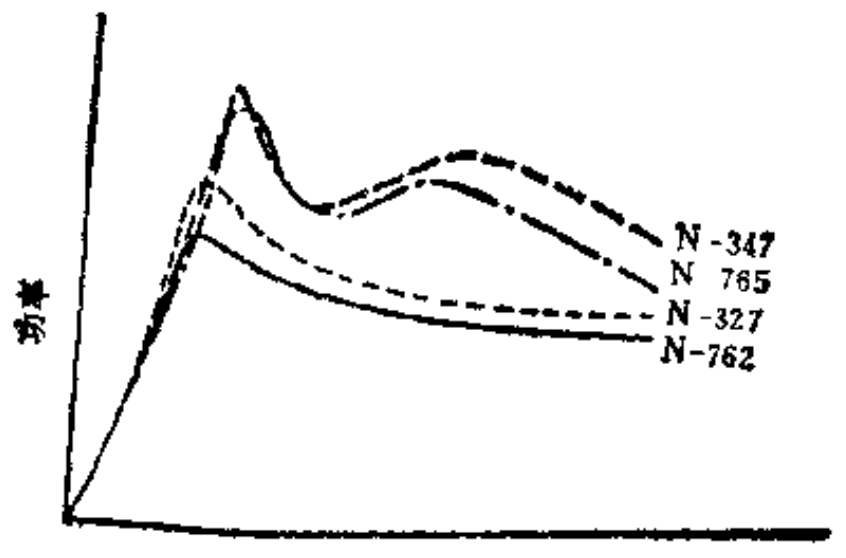


图 4-77　四种炭黑的功率-时间曲线

不同结构性炭黑的母炼胶制备特性不同。高结构炭黑制备母炼胶时，用量较少且难分散。如中超耐磨炉黑，其吸油值为1.30ml/g，即100 g 炭黑能浸入130ml聚合物。按密度换算，就是100 g 橡胶能含有82 g 炭黑。按此比例制备炭黑母炼胶时，炭黑显得非常难以分散。因为在100份橡胶中混入82份以上炭黑，炭黑粒子之间聚集倾向很强，凝聚力很大。在以后的混炼作业中，如不施加相当大的剪切力，就难以形成分散的一次聚集体。相反，低结构炭

黑在制备母炼胶时，用量则较多。例如中粒子热裂法炭黑MT，其吸油值为0.6ml/g，在制备母炼胶时，在100份橡胶中可混入180份炭黑。

b．炭黑粒径的影响　一般说来，与结构性相似，炭黑粒径小，总表面积大，总表面能也较大，要使橡胶与炭黑互相湿润，所需能量也大，所以混入时间比粗粒子炭黑为长。在结构性相同的条件下，炭黑粒径越小分散越难，所需时间越长。

不同密度、DBP吸油值和比表面积的炭黑，其混炼功率-时间曲线的特征不同，以四种炭黑为例，其曲线如图4-77所示（所用炭黑品种如表4-30所列）。

表 4-30　四种炭黑的特征

种　类	视密度 kg/cm³	DBP吸油值 ml/g	表面积 nm²/kg	种　类	视密度 kg/cm³	DBP吸油值 ml/g	表面积 nm²/kg
N 347	320	1.25	9.6	N 327	490	0.55	9.4
N 765	380	1.12	3.2	N 762	500	0.65	2.9

由图4-77可见：

①　高密度炭黑（N327和N762）较早达到第一峰值，可以认为混入较快；

②　高结构炭黑（N347和N765）混炼第一峰值较高，其高度可以作为分散性能的大致标准；

③　在表面积相同的条件下，高结构炭黑先达到第二峰点（比较N347与N327，N765与N762）；

④　在结构性相同条件下，表面积大的炭黑混炼时第二峰点的宽度也较大（如N347＞N765），并且有变为长时间的趋势。

c．炭黑造粒特性的影响　炭黑造粒特性对混炼的影响具有两重性，就混入时间来说，大颗粒炭黑的混入时间比小颗粒长，颗粒结合强力大者混入时间比结合强力小者为短（见图4-78）。但是，就分散来说，炭黑颗粒结合强力低者容易分散。因此硫化胶强力也较高（见图4-79）。在一般情况下，胶料从密炼机排出后再用开炼时捏炼，因而并无分散不良之虞。

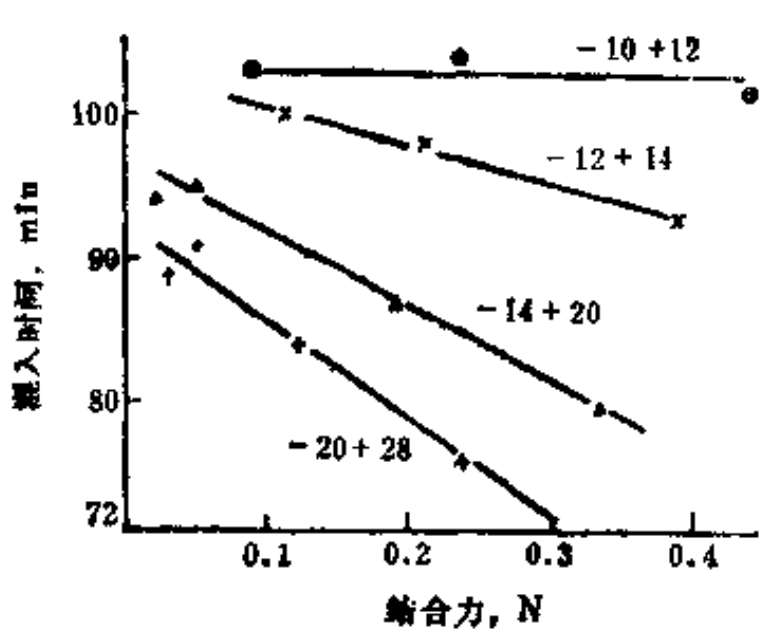


图 4-78　造粒炭黑结合力和粒度对混入时间的影响
（丁苯橡胶-1712中混入炭黑ISAF）

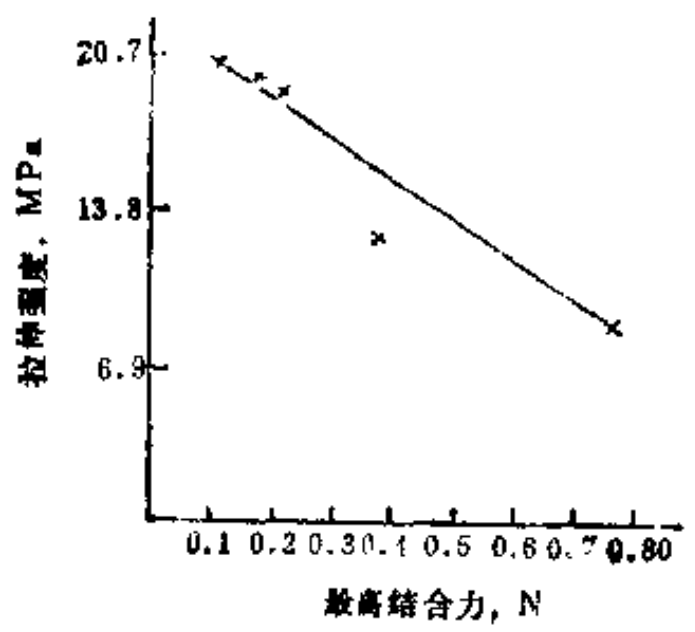


图 4-79　拉伸强度与炭黑颗粒最高结合力的关系

d．装料系数对炭黑分散的影响　用密炼机混炼时，胶料装料系数对炭黑分散效率有显

著影响。根据Dizon研究，以丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶料为例，装料系数以0.7为宜；装料系数75%者，其炭黑分散效率较低。表面积越大（粒径越小）的炭黑，这一影响越明显。相反，表面积小的炭黑，即使达75%，对炭黑分散效率似乎也无妨碍（见表4-31）。

表 4-31 装料率对炭黑分散效率的影响

炭黑种类	吸碘值，mg/g	第二峰点处未分散炭黑量，%		炭黑种类	吸碘值，mg/g	第二峰点处未分散炭黑量，%	
		装料系数，70%	装料系数，75%			装料系数，70%	装料系数，75%
HV2894	67	0	8.2	N375	92	1.1	8.2
N351	68	0	3.3	N220	119	1.75	9.9
N330	84	1.6	4.1	HV2049	118	2.8	11.1
N347	93	1.7	10.9	N234	118	2.9	19.1
N339	92	0.7	7.8	N121	121	3.3	17.0

生胶对补强填充剂有一定的选择性，如槽法炭黑适用于天然橡胶，炉法炭黑适用于合成橡胶。

炭黑添加量较大，为了获得良好分散，应采取分批投加或炭黑母胶的办法。特别应避免与软化剂同时加入，以防止炭黑结团，一般要待炭黑分散均匀后再加软化剂。

（2）浅色填充剂　是仅次于炭黑的大用量填充剂。与炭黑不同，浅色填充剂表面呈亲水性，与橡胶（疏水性）浸润性较差，混入时间较长。如果投料后立刻增加上顶栓压力，虽能缩短混入时间，但容易发生集聚，特别是白炭黑，造成后阶段更难分散。实质上，与炭黑不同，白炭黑的混入和分散均不要求高剪切力。相反，转子棱边与室壁间隙较大者，不仅有利于混入，也有助于分散。某些活性物质，如硬脂酸锌能解聚白炭黑大凝体，常用作白炭黑分散剂。

与炭黑一样，无机填充剂的分散难易亦取决于粒子大小。粒子愈小，分散愈难，生热量也愈大，但补强效果愈好。改进填充剂分散性的方法是在其表面包覆非水溶性薄膜。从品种来看，氧化镁和碳酸锌都不易于混入，硫酸钡则易于混入。陶土虽易于混入，但所得之胶料粗糙而干燥。

某些填充剂（沉淀法碳酸钙和硬质陶土）有造成粘辊的倾向，因此在开放式炼胶机上混炼时常常发生困难。

浅色填充剂多为亲水性物质，与炭黑相比，对橡胶湿润性较差，混炼也较为困难，须仔细对待。常用浅色填充剂的亲水性能大小顺序如下：

白炭黑＞陶土＞滑石粉＞碳酸钙＞氧化锌＞炭黑。

填料亲水性可作为填充剂混入橡胶难易的判据和标准，亲水性越强，混入橡胶越困难。

从分散来说，一般以下列特征为优：补强性能差、粒子粗（平均粒径在μm级以上时差别不明显）、含水分少、密度大、各向异性程度高和结构高。例如粗粒子重质碳酸钙比细粒子沉淀碳酸钙容易分散；相同粒径二氧化硅，高结构者比低结构者分散性能好等等。

各类浅色填充剂混炼特性差别很大，简述于后。

a．碳酸钙　主要有三种碳酸钙：重质碳酸钙、轻质碳酸钙和活性轻质碳酸钙，即细微粒子沉淀碳酸钙。

重质碳酸钙和轻质碳酸钙在橡胶中的混入和分散都比较容易，即使暂时分散不匀，影响也比较小。它们与硫黄、氧化锌、促进剂和防老剂等一起混入时，还能促进混炼，起着混炼分散剂作用。特别是重质碳酸钙，重力大，可以充当某些难分散炭黑和活性碳酸钙的分散促进剂。此外，重质碳酸钙还可提高高丙烯腈含量丁腈橡胶的塑炼效果。

经碱性物质表面处理的活性轻质碳酸钙，混炼时容易滑动，混炼时间较长。经木质素等处理的碳酸钙容易结团，易使橡胶粘辊，混炼性能较差。

b．陶土和滑石粉　陶土一般比较容易混入橡胶，但混入后胶料比较粗糙，呈散落状，并有使胶料变软成为糊状的倾向。电器陶土，由于经900℃以上高温处理，混炼困难。软质陶土用量较大且用开炼机混炼时，可预先与操作油混合，或与操作油交替加入，以利分散。硬质陶土混炼时，有粘辊倾向，若与氧化镁并用可获显著改善。但陶土与氧化锌一起混炼，既不促进混入，也不利于分散，务必注意。硬质陶土的混炼要求剪切应力较高。天然橡胶塑炼过度，不利于陶土混炼分散。混炼时，不论用开炼机还是密炼机，均须用冷水充分冷却，否则会影响陶土的分散，并使橡胶物理性能变差。如果是丁苯橡胶，应在塑炼后尽可能迅速地将防老剂与陶土一起投入，最后加入软化剂和石蜡，可控制凝胶生成量，并获得较高的物理机械性能。用密炼机混炼时，排料中有未混入陶土落入压片机，应避免压成坚硬的薄片，否则也很难再分散。

滑石粉一般比较容易混入和分散，但是经过精细加工的细粒子滑石粉，比较难于分散。含细滑石粉的胶料弹性回复慢，包辊性能差，容易脱辊。用密炼机混炼细滑石粉时，也不容易混合。为此，在加入滑石粉时一并添加少量增塑剂，可改善混炼性能。

c．白炭黑和硅酸盐　白炭黑在橡胶中的混入和分散比较困难。无水白炭黑粒径约为0.015～0.020μm，相当于中超耐磨炉黑和高耐磨炉黑的粒度，它们在橡胶中分散困难程度与上述炭黑大致相同。白炭黑和硅酸盐混炼时有粘辊现象。一般加入某种适当酯类可以防止。

用开炼机混炼时，宜在混炼初始阶段徐徐加入少量白炭黑或硅酸钙，使之成为种子胶，然后再加入所余部分。白炭黑对混炼条件较敏感。辊温较低，胶料硫化速度较快。

用密炼机混炼时，橡胶先行塑炼，一般在橡胶相互粘连成一体后，分批或一次投入白炭黑与其它填充剂，混炼效果较好。使用逆混炼法也可取得良好效果。白炭黑用量小、胶料柔软者，为了增加剪切应力，混炼时，宜先加白炭黑，后加软化剂等加工助剂。此时，生热较低，硫黄和促进剂可在密炼机中加入，即可用一段混炼法混炼。白炭黑用量大时，其加料顺序仍可先于分散剂和增塑剂，但以分批加入为宜。防老剂有防止高温炼胶发生热老化的作用，宜在混炼最初加入。

d．其它填充剂　主要包括钛白粉、氧化镁、碳酸镁和硫酸盐等填充剂。

钛白粉由不同粗细粒子及其聚集体组成。混入容易，但最终分散困难，主要原因是与橡胶亲和性较差。

氧化镁粒子表面吸水后，在非极性橡胶，如天然橡胶中的分散相当困难；在极性橡胶中相容性较好。无论何种橡胶，如果对氧化镁作预烘干处理，除去水分，则可提高分散度。不同粒度氧化镁在氯丁橡胶中的混炼特性如表4-32所示。

碳酸镁很容易引起二次凝聚，用开炼机混炼时，很可能被辊筒压成块状。为了防止凝聚，建议在炭黑混入后再加入碳酸镁、并同时加入少量增塑剂，可收到一定效果。

硫酸盐类配合剂，如硫酸钡、锌钡白等容易混入，加工性良好。其中沉淀硫酸钡是最容

表 4-32 氧化镁的分散特性

氯丁橡胶类型	每点胶料转矩上升量，kW·h		输入功之比	分散时间，min	
	细粒	粗粒	粗粒/细粒	细粒	粗粒
氯丁橡胶GNA	125	25	2.4	0.9	1.4
氯丁橡胶W	100	180	3.0		
氯丁橡胶AC	352	750	—	—	—
氯丁橡胶AF	600	675	—	—	—

易分散的填充剂，极易混入橡胶，可能是由于含硫酸根的缘故。

4．短纤维

短纤维对橡胶具有特殊补强作用，能大幅度地提高弹性模量，在胶管、V带、轮胎和其它多种橡胶制品中应用较广。由于短纤维结构形态特殊，长径比较大，不容易在橡胶中混入和分散，混炼时生热大，导致胶料升温。需采用适当的方法进行混炼。

短纤维种类很多，有天然纤维、合成纤维和化学纤维，与橡胶湿润性欠佳，一般需经表面处理，改善与橡胶的湿润性和粘接性，获得良好混入细分散性能。常用短纤维品种较多，例如美国Monsanto化学公司短纤维Santoweb D.H等均属此类品种。

短纤维混炼时消耗能量一般较多，几种常用橡胶与短纤维混炼耗用能量如图4-80所示。

短纤维胶料可以用密炼机或开炼机混炼，但无论哪种方法，都必须十分注意胶料的温度和胶料变硬等问题。实验证明采用适当填充系数、上顶模压力和辊距，可以控制排胶温度和混炼质量。

（1）用密炼机混炼　各种密炼机均可用于混炼短纤维胶料，一般以低转速为宜，比开炼机混炼为优。其工艺条件应按如下原则确定。

a．装料系数　为防止短纤维胶料生热过大，应适当降低装料系数。一般含短纤维胶料装料系数采用非纤维胶料装料系数的81～93%。

几种非纤维填充胶料一般混炼时的装料系数如表4-33所示。

在混炼实践中，初始可用非纤维胶料装料系数的90%进行试验，然后再进行调整。在此基础上，按81～93%比例确定含短纤维胶料的装料量。

b．上顶栓压力　为使所有配合剂良好分散，上顶栓压力最低应在0.35MPa以上。

c．转子速度　低转速密炼机混炼效果较好，因为较低转速有利于短纤维胶料分散，同时胶料升温又不太高。

短纤维胶料混炼工艺举例如表4-34和表4-35所示。

另一种混炼方法是制备通常的炭黑母胶后，在第二段中加短纤维Santower：

混炼时间，min	0	2	2
投料	Santower+母胶	硫黄、促进剂等	排胶(125℃)

其中混炼时间不包括投料及升降上顶栓时间。短纤维胶料在压片机上易脱辊，为此可采用以下步骤解决：

① 提高排胶温度，达最大允许值，并减小辊距5～8mm；

② 改变操作位置（易包快辊）或改变压片机辊筒速比。

（2）开炼机混炼　用开炼机混炼的特性与高填充胶料相似，其特点是纤维易在辊筒回

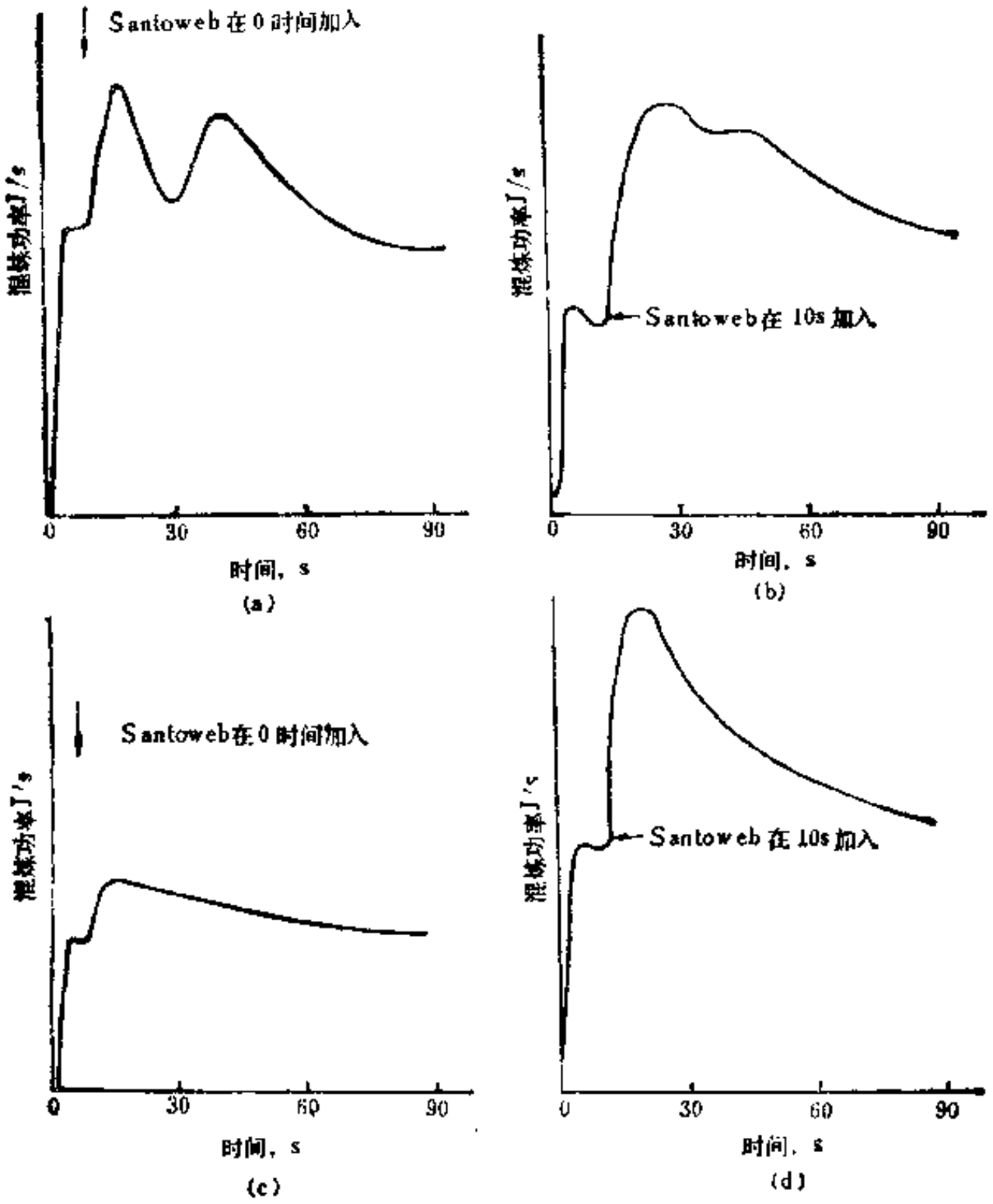


图 4-80 几种短纤维混炼功率曲线

试验在实验型密炼机本伯里-BR中进行：

（a）丁苯橡胶-Santoweb D胶管胶料，能耗1464MJ/m³；

（b）三元乙丙橡胶-Santoweb H胶管胶料，能耗1200MJ/m³；

（c）氯丁橡胶-Santoweb D V带胶料，能耗840MJ/m³；

（d）三元乙丙橡胶-Santoweb H胶管胶料，能耗1000MJ/m³

表 4-33 几种橡胶密炼机混炼装料系数

胶　料	装料系数	
	非纤维胶料	含短纤维胶料
EPDM	0.65	~0.59
NR,SBR,NBR	0.60	~0.56
CR	0.55	0.50

转方向上取向，会导致胶料脱辊。为避免脱辊，应取适当辊温如下：

	前辊	后辊
无速比开炼机	25～35℃	70℃
有速比开炼机		

后辊快	25～35℃	10～90℃
前辊快	<30℃	30～50℃

表 4-34 短纤维胶料两段混炼操作

混炼时间 min	EPDM-Santoweb H	其它橡胶-Santoweb D、K、D_x
第一段		
0	炭黑、二氧化硅、油、EPDM	橡胶、Santower、1/2炭黑、二氧化硅
1	Santower H	油、1/2炭黑
4	排胶(140～150℃)	排胶(140～150℃)

第二段

塑炼母胶，加入硫黄、促进剂，混炼1min，排胶105～110℃

表 4-35 短纤维胶料一段混炼操作

混炼时间 min	EPDM-Santoweb H	其它橡胶-Santoweb D, K, D_x
0	炭黑、二氧化硅、油、EPDM	橡胶、Santower、1/2炭黑 二氧化硅
1	Santower H	油、加工助剂、1/2炭黑
4	硫黄、促进剂、增粘剂	硫黄、促进剂、增粘剂
5	排胶(125℃)	排胶(125℃)

辊距一般可调到10mm。如果出现粘辊，可采用切割落盘方法及时处理。

5．促进剂

促进剂大部分都是粉状物质，在配合剂中用量较少。用开炼机混炼时很难达到熔点，粉状促进剂即可适用。为了防止粉尘飞扬所引起的损耗，便于混入分散，可将促进剂加工成疏松球状或颗粒状；亦可用2～3%矿物油包覆；或用4～8%油和硬脂酸盐作分散剂进行预处理或制成20～25%促进剂母炼胶供用。

促进剂在胶料中必须混合均匀，并分散良好，特别是电线电缆用胶料，否则会影响硫化胶性能。

促进剂分散状态对混炼胶硫化和硫化胶处理性能有一定影响。例如采用三种混炼方法制备聚异戊混炼胶（促进剂为CZ)：①先在胶乳中分散，再做成干的薄胶片；②把配合剂 分散在油中，再用炼胶机混炼；③用炼胶机混炼粉状配合剂。结果表明，分散度以①为最佳，②次之，③为最差。三种胶料硫化反应和物理性能如图4-81和图4-82所示。

如图4-81所示，促进剂分散良好（曲线1)，则硫化速度快，交联均匀；促进剂分散较差（曲线2，3)，则硫化反应速度较慢，且交联不均匀。因此，它们的拉伸强度也有显著的差别（图4-82)。

不同类型促进剂的分散性能不同。一般，促进剂M易于分散，DM 较难分散，而次磺酰胺类促进剂则极易分散。在天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶和它们的并用胶中，促进剂

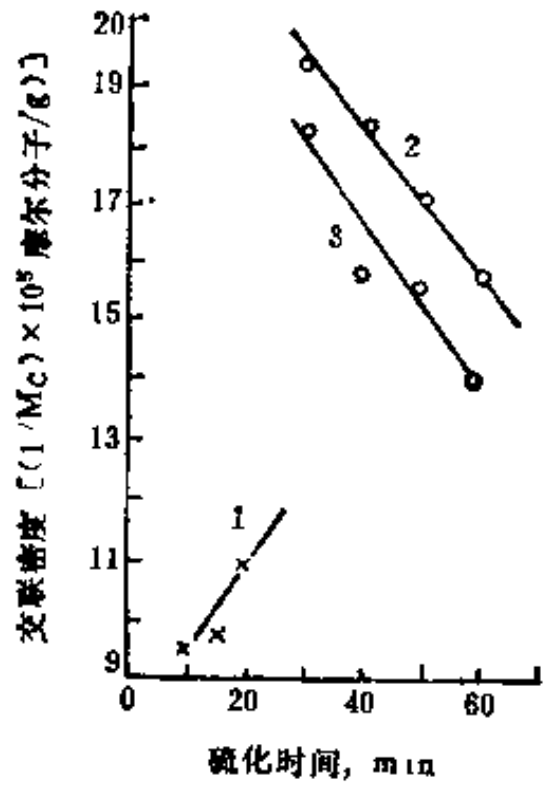


图 4-81　交联密度的变化

胶料：1—先在胶乳中分散配合剂；2—在油中分散配合剂后再混炼；3—在炼胶机上加粉状配合剂混炼

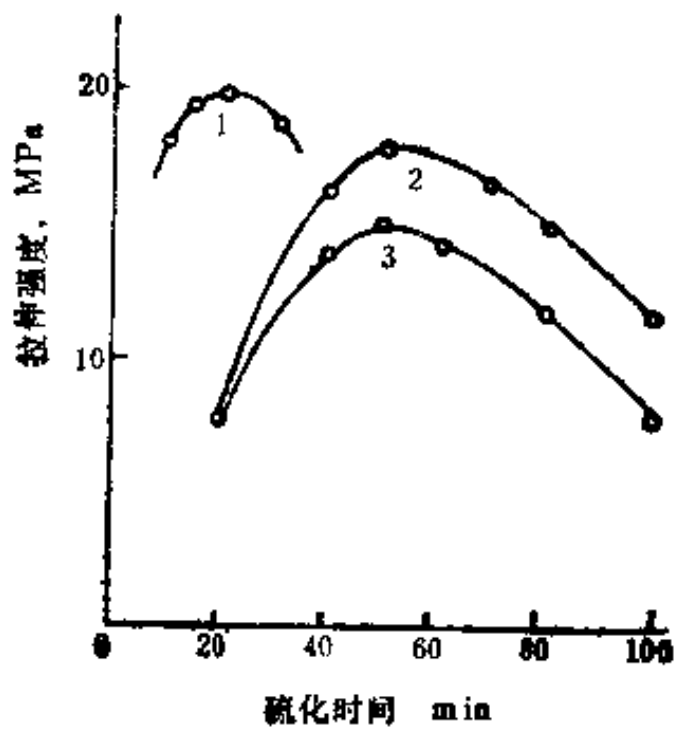


图 4-82　拉伸强度的变化

1—乳液分散体混炼；2—油分散体混炼；3—粉状体混炼

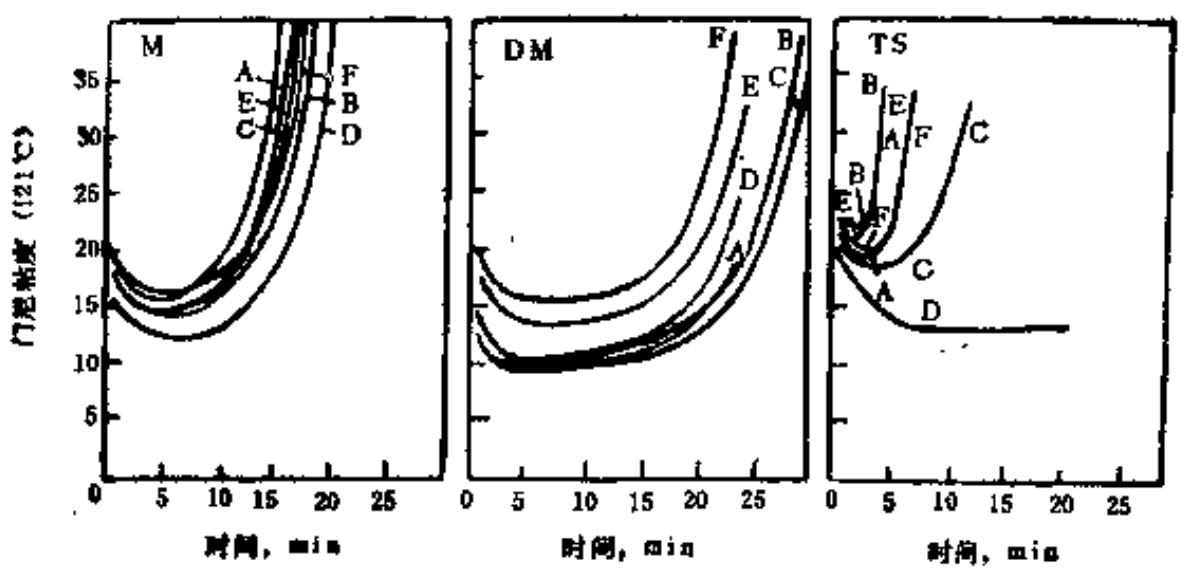


图 4-83　胶料门尼焦烧性能与混炼方法的关系

（图中试样见下表）

试　样	配合剂的加料顺序						
A	胶	锌	促	炭	油	硬	硫
B	胶	锌	硬	促	炭	油	硫
C	胶	促	锌	硬	炭	油	硫
D	胶	促	硬	炭	油	锌	硫
E	胶	锌	炭	油	促	硬	硫
F	胶	炭	硬	油	促	锌	硫

混炼温度为141℃，混炼后硫黄喷出温度42℃，采用天然橡胶试验。

分散情况大致相同；在顺丁橡胶和天然橡胶的并用胶中，促进剂则分散稍差。用试验室密炼

机混炼时，胶料中促进剂的分散比用开炼机混炼时为佳。

混炼工艺对促进剂分散有明显影响，如果操作马虎或促进剂（如TMTD）中含有水分，则必然引起分散不良。

用开炼机混炼时，以先加氧化锌和填充剂，后加促进剂所得胶料物理性能（如回弹性）最佳；相反，则容易引起焦烧，采用促进剂M、DMTS等胶料的焦烧性能与混炼方法的关系如图4-83所示。

由图4-83可见，含促进剂M的胶料中，试样D的焦烧时间最长。含DM的胶料中，试样C的焦烧时间最长，而试样F的焦烧时间最短，因为后者炭黑充分分散后才加促进剂，促进剂没有被炭黑所吸附。

研究表明在不同温度下用开炼机混炼的天然橡胶胎面胶胶料门尼焦烧时间变化不大，达到180℃时才有相当缩短。相反，用密炼机混炼时，温度对焦烧时间影响较大，与开炼机相比，普遍较短（见图4-84）。

应当明确，混炼温度必须严格控制在促进剂分解温度以下，否则会导致失效。如果促进

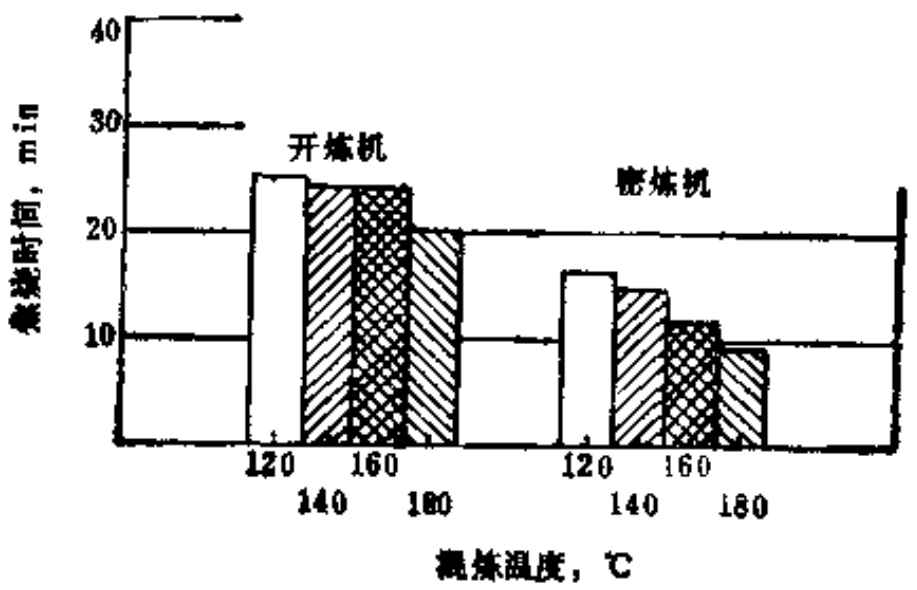


图 4-84 混炼温度对焦烧时间的影响

剂经混炼温度达到其分解温度以上，那么就会丧失后效性。因此，以往采用的两段混炼工艺是有道理的。随着密炼机的发展和炉法炭黑的采用，目前以采用一段混炼法较为普遍。促进剂一般在排胶前一、二分钟加入或排胶后在压片机上加入。

表 4-36 常用促进剂的热稳定性

性能	无炭黑胶料		含炭黑胶料	
	100℃	150℃	100℃	150℃
门尼粘度上升		CZ、TRS	TT	
下降	M、CZ、TRS	DM、D、DT	CZ、M、DMD、DT、TET、EZ、PX	
无变化	DM、D、DT	MSA、TT、TS、TET、EZ、PX	MSA、TS、TRS	
焦烧时间 延长	M、DM、TET	D、TRA		M、DM、TT、TS；D、TET、TRA、EZ、PX
缩短	CZ、MSA		CZ、MSA、DT	
无变化	D、TRA		M、DM、TT、TS	

今濑对CZ等12种常用促进剂的热稳定性进行试验（顺丁橡胶分别制成含炭黑和不含炭黑胶料），结果可归纳为如表4-36所示。

由表4-36可见，含促进剂胶料经热处理后，门尼粘度、焦烧时间和硫化速度大多数会发生不同程度的变化，有些会因此而失效。特别是次磺酰胺类CZ、MSA和促进剂D，受热后焦烧时间缩短。因此，用密炼机混炼时，不仅要注意添加促进剂时的温度，而且排胶后即行压片，以利冷却也十分重要。

当促进剂TT在排胶后于压片机上添加时，也必须使胶料温度适当降低。并需注意及时切割翻炼，以利均匀分散。

当然，也应避免由于过分留心温度而导致混炼时间的过分缩短，从而造成促进剂分散不良。如图4-85所示，由于促进剂分散不均，混炼胶片硬度分布很广，返炼后才逐渐均一。

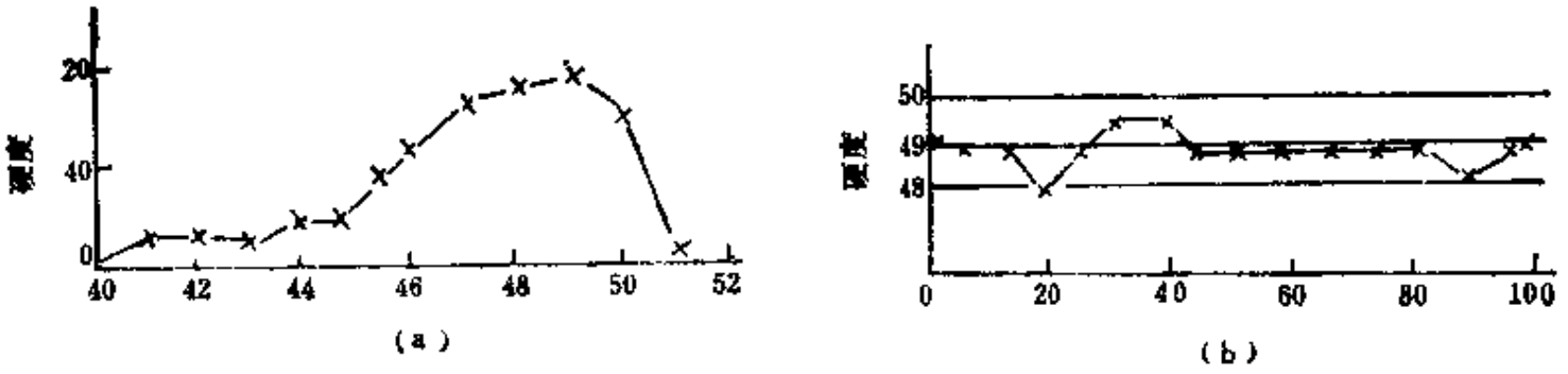


图 4-85 混炼胶片硬度分布

（a）返炼前；（b）返炼后

6．软化剂

软化剂又称增塑剂或操作油，用以改善橡胶的操作性能。天然橡胶工艺性能较好，对软化剂操作油依赖性较小，一般用一些松焦油即可。合成橡胶，特别是丁苯橡胶大量应用后，因其工艺性能不如天然橡胶，操作油用量随之增大，其重要性也越加显著。软化剂在橡胶胶料中的用量少者5份，多者可达40份。品种主要有石油系软化剂、植物油系软化剂、煤焦油系软化剂和酯类增塑剂等四大类。

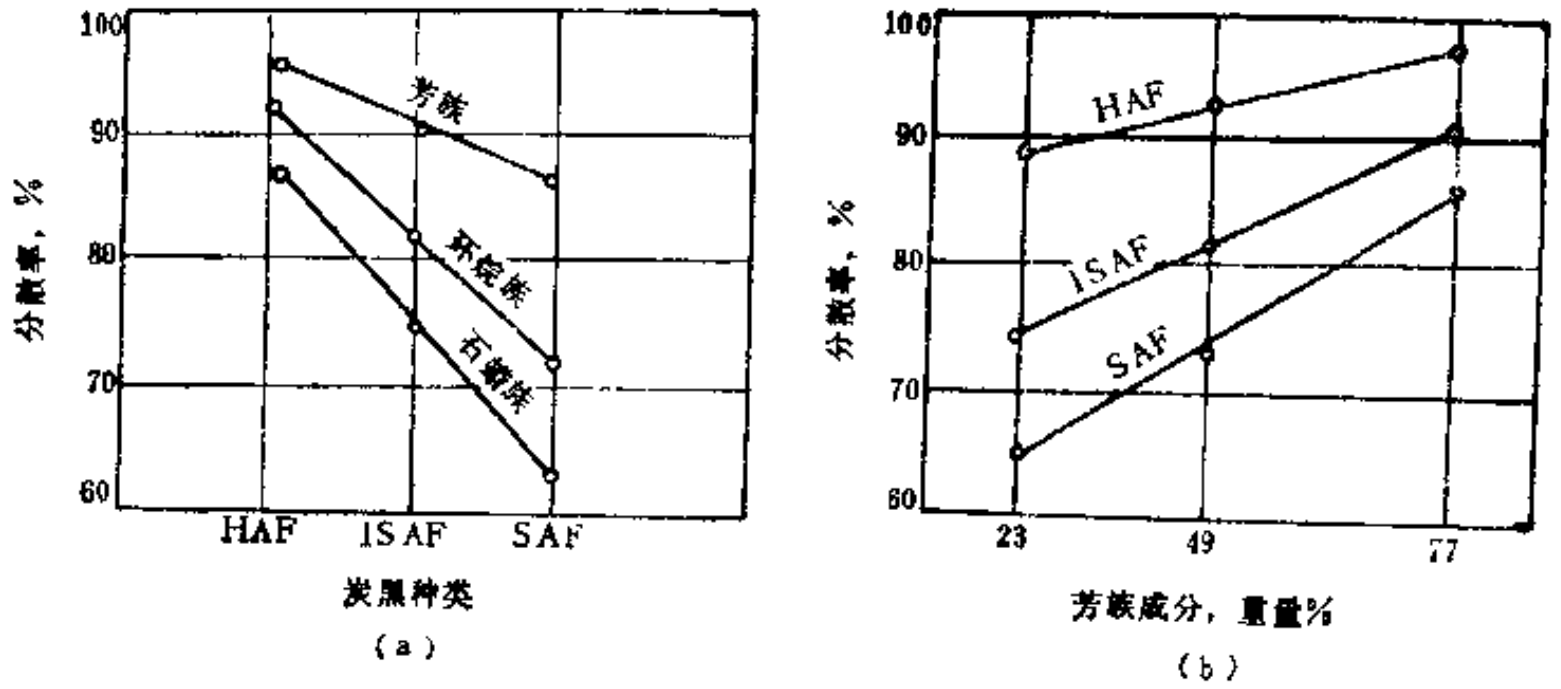


图 4-86 炭黑种类（a）及油类芳族成分（b）对炭黑分散率的影响

（丁苯橡胶1500及油20份）

（1）软化剂类型对分散度的影响　炭黑及其它填充剂在胶料中的分散极为重要，软化剂对其分散度有着重要影响。一般来说，不管何种软化剂，其中芳族成分增多会提高分散度。因为芳族烃类油不仅与橡胶相容性最好，而且与炭黑的芳族结构或醌式结构具有类似性，两者相容性也大，在炼胶机剪切力作用下，易使炭黑分散，见图4-86。

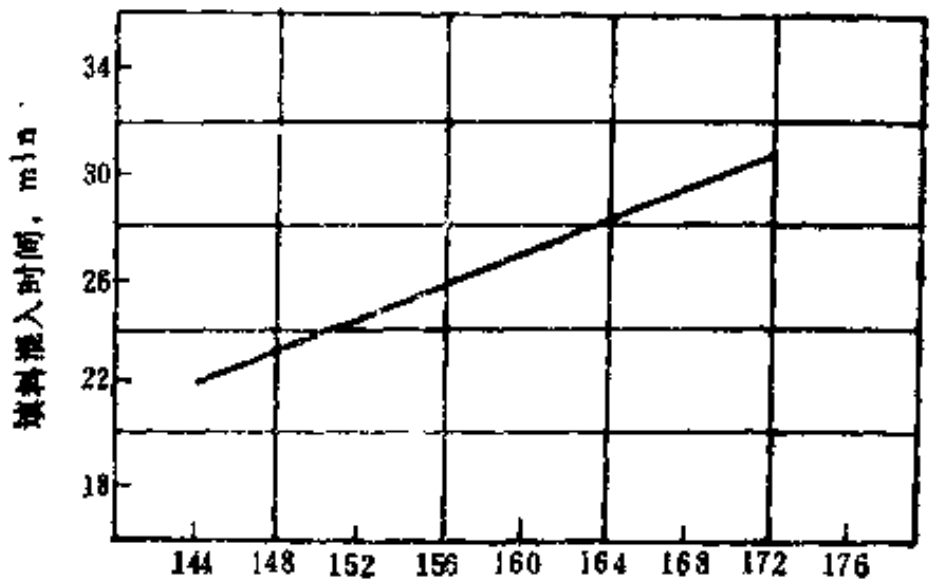


图 4-87　填料混入时间与油类苯胺点的关系
（橡胶100份，氧化锌40份）

由图可见，以芳族类油的分散度为最高，环烷类油次之，链烷类为最低。如果操作油类芳族成分相同，而粘度不同，则对炭黑的分散度影响不大。有时也用苯胺点来表示操作油的芳族成分含量，苯胺点越低，芳族成分越多，与橡胶及炭黑相容性也越高，见图4-87。

但是，芳族油类色泽差，对浅色物品不利，且对丁苯橡胶等老化不利，所以一般多用低级芳族类油作软化剂，也能获得较好分散效果，只是混炼技术应处理得法。

（2）加油顺序对分散度的影响　加油顺序对分散度的影响如图4-88。

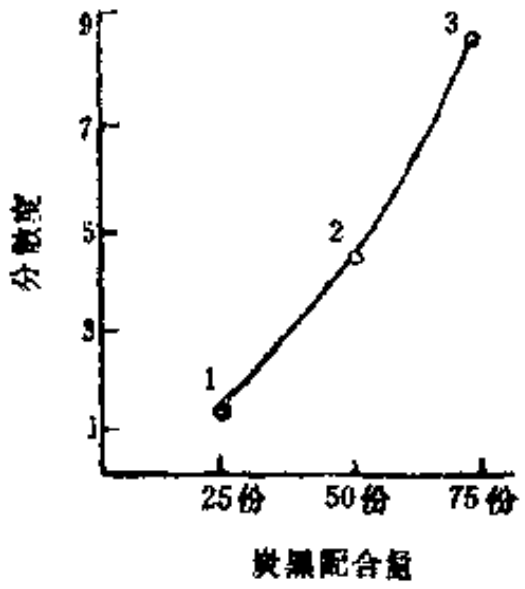


图 4-88　加油顺序和炭黑用量对分散度的影响
1—最初加油，2,3—最后加油

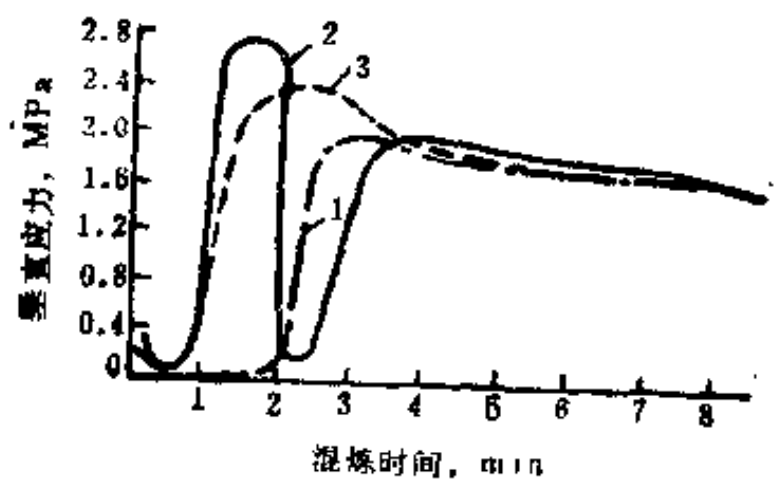


图 4-89　加油顺序对应力的影响

如图4-88所示，在炭黑用量(50份)相同条件下，最后加油者分散度较高，最初加油者分散度较低；若加油顺序相同都是最后加油，则以炭黑用量多者（75份）分散度较高。因为胶料粘度会随炭黑用量增加而增大，有利于分散。

混炼时剪切力一般难以直接测定。一般空隙间区剪切应力的平均值等于压力（垂直应

力）的$\frac{1}{3}$。据测定，加油顺序不同，则密炼机中垂直应力也不同，见图4-89，图中加油顺序见表4-37。

由图4-89可见，先加炭黑后加油者（方法 2）产生压力最大，同时加入炭黑和油者（方法 3）次之，而先加油后加炭黑者（方法 1）则最小。

因为，油类操作剂会降低胶料粘度，而不利于炭黑分散。因此，为提高分散度，必须先加入炭黑后加入油，而且应将炭黑和油分开加入。这是混炼操作中的一项工艺原则。

（3）加油时间对分散度的影响　在明确先加炭黑后加油的原则以后，确定加油时间十分重要。一般来说，加油过早，有时会出现炭黑分散不良；加油过迟，则会在胶料内部产生滑溜现象，延长混炼时间，引起混炼不良。如果所用炭黑的粒径较大，如大于快压出炉黑，加油时间限制较小；若所用炭黑粒径较小，如高耐磨炉黑和超耐磨炉黑等，用量又在50份以上时，则必须谨慎对待。根据研究，在保证分散前提下，以尽早加油比较合理，见表4-38。

由表4-38可见，加油过早（低于0.25分钟）者分散不良；加油时间大于30秒后分散度显著提高；但推迟加油时间到 2 分钟，分散度也几乎没有变化。

表 4-37　加油顺序

组　分	从混炼开始到加入配合剂时间，min		
	1	2	3
丁苯橡胶(100份)	0	0	0
炭黑(50份)	2	0.5	0.5
油(8份)	1.5	2.0	0.5

此外，加油方法有时也很重要。如果用油量较多，则宜分批加入，否则会延迟混炼时间，见图4-90。



图 4-90　加油方法对混炼天然橡胶-丁苯橡胶功率-时间曲线的影响

（a）一次加油；（b）分批加油

由图4-90可见，分批加油（b）的混炼时间缩短，节约能耗约36%。

一般说，固体蜡类软化剂的混入性较差，故最好在投料前加热熔化。如前所述，软化剂应避免与粉状填充剂一起投加，以防结团。目前较多采用填充剂全部混入后再加软化剂的方法，但油类软化剂也可与部分填料一起加入。

表 4-38　加油时间对炭黑分散的影响①

加油时间②，min	0	0.25	0.5	1.0	1.6	2.0
油完全混入时间，min	4.0	4.0	4.0	9.5	11.0	14.5
炭黑分散度	可	可	优	优	优	优

① 胶料为丁苯橡胶SBR-1500，炭黑HAF 75份，油40份。
② 指加炭黑后到加油的时间。

7．防老剂

一般分散快，不需作表面涂覆处理，也不做成母胶形式。常在混炼初期加入，有阻止凝胶的作用，在丁苯橡胶中还可改善塑性。

三、开炼机混炼

开炼机混炼是橡胶工业中最老的混炼方法。与密炼相比，开炼的缺点是生产效率低、劳动强度高、环境卫生不易保持，容易发生人身安全事故。但是开炼的灵活机动性大，适用于规模小、批量小的生产。对于品种变换频繁、胶料需量不大的橡胶杂品生产来说，开炼仍有其特殊用途。此外，开炼还特别适用于几种特殊胶料如海绵胶、硬质胶、某些生热量较大的合成橡胶（如丁腈橡胶）胶料的制备。

（一）开炼机

开放式炼胶机是开炼机混炼所用的设备，它们除用于混炼之外，还可用于塑炼、出片和热炼等，一般标志开炼机特征的主要规格是辊筒直径与辊筒长度，现将开炼机的几种规格列于表4-39。

表 4-39　开炼机的规格和用途

(JB1290—73)

型号 \ 参数	辊筒工作部分直径×长度① mm	速比②	前辊筒速度 m/min	功率 kW	一次加胶量或生产能力 kg	用途
XK-650	650×2100	1:1.05～1.1	32	115	150	供橡胶密炼机压片用
XK-550	550×1500	1:1.2～1.3 1:1.2～1.3	28 28	95 55/75	50～65 35	橡胶的热炼、塑炼、混塑料的混炼
XK-550	550×800	1:1.25～1.35	26	75	2000 kg/h	生胶的破荒
XK-450	450×1200	1:1.2～1.3 1:1.2～1.3	24 24	55/75 40/55	35～50 25	橡胶的塑炼、混炼、热炼塑料的混炼
XK-400	400×1000	1:1.2～1.3 1:1.2～1.3	19 19	40 40	25～35 18	橡胶的塑炼、混炼、热炼塑料的混炼
XK-350	350×900	1:1.2～1.3 1:1.2～1.35	17 10	28 5.5	20～25 2	橡胶的塑炼、混炼、热炼试验
XK-100	160×320	变速比	可调	5.5	1～2	试验

① 前后辊筒直径相同。
② 前后辊筒速度允差在±1.5m/min范围内变动。

供混炼使用的开放式炼胶机应具备以下特性：

① 有一定速比；

② 规格不宜太大，否则人工操作劳动强度较大，一般辊径为450mm者较理想；

③ 辊筒线速度适当，从理论上讲：线速度快可以较快地达到分散和混炼效果，又能避免过炼。但太快的话，手工操作不便，且易造成工伤。

（二）开炼机混炼过程

开炼机混炼可分为三个阶段，即包辊、吃粉和翻炼。

1．包辊

包辊是开炼机混炼的前提，是混炼操作得以进行的基本条件和阶段。

包辊状态是橡胶流变特性的典型表现，它主要随温度而变化，一般会呈现四种不同包辊状态（见第一章）。理想的包辊状态是塑炼胶加入辊缝后很快就紧包于前辊(慢)形成光滑无隙的包辊胶（见图4-91甲）。其余三种状态，对混炼来说，均属包辊不良：第一种，橡胶在辊缝中停滞不下，因为温度太低，生胶弹性过大，塑性不足（见图4-91乙）；第二种，胶料脱辊，部分离开辊筒表面而挂成囊形（见图4-91丙），因为温度较高胶料塑性增大；第三种，胶料粘住辊筒表面，无法切割，因为温度过高，胶料呈完全塑性，弹性丧失。因此，包辊的关键是调整辊温，使胶料处于适当的粘弹状态，形成良好紧密包辊。如氯丁橡胶开炼时若辊温大于70℃，便产生粘辊现象。

包辊性能与橡胶类型有关。天然橡胶生胶强力高，包辊良好。顺丁橡胶和三元乙丙橡胶等包辊性能差，因为分子量分布窄，内聚力低，松弛时间短，易脱辊。

橡胶包辊性能与其强伸特性有关。一般包辊差的合成橡胶，加入炭黑后，可提高其胶料强伸性能，扭转距辊现象，改善包辊状态。

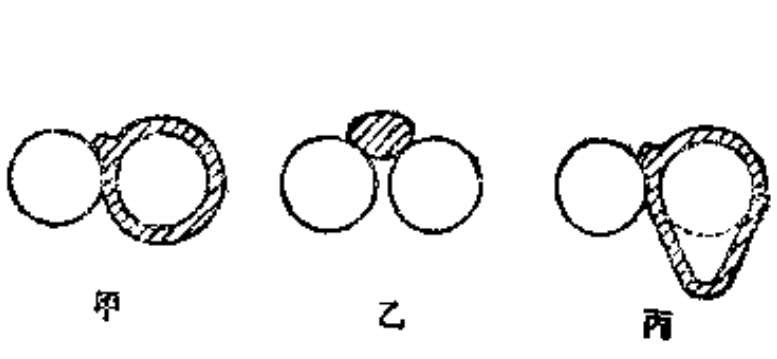


图 4-91 几种包辊情况

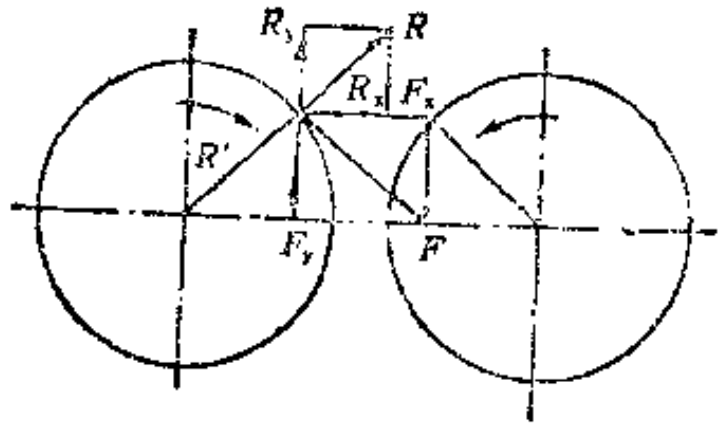


图 4-92 胶料卷入辊缝受力示意

配合不当也会影响包辊，例如增粘剂用量过多时就会产生粘辊。相反，润滑性软化剂过多，则导致脱辊。工艺操作不当也是包辊不良的原因，例如塑炼不足在添加填充剂时往往导致脱辊。

2．吃粉

胶料包辊后，应在辊缝上保持适当堆积胶，使配合剂尽快混入橡胶。适量堆积胶是吃粉的必要条件。当没有堆积胶时，胶料通过辊筒时所受的力纯粹是压缩的，此压缩作用导致横向剪切力，产生周向混合作用。但在纵深方向（即胶料的厚度方向）的混合作用较小，而且会使粉状配合剂压成薄片，造成混炼困难。有堆积时，粉料进入堆积胶的上层，由于受到阻力而拥塞、折叠起来，形成波纹。这时粉料进入此波状部分，并被拉入堆积胶的内部，产生有效地混入作用。

为了形成适量堆积胶，必须控制辊距，其原理如图4-92所示。

如图所示，胶料块从本身的重量压向辊筒，产生正压力R'，则辊筒对胶料产生反作用力R和摩擦力F。与轴线垂直的R的分力R_y欲将胶料推出辊缝；而F的分力F_y则力图将胶块拉入辊缝中。为使胶料继续不断地混炼，则F_y必须$>R_y$。此外，与轴线平行的分力F_x和R_x则压缩胶料。为满足$F_y \geqslant R_y$，咬胶角α必须小于摩擦角，摩擦角一般为48～50°，所以咬胶角应小于48°，通常采用32～45°。它随辊距增大而变小，并随所投胶料厚度减少而增大。当辊距过小时，咬胶角增大，形成过多堆积胶，一部分胶料只能在堆积胶上浮动而不能进入辊缝，无法混炼。因此，当大量填充剂混入时，应逐渐调大辊距，使堆积胶保持在适当范围，或者切割下部分生胶，待吃粉后再投入混炼。

实践证明，混炼时的吃粉速率总是先快后慢的，这是因为粉剂主要靠堆积胶的作用而被混入胶料中。当堆积胶表面被粉剂复满时，其吃粉速率是不变的。随着表层粉剂逐渐减少，速率就慢了下来（见图4-93中偏离直线的部分）。

所以，为了提高吃粉效果，应一开始把粉料加足一些，以相应缩短混炼时间。如图4-93中，X为胶料中加Q量粉剂所需时间，如果粉剂添加量由Q增加到P，则同样加到Q量所需时间可由X缩短到Y。

混炼过程除了受力学因素影响外，还受电位差的影响。在由橡胶和各种配合剂组成的电位系列中，橡胶处于负电荷的一端，填充剂处于正电荷的一端，两者间的电位差愈大则亲和作用也愈大，所耗之功愈小，混炼也就愈快。这说明电位差形成的静电有助于粉剂与橡胶之间的混合，所以凡能使橡胶的负电荷或填充剂的正电荷加大者，均有助于混合。如前已述，氧化锌由于带负电荷而不易与橡胶混合，但经处理的表面带有正电荷的活性氧化锌就不存在这一问题。有些软化剂如硬脂酸能加大橡胶的负电荷，故应在填料之前加入；反之带正电荷的软化剂如矿物油类则应在填充剂之后加入。

3．翻炼

胶料在开炼机辊筒上主要表现为层流，因此上述吃粉仅在一定厚度内进行，却不能达到包辊胶的全部纵深，通常只能达到全深的2/3处（见图4-94中的黑色部分），此层称为活层；而余下的1/3则没有粉料进入（见图4-94中的白色部分），称为死层。

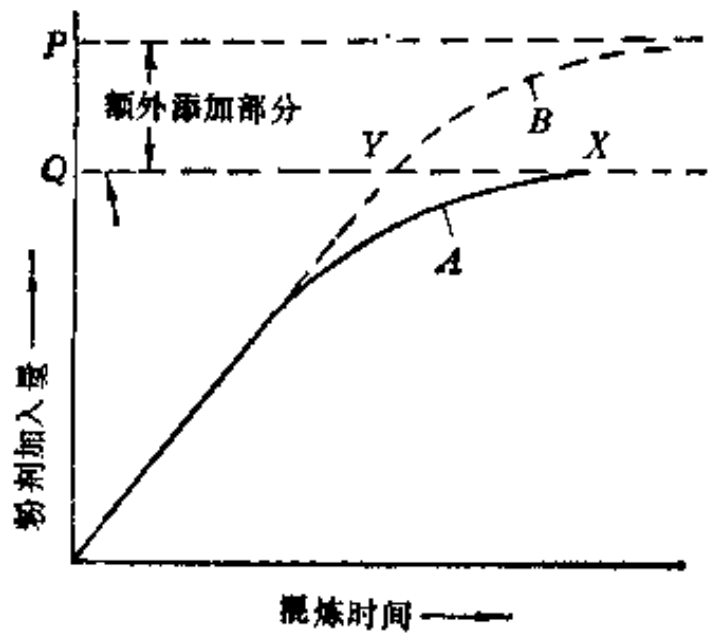


图 4-93　填充量与混炼时间的关系



图 4-94　混炼胶吃粉时的断面

因此在设置堆积胶的情况下，混炼胶的均匀程度大致上可分成三个等级：

①　周向的均匀度最高，这是周向剪切力作用的结果；

② 轴向的混合均匀度不固定，这要看粉料加入时均匀与否而定，一般两端的均匀性要比中央部分差些；

③ 径向均匀度最差，这是上述死层所致的。

工艺上为了弥补堆积胶所起作用的不足，必须辅以切割翻炼，以使死层中的胶料轮番地被带到堆积胶顶部，并进入活层。补充分散加工的方法除上述“八把刀”以外，还有三折四扭和三角包等，其目的都是为使一个胶料的左右上下尽量翻匀，但三角包法因散热不好，容易积热而不推荐。

配合剂在胶料中的分散是混炼过程中逐步完成的，所以在时间和操作上一般不构成独立阶段。有时，为了保证分散，在翻炼后，再进行薄通，有利于促进分散的完成。

（三）影响开炼操作的工艺因素

开炼机混炼是一个复杂的机械-化学过程。影响开炼的因素很多，有橡胶的包辊性、装胶容量、辊距、混炼温度、辊速、加料顺序和翻炼方法等。

1．装料容量

装料容量同混炼质量有密切关系。容量大固然可以提高产量，但势必要增加堆积胶量，使堆积胶只能自身打转而失去作用，影响分散效果。如果为使堆积胶保持一定量而增加割下的余胶量的话，则可能影响最后的分散均匀度。而且容量太大还会导致电流超负荷、轴承磨损加剧、散热不易及劳动强度加大等一系列问题。容量过小影响设备利用率，并易造成过炼。适宜的装胶容量是允许辊缝上方保持适当量的堆积胶，使胶料通过时形成波纹和折皱，夹裹粉剂进入两辊间隙。根据经验，合宜的装胶容量可按下式计算。

$$V=0.0065DL$$

式中 V——装胶容量，L；

D——辊筒直径，cm；

L——辊筒长度，cm；

0.0065——公制装料系数。

按此式计算，3560×9150mm开放式炼胶机的理论装胶容量为：

$$V=0.0065\times356\times915=21.17\text{ L}$$

假定胶料相对密度为1.1，则装胶重量应为22.29kg。

实际装胶量并不绝对地等于理论量，还要参酌一些具体情况而定。例如合成橡胶的容量应小于天然橡胶；又如填充量大、密度大的胶料容量都应略小些；使用母炼胶的胶料可大些。各种规格开炼机的容量可参阅表4-39。

2．辊距

在装胶容量合理的情况下，辊距一般为4～8mm。辊距过小使配合剂粉粒和橡胶分子的接触机会增多，使混入速度加快，但由于堆积胶多了，反而会使堆积胶以自身为轴心而打转，失去应有的作用，使一部分粉剂停滞在堆积胶的表层。辊距太大又会减弱剪切效果，使配合剂不易分散。为使堆积胶数量基本上保持在适宜的范围内，在配合剂不断加入、胶料总容积不断递增的情况下，应逐步调厚辊距，以求适当。

3．辊温

用开炼机混炼时，辊筒的剧烈剪切作用使橡胶摩擦生热。据测定，炼胶机所耗用之能量除10～20%损失于轴承摩擦传动和齿轮传动之外，其余的全部转化为热能，其计算式如下：

$$Q=632N_{cp}\eta$$

式中 Q——热量，J/h

N_{cp}——平均功率，W；

η——摩擦损失系数，取0.85。

这种摩擦作用在辊缝处最为剧烈，温度也最高。通过辊缝后辊温逐步下降，一直到第二次通过辊缝时又重新上升。经测定，如果辊缝处的温度为105℃，则进入辊缝前的料温需降至76℃（见图4-95）。

高温对开炼是不利的，因为温度上升导致胶料软化，剪切效果减弱，其后果是：

① 容易引起焦烧；

② 有些低熔点配合剂熔化后结团，无法分散。

为了避免因温度过高而导致对混炼的不利影响，辊温宜通过冷却的方法保持在50～60℃之间。冷却的途径有二：一是延长胶料在包胶辊上的停留散热时间，亦即加大前辊直径，但这样做会给操作带来不方便，缺乏现实意义；二是往辊筒内通入冷却水，采用这种措施，可消除总热量的70～90%。

辊筒的冷却效果取决于筒体壁厚和内表面的加工情况，例如内表面的浮渣往往会急剧地降低导热性。厚0.05mm的浮渣层，其热阻力约相当于厚550mm之钢板的热阻力，因此必须对辊筒内表面进行机械加工，选用合理的冷却装置及降低冷却水水温都有效。水温不宜超过12℃，所以在夏季应该用深井水或制冷设备。

改进辊筒内部冷却结构也可以提高冷却效果，例如沿辊筒内圆圆周安排多根冷却水导管可以加强冷却效果，如图4-96所示。

为了便于操作，要求胶料包前辊，为此应使前后辊保持一定温差。天然橡胶和合成橡胶的包辊性有所不同，因此前后辊温度控制也不同，天然橡胶包于热辊，因此前辊辊温（55～60℃）应高于后辊辊温(50～55℃)。多数合成橡胶易包冷辊，所以宜使前辊辊温低于后辊。另外，鉴于合成橡胶的发热量大于天然橡胶，前后辊的温度应各低于天然橡胶5～10℃。

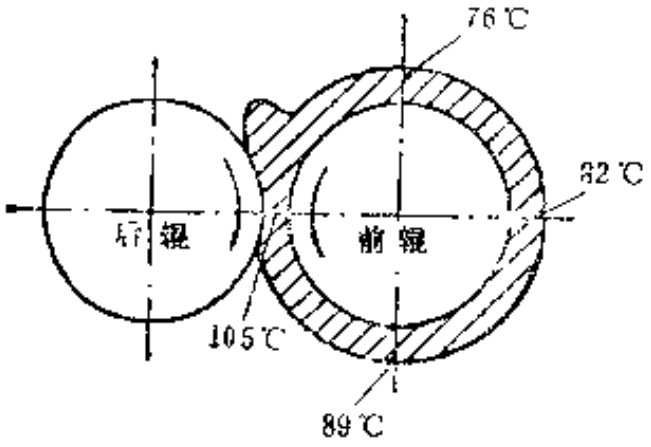


图 4-95 混炼时前辊温度情况

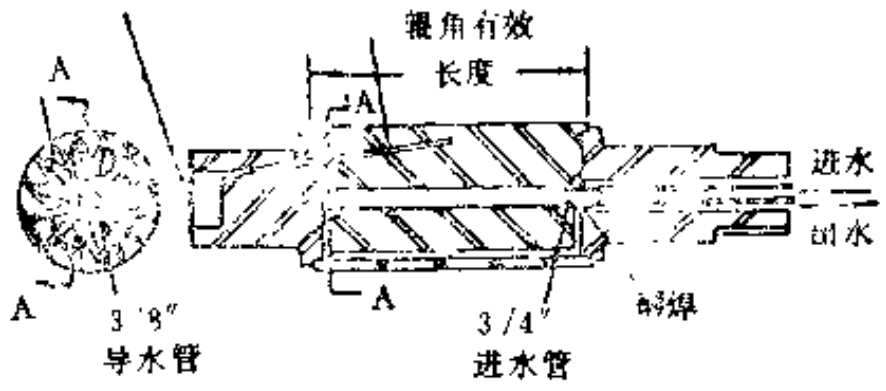


图 4-96 开炼机辊筒新型冷却结构示意

4．辊筒速比

设置速比是为了加强剪切作用，促进配合剂的分散。混炼适用的速比范围为1:1.1～1.2。总的来说，速比应该适当。速比过大，则橡胶分子内摩擦增大，生热加快，易于焦烧，且配合剂易被压成硬块或鳞片，所以速比大于1:1.2的开炼机只够供热塑或洗胶用，而不适于混炼作业。但速比过小，则起不到有效的剪切作用，确定速比的具体原则如下。

某些质地较硬、分子内摩擦较大的胶种生热高，宜采用速比较小的开炼机（如丁腈橡胶应选用速比在1:1.15以下的），反则宜采用速比较大的开炼机。

表 4-40　各种橡胶开炼的适用辊温

胶　种	辊温，℃		胶　种	辊温，℃	
	前	后		前	后
天然橡胶	55～60	50～55	氯醚橡胶	70～75	85～90
丁苯橡胶	45～50	50～60	氯磺化聚乙烯橡胶	40～70	40～70
丁腈橡胶	35～45	40～50	氟橡胶23-37	77～87	77～87
氯丁橡胶	≤40	≤45	氟橡胶23-11	49～55	47～55
丁基橡胶	40～45	55～60	丙烯酸酯橡胶	40～55	30～50
顺丁橡胶	40～60	40～60	聚氨酯橡胶	50～60	55～60
三元乙丙橡胶	60～75	85左右	聚硫橡胶	45～60	40～50

各种橡胶开炼的适用辊温可参阅表4-40。

5．辊筒转速

转速应适当，转速过大，操作不安全；过小则混炼时间延长，影响炼胶机效率，一般控制在16～18r/min。

6．加料顺序

加料顺序是影响开炼机混炼质量的重要因素之一，加料顺序不当，轻则影响分散均匀性，重则导致焦烧、脱辊或过炼。加料顺序的先后，首先要服从配合剂所起的作用；同时也要兼顾用量的多少。配合量少、难分散的先加；用量多而易分散的后加。

现以天然橡胶为例，介绍加料顺序如下。

①　最先加入塑炼胶、母炼胶、再生胶，经一定时间的滚压，俟其完全包辊。

②　接着加入促进剂和防老剂，它们的用量虽少，但分散要求高，故应先期加入。噻唑类和胍类促进剂都有增塑作用，先加有利于混炼操作。防老剂先加能防止高温炼胶时发生热老化现象。

③　由于氧化锌在混炼时带负电荷，混入比较困难，又容易导致胶凝和焦烧，故其加入顺序也放在前面。

④　由于软化剂（松焦油、松香）带有润滑性，不宜过早地加入，以免脱辊。软化剂的加入有助于减少加填充剂时的剧烈生热，但先加往往容易使填充剂结团（在混炼合成橡胶时，软化剂加入量大，其加入顺序在填充剂之后。而在天然橡胶中因用量少，习惯上放在填充剂之前）。松焦油和松香在接触热辊筒表面后会熔化粘接，故最好与粉料预混后加入。

⑤　各类补强填充剂和非补强填充剂由于投加量都比较大，要求分散良好。道理上应该从早加入，但是轧炼过久反会造成粉料之间的结聚。为了改善这种现象可以加入少量硬脂酸或采用分批少量的投加方法。

⑥　为了防止在炼胶时出现焦烧，硫黄通常在末期加入。加时要降低辊温及减少堆积胶（可在辊筒上切下部分胶料，待硫黄加完后再行并合）。加硫黄后的动作要快，操作时间要短。

以上是天然橡胶的一般加料顺序，合成橡胶大体上也可参照，但还得视合成橡胶的配合特点予以更动。例如合成橡胶配方中软化剂用量较大，一般放在填充剂之后加。又如在丁腈橡胶混炼时，硫黄要在最先加入。

（四）开炼操作

开炼过程大致如下：遵照分段加药的原则，将生胶或塑炼胶、促进剂母胶或并用胶等沿

大牙轮一侧投入开炼机的两辊缝隙中。此时宜将辊距控制在3～4mm，经滚压3～4分钟后，一般便能均匀连续地包于前辊，形成光滑无隙的辊胶。此时，可将胶全部取下，将辊距调宽到10～11mm，再把胶投入轧炼1分钟左右。根据包辊胶的多少割下部分余胶，使包辊胶的上端保持一定量的堆积胶，如图4-97所示。

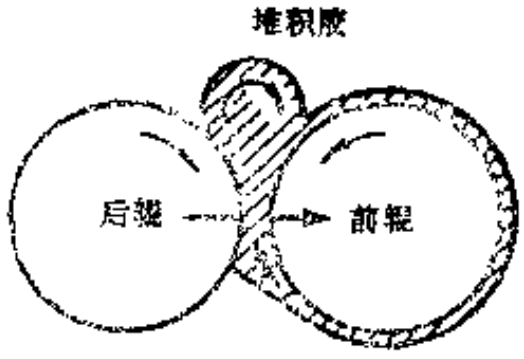


图 4-97 混炼加粉前的包辊胶情况

此时便可开始投加配合剂，一般先加促进剂、防老剂、硬脂酸等小药，随后加难分散的氧化锌，然后再加填充剂。加填充剂时应注意让粉剂自然地进入胶中，与橡胶充分混合，而勿过早地采取割刀。同时要逐步调厚辊距，以使堆积胶数量保持在合宜的范围内。待粉剂全部吃完后，投入割下的余胶，由中央割刀分往两端，然后将液态软化剂徐徐加入，继续滚压4～5分钟（在填充剂和软化剂用量都比较多的情况下，也可采用两者分批交替投加的办法）。在滚压的前半段时间，按前法由中央向两端割刀，待全部混匀后，将胶割下一卷，减少堆积胶。加入硫化剂，此时应严禁割刀。待硫黄全部混入后再将余胶投入。到此各种配合剂已先后加毕，接下来就要进行翻炼，以进一步达到均匀。一般常用的翻炼方法有左右割刀、折扭、打三角包和割刀打卷等数种，其中比较有效的是“八把刀法”，即沿辊筒轴向平行的方向以45°角卷切，左右各进行四次，翻炼时间约3～4分钟。此外也有采用机械割刀法的，即在靠近前辊处安装一架机械割刀，它能沿着辊筒表面左右来回往复移动，自动划割胶料，使胶条落盘，然后再送入辊筒间隙继续翻炼，如此周而复始，能取得较好的补充加工的效果。翻炼完毕后，再一次调节辊距到4～5mm，再用切落法补充翻炼2～3次，辊温宜控制在45℃左右。

以上所介绍的为开炼操作过程一般举例，具体胶料的过程应视胶种等条件而定。

四、密闭式炼胶机混炼

在现代橡胶工厂中，主要采用密闭式炼胶机进行混炼。与开炼机混炼相比，密炼机混炼具有如下优点：

① 胶料在密闭的密炼室内混炼，操作者不直接接触机器的作业部位，操作的安全性较大；

② 混合过程在密炼室中进行，粉尘飞扬的情况明显改善；

③ 投料、捏炼、加压和排胶都是机械化的，减小了手工操作所占比重，降低了劳动强度；

④ 能显著缩短混炼时间，提高生产效率。例如40r/min的11型密炼机的台时能力为4～5 t；33r/min的27型密炼机台时能力可达7～9 t，适合于现代化的大型工厂使用。

密炼机混炼的缺点：

① 混炼室温度很高，容易使对温度敏感的胶料焦烧；

② 炼得的胶料形状不固定，需经压片机补充加工；

③ 投资较大。

（一）密炼机

密炼机是混炼的主要设备，根据容量不同，已形成多种型号。

1. 类型和型号

常用国产密炼机型号如表4-41所示。

国外常用密炼机如表4-42。

表 4-41(a) 国产密炼机型号及主要技术参数

型　号	总容量 L	装胶容量 L	转子转速		上顶栓压力 MPa	功　率 kg
			r/min	速比		
XM-4.3/33-100	4.3	2	33～100		0.59～0.78	7.3～22
XM-46/60	46	25	50	1:1.11	0.59～0.78	55
XM-50/42	50	30	42	1:1.19	0.59～0.78	75
XM-75/35×70	75	50	35/70	1:1.15	0.59～0.78	110/220
XM-253/20	253	140	20	1:1.14	0.59～0.78	240
XM-245/40	245	140	40	1:1.14	0.59～0.78	630
XM-253/40/20	253	140	40/20		0.59～0.78	441

表 4-41(b) 国产引进GK型密炼机举例
（益阳橡胶机械厂）

型　号	转子类型	总容量 L	装胶容量 L	转　速 r/min	转矩 $\times 10^3$N·m	冷却水量 m^3/h	功　率 kW	平均生产单位胶料能耗，MJ/kg
GK-90E	PES(啮合型)	87	56	10～60	81.2	20	510	1.16
GK-190E	PES_5(啮合型)	195	127	10～60	155	28	1150	1.15
GK-270N	回棱(剪切型)	250	188	201.40	182	40	500	～0.68

表 4-42 国外常用密炼机型号及特征

特征 \ 型号	剪切型(Farrel-Bridge)				剪切型(W&P公司)					啮合型(Shaw公司)				
	3	9	11	27	GK2	GK5	GK15	GK160	GK230	K_4	K_6	K_9	K_7	K_{10}
工作容量，L	47	130	170	420	2	5	15	160	230	45	70	90	165	460
转子转速，r/min	35～100	21～60	20～60	32	140～150	120～130	100	20～60	20～60	22～66	22～66	22～66	22～66	11～66
功率，kW	150～450	190～450	300～1100	1100～1900	50	130	22～30	650～2000	650～2000	110～330	150～450	240～700	375～1100	1900～3000

表4-42中，Farrel公司生产的密炼机所用老标志为Banbury-1D、3-D、-9D、-1D和-27D等，表示能代替开炼机的数目，新的标志为F-40、-80、-160、-270、-370和-620，其中数字表示混炼室加料容量（L）。

德国“W&P”公司生产的GK型密炼机，从GK15UK到GK650UK形成系列，字母后面数字表示最大加料量（L）。例如GK230理论容量和加料量为230 l，如果天然橡胶密度为0.9，则加料量为210kg。GK2和GK5型为实验室用机型，GK SU型为斜置三棱形转子结构密炼机，如图4-98所示。

2. 转子结构与类型

转子是密炼机的主要工作部件。转子工作表面的尺寸和几何形状在很大程度上决定了密

炼机的生产能力和混炼质量。不同类型密炼机具有不同构型的转子。其基本类型有两种：剪切型和啮合型。

剪切型如本伯里型密炼机的转子，断面为椭圆形，如图4-99所示。转子具有两个长度不等的螺旋形突棱，它们的方向相对，长棱斜角α为30°，短棱斜角β为45°。由于两个转子突棱的螺线斜角不同，转速又不等，能使胶料在混炼室中循环转动，在混炼室内每个部件都受到剪切混合作用，其中受力最大部位在突棱与室壁之间的间隙。

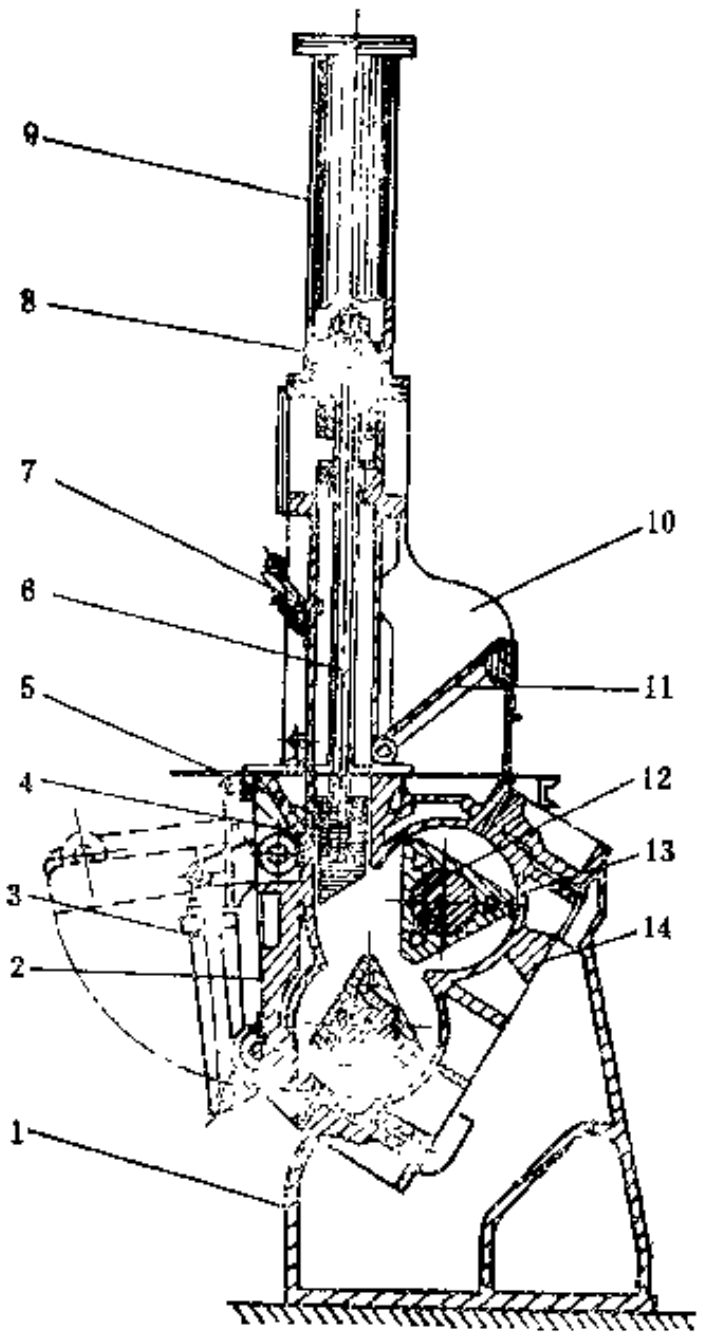


图 4-98　三棱形转子密炼机

1—机架；2—翻板门；3—液压缸；4—上顶栓压铊；5—颈部；6—活塞杆；7—定位器；8—活塞；9—气缸；10—投料斗；11—投料斗门；12—转子；13—转子冷却用的空腔；14—混炼室下壁

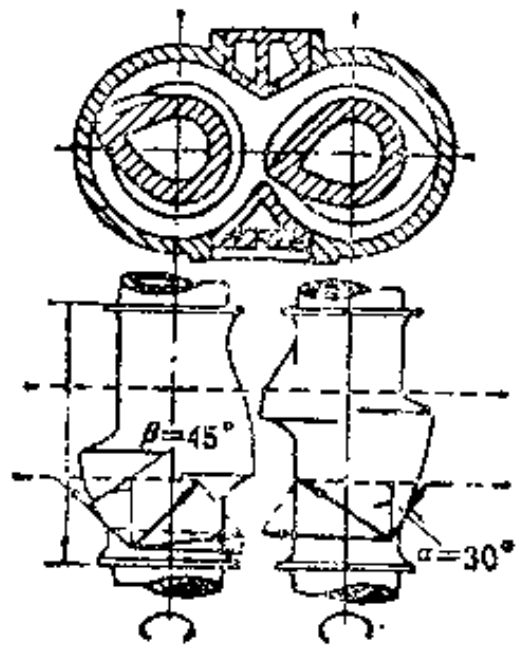


图 4-99　椭圆形转子

GK-N型转子密炼机（德国W＆P公司）工作原理与本伯里密炼机相同，属剪切型。

啮合型（如Francis-Shaw公司K型）密炼机的转子断面为圆形，表面布有螺纹凸棱（同图4-100）。转子转动时，一个转子面凸棱恰好套入另一个转子的凹下部分，形成啮合。由于凹凸表面各点的线速度不等，而形成速比，因此在转子与转子之间对胶料产生剪切混合作用。

GK-E型转子密炼机（W＆P公司）工作原理与K型密炼机相同，属啮合型。

剪切型和啮合型转子的工作原理有根本区别：前者分散区在转子棱与室壁之间，胶料受较大剪切作用；后者分散区在两个转子之间，胶料承受机械作用较小。如图4-101所示。

近年来，为提高生产效率，剪切型转子发展了四棱结构（W＆P及Farrel公司），如图4-102所示。

四棱转子增加了凸棱数目，从而提高了转子对胶料的剪切效率。由于凸棱表面较大，凸棱叶片厚度较小。改善了导热条件。为适应缩短混炼时间需要，采用快速活门式卸料下顶栓结构，使混炼室卸料时间只占20～25 s（滑动式下顶栓为30～40 s），见图4-103。实验证明，

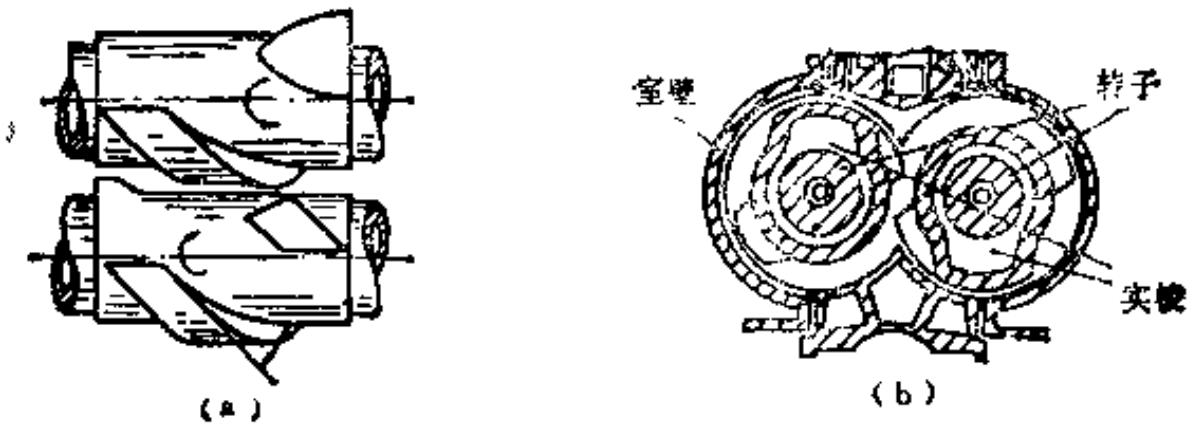


图 4-100　圆筒形转子

(a) 转子形状；(b) 密炼机回转示意

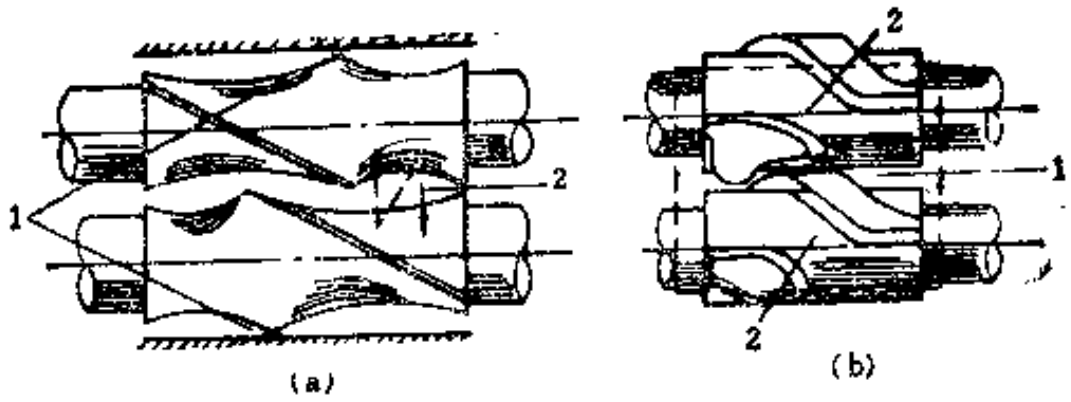


图 4-101　剪切型转子(a)和啮合型转子(b)混炼示意

1—分散区；2—混合区

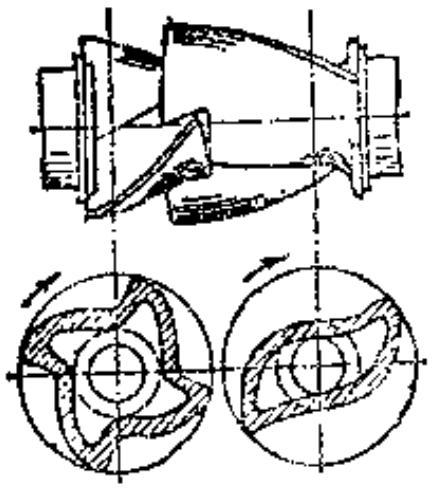


图 4-102　四棱转子结构

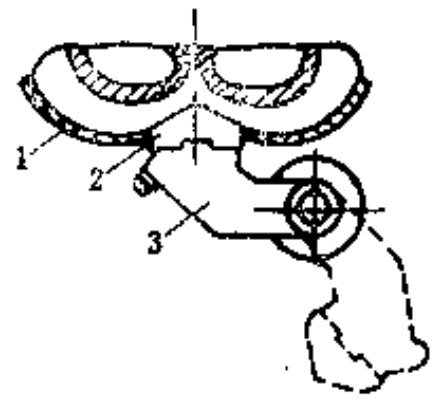


图 4-103　密炼机的活门式下顶栓

1—密炼机机体；2—下顶栓上部；3—活门

使用四棱转子可提高生产能力25%（从3.3t/h提高到4～5t/h)，缩短混炼周期25～30%，降低能耗15～20%。由于强化了混炼过程，一台电机平均功率应增加10～15%。

为了改进密炼机的混炼效果，Francis-Shaw公司对标准型啮合转子进行改进，研制出一种新型凸轮型转子，凸轮棱峰沿螺线分布，在转动时局部混合。这种结构转子能强化混炼，工作区磨损较小，由于啮合时摩擦力不大，对橡胶机械损伤较小。比较适用于制造特硬橡胶胶料。

剪切型转子和啮合型转子密炼机在其规格大体相等下，技术性能各具特点。一般来说。剪切型转子密炼机效率较高，可以快速加料、快速排料和快速混合，适用于混炼周期短和多段混炼等工作情况。啮合型转子密炼机具有分散效率高，生热较低等特性，适用于制造硬胶料和一段混炼。又实验证明，与剪切型转子密炼机相比，啮合型转子密炼机混炼较快，即分

散和均化效果均佳，其效果如图4-104所示。混炼时间缩短30～35%，温度控制较好，排胶速度提高40～50%，如图4-105所示。

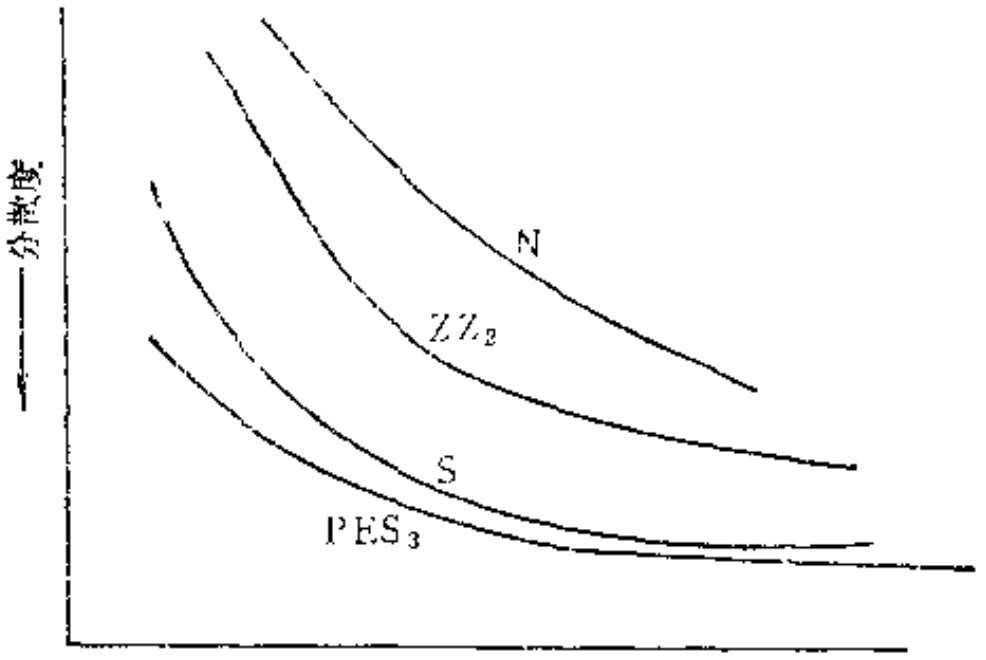


图 4-104 转子构型对混炼效果的影响

N—剪切型转子；ZZ_2—优化剪切型转子；S—啮合型转子；PES_3—优化啮合型转子

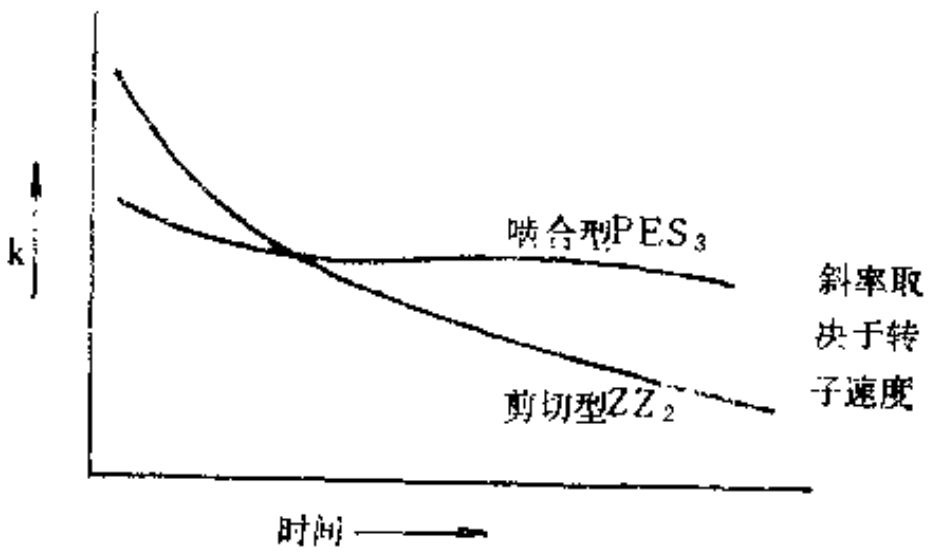


图 4-105 转子结构与导热的关系

ZZ_2—优化剪切型转子；PES_3—优化啮合型转子

因为啮合转子将胶料压过转子间隙，并使胶料在后来翻转和更新时表面不受剪切力作用，而转子凸棱使胶料产生端流，导致胶料的受热加速均匀，实现良好传热。

几种转子构型对装料系数、分散质量及单位能耗的影响如图4-106所示。随着填充系数增大，混炼时间也增加，啮合型转子密炼机填充系数低于剪切型转子密炼机，而排胶温度比后者低。

啮合型转子密炼机的一个缺点是转子体积较大，要达到同样的填料量，必须增大混炼室体积约65%。

3．转子与室壁间隙

在本伯里密炼机中，室壁间隙大小对混炼过程影响极大。因为胶料在此区域承受高剪切力作用，产生分散混炼。一般说来，间隙h_1过大，不利于分散，过小也会降低混炼胶质量，应当有一个最佳值范围，其值h_1约为5～7mm。

除了转子以外，密炼机还有以下各主要部件：

① 装料和卸料用的上下顶栓（下顶栓又称卸料门），各由风压操纵；

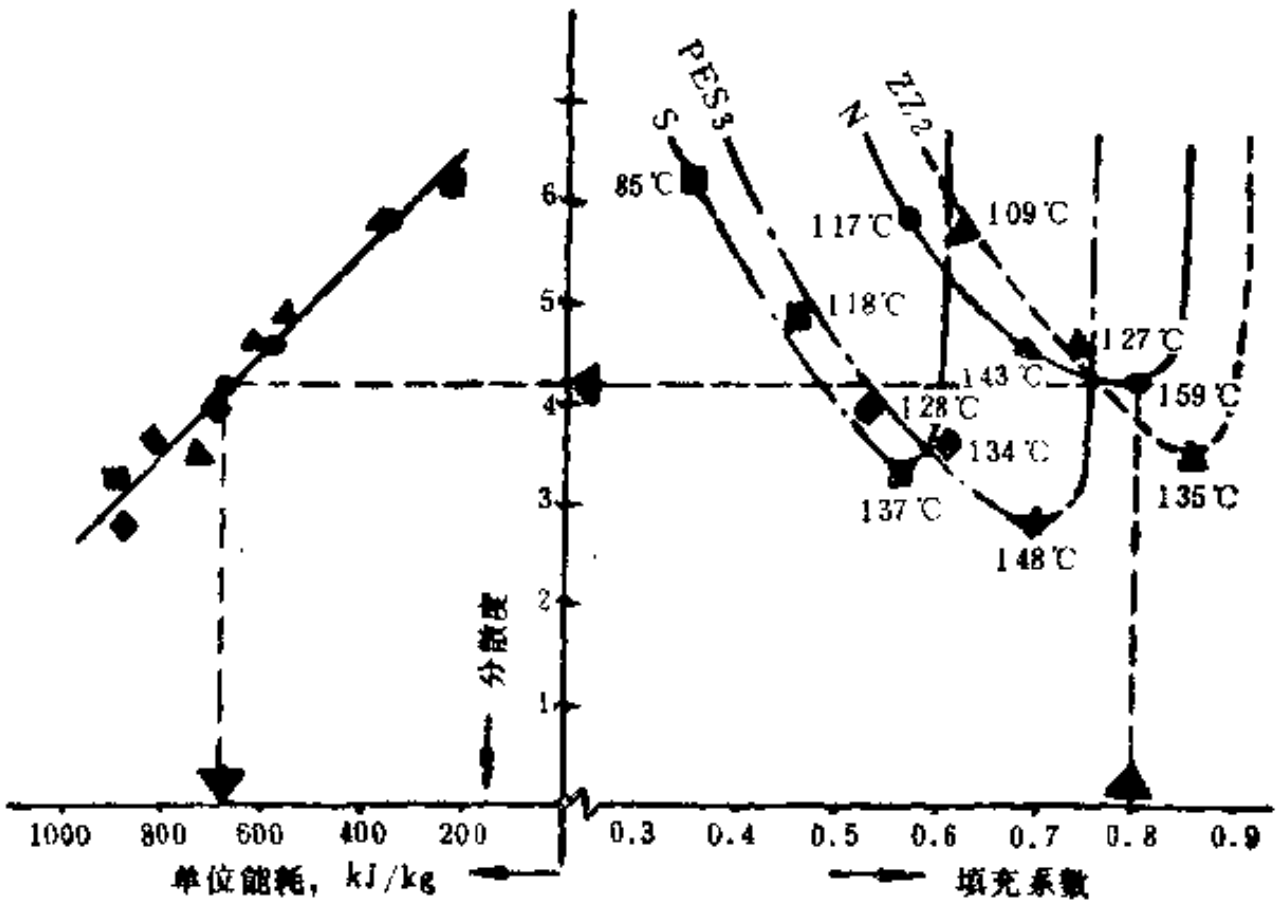


图 4-106　转子类型对分散度和单位能耗的影响

N—剪切型转子；ZZ_2—优化剪切型转子；S—啮合型转子，PES_3—优化啮合型转子

② 转子传动装置；

③ 混炼室、转子和下顶栓的冷却装置；

④ 混炼室两侧与转子轴接触处的密封装置；

⑤ 润滑装置。

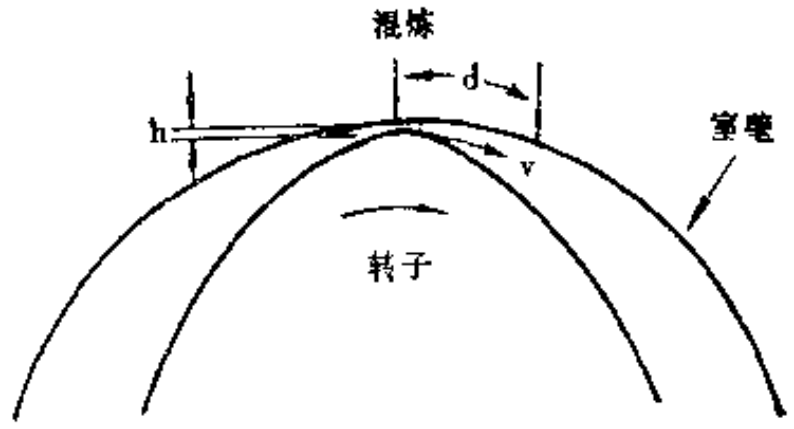
（二）胶料在密炼机中的流动状态

以本伯里为例，在混炼过程中，胶料在混炼室内受到强烈捏炼，产生比开炼机混炼时复杂得多的流动。在两转子相对旋转时，胶料受到转子突棱的搅拌。并通过辊缝被挤压到混炼室底部，碰到下顶栓的突棱时分成两部分，分别沿前后室壁再回到混炼室上方。在两转子不同转速作用下，两部分胶料以不同速度重新汇合。由于转子表面有螺旋状突棱，转子表面各处与转子轴心距离不等，于是产生不同的线速度，因为两转子间的速比是不固定的。例如11号本伯里密炼机转子速比变化范围可达1:0.91～1.47，使胶料受到强烈捏炼和混和。转子表面与室壁的间隙和两转子间的间隙也随混炼过程而变化，其变化范围分别为2～83mm和4～166mm，因此胶料无法随转子等速旋转，而随时变换方向与速度，从间隙小处向间隙大处湍流，从而使胶料在转子与室壁之间受到强烈剪切作用。由于转子表面有螺旋状空棱，当两转子相对回转时，胶料不仅随转子作周向运动，同时还沿着螺槽作轴向运动，使胶料从转子两端向中部翻翻，受到充分混合。

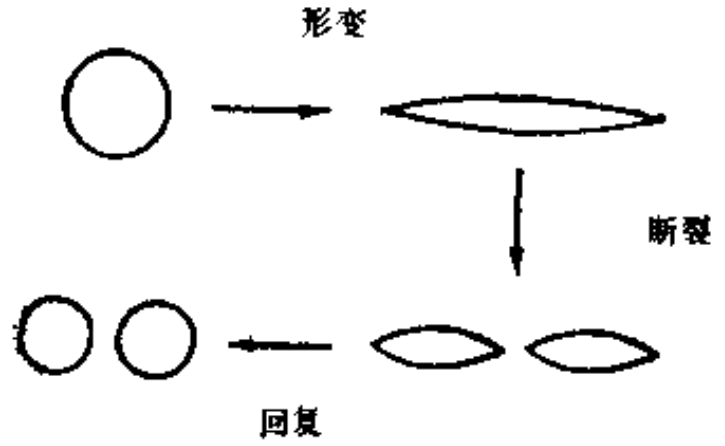
就实质而论，橡胶在密炼中的行为用形变（不是用流动）来描述更为合适。因为混炼施加于材料很大形变，其形变往往超过极限应变，材料破裂是该行为的重要组成部分。因此，不可能用稳定态的粘度来描述橡胶的行为，而必须考察大形变时的粘弹性能和极限性能。在本伯里密炼机中转子棱边与室壁之间，橡胶及混炼胶变形最大，胶料在这里有剪切变形和拉伸变形两种，而且剪切变形可等效变换为拉伸变形。因此。单用拉伸即可描述橡胶行为。

如图4-107(a)(c)所示，转子突棱顶部之前的区间内形变较大。如取$h=3mm/s$，$d=$

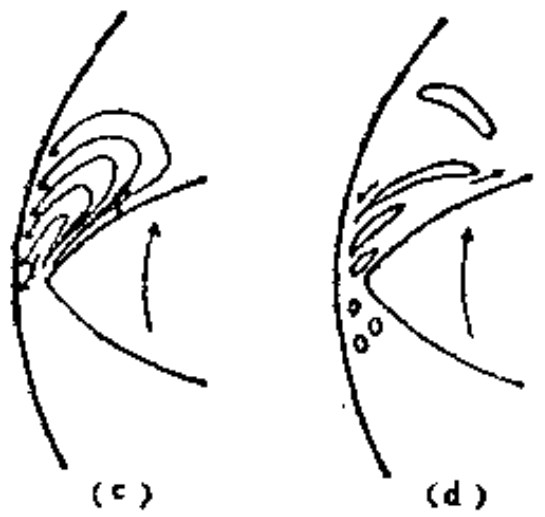
40mm，拉伸应变约为$\varepsilon=5$，转子半径$r=110mm$，转子突棱顶端线速度$v=1.8m/s$（高强度混炼），则平均变形速率$\dot{\gamma}=225s^{-1}$或22500%/s。如果转子突棱顶端施加截面部位的突然变形比图4-105(b)要大，则变形速率更大。当胶料通过间隙后，变形回复，其中可能产生断裂〔当超过极限变形时，见图4-107(b)(d)〕。如此变形和回复，产生混炼。



(a)



(b)



(c)　(d)

图 4-107　橡胶混炼过程中的变形

(a)(c) 转子突棱前部橡胶的拉伸；(b)(d) 橡胶断裂过程模型

（三）影响密炼机混炼的工艺因素

影响密炼机混炼的工艺因素有装料容量、加料顺序、上顶栓压力、转子速度、混炼温度和混炼时间等。

1．装料容量

系指密炼机实际投料容量。适当的装料容量是获得良好混炼效果的必要条件。装料容量不足，胶料不能获得必要的剪切力和捏炼，甚至造成空转，导致混炼效果不好。设备利用率也降低；装料过多，有一部分配合剂会停留在加料斗颈口处，更重要的是胶料充满混炼室，无翻动回转余地，破坏了转子突棱后面胶料形成紊流的条件，导致混合不均，并容易造成电动机超荷。因此，装料量总是小于混炼室总容量，往往只占总容量的60～70%（由总容量乘以装料系数而得）。

粉料配合剂松散度大、密度小，在混炼初期配合剂和生胶总体积大于混炼室容量，随后在混炼过程中，将逐渐减小（表4-43）。

由表可见，炭黑、氧化锌、防老剂和硬脂酸等粉状配合剂松密度较大，混炼后体积变小，密度也增大。因此计算装料量时，可按配合剂理论密度来计算。例如槽法炭黑和炉法炭黑视密度为300kg/m³，而理论密度为1800～1900kg/m³。

表 4-43 PC-250密炼机混炼过程中配合剂体积的变化

组分	用量（重量份）	容量，L		组分	用量（重量份）	容量，L	
		加料时	混炼后			加料时	混炼后
丁苯橡胶БСК	100	103	103	硬脂酸	15	4	1.6
炭黑	60	153	32	防老剂	2	5	1.6
增塑剂	25	26	26	总容量，L		303	165～166
氧化锌	5	12	0.9	装料系数，%		128	70

最佳装料量取决于生胶类型特征、所用填充剂和增塑剂的用量，以及设备特征。

生胶类型和可塑度不同，装料量也不同，可塑度大者装胶量应大些。

转子凸棱与混炼室的间隙与设备磨损有很大关系，新机的额定间隙为1.5～2mm，在使用中经过不断磨损，实际间隙量是大大高于此值的。据实践证明：当间隙达到12.7mm时，也并不影响混炼质量。一般认为间隙达到18mm时便应进行检修。对11号密炼机来说，间隙为4mm时，胶料质量最好。当间隙超过额定值时，为了保证有效的机械混合，装胶量也应相应增大。例如11号密炼机当间隙为4mm时，合理的装胶量为158L。

装胶量与上顶栓压力也有关，合理加大上顶栓压力，可以相应增大装胶量。例如11号密炼机使用0.06MPa的上顶栓压力时，合宜装胶量为142L；压力加大到0.23MPa时，装胶量相应增至172L。填充系数可根据上述条件来确定。

2．加料顺序

加料顺序对密炼操作很重要。一般，表面活性剂（如硬脂酸）应在橡胶塑炼之后、炭黑加入之前加入，或与炭黑同时加入；促进剂和硫化剂等则应在炭黑分散后加入，一般与软化剂同时加入。因为这时胶料温度已下降，否则可能产生焦烧。

生胶、炭黑和软化剂这三种主要物料的投料顺序和加工时间特别重要。一般，生胶投料后应先加入炭黑，待炭黑在橡胶中分散后再加入软化剂，以利于橡胶与炭黑之间的相互作用。但是在炭黑完全分散后加入软化剂（增塑剂或油）会涂于金属表面而润滑，或使胶料破裂，减慢均匀混炼和分散混炼速度，延长混炼时间，增加能耗，如图4-108所示。

最好的方法是用少量炭黑与软化剂一起投料，配比通常为1～1.2:1（重量份）；或者用

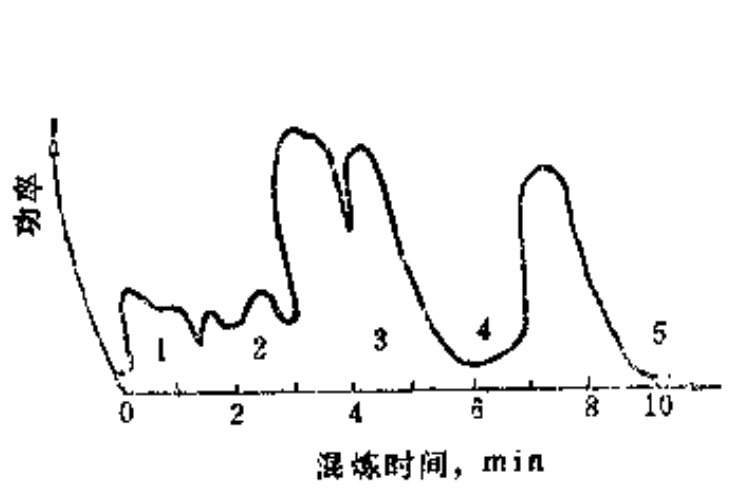


图 4-108 胎面胶两段混炼中第一段密炼机混炼功率曲线

1—生胶热炼段；2—小料混炼段；3—炭黑混炼段；4—油料混炼段；5—排胶

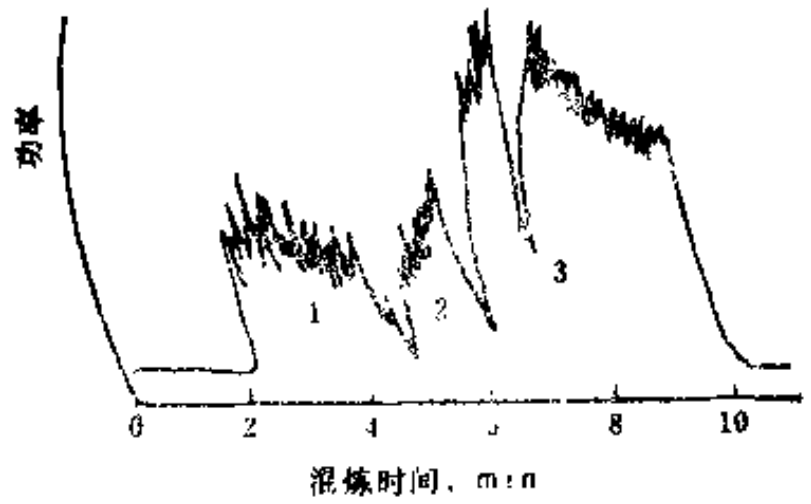


图 4-109 油料、小料与半量炭黑同时加入时混炼功率曲线

1—生胶热炼段；2—小料、半量炭黑和油料混炼段；3—半量炭黑混炼段

逆混炼法，也可获得较好效果，如图4-109所示。

由图可见。正确投入软化剂，可消除打滑现象。功率稳定升高，炭黑混入正常。混炼时间缩短。

据研究，软化剂投料时间可按表示混炼特性的指标——分配系数K来确定。

分配系数是生胶与炭黑混炼时间t_c同该母炼胶与软化剂混炼时间t_m之比。它取决于所用生胶和炭黑的种类，而与混炼工艺及密炼机规格尺寸无关。因此，分配系数可能是混炼过程的不变值，对设计和改进混炼条件十分有用（见表4-44）。

表 4-44　不同生胶混炼时混炼条件的分配系数

炭黑类型	丁苯橡胶	异戊橡胶	顺丁橡胶	丁苯橡胶+异戊橡胶	丁苯橡胶+顺丁橡胶	异戊橡胶+顺丁橡胶
中超耐磨炉黑	1.6	1.7	0.9	1.6	1.0	1.2
快压出炉黑	1.0	1.15	0.2	1.1	0.2	0.3

由表4-44可见，以异戊橡胶为主的胶料的分配系数最高，而以顺丁橡胶为主的胶料的分配系数最低。看来，分配系数与橡胶的内聚强度相关。

举例，设t_c为生胶与炭黑混炼的最佳时间，t_m为母胶与软化剂混炼的最佳时间，则混炼总时间$t=t_c+t_m$，$K=t_c/t_m$。

上式可改写成：$t'=K+1$（式中$t'=t/t_m$）

如果K为混炼条件的不变值，由实验测定，$t_m=5\text{min}$，$t_c=2.5\text{min}$，$K=0.5$，而生产要求混炼总时间$t=3.5\text{min}$，则得：

$$t'=0.5+1=1.5;$$

$$t_m=\frac{3.5}{1.5}=2\ \frac{1}{3}\ \text{min};$$

$$t_c=1\frac{1}{6}\ \text{min}$$

天然橡胶混炼加料顺序举例（20r/min转密炼机）如下：

① 塑炼胶、母炼胶与松香三者最先加入（松香因具有粘性，不宜与其它粉剂一起加）；

② 硬脂酸、固体软化剂、防老剂和促进剂；

③ 氧化锌；

④ 炭黑量大的话，可分2～3次加入，每次间隔2min左右；

⑤ 或与炭黑同时加液体软化剂（因为密炼机温度高，先加易结团）；

⑥ 硫黄和快速促进剂在压片机上投加。

密炼机加料时需要注意的是：

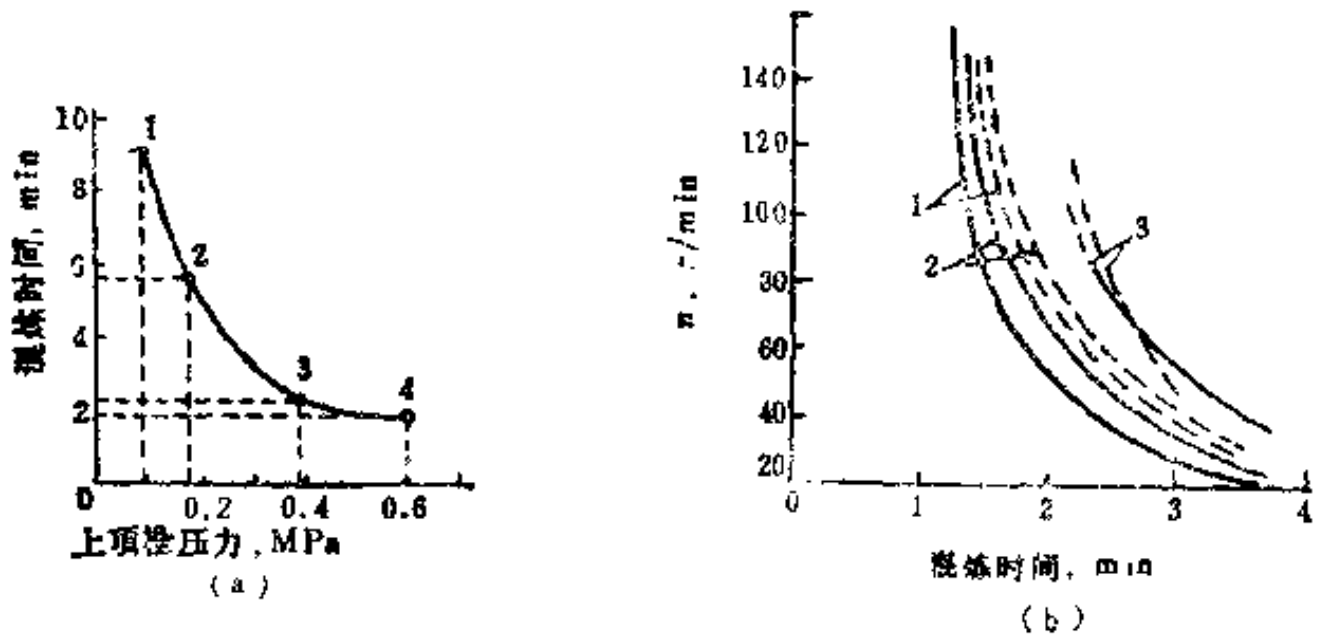
① 促进剂应直接投加而不宜以母炼胶形式加入；

② 快速促进剂如TMTD应在压片机上与硫黄一起加，这样还可解决硫黄粘辊的倾向。

3．上顶栓压力

上顶栓主要作用是将胶料保持在转子的混炼工作区域内，给胶料造成局部压力，防止胶料在室壁和转子的表面上滑动，防止胶料进入加料斗颈部，离开混炼区。上顶栓压力不足，

会引起胶料滑动，延长混炼时间。适当提高上顶栓压力能减小混合物料内的空隙，增加橡胶与转子表面之间接触力，从而缩短炼胶周期，提高混合效果（见图4-110）。



（a）　　（b）

图 4-110　上顶栓压力（a）和转速（b）对混炼时间的影响

（a：风筒直径：1—200mm；2—275mm；3—400mm；4—590 mm；
（b）压力：1—高压；2—中压；3—低压；虚线—本伯里密炼机；实线—肖氏密炼机

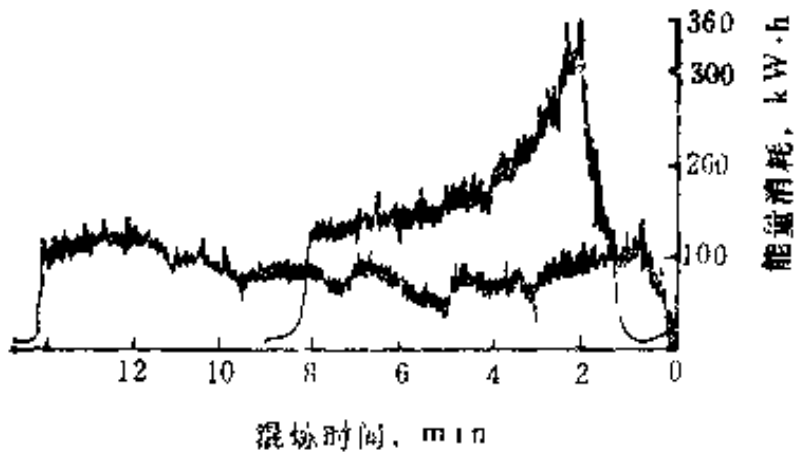


图 4-111　采用不同上顶栓压力不同炼胶时间的能量消耗比较

混炼开始时，提高压力能加快生胶吃粉速度，促进分散。混炼结束时，上顶栓基本保持在底线处，偶尔碰到大块混炼胶时抬起一点，此时上顶栓起捣锤作用。一般认为，上顶栓压力以0.3～0.6MPa为宜。当转子转速恒定时，进一步提高压力已属无效（图4-110）当上顶栓到下限位置时，作用力并不能传到胶料点，而只能传递到密炼机机件上。对混炼作业已毫无影响。

上顶栓压力的作用与装胶料量有关。装胶量不足，上顶栓压力则不能充分发挥作用。

增加上顶栓压力，会使胶温升高，混炼功率增大（图4-111）。

4．转子速度

提高转子速度是强化混炼过程有效的，措施之一。密炼机的平均剪切速率与转子转速成正比，即近似式为$\dot{\gamma}=0.29\pi n$。随着剪切速率增大，总剪切变形量增大，则均匀混炼加快。混炼时间与转子转数之间大体上成反比关系；啮合型转子密炼机（肖公司）混炼时间与转子转数的二次方根成反比关系，即$t\approx(n)^{-1/2}$。因此，转子转速提高一倍。混炼周期可缩短30～50%。例如，用20r/min密炼机混炼一个胶料一般需10～12min，改用40r/min密炼机只要4～5min。目前两段混炼的第一段中，已有应用转速为60r/min甚至80r/min的高速密炼机的。

提高密炼机转子转速，电机功率亦随之增大，大体上与转子速度成正比。例如本伯里11型密炼机电动机功率在20r/min时为300kW；而在80r/min时，为1200kW。

提高转子转速会使胶温升高，导致胶料粘度和剪切应力降低，不利于分散混炼。因此，为平衡混炼速度和分散效果，转子实际转速应适当选择。

5．混炼温度

密炼过程中由于摩擦作用，胶温不断变化。混炼开始时一般约50～60℃，随着各组分的加入，温度不断上升，排胶时可以高达120～130℃。快速密炼机的排胶温度更高，有时竟达160℃。

根据流变学原理，橡胶经受最大变形而未断裂时为最佳混炼状态。因为大变形与弹性恢复的反复作用能促进橡胶与配合剂混合，必须控制适当的变形速率和温度。研究表明，$\dot{\gamma}$为200s^{-1}时（密炼机中）最佳混炼温度为50～60℃；在$\dot{\gamma}$为2s^{-1}时，最佳混炼温度为室温。每种橡胶都有其最佳混炼温度范围。温度过高，不仅不利于分散，而且有焦烧危险；温度太低，常会造成胶料压散（碳粉而不成整体）。由表4-45可见，在同样时间内，温度（120℃以上）愈高则炭黑分散愈差；在同一温度条件下，混炼时间愈长，分散愈好。

表 4-45　混炼时间、温度与炭黑分散的关系

混炼时间	不同温度下的炭黑分散度，μm^2							平均炭黑分散度
min	120℃	130℃	140℃	145℃	150℃	160℃	175℃	μm^2
4	～	16.4	16.2	～	16.8	17.2	18.0	16.7
5	14.2	～	13.1	14.1	13.1	13.8	13.8	13.6
6	12.1	～	11.9	11.8	12.4	12.6	12.9	12.4
9	～	9.3	9.4	～	～	10.6	～	9.7

对密炼机混炼来说，一般所采用的温度范围为100～130℃。近年来，也有采取170～190℃高温密炼的，这种工艺在合成橡胶中曾有使用，其优点是能减少电耗，缩短混炼周期。

为了很好地控制混炼温度，必须有效地降温。胶料冷却的主要问题是胶料导热性差，只有胶料与冷却表面接触部分才能得到冷却。因此胶料冷却效果与转子几何形状有关。啮合型转子对胶料的摩擦和粘附影响较小，所以混炼时胶料温度较低。该类转子密炼机对混炼时起始温度不敏感，即使温度较低也能正常混炼，而剪切型密炼机转子却不能。

冷却的方法通常是加大密炼机冷却水流速、流量和降低水温（控制在12～14℃）。新型密炼机采用密炼机夹套和转子双重冷却，效果显著。

目前新发展的冷却方法是用循环预热水来冷却密炼机。水温为50℃或更高。因为提高冷却水温度，能降低水的粘度（水温从0～10℃升高到50～60℃时，粘度降低到原来的$\frac{1}{2}$～$\frac{1}{3}$）。同时，增加水流速度就能提高密炼机的给热系数，以利导热，从面提高冷却效果。提高冷却水温度使密炼室金属表面温度接近胶料温度使生胶处于正常流变状态，能增加粘附和摩擦作用，减少打滑现象，减少胶料局部过热甚至焦烧。使混炼过程更接近理想（等温）条件。同时也减少比能消耗和温度差。这种冷却方法，不仅能节约用水（循环）和有效控制混炼温度，而且能提高胶料温度场的均匀性和胶料质量。

实验证明：采用50～60℃的循环水冷却时混炼效果最佳。实际上，最佳温度范围即为橡胶正常包辊的温度范围，应随胶种而定。用40～50℃冷却水时混炼时间可缩短7%，生产效益提高5%，胶料质量比用10～15℃冷却水时有所提高（表4-46）。

提高冷却水温度有一定限度，超过某值，会使胶温增大。对于低粘度胶料不宜用热水冷却；对于高粘度胶料采用热水冷却尤显必要。用60℃水冷却时（与用7℃水时相比）混炼时

表 4-46 冷却水温度对异戊橡胶混炼效果的影响（PC-250-40密炼机）

项　　目	冷却水温度，℃		项　　目	冷却水温度，℃	
	10～15	40～50		10～15	40～50
加料量，L	165	165	上顶栓下压后混炼时间	143	133
排胶温度，℃	140±5	140±5	准备和结束作业时间	63	63
炼胶时间，S			生产效率，kg/h	3200	3400

间可缩短37%，节省能耗10%（图4-112）。

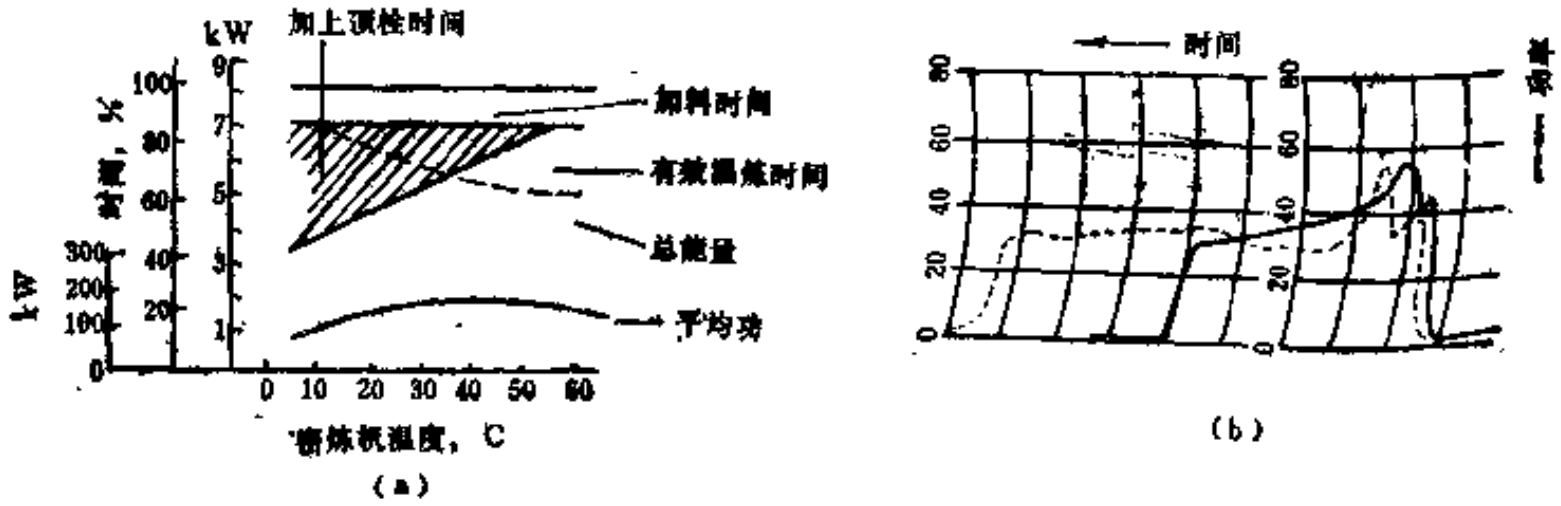


图 4-112 密炼温度对混炼性能的影响

（a）混炼性能；（b）功率曲线；虚线—冷却水温7℃；实线—冷却水温60℃

6．混炼时间

密炼机混炼时间比开炼机短得多。因为混炼在整个密炼室内进行，而不是象开炼机那样仅仅在两辊间进行。时间长短与填充量的多少有关，填充量高的，所需时间长。另外混炼时间跟转子速度和上顶栓压力也都有关，必须尽量缩短辅助时间和投料时间。

混炼时间增长，能改善配合剂分散，但时间过长容易造成过炼，另外要注意时间过长也会造成“热历史”的增长。对慢速（20r/min）11型密炼机目前以采用10～12分钟的混炼周期居多。

（四）密炼操作

混炼在密炼室中进行。操作开始，按加料顺序和混炼方法先后将料和配合剂从装料口加入，经上顶栓加压，压入混炼室中，进行混炼。混炼完毕后，开放下顶栓，将胶料排至压片机加硫黄（如采用两段混炼的话，则压片后需经冷却停放）。

根据混炼中间有无停放，密炼操作可分为一段混炼和两段混炼。

1．两段混炼

两段混炼是指混炼作业分两个阶段来完成的密炼机混炼方法，在两段之间，胶料要经过出片（或造粒）、冷却与存放。因为混炼作业所需时间相当长，所以采用两段混炼较为理想。其主要优点如下。

① 可显著提高胶料的分散均匀性和硫化胶的物理机械性能，举例见表4-47。

② 可缩短混炼时间，例如轮胎胶料采用多段混炼，混炼时间几乎缩短一半，如表4-48所示。

③ 可减少由持续高温引起的焦烧倾向，这对容易生热和焦烧的胶料（如氯丁橡胶）来

表 4-47　一段与两段密炼机混炼的性能对比

混炼方法	300%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	伸长率，%	永久变形，%
一段	7.2	11.2	451	13
两段	7.1	14.4	547	14

表 4-48　轮胎胶料一段、两段、三段密炼机混炼时间对比

混炼方法	一　段	两　段	三段： 橡胶、炭黑、分散剂（一段）；软化剂、活化剂（两段）；硫黄、促进剂、防老剂（三段）
混炼时间，min	11	9	6

说尤其必要。采用两段混炼时，通常第一段与塑炼合在一起，采用较高(160℃，甚至更高)的温度，以利于使未塑炼天然橡胶与塑解剂作用，缩短混炼前的塑炼时间。

两段混炼方法可分为传统法和分段投胶法两种。

（1）传统两段混炼　该混炼方法的操作和工艺要点如下。

a．混炼操作　第一段是粗混炼，通常宜用高速（如40r/min）高压密炼机制得含炭黑和软化剂的母胶，下片后经过停放再送入第二台低速密炼机或压片机加硫黄和促进剂，完成混合作业，再经压片机补充加工与出片。

胎面胶两段混炼举例如下：

第一段	混炼时间，min	上顶栓
投加生胶	0	降下、加压
投加再生胶	1	降下、加压
投加防老剂	3	降下、加压
投加硬脂酸	4	降下、加压
投加炭黑	5	降下、不加压
投加软化剂	6	降下、加压
第二段		
投加一段母炼胶	0	
促进剂和硬脂酸	1/2	降下、不加压
通入压缩空气冷却到80℃	不固定	升起
加硫黄	$2^1/_2$～3	降下

b．混炼工艺要点　工艺要点如下：

①　液体软化剂一定要加在易结团填充剂之后；

②　一段胶排胶时温度很高，压片如有困难可用造粒来代替；

③　第二段必须采用慢速；

④　第一、二段之间要停放一定时间（例如24小时）；

⑤　第二段通常不是根据固定时间而要根据胶温来控制，即先将称量好的一段母胶投入密炼室内，加入促进剂和硬脂酸，放下上顶栓不加压，通入压缩空气使之降温到80℃左右再加硫黄。

（2）分段投胶两段混炼　该混炼方法的基本特征是分段加入橡胶，第一段母炼胶中炭黑含量较高。这样可使胶料形成微观多相结构，对混炼胶胶料的工艺性能和硫化胶的物理机

械性能产生有利影响。

a．操作方法　第一段混炼时，在70～80%总混炼时间内，将80%左右生胶与全部配合剂按常规方法进行混炼，制备成高炭黑含量的母胶，胶料经压片或造粒后，停放冷却。第二段混炼时，在60～120℃下，将所余20%左右生胶加入母胶中，迅速进行“稀释”分散1～2分钟，混匀后排胶。

较理想性能的母炼胶主要组分一般为（重量份）：生胶100＋炭黑100。

举例：丁腈橡胶CKH-18M混炼胶采用新两段混炼法制备胶料时，母胶中生胶与炭黑K354配比可为90:100（重量份），硫化胶性能如表4-49所示。

由表可见，用新两段混炼制法备的丁腈橡胶硫化胶的物理机械性能显然比传统混炼法为优。

用分段投胶法制备三元乙丙橡胶СКЭПТ-40混炼胶时，第一段母胶中生胶与炭黑П324含量可为100＋100（重量份），其硫化胶性能如表4-50所示。

表 4-49　用不同混炼方法制备的丁腈橡胶CKH-18M硫化胶性能对比

指　　标	传统两次混炼法	新两段混炼法	指　　标	传统两次混炼法	新两段混炼法
200%定伸应力，MPa	7.9	7.4	永久变形，%	9	6
拉伸强度，MPa	23	27.4	耐久强度（多次伸长100%），千次	78.2	144.9
伸长率，%	305	382			

表 4-50　用不同混炼方法制备的三元乙丙橡胶СКЭПТ-40硫化胶性能对比

指　　标	传统两段混炼法	新两段混炼法	指　　标	传统两段混炼法	新两段混炼法
门尼粘度（ML_{1+4}，100℃）	58	64	硬度（ТИР）	64	60
胶料内聚破坏力，N	39	52	回弹率，%	41	43
100%定伸应力，MPa	3	2.8	耐寒系数（−50℃），K_B	0.05	0.2
拉伸强度，MPa	16	21.6	抗撕强度，KN/m	28	32
伸长率，%	270	300	耐久强度（多次伸长150%），千次	2.5	16
永久变形，%	5	5			

由表可见，用分段投胶两段混炼法制备的三元乙丙橡胶硫化胶的物理机械性能比传统混炼法为优。

如上所述，用分段投胶两段混炼法制备的胶料性能之所以优越，是因为胶料形成微观多相结构。就是说，该混炼胶中明显地存在着两种胶相。它们的基本区别是炭黑凝胶含量不相等，因而出现两个玻璃化温度T_g。随着第二段混炼时间延长，胶料趋向均匀，两种胶相转变为一种胶相，两个玻璃化温度随之消失而归一。这种在混炼中形成的结构在硫化后仍然会保存于硫化胶中，如图4-113所示。

由图4-113可见，在顺丁橡胶（a）中，混炼2min者，曲线1上出现两个峰值，表明存在两个玻璃化温度；温炼11min者，曲线2只有一个峰值，表示只有一个玻璃化温度。异戊橡

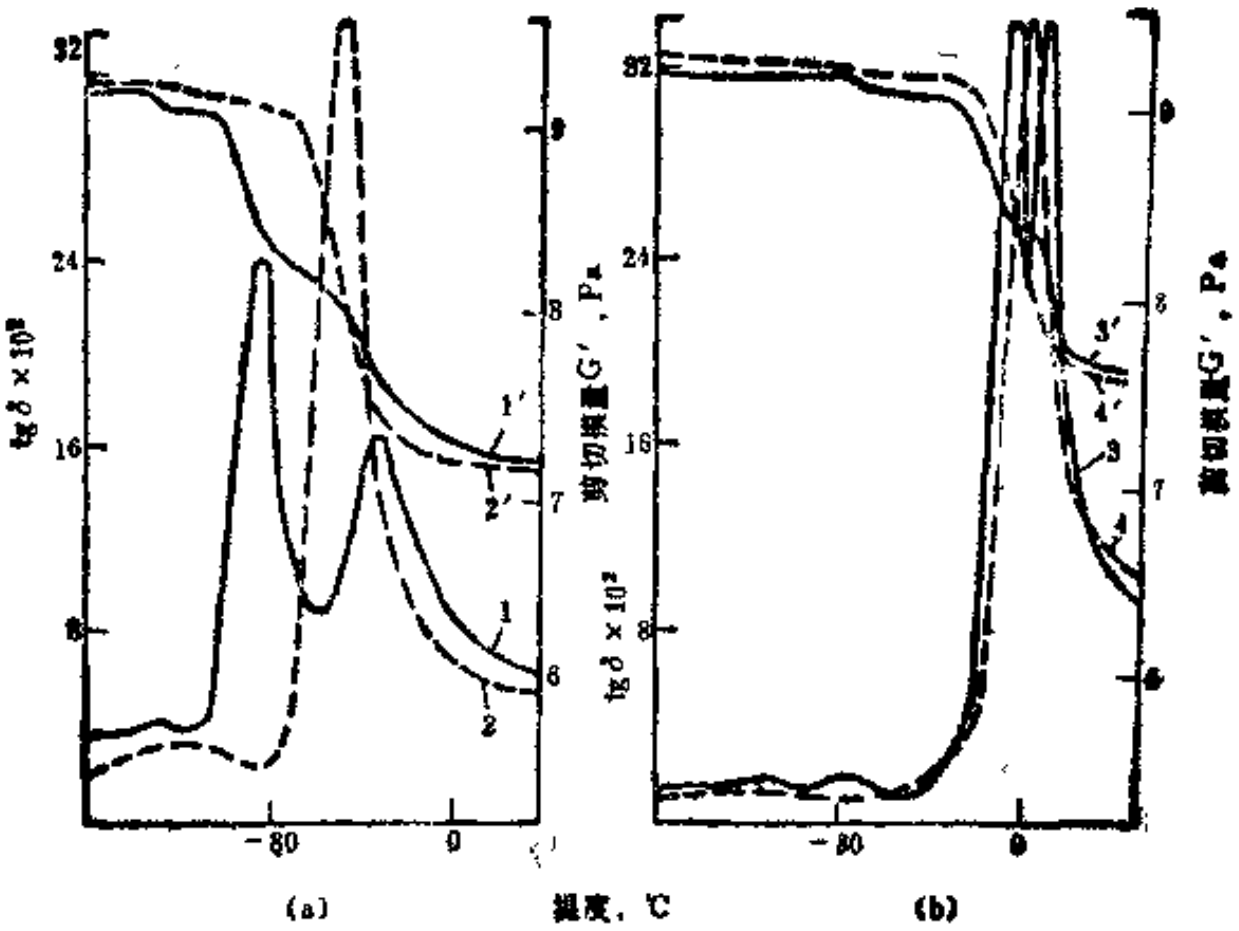


图 4-113 用新两段混炼法制备的顺丁橡胶(a)和异戊橡胶(b)的硫化胶机械损耗正切值δ(1～4)和剪切模量G(1′～4′)与温度的关系

母胶组分（重量份）：生胶+炭黑П514(60+50)；硫黄30；促进剂次磺酰胺7.5；
第二段混炼时间（加40%生胶，min）：1,1′—2；2,2′—11；3,3′—1；4,4′—6

聚（图4-113 b）也与此类似。

研究硫化进程表明，在微观多相体系中，含炭黑量多的胶相其硫化速度也较大，如表4-51所示。

表 4-51 几种橡胶混炼胶在150℃下的硫化特性与炭黑及硫黄用量的关系

胶料类型	2份硫黄		5份硫黄	
	T_s, min	T_{90}, min	T_s, min	T_{90}, min
顺丁橡胶	8	29	5	12
顺丁橡胶+50份炭黑П514	3.5	11	2.5	8
顺丁橡胶+50份炭黑П234	3	28	9.5	14
异戊橡胶СКИ-3	13	24	5	10
异戊橡胶+50份炭黑П514	4.5	12	2.5	8.5
异戊橡胶+50份炭黑П234	5	17	2.5	11
丁苯橡胶СКС-30АРК	20	48	8	20
丁苯橡胶+50份炭黑П514	7	51	3.5	15
丁苯橡胶+50份炭黑П234	5	60	4	22

由于炭黑对硫化速度的影响，硫化胶不同相中交联网构密度必然也不相同，因而形成微观多相交联结构，从而改善硫化胶性能，特别是动态性能。

b．工艺要点

① 混炼的关键是炭黑在胶料中的分散。为此，先加入炭黑可提高胶料剪切应力，以利分散；而软化剂必须在炭黑基本分散后加入，以免降低胶料粘度和剪切应力。

② 在第一段混炼制备母胶时，在部分橡胶中加入全部炭黑能获得相对高炭黑浓度，提

高胶料粘度，增大剪切应力而有利于混入和分散。例如在天然橡胶中，炭黑K354用量从20份增加到50份，剪切应力将提高50～60%；丁腈橡胶中，炭黑П234用量从40份增加到50份，混入时间(BIT)从18分钟可降到13分钟左右。同理，丁苯橡胶СКС-30АРКМ-15制备母胶时，炭黑的合理用量如下：П701为120份；П324和К354为80份。

用此法制备母胶，可提高橡胶-炭黑凝胶含量，即使是三元乙丙橡胶也可达40～50%。

③ 分段混炼，可以使胶料降温，亦有利于分散与安全。

④ 第二段混炼时间不宜过长，否则会破坏胶料中的微观多相结构，对硫化胶性能产生不良影响。

2．一段混炼

一般混炼是指混炼作业一次完成的密炼机混炼方法，胶料毋需中间停放。其优点是可以省却一、二段之间的压片与冷却停放，节省停放一段胶所占之面积。缺点是所得胶料的可塑度较低，填充剂不易均匀分散，而且由于炼胶周期较长，容易造成早期硫化。为使混炼胶胶料生产趋向合理，形成连续化生产线，最好用密炼机一段混炼，随后采用螺杆压出机补充加工。

一段混炼方式也可分为传统法和分段投胶法两种。

（1）传统一段混炼　该混炼方法的操作和工艺要点如下。

a．混炼操作　传统一段法采取分批逐步加料，对于用量多的组分（如填充剂）有时还得分若干次投加。每一次加料前要提起上顶栓，加料后要放下上顶栓，或加压或不加压。加压的程度需视所加组分而定，例如投加生胶与再生胶后，为使温度急剧上升及加强摩擦，就需施加较高之压力，但在投加其它配合剂组分时，应适当减少加压程度，在加硬质炭黑时甚至可以不加压，以免升温过高而导致焦烧，以及防止受压过大而使粉料结团。

一段密炼的加料顺序大致为橡胶（生胶、塑炼胶、并用胶或再生胶等)——>固体软化剂（硬脂酸)——>防老剂、促进剂、氧化锌——>补强填充剂——>填充剂——>液体软化剂——>排胶——>压片机加硫黄。

一段混炼时为使胶料温度不致过快地上升，一般采用慢速密炼机，炼胶周期需10～12分钟，个别高填充胶料需14～16分钟。比较理想的是采用双速密炼机。炼胶的前半段时间采用快速，在较短时间内完成硫黄以外的各种配合剂的投加混合。接着改用慢速并辅以一段时间冷却之后，再加硫黄（可代替压片机)。

密炼机一段混炼时，排胶温度控制在120～140℃之间。混炼周期根据转子速度而定。采用20r/min的慢速机台一个周期约10～12分钟；采用40r/min的只需3～5分钟；采用60r/min的快速密炼机，仅需2～3分钟。

通常，一段密炼机的加硫黄操作在压片机上进行，与密炼机配套的压片机如下：

密炼机（L)	压片用开炼机（mm)
25	400
50	560
140	660

压片作业的第一步是将密炼机中排下的胶料，在开炼机上冷却，使温度降到100℃以下，再加硫黄翻炼。另一种方法是在密炼机中直接加硫黄，实行这一方法的关键在于加炭黑之后做到有效的降温（措施是炭黑在加压之前加入并降低冷却水水温)，使排胶温度降到110℃以下。从密炼机排出的胶料再经压片机压片。

天然橡胶胎面胶采用11型密炼机炼胶时所用的操作规程如下：

加料顺序	操作时间，min	加压时间，min
塑炼胶	3	2以上
小粒及1/2炭黑	3	3
1/2炭黑	1.5	1
软化剂	2.5	2
排料	1	
合计	11	

压片机操作规程（前辊55℃，后辊50℃）

通过三次，降温到规定温度加硫黄	4.5min
翻把八次以上	3min
下片	3.5min

力车胎胎面母胶采用50 L密炼机时的操作如下：

三段母炼胶			
硬脂酸、炭黑			
液体软化剂		上顶栓加压	
排胶			
混炼周期	5min；	排胶温度	120±5℃

b．工艺要点

① 加粉料时，上顶栓应呈浮动状，利用上顶栓自身重量加压即可，不必借助于压缩空气，以免粉料在高温下与胶料接触后结团，以致无法粉碎，但在加塑炼胶、再生胶和树脂等主体材料时仍需加压。

② 液体软化剂应在炭黑之后添加，先加软化剂会增大胶料塑性，易使炭黑结团。

③ 为了避免焦烧，加硫黄时的温度应在90℃以下。

④ 大部分合成橡胶和新发展的低粘度天然橡胶，可不经塑炼而直接投入密炼机中，略延长投料后的加压时间即可。

（2）分段投胶一段混炼　又称母胶法，该混炼方法的基本特点是分批加入生胶，提高炭黑等填料的相对浓度，以强化分散并形成微观多相结构，改善和提高胶料的工艺性能及硫化胶的物理机械性能。

a．混炼操作

第一种混炼过程：在密炼机中投入60～80%生胶和所有配合剂（包括炭黑，但硫化剂除外），在70～120℃下混炼70～80%（总混炼时间）制成母胶，然后投入所余生胶和硫化胶，中间不需取出胶料，约混炼1～2分钟，均匀，排胶，卸料。

投入的冷生胶可使热胶料温度暂时降低15～20℃，能分散到热胶料中，并使部分炭黑等从母胶中迁移出来，进入后加入的橡胶中。

用此法制备混炼胶，可提高剪切应力，增强分散效率；可适当降低胶料升温，有利于分散和防止焦烧；可提高填充系数15～30%，从而提高生产率，并能提高硫化胶性能，适用于异戊橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的混炼。缺点是，提高填充系数会使胶料温度升高（加入冷生胶会暂时降低胶料温度），影响胶料性能，增加密炼机磨损。

分段投胶混炼时剪切应力和温度的变化如图4-114和表4-52所示。

第二种混炼过程：将60～80%生胶和基本配合剂（硫化剂和促进剂除外）投入密炼机，混炼3分钟，制备母胶，然后排胶，在开炼机上加入所余的20～40%的生胶，同时加入硫黄

和促进剂，混匀后卸料，下片。

与传统一段混炼相比，用此法制得的胶料工艺性能良好，硫化胶性能也明显提高。缺点是胶料在开炼机上操作时间较长，需增加开炼机台数。

举例：用分段投胶一段混炼法制备异戊橡胶混炼胶，可提高生产效率15～30%，同时，其胶料的工艺性能和硫化胶性能比传统一段混炼法的胶料性能也有所提高，如表4-53所示。

输送带用异戊橡胶胶料用密炼机PC-250-20混炼操作如下：

投　　料	投料时间，min	
	覆盖胶 (PC-250-30)	帘布胶 (PC-250-20)
90kg异戊橡胶＋配合剂＋$\frac{1}{2}$-炭黑＋软化剂	0	0
$\frac{1}{2}$炭黑	3	4
30kg异戊橡胶＋促进剂＋改性剂	1	7
排胶卸料	7	9

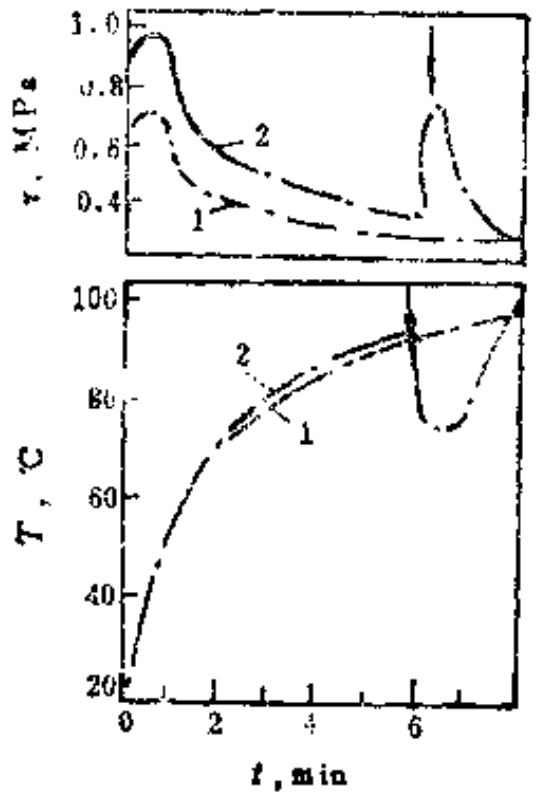


图 4-114　混炼异戊橡胶（炭黑HM-50 40重量份）时剪切应力τ和温度T的变化

（用试验密炼机$n=60r/min$）

1——一次投入橡胶，$V_0=2L$；2—分批投入橡胶（75重量份及45重量份），$V_0=2.33L$；箭头表示添加45重量份生胶的瞬间

在开炼机上加入硫黄、并补充加工，其胶料和硫化胶性能见表4-54。

b．工艺要点

① 为避免胶料性能波动，宜将生胶进行预先塑炼或在混炼开始时进行咀炼。

② 为提高生产率，并强化炭黑分散，可适当提高填充系数，混炼氯丁橡胶时可提高30%左右，氯丁橡胶与丁腈橡胶共混时，可提高27%。

两种一段混炼加料法的比较见表4-55。

3．逆混（倒炼）炼法

即先把除硫黄、促进剂以外的其它配合剂全部装入密炼机，然后再投入生胶。目前所用逆混法与传统逆混炼法不同，其操作方法有如下两种。

（1）先投填充剂和油，然后投入50～70%生胶，混炼1.5分钟，投入剩余的生胶，共混数分钟后排除。此法适用于配合多量粗粒子炭黑和油的胶料。

（2）投入$\frac{1}{2}$油和所有配合剂，投入橡胶，混炼。然后在2分钟内分2～3次加入剩余的油，混炼，排胶，混炼时间比第（1）种操作时间长。此法适用于配合补强性炭黑和相应油类的胶料。

逆混法的主要优点是改善分散，缩短混炼时间（见表4-55），适用于生胶挺性差和高炭黑高油配合胶料的混炼。开始逆混法用于挺性较差而难于分散的丁基橡胶等胶种，后来丁基橡胶采用热处理方法后，主要应用于三元乙丙橡胶和挺性较差的顺丁橡胶等。

表 4-52 分批投胶混炼对混炼胶料温度的影响①

（异戊橡胶＋炭黑ПМ-50 40重量份）

橡胶投入时间	装料体积，L	排出胶料温度，℃	橡胶投入时间	装料体积，L	排出胶料温度，℃
一次投入	2.00	100	加25重量份	2.00	92
分批投入	2.33	118	加45重量份	2.33	100
在5分钟时投入	2.33	108	在7分钟时投入	2.33	83
在6分钟时投入					

① 在第6分钟加入第二批生胶时混炼胶（体积2.33 L）的温度是87℃，总混炼时间为8分钟。

表 4-53 用分段投胶一段混炼法制备的异戊橡胶与炭黑П514胶料和硫化胶的性能

混炼方法与炭黑用量，重量份	可塑度	门尼粘度 $ML_{1+4}^{120°C}$	凝胶含量，%	炭黑分散度，%	300%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa	伸长率，%	硬度 TM-2	回弹率，%	耐多次拉伸200%强度千次
100%СКИ-3＋炭黑										
20	0.61	30	53	99	3.6	16.8	640	36	55	30
40	0.54	44	77	98.3	6.9	20	540	48	46	31
50	0.48	46	79	98.2	9.8	20.6	502	54	43	33
60	0.39	59	81	98.2	12.6	20	450	60	38	39
80	0.25	67	86	98	18.1	18.1	300	72	32	30
70%СКИ-3＋炭黑①										
40	0.49	46	88	98.9	7.1	20.9	540	48	49	30.6
50	0.46	48	81	99.3	10.9	21.3	510	55	45	33
60	0.34	61	84	99.2	13	21.4	460	61	40	29

① 30%异戊橡胶经混炼7分钟后加入。

表 4-54 输送带用异戊橡胶的混炼胶和硫化胶的性能

指标（26个试样）	覆盖胶		布层胶	
	传统法	母胶法	传统法	母胶法
可塑度				
平均值$\bar{x}$	0.30	0.31	0.42	0.43
均方差σ	0.031	0.037	0.026	0.025
炭黑分散度，%	78	83.3	77	82
拉伸强度，MPa				
$\bar{x}$	19.6	21.3	20.1	21
σ	1.1	1.4	1.56	1.38
扯断伸长率，%				
$\bar{x}$	646	656	580	540
σ	61	41	26.5	22.7
耐磨耗，J/mm^3	19	20.8	—	—
耐多次拉伸200%强度，千次	16	22.5	—	—

三元乙丙橡胶配用粗粒子炭黑时，宜采用第一种方法逆混，其加料顺序如表4-56所示，混炼时间为4.5分钟。

采用此法时，第一次投入生胶量不能高于70%，否则电能消耗将急剧增加。

表 4-55 两种一段混炼加料法的比较

分批加料法（顺混法）		逆 混 法	
加 料 顺 序	时间，min	加 料 顺 序	时间
1．塑炼胶、小药、松焦油	6	1．依次加入炭黑、塑炼胶、小药及松焦油	1min30s～1min40s
2．炭黑	3	2．加压混炼	4min
3．TMTD母胶	1	3．加硫黄母胶并加压	20～30s
4．排胶	1	4．加TMTD母胶，不加压	1min
合 计	11	合 计	7min

表 4-56 三元乙丙橡胶与粗粒子炭黑的混炼顺序（第一段）①

加 料 顺 序	投料时间，min	加 料 顺 序	投料时间，min
1 炭黑、油、氧化锌、硬脂酸 50～70%生胶	0	3 清扫	3.5
2 清扫、投剩余生胶	2	4 排胶	4.5

① 胶料配方（重量份）：三元乙丙橡胶100，炭黑FEF75，炭黑SRF75，环烷油100，氧化锌 5，硬脂酸 1，含硫化剂母炼胶13。

表 4-57 三元乙丙橡胶与补强性炭黑的混炼顺序（第一段）①

加 料 顺 序	投料时间，min	加 料 顺 序	投料时间，min
1．全部炭黑、1/2油、氧化锌、硬脂酸然后加入全部生胶	0	3．清扫	4.0
2．清扫、加剩余的油	2.0	4．排胶	7.5
排胶后在开炼机上（82℃），加硫化剂母胶			

① 胶料配方（重量份）：三元乙丙橡胶100，补强性炭黑（HAF-HS，ISAF等）80，环烷油60，氧化锌 5，硬脂酸 1，硫化剂母胶13。

三元乙丙橡胶配用补强性炭黑时可采用第二种方法逆混，其加料顺序如表4-57所示。

此法与标准逆混炼法相比，其不同点是油分次加入，不影响橡胶与炭黑结合，所以强度较高（见图4-115）。

丁基橡胶的炭黑配合量多时，也宜采用逆混法，混炼效果如图4-116 所示。混炼时间比传统方法缩短2min左右，同时能耗和排胶温度均可降低。

丁腈橡胶和某些氯丁橡胶也可采用逆混法制备胶种，以减少焦烧事故。

（五）压片和造粒

密炼胶料的温度往往高达120～130℃，且呈不规则块状，因此需进行压片和造粒，其作用如下：

① 降低胶料温度，以利加硫黄操作，防止焦烧；

② 完成加硫黄作业；

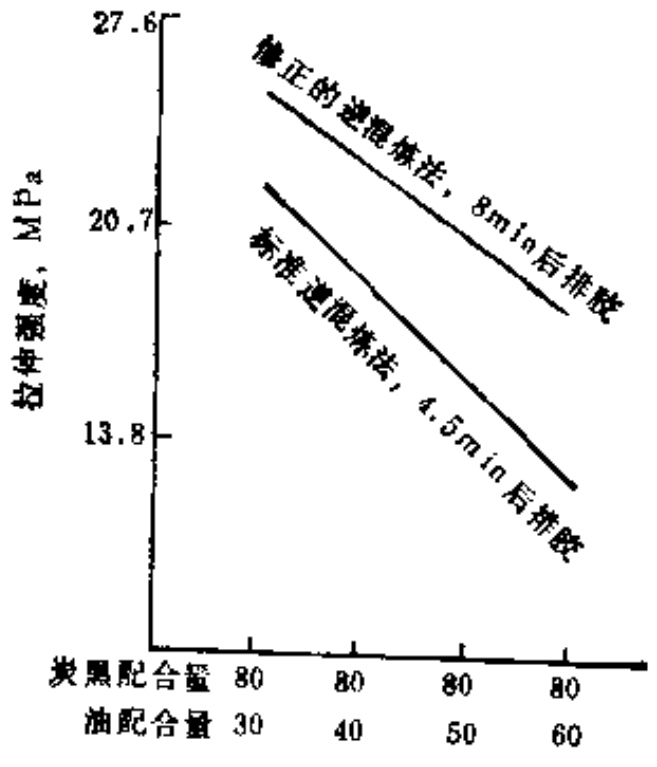


图 4-115 混炼顺序对炭黑在乙丙橡胶中分散的影响

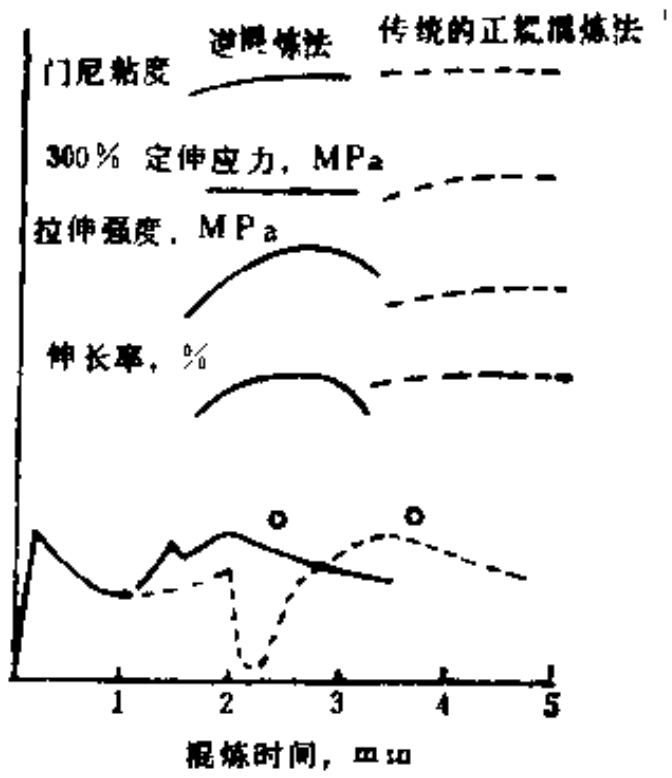


图 4-116 两种混炼方法功率-时间曲线图比较

③ 加硫黄后的翻炼可起到精炼作用；

④ 使成一定形状，以利冷却和堆垛。

压片和造粒方式主要有三种。

（1）压片机压片 通常在大型开炼机上进行，其规格根据密炼机型号来定。与11型密炼机配套的是660×2130mm；与50 L密炼机配套的是560×1530mm。一台密炼机一般配备一台压片机，但近年来随着炼胶周期的缩短，出现了两台压片机与一台密炼机配用的情况。

压片机安置在密炼机下方。在操作中需注意的是使胶料不包后辊，否则操作人员要绕到后辊操作，降低生产效率。为此，采用松开辊筒、适当增大辊距的方法，就会使排出胶料从后辊转移到前辊上来。

根据Tokita研究，在一定温度下各种胶料的包辊行为与辊距有关。当辊距较小时，胶料包后辊；当辊距达中间程度时(N_0)，胶料既不包前辊又不包后辊，而笔直落下；当辊距大于中间辊距时，则胶料包前辊（见图4-117）。

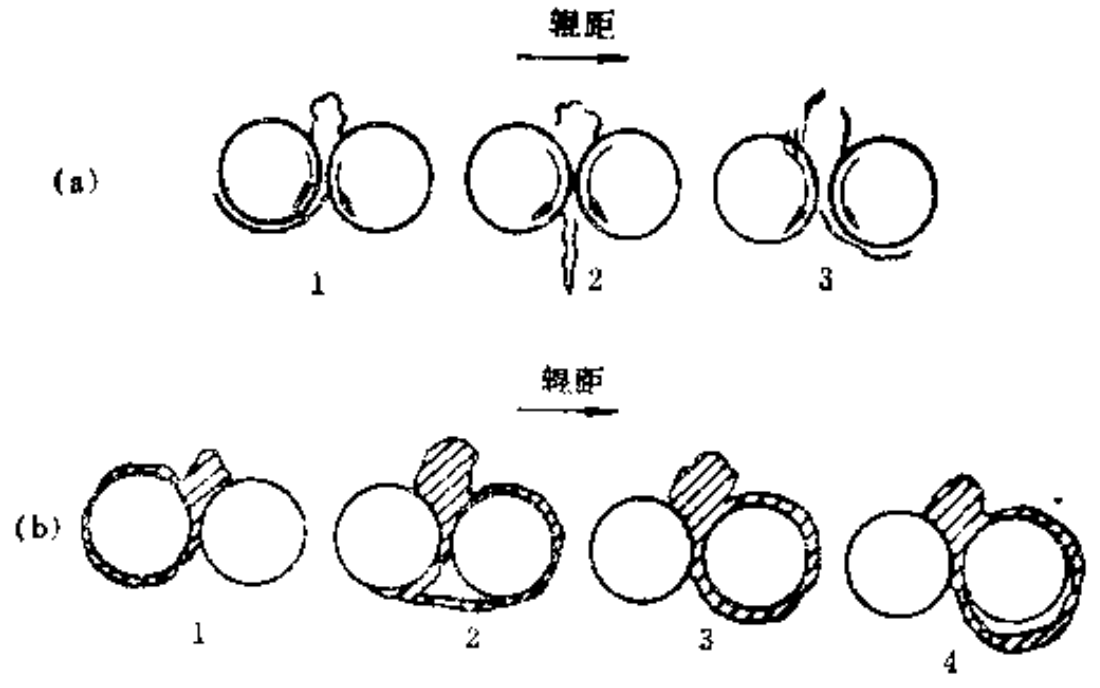


图 4-117 胶料在开炼胶上转移前后辊示意

（a）间歇过程：1—胶料包后辊；2—胶料不包辊；3—胶料包前辊；

（b）连续过程：1—胶料包后辊；2—胶料同时粘前、后辊；3—胶料包前辊；4—胶料在前辊出现“脱辊”

天然橡胶和丁苯橡胶胶料用开炼机压片比较适宜。但由于大量采用分子量分布狭窄的橡胶，开炼机已不再适用压片操作。因为这些橡胶的包辊性一般较差，在混炼周期2分钟左右的短时间内很难完成压片，有些因配合剂的缘故，胶料粘附在辊筒上，难以剥离。因此，最好采用螺杆式压出机出片。

（2）压出机/压片机联合机组　以一台压出机与一台两辊压延机代替压片机，其中压出机起翻炼作用，压延机起冷却作用。其优点是机械化程度高，生产效率高，与快速密炼机的生产能力相适应，但不能用来加硫黄。

（3）压出造粒机　在采用两段混炼时，第一台密炼机下片后也有用带造粒机头的压出机来取代压片机的，其目的是便于第二段混炼前的称量，压出造粒还可视为一种补充加工过程。造粒还能增大胶料的散热面积，提高冷却效果。

五、连续混炼

连续混炼是一种新型混炼工艺，其操作方式是可以连续加料、连续混合和连续排胶，可使混炼操作实现自动化和连续化。所用设备为连续混炼机，外形与压出机相似，但内部结构不同。连续混炼机按其结构分类，主要有双转子式、传递式、螺杆式和隔板式等四种。

（一）双转子式连续混炼机混炼

该炼胶机是根据本伯里密炼机发展而成，它的外形与双螺杆压出机相似，但机筒内部有两个与密炼机相似的新式转子，代表性设备为FCM型双转子连续混炼机(Farrel公司)，如图4-118所示。

FCM型双转子连续混炼机的金属表面一般镀铬，散热系数较大，并耐磨。该机用于混炼特硬胶料或磨蚀性胶料时，混炼机体表面可堆焊硬铬。转子用直流电动机或交换级数的异步电动机驱动，转数可以调节。转子与机筒之间间隙可有不同，以供选用。

配合剂等原料由加料斗自动加入混炼机内，喂料区段转子将配合剂及粒状橡胶送到混炼区段。在混炼区段，胶料受到一系列机械混炼作用。其中主要包括：转子凸棱与机筒壁之间剪切作用下的碾碎；转子特殊构型作用下的纵向反复切割；两速度不同的转子作用下所产生的揉搓，以及横向折断等，如图4-119所示。

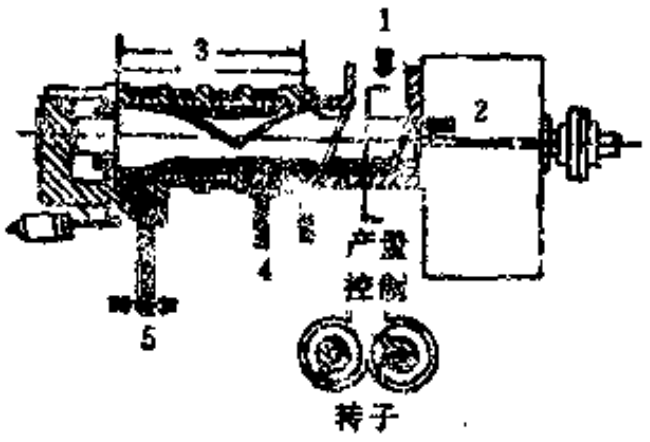


图 4-118　双转子式连续混炼机

1—加料口；2—螺杆；3—混炼室；4—调节温度装置；5—排料口

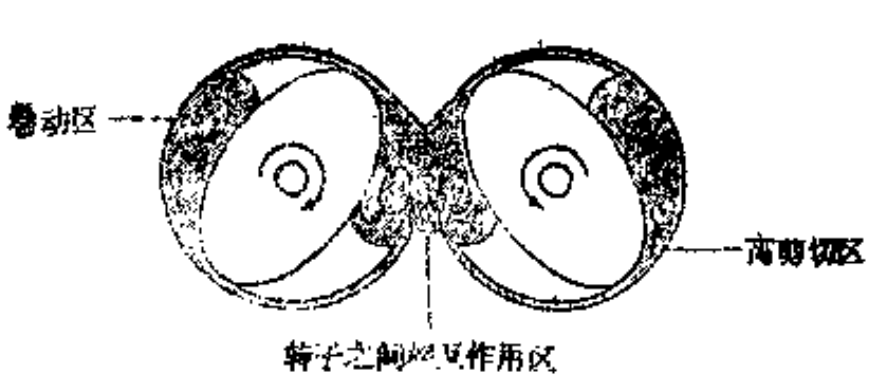


图 4-119　FCM转子混炼示意

然后，混炼均匀的胶料进入压出区段，排胶。在混炼过程中，由于转子具有特殊几何形状和各区段温度不同，使胶料粘度多有变化而形成胶料流。混炼效率取决于喂料速度和排胶口（类似可调阀门）大小。

转子速度能影响剪切速率、功率和温度。排胶口大小会影响混炼区有效容量和混炼胶温度。各区段能有效地冷却。调节这些操作条件能达到有效混炼。

FCM型双转子连续混炼机混炼历程如图4-120所示。

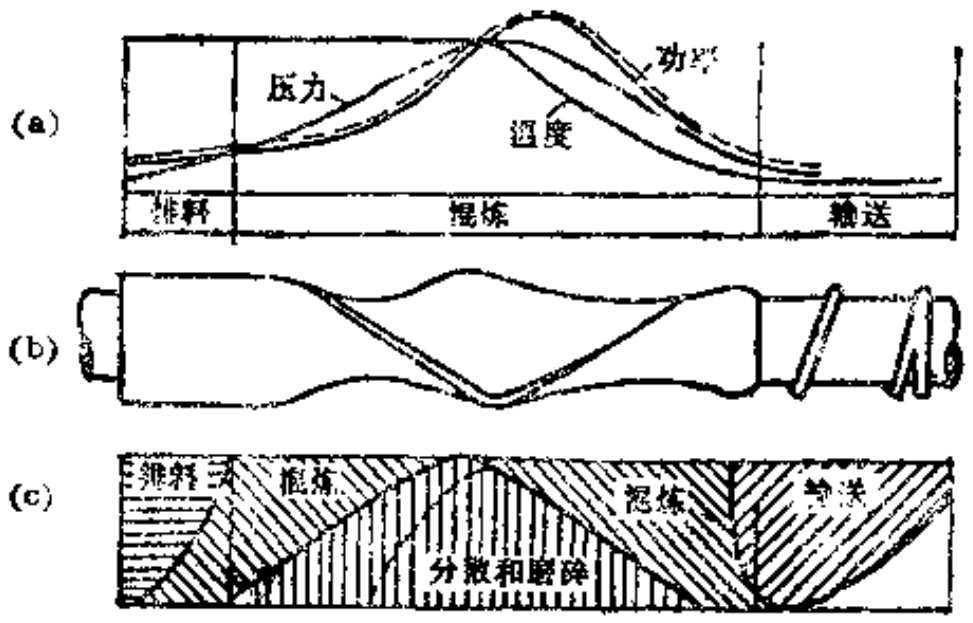


图 4-120 FCM型混炼机混炼历程

（a）混炼参数按区域的分布；（b）转子；（c）混炼过程各阶段的流动

橡胶工业用FCM型混炼机不仅可用于连续混炼，还可用于热炼压延用胶料，挤压含碳橡胶，其规格型号如表4-58所示，典型的生产流程如图4-121所示。

表 4-58 橡胶工业用FCM型混炼机基本特征

特　性	FCM型　号					
	2	4	6	9	12	15
转子转速，r/min	1150	500	400	250	250	320
功率，kW	22.5	75	300	750	1500	3000
生产能力，kg/h						
第一段	75	760	960	3300	5500	9600
第二段	120	450	1600	5000	9000	15800

在实际生产中，连续混炼机用途有以下几种：

① 代替造粒压出机、压片螺杆压出机或压片开炼机；

② 代替密炼机；

③ 用双转子连续混炼机和螺杆压片机串联，代替两台一段和两段密炼机、螺杆压出机和开炼机；

④ 代替压出和压延用热炼机等等。

（二）传递式连续混炼机混炼

传递式连续混炼机又称异形杆式连续混炼机，装置如图4-122所示。

由图可见，螺杆分为三段：第一段为受料部分，设有带锥度的平面沟纹；第二段为混炼部分，有几条沟纹，它们的深度逐渐由深变浅，直至消失，一般经这样变化四次；第三部分为压出排胶部分。

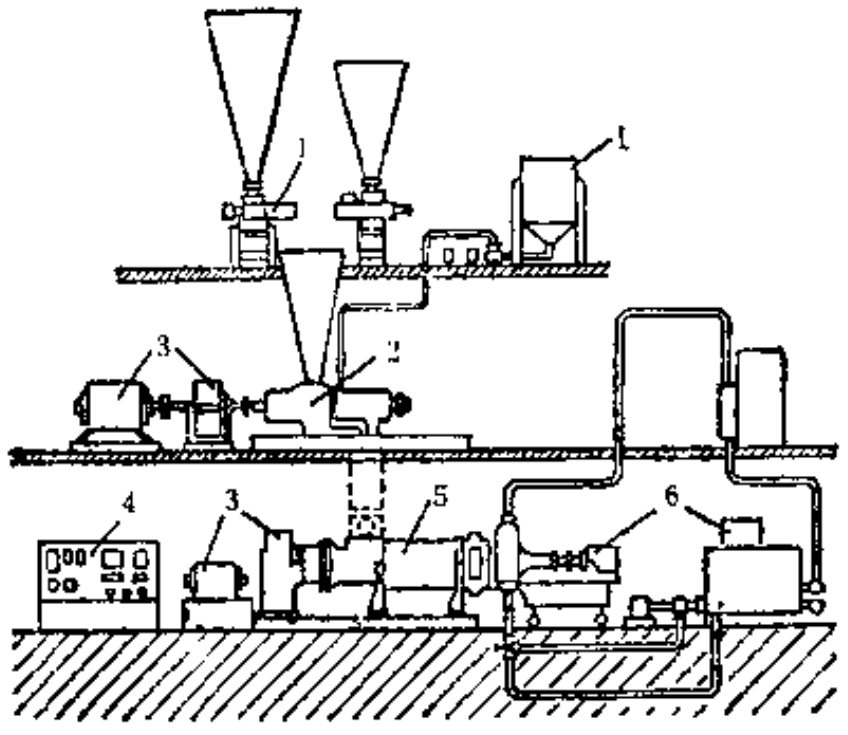


图 4-121　FCM型混炼机混炼流程

1—连续加料装置；2—FCM型混炼机；3—带减速箱电动装置；4—操纵盘；5—造粒压出机；6—冷却、隔离、排粒系统

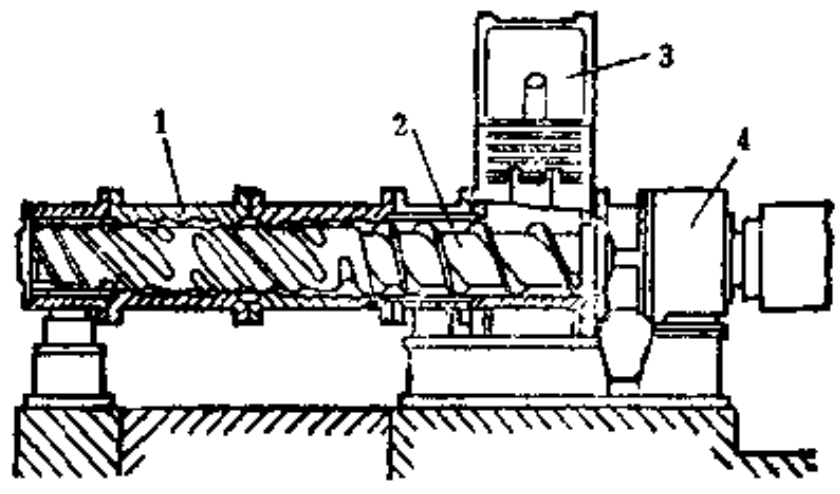


图 4-122　传递式连续混炼机（Transfermix）

1—机体；2—螺杆；3—加料斗；4—传动装置

传递式混炼机的加料斗部分有两个推料器，通过油压（或风压）的交替往复运动，将物料压入机内。投加的物料可以是粉料、粒料、条形胶或片形胶。

混炼机的结构特点是，在机体内壁和螺杆上有深度不等的螺纹，呈周期性变化，机身内壁的沟纹与螺杆沟纹相对应，螺杆沟纹深处机身沟纹便浅，两者交错配合但走向相反。如图4-123所示。

螺杆状况如图4-124所示，当螺杆回转时，其沟纹中的胶料不断地被压入机身沟槽中。随着胶料的位移，由螺杆回转及挤压剪切所形成的剪切面不断变化，从而对胶料产生强烈的撕裂混合作用。其作用与两楔子的相对运动相似（见图4-125），即当螺杆与机身作相对运动

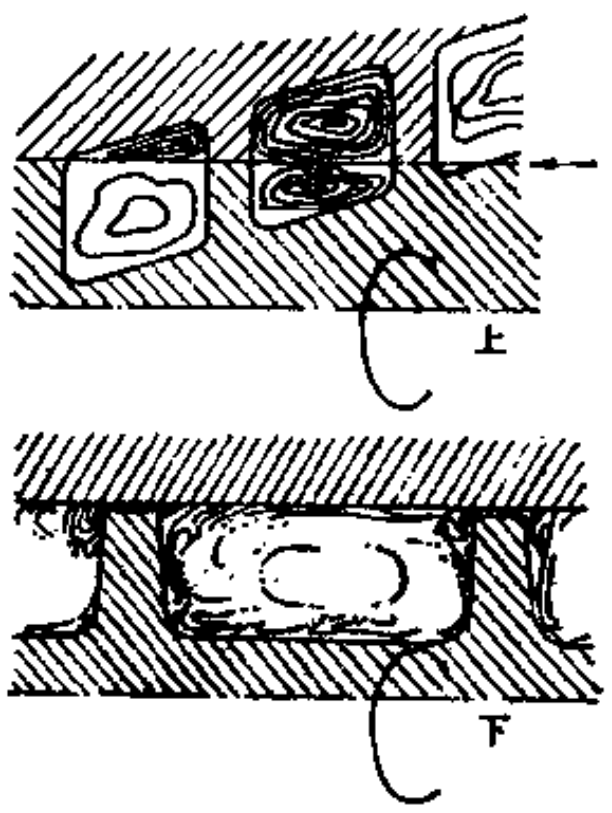


图 4-124　传递式混炼机螺杆间隙中胶料的运动（上）与压出机螺杆间隙中胶料的运动（下）比较

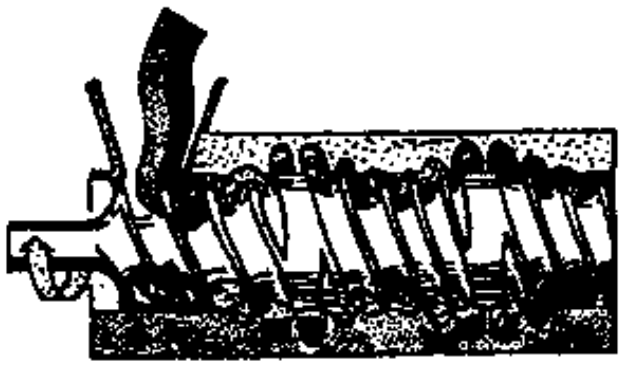


图 4-123　传递式连续混炼机结构

时，两沟容积之和始终相等。由于螺杆不断回转，推动胶料前进，剪切面不断改变，从而使胶料在螺杆沟槽与机身沟槽之间受到反复的挤剪，获得良好的混炼效果。

传递式混炼机的混炼作用不大，特别是对于硬度大的橡胶和炭黑的混炼。但是，该装置能使胶料发生强烈变形，适用于密炼机后对胶料进行补充加工，如图4-126所示。

（三）挡板式连续混炼机混炼

挡板式连续混炼机(EVK)(W & P公司)，系根据GK型密炼机四棱转子的作用原理，并将这些突棱分段地配置在螺纹的适当部位上设计而成。该机的螺杆为多头螺纹（如3头或4头等），在螺杆螺纹槽内有横向剪切板，在螺纹上配有纵向分流板，使整条螺杆上形成很多胶料剪切板和分流板，如图4-127所示。

胶料沿螺纹向前移动，并不断受挡板剪切和分流汇合，在“混炼室”中混炼和循环，起到与密炼机相似的捏炼、混炼与分散均匀等作用。

该类混炼机，目前主要也用作密炼机的后继补充加工，可提高密炼机的效率。

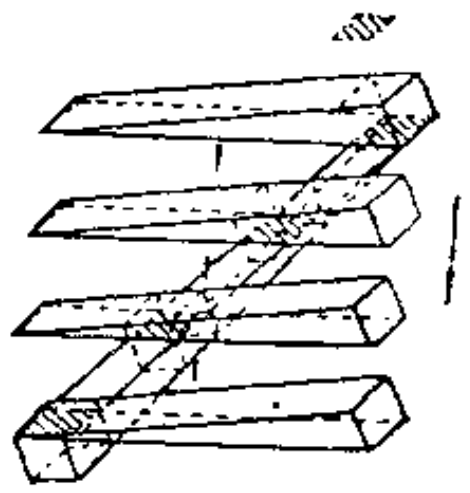


图 4-125　传递式混炼机中两根子中相对运动原理

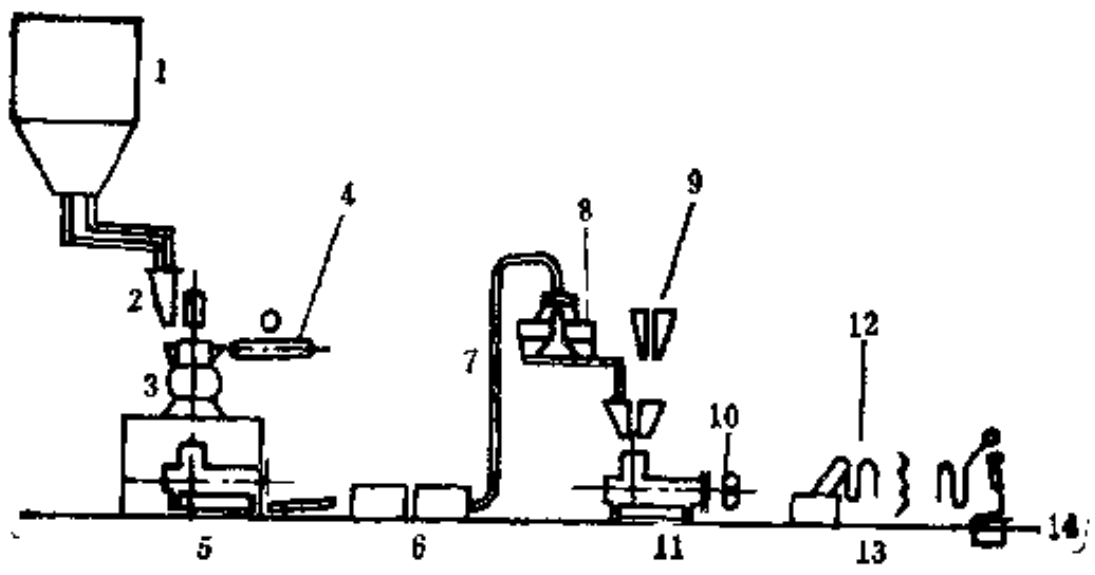


图 4-126　密炼机-传递混炼机串联连续混炼流程示意图

1—散装炭黑；2—称量斗；3—密炼机；4—供料运输机；5—传递式混炼机；6—胶粒冷却；7—提升机；8—胶粒贮槽；9—硫化剂；10—辊筒口型；11—传递式混炼机；12—胶片冷却装置；13—冷却槽；14—胶片叠放

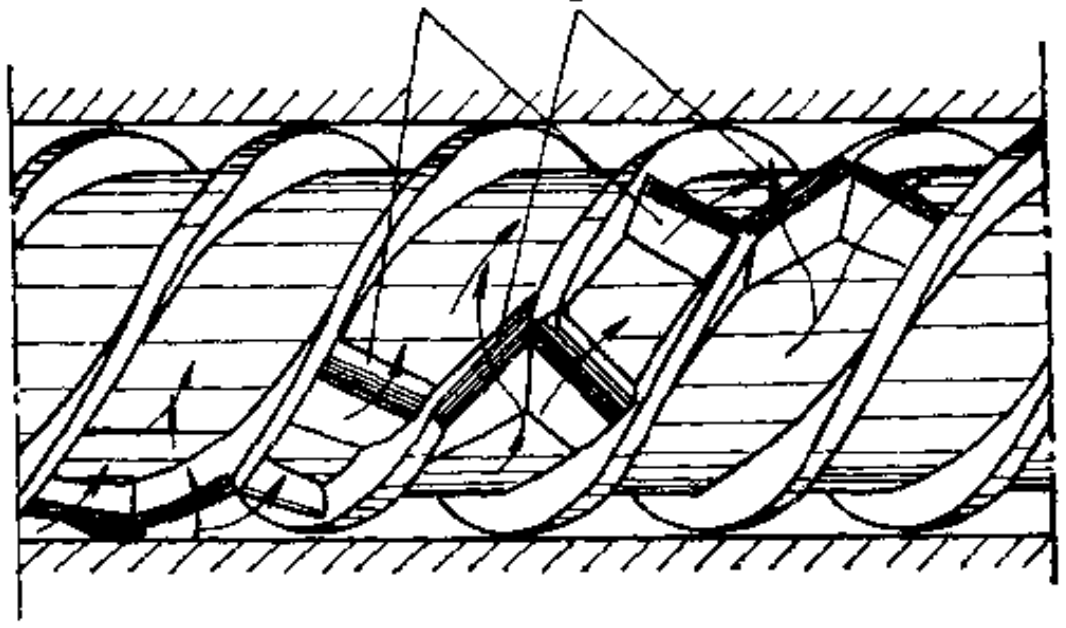


图 4-127　挡板式连续混炼机机筒及胶料流动示意

1—剪切板；2—分流板

（四）螺杆式连续混炼机混炼

所用设备与螺杆式塑炼机相仿，其主要部件是带沟槽的、前后两段直径不等的螺杆。螺杆沟槽呈螺旋形排列，与轴线夹角为60°左右。机筒内壁表面光滑。螺杆的前后两段直径不等，大致上呈圆锥形（见图4-128）。螺杆螺纹与筒壁之间距离较小，约0.5mm，胶料在螺杆与机筒筒壁之间受到强大的剪切作用而进行混合，如图4-128和图4-129所示。

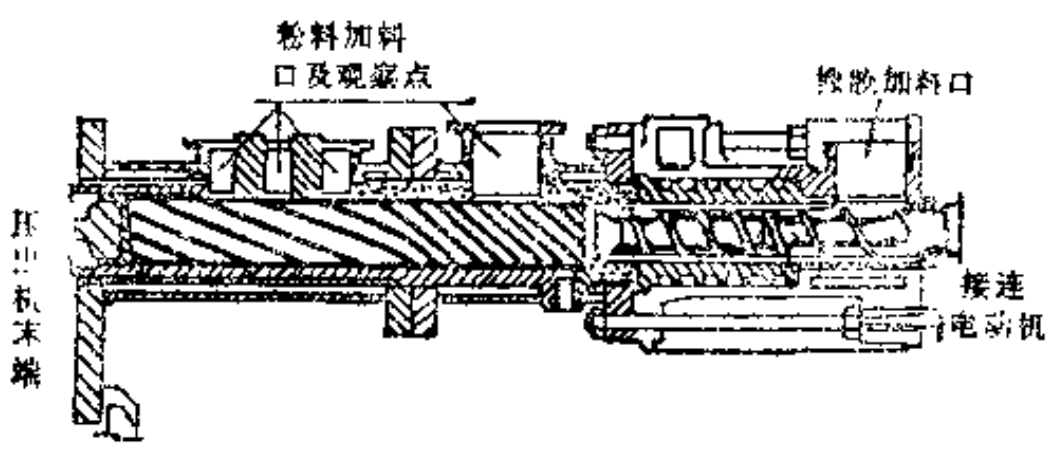


图 4-128　上衬套螺杆式连续混炼机结构

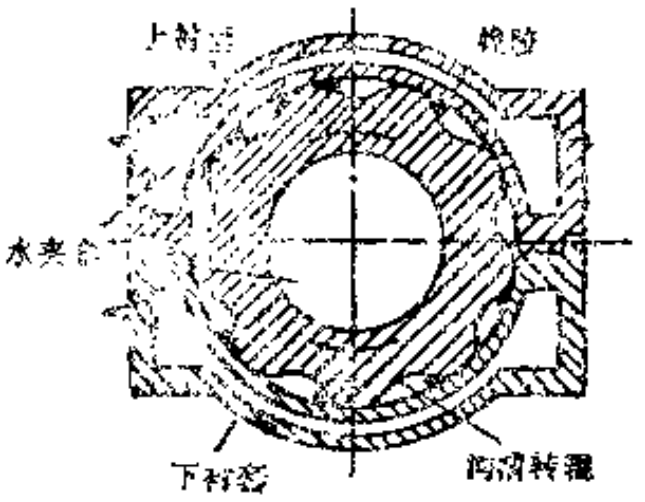


图 4-129　下衬套螺杆式连续混炼机横断面

由图4-128可见，右侧的螺杆沟槽与普通压出机沟槽相同，其作用是便于生胶进料，进行塑炼和推进。右端设有生胶加料口，沿着机身的轴向设有2～3个配合剂加料口。当生胶走至下一个加料口时，已具有一定的可塑度，再经过沟槽的剪切作用，便能完成混炼作业。螺杆和机身夹套都是中空结构，以供通冷却水和蒸汽之用。转速在40～60r/min之间。

操作时所用的硫化剂应该一次加完。每个加料口不能同时加入过多的配合剂，以保证在短时间内完成混炼。一般来说，加入粉料和油类增塑剂没有什么问题。生胶最好造粒。配方组分较多时，配合剂可先进行预混。

六、混炼胶的冷却、停放和保管

（一）冷却

经出片（或造粒）的胶料，其下片温度仍达80～90℃。橡胶是热的不良导体，在这样的温度下存放，容易导致焦烧，因此必须经过强制冷却。

冷却方式有三种：自然空气冷却，室温空气强制冷却（1.4m/s和15.3m/s）和室温水强制冷却（0.55m/s和1.8m/s），以水冷效果最佳（见图4-130）。

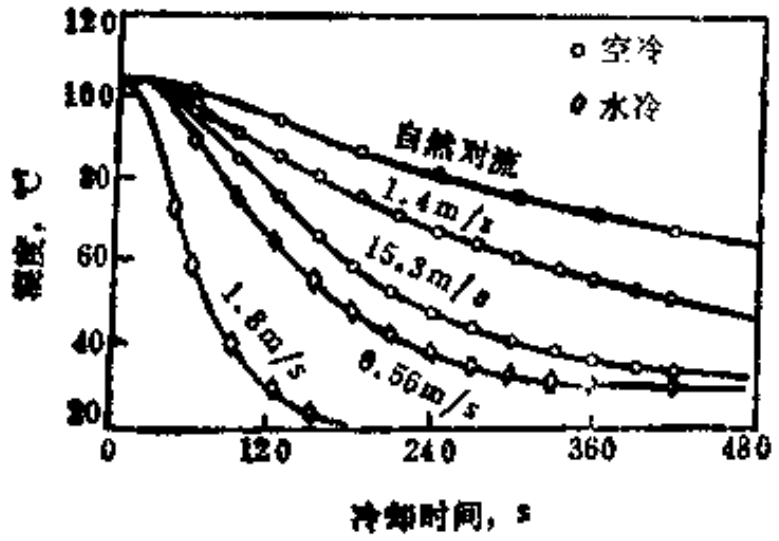


图 4-130　胶片冷却温度与时间的关系

由图可见，用喷嘴喷射冷水到胶片表面上，冷却最快。若水的喷淋速度为1.8m/s，则在2min内即可使胶片冷却到40℃以下。据报道，为避免堆放胶料引起焦烧，冷却到50℃以下就已足够。以1.4m/s的空气冷却，经过6分钟，胶片温度还高于40℃。

目前常用冷却方式如下。

1．空气冷却

压片浸入并通过隔离剂悬浮液，或者将液体隔离剂喷淋在胶片上，然后在运输带上用冷风吹干、冷却。例如炭黑混炼胶胶片，厚8～10mm，宽400mm，温度为100℃，浸入液体隔离剂，然后向胶片两面吹风(2m³/min，最高30℃)。大约15分钟后，可冷却到45℃。这时，附着在胶片表面的水大约为30g/kg(胶)，能带走约一半的蒸发潜热，对冷却起很大作用，而隔离剂能防止胶料互粘。

常用液体隔离剂配方为（重量份）：

陶土	20.0	拉开粉	0.2
萘磺酸钠	2.0	松节油	0.3
水	100.0		

2．水冷却

水冷可使胶片冷却时间缩短2/3。以上述胶片为例，可在5min内，冷却到45℃。

用水冷却时，喷淋冷却比水中浸渍好。

水淋时，一般隔离剂会被冲洗掉而失去隔离作用，建议采用如下配方：

组　　分	湿	干	组　　分	湿	干
胶乳①	100	50	亚油酸钠	2.6	2.4
聚乙烯甲基醚	5	2.5	碳酸钙	430	430
乙基苯氧基聚乙氧基乙醇	3	3	脱离子水	1916	—

① 胶乳为丁二烯、苯乙烯、2-甲基丙烯酸和亚甲基丁二酸的游离基聚合物。其中，苯乙烯占66%摩尔分子量，酸类占5%以下，其它为丁二烯，pH为9.0。

此隔离剂稳定性和抗水性较好，不会被水冲淋掉，能起到防粘作用。

3．造粒冷却

胶料造粒后喷淋液体隔离剂，进行冷却。

（二）停放

胶料冷却后还要经过停放，以便达到下述目的：

① 使胶料恢复疲劳，松弛混炼时所受的机械应力；

② 减少胶料收缩；

③ 使配合剂在停放过程中继续扩散，以促进均匀分散；

④ 使橡胶与炭黑之间进一步生成结合橡胶，提高补强效果。

（三）滤胶

胶料在配炼时可能夹入某些杂质，为此应根据产品要求进行滤胶。一般滤胶在滤胶机中进行。机头部装有2或3层滤网（规格40～46孔），也可以用压延机以薄通法进行（见第六章）。

（四）胶料保管

混炼胶应妥善管理，否则也可能出现质量问题，如轻度焦烧等。

胶料在贮存期间，必须控制温度和缩短贮存时间，以避免焦烧。发收胶料，应登记入帐，按照先后次序使用。对容易发生焦烧或库存性能不稳定的胶料要区别对待，不仅要单独存放，经常翻倒，以便及时散发内部余热，而且要尽快使用。对易焦烧的胶料每隔2～3天翻动一次，对一般胶料每隔6～7天翻动一次。对返回的胶料，尤其是边角料，要分开保管，不

得与原胶片互混。在计划安排上，应做到准确、减少积压、缩短周期时间。

夏季气温较高，尤其要注意管理。常用降温保管办法有：用隔离剂、冷却水制冷循环；建立地下胶库或空调胶库贮存胶料；也可用水幕胶库，即胶库四壁设有喷水管，水喷到麻袋片上，以降温。

总之，贮存时应注意如下几点：

① 胶库保持通风，胶料不受阳光直接照射，室内温度宜低些，注意夏季降温；

② 胶料堆放不宜过高，并定时翻动，以利散发内部热量；

③ 存放时间不宜过长。

第五节 各种橡胶的混炼特性

各种橡胶具有不同的粘弹性特性和流变性能。在机械应力场和温度场中，它们所产生的结构化作用和降解作用也极不相同。为了达到良好的混炼改性效果，必须根据各种橡胶的特点制订适宜的混炼工艺和规程。

混炼工艺对轮胎和橡胶工业制品原则上是相同的。一般以用密炼机为主，开炼机所占比例较小，但是所用原料品种有所不同。轮胎厂一般使用生胶10～15种，配合剂40种左右，而橡胶制品厂使用生胶可达30～35种，配合剂可达100种。轮胎厂主要使用天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和丁基橡胶。制品厂，包括胶带厂和胶管厂在内，主要使用天然橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、氟橡胶和硅橡胶等品种。制品厂所用填料较多，所以混炼生热较大，一般以选用小功率和小容量的炼胶设备为主。

一、天 然 橡 胶

天然橡胶具有良好的混炼性能，包括良好的包辊性、较高的生胶强力和初粘性、良好的塑性和并用性以及对配合剂的较大的浸润性（氧化锌和硫黄除外），吃粉较快。但天然橡胶对混炼时间很敏感，时间过短，混炼胶表面会呈现颗粒状，造成压延、压出困难；混炼时间过长、又会导致过炼，严重时由于可塑度过分增大而粘辊，所以掌握混炼胶可塑度是一个关键。

1．开炼

天然橡胶的开炼宜在45～55℃内进行，软化剂用量不宜太多（一般在10份以下），以防打滑，其加入顺序应在炭黑之后，待炭黑与橡胶起了一定结合作用后方可投加。如遇到过炼而粘辊时，可加入硬脂酸。

2．密炼

密炼多采用一段混炼，排胶温度宜在120℃以下。

3．并用胶混炼

（1）与丁苯橡胶并用　首先对天然橡胶生胶进行塑炼，使其可塑度达到与丁苯橡胶相当的水平（门尼粘度50～60），然后再混合（丁苯橡胶不需塑炼），并用时辊温控制在60℃左右。

（2）与顺丁橡胶并用　应先塑炼天然橡胶，使门尼粘度降至60°左右，然后与顺丁橡胶一起投入密炼机混合3分钟左右，再加入配合剂混合。也可以先在开炼机上并用。顺序如下：将天然橡胶薄通塑炼至光滑，取下，将顺丁橡胶过辊1～2次取下，将辊距调节到1mm左右，再两相混合切割。

（3）与氯丁橡胶并用　由于两者的塑炼特性相似，所以并用性较好，经在开炼机上低温短时间混合即可，然而由于两种橡胶的极性悬殊，因此在并用前应先将配合剂分别加到各自的混炼胶中，然后再掺合，即在分别混炼的基础上进行混合。

（4）与异戊橡胶并用　如天然橡胶的并用比例小于25%，可不必经过单独塑炼而直接投入密炼机，使塑炼和混炼连续进行。

二、异戊橡胶

异戊橡胶容易产生力化学降解和热氧化降解。在100～110℃范围混炼时，机械应力虽已急剧下降，但氧化反应仍在继续进行。异戊橡胶混炼性能除与天然橡胶相似以外，还有若干不同的特点，即在混炼过程中容易产生分子支化和降解。在70～85℃下密炼，可略使降解程度减少。

异戊橡胶内聚强度不高。加入改性剂*N*-(2-甲基-2-硝基丙基)-4-硝基苯胺可提高生胶与填料之间的相互作用，形成弱的网状结构。

异戊橡胶混炼胶和硫化胶中的多余水分（高于0.1～0.2%）会影响性能。水分为0.5%时，生胶在混炼、压延和压出中严重降解，形成二次结构，使胶料硬度增大，容易焦烧，配合剂不易分散，硫化胶拉伸强度降低10～15%。所以用水冷却胶料时，必须充分干燥之。

异戊橡胶的生热较小，装胶容量可比天然橡胶大些，但因胶中不含有脂肪酸，质地较软，容易粘辊。配合剂在异戊橡胶中的分散性较差，故宜采用易分散的品种如促进剂CZ、TMTD等；至于难分散的配合剂如促进剂M、DM、D、硫黄及氧化锌等宜制成母胶后再加。

1．开炼

基本上与天然橡胶相同，但辊温宜略低于天然橡胶。为使配合剂良好地分散，可采用母胶或延长混炼时间等措施。遇到粘辊时可在辊筒表面洒加硬脂酸或降低辊温。

2．密炼

（1）传统混炼法　装胶容量宜比天然橡胶大5～15%，上顶栓压力也可加大些。加料顺序为：塑炼胶→2/3炭黑→1/3炭黑→软化剂→其它粉剂→促进剂。排胶后可在开炼机上加硫黄，并进行补充加工。

（2）分段投胶混炼法　分段投胶混炼法制备胶料，可提高胶料物理机械性能，提高填料量，降低混炼温度，有利于分散。例如，用250-20型密炼机混炼异戊橡胶帘布胶料，取异戊橡胶СКИ-3 100重量份和炭黑ПМ-50 40重量份为基本配合，填料体积为175 L，按传统方法混炼，唯45重量份生胶在排胶前2.5分钟投入，总混炼时间8分钟。

为了进行对比，取上述相同组分在相同条件下，按一次投入生胶和填料体积为150 L的方式进行混炼。两种混炼胶性能如表4-59所示。

3．并用共混

异戊橡胶能与天然橡胶、顺丁橡胶或丁苯橡胶等良好地相容，也能与通用型氯丁橡胶、丁腈橡胶等并用。

（1）与天然橡胶、氯丁橡胶并用　与天然橡胶并用时，应先将两种胶分别进行塑炼停放，使天然橡胶的塑炼胶包辊，加入15%的异戊塑炼胶互混，待均匀后加入剩余的异戊橡胶放宽辊距进行掺合，直到异戊橡胶固有的白色消失为止。用密炼机掺合时，应先将密炼机加热到70℃以上，然后加入塑炼好的天然橡胶，30秒后投入异戊橡胶。如天然橡胶的并用比小

表 4-59　两种混炼方法制备的异戊橡胶СКИ-3胶料硫化胶物理机械性能

指　　标	一次投入生胶传统法		混炼6min时投入45重量份生胶
装胶体积，L	160	175	175
总混炼时间，min	8	8	8
排胶温度，℃	125～130	155～160	125～130
300%定伸应力，MPa	9.2	10.0	10.8
拉伸强度，MPa	26.3	26.4	27.6
扯断伸长率，%	587	571	553
永久变形，%	28	28	28
100%拉伸疲劳强度，千次	48.5	52.5	49.75

于25%，则不必经过预塑炼，可直接与异戊橡胶投入掺合。

在与氯丁橡胶并用时，必须尽早加入防粘剂，以免粘辊。氧化锌应在最后投入，以防焦烧。

（2）与丁苯橡胶、丁腈橡胶等并用　在与丁苯、丁腈等橡胶并用时，应先分别塑炼，然后再混炼。异戊橡胶与丁苯橡胶并用，先用丁苯橡胶制备高浓度炭黑母胶，后加入异戊橡胶，可改善炭黑分散，提高硫化胶定伸应力和拉伸强度约15～20%。

三、丁苯橡胶

丁苯橡胶的混炼多采用两段混炼，因为两段之间的冷却有助于炭黑的分散。丁苯橡胶混炼的关键是使炭黑良好分散。为此总的原则是软化剂应在炭黑投入并已在生胶中分散后经过一定时间再加入。软化剂提前加入或在炭黑凝胶形成之前加入，易使炭黑-软化剂结块，胶料物理机械性能下降（15～20%）；但是软化剂在炭黑完全分散后加入，也会使胶料破碎，延长混炼时间，降低混炼效率。因此一般以在密炼室中尚有约1/5炭黑未吸收和分散时投入软化剂为宜，这样既容易混合也不使胶料打滑和破碎，胶料硫化胶拉伸强度可提高2～2.5 MPa，耐磨性提高7%。

采用开炼机混炼时，吃粉后应捣胶和缩小辊距0.75±0.1mm进行薄通，以利炭黑和填料分散，硫化胶性能与分散度关系如图4-131所示。

在混炼过程中，丁苯橡胶与炭黑或白炭黑等补强剂含生胶结合凝胶。凝胶含量随补强剂种类和混炼温度而变化（见表4-60和图4-132）。

表 4-60　各种填充剂在丁苯橡胶中的凝胶生成率

填充剂	结合凝胶，%	填充剂	结合凝胶，%	填充剂	结合凝胶，%
槽法炭黑 (Durex O)	12.7	硅酸钙 (Calsil)	6.0	干法二氧化硅(Aerosil)	49.6
瓦斯炭黑 (CK 3)	35.6	氢氧化铝 (As 7)	6.9	氧化铝(Al_2O_3/P)	3.7
炉法炭黑(ISAF Corax 6)	49.8	湿法二氧化硅(Durosil)	21.9		

凝胶能提高胶料定伸应力和拉伸强度，但含量过多会降低加工性能。

炭黑和白炭黑中的水分会缩短丁苯橡胶胶料的焦烧时间和加快硫化速度（表4-61）。

1．开炼

丁苯橡胶的生热较大，装胶容量应小于天然橡胶，辊距也应较小，以利散热，辊温宜保

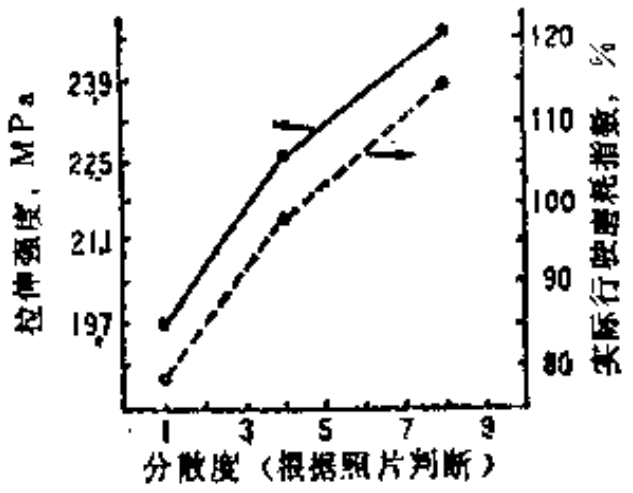


图 4-131 丁苯橡胶性能与分散度关系

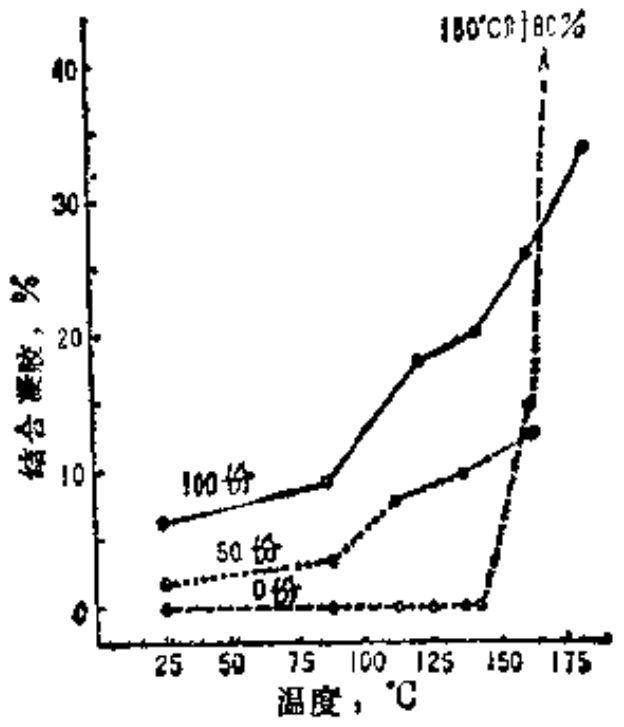


图 4-132 温度对丁苯橡胶与炭黑凝胶生成率的影响

表 4-61 混炼辊温和焦烧时间（125℃，硫化仪）①

水分	辊筒温度 ℃	t_{10} min	t_{10} s	t_{90} min	t_{90} s	$t_{\Delta 80}$ min	$t_{\Delta 80}$ s
湿(7.7%)	40	30	00	66	35	33	35
	80	45	20	98	00	52	40
干燥	40	45	25	99	50	54	25
	80	47	50	106	50	59	05

① 配方（重量份） 丁苯橡胶1502 100，氧化锌5，促进剂DM2，有机胺活性剂（アクテソグB）1，白炭黑（干、湿）100。

持在60±5℃。丁苯橡胶的包辊性与天然橡胶不同，包于低温辊，所以后辊辊温应高于前辊5～10℃。

用开炼机混炼时，辊距影响较大，如图4-133所示，丁苯橡胶拉伸强度在辊距为2mm时为最高，1mm以下橡胶分子断链严重，3mm以上分散不良。

一般采用两段混炼，其中第一段的顺序是先用小辊距破胶，接着放大辊距到1.4±0.1mm，胶料包辊，加硬脂酸、氧化锌、防老剂和1/3软化剂→1/3填充剂和1/3软化剂→2/3填充剂和1/3软化剂。加粉料完毕后放宽辊距到1.9mm捣胶。在炭黑没有全部混入生胶之前不能捣胶。然后再调小辊距到0.75±0.1mm，薄通5～6次，以利分散。胶料冷却后，重新破胶加入硫黄。采用一段混炼者，可在放大辊距进行捣胶时加入硫黄等其它配合剂，促进剂的加入顺序视其稳定性而定，比较稳定的可在一段混炼的早期加入，稳定性较差者可在二段混炼时加入。

2．密炼

丁苯橡胶采用高压、高速密炼比较合适，促进剂可以在压片机上投加，软化剂应后加（即在炭黑加完之后）。硫黄一般在压片机上投加，但在采用两段混炼时也可在第二段密炼机中投加。

（1）传统混炼法

a．一段混炼　顺序为生胶→硬脂酸→防老剂→氧化锌→炭黑（分批）→软化剂。如果发现压散，应立即提高温度。排胶温度不宜超过127℃。硫黄和促进剂在压片机上投加。

b．两段混炼　第一段的投料顺序为生胶→氧化锌→防老剂→1/3炭黑→2/3炭黑和软化剂。压片、冷却和停放后再在密炼机中进行第二段混炼，加入由硫黄和促进剂组成的母胶。第二段混炼时间约2½分钟。

丁苯橡胶混炼的典型功率曲线如图4-134所示。

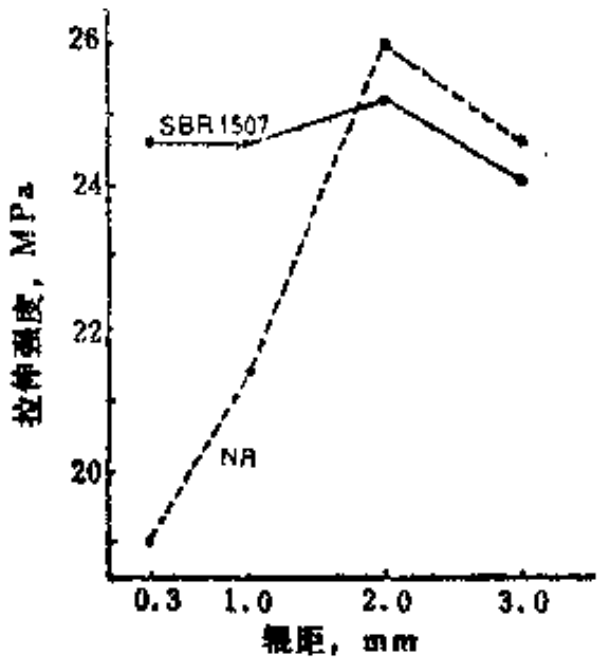


图 4-133　辊距对拉伸强度的影响

胶料配方（重量份）：聚合物100；氧化锌5；硬脂酸1.5；硫黄2；高耐磨炉黑40；促进剂DM2.5

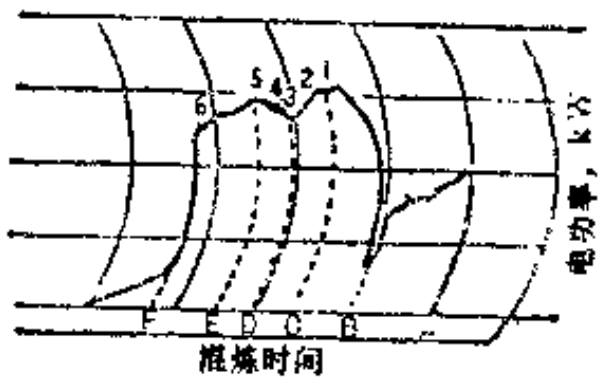


图 4-134　丁苯橡胶混炼功率曲线

A—加入丁苯橡胶，落下上顶栓；B—提上顶栓，加炭黑等配合剂；F—排胶

由图4-134可见，AB间为塑炼段，BF间为混炼段，E点已大致达到终炼。从1到6间电负荷出现两个峰值，采用补强性差的填充剂时没有第二个峰值。

（2）分段投胶混炼法　采用分段投胶混炼法制备丁苯橡胶胶料，可提高胶料强度、抗撕裂和耐磨性，提高生产效率。例如用密炼机(250-20型）混炼胎面胶时，丁苯橡胶CKMC-30APKM-15为100重量份，和炭黑ПМ-100 60重量份为基本配合，装料量可从158.9L(178.75kg)增加到175.49L(198.3kg)，投料方法与前相同，唯生胶分段投入，第一次投入生胶66.7重量份，混炼结束前5分钟第二次投入生胶33.3重量份。硫黄在排胶前30秒加入密炼机。总混炼时间9分钟。

为了进行对比，将上述同样组分胶料用传统方法，即一次投入生胶方法进行混炼，混炼条件相同。两种胶料性能如表4-62所示。

表 4-62　两种混炼方法制备的丁苯橡胶CKMC-30APKM-15胎面胶料硫化胶的物理机械性能

（用250-20型密炼机）

物理机械性能指标	一次投胶混炼（传统法）	二次投胶混炼（混炼结束前3min投33.3重量份生胶）	物理机械性能指标	一次投胶混炼（传统法）	二次投胶混炼（混炼结束前3min投33.3重量份生胶）
装胶体积，L	158.19	175.49	撕裂强度，KN/m	61.69	65.9
300%定伸应力，MPa	8.89	9.1	硬度(TM-2)	63	63
拉伸强度，MPa	15.64	17.0	耐磨强度，J/mm³	29	32
扯断伸长率，%	530	525.9	可塑度(110℃×50min)	0.35	0.36

采用分段投入生胶的混炼方法，制备并用胶混炼胶时，有可能调节炭黑在两种橡胶组分（或相）之间的分布，获得最佳配比，从而形成最适宜的相结构，改善并用体系的物理机械性能。

四、顺丁橡胶

顺丁橡胶的工艺性能与其它合成橡胶有很大区别。在一般加工温度范围内(50～140℃)基本上不产生力化学降解和热氧化降解，与炭黑混合时会形成坚硬的结构。生胶及胶料内聚强度低，粘附性和自粘性较弱。在混炼过程中，生胶呈破碎状，配合剂分散不良，易发生脱辊。所以一般需与天然橡胶、丁苯橡胶和异戊橡胶等并用。

顺丁橡胶品种不同混炼特性也不同，高顺式类型的混炼性能较好，包括有较好的包辊性和分散性。开炼时的辊温宜低于天然橡胶，以40～50℃较为理想。中顺式要求温度更低一些。低顺式顺丁橡胶因无结晶性故加工性能较好。顺丁橡胶的硫黄用量要低于其它二烯类橡胶，这是因硫黄在顺丁橡胶中的迁移较快，易产生喷霜现象。

顺丁橡胶应以两段混炼法为主。采用两段混炼，能明显改善胶料工艺性能和硫化胶的物理机械性能。如采用一段混炼时输送带覆盖胶可塑度为0.33，采用两段混炼时为0.38，当可塑度为0.2～0.25时就会产生脱辊现象，用两段法制备的胶料，其硫化胶拉伸强度也有所提高。

软化剂应在炭黑分散后加入，这样能提高硫化胶的拉伸强度和定伸应力。在密炼机中先将顺丁橡胶与丁苯橡胶混合，然后加入其它配合剂，并不能明显改善胶料和硫化胶性能。若将生胶和炭黑同时投入，然后加软化剂，则可提高定伸应力和拉伸强度（见表4-63）。

表 4-63　在不同混炼条件下填充高耐磨炉黑的顺丁橡胶（40重量份）和充油丁苯橡胶（60重量份）并用胎面胶的性能

混炼条件	未分散炭黑的面积，%	300%定伸应力，MPa	拉伸强度，MPa
所有组分一次投料	107	6.9	17.3
生胶和炭黑同时投料，然后加软化剂	89	8.4	18.5
生胶预混炼，在软化剂之前加炭黑	65	7.6	18.5

1．开炼

高顺式顺丁橡胶因冷流性大，宜采用两段法，辊温宜低(40～50℃)，辊距宜小。第一段先加生胶、氧化锌和防老剂，割刀混合并薄通；然后再加1/3炭黑、硬脂酸和油类，放宽辊距再加剩余的炭黑，割刀，翻炼均匀，最后出片停放，第二段辊温宜在40℃以下，先加一段胶，割刀混匀加促进剂，割刀混匀；加硫黄，待全部混入后割刀薄通。

2．密炼

软开炼适宜，特别适合于高温混炼，一段两段均可采用。投料容量应比天然橡胶大10～15%。

（1）传统混炼法

a．一段混炼　排胶温度宜控制在140～150℃，投料顺序为：生胶→硬脂酸→氧化锌→防老剂→炭黑（分两次）→软化剂。也可采用逆混法（亦称倒炼法），其排胶温度比顺混法低10～20℃，能节省炼胶时间40%，顺序为炭黑→软化剂→小药（包括硫黄和促进剂）→炭

黑→丁苯橡胶、顺丁橡胶。

b．两段混炼　同一般的两段混炼。

（2）分段投胶混炼法　此混炼法能提高顺丁橡胶与其它橡胶（如异戊橡胶）并用时的性能。其方法是：在第一段混炼时，增加所有组分（包括顺丁橡胶）含量比例，减少异戊橡胶用量比；在第二段混炼时，加入异戊橡胶，稀释母炼胶，达到要求配比（顺丁橡胶与异戊橡胶比例，母炼胶时为100:50，混炼胶为50:50）。与传统混炼法相比，该胶料门尼粘度可升高3～4个单位，硫化胶拉伸强度可提高2.5～3.0MPa，伸长率可提高70～100%，撕裂强度可提高15kN/m。

五、氯丁橡胶

氯丁橡胶有硫黄调节型和硫醇型两大类型，前者即通用型（相当于美国GNA型，苏联KP型），后者为54-1型（相当于国外W型或M-40型）。通用型氯丁橡胶分子主链上含有不稳定的多硫化物段，它的特点是易形成部分和全部网状结构，在混炼时会产生化学反应。这种可能形成的不稳定凝胶结构，对混炼过程有很大影响。

氯丁橡胶中凝胶的含量，因生胶品种和混炼条件不同其变化范围很大，可为0～98%，因此胶料工艺性能差别极大。混炼时间太长，凝胶很少，则胶料可能严重降解，粘辊，混炼时间短，凝胶含量高时，配合剂分散不良。硫化物物理机械性能较差。因此，应视氯丁橡胶中凝胶含量来制订相应混炼条件。一般来说，生胶中凝胶含量越多，混炼时间应越长。

混炼初期，必须破坏原有凝胶结构，才能使配合剂获得混合和分散。在100～110℃（不能高于此温度）下，凝胶破坏较快，炭黑能在最短时间内在橡胶中达到良好分散，从而制得工艺性能良好的胶料。

氯丁橡胶是结晶型橡胶，结晶结构对混炼过程也有影响。因此，在混炼之前，氯丁橡胶需在70～80℃下加热软化，消除结晶。

氯丁橡胶的流变行为（或称辊筒行为）与天然橡胶相似，随温度而变化。如表4-64所示。

表 4-64　氯丁橡胶的辊筒行为

状　态	通用型氯丁橡胶，℃	W型氯丁橡胶，℃	天然橡胶，℃
弹性状态	室温～71	室温～79	室温～100
粒状态	71～93	79～93	100～120
塑性状态	93以上	93以上	约135

一般混炼在弹性状态下进行，因为利用弹性状态的剪切力，可使填充剂分散良好。氯丁橡胶弹性状态温度区比天然橡胶低20～30℃；当温度高于90℃时，有一部氯丁橡胶变为塑性状态，构成弹性态和塑性态并存状态，即粒状态。氯丁橡胶弹性态温度比天然橡胶低，其混炼温度也应比天然橡胶低。在实际操作中，为避免高温的影响，应尽早加入填充剂，以便在弹性态下达到一定程度的混入；提高胶料硬度，增大剪切力，使之在塑性状态下混炼，也能分散良好。

从操作来看，氯丁橡胶的混炼特性是生热大、易焦烧及易粘辊，所以混炼操作的原则是：

时间要短，辊温要低，加料顺序要恰当。为了防止焦烧，应最先加入吸酸剂氧化镁。

不同品种氯丁橡胶的混炼性能也不尽相同，配合剂在54-1型中的分散就比在通用型中快，炼胶周期亦短。

氯丁橡胶混炼的主要问题是焦烧。焦烧的原因很多，为了防止焦烧，应注意如下几点：

① 氧化镁不能吸湿受潮；

② 槽法炭黑和高耐磨炉黑都容易引起焦烧，应采取分批少量投加；

③ 氧化锌和促进剂必须在后期加入。

1．开炼

通用型氯丁橡胶和54-1型氯丁橡胶混炼特性简述如下。

（1）通用型 对温度很敏感，辊温超过70℃时便会产生严重的粘辊，并呈粘流态，混合时配合剂不易分散。在混入配合剂前要求不要割刀以免脱辊；但一旦混入配合剂后则应勤割刀，以避免时间延续过久（配合剂在氯丁橡胶中因不易分散，故混炼周期比天然橡胶长1/3～1/2）。

（2）54-1型 加工性能比较稳定，能在较宽的温度范围内保持弹性。焦烧和粘辊倾向较小，易包辊，吃粉也快，周期比通用型短20%。

氯丁橡胶混炼生热较大，所以装胶量应比天然橡胶少一些，混炼工艺举例如表4-65所示。

表 4-65 氯丁橡胶开炼机混炼方法

操作程序	主要时间 min	累计时间 min	操作程序	主要时间 min	累计时间 min
1．辊距，3mm，通水冷却	0	0	6．加软质填充剂（软质炭黑、无机填充剂等）	2	13
2．薄炼，包辊（割胶打卷两次）	5	5	7．加软化剂(石蜡、凡士林、硬脂酸等)	2	15
3．加氧化镁	2	7	8．加油	4	19
4．加防老剂、防焦剂(铅丹配方加TS)	1	8	9．加氧化锌（铅丹分两次）促进剂	6	25
5．加硬质填充剂（细半效炭黑、二氧化硅等）	3	11	10．左右各割胶打卷6次，下片，冷却	—	—

注意冷却，直到加入硬质填充剂前，都应冷却辊筒，以保证在弹性态下加料。但氧化镁在冷辊上会成块，不利分散，所以辊温以50℃为宜。补强填充剂应少量逐次加入，软化剂与软质填充剂可同时加入。对粘接性太大的胶料，可加少量硬脂酸盐，改性操作。混炼结束前，需割胶打卷，以充分混炼，否则会造成分散不良。

2．密炼

用密炼机混炼氯丁橡胶无特殊困难。塑炼可在混炼开始前进行。如用功率积分仪控制混炼过程，则可用系数λ_N来评价胶料加工性能，该系数等于混炼过程功率的最大波动值对平均功率之比：

$$\lambda_N = \frac{2(N_{最大} - N_{最小})}{N_{最大} + N_{最小}}$$

一般，λ_N值在0.15～0.06之间。λ_N值小，表示生胶和胶料可塑度较大，弹性应力和变形已很小，胶料可进行下一步塑性加工与操作。

加料时宜先加氧化镁、抗氧剂和防焦剂，再分别加入填充剂和软化剂，这样有利于分散。促进剂和氧化锌可在排胶前加入。

（1）两段混炼　由于易焦烧，一般采用两段法，尽量降低温度，使排胶温度不超过100℃。装胶系数取0.60，11号密炼机装胶容量取135 L（比天然橡胶低）。氯丁橡胶两段混炼操作如表4-66。

（2）一段混炼　由于氯丁橡胶混炼生热大，装料系数一般较低，宜为60%。混炼操作举例如表4-67所示。

表 4-66　氯丁橡胶密炼采用两段混炼法的顺序

段序	操作顺序	累计时间,min	段序	操作顺序	累计时间,min
第一段	1．投入氯丁塑炼胶	0	第二段	1．投加一段混炼胶片	0
	2．氧化镁、硬脂酸、石蜡、古马隆、防焦剂(DM)、防老剂、部分炭黑	2		2．氧化锌	3
	3．二丁酯	5～6		3．排胶	5
	4．剩余炭黑（胶温控制在110℃以下）	8～9		4．压片	
	5．排胶（胶温控制在110℃以下）	9～10			
	6．压片（降温到50℃以下）	9～10			

表 4-67　氯丁橡胶密炼机混炼法

操作程序	需要时间 min	累计时间 min	操作程序	需要时间 min	累计时间 min
1．用11号密炼机（20r/min）	0	0	5．加软化剂、1/2油	2	9
2．加生胶、氧化镁、防焦剂、防老剂	2	2	6．加1/2油	2	11
3．加硬质填充剂（细粒子炭黑、二氧化硅等）	2	4	7．加氧化锌、促进剂	1	12
4．加软质填充剂（软质炭黑、矿质填料等）	3	7	8．排胶、冷却		

密炼机混炼时间一般为5～10分钟。为使分散良好，可使混炼时间稍长一点。

在实际操作中，氯丁橡胶的混炼有两种方法：①对含胶率高、要求分散良好的高质量胶料，混炼时与开炼机一样，填充剂要逐次加入；②对低质量胶料，或密炼机转子与室壁之间间隙较大时，可以同时大量投入填充剂。

密炼机混炼的要点有两条：①完成混入，把混炼胶料集合成大的胶块；②利用剪切力完成分散。如果密炼机性能良好，能很快完成混入，重点要考虑分散。但是，当密炼机转子因磨损而间隙较大时，或含胶率较低时，则胶料集合成大的团块是第一位的，分散良好是第二位的。这时，装料系数应加大至65～70%之间，填充剂的一半可在生胶投入后，与氧化镁等同时加入。如果胶料松散而不能集合成块，还可以同时加入一半油等。总之，应设法使胶料集合成团。

与开炼时相似，氧化镁单独加入时，如转子较冷，会结块粘附，应予注意。软化剂与填充剂同时加入，也易结块。所以，在填充剂分散之后加油，或在油分散后加填充剂均可获得较好效果。使用吸油值较大的炭黑时，最好先让炭黑吸油后再加到胶料中去。在胶料混入良好（即集合成团）时，软化剂最后加入，则分散良好，并能降低胶料温度。为防止产生炭黑凝胶或焦烧，应尽量使混炼保持低温。但陶土、碳酸钙和其它矿质填充剂属例外，由于它们

含水量多，分散不良，会使硫化速度减慢，故应在100℃左右混炼，以减少水分，使分散良好。标准排胶温度应低于125℃，在密炼机中加入氧化锌、促进剂者，标准排胶温度为105～110℃。

密炼机混炼的发展趋势是，用快速密炼机进行短时间混炼，快速排胶，然后用压片机或热炼机等进行补充加工，令其分散良好。

六、丁腈橡胶

丁腈橡胶的加工性能在很大程度上取决于丙烯腈含量。丙烯腈结构使分子间作用加强，分子链柔顺性降低，使大分子容易产生网状结构和支链。这些结构特性对混炼不利。

丁腈橡胶的特点是混炼能耗很高，配合剂在胶料中分散困难。这可能与其粘度较高有关。

丁腈橡胶粘度比一般生胶约高一倍。丁腈橡胶-26和丁腈橡胶-40门尼粘度为90～120，橡胶加工能耗一般与生胶的粘度成正比。

丁腈橡胶混炼生热较大。与异戊橡胶和丁苯橡胶不同，该种橡胶在高温和高机械应力作用下，往往产生结构化作用，因此在升温和延长加工时间条件下，会导致粘度增大。加入高活性和高结构炭黑，如快压出炉黑、高耐磨炉黑和中超耐磨炉黑时，胶料粘度增高更多，并形成硬凝胶，导致加工困难。

在低速下混炼，胶料生热较低，所以应采用转速为10～20r/min的密炼机或开炼机进行混炼，且宜用小辊距、低速比和分批加料等工艺条件和操作方法。丁腈橡胶特有的降低胶料温度的工艺措施是在密炼机中同时加入软化剂和炭黑，它可减慢结构化过程，并延长焦烧时间一倍，但配合剂分散度略有降低。当炭黑用量高于80份时，应分2～3次加入，可降低结构化程度，并改善胶料性能。

硫黄在丁腈橡胶中分散困难，应在初期加入。以在密炼机中，而不是在开炼机上加入为宜。这样，分散度可提高10%左右，促进剂则最后加入。

在丁腈橡胶中加入短效增塑剂丙烯酸酯低聚物是丁腈橡胶的又一特有配方-工艺措施。它能降低胶料粘度，降低生热和混炼能耗。丙烯酸酯用量小于5～8%时，不会降低硫化胶强度。在硫化过程中，当有游离基反应引发剂存在时，低聚物与橡胶分子产生接枝，起到一定的补强作用。

表 4-68　丁腈橡胶开炼的装胶容量

炼胶机规格，mm	容量，kg
360×900	14～16
450×1200	18～22
560×1580	28～33

1．开炼

丁腈橡胶开炼时具有以下的特点：

① 生胶不易包辊，包辊后加了粉料又会第二次脱辊；

② 由于生胶内聚力大，粉料不易混入；

③ 混炼时间长，比天然橡胶长1倍左右；

④ 发热量大，胶温容易升高。

根据这些特点，丁腈橡胶混炼时应保持40～45℃的辊温。装胶容量应为普通合成橡胶的70～80%，见表4-68所示。

辊距以3～4mm为宜。粉料加入应该分批进行。在加料顺序上，一般要先加硫黄、氧化锌、固体软化剂和增塑剂，待胶料开始软化后，再加入防老剂、活性剂等。炭黑和液体软化

剂最好分批交替加入，以避免粘辊，最后加促进剂。为了避免焦烧，应在加完粉料后稍加翻匀即取下冷却，然后再薄通翻炼。

2．密炼

采用密炼机混炼丁腈橡胶胶料，可提高生产效率，改善操作条件，混炼胶质量良好。丁腈橡胶的密炼必须严格控制温度，充分保持冷却，使排胶温度不超过130℃，加料顺序如表4-69。

表 4-69　丁腈橡胶密炼的加料顺序

操作顺序	累计时间，min	操作顺序	累计时间，min	操作顺序	累计时间，min
1．丁腈塑炼胶	0	4．1/2炭黑	6	7．1/3增塑剂	11
2．硫黄	1	5．1/3增塑剂	8	8．1/3增塑剂	13
3．氧化锌及硬脂酸	3	6．1/2炭黑	10	9．排胶	15

表 4-70　丁腈胶料配方和密炼机加料顺序

胶料配方	用料重量，g	加料顺序	时间，min
（两段混炼）丁腈-26	23100	①　两段生胶	3
硫黄	70	②　硫黄、氧化锌、硬脂酸、凡士林、石蜡、防老剂	4
喷雾炭黑	13880	③　白炭黑	4
沉淀法白炭黑	6940	④　1/2喷雾炭黑、1/2二辛酯	4
凡士林	460	⑤　剩余炭黑和二辛酯	4
邻苯二甲酸二辛酯	3250	⑥　排胶	2
防老剂AW	350		合计21
防老剂MB	350		
氧化锌	1160		
硬脂酸	235		
石蜡	230		
合计	50200		

表 4-71　丁腈胶料配方和密炼机加料顺序

胶料配方	用料重量，kg	加料顺序	时间，min
（二段混炼）丁腈-26	23.1	①　二段生胶、硫黄、凡士林、氧化锌、石蜡、硬脂酸、防老剂、白炭黑、1/2喷雾炭黑	8
硫黄	0.07		
喷雾炭黑	13.88	②　剩余炭黑，二辛酯	7
白炭黑	6.94	③　排胶	2
凡士林	0.46		
防老剂MB	0.35		
防老剂AW	0.35		
氧化锌	1.16		
硬脂酸	0.235		
邻苯二甲酸二辛酯	3.25		
石蜡	0.23		
合　计	10.103		17

对于高填充胶料来说，填充剂可分几次投加。采用引料法可缩短混炼时间。

为了简化操作，也可以采用如下投料顺序，减少投料次数，见表4-70和表4-71。

密炼胶料停放 8 小时后在开炼机上加入硫化剂DCP、促进剂DM和D。

用密炼机混炼时，密炼室起始温度应在80℃左右，运转时胶料温度应不低于100℃，排胶温度在130℃以下，填充系数以0.8为宜。如果温度过低，容量过小，易出现压散现象。生胶应预先塑炼，门尼粘度应在75以下，以利于配合剂分散和减少能耗。硬脂酸在密炼中加入有利于配合剂，特别是炭黑等的湿润和分散。两次投料工艺简易可行。

七、丁基橡胶

由于丁基橡胶的内聚强度低、自粘性差、包辊性差，与其它橡胶相容性差等，丁基橡胶混炼胶的制备和加工比较复杂。

丁基橡胶与其它橡胶相容性差的原因是化学惰性大，不饱和度极低，必须采用超促进剂硫化。混炼时如有其它橡胶夹入，会导致胶料过硫，产生胶粒和胶块，使胶料报废。所以在混炼前后应将设备仔细清洗。

丁基橡胶胶料冷流严重，影响半成品尺寸稳定性。在高温（180～190℃）下制备混炼胶，可增大挺性，改善硫化胶质量。

丁基橡胶化学惰性大，与炭黑反应性能差，在混炼时加入一些含化学吸氧剂或专用助催化剂的槽法炭黑，能使胶料产生有益的结构化作用。

丁基橡胶内聚强度低、自粘性差，先加炭黑，后加软化剂，虽有利于炭黑分散，但炭黑用量过多时，胶料容易碎散。很难再集合为整体。所以混炼开始时，应将填充剂和部分软化剂同时加入，以防胶料完全碎散。

为了改善其分散性，应采取相应的加料顺序，并进行热处理。所谓热处理就是将热处理剂混入丁基橡胶中，然后在高温下进行处理。这样可减少丁基橡胶的冷流，改善分散。丁基橡胶的饱和度很高，但在热处理中会产生剧烈降解，并在生胶与填充剂间产生结合橡胶。热处理剂多为亚硝基类化合物，如对-二亚硝基苯和N-甲基-N′,4-二硝基苯胺，用量1～1.5份，热处理温度150℃左右。处理分静态和动态两种：前者于直接蒸汽或热空气中处理2～4小时；后者在密炼机上与第一段混炼一起进行，处理温度120～200℃。在生胶加入后0.5～1.5分钟后立即投入热处理剂，典型工艺如下：

操作顺序	累计时间，min	操作顺序	累计时间，min
① 投丁基橡胶及加压	0	④ 充分加压	4～11
② 投热处理剂及1/2填充剂，加压	0.5	⑤ 排胶	12
③ 加其余填充剂、氧化锌和硬脂酸并加压	3		

1．开炼

开始时不易包辊，使用引料法可以克服（即待引料胶包辊后再加生胶和配合剂）。也可用薄通法，即将配方中的一半生胶以小辊距反复薄通，待其包辊后再加入另一半。丁基橡胶具有包冷辊的特性，故应使后辊比前辊温度高15～20℃，待包辊后分批少量地加入配合剂。在填充剂加完前不可切割。加料顺序为：引料胶→丁基橡胶→氧化锌→硬脂酸→填充剂、部分增塑剂→增塑剂（剩余）→硫化剂、促进剂。

2．密炼

装胶容量可比天然橡胶大10～20%，以产生较大的混炼效果。上顶栓压力要高，这是良

好混炼的必备条件。丁基橡胶的密炼周期较天然橡胶长。丁基橡胶混炼之所以困难，是因为被破碎的生胶块粘度较大、易打滑、受热慢和产生小的“硬胶粒”。这些硬胶粒是被软化剂和炭黑包覆的未搅匀的生胶块，在低粘度介质中移动，仍为异物。只有全部胶料受到加热，才能消除。这是造成丁基胶料需要高温和较长时间混炼的原因。

（1）一段混炼　用密炼法时，凡排胶温度能低于105℃者多用此法，促进剂可在混炼的最后阶段加入。操作过程中应尽量保持低温。

（2）两段混炼　用密炼法时，凡用热处理工艺或排胶温度较高者采用此法。一段混炼结束后进行排胶压片。冷却后再用密炼机进行第二段混炼，加入硫化剂和促进剂。

丁基橡胶密炼时容易出现压散（或粉化）现象，一般发生在高填充场合，解决办法是增大容量或采用逆混法。

美国ESSO公司推荐的典型混炼工艺如下：

加料顺序	累计时间，min	加料顺序	累计时间，min
① 在50～80℃下投入丁基橡胶与氧化锌	0	④ 混合	3～5
② 加2/3炭黑	0.5	⑤ 160～180℃下排胶	6
③ 加软化剂和其余部分炭黑	3		

八、乙丙橡胶

乙丙橡胶不饱和度低，与大多数不饱和度低的橡胶和非极性橡胶相容性较差，混炼时不易发生过炼，容易与配合剂混合，但自粘性差，不利于混炼。

乙丙橡胶包辊时的温度敏感性较强。在允许温度范围内，为使填充剂能很快分散均匀，混炼温度应高于一般合成橡胶，混炼温度和混炼时间对硫化胶物理性能有一定影响，如图4-135所示。

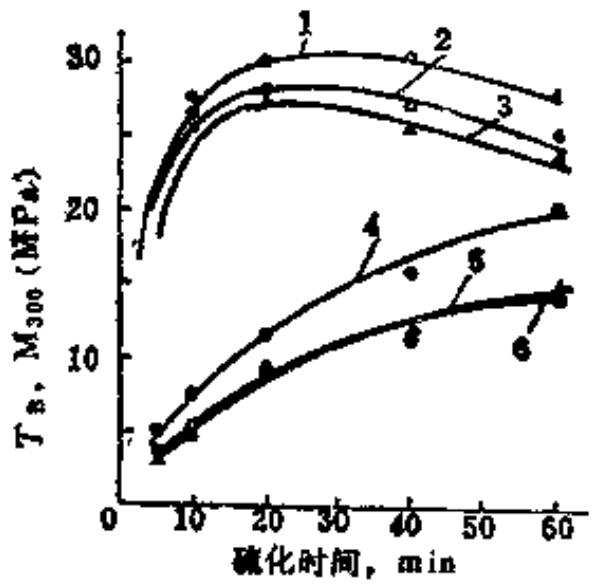


图 4-135　混炼温度和时间对乙丙橡胶硫化胶物理机械性能的影响

T_B—拉伸强度；M_{300}—300%定伸应力；T_B：1—开炼机30min×60℃；2—密炼机5min×160℃；3—密炼机9min×160℃；M_{300}：4—开炼机30min×60℃；5—密炼机9min×160℃；6—密炼机5min×160℃

由图可见，在保证配合剂分散条件下，混炼时间和温度的某些差异对物理性能的影响并不十分显著。

1．开炼

乙丙橡胶因自粘性差，故不易包辊。开炼时，一般先使用小辊距使它连续包辊后，再逐步放宽辊距，加入配合剂。为使填充剂均匀分散，乙丙橡胶的开炼温度应高于一般合成橡胶，以60～75℃为宜。使用高补强性填充剂因生热较大，注意不要使温度过高。生胶包辊后，可先加一部分填充剂和氧化锌，然后再加一部分填充剂和操作油。操作油能显著地改善乙丙橡胶的混炼工艺特性，硬脂酸因其易造成脱辊，宜在后期投加。通常，加料顺序为：乙丙橡胶→部分填充剂及氧化锌→操作油及剩余填充剂→促进剂、硫化剂→硬脂酸。

乙丙橡胶开炼时包辊行为随温度升高而变化如下：

① 第一阶段堆积胶多，不能加粉混合；

② 第二阶段，形成半透明的弹性胶片，分散性最好；

③ 第三阶段，变成不透明，胶片易脱辊；

④ 第四阶段，第二次出现透明且流动性好的胶片，此时包辊性良好。

混炼操作应在出现第二阶段时开始加入配合剂。

热处理对乙丙橡胶也很有效，能提高硫化胶的物理机械性能，可用开炼机在190～200℃下进行热处理，将生胶、填充剂连同热处理剂一起混合 5 ～10分钟，然后再降温加入其它配合剂。

2．密炼

高温密炼有助于填充剂和软化剂的分散及物理机械性能的提高，密炼温度一般取 150～160℃。由于乙丙橡胶的填充量高，故装胶容量可比其它胶种高10～15%。

3．并用

在丁基橡胶内胎中加入15重量份乙丙橡胶，能提高胶料粘度，提高混炼初期剪切力，改善丁基橡胶的分散，并缩短胶料成型周期。

九、氯磺化聚乙烯橡胶

氯磺化聚乙烯橡胶具有热塑性特征，在室温下生胶坚硬，在开炼机或密炼机中加工时，随着胶料温度上升，粘度迅速降低。该类橡胶性能稳定，一般无过炼之虞。

1．开炼

氯磺化聚乙烯橡胶包辊性良好，一俟形成完整胶片，便可投料混炼。该类橡胶生热大，应注意冷却，使辊温保持在40～70℃范围。氧化镁和季戊四醇可与填充剂同时加入，单独加入易粘后辊，使生胶包辊。操作助剂也与填充剂同时加入。非补强性填充剂与油一起加时无问题，但补强性填充剂与油一起加入，会造成分散不良。硬脂酸在氧化镁之后加入有助于分散。在加入着色剂和油等过程中，要尽可能不割刀，以防胶料粘辊。促进剂最后加入。

一般加料顺序为氧化镁、硬脂酸、中性或弱碱性填充剂、着色剂和操作油，最后加促进剂和硫化剂。硫化剂（通常为一氧化铅）制成母胶使用有利于分散。

2．密炼

装料系数宜大于其它橡胶，取70～75%。排胶温度应控制在105～110℃以下。补强填充剂与油应分开投入，否则会引起分散不良。一氧化铅和促进剂制成母胶有助于改善分散和缩短混炼时间。一般密炼操作条件如表4-72所示。

表 4-72 氯磺化聚乙烯密炼操作条件

操作顺序	累计时间 min	温度 ℃
1．投加生胶、加填料、加增塑剂、操作助剂及金属氧化物	0～2.5	30～50
2．加填料和加增塑剂	2.5～5.0	70
3．促进剂	5.0～5.5	80
4．排胶	5.5～6.0	100～110

排胶冷却后，应注意胶片的干燥，因为水分会促进其交联，导致焦烧。

氯磺化聚乙烯橡胶也可用逆混法制备胶料，一般操作为：按填充剂、金属氧化物、操作

助剂和增塑剂的顺序加料，最后投入生胶，进行混炼，通常1～2分钟即可结束。促进剂最好在压片机上加入。

十、氯醚橡胶

氯醚橡胶一般不经塑炼即可进行混炼。

1．开炼

均聚型氯醚橡胶的门尼粘度低，包辊性良好，但易粘辊造成混炼困难；共聚型氯醚橡胶的门尼粘度高，虽无粘辊倾向，但不易包辊。均聚型氯醚橡胶混炼时要添加防粘剂——硬脂酸、硬脂酸锌或硬脂酸锡；共聚型氯醚橡胶混炼时为克服不包辊的困难，可先将生胶薄通2～3次才能包辊。辊温高于一般合成橡胶，前辊70～75℃；后辊85～90℃。常用的加料顺序为：生胶→防粘剂→炭黑→防老剂→增塑剂→硫化剂和促进剂。混入后薄通翻炼3次。

2．密炼

比开炼容易，不加硬脂酸盐也能混炼。混炼均聚胶时，可将防粘剂的一部分投加于密炼机，另一部分则在加硫化剂时投加于压片机。操作工艺条件如下：

操作顺序	累计时间，min	操作顺序	累计时间，min
① 投加生胶	0	④ 投加防老剂、软化剂	8
② 投加防粘剂	1	⑤ 排胶（120～150℃）	14
③ 投加炭黑	3		

压片机加硫化剂时温度应在90℃以下。

混炼共聚胶时，操作助剂硬脂酸盐应在压片机上加入胶料，效果较好；如果一开始就投入全部操作助剂，会使炭黑在胶料中产生结团现象。

十一、硅橡胶

硅橡胶不经塑炼即可混炼，一般均采用开炼机操作，辊温一般不超过50℃。生胶加入时包前（慢）辊，混炼吃粉时转包后辊，所以宜两面操作。待包辊后即可加配合剂，加料分两段进行，顺序如下。

第一段：生胶→补强剂（白炭黑）→结构控制剂→耐热添加剂（氧化铁）→薄通→下片。

第二段：一段胶回炼→硫化剂→薄通→停放。

混炼时间不宜过长，待配合剂混合均匀，胶料全部包辊及表面光滑即可。时间过长会导致粘辊。氟硅和苯基硅橡胶因本身较粘，尤应缩短混炼时间。在混炼中，要保持低辊温，不断通冷却水冷却。气相白炭黑因粒度细，容易飞扬，操作人员在加白炭黑时应戴上口罩，并在开炼机外面装上防护罩。

制造硅海绵的某些发孔剂很易结团而难以分散，宜做成母胶使用。

硅橡胶质地柔软，混炼操作中不能使用一般的划刀，而要使用腻子刀。薄通时也不能象其它橡胶那样下片，要用尼龙或有机玻璃的特制刮刀。

混炼好的胶料要经过一定时间（不短于24小时）的停放，以利配合剂充分扩散。使用前还要经过回炼。一般混炼胶中虽已加有结构控制剂，能适当减少停放中产生的结构化现象，但长期停放后，硫化胶性能仍会有所下降，因此宜随炼随用。硅橡胶胶料混炼时常见的质量问题见表4-73。

表 4-73　硅橡胶混炼常见质量问题及解决措施

质量问题	可能的产生原因	解决措施	质量问题	可能的产生原因	解决措施
结团或结块	回炼时间不足	适当延长回炼时间	离气	回炼时间太长	缩短回炼时间
发粘	回炼时间太长	缩短回炼时间	污点	存放、提取或回炼时污染	保证设备清洁，去除挡板及接料盘中的其它杂质

十二、氟　橡　胶

氟橡胶的混炼特性，主要不取决于生胶与炭黑之间的相互作用，而取决于生胶在不同温度下的流变行为。一般来说，氟橡胶混炼加工比较困难。

1．开炼

氟橡胶在开炼机上混炼时有破碎倾向，因此，生胶成连续块状时间较长，粒状生胶自粘过程取决于加工条件。目前，混炼效率一般较低。

由于生胶门尼粘度高、刚性大，炼胶时会对辊筒产生较大的横压力，并消耗较多的电能，故容量不能按一般情况计算，习惯上230mm炼胶机3kg，360mm炼胶机为5kg。

氟橡胶混炼时由于摩擦生热大，易造成焦烧。混炼时辊距要控制得小些，辊温宜控制在50～60℃。混炼开始，先使辊筒冷却，加入生胶薄通10次左右，使形成均匀的包辊胶，调节辊距保持少量堆积胶，然后加入配合剂。顺序为生胶→增塑剂→活性剂→补强剂→硫化剂→薄通→下片。有时为了避免氧化镁（活性剂）粘辊，宜与部分填充剂一起投加。混炼时间通常不作严格规定，但为了防止过炼和粘辊，要求尽可能快速。

过氧化物类硫化剂容易分解爆炸，宜混以少量填料后逐步少量地加入。胺类硫化剂的加法根据品种而不同，1号硫化剂宜以母胶形式加入；3号硫化剂可与少量填料拌合后投加。

胶料混炼好后也要停放24小时后再用，使用前需经返炼，以破坏具有触变性的凝胶，使配合剂均匀分散，提高胶料的流动性和自粘性。

2．密炼

氟橡胶很难采用密炼机混炼，因为生胶在密炼机中变形时，会产生不可逆的脆性破坏，生成直径1～5mm的碎胶块。因为氟橡胶存在球状超分子结构。用布拉本德仪试验表明，只有在40～80℃范围内，氟橡胶CKФ-26才能成团成块。在较高温度宜至200℃，橡胶材料呈脆性体，易破碎成粉粒状。在较低温度下，胶料在密炼机金属表面打滑。氟橡胶转矩与温度关系如图4-136所示。

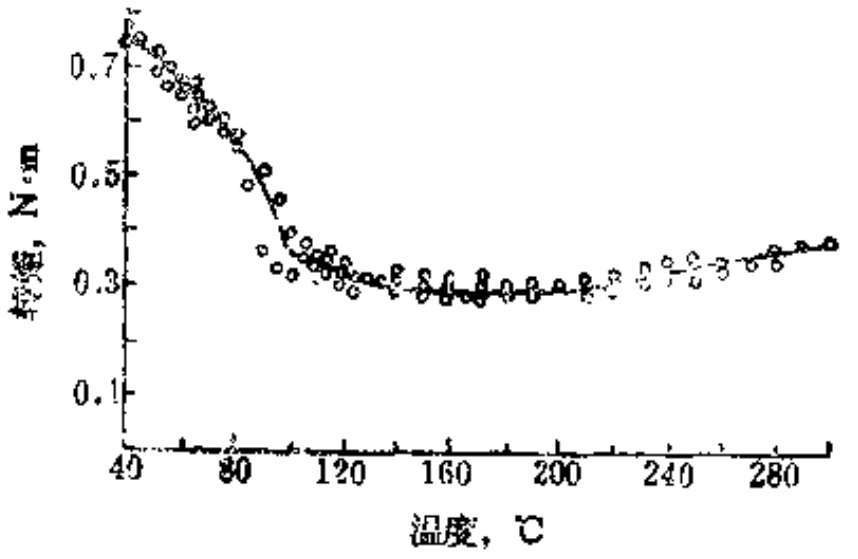


图4-136 氟橡胶在布拉本德仪中转矩与温度的关系

研究表明，在40～80℃范围内，氟橡胶中球状超分子结构发生破碎，形成密实状态。在这一过程中，随着温度增加，球状超分子结构体积增大，变得蓬松，然后破碎，变为密实状态。因此，氟橡胶应在40～80℃范围混炼，也可在此范围压出。

由于啮合型密炼机冷却系统较强，可以混炼氟橡胶，而本伯里却不宜采用。

十三、聚丙烯酸酯橡胶

聚丙烯酸酯橡胶的门尼粘度较低，一般可以不经塑炼直接进行混炼。

1．开炼

聚丙烯酸酯橡胶在开炼机上加工会因生热而降低粘度，粘辊严重，同时会包前后辊，造成操作困难。为此，应保持较低辊温（30～50℃），以防止粘辊，并有利于配合剂分散。为防止粘辊，也可在开始混炼时用硬脂酸锌涂于辊筒表面。开始时，将辊距调至2～3mm左右，将生胶薄通1～2遍，使温度均匀。生胶通常包快速辊或高温辊，前辊温度应稍高，但不能过高。为了包前辊，还应适当调整辊筒的堆积胶量，立即加入半量炭黑，并向后辊表面投加硬脂酸，使胶料脱开后辊。然后将另一半炭黑和其它配合剂加入。随着炭黑加入，粘辊程度逐渐减轻，表面渐趋平滑。

硬脂酸或羊毛脂作为防粘剂使用时用量为1～2份，用量过多会迟延硫化。

混炼时配合剂分散良好，可以少割刀，也不必薄通。

采用过氧化物作硫化剂时，工艺性能良好，不粘辊，但易分解起泡，为此可加入5～10

表 4-74　开炼机混炼与密炼机混炼比较

性能指标		300mm开炼机	10L密炼机
门尼粘度ML_{1+4}，100℃		59	64
流变仪（190℃，RT-1.5kgf·cm），min		7.5	7.5
平板硫化（190℃×9min）			
硬度（JIS）		59	59
100%定伸应力，MPa		26.5	31
拉伸强度，MPa		14.0	13.2
伸长率，%		415	327
辊筒或转子转数，r/min		$r_1=15$，$r_2=18$，速比1.2	$r_1=30.2$，$r_2=36.2$，速比1.2
混炼投料顺序	混炼	生胶 → $\frac{1}{2}$炭黑 → $\frac{1}{2}$炭黑 → 二碱式亚磷酸铅 → 防老剂D → 硬脂酸 → 5min → 5min → 6min	生胶 → $\frac{1}{2}$炭黑 → $\frac{1}{2}$炭黑 → 二碱式亚磷酸铅 → 防老剂D → 硬脂酸 → 1min → 2min → 2min
	加交联剂	氨基甲酸混炼胶 → 已二胺 → 2min → 6min	氨基甲酸在300mm开炼机上添加
配方：			
生胶（诺克斯太特A-1096）	100	2000	8000
炭黑	40	800	3200
二碱式亚磷酸铅	3	60	240
硬脂酸	1	20	80
防老剂D	2	40	160
氨基甲酸已二胺	0.75	15	60
合计	146.75	2985	11740

份氧化镁。采用多元胺作硫化剂时，因活性高而有挥发性，宜采取两段混炼，即冷却后再加硫化剂。另外，为了防止胺类挥发，混炼胶宜在密封容器中存放。

2．密炼

无开炼机粘辊之虞，并可缩短混炼周期。因生热大，宜选用低速密炼机。混炼前，先将密炼机预热到80℃，然后投料。其操作顺序是生胶捏炼1分钟→1/2炭黑、硬脂酸和二盐基亚磷酸铅→1/2炭黑和其它配合剂。炭黑也可以一次投加。混炼周期5～8分钟，加硫化剂在压片机上进行。

当采用三亚乙基四胺为硫化剂时，由于粘性太大，可采用两段混炼，即将一段胶料冷却，后加入密炼机热炼1～2分钟，加三亚乙基四胺，混炼10分钟后排胶，二段胶的排胶温度控制在80℃以下。在这种混炼胶中交联剂并未完全分散，但在开炼机已不会粘辊，容易操作，经停放后通过压片即可达到充分分散，胶料生热可降到最低限度。

一般混炼操作举例如表4-74所示。

由表4-74可见，用开炼机和密炼机两种方法混炼的效果，在门尼粘度、100％定伸应力和扯断伸长率方面有所差别，但交联速度及其它物理机械性能大致相同。

十四、混炼型聚氨酯橡胶

一般用开炼机混炼，温度宜控制在50～60℃，过低易脱辊，高则粘辊。粘辊时的解决方法是加入少量（0.1～0.2份）硬脂酸。

由于生胶较硬，混炼前宜切成小条。混炼时，将辊距调节至1mm，薄通6～7次。待包辊后再放宽到2～3mm，再加硬脂酸镉，均匀后加补强剂及硫化剂如甲苯二异氰酸酯、DCP等，最后加硬脂酸。吃粉完毕后翻炼7～8次，薄通5～6次，放厚下片、冷却，混炼时辊温不高于60℃。

以二异氰酸酯作硫化剂的混炼胶容易焦烧，加工和停放时严禁水分进入。混炼胶不宜久放，冬季3～4天，夏季2小时。

十五、聚硫橡胶

1．开炼

固态聚硫橡胶混炼时，一般采用开炼，辊温控制在40～55℃。装胶量宜小，例如采用ϕ560×1530开炼机，合宜装胶量仅25kg。混炼时，先进行薄通，随着填充剂的加入，逐步放宽辊距，以保持适量的堆积胶。先加塑解剂DM可起塑解作用。经几次薄通后胶料充分软化，令其包辊，然后再按一般合成橡胶加料顺序投加各种配合组分。

2．密炼

固态聚硫橡胶很少用密炼机混炼。必要时，可按以下方法操作：先投入生胶塑炼1分钟；加入塑解剂DM和DPG，捏炼2分钟。塑解剂最好以母胶形式加入，分散较快；加入炭黑及1/2其它填充剂（氧化锌除外），混炼4～5分钟；再加入剩余填充剂和氧化锌，混炼2～3分钟，排胶。如果温度过高，氧化锌可在压片机上加入。

十六、特殊胶料的混炼特性

海绵橡胶、硬质胶和胶布胶料等类特殊胶料的混炼工艺与一般不同，其作业要点和注意事项可介绍如下。

1．海绵胶料

海绵胶料粘度低，塑性大、无挺性，所以不仅给配合剂的混合分散带来困难，而且不易炼胶操作和出片。为此，炼胶时，应尽可能保持较低的混筒温度，其次应采用速比较小的炼胶机，炼胶时间不宜过短。有时，混炼作业可采用中途停顿方法，等冷却一段时间后再进行炼胶。这种混炼工艺，虽然费时，但无粘辊之虞，胶料气孔也比较均匀。

实践证明，对于海绵胶料，以下混炼要点十分重要。

① 如果混炼完毕后立即硫化海绵橡胶，则海绵橡胶制品孔径会不均匀。

② 将海绵胶料停放熟成后硫化，则其气孔大体均匀。

③ 如果将海绵胶料反复炼胶后再进行硫化，则能获得较理想的海绵橡胶制品。

制造海绵橡胶时，配方虽然重要，但混炼工艺更为关键。混炼后的胶料应充分冷却，以控制其自然发泡，否则会减弱胶料的发泡能力。

2．硬质胶胶料

硫黄在橡胶中不容易分散；在硬质胶中，用量较多，则分散更为困难；遇到高温，硫黄会产生粘性而使胶料扳结，再用薄通办法也难使硫黄分散。所以，在混炼时，可采用筛子将硫黄逐次慢慢地加入胶料，以求良好分散。

炭黑和碳酸钙等填充剂的分散一般不会太困难。由于混炼时间较长，需注意控制辊温不宜太高。

3．胶布胶料

胶布为薄型制品，最忌气泡和气孔，因此胶料中粒状填充剂的分散尤为重要。胶布多用压延工艺制造，胶料挺性小，对粒状配合剂分散不利。因此，混炼胶布胶料时，配合剂应先进行过筛，除去粗粒子，特别是梅雨季节和夏季更应注意。

在生产实践中，将混炼胶冷却，使它产生一定挺性，然后在冷辊上薄通2～3次，可以提高配合剂在胶料中的分散度。当胶料失去挺性时，即使多次薄通也不能达到提高分散性的效果。

4．加水混炼

这是一种特殊混炼工艺。把含水分较多的配合剂（或加水）与橡胶相混，在混炼中使水分蒸发掉，制成合格的混炼胶，即为加水混炼。

加水混炼工艺应用于某些产品的胶料混炼过程效果良好，有助于配合剂的混合分散，产品不会产生气孔和麻点，硫化后的产品也很光滑。对分散困难的促进剂H，用水或乙醇作溶剂进行混炼，取得了良好分散的效果。使用含水分50%的碳酸钙与橡胶混炼，也能取得良好效果。

第六节　混炼胶质量检查

控制混炼胶质量对保证半成品和成品性能有着重要意义。它主要包括混炼过程的检查和混炼胶的检查等两个部分。

一、混炼过程的检查

开炼机和密炼机混炼过程都应进行检查，特别是后者。检查密炼机混炼过程是否正确的常用方法如下。

1．检查消耗功率记录

这一方法适用于采用单独传动系统的混炼过程。在混炼中，消耗功率不断增大，达最大

值后下降，到混炼终点时急剧下降。混炼功率反映胶料混炼程度，所以，可将所得功率曲线与标准比较，评定胶料混炼过程的正确程度。

2．检查辊筒压力记录

原理与功率记录相同，系利用专门仪表测量辊筒压力。在混炼过程中，辊筒压力上升到一定范围后趋平，然后到混炼终止时急剧下降。混炼压力能反映胶料混炼过程，可将所得压力曲线与标准比较，评定胶料混炼过的正确程度。

3．检查混炼温度记录

混炼过程中，每种胶料都有其温度上升的特性曲线。可将所得温度曲线与标准比较，评定混炼质量。

4．检查混炼效应记录

此法按时间和温度两个参数来检查。混炼效应取决于温度和时间。在混炼过程中，混炼时间随温度波动而变化，而混炼效应保持恒定。因此，可将所得混炼效应与标准比较，评定胶料混炼质量。

二、混炼胶的检查

为了评定混炼胶质量，需进行检查试验。检验的目的是为了判断胶料中的配合剂是否分散良好，是否分布均匀，有无漏加和错加，操作是否符合工艺要求等。因此，通常采用的检查项目可分三大类：分散度检查、均匀性检查和流变性能检查等。

（一）胶料中配合剂分散度的检查

1．目测

目测是检查混炼胶质量最简单的一种方法，可借助于放大镜或把胶膜拉伸后用肉眼观察。检查胶料断面的黑色光泽的明暗及有无结聚粗粒。根据经验，可粗略地判断分散程度。发现有分散不良的粗粒子时，可将其摘出，判明是哪一种配合剂。摘出的粒子加入盐酸后缓缓溶解者为氧化锌，边发泡边溶解者为碳酸钙或碳酸镁；不溶者为陶土、白炭黑或硫酸钡。肉眼观察的缺点是只能看到剖面处的分散情况。

2．显微镜检查

胶料中配合剂分散质量检查，可采用光学显微镜、电子显微镜或X光显微摄影观察胶料切片等方法。利用光学显微镜可以看到胶料中未分散炭黑结团现象，但溶解性配合剂看不清。如果混炼胶中炭黑多量聚结的话，则在切片上可以看到黑色的凝块，表面分散不良，还需补充加工。再生胶分散不匀时，试片中呈间隔的灰色小块。如混炼均匀，则表面细致，无结团疙瘩。如前所述（见本章第一节），光学显微镜检查可通过比较作出定量估计。将混炼胶与若干含有不同数量配合剂（如炭黑等）的标准试片作比较，可以确定近似含量。有时还可以从颜色来确定胶料炭黑种类：天然气炭黑为黑褐色，灯烟炭黑为灰色，乙炔炭黑为灰褐色；热裂法炭黑为灰浅蓝色。

光学显微镜虽可判明未分散的结团粉剂，但对于透明的结团物则无法解决。利用X射线显微放大则可满足这方面的需要。此法特别适合于氧化锌、碳酸钙等结团粒子。

当一般显微技术无法解决时，则采用电子显微镜观察，利用其倍率高的特点可以观察到炭黑的二次结构及炭黑凝胶的尺寸。

（二）胶料均一性检查

检查胶料质量和均一性的项目主要有可塑度、相对密度、硬度和环状定伸应力等。

1．可塑度测定

本法用来检查混炼胶可塑性是否符合规定以及是否均匀。从每个混炼胶的不同部位取三个试样，测定它们的威氏可塑度或门尼粘度。

几种常用胶料可塑度范围列举如下：

胶料	可塑度	胶料	可塑度
胎面料	0.3～0.4	涂布胶	0.50～0.60
布层胶	0.4～0.5	钢丝圈隔离胶	0.3～0.45
缓冲胶	0.4～0.5	胶囊胶	0.3～0.35
内胎胶	0.4～0.45		

2．相对密度测定

测定混炼胶相对密度的目的是为了检查是否漏加或多加了某些配合剂（反映为密度过大或过小）以及混炼是否均匀。测定时需从胶料的不同部位割取试样进行测定。最简单的方法是采用氯化锌水溶液作相对密度液，即将试样依次浸入不同密度的氯化锌水溶液中来测定。各份氯化锌水溶液的相对密度差值为0.03。试样的相对密度若与试液的相对密度相同，则试样在溶液中将呈平衡状态，即既不下降也不浮在表面。当胶料中含有水溶性配合剂时，此法便不甚可靠。对于要求较严的胶料，相对密度的差级为0.015。

氯化锌母液的制备方法如下：在3.4L水中溶解50g浓盐酸，加入氯化 锌使之饱和（用量可达9kg)。然后加水调整相对密度，使从1.0起到1.93为止，每间隔0.03即制 备成一种。盖紧封闭，放置数天后使溶液溶清，如果还有氯化锌沉淀，则可再加入少量盐酸使之溶解。

不同氯化锌水溶液的相对密度见表4-75。

表 4-75　不同氯化锌水溶液的相对密度

相对密度	氯化锌 %	母液 g	水 g	相对密度	氯化锌 %	母液 g	水 g
1.00	—	—	375.0	1.48	44.99	356.6	199.4
1.03	3.22	18.0	368.0	1.51	46.34	379.6	186.6
1.06	6.42	36.9	360.6	1.54	48.31	403.6	173.9
1.09	9.63	56.9	351.8	1.57	50.22	427.8	160.9
1.12	12.77	77.6	342.4	1.60	52.06	451.9	148.1
1.15	15.96	99.6	331.6	1.63	53.85	476.2	136.1
1.18	19.05	122.0	320.5	1.66	55.69	500.7	121.8
1.21	22.96	144.8	309.0	1.69	57.28	525.2	108.6
1.24	24.95	167.9	297.1	1.72	58.90	549.6	95.4
1.27	27.74	191.1	285.1	1.75	60.45	573.9	82.3
1.30	30.38	214.3	273.2	1.78	61.94	598.2	69.3
1.33	32.90	237.4	261.3	1.81	63.39	622.5	56.2
1.36	35.34	260.8	249.2	1.84	64.89	647.8	42.2
1.39	37.69	284.2	237.0	1.87	66.34	673.0	28.2
1.42	39.97	307.9	224.6	1.90	67.75	698.4	14.1
1.46	42.16	331.7	212.1	1.93	69.12	724.0	—

3．硬度测定

此法系通过硫化试片的硬度测定检查填充剂的分散程度，同时也可用来检查硫化的均匀程度。测定方法参见国家标准GB531—83。

如果胶料硫化后的硬度不符要求或各部位硬度不一，则表明填充剂或其它配合剂用量可能有差错，或混炼分散不均匀。

4．环状定伸应力测定

此法速度快，精确度高，被广泛采用。用小型硫化机和模具，制备环状试样，硫化条件为180～250℃×1～2分钟。测定定伸应力。

5．物理机械性能测定和化学分析

除了上述方法外，还可用测定硫化胶物理机械性能和化学分析的方法来检查混炼胶的质量。常规的物理机械性能测定项目（如拉伸强度、伸长率和硬度等）可用来判断胶料是否符合要求，此外还需根据不同胶料的不同要求，选择专门项目进行测试，以检定混炼胶质量。如胎面胶应测定磨耗，内胎料应测定抗撕裂性能等。

用化学定量分析方法能测定胶料中的配合剂含量是否符合配方规定。

（三）胶料流变性能的检查

为鉴定混炼胶质量，仅有分散度测定尚嫌不足，还必须评价其流变性能即胶料的整体宏观特性。它比传统的物理机械性能检查更简便。所用仪器主要有三种类型：压缩型、挤压型和转子型。对于未硫化混炼胶来说，最为合适的是门尼粘度计和振荡型流变仪。这里着重介绍后一种方法。

振荡型流变仪可以一次测得混炼胶的11种性能指标。如图4-137所示，前5个参数均表示混炼胶性能，后6个参数则表示硫化胶特性。指标1和2分别表示胶料起始粘度和最低粘

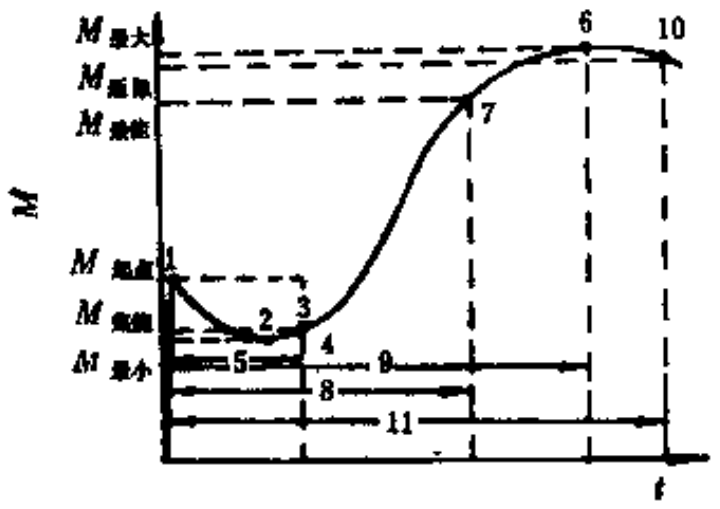


图 4-137　振荡式流变仪的流变曲线

1—起始粘度；2—最低粘度；3—热塑度（粘度落差）；4—焦烧开始；5—焦烧时间$t_{焦烧}$；6—硫化程度最大时的转矩$M_{最大}$；7—最佳硫化时的转矩$M_{最佳}$；8—最佳硫化时间$t_{最佳}$；9—达到最大硫化程度的时间；10—返原时转矩$M_{返原}$；11—返原时间$t_{返原}$

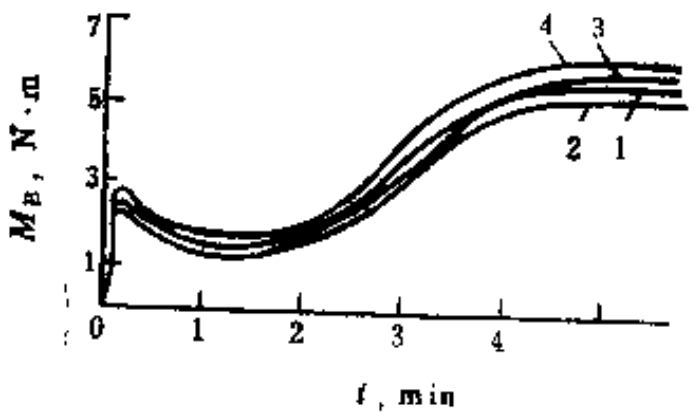


图 4-138　混炼条件对流变曲线的影响

1—两段混炼；2—一段混炼；3—缩短时间的两段混炼；4—高温混炼

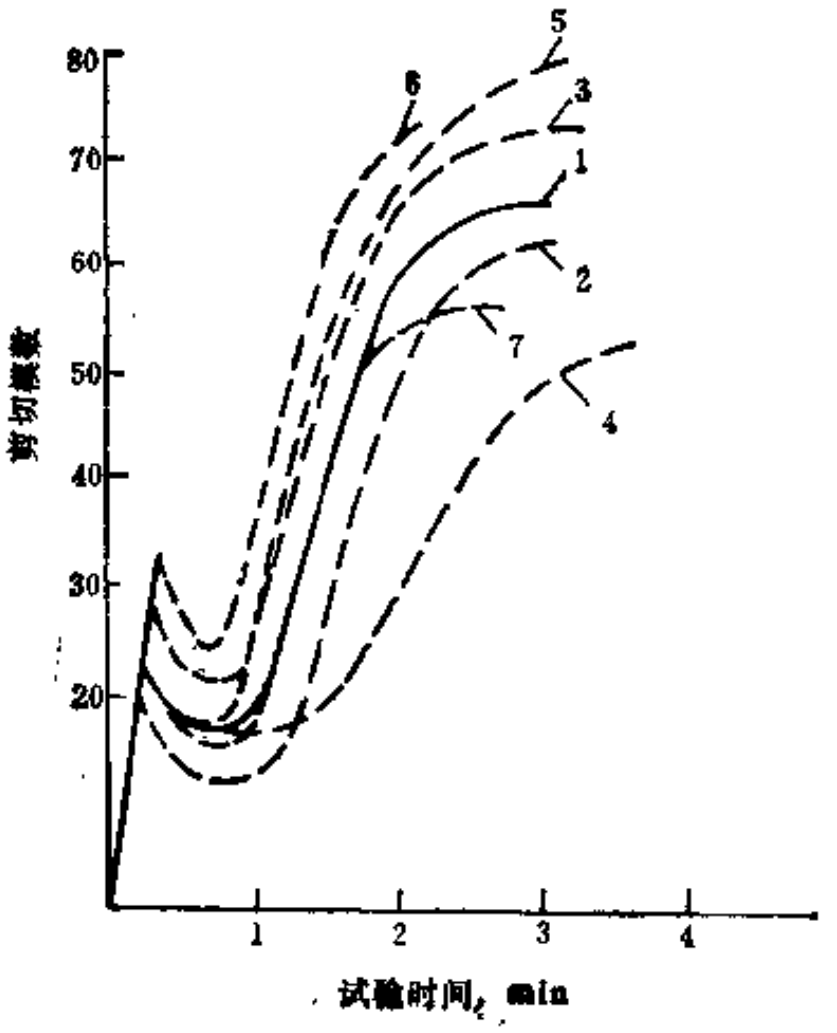


图 4-139　振荡流变仪对胶料主要配合剂用量误差灵敏度的鉴定

1—标准曲线；2—炭黑少15%；3—炭黑多15%；4—硫黄少50%；5—硫黄多50%；6—软化剂少15%；7—软化剂多15%

度，指标3是起始粘度与最小粘度之比M_s/M_L，它主要表示胶料粘度对温度的敏感度。指标6表示最大转矩，反映硫化胶性能，它与300%定伸应力之间通常（不是所有胶料）呈线性关系，因此可以用来评定硫化胶性能。

振荡型流变仪对混炼胶的加工条件，如加料顺序、混炼段数、混炼周期和混炼温度等的变化较为敏感，可以用来检验和研究混炼工艺和混炼胶质量。以顺丁橡胶和充油丁苯橡胶并用胶为例，其混炼条件对流变曲线影响如图4-138所示。

由图可知，流变曲线对混炼条件的变化十分灵敏。因此，利用流变仪还可评价胶料性能的均一性。从同一批胶料的不同部位选择试样进行试验，如果它们的流变曲线基本上重合，则表明胶料均一；相反，则表明混炼胶质量不均一，质量不好。

如果胶料组分发生变化，其流变曲线会十分清楚地显示出来，如图4-139所示。

由图可知，将所测胶料流变曲线与标准相比较，即可检查胶料中配合剂是否漏加或错加。

第七节　混炼胶主要质量问题及改进措施

混炼胶的质量问题和产生原因比较复杂，需要根据具体情况进行具体分析，并采取相应措施，进行改进和处理。

一、混炼胶主要质量问题及其原因

表 4-76　混炼胶主要质量问题及原因

质量问题	可　能　原　因
1. 分散不良	A. 混炼过程 混炼时间不够；排胶温度太低或太高；同时添加酸性配合剂和碱性配合剂（如将硬脂酸和防焦剂 ESEN 与氧化锌和氧化镁一起加入）；塑炼不充分；配合剂添加的顺序不恰当；混炼周期中填充剂加得太迟；同时加入小粒径炭黑和树脂或粘性油；金属氧化物分散时间不够；在胶料已经开始撕裂或碎裂后加入液态增塑剂；胶料批量太大或太小 B. 工艺 没有遵循所制订的混炼程序；油性材料和干性材料的聚集体粘在上顶栓和进料斗边上；转子速度不恰当；胶料从压片机上卸下时太快；没有正确使用压片机上的翻胶装置 C. 设备 密炼机温度控制失效；上顶栓压力不够；混炼室中某层部位磨损过度；压片机辊温控制失效；压片机上的高架翻胶装置失灵 D. 材料 橡胶过硬存放和有部分胶凝；三元乙丙橡胶或丁基橡胶太冷；冷冻天然橡胶；天然橡胶预塑炼不充分；填充剂中水分过量（结块）；在低于倾倒点温度下加入粘性配合剂；配合剂使用不适当 E. 配方设计 使用的弹性体门尼粘度差异太大；增塑剂与橡胶选配不适当；硬粒配合剂太多；小粒径填料过量；使用熔点过高的树脂；液态增塑剂不够；填充剂和增塑剂过量
2. 焦烧	A. 配合 硫化剂、促进剂用量太多；硫化体系作用太快；配合剂称量不正确；小粒径填料过量；液态增塑剂不够 B. 混炼操作 投料容量过大；密炼机冷却不够；转子速度过高；初始加料温度太高；排胶温度太高；促进剂加入密炼机中的时间不对；或过早地加入硫黄、或分散不均匀造成硫化剂和促进剂局部高度集中；促进剂和（或）硫化剂分散不良；树脂堆积在转子上；漏加防焦剂；未经薄通散热就过早地打卷，或卷子过大，或者下片后未充分冷却 C. 停放 在胶料还呈热、湿状态时，堆积胶料；胶料停放过久；停放场所温度太高，空气不流通 D. 防止焦烧的措施 严格控制辊温，改进冷却条件，按规操作规定加料，加强胶料管理等等；调整硫化体系，添加防焦剂。常用的防焦剂为有机酸酐（如邻苯二甲酸酐），一般用量不宜超过0.4份；新型高效防焦剂，用量0.1～0.2份，如防焦剂CTP(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)；防焦剂的添加顺序在硫化剂和促进剂之前

续表

问题	可能原因
3. 配合剂结团	生胶塑炼不充分；辊距过大，辊温过高，粉剂落到辊筒面上压成片状；装料容量过大；粉状配合剂含粗粒子或结团物；软胶太多
4. 收缩大	A. 无硫胶料 可塑度过低；混炼时间太短或密炼机混炼时间过长，导致结聚 B. 加硫胶料 胶料开始焦烧
5. 麻面（小孔）	A. 无硫胶料 密炼机混炼时间过长，炭黑湿吃量太多 B. 加硫胶料 胶温、辊温过高引起焦烧；混入一些已焦烧胶料
6. 可塑度过高过低或不均	塑炼胶可塑度不适当；混炼时间过长或过短；混炼温度不当；并用胶未掺合好；增塑剂多加或少加；炭黑多加，少加或品种用错
7. 相对密度过大或不均匀	配合剂称量不准、漏配和错配；炭黑、氧化锌、碳酸钙等多于规定用量或油类增塑剂等少于规定用量时，均会出现胶料相对密度超过规定量；混炼时粉剂飞扬损失过多、粘附于容器壁过多或加料盛器未倒干净；混炼不均匀
8. 焦烧时间过长或缩短	A. 焦烧时间延长 促进剂品种弄错，少加；氧化锌漏加；炭黑品种弄错，软化剂品种弄错，如将松焦油当机油等；沥青、陶土多加 B. 焦烧时间缩短 促进剂多加或品种搞错；炭黑品种搞错；碳酸钙过量
9. 硬度过高、过低或不均	配合剂称量不准，如补强剂、硫化剂和促进剂称量过多，则硫化胶硬度偏高；相反，则硬度偏低；增塑剂和橡胶称量过多，或则硬度偏低；混炼不均匀，硫化胶硬度不均
10. 喷霜	胶料混炼不足、不均匀；配合剂称量不准；硫黄结团或用量超过其常温在橡胶中的溶解度；加硫时胶温过高；软化剂用量过多；胶料停放时间过长；制品欠硫等
11. 硫化起点慢	促进剂称量不准，（过少）或漏加氧化锌或硬脂酸；炭黑品种搞错
12. 欠硫	促进剂、硫化剂和氧化锌等漏包或少配；混炼操作不当，硫化剂和促进剂飞扬损失过多
13. 分层	天然橡胶胶料中混入丁基橡胶或相反
14. 脱辊或粘辊	A. 粘辊 混温过高、辊距过小；可塑度过高；软化剂过多；混炼时间过长或违反加料顺序，如沥青和松香在后面加入等 B. 脱辊 含胶率过低；胶质硬；混炼时辊距大；某些合成橡胶
15. 污染	由灰尘、污垢、砂粒及其它物质所致的弹性体和橡胶药品的物理污染；由其它弹性体（如天然橡胶和丁腈橡胶）所致的丁基橡胶和三元乙丙橡胶的化学污染；对不同的配合剂未分别使用铲勺；使用不适当的配合剂；以前压过的料盘中残留有配合剂；密炼机油封的渗油；余留胶料粘在转子、卸料门、进料斗和上顶栓上，如果定时用清洁胶料清扫，可减少这类问题的发生；余留胶料粘在卸料料槽、接料盘、导向槽和高架翻胶装置上；余胶堆积在密封圈处；密炼机和压片机周围区域不整齐
16. 物理机械性能不合格或不一致	配合剂称量不准，特别是补强剂。硫化剂和促进剂漏配和错配；混炼过度；加料顺序不合理和混炼不均，易引起性能不一致
17. 各批胶料间性能差异	初始加料温度有差异；冷却水流动和（或）温度有差异；上顶栓压力有差异；配合剂称量中有误差；不同批号之间配合剂的差异；使用了代用配合剂；排胶时间和（或）排胶温度的变化；不同的操作者采用不同的方法在压片机上加工胶料；搁胶时间的变化；分散程度不同
18. 压延性能差	辊温选用不当；辊温和辊筒速比及辊筒速度的控制失灵；胶料的门尼粘度太低；增粘剂过量；粘性填充剂（如陶土）填充量过高；粘性增塑剂量太大；配方中缺少适当的操作助剂；装料不足或过量；弹性体的粘度选择错误；分散不良；胶料易焦烧；胶料留在开炼机上的时间太长

混炼胶的主要质量问题及其可能原因如表4-76所示。

产生混炼胶质量问题的原因是复杂的，在混炼过程中，一般应对症下药，采取适当措施，加以防止和避免。

二、不合格混炼胶的处理方法

对于不合格混炼胶的处理，首先必须从多方面考虑，查明其产生原因，有时还需进行必要的试验，才能得出正确结论，然后作出适当处理。处理的原则是：①对不合格胶料进行补充加工，由不合格变为合格；②慎重使用，不致浪费；③无法达到使用要求的，报废，不得损害制品质量。

（一）补充加工法

改进不合格混炼胶常用方法如下。

1．补充混炼

对于因可塑度和分散不均匀造成硬度和相对密度不均匀的胶料，可进行补充混炼，以达到合格。其方法是，将不合格胶料用开炼机回炼均匀后出片。经快速检查合格者，可按50%比例掺合于同种胶料中使用。如果仍不合格，需进一步查明原因，另行处理。

2．对掺混炼

在配炼中有时出现一批胶料多加配合剂，而另一批胶料少加配合剂，经检验后，可作如下处理：取两批胶料混合，达到合格要求，即可正常使用。

3．补加配合剂

对于已知混炼胶中漏加或少加某些用量较小的配合剂，如促进剂、防老剂、氧化锌、着色剂和发泡剂等，可按要求补加，混炼。但是炭黑、软化剂和橡胶等，补加有困难，可能对分散和物理机械性能产生不良影响，不宜进行这样处理。

4．换算配方

对于因为配料错误造成质量不合格的胶料，可以按照生产配方经过调整补充生胶或配合剂，使之变为另一种合格胶料供用。

5．薄通

对于需剔除杂物的、有轻微焦烧现象的或无硫收缩大、有麻面的胶料等，适合于用薄通法进行处理。办法是，用360～450mm开炼机，辊距为0.5～1mm，在辊温40～45℃下进行薄通。将杂物挤出剔除，通过机械剪切力作用将收缩麻面胶料拉撕、捏炼，减少收缩，使胶料表面光滑。每4～6次薄通为一段。

对于焦烧程度较重的胶料，在薄通后还需加入1～1.5%的硬脂酸或2～3%机油，对其膨润，促进交联结构破坏。

6．滤胶

对于无硫黄但含有纸屑、石子、垃圾、帘线头等胶料，可采用滤胶机除去杂质。一般采用两层滤网（24孔/in）。如果胶料中炭黑含量高时，应注意胶料温度不宜太高，以免焦烧。停放一天后进行外观检查。

（二）处理方法

不合格胶料经补充加工后，应根据不同情况，分别处理。对于补充混炼等达到合格的胶料，可按正常胶料使用；对于质量有所下降的可降级使用或掺用；对于仍不合格者作报废处理或作其它方法利用，总的原则是在保证质量前提下，减少胶料浪费。

掺用法应用最广，须慎重对待，一般掌握如下原则。

1．多量掺用

可塑度、相对密度和硬度与标准指标相差不大的胶料，可按一定比例均匀掺用于正常胶料中。可塑度误差为±0.01者可掺用50%；±0.02者可掺用30%；－0.02以下的要重新加工。可塑度偏高（硬度、相对密度符合要求）的胶料可掺用30%。相对密度误差为±0.01时，可掺用50%。硬度误差±1者，可掺用50%；误差为±2者，可掺用20%；误差大于±3，相对密度误差大于±0.03，经补充加工仍不合格者，要测定性能，查出原因酌情处理。

滤去杂物的胶料，经检查合格者，可按30%掺用于正常同类胶料中。

轻度焦烧胶料，经补充加工处理后，停放24小时，可按15～20%掺用于正常同类胶料中。严重焦烧胶料，经补充加工处理后，应降级使用。

对于焦烧程度非常严重以致无法处理时，应作为废胶处理。

2．微量掺用

在不影响产品质量及工艺性能的条件下，可将不合格混炼胶按1～2%比例掺用到同类胶料中使用。对于错加细料的胶料，经配方换算调整后仍多1份石蜡，2份古马隆，如果单独使用会影响性能者，可以在同类胶料中掺用1～2%使用。

无硫胶料出现较大收缩，经加工后仍不见好转者，也可以2%比例掺合使用。

主要参考文献

〔1〕 Cotten, G. R., Rubber Chemistry and Technology, 57, (1)118(1984).
〔2〕 Turetzky, B., Rubber Chemistry and Technology, 49, 1 (1976).
〔3〕 占部誠亮，日本ゴム協会誌，6，(10)，689(1988).
〔4〕 占部誠亮，ポリマーダイジエスト，(8)，89(1988).
〔5〕 Schmid, H. M., Rubber World, 189, (5), 33(1984).
〔6〕 金子秀男，"增补应用ゴム加工技术12讲"，59，大成社，东京，昭和60年。
〔7〕 E. Г. 沃斯特罗克努托夫等著，周彦豪等译，《生胶和混炼胶的加工》，162页，化学工业出版社，1985年。
〔8〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，241页，化学工业出版社，1985年。
〔9〕 陈耀庭主编，《橡胶加工工艺》，140，化学工业出版社，1982年。
〔10〕 梅野昌等著，刘登祥、刘世平译，《丁苯橡胶加工技术》，206页，化学工业出版社，1983年。
〔11〕 日本橡胶协会著，江伟，纪奎江译，《特种合成橡胶》，燃料化学工业出版社，1974年。

第五章 共　混

第一节 概　述

单一种类橡胶在某些情况下不能满足产品的要求，采用两种或两种以上不同种类橡胶或塑料互相掺合，能获得许多优异性能，从而满足产品的使用要求。这种将两种或两种以上不同性质聚合物进行掺合制成具有所需综合性能的产品的方法通常称为并用。目前，许多橡胶产品，如轮胎、胶管、胶带、胶鞋、胶粘剂和橡胶密封件等制品，都是采用橡胶（或塑料）并用材料制造而成的。世界橡胶耗用量中约有75%以并用形式使用。两种聚合物并用的方法有许多种，而采用机械方法将两种或两种以上不同性质的聚合物掺合在一起制成宏观均匀混合物的过程即称共混合。因此，并用共混已成为橡胶工业中的基本工艺之一。

橡胶与橡胶或塑料并用共混在橡胶工业中早已开始应用，至少已有半个多世纪的历史。最初，在橡胶中掺用少部分塑料，如聚氯乙烯，以塑代胶是为降低成本和节省橡胶消耗。随着科学技术的发展和高分子材料品种的增多，并用目的逐步转向改善材料性能和发展新型材料品种，从而成为发展新型高分子材料的重要途径之一。在并用实践的基础上，聚合物材料科学获得迅速发展，应用胶体化学理论总结和解释聚合物并用体的结构与性能间的关系获得很大成功。从70年代开始，逐渐建立了关于并用共混胶微观多相体系的概念，澄清了关于橡胶与塑料并用是简单机械混合物，以及并用体力求达到热力学相容的均相体系等模糊认识，从而使并用共混工艺建立在胶体化学理论的基础上，有力地推动了聚合物材料科学和工业实践的发展。

与化学合成方法相比，采用并用共混工艺制备和发展新型高分子材料更具有现实性和优越性。据统计，自1960年以来，世界范围的高分子化学工作者合成了上千种新型聚合物，但具有应用价值的还不到10种。然而采用现有聚合物互相并用，即可构成大量具有实际应用价值的高分子材料。因此并用共混工艺方法具有明显的效率高、周期短、成本低和无化学合成可能产生的环境污染等优点。

目前，在橡胶工业中，应用并用体系的主要目的有以下四个方面。

①采用并用共混工艺改性橡胶与高聚物材料，满足产品的实际使用要求。目前应用的橡胶有许多种，它们各具所长，也各有所短，通过并用即可取长补短。如丁苯橡胶是一种性能良好的合成橡胶，应用极广，但是它的撕裂强度较低，动态抗屈挠性不佳，回弹性比天然橡胶低，并用天然橡胶后，就能改善这些性能。顺丁橡胶具有弹性高、滞后小、生热低、耐低温和耐磨耗等优点，但撕裂性差，抗湿滑性不良，制成的轮胎老化后易崩花掉块，并用部分天然橡胶或丁苯橡胶后，能克服这些缺点。氯丁橡胶具有优越的抗臭氧龟裂性，选用天然橡胶/氯丁橡胶并用胶制成轮胎白胎侧，能显著提高耐老化性能。在制造抗臭氧龟裂制品时，使用乙丙橡胶、氯化聚乙烯与天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶并用，也能获得良好效果。丁基橡胶或氯化丁基橡胶具有低透气性特点，选用天然橡胶与氯化丁基橡胶并用胶，可作为无内胎轮胎的气密层胶。在需要耐油的场合，可采用氯丁/天然橡胶并用胶、丁腈/天然橡胶并用胶、丁基橡胶/聚乙烯并用胶。总之，只要我们熟悉各种橡胶和聚合物的性能，就

能通过并用，按照橡胶制品的使用条件，制造出符合使用要求的产品。

② 采用并用共混工艺，可以制得性能优异的高分子“合金”，其性能不仅仅是互相之间取长补短，而且超过两种初始并用材料的各自原有性能。例如聚氯乙烯/丁腈橡胶并用胶即具有十分优异的耐天候老化性能，在浓度1%的臭氧中，丁腈橡胶3分钟开裂，氯丁橡胶9分钟开裂。而丁腈橡胶/聚氯乙烯共混胶20分钟也不开裂。试样在印度曝晒18个月也未见损坏。

③ 采用并用共混工艺，改进胶料的工艺性能。合成橡胶发展起来后，这一问题尤显突出。顺丁橡胶使用性能良好，但工艺性能较差，混炼时易脱辊和散兜，并用天然橡胶或丁苯橡胶后即可改善其工艺性能。丁基橡胶或氯化丁基橡胶在炼胶时经常出现松散丢块现象，加炭黑时吃粉很慢，并用少量异戊橡胶（约10份）即可改善胶料的工艺性能。氯丁橡胶胶料压出时易焦烧，并用少量低分子聚乙烯可以有效地降低压出焦烧倾向。乙丙橡胶胶料缺乏粘性，成型困难，并用超速硫化型乙丙橡胶与部分天然橡胶或者并用酚醛树脂，即可提高其粘接性。丁苯橡胶胶料在压延、压出时收缩较大，表面比较粗糙，容易起泡，并用5～20份低压聚乙烯就能减少收缩性。丁基橡胶硫化采用树脂硫化时虽有活性剂氯化亚锡，硫化速度还是比较慢，并用少量氯丁橡胶或氯磺化聚乙烯后，就能代替氯化亚锡，加速硫化。在采用微波连续硫化工艺中，对非极性橡胶，如天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶和丁基橡胶等，并用极性橡胶后，如天然橡胶与氯丁橡胶（60:40）并用，天然橡胶与丁腈橡胶（80:20）并用就能克服效果较差、预热升温慢的缺点，使胶料迅速升温达到快速硫化的效果。

④ 采用并用共混工艺降低成本。通用合成橡胶价格一般比天然橡胶低，塑料则更低，而且塑料资源丰富，并用通用合成橡胶或塑料，可显著降低产品成本。例如氟橡胶与丙烯酸酯橡胶并用，并用比为50:50时，可节约产品成本50%，技术性能只降低10%左右；并用比30:70时，成本降低60%，技术性能损失10～30%。

第二节 共混理论

两种橡胶或高聚物能否相容，对于橡胶制品的性能有很大影响，因此，相容性原理是高聚物共混理论首先研究的重要内容。近年来研究认为，相容性与相溶性是两个不同的概念。两者不应混淆，前者指两者相互容纳，而后者指溶解。相溶源于溶液理论，它以热力学为依据。当溶质以分子状态分散于溶剂之中，即称为溶解，或称互溶。如盐溶于水。相容性原为工艺概念，当橡胶或塑料中加入某种配合剂后在一定时间内无喷霜析出现象，表示两种物质相容，相反为不相容。许多高聚物共混体系，虽然是热力学不稳定的，不相溶的，但并不一定自动析出，而呈现相容性。从分子状态来看，两种高聚物相容的尺寸大小是不固定的，可以是分子相容，也可以是链段相容。但大多数情况下以链段是否相容作为衡量标准和依据。两种高聚物共混时，如果只出现一个共同的T_g则为相容；如果出现两个T_g则为不相容，如图5-1所示。

溶解度参数δ是衡量两种物质能否互溶的物质常数，用于分子分散的溶液体系。对于共混胶来说，互溶体系是相容的，但相容体系不一定能互溶。目前已知，大多数高聚物共混体都是热力学不相容的，仅仅是因为粘度大，可长期处于动力学稳定状态。因而两种不相溶橡胶仍可并用，并获得良好综合性能。由此可见，溶解度参数不能作为相容性的依据，更不能作为两种高聚物能否共混的根据，实践证明，许多溶解度参数相差很大的体系，仍可获得良好的共混效果。但是即便如此，溶解度参数对不相容共混体系两相间的分子链段扩散能力和

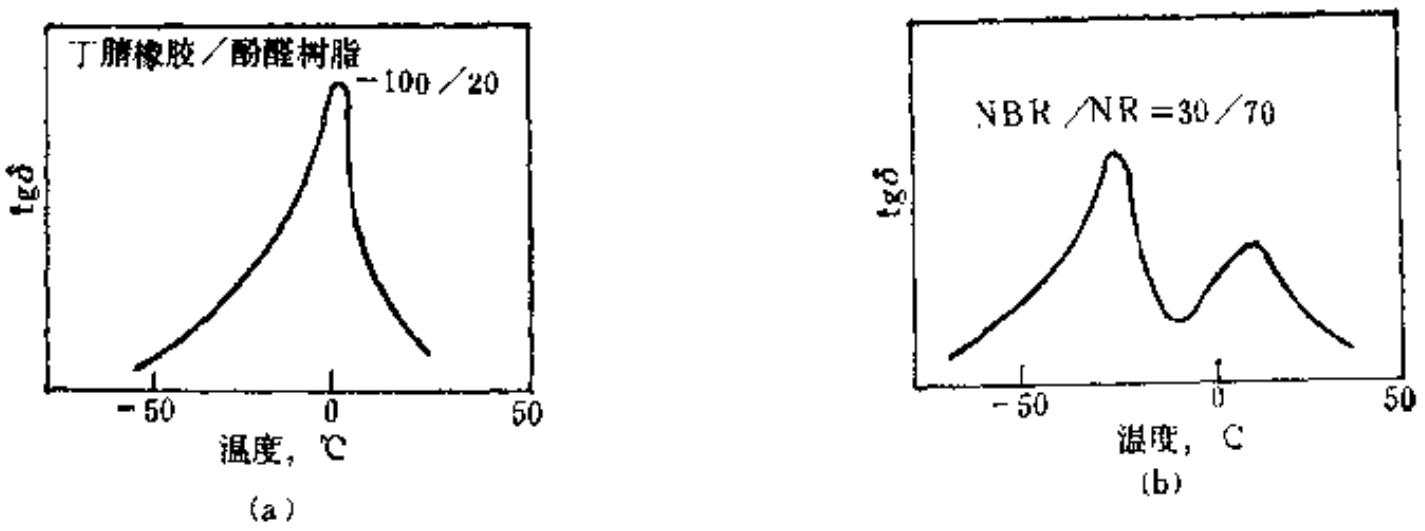


图 5-1 相容(a)和不相容(b)共混胶的动力学性能

(a) 丁腈橡胶与酚醛树脂共混胶(80:20)；

(b) 丁腈橡胶与天然橡胶共混胶(70:30)

界面张力的评估等仍然具有重要价值。

在生产实践中，应用更多的还有相容性概念。对于不相容共混体系来说即使出现两个T_g，但只要分散容易和动力学稳定性较好，仍可获得良好的共混效果。就是说，共混体系分散越容易，稳定性越大，则相容性越好，相反则越差，例如丁苯橡胶/顺丁橡胶共混体系与丁腈橡胶/乙丙橡胶共混体系相比，虽然两者都具有两个T_g，但前者分散性和稳定性比后者好，所以前者相容性比后者为佳。因此，这种以分散难易程度和动力学稳定性为标准来衡量的共混体系相容性称不相容体系的相容性。

从目前共混理论来看，完全相容（互溶的）共混体系并不是理想的体系，而由两种不相容高聚物组成，但界面又结合得很好的体系，才是最理想的体系。这种体系能获得类似合金的优异特性，其力学性能可超过原来两种初始材料，而不是简单的两者平均值。因此，目前共混理论研究的重点是共混体系的微观多相性问题，以及界面层性质、第二组分分布特性和多相体的共硫化等问题。

大量研究证明，无定形聚合物、结晶性聚合物和加入第二组分填料及硫化剂等配合剂的混炼胶胶料，都具有微观不均匀性，属于胶体体系。由不同性质聚合物组成的共混体系也是一种胶体体系，它具有典型的胶体结构特征：分散相粒子不但具有物理界面，而且具有宏观状态时的一系列性能，其界面层性质对聚合物共混体的整体性能有着明显的影响。实践证明，根据共混体系的多相性原理，只要选择适当的组分，并采用合理的共混工艺方法，就能将几乎任意两种性质不同、热力学不相容，但具有链段扩散能力或两相界面结合良好的聚合物并用共混，组成具有良好工艺性能和耐疲劳性能等特性的聚合物材料。

聚合物共混体的性能与其结构特征密切相关。与均相结构不同，聚合物共混体系的结构一般具有不均匀性，即微观多相性。这种多相性结构又具有多重性，即由若干不同类型和层次的微观多相结构所组成。除了两相高聚物组分之外，首先表现在共混体系中的是多重性，就是说它既有强度较高的化学键力区域，又有强度较低的分子间力区域，强键微区和弱键微区的结合实际上就是（不同）胶体微粒在空间交替排列的总和。当材料变形或受到破坏时，这些过程也是不均匀的。正是由于材料结构的这种不均匀性，导致材料性能（包括强度性能在内）获得显著改进。

在高聚物共混体中，相界面上总会形成过渡层或称界面层。这是一种由高聚物链段扩散而产生的一种“微区”(domain)。在此微区中，由于两聚合物的大分子链间热力学相容性较差，分子间力稍低于平均加和值，即分子间力被削弱。当外力作用时，这一弱作用微区结构也能加快应力松弛，从而提高了并用体系材料的抗动态负荷的强度。

其次橡胶通过适当硫化方法，也可以同时生成强交联键和不稳定的弱交联键，形成胶体多相结构，使硫化胶的耐疲劳性能和强度得以提高。这里，交联键实际上就是胶体粒子，其直径尺寸可达几百埃。因为胶体粒子尺寸的下限为10^{-7}cm(10^{-6}mm)，一般由30～1000个分子所组成。许多硫化胶的交联点中所含硫原子数可达50～70，有的则更多。受外力作用时，分子内力较小的弱交联键区域加快应力松弛，提高了应力场的均匀性，从而使硫化胶料的抗负荷强度相应增大。

第三组分也会参与共混体系微多相结构的形成。聚合物并用体是一种具有复杂结构的胶体体系，它不但具有一般胶体的特性，而且具有由高聚物性能所产生的若干特性。例如橡胶（以及塑料），与低分子物质不同，它们的粘度很高，两相物质都可以形成连续相。并用聚合物的两相结构的形成不仅决定于表面活性物质，而且取决于共混橡胶的粘度和共混程度等因素。界面层中聚合物的体积分数也与分散相粒子的分散度密切相关。作为胶体体系的橡塑共混体，要应用与橡胶和塑料性质相差甚远的第三组分多种配合剂，特别是炭黑和氧化锌等，它们在不同聚合物相中的分布极不均匀，必将对共混体硫化胶的性能产生重要影响。此外聚合物共混时不可避免地产生机械化学反应，形成接枝和嵌段聚合物组分，这些新的结构组成也将影响材料的性能。

一、共混体系的相结构与性能的关系

（一）共混体系的微观结构

两种橡胶或橡胶与塑料共混，大多不具备热力学相容性，共混时可能出现复杂的、多样的微观结构形态。L. E. Nielsen等根据橡胶与塑料混合可能出现的情况，将其微观结构形态归纳为3种类型：①均相；②一个连续相和一个分散相的两相体系；③两个都是连续相的两相体系。Motsuo等对此又作了具体描述，有7种形式：①橡胶粒子分散于塑料基体中；②塑料粒子分散于橡胶基体中；③橡胶网络结构分散于塑料中；④塑料网络结构分散于橡胶中；⑤柱状橡胶分散于塑料中；⑥柱状塑料分散于橡胶中；⑦橡胶-塑料相间的层状结构。一般将混合物的基本结构单元分为两种，即分散相和连续相，并形象地称为岛相和海相。因此，以上各类可归纳为3种结构：（1）片层状和柱状是A、B两组分均有贯穿整体的部分，称为海-海结构（或交错结构）；（2）球状及网状结构分布的结构，称为海-岛结构；（3）体系处于分子尺寸级的均相混合状态，称为单一的海结构。以机械方法制得的并用胶的胶相结构，一般多为海-岛结构，见图5-2。

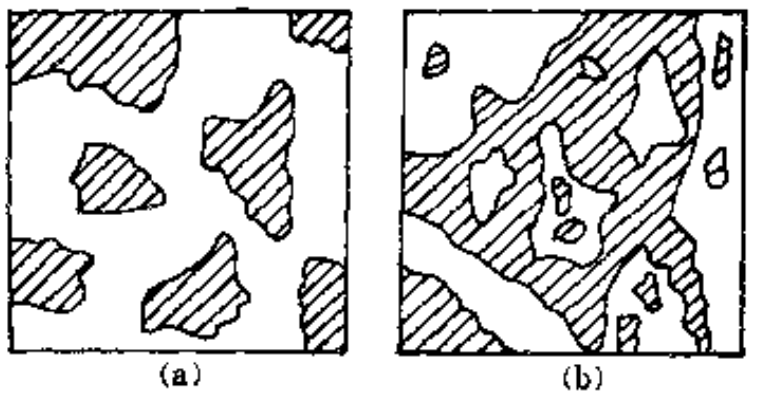


图 5-2 共混胶两种不同的海岛分散状态
（a）海-岛二相分散；（b）海-岛分散相分散

在少数情况下，可能出现交错结构。常用橡胶共混形态如图5-3。

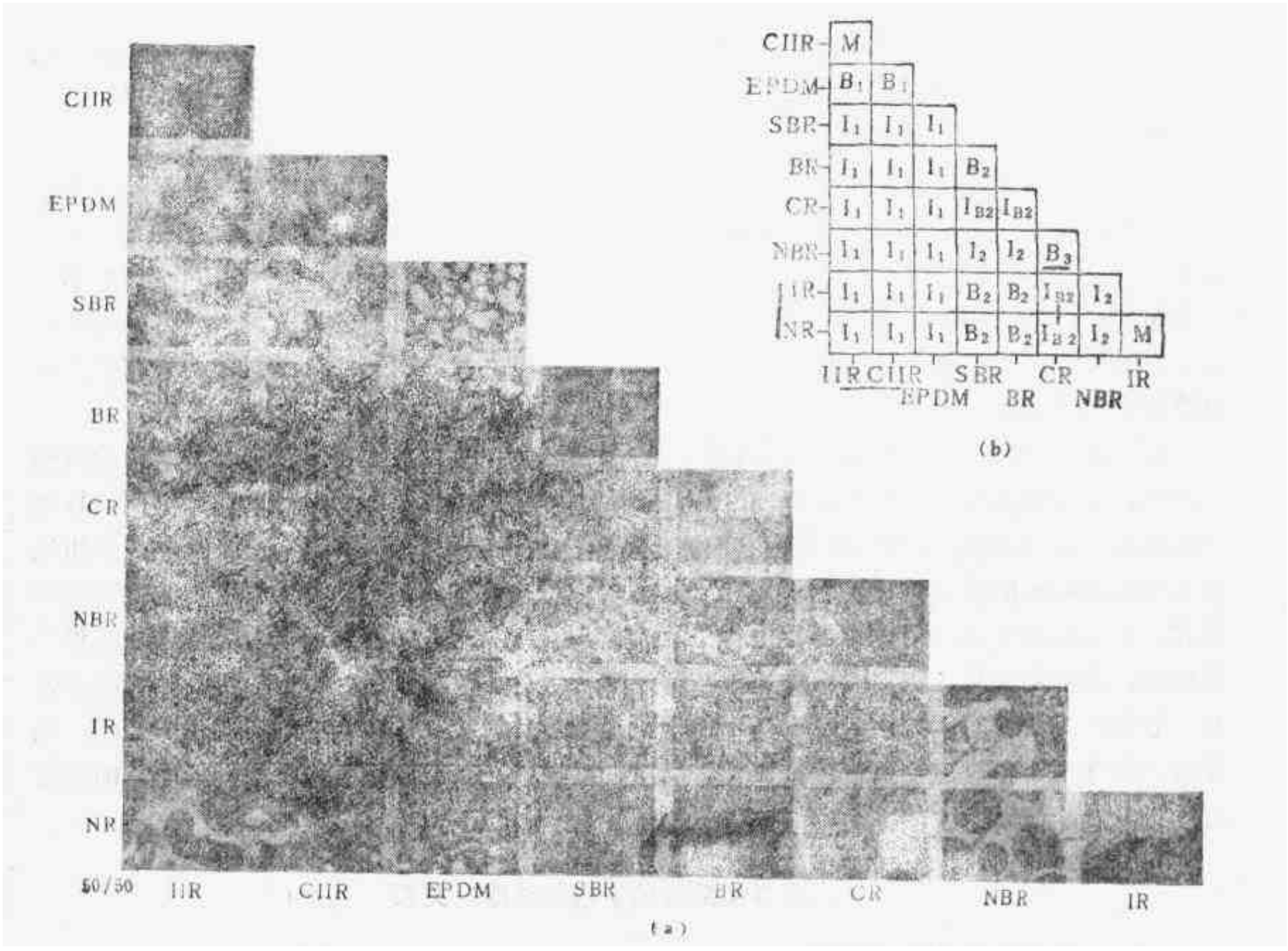


图 5-3 常用橡胶共混形态

（a）常用橡胶共混结构形态标准图谱；（b）橡胶共混相容性分类；
M—结构相似的橡胶并用；B_1—饱和橡胶并用；B_2—非极性的不饱和橡胶并用；
B_3—极性橡胶并用；I_1—饱和与不饱和橡胶并用；I_2—极性与非极性的不饱和橡胶并用；
I_{B_2}—I_2的并用随极性差异的减小而靠近B_2

（二）共混体系的相结构形态与性能的关系

橡胶等聚合物的化学结构、分子量及分子量分布对共混体性能影响极大。近年来研究发现，除此以外，聚合物的高次结构，尤其是聚集态时的形态，包括共混胶中相结构形态，对产物的力学性能等能产生更为直接的影响，因此也更为重要。

在橡胶与橡胶或橡胶与塑料共混体中，最常见的是“海-岛”结构。这里，何种组分为连续相，何种组分为分散相，对共混体性能起着决定性作用。一般说来，连续相体现了共混体的基本性能，特别是对机械性能和应力应变性质，如模量、弹性和强度、溶胀等性能的影响较大。分散相对这些性能的影响则极为有限。例如顺丁橡胶与聚苯乙烯共混，在高温(140℃)下混炼的产物，连续相是聚苯乙烯，胶料硬度高，扯断伸长率低，压缩模量大，回弹性低。该胶料经常温（70～100℃）返炼后，连续相变为顺丁橡胶，则胶料具有明显的橡胶特性：硬度低，回弹性高、伸长率大，压缩模量小。见图5-4。

分散相对内耗生热、拉伸、气体扩散、传热、渗透、粘接和光学性能等方面性能的影响较大。例如两相共混体中含有塑料或另一种橡胶分散相“硬粒”，在受外力作用时，它能与连续相一起变形，因此能改善耐疲劳性能。

互贯串交错结构，为“海-海”形态，它往往既不具有一种聚合物的刚性，也不具有另一种聚合物的弹性，力学强度甚低。在共混体中应力求避免这种形态，但可以利用它制备母料，以降低共混能耗，提高分散效率，改善产品性能。

（三）影响相结构形态的因素

1．共混比

两种聚合物共混，一般是用量较多的组分形成连续相，较少者则形成分散相。例如丁苯橡胶与聚苯乙烯共混，其形态随聚苯乙烯含量增加而变化（见图5-5）。

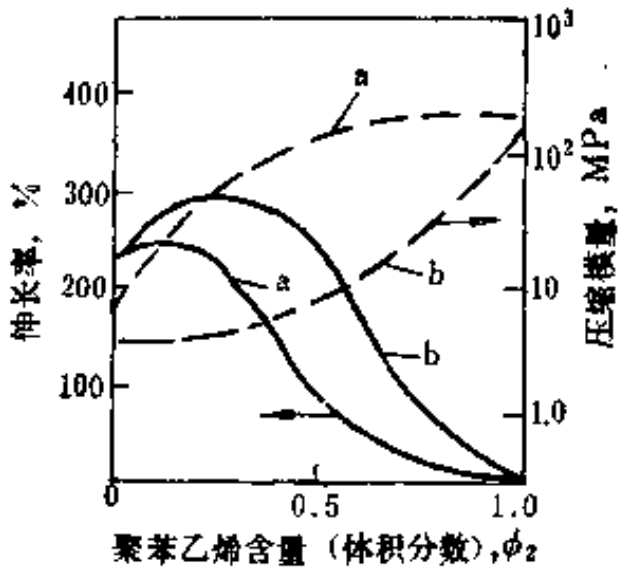


图 5-4 顺丁橡胶/聚苯乙烯共混物不同工艺胶料性能对比

a—140℃混炼胶；b—经70℃返炼胶

由图5-5可见，聚苯乙烯配比少时（a）为分散相，丁苯橡胶为连续相；随着聚苯乙烯配比量增加，聚苯乙烯分散相渐趋粘连（b）；进一步增加，形成两个连续相交错贯穿结构（c）；聚苯乙烯用量再增加时，发生相结构转变，即聚苯乙烯为连续相，而丁苯橡胶配比量较少者为分散相(d)(e)。

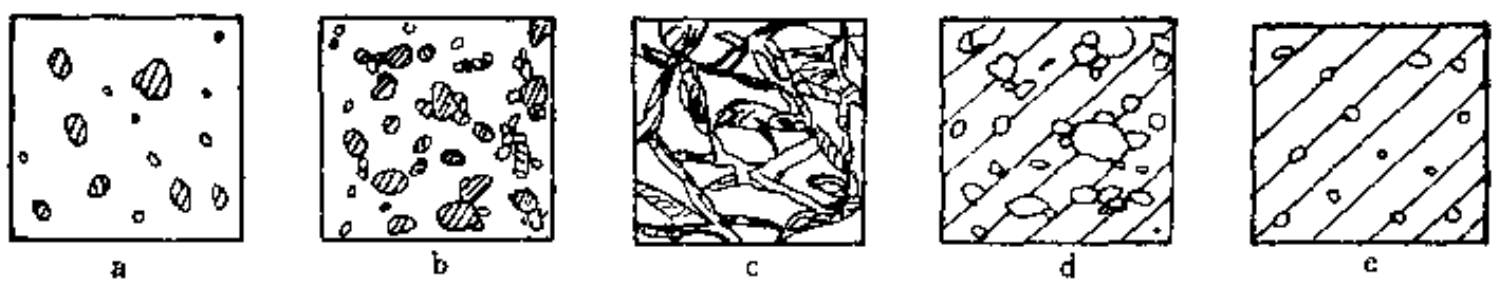


图 5-5 共混胶形态随配比的变化示意

丁苯橡胶与聚苯乙烯配比：a—90:10；b—60:40；c—50:50；d—40:60；e—10:90

热塑性橡胶与塑料共混时，组分用量对形态的影响也是如此。用热塑性橡胶SBS改性聚丙烯时证明，随着SBS用量比增加，分散相依次由稀疏粒状（6%）变为较密的粒状(12%)、链珠形状（25%）和互相交替的贯穿网结构（50%），当SBS用量为40%时，在共混体中出现贯穿网结构和粒状分散相结构共存的现象。

两种橡胶共混时，其形态构成也符合上述规律，如表5-1所示。

但是共混比对形态的影响并不是绝对的，有时含量多的聚合物也可能形成分散相。因为除了共混比外，聚合物粘度和内聚能也会影响共混胶的形态。

如表5-1所示，大多数橡胶以50/50并用量共混时，并不能得到交替结构，而往往一种为连续相，另一种为分散相。此时，粘度较低或内聚能较低的橡胶往往形成连续相。

即使如此，根据理论计算，当聚合物共混比多达74%（体积分数）时，一定会形成连续相；含量在26%以下的组分则一定形成分散相；组分在26～74%之间时要依具体条件而定。如图5-6所示。

根据上述原理，聚合物中加入粉状填充剂时，当用量多达74%（体积份)时，亦会趋向形成连续相。因此填充剂的理论用量上限为74%。另一方面，相转换不一定发生在共混比为

表 5-1　并用胶的胶相结构及其胶相区域的平均尺寸①　　单位：μm

并用体系	并用量，重量份			并用体系	并用量，重量份		
	25/75	50/50	75/25		25/75	50/50	75/25
SBR/NR	0.3/连续相	5.0/连续相	连续相/0.7	NBR-1/SBR	6.0/连续相	—	连续相/4.0
SBR/IIR	1.3/连续相	2.0/连续相	连续相/2.0	NBR-2/SBR	0.6/连续相	1.5交错结构	连续相/0.8
BR/IIR	0.2/连续相	2.0/连续相	连续相/2.0	CR/NR	2.5/连续相	4.0/连续相	8.0/连续相
SBR/BR	互容	互容	互容	CR/BR	0.3/连续相	—	连续相/1.0
SBR/E-BR	互容	互容	互容	EPM/NR	3.0/连续相	—	连续相/0.8
NBR-1/IIR	30.0/连续相	25.0/连续相	连续相/20.0				

① NBR-1——丙烯腈含量高的丁腈橡胶；
NBR-2——丙烯腈含量中等的丁腈橡胶；
E-BR——乳液聚合顺式聚丁二烯橡胶，含高芳烃油35份；
BR——高顺式1,4-聚丁二烯橡胶。

50%时，由于粘度和内聚能的影响，它大多偏离这一共混比，而发生在这一共混比的附近。

2．粘度

粘度对形态的影响遵从“软包硬”的原则，即粘度小的软组分容易形成连续相，粘度大的硬组分则易形成分散相。橡胶和塑料都是非牛顿流体，它们的粘度随温度和剪切速率而变化，温度升高，粘度下降。如图5-7所示。

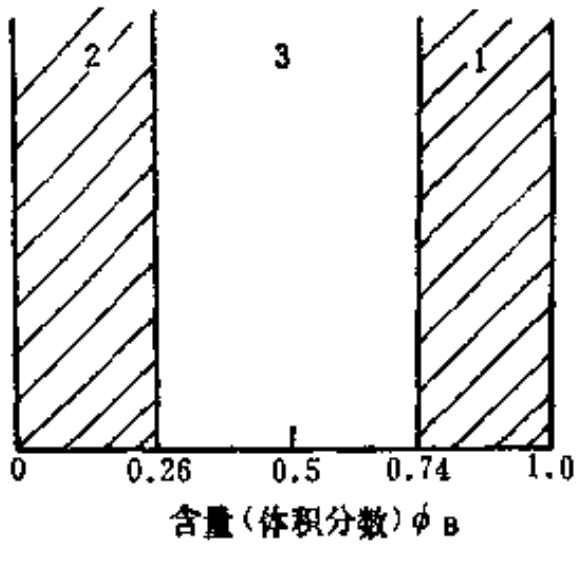


图 5-6　组分含量对相转换区域的影响
1—A分散相；2—B分散相；3—相转换区域

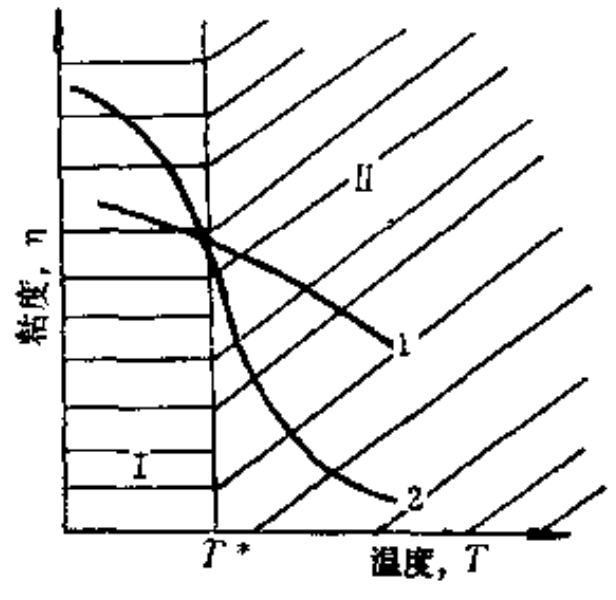


图 5-7　粘度随温度变化示意图
I—橡胶；2—塑料；Ⅰ—橡胶为连续相；Ⅱ—塑料为连续相

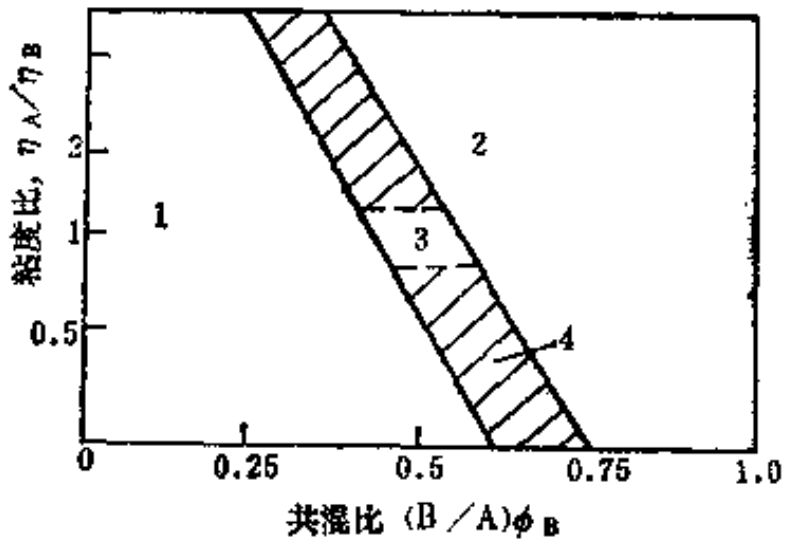


图 5-8两聚合物粘度比和体积比对共混形态的影响
1—A连续相区；2—B连续相区；3—两相连续相区；4—相转变区

图5-7中两条曲线交点为等粘度点，相应温度为等粘温度T^*。如果共混温度$T_{混}>T^*$，塑料因粘度较低，形成连续相；如果$T_{混}<T^*$，橡胶因粘度较塑料为低，形成连续相。在T^*附近，温度的微小变化会引起共混物料性能的很大变化，是产物性能不稳定的重要原因。

共混比和粘度比对形态的影响，可以用图5-8综合表示出来。

由图5-8可见，在测定两聚合物粘度后，可以按共混比变化，计算和预测某一组分为连续相或形成两个连续相的用量范围。

3．内聚能密度

内聚能密度表示分子间力的大小，分子间作用力大，不易分散，因此在共混体中趋向于形成分散相。如表5-1所示，氯丁橡胶与天然橡胶共混时，前者由于内聚能密度大，在用量达75%时，仍为分散相。

（四）分散相结构参数与性能的关系

聚合物共混往往会形成两相体系，其中分散相结构参数对共混胶的性能有很大影响，而影响较大的参数有分布均一性、分散相粒径及其分布，还有分散相模量（或硬度）等。

1．分布均一性

分布均一性系指共混得是否均匀，即分散相在连续相（分散介质）中浓度分布是否均匀。如图5-9所示，图中（a）的浓度变化很大，在不同部位取样，分散相的含量大不相同；（b）的浓度变化不大，在不同部位取样，分散相的含量基本一致。均一性又称均匀性，一般可用不均匀系数K_n来计算：

$$K_n=\frac{100}{C_0}\sqrt{\frac{\sum_1^i (C_i-C_0)^2 n_i}{n-1}} \tag{5-1}$$

式中 K_n——不均匀系数；

C_0——理想状态下完全均匀分散时分散相浓度；

C_i——任意取样时实测分散相浓度；

n——取样次数（$n\geqslant 10$）

i——同浓度试样的组数；

n_i——每组中同一浓度C_i的试样数。

式（5-1）表示了取样中混入物实际含量与理论含量的均方差异，取样应小，次数应多，并应从不同部位取样，一般不少于10个。其平均值具有统计性质。K_n值愈小，表示混合愈均匀。

均匀性主要取决于混炼时间和设备效率。一般说来，要求共混均匀，否则对性能将产生不利影响。

2．分散相粒径及其分布

分散相粒径，即分散相微粒大小，是指被分散物质的破碎程度，又称分散度。一般用平均算术直径$\bar{d}_n$和平均表面直径$\bar{d}_A$来表示：

$$\bar{d}_n=\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \tag{5-2}$$

$$\bar{d}_A=\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \tag{5-3}$$

式中 d——分散相的粒径；

n——分散相的粒子数。

一般说来，分散相粒径要求在3μm以下，5μm以上的大粒子会使共混体力学性能大大下降；但粒径过小（在0.3μm以下）也不一定对共混物力学性能有利。因为粒径大小对性能的影响主要是通过两相界面作用产生的，所以直接影响力学性能的是粒子的球体表面，而不是直径，因此引出平均表面直径$\bar{d}_A$。

但是即使$\bar{a}_A$值一样，其中分散相粒子的大小也可能是完全不一样的，它们的性能显然会相差很大。如图5-9所示。

对于图5-9所示的体系，若用其粒径分布曲线则可明显地表示出它们的差异(见图5-10)。

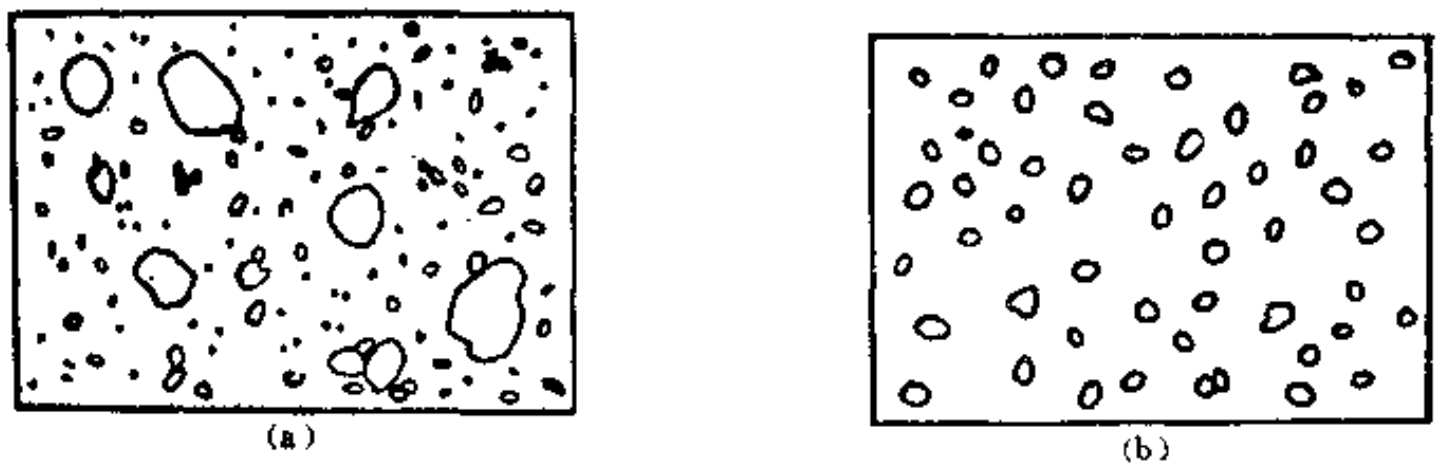


图 5-9　平均粒径相近而分布不同的两种共混体系示意

(a) 粒径分布宽；(b) 粒径分布窄

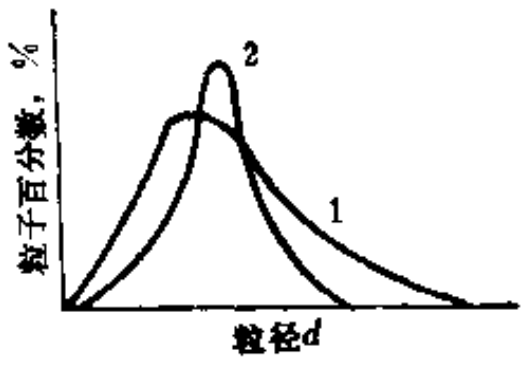


图 5-10　分散相粒径分布示意图

1—粒径分布宽；2—粒径分布窄

在图5-10中，一般说来不希望有较大的右侧拖尾存在，它说明尚有大量分散较差的大粒子存在，对力学性能不利。

分散相粒径对连续相中应力分布有重要影响（图5-11）。

由图5-11可见，在拉伸条件下，分散相微粒周围的连续相中应力随粒径减小而降低（图5-11 b）。最大应力发生在微粒周围连续相中，离相分界越远应力越小，并逐步达到恒定值。这种关系可用式（5-4）和式（5-5）来表示。

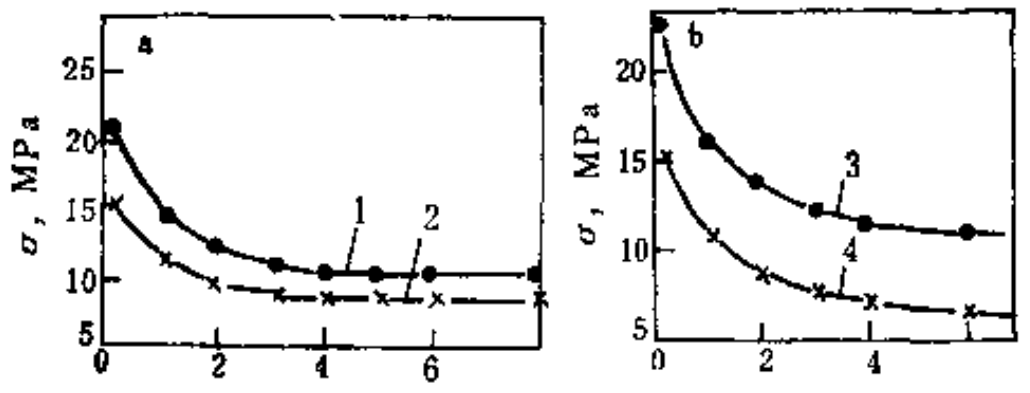


图 5-11　单轴拉伸下应力在分散相微粒周围连续相中的分布

分散相——丁腈橡胶-26(1)、丁苯橡胶СКМС-30АРК(2～4)；

连续相——丁苯橡胶СКМС-30АРК

在$E_{D\phi}/E_{DO}=3$，$e_{re}=87.5\%$时，微粒大小：1,2—3mm；3—1mm；4—2mm

$$\sigma=\frac{[\sigma_0^{(h_0)}m]^2}{2E}\left[1+\sqrt{1+\frac{4E^2}{[\sigma_0^{(h_0)}m]^2}}\right] \tag{5-4}$$

令$\Delta\sigma=\sigma_{max}-\sigma_L$

$$\sigma=\Delta\sigma[1-(X/L)C^{-(X-L)/L}]+\sigma_L \tag{5-5}$$

式中　σ——应力，MPa；

σ_{max}——最大应力，MPa；

σ_L——平衡应力，MPa；

E——所研究点上的弹性模量，MPa；（$E=\sigma_0^{(h_0)}m/\varepsilon$，$\varepsilon$为扯断伸长率）

$\sigma_0^{(h_0)}$——试样光谱值；

m——所研究点闪的光谱带顺序；

L——离微粒表面的距离，mm；

X——离微粒的距离，mm。

在图5-11及表5-2中：

ε_{rC}——多相体系的扯断伸长率，%；

$\varepsilon_{D\phi}$——分散相扯断伸长率，%；

$\varphi_{D\phi}$——分散相体积份，%；

ε_{DC}——连续相扯断伸长率，%；

φ_{DC}——连续相体积份，%；

当分散体系中含有粗大微粒时，连续相中会出现较大应力，从而会出现有利于产生细微裂纹的条件。

连续相中应力随分散相微粒尺寸减小而降低的原因与微粒变形特性有关。因为分散相微粒变形的增大会导致相界面应力和连续相的平均应力的降低，而微粒尺寸的减小会使其变形程度增大，如图5-12所示。

由图5-12可见，同样性质微粒的变形程度会随其尺寸不同而变化，当微粒尺寸减小时，其扯断伸长率会相应增大。在其它共混胶体系中也出现同样规律。显然，产生这一现象的原因是：微粒直径减小时，其表面面积和体积会分别随其直径的平方和立方成比例地减小，而经过其表面传递来的应力，即体积缩小了的微粒所承受的应力则相应成比例地增大，从而导致变形增大。

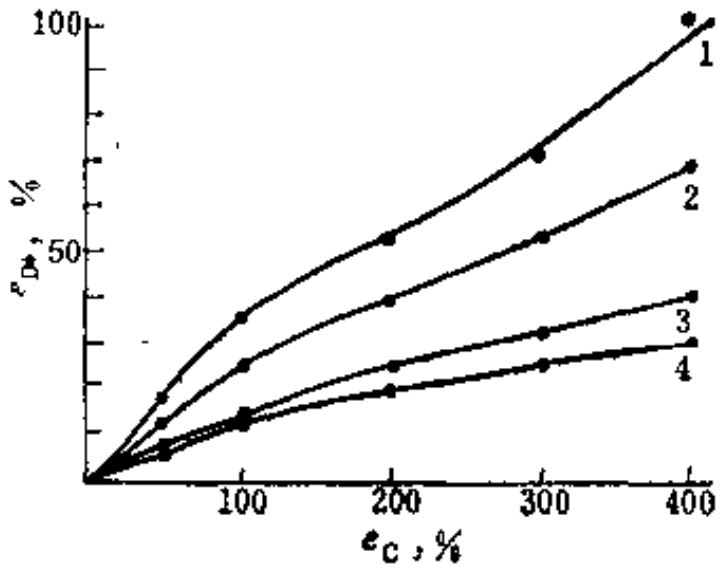


图 5-12 分散相微粒伸长率($\varepsilon_{D\phi}$)与共混胶伸长率的关系

连续相——丁苯橡胶СКМС-30АРК；分散相——丁腈橡胶 СКН-40分散相粒径 (nm)：1—89；2—113；3—258；4—295

根据微粒粒径与承受应力之间的这一关系，可以看到，当微粒尺寸增大时，其本身应力降低，而连续相中应力增大；相反，当微粒尺寸减小时，其本身应力增大，而连续相中应力降低（见表5-2）。

如表5-2所示，在分散相为丁腈橡胶СКН-40 5%体积份的共混胶中，当微粒平均尺寸为106nm时，其400%定伸应力$\sigma_{D\phi}=1.08$MPa；当微粒平均尺寸增大到 256nm 时，其400%定伸应力 $\sigma_{D\phi}=0.62$MPa，粒径小者比粒径大者为高。但是，两者连续相中的应力却与此相反，它们分别为0.99MPa和1.03MPa。

由此可见，降低共混体系中连续相的应力，使分散相承受所传递的稍高应力，会有利于防止相界处和连续相中微细裂缝的生成和增长。并能对硫化胶的物理机械性能产生一定影响，如图5-13所示。

由图5-13可见，随着分散相微粒体积含量增加，共混硫化胶的定伸应力和拉伸强度均相应增大。微粒尺寸的减小，能较大幅度地提高定伸应力、拉伸强度和疲劳强度。

表 5-2　共混胶应力-应变性能与分散相尺寸的关系①

体系伸长率，%	平均尺寸为106±5nm微粒					平均尺寸为256±5nm微粒				
	σ_{rc}, MPa	$\varepsilon_{D\phi}$, %	$\sigma_{D\phi}$, MPa	ε_{DC}, %	σ_{Dc}, MPa	σ_{rc}, MPa	$\varepsilon_{D\phi}$, %	$\sigma_{D\phi}$, MPa	ε_{Dc}, %	σ_{Dc}, MPa
95%丁苯橡胶+5%丁腈橡胶										
100	0.28	56	0.54	102	0.26	0.26	32	0.26	104	0.26
200	0.53	98	0.64	205	0.47	0.43	56	0.43	207	0.48
300	0.80	142	0.88	308	0.71	0.76	75	0.52	312	0.74
400	1.13	177	1.08	411	0.99	1.05	94	0.62	416	1.03
90%丁苯橡胶+10%丁腈橡胶										
100	0.31	66	0.41	103	0.26	0.29	55	0.43	105	0.26
200	0.63	120	0.75	208	0.48	0.59	97	0.63	214	0.50
300	0.96	170	1.04	314	0.76	0.90	140	0.87	317	0.78
400	1.28	215	1.29	420	1.06	1.19	180	1.09	425	1.09
80%丁苯橡胶+20%丁腈橡胶										
100	0.40	73	0.51	106	0.27	0.38	60	0.45	110	0.27
200	0.78	125	0.75	218	0.51	0.68	115	0.73	221	0.51
300	1.18	183	1.04	329	0.82	1.05	160	0.98	335	0.84
400	1.55	238	1.41	440	1.14	1.33	204	1.22	460	1.17

① $\varepsilon_{D\phi}$, $\sigma_{D\phi}$分别为分散相应变和应力；ε_{DC}与σ_{DC}分别为连续相应变和应力；连续相为丁苯橡胶CKMC-30APK；分散相为丁腈橡胶CKH-40；$E_{D\phi}/E_{DC}=2.7$。

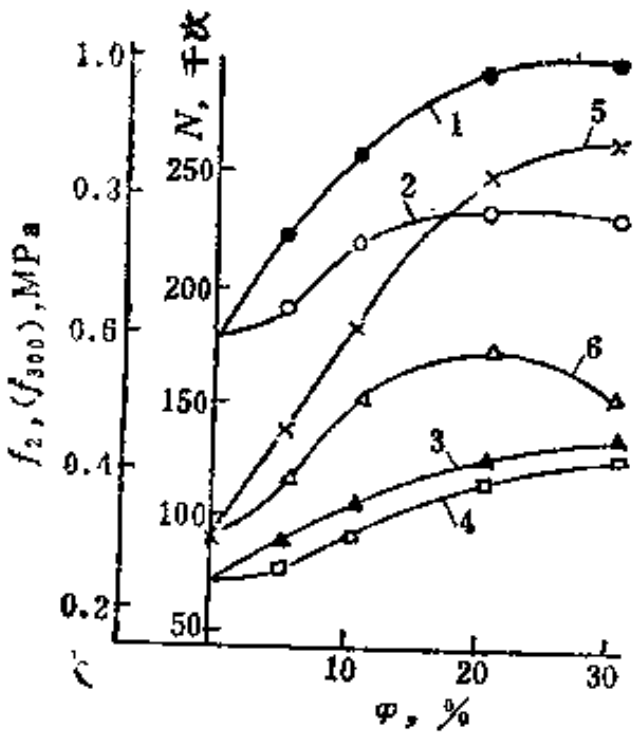


图 5-13　分散相体积含量φ和微粒尺寸对共混胶物理机械性能的影响

连续相——丁苯橡胶CKMC-30APK；分散相——丁腈橡胶CKH-40；1,2—拉伸强度f_2；3,4—300%定伸应力f_{300}；5,6—150%多次拉伸疲劳强度N；微粒平均尺寸：1,3,5—106nm；2,4,6—256nm

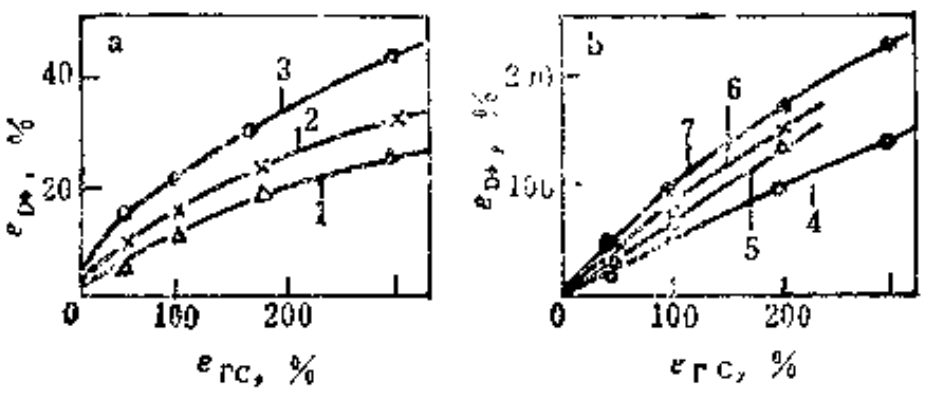


图 5-14　粉碎硫化胶微粒在连续相中的变形与相硬度比($E_{D\phi}/E_{DC}$)的关系

a—分散相为丁腈橡胶CKH-40，连续相为丁苯橡胶CKMC-30APK；b—分散相为顺丁橡胶；连续相为顺丁橡胶；$E_{D\phi}/E_{DC}$：1—3.23；2—2.62；3—1.85；4—1.12；5—1.0；6—0.63；7—0.56

Mcck Garry等发现，将塑料加入橡胶时，若分散相粒径在0.5～3μm，可获得补强效果。Cigna用顺丁橡胶改性聚苯乙烯时，分散相粒径达1.3μm，可以显著提高塑料的抗冲击性能。为了提高ABS塑料的抗冲击性能。共混体中分散相胶粒粒径以1.3μm为宜，若大于5μm，则共混物的力学性能将急剧下降。

顺丁橡胶与丁苯橡胶(50:50)共混时，分散相粒径大小（炼胶薄通次数的函数）对硫化胶性能有一定影响。当薄通24次后，拉伸强度达到最高值，伸长率和300%定伸应力趋于一定值。这也说明，经过一定薄通次数已经足够，胶相分散度已符合要求，不必过分追求过高的分散度，否则会使高分子链段进一步断裂，引起天然橡胶等胶种降解，导致撕裂性能等下降。

3．分散相弹性模量或硬度

分散相微粒模量（或硬度），特别是它与连续相模量的比值对体系的基质——连续相变形程度和应力大小具有重要意义。相模量比值对变形特性的影响如图5-14所示。

由图5-14可见，随着分散相微粒硬度的降低，即相模量比值降低，连续相的形变程度也逐步减少。分散相微粒与连续相变形特性之间的这种关系可用式(5-6)来描述。

$$\varepsilon_{DC}=(\varepsilon_{rC}-\varepsilon_{D\phi}\phi_{D\phi})/\phi_{DC} \qquad (5\text{-}6)$$

由式（5-6）可见，在所研究的范围内，微粒伸长一般总比体系伸长为低，即使在微粒硬度比连续相低得多的情况下也是如此。只有当微粒硬度比连续相硬度低3/5～2/3时，分散相才能与体系具有相同的变形。

产生这一现象的原因是因为高聚物共混体中有一定厚度链段界面层存在。当外力作用从连续相向分散相微粒传递时需经过内聚能较低的界面过渡层，在此会发生应力松弛。因此，即使连续相硬度较高（$E_{D\phi}/E_{DC}<1$），微粒变形也会滞后于连续相变形。

相模量比值对微粒周围连续相中的应力分布的影响如图5-15所示。

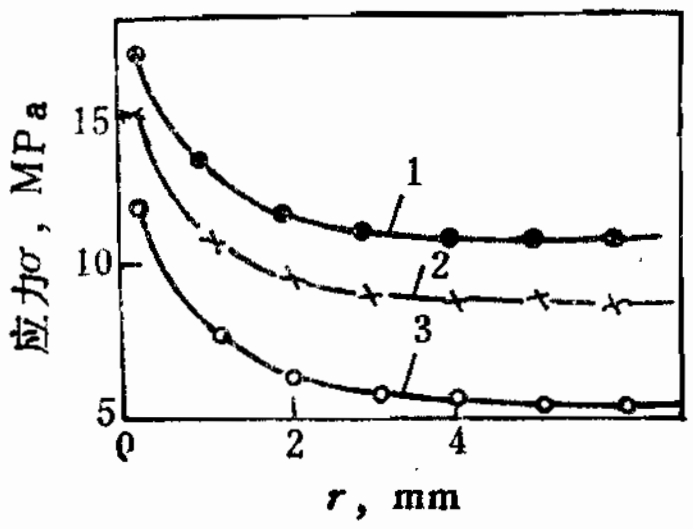


图 5-15 模量比值对分散相微粒周围连续相中应力分布的影响

分散相微粒—丁苯橡胶CKMC-30APK，直径3mm；连续相—丁苯橡胶CKMC-30APK；体系伸长ε_{rc}为87.5%；模量比值$E_{D\phi}/E_{DC}$：1—3；2—2.5；3—1.5

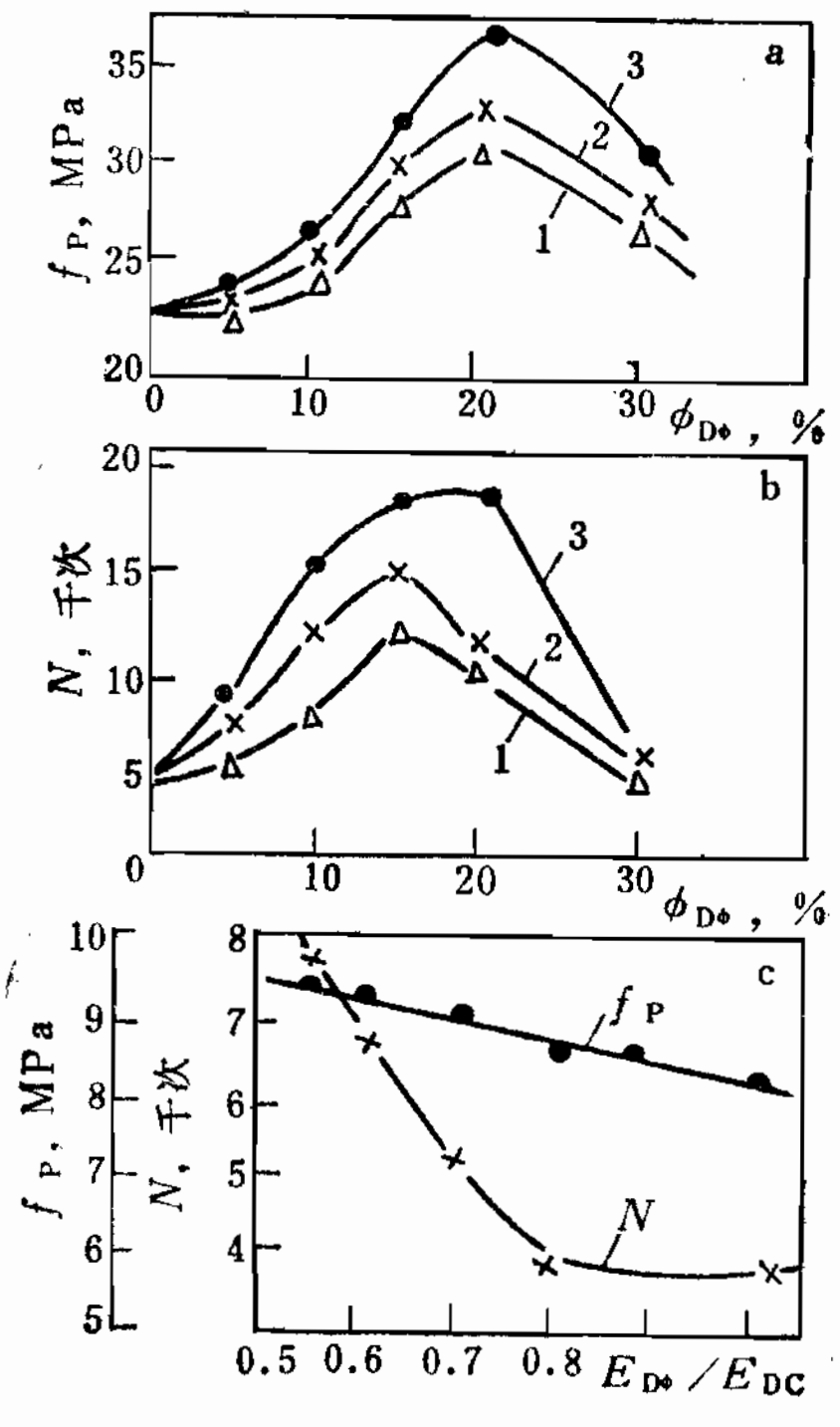


图 5-16 共混胶拉伸强度f_p和耐久性N与相模量比和分散相体积分数$\phi_{D\phi}$的关系

a,b—连续相为丁苯橡胶CKMC-30APK；分散相为丁腈橡胶CKH-40；$E_{D\phi}/E_{DC}$：1—3.23；2—2.62；3—1.92；c—顺丁橡胶/顺丁橡胶；$\phi_{D\phi}$=10%(体积)；分散相粒径为250nm；多次拉伸率为250%

由图5-15可见，较高的应力发生在较硬微粒的附近；距相界越远，应力越低，然后趋于恒定。随着分散相微粒硬度的降低，即相模量比值的降低，连续相中应力也逐步降低。

分散相微粒模量（硬度）的降低，导致连续相变形和应力降低，从而改善了共混胶的物理机械性能（见图5-16）。

如图5-16所示，分散相模量的降低导致拉伸疲劳强度N的增大和拉伸强度f_p的提高。无论对于“柔软介质中硬微粒”体系，还是对于“硬介质中柔微粒”体系都是如此。

同时，随着相模量比值的降低，共混胶疲劳强度的极值向分散相微粒含量高区偏移。这说明，此时微粒周围最大应力区域有所缩小。

因此，要提高共混胶的物理机械性能，必须增加链段溶解层——界面层厚度，并用配合工艺方法降低分散相微粒的硬度。因此，改善共混胶物理机械性能最简单且相当有效的方法之一是，通过改变填料在共混胶组分之间的分布，主要是减少炭黑在分散相中的浓度即可降低分散相微粒的硬度。以顺丁橡胶与丁腈橡胶CKH-40(1:1)共混胶为例，分散相丁腈橡胶微粒中炭黑含量较低时硬度较低，共混硫化胶的物理机械性能则获得改善（见表5-3）。

表 5-3　分散相中炭黑含量对顺丁橡胶与丁腈橡胶(1:1)共混胶物理机械性能的影响

混炼条件和炭黑分布	1	2	3	混炼条件和炭黑分布	1	2	3
辊筒转数，r/min	60	20	20	在连续相顺丁橡胶中	49	56	63
混炼温度，℃	100	100	60	拉伸强度，MPa	15.1	16.7	17.0
混炼时间，min	6	18	18	扯断伸长率，%	310	340	350
炭黑在两相中的含量，%				撕裂强度，kN/m	45	46	56
在分散相丁腈橡胶CKH-40中	51	44	37	电阻率，，$\mu\Omega\cdot m$	0.116	0.077	0.020

（五）影响分散相粒径的因素

共混体系中分散相粒径要求在3μm以下，最好在0.5～1μm。为了控制适当 分散度，首先应当了解各种影响因素的作用。

共混 分散过程实际上是一个动态平衡过程：一方面，在剪切应力场作用下，分散相不断破碎；另一方面，在分子热运动下，分散相粒子又重新集聚。达到平衡后，才能获得一定条件下的平衡粒径大小。可用下式表示为：

$$R^*=\frac{(12/\pi)\rho\sigma\phi_d}{\eta\dot{\gamma}-(4/\pi)\rho\phi_d E_{dk}} \tag{5-7 a}$$

或写成

$$R^*=\frac{12\rho\sigma\phi_d/\pi\eta\dot{\gamma}}{1-4\rho\phi_d E_{dk}/\pi\eta\dot{\gamma}} \tag{5-7 b}$$

式中　R^*——分散相平均粒径；

ϕ_d——分散相含量（体积分数）；

σ——分散的界面张力；

E_{dk}——分散相的破碎能（宏观断裂能）；

η——连续相粘度；

$\dot{\gamma}$——剪切速率；

ρ——有效碰撞几率。

由式(5-7a)可见，提高粘度(η)、剪切速率($\dot{\gamma}$)，或降低ϕ_d、σ及E_{dk}值，都可以使粒径R^*减小，提高分散度，这一结论与实际完全相符。

影响分散相粒径的主要因素有混炼时间、分散相含量、组分粘度、组分溶解度参数、结构相似性、加工温度、分散剂和共混历程等。

1．混炼时间和分散相含量

分散相粒径大小与混炼时间的关系如图5-17所示。随着混炼时间增加，分散粒径迅速减小，但达到一定大小时，趋向平坦，不再减小，因此，在实际生产中，过分延长混炼时间，并不能提高分散度，反而浪费能量消耗。

由图5-17可见，分散相含量对分散有明显影响。一般随着分散相含量增加，分散度减小。因为含量高，粒子碰撞聚集几率增大，平衡粒径也大，达到平衡的时间也长。高含量分散相粒径曲线2在低含量曲线1之上。

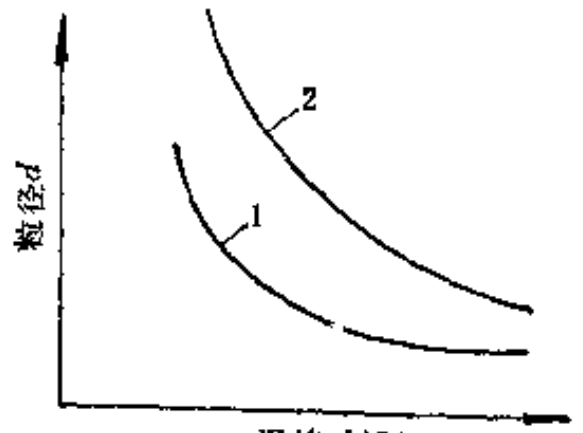


图 5-17　分散相粒径与混炼时间的关系
1—低含量；2—高含量

2．聚合物粘度

两种高聚物共混时，若组分粘度相等或相近，则分散相粒径最小，分散效果最好，见表5-4和表5-5。

表 5-4　顺丁橡胶与天然橡胶并用时分散相粒径

顺丁橡胶分子量，万	顺式含量，%	分散相粒径，μm	顺丁橡胶分子量，万	顺式含量，%	分散相粒径，μm
120	94	3～70	50	92	1～4
100	94	2～40	28	92	1～13
75	93	0.6～2			

表 5-5　共混胶分散相粒径

共混胶体系（共混比50/50）	门尼粘度（ML_{1+4}，100℃）	分散相粒径，μm	共混胶体系（共混比50/50）	门尼粘度（ML_{1+4}，100℃）	分散相粒径，μm
高门尼丁苯橡胶/天然橡胶	90/53	6	反式丁二烯/顺式丁二烯	12/46	0.5
天然橡胶/丁苯橡胶	53/50	2	丁苯橡胶-40/丁苯橡胶-15	75/68	1
氯丁橡胶/丁苯橡胶	53/52	0.5	天然橡胶/异戊橡胶	55/50	2
	45/52	0.5	天然橡胶/丁基橡胶	53/45	1
高顺式顺丁橡胶/天然橡胶	50/53	0.5	丁苯橡胶/顺丁橡胶	50/49	2
天然橡胶/古塔波胶	53/128	0.2～1.0			

由表5-4和表5-5可见，组分粘度越相近，分散相粒径越小，这一规律对高聚物共混普遍适用。在此条件下，分散相粒径一般可达0.5～2μm，大体上已达到炼胶机剪切应力的极限值。

为了利用等粘共混原则获得有效分散，对共混组分的粘度应予以调整，然后进行共混加工。粘度调整方法一般有三种。

① 在粘度大的组分中加入软化剂或充油，以降低粘度；或在粘度小的组分中加入炭黑等填料，以提高粘度。

② 利用流变曲线，确定粘度相等时的适宜加工温度和剪切速率。

③ 选择适当分子量和牌号的高聚物（塑料或橡胶）品种，因为高聚物分子量对粘度影响很大。

3．溶解度参数

两种橡胶或塑料的溶解度参数相差小时，分散相粒子较细，相反则较粗。因为溶解度参数相近，橡胶分子在机械力作用下，容易互相扩散，导致胶相结构较细。相反，则不易扩散，故胶相结构较粗。

4．结构相似性

结构相似，包括极性相近的橡胶与塑料，容易共混，获得较细的分散相结构。例如高顺式聚丁二烯橡胶与天然橡胶共混时，其分散相结构为0.5μm左右；而高反式聚丁二烯与天然橡胶共混时，其分散相粒径增大，约达2μm左右。

5．加工温度

这里所指温度是共混胶料后续加工温度，如硫化温度和注压温度等，而不是混炼温度，共混胶料中分散相粒径是在一定条件下的平衡粒径。在后续加工高温条件下，有可能出现已分散粒子重新集聚过程。所以共混料在高温硫化时粒径可能增大，性能可能显著降低。试验表明，橡胶-聚乙烯共混胶硫化时，温度达160℃以上者，拉伸强度降低将近一半（从17MPa降到10MPa）。其它橡塑共混胶料在高温下压出或注压成型也出现由于分散相集聚而使性能下降的现象。橡塑共混体系是热力学不稳定体系，它依靠组分粘度特别大而无法分相才能获得稳定，所以共混胶料要尽可能避免高温加工条件。

6．增容剂

在共混胶中，界面越大，两相分子间作用力的差异越大，界面能就越大。从能量观点看，分散过程是界面增加的过程，也是能量消耗的过程。分散越细，则需要耗能越多。因此，能降低界面张力的物质就可以提高分散效果。表面活性剂是一种能降低物质界面张力的材料，将它应用于橡胶与聚合物共混体系就能提高分散效果，这种能促进相容和分散的物质即称为增容剂。

增容剂能改善不同极性、不同溶解度的橡胶与聚合物之间的浸润性，改善分散效果和加快分散速度。某些树脂和橡胶都可以作为并用胶的增容剂。

丁腈橡胶与三元乙丙橡胶(70:30)共混时，加入增容剂40MR（脂肪烃-环烷烃-芳香烃树脂混合物），分散相分散度可提高10倍，混炼时间能显著缩短（见图5-18），而硫化胶具有较高的拉伸强度和耐臭氧能力。

丁腈橡胶与氟橡胶Viton B-50共混（40:60）时，加入10份乙烯基丙烯酸酯弹性体作增容剂，可提高分散效果，促使氟橡胶成为连续相，使硫化胶具有良好的耐酸性汽油性能。

7．共混历程

共混历程对分散相粒径有很大影响。陈耀庭等人研究证明，对于组分相同的高聚物共混体系，采用两段共混获得的分散相粒径度比一段共混者为高，它能使共混胶达到较为理想的分散状态。

两段共混工艺的重要原则是，首先制得共混母胶，形态必须呈两个连续相的交错贯串结构，然后再按预定配比加入所剩聚合物组分。例如，热塑性橡胶SBS与聚丙烯PP(12:82)共混时，采用两段共混法，先以SBS:PP=50:50配比制备母胶，形成交错贯穿结构，然后再加入所剩PP稀释至SBS含量为12%。其共混结果为SBS分布均匀，分散粒径约为1μm左右。而

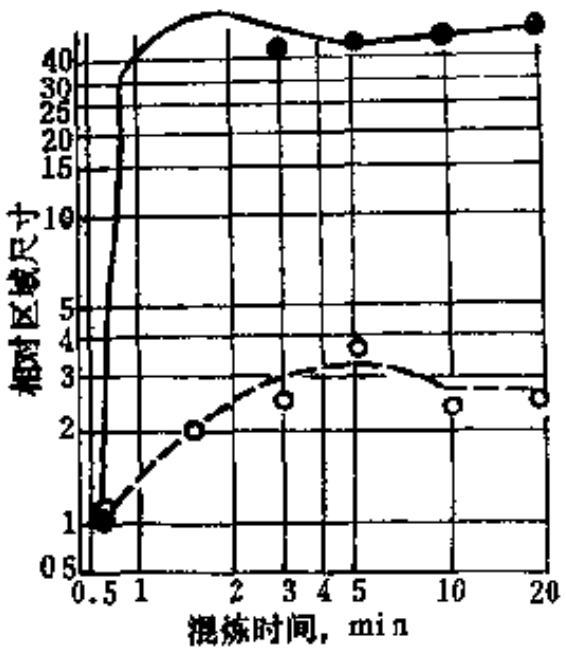


图 5-18 分散程度与混炼时间的关系

○—无增容剂；●—含增容剂

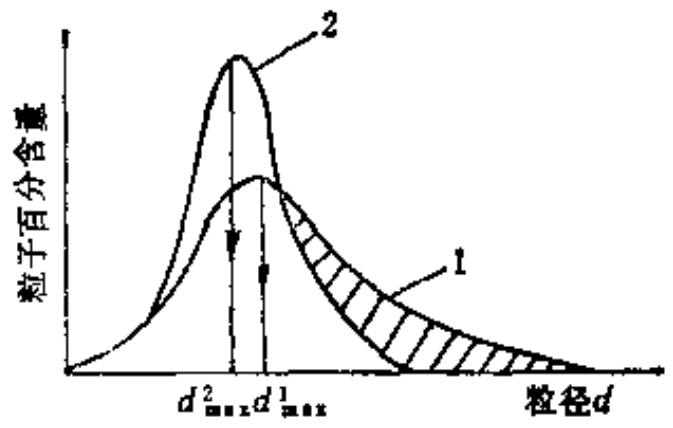


图 5-19 两种共混方法粒径分布曲线对比

1——一段共混法；2—两段共混法

用一段共混法制得的共混料的分散相粒径与分布均匀性远比两段共混者为差。电子显微镜研究表明，采用两段共混，不仅分散相粒径小，而且分布曲线比较对称，大粒径尾部大幅度减少（见图5-19）。用同样对比方法共混天然橡胶与聚乙烯（90:10）时，也获得类似结果，其性能如表5-6所示。

表 5-6 两段共混与一段直接共混产品性能对比

性 能 指 标	一段直接共混	两段共混	性 能 指 标	一段直接共混	两段共混
拉伸强度，MPa	22.3	33.7	500%定伸应力，MPa	5.2	6.6
扯断伸长率，%	807	872	永久变形，%	38	36

由表5-6可见，两段共混法的产品性能大大超过直接共混法。

两段共混法具有广泛适用性，这在SBS与聚苯乙烯、乙丙橡胶与聚丙烯等共混中也得到证明。用它可以调整和控制分散相粒径大小和分布。

（六）第三组分在共混胶中的分布及其影响因素

填充剂、硫化剂、防老剂和稳定剂等第三组分对共混胶的性能影响极大，由于共混体系中不存在多相结构，第三组分在连续相和分散相中的分布是不相同的，这必将影响产品的性能。以天然橡胶与合成橡胶共混为例，炭黑在两组分中的分布如图5-20所示。

由图5-20可见，炭黑在共混胶两组分中的分布是不均匀的，硫化剂、促进剂和防老剂等也有类似情况，如果硫化剂和促进剂都分散到塑料相中，那将严重影响硫化；如果塑料稳定剂大量进入橡胶相，则塑料耐老化性能将大幅度下降；如果填充剂分布不当，则严重影响共混胶的强度。在天然橡胶与高不饱和合成橡胶共混胶中，炭黑在合成胶相中含量较多，起补强作用，提高了共混胶的强度。在天然橡胶与低不饱和度橡胶（如丁基橡胶和乙丙橡胶）共混胶中，炭黑则大多分布于天然橡胶相，明显降低了共混胶的强度。为了使共混胶获得良好性能，必须使炭黑在共混胶两相中合理分布。这里主要论述炭黑等填充剂的分布，其它类型配合剂组分将在以下部分介绍。

研究表明，影响炭黑在共混胶中分布的主要因素有三个：聚合物组分粘度、炭黑与聚合物亲和性以及共混方法。

1．聚合物组分粘度

一般炭黑倾向于较多地进入粘度较低的橡胶等聚合物组分，因为低粘度橡胶容易湿润炭黑，如图5-21所示。

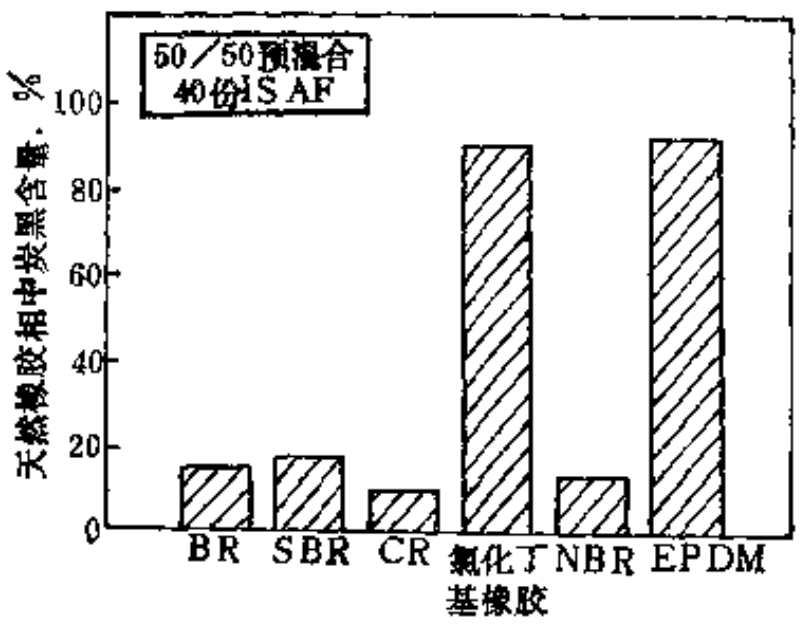


图 5-20　炭黑在天然橡胶与合成橡胶共混体中的分布

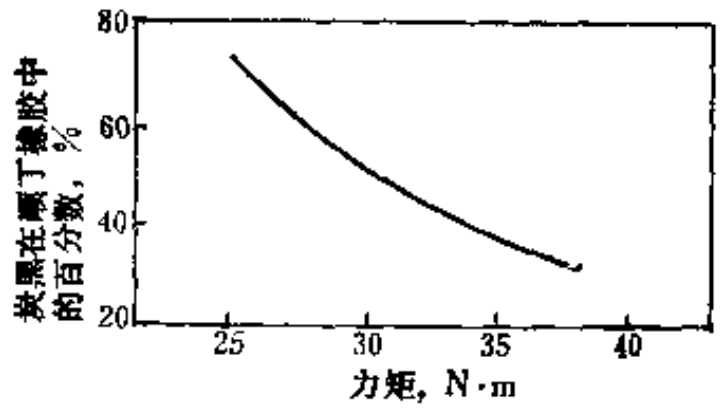


图 5-21　炭黑在顺丁橡胶中的含量与粘度（密炼式粘度计的力矩值）的关系

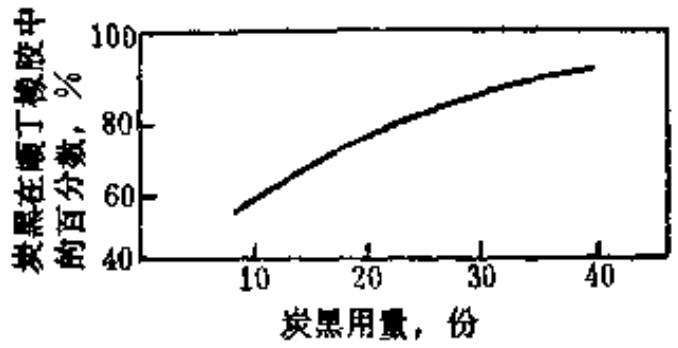


图 5-22　中超耐磨炉黑在天然橡胶/顺丁橡胶共混体系中的分布

由图5-21可见，在天然橡胶/顺丁橡胶（50:50）共混胶中，加入20份中超耐磨炉黑，用周转短式粘度计测量，粘度以力矩（N·m）表示，并用相差显微镜观察。结果表明，若天然橡胶粘度不变（力矩值20N·m），共混不同粘度的顺丁橡胶，则顺丁橡胶中的炭黑含量随着它的粘度增大而减少。其它共混橡胶中，炭黑也较多分布于低粘度组分。

如图5-22所示，在天然橡胶/顺丁橡胶（50:50）共混体系中，当炭黑为40份时，它在顺丁橡胶相中含量约为90%。

2．炭黑与橡胶的亲和性

炭黑与各种橡胶的亲和性不同。图5-21试验证明，当天然橡胶粘度计力矩值为20N·m，顺丁橡胶粘度值为30N·m时，炭黑在此两种橡胶相中数量相等，说明炭黑对顺丁橡胶的亲和性强于天然橡胶。由此可见，在共混胶中，炭黑一般较多地进入与之亲和性较大的橡胶组分。

炭黑与橡胶的亲和性，主要决定于橡胶的不饱和度和分子链柔性。顺丁橡胶不饱和度较高，分子链柔性大，易于湿润炭黑，所以表现出较大的亲和性。根据Callan试验，炭黑对橡胶的亲和性按照如下顺序递减：

顺丁橡胶＞丁苯橡胶＞氯丁橡胶＞丁腈橡胶＞天然橡胶＞三元乙丙橡胶＞丁基橡胶。

填充剂极性也会影响其在共混胶中的分布。以三种填充剂用量为70份，进行试验，结果如表5-7所示。

由表5-7可见，正常中超耐磨炉黑在共混胶中的分布符合上述亲和性大小的顺序。氯化后的中超耐磨炉黑，表面极性增大，与天然橡胶亲和性增加，与顺丁橡胶湿润性减弱，所以在天然橡胶相中含量增加。二氧化硅表面含有羟基，易与天然橡胶中蛋白质成分相结合，所以较多地分布在天然橡胶相中。

表 5-7　三种填充剂在NR/Cl-IIR和NR/BR共混胶中的分布情况①

并用胶	填充剂在天然橡胶中的分布，%		
	正常的中超耐磨炉黑	化学氧化的中超耐磨炉黑	沉淀二氧化硅
天然橡胶/氯化丁基橡胶②	88	91	90
天然橡胶/顺丁橡胶	28	60	70

① 系指混炼方法，先将两种橡胶混合做成并用胶，然后再加入填充剂。
② 系指氯化丁基橡胶中含氯量为1.1%，对极性的改变不显著。

3．共混方法

共混工艺对炭黑在共混胶中的分布有明显的影响。以天然橡胶/顺丁橡胶（50:50）共混胶中加入20份中超耐磨炉黑为例，采用四种不同共混工艺，其加料顺序和结果如表5-8所示。

表 5-8　炭黑在NR/BR(50:50) 共混胶中的分布

混炼方法	加料顺序	炭黑在顺丁橡胶相中的分数，%
第一种	（顺丁橡胶＋天然橡胶）→＋炭黑	75
第二种	（顺丁橡胶＋炭黑）＋（天然橡胶＋炭黑）	59
第三种	（天然橡胶＋炭黑）→＋顺丁橡胶	40
第四种	（天然橡胶＋炭黑）→热处理①→顺丁橡胶	18

① 在胶料中加入*N*-甲基-*N*，*N'*二亚硝基苯胺，在154.4℃下热处理10分钟。

由表5-8可见，炭黑总是较多地集中分布于顺丁橡胶相，当炭黑/天然橡胶母炼胶与顺丁橡胶共混时，炭黑会向顺丁橡胶相转移。随着天然橡胶与炭黑结合力的增强，转移量减少。在其它共混体系中也有类似转移现象，例如炭黑可以从天然橡胶相向丁腈橡胶相转移，也可以从乙丙橡胶相向丁基橡胶相转移。

炭黑的合理分布是共混胶获得良好性能的必要条件。一般来说，不同性质的橡胶对炭黑的需求也不同。自补强橡胶在伸长时能产生结晶，如天然橡胶，需要炭黑量较少；非自补强橡胶，如丁苯橡胶等合成橡胶，则需要炭黑量较多。因此，共混胶中并非要求炭黑在两胶相中平均等量分布，而要求合理分布，即非自补强胶相中，要求含炭黑量多些，而自补强胶相中炭黑含量少些，此即炭黑合理分布的原则。根据这一原则，控制和调整炭黑合理分布，就能获得性能良好的共混胶。以天然橡胶与顺丁橡胶（50:50）共混为例，加入40重量份中超耐磨炉黑的硫化胶性能随炭黑分布的变化如图5-23所示。

由图5-23可见，共混胶拉伸强度随着炭黑在顺丁橡胶相中分布量增加而增大；抗撕强度在炭黑含量（顺丁橡胶相中）为60%时，出现最大值。就是说这是一个平衡值，当炭黑在顺丁橡胶相中含量大于或小于60%时，天然橡胶相或顺丁橡胶相补强效果降低，会影响共混胶整体性能。由于天然橡胶抗撕强度高于顺丁橡胶，所以一般以炭黑的这一平衡偏于顺丁橡胶相中多一些为宜。此时，共混的滞后损耗、动态损耗角、生热和固弹性等性能亦均佳。这种炭黑在共混胶的分布对应于硫化胶性能的平衡值方法，在其它共混胶中也都适用。

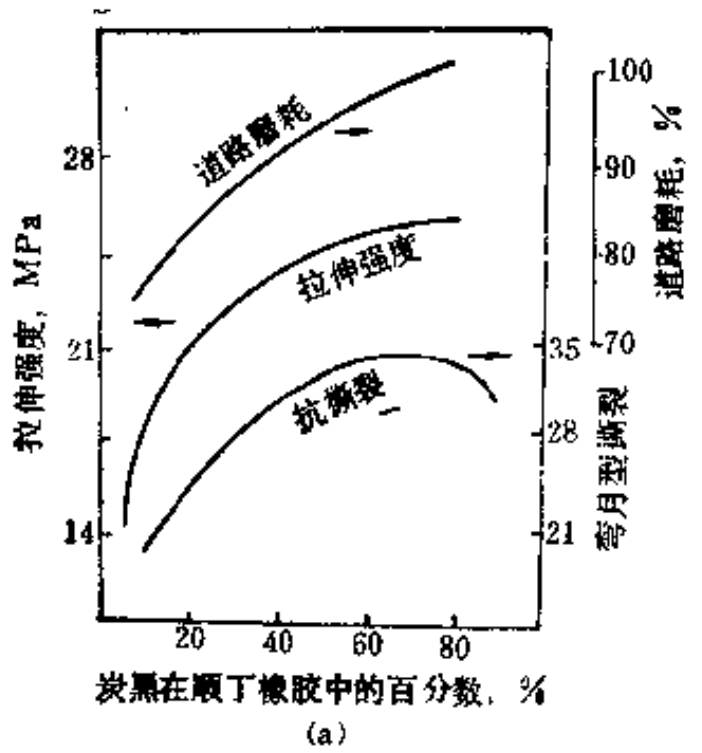


图 5-23　天然橡胶/顺丁橡胶共混胶性能与炭黑分布的关系

二、共混体系的界面层结构及其与性能的关系

（一）共混体系的界面层结构形态

在两相之间始终存在着过渡层，即界面层。1970年日本藤本邦彦用核磁共振法测定炭黑天然橡胶微区结构时发现，包围在炭黑粒子外部的橡胶界面层，厚度为4.5～5.0nm；二甲基低聚物在钢表面上存在界面层；聚合物与聚合物交接面上可能形成各种形式的界面层。最典型的是聚合物链段溶解、扩散生成的界面层。通常认为这种聚合物界面附近的分子排列如图5-24所示。

图5-24中A与B间的区域就是有一定厚度的界面层，在界面层中分子链段是相容状态。界面层中分子链的排列受到界面的约束，不能分别通过A面和B面。从热力学观点来看，这将引

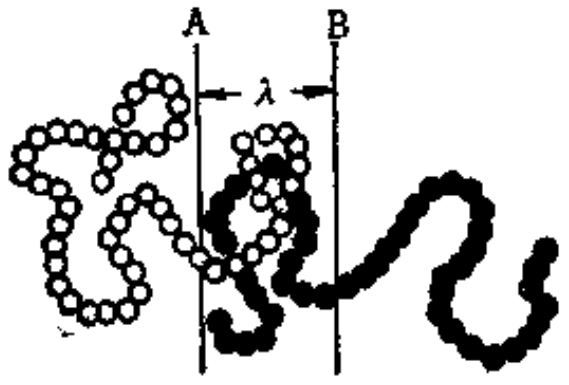


图 5-24　界面层中的分子链

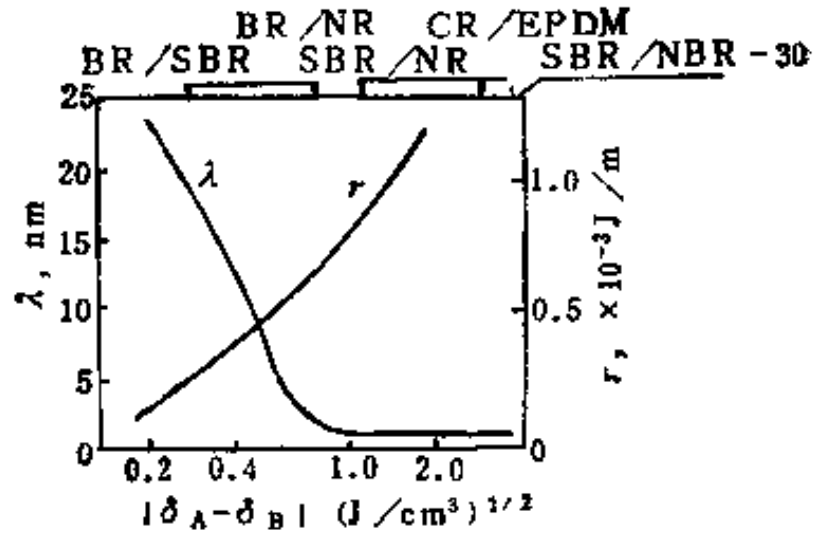


图 5-25　共混橡胶界面层厚度与界面能

$M_A=M_B=10^6$；　$(ns^2)^{1/2}=7.6\times10^{-3}M^{1/2}$；　$T=300K$

起熵的降低。界面层愈薄，对排列熵愈不利；但是界面层厚度增大，不同聚合物分子链的接触必然增大，在能量方面是不利的。对典型共混橡胶计算所得的界面层厚度与界面能如图5-

25所示。不同研究者对界面厚度的计算和测定结果很不相同，从几纳米到数百纳米或几个μm。一般认为在1nm到几十纳米之间可能性较大（见图5-26）。

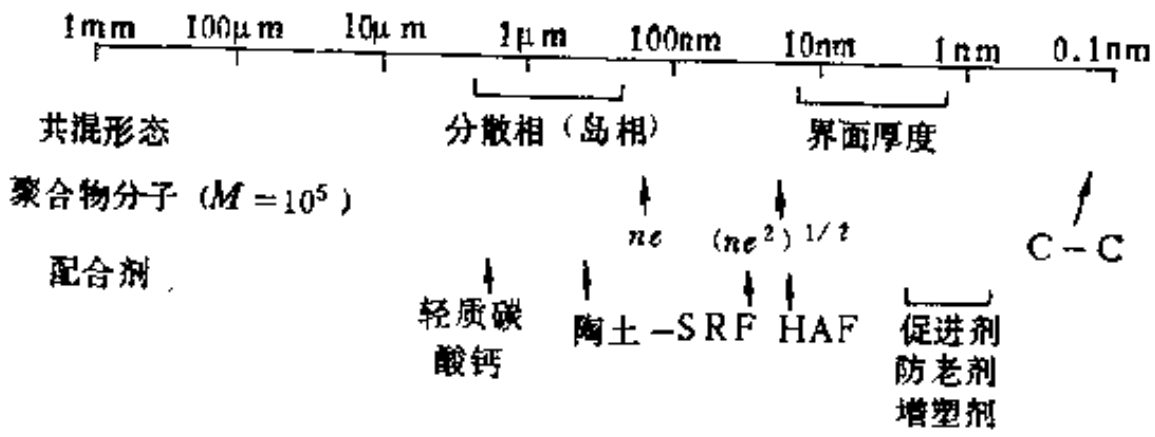


图 5-26　共混胶料中界面层厚度与各组分尺寸比较

界面层结构并非是固定不变的。界面层厚度可以随温度而变化，也可以随加入高分子表面活性剂面变化。界面层形态在硫化前的贮存过程中，在硫化升温和硫化时都可能发生变化。交联能固定界面层结构形态，但是经过交联固定的界面层形态可能是变化了的形态结构。

（二）界面层结构及对共混胶性能的影响

如前所述，从高聚物合金的角度来看，均相体系并不是最理想的体系，面界面结合良好的多相体系，其共混物具有优异的性能。这种使两个不相容组分稳定共存发挥协同作用，并可能产生超出共混两组分本身性能贡献的原因，并不存在于两相组分之中，而在于界面层结构和界面效应。因此，界面层的作用是极其重要的。

1．界面层结构

在相界面上始终存在着过渡层，并具有一定的厚度和结构特征。

在聚合物-聚合物界面上可能形成各种各样的过渡层，最典型的是由聚合物链段溶解扩散而形成的过渡层。在这种界面过渡层中，大分子链的构型与整体上是不相同的，它的活动性受到一定限制，熵值较低。界面层厚度可能在几到几十纳米之间，这主要取决于两共混高聚物组分的热力学参数（相容性）和共混动力学条件，在有利的条件下，厚度增大，相反则会减小。当共混体系中存在这种链段溶解层时，由于各种大分子的缠结作用，会在边界层上形成起伏网状结构。一般来说，当聚合物溶液及其共混体组分达到一定浓度值——约18%时，才能形成这种网状结构，如图5-27所示，浓度为10%的两相溶液不会出现粘度反常，而当浓度为20%（高于18%!）时就显示出粘度反常特征。这就是说，造成粘度反常的原因并不是由于存在两相结构，而首先是由于边界层中存在着起伏网构的“交联点”和由各种大分子缠结而成的“交联点“，这两种“交联点”的降解便导致粘度反常。

链段溶解后和其中的起伏网构实质上是一种“微区”。在此微区中分子间力已被削弱，它是一种不稳定的弱物理交联结构。

与此相对应的是，硫化交联对共混胶两相组分及其界面过渡层结构有决定性影响。硫化剂不仅使共混胶各组分交联，而且也可以使两相之间产生共交联键，对过渡层结构起着加固和稳定作用。

J. Rehner和J. B. Gardiner研究了共混聚合物的交联结构，提出了可能出现的8种类

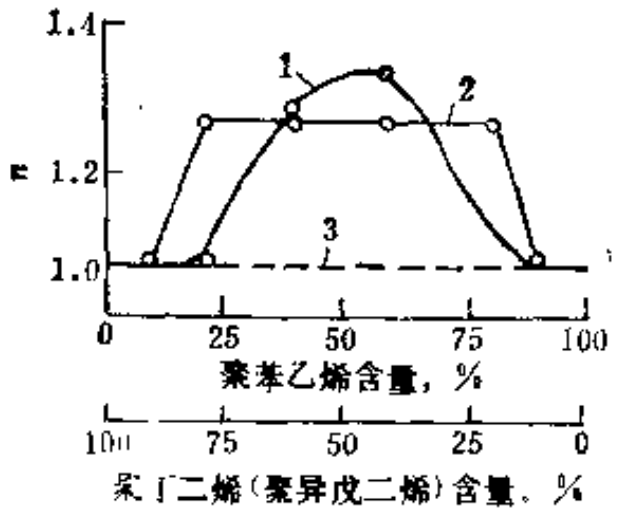


图 5-27　流变指数倒数n与窄分子量分布的两种共混胶组分的关系（幂律流动方程 $\tau=\eta\dot{\gamma}^m$，$n=\frac{1}{m}$）

实线—顺式聚丁二烯/聚苯乙烯；虚线—顺丁橡胶/聚异戊胶；1—20%溶液；2—聚合物溶液共混胶；3—开炼机制共混胶

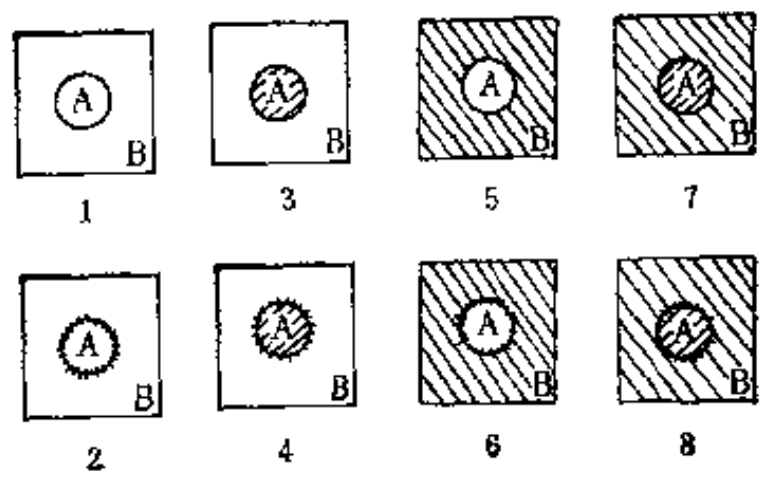


图 5-28　共混聚合物交联结构类型

A—聚合物A；B—聚合物B；A、B间圆周线—界面层；斜线—聚合物交联键；圆周上短线—界面交联键

型（包括未交联状态）。如图5-28所示。

由图5-28可见，橡胶与橡胶共混时，正常交联结构为7和8状态，如有一相未交联则呈5、6状态；橡胶与塑料共混时，多数交联结构为5、6状态，即（少量）塑料为分散相未交联，也可能呈7、8状态；聚烯烃共混热塑性弹性体时，其典型交联结构呈3、4状态，较罕见；1为交联前状态。其中，值得注意的是6和8状态，界面层中两相之间产生的化学交联，即共硫化，它是一种强的化学交联结构。

因此，界面过渡层结构是由强键和弱键两大部分组成的多相结构体系。

第三组分对两相聚合物体系的界面层结构有着重要影响。例如炭黑和硫黄等配合剂在不同聚合物相中分配是不相等的。它们会在两个胶相处聚集，使界面层结构呈现更为复杂的形态。产生这种现象的原因一是配合剂对不同共混组成的亲和性有别，二是共混组分粘度也有差别。当天然橡胶与氯丁橡胶共混时，炭黑在天然橡胶中流动较易，但碰到粘度较高的氯丁橡胶界面就被阻断，而出现聚集。

作为界面特例的表面层中，可以看到共混胶的表面层组成与整体是不相同的。丁腈橡胶与硅橡胶共混时，硅橡胶扩散到丁腈橡胶表面的量随时间推移而增多；乙丙橡胶与异戊橡胶等共混时，乙丙橡胶扩散到异戊橡胶表层的量也随时间面增多。由此可见，界面层的结构形态是十分复杂的。

2．界面效应

界面的作用是很复杂的。作为一门新兴科学——界面科学正在蓬勃兴起，由于界面对声、电、光、磁和力等各种场都产生强烈的反应，因此，它涉及的研究范围十分广泛。这里仅对与橡塑共混直接有关的几个主要效应和作用，即偶联、传递、阻断、吸收、散射和诱导等作一介绍。

（1）偶联　聚合物界面层由两种不同结构和性能的大分子链扩散、互溶形成。因此在结构和性能上具有从一个相向另一个相过渡的特点，即其本身具有多相性和多层结构兼有两相的特点，因而它能将两种性能相差极大，甚至相反的界面，牢固地联结起来，所以界面层又称过渡层。在由橡胶与金属、纤维、填料组成的复合体系中，无论是使用胶粘剂，还是加入增粘剂，都会在界面上形成多相性的界面层，对两相起偶联或粘接作用。

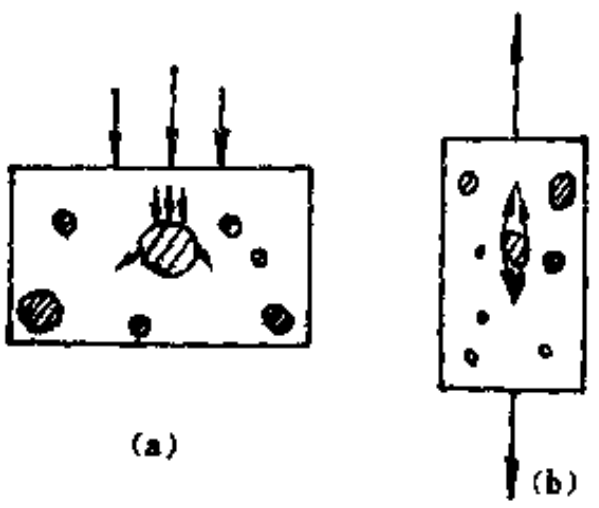


图 5-29 相界面的传递作用示意
(a) 压缩 (b) 拉伸

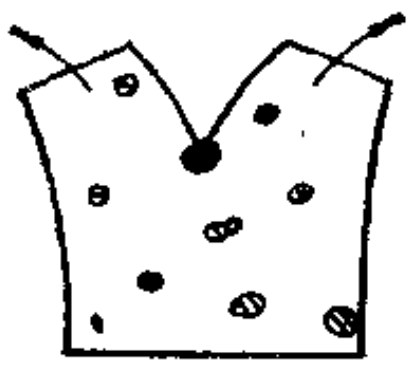


图 5-30 界面阻断作用示意（抗撕裂）

（2）传递 界面的传递作用典型地表现在力的传递上。共混胶材料受外力作用时，界面处力的传递会改变方向，使力分散，从而改变了外力的作用，如图5-29所示。

（3）阻断 界面的阻断作用对共混材料的拉伸强度、撕裂强度和冲击强度起重要作用。当共混材料受外力作用发生撕裂，裂口增长到相界面处时，就可能被阻断终止，如图5-30所示。这种阻断作用的结果是应力可能沿界面传递改变方向或透过界面使分散相变形或破坏。从而提高了共混材料的抗撕裂性能和抗冲击性能。

（4）吸收和散射 各种波在界面处会发生吸收、散射或折射。因此，共混胶材料是制造不同吸、反声性能制品的优良高分子材料。此外，界面处也会产生能量的吸收和散射，引起升温。界面性能与共混胶动态疲劳性能密切相关。

（5）诱导 橡胶与低压聚乙烯共混时，橡胶分子链在聚乙烯结晶的表面取向，会产生诱导结晶，聚乙烯晶粒成为橡胶结晶的“晶核”。这一效应导致了对橡胶的补强作用。

3．界面层对共混胶性能的影响

共混胶的性能首先取决于组成高聚物性质、比例和共混形态，面界面层的影响则具有特别重要的意义。

界面层对共混硫化胶性能影响的一个重要特点表现在提高耐疲劳性能和耐磨耗性能方面。天然橡胶与丁苯橡胶共混硫化胶的耐疲劳性能较高，丁腈橡胶与顺丁橡胶共混也获得类似效果（见图5-31）。

如图5-31所示，共混硫化胶耐疲劳性能比单一橡胶提高若干倍，如果硫化剂选择恰当，即形成共硫化，则共混胶耐疲劳指标比单一橡胶可能提高几十倍。聚乙烯和聚丙烯等多种共混硫化胶也能获得类似结果。

共混硫化胶耐疲劳性能的提高，不能用体系内摩擦降低，以及强度和耐热性提高来解释，因为这些性能与组分之间并不存在极值关系，而应当是界面过渡层具有强交联键和弱交联键相结合的缘故。因为这些键实际上都是具有胶体尺寸的粒子，可以把界面层中强键和弱键的结合看作是较强和较弱的硫化胶“微粒”在空间交替排列的总和。当承受载荷（外力反复作用）时，分子间力较小的区域应力松弛加快，从而提高了应力场均匀性，相应地增加了体系抗负荷强度。

上述效应必须在强键和弱键相结合的基础上才能产生。如果界面层只有弱键而无强键（如共交联）结构，则性能必然变差。

界面层中强键和弱键的结合还能提高共混硫化胶对金属的耐磨性能，如图5-32所示。

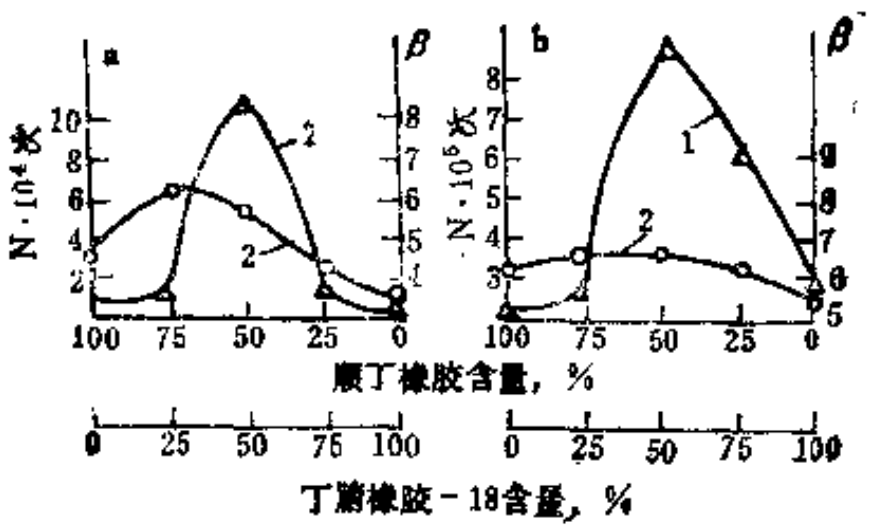


图 5-31　顺丁橡胶与丁腈橡胶共混比对共混硫化胶耐多次屈挠性能的影响

a—无填料；b—含填料；1—屈挠破坏次数；2—疲劳系数

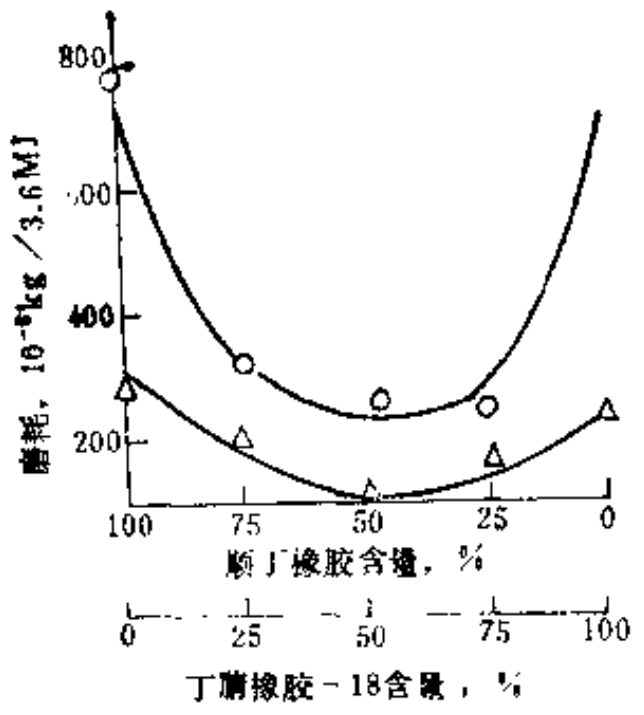


图 5-32　顺丁橡胶与丁腈橡胶共混比对共混硫化胶磨耗性能的影响

这次性能的变化总的来说与疲劳强度变化相似，它是界面层强键与弱键相结合的结果。具体说来，它与橡胶界面层的主要变形特性即微区局部变形有关。由于局部变形的存在，从面提高了材料的耐磨性。

界面层结构对提高共混硫化胶的抗撕裂性能也有影响。实验表明，当体系高速破坏时，裂纹也高速扩展。此时裂纹既通过连续相，也通过分散相粒子。当裂纹增长速度很小时，裂纹会绕过分散相粒子。这就为过渡界中的应力松弛提供了最大的可能性，从而提高了材料的抗撕裂能力。另一种观点则认为，在两相体系中阻止疲劳时裂纹增长的原因，是裂纹顶端所遇聚合物相的弹性模量不同，造成应力分散，这应归因于界面层的界面效应。但是不管怎样，这些性能的提高和变化都是由于界面层的作用。

界面层结构对含炭黑共混胶电性能的影响如图5-33所示。

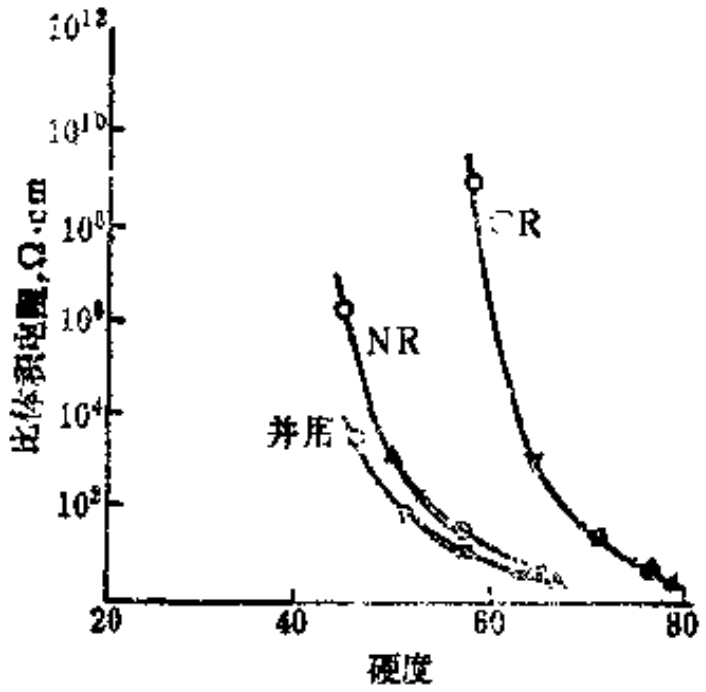


图5-33　CR、NR及CR/NR共混胶电阻与硬度的关系

	○	▼	■	●	▲
导电炭黑：EC	—	6	12	18	24
P	24	18	12	6	—

由图5-33可见，在炭黑品种和用量相同时，CR/NR共混胶的电阻值比单一橡胶（天然橡胶或氯丁橡胶）为低，而且硬度也明显低得多，可作为高导电性能橡胶材料。产生这一现象的原因是炭黑对两种橡胶的亲和性不同，两共混组分粘度也不相同，在混炼过程中，炭黑会在界面处密集，这种不均匀分布状态通过适当控制，可接近于连续的网状结构，从而提高了导电性能。网状结构性能越高，则电阻越低，导电性能越好。

（三）影响界面层结构的因素

两接触界面间结构的相互作用，包括相应基团间的化学反应在内，是界面层生成的基础。对于橡胶等聚合物来说，这一基础是完全具备的，而且有很多因素影响界面层的形成。归纳起来主要有三个方面，即：①热力学因素，如湿润、互溶（相容性）；②动力学因素，如流变和扩散等；③共硫化反应，它使界面层结

构得以稳定。

1．热力学因素

（1）表面张力　Липатоь认为，根据多相体系胶体的要求，应选择表面能接近的聚合物共混，以求分散相与连续相界面湿润良好，容易形成界面层。

聚合物的表面张力γ可通过试验方法测得，测定也可采用摩尔基团加和法，通过等张比密方程计算获得，误差在2％以下：

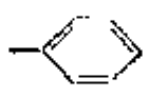
$$\gamma=\left(\frac{\rho}{V}\right)^4 \tag{5-8}$$

式中，ρ为摩尔等张比密，V为摩尔体积。ρ和V均可根据摩尔基团加和法，按照下式计算：

$$\rho=\sum_{i=1}^{n}\rho_i \quad 及 \quad V=\sum_{i=1}^{n}V_i \tag{5-9}$$

式中，ρ_i和V_i分别为聚合物的摩尔等张比密和摩尔体积的基团贡献，常见的重要基团的ρ_i和V_i值如表5-9所示。

表 5-9　几种基团的ρ_i和V_i值

基　团	V_i	ρ_i	基　团	V_i	ρ_i
$-CH_2-$	16.45	39.0	$-C_2H_5$	39.2	95.1
$-CH(CH_3)-$	32.65	78.0	$>CH$	0.85	21.9
$-CH(C_6H_5)-$	74.5	211.9			
$-C(CH_3)_2-$	50.35	117.0	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	4.6	4.8
$-C(CH_3)(C_6H_5)-$	92.2	250.0			
$-CH=CH-$	27.75	67.0	$-O-$	8.5	20.0
$-CH=C(CH_3)-$	42.8	106.0	$-F$	10.0	25.7
	61.4	172.6	$-CN$	19.5	63.7
			$-CHCl-$	28.25	76.2
	6.65	190.0			
$-CH_3$	22.8	39.2	$-O-C(=O)-O-$	24.6(21.0)①	64.8

① 丙烯酸酯中的$-O-C(=O)-O-$基团为21.0，其它情况为24.6。

例如，聚丙烯分子式为$[CH_2-CH-(CH_3)]_n$，顺丁橡胶分子式为$[CH_2-CH=CH-CH_2]_m$，求各自表面张力γ值。

查表5-9，并经计算可得聚丙烯和顺丁橡胶表面张力如表5-10所示。

根据此法计算，几种聚合物表面张力值如表5-11所示。

由表5-11可见，乙丙橡胶、顺丁橡胶、热塑性橡胶、SBS与聚乙烯和聚丙烯的表面张力都相近，用它们互相改性，预计可以获得良好效果。事实证明，用顺丁橡胶改性聚丙烯，或用聚乙烯与乙丙橡胶共混，都能获得良好效果。用SBS与聚丙烯共混能显著提高抗冲击性能。如果橡胶和塑料的表面张力相差大，必须加入第三种物质，作为中间层，以减少两者之间的差异。

（2）溶解度参数　两种橡胶的溶解度参数值δ越接近，则相容性越好，越湿润，也就

表 5-10　PP和BR表面张力计算值

基　团	数　量	ρ_i	V_i	基团	数量	ρ_i	V_i
聚丙烯				顺丁橡胶			
$-CH_2$	1	39.0	16.45	$-CH_2-$	2	78.0	32.9
$-CH(CH_3)-$	1	78.0	32.65	$-CH=CH-$	1	67	27.75
		$\Sigma\rho_i=117.0$	$\Sigma V_i=49.1$			$\Sigma\rho_i=14.5$	$\Sigma V_i=60.65$
$\gamma_{PP}=(\rho/V)^4=(117/49.1)^4=32.2\times10^{-3}N/m$				$\gamma_{BR}=(\rho/V)^4=(145/60.65)^4=32.67\times10^{-3}N/m$			

表 5-11　几种橡胶和聚合物表面张力计算值γ

聚合物	聚丙烯	聚乙烯	顺丁橡胶	天然橡胶	乙丙橡胶	丁苯橡胶-30	氯丁橡胶
$\gamma,\times10^{-3}N/m$	32.2	31.69	32.67	33.4	32.10	38.5	40.8

聚合物	丁腈橡胶-18	丁腈橡胶-40	聚氯乙烯	聚苯乙烯	PVA	EVA	SBS
$\gamma,\times10^{-3}N/m$	35.78	41.02	42.19	42.96	40.20	35.86	32.67

越容易形成界面层。

根据热力学原理，要使两种橡胶（或其它聚合物）相容，在恒温恒压下必须是混合体系的自由能减少。面橡胶共混时混合自由能ΔF的变化决定于混合时焓（ΔH）的变化和熵（ΔS）的变化，以及混合时的温度（K），其关系式为：

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S<0 \tag{5-10}$$

两种橡胶混合时，在分子柔性不降低的条件下，体系的熵总是增大，即：$\Delta S>0.9$。混合时焓的变化与组分间互相作用特性有关；如果并用的聚合物分子链带有官能团，能生成牢固的分子间结合，如羧基橡胶与乙烯基吡啶橡胶共混，可放出热量，即$\Delta H<0$，此时，$\Delta F<0$，两者必相容。实验证明，大多数聚合物混合时为吸热或热效应接近零，因此若要热力学相容，满足$\Delta F<0$，则必须令下式成立：

$$T\Delta S>\Delta H \qquad (\text{此时}\Delta H>0) \tag{5-11}$$

$T\Delta S$值通常为正值，ΔH值越小，体系越相容。

Hildebrand（1949）提出混合焓与混合两组分溶解度参数之差的平方（参数β）及它们的体积分数a_1和a_2成比例，即：

$$\Delta H=(\delta_1-\delta_2)^2a_1a_2 \tag{5-12 a}$$

或

$$\Delta H=\beta a_1a_2 \tag{5-12 b}$$

由式（5-12）可知，$\delta_1\approx\delta_2$，则$\Delta H=0$。因此，β值越小，相容性越好；β值越大，则相容性越差。

溶解度参数可以通过实验方法测定或利用斯莫尔经验公式计算得到：

$$\delta=\rho\cdot\frac{\Sigma E}{M} \tag{5-13}$$

式中，ρ为聚合物容度，M为链节分子量，E为链节中原子或基团摩尔作用能（J/cm³)$^{1/2}$。

Boroukий C. C. 认为，当$\beta \to 0$时，能形成相容性极好的界面层，聚合物间分子链可相互整体扩散，当β为10～50cal/cm³时，可形成链分子相互局部扩散的界面层；随着β值增大，只能形成接触表面处扩散的薄界面层。研究证明，由链段进行界面间局部扩散，形成界面层厚只有几十埃，如聚苯乙烯与聚丁二烯为3nm；聚苯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯为5nm，即与链段尺寸相近，当两接触界面间经过链段扩散，逐步达到链分子整体相互扩散后，则界面（过渡）层的厚度可达100nm。

2．*动力学因素*

一切影响链状分子活动性的动力学因素，如分子量及其分布、粘度、交联度、温度、压力（剪切力等）和时间（作用速度）等，都会影响相互流变和扩散，因而也会影响界面层的形成结构和尺寸。因为在适当高温下链分子才能获得必要的扩散能力和流变性，有利于形成界面层，因此，两种聚合物共混总是在熔融状态下进行的。

（1）温度　温度对界面的影响十分明显。例如丁腈橡胶与聚氯乙烯共混时，温度必须在150℃以上。如果温度较低（例如100℃以下），则塑料粒子将无法熔融，分散极差，从而影响分子扩散和界面层的形成。聚乙烯与天然橡胶共混时，温度必须在110℃以上。如果在110℃以下共混，则影响分子扩散，共混胶性能——强度和伸长率也显著下降，磨耗增大。

（2）时间　实验证明，橡胶与聚合物共混或接触后可能形成两种类型界面层：①链段相溶界面层，厚度只有几纳米，如聚苯乙烯与聚丁二烯为3nm，聚苯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯为5nm，皆与链段尺寸相近；②经过链段扩散，逐步达到链分子整体的相互扩散，界面层厚度可达100nm，随着时间和其它有利于扩散因素的增加，可能增至几百纳米。这在聚合物自粘或相容好的弹性体之间更常见。此时，明显的分界面将消失。

随着时间的推移，在乙丙橡胶与丁苯橡胶共混体系中，乙丙橡胶会向表面层，如分散良好，则橡胶表层将形成以乙丙橡胶为主的表（界）面层，从面大大提高抗臭氧性能。

（3）剪切力　实验证明，在不相容两相体系的界面层中聚合物组分含量取决于分散相粒径大小。分散度越高，粒径越细，越有利于扩散和形成界面层。当分散相粒径与界面层厚度之比为最佳值时，共混胶补强效果最大。但现有混炼方法制备的共混胶分散粒径与界面层尺寸往往相差较大，达不到最佳值，共混胶的性能也不到“合金型”最佳值，而仍然主要取决于共混组分的性能。采用高剪切力共混，则可提高分散度，有利于界面层形成。例如将生胶剪成碎粒，制成母炼胶，再进行共混，就可以改进分散相粒子大小和界面层尺寸。对共混胶料适当加热、还能加速两相间的扩散，发展界面层。采用这些方法制备的共混胶分散相粒径与界面尺寸之比可接近最佳值，其硫化胶拉伸强度与通常硫化胶相等，面耐疲劳性能提高。如图5-34所示，当共混胶料经过螺杆机的次数达一定值后，其耐疲劳强度达最大，且超过普通方法制备的共混胶许多倍。

虽然，关于分散粒径与界面尺寸之比最佳值概念尚未直接定量确定，但利用工艺方法来控制其尺寸的方法已得到广泛应用。

因此，采用适当工艺方法，可以将几乎任意两种聚合物共混，制得具有宝贵工业价值和性能的材料。

3．*共硫化*

两界面之间可以通过化学反应形成横键，这一过程称为共硫化。它对界面过渡层的结构

形成稳定，以及共混胶的整体性能都极为重要。按键能而言，化学键能大约在209.3～334.9kJ/mol，比一般范德华力10.5kJ/mol要高出二、三十倍。因此利用界面化学键加强粘接而避免相分离和破裂，是特别有效的措施。

共硫化结构可用多种方法来测定。用动态力学谱法测定时，如果共混体系中两相之间不发生互相交联，其动力学谱，如tanδ值等保持共混各组分原先的特点，即其两个峰值不变。如果两相间产生共硫化（共交联）时，则上述谱图将为一个新的力学特性谱所代替，出现一个介于两个单胶之间的tanδ′（反映玻璃化温度）。B. R. F. Bauer等测定了NR/BR、BR/Cl-IIR的动态力学性能，发现在两种橡胶的损耗峰间出现一新的中间峰值，这就说明，在界面内形成了共交联（见图5-35）。也可以说，由于共硫化的结果，出现了新的界面层共聚物体系。

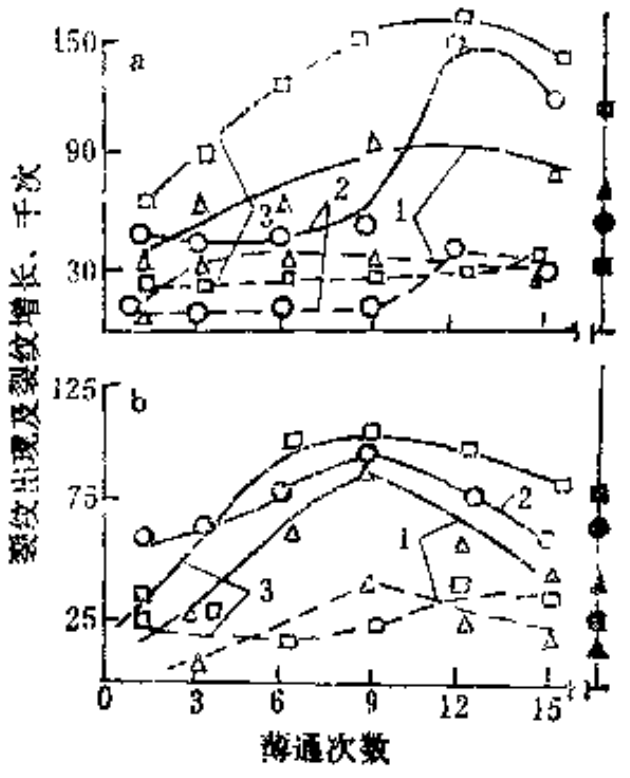


图 5-34　通过螺杆次数对含炭黑共混胶抗裂纹生成和增长的影响

(a)顺丁橡胶/丁腈橡胶-40；(b)顺丁橡胶/丁苯橡胶；
1—顺丁橡胶75份；2—顺丁橡胶50份；3—顺丁橡胶25份；
虚线——裂纹生成；实线——裂纹增长；
实心符号表示与空心符号对比用普通法制备的共混胶

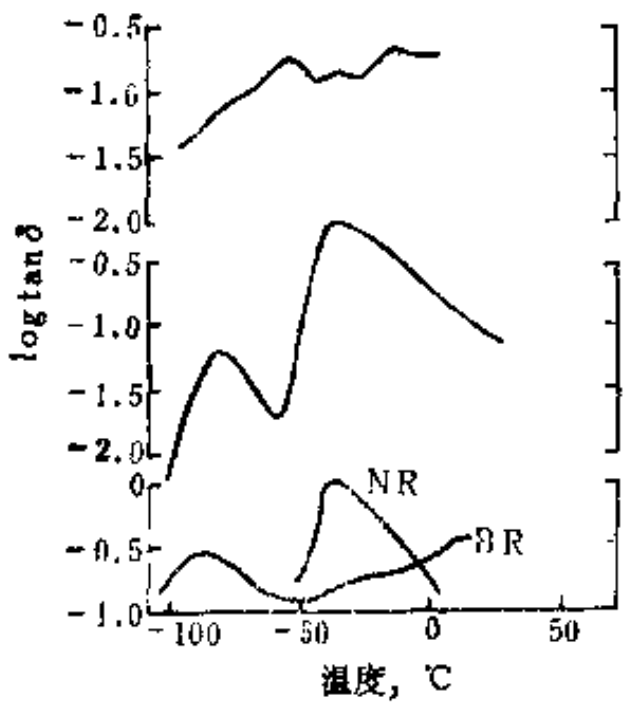


图 5-35　NR/BR共混胶的机械损耗谱

上—共混胶经150℃×30min硫化；中—共混胶经150℃×30min加热（不含硫化剂）；下—单—NR、BR硫化胶

在BR/Cl-IIR共混胶中发现，在产生强的界面结合时，也出现中间峰。

用差示溶胀法也能测定共混胶的界面交联。这一方法使用的是G. Kraus关于填充硫化胶溶胀的理论：

$$V_{r0}/V_r = 1 - M\phi/(1-\phi) \qquad (5\text{-}14)$$

式中V_{r0}为无分散相时弹性体在溶胀凝胶中的体积分数，V_r为存在轻微溶胀的分散相时连续相弹性体的体积分数，ϕ为分散相在未溶胀硫化胶中的体积分数。以V_{r0}/V_r对$\phi/1-\phi$作图得一直线，斜率为M。如果两相间无显著的结合，分散相不限制连续相的溶胀，V_{r0}/V_r接近1，M接近0；如果两相间有强的化学结合，分散相限制连续相的溶胀，M将为显著的负值。测试时，需选择一对有选择溶胀能力的溶解，分别对分散相几乎不溶胀，而对连续相有高度溶胀性能。R. L. Zapp利用此法对Cl-IIR/SBR共混胶采用了2,2,4-三甲基戊烷（TMP，$\delta=6.9$）和苯乙烯（Sty，$\delta=9.1$）作溶剂，为减少分散相溶胀，在负温（-25℃）

下进行试验，发现两相间产生了界面交联结构（见图5-36）。

由图5-36可见，Cl-IIR/SBR中，斜率为显著的负值，表明界面之间形成了交联结构，因面限制了连续相的溶胀。利用此法证明，Cl-IIR/BR共混胶采用适当方法，也能获得界面间的共交联结构。

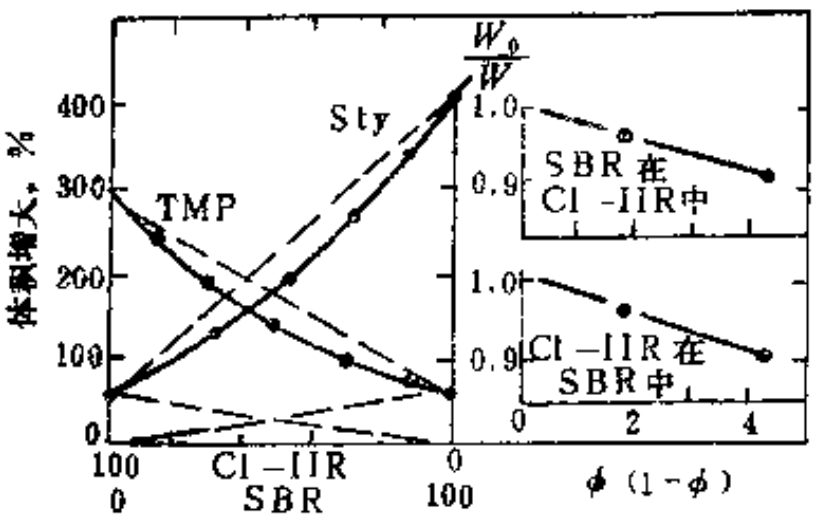


图 5-36 用给硫体硫化的Cl-IIR/SBR中的界面结合

左：-25℃在TMP和Sty中的差示溶胀；右：按Kraus方程作的界面交联分析

共硫化形成的界面层结构，具有大量化学横键，与仅仅是分子间相互作用是不同的。它不仅能稳定或固定由于链段扩散形成的界面层结构，而且能形成新的界面聚合物，与其它影响因素相比，这种化学横键对界面层的形成可以起决定性作用，因此，共硫化是提高共混聚合物相容性的更为重要的因素。

（四）同步硫化和共硫化

橡塑共混体系的多相性，产生了交联剂在聚合物各相中分布不均匀的现象。由于两相中交联剂浓度相差悬殊，经硫化后，两聚合物相的交联程度不一，即一相过硫，而另一相严重欠硫，必然导致共混聚合物性能低劣。为了防止这一现象的产生，必须使交联剂在共混胶中均匀分布。这种通过调整和控制交联剂均匀分布使共混胶两相获得相同或相近硫化速度与程度的方法即称同步交联或同步硫化。

橡塑共混体系的多相性，产生了各相交联特性不同的问题。在硫化过程中，各相独自交联，自成体系，两相间缺少联系，使共混胶整体性下降，也必然影响共混胶的整体性能。为了获得具有实用价值的共混胶，必须使两相互相产生交联，提高体系的稳定性。这种使两聚合物相产生交联的方法即称共硫化或共交联。

此外，对于共混聚合物来说，还有交联相容性问题，即共混聚合物在硫化过程中一种聚合物的交联不干扰另一种聚合物的交联。为了制得良好的共混胶，这也是一个十分重要的问题。

1．同步硫化

（1）硫化剂和促进剂的分布与扩散　各种配合剂在共混胶中的分布大致有两种情况：不溶性配合剂的分布与填料的分布规律相同；可溶性配合剂的分布与增塑剂的分布规律相同，即它们在不同相中的分布与其溶解度有关。为此，必须掌握配合剂在聚合物中的溶解度或它们的比值。

测定溶解度的方法很多，主要有直接法，如用显微镜观察配合剂结晶在橡胶中完全溶解而消失时的温度，绘制溶解度-温度曲线，或利用配合剂通过可透膜在橡胶中的迁移，测定在迁移停止时配合剂在该温度下的饱和浓度，以及间接法——等溶解度参数溶剂法测定配合剂在两种橡胶中的溶解度比值。

橡胶常用交联剂——硫黄和促进剂，在不同橡胶中的溶解度差别很大，促进剂为极性物质，一般易溶于橡胶和高不饱和橡胶（双键易极化），而难溶于非极性和低不饱和度橡胶。硫黄和常用促进剂在一些橡胶中的溶解度和溶解度参数分别如表5-12及图5-37～图5-39所示。

交联剂在混炼中的分布是随机的，在混炼过程中或混炼后停放，更主要的是在加热硫化时，它们会按溶解度大小在不同相间产生迁移。当迁移达到平衡时，各相中的浓度比值将等

表 5-12　硫黄和促进剂在橡胶中的溶解度（153℃）

配合剂 \ 生胶	溶解度，g/100g生胶			溶解度比		
	SBR	EPDM	BR	SBR/EPDM	SBR/BR	BR/EPDM
硫黄	17.3	10.7	16.8	1.62	1.03	1.57
促进剂M	5.2	1.1	2.4	4.65	2.18	1.92
促进剂TMTD	14.3	5	4.9	2.86	2.92	0.98

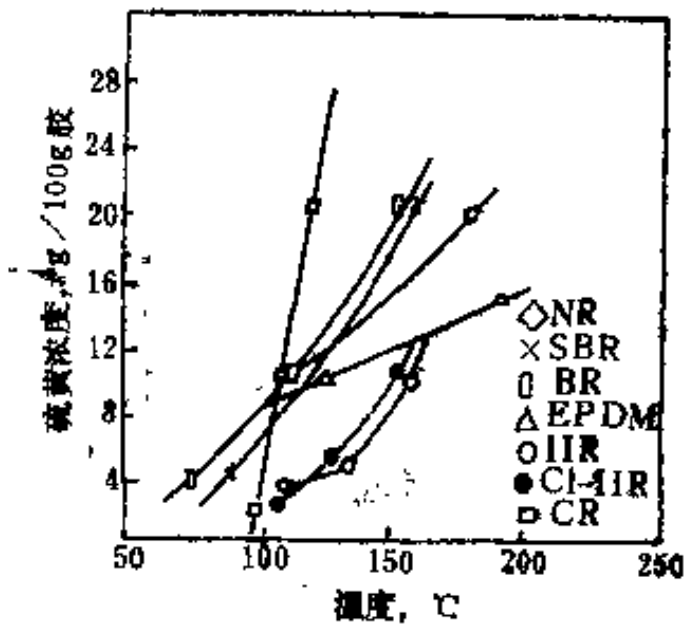


图 5-37　不同温度下硫黄在各种橡胶中的溶解度

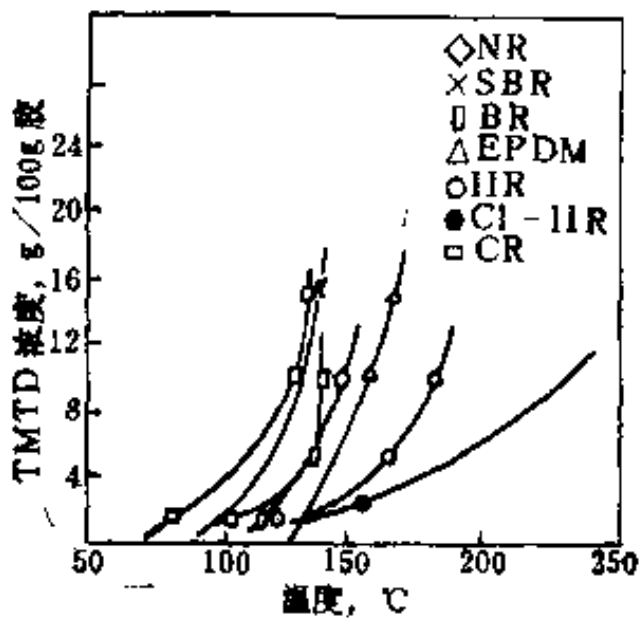


图 5-38　不同温度下TMTD在各种橡胶中的溶解度

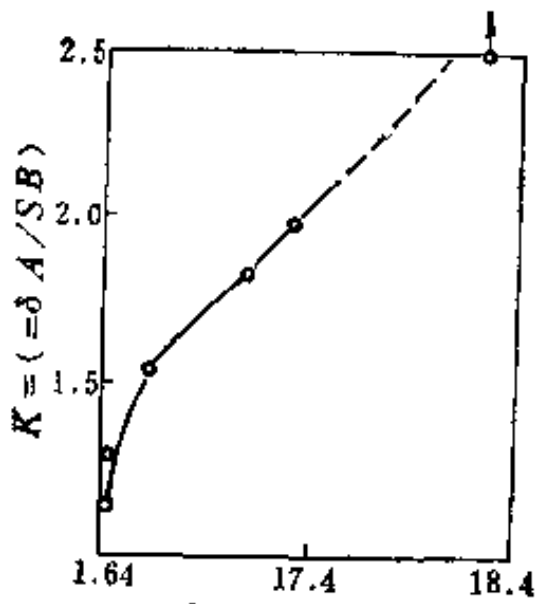


图 5-39　168℃时，硫黄在各种橡胶中的溶解度与橡胶的溶解度参数的关系

于溶解度比值。这个比值即相对溶解度，又称分布系数。硫黄和几种促进剂在不同橡胶中的分布系数如表5-13所示。

硫黄和促进剂以布朗运动形式在橡胶中从高浓度处向低浓度处迁移谓之扩散，它符合爱因斯坦公式：

$$X=\sqrt{4Dt} \qquad (5\text{-}15)$$

式中　X——扩散距离，cm；

D——扩散系数，cm^2/s；

t——扩散时间，s。

硫黄和促进剂的扩散系数如表5-14所示；平均扩散时间如表5-15所示。

促进剂扩散系数D并不是常数，它会随分子量、浓度、扩散所在生胶类型和温度而变化。D值通常在$10^{-6}\sim10^{-8}cm^2/s$范围内，由式（5-14）可见，随着扩散系数的增加和扩散距离的缩短，配合剂可以在短时间内完成位移。例如在100℃下，扩散系数约为10^{-7}，在30μm距离内，硫黄和促进剂只需要75秒即可完成迁移。硫化温度通常为150℃左右，扩散系数则更大，硫黄和促进剂的扩散可瞬间完成。含4%硫黄的丁苯橡胶胶料与丁基橡胶相接触，在150℃下，其扩散情况如图5-40所示。

IIR/NR界面处促进剂扩散引起的浓度变化如图5-41所示。

表 5-13　硫黄和促进剂在共混橡胶中的分布系数

共混体系	硫黄	DM	促进剂D	TMTD
丁苯橡胶1502/天然橡胶	1.18	1.44	1.86	>2
顺丁橡胶/丁苯橡胶1502	1.09	0.64	0.46	—
顺丁橡胶/天然橡胶	1.26	0.92	0.85	—
天然橡胶/三元乙丙橡胶	1.25	1.85	2.22	3.17
丁苯橡胶1502/三元乙丙橡胶	1.48	2.66	4.15	>6.6
顺丁橡胶/三元乙丙橡胶	1.60	1.69	1.89	>6.0
三元乙丙橡胶/氯化丁基橡胶	1.25	1.6	0.76	1.52
天然橡胶/氯化丁基橡胶	1.56	2.95	1.7	4.8
丁苯橡胶1502/氯化丁基橡胶	1.84	4.25	3.14	>10
顺丁橡胶/氯化丁基橡胶	2.00	2.7	1.43	>10
氯丁橡胶/氯化丁基橡胶	>2.5	>6	>3.6	>10

表 5-14　硫黄、硫化促进剂的扩散系数

胶料	扩散系数D·10, cm²/s(100℃)			
	TMTD	CZ	DM	S
丁苯橡胶	0.3	0.5	—	3.2 (60℃)
天然橡胶	0.5	0.8	0.6	16～22 (135℃)
顺丁橡胶	1.0	1.6	1.0	2.2 (20℃)

表 5-15　平均扩散时间

扩散系数D cm²/s	扩散距离	
	1mm	30μm
10^{-4}	4min	0.25s
10^{-5}	40min	2.5s
10^{-7}	7h	25s
10^{-8}	70h	4min

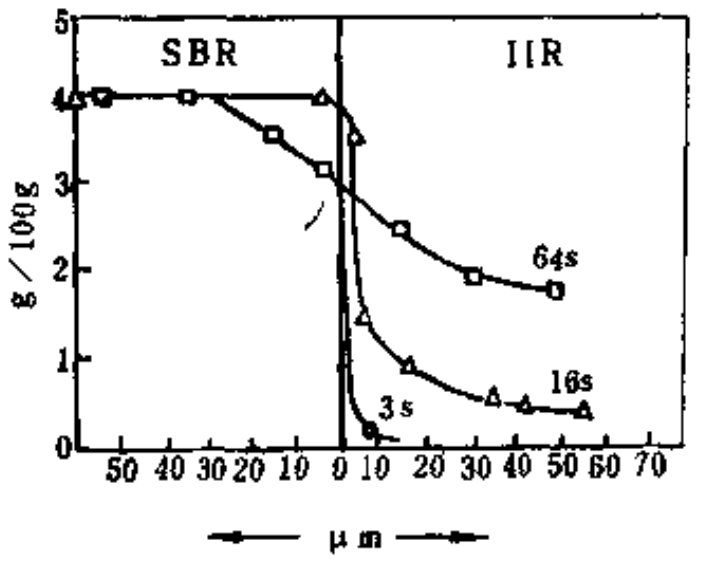


图 5-40　S从SBR相向IIR相迁移的情况（150℃）

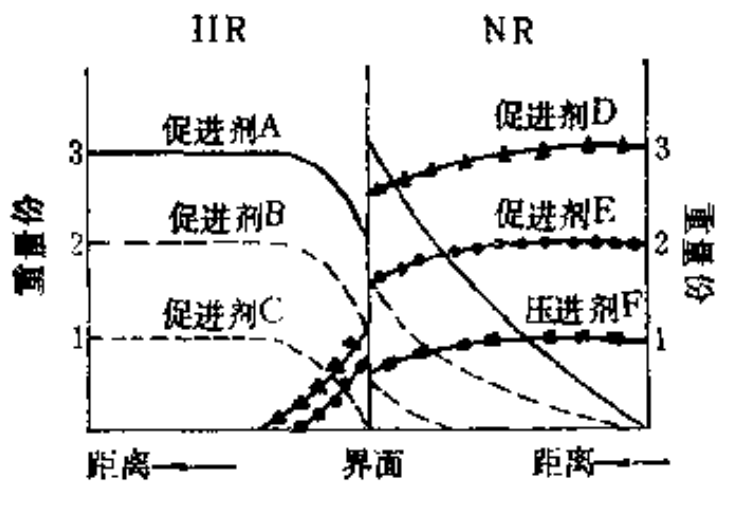


图 5-41　促进剂扩散引起的浓度变化

由式（5-15）可求得 t 时间内促进剂的平均扩散距离，如表5-16所示。当 $D=10^{-6}\sim10^{-5}cm^2/s$时，在数秒钟内它可达到μm尺寸，即分散相尺寸。

各种配合剂浓度达到平衡所需要的时间与硫化时间相比是很短的。因此，两种橡胶共混时，交联剂在A、B两相中的浓度如图5-42所示。

硫黄和促进剂不但可以从高含量橡胶相中向低含量橡胶相中扩散，而且更多的是从低不饱和橡胶相向高不饱和橡胶相扩散。此外，也可以从未硫化胶料向硫化橡胶中（翻胎时）扩散。含有N-环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺的异戊橡胶胶料与硫化胶相接触时，在143℃下共硫化后，经红外光谱法测定，证明在硫化胶中出现该促进剂裂解产物硫醇基苯并噻唑特有吸

表 5-16　交联剂扩散距离（μm）

时间，s	$D=10^{-7}cm^2/s$	$D=10^{-6}cm^2/s$	时间，s	$D=10^{-7}cm^2/s$	$D=10^{-6}cm^2/s$
1	3.2	1.0	5	7.1	2.2
2	4.5	1.4	10	10.0	3.2
3	5.5	1.7	80	24.5	7.7
4	6.3	2.0	120	34.6	11.0

收峰（770，1040，1500cm^{-1}）。并经过测定获得在143℃下该促进剂在胶料中扩散系数为$1.74\times10^{-6}cm^2/s$，在硫化胶中则为$5\times10^{-7}cm^2/s$。胶料与硫化胶共硫化一定时间后，促进剂在界面不同深度处扩散浓度分布如图5-43所示。

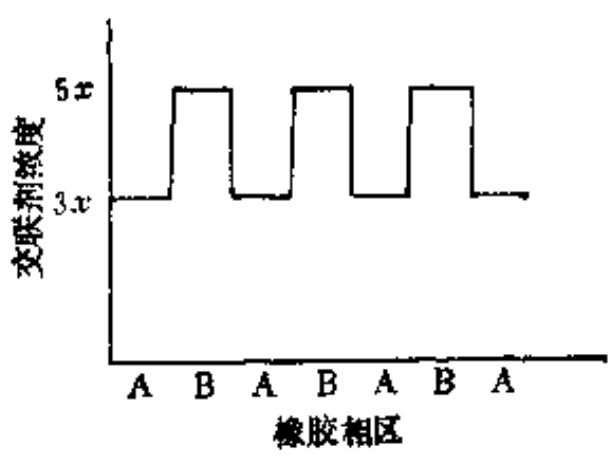


图 5-42　交联剂在共混橡胶各相中的浓度

交联剂在A相中溶解度=3x；交联剂在B相中溶解度=5x

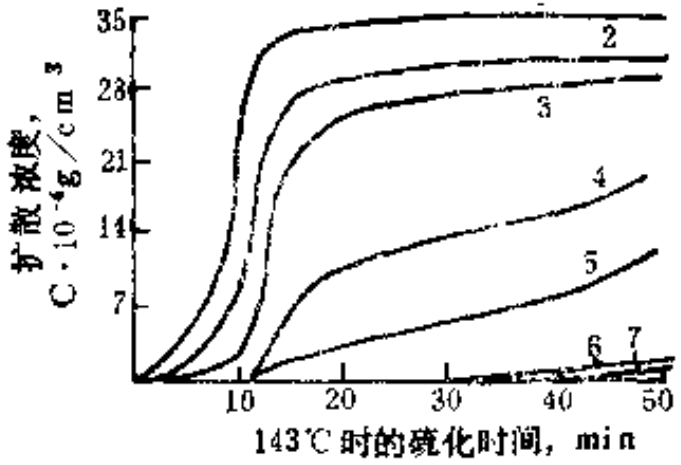


图 5-43　次硫酰胺促进剂在共硫化时从胶料硫化胶迁移深度和浓度

迁移深度(cm)：1=10^{-5}；2=5×10^{-5}；3=0.01；4=0.03；5=0.05；6=0.1；7=0.15

硫黄、促进剂在共混胶中的不均匀分布会影响各聚合物相的硫化动力学。例如在丁苯橡胶/氯化丁基橡胶共混胶（50:50）中，配用硫黄1.2份，促进剂TMTD0.1份，则胶料硫化速度V为：

$$V=K[S]^x[TMTD]^y \tag{5-16}$$

式中　V——硫化速度；

K——反应速度常数；

x，y——反应级数。

根据表5-13所示，在丁苯橡胶/氯化丁基橡胶共混胶中，硫黄分布系数为1.84，促进剂TMTD分布系数为10以上。因此，在150℃下，共硫化时，氯化丁基橡胶相中硫黄浓度为0.86份，促进剂TMTD浓度为0.02份；丁苯橡胶中硫黄浓度为1.54份，促进剂TMTD浓度为0.18份，共混胶中两胶相硫化速度分别为：

$$V_{SBR}^{共混}=K[1.54]^x[0.18]^y \tag{5-17}$$

$$V_{Cl-IIR}^{共混}=K[0.86]^{x'}[0.02]^{y'} \tag{5-18}$$

此两种橡胶单独硫化，并采用相同硫化配合剂和份量时，它们的硫化速度分别为：

$$V_{SBR}^{单}=K[1.2]^x[0.1]^y \tag{5-19}$$

$$V_{Cl-IIR}^{单}=K[1.2]^x[0.1]^{y'} \tag{5-20}$$

假定硫化反应为一级反应，$x=1$，$y=1$，则共混胶中丁苯橡胶相硫化速度与其单用时相比，为：

$$V_{SBR}^{共}/V_{SBR}^{单}=2.3$$

共混胶中氯化丁基橡胶相硫化速度与其单用时相比，为：

$$V_{Cl-IIR}^{共}/V_{Cl-IIR}^{单}=0.14$$

由计算可见，丁苯橡胶在并用胶中硫化速度比单独使用丁苯橡胶时大1.3倍，而氯化丁基橡胶在共混胶中基本上没有硫化。

交联剂从高不饱和橡胶相向低不饱和橡胶相扩散是一项普遍规律。在硫化SBR/EPDM时也证实了这一点。如图5-44所示，共混橡胶含有大量硫化剂时（曲线A），SBR相中饱和，EPDM相中也含有足够量的硫化剂，能正常硫化，其拉伸强度几乎呈直线，硫化剂用量正常（曲线B）时，因为硫化剂从EPDM相向SBR相扩散，EPDM不能硫化，拉伸强度可出现明显的最低点。

（2）同步硫化方法　为了使两个橡胶相都能获得必要的硫化程度，必须选择适当方法，使共混胶料同步硫化，目前常用的方法有五种。

a．选择并采用溶解度相近的硫化剂　采用的硫化剂和促进剂在共混胶中分布系数接近1。例如三元乙丙橡胶与丁腈橡胶（EPDM/NBR）共混时，如果采用TMTD及其锌盐作促进剂，则溶解度相差太大，共混胶性能欠佳。如果采用高烷基秋兰姆化合物，改善它在EPDM中溶解度，使之分布系数接近1，则橡胶共混硫化胶性能较好。促进剂CBS在这两个橡胶相中溶解度差值亦小，也能获得较好的共混硫化胶（见表5-17和图5-45）。

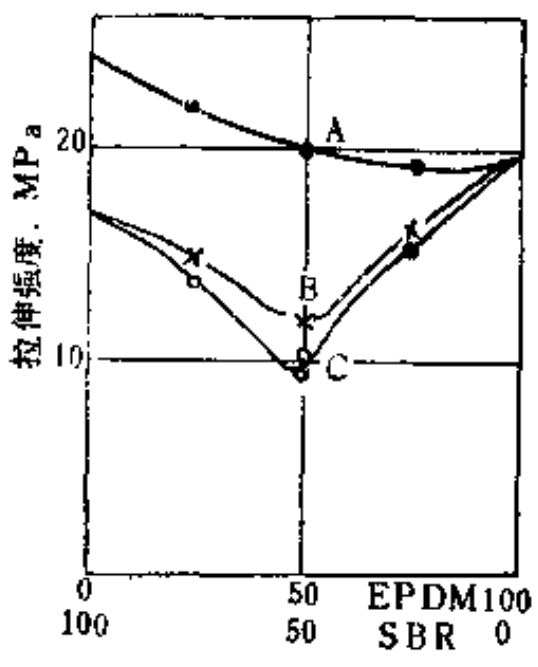


图 5-44　SBR/EPDM共混比对拉伸强度的影响

A—SBR含有饱和量硫化剂；B—SBR含有正常量硫化剂；
C—同B，但用少量玻璃珠代替少量橡胶

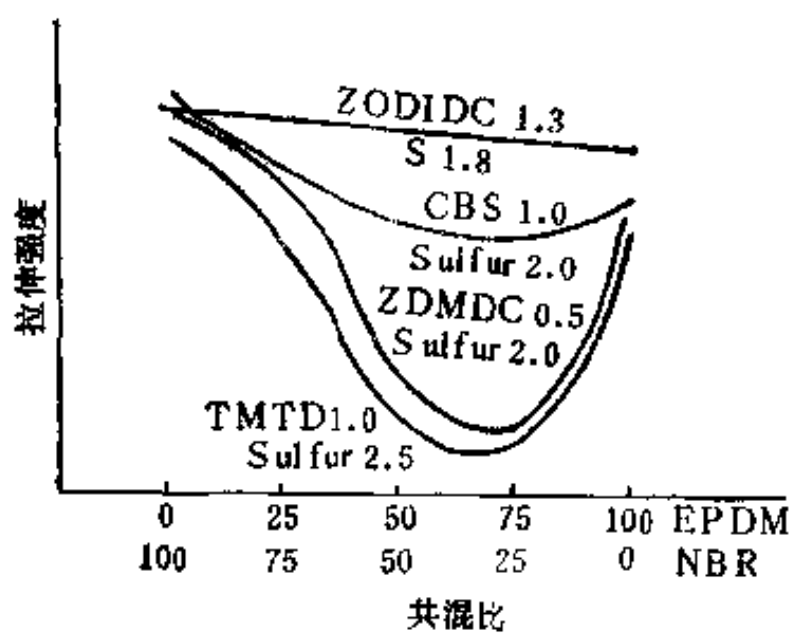


图 5-45　促进剂对NBR/EPDM共混硫化胶性能的影响

由图5-45和表5-17可见，共混硫化胶性能基本上与其溶解度比值相一致。促进剂ZODIDC溶解度比值为1.2，硫化胶性能最佳；CBS比值为1.6，其共混硫化胶性能次之；其余溶解度比值较大，则共混硫化胶性能十分低劣。

据报道，高烷基促进剂性能较好，秋兰姆及噻唑类均可改性，其中烷基中的碳原子数要求大于12才能有显著效果。

b．采用两种聚合物都不溶解的硫化剂　例如用Pb_3O_4代替ZnO作活化剂，对NBR/

表 5-17　促进剂在NBR/EPDM中的溶解度比值

促　进　剂	$\delta_{NBR}/\delta_{EPDM}$	促　进　剂	$\delta_{NBR}/\delta_{EPDM}$
二甲基二硫代氨基甲酸锌(ZDMDC)	很大	*N*-环已基苯并噻唑次磺酰胺(CBS)	1.6
二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)	15.5	十八烷基异丙基二硫代氨基甲酸锌(ZODIDC)	1.2
二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZDBDC)	4.0		

EPDM进行TETD硫化，可获得性能良好的共混硫化剂，如图5-46所示。

研究证明，在硫化过程中生成的秋兰姆铅盐不溶于两种橡胶。在Pb_3O_4-TETD硫化中扩散不起主要作用（见表5-18）。

c．聚合物改性接枝　对于硫化性质相差较大的共混胶，可采用硫化速度慢的聚合物化学改性方法，在分子链中引入硫化剂或硫化活性点。例如为改善NR/EPDM共混橡胶的硫化，可采用硫黄和促进剂H在无氧化锌条件下对EPDM加热处理。经接枝后EPDM分子链侧生成含硫交联活性基团，由于键合作用制止了促进剂从EPDM向NR的扩散，改善了共混胶性能，见图5-47。

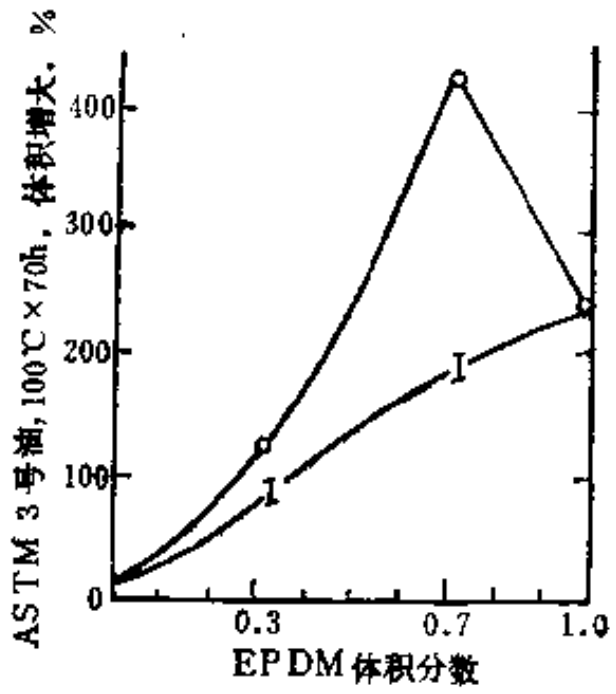


图 5-46　硫化体系对NBR/EPDM共混硫化胶耐油性能的影响

○—ZnO 5；I—PbO_2 4、Pb_3O_4 3/ZnO 2

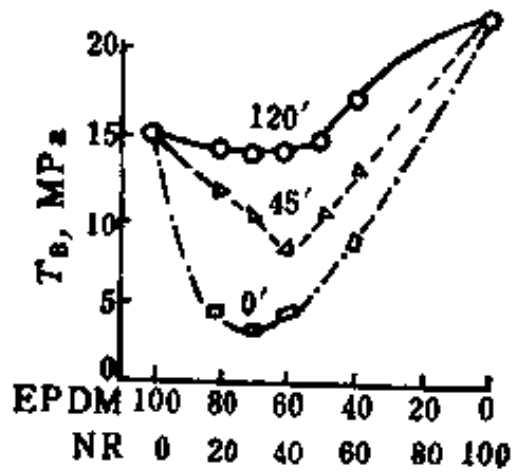


图 5-47　EPDM处理对共混硫化胶性能的影响

表 5-18　硫黄和促进剂的溶解度

硫化系统配合剂	溶解度，g/100g溶剂		溶解度比值	硫化系统配合剂	溶解度，g/100g溶剂		溶解度比值
	甲乙酮①	甲基环己烷②			甲乙酮①	甲基环己烷②	
S	0.22	0.75	0.28	TETO Zn盐	2.25	0.0053	42
TETO	74	1.2	62	TETO Pb盐	0.01	—	—

① 甲乙酮溶解度参数与NBR相等$\delta=9.5$。

② 甲基环已烷溶解度参数与EPDM相等$\delta=7.9$。

d．复合硫化体系　对于硫化特性完全不同的共混胶料，可采用复合硫化体系。二烯类橡胶与氯丁橡胶共混时，通常采用硫黄-促进剂和金属氧化物（一般为氧化锌与氧化镁）两种硫化体系，前者硫化二烯类橡胶，后者硫化氯丁橡胶。丁腈橡胶与氟橡胶或聚丙烯酸酯橡胶

共混，也属这种情况，采取硫黄-促进剂和胺类并用硫化体系，前者硫化丁腈橡胶，后者硫化氟橡胶或聚丙烯酸酯橡胶。这种并用硫化体系的特点是使两种不同橡胶各自发生交联。

e．采用适当混炼方法　在某些场合，先在一种橡胶中加入全部用量硫化配合剂制成母胶，然后与另一种橡胶混合。此法可使前一种橡胶的硫化程度提前。但硫化胶性能由于所用硫化剂不同，会发生很大变化。

2. 共硫化

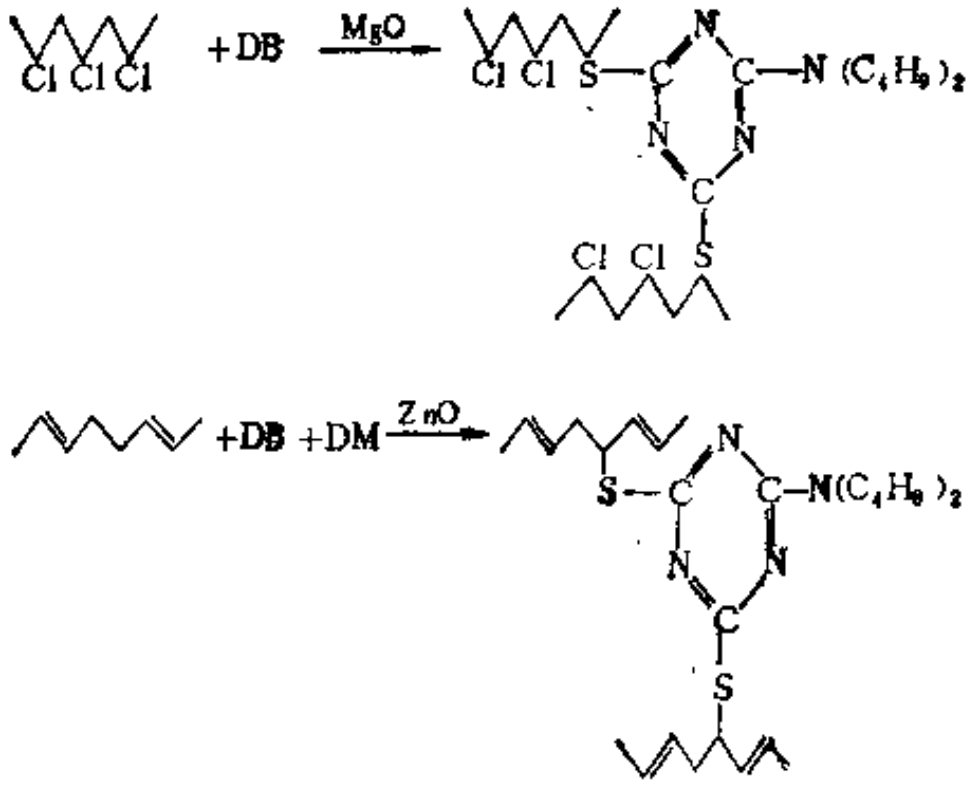
共混聚合物的交联特性主要取决于聚合物的化学结构，根据交联活性，共混聚合物的共硫化方法可分为如下几种。

（1）具有相同性质交联活性点的硫化　共混聚合物可采用共同的交联体系，交联相容性和共交联都不发生特殊困难。如二烯类橡胶NR、BR和SBR等共混采用硫黄-促进剂硫化体系；EPDM与IIR共混采用树脂硫化或硫黄硫化体系；氟橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯醚橡胶共混可采用胺类硫化体系；乙丙橡胶与硅橡胶共混采用过氧化物硫化体系等等。可以预期，两种聚合物既能各自硫化，也能在界面层中相互交联。当然，当两相聚合物极性或活性浓度相差悬殊时，还应注意硫化剂的分布和交联动力学的匹配。

橡胶常用硫化体系如表5-19所示。

（2）具有不同性质交联活性点的硫化　这时，可采用下列交联方法。

a．采用多官能或多功能交联剂，使两聚合物相各自交联并共交联。PVC与NBR共混，一般采用硫黄或过氧化物硫化体系，只能使NBR交联，而PVC处于未交联状态，因此压缩永久变形大。用6-二丁胺-1,3,5-均三嗪-2,4-二硫醇（DB)在一定条件下既能使PVC交联，也能使二烯类橡胶交联。采用DB、DM以及氧化镁和氧化锌体系，能使PVC与NBR共交联：



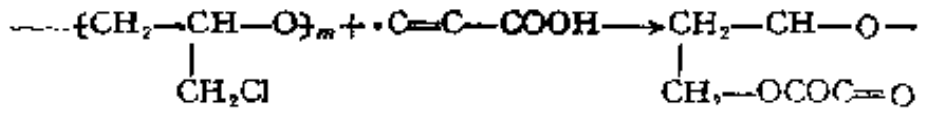
PVC与CR中所含的氯活性不同，前者不易用2-硫醇基咪唑啉、已二胺、ZnO和MgO等交联，后者可以，采用DB则可以使PVC与CR共交联。

六氯对二甲苯是一种多功能交联剂，它对多种共混胶都具有共交联效果。氯丁橡胶与丁腈橡胶共混（50:50），在硫化体系中加入六氯对二甲苯，所得硫化胶溶胀度比单一丁腈硫化胶还要低。非极性丁苯橡胶与异戊橡胶共混（50:50），在硫黄-促进剂体系中加入六氯对二甲苯，所得硫化胶的Moony-Rivlin方程常数C_1值显著增大，C_2值下降，证明了有效的共交

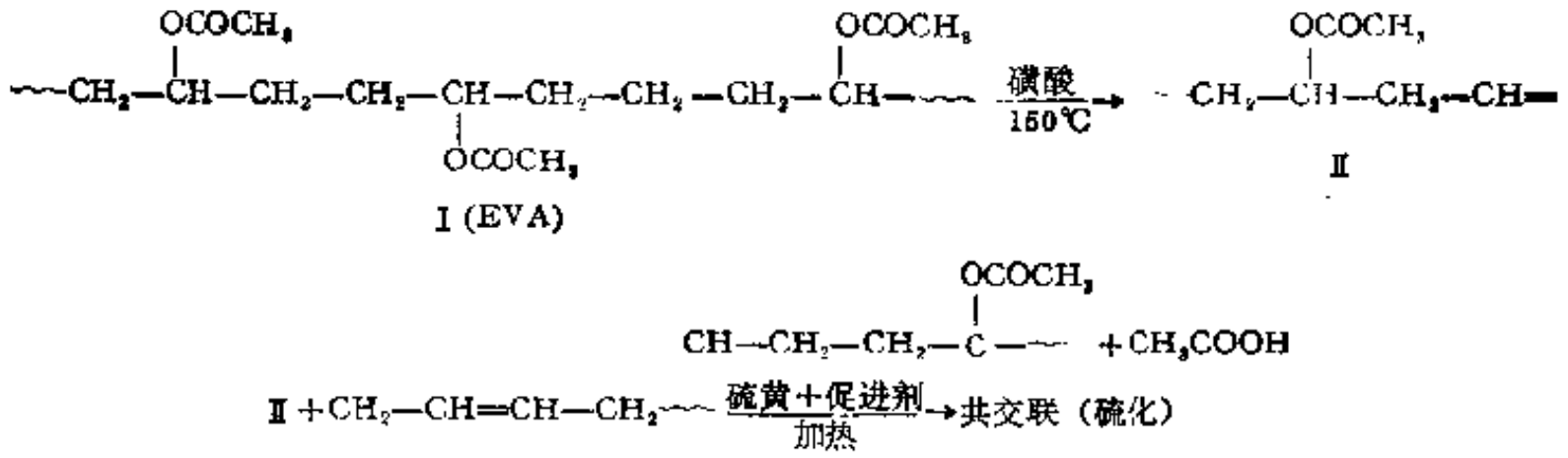
联反应。此外，六氯对二甲苯对硫黄-树脂硫化体系也有共硫化效应。

b．对一种聚合物进行化学改性，形成新活性点，与另一聚合物活性点相同或能相互反应。

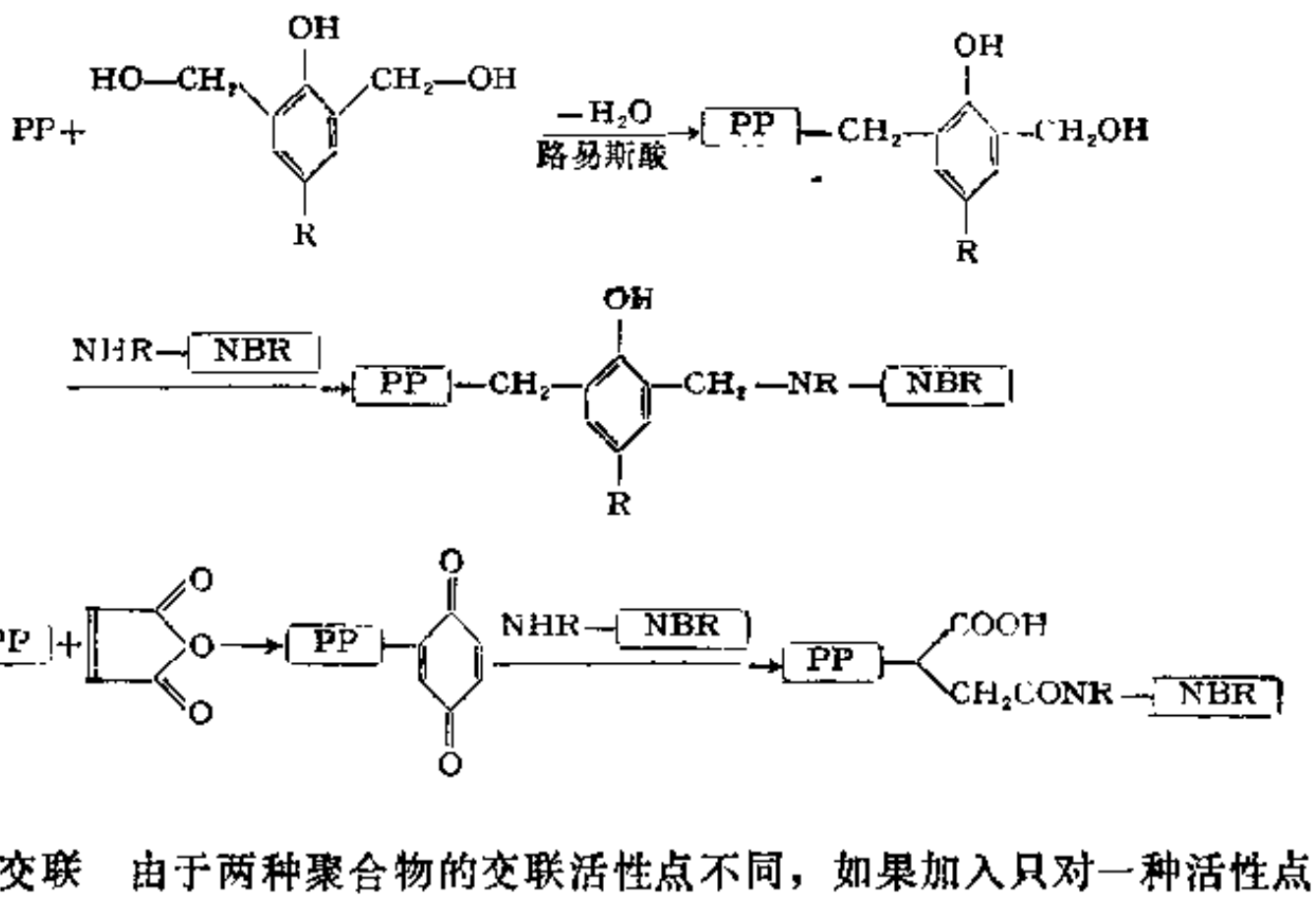
氯醚橡胶用不饱和羧酸处理发生酯化反应可在链侧形成不饱和基团：



改善了与丁腈橡胶共混胶用过氯化物硫化的性能。EVA在磺酸作用下产生双键，可与顺丁橡胶共混，用硫黄-促进剂体系硫化：



用橡塑共混动态硫化法制备热塑弹性体时，对塑料进行化学改性使之能与橡胶共交联，可改善产品性能。聚丙烯（PP）用酚醛树脂、马来酸等改性，再与液态端胺基丁腈橡胶反应，能改善聚丙烯与丁腈橡胶的共交联性能：



c．选择性交联　由于两种聚合物的交联活性点不同，如果加入只对一种活性点起作用的硫化剂，则产生选择性交联。这对某些材料或产品是非常必要的。

在异戊橡胶中加入少量氯丁橡胶或丁腈橡胶分别采用氧化锌和六氯对二甲苯、二苯胍、氧化镁等选择性交联剂，可以改善胶料的工艺性能。又如聚丙烯与丁腈橡胶、三元乙丙橡胶和丁苯橡胶等共混，用过氧化物或硫黄体系对橡胶作选择性交联，则是制取热塑性弹性体的重要步骤。

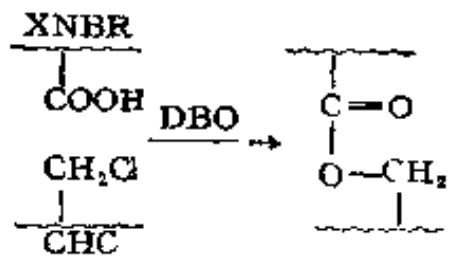
（3）具有相互化学反应基团的硫化　这时，简单的加热或加入催化剂可使两聚合物共交联。

氯醚橡胶在1,8-二氮杂环（5,4,0)-7-十一碳烯（DBU）存在下与羧酸反应，可以实现

表 5-19 橡胶常用硫化体系

硫化剂	橡　胶	交联键类型	硫化剂	橡　胶	交联键类型
硫黄（加促进剂）	不饱和聚合物	—S—，—Sn—	金属氧化物	含卤素聚合物	Mo—C或醚
	NR	同上		CR	
	SBR	同上		CIIR	
	BR	同上		CSM	
	IR	同上		羧基橡胶	金属盐
	NBR	同上			
	IIR	—S—S—			
	EPDM	—S—S—			
过氧化物	不饱和聚合物（除IIR）	—C—C—	二胺或多胺	含卤素聚合物(如上)	C—N
	饱和聚合物	—C—C—		氟橡胶	C—C和C—N
	硅橡胶	同上		聚丙烯酸酯橡胶	
	聚乙烯	同上	酚醛树脂		
	聚氨酯	同上	氧	不饱和聚合物	C—C
			马来酰亚胺		

氯醚橡胶与羧基丁腈橡胶的共交联：



红外光谱证实，这时共混胶中羧基（1700cm^{-1}吸收峰）消失，新的酯基(1730cm^{-1}吸收峰)产生。

（4）可聚合单体或初聚体与共混聚合物在引发剂作用下的接枝聚合交联　这时，起始状态已不是共混聚合物，但单体或初聚体在硫化条件下聚合，接枝后，同样获得共混聚合物硫化剂。这种改性方法（IPN）在橡胶工业中越来越受到重视。常用的方法是在胶料中加入初聚体甲基丙烯酸酯，可改善硫化胶的强度、耐磨、抗撕和耐热等性能。几种初聚物如表5-20所示，它们分别具有2、4、8个官能度。

在游离基引发剂和初聚酯游离基作用下生成的橡胶游离基，首先引发初聚酯的三维接枝聚合，其次可以相互化合在橡胶中生成C—C交联键。引发剂以过氧化物最有效，其次是促进剂DM和秋兰姆等。由于初聚酯接枝聚合成刚性空间网络结构，贯穿于橡 胶大分子之间，在弹性体中形成一组大小不同，从数十纳米到光学显微镜能观察到的（对非极性橡胶）初聚酯网络的微区结构，使硫化胶呈现出特殊的强度、疲劳、介电等综合性能。

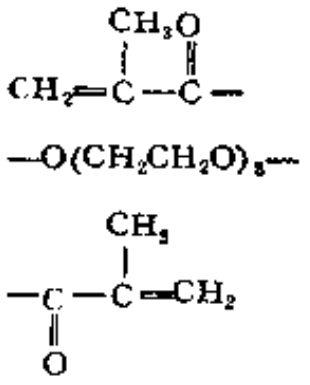
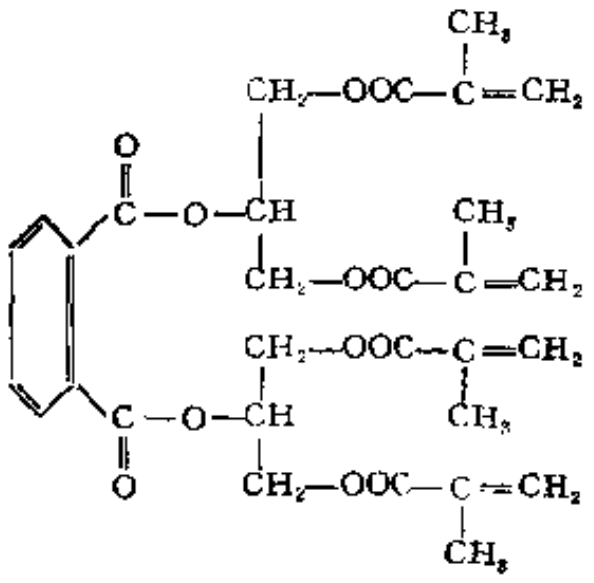
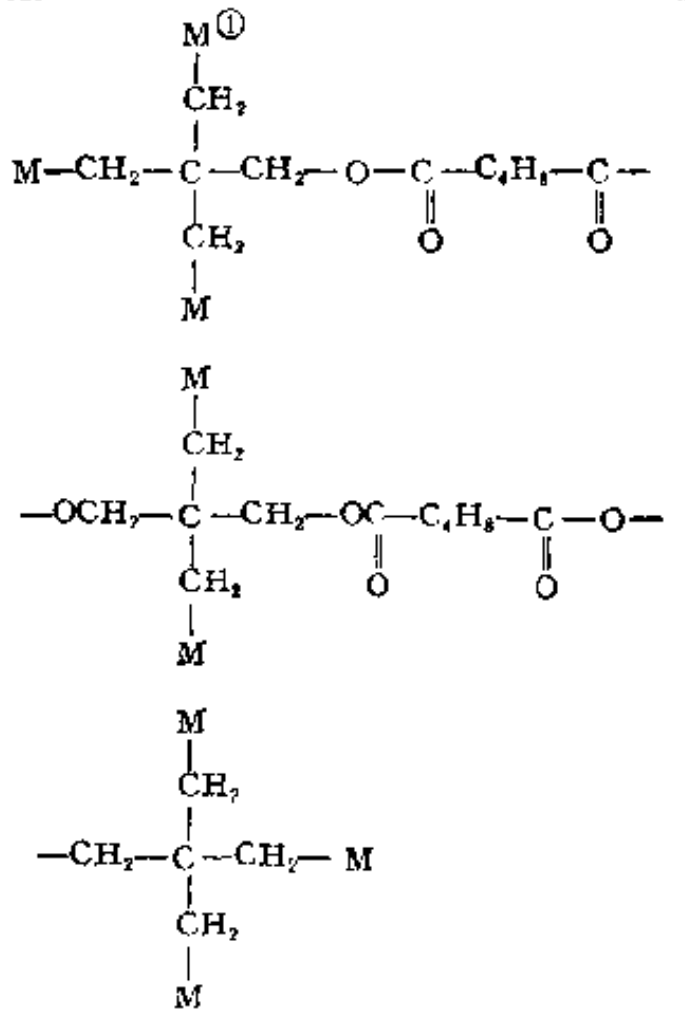
以上分类介绍了几种共硫化方法。实际共混胶情况复杂，可以综合考虑选择适宜交联体系。此外，辐射硫化也逐步进入工业部门，它不受硫化剂分布不均等因素影响，在共混胶硫化胶中也将逐步被采用。但目前生产中，大量应用的还是化学硫化方法。

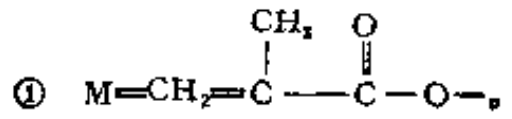
三、共混橡胶组分与性能的关系

共混橡胶组分对共混体性能的影响很大，一般可通过力学模型分析来进行预测，可预测的不仅是力学性能，也可以是其它性能，如导电性、导热性、扩散系数和透气性等。

（一）热力学相容性体系

表 5-20　几种初聚甲基丙烯酸酯的结构

α,ω-甲基丙烯酸三甘醇酯	四甲基丙烯酸双为三醇邻苯二甲酸酯	八甲基丙烯酸三季戊四醇双己二酸酯
		

① 

例如天然橡胶与异戊橡胶共混，丁苯橡胶与顺丁橡胶共混。由于这两种并用胶可以形成分子状态的互容，因此，并用胶的性能具有加和性，性能与组分浓度之间呈线性关系。设相容性共混胶由两种橡胶P_1和P_2所组成，橡胶组分的容积百分数 分别为 V_1 和V_2，单一橡胶组成的拉伸强度分别为W_1和W_2，则在并用胶中的拉伸强度W符合下列关系：

$$W = W_1V_1 + W_2V_2 \tag{5-21}$$

共混胶性能与组分的关系如图5-48所示。

实际热力学相容性在混胶SBR/BR的性能与组分的关系如图5-49所示。

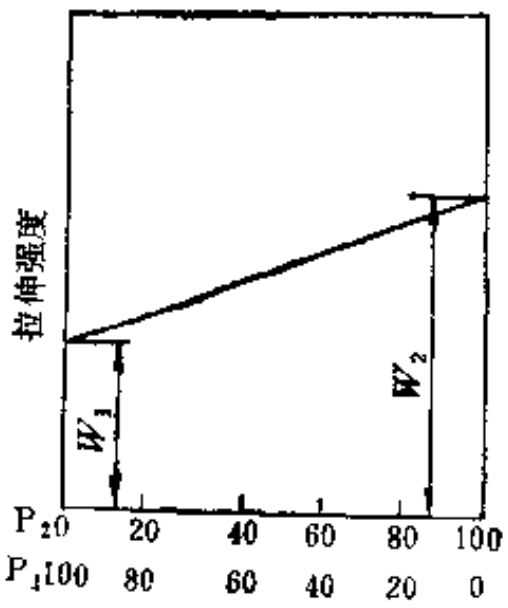


图 5-48　共混胶组分对拉伸性能的影响示意

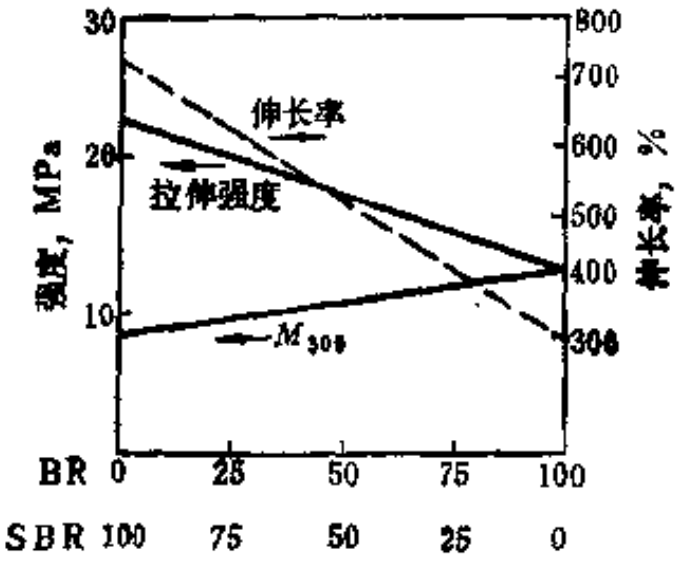


图 5-49　橡胶共混对力学性能的影响

（二）热力学不相容体系

在这个体系中，存在着连续相和分散相结构，连续相对共混体系的机械性能和应力应变性质起着重要作用，并对于一些与传导有关的性能如扩散、渗透、传热、导电以及粘接、溶胀等性能的影响非常重要。相反，分散相对这些性能的影响则较为有限。高柳(Takayanagi)等人提出一种力学模型对共混体系的力学行为进行处理，并推导出相应的计算公式。在橡胶与塑料的共混中，当外力作用于共混体系时，塑料（P）表现出弹簧行为，而橡胶（R）却表现出如粘壶的性质。并以并联方式表示等应变模型，并联体系中橡胶含量为 λ。以串联方式表示等应力模型，串联体系中橡胶含量为φ。这两种模型如图5-50所示。

在图5-50(a）中，塑料和橡胶变形相等，变形量为ε，外应力为σ，根据并联模型$\sigma=\sigma_P+\sigma_R$，体系的复合模量为E^*，由此可看出，$\varepsilon E^*=\sigma$和$\varepsilon E^*=(1-\lambda)\varepsilon E_P^*+\lambda\varepsilon E_R^*$，即：

$$E^*=(1-\lambda)E_P^*+\lambda E_R^*$$

在图5-50(b）中，塑料和橡胶所受到的应力相等，变形总量为 ε，$\varepsilon=\varepsilon_P+\varepsilon_R$。由此看出，$\varepsilon=\sigma/E^*$，$\sigma/E^*=\varphi\sigma/E_R^*+(1-\varphi)\sigma/E_P^*$，即：

$$\frac{1}{E^*}=\varphi/E_R^*+(1-\varphi)/E_P^*\text{ 或 }E^*=\left(\frac{\varphi}{E_R^*}+\frac{1-\varphi}{E_P^*}\right)^{-1}$$

以上所说的，是并用中的串联和并联的基本模型，而在实际的并用体系中却是这两个模型的综合产物，其结合方式如图5-51所示。

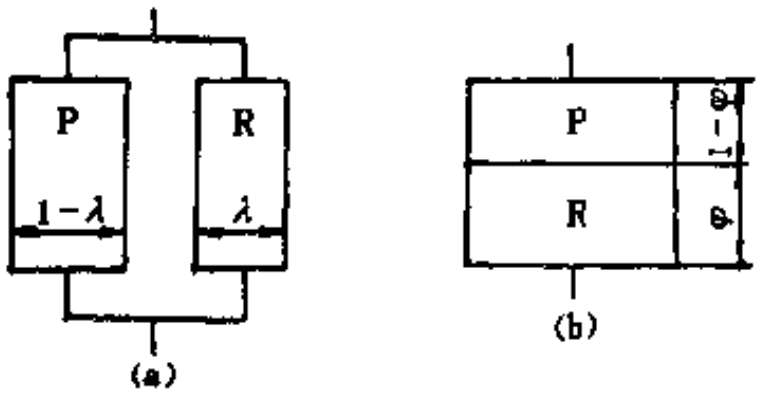


图 5-50　橡胶-塑料共混体系的力学模型
（a）并联，表示等应变；（b）串联，表示等应力

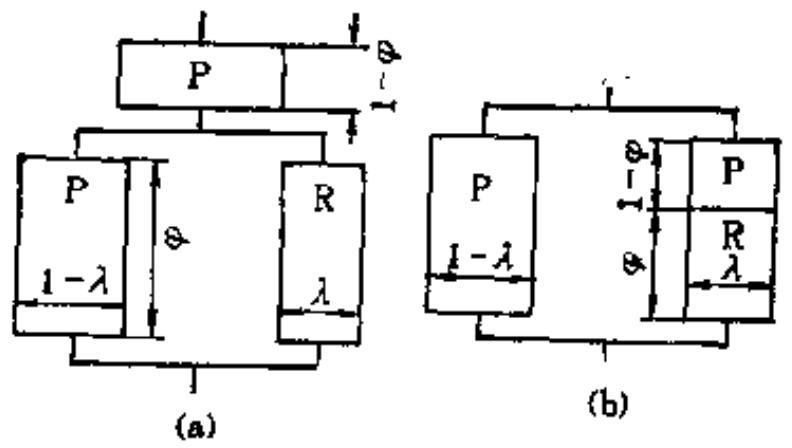


图 5-51　橡胶-塑料共混胶力学行为的组合模型

图5-51(a）中复合模量E^*先按串联计算，可得：

$$\sigma/E^*=(1-\varphi)\sigma/E_P^*+\varphi\sigma/E_N$$

再以并联计算代入E_N：

$$\frac{\sigma}{E^*}=\frac{(1-\varphi)\sigma}{E_P^*}+\frac{\varphi\sigma}{(1-\lambda)E_P^*+\lambda E_R^*}$$

或

$$E^*=\left(\frac{1-\varphi}{E_P^*}+\frac{\varphi}{(1-\lambda)E_P^*+\lambda E_R^*}\right)^{-1}$$

在图5-51(b）中，复合模量E^*可先按并联计算，得到：

$$E^*=(1-\lambda)E_P^*+\lambda E_N$$

再以串联计算E_N代入，即得：

$$E^*=\lambda\left(\frac{\varphi}{E_R^*}+\frac{1-\varphi}{E_P^*}\right)^{-1}+(1-\lambda)E_P^*$$

热力学半相容体系。例如聚氯乙烯/丁腈橡胶-20共混时，可将该体系视作由许多无规共聚物1，2，3…n所组成，而各个组分间只有微小的区别。如图5-52所示，当受外力作用时，可出现两种情况：①把共混体系按水平方向切开，受力模型变成串联方式，如图5-52中（a）所示；②把共混体系按垂直方向切开，受力模型变成并联方式，如图5-52中（b）所示。从图5-52可明显看出，两种情况的原始相结构状态相同，只是在计算模型时处理方式不同。这两种模型是等效的，也就是说计算复合模量的弹性模量彼此应该没有差别。

以两种不相容橡胶共混为例，当连续相与分散相有着不同的力学行为，例如有不同的拉伸弹性模量时，若以P_1橡胶组成分散相，而且分散相变形量/连续相变形量$=\alpha$，则共混胶的拉伸强度可用下式表示：

$$W=\alpha W_1V_1+W_2V_2 \tag{5-22}$$

或者，若以P_2橡胶组成分散相，而且分散相变形量/连续相变形量$=\beta$时，则共混胶的拉伸强度可用下式计算：

$$W=W_1V_1+\beta W_2V_2 \tag{5-23}$$

当分散相与连续相有相同的力学行为，即$\alpha=1$、$\beta=1$时，共混胶的拉伸强度与共混比存在着线性关系。如图5-53中的曲线1。当组成共混胶的分散相具有很高的模量，而共混胶受拉伸变形时，分散相几乎不变形，$\alpha=0$或$\beta=0$。此时共混胶的拉伸强度如图5-53中的直线2、3所示。但是，在实际共混中，整个变化是如图5-53中的曲线4所示的情况。由于在许多共混胶中，分散相是可以变形的，变形比例为$0<\alpha<1$，$0<\beta<1$，所以出现许多介于图中直线1与曲线4之间的许多曲线，其中曲线4′即如此。

连续相组分的性能对共混胶传导性能的影响示例如图5-54所示。

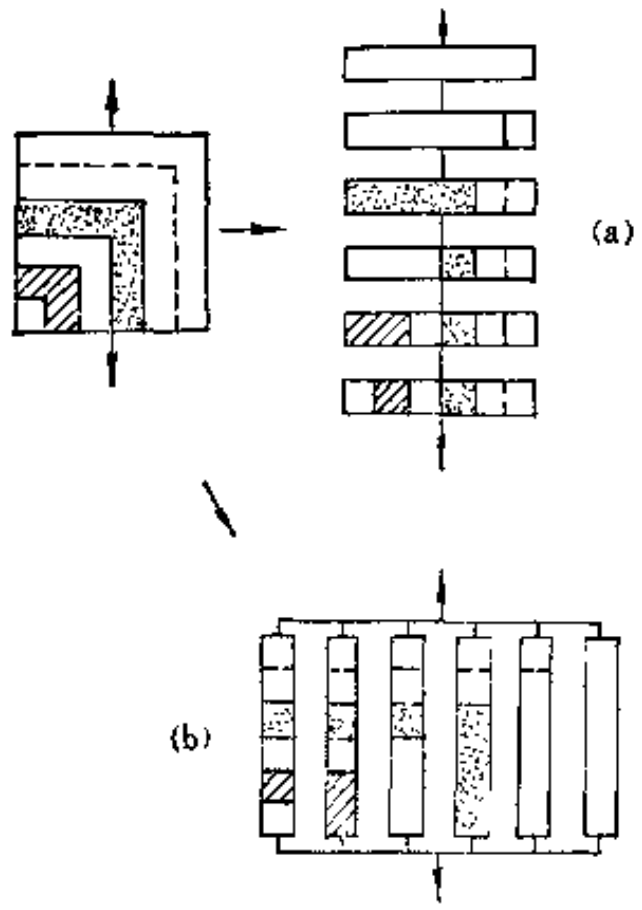


图 5-52　热力学半相容体系的串联（a）与并联（b）组合力学模型

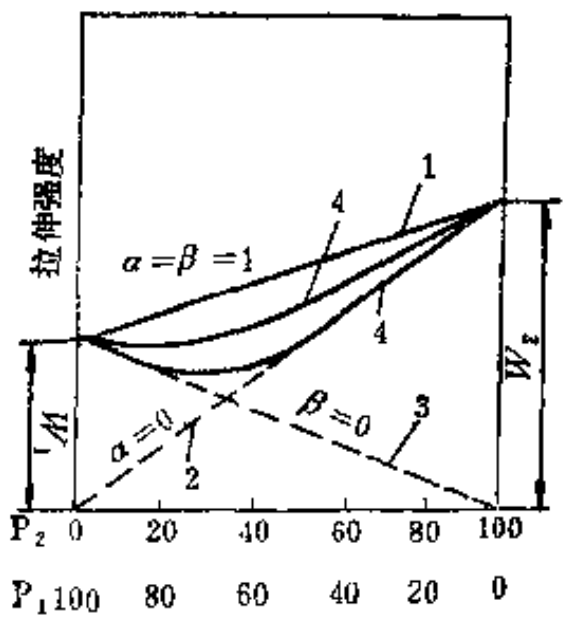


图 5-53　橡胶共混比对性能的影响

由图可见，空气透过量随共混胶中氯化丁基橡胶用量增加而减少。在保证氯化丁基橡胶为连续相时（例如氯化丁基橡胶含量在70份以上时），空气透过量很小，接近氯化丁基橡胶的透过量。又如在三元乙丙橡胶与丁苯橡胶共混胶中，当共混比为100%或75:25时，耐天候老化性能良好，在100小时试验期间内无龟裂现象。当共混比为 20:80或 0:100时，耐天候老

化性差，在相同试验时间内，出现可见龟裂。这是由于在100%或75/25共混比下，三元乙丙橡胶是共混胶的连续相，表现出阻止龟裂的性能；而在后一种情况下，丁苯橡胶成为连续相，则耐天候老化性能低劣。

（三）互穿网络体系

这个体系中，存在两个互相分离或离散的连续相。高柳等人对聚氨酯（U）和聚丙烯酸（A）的相互穿透弹性体网络（IPN）体系进行了研究，A组分可借双键与硫黄作用而交联，U组分由于存在着游离羟基，受热后可发生自身交联。单纯U组分动态弹性模量较低，单纯A组分则较高。在不同的U/A用量比时，共混体系的动态模量变化如图5-55所示。

图5-55中上部曲线为两组分按照并联方式所得计算结果，下部曲线为两组分按串联方式所得计算结果。而并联方式相应于以模量较大组分为连续相的情况，串联方式相应于以模量较小组分为连续相的情况。同时可以看出，当A组分超过30%时便发生相转变。

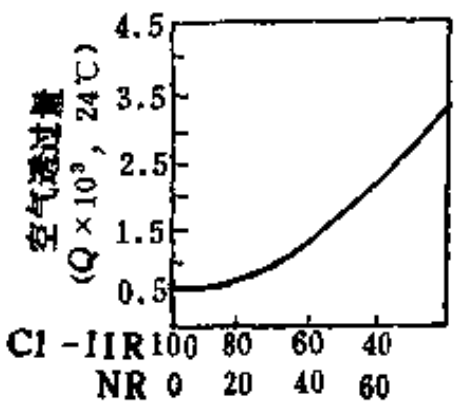


图 5-54　氯化丁基橡胶与天然橡胶共混胶的空气透过量

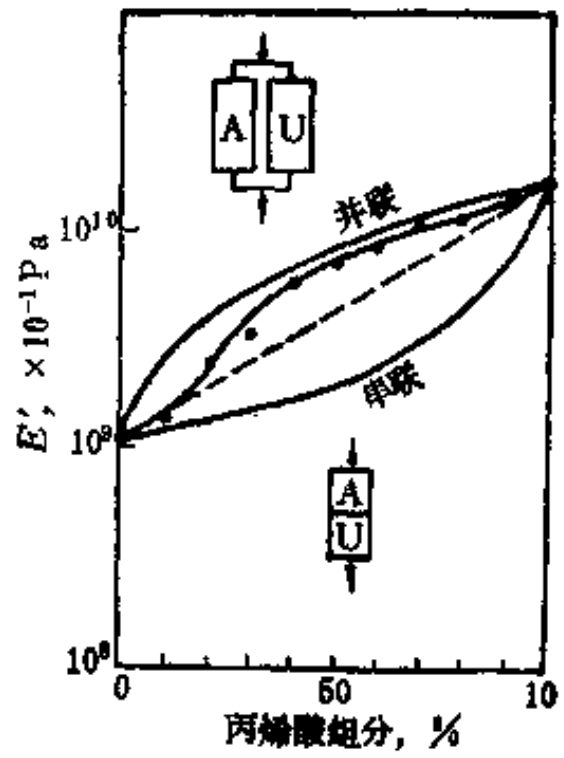


图 5-55　丙烯酸组分含量与动态性能的关系
（聚氨基甲酸酯与聚丙烯酸共混体系）

第三节　设备与工艺

一、共混设备

橡胶与塑料共混必须在炼胶机上进行，所用设备与一般炼胶设备相同，主要有开炼机和密炼机。此外，还有螺杆挤出机等连续共混机械。

（一）开炼机

开炼机型号和结构见第三章与第四章中设备部分。

共混工艺对开炼机等设备的要求是能调节和控制辊筒温度。一般开炼机辊温可这100℃左右；有的（电热）130～180℃，甚至200℃；高温开炼机则可达250℃。

普通开炼机辊筒为冷硬铸铁，内腔中空结构，中间通有蒸汽加热管和电热插管，适用于一般共混胶料的制备。但其剪切速率较低（辊筒极限线速度为0.5m/s），共混时间较长，分散效果不理想，分散粒径一般达不到1μm以下。

高温开炼机的辊筒为内腔中空钢制组合结构，表层用硬质合金喷焊处理，周边钻孔(6.9或12孔）插有电热元件，用电刷导入（出）电流。它具有温度高、升温快和节能等优点。以S(X)K—160型高温开炼机为例，其特性如表5-21所示。

高温开炼机可用于橡胶塑炼、混炼，但更适用于橡胶与塑料共混工艺。

表 5-21　S(X)K-160高温开炼机特性

型　　号	辊筒最高温度，℃	升温速度，min		能耗，kW	轴向温差，℃
		达170℃	达200℃		
高温型	250以上	10	12	2.9	<±5
传统型	170～200	140～150	180	12	

（二）密炼机

密炼机结构和型号见第三章和第四章中的设备部分。与开炼机相比，密炼机共混效果较好，机械化程度较高，时间较短，效率较高，能耗较低，分散相粒径较小。



图 5-56　新型密炼机转子剖面

为了适应高效混炼和共混工艺的需要，程源等人设计的新型转子密炼机，如图 5-56所示。

与传统密炼机相比，新型转子密炼机采用独创性优化结构造型，其短棱螺旋角度由传统的45°加大到53°，长短棱比例由传统的7∶4改为40∶3，原来对称凸棱圆弧曲率改为非对称最佳曲率和最适宜剖面角(或其互为余角的楔入角)，并设置了两头端盘。剪切应力比传统密炼机增大3倍，剪切速率达192～392s^{-1}（传统密炼和剪切速率为130～230s^{-1}）。

新结构密炼机对共混物料分散效率高（见图5-57）。

由图5-49可见，棱长比（l_d/l_z）越小，其分散性越好。

由于长短棱之比适当，共混胶料在密炼室内可形成大循环流动(见图5-58)，也有利于分散和均匀混合。老式转子密炼机共混时，胶料容易在中间堆积翻动。

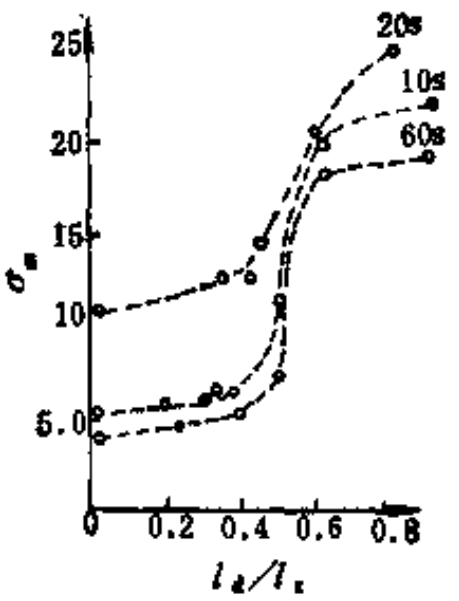


图 5-57　短棱与长棱比对分散度σ_m的影响

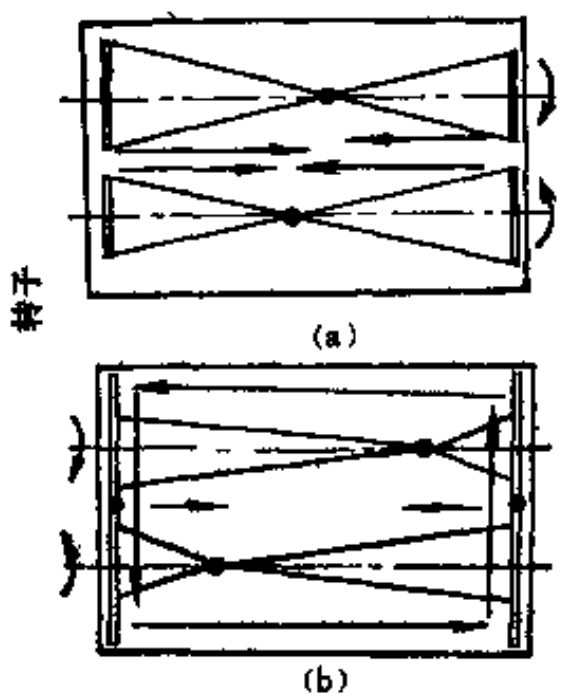


图 5-58　胶料的流动循环
（a）新转子；（b）传统转子

现有新转子密炼机的主要规格如表5-22所示。

该类密炼机具有共混时间短、分散力强、混合效果好、填充系数大和能耗低等优点，适用于橡胶和塑料的混炼操作，更适用于橡胶与塑料共混操作。

（三）螺杆挤出机

表 5-22 新转子密炼机

名称型号	容量，L	排料方式	名称型号	容量，L	排料方式
X(S)M10	10	下排料	X(S)M50	50	下排料(啮合转子)
X(S)M20	20	侧排料	X(S)M75	75	翻转卸料
X(S)M30	30	下排料			

开炼机和密炼机都是间断式共混设备。为了提高共混效率、增加产量和改进工艺，可采用连续共混设备——单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。

1．单螺杆挤出机

结构和造型参见第七章中设备部分。

选择好螺杆长径比可提高塑化能力和共混效果。为了提高混合效果，可在挤出机料筒与口型之间安装静态混合器。静态混合器是由一些螺旋元件组成的无运动的混合装置，螺旋元件有右旋和左旋之分，它们需交替排列并互成90°焊接在一起，从挤出机输送到静态混合器的熔融物料，通过静态混合器的每一元件都会被分割为两股料流，并产生强烈的径向流动。螺旋元件（几个）数目越多，被分割的料流总层数越多（为2^n）。

2．双螺杆挤出机

双螺杆挤出机也可用于共混，一般比单螺杆挤出机应用更多。其主要构件为双螺杆，依靠双螺杆的旋转作用输送共混物料，并依靠双螺杆的啮合作用，产生强烈剪切使共混得以完成。由于双螺杆挤出机的强制输送作用，使物料在机身中平均停留时间仅为单螺杆挤出机的二分之一以下。因而特别适用于热敏性高聚物的共混。此外，即使两种聚合物的熔融粘度相差较大，也能强制它们均匀混合。

二、共 混 工 艺

聚合物混合过程按共混物料形态可分为干粉共混、溶液共混、乳液共混和熔融共混等四种。橡胶与塑料共混体系采用混炼机械将高聚物在熔融状态（塑料）下进行混合，因此实质上它是一种典型的熔融共混过程。由于各种高聚物具有不同的熔融特性，各种共混胶料对构成连续相和分散相的高聚物的要求也不尽相同，所以不同橡胶-塑料共混体系应采用适合各自特点的共混工艺。

合理的共混工艺是制备优良性质共混胶的必要条件，在共混过程中，机械力作用和加热熔融是影响共混效果的两个特别重要因素。强烈剪切力作用可以使共混高聚物形成接枝和嵌段共聚物以及形成高分散度粒子。强烈剪切力能使大分子断链，产生高活性游离基。这些长链游离基一部分与氧结合，生成较短链段高聚物；另一部分则相互结合，生成新的接枝共聚物或嵌段共聚物。这种新生成的共聚物特性介于原来两种高聚合物之间，在共混体系的两组分之间起增溶剂作用，促进界面过渡层的形成。

强烈剪切力作用，有利于分散相高聚物产生高度分散，其粒径可达1μm以下，能有效提高共混胶的性能。

在熔融共混中，加热（温度）条件的重要性是不言而喻的。例如高苯乙烯树脂与橡胶共混时，温度必须提高到145～155℃；共混温度过低，将会降低树脂对橡胶的补强作用。因为温度过低，塑料达不到粘流态，其分子链段不能充分自由运动，或良好分散，而只能以较大

的分子集团分布于橡胶之中影响共混胶的性能。相反，如果共混温度过高，则会引起高聚物降解或粘度过低，这会导致共混时塑料组分首先被剪切而包覆橡胶，使分散相达不到有效分散，影响共混胶性能。

根据共混历程，共混工艺可分为直接共混（一段共混）和两段共混两种。但是，无论采用哪种方法，都必须在高温下进行。所以，机械共混又称为熔融共混。为此，这里着重介绍两种典型的方法，熔融共混和两段共混，直接共混方法将与熔融法一并介绍。

（一）熔融共混

熔融共混又称高温共混，是橡胶-塑料共混工艺中最常见的一种方法。它的基本原则是共混应在塑料熔融状态的高温下进行，其典型操作过程是，先将塑料在熔融温度下在开炼机辊筒（或密炼机等）上塑化熔融，然后在稍低温度（如90℃左右）下直接加入橡胶共混，或在适当温度下将橡胶与塑料同时直接共混，均匀后下片、冷却，最后在常温下加入配合剂混炼。

以丁腈橡胶与聚氯乙烯（悬浮法）共混体系（65:35）为例，共混温度必须在150℃以上和180℃以下。在100℃以下，PVC仍保持三级粒子，124℃时开始三级粒子大量破坏；在150℃以上时，二级粒子才熔融，初级粒子破碎成微区粒子。在配方和混炼条件相同时，采用不同温度共混的对比试验结果如表5-23和图5-59所示。

由表5-23可见，140℃时共混胶性能较差，150℃以上共混胶性能基本相似。其中以160℃共混胶最佳。

表 5-23 不同共混温度的对比试验结果①

项目 \ 共混温度，℃	140	150	160	170	180
硬度（邵尔A）	78	76	75	75	75
扯断伸长率，%	265	318	320	315	306
拉伸强度，MPa	10.6	14.0	15.2	14.7	14.2
永久变形，%	10.0	8	7	7	8
磨耗，$cm^3/1.61km$	0.22	0.13	0.09	0.12	0.15
脆性温度，℃	−50	−52	−55	−58	−62

① 硫化条件为160℃×15min。

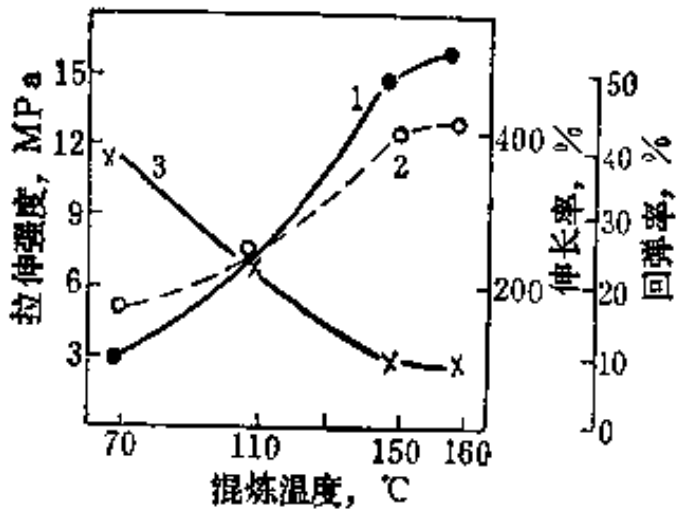


图 5-59 共混温度对NBR/PVC产物性能的影响

1—拉伸强度；2—伸长率；3—回弹率

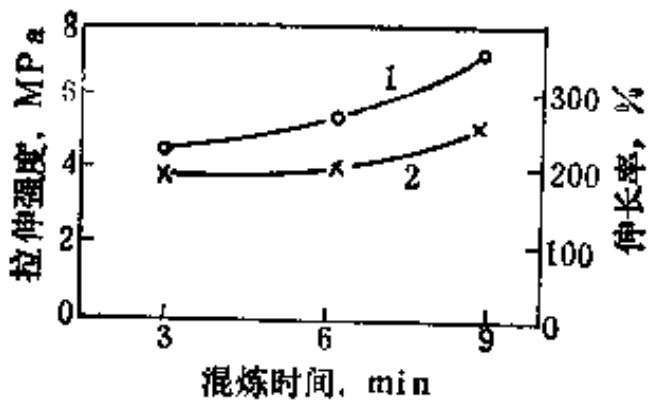


图 5-60 混炼时间对NBR/PVC产物性能的影响

1—拉伸强度；2—伸长率

混炼时间对NBR/PVC性能的影响如图5-60所示。

温度过低时共混胶性能低下的原因是聚氯乙烯粒子分散不良。随着温度提高，共混胶粒径变小，在较高温度下趋于均匀而且微细化（见图5-61）。



图 5-61 NBR/PVC共混胶电子显微镜照片
混炼时间3min；混炼温度：1—70℃；2—110℃；3—150℃

为了防止高温氧化，在混炼时应加入聚氯乙烯热稳定剂和橡胶防老剂。

采用密炼机进行高温共混，操作更为简单，效果比开炼机也更为稳定，重复性也较好。

在不少工厂，由于没有高温炼胶机，或蒸汽温度不能达到150℃以上，可以采用适当措施降低共混温度。其基本方法是先对塑料粉进行预增塑，然后在较低温度下与橡胶共混。

仍以丁腈橡胶与聚氯乙烯（NBR/PVC，65:35）为例，先在聚氯乙烯粉中加入增塑剂、热稳定剂，用塑料厂的高速搅拌机或捏和机进行预先塑化，挤出造粒，然后在90℃左右与橡胶共混。用此法获得的共混胶性能与高温共混法相似，在综合性能方面，高温法比中温法略优。

如果对聚氯乙烯粉不进行预增塑处理，而直接在较低温度下与橡胶共混，则共混胶性能会显著变差。

（二）两段共混法

两段共混法又称两阶共混法或母料共混法。这种方法的基本过程是先将两相高聚物共混组分按适当配比进行共混制得两个都是连续相的母料，然后再在母料中加入橡胶进行稀释，配成所需配比。由于两个都是连续相的母料机械强度最低，高聚物粒子最容易受剪切力作用而分散，所以两段共混法有利于提高高聚物分散度。

以天然橡胶/聚乙烯（65:35）并用为例，采用两段共混法混炼，操作如下。

（1）母料配置　天然橡胶＋聚乙烯$\xrightarrow[\text{密炼}]{110^\circ}$母料（交错结构），此时，橡胶应稍多于聚乙烯才能形成交错结构，细丝越混越细，稀释后成均匀细粒。

（2）稀释　母料＋天然橡胶$\xrightarrow[\text{开　炼}]{90℃\text{或常温}}$混炼胶（海岛结构），稀释时温度不宜高，以防细丝凝聚，可在90℃或常温下温炼。此时聚乙烯粘度大，受剪切力也大，分散效果比高温好。母料冷却后变硬，不易重新加工，一般应立即稀释，或采用两台开炼机，一台高温共混，制备母炼胶，取下后即趁热在另一台开炼机上加胶稀释。若用密炼机共混，也应在排料后立即上开炼机加工。

由于两段共混法比较麻烦，用密炼机共混时，采用分批投料，即通过改变投胶顺序的办法，也可以达到两段共混的目的。

实施上述共混工艺时，可以采用开炼机（能加温到100℃以上）、密炼机和压出机，也可以采用连续混炼机或开炼机与密炼机联用。一般认为，用密炼机共混的胶料综合性能好些；压出机有助于实现连续化生产，而高温开炼机共混，则适用于规模小、用量少的生产场合。

第四节　橡胶与塑料并用共混

橡胶与塑料的品种较多，就物理机械性能而言，它们各具特点，又各有所短。橡胶与塑料并用共混，取长补短，使并用胶满足单一聚合物不能达到的物性（或工艺）要求，是有效地应用现有高分子材料的一个重要途径。塑料可以改善胶料的加工性能，提高硫化胶的物理

机械性能，如拉伸强度、定伸应力、耐磨耗、耐介质等性能。目前用作橡塑并用共混的主要塑料有聚氯乙烯、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯共聚体、高苯乙烯橡胶、酚醛树脂等，本节主要介绍常见的几种橡塑并用共混。

一、丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂并用共混

丁腈橡胶/聚氯乙烯并用共混是橡塑并用胶中最重要、最成熟的品种之一。

丁腈橡胶与聚氯乙烯溶解度参数相近（丁腈橡胶：8.7～10.3，聚氯乙烯：9.5～9.7），都属极性高聚物。丁腈橡胶分子结构中的腈基（—CN）和聚氯乙烯分子中的氯原子(—Cl)有相似的化学性质，因而具有良好的相容性，几乎可以任意比例并用。其并用体主要分成两大类：第一类以聚氯乙烯为主（超过50%重量），加入少量丁腈橡胶为非硫化配合，第二类以丁腈橡胶为主，加入10～40%聚氯乙烯为硫化配合。这里主要介绍第二类并用共混体系。

丁腈橡胶/聚氯乙烯并用胶，当聚氯乙烯用量超过25%时，与单用丁腈橡胶比较有如下优点：

① 耐臭氧、耐阳光龟裂性显著提高，达到或超过氯丁橡胶；
② 耐油、耐溶剂、耐化学药品性得到提高；
③ 耐磨耗性能、撕裂强度得到提高；
④ 耐燃烧性能得到改善；
⑤ 耐弯曲龟裂性得到改善；
⑥ 压延、压出收缩率小，易得到表面平滑的半成品；
⑦ 容易着色，制成艳色制品；
⑧ 降低成本。

缺点：

① 门尼粘度增高，可塑性下降；
② 低温屈挠性和弹性降低；
③ 压缩永久变形较大（特别是在高温条件下）。

目前丁腈橡胶/聚氯乙烯并用胶已商品化生产。我国兰州化学工业公司化工研究院生产的并用胶，丁腈-26/聚氯乙烯为70:30，机械共混制得，主要性能指标为：

拉伸强度≥17.65MPa	300%定伸应力≥12.75MPa
扯断伸长率≥400%；	扯断永久变形 ≤25%；
硬度（邵尔A）≥70；	耐油溶胀度 ≤20%。

并用胶可在密炼机或开炼机上进行混炼。采用开炼机时，辊距要小，待包辊后，可按一般的混炼工艺加入各种配合剂。

国外商品化产品品种较多，其并用比主要为70:30和50:50两种。此外，为了取得更好的技术经济效果，还生产含有增塑剂的并用胶，如Polysar公司生产的高增塑级并用胶，即配合比为丁腈橡胶:聚氯乙烯:增塑剂＝100:150:150。

（一）丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂的选择

1．丁腈橡胶的选择

丁腈橡胶随着丙烯腈含量的增加，与聚氯乙烯的相容性改善，但低温屈挠性变差。因此，选择中高丙烯腈含量（34～38.5%）的丁腈橡胶与聚氯乙烯并用较为适宜。

丁腈橡胶在高温下与聚氯乙烯共混，此时，聚氯乙烯的粘度较低，根据粘度相近原则，

必须选择门尼粘度较低的丁腈橡胶，以提高分散效果；若选择门尼粘度较高的丁腈橡胶，与聚氯乙烯共混后门尼粘度还会增高，给加工带来困难，因此，选择门尼粘度较低的丁腈橡胶为宜。热聚法丁腈橡胶，必须经过塑炼，可塑度宜控制在0.20～0.28之间，可塑度过小，并用胶变硬，混炼、压延、成型工艺性能不良；可塑度过大，则永久变形增大。

2．聚氯乙烯树脂的选择

目前，我国生产的聚氯乙烯树脂主要有“悬浮法”和“乳液法”两种，悬浮法树脂粒径在50～100μm之间，杂质少，水分含量低，电性能好。

悬浮法聚氯乙烯树脂可分为紧密型和疏松型两种，两者的主要特性如表5-24所示。工艺性能以疏松型树脂为好。常用于并用的品种为PVC-SG2～PVC-SG6型 树脂，其部分指标如表5-25所示。

表 5-24　疏松型与紧密型聚氯乙烯树脂主要特性

项　目	疏 松 型	紧 密 型	项　目	疏 松 型	紧 密 型
颗粒外形	不规则，表面毛糙	球状，表面光滑	吸收增塑剂性能	快	慢
断面结构	疏松，多孔呈网状	无孔，实心结构	塑化性能	塑化速度快	塑化速度慢

表 5-25　悬浮法部分聚氯乙烯的指标（GB5761—86）

指标名称 \ 型号		PVC-SG①$_2$	PVC-SG$_3$	PVC-SG$_4$	PVC-SG$_5$	PVC-SG$_6$
粘数，ml/g		143～136	135～127	126～118	117～107	106～96
表观密度，g/ml		0.42	0.42	0.42	0.45	0.45
100g树脂的增塑剂吸收量，g≥		25	25	22	19	16
挥发物(包括水)含量，%≤		0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
过筛率，%	0.25mm筛孔≥	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
	0.063mm筛孔≤	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
100g树脂中的黑黄点总数与黑点数，颗≤	总数	30	30	30	30	30
	黑点数	10	10	10	10	10
白度，%≥		90	90	90	90	90
“鱼眼”数，个/1000cm^2，≤		10	10	10	10	10
10%树脂水萃取液电导率，(1/Ω·cm)≤		5×10^{-5}	5×10^{-5}			
残留氯乙烯单体含量，ppm≤		10	10	10	10	10

① PVC-SG为悬浮法通用型聚氯乙烯树脂。

乳液法聚氯乙烯树脂强力低，杂质多，水分含量高，电性能差，平均粒径在0.1～1μm之间，与并用胶中岛相要求分散尺寸0.5～3μm相接近，共混性能极佳。因此，混炼时容易向橡胶相分散，同时，聚合用乳化剂覆盖在树脂表面，形成与无机填充材料表面处理相似的效果，有助于在橡胶相中分散，但价格比悬浮法聚氯乙烯树脂稍高。乳液法聚氯乙烯树脂的性能标准如表5-26所示。

适用于并用的聚氯乙烯树脂绝对粘度为1.6～2.0mPa·s。

乳液法和悬浮法聚氯乙烯树脂相比，并用胶的性能前者较差，如表5-27所示。

表 5-26 乳液法聚氯乙烯树脂主要性能①

序号	指标名称	技术指标					
		Ⅰ号		Ⅱ号		Ⅲ号	
1	糊粘度③(mPa·s)，聚氯乙烯：邻苯二甲酸二辛酯=1:1，25℃搁置24小时测定	≤3000		3000以上至7000		7000以上至10000	
2	过筛率(160目/in，孔径0.088mm)，% ≥	一级品 99.0	二级品 97.0	一级品 99.0	二级品 97.0	一级品 99.0	二级品 97.0
3	水分，% ≤	0.40	0.50	0.40	0.50	0.40	0.50
4	绝对粘度②(1%1,2-二氯乙烷溶液，20℃测定)，mPa·s	1型 2.01～2.40 2型 1.81～2.00 3型 1.60～1.80					

① RH-X-y中RH代表乳液法糊状树脂。
② X指按树脂稀溶液绝对粘度的型号。
③ Y指按树脂糊粘度分的型号，如RH-2-Ⅲ。

表 5-27 聚氯乙烯品种对并用胶性能的影响

物理性能	乳液法聚氯乙烯	悬浮法聚氯乙烯	物理性能	乳液法聚氯乙烯	悬浮法聚氯乙烯
并用胶门尼粘度(ML_4,100℃)	61.5	68.0	100%定伸应力，MPa	8.83	9.51
混炼胶压出试验（伽弗口型）			拉伸强度，MPa	15.29	16.87
压出速度，g/min	40	42	扯断伸长率，%	260	310
压出速度，cm/min	54	50	硬度(邵尔A)	88	90
评价	16	16	NBS耐磨耗性能 %	301	363
硫化胶性能(170℃×10min)			耐臭氧性(动态，1000pphm)，初裂时间，h	1	1

从技术和经济上考虑，中等分子量的悬浮法聚氯乙烯综合性能最好。

（二）配合

1．硫化体系

丁腈橡胶/聚氯乙烯并用胶，由于聚氯乙烯的存在，使并用胶热稳定性和压缩永久变形变差，尤其在高温条件下更差，限制了并用胶在高温环境下和密封制品中的应用。调整硫化体系，可提高并用胶耐热性，降低压缩永久变形。

聚氯乙烯与丁腈橡胶的并用胶，其硫化速度要比丁腈橡胶低，所以硫化剂、促进剂用量不能仅以橡胶用量计算，而应按聚合物总量来计算。

硫黄促进剂硫化体系的特点是硫化胶拉伸性能较高，但压缩永久变形及耐热性能都不如过氧化物和硫黄给予体硫化体系。常用的促进剂有M和DM；促进剂TMTD和D会促使聚氯乙烯分解。

硫黄给予体的硫化胶耐热老化性能良好，压缩永久变形比过氧化物硫化体系略大，但弹性、强伸性能较低。

用过氧化物硫化体系硫化的并用胶有较小的压缩永久变形，较好的耐热、耐低温性能，但其扯断伸长率和抗撕力较低。

采用过氧化二异丙苯（DCP）加甲基丙烯酸镁（MMg）的硫化体系，其并用胶耐热性

能最佳。该体系在硫化过程中，分子间生成C—C交联键，同时，MMg与橡胶分子主链结合，分子间还存在盐键，形成了不同性质和能量交联键组成的网状结构，从而提高了丁腈橡胶的交联密度。DCP用量宜在1.2～1.5份之间，过低对压缩变形不利，过高对耐热性不利。

DCP加N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺（PDM）的硫化体系，能获得较好的耐热和压缩变形，该体系在硫化过程中除产生C—C交联键外，还产生双马来酰亚胺交联键，提高了交联密度。并用胶随PDM用量增加，定伸压力上升，耐压缩永久变形性能提高，扯断伸长率下降，当PDM用量1份时表现出最佳的耐热老化效果。

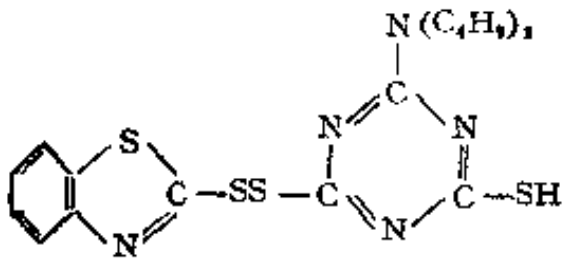
硫化体系不同，硫化胶的交联键结构也不同，交联结构的稳定性显著影响硫化胶耐热性和耐压缩永久变形性能，如表5-28所示。

表 5-28　不同硫化体系对NBR/PVC并用胶性能的影响

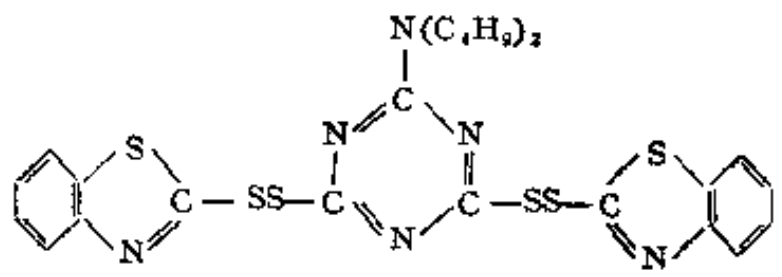
材料名称 \ 编号		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
硫黄		1.5	0.2		0.2		0.2			
促进剂TMTD			2	3	2					
促进剂DM			0.8		0.8			1.5		
促进剂NOBS		1.2								
氧化镉					5					
DCP						2	1.5	2	1.6	1.6
促进剂EZ								1.5		
PDM									1	
MM_g										6
氧化锌		5	15	5		5	5	5	5	5
氧化镁				15	5					6
硫化条件		151℃×30min								
热空气老化系数(伸长率)	120℃×72 h	0.36	0.72	0.27	0.78	0.65	0.46	0.51	0.90	0.86
	150℃×48 h	脆化	脆化	脆化	0.16	脆化	脆化	脆化	0.27	0.39
2#煤油老化系数伸长率	120℃×72 h	0.43		0.65					0.90	0.68
	150℃×48 h	0.35	0.61		0.62	0.60			0.70	0.64
30%压缩永久变形，%	空气70℃×22 h	46	44	38	51	33	47	46	31	34
	煤油120℃×22 h	85	73	71	81	62	76	68	56	58

丁腈橡胶与聚氯乙烯并用还可采用6-二丁胺-1,3,5-均三嗪-2,4-二硫醇（DB）作共交联剂，以提高并用胶耐压缩变形和耐油等性能。

在NBR/PVC共交联中，如果同时存在DB和DM，两者可以发生反应，生成（Ⅰ）、（Ⅱ）所示的化合物



（Ⅰ）



（Ⅱ）

（Ⅰ）（Ⅱ）两种化合物中的—S—S—键可与丁腈橡胶交联，而（Ⅰ）中的—SH基可与聚氯乙烯交联，若两者同时存在，且配比适宜（如表5-29所示），即可产生丁腈橡胶与聚氯

表 5-29　硫化体系对NBR/PVC并用胶性能的影响

配　方①					扯断永久变形，%	压缩永久变形，%②	耐　油　性	
DB	DM	S	MgO	ZnO			体积变化率，%	重量变化率，%
3			5		10	62.5	20.6	24.4
3	6		5		4	27.8	15	16.3
3	6		5	4	3.7	24	9.5	13.9
	3	2		4	1.3	32.1	15	18.8
3	3	2	5	4	3.7	28	13.8	14.1

① 丁腈橡胶:聚氯乙烯＝70:30，170℃硫化45min。

② 70℃×22h。

乙烯共交联。

从表5-29可见，选用DB 3份，DM 6份，MgO 5份，ZnO 4份时，压缩永久变形和耐油性最好。

丁腈橡胶与聚氯乙烯共交联的物理机械性能随硫化温度不同而异，在170℃和180℃硫化相差不大，而150℃时拉伸强度和扯断伸长率都较低。

氧化锌能使聚氯乙烯脱氯，使用氧化锌作硫化活性剂时，用量宜在5份以下。

2．补强填充剂

丁腈橡胶与聚氯乙烯并用胶，因加入聚氯乙烯导致门尼粘度、硬度和定伸应力增高。使用高补强炭黑（如高耐磨炉黑），粒径小，较难分散；喷雾炭黑和快压出炉黑的补强性能最差，但加入这两种炭黑的胶料其扯断伸长率较大，回弹性好，扯断和压缩永久变形小，而且胶料硬度低，混炼时生热不大，因此可以大量填充；通用炉黑和半补强炉黑的补强效果稍差于高补强炭黑，但胶料的弹性好、扯断伸长率大，混炼时发热量低，工艺性能好。因此，并用胶适合用半补强炉黑或通用炉黑。在浅色补强剂中，以白炭黑效果最好，陶土的补强效果优于碳酸钙，能提高耐油性能，可大量填充，但密度较大。白炭黑和陶土有延迟硫化现象，宜加入1～3份聚乙二醇或二甘醇，并增大硫化剂的用量。氧化镁具有一定的补强作用，可提高并用胶的耐热老化性能，作为耐热配合剂，可大量填充。

3．增塑剂

聚氯乙烯的塑化温度在160～165℃，加入增塑剂，经过预增塑，塑化温度随增塑剂用量的增加而降低。一般来说，对中等聚合度的聚氯乙烯，加入20%增塑剂时，在130～150℃下塑化，加入50%增塑剂时，则在110～120℃下塑化。如图5-62所示。随增塑剂用量增加，塑化温度降低。

流变仪转矩突然增大，说明聚氯乙烯与不同浓度的邻苯二甲酸二丁-苄酯的塑化情况，当转矩在4.9N·m时的温度为开始塑化温度。

常用的增塑剂有邻苯二甲酸二辛酯和二丁酯。己二酸酯、癸二酸酯或壬二酸酯，它们能赋予并用胶良好的低温性能。若要求并用胶耐热性好，宜选择挥发点高、分子量大的增塑剂如聚酯、偏苯三酸三辛酯等。阻燃增塑剂有磷酸酯和氯化石蜡（需加入三氧化二锑）等。环氧酸酯类，如环氧十八酸丁酯，环氧树脂E-44等，能吸收聚氯乙烯分解时放出的氯化氢，兼有稳定剂作用。

4．稳定剂和防老剂

两种高聚物共混，配方中必须考虑使用两者都能适用的配合剂，以提高并用胶的物理机械性能。丁腈橡胶在耐热配合中，常用胺类防老剂如4010NA、D等，但会促使聚氯乙烯分解。浅色防老剂MB，它是吲哚型和硫脲型互变异构共存体，硫脲结构是含氯聚合物的活性剂，促使聚氯乙烯脱氯而加速老化，因此，可使用酚类防老剂如防老剂SP、防老剂264、防老剂2246等，但这类防老剂的防老效果不如胺类全面。

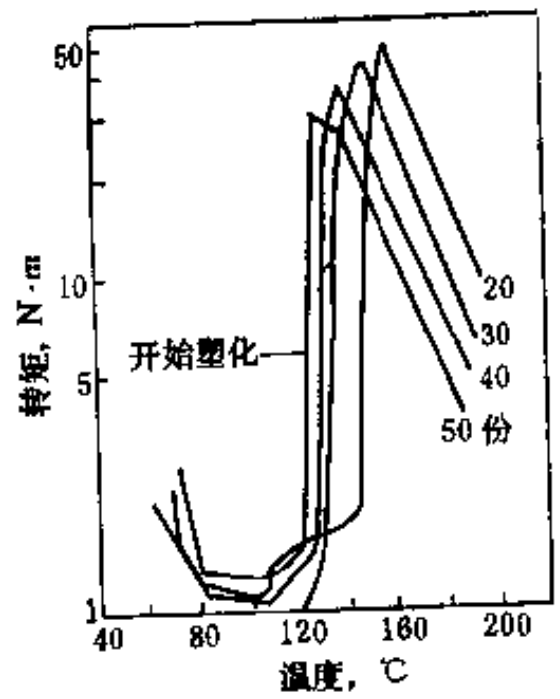


图 5-6 PVC中不同邻苯二甲酸二丁-辛酯用量对塑化温度的影响

聚氯乙烯有优越的耐臭氧老化性能，是丁腈橡胶很好的耐臭氧防老剂，随臭氧浓度增加，聚氯乙烯用量宜适当增加。

聚氯乙烯在接近90℃时开始分解，随着温度升高，分解速度加快，发生氧化断链，同时产生交联反应和放出氯化氢。常用的热稳定剂有以下4类。

（1）铅盐化合物　该类稳定剂耐热性良好，特别是长期热稳定性良好，耐候性好，也可作发泡剂的活性剂，价格低廉，但是毒性大，相容性和分散性差（常加入增塑剂，经研磨制成胶体状使用），容易产生硫化污染，不宜做浅色制品。它的润滑性差，常与金属皂或二碱式硬脂酸铅并用，用量为1～3份，主要品种有：①三碱式硫酸铅，是最普遍使用的一种稳定剂，耐热、电绝缘性好；②二碱式碳酸铅，加热时会放出二氧化碳，宜制多孔制品；③二碱式邻苯二甲酸铅，耐热性特别好，但价格较贵。

（2）金属皂类　能与聚氯乙烯分解出的氯化氢作用，生成氯化物。锂、镉、锌的氯化物会加速聚氯乙烯分解，而钠、钾、钡、钙、镁的氯化物则不会。常用螯合剂亚磷酸酯来消除金属氯化物的影响。金属皂主要有硬脂酸铅、镉、钡、钙、锌盐，一般都混合使用，不仅可提高热稳定效果，并且兼有润滑作用，还可改善共混料加工性能，多加润滑作用大，树脂不易塑化，混炼时不易包辊，但总用量不宜超过2份。静态耐热性以硬脂酸铅和硬脂酸镉效果最好，但毒性大，在某些国家禁止使用铅盐和镉盐。动态耐热性以二碱式硬脂酸铅和硬脂酸钡为好。在浅色无毒配方中，都用硬脂酸钙和锌盐，比例为5:1，硬脂酸锌用量不宜超过0.4（重量份）。

（3）有机锡稳定剂　按其结构可分成三种类型：月桂酸型、马来酸（顺丁烯二酸）型和硫醇型，每一种类型又分丁基锡（中等毒性）和辛基锡（低毒性）两品种。有机锡具有突出的耐热性和耐硫化污染性，主要用于浅色制品。如二月桂酸二正辛基锡和二顺丁烯二酸单乙酯二正辛基锡为无毒有机锡稳定剂；硫醇型有机锡持续热稳定性最好，但不能与铅和镉等皂类并用，否则会产生桔红色CdS或黑色PbS，污染制品。

（三）共混工艺

丁腈橡胶与聚氯乙烯共混，主要有二种方法：①共沉共混，即丁腈胶乳与乳液法聚氯乙烯混合后共沉淀，最后经精制干燥操作，凝固成块，门尼粘度低，以工厂制成并用胶形式供用；②机械共混，即在标准橡胶或塑料工艺装置上将丁腈橡胶和聚氯乙烯树脂进行机械熔融共混，分散不加共沉共混法好，但可以任意比例共混，方法简便，更适宜于橡胶厂使用。这

里主要讲机械共混的工艺条件。

丁腈橡胶和聚氯乙烯的种类、共混比、配合剂、增塑剂等的量不同，共混条件也不相同，很难一概而论。一般讲，大致是在155～165℃下共混3～5分钟为宜。过份地提高温度或延长共混时间，就会引起橡胶与聚氯乙烯热分解，严重者要发生变色，使物理性能下降。但也有人指出，在180℃共混可使并用胶耐寒性能大大提高，脆性温度降到－72℃。反之，共混温度过低或共混时间不足，就会使橡胶与聚氯乙烯不能充分相容，使并用胶物性达不到最高值，甚至分层起泡。为不使聚氯乙烯高温分解，又能使聚氯乙烯与丁腈橡胶均匀共混，常采用聚氯乙烯预塑化的办法，以降低聚氯乙烯的塑化温度，便于在较低的温度下与丁腈橡胶共混。

1．悬浮法聚氯乙烯与丁腈橡胶共混

悬浮法聚氯乙烯粒径较大，一般需加入部分增塑剂进行预增塑，以提高共混效果。

（1）聚氯乙烯预增塑　将聚氯乙烯树脂、稳定剂、增塑剂在捏和机中进行预增塑。捏和机转速为600～2500r/min，以高转速为好，物料温度控制在60～80℃（视聚氯乙烯和增塑剂的品种、用量而定），时间8～15分钟。

a．预增塑目的　加入增塑剂后可降低聚氯乙烯塑化温度，使之容易包辊成膜，缩短共混时间，降低能耗。根据聚氯乙烯的品种和配方要求，确定增塑剂用量，捏和时一般不超过聚氯乙烯用量的80%，以免聚氯乙烯产生凝胶而结团，不利于在丁腈橡胶中分散。加入稳定剂，防止聚氯乙烯在高温共混时分解。

b．预增塑聚氯乙烯质量检验　聚氯乙烯应疏松，不结团，有弹性感，取样夹在滤纸中间用手压紧，如果滤纸上看不到增塑剂的斑迹，说明增塑剂完全被聚氯乙烯吸收，达到使聚氯乙烯预增塑的目的，可进行塑化共混操作。

（2）机械共混　主要采用密炼机或开炼机共混，密炼机的剪切力比开炼机高，密炼室的温度可以通过摩擦生热和外部加热而达到聚合物熔融温度，共混效果比开炼机好。

a．密炼机共混　主要有二种方式

①　直接共混　（Banbury密炼机共混举例）

开始　　加入丁腈橡胶；

第2分钟　加入聚氯乙烯；

第4分钟　加入1/3干燥配合剂（炭黑、填充剂）；

第6分钟　加入$\frac{1}{3}$配合剂和$\frac{1}{2}$增塑剂；

第8分钟　加入其余配合剂和全部增塑剂；

第10分钟　当共混料温度达到160～165℃时开始排料。

高温密炼的并用胶，排料后立即在开炼机上返炼。开炼机温度高，制取共混胶的门尼粘度亦高；开炼机温度应低于50℃，才能制取门尼粘度低、加工工艺性能良好的并用胶。

②　两段共混　第一段先用开放式炼胶机，在60℃以下将聚氯乙烯和稳定剂加入丁腈橡胶中；第二段将密炼机温度升到比聚氯乙烯塑化温度稍高，但又不致降解的温度（最好是155～165℃）进行高温共混，这种方法比密炼机直接共混效果好。

b．开炼机共混　经预增塑的聚氯乙烯在辊温155～165℃下包辊后，色泽由白逐渐变成半透明状，说明聚氯乙烯已完全塑化，然后加入经过塑炼的丁腈橡胶，翻切均匀制成1:1的母胶。在常温混炼时再把母胶加入其余的丁腈橡胶中，这样可减少丁腈橡胶在高温下的降

解，提高丁腈橡胶和聚氯乙烯的分散细度和均一性，达到改善共混硫化胶物理机械性能和耐热老化性能的目的。高温共混有利于稳定剂、增塑剂尽可能多地保留在由于高温而粘度变小的聚氯乙烯中。在混炼过程中，由于丁腈橡胶在较低温度下粘度比聚氯乙烯低，硫化剂、补强剂、防老剂等有可能较多地保留在丁腈橡胶中，从而使配合剂达到合理分配。如果聚氯乙烯与丁腈橡胶直接共混，即使提高温度，聚氯乙烯也不易熔于丁腈橡胶中，得不到质量均一的并用胶。

2．丁腈橡胶与乳液法聚氯乙烯共混

聚氯乙烯用量在15%以下时，不必进行预增塑，待丁腈橡胶平滑地包在辊筒上后，将乳液法聚氯乙烯与增塑剂一起加入。辊距不宜太小，不要中间开刀，以免聚氯乙烯与辊筒直接接触而影响分散效果。聚氯乙烯用量在15%以上时，应先在聚氯乙烯中加入增塑剂，进行预增塑，预增塑的温度宜控制在40℃以下，以免结团，制成的糊状体经停放24小时后再与丁腈橡胶共混，共混温度50～60℃，共混胶停放 4 小时后再加入其它配合剂。

丁腈橡胶与聚氯乙烯共混均一性如何，最快速的检验法是观察共混后胶膜是否透明，有无气孔，有气孔说明共混不均匀。更精确的方法是利用透光率计算或者用电子显微镜观察和检验。

（四）应用举例

丁腈橡胶与聚氯乙烯并用胶　主要用于耐各种介质的密封件、胶管（包括印刷胶管、消防胶管和编织胶管）、输送带（煤矿用输送带覆盖胶、耐油耐燃输送带）、电讯电缆套、鞋类、汽车门窗嵌条、纺织皮圈、印刷胶板、飞机油箱、耐油胶布、海绵制品等。现将有代表性的应用配方举例如下。

1．低硬度印刷胶辊

低硬度印刷胶辊并用胶配方及性能如表5-30所示。

表 5-30　低硬度印刷胶辊配方及性能

配方，重量份		物理机械性能	
KRYNAC NV 66-20	280	门尼粘度(ML_{1+4},100℃)	9
(NBR:PVC:DOP=100:26:120		门尼焦烧时间(125℃)	25
聚酯增塑剂　G-25	40	硫化条件：165℃×3min	
活性氧化锌	3	硬度（邵尔A）	22
二氧化钛	5	100%定伸应力，MPa	0.6
白炭黑M-7	10		
黑油膏	25	拉伸强度，MPa	4.4
硬脂酸	1	扯断伸长率，%	660
防老剂（二苯胺和二异丁烯反应产物）	1		
硫黄	0.5		
促进剂DM	1		
促进剂TMTD	1		
二硫代吗啡啉	1.5		
促进剂TETD	1		
共计	370		

2．电缆电线护套

电缆电线护套并用胶配方及性能如表5-31所示。

表 5-31　电缆电线护套配方及性能

配方（重量份）		物理机械性能	
KRYNAC NV870/60	100	硫化条件：166℃×7min	
(NBR:PVC=70:30)		硬度（邵尔A）	72
紧密低塵型白炭黑(Hi-sil215)	40	300%定伸应力，MPa	10.4
硅烷偶联剂Si-69	0.8		
硫黄	0.5	拉伸强度，MPa	19.4
三氧化二锑	5		
二氧化钛	2	扯断伸长率，%	490
氧化锌	5	压缩永久变形(100℃×22 h)，%	45
硬脂酸	1	耐臭氧老化(50pph,40℃)	
二苯胺防老剂	1	拉伸20%的断裂时间，h	168
邻苯二甲酸二辛酯	9	拉伸50%的断裂时间，h	24
己二酸二辛酯	14	Gehman扭转试验T_{10}，℃	−28
促进剂DM	2.5	热空气老化121℃×168h 后	
促进剂TMTD	1.5	扯断伸长率百分变化率，%	−45
促进剂TETD	1.5	在ASTM 2 号标准油中(121℃×18h)	
共计	183.5	体积变化值，%	−11.2

3．鞋底胶料

鞋底并用胶配方及性能如表5-32所示。

表 5-32　鞋底并用胶配方及性能

配方（重量份）		物理机械性能	
KRYNAC 870(NBR:PVC=70:30)	100	门尼粘度(ML_{1+4},100℃)	70
白炭黑VN,	30	门尼焦烧时间(125℃)	16
陶土	70	硫化条件：166℃×8min	
固体香豆酮一茚树脂	7	硬度（邵尔A）	82
癸二酸二辛酯	8	100%定伸应力，MPa	6.96
氧化锌	3		
硬脂酸	1	拉伸强度，MPa	12.94
防老剂（二苯胺和二异丁烯反应产物）	1		
促进剂DM	1.5	扯断伸长率，%	432
促进剂TMTD	1	撕裂强度（裤刀C),kN/m	51.98
石蜡	1		
二氧化钛	2.5	Ross屈挠，至300%切口增长，千次	71
硫黄	1.5		
共计	227.5		

4．耐油密封件配方

耐油密封件并用胶配方如表5-33所示。

二、橡胶与聚乙烯并用共混

（一）聚乙烯品种的选择

聚乙烯的溶解度参数、极性与通用橡胶相近，可与天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶等以任何比例并用，与氯丁橡胶有一定的相容性，与丁腈橡胶相容性较差。

表 5-33　耐油密封件并用胶配方及性能

配方（重量份）		物理机械性能	
丁腈橡胶-2704	70	硬度（邵尔A）	78
聚氯乙烯	30	拉伸强度，MPa	18.8
高耐磨炉黑	50		
碳酸钙	25	扯断伸长率，%	306
硬脂酸	2	300%定伸应力，MPa	17.1
氧化锌	5		
硫黄	2.5	扯断永久变形，%	19
促进剂M	0.8	耐苯25%＋汽油75%(24h)（重量变化率%）	7.6
促进剂DM	1		
促进剂CZ	1		
防老剂A	0.5		
防老剂D	0.5		
过氧化二异丙苯	1.5		
共计	189.8		

聚乙烯按生产方法可分为高压法、中压法和低压法，在习惯上，聚乙烯按其密度高低来分类，如低密度、中密度、高密度聚乙烯。所得产品的密度、分子量、物理机械性能也不相同，如表5-34所示。

表 5-34　聚乙烯分子量与密度对机械性能和热性能的影响

性　能	高密度≃0.92高压法					中密度≃0.94高压法	高密度≃0.92低　压　法			高密度≃0.96中压法
CH_3基/1000碳原子	20	23	28	31	33	—	5～7	5～7	5～7	<1.5
数均分子量	48000	32000	28000	24000	20000	—	—	—	—	—
结晶熔点，℃	～108	～108	～108	～108	～108	125	～130	～130	～130	～133
维卡软化点，℃	98	90	85	81	77	116	124	122	121	—
熔体指数	0.3	2	7	20	70	0.7	0.02	0.2	2.0	1.5
拉伸强度,MPa	15.29	12.36	10.30	8.83	—	20.59	22.06	23.14①	23.14①	～27.46
扯断伸长率，%	620	600	500	300	150	—	>800	380	20	500

① 屈服拉伸强度。

熔体指数(MI)是用聚乙烯融体流动状态来表示分子量的一个指标，一般选择0.3～7g/10min。若希望聚乙烯对橡胶起补强作用，宜选用熔体指数较小，即分子量高的；若希望提高海绵制品的发泡倍率，则熔体指数宜选择大些的。

高压聚乙烯即低密度聚乙烯(LDPE)，其分子的支链多，结晶度小(55～65%)，密度低，与通用橡胶的分子结构相似，容易与通用橡胶并用，可改善并用胶的操作性能和硫化后外观质量，但不能作为橡胶的补强剂。低压聚乙烯即高密度聚乙烯(HDPE)结晶度高（80～90%），强度大，硬度高，与顺丁橡胶、丁苯橡胶、乙丙橡胶等非结晶性橡胶并用共混，可提高并用胶拉伸强度，其补强效果与炭黑相当，但共混温度比低密度聚乙烯高。中压聚乙烯的作用和性能介于高、低密度聚乙烯之间。

低密度聚乙烯的命名主要用4个符号，分别代表公称密度、产品主要用途、公称熔体指数和改性情况。第一个符号表示密度，以聚乙烯树脂的公称密度划分为五类，如表5-35所示。第二个符号表示用途，主要划分为12类：如C表示涂层；E表示通用挤塑；F表示薄膜；

K表示电缆绝缘等。第三个符号表示熔体指数；第四个符号有A或B两个符号、A为本色或只有保证造粒、贮存所需的添加剂；B为满足各种用途而加入规定的添加剂 如2F2B，即 公称密度 0.923～0.932g/cm²，薄膜用，熔体指数 2，加有规定的添加剂。

表 5-35　公称密度分类表

类别	公称密度，g/cm³
1	≤0.922
2	0.923～0.932
3	0.933～0.946
4	0.947～0.956
5	≥0.957

高密度聚乙烯的牌号，主要分为Z型（注塑型）和J型（挤塑型），并各有三种牌号如表5-36所示，后面的序号越大，熔融指数（熔融指数或熔体指数，仅名称提法不同，测试方法一样）也越大，即分子量越小，机械强度低，但是，工艺性能好。

表 5-36　高密度聚乙烯牌号

项　目	指　标					
	注　塑　料			挤　塑　料		
	Z-Ⅰ	Z-Ⅱ	Z-Ⅲ	J-Ⅰ	J-Ⅱ	J-Ⅲ
熔融指数，g/10min	1.0～3.0	3.1～5.0	5.1～8.0	0.20～0.40	0.41～0.80	0.81～1.2
密度，g/cm³ ≥	0.942	0.950	0.950	0.942	0.942	0.942
拉伸屈服强度，MPa ≥	22.56	24.52	24.52	22.56	22.56	22.56
维卡软化点，℃ ≥	117	120	120	120	120	120
脆化点（低温冲击），℃≤	−70	−70	−70	−70	−70	−70

为了使无高温炼塑机的橡胶厂，能采用一般橡胶工艺和设备不经过高温共混生产橡塑并用制品，北京燕山石油化工总公司研究院和重庆橡胶公司中南橡胶厂共同研制了顺丁橡胶与低密度聚乙烯并用母料，可用来制造普通输送带，提高使用寿命20%以上；兰州化学工业公司和吉林市橡胶厂分别开发了丁苯橡胶与高压聚乙烯并用胶，该胶具有突出的抗撕裂、耐屈挠、耐老化等性能，适宜于制造胶管、胶辊、胶板、胶鞋和各种杂件等制品。

（二）配合

在天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶与低密度聚乙烯共混时，考虑到共混工艺、并用胶的物理机械性能和价格等因素，往往采用二种橡胶与聚乙烯共混。若以25份低密度聚乙烯为基础，并用不同量的天然橡胶与顺丁橡胶、丁苯橡胶如表5-37所示，天然橡胶/顺丁橡胶 和 天然橡胶/丁苯橡胶与低密度聚乙烯的并用，性能差别不大，只是前者的弹性 高 些，变形和磨耗量小些，显示出顺丁橡胶的特性。顺丁橡胶与丁苯橡胶并用稍 差，混 炼时 包辊 性 能 也不好。

为了保证产品质量，同时又能节约生胶，一般制品常用40～60份顺丁橡 胶（或 丁 苯 橡胶）、15～35份天然橡胶与20～30份低密度聚乙烯并用的配方，而对胶管擦胶配 方，低 密度氯乙烯用量宜在10份以下。

橡胶可用硫黄硫化体系和过氧化物交联，而聚乙烯只能用过氧化物交联。当聚乙烯用量高时，应以过氧化物交联为主，同时增加硫黄硫化体系 的用量，可用胶扯断永久变形、撕裂强度和扯断伸长率增加，定伸应力降低，硬度变小。当聚乙烯用量低于10份时，则以硫黄硫

表 5-37 低密度聚乙烯与不同胶种并用的物理机械性能

项目 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
低密度聚乙烯	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
天然橡胶	50	35	25	15	50	35	25	15				
顺丁橡胶	25	40	50	60					25	40	50	60
丁苯橡胶					25	40	50	60	50	35	25	15
硬度（邵尔A）	80	79	79	78	79	76	81	80	79	78	77	77
拉伸强度，MPa	19.22	18.24	17.95	18.04	19.32	18.34	18.14	18.44	16.77	16.77	16.48	14.61
扯断伸长率，%	500	487	496	511	471	548	473	498	509	523	543	485
300%定伸应力，MPa	11.87	11.67	11.47	11.18	12.78	9.9	12.94	11.87	10.79	10.49	9.81	10.2
扯断永久变形，%	63	54	52	53	71	85	79	78	65	59	57	52
撕裂强度，kN/m	82	46	52	46	45	73	48	49	47	47	48	49
回弹性，%	33	35	36	38	28	29	27	29	31	35	39	38
磨耗量，cm^3/1.61km	0.36	0.274	0.239	0.188	0.384	0.445	0.248	0.333	0.299	0.278	0.243	0.194
热空气老化系数(70℃×48h)	0.88	0.93	0.82	0.78	0.98	1.01	0.82	0.93	1	0.85	0.78	0.70

化体系为主，即使不使用过氧化物硫化剂，也能很好地硫化。

丁基橡胶与聚乙烯并用，可用硫黄硫化体系和酚醛树脂进行硫化，但不能使用过氧化物交联，因为过氧化物会使丁基橡胶解聚。

橡胶与聚乙烯并用胶的物理机械性能，特别是耐磨性的变化，不仅与共混方法而且与硫化温度有关。当硫化温度提高到150～160℃时，聚乙烯会分离为独立相（细小夹杂物），降低硫化温度和提高促进剂用量均能显著减少这些夹杂物。

为了提高并用胶的强度，可加入炭黑进行补强。炭黑在橡塑并用胶中的作用与纯橡胶中的作用是相同的，如槽法瓦斯炭黑和中超耐磨炉黑在胶料中显示高硬度、高拉伸强度和高扯断伸长率；而喷雾炭黑回弹性高，补强性能差。当炭黑用量固定时，橡胶与聚乙烯并用比例不同，会出现炭黑补强的最高值，如使用40份高耐磨炉黑，顺丁橡胶与低密度聚乙烯的并用比为85:15时，拉伸强度达到最高值。

使用白炭黑、陶土等酸性配合剂时，除加入活性剂外，还可加入氧化镁等碱性物质，以调整pH值，避免过氧化物在酸性条件下引起离子型分解，失去硫化作用。橡胶与塑料并用，因塑料在室温下是玻璃态，除了对橡胶起补强作用外，硬度明显提高。因此，随并用胶中聚乙烯比例的增加，填充剂的用量应适当减少，一般宜控制在60份以内，否则并用胶回弹性差，硬度高。

天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶与聚乙烯并用可使用60号石蜡油，邻苯二甲酸二丁酯、糠醛、机油、高芳油（如三线油芳烃含量在90%以上）和石蜡等软化剂。从表5-38所示，随着软化剂用量的增加，硬度有所降低，拉伸强度和耐磨性下降、变形增大。乙丙橡胶、丁基橡胶与聚乙烯并用，用60号石蜡油较为适宜，用量即使达到35份，也无喷出现象。根据低密度聚乙烯的并用量和制品的性能要求，选择不同的软化剂，但总的要求是所选的软化剂的溶解度参数尽可能与低密度聚乙烯的溶解度参数接近。

橡胶与聚乙烯并用，随着聚乙烯用量的增加，并用胶硬挺，自粘性和互粘性逐渐变差，如表5-39所示。应选用兼有增粘作用的软化剂，改善胶粘性能。

常用的增粘剂有松焦油、古马隆、氢化松香、萜烯树脂、二甲苯甲醛树脂等，以古马隆树脂的增粘效果较好，用量一般为10～15份。

表 5-38　软化剂变量对物理机械性能的影响

物理机械性能	并用比：低密度聚乙烯25份，天然橡胶15份、顺丁橡胶60份					
	四线油，份			50号机油，份		
	10	15	20	10	15	20
硬度（邵尔A）	76	72	69	74	69	69
拉伸强度，MPa	16.77	15.98	14.81	17.46	16.57	15.1
扯断伸长率，%	588	612	665	564	594	614
300%定伸应力，MPa	8.92	8.24	7.06	9.51	8.92	8.24
扯断永久变形，%	62	62	65	55	62	63
撕裂强度，kN/m	42.17	39.22	43.5	42.17	37.27	49
回弹率，%	34	34	33	35	35	35
磨耗量，cm^3/1.61 km	0.323	0.382	0.417	0.277	0.374	0.378

表 5-39　低密度聚乙烯并用比例对橡胶胶料性能的影响

聚合物中低密度聚乙烯比例（重量），%		0	5	10	20
混炼工艺性能		中	优	优	优
胶布自粘性	停放1天后	优	优	良	差
	停放3天后	优	优	良	差
	停放6天后	良	良	中	劣
成品附着力	胶与布，kN/m	2.07～2.59	1.94～2.75	1.57～1.79	1.10～1.37
	布与布，kN/m	2.01～2.60	2.06～2.37	1.76～1.90	1.57～1.86

在并用胶中加入适量天然橡胶可明显提高粘合性能和加工性能；加入部分乙烯-乙酸乙烯共聚体也可提高并用胶的粘合性能。

促进剂DZ和防老剂BLE也具有增粘作用。

橡胶与聚乙烯在共混温度下，有粘辊现象，可加入少量润滑剂，如硬脂酸锌，用量一般在0.5份以下，以改善操作工艺，提高分散效果。

为改善并用胶在热、光、屈挠等条件下的老化性能，又必须选择对过氧化物硫化干扰小的防老剂，如防老剂SP、防老剂MB、防老剂RD等，用量一般为1～2份。

（三）共混工艺

为了有利于聚合物分散，橡胶与聚乙烯共混时应按粘度相近原则进行。粘度调整方法一般有下列三种。

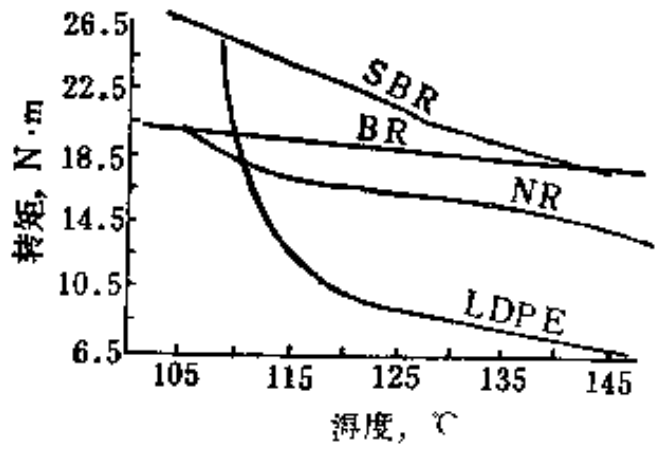


图 5-63　HAAKE转矩流变仪测得高压聚乙烯(2F2B)、1#天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶 1500的转矩随温度变化的曲线

① 在粘度大的组分中添加软化剂或充油来降低粘度；在粘度小的组分中加入炭黑和其它填充剂以增高粘度。

② 塑料与橡胶的粘度随温度而变化，但塑料对温度更为敏感，如图5-63所示。聚乙烯塑料与橡胶共混时，应根据流变曲线寻找一个粘度相等或相近的合适温度条件。

③ 改变分子量大小。无论塑料或橡胶，分子量大小对粘度影响很大，调整分子量大

小，选用合适的品种牌号，可以达到调整粘度的目的。

常用的共混工艺有以下四种。

（1）开炼机工艺　将经过塑炼的天然橡胶与顺丁橡胶(有人认为丁苯橡胶经塑炼为好)在普通开炼机上（辊温50～60℃）合炼均匀，然后将低密度聚乙烯加入辊温为120～130℃的开炼机上塑化透明后，加入天然橡胶与顺丁橡胶（丁苯橡胶）的合炼胶，维持辊温，使橡胶与塑料共混均匀，薄通5次以上，下片冷却，常温下在开炼机上加入其它配合剂。

（2）开炼机、密炼机工艺　先将天然橡胶与顺丁橡胶、丁苯橡胶按（1）制成合炼胶，然后将此合炼胶投入120～130℃的密炼机中合炼2分钟，再加入低密度聚乙烯共混8分钟（排料温度140℃左右）后下片，最后在密炼机中混炼。

（3）密炼机法　先将天然橡胶与顺丁橡胶（丁苯橡胶）投入130±5℃的密炼机中合炼5分钟，然后加入低密度聚乙烯共混8分钟下片，排料温度130～140℃，最后在密炼机中混炼。

（4）挤出机法　将低密度聚乙烯称量后加入捏和机中，再将顺丁橡胶挤出切成颗粒加隔离剂（轻质碳酸钙），过筛，称量，在捏和机中与低密度聚乙烯混合，将混合后的预混物加入挤出机内（双螺杆挤出机优于单螺杆挤出机），在130～150℃的挤出温度下挤出。

上述工艺都可达到共混要求，一般认为密炼机工艺并用胶综合性能好些，挤出法可连续生产，开炼机共混适合在小规模、小用量条件下采用。

（四）应用举例

总的来说，橡胶与聚乙烯并用可提高橡胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度、耐磨耗、耐油、电绝缘、耐辐射等性能。并用胶还具有不易焦烧、流动性好、花纹清晰，不易缺胶等优点。随着聚乙烯用量增加，并用胶逐渐表现出塑料的特性，主要是回弹性变差、扯断伸长率降低、定伸应力和扯断永久变形增大、硬度增高，同时，聚乙烯还使并用胶具有热塑性和热撕裂性差的特点，特别是海绵制品，当它从模具中弹起时，轻微的机械阻力和流失料的粘连都会使产品发生变形、褶皱等缺陷，因此必须充分注意模具设计、流失料的清除及操作方法等。具体来说是模腔周边应倒角，上盖不要过重过厚，一般采用薄铝合金板或白铁片，不需定位销，为了加快卸压出模，热压机的排水管径应加大，多层平板热压机必须采用同步措施。

橡胶与聚乙烯并用，常用于输送带、胶管、胶辊、胶鞋大底、海绵底、密封件和门窗嵌条等。现将有代表性的应用配方举例如下。

1．微孔鞋底用并用胶配方及性能

表 5-40　微孔鞋底用并用胶配方及性能

配方，重量份		物理机械性能	
低密度聚乙烯	80	拉伸强度，MPa	2.059
顺丁橡胶	20		
过氧化二异丙苯	0.92	扯断伸长率，%	192
氧化锌	1	磨耗量，$cm^3/1.61km$	0.132
硬脂酸	0.5	密度，g/cm^3	0.22
发泡剂AC	2.9		
邻苯二甲酸二丁酯	3		
颜料	适量		

微孔鞋底用并用胶配方及性能如表5-40所示。

2．普通输送带用并用胶配方及性能

普通输送带用并用胶配方及性能如表5-41所示。

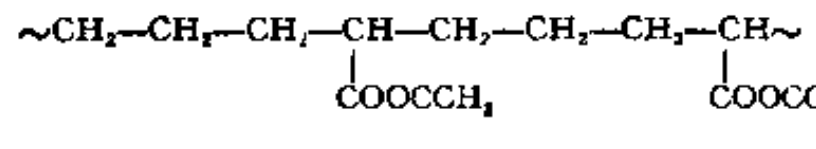
表 5-41　普通输送带用并用胶配方及性能

配方，重量份		物理机械性能	
天然橡胶	25	密度，g/cm³	1.09～1.12
顺丁橡胶	50	硬度（邵尔A）	70～80
低密度聚乙烯	25	拉伸强度，MPa	15.4～11.65
氧化锌	4		
硬脂酸	2	扯断伸长率，%	520～570
硫黄	1.2	300%定伸应力，MPa	9.61～11.18
促进剂CZ	1		
促进剂DM	0.5	扯断永久变形，%	37～58
高耐磨炉黑	50	回弹率，%	31.7～35.2
古马隆（固体）	4	磨耗量，cm³/1.61km	0.18～0.30
松焦油	2	撕裂强度，kN/m	76.49～84.34
三线油	7		
石蜡	1.5	屈挠次数(E型)，万次，	15～100
歧化松香	1.3	热空气老化(70℃×72h)	
防老剂BLE	2	拉伸强度变化率，%	−0.54～−11.1
共计	176.2	扯断伸长率变化率，%	−23.6～29.1
		硬度（邵尔A）	86
		扯断永久变形，%	24～26

三、橡胶与乙烯-乙酸乙烯共聚体并用共混

（一）乙烯-乙酸乙烯共聚体的选择

聚乙烯为非极性部分结晶的聚合物，分子量较高，可与它并用共混的聚合物品种不太多。但是乙烯与乙酸乙烯共聚后，在很大程度上提高了与其它高聚物的相容性，其分子结构式为：



许多橡胶和高聚物可与乙烯-乙酸乙烯共聚体（EVA）并用共混，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶等。EVA密度和熔融指数与聚乙烯相差不大，但柔软，富有强韧性、抗裂纹性、粘结性和涂漆性能优良，即使不加增塑剂，在低温下仍有弹性，−58℃时仍具有可挠性。EVA的微孔鞋底，色泽鲜艳，耐候耐油，密度小，乙酸乙烯(VA)含量一般在5～35%之间。EVA的性能取决于VA含量与分子量（熔融指数MI)。当MI一定，VA含量在10～28%时，EVA类似塑料性能；当VA含量超过28%时，类似橡胶性能。随VA含量增高，EVA拉伸强度增高，当VA含量在20%左右时达到极大值。随VA含量增高，EVA的弹性、柔软性、粘合性、透明性、溶解性提高；拉伸强度、撕裂强度、耐磨性、发泡倍率降低，如图5-64所示，交联速度加快，当VA含量降低，则近似于聚乙烯的性能，有一定结晶度，刚性增加，耐磨和电绝缘性提高。当VA含量一定时，熔融指

数增加，软化点下降，加工性能及表面光泽改善，做海绵制品时，则发泡倍率加大，但强度降低；反之，熔融指数降低，则分子量增大，耐冲击和应力龟裂性能提高。

国产EVA品种因厂而异，如上海金山石化总厂塑料厂产品有两种牌号：①VA含量14%，熔融指数5g/10min；②VA含量28%，熔融指数250g/10min。

（二）配合

1．硫化体系

EVA与橡胶并用，EVA用量少于10份时，可以采用常规的橡胶配合；当EVA用量大于20份时，宜采用过氧化物与硫黄并用作交联剂。DCP(过氧化二异丙苯）交联有异味，以用DBBP〔双（过氧化叔丁基）二异丙苯〕为宜，用氯化钴、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷作助交

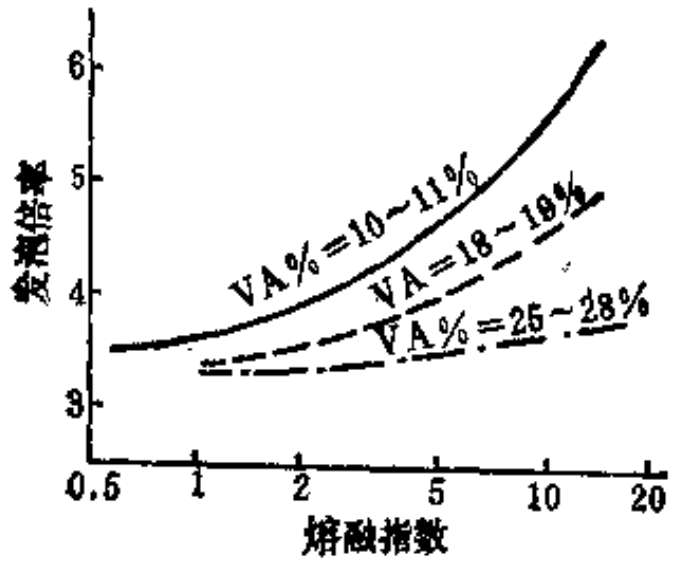


图 5-64 VA%含量、熔融指数与发泡倍率的关系

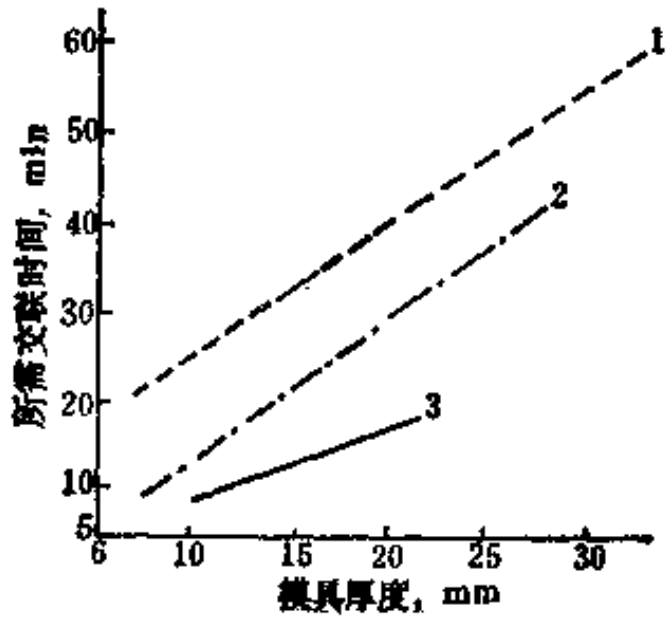


图 5-65 模具厚度、交联温度和交联时间的相关性

交联温度：1—150℃；2—160℃；3—170℃

联剂，以加强交联。当交联温度为160℃，模具厚度25mm时，加入0.3份氯化钴，可以使交联时间缩短三分之一。制造海绵制品，硫化速度一般应稍快于发泡速度，以免发孔速度过快，产生大泡现象，但交联速度过快，则起发不足，一般微孔底交联度以75～85%为好。低于65%则交联程度不够，脱模困难，制品表面粗糙，弹性差，而高于90%则发泡不均匀，制品膨胀率降低，硬度大，耐磨性差。DCP用量以1～1.5份为宜，用量多，发泡密度增大，而发泡倍率趋于减少。

2．发泡剂

发泡剂主要使用偶氮二甲酰胺（发泡剂AC)或二亚硝基五次甲基四胺（发泡剂H)。发泡剂AC为淡黄色粉末，195℃左右分解，发气量 240±5ml/g。达到分解温度时颜色消失，并产生升华现象，无毒无味不变色，不污染，由于它的分解温度高，可加入尿素、氧化锌、硬脂酸、硬脂酸盐、三碱式硫酸铅等作活化剂。发泡剂AC加入氧化锌，其分解温度可降到130～155℃，加入三碱式硫酸铅可把分解温度降低到160～185℃，加入硬脂酸锌可使分解温度降到155～178℃，实践证明，硬脂酸锌作为发泡剂AC的活化剂是比较理想的。有的配方中使用氧化锌和硬脂酸实质上也是硬脂酸锌的作用。发泡剂AC用量增加，则拉伸强度下降，所以用量以2.5～3.5份为宜。

在交联发泡工艺中，模具厚度、交联温度和交联时间三者之间有密切的相关性。这一点对于实心制品表现不突出，但是对发泡制品确实十分重要。EVA 和橡胶的导热系数不高，

如果模腔厚度大，交联温度过高，模具中的物料表面和内部必然产生较大的温度差，使交联和发泡失去平衡，此时即使表面发泡良好，内部也将存在交联不足，或是内部发泡良好，其表面因过度交联而出现裂纹。一般地说，模具厚度越大则交联温度越低，成型时间越长。交联温度、模具厚度和所需成型时间的相关性如图5-65所示。

3．填充剂和补强剂

常用填充剂和补强剂有陶土、碳酸钙、碳酸镁、滑石粉、白炭黑等。使用酸性配合剂时，应加入二甘醇、聚乙二醇或氧化镁等，以提高交联速度。生产过程中所产生的边角料，可用热辊破碎轧成粉加以利用，降低成本，改善混炼工艺和提高尺寸稳定性。如表5-42所示，随着边角料用量增加，海绵密度增大，发泡倍率趋于减小，表面硬度加大。粉碎轧炼工艺对边角料用量有一定影响。边角料用量大于60份时会影响混炼工艺，并用胶也难以制取平滑的胶片，一般以40份为宜。

表 5-42　边角料用量对发泡倍率的影响①

边角料用量份	发泡后产品长×宽×厚$^{前}_{后}$，mm	发泡倍率	边角料用量份	发泡后产品长×宽×厚$^{前}_{后}$，mm	发泡倍率
30	$471\times380\times^{8}_{1.7}$	1.74	60	$453\times364\times^{7.5}_{15}$	1.68
40	$466\times374\times^{7.8}_{1.6}$	1.72	80	$444\times358\times^{7.3}_{13.5}$	1.63
50	$459\times370\times^{7.7}_{15.5}$	1.70			

① 模具长×宽×厚$^{前}_{后}$为$270\times220\times^{4}_{9}$mm。

4．增塑剂

EVA可以不用增塑剂，若考虑工艺等因素，需加入增塑剂时，可采用邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯。

（三）共混工艺

EVA的熔点在77～85℃之间，共混温度一般控制在90～110℃之间，若辊温低，有未熔融的EVA小块存在，硫化时会出现小泡。EVA颗粒较小，易从辊筒间隙落入盘内，投料时宜控制辊距在1mm左右，待塑化包辊呈透明状，逐步放大辊距，加入经塑炼好的天然橡胶或经合炼的橡胶，左右翻切均匀，薄通5次左右，放厚下片。

当并用胶以EVA为主时，混炼时辊温宜接近EVA的熔点温度；当并用胶以橡胶为主时，混炼温度宜控制在55～65℃之间。通常EVA先与橡胶共混成1:1的母胶，然后在混炼时加入其余的橡胶。其它配合剂按一般橡胶混炼工艺加入。

（四）应用举例

EVA因其回弹性、耐磨性和抗滑性欠佳，常与橡胶并用改性制造微孔制品，其VA含量在10～28%之间，主要优点是密度小，仅为0.128～0.21g/cm^3，远低于一般橡胶及聚氯乙烯的发泡制品。用作橡塑微孔鞋底的橡胶有天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等，从并用胶的物理机械性能看，与天然橡胶并用效果较好，但色泽较差，尤其是使用烟片橡胶时不易控制；与顺丁橡胶、非污染性丁苯橡胶并用色泽鲜艳、价格便宜，应用较多，但这种非自补强性橡胶的并用量不宜超过30份，尤其是顺丁橡胶的用量过大时不仅性能变差，而且交联-发泡工艺不易控制。

EVA微孔底中并用部分高苯乙烯橡胶，其目的是提高微孔底的硬度和耐磨性，改善拉伸强度，减少微孔底的收缩率，使制品尺寸稳定，并能改善胶料的流变性能，有利于发孔过程，并用量一般为20～30份，对发泡没有影响，用量过多，将使发泡倍率降低。

EVA与橡胶并用胶常用于制作泡沫凉鞋、鞋底、拖鞋、童车胎及时装用塑料人等。几种海绵底配方举例如表5-43所示。

表 5-43　海绵大底配方及性能

编　号	1	2	3	4	5	6
乙烯-乙酸乙烯共聚体	60	80	60	30	80	80
低密度聚乙烯	25		20	45		
高苯乙烯橡胶HS-860		20				
天然橡胶	15			10	20	
顺丁橡胶			20			20
三元乙丙橡胶				15		
过氧化二异丙苯	1	1.5	0.9	1.2	1	1
发泡剂AC	4	3.5	4	4.5	2.5	2.5
氧化锌		1	4		1	
硬脂酸			1	0.8	0.5	0.5
硬脂酸锌	1.2	1		1.6		
三碱式硫酸铅			0.8	1.7		
碳酸钙	10	10		15		
颜料			适量	适量	1.75	1.75
邻苯二甲酸二辛酯				0.7		
边角料				50		
硫化条件	165℃×16min	170℃×12min	170℃×14min	165℃×16min	170℃×8min	170℃×8min
密度，g/cm³	0.24	0.28		0.21	0.22	0.34
硬度（邵尔A）	48	61		42	33	50
拉伸强度，MPa	2.8	3.9	1.96	1.96	1.86	3.0
扯断伸长率，%	164	278	160	180	238	168
压缩变形，%	24	23	26	23		
磨耗量，cm³/1.61km				1.32	1.25	0.27
屈挠次数，万次	10	10	5	10	10	10

四、橡胶与高苯乙烯橡胶并用共混

高苯乙烯系丁二烯与苯乙烯的共聚物，根据苯乙烯含量的不同可分为二类：高苯乙烯树脂和高苯乙烯橡胶。高苯乙烯树脂中苯乙烯含量在70%以上，常用品种的结合苯乙烯含量为85～87%，具有明显的塑料特性，但分子内含有双键，可以硫化是该树脂的重要特点。当温度超过110℃时，树脂才开始软化，与橡胶共混，工艺条件要严格控制才能分散均匀。因此，常用高苯乙烯树脂与丁苯橡胶的母炼胶，软化温度在70～80℃的高苯乙烯橡胶。高苯乙烯橡胶中，结合苯乙烯含量在45%以上，通常为50～60%，其特性介于高苯乙烯树脂和丁苯橡胶之间，具有热塑性和高弹性，适宜制高硬度胶件，常用于制造橡胶地板、仿革底、海绵拖鞋等。据统计，80%的高苯乙烯橡胶用于制鞋工业。丁苯橡胶通常结合苯乙烯含量为23.5%。这里主要介绍橡胶与高苯乙烯橡胶的并用共混。

（一）高苯乙烯橡胶的性能

高苯乙烯橡胶可与二烯类橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶等并用共混，用量一般在15～50%，用硫黄硫化，硫化后具有类似皮革的性能，可以制得色泽鲜艳、具有较高拉伸强度的产品，其热撕裂性、耐屈挠和耐磨性好，在高硬度下，具有柔软性。高苯乙烯橡胶具有优良的流变性能，加工性能优良，压延出型后，收缩率小，花纹清晰，适宜制造形状复杂的橡胶制品。胶件表面光滑，光泽好，特别适宜制造微孔制品，海绵件尺寸稳定，密度小。

随着高苯乙烯橡胶用量增加，并用胶永久变形增大，低温性能变差（如图5-66所示），耐屈挠性能也变差。随着温度升高，高苯乙烯橡胶的硬度降低较明显。

由图5-66可见，即使硬度达到85度(JIS—A)，扯断伸长率还达到200%，而且不再下降；硬度、定伸应力、拉伸强度随苯乙烯含量增加而提高。

单用高苯乙烯橡胶，则硬度太大，常与各种橡胶并用改性，并用的橡胶不同，改善的性能也不相同。高苯乙烯橡胶的用量一般少于50份。丁苯橡胶中并用高苯乙烯橡胶，可提高拉伸强度、硬度、撕裂强度和耐磨性，但高苯乙烯橡胶在低温下硬度剧增，与丁苯橡胶1502并用制造皮鞋底（邵尔A硬度85），容易打滑，故不宜在寒区使用。天然橡胶中并用高苯乙烯橡胶，可提高多次屈挠性、抗裂口扩张、撕裂强度和硬度，但不能提高天然橡胶的拉伸强度（如表5-44所示）。顺丁橡胶中并用高苯乙烯橡胶，可改善顺丁橡胶的加工性能，提高路面抓着力，改善顺丁橡胶容易撕裂掉块的性能，但耐磨性能降低，耐寒性也不如顺丁橡胶。氯丁橡胶中并用高苯乙烯橡胶，可改善加工性能，减少氯丁橡胶收缩率。丁基橡胶不宜与高苯乙烯橡胶并用，二者相容性差，硫化速度也不一致。

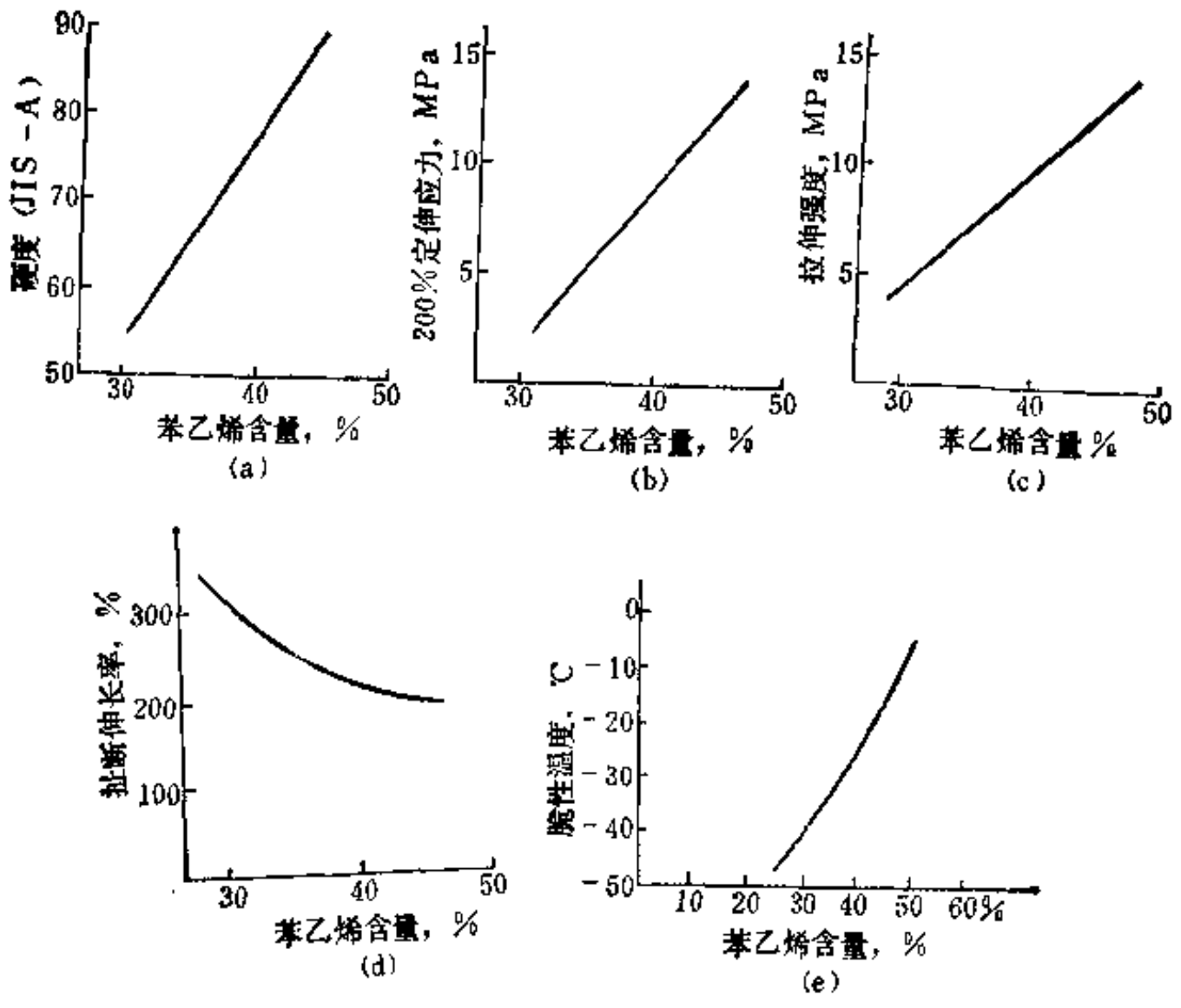


图 5-66　高苯乙烯橡胶用量对物理机械性能的影响

含有高苯乙烯橡胶的胶料，在常温下硬而且缺乏粘性，不适合贴合工艺，宜返炼后趁热贴合或用远红外烘箱加热到60～70℃后再贴合。

表 5-44　天然橡胶与不同高苯乙烯橡胶并用对物理机械性能的影响

原材料① \ 配方号	1	2	3	4	5	6	7
天然橡胶	90	80	70	90	80	70	100
高苯乙烯橡胶(JSR0061)	10	20	30				
高苯乙烯橡胶(HS-860)				10	20	30	
可塑度（威氏）	0.5	0.46	0.42	0.46	0.42	0.3	0.45
硫化条件，157℃×4min							
拉伸强度，MPa	16.38	14.2	11.38	16.87	15.6	12.75	14.51
扯断伸长率，%	558	473	423	518	539	480	540
硬度（邵尔A）	65	68	71	65	68	74	62
硫化条件，157℃×6min							
拉伸强度，MPa	—	13.34	10.79	16.38	14.02	11.57	15
扯断伸长率，%	—	467	402	516	517	450	573
硬度（邵尔A）	—	70	78	70	68	73	62

① 其它配合剂（重量份）为 硫黄2.3，氧化锌5，硬脂酸3，促进剂M0.6，促进剂DM0.6，促进剂 TMTD0.25，防老剂D1，石蜡0.5，立德粉20，陶土25，碳酸钙60，二氧化钛2，颜料2，共计222.25。

兰州化学工业公司化学工业研究院用85%高苯乙烯树脂乳液与丁苯1502橡胶乳液混合凝聚，生产高苯乙烯橡胶，性能与波兰KER 1904和日本HS 860同类产品相近。

（二）配合

橡胶与高苯乙烯橡胶并用，可用硫黄硫化体系进行硫化，但要防止在60～70℃混炼时并用胶焦烧。促进剂宜选择不易焦烧的后效性促进剂，可获得较高的拉伸强度，若选用主副促进剂互相抑制的配合形式，如采用噻唑类与少量秋兰姆类并用，并用胶扯断伸长率较高。使用有效硫化体系，可克服随高苯乙烯橡胶含量增加变形增大。高苯乙烯橡胶比丁苯橡胶硫化速度慢，硫化促进剂用量应适当增加。

高苯乙烯橡胶对橡胶有补强作用，加入适量的炭黑，有助于提高强度，降低成本，改善加工性能。高苯乙烯橡胶主要用作鞋底材料，浅色配合较多，一般使用白炭黑、硅酸钙、硅酸铝、碳酸钙、碳酸镁和陶土等，使用白炭黑和陶土，有迟延硫化作用，宜加入活性剂二甘醇、聚乙二醇等，用量一般在0.5～3份。碳酸镁、碳酸钙价格较低，但补强效果差。陶土有一定的补强作用，能改善压出与压延操作，但相对密度较大。为降低成本，常采用补强剂和填充剂的搭配方式，有白炭黑和碳酸钙、白炭黑和立德粉（加入少量钛白粉）、陶土和碳酸钙三种方式，另加适量颜料。

软化剂的用量一般在10份以下，仅为改善加工工艺和增加填充剂用量。常用的有芳香烃操作油、古马隆树脂、RX-80二甲苯树脂、环烷油、酚醛树脂等。芳香烃操作油价格便宜，大量使用时与橡胶相容性好，但色泽差，污染性强。古马隆树脂的加入不会显著地降低硫化胶的硬度，但不宜过多地使用，以免制品永久变形增大。酚醛树脂具有增粘和补强作用，也可增加微孔底的支撑性能。

（三）共混工艺

高苯乙烯橡胶通常在开炼机上塑炼，辊温控制在70～80℃，低于这个温度，它的性质坚

硬，缺少柔软性，不易加工。待高苯乙烯橡胶均匀包辊后，逐渐加入刚塑炼过的橡胶，以免辊温降低，影响高苯乙烯橡胶在另一橡胶组分中的分散，待橡胶全部加入后，翻切均匀，制成1:1的母胶，将辊温降到60～70℃，加入其余橡胶，再按橡胶混炼工艺加入其它配合剂。

在Banbury密炼机上共混。首先加入经塑炼的橡胶，待辊温高于高苯乙烯橡胶熔融温度时，再加入高苯乙烯橡胶和部分填料进行共混，加入部分填料以提高在高苯乙烯橡胶熔融温度下橡胶的粘度，使两者在粘度相近的状况下共混。若辊温低于高苯乙烯橡胶的熔融温度，因高苯乙烯橡胶在共混时熔融而粘附在密炼机内壁，导致分散不良，在这种情况下，即使延长共混时间，分散仍然不好，共混温度和排料温度必须超过高苯乙烯橡胶的熔融温度。

（四）应用举例

高苯乙烯橡胶特别适宜于制造高硬度的橡胶制品。常用于制造仿革皮鞋底，其光泽、刚度和外观酷似皮革，耐磨性和耐屈挠性优于皮革，且价格便宜。用于制造微孔鞋底，其硬度、刚度和耐磨性都优于单用橡胶，且发孔容易，密度低，收缩率小。此外高苯乙烯橡胶还可做硬质胶管、密封件、橡胶地板砖、滑轮胎、溜冰轮等，也可增加布面鞋帮的挺性等，举例如下。

1．微孔鞋底并用胶配方及性能

微孔鞋底并用胶配方及性能如表5-45所示。

表 5-45　微孔鞋底并用胶配方及性能

配方（重量份）		物理机械性能		
		项　目	半成品(不加发泡剂)	成　品
高苯乙烯橡胶　HS-860	40	拉伸强度，MPa	11.57	4.61
天然橡胶　3#	60			
硫黄	2.5	扯断伸长率，%	405	223.5
促进剂M	0.6	撕裂强度，kN/m	39.22	—
促进剂DM	0.4			
促进剂D	0.3	回弹率，%	28	32
氧化锌	6	硬度（邵尔A）	82	49
硬脂酸	3	300%定伸应力,MPa	7.85	—
防老剂D	1.5			
凡士林	4	屈挠次数，万次	3	>6
树脂①	6.5	密度，g/cm³	1.25	0.57
白炭黑	20	磨耗[1]，cm³/1.61km	0.98	1.5
碳酸镁	30	硫化条件	142℃×13min	先155℃×8min，然后用水煮二次，再硫化100℃×3h以减少收缩率，增加孔壁强度
陶土	5			
铁红	5			
铬黄	3			
高耐磨炉黑	1.2			
发泡剂H	5.5			
合计	194.5			

① 树脂是酚醛树脂和硬脂酸混合熔化而成的，混合比例为10比3。

2．胶衬活塞用并用胶配方及性能

胶衬活塞用并用胶配方及性能如表5-46所示。

表 5-46 胶衬活塞并用胶配方及性能

配方（重量份）		物理机械性能	
丁腈橡胶-26	80	硬度（邵尔A）	87
高苯乙烯橡胶(HS-860)	20	扯断伸长率，%	213
硫黄	0.8	拉伸强度，MPa	18.63
促进剂M	1.5		
促进剂DM	1	扯断永久变形，%	6
氧化锌	5	磨耗量，cm^3/1.61km	0.026
硬脂酸	1.3	耐变压器油，重量增加率，%	−1.79
防老剂D	1.5	体积增加率，%	1.75
高耐磨炉黑	45	耐酸性能百分变化率，%	
半补强炉黑	20	20%硫酸，室温，24h	−0.022
邻苯二甲酸二丁酯	20		
共计	196.1	硫化条件：153℃×30min	

3．茶色鞋底并用胶配方及性能

茶色鞋底并用胶配方及性能如表5-47所示。

表 5-47 茶色鞋底并用胶配方及性能

配方（重量份）		物理机械性能	
丁苯橡胶1502	75	门尼粘度(ML_{1+4}, 100℃)	81.5
高苯乙烯橡胶HSR0061	25	门尼焦烧ML_t(125℃)t_5, min	17.5
氧化锌 1*	5	$t_{\Delta 10}$, min	4.5
硬脂酸	1	100%定伸应力，MPa	4.13
白炭黑VN_3	40		
硬质高岭土	40	300%定伸应力，MPa	9.12
重质碳酸钙	25		
香豆酮树脂	5	拉伸强度，MPa	18.04
氧化铁红	0.2		
颜料黄	0.07	扯断伸长率，%	540
丁苯橡胶1500/高耐磨炉黑/芳香族油/硬脂酸=100/50/9/3	0.07	硬度(JISA)	86
有机胺Acting SL	1.5		
促进剂M	1		
促进剂DM	1		
硫黄	2		
共计	221.84		

五、丁腈橡胶与酚醛树脂并用共混

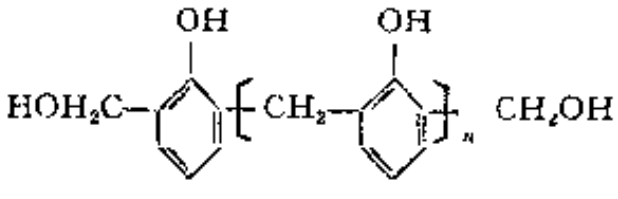
丁腈橡胶与酚醛树脂有良好的相容性，并用胶交联后，具有较高的硬度、拉伸强度和撕裂强度，耐磨耗、耐热和耐介质性能也有提高，常用于制造高硬度耐磨制品、橡胶离合器、耐油鞋后跟、蓄电池槽、高硬度耐油海绵制品等。

（一）丁腈橡胶与酚醛树脂的选择

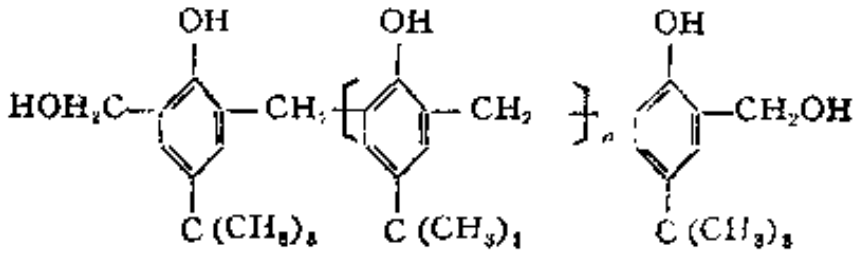
高丙烯腈含量的丁腈橡胶与酚醛树脂并用胶性能良好，酚醛树脂的补强效果随橡胶中丙烯腈含量的增加而提高。常用中高或高丙烯腈含量的丁腈橡胶与酚醛树脂并用。

酚醛树脂，系由苯酚与甲醛缩聚而成。由于缩合反应时这两种材料的摩尔分子比、反应温度和介质的酸碱性等不同，聚合物的性质也不相同。一般说来，当苯酚过量，并在酸性介质中脱水缩合，则生成热塑性酚醛树脂。当甲醛过量，并在碱性介质中反应，则生成热固性酚醛树脂。这种树脂根据其缩合反应程度又可分为甲、乙和丙阶树脂。甲阶树脂属线型树脂，可溶于乙醇、丙酮及碱性水溶液中；乙阶树脂不溶于碱性水溶液中，但能在丙酮或乙醇中部分或全部地溶解，冷时脆硬、加热时软化；而丙阶树脂为不溶不熔的体型树脂。

用于橡胶中的酚醛树脂主要有两类：一类是热塑性树脂，其结构式为：



甲醛与苯酚的摩尔分子比一般为0.6～0.9，即甲醛用量比苯酚少，加热后不会进一步交联，在橡胶中仅起增粘作用。若加入固化剂六次甲基四胺（促进剂H）或多聚甲醛，在硫化温度下，可分解出甲醛将树脂缩合。当温度达到120℃时，甲醛与树脂发生缩聚反应。树脂的环球法软化点一般在80～120℃之间，软化点低，与橡胶容易共混。另一类为甲阶酚醛树脂，该树脂的补强效果不如用六次甲基四胺固化的热塑性树脂。甲醛与苯酚的摩尔分子比大于1，即甲醛多于苯酚，在受热条件下能自聚，而不必加固化剂。苯酚的种类对并用胶硫化后的物理机械性能几乎无影响。常用的有对-叔丁酚甲醛树脂，其结构式为：



（二）配合和性能

1．并用比

酚醛树脂对丁腈橡胶有明显的补强作用，如表5-48所示，当并用胶中含有10份酚醛树脂时，硫化后的扯断强度比丁腈橡胶提高近1倍，含有30份树脂时，提高5～6倍。当树脂用量在30份以下时，拉伸强度随树脂用量的增加而几乎成直线增加，扯断伸长率和扯断永久变形变化不大；当用量为30份时，拉伸强度、硬度接近最大值，扯断永久变形开始增大，扯断伸长率开始下降，定伸应力开始增加；当树脂用量达到40份时，拉伸强度和硬度不再随树脂的用量增加而增加，撕裂强度和扯断永久变形都几乎成直线增加，扯断伸长率急剧下降。看

表 5-48　丁腈橡胶与酚醛树脂并用比对性能的影响①

丁腈橡胶与酚醛树脂并用比	300%定伸应力，MPa	拉伸强度MPa	扯断伸长率，%	扯断永久变形，%	撕裂强度 kN/m	硬度（邵尔A）
100:0	1.47	2.65	510	4	9.81	45
90:10	1.52	5.10	560	4	13.24	48
80:20	2.65	11.77	560	6	20.59	65
70:30	7.55	17.55	500	32	45.11	88
60:40	15.49	20.40	385	88	73.06	97
50:50	—	20.50	260	123	96.11	97

① 胶料不加填充剂；固化剂（六次甲基四胺）用量（以100份树脂计）为2份；酚醛树脂牌号为10号，属热塑性树脂。

来，各项物理机械性能指标的变化，以树脂30份为转折。在30份以上时，随着用量的增加，逐渐呈现出塑料的特性，例如扯断永久变形大等。

2．硫化剂

一般采用二硫化苯并噻唑，硫醇基苯并噻唑和苯并噻唑次磺酰胺，用量1～2份，若加入促进剂H，作为酚醛树脂的固化剂，则往往不再加入第二促进剂，促进剂H的用量除随树脂用量的增加而相应增加外，还与树脂的甲醛和苯酚的摩尔分子比有关，若摩尔分子比为0.6，则促进剂H的用量多些，若摩尔分子比为0.9，则用量少些，其用量一般为树脂用量的8～20%，当酚醛树脂用量大于50%时，可以不用硫化剂。

3．增塑剂

丁腈橡胶与酚醛树脂并用，常用于制造高硬度制品，树脂含量多。加入增塑剂的目的是为了改善并用胶的流动性，酚醛树脂本身就是很好的增塑剂，故加入古马隆和松香等固体增塑剂，不能提高并用胶的可塑性，而液体增塑剂如邻苯二甲酸酯、癸二酸酯和磷酸酯等，可增加并用胶的可塑性，改善低温性能，但加多了则拉伸强度，硬度、耐磨等性能都会下降，一般用量在10份以下。

4．填充剂

填充剂和半补强性炭黑会降低并用胶的物理机械性能，高活性炭黑可提高拉伸强度，又能吸收缩聚反应放出的水，克服硫化中产生的质量缺陷。

（三）共混工艺

丁腈橡胶与酚醛树脂在室温下共混，制得的浅色制品出现黄斑，其原因是酚醛树脂和交联剂分散不均匀。解决黄斑的办法有二种。其一是交联剂六次甲基四胺在常温下呈结晶状态，不易在丁腈橡胶中均匀分散，当与酚醛树脂交联时，因局部树脂交联程度过高，使浅色并用胶出现黄斑。可把六次甲基四胺溶于水中，在丁腈橡胶塑炼时加入，含水的六次甲基四胺溶液容易均匀分散于丁腈橡胶中（水分自然挥发），混炼开始时加入酚醛树脂（料温略高于树脂的软化点），混炼均一后加入其它配合剂。其二是将酚醛树脂在辊温为150～155℃的熔融状态下与丁腈橡胶共混7～10分钟，同时加入促进剂H，酚醛树脂在此温度下开始逐步固化，从而使树脂粘度增加，无粘辊现象，有利于提高分散程度，在常温下加入其它配合剂。上述二种方法均能得到无黄色斑点、色浅而有光泽的制品。

（四）应用举例

丁腈橡胶与酚醛树脂并用，具有优异的耐冲击，振动性，制造的产品质轻耐磨、电绝缘性好，耐屈挠并有良好的耐化学腐蚀性，在纺织机械、汽车部件、电讯器材、结构型胶粘剂等方面有相当广泛的用途。如制造高硬度的衬套、传动轮、制动衬带、耐油耐磨密封件等，举例如下。

1．蒸汽阀-圆盘并用胶

蒸汽阀-圆盘并用胶配方及性能如表5-49所示。

2．耐热、耐油、耐酸碱并用胶

耐热、耐油、耐酸碱并用胶配方及性能如表5-50所示。

六、共混型热塑性弹性体

（一）概述

热塑性弹性体作为一种高分子材料，它既具有塑料的特性，又具有橡胶的某些性能。在

表 5-49 蒸汽阀-圈盘并用胶配方及性能

配方，重量份		物理机械性能	
丁腈橡胶(Hycar)	100	拉伸强度，MPa	15.9
酚醛树脂(Durez)	100		
氧化锌	5	扯断伸长率，%	9
硫黄	1.5	硬度（邵氏D）	90
无水硅酸铝	175	回弹弹性，%	17
氧化铁红	50	蒸馏水中(100℃×70h)	
古马隆树脂（熔点5～15℃）	10	体积变化率，%	0.6
促进剂DM	1.5	重量变化率，%	0.6
石蜡	1.5	ASTM1号油(100℃×70h)	
硬脂酸	1.5	体积变化率，%	−2.1
共计	446.0	重量变化率，%	−1.4
		硫化条件：154.5℃×30min	

表 5-50 耐热、耐油、耐酸碱并用胶配方及性能

配方，重量份		物理机械性能	
丁腈橡胶N-41	100	耐热老化系数(130℃×24h)	0.971
酚醛树脂	10	甲苯+汽油(24h,室温)	
硫黄	0.5	重量增加百分率，%	2.09
促进剂DM	1.2	3#汽油(24h,室温)	
促进剂TMTD	2.5	重量增加百分率，%	3.4
氧化锌	3	耐酸系数（10% H_2SO_4×24h,室温）	0.961
硬脂酸	1.5	耐碱系数（20% NaOH×24h,室温）	0.856
防老剂D	2		
炭黑	5		
陶土	150		
共计	275.7		

加热到一定温度后，它能象塑料那样具有流动性，可用塑料加工的方式进行成型加工；在常温下，它能象橡胶那样具有一定的弹性和其它一系列良好物性。

常用的热塑性弹性体有：①苯乙烯类，这类弹性体为不相容的苯乙烯和丁二烯类的嵌段共聚物，如SBS、SIS等；②聚氨酯类的热塑性弹性体TPU；③共聚醚-酯类热塑性弹性体TPEE等。这些热塑性弹性体均用化学合成法制取。此外，还有烯烃类，属共混型热塑性弹性体，其产品的加工性能与合成的热塑性弹性体类似，而制造方法和原料与橡塑并用的机械共混法相似，这类材料有如下特点：①制造简便；②加工简易，从而简化了工艺，又提高了劳动生产率；③成本低廉，原料易得，边余料可返回再用；④相对密度小、重量轻；⑤具有一定的物理机械性能，也可制成特殊性能的共混料；⑥节约加工用能量。因此，近十几年来，这类材料发展很快，各种牌号、不同性能的共混型热塑性弹性体相继出现。共混型热塑性弹性体的开发与应用反映了当前高分子材料科学发展的新方向，也是橡塑并用的新发展。在国外，这类弹性体称之为第三代橡胶，它对部分橡胶制品的原材料路线和加工工艺具有重大影响。

共混型热塑性弹性体是根据汽车工业的需要而发展起来的，它经历了三个阶段，从简单共混到部分动态交联共混，再发展到完全动态交联共混。

在第一阶段，主要是在聚丙烯中掺入乙丙橡胶，用来制造汽车的保险杠，此类共混物与其说是热塑性乙丙橡胶，不如说是改性聚丙烯。在欧洲、美国等汽车生产量大的地区和国家，这种共混物的产量较大。简单机械共混型热塑性乙丙橡胶的主要特点是相对密度低、抗冲击强度高（特别是低温脆性好）。三元乙丙橡胶含量低时，对抗低温冲击性能改善不大，随着乙丙橡胶用量增加，抗冲击性能提高，但增加到一定用量时，效果不大。一般说来，共混物中乙丙橡胶的用量在50份以下，以保持共混物具有足够的成型流动性。

第二阶段是由部分硫化的三元乙丙橡胶与聚丙烯共混而制造热塑性弹性体。早在1962年，A. M. Gesler就提出动态硫化制备含硫化胶的热塑性树脂共混物的方法。所谓“动态硫化”就是先将橡胶和塑料加入密炼机中进行熔融混炼，以形成较均匀的共混物，然后添加硫化剂，继续混炼，产生“就地硫化”作用而制造共混型热塑性弹性体的方法。一般将非交联或部分交联的热塑性烯烃类弹性体称为“TPO”（Thermoplastic Olefinic）。绝大多数是热塑性乙丙橡胶，热塑性丁基橡胶已停止生产。部分硫化共混型热塑性弹性体可以采用一步法（动态硫化）和二步法（静态硫化）制造，因静态硫化法性能不如动态硫化法好，故实际使用不多。由于部分硫化型TPO中橡胶相已经部分交联，所以它的压缩永久变形和耐热性比简单共混的TPO要好，而且可以生产橡胶含量大于50%的柔软品级，而简单共混TPO则不能做到。为了减少刚性，常常使用充油的乙丙橡胶（例如Polysar公司使用充油30份的EPDM）。虽然如此，由于它们相形态的特点，当橡胶含量大于50%时，在共混物中基质是橡胶，它形成连续相，这样就会随着橡胶含量的增加而大大降低热塑性流动，如用软级的热塑性乙丙橡胶注塑的密封圈，因流动性差而有明显的流痕。同时，实用的部分交联型TPO的硬度都比较高。

第三阶段是最近几年，美国Monsanto公司的A. Y. Coran等人实验通过动态硫化也可以获得完全交联的热塑性EPDM，凝胶含量≥97%，交联密度达 7×10^{-5}〔mol/ml橡胶〕的全新的共混型热塑性弹性体，他们提出一个新的概念TPV（热塑性橡胶 Thermoplastic Vulcanizate），对于烯烃类的 TPV 该公司也称 OTV（Olefinic Thermoplastic Vulcanizate）。Coran开发的这一类TPV与传统的TPO在形态上有根本不同，即使橡胶含量为主要成分的TPV，其相形态也是硫化了的橡胶粒子分散在聚丙烯的基质中，即聚丙烯为连续相，乙丙橡胶为分散相，就连最软的品级（即硬度为64邵尔A）也是如此。由于这种独特的相形态，使得TPV既具有塑料的热塑性，也具有橡胶的弹性。它比传统的TPO有优异的强度、高温机械性能、耐热性和耐油性能，而且有良好的压缩永久变形和弹性（如表5-51所示），大大扩大了热塑性弹性体的应用领域。1981年10月，Monsanto公司正式销售一种新型的TPV，商品名为“Santoprene”。从TPO发展到TPV，共混型热塑性弹性体进入了一个新的时代。

表 5-51 EPDM/PP共混的TPV与TPO的部分性能对比

类　型	部分硫化的EPDM/PP共混物(TPO)	完全硫化的EPDM/PP共混物(TPV)	类　型	部分硫化的EPDM/PP共混物(TPO)	完全硫化的EPDM/PP共混物(TPV)
牌号（公司）	TPR-1700 (Uniroyal)	Santoprene 201—80 (Monsanto)	体积溶胀(ASTM3#油 100℃×70h)，%	碎裂	50
硬度（邵尔A）	77	80	压缩永久变形，% (ASTM B法100℃)	70	39
拉伸强度，MPa	6.6	9.7	使用温度，℃	100	125
扯断伸长率，%	200	400	加工方法	热塑性	热塑性

（二）共混型热塑性弹性体的制备

新的共混型热塑性弹性体的制备都是采用动态硫化法，即先将塑料和橡胶加入混合机中熔融共混，然后加入硫化剂，调节至硫化温度继续共混，直至硫化完成。以 A. Y. Coran 等人所做的EPDM/PP为例，首先将PP、EPDM、ZnO和硬脂酸加入混合机中，在180～190℃下共混至PP熔化后 2 ～ 3 分钟，加入促进剂TMTD和MBTS再混合0.5分 钟后加入硫黄，边共混边发生硫化反应，最后即可得到EPDM/PP热塑性弹性材料。经过动态硫化过程后，完全硫化的橡胶粒子分散于塑料连续相中，使材料既具有热塑性，又具有弹性。

（三）共混型热塑性弹性体的性能

1．流变性能

L. A. Goettler等对 “Santoprene” 产品的流变性能进行了研究，他们发现，“Santoprene” 在流动状态下的性能就象高度填充的流体一样，其剪切行为与传统的塑料类似，如图5-67所示，压出物膨胀率非常低，如图5-68所示。不同硬度的 “Santoprene” 产品的粘度受剪切速率和温度的影响曲线如图5-69和图5-70所示。由实验结果可明显看出，“Santoprene” 产品完全可以使用传统的塑料机械和工艺进行加工，并且由于其压出膨胀率低，可以简化口型设计，为加工提供了很大的方便。

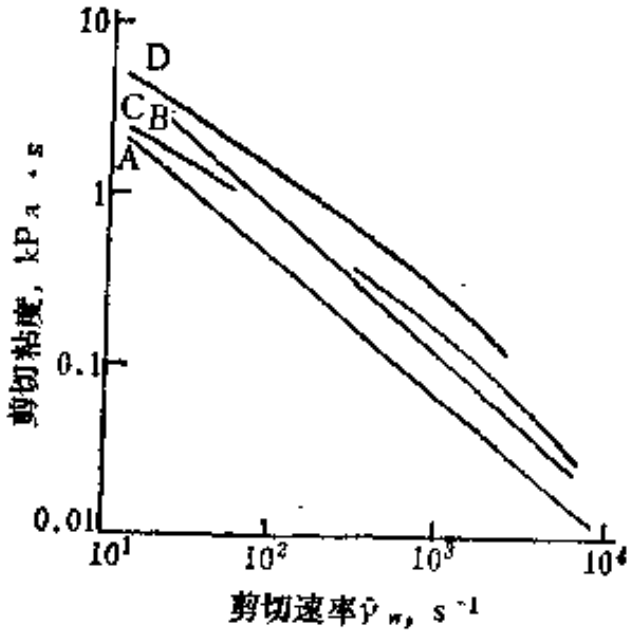


图 5-67　230℃下“Santoprene”与塑料剪切行为比较

A—73A Santoprene；B—40D Santoprene；C—PS；D—ABS

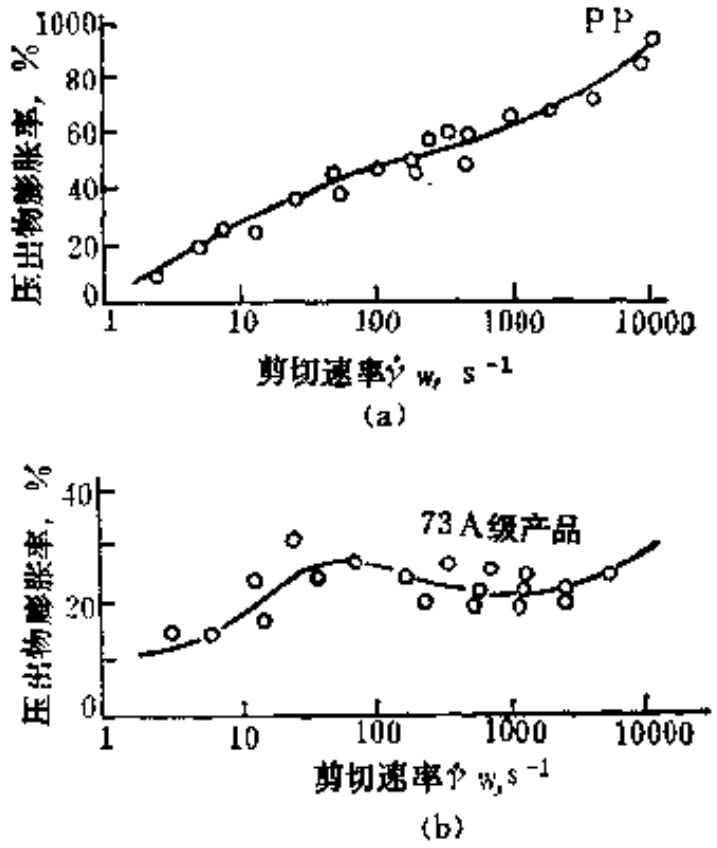


图 5-68　230℃下软“Santoprene”与PP压出膨胀率的比较

2．机械性能及影响因素

根据美国ASTM的规定，扯断伸长率大于200%、永久变形小于 50%的材料，才能属于弹性材料。要达到这一要求，共混型热塑性弹性体中的塑料含量应少于 40%。如图5-71所示，EPDM/PP共混物的机械性能并非随PP的含量呈线性变化，在 PP约为50份（体积分数约30%）时，有突变现象，表明在此时体系有相转变。即当PP的体积份数大于 30%时为连续相，小于此值时EPDM为连续相，但由于操作条件的不同，PP为25%时仍可为连续相。考虑到橡胶为连续相时材料的可塑性将丧失，一般控制PP的加入量大于 25%，从弹性和塑性综合考虑，PP加入量以25～40%为宜，其它共混体系一般也都控制在这一范围内。

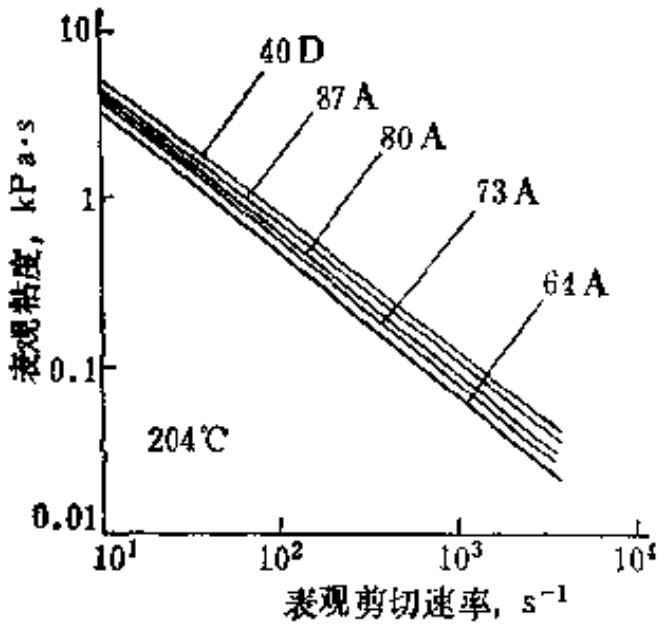


图 5-69 "Santoprene"的表观粘度与表观剪切速率的关系

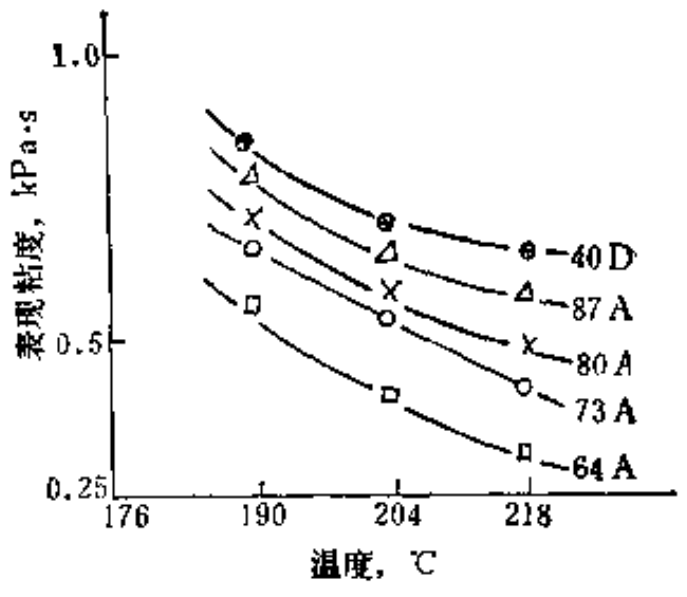


图 5-70 100s^{-1}剪切速率下"Santoprene"熔体粘度与温度的关系

由于共混的特点，影响机械性能的因素比较复杂。根据目前的研究报道，基本上可以概括为以下两个方面。

（1）橡胶和塑料性能的影响 Coran等人对9种塑料与11种橡胶进行了共混研究，最后得到的结论是，两种材料的临界润湿表面张力之差$\Delta\gamma_c$、塑料的结晶度W_c和抗拉伸强度σ_H、以及橡胶相的临界缠结间距N_c（缠结间距大则缠结密度低），都能影响共混物的性能。如果要使共混物的扯断伸长率大于200%，永久变形小于50%，则塑料的W_c至少应为15～30%，$\Delta\gamma_c$必须小于0.5～3.0mN/m；如果W_c是60～70%，$\Delta\gamma_c$可以为10～12mN/m，但N_c必须小于300～400个聚合物链原子数。

对于$\Delta\gamma_c$较大的两种材料，可以采用增容的方法。如氯化聚乙烯与尼龙的共混，由于氯化聚乙烯能够与带有氨端基的尼龙形成接枝物，使材料的机械性能得到很大的提高。对于NBR/PP共混物，可以先将PP进行处理（用马来酸或酚等），使之带上活性基团，然后与NBR共混，并发生化学反应生成少量的接枝物，达到增容的目的。

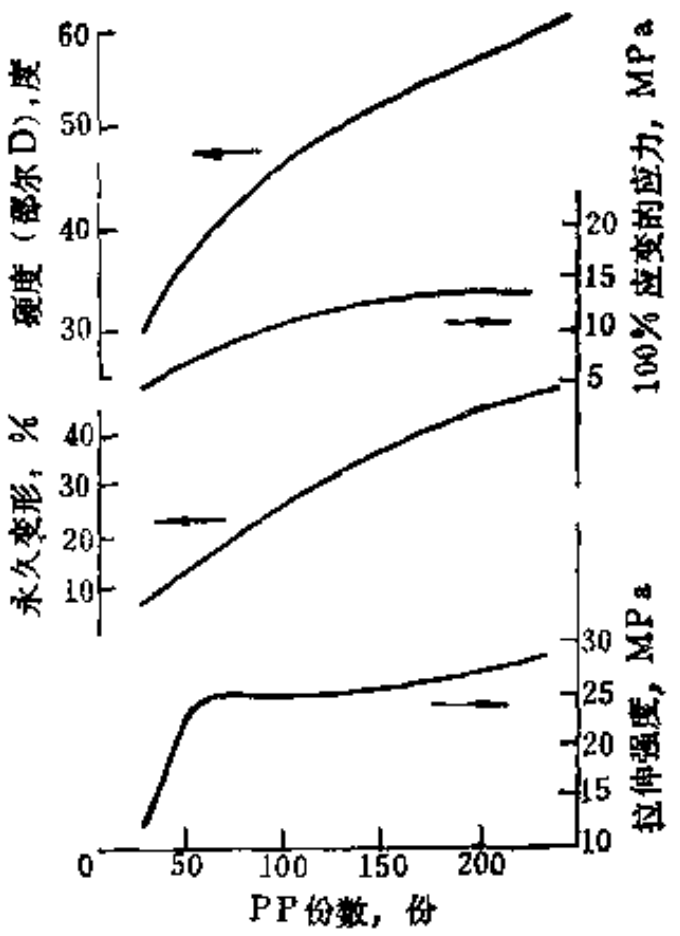


图 5-71 PP加入量对EPDM/PP性能的影响

（2）工艺条件的影响

a．橡塑比 橡塑比的影响如图5-71所示，一般来说随塑料含量增加，能使共混物在加工温度下的流动性增强，产物的硬度、模量、永久变形增大。相反，橡胶含量增加可引起共混物的弹性提高。

b．共混温度 共混温度主要影响橡胶和塑料的熔体粘度，当两者的粘度接近时，共混物的相态结构比较细致，综合性能较好，但若共混温度过高，有可能使高聚物降解，导致性能变差。

c．共混剪切速率$\dot{\gamma}$ 在通常情况下，共混体系中随$\dot{\gamma}$增高，分散相的粒径会减小。所以适当提高$\dot{\gamma}$值对改善共混物性能是有利的。但必须注意到由于$\dot{\gamma}$提高会导致共混体系粘度下降，而对分散相粒径的影响产生相互抵消作用。

d．硫化体系的影响 有一些硫化剂，特别是单用某些过氧化物类硫化剂，会引起塑料的降解，在工业上，部分交联的TPO一般是采用过氧化物（例如DCP）硫化体系的，但完全硫化的烯烃类TPV主要是采用硫黄/促进剂体系，双马来酰亚胺体系或烷基酚醛树脂体系。在制备热塑性弹性体时，应根据不同情况选用不同的硫化体系。

e．各种添加剂的影响 各种添加剂，如活性剂、增塑剂、填料等的添加量及加料顺序都能影响材料的微观结构，从而影响材料的性能。一般加入炭黑能提高拉伸性能，加入增塑剂或用充油橡胶可改善加工性能，制造十分柔软的热塑性弹性体。

3．其它特性

使用具有特殊性能的橡胶和塑料，能够得到具有特殊性能的共混物。以PP与橡胶的共混物为例，使用的橡胶为EPDM时，可以得到很好的耐候材料，而使用NBR可使材料具有耐油性，若将EPDM/PP与NBR/尼龙共混，则可得到既耐油又耐候的产品。如果在共混物中加入阻燃剂，可赋予材料阻燃的性能。

TPV和TPO都是由混合粒料生产厂直接将配炼好的粒料供给用户直接制造制品，这与传统的硫化胶制品的生产概念根本不同，橡胶制品厂不能再进行新的配方设计和添加填充剂或油，以进一步降低成本．这也是共混型热塑性弹性体的一个特点。

（四）共混型热塑性弹性体的应用

尽管热塑性弹性体的使用性能还不能完全达到传统硫化橡胶的水平，但由于其加工的方便性、材料的重复利用率高，因而应用的范围越来越广，特别是共混型的热塑性弹性体，世界产量已接近热塑性弹性体总产量的20%，年增长率已达11%左右，在很多应用领域正在逐渐取代传统橡胶的地位。

1．汽车制造业

汽车工业是应用热塑性弹性体的主要领域。为了减轻车身重量及安全的需要，汽车上的一些金属件可以用热塑性弹性体取代。另外，软管套、真空管、垫片、密封圈、伸缩管等均可用热塑性弹性体制备。

2．机械件

热塑性弹性体可用作脚轮、密封垫、绝缘件、减震器、遮护板、吸杯、辊子、输油管等。

3．制鞋工业

热塑性弹性体非常适用于制鞋工业，它的使用将会引起制鞋工业工艺的变革。

（五）评价与展望

传统的橡胶在加工时需经混炼、成型和硫化三个步骤，而热塑性弹性体只需成型一步就可得到最终产品，既省力又省能，是橡胶工业今后发展的方向。

由于不同的橡塑搭配，可得到不同的共混物。所以，共混型热塑性弹性体的品种是很多的，同时，由于改变橡塑比例就能得到不同性能的共混物，即规格也很多。因而，共混型热塑性弹性体与其它的热塑性弹性体相比，具有品种多，规格全，能满足应用时不同的要求。

今后共混型热塑性弹性体的研究将主要集中在扩大品种、研究机理、降低成本和提高质量等几个方面。目前，人们在共混型热塑性弹性体的生产应用方面已做了不少工作，但在机

理的研究等理论方面却没有很大的进展，这将是今后发展过程中需要解决的课题。另一方面，尽管共混型热塑性弹性体比其它的热塑性弹性体的成本稍有降低，但仍然比大多数传统橡胶的成本高，并且其性能在某些方面还不能与传统橡胶相匹敌（如高温使用性能等），这都有待于今后解决。

主要参考文献

〔1〕 Corish, P. S., Rubber Chemistry and Technology, (3), 481(1974).
〔2〕 Захров, Н. Д., и др., Каучук и резина, (8), 15(1976).
〔3〕 Кулезнев, В. Н., Каучук и резйна, (11), 56(1977).
〔4〕 Левит Е. Э., и др., Каучук и резина, (9), 28(1978).
〔5〕 David, L, Rubber World, 177, (3), 39(1977).
〔6〕 龚克成，橡胶工业，(6), 66(1979).
〔7〕 吴祥龙等，橡胶工业，(11), 1(1981).
〔8〕 Усачев, С. В., и др., Коллоидный журнал, (1), 70(1982).
〔9〕 Шершнев, и др., Каучук и резина, (9), 11(1979).
〔10〕 Bduer, R. T., Rubber Chemistry and Technology, (1), 35(1967).
〔11〕 Dun, J. R., Rubber Chemistry and Technology, (4), 978(1976).
〔12〕 Coran, A. Y., Rubber Chemisery and Technology, (1), 210(1983).
〔13〕 Nielsen, L. E., "Predicating the Propertes of Mixtures; Mixtu Rules in Science and Engineering", 1～45, Marcd, New York, 1978.
〔14〕 陈耀庭，橡胶工业，(8), 42(1982)。
〔15〕 陈耀庭，橡胶工业，(11), 30(1982)。
〔16〕 朱敏主编，《橡胶化学与物理》，376页，化学工业出版社，1984年。
〔17〕 孟昭武，曹洪义，特种橡胶制品，(2), 40(1987)。
〔18〕 朱玉俊，王勋休，橡胶工业，(9), 40(1987)。
〔19〕 Ханин, и др., Каучук и резина, (9), 22(1978).
〔20〕 谢忠麟，中国橡胶学会技术讨论会，共混型热塑性弹性体的新进展，北京，1988年10月。

第六章　压　　延

压延是橡胶工业的基本工艺之一。它是指混炼胶胶料通过压延机两辊筒之间，利用辊筒间的压力使胶料产生延展变形，制成胶片或胶布（包括挂胶帘布）半成品的一种工艺过程。它主要包括贴胶、擦胶、压片、贴合和压型等压延操作，在橡胶加工中极为常用。压延是橡胶工业中的一项精致加工工艺。它要求压延胶片厚度和表面质量与规定指标之间偏差范围要小；高速压延时，不应出现胶料焦烧现象。事实上，压延胶片厚度偏差可达1～2%以下。压延半成品会直接影响产品质量和原料消耗，因此现代橡胶工业对胶料压延工艺十分重视。

压延在橡胶加工中出现稍晚，它产生于涂胶工艺之后。在19世纪中期，首先出现两辊、三辊压延机，此后不久，才相继出现辊筒数量更多的压延机。随着压延技术的进步，压延用主要设备——压延机，也在不断发展和完善，目前压延机的主要发展趋向是提高精度、提高速度、提高自动化程度和发展大型压延机组。

与涂胶工艺相比，采用压延方法制造胶布或帘布橡胶，可以节约涂胶中耗用的大量有机溶剂，有利于降低产品成本，改善操作环境，并有利于安全防火，因而发展十分迅速。

压延过程主要包括以下几个工序：混炼胶料的预热和供胶；纺织物的导开、浸胶和干燥；压片或织物挂胶，以及压延半成品的冷却、卷取、裁断和放置等。

第一节　压延过程中胶料的流动

压延机的工作原理与开炼机的压片过程颇为相似，它可简化如图6-1所示。

由图6-1可见，当胶料加入到压延机两工作辊筒之间时，随辊筒转动，胶料被带入辊隙（h_0）中，在辊筒间压力作用下，被辗压成一定厚度（h_2）和宽度（b_2）的胶片。这一压延过程，表面上是胶料造型的变化，实质上也是一种流动过程。它主要取决于胶料进入辊隙，并能顺利产生流动。因此胶料与辊筒之间的摩擦特性，胶料的粘性流动和弹性变形特性，在压延工艺中都极为重要。

一、胶料进入辊筒间隙的条件

胶料进入辊筒间隙的基本条件是胶料与辊筒表面应具有适当的摩擦力。

根据开炼机工作条件，胶料进入辊筒间隙的条件是接触角 α 要小于或等于胶料与辊筒间的摩擦角γ，即$\alpha \leqslant \gamma$。与此相似，这一条件也同样运用于压延机，如图6-2所示。设胶料进入压延机的厚度为 h_1，经压延后其厚度为 h_2，厚度减少量 $\Delta h = h_1 - h_2$，称为胶料的直线压缩量，它与接触角 α 和辊筒半径 R 的关系可从图6-2中的几何关系中求出：

$$R_1 = R_2 - R$$

$$\frac{1}{2}\quad \Delta h = R - O_2C_2 = R - R\cos\alpha$$

$$\Delta h = 2R(1 - \cos\alpha) \tag{6-1}$$

当压延机辊距为 e 时，并忽略胶料弹性效应，则能够引入胶料的最大厚度为：

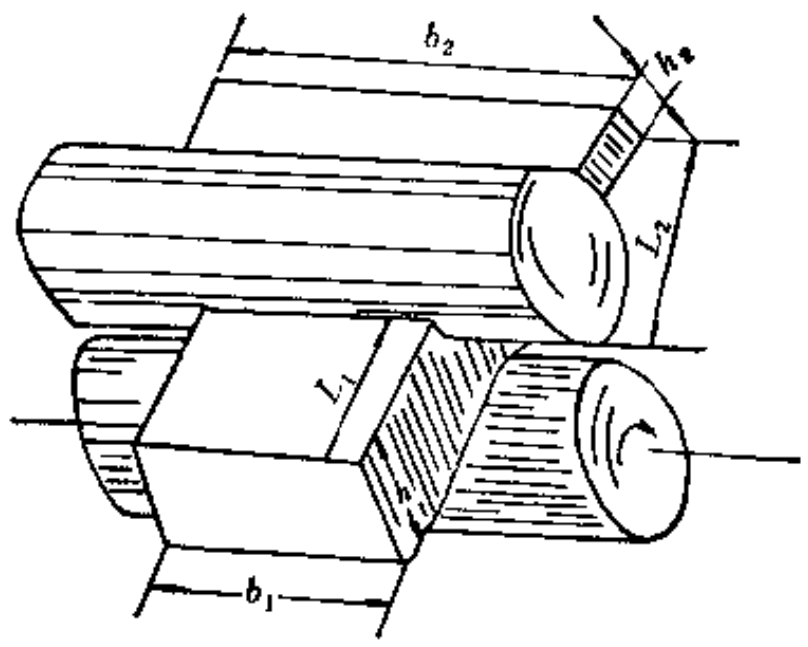


图 6-1　胶料压延过程示意

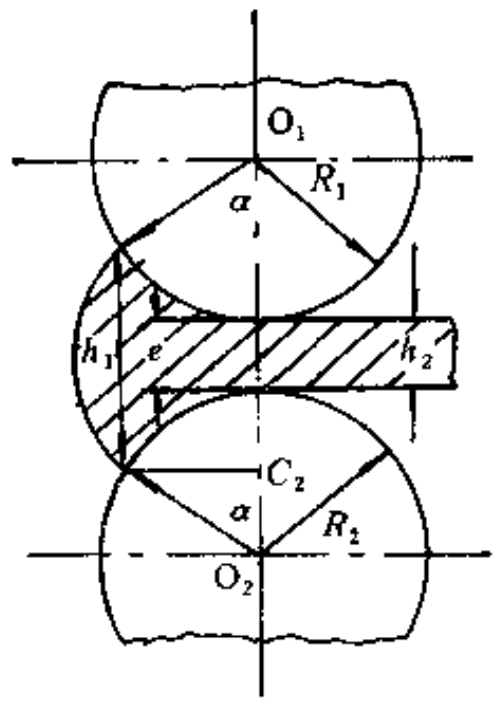


图 6-2　辊筒间胶料的压缩

$$h_{1最大}=\Delta h+e \tag{6-2}$$

即能够引入胶料最大厚度为Δh与辊距 e 之和，最小厚度为 e 。由式（6-1）可见，辊距一定时，压延机辊筒直径越大，能引入胶料最大厚度也越大。因此，压延设备大型化是提高生产效率的重要途径之一。

二、压延时胶料的延伸变形

橡胶的泊松系数接近0.5，其体积实际上可以认为是不可压缩的。因此在压延过程中胶料体积不变，变化的仅是厚度减少，宽度和长度相应延伸。

若一块矩形胶料供给压延机，其长、宽、厚分别为 L_1、b_1 和 h_1；经压延后胶料发生变形，其相应长、宽、厚度分别为L_2、b_2和h_2。因为压延前后体积不变，即体积相等：

$$V_1=V_2$$

即

$$L_1b_1h_1=L_2b_2h_2$$

它们的变形比为：

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{L_2b_2h_2}{L_1b_1h_1}=1 \tag{6-3}$$

式中，L_2/L_1为胶料的长度变形比，称为延伸系数，记为α；b_2/b_1为胶料的宽度变形比，称为层宽系数，记为β；h_2/h_1为胶料的厚度变形比，可称为压缩系数，记为 γ 。三者关系为：

$$\alpha\cdot\beta\cdot\gamma=1 \tag{6-4}$$

实际压延时，胶料沿着力作用方向流动，即产生大量滚动流动，而宽度变化很小，层宽系数 β 近于1($\beta\approx1$)。因此，式(6-4)写成：

$$\alpha\cdot\gamma=1 \tag{6-5}$$

或

$$\alpha=1/\gamma \tag{6-6}$$

由上述可见，为保障压延顺利进行，供料时需保持足够的积胶厚度（在压延机接触角 α 范围内），同时应保持相应供胶宽度。

三、胶料在辊筒间隙的受力分析

在压延过程中，胶料在辊筒间隙中产生流动和变形，这种流动和变形均由辊筒间隙的压力分布所决定。一般说来，使胶料流动的动力来自两个方面，一是辊筒旋转拉力，它由胶料与辊筒之间的摩擦作用所产生，其作用是将胶料带入间隙；二是辊筒间隙对胶料的挤压力，它使胶料推向前进。

在辊筒上安装压力传感器可测定胶料所受的压力。实验表明，胶料进入辊筒间隙后，随着间隙渐小，胶片厚度逐渐变薄。压力由小渐大，直到某一位置时出现最大压力值。然后，胶料继续快速沿间隙向前流动，压力逐渐下降。当胶料离开辊筒时，压力为零，如图 6-3 所示。

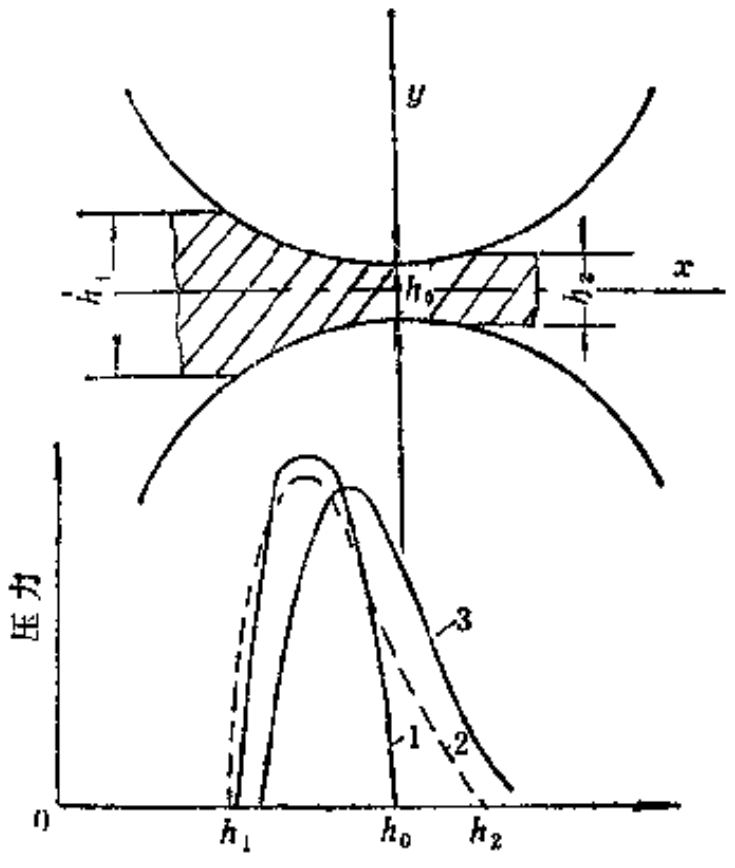


图 6-3　胶料在辊筒间隙的压力分布

h_1—胶料进入辊筒间隙处的厚度；h_0—两辊筒间辊距；h_2—胶料压延后的厚度；1—压力在h_0处为零的理论计算曲线；2—软聚氯乙烯材料的实测压力分布曲线；3—压力在过h_0后为零的理论计算曲线

根据目前研究，用计算方法能得到的辊筒间隙胶料受力分布主要有两种代表性类型。一种如图6-3中曲线 1 所示，胶料进入辊间，厚度渐小，胶料所受压力逐渐上升，达最大值后，胶料继续向前流动，在间隙最小h_0处压力降为零。这种压力计算值与实测值相差较大。另一种如图6-3曲线 3 所示，随着胶料逐渐减小，压力逐渐增大，达最大后逐渐减小，胶料经过最小辊距h_0处，压力继续下降，但不为零，胶料也继续向前流动后经过一段距离，压力降至为零。这种压力分布曲线在最小辊距h_0处压力不为零这点上，接近于实测值。因此在总的趋势上，它与实际相近。

将压力分布曲线进行积分，乘以辊筒工作部分长度，所得总压力称为横压力。影响横压力大小的主要因素有辊筒直径、辊筒线速度、辊筒工作部分长度、辊距、胶料粘度和温度等。一般认为，随着辊筒直径、工作部分长度和胶料粘度的增加，横压力增大；在较小辊距范围内，辊距减小，横压力增大；温度升高，会引起胶料粘度下降，因而横压力下降；辊距增大，开始时横压力增加，但是，辊筒速度增加到一定值时，胶料粘度下降，横压力增加值减少，这是由于胶料非牛顿特性所致。

横压力是胶料作用于辊筒表面的力。根据实测计算，辊筒直径200mm的压延机，在辊距为0.1mm下压延时，横压力可达14.1kN。可见，压延时胶料对辊筒的横压力很高，常会使辊筒产生弹性弯曲，导致压延胶片中间厚，两边薄，因此，在压延机的设计上常根据不同情况采取精度补偿措施。

四、胶料在辊筒的流速分布

如上所述，胶料在辊筒间主要是压力作用而产生流动，但胶料所受的压力是不均匀的，它随辊缝的位置变化而变化。因此胶料在辊缝中的流动速度与其受力分布相应，也是不等速的，它随辊缝位置变化而变化，其状态如图6-4所示。

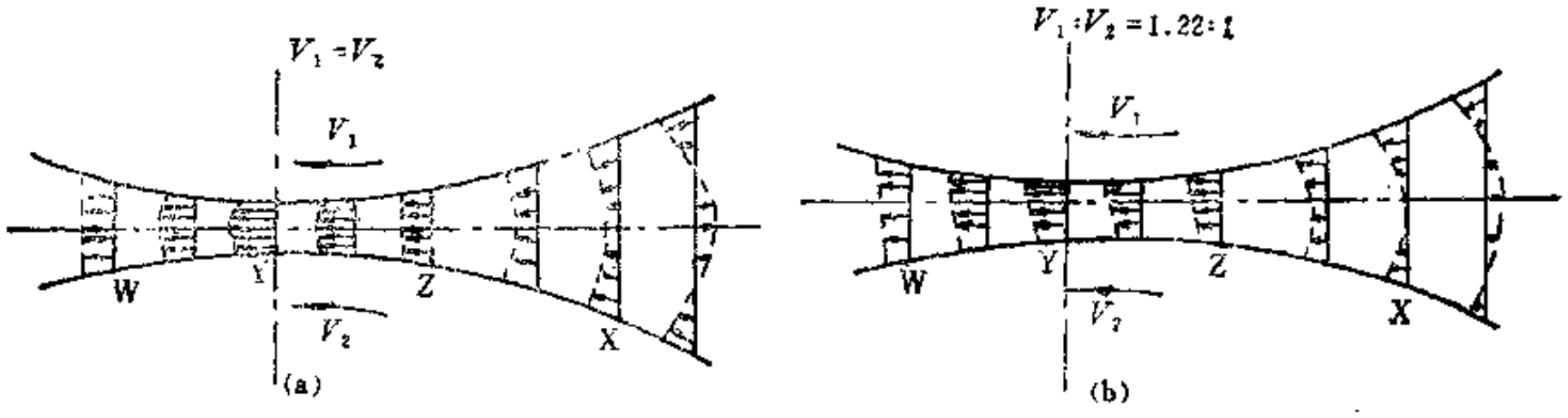


图 6-4 辊筒间不同部位胶料速度分布

（a）胶料在辊缝中的流速分布；（b）速比不等于1时胶料的流速分布

由图6-4可见，当胶料接触辊筒压力为零或压力极低（X处）时，胶料流速较低，且贴近辊筒表面的流速大于中间层流速，出现速度梯度。随着胶料向前推动，压力逐渐增加，胶料中间流速逐渐加速，径向速度逐渐减小，达到压力最高点Z时，速度梯度趋于消失而均一。过了Z点，压力虽然渐减，但辊距减小，使中间层流速加快，出现速度梯度，并呈抛物线形状。在辊筒间距最小处(h_0)，速度梯度达最大。此后，随着胶料继续向前推进，压力逐渐降低，速度梯度渐减，乃至消失均一。

有人曾建议用式(6-7)描述胶料在辊筒间的流变分布：

$$V_x/V \simeq \frac{2+3A_1^2(1-B^2)-A^2(1-3B^2)}{2(1+A^2)} \tag{6-7}$$

式中 V_x——为在 x 座标轴上某一点的速度；

V_x/V——为V_x与辊筒线速度之比；

$$B=y/h;$$

V——座标轴 y 上某点；

h——为两辊间某点处的辊距；

A——$X/\sqrt{Rh_0}$；

A_1——$X_1/\sqrt{Rh_0}$；

X——x 座标轴上某点；

X_1——胶料离开辊筒时的 x 值。

当$A=\pm A_1$时，代入式(6-7)，得到：

$$V_x/V=1$$

即

$$V_x=V=\text{常数}$$

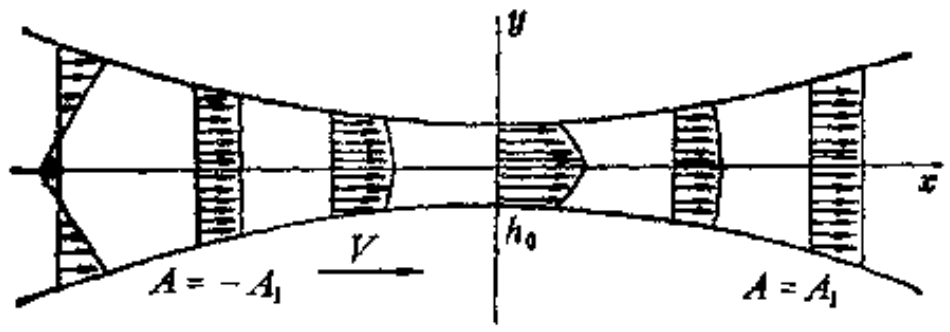


图 6-5 胶料在辊筒间流速分布图

根据上式，胶料速度分布状态如图6-5所示。

由图6-5可见，在$A<A_1$，近$A=-A_1$的一段辊筒间，压力较小，中央层胶料流速比边侧靠近辊筒表面的要低，速度梯度呈凹线形，出现所谓压延中的滞后现象。从$A=-A_1$，压力达最大值起，开始y轴上各点速度相等，即速度梯度消失，其后在压力作用下，中间层速度逐渐加快，流速分布呈抛物线形状，到h_0处，速度梯度达最大值。在此阶段，中间层胶料流速比边侧靠近辊筒表面的要高，出现所谓压延中的趋前现象。需要注意的是，在最小辊距处（h_0），胶料速度梯度最大，因此，胶料经过此处受到的剪切力作用最大，而所产生的拉伸、剪切变形也最大。

上述流速分布是两辊筒线速度相等时的状态。当两辊筒线速度不相等时，胶料流动状态和流速分布如图6-5所示。与高速辊相比，其主要特点是速度梯度分布状态有所改变，结果是增加了胶料所受的剪切力。

从上述流动状态可见，压延时胶料只沿辊筒转动方向流动。而无轴向流动，是一种稳态流动。因此，采用压延法成型，可以制得表面光滑、尺寸准确的半成品。

五、胶料压延中的粘度效应

为了顺利进行压延，要求胶料具有良好的流动性。一般说来，粘度较低，流动性较好，相反则较差。

按照牛顿定律，流体的粘度等于剪切应力（τ）与剪切速率（$\dot{\gamma}$）之比，即$\eta=\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$。牛顿流体的粘度为常数，但是橡胶胶料为非牛顿流体，其粘度不是一个常数，它随剪切速率增大而减小，如图6-6所示，曲线2向$\dot{\gamma}$轴弯曲，即剪切速率越大，粘度越小。

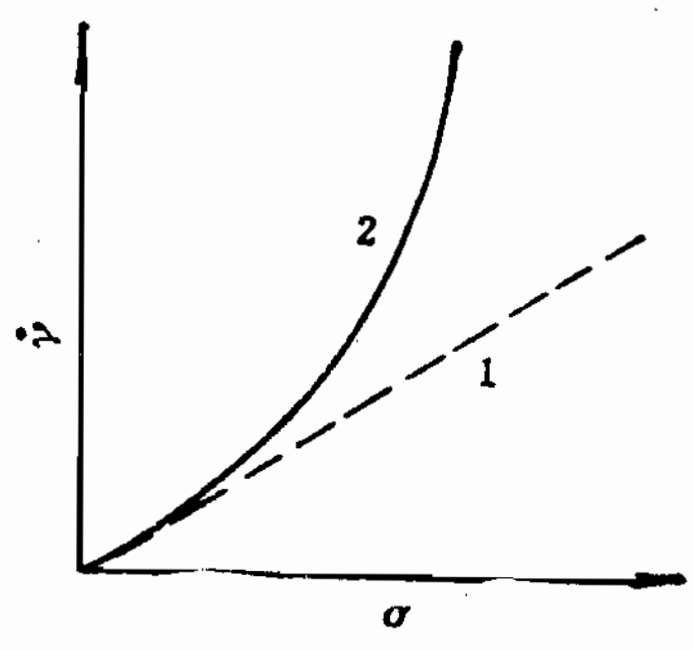


图 6-6 胶料流变曲线
1—牛顿流体；2—橡胶胶料

几种橡胶的粘度与剪切速率的关系如图6-7所示。由图可见，当剪切速率很低时，三种胶料的粘度都很高，但剪切速率增加到压延速率时，三种胶料的粘度都降低了10倍多。

胶料粘度对剪切速率的这种依赖关系，对压延工艺非常重要。压延时剪切变速率很大，此时胶料粘度较低，表现得很柔软，流动性很好，适合于压出操作要求。当胶片离开辊筒，停止流动后，粘度增大，半成品从而获得良好挺性，存放时有较好的形状稳定性。因此，适当提高压延速度有利于压延操作，但速度太高，又会造成半成品胶片厚度增大、表面不光滑和帘线破损等毛病。

温度对胶料粘度有重要影响，一般用阿雷尼乌斯公式描述：

$$\eta=Ae^{E/RT} \tag{6-8}$$

式中 A——材料常数；
R——气体常数；
E——粘流活化能；
T——绝对温度。

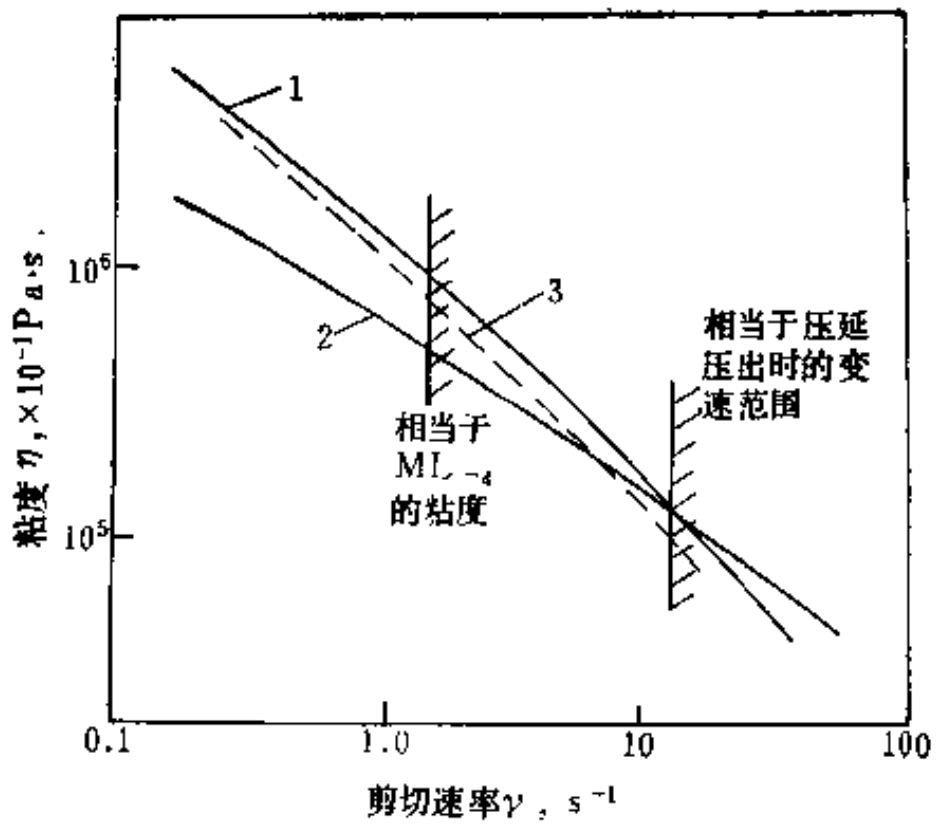


图 6-7　橡胶粘度与剪切速率的关系（100℃）

1—天然橡胶（烟片）；2—丁苯橡胶1500；3—丁基橡胶

式(6-8)说明，随着温度升高，胶料粘度显著下降，如图6-8所示。

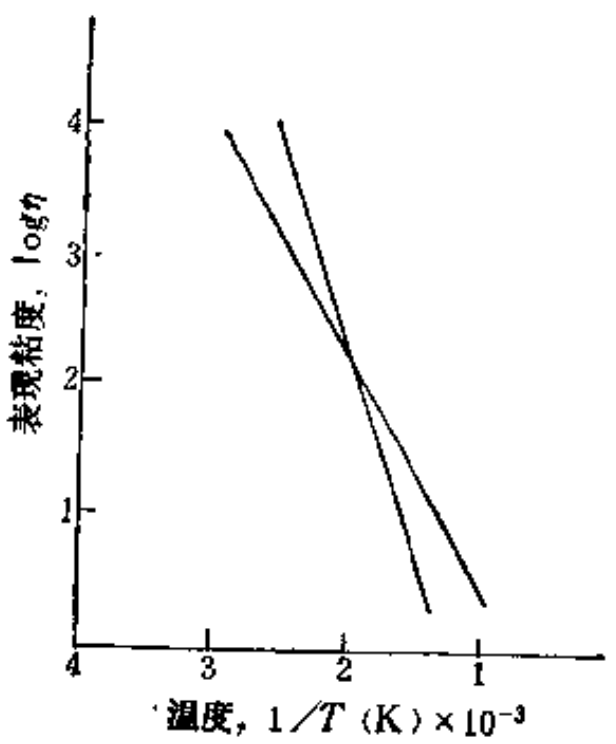


图 6-8　丁基胶料粘度与温度的关系

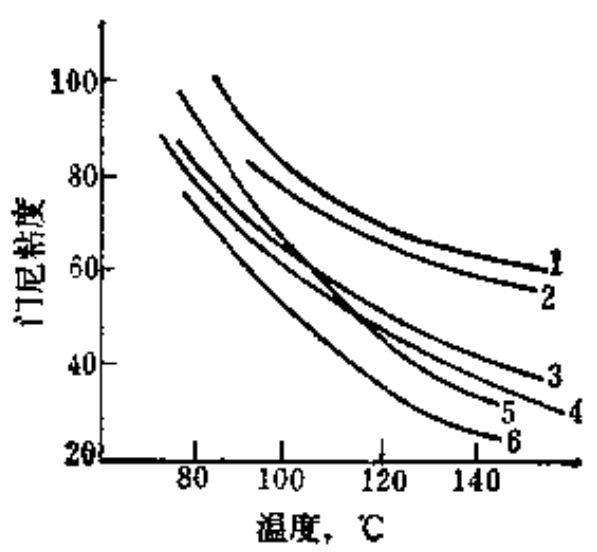


图 6-9　几种胶料的粘度与温度的关系

1—顺丁橡胶；2—天然橡胶；3—氯丁橡胶；
4—丁苯橡胶；5—丁腈橡胶；6—乙丙橡胶

由图6-8可见，适当提高温度（压延机辊筒和胶料的温度），能提高胶料压延流动性。因此，在实践中，压延胶料一般都需热炼，并加热压延机辊筒，以保持适当温度范围。

需要注意的是，不同橡胶的粘度对温度敏感性不同。例如丁苯橡胶和丁腈橡胶等分子链刚性较大，对温度作用很敏感。当温度升高时，粘度下降程度较大。而天然橡胶等分子柔性较大，则对温度的敏感性较小。因此对温度敏感性大的橡胶，可采用调节温度的方法来调节其粘度，以获得良好流动性。

几种常用橡胶胶料的粘度与温度的关系如图6-9所示。

六、胶料压延中的粘弹效应

上节叙述了胶料的流动特性——粘度参数，是按通常观点把胶料看作为一种粘性液体。但是，实际上橡胶是一种粘弹性体，即兼有粘性和弹性两种性质。因此胶料流动时与普通液体的流动有很大差别，主要表现为两点：①胶料受外力作用时，并不立刻产生粘性流动，必须经过一定时间后才能产生粘性流动；②胶料在粘性流动过程中伴随着弹性变形和弹性恢复。这种粘弹效应对胶料压延半成品质量有着重要影响。

胶料压延中的粘弹效应可用图6-10表示。胶料在t_0时受到外力作用，其变形过程随时间而发展，依次为瞬间弹性变形(AB段)、粘弹性变形（BC段）和粘性流动变形(CD段)。所需时间相应为$t_0 \sim t_1$。在t_1时解除外力，则胶料产生弹性恢复，其恢复过程也随时间而推进，依次为瞬间弹性恢复(DE段)和粘弹性恢复(EF段)，如果在F处加热，则胶料继续产生热弹性剩余恢复(FG段)。最后在总变形中剩下来的是永久变形(GH段)。

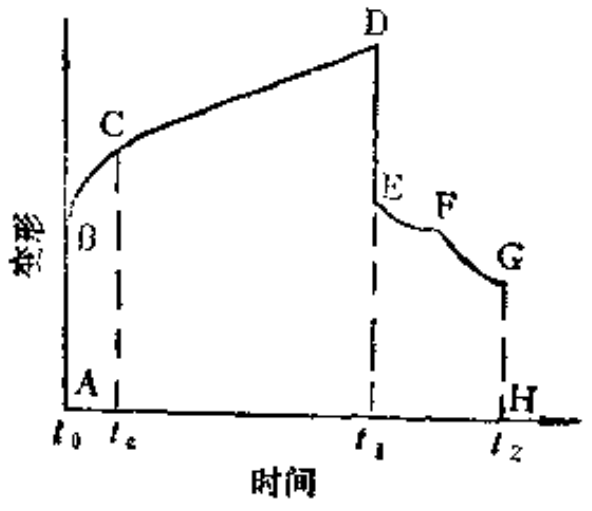


图 6-10　胶料的变形-时间关系

由图6-10可见，胶料受外力作用后需要经过一定时间才能出现粘性流动（$t_0 \sim t_1$），外力解除后，也需要经过一定时间（$t_1 \sim t_2$），才能恢复至平衡状态。这里所说的胶料从弹性变形转变为完全粘性流动过程所需要的时间，一般等于最大松弛时间τ_m。因此，τ_m是衡量胶料粘弹性的重要参数，可由应力松弛试验测得。

胶料的τ_m值越大，表明产生粘性流动所需时间越长，在压延中表现出弹性大、流动性差。相反，胶料τ_m值小，在压延中表现为弹性和流动性好。

当胶料离开辊筒后，外力解除，胶料发生弹性恢复的同时胶片在停放过程中还出现变形现象（主要是长度缩短和厚度增加）。此时，胶料的τ_m值越大，弹性恢复所需时间越长，压延胶片变形越大；相反，胶料τ_m值小，弹性恢复所需时间短，压延胶片变形小，半成品质量也好。

研究表明，胶料的τ_m值主要决定于橡胶种类、分子量和分子量分布等，因此胶料门尼粘度也是重要影响因素之一。未交联、分子量分布较窄的橡胶其松弛时间与分子量的关系如下：

$$\tau_m = kM_w^a \qquad (6\text{-}9)$$

式中　M_w——重均分子量；

a——3.8 ± 0.4；

k——常数。

由式(6-9)可见，胶料松弛时间τ_m值随分子量增大而增大。橡胶的τ_m值也随分子量分布宽度增加而增长，但在τ_m值、分子量分布之间不存在简单的关系。

温度对胶料τ_m值有重要影响。温度升高，τ_m值变小；温度降低，τ_m值变大。因此压延时提高辊温和胶料温度，就等于缩短τ_m值。从而获得良好流动性和压延性。相反，降低辊温和胶料温度，即等于增加胶料的τ_m值，从而会增加粘弹性，降低流动性，使胶料难以压延。

综合松弛时间τ_m值与胶种、温度和分子量的关系，可表述如下：

$$\log\tau_m = 3.8\log M_w - \frac{17.44(T-T_g)}{51.6+T-T_g} + K \qquad (6\text{-}10)$$

式中，K为常数，随胶种而异；第二项表示与温度$(T-T_g)$的关系。温度对τ_m值的影响主要是通过粘度的变化而产生的。

根据“时温等效”原理，压延速度对τ_m值的影响与温度相似。压延速度慢时，即辊筒压力作用时间较长($t \gg \tau_m$)，胶料的变形来得及转变为粘性流动，流动好，容易进行压延，胶片半成品表面光滑、收缩小。相反，压延速度快时，即辊筒压力作用时间短($t \ll \tau_m$)，胶料的变形来不及转为粘性流动而表现出明显的弹性，流动性差，甚至完全不能进行正常的压延。

压延速度对压延胶片半成品厚度h_2有着直接影响。

综合研究胶料粘弹性、弹性恢复性、压延速度、胶片起始厚度(h_1)、辊距(h_0)等与半成品胶片厚度(h_2)之间的关系，可以得到：

$$h_2 = \left(\frac{2\sqrt{R\Delta h}}{3v\tau_m} - 1\right)^2 \Delta h + h_0 \qquad (6\text{-}11)$$

式中，$\Delta h = h_1 - h_0$。当$v\tau_m = \sqrt{2R\Delta h}$，即速度很低时，胶料压延表现为粘性变形$h_2 \approx h_0$；当$v\tau_m \gg \sqrt{2R\Delta h}$，即速度很高时，则$h_2 \approx R_1$，胶料表现出完全弹性恢复。为了克服弹性，应增加胶片在辊筒上停留时间。为此，增加辊筒直径或辊筒数目是适宜的。

如果引进无量纲弹性恢复系数$K_R = \frac{h_2 - h_0}{h_0}$和变形系数$K_D = \frac{h_1 - h_0}{h_0}$，则得到：

$$K_R = \left(\frac{2}{3}\frac{\sqrt{R\Delta h}}{v\tau_m} - 1\right)^2 K_D \qquad (6\text{-}12)$$

由此可以看出不同材料在不同压延速度下的变形行为，以及弹性恢复性与变形之间的关系（见图6-11）。

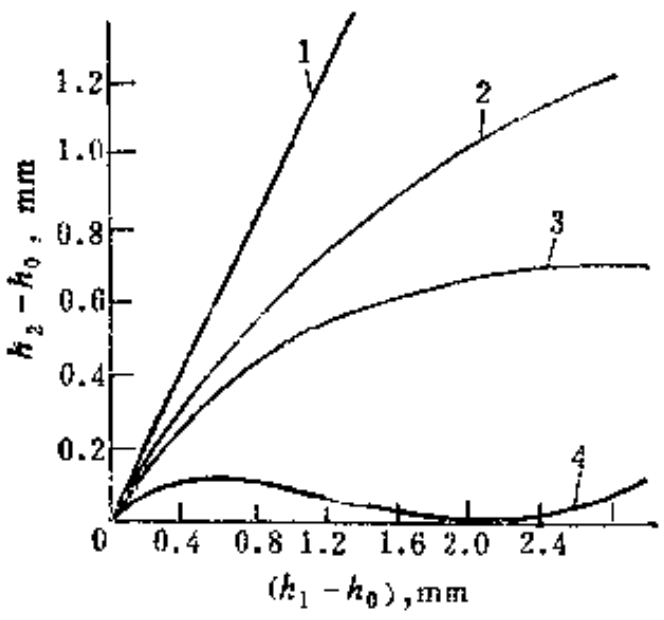


图 6-11 各种材料的复原性($h_2 - h_0$)与形变($h - h_0$)的关系

1—弹性材料；2—粘弹性材料；3—在小变形时为弹性、在大变形时为塑性的材料；4—粘性材料

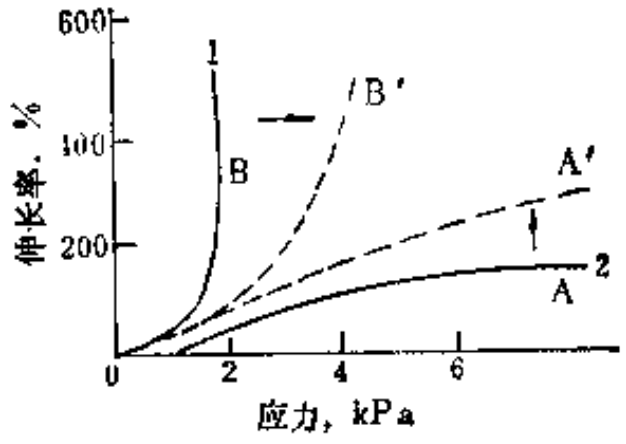


图 6-12 胶料的压延效应

1—垂直于压延方向；2—平行于压延方向

七、压延效应

压延胶片的纵向（沿压延方向）拉伸强度大，伸长率小。收缩率大，而横向的拉伸强度小、伸长率大，收缩率小；见图6-12。

压延胶料物理机械性能的这种各向异性现象称谓压延效应。压延效应主要产生于橡胶大分子，以及胶料中针状和片状等配合剂在压延过程中沿压延方向取向的结果。同时，压延效应也与胶料的其它组分、压延温度、速度和速比等有关。

压延效应对加工不利，会造成半成品的变形，因为胶料的纵向和横向收缩大小不一致，应予消除。压延效应对某些制品（如球胆）会产生不利影响，因为它容易造成球胆各力分布不均匀，也应予消除。但是，某些制品，如橡胶丝则要求纵向强力较高，因而压延效应对其有利，应予利用。

压延效应首先产生于橡胶大分子在压延中的取向。因此，一切促进大分子链弹性恢复的因素都能减少甚至消除压延效应。提高压延温度或热炼温度、增加胶料可塑性、降低压延速度、将胶片进行保温以及将热炼后胶料改变方向加入压延机等都是行之有效的措施。

加入针状（如碳酸钙）和片状(如陶土、滑石粉)填料所引起的压延效应一般难于消除，故称为粒子效应。根本的办法是在压延胶料中避免使用这种配合剂。

八、胶料在辊筒间的温度分布

胶料在辊筒之间受到强烈机械作用，对压延半成品质量和压延本身特性有很大影响。由于辊筒温度较高，与热辊接触的胶料传热过程和对流传质过程，均伴随胶料的粘性形变。要评价胶料粘性形变时放热量的影响问题显然是非常复杂的，但也是十分重要的。

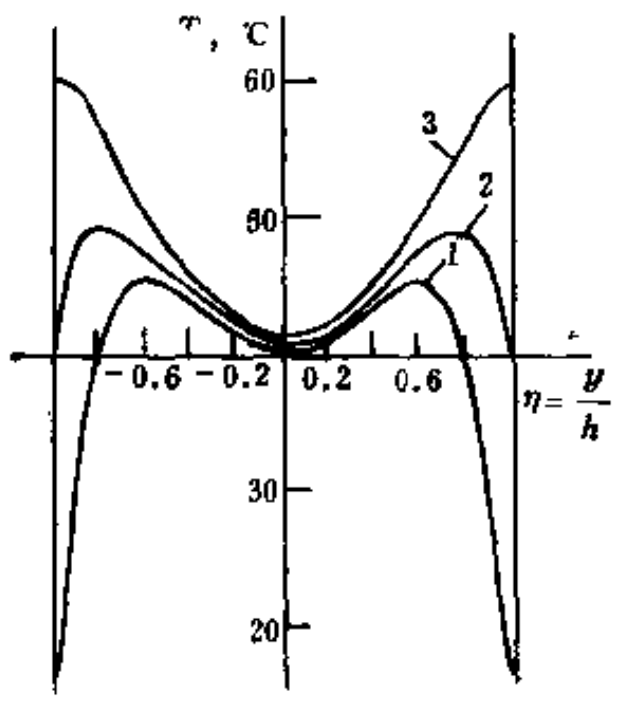


图 6-13　胶料非等温压延过程的温度分布

辊温：1—20℃；2—40℃；3—60℃(胶料入辊缝温度为40℃)

据研究确定，尽管压延胶片相当薄（通常为2～3mm），但胶片运动速度很快（约为 0.5～1m/s），在辊筒间温度场是很不均匀的。在某些情况下，贴辊胶层与相邻胶层之间的温度差有时高达20℃以上。

采用生产型压延机(φ610×1800)，对天然橡胶胶料进行压延试验，并计算最小辊距(h_0)处胶料的截面温度分布，结果如图6-13所示。

由图6-13可见，辊筒间的胶料温度在Y方向是不均匀的，一般说来，贴近辊筒胶层温度较高，而相邻胶层温度较低，在整个截而上是对称分布的。一般认为，辊温对粘靠辊筒胶层的温度影响很大，因为该层是激烈生热和热分换区域。通常最高温度比平均温度高10～20℃，最高温度区出现在距离辊筒表面 0.2～0.5mm 处。如果辊筒温度远远超过胶料温度，则 温度最高点会消失，如图6-13中曲线 3 所示。

第二节　压 延 设 备

压延设备对压延工艺极为重要，它对压延半成品及成品质量有重要影响，主要是指压延机，此外还应包括辅助设备如热炼机、供胶装置、干燥和冷却装置等，并组成压延联动作业线。

一、压延机的种类和型号

压延机是压延作业的主要设备，通常由机座、机架、辊筒、轴承、传 动 装 置、调速装

置、调辊距装置、调辊温装置、紧急停车装置、润滑系统及其它辅助装置等组成。四辊压延机外貌如图6-14所示。

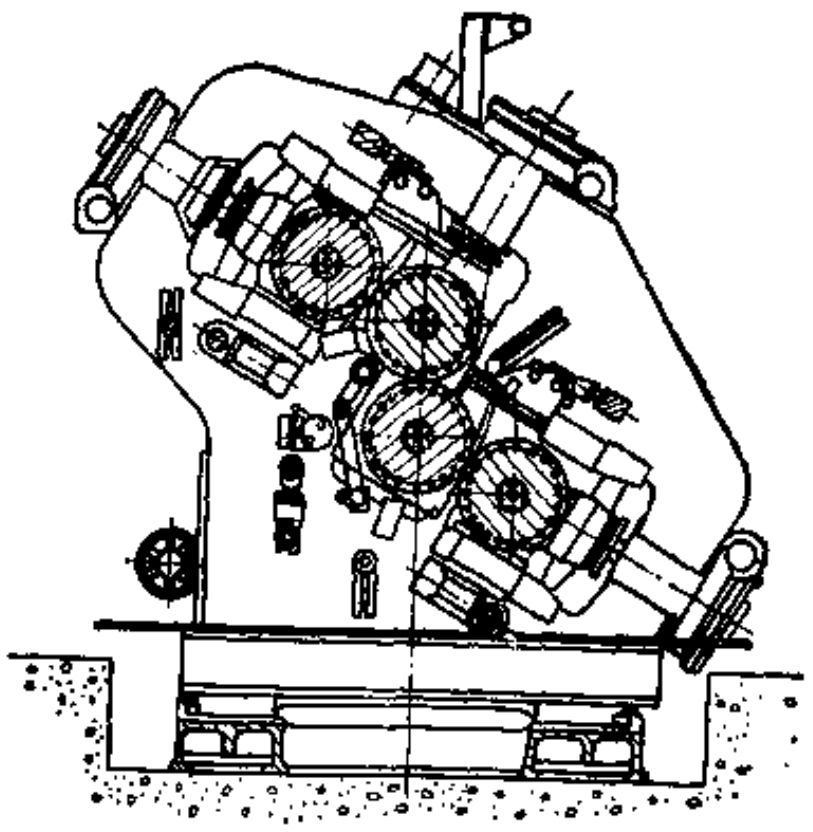


图 6-14　四辊压延机外貌图

为了提高压延半成品的厚度及其均匀性，要求压延机的精度、速度和自动化控制程度日益提高。为此，在压延机结构上作了若干改进和增添辅助装置。例如，为改善厚度的精确性，辊筒采用滚动轴承、辊筒轴端加预负荷装置等；为提高厚度的均匀性，在辊筒间采用轴交叉装置；为提高辊筒表面温度的均匀性，将辊筒改为圆周钻孔、过热水循环控制温度。此外，还采用$\gamma(\beta)$-射线测厚和自动调节控制装置以及辊筒速度、帘布张力和定中心等控制装置。

压延机的主要工作部件是辊筒。由于其用途不同，所拥有的辊筒数量也不同，因而，形成了多种类型的压延机品种。一般有两辊压延机、三辊压延机和四辊压延机。四辊以上的压延机则很少使用。两辊压延机的结构大体上跟开放式炼胶机相同，但其两个辊筒是上下排列的。两辊之间无速比。这种压延机精度不高，只能压片。三辊压延机是用途最广的压延设备，其中辊固定，上下辊可移动，以调节上、下辊距。胶料通过这种压延机时，因经历了二次相接的压延作业，所得胶片厚度可薄到0.125mm，并且厚度均匀，远远超过两辊压延机。三辊压延机可用于压片，亦可用于贴胶和擦胶。四辊压延机可用于织物的一次双面贴胶或擦胶，因而效率高，其精度也较高。

习惯上，压延机还可按用途分为五种。

① 压片压延机　用于压片或织物贴胶。各辊速度相同，辊筒之间无速比，通常为三辊或四辊。

② 擦胶压延机　用于纺织物擦胶。各辊之间有一定速比，通常为三辊，中辊转速大于上、下辊，胶料通过中、下辊之间的辊缝而擦入布料。

③ 通用（万能）压延机　兼有上述两种压延机的功能，可供压片、贴合和擦胶等多种用途。通常为三辊或四辊，各辊之间速比可调节。

④ 压型压延机　用于制造表面带花纹（如鞋底）或有一定形状的胶片（如力车胎面胶），其中一个辊筒刻有花纹，并可拆换。两辊至四辊均可。

⑤ 钢丝压延机　用于钢丝帘布的贴胶，通常为四辊。

压延机辊筒的排列形式有许多种，以适应不同的工艺要求，主要有I型、Δ型、Γ型（倒L型）、L型、Z型和S型等。这些压延机辊筒的排列方式及其工作原理如图6-15所示。

目前，我国应用较多的是通用型三辊压延机和Γ型四辊压延机。结构上比较新的有Z型、斜Z型四辊压延机和斜Γ型、Δ型三辊压延机。

Z型压延机的四个辊筒排列成Z字形（见图6-16）。除能供双面贴擦和贴合操作外，还有两个优点：

① 因横压力引起的辊筒变形较少；

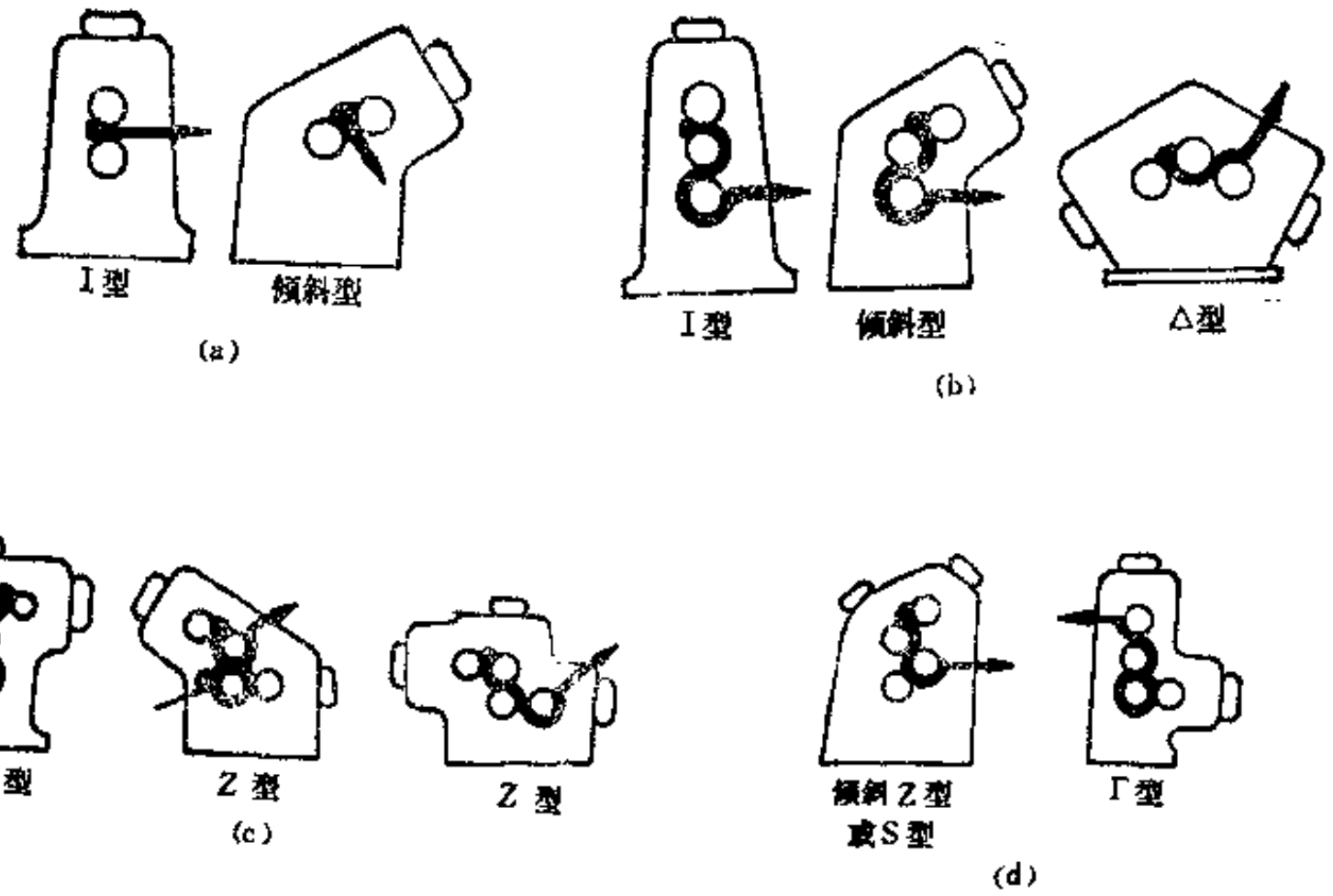


图 6-15 各种压延机示意

(a) 倾斜型；(b) 三辊压延机；(c) 二面辊筒倾斜；(d) 四辊压延机

② 由于进料辊缝(1,2之间与3,4之间) 均呈水平状，而便于供料作业。

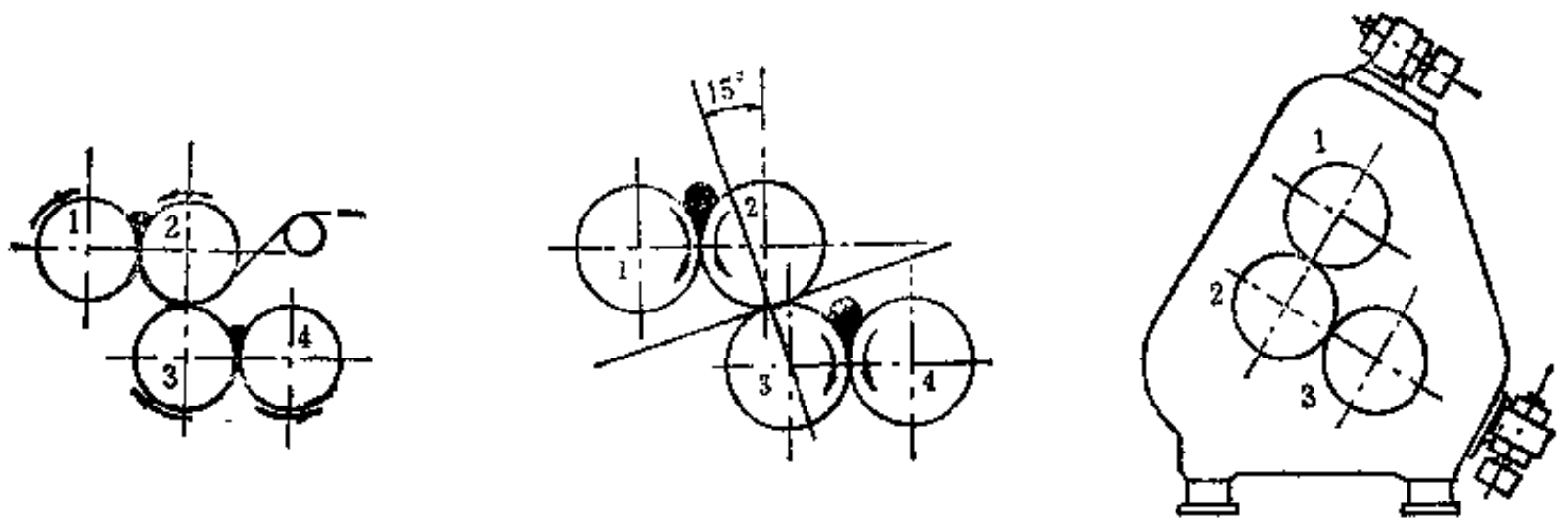


图 6-16 Z型四辊压延机的辊筒排列　　图 6-17 倾斜式Z型压延机　　图 6-18 三角形压延机

在Z型压延机中，若辊筒 2 与垂直轴以15°交角安装的话，则辊筒 1 和 3 的间距可以拉大，便于安装测厚仪，而且辊筒2、3之间的辊缝可基本上消除横压力的影响，这就是倾斜式Z型压延机（见图6-17）的优点。

Δ型压延机的三个辊筒安装位置呈三角形，其中1、2和2、3的中心连结线互相垂直，整个机形如图6-18所示。

在普通三辊压延机中，由于辊筒之间的分开力而使辊筒产生浮起移位，但Δ形压延机可免除这种影响，原因是任何一个平面只有两个辊筒，其分开力不会对压延缝隙（与之成直角）的厚薄产生任何影响，故有利于压延厚度的控制。

压延机规格一般用辊筒外直径×辊筒工作部分长度来表示。如φ610×1730四辊Γ型压延

机，其中ϕ610为辊筒外直径，1730为辊筒工作部分长度。我国压延机型号可表示为XY-4Γ-1730，其中XY表示橡胶压延机，4Γ表示四辊筒Γ型排列，1730表示辊筒工作部分的长度(mm)。

橡胶压延机基本参数按JB1433—74标准规定如表6-1所示。

表 6-1 橡胶压延机基本参数

辊筒尺寸D×L mm	辊筒排列型式	辊筒线速度① m/min	速比②	驱动功率 kW	制品最小厚度 mm	制品厚度误差 mm	辊筒表面允许最高温度，℃	用途
ϕ 160×450③								供胶鞋制造，压沿条
ϕ 230×630	S	4～24	1:1～1:2（无级）	20	0.08	±0.0075	120	供试验用
	I	7	1:1	5.5	0.5	±0.02	120	供胶鞋压胶底、鞋面、沿条等
	I	7	1:1	5.5	0.5	±0.02	120	
	L	9	1:1:1	7.5	0.2	±0.02	120	供力车胎压胎面及胶管胶带压片等
	L	9	1:1:1:1	10	0.2	±0.02	120	
	斜Γ	2.5～7.5	1:1.5:1.5:1	15	0.5	±0.02	120	供钢丝帘布压延
ϕ 360×1120	I	6～18	1:1	22	0.2	±0.02	120	供轮胎压隔离胶、胶片、胶板
	斜Γ	7～21	1:1:1 1:1.5:1	40	0.2	±0.02	120	供幅面≤950mm胶布擦、贴胶
	斜	7～21	1:1:1:1 1:1.5:1.5:1	40	0.2	±0.02	120	
	Γ	4～12	1:1.5:1.5:1	40	0.5	±0.02	120	供钢丝帘布压延
ϕ 450×1200	斜ΓI	9～27	1:1:1 1:1.5:1	75	0.2	±0.015	120	供幅面≤1000mm胶布擦、贴胶
ϕ 550×1600	斜Γ	5～50	1:1～1:1.5（无级）	110	0.2	±0.01	120	供幅面≤1350mm，各种胶布擦、贴胶
	S	5～50	1:1～1:1.5（无级）	160	0.2	±0.01	120	
ϕ 610×1730③	I	5.4～54	1:1:1 1:1.5:1	125	0.2	±0.02	120	供幅面≤1450mm胶布擦、贴胶
	斜Γ	5.4～54	1:1.5:1.5:1	160	0.2	±0.02	120	
ϕ 700×1800	斜Γ	6～60	1:1～1:1.5（无级）	200	0.2	±0.01	120	供幅面≤1500mm胶布擦、贴胶
	S	6～60	1:1～1:1.5（无级）	2×125	0.2	±0.01	120	供幅面≤1500mm帘布两面贴胶

① 辊筒线速度一般变化不超过5%。

② 辊筒速比变化范围为±10%。

③ 此为暂时保留规格。

国产橡胶压延机的规格和性能如表6-2所示。

通常，辊筒直径小于ϕ230(mm)的称为小型压延机，辊筒直径在ϕ360～550之间的称为中型压延机，辊筒直径在ϕ550～700之间的称为大型压延机。小型压延机，特别是小型两辊压延机，结构简单，压延速度一般不到10m/min，而中型和大型压延机视其结构和精密度

表 6-2 国产橡胶压延机主要性能

名　称	辊筒排列型式	辊筒尺寸 D×L mm	辊筒线速度 m/min	辊筒速比	压延制品厚度 mm	压延制品宽度 mm	驱动功率 kW	重量kg	外形尺寸 长×宽×高，m	主要用途
三辊压延机	I	230×630	1～10	1:1:1 0.826:1:1	0.2～6	100～500	11	3800	3.15×1.0×1.74	压片、贴胶
三辊压延机	I	230×630	9.9	1:1:1 0.826:1:1	0.2～6	100～500	7.5	3600	3.15×1.0×1.74	压片、贴胶
三辊压延机	斜Γ	360×1120	7.3～21.9	1:1:1 0.73:1:0.73 0.73:1:1	0～10	500～920	13.3/40	8000	2.88×1.78×2.0	贴胶、擦胶、压片
三辊压延机	I	450×1200	8.36～25	1:1:1 1:1.6:1	0.12～6	1000	75/26	22000	6.6×1.85×2.75	贴胶、擦胶、压片
三辊压延机	I	610×1730	5.4～54	1:1:1 1:1.4:1	0.2～10	1500	100	48000	7×3.95×3.7	贴胶、擦胶、压片
三辊压延机	斜Γ	550×1700	5～50	无级		1450	30,50,30		7.2×2.85×2.96	贴胶、擦胶、压片
四辊压延机	L	230×630	9.9	1:1:1:1 0.826:1:1:1	0.2～6	100～500	11	4000	3.18×1.12×1.74	贴胶、压片、压型
四辊压延机	斜Γ	230×630	2～10	1:1:1:1 0.826～1:1:1	0.2～6	100～500	15	4300	3.18×1.12×1.74	钢丝帘布贴胶
四辊压延机	斜Γ	360×1120	6.8～20.3	0.73:1:1:0.73	0～10	500～920	18.3/55	10000	2.88×1.78×2.29	贴胶
四辊压延机	斜Γ	360×1120	4.18～12.5	0.73:1:1:0.73	0～10	500～920	18.3/55	10000	2.88×1.78×2.29	钢丝帘布贴胶
四辊压延机	S	550×1700	5～50	无级		1450	40,50, 50,40		8.76×3.85×3.3	
四辊压延机	Γ'	610×1730	5.4～54	1:1.4:1.4:1 1:1.4:1.4:1	0.2～10	1500	160	55000	7×4×3.73	贴胶、压片
四辊压延机	S	700×1800	6～60	1:1.5:1.5:1 1:1.5:1 (无级)	0.2～10	1500	125,125	120000	10×9×4.3	贴胶、擦胶、压片
四辊压延机	斜Γ	610×1730	3～12	0.71:1:1:0.71		1200	55	50000		钢丝帘布贴胶

水平又分普通型压延机和精密型压延机。普通型压延机结构较简单，精度较低，如普通结构的φ450×1200I型三辊压延机和普通结构的φ610×1730Γ型四辊压延机，即属于此。精密压延机除具备普通压延机的主要零部件和装置外，还采用了提高精度等一些措施，如采用斜Γ型、S型、Z型和其它变型的辊筒排列型式和钻孔辊筒，用热水或热油循环加热或冷却辊筒，自动控制辊筒，温差可低到±1℃。此外，辊筒工作面除具有中高度之外，还设有辊筒轴交叉装置、预负荷装置等挠度补偿装置，以提高压延精度。如φ550×1700斜Γ型三辊压延机和φ700×1800S型四辊压延机，即属于此。

我国压延机制造厂有7～8家。一般以生产小规格压延机居多，生产大规格压延机的以大连橡塑机械厂为代表，具有较高水平。

国外生产压延机的代表性厂家有德国Berstoff公司，以及日本石川岛播磨重工、意大利Comerio公司和美国Farrel公司等。例如Berstoff压延机，不仅装有自动控制系统，压延精度高，而且可靠性好，年开工率可达97%以上。

国外主要压延机辊筒规格如表6-3所示。

表 6-3 国外压延机的规格

美国		英国		德国	
辊筒规格，mm	长径比	辊筒规格，mm	长径比	辊筒规格，mm	长径比
φ150×330	2.2	φ400×1120	2.8	φ350×800	2.28
φ300×610	2.03	φ455×1200	2.64	φ450×1100	2.44
φ455×1220	2.68	φ510×1370	2.68	φ550×1500	2.73
φ610×1730	2.83	φ610×1730	2.83	φ650×1700	2.61
φ710×1830	2.57	φ660×1830	2.77	φ700×1800	2.57
φ812×2340	2.87	φ710×1880	2.64	φ860×2200	2.75
φ915×2440	2.66	φ838×2464	2.94	φ915×2500	2.73
日本		**前苏联**		**意大利**	
辊筒规格，mm	长径比	辊筒规格，mm	长径比	辊筒规格，mm	长径比
φ250×630	2.52	φ150×400	2.66	φ250×500	2
φ560×1520～1680	2.72～3	φ200×600	3	φ350×700	2
φ610×1680～1830	2.76～3	φ360×1000	2.78	φ450×1200	2.66
φ710×1830～2130	2.58～3	φ500×1250	2.5	φ610×1700	2.78
φ815×2340×2400	2.87～2.04	φ610×1730	2.83	φ810×2200	2.71
φ915×2340～3100	2.56～3.4	φ710×1800	2.54	φ860×2540	2.96
φ1000×2750～3300	2.75～3.3	φ950×2800	2.94		

二、辊筒的弹性弯曲及其补偿

压延机的辊筒虽然与开炼机类似，但是它更精密，刚度更高。压延中，胶料通过辊缝时，对辊筒产生很高的横向压力（可达40～60MPa），会使辊筒产生弹性弯曲，其弯曲度称为挠度，结果使压延胶片出现中间厚两边薄的现象（见图6-19）。

挠度y可以由式（6-13）计算：

$$y=\frac{q}{\sqrt{24EI}}\left(x^4-\frac{3L^2x^2}{2}+\frac{3aL^3}{2}+\frac{5L^4}{16}\right) \tag{6-13}$$

式中 y——弯曲度；

q——辊筒每单位长度上所受之力$\left(q=\frac{F}{L}\right)$；

E——辊筒材料（金属）的杨氏模数；

x——距辊筒中心点的距离；

I——辊筒断面的惯性力矩；

L——辊筒全长；

a——轴承有效中心点至工作面末端的距离（见图6-20）。

其中 $I=\frac{\pi}{64}(D_H^4-D_B^4)$

D_H——辊筒外径，cm；

D_B——辊筒内径，cm。

辊筒中央点处（$x=0$）的变形量为$y_{最大}$：

$$y_{最大}=\left(\frac{5qL^4}{384EI}\right)\left(1+\frac{24a}{5L}\right) \tag{6-14}$$

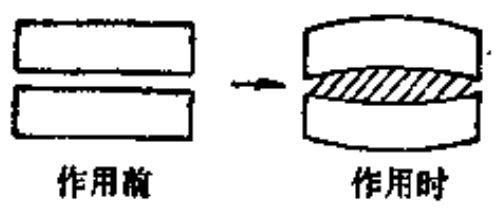


图 6-19 辊筒弹性变形

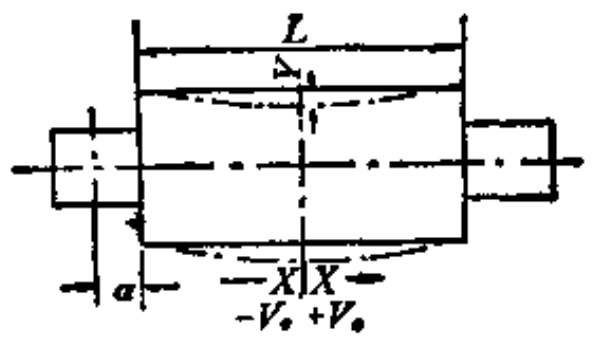


图 6-20 压延辊筒受压弯曲变形图

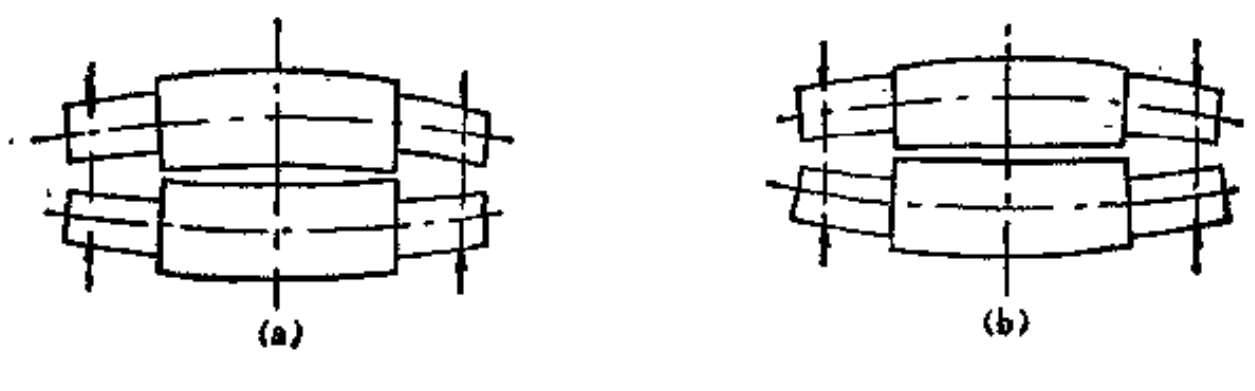


图 6-21 中凸度的作用图

（a）用直辊筒压延；（b）用具有中凸度的辊筒压延

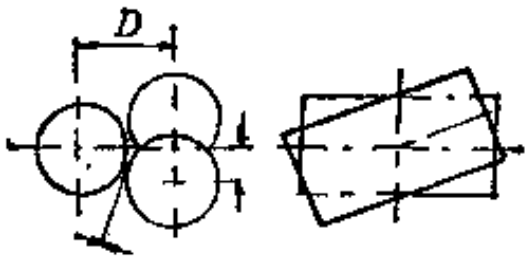


图 6-22 轴交叉的原理图

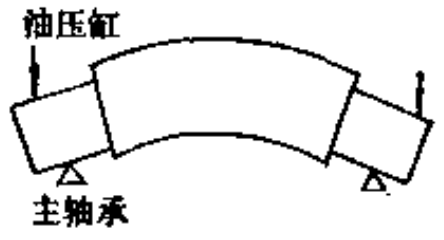


图 6-23 辊筒预弯曲原理图

从牛顿流体所受外力与粘度关系式可以进一步推导而得到：

$$y_{最大}=\left(\frac{5\eta L^4 V K}{192EI}\right)\left(\frac{1}{h_0}-\frac{1}{h_1}\right)\left(1+\frac{24a}{5L}\right) \tag{6-15}$$

对于辊筒的弯曲变形，在设计中应当采用一些补偿措施。通常补偿校正措施有中高度法（图6-21）、辊轴交叉法（图6-22）和辊筒预弯曲法（图6-23）三种。

在辊筒上设置固定的中凸度的方法，对胶料粘度和压延条件恒定的作业，可以起到校正作用，但是，若胶料的粘度发生变化，则不能起校正作用，如胶料的粘度低，反而得到中央部分薄的产品。

采用轴交叉法时，若设某轴承部分的移动距离为 S，则辊距的变化可按 $(h+D)^2=S^2+D^3$来计算，通过 S 值的调整，可以获得变化范围较宽的中凸度。

辊筒预弯曲法系利用主轴承外侧的油压来校正辊筒的变形，其调节范围决定于辊筒本身的刚度，但通常可获得相当于200mm中凸度的调节范围。

1．中高度

就是使辊筒中部凸起（高凸量应该是中央直径比两端直径大0.13～0.15mm），这种高凸程度用肉眼是很难分辨出来的，但却可以用来补偿弹性变形，制定中高度时应该考虑如下因素：

① 胶料的可塑性；

② 出型厚度（越厚，中高度应越大）；

③ 出型辊温（越高，中高度应越大）；

④ 回转速度（转速越大，中高度应越大）；

⑤ 辊筒尺寸（越大，中高度应越大）。

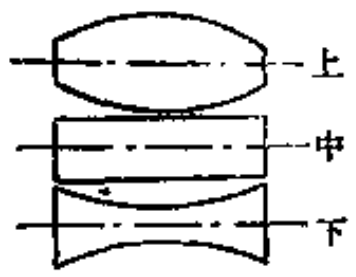


图 6-24 三辊压延机的辊筒凹凸结构

在三辊压延机中，中高结构应该放在上辊，中辊呈圆柱形，下辊呈凹形。下辊的凹形绝对值应小于上辊的凸形绝对值，两者构成凹凸系数，这种结构具有最好的补偿效果（见图6-24所示）。

在供贴胶应用的三辊压延机中，上辊中高度一般取值范围见表6-4。

几种常用压延机的凹凸系数如表6-5所示。

表 6-4 三辊压延机的上辊中高度

压延机规格，mm	L/D	上辊中高度，mm	压延机规格，mm	L/D	上辊中高度，mm
ϕ460×1270	2.8	+0.10～0.125	ϕ560×1530	2.75	+0.175～0.20
ϕ460×1370	3.0	+0.113～0.125	ϕ660×1530	3.0	+0.20～0.25

预先设置的辊筒中高度是固定的，不能调节。根据式（6-15）可知：在压延操作时，辊筒表面产生的曲率却是变化的（取决于胶料粘度、工作温度、辊速及h_0等可变因素），所以中高度法有其局限性。为了弥补这一缺点，可以在轴承之外侧附加一个辅助轴承，以主轴为支点，施加油压，若向上加压，辊筒便向下弯曲；若向下加压，则辊筒向上弯曲，可以补偿0.025～0.050mm，其优点是：

① 中高度可以调节；

表 6-5　几种压延机的凹凸系数

压延机类型	规格（辊径×辊长）mm	凹凸系数		
		旁辊	上辊	下辊
Γ型四辊压延Γ	700×2130	+0.152	−0.0254	+0.127
Δ型三辊压延机	610×1730	—	+0.127	+0.0254
三辊万能压延机	610×1730	—	+0.152	−0.0380
三辊压延机	450×1220	—	+0.170	—

② 成本比辊轴交叉低；

③ 结构上也不需要个体齿轮支架或使用万向接头，图6-25说明了具体应用。

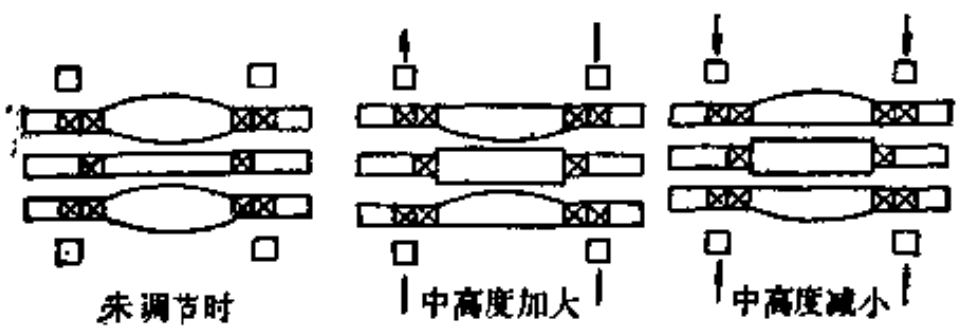


图 6-25　中高度的调节

2．辊轴交叉法

中高度法虽可补偿由辊筒弯曲引起的胶片厚度差异，但是轴筒弯曲常常随胶料组分粘度、辊筒转速及温度而变化，中高度不能适应这种变化。比较好的方法是使用辊轴交叉，其原理以两辊筒的中心连接线为轴，其中任何一个辊筒沿轴回转时，其端部的辊距就增大（见图6-26）。譬如在辊筒工作长度为2100mm的情况下，当两端的交叉偏移达25mm时，可获得与中高度法相同的结果。

交叉装置的调节量随交叉角度而变化，计算式如下：

$$h_x = \sqrt{x^2a^2 + (2R + h_0)^2} - 2R \qquad (6\text{-}16)$$

式中　h_x——离辊筒中点 x 处两辊叉开的距离；

h_0——辊筒中点处的两辊距离；

a——辊轴的交叉角度（以弧度表示）；

R——辊筒半径。

从表6-6可见四辊压延机辊筒当以56′8″交叉时所获之补偿量与标准中高度相同或接近。

交叉装置虽有如上的优点，但是在距辊筒两端1/3处，往往有过薄的倾向，所以与中高度法合用最为理想，即在给予辊筒以一定中高度的基础上，再辅以辊轴交叉。

三、辊筒特性

辊筒是压延机的主要部件，常用压延辊筒的直径为460～610mm，试验用的为150～230mm。现分述如下。

（1）辊筒的数目　如前所述，橡胶压延机所配置的辊筒个数为2～4。它首先取决于半

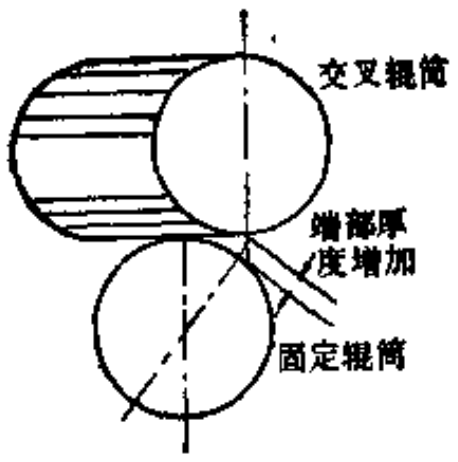


图 6-26　辊轴交叉示意



图 6-27　压延机辊筒

表 6-6　四辊压延机的交叉效果

离辊筒中心的距离，mm	标准中高度 mm	用56′8″交叉角度所得之中高度 mm	离辊筒中心的距离，mm	标准中高度 mm	用56′8″交叉角度所得之中高度 mm
0	0	0	609.6	0.041	0.041
152.4	0.0025	0.0025			
304.8	0.010	0.010	762.0	0.064	0.064
457.2	0.023	0.022	863.6	0.082	0.082

成品的出型要求（即对厚薄均匀度及表面光滑度的要求）。一般供中等精度制品使用可配备3～4辊；如厚度及光滑度要求不高的可采用三辊；压延厚度很大或配方中填料量很大也可用二辊；遇到制品光滑度要求及厚薄精密性很高的场合，则辊筒数应不少于4。对“无气泡”的要求很高的话，应增加辊筒数（因为多经过一道辊隙，可除去一点空气）。另外也取决于胶料弹性。弹性愈大，则配置的辊筒也应愈多。

（2）辊筒的材料　对压延辊筒材料的基本要求是无砂眼、平整、传热效果均匀一致及很高的表面刚度。

（3）表面光洁度　压延机辊筒要经过研磨和抛光，最宜加工光洁度为▽6～▽7。光洁度太低，会影响压延外观，但是光洁度过高反面会导致气泡，使压延工艺性能变劣。

（4）壁厚　在不影响刚度的前提下，应尽可能薄一些，以利于温度调节。这对于操作热敏性极高的胶料（如氯丁橡胶）尤其显得重要，从图6-27及表6-7可以看出辊筒壁厚与其它规格之间的关系。

表 6-7　压延机辊筒主要规格

直径 (A)mm	长度(B)　mm	内腔直径(C)　mm	壁厚 (D)　mm	总长 (E)　mm
400	1200	228	86	2737
450	1350	279	64	2955
550	1500	391	82	3149
650	2100	502	105	4699

（5）长径比　从提高压延效率来看，辊筒的有效长度（B）愈大愈好，但是辊筒在胶料通过时的横压力和自身重量都比较大，长径比宜控制在1:2.5～1:3.0之间。根据一般经验，不同直径辊筒的长径比可参照表6-8所示的长径比控制。

表 6-8　压延辊筒的一般长径比

直径，mm	长 径 比	直径，mm	长 径 比
360以下	2.5	560～610	2.8
360～510	3.0	660及660以上	2.5

（6）温度均匀措施　压延辊筒的温度控制直接影响出片厚度的均匀性，所以极为重要，大型压延机的辊筒壁厚达100mm以上，因此内表面不论怎样镗磨，仍会有5～8℃的温度偏差。两端部由于靠近轴承，热量导出较快，其温度往往要比中央部位低得多，这种温差随辊温增高和长径比增大而增加。新型压延辊筒采取钻孔的方法来减少温差，这种孔离辊筒表面约50～60mm，孔径25mm，内通蒸汽和热水。这种辊筒与普通结构的辊筒相比，表面离热源近得多，故温差可相应减少到3℃以内。两种辊筒结构如图6-28。

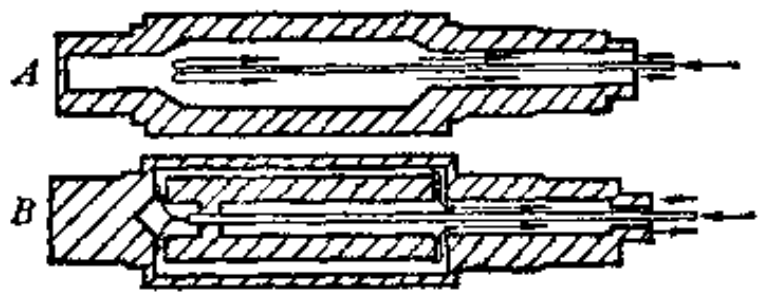


图 6-28　压延辊筒
A—普通结构；B—钻孔结构

钻孔辊筒的优点是：①传热面积大；②辊筒传热快，表面温度均匀，温差小；③可以提高压片的质量（主要是厚薄均匀）。

（7）调距　通过蜗轮、蜗杆或调整螺距，使压延机上、下辊移动（在四辊压延机也可以是使侧辊作侧向移动）面获得调节。老式机台用手轮带动蜗轮，新式的采用小型电动机来操纵。辊距调节又可分快慢两级速度，先用快速调整到大范围，再用慢速作精细调节，精度可达到0.01mm。

四、压延联动装置

在生产实践中，通常压延机与若干附属设备共同组成压延联动装置。这些附属设备根据生产用途有所不同。例如压延帘布用附属设备一般包括：支持布辊、扩布器、布辊支座、干燥辊、冷却辊和卷取装置等。新型压延机的联动装置还包括一些自动测量和调节装置。国产斜Z型四辊帘布压延装置如图6-29所示。

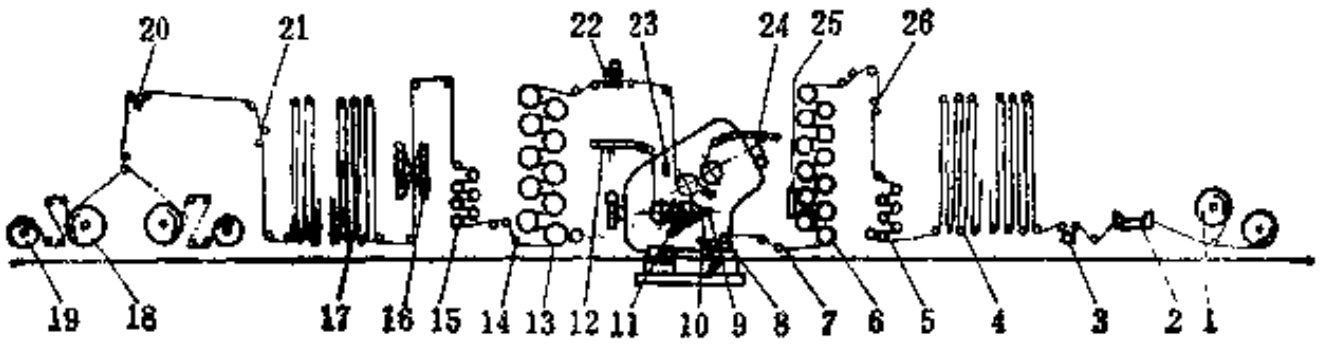


图 6-29　斜Z型四辊压延机联动装置

1—双导开装置；2—压为接头机；3—送布辊；4—前蓄布器；5—前牵伸装置；6—干燥装置；7—测力辊；8—扩布辊；9—压紧装置；10—扩边辊；11—反射式测厚装置；12—摆动供胶装置；13—冷却装置；14—测力辊；15—后牵伸装置；16—排气线架；17—后蓄布器；18—双卷取装置；19—垫布；20—张力保持架；21—自动定中心装置；22—穿透式测厚装置；23—切边装置；24—调距装置；25—温度测量装置；26—自动定中心装置

图6-29中帘布压延联动作业生产流程如下：白坯帘布从导开装置1导开，经压力接头机2接头，由送布辊3送入蓄布器4，蓄布器贮备的帘布长度达100m左右。然后经牵伸装置5和自动定中心装置26进入干燥装置6进行干燥，在干燥装置中安装有温度测量装置25。干燥后的白坯帘布经测力辊7、扩布辊8、扩边辊10和压紧装置9，进入Z型四辊压延机进行挂胶。压延机的供胶通过摆动供胶装置12完成。压延后的胶帘布先经设置在压延机旁的γ射线测厚装置22，然后进入冷却装置13冷却。冷却后的胶帘布再经测力辊14、牵伸装置15、排气线架16进入后蓄布器17，然后再经自动定中心装置21及张力保持架20，最后由卷取装置18卷取。

压力接头机又称平板接头硫化机，它是由上、下两块金属板组成，内用蒸汽或电加热。下板连接有液压罐，通入高低压水作升降和加压用。接头时，将两卷帘布的头尾贴上快速硫化胶条，放在上下平板间加压硫化。一般在180℃，20～30秒左右即可。此外，还有用特殊结构的缝纫机，作帘布接头用。

1．干燥装置

帘布和帆布在压延前要进行干燥。因为在室温下，棉帘布类的含水率一般在7％左右，若不经干燥加工，在压延时会发生胶料与帘布脱层，而且硫化时，胶料与帘布间有产生鼓泡的可能，所以压延前一定要进行干燥。水分含量低会使帘布本身强度降低，以控制在1～2％为宜，最大不要超过3％。除控制一定水分外，应适当提高帘布的温度，一般以70℃为适当，这样可提高胶与布的结合强度。干燥设备有多辊筒式干燥机和密闭式干燥室两类。多辊干燥机又有立式和卧式之分，加图6-30所示。立式占地面积小，用的较多。干燥辊的数量决定于干燥所需的速度。干燥温度随纤维种类的不同而异。

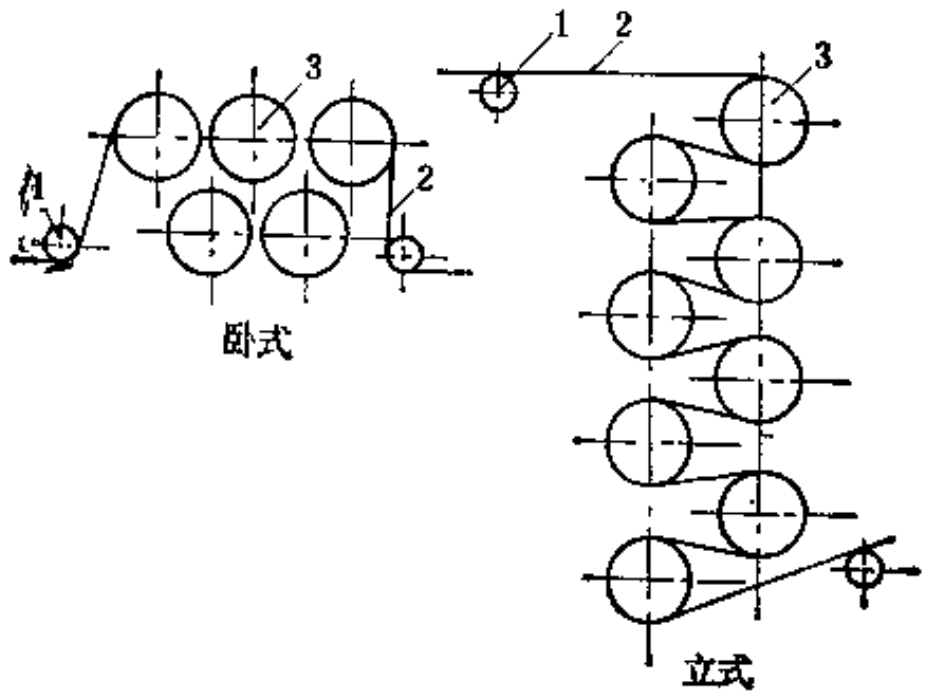


图 6-30　多辊式干燥机

1—导辊；2—帘布；3—干燥辊筒

2．贮布调节器

它是由一组导辊和松紧辊组成。导辊固定在贮布器上方。松紧辊可以在重力作用下向下移动，也可由帘布张力而向上升起，用以调节接头、干燥、压延、冷却、卷取等机速度的暂时不协调。所需贮布辊的多少，取决于压延速度，接头时间等因素。

3．扩布器

布类（特别是帘布）在牵引过程中，由于速度、张力等影响，往往容易产生边部密度增

加、整幅帘布帘线密度不均、宽度缩小的现象。为了保证帘布密度的均匀，需要在压延前装置扩布器。在帘布和垫布卷取前，为避免皱褶也要使用扩布器。扩布器的形式有多种，如图6-31所示。

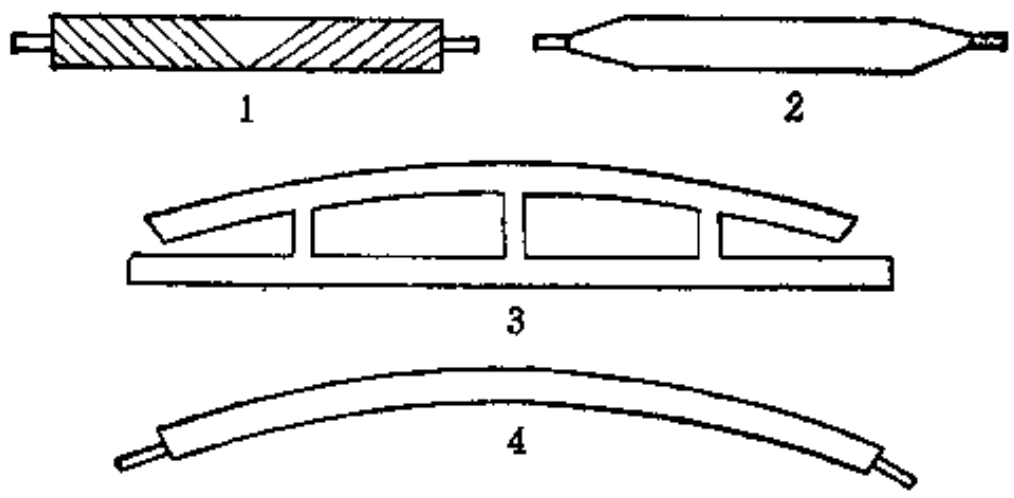


图 6-31　扩布器

1,2—不同类型的扩布辊；3—固定的弓形扩布辊；4—表面旋转的弓形扩布辊

4．定中心装置

帘布在牵引过程中，除发生边部增密等现象外，还会跑偏。在整个压延过程中要安装多个定中心装置，使整个帘布始终保持在各种辊筒的中间位置，一般在储布器、干燥辊、压延机、冷却器等设备前均装置定中心装置。定中心装置的结构一般是在一托架上有两辊筒，帘布从两辊中通过，如帘布向某边偏离，则托架转动一角度，使辊筒同帘布偏离的另一边接触较紧，这样帘布从偏离的一边拉走，回到中心位置。自动定中心装置的作用是当帘布偏离到规定位置外时，灵敏的指形触点接通双作用气罐，使托架转动一适当角度，帘布得到调整后托架返回原来状态。

5．冷却器

从压延机出来的挂胶帘布温度接近压延温度，在卷取前要进行冷却，逐渐降到20～35℃，防止在高温下胶料早期硫化。同时，为了使胶料均匀迅速地收缩，减少帘布与垫布的粘附，也需迅速冷却，冷却器有辊筒式和喷雾式两类，一般多用辊筒式，其结构与辊筒干燥机相似，一般有6～10个辊筒不等。

6．测厚装置

厚度测定是控制压延质量的一般重要内容，通常用千分卡测厚，但压延是一种连续操作，千分卡是一种静态测厚仪具，只能测得某一瞬间的厚度，而无法测知其波动情况，所以理想的测厚装置应该是连续的和自动的，让操作者随时掌握厚度变化。国内外目前应用的连续测厚法共有以下几种。

（1）射线法　是应用最广的连续测厚方法，其最大特点是仪器本身不需与被测物接触，而精度则相当高。测厚范围为0.1～3.2mm，精度为±0.01mm，另外射线测厚是连续化的，代替了过去只能测几个点的情况。

射线测厚的原理是当射线（β射线、γ射线）穿透被测物体时，随着被测物厚度变化，使射线透过强度也发生变化。

射线测厚用于压延作业可分两种方式：

①　透射法　用于测定压延胶片离开辊筒后的厚度（见图6-32）；

②　反射法　用于测定包卷于辊筒上的胶层厚度，其原理是将通过橡胶的射线反射量捕集于离子室内（见图6-33）。

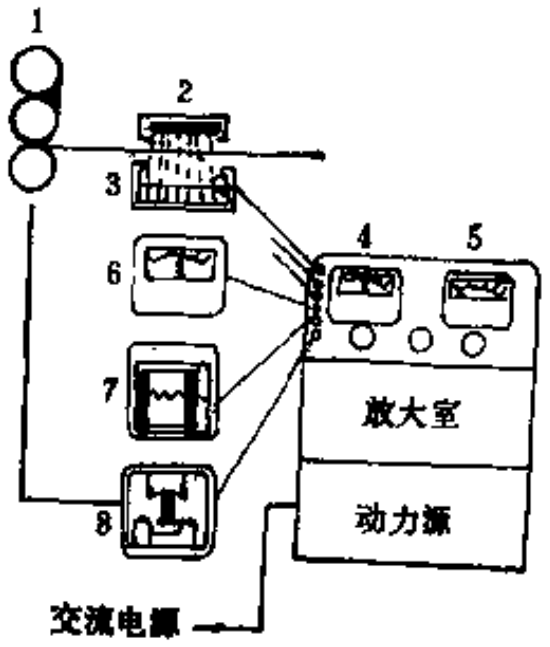


图 6-32　透射法β射线测厚仪

1—压延机；2—β射线源；3—检知器；4—偏差指示计；5—重量指示计；6—遥控偏差指示计；7—重量记录计；8—自动控制器

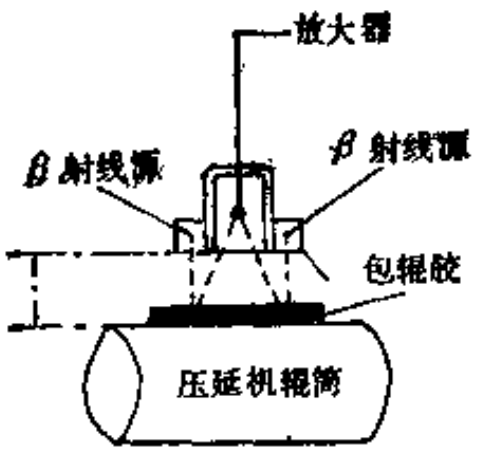


图 6-33　反射法β射线测厚仪

β射线测厚仪（透射）还可与微机组成测厚控制系统。一种典型的测厚控制系统用于胶布压延时的工艺流程如图6-34所示。

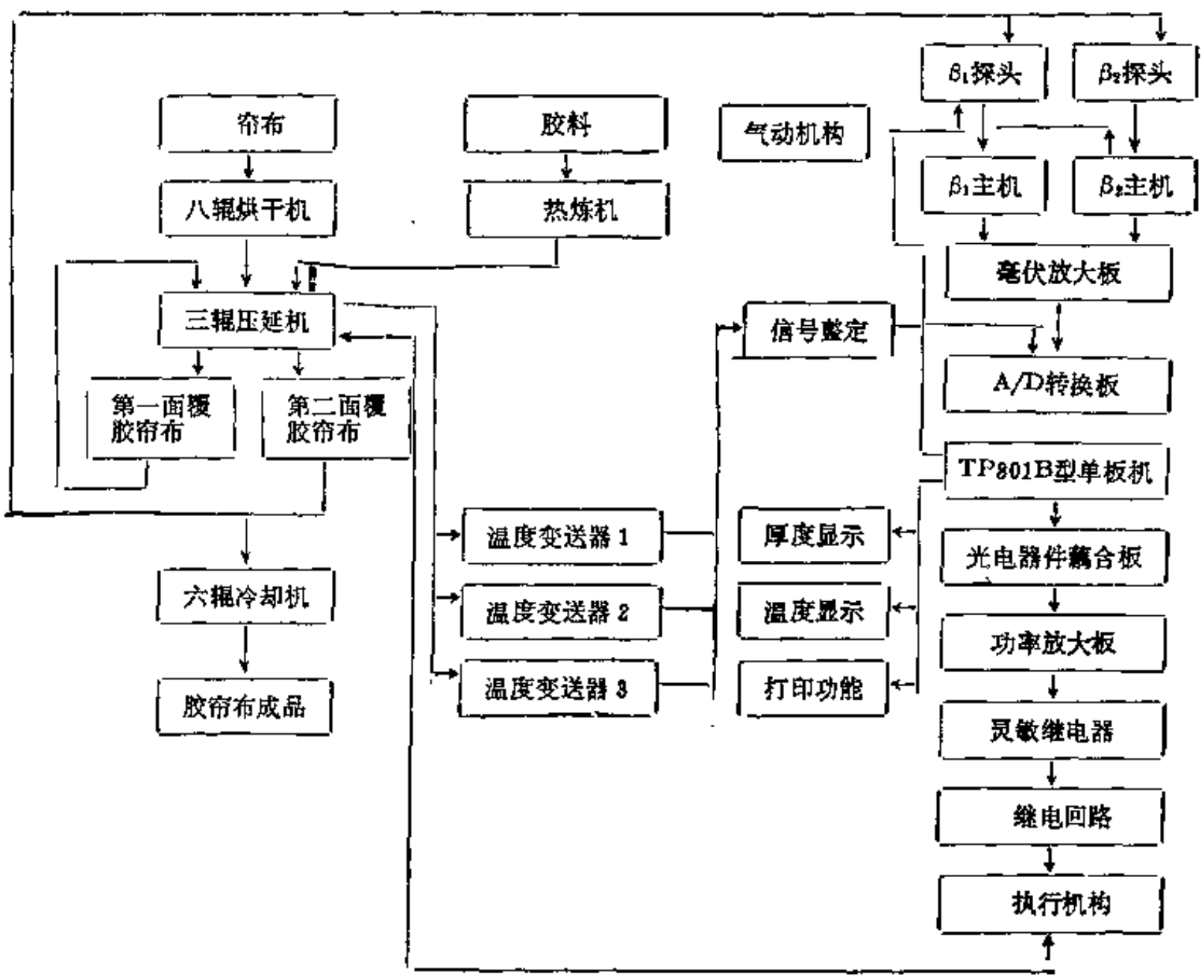


图 6-34　β射线-微机测厚控制系统用于胶布压延的工艺流程

由图6-34可见，两台β射线测厚仪同时对第二面覆胶帘布进行检测；三台温度变送器分别对上、中、下辊筒的温度进行检测；五路模拟信号经放大整定后送A/D转换板，经微机逻辑运算后输出控制信号，再经光电隔离、放大后启动执行机构，对三辊压延机的上、下辊

筒间距进行调整，从而实现对胶布厚度的自动调整。同时，微机可对检测值进行连续显示，并可随时打印各项所需的参数。

如图6-34所示，该系统检测部分包括两台SCS-3Sβ射线测厚仪、三个 DDZ-Ⅱ型温度变送器及毫伏放大板、光电藕合器件板、驱动板、输出控制板、控制台和一台 TP-801B 型单板机。胶布厚度及辊温等参数检测控制闭环系统如图6-35所示。

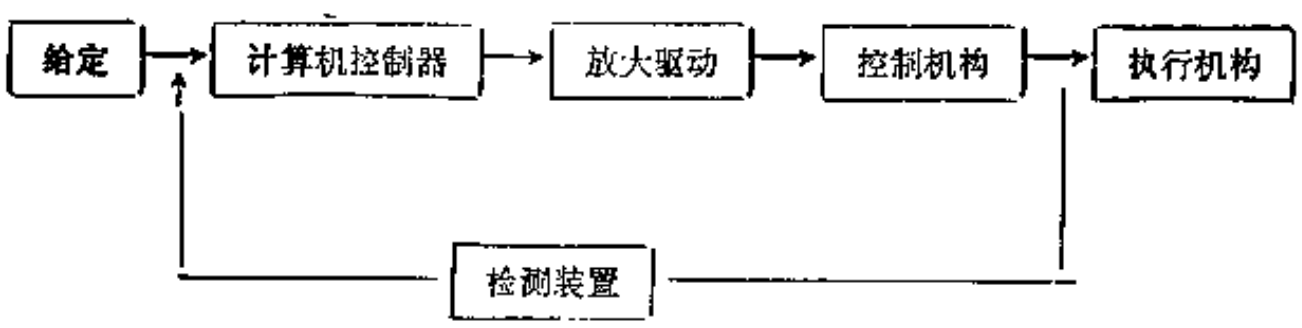


图 6-35　胶布厚度、温度闭环控制系统原理图

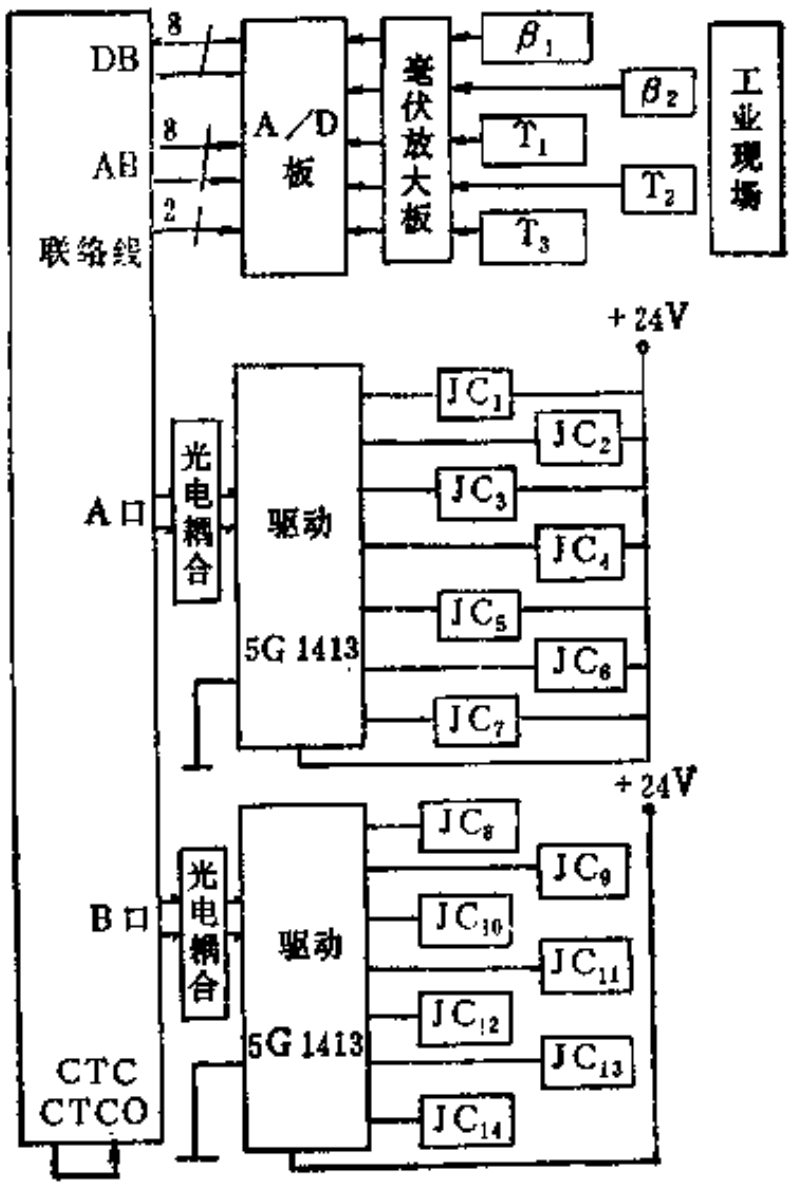


图 6-36　硬件系统构成框图

图6-35中，TP-801B型单板机的接口 PIO、定时计数电路 OCC、A/D转换板与受控对象的系统连接原理如图6-36所示。

该系统的软件系统结构如图6-37所示。

图6-37中，10mS中断服务程序用于完成厚度的检测与控制；2S 中断服务程序用于完成辊温的检测与控制；子程序库用于完成一些辅助动作，其中主程序框图如图6-38所示。

该系统功能较全，稳定可靠性强，且抗干扰，可用于三辊压延机，也可用于四辊压延机。应用该系统压延的帘布合格率达90%以上，帘布重量精度为±3kg/轴；胶布厚度误差可控制在±0.2mm以内，橡胶压延工序能力指数可提高3倍以上。

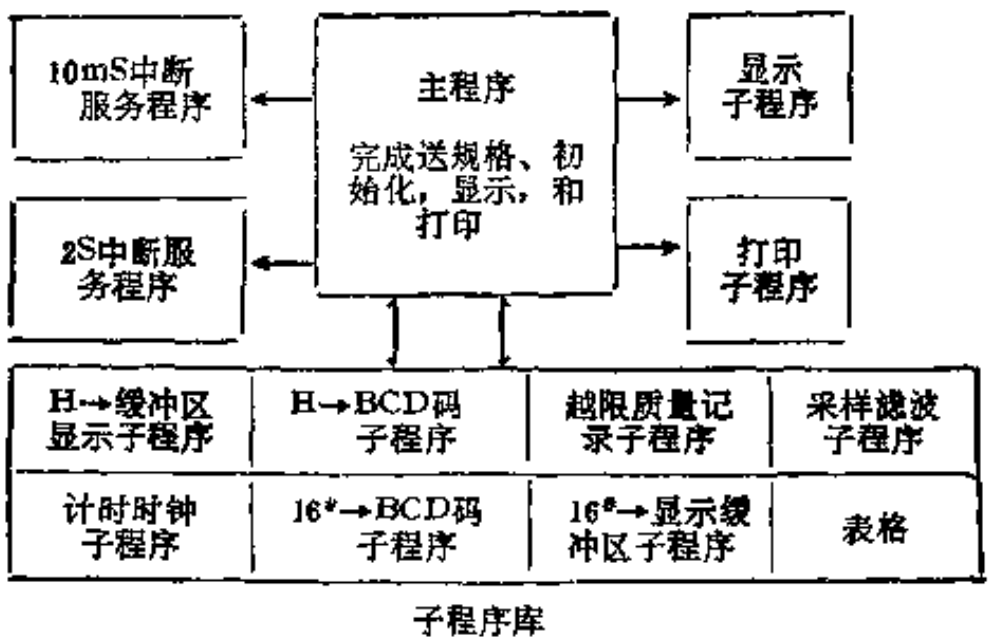


图 6-37　软件系统构成框图

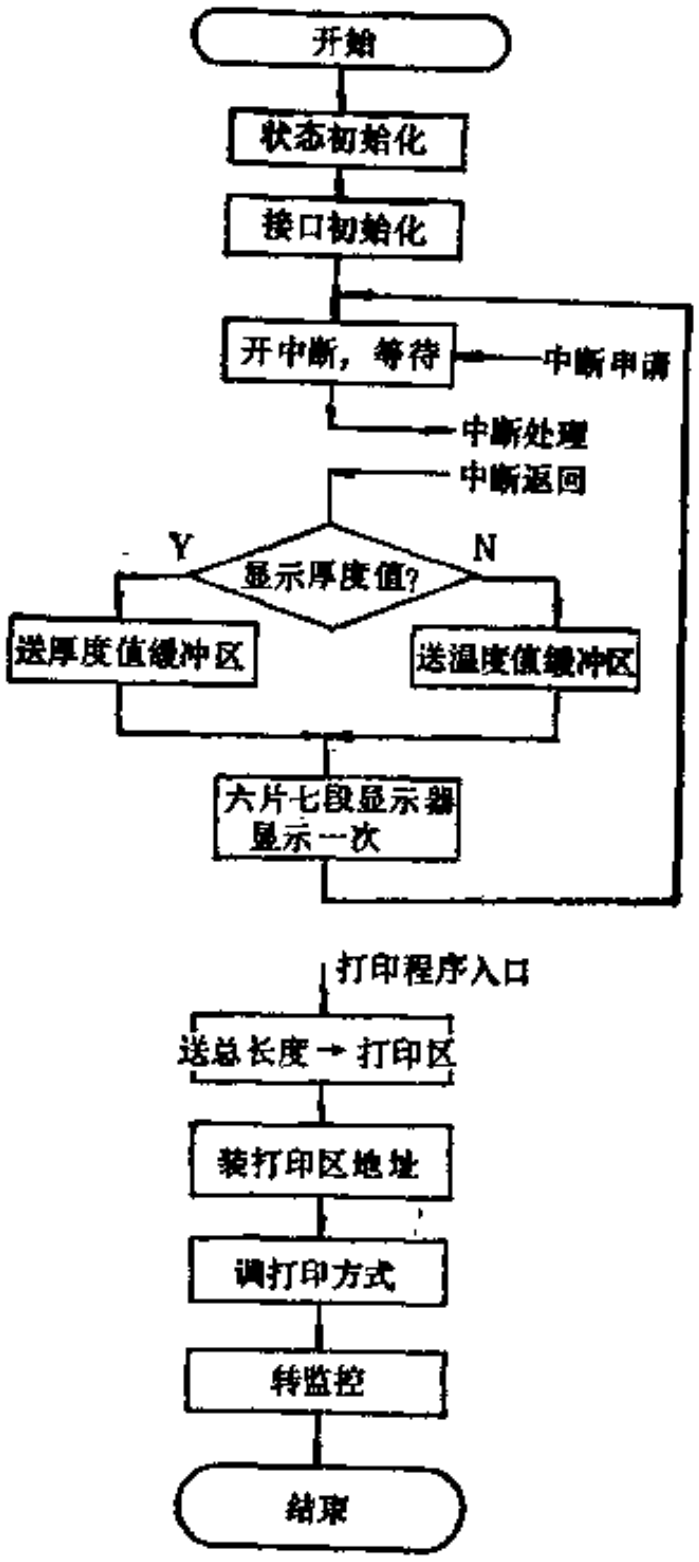


图 6-38　主程序框图

（2）辊筒法　通过一个小辊与包卷在压延辊筒上的胶层的接触而转动，小辊随胶层之厚薄而浮沉。当无胶层（即胶层厚＝0）时，装在小辊芯棒上的指针指向刻度零点，随着胶层厚度增加，压力也增大，经电气放大而得出读数，本法虽不够精密，但可以反映作业过程

的厚度变化。

（3）电气法　利用电阻变化来测知胶层厚度（胶层愈厚，电阻愈大），精确度可达0.001mm。但橡胶的介电常数常因不同配合而异，所以采用本法时需先测介电常数。配方改变，则测定标准也要随着调整，所以缺乏实用价值。

（4）红外线法　利用红外线测厚装置测定橡胶厚度。

此外，有些压延机还有过热水换热器、加料装置、划泡刺孔装置、测厚装置等。

第三节　压延准备工艺

一、热　　炼

混炼胶料在进入压延机之前必须经过预热以达到一定的均匀可塑度，并起补充混炼分散的作用，使胶料柔软而易于压延，能均匀顺利地通过辊筒间隙，获得无泡、无疙瘩的光滑胶片或涂层。这一工艺过程即为热炼或预热，热炼一般在开炼机上进行。

胶料粘度（或可塑度）对压延作业有重要影响，因此供压延用胶料应具有一定的粘度或可塑度。

不同压延作业对压延用胶料可塑度的要求如表6-9所示。

表 6-9　各种压延胶料的可塑度范围

压延方法	胶料可塑度(威氏)	压延方法	胶料可塑度(威氏)
擦胶	0.45～0.65	压片	0.26～0.35
贴胶	0.35～0.65	压型	0.25～0.35

擦胶作业因为需要让胶料渗入布眼空隙中去，所以要有良好的流动性，这就要求有比较高的可塑度；压片和压型作业要求胶坯有较好的挺性，以防在出片后很快变形，所以要求可塑度较低；贴胶则介于两者之间。

在压延中特别重要的是利用胶料的热可塑性。为此，压延胶料的热炼一般分两步进行。第一步称之为粗炼，低温度薄通（因为胶料尚未加热软化）；第二步是细炼，辊距较大，辊筒温度较高。粗、细炼的条件如表6-10所示。

表 6-10　粗、细炼的条件

项　　目	辊距，mm	辊温，℃	操　　作
粗炼	2～5	40～45℃	薄通7～8次
细炼	7～10	60～70	通过6～7次

以上热炼工序都在ϕ360～560mm开放式炼胶机上进行。热炼机的配备，要根据压延机的线速度及压延机规格而定，大致如表6-11所示。

热炼机应尽可能与压延机靠近，为使热炼操作人员看到压延操作，热炼机应排列在与压延机成直角的位置上（图6-39）。

为了使胶料快速升温和软化，热炼机的辊筒速比应该较大，可取1:1.7～1:1.28的范围。通常在粗炼阶段，采用小辊距薄通，然后在细炼阶段以高温(60～80℃)软化不断切卷。

表 6-11 压延热炼机的配置

压延机型号，mm	热炼机	
	规格，mm	台数
三辊φ360×1120	360	3
三辊φ450×1200	460	2～3
四辊φ610×1730	560	3～5

氯丁橡胶对温度的敏感性较高，在压延前的热炼条件应有所不同。热炼时以压光为度，过辊次数要尽量少，辊温也应控制在35～45℃。一般在粗炼之后，即可直接上压延机而不必再经过细炼，总之都是为了防止焦烧。全氯丁橡胶压延胶料热炼条件的控制见表6-12。

为使热炼胶料的可塑度和温度保持恒定，热炼机上的压延存胶应保持一定，热炼机的装胶量最宜水平见表6-13。

胶料在热炼机台上不得保持时间过长，应该常割刀搅和。

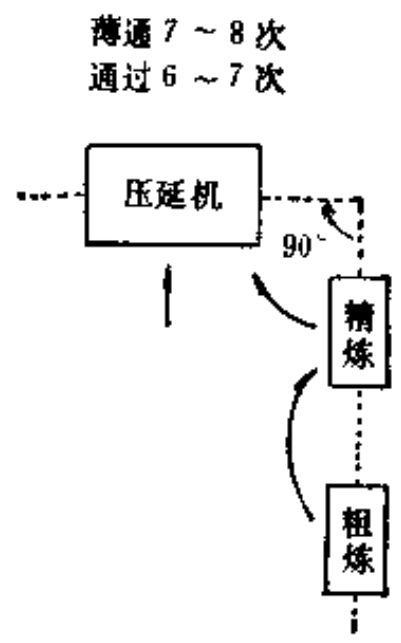


图6-39 热炼机与压延机的布局

表 6-12 全氯丁橡胶的热炼条件

项目	条件	项目	条件
辊距，mm	8±1	前辊	45±5
过辊数，次	4	后辊	40±5
辊温，℃			

表 6-13 热炼机的装胶量

热炼机规格，mm	装胶量，kg
φ400×1070	40
φ460×1220	60
φ560×1630	100

二、供料输送

在热炼机上应装备自动供料、自动翻料、固定切刀等装置，并通过输送带连续向压延机供料。输送带的速度宜略大于热炼机辊筒的线速度。

供料方法对于防止空气混入胶料有着很重要的关系，一般说采用连续供料，则供料量与耗量应相等且添加次数宜多，而每次添加量宜少，这样可以防止空气夹入，如果添加次数少

而每次添加量多，就会导致辊缝处的压延存胶增多，使胶料冷却下来，从而导致厚度变化或出现表面粗糙和严重的空气泡等问题。如果非得采用次数少而添加量多的供料方法则供胶应是厚片状，而且下托承胶板，以尽可能使胶料的冷却缓慢下来。

近年来出现了在热炼机和压延机之间加装压出机的联动装置，由压出机向压延机供料，其优点是连续而且均匀（参见第七章）。

三、纺织物烘干

进行挂胶压延的纺织物(包括已浸胶的)，在压延前都需烘干，以减少纺织物的含水量，提高纺织物的温度，保证压延质量。纺织物的含水率一般应控制在1～2%，含水率过大时会降低橡胶与纺织物的附着力，但过于干燥也会损伤纺织物或使合成纤维纺织物变硬，降低强度。

纺织物的烘干一般在立式或卧式干燥机上进行，干燥机的温度和牵引速度视纺织物的含水率而定。烘干后的纺织物不宜停放，以免吸湿回潮。因此，生产上纺织物的烘干往往与压延机组成联动装置。

四、压延机运转准备工作

开车前对设备进行检查，其重点是：

① 辊筒表面状态，包括位置是否正常、温度是否均匀一致、有无异物或痕纹；

② 查看轴承的回转是否正常，并观察加油状况；

③ 表而温度计、测厚仪器、夹板、卷取轴棒是否准备就绪；

④ 电动机的调速是否正常、回转声有无反常。

上述检查通过后，方可开动压延机，机器的启动应逐步进行，并逐步调节温度。

调节辊距和辊温时应具体考虑胶料的性能（主要是可塑性和焦烧性）及热炼条件等。

在压延开始时，车速应稍慢，要待一切工作如调温、调距、供胶、递布、测厚等全部稳定后，才可正式进行生产。

五、温度控制

控制压延机辊温是保证压延质量的重要一环，这很大程度上取决于胶种。一般说，合成橡胶压延辊温要比天然橡胶低些，上辊温要高于中、下辊温，另外还取决于配方、可塑度、工艺方法、转速及压延方法等。各种橡胶所适用的辊温范围如表6-14。

六、压延作业安全注意事项

压延作业中要注意以下事项。

① 要随时检查安全停车的灵敏度，水、电、汽门是否严密。

② 用于测定辊温时，手指指向必须与辊筒转向相反，手掌不准超过辊筒的水平中心线。

③ 添加胶料时，操作者必须集中思想，两脚站稳，如发现进胶不均匀时，可用木柄顶送。

④ 递进布头时，必须先降速。

⑤ 在压延过程需用手拍打织物时，手应距辊缝20cm以上。

表 6-14　各种橡胶的压延温度

胶　种	工艺方法	辊温，℃		
		上	中	下
天然橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶的并用	贴胶	105	95	60～70
	擦胶	95～105	85～95	85～90
丁苯橡胶	贴胶	50～60	45～70	50～55
通用型氯丁橡胶	压片	50	45	35
	擦胶	90～110	70～90	50
		或90～120	60～70	90～120
天然橡胶与通用氯丁橡胶并用(50:50)	擦胶	60	40	40
		或90～100	80～85	85～95
丁腈橡胶	贴胶	80～85	70	50～60
	擦胶	85	70	50～60
	压片	80～90	70～80	常温
顺丁橡胶		85	76	50～60
		90～105	70～80	80～100
丁基橡胶	贴胶	120～130	140～150	50～60
	擦胶	80～100	70～90	90～110
氯磺化聚乙烯	压片	57～60	48～56	室温
	贴胶	80	90	室温
硅橡胶	压片	50～70	80左右	尽可能冷却
	贴胶	60～90	50～80	110～120
聚硫橡胶	擦胶	40	40	室温
三元乙丙橡胶		50	60	小于40
氟橡胶	压片	80～90	65	冷却
聚氨酯橡胶		65～70	70～75	40～50

⑥　运转过程中，不准从转动部分提取任何物件。

第四节　压 延 工 艺

一、压　　片

很多橡胶制品制造中所需半成品，如胶管、胶带的内外层胶和中间层胶、轮胎缓冲胶片、自行车胎胎面及胶鞋大底等，都是通过压片来制造的。压片就是把混炼胶制造成具有规定厚度和宽度的胶片。胶片应表面光滑，内部无气泡或孔穴，不皱缩，厚度统一。

压片质量要求有如下几点：

①　厚度和收缩要均匀一致；

②　表面必须光滑，不得存在气泡、纹痕；

③　胶料的组织质地必须均匀细致，无压延效应或局部海绵气孔。

（一）工艺方法

代表性的压片工艺方法有两种，一种以普通的三辊压延机进行；另一种是以四辊压延机压片。开放式炼胶机也可以压片，但其厚薄精度低，不能和压延机相比。

压片工艺过程如图6-40所示。其中分中、下辊不积胶（如图中的1和2）和积胶（图中的3）两种方法。中、下辊不积胶时，下辊仅作冷却用，温度要低。中、下辊有积胶时，下辊与中辊温度相接近，或稍低些。有适量的积胶可使胶片光滑和减少气泡，而且胶片的致密性好，但会增大压延效应。此法适用于丁苯橡胶，需注意操作时积胶不宜太多，否则会带入气泡。不积胶法则相反，适用于天然橡胶。否则会增大压延效应。



1　　2　　3

图 6-40　压片工艺示意图

1—中、下辊不积胶；2—四辊压延机压片；3—中、下辊有积胶

如果压片厚度为2～3mm，采用上法比较理想，但规格要求十分精密时，最好采用四辊压延机压片，厚度范围可达0.04～1.00mm。

（二）工艺要点

压片时应注意控制的工艺要点主要有辊温、辊速和胶料可塑度等。

1．辊温

适当的辊温是保证压片顺利进行的首要条件，辊温决定于胶料性质。通常含胶率高的或者弹性大的胶料，辊温应高些；含胶率低的或弹性小的胶料，辊温宜低些。为了使胶片在辊筒间顺利移动，各辊筒应有一定的温差。例如，天然橡胶容易粘热辊，胶片由一个辊筒移到另一辊筒时，后者的辊温就应高些；而丁苯橡胶则相反，它对辊筒的粘附力随辊温降低而增大。因此，辊温的顺序应与天然橡胶相反。表6-15列出了各种橡胶压延作业的辊温。

表 6-15　各种橡胶压延作业的辊温

单位：℃

胶　种	上　辊	中　辊	下　辊
天然橡胶	100～110	85～95	60～70
异戊橡胶	80～90	70～80	55～70
顺丁橡胶	55～75	50～70	55～65
丁苯橡胶	50～70	54～70	55～70
丁腈橡胶	80～90	70～80	70～90
氯丁橡胶	90～120	60～90	30～40
丁基橡胶	90～120	75～90	75～100
三元乙丙橡胶	90～120	65～85	90～100
氯磺化聚乙烯橡胶	80～95	70～90	40～50
二元乙丙橡胶	75～95	50～60	60～70

2．胶料可塑度

可塑度大，流动性好，容易得到光滑的胶片。但可塑度太大，又容易产生粘辊现象。可塑度小，则压片表面不光滑，收缩率大（见图6-41）。

3．胶料含胶率

含胶率大，胶料压片时收缩大（见图6-42）。

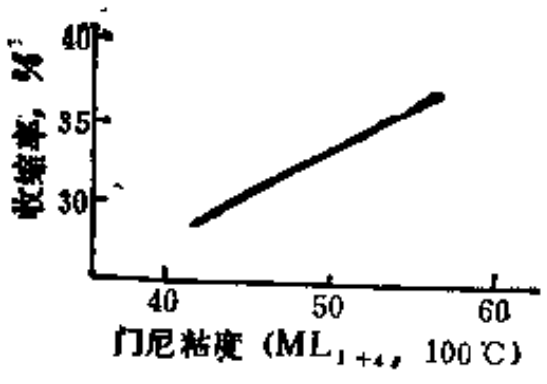


图 6-41 收缩率与门尼粘度的关系

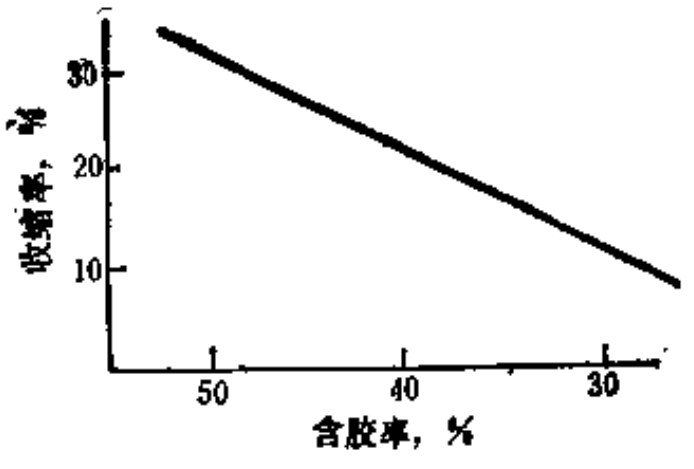


图 6-42 收缩率与含胶率的关系

4．辊速

辊速快、生产能力大。但辊速应根据胶料的可塑度决定，可塑度大者，辊速可快些；可塑度小者，辊速应慢些。

辊筒之间有一定速比，这有助于排除气泡，但对出片的光滑度不利。为了既能排除气泡，而又不致于影响胶片的光滑度，通常在三辊压延机中采用中、下辊等速，而中、上辊低速比的办法。进行压片操作时，发现问题要随时采取适当措施，并应注意以下几点：

① 胶料的含胶率高，辊温也应相应提高；

② 胶料越软（可塑度越高），辊温应越低；

③ 胶料越厚，辊速应愈低，相反，辊速应高些；

④ 当胶料中夹入空气时，辊温应降低；

⑤ 胶片表面出现毛糙时，应提高辊温；

⑥ 遇到压延胶片收缩大的情况，应设法调整配方，增加物理增塑剂和填充剂用量；

⑦ 供料以量少而勤加为宜，加料必须均匀，不能时多时少，务使压延存胶保持一定量（最好做到连续供胶），压延存胶的两端应尖一些，以利于空气排出；

⑧ 出片后的卷取采用逐步降温冷却；

⑨ 发现粘辊现象时，在天然橡胶中应迅速采取辊筒降温措施，在合成橡胶中则提高辊温，或者在辊筒表面撒敷硬脂酸锌；

⑩ 胶片表面起波纹时说明辊温太低，应提高辊温，但也可能是转速太高所引起的；

⑪ 在压延效应比较显著的情况下，应提高压延辊温，使其高于热炼温度；

⑫ 压延机挡板外侧的碎胶，容易引起焦烧，应及时送去回炼。

（三）常见质量毛病及排除方法

压片工艺中常见质量毛病是压延效应、内部气泡、表面不光和厚度不均等。

1．压延效应

由于橡胶分子及针状、片状配合剂经压延后呈定向排列，因此使压延胶片产生纵横方向的各向异性，具体表现为纵向强力大于横向强力，而横向伸长则大于纵向伸长，在胶料的停放与硫化中，纵向收缩比横向收缩大，这就是压延效应。这种效应与压延温度、转速、辊筒速比及胶料性能均有关。

从加工角度考虑，希望在压片时尽可能消除压延效应，否则会影响半成品形状，给操作带来困难，而且造成制品强力分布不平衡，可采用以下措施来减少压延效应。

① 缩小上下辊筒温差 下辊最好采用逐步降温，骤冷最易导致压延效应。辊筒温差对

天然橡胶的压延效应如表6-16所示。

表 6-16　压延机辊筒温差和压延效应的关系

中、上辊温，℃	下辊温，℃	拉伸强度，MPa		伸长率，%	
		纵　向	横　向	纵　向	横　向
80	25	1.15	0.24	140	497
80	35	0.83	0.17	164	514
80	45	0.62	0.15	237	558
80	55	0.32	0.14	271	364
80	65	0.23	0.14	463	472
80	80	0.17	0.14	485	500
90	85	0.56	0.17	275	535

② 降低辊速　厚胶板压片采用这一措施，最为有效。

③ 提高热炼机辊温　提高热炼机辊温，可提高胶料的可塑性，以胶料不粘辊为度。

④ 降低含胶率　增加填充剂用量，但不得使用粒子形状的具有各向异性的填充剂如碳酸镁、陶土、滑石粉等。

对已经产生的压延效应，也可以设法予以消除，主要方法是对压延胶片加热，促进分子运动而破坏其排列的规则性，为此可将胶片置于工作台上加热一定时间，或将它驱经一红外线照射室。在制造需要纵横方向强度不一致的产品时，则可以利用压延效应，选用滑石粉、碳酸镁和陶土等具有各向异性的填充剂。

2．气泡及其消除方法

压延胶片若有气泡存在会影响产品质量，所以是压延工艺的一项具体问题。产生气泡的原因很多，如胶料中配合剂含水率高、软化剂挥发性大、压延温度高、积胶过多，或胶卷放入的方式不当、返回胶含水多、压延胶片太厚等。细粒子补强填充剂吸附了大量气体也会把它们带到混炼胶中而形成气泡，一般当温度升高时，气体体积是膨胀的，例如在80℃压延温度下，少量气体就足以形成大量的气泡。消除气泡的措施如下。

① 停放胶料　在塑炼、混炼、压延各工序之间，给予一定的停放时间，因为在冷却过

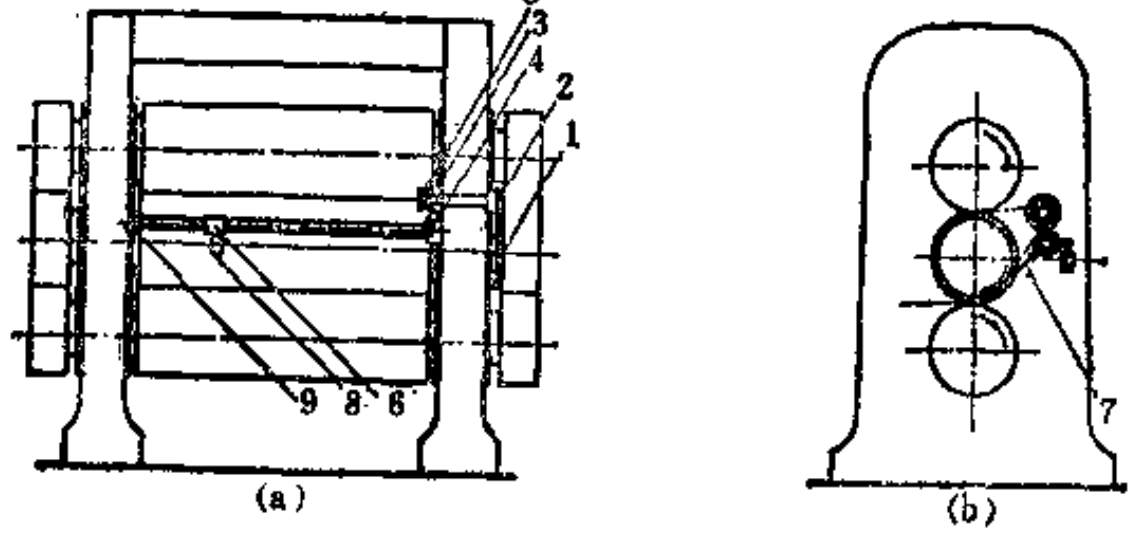


图 6-43　压延机刺泡装置

（a）刺泡工作情况；（b）刺泡装置示意图；

1—主动大链轮；2,3,4—小链轮；5—离合器；6—滑动刺泡针座；7—刺泡针；8—重砣；9—轴承座

程中，空气在胶料中的溶解度也随之减少而逸出。

② 采用刺泡装置 这种装置安装在普通压延机上，如图6-43所示。

压延机运转时，通过机械手段以直径5mm的尖头针沿轴向在包辊胶表面作周期性的往复划缝，把在胶片里面的空气及时导出。实践证明，使用此种装置，需掌握好以下几点。

第一，针刺移动速度与辊筒线速度之比宜为1:3.3，速比过大，削弱刺泡效果；过小则会出现缺胶现象。

第二，刺泡装置必须和辊筒联动。

第三，刺针方向应和压延旋转方向一致。

③ 设置辊速差 上下辊若以不同转速回转时，由速度差面引起的摩擦有助于将内包空气驱出，但是这对出片光度是不利的。因此一般三辊压延机的中、下辊采用等速，而上、中辊之间设置速度差，这样既能起到除泡作用又不影响半成品的表面光滑。

④ 适当安排压延存胶 在辊缝处保留一定的压延存胶，可以防止空气进入，原来存在于胶料中的空气也可借压延存胶回转而排出，是除气的有效措施。图6-44中1的中、下辊之间没有压延存胶，空气甚易进入而导致气泡，2和3因为有压延存胶，气泡就可减少。

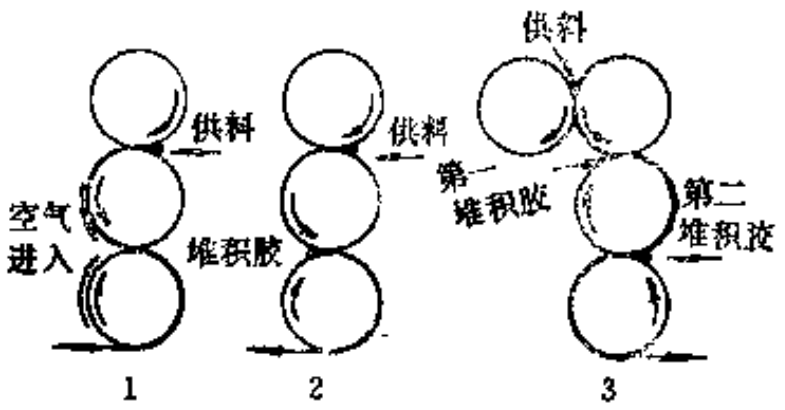


图 6-44 压延存胶对除气的作用

1—无压延存胶；2,3—有压延存胶

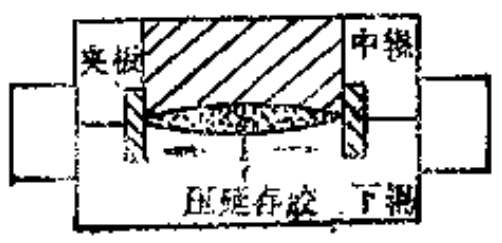


图 6-45 压延存胶的适宜形状

压延存胶的形状，以防锤形（两头尖，中间大）为最宜，可以把空气和杂质从中央驱向两端（见图6-45）。

压延存胶的除气效果还跟胶料配方有关，一般来说，含胶量以40%左右为佳。含胶量过高，胶膜强力较高除泡便不易；含胶量过低则挺性差，不能很好回转且易粘辊，故配方中宜加石蜡、机油之类的润滑剂，以防粘辊。

3．表面不光皱缩和痕纹

主要原因是胶料可塑度低、收缩率大、胶料与返回胶配比不均、混炼不均（以致胶料本身软硬不一）、收缩不一致等。另一方面，出片表面粗糙是由于辊筒表面光洁度不够，或在压延过程中受了损伤，所以辊筒的表面应保持一定光滑度（特别是中、下辊），面且要镀铬，以提高其牢韧度。

表面痕纹有两种，一种称作“齿轮纹”，是齿轮传动啮合不够精密引起，呈横条状。另一种是“冷斑”，呈V字形，是辊温过低或可塑性不足所引起，只要提高辊温及可塑度即可消除（见图6-46）。

4．胶片厚度不均

主要原因是胶料可塑度小、辊温低、压延速度大、胶料有自硫胶粒等。

5．胶片厚度不均

主要原因是胶料可塑度不均；因胶温波动大，产生收缩不均；另外，操作时两侧辊距不一致，或卷取松紧不一等也会影响胶片厚度。

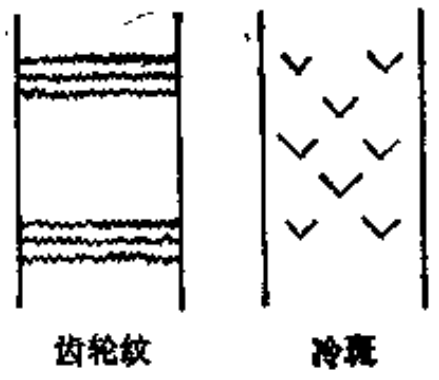


图 6-46 压延胶的表面痕纹

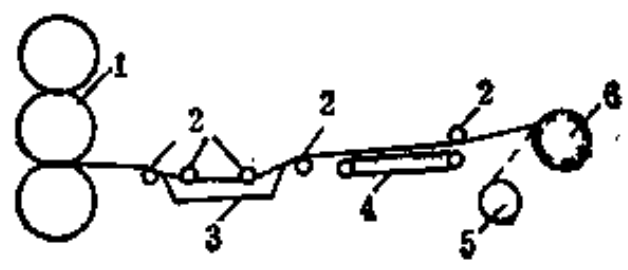


图 6-47 水槽冷却流程

1—胶料；2—导辊；3—水槽；4—输送带；5—垫布；6—卷取辊

6．冷却与卷取

冷却的目的是防止胶片自硫，使胶料恢复疲劳，起到收缩一致的作用。冷却与卷取的方法要根据胶料性能及工艺要求而定，一般分为以下几种。

（1）水槽冷却 适用于易焦烧胶料，冷至35～50℃后存放，装置见图6-47。

（2）敷粉卷取 有些胶片不需要粘贴及模型硫化（比如胶板），可在紧接压片之后涂撒粉状隔离剂，见图6-48。

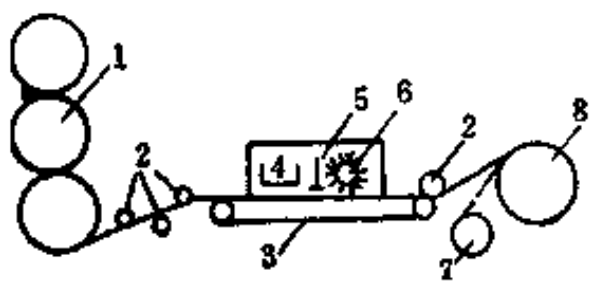


图 6-48 敷粉卷取流程

1—胶片；2—导辊；3—输送带；4—隔离剂振动筛；5—软布擦板；6—圆毛刷；7—垫布辊；8—卷取辊

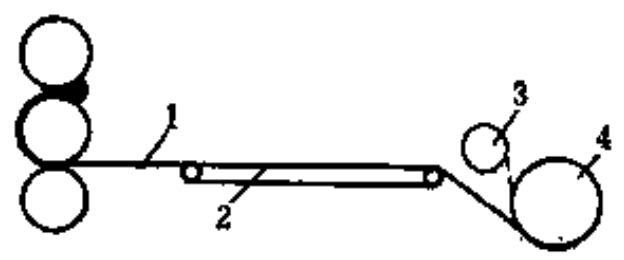


图 6-49 压延胶片自然冷却

1—胶片；2—输送带；3—垫布辊；4—卷取辊

（3）自然冷却 有些胶片要求纵横方向强伸性能一致（如球类胶片）这就要防止压延效应。对此水冷法是不适宜的，最好采用冷却过程比较长的自然冷却。其过程如图6-49所示。

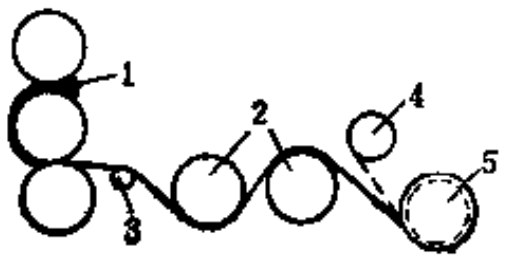


图 6-50 压延胶片冷却鼓冷却

1—胶料；2—冷却鼓；3—导辊；4—垫布辊；5—卷取辊

（4）冷却鼓冷却 自然冷却装置占地较多，在冷却线上设置一些导热快的中空冷却鼓能缩短冷却路线而同样起到冷却作用，示意如图6-50。

（四）各种橡胶的压片特性

1．天然橡胶

天然橡胶的压片辊温，大致上可参考表6-14，但是具体又和产品和含胶量有关，例如天然橡胶不同制品压片辊温可参考表6-17。

表 6-17　天然橡胶压片温度

产品品种	含胶率，%	温度，℃		
		上　辊	中　辊	下　辊
工业制品	85	75	72	15
	60	62	60	15
	25	45	45	15
球胆	75	95	90	15
	50	75	75	15
薄胶板	75	90	90	15
	45	75	75	15
热水袋	60	75	70	15

2．合成橡胶

与天然橡胶相比，合成橡胶在压片工艺上有以下的特点：

①　表面光滑性差，所得胶片表面粗糙不平；

②　收缩性一般比较大；

③　规格（厚薄、宽窄）不易控制；

④　气泡多，这主要是收缩快所引起的（在收缩比较快的情况下裹入空气），此外，合成橡胶的透气性比天然橡胶为小，所以除泡比较困难；

⑤　大部分合成橡胶（氯丁橡胶除外）不易粘辊。

（1）丁苯橡胶　总的来说与天然橡胶相比，丁苯橡胶压片上存在的问题是收缩性大，表面粗糙，气泡多而难排除。在丁苯橡胶品种中低温聚合者优于高温聚合者。充油丁苯橡胶优于不充油丁苯橡胶。凝胶的生成对压延没有不利影响，反能使出片光滑。配炼方面，光靠塑炼是不能解决收缩问题的，还需添加操作油、古马隆等增塑剂，油膏、沥青、精制沥青也可作为良好的增塑剂，填充剂方面以粗粒为佳（如碳酸钙）。

（2）氯丁橡胶　在压延加工中具有弹性大（具体反映为收缩率大，为30～35%，而天然橡胶仅为5～10%）、易焦烧、易粘辊等问题。造成这些问题的根本原因是氯丁橡胶分子本身的高度结晶性及对温度的敏感性。随着温度升高，结晶熔融，出现相态的转变，从而构成氯丁橡胶的三个态。在70℃以下时为弹性态（或结晶态），此时胶料相当于天然橡胶的塑化状态，能很好地出片，且没有裹入空气的可能，在这样温度条件下进行出片，加工较易，但不易获得厚度准确、表面平滑的胶片。温度为70～90℃时，胶料自粘性最小，但粘辊程度加重，最易发生粘辊，此时为颗粒态。当温度为90℃以上时，氯丁橡胶由颗粒态转变为可塑态，胶料的弹性完全消失，故几乎没有收缩性。此时获得压片最光滑，收缩亦最小，但甚易焦烧。

从加工角度考虑，如果压片精度要求不高，为了防止粘辊和焦烧问题，可采用低温压片（即控制在弹性态）；反之如果压片规格要求很高或对表面光度要求很高时，应采用可塑态的高温压片。总之，要避开颗粒态。

通用型氯丁橡胶适用的压片温度如表6-18。

54—1型氯丁橡胶的粘辊倾向低于通用型，可采用如下条件：

上辊　90～100℃；中辊　60～65℃；下辊　30～40℃或90～120℃。

54-1型氯丁橡胶的压片收缩率比通用型为大，如表6-19所示。

表 6-18　通用型氯丁橡胶压片温度

单位：℃

辊筒	弹性态压片	可塑态压片
上	35～50	90～120
中	40～50	65～100
下	35～45	25～40或90～120

表 6-19　通用型与54—1型氯丁橡胶的压延收缩率对比

项　目	54—1型	通用型
纵向收缩率，%	0.92	11.75
横向收缩率，%	2.1	5.8
厚度增加率，%	11.28	16.66

根据实践，通用型氯丁橡胶进行压片，应着重掌握以下几个环节。

① 压片辊温应严格掌握，特别是压1.5mm以下的薄胶片时，辊温必须低于55℃，否则会粘辊。

② 热炼温度也要适当低些，热炼机辊温以45±5℃为宜，热炼时间以压光为度，不宜太长。

⑧ 混炼胶的可塑度应保持在0.4以上。

④ 为了防止粘辊，可在氯丁压延胶料中，掺用5～10%的天然橡胶或加入20%左右的油膏。

氯丁橡胶与其它胶料并用时，压片温度可以放宽，现举数例于表6-20。

表 6-20　氯丁并用胶的压片温度

单位：℃

辊筒 \ 并用胶	天然橡胶/氯丁橡胶 70:30	氯丁橡胶/天然橡胶 90:10	氯丁橡胶/天然橡胶 50:50	氯丁橡胶/丁腈橡胶 50:50
上	90～95	50	60	80
中	80～90	45	40	90
下	85～90	35	60	40

为了有效地克服粘辊现象，除了控制辊温外，还得防止热炼时间过长或返回胶掺用量过多。

如上所述，氯丁橡胶压片时，在辊温方面还存在着这样一个矛盾，即辊温低，粘辊程度轻，但收缩率也大。所以对厚度要求很严的压片任务，应采用可塑态温度。表6-21是氯丁橡胶压延操作的三种典型辊温条件。

表 6-21　几种典型的氯丁橡胶压延辊温条件

单位：℃

辊　筒	低温（通用型适用）	中温（54-1型适用）	高温（通用型及54-1型都适用，供精密压片用）
上	52	88	98～110
中	47	65	65～98
下	冷	49	49

（3）丁腈橡胶　丁腈橡胶压片最为困难，最大问题是收缩剧烈和表面粗糙。但如热炼时间增长，配合方面适当注意，仍可做到顺利压片。应该多量（100份）配用软质炭黑（半补强炉黑或热裂法炉黑）或活性碳酸钙等补强填充剂，还要配用50份左右的增塑剂，辊温应比天然橡胶低5～10℃。由于丁腈橡胶易粘于冷辊，故压片时要求中辊温度低于上辊。推荐温度如下：

上辊　60～75℃；中辊　35～50℃；下辊　50～60℃。

如果遇到粘辊时可略提高辊温，使橡胶受热而收缩，从而产生脱辊倾向。

丁腈橡胶压延时应注意以下事项：

①　配方中的填充剂量不得低于50份；

②　为了防止气泡及表面不光，供胶应采用大片添加；

③　一般丁腈橡胶压片收缩率为10～20%。

丁腈橡胶压片时的常见质量问题与原因如下。

①　表面不光滑　形成原因有热炼不充分、热可塑性不够、压延温度不当，配方不当等。

②　气泡　形成原因有热炼温度过高，回炼时间过长，压延温度波动及续胶方式不恰当等。

（4）顺丁橡胶　跟其它合成橡胶一样，顺丁橡胶的压延收缩性较大，如与天然橡胶并用，则可改善。此外收缩率与其顺式结构多寡亦有一定关系，高顺式在低温下收缩较小，而低顺式在高温下收缩较小。表6-22所列是顺丁橡胶在压延中可能遇到的问题及克服方法。

表 6-22　顺丁橡胶压延问题及解决方法

存在问题	造成原因	方　法	存在问题	造成原因	方　法
胶面有颗粒状气泡	1．填胶量过大 2．粘度太高	1．调整辊距或辊温 2．加用物理增塑剂	脱辊	辊温不合适	降低包胶辊温度
条纹状印痕	转速不合适	降低转速	粘辊	1．辊筒速比不恰当 2．配方不合适	1．调整速比 2．调整配方

（5）三元乙丙橡胶　易粘辊，压片加工困难，容易发生掉皮和不光等问题。解决方法是热炼时采用低温多次回炼，将胶料中的水分除尽。

当填充剂和油类的用量比较小时，压延操作温度以控制在40～50℃和90～124℃这两个范围为宜。采用低温范围时胶料收缩大，易产生气泡。采用90℃以上的高温范围可改善高填充胶料的工艺性能，当采用120℃左右的温度时，可以制得几乎没有收缩的平滑胶片。

压延机各辊筒的温度条件如下：

上辊　90～100℃；中辊　80～90℃；下辊　90～120℃

配合方面，应配入适量的操作油及炭黑，含胶量愈高，压片作业愈感困难，气泡也愈易产生，出片厚度低于1mm时不易产生气泡。

（6）氯磺化聚乙烯　压延操作的辊温条件随配方不同而有很大差异，一般在60～90℃范围内。辊筒一般不等速。上辊温度比中辊约高10℃。辊温低些对去除胶片中的气泡有一定效果，温度过高造成胶料软化，容易粘辊。为了克服粘辊，低温操作时使用硬脂酸和石蜡，高温操作时使用聚乙烯。供给压延机的胶料温度应与中辊温度相同。胶料柔软后单纯靠压延机难以去除气泡，故应在热炼过程中尽可能地将气泡排除。常用作隔离剂的硬脂酸锌会降低

氯磺化聚乙烯的耐热性，故不宜使用。压延出片厚度可到1mm左右，更厚的须采用层贴合方法来制备。层贴合时一片热另一片冷的也可以粘合得好。压延条件示例如下：

	上辊	中辊	下辊
胶布贴胶	93～104℃	82～93℃	温
压延胶片	27～38℃	27～38℃	温
层贴合	93～104℃	43～54℃	温

（7）丁基橡胶　由于气密性比天然橡胶好，所以压延时排气比较困难，另外胶的弹性大、收缩率大，胶片易出现针孔及表面不光等毛病，因此宜采用高温压延。常采用的两种压延辊温条件如下：

上辊　95～110℃，80℃；中辊　70～80℃，85～90℃；下辊80～105℃，50℃。

如果丁基胶料采用酚醛树脂与氯化亚锡硫化体系时，对压片更为不利，粘辊现象和辊筒表面的腐蚀（氯化亚锡分解气体所致）都较严重。配用高速机油或古马隆及高耐磨炉黑可以得到改善。另外，如遇到粘辊情况时，可降低辊温或者在辊筒表面洒敷滑石粉、硬脂酸锌。

在丁基压延胶料配方方面，填充剂用量应多一些。为了消除气泡，可提高热炼温度。

为了防止丁基橡胶压片半成品互相粘结，压片后需充分冷却并两面涂隔离剂。

（8）硅橡胶　压延前需经热炼，但热炼温度不宜过高，时间不宜过久，否则易在压延过程中出现粘辊。由于硅橡胶有粘附冷辊的倾向，故压延机上辊应加热到50～70℃（以不超过70℃为宜，否则产生过氧化物分解）。辊温宜作如下控制：

上辊　50～60℃；中辊　室温；下辊　水冷却。

为了防止气泡产生，在中、下辊之间的辊缝应保持压延存胶。

压延速度范围一般为1.5～3m/min。该速度大小主要取决于胶料强度和胶片能顺利离开辊筒，它对生产效率影响很大。胶片或胶布离开辊筒角度应适当。卷取轴安装位置应低于压延机下辊顶部，以保证胶片或胶布能顺利离开压延机辊筒。三辊压延机只适于单面覆胶，四辊压延机适于双面覆胶。

用聚酯薄膜作压延隔离层时，为使硅橡胶顺利地传递到薄膜上，应对聚酰薄膜的光滑表面进行消光处理。

（9）氟橡胶　热炼温度应控制在40～50℃，胶片厚度2～3mm，压延时辊筒要采用高温：上辊90～100℃，中辊50～55℃，下辊冷却。

（10）聚硫橡胶　应采用低温压延，适宜辊温如下：

上辊　43℃；中辊　40℃；下辊　室温。

压片厚度不得超过0.8mm，辊速要求一致。

二、贴　　合

贴合是通过压延机将两层或两层以上同种或异种未硫化胶片重合在一起成为一层胶片的作业，它一般用于如下场合：

① 制造较厚而要求较高的胶片，必须由数层薄胶片贴合至所需厚度。

② 胶料的含胶量高，除气特别困难的场合；

③ 气密性要求特别严格的中空橡胶制品；

④ 两种不同的胶料合在一起；

⑤ 夹胶布的制造。

（一）工艺方法

贴合工艺方法有以下几种。

1．两辊压延机贴合

用普通的等速两辊开放式炼胶机能进行贴合作业。两辊贴合的优点是贴合厚度可达到5mm，但不适于1mm以下的精密贴合，另一个优点是气泡形成的机会少。此外辊温、辊速、压延存胶量等控制都比较简单，缺点是精密度差。

2．三辊压延机贴合

最常用的三辊机贴合如图6-51(a)所示，预先出好的胶片（称之为第一次胶片）与垫布一起卷取在卷取装置上。当其通过压延机下辊时，与新出片的第二次胶片经过压辊作用而贴合，再经导辊卷取。

采用此法贴合时，要注意以下几点：避免空气混入；两种胶片的温度和可塑度要尽可能接近；送胶与卷胶的速度要求一致；压辊应外覆胶层，其直径宜为压延机下辊的2/3。

另一种三辊机贴合作业用带式牵引装置来代替加压辊，第一、第二次胶片在两层带之间受压贴合，贴合效果比加压辊好（因为后者是点接触），其装置如图6-51(b)。

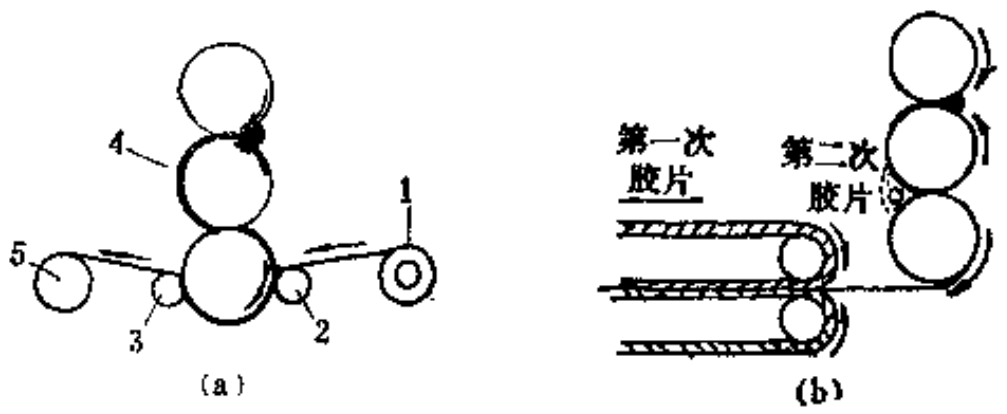


图 6-51　三辊贴合之一

1—第一次胶片；2—压辊；3—导辊；4—第二次胶片；5—贴合胶卷取辊

3．夹胶雨布贴合

夹胶雨布也可以按贴合的原理操作（见图6-52），其步骤如下。

① 先将坯布通过干燥辊干燥，然后用刮浆机涂胶，所用胶布分里层与外层两种。

② 将热炼胶割成小卷，送上三辊压延机的上辊缝，中辊包辊胶厚度为0.15～0.20mm。

③ 外层布递向下辊缝和胶面直接贴合，然后再送到压合辊与里层布贴合即成。

4．四辊压延机贴合

四辊压延机贴合作业效率高，质量好，规格精确。常用的四辊压延作业有如下两种。

① Γ型四辊压延机贴合　供料间隙在1.2处（见图6-53）。

② Z型四辊压延机贴合　采用轴交叉法，四个辊筒各由万向接头连接，相当于各自独立的两台开放式炼胶机分上下两段进行，故容易做到精密出片，能完成Γ型压延机所不能完成的一些贴合任务。标准Z型压延机用输送带在辊缝的上方供料，适用于薄壁制品。倾斜式Z型四辊压延机由于便于加料，适用于规格多样化、需经常调整的工业制品。

（二）工艺要点

① 贴合时对胶料的要求与压片时一样，应对辊筒有适当的粘着性缩小，表面光滑平整，胶片与胶片之间有粘合性。

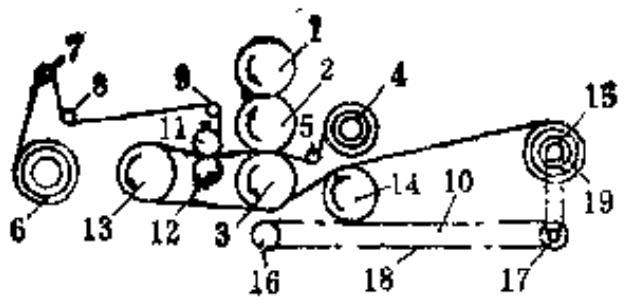


图 6-52 夹胶雨衣布的贴合

1,2,3—压延机上、中、下辊；4—外层布卷；5,9—分布轮；6—里层布卷；7—托辊；8—压辊；10—加压螺旋；11，12—压合辊；13、14—冷却辊；15—夹胶布卷；16—动力轴；17—皮带轮；18—传动带；19—自动卷布机

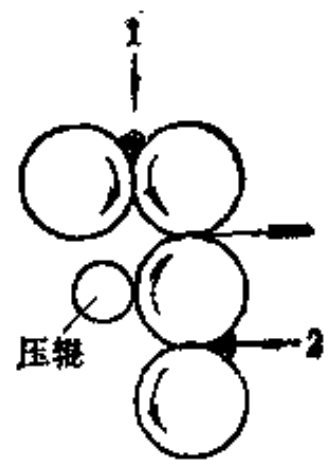


图 6-53 Γ型四辊压延机的贴合作业

② 贴合胶片之间的可塑度必须一致，否则就会产生脱层、起皱等问题。

③ 异种胶片贴合时，两者的收缩率和硫化速度等应相互配合适当。

④ 在贴合配方和厚度都不同的两层胶片时，由于可塑度和收缩率的不一致，往往很容易出现气泡、起皱或其它外观质量问题，比较好的克服方法是所谓“同时贴合法”，即胶片从压延机出来后立即进行贴合，这样可以利用新鲜表面的易粘合性，做到完全密着，并能防止空气进入。但此法压延效应较大。

三、压　　型

压型作业主要用于制备大底、力车胎胎面、胎侧等带花纹的坯胶，所用的压延机备有一个或一个以上表面刻有一定图案的辊筒用来压制出具有一定断面形状的带状胶片。

（一）工艺方法

压型工艺过程可用两辊、三辊、四辊压延机进行，但其中必须有一个或数个辊筒刻有花纹。由于刻花纹辊筒调换频繁，故压型压延机的结构宜小而简单。

新的压型辊筒表面经过淬火硬化处理，若再用镀铬处理，即能获得优良的压型件。辊筒刻花要掌握如下的要点：

① 沟槽的深度，线条的走向，均应利于空气的散逸；

② 便于积垢的消除工作；

③ 花纹的深度要求一定；

④ 有利于胶料合理地淌入及挤出。

1．两辊压型

有两种形式，如图6-54所示。

2．三辊压型

有三种形式，如图6-55所示。

3．四辊压型

也有三种形式，如图6-56所示。

（二）工艺要点

压型工艺要点与压片大致相似。但压型要求规格准确，花纹清晰，胶料致密，因此对胶

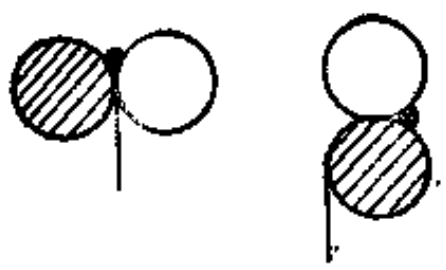


图 6-54　两辊压延机压型

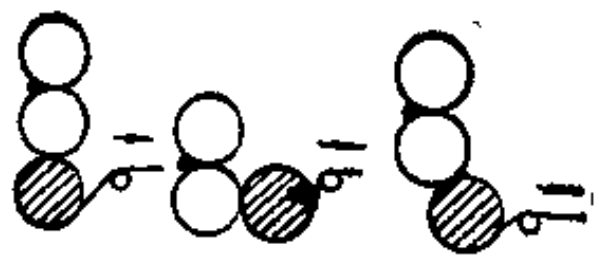


图 6-55　三辊压延机压型

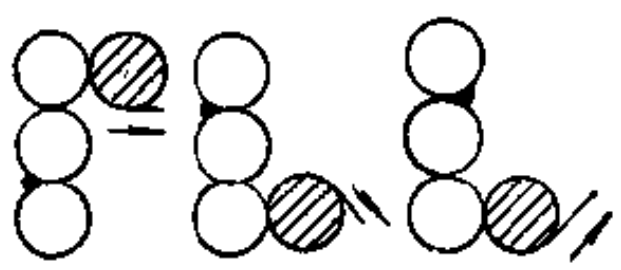


图 6-56　四辊压延机压型

料配方及工艺条件都有特殊要求。具体说来，对配合、预热、压延和冷却的要求如下。

（1）配合　应控制含胶率。由于橡胶有弹性复原特性，故含胶率太高的胶料，花纹形成后易于消失，不宜于压型，所以配方中应添加多量填充剂和适量的物理增塑剂。配用再生胶与硫化油膏也可防止花纹塌扁，各种配合剂中要慎防金属屑混入，以免损伤花纹。

压型时主要不能靠压力来造型，而要利用胶料的可塑性，故辊筒左右的压力要均衡，胶料要有一定的可塑度。

应当控制胶料的收缩率，一般应在10～30%之内，视配方而异。

（2）预热　要严格管理，对胶料的塑混炼、停放、返回胶掺合比、包卷次数以及预热温度等条件均应保持恒定。

（3）压延工艺制造　有时为了使花纹清晰、平滑，可采取提高辊温、降低转速或急冷等措施。

（4）冷却　一般的压延作业（如压片、贴合、挂胶）完成后为了防止胶料收缩和变形，采取逐步降温，但在压型时，则与之相反，要采取急冷，原因是压型件一般都比较厚，冷却速度难以均一，急冷反而可以使花纹定形，防止塌扁变形，但凹入处的积水需用热风吹干。

四、纺织物贴胶和擦胶

贴胶与擦胶是借助于压延机为纺织材料（帘布、帆布、平纹布等）挂上橡胶涂层或使胶料渗入织物结构的作业。贴胶与擦胶的区别在于辊筒有无速比。贴胶是用辊筒转速相同的压延机在织物表面挂上（或压贴上）胶层；擦胶则是通过转速不等的辊筒，使胶料渗入纤维组织之中，贴胶和擦胶可以单独使用，也可以结合使用。此外，涂胶和浸浆也可以在织物上挂胶，但是每次所得之附胶量少，效率上无法与压延比拟。

帘布或帆布挂胶的目的，是使纺织物线与线、层与层之间互相紧密地结合成一整体，起到共同承担外力的作用。使用中减少织物材料相互摩擦，使应力分布均匀。而且，经挂胶后的纺织物，还可提高弹性、防水性，增加成型粘性以保证制品具有良好的使用性能。

贴、擦胶基本要求是：

① 胶与布之间的附着力要大，胶的渗透性要好，以避免脱层；

② 胶料对织物的隔离要达到良好的状态，也就是说，胶料要填满线缝之间的空隙；

③ 胶层厚薄一致，不得起皱、缺胶，轧坏等；

④ 胶层不得有焦烧现象。

织物挂胶方法主要有三种：贴胶、压力贴胶和擦胶。

（一）贴胶

贴胶作业是使织物（坯布或经浸胶、擦胶、涂胶的胶布）和胶片同时通过等速回转的辊筒间隙，在辊筒的压力作用下，贴合成为覆有一定厚度胶层的挂胶织物。贴胶作业通常采用三辊压延机（单面贴胶见图6-57）或四辊压延机（双面贴胶见图6-58）进行。四辊双面贴胶（二贴）在轮胎工业中广泛采用，如与浸胶结合的话，则效率较高。但应注意掉皮现象。等速贴胶的优点是速度快、效率高，对织物的损伤小；缺点是胶料不能很好地渗入布缝，故布与胶附着力较低，而且两胶层之间有空隙，容易产生气孔。

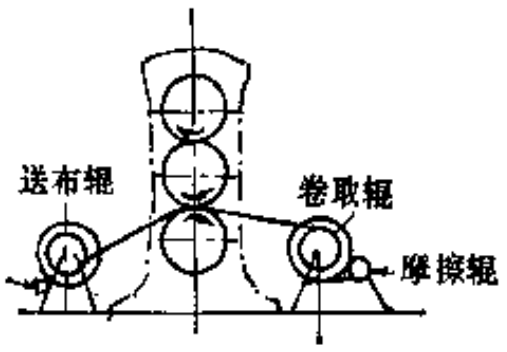


图 6-57 三辊压延机单面贴胶

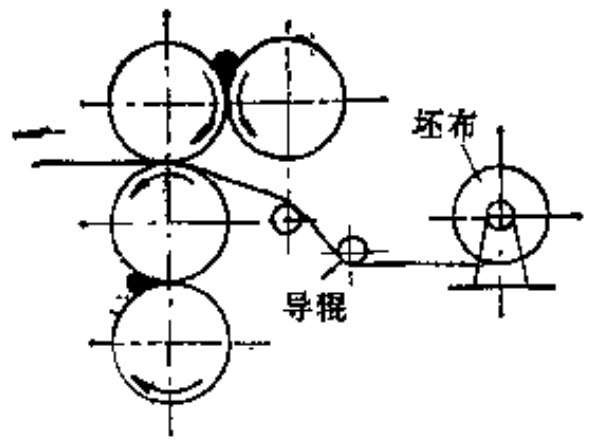


图 6-58 四辊压延机双面一次贴胶

有时，也可用两台三辊压延机进行双面贴胶作业，如图6-59所示。

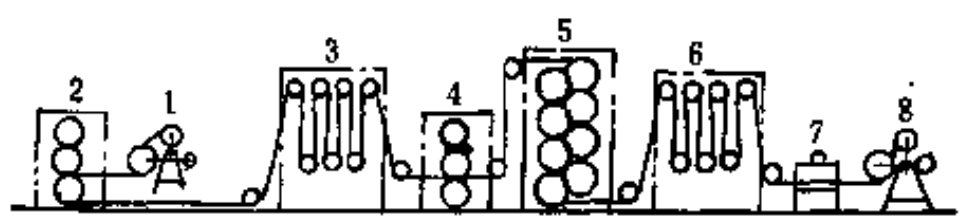


图 6-59 两台三辊压延机双面贴胶

1—坯布送布架；2—三辊压延机（第一面贴胶）；3—储布器及翻布装置；4—三辊压延机（第二面贴胶）；5—冷却架；6—储布器；7—称量台；8—双面胶布卷取架

1．贴胶工艺方法

（1）贴胶前的准备作业 主要包括织物干燥、浸胶等操作。

a．织物干燥 布层的烘干与保温对贴胶质量关系极大，水分过多会降低附着力；过少又会使布料发脆。此外，织物的干燥加热还有助于胶料对布的渗透（通常含水率控制在1.5～3.0%）。干燥作业通常在压延机前的立式干燥机上进行。干燥温度视纤维材料而异：

棉 130～140℃；人造丝 140℃以上；聚酰胺不干燥，天热时不加热（冷辊即可），否则易掉布。

干燥好的织物应迅速提供压延机使用（一般不超过1 h，布卷内温度不得低于60℃）。

b．织物浸胶 织物经过浸胶后，胶浆浸润并渗透到线缝结构中去，能够提高胶与布的附着力、耐疲劳性能和耐热性，所以动态性能要求较高的产品，其织物层在贴胶前以经过浸浆为宜。如棉帘线经胶乳浸渍后，不易折断，可以大大减少轮胎的脱层爆破，耐疲劳性能约提高30～40%。浸胶这一道工序对合成纤维织物来说更属不可缺少，非此不能进行贴、擦。

浸浆液分水分散系统的胶乳与溶剂胶浆两种，前者用于轮胎帘布，后者用于胶布。浸胶胶乳用配方随帘布种类而异，常用配方组成如表6-23和表6-24所示。

表 6-23　棉帘布浸胶胶乳配方

组　分	配　比	实用配方，kg	备　注
天然胶乳(含干胶30%)	143.16	52.42	淡红色
酚醛母液①	306.84	112.38	pH值8～10
合计	450.00	164.00	

① 组成为间苯二酚6.33，甲醛（40%）12.66，氢氧化钠（10%）7.34，水423.67。

表 6-24　人造丝、尼龙帘布浸胶胶乳配方

原材料名称	配　比	备　注	原材料名称	配　比	备　注
天然胶乳（干胶份）	3.390	酚醛母液组成：	酚醛母液	70.00	水　96.85
丁苯胶乳（干胶份）	3.955	间苯二酚1.843，甲醛	水	18.00	合计：100
丁吡胶乳（干胶份）	3.955	1.157，氢氧化钠0.150，	合计	100.00	

浸胶装置如图6-60所示。

浸胶工艺条件对浸胶帘布质量影响很大。主要影响因素有胶乳组成、浓度、浸胶时间、帘布张力、挤压辊压力和干燥条件等，一般可按表6-25参数控制。

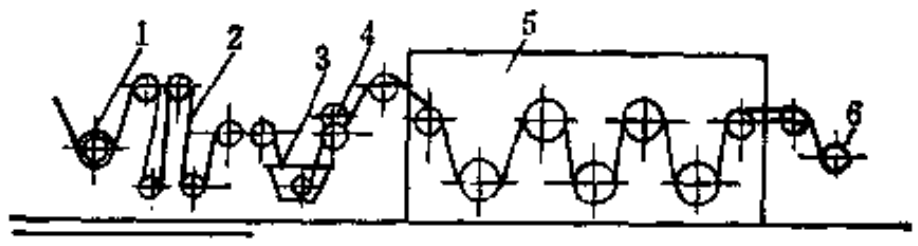


图 6-60　浸胶干燥联动装置

1—未浸帘布；2—贮布调节装置；3—浸胶乳液槽；4—压辊；5—干燥室；6—浸胶帘布卷取架

人造丝吸水性很大，在浸渍中会使胶乳浓度变大，需随时调整，保持浓度一定。棉帘布浸渍时，胶乳浓度变化很小。

帘布浸渍时张力宜小，易于胶乳渗入和附着在纤维上。但尼龙帘线存在热收缩问题，应在浸胶后干燥时，使帘布保持一定张力。浸胶牵引速度可在10～90m/min之间变化。若采用间甲白体系，可省却浸胶。

c．尼龙帘布的热伸张　尼龙帘布需进行热伸张。否则，使用时易变形，影响轮胎使用寿命。将尼龙帘布在浸胶干燥后，在加热条件下拉伸，并在张力下定形冷却，这一过程即为热伸张。经热伸张处理的帘布动疲劳性能好、伸长率低、变形小。在生产中，常将浸胶和热

表 6-25　帘布浸胶工艺参数举例

帘布类型	浸胶胶乳浓度，%	帘布与胶乳接触时间，s	挤压辊压力，MPa	附胶量，%	干燥条件
棉	11～14	5～10	0.98～1.18	5～7	135℃×4min或
人造丝	12～15	—	0.98～1.18	5～6	190～200℃
尼龙	18～20	—	0.78～0.88	5～8	×9～105s
维尼纶	—	3～4	—	—	

表 6-26　尼龙帘布热伸张处理条件

工艺条件	干 燥 区	热伸张区	热定形区
温度，℃	125～130	195～198	195～198
时间，s	126～138	23～25	23～25
伸长率，%	2	6～8	2～1
张力，N/根	2.94～4.90	14.71～29.42	6.86～19.61

伸张设备联在一起。热伸张工艺条件如表6-26所示。

d．配炼　配方中要多用粉状填充剂和矿物油、蜡类等有利于提高附着力的软化剂，胶料的可塑度要适当高一些。

e．热炼　热炼胶的质量必须均匀稳定，否则将会影响贴胶厚薄均匀，要实行四定：定温、定辊距、定量和定操作法。热炼胶的温度要逐步升高。

粗炼辊温控制在50～60℃；细炼辊温控制在70～80℃。热炼机的配备台数要根据压延机规格及压延线速度来决定，例如610×1730mm的四辊压延机需配置 4 台 φ560mm热炼机或1台φ560mm和 3 台φ460mm热炼机。

（2）贴胶作业　贴胶正式开始前，应先开车后放汽逐步升温，使辊筒温度均匀一致，同时把各种条件（辊温、辊距、宽度）调节好，直到胶片的厚度、宽度和光泽度都合乎要求为止。辊温用表面温度计测定，厚度用千分表或β射线测厚仪测定。测厚时要力求迅速准确。待厚度合乎要求后，再进行坯布填头，此时应将车速尽量放慢。待一切就绪后，再把车速提高到预定水平。在贴胶过程中，存胶量要均匀一致。

（3）冷却　与压片不同，由于压延效应对挂胶织物的强度并没有什么影响，加以布层挂胶后不易冷却，所以对贴胶来说，应该加强冷却这一环，冷却后织物表面温度应低于40℃。

冷却的目的有三个：第一避免焦烧；第二使胶料恢复疲劳，收缩一致；第三能减少胶布与垫布的粘合，便于下段工序操作。

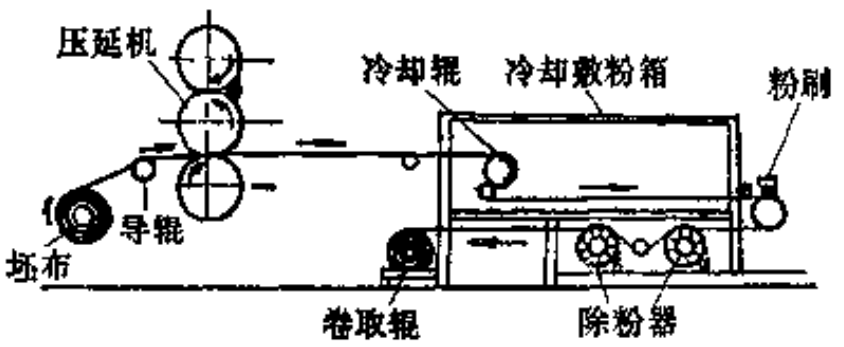


图 6-61　压延、冷却、敷粉及卷取的联动装置

有些贴胶产品如防雨布，需在冷却后敷上滑石粉，也可以撒碳酸镁、白炭黑、硬脂酸锌等。各种隔离剂均需经过脱水筛选方可使用，压延、冷却、敷粉及卷取的联动装置如图6-61。

（4）停放　卷取后的贴胶织物应该停放一定时间，这有利于胶料渗透及进一步冷却，使胶布的收缩稳定，以免影响半成品尺寸。但停放时间亦不宜太长（勿超过48 h）。

2．贴胶工艺要点

（1）胶料可塑度　胶料可塑度小，渗透力小，胶布表面不光滑，收缩率较大。胶料可塑度大，流动性好，但硫化胶的强伸性能不高。所以应取适当可塑度进行贴胶。天然橡胶可塑度为0.4～0.5。

（2）辊温　贴胶采用的辊温可参见表6-14。以天然橡胶贴胶为例，大抵采用以下范围（以四辊Γ型压延机为例）：

压延方法	两面贴胶	中辊	105～110℃

纺织物材料	帘布	下辊	100～105℃
旁辊	100～105℃	辊筒速比	1:1.4:1.4:1
上辊	105～110℃		

压延温度主要决定于胶料的配方组成。压延天然橡胶胶料以100～105℃较好。因为胶料易粘热辊，所以贴胶时上、中辊的温度应高于旁辊和下辊的温度5～10℃。丁苯橡胶胶料以70℃为好，因为它易粘冷辊，上、中辊温度应低5～10℃。对于压延速度来说，较快的速度相应地要求较高的温度；含胶率高的、补强剂多的、粘度大的胶料在贴胶时，则相应地要求较高的辊温和较低的压延速度。粘度小时则相反。

（3）辊速　贴胶时辊筒线速度随产品和设备型号而异。目前轮胎厂一般用20～35m/min，采用高水平压延机者可达60m/min，甚至更高。工业制品厂采用的贴胶速度范围较广，一般为20～30m/min，高者达45m/min。胶布贴胶为5～10m/min。

（4）压延张力　尼龙帘布（线）有热收缩特点，因此，压延贴胶时必须实行张贴胶，张力值应等于或略高于帘线在热胶料中的收缩力值，而且从帘布开始贴胶直到冷却都必须使帘布保持一定张力，以保证帘布在压延中不产生收缩。一般压延张力以高于9.8N/根为宜。与低张力压延相比，用高张力压延尼龙帘布制造的轮胎其行驶里程约提高18%，翻新率提高42%。

（5）贴胶常见毛病及其处理　贴胶时常见毛病、形成原因和改进措施见表6-27。

表 6-27　贴胶操作上的常见问题及改进措施

存在问题	形成原因	改进措施	存在问题	形成原因	改进措施
胶层不与坯布贴合而粘包在中辊	供料过热、辊温过高	降低辊温或在中辊表面撒布硬脂酸锌	空气泡	多种多样	用针尖物挑破
胶层表面出现云纹	辊温太低	升高辊温、降低转速	起皱	卷取时张力随布卷大小而不断变化，张力大时出现纵向皱纹，张力小时出现横向皱纹	装置摩擦辊制动(参见图 6-61)，改进扩布装置

3．钢丝帘布的贴胶

钢丝帘布的压延，是子午胎中生产不可缺少的一种工艺。钢丝帘布可采用单根或多根钢丝挤出挂胶，再卷在圆柱形的转鼓上，裁断后即成一定宽度的钢丝帘布。但是这种方法只能在需要量少时使用，在生产中一般则采用贴胶法挂胶，并分有纬和无纬帘布两种贴胶法。有纬钢丝帘布贴胶工艺，可用普通压延设备进行。无纬钢丝帘布贴胶工艺又有冷、热贴胶工艺之分。目前多采用热贴胶工艺。

（1）工艺方法　钢丝帘布热贴工艺流程如图6-62所示。其联动装置包括钢丝导开筒子架，清洗、干燥、张力排线装置，压延贴胶、冷却、卷取、裁断部分。

（2）工艺要点　钢丝帘布压延工艺条件见表6-28。无纬帘线压延联动装置前设有筒子架（线锭架），在上下或左右配置两台，以便交替使用。筒子架的帘线根数，根据要求而定。筒子架安装在隔离室中，温度保持在30℃左右，相对温度不超过40%。目前由于钢丝帘线表面的油污等，要用汽油浸洗10秒，干燥温度60±1℃，时间50秒左右。如钢丝帘线严密包装、表面清洁，则可不必清洗。为了保证钢丝帘布的质量和正常压延，每根帘线都需保持一定张力(2.16～2.94N/根)。由于子午胎结构要求帘布胶料有较高的定伸应力，良好的耐屈挠疲劳性能，以及较高的与钢丝的粘着力，因而胶料较硬。目前，压延速度较低，一般为3m/min。经过适当改进后压延速度还可大大提高。两面贴好胶的钢丝帘布进入冷却器冷

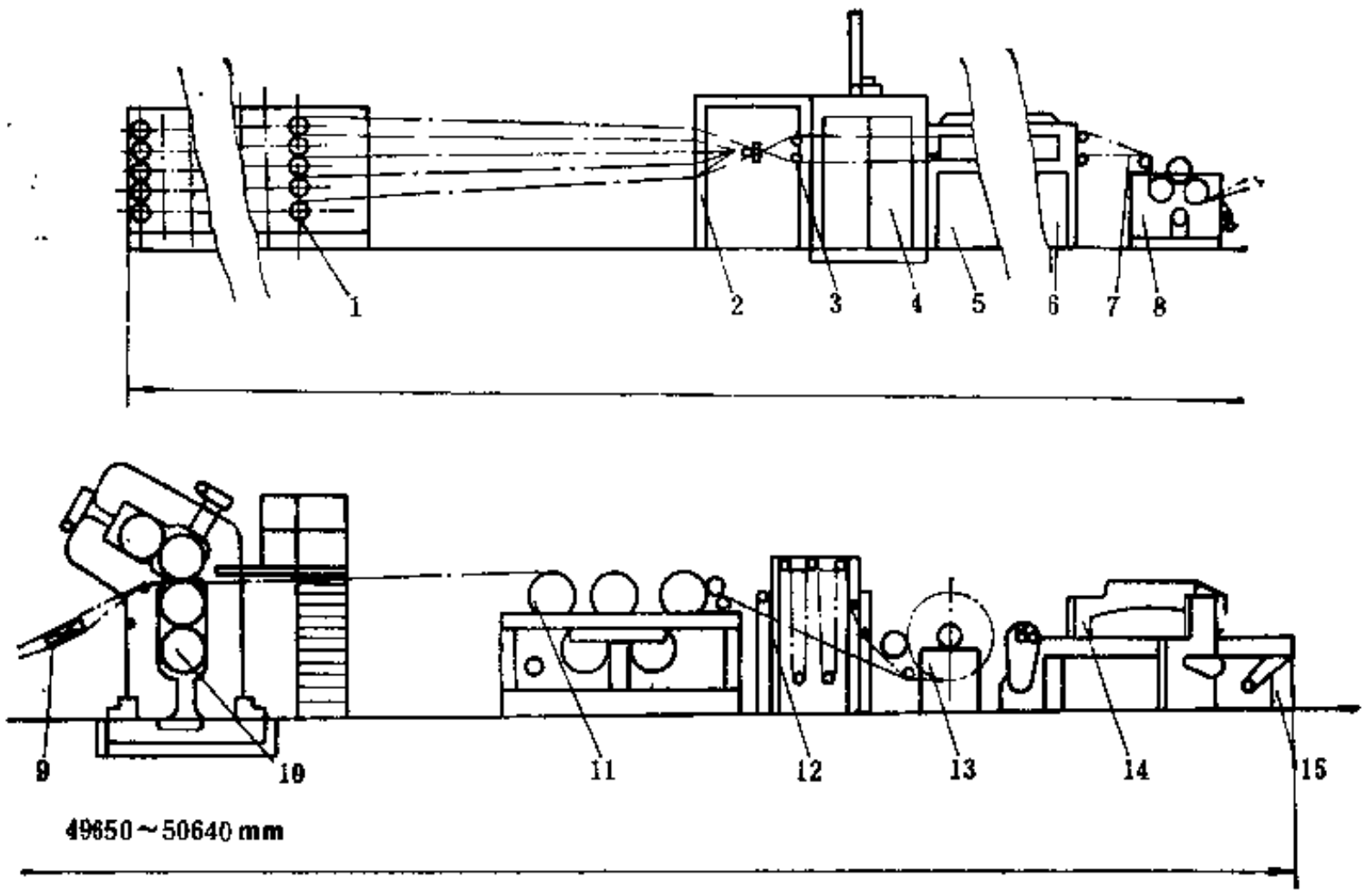


图 6-62 XYZ—1730型钢丝帘布压延联动装置

1—导开架；2—排线分线架；3—托架；4—清洁装置；5—吹干装置；6—干燥箱；7—整经装置；8—夹持装置；9—分线辊；10—四辊压延机；11—牵引冷却装置；12—二环储布器；13—卷取装置；14—裁断装置；15—运输装置

表 6-28 钢丝帘布规格及压延工艺

名　称	胎体钢丝帘布	缓冲层钢丝帘布	名　称	胎体钢丝帘布	缓冲层钢丝帘布
压延机	XY-4Г-230	XY-4Г-230	旁、上辊间	1.15±0.05	0.9±0.05
压延方法	两面一次贴胶	两面一次贴胶	中、下辊间	1.5±0.05	1.4±0.05
帘线规格，根	39	21	压延辊筒温度，℃		
帘线总根数，根	237	180	旁、上辊	85～90	85～90
帘线密度，根/cm	5	2.5	中、下辊	95～100	95～100
帘线宽度，mm	470	540	压延速度，m/min	3.20	3
压延胶厚度，mm			压延帘布厚度，mm	2.7	2.2

却，冷却后根据需要裁断或卷取。

（二）压力贴胶

也称作为半擦，通常在三辊压延机上进行，其工艺方法与贴胶相同（即辊筒采取等速），所不同的是下辊缝留有一定的压延存胶，如图6-63所示。利用此压延存胶的压力，把胶料压到布缝中去。使胶层的一部分渗到织物组织中去，部分则留在织物表面，从而使胶的渗透性和胶与布的附着力都比贴胶好，当然留在布层表面的胶层则比贴胶为薄。缺点是帘线伸长不够，容易产生劈缝、罗股、压偏等质量问题。

在实际生产中，压力贴胶较多地与贴胶或擦胶结合使用，例如力车胎帘布目前广泛采用一贴一压力贴胶的工艺。

（三）擦胶

擦胶是利用压延机辊筒速比所产生的剪切力和辊筒压力，将胶料挤擦入织物组织缝隙中，以提高胶料与织物附着力，提高织物强力和耐屈挠性能的操作方法。

因帆布由相等（或近乎相等）强度的经纬线紧密交织而成，布纹间隙很小，如用贴胶的方法，则胶料不能进入布纹中，胶片在帆布表面贴不牢，易脱落，因此对帆布必须采用促进胶料进入布纹的措施，如增加胶料的可塑性，提高胶料的温度，但主要的手段是采用速比辊筒，增强剪切作用，促使胶料擦入布纹组织，故谓擦胶。擦胶一般在三辊压延机上进行，上辊缝供胶，下辊缝擦胶。擦胶压延机的中辊转速大于上、下辊（三者的速比控制在1:1.3～1.5:1的范围内），上、下辊等速。中辊不仅转速快，温度也比上、下辊为高。从操作角度来看，擦胶与贴胶的区别见表6-29。

擦胶又分厚擦与薄擦两种：前者是操作时中辊包胶，故又称包擦（包辊胶厚度：细布为1.5～2.0mm，帆布为2.0～3.0mm），后者是中辊不包胶，故又称光擦。厚擦与薄擦的示意如图6-64所示。

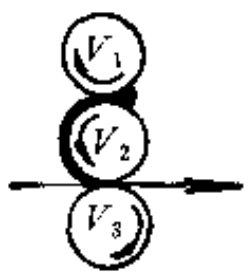


图 6-63　三辊压延机压力贴胶示意

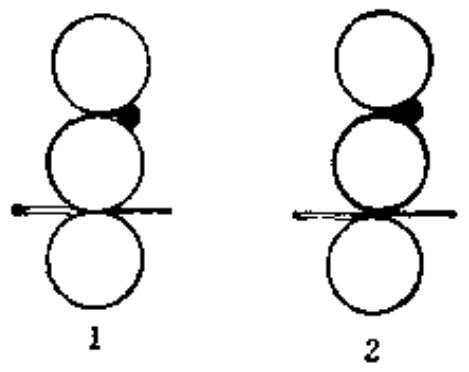


图 6-64　薄擦与厚擦的比较

1—薄擦；2—厚擦

表 6-29　擦胶与贴胶的比较

对比项目	擦　胶	贴　胶
辊筒转速	中辊比上、下辊快	三辊等速
中辊与胶料的关系	全包或半包	半包辊
挂胶情况	仅10～20%的胶料擦入布限，其余包辊	全部贴覆于织物

表 6-30　薄擦与厚擦的比较

对比项目 \ 擦胶方法	薄　擦	厚　擦
包辊情况	半包	全包
胶料渗入布层程度	浅	深
耗胶量	少	多
表面状况	光	不光

薄擦胶布的耐屈挠性比厚擦胶布好，表面也光滑。薄擦与厚擦的比较见表6-30。

与涂胶作业相比，擦胶的优点在于：

① 不用溶剂，既可节省汽油又可防止火灾及由溶剂引起的职业病害，有利于职工健康及劳动保护；

② 可以避免溶剂残分引起的气泡问题；

③ 一次擦胶的附胶量就可以相当于几次涂胶，符合多、快、好、省的原则。

擦胶法的缺点，主要是容易损坏纤维，对织物的强度有影响，所以在布的强力较低的情况下（例如防水胶布），不宜用擦胶法进行底涂作业。

850

1．擦胶工艺方法与流程

最常用的三辊压延机擦胶流程如下：布料经过伸张和烘干处理后递入三辊压延机的下辊缝，经中、下辊筒擦胶和加热辊干燥，与垫布一起卷取好。递布的方式有两种：一种是压延机倒转17～20cm把压延存胶割掉，然后递布；另一种是将中辊胶割下一段使中辊出现一段缺胶，在中辊断胶的瞬间将布头递入压延机。为减少递布次数，可在递布前将两匹布的头贴上快速硫化胶条或涂胶浆搭接，用200℃电热平板加压硫化，即可连续进行擦胶。

三辊压延机擦胶分单面擦与双面擦两种，单面擦胶用一台压延机。图6-65为单面厚擦示意。

双面擦胶可用两台三辊压延机，按两种方式进行：第一种在两台压延机之间安装一种反布辊，当织物正面经过第一台压延机擦上胶后被反布辊翻到反面，然后经第二台压延机擦其反面（见图6-66）。

也可使用两台运转方向相反的三辊机进行双面擦胶（见图6-67）。以及用三台三辊压延机进行二擦一贴（见图6-68）。

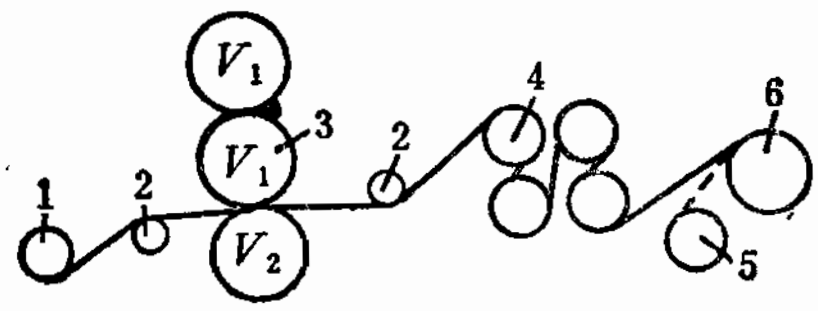


图 6-65 三辊压延机单面厚擦工艺流程

1—干布料；2—导辊；3—三辊压延机；4—烘干加热辊；5—垫布卷；6—擦胶布卷

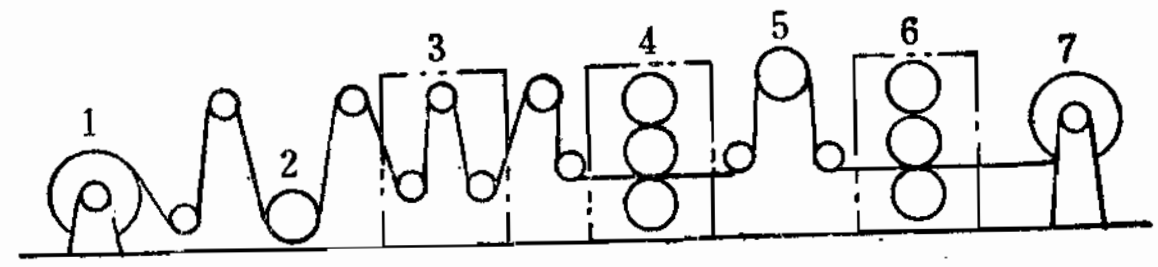


图 6-66 两台三辊压延机一次进行两擦示意图

1—坯布卷；2—打毛；3—干燥辊；4,6—压延机；5—反布辊；7—胶布卷

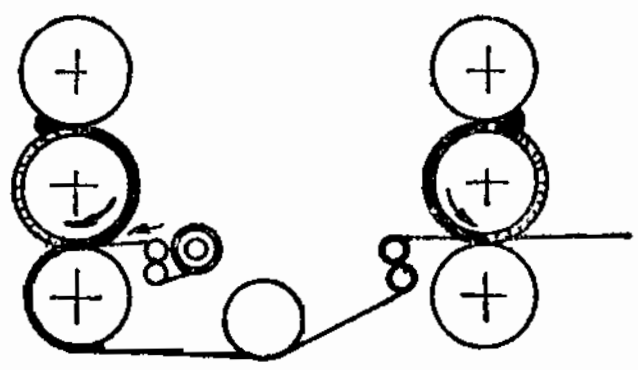


图 6-67 两台三辊压延机进行两擦

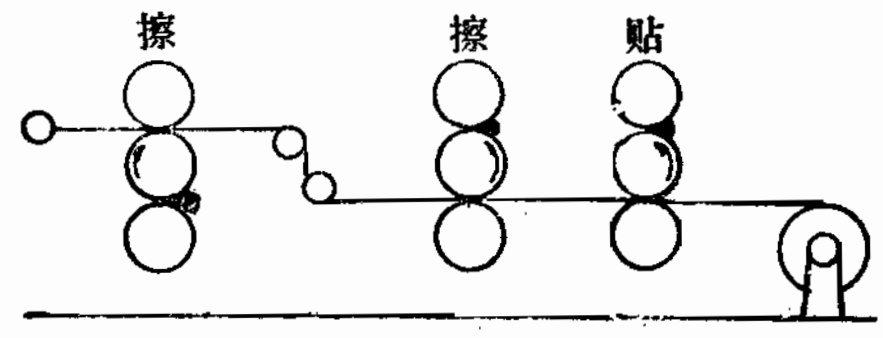


图 6-68 三台三辊压延机进行两擦一贴

2．压延胶料配合及工艺要点

（1）织物预热 为了防止收缩，擦胶时应对布类作一定的伸张，对棉及人造丝单根帘线所施加的张力为0.49～1.47N，聚酰胺帘线为1.96～2.45N，聚酯帘线为1.96～2.94g，擦胶用的基布也应经过充分预热干燥，使含水率降到1.5～3.0%（一般棉纤维干燥前含水7%，人造丝含水12%左右）。预热时，应使布料温度保持在70℃以上。

（2）配合 擦胶需要利用橡胶的粘弹特性，故胶料应具有较高的含胶率（40～80%），补强剂方面要根据擦胶厚薄来选择。厚擦宜用氧化锌、软质陶土和锌钡白之类易使胶料柔软的配合剂，薄擦要多用硬质陶土、碳酸钙等品种。物理增塑剂对擦胶的影响很大。在天然橡胶中，应选用松焦油和低熔点古马隆树脂等易使胶料粘着的品种，而不用润滑性物理增塑剂如矿物油、脂肪酸等；在丁腈橡胶和氯丁橡胶中应选用酯类、酚醛树脂、古马隆等。一般擦胶胶料的物理增塑剂适宜用量为5～10份，以下列出配方示例二则。

天然橡胶擦胶配方示例：天然橡胶100；硫黄3；氧化锌15；碳酸钙10；碳酸镁7.5；松焦油8；硬脂酸1；促进剂1；防老剂1。

丁腈橡胶擦胶配方示例：丁腈橡胶85；天然橡胶15；酚醛树脂7.5；硫黄2.25；氧化锌5；硬脂酸1；古马隆20；邻苯二甲酸二丁酯20；松香20；软质炭黑50；促进剂1.75。

（3）压延温度　压延前的热炼亦采取粗炼和细炼，粗炼辊温为45～50℃；细炼温度为80～90℃。擦胶需要较高的温度，一般要控制在90～110℃的范围，以便最大限度地增加胶料的热可塑性，增加它对织物的渗透扩散能力。对天然橡胶来说辊温控制的原则是上辊＞中辊＞下辊，但在合成橡胶的场合，则根据具体胶种来确定（见表6-31）。

表 6-31　几种橡胶的擦胶温度

辊筒	温度，℃			
	天然橡胶	丁腈橡胶	氯丁橡胶	丁基橡胶
上	80～116	85	50～120	85～105
中	75～100	70	50～90	75～95
下	60～70	50～60	30～65	90～115

即使同样是天然橡胶，由于擦胶要求不同，辊温亦应作不同的控制，如在厚擦的情况下，中辊辊温低于上、下辊辊温、第二面擦胶温度应低于第一面温度，这样可以减少粘辊。

（4）速比　如上所述，擦胶作业是借不等转速辊筒之间的剪切作用而进行的，所以必须设由上、下辊慢，中辊快所构成的速差，从理论上讲，速比越大，剪切力越大，擦胶效果亦越好，但这样会损害坯布的强力，并且容易导致焦烧、轴承发热以及负荷上升，对设备不利；速比太小，则胶与布的摩擦力减小，容易导致包辊胶脱辊，造成操作上的困难。所以合宜的速比范围为1:1.3～1.5:1（上:中:下），对于质地坚实的织物（如厚帆布）和纬线稀疏的帘线来说可采用1:1.5:1的速比；对于薄而强度低的织物可选用1:1.3:1的速比。

（5）辊筒线速度　辊筒线速度意味着擦胶能力的大小，但是速度太快对擦胶不利（因为胶料对织物的渗透力小）。这点在合成纤维中尤为明显。同时还要兼顾布的强度，强度高的，线速度可快些，强力低的，线速度应控制得慢些。一般薄布的擦胶速度为5～25m/min，厚帆布及帘布可采用30m/min甚至更高的速度。擦入程度的深浅可通过辊距和压延存胶量来调节。

（6）包辊厚度　细布应控制在1.5～2.0mm，帆布控制在2.0～3.0mm。

（7）包辊胶脱辊的防止方法　中辊的包辊胶若稍有浮起脱辊，便不能进行擦胶，操作时若发现这种现象，可以采取如下紧急措施，用松香或沥青等物的酒精或汽油溶液或牛皮胶水溶液，涂擦中辊表面。预防脱辊的措施有：对胶料充分塑炼，增加物理增塑剂用量，略微提高中辊辊温及坯布充分干燥等。掺用少量（2～4份）丁苯橡胶也有效果。

（8）可塑度　为了保证胶料对布孔的充分渗透，擦胶胶料应有较高的可塑度，但是可塑度过高，会影响粘弹性，也不理想。对各种胶的具体要求也有不同，例如氯丁橡胶因为粘辊性好，所以可塑度就不要求象其它胶种那样高。以下是几种擦胶胶料适宜的可塑度。

胶种	可塑度	胶种	可塑度
天然橡胶	0.50～0.60	氯丁橡胶	0.40～0.60
丁腈橡胶	0.55～0.65	丁基橡胶	0.45～0.50

另外擦胶胶料可塑度还应根据具体擦胶作业而定，比如采用中辊包胶时，可塑度应不低于0.60。还要根据不同制品不同部件的要求，决定合宜可塑度（见表6-32）。

表 6-32　不同制品不同部件所用天然橡胶擦胶料可塑度

制品与部件	V带包布	V带芯层帘布	传动带	外胎包布
可塑度（威氏）	0.48～0.53	0.40～0.45	0.55～0.60	0.50～0.60

（9）薄布擦胶注意事项　在基布很薄的情况下，擦胶往往会遇到起皱及断布等问题，应该注意以下事项：

① 速比尽可能小，控制在1.2～1.3的范围；

② 基布干燥程度应高些；

③ 胶料应力求柔软；

④ 减小中、上辊辊距，使包辊胶层尽可能薄些，让大部分（70% 左右）的胶擦入布中；

⑤ 压延存胶量应尽量少些。

3．擦胶作业中常见问题与解决措施

擦胶中常见的质量问题有掉皮、上辊、露白、焦烧等数种，现将它们产生的原因及解决方法归纳如下。

（1）掉皮　所谓掉皮是指进行厚擦时，中辊包辊胶的一部分擦到织物之内，而另一部分则掉在织物表而。对于擦胶来说，后一种情况是不希望有的。形成掉皮的原因有中辊温度高，以及在填加胶料时，后加的胶卷比先加的胶温低。掉皮的另一种原因是中辊表面所刷的明胶剥落。

（2）表面麻面或小疙瘩　主要原因有：胶料热炼不足，不均匀；可塑度小；热炼或压延温度过高，胶料产生自硫或混炼胶含有自硫胶料；辊温太高、胶料焦烧等等。适当控制压延辊温、不让压延积胶长时间在辊间翻滚，保证供胶热炼适度等可防止麻面发生。

（3）上辊　织物随着包胶进入上、中辊之间的上辊缝，这主要是压延存胶用尽后不及时添加新胶所致，解决的方法是适当保持压延存胶的数量，其粗细应控制与食指相当。

（4）露白　所谓露白是胶料擦不上布而露白底或出现许多白点。其原因是辊温和热可塑性太低，应迅速提高上、中辊辊温和胶料热可塑性。另外坯布干燥不足或布面沾有油污也会出现露白，应适当降低坯布的含水量或做好清洁工作。擦胶胶料中合成橡胶比例太高时也会出现露白。

（5）焦烧　辊温太高所致。

五、薄 通 滤 胶

这是一种除去胶料中杂质的操作方法，具体操作要求是辊筒间隙尽量要小(0.3mm左右)，轧入预热好的胶料通过辊筒的挤压作用，粉碎料中结块结团的配合剂，同时通过挤压将残留的杂质驱向胶片两侧。这种方法现已被压出机滤胶取代，只有在大量填充配合剂和易焦烧配方中偶尔使用。

薄通作业用的压延机辊筒应有很大的中高度。

第五节　压延胶料

胶料对压延工艺及压延半成品质量影响很大。供压延作业使用的胶料都应达到几个共同要求：第一，要有适当的包辊性能，既不允许脱辊，又不能粘辊；第二，胶面应该光滑，收缩率合适，符合使用要求；第三，胶层无气泡；第四，焦烧危险性小。

要满足以上四方面的要求，就得在胶料的张力（指混炼胶自身强力）、自粘性、收缩性和焦烧性等方面取得良好平衡。

（1）胶料强力　强力很低的胶料在压延操作上很易拉断，在加工时发生困难，而且容易裹入空气。有的胶种温度敏感性较大，即常温下强力不低，但在压延温度下自身强力骤然下降到难以加工的地步，这就需要掺用其它胶种。大部分合成橡胶的生胶强力低于天然橡胶，为了顺利地进行压延操作，常需与天然橡胶并用。

（2）自粘性　凡自粘性和自身强力都大的橡胶，容易制得压延性良好的容易包辊的胶料。在压延温度范围内，要求包辊粘力大于胶料强力，则容易出片。反之，自粘性差的橡胶（如高丙烯腈含量高的丁腈橡胶）则包辊性也差，需要在配合上多加增粘剂来解决。

（3）门尼粘度　门尼粘度标志着胶料的粘弹特性，也大致上反映出胶料的可塑性和流动性，门尼粘度的高低也要根据具体作业的形式，如擦胶要求高门尼粘度，而压片、压型则要求低些。一般供压片用的胶料的门尼粘度（ML_{1+4}，100℃）应在40～60的范围。

（4）焦烧性　压延作业通常在80～100℃的高温下进行，所以易在操作中突然发生焦烧，出现这种现象的原因可能是胶料本身易焦烧，也有可能是停放条件差或掺用的返回胶比例过高所致。

通常硫化体系配合剂分散不均很易引起焦烧。判断焦烧性能的最好方法是测其门尼焦烧时间。

（5）收缩性　收缩性过大胶料又容易产生气泡和变形。

综上所述，为了满足工艺需要，压延胶料应具有较高的胶料强力和自粘性、适当的门尼粘度和收缩性及较好的抗焦烧性，这就要求在设计配方时应注意各种配合剂与上述五方面性能的关系（见表6-33和表6-34）。

表 6-33　各种补强填充剂对胶料强力的影响

类　别	配合剂品种
能提高胶料强力的	补强炭黑、硅酸盐、硬质陶土、碳酸镁、活性碳酸钙
降低胶料强力的	氧化锌、钛白粉、硫酸钡
既不提高又不降低胶料强力的	碳酸钙、软质陶土、滑石粉

表 6-34　物理增塑剂对包辊性的影响

包辊性能	增塑剂品种
脱辊性	硬脂酸、油酸、油膏、蜡类
轻微粘辊性	烃类油
粘辊性	脂肪族油、松香系

第六节　压延工艺常见质量问题及改进措施

压延工艺常见质量问题及改进措施见表6-35。

表 6-35　压延工艺常见质量问题及改进措施

质量问题	产生原因	改进措施
有气泡、气孔	1．胶温辊温过高； 2．配合剂含水过多； 3．供胶卷过松； 4．压延存胶过多	严格控制工艺条件
有杂质针孔、色斑、污点	1．原材料不纯； 2．设备打扫不彻底	1．加强原材料质量管理； 2．加强设备保养
粘辊、焦烧	1．配合不当； 2．辊温过高	改进配方及温度条件
厚度、宽度规格不符	1．热炼胶温度波动； 2．压延机辊温波动； 3．胶料可塑度不一致； 4．卷取松紧不一致； 5．辊距未调准； 6．压延机振动或轴承不良； 7．压延存胶调节不当	1．改进热炼条件； 2．控制好辊温； 3．加强胶料可塑度控制；固定返回胶掺用比； 4．调整卷取机构； 5．调节辊距； 6．改进设备防震； 7．改变压延存胶量
表面粗糙	1．热炼不足，辊温过低； 2．热炼不均，辊温不均； 3．胶料自硫	1． 2．} 改进热炼，控制好辊温； 3．降低热炼温度及压延机辊温
两边不齐	挡板不适当或割胶刀未掌握好	调换挡板
胶料与布附着不好，掉皮	1．布料未干燥好； 2．压延温度太低； 3．胶料可塑性太小； 4．布料表面有油点或粉尘； 5．布面温度太低	1．布料含水率降到3%以下； 2．提高压延温度； 3．热炼补充加工； 4．布面清理干净； 5．加强织物预热
帘布跳线弯曲	1．纬线松紧不一； 2．胶料软硬不一； 3．中辊压延存胶太多，局部受力过大； 4．布卷过松	1．控制帘线张力，使均匀； 2．控制胶料可塑度，热炼做到均匀一致； 3．减少中辊压延存胶； 4．做到均匀卷取
帘布中部松长	1．中辊积胶过多； 2．下辊温度过高，使胶面粘附下辊的力量较大； 3．织物浸胶时吸湿过大，干燥不充分，出现两边收缩，中间凸出（人造丝帘布）	1．控制余胶量； 2．降低下辊辊温； 3．控制浸胶后的干燥率
胶布出现硫化粒	1．机械生热引起胶料焦烧； 2．环境高温引起胶料焦烧； 3．硫化剂分散不均匀	1．不使机械生热，不产生较大部分余胶（边胶）； 2．随上辊连续滚转，在压延机前两侧，安装两个小辊，使边胶自然落盘，冷却；并加水杨酸（40kg边胶加水杨酸15g），经热炼后加入正常新胶料掺合使用； 3．适当控制加硫黄混炼温度，避免过早加入硫黄，并使硫化剂分散均匀

主要参考文献

〔1〕 Bergen, J. T., Journal of Applied Machine, (18), 101(1951).

〔2〕 Мак Келви, Д. М., "Переработка полимеров", 235, Химия, Москва, 1965.

〔3〕 水本清文，日本ゴム協会誌，47，(4)，237(1974)。
〔4〕 陈耀庭主编，《橡胶加工工艺》，157页，化学工业出版社，1982年。
〔5〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，281页，化学工业出版社，1984年。
〔6〕 A. C. 库兹明斯基等著，张隐西等译，《弹性体制造、加工和应用的物理化学基础》，96页，化学工业出版社，1983年。
〔7〕 Mckelvey, J. M., "Polymer Processing", 211, N. Y., 1962.
〔8〕 JSR开发研究所，合成ゴム，(84)，47(1979)。
〔9〕 郑竹洲，橡胶工业，(5)，27(1987)。
〔10〕 张福良，橡胶工业，(10)，11(1987)。
〔11〕 谭京亮，橡胶工业，(5)，37(1987)。
〔12〕 任俊秀，李学桥等，橡胶工业，(1)，10(1987)。
〔13〕 Harry Long, "Basic Compounding and Processing of Rubber", 99, ACS Rubber Division, Akron, Ohio, 1985.

第七章　压　　出

压出又称挤出，是橡胶工业的基本工艺之一。它是指利用压出机，使胶料在螺杆或柱塞推动下，连续不断地向前运动，然后借助于口型压出各种所需形状半成品，以完成造型或其它作业的工艺过程。它具有连续、高效、不用金属模型即能成型制造多种橡胶制品等特点，而且压出效应比压延效应小。因此，目前广泛用来制造胎面、内胎、胶管、电线电缆和各种复杂断面形状的（空心的或实心的）半制品等。

螺杆在压出设备中的开发和应用具有十分重要意义。因为它可将条状或粒状胶料连续不断地喂进压出机，并变为半成品形状，如胶管或型材等。到20世纪初，各种热喂料压出机都已广泛应用。30年代中期，用于广泛研究聚氯乙烯的压出，导致冷喂料橡胶压出机的开发，并于60年代获得技术突破。1950年排气压出机研究成功。

在整个发展过程中，早期使用的压出机螺杆比较短，长径比最大为6D，并采用热喂料；而后开发的冷喂料压出机螺杆比较长，长径比可达18～20D，并带有混炼部件和其它装置，使胶料在达到口型时具有均匀的物理性能和热性能。目前，压出机的设计和操作，又有了许多新的改进和发展，且具备多种功能，如塑炼功能和连续混炼功能等，从而使压出成为当代橡胶工业中极为重要的基本加工工艺。

压出工艺的优点主要是操作简单、经济，半成品质地均匀、致密、容易变换规格和断面形状，设备占地面积小，结构简单，造价低，灵活机动性大，且能连续操作，生产能力大。因此，随着压出设备和压出技术的不断进步，压出工艺用途日益扩大，主要可归纳如下：

① 塑炼生胶；

② 滤胶，消除胶料杂质；

③ 胶料压出成型，供无模连续硫化，或为模压制品提供胶坯；

④ 制备轮胎、胶鞋和胶管等制品的半成品；

⑤ 金属丝或织物线绳覆胶；

⑥ 为压延作业热炼供胶，等等。

第一节　压 出 理 论

广义地说压出理论主要是研究胶料在螺杆和口型中运动和变化的规律。对螺杆来说，有加料段的固体输送理论，压缩段的熔融理论（相迁移理论）和压出段（计量段）的流体（熔体）输送理论。从流变学角度来看，重点应放在压出段的理论上。因为目前对压出段的流变状态、流量和功率消耗等，都已有较详细的研究和计算，并以压出段的功率消耗作为整个压出机功率消耗计算的基础。

除挤送系统以外，压出过程还有口型系统，这个系统的压出过程有两个问题，即压力与压出速度的关系，以及压出物料的特性，特别重要的是压出物的膨胀率和表面光滑特性。

一、胶料的压出过程

胶料是在压出机中进行压出的。常用压出机的双头螺杆的几何形状和尺寸如图7-1所示。

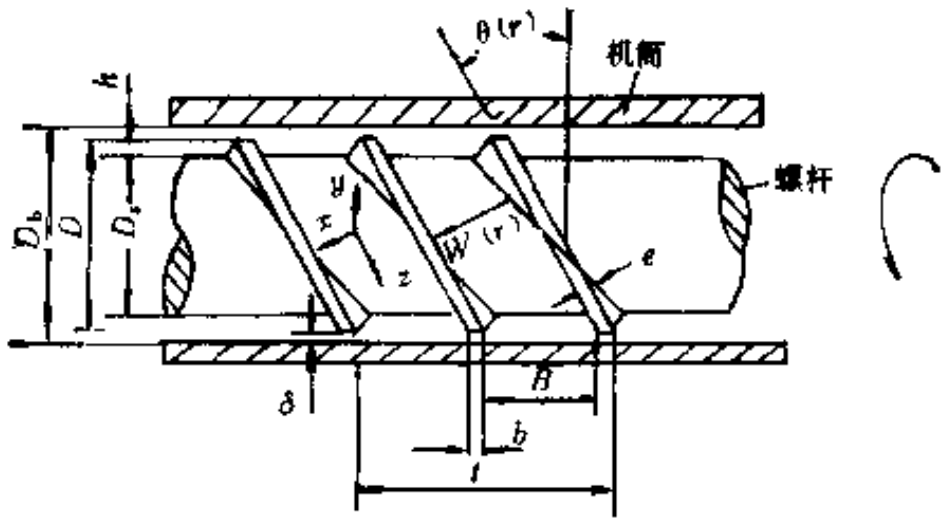


图 7-1　螺杆的主要参数

D—螺杆外直径；*e*—螺纹突棱顶部法向宽度；*δ*—螺杆棱部与机筒内壁之间间隙；*t*—等距螺纹的导程；*θ*—螺纹升角；*W*—螺槽法向宽度；*b*—螺纹棱部轴向宽度；*h*—螺槽深度；*B*—螺槽轴向宽度

胶料在压出机中的基本运动形态如图7-2所示。

由图7-2可见，胶料在螺杆表面与机筒筒壁之间的运动形式与用犁耕地时十分相似。犁不断向前移，土块不断沿犁的曲面上升，继而翻到一边。压出时，胶料在螺杆面上受到相类似的作用，所不同的是，土块沿着犁面滑动，而胶料紧贴螺杆表面不产生滑动，面受到剪切作用，并受到螺槽和机筒面的限制。

胶料压出的全过程，如图7-3所示。

由图7-3可见，胶料自加料口进入后，通过螺槽底部表面与机筒内壁之间间隙，在螺杆挟

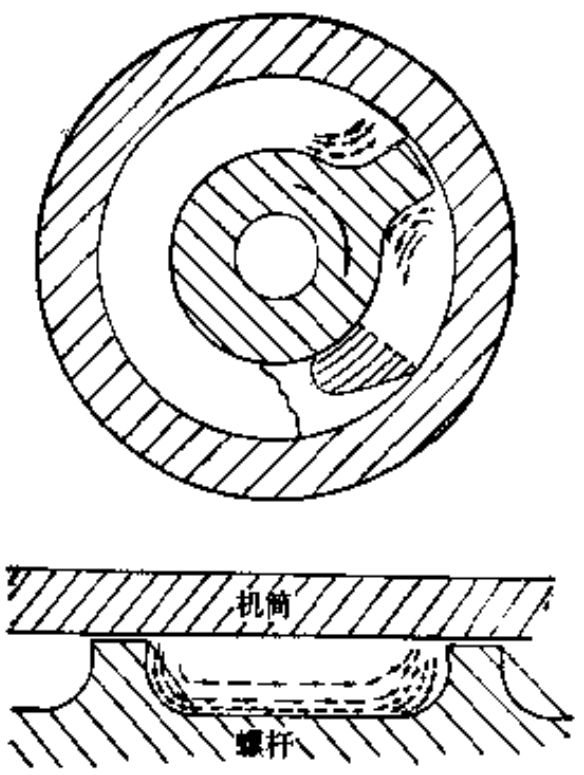


图 7-2　胶料在压出机中的运动形式

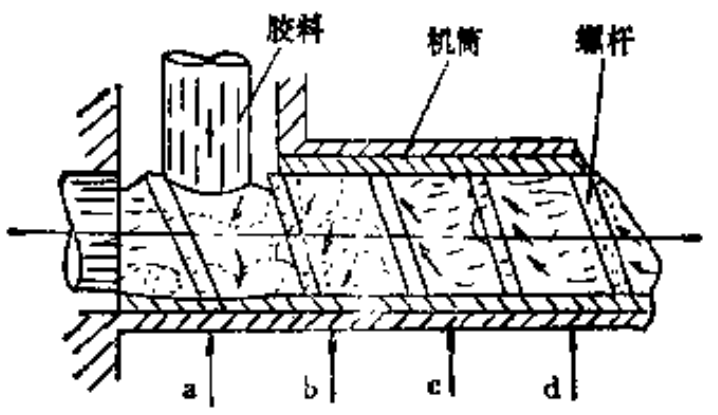


图 7-3　胶料在压出过程中的运动

a—开始加料状态；b—经过转动后胶料形成团状前进；c—胶料渐成流动状，但仍有空隙；d—胶料完全形成流动状

带和推挤作用下向前运动。胶料运动状态很复杂。开始时，胶料并不完全充满螺槽，而被搓成胶团滚动前进。随后，在螺杆的压缩、剪切和搅拌作用下，胶料受到进一步混炼和塑化，逐步升温，产生塑性变形，充满螺槽，呈现粘性流动状态。到机头口型处时，胶料被压得十分紧密，并以一定压力和温度通过机头、口型，制得各种不同形状胶坯，如胎面，胶管和胶片等。

由上可见，压出过程由两部分组成：一是挤压系统，用以推送胶料；二是口型系统，用

以将胶料成型，制成确定的断面形状。

（一）压力变化

在压出过程中，胶料所受压力是不断变化的。由于螺杆旋转的推力和机头口型的阻力，因而产生了压出中的压力。该压力与螺杆的剪切力、胶料硬度、螺杆的几何参数，以及机头口型的工作状态等均有关。

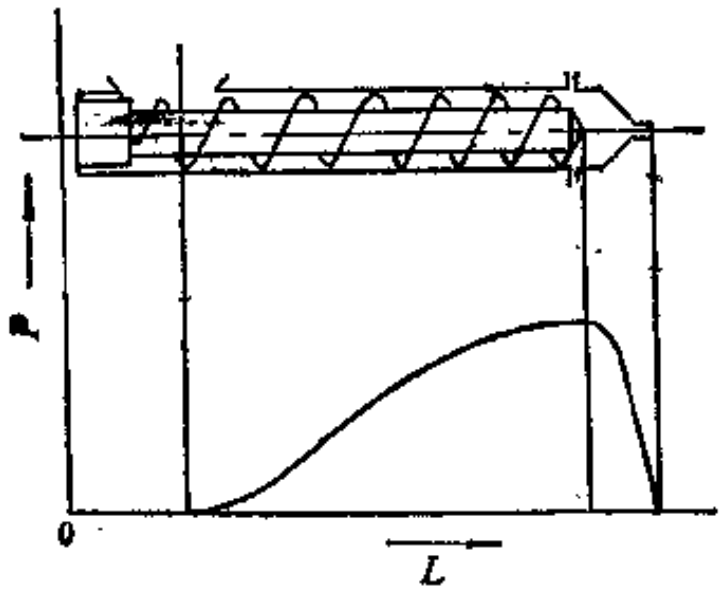


图 7-4　压出机中压力分布

压出机内压力分布如图7-4所示。

加料口和出口与大气相通，该处压力较低。螺杆有一定压缩比，在螺杆端部附近压力最大，在一般情况下可达7.84～9.81MPa。如果胶料预热不够充分或出料口小，则可能高达12.7MPa。

螺杆转速对机头压力影响不太显著，如图7-5所示。

口型截面积对压出压力的影响较为显著，如图7-6所示。

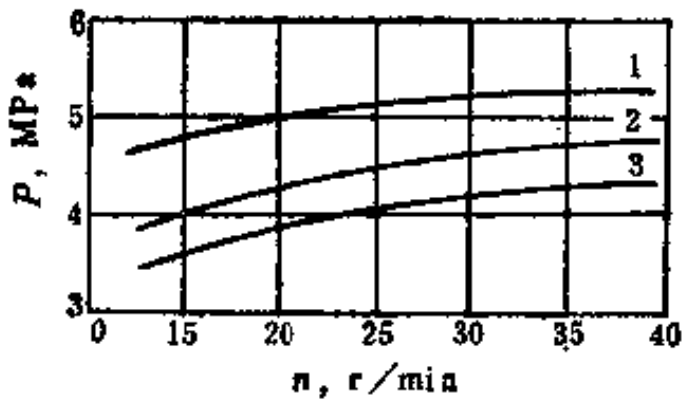


图 7-5　压出压力与螺杆转速的关系

机头口型截面积：1—4cm²；2—6cm²；3—8cm²

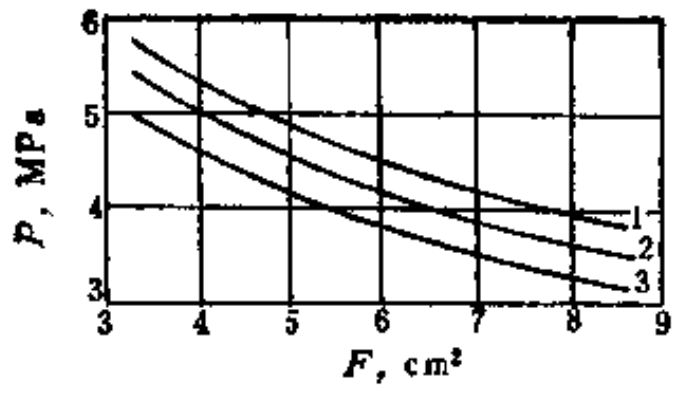


图 7-6　口型截面与压出压力的关系

螺杆转速：1—38r/min；2—22r/min；3—18r/min

常用螺杆压出机机头压力如表7-1所示。

表 7-1　热喂料压出机机头压出压力

螺杆直径，mm	60	125	200	250
正常工作压力，MPa	8.0～1.50	10.0～15.0	7.0～10.0	6.0～9.0
封闭机头时最大计算压力，MPa	44	42	34	15

（二）温度变化

在压出过程中，压出机内温度分布是不均匀的。一般来说，由于螺杆的强烈剪切和压缩作用，胶料温度从加料口开始到口型处是逐渐升高的：即加料口最低，机筒段较高，机头口型处最高。

此外，为使压出胶料半成品外观光洁、压出顺利和膨胀率小、根据工艺要求，一般也应控制机筒温度最低，机头高一些，口型处温度最高。就是说压出工艺要求与压出机工作生热特性是一致的。

具体压出温度条件则应根据胶种及胶料组分的不同来确定。

二、胶料在压出过程中的流动

胶料在各种压出机中的流动是不同的，而且都很复杂，现以热喂料压出机为主，介绍如下。

（一）胶料在螺杆和机筒间的流动

胶料在螺杆和机筒间的流动，既象螺母沿轴向运动，同时又具有流体流动特征，这两种特征在螺杆的不同部位表现不同。因此，螺杆依其作用的不同大体上可分为加料段、压缩段和压出段等三个工作段。在冷喂料压出机中，这三段较为明显，而热喂料压出机中喂料段与压缩段似乎难以分开。如图7-7所示。

1．加料段

加料段位于加料口部分，用于加热胶料，并输运胶料到压缩段。在螺杆作用下，胶料连续地形成一个个胶团，边旋转边向前运动。

2．压缩段（或塑化段）

压缩段的作用是压实胶料，进一步软化松散的胶团，并把胶料中夹带的空气经加料段排出。在机筒和螺杆之间，胶料受到剪切和搅拌，逐渐形成连续的粘流体。

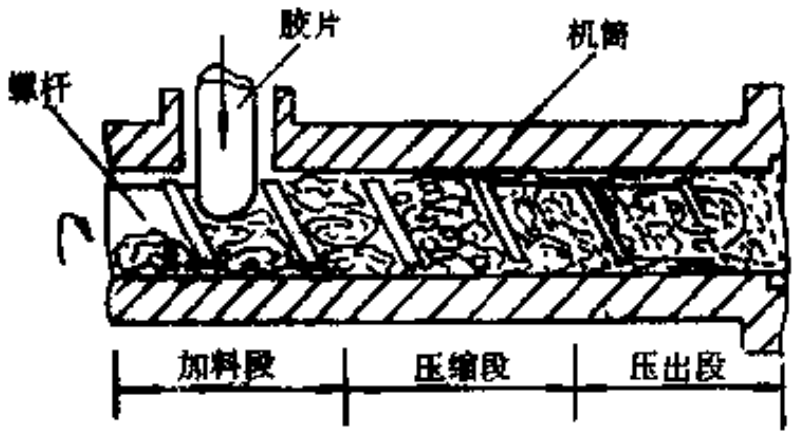


图 7-7　胶料在螺纹槽中的流动

3．压出段（或均化段）

压出段作用是将粘流态胶料进一步塑化均匀，并输送到机头和口型压出。

在压出段中，胶料向前流动时，会受到机头和口型的阻碍，大量胶料停滞于机头处，产生较大流体静压力。它一方面阻碍胶料向前流动（产生反压力），另一方面又推动胶料流过口型。

胶料在压出段中的流动可分解为两个方向流动：一是垂直于螺纹方向的流动，另一是平行于螺纹方向的流动。前者使胶料在螺槽中形成环流，后者使胶料向前推进。因此，胶料在压出段中的流动应包括正流、返流、漏流和环流等四种形式的流动，如图7-8所示。

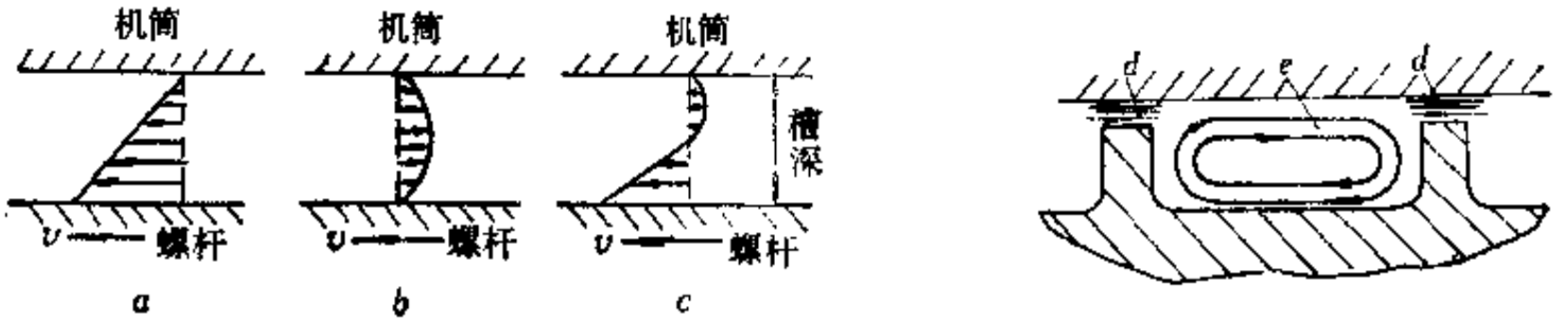


图 7-8　胶料在压出段的流动

a—正流；b—返流；c—净流；d—漏流；e—环流

（1）正流　正流又称顺流，是由于螺杆转动使胶料沿着螺纹槽向机头方向的流动。胶料的压出就是由这种流动产生的。其流动速度分布如图7-8(a)所示，螺槽底部胶料流速最大，靠近机筒部位流速最小。

（2）返流　又称逆流，由机头阻力引起的胶料流动，方向与正流相反。胶料流动速度分布如图7-8(b)所示，中间速度大，靠近机筒部位流速小。

实际上，逆流只会改变螺槽中的速度分布，而不会出现实际上往后的流动。因此，有时把逆流称为“表观流动”。就是说，尽管存在着局部沿螺槽往后流动现象，对机筒来说不存在往后的流动。正流与逆流的综合，出现净流，如图7-8(c)所示。

（3）漏流　由机头阻力引起的，产生在螺棱与机筒壁之间的胶料反向流动，如图7-8(d)所示。漏流流量一般很小，间隙因磨损增大后，漏流量会成倍地增加。

（4）环流　环流是由螺杆旋转作用引起的在螺槽中的旋转流动，亦称横流，它与顺流成垂直方向，环流对胶料有混合和塑化等作用，但对压出影响不大。

由上可见，胶料在机筒中的流动随螺槽深度增加而增加，随螺槽宽度增大而减小。

（二）胶料在机头中的流动

胶料离开螺槽到口型板挤出之前区间的流动，称为机头内流动。胶料在离开螺槽进入机头时，已被压缩成一整体，但是形状不规则，表面不光滑。以锥形机头为例，胶料进入机头后，在后续胶料推动下向口型方向流动。由于胶料摩擦受阻，形成速度梯度，中间速度最大，靠近机头内壁处速度最小，在不太大的速度范围内，这种流动表现为层流，如图7-9所示。

胶料在机头内流动速度不均，必然导致变形不均，使压出胶料产生不规则收缩变形。为此，锥形机头角度要小，机头内壁应光洁，以减少胶料摩擦阻力。

为使压出的胶条（片）断面形状稳定，机头设计应使胶料在由螺杆到口型的整体流动方向上受到的推力（压力）和流动速度尽可能保持一致。例如，轮胎胎面胶条压出机头内腔曲线和口型的形状，就是按照这一原则设计的，如图7-10所示。

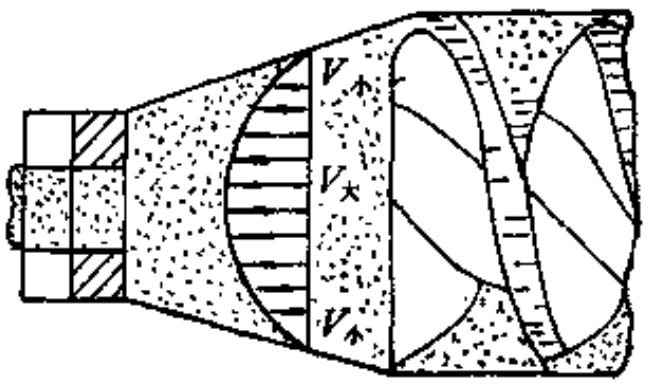


图 7-9　胶料在锥形机头内的流动

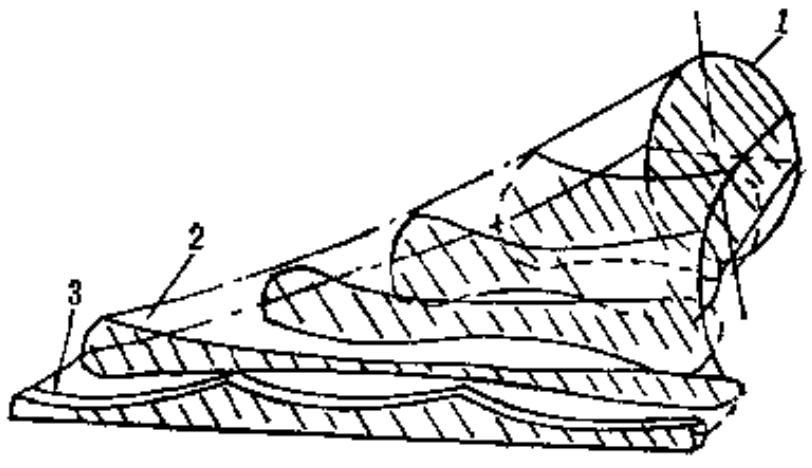


图 7-10　胎面压出机关内腔曲线图

1—机头与螺杆末端接触处的内腔截面形状；
2—机头出口处的内腔截面形状；
3—口型板处缝隙的形状

由图可见，机头内腔曲线的设计特点是：中间缝隙小，两边缝隙大，流道中形成的阻力为中间大，两边小，恰恰与胶料流动速度分布（图7-9）相反。这样，胶料流动速度和压力才较为均匀一致。总之，使胶料在机头内的流动保持稳定的层流状态，是十分重要的。

（三）胶料在口型中的流动和压出膨胀

1．胶料在口型中的流动

胶料是在机头所形成的流体静压力作用下流过口型的。因此，胶料在口型中的流动只表现为轴向运动。由于口型厚度一般很薄，胶料在口型中形成的压力梯度很大（压力从口型入口处的最大值到口型出口处降至零）。当胶料流过口型时，其速度分布与机头中相似，如图7-11所示。

口型尺寸（特别是流道长度）和入口角度对胶料在口型中的流动，以及压出后胶料的收缩都有一定的影响。

2。压出膨胀

胶料压出后（即离开口型后），一般会发生膨胀变形，如图7-12所示。

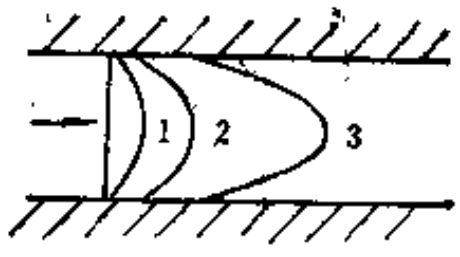


图 7-11　胶料在口型内流动速度分布
1,2.3—不同胶料

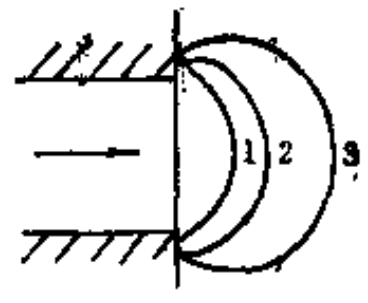


图 7-12　胶料压出（离开口型后）变形
1,2,3—不同胶料

胶料是粘弹性体，当它流过口型时，同时经历着两个过程：粘性流动和弹性变形。胶料由机头进入口型时，一般是直径变小，流速增大，在流动方向上形成速度梯度。这种速度使胶料产生拉伸弹性变形。当口型流道较短时，胶料拉伸变形来不及恢复，压出后产生膨胀现象。这种变形的原因产生于“入口效应”。

当口型流道较长时，胶料的拉伸变形可在流道中恢复。但是，胶料剪切流动中法向应力也会使压出物呈现膨胀现象。

其实，入口效应和法向应力两者对压出变形都有影响，在口型的长径比较小时，以入口效应为主；当长径比较大时，以法向应力为主。

在一定剪切速率下，胶料压出膨胀率B值随口型（毛细管）长径比而变化，如图7-13所示。

由图可见，胶料压出膨胀率随口型长径比增大而减小。因为，长径比大，胶料在口型中停留时间长，弹性变形来得及恢复。因此，压出时选用长径比大的口型有利于减小压出膨胀，而且有利于压出物形状稳定。同时说明口型长径比小时，膨胀的主要原因是入口效应。

在恒定口型长径比条件下，胶料压出膨胀率随温度升高而降低，如图7-14所示。

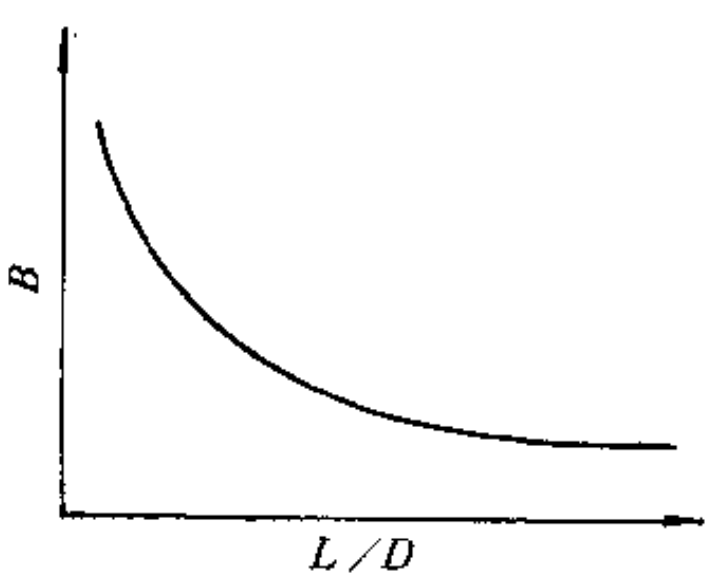


图 7-13　胶料压出膨胀率与口型长径比的关系

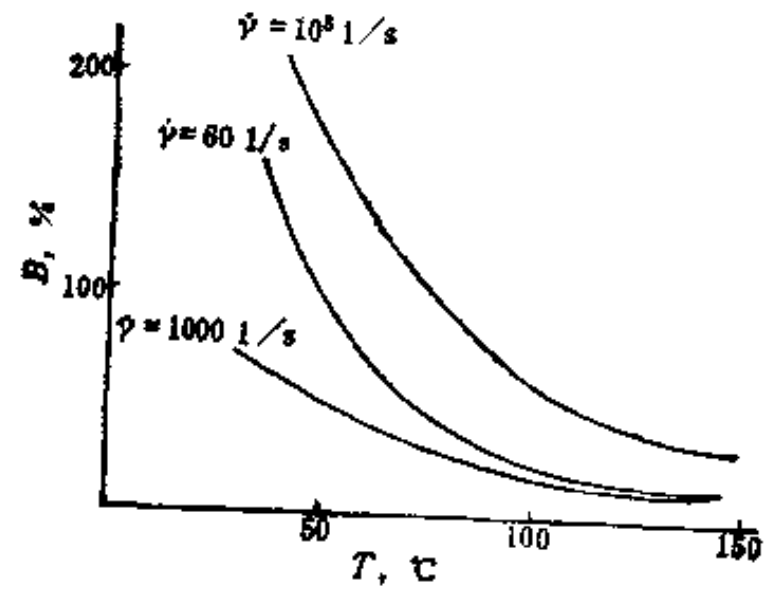


图 7-14　胶料压出膨胀率与温度的关系
（低粘度丁基橡胶胶料）

由图可见，采用适当高的压出温度，可以降低压出物的膨胀率，并能使压出物尺寸稳

定。

降低压出速度，可以减小压出膨胀率，获得与提高温度相类似的效果。

胶料含胶率对压出膨胀率有较大影响。增加填充剂用量能降低压出膨胀率，并使压出物表面光滑。压出膨胀率随炭黑用量的变化，如图7-15所示。

软化剂，包括增塑剂，可以减小分子间作用力，缩短橡胶大分子松弛时间，也能降低膨胀率，并使压出物规格准确，氯丁橡胶压出膨胀率较大，加入硬脂酸等可改善压出性能，降低膨胀率，使压出物表面光滑。

（四）压出破裂

在第一章中已经提出，当压出速度超过一极限值时，会产生不稳定流动，压出物表面不光滑，有时会出现粗糙、水纹、波浪、螺旋形畸变，甚至完全无规破裂。这种现象即称压出破裂、畸变或弹性湍流。

压出破裂不仅影响压出物质量，而且影响压出产量。为此，近40年来，进行了大量研究，以寻求避免或减轻破裂的措施。在研究应用合成橡胶，首先是丁苯橡胶时，为了表征胶料压出破坏程度，1942年Garvey等人利用一近似梯形的口型（相当于半个胎面口型）来评价胶料压出行为的优劣和特征，后来，列入美国标准(ANST/ASTM D 2230—8)。此口型称为加维口型(Garvey Die)，压出物按四项指标进行综合评价计分，每项最优者为4分，最劣者为1分。

一般来说，当压出剪切速率$\dot{\gamma}$或剪切应力τ增大到一临界值时，就会产生破裂，而且越来越严重。开始产生破裂的τ称为临界剪切应力，以τ_c表示；两相应的$\dot{\gamma}$称为临界剪切速率，以$\dot{\gamma}_c$表示。

1．压出破裂类型

聚合物的压出破裂，可分为两大类型：低密度（高压）聚乙烯（LDPE)型和高密度(低压）聚乙烯(HDPE)型。

属于LDPE型的有：LDPE、丁苯橡胶和支化聚二甲基硅氧烷等。

属于HDPE型的有：HDPE、顺丁橡胶、乙丙橡胶和线性聚二甲基硅氧烷等。

当然，这一分类并不是绝对的，有些橡胶则介于两者之间。

两类聚合物和橡胶压出破裂行为有很大区别，前者有支化结构，一开始破裂就呈现无规则状态，后者为线性结构，开始破裂时先形成小裂纹，然后出现有规则破裂，最后是无规破裂。

含炭黑顺丁橡胶的压出破裂现象较为典型，如图2-82所示。

两类聚合物发生压出破裂时的流变曲线有明显不同。前者为一近似区域，后者为不连续曲线，会出现速度振荡和压力振荡。

（1）速度振荡　HDPE流变曲线较为奇特，如图7-16所示。由图可见，压出速度随应力增大而增高，当应力达B点时，速度突然增大到C点。这时，再增加应力，速度沿新的曲线上升；若减小应力，则压出速度不回到B点，而沿CD下降，至D点后突然返回到原流变曲线的E点。如此应力升降，使流变曲线不再是单调曲线，而形成一条回线，为HDPE型聚合物压出破裂时所特有。由此可见，把应力固定在相应于BC线的数值时，将会产生速度振荡，即速度($\dot{\gamma}$)在BC两点之间互相交换，而压出物则呈现一节一节的畸变。例如全氟丙烯-四氟乙烯共聚物压出速度振荡时会压出香肠状物。

LDPE的流变曲线与HDPE不同，没有不连续或转折现象，也就是说，没有速度振荡，如

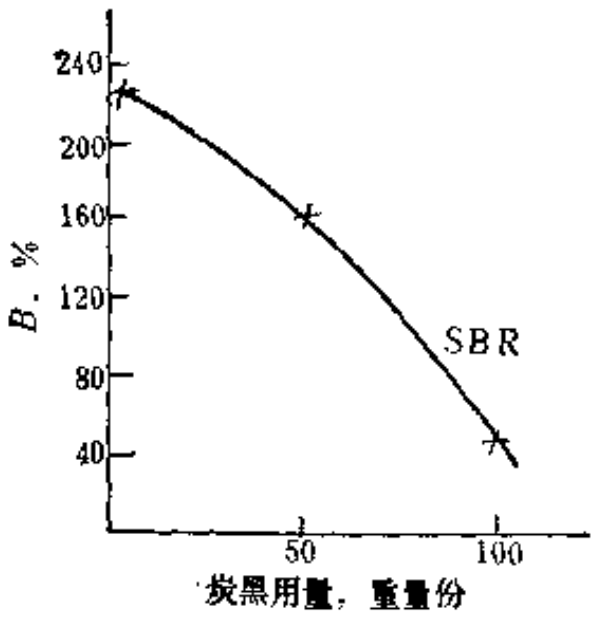


图 7-15　炭黑用量对压出膨胀率的影响

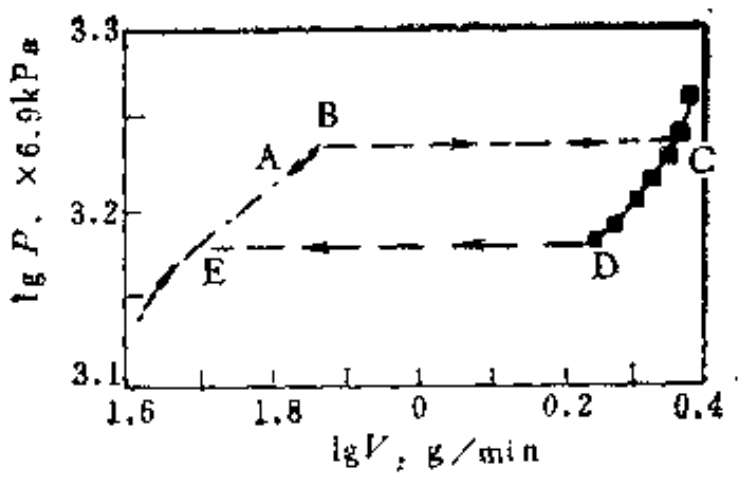


图 7-16　HDPE不连续流变曲线

图7-17所示。

（2）压力振荡　HDPE型聚合物压出时的压力振荡现象如图7-18所示。

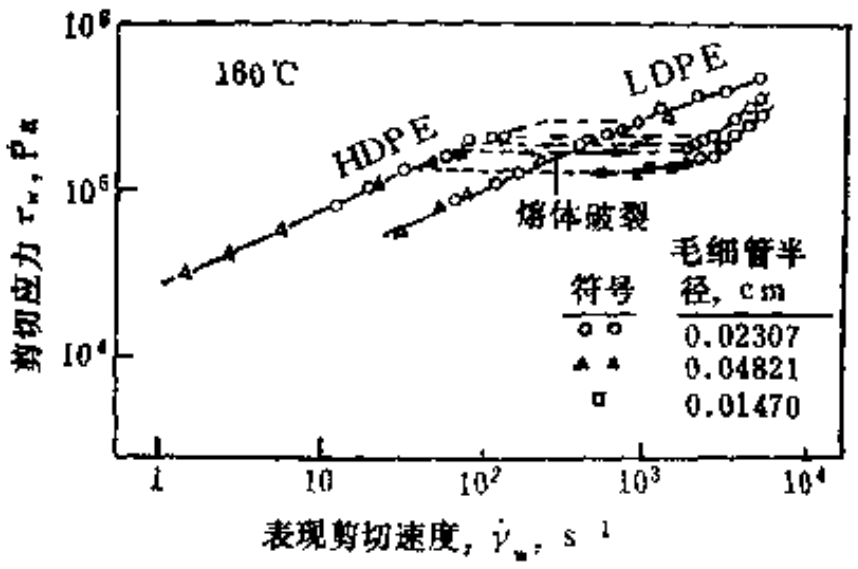


图 7-17　支化聚乙烯(LDPE)和线性聚乙烯(HDPE)流变曲线比较（虚线表示不连续行为）

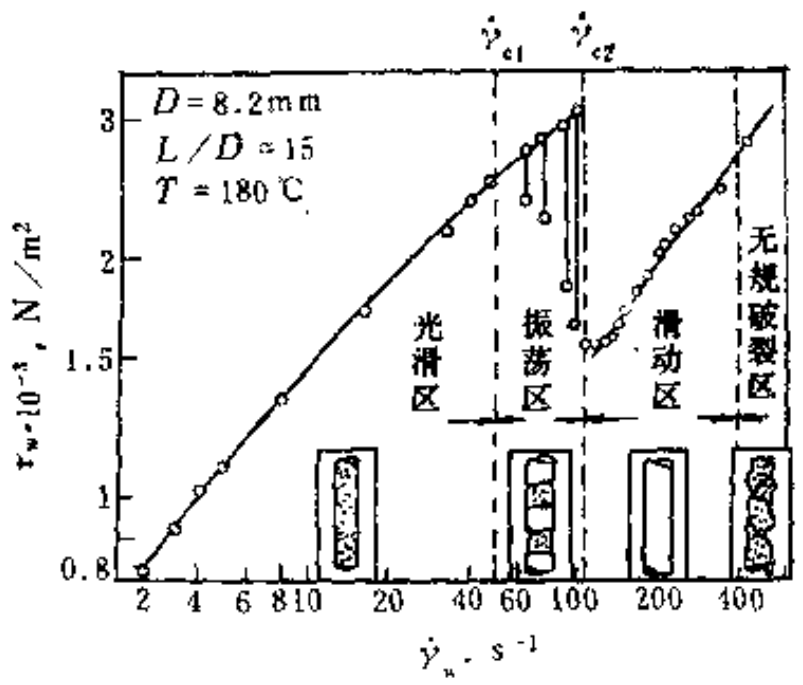


图 7-18　HDPE型聚合物压力振荡流变曲线

由图7-18可见，当$\dot{\gamma}$超过$\dot{\gamma}_{c1}$之后，剪切应力τ很快下降，并反复振荡，直到给定速度增加到$\dot{\gamma}_{c2}$之后，应力振荡才停止，并再随$\dot{\gamma}$增大而沿第二条高速线上升。

上述整个流动过程可相应地分为四个区：①低速线非振荡区（粘接区），压出物表面光滑平整；②振荡区，低速压出物和高速压出物轮流出现，形成畸变（如图2-82所示）；③第二光滑区，压出物表面光滑；④继续增大$\dot{\gamma}$区，整体畸变，形成无规破裂。

周彦豪等人研究炭黑胶料发现，在一定条件下，会出现第二光滑区。第二光滑区的发现和利用，不仅可以改善压出物的质量，而且能提高生产效率。

与HDPE型聚合物不同，LDPE型聚合物或胶料压出破裂后，虽然也有压力起伏，但完全是无规则的。

2．压出破裂机理

总的来说，胶料的弹性行为是引起胶料破裂的主要原因。但是不同聚合物的具体机理却不尽相同。1963年，J. P. Tordella根据流动的双折射研究，提出流动破裂可分为两类，即LDPE型的口型入口处发生破裂和HDPE型的口型壁处发生破裂。

（1）LDPE型　LDPE型与HDPE型不同，在口型入口处收敛区的流线呈酒杯形，如图7-19所示。

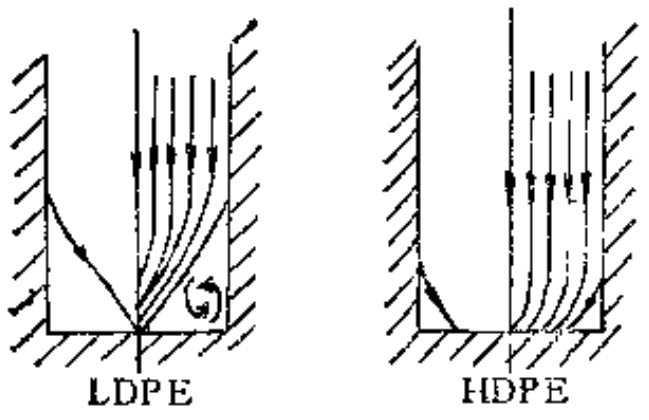


图 7-19　LDPE和HDPE在毛细管挤出时的入口处流线

聚合物或胶料由料筒进入口型前，在收敛的流场中，速度迅速增加，在流动方向上产生速度梯度。中心部位产生拉伸流动。当剪切速率$\dot{\gamma}$增大到一定程度，弹性拉伸变形之后，胶料再不能经受更大的变形时，流线断开，造成破裂。同时，由于在收敛区的流线呈酒杯形，在死角部分有环流或涡流，其物料乘主流线断开之机，混入口型之中。如此周期性出现，即造成压出物畸变。

衡量出现弹性湍流的临界条件有许多，如临界剪切应力、韦森堡准数和德博拉准数等。其中德博拉准数N_{Deb}表达如下：

$$N_{Deb}=\frac{Q}{t}$$

式中　Q——聚合物特征松弛时间；

t——压出过程时间。

N_{Deb}准数大，表示t时间短，胶料在流速场中停留时间短，流动不稳定，因而会导致压出物畸变。

（2）HDPE型　如图7-18所示，HDPE的等色线并不集中在口型入口处。在低$\dot{\gamma}$条件下，等色线（反映流线）沿毛细管全长平行管壁均匀分布，且壁处速度为零。随速度增大，HDPE在入口处的等色线和流线分布变化状况如图7-20所示。

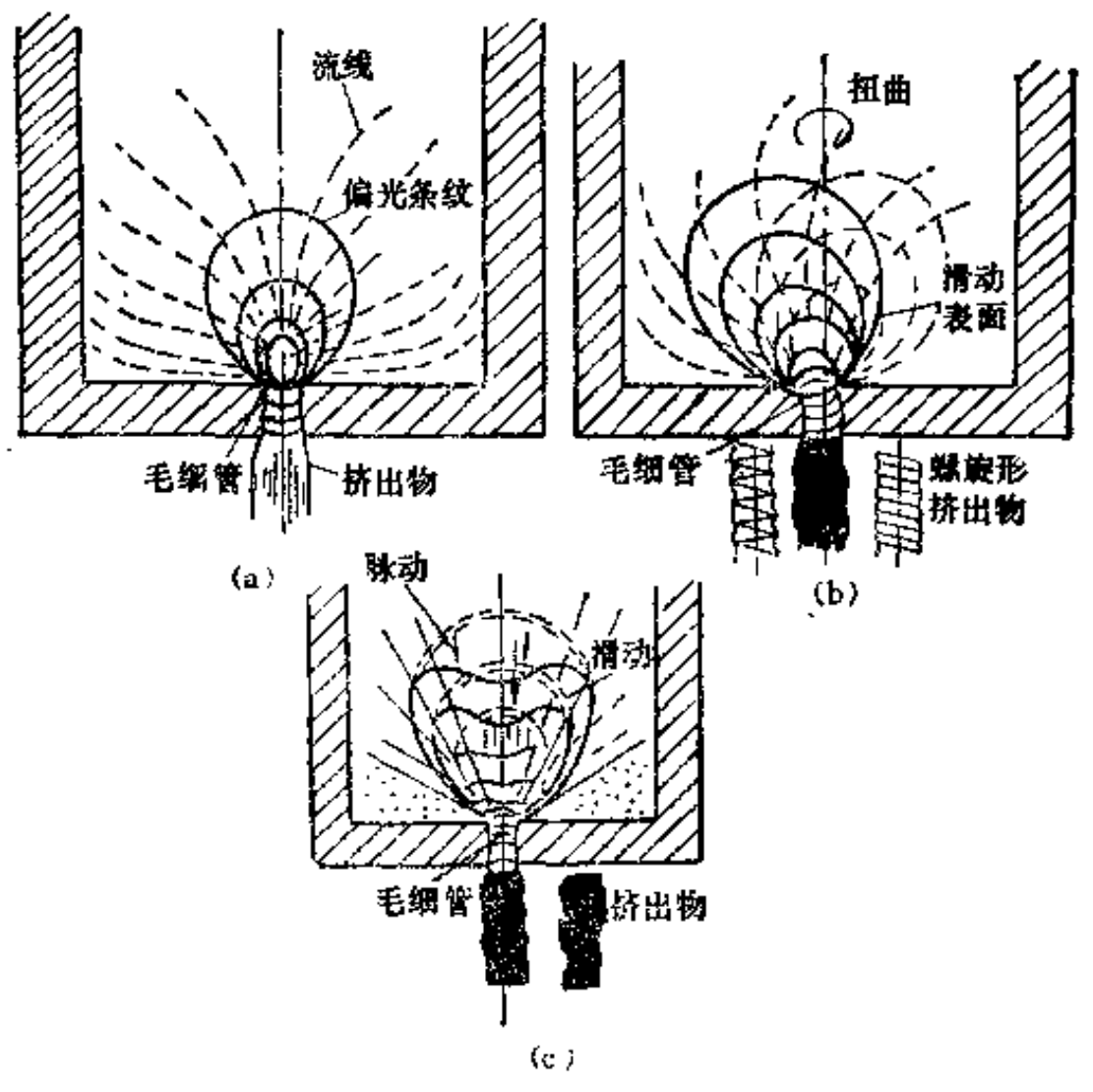


图 7-20　HDPE在不同流速下的流线分布示意

在低速正常流动时，流线均匀对称分布，管口等色线少而稳定，压出物正常。$\dot{\gamma}$增大时，出现螺旋流动，等色线增多，且左右摆动，流线不再呈轴对称分布。$\dot{\gamma}$再增加时，等色线条纹进一步增多，中部为心形条纹，上下脉动畸变，压出物呈折线，套锥形。

根据上述现象，提出了关于HDPE型聚合物压出破裂的粘弹机理。在某一临界剪切应力值以上时，胶料产生滑动，同时释放出流经口型而吸收的过量能量，然后胶料再度粘上管壁。由于这种粘-滑过程的存在，使流动曲线产生不连续性，导致聚丁二烯压出物的畸变。

至于第二光滑区的出现，可能是在较高压出速度时，口型壁处的速度远不为零，只有滑动，因此出现近似光滑的压出半成品。

秦汶等人研究顺丁橡胶的不稳定流动时发现，胶料流动不稳定性可独立地发生于口模入口、出口及模壁，但滑移本身并不导致外形不规整。

3．影响压出破裂的因素及改善措施

影响压出破裂的因素有许多，如口型几何尺寸、胶料分子参数和组分，以及压出条件，如温度等，现择要介绍如下。

（1）口型几何尺寸　主要有入口角和口型长度等。

a．入口角α　入口角对临界剪切速率的影响如图7-21所示。

由图可见，随入口半角减小，临界剪切速率提高。其原因是，入口处胶料受到剧烈变形所吸收的能量随入口角减小而降低。相反，α等于180°（平角）时，吸收能增大，超过临界值，压出时就产生破裂（见图7-22）。

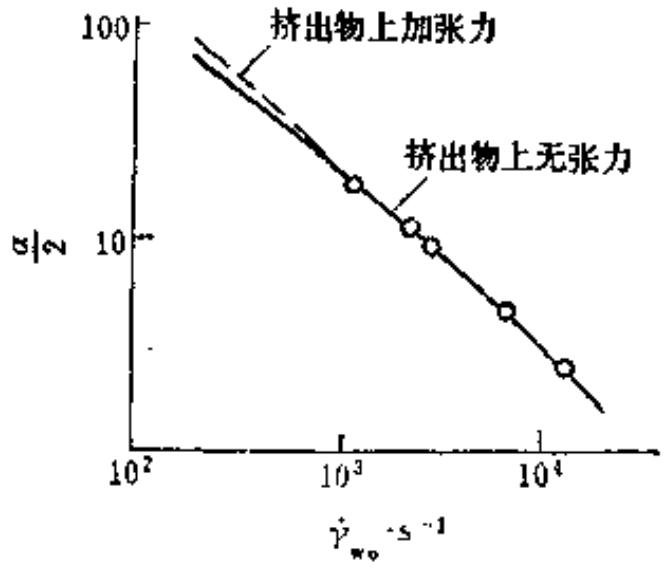


图 7-21　临界剪切速率与毛细管入口半角$\left(\frac{\alpha}{2}\right)$的关系

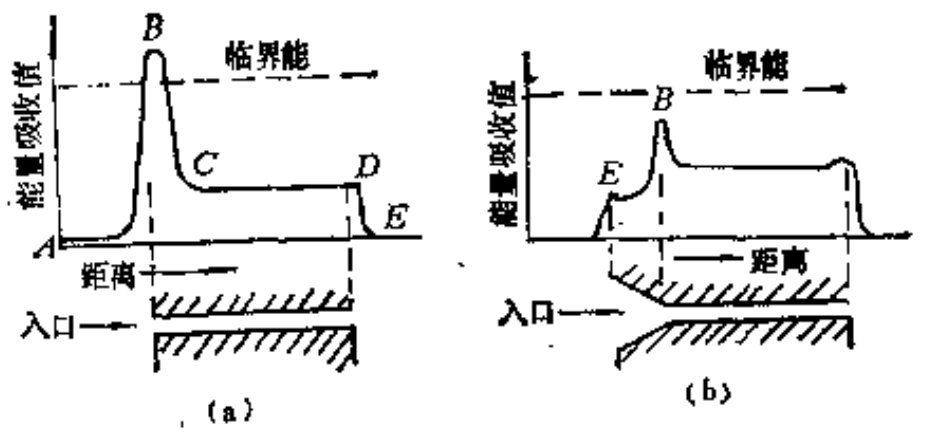


图 7-22　胶料流经毛细管时的能量吸收

(a) 平入口角毛细管；(b) 斜入口角毛细管

注意，α减小，可得到表面光滑的压出物，但并不能使流线平直，芯部可能有严重振荡存在。

b．口型长度　口型长度对不同聚合物和胶料的压出效果不同。压出LDPE型聚合物或胶料时，口型长度大，较为有利。因为胶料在流道中应力松弛时间较长，入口破坏可修复，程度可减轻。

压出HDPE型聚合物或胶料时，情况与上述相反，采用短口型较为有利。因为口型长，压出物表面反而不好。但White对聚丁二烯的研究结果与此有点不同。

（2）温度　压出温度升高，胶料松弛加快，带入出口型外的弹性变形减小。压出不易

破裂，$\dot{\gamma}$临界值（$\dot{\gamma}_c$或τ_c）可以提高。这在实践中极为实用，对LDPE型和HDPE型聚合物都适用。

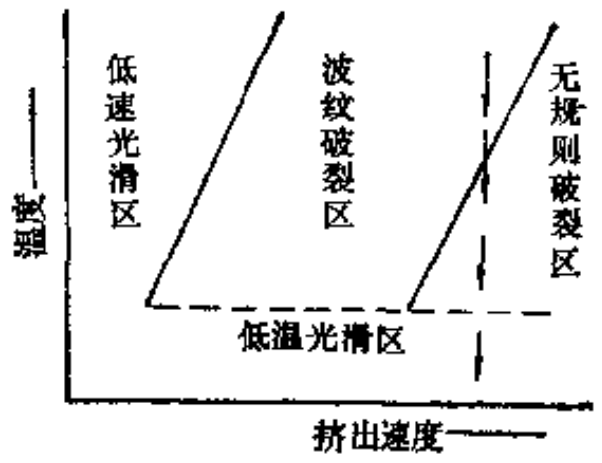


图 7-23 某些顺丁橡胶在低温区的“反常”压出光滑现象

秦汶研究顺丁橡胶压出破裂行为时提出，在一定低温下，橡胶也会出现光滑区，如图7-23所示。

由图可见，温度对顺丁橡胶压出破裂的影响较为复杂。在低温带有一压出光滑区。高于此温度，胶料随压出速度升高，表面状态逐渐变化，由出现波裂破裂，到无规破裂。沿着箭头方向，在此速度下，降低温度，压出物表面越来越破。但达到虚线低温区（从100℃降到70℃）后，压出物突然变得光滑。由此可见，镍系顺丁橡胶在40～70℃范围压出，表面光滑，而不会出现振荡。

（3）改善措施　改善和防止压出破裂的主要措施如下。

① 适当升高温度，可防止压出破裂，但应防止焦烧。有时，可利用低温光滑区压出，如顺丁橡胶等。

② 适当降低压出速度，可以避免压出破裂，并减少压出气泡。但在某些条件下，可提高速度，利用第二光滑区进行压出。

③ 用喇叭形口型，即减小入口角，可提高临界剪切速率$\dot{\gamma}_c$，又可消除死角、环流。

④ 在口型上加一适当挡板，破坏旋转流动，可大幅度改善胶料压出性能，减少撕边现象。

⑤ 加入填充剂和软化剂，可降低弹性、缩短松弛、减轻破裂，获得光滑压出表面。

⑥ 并用聚合物，如在顺丁橡胶中，并用15份以下无规聚丙烯，可压出光滑半成品。

⑦ 适当牵引压出后半成品，可减轻或避免破裂。

三、压出流量和压出机生产能力计算

如上所述，胶料在螺槽中的流动由正流、返流、涡流和环流等四种流动综合而成，因此，压出机的压出流量，可以按下式计算：

$$Q = Q_d - Q_p - Q_l \tag{7-1a}$$

式中　Q——压出流量，cm^3/min；

Q_d——正流流量，cm^3/min；

Q_p——返流流量，cm^3/min；

Q_l——漏流流量，cm^3/min。

假设胶料是牛顿流体，按流体流动理论可得：

$$Q_d = \alpha N \tag{7-1b}$$

$$Q_p = \beta P/\mu \tag{7-1c}$$

$$Q_l = \gamma P/\mu \tag{7-1d}$$

式中　N——螺杆转速；r/min；

P——螺杆末端胶料的压力（机头压力），Pa；

μ——胶料粘度，Pa·s；

α、β、γ——分别为三项螺杆尺寸系数；cm^3。

因此，压出机压出流量为：

$$Q=aN-(\beta+\gamma+c)P/\mu \qquad (7\text{-}2)$$

如果胶料粘度和压出机规格已经确定，即 a、β、γ 为常数，则由式（7-1b）可知，压出流量与螺杆转速成正比（图7-24），与机头压力成反比。将 $Q-P$ 作图，式（7-1c）为一直线，其斜率为 $(\beta+\gamma/\mu)$，如图7-25所示。这一直线表示了螺杆的几何特征，故称为螺杆特性曲线。

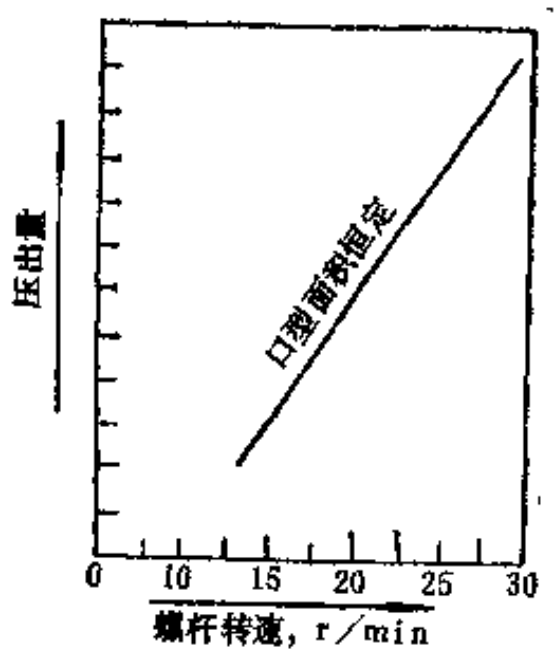


图 7-24　压出流量与螺杆转速的关系

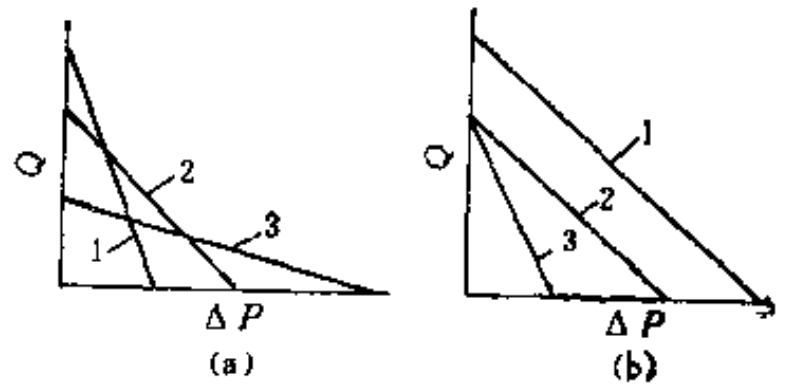


图 7-25　螺杆特性对压出流量Q的影响

（a）1—深螺槽；2—标准螺槽；3—浅螺槽或冷螺杆；
（b）1—增大压出速度；2—标准条件；3—提高压出温度

由图可知，随着螺杆转速增加，螺杆特性曲线往上平移，随着螺槽加深或温度提高，特性曲线斜率增加。冷却螺杆，其结果与减小螺槽深度时相同。

胶料流经机头时，其流量可按下式计算：

$$Q=kP/\mu \qquad (7\text{-}3)$$

式中　Q——机头流量；

k——机头系数，cm^3；

P——机头压力，Pa；

μ——机头中胶料粘度，Pa·s。

系数 k 与机头-口型的大小和形状有关。k 值越大，机头口型阻力越小。

采用圆形机头时，$k=\dfrac{\pi R^4}{8L}$；用缝模机头时，$k=\dfrac{Wh^3}{12L}$。

由式（7-3）可知，胶料粘度和口型给定（即 k 值一定）时，机头流量与机头压力成正比。上式也是一直线方程，其斜率为 k/μ。它表示了机头口型的特性，故称机头特性曲线，如图7-26所示。

由图7-26及图7-27可见，机头截面大时，其流量也增加。

通常情况下，胶料压出时，机头流量应与压出流量相等。因此，解出式（7-1a）或(7-3）可求出压出机生产能力。实际上，采用两式作图，相应的螺杆特性曲线和机头特性曲线相交点，即为压出机生产能力。

口型截面积对压出流量也有影响，在螺杆转速恒定条件下，流量随截面积增大而增加，如图7-27所示。

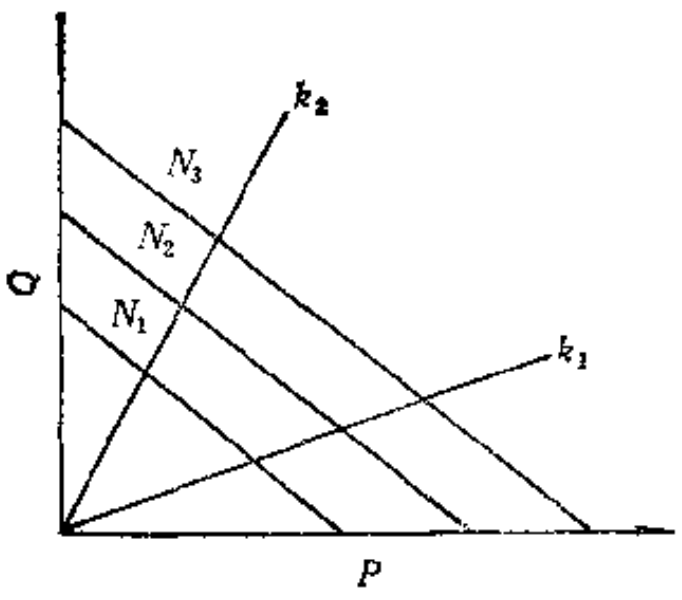


图 7-26　压出流量Q与机头压力P的关系

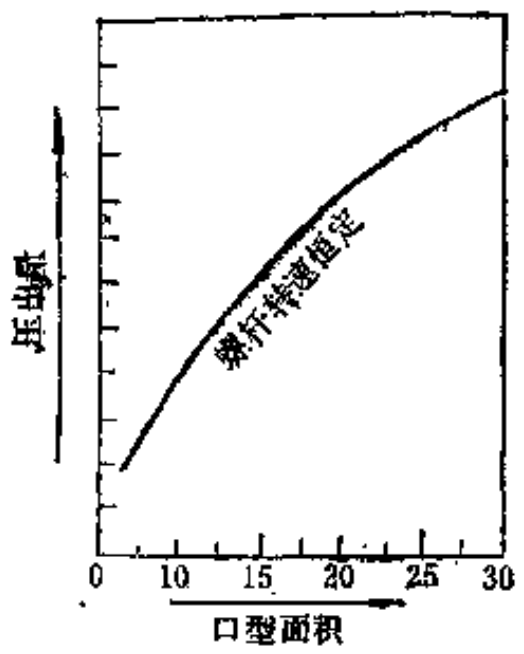


图 7-27　压出流量与口型截面积的关系

k_1—小流动截面机头；k_2—大流动截面机头；$N_1<N_2N<_3$—螺杆转速

（一）理论计算法

1．牛顿流体流量的计算

由式(7-1 b)、式（7-1 c）和式（7-1 d）展开：

$$a=\frac{1}{2}\pi Dh(t-ib)\cos^2\theta \tag{7-4 a}$$

$$\beta=\frac{h^3(t-ib)\cos\theta\cdot\sin\theta}{12L} \tag{7-4 b}$$

$$\gamma=\frac{\pi^2D^2\delta^3-\mathrm{tg}\theta}{12\cdot i\cdot b\cdot L} \tag{7-4 c}$$

式中，D为螺杆直径，h为螺槽深度，b为螺杆突棱的轴向宽度，t为螺纹导程，θ螺纹升角，δ为螺纹顶部与机筒内壁之间的间隙，L为螺杆长度（见图7-1）。由于制造和安装时的误差，间隙不圆，应乘上一个偏心系数e，一般$e=1.2$，这样，

$$\gamma=\frac{\pi^2D^2\delta^3\mathrm{tg}\theta}{i\cdot b\cdot L} \tag{7-4 d}$$

由于实际情况与上述简化模型有一定出入，计算式需作修正，修正后的压出体积流量的计算公式为：

$$Q=a^*N-\beta^*\frac{P}{\mu}-\gamma\frac{P}{\mu} \tag{7-5}$$

机筒内表面曲率，螺槽侧壁、螺槽深度和粘度对正流系数a有影响，a^*可由下式求出：

$$a^*=a\cdot F_{CD}\cdot F_D\cdot F_{HD}\cdot F_{\mu D} \tag{7-6}$$

式中　F_{CD}——机筒内表面曲率对正流影响的修正系数，由图7-28查得；

F_D——螺槽侧壁对正流影响的修正系数，由图7-29查得；

F_{HD}——螺槽深度变化对正流影响的修正系数，可按下式计算：

$$F_{HD}=\frac{2}{1+\frac{h_2}{h_1}} \tag{7-7}$$

其中　h_1——压出段入口螺槽深度，cm；

h_2——压出段出口螺槽深度，cm；

$F_{\mu D}$——粘度变化对正流影响的修正系数，可由图7-30查得。

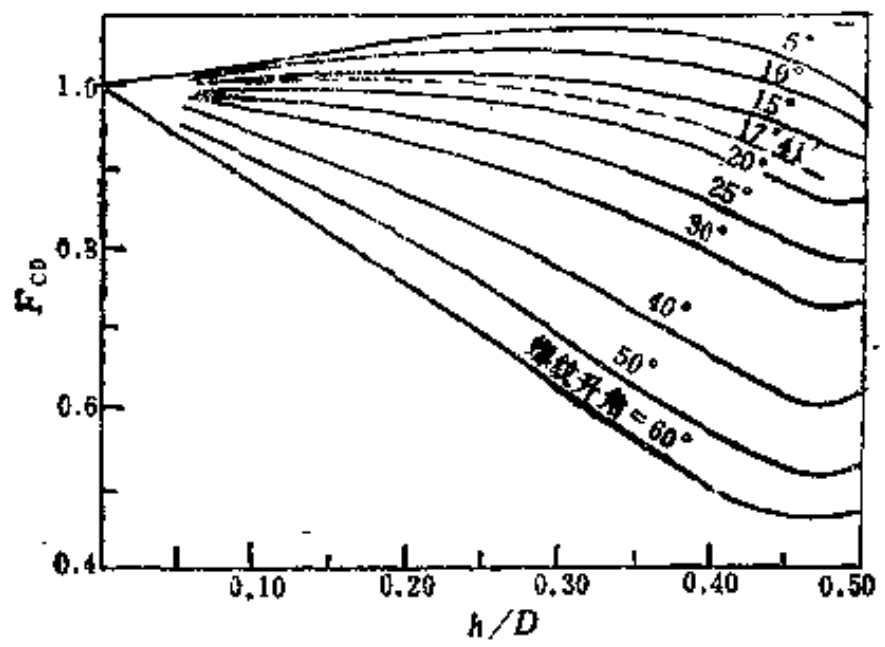
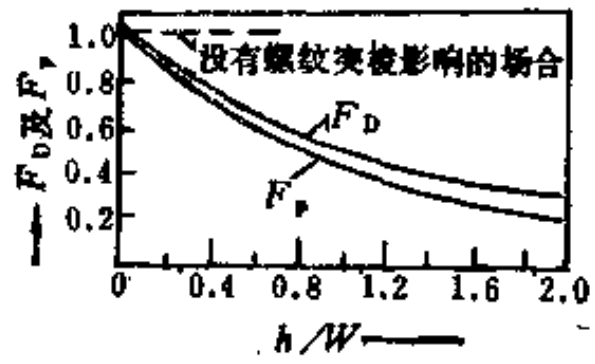
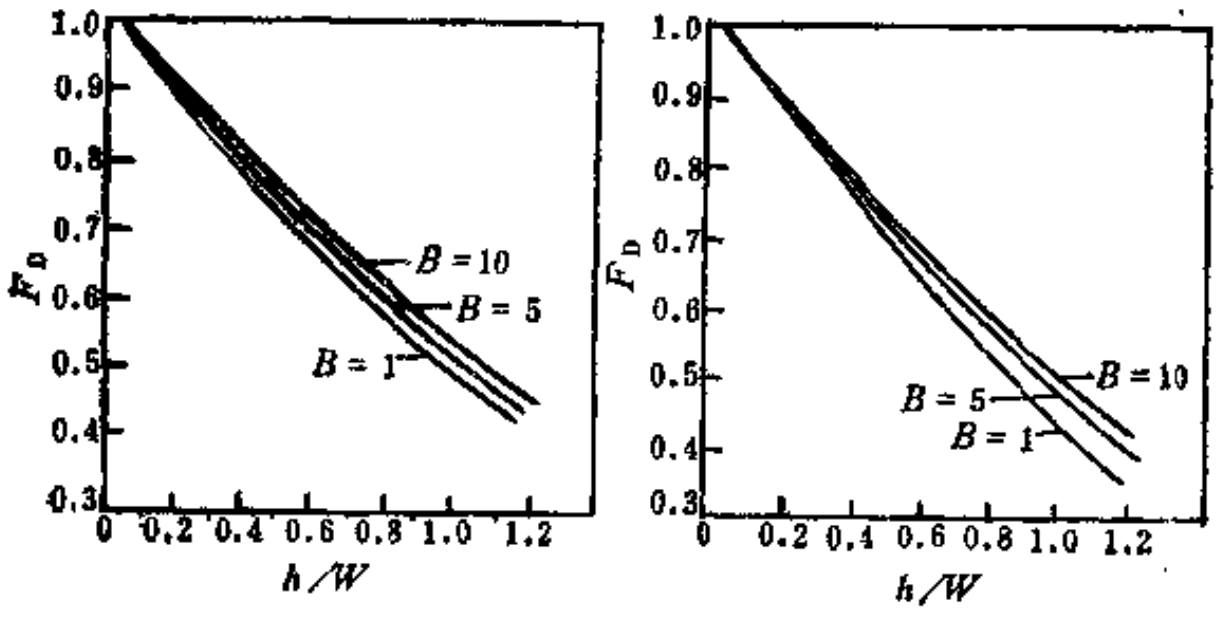


图 7-28　机筒内表面曲率对正流影响的修正系数



(a)



(b)

图 7-29　螺槽侧壁对正流和返流影响的修正系数

（a）浅槽螺杆($h/D<0.15$)；（b）深槽螺杆($h/D>0.15$)；

$$B=\frac{\text{螺杆外径}}{\text{螺杆根径}}$$

β^*可由下式求出：

$$\beta^*=\beta\cdot F_{CP}\cdot F_P\cdot F_{HP}\cdot F_{\mu P} \tag{7-8}$$

式中　F_{CP}——机筒内表面曲率对返流影响的修正系数，可由图7-31查得；

F_p——螺槽侧壁对返流影响的修正系数，可由图7-29查得；

F_{HP}——螺槽深度变化对返流影响的修正系数，按下式计算：

$$F_{HP}=\frac{2}{\frac{h_2}{h_1}+\left(\frac{h_2}{h_1}\right)^2} \tag{7-9}$$

$F_{\mu P}$——螺槽中径向胶料粘度变化对返流影响的修正系数，可由图7-30查得。

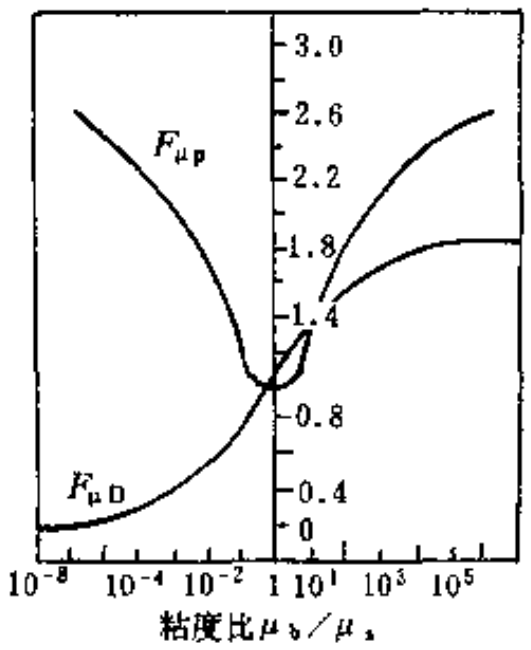


图 7-30 粘度对正流和返流影响的修正系数

μ_b—胶料在机筒壁处的粘度；μ_s—胶料在螺槽底部的粘度

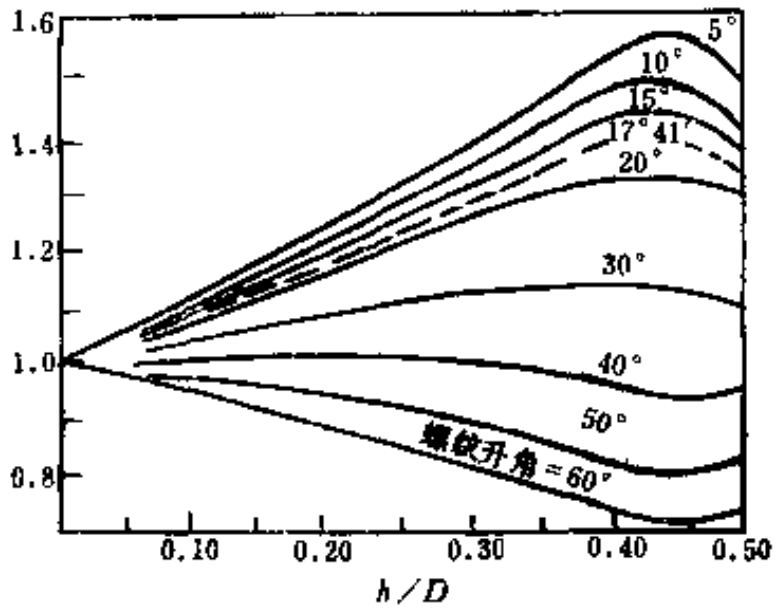


图 7-31 机筒内表面曲率对返流影响的修正系数

〔例〕 某冷喂料压出机的螺杆几何参数为：$D=0.09\text{m}$；$L=1.85\text{m}$；压出段螺纹几何参数不变，$h=0.0099\text{m}$；$l=0.088\text{m}$；$b=0.0095\text{m}$；$i=2$；$\delta=0.0003\text{ m}$；螺杆转速 $N=0.5\text{r/min}$；$\Delta P=1.323\times10^7\text{Pa}$，产量 $q=162\text{kg/h}$；压出天然橡胶胶管，机筒温度为60℃，胶料密度 $\rho=1.21\times10^3\text{kg/m}^3$；$\eta\doteq0.6\times10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$。假定压出机在等温条件下压出，求该压出机的理论压出量 Q 与实测产量 q 之间的偏差为多少？

根据上述公式和算图，求出偏差为10.18%，说明该理论计算在工程上可行。

上述计算式系以胶料为牛顿流体的假设为基础导出。实际上，胶料为非牛顿流体，其粘度随流动速率而变化，故需作适当修正。最简单的方法是以表观粘度η_a（在一定剪切速率下的胶料粘度）代替上式中的粘度μ即可进行计算。因此，式（7-5）应改写为：

$$Q=\alpha^*N+\beta^*\frac{\Delta P}{\eta_a}-\gamma\frac{\Delta P}{\eta_a'} \tag{7-10}$$

式中 η_a——螺槽中胶料表观粘度，Pa·s；

η_a'——间隙处胶料表观粘度，Pa·s。

这时，压出机工作特性线已不是直线，而是曲线，如图7-32所示。

由图可知，热效应对压出流量也有重要影响。实际压出过程，既不是真正的绝热过程，也不是真正的等温过程，而是居于两者之间的多变过程。螺杆直径在100mm以下而且冷却良好的小型压出机，其工作状态接近等温过程。大型高功率压出机，其工作状态则接近于自生热过程或绝热过程。

热喂料压出机压出时，一般仅是开始操作时需预热，然后需冷却，以导出热量。为了安全操作，一般需要有分段加热和排热装置，以分段调节温度。

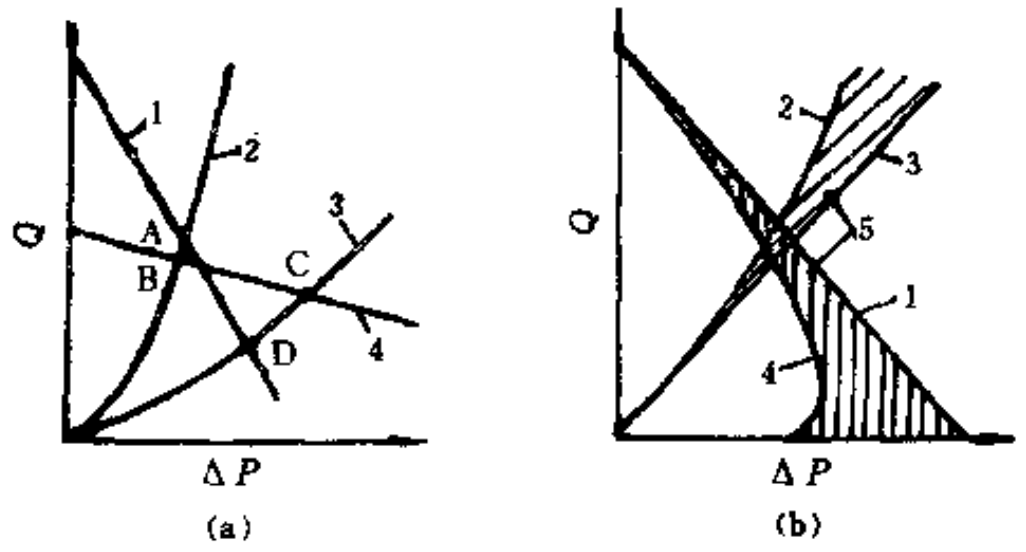


图 7-32 非等温工作状态螺杆特性曲线(1,4)和机头特性曲线(2,3)

(a) 非等温工作状态：1—深槽螺杆；2—大流动截面机头；3—小流动截面机头；4—浅槽螺杆；
(b) 等温和绝热工作状态：1,3—等温状态；2,4—绝热状态；5—多变状态范围

2. 非牛顿流体流量的图算法

胶料为假塑性流体，属非牛顿流体。因此有人认为，用表观粘度代替牛顿粘度，然后简单地按牛顿流体计算胶料压出流量，是不太适宜的。为此在工程上可采用图算法进行计算。胶料的流变状态方程可用幂律方程表示如下：

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \tag{7-11a}$$

令 $m = \frac{1}{n}$，则

$$\tau^m = \eta \cdot \dot{\gamma} 或 \tau^m = \frac{1}{h} \cdot \dot{\gamma} \tag{7-11b}$$

式中 τ——剪切应力，Pa；

K——稠度；

$\dot{\gamma}$——剪切速率，s^{-1}；

n——流变指数，对假塑性体 $n<1$；

m——流变指数的倒数，橡胶一般为3～7；

η——粘度，Pa·s；

h——流动度或流动系数。

胶料沿螺槽方向的速度v_z分布式为：

$$v_z = \frac{\xi^m}{\eta(m+1)}\left[y^{m+1} - \left(\frac{h}{2}\right)^{m+1}(1-\lambda)^{m+1}\right] \tag{7-12}$$

当 $y = s + \frac{h}{2}$ 时，则$v_z = V_z$，即胶料在机筒内壁处沿螺槽方向的V_z为：

$$V_z = \frac{\xi^m}{\eta(m+1)}\left(\frac{h}{2}\right)^{m+1}[(1+\lambda)^{m+1} - (1-\lambda)^{m+1}] \tag{7-13}$$

式中 ξ——压力梯度；

s——螺杆表面（$y=0$）到螺槽深度中心位置 $\left(\frac{h}{2}\right)$距离；

λ——无量纲数，$\lambda = \frac{2s}{h}$。

沿螺槽方向的体积流量Q，可用式（7-12）积分而得：

$$Q=\int_{s-\frac{h}{2}}^{s+\frac{h}{2}} W\cdot v_z\cdot \mathrm{d}y$$

积分后通过变换，并代入U_z，则得到Q的表达式：

$$Q=\frac{U_zWh}{2}=\frac{W\xi^m}{\eta(m+1)(m+2)}\left(\frac{h}{2}\right)^{m+2}\{m[(1+\lambda)^{m+1}+(1-\lambda)^{m+1}]+(1+\lambda)$$

$$(1-\lambda)[(1+\lambda)^m+(1-\lambda)^m]\} \qquad (7\text{-}14)$$

式（7-14）中右侧第一项为正流流量，余二项为反压流流量。

事实上，直接用式（7-12）、式（7-13）和式（7-14）来计算较困难。工程上的简化方法，是把有关方程无量纲化，再用图解分析法来计算。

现先定义两个无量纲数：无量纲体积流量U和求λ用过渡系数Z，即：

$$U=\frac{2Q}{V_z\cdot W\cdot h} \qquad (7\text{-}15)$$

$$Z=\zeta^m\cdot\left(\frac{h}{2}\right)^{m+1}/V_z\cdot\eta \qquad (7\text{-}16)$$

由此，式（7-13）和式（7-14）可变换为如下形式，由式（7-13）得：

$$Z=\frac{m+1}{(1+\lambda)^{m+1}-(1-\lambda)^{m+1}} \qquad (7\text{-}17)$$

由式（7-14）得：

$$U=1-\left\{\frac{m[(1+\lambda)^{m+1}+(1-\lambda)^{m+1}]}{(m+1)[(1+\lambda)^{m+1}-(1-\lambda)^{m+1}]}+\frac{(1+\lambda)(1-\lambda)[(1+\lambda)^m+(1-\lambda)^m]}{(m+2)[(1+\lambda)^{m+1}-(1-\lambda)^{m+1}]}\right\} \qquad (7\text{-}18)$$

根据式（7-17）、式（7-18），可把无量纲数U、Z、λ及流变指数倒数m之间的关系用图7-33表示之。

图7-33中，当$\zeta>0$时，用括号外的数字；当$\zeta<0$时，用括号内的数字；当$\zeta=0$时，$\lambda=\infty$，$\tau=0$，$U=1$，$Q=\frac{1}{2}V_zWh$。

为了简化繁复的计算，还可将式（7-16）制成图7-34形式。

计算顺序如图7-33中箭头所示。

如已知螺杆参数D、Q、h，螺杆转速N，胶料粘度η，胶料流变指数倒数m和压力梯度ξ，则可按箭头方向求得Z值，然后经适当运算可求得Q。具体步骤大致如下：

① 由ξ和h值求得$(\xi\cdot h/2)$；

② 由m和$(\xi\cdot h/2)$值求得$(\xi\cdot h/2)^m$；

③ 由$(\xi\cdot h/2)^m$和N以及η值求得$\frac{(\xi\cdot h/2)^m}{N\cdot\eta}$；

④ 由θ和$\frac{(\xi\cdot h/2)^m}{N\cdot\eta}$值求得$\frac{(\xi\cdot h/2)^m}{N\cdot\eta\cdot\cos\theta}$；

⑤ 由$e=\frac{h}{J\pi D}$和$\frac{(\xi\cdot h/2)^m}{N\cdot\eta\cdot\cos\theta}$值，最终求得$Z$值。

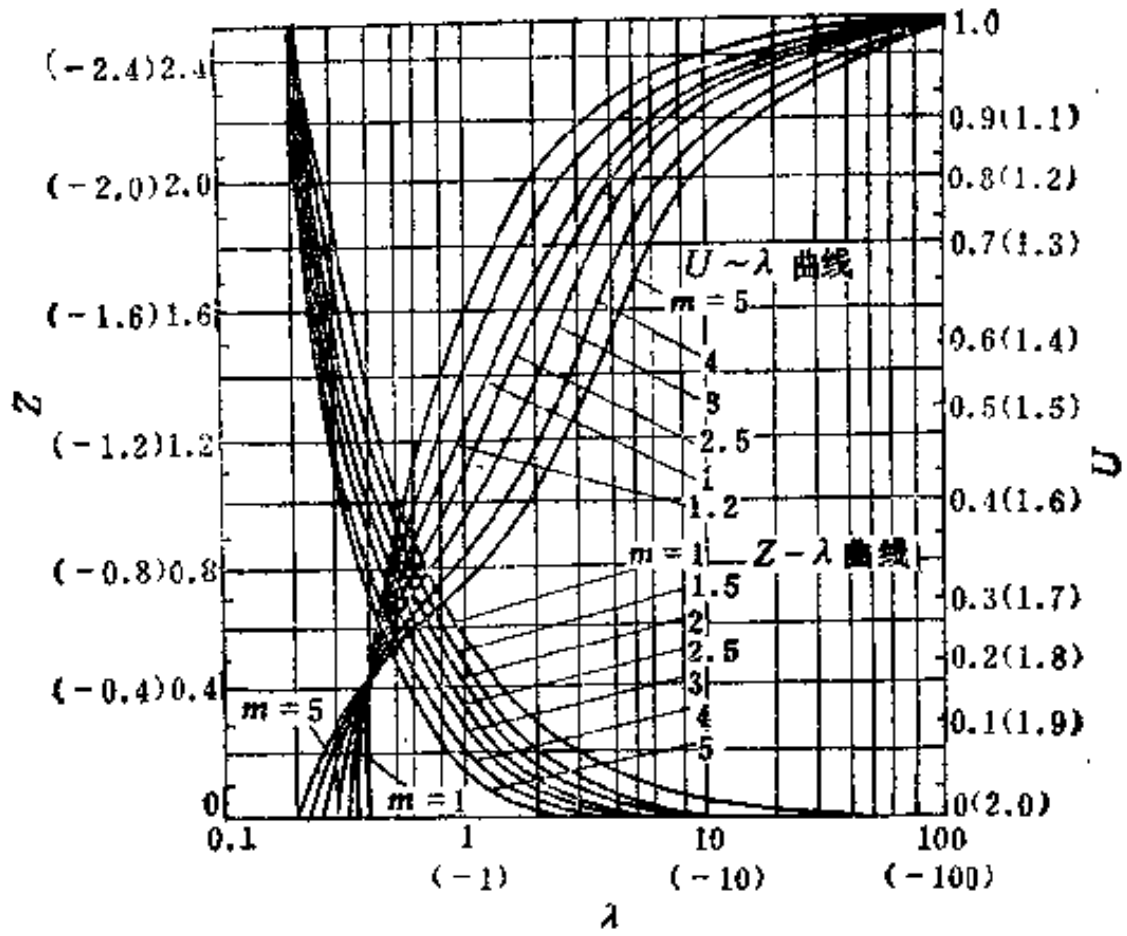


图 7-33 $U-m-\lambda-Z$关系曲线

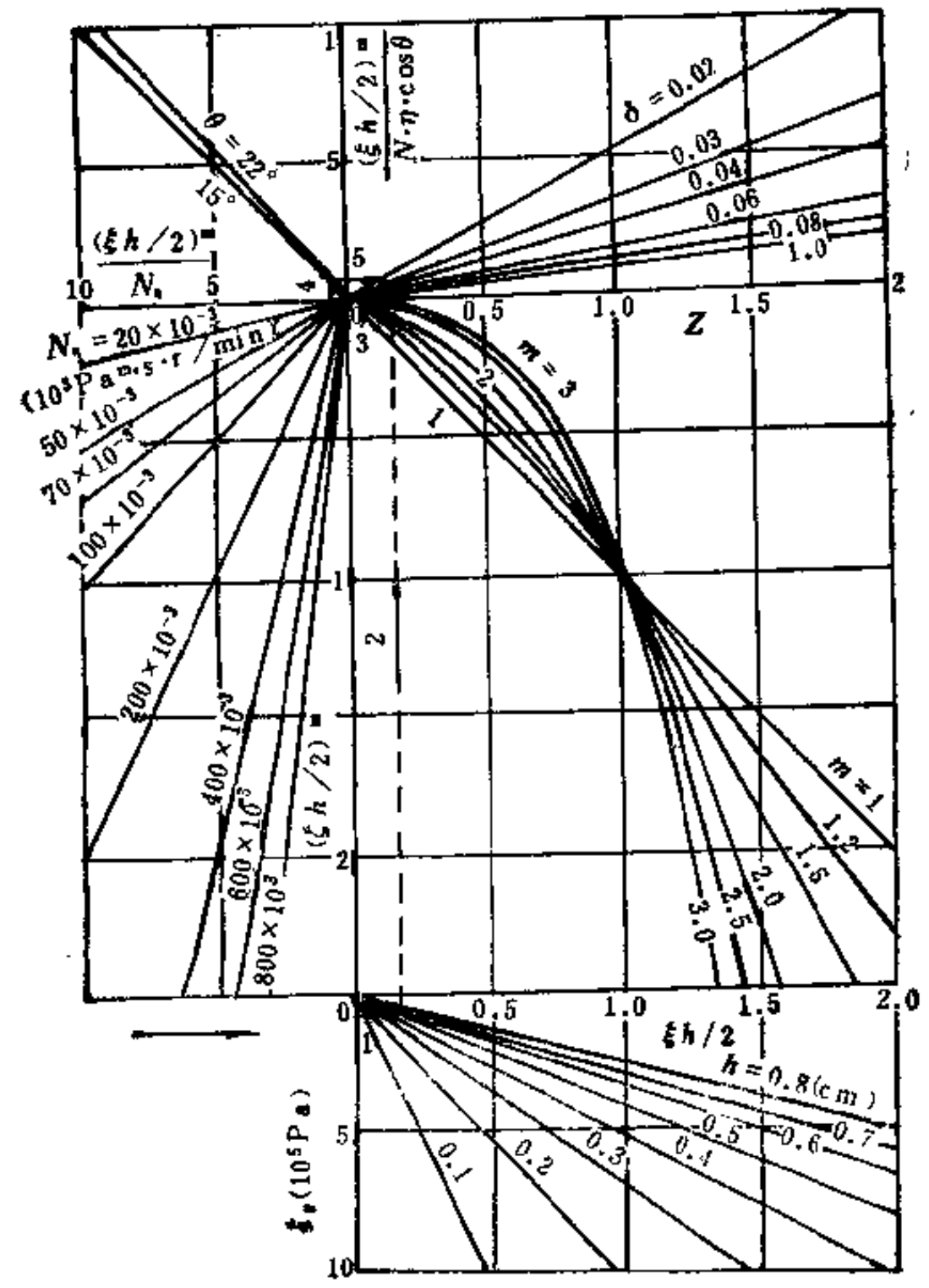


图 7-34 计算Z值的线图

再根据图7-32中的Z-λ曲线，由Z值求得λ和U值。按式(7-23)，就可直接得到Q值。

3．选加原理计算法

非牛顿流体的体积流量，还可以应用选加原理来计算，表达式为：

$$Q=Q'_d-Q'_p-Q'_L \tag{7-19}$$

式中 Q'_d——非牛顿流体的正流流量；

Q'_p——非牛顿流体的返流流量；

Q'_L——非牛顿流体的漏流流量。

其中

$$Q'_d=\left(\frac{\pi D}{2}\right)^2\left(1-\frac{ib}{t}\right)h\cdot\sin2\theta\cdot N \tag{7-20}$$

$$Q'_p=\frac{\pi Dh^{m+2}\left(1-\frac{ib}{t}\right)}{2^{m+2}(m+2)}\sin^{m+1}\theta\cdot\frac{1}{\eta}\left(\frac{\Delta P}{L}\right)^m \tag{7-21}$$

$$Q'_L=\frac{5\pi D\delta^{m+2}\cdot t^m}{2^{m+2}(m+2)b^m}\cos^{m-1}\theta\cdot\frac{1}{\eta}\left(\frac{\Delta P}{L}\right)^m \tag{7-22}$$

4．模拟放大

在研究新胶料时的工艺特性和压出性能时，通常先在小型试验室压出机上进行试验，然后，在大型生产用压出机上投产。此时，根据模拟放大原理，生产用压出机的压出流量Q可按下式计算：

$$Q=Q_0\left(\frac{D}{D_0}\right)^{3-2v} \tag{7-23}$$

式中 Q_0——实验模拟压出机流量；

D_0——实验模拟压出机螺杆直径；

D——生产用压出机螺杆直径；

v——由温度条件决定的系数。

在等温状态下，$v=0.5$；在绝热状态下，$v=0$；在多变过程中的模拟条 件为 $0.5>v>0$。

（二）实测法和经验公式法

除应用理论进行计算外，在工厂生产中常采用实测法和经验公式法等计算压出机生产能力。

1．实测法

采用实测法计算压出机生产能力时，可按下式进行：

$$Q=V\cdot G \tag{7-24}$$

式中 Q——压出机实际流量，kg/min；

V——半成品压出线速度，m/min；

G——每米长半成品重量，kg/m。

2．经验公式法

采用经验公式法时，需根据多次实际测量和归纳，得出经验公式，然后用以确定压出机生产能力。建议采用下式：

$$Q=aD^3h \tag{7-25}$$

式中　D——螺杆直径，cm；

h——螺杆转速，r/min

a——系数，一般取0.00354。

第二节　压　出　机

压出机，又称挤出机，是压出工艺用主要设备。根据结构特征，压出机可分为三种类型：热喂料压出机、冷喂料压出机和排气冷喂料压出机。

一、压出机结构

所有压出机的共同结构是机器主体为一机筒，螺杆在其中转动。一般均由机筒、螺杆、机头、口型、机架、加热套、冷却套和传动装置等部分组成。

1．机筒

机筒为一夹套圆筒。夹套内可通蒸汽或冷却水，以调节机身温度。

为了使胶料沿螺槽推进，必须使胶料与螺杆和胶料与机筒之间的摩擦系数尽可能地悬殊，机筒壁表面应尽可能粗糙，如加刻沟槽等，以增大摩擦力，而螺杆表面则力求光滑，以减小摩擦系数和摩擦力，否则，胶料将紧包螺杆，而无法推向前进。机筒后部有加料口，供填胶料用。

橡胶压出机的加料口位于机筒的后半部。随着压出机结构的改进，加料口的式样也发生变迁。有以下四种（见图7-35）。

（1）直式　加料口与螺杆垂直（图7-35 a），此种结构进料困难，非得用棒强制塞入不可。

（2）倾斜式　加料口与螺杆构成33～45°的倾斜角度（图 7-35 b），胶料进入加料口后，顺着螺杆的转动方向沿着螺杆的底部喂入，故加料比垂直式方便（见图7-36）。目前，橡胶工业采用的压出机，加料口结构多属此种。

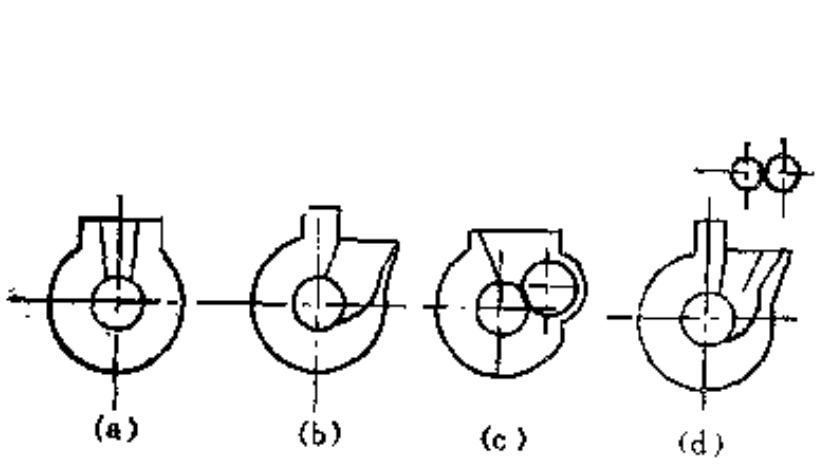


图 7-35　橡胶压出机的四种加料口结构

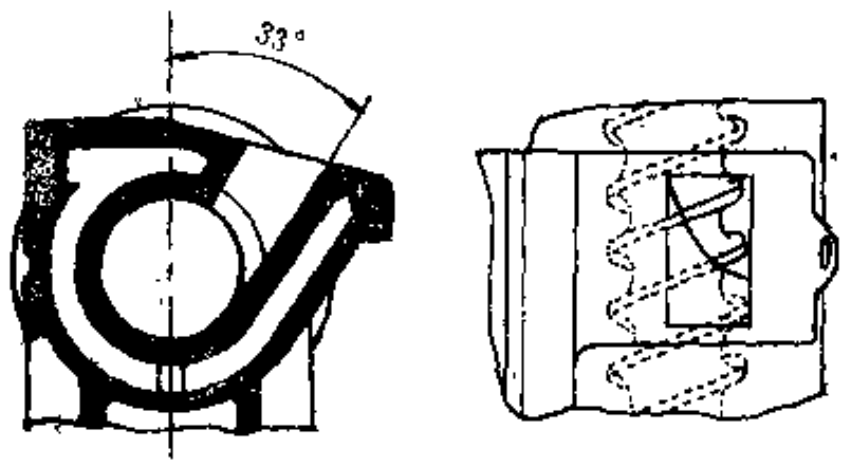


图 7-36　压出机倾斜式的加料口

（3）辊式　在机筒的加料部位，加装一个与螺杆对转的辊筒（图7-35 c），可以做到自动连续供料，新型的冷喂压出机都采用此种结构。

（4）外辊式　在机筒上方加装一对对转导辊，胶料通过导辊落到加料口中（图7-35 d），如果与热炼机的带式供料综合使用，则可实现自动化连续供料。

2．螺杆

螺杆是压出机的主要工作部件，由工作部分和尾部组成。工作部分即螺纹部分，在压出

机机身内；尾部系指与传动装置联接的部分。螺杆端部一般为弹头或锥形，以免形成死角和滞留区而使胶料焦烧。

螺纹有单头、双头和复合螺纹等三种。单头多用于滤胶，双头多用于压出造型（出料均匀），复合螺纹即加料端为单头螺纹（便于进料），出料端为双螺纹（出料均匀且质量好）。普通压出机一般采用双头螺纹。螺距有等距和不等距（收敛式），螺槽深度有等深和不等深。一般为等距不等深或等深不等距。

螺杆的外形可分为圆柱形和圆锥形等，一般为圆柱形。随着压出理论的不断发展，螺杆和螺纹结构类型日益增多，有所谓主副螺纹的，带有混炼段的，以及分流隔板型的等多种。

螺杆的主要结构参数如图7-1所示。

（1）长径比　螺杆螺纹部分长度L与外直径D之比为长径比（L/D），是压出机的重要参数之一。长径比大，胶料在压出机内走的路程长，受到的剪切、挤压和混炼作用就大，但阻力大，耗用功也多。热喂料压出机的长径比一般在4～5之间，而冷喂料压出机的长径比一般为8～12，甚至达20。

国产常用压型压出机的长径比如表7-2所示。

表 7-2　几种国产橡胶压出机的长径比

单位：mm

用　途	型　号	L	D	L/D
胶　管	XJ-G-30	165	30	5.5
	XJ-G-65	260	65	4
	ϕ85	408	85	4.8
	ϕ115	552	115	4.8
胎面压出	ϕ150	690	150	4.6
	ϕ200	870	200	4.35
滤胶	ϕ150	780	150	5.2
	ϕ250	1200	250	4.8

冷喂料压出机长径比如表7-3所示。

表 7-3　国外常用冷喂料压出机长径比举例

直径与长径比	Berstoff 德国	Krupp 德国	NRM 美国	Francis Show 英国	OHG 意大利	三菱重工 日本
D, mm	120	120	115	120	120	115
L/D	14	12	12	14	13	12

（2）压缩比　螺杆加料端一个螺槽容积与出料端一个螺槽容积的比称为压缩比，它表示胶料在压出机中可能受到的压缩程度。这个比值愈大，半成品致密度愈高。为使胶料压出时逐渐受到压缩，螺杆进料部分到出口部分的螺距或螺槽深度应由大变小或由深变浅。

橡胶压出机的压缩比一般为1.3～1.4；冷喂料压出机的压缩比一般为1.6～1.8；滤胶机压缩比一般为1，即无压缩。

（3）螺距　相邻两个螺纹之间的距离为螺距。对橡胶材料来说，以不等距收敛式，即

从螺杆后部向前部螺距逐渐减小较为理想，可显著增加螺杆压力。

（4）螺槽深度　即螺纹深度，对压出胶料质量和流量有重要影响。加大螺纹深度，可提高产量；但是太深会影响胶料机械强度。深度过浅，胶料所受剪切力大，易过热和焦烧。一般，螺槽深度相当于螺杆外直径的18～23%。冷喂料压出机的螺纹槽则比热喂料的浅些。

（5）螺棱宽度　螺棱宽度过窄会减少胶料在螺棱与筒壁的摩擦，使设备能力下降；但过宽则又易导致胶料局部过热，引起焦烧，普通取螺杆直径的8～12%。

（6）螺数系数h/b　螺纹深度（h）与螺纹宽（b）之比称为螺纹系数，一般在0.2～0.5范围。

（7）螺棱与筒壁之间间隙　压出时，在机筒内壁与螺棱之间的间隙中会产生漏流，降低产量，因此，间隙不宜过大。但是间隙过小，会加大摩擦，容易引起胶料焦烧。因此新压出机取的间隙量一般为螺杆外直径D的2～5%；旧的压出机，则不宜超过8%D。

在压出高填充胶料时，螺杆所受的磨损作用甚剧，应选用耐磨性强、质地坚硬的钢材（例如氮化钢或铬钼合金钢），特别是螺峰部分可在制成后以渗碳硬化。另外，为了防止表面温度上升过高引起焦烧，螺杆应做成中空的，内通冷却水。

（8）螺杆转速　螺杆转速与产量（即压出流量）有关。变换螺杆转速可以调节压出量。为了适应压出不同胶料的需要，往往备有几档固定转速供选择，或配备无级变速装置，在一定转速范围内进行无级调速，以适应联动化的需要。几种国产压型压出机的转速如表7-4所示。

表 7-4　国产常用压出机螺杆转速

型　号	用　途	调速级	螺杆转速，r/min
XJ-G-65	胶管压出	4	20,27,35,47
XJ-85	胶管压出	4	27,32,41.54
XJG-115	胶管压出	4	15,25,35,45,
XJL-115	滤胶压出	4	15,25,35,45
XJ-200	胎面压出	无级变速	16.65～67.4

3．机头和口型

机头和口型位于机身的前端，是压出机的稳流和造型部分。变换机头和口型，可压出不同规格和形状的制品半成品。

（1）机头　机头位于机身前部，安装于螺杆末端与口型之间，其主要作用是将螺杆压出的胶料引导到口型部位，使离开螺槽的不规则、不稳定流动（螺杆出口处引起的脉冲流动）的胶料过渡为稳定流动的胶料，挤出口型时成为断面稳定的半成品；其次，机头还用来安装口型。

机头结构可分为圆筒形、扁平形、T形和Y形等。圆筒形用于压出圆形或小型制品，如胶管、内胎、密封条等；扁平形用于压出宽断面半成品，如外胎胎面、胶片等扁平胶条；T形和Y形机头用于胶料压出方向与螺杆轴向成90°（T形）或60°（Y形）角的作业，如电线电缆包胶、钢丝和胶管的包胶等。此外，还有各种复合机头。

机头对压出有重要影响，约30%使用性能取决于机头的好坏。

压出工艺对机头的要求有以下几点。

① 机头内表面必须光滑，而且呈流线形，以提供最大的出胶量而不存在任何紊流，使胶料沿机头内壁流道流动时保持均匀畅通，无死角或停滞、阻塞，以免焦烧。

② 机头需对机筒内的胶料产生必要的后座力，使胶料在这种力的作用下，翻腾均匀，到口型处融合均匀，避免压出制品分层。

③ 机头温度应能调节和控制。

④ 需频繁更换滤网时，应使用两个铰链式机头或利用卡口锁紧环等结构。

a．圆筒形机头　由外壳、口型、芯型、芯型支座和调整螺钉组成，如图7-37所示。

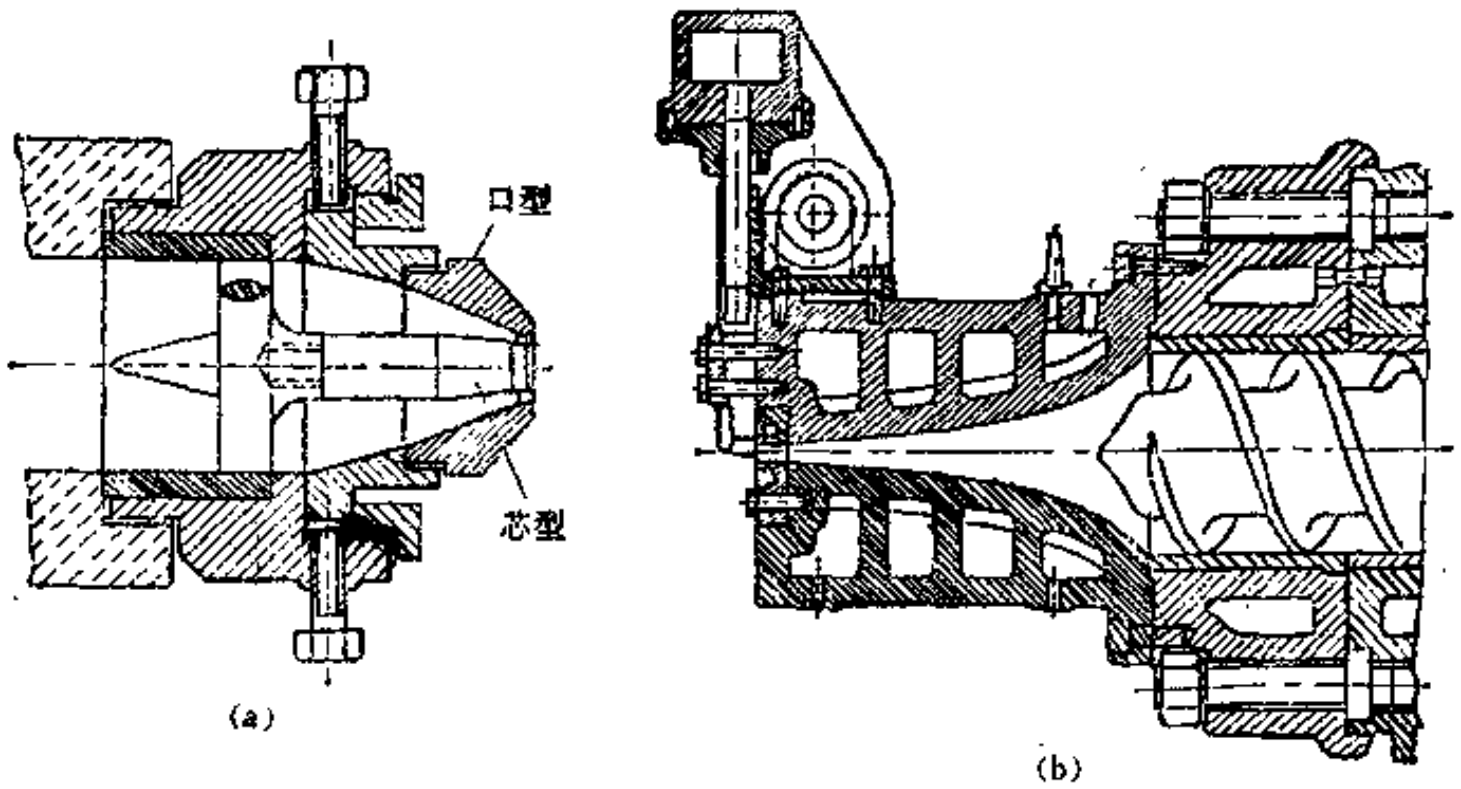


图 7-37　机头结构图

（a）圆筒形机头；（b）喇叭形机头

口型用于控制半成品外径，芯型控制内径，芯型支座的筋形成轮辐状，支撑芯型，即连结芯型与机头外壳。芯型内有隔离喷射孔。调整螺钉用来调整口型与芯型相对位置，以达到半成品断面部位的要求厚度。芯型支座有单筋和多筋之分。一般，在保证强度条件下，以筋数少者为宜。

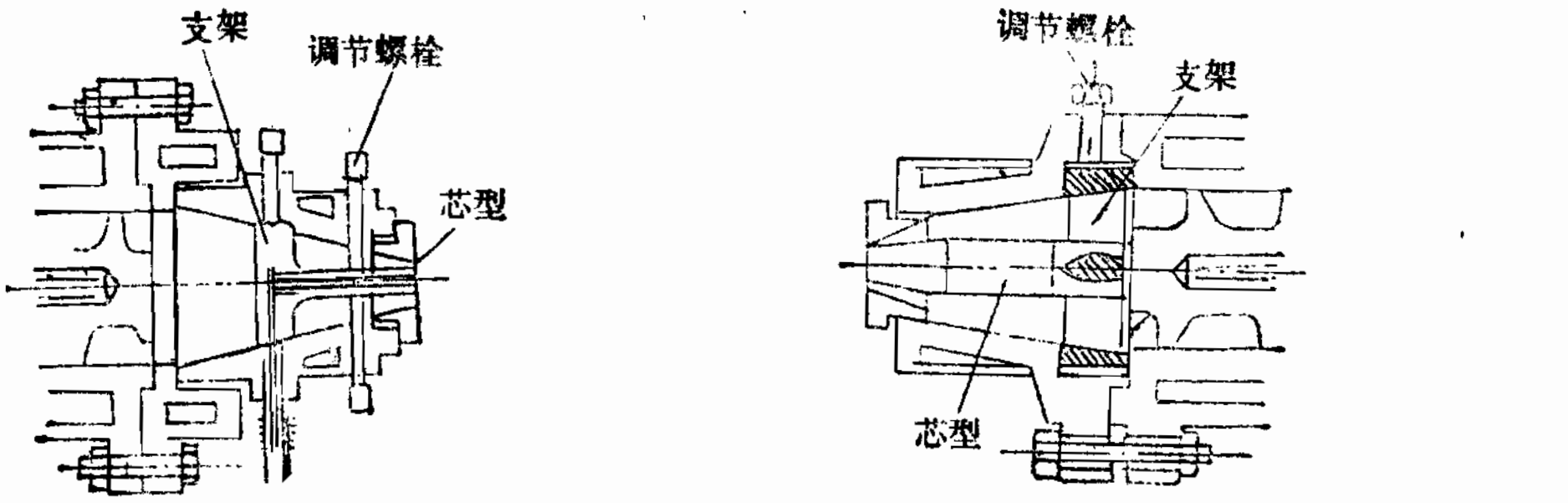
① 芯型　是中空结构，中间用压缩空气吹入滑石粉，使半成品的内壁保持不粘连，芯型表面要求光滑或镀铬，芯型借助螺纹而与支架固定。芯型的调节可采用两种方式：第一种用三根螺栓直接调节其前部（一般是小型压出机采用，见图7-38 a）；第二种由螺栓通过对支架的调节，再调节芯型的后部（见图7-38 b）。第二种方法不占据口型和芯型间的空隙，可以使胶料很好地融合，压出变形现象也较少，故优于第一种方法。

② 支座　起固定芯型的作用，与芯型的螺纹栓固定，要求其几何形状有利于胶料流动和融合，凡接触胶料的表面，都应镀铬并要十分光滑。

单筋支座的结构简单，胶料流动阻力小如图7-39所示。

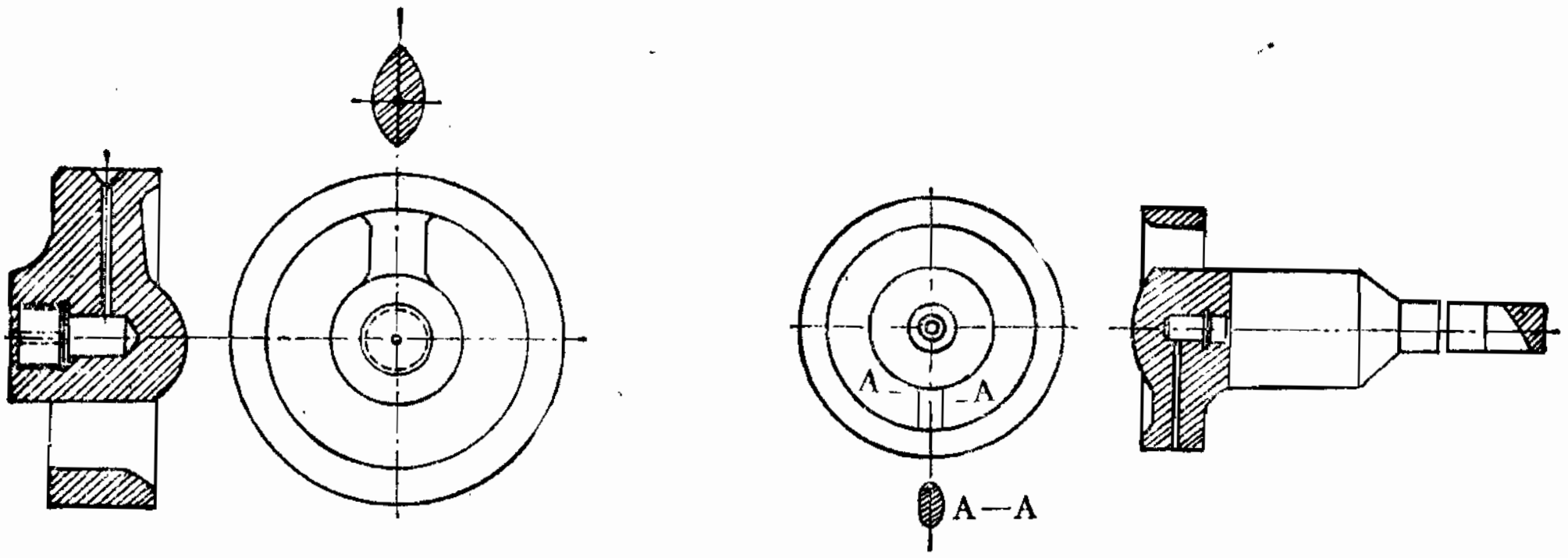
为了充分利用压出机的能力，增加单位时间内的压出量，可以加开口型板的孔数（相应增加芯型与支座数），这种方法已用于内胎及胶管的压出。这种双嘴压出机的外型、芯型和支架的结构如图7-40所示。

b．扁平形机头　扁平形机头结构如图7-41所示。形如扁嘴，中部突起，两边有线槽，



(a) (b)

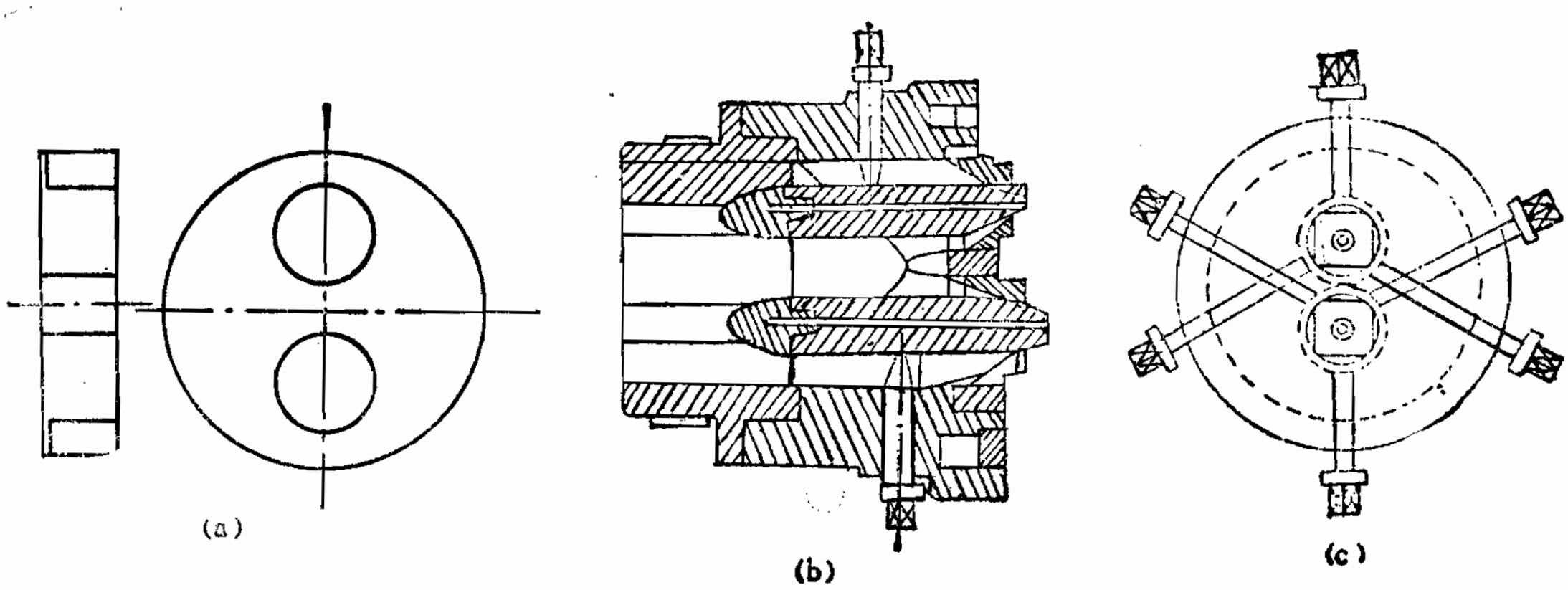
图 7-38 两种芯型调节装置



(a) (b)

图 7-39 单筋芯型支座

(a) 压出内胎的单筋芯型盘；(b) 单筋支座芯型



(a) (b) (c)

图 7-40 双嘴支架

(a) 双嘴压出机的外型；(b) 双嘴压出机的芯型；(c) 双嘴压出机的支座

以便胶料分流两侧，逐渐形成横条口型板的轮廓，用于压出实断面半成品。

c．T形机头和Y形机头　T形机头和Y形机头结构如图7-42所示。

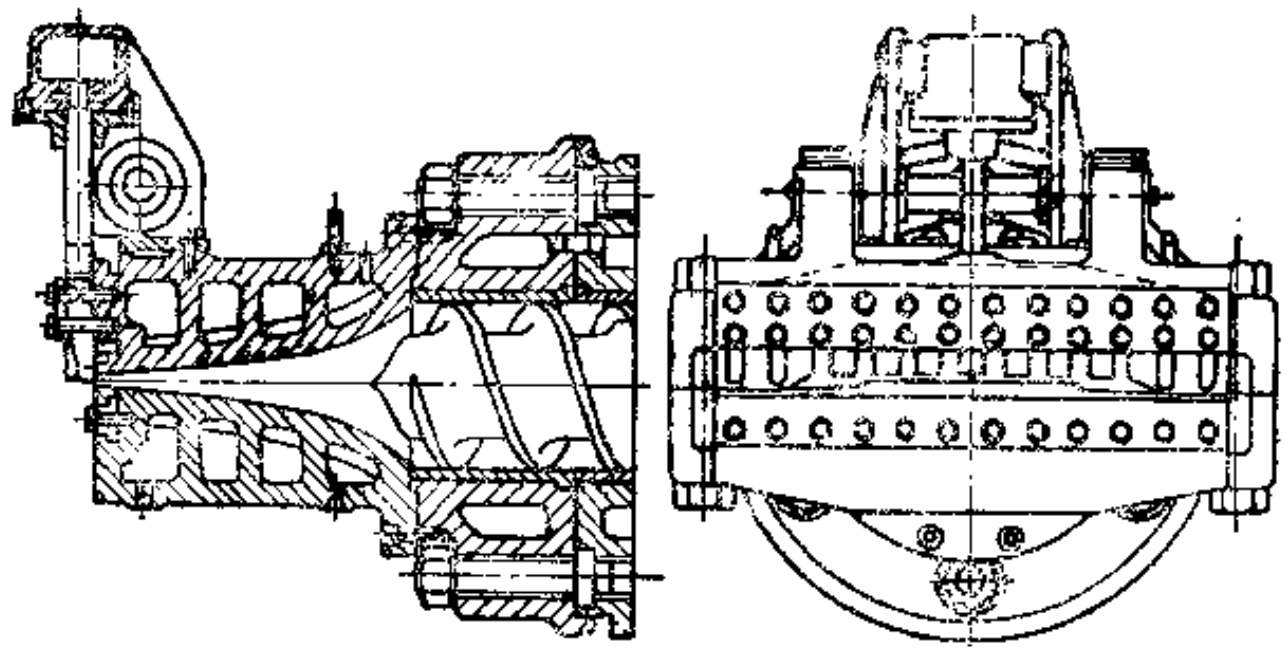


图 7-41　扁平形机头

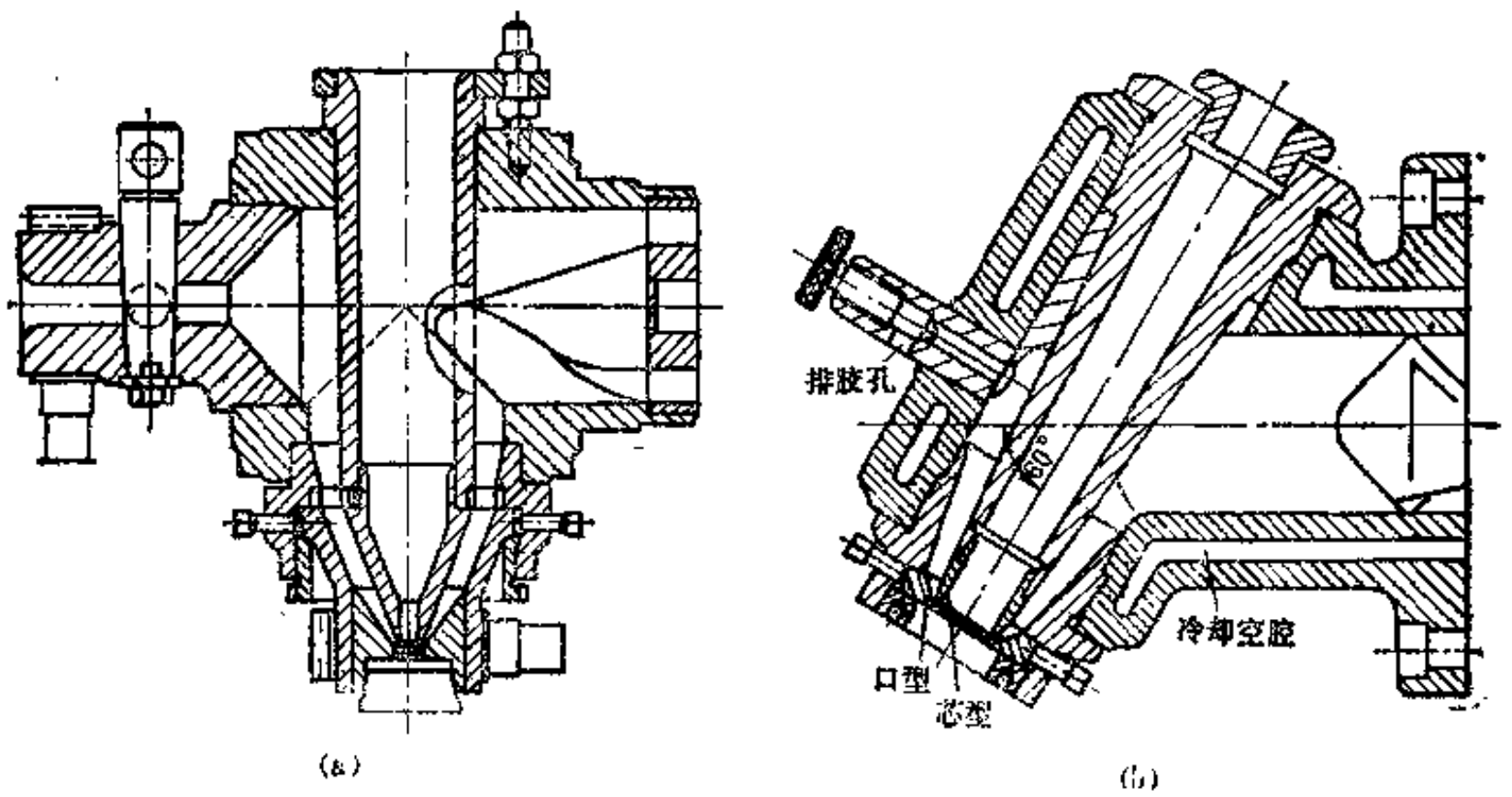


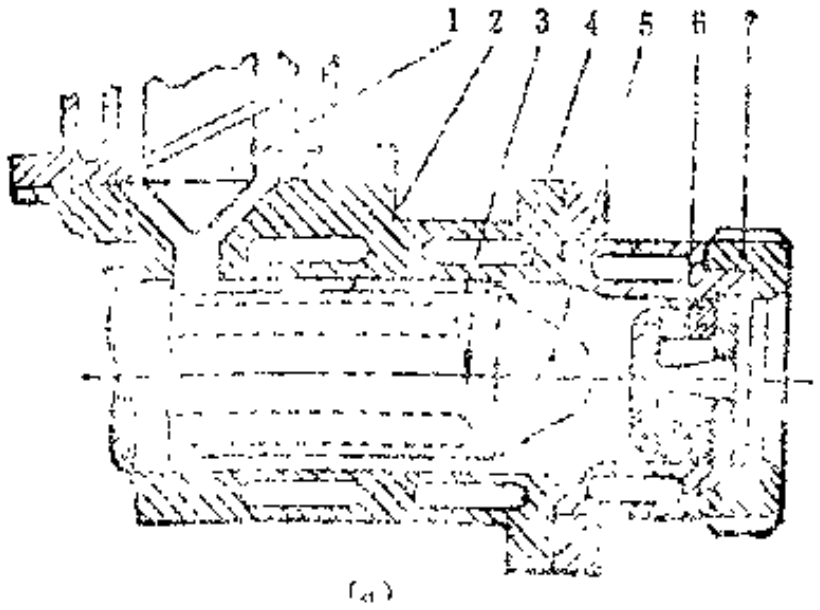
图 7-42　T形机头(a)和Y形机头(b)

d．剪切机头(Shear head)　剪切机头是70年代发展起来的新型机头。

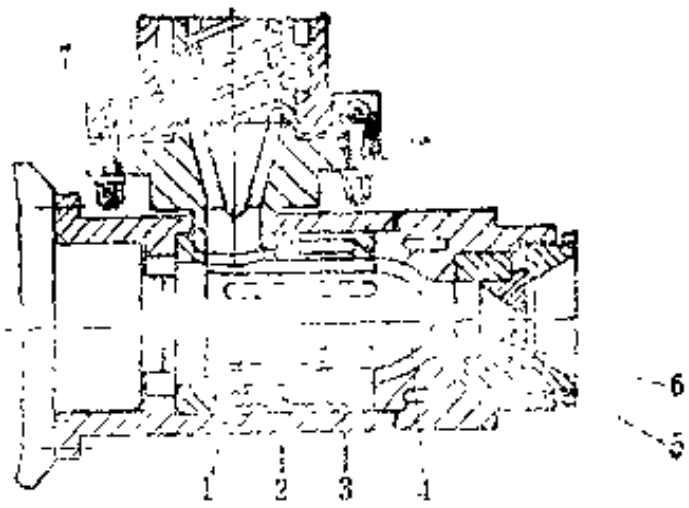
其结构形式有许多种，主要类型如图7-43所示。

图7-43(a)、(b)所示的机头与压出机呈直角位置安装。其基本结构为机头内有一能转动的芯型，在芯型和套筒之间形成间隙；胶料在此间隙中承受剪切而生热。胶料推力由螺杆提供。图7-43(c)所示机头与压出机呈纵向位置安装，芯型与压出机的螺杆末端直接相连，其外部套有一回转机筒，由液压驱动，旋转方向与螺杆的相反。此种机头的压力比横向机头的低，传统设备所形成的层流也未破坏。

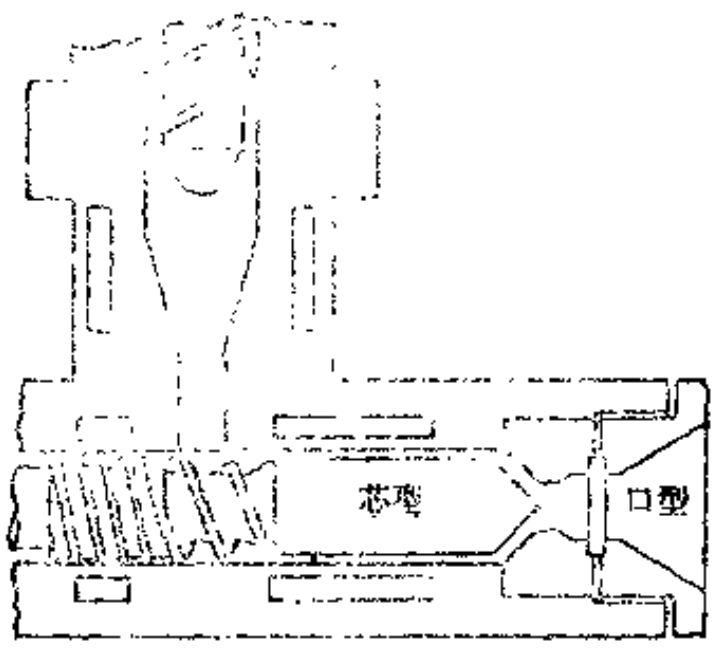
图7-43(d)所示机头也与压出机呈直角位置安装，其芯型的一端有螺纹，能推送胶料。因为与排气压出机相连接，压出机出口压力并未因剪切机头的作用而升高，而螺纹结构的作用是防止压力下降。



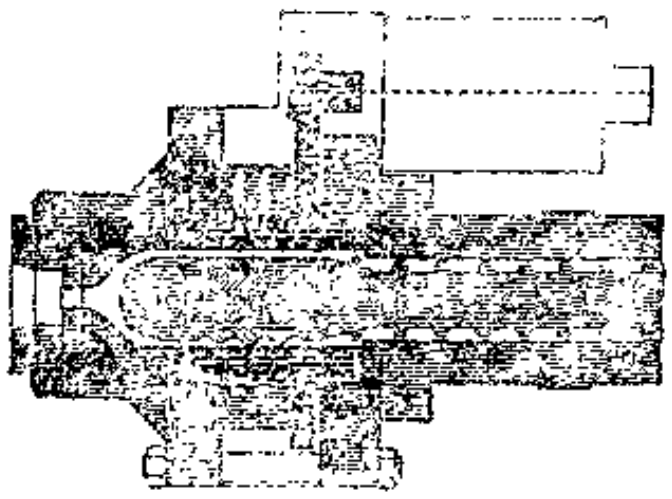
(a)



(b)



(c)



(c)

图 7-43 几种实用剪切机头的结构

(a) 直角剪切机头（德国Krupp公司）：1—压出机；2—剪切间隙；3—芯型加热-冷却；4—加热-冷却套；5—芯型；6—口型；7—保持环；

(b) 直角剪切机头（德国Troester公司）：1—芯型支架区；2—剪切间隙；3—浇铸加热区；4—剪切芯型；5—环螺母；6—口型；7—压出机；

(c) 纵向剪切机头（德国Berstorff公司）；

(d) 直角剪切机头（日本三叶制作所）

各种剪切机头的长径比约为2～5 D或更短，为瞬时升温结构。

芯型与机筒之间隙尺寸一般较小，有利于均匀生热。因为间隙大，胶料剪切速度小，胶料温度不均匀，容易产生局部焦烧。胶料升温可达150～190℃。

（2）口型　口型位于机头前部，用以半成品造形，并控制其规格尺寸。通过变换口型，一台压出机可以制备不同规格和形状的半成品。

对口型的要求是努力确保胶料层流，没有死点，力争最小压力降。

a．普通口型　普通口型一般分两种：一是带一定几何形状的缝口，用于压出实心和片状半成品，如胎面、胶条、胶板等；另一种由口型、芯型和芯型支座组成，用于压出中空半成品，如内胎、胶管等。

口型又称外型，一般为里口大，外口小的锥体。口型与机头连接固紧方式有两种：一种是通过螺纹与机头内周（上面也有相应的螺纹）栓紧；另一种则将孔钻在方形钢板上，再将方钢板栓固于外型。前者（见图7-44左）的优点是无焦烧危险（因为胶流通畅无存胶堆积），但每种尺寸需专门一个外型；而后者（见图7-44右）则只要调换方形钢板即可，但钢板

与外型之间易出现积胶，引起焦烧。

b．特种口型　特种口型主要有双辊式机头口型和取向口型等，是一类新型口型设计，具有重要实用意义。

① 双辊式机头口型　双辊式机头口型由扁平机头和紧连的小型两辊压延机组成，结构形式如图7-45所示。



图 7-44　两种压出机外型结构

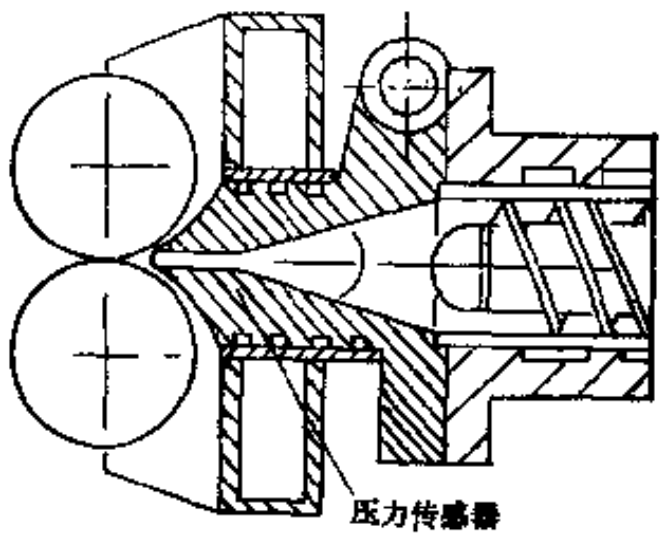


图 7-45　双辊式机关口型结构

为保证压出质量，压出流量应与压延机压延速度相适应。为此，在流道前部安装压力传感器，并与控制装置相连，可调节和改变压延机辊速，保证胶料压力恒定。为了适应胶料更换和设备维修，压出机可安置于可向后移动的活动推车上，并有装置将压出机锁定在压延机机架之间，以缩短停机时间。

双辊式机头口型主要用于制造胶片，厚度大于3mm也不会产生气泡，比压延机为优。因为扁平机头供胶与普通压延机喂料不同，在喂料口无堆积胶存在，因而无夹入空气产生气泡之虞。胶料从口型压出后，厚度约有30～60mm，通过两辊间压延到所需厚度。

② 取向口型　取向口型是短纤维补强胶料制造胶管制品专用压出口型，结构如图7-46所示。

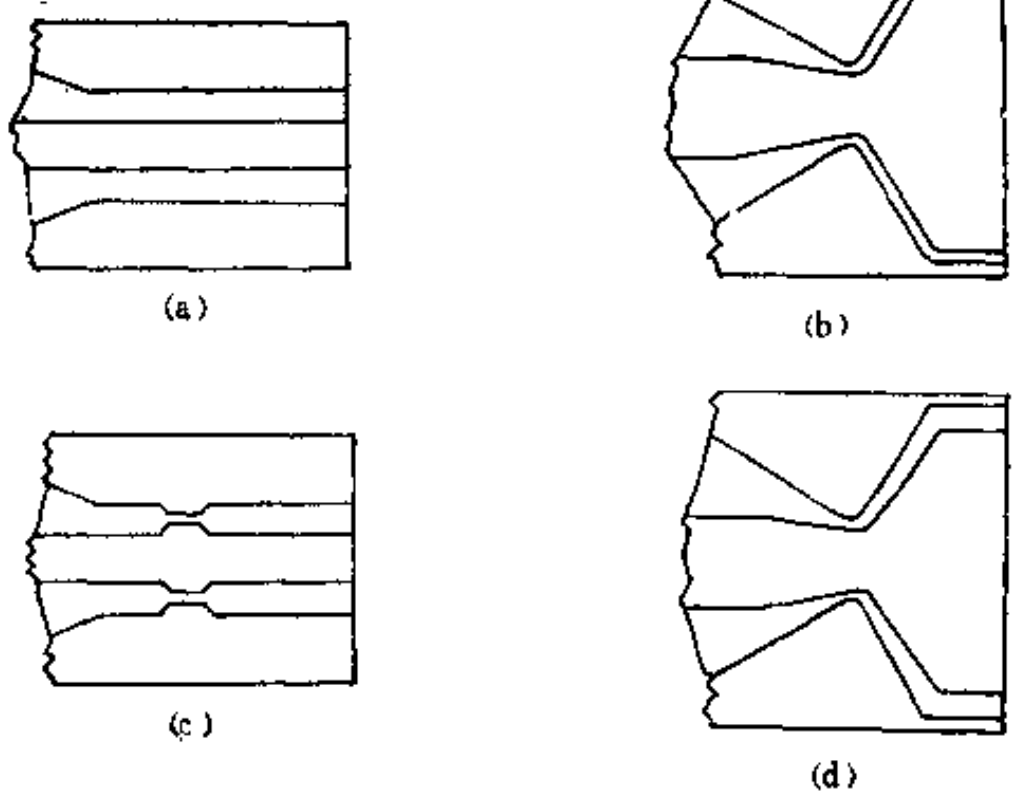


图 7-46　取向口型

（a）普通口型；（b）扩芯式口型；（c）阻流式口型；（d）组合式口型

取向口型有两种基本形式：扩芯式和阻流式。图7-46（b）所示为扩芯式取向口型，其结构特点是缩小环形流道直径，而流道间隙与胶管壁厚度保持相等；图7-46（c）所示为阻流式

取向口型，其结构特点是减小流道的间隙，而圆环口直径仍保持与胶管直径大致相等；图7-46 d所示为综合了上述两种结构的特点。

用普通口型压出时，胶料中短纤维沿压出方向取向，对胶管补强性较差。取向口型压出时在口型流道增设流动节制部分，使纤维胶料在流动中受阻；越过节流区后，胶料进入特殊的扩张区，随着胶料扩张流动，纤维以横向方式取向，使胶管在周向或径向的强度得以增大。

4．传动装置

压出机传动装置一般有三种：第一种是由异步电动机和减速箱组成，由调节变速齿轮调速；第二种由直流电动机和减速机组成；第三种由三相交流整流子电动机和减速机组成。

电动机功率需考虑多种因素来规定，因为转速、用途、胶料质地及胶料温度都可以影响加工动力消耗，一般根据最大转速和最硬的胶料推算。表7-5为国产压出机的功率。

表 7-5　国产压出机功率(JB1289—83)

螺杆直径，mm	螺杆转速，r/min	生产能力，kg/h	电机功率，kW
30	10～100	0.7～7	3
65	27～80	35～105	10
85	27～80	70～110	17
115	25～75	200～600	30
150	23～70	300～900	40
200	20～60	650～1950	55
250	17～51	1060～3200	75
300	15～45	最大4600	130

二、压出机类型

橡胶压出机　按结构分为螺杆式和柱塞式两类；按工艺条件分为热喂料和冷喂料两大类；按用途分，则有塑炼压出机、压型压出机、滤胶压出机和连续混炼压出机等多种类型。

- 压出机
  - 压型压出机
    - 热喂料
      - 胎面压出机
      - 内胎压出机（包括胶管）
      - 包覆压出机（胶管、电缆、电线、钢丝圈等）
      - 其它用途压出机
    - 冷喂料
      - 胎面压出机
      - 内胎压出机（包括胶管）
      - 包覆压出机（胶管、电缆、电线、钢丝圈等）
      - 其它用途压出机
    - 排气冷喂料压出机
  - 滤胶机
  - 排料压出机
    - 压出机-开炼机组
    - 辊筒式机头排料压出机
    - 螺杆压出机
    - 螺杆造粒机
  - 柱塞式压出机
  - 螺杆连续混炼机
    - 传递式连续混炼机
    - 挡板式连续混炼机
    - 转子式连续混炼机
    - 槽穴式连续混炼机
  - 螺杆塑炼机
  - 螺杆脱硫机

本章以压型压出机为主，并按工艺分类法分类介绍如下。

（一）热喂料压出机

目前，在国内热喂料压出机仍占主要地位，其外形如图7-47所示。

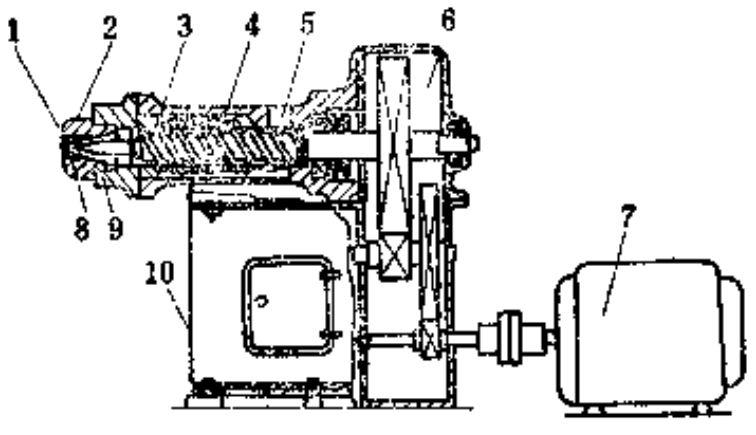


图 7-47　压出机

1—螺母；2—机头；3—机身；4—螺杆；5—加料口；6—减速机；7—电动机；8—口型；9—芯型；10—机架

国产热喂料压出机主要规格和性能特征如表7-6所示。

（二）冷喂料压出机

目前，国内冷喂料压出机用量虽然较少，但具很大发展潜力，并将在大部分领域取代热喂料压出机。

冷喂料压出机主要有三种类型：普通冷喂料压出机、排气冷喂料压出机和销钉式冷喂料压出机。

1．冷喂料压出机

普通冷喂料压出机　简称冷喂料压出机，

表 7-6　国产热喂料压出机规格和性能特征

机器规格	螺杆直径 mm	螺杆转速r/min	生产能力kg/h	电机功率kW	外形尺寸mm
30	30	11～100	3～12	1～3	1225×544×1210
65	65	20,27 35,47	50～80	7	1630×604×1090
85	85	28,40 56,80	62～270	10/14	1400×830×1210
115	115	20,33 46,60	100～420	22	2185×900×1355
150	150	27～81		40/13.3	3585×8[illegible]×1470
200	200	20.8～62	最大2200	75/25	4455×1800×1800
250	250	19.7～59.1	≈3500	100/38.3	4850×1150×1503

它与热喂料压出机的主要区别在于螺杆结构不同。其螺杆功能，除了压实和输送胶料以外，还必须使胶料加热塑化。因此冷喂料压出机螺杆的特征，不仅是长径比较大，一般达10～18 D或更大（热喂料压出机的为3～6 D），而且具有强塑化能力。因此整根螺杆明显地分为加料段、压缩段和加压段等三个区段。其中压缩段的作用即为加热并混合胶料，如图7-48所示。

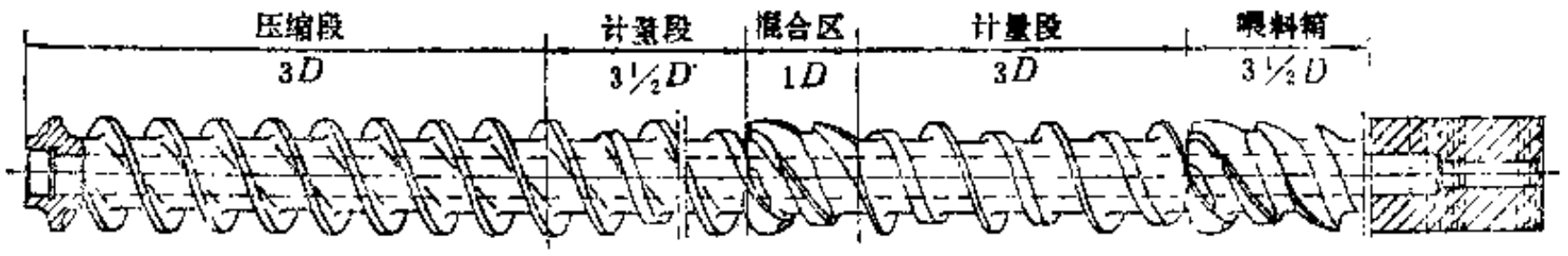


图 7-48　冷喂料压出机螺杆

螺杆长径比大，工作时生热很大，会影响胶料性能，发生焦烧，因此必须将2/3热量通过冷却系统带走，而要求强化冷却系统。可见，在提高压出产量和降低胶料升温之间是相互制约的。为此，螺杆设计应遵循如下原则。

① 采用较大直径螺杆　螺杆和机筒的直径D对胶料摩擦生热影响很大，直径越大，胶料升温越高。但是压出产量与D^2成正比，因此减小螺杆直径是不可取的。

② 降低螺杆转速。压出产量与螺杆转速N成正比，但胶料生热大小与N^2成正比。因此，在给定的压出产量和螺杆直径条件下，应尽可能减小螺杆转速，以减小胶料的摩擦生热。

③ 增加螺槽深度h，这样可增加产量，并减少生热。

目前冷喂料压出机螺杆的结构有多种形式，几种代表性结构如图7-49所示。

图 7-49　冷喂料压出机螺杆螺纹的结构形式

1—等深不等距型；2,3,4—带混合段的等距不等深型；5—带主、副螺纹的复合型；6—主、副螺纹结构放大图

国内冷喂料橡胶压出机较多采用带主、副螺纹结构的复合型螺杆。如图所示，在这种螺

杆上，一条螺纹槽深度从最大减到零，而另一条螺纹槽深度则从零增加到最大。在这一区域内，胶料必然通过两圈螺纹凸棱与机筒筒壁之间的间隙 δ 多次被混合。

国产冷喂料压出机规格和主要性能特征如表7-7所示。

表 7-7　国产橡胶冷喂料压出机的规格和性能特征

(HG5-1481—82)

型号	螺杆直径，mm	螺杆转速，r/min	长径比，L/D	电机最大功率，kW	最大生产率，kg/h
XJW-40	40	70	8　10　12	10	60
XJW-60	60	65	8　10　12	22	110
XJW-90	90	60	10　12	55	300
XJW-120	120	55	12　14　16	100	600
XJW-150	150	50	12　16　18	200	1000
XJW-200	200	40	12　16　18	320	1500
XJW-250	250	30	18　20	550	3000
XJW-300	300	25	18　20	700	4000

国外冷喂料压出机的主要生产企业有德国Berstoff公司、Krupp公司，英国Francis Shaw公司、美国NRM公司、意大利Colmec公司、以及前苏联一些企业等，其产品的螺杆直径大多在45～300mm之间。前苏联和其它国家ϕ250mm压出机主要技术特性如表7-8所示。

表 7-8　苏联等国家冷喂料压出机基本技术特性

技术指标	冷喂料压出机		热喂料压出机	
	前苏联	其它国家	前苏联	其它国家
长径比(L/D)	13～17	12～20	3～5	4～6
产量，t/h	1.8～3.2	1～4	3	1.5～5
电机功率，kW	420	370～522	125	150～180
螺杆转速，r/min	8.7～35	8.7～32	10～85	10～70
温控区段数	5	4～5	3	3
控制方法	自动	自动	手动	自动
重量，kg	25000	16000～27000	8000	8000～11000

德国和英国等生产的冷喂料压出机规格特性如表7-9所示。

2．排气冷喂料压出机

排气压出机有冷喂料型和热喂料型两大类。由于冷喂料压出机具有节减设备和劳力等优点，所以多以冷喂料型为主，其特点是能排除胶料中的气体，提高胶料致密性，减少胶料多孔性，并降低胶料压出膨胀率，因此可用于胎面等制品压出，以提高制品性能，特别适用于常压硫化的压出产品的制造。

排气冷喂料压出机实际上由冷喂料压出机和热喂料压出机组合而成，中间加有真空排气隔离环装置。其螺杆可以看作由两根螺杆串联组成。第一根螺杆包括三段：喂料段、压缩段和计量段；第二根螺杆包括两段：即压缩段和计量段；中间隔离环为排气段。排气段螺槽最深，在其所对应的机筒上设有排气口，如图7-50所示。

由图可见，喂料段将胶料从加料斗输送到机筒内；压缩段对胶料进行加热和混炼；计量段则均化胶料，并增加压力。隔离圈表面刻有轴向小槽，用作口型。排气口接有真空泵，使

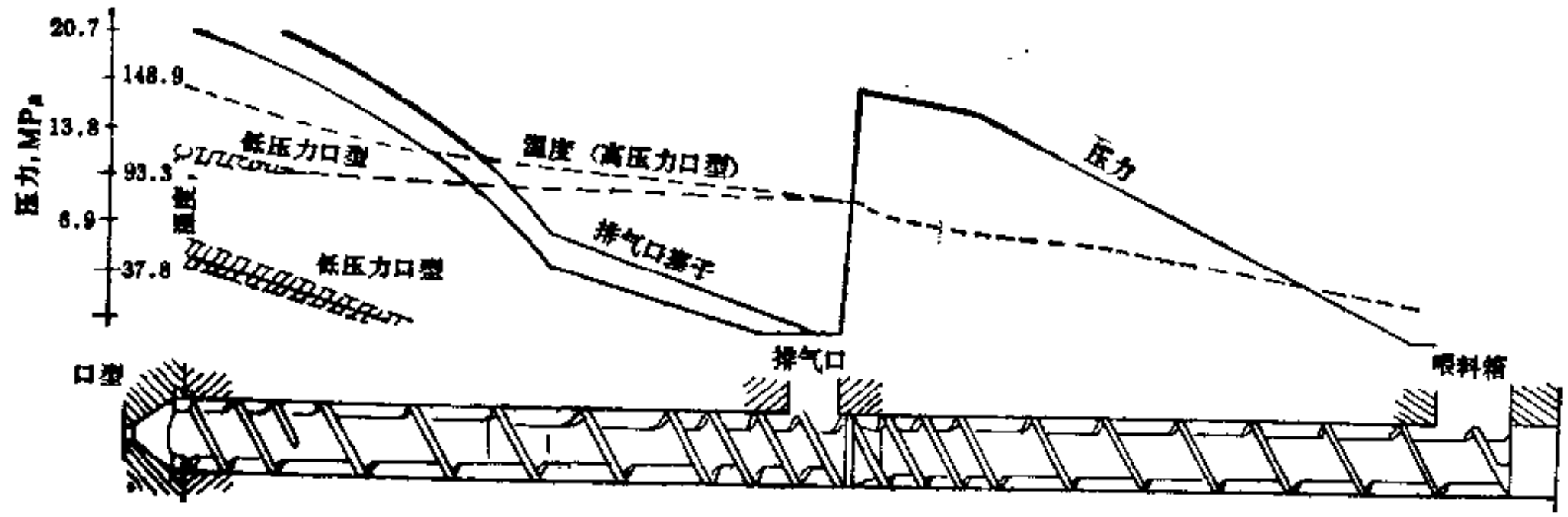


图 7-50 冷喂料排气压出机螺杆结构

表 7-9 国外冷喂料压出机

国别及公司	型 号	螺杆直径 mm	长径比 L/D	螺杆转速 r/min	电机功率 kW	生产能力 kg/h	传动系统
德国 Berstorff公司	GE-60K	60	10	100	22	126～165	变速减速机带变速或不变速电动机
	GE-90K	90	12	68	55	315～420	
	GE120K	120	14	57	90	540～720	
	GE150K	150	16	44	150	950～1300	
	GE200K	200	18	33	300	1800～2400	
	GE250K	250	20	27	500	3000～4000	
	GE300K	300	20	22	700	4500～6000	
德国 Krupp公司	KG45/10	45	10	70	7.5	35	直流电机
	KG60/12	60	12	65	20	100	
	KG60/16	60	16	80	25	130	
	KG90/12	90	12	55	44	270	
	KG90/16	90	16	70	55	350	
	KG120/12	120	12	45	80	560	
	KG120/16	120	16	60	95	750	
	KG150/12	150	12	35	136	860	
	KG150/18	150	18	50	150	1200	
	KG200/20	200	20	40	280	2650	
	KG250/20	250	20	30	380	3960	
英国 Francis Shaw公司	CR60/15	60	14	15～60	25(HP)	45～110	
	CR90/15	90	14	15～60	50(40)	110～270	
	CR120/15	120	14	15～60	75/90	180～530	
	CR150/15	150	14	12～50	125/150	380～675	
意大利 Colmec 公司	GP45	45	10	28～70	11	30～70	交流或直流电动机
	GP60	60	11	22～55	18.5	40～110	
	GP90	90	12	16～40	37	100～250	
	GP120	120	13	14～35	55	200～500	
	GP150	150	14	12～30	110	300～750	
	GP200	200	15	10～25	200	500～1000	
美国 NRM公司 (国家橡胶机械公司)	NRM1 $\frac{1}{2}$"	38	12	70～80	4	27～36	
	NRM2 $\frac{1}{2}$"	65	12	38～77	19	110～130	
	NRM3 $\frac{1}{2}$"	90	12	38～77	45	315～360	
	NRM4 $\frac{1}{2}$"	115	12	38～66	75	620～720	
	NRM6 $\frac{1}{2}$"	150	12	50～68	150	1100～1200	
	NRM8"	200	12	31～58	300	2100～2200	
	NRM10"	250	12	38～46	550	3600～3800	
	NRM12"	300	12	25～32	750	5400～5600	
瑞士 Maillfer公司	BM-60-17.5D	60	17.5	12～120	56	70～120	直流电动机
	BM-90-17.5D	90	17.5	9～90 3.5～35.5	85	150～250	

续表

国别及公司	型　　号	螺杆直径 mm	长径比 L/D	螺杆转速 r/min	电机功率 kW	生产能力 kg/h	传动系统
瑞士 Maillfer公司	BM-120-16.5D	120	16.5	6～60	160	300～550	
	BM-150-17D	150	17	5～50	200	430～800	
日本 中田制机							重量(kg)
	GS-60K	60	10	9.5～95	4～15	30～90	2500
	GS-90K	90	12	7～70	9.5～35	90～270	3600
	GS-120K	120	14	5.9～59	18.9～70	180～540	4800
	GS-150K	150	16	5.1～51	34～125	300～900	7200
	GS-200K	200	18	3.8～38	60～220	500～1500	9500
	GS-250K	250	18	2.5～25	108～400	800～2500	13000
瑞士 Schiesser AG 橡胶加工机械公司	HKE90	90	6	1～120	85	400～600	
	HKE120	120	6	1～90	120	700～900	
	HKE150	150	6	1～66	210	1100～1600	
	HKE200	200	6	1～55	300	2000～2800	
	HKE250	250	6	1～45	400	3000～4200	

该部位形成并保持低压状态。胶料从隔离圈外沿缝隙通过，呈薄膜状进入排气段，这样可增大胶料的表面积，易于排除胶内气体。此时胶料温度在80～100℃左右，易挥发物质可充分气化。高温、低压和薄膜状等综合条件使胶料内气体排放出去。然后，胶料进入第二压缩段，进一步排出气体，并加热混炼。第二计量段对胶料进行均化，并使压力增大达到所需程度。

当机头压力上升达到第一区域螺杆的胶料推进速度大于第二区域螺杆时，就会出现排气口胶料阻塞现象。为防止这一现象发生，除合理掌握温度分布外，提高第二区域螺杆长径

表 7-10　国外冷喂料排气压出机特性

特征 / 国别及公司	型号	螺杆直径 mm	长径比 L/D	螺杆转速 r/min	电动机功率 kW	生产能力 kg/h	传动系统
德国 Berstorff 公司	Vac GE60K	60	16	110	18	85～115	变速减速机
	Vac GE90K	90	16	73	45	250～330	
	Vac GE120K	120	18	58	77	400～550	
	Vac GE150K	150	20	46	150	750～1000	
德国 Troester 公司	Vac GS45	45	16～22		10～250		
	Vac GS60	60	16	59		60	
	Vac GS90	90	16	47		180	
	Vac GS120	120					
	Vac GS150	150					
	Vac GS200	200					
英国 Francis Shaw 公司	MK4-4	85	1.5～10	70	53	360	直流电动机
		100	任选	60	100	500	
		120		45		700	
		150		35	150	1100	
	CR60/15V	60	15	60		112	
	CR90/15V	90	15	60		220	

比，以加快第二区域胶料推进速度极为有效。因此，第一区域螺杆长径 比为 8D和第二区域螺杆长径比为12D时，可适用于大部分混炼胶胶料的压出工艺。

国外几种冷喂料排气压出机规格特性如表7-10所示。

3．销钉式压出机

销钉机筒压出机简称销钉式压出机，它是近年来压出技术的最新成就之一。其结构如图7-51所示。

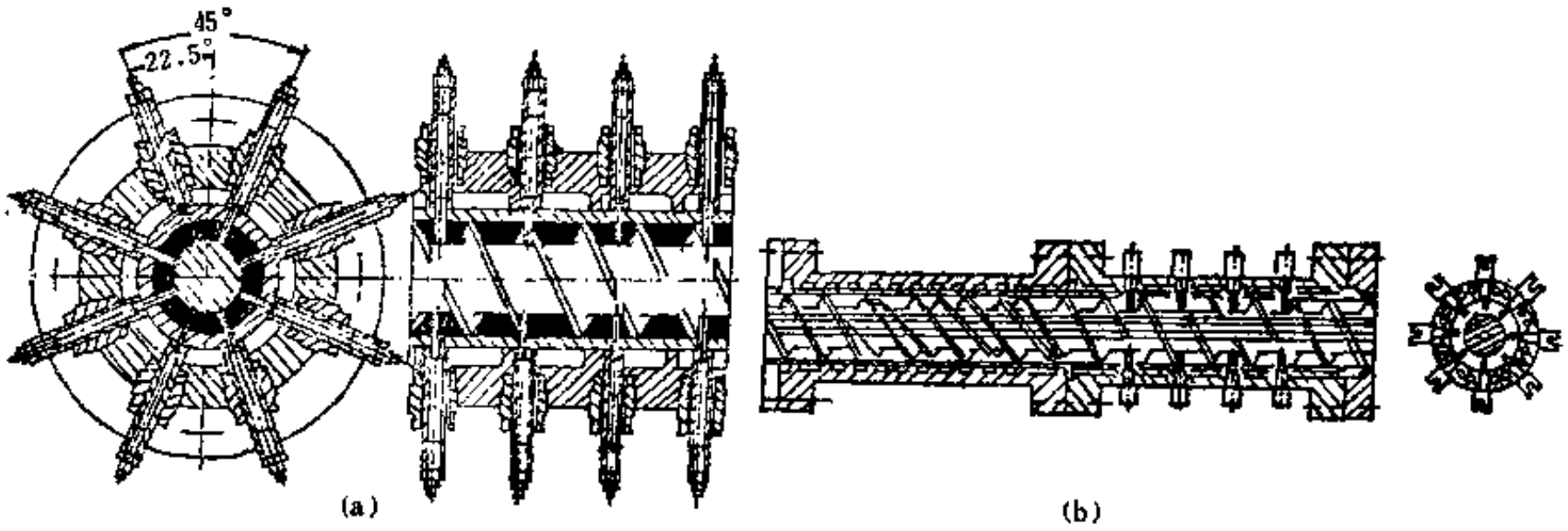


图 7-51 (Q.S.M)销钉压出机

（a）销钉压出机；（b）销钉机筒结构

由图可见，销钉式压出机的机筒上固定有数根销钉，对螺杆呈径形排列。机筒上一般有6～12排销钉，每排用8～12个圆柱形销钉，直径为3.5mm。有时，每个销 钉平面上只用6～10个销钉，其余两个孔可供安装热电偶和压力传感器。这些销钉可以进行径向调节，能达到与螺杆芯部上的间隙为1mm。这种结构可使胶料受到分割和低速度的剪切，有较好混合和均匀化作用，特别是使螺槽中心胶层也得到搅拌，胶料温度均匀，又不会过分升高。同时，它也具有较好的热交换作用和自洁性能。

为使销钉型压出机适应广泛需要，螺杆结构和规格有三种标准形式，如图7-52所示。

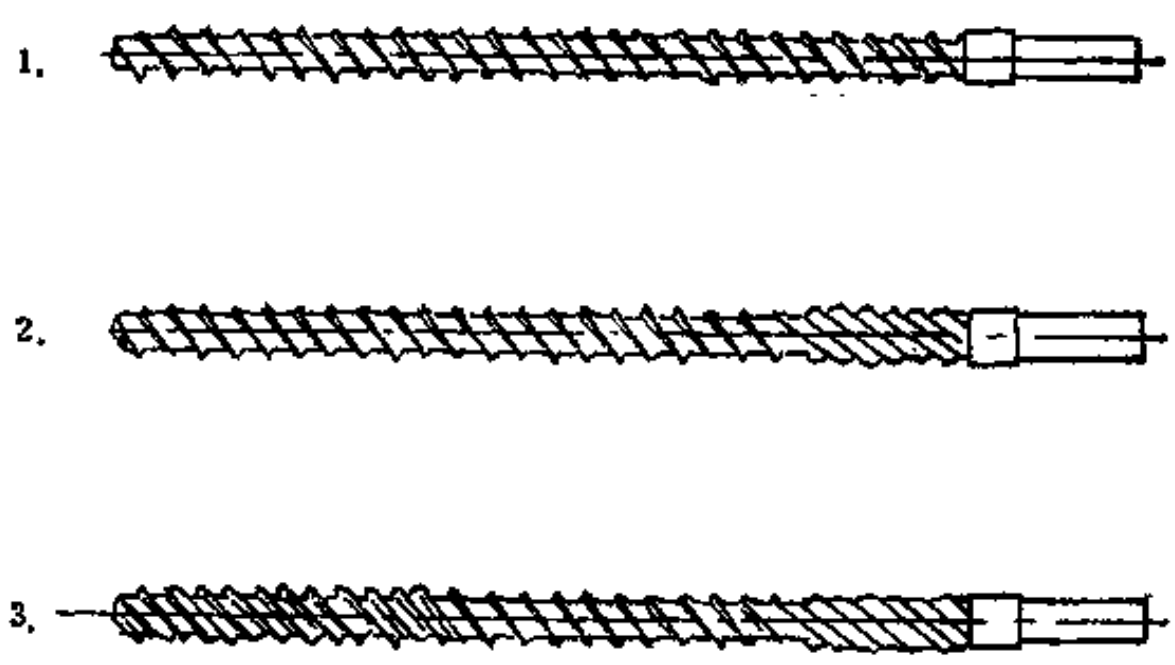


图 7-52 销钉式压出机的标准螺杆

1—应用范围：ML_{1+4}，100℃ 30～50胶料粘度；2—应用范围：ML_{1+4}，100℃ 30～80胶料粘度；3—应用范围：ML_{1+4}，100℃ 30～120胶料粘度

三种结构螺杆能适用于不同粘度胶料，可压出加工门尼粘度为30～120的胶料。

销钉式压出机规格和特征，以Borstorff产品为例，列于表7-11。

表 7-11　国外销钉式压出机规格举例①

类型	螺杆直径 mm	长径比 L/D	类型	螺杆直径 mm	长径比L/D
GE 90	90	12	GE 200	200	18
GE 120	120	14	GE 250	250	20
GE 150	150	16			

① 螺杆长径比可以有多种规格。

（三）混炼型压出机

近30多年来，压出机向多功能方向发展，其中包括出现了多种不同结构的混炼型压出机。与普通压型用压出机不同，这类压出机中增加了一些混炼元件或设计了混炼螺杆，能打破胶料层流，产生紊流，而又不产生压力降，从而获得混炼功能。但是，到目前为止，这类压出机中混炼段的作用或功能，仅仅是使胶料产生局部均匀或局部分布作用，也就是宏观分散或分布混炼作用，而不能产生微观分散或分散混炼作用。因为这些压出机中混炼段的剪切力较低，不足以使胶料中粗粒子配合剂分散为更小的粒子。

目前，混炼型压出机类型较多，具有代表性的机种有挡板式压出机、传递式混炼机（Ⅰ型和Ⅱ型）和槽穴式混炼压出机等三种。

1．挡板式混炼压出机

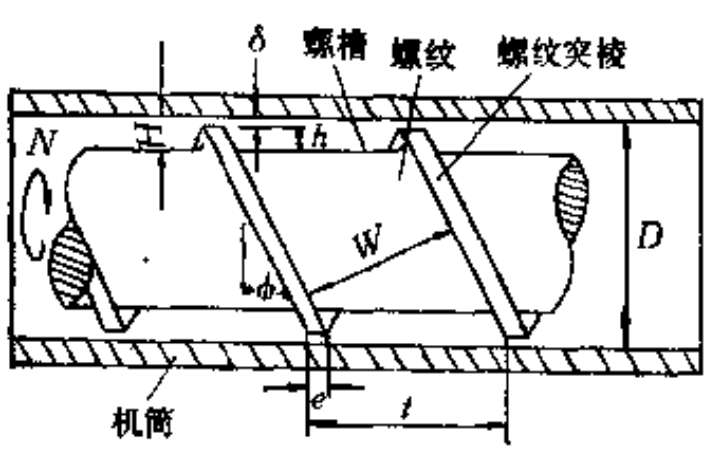


图 7-53　挡板式螺杆结构

D—机筒内径；h—螺纹槽深；H—螺杆根部至机筒表面距离；W—螺槽宽度；ϕ—螺纹外角；e—螺杆轴向螺纹突棱宽度；δ—螺杆顶部与机筒表面的间隙；N—螺杆每分钟旋转速度，r/min；t—螺杆螺纹导程或螺距

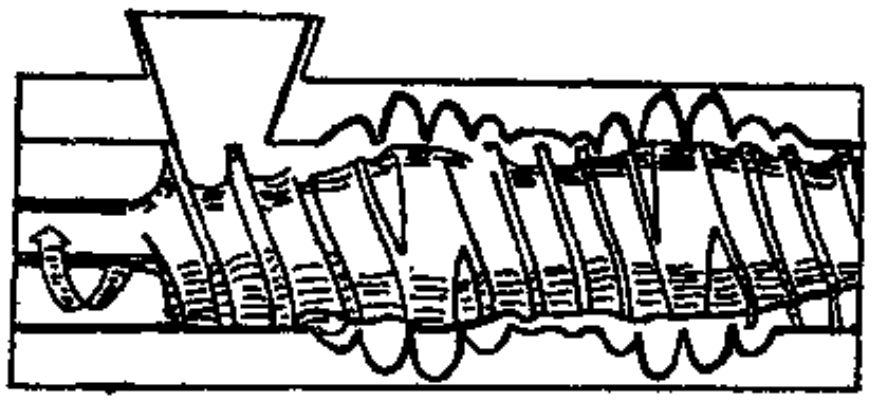


图 7-54　传递螺杆与机筒

挡板式混炼压出机（EVK型螺杆）的螺杆结构如图7-53所示。

由图可见，这种螺杆为三头螺纹，在螺纹与螺纹之间设有一些横向挡板，沿螺纹突棱的螺旋线方向设有一些纵向挡板；横向的和纵向的挡板高度比螺纹突棱低。横向挡板的作用是使胶料流动受阻，并对胶料产生一定剪切作用；纵向挡板的作用是使胶料分出一部分流向相邻的螺纹空间；横向挡板与纵向挡板以一定角度连接，形成一个顶点，称为分流点或分流节。胶料送到分流点时受到横向挡板和纵向挡板的作用被剪切、撕裂、分割并汇合。经过多个分流点后，胶料即获得混炼和塑化效果。

表 7-12a　挡板式(EVK)压出机规格与技术参数（之一）

螺杆直径 mm	长径比 L/D	螺杆转速 r/min	生产能力 kg/h	功率 kW	传动系统	备注
90	10～14	80	240～320	60	直流电动机	易加工胶料
120	10～14	60	450～700	90	直流电动机	L/D取10
150	10～14	50	700～1000	135	直流电动机	难加工胶料
200	10～14	38	1200～1900	210	直流电动机	L/D取14
250	10～14	30	1800～2800	320	直流电动机	

表 7-12b　挡板式压出机规格与技术参数（之二）

螺杆直径 mm	最大螺杆转速 r/min	最大驱动功率 kW	最大生产能力 kg/h	螺杆直径 mm	最大螺杆转速 r/min	最大驱动功率 kW	最大生产能力 kg/h
250	32	200	4500	500	16	550	8500
300	27	280	3000	600	14	900	15000
400	20	400	5500				

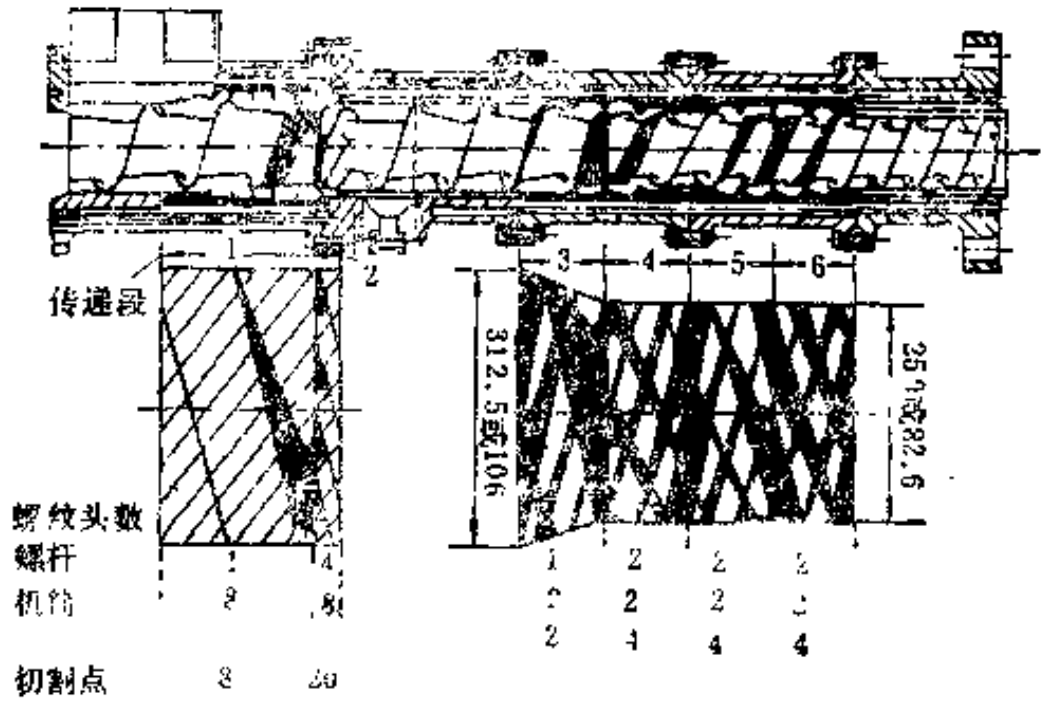
挡板式混炼压出机规格与技术参数如表7-12所示。

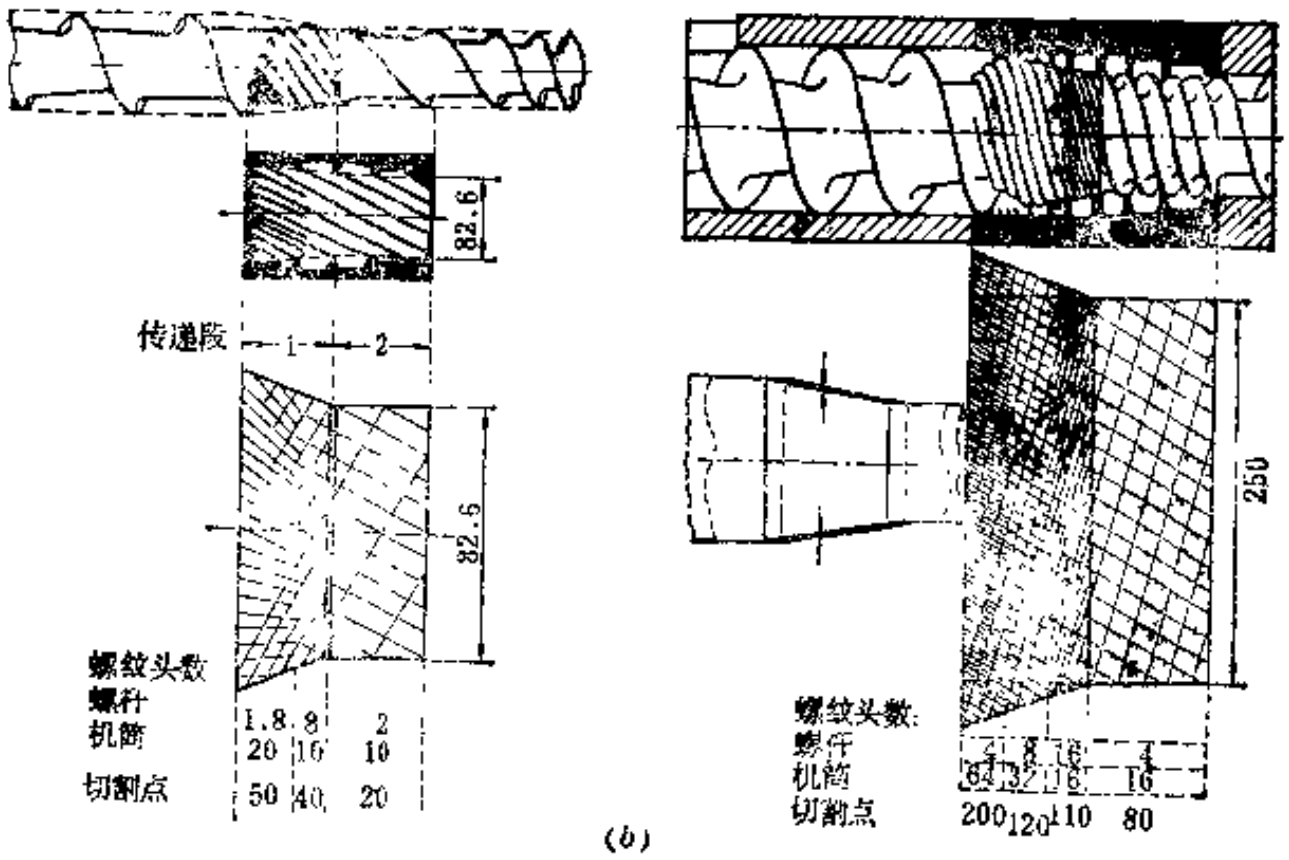
2．传递式混炼压出机

传递式混炼压出机(M. C. T)的结构如图7-54所示。

由图可见，传递螺杆与普通压出机螺杆不同，在一个区段内，螺槽沿螺杆长度方向逐渐减，直至完全消失；机筒内壁也不是一光滑表面，具有与螺杆上螺槽相对应的螺旋槽，槽深由浅变深。因此，沿螺槽向前移动的胶料从螺杆逐渐转移到机筒上。在一区段，机筒上的螺槽逐渐变浅并至消失，而螺杆上对应的螺槽则重新逐渐加深，使胶料又从机筒回到螺杆上。此下往复多次，使胶料获得有效的分布混炼效果。

传递式混炼压出机混炼效果较好，目前有Ⅰ型Ⅱ型两大系列产品，尤以后者为优，其传递表面设计如图7-55所示。





(b)

图 7-55 传递式混炼压出机传递表面设计图（单位：mm）

（a）Ⅰ型；（b）Ⅱ型

Ⅰ型传递式混炼压出机有6个传递段；Ⅱ型传递式混炼压出机只有2个传递段，产品规格有ϕ82.6到ϕ250mm等多种型号。

国外Ⅰ型传递式混炼压出机规格及技术参数如表7-13所示。

表 7-13 国外传递式混炼压出机主要规格及技术参数

规格	螺杆转速 r/min	生产能力 kg/h	电机功率，kW	
			热喂料	冷喂料
50	31	205	15	22
82	31	550	45	55
115	31	1050	75	110
150	31	1870	150	190
200	31	3300	220	300
250	31	5100	370	550
300	26	6300	450	700
380	25	9100	600	950
530	24	19000	1100	1500

3．槽穴式混炼压出机

槽穴式混炼压出机如图7-56所示。

由图可见，该类压出机由普通压出机与均化头组成，槽穴式均化头为英国 RAPRA所开发，其结构如图7-57所示。

均化头由螺杆和机筒组成，两者表面都带有成排的半圆球形槽穴。它装配在螺杆末端，产生所需要的低剪切分割和混合作用。但均化头无抽吸作用，自清性也较差。

均化头对胶料有两重作用：当胶料进入一个槽穴时，经历一次简单的剪切作用；当胶料转移到下一槽穴中时，即受到切割，并翻转90°（见图7-57 b）。

均化头所连接的普通压出机螺杆长径比约为15D，其本身长径比（L/D）一般有两种：

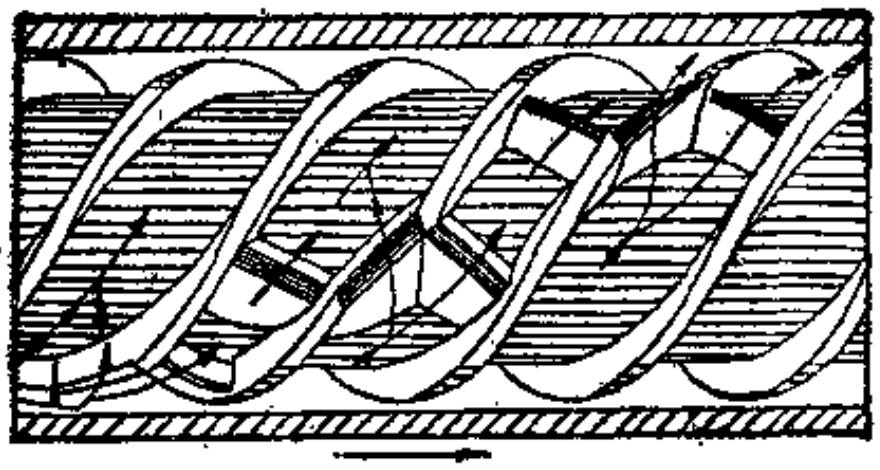


图 7-56　槽穴式混炼压出机

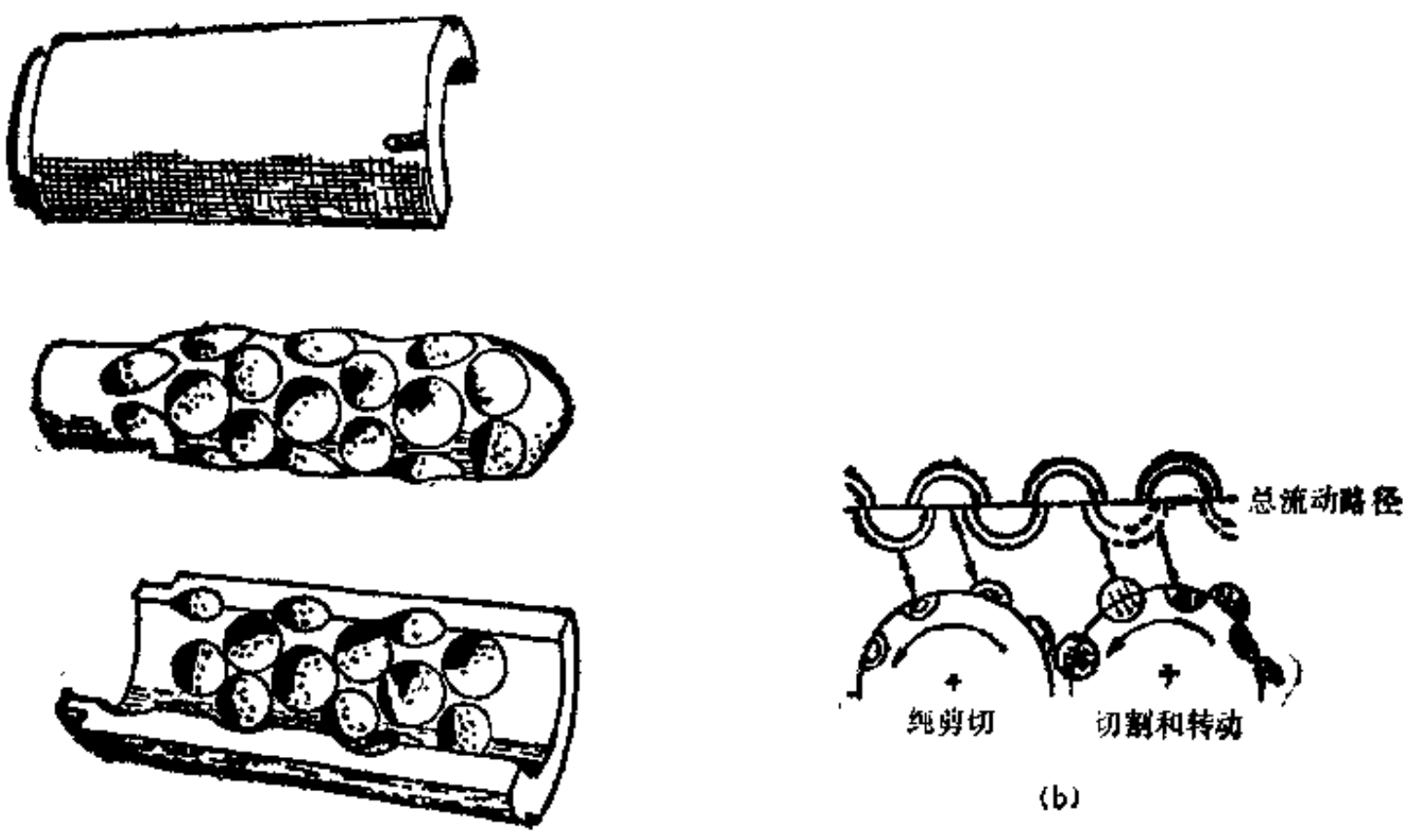


图 7-57　RAPRA CTM槽穴式传递均化头
(a)槽穴均化头；(b) 槽穴均化头混炼机理图

2或3。前者压出流量与普通压出机相同，后者压出流量较低，但混合性能——温度和组分均匀性良好。

其它类型压出机，如销钉式压出机等也有混合功能，但相对来说性能不如以上三种。

（四）其它类型压出机

这里主要介绍其它类螺杆压出机，柱塞式压出机参见本章工艺部分。

1．滤胶压出机

滤胶压出机简称滤胶机，主要用于清除胶料或再生胶中的机械杂质。其结构与压型压出机相同，但无压缩比，即螺杆一般为采用双头等距、等径螺纹，长径比 L/D为5 左右。机头上装有孔板，孔板前有滤网，便于过滤。

滤胶机规格与主要技术参数如表7-14所示。

2．螺杆塑炼机

螺杆塑炼机用于生胶塑炼，具有生产能力大、电耗小、占地面积小等 优点。塑炼1kg生

表 7-14　滤胶机规格与主要技术参数

规格	螺杆直径 mm	长径比	螺杆转速 r/min	生产能力 kg/h	机头切断装置		电机功率 kW	外形尺寸 mm
					转速 r/min	电机功率 kW		
115	115	4.8	20,33,46,60	100～420	—	—	22	2185×900×1355
150	150	5.2	41.3		17	0.6	40	2890×1210×1376
250	250	4.8	4.0	≈1600	16	1.1	95	4030×1250×1685

胶耗电仅0.15～0.25kW·h。但可塑度不易控制，且有挥发性气体产生，需有效排风。

螺杆塑炼机规格和主要性能参数如表7-15所示。

表 7-15　螺杆塑炼机规格及主要性能参数

螺杆直径 mm	螺杆转速 r/min	螺杆轴向移动范围 mm	机筒轴向移动范围 mm	机头间隙调整范围 mm	机筒或螺杆移动10mm机头间隙变化值mm	电机功率 kW	生产能力 kg/h	外形尺寸 mm
200	50	40	—	2～7	1.26	135	425	6335×1660×3670
250	51	40	—	2～7	1.28	155	500～900	6377×1405×2980
300	41.3	—	36	1～8	1.94	180	800～1200	5880×1160×3240
380	32.6	—	40	3～11	2	310	2000～2200	7803×3270×3730

第三节　口 型 设 计

胶料压出后会产生膨胀变形，半成品的形状和尺寸与口型断面的形状和尺寸之间有很大差异。为使压出物形状和尺寸稳定，符合制品要求，必须根据胶料的这一特性合理设计口型。以往，口型设计只能凭借经验，并经多次尝试后确定口型尺寸和构形。近年来，由于高聚物流变学的发展，并被应用于口型设计，使口型设计逐步向前推进，可对口型主要几何参数进行流变计算，并与实践经验相结合完成口型的设计。这是口型设计中具有重要意义的进步。

一、一 般 原 则

口型设计的一般原则可归纳如下。

① 口型应有一定锥角，口型的锥角设计有利于胶料流动，并避免形成死角。锥角越大，压出压力越大，压出速度越快，压出物表面光滑，且致密，但收缩率较大。

② 口型内部应光滑、呈流线型，无死角，不产生涡流。

③ 口型边部适当开孔。某些口型适当开孔，可以防止口型边角处积胶和焦烧，或产生压出物断边现象。排胶孔可按压出半成品大小确定。一般，大规格压出物口型的排胶孔要小，小规格压出物口型的排胶孔应大。

④ 口型厚度适当。口型厚度即口型流道长度。容易焦烧的胶料用口型宜较薄，以利于压出。对于较薄的空心制品或再生胶含量多的制品，则应采用较厚的口型，以减少压出物膨胀。

二、一般步骤

口型设计一般采用传统经验法和计算法相结合的方式来进行。现分别介绍如下。

（一）传统经验法

1．测定胶料膨胀率

口型设计的关键是掌握胶料的膨胀率。胶料膨胀率一般用毛细管流变仪测定，其计算式如下：

$$B = D/D_0 \times 100\% \tag{7-26}$$

式中 B——压出膨胀率，%；

D——压出物直径，cm；

D_0——口型直径，cm。

2．根据胶料膨胀率确定口型样板尺寸

半成品断面有各种形状，它们的膨胀情况也各不相同。为此，应根据各种半制品的基本断面构形和胶料膨胀特点来确定口型样板尺寸。

圆形口型，如内胎和胶管等口型，其直径可按下式确定：

$$D = \frac{d + b \times 2}{B} \tag{7-27}$$

式中 D——口型直径；

d——设计内径；

b——内胶壁厚；

B——胶料膨胀率，%。

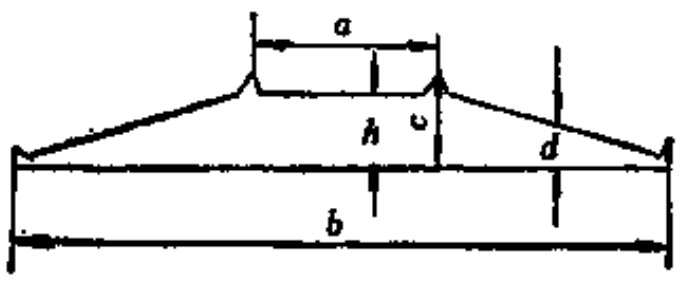


图 7-58 胎面半成品断面

膨胀率：a—108～130%；b—97～110%；c—105～120%；d—160～200%；h—130～160%

胎面口型为扁平形口型，但形状比较复杂，各部位膨胀率不同。为此，应按各部位的膨胀率算出口型各部位的尺寸。例如丁苯橡胶胎面断面各部位膨胀率，如图7-58所示。

则轮胎胎面胶口型尺寸（举例）如下：

部位名称	肩宽 a	胎冠宽 b	胎冠厚 h	肩厚 c	侧厚 d
胎面胶尺寸，mm	120	240	8	10	2.5
压出膨胀率，%	108	97	130	105	160
口型尺寸，mm	111	247	6	9.5	1.5

各种实心制品的口型，除考虑胶料膨胀率外，还应注意断面变形特点：中间大，边缘小。其一般变化规律如图7-59所示。

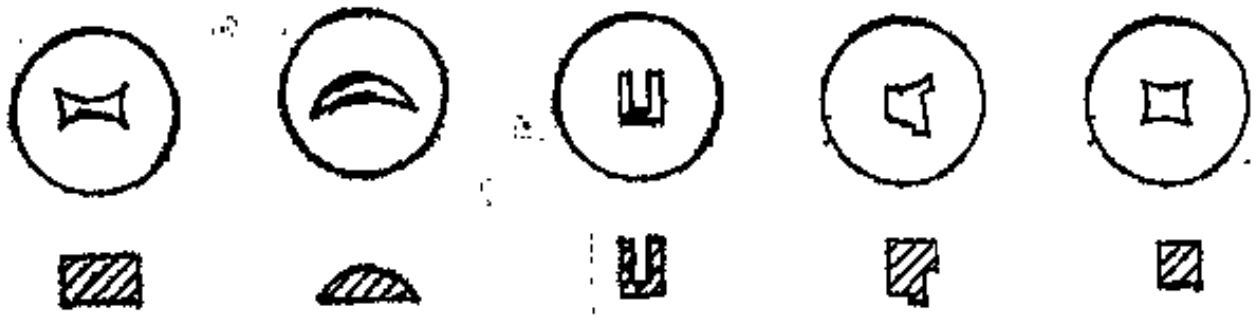
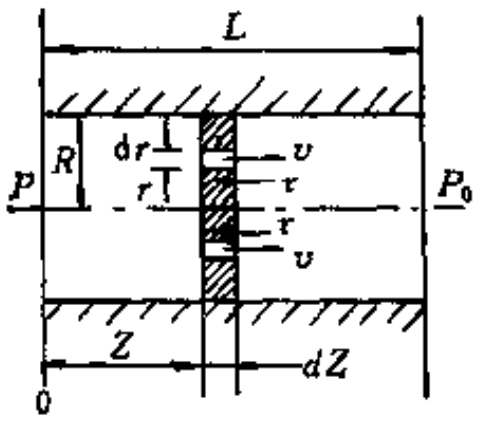
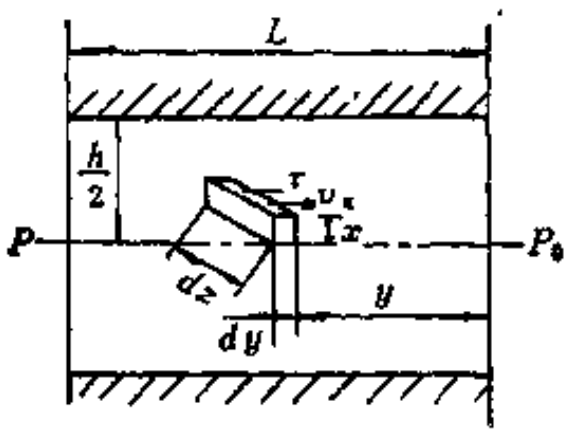
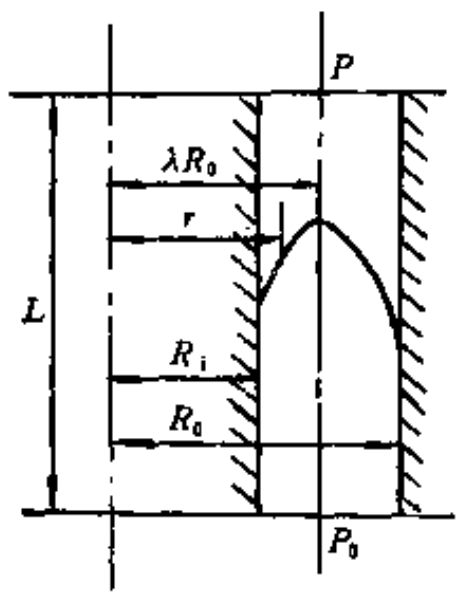
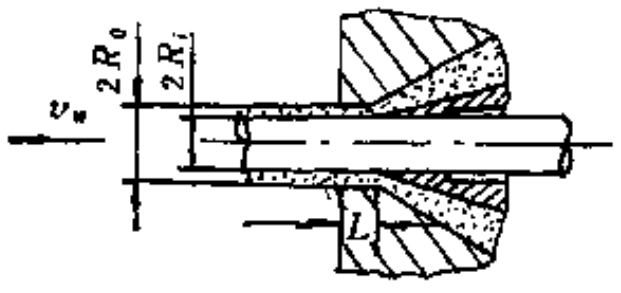


图 7-59 各种实心制品压出断面

表 7-16　常见一维流动口型主要尺寸计算方法

口型形状	用　途	L	备　注
圆形口型  (a) (纵断面)	压出实心胶条	$\left(\frac{\pi R}{(n+3)\eta Q}\right)^{\frac{1}{n}}\cdot\frac{\Delta P R}{2}$	其中：R为半径；n为胶料流变指数；η为粘度；Q为口型流量，ΔP为压力降
薄片形口型或矩形口型  (b)	压出薄胶片	$\frac{Wh^3\Delta P}{12\eta Q}$	
环形口型  (c)	压出厚壁胶管	$\left[\frac{2\pi R_0^3}{\eta Q}\varphi(\rho)\right]^{\frac{1}{n}}\frac{\Delta P R_0}{2}$	$\varphi(\rho)=\frac{1}{8}\left[(1-K^4)-\frac{(1-K^2)^2}{\ln(1/K)}\right]$ 设$K=R_i/R_0$；$\rho=r/R_0$
电缆机头口型  (d)	压出电缆、电线和软线等	$\frac{\Delta P R_0}{2}\left[\frac{2\pi R_0^3\varphi(\rho)}{(Q-Q_0)\eta}\right]^{\frac{1}{n}}$	$Q=Q_D+Q_P$ 式中：Q_D为拖引流量；Q_P为压出流量

（二）计算法

根据粘性流体输送理论，对常见的一维和二维流动口型可进行流变计算，并可对较复杂的异形口型提供简易计算方法和图表，然后还应结合工程实际作必要的修正。这种方法比经验法先进。

1．一维流动口型

圆形实心胶条、薄型胶片、电缆包胶和多种组合型异形门窗密封胶条等压出时，胶料在口型内的流动呈现出一维流动，其计算可分述如下：

（1）简单口型　此类口型的直径或宽度一般比较容易确定，而长度则需通过计算来选定。

几种常用口型参数计算式如表7-16所示。

（2）厚度均一的组合型异形口型　厚度均一的组合型异形口型多用于压出壁厚均等的异形密封条。该类口型可作为薄片和环的组合来分析。表7-16中薄片口型计算可以适用，只需引进适当口型宽度——当量宽度 W_c，即可进行运算。该类口型 10 种实例的主要参数计算式如表7-17所示。

（3）厚度不等的组合型异形口型　该类口型由厚度不相等的薄层形、环形、圆形等截面流道组合而成，它可以分割成若干个厚度均一的等截面流道。此类口型多用于压出门窗密封条和建筑用嵌条等，如图7-60和图7-61所示。

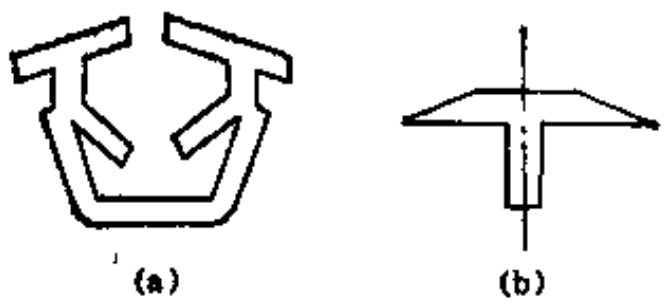


图 7-60　组合型异形口型

（a）门窗密封条口型；（b）建筑嵌条口型

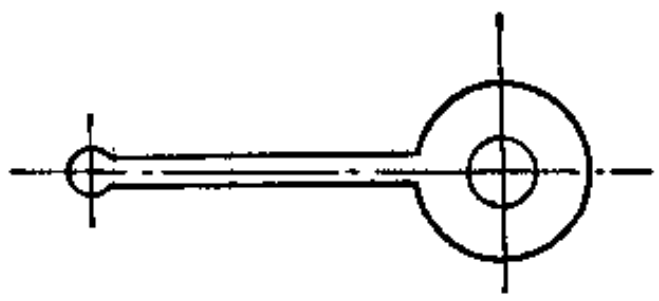


图 7-61　厚度不等的组合型异形口型

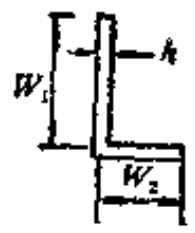
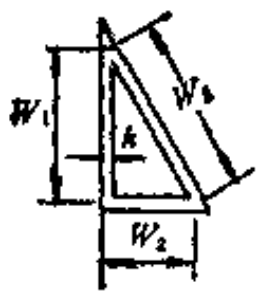
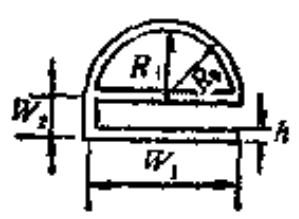
图7-61口型由环形、矩形和圆形三部分组成。胶料在这些分割的简单形状等截面流道中的流量计算是比较容易的。其组合型截面的总流量应等于各组成流道流量之和。但需注意厚度不等的接合处，料流容易产生二维流动，而影响压出物质量。为此，应把局部处二维流动控制在最低程度，在决定流道尺寸时有三种方法。

a．胶料在所有各简单截面流道壁面处所受的剪切应力τ_w保持相等　例如，圆形和薄片形口型壁面处剪切应力计算式为$\tau_w=\frac{PR}{2L}$和$\tau_w=\frac{Ph}{2L}$。由此可见，改变口型长度 L 就可以改变 τ_w 值。因此，对于不同R或h的口型，只要改变口型长度就能使胶料所受剪切应力 τ_w 相等。

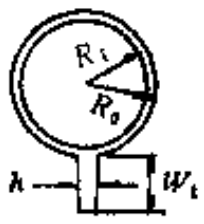
b．胶料在所有各简单截面口型内的平均流速保持相等　采用这一方法的目的是为了减少半成品的内应力。因为各简单截面流道壁面处胶料所受剪切应力不同，会影响压出物表面光泽度的均一性。

如图7-61所示。在设计该异形口型时，应使胶料在圆形和薄片形（扁平）口型内的平均流速相等，首先根据半制品尺寸决定R、h和W值，然后根据胶料临界剪切应力 τ_{cr} 求出圆形截面口型的长度L_1：

表 7-17　厚度均一的组合型异形口型的W_0、Q和K

口型形状	W_0	Q	K	备注
	$\frac{\pi}{2}(R_0+R_1)$	$\frac{K(R_0+R_1)(R_0-R_1)^{n+2}(\Delta P)^n\pi}{2^{n+2}(n+2)L^n}$	$\frac{n(R_0+R_1)(R_0-R_1)^3}{24L}$	$\frac{\pi(R_0+R_1)}{2(R_0-R_1)}$ 应大于10
	W_1+W_2	$\frac{K(W_1+W_2)h^{n+2}(\Delta p)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{(W_1+W_2)h^3}{12L}$	
	$4(R_0+R_1)$	$\frac{K(R_0+R_1)(R_0-R_1)^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n-1}(n+2)L^n}$	$\frac{(R_0+R_1)(R_0-R_1)^3}{3L}$	
	$3.46(R_0+R_1)$	$\frac{3.4K(R_0+R_1)(R_0-R_1)^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{3.46(R_0+R_1)(R_0-R_1)^3}{12L}$	
	$W_1+W_2+W_3$	$\frac{K(W_1+W_2+W_3)h^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{(W_1+W_3+W_2)h^3}{12L}$	
	$1.57R_0+3.57R_1$	$\frac{K(1.57R_0+3.57R_1)(R_0-R_1)^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{(1.57R_0+3.57R_1)(R_0-R_1)^3}{12L}$	
	$(R_0+R_1)(\theta'+\sin\theta)$	$\frac{K(R_0+R_1)(\theta'+\sin\theta)(R_0-R_1)^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{(R_0+R_1)(\theta'+\sin\theta)(R_0-R_1)^3}{12L}$	θ'为弧度值 $\cos\theta'=\frac{2R_1}{R_0+R_1}$
	$1.57R_0+3.57R_1+W_1+W_2$	$\frac{K(1.57R_0+3.57R_1+W_1+W_2)h^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{(1.57R_0+3.57R_1+W_1+W_2)h^3}{12L}$	$h=R_0-R_1$

续表

口型形状	W_s	Q	K	备注
	$3.14(R_0+R_1)+W_2$	$\frac{K[3.14(R_0+R_1)+W_1]h^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{[3.14(R_0+R_1)+W_1]h^3}{12L}$	$h=R_0-R_1$
	$3.14R_0+5.14R_1$	$\frac{K(3.14R_0+5.14R_1)h^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L^n}$	$\frac{(3.14R_0+5.14R_1)h^3}{12L}$	

$$L_1>\frac{\Delta PR}{2\tau_{cr}} \tag{7-28}$$

计算口型两部分中的流量和平均流速。

圆形部分：

$$Q_1=\frac{K\pi R^3}{n+3}\left(\frac{\Delta P}{2L_1}\right)^n \tag{7-29}$$

$$V_1=\frac{Q}{\pi R^2} \tag{7-30}$$

薄片部分：

$$Q_2=\frac{KWh^{n+2}(\Delta P)^n}{2^{n+1}(n+2)L_2^n} \tag{7-31}$$

$$V_2=\frac{Q_2}{Wh} \tag{7-32}$$

根据$V_1=V_2$的要求，可求出薄片形截面口型的长度L_2，并求出两部分口型长度之比：

$$\left(\frac{L_1}{L_2}\right)^n=\frac{2(n+2)}{n+3}\left(\frac{R}{h}\right)^{n+1} \tag{7-33}$$

c．同时保持壁处剪切应力相等和平均流速相等　由上可知，同时保持口型胶料τ_w和平均流速相等并不难达到。

2．二维流动口型

断面形状为矩形、三角形、椭圆形、梯形、星形等实心异形胶条压出时，胶料在口型中的流动往往呈现二维流动，即流速在两个方向上均有变化。

此类口型的流变计算较为复杂，求解也比较困难，工程上往往采用如下方法处理。

（1）简易计算法　即利用经验公式进行流变计算，例如断面面积为F、周长为u的任意形状的二维流动口型，胶料流量为：

$$Q=\frac{2F^{n+2}}{(n+3)\eta u^{n+1}}\left(\frac{\Delta P}{L}\right)^n \tag{7-34}$$

此式对牛顿流体和非牛顿流体均适用。

胶料在口型壁处所受表观剪切速率为：

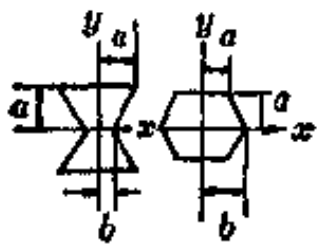
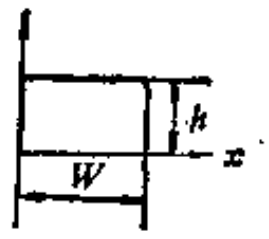
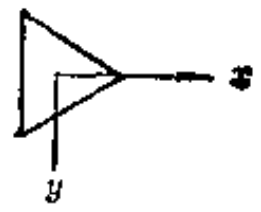
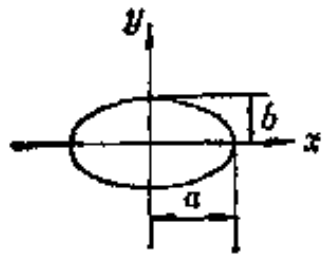
$$\dot{\gamma}_w=\frac{2Qu}{F^2}\ 或\dot{\gamma}_w=\frac{4Q}{r_cF} \tag{7-35}$$

式中 r_c——当量半径。

$$r_c=\frac{2F}{u} \tag{7-36}$$

式（7-36）的计算结果存在不超过 20% 的误差。为此，需乘上修正系数 ϕ，以提高粘度，5 种二维流动口型的修正系数 ϕ 值表7-18所示。

表 7-18 修正系数ϕ

口型断面形状（双梯形）	$\frac{b}{a}$	F/u^2	ϕ
	0.25	0.0308	1.003
	0.50	0.0419	1.067
	0.75	0.0531	1.144
	1.00	0.0625	1.124
	1.50	0.0698	0.959
口型断面形状（矩形）	h/W	F/u^2	ϕ
	0.200	0.0347	0.816
	0.333	0.0468	0.926
	0.400	0.0511	0.955
	0.500	0.0555	1.005
	0.667	0.0600	1.055
	1.000	0.0625	1.124
口型断面形状（等边三角形）	边长	F/u^2	ϕ
	任意	0.048	1.20
口型断面形状（椭圆形）	b/a	F/u^2	ϕ
	0.25	0.0422	0.888
	0.50	0.0667	0.955
	0.75	0.0782	0.980
	1.00	0.0796	1.000

在上述计算中，非牛顿粘度μ很难知道，一般用表观粘度η_a代替牛顿粘度η。

（2）形状系数法　这种方法的基本思想是把胶料在不同断面口型中的流动折算成在薄片（扁平）断面口型中的流动。折算系数称为形状系数。

按照此法，胶料流过任意断面形状口型的容积流量为：

$$Q=\frac{1}{\eta}\cdot\frac{\Delta P}{L}\cdot\frac{Wh^3}{12}F \tag{7-37}$$

式中　h——口型断面短轴长度；

W——口型断面长轴长度；

F——形状系数；

η——牛顿粘度。

实际计算时，常用表观粘度η_a代替牛顿粘度η。形状系数如表7-19和图7-62所示。

表 7-19　形状系数F

口型截面形状	参变量		形状系数 F
	h	R	
圆形	直　径	—	$\frac{3}{32}\pi=0.295$
矩形	短边长	$R=\frac{长边}{短边}$	$\left[1-\frac{0.6274}{R}\left(\operatorname{tg}h\ \frac{\pi}{2}R+0.0046\right)\right]$
正方形	边　长	—	0.4217
椭圆形	短轴长	$R=\frac{长轴}{短轴}$	$\frac{3}{16}\frac{\pi R^2}{1+R^2}$
等边三角形	边　长	—	0.06495
圆环形	环　隙	$R=\frac{外径}{内径}$	$\frac{6\pi}{4R(R-1)^4}\left[(R^4-1)-\frac{(R^2-1)^2}{\log R}\right]$
	外　径	$R=\frac{外径}{内径}$	$\frac{3\pi}{32R^5}\left[(R^4-1)-\frac{(R^2-1)^2}{\log R}\right]$

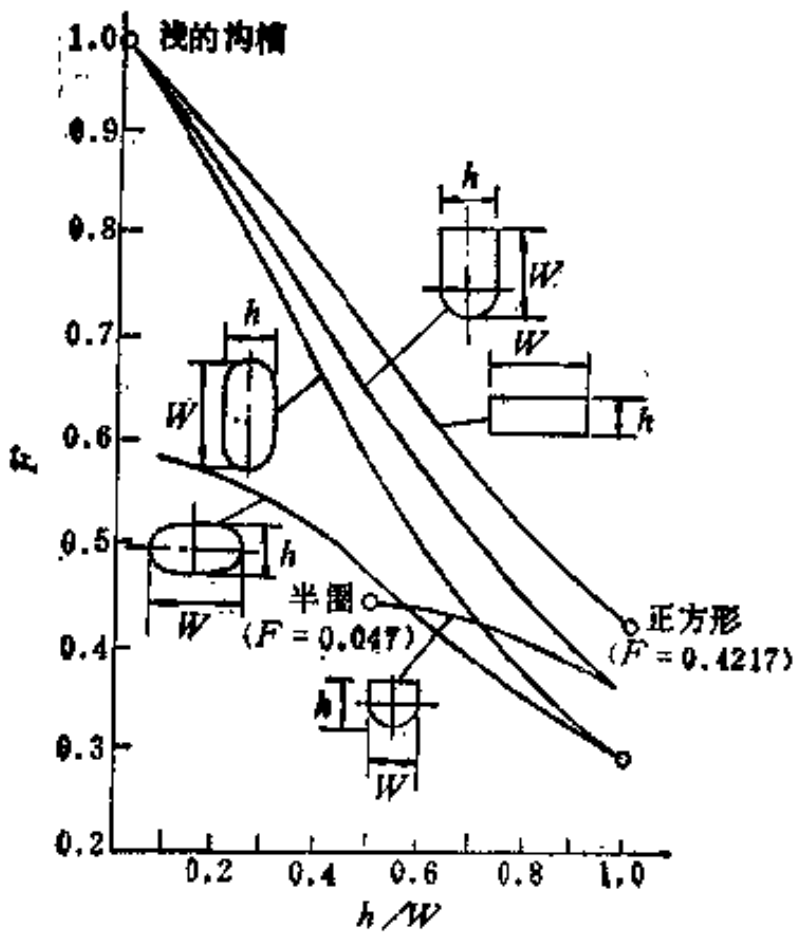


图 7-62　F与h/W的关系

3．口型修改

以上计算是以粘性流体层流理论为依据进行的。但胶料还有弹性变形存在，对压出物的尺寸和形状有很大影响，为控制弹性效应的影响，必须对口型进行修正。

（1）对弹性效应影响的修正　如上所述，胶料压出时的弹性变形相当一部分主要是由入口效应而引起的。如果适当增加流道长度，使胶料在口型中的经历时间大于或等于胶料最大松弛时间，则可减少压出物收缩。

$$L\geqslant\tau_m\frac{Q}{F} \tag{7-38}$$

式中　L——口型长度，cm；

τ_m——胶料最大松弛时间，s；

Q——口型容积流量，cm^3/s；

F——口型断面面积，cm^2。

胶料松弛时间τ_m可用流变仪测得。

（2）对二维速度分布影响的修正　几种典型的二维流动口型的流速分布线如图7-63所示。

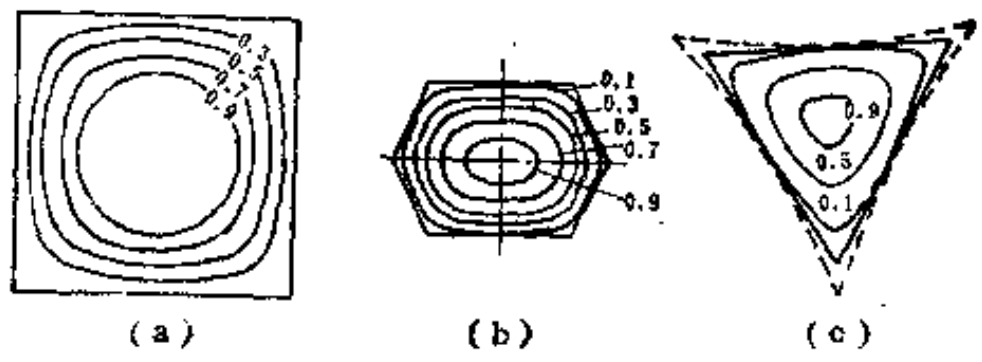


图 7-63　二维流动口型流速分布线

由图7-63可见，等速线与口型壁面不平行，从口型中心向4个边角，等速线之间距离渐大，说明速度梯度逐渐减少，即胶料剪切速率逐渐变小。由此产生的结果是压出物出现不均匀膨胀，膨胀程度中间最大，边角处最小。同时，从口型中心向边角处的单位容积流量也逐渐减少，即中心部位压出胶量最多，边角处压出胶量最小。由此产生的结果是压出物形状与预定形状偏离。

为此，口型应作相应修正，如图7-64所示。



图 7-64　修正后的口型与胶坯断面

（三）参数法

某些口型的几何参数，对压出物性能影响极大，可以用来进行口型设计，取向口型的设计即属于此列。

口型结构对胶料中纤维取向影响较大，应用不同种口型所形成的纤维取向的几种理想形式如图7-65所示。

纤维取向对胶管性能有着决定性影响。沿纤维排列方向胶料强度较高，而垂直于排列方向则低。从而形成纤维胶料的各向异性。

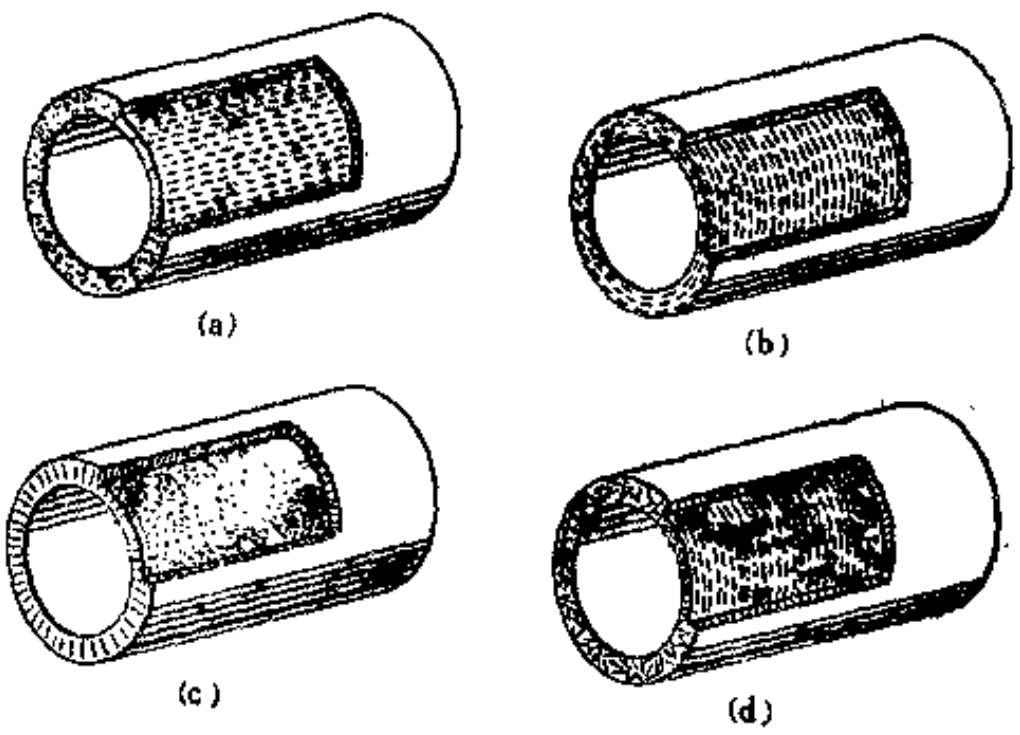


图 7-65　纤维的取向形式

（a）普通口型，纤维轴向排列；（b）扩芯式口型，纤维周向排列；（c）阻流式口型，纤维径向排列；（d）组合式口型，纤维三维排列

由图7-65可见，用普通口型压出的胶管，纤维呈轴向（纵向）排列（见图7-65a），周向强度极低，无法承受横向扩张应力。用扩芯式口型压出的胶管，纤维呈环形周向取向（图7-65b），周向强度增大，并能限制胶管扩张。采用阻流式口型压出时，纤维呈径向排列(图7-65c)，胶管曲挠性能高，表面光滑，但是爆破强度和抗周向扩张性能比纤维呈周向排列的胶管低。采用组合式口型压出的胶管，纤维呈三维取向（图7-65d），胶管爆破强度和抗周向扩张性能等均较佳。

在取向口型中，决定纤维取向，从而也决定压出胶管性能的主要设计参数是口型的截面扩张比，即口型出口处圆环孔的面积与口型节流处最小而积之比值。当扩张比值达到一定范围时，胶料在压出时，补强纤维能形成所需要的横向取向排列，从而提高了胶管性能。因此取向口型设计的主要内容是确定口型扩张比值。采用适当扩张比，就能获得所需的纤维取向度。

1．扩芯式取向口型

扩芯式取向口型的几何图形如图7-66所示。

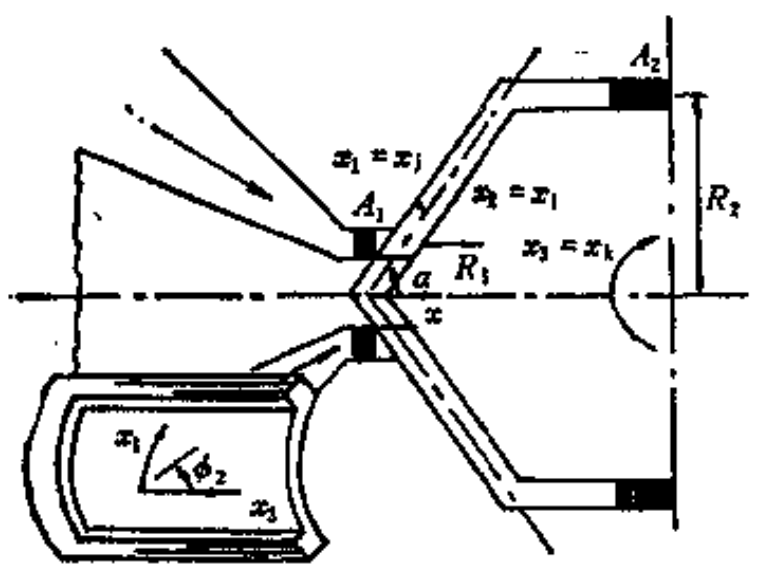


图 7-66　扩芯式取向口型剖面

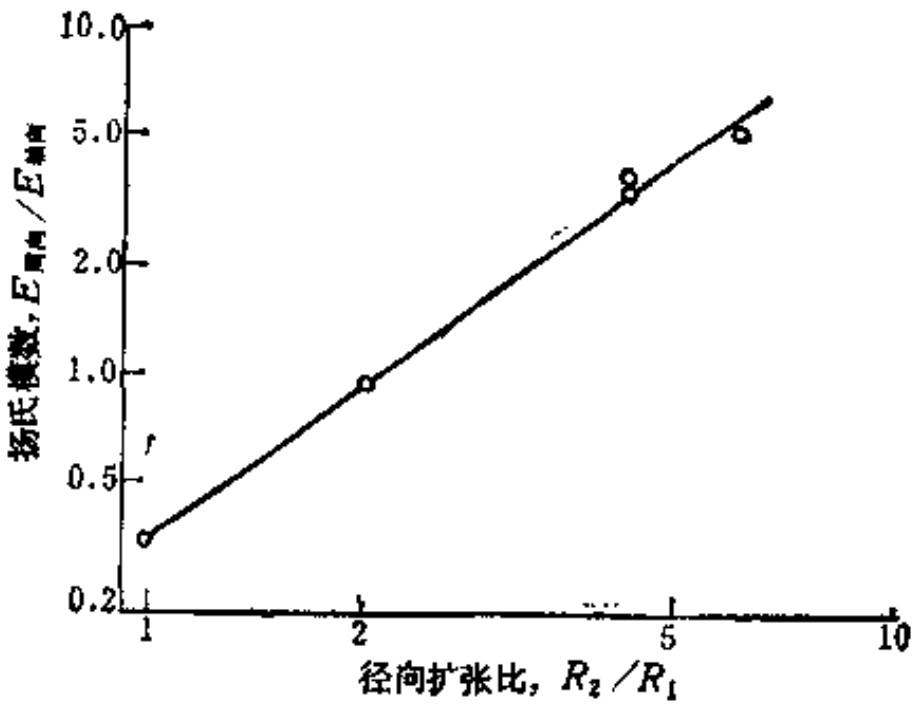


图 7-67　扩芯式口型压出纤维胶料刚度各向异性与口型径向扩张比的关系

扩芯式口型的扩张比可用两半径之比R_2/R_1来表示。

采用该口型压出时，纤维胶料杨氏模数各向异性与口型径向扩张比之间的关系如图7-67所示。

由图7-67可见，压出胶料的各向异性随扩张比增大而增加，当纤维用量较高时，各向异性值可高达5:1。一般，口型径向扩张比值以取3:1～4:1为宜。

2．阻流式取向口型

阻流式取向口型的几何形状如图7-68所示。

由图可见，阻流式取向口型的扩张比值可用两个流道间隙之比W_2/W_1来表示。

采用该口型压出时，短纤维补强胶管的溶胀率与口腔流道间隙扩张比的关系如图7-69所示。

由图可见，该口型压出胶管的径向强度最高，周向次之，轴向最低，因为周向强度不

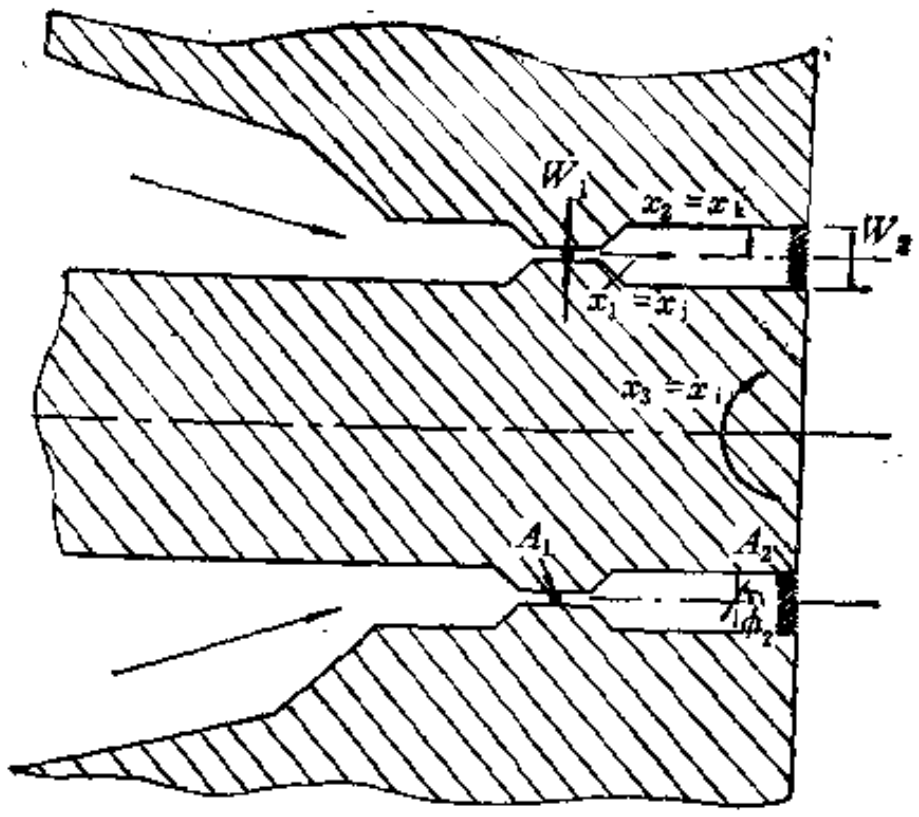


图 7-68 阻流式取向口型剖面

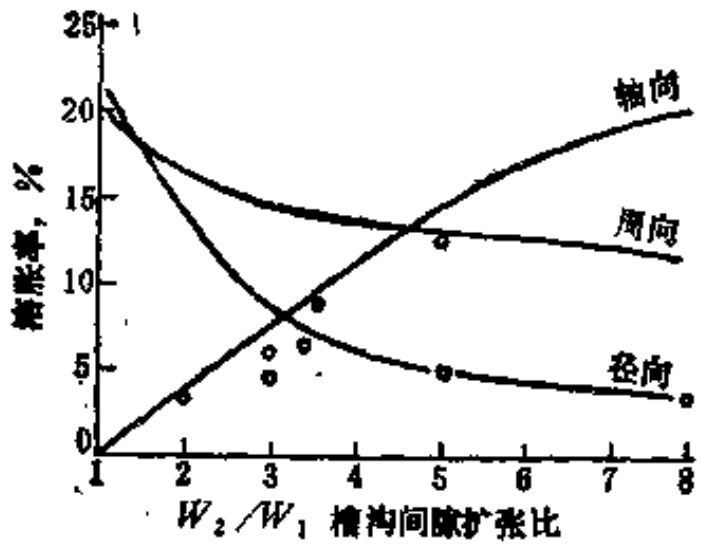


图 7-69 用阻流式取向口型压出的胶管的溶胀率与槽沟间隙扩张比的关系

高，所以爆破强度不高（见表7-20）。

表 7-20 用阻流式取向口型压出胶管的爆破强度①

	截面积扩张比	爆破强度，MPa		截面积扩张比	爆破强度，MPa
普通口型	1:1	1.7	节流结构在外口型上	4.8:1	1.7
节流结构在芯型上	1.8:1	1.7	节流结构在外口型上	8.0:1	1.8
节流结构在芯型上	3.4:1	1.6	组合式取向口型	4.7:1②	2.6
节流结构在芯型上	6.0:1	1.6			

① 胶料组成：预处理纤维素65；炭黑N550 120；操作油85；硫黄1.5；二硫化二吗啉0.8；促进剂 DM1.5；二乙基二硫代氨基甲酸锌2.5；氧化锌5；硬脂酸1。

② 径向扩张比为3.1:1，槽沟间隙扩张比为1.5:1。

根据制品性能需要，该口型间隙扩张比一般在4:1～5:1之间或更高。此外，节流结构以设置在外口型上为佳。

3．组合式取向口型

组合式取向口型的几何图形如图7-70所示。

在该口型中，流道直径(R)和流道间隙(W)都沿着轴向增大，胶料在其中的流动不属于简单的平面双曲线性质，而在三维方向上都出现变形。径向扩张比（R_2/R_1）和流道间隙扩张比(W_2/W_1)将分别影响并决定胶管中纤维的周向取向程度和径向取向程度。当该口型径向扩张比为3.1:1、间隙扩张比为1.5:1时，压出胶管的爆破强度比用相等扩张比的阻流式口型压出的胶管提高约50%(见表7-18)，周向强度增加更为明显（如图7-71所示)。

组合式取向口型半径扩张比(R_2/R_1)和间隙扩张比（W_2/W_1)可按上述规格并根据需要来确定。

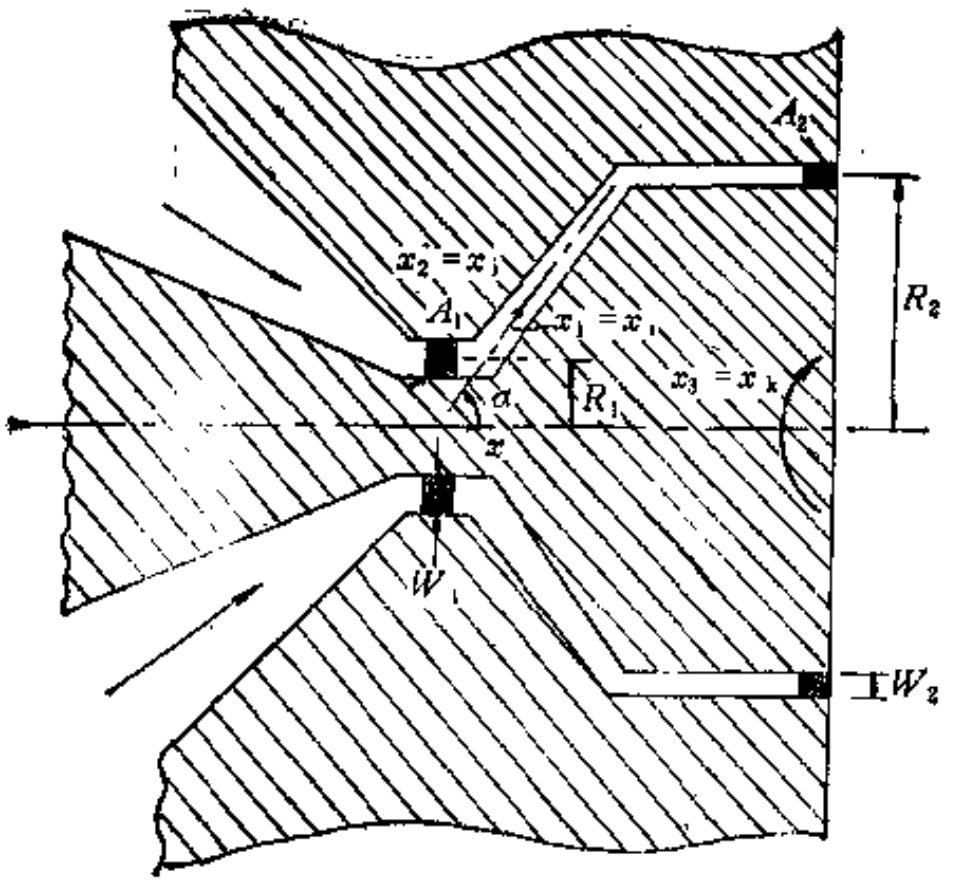


图 7-70　组合式取向口型剖面

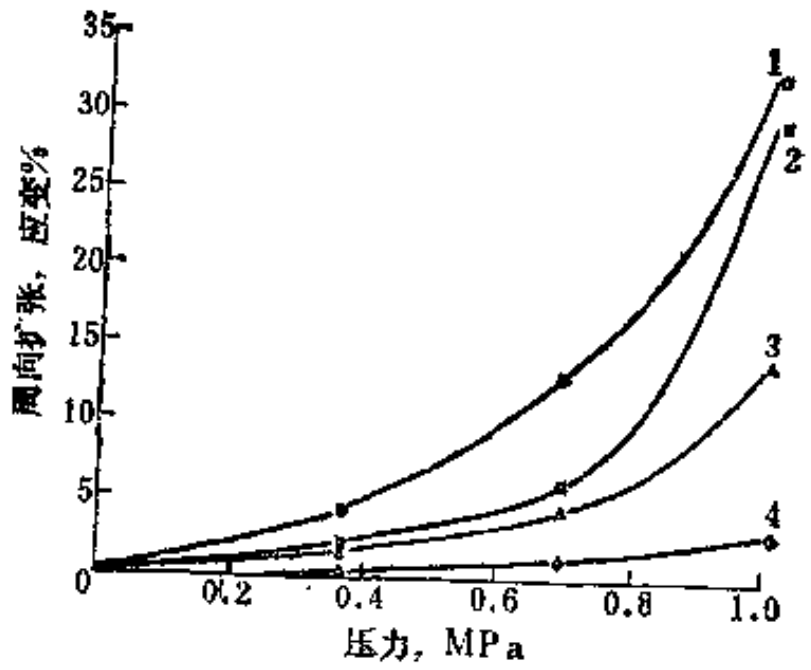


图 7-71　用不同口型压出12×4mm胶管周向扩张的比较

1—普通口型；2—芯型上设置节流结构的口型，间隙扩张比5:1；3—外口型上设置节流结构的口型；间隙扩张比8:1；4—组合式口型，径向扩张比3.1:1+间隙扩张比1.5:1

第四节　热喂料压出工艺

喂入胶料的温度超过环境温度，达到所需温度的压出操作，称为热喂料压出，目前在国内仍占主要地位。

热喂料压出时，喂入胶料的粘度应较低，压出机必须在升温最小和时间最短的条件下克服机头阻力。因为胶料在热炼期间已处于升温状态。热喂料压出对压出机的要求是，混炼胶通过压出机时的升温应降至最低程度。喂料螺杆的螺槽深度必须相当深，使胶料保持较低的温度。由于机头压力升高会降低压出产率，因此热喂料压出工艺比较适合机头压力要求较低的场合应用。

现代热喂料压出机长径比范围较大，约5～8D。前者适于较低压力操作，后者适于较高压力操作。螺杆越长，越容易达到胶流压力平衡。

热喂料压出工艺过程一般包括胶料的热炼、压出、冷却、裁断和接取等工序。通常，除热炼外，这些工序可组成联动化作业线。

一、热炼和供胶

（一）热炼

胶料在喂入压出机前需用开炼机热炼，以进一步提高胶料的均匀性和热塑性，使胶料易于压出，获得规格准确和表面光滑的半成品。热炼一般分为两次进行：第一次为粗炼，采用低温薄通法（辊温 45℃左右，辊距 12.2mm），以提高胶料均匀性；第二次为细炼，采用高

温热炼法（辊温60～70℃，辊距5～6mm），以提高胶料热塑性。两次热炼通常分别采用两台开炼机连续进行。有时，热炼工序也可采用一次热炼法完成。胶料热炼条件视胶种而定，举例如表7-21所示。

表 7-21 各胶种压出热炼条件

生胶类型	温度，℃		时间min	胶片厚度mm	胶片宽度mm
	前辊	后辊			
天然橡胶	70	60	8～10	10～12	50～70
天然橡胶:丁苯橡胶(70:30)	50	60	8～10	10～12	50～70
丁腈橡胶	40	50	4～5	4～6	50～70
氯丁橡胶	＜40	＜40	3～4	4～6	50～70

第二次热炼后，即可向压出机供胶压出。为防止供胶脱节或过多，热炼胶胶量应与压出用胶量相适应。如表7-22所示。

表 7-22 压出机规格与热炼机规格的相应性

压出机规格，mm		热炼机规格，mm	热炼机配置台数
50以下		300	1
65～90		360	1
100～130		360	2
		460	1
150		460	1～2
200	单层压出	460，560	各1，供粗炼
		360，460	各1，供细炼
	双层压出	冠部 560	2，供粗炼
		360，460	各1，供细炼
		底部 560	1 供粗炼
		460	1 供细炼

压出返回胶料与新胶料掺合使用时，也需经过热炼，掺合均匀，掺用比例应控制在30%以下。

热炼时，需防止过炼，以免胶料丧失应有的挺性，为此，应控制热炼时间，一般以达到预热温度为准。

（二）供胶

向压出机供胶的方式有两种：用输送带连续供胶和人工供胶。用输送带供胶装置如图7-72所示。

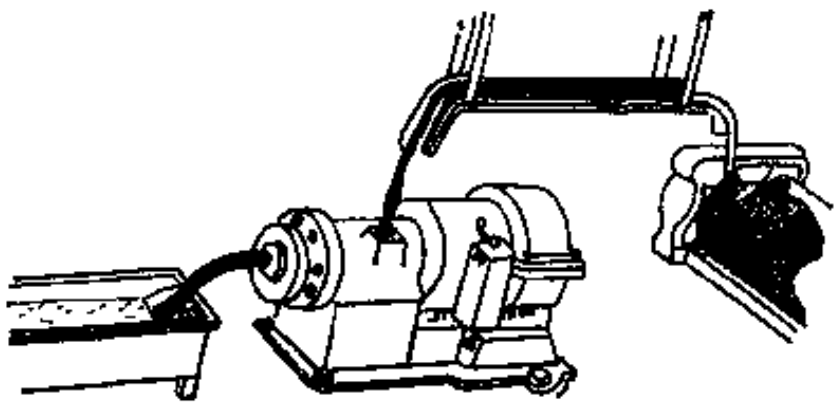


图 7-72 热炼机向压出机输送带供胶

也可将经热炼的胶料在热炼机上利用割刀装置切成所需宽度和厚度的胶条或胶片，卷取

在卷轴上，再通过辊式喂料装置自动供胶。

采用人工喂料时，胶条应保温贮存（如放入折页或布夹等），但停放时间不宜过长（一般不超过1小时），注意防止焦烧。

二、压　　出

压出工艺包括选择压出机、预热设备、调节口型、控制温度和速度等工序。

1．压出机选择

压出机型号应按压出制品的规格、性能以及胶料特性等来选择。在胶料已给定的条件下，口型大小是选择设备时的主要考虑因素。

压出机螺杆直径应与口型孔径大小或宽度相适应。在口型孔径给定的条件下，配用压出机规格过小，会导致机头处压力不足，影响压出和胶料致密度；压出机规格过大，则导致机头内压力升高，容易引起焦烧。对圆形口型，螺杆直径一般为口型孔径（D）的1.3～3D；对扁平口型（如胎面口型），最大压出宽度一般为螺杆直径的2.5～3.5倍（见表7-23）。

表 7-23　口型尺寸与螺杆直径的关系

螺杆直径 mm	口型尺寸，mm		螺杆直径 mm	口型尺寸，mm	
	圆形实心半制品最大直径	胎面胶片最大宽度		圆形实心半制品最大直径	胎面胶片最大宽度
30	＞10	—	150	60～100	380
65	30～50	—	200	—	700
85	30～60	—	250	—	800
115	50～75	300			

2．设备预热

在压出操作之前，要预热压出机的机筒、机头和口型等，并达到所需的温度，使胶料在压出机的工作范围内处于良好的流动状态。

预热一般用蒸汽加热，时间10～15分钟，随气候条件而变，以温度达到规定值、且均匀一致为准。同时，应用热柜先预热口型，达80℃以上。口型安上机头后，一般尚需用蒸汽加热到预定温度。

3．调节口型

开始供胶后，就要调节口型位置，并测定和检查压出物尺寸、厚薄、均匀度、表面状态和有无气泡等，直到符合工艺要求的公差范围为止。

公差范围随产品而定，一般小部件为±0.75mm，大件为1～1.5mm和－0.75～1.5mm。纯胶管尺寸公差如表7-24所示。

4．温度控制

控制温度对压出操作至关重要。合理控制温度，可保证压出顺利进行，提高产量并改善压出物质量，如使半成品外表光滑、尺寸稳定准确和膨胀率小。压出温度过低会使半成品表面粗糙、断面增大、电负荷增大；而压出温度过高，则会引起胶料焦烧和起泡等。为此，压出过程必须采用最佳温度分布。

通常，压出机不同部位应采用不同温度。一般情况是，机筒最低，机头较高，口型最高；机筒又可以分作一个或多个温度控制区段，而螺杆温度则总是高于机筒。

表 7-24 纯胶管的尺寸公差

口径规格 mm	壁厚 mm	公差 mm	口径规格 mm	壁厚 mm	公差 mm
5	1.5	±0.25	19	3	±0.50
6.5	1.75	±0.25	22	3	±0.75
8	2	±0.50	25	3.5	±0.75
9.5	2.25	±0.50	32	4	±0.75
13	2.25	±0.50	58	5	±0.75
16	2.5	±0.50			

加料段温度一般较低，有利于加料和改善压出均匀性。对大部分胶料来说，温度设定在43～60℃之间即可；对较硬的胶料，可适当提高温度，约49～60℃。

机头和口型温度较高，有两个好处，一是可降低压出物膨胀率，二是可降低机头压力，有利于提高压出产量。

机筒温度较低可使胶料粘度μ_b增大。由式(7-6)和图7-30可知，这将导致$F_{\mu b}$和$F_{\mu p}$增大，以及系数α^*和β^*有不同程度增加。由于α^*对压出产量起主要作用，因此，在实际操作中，控制机筒温度低于螺杆温度有利于提高产量。

但是，机筒与螺杆温度差必须控制在合理的范围内。温度差过大，虽能提高产量，但是会引起压出物质量下降，容易出现微孔和螺旋形等缺陷。温差太小，则会降低产量。

在制订胶料所需最佳温度分布时，可采用下列试验方法设定温度(℃)：

螺杆	32	66	99	99	99	66	32
机筒	32	32	32	66	88	88	88

对每一设定试验点的压出产率、压出胶温度和压出胶质量进行测定，然后根据测定结果确定最佳温度分布。

在压出过程中，胶料在螺杆与机筒之间受到强烈剪切和摩擦作用，很大一部分机械功将转变为热能，使胶料温度升高。如果不加以控制必然导致胶料温度过度升高，分散性差和粘度变化大等问题。为此，必须对胶料进行有效的冷却。

在进行冷却状态下，压出机温度分布状况如图7-73所示。

由图7-73可见，螺槽中胶料与冷却水之间的温度差大部分都分布在胶料与机筒界面上。为了有效冷却，必须使胶料新表面暴露于金属表面，要达到这点，必须使橡胶抓着在金属表面，产生剪切，而不能滑动。因为滑动会产生更大的摩擦热。众所周知，胶料能否抓着在金属表面上，取决于橡胶和金属的表面粗糙度、表面润滑程度和温度。最佳温度应是能够提供足够高的摩擦系数时的最低可能温度。

对冷却至关重要的又一因素是控制适当的冷却水速度。加快水的流速，可提高传热冷却效果，如图7-74所示。

常见胶料的压出温度范围如表7-25所示。

硅橡胶不进行加热，就有良好的压出性能，所以可不加热，一般以低于45℃为宜。氟橡胶由于生热特别大，压出过程中容易焦烧，所以机身温度应尽可能降低。两种胶并用时，按照主要成分决定，例如70%天然橡胶与30%顺丁橡胶并用时，基本上参照天然橡胶温度掌握。

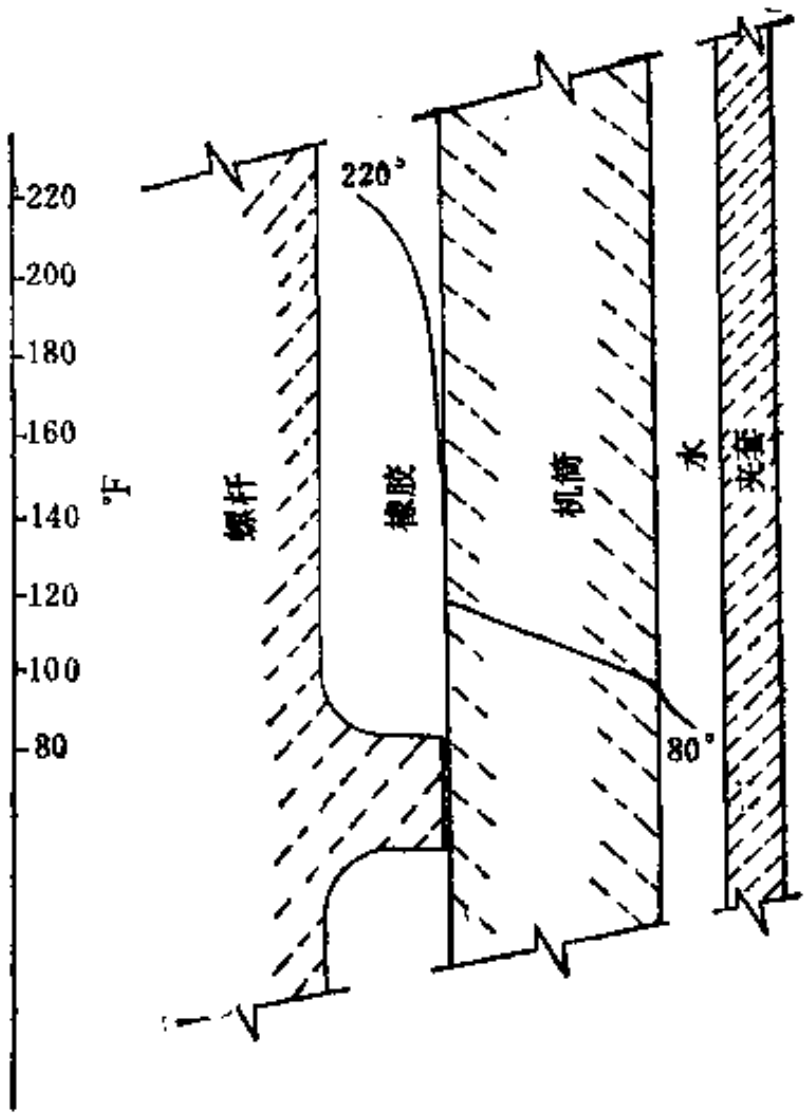


图 7-73　压出机机筒温度分布

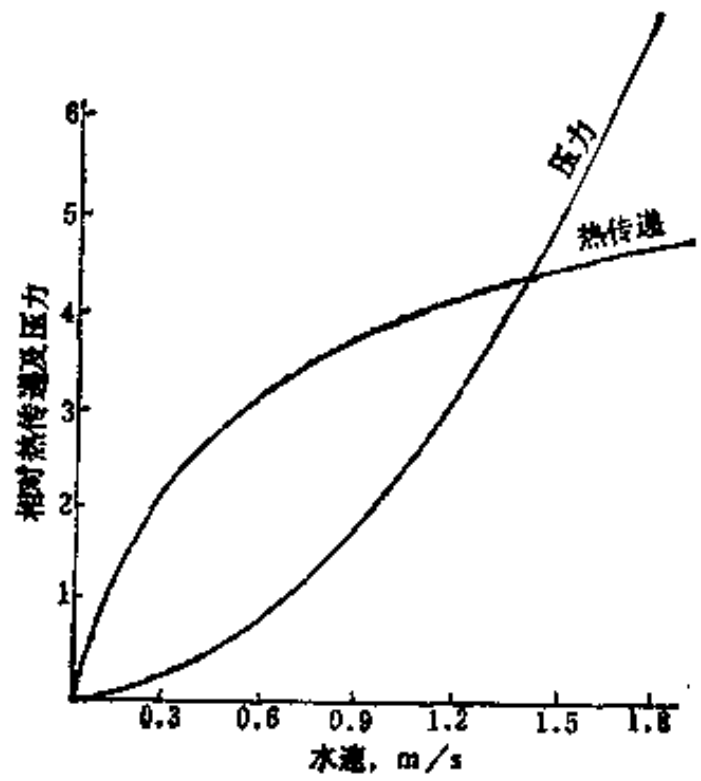


图 7-74　热传递与冷却水流速的关系

表 7-25　几种橡胶的压出温度

单位：℃

部位＼胶种	天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶	顺丁橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶	氯磺化聚乙烯	聚硫橡胶	硅橡胶	氟橡胶
机筒	60～80	40～50	20～35	30～40	30～40	30～40	45～55	40～50	常温	尽可能低
机头	80～85	70～80	50～60	40～50	65～70	60～90	50～60	比机筒略高	常温	尽可能低
口型	90～95	90～100	70以下	90～100	80～90	90～120	65以上	比机筒略高	＜45	70左右

5．速度控制

压出速度对压出操作有重要影响。压出速度快，流量大，但半成品膨胀率和收缩较大，表面粗糙，胶温高，容易发生焦烧。压出速度低，半成品表面光滑，膨胀率和收缩率小，但产量减少。因此，必须权衡压出物质量和产量的要求，正确调节和控制压出速度。

压出速度与胶料粘度有关。由式(7-5)可见，压出流量随胶料粘度降低而增大。即压出速度随粘度增大而降低。同时粘度随温度而变化，压出温度升高，会引起粘度降低，因而也能使压出速度增大和流量增加。

软化剂对压出速度的影响表现为两种情况：凡士林、石蜡和硬脂酸等可加快压出速度；粘性软化剂，如树脂和沥青等会减慢压出速度。

补强填充剂对压出速度的影响比较明显，添加填充剂能提高压出速度，并减少压出膨胀率和改善表面状态。添加软质炭黑胶料的压出速度比加硬质炭黑者为快，含炉法炭黑的压出

速度比槽法炭黑者为快。最适宜的填充剂为快压出炉黑、半补强炉黑、碳酸镁和陶土等。

在压出温度和胶料配方确定条件下，控制压出速度的关键是正确确定螺杆转速。

为防止湍流，螺杆转速不能过快，在无旁压辊情况下，螺杆临界转速可按下式来确定：

$$N_{临}=\frac{424}{\sqrt{D}}\ (\mathrm{r/min}) \tag{7-39}$$

根据经验，螺杆正常工作时的转速范围为：

$$N=(0.2\sim0.7)N_{临}\approx\frac{(84.8\sim297)}{\sqrt{D}} \tag{7-40}$$

当然，压出速度应根据所压出制品规格来确定，一般来说，通常压出速度为3～20m/min，螺杆转速宜控制在30～50r/min。选择这一参数的原因是，压出胶料质量往往与胶料粘度变化或波动有关。在低剪切速率区内，胶料粘度随剪切速率变化较大。因此压出速度低时，会引起压出不稳定。螺杆转速在30r/min以上时，胶料粘度可渐趋平稳，如图7-75所示。

一般来说，冷喂料压出机比热喂料压出机的螺杆转速低；小型压出机比大型压出机的螺杆转速高；难压出的胶料应比易压出胶料的螺杆转速低。

螺杆转速对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间影响如图7-76所示。在20～70r/min范围内，粘度变化极小，焦烧时间的缩短甚微。

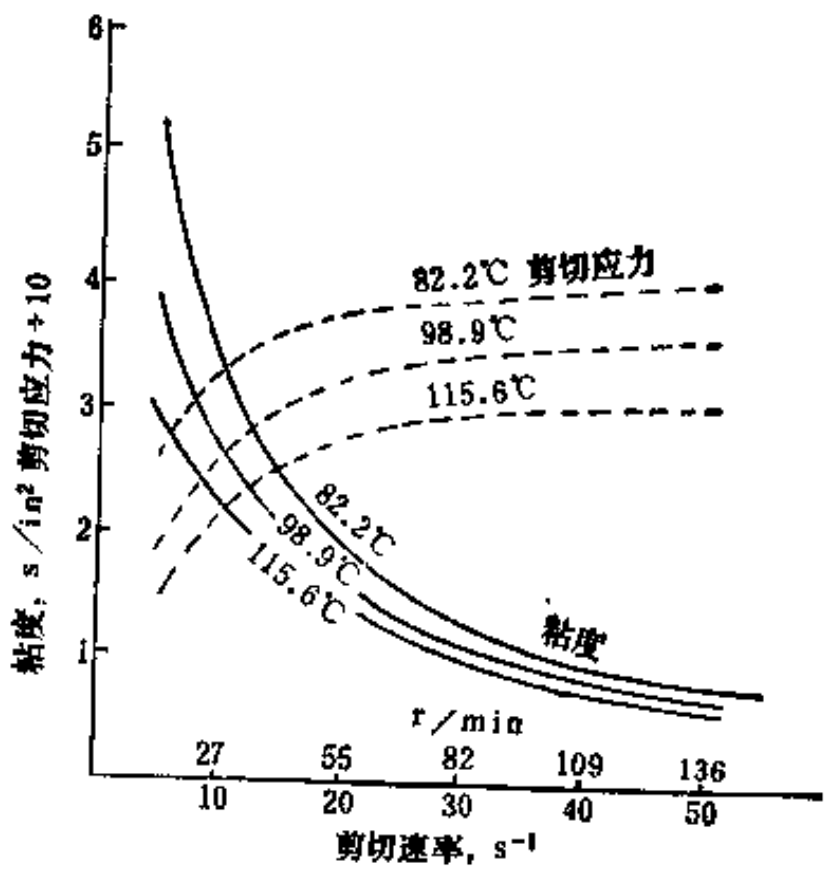


图 7-75 胶料粘度与螺杆转速的关系

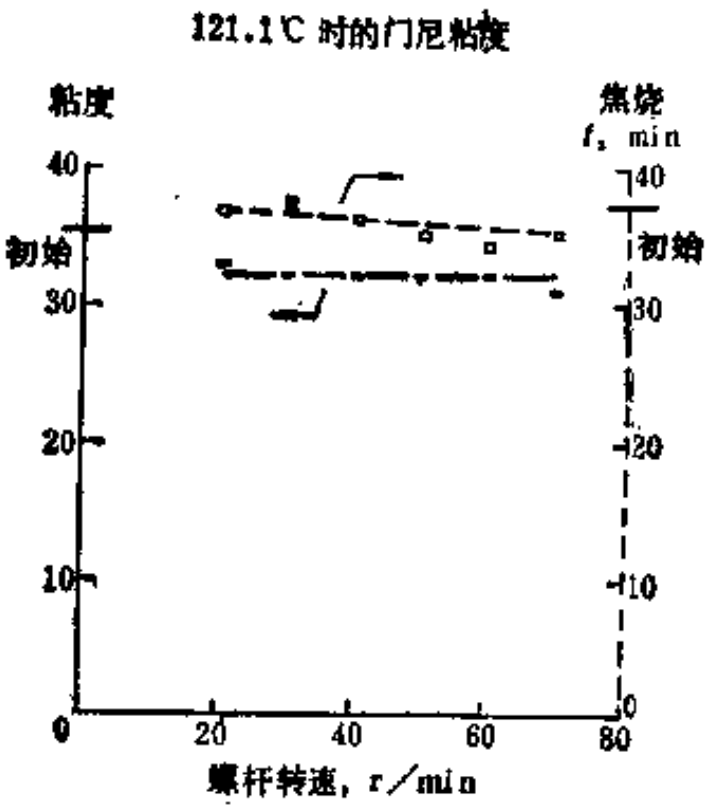


图 7-76 压出加工对胶料门尼粘度和焦烧时间的影响

与压出机相联系的接取装置输送带的速度应与压出速度相配合。否则会造成压出物表面粗糙或断面尺寸不准等缺陷。

6．积胶处理

压出过程中，遇到调换口型或停车时，机身中的积胶需进行全部清理。清理方法有两种：拆口型清理和用填机头料清理。

（1）拆口型清理　在停车或调换口型时，必须先拆除口型，然后清理留存于机筒中的全部积胶。只调换口型时，停车时间应在5分钟以内完成，以防止机筒内胶料焦烧。如发现焦烧，需停止喂料，拆除口型，进行清除。清除的积胶应降级使用。

（2）填机头料清理　此法为停车前加入机头料，待填满整个机身后停车，让机头料挤

出全部积胶。机头料一般用后效应促进剂，如NOBS和DIBS等，并适当减少用量，使胶料焦烧时间延长，即使混入少量其它胶料，也不影响硫化特性。

胎面压出时用的机头胶配方举例（重量份）如下：

天然橡胶	100	氧化锌	7.5
硫黄	2.7	硬脂酸	4.0
防老剂	2.0	石蜡	1.0
促进剂NOBS	0.5	槽法炭黑	45.0

7．振动机头的压出工艺

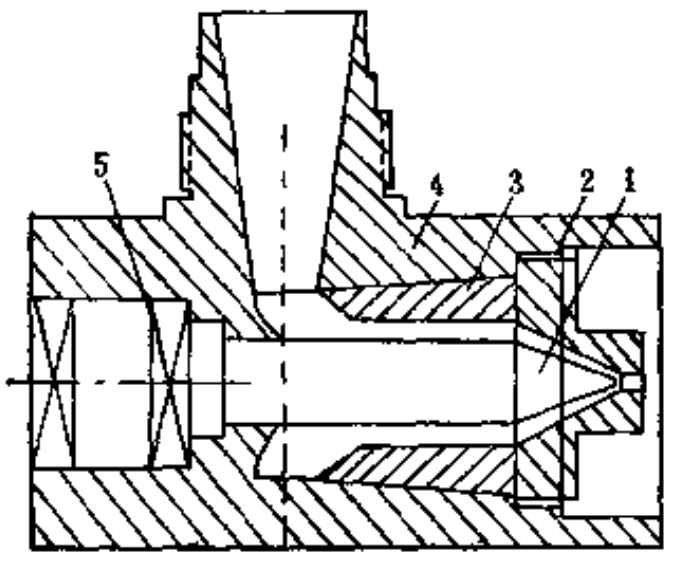


图 7-77　振动机头的结构

1—振动芯型；2—压出口型；3—轴套；4—机头外壳；5—滚珠轴承

振动机头压出是指在压出中对机头出型部件（如芯型）施加低频(5～20Hz)振动作用的一种新型、试验性压出工艺，它可以提高压出流量，并降低收缩率，可用于电缆和电线包胶等压出。

所用振动芯型结构如图7-77所示。

由图可见，此为直角机头，芯型直径为15mm，环形间隙为5mm，间隙长度为60mm。采用偏芯轮式振荡器作振动发生器，芯型能按正弦波形式作圆周振动。振动发生器由一台功率为2kW直流电动机带动，振动频率在0～20Hz范围内，通过电动机转速变化进行控制；振幅通过改变偏心轴套的偏心距来调节，调节范围为0～5mm。所用口型直径为6mm，长为5mm，截面呈圆孔形。

工艺操作与普通热喂料压出工艺相同。以异戊橡胶、丁苯橡胶和天然橡胶浅色电缆胶料（可塑度为0.45）为例，在压出速度相同的压出条件下，振动压出中，机头内压力降减小，生产效率提高，胶料温度稍有升高(3～4℃)，压出收缩率降低25～35%，如表7-26所示。

表 7-26　振动作用对胶料压出性能的影响

振动压出条件			生产效率, cm^3/s	收缩率，%		机头中压力降 MPa
频率, Hz	振幅，mm%			无振动作用	施加振动	
0	0	0	4.4	—	—	6.6
8	2.5	50	5.5	34.5	28	5.9
16	2.5	50	6.6	36.5	27	5.3
8	5.0	100	6.9	36.5	27	5.2
16	5.0	100	7.2	37	25	4.9

三、冷却、裁断、称量与接取

半成品压出后，一般需进行冷却、裁断、称量和接取等一系列工序处理。

1．冷却

压出半成品离开口型时，温度较高，有时高达100℃或110℃以上，所以需要冷却。其目的是降低胶温，防止存放时焦烧；提高半成品胶料温度，增加挺性，防止变形；使半成品进行冷收缩，稳定断面尺寸。

常用冷却方法有水槽冷却和喷淋冷却，效果以前者为佳，经济简便，占地面积小。在冷却过程中要防止压出胶料骤冷，引起局部收缩变形或硫黄析出。因此，宜先用40℃左右温水冷却，然后用15～25℃水冷却，使胶料温度降到20～30℃。冷却水槽的长度和宽度应足够容纳压出物，其中水要不断更换排放，水流方向应与半成品压出方向相反，以促进对流。这样既能提高冷却效果，又能减少收缩和变形，如图7-78所示。

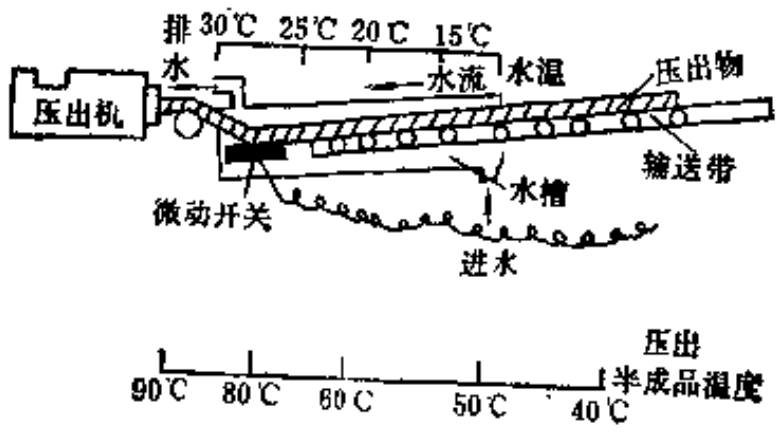


图 7-78　压出物水冷却装置

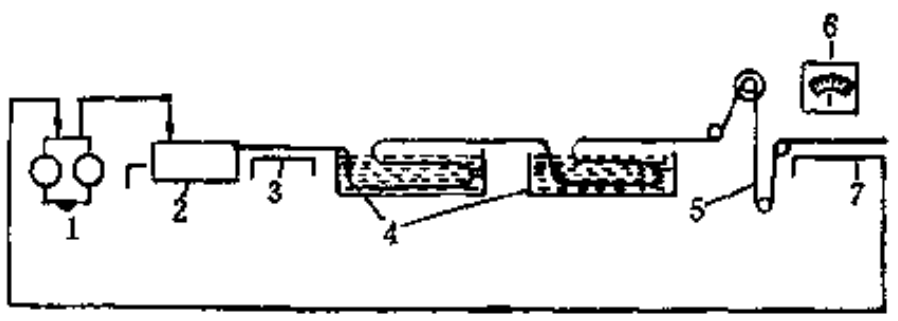


图 7-79　胎面压出胶料输送线

1—热炼机；2—压出机；3—重量初检台；4—冷却水槽；5—贮料调节；6—自动秤；7—裁断台

为防止压出物之间粘连，可在冷却水槽中加入适量滑石粉等隔离剂，并通过搅拌制成悬浮隔离液。有些压出物，胶温不太高，可先通过滑石粉槽，隔离防粘，然后在空气中自然或吹风冷却。

大型压出半成品，如胎面胶坯，为防止收缩过大，一般需先经过预缩处理，然后再进入水槽冷却。预缩方法是使半成品经过一组倾斜的导辊或一组由大到小的圆辊，使其沿长度方向进行强制预缩，预缩率可达5～12%。这样，进入冷却水槽后变形可以减少。

压出的半成品离开口型后，需通过输送装置，一方面实现收缩和冷却，一方面移送到下一工序。输送线的速度为前快后慢，以能起到强制收缩作用。轮胎胎面单层压出后的输送线举例如图7-79所示。

输送装置一般可分带式和辊式两种。

（1）带式　带式输送装置，即带式输送机，以循环转动的输送带来完成输送作业。运行速度可以调节，用压出机动力传动的摩擦轮调节或用微动开关来自动调节。带速一般需略高于压出速度，可对压出半成品施以一定拉伸，防止纵向收缩，同时可防止冷却收缩时的局部不均匀现象产生。

（2）辊式　辊式输送装置由一组圆形辊筒组成。它可利用重力作用，使压出物作短距离输送，而无需附加动力。

2．裁断和称量

经过冷却后的半成品，有些类型（如胎面）需经定长、裁断和称量等工序处理。一般在定长后，在输送线上或操作台上，用电刀来裁断，然后检查称量重量。长度、宽度和重量合格的胎面胶片可供使用，不合格者返回热炼。

3．接取

胶管和胶条等半成品在冷却后可卷在容器或绕盘上，以便停放。接取的方法一般有两种：手工法和绕卷法。

（1）手工盘卷　实心胶条、纯胶管和小口径胶管内外层胶压出可采用此法。接盘一般为圆形，水平安置在一转动架上。压出物经冷却后，由操作人员用手工方式将它盘卷在接盘中，并由中心部位逐渐向外盘卷。同时刷上粉状隔离剂(如滑石粉)，防止粘连。大型中空压出制品(38.1mm以上纯胶管) 卷取时，需在接盘中充水，以防止中空胶坯凹陷变形。

（2）机械绕盘　机械绕盘卷取装置的主要部分为圆形卷盘，其结构示意如图7-80所示。

此法系利用机械方法将冷却后的半成品绕卷在圆盘上。每绕一周后，绕盘转动线速度需作适当调节，以与压出速度相配合。绕盘转速可用可控硅控制仪来调节。

四、停　　放

半成品压出后，须经过一定时间停放，以稳定其变形，最短停放时间不少于1小时。但是，停放过久，容易发生表面沾污和停放变形，故最长不应超过72小时。

停放时，半成品不得相互挤压。停放环境温度宜较低，以防止焦烧。

五、典型压出工艺

（一）胎面的压出

胎面可分为胎冠、胎冠基部层和胎侧等三个部分，其断面结构如图7-81所示。

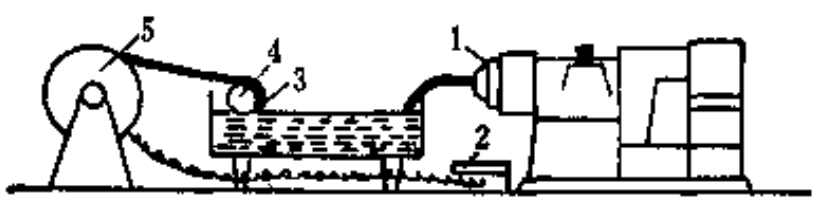


图 7-80　机械绕盘装置

1—压出机机头；2—可控硅控制仪；3—管坯；4—导辊；6—卷取盘

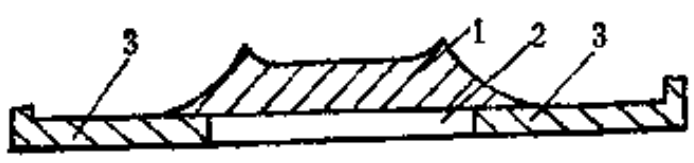


图 7-81　胎面断面结构示意图

1—胎冠；2—胎冠基部层；3—胎侧

胎面胶一般用压出方法制造，其优点是：所得胎面胶质量较高，规格尺寸精度高，胶料密度大；更换胎面的尺寸和断面比较容易；生产效率较高，可用数种胶料制造两层或三层胎面。此外，设备占地面积小，使用方便。

半成品胎面胶，可以以多种形式制造供成型使用：普通结构轮胎胎面胶一般将三部分制一个整体；大型工程轮胎胎面一般分为多条；子午线结构轮胎胎面胶则分胎冠(包括基部层)和胎侧两个部分。

胎面胶的压出方法有整体压出和分层压出两种。

1．整体压出工艺

胎面整体压出工艺有两种。一种是采用一种胶料，和一台压出机，通过扁平机头压出。机头结构如图7-82所示，机头内腔曲线如图7-10所示。有时也可用圆形口型机头压出，然后切割展开即成如图7-83所示。

另一种胎面整体压出方法是采用两种胶料和四台压出机，通过复合机头压出，其复合机

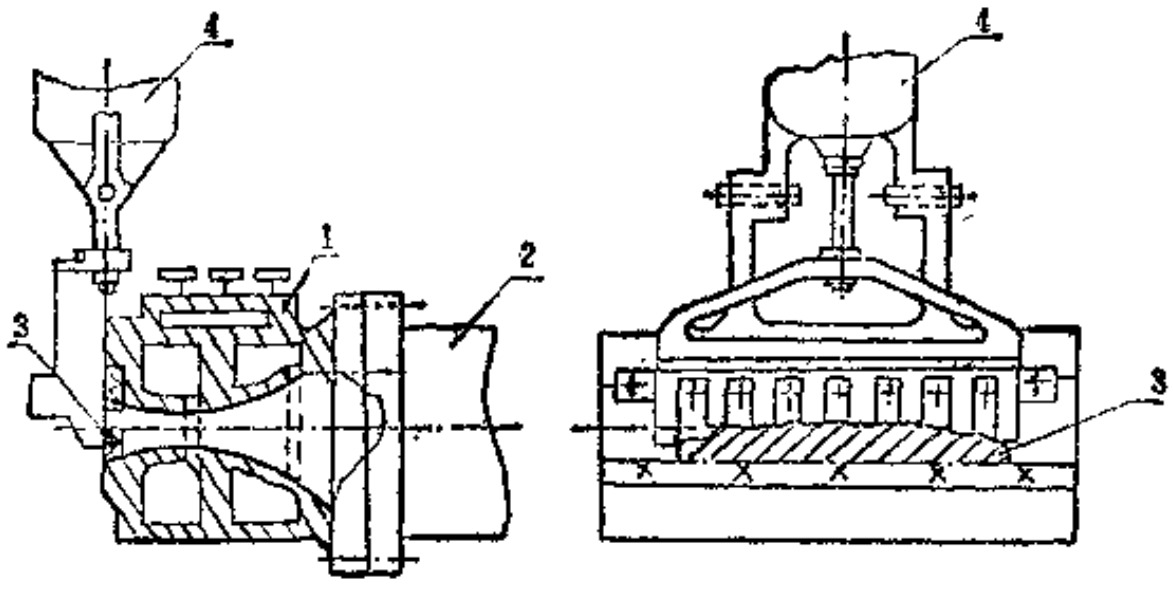


图 7-82　胎面挤出机头结构示意图

1—机头；2—机身；3—口型；4—气筒

头结构及示意图如图7-84和图7-85所示。

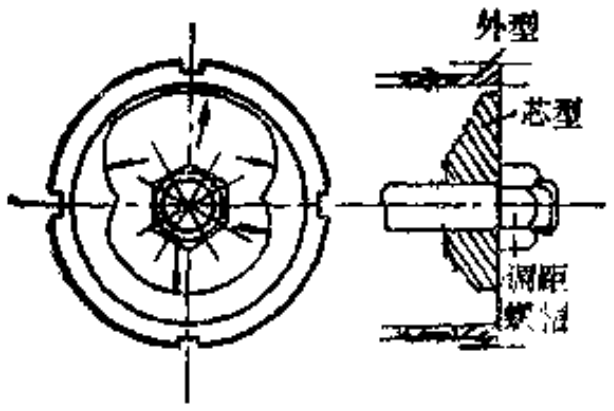


图 7-83　用于压出胎面的圆形口型结构

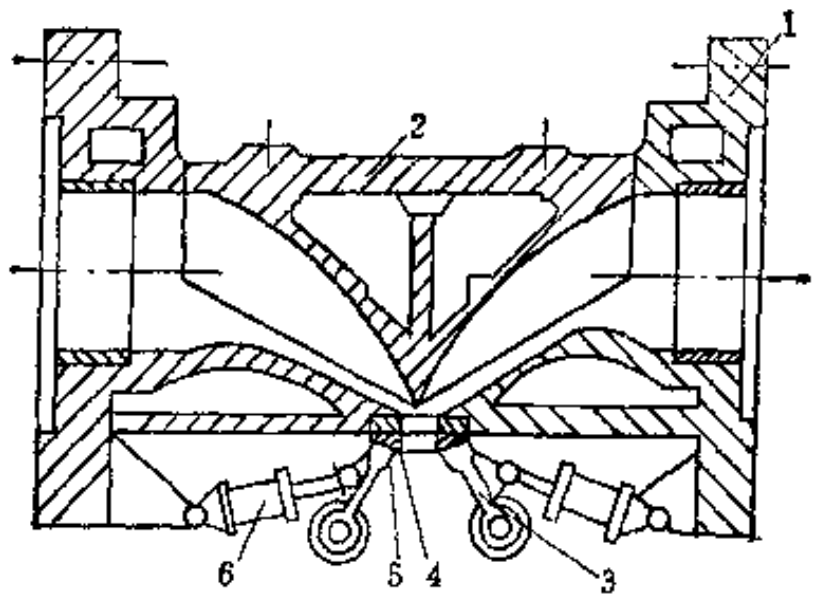


图 7-84　复合机头结构

1—机头下部；2—机头上部；3—固定板；4—口型板；5—托板；6—风筒

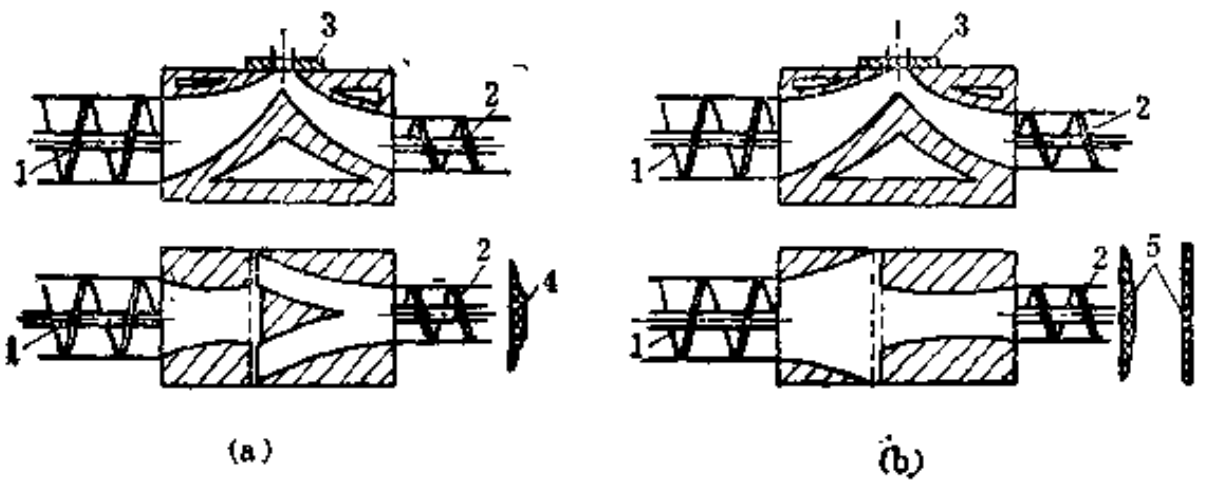


图 7-85　压出复合机头示意图

（a）胎冠和基部层为一种胶料，胎侧为另一种胶料用复合机头；（b）胎冠为一种胶料，胎侧和胎冠基部层为另一种胶料用复合机头；

1,2—压出机；3—口型板；4,5—胎面胶

与复合机头相连接的两台压出机的安装位置，一般采用上下层叠呈一定角度排布，或在一个平面上呈一定角度排布，如图7-86所示。

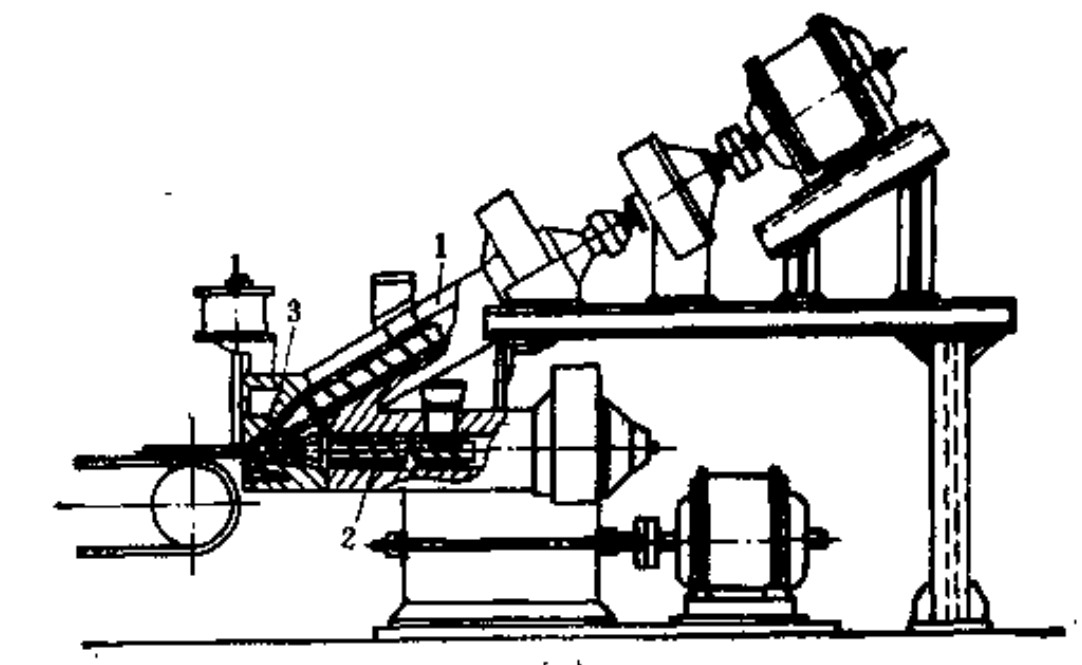


图 7-86　复合机头与压出机的排布

（a）上下层叠式安装；（b）平面式安装；

1—上压出机；2—下压出机；3,6—复合机头；4—左压出机；5—右压出机

用复合机头作整体压出时，所用两种胶料为胎冠胶料和胶侧（包括胎冠基部层）胶料，或胎冠（包括基部层）胶料和胎侧胶料。与一种胶料的整体压出相比，这种方法的主要优点是：可压出不同配方胶料，以满足轮胎相应部位对胶料性能的不同要求，提高了轮胎质量。从工艺角度来看，复合机头将两种不同胶料趁热在机头内压合，可保证两种胶料间粘接质量，无气泡，但在操作工艺上比较复杂。

此外，也可采用三种胶料——胎冠、胎冠基部层和胎侧等三种胶料来制造复合胎面，但在工艺上更为复杂。

2．分层压出

胎面分层压出系用两台压出机进行。采用两种胶料，先分别压出胎冠和胎侧（包括胎冠基部层），然后在输送带上进行热贴合，并经多圆盘活络辊压实，构成一整体。目前在生产

上多采用此法。因为它可以压出不同配方的胶料，以满足相应部位的要求。

胎面胶分层压出联动装置一般包括两台压出机、热炼供胶装置、输送带、贴合用多圆盘、活络辊、标记辊、检查秤、收缩辊道、冷却水槽、吹风干燥器、胎面定长称量-裁断装置和胎面堆放装置等。此外，为提高丁苯橡胶胎面与缓冲层的粘接强度，需将胎面下面打毛。因此，有的联动装置还包括胎面打磨机和涂胶浆设备。打磨机的主要部件为针布刷。

分层压出联动装置流水线布置有多种形式，可根据主机的选择和配置，以及厂房条件等因素来确定。一种典型排布形式举例如图7-87所示。

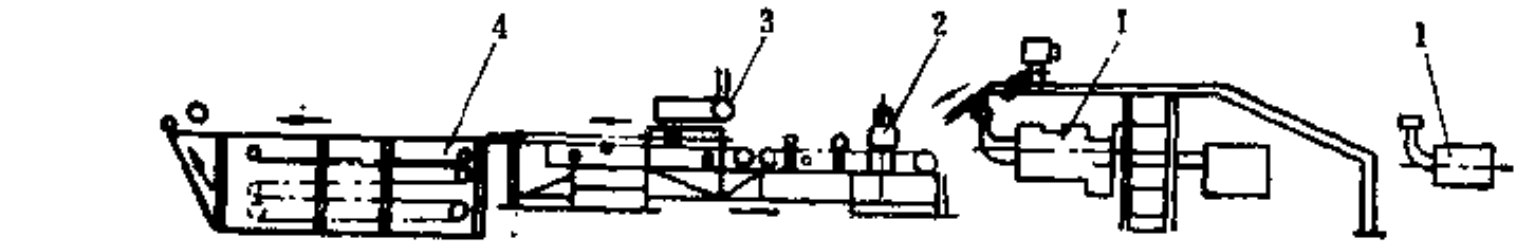


图 7-87　胎面分层压出联动装置

1—压出机；2—贴合辊；3,7—自动称量装置；4—冷却水槽；5—刷毛机；6—自动定长裁动装置

由图可见，分层压出用两台压出机呈前后位置排布和安放，但也可以上下配置，即在压出机上边的一小平台上安放另一台压出机。所用压出机螺杆直径一般分别为150mm和200mm，或螺杆直径分别为200mm和250mm的各一台，视胎面规格大小而定。

分层压出时，一般由第一台（或平台上的）压出机压出胎冠，由第二台（或平台下的）压出机压出胎侧和胎冠基部层，然后用输送带运送到多圆盘活络辊下压合，构成一条整体胎面胶。通过标记辊，印上日期、规格、生产班次等。在称量辊上检查重量。当单位胎面胶条长度的重量超出规定范围不大时，可进行小量调节，其方法是改变压出机前接取胎冠和胎侧输送带的速度，使压出胶条受到不同程度的伸张。然后胶条进入收缩辊道，它由一排直径从大到小、转速相同面线速度逐渐减小的辊子组成。辊道线速度逐渐减小，可对胎面胶产生强制收缩作用，胶条收缩率随胶料配方面异，一般可达10%。

3．压出工艺

无论整体压出，还是分层压出，都必须掌握正确的压出工艺。

（1）胎面压出温度　正确选择胶料和压出机的温度，是胎面正常压出的最重要的条件。供胶温度一般为45～50℃。压出机各部位的温度如表7-27所示。

以上温度条件随胶料面异，压出全天然橡胶胶料时，压出机各部位温度一般取低值；压出含合成橡胶胶料时，压出机各部位温度一般取高值。

丁苯橡胶和顺丁橡胶胎面压出温度条件如表7-28所示。

（2）压出速度　胎面胶压出速度与压出机规格和胎面大小有关，同时也与所用胶料性质有关。大规格胎面胶的压出速度较慢，小规格的压出速度较快。含顺丁橡胶的胶料压出速

表 7-27　胎面压出机各部位温度

（天然橡胶胶料）

部位名称	整体压出	分层压出	
		胎冠	胎侧
机筒温度，℃	55±5	55±5	55±5
机头温度，℃	65±5	75±5	65±5
口型温度，℃	85±5	85±5	85±5
螺杆转速，r/min	75	50	65

表 7-28　丁苯橡胶和顺丁橡胶胎面压出温度

部位名称	机　筒	机　头	口　型
压出温度，℃	40～60	70～80	90～100

度较快，而含丁苯橡胶胶料的较慢。一般，螺杆直径为200mm 的压出机的压出速度为 4～12mm/min。

（3）压出胎面的冷却　压出胎面胶的温度可达90℃左右，需及时充分冷却，以防焦烧和变形。冷却方法有水槽浸泡和喷淋两种，亦可两者并用。为防止冷却不均和剧冷，一般使用两个冷水槽。第一个水槽约为40℃左右，第二个水槽约为15～20℃左右即可，胎面冷却后，应达到25～35℃，夏季也应在40℃以下，此时收缩基本停止。

冷却水槽内设三层辊道，以利于胎面通过时两面均受到冷却，冷却水注入方向应与胎面胶运送方向相反；出水口设在胎面胶进入一端附近。

喷淋冷却时，喷嘴对准胎冠两侧上下喷淋。喷淋水温一般为12～75℃。喷淋后可用压缩空气吹干冷却。如果先行喷淋，然后进入水槽冷却，则可缩短水槽长度。

（4）胎面的自动定长裁断　胎面胶条达到长度时，即停止前进，圆盘刀开始切割，裁断胶条。切割时，刀刃处和胎面切口可喷淋冷水进行冷却。经检查后，将合格的胎面胶条用机械手堆存在小车上，供使用。

（5）卷胎面卷　这是一种新型工艺方法。胎面压出后不经裁断，而用不锈钢带卷在卷取架上供成型使用。胎面卷最大长度一般为100m。

成型时，把胎面卷取架运达成型机供料架上。该供料架上装有倒卷钢带装置、计量长度装置和胎面供用装置，以及热刀装置，可切割所需长度的胎面。这个方法的优点是胎面不经过收缩就能半自动地输送给成型机头，可以减少废料，提高切割精度，提高压出和成型效率。

（6）回料的利用　在压出胎面过程中，如有尺寸、重量或表面质量等不合格者，以及有其它缺陷（如边部破裂、杂质、气孔等）时，应回收利用，通常为10%。可将这些不合格的半成品送到热炼工段重新热炼，然后按一定比例加入新胶料中使用，一般不宜过多。

（二）滤胶

薄壁制品或质量要求较高的制品如内胎等，对胶料的清洁程度要求十分严格。因为胶料中的杂质会严重损害制品的气密性和抗撕裂性能。因此，除加强原材料管理外，往往还需要

对胶料进行滤胶处理。为防止过滤中胶料生热焦烧，硫黄、乃至促进剂可在滤胶后加入。

滤胶用设备为滤胶机，与一般压出机相似，主要特征是采用等距等深螺杆。滤胶机的机头为圆锥体机头，并带有孔板和滤网。孔板和滤网处直径约为螺杆直径的1.5倍，可获得较大的过滤面积，并能使压力均匀地分布到滤网上。过滤部分一般用两块带孔钢圆盘和四层金属网组成。两块圆盘上孔的直径为4～8mm，孔的面积约占圆盘总面积的0.4～0.5%。两块圆盘的孔应对正，四层金属滤网的孔眼密度不同，一般外面层为16～20孔/in²，内层为32、44、60或80孔/in²，根据胶料要求来选择。

胶料过滤须预先热炼。热炼和供胶方法与一般压出相同，滤胶机各部位温度如表7-29所示。

表 7-29 滤胶机各部位温度

部　位	机　筒	机　头	滤板处
温度，℃	40～50	60～90	60～80

混炼胶在过滤中生热量大，须加强滤胶机冷却。过滤后天然橡胶胶料不应超过130℃，掺用30%丁苯橡胶的胶料也不应超过140℃。

滤胶操作时，必须注意滤网的清洁，适当勤换。胶料杂质很少时，可以过滤30车料而不换；胶料中杂质较多时，每6～7个料必须更换滤网；内胎胶料，一般3～5车胶料更换一次滤网。否则，聚集在网上的杂物会阻碍胶料过滤，甚至会压破滤网。如果胶料滤出速度降低，或胶条上出现沟痕，表明部分网眼受堵。如果个别胶条滤出速度特别快，则表明网眼已破，必须更换。

带杂物的滤网换下后，泡在汽油中并用硬金属丝刷刷洗，或洒上汽油，烧去杂物。

更换滤网和清理机头约需10～15分钟。滤胶生产效率受更换滤网次数影响较大。200mm滤胶机平均生产率为1600～1800kg/h。

过滤后的胶料，可用开炼机压片降温，然后加入硫黄或促进剂。

（三）内胎的压出

1．压出机规格的选择

内胎压出所用压出机规格应按内胎胶筒的规格大小来选择，一般选用ϕ150～250mm压出机，其特征如表7-30所示。

表 7-30 压出机规格与特征

螺杆直径，mm	喂料方法	螺杆转速，r/min	电机功率，kW	生产率，kg/h
150	热喂	10～38	36	272～817
	冷喂	8～30	55	227～726
200	热喂	8～30	55	544～1542
	冷喂	7～25	100	454～1400
250	热喂	7～25	70	817～2630
	冷喂	5.4～20	120	726～2200

压出机的螺杆直径可根据压出孔的大小来选择，如表7-31所示。

表 7-31　螺杆直径的选择范围

螺杆直径，　mm	适宜的压出孔截面积，cm^2	
	最　　大	最　　小
150	4.51	17.8
200	10.35	22.6
250	16.15	25.8

2．机头结构、安装及使用

内胎压出用机头由芯型和口型组成，其结构如图7-88所示。

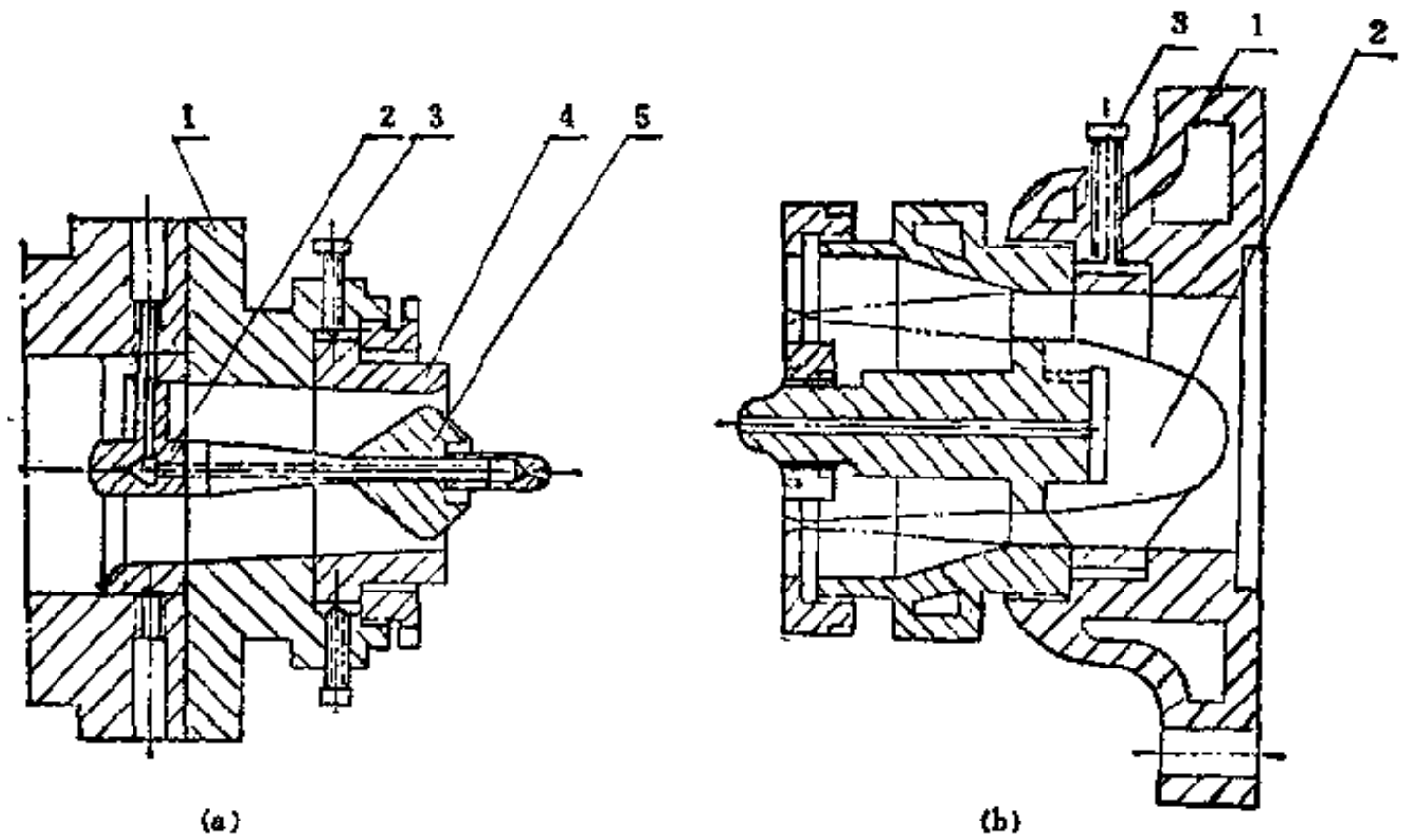


图 7-88　内胎压出用机头结构

（a）调整口型式；（b）调整芯型式；

1—机头；2—芯型支撑器；3—调整螺栓；4—口型；5—芯型

芯型和口型之间形成间隙，其大小决定内胎胶筒的厚度和大小。为了压出不同大小的内胎胶筒，可以更换芯型和口型。调整胶筒厚度的方法有两种：一种是调整口型位置，另一种是调整芯型位置。芯型支架有单根筋、两根筋和三根筋等三种。一般，单根筋压出的胎筒厚度相差较小，其结构如图7-89所示。用三根筋支架座芯型压出9.00—20内胎胎筒时，其对称部位厚度相差0.2～0.3mm。

压出空心的内胎型胶筒时，经过十字头棱边部位的胶筒壁会比较薄，为了消除这一缺点，应将对应十字头棱边的芯型表面搪一凹槽使半成品增加壁厚，芯型上凹槽深度取决于半成品的壁厚和胶料性能。小规格的芯型一般为0.125～0.2mm，中型规格的为0.25～0.3mm，大规格的为0.35～0.4mm，凹槽表面要光滑，如图7-90所示。

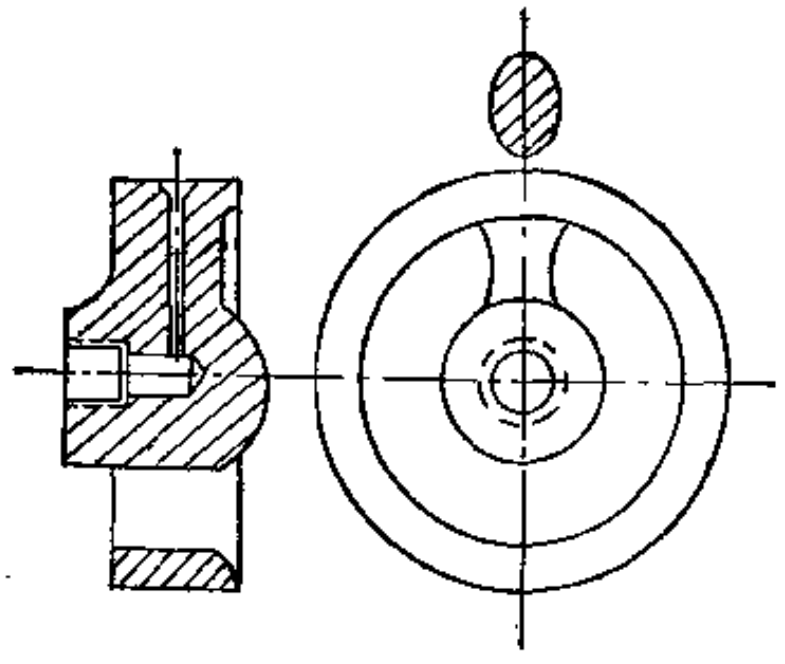


图 7-89　内胎压出用机头的单根筋支架

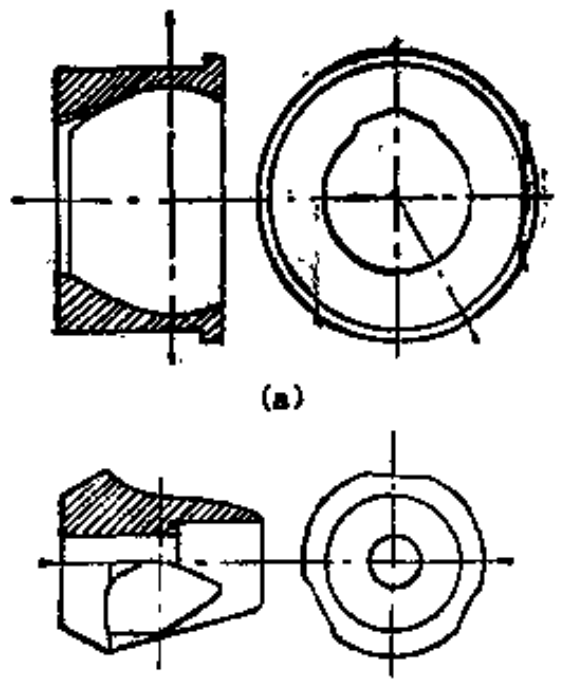


图 7-90　压出水胎的芯型和口型上的凹槽
（a）芯型上的凹槽；（b）口型上的凹槽

机头安装时，先将芯型和芯型轴拧入芯型轴支持器内，再一并放入机筒，支持器的隔离剂入口孔应对准机筒上的隔离剂入口，安装机头，顶住支持器。在胶料开始压出时，拧口型，并调节螺钉，以调整口型和芯型的位置，使内胎胶筒厚度达到要求的均匀度。

3．压出工艺

压出时，应根据胶料性质来制定工艺条件。内胎胶筒的厚度与胶料性质、热炼程度，以及压出机各部位的温度等都有密切关系。一般内胎压出温度条件如表7-32所示。

表 7-32　内胎压出温度

单位：℃

胶料类型	天然橡胶胶料	含30%丁苯橡胶的天然橡胶胶料	丁基橡胶胶料
供胶温度	60～70	65～80	70～80
机筒温度	40～55	50～70	30～40
机头温度	50～70	60～80	60～90
口型温度	70～90	80～100	90～120

压出过程中，机头温度的温度波动不应超过规定温度的±5℃。

内胎压出速度与胶料性质及压出温度等有关。一般为6～10m/min。以9.00-20内胎为例，采用全天然橡胶胶料时，压出速度为9m/min左右；含30%丁苯橡胶的天然橡胶胶料，以8～8.5m/min为宜。

内胎压出速度与胶筒规格也有关。用φ200压出机压出各种规格内胎时，压出速度如表7-33所示。

为防止内胎内壁粘连，需喷入隔离剂。滑石粉隔离剂容易飞扬，车间粉尘大，一般不推荐使用。目前多用液体隔离剂，如皂水溶液等较好，需加热到60℃左右，pH值7～8。

内胎压出后，用输送带接取。输送带速度应与压出速度相配合，以控制内胎胶筒的压出宽度和重量。在输送带前端即开始喷淋冷却水，再通过冷却水槽，以冷却胶筒，防止焦烧和

表 7-33 各种规格内胎的压出速度

内　　胎　　规　　格	平均压出速度，m/min
11.00-20; 10.00-20;9.00-20	7.5
8.25-20; 7.50-20	11.1
7.00-20; 6.50-20; 6.00-16	14.1

变形。

内胎冷却后，经过定长、裁断、称量检查后上架停放，一般经过数小时后进行接头。也可不停放，进入流水作业线，完成打孔、上汽门嘴等工序。这样，可以提高劳动生产率，节约场地。

第五节　冷喂料压出工艺

冷喂料压出，就是采用冷喂料压出机进行的压出，它在压出前胶料不需热炼，直接供以冷的胶条或粘状胶料进行压出。

冷喂料压出机最早在1945年出现于德国，但是自60年代出现强力剪切螺杆后才开始逐步发展起来。目前，在德国和美国冷喂料压出机的应用已分别占70%和90%，起初用于电线和电缆生产，现在已用于胶管、胶片和轮胎等生产，大量取代热喂料压出机操作。

与热喂料压出相比、冷喂料压出具有如下优点。

①　节省人力和设备。由于不需要热炼，可节省劳动力50%以上。

②　胶料温度均匀。用开炼机热炼时，会出现因热炼时间不一等产生不同批次胶料温度不均等缺点。冷喂料压出机在机内完成热炼、塑化，所有胶温均匀，无热炼时温差问题，从而使压出物外形更趋于一致，并且无焦烧危险。

⑧　应用范围广。可压出天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和氟橡胶等胶料。

④　可实现连续化生产。例如与连续硫化装置等配套，可组成联动化作业线。

一、冷喂料压出工艺

胶料不经热炼即喂入冷喂料压出机进行压出，称为冷喂料压出。

冷喂料压出工艺与热喂料压出有所不同，其操作过程一般为：加料前，先通蒸汽加热机筒和机头，加快转速，使各部位温度升高到120℃左右，然后开冷却水冷却，使压出机温度骤降，在2分钟内达到如下温度范围：

喂料口	机筒	机头
55℃	60℃	65℃

冷喂料压出温度条件与热喂料时大体相同。在制订每种胶料压出条件时，应测定温度及温度分布对产量、均一性和压出胶质量的影响，然后确定压出最佳温度分布。

以三元乙丙橡胶胶料为例，采用φ90标准螺杆冷喂料压出机压出时，温度分布如图7-91所示。

由图可见，温度分布规律与热喂料相同。

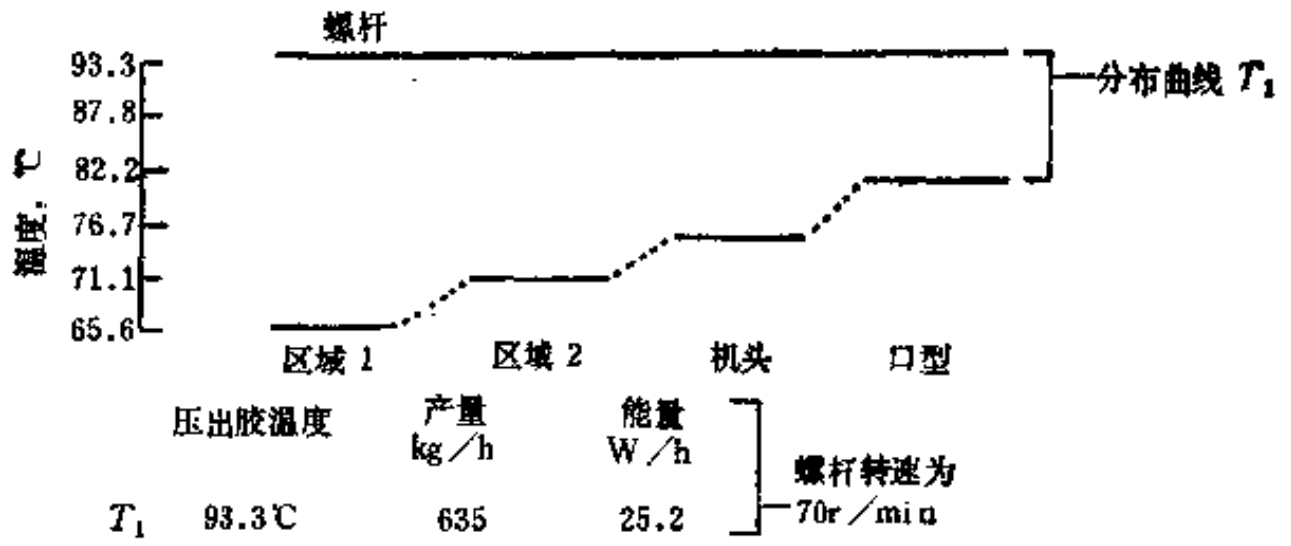


图 7-91 三元乙丙橡胶冷喂料压出温度分布

螺杆与机筒之间温度差，对冷喂料压出工艺具有重要意义，如图7-92所示。

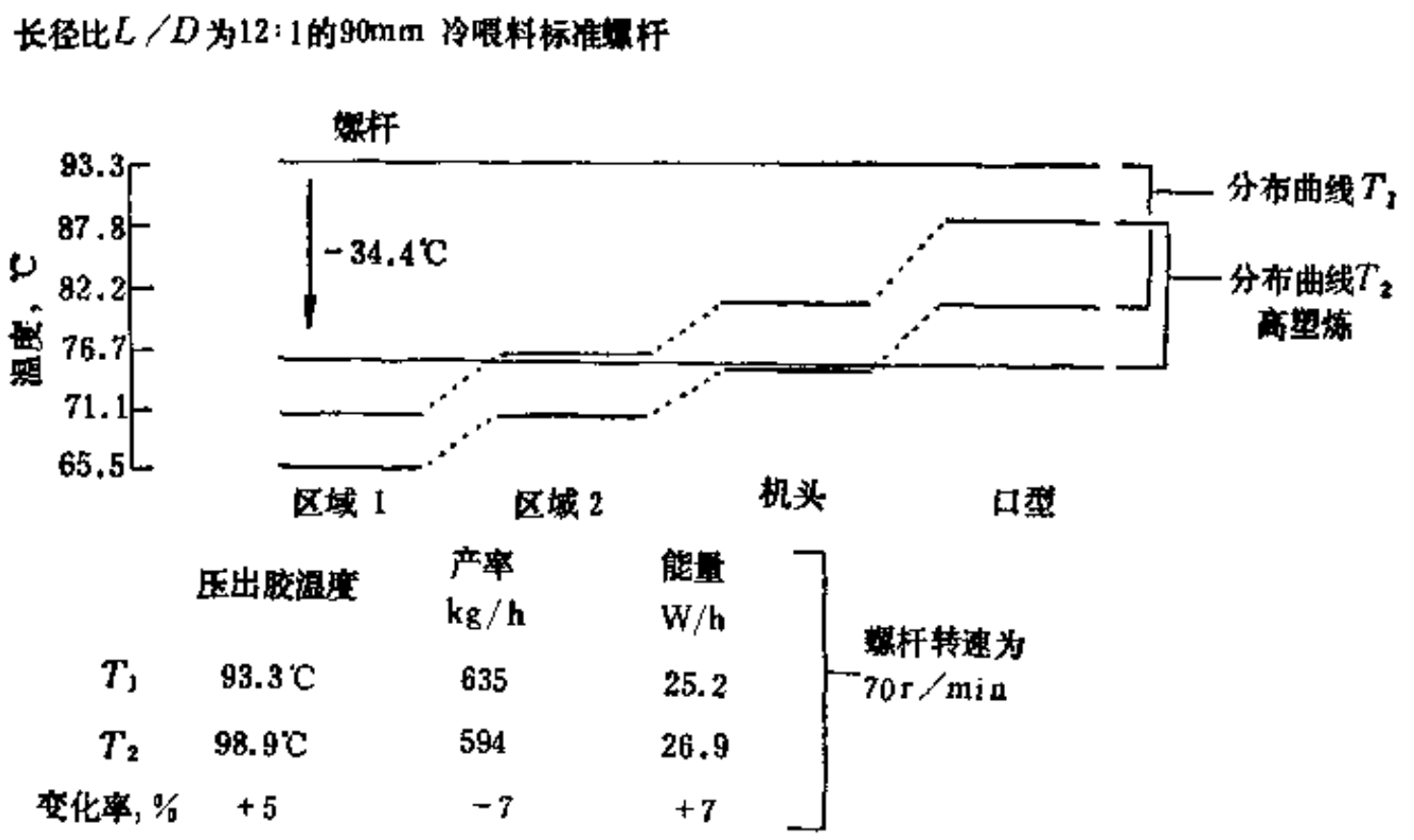


图 7-92 三元乙丙橡胶冷喂料压出温度分布曲线比较

由图可见，曲线T_1的螺杆与机筒之间的温差较大，所得产量较高，但压出胶质量欠佳，断面处出现微孔。曲线T_2中机筒温度升高5.5℃，螺杆温度与T_1中相同，结果改善了压出质量，但产量有所降低。

现代冷喂料压出机，设有较先进的温度控制系统，分别控制不同部位的温度范围。温度控制区段一般为口型、机头、一个或多个机筒区、加料区及螺杆区。

压出合成橡胶胶料时，在加料开始时应一直开放冷水。压出天然橡胶胶料时，各部位温度应高一些，机头和机筒还应通点蒸汽加热。

冷喂料压出时，以胶条或胶粒形式加入压出机。胶条通过加料辊喂加，胶粒则贮存在压出机上方，由螺旋供料器或振动式加料器喂加。

冷喂料压出工艺的生产率大致与热喂料相同。

二、排气冷喂料压出工艺

排气冷喂料压出机的压出工艺与普通冷喂料压出基本相同，但它增加了排气部分，由此产生了若干特性。

排气冷喂料压出温度条件可参照以上方法来确定，即对每种胶料压出性能和产量与压出温度的关系进行测定，然后确定其机筒（各段）、机头、口型和螺杆的最佳温度分布。

排气冷喂料压出机螺杆的温度分布应分作两段来对待：第一段作为冷喂料压出机处理，第二段则作为热喂料压出机处理。第二段螺杆的温度分布应使压出机的压出生产率达到最大，即这一段机筒温度应当尽可能低些。

调定第一段的温度分布时，应控制其产率使胶料在排气口不产生重复涡流或满溢、堵现象。提高机筒温度可以增强塑化，但会降低产率。

螺杆温度一般高于机筒温度，因此螺杆温度对压出胶影响较大。但是提高螺杆温度，并不总是使压出胶料温度升高。有不少胶料当螺杆温度提高时，压出胶温度反而下降。

排气区域与口型相同，温度应较高，如三元乙丙橡胶约达93～121℃范围，使胶料在机筒壁上产生滑动现象。同时，为较充分地排除挥发性物质，胶料经过排气区域时，应使表面积达最大。

控制好加料段的温度，可以稳定压出产量。一般温度较低，约43～60℃或50～60℃（对较硬胶料）。某些混炼胶胶料在加料区有结团趋向，并导致加料口缺料，需注意防止。

为了避免胶料堵塞排气孔，进入排气段的胶料量应当适当平衡，一般不超过排气段总体积的50%。特别须注意，在塑化段之后，压力不能过高，压力超过7MPa时，排气段将发生堵塞现象。

压出时，胶料粘度变化也会影响压出机的物料平衡。第二计量段胶料粘度显著降低时，将出现返流增加和压出产量下降的趋势。一般来说，排气冷喂料压出机的压出产量比相同规格的热喂料和冷喂料压出机的压出产量约低50%。

为了充分排除胶料中的气体，主要应控制胶料在进入排气段时必须已获得良好塑化性能。因为良好的塑化能使排气段形成一密闭空间，有利于气体从胶内排出。

排气冷喂料压出机压出质量较好，但压出产量约为非排气压出机的50%。三种压出机产量与压出物质量对比如表7-34所示。

表 7-34　三种压出机产量与压出胶质量对比（相同转速下压出性能良好胶料最大产量，kg/h）

压出机螺杆直径，mm	螺杆转速，r/min	热喂机	冷喂机	冷排机
60	90	186	149.7	90.7
90	70	412.3	499	240.4
120	50	866.4	816.5	449
150	51	1856.2	1397.1	698.6
200	42	2095.6	2295.2	1247.4
半成品性能（断面尺寸、温度、粘度控制）		差	好	很好

三、销钉式压出机压出工艺

销钉机筒压出机在1976～1977年间应用于橡胶工业，与普通冷喂料压出机相比，其特点

是：压出胶料温度低；生产能力较高（约70%）；单位能耗低，有利于降低产品单价、提高产品质量；能适用于所有胶料。基本上能全部代替热喂料压出机。目前，该类压出机主要可用于以下几个方面：

① 压出胎面、胎侧和帘布胶料；

② 加工氯化丁基胶料和溴化丁基胶料；与两辊压延机配套，可制造无内胎载重车胎和乘用车胎的气密层；

③ 采用圆筒形机头，可压出和压延纺织帘布和钢丝帘布增强的输送带覆盖胶层；

④ 热炼胶料，为压延机供胶，特别适用于胶料温度较低而所需产量较高的场合；

⑤ 滤胶；

⑥ 电缆包胶，压出胶管和各种断面形状的半成品；

⑦ 压出用织物或热塑性纤维增强的高填充氯丁胶料，生产切割式V带。

销钉式压出机压出工艺与普通冷喂料压出工艺基本相同。但该设备有若干特点，需在操作中注意掌握。

1．压出机的选用

销钉式压出机规格的选用应按产品规格及其产量大小来确定，选择不当，会带来许多质量问题。销钉式压出机生产能力如图7-93所示。

2．螺杆的选用

螺杆结构等对销钉式压出机的压出性能有显著影响。胶料压出流量、单位能耗及胶料温度随螺杆转速和螺杆结构类型面变化（见图7-94）。

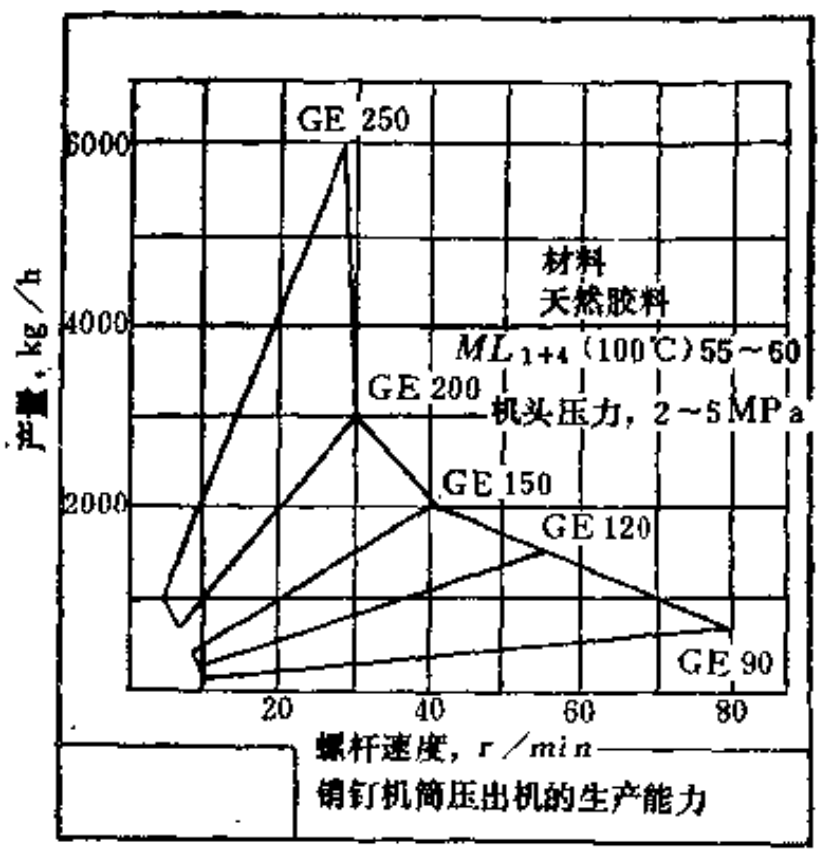


图 7-93 销钉式压出机生产能力

由图7-94可见，第一种螺杆用于压出低粘度胶料时，压出流量最大，能量消耗最低，胶料温度也最低。第二种螺杆则相反，它用于高粘度胶料时，压出流量低，单位能耗也大。但是，不能认为第二种螺杆只适用于高粘度胶料，而不适用于压出低粘度胶料。其实，它是一种适用范围较广的通用型螺杆。

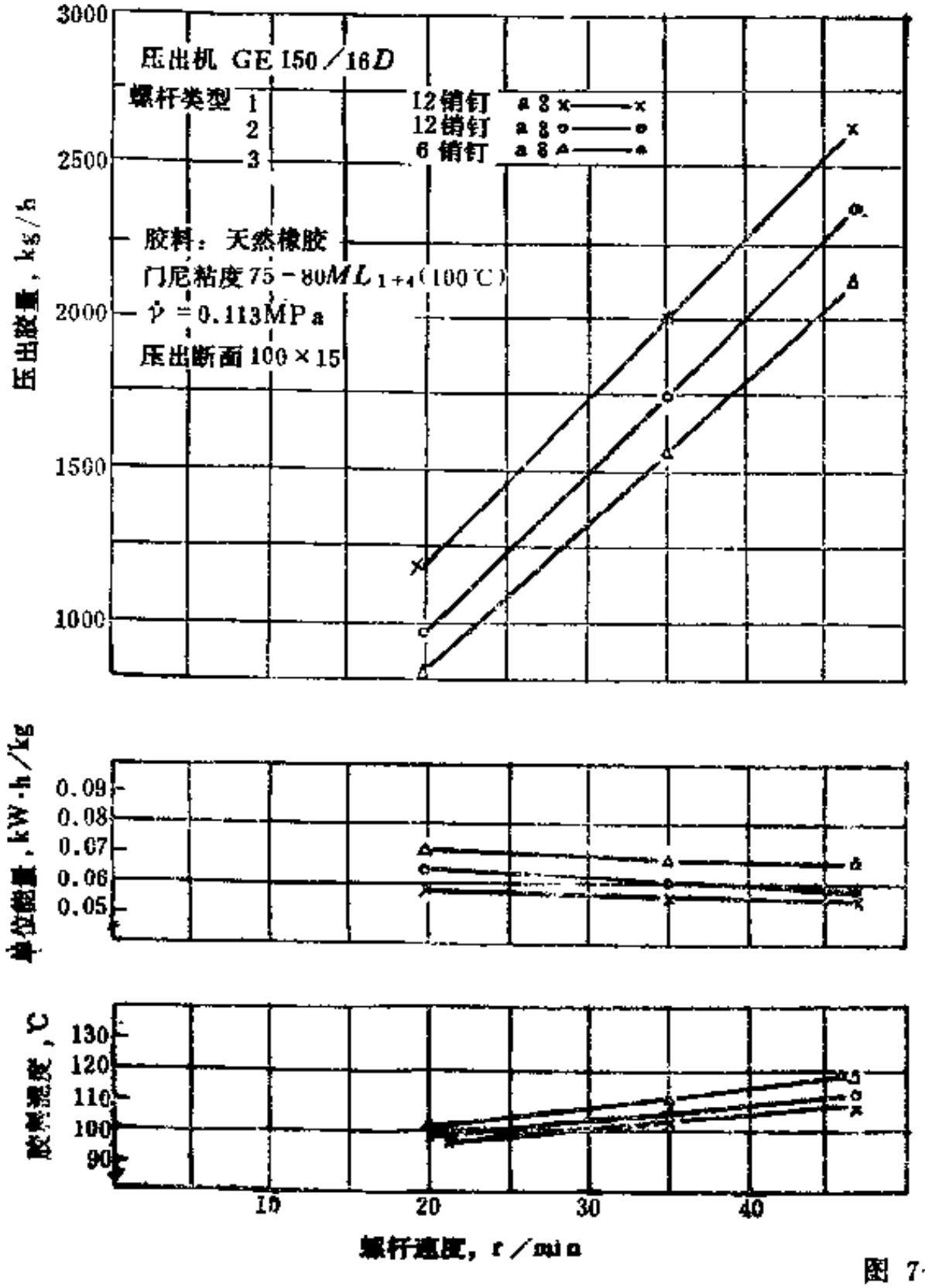
螺杆长度对胶料压出性能有显著影响。直径为150mm、长径比不同的三种规格销钉式压出机的压出性能如图7-95所示。

由图7-95可见，螺杆长度不同，压出流量基本相同，但是单位能耗和胶料温度差别较大，以短螺杆者为优。一般来说，压出粘度特别高的胶料时，宜采用螺杆较短的压出机。因为该螺杆压出时胶料温度较低，较为安全。例如，当胶料压出温度需限制在100℃时，若采用较长螺杆，则转速应在23r/min以下，压出量为1250kg/h；若采用长径比为100的较短螺杆压出，转速可达最大，约35r/min，压出量为1800kg/h。

3．胶料粘度的掌握

销钉式压出机对不同粘度的胶料均可适用，一般无忌用限制。但是，经压出后，胶料粘度有所下降。为保证压出质量，可用实验方法估计粘度降低值。

销钉式压出机对胶料粘度的降低效应如图7-96所示。



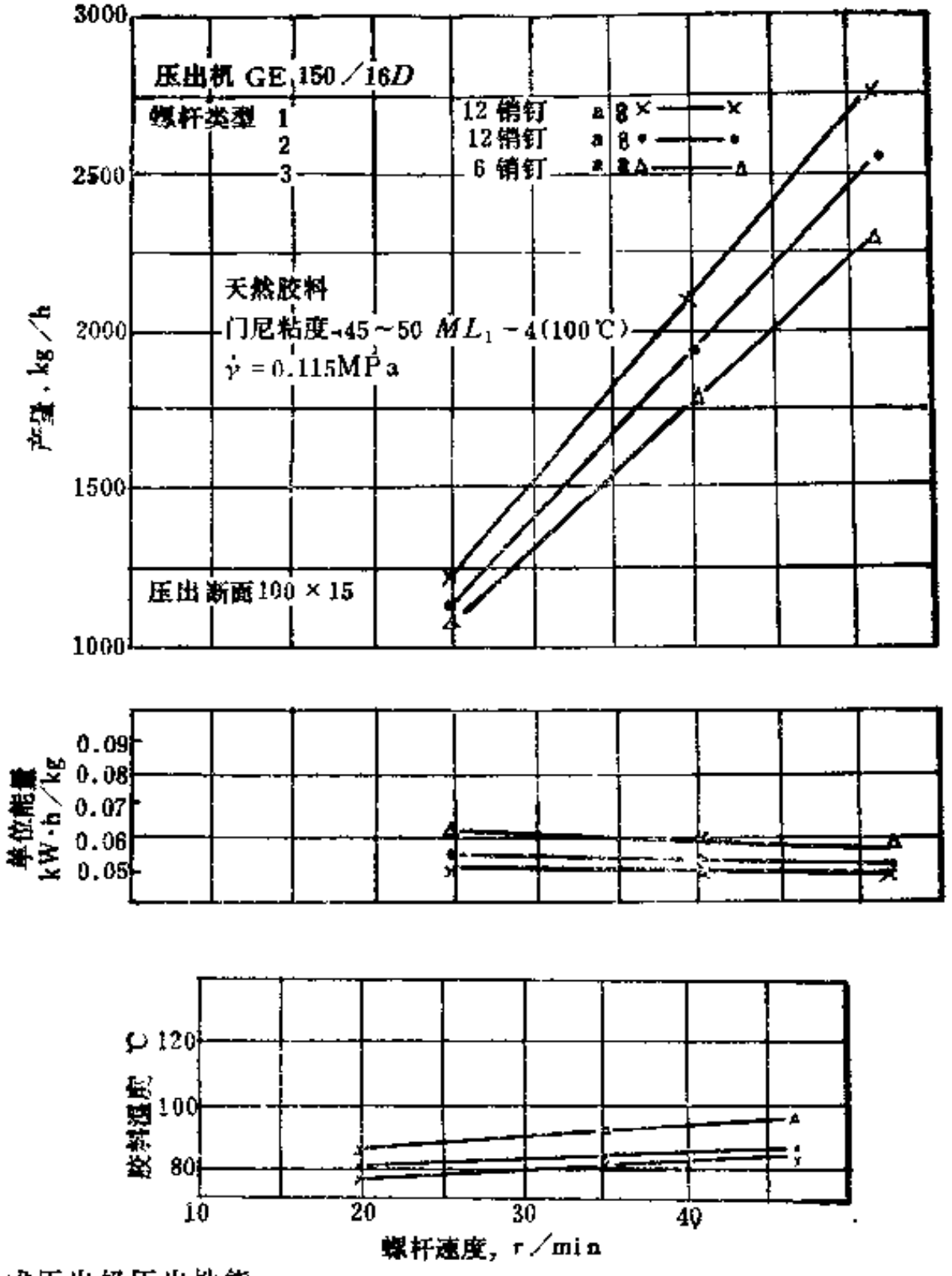


图 7-94　销钉式压出机压出性能

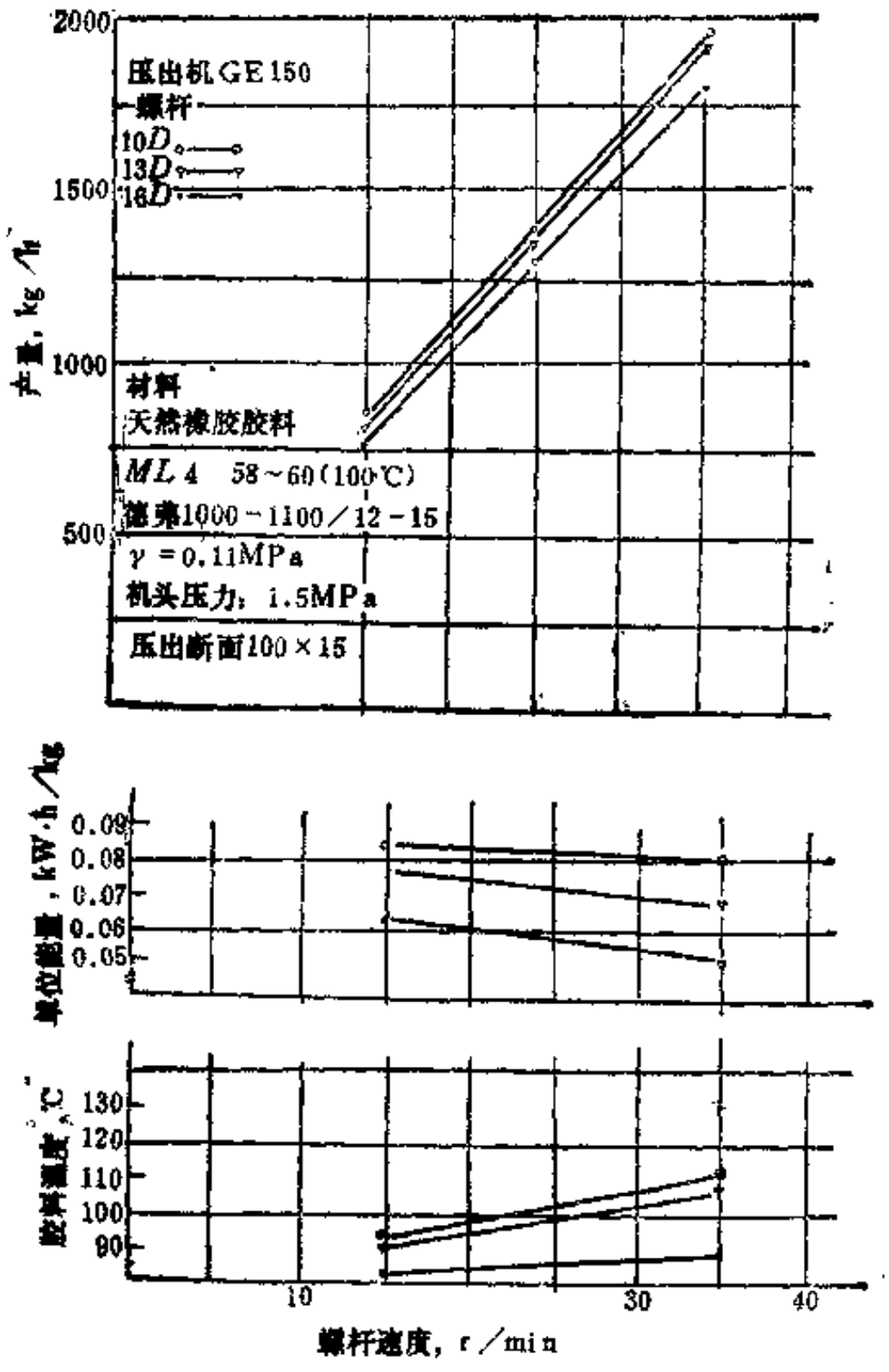


图 7-95　销钉式压出机螺杆长度对压出性能的影响

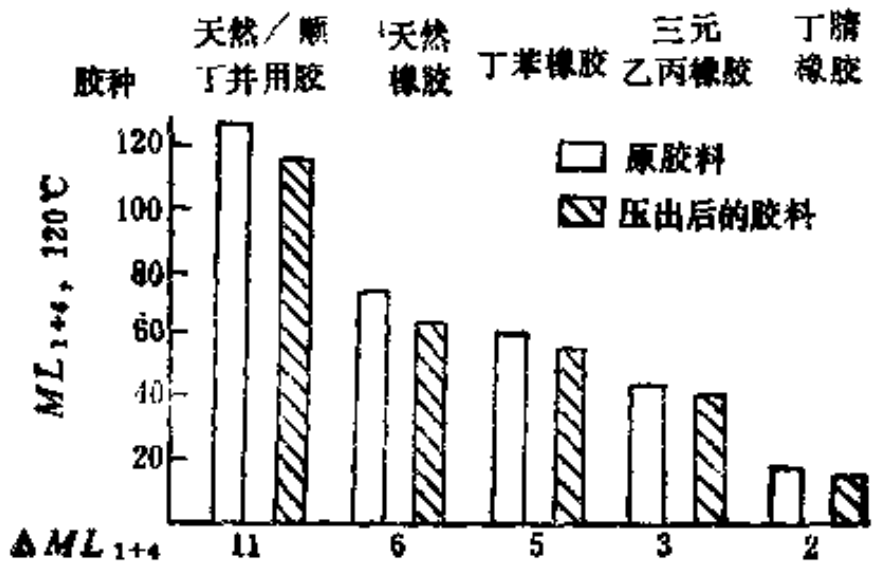


图 7-96　销钉式压出机对胶料粘度的降低效应

由图可见，高粘度胶料的粘度下降较大，低粘度胶料的粘度变化较小，胶料焦烧时间的变化也与此相似。就是说，胶料粘度的降低取决于喂料的粘度。为保证产品的质量，喂料胶粘度值应适当掌握。

第六节　柱塞式压出机压出工艺

柱塞式压出机是最早出现的压出设备，由于该机结构简单、价格较低、推力较大和阻力消耗较少，曾应用于电线的包胶等作业。但是，随着螺杆压出机的发展，目前柱塞式压出机的应用范围已明显缩小。自1966年以来，发展为以制备模压制品半成品为主的精密预成型设备。只有少量类型仍用普通橡胶压出机生产翻胎胎面胶。

1．制备半成品胶坯

橡胶模压制品生产中，备料是件很费时的工艺，效率很低，同时胶坯的偏差大多在±5％左右，会造成胶料的浪费。为此，采用柱塞式压出机作为精密预成型机制备胶坯，可以提高生产效率和成型的准确性。

该类压出机共有5种规格，预成型精确度达±1.5%，最高产量可达800kg/h。见表7-35。

表 7-35　巴威尔精密预成型机特性（英国Barwell机械和橡胶集团公司）

型　　号	装胶料量,kg	预成型精确度,%	压出量,kg/h	最大口径,mm	用途（成型胶坯类型）
C3	60	±1.5	680	190	鞋底、网球、胶圈、零件
K80	80	±1.5	800		鞋底、电池壳
A2	23	±1.5	240	127	零件
SP100	4.6	±1.5	68	76	零件

A2型成型机另有短机筒型产品，装胶料为15kg，可用于价格较贵的胶料产品的压出成型。SP100型预成型机制备1g以下小型胶坯时，精度为3～9％。

2．压出翻胎胎面

该类压出机以巴威尔MARK Ⅳ型标准柱塞式压出机为代表，可用于生产翻胎胎面，也可作为普通压出机应用。其机头有两种类型，长方型的宽度可达406mm，圆形的直径可达190mm。可供滤胶作业，每次装胶量为60kg和80kg。

第七节　特种压出工艺

一、剪切机头压出工艺

剪切机头是橡胶压出技术的新的发展成就之一，它能与各类压出机相组合，生产无接头制品；并能与连续硫化装置相连接，组成连续硫化生产线。目前已在实际中应用，并在不断推广和完善。

剪切机头由芯型与套筒组成，它的主要特点是利用机头中芯型旋转所产生的机械剪切作用，使胶料从内部生热，以均匀加热胶而不受压出制品断面形状的限制和影响，对压出制品的连续硫化起预硫化（5～10％）装置的作用。与微波加热和热空气加热学方法相比，它具有很多优越性。因为微波法虽然可以从内部加热胶料，但是必须采用极性橡胶或极性配合剂。若配合剂分散不均匀，易造成局部过热而引起橡胶的分解。热空气法等从外部加热制品，容易产生表面和内部温度不一致现象，导致硫化不均。并且还会浪费过多的能量。此外，剪切机头结构简单紧凑、容易调节到最佳温度、设备费用低、压出温度高、压出产品尺

寸稳定性良好、硫化制品外观良好、废次品率低等，也是它获得迅速发展的原因。

剪切机头主要功能是对胶料进行加热，然后成型，完成预硫化，最后再进入连续加热装置完成硫化。

（一）加热升温

胶料温度随芯型转速、直径和间隙而变化：

$$\theta \propto \left(\frac{D \cdot N}{h}\right)^{n+1} \tag{7-41}$$

式中 θ——胶料升温，℃；

D——芯型直径，mm；

N——芯型转速，r/min；

h——间隙尺寸，mm；

n——胶料流变指数。

实测结果表明，在芯型直径和间隙给定条件下，胶料温度升高与转速成正比，如图7-97所示。

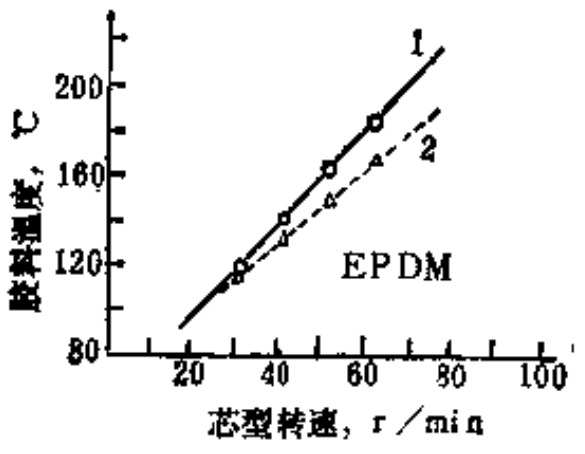


图 7-97 剪切机头生热特性

螺杆转速：1—7r/min；2—10r/min

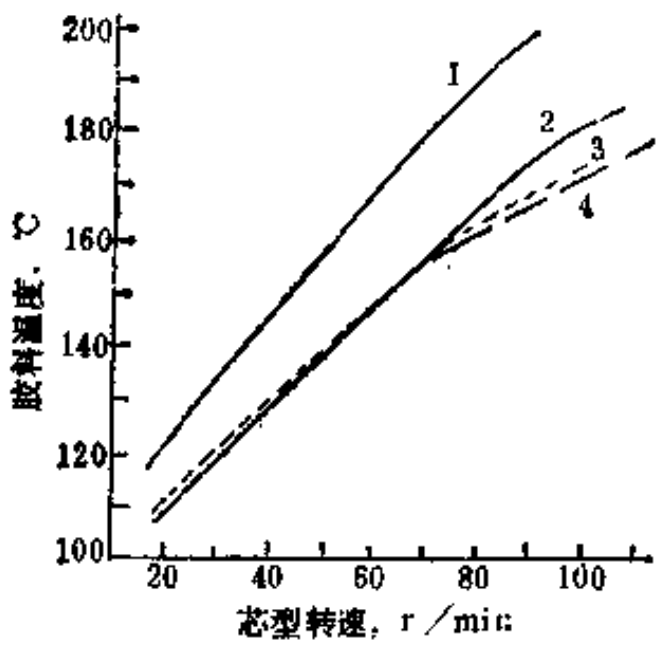


图 7-98 各种胶料升温特性

1—CR（螺杆转速10r/min）；2—SBR（螺杆转速20r/min）；3—CSM（螺杆转速10r/min）；4—NBR（螺杆转速10r/min）

由图可见，螺杆转速为7r/min时，胶料升温曲线呈直线，胶料温度可用下式表示：

$$T = 2.17N + 55(℃) \tag{7-42}$$

在剪切机头中，各种橡胶升温效应不同，氯丁橡胶胶料升温较大，丁腈橡胶胶料升温较小，如图7-98所示。

三元乙丙橡胶在剪切机头中的升温特性如图7-99所示。

胶料粘度对剪切升温有明显影响。高粘度胶料升温较快，低粘度胶料升温较慢。两种粘度三元乙丙橡胶胶料的剪切升温特性如图7-100所示。

剪切机头中胶料压力随芯型转速和胶料粘度而变化。两种三元乙丙橡胶胶料在剪切机头入口和出口口型处的压力实测数据如图7-101所示。

（二）预硫化

胶料在剪切机头中瞬间升温后即产生硫化交联反应。温度越高，胶料硫化程度越大，它可用环已烷增重值和门尼粘度增大值来表示。三元乙丙橡胶胶料经剪切机头压出后硫化程度

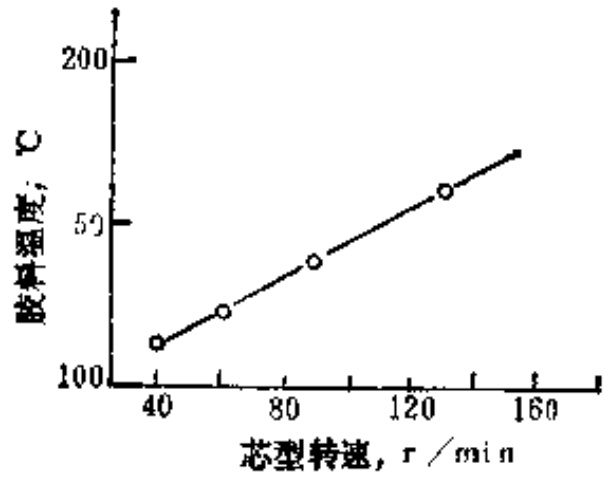


图 7-99　三元乙丙橡胶升温特性
(螺杆转速为32r/min)

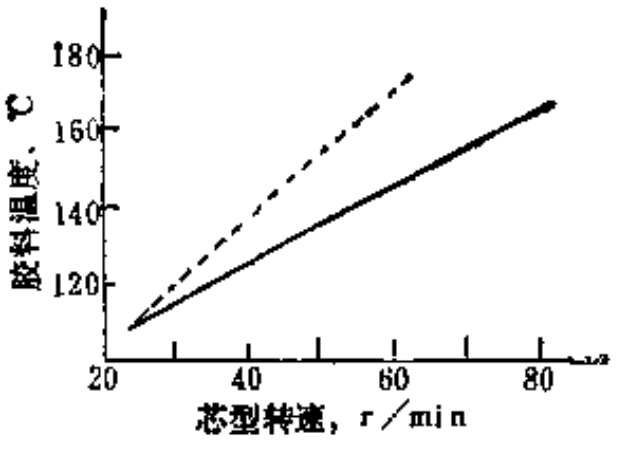


图 7-100　粘度对三元乙丙橡胶剪切升温的影响
虚线—高粘度（门尼粘度70)；实线—低粘度（门尼粘度39)

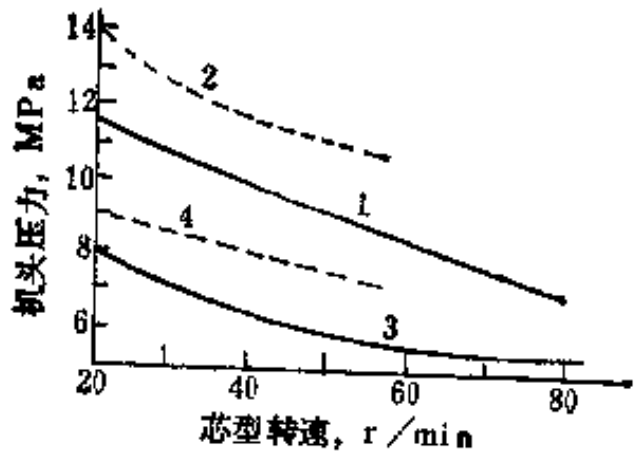


图 7-101　剪切机头压力与芯型转速的关系
1—高粘度，机头入口处；2—低粘度，机头入口处；
3—高粘度，机头出口处；4—低粘度，机头出口处

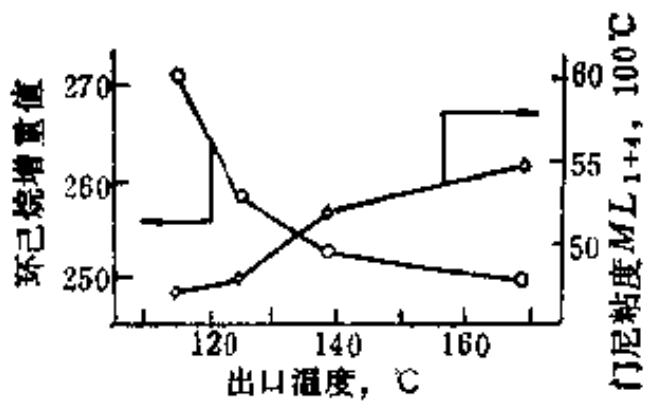


图 7-102　剪切机头出口处胶料硫化程度与出口温度的关系

随出口温度的变化如图7-102所示。

剪切机头压出制品完成预硫化后，需再进入热空气槽进行连续硫化，与其它硫化方法相比，该法生产的硫化胶性能较好。

剪切机头预热硫化方法与热空气直接硫化方法比较如图 7-103 所示。它们的硫化胶性能对比如表7-36所示。

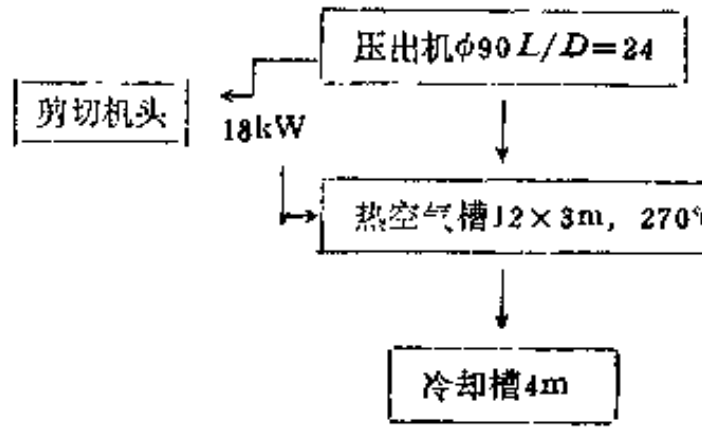


图 7-103　剪切机头与热空气硫化方法比较

表 7-36　剪切机头与热空气硫化特性比较

指　标	剪切机头	热空气	平板	指　标	剪切机头	热空气	平板
压出物重量，g/m	200	200	—	硫化温度，℃	270	270	180
压出速度，m/min	24	9.2	—	拉伸强度，MPa	10.5	10.1	10.3
硫化时间（炉内），min	1.5	3.9	4.0	硬度（邵氏A）	61	60	64

由表7-36可见，剪切机头压出制品的硫化时间可比热空气硫化时间缩短 1.6 倍，因而其压出速度也可提高1.6倍。因为橡胶的热传导性能极差，用热空气加热硫化时，热量从外表部向中心传送十分缓慢；用剪切机头则可对胶料从内部瞬时加热，达到或接近硫化温度。后继加热实质上是保持硫化温度，因而能大幅度加快硫化速度。

剪切机头预热硫化方法与微波预热硫化方法比较如图7-104所示，其硫化胶性能对比如表7-37所示。

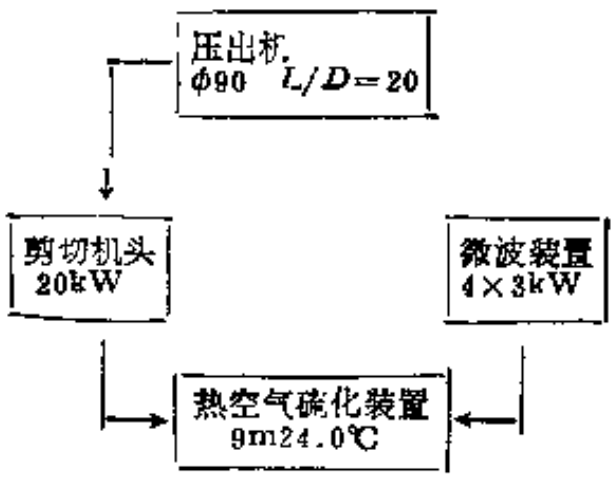


图 7-104 剪切机头和微波预热比较

表 7-37 剪切机头和微波预硫化特性对比

指 标	含炭黑三元乙丙橡胶胶料			含软质陶土三元乙丙橡胶胶料		
	剪切机头	微 波	平 板	剪切机头	微 波	平 板
压出制品重量，g/m	250	250	—	600	600	—
压出速度，m/min	8	7	—	5.3	4.5	—
硫化时间，min	1.1	1.3	—	1.7	2.0	—
硬度（邵氏A）	62	65	65	49	51	58
300%定伸应力，MPa	7.0	6.0	5.7	3.0	3.0	3.4
拉伸强度，MPa	9.5	8.5	8.2	7.5	6.2	6.1
扯断伸长率，%	530	500	490	700	680	670

二、取向口型压出工艺

用取向口型压出短纤维胶料时，其压出特性和工艺条件与一般压出方法不同，大致可叙述如下。

（一）短纤维胶料取向压出特性

影响短纤维胶料取向压出特性的主要因素有门尼粘度、纤维填充量和纤维的种类等。

1．门尼粘度

用取向口型压出时，胶料的粘度对纤维的取向分布有明显影响，如图7-105所示。

由图可见，当门尼粘度低时，口型壁附近的剪切流动区扩大，造成很大一部分纤维以轴向取向，只有中间层一小部分纤维形成周向取向。随着门尼粘度的增大，剪切流动区减小，纤维轴向取向层减小，当门尼粘度超过50时，纤维轴向层基本消失。

2．短纤维用量

短纤维用量是影响胶料中纤维取向的又一因素。门尼粘度为66的天然橡胶胶料中纤维用量对纤维取向分布的影响如图7-106所示。

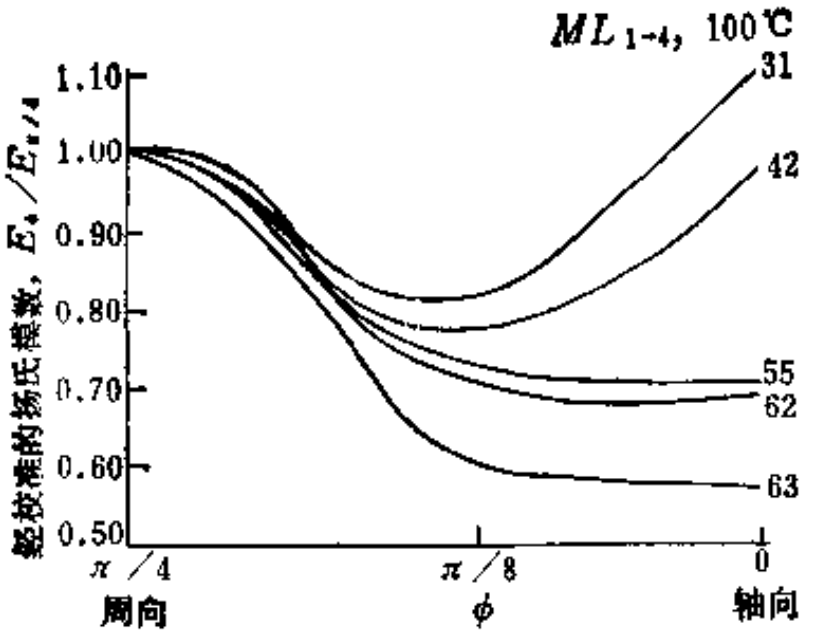


图 7-105 用扩芯式口型（扩张比4:1)压出的短纤维补强胶管的各向异性分布
（短纤维用量百分比ϕ_s=30时门尼粘度的变化）

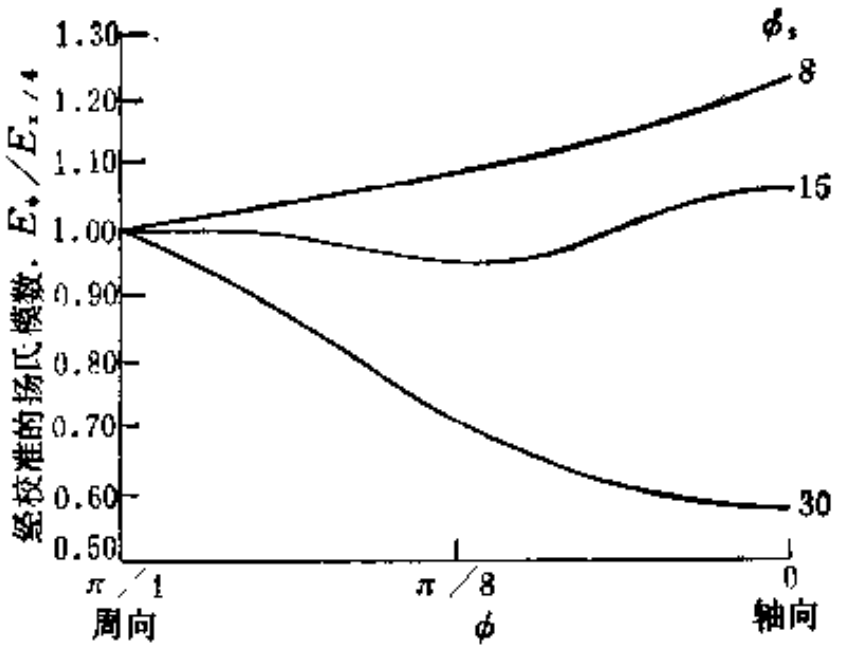


图 7-106 用扩芯式口型（扩张比4:1)压出的短纤维补强胶管的各向异性分布
（门尼粘度ML_{1+4},100℃=66时短纤维用量百分比ϕ_s的变化）

由图可见，纤维的周向取向程度随其用量增加而提高。纤维用量过低（如 8 重量%），在高粘度胶料也不能实现高度周向取向。用量达20重量%时，即使采用高扩张口型压出，纤维仍然为无规取向，情况与低粘度时相似。只有纤维用量在30重量%以上，才能获得较大的周向取向。

纤维用量对胶料各向异性的影响如图7-107所示。

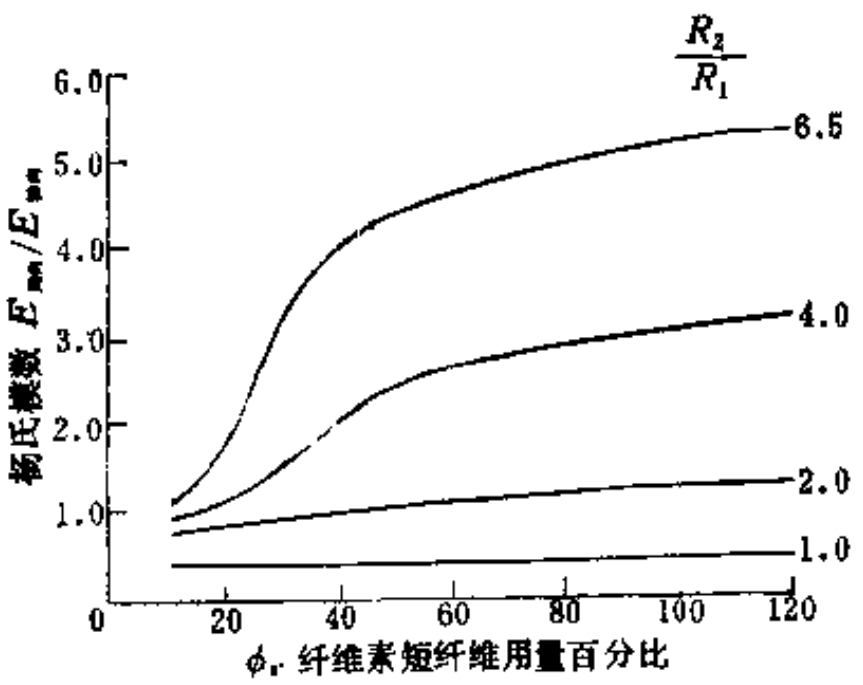


图 7-107 纤维胶料杨氏模数的各向异性与纤维用量的关系
（天然橡胶胶料门尼粘度为62）

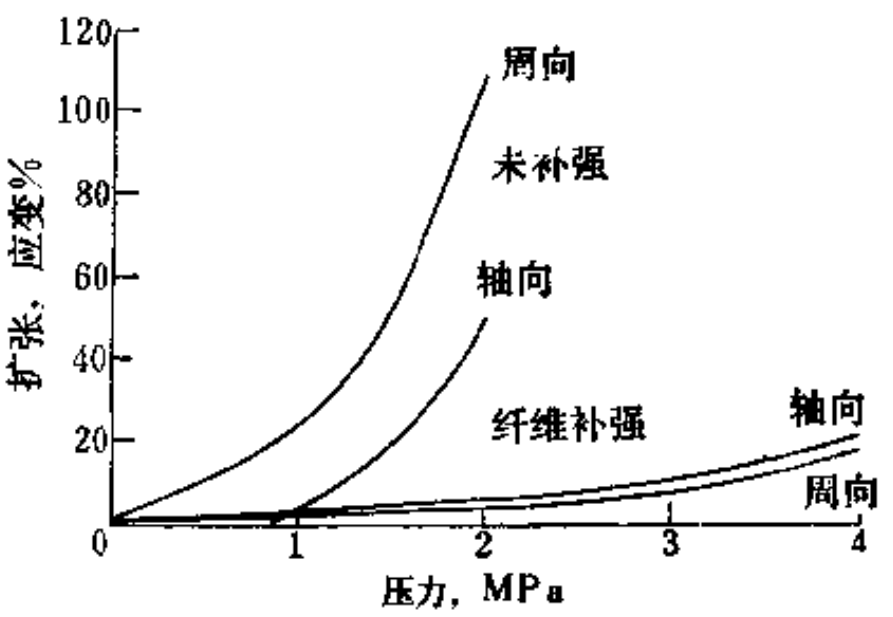


图 7-108 纤维素短纤维补强与未补强胶管扩张值的比较
胶管规格：内径9.5mm；壁厚3.4mm
爆破强度：补强胶管4.2MPa；半补强胶管1.9MPa

由图可见，胶料杨氏模数随纤维用量增加而提高，情况与上述相似。

随着纤维用量增加，胶料的刚度提高，胶管在压力作用下的扩张应变量也相应减小，如图7-108所示。

3．短纤维种类

以上所述为纤维素短纤维胶料的取向压出特性。人造丝短纤维胶料的性能与此相类似。用初始长度分别为3、6、12mm人造丝短纤维补强的天然橡胶/丁苯橡胶胶料，取向压出后，周向强度为10.4MPa，周向刚度为63MPa；轴向强度为5.2MPa，轴向刚度为 17.8MPa。因

此，杨氏模数的各向异性为3.5:1。

尼龙短纤维取向压出性能也与纤维素纤维相似。用径向扩张比为2:1扩芯式口型压出该胶料时，可获得轻度周向取向效果：$E_{周向}/E_{轴向}=1.25$。

但是，人造丝和尼龙短纤维用量较高时，胶料加工困难，压出物表面较为粗糙。

短玻璃纤维补强胶料取向压出性能较差。纤维胶料用径向扩张比为4:1的口型压出时，压出物周向杨氏模数为35MPa，$E_{周向}/E_{轴向}$比值为2.9。在同样条件下，纤维素短纤维胶料压出后，周向杨氏模数高达94MPa，各向异性程度也较大，周向强度为11MPa，比玻璃纤维胶料高45%。

造成玻璃纤维材料取向压出性能较差的原因是在加工过程中纤维易折断，尽管纤维本身强度较高。玻璃纤维初始形状系数为1000，混炼并压出后则降为100。

（二）压出条件

1．取向口型的选择

取向口型应根据产品性能要求来选择。一般说来，为获得较高的径向扩张比，要求在口型的节流区保持足够大的内径，可采用间隙扩张式口型，即阻流式取向口型。但是，由于该种口型压出物周向强度较小，胶管爆破强度低，一般较少采用。

扩芯式取向口型能有效地提高压出物周向强度，使胶管能承受管壁上的高周向应力，适用于压出用短纤维补强的压力胶管。口型的径向扩张比以$R_2/R_1<6$范围为宜。

组合式取向口型适应性较广，常被采用。当径向扩张比为3.1:1时，组合式取向口型压出的短纤维补强胶管的爆破强度比相同条件下的阻流口型压出时高50%。

2．取向压出条件

短纤维补强胶料的取向压出条件，主要根据所用胶种来确定。天然橡胶和丁苯橡胶含纤维胶料，用冷喂料压出机压出时，典型温度条件为：

机筒	螺杆	口型
82℃	93℃	107℃

用排气冷喂料压出机压出时，排气段温度应控制在120℃左右，以利于挥发物排出。

采用90mm冷喂料排气压出机压出时，在机头压力为10～20MPa条件下，压出产量为180kg/h。若使用阻流式取向口型，机头压力提高约20%，而压出产量不会受影响。

三、双辊式机头口型压出工艺

双辊式机头口型主要用于压出胶板或胶片，基本加工范围是：厚度为2～20mm，宽度不超过2500mm。可取代传统的三辊或四辊压延机生产输送带覆盖层胶、厚壁式专用密封圈、鞋底材料，防水卷材和化工衬里胶片等。

双辊式机头口型，即宽幅口型，可用于热喂料压出机，也可用于冷喂料压出机，并需与二辊压延机组合在一起，使用生产线如图7-109所示。

一般来说，采用冷喂料销钉式压出机更为合适。例如加工化工衬里胶片时，配用螺杆直径为200mm、长径比为16D或18D的销钉式压出机，压出天然橡胶或丁基橡胶胶料时，其产量可达2700～2800kg/h，机头处最高胶料温度为110～115℃，能量消耗为0.047～0.052kW.h/kg，如图7-110所示。

1．操作准则

双辊式机头口型是在压延机辊距处无堆积胶条件下工作的，因此要求对压出机和压延机

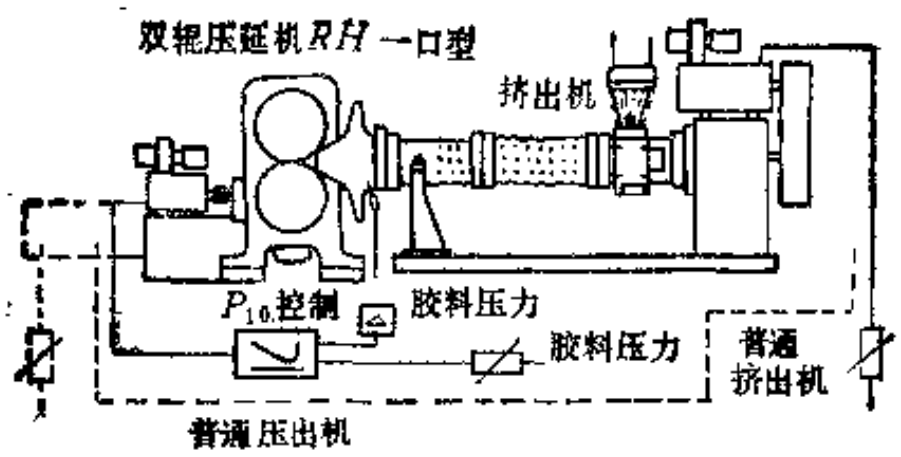


图 7-109　双辊式机头口型设备的工作简图

实线——向前调节；虚线——向后调节

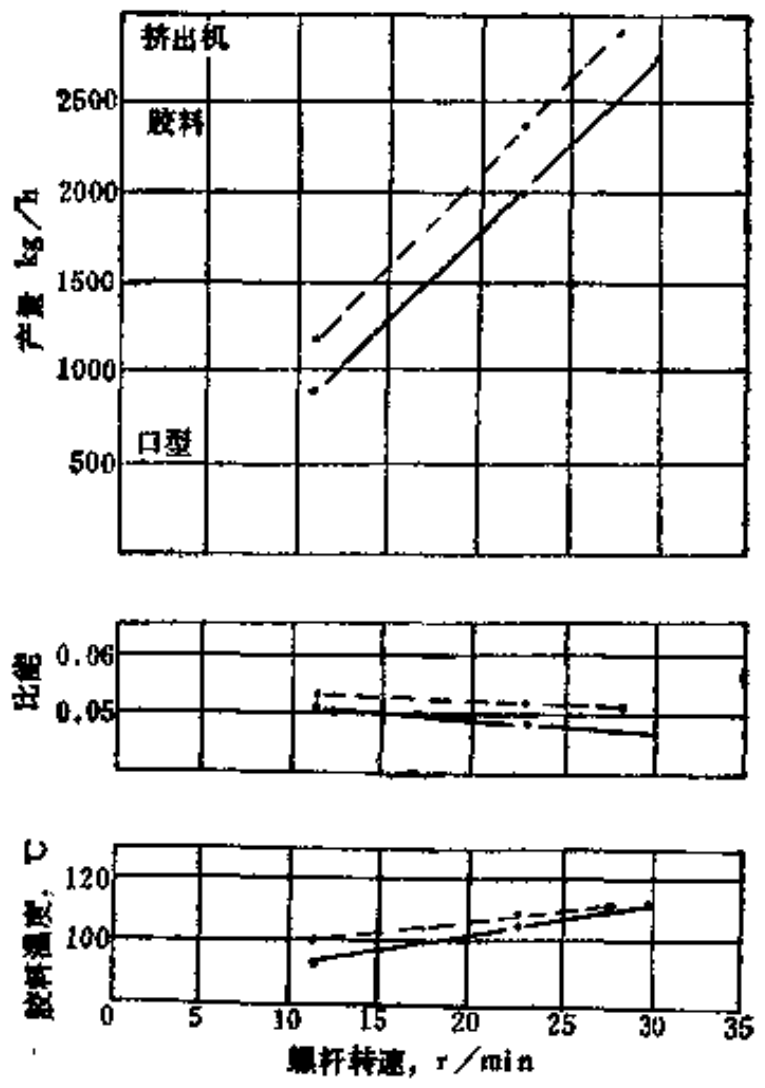


图 7-110　双辊式机头口型压出衬胶的产量与能耗

之间的工作能力有一个准确的测定。如果压出机压出量太大，则会形成堆积胶；如果压出机压出量太小，则会产生压延宽度不足，从而引起压延波动，甚至胶片撕裂。因此，双辊式机头口型的操作准则是压出机和压延机产量（或流量）必须一致。

2．流量调节

为了保证压出和压延流量相一致，消除加工中胶料粘度波动和喂料间歇性等因素的影响，需对操作过程进行调节。

调节系统一般由测量装置和调节仪等组成。压力测量仪应装在双辊式机头口型上，可连续测定胶料压力，并将压力测量值接到P_{10}电子调节仪上。操作时可根据标准规范，调节分压器所显示的校称压力值（该分压器安装在调节仪的第二个进口点）。当实际压力高于标准压力时，辊速提高；而实际压力低于标准压力时，辊速则应降低。

为确保正常压出，可采用自动调节，而调节方式有两种：向前调节和向后调节。

（1）向前调节　所谓向前调节，就是预先确定螺杆转速，采用专门程序自动调节，排

除喂料和胶料粘度等变化因素影响，确定压出产量和胶料温度等参数。然而，通过调节仪调节控制压延机操作速度，调节范围可达0～100%，即从最小值到最大值。

（2）向后调节　所谓向后调节，就是预先设定压延机速度为恒定，而压出机转速通过调节仪来控制。其开关操作原理如图7-109所示。胶料压力的实际值和标准值的比较也在双辊式机头口型中进行。与向前调节相比，采用向后调节时，螺杆转速调节范围较小，一般为±20～30%。

向前调节与向后调节的特点如图7-110所示。

压出条件与胶种有关，并与一般压出相同。压出时，从口型中压出的胶片厚度约30～60mm，然后进入两辊筒辊距进行压延，达到所需胶片厚度。

第八节　压出胶料的配合技术

一、压出胶料的工艺要求

压出胶料除应保证产品物理机械性能外，还应满足压出工艺的要求。这些要求主要包括有：喂料胶量较大、压出胶外观质量良好、压出收缩率小、压出速度快、焦烧时间长和贮存挺性好等。一般胶料焦烧时间最少应在25～30分钟以上(120℃)，以保证操作安全。

此外，还要求胶料中水分和挥发物含量应尽可能低，以免制品产生气泡，特别是在连续硫化时，胶料中应无外来杂质，如金属屑、铁丝、木屑等，以免造成破裂。

二、压出胶料的一般配合原则

压出胶料的配合原则是最大限度地满足制品的使用性能和上述胶料工艺性能的要求。

1．喂料量

从配方来说，喂料口处进胶量与混炼胶的强度有关。胶料强度大则进胶量大。混炼胶强度主要取决于生胶。天然橡胶混炼胶强度大，故压出时喂料量较大。但是合成橡胶除氯丁橡胶外，一般强度都很低，喂胶量也较小。为此，需配合补强性填充剂，如炭黑、白炭黑、硬质陶土、碳酸镁和白艳华(O. A. U)等。而氧化锌、硫酸镁、钛白粉等会降低生胶的强度。

常用橡胶的应力-应变曲线如图7-111所示。

炭黑和白艳华CC对各种橡胶强度的影响分别如图7-112所示。

由图可见，高耐磨炉黑补强性最为明显。

2．压出速度与胶料粘度

胶料压出速度在很大程度上取决于压出机类型，但胶料的粘度等也有明显影响。以不同苯乙烯含量丁苯橡胶混炼胶为例，胶料门尼粘度对压出速度（以cm/min表示）的影响如图7-113所示。

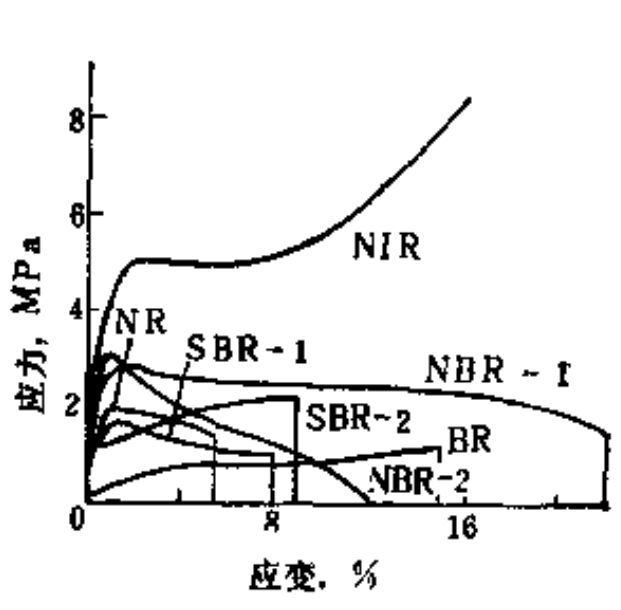


图 7-111　常用橡胶应力-应变曲线

由图可见，胶料粘度适中能提高压出速度。门尼粘度过高(70～80以上)时，胶料太硬，难以压出；门尼粘度过低，则可能产生滑移现象，以及压出物失去挺性而变形。因此，在容易压出的范围内，需降低粘度。其优点是：

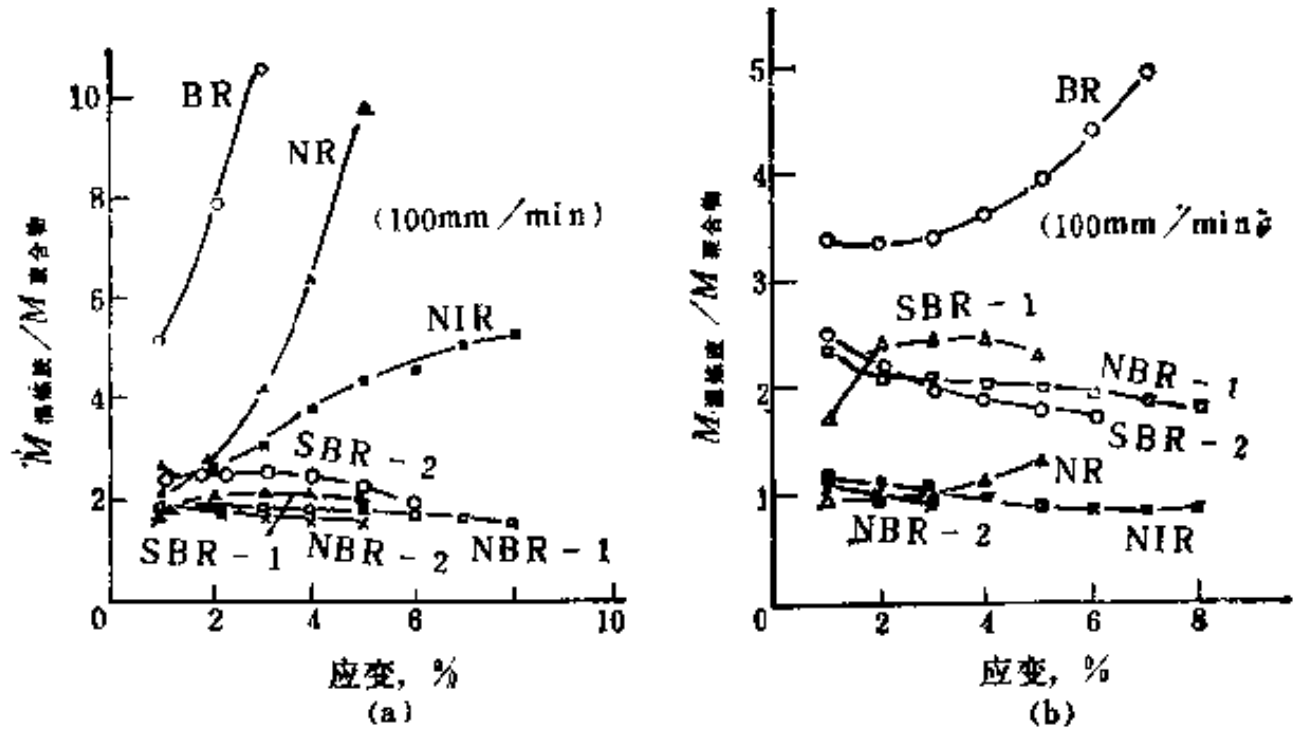


图 7-112 炭黑和白艳华CC对各种橡胶强度的影响

（a）高耐磨炉黑40份；（b）白艳华CC57份

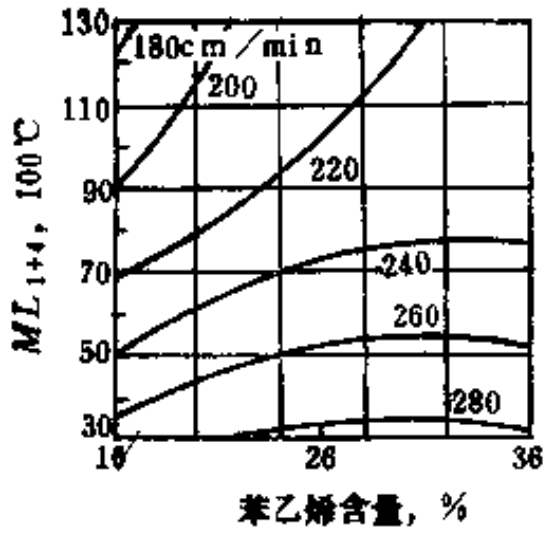


图 7-113 压出速度cm/min与混炼胶门尼粘度的关系

胶料基本组成（重量份）：SBR_{100}，ISAF50，高芳烃油10；

试验条件：按ASTM D—2230

① 内摩擦、发热量小，不易焦烧；

② 压出速度快；

③ 滑动性大，制品光滑；

④ 流动性大，容易变形，支撑性小，停放容易走样。

选定胶料粘度（或可塑度）的一般原则是：

① 大而薄的中空制品粘度应高些；

② 硫化速度快的胶料应具有较低的粘度，以减少焦烧倾向；

③ 压出后不经模型而直接硫化的制品，粘度应高些。

每种制品用压出胶料应根据压出工艺需要，选用适宜的可塑度范围，例如：

力车胎内胎 0.40～0.46；大型胶管内层胶 0.2；轮胎胎面（天然橡胶） 0.20～0.26；轮胎胎面（天然橡胶/顺丁橡胶用量比为50～70/50～30） 0.28～0.32。

此外，胶料适宜的粘附性也能提高压出速度。

提高压出速度固然重要，但应控制在适宜范围内。因为超过临界值，会产生压出破裂。因此，从配合来看，增加适量补强填充剂能改善压出物外观，因而能提高压出速度。高补强炭黑用量增多，也会使压出生热量增大。因此，最理想的填充剂品种有快压出炉黑、半补强炉黑和陶土等。

软化剂能降低胶料粘度，有利于提高压出速度。如油膏、矿物油、古马隆、硬脂酸和石蜡等。润滑性软化剂不但能增加胶料的压出速度，而且能使制品表面光滑。但松香和沥青等则有降低压出速度的倾向。

配用再生胶也能加快压出速度，并能降低生热量。

3．表面质量和收缩

一般来说，胶料压出收缩率小，则膨胀也小，压出物表面良好。

胶料含胶率大，则弹性大、压出收缩大、膨胀大，表面不光滑，压出速度也慢。加入填充剂等配合剂，可降低收缩，改善压出物表面状态。

（1）炭黑与压出性能　压出收缩与炭黑粒径无关，但受炭黑结构和配合量的影响较大。炭黑用量对胶料压出收缩影响如图7-114所示。

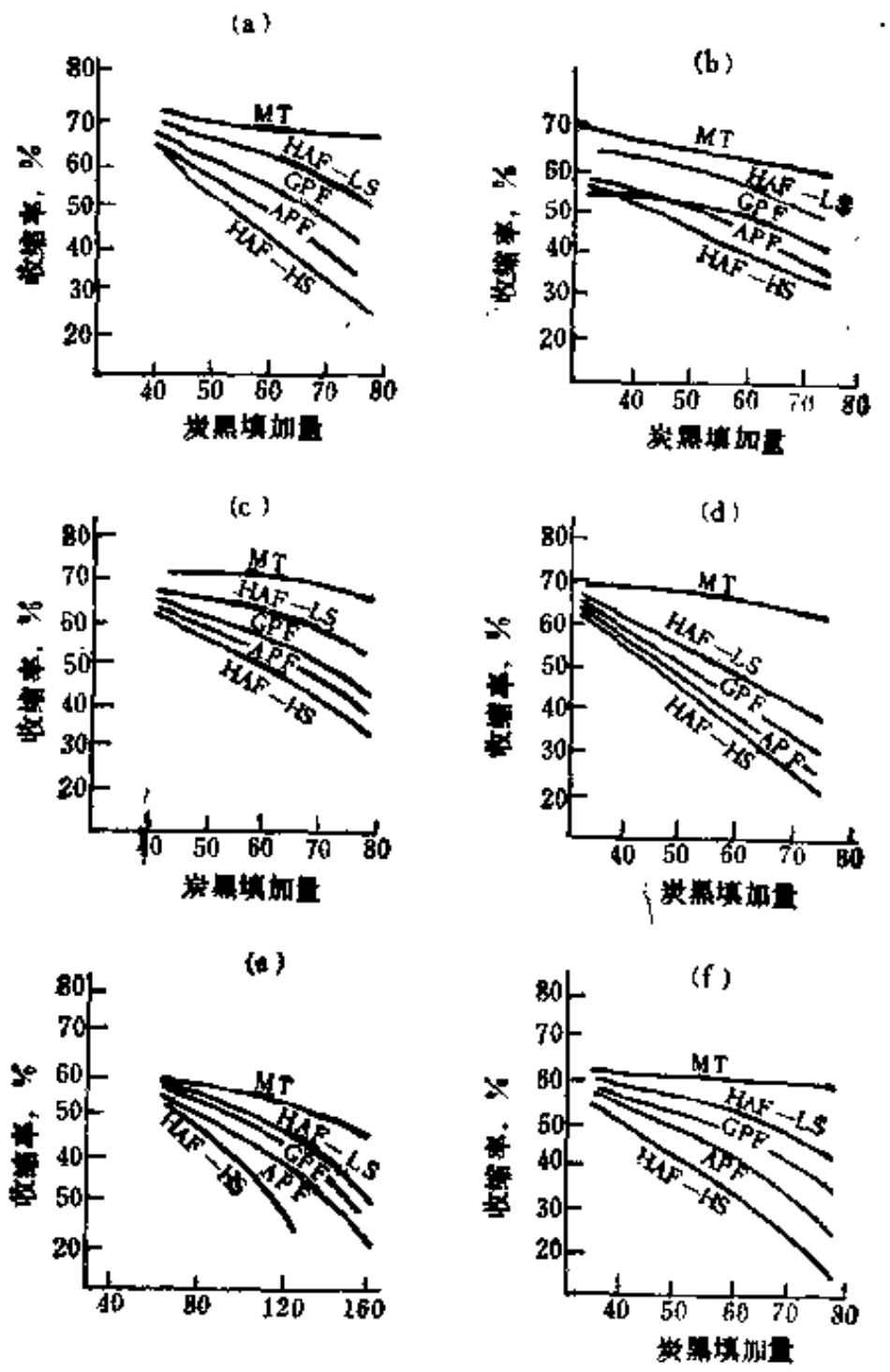


图 7-114　炭黑用量对橡胶压出收缩率的影响

(a) SBR; (b) NR; (c) NBR; (d) CR; (e) EPDM; (f) IIR

由图7-114可见，增加炭黑用量，可明显降低胶料压出收缩率。

炭黑结构对胶料压出收缩的影响是：结构愈高，配合量愈大，则收缩愈小。如图 7-115所示。

图7-115采用压出口型，即Garvey口型来评价胶料压出性能。它按压出物表面状态、边缘棱角锐度、两个肩部状态和断面尺寸等四项指标评定胶料压出性能，每次 4 次，满分为16最佳。总分达12以上者压出性能为合格。

（2）浅色填料与压出性能

浅色填料对胶料压出收缩等性能的影响如表7-38所示。其中，胶料为乙丙橡胶，碳酸

钙、碳酸镁和陶土用量各为100份，白炭黑和炭黑用量各为50份。

由表7-38可见，浅色填充剂胶料的压出性能欠佳，但是陶土和白艳华 AA 等胶料压出膨胀较小。

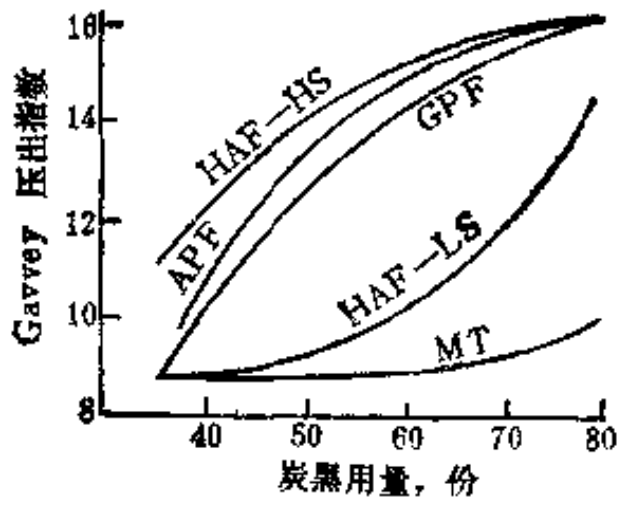


图 7-115 炭黑结构对丁苯橡胶混炼胶压出性能的影响

浅色填充剂的粒子形状对胶料压出收缩等性能影响如表7-39所示。

由表7-39可见，压出收缩率或口型膨胀率小时，压出外观不一定好，如陶土和碳酸镁。

4．压出物变形

混炼胶粘度过低、强度低或胶料发粘，压出后容易变形或卷入气泡。为此，在设计配方时，除加入炭黑提高胶料强度外，还可采用下列措施：

① 加入油膏；

表 7-38 浅色填充剂对胶料压出性能的影响

（按Garvey口型评定）

填充剂种类	断面膨胀	边缘	表面平滑性	棱角	合计
碳酸钙White SB	2	1	2	1	6
白艳华CC	2	3	3	2	10
碳酸钙	2	3	2	3	10
白艳华O	2	2	2	1	7
白艳华AA	3	2	2	1	8
碳酸镁TT	2	1	2	1	6
陶土Cyown	2	1	1	1	5
陶土Mistron Vapor	3	3	2	1	9
白炭黑	2	1	1	1	6
瓦斯炭黑	1	2	2	1	6
炭黑Souct 305	3	4	3	3	13

表 7-39 填充剂粒子性质对胶料压出性能的影响

填充剂性质	压出物外观	填充剂举例
粒径大、补强性低	口型膨胀率大，边缘不佳	重质碳酸钙 轻质碳酸钙
表面处理的非定向粒子	表面平滑、有光泽、边缘良好，口型膨胀率大	白艳华
片状粒子	口型膨胀率小，但边缘平滑性较差	陶土 碳酸镁
补强性高非定向粒子	口型膨胀率小，边缘平滑性好	炭黑

② 加入适量重质碳酸钙、石蜡、石油类软化剂等，以防止空气混入压出物；

③ 加入对硬度影响较小的非补强性填充剂，降低橡胶含量；

④ 并用高粘度生胶或部分交联橡胶，防止压出后变形，减小收缩；

⑤ 并用再生胶。

一般来说，含胶量30～50%的混炼胶，压出时表面状态良好。

5．焦烧时间

压出胶料应有足够长的焦烧时间，以防止在加工过程中发生早期硫化。一般来说，胶料的最低门尼焦烧时间应在25～30分钟以上(121℃时)。

三、压出胶料性能的测定

压出胶料的主要性能测试项目一般包括：粘度、膨胀率（或松弛时间）和焦烧时间等。所用测试方法及仪器为门尼粘度计、圆盘振荡式硫化仪、加工性能试验仪、Garvey口型试验和威廉氏可塑度仪等。

胶料粘度、弹性和焦烧性能的测定按下列标准方法进行：

① HG4—555—82 橡胶威廉氏塑性和弹性复原性试验方法；

② GB1232—82 橡胶粘度的测定（用门尼粘度计）；

③ GB1232—82 橡胶胶料硫化指数（焦烧）的测定（用门尼粘度计）；

④ HG4—826—82 橡胶胶料硫化特性测定方法（圆盘振荡式硫化仪）；

其它方法尚未建立标准，但可借鉴相应国外标准，或采用一般测试方法。

（一）加工性能测试方法

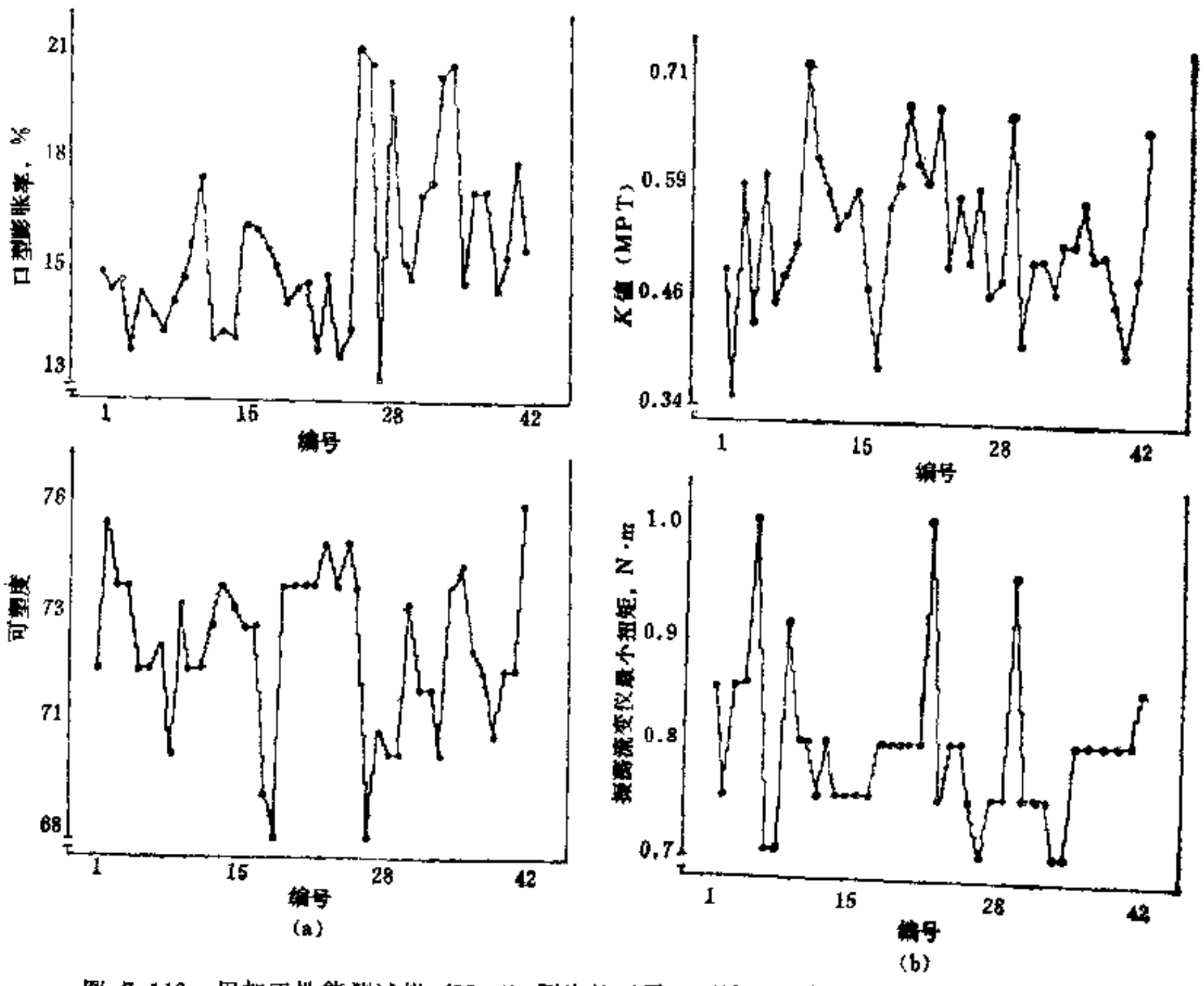


图 7-116 用加工性能测试仪（MPT）测出的三元乙丙胶料的膨胀率（a）和粘度（b）

此法系采用加工性能测试仪(MPT)，即毛细管粘度仪进行测试。

应用加工性能测试仪主要可测定压出胶料的粘度和弹性（膨胀率或松弛时间）。且剪切速率范围较广，在1～$10^4 s^{-1}$之间，可真实反映压出条件下的粘度和弹性行为，优于门尼粘度计。因为门尼粘度计速度较低，不能测出压出条件（剪切速率较高）下的胶料粘度。

采用MPT法测试或控制压出胶料粘度和膨胀率粘度较高。如果用幂律常数K作粘度检验值，用口型膨胀率作弹性检验值，以三元乙丙橡胶胶料为测试对象，不同批量压出胶料的测试结果如图7-116所示。

测试方法参见第一章。

圆盘振荡硫化仪也可用来测定胶料粘度，即以最小转矩表示胶料粘度，但其精度比MPT为低。

（二）Garvey口型试验方法

该法于1942年由Garvey创建，目前已列为美国材料试验标准(ASTM D2330—83)，用于测定胶料的压出性能、胶料可压出性或压出指数。

所用口型如图7-117所示。

口型与压出机连接时，中间应加一圆形接筒，内壁呈锥形（锥度为30±15°），以避免压

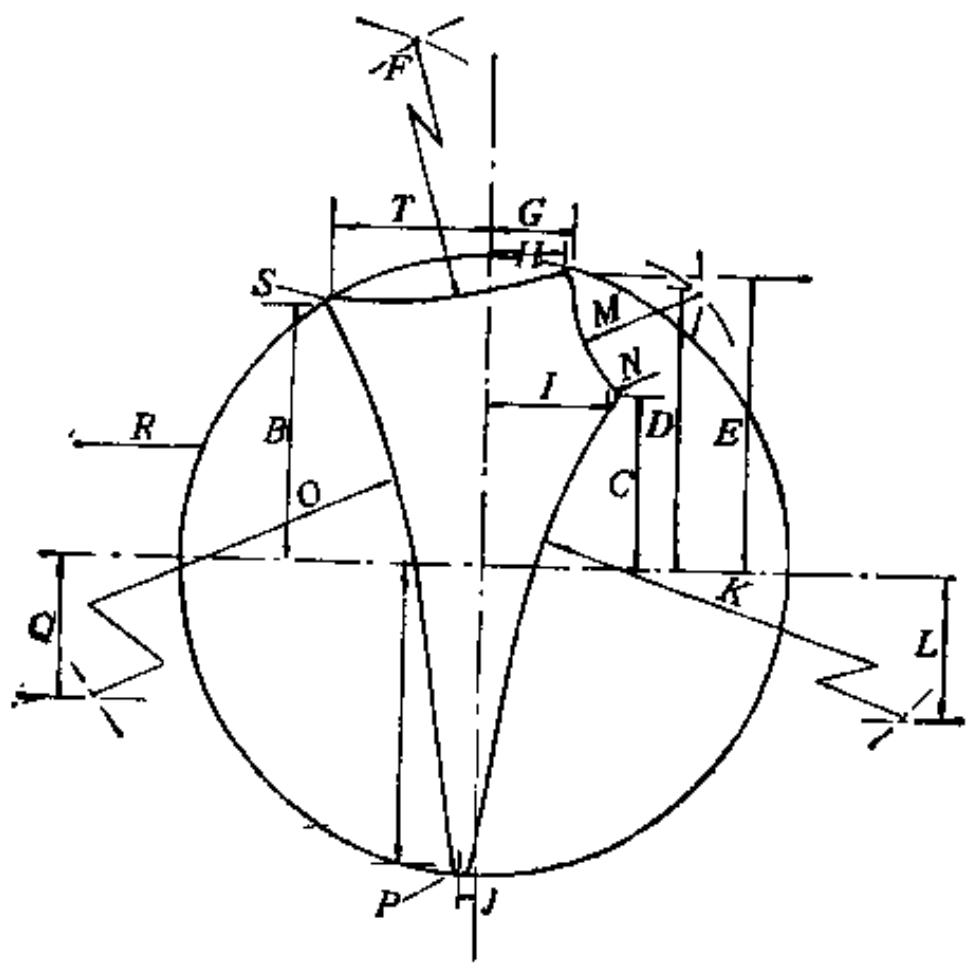


图 7-117 Garvey口型

尺寸	mm	尺寸	mm
A	7.62	K	13.33R
B	6.60	L	3.66
C	4.44	M	3.301R
D	7.24	N	0.32R
E	7.62	O	20.32R
F	13.97R	P	0.25R
G	2.16	Q	3.56
H	1.90	R	15.87Dia
I	3.05	S	0.13
J	0.51	T	4.06

(公差为0.025mm；口型面积50mm^2；口型厚度 5 ±2.0mm)

出时产生湍流。如图7-118所示。

测试用压出机螺杆直径一般为50mm或更小，长径比为50以上，压缩比为 1，螺杆端部到口型之间距离为螺杆直径的 1 ～ 2 倍。

测试压出条件如下：

热炼，℃	50± 5	机头，℃	110±15
螺杆，℃	40± 5	口型，℃	110±15
机筒，℃	70±10		

测试时，先热炼胶料1kg左右，然后用标准胶料调节螺杆速度和压出温度；达到最 佳状态，然后用测试胶料进行测试。

所得结果可按两种方法进行评价。

评价系统 A，采用 4 项指标，综合评定胶料压出性能。

①表面状态	满分 4	③ 2 个棱角	满分 4
②刃边	满分 4	④口型膨胀率	满分 4

表面——平滑、光亮、无波纹或粗粒、不暗淡者为 4 分；刃 边——平 整、光 滑、不 粗糙，无锯齿形破碎者为 4 分；棱角——尖锐、平滑、不变圆或粗糙者为 4 分。最佳者为16分(4 + 4 + 4 + 4)，最差者为 4 分(1 + 1 + 1 + 1)。

试样示例如图7-119所示。

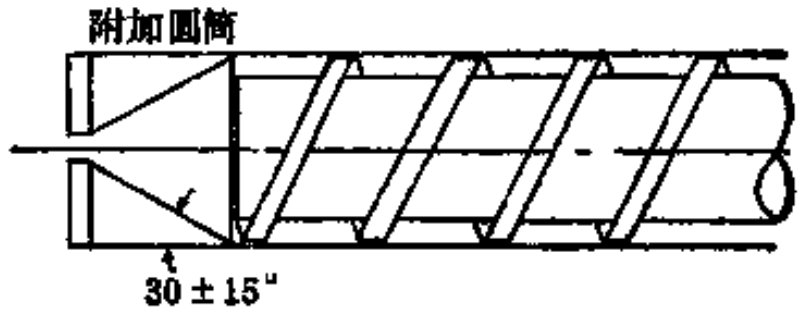


图 7-118　附加圆筒

一般来说，压出指数越高，压出性能越好。但是，当某项性能为 1 分，其余三项性能均为 4 分，总分为13分时，可能实际上并不合格，必须注意。因为第二次指标刃边状态对压出制品特别重要，至少应在 3 分以上才能合格。因此，总分在12分以上，且各项性能指标分布为（一，3，一，一）时，胶料压出性能即可判为合格。

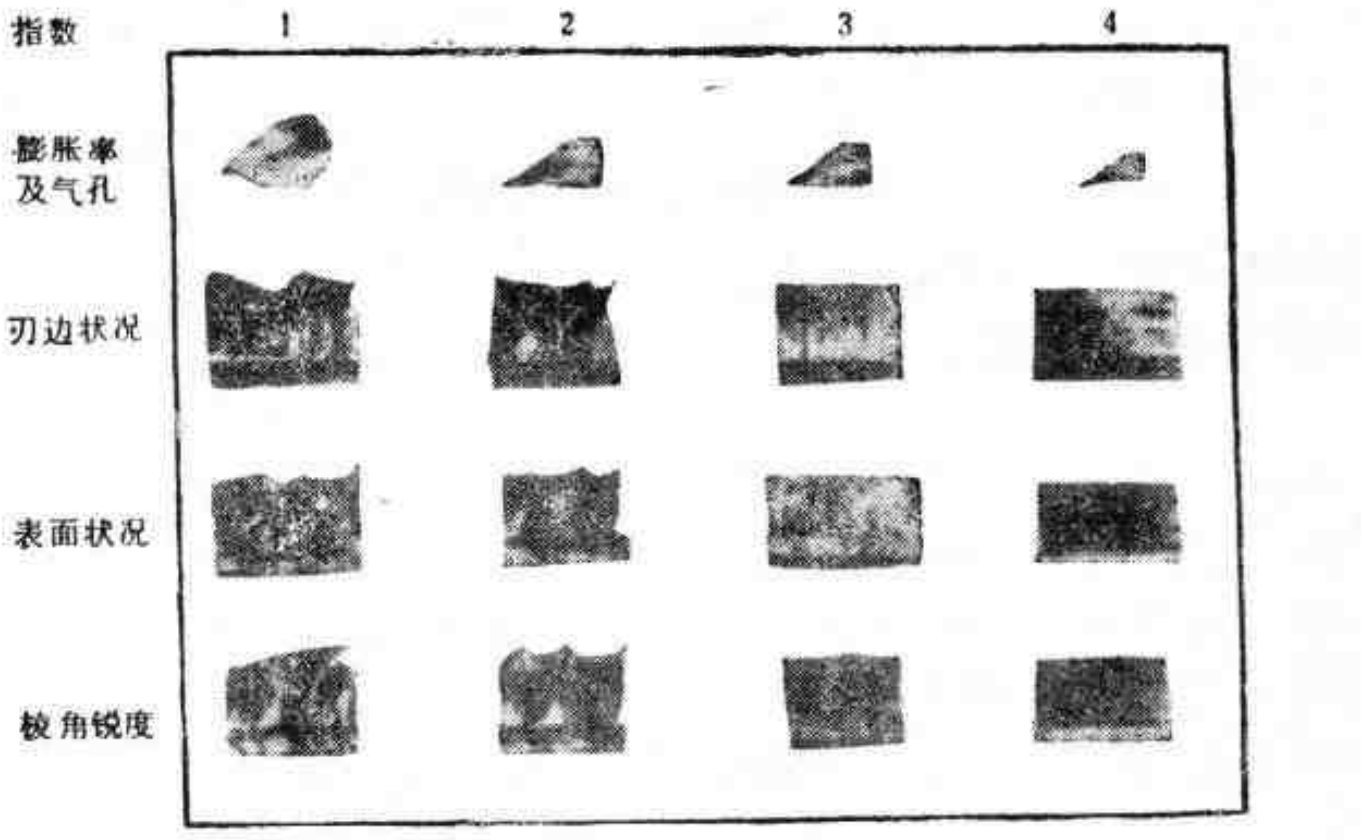


图 7-119　用A法评价压出胶性能

压出指数试验主要是检测胶料的压出中可能出现的缺陷。一般来说，该指数主要与胶料的门尼粘度和填料的分散度有关，较低的门尼粘度和较高的分散度，可使胶料获得较高的压

表 7-40 胶料压出指数与物理性能的关系

试验室数据			工厂数据	
压出指数	门尼粘度 ML_4,85℃	炭黑分散度 %	压出机口型温度,℃	A法评价
8(2.2.2.2)	73	65～70	118～121	不良
10(3.1.3.3)	70	75～80	110～113	不良
11(2.3.3.3)	98	80～85	115	不良+
12(2.3.4.3)	73	80～85	107～110	可
13(2.3.4.4)	43	93～95	99～102	良
14(2.4.4.4)	40	95～98	99～102	良
15(3.4.4.4)	40	95～98	99～102	良

出指数，即良好的压出性能，如表7-40所示。

由于刃边和表面状态特别重要，因此，提出评价系统B，系采用两次指标评定胶料压出性能。用数字1（最差）到10（最佳）表征30°刃边尖锐程度和平整不破裂状态，用字母A（最佳）到E（最差）表征表面平整度，如图7-120所示。

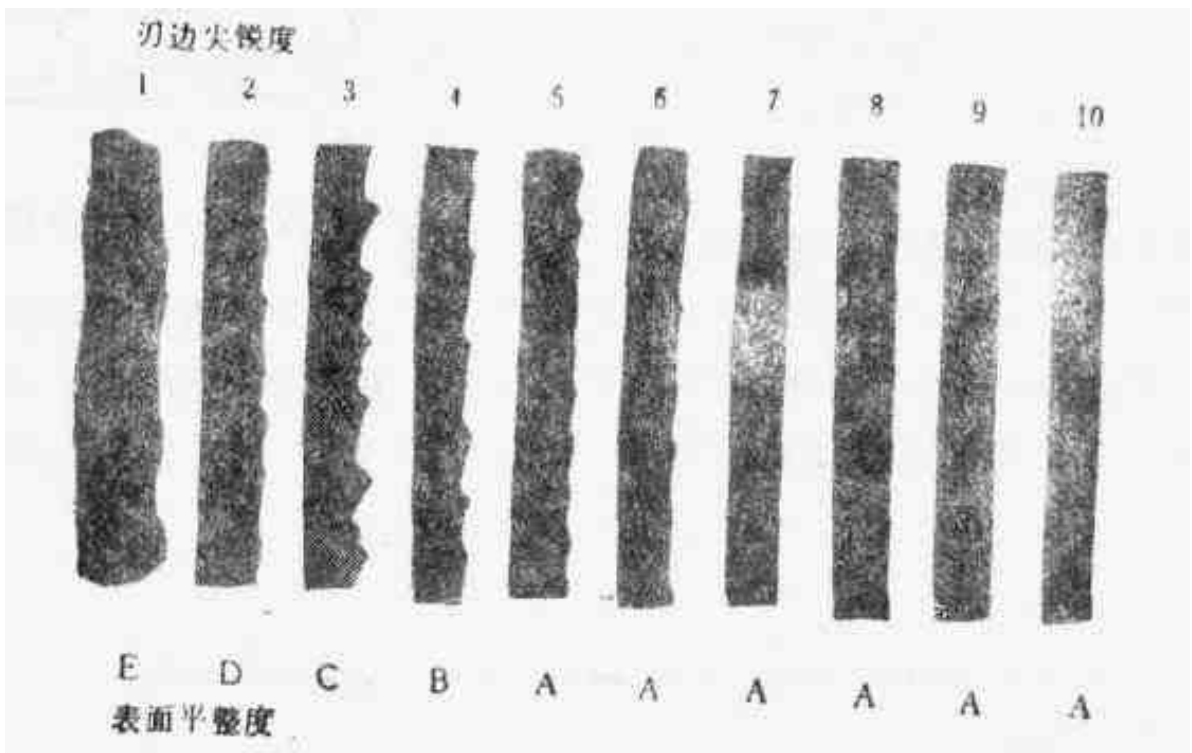


图 7-120 用B法评价压出性能

根据评价系统B规定，10A为最佳，1E为最差。

（三）现场简易压出测试法

1. 膨胀率

采用一压出型可塑度计(1923年Marzetti)并采用圆筒形口型进行测试，口型直径为6.3mm。测试时，压出5分钟，每隔1分钟切割一次，取样。试样在21±1℃下冷却3小时，然后测定试样长度和重量，得平均值(mg/min)，亦称为压出指数；并测定口型（直径）膨胀率，用以评定胶料压出性能：

14.7%以下者为合格；22.6%以下者须注意；＞22.6%者为不合格。

2. 收缩率

采用上述方法进行测试。收缩率计算式如下：

$$压出收缩率(\%)=\frac{L_0-L}{L}\times 100 \qquad (7\text{-}43)$$

式中 L——压出后实际长度（一般取100cm）；

L_0——理论压出长度$\left(\frac{W}{A\times G}\right)$；

其中 W——100cm长试样重量；

A——压出口型断面面积；

G——胶料密度。

四、各种橡胶的压出与配合特性

大部分压出机都是根据天然橡胶特性来设计的。由于合成橡胶的大量应用，对压出机也提出了新的设计要求。但是，在一般工厂中，对压出机提出较多要求是难以一一满足的。因此，充分掌握各种橡胶压出性能并加以利用，是十分必要的。

一般来说，合成橡胶可塑度低、收缩率大、压出表面平滑性差、刃边容易破碎、压出性能欠佳，特别是压出中空制品时，口型和机头的内部部件容易在制品表面留下印迹。为此，与天然橡胶相比，合成橡胶需配合较多的增塑剂、软化剂，提高压出温度10～20℃（氯丁橡胶除外），并适当降低螺杆转速等。

但是，天然橡胶压出性能也并非绝对令人满意，只有经过合理配合，才能获得良好压出性能。

无论天然橡胶或合成橡胶，都是以胶料形态进行加工和应用的，它们获得良好压出性能的难易程度不同。天然橡胶弹性较大，必须经过大量加工才能获得良好压出可塑度。因此，R. Christy将各种橡胶分为三类。当然，这种分类并不是绝对的，任何一类胶料采用适当配合后，即可以转化为另一类。混炼胶胶料压出性能分类如表7-41所示。

表 7-41 胶料压出性能分类

类型和胶种（特性）	备注	类型和胶种（特性）	备注
第一类：容易获得优良压出可塑性的胶料 丁苯橡胶　聚丁二烯 丁腈橡胶　聚硫橡胶 乙丙橡胶　三元乙丙橡胶 氯化聚乙烯		丁基橡胶　聚氨酯橡胶 异戊橡胶	配合填充剂，或与第一类橡胶并用
第二类：较难获得优良压出可塑性的胶料 氯丁橡胶　天然橡胶		第三类　需用特殊设计螺杆的胶料 氯橡胶 氯磺化聚乙烯 SBS橡胶 SIS橡胶	通常为粘性胶料，宜采用镀铬螺杆和口型，以防粘污特制喂料辊筒，喂料区和螺杆需镀铬

（一）天然橡胶

天然橡胶粘弹性较为典型和突出，压出时，其粘性行为和弹性行为共存。纯天然橡胶传热性差、热膨胀率大、粘性和弹性可逆变化敏感，压出表面粗糙。

为了获得良好压出性能，天然橡胶宜采用适当配合。加入多量补强填充剂或适量无机填充剂，如陶土和碳酸钙等能改善压出物表面状况。再生胶和油膏等也都很有效。促进剂D和M等，有助于防止压出半成品硫化时压扁。

天然橡胶压出膨胀率较低，与丁苯橡胶等并用，可改善它们的压出性能，如表7-42所示。

表 7-42 天然橡胶压出性能

性 能	天然橡胶	SBR 1502	NR/SBR1500	性能	天然橡胶	SBR 1502	NR/SBR1500
压出量，kg/h	61	60	60	压出指数 刃边	3.5	3	3.5
螺杆转速，r/min	50	42	46	棱角	4	3.5	4
口型膨胀率，%	23	120	26	表面	4	3.5	3

易操作天然橡胶，如PA-80能显著改善胶料压出性能，减小膨胀率，提高压出流量，如表7-43所示。

表 7-43 PA-80对浅色胶料压出性能的影响

主要配合：	天然橡胶	100	100	100	100
	中国陶土	25	30	55	40
	沉淀法白炭黑	50	60	70	80
	PA-80	—	20	40	60
压出性能：	门尼粘度	35	35	35	35
	压出机转速，r/min	40	40	40	40
	膨胀率，%	20	11	10	9
	压出流量，g/min	860	990	1000	1150

压出条件：口型直径76mm，机筒温度70℃，口型温度90℃

天然橡胶可用普通橡胶压出机压出，胶料必须均匀热炼。第一次粗炼温度较低，辊温在45℃左右，辊距1～2mm；第二次细炼，辊温为60～70℃，辊距可放宽到5～6mm。压出温度一般为：

机筒	机头	口型
50～60℃	80～85℃	90～95℃

（二）丁苯橡胶

1．乳聚丁苯橡胶

乳聚丁苯橡胶与天然橡胶相比压出性能较差，可塑度低、弹性大，压出速度较慢，压出膨胀较大，压出物表面粗糙。常与天然橡胶共混可改善其压出性能。丁苯橡胶压出膨胀率因品种而异，但一般较高，并用后可显著降低，如表7-44所示。

表 7-44 乳聚丁苯橡胶的压出性能

性 能	SBR 1502	SBR1502/NR (50:50)	性 能	SBR 1502	SBR1502/NR (50:50)
压出量，kg/h	60	60	压出指数 棱边	3	3.5
螺杆转速，r/min	42	46	棱角	3.5	4
口型膨胀率，%	120	26	表面	3.5	3

配用填充剂可降低膨胀、改善压出性能，炭黑以快压出炉黑和半补强炉黑为优，无机填料以陶土和活性碳酸钙为佳。白炭黑用量多时，会使胶料变硬，但可用三乙醇胺或并用活性碳酸钙、陶土等取长补短，改善压出效果。根据配方要求，加入适量操作油、石蜡和油膏

等，则更有利于压出操作。

炭黑对丁苯橡胶压出膨胀率的影响如表7-45所示。

表 7-45　炭黑对丁苯橡胶压出膨胀率的影响

炭黑品种 \ 用量，重量份	25	37.5	50	62.5	70
中超耐磨炉黑	141	100	60	35	23
高耐磨炉黑	122	88	52	36	28
快压出炉黑	144	90	52	18	5
高定伸炉黑	142	120	95	57	30
半补强炉黑	142	114	87	52	15
易混槽黑	140	126	104	84	67

采用热喂料压出时，胶料需进行充分热炼，可以手工或机械连续供料。压出温度因胶料组分和设备而异，一般压出条件为：

机筒	机头	口型
50～70℃	70～80℃	100～105℃

2．溶聚丁苯橡胶

溶聚丁苯橡胶一般具有良好的压出性能，尤其是热塑性较大的溶聚丁苯橡胶品种，在通用胶中也具有最好的压出加工性。

因此，溶聚丁苯橡胶压出制品配方的重点是满足各项物理性能，但要注意某些配合剂会有损于压出性能。填充剂和软化剂的种类和用量与乳聚丁苯橡胶相同。其压出性能如表7-46所示。

表 7-46　溶聚丁苯胶料的压出性能

性　能	溶聚丁苯橡胶 380	溶聚丁苯橡胶 1530	SBR1502/タフデン200R (50:50)	乳聚丁苯橡胶 SBR 1502	天然橡胶
压出量，kg/h	60	60	60	60	60
螺杆转速，r/min	39	43	41	42	50
压出压力，MPa	112	122	142	142	103
口型膨胀，%	12	14	50	120	23
压出指数　刃边	3	3	3	3	3.5
棱角	3	3	3	3.5	4
表面	3	3	2	3.5	4

由表可见，溶聚丁苯橡胶压出膨胀远比乳聚丁苯橡胶为低，也比天然橡胶低。

溶聚丁苯橡胶所用压出条件与天然橡胶、乳聚丁苯橡胶相近，机身、机头温度在90～100℃。温度较高，压出较快，且表面光滑、口型膨胀小；但超过100℃，则有焦烧危险。压出初期，应注意压出物形状，若出现变形或表面粗糙，则应通入蒸汽、提高口型温度，以消除上述现象使之正常。

（三）顺丁橡胶

顺丁橡胶胶料压出性能较好，基本接近于天然橡胶，但压出膨胀率和收缩率比天然橡胶大，压出速度较慢。

顺丁橡胶胶料热炼温度较低，前辊温度一般为45～50℃，后辊温度为40～45℃，发生脆

辊时，可适当降低辊温、或掺用一定量返回胶，即可解决。

为了降低胶料压出膨胀，可加入适量填充剂和软化剂，尤其是高耐磨炉黑效果较好，如表7 47所示。

表 7-47 顺丁橡胶胶料的压出膨胀率

胶料类型	门尼粘度 $ML_{1+4},100℃$	压出膨胀率 %	收缩率 %	Garvey指数
天然橡胶+高耐磨炉黑（50份）	40.5	50	31	15
丁苯橡胶+高耐磨炉黑（50份）	56.5	92	45	13.5
顺丁橡胶+天然橡胶(1:1)				
+高耐磨炉黑（50份）	50.5	72	40	13.6
+中超耐磨炉黑(45份)	50	101	42	12

由表可见，含高耐磨炉黑顺丁橡胶膨胀率比中超耐磨炉黑胶料低，顺丁橡胶与天然橡胶共混胶压出膨胀率介于天然橡胶与丁苯橡胶之间。

胶料压出稳定性受多种因素影响，其中门尼粘度的影响较为显著，如图7-121所示。

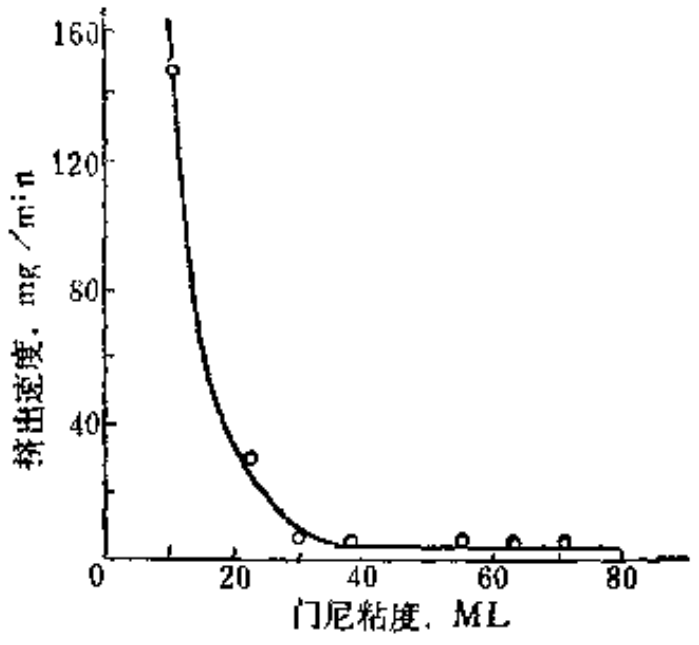


图 7-121 顺丁橡胶门尼粘度对压出流量的影响

由图可见，顺丁橡胶压出流量随门尼粘度而变化。当门尼粘度小于30时，压出流量变化较大；门尼粘度大于40时，压出流量基本不变。就是说，门尼粘度在40以上的顺丁橡胶胶压出时十分稳定。

（四）异戊橡胶

1．高顺式异戊橡胶

高顺式异戊橡胶的工艺性能与天然橡胶基本相同，压出流量多而稳定，胶料的焦烧性能也大体相当。

异戊橡胶胶料压出工艺条件与天然橡胶基本相近，但略有不同。一般来说，异戊橡胶的最佳压出温度比天然橡胶低10～20℃，或胶料粘度比天然橡胶稍高一些，如表7-48所示。

表 7-48 压出温度对压出物①表面光滑度的影响②

温度条件	异戊橡胶	天然橡胶	温度条件	异戊橡胶	天然橡胶	温度条件	异戊橡胶	天然橡胶
机筒 70℃ 口型 80℃	表面小皱纹	表面光滑	机筒 50℃ 口型 70℃	表面微小皱纹	表面轻度皱纹	机筒 40℃ 口型 60℃	表面光滑	多发性皱纹

① 配方（重量份） 异戊橡胶（或天然橡胶）100；氧化锌1.5；硬脂酸1；二甘醇1；硫黄2；白炭黑5；促进剂DF1。

② 压出机螺杆直径2.54cm；L/D为9；长条形口型1×15mm；螺杆转速为26r/min。

须注意，温度过低时，往往会造成胶料粘度增大，导致压出物表面不光滑。异戊橡胶压出时选用比天然橡胶更高的转速，压出物表面也是光滑的。

异戊橡胶压出膨胀率比天然橡胶小得多。在不同门尼粘度、口型温度和螺杆转速下均如

表 7-49 异戊橡胶与天然橡胶[①]压出性能比较[②]

胶　料	门尼粘度 ML_{1+4},100℃	口型温度 ℃	螺杆转速 r/min	压出量 g/min	压出膨胀 %
天然橡胶	48.5	60	15	76.5	92.6
			30	132.0	101.4
	36.5	80	15	84.5	61.7
			30	151.0	66.0
	48.5	60	15	76.5	63.9
			30	133.0	67.8
	36.5	80	15	81.0	59.1
			30	134.0	55.2
天然橡胶/异戊橡胶SN-600	55.5	60	15	80.0	59.7
			30	130.0	60.9
	45.0	80	15	92.0	38.8
			30	154.0	44.5
	55.5	60	15	63	34.5
			70	125.1	54.1
	45.0	80	15	82.0	39.5
			30	146.0	35.2
异戊橡胶SN-600	58.8	60	15	92.0	44.9
			30	152.0	45.8
	46.5	80	15	90.0	37.7
			30	151.0	42.1
	58.8	60	15	91.0	36.3
			30	144.0	31.4
	46.5	80	15	76.5	30.0
			30	131.0	28.8

① 配方（重量份） 橡胶100；硬脂酸锌1.2；硫黄2.3；促进剂F 1；氧化锌18；白炭黑5；石蜡0.5；油酸二丁胺1。

② 压出机ϕ40mm口型ϕ8mm。

此，如表7-49所示。

由表可见，两种橡胶共混胶料的压出膨胀率也小，而且还小于预计的两种橡胶的加和压出膨胀率。

胶料配方对压出膨胀率有一定影响，快压出炉黑、高结构炭黑、滑石粉、陶土和硅藻土等均可改善异戊橡胶的压出膨胀性能，并可使压出物表面光滑。

胶料中加入部分交联橡胶能改善异戊橡胶的压出性能，例如部分交联丁苯橡胶100、易操作橡胶，以及硫化油膏等。丁苯橡胶1009和硫化油膏用量宜在5～20份之间，用量过多，会降低胶料的物理机械性能；而易操作橡胶可以大量配用。其中SP-80等高门尼粘度的易操作橡胶并用时必须经过塑炼，待可塑度与异戊橡胶相等后共混并用。须注意，高粘度易操作橡胶分散性差，并用时，不仅会降低共混胶性能，而且会影响压出物表面的光滑程度。

供胶机构和供胶方法会影响异戊橡胶压出稳定性。供胶稳定，则压出流量稳定。喂料部位呈凹槽形状或装供胶辊，均匀改善供胶状况，有利于提高压出量和抑制压出量波动。用辊式供胶器连续供胶时，应防止喂胶部堆积，胶条断裂，因为异戊橡胶强度稍低于天然橡胶。压出低粘度浅色胶料时，尤应注意后一种情况的发生。

为排除压出气泡，异戊橡胶胶料混炼后必须停放、熟成，压出机压缩比较大，也有利于排除气泡。胶料可塑度大，容易产生气泡，为此，应适当增高粘度。此外，在胶料中，加入消泡剂如氧化钙等，可获得较好效果。如果上述方法均不奏效，可使用排气压出机。

与天然橡胶相比，异戊橡胶生胶强度稍低，可能产生冷流，因此压出低粘度浅色胶料的薄壁制品时，往往会出现溜边、塌瘪或歪斜等现象。返回胶用量大时，更加明显。为此，要提高胶料粘度，不要过炼，同时加入少量硬化剂，如 Seifner Dsc 等，提高胶料强度。加入滑石粉、硅酸盐填充剂、部分交联橡胶或硫化油膏等，也有一定效果。

压出机应选用容量较大的规格。当提高压出机转速时，可保证压出量稳定。口型尺寸应小于螺杆直径，否则会出现压出量不稳定现象。压出制品若带有芯座痕迹，可将口型螺纹顶面增大，提高这一部位胶料的流动阻力，改善橡胶的融合性，即可消除。

2．低顺式异戊橡胶

低顺式异戊橡胶与高顺式异戊橡胶不同，塑炼效果较小。为此，必须采用塑解剂进行塑炼，以提高生胶可塑度，从而能提高胶料压出速度，并获得表面光滑的压出制品。

低顺式异戊橡胶与高顺式异戊橡胶具有相似的压出温度，比天然橡胶低10～15℃。

返回胶掺用量多时，会出现较明显的冷流变形。为此，可采取并用天然橡胶、加入少量硬化剂或配入补强性填充剂等方法来解决。

异戊橡胶的表观粘度随顺式含量的变化如图7-122所示。

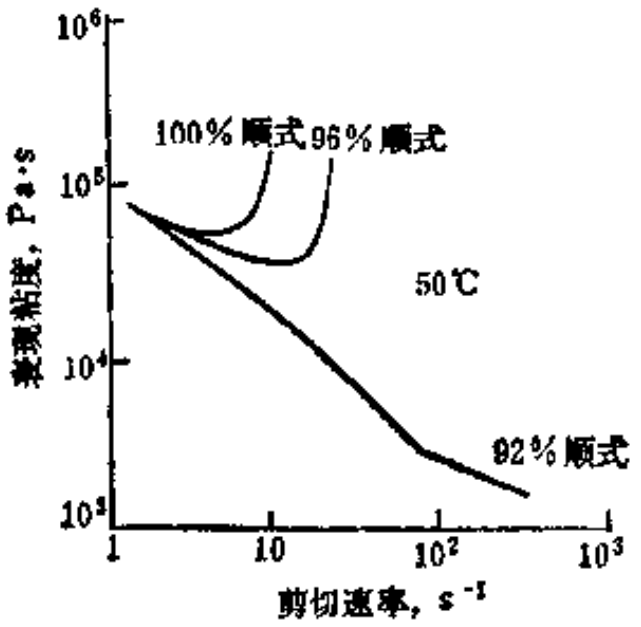


图 7-122　异戊橡胶的流变特性

（五）氯丁橡胶

氯丁橡胶压出并无多大困难，但对温度敏感性较大，压出膨胀率比天然橡胶大。

硫黄调节和非硫调节氯丁橡胶压出性能基本相似。但前者压出物表面光滑，后者挺性较好。

1．配方组分对压出的影响

胶料粘度对压出影响很大。胶料门尼粘度低，可进行低温压出；门尼粘度高，则应采用高温压出。为使压出物表面光滑，并减小压出膨胀，在通用型氯丁橡胶中，可并用20～30份压出性能良好的氯丁橡胶，如Neopren WB等，但会降低拉伸强度，须注意。WB型氯丁橡胶对通用型氯丁橡胶压出膨胀率的影响如表7-50所示。

填充剂对压出性能影响较大。一般来说，填充剂用量大，压出物表面光滑，压出膨胀率小，如表7-51所示。

由表7-51可见，快压出炉黑FEF效果较好，但并不太显著，因此生产中没有必要全用快压出炉黑，约并用1/3～1/2（20～30份）半补强炉黑或中粒子热裂法炭黑已经足够，如表7-52所示。

高耐磨和中超耐磨炉黑也能改善氯丁橡胶的压出性能，但会使胶料粘度上升、生热增

表 7-50 WB型氯丁橡胶对通用型氯丁橡胶压出性能的影响

GN	WB	口型膨胀率，%	GN	WB	口型膨胀率，%
100	—	30	25	75	12
25	25	25		100	7
10	60	17			

表 7-51 炭黑类型对通用氯丁橡胶压出膨胀率(%)的影响

炭黑类型 \ 炭黑用量	25	35	50	75
EPC	120	98	81	59
ISAF	82	61	43	20
HAF	85	64	45	20
FEF	98	70	47	20
SRF	112	69	50	20

表 7-52 黑色氯丁橡胶压出制品配方举例(硬度70)

氯丁橡胶W	100	凡士林	1	氧化锌	5
防老剂PA	2	中粒子热裂法炭黑	80	硫黄	0.5
氧化镁	4	快压出炉黑	25	促进剂TS	1
硬脂酸	0.5	操作油	15	促进剂DOTG	1

大，有焦烧危险。除因耐磨要求外，一般不采用。无机填充剂也能改善氯丁橡胶压出性能，其中尤以陶土为优，应用较广，但有粘接性。当用硬质陶土不能满足要求时，可考虑并用白炭黑。但白炭黑用量过多（50份以上），会使压出性能变坏，加入3～4份三乙醇胺后即可改善，如表7-53所示。

表 7-53 彩色氯丁橡胶压出制品配方举例(硬度60)

氯丁橡胶WB	100	非污染防老剂	1.5	橡胶用颜料	1～3
氧化镁	2	硬质陶土	80	氧化锌	5
硬脂酸	0.5	油酸丁酯	12	促进剂22	0.5

软化剂能改善压出操作性能，但用量宜少。如果用量超过互溶范围，会使胶料粘接性增大。但氯化石蜡应用效果较好。低温用增塑剂（酯类增塑剂）与氯丁橡胶相溶性好，但用量大，会使胶料明显变软，无挺性。对此，可并用高粘度氯丁橡胶WD等来克服。润滑性增塑剂，即与生胶互溶性小者，可减少胶料内摩擦，降低压出温度，对改善氯丁橡胶压出性能颇有实用价值。在各种氯丁橡胶中，硬脂酸用量一般为0.5～1份，各种石油类增塑剂（如凡士林）用量一般为2～4份。油膏能降低胶料复原性，提高压出速度和半成品稳定性，并降低胶料收缩率，因此很有实用价值。

2. 压出设备与压出条件

氯丁橡胶可用普通橡胶压出机压出。所用混炼胶需冷却停放 8～10 h，熟成，以改善分

散性能，减少压出时偏差波动。为提高压出能力，采用压出机的螺杆长径比（L/D）有增大趋势。目前已使用压出机有：ϕ50～75mm，长径比为10～12D；ϕ100mm者，长径比为8D左右。螺杆转速达20～60r/min。此外，冷喂料压出机和排气压出机的使用也在发展之中。

热喂料压出时，热炼操作与天然橡胶不同，不需要充分热炼，只要均匀加热，使之软化即可。因此，热炼时间要短，约2～3分钟。供胶温度应保持在50～55℃左右。压出温度因设备和制品而异，但标准压出条件如下：

机筒	机头	口型
50～60℃	60～70℃	80～90℃

压出后应充分冷却。无焦烧危险时，可掺用返回胶，用量控制在10～20%。

氯丁橡胶压出常见问题及原因如表7-54所示。

表 7-54 氯丁橡胶压出质量问题

质量问题	主要原因	质量问题	主要原因
表面粗糙	1.胶料分散不均或热炼不均匀；2.机筒温度上升（70～80℃），胶料成颗粒相；3.螺杆压力减小	气孔	胶料太软，机温太高或后压力不足
膨胀率大	1.压出温度太低；2.胶料中填充剂用量太少	龟裂	可塑度太高或机温太高

（六）丁腈橡胶

丁腈橡胶粘度高、生热大、膨胀大，压出性能较差，需采用适当配方设计和压出工艺，才能制得质地致密、表面光滑的产品。

丁腈橡胶柔软性较差，胶料中应加入适量润滑性软化剂，以改善其工艺性能。例如石蜡不仅能增加胶料的柔软性，而且能提高制品耐日光龟裂性能。润滑性软化剂如硬脂酸和石蜡的用量根据配方要求而定，一般为2～3份；用量过多，会使胶料容易产生气泡或引起喷霜。煤焦油也同样有效。加入20份油膏可有效地降低变形。

丁腈橡胶用增塑剂或软化剂，除渗出性大的几种以外，都可用于压出胶料。例如胶管胶料中加入8～10份古马隆树脂，不仅能增大粘性，还能抑制其它软化剂的渗出。加入10～20份油膏可改善压出工艺性能、提高压出胶表面光滑度、减少收缩，有利于准确掌握压出品规格。

含胶率高时，出压后膨胀很大，加入适当填充剂，和软化剂一样，能减小压出膨胀率，改善胶料工艺性能。炭黑、碳酸钙和陶土等均可使用。在配方要求允许范围内，填充剂用量越多，胶料越容易压出。在制定低硬度胶料配方时，必须注意填充剂和软化剂的配比。使用硅酸盐类填充剂（如Silene EF），可以有效地防止薄壁制品变形、压破和压扁等。

一般情况下，丁腈橡胶压出胶料的硫化体系以硫黄与促进剂TS或硫黄与促进剂DM等组合为最好，焦烧危险性小。如果采用促进剂TMTD与DM并用，则胶料压出时表面光滑，并具有耐高温老化和压缩变形小等特点。

压出用丁腈橡胶胶料必须混炼均匀。混炼好的胶料，至少要放置16～24小时，然后才能提供热炼压出。丁腈橡胶热塑性较大，可为压出工艺所利用。但丁腈橡胶比较硬，摩擦生热量较大，最好使用冷却效果较好的压出机，机筒和螺杆的温度应保持在较低水平。推荐温度范围如下：

机筒	50～60℃	机头	70～80℃
螺杆	50～60℃	口型	70～95℃

口型温度与胶料配方、胶料硬度和压出物断面尺寸等因素有关。压出胶料硬度为中等(65～70)、压出制品断面规格为中等时，口型温度在120℃以上即可；压出胶料硬度较高、压出制品断面面积较大时，口型温度应适当提高。

为了能在较高压出速度下制得不夹带气泡、质地致密、表面光滑的制品，宜选用容量大于压出流量的压出机。当用一台压出机来承担不同种硬度、不同配方和不同规格尺寸的制品的压出任务时，最好采用连续变换螺杆转速的压出机。用普通橡胶压出机压出硬度60以下的低硬度、高含胶率的胶料时，常因螺杆推进力不足，而操作困难。如果使用浅螺槽螺杆压出，则可提高推进力、增加压出速度。适当增加口型长度，能提高机头处压力，有利于胶料的压出融合，并减小压出制品的各向异性。

压出时，丁腈胶料特别需要充分热炼，才能保证压出质量。热炼条件一般为：前辊40℃，后辊50℃，时间为4～5分钟。返回胶料必须控制一定的掺用比例，以防胶料可塑度波动。热炼胶料可用输送带传送，也可人工传送给压出机。

（七）丁基橡胶

丁基橡胶弹性大，胶料压出膨胀率也大，半成品尺寸难以控制。因此，降低压出膨胀率是压出丁基橡胶的关键。

压出胶料中，配合较多用量填充剂可减小膨胀率。例如加入20份炭黑或30份陶土和白炭黑等浅色填充剂较为有效。配用5～10份聚乙烯也可有效地降低膨胀率。

浅色无机填充剂对卤化丁基橡胶压出指数的影响如图7-123所示。

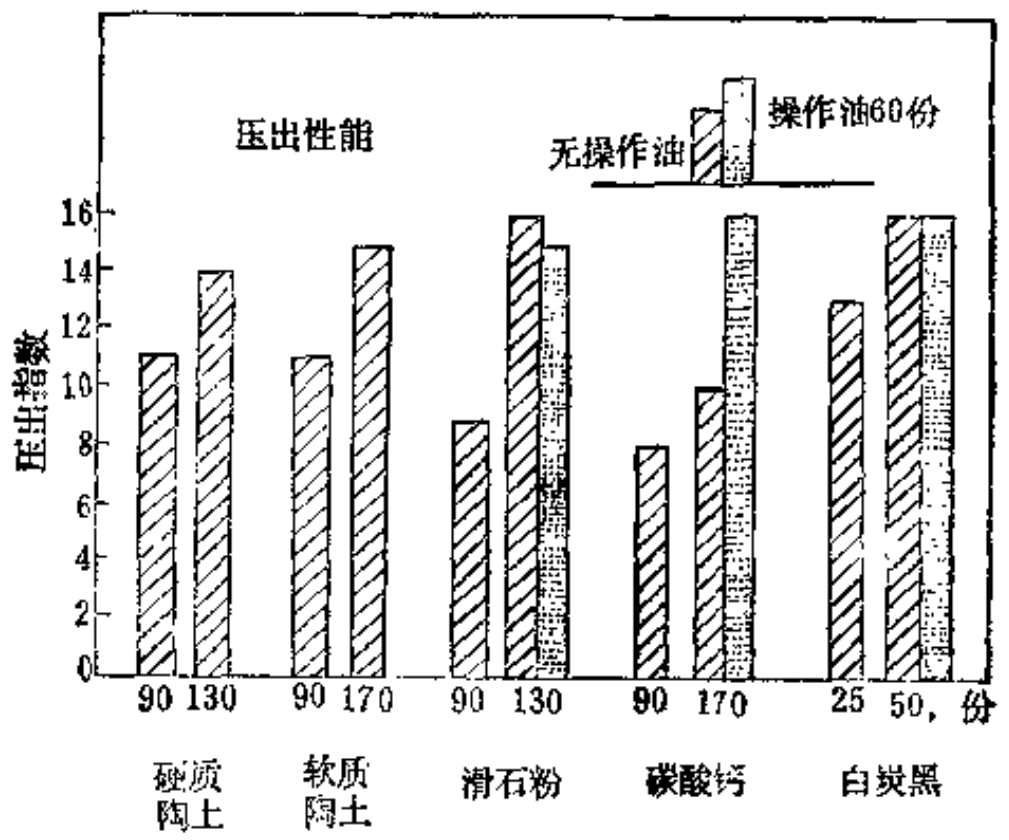


图 7-123　无机填充剂对卤化丁基橡胶压出性能的影响

丁基胶料压出速度缓慢，加入10份软化剂，如石蜡、操作油、硬脂酸锌，可以加快压出速度。

丁基橡胶用压出机的螺杆长径比宜大，最好为7～10D，螺纹结构要浅，机筒与螺纹间隙要小（0.125～0.25mm），最好用冷喂料均匀供料，以免压出流量减少。

适当提高压出温度可降低胶料压出膨胀率。压出温度一般为：

喂料	30～40℃	机头	80～85℃
机筒	80℃	口型	90～120℃

压出物离开口型后，宜急速冷却，以免压出物高温变形。

（八）氯磺化聚乙烯

氯磺化聚乙烯橡胶性质类似于热塑性树脂，如果采用高长径比（10～12D）压出机，胶料可不必热炼。但一般情况下仍须热炼。由于冷胶料较硬，不宜直接包辊，否则负荷过大。应先以宽辊距通过数次，使胶料升温变软，然后再缩小辊距，使胶料包辊。胶料表面平滑后逐渐加大辊距。热炼条件一般取45～55℃×5min，出片胶温保持在40℃以上。必须注意，该胶料发热后易粘辊。因此，停止或短时间暂停压出时，应将胶料割下散热、冷却。压出条件：

螺杆	冷却	机头	80℃
喂料部分	50℃	口型	90℃
机筒	60℃		

压出胶料配方中，软化剂宜用石油系操作油及石蜡，并用少量天然橡胶或丁苯橡胶也能提高压出性能。填充剂用量多而软化剂用量少的胶料，出口型时易堵塞，如以陶土作填充剂，则可避免之。

（九）三元乙丙橡胶

三元乙丙橡胶压出膨胀小，压出性能良好，混炼胶的门尼粘度宜在40～60范围，热炼胶的温度宜控制在83℃以下。但胶料不一定需要热炼，冷胶料就可以。

1．压出条件

压出工艺条件如下：

口型	90～140℃	机筒	60～70℃
机头	80～130℃	螺杆	冷却

口型温度和机头温度应根据胶料焦烧时间来确定，并尽可能采用较高的温度进行压出。

2．炭黑胶料

含炭黑三元乙丙橡胶胶料的压出工艺性能如表7-55所示。

表 7-55　三元乙丙橡胶各种炭黑胶料①的压出工艺性能②

配合及性能 \ 炭黑种类	快压出炉黑	高耐磨炉黑	半补强炉黑	中热裂炭黑	快压出炉黑	高耐磨炉黑	半补强炉黑	中热裂炭黑
炭黑，份	110	110	110	1100	150	150	150	150
操作油，份	70	70	70	70	100	100	100	100
压出速度，m/min	1.91	1.67	1.46	1.23	2.32	2.15	1.85	1.48
压出膨胀指数，g/cm	0.67	0.69	0.81	0.98	0.59	0.60	0.71	0.92
评价	2444	3444	2334	2322	2333	3444	3444	2323

① 配方（重量份）　三元乙丙橡胶100。

② 压出条件：采用Garvey口型，口型温度110℃，螺杆转速60r/min。

3．浅色填充胶料

浅色填充剂胶料压出胶的表面状态一般比炭黑胶料差，加入合成硅酸盐 Silene D 的胶料，压出胶表面状态良好，如表7-56所示。

浅色填充剂并用者甚多，有效并用体系，如碳酸钙与白炭黑Hi-Sil233并用时，胶料压出物棱边良好；硬质陶土、白炭黑VN-3与碳酸钙并用时，压出胶表面光滑，永久变形小。

表 7-56 浅色填充三元乙丙橡胶胶料的压出工艺性能①

浅色填充剂种类	商品名称	门尼粘度 $ML_{1+4,100℃}$	压出速度 g/min	压出膨胀率 %	外观质量
陶土	Suprex	58	42	0	可
	Buca	44	41	1.5	良
	Glomax	45	45.3	5.0	优
	Whitetex	44	49	4.5	良
	Translink 37	41	48.6	7.0	优
	Kaophobe 7	31	50.0	8.0	优
	Kaophobe C-12	48	45.5	9.5	优
硅酸钙	Silene EF	130	—	—	—
	Zeolex 23	87	79.8	8.0	可
碳酸钙	Snow Fldke	41	55.0	4.0	良
	Gamaco	30.5	63.5	4.0	良
	Calcene NG	61	53.5	4.0	良
白炭黑	Hi-Sil 233	62	21.3	0	优
	Min-U-Sil 6	31.5	56.5	8.0	优
滑石粉	Mistrom Vapor	37	57.5	0	优
	Alum Hydrox	39	55.0	12.5	优
	Titanox AMO	43	70.0	13.5	优

① 配方（重量份）：三元乙丙橡胶100，硫黄0.5，促进剂M0.5，TS（一硫化四甲基秋兰姆）1.5，ZnO 5，硬脂酸1，油50，浅色填充剂50（体积分）。

4．软化剂和操作助剂

与环烷系和芳香系油相比，石蜡系油和酯类增塑剂更能改善三元乙丙橡胶压出工艺性能，胶料压出物表面和棱边较好。添加低分子量聚乙烯、海帕隆40、无规聚丙烯或操作助剂Struktol均有利于压出，用量10～20份时可改善压出胶的表面和棱边外观质量。

（十）硅橡胶

硅橡胶的压出性能与通用橡胶基本相似，但是硅橡胶生胶强度较低，胶料对热较为敏感，且有明显的粘接性，因此给压出工艺带来一定困难。

硅橡胶胶料用压出机长径比宜大（10～12D），压缩比应稍高，3:1或4:1。如果螺杆长径比大于12D，则允许压缩比稍低，胶料压出时对机筒与螺杆间隙变化敏感度会减小。硅橡胶压出用螺杆宜采用如下结构；喂料端为等距螺纹，变距螺纹会使胶料生热过多，推料速度也慢；排料端宜用双螺纹结构，不仅有利于胶料生温，而且能减少螺杆进料的脉冲现象。

硅橡胶胶料一般用白炭黑补强，为减少机件磨损，压出机机筒和螺杆均应用耐磨合金钢（如氮化钢41VU等）来制造。

硅橡胶压出膨胀率一般较小，约3％左右。

（十一）氟橡胶

氟橡胶刚性大、生热大，在机筒中容易焦烧，需配用防焦剂“铜抑止剂（N,N-二水杨叉-1,2丙二胺）和增塑剂（如磷酸三甲酚酯、癸二酸二辛酯和氟蜡），增塑剂用量一般为5～7份。

氟橡胶含有球型超分子结构，其胶料工艺性能较差，压出较为困难。在40～50℃范围内，球状超分子结构发生破碎，体积增大而蓬松，可以进行压出。温度在80℃以上将失去可塑性而无法进行压出加工。压出条件如下：

机筒	机头	口型
30～40℃	40～50℃	70～80℃

螺杆转速宜低，螺杆内要通冷却水降温。

氟橡胶也可用双螺杆压出机压出。

（十二）混炼型聚氨酯橡胶

混炼型聚氨酯橡胶压出工艺性能与通用胶相似，压出条件为：

机筒	机头	口型
40～50℃	～65℃	～70℃

压出半成品不宜停放过久，一般不宜超过4 h。

第九节　常见压出质量问题与安全操作

在压出过程中，会出现许多质量问题。常见的压出问题有产率、尺寸稳定性、生热和压出胶表面粗糙等。

一、常见压出质量问题

1．产率

压出产率降低是压出操作中常见的问题。

对于给定规格的压出机来说，影响压出产率的主要因素是螺杆设计、温度分布、机头压力和胶料配方。螺杆设计的不同，可使压出产量变化幅度达两倍之多，采用高塑炼螺杆时压出产率为最低。温度分布可使产率变化达20%或更高，所以应对每种胶料进行温度分布的研究，以建立最佳温度分布，并对各区域的温度进行有效控制。机头压力增大，会使产率降低。机头中应安置压力传感器监测压力，口型的设计应使机头压力减到最低程度。

混炼胶的加工性能对产率有很大影响，良好的配方设计可以提高产率10%以上。胶料的焦烧时间必须满足最大螺杆转速下安全压出的需要。

2．尺寸稳定性

压出物尺寸稳定性是压出工艺中的又一常见而必须考虑的问题。影响压出胶尺寸稳定性的因素较多，主要可从如下几个方面分析。

（1）牵引装置　压出胶离开压出机时强度较低，一般需用牵引装置接取和运送。该装置包括接取输送带、水浴和导出卷筒等。应正确设计，否则会影响压出胶的尺寸稳定。驱动电机应为变速电动机，能精确调速，使施加于压出胶上的应力保持恒定。充分冷却压出胶，降低温度，使胶料粘度增大，以利尺寸稳定，并达到正常的生胶强度。

（2）控制螺杆转速　压出流量与螺杆转速近似成正比，螺杆转速波动，会引起压出流量波动，从而导致压出胶尺寸发生变化。为此，要求主驱动电动机转速的变化应小于1%。应用直流电机驱动系统，有利于达到控制标准，所用电源电压也应无波动现象。压出机螺杆转速表应安装在控制板上，以便精确监视。为减少操作人员视觉误差，宜采用数字式转速表。转速表的波动可能不十分明显，最好安装速度记录仪，以利监测。

（3）喂料　喂料波动也会使压出机压出流量发生变化。采用均匀胶条、安装电动加料

辊，并对喂料区进行温控，可提高压出流量的均匀性。加料斗中有少量溢流比加料斗缺胶要好些。加料胶条的大小和用量应适当调整，使喂料口积存有小团胶料。

（4）控制温度　温度变化会引起胶料粘度的波动，因而会使压出流量随之发生变化，影响压出胶的尺寸稳定性。压出工艺要求每个温度控制仪对压出温度进行严格控制，维持温度均一，误差±0.5℃。

操作人员应定期检查温度，因为电磁线圈和泵有时会失效。

（5）混炼胶　混炼胶的配方设计和胶料的均匀性对压出流量和压出胶口型膨胀有很大影响。压出一种新胶料时，如果流量或口型膨胀发生变化，那么说明胶料工艺性能已发生了变化，或胶料批量之间的性能发生了变化。

混炼胶可塑度较高，有利于压出，但是大于0.45，则压出后容易发生变形。

对加入胶料和压出胶，均应测定门尼焦烧时间。

3．生热

可以认为压出机大多在绝热条件下或多变状态下工作，生热是个严重问题。因为压出胶的升温可能引起焦烧。

对压出生热影响较大的主要因素有压出速度、螺杆类型、机头压力和胶料配方组分等。为此，降低压出生热的有效措施是降低螺杆转速、调节温度分布、使用弱塑炼螺杆和减少口型中的流动阻碍力。从胶料配方设计来考虑，应适当降低胶料粘度、采用防焦剂和适当的硫

表 7-57　常见压出质量问题及解决方法

质量问题	形成原因	解决方法
压出物不光滑	1.温度低，表面呈粗细不匀或麻面状	1.提高机头温度
	2.焦烧	2.紧急冷却
	3.牵引运输带速度慢于压出速度	3.提高牵引速度
	4.胶料预热不均或返回胶未掺炼均匀	4.延长热炼时间
	5.压出速度过快，使表面出现皱纹	5.调整螺杆转速
焦烧	1.胶料配合不当，焦烧时间太短	1.调整配方
	2.积胶或死角引起	2.改正口型锥角，定期清除积胶
	3.流胶口太小	3.加开流胶口
	4.机头温度太高	4.降低机头温度
	5.螺杆冷却不足	5.加强螺杆冷却
	6.喂料中断形成空车滑料	6.防止供料脱节
起泡与海绵	1.车速太快	1.调慢车速
	2.原料中水分、挥发物多	2.加强原材料检验
	3.热炼时夹入空气	3.改进热炼操作，采取收敛式螺纹
	4.机头温度过高	4.冷却机头
	5.胎面双层压出时，层与层之间贴合不实	
厚薄不均	芯型偏位	用支架螺旋调整口型或芯型
条痕裂口	1.杂质引起	1.松开口型，让杂质排出
	2.热炼不足	2.延长热炼时间
	3.畸形产品，各部位应力不一致	3.改进口型设计
规格不符合要求	1.宽度和直径符合，但厚度超过	1.提高机头、机身温度
	2.宽度和直径符合，但厚度不足	2.降低机头、机身温度
	3.厚度符合，但宽度不合格	3.调节牵引速度：宽加快、窄减慢，或调整机头温度宽提高、窄降低
	4.宽厚均超过要求	4.提高牵引速度
	5.宽厚均低于要求	5.降低牵引速度
	6.厚度不对称	6.调整口型与芯型

化系统。

4．压出胶粗糙

发生压出胶表面粗糙有两种情况：胶料焦烧和未焦烧。

未焦烧胶料的压出胶表面粗糙是由于夹带了空气或热炼不足。在冷喂料压出机中，这两个原因都与螺杆设计和螺杆转速有关。因此，调节温度分布或改变螺杆设计，以提高塑化程度，都能解决这一问题。在热喂料压出机中，将胶料在开炼机上补充热炼即可奏效。研究表明，胶料可塑度在0.25以上，可防止压出胶表面粗糙。

提高口型内表面光洁度、增加口型流道的长度，也都能减少压出胶表面粗糙度。

此外，还有其它压出工艺质量问题，可大致归纳如表7-57所示。

二、安 全 操 作

压出安全操作注意事项如下。

① 在装卸机头和安放口型时严禁开动机台。

② 填料时，必须集中注意力，规定手不得伸入加料口内，遇到积料停滞时，应该用木棒推塞。如果有条件的话，应采用外辊式自动填料装置。

③ 装卸机头时，脚要叉开，双手抱稳机头，要待机头螺丝拧上几转后，方可松手。

④ 使用多档变速压出机，在调速时不得开车。

⑤ 用蒸汽加热机头时，要慎防沸水溅出伤人。

⑥ 压出机操作场所要有良好的通风，排气及除尘设备。

主要参考文献

〔1〕 金子秀男，"增补应用ゴム加工技术12讲"，89，大成社，东京．昭和56年。

〔2〕 Harry Long, Lambright, A. James, "Basic Compounding and Processing of Rubber", ACS Rubber Division, Akron, Ohio, 1985。

〔3〕 周彦豪著，《聚合物加工流变学基础》，348页，西安交通大学出版社，1988年。

〔4〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，295页，化学工业出版社，1984年。

〔5〕 陈耀庭主编，《橡胶加工工艺》，175页，化学工业出版社，1982年。

〔6〕 江波，橡胶技术与装备，(3)，5(1984)。

〔7〕 Goettler, L. A., Rubber Chemistry and Technology, 52, (4), 838(1979).

〔8〕 Johnson, P. S., Rubber Chemistry and Technology, 56, (3), 575(1983).

〔9〕 Gerd Capelle, Rubber World, 189, (6), 26(1984).

〔10〕 Gerd Capelle著，江畹兰译，橡胶译丛，(4)，87(1984)。

〔11〕 Е. Г. 沃斯特罗克努托夫等著，周彦豪等译，《生胶和混炼胶的加工》，307页，化学工业出版社，1985年。

〔12〕 Raymond Christry著，赵启元译，橡胶译丛，(4)，65(1982)。

第八章　涂胶和浸胶

涂胶和浸胶都是橡胶的基本工艺，主要用于纺织物挂胶。

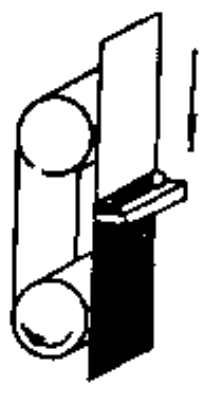
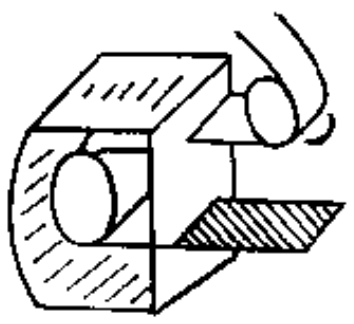
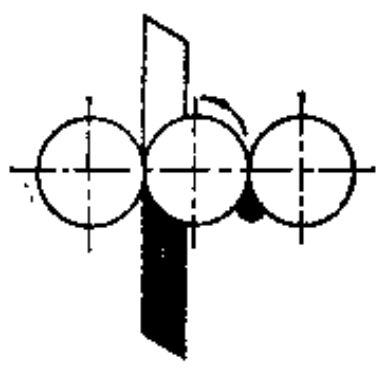
涂胶和浸胶是橡胶工业史上出现最早的工艺方法，远比塑炼为先。哥伦布最早登上美洲大陆时，发现印第安人使用的胶布水筒即是用最简单的涂胶或浸胶方法制取的。1823年，英国人建立的世界上第一个橡胶厂，生产了防水胶布，其生产方法也是采用有机溶剂溶解橡胶制成胶浆，然后涂于纺织物上。随着工业技术的发展，装备的不断改进和电子技术的应用，涂胶和浸胶日趋完善，它已成为现代橡胶工业的一项重要的工艺方法。

涂胶和浸胶虽然都用于纺织物挂胶，但是由于两者的目的不同，所用的设备和操作方法也不相同。涂胶是将胶浆涂覆于织物的表面，以获得一定厚度的胶层（如覆胶厚时，可连续涂覆多次）。它可作为压延贴胶前的底涂加工，也可作为胶布的加工，尤其是在制造细薄的胶布时。因为其覆胶层很薄（一般在0.3mm以下），而且要求表面光滑、厚度均匀。

目前全部采用涂胶工艺的主要有以下三种情况。

①　胶层要求很薄（0.15mm以下），又要求有较高的耐透气与耐透水性时，要用涂胶法多次涂胶（每次涂层厚度为0.05mm）。例如锦纶薄胶布的加工，胶层厚度要求不大于

表 8-1　涂胶、浸胶和压延的工艺特性

工艺方法	原　　理	示　意　图	半成品特性及应用
涂胶	膏状料通过刮刀对织物的压力而被涂于织物表面并部分渗入织物组织		单面上胶每次上胶厚度仅0.05mm；可作压延贴胶前的底涂加工；如不与压延操作结合使用，则需连续涂复多次，主要用于胶布加工
浸胶	织物经过浸液槽，使胶乳或胶浆浸入织物组织		一次完成双面上胶；由于胶浆粘度小，因此一次上胶量小，所得涂层薄；主要作为底涂，以增加涂胶层与织物的粘性
压延	利用压延机辊筒间压力将胶料贴于布面或擦入纤维孔隙中		一次附胶厚度高；不使用溶剂，上胶后不需要干燥处理；用于帘线及帆布的贴胶和擦胶

0.08mm，就必须用涂胶方法。

② 某些织物本身强度较小，经不起压延操作时的加工。

③ 有些场合，配方或工艺不允许使用压延法时，也得采用涂胶；或用于织物压延贴胶前的底涂加工（打底一般为单涂，也有涂2～3次的），以弥补贴胶对纤维渗透不足。

浸胶是将胶乳或胶浆浸渗入织物组织中，使织物纤维附上胶层。但由于所形成的胶层很薄，浸胶一般只作为压延贴胶前的底涂加工，以提高胶料与织物之间的粘着性。

此外，压延也是制取胶布的工艺方法之一。作为橡胶制品结构部件的胶布，如所需胶层较厚时，则以压延机贴、擦挂胶为宜。

涂胶、浸胶和压延所用的设备、操作方法各不相同，目的也不完全一样。其基本特点和区别如表8-1所示。

本章仅介绍纺织物涂胶和浸胶。

第一节 溶剂胶浆

溶剂胶浆（简称胶浆）是指由生胶或胶料与有机溶剂混合后制成的浆状物。它的用途很广泛，除了用作织物的涂胶、浸胶材料外，还可用作胶粘剂和用来制造薄膜浸渍制品等。

溶剂胶浆视具体应用不同而分成两种：一种是不硫化型，主要涂于电气绝缘胶布和医用橡皮膏或其它需要长期保持粘着性的纺织物；另一种是涂胶后需要进行硫化的，如雨衣布胶浆。

从胶体化学观点看，胶浆是一种橡胶的胶体浓溶液，其中作为溶质的橡胶分子以1～100μm大小的颗粒分散于溶剂中，它与普通的胶体处于同一种粒子大小范围之内，所以具有胶体的一切特征。

橡胶溶解是橡胶和溶剂分子互相扩散的过程。这个过程的规律是溶剂分子迅速向橡胶分子中扩散，线型橡胶分子大量吸收溶剂分子，体积增大，呈现溶胀状态。经过一定时间后，橡胶分子链的间隙变大，分子链间吸引力减小，最后溶解分散于溶剂之中，成为橡胶溶液。

涂胶工艺对胶浆的要求是：

① 分散均匀、性质稳定，在存放过程中粘性、粘度和浓度变化较小；

② 无配合剂沉淀及硫黄析出等现象；

③ 对纤维的渗透性大，在纤维中的扩散能力强，与纤维表面的结合力强；

④ 不易早期硫化或呈凝胶现象；

⑤ 所用溶剂应用橡胶及配合剂呈化学惰性，对人体无毒或毒性极小。

一、胶浆用溶剂

橡胶是高聚物，溶解于有机溶剂时，由分布在溶剂中的链状分子组成聚合物溶液，这种单个链状分子的大小为1～100μm，所以它们与低分子溶液有所不同。

（一）对溶剂的要求

制备橡胶胶浆所用的溶剂应该具备的条件如下。

（1）溶剂与生胶之间的互溶性　制备胶浆用的溶剂必须与生胶有互溶性。应该根据“同类相溶”或“相近相溶”的原理，非极性溶剂对非极性橡胶（如天然橡胶、丁基橡胶）有良好的溶解性；极性溶剂（如酮、酯）对极性橡胶（如丁腈橡胶、丁基橡胶、聚丙烯酯橡胶等）有良好的溶解性。

溶解度参数S. P. 值是衡量橡胶与溶剂互溶性的一个重要参数，橡胶的S. P. 值与溶剂的S. P. 值愈接近，互溶性就愈好。因此，可根据S. P. 值来选择溶剂。只要两者的S. P. 值之

表 8-2 常用溶剂的S.P.值

溶　剂	S.P.值	溶　剂	S.P.值	溶　剂	S.P.值
丙烷	6.0	甲苯	8.97	1,2-二氯乙烷	9.96
庚烷	7.48	二甲苯	8.83～9.03	乙酸乙酯	9.10
汽油	7.8～8.1	苯	9.22	丙酮	9.74
松节油	8.1	苯乙烯	9.3	甲乙酮	9.56
环已烷	8.1	氯仿	9.3	乙醇	12.97

表 8-3 橡胶常用溶剂分类表

类别	溶 剂 品 种	适　用　胶　种
脂肪烃类	溶剂汽油、环已烷、庚烷等	天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶等
芳香烃类	苯、甲苯、二甲苯等	天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶-26
氯化烃类	氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、氯苯等	天然橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯醚橡胶
醇类	甲醇、乙醇、正丁醇	主要用于天然橡胶
酮类	丙酮、环已酮、甲乙酮	氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、氟橡胶-26
酯类	乙酸乙酯、乙酸戊酯	氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、氟橡胶-26
醚类	乙醚、四氢呋喃	聚氨酯橡胶
其它类	二硫化碳、松节油	天然橡胶和合成橡胶（丁腈橡胶除外）

表 8-4 各种橡胶的适用溶剂

胶　种	适　用　溶　剂	胶　种	适　用　溶　剂
天然橡胶	溶剂汽油、苯、甲苯、二甲苯	丙烯酸酯橡胶	甲苯、二甲苯、甲乙酮、丙酮、乙酸乙酯
异戊橡胶	溶剂汽油、苯、二甲苯	氯磺化聚乙烯橡胶	苯、甲苯、乙酸乙酯
丁苯橡胶	溶剂汽油、庚烷、二甲苯	氯醚橡胶	氯苯
丁腈橡胶	苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮、丙酮	聚氨酯橡胶	乙酸乙酯、丙酮、丁酮、四氢呋喃
氯丁橡胶	苯、二甲苯、丙酮、乙酸乙酯、乙酸戊酯/汽油	三元乙丙橡胶	汽油
丁基橡胶	已烷、庚烷、四氯化碳	硅橡胶	苯、二甲苯
顺丁橡胶	苯、汽油	氟橡胶-26	丙酮、混合酮、乙酸乙酯、甲苯
聚硫橡胶	芳香烃、氯化脂肪烃、氯化芳香烃、硝基烷	亚硝基氟橡胶	三氯三氟乙烷、过氟环醚、过氟丁三胺

差小于1.3～1.8，一般都能互相溶解。常用溶剂的S. P. 值如表8-2所示。

各种橡胶的适用溶剂见表8-3和表8-4。

（2）挥发速度适当　胶浆中的溶剂应能在室温下以一定的速度蒸发。工业上应用胶浆时，必须使溶剂完全蒸发，否则要导致硫化时的发泡起孔。蒸发速度应适应生产条件，如果太慢，则干燥时间长，影响产量；如果太快，会使胶浆表面温度下降，很快达到露点，析出水分，在胶层表面结成薄膜，阻止内部溶剂进一步挥发，使胶膜硫化呈海绵状。

各种溶剂在空气中的挥发速度如图8-1所示。

使用不同组分挥发速度范围较宽的混合溶剂可以防止蒸发过快的缺点。

溶剂的蒸发速度决定于蒸汽压、蒸发潜热，另外也受空气湿度、温度、加热条件等因素

表 8-5 几种橡胶常用溶剂的汽化热及沸点

溶　剂	苯	正已烷	正庚烷	正辛烷	甲　苯	四氯化碳
汽化热，J/g	393.6	330.8	—	—	347.5	247
沸点，℃	80.2	68.7	98.4	125.6	110.8	61.2

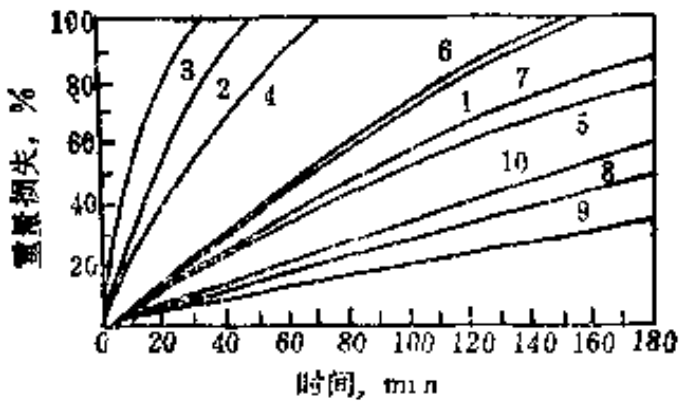


图 8-1 溶剂挥发曲线

1—汽油；2—苯；3—乙酸乙酯；4—甲苯；5—乙酸丁酯；6—碳酸二乙酯；7—乙酸戊酯；8—丁醇；9—杂醇油；10—水

的影响。几种橡胶常用溶剂的汽化热、沸点及不同温度下的蒸汽压见表8-5及表8-6。

（3）化学稳定性良好　胶浆所用之溶剂应对橡胶呈化学惰性，即在胶浆制造过程中保持稳定。汽油和苯有很好的稳定性，而某些卤化烃类溶剂则很不稳定。

（4）毒性小　因为溶剂的挥发性大，对操作者来说又是直接接触的，因此要避免使用对人体危害性大的溶剂；另外，改善车间通风设备，使空气中的溶剂气体浓度不超过规定范围也是必要的。根据毒性试验证明，当空气中的毒性溶剂气体分子浓度为 5～6mg/L 时，则会引起剧烈中毒。

表 8-6 各种溶剂在不同温度下的蒸汽压

单位：kPa

温度，℃	0	20	40	60	80	100	120
苯	3.60	10.0	24.13	52.33	100.52		
正已烷	6.05	16.0	36.76	75.73	141.59		
正庚烷	1.53	4.75	12.27	27.85	56.88	106.02	
正辛烷	0.39	1.33	4.11	10.33	23.30	47.17	86.18
甲苯	0.92	2.97	7.88	18.60	38.62	71.62	
氯仿	8.13	21.33	48.85	98.6			

以汽油来说，成分中所含芳香烃愈多，则对人体健康的影响愈大。供橡胶工业应用的汽油，其芳香烃含量以不大于3%为宜。但与其它橡胶溶剂相比，则汽油的毒性应该说是最小的，倘若以工业汽油的毒性指数为“1”，则各种溶剂的相对毒性指数如下：

工业汽油	1	二硫化碳	4.00	二氯乙烷	3.00
二甲苯	3.50	三氯甲烷	2.62	三氯乙烷	5.20
环已烷	1.05	甲苯	4.80	工业纯苯	3.50

为了保障职工的健康，国家对室内空气中溶剂蒸汽的最高允许浓度作出了如下限定：

溶剂	极限浓度，mg/L	溶剂	极限浓度，mg/L	溶剂	极限浓度，mg/L
乙醇	1.0	二甲苯	0.1	三氯乙烷	0.05
乙醚	0.3	苯	0.1	二氯乙烷	0.05
二级汽油	0.3	甲苯	0.1	四氯化碳	0.01
丙酮	0.2				

（5）吸湿性小　溶剂中所含水分会影响胶布质量，所以吸湿性宜小，这取决于水和溶

剂的互溶度。常用橡胶溶剂与水的互溶度的大小顺序为：汽油<二硫化碳<苯。

（6）可燃性小　橡胶溶剂系易燃、易爆的有机化合物，所以从安全生产角度来考虑应该掌握它们的易燃特性，防止由起火燃烧和爆炸造成的损失。代表溶剂可燃性的三项指标是闪点、着火点和自燃点。

当空气中溶剂蒸发浓度达到某种范围（即爆炸上限与爆炸下限之间的范围）时，任何火种都可引起爆炸，但是这种浓度范围对于不同溶剂来说也是不同的。表8-7是常用溶剂的着火点、闪点、自燃点和爆炸范围。

表 8-7　几种常用溶剂的着火点、闪点、自燃点和爆炸范围

溶剂名称	着火点 ℃	闪　点 ℃	在空气中的自燃点，℃		爆　炸　范　围			
					按溶剂蒸汽在空气中的容积浓度，%		按溶剂蒸汽在空气中的重量浓度，mg/l	
			在玻璃上	在铜板上	下限	上限	下限	上限
汽油	61～73	<－25	—	—	1.2	7.0	—	—
苯	－8	－13～10	580	649	1.4	9.5	1.5	8.0
二甲苯	25	—	553	649	1.0	5.5	1.0	5.5
二氯乙烷	不着火	—	不着火	不着火	—	—	—	—
二硫化碳	－30	—	—	150	—	—	1.0	4.5

（二）几种常用的橡胶溶剂

1．汽油

汽油是橡胶工业应用最广的溶剂。它的优点是价廉、易得、毒性小、化学稳定性好；缺点是溶解速度较慢。用分馏方法从石油原油中直接蒸馏出来的汽油为直馏汽油；重油（经提取汽油后的）裂解而得的汽油称为裂化汽油。以上两种汽油都是粗制品，其中裂化汽油含不饱和烃较多，对人体健康危害较大，故工业上作为溶剂使用的汽油需经化学处理，以除去此种不饱和烃、硫化物及其它杂质等。汽油的主要化学组成为烷烃、环烷烃和芳香烃，具体组分随原油产地而异，一般沸点低于150℃的汽油中约含烷烃60%左右、环烷烃30%、芳香烃3～10%。

表8-8列出了常用橡胶溶剂的性质。

汽油按用途可分为航空汽油、车用汽油（车用汽油因含四乙基铅而不适合于橡胶工业使用）与工业溶剂汽油等品种，它们的品质也各不相同。橡胶溶剂汽油主要用于溶解胶料和调制胶浆，所以要求它具有良好的溶解性能；又因这种胶浆需在一定时间内干燥，故又要求它有一定的挥发速度。为了保障操作人员的健康，汽油的芳香烃含量应低于3%。汽油的挥发性能决定于馏程范围和沸点之高低。沸点范围最好为80～130℃（目前供橡胶工业使用的120号汽油的沸程为80～120℃）。这样，既在工艺上有足够快的干燥速度，又可以防止因挥发过快而在表面结膜。此外，胶浆用汽油的挥发速度还应该与产品种类、操作温度、设备和技术条件等相适应。凡是操作温度低、生产过程快的，应采用挥发速度快的汽油；反之，操作温度高、生产过程慢的，可采用挥发速度慢的汽油。挥发太快，会造成过多的挥发损耗，并由于干燥太快，使胶浆难以贮存，且影响附着力。挥发太慢，则使涂胶后不能快速干燥，以致在硫化时造成气泡，胶鞋产品中的弹帮，常常是由这种原因造成的。

2．苯

芳香烃碳氢化合物类溶剂的溶解能力普遍优于脂肪族，苯是其中的代表，它对大多数橡

表 8-8 常用橡胶溶剂的性质

溶　剂	相对密度	沸点，℃	相对挥发速度①	溶解度参数	氢结合参数
丙酮	0.791	56.2	1160	10.0	10.0
四氯化碳	1.595	76.8	1280	8.6	0
环已烷	0.778	80.8	720	8.2	0.09
乙酸乙酯	0.902	77.2	615	9.1	1.0
汽油	0.755	80～160	—	—	—
正庚烷	0.685	98.0	386	7.4	0.09
正已烷	0.678	66～69	1000	7.3	0
乙酸甲酯	0.935	57.2	1180	9.6	1.0
甲乙酮	0.806	79.6	1572	9.3	0.64
二氯乙烷	1.327	40.0	2750	9.7	0.09
甲苯	0.865	110.6	240	8.9	0.09
三氯乙烷	1.464	86.9	620	9.3	—
二甲苯	0.865	140.0	68	8.8	0.09

① 以乙酸丁酯的挥发速度作100。

胶都有良好的溶解性，特别对于丁腈、氯丁等极性橡胶更为有效。但是它的毒性也比较大，所以橡胶工业中尽可能避免使用。另外苯的结晶温度较高（5.4℃），用苯制备的胶浆，在冬季存放或运输时极易冻结。

3．氯化烃

脂肪族氯化烃对橡胶也有良好的溶解能力，且不易燃烧，有利于保障安全生产，但它们都具有毒性，化学上不稳定。此类溶剂中的二氯乙烷是廉价品种，溶解性能好，但要分解出氯化氢，影响胶浆的粘性，与少量乙醇并用可以增大它的稳定性。四氯化碳对丁基橡胶来说是一种良溶剂，但它价格高昂，所以很少采用。

4．混合溶剂

在橡胶工业中有时采用几种溶剂的混合体系，这在使用芳香烃类溶剂的丁腈和氯丁胶浆中比较常见。采用混合溶剂一般是为了达到以下一些目的。

① 降低芳香烃溶剂单用体系的毒性　往往将芳香烃溶剂与脂肪烃溶剂并用，这样既可以减少对人体的危害，又不致影响与橡胶的相溶性。例如氯丁橡胶常采用苯与甲乙酮组成的混合溶剂。在苯里混以乙酸乙酯也可起到同样的作用。

② 防止以芳香烃为溶剂的胶浆在低温下冻结　如前所述，以苯或其它芳香烃为溶剂的胶浆在0℃以上就开始冻结，而采取混合溶剂体系则可弥补这一缺点。例如以甲苯:乙酸乙酯:汽油(1:1:1)为溶剂的氯丁胶浆，可在－40℃使用。在纯苯中加5%的二甲苯也可达到同样目的。

③ 增进橡胶在某种溶剂中的溶解能力　最典型的例子是氯丁橡胶在乙酸乙酯中的溶解速度不快，但乙酸乙酯中加入若干脂肪烃溶剂（尽管脂肪烃不能溶解氯丁橡胶）后，溶解能力反而大大提高。又如环已烷不能溶解氯丁橡胶，但由85%环已烷与15%甲苯组成的混合溶剂则能快速溶解氯丁橡胶。

④ 降低胶浆粘度　可加入少量其它溶剂，例如若嫌天然橡胶汽油胶浆的粘度太高，可加入少量乙醇，可获稀释效果。

在考虑混合溶剂的组成时，必须掌握良溶剂蒸发速度低于非良溶剂蒸发速度的原则。例

如对氯丁橡胶来说，酯类为良溶剂，脂肪烃为非良溶剂。若采用乙酸乙酯与已烷组成的混合溶剂，由于已烷的挥发点低于乙酸乙酯，所以已烷挥发掉后，留下的乙酸乙酯与氯丁橡胶有良好的相溶性，可以保证胶浆光滑均匀；反之，若乙酸乙酯以乙酸甲酯代替，那么，由于乙酸甲酯的挥发先于已烷，留下的已烷与氯丁橡胶相溶性不佳，结果很容易造成相分离，出现胶浆结团以致难于操作。

适用于丁腈橡胶的几种混合溶剂体系见表8-9。

适用于氯丁橡胶的混合溶剂体系见表8-10。

橡胶溶剂如汽油、苯均系易燃易爆物品，大量贮藏时应专门建造地下油库。

表 8-9 丁腈橡胶的混合溶剂体系

双组分①		%	三组分		%
1	甲 硝基甲烷或硝基乙烷	10～30	1.	氯甲苯	10～20
	乙 苯、甲苯或二甲苯	90～70		硝基乙烷	10～20
				苯	80～60
2	甲 二氯乙烷	10～30	2.	二氯乙烷	10～20
	乙 苯、甲苯或二甲苯	90～70		氯苯	10～20
				甲乙酮	80～60
3	甲 苯或氯苯	10～30	3.	乙酸丁酯	$33\frac{1}{3}$
	乙 甲乙酮或丙酮	90～70		氯苯	$33\frac{1}{3}$
				丙酮	$33\frac{1}{3}$
4	甲 硝基乙烷	10～30	4.	二氯乙烷	10
	乙 甲乙酮	90～70		甲苯	10
				苯	80
5	甲 氯苯或氯甲苯	10～30	5.	1-硝基丙烷	25
	乙 苯、甲苯或二甲苯	90～70		丙酮	50
				苯	25
6	甲 氯甲苯	10～30			
	乙 二异丙酮	90～70			

① 双组分由甲、乙中各选一个组成。

表 8-10 氯丁橡胶的混合溶剂体系

甲组分	乙组分	甲组分所占体积%（范围）	甲组分	乙组分	甲组分所占体积%（范围）
丙酮	环已烷、已烷或庚烷	30～ 60	乙酸乙酯	已烷或环已烷	35～ 80
甲乙酮	已烷	30～100	苯、甲苯	已烷、乙酸乙酯	40～100
苯	甲乙酮	30～100	环已烷	乙酸乙酯	66
甲基异丁基酮	已烷	30～100			

二、橡胶的溶解

1．橡胶溶液的胶体性质

如前所述，橡胶在溶剂中构成的溶液与一般低分子溶液的差别在于作为溶质的橡胶分子比一般溶液中的溶质粒子大的多，这是因为尽管橡胶大分子在塑炼过程中达到切断破坏，但

其大小仍达1～100μm，与胶体粒子处于同一范围之内，因此具有胶体的一切特性。

2．橡胶的溶解过程

橡胶的溶解可以看作是橡胶和溶剂分子相互扩散的过程。由于大分子扩散的速度不同，在第一阶段小分子溶剂分子迅速向橡胶大分子中扩散，而大分子渗入小分子溶剂的速度缓慢，此时线型橡胶分子大量地吸收溶剂剧烈地增加体积，因而形成溶胀。甚至在聚合物内已经扩散进去大量溶剂分子时，细长柔韧的橡胶分子还能够长期维持原来的形状。经过一定时间后，橡胶链状分子的空间间隙变的很大，它们之间的联系消失而与溶剂的混溶迅速增加，从而进入了第二阶段，即从溶胀转变到与溶剂完全混合的阶段。

3．决定橡胶溶解度的因素

决定橡胶在溶剂中溶解度和溶解速度的因素包括溶剂性质（即橡胶与溶剂的相溶性）、生胶的可塑性、溶解温度和溶解方法。

关于橡胶与溶剂的相溶性见表8-3和表8-4。

生胶的可塑度对它的溶解度有重大影响，可塑度愈高愈容易溶解，而且溶解速度也愈快，能生成均匀的胶浆溶液，因此制备胶浆用的生胶应该进行塑炼，而且要达到一定的可塑度（一般为0.35）。

提高温度可以使溶解过程易于进行，并加快溶解速度，但为了避免胶浆在制备过程中自硫，实际上并不采取加温措施。

溶解应该采用动态方法，即在不断搅拌下进行。

三、胶浆的配方原则

胶浆的配方可根据制定胶料配方的一般原则制定。但由于在胶浆成分中含有溶剂，因此在制定配方时应注意以下各点。

① 生胶及配合剂应纯净而不含杂质。

② 相对密度大的填料容易沉淀，导致胶浆分层，一般不宜采用。如需配入时，加入三乙醇胺、油酸等，则可防止填料沉淀。

③ 配方中应加入表面活性物质，如硬脂酸、油酸（用量可在3%以下），以增加橡胶和溶剂的湿润程度，利于橡胶在溶剂中的溶解。

④ 为了避免胶浆在停放过程中硫黄结晶析出，硫黄用量应控制在3%以下。室温下硫黄在生胶中的溶解度仅1%，随着温度的上升，溶解度剧烈增大，但温度下降后又结晶析出。一般在胶浆制作过程中，温度通常为50～55℃。为了减少硫黄结晶倾向，可采用沉淀硫黄，但这种硫黄价格较贵。

表 8-11 胶浆浓度的控制

胶浆状态	胶料与溶剂之比
膏状	溶剂重量小于胶料重量
浆状	1:1.2～1:3.3
稀液状	1:6～1:10

⑤ 为了增大胶浆和纤维的粘着力，应配用0.5～2份松香、松香衍生物或古马隆树脂，这对合成胶浆来说更为重要。

⑥ 胶浆的粘度应该根据工艺要求而通过溶剂来调节，橡胶在溶剂中的浓度（以重量比表示）依需要而定。胶浆状态一般有三种（见表8-11）。

涂胶用胶浆的胶料与溶剂之比的范围为1:1.2～3。

⑦ 如果胶浆浓度不能降低，而希望其粘度减小以利涂胶工艺，则可以加入少量（用量

为溶剂容积的0.1～0.3%）非溶剂，如醇类等。

⑧ 胶浆贮存时，不得发生早期硫化和结块现象。

胶浆配方例1：胶面鞋中底布用胶浆

天然橡胶	100	锌钡白	5
硫黄	2.3	松香	2
促进剂M	0.7	碳酸钙	106
促进剂D	0.35	合计	222.55
促进剂DM	0.2	含胶率	45%
氧化锌	5	胶料与汽油之比	1:1.2～1.4
硬脂酸	1		

胶浆配方例2：耐油橡胶密封制品用胶浆

丁腈橡胶—18	100	炭黑	50
氧化锌	5	邻苯二甲酸二丁酯	22
硫黄	1.8	合计	183.85
促进剂	1.8	含胶率	54%
防老剂	1.75	胶料与苯之比	1:1.2
硬脂酸	1.5		

胶浆配方例3：防雨胶布用胶浆

天然橡胶	70	防老剂H	0.5
丁苯橡胶	30	炭黑	15
硫黄	1.6	陶土	64.06
促进剂DM	1.4	红车油	5.6
促进剂TMTD	0.34	石蜡	1.5
氧化锌	4	合计	198.90
硬脂酸	3.5	含胶率	50%
防老剂D	1.5	胶料与汽油之比	1:1.3～1.8

四、溶剂胶浆的制备

1．胶料的准备

生胶和配合剂按配方规定进行塑、混炼，生胶经塑炼后易于膨胀和溶解，混炼要力求分散均匀，特别需要注意的是应小心控制胶浆的受热历史，以免胶料发生早期硫化及结块。为了加速溶解，混炼胶先出成5～7mm厚薄的胶片，冷却后再用切条机切割成面积为 10cm² 左右的薄块。

2．溶胀

橡胶在完全溶解前有一个溶胀过程，所以切好的胶块若在容器内进行静态膨胀，可大大缩短搅拌时间，节省电力。

3．搅拌制浆

先将溶剂总量的约1/3部分放入搅拌机中，搅拌到胶浆在刮铲上流下时均匀而不断开为止。当胶片经过溶胀而开始溶解时，倒入剩下2/3溶剂中的1/4，继续搅拌到无胶块的程度，再把余下的溶剂分2～3次倾入。搅拌总时间要根据胶种和设备搅拌能力而定。用普通搅拌机制浆，天然胶浆约需5～6 小时，合成胶浆则需10小时，但使用强力搅拌机只要 2～3 小时即可。

胶浆在搅拌过程中发出一定热量，为了防止自硫，搅拌机都应装备水冷夹套。此外也可

以通过转速来调整温度，一般说搅拌机容量愈大，转速宜愈慢，以减少升温，降低溶剂的挥发。

在胶料的贮备期较长、硫化速度较快（例如采用超促进剂）或天气炎热、室温较高的情况下，胶浆可采取双组分的形式，即将配方中的促进剂与部分有机溶剂制成悬浮分散液，其它组分则制成胶浆，涂胶前，按比例将两者混合。如果采用液体促进剂，则也可以用单组分体系，即在临用前将液体促进剂加入已经调制好的胶浆中搅拌均匀即可使用。

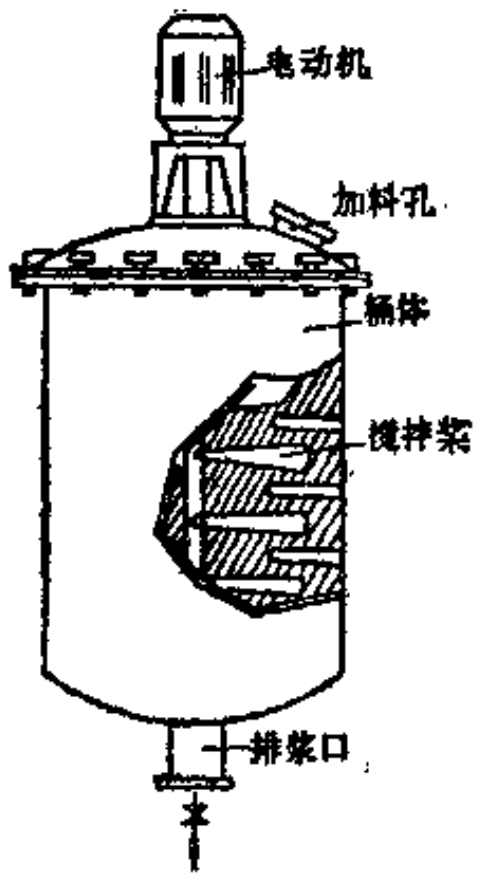


图 8-2　立式搅拌机

4．搅拌机

搅拌机是制备胶浆的专用设备，由溶解槽及搅拌桨构成。它分立式和卧式两大类型。

（1）立式搅拌机　立式螺旋桨搅拌机的构造如图8-2所示。机体为铁板制造的圆筒，内装有推进式螺旋搅拌器，机体上面有铁盖和装料口，机体的下面为排浆口。当桨叶旋转时，把大量胶浆自下向上翻转，然后使胶浆经四周空隙或边缘下落，达到均匀混合。

一般立式搅拌机的桨叶转速为30～40 r/min；有的新型搅拌机则采取高速旋转，并由上下两端安装桨叶，其搅拌效果较高，可以缩短搅拌时间，但必须有冷却水夹套，见图8-3。

专供制造粘稠度很高的胶浆用的特殊搅拌机，在溶解槽内除了搅拌用桨叶外，还配备两个捏和桨叶，具有比普通立式搅拌机大的混合能力，其结构见图8-4。

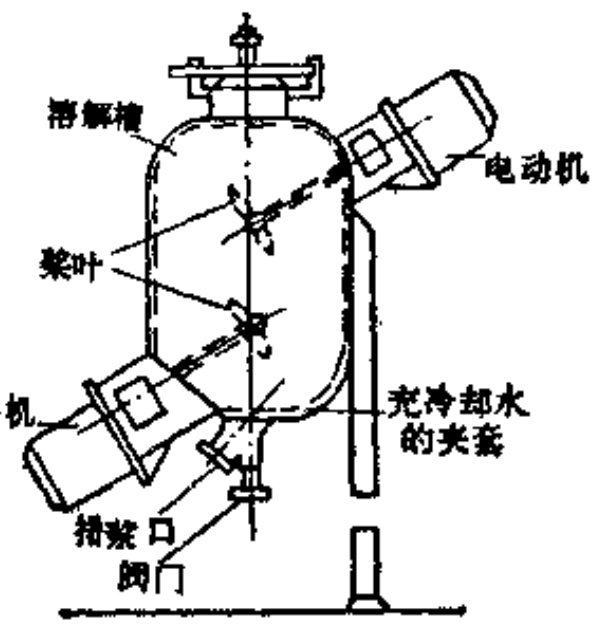


图 8-3　高速立式搅拌机

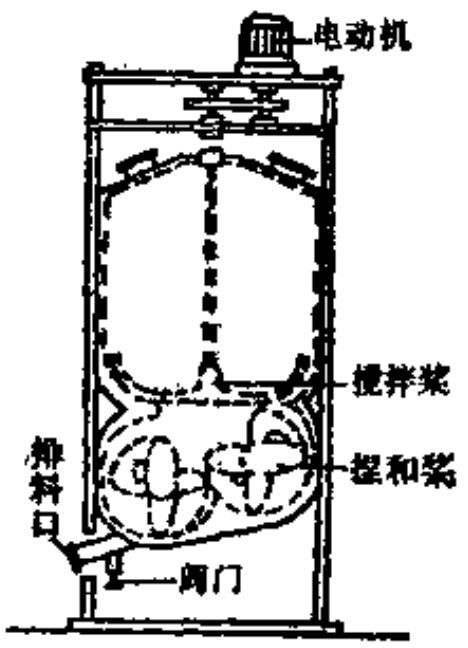


图 8-4　附有捏和桨叶的搅拌机

立式搅拌机的缺点是不易拆洗，适用于色泽固定的胶浆。

（2）卧式搅拌机　溶解槽呈箱形，搅拌桨叶有两个，由两个水平轴位置相同或不相同的轴带动，两个轴用不同的转速从相对方向转动，与立式搅拌机相比，卧式搅拌机的特点是：

① 由于溶解槽可以倾斜，所以卸料方便迅速；

② 清除积胶比较容易；

③ 容量大，最大可达500 L；

④ 桨叶面积大，故搅拌作用强烈，适于稠厚胶浆的制作，制浆周期仅及立式搅拌机之半。

图8-5为卧式搅拌机（两轴水平位置不同的正视图）；图8-6为卧式搅拌机的桨叶形状。卧式搅拌机的二个桨叶转速可以等速，也可以不等速。常用卧式和立式胶浆搅拌机规格如表8-12所示。

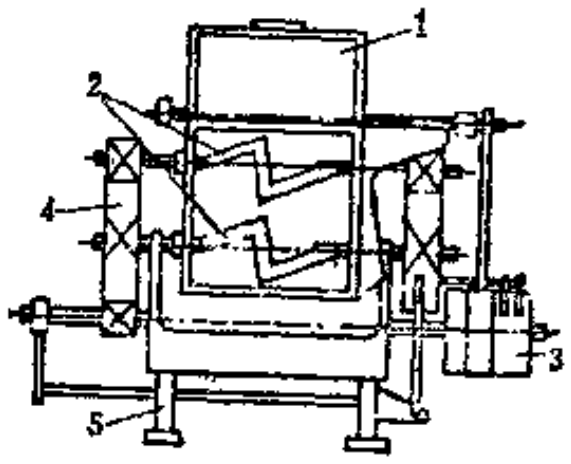


图 8-5 卧式桨叶搅拌机

1—顶盖；2—桨叶；3—传动装置；4—齿轮；5—机架

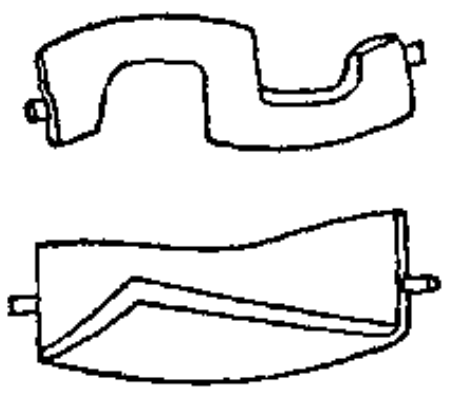


图 8-6 卧式搅拌机的桨叶形状

表 8-12 胶浆搅拌机规格和性能

名 称	有效容积，L	转速，r/min	外形尺寸，mm	电机功率，kW
10 L卧式胶浆搅拌机	10	40(前桨),20.57(后桨)	1130× 782×1300	1
50 L立式胶浆搅拌机	50	70	800× 900×1560	2.2
100 L卧式胶浆搅拌机	100	19.5(前桨),36.2 (后桨)	3563×1120×1020	5.5

（3）对搅拌机的密封要求 打浆时由于桨叶不断转动，加剧了胶浆中溶剂分子的运动，并且导致桨叶与胶浆之间的摩擦生热，使胶浆温度不断提高，结果使溶剂的挥发速度加快，不仅要损失大量的溶剂，而且易使车间内弥漫溶剂蒸汽，影响工人健康，所以要求搅拌设备有良好的密封性能，特别要求桶盖与桶身之间紧密配合。

（4）使用搅拌机的注意事项 主要事项如下：

① 每次装料前，应先检查各部分装置是否正常；

② 在搅拌机开动之前，应先注加少量溶剂，然后开动桨叶，把切好的胶片投入；

③ 顶盖必须盖紧；

④ 必须待胶料搅拌均匀后，才可将剩余的溶剂分批加入稀释；

⑤ 促进剂分散体必须在搅拌结束前半小时加入；

⑥ 搅拌过程中，要做到各部分盖紧，并不让杂质混入；

⑦ 搅拌机维修时，必须先将溶剂吹除；

⑧ 胶浆中若出现结团、结块时，说明搅拌不良，必须继续搅拌；

⑨ 注意勿让轴承油流入溶解槽中沾污胶浆；

⑩ 搅拌机的驱动装置和开关均应装在打浆室外。

五、溶剂胶浆的技术要求及贮藏

对溶剂胶浆的技术要求如下：

① 具有稳定性，在长时间内不凝固；

② 常温下不析出硫黄；

③ 硫化前的粘着力大，硫化后与织物的密着力高；

④ 涂胶时便于扩展涂刮，能形成均匀的涂层，不流出涂胶范围以外；

⑤ 干燥快。

胶浆搅拌完毕后，要经过一段时间的贮藏，才转移到涂胶工段使用。因为从塑炼到搅拌的过程中混进了不少空气，而要排出这些空气是十分缓慢的。在贮存期间，虽然溶剂分子的运动在静态条件下比搅拌时大大减少，但仍有一定挥发，故应贮放在密闭容器中，以防表面结膜。曾对40kg橡胶与汽油之比为1:1.7的胶浆进行测定，如果放在密闭贮浆桶中，每 24 小时的汽油挥发量为250 g；而放在普通铁桶（有盖）中则挥发量这750～1000 g，可见容器密闭条件是很重要的。



图 8-7 水封式贮浆桶的桶盖

1—桶盖；2—水槽外缘；3—水，4—桶体

上述效果比较好的密闭贮浆桶的桶体与桶盖采取水封。桶盖部分的结构见图8-7。

水封式贮浆桶的缺点是启闭桶盖时，水槽内的水容易溅入胶浆中，故可用橡皮或石棉垫圈替代。

第二节 胶乳胶浆

与溶剂胶浆一样，胶乳也可用于织物涂胶。其优点是胶乳本身的浓度较高，可直接作为浆体使用，而不需使用溶剂及长时间制浆过程，另外也不存在溶剂中毒及火灾等问题。但是，胶乳需要有很完善的干燥系统；使用填充剂后，易降低物理机械性能；另外所得胶布表面粗糙不平，且有发硬倾向。

1．原材料与配方

一般以固体含量为30～40%的浓缩胶乳为主体材料，再配入增稠剂与凝固剂，以克服流胶与渗漏现象；加入填充剂，以降低成本；加入表面活性剂，以增进与织物的附着性能；加入防老剂，以提高胶布涂层的老化性能。各种配合剂的典型代表物与用量见表8-13。

表 8-13 涂胶用胶乳常用配合剂及用量

配合剂类别	名　称	用　量	配合剂类别	名　称	用　量
增稠剂（任选一种）	藻酸铵水溶液 甲基纤维素 皂土 酪素	2%（其中藻酸铵量为0.066%）	活性剂	氧化锌	3%
			防老剂	对苯二胺类（如防老剂H）	1～2%
硫化剂	硫黄	1～2%	填充剂（任选一种）	碳酸钙	250%
促进剂	超促进剂（黄原酸盐或二硫代氨基甲酸盐类）	0.25～1.0%		陶　土	300～400%

2．制备

胶乳制备之前，应先制备各种配合组分的水分散体，不能溶于水的，则用氢氧化钾溶解，再加适量酪素。粉状配合剂在制造分散体前还得研磨一定时间，蜡状物则要熔化后再搅拌，液体配合剂则可直接搅拌混入，最后加蒸馏水（锅炉尾气冷凝水也可代用）以调整浓度。一般制备涂胶用胶乳所需之分散体及溶液如下。

25%氢氧化钾水溶液	50%液体石蜡乳化液
10%酪素氨溶液	30%陶土分散液
2%藻酸铵水溶液	50%超促进剂（如PX或ZDC）分散液
15%油酸钾溶液	50%氧化锌分散液

上述各种配合剂分散体必须按配方规定徐缓加入，边加边搅拌，直至均匀为止（约需1小时左右）。

第三节　水　胶　浆

水胶浆亦称人工胶乳或水分散橡胶，系由混炼胶悬浮分散于水中制成，可以代替溶剂胶浆作为涂胶材料。这种水胶浆跟胶乳相同，因不含有机溶剂，所以无失火起燃的危险，也不会导致溶剂中毒，使用上比较安全，成本低廉。

1．原材料选择

水胶浆由混炼胶加入分散剂、增稠剂和保护剂等制成。

水胶浆中含胶量过高会导致分散困难，一般控制在40～60%。混炼胶料的制备与普通胶料无差别，即生胶塑炼后（可塑度应达0.6）与其它配合剂一起混炼。配合原则如下。

①　配方中忌用酸性物质，因为水胶浆的pH值要求在8～10的范围。

②　分散剂（乳化剂）的作用是促使胶料在水中乳化分散，适用的品种有皂化树脂、脂肪酸或树脂酸、油酸、油酸铵、蛋白质等。最典型的分散剂为由油酸7.5份与氢氧化钾2.5份制得的弱碱性油酸钾皂，为乳白色膏状体，其游离碱应小于1%，用量一般应为生胶的10%。

③　增稠剂的作用是增加水胶浆的稠度，使分散体膏化增厚，还有助于分散，便于涂胶加工，一般采用酪素、明胶，用量约为生胶的3.5%。

④　保护剂的作用是防止胶浆凝块，一般使用浓度为5%的氨水，用量为生胶的0.5%以上。

2．各种添加剂的配制

（1）分散剂的配制　制备油酸钾皂时，应先配制氢氧化钾的水溶液，即以250g氢氧化钾溶于310g水中，溶解温度80℃左右。接着确定油酸用量，计算式如下：

$$\text{实际用量}=\frac{\text{配方用量}\times\text{标准酸值}}{\text{测定酸值}}$$

如果油酸的测定酸值和标准酸值相等，则油酸的实际用量为750g。将称量好的油酸倒入开口圆底搅拌机中。搅拌机中配备有两支桨翼，转速为25～30r/min。开动搅拌机再将560g氢氧化钾水溶液慢慢加入，继续搅拌15分钟，得到乳白色膏状体即可。

（2）稳定剂的配制　将350g乳酸（乳黄色粘性颗粒）及30g氨水溶于盛有1000g水的容器中，用玻璃棒搅拌（密闭）即可。

（3）保护剂的配制　在一定量的水中加入5%氨水搅拌而成。

3．炼胶

炼胶在开放式炼胶机上进行，辊筒速比要大（1.3～1.5）。以360mm机台为例，每车容量为20kg。塑炼胶采用M母炼胶，使可塑度达到0.55以上。混炼时先加M母炼胶薄通打三角包，直至光滑为止，放大辊距，一次加入小药（包括氧化锌、防老剂、M以外的促进剂和分散剂，预先在小桶内搅拌均匀）。此时辊温始终控制在60℃左右。待全部混入后，将辊距收紧到1.5mm进行薄通，直至光滑（约需15分钟）为止，再打三角包取下，停放24小时后加硫黄。薄通和三角包共打三次，然后让胶料自然落于底盘中，取下停放15分钟左右，即可进行打浆。

4．加水打浆

仍在开放式炼胶机上进行，机台的底盘呈倾斜状，前低后高，以便倾卸，并设有便于留水的凹下部分。待胶料包上前辊后，即徐徐加入酪素溶液（增稠剂），在投加过程中必须做到均匀，并及时左右切割，加完后再加保护剂。此时胶已开始分散，继续轧炼均匀，然后收紧辊距，使胶（此时已成糊状）集中于辊隙打转，一面继续加保护剂，一面不断用铁耙反复扒匀，最后用铁、将胶糊舀下，盛于桶中（桶中要有少许保护剂，以免粘桶），加水分散过程约需25～30分钟。加水后胶与水的比为1∶1，水量在打浆及稀释时各加入一半。

5．稀释

用制备溶剂胶浆的搅拌机进行，但其转速较快（为50r/min）。稀释过程如下：将已由炼胶机分散好的胶糊倒入搅拌机中，按1∶0.5的比例加入保护剂，搅拌90分钟可达均匀，放出使用，放时要通过滤斗，以清除其中夹杂的结膜块状物。

6．贮放

水胶浆的放置时间不宜过久（不超过48小时），否则将产生沉淀、结膜和分离，所以要做到随用随制。如必须要作长时间停放，应放在搅拌机中，表面覆一层氨水，使用前搅拌数分钟即可。

水胶浆的制造过程实质上是将胶乳凝固的橡胶重新进行分散的过程。众所周知，在胶乳中，一部分非橡胶成分在橡胶粒子上形成一层保护层，而使胶乳得以稳定，在凝固时，橡胶粒子机械地粘附在保护层的表面上。保护层上的非橡胶成分通常是一些吸水性的物质（如蛋白质、皂类等），因此在加水打浆过程中，这些物质发生再水合作用，削弱了橡胶粒子间的粘附作用，同时借助于保护剂的作用使其能再分散于水介质中。其中炼胶机的捏炼作用一方面使橡胶塑化，从而使水分更容易进入橡胶粒子的空隙中；另一方面起了机械搅拌作用，加速分散过程。

水胶浆是一种人工胶乳，它具有和普通胶乳一样的性质和用途。但它是由人工制造的，成本较高，因此只适用于不能取得胶乳或为了某种需要的场合，否则可用普通的胶乳代替。

第四节　纤维材料

纤维材料是橡胶制品的骨架材料，目的在于增加制品的强度并限制其变形。一般情况下，大多数橡胶制品都要使用这种材料。

1．天然纤维

（1）棉纤维　棉纤维的组成主要是纤维素（占90～94%），其次是水分、脂肪、蜡及灰分等。在棉纤维中，主要使用的是纤维长度为25～30mm的优质长绒棉。

棉纤维的基本性能是湿强力较高、延伸率较低、与橡胶粘着性能好，但耐高温性不佳

（在120℃下强力下降35%），强力较低，纤维较粗。在要求强力高的制品中，所需的帘线根数或层数较多，致使制品的重量和厚度增加，造成耐热和耐疲劳性能下降。

棉纤维的粗细度常用“纤度”来表示，其单位是den（旦，每9000m长度纤维所具有的重量克数）。当相对密度一定时，旦数愈大，纤维就愈粗。另一种表示单位为“公支”（即每1g重的纤维所具有的长度米数），支数越大，纤维越细。它们之间的换算关系为：

$$N(\text{公支}) = 9000/\text{den}$$

橡胶工业用的棉纤维织物有帘布和帆布两种。帘布是以合股组成的帘线作经线、用细单纱线作纬线织成的。帘布的主要部分是经线，纬线只起连接经线、使之保持均匀排列的作用。帘布常用作轮胎和胶带的骨架层，其规格用代号表示，例如1098、1070、1040……等。代号的含义是：前两位数字表示单根帘线（经线）具有的强度指标（kg），后两位数字则表示每10cm宽帘布的经线根数。

帆布是由密度相同的经纬线相交织成的平纹布。主要用作胎圈包布、胶管胶带包布、胶鞋布面等，其规格常以经纬线的纱号来表示，例如：21/3×21/4，21/2×21/3等。前面的数字为经线纱号（如21/3即经线是由3根21号单纱组成），后者数字为纬线纱号（如21/4，即纬线是由4根21号单纱组成）。

（2）麻纤维　麻纤维的组成与棉相似，以使用苎麻和亚麻为主，前者主要用于胶管等制品，后者多用于胶带等制品。

麻纤维的主要性能是干、湿强度均较高，伸长率低，初始模数高，相对密度和棉相近。

（3）毛纤维　毛纤维的组成主要为蛋白质，其中以使用羊毛纤维为主。毛纤维主要特点是弹性好，吸湿率高，耐酸性好，但强度低，耐热和碱性较差。主要用于地毯、印刷胶版等。

（4）石棉纤维　这是一种纤维状矿物，橡胶用的石棉纤维主要为温石棉，它是一种含硅酸镁的蛇纹石。石棉纤维的主要性能是绝热、能防火、电绝缘性好、防腐强度高，但耐酸性能较差，主要用于耐热、防火、电绝缘等制品。

2。化学纤维

（1）人造丝　人造丝是利用自然界中的纤维素（如木材、棉短绒等）作原料，经化学处理与机械加工制成的一种纤维。主要品种有粘胶纤维和富强纤维。

人造丝的物理机械性能优于棉纤维，由于纤维细长、高温强力损失较小、耐热性好、导热性好、摩擦小，故使用时生热小，耐疲劳，而且能耐有机溶剂，所以广泛用于轮胎及其它制品中。但人造丝的最大缺点是容易受潮，受潮后强力显著下降。另外，它与橡胶的粘着性差，需经浸胶处理。

人造丝帘布的规格通常有1650den、1650den/2、2200den和2200den/2等几种。

（2）锦纶纤维（又称尼龙）　这是一种合成纤维，用于橡胶工业的有尼龙6和尼龙66。前者是由含6个碳原子的己内酰胺聚合而成，后者是由含6个碳原子的己二胺和6个碳原子的己二酸缩聚而成。

锦纶是橡胶工业目前所用合成纤维中性能最好、用途最广的品种，它最突出的优点是耐磨性好（比棉花高10倍）、强度高（比棉花高一倍多）、耐疲劳性好（比人造丝高7～8倍），适于制造飞机轮胎和载重汽车轮胎。其缺点是变形大、热稳定性差、容易产生热收缩现象。同时，与橡胶的粘着性差，需经浸胶处理，在浸胶时还要经热伸张处理。

锦纶帘布的规格主要有840den/2和1260den/2两种。

（3）涤纶纤维（又称的确凉）　它是由二元酸（对苯二甲酸）和二元醇（乙二醇）经

缩聚成含酯基的一种合成纤维。主要的优点是强度高而伸长小，耐磨性仅次于锦纶，耐冲击性比锦纶高4倍左右。适于制造V带、输送带、输油管等制品。其缺点是强力稍比锦纶低，粘着性差，价格高。

涤纶帘布的规格主要有1000den/2，1000den/3，1100den/2，1100den/3和1500den/2等几种。

（4）维纶（又称维尼纶） 维纶是由乙酸乙烯经过聚合、醇解而制得的一种聚乙烯醇纤维。其主要特点是强度较高，耐酸碱性好，伸长小，粘着性好，成本低，适用于胶管、胶带、胶鞋等制品中使用。其缺点是耐湿热性和耐疲劳性较差，而且发硬，使生产操作困难。维纶帘布的规格主要有维-1(4087den)和维-2(4180den)两种。

（5）B纤维（或称Kevlar纤维） B纤维是一种芳香族聚酰胺，是近年来出现的一种高强度的化学纤维，强度为钢丝的5～6倍，定伸应力为钢丝的两倍左右，而相对密度仅为钢丝的1/4～1/5，因而被称为“有机钢丝”。这种纤维在很宽的温度范围内（从－45～200℃）都能保持十分稳定的机械性能。此外，这种纤维在使用时尺寸稳定性好，耐疲劳，耐腐蚀，不易水解和氧化，而且对橡胶有良好的亲和性。因此，它是目前一种十分理想的骨架材料。

3．玻璃纤维

玻璃纤维（简称玻纤）是由玻璃拉丝制成的，按化学组成可分为：含碱玻纤（含碱量为10～20%）、中碱玻纤（含碱量6～10%）、低碱玻纤（含碱量2～6%）、无碱玻纤（含碱量0.5～2%）及含特种成分的特种玻纤等几类。橡胶工业主要使用无碱和低碱玻纤。其主要成分为二氧化硅、氧化钙、氧化铝、氧化硼及少量的镁、钠、钾的氧化物等。

玻纤具有耐热、强度高、耐腐蚀、绝缘、导热性好等特点，但屈挠性和粘着性很差。在橡胶制品中主要是利用其耐高温及耐化学腐蚀的特性，制造耐高温的胶管，胶布及胶板等制品，也可用作受屈挠较小的骨架层（如带束斜交轮胎的缓冲层等）。

玻璃纤维帘布的规格主要有128N5/0（128公支5股不加捻）和256N10/0（256公支10股不加捻）等两种。

4．钢丝

钢丝是由优质钢(含碳0.63～0.73%、锰0.45～0.6%及少量的硅、硫、磷、铬、镍、铜等成分）经冷拉拔丝（或熔喷）制成。它具有强度大（比棉帘线高14～15倍）、耐热性高、变形小等特点，因此适用于制作大型轮胎、强力输送带等制品。但弹性、耐疲劳性较差，不易与橡胶粘着。为了提高它与橡胶的粘着性，通常要在钢丝表面镀以黄铜（其镀层成分为铜70/锌30）。

钢丝帘线的规格视各种用途而定，如用于胎身层的是由39根单丝捻成，单丝帘线的强力在1.47kN以上，帘线直径为1.16～1.20mm，缓冲层用的是由21根单丝捻成，单线帘线的强力在784.5N以上，帘线直径为0.80～0.90mm。

第五节 织物涂胶

涂胶就是将胶浆（包括溶剂胶浆、胶乳和水胶浆）均匀地涂覆到织物表面的作业过程。根据所用设备不同，涂胶方法可分为刮涂、辊涂、浸涂和喷涂等四种。

一、涂胶设备

涂胶设备主要由涂胶、干燥和卷取等三部分构成。其中上胶部分分刮刀式、辊筒式和浸

槽式等三种类型；干燥部分分热板式和转鼓式两种，也有采用转鼓、热板综合结构的。

常用的涂胶设备主要为刮刀式和辊涂式两大类，其工作原理示意如图8-8和图8-9所示。

两大类涂胶机包括许多种不同类型机种，它们的结构和特征可归纳如表8-14与图8-10，以及表8-15与图8-11所示。

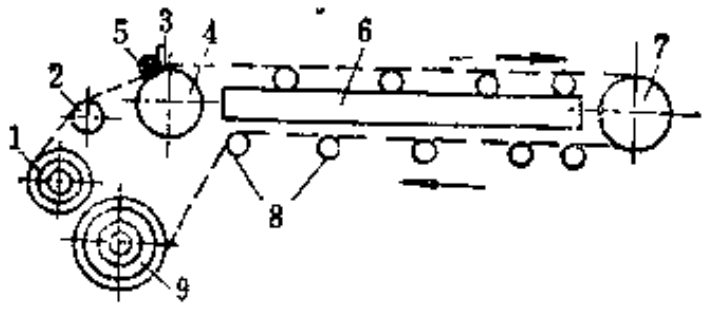


图 8-8　卧式刮刀涂胶机

1—导布装置；2—扩布辊；3—刮刀；4—工作辊；5—胶浆；6—热板干燥台；7—伸张辊；8—支持辊；9—卷取装置

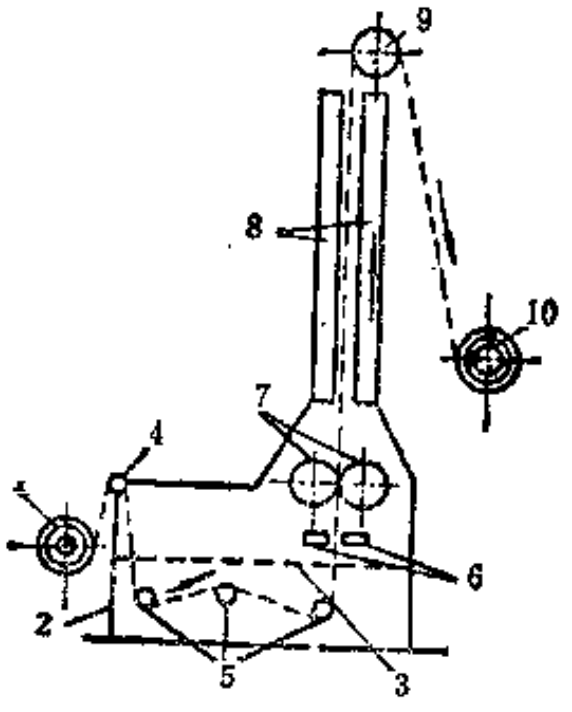


图 8-9　立式浸槽辊式涂胶机

1—导布装置；2—浸胶槽；3—浆液面；4—扩展辊；5—导辊；6—刮刀；7—压辊；8—立式干燥台；9—牵引辊；10—胶布卷取装置

表 8-14　刮刀式涂胶机类型

类　型	特　征	适用范围
溢刀式涂胶机	最常用，历史较长	涂胶量稳定性好，适于高粘度胶浆涂胶
浮动刮刀式涂胶机	设备低廉，操作简便	胶浆渗出少，适于涂底层胶
刀带式涂胶机	介于溢刀式和浮动刮刀式之间的型式	适于易伸长底材的涂胶

表 8-15　辊式涂胶机类型

类　型	特　征	适用范围
同向辊涂机	织物的行进方向和辊筒的转动方向相同，操作简单	适用于低粘度胶浆的涂胶
反向辊涂机	织物的行进方向和辊筒的转动方向相反，结构操作较复杂	高速，适用于粘度变化范围宽的胶浆的涂胶
浸槽辊涂机	织物在胶浆槽中连续浸渍	适用于在低粘度胶浆或胶乳中的浸胶

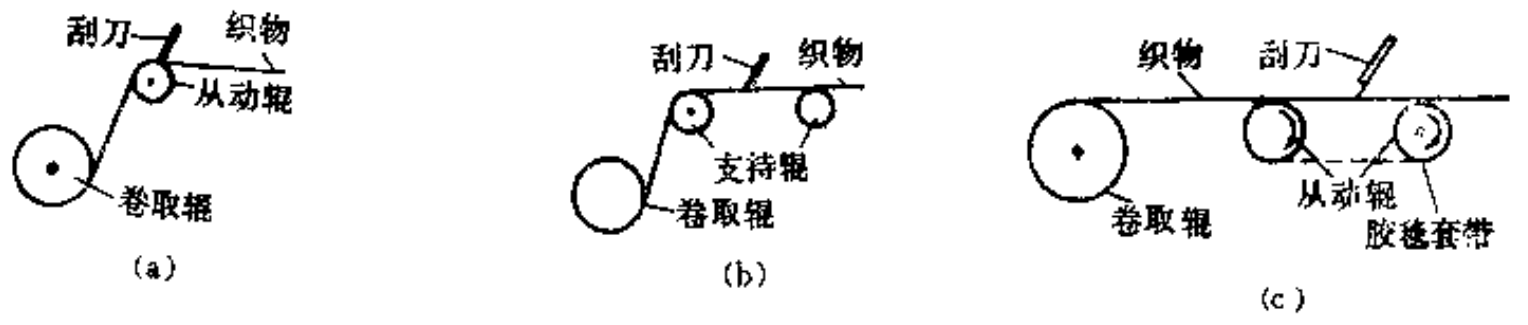


图 8-10　刮刀式涂胶机

（a）溢刀式涂胶机；（b）浮动刮刀式涂胶机；（c）刀带式涂胶机

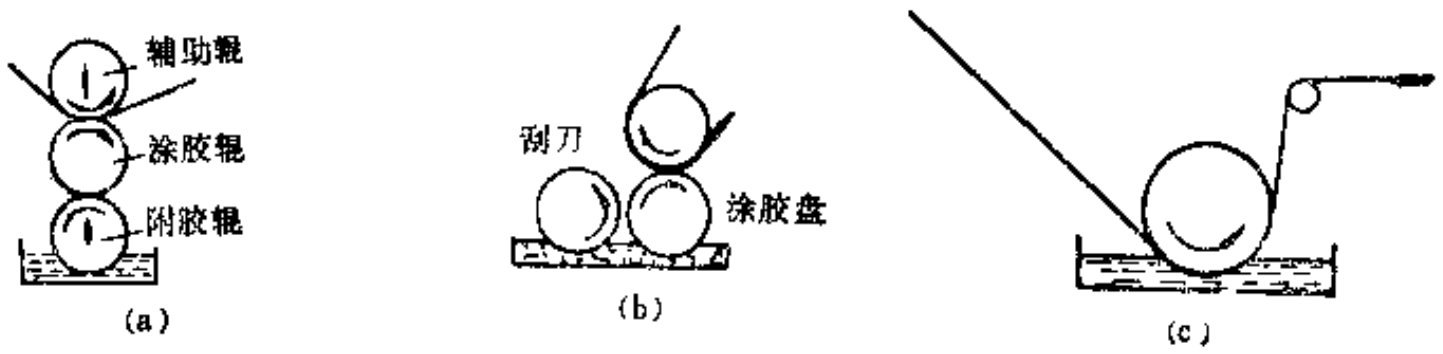


图 8-11　辊式涂胶机

（a）同向辊涂机；（b）逆向辊涂机；（c）浸槽辊涂机

适用涂胶机类型应根据如下条件选择：织物种类、涂胶目的、胶浆粘度，以及涂胶量等。

二、涂胶工艺

（一）坯布整理

待进行涂胶的纺织物必须事先经过整理，使织物符合加工要求。用干燥鼓除去布中所含的水分（5～8%），以保证有良好的密着效果；检查布的长度，并检查有无撕裂或裂缝等情况。此外，在涂胶进行前，应在布端接上引布（或称导布），引布的长度应满足绕过干燥全程一直到固定在卷取装置的木筒上，引布的宽度应与涂胶布料相同。

引布与待涂织物之间可采用缝纫机缝接、胶布条粘接、快干胶浆粘接或铁丝串接。

（二）涂胶

涂胶是将胶浆涂于织物上的主要操作。在操作中应注意精确调整刮刀的位置，使刀和布之间的距离沿着整个织物的宽度都一致，以获得厚度准确而均匀的涂层。涂胶装置的压力、刮刀的接触角、牵引速度等都应根据胶浆浓度和布料的性能进行调节。

根据胶层厚度要求和胶浆浓度来决定涂胶的次数。为增大胶浆在纤维中的渗透能力，第一遍涂胶浓度要小，然后逐次增大，在每次涂胶后要让溶剂充分挥发后再涂下一遍。

薄布作单面涂胶时，最重要的是不要使胶浆透到布的另一面。

1．刮涂

白坯布经过送料辊时，胶浆在刮刀的作用下覆在织物上。最常用的涂胶装置见图8-12。

刮刀的尖端与织物的间隙应该均匀一致；刀的垂直位置可通过手轮来调节；刀的工作面有4～6mm宽的斜棱，这样可使胶浆均匀地分布在织物上。刀的厚度可随加工目的不同而异；刀的钢材应经过淬火处理。刀与辊所成之位置可分四种情况（见图8-13）。

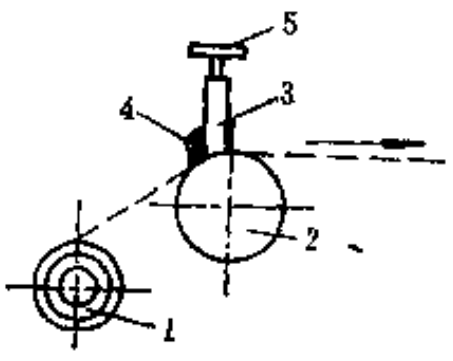


图 8-12　刮刀式涂胶机的涂胶示意图

1—织物卷；2—送料辊；3—刮刀；4—胶浆；5—刀位调节手轮

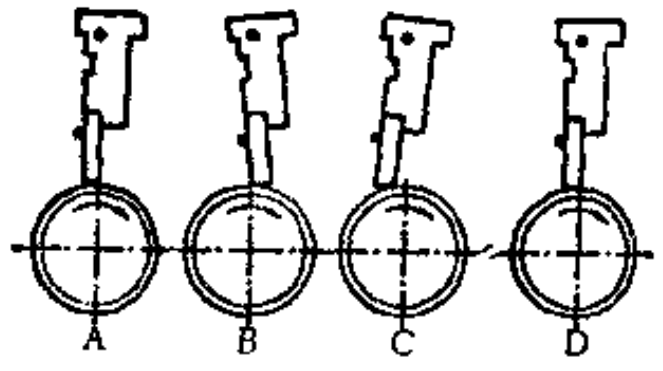


图 8-13　涂胶机刮刀位置

刮刀位置	工　作　情　况
A	压力大，橡胶渗透量大，厚度薄；易振动，表面不易平整
B	表面易平整；易损坏布，不能得到均匀厚度
C	胶布压得很紧，适用于厚布；不适用于薄胶布
D	适应于多种情况，可获得最满意的涂胶层

刮刀上安有两个可以移动的挡板，以调节涂层的宽度。工作辊的直径为200～500mm，宽1650～1830mm，为覆有耐溶剂层（硬度为70～85度）的钢质中空辊筒。胶层表面经过研磨加工，具有一定光洁度，上胶部分见图8-14。

为了加快涂胶速度，提高涂胶效率，可在整个涂胶过程中设置多把刮刀进行正反面刮涂。例如在全程为40m、线速为10m/min的刮浆机全程中可以安置三把刀，一次完成三涂。操作过程见图8-15。

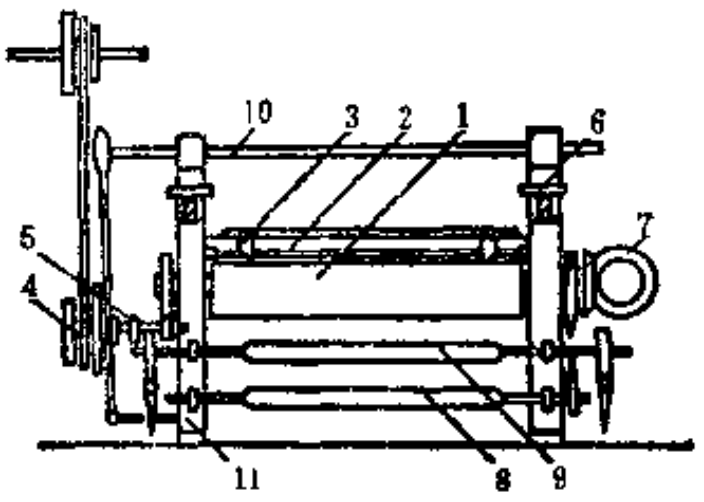


图 8-14　涂胶机上胶部分正视图

1—工作辊；2—刮刀；3—挡板；4—皮带轮；5—离合器；6—调节手轮；7—伞形齿轮；8—卷取辊；9—坯布辊；10—操纵杆；11—机架

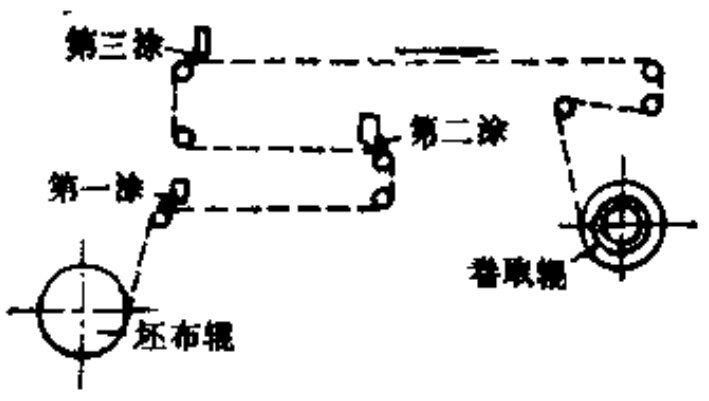


图 8-15　多遍涂胶机的操作过程

2．辊涂

在上胶部分采用两只上下并列的辊筒，代替刮刀，辊筒直径尺寸为：上辊130～180mm；下辊200～250mm。

下辊所包胶层的硬度要高些。用手工或螺旋送料器放在布面上，使胶浆平滑地涂在布上。其优点是对织物的擦伤和生成的静电量都较少。此法的工作原理与压延贴胶相仿，所得涂层比刮刀式涂胶机所得者为厚，适用于如轮胎帘线之类的织物涂胶。

辊涂操作的流程见图8-16。

3．浸涂

浸涂的优点是能双面涂胶，并因所用的浆液较稀，故对纤维的渗透作用较好，但其附着量少，不能供单面涂胶用，有一定局限性，所以最适于织物底涂加工。

浸涂时仍不外乎通过刮刀或辊筒。如果采用刮刀，只能装置一个辊筒，织物升离浆液面后，再经两把刮刀把多余的浆液刮去，使涂层表面光滑，这就是立式（塔式）浸涂机的涂胶方法，见图8-17。

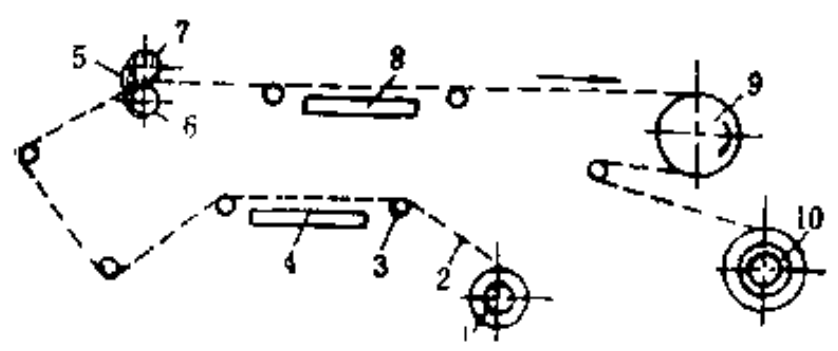


图 8-16　辊涂操作流程

1—坯布辊；2—白布；3—导辊；4—加热板；5—胶浆；6—下辊（耐油胶辊）；7—上辊；8—加热干燥器；9—冷却鼓；10—卷取辊

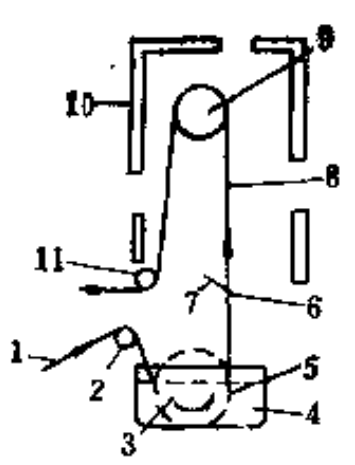


图 8-17　立式双浸涂机工作原理

1—坯布；2—扩展辊；3—上浆辊；4—胶浆；5—浆面；6,7—刮刀；8—胶布；9—牵引辊；10—干燥加热室；11—导辊

如果不用刮刀，则需以辊筒代替，对织物施加重压，挤除余浆，获得表面光滑的涂层，其流程及装置见图8-18。

浸涂也可以进行单面涂胶，但织物不直接浸入浆槽中，而由下辊筒将浆液带上涂在布上。所用之浸槽见图8-19。



图 8-18　辊筒浸胶机

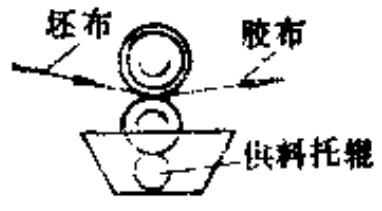


图 8-19　单面浸涂

4．喷涂

是利用成排的喷嘴代替刮刀，内通0.5MPa的压缩空气，强制贮浆器的浆液以雾状喷到织物表面，此法比较多地用于胶乳，喷涂装置见图8-20。

喷涂法的特点是不易透胶，故适于双层布贴合，见图8-21。

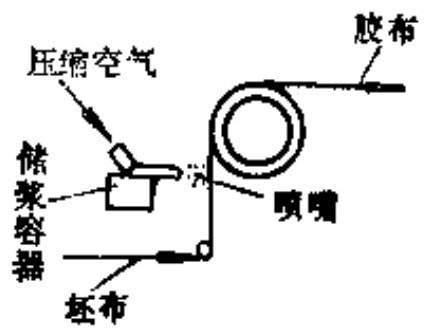


图 8-20　喷涂示意图

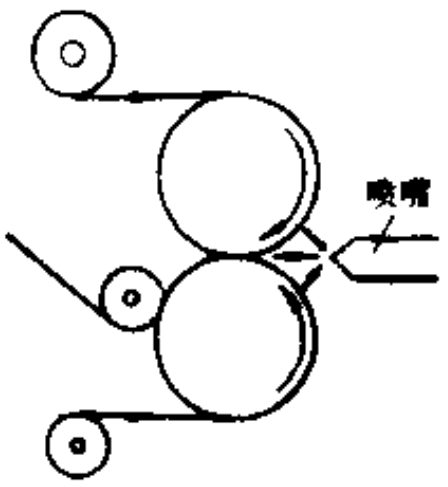


图 8-21　喷涂贴合

（三）干燥

干燥工序是去除涂液中的溶剂，同时通过加热干燥，使除胶层成半硫化状态，这样在进行缠卷或第二涂时，不易造成表面损伤，特别对双面浸涂的胶布来说，干燥之后可以防止相互粘接或被导辊磨损。干燥装置有多种形式，具体根据使用目的而定，同时也要考虑防爆安全措施及安装溶剂回收装置等。

干燥装置一般分热板加热、排管加热、转鼓加热和红外线加热四种。

1．热板加热干燥

热板系由内通蒸汽的铁板铆接而成。当胶布通过热板时受热，使溶剂挥发干燥。应防止布与铁板直接接触，否则会使溶剂挥发过快，而使涂层发泡起孔。热板式干燥装置的优点是结构紧凑，且易于安装溶剂回收设备。

2．排管加热干燥

在一加热室内装有蒸汽排管和排风设备，涂胶布通过该室时，溶剂受热挥发而干燥。

3．转鼓加热干燥

用直径为90～120cm的大圆筒内通蒸汽，使与涂胶织物表面直接接触而得到干燥。其优点是效率高而设备少，但因温度太高，容易发生气泡和早期硫化。

4．红外加热干燥

涂胶布通过上下和两侧安装红外灯的干燥室，对半成品加热，使其干燥。

工业上应用的涂胶干燥装置总的有四种，见图8-22。

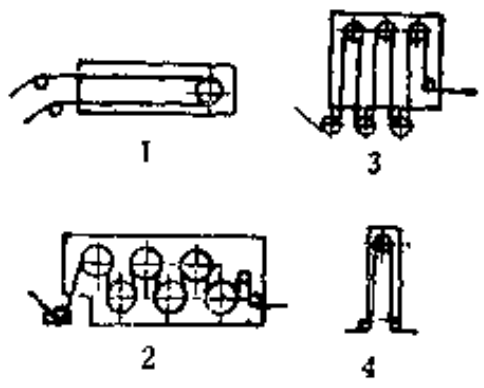


图 8-22　几种干燥装置

1—返回式；2—转鼓式；3、4—立式

热板式和转鼓式干燥器所采用的压力温度条件见表8-16。

表 8-16　热板式和转鼓式干燥器的干燥条件

型式 \ 项目	蒸汽压力，MPa	温度，℃	型式 \ 项目	蒸汽压力，MPa	温度，℃
热　板	0.21～0.28	70～80	转　鼓	0.14～0.21	100～110

（四）卷取

经过充分干燥后的胶布便可卷取。卷取部分紧接在干燥加热和冷却散热的后面，其位置也不固定，一般卧式刮刀涂胶机的卷取辊设在涂胶部的前方，便于操作者照看，但也有设在机台后面的。胶布在卷取前要经过扩展装置加以扩展。

为防止卷取时粘连，涂胶布干燥之后表面应该涂隔离剂。所用的粉状隔离剂有滑石粉、淀粉、玉米粉等。如果涂胶后还准备压延贴胶，则还需采用垫布衬垫。

三、涂胶作业要点

涂胶操作要点如下。

① 涂胶机开始作业前，应先将涂胶机的干燥部分加热到规定温度（见表8-16）。

② 在加热干燥部分的同时，检查涂胶辊和刮刀的清洁情况，顺便作好引布接头的准备工作和坯布的称重工作。并将引布端头卷绕到胶布卷取辊上。

③ 涂胶前还要检查一下胶浆的性能，特别是稠度，第一刀的胶浆应该稀些，以便渗透。

④ 将刮刀放在引布与布端的接合处，用手轮调节好刀的压力。

⑤ 将胶浆铲于涂胶刀前的布料上，随后开车。

⑥ 开车后，如发现涂层厚度不一，应随时加以调节，直到均匀为止。遇到胶浆在布料上成条纹状时，应立即停车，检查原因。

⑦ 操作时应随时注意布料的干燥程度，也要注意胶布的干燥程度，不得使尚未干燥的布料通过伸张辊。

⑧ 要经常注意卷取情况，不得使胶布打褶，或使刮刀上的胶浆干渣掉落到布卷中去。

⑨ 涂胶层数应按操作规程进行（范围为 1 ～20涂层），如发现规定层次与所需厚度不相应时，应作临时调整。同时还应对胶布进行称量，以检查涂胶量是否符合消耗定额规定（涂层重量等于胶布重量减去坯布重量）。

⑩ 刮刀上流下的胶浆应装在专门准备的铁罐中，另行处理。

⑪ 要遵守安全规则规定的一切内容（详见本章第五节）。

四、涂胶常见质量问题

涂胶操作常见的质量问题如下：

① 涂层厚度不符合规定要求或厚薄不均匀（由于刮刀压力不适当或工作辊上积胶量不适当所致）；

② 布面出现污点，由于机油沾污或外来杂质造成；

③ 出现皱纹，由于缠卷不正造成；

④ 胶浆透过布面（刮刀压力太大或胶浆太稀所造成）；

⑤ 出现气泡（布料中水分太多或干燥不充分所致）。

上述质量问题大部分是操作时粗心大意所造成，应随时根据具体原因采取措施。

五、溶 剂 回 收

以较大生产规模进行涂胶时，溶剂回收是一个重大问题。溶剂回收不仅可以减少溶剂消耗，而且还可降低车间中溶剂气体浓度，保障安全生产，减少爆炸、失火及中毒等事故发生，保障职工的健康。

进行涂胶作业时，涂层中的溶剂通过干燥装置的加热而大量蒸发，将其收集并通过冷凝设备加以冷却回收，这就是溶剂回收的过程。

（一）溶剂的挥发与耗失

据调查和统计，橡胶厂在涂胶时汽油耗失比例如下：

搬运、贮藏、打浆10～25%；涂胶、干燥工段70～85%；硫化5～7%。

溶剂回收主要在涂胶工段进行。

有机溶剂气体的密度大于空气密度，故挥发后均下沉，集聚于接近地面处，采用收集罩或密闭罩抽风等装置，能将大部分溶剂气体收集起来。

（二）回收方法

当溶剂挥发气体的浓度达到4g/m³时，便有回收价值。一般涂胶机密封装置中的溶剂气体浓度在8～100g/m³之间。橡胶工业使用的溶剂（主要是汽油）回收装置分两种类型，即冷凝法和吸附法。也可以将两种方法兼用，就是由第一种装置的尾气进入第二种装置，以提高回收率。

1．冷却法

本法装置比较简单，用水来冷却溶剂气体进行回收，但收率较低，一般为汽油总消耗量的30～40%，如冷凝水水温低和密闭条件好，则可回收到40%以上。有时，经一次回收的废气中仍有大量汽油气体存在，则可再次循环回收。

（1）设备装置 冷凝式回收装置主要包括密封罩、抽风机、冷凝器、集油器、自来水冷却塔及附属管道等。冷却器是使溶剂气体变成液态的主要机构，其所用的冷却水来自自来水冷却塔，经水泵循环运送。图8-23为立式涂胶机的溶剂回收装置。

溶剂气体在冷凝器中的冷凝方法有内冷与外冷两种。外冷式是溶剂气体在管子内部通过，水从管外冷却，如图8-24。

外冷式冷凝器内部装有管道，管道内装有数道铜丝布阻力器，以降低溶剂气体的流速，使获得充分的冷却，与管外之冷却水起热交换作用，从而使汽油蒸汽降温到20℃左右，开始凝聚。

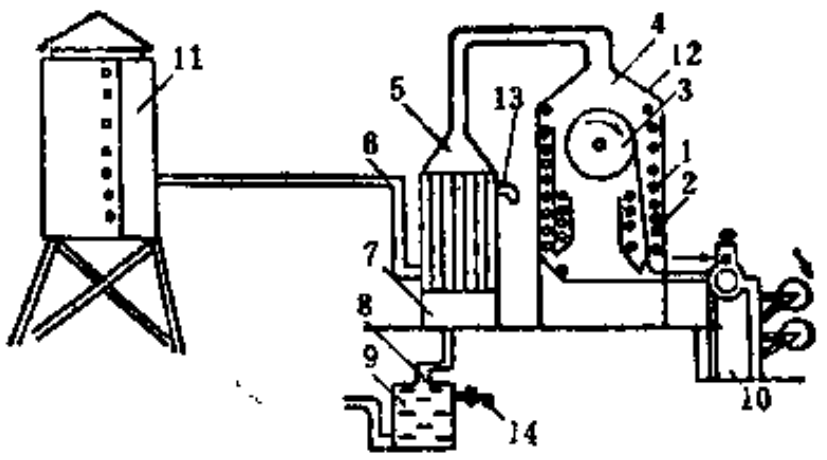


图 8-23 立式涂胶机的溶剂回收装置

1—蒸汽管；2—加热器；3—干燥筒；4—空气/溶剂混合气体；5—冷凝器；6—冷却水管；7—冷凝混合液体（溶剂＋水）；8—溶剂；9—水；10—涂胶机；11—自来水冷却塔；12—密封罩；13—出水口；14—回收溶剂出口

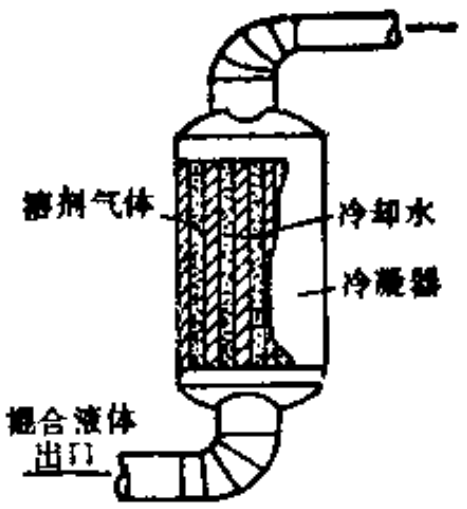


图 8-24 外冷式冷凝器解剖

内冷式是冷凝水管装置在冷凝器的中间，溶剂气体通过冷凝器时水管在气体中起冷凝作用。

（2）冷凝回收的要求

① 设备必须具有良好的密闭装置，保证溶剂气体的浓度不小于其饱和浓度（工业汽油在22～30℃时的饱和浓度为6～10g/m³，溶剂汽油为50～80g/m³）。

② 须有低温水（最好是深井水）作冷媒，回收效率随水温升高而下降。溶剂气体进入干燥器时，若吹入蒸汽，可以获得两个好处：第一，蒸汽能帮助溶剂汽化，提高溶剂气体的浓度，可使回收率提高达70～80%；第二，还能有效地防止静电起火。

2．吸附法

是将载有有机溶剂的空气通过装有活性炭的吸附塔，溶剂分子吸附于活性炭，待其达到饱和后，通蒸汽加热解吸，在溶剂冷凝容器中回收汽油。

活性炭对溶剂的吸收量取决于活性炭的吸附能力（吸附表面大小）、吸附温度、大气中溶剂浓度和气体流速。

活性炭吸附的最大优点是：即使大气中的溶剂气体浓度较低，仍能起作用。这是因为活性炭为多孔体，具有巨大的内表面。

活性炭在每次通蒸汽后，应送入热风干燥，待其冷却后方可供第二次使用。活性炭的干燥与其效力很有关系。当有水分存在时，活性炭吸附能力大大下降，为了提高效力，常与硅胶并用，由硅胶先吸除混合气体中的水分。本法的回收效率比冷凝法高，回收率可达70～80%，且能用来回收低沸点溶剂。

活性炭吸附装置一般装有两个或多个吸收塔，以利充分吸附和轮流使用。回收过程以四段法为最常见，即由吸附→解吸→干燥→冷却四步组成。四段所经历时间及温度如下：

阶段	时间，h	温度，℃	阶段	时间，h	温度，℃
吸附	4	20～25	干燥	1	110～115
解吸	1～2	120～125	冷却	2	15～18

在吸附阶段，温度应控制低些，以不大于25℃为宜。在解吸阶段的最初35～40分钟内，通入150℃（最高不大于200℃）的过热蒸汽，将吸附剂（活性炭）加热到115～120℃。蒸汽在进入吸附塔前，应减压到0.05～0.1MPa。在解吸阶段，蒸汽消耗与溶剂之比为5:1。

吸附剂经干燥后，温度升高，活性甚低，必须通入低于25℃的冷空气冷却。

六、劳动保护与安全生产

1．劳动保护

根据国家规定，车间中汽油气体浓度不得超过0.3mg/L，超过此规定，将有使操作工人慢性中毒的危险。例如当浓度达到5～6mg/L时，将导致人急性中毒。所以降低溶剂气体浓度是一个关键性问题。最有效的措施是实行汽油回收，改善通风条件。另外，操作者在工作时戴活性炭口罩也是有益的。对孕妇和气喘、中枢神经疾病患者则应给予照顾，调派到其它工作岗位。

2．安全

涂胶工艺由于大量使用易燃易爆有机溶剂，所以必须十分重视安全工作。

（1）制浆工段　本工段是溶剂与橡胶的溶解搅拌过程，有大量的溶剂挥发，应该注意以下各点。

①　车间要有良好的通风设备，否则当汽油或其它易爆气体的浓度达到爆炸范围时（见表8-7），一遇火花即有爆炸及燃烧之危险。

②　打浆工段使用的电动机、排风机及排气风扇必须是全密闭式的，否则，若地轴松动，转子与线圈碰撞摩擦起火或电线绝缘损坏、线路走电等与溶剂气体接触，都会引起爆炸。

③　打浆室内电动机和照明设备的开关必须装在室外，以防止开关时由电火花引起的爆炸事故（油浸式开关例外）。

④　打浆室内的照明设备应采用置有保险灯罩的防爆安全灯。

⑤　搅拌机传动装置上的传动带，应加装静电导除设备。不得使用以铁搭扣及铆钉连接的传动带，要用V带或环形传动带。

⑥　所用的电线，应是铅皮线，接头处不得暴露，不准使用一般花线、橡皮线或槽板线。

⑦　搅拌机必须装接地线，以导散搅拌时产生的静电。搅拌机本身应该有良好的密封装置，搅拌机的转速应该规定在60r/min以下。

⑧　搅拌机所注加的润滑油类应能耐高温，其闪点应大于200℃。

⑨　打浆室内应配备足够数量的泡沫灭火机及少量四氯化碳或二氧化碳自动灭火器。

⑩　各贮盛胶浆的容器，应该密封性良好。

⑪　场内禁止吸烟及使用明火（包括照明）。

⑫　严禁铁器件与水泥地面碰撞，以免发生火花而引起火灾。

⑬　操作人员不可穿着底部有铁钉的鞋靴。

⑭　搅拌机不得受日光直射。

⑮　打浆室最好不与车间其它部毗邻，中间要有一定的空地间隔。

（2）涂胶工段　进行涂胶操作时，空气中含有大量的溶剂挥发气体。由于胶布与涂胶机表面摩擦而产生静电（特别是工作辊筒和刮刀的间隙处），易引起爆炸或着火。为了保障安全生产，需采取以下措施。

①　凡在涂胶室内安装使用的电动机必须是密闭式的。

②　涂胶机必须有接地装置，每隔1m要接导电管1根，入地4m，其电阻要在4Ω以下。

③　为了导除织物表面静电，应装静电导除设备，比较有效的是在涂胶机工作辊的上面

横装一根与地面相接的铜棒，棒上装有许多平行铜丝，铜丝的末端与刚离开刮浆辊的胶布表面（即静电荷最集中的区域）接触，见图8-25。

根据实际测定，涂胶机静电量最集中的区域是：布料通过刮刀与刮浆辊表面的间隙处、胶布与干燥台摩擦处、胶布与拉伸辊摩擦处和布料与导布辊分开处。所以，除了在刮浆辊处装有导静电装置外，在热板中央和拉伸辊附近都可以装设同样的导电装置。在干燥区内喷以水蒸汽，也是防止静电的有效措施。使用这种静电导除装置必须经常清除铜丝尖头上包覆的胶料，因为橡胶是绝缘体，所以不加清除便会使装置失效。

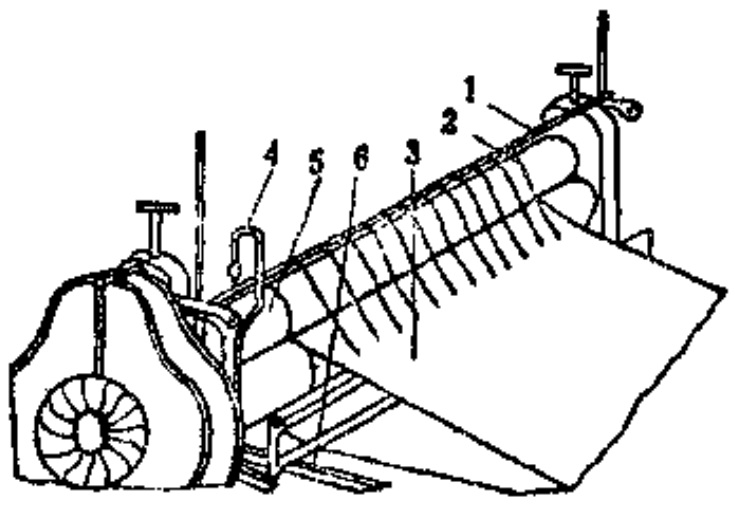


图 8-25 涂胶机静电导除设备

1—导电铜棒；2—导电铜丝；3—胶布；4—接地线；5—刮浆辊；6—涂胶机铁架

④ 涂胶车间应该有足够的消防器材和石棉被，以备一旦失火时紧急使用。

⑤ 控制车速不使之过高，也可以减少静电生成量。

⑥ 涂胶车间的建筑，应采用耐火材料，必要时可以考虑装设防火门，以防万一发生火警时，不致蔓延。

其它措施可参考打浆工段部分。

第六节 帘布和织物浸胶

浸胶是将织物（主要是帘布）通过胶液浸渍槽，使织物纤维表面附上一层胶膜，以提高织物与橡胶的粘着力，增加制品的耐剥离及多次压缩变形性能。人造丝、锦纶、涤纶和玻璃纤维帘线则因表面光滑、活性基团稀少，不经浸胶就不能加工，有的还需进行热伸张。为此，帘布在挂胶前一般都经浸胶处理。

近来出现用直粘法（即间、甲、白体系）来获得纤维与橡胶较好粘合效果的新技术，但还不能代替现行的浸胶工艺。就目前情况而言，浸胶工艺仍是一个重要的工艺过程。

一、浸液的组成与配制

用于浸胶的浸液多以胶乳为主体，并含有适量的配合剂和改性组分。

1．胶乳

常用的胶乳为天然胶乳、丁苯胶乳、丁吡胶乳和羧基胶乳等。

胶乳能在纤维的表面上形成一层胶膜起粘合作用，因此它的成分对粘合起着决定性的作用。从粘合的角度来看，有机高聚物之间的粘合主要是靠分子间力和化学键合的作用，其中高聚物的极性有着重要的影响。在各种纤维分子中，一般都含有极性基团（羧基、羟基或氨基等），为此必须使胶乳中的高聚物分子也带有极性官能团，以提供必要的粘合条件。因此，作为纤维粘合用的胶乳最好是选用含极性基团的丁吡胶乳（丁二烯-2-甲基-5-乙烯基吡啶胶乳）或羧基胶乳。非极性高聚物胶乳（如天然胶乳、丁苯胶乳等）则要进行改性，使之带有极性的官能基团。

胶乳的胶体化学性质，如粒子大小、粘度、pH 值、表面张力、稳定性等均是影响浸胶工艺过程的因素，应加以控制。为了获得良好的浸胶质量，一般胶乳粒子要小，浸润性要

好。

几种帘布浸胶常用胶乳的特性如下：

丁吡胶乳　能显著增加附着力，但成本高，易变质；

丁苯胶乳　可提高帘布柔软性，贮藏稳定性好，成本低，但粘性较差；

天然胶乳　能提高压延粘着力，防止胶布脱胶，但粘性和存放稳定性均不够理想。

几种浸胶胶乳供人造丝和锦纶帘线使用时的附着力比较如表8-17。

表 8-17　几种胶乳浸胶附着力的比较

胶　乳	天然橡胶帘布与帘线的附着力①(相对指数)		胶　乳	天然橡胶帘布与帘线的附着力①(相对指数)	
	人 造 丝	锦　纶		人 造 丝	锦　纶
丁吡胶乳	100	100	低温丁苯胶乳	85	70
80%丁苯乳胶+20%丁吡胶乳	75	80	天然胶乳	75	55
高温丁苯乳胶	60	45			

① 附着力以丁吡胶乳为100。

其中丁吡胶乳因有很大的极性，在人造丝和锦纶帘线的处理中能获得较好效果。

2．胶乳体系的配合剂

这类配合剂的作用是使浸液有适当的稳定性和浸润性。常用的有分散剂（如酪素、皂类、苛性钠等）和湿润剂（如拉开粉——烷基萘磺酸盐）。

3．改性组分

这类物质的作用是在胶乳成分中导入极性基团，通过增加化学结合作用或提高浸胶层胶膜本身的性能来提高纤维与橡胶的粘合力。常用的改性组成有下述几种。

（1）蛋白质（酪素、白蛋白等）　蛋白质含有极性的氨基和羧基以及非极性的碳氢链，它既可以与纤维中的羟基结合，又能被橡胶分子吸附，从而提高附着力。当酪素与酚醛树脂以2:1并用时，可改善织物的柔软性，还可以提高粘性。

（2）树脂　在胶乳中加入某些树脂可以增强帘线与胶层间的粘合力，以间苯二酚甲醛树脂使用最多。酚醛（间苯二酚-甲醛）树脂中含有活泼的氢原子，它能与橡胶产生交联作用，又能与纤维中的羟基络合，适用于棉、人造丝、维纶、尼龙等纤维。

环氧树脂也能显著提高橡胶对纤维的附着力。据试验，用环氧树脂的水溶液浸渍织物，则附着力比用间苯二酚甲醛树脂浸液者为大；以环氧树脂改性的丁吡胶乳，可构成涤纶帘线的单浸系统。

甲基丙烯酸酯或端基封闭的异氰酸酯等极性物质，可与胶乳相互接枝，也可提高附着力。

多异氰酸酯作为浸胶添加剂，反应能力很大，既能与纤维中的羟基起反应，又能与橡胶的双键起反应，所获之结合强力超过橡胶内聚力。缺点是吸湿性大、易分解、有毒性、质地硬、降低织物耐疲劳性，故只能配制成非水胶浆使用。但近年来出现的端基封闭的异氰酸酯浸剂克服了与水反应的缺点，使之也能适用于轮胎工业，特别是涤纶帘线浸胶。

（3）硫化体系配合剂　当在胶乳中加入硫化体系配合剂时，可以提高胶膜的强伸性能，从而提高附着力。但应注意，通常挂胶胶料中的硫黄可以迁移到浸胶层胶膜中，引起硫化作

用，因此在胶乳中不加或不宜多加硫黄，否则易引起过硫，降低附着力。

（4）炭黑　加入炭黑可以减少胶膜的伸长率，从而减少硫化初期的流动性，增加帘布与橡胶的粘附力。

浸液的配制是将胶乳及各种组分均匀地混合在一起。由于胶乳是一种水分散体，因此各种配料都要预先制成溶液或水分散体才能与胶乳混合，否则容易引起胶乳凝固。浸液配成后，一般都需熟成一定时间，然后才能应用。下面是几种浸液的组成和配制的例子。

①　酪素-胶乳浸液　用于棉帘布，浸液中的酪素量不低于9重量份（以干胶为100计），否则降低附着力，配比如下：

	干量（份）	湿量（份）
62%天然胶乳	24.40	39.4
10%酪素液	3.69	36.9
10%拉开粉液	0.60	6.1
软水		147.8
合计	28.7	230.2

配制时先将酪素和拉开粉制成分散体，然后与胶乳混合。

②　间苯二酚-甲醛-胶乳浸液(RFL浸液)　RFL浸液适用于作棉帘布、人造丝和锦纶、维纶等帘布的浸液，但也用作涤纶和玻璃纤维的二遍浸液。这种浸液是由新配制的间苯二酚-甲醛树脂和胶乳所组成，配方如表8-18所示。

表 8-18　RFL浸液的组成配方

组　分	棉帘布		人造丝		锦　纶	
酚醛母液	干　量	湿　量	干　量	湿　量	干　量	湿　量
间苯二酚	6.33	6.33	22.00	22.00	22.00	22.00
37%甲醛	5.06	13.67	12.00	32.50	12.00	32.5
10%氢氧化钠	0.73	7.34	0.60	6.00	0.60	6.00
软水		422.66		471.50		471.50
合计	12.12	450.00	34.60	532.00	346.0	532.00
总固体，%		2.7		5.6		5.6
胶乳浸液						
酚醛母液	8.30	306.84	17.30	266.00	17.30	266.00
64%天然胶乳	43.00	143.16	—	—	—	—
41%丁吡胶乳	—	—	20.00	48.80	80.00	195.00
41%丁苯胶乳	—	—	80.00	200.00	20.00	50.00
软水	—	—		464.0		76.0
合计	51.30	450.00	117.30	979.00	117.30	587.0
总固体，%		11.38		12		20

制订RFL浸液配方时，要掌握下述几点原则：

①　间苯二酚-甲醛树脂由间苯二酚、甲醛在氢氧化钠介质中缩合而成。间苯二酚与甲醛的摩尔配比应控制为1:2，甲醛用量不宜过多，否则容易产生凝胶以及在干燥时产生热固性交联树脂，使附着力变差。

为了获得较高的粘合力，树脂在与胶乳混合前要停放一定时间（陈化时间），但也不宜过长，一般15分钟即可（见表8-19）。

②　树脂的用量宜控制在干胶量的15～20%范围，用量低，附着力不足，用量过高，附

表 8-19　间苯二酚、甲醛树脂陈化时间对橡胶与人造丝粘合的影响

陈化时间，h	沉积量，%	附着力，kN/m	
		室　温	110℃
13	4.5	7.63	4.24
12	4.8	6.69	4.45
1/4	4.7	6.69	4.02

着力虽稍有提高，但耐疲劳性变劣。

③　浸液的总固体量应控制在一定的范围，棉帘布为10～20%；人造丝为12～15%；锦纶为18～20%。

④　浸液的pH值应控制在8～9之间，以使浸液有足够的稳定性。

浸液的配制是先将间苯二酚和甲醛配制成母液，然后再使之与胶乳混合。当酚醛母液配好后，要在室温下静置熟成一定时间（6～8小时）。酚醛母液与胶乳混合后，也要静置12～24小时以后才能应用。

浸液中固体物含量的高低（以不低于90%为宜）、帘线与浸液的接触时间（或帘线通过浸液槽所需之时间）以及挤压时施加于已浸帘线表面的压力对浸胶质量均有影响。

二、浸 胶 设 备

（一）帘布用浸胶设备

帘布浸胶设备一般分为两类：独立式和联动式。

独立式浸胶设备，包括浸渍、干燥、热处理和卷取等工序，所得帘布卷取后送交压延覆胶，如图8-26所示。

联动式浸胶设备，包括浸渍、干燥、热处理（伸张和定型）及与压延机连接的覆胶（贴胶或操胶）等工序，其流程如图8-27所示。

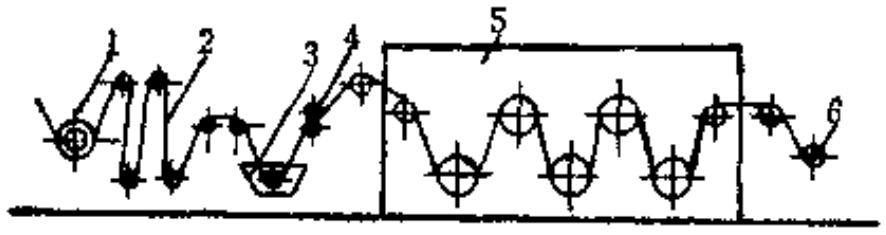


图 8-26　帘布浸渍干燥装置

1—未浸帘线；2—调节装置；3—浸液槽；4—压辊；5—干燥室；6—已浸帘线卷取架

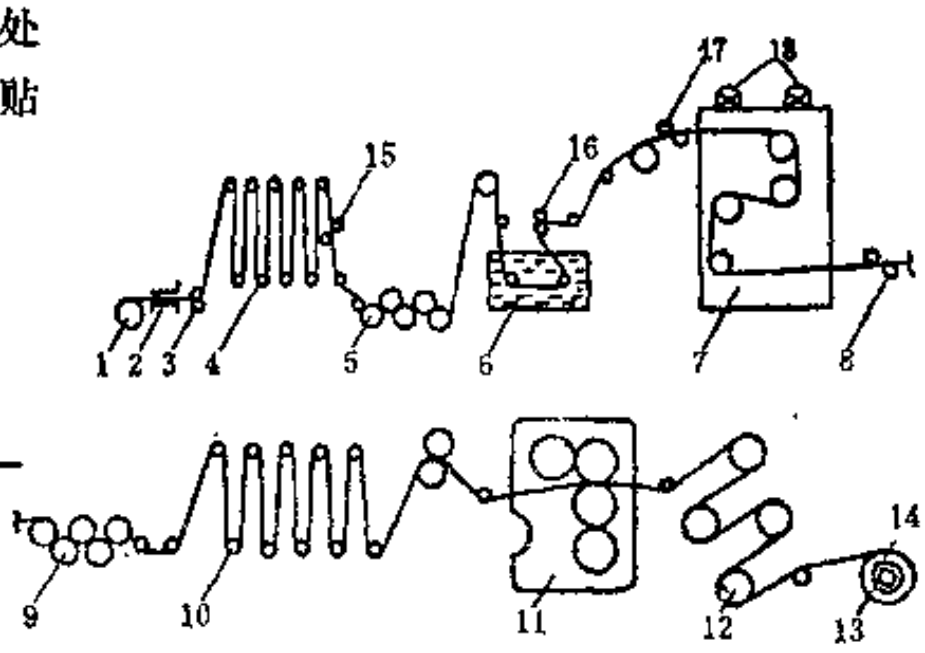


图 8-27　浸胶压延联动设备

1—导开架；2—接头用接头平板；3—夹持辊；4—贮布器；5—夹持辊组；6—浆槽；7—干燥箱；8—定中心扩布辊；9—拉伸辊组；10—贮布器；11—压延机；12—冷却装置；13—卷取辊；14—挂胶帘布；15—空中心辊；16—挤压辊；17—弧形扩布辊；18—热风循环装置

1．独立式浸胶设备

该种设备所包括的一系列主要连续工艺操作是：①导开帘布卷；②帘布接头；③真空法

精除帘布上的灰尘和绒毛；④预浸渍帘布；⑤浸渍剂渗透帘布；⑥胶乳-酚醛浸液浸渍帘布；⑦干燥；⑧尼龙帘布热伸张或涤纶帘布热处理；⑨尼龙帘布定型；⑩在冷却鼓上冷却，⑪卷取。

国外几种独立式浸胶设备如图8-28和图8-29所示。

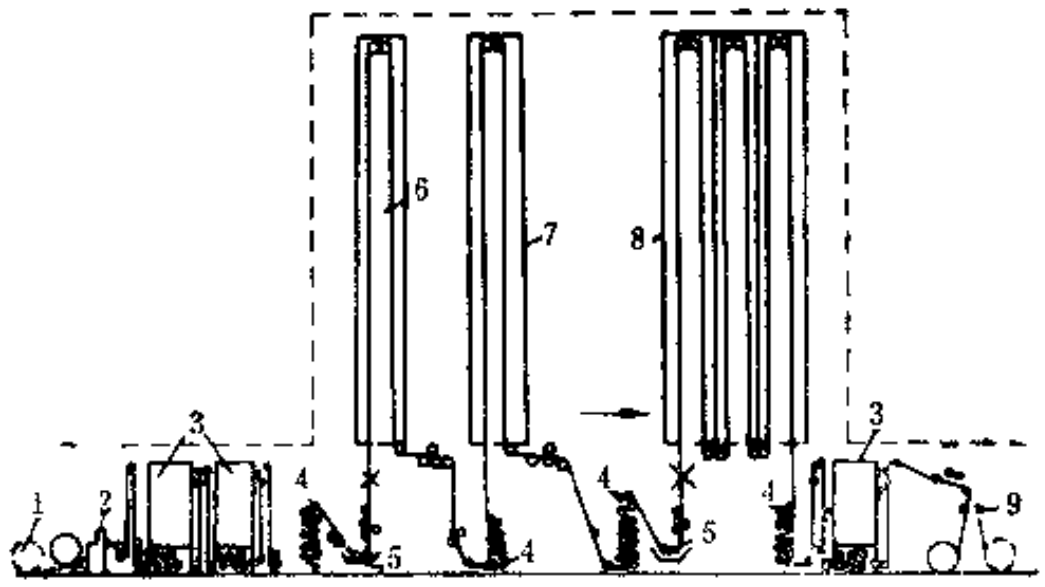


图 8-28　帘布浸渍和热伸张装置（Dunlop公司）

1—导开装置；2—缝纫接头；3—蓄布器；4—伸张辊；5—浸渍槽；6—加热器(1)；7—加热器(2)；8—加热器(3)；9—卷取装置

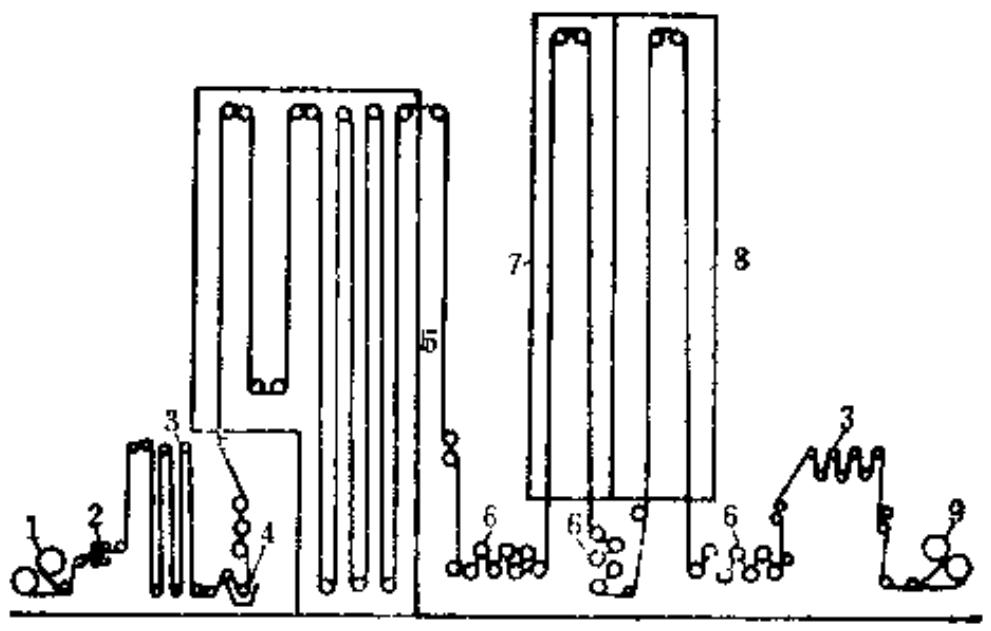


图 8-29　帘布浸渍和热伸张装置（Litzler公司）

1—导开装置；2—平板硫化接头机；3—蓄布器；4—浸渍槽；5—干燥室；6—伸张辊；7—热伸张室；8—定型室；9—卷取装置

2．联动式浸胶-压延设备

国外几种联动式浸渍设备的型号与特征如表8-20所示。

表 8-20 中ЛПК-80-1800帘布加工流水线如图8-30所示。

（二）织物和线绳浸胶设备

织物和线绳品种较多，常用于非轮胎橡胶工业制品，所用浸渍设备的结构取决于这些纤维材料的品种、结构和尺寸等。一般来说，人造丝线绳和织物不需在干燥之后再进行热处理；尼龙纤维材料则需进行热伸张和热定型，以减少收缩；涤纶纤维材料不需象尼龙那样伸张，但需要在高温下进行定型处理。所用浸胶设备应能适应这些工艺特点和要求。

表 8-20 联动式帘布加工流水线的技术特征

指　标	КЛК-1-170 КЛК-2-170 КЛК-3-170 (前苏联)	ЛПК-220 ЛОК-200 (前苏联)	ЛПК- 80-1800 (前苏联)	САКМ (法国)①	《Zell》 (德国)①	日本金属公司 (日本)①	杏野 (日本)①
速度，m/min	12～80	6～12	12～80	16～80	—	5～75	5～25
加工帘布的最大宽度，mm	1520	—	1600	—	—	—	1650
最高温度，℃							
干燥	170	150	170	160	250	155	150～170
热处理	250	—	250	232	220～230	250	190～230
帘布处理时间，s							
浸渍槽中	3	5	8	—	—	—	—
饱和区	180	120	120	—	—	—	—
大干燥室中	240	240	240	180	180	180	240
热伸张室中	20	—	20～30	30	30～40	40	43
定型室中	20	—	20～30	30	30～40	40	40
小干燥室中	60	—	60	—	—	—	120
平板硫化接头机							
平板间的压力，MPa	6.37	6.86	6.86	—	—	—	—
硫化机平板的温度，℃	150～200	150～200	150～200	—	—	—	197
最大张力，kN/织物							
导开架	0.88	—	0.88	—	—	—	0.49～0.98
蓄布器	1.27	0.74～1.96	1.27	—	—	—	0.49～0.98
饱和区	8.92	3.92～19.61	1.47～24.52	12.26	1.96～19.61	4.90	
大干燥室	44.6	0.69～9.81	1.47～24.52	22.06	1.96～19.61	19.61	29.42
伸张室	89.2	—	24.52～176.52	13.24	14.71～147.1	98.07	98.07
定型室	89.2	—	4.90～89.24	88.26	8.83～88.26	49.03	9.81
冷却区	—	—	—	—	—	2.45	—
压延机	11.08	—	1.47～19.61	—	—	—	29.42
卷取装置	1.96	1.47	1.96	—	—	—	—
伸张率，%							
干燥室	0～5	—	—	—	—	—	8～10
伸张室	0～20	—	—	—	—	—	5～20
定型室	0～20②	—	—	—	—	—	5～20②

① 格兰兹什托夫公司的流水线是：干燥和热处理温度为290℃，伸张区和定型区的最大张力分别为137.3kN/织物和88.3kN/织物，马塞普拉特公司的流水线也采用这样的指标；速度为7～72m/min。

② 定型室内的收缩率可以达到这样指标。

该类浸胶设备一般分为加工布类和绳类两种，加工布类的可以同帘布浸胶机相同，但是，由于其本身的若干特点，如张力大小等，也应专门设计。

1．布类浸胶设备

该类浸胶设备应能加工多种纤维布，所以浸渍速度范围要宽（达40m/min），干燥温度范围要高（可达250℃），并有固定伸张装置。国外有代表性的浸胶设备如图8-31和图8-32所示。

涤纶布用浸胶装置如图8-32所示。

该装置浸渍速度范围为2～20m/min，加热室温度可达240℃，拉伸力为1500～1500 kgf。第二浸渍槽与相邻的加热室之间有防火防爆装置。可供含有机溶剂浸液使用。

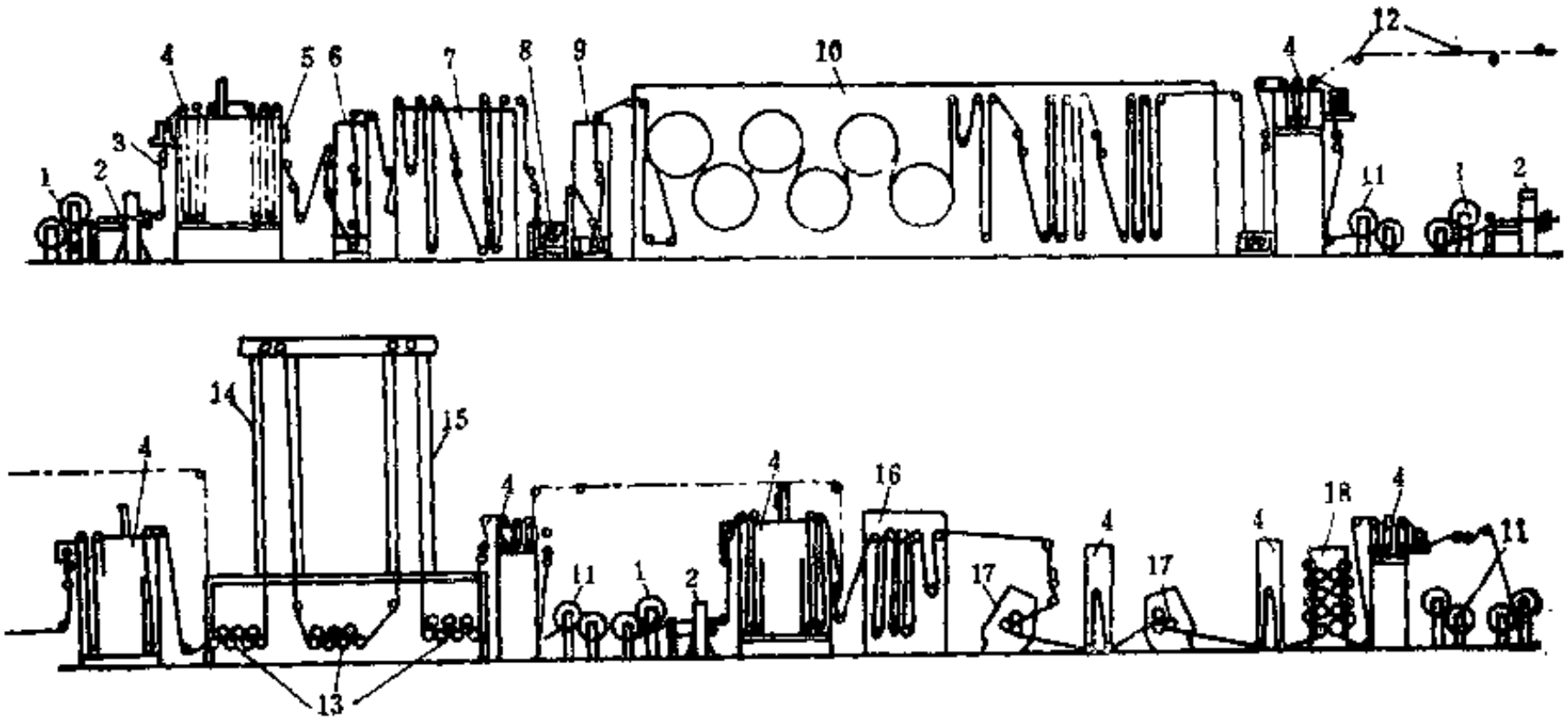


图 8-30 ЛПК-80-1800帘布浸渍干燥流水线

1—双辊导开装置；2—液压帘布平板硫化接头机；3—扩布-定中心装置；4—蓄布器；5—真空除尘装置；6—带有挤压辊和单面真空抽吸装置的帘布预浸渍装置；7—饱和区；8—浸渍和干燥区段的伸张辊；9—带有双面真空抽吸装置的帘布主浸装置；10—大干燥室；11—卷取装置；12—导辊；13—热处理区段的伸张辊；14—热伸张室；15—热定型室；16—小干燥室；17—三辊压延机；18—冷却鼓

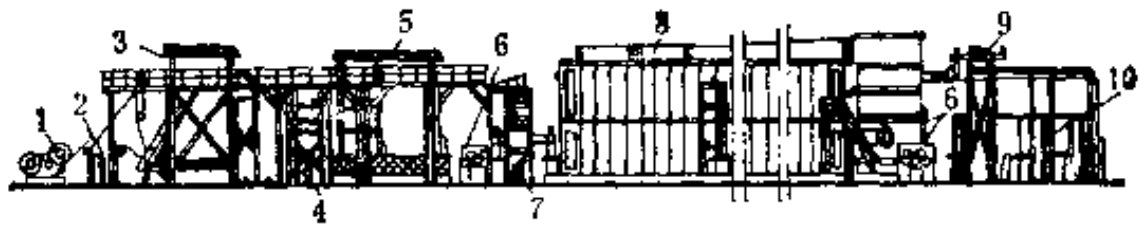


图 8-31 尼龙和人造丝织物浸渍-干燥设备AJT-220（苏联）

1—导开装置；2—接头机；3—蓄布装置；4—预浸槽；5—饱和室；6—拉伸；7—二次浸渍槽；8—干燥室；9—卷布蓄布装置；10—卷取装置

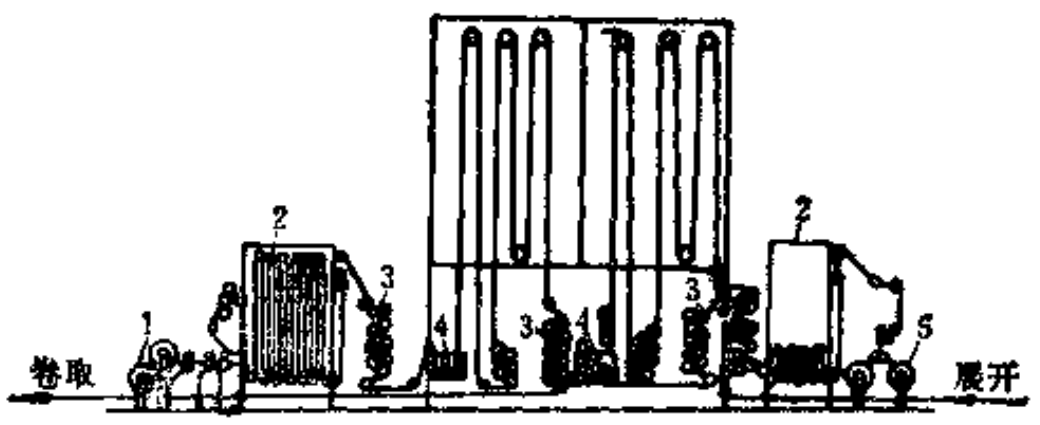


图 8-32 涤纶织物浸渍-干燥设备（德国Ferrostal公司）

1—展布装置；2—蓄布装置；3—拉伸台；4—浸渍槽；6—卷取装置

2．帘绳浸胶设备

这种设备包括展绳和卷绳的导绳架、浸胶槽、干燥室和热处理室，可分为单线流和多线流两类。

一种带立式加热室的线绳浸胶设备如图8-33所示。

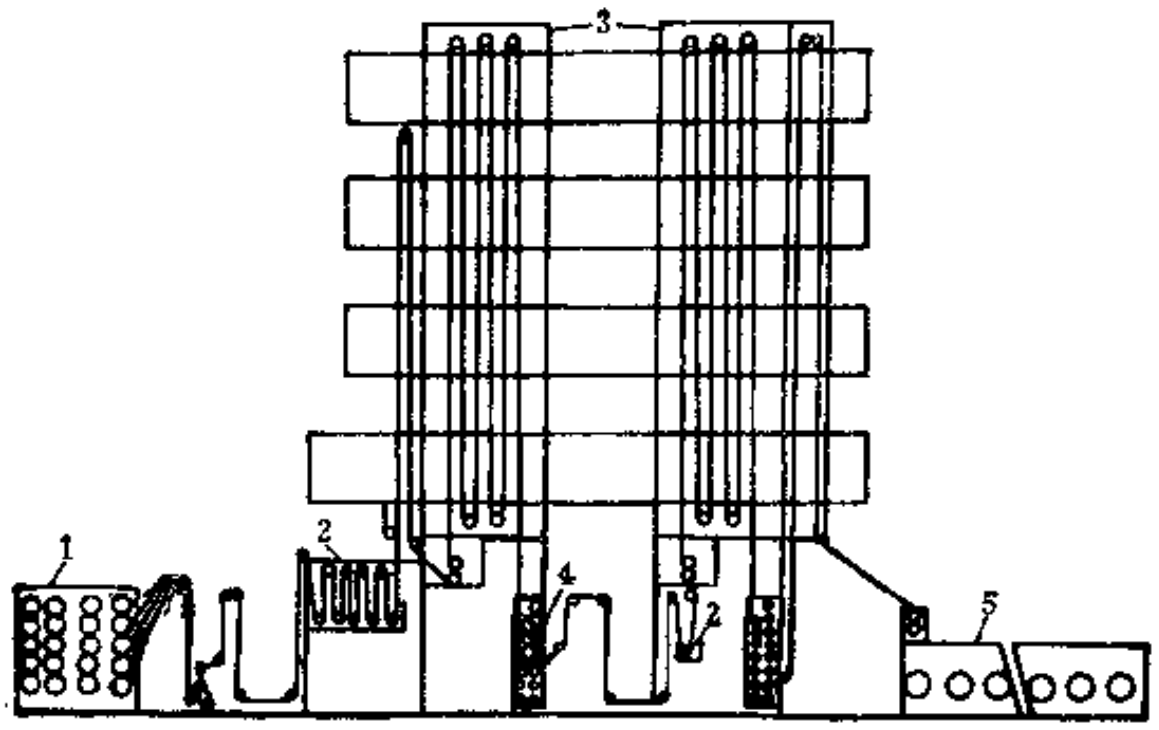


图 8-33　帘绳浸渍-干燥设备（德国滨诺-西里杰公司）

1—展开导绳架；2—浸渍槽；3—热处理室；4—拉伸台；5—卷取装置

该设备可同时浸渍干燥20根直径为0.5～2mm线绳，速度范围为12～60m/min，加热温度可达190℃，最大拉伸力为451N/根。有两个浸渍槽和两个干燥室，可供含有机溶剂浸液使用。

一种有单线流和30线流的浸渍AK-1和AK-30，可在250℃下浸渍和热处理线绳，拉力为588.4N/根（60kgf/根），速度为3～15m/min，如图8-34所示。

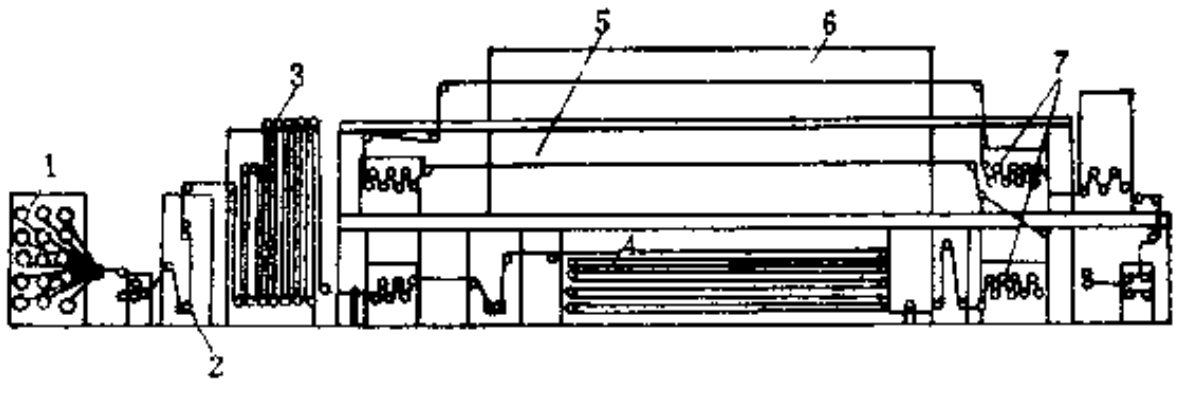


图 8-34　线绳浸渍、干燥和热处理设备

1—线绳导开装置；2—浸渍槽；3—饱和区；4—干燥室；5—热伸张室；6—定型室；7—拉伸台；8—卷取装置

三、浸 胶 工 艺

帘布和织物的浸胶工艺过程主要包括浸胶、挤压、干燥和热伸张等。对于不同品种纤维材料织物来说，由于其性质各异，应当选取不同的合理工艺流程和工艺参数，才能制得优质的浸胶帘布和织物。

（一）影响浸胶的因素

1．预浸

帘布和织物在浸胶之前，拟进行预浸，以改进其性能。预浸液有水、化学混合液、表面活性剂或稀释浸胶液等。为了获得较高的粘合强度，一般以采用稀释胶乳-酚醛浸液为宜。

帘布与橡胶粘合强度随预浸液浓度增大而提高。当浓度为 3 %时达最高，如图8-35和图8-36所示。

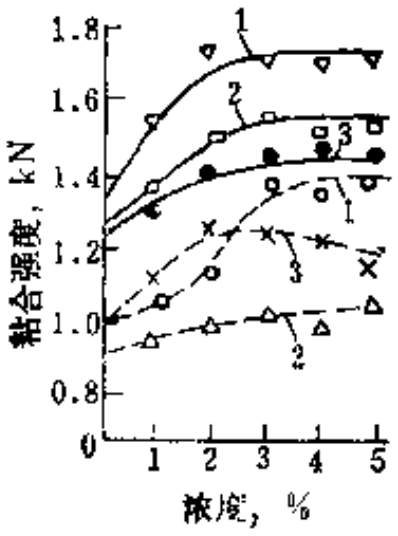


图 8-35 胶乳预浸液浓度对帘布与橡胶粘合强度的影响

——布层胶为天然橡胶；---布层胶为丁苯橡胶；
1—顺丁胶乳СКД-1；2—丁吡胶乳ДМВП-10Х；3—丁苯胶乳СКС-30ШХП

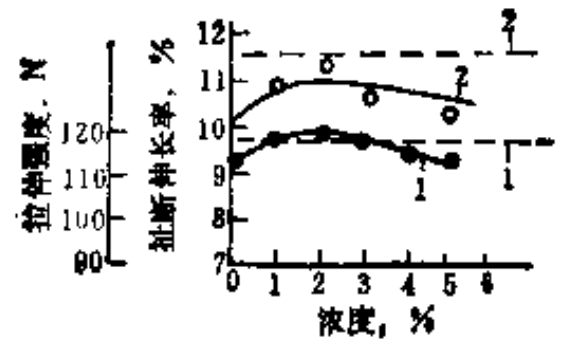


图 8-36 人造丝帘布力学性能与胶乳预浸液浓度的关系

——浸渍帘布；---干帘布；1—强力；2—伸长率

水对人造丝帘布等有一定预浸效果，能使纤维受力均匀、疲劳性能良好、减少浸液消耗，但会降低附胶量和粘合强度，如图8-37所示。

用二元胺液预处理人造丝也能获得良好性能。

2．附胶量

浸胶过程中，帘布应当附有必需的附胶量，以获得与橡胶较高的粘合强度。一般来说，随着附胶量增加，粘合强度增大，如图8-38所示。

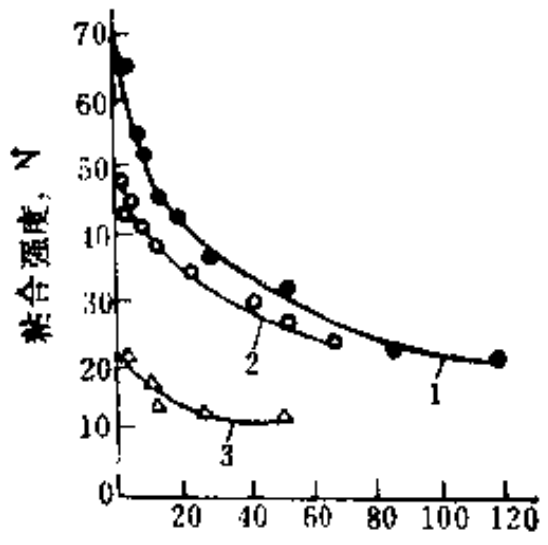


图 8-37 浸渍前织物含水率对橡胶粘合强度的影响

1—人造丝；2—尼龙；3—涤纶

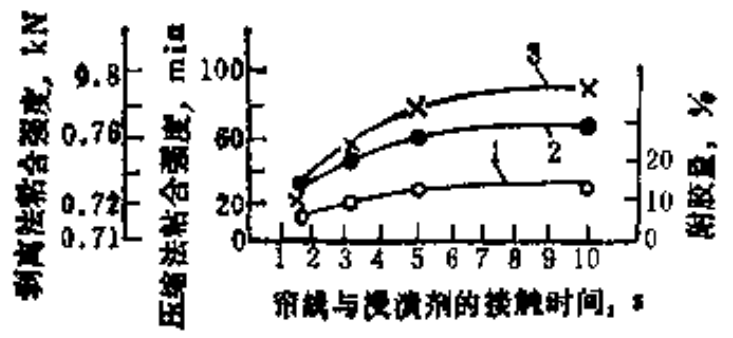


图 8-38 粘合强度与附胶量的关系

1—附胶量；2—剥离强度；3—多次压缩法粘合强度

但是，附胶量过高，如超过15%（以纤维重量为100计），会使帘布变硬，粘合强度虽有提高，但制品使用性能却有下降。因此，附胶量一般以4～8%为宜。

附胶量与许多因素有关，首先决定于浸渍时间。由图8-38可见，浸胶时间少于 3 秒时，附胶量极少，粘合强度也很低。浸胶时间长，则附胶量增加，一般以3～5秒为宜。

如果必须延长浸胶时间，则可采用增加浸入辊筒办法，如图8-39所示。

帘布和织物在浸胶后，必须去除多余的浸渍液，才能控制准确的附胶量，所用方法主要

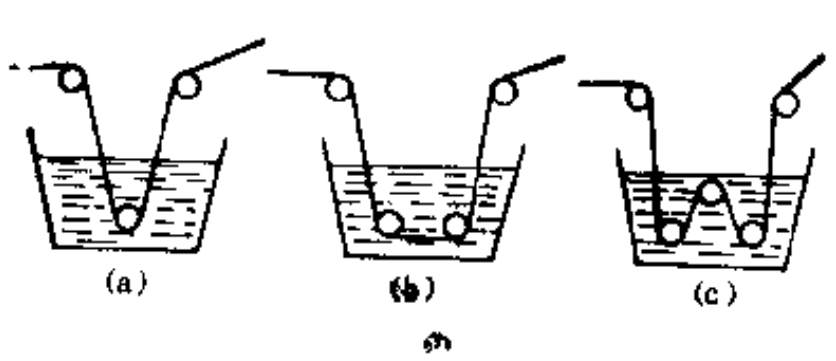


图 8-39　帘布通过浸渍的流程

（a）一个浸入辊；（b）两个浸入辊；（c）三个浸入辊

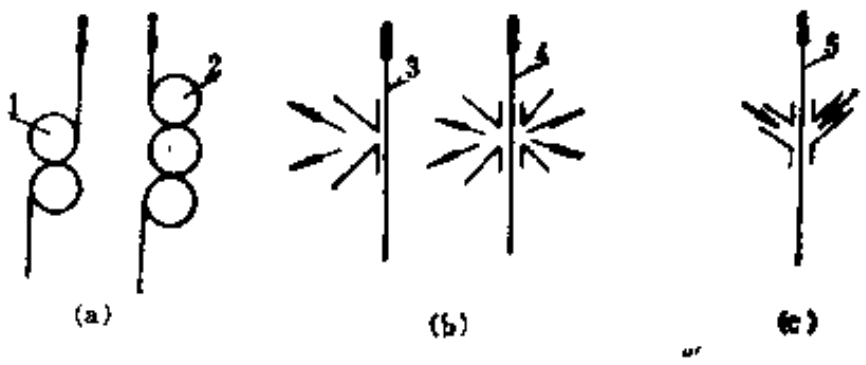
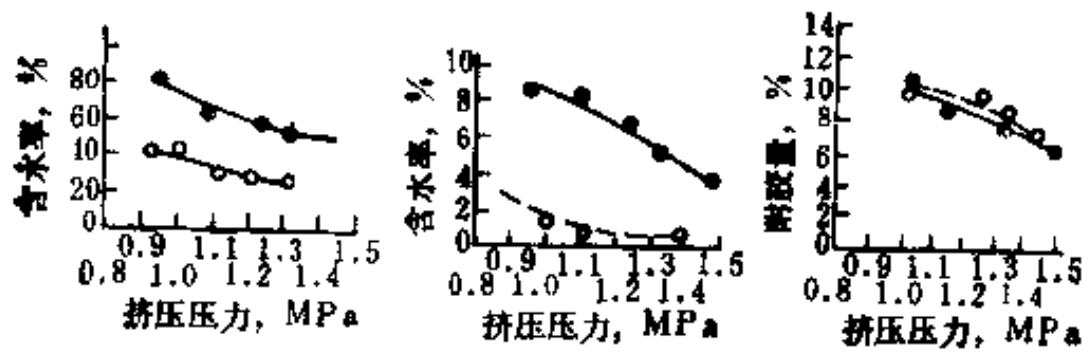


图 8-40　挤压装置示意

（a）挤压；（b）真空抽吸；（c）吹风；
1—双辊；2—三辊；3—单面；4,5—双面

有：辊筒挤压法、单面或双面真空抽吸法，以及压力气流吹除法等三种，如图8-40所示。

挤压力大小直接影响附胶量的多少，如图8-41所示。



（a）　　（b）　　（c）

图 8-41　附胶量和帘布含水率与挤压力的关系

（a）挤压后含水率；（b）挤压干燥后含水率；（c）附胶量；
——人造丝帘布；　----尼龙帘布

由图8-41可见，浸胶帘布的含水率和附胶量随挤压力的增大而降低。由此，浸胶帘布与橡胶的粘合强度，也随挤压力的增大而降低，如图8-42所示。

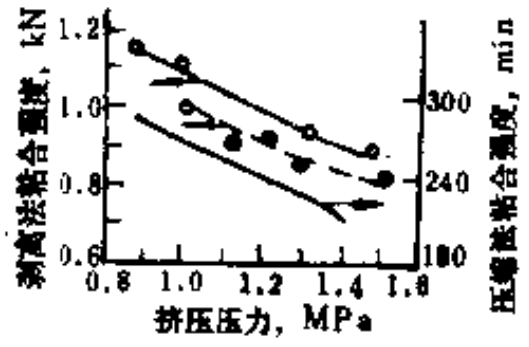


图 8-42　浸胶帘布与橡胶粘合强度与挤压力的关系

——人造丝帘布；----尼龙帘布

由上可见，必须控制适当挤压力。

在其它条件相同的情况下，浸渍液浓度对附胶量也有影响，胶乳-酚醛浸液的最宜浓度视帘布材料而异，一般掌握在10～20%范围以内。尼龙帘布比人造丝帘布要高一些。

3．干燥

浸胶帘布进行干燥，不仅是为了排除水分，而且是为了使浸液形成薄膜，并使浸液中酚醛树脂等直接在帘布表面上完成缩合反应或其它反应，以提高粘合性能。

用以干燥浸胶帘布和织物的干燥室有多种形式，较有代表性的为鼓式、辊式和混合式等三种，如图8-43所示。

空心带沟槽鼓对帘布干燥效果最好，因为这时热空气有可能直接传至帘布表面上，面且帘布宽度收缩较少。缺点是外形尺寸较大，辊式干燥室占地较小。鼓式和辊式混合式应用最广。

浸胶帘布过程的主要关键，是正确选择干燥室空气温度和干燥时间。干燥温度和干燥时间对浸胶帘布粘合性能的影响较大，如图8-44所示。

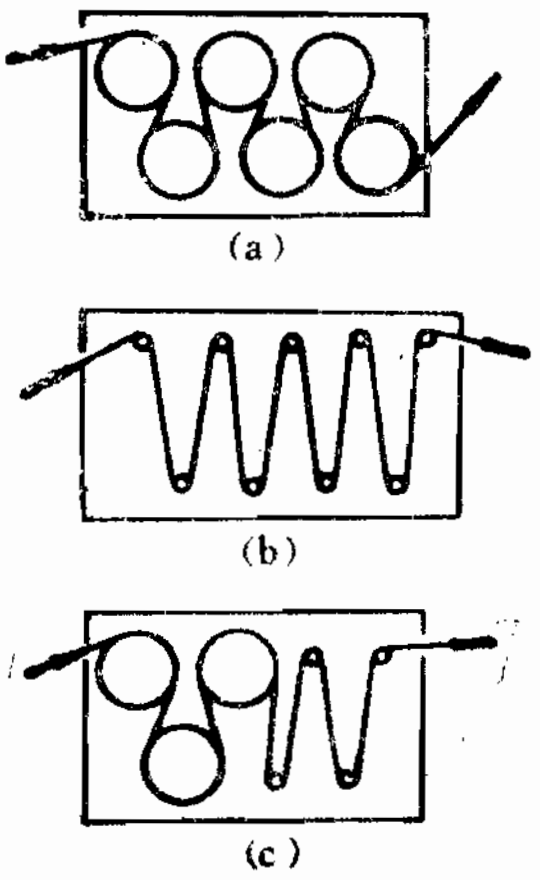


图 8-43 浸胶帘布干燥室示意
（a）鼓式；（b）辊式；（c）混合式

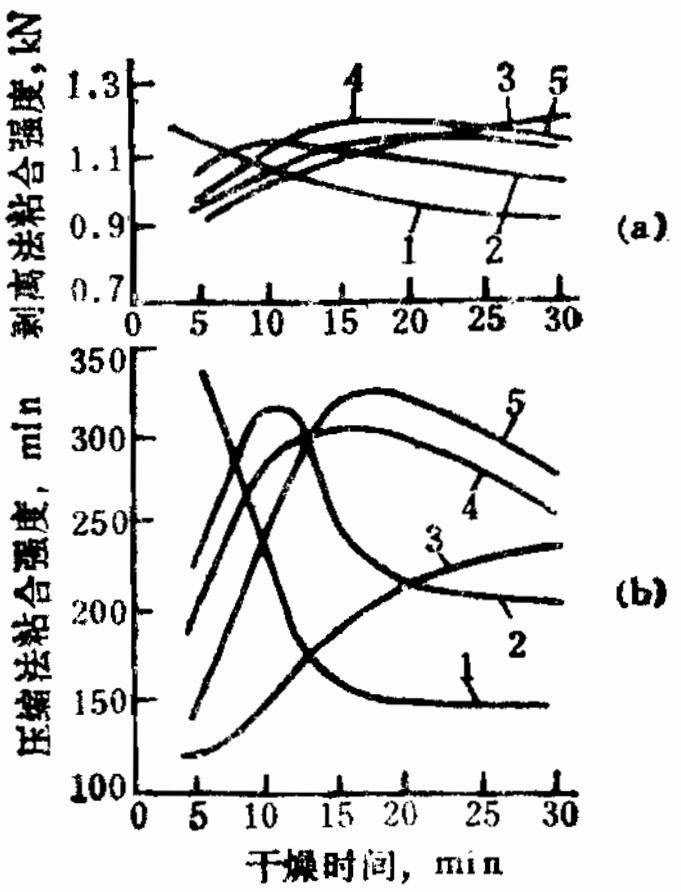


图 8-44 干燥温度和时间对尼龙帘布与橡胶粘合性能的影响
（a）剥离时；（b）压缩时；
1—150℃；2—135℃；3—100℃；4—125℃；5—115℃

由图8-44可见，在100℃下干燥，即使长达30分钟粘合强度也未达到最高值。提高温度可减少干燥时间，但是，干燥温度太高会使浸胶帘布物理机械性能下降，胶膜变脆。因此，温度须适当。图8-44中帘布在125～135℃下，干燥时间以4～5分钟为宜。

当然，干燥温度应随所用浸胶类别而异。胶乳-蛋白质浸液的干燥温度宜低，而胶乳-酚醛浸液的干燥温度则应高些。常用浸液干燥温度如表8-21所示。

表 8-21 不同浸胶用干燥温度

类　　型	干燥温度，℃
丁苯胶乳-酚醛	125～135
丁吡胶乳-酚醛	110～125
顺丁胶乳-酚醛	135～160

干燥后浸胶帘布的含水率的控制范围随后加工工艺而异。连续加工帘布（浸胶、干燥、热伸张和覆胶），干燥后含水率不应超过2%。浸胶人造丝帘布干燥后放入中间仓库者，干燥到含水率为6%已足够。因为浸胶薄膜实际上不能防止水分渗入，在贮存过程中帘布含水率将会提高，直到平衡为止。

（二）浸胶工艺过程

根据纤维的性质，浸胶工艺应分为棉帘布型浸胶和锦纶帘布型浸胶两种类型。

1．棉帘布浸胶工艺

棉帘布浸胶工艺比较简单，包括帘布导开、浸渍、干燥、卷取等几个工序，过程如图8-45所示。

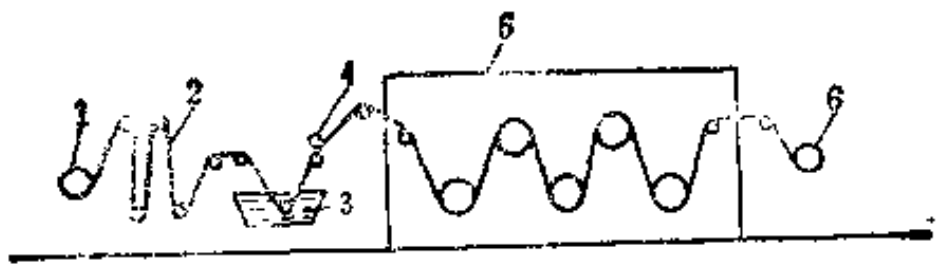


图 8-45　棉帘布浸胶工艺流程

1—布卷；2—调节装置；3—浸渍槽；4—压辊；5—干燥室；6—卷取

帘布由导开辊经过调节装置（帘线尚需经过分梳机分梳）按一定的速度进入浸渍槽．浸渍槽保持一定液面浸液（浸液可间歇或连续加入），以使胶乳充分渗入帘布。当帘布离开液面后，通过压辊挤去多余的液滴和水分，并使被浸表面均匀一致，然后进入干燥室（干燥室可设转鼓或排管加热装置），干燥后经扩布器平整，最后经冷却或直接卷取。

在棉帘布浸胶工艺中应主要控制如下因素。

（1）浸液浓度　浓度大、附胶量大，但不易渗透织物，而且容易粘挂设备。浸液浓度通常以10%为宜。

（2）浸胶时间　帘布在浸槽中的经历时间，即浸胶时间，对质量影响很大。浸胶时间长，附胶量多，反之则少。但附胶量过多或过少都对粘合不利，为此应控制浸胶时间在5～10秒范围内（附胶量约为4～8%）。调节方法是改变运转线速或改变受浸行程。

（3）帘线张力　施加张力主要是使帘布浸胶时不致于过分收缩，但张力过大使浸液不易渗入到纤维中，影响附着力。一般以每单根线所受的张力为0.49～2.45N为宜。

（4）压辊压力　压力增大有助于浸液渗入纤维中，也可降低浸胶布的含水量，但压力过大则使附胶量减少，影响附着力，一般以1.176MPa为宜。

（5）干燥温度和时间　干燥时间随温度提高而缩短，通常采用130℃，干燥时间为4～5分钟，但也可采用190～200℃的高温，这时干燥时间可缩短至9～10秒。经干燥后，帘布中的水分应降低至1～3%的范围。温度太低或时间太短都会导致干燥不充分。

帘布浸胶和干燥后的沉积量（亦称附胶量）对浸胶质量有直接影响，过多或不足均不理想，以4～8%为宜。它具体取决于织物的织造结构、浸液浓度、接触时间、辊压大小等。

棉帘布及其它几种帘布浸胶工艺参数如表8-22所示。

表 8-22　几种帘布浸胶的工艺参数

帘布材料	人造丝	棉	锦纶
浸液组分	胶乳-间苯二酚甲醛树脂	胶乳-蛋白质	胶乳-间苯二酚甲醛树脂
接触时间，S≥	5	5	5
辊压，MPa	1.0～1.2	1.2±0.1	0.8～0.9
干燥温度，℃	130±5	120～130	130～5
干燥时间，min	不小于4	水分含量≤6%	不小于4
浸液中固体含量，%	5～7	5～6	5～8

操作时还应注意：

① 配制胶乳用的水应是软水，否则将造成胶乳凝固；

② 浸人造丝帘布或帘线时，因它们的亲水性较大，在浸胶过程中，胶乳浓度会逐渐增

大，故应经常校正之；

③ 浸液的pH值控制在8～10。

2．锦纶帘布型浸胶工艺

锦纶帘布在干燥受热时产生收缩，因此浸胶工艺比棉帘布复杂，其中需要增加热伸张处理的过程。

锦纶帘布浸胶及热伸张工艺过程如图8-46所示。

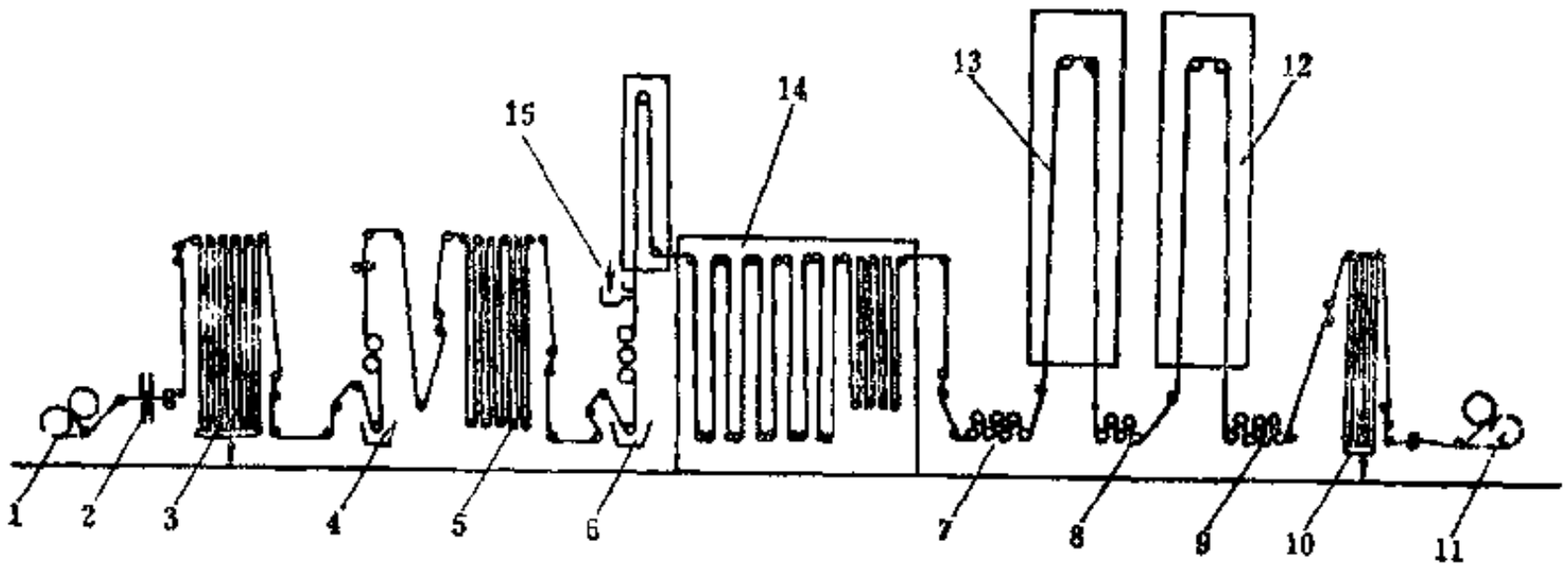


图 8-46 锦纶帘布浸胶工艺流程

1—导开装置；2—压接机；3—贮布架；4—第一浸槽；5—干燥机；6—第二浸槽；7、8—张力辊；9—张力冷却辊；10—贮布架；11—卷取装置；12—标准过热伸张装置；13—热伸张装置；14—干燥机；15—真空吸气

锦纶帘布的浸胶工艺过程是，帘布由导开装置1导开，经接头后进入贮布架，然后进入第一浸槽4浸胶（或油剂处理）；浸胶（或处理）后的帘布通过干燥机5干燥，然后到第二浸槽6浸胶；浸胶后帘布通过真空吸气装置15把过多的浸液吸去，然后再进入干燥装置14，用120～150℃的热风进行干燥；经干燥后的帘布即进入热伸张装置13进行热伸张处理，热处理的温度一般在200～230℃，处理时由张力辊7、8对帘布施加29.4～49N/根的张力（总张力为98.01kN左右）；经热伸张后，帘布进入标准过热伸张装置，以固定其伸长，然后再通过一组张力和冷却辊9冷却到常温，最后经过贮布架10到达卷取装置11进行卷取。

锦纶帘布浸胶工艺中最重要的是控制热伸张处理过程。如前所述，锦纶帘布当受热时（其变形临界温度：尼龙6为93℃，尼龙66为130℃）会产生热收缩现象。原因是锦纶纤维从抽丝到加捻成帘线时已经过拉伸和热定型处理，拉伸处理主要是使纤维大分子沿作用力的方向定向排列，以生成结晶状态，从而增加纤维的强度。加热定型处理则是消除因干燥受热大分子热收缩时所产生的内应力，以使大分子链的定向及使其结晶形态稳定下来（经过定型后其收缩率可降到5%以下）。在锦纶帘布浸胶时，干燥的温度一般都超过纤维的变形临界温度，这时纤维大分子的结晶消失，再次变成了无定型的卷曲状态，便产生了收缩（此次收缩率可达30%），因而必须在浸胶过程中对帘布重新进行拉伸和定型处理（即热伸张），从而使帘线的强度增加。

锦纶帘布热处理的过程是使帘布在加热温度下受到一定的张力作用，经过一定时间的伸张过程，然后在同样的张力下再用冷空气冷却到50～60℃。

在锦纶帘布热伸张处理过程中，张力、温度和时间都是重要的影响因素。温度过低或时

间太短，热伸张作用不大，而温度过高或时间太长则会造成帘线强力下降。施加的张力太小，帘线伸长不足，变形大；但强力过大则帘线张得过紧，影响渗透程度并造成帘线伸长率下降。故通常采用的热伸张处理条件为：

加热温度	140～230℃	伸张时间	20～90 s
帘线张力	每根帘线19.6～58.8N	冷却温度	50～60℃

四、各种织物浸胶的特点

（一）棉帘布

棉纤维由短纤维组成，纤维表面有较多的短绒毛，故与橡胶有良好的附着力，一般可不用浸胶，但浸胶后可改善动态性能以及胶与帘线界面的粘着力，防止脱开。同时，由于帘线的短纤维之间渗入了胶乳，使之能更好地胶结在一起，因而可提高耐疲劳性能，棉帘布单根耐疲劳性能提高30～40%，使轮胎的行驶里程提高10～15%。

棉帘布的浸液大多采用间苯二酚-甲醛-胶乳浸液，也可用酪素-胶乳或胶乳-炭黑浸液。所用的胶乳主要是天然胶乳或丁苯胶乳。

棉帘布浸胶不需热伸张处理，但为了避免在浸胶过程中帘布呈松弛状态面产生过分收缩，在浸胶中仍须对帘布施加一定的张力，一般为0.5～2.45N/根。

工艺要求如下：

帘线与浸液的接触时间　6～10 s；水分含率　1.5～3.0%；附胶量　4～8%。

棉帘布浸胶的通用配方如表8-18所示。

（二）人造丝帘布

与棉帘布相比，人造丝帘布表面比较光滑，化学活性较低，因此，浸胶处理必不可少。这种纤维材料浸胶工艺大体包括浸胶和热伸张处理两步。

1．浸胶特性

人造丝帘布具有亲水性，易为水基浸渍液润湿。浸液宜用含适量活性官能团乳胶与适量酚醛树脂的组分，使它们能与纤维反应，而不影响帘布的物理机械性能。不采用树脂型浸液，如异氰酸酯和环氧树脂等。因为它们对纤维有一定破坏作用。

人造丝所用浸液间苯二酚-甲醛-胶乳浸液中，胶乳通常为丁吡胶乳，也可用丁吡胶乳和天然胶乳或丁吡胶乳和丁苯胶乳并用。

（1）浸胶液　浸胶液的配制如下。

a．胶乳　在处理人造丝和锦纶帘布时，胶乳中需含极性较大的丁吡胶乳，这对增大附着力有好处，但成本高，且贮藏稳定性较差。所以全丁吡胶乳一般只使用于锦纶帘线处理，人造丝帘线则多用丁吡与丁苯、丁吡与天然及丁吡、丁苯与天然等并用胶乳，特别是后者（并用比为35:35:30）对人造丝来说，效果很理想。

b．树脂　采用间苯二酚甲醛树脂时，间苯二酚与甲醛之摩尔比，一般采用1:2。甲醛过量，容易产生凝胶，在胶乳中含有天然胶乳组分时，尤其如此。树脂用量宜控制在干胶的15～20%，用量低于此范围时，附着力不足；用量超过时，附着力虽可进一步提高，但耐疲劳性能变劣。

树脂与胶乳混合前，要经过一定时间的熟成，此时间的长短对橡胶与帘布的附着力影响不大，但与浸液稳定性的关系很大，过长易产生凝胶，过短则不能稳定，在室温下以6～8小时为宜。

c．浸液配方　丁吡与丁苯胶乳浸液配方见表8-23和8-24。

表 8-23　酚醛母液（浓度6.5，pH8.2）配方①

组　分	干　重	湿　重
间苯二酚	22.0	22.0
甲醛(37%)	12.0	32.5
氢氧化钠10%	0.6	6.0
水	—	471.5
合计	34.6	532.0

① 熟成条件为24～25℃×6～8 h。

表 8-24　丁吡、丁苯胶乳浸液配方①

组　分	人造丝帘布		锦纶帘布	
	干　重	湿　重	干　重	湿　重
酚醛母液(6.5%)	17.3	266.0	17.3	266.0
丁吡胶乳(41%)	20.0	48.8	80.0	195.0
丁苯胶乳(40%)	80.0	200.0	20.0	50.0
水	—	464.6	—	76.0
合计	117.3	479.4	117.3	587.0

① 供人造丝帘布用浓度为12～15%；供锦纶帘布用浓度为18～20%。

丁吡、丁苯与天然三元胶乳浸液配方见表8-25和表8-26。

表 8-25　酚醛母液配方

组　分	配　比
间苯二酚	1.843
甲醛	1.157
氢氧化钠	0.150
水	96.85
合计	100.00

表 8-26　丁吡、丁苯与天然胶乳浸液配方

组　分	配　比
天然橡胶（干胶分）	8.390
丁苯橡胶（干胶分）	3.965
丁吡橡胶（干胶分）	3.955
酚醛母液	70.000
水	18.700
合计	100.000

d．浸液制备　将所用胶乳经稀释后与酚醛母液混合熟成即成。

①　酚醛母液　先用少量水将间苯二酚溶解，再倒入定量的水中，加入浓度为10%的氢氧化钠搅拌均匀，最后加甲醛液。熟成过程中要保持一定温度（例如25℃），并缓慢搅拌；熟成后，加入定量的水予以稀释，然后再加入氢氧化钠调节其pH值，使之达到8.5左右。

②　胶乳浸液　将所用胶乳以水稀释，然后定量地徐徐倒入酚醛母液中，并缓慢（8r/min）搅拌之，然后在室温下熟成，熟成时间以12～24小时为宜。制备好的胶乳，应

于室温下贮存，避免生成凝胶。夏季存放期应不超过24小时，其它季节不超过72小时。

人造丝和锦纶帘布浸液的制备流程如图8-47所示，熟成条件为25℃×5～8 h。

e．影响浸渍液性能的因素　除胶乳并用比、间苯二酚与甲醛摩尔比、树脂与干胶重量比、树脂母液固体含量及熟成时间应参照上述规定外，影响浸液的其它因素还有：

①　胶乳外观以乳白色为佳；

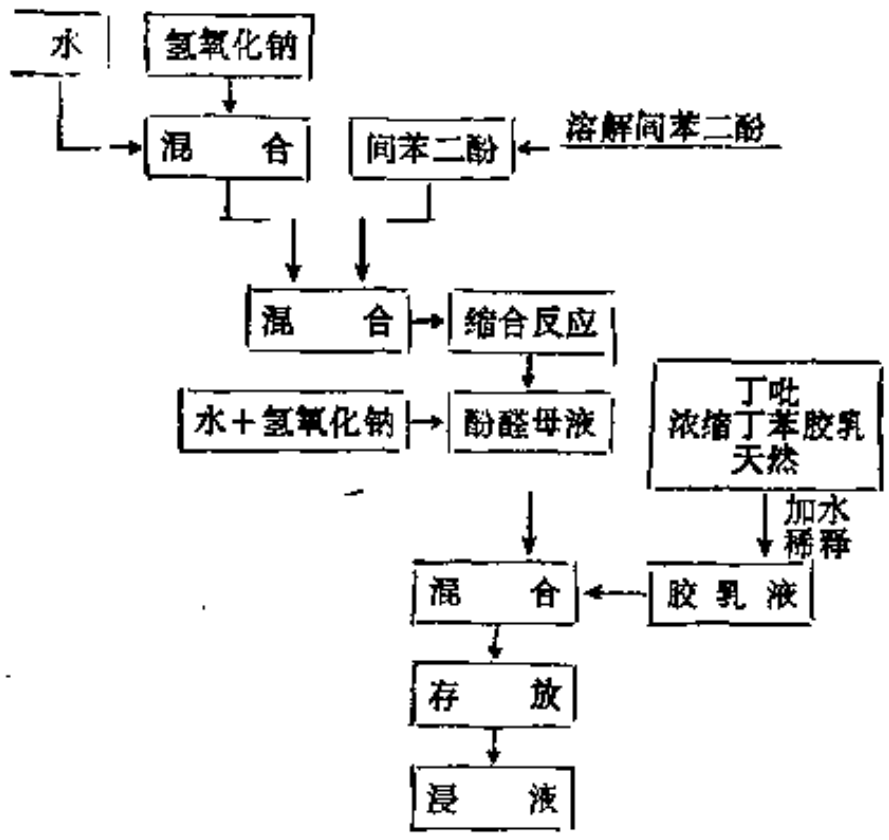


图 8-47　人造丝和锦纶帘布浸液的制备流程图

②　树脂pH值以8.5左右最宜，所得胶乳液的稳定性和附着力较高；

③　浸液固体含量（即浓度）对人造丝来说以12～15%为宜；对锦纶来说则18～20%为宜。

（2）浸胶　浸胶工艺要点如下。

①　可采取一次或两次浸胶。采用两次浸胶时，则第一次先浸以表面活性剂、水或稀浸液。

②　浸液渗入不宜过深，否则易导致过硬，损害耐疲劳性能和强力。

③　浸胶速度根据帘布特性而定。人造丝对水基浸液吸收较快，浸胶速应当快些，一般在90m/min以下。

④　附胶量　一般在5～6%。

2．热伸张处理特性

人造丝帘布是用未完全松弛的纤维制造的，因此用水基胶乳-酚醛浸渍液浸渍帘布并在高温下干燥，会加速松弛过程。结果是帘布长度收缩（缩水）、强度下降、扯断伸长率增加。为了保持帘布原长和原物理机械性能，必须在张力下进行浸渍和干燥，即进行热伸张处理。

试验表明，人造丝帘布在浸渍和干燥过程中，其拉伸强度随所加张力增大稍有提高，而扯断伸长率急剧下降。如图8-48所示。

伸张处理对帘布与橡胶粘接性能的影响如图8-49所示。由图可见，随着所加张力增加，帘布附胶量和粘接性能均下降。

由上可知，在不伸张或伸张低于规定值情况下加工，会导致帘布强力降低；在适当伸张条件下加工，能保持帘布强力或略有提高，但是，张力过高又会使帘布与橡胶粘接性能大幅度下降。因此，张力值不能太高。

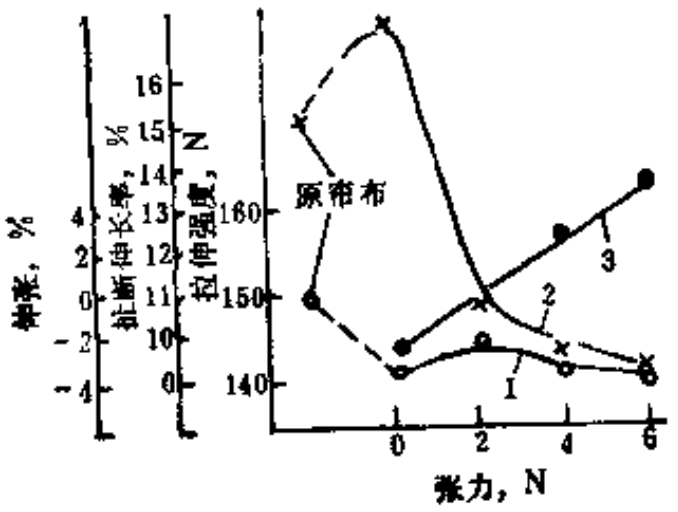


图 8-48 人造丝帘布物理机械性能与浸渍和干燥时所加张力的关系

1—拉伸强度；2—扯断伸长率；3—伸张

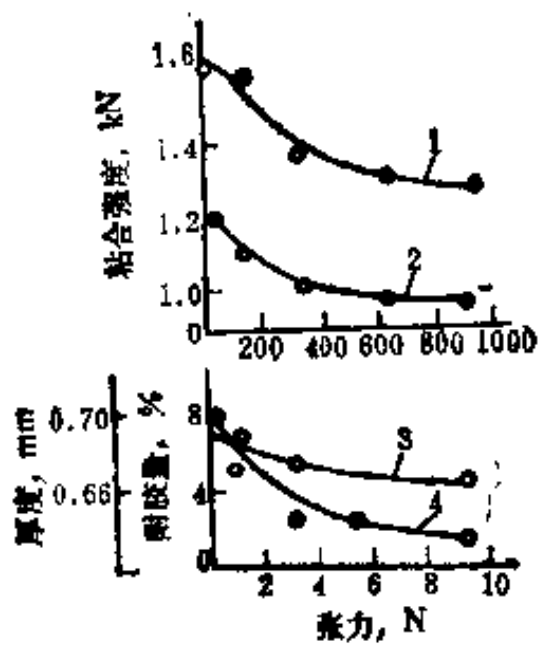


图 8-49 浸渍和干燥时所加张力对人造丝帘布与橡胶粘接性能的影响

1—与天然橡胶；2—与丁苯橡胶；3—粘胶层；4—厚度

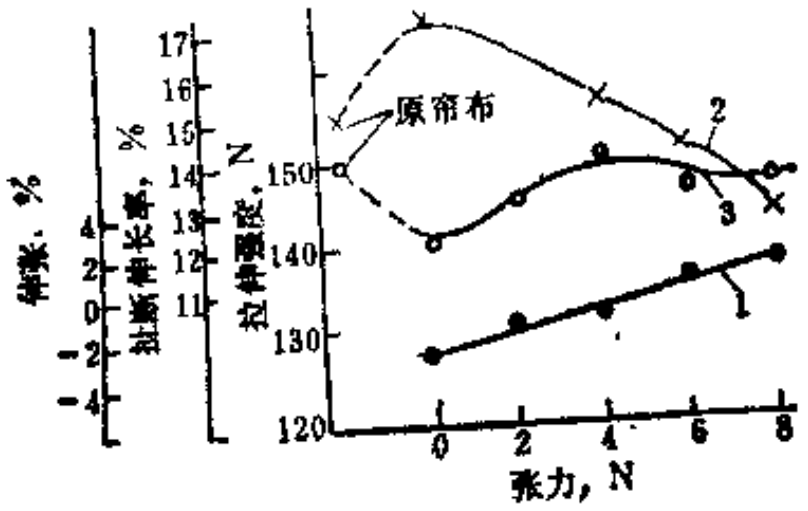


图 8-50 人造丝帘布性能与浸渍时张力的关系（干燥室内张力为1N）

1—伸张；2—伸长率；3—拉伸强度

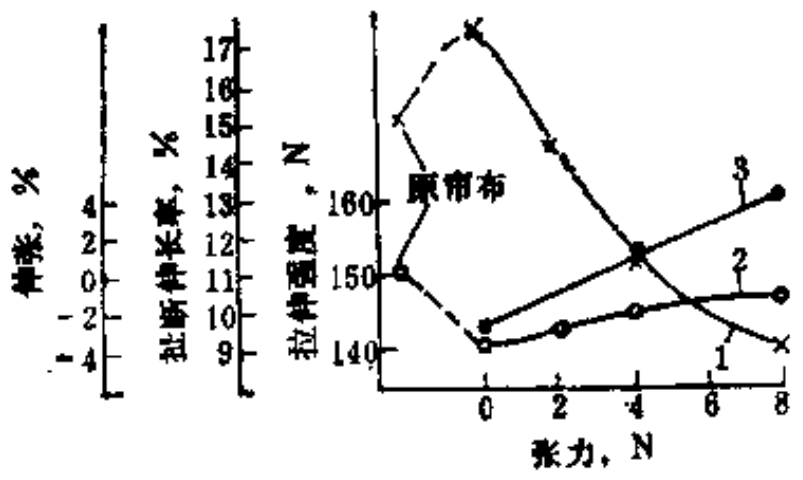


图 8-51 帘布物理机械性能与干燥张力的关系（浸渍张力为1N）

1—伸长率；2—拉伸强度；3—伸张

比较合理的加工条件是，浸渍时张力应较高，干燥时张力较低。这样，能保证浸胶帘布的物理机械性能与原布相近，如图8-50所示。相反，如果干燥张力高于浸渍强力，则帘布伸长率急剧下降，强度降低不大，粘接强力也降低，如图8-51所示。

合理的张力取值，应当根据帘线在浸胶过程中所产生的内应力值来确定。试验证明，人造丝帘布的内应力在潮湿状态下不加张力浸渍时为最大，干燥时随水分排除而减小，如图8-52所示。

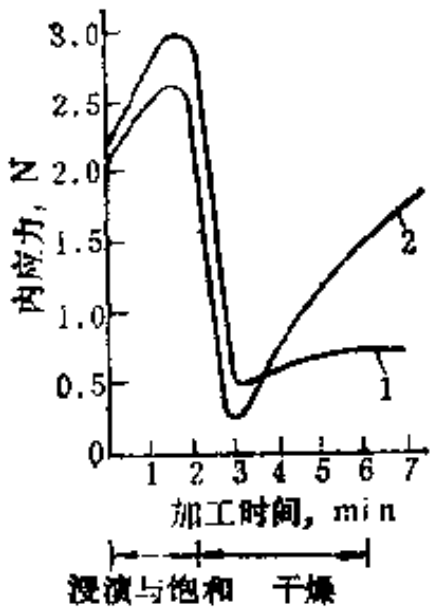


图 8-52 人造丝帘布在浸渍和干燥过程中所产生的内应力

1—高强力帘布；2—超强力帘布

总之，人造丝帘布的伸张条件宜按如下原则确定：预浸时不加张力；潮湿状态帘布应在张力下进行浸渍；干燥也应在张力下进行，但张力应比浸渍时低50%。几种人造丝帘布的采用张力值如表8-27所示。

表 8-27　人造丝帘布浸胶所用张力

帘布类型	帘布结构	浸渍槽		干燥室	
		N/根	kN/织物	N/根	kN/织物
强　力	184tex①×1×2	1.96～3.92	2.84～5.69	0.98～2.75	1.47～2.94
	184tex①×1×3	2.94～5.88	3.65～7.26	1.47～2.94	1.81～3.63
超强力	184tex①×1×2	3.92～5.88	6.89～8.63	1.96～3.92	2.94～5.88
	244tex①×1×2	5.88～7.85	7.35～9.81	2.94～5.88	3.63～7.26

① tex—每1000m纱的重量（g）。

按上述条件处理的人造丝帘布，其强力比无张力处理者的强力提高4～6%，但仍稍低于原布：

	经张力处理	无张力处理
拉伸强度，原布的%	93～95	89～90
扯断伸长率，原布的%	80～91	93～103

（三）尼龙帘布

与人造丝相比，尼龙帘布因纤维极性小，疏水性比较大，表面更光滑，与橡胶粘合强度也更低。为了提高其粘合性能，必须进行浸胶处理；同时，为了提高帘布的物理机械性能，还必须进行热伸张处理。

1．浸胶特性

尼龙帘布的浸胶，应采用含有较多官能团的胶乳-树脂浸液。为此，应提高酚醛树脂用量（20～25%，人造丝帘布所用的为12～18%），并提高浸胶液浓度（见表8-24）；或者提高丁吡胶乳并用比例。

所用浸胶液的制备与人造丝帘布的相同。

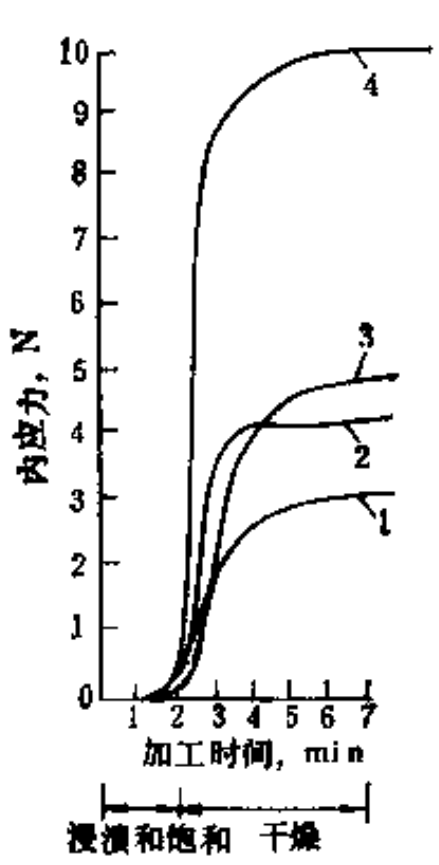


图 8-53　尼龙帘布在浸胶过程中的内应力变化

1和2——93.5tex×1×2尼龙6和尼龙66；

3和4——93.5tex×2×2尼龙6和尼龙66

2．热伸张处理特性

尼龙帘布强力高，富有弹性，但是也存在蠕变大、尺寸稳定性差和高温收缩率较大等缺点。在使用过程中，制品尺寸增大会使橡胶制品中产生附加应力，导致制品裂口和早期损坏。因此，尼龙帘布在浸渍和干燥过程中必须施加一定张力，以防止其收缩。在浸胶后，必须进行热伸张处理，以提高其物理机械性能。

（1）热伸张处理的温度、时间和张力　试验证明，浸渍时张力对尼龙帘布物理机械性能影响较小，而干燥时张力对帘布性能影响较大。这一现象与尼龙帘布在浸渍和干燥过程中所产生的内应力值的变化是相一致的，如图8-53所示。

尼龙帘布浸渍、干燥后的热伸张处理一般分两段进行。第一段是在高温和高张力下伸

张。第二段是在高温和较低张力下定型；此时帘布内应力降低，有时，还须在高温下进行补充伸张1～2%。而温度、时间和张力，则是合理确定尼龙帘布进行热伸张处理条件的三个主要工艺参数。

在较高温度下进行伸张处理，对提高帘布模数、降低收缩和稳定尺寸较为有效。热处理温度应接近聚酰胺塑性流动温度。因为在此温度下纤维可定型。一般来说，热伸长区和定型区内温度为180～235℃。尼龙6帘布的热处理温度为190℃左右；尼龙66帘布的热处理温度为200～210℃。

热处理时间根据帘布加热到规定温度和取得最佳性能所需时间来确定，帘布升温所需时间如下：

温度，℃	165	180	195	210
时间，s	25.6	26.2	26.3	27.3

根据纤维品种和张力、温度等条件不同，尼龙帘布热处理时间可在15～60秒内选定，如果提高张力或温度，则可缩短时间。

热处理张力，根据尼龙帘线类型不同，可在19.6～49.03N/根范围内选定。伸张时张力为166.7MPa，约为帘线扯断强度的25%。干燥时的张力应使帘布保持恒定长度（不收缩）。

不同尼龙6帘布热伸张条件如表8-28所示。

表 8-28 尼龙6帘布热处理张力

帘线粗度 mm	帘线根数	张力，kN/帘布				
		浸渍区	干燥区	伸张区	定型区	压延区
0.5	1960	2.24	4.90	61.78	15.69	4.90
0.7	1400	4.90	6.86	80.41	20.10	6.86
1.4	868	12.75	17.85	169.66	43.35	17.65

尼龙帘布的热处理条件如表8-29和表8-30所示。

表 8-29 尼龙帘布的热处理条件

帘布种类	温度，℃	时间，s	伸长率，%
尼龙6	190～210	30～60	5.0～10
尼龙66	220～230	30～60	4.7～7.0

表 8-30 尼龙6帘布的热处理条件

条件＼区域	干燥区	热伸张区	热定形区
温度，℃	125～130	195～198	195～198
时间，s	126～138	23～25	23～25
伸长率，%	2	6～8	2～1
张力，N/根	2.94～4.90	14.71～29.42	6.86～19.61

热伸张的冷却对尼龙纤维尤其重要，冷却到65℃以下，对其再结晶有利。

在不同条件下热伸张尼龙帘布所得结果比较如表8-31所示。

表 8-31　尼龙帘布的不同热伸张试验方法比较

参数和帘布性能	伸张条件				
	一段伸张			两段伸张	
	试验1	试验2	试验3	第一次伸张	第二次伸张
温度，℃	210	191	210	218	171
张力，N/根	4.45	26.67	35.60	35.60	6.67
时间，s	120	30	60	42	42
伸张，%	0	6.9	13.8	13.8	—
拉伸强力，N	124.5	128.5	136.3	129.4	—
松弛后的伸长率，%	7.4	5.3	4.5	4.4	—
松弛后的收缩率，%	3.0	7.0	5.4	4.0	—

（2）帘布接头　帘布在浸胶和热处理中，必须牢固、快速接头，以满足高速和热伸张需要。

接头多半用胶条在平板硫化机上进行。接头形式如图8-54所示。

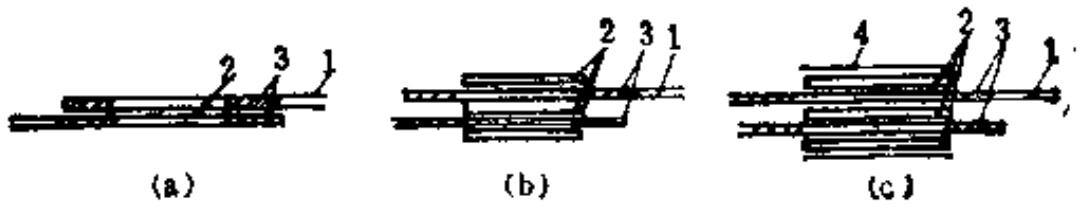


图 8-54　接头形式示意

（a）一个胶条；（b）三个胶条；（c）三个胶条和一层隔离材料；
1—帘布；2—胶条；3—织物上的端头；4—隔离材料

接头（a）适用于帘布热处理与浸渍和干燥分开进行的工艺，接头强度可达 93.16kN/帘布(185～200℃下)。

接头（b）适用于流水作业线，即浸渍、干燥和热伸张连续进行。

接头（c）与（b）相同，唯添加一层隔离材料，如粗平布或玻璃纸等，以防止胶料与平板粘接，也可加强粘接头强度。

所用胶料中宜添加间甲白的组分，以提高粘接强度。

（3）热伸张处理效果

表 8-32　热伸张尼龙帘布的物理机械指标

帘布	帘线粗度 mm	拉伸强力 N/根 ≥	伸长率，%		
			19.6N负荷下	39.23N负荷下	扯断时
原布	0.5	122.58	6.5±1.5	11.0±1.5	24.0±2.0
热伸张	0.55	122.58	5.0±1.0	7.5±1.0	19.5±1.0
原布	0.7	225.55	4.0±1.5	9.0±1.5	30.0±2.0
热伸张	0.77	225.55	3.0±0.5	6.0±0.5	20.5±1.5

尼龙帘布经热伸张处理后，可以显著降低伸长率（表8-32），即提高模数（图8-55），降低在动态负荷下的永久变形（图8-56），伸张长度为6～10%。

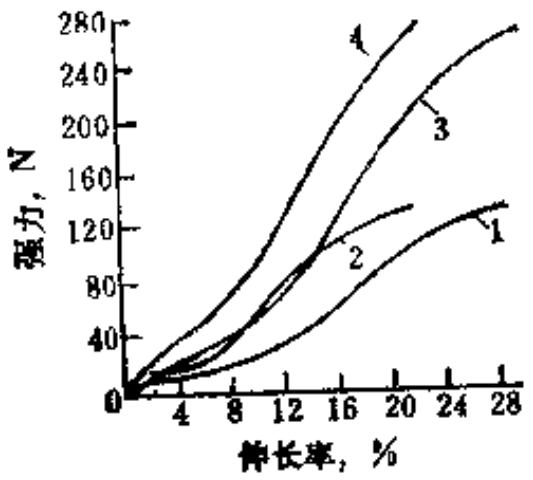


图 8-55　尼龙帘布的伸张曲线

1和2—分别为93.5tex×1×2原帘布和热处理帘布；3和4—分别为93.5tex×1×2原帘布和热处理帘布

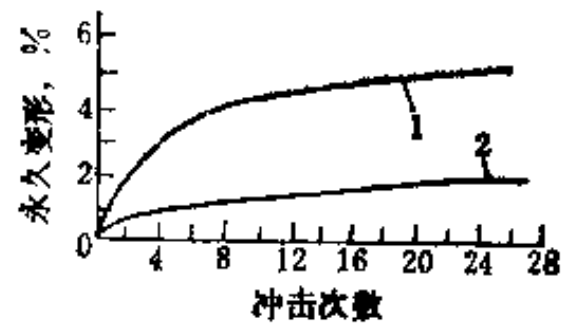


图 8-56　尼龙帘布的永久变形与疲劳的关系

1—原帘布；2—热处理帘布

使用试验表明，用热伸张处理尼龙帘布制造的轮胎行驶里程可提高5～10%，同时由于胎面花纹磨损而造成的早期损坏也有降低。

（四）维纶织物

维纶织物与橡胶的粘着性较好（仅次于棉织物），因此维纶与棉混纺织物，甚至不经浸胶处理就可挂胶；但全维纶织物，还需经浸胶或涂胶处理。

1．酚醛树脂胶乳浸胶

可采用处理人造丝用浸液，但浓度应比人造丝所用者低1/3～1/4。在浸胶时，其浓度必须严格控制，否则会引起织物硬化、脱层及变形大等问题。

（1）浸液配制　浸液的配制应视制品品种和织物种类而定，胶带用维纶帆布的双组分浸液配方如下。

甲液：

间苯二酚	0.85	氢氧化钠(10%)	1.7
甲醛(36%)	1.87	水	85.0

乙液：

天然胶乳(60%)	17.0	水	68.0
氢氧化钠(10%)	1.7		

制备顺序如下。

甲液：水→氢氧化钠→间苯二酚→甲醛，常温缩合5小时以上。

乙液：水→氢氧化钠→胶乳。

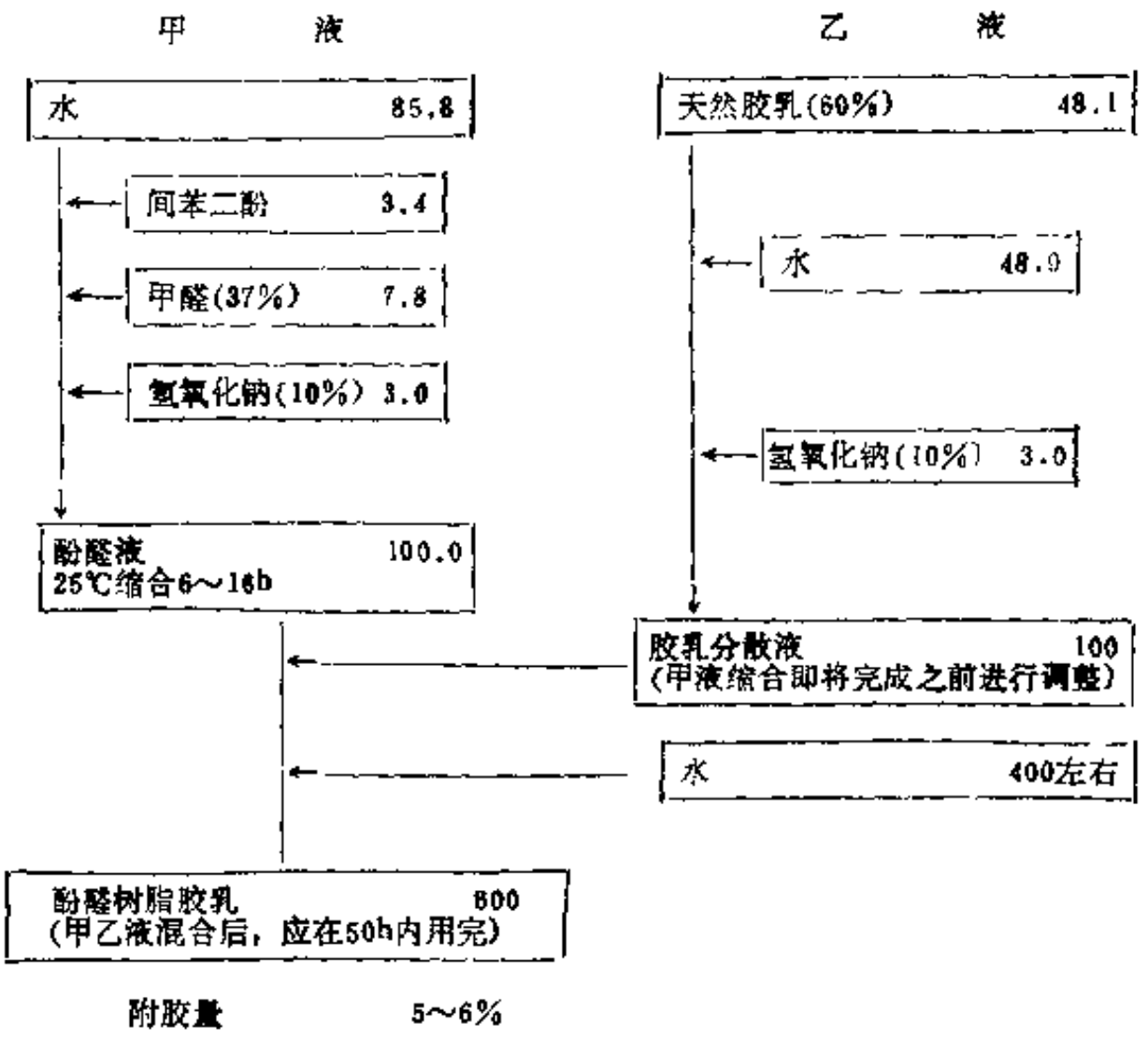
将甲、乙两液混合均匀后即可使用。浸胶处理条件如下：

接触时间	5～6 s	干燥时间	干燥二次，每次17 s
干燥温度	120±10℃	附胶量	约7%

又如自行车胎用维纶织物浸液的配制和处理条件如下页流程图。

（2）浸胶处理条件　处理条件如下。

a．张力　应尽可能低些，如自行车胎用34/2/2维纶帘线处理时，每根帘线所受张力控制在0.78～0.98N。



b．干燥和热处理　处理之前，先以80～100℃温度干燥，干燥到含水率降低到5%以下；接着以140～150℃热处理3～4分钟。热处理后的含水率应控制在1%以下。

维纶织物浸胶后存在塑硬化问题。维纶织物由于亲水性很强，故易被酚醛树脂胶乳浸透，在热处理和硫化过程中，树脂硬化会导致帘布发硬，从而使其柔软性和屈挠性大大下降，造成产品剥离和脱层，这就是塑硬化。

解决硬化问题的主要关键是降低树脂渗入纤维中的含量，具体措施有：

① 充分加热干燥，尽可能减少织物含水量；

② 降低浸液浓度，使相当于处理人造丝帘线所用浸液的1/3～1/4；

③ 在浸液中加入有机硅树脂、烷基酮二聚物等憎水剂，

④ 用界面活性剂预浸，先将织物浸于界面活性剂的水溶液或乳浊液中，经干燥后，再用酚醛胶乳浸胶。这样预浸可以防止酚醛树脂渗透到织物内部，使之保持柔软，而又不影响布与胶的粘着力。表面活性剂采用季铵盐、聚酰胺衍生物及脂肪胺的乙酸盐。预浸液的浓度以0.5～1.0%为宜，预浸后的织物应经干燥处理，使含水量控制在1%以下。

2．溶剂胶浆涂胶

用溶剂胶浆对维纶织物进行浸涂或刮涂。涂胶前，织物应经充分干燥。

浸涂所用胶浆浓度宜为10%，溶剂采用汽油。

刮涂所用胶浆浓度为20%，反复涂于织物正反面，直至涂胶量合乎要求为止。

（五）涤纶帘布

涤纶纤维的表面光滑，活性基团稀少，呈化学惰性，比尼龙纤维更难粘接。能使人造丝和尼龙纤维与橡胶牢固粘接的胶乳-酚醛树脂浸渍剂，对涤纶帘布来说，是无效的。因此，必须采用其它有效方法来浸渍和处理涤纶帘布。目前较为合理的、成熟的方法是采用以异氰酸酯为主的两段浸渍（双浸）法，如以下数据所示。

浸渍方法	涤纶织物与橡胶剥离强度，kN m	浸渍方法	涤纶织物与橡胶剥离强度，kN/m
不浸渍	1.77	两段浸渍：封闭异氰酸酯分散体，干燥，热处理；浸胶乳-酚醛浸渍剂，干燥	9.02
浸胶乳-酚醛浸渍剂，干燥	2.26		
浸封闭异氰酸酯分散体，干燥	2.75		
浸封闭异氰酸酯分散体，干燥热处理	5.49		

双浸法的粘接效果良好，但其工艺和设备比较复杂，近年来，研究一段浸渍（单浸）法，开发专用浸胶液已取得良好效果。

无论采用双浸或单浸法，帘布浸渍后均需进行干燥，然后再进行热伸张定型处理。采用双浸法时，头浸后须进行干燥处理。

1．浸液配制

（1）双浸液　双浸法采用两种浸液，其中头浸液可采用异氰酸酯、端基（如苯酚）封闭的异氰酸酯或环氧树脂等；二浸液为酚醛树脂乳胶液。

异氰酸酯的浸渍增粘效果较好，因为异氰酸酯基与涤纶纤维的极性酯基或羟基可起反应。

a．异氰酸酯法　所用头浸液和二浸液的配制及浸后处理条件见表8-33。

表 8-33　异氰酸酯浸液

头浸液		二浸液	
二苯基甲烷-对,对′-二异氰酸酯	2.00	间苯二酚	2.70
		甲醛(37%)	5.90
二氯甲烷	98.00	水	116.50
		丁吡胶乳	60.40
		氢氧化钠(5%)	12～25
浸后于105℃干燥2min的附胶量0.2%		浸后于170℃下干燥2min的附胶量2.5%	

二浸液的pH值对粘着性影响很大，一般宜控制在9.8～10.7，此时帘线抽出力（室温下测试）可达98N左右。

本法适合于大规模轮胎生产，缺点是头浸液中的溶剂回收要有专门设备，另外异氰酸酯有毒，且不稳定（易水解而丧失活性）。

b．端基封闭的异氰酸酯　以特定端基封闭剂（一般用苯酚）来封闭异氰酸酯端基，使端基在常温条件下钝化而对水呈现稳定。然后与胶乳和增稠剂制成水基头浸液来处理涤纶。头浸后于130℃下干燥4min，再以下列二浸液处理，其优点是可以不用有机溶剂。

间苯二酚	3.4	水	83.8
甲醛	7.2	丁吡胶乳	75.0
氢氧化钠溶液(10%)	5.6		

此二浸液的pH值宜控制在9.3～9.6。室温下帘线抽出力达到98N；110℃下可达到59N左右。

c．多官能环氧化合物　所用头浸化合物为多环氧基化合物与含氨酰亚胺和*N*-吡咯烷酮侧基团的线型碳-碳加成型聚合物的混合物；二浸液为RFL乳液。第一步浸渍时，把多环氧基化合物和一种聚合物组成之水溶液涂覆于涤纶帘线上，随后加热交联；形成涂层后，再用常用的RFL液浸涂，并加热使之交联。

多官能团环氧化合物单体组成为：50mol%二甲基(L-羟丙基)胺、甲基丙烯酰胺、40mol%N-乙烯基吡咯烷酮和10mol%甲基丙烯酸缩水甘油酯。制备方法是在装有搅拌器、温度计，回流冷凝管和氮气引管的装置中；加料、减压脱气、然后在通氮气保护下，加热、回流，并在70℃下搅拌5小时，进行共聚。再用旋转式蒸发器将粘性聚合物溶液从有机溶液中分离出来，并溶于水中。

头浸包括三个操作步骤：①帘布预伸张并送入浸液槽；②在卧式热烘箱内进行热定伸，并使涂层交联；③卷取。交联条件为230℃×45s。

该法对涤纶帘布与天然橡胶-顺丁橡胶-丁苯橡胶并用胶的粘接强度(H-抽出法)可达160～180N。

d．环氧树脂法　此法以环氧树脂与胶乳、乳化剂等制成头浸液；以酚醛树脂胶乳与硬化剂组成二浸液。头浸和二浸后分别要经过热处理。举例如下：

头浸液

丁吡胶乳（40%）			250	合计	850
环氧树脂	60	在加入胶乳前，预制成水乳液	600	固形物，%	19
乳化剂	2			树脂：干胶量	3:5
水	538			附胶量，%	3～4

二浸液

丁吡胶乳(40%)		250	合计	560
硬化剂（间苯二胺）	12	先制成水溶液	固形物，%	20
水	298		附胶量，%	3～4

二浸液制备时，间苯二胺应先溶于温水，然后再加入胶乳中。热处理条件为230℃×1.5min（或135℃×15min）。本法的粘合效果良好，但所得的帘布硬度较高。

（2）单浸　单浸的优点是工艺简单，受到加工厂的欢迎。单浸方法较多，大多是在原双浸体系上发展起来的，把二次浸胶并为一次；有的则采用了活性极大的浸液。

浸胶液配成后必须在使用前搅拌均匀，浸胶时的加热干燥条件为200℃×5min，帘布浸胶后于250℃下进行热伸长，然后进行冷却。

a．环氧树脂与酚醛树脂法　所用的环氧树脂不经特定的触媒就产生交联，可和常用的丁吡与酚醛树脂胶乳组成单浸液。其组成（重量份）如下：

丁吡胶乳(40%)	250	环氧树脂：干胶(重量比)	3:5
环氧树脂(10%)	600	酚醛树脂：丁吡胶乳(重量比)	1:6
酚醛树脂(6.5%)	260	附胶量，%	7～8
固形物，%	15.9		

采用本法浸胶过程宜慢，浸后在200℃下干燥5min，以助于环氧树脂交联。

b．环氧树脂与二异氰酸酯法　浸液由端基封闭的异氰酸酯、丁吡胶乳与环氧树脂三者混成，其组成（重量份）如下：

丁吡胶乳(40%)	250	固形物，%	15
环氧树脂(10%)	600	环氧树脂：干胶(重量)	3:5
端基封闭的异氰酸酯水分散体(40%)	50	酚醛树脂：干胶胶乳(重量)	1:5
增稠剂藻酸钠溶液(2%)	60	附胶量，%	3～4

浸液在使用前必须搅拌，以使有沉淀倾向的端基封闭的异氰酸酯很好地分散。加热干燥条件为200℃×5min，以使苯酚封闭端基的异氰酸酯迅速分解。

c．三丙烯基氰脲酰酯、酚醛树脂与酚醛树脂胶乳法　由浸渍剂N-3（由三丙烯基氰脲酰酯、间苯二酚和甲醛三者反应而得）与胶乳混合组成，其制备及处理条件如下：

N-3的组成（重量份）：

间苯二酚	100	甲醛(37%)	28
三丙烯基氰脲酰酯	24	水	400
触媒红丹(四氧化三铅)	0.25	氢氧化铵(28%)	28

N-3浸渍剂为清澈的深褐色液体，在空气中停放变成蓝色，溶于水后的pH值为 9～10，无毒，固形物为23～25%。酚醛树脂胶乳的配方见表8-34。

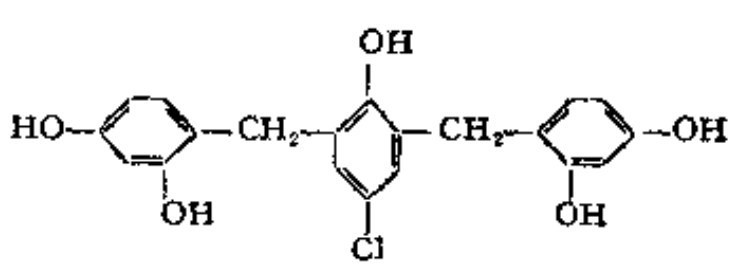
表 8-34　酚醛树脂胶乳配方

组分 \ 配方编号	1	2	3	组分 \ 配方编号	1	2	3
丁吡胶乳(41%)	53.0	29.2	58.5	氢氧化钠(6%)	5.7	3.7	—
丁苯胶乳(41%)	—	7.3	—	水	33.3	54.7	33.3
间苯二酚	3.1	2.1	5.0	固形物，%	28	20	30
甲醛(37%)	4.9	3.4	2.8	合计	100.0	100.0	100.0

采用配方1和2制备酚醛树脂胶乳浸液时，酚醛液在制好后应立即与丁吡胶乳混合；采用配方3时，酚醛液需于21℃下停放1.5小时，然后再与丁吡胶乳混合。

应将N-3浸渍剂和酚醛树脂胶乳两个组分混合进行浸胶，浸胶后在232℃下干燥 3分钟。

d．RP-RFL浸渍液法　胶粘剂RP为2,6-双(2,4-二羟基苯-甲基)-4-氯苯 酚，化学式为：



RP溶液组成为：RP胶粘剂18，水48，15N氨水24；浓度为20%。

RFL浸渍液由RF树脂浸液与胶乳(L)组成。其中，RF树脂浸液配方 为间 苯二酚4.3；37%甲醛2.4；水10.3。

RFL浸渍液配方为：30.5%RF树脂溶液17.0；41%丁吡胶乳53.2；水64.8。RFL 浓度过高达30%时，会出现浸渍液凝固现象；如果浓度过低为15%，则粘接力下降。浸渍液停放时间以10天为好。

RP-RFL浸渍液法用于浸渍涤纶帘布，与天然橡胶-丁苯橡胶胶料的粘接强度（H-抽出法）可达14kN/m左右。如果与间甲白体系合用，粘接强度可达15.6kN/m左右。

2．热处理特性

涤纶帘布或织物宜于高温下进行处理，以提高其耐疲劳性能 和粘 接性 能（如表 8-35所示），并降低热收缩率，但对弹力稍有影响。

由表8-35可见，250℃时处理的帘布比在225℃时处理的帘布疲劳寿命约高10倍，并能抑制轮胎行驶时升温。

热处理对涤纶帘布物理机械性能的影响如表8-36所示。

表 8-35 热处理温度对涤纶帘布耐疲劳性能的影响

性能项目 \ 处理温度	225℃	250℃	性能项目 \ 处理温度	225℃	250℃
疲劳寿命，千次	11	125	时速160km的轮胎内温，℃	108	96

表 8-36 热处理对涤纶织物物理机械指标的影响

织物的结构	1m重量 g	拉伸强度 (50×200) kN		在强力为拉伸强度10%下经线的伸长率，%	150℃下的收缩率，%	
		经	纬		经	纬
经过热定型的织物						
经线93.4tex×4 纬线93.4tex×2	533	7.96	2.51	4.6	7	5
经线93.4tex×6 纬线93.4tex×2	733	10.86	2.25	4.5	6	5
经线93.4tex×4×3 纬线93.4tex×3	1150	14.29	2.26	11.6	8	4
未经热定型的织物						
经线93.4tex×3 纬线93.4tex×3	502.4	683	298	4.5	23	15
经线93.4tex33×2 纬线93.4tex	574	1023	200	2.0	19	16

由表8-36可见，在接近硫化温度下的热收缩率指标表明，热定型过程对纤维材料的质量有较大影响。热处理涤纶平纹织物的热收缩率为6～8%，而未经热处理的则为20～23%。

热处理对经浸渍的涤纶帘布织物与橡胶粘接性能的影响如图8-57、图8-58和图8-59所示。

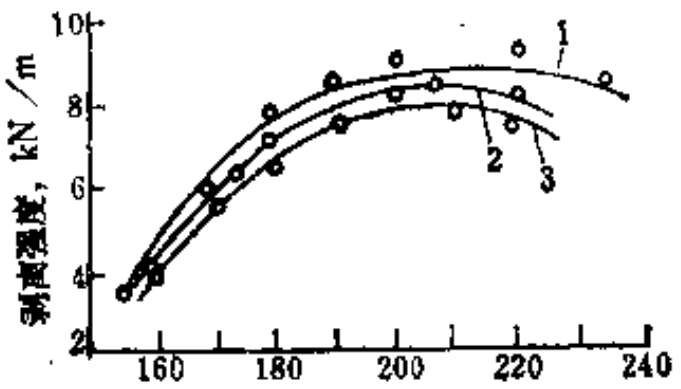


图 8-57 热处理温度对橡胶与涤纶织物剥离强度的影响（采用封闭异氰酸酯浸渍）

1—三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯；2—2,4-甲苯二异氰酸酯；3—二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯

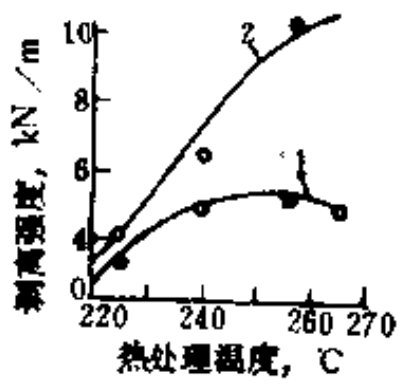


图 8-58 剥离强度与涤纶织物热处理温度和处理时间的关系（采用三烯丙基异氰脲酸酯水基浸液浸渍）

1—30 s；2—120 s

由图可见，200℃以上的高温处理能提高涤纶织物与橡胶的粘接强度（剥离强度表示）。这说明封闭异氰酸酯在较高温度下分解，其解封闭的异氰酸酯与纤维有较强的反应能力。试验表明，温度对苯酚封闭异氰酸酯的解封闭过程影响极大。如图8-60所示。

由图8-60可见，随着温度提高，表示解封闭程度的游离苯酚释出量急剧增加；当温度达200～220℃时，最大释出量达98%。因此，采用封闭异氰酸酯时，浸渍涤纶织物必须在充分

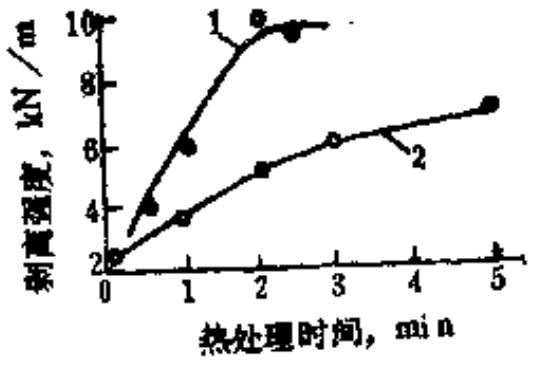


图 8-59 剥离强度与涤纶织物热处理时间和温度的关系

1—三烯丙基异氰脲酸酯浸液，处理温度265℃；
2—封闭异氰酸酯浸液，处理温度180℃

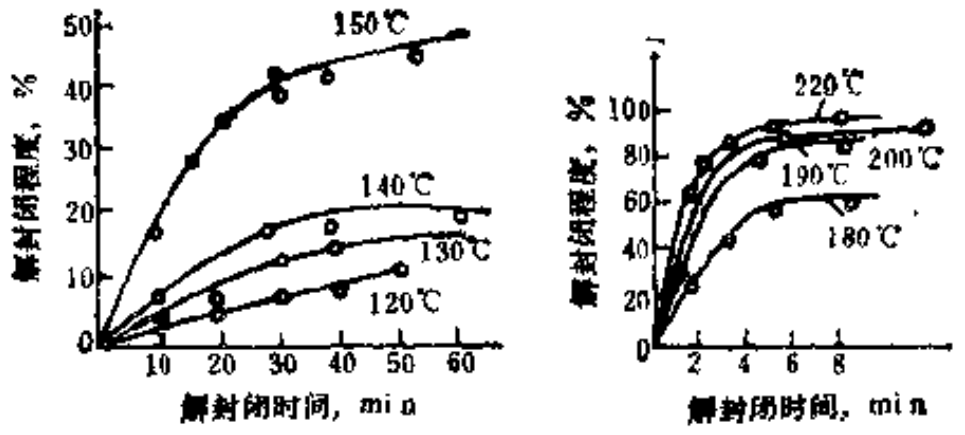


图 8-60 不同温度下苯酚封闭异氰酸酯解封闭曲线
(左：120～150℃；右：180～220℃)

解封闭的条件下进行热处理。

如上所述，温度过高，会损伤织物的强力。从综合平衡强力、耐疲劳和粘接性三者之间的关系考虑，处理温度宜控制在235～250℃之间。

热处理时，对织物还必须施加适当张力。热处理高强力涤纶织物时，张力达196.13kN。

3．简要处理流程

双浸的流程有两种，简述如下。

第一种方法是：用头浸液浸后于105℃下干燥2min，再浸二浸液，然后于240℃以上的高温下进行较小伸张处理，接着在稍低温度(200℃)下略予松弛，使其定型，最后冷却，卷取。

第二种方法是：用头浸液浸后（附胶量不低于2～5%，于120～130℃下干燥，随后在250℃高温下进行伸张处理，接着在稍低温度(200℃)下定型，再浸二浸液，再进行第二次干燥(100～250℃)，最后冷却，卷取。

这两种方法各有利弊，用前者处理，帘布较硬；用后者处理，帘布收缩率较大。

单浸流程一般是，浸液后在200℃下干燥5min，然后在250℃下进行热伸张，最后冷却、卷取。

（六）玻璃纤维帘布

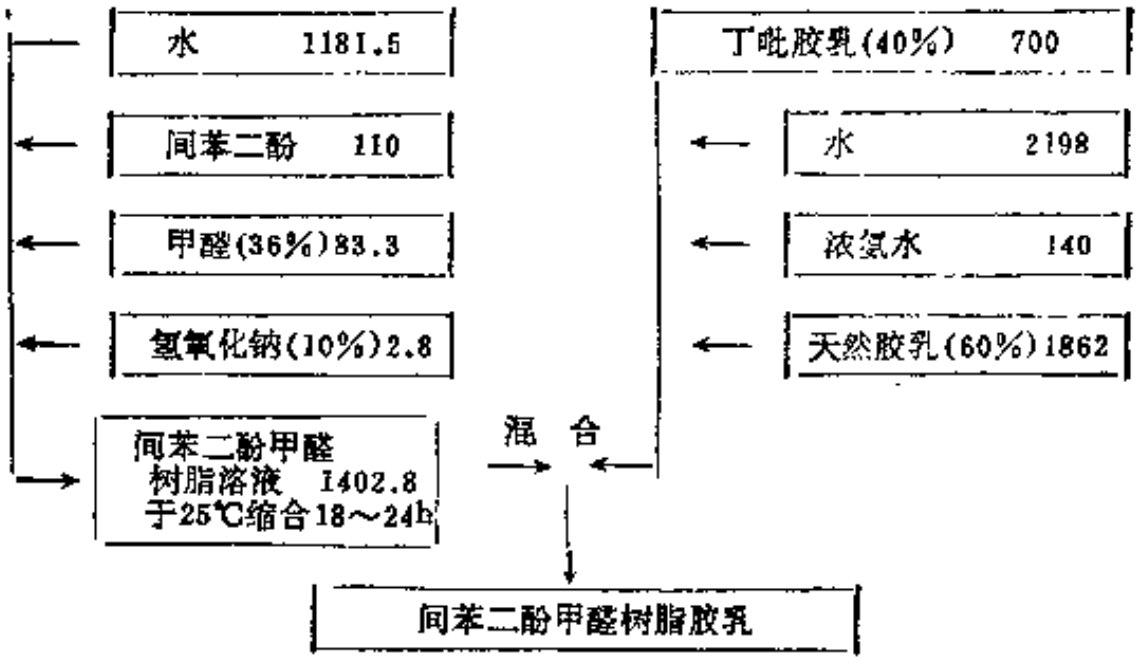
玻璃纤维帘布浸胶前要经过两步处理，以提高其附着力和屈挠力。第一步先用含有机硅表面处理剂进行处理，这一步一般在玻璃纤维拉丝过程中进行；在挂胶前再用间苯二酚甲醛树脂胶乳浸胶。

拉丝阶段处理用的表面处理剂的配方如下：

水溶性清漆	2	有机硅烷	0.6～1.0
固色剂	5	水	加到100
平平加	1		

适合上述配方中使用的有机硅烷有乙烯基硅烷、苯乙烯基乙基硅烷、烯丙基硅烷等。

浸胶胶乳的配方与操作顺序如下：



处理条件：

浸胶时间（接触时间）	6～8 s	干燥时间	1～2min
干燥温度	170±10℃	附胶量	18～30%

玻璃纤维浸胶时，应注意充分浸透，要求使每根单丝的表面都包覆一层间苯二酚甲醛树脂胶乳，因此附胶量比其它纤维帘线浸胶要高得多。另外用间苯二酚甲醛树脂胶乳处理的玻璃纤维帘线易受紫外线、水的影响而降低强力和附着力，所以在保存玻璃纤维帘线时应避免高温、高湿。

〔例1〕 浸渍处理

为使玻璃纤维帘线与橡胶压延擦胶良好粘接，采用二次浸渍处理玻璃纤维帘线。

（1）表面脱蜡 玻璃纤维在拉丝时需采用石蜡乳剂作隔离剂，对与橡胶粘接甚为不利。为此，必须用加热方法进行表面脱蜡处理，然后通过水浴洗干净。

（2）二步浸渍 对表面洗洁的玻璃纤维帘线进行二步浸渍处理，可提高压延胶布的粘着力和耐屈挠磨耗性能。

头浸组分：硅烷偶联剂KH550 0.5%＋沃兰(Volan)1%。

表 8-37 玻璃纤维帘布表面处理用热熔胶配方

组分 \ 编号	1	2	3	4	5	6
ECL-70	90	90	—	—	—	—
ECLS-80	—	—	90	90	—	—
E661-60	—	—	—	—	90	
E661NR-60	—	—	—	—	—	90
古马隆	120	120	40	—	—	—
丙烯酸酯	60	—	45	45	—	—
2127树脂	—	60	—	—	—	—
138树脂	—	—	40	80	—	—
酚醛树脂	—	—	—	—	80	180
705胶粘剂	—	—	45	45	60	—
对甲苯磺酸	—	—	—	—	—	2
石蜡	30	30	20	20	20	20
硬脂酸	9	9	20	20	20	—
KH-560	1.5	—	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂MB	3	3	3	3	3	3
防老剂264	3	3	3	3	3	3

二次浸液：RFL胶乳（含天然胶乳、丁吡胶乳）10%。

采用此法处理后，玻璃纤维与丁苯橡胶擦胶布之间剥离强度可达4.9kN/m左右。

对于极性橡胶，硅烷偶联剂以采用KH-560为宜。浸渍帘线用于挂胶时，可同时在胶料中加入间甲白胶料增粘，以提高粘接效果。

〔例2〕 表面热熔涂胶处理

先采用乙烯-乙酸乙烯共聚物与其它材料组成的热熔胶对玻璃纤维织物表面进行热熔涂胶处理，然后用于擦胶，可获得良好粘接效果。

热熔胶组分和热熔处理结果如表8-37和表8-38所示。

表 8-38 热熔胶处理的玻璃纤维与橡胶的粘接强度 单位：kN/m（剥离）

胶种 \ 编号	1	2	3	4	5	6
丁苯橡胶胶料202（丁苯橡胶80）	5.71	6.00	无法剥离	8.47	无法剥离	4.70
丁苯橡胶-天然橡胶胶料832(40:60)	4.34	4.31	5.65	4.41	5.27	3.80
天然橡胶-氯丁橡胶	3.28	4.15	3.63	3.78	3.53	3.50
三元乙丙橡胶	—	—	—	7.14	—	8.14

主要参考文献

〔1〕 JSR开发研究所，合成ゴム，(84)，47(1979).

〔2〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，267页，化学工业出版社，1984年。

〔3〕 芝崎一郎，工业材料，19,(10)，61(1971).

〔4〕 日本ゴム协会编，"ゴム工业便览"(新版)，488，1979.

〔5〕 A. C. 阿龙松著，化工部橡胶局译，《橡胶工业生产准备工艺学》，化学工业出版社，1957年。

〔6〕 P. B. 乌吉娜主编，刘怀荣等译，《橡胶工业化学纤维帘布加工工艺学》，168页，化学工业出版社，1978年。

第九章　注　　压

注压是橡胶工业中的基本工艺之一。它是一种将胶料直接由机筒注入模型，完成成型并进行硫化的生产方法，主要用于胶鞋、密封制品和减震制品，如小型O形圈、皮碗、油封、橡胶-金属减震垫及空气弹簧等。在模型制品中约占20%，有时还用于轮胎翻修。

注压工艺是在模压法和移模法基础上发展起来的一种新型成型硫化方法。它产生于40年代，到60年代初获得了较快的发展。

模压法是橡胶工业最早的生产工艺，迄今仍被广泛采用。然而，用模压法生产橡胶制品的最大缺点是劳动强度大、生产效率低、产品合格率不高。用这种方法生产形状复杂的制品时，就显得相当困难。

移模法产生于50年代，其工艺过程是将胶料装在料筒内，用压力（50～80MPa）将胶料压入模腔，再将模型移入硫化罐（机）中硫化。这种工艺的优点是胶料流动性较好，可制得形状复杂、致密度较高的产品。它的不足之处在于胶坯准备时间较长，硫化时间也较长，因而生产效率不高。

注压法与移模法有许多相似之处，但又有许多改进和发展，注压模直接安装在机台上，可自动开闭。胶料进入注塞或螺杆后，便可通过喷嘴将胶料强行注入模型直接硫化。

图9-1为橡胶模型制品的三种生产方法。

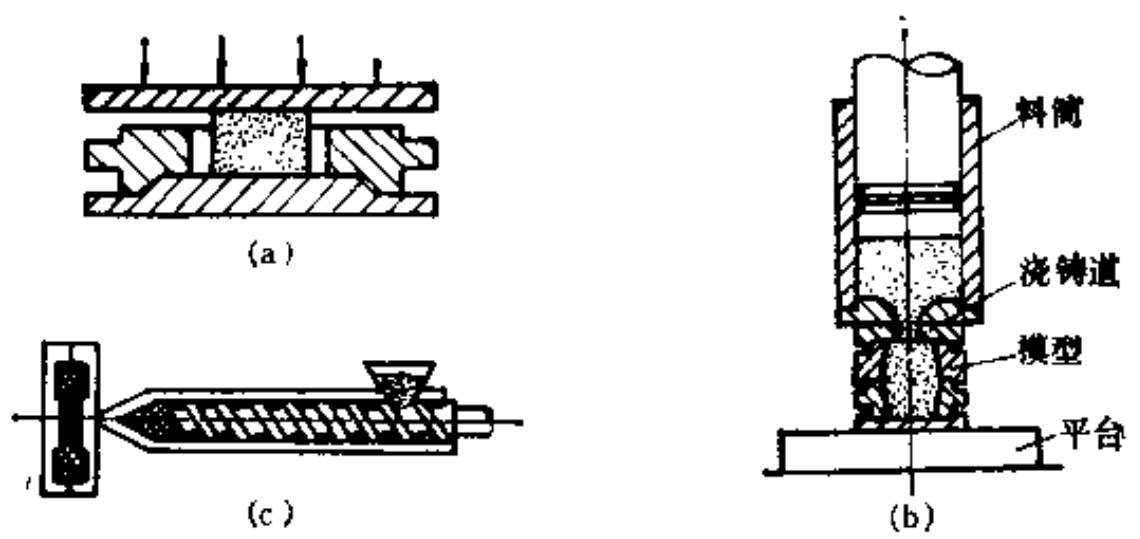


图 9-1　橡胶模型制品生产方法示意图

（a）模压法；（b）移模法；（c）注压法

注压工艺的优点是成型硫化周期短、废边少（20%）、生产效率高，它把成型和硫化过程合为一体。这种方法工序简单，提高了机械化自动化程度，减轻劳动强度并大大提高了产品质量。目前，注压成型法已广泛用于生产橡胶密封圈、橡胶-金属复合制品、橡胶减振制品及胶鞋等。注压成型的关键是正确选择注压设备和模型的结构，制定合理的胶料配方和工艺。

第一节　注压过程与原理

一、注 压 过 程

用注压法生产橡胶制品，通常经历喂料塑化、注射硫化和脱模等五道工序。

1。喂料与塑化

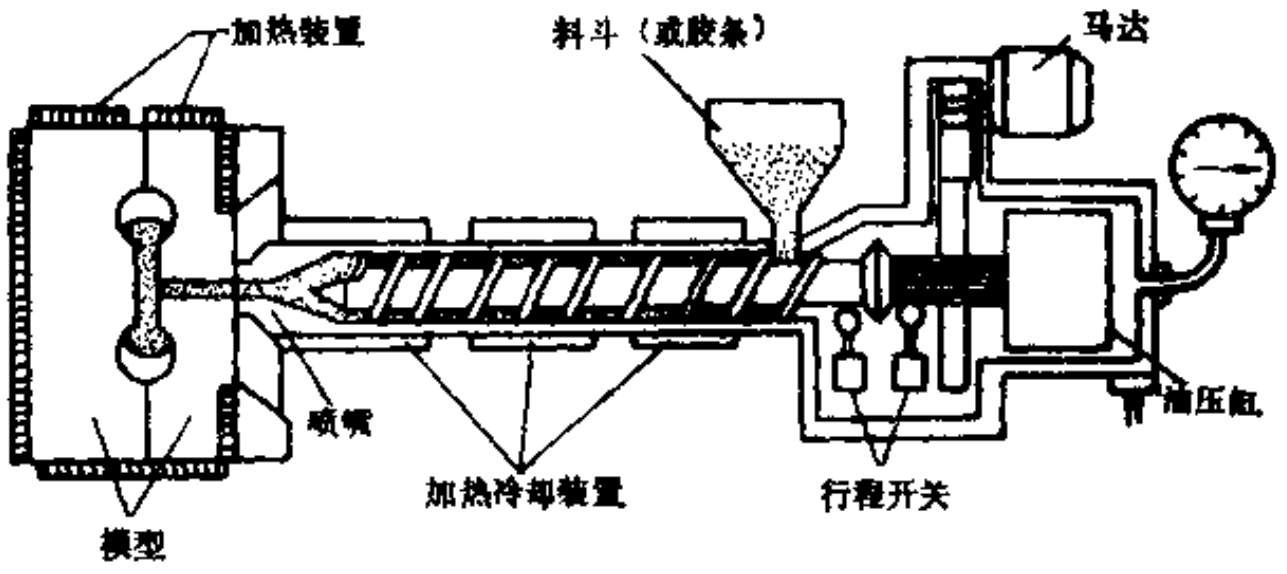


图 9-2　喂料与塑化

将预先混炼的胶料制成带状或粒状，盛入料斗，送入机筒喂料。在螺杆旋转的作用下，胶料沿螺槽被推向机筒前端。胶料在前进过程中，受到激烈的搅拌和变形而生热。与此同时，对机筒进行加热（利用导热油加热），胶料温度迅速升高，可塑度增大，获得一定的流动性。胶料在机筒中受到强大的挤压作用而排出残留空气，由此变得十分致密。如图9-2所示。

2。注射保压

如图9-3所示，胶料被螺杆（或柱塞）推到机筒前端，此时，机筒前端的喷嘴与已预热的模型的浇注口接触，注胶油缸推动螺杆注胶，以强大的压力使胶料通过喷嘴，并注入已闭合的模腔。当模型被胶料充满后，注射完毕。注射完毕后，需保压一定时间，以保证胶料密实、压力均匀，并通过分子链松弛，消除内应力。

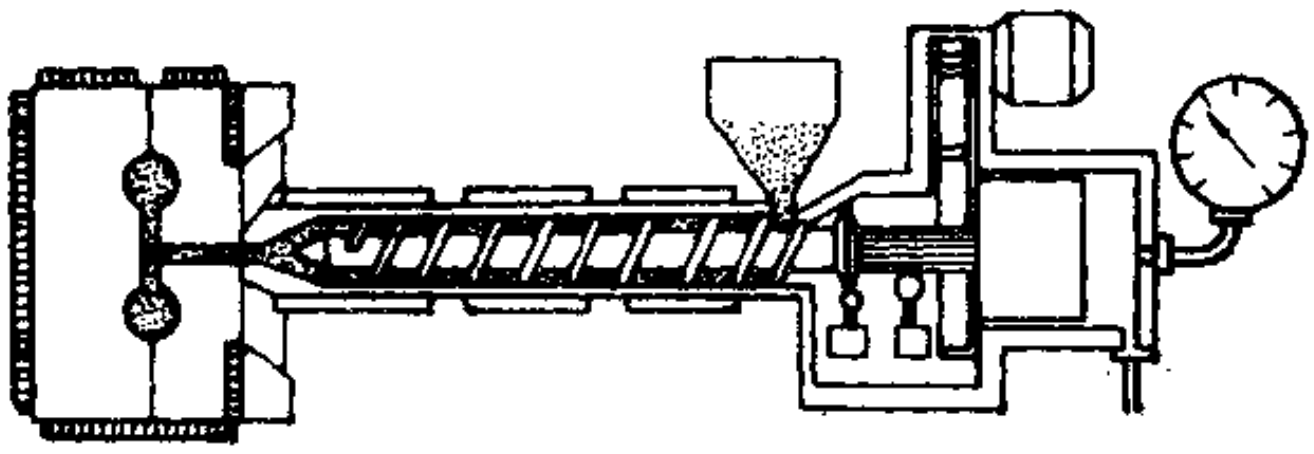


图 9-3　胶料注射保压

3。硫化

在这一过程中，胶料在所需的压力和温度下进入硫化阶段。此时，机筒内的螺杆又开始

旋转进料，对胶料进行塑化，并将新的胶料推到机筒前端，直到机筒前部堆满胶料时螺杆停转，以备下一次注射，如图9-4所示。

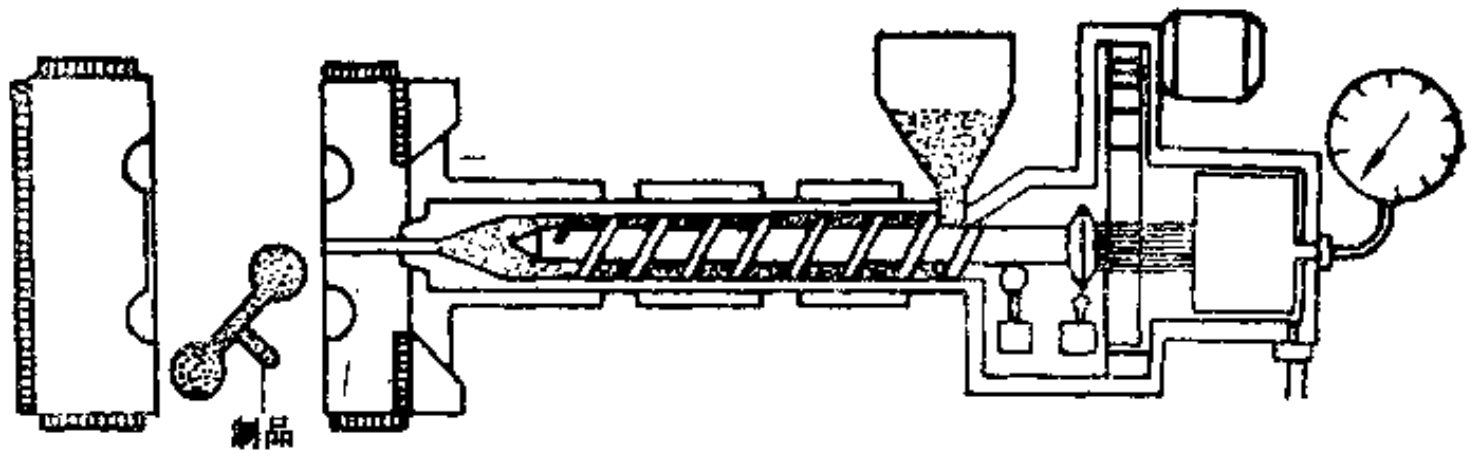


图 9-4　硫化脱模

4．脱模

模型内的胶料完成硫化后；通过“程序控制”模型自动开启，顶出制品。然后，再进行下一周期注胶，如此循环可连续不停地生产。

二、注 压 原 理

在注压过程中，橡胶主要经历塑化注射和热压硫化两个阶段。对注射与硫化过程的分析表明，当胶料注射通过较小的喷嘴时，其流动剪切速率增大，$\dot{\gamma}$达 $10^3 \sim 10^4 s^{-1}$，胶料激烈摩擦生热，温度可达120℃以上，再继续加热到180～220℃，就可以在很短的时间内完成硫化。因此，注压硫化的最大特点是内层胶料和外层胶料的温度差别较小，比较均一，从而为高温快速硫化提供了必要的前提。

1．塑化注射

决定注射顺利与否的因素是胶料的粘度或流动性。在注射之前，胶料在较低的温度下应具有较好的流动性，从而可借助于压力使胶料顺利地充满模型。注射时，为防止焦烧，机筒温度不宜过高，一般控制在70～80℃。

2．热压硫化

胶料经喷嘴、流胶道、浇口等被注入经加热的模型后便进入热压硫化阶段。橡胶热压硫化过程一般经历四个阶段：①预热阶段（加入胶料后直到开始硫化前的整个升温过程）；②交联度增加阶段；③最佳硫化阶段；④过硫阶段（网构降解阶段）（见图9-5）。

由图9-5可知，为获得最佳硫化性能，制品的内、外层胶料都应处在C阶段出模。在模压硫化过程中，制品的内外层胶温始终不一致，往往外层胶已到C阶段，而内层胶则处在B阶段（欠硫）。等内层胶进入B阶段时，外层胶却早已进入D阶段（过硫），这样对制品的质量是不利的。

注压过程中的情况截然不同，它的最大优点是制品内外层温度比较一致。由图9-5可见，胶料在机筒中塑化时，胶温从T_0迅速上升到T_1。当胶料通过喷嘴被注入模型的瞬间，由于激烈摩擦而生热，胶温急剧上升到T_2，此时T_2的温度已非常接近硫化温度。在很短的时间内，胶料内外层几乎同时进入最佳硫化阶段C。整个硫化周期很短（图中4～5），而1～4是在硫化前的注射阶段完成的。所以，注射工艺本身提供了使内外胶层温度均匀一致的

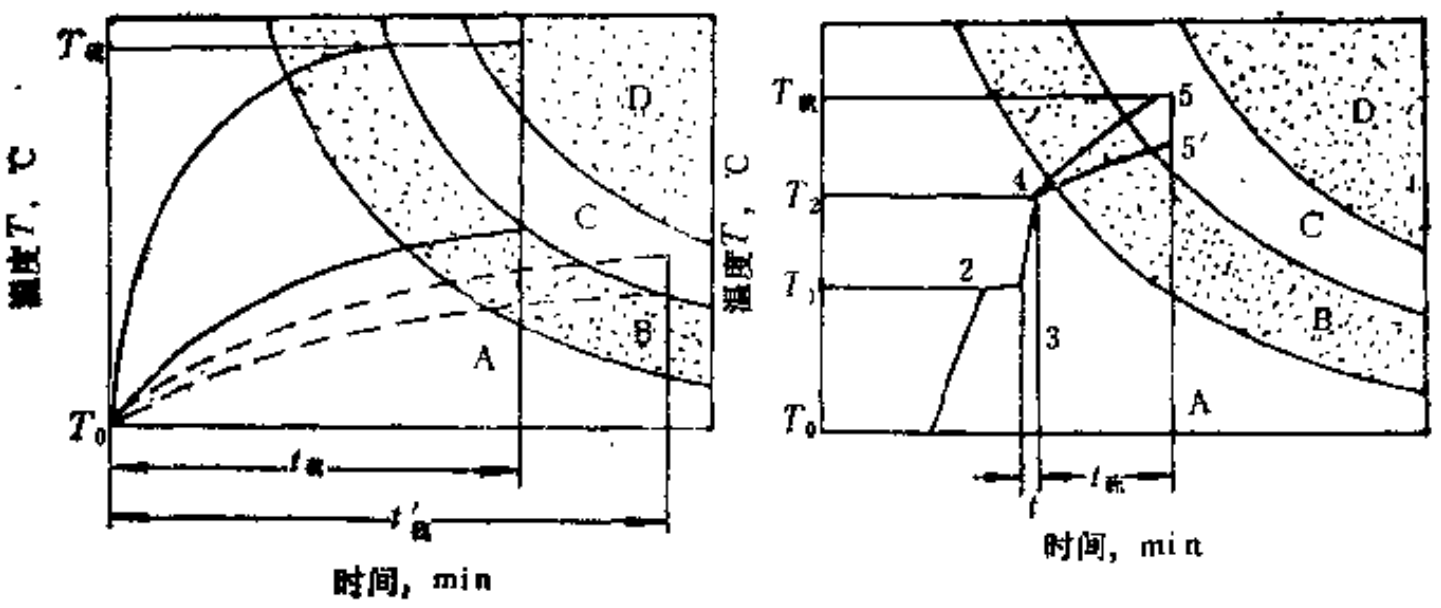


图 9-5　胶料注压硫化的四个阶段

A—预热阶段；B—交联度增加阶段；C—最佳硫化阶段；D—过硫阶段；T_0—胶料初始温度；$T_{硫}$—硫化温度；T_1—胶料塑化温度；T_2—喷嘴出口处胶料温度；$t_{硫}$—硫化时间

条件，从而实现了高温快速硫化。因此，用注压法生产的制品的质量良好，生产效率也较高。

第二节　注压工艺对设备与模具的要求

一、注压机的分类

橡胶注压机的分类方法有许多种。按注射装置与合模装置的相对位置分为立式和卧式；按传动方式可分为液压式和机械式；按模具工位数又可分为单模式和多模式；最常见的是按结构分类，有螺杆式、柱塞式、往复螺杆式和螺杆预塑柱塞式等四种（图9-6）。

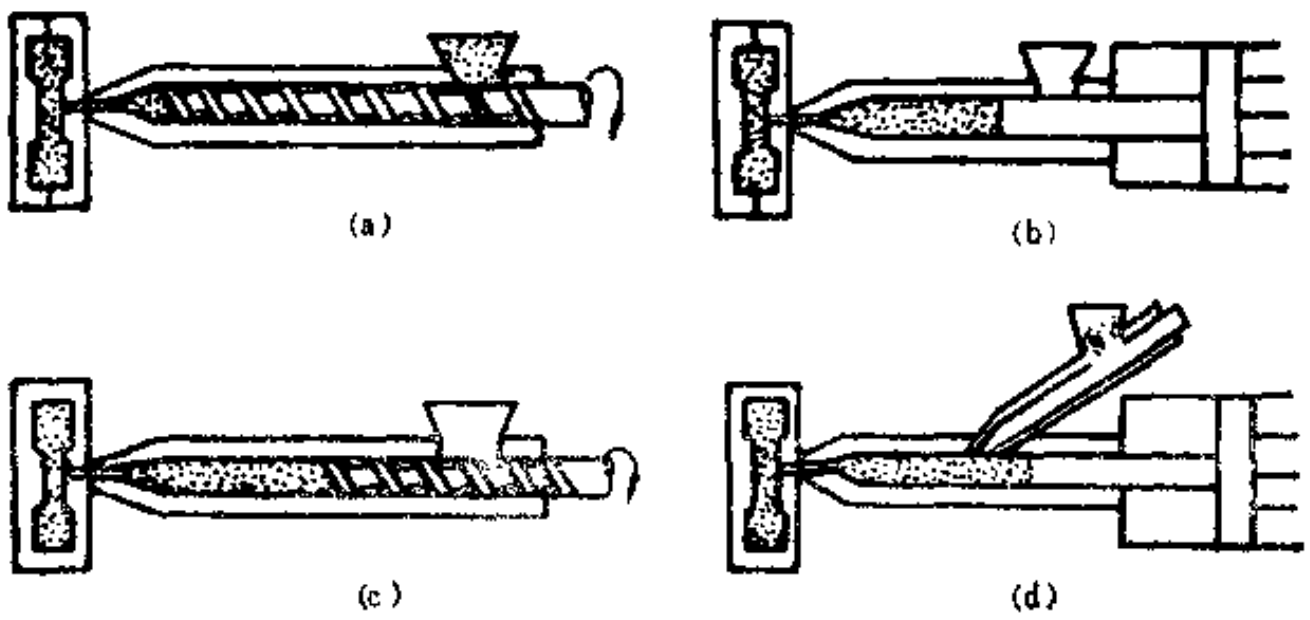


图 9-6　橡胶注压机结构分类示意图

（a）螺杆式；（b）柱塞式；（c）往复螺杆式；（d）螺杆预塑柱塞式

螺杆式注压机实际上是带模具的挤出机，它仅能制造形状简单、流动性好的软胶料制品。柱塞式注压机的优点是结构简单、制造方便、注射压力大（最高达200MPa）、注射速度快（10^{-1}m/s），充模时间短（5～30秒）。这种结构的注压机的不足之处在于不起混炼作用、塑化程度低、胶料均匀性较差。往复螺杆式注压机综合利用了螺杆式和柱塞式这两种结构的优点，胶料在螺杆中承受强烈的剪切和塑化作用，因而胶料均匀性较好。缺点是设备结

构较复杂，制造成本较高，注射压力较柱塞式的低（15～17MPa），螺杆预塑柱塞式注压机的结构特点是预塑和注射两部分机构是分开的。螺杆用于塑化，柱塞完成注射过程。这种结构形式的特点是增加注压量，可分别控制塑化、注射阶段的工艺条件。由于注射压力增高，胶料经喷嘴进入模腔的温度亦相应提高。因而减少了硫化时间，降低了胶料在料筒中产生焦烧的危险性。这种形式的注压机造价较高。

我国除从国外引进一些注压设备外，已自行设计成功一些不同类型橡胶注压成型机，如DM-JX-500卧式六模胶鞋注射成型机。

二、对注射装置和模型系统的要求

橡胶注压机主要由注射装置、模型系统、加热冷却装置，液压传动和电气控制系统等五个部分组成。

（一）注射装置

注射装置即注压机的塑化和注射系统，它包括供料计量装置，机筒、螺杆（柱塞）、喷嘴、注射油缸和整机移动油缸等。注射装置的主要作用是使胶料在机筒内尽快塑化而具有均匀的温度和组分，达到注射所要求的流动状态，并以强大的压力和一定的速度将胶料注入模腔。

1．机筒

机筒是胶料进行塑化的部件，它的前段称加料室，后段为加热室。加料室是进料与柱塞往复运动的空间，胶料加入机筒内，靠对机筒壁加热进行塑化。加热室内装有各种形式的分流棱以减少胶层厚度、增加受热面积、提高塑化能力和胶料的均匀程度。注射开始时，作往复运动的柱塞对胶料施加巨大压力，推进胶料，使之经喷嘴注入模腔内，注射后保持一段时间的压力，柱塞退回，准备下一次注射。

往复螺杆式注射装置的机筒内的胶料主要依靠胶料本身在机筒内通过螺杆的旋转，剪切变形，产生热量。由于对机筒各段的温度要求不一，可对机筒加料段、塑化段和贮料段的温度分段控制。螺杆在机筒内转动，使加入的胶料塑化，并使胶料向前推进。胶料在机筒前部堆积，从而对螺杆产生反压力，使螺杆后退，胶料中的空气被不断排除，当机筒前部堆满胶料后，螺杆变成了柱塞，将堆积的胶料通过喷嘴注入模腔。

2．螺杆（柱塞）

螺杆是往复螺杆式注射装置的关键部件，胶料的塑化和注射都靠它来完成。在柱塞式注射装置中，柱塞的作用是将胶料压入模腔。胶料的一次注射量决定于柱塞的行程与面积的乘积。

3．喷嘴

喷嘴是注压机的重要部件之一，它除了连接料筒与模型以外，还能起调节胶料温度、控制胶料流变性能的作用。当胶料通过喷嘴时，受到很大的剪切作用，一部分压力变成热能使胶料进一步塑化、升温和均化。还有一部分压力变成动能，使胶料能高速射入模腔。因此，喷嘴（尤其是内径）对注压工艺的影响很大（见表9-1、图9-7～图9-10）。

表 9-1 喷嘴直径的影响

喷嘴直径，mm	3.17	3.97	注射温度，℃	120	118
注射时间，s	3.8	3.8	制品外观质量	已焦烧	好

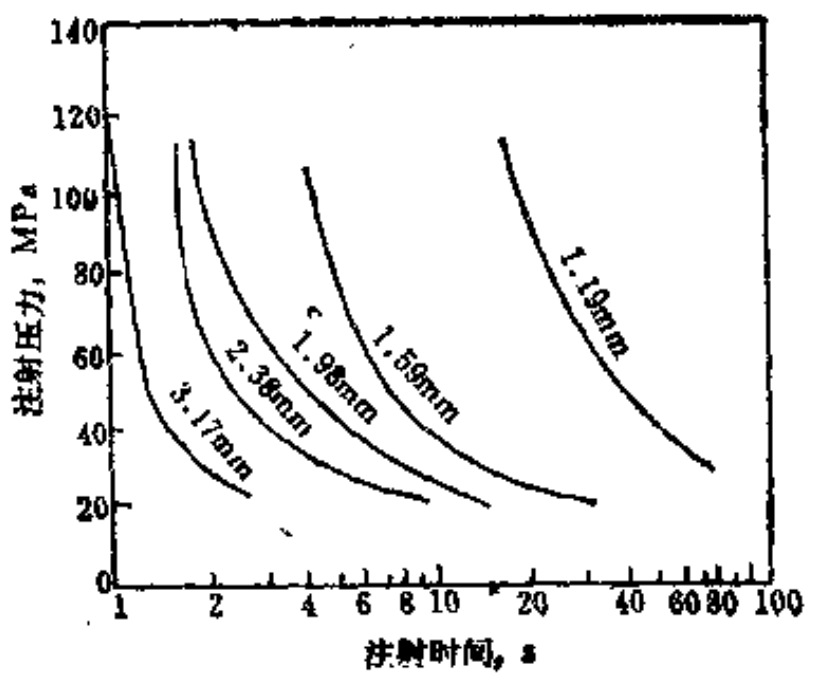


图 9-7　喷嘴直径对注射时间的影响

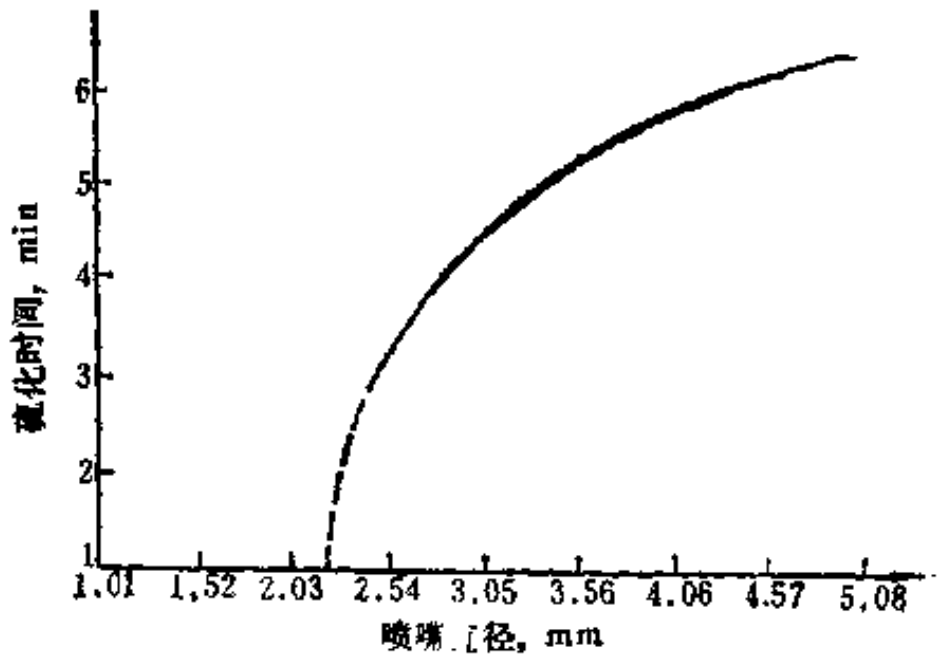


图 9-8　喷嘴直径对硫化时间的影响

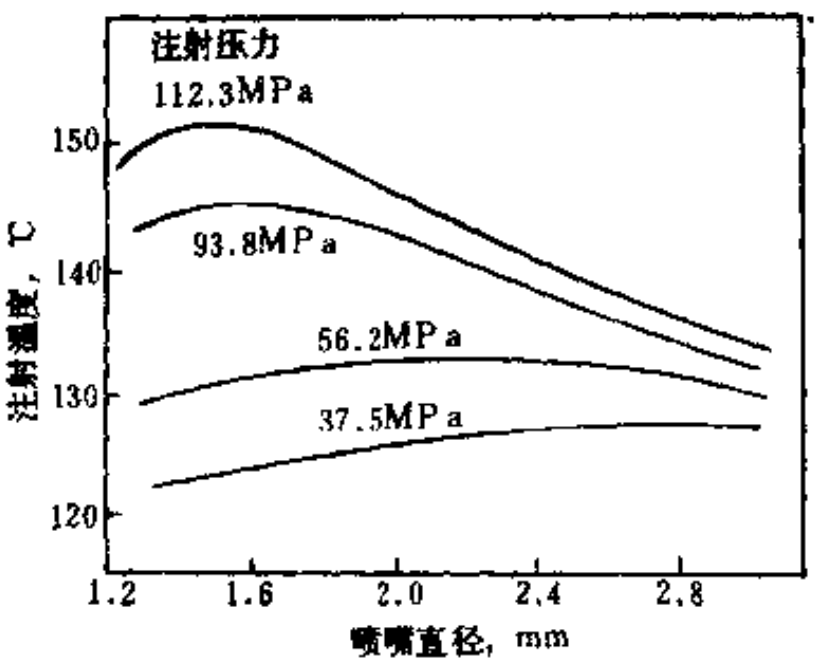


图 9-9　注射温度与喷嘴直径和注射压力的关系

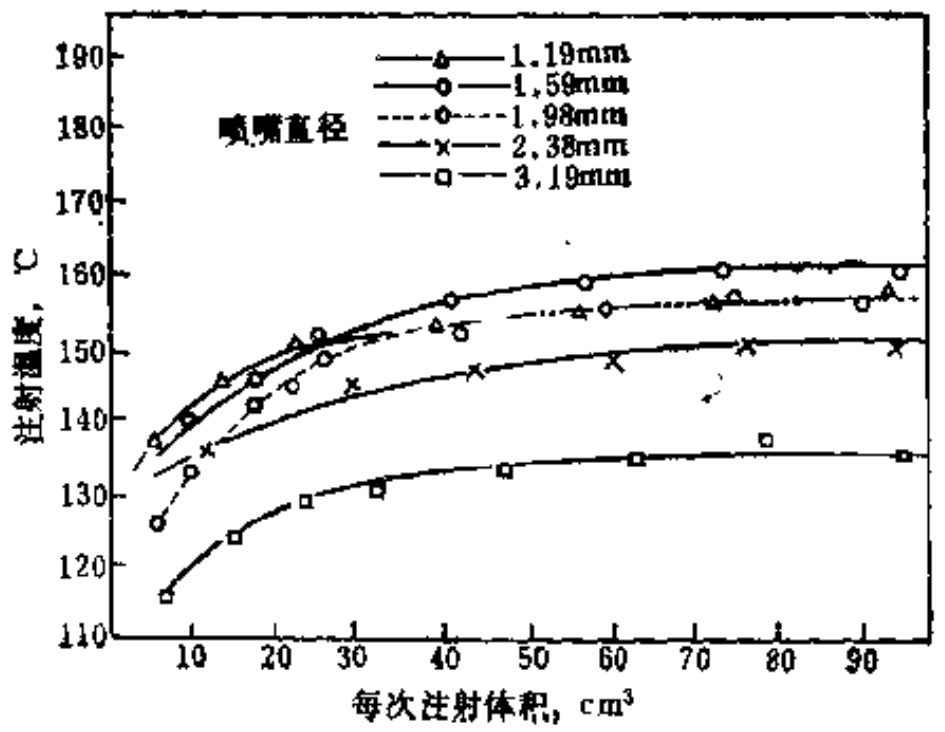


图 9-10　注射温度与注射体积和喷嘴直径的关系

由图9-8可见，减小喷嘴直径，会强化胶料的剪切、节流作用，使生热量增大，胶温升高，因而可缩短硫化时间。喷嘴直径对注射温度的影响如图9-9所示。从图中可见，在一定的注射压力下，有一个温升值。它取决于压力与喷嘴直径。这也说明，要获得一定的注射温度，必须使注射压力和喷嘴直径相配合。图9-10为注射量对注射温度的影响，从图中可见，增加注射体积时，注射温度也升高，温度升高值与喷嘴直径也有关系。

喷嘴的结构形式很多，常用的是自由流动喷嘴（图9-11）。

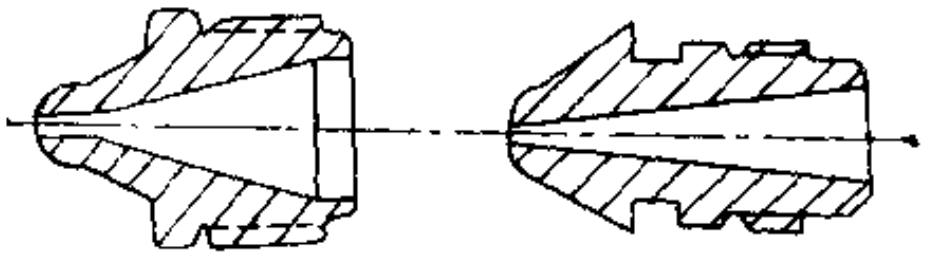


图 9-11　两种常见的喷嘴结构图

（二）模型系统

橡胶注压机的模型系统包括合模装置和硫化模具两个部分。

1．合模装置

合模装置的操作都是机械化、自动化的。它的传动方式有液压式和机械式两种，但最常用的是液压-机械组合式。合模装置应当具有足够大的稳定的锁模力、一定的开模行程和适中的模板移动速度、相应的模板面积和模板间距。

液压式合模装置的工作原理是，由液压控制的活塞杆端部直接与动模板连接，靠缸内液体的压力锁紧硫化模具。当液压撤除后，锁模力随之消失。液压-机械组合式合模装置是将合模油缸里产生的力，经过曲肘连杆机构的扩大作用，使合模装置承受很大的预应力，该预应力将硫化模具锁紧。

2．硫化模具

橡胶注压用模具的结构比较复杂，由于模具本身要承受高温和高压的作用，需要高强度钢材制作。模具必须经过精细的加工，以保证制品的质量。硫化时，模具通常用电加热，用恒温器保温，也可以用蒸汽或热油加热。硫化模具主要由定模和动模两大部分构成(图9-12)。

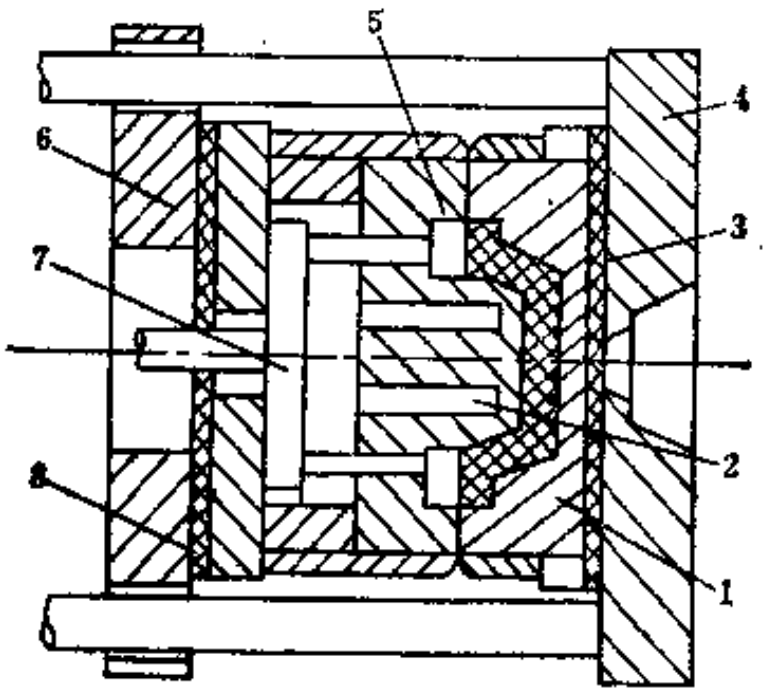


图 9-12　注射用硫化模具的结构示意图

1—定模；2—加热孔；3—橡胶制件；4—定板；5—动模；6—动板；7—顶出机构；8—绝热板

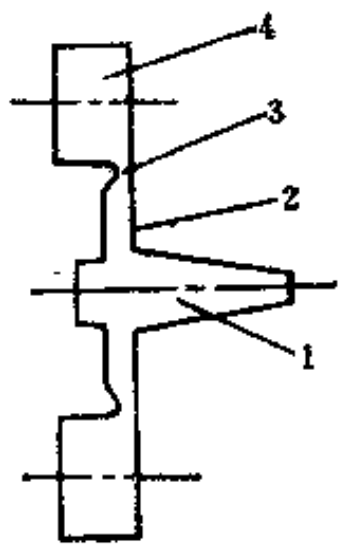


图 9-13　注胶系统

1—主流道；2—分流道；3—浇口；4—型腔

如图9-12所示，定模1和动模5分别镶嵌在合模装置的定板4和动板6上。胶料从注压机的喷嘴流出，经定模上的注胶槽进入模腔。动模部分随动模板完成开闭动作。顶出机构7在制品硫化后将它从模具中顶出。在模腔周围设置加热孔2，以便加热硫化。

硫化模具注胶系统的作用是将塑化的胶料平稳迅速地注入模腔，并将压力均匀而充分地传递到胶料的各个部分。注胶系统主要包括主流道、分流道、浇口和料井（图9-13）。主流道是指从喷嘴进入模具起，到分流道上的一段。分流道是从主流道到浇口的过渡段。浇口是指从分流道进入型腔时的狭窄入口，料井则用于贮存两次注射间隔中的胶料，以防喷嘴部分已起变化的胶料进入型腔。主流道与分流道的配置要适当，既要使胶料能顺利地充满模腔，腔内空气能顺利地排出，又要尽量减少弯折，缩短流程，以减少充模时间和胶料损失。模腔浇口是从分流道进入模腔的通道，它的大小形状和位置对成品影响很大。关于模穴数量问题，一般大型制品宜采用单模穴和双模穴，小制品可适当增加模穴数量。多穴模型分流道的分布有多种形式，常见的有放射状和梯节状。根据胶料流变特性，从喷嘴到每个模穴的流道

长度应相等，以保证制品的均一性(见图9-14)。O形圈用注压模型结构举例见图9-15。

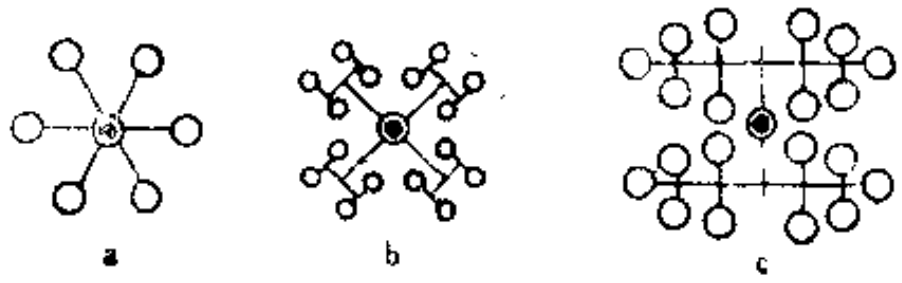


图 9-14 分流道的分布形式

a，b—放射状；c—栉节状

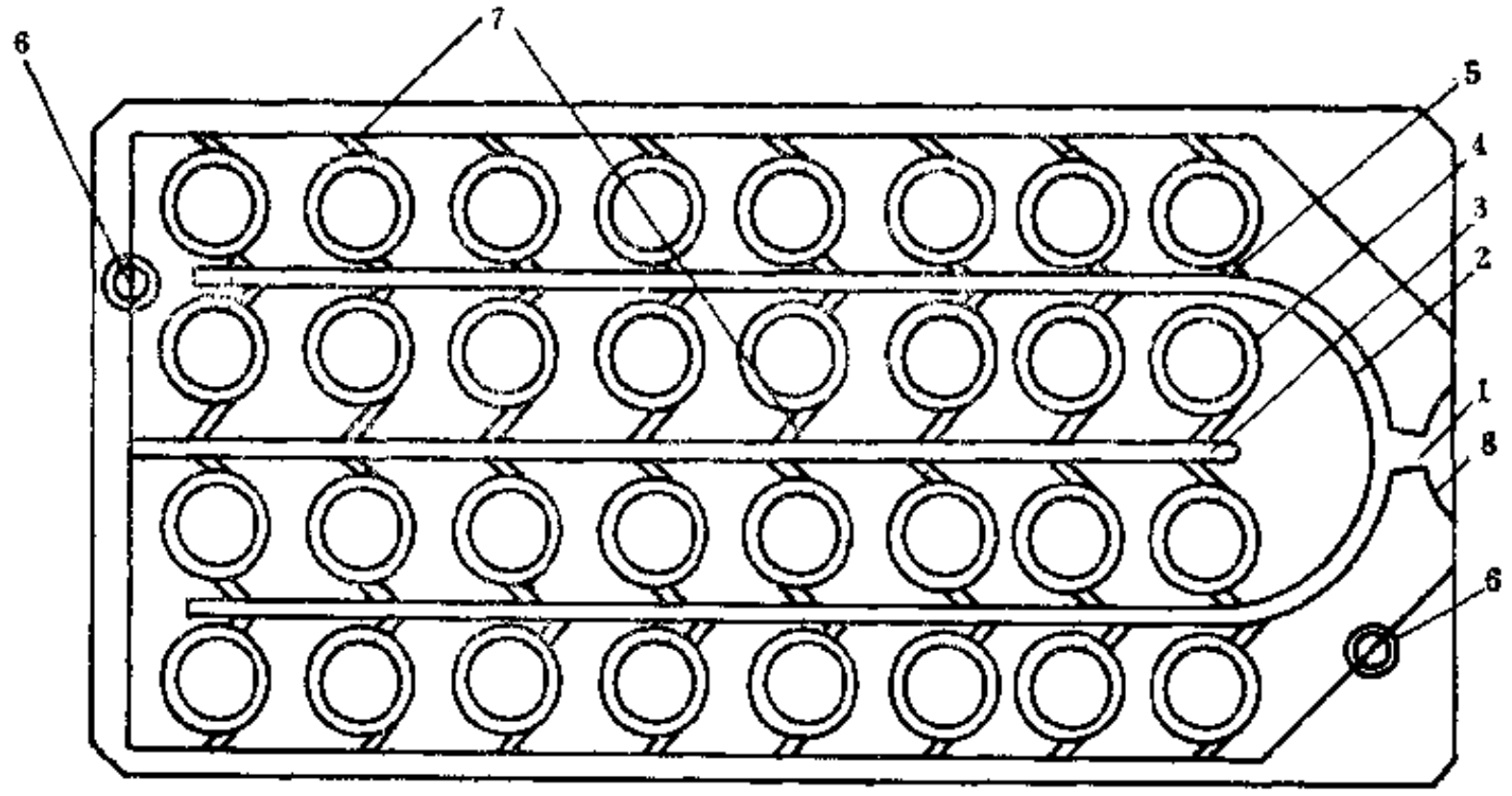


图 9-15 O形圈注压硫化模具结构示意图

1—注胶口；2—主流道；3—余胶槽；4—模穴；5—浇口；6—定位销；7—排气口；8—半球面（对准用）

3．加热冷却装置

橡胶注压机的加热和冷却装置主要分布在机筒和硫化模具中，它的作用是保证机筒和模腔中的胶料达到注压和硫化所要求的温度。胶料塑化温度较低，为防止胶料在机筒中停留时间过长而焦烧，通常机筒（夹套式）用水和油作热介质。

4．液压传动和电气控制系统

每台注压机都要配备液压传动和电气控制系统。它的作用是保证注压机按规定的工艺要求（包括压力、速度、时间、温度等）和动作程序有效地进行工作。液压系统是橡胶注压机的主要动力系统，用以推动柱塞及螺杆的往复运动和模具的开闭动作。它主要由泵、阀门、油箱冷却器、管道等组成。电气控制系统则由电机、电器元件、电气控制仪表等组成，用来控制温度、时间程序和其它自动化操作过程。

第三节 注 压 工 艺

注压工艺的关键是在适当的温度、压力条件下，使胶料获得良好的流变性能，在尽可能短的成型周期内制得质量合格的产品。橡胶注压与塑料注压的不同点在于橡胶注压过程包括了橡胶的硫化反应。这种硫化反应给成型条件带来了种种困难。例如，为了防止焦烧，既要使胶料在机筒内表现出充分的流动性，又不能使胶料的温度过高。再者，橡胶没有象塑料那

样的熔融流动态，因此，它的流动性也较差。所以，对胶料的注压过程必须有一个完整的概念。

一、橡胶注压时的行为特征

橡胶注压时的行为特征主要表现在胶料的流变性能、热物理机械性能和硫化性能等三个方面。

1。流变性能

胶料的流变行为对注压工艺影响极大，在注压过程中，胶料的门尼粘度值变化见图9-16。

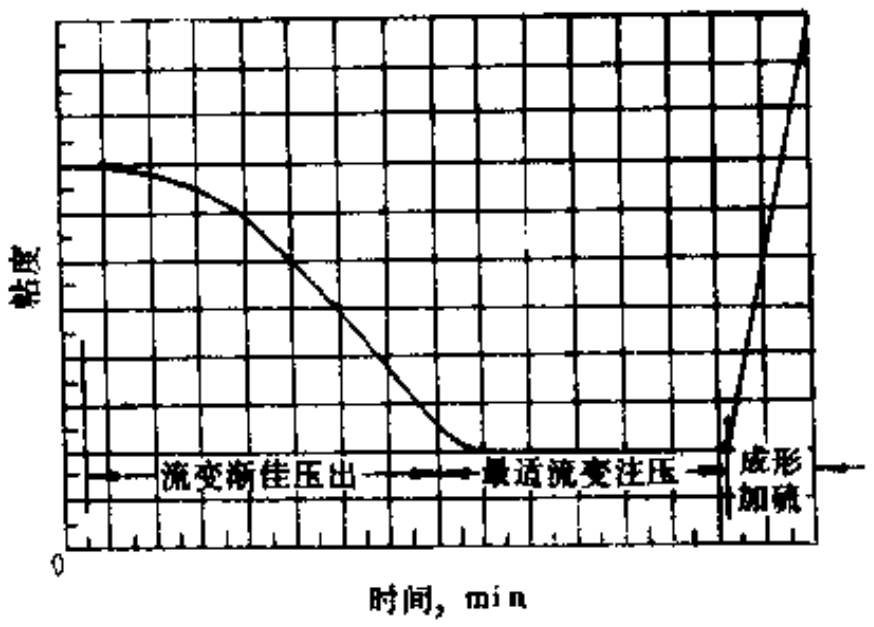


图 9-16　注压成型过程中的门尼粘度值变化

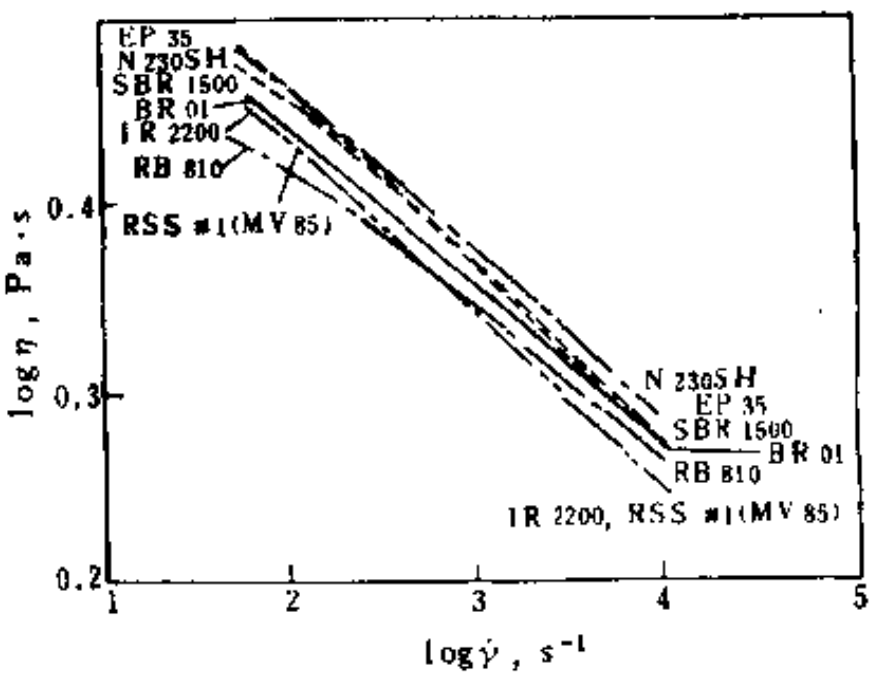


图 9-17　几种橡胶的粘度与剪切变形速率的关系

胶料的流变性可通过粘度来衡量，粘度的大小取决于分子的结构（分子键长度、枝化度及其化学性质）及加工条件（温度、速度、压力等）。分子量增加，胶料的粘度也随之增大，它可用下列方程式计算：

$$\eta_0 = K\overline{M}_w^{3.4} \tag{9-1}$$

式中　K——胶料常数；

$\overline{M}_w$——重均分子量。

粘度可用流动曲线描绘，它表征胶料剪切速率与剪切应力之间的关系。橡胶和胶料是非牛顿型假塑性流体。因此，随着剪切速率提高，胶料粘度下降。提高剪切应力，胶料的粘度也会大幅度下降。胶料的有效粘度与剪切应力 τ 的关系十分复杂。在生产实践中往往用奥斯瓦尔特·戴维尔定律来表示：

$$\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1} \tag{9-2}$$

式中　$\dot{\gamma}$——剪切速率，s^{-1}；

k 和 n ——胶料的流变常数。

在流动过程中，胶料会产生紊流及弹性复原（或胶料膨胀）现象。这些作用有碍于取向结构的形成。

胶料的流变性能还与注压时间长短、压力大小及温度密切有关。胶料有效粘度与温度的关系可用阿累尼乌斯公式表示：

$$\eta = A_{exp}(E_R/RT) \tag{9-3}$$

式中　A^{exp}——胶料常数；

E_B——粘流活化能；

R——气体常数；

T——绝对温度。

几种常见橡胶的流变曲线如图9-17所示。胶料的流动性越好，注压时间越短（图9-18）。

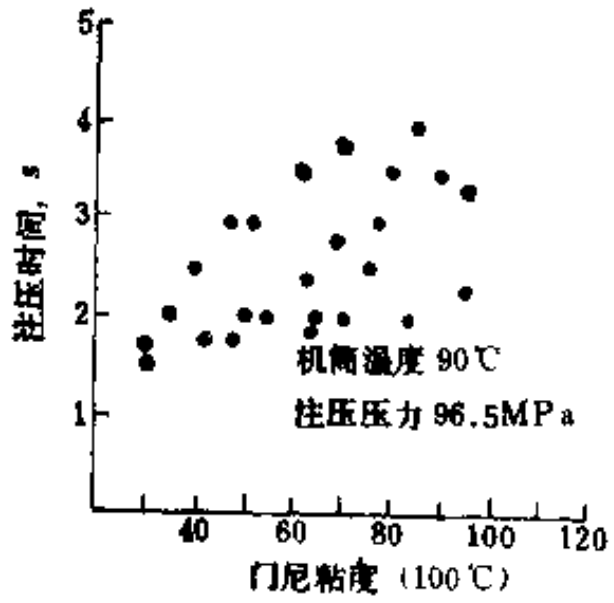


图 9-18　注压时间与门尼粘度的关系

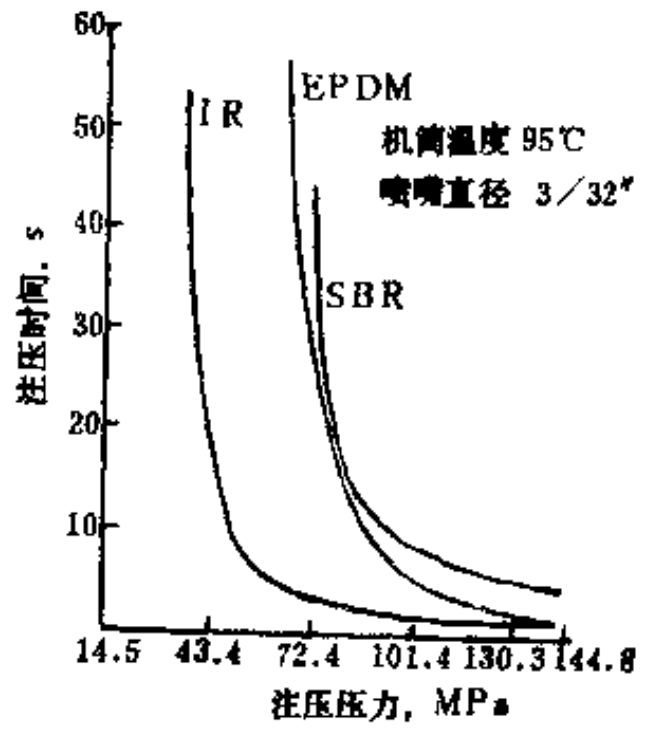


图 9-19　不同胶料注压时间与注压压力的关系

从图9-19可知，在较宽的注压压力范围内IR的流动性比EPDM或者SBR的好。图9-20示出填充40份半补强炉黑的NR、IIR、CR等的注射压力与注射时间的关系。由图可知，在诸胶料中NR的流动性最差。在低注射压力下，IIR具有较好的流动性，而在高注射压力下其流动性不如IR、SBR、CR，除了IR，以外，NR、IIR、CI、氯化IIR并不存在明确的临界压力。

作为测定胶料流动性的指标之一，可以测定胶料的门尼粘度。但是，单凭门尼粘度来判断胶料注射时的流动性是不完全的。这是因为胶料在机筒内不同部位上的剪切速率不同，加之胶料的温度也不尽相同，所以测定胶料流变性能的方法之一是用毛细管试验仪。判断胶料注压过程中流变性能的更实际的方法是，用注压机和标准模型测定充模时间（注射时间）。

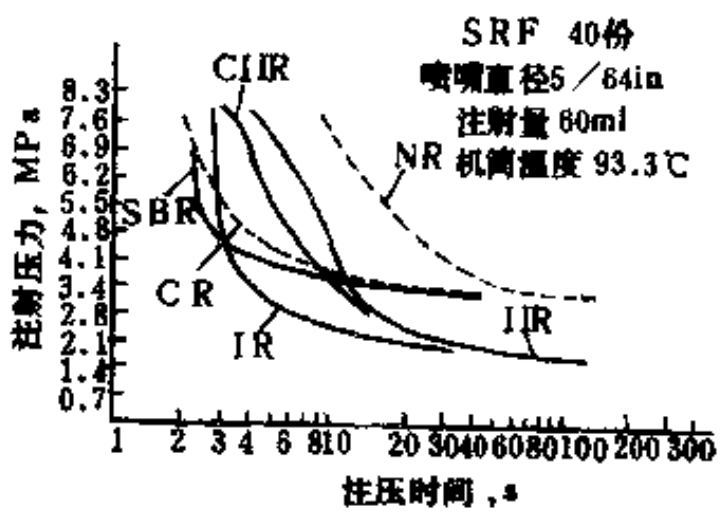


图 9-20　各种胶料的注射时间与注射压力的关系

2．热物理性能

热物理性能也是橡胶注压时的主要行为特征之一，它的优劣将直接影响产品的质量。影响热物理性能的因素有热导率λ〔W/(m·℃)〕、热扩散率a(m²/s) 以及体积热容C_p〔J/(m³·℃)〕。它们之间的关系如下：

$$a = K_n \frac{\lambda}{C_p d} \tag{9-4}$$

式中　K_n——取决于选择λ、a和C_p大小的比例系数；

d ——材料的相对密度。

各种未填充硫化胶的热物理性能见表9-2。

温度对硫化胶和混炼胶的导热性影响不大，影响热性能的主要因素是填充剂的含量及其种类。橡胶的导热性决定于填充剂的体积含量。对填充炭黑的胶料来说，它的导热性决定于分散炭黑的含量、形状及其分布。在这种情况下，胶料的导热性与填充剂的含量呈线性关系。

3．硫化性能

表 9-2 各种未填充硫化胶的热物理性能

热物理性能	生胶	胶料温度，℃					
		20	40	60	80	100	120
λ	天然橡胶	55.68	55.68	57.36	57.36	57.36	57.36
$C_p\cdot10^4$		18.00	18.42	19.25	19.68	20.10	20.93
$\alpha\cdot10^{-7}$		0.310	0.300	0.288	0.281	0.274	0.264
λ	顺丁橡胶	57.83	57.83	57.83	57.83	57.83	57.83
$C_p\cdot10^{-2}$		17.17	17.58	18.42	18.84	19.25	19.68
$\alpha\cdot10^{-3}$		0.396	0.382	0.371	0.364	0.353	0.342
λ	丁苯橡胶	63.22	63.22	63.22	63.22	63.22	63.22
$C_p\cdot10^{-2}$		17.58	18.42	18.84	19.25	19.68	20.10
$\alpha\cdot10^{-3}$		0.364	0.353	0.346	0.338	0.331	0.326
λ	甲基丁苯橡胶 APKM-15	66.15	66.15	66.15	64.89	64.89	64.89
$C_p\cdot10^{-2}$		17.58	18.42	18.84	19.25	19.68	20.10
$\alpha\cdot10^{-3}$		0.371	0.360	0.349	0.338	0.331	0.324
λ	纳特氯丁橡胶	63.22	63.22	64.89	64.89	66.15	66.15
$C_p\cdot10^{-2}$		19.25	19.68	20.10	20.93	21.35	21.77
$\alpha\cdot10^{-3}$		0.331	0.328	0.320	0.313	0.310	0.302
λ	丁腈橡胶-18	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5
$C_p\cdot10^{-2}$		19.68	20.10	20.51	20.93	21.36	21.77
$\alpha\cdot10^{-3}$		0.353	0.338	0.331	0.324	0.317	0.313

在橡胶注压过程中，掌握它的硫化性能十分重要。注压时，在给定的温度和时间条件下，胶料渐渐地由粘流态向高弹态转变（图9-21）。

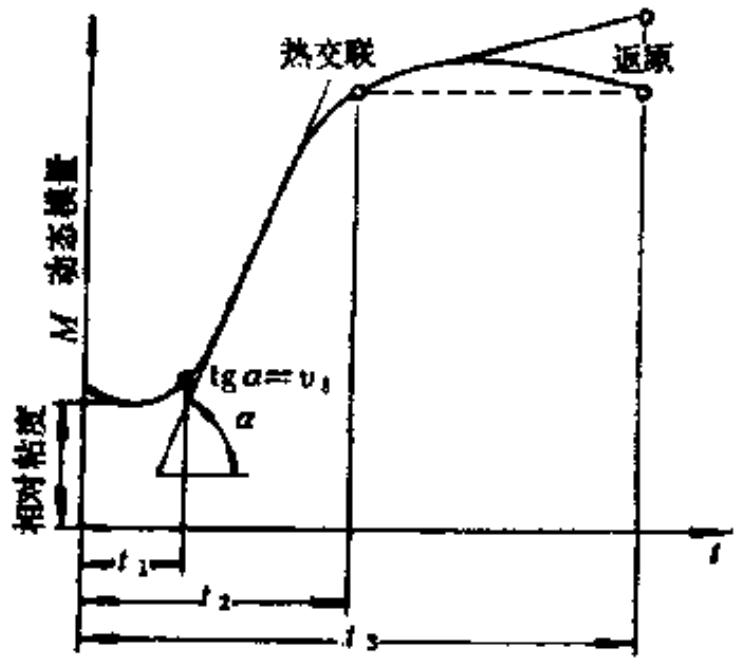


图 9-21 胶料硫化动力学

t_1、t_2、t_3—分别为焦烧时间、正硫化时间和过硫

硫化开始后，在规定的温度和交联速率下，硫化反应稳定地进行，交联率不断增加并达到最大值（正硫化），该值在一段时间内保持不变（硫化平坦期）。而后，或者由于热集聚作用而增大，或者由于热氧化降解而减小。此时，胶料的物理性能开始下降。只有在硫化平坦期硫化胶的物理性能最佳。所以，必须正确地把握达一时机。胶料的硫化速度一般可根据交联率的变化速度来判断。

胶料硫化性能的优劣主要体现在焦烧安全性、快速硫化、高交联率及存放稳定性方面。

测定胶料的硫化性能可用多种仪器，如硫化仪、流变仪等。焦烧时间和硫化速度指标也可在各种粘度计上测定。掌握了胶料的硫化特性就可在给定的硫化条件下确定硫化制品的极限厚度和允许的温度降。

二、温　　度

适当高温是保证胶料顺利注射和快速硫化的必要条件。但是，为防止发生焦烧，橡胶注压时温度不能太高，否则，胶料在机筒中会发生早期硫化，轻则堵塞喷嘴，重则堵塞整个机筒。掌握橡胶注压工艺的温度，使胶料从机筒经喷嘴注射后，其温度尽可能接近模腔的硫化温度，是生产中的一个重要环节。控制胶料温度主要从三个方面进行，即机筒温度、注射温度（胶料通过喷嘴时的温度）和模型温度（硫化温度）。

1．机筒温度

当胶料进入机筒后，由于机筒和螺杆的加热以及胶料变形放出大量热能，温度上升很快。当胶料推出螺杆进入机筒前端时，温度有所下降。注射时，胶料通过喷嘴射出，由于强烈的剪切摩擦，温度又急剧上升（图9-22）。

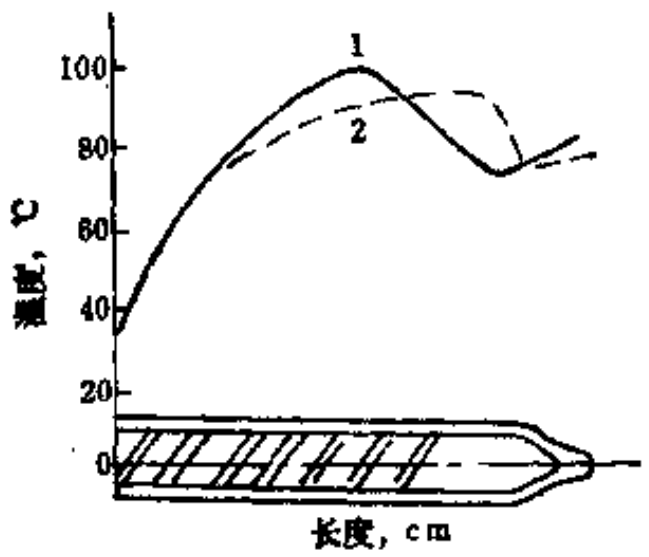


图 9-22　胶料在机筒中的温度变化情况

1—螺杆后退位置时；2—螺杆前移位置时

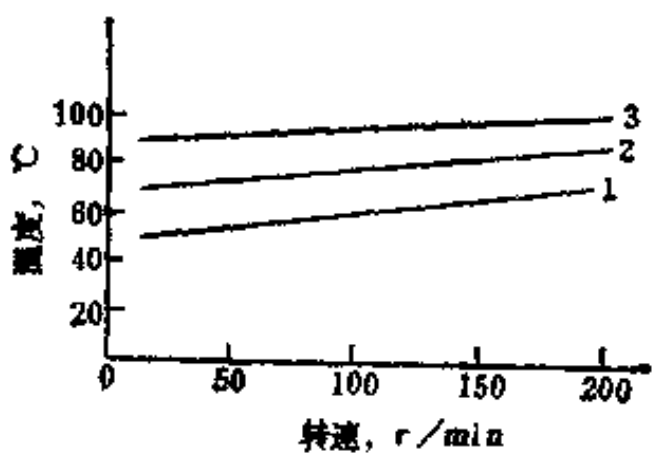


图 9-23　螺杆转速对胶料温度的影响

1—天然橡胶；2—丁腈橡胶-40；3—氯丁橡胶+丁腈橡胶-18

胶料在机筒中的允许最高温度与胶料硫化特性有关，一般不应超过 120℃。由于胶料内层温度往往比机筒温度高 20～25℃，所以机筒温度更不能超过 120℃。选择机筒温度时，要考虑注压机的型号、操作方式及胶料配方等因素。一般柱塞式注压机的机筒温度控制在70～80℃，往复螺杆式注压机因胶温较均匀，机筒温度可控制在80～100℃这一范围内。

影响机筒中胶料温度的因素很多，其中主要有螺杆转速、背压大小、胶料性能、螺杆结构及机筒温度等。

（1）螺杆转速及背压　螺杆转速与温度的关系可用下式表示：

$$T_{胶}=T_{筒}+an \tag{9-5}$$

式中 $T_{胶}$——胶料温度；

$T_{筒}$——机筒温度；

n——螺杆转速；

a——经验常数。

由图9-23可知，温度随转速提高而直线上升，直线的斜率即为 a 值。

在胶料塑化过程中必须排除胶料中的气泡，并使出胶稳定。为此，需要一定的背压，它的大小将影响升温的高低。所谓背压就是螺杆在转动并在逐渐后退时要用一定的压力顶住胶料，这种压力称为背压。当有背压时，胶料温度可用下式计算：

$$T_{出}=T_{背}+\alpha n+\beta\Delta P \tag{9-6}$$

式中 ΔP——背压，β——经验常数，一些胶料 α 与 β 参数的经验数据如表9-3所示。

表 9-3 各种胶料的α、β参数表

胶料名称	不同机车温度下的参数值			平均值	
	50℃	70℃	90℃	α	β
天然橡胶	0.1	0.1	0.07	0.1	0.07
丁腈橡胶-40	0.34	0.29	0.32	0.30	0.1
丁腈橡胶-18＋氯丁橡胶	0.29	0.20	0.223	0.23	0.1

背压大小对胶料温度的影响如图9-24所示。

（2）螺杆结构 双头螺杆升温最快，单头螺杆次之，复合螺杆升温最慢。三种结构的螺杆在螺槽不同深度和长度方向上的温度分布也是不相同的。因此，高粘度易焦烧胶料宜采用复合螺杆，工艺性能好的胶料可采用单头螺杆（槽深0.1D），双头螺杆仅适用于大直径、高产率的注压机，直径小于90mm者不宜采用双头螺杆。

（3）胶料性质 胶料性质对温度的影响主要体现在生胶品种和填充剂类型两个因素上。就生胶而言，分子间作用力大的刚性分子链橡胶（如丁腈橡胶、氯丁橡胶等），内耗大，生热量也大；分子链柔性高的胶种（天然橡胶、顺丁橡胶等）生热小。填充剂方面，粒子细、结构高、补强性能好的填充剂的生热大。非活性填料对生热影响不大，加入软化剂则可降低生热量。炭黑及填充剂种类对胶料温度上升的影响见图9-25、图9-26。

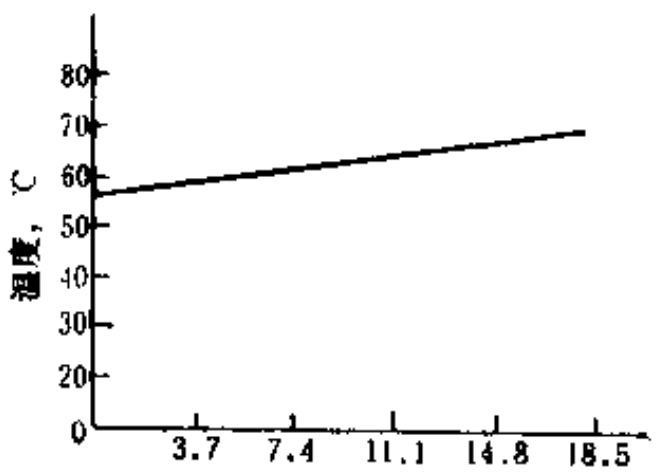


图 9-24 背压对胶料温度的影响

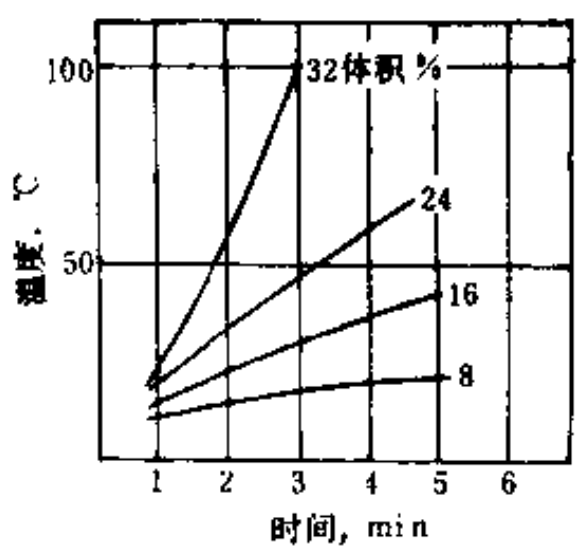
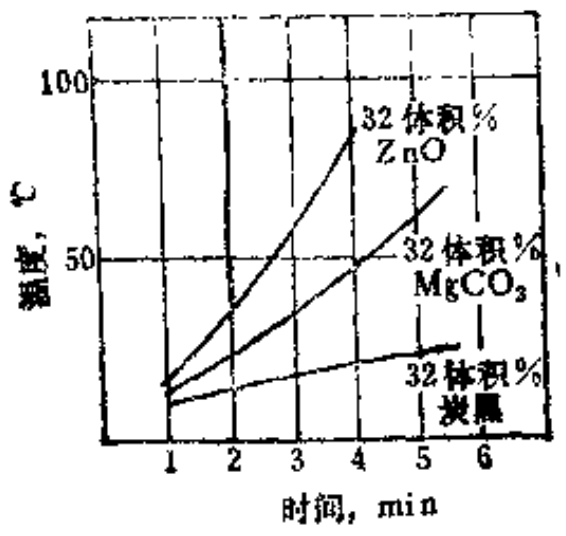


图 9-25 炭黑填充量对胶料温度上升速度的影响

2．注射温度

注射温度即胶料通过喷嘴之后的温度。它的控制原则是，在焦烧安全性许可的前提下，应尽可能地接近模温。胶料通过喷嘴后的升温程度与喷嘴结构（入口斜度、孔径）及胶料组成有关。一般说，喷嘴锥形部位的斜度在30～75°范围内，胶料温度上升缓慢，压力损失较小。

在一定条件下，减小喷嘴孔径可提高胶料温度、延长注射时间、缩短硫化时间。如图9-27所示，孔径小于2mm，则对温度的影响不大，孔径超过6mm，亦然，所以孔径取2～6mm为佳。



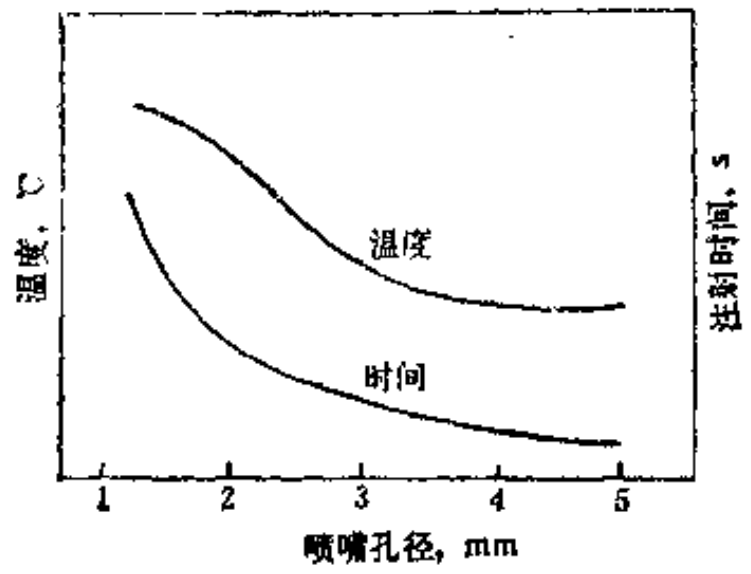


图 9-26　填充剂种类对胶料温度上升速度的影响　　图 9-27　喷嘴孔径对胶料温度和注射时间的影响

不同组分的胶料通过喷嘴后的升温程度也不相同（表9-4）。

表 9-4　各种胶料通过喷嘴后的升温情况

胶种	异戊橡胶	硅橡胶	氯丁橡胶	充油丁苯橡胶	丁基橡胶	天然橡胶	低温丁苯橡胶	丁腈橡胶
升温，℃	10	18	23	25	26	35	38	60

3、模型温度

从提高生产率的角度，模温应尽可能采用充模时不会焦烧的最高温度，因为模温过低，硫化时间长，产量低；反之，模温过高，充模时会产生焦烧现象。模温的选择应比产生焦烧时的温度低3～5℃，这是比较安全的。

综上所述，在橡胶注射过程中，各部分的温度，从加料到模腔的温度是逐渐升高的，如图9-28所示。天然橡胶的最高硫化温度在180～200℃较好，在注压操作中各部位温度大致

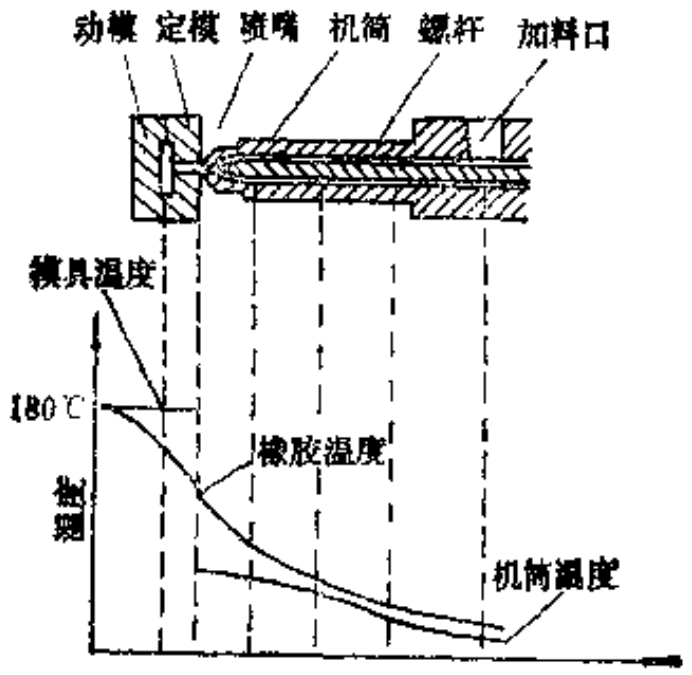


图 9-28　注压成型硫化过程中温度的变化

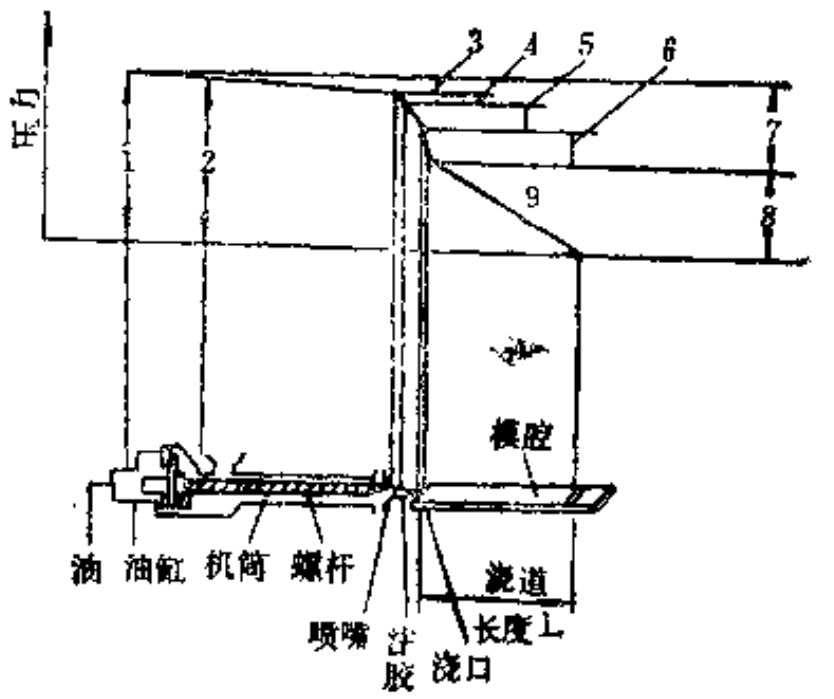


图 9-29　注压成型硫化过程中压力的变化

1—设定油压；2—注射压力；3—机筒；4—喷嘴；5—注胶口；6—浇口；7—压力损失ΔP；8—模腔内压力降P_0；9—压力梯度P_0/L

为：进料（20℃）⟶机筒（115℃）⟶注射前（125℃）⟶注射后（150℃）⟶模腔

(180℃)。

三、压　　力

注射压力是注压工艺中的一个重要参数，它对胶料充模具有决定性的作用。注射压力的大小取决于胶料的性质、注压机的类型、模型结构及注压工艺条件等诸因素。生胶及混炼胶属于非牛顿流体，所以，橡胶的表观粘度随压力和剪切速率的增加而降低。提高注射压力可以增加胶料的流动性、缩短注射时间、提高胶料温度，硫化周期也大大缩短。因此，原则上注射压力应在许可压力范围内选择较高值。注压成型硫化过程中的压力变化见图9-29。

1．锁模力和模内压力

锁模力的作用是锁紧硫化模具，防止模具在胶料注射和硫化过程中被模腔内的胶料顶开。锁模力大小对橡胶制品的尺寸精度和质量影响极大。锁模力的计算式如下：

$$P_{锁}=n\cdot F_{制}\cdot P_{平均} \tag{9-7}$$

式中　$P_{锁}$——锁模力，N；

n——安全系数（1.25）；

$F_{制}$——橡胶制品在模型分型面上的有效投影面积，cm^2；

$P_{平均}$——模腔中胶料的平均压力，N/cm^2。

在整个注压过程中，胶料在模腔中的压力是变化的，模内压力的分布并不均匀（见图9-30）。它的大小与注射压力、胶料粘度、喷嘴和膜腔结构形状有关。胶料在模腔内硫化时会产生膨胀压力。膨胀压力σ可按下式计算：

$$\sigma=\varepsilon\cdot E \tag{9-8}$$

式中　ε——相对变形量，$\varepsilon=a_t\cdot\Delta t$；

其中　a_t——胶料线膨胀系数（约10^{-5}/℃）；

Δt——模腔温度与注射温度之差，℃；

E——胶料弹性模量，Pa。

模内压力一般在19.6～68.6MPa范围内。注射较大制品可用较高的模内压力，但不要超出这一范围。

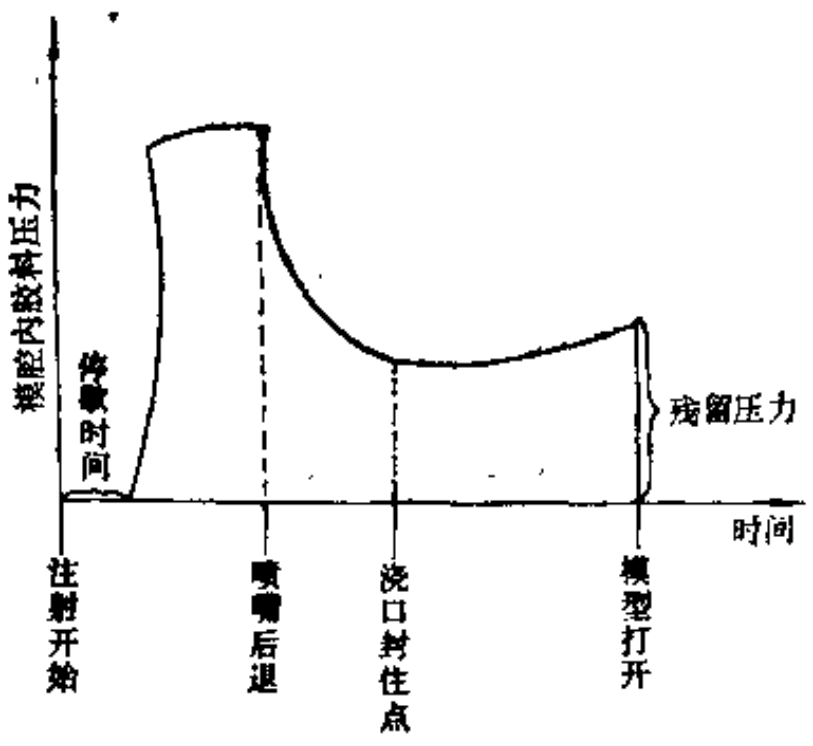


图 9-30　注压时模内压力的变化

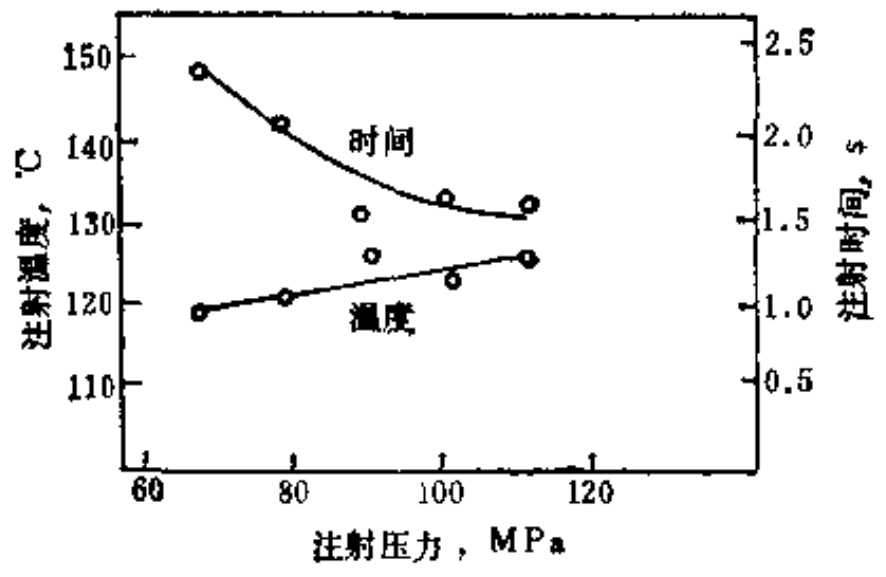


图 9-31　天然橡胶的注射压力与注射温度和注射时间的关系

2. 注射压力

注射压力这一概念通常包括三层含义：一是最大注射压力（公称注射压力）；二是许可注射压力，一般为最大注射压力的80～90%；三是实际注射压力。最大注射压力P可按下式计算：

$$P=\frac{S_0}{S}\cdot P_0 \tag{9-9}$$

式中 S_0——直接承受油压的活塞面积，cm^2；

S——螺杆或柱塞的截面积，cm^2；

P_0——注射油缸中的油压，Pa。

注射压力与注射时间和注射温度的关系见图9-31和图9-32。由图可知，在一定范围内注射压力增大，胶料粘度下降，流动性提高，注射时间缩短，注射温度提高，硫化时间缩短。此外，注射压力增大，温升Δt值也随之增大（见图9-33）。

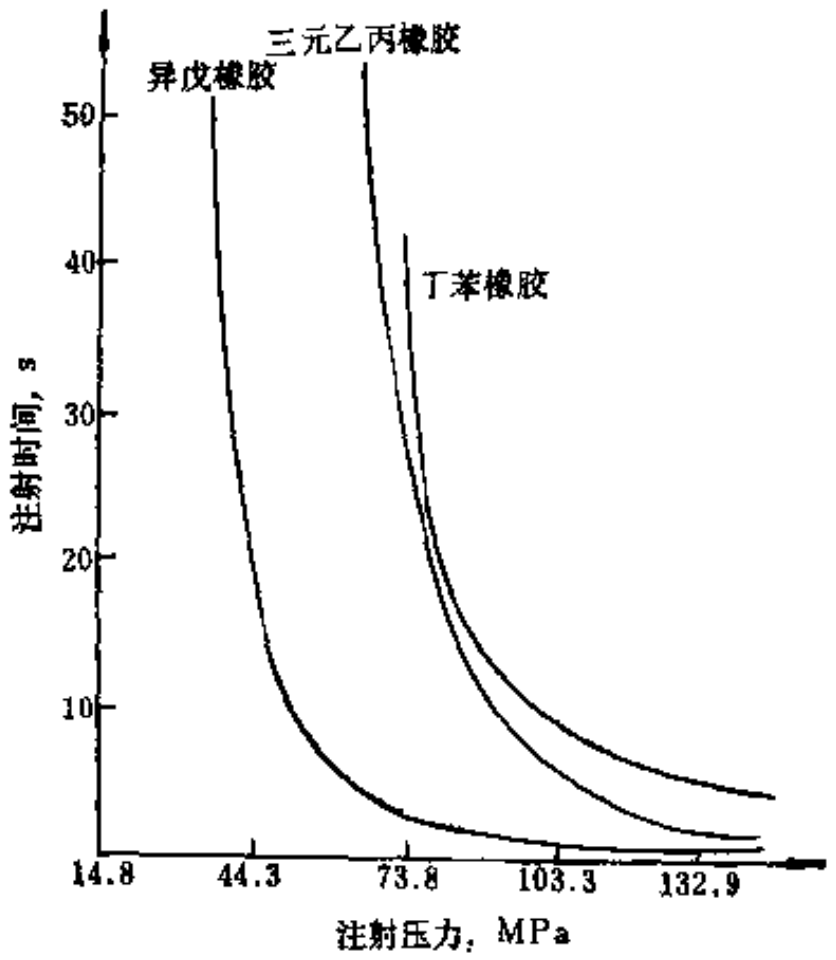


图 9-32 三种橡胶的注射压力与注射时间的关系

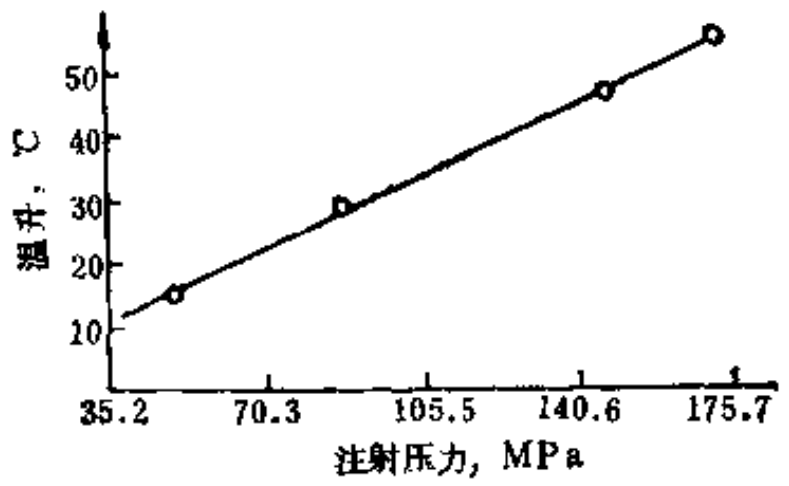


图 9-33 注射压力对温升的影响

一般注射压力提高7MPa，胶料温升约1～3℃。温升Δt按下式计算：

$$\Delta t=\frac{P\cdot g}{J\cdot d\cdot C\cdot 10^5} \tag{9-10}$$

式中 P——注射压力，Pa；

g——重力加速度，$981cm/s^2$；

J——热功当量，4.18J/cal；

d——胶料密度，g/cm^3

C——胶料比热容，0.5cal/g·℃。

综上所述，为获得尽可能高的注射温度，采用较高的注射压力是有利的，但要注意焦烧，更不能超过许可注射压力的范围，即以采用最大注射压力的80～90%为宜。

螺杆在转动塑化并逐渐后退时，要用一定的压力顶住胶料，这种压力称为背压。背压可由液压进行调节。其作用是排除胶料中的气泡、挥发组分，使塑化室中的胶料密实，它的另一个作用是提高塑化和混匀效果以及保证注射量的计量准确。如背压太低，塑化胶料在机筒内积累得不够多，因而导致注射量不足、不准确，导致缺胶、痕纹、气泡等缺陷产生。背压对机筒内胶料温度和注射温度的影响见图9-34和图9-35。

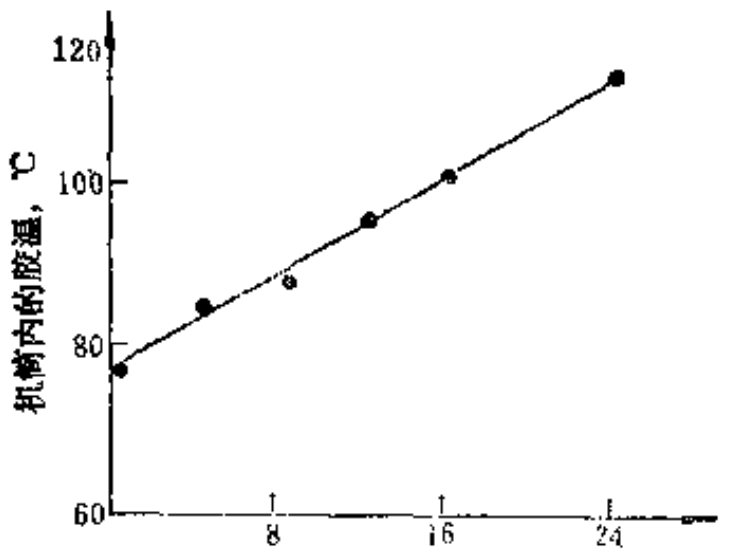


图 9-34　螺杆背压对机筒内胶温的影响

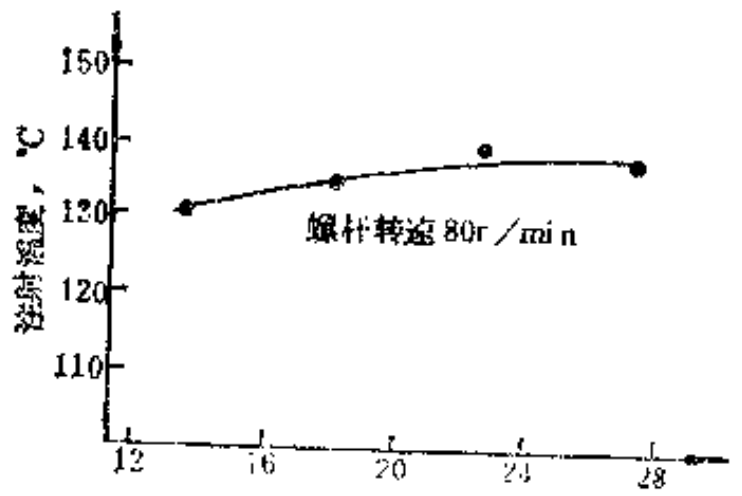


图 9-35　螺杆背压对注射温度的影响

四、时　　间

这里的时间是指完成一次成型过程所需的时间，也称为成型周期。它是硫化时间和动作时间的总和。动作时间包括注压机部件往复行程所需的时间、充模时间、模型开闭时间和取件时间。至于供料、塑化等过程是在制品硫化时进行的，它们包括在硫化时间之内，无需另行计算。

在整个注射周期中，最重要的是硫化时间和充模时间，它们的计算分配取决于胶料的硫化特性和设备参数。从硫化工艺来看，要求充模时间少于焦烧时间，硫化时间相等于正硫化时间，硫化时间在整个成型周期中占很大比例。因此，必须在保证产品质量的前提下尽可能缩短硫化时间，硫化时间虽然与喷嘴大小、流胶槽结构、注射压力等因素有关，但它主要取决于胶料的性质及其制品厚度（表9-5和表9-6）。

表 9-5　制品厚度对注压硫化时间的影响

壁厚，cm	0.16	0.28	1.0	2.1	3.8
硫化时间，s	10	15	45	60	60～150

表 9-6　注压厚制品时的硫化时间

制品厚度，cm	1.0	2.1	3.8	10	20
制品体积，L	—	—	—	2.1	5.2
注压硫化时间，min	0.75	1	1～2.5	5～6	30
在同一温度下用模压法所需时间，h	—	—	—	—	10

缩短硫化时间的主要措施之一是采用高温快速有效硫化体系，它在不太高的温度下具有良好的防焦烧性，一旦达到高温后，在几秒至几十秒时间内即可达到正硫化。

四、螺杆转速与柱塞推进速度

螺杆转速与柱塞推进速度是注压工艺中两个重要的工艺参数。这两个参数选择得当与否将直接影响胶料的塑化效果，进而影响胶料的硫化性能和最终产品的质量。

1．螺杆转速

往复螺杆式注压机的螺杆对胶料进行塑化时的转速与注射温度、硫化时间和塑化效果的关系十分密切（见图9-36和图9-37）。

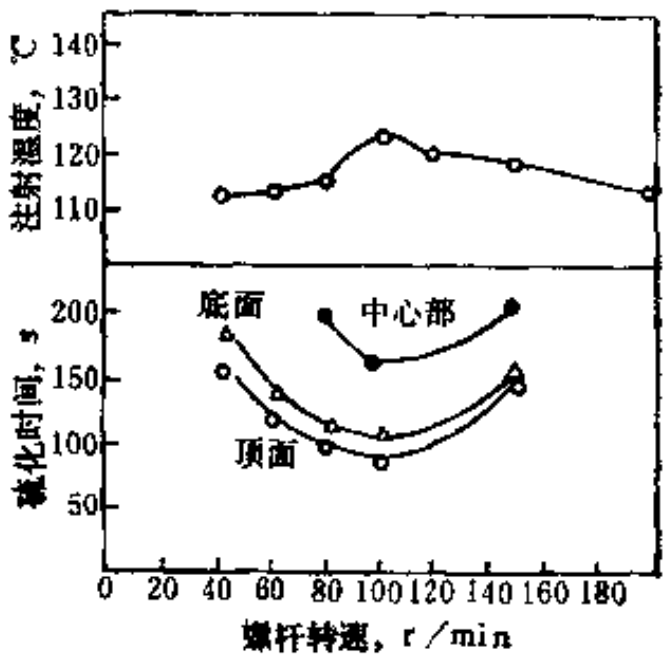


图 9-36 螺杆转速对注射温度和硫化时间的影响
（硫化时间由2.1cm厚制品的顶面、中心和底面三者的硬度来估计）

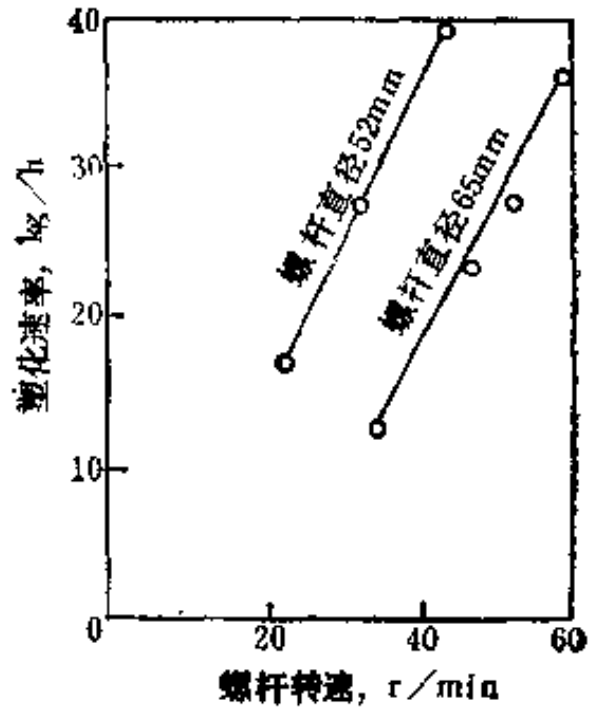


图 9-37 螺杆转速对胶料塑化效果的影响

由图可见，提高螺杆转速，机筒内胶料受到剪切、塑化、均化效果更好，并能获得较高的注射温度，缩短注射时间和硫化时间，提高塑化效果。但是一般螺杆的转速不宜超过100 r/min。如果转速过高，将会产生韦森贝尔格效应（包轴现象）。胶料包住螺杆，成圈地跟着螺杆转动，不能很好地产生剪切、摩擦、混匀作用，导致生热小、胶温低、注射温度下降，硫化时间增加。再者，转速过高，混入气泡，对工艺造成不良影响。螺杆直径大的设备，转速不宜过高，粘度高的胶料转速也应略低。

2．柱塞推进速度

柱塞推进速度即注射速度的快慢与注射压力、喷嘴直径及胶料性质有关（见图9-38）。

由图可见，随着柱塞推进速度的提高，注射温度升高、硫化速度加快，注射时间也就缩短。不过，注射速度不能过快，否则会因摩擦生热大而导致胶料焦烧。同时，对提高注射温度和缩短硫化时间也无益处。

五、评价胶料注压性能的方法

注压前，必须事先测定胶料的性能是否适合于注射。一般来说，门尼粘度不超过65、焦烧时间在10～20分钟之间的胶料就可进行注射。但是，门尼粘度并不能完全表征胶料的注射性能，这是因为注射压力达到68.6～78.5MPa时，充模时间差异很大(1～6秒)，此时的门尼粘度值在30～110这样宽的范围之内。因此，用现有的橡胶物理机械性能测试方法无法精确

地测定胶料的注压性能。

评价胶料注压性能的可靠方法是测定胶料的注射能力。所谓胶料注射能力是指胶料在一定条件下注入螺旋注射模中的充模长度（见图9-39）。胶料从中心浇口注入，沿矩形断面的沟槽螺旋地回转向外流动。胶料注射性能好的充模长度长，性能差的充模长度短。

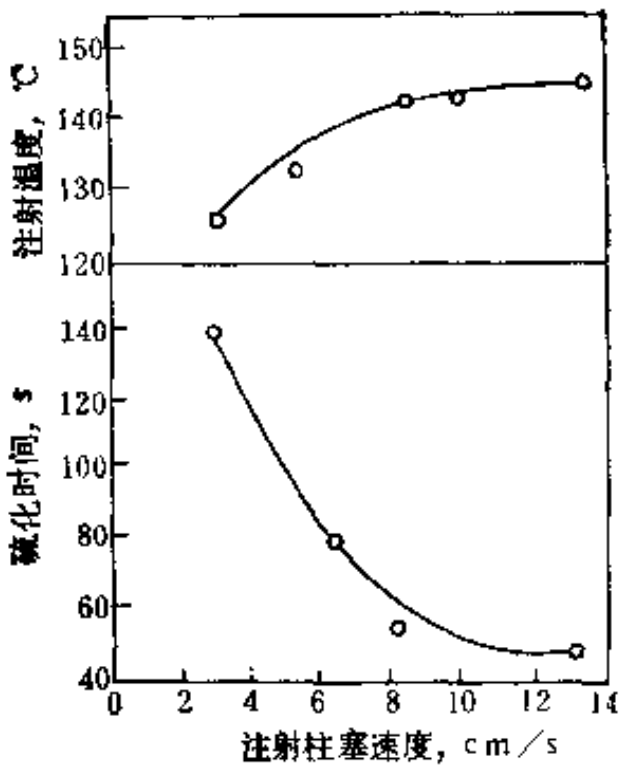


图 9-38 柱塞推进速度与注射温度和硫化时间的关系

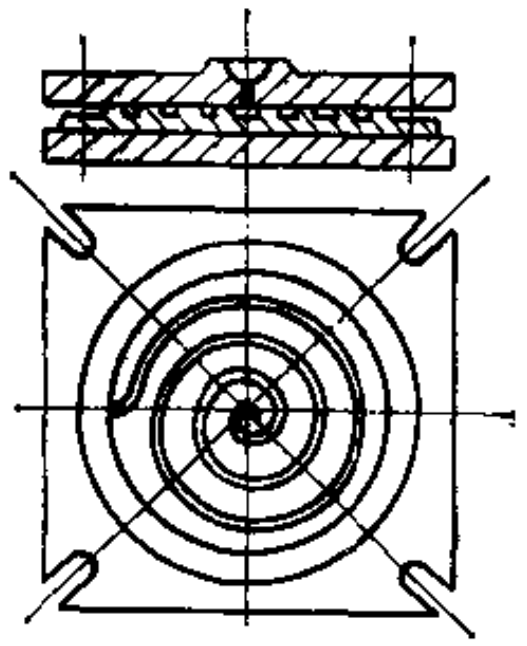


图 9-39 测定胶料“注射能力”的螺旋模具结构图

胶料的注射能力取决于多种因素（包括生胶、填充剂、增塑剂和硫化系统）。

1．生胶

生胶的许多性能决定了胶料的注射能力。减少分子量，用机械或化学方法降低粘度都有助于改善它的注射能力。各种橡胶中，异戊橡胶胶料的注射能力最强，而氟橡胶的注射能力最差。

2．填充剂

一般认为，加入填充剂会增加胶料的粘度，从而影响它的注射能力。但是，低活性和非活性填充剂（填充量达80～100份）实际上不影响胶料的注射能力。

3．增塑剂

添加增塑剂可降低胶料的粘度，有助于提高胶料的注射能力。但是，增塑剂在硫化温度下必须不挥发和不分解。

4．硫化系统

由于硫化剂在胶料中的含量很少，所以，它对胶料的注射能力没有影响。

第四节 注压胶料与配合

应当说，注压胶料的配方与普通模压胶料的配方无多大差异，大多数模压胶料都可用于注压。唯一的不同之处在于，注压法系采用高温快速硫化工艺，所以需对胶料配方作适当的调整。

对注压胶料的要求是在高温条件下能顺利地通过喷嘴，胶料应当有足够的焦烧时间，以保证安全；胶料进入模腔后应快速硫化。因此，胶料的流动性、焦烧性和硫化速度三者必须综合平衡。

一、橡　胶

目前常用的橡胶都可进行注压成型硫化，例如天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、聚氨酯橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、氟橡胶和硅橡胶。其中硅橡胶尤其适于注压，所得成品稳定性好。

1．粘度

一般来说，门尼粘度在30～90范围内的混炼胶都可进行注压。用注压法生产胶鞋的混炼胶，可塑度为0.4～0.55。门尼粘度对胶料的注压性能影响很大，如表9-7所示。

表 9-7　门尼粘度对注射时间的影响

门尼粘度	59	51	36
注射时间，s	8.8	5.6	3.7
外观质量	焦烧	轻度焦烧	好

由表9-7可见，门尼粘度高，注射时间长，易于焦烧。然而，胶料粘度高，它通过注压系统时的生热大，温升很快，因而对高温快速硫化有利。但粘度太高会引起焦烧。同时，胶料粘度越高，塑化和注压所需的动力也就越大；反之，胶料粘度低，流动性好，易充满模腔，可缩短注射时间。但由于塑化和注射过程中生热小，因而硫化时间较长，且胶边较厚。

胶料粘度可用多种方法来调节，进行塑炼和加软化剂可使粘度降低，加入炭黑等填充剂可提高粘度。

2．焦烧性能

高温快速硫化特别要注意胶料的焦烧问题。胶料在机筒塑化室、注胶口、流胶槽、浇口或在模腔内都可能发生焦烧。所以，确保焦烧安全性，关键是控制胶料的温度和在较高温度下的停留时间。对于柱塞式注压机来说，要求胶料在达100℃的机筒中停留 12～20 分钟不焦烧。而往复螺杆式注压机，若机筒温度为90～120℃，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二倍以上。从提高产量的角度出发，应尽可能采用充模时不会焦烧的最高模温。为了安全起见，胶料通过喷嘴之后的温度应该比模温略低一些。为了使胶料既不焦烧，又能快速硫化，配方中宜使用迟延性（即后效性）促进剂。

3．脱模性能

为提高生产效率，要求胶料有良好的脱模性能，不同的胶料对模腔的粘附性不同，因而脱模性能也不同(见表9-8)。

表 9-8　各种胶料的脱模性能

橡胶种类	脱模性能及问题	橡胶种类	脱模性能及问题
天然橡胶	粘附性强，脱模难，增加炭黑量效果也不好，拟配用防老系统和含TMTD促进剂的有效硫化体系	丁腈橡胶	脱模容易
低温丁苯橡胶	高温抗撕性差，脱模难，炭黑量少时更难	丁基橡胶	脱模容易
充油丁苯橡胶	脱模容易	氯丁橡胶	W型氯丁橡胶较易脱模，加入 8 份高活性氧化镁后，可使模具沾污少
充油异戊橡胶	同充油丁苯橡胶	氟橡胶	脱模容易，模腔镀铬

二、硫化体系与其它配合剂的选择

1．硫化体系

选择注压胶料用硫化体系时，不仅要考虑模型加热的温度，还要考虑胶料在注压室内加热的最高允许温度以及胶料通过喷嘴和流胶槽时的允许温度。因此，选择合适的硫化剂、促进剂的品种和用量十分重要。配合后的胶料必须具有足够的焦烧安全性、较高的硫化速率、适宜的硫化程度以及较好的抗硫化返原和耐老化性能。一般，普通硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系都可用于注压制品（见表9-9）。为充分发挥注压工艺的特性，采用有效硫化体系最为适宜。因为有效硫化体系比普通硫化体系更能有效地保证硫化胶的老化性能。有效硫化体系的组成取决于生胶种类、填充剂种类及填充量、增塑剂的种类及含量。

表 9-9　各种胶料的注压成型条件与所用的硫化体系

胶料 / 注压成型条件	天然橡胶	天然橡胶	丁腈橡胶	乙丙橡胶	丁苯橡胶
机筒温度，℃	90	90～110	52～121	90～95	82～105
材料温度，℃	120～130	128～150			
模型温度，℃	180～200	160～190		190～220	160～190
注射压力，MPa	107.9	90.2～14.71	4.9～13.7	78.5	6.86
注射时间，s		6～10	2.7～14.5		10
所用硫化体系	(1)S/TMTD/OBS (0.25/1/2.1) (2)S/TMTD/CBS (0.33/0.5/5.0) (3)CRS/TMTD/OMOS (1.4/0.2/1.4)	(1)S/TBTD/OBS (0.7/0.7/1.7) (2)DTM/CBS/TMTD (1.3/1.3/0.4) (3)S/CBS (2.5/0.5)	(1)S/TMTD/CBS (0.5/3/3) (2)S/TMTM或MBTS (1.5/1.5) (3)S/CBS/TMTD (0.5/1/2)	(1)S/TMTD/MBT/ZnBOC/TeEDC/二丁基硫脲 (1.5/0.75/1.0/2.0/0.4/0.4) (2)S/TMTD/MBT (2.0/1.0/0.5) (3)S/TMTD/MBT/ZnBOC (2.0/0.5/1.0/2.0)	(1)MBT/MBTS/TMTD (0.65/0.65/0.4) (2)OMOS/TBBS/TMTD (1.0/1.0/1.0) (3)S/TBBS/TMTD (1.75/0.8/0.2)

2．填充剂

填充剂会影响胶料的生热、粘度、流动性、焦烧和硫化速度。各种填充剂对胶料的温升都有一定的影响，其中陶土生热量最小，半补强炉黑和沉淀碳酸钙的生热量也较小，高耐磨炉黑的生热量比半补强炉黑的高。胶料塑化和通过喷嘴时，胶温都会升高，对于异戊橡胶和硅橡胶这类温升较小的胶种可以用增加填充补强剂用量的方法来提高胶料通过喷嘴时的温升。反之，有些胶种在通过喷嘴时生热较大，则必须估计到填充补强剂加入后的生热因素，以免胶料发生焦烧。

填充剂对胶料流动性的影响也较大，填充量越多，粒径越小，结构性越高，则胶料流动性越差。一般浅色填料，如陶土、碳酸钙等对胶料流动性影响不大。但粒径小的白炭黑则影响很大。就炭黑来说，半补强炉黑和中粒子热裂炭黑的流动性最好，中超耐磨炉黑和可混槽黑的粒径小，流动性也最差，快压出炉黑由于结构性较高，其流动性也较差。

3．软化剂

软化剂可明显改善混炼胶的流动性，缩短注射时间。同时，由于生热量降低，注射温度也相应降低，从而延长了硫化时间。

第五节　各种橡胶的注压特性

在注压成型工艺中，不管是哪种橡胶，它们在配合技术方面必须要注意以下几点：

① 配合必须使胶料易于流动；

② 胶料必须具有可靠的焦烧安全性，胶料注入模型后能迅速硫化；

③ 硫化平坦性良好；

④ 胶料中不含水分、易挥发及热分解组分；

⑤ 胶料对模型无污染性或粘附性；

⑥ 硫化制品能满足所要求的特性。

一、天然橡胶的注压

如前所述，就注压工艺面言，一般模压天然橡胶配方亦适用于注压工艺。唯一不同点在于模压工艺要求高温快速硫化，且要求有足够的门尼焦烧时间。只需在配方上就这两点略作更动，即可用来制备注压用天然橡胶胶料（表9-10和表9-11）。

表 9-10　注压用天然橡胶胶料

配　方	用量，重量份	配　方	用量，重量份	配方	用量，重量份	配方	用量，重量份
SMR-5CV	100	芳香烃油790	7	硬脂酸	1.2	硫黄	2.5
N762炭黑	60	氧化锌	5	6PPD①	2	TBBS②	1.0

① 孟山都公司Santoflex B。

② 孟山都公司Santoaure NS。

表 9-11　注压用天然橡胶胶料

配　方	用量，重量份	配方	用量，重量份	配方	用量，重量份	配方	用量，重量份
SMR-5CV	100	操作油	7	硬脂酸	0.5	硫黄	2.5
炭黑	60	氧化锌	5	防老剂	2	TBBS	0.6
						TMTD	0.4

二、合成橡胶的注压

橡胶材料注压时，必须考虑橡胶的硫化反应。然而它受到种种成型条件的限制。如为了避免焦烧，在胶料获得充分的流动性以前，不能提高胶料的温度。所以，合成橡胶胶料注压时，要充分考虑胶料的流动特性和硫化性能。衡量胶料的流动性，较简便的方法是测定橡胶的门尼粘度。但是，门尼粘度并不是衡量胶料注射时的流动性的唯一指标，这是由于剪切速率不同的缘故，其次胶料的温度也是其原因之一。此外，与胶料的流动性有关的因素是胶料注射时的生热性（见表9-12）。在选择注压用橡胶材料时，流动性和注射生热这两个因素哪一个是重点呢？这里，有两个近似的方法。考虑流动性作为重点时，要尽可能降低注射生热温度，当胶料充满模型后，用快速硫化体系进行高温短时间硫化。另一方法是，考虑将注射生热作为重点时，应尽可能提高注射时的胶料温度，从而完成短时间硫化。

胶料的硫化特性包括焦烧稳定性，快速硫化、硫化平坦性、高交联率及贮存稳定性。硫

表 9-12 各种胶料注射时的生热情况

胶料	生热温度，℃	胶料	生热温度，℃	胶料	生热温度，℃	胶料	生热温度，℃
异戊橡胶	10	氯丁橡胶	23	丁基橡胶	26	丁苯橡胶1500	38
硅橡胶	18	丁苯橡胶1712	25	天然橡胶	35	丁腈橡胶	60

化体系的选择对胶料的焦烧稳定性和硫化时间的影响很大。常用的是CBS-硫黄，MBT-硫黄、MBTS-硫黄及两种促进剂合并使用。各种胶料注压成型硫化工艺性能见表9-13。

表 9-13 各种胶料注压成型硫化工艺性能

胶种	注压成型硫化工艺性能	胶种	注压成型硫化工艺性能
天然橡胶	1.门尼粘度高，通过喷嘴、流道时生热量大，硫化速度快； 2.较厚制品应采用有效硫化体系； 3.注压制品质量均匀，超过模压制品； 4.脱模较困难	丁腈橡胶	1.高丙烯腈含量的丁腈橡胶硫化速度较快，不易过硫，适于注压高温硫化； 2.注压法硫化胶性能等于或略优于模压法，但压缩永久变形较大，高温压缩永久变形性能差，原因是在快速硫化时交联不完全稳定，可采用提高硫化温度、延长硫化时间和使用有效硫化体系的方法来解决，低温压缩永久变形性能差，可采用加入软化-增塑剂的方法解决之（如加入二丁基亚甲基双硫代乙二醇酯比较有效）
乳聚丁苯橡胶	1.低压注射时，流动性差，注射时间长，当注射压力超过某一数值时，流动速度显著提高，注射时间缩短，生热显著； 2.硫化速度较低，焦烧安全性和高温稳定性较好，在厚度不一致的制品中，硫化均匀，不易过硫，可在高于210℃时硫化； 3.充油丁苯橡胶比一般丁苯橡胶的流动性好，脱模性好，通过喷嘴时生热量低，需配合大量炭黑； 4.与顺丁橡胶并用适宜注压； 5.高苯乙烯树脂(苯乙烯/丁二烯=82/18) 在胶乳状态与丁苯橡胶并用，当高苯乙烯树脂含量在40～50%时，加工性能好，拉伸强度、伸长率、撕裂强度提高，硬度增加，耐寒耐热 、耐屈挠性下降	氯丁橡胶	1.生胶粘度高，需用配合剂调整； 2.容易焦烧，需较大的注射压力，并控制注射温度
		丁基橡胶	1.硫化速度很慢，加工安全； 2.需选用快速硫化体系
		三元乙丙橡胶	硫化时间长，加工安全，适于注压
		异戊橡胶	与天然橡胶一样，在180℃时易产生气泡，所以最高硫化温度不宜超过180℃，也可采取与丁苯橡胶或顺丁橡胶并用的方法来解决

表 9-14 注压用丁腈橡胶胶料配方

组分	用量，重量份	组分	用量，重量份
丁腈橡胶Polysar Krynac 801	100	增塑剂 Piastoloin 9772	5
包覆氧化镁的硫黄	0.2	增塑剂Texanol Isobutyrate	10
氧化锌	5	TMTD	3
防老剂Aminox	1	胶料性能	
防老剂ZMBI	2	拉伸强度,MPa	18.06
白炭黑HiSil 233	40	伸长率，%	730
氧化镁	1	100%定伸应力，MPa	0.97
硬脂酸	1	300%定伸应力，MPa	2.69
乙二醇	1	硬度（邵尔A）	66

各种胶料的实用配方及其胶料性能如表9-14～表9-19所示。

表 9-15 注压用丁腈橡胶胶料配方

组　分	用量，重量份	组　分	用量，重量份
丁腈橡胶Polysar Krynac 850×2	100	氧化锌	5
包覆氧化镁的硫黄	0.75	二甲基二硫代氨基甲酸锌（促进剂）	2
沉淀白炭黑Ultrasil VN,	10	MBTS（促进剂）	2
包覆硬脂酸钙的碳酸钙OMYA-BSH	60	胶料性能	
氧化钛	3	拉伸强度，MPa	9.51
群青	1.5	伸长率，%	530
防老剂Polygard]	2	永久变形，%	9
磷酸三甲酚酯	17	100%定伸应力，MPa	2.48
邻苯二甲酸二丁酯	13	300%定伸应力，MPa	4.41
硬脂酸	1	硬度（邵尔A）	74

表 9-16 丁苯橡胶胶料配方

组　分	用量，重量份	组　分	用量，重量份
丁苯橡胶Polysar Krylone 602	100	白蜡	3
塑解剂Peptone 65	2	氧化钛Titanox ALO	3
白炭黑 HiSil 233	25	群青	2
陶土	75	氧化锌	3
碳酸钙	15	硬脂酸	1
古马隆树脂	7	M锌盐(促进剂)	2
白蜡油Polar 45	10	四甲基秋兰姆硫化物	2
塑解剂 Keogen	2	包覆氧化镁的硫黄	1.5

表 9-17 注压用丁苯橡胶胶料配方

组　分	用量，重量份	组　分	用量，重量份	组分	用量，重量份	组分	用量，重量份
丁苯橡胶1500	100	芳香烃油790	5	硬脂酸	1	硫黄	1.75
炭黑N550	50	氧化锌	5	6PPD①	2	TBBS②	1.2

① 孟山都公司Santoflex B。

② 孟山都公司Sautoflex NS。

表 9-18 注压用丁基橡胶胶料配方

组　分	用量，重量份	组　分	用量，重量份
丁基橡胶Polysar buty 1600	100	硫黄	2.0
快压出炉黑	50	胶料性能	
白炭黑Silene EF	25	拉伸强度，MPa	10.34
氧化锌	5	伸长率，%	400
酚醛树脂Amberol ST 137X	1.75	100%定伸应力，MPa	3.10
促进剂MBT	0.75	300%定伸应力，MPa	8.89
促进剂TMTD	0.5	硬度（邵尔A）	75
甲基二硫代氨基甲酸锌	0.75		

三、热塑性橡胶的注压

热塑性弹性体与硫化橡胶的不同点在于加工方便、边角料可再利用、生产效率高、加工

表 9-19　注压用顺丁橡胶胶料配方

组　分	用量，重量份	组　分	用量，重量份
1,4-顺丁橡胶Polysar Taktene 1200	75	硬脂酸	1
丁苯橡胶	25	白蜡	2
快压出炉黑	40	老化剂	1.75
滑石粉	20	硫黄	2.5
操作油	10	乙基二硫代氨基甲酸锌盐	0.5
氧化锌	5	促进剂Altax	2.0
石油胶冻	2		

消耗的能量低，用普通的塑料注压成型机即可加工。影响热塑性橡胶注压性能的三要素为原材料、注压成型条件和模型。

1．原材料

一般，各种热塑性弹性体都可进行注压，热塑性弹性体的组成比较复杂，除了基础弹性体（聚合物）以外，还包括其它高分子材料（链烯烃类生胶等）、无机类物质、软化剂、增塑剂、稳定剂等。注压前必须了解粒料是否要干燥处理，大致的成型条件，收缩率、溶融粘度与剪切速率的关系（见图9-40）等。

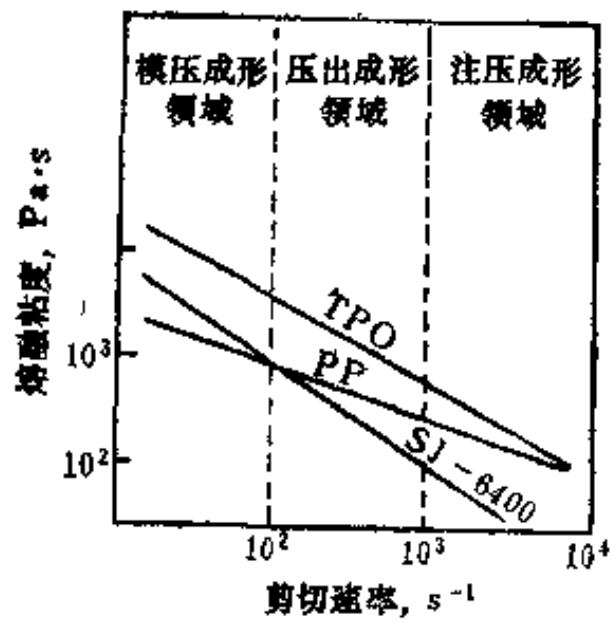


图 9-40　溶融粘度与剪切速率的关系

2．成型条件

热可塑性弹性体的成型条件有三个方面必须要加以注意。

（1）机筒温度　对于链烯烃、SEBS系列苯乙烯、聚酯类热塑性弹性体来说，机筒温度可以相当高(180～230℃)，而SBS系列的苯乙烯、聚氯乙烯类弹性体的机筒加工温度较低(150～190℃)，要注意热分解问题。

（2）注射压力　苯乙烯类热塑性弹性体的注射压力以29.4～44.1MPa为宜，而PVC聚氨酯类的则需用78.5～98.1MPa的注射压力，其它热塑性弹性体的适宜注射压力为49～78.5

表 9-20　各种热塑性弹性体的注压成型条件

热塑弹性体 / 注压成型条件	聚链烯烃(TPO)	聚苯乙烯类(TPS)	聚氯乙烯类(PVC-TPE)	聚氨酯类(TPU)	聚酯类(TPEE)
成型温度，℃					
C_1	190～210	180～190	140～155	140～165	165～180
C_2	200～220	190～200	160～170	165～190	180～200
C_3	210～230	200～220	170～185	175～200	180～205
N	210～230	210～220	170～190	185～215	200～220
注射压力，MPa	49～98.1	29.4～58.6	78.5～117.7	78.5～117.7	29.4～58.8
模型温度，℃	40～70	30～60	30～70	30～50	10～60
成型收缩率	10/1000～18/1000	10/1000～25/1000	15/1000～25/1000	7/1000～20/1000	10/1000～17/1000
其它	成型条件同链烯烃树脂	SBS类的成型温度略低	低温高压成型	可考虑配合螺旋状预干燥阴离子表面活性剂	明显的结晶融点190℃以上

MPa。当然，还必须根据制品的厚度、大小作适当的变更。

（3）模型温度　模型温度的确定显然是十分重要的。就热塑性弹性体而言，模型温度控制在40～70℃范围内即可。在这一范围内，根据热塑性弹性体的流动性、外观、注压周期、气孔等因素来确定模型的适宜温度。

各种热塑性弹性体的注压成型条件列于表9-20。

第六节　注压制品的质量问题及解决措施

注压法的最大优点是工艺过程的高度机械化、自动化，劳动生产率高。一般来说，用注压法生产的产品性能优于用模压法制造的产品，如拉伸强度高、耐屈挠疲劳性能好、疲劳生热低、与金属的结合强度高，废品率低。但是，生产过程中也会出现不少质量问题。

一、各向异性问题

在模压法和注压法生产中都存在着制品的各向异性问题，它在注压法中表现尤为突出。除某些特殊制品外，人们都希望减小各向异性。

据测定，试片径向与垂直于径向的交联密度是相同的，而垂直于径向的弹性模量却大于半径方向。硫化程度相同，但模量不同的现象是由于大分子结构取向引起的。胶料充满模腔时的流动系通过相当大的高弹性形变完成，这就导致在流动方向上的取向。胶料充模时，径向承受剪切作用，而在圆周方向则承受拉伸作用。一般认为，拉伸形变后的应力松弛或应变回复过程比剪切形变后的应力松弛或应变回复过程进行得慢。因此，径向上由于剪切作用引起分子链的取向已经回复。于是，圆周方向在较高形变的状态下硫化，由于取向度高，所以模量和拉伸强度就大。因此，可以得出这样的结论，各向异性并非是各个方向的硫化程度上的差异，而是由于橡胶大分子取向度不同引起的。

控制或调整取向程度的方法有：

① 调节材料的特性，如聚合物的分子量、配合剂的种类和用量；

② 改进模型设计，如浇口、注胶口的位置等；

③ 调节操作参数，如模温等。

各向异性不仅表现在物理机械性能方面，而且还表现在收缩率等方面。平行于流动方向的收缩率较大，而垂直于流动方向的较小，这一现象随硫化温度的升高和流动距离的延长而增大。

二、制品质量问题及解决措施

注压制品的质量取决于正确地实施基本工艺过程（制备胶料、注压）以及精细地制造注压模型和选用精良的注压设备。为确保注压制品的质量，从胶料方面应考虑胶料的粘度、流动性、硫化体系在高温下能否满足焦烧时间及硫化速度的要求、防护体系是否适宜以及配合剂是否具有足够高的闪点。从操作角度考虑，应检查胶料是否均匀、螺杆转速、注射压力、机筒温度、注射温度、喷嘴直径和模型温度是否适宜。

注压制品的缺陷、产生缺陷的原因及解决措施见表9-21。

表 9-21　注压制品缺陷产生的原因及解决措施

外观缺陷	产生原因	解决措施
制品出模后外形变形（出现于软的、低粘度胶料）	注模时间太长，胶料充满模腔以前已部分焦烧	1.提高注模压力（缩短注模时间，减少胶料在模腔内的流动时间）； 2.更换注模胶料（不更换会产生焦烧）； 3.若在注模温度下焦烧时间太短，更换硫化系统； 4.改动胶料配方（增加胶料的流动性）； 5.增大注压机注胶槽和喷嘴的口径（仅在上述措施无效的情况下采用）
橙皮状—片层状（出现于高粘度胶料）	在充模过程中由于胶料与模腔的热壁接触，在制品表面上胶料焦烧	1.降低模温； 2.更换硫化系统（旨在增加胶料处于粘流状态的时间，降低硫化速度）
制品不坚挺	硫化诱期长	1.提高硫化速度； 2.提高胶料在机筒里和通过喷嘴时的温度（采用小口径喷嘴）； 3.提高模温
气孔、裂纹	空气从排气孔和排气槽中排出的时间不足，造成空气被封闭在模腔中	1.充模前先通过排气孔和排气槽排除空气； 2.清除死角和尖角； 3.模型抽真空（若制品和模型不允许开设排气孔和排气槽）用耐热橡胶作密封件
气泡	1.向机筒中投料时混入空气； 2.胶料中有空气	1.降低注射压力（旨在延长充模时间）； 2.降低胶料在注射筒里的温度； 3.采用真空螺杆机制备供给注压机的胶条
孔隙（产生于厚壁制品）	硫化条件选择不当	1.试验确定或者计算适宜的硫化条件； 2.在硫化温度下检查挥发性助剂（首先检查增塑剂）； 3.在胶料中添加能缩短最少硫化时间的油膏
边被卷入	胶料通过浇口流出模型或者进入可拆卸的模腔时发生焦烧（大分子沿流向取向，通过交联键固定下来，在这一部位的收缩率最大，结果橡胶被拖入制品）	1.尽最减少硫化系统中活性剂的含量； 2.降低模温； 3.缩短注模时间
“颗粒效应”（在一个方向上抗撕强度降低）	1.助剂在胶料中分散不良（主要是活性填充剂）； 2.各向异性（在橡胶结构化过程中通过交联键取向固定）	1.提高胶料在机筒中预加热的温度（通过提高螺杆转速形成胶料在螺杆、机筒和模腔中强化搅拌所必须的压力）； 2.提高胶料进入浇口时的湍流程度（旨在排除流动时的取向效应）
表面污染	硫化时反应生成物留在模壁上，反应生成物或者润滑剂分解	1.增加胶料中稳定剂的含量； 2.采用润滑模型的硅乳液（含腐蚀抑制剂）； 3.使用能预防硫化胶分解的硫化系统； 4.在由易降解的生胶组成的胶料中添加不易降解的聚合物（如顺式聚丁二烯）

主要参考文献

〔1〕 шварц, А. И. “Литьевое формование резиновых Технических изделий”, стр. 38, Изд. “Химия”, Москва, 1975.

〔2〕 加藤宽，日本ゴム協会誌，59,(4),200(1986)。

〔3〕 Фогель В. О., Каучук и резина, (5), 26(1962).
〔4〕 Saville, B, Watson., A. A., Rubb. Chem. & Technol., 40, (1), 102(1967).
〔5〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，335页，化学工业出版社，1984年。
〔6〕 陈耀庭主编，《橡胶加工工艺》，266页，化学工业出版社，1982年。
〔7〕 John, A. S., Rubb. chem. & Technol., 57, (4), 826(1984).
〔8〕 Dorko, Z. J., Rubber World, 148, (4), 29(1963).

第十章　浇　　注

第一节　概　　述

浇注是液体橡胶的主要成型工艺之一。其基本作业，是把处于流动状态的高分子材料或能生成高分子成型物的液体材料，如配合胶乳、液体橡胶胶料，浇入或注入模具中，在一定的条件下使之反应固化而形成制品。

液体橡胶通常是指在室温下为粘稠状可流动液体、经过适当化学反应可形成三维网状结构并具有与普通硫化胶相类似的物理机械性能的聚合物。液体橡胶的种类较多，按其主链结构的不同可分类为：①聚硫橡胶类；②硅橡胶类；③聚氨酯橡胶类；④丁腈橡胶类；⑤二烯类，包括丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯和环戊二烯橡胶。按橡胶分子结构中所含活性官能团（亦即交联点）位置的不同，又可把带有活性官能团的液体橡胶分成两大类：一类是活性官能团位于分子结构的两端的，称之为遥爪型液体橡胶；另一类是活性官能团在主链呈无规分布的，即所谓在分子结构内带官能团者，称为非遥爪型液体橡胶。当然，也有既带中间官能团又带端基官能团的聚合物。非遥爪型液体橡胶只能在分子内交联，使分子末端产生很多自由链段，因而，硫化胶的定伸应力、疲劳性能等物性较差，使用上受到限制，主要用作胶粘剂、密封胶等。而遥爪型液体橡胶，经过主链增长或交联，其结构与固体橡胶相近，物性和用途均可与固体橡胶相匹敌。目前，制造浇注制品的常用液体橡胶有聚氨酯橡胶、硅橡胶和二烯类橡胶等。

与固体橡胶相比，液体橡胶的分子量较低，通常在10 000以下；在低于100℃的温度下，其粘度小于150Pa·s，成型加工比较方便。液体橡胶的加工特点是：可用泵进行输送，可浇注成型，并可借助某种方法（如链扩展或交联，或两者并举）进行硫化。液体橡胶在进入模具后，可和一般的热固性树脂一样，在模具内完成扩链和交联，亦即就地聚合而成为成品。某些液体橡胶可在室温下硫化，也可在应用现场进行硫化。

浇注工艺自问世以来得到了很大程度的发展，而且还在继续不断地发展。浇注可在常压下进行，也可在加压下进行；可开模浇注，也可闭模浇注。根据浇注条件的不同，可分类如下：

- 浇注
  - 浇铸
    - 常压浇铸
    - 离心浇铸
    - 旋转浇铸
    - 真空浇铸
  - 反应注射成型(RIM)
  - 液体注射成型 (LIM)
  - 灌封

其中，开发得最早且应用得最为广泛的是浇铸，早期的浇注工艺实际上就是指浇铸；反应注射成型和液体注射成型则起步较晚，在70年代初才得以开发并实现工业化，但近年来却发展较快；灌封是电子工业中固定电子元件的常用浇注方法。由于电子元件比较小，因此灌封工艺的注模形式为传递注模，即：采用注射器注射，把液体胶料沿模具内壁经过窄缝灌注入模（图10-1），或使用外力把液体胶料从模具底部压入模腔中（图10-2）。

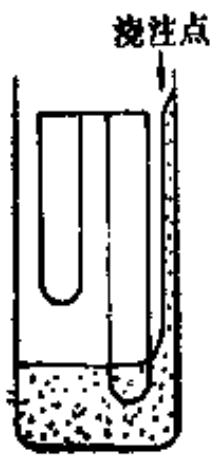


图 10-1　注射器传递注模

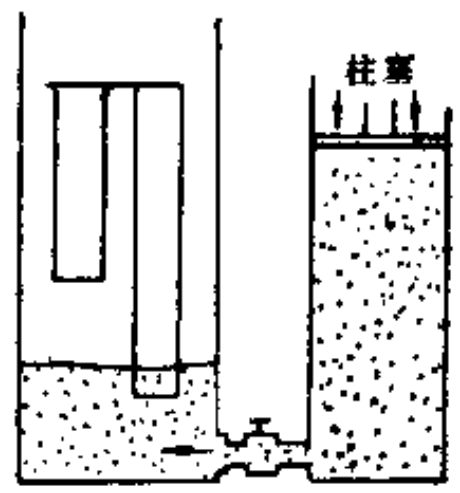


图 10-2　“底部充填”传递注模

本章将对目前使用最为广泛的浇注工艺——浇铸作较为详细的说明，同时对反应注射成型和液体注射成型工艺也作适当的介绍。

第二节　浇　　铸

浇铸是在常压或低压条件下进行的开模浇注成型，其特点是：所用设备简单，能耗低，操作简便，容易实现自动化连续化生产。目前生产中已采用浇铸工艺成型的橡胶制品主要有胶辊、胶带、胶模、实芯胶轮及一些模型制品。

一、浇铸设备及模具

（一）浇铸设备

浇铸制品的制造由两个基本过程组成：浇铸用胶料的制备和浇模成型（图 10-3）。浇铸设备包括了浇铸用胶料制备设备和浇模成型设备这两大部分。

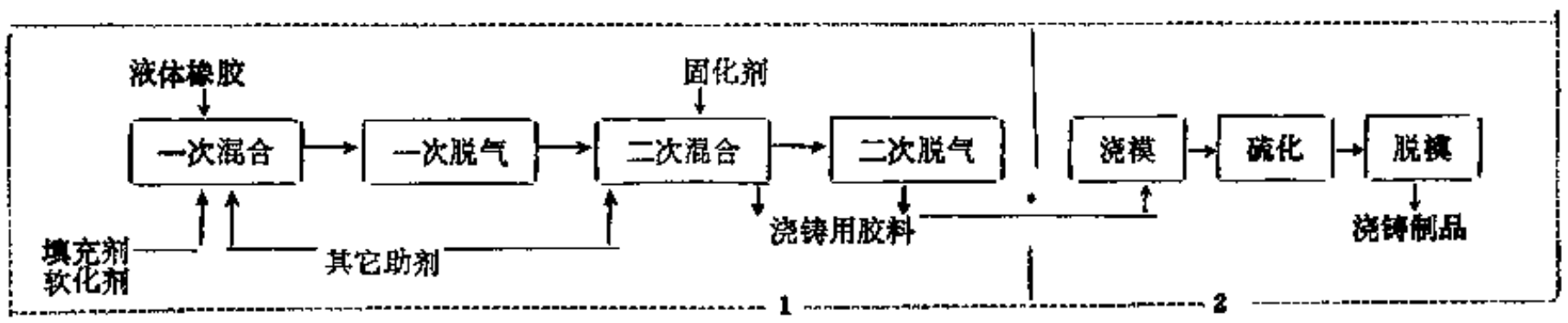


图 10-3　浇铸制品的基本制造工艺流程

1—浇铸用胶料的制备；2—浇模成型

1．浇铸用胶料的制备设备

浇铸用胶料由液体生胶和各种必需的添加剂按一定比例均匀共混而成，呈液态，能在常压或低压条件下浇入敞开的模具中。其制备工序为：一次混合和一次脱气，二次混合和二次脱气。

（1）一次混合及脱气设备　在制取浇铸用胶料的一次混合中，需将液体生胶和固体补强填充剂及操作油等进行良好混合。常用固体填充剂有炭黑、白炭黑等。对带羟基的液体橡胶来说，选用低结构炭黑能使胶料具有较高的定伸应力、硬度和稳定的伸长率，但填充剂的加入通常使胶料的粘度增大，影响胶料的浇注性能。因此，填充用量应合适。

液体橡胶一次混合过程中的主要问题是，混合体系的粘度增高，且易变成坚硬的膏状物，即具有“触变性”。液体橡胶虽然内聚力低，但却具有与其它物质粘附力强的特性，因

而给填充剂的混合分散带来了困难。采用固体橡胶混炼用的密炼机，不能满足液体橡胶一次混合的要求，而必需采用能对液体橡胶产生更大剪切应力的混合设备。通常采用的是三辊涂料研磨机，混炼系统如图10-4所示，具体操作是：首先在预混装置中用液体橡胶将填充剂充分湿润，然后使之通过大型高速三辊研磨机（ϕ406×1300mm）而分散混合。此混炼系统可连续生产，效率为300kg/h，通过混炼系统一次即可使内聚力较大的填充剂充分分散。

使用三辊涂料研磨机混合液体胶料时，胶料有很大的表面暴露在大气中，大气中的水分可与液体橡胶中的活性端基反应而影响胶料的性能。现已开发出能在惰性气体中使橡胶与填料连续混合的设备，如：英国橡胶塑料研究协会（RAPRA）研制的密封式液体橡胶连续混炼机（图10-5），其生产能力达23kg/h。

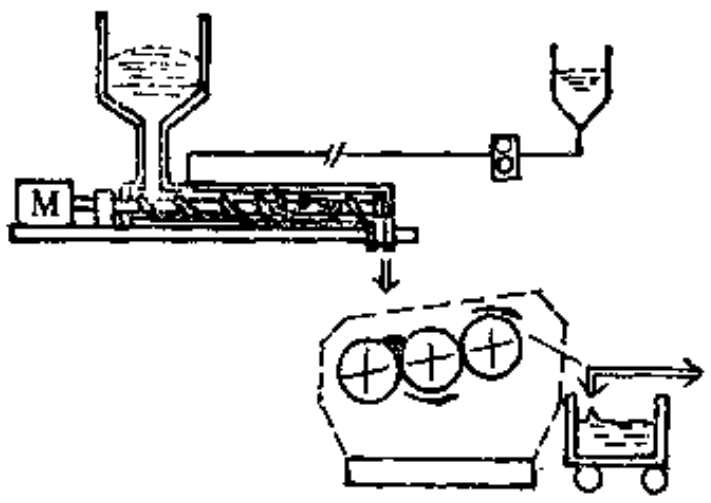


图 10-4 液体橡胶-填充剂的连续混炼装置（三辊涂料研磨机）

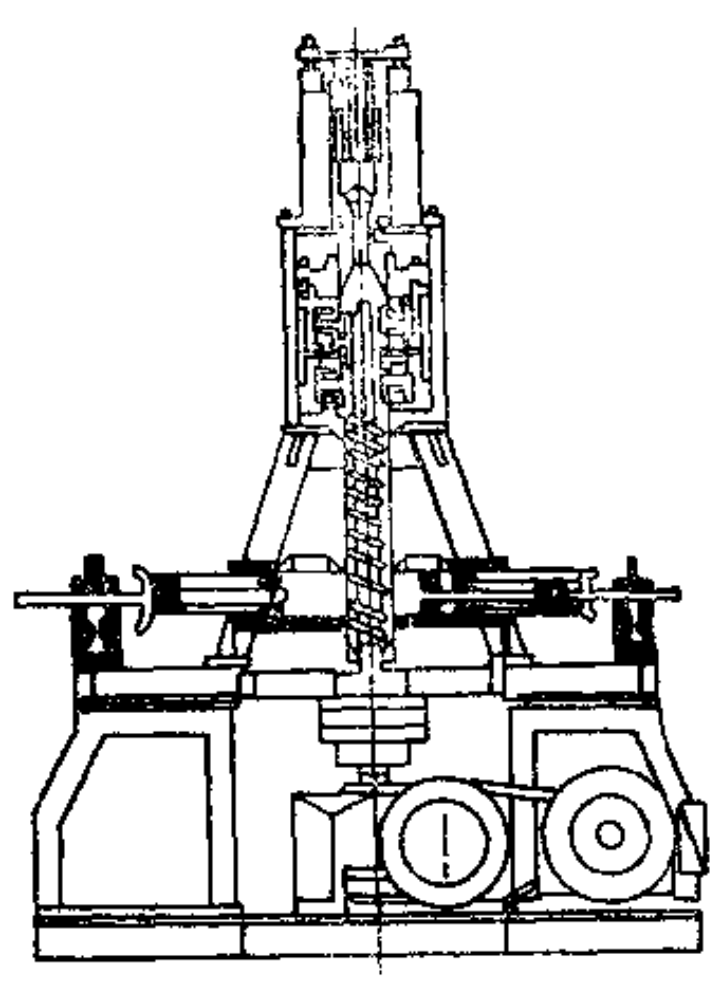


图 10-5 RAPRA液体橡胶混炼机

液体橡胶在混合时若混入空气，可采取在减压下放置的办法脱气，即采用真空泵进行脱气。若使混合体系通过三辊涂料研磨机，则可较方便地除去气泡。

液体橡胶在混入相对密度大于1的无机填充剂之后，若经长时间放置，则将出现沉淀现象。而且，硫化时若提高温度，则液体橡胶的粘度降低，因此会加速填充剂的沉淀。按照斯托克斯公式，填充剂的沉降速度$V_{沉}$为：

$$V_{沉}=\frac{d^2(\rho-\rho_m)g\times10^{-8}}{18\eta_m} \tag{10-1}$$

式中 d——填充剂的直径；

ρ——填充剂的相对密度；

ρ_m——液体橡胶的相对密度；

η_m——液体橡胶的运动粘度；

g——重力加速度。

由式（10-1）可知，为防止填充剂沉淀，应尽量减小填充剂的粒度d，或缩小相对密度

之差（$\rho-\rho_m$），使之接近于零。但粒度和相对密度却是填充剂的固有值，必须采取措施才能改变。例如：对填充剂进行表面处理，在其表面进行接枝，增大其表观体积；也可添加相对密度较小的粉末状聚合物作为难沉降填充剂。

（2）二次混合及脱气设备　二次混合原则上是将液体橡胶的一次混合所得胶料与固化剂及添加剂在液体状态下进行混合，它是调节液体橡胶固化条件的主要工序。当胶料中不需添加固体填充剂时，可省去一次混合，而直接从二次混合开始加工。

根据混合原理的不同，目前已开发的液体橡胶二次混合机械可分为三类：机械混合器、分割（常称静态）混合器和交流（或冲击）混合器。其中，机械混合器是采用最普通的旋转叶片或螺杆对液体胶料进行二次混合；静态混合器的典型代表是美国Kenics公司开发的Kenics混合器，其混合原理是：采用特殊构造的管道使不同种流体在流经管道的过程中受到细致分割而不断改变流向，从而实现混合（见图10-6）；交流混合器的混合室是一个相对侧壁上置有喷嘴（或喷射孔）的小型混合室，混合室内配置有一个自清洗柱塞，高压计量后的不同种反应性液体同时从不同的喷嘴射入混合室，彼此冲击交流而混合（见图10-7）。浇铸用胶料的二次混合机械通常是机械混合器；反应注射成型用二次混合器是交流混合器；而液体注射成型用二次混合器，则常是静态混合器或机械混合器。

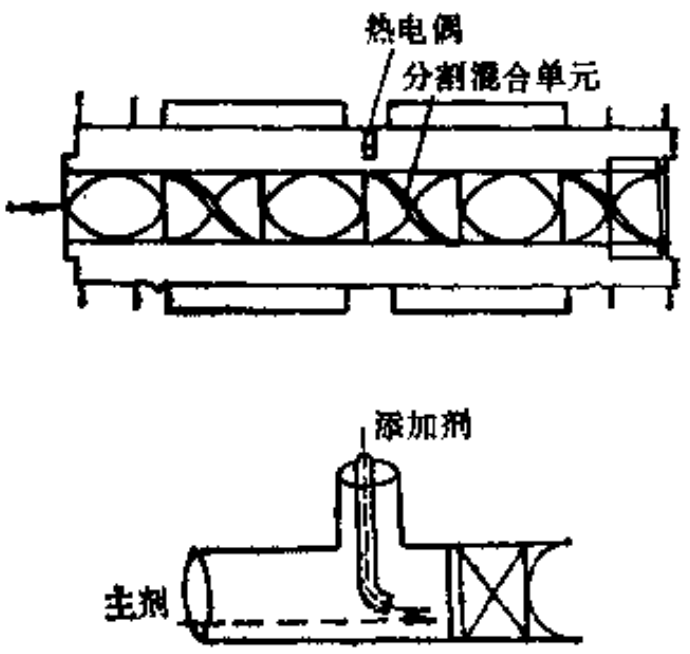


图 10-6　静态混合器（Kenics型）

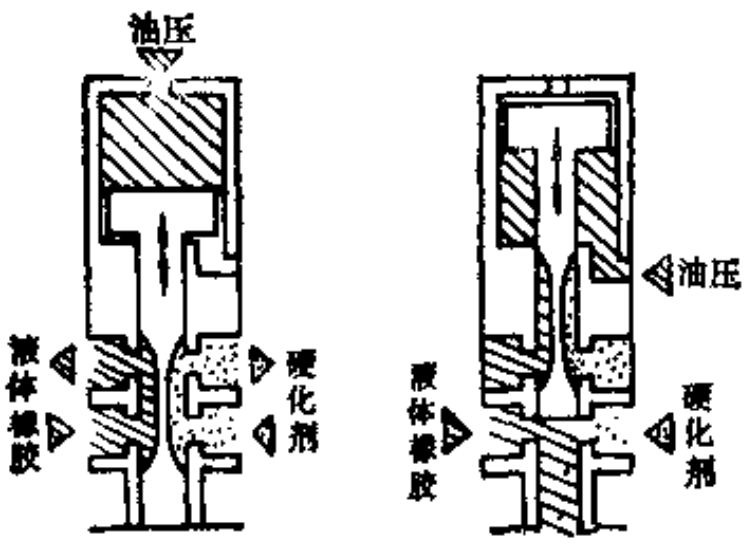


图 10-7　交流（Elastogram型）混合头

在制取浇铸用胶料的过程中，二次混合及脱气可采用手工间歇操作，也可采用机械连续操作。实验室和小型工厂多采用手工间歇操作。

手工间歇操作的常用设备及器具有台秤、带搅拌器的桶状容器和真空泵等。若制备过程中有温度调节的要求，则可采用电加热；或容器配置夹套，利用传热介质来调节物料的温度。

机械化连续操作用设备由一系列自动计量、混合和分配设备组成，通常称为浇铸机。浇铸机应符合三项基本要求：①在所要求的速率和温度下，按所需比例精确计量各组分材料；②按时直接混合各组分；③按照所要求的数量和方式，分配浇铸用胶料。浇铸机对原料数量无限制，对浇铸用胶料适用期（适用期——从扩链剂被加到液体聚合物中搅拌均匀开始到液体变粘失去流动性为止所经历的时间）的要求也不苛刻。对于所用配方相同、浇铸量大且生产周期长的制品的浇铸，最好采用浇铸机。

生产聚氨酯浇铸制品所常用的双组分浇铸机如图10-8所示。此类双组分浇铸机由4个基

本系统组成，即温度调节系统、脱气系统、计量系统和混合-分配系统（即混合头）。

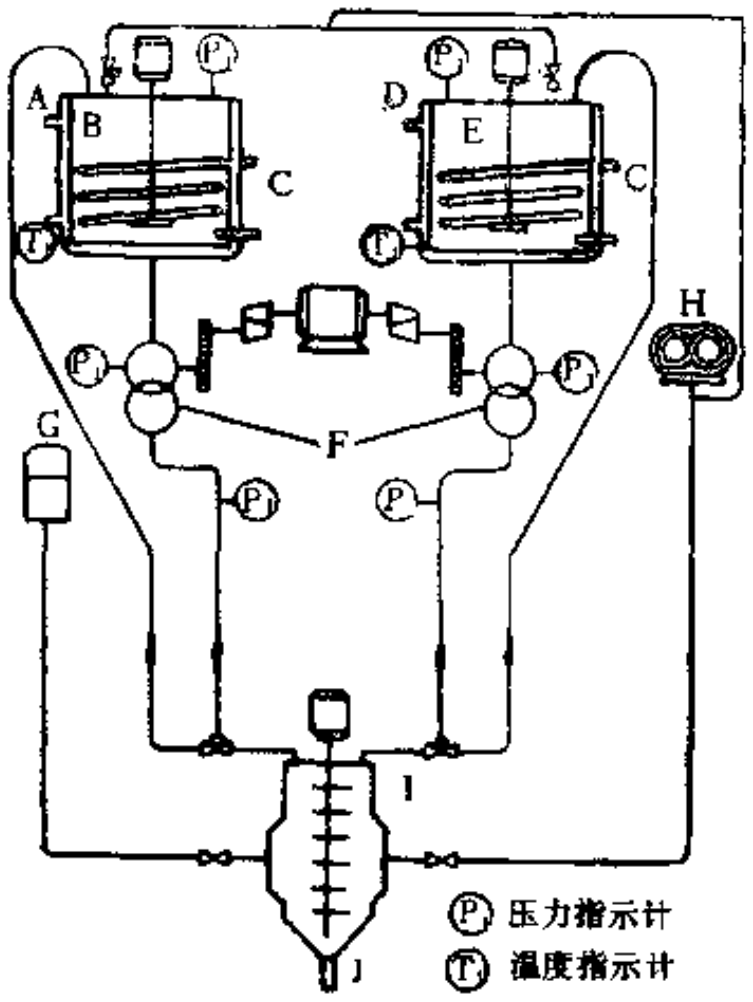


图 10-8 聚氨酯橡胶用双组分浇铸机示意

A—冷却夹套；B—组分Ⅰ贮槽；C—热盘管；D—冷却夹套；E—组分Ⅱ贮槽；F—计量泵；G—溶剂贮罐；H—空气压缩机；Ⅰ—混合-分配头；J—分配喷嘴

① 温度调节系统 每一个盛放胶料组分的容器都配置有独立的温度自动调节系统：容器带有夹套，夹套内通传热介质，可将待混合组分的温度调节到所要求的混合温度。传热介质可以是油、蒸汽或水。容器内应装有搅拌器，以使物料温度均匀且防止容器内形成物料滞流区。若容器附设热管，则温度调节效果就更好。当温度控制要求较严格时，容器内物料温差允许在±3℃以内。

② 脱气系统 为制造出高质无气泡的浇铸制品，必须对各组分作脱气处理，以除去溶解或夹带在组分中的空气、水和挥发物。脱气一般安排在二次混合之前。对于适用期较长的浇铸用胶料，可在二次混合之后再安排一次脱气。较常用的脱气设备是真空泵，它与盛放需脱气物料的容器相接通，即可进行物料的脱气处理。在目前的工业生产中，常采用真空薄膜干燥脱气器对用量较多的浇铸用胶料进行脱气处理。

搅拌器的搅拌也可起到辅助除气的作用。

③ 计量系统 由于浇铸用胶料各组分的用量直接影响制品的性能，因此工艺上要求必须按正确的比例将各组分送到混合头内。理论上，要求计量精确度为±0.5%；而实际上，大多要求计量精确度为±2%。利用加压容器和混合头上的进料计量阀门，可对组分进行计量。但对计量精度要求较高的胶料组分，则还应采用计量泵进行计量。

计量泵的选择原则是：泵的计量精度应高，价格应便宜，而且应实用。

不论是连续浇铸还是间歇浇铸，往复泵和旋转泵都可用作计量泵。

低压往复式活塞泵计量精度高，流量无波动，但活塞泵工作时存在脉冲流动现象；旋转泵无脉冲流动现象，但流量略有波动。此类浇铸机中，较多采用齿轮泵。

泵的输出流量范围为：逐滴输出～50kg/min。由于浇铸用胶料中各组分用量不等，故可根据所要求的用量，再考虑适当的安全系数（安全系数通常取为2），选用合适规格的泵。

每一原料容器都应配备有独立的计量泵，泵不断地把容器中的原料精确计量后沿管道送到混合头，过量的物料则返回容器。

④ 混合-分配系统（即混合头） 混合头应当在满足浇铸需要的前提下尽可能地小，从而使物料在混合头中的残存物减到最少。混合头应设置加料口，以防止各组分倒流回入加料管。混合头中装有电控计量阀门，当阀门打开时，各组分物料按调定的流量经过各阀门同时流入混合头。混合头的混合型式通常为机械混合型，混合头内高速旋转件的转速范围通常为3000～9000r/min。采用此速度进行混合，能使所有组分在很短的时间内混合均匀。混合后的胶料流经分配喷嘴浇入模具。浇铸机在浇模完毕后，含有固化剂的浇铸用胶料常滞留在混合头内，必须用溶剂进行清洗。

随着液体橡胶浇铸技术的发展，浇铸机已趋于定型化。

2. 浇模成型设备

浇模成型设备随浇铸方法的不同而异。一般来说，有离心成型机、旋转成型机和真空室等（见本节中“浇铸方法”）。通常，根据浇铸制品的规格尺寸及性能要求来选用合适的浇模成型设备。

（二）浇铸模具

就工作条件来说，浇铸模具与模压模具及注压模具之间的主要区别是模具受到的压力条件不同，因此这些模具的结构设计和模具材质的选用也必然有所不同。

浇铸作业在低压或常压下进行，因此，此类模具设计的一重要原则是应使模具的各组件配合严密、密封性好，否则产生漏气而使浇铸制品内部出现气泡。同时，必须开设排气孔，以便在胶料填满模腔时排除气体。在一般情况下，设计浇铸模具时需考虑的因素有进料口角度、模腔光洁度、脱模工艺槽、排气孔位置、模具最佳高度和模具预热温度等。在设计离心浇铸模具和旋转浇铸模具时，还需考虑模具的旋转速度。

浇铸模具一般不承受高压作用，对模具材质的强度要求不高，因此，材质选择范围较广、常用材料有铸铝、机加工硬铝、软钢和锻铁。此外，还可选用环氧树脂和聚氨酯橡胶等材料。

二、浇铸工艺

浇铸是在常压或低压的条件下，把处于流动状态的高分子材料或能生成高分子成型物的液体材料（如配合胶乳、液体橡胶胶料）浇入敞开的模具中，使之在一定的条件下反应固化成制品的过程。浇铸工艺的必要作业是浇模，浇模作业虽然简单，但对浇铸制品的性能却有不小的影响。如果浇模操作不当，必然出现前功尽弃的憾事。现对几种常用浇铸方式及浇模操作概述如下。

（一）浇铸方法

因浇铸过程中压力条件、胶料受力情况和模具运动状态的不同，浇铸方法可有常压浇铸、离心浇铸、旋转浇铸和真空浇铸等多种，现就这几种典型的浇铸方法分别作以下简介。

1. 常压浇铸

常压浇铸是一种最简单的浇铸方法，它利用胶料的自重，在常压下把胶料分布到敞开的模具中（参见图10-9）。对于混合温度为非常温的浇铸用胶料，则应把模具预热到浇铸用料的混合温度。浇模时，应连续地把胶料从一处浇入，不要间断，同时必须注意不要夹带入空气，避免浇铸制品中存在气泡。有关浇模的具体操作方式详见后述。

在常压浇铸过程中，浇铸制品一般均有较大的表面暴露在大气中，以致产生弯液面。因此，制品尺寸偏差较大。对于尺寸精度要求严格的制品，成型后必须对浇铸制品的自由表面进行切削加工。

常压浇铸时，模具中可放有预埋件，如织物、金属、陶瓷等材质的物件，但不应采用多孔材料，因多孔材料将有可能在制品中留下气体和小空隙。

常压浇铸对制品的尺寸大小无限制。

常压浇铸是依靠胶料的自身重力把胶料浇入模具的，此种浇注液料的方向不利于模具中气体的排出，在浇模过程中不可避免地会夹带空气，产生气泡。因此，常压浇铸不适宜用于浇铸质量要求较高的场合。

2．离心浇铸

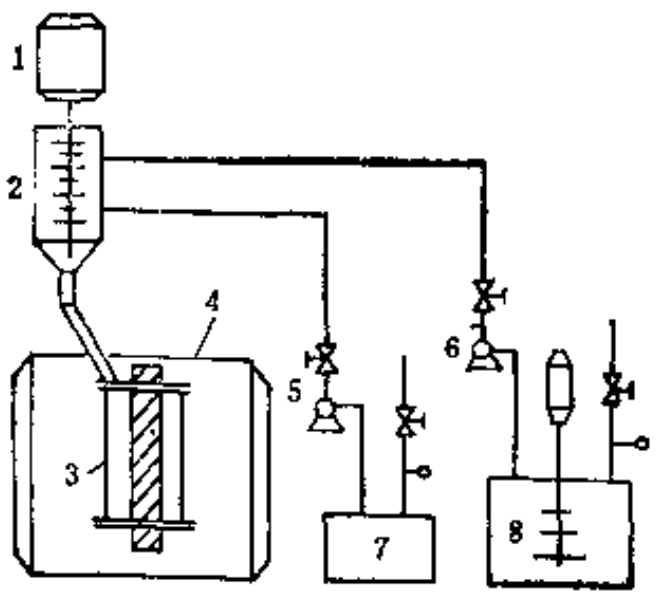


图 10-9　常压浇铸设备示意

1—搅拌电动机；2—混合头；3—模具；4—夹套硫化罐；5、6—计量泵；7—组分Ⅰ贮槽；8—组分Ⅱ贮槽

离心浇铸是利用胶料作旋转运动时产生的离心力来制取浇铸制品的方法，其特点是模具在胶料浇模成型过程中始终围绕离心装置的旋转主轴作旋转运动，所用设备为离心式浇铸装置和模具等。离心浇铸过程为：将液态胶料输入离心浇铸装置，胶料在离心力的作用下均匀地分布在正在旋转的模具的内壁上。在浇铸需热硫化的胶料时，浇模前应先预热模具，浇模结束后可用烘箱对胶料进行硫化。

胶料所受离心力可由下式求得，

$$F=m_r\omega^2 \qquad (10\text{-}2)$$

式中　F——胶料受到的离心力，N；

m——胶料的质量，kg；

r——模腔半径，m；

ω——离心装置主轴的旋转角速度，rad/s。

由此式可知，提高旋转主轴的转速或增大模腔半径，均可显著提高浇模力，有利于浇模的进行。但模具速度的增大使对模具材质强度及模具平衡的要求相应提高，同时对旋转主轴强度及刚度的要求也大幅度提高。一般来说，旋转主轴的转速以500～2000r/min为宜。

离心浇铸所需设备简单，浇铸制品尺寸不受限制（仅受限于浇铸机及模具尺寸），操作方便，浇铸质量比常压浇铸的好。因此，在工业生产中应用得较为普遍。

离心浇铸法尤其适于制造薄片状、圆筒状和复杂形状的制品，如果在模具中衬入布、纤维和钢丝等，则可制造增强片材、筒状物和各种传送带等。

3．旋转浇铸

旋转浇铸是制造中空制品的主要成型方法，此法与乙烯类树脂糊成型方法相同，可制得中空球状物，也可在中空制品内部覆盖胶料而具体视浇铸胶料及制品而定。

由于胶料质量与其所受离心力成正比，因此胶料中各组分的密度应尽可能选择得相接近，否则易造成组分分离。

在离心浇铸过程中，胶料受到的浇模力（即离心力）一般是其自身重力的许多倍，离心力对胶料起到了强制脱泡的作用。因此，在采用离心浇铸法进行浇铸时，胶料不需进行二次脱气处理。

离心浇铸装置可以是竖式的，即旋转主轴垂直放置；也可以是卧式的，即旋转主轴水平放置。图10-10是一卧式离心浇铸装置实例，这是一套适于离心浇铸直径40mm以上、长6～8m左右的聚氨酯胶管的设备，它通过一台可控硅无级变速直流电动机驱动一组滚轮，依靠滚轮与模具的摩擦传动使模具旋转而产生离心作用。滚轮组可根据所制胶管的规格长短而增减。此离心浇铸装置的转速以胶管外表面处线速度保持在50m/s为最佳。浇铸时，先将模具加热到80℃，然后装到两滚轮之间并锁上安全环。启动电动机调整转速，待模具旋转平稳后将液态聚氨酯组分混合料倒入漏斗，并用齿轮泵将此液料喷入模腔内，液料在离心力的作用下均匀地布满模腔的内壁。浇料结束后把模具放进烘房，但必须使模具继续作低速运转，直到胶料固化。

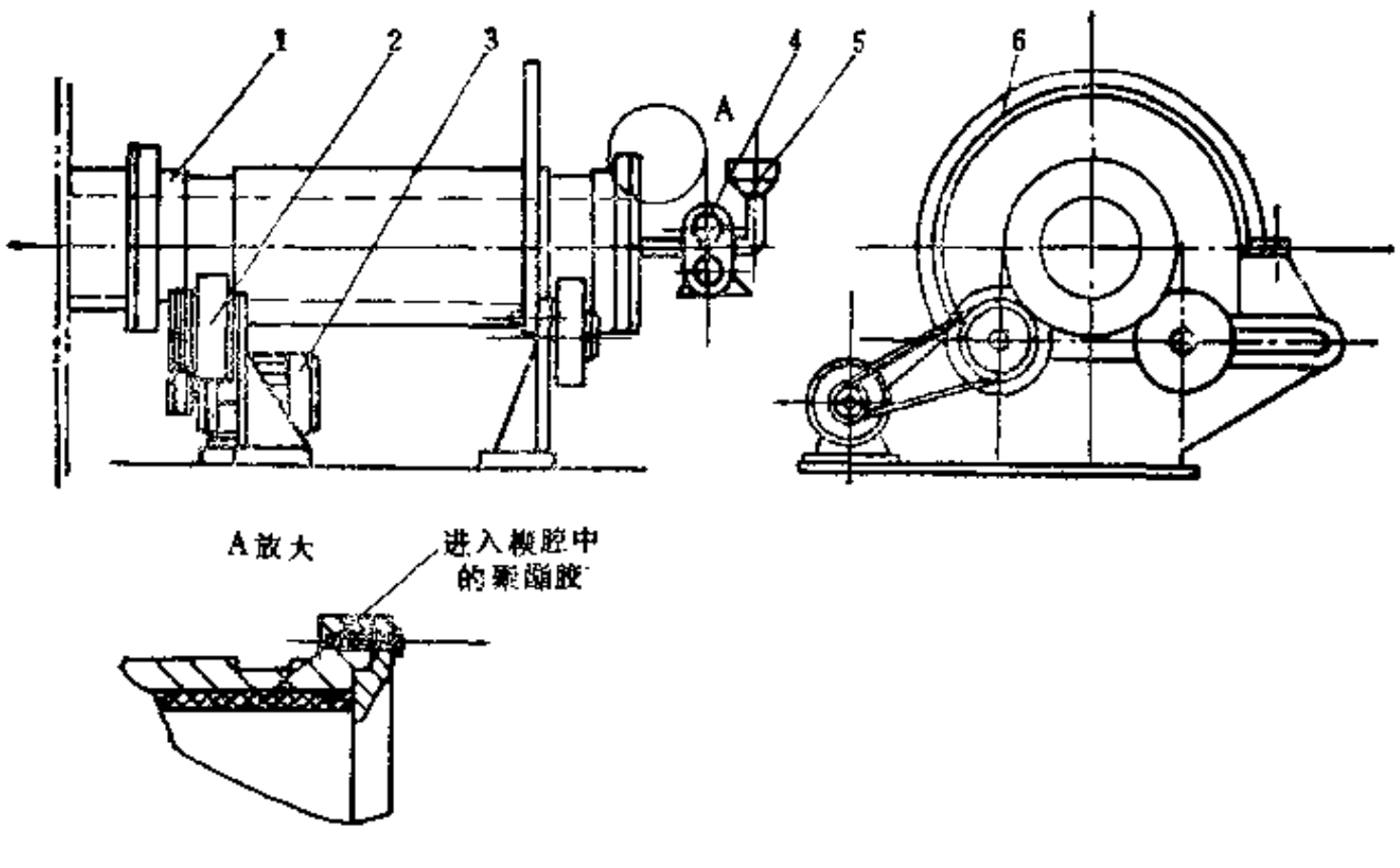


图 10-10 卧式离心浇铸装置实例示意

1—模具；2—滚轮；3—电动机；4—齿轮泵；5—漏斗；6—安全环

离心浇铸所需设备较简单，浇铸制品尺寸不受限制（仅受限于浇铸机及模具尺寸），操作方便，浇铸质量比常压浇铸的好，因此在工业生产中应用得较为普遍。

离心浇铸法尤其适于制造薄片状、圆筒状和复杂形状的制品。如果在模具中衬入布、纤维和钢丝等，则可制造增强片材、筒状物和各种传送带等。

4．旋转浇铸

旋转浇铸是制造中空制品的主要成型方法，此法与乙烯类树脂糊成型方法相同，可制得中空球状物，也可在中空制品内部覆盖胶料布增强制品。其操作过程如下：将液态胶料浇入模具中后，使模具绕两轴作旋转运动，一为自转，另一为公转，这与地球围绕太阳所作的运动相似，这样就可在模具内壁形成均匀的覆盖层。成型制品的厚度最大可达13mm，此法要求胶料的适用期至少为 8 ～10分钟，同时不应发生粘度剧烈上升的现象，旋转速度以2～15 r/min为宜。需加热硫化的胶料，待在模具中固化后再进行加热硫化。

5．真空浇铸

（1）真空浇铸　真空浇铸是利用真空环境下胶料混合设备中的压力进行浇模的浇铸方法，真空浇铸设备如图10-11所示。

真空浇铸过程如下：将1～5个模具放入真空箱内，减压至133Pa，开动带有真空浇注器的浇铸设备，利用混合头中的压力把胶料浇注入模，然后硫化成制品。

真空浇铸时，浇模、脱气和成型三工序同时进行，因此要求浇铸用胶料的适用期必须在 5 分钟以上。

由于浇模环境为真空，防止了常压浇模易造成的空气夹带问题，因此真空浇铸可用于制

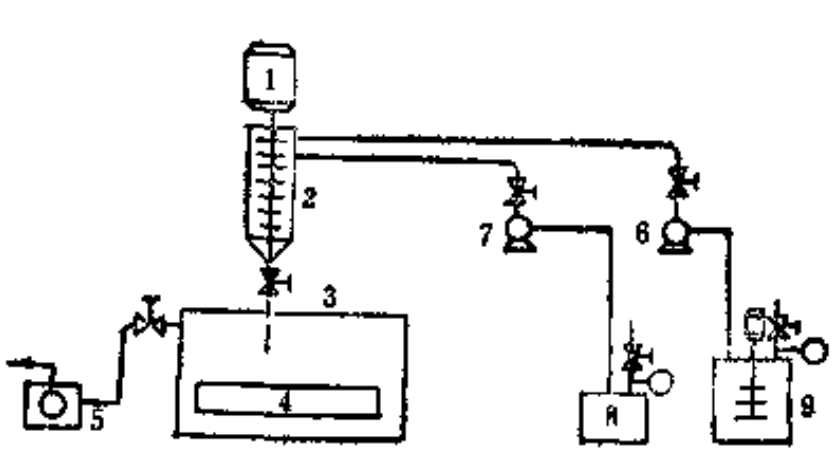


图 10-11　真空浇铸设备示意

1—搅拌电动机；2—混合头；3—真空浇注器；4—真空室和模具；5—真空泵；6、7—计量泵；8—组分Ⅰ贮槽；9—组分Ⅱ贮槽

造浇铸质量要求较高的制品，同时，由于该法是间歇分批式，故适于制造数量少、品种变换频繁的制品。

（2）真空离心浇铸　真空离心浇铸综合了真空浇铸和离心浇铸的特点，可进行快速浇模，且布料均匀，浇铸质量好。

适用期较短的反应物料，如适用期为15～20秒的反应物料，采用其它方法浇模有较大困难，但采用真空离心浇铸技术，则可顺利完成浇模作业。目前工业生产中采用真空离心浇铸技术加工适用期为20秒的聚氨酯胶料时，所需的脱模时间为 3 分钟。

真空离心浇铸过程中采用的真空度足以使小气泡体积在其常压时体积的基础上增大100～200倍。为了控制浇铸制品的气孔率，要求浇铸用胶料在加工温度和硫化温度下具有较低的蒸气压。

在真空离心浇铸过程中，胶料浇入模腔后，模具和浇铸机可自动对胶料进行脱气处理。

真空离心浇铸适于浇铸圆柱形制品，也可浇铸一些采用其它浇铸方式难以制得的棱角分明的薄型密封条。采用真空离心浇铸技术可以进行多模浇铸，也可浇铸单个大制品，浇铸量仅取决于浇铸设备的尺寸。小至3.7 g 重的空气调节器膜片，大至重170kg以上的大制品，均能通过真空离心浇铸而制得。

（二）浇模操作的基本原则

浇模操作的基本原则是：浇模期间应防止空气混入浇铸胶料。

浇铸是在常压或低压的条件下进行的，而且模具是敞开的，因此，空气就很容易在浇模期间混入胶料。为了制造高质量、无气泡的浇铸制品，必须尽力避免因浇模操作不当所引起的空气夹带问题。就是说，在把液体胶料浇入模具时，应防止空气进入胶料，模具内腔底部及胶料浇入处应防止产生湍流，从而避免空气进入胶料。

（三）常压浇模操作

浇模操作对浇铸工艺至为重要，现以常压浇铸为例，详述如下。

浇模操作的关键是选定合适的浇注点，然后考虑的是如何把浇铸用胶料从混合器喷嘴输送到浇注点。

假如制造的是小型制品，则方法比较简单，在混合器喷嘴下移动模具，把液体胶料直接从混合器浇入模具中。在制造大型制品时，通常在混合器喷嘴上连接一根带有特殊衬里的增强软管，胶料经过软管送到浇注点，软管的长度取决于浇铸用胶料的适用期和浇铸设备的机械设计。

无论胶料是直接从混合器浇入模具还是通过软管浇入模具，浇模技术总是基本相同的。常压浇铸的浇模操作基本上有两种：垂直浇模和倾斜浇模。

1．垂直浇模

垂直浇模是浇铸胶辊时所常用的浇模方式，其浇注点可以有三种情况，如图10-12所示。

（1）轴顶浇模　浇注点为心轴圆锥顶端，胶料经该顶端沿心轴表面缓慢地向下流入模具的底部，直到充满模具。

（2）液面下浇模　浇注点为液面下，将浇模用软管插到模具底部后开始浇模。随着模具内浇铸胶料液面的升高，缓慢地逐渐提升软管，使浇注点低于胶料液面的距离保持在3.8 cm之内，直到浇模结束。

（3）沿壁浇模　浇注点为模具内壁，将软管固定在模具的上方且靠着模具内壁。软管的浇注端削成斜面，用夹具把软管夹住，使软管浇注端壁略偏离模壁，从而可使胶料沿模具

内壁连续向下流动而不受约束。

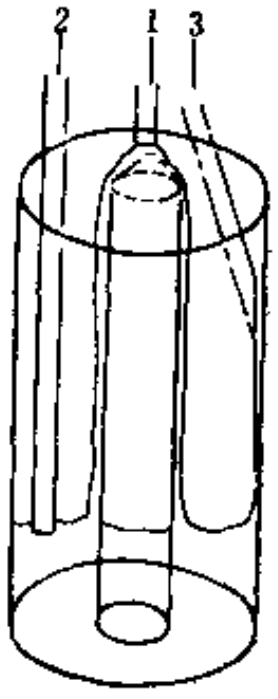


图 10-12 垂直浇模操作

1—轴顶浇模；2—液面下浇模；3—沿壁浇模

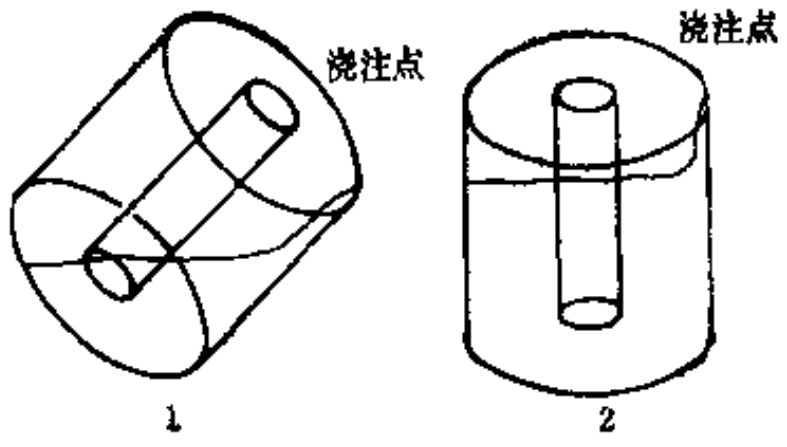


图 10-13 简单倾斜浇模

1—浇模初始；2—浇模结束

2. 倾斜浇模

倾斜浇模是一种使模具处于倾斜状态的浇模方式，常用于浇铸胶轮和胶辊等制品。浇模作业时，先倾斜模具，然后将胶料直接向模具上部的低侧内壁处浇注。随着胶料液面的提高，逐渐扶正模具。必须注意，胶料应浇在模具内壁上，不产生湍流，而且胶料应不断更新地流向已部分填充的模具中（见图10-13）。

当模具中存在突起件或其它影响胶料流动的障碍物件时，也可采用倾斜浇模。如果采用垂直浇模，则胶料沿模具内壁向下流到障碍物件上时，连续流动就受到破坏，因而空气会进入胶料中。采用倾斜浇模时，胶料沿模具内壁向下流，将障碍物件所形成的凹坑填满，然后新鲜胶料越过障碍物件流入模腔的较低部份，待胶料液面升高到障碍物件的上面时，缓慢扶正模具（见图10-14）。浇模过程中，应注意不能发生料液飞溅或任何形式的模具振动现象，以防止空气进入胶料中。

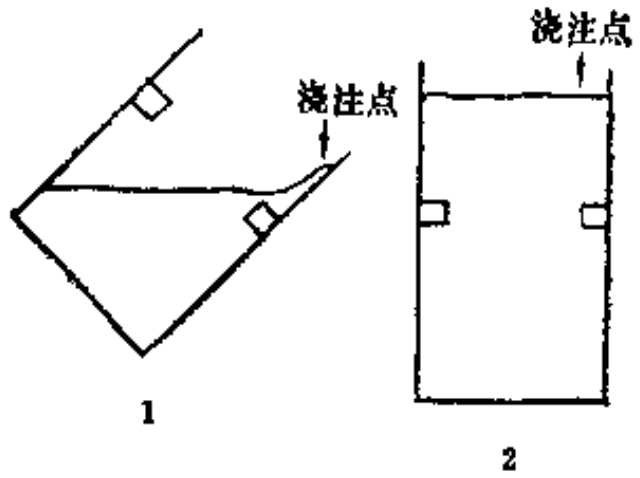


图 11-14 模具内有障碍物件时的倾斜浇模

1—浇模初始；2—浇模结束

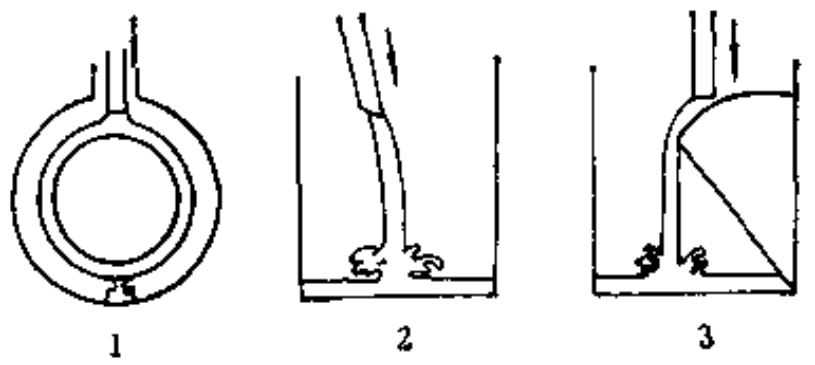


图 10-15 常见错误浇模操作示意

1—胶料浇在预埋件的上方；2—胶料悬空浇在胶料液面上；3—胶料浇在突起件的边缘上

采用倾斜浇模方式浇铸大型制品时，需设置附加起吊设备或液压设备，以改变模具的倾斜度。

3. 常见错误浇模操作

在浇模过程中，因操作错误常会导致湍流，以至空气夹带入浇铸胶料。常见的错误浇模

操作有下述三种（图10-15），必须注意避免。

（1）胶料浇在预埋件的上方　在浇铸辊筒时，如将辊筒轴向水平放置，如图10-15(1)所示，则胶料就浇注在心轴的上方，以致胶料离开心轴滴在模具的底部上，从而将空气带入胶料中。

（2）胶料悬空浇在液面上　浇模时，不将软管插在胶料液面下，也不将浇注点设在模具内壁上，而将胶料悬空直接浇入模腔，见图10-15(2)。此方式最简单，但却会引起料液飞溅，带入空气。

（3）胶料浇在突起件的边缘上　这样浇模，必然会造成湍流，料液飞溅，见图10-15(3)，带入空气。

三、液体硅橡胶的浇铸

可浇铸的液体橡胶有多种，最常见的是液体硅橡胶和液体聚氨酯橡胶（即浇注型聚氨酯橡胶）。先介绍液体硅橡胶的浇铸。

按硫化机理分类，硅橡胶可分为热硫化型硅橡胶、室温硫化型硅橡胶（即缩合硫化型硅橡胶）和加成硫化型硅橡胶。其中，室温硫化型硅橡胶和聚合度较低的加成硫化型硅橡胶在常温下都呈液态，可采用浇铸工艺成型。室温硫化型硅橡胶的浇铸介绍如下。

（一）室温硫化硅橡胶的浇铸

室温硫化硅橡胶是指不需要加热，在室温下就能硫化的硅橡胶。其分子结构特点是，分子主链的两端含有羟基官能团，这些活性官能团在一定的条件下可发生缩合反应，形成交联结构而成为弹性体。

室温硫化型硅橡胶的分子量较低，通常为粘稠状液体。选用不同粘度的室温硫化型硅橡胶生胶，加入适量补强填充剂和其它配合剂，可制得流体级、中等稠度级和稠厚级胶料。其中，流体级胶料最适于浇铸作业。

因硫化机理和操作工艺的不同，室温硫化型硅橡胶又有单组分与双组分之分。单组分室温硫化型硅橡胶主要用作胶粘剂和建筑用密封填隙材料。适用于浇铸制品的室温硫化硅橡胶是双组分室温硫化硅橡胶的流体级胶料。

双组分室温硫化硅橡胶，其一组分（A组分）由含羟端基的硅橡胶生胶与填充剂、交联剂混合而成；另一组分（B组分）为催化剂，或是由生胶与填充剂、催化剂混合而成。常用的补强填充剂是白炭黑，它对胶料粘度有较大的影响。为便于浇模操作，白炭黑的填充量应较少。白炭黑在胶料中的混合分散通常在三辊涂料研磨机上进行；常用交联剂是硅酸酯（如正硅酸乙酯）和钛酸酯类（如钛酸正丁酯）等，用量一般为1～10份；催化剂是有机锡盐，如二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡等，用量一般为0.5～5份。

浇铸操作时，分别计量A、B两组分，然后把A组分放入一个混合器中，按比例加入B组分，然后搅拌混合A、B两组分。混合时应注意尽量减少空气的混入。待混合均匀后，将胶料置于密闭容器中，用真空泵对胶料进行脱气，除去胶料中的气体、水分及挥发物。脱气压力一般为0.67～2.67kPa，脱气时间为3～5分钟。由于脱气时胶料体积有所膨胀，因此混合用容器的容积应是胶料原体积的3～4倍。脱气后的胶料即可用于浇模操作。

双组分室温硫化硅橡胶的硫化是靠加入液体催化剂来实现的。硫化时间随硫化剂和催化剂的用量而异，从几十分钟到24小时不等；升温或降温，也可缩短或延长硫化时间。硫化时无内应力，不收缩，不膨胀。硫化时，缩合反应在制品内部和表面同时进行，故不存在厚制

品深部硫化困难的问题。但是，硫化过程中会产生微量挥发性物质（如乙醇），这些挥发性物质不易从厚制品中逸出。因此对于厚制品，可采用多次浇注法，即每次浇注厚度为10～15mm，待胶料失去流动性后，放置30分钟，再继续浇注。若厚制品的使用温度高于150℃，则最好使其在室温硫化后再经100℃热处理，把挥发性物质除去，提高制品的耐热性。

在双组分室温硫化硅橡胶中，添加少量硫化促进剂，如丙三醇基磷酸及其金属盐类，则无需分层浇注就可使厚制品实现一次深层浇注和硫化。丙三醇基磷酸及其金属盐的添加对双组分室温硫化型硅橡胶硫化性能的影响如表10-1所示。

表 10-1　丙三醇基磷酸及其金属盐对双组分室温硫化型硅橡胶硫化性能的影响

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
添加剂品种	丙三醇基磷酸	丙三醇基磷酸钠	丙三醇基磷酸钙	丙三醇基磷酸锌	丙三醇基磷酸铁	丙三醇基磷酸镁	无
添加份数，%	0.5	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	0
面部硫化状态	良	良	良	良	良	良	良
面部硬度	48	47	48	48	48	48	45
底部硫化状态	良	良	良	良	良	良	流体
底部硬度	46	45	45	46	46	45	0

（二）硅橡胶浇铸实例

液体硅橡胶与固体硅橡胶一样，具有良好的电绝缘性、化学稳定性、耐老化性、耐水性、减振性及生理惰性，耐热性能和耐寒性能也很好，因此应用十分广泛。工业上，常采用双组分室温硫化硅橡胶或加成硫化型硅橡胶制造胶模，浇铸流程示意见图10-16。

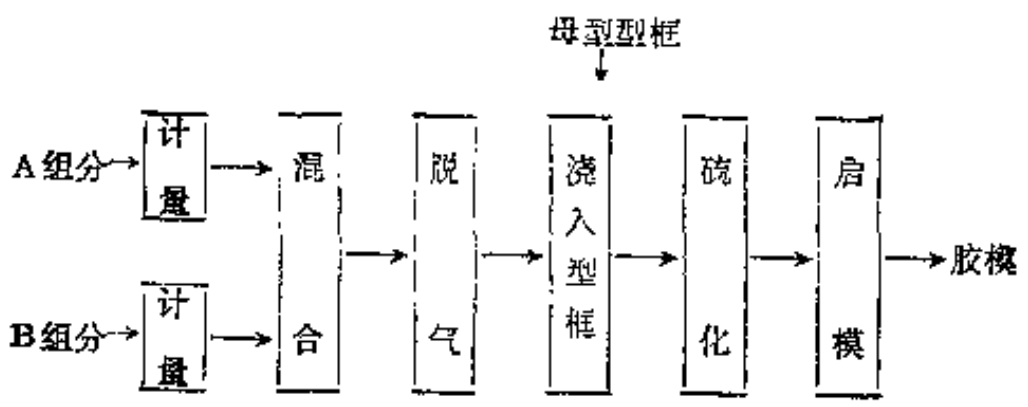


图 10-16　硅橡胶胶模的浇铸流程图

以双组分室温硫化型硅橡胶为例，硅橡胶胶模的常压浇铸过程简介如下。

在制作带有一个平边或平端的简单制品（如墙壁装饰板、镜框等）的胶模时，只需把母型放在四周留有约为5cm间隙的盒子、盘子或其它容器中即可。如果母型是由轻质材料制成的，则应将其固定在容器的底部。然后，把双组分室温硫化型硅橡胶的A、B两组分按合适的配合比混合在一起。这两个组分通常呈不同的颜色，因此能目测全部的混合过程。混合时应注意尽量防止空气混入胶料中。当胶料颜色均一后，用真空泵对胶料进行脱气。混合器的容积应是胶料原体积的3～4倍，以供脱气时胶料发泡用。胶料脱气结束后，在距母型5～8cm的高处把胶料连续浇入容器中。要注意，不可将空气带入胶料中。如果母型较复杂，最好先在母型的整个表面上浇一薄层，用牙签将表面上形成的气泡挑破，然后再把胶料浇满整个容器。大部分的室温硫化硅橡胶胶模经室温硫化24小时后即可使用。如果通过加热来加速硫化，则胶模就会出现收缩现象，收缩率可高达2%。母型如果有一个直接拉手或者母型凹槽较浅，这有利于取出胶模。若母型凹槽很深，则必须把胶模切成两半或至少沿胶模的一侧切

开，以便把母型取出来。

在制造大型胶模（如制取硬质聚氨酯家俱所用的胶模）时，所需胶料量较大，为完成较大量硅橡胶胶料的充分混合并保证组分配合的精确性，宜采用浇铸机进行自动作业。

四、浇注型聚氨酯橡胶的浇铸

除了液体硅橡胶，浇注型聚氨酯橡胶也是最重要的液体橡胶之一，目前，其产量之大、品种之多、应用之广为其它液体橡胶所不及。

浇注型聚氨酯橡胶的制取方法有三：一步法、两步法和预催化法。目前，预催化法极少采用；一步法体系较多采用反应注射成型技术成型；两步法体系最为通用，常浇铸成型。两步法体系浇铸制品的制造过程如图10-17所示。

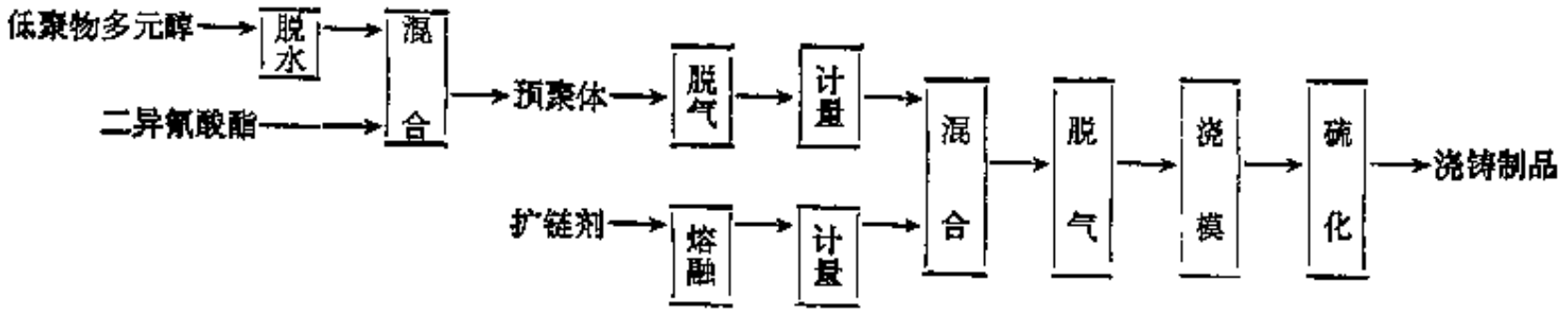


图 10-17 聚氨酯橡胶两步法体系浇铸制品的制造过程

两步法体系又称预聚体法体系，预聚体是由低聚物多元醇与异氰酸酯反应而形成的带异氰酸根端基的可聚合长链分子。预聚体有稳定与不稳定之分。目前工业生产的不稳定预聚体有德国Bayer公司的Vulkollan，此类预聚体不稳定，必须在制成后30分钟之内使用，不能贮存，而且预聚体粘度较高，致使有时未必能顺利浇模，因此不宜浇铸大型制品。而稳定预聚体，则粘度较低、稳定性较好，在适宜条件下可较长时间地贮存，可浇铸大型制品。稳定预聚体可自行制取，也可市购。国外商品有：Adiprene L(美国Du Pont公司产)，Fremrez（英国Witco化学公司产），Cyanaprene(美国Cynamid公司产)，Vibrathane(美国Uniroyal化学公司产)，Multrathane（德国Bayer公司产），Hyprene（日本三井东压化学公司产）等。最早的稳定预聚体体系是美国Du Pont公司在1958年开发的Adiprene L。

稳定预聚体体系是最常用的聚氨酯橡胶浇铸体系，其浇铸制品的制造过程及有关工艺参数介绍如下。

（一）浇注型聚氨酯橡胶的制备

1．预聚体的合成

低聚物多元醇与二异氰酸酯反应，合成预聚体。合成反应式如下：

$$HO-R-OH+2OCN-A-NCO\longrightarrow OCN-A-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-A-NCO$$

工业上合成稳定预聚体可采用两种方法：手工间歇法和机械连续法。

（1）手工间歇法合成预聚体　所用合成设备为反应釜，其容积可为数百～数千升，反应釜内衬不锈钢或搪瓷等，并配置有加料口、氮气管、放空管、取样管、放料口、温度计、搅拌器、视镜、蒸汽加热或水冷夹套等。搅拌器可为锚式或蜗轮式，搅拌速度为100r/min左右。此外，也可通入氮气鼓泡搅拌。

具体操作如下：把一定量的低聚物多元醇加到反应釜中，夹套通入蒸汽使反应釜升温，

开动搅拌器和真空泵，在60～140℃的温度和真空的条件下使低聚物多元醇脱水数十分钟至数小时。然后，在真空条件下将温度降至40℃以下，并通入干燥氮气解除真空。在氮气的保护下，把计量好的二异氰酸酯滴加到脱水低聚物多元醇中，适当加热、搅拌，使温度升至80～100℃，保温数小时，反应即告完毕。夹套通入冷却水，降温至40℃以下。把预聚体送入贮槽中，以备与扩链剂混合、浇模用。

合成反应釜的尺寸应适当，若尺寸过大，则可能会因搅拌不匀、传热不好而使预聚体的粘度增大。

（2）机械连续法合成预聚体　在采用机械连续法合成预聚体时，低聚物多元醇的脱水也应采用连续法。较常用的连续脱水法有两种：一是喷雾干燥法，另一是薄膜干燥法。喷雾干燥在一喷雾干燥室中进行，液态原料以雾状从喷嘴中喷出，与干燥空气接触而被干燥（见图10-18）；薄膜干燥则可在一真空薄膜干燥器中完成。

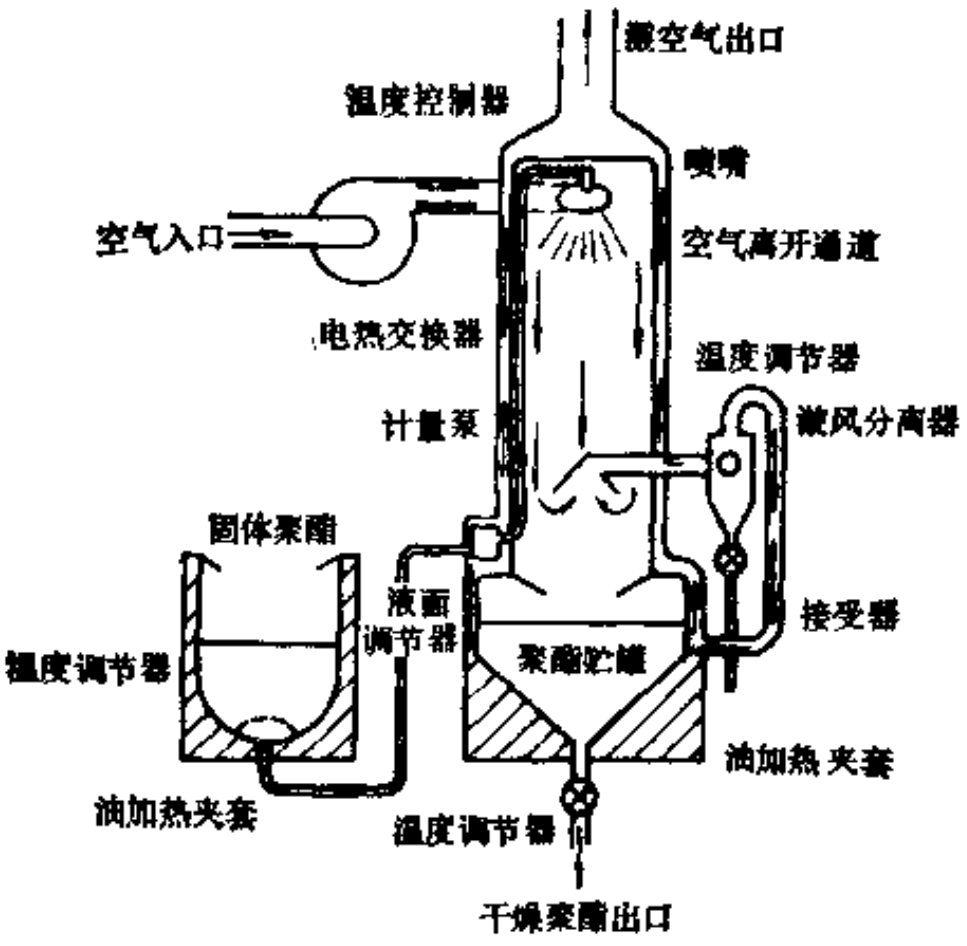


图 10-18　低聚物多元醇的喷雾干燥工艺

喷雾干燥和真空薄膜干燥的效果均较间歇干燥的效果好：用时短，产物质量均匀，且脱水效果符合要求。通常要求低聚物多元醇的含水量小于0.1%，最好在0.05%以下。

脱水低聚物多元醇和二异氰酸酯分别由循环泵送入管式热交换器，加热升温，再由计量泵送入同一个加热混合器，在混合器中边加热升温边反应。由于预聚体合成反应是放热反应，因此反应混合物在混合器中停留一段时间后以更高的温度流出反应器，此时反应已基本完成。物料进入冷却混合器，边降温边进一步反应，然后再进入配置有搅拌器的贮槽中，以备用（见图10-19）。

（3）原料的选用　合成聚氨酯预聚体所用的原料是低聚物多元醇和二异氰酸酯，它们对聚氨酯浇铸过程和制品性能有重大影响，应认真选用。

a．低聚物多元醇　制取浇注型聚氨酯预聚体所用的低聚物多元醇常是聚酯二醇或聚醚二醇，它们构成了聚氨酯橡胶中的软链段，主要影响制品的弹性及低温性能，对硬度、撕裂

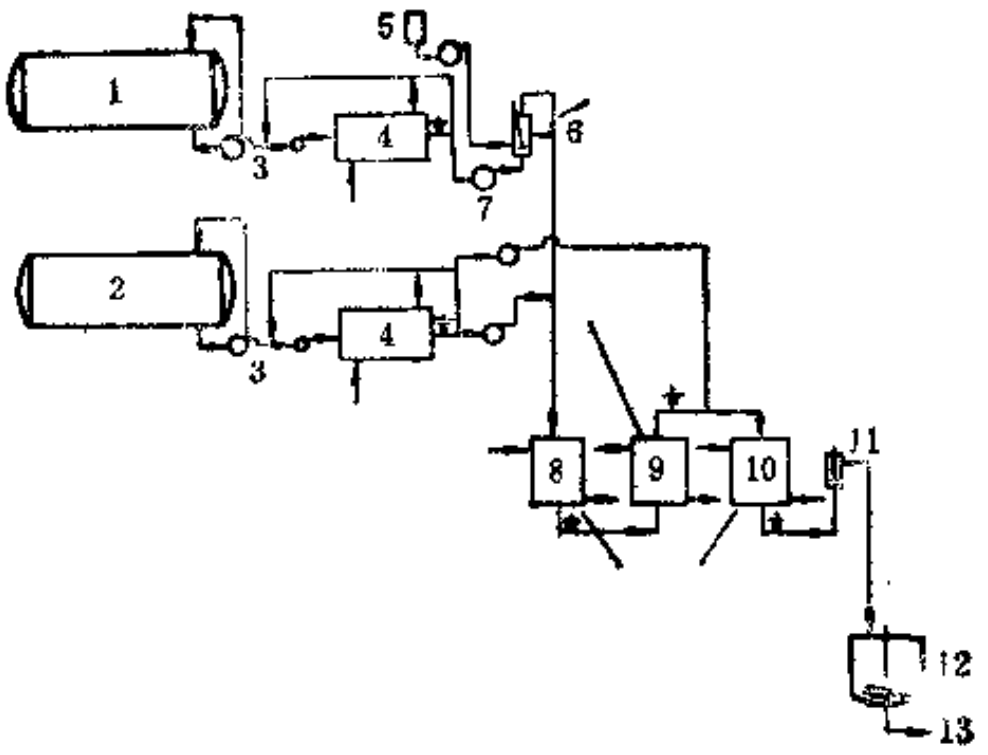


图 10-19 连续法制造聚氨酯预聚体的工艺流程

1—低聚物多元醇贮槽；2—异氰酸酯贮槽；3—循环泵；4—热交换器；5—阻聚剂贮槽；6—混合器；7—计量泵；8—加热器；9—搅拌反应器；10—冷却器；11—粘度计；12—预聚体贮槽；13—送去扩链和浇注

强度和模量也有较大影响。常用的聚醚二醇有聚环氧乙烷醚二醇、聚环氧丙烷醚二醇、聚四氢呋喃醚二醇等，也可采用它们的共聚体，如环氧丙烷-四氢呋喃醚二醇；常用的聚酯二醇有聚己二酸乙二醇酯、聚ε-己内酯等。

聚醚二醇与聚酯二醇相比，前者分子链之间的相互作用力比较弱，所得弹性体的低温物理性能通常较差，但也有些聚醚二醇具有较低的玻璃化转变温度，致使弹性体的性能较好。

表10-2列示了低聚物多元醇的种类对聚氨酯弹性体性能的影响。由此表可知：在聚氨酯嵌段共聚物中，以聚醚二醇代替聚酯二醇时，弹性体的拉伸强度降低，定伸应力通常也下降。在所有的聚醚二醇中，聚四氢呋喃醚二醇使所成弹性体的物理性能为最好，部分原因是

表 10-2 不同种类的软链段对聚氨酯弹性体性能的影响

大分子二醇/1,4-丁二醇/MDI[①]摩尔比	1:1:2			1:2:3.2			1:3:4.3		
大分子二醇[②]	PEA	POTM	POP	POTM	POP	POE	PEA	POTM	POP
拉伸强度，MPa	50	36	29	49	—	16	55	40	23
300%定伸应力，MPa	38	7	5	58	33	52	19	15	11
伸长率，%	650	725	800	560	650	620	625	490	620
永久变形，%	—	—	—	20	30	50	20	20	57
硬度，IRHD	88	90	75	88	75	59	88	91	85
分子量		900			2000			2000	

① MDI—4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯。

② PEA—聚己二酸乙二醇酯；POTM—聚四氢呋喃醚二醇；
POP—聚环氧丙烷醚二醇；POE—聚环氧乙烷醚二醇。

其大分子链结构较规整，并能在伸张状态下结晶。聚环氧乙烷醚二醇中的侧甲基链有碍于软链段的结晶作用，并增大链段间距离。因此，由聚环氧乙烷醚二醇合成的弹性体的机械性能最差。采用聚环氧丙烷醚二醇时，最好选用二胺扩链剂，在聚合物主链上生成脲基，通过这些基团的作用增强分子链段间的吸引力，提高弹性体的拉伸强度。

聚氨酯弹性体较易产生水解现象，其中，聚醚型弹性体的耐水解性能较聚酯型弹性体的水解性能优良得多。

此外，软链段的分子量明显地影响弹性体的最终物理性能。提高软链段相对于硬链段的分子量，弹性体的定伸应力下降，而伸长率则增大。所用聚醚（或聚酯）二醇的分子量范围约为600～3000，最佳分子量视合成反应中各组分的情况而定。

在预聚体的合成过程中，水的存在对预聚体的粘度和浇铸体系最终凝胶状态的影响很大。聚醚二醇或聚酯二醇所含的水可分二异氰酸酯反应，生成脲：

$$RNCO + H_2O \longrightarrow [RNHCOOH] \longrightarrow RNH_2 + CO_2 \xrightarrow{RNCO} RNHCONHR$$

并以脲键为支化点，进一步与二异氰酸酯反应，形成缩二脲交联，致使预聚体的粘度增大，凝胶作用加快。为了延长浇铸用胶料的适用期，必须减小预聚体的粘度，因此必须对聚醚（或聚酯）二醇进行脱水处理，使其含水量减小到0.1%以下，最好减小到0.05%以下。可采用费歇尔(Karl Fischer)滴定法测定聚醚二醇和聚酯二醇的含水量。

在预聚体的合成反应中（预聚体的扩链反应也是如此），反应产物与反应体系酸碱性有密切关系：酸性状态利于扩链反应，形成氨基甲酸酯键和脲键，生成低粘度预聚体；碱性状态则利于支化反应，形成脲基甲酸酯、缩二脲支链和异氰酸酯三聚体，预聚体粘度升高，从而产生胶凝现象。为阻止预聚体产生胶凝现象，并使预聚体所成的浇注型聚氨酯橡胶具有合适的适用期，必须使体系维持一定的酸值，这对聚醚类体系尤为重要。聚醚二醇或聚酯二醇的酸值可定义为：中和1 g二醇中的酸基所需的氢氧化钾的毫克数。制造浇铸用聚氨酯橡胶时，聚醚二醇或聚酯二醇的酸值应小于1。

b．二异氰酸酯　原则上，工业预聚体可由任何一种二异氰酸酯制取，但常用的是TDI（2,4-及2,6-甲苯二异氰酸酯）和MDI(4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯)。从性能和价格这两方面考虑，TDI和MDI是比较合适的。

二异氰酸酯通常采用光气化法合成，故必含氯化氢杂质而呈酸性。二异氰酸酯的酸度所起的作用与低聚物多元醇酸度所起作用相同：保护预聚体合成，利于扩链反应而获得液体聚合物。由此可知，反应产物取决于反应体系的总酸度，即低聚物多元醇和异氰酸酯的综合酸度。

二异氰酸酯的加入对浇注型聚氨酯橡胶的形成起着非常重要的作用，必须精确计算和计量。现以加入TDI为例，计算合成预聚体时所需的二异氰酸酯用量。计算公式推导如下：

设：A——预聚体中异氰酸根百分含量(-NCO%)的预计值；

B——聚醚（或聚酯）二醇中的羟基(-OH)需消耗的TDI量，g；

C——聚醚（或聚酯）二醇中的H_2O需消耗的TDI量，g；

x——TDI的理论用量，g。

其中：

$$B = \frac{\text{聚醚（或聚酯）二醇克数}}{\text{聚醚（或聚酯）二醇分子量}} \times 174$$

174——TDI的分子量

$$C = \frac{\text{聚醚(或聚酯)二醇克数} \times \text{二醇中的} H_2O \text{含量}}{18} \times 174$$

18——H_2O的分子量

$$A=\frac{(x-B-C)\times\frac{2\times42}{174}}{x+\text{聚醚(或聚酯)二醇克数}}\times100\%$$

42——异氰酸根(－NCO)基团的分子量

因此，

$$x=\frac{A\times\text{聚醚(或聚酯)二醇克数}+0.483(B+C)}{0.483-A}\qquad(10\text{-}3)$$

已知聚醚（或聚酯）二醇的用量及分子量，可求出B；测出聚醚（或聚酯）二醇中的水含量，可求出C；A根据需要而预定。根据式(10-3)，可计算出TDI的理论用量。

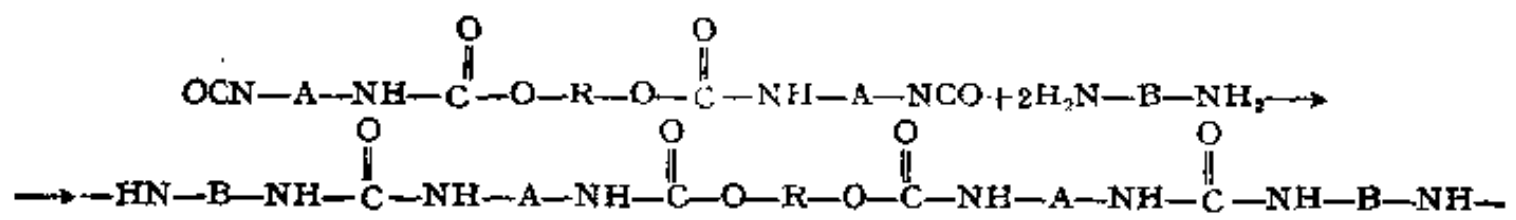
当聚醚（或聚酯）二醇中的水含量低于0.05%时，C可忽略不计，则式（10-3）可简化为：

$$x=\frac{A\times\text{聚醚（或聚酯）二醇克数}+0.483B}{0.483+A}\qquad(10\text{-}4)$$

为了制得符合浇铸工艺要求的液态聚氨酯橡胶，二异氰酸酯必须过量，即二异氰酸酯的实际用量必须大于计算所得的理论用量。

2．预聚体的扩链

预聚体是能够聚合且两端带有异氰酸根端基的长链分子，扩链剂起着联接这些长链分子的作用。常用的扩链剂是二胺和二醇。以二胺扩链剂为例，预聚体与扩链剂反应生成取代脲：



取代脲的H与异氰酸根进一步反应，形成交联键或支链，从而形成大分子结构。

预聚体的扩链过程，工业上可采用手工间歇法来完成，也可采用机械连续法来完成。

（1）手工间歇操作　具体操作如下：将－NCO%已知的预聚体移入合适的不锈钢、铝等桶状容器或大的多口烧瓶中。加热升温，开动搅拌器，使预聚体在80～100℃的温度和真空的条件下脱气至少30min。由于预聚体是粘稠状液体，脱气时体积膨胀，因此，容器的容积应该是预聚体原体积的2～3倍。脱气终了，缓慢通入干燥氮气，解除真空。加入计量好的扩链剂（若扩链剂为固体，则应先将扩链剂热熔为低粘度液体），迅速搅拌均匀，同时应注意尽可能不裹挟空气。搅拌1至数分钟，混合均匀后立即浇入已预热至100℃左右的模型中去。如果橡胶的适用期较长，则应先经短时间（2～3分钟）的二次脱气，然后再浇模。反应混合物的适用期因预聚体中异氰酸根含量－NCO%、扩链剂相对活性及反应温度诸参数的不同而异，浇注型聚氨酯橡胶的两步法体系的适用期通常为1～15分钟。如果浇注而存有气体，则可在其上迅速通过活火焰而将气体烧掉，从而除去可引起弹性体局部膨胀的气泡；也可用热空气电热枪除去浇注面上的气体。

（2）机械连续操作　机械连续法完成预聚体扩链所用设备是一套自动计量、混合和分配设备，即浇铸机（见图10-8）。作业过程简述如下：预聚体在贮槽中加热至80～100℃，然后用真空泵对预聚体进行脱气，或用泵把预聚体送入真空薄膜干燥脱气器中脱气，再用计量泵把脱气后的预聚体送入混合头；同时加热熔融扩链剂，并用真空泵对贮槽中的熔融扩链剂

进行脱气处理，然后用计量泵把扩链剂送入混合头。两组分在混合头中经高速搅拌而混合，混合均匀即可浇模。

（3）原料的选用　预聚体扩链用原料——预聚体和扩链剂选用如下。

a．预聚体　应根据浇铸工艺要求及浇铸制品的使用要求来选购或制取预聚体。其中，预聚体中异氰酸根百分含量——－NCO%的选择非常重要。－NCO%过低，弹性体的拉伸强度和硬度都降低；－NCO%过高，虽硬度、拉伸强度、定伸应力和撕裂强度有提高，但伸长率却受到影响（见图10-20）。此外，－NCO%高，预聚体的分子量低、粘度小；反之，分子量高、粘度大。在预聚体扩链期间，－NCO%高的预聚体易脱气并易与扩链剂混合均匀，而－NCO%低的预聚体则正好相反。但是，在加入扩链剂的前后，前者的粘度变化值远远大于后者，因此后者扩链所成聚氨酯橡胶的适用期较长（表10-3）。总之，在选择－NCO%时，既要考虑弹性体的使用要求，又要保证浇铸过程能顺利进行。通常要求预聚体中的－NCO%在4～6%。

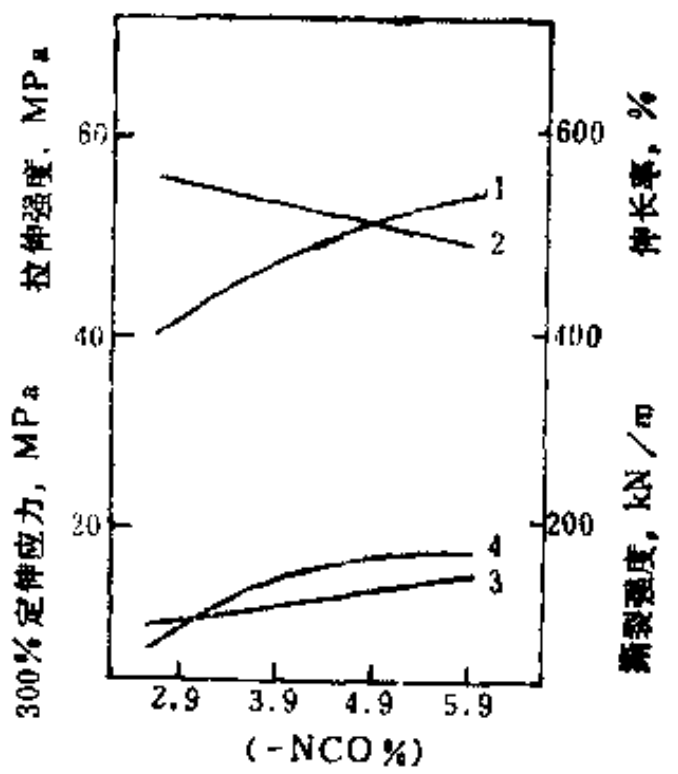


图 10-20　异氰酸根含量对浇注型聚氨酯硫化胶性能的影响

1—拉伸强度；2—伸长率；3—300%定伸应力；4—撕裂强度

预聚体含有活泼的异氰酸根端基，应保存在干燥的充氮的密闭容器中，或者完全充满容器，以隔绝空气中的氧气和水分。低温贮存，可降低预聚体中异氰酸根端基的反应活性，延长贮存时间。紫外光对异氰酸酯有破坏作用，因此预聚体须贮放在不透光的容器中，如棕色玻璃瓶或铅（金属）桶。容器应洁净，容器材质应对异氰酸酯无催化作用。

b．扩链剂　聚氨酯橡胶的硬链段由异氰酸酯与扩链剂反应而成，扩链剂为二胺或二醇。一般来说，二胺是稳定预聚体体系的较合适扩链剂，尤其是在使用TDI的场合。二胺扩链剂有MOCA、MDA(二苯氨基甲烷)、*m*-PDA(间苯二胺)和Caytur 7(*m*-PDA和枯烯二胺的低共熔混合物）等。MDA的活性通常使由其扩链的浇注型聚氨酯橡胶难以采用常规操作法进行加工，MDA和MOCA并用，橡胶的固化时间较短，最终性能几乎不变；Caytur 7在

表 10-3　异氰酸根含量不同的预聚体在扩链后的适用期①

（表中所示适用期均以min计）

体系编号	100TDI	8020TDI	TODI②	－NCO%
1-2-3	5.5	4.5	8.5	4.2%
4-5-6	3.5	3	4	4.7%
7-8-9	2	1.5	2.5	5.8%
10-11-12	1.5	1.5	2	6.5%
13-14-15	0.75	0.75	0.75	9.3%

① 所用预聚体是美国橡胶公司的产品，由聚酯二醇与表中所列三种异氰酸酯中的一种制成。预聚体由MOCA (3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯基甲烷) 扩链剂扩链。

② TODI——3,3′-二甲基-4,4′-联苯二异氰酸酯。

室温（高于18℃）下为液体，其活性很强，由它扩链所成的聚氨酯橡胶不宜于手工浇铸，可勉强由间歇式浇铸机进行浇铸，弹性体性能与由MOCA扩链所成弹性体的性能很相似，只是压缩永久变形较大(Caytur 7扩链：54%；MOCA扩链：27%)。若Caytur 7和MOCA并用，则所成弹性体的性能变化很大。因为合用两种不同的二胺，可使聚氨酯橡胶中的链段不规整性提高，同时使分子间的键合数下降。以二醇扩链剂取代胺类扩链剂，则产品较软。对于MDI预聚体体系，常采用二醇扩链剂。常用二醇扩链剂为1,4-BD(1,4-丁二醇）和TMP(三甲醇丙烷）等。二胺扩链和二醇扩链对浇注型聚氨酯弹性体性能的影响见表10-4。

表 10-4 二胺扩链和二醇扩链对聚氨酯弹性体性能的不同影响

性能指标	二胺扩链的硫化胶	二醇扩链的硫化胶	性能指标	二胺扩链的硫化胶	二醇扩链的硫化胶
回弹性	中	中～高	撕裂强度	高	低～中
反应滞性	中～高	低～中	耐磨性（耐滑动摩擦性）	高～极高	低～中
定伸应力	中～高	低	压缩永久变形	中	低
拉伸强度	中～高	低～中	硬度	高	低～中
伸长率	中～高	高			

采用二胺扩链剂，浇铸用胶料的适用期较短，胶料在浇模前不宜进行二次脱气；采用二醇扩链剂，则胶料产生气泡较多，且适用期较长，应采取二次脱气处理。

扩链剂的用量对聚氨酯弹性体的最终性能有很大影响，必须重视。理论上，扩链剂用量应该与预聚体中的异氰酸根含量相当。以MOCA扩链剂为例，扩链剂的理论用量可按下式计算：

$$\text{MOCA的理论用量}=\frac{\text{预聚体克数}\times\text{预聚体中的NCO\%}}{42\times 2}\times 267 \qquad (10\text{-}5)$$

式中 267——MOCA扩链剂的分子量；

42——异氰酸根（—NCO）的分子量。

当MOCA的实际用量等于理论用量时，支化和交联度为最小，聚氨酯弹性体的物理强度为最大；当MOCA过量时，难以形成缩二脲交联，多余的MOCA仅起增塑剂作用，削弱了弹性体中的氢键，致使弹性体物性急剧下降；减少MOCA加入量，使之低于理论用量，则残余的异氰酸根将会进一步与主链中的脲基、氨基甲酸酯基发生反应，缩二脲一级交联链增加，分子间的氢键减少，结果是定伸应力增大、压缩永久变形减小，拉伸强度、伸长率和撕裂强度均下降（图10-21）。压缩永久变形的减小和耐屈挠性的下降表明，交联度随扩链剂用量的减少而提高。因此，为了促进交联，并获得满意的综合性能（包括压缩永久变形），一般将扩链剂的实际用量控制在理论用量的85～90%之间。

聚氨酯橡胶中各基团的热稳定性顺序为：

异氰酸酯基＞脲基＞氨基甲酸酯基＞脲基甲酸酯基＞缩二脲基要改善聚氨酯橡胶的耐热性，应尽量使橡胶中多生成脲基和氨基甲酸酯基而少生成缩二脲基和脲基甲酸酯基。在使用二胺扩链剂时，若扩链剂用量与预聚体中异氰酸根含量相当，也就是，二胺的实际用量等于理论用量，则可生成脲基而很少生成缩二脲基，但弹性体却缺少一定的交联结构，综合性能因此受影响。为使弹性体中既产生较耐热的脲基和氨基甲酸酯基，又保证有足够的交联结构，可采取二胺与低分子二醇并用，使$\frac{NH_2+OH}{NCO}=1$或接近于1。将MOCA和低分子二醇混

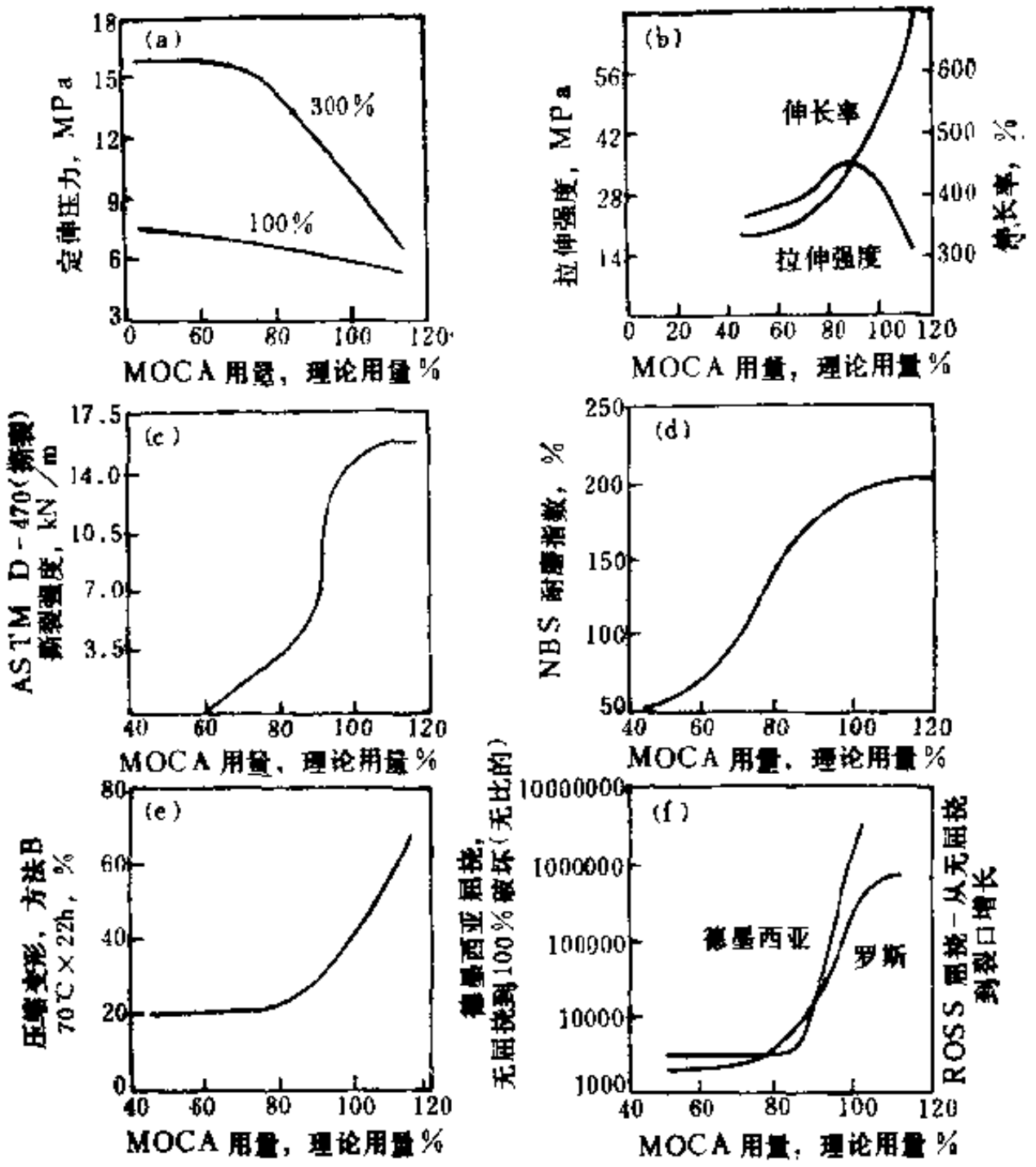


图 10-21 扩链剂用量对Adiprene L-100弹性体物理性能的影响

合扩链与单纯MOCA扩链相比较，前者降低了反应活性，改善了浇铸条件。

（4）加工温度和时间 在预聚体与扩链剂混合之前，应控制预聚体的加热时间。加热时间过长，则NCO%下降，预聚体粘度上升，并可使最终弹性体的物理机械性能下降。为此，应选择一定温度下的合理加热时间（见图10-22）。

在预聚体和扩链剂混合的过程中 提高混合温度，会缩短浇注型聚氨酯橡胶的适用期和凝胶期（图10-23），且弹性体的物理机械性能受到影响。就对弹性体性能的影响而言，提高混合温度的作用与减少扩链剂用量的作用是类似的：压缩永久变形得到改善，而撕裂强度和拉伸强度却下降。混合温度超过120℃，弹性体的物理机械性能下降；混合温度超过140℃，则性能下降更为明显（见图10-24）。混合温度若过低，一方面固体扩链剂不允许，另一方面虽有利于延长适用期及凝固时间并提高弹性体物理性能，但液体混合物粘度大，混合不易均匀且易产生气泡。最合适的混合温度为70～100℃。

（二）浇模成型

待浇注型聚氨酯橡胶制成后，即可进行浇模，可按需要选用合适的浇模成型方式进行浇模。需注意的是，必须在胶料的适用期内把胶料浇入模腔。聚氨酯橡胶的适用期取决于—NCO%、扩链剂相对活性和混合温度，通常为1～15分钟。硫化在热空气烘箱中进行，硫化温度为100～120℃，硫化时间为1～24小时。硫化后冷却脱模。脱模后的弹性体还需经

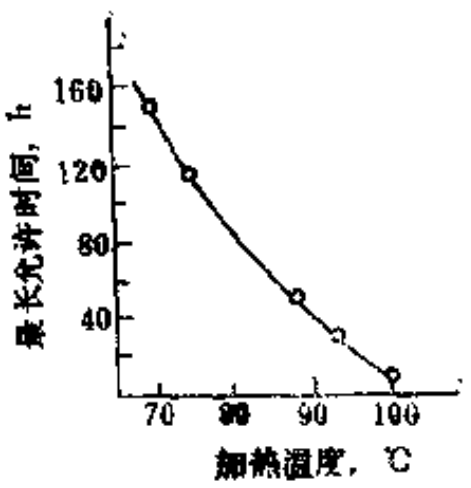


图 10-22 Adiprene L-100预聚体的加热温度与允许加热时间间的关系

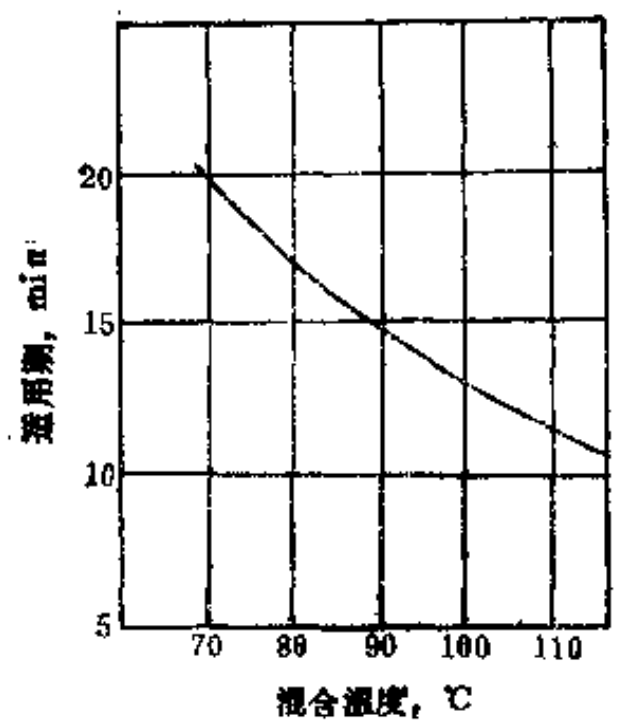


图 10-23 Adiprene L100-MOCA体系的适用期与混合温度间的关系

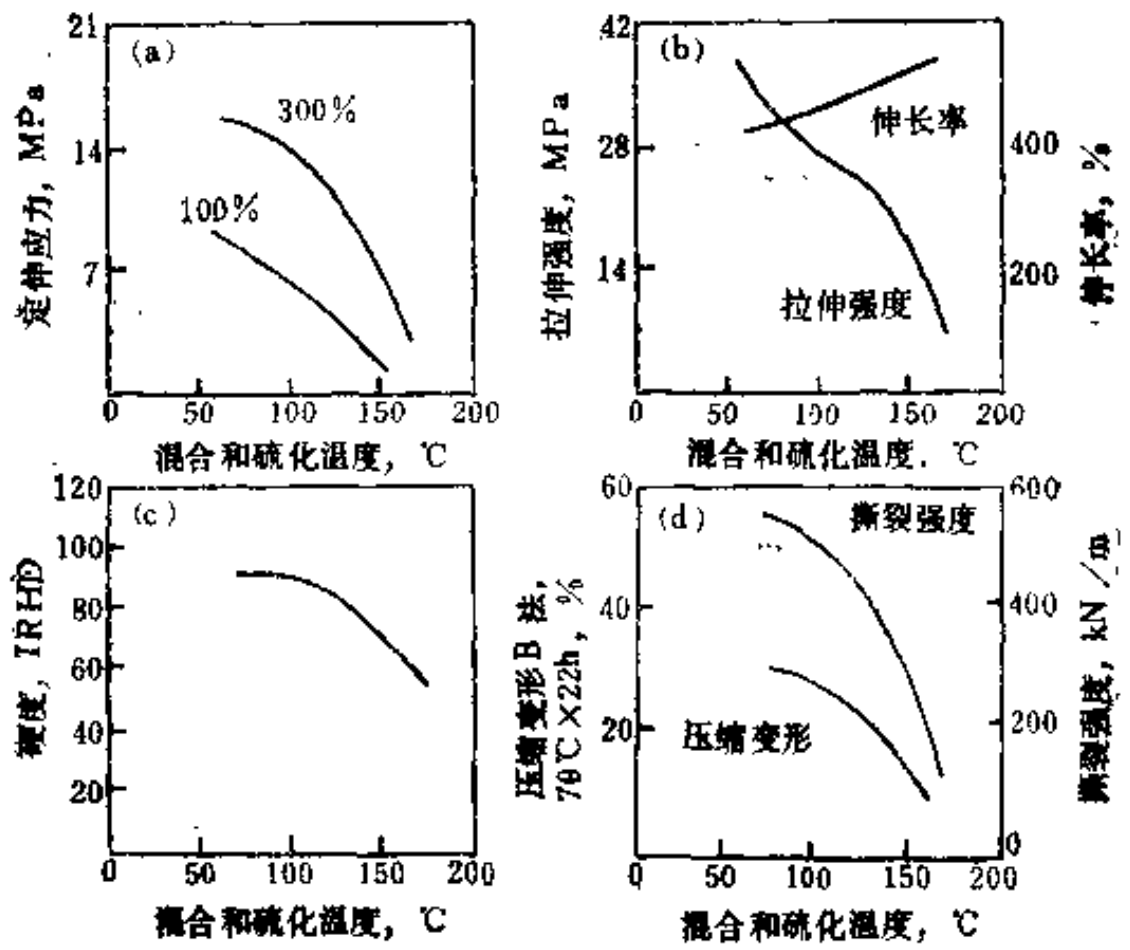


图 10-24 加工温度对Adiprene L100-MOCA弹性体性能的影响

后硫化处理，即在室温～100℃的温度条件下放置数天～数十天。通常，浇铸制品在室温下放置一周后就可达到最终性能值。

与提高预聚体扩链过程中的混合温度一样，提高硫化温度，也会缩短胶料的凝胶期，并影响弹性体的物理机械性能（见图10-24）。

浇注型聚氨酯橡胶的一步法体系也可采用浇铸技术成型。与两步法体系的浇铸相比，一步法体系的浇铸具有工艺过程较短、成本较低的优点，而且避免了预聚体长期贮存稳定性差的问题，但也存在不少缺点，如反应机理复杂、反应控制困难、弹性体性能差等。目前，一步法体系较多采用反应注射成型技术成型。

第三节　反应注射成型

反应注射成型（RIM）是在压力条件下进行的闭模浇注成型工艺。其工艺过程包括如下步骤：高压计量各反应组分，通过反应组分液流的相互高速冲击而实现组分间的充分混合，然后，反应混合物经过流道及模具进胶口以层流形式注入模腔，加热固化成产品。

反应注射成型技术是在70年代初开发并实现工业化的，主要用于制造聚氨酯弹性体、微孔泡沫塑料、半硬质泡沫塑料和硬质聚氨酯泡沫塑料制品等。目前，浇注型聚氨酯橡胶的一步法体系多采用反应注射成型技术成型，遥爪型二烯类液体橡胶也已开始采用此技术成型。

一、反应注射成型设备

反应注射成型设备由反应注射机和模具、启模-锁模系统及温控系统组成。

1．反应注射机

目前，反应注射机有两种基本类型，计量泵式和柱塞泵式，见表10-5。反应注射机的一次注射量通常在1 g～50kg的范围内，最多可达100kg。

表 10-5　反应注射机的类型

机器类别	制造厂商（国别）	机器类别	制造厂商（国别）
柱塞泵式	Accuratio（美国） Cannon（美国/意大利） Cincinnati-Milacron（美国）	计量泵式	Cannon（美国/意大利） Desma（德国） Elastogran-EMB（德国）（美国） Mobay/Henneke（美国/德国） Krauss-Maffei（德国/美国） Battenfeld/Schloemam-Siemag（美国/德国）

反应注射机由贮罐、高压计量泵、自清理混合头等组成，其结构示意见图10-25。其中，高压计量泵和自清理混合头是反应注射机的关键部件，反映出反应注射机与浇铸机或液体注射成型机的根本区别。

（1）高压计量泵　为了精确计量反应组分并使反应组分能在混合头中均匀混合，反应注射机均采用高压泵来计量各反应组分，计量压力为10～20MPa，通常采用的高压泵是计量泵或柱塞泵，这些泵必须从平稳的速度均匀地计量各反应组分。

（2）混合头　反应注射机的混合头既不同于浇铸机的混合头，也不同于液体注射成型机的混合装置，它是交流冲击型混合器，并具有自清洁液料和循环液料的能力。

反应注射机的混合头是一个容积很小（1～10cm^3）的中空室，在此室的相对两侧面上各有一个小喷嘴或喷射孔，喷嘴的直径为25mm左右。高压计量后的两股反应组分液流分别在自身的压力作用下从这两个喷嘴或喷射孔射出，相对射入混合室，互相交流冲击而混合。调节此两喷嘴中的针阀调节器或变化喷射孔的尺寸，可控制混合效果。混合室与模具系统的进胶道相连接，反应混合物经过进胶道注入模具。

所有反应注射机的混合头都具有自清洁能力，即混合头内装有清洁柱塞（见图10-26）。注射结束时，清洁柱塞把全部反应混合物都从混合室中压出并注入模具中，混合头不需用空气或溶剂进行冲洗。此类混合头的另一重要特点是具有循环液料的能力，这也是通过清洁柱塞位置的变化而实现的。清洁柱塞与混合室缸体间的配合很紧密，柱塞的运动由液压操纵。

2．反应注射模具

模具是反应注射成型设备中的一个重要组件，是决定反应注射成型制品质量的关键因素之一。反应注射成型模具的主要特点简述如下

（1）模具进胶口及过渡区　反应注射成型工艺要求反应组分在混合头内进行高速冲击混合，同时又要求反应混合物液流以层流形式进入模具，为此，在混合头喷嘴与模具之间必须有一段过渡区，用以改变反应混合物液流的形态。

反应注射成型过渡区由混合头注胶口和进胶道、接合区、模具进胶口组成，其功能是使

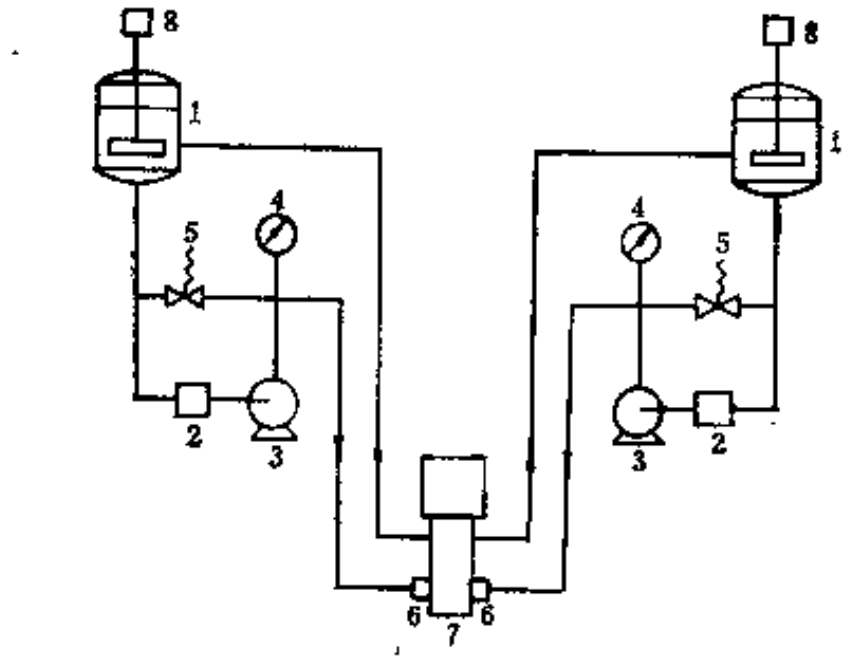


图 10-25　反应注射机的结构示意

1—反应组分贮罐；2—过滤器；3—高压计量泵；4—压力表；5—安全阀；6—注射器；7—自清理混合头；8—搅拌器

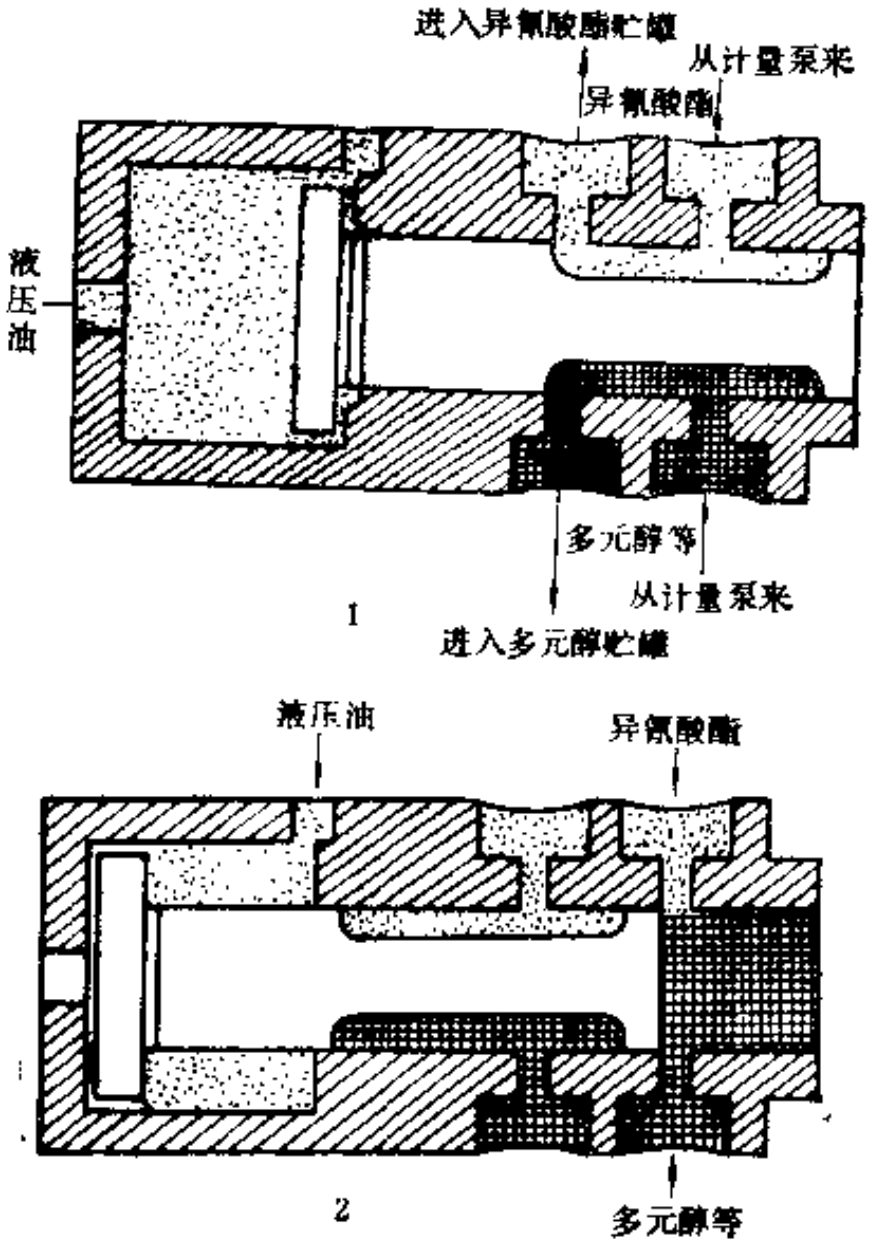


图 10-26　自清洁混合头

1—液料循环时；2—液料混合时

湍流液流变成层流液流，并以稳定的密实的波阵面形式进入模具中。此过渡区必须平缓，横截面的变化应不十分明显，过渡区各部件横截面面积间的关系应是 $A_1>A_2>A_3$，且 $A_2=105\%A_3$。其中，A_1表示混合头注胶口的横截面积，A_2表示进胶道的横截面积，A_3表示模具进胶口的横截面积。

位于进胶道与模具进胶口之间的接合区，其高度和宽度与进胶口相同，其最小长度应是进胶口高度的 4 倍。

反应注射模具的进胶口可以是膜状进胶口或是直注式进胶口，通常采用膜状进胶口。采用膜状进胶口时，来自混合头的反应混合物液流可变成平直的膜状液流，液流厚 1～2mm，宽度可高达60cm。现已发现，若液体反应混合物以1～2mm 厚的薄层进入模具，则此液流为层流。

膜状进胶口又可以分成两种：扇形进胶口和长条形进胶口。一般来说，小型制品的模具宜采用扇形进胶口；而大型制品的模具，则两种进胶口都合适。

为了防止截留空气，反应混合物流经模具进胶口时的速度（简称入模速度）应尽可能地低。但实际上又不能过低，因为入模速度还受到反应体系乳化时间（乳化时间——从聚合反应起始到反应混合物变成乳状物时所经历的时间）的限制，反应注射机必须在反应体系乳化

时间内把反应体系注入模具。入模速度可因反应注射成型制品厚度的不同而异：成型3～4mm厚的薄型制品时，入模速度应不超过5m/s；而成型6～10mm厚的较厚制品和截面厚度高达40mm的结构泡沫件时，入模速度应不超过2m/s。

（2）模具温度的调节　为了使加工过程具有良好的重复性，反应注射模具的温度应该是可调节的，调节精度为±1℃，温度测量应精确到±1%。

为了使模具温度保持在一定的范围内，模具上配置冷却管来控制加工体系的反应热。冷却管可位于模具表面下约10～15mm处，管直径可为12mm，各管间的距离不大于 40mm。特别要注意模具中各角落处的热交换效果，否则易造成制品表面质量不均。

（3）模具材质　反应注射模具的使用条件是：最大压力为0.4MPa，液体原料间的反应为放热反应。因此，制造反应注射模具所用材料应具有两个特点：一是要有良好的导热性；另一是要有较低的孔隙度，以保证模具具有光滑的表面。适用的材料有环氧树脂、铝、锌合金、镀镍、钢、铍铜合金等。这些材质的模具各有优缺点：环氧树脂模具可用于样型生产和短期试验；铝质模具具有良好的传热性能和耐化学品性能，孔隙小，重量轻，但耐磨性能有限；锌合金和铍铜合金模具可使制品具有良好的表面组织和精确的尺寸稳定性，但耐磨耗性能有限，需要支撑件；镀镍模具的造价很高，但它能保证制品表面具有最好的复现性和最理想的质量，此类模具也需要由支撑件增强；钢质模具较其它材质的模具重，需采用较大的支撑件，因此仅在进行大批量生产时，采用钢质模具才是经济的。

二、反应注射成型工艺

（一）工艺过程及特点

反应注射成型作业过程如下：使用两台高压泵分别计量和输送两反应组分（假设反应体系为两组分），计量压力为10～20MPa。当反应组分被送到混合头中时，自身高压使这两液流分别从混合室相对两侧壁上的喷嘴或喷射孔射入混合室而发生冲击混合，历时数秒即可充分混合，然后注射入模。在注模过程中，反应混合物液流从混合头注胶口射出，流经进胶道和模具进胶口，液流形态发生改变，从湍流变为层流。模具受压不高，一般不超过0.4MPa；反应混合物在模具中固化数十秒至 3 分钟，脱模即得制品。反应注射过程是连续反应、连续注模的过程。

反应注射成型工艺的一大特征是，反应组分通过相互间的高速冲击而混合：两反应组分液流在自身的高压作用下从混合室相对两壁上的喷嘴或喷射孔中射入混合室，对流冲击，液流间形成扇形接触界面，此接触界面沿混合室壁面改变方向，流向模具进胶道。当液流射入混合室的速度足够高时，液流撞击混合室内壁并产生湍流流动。湍流可使流体层变成尺寸相同的很细的液流流束，液流流束的扩散作用使两组分充分接触，达到充分的混合。

冲击混合的机理是：在雷诺准数（*Re*）不大时，两股液流不会流离混合室壁面，而是平行地流经混合室；当*Re*为中等时，两股液流流离混合室壁面，在二者冲击的部位上产生很大的湍流，冲击界面上的湍流迅速增强，即两股液流之间的流束减少；当 *Re* 变为较大（*Re*>100）时，混合室就可能被类似于湍流流动的漩涡所充满。

反应混合物的绝热升温试验结果可说明组分混合质量，典型数据见图 10-27。可见，雷诺准数对决定混合过程的质量起到重要作用。而混合头的几何尺寸（冲击喷嘴和混合室的尺寸、冲击喷嘴的形状和位置）对混合过程的影响似乎不大。反应速度对混合程度具有重要影响，反应速度越大，达到充分混合所需要的雷诺准数就越大。根据混合头的几何因数和雷诺

准数间的关系式（10-6），可求得液流流束密度和流动趋向。

$$S=K(Re)^{-1/2} \qquad (10\text{-}6)$$

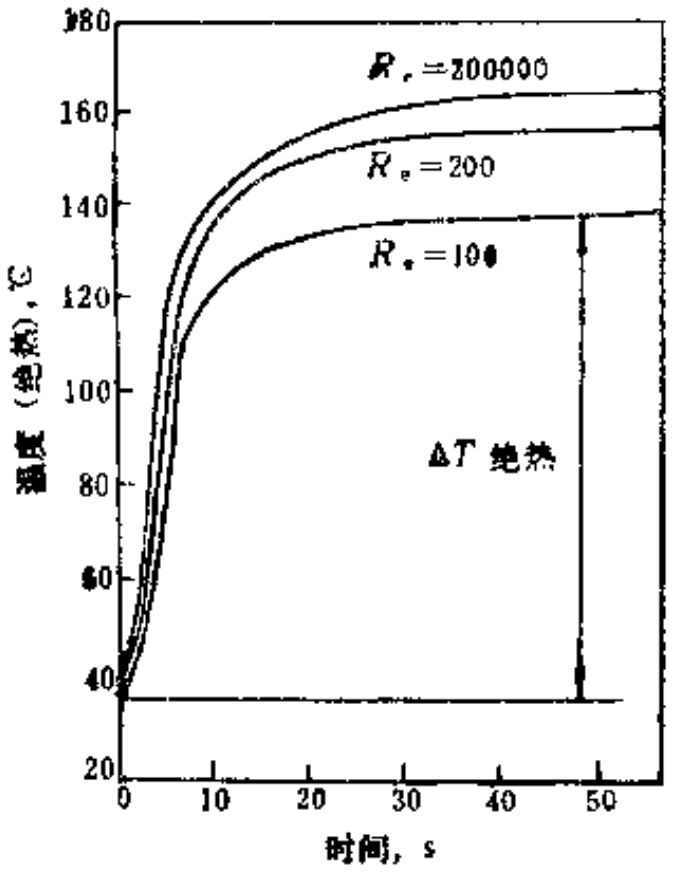


图 10-27　由不同*Re*的多元醇所成的氨基甲酸酯反应混合物的绝热温升与时间的关系

式中　K——混合头的几何因数；

Re——雷诺准数；

S——液流流束密度。

计算结果证明，就典型的反应注射成型而言，雷诺准数为200时的混合效果良好。

反应注射成型工艺的优点是：主要设备投资少，耗能量低，自动化程度高，加工周期短，产品性能及质量好，生产效率高。就加工周期和产品性能而言，反应注射成型工艺优于浇铸工艺；而在能耗方面，则明显低于普通固体橡胶注压工艺的耗能。

（二）浇注型聚氨酯橡胶的反应注射成型

反应注射成型技术属于一步法快速成型工艺。目前，浇注型聚氨酯橡胶的一步法体系多采用此技术成型，产品有轮胎、减振制品、汽车另件、鞋底、电子设备外壳及家俱等。

1．反应注射成型用聚氨酯橡胶

最适合反应注射成型的橡胶是浇注型聚氨酯橡胶的一步法体系，所用原料有低聚物多元醇、异氰酸酯、扩链剂和催化剂。其中，常用低聚物多元醇为二元或多元的聚酯或聚醚，异氰酸酯为TDI、MDI和HDI（六次甲基二异氰酸酯）等；扩链剂为二醇、二胺或醇胺，扩链交联剂为甘油、己三醇和三己醇胺等；催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、叔胺类及一些金属的盐类等。

反应注射成型微孔聚氨酯的标准配方见表10-6。其配方原理类似于低密度半硬质聚氨酯泡沫，不同的是使用了价格较贵的线型聚酯作扩链剂和使用了纯MDI以提高制品的强度。

表 10-6　反应注射成型微孔聚氨酯的标准配方 ①

配方组分	用量，重量份	配方组分	用量，重量份
液流 1		着色剂膏(50%为炭黑分散体)	8
聚己二酸乙二醇酯混合聚酯（分子量2000）	80	成核剂	0.5～1.0
1,4-丁二醇	10～11	水	按要求定
三乙基二胺(DABCO)	0.2～0.5	液流 2	
二月桂酸二丁基锡(DBTDL)	0.2～0.7	MDI	60
硅酮共聚物表面活性剂	1	三氯氟甲烷	0～15

① 制品性能：密度，0.5g/cm³；硬度，63IRHD；最大拉伸强度，16MPa；最大伸长率，380%。

该配方各组分的功能简述如下：

组分 1 通常由聚己二酸乙二醇酯构成，其中混有 5 ～15%的聚己二酸丙二醇酯。聚己二酸丙二醇酯的加入，可防止出现单独使用聚己二酸乙二醇酯时所发生的遇冷变硬现象。

组分 2 是扩链剂。制取特大型制品时，最好采用胺类扩链剂，这是因为胺类扩链剂所提

供的硫化特性和拉伸强度较好。但是，胺的毒性却一直是值得考虑的问题。

组分3和4是催化剂体系，它们对聚合物的形成，以及对生成气体二氧化碳进而形成泡沫的NCO/OH反应，同时都有促进作用。

组分5是硅酮表面活性剂，它所制成的微孔泡沫结构规整。

组分6为着色剂，应是经研磨、球磨或其它相当方法加工所得到的精细分散体。通常把一些聚合物多元醇用作固体着色剂的反应性载体。

组分7是成核剂，其作用是加快微孔的形成，常用的成核剂有云母粉、皂粘土、立德粉等。

组分8是水，是控制微孔聚氨酯中闭孔比例的配合剂。当膨胀程度不太大（例如，密度为0.5g/cm²）时，水决定了微孔结构的类型；当膨胀程度较大时，闭孔结构进一步变成开孔结构。

组分9是纯MDI。使用纯净的MDI，可制得高强度的挠性聚氨酯制品；否则，则只能得到脆性的刚性聚氨酯制品。

组分10是挥发性有机液体，在略高于室温的条件下即可迅速蒸发。在反应注射体系的典型反应温度（50～150℃）下，蒸发得更快，起物理发泡剂的作用。三氯氟甲烷是制取泡沫和致密性反应注射成型聚氨酯时所用的主要膨胀剂。当放热聚合反应产生足够的热量时，三氯氟甲烷开始蒸发。三氯氟甲烷的蒸发，可使反应物膨胀并充满模具。众所周知的三氯氟甲烷是冷冻剂-11，商品名称是氟里昂NIAX-11和Gentron。

2．工艺流程及主要工艺变量

聚氨酯橡胶反应注射成型的典型工艺流程如图10-28所示。

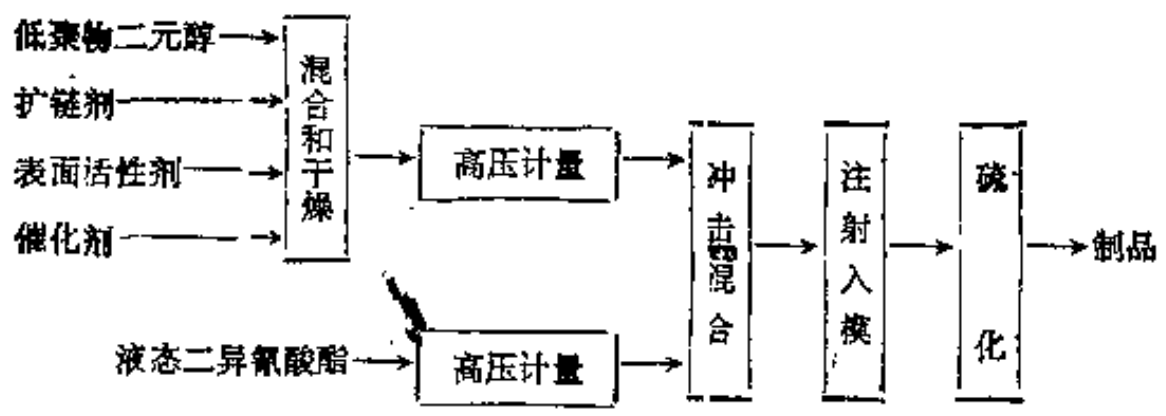


图 10-28　聚氨酯橡胶反应注射成型的典型工艺流程

在反应注射成型过程，需控制的工艺变量主要有：反应组分的计量压力、注射时间、反应体系的乳化时间和脱粘时间，模具温度及压力和脱模时间。对于聚氨酯橡胶，上述变量通常可控制在下述范围内。

反应组分的计量压力：10～20MPa
注射时间：1～15 s；
乳化时间：1～15 s；
脱粘时间：＜2min；
模具温度：55～65℃；
模具压力：≤0.4MPa；
脱模时间：5min左右。

（三）遥爪型二烯类液体橡胶的反应注射成型

在遥爪型二烯类液体橡胶中，羟端基聚丁二烯液体橡胶的粘度最低、价格便宜，是当前广泛应用的液体橡胶。

羟端基聚丁二烯液体橡胶的固化，可与普通固体橡胶一样，采用硫黄或过氧化物硫化；也可与聚氨酯橡胶一样，通过配合化学补强剂，采用异氰酸酯、脂族或芳香族多元醇或多元胺作为交联剂而完成固化。

羟端基聚丁二烯液体橡胶因分子链两端带有高反应性羟基，可用异氰酸酯进行凝固，因此可采用反应注射成型技术成型。但目前反应注射机的混合装置对被加工材料的粘度限制为不超过2.0Pa·s（30℃），而羟端基聚丁二烯液体橡胶的粘度通常为 5.0Pa·s（30℃）。为降低粘度，可掺用低粘度聚醚型聚氨酯。产品兼有聚氨酯的高弹性及耐臭氧性和聚丁二烯液体橡胶的耐水解性及良好的低温性能，性能受温度的影响也较小，且涂装性较好，适用于要求耐水解、耐低温的场合（见表10-7）。

表 10-7 羟端基聚丁二烯液体橡胶的反应注射成型配方及特性

配方编号	1	2	3	4	5
并用重量比(A/B)	100/55	100/65	100/75	100/85	100/95
成型条件					
液温(A/B)，℃	45/45	45/45	45/45	45/45	45/45
液压(A/B)，MPa	15～18/15～18	15～18/15～18	15～18/15～18	15～18/15～18	15～18/15～18
模温，℃	55～60	55～60	55～60	55～60	55～60
反应时间					
乳化时间，s	1～3	1～3	1～3	1～3	1～3
起发时间，s	2～6	2～6	2～6	2～6	2～6
脱模时间，s	30～90	30～90	30～90	30～90	30～90
物理性能①					
相对密度	0.98～1.03	0.98～1.03	0.98～1.03	0.98～1.03	0.98～1.03
50%定伸应力，MPa	8.5	12.5	16.0	19.5	22.5
100%定伸应力，MPa	10.5	15.0	18.5	21.5	25.5
150%定伸应力，MPa	13.0	17.0	20.5	24.0	
拉伸强度，MPa	16.5	22.0	24.5	26.0	26.5
伸长率，%	235	250	230	190	135
硬度(JIS D)	42	53	58	62	65
撕裂强度，kN/m	65.0	85.0	110.0	105.0	100.0
弯曲弹性模量，MPa					
−30℃	230	440	620	820	1000
24℃	70	150	270	400	500
60℃	50	80	160	240	300
热下垂②，mm	25	17	11	7	7
脆性温度，℃	−68	−70	−62	−63	−56

① 按JIS K6301，试样厚2.5mm，经120℃×1h后硫化。
② 120℃×1h，25.4×101.6×3mm。

三、增强反应注射成型

为进一步改善反应注射成型制品的性能，可在反应体系中混入玻璃纤维或其它短纤维以增强，此技术称为增强反应注射成型（RRIM）。

增强反应注射成型体系中使用的玻璃纤维是切断的单纤维（长度一定，精确长度为1.5～3mm）和锤磨纤维（长度无规，0.8～2mm），可使用的其它短纤维是碎云母。为了增强氨基甲酸酯与玻璃纤维之间的润湿性和粘合效果，可采用化学偶联剂对玻璃纤维进行表面处理。

增强反应注射成型体系因含有增强纤维而粘度增大。根据实践经验知，浇注用聚氨酯橡

胶体系的Brookfield粘度不得超过2.5Pa·s。为了成功地进行反应注射，宜采用低纤维用量配方。例如，长度为3mm的切断玻璃纤维，其用量宜为3～6%重量份。在玻璃纤维长度较大且填充量较大时，因粘度的限制，应将纤维分别分散在两反应组分中。

增强反应注射工艺应保留反应注射工艺中的全部优点。为此，增强反应注射成型设备应在反应注射成型设备的基础上作如下调整：

① 以可计量高粘度液体材料的高压泵取代反应注射成型用高压计量泵或高压柱塞泵；

② 混合头应带有流线型射流孔；

③ 需使用几台能泵送粘性材料和保持纤维悬浮状态的循环泵；

④ 需采用粗管径热交换器，防止因纤维引起的内部堵塞；

⑤ 用以输送反应物的管道应直而短，且口径应大，这样可减小流动阻力；

⑥ 反应物管道和混合头中的弯角个数应少，以消除纤维的积存和对管道的磨蚀；

⑦ 在混合头后设置后混合器，增强反应物料的冲击湍流强度（图10-29）；

⑧ 与悬浮体接触的各部件应由耐磨损材料制成。

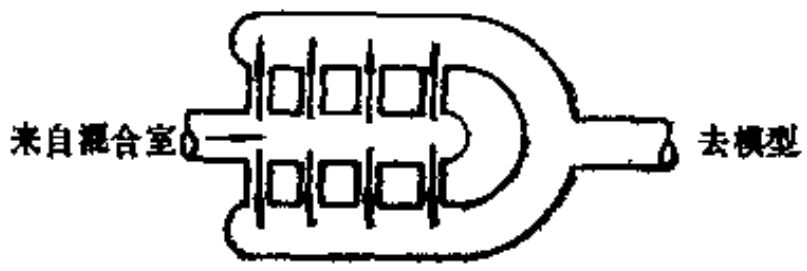


图 10-29 后混合器

第四节 液体注射成型

液体注射成型（LIM）与反应注射成型同属液体胶料在压力条件下进行的闭模浇注工艺，但二者又有很大区别。主要区别是所用胶料及胶料组分混合方式的不同。液体注射成型用胶料通常是液态的加成硫化型硅橡胶。与反应注射成型用胶料相比，液体注射成型用硅橡胶的粘度较大，适用期稍长，两组分的混合方式通常为分割混合或机械混合。

与普通固体橡胶的注射成型（即注压）工艺相比，液体注射成型具有胶料不需塑化、注射压力较低（仅为注压压力的十几分之一）、加工工序简单（见图10-30）、易于实现自动操作的优点，其主要原因是液体橡胶的粘度较低。但液体注射成型制品的收缩变形较注压制品大，抗龟裂性能也较差。

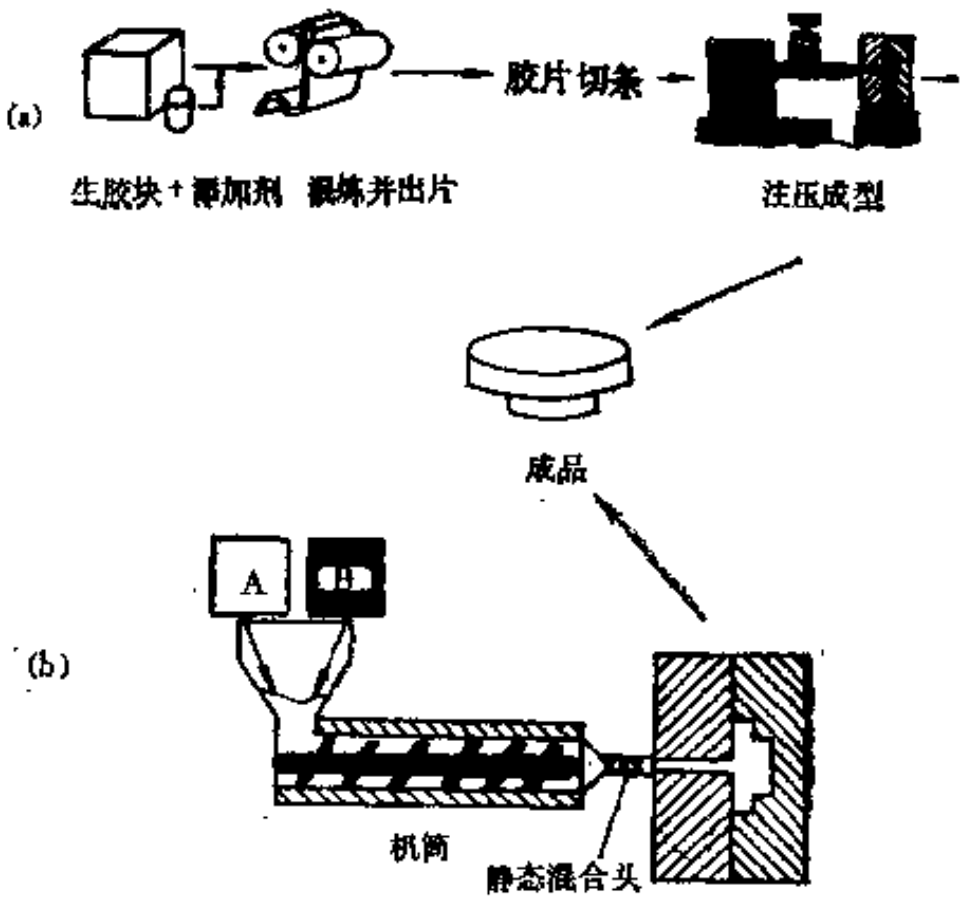


图 10-30 液体注射成型与注压的工艺过程比较
（a）注压工艺过程；（b）液体注射成型工艺过程

一、液体注射成型设备

液体注射成型设备通常由加料系统、混合器、液体注射机和模具系统组成。图10-31是典型的液体注射成型设备的示意图。表10-8列示了一液体注射成型设备的技术要求数据。

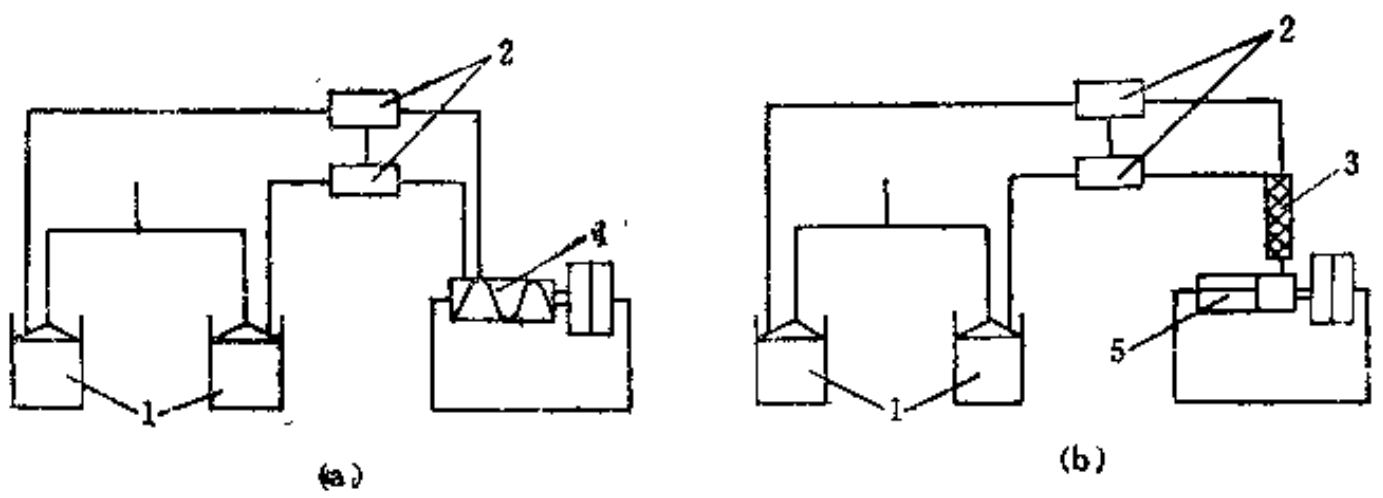


图 10-31 典型液体注射成型设备示意图

（a）螺杆型液体注射成型设备；（b）柱塞型液体注射成型设备

1—料槽；2—计量泵；3—静态混合器；4—螺杆型液体注射机；5—柱塞型液体注射机

表 10-8 东芝（Toshiba）液体注射成型设备技术要求举例

设备型号	LTC-7	LTC-24	设备型号	LTC-7	LTC-24
注射装置			低	13.2	25
螺杆直径，mm	20	25	启模速度，mm/s		
注胶量，cm^3	16	36	高	104.8	259
注射压力，MPa	72	72	低	19.3	37
合模-启模装置			模板最小间距，mm	100	100
锁模力，MPa	10	15	计量泵送系统		
启模力，MPa	10	15	泵的最大压力，MPa	10	10
拉杆间距离，mm	162×142	240×240	液体组分配合比例	100:100	100:100
模板尺寸，mm×mm	270×250	400×400	液体组分最大粘度(25℃)，Pa·s	10,000	10,000
模具高度，mm	220	480	液压装置（必需的泊提），m^3	0.07	0.12
模板行程，mm	120	300	功率源，V，ϕ，kW	200，3，6.6	200，3，9.4
合模速度，mm/s			尺寸(长×宽×高)	2070×1850×1700	3200×850×1850
高	71.6	178	重量，t	约1.2	约2.2

液体注射成型设备的各主要部件简述如下。

1．计量泵

液体注射成型用胶料的粘度较高，通常在1,000Pa·s左右。要使两高粘度液体组分顺利地从各自的贮器中流向混合器混合，然后再压送到液体注射机中，必须采用两台高压计量泵分别计量和输送两组分。液体注射成型的泵压要求很高，组分的出口压力可高达20MPa左右。普通低粘度高聚物所用的泵是不合适的，连同配件都必须另行设计，否则，送料时将出现两组分配比不当的现象。

液体注射成型用泵通常为柱塞式计量泵。当胶料为双组分体系时，应使用两台泵分别计量和输送两组分。为了精确计量，通常将两组分的粘度调到相等，取两组分的配合比例（体积配合比例）为1:1，并同步驱动两泵。在需要添加着色剂的场合下，应使用三台泵分别计量和输送A、B组分和着色剂。

2．混合器

液体注射成型用混合器通常是静态混合器，胶料组分在流经具有特殊构造的管道式混合器时受到细致分割而不断改变流向，从而实现两组分的充分混合。静态混合器可以是液体注射机的上流设备，也可组装在液体注射机中。在采用螺杆兼具混炼作用的螺杆型液体注射机

时，两液体组分在螺杆中可得到充分的混合，因此也可不附加静态混合器。

为防止胶料在混合器中产生早硫现象，混合器应设置冷却夹套。

3．液体注射机

液体注射成型机简称液体注射机，有两种基本类型：柱塞式和螺杆式。大部分的液体注射机是热塑性材料注射成型机（简称注塑机）的改进型号，改进要点如下。

① 加料装置 以管接头取代原有的加料斗，并在机筒进料口处安装一安全阀。如果发现通流，可立即降低压力。

② 机筒 液体注射成型与注塑工艺间有一个重要的区别，即：注塑工艺采用热机筒、冷模具，而液体注射成型则采用冷机筒、热模具。因此，通常在机筒上安装冷却夹套，以防胶料早硫。

③ 柱塞或螺杆 为了防止胶料从机筒中往外泄漏，应在前段柱塞或后段螺杆上安置聚四氟乙烯密封件。

④ 喷嘴 在喷嘴顶部刻出螺纹，以便安装溶剂回流管。

⑤ 低压控制部件 液体注射压力比注塑压力低得多，只有7～10MPa 左右，所以应在液体注射机上安装良好的低压控制部件。

4．模具

液体注射模具的基本结构与普通注射模具相似，但也存在着区别。液体注射成型采用的是液体胶料，流动性好，因此液体注射模具的注胶口和流道均可较细。

此外，液体注射成型所需的注射压力较低，因此，模具材质的选择范围可较广。从磨光工具钢和铬钢到磨光不锈铝和硬化铝，通常都可选用。

二、液体注射成型工艺

1．液体注射成型用硅橡胶

液体注射成型用胶料通常是加成硫化型硅橡胶，其粘度范围可较宽，从几十厘泊的流动液体到几千厘泊的浓厚胶浆都可使用。实际使用的粘度通常可假设为50～10000Pa·s。

加成硫化型硅橡胶是指官能度为 2（或 2 以上）的含乙烯基端基的聚硅氧烷在铂化合物的催化作用下可与多官能度的含氢硅烷起加成反应，发生链增长和链交联的一种硅橡胶。因加工等原因，目前的生胶一般为液态，聚合度在1000以上。

加成硫化型硅橡胶的配合很简单，由生胶、填充剂、交联剂、催化剂、反应抑制剂和必需的添加剂组成。其中，填充剂主要是经过表面处理（以三甲基封端的聚硅氧烷作表面处理剂）的气相白炭黑；交联剂由氢端基官能度至少为 2 以上的聚硅氧烷组成；催化剂是有机铂的络合物；反应抑制剂通常为炔类化合物，也可是含胺、锡、磷等的化合物；其它添加剂有着色剂、脱模剂等。

加成硫化型硅橡胶通常为双组分体系，即由生胶、填充剂和交联剂混合成一个组分（A组分），由生胶、填充剂和催化剂混合成另一个组分（B组分）。两组分的配合比例通常取为1:1。当A、B两组分被混合时，硫化反应就开始了：A组分中的氢化物基团与B组分中的乙烯基基团发生反应，在聚合物内部形成交联网络。

加成硫化型硅橡胶能在高温下以很快的速度进行硫化，面又不致焦烧。以10g样品用Monsanto流变仪测得的不同温度下的硫化时间见表10-9。可以看出，加成硫化型硅橡胶硫化的最大特点是高温短时间。

表 10-9 一个典型的加成硫化型硅橡胶的硫化时间

硫化温度，℃	硫化时间	硫化温度，℃	硫化时间，s
5	3个月	150	50
60	2小时	177	20
75	15分钟	200	5
110	110秒		

原则上，在添加适当反应抑制剂的前提下，加成硫化型硅橡胶也可以有单组分体系存在。但由于不妥当的贮放条件仍可能使胶料在室温下发生部分硫化现象，因此，实际使用中通常都是双组分体系。

2．工艺流程及主要工艺变量

液体注射成型工艺流程如图10-32所示。

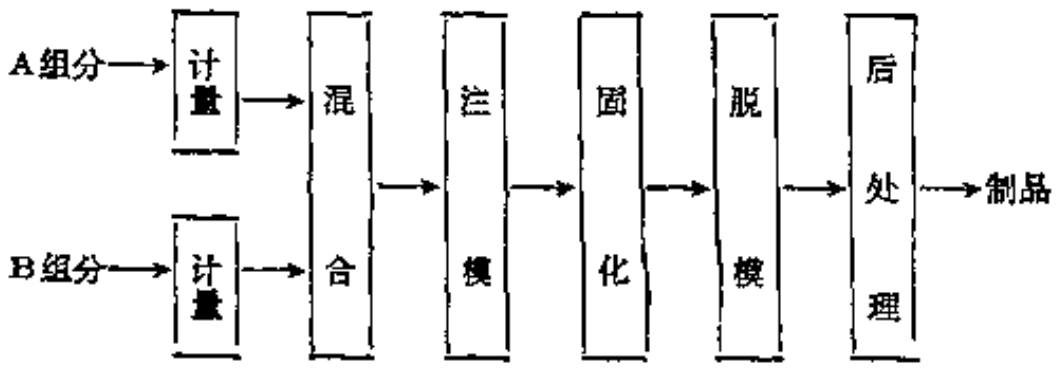


图 10-32 液体注射成型工艺流程

工艺条件对液体注射成型制品的性能有较大的影响，需控制的工艺变量主要有注胶量、注射压力、注射时间、模具温度和硫化时间等，简述如下。

（1）注胶量 通过限制液体注射机柱塞的前进行程或螺杆的后退行程，可调节注胶量，从而促使模腔完全充满而制品无飞边。

（2）注射压力 注射压力的大小决定了注射速度和模腔填充程度，通常可以是2～20MPa。

（3）注射时间 注射时间应与模具温度配合适当，否则，可引起制品表面疵点。通常可以是3～10秒。

（4）模具温度 视制品壁厚和形状复杂程度而定。通常可以是180～260℃。

（5）硫化时间 硫化不足会导致制品内部呈海绵状。硫化时间视制品尺寸、制品壁厚和模具温度而定，通常可以是5～50秒。

主要参考文献

〔1〕 邓本诚、纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，28～34页，化学工业出版社，1984年。
〔2〕 小野勝弘、西村俊秀，日本ゴム协会志，48，(5)，263～277，(1972)。
〔3〕 Copcutt, D. P. T., Journal of the IRI, (2), 41～44(1968).
〔4〕 C. Hepburn著，闻家宾译，《聚氨酯弹性体》，108～154页，辽宁科学技术出版社，1985年。
〔5〕 Whittington, Lloyd R., Whittington's Dictionary of Plastics", 51 Technomic Publishing Co., Westport, 1978,
〔6〕 Bruins, Paul F., "Polyurethane Technology", 100, John Wiley and Sons Ltd., New York, 1969.
〔7〕 山西省化工研究所编，《聚氨酯弹性体》，153～214页，化学工业出版社，1985年。

〔8〕 Wilfred Lynch, "Handbook of Silicone Rubber Fabrication", 146～169, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1978.
〔9〕 晨光化工研究院有机硅编写组，《有机硅单体及聚合物》，100页，化学工业出版社，1986年。
〔10〕 Wright P., Cumming A. P. C., "Solid Polyurethane Elastomers", Maclaren & Sons Ltd., London, 1969.
〔11〕 Takayuki Ikezoe, Japan Plastics Age, (11～12), 35～39, 1981.
〔12〕 Batch, Gibson L. and Macosko, Christopher, Rubber Chemistry and Technology, 64, (2), 218～233 (1991).

第十一章 粘　合

在橡胶工业中，粘合是一项极其重要的技术，因为粘合牢固与否直接影响着橡胶制品的质量。

橡胶的粘合最常见的有橡胶与金属、橡胶与织物、橡胶与橡胶、橡胶与塑料等之间的粘合。

粘合的方法目前主要有硬质胶法、镀铜法、胶粘剂法和直接粘合法四种。硬质胶法和镀铜法是较早用于解决橡胶与金属粘合问题的，至今仍有使用价值，并且还在继续深化。胶粘剂法是当前最常用的一种方法，它能将不易粘合的橡胶与橡胶以及橡胶与其它材料牢固地粘合在一起，且能得到性能优良的粘合件，解决了前两种方法无法解决的问题，在橡胶粘合工艺中得到了广泛的应用。直接粘合法是60年代出现的新方法，此法是在胶料中加入某些增粘剂后，使橡胶在热硫化过程中直接与金属或织物等产生牢固的粘合，因而可省去浸胶或涂胶的繁琐工艺，消除胶粘剂施工时带来的溶剂毒性和溶剂的浪费，是一种很有前途的粘合方法，但不适用于硫化橡胶的粘合。

第一节　粘合基本原理

粘合是两种物体接触界面间的一种现象，已为人们所熟悉和利用。但是什么力能如此将两种粘合件牢固地粘在一起呢？这需要通过机理的研究来找到答案，其中粘合理论就是粘合力的形成及其本质的理论分析。从胶粘剂的应用开始，人们就非常重视粘合理论的研究，许多科学工作者从不同的实验条件出发，提出了一系列对粘合现象的解释，尽管到目前还没有基本统一和完满的结论，但这些理论都能程度不同地解释一些粘合现象，并在实际应用中起到一定的理论指导作用，对于提高粘合强度和粘合技术具有十分重要的意义。

一、浸润是产生粘合的条件

两种材料之间无论是“自粘”（相同材料之间的粘合）还是“互粘”（不同材料之间的粘合），如果两相之间能达到完全分子接触，单靠范德华力就可获得足够强的粘附力。可是，在实际情况下很难达到完全的分子接触，这就牵涉到两种材料间接触界面的相互润湿问题。要获得较理想的粘附力，界面间的良好浸润是必要的条件。一般可以用一滴液体滴在固体表面上所产生的现象来说明浸润，当液滴在某一接触角θ建立平衡时（如图11-1所示），根据久普列方程：

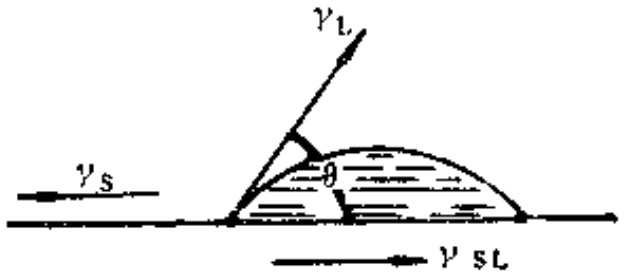


图 11-1　液滴在固体表面上平衡示意图

$$W_{SL}=\gamma_S+\gamma_L-\gamma_{SL} \tag{11-1}$$

式中　W_{SL}——固体与液体之间的粘附功；

γ_S——气体介质中的固体表面张力；

γ_L——固体介质中的液体表面张力；

γ_{SL}——固体与液体相接触的表面张力。

从图11-1可知，当三个张力达到平衡后，γ_S和γ_{SL}的差值可以通过润湿角θ求出：

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos\theta \tag{11-2}$$

将式（11-2）代入式（11-1）得：

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \tag{11-3}$$

从式（11-3）可以看出：当$\theta = 0$时，则

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + 1) = 2\gamma_L \tag{11-4}$$

在这种情况下，固体表面完全被液体所润湿。这是达到最好的粘附力的必要条件。从式（11-3）看出，当$\theta = 180°$时，则

$$W_{SL} = \gamma_L[1 + (-1)] = 0 \tag{11-5}$$

在这种情况下，固体表面完全不润湿，粘附力等于0。

从式（11-3）看出，当$\theta = 90°$时，则

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + 0) = \gamma_L \tag{11-6}$$

在这种情况下，固体表面部分润湿，粘附力居于前两者之间。

从上面的讨论中可见，当$\theta = 0$时，W_{SL}达到最大值。可是，这个值还是相当小的。因此，两相界面间产生强大的粘附力，用浸润就难于解释。如玻璃纤维或无机填料用硅烷类偶联剂处理后，其界面的张力急剧下降，但粘附力却大大增加。由此可见浸润尚不能全部揭示粘附的本质。浸润只是构成粘合结构的必要条件，而不是唯一的条件，更重要的是被粘材料间有较大的分子间力，这种分子间力的来源可以是多样的，而以化学力为最强。有不少人从各种不同角度进行了研究，归纳起来有如下几种理论。

二、粘合理论

1．机械理论

机械理论把粘附现象看作是粘合材料间的纯机械啮合或镶嵌作用。

任何材料表面都不可能是绝对光滑、平整的。在粘合过程中，由于橡胶或胶粘剂具有流动性和对固体材料表面的浸润性，很容易渗入被粘合材料表面的微小孔隙和凹陷中。当橡胶或胶粘剂硫化后，就被“镶嵌”在孔隙中，形成了无数微小的“销钉”，将两个被粘合物连接起来。

机械作用的存在已为人们所承认，但大量实践证明，机械作用不是产生粘附力的主要因素，因为它未能反映表面化学性能的改变和对粘合强度的影响。

2．吸附理论

吸附理论认为，粘合作用是由粘合界面上的分子接触并产生次价力所引起的。在粘接过程中，橡胶或胶粘剂分子借助微布朗运动向被粘物表面富集并逐渐靠近被粘物表面。压力的作用和橡胶或胶粘剂受热粘度降低都利于橡胶或胶粘剂分子与被粘物表面的接触。当橡胶或胶粘剂分子与被粘物表面分子间距离接近到1nm以下时，次价力便开始起作用，这种作用随距离的缩短而增加。

3．化学键理论

化学键理论认为，某些橡胶或胶粘剂与被粘物表面能够形成化学键。化学键是分子原子间的引力，它比一般分子间的范德华力大1～2个数量级。这种化学键对于粘合力，特别是对于粘合界面抵抗老化的能力是有贡献的。

近年来广泛使用的硅烷偶联剂，就是基于这一理论研制成功的。这种偶联剂既可以和橡胶或胶粘剂起化学反应，又能够与被粘物分子起化学反应，形成牢固的化学键。

又如，用镀铜法使橡胶与金属粘合，在胶料中必须含有硫黄，因为硫黄既能与金属铜反应，还能与橡胶反应，其反应的最初阶段生成Cu_2S，这种硫化物可能通过以下三种反应与橡胶相结合：①与游离的硫原子反应生成CuS；②与已和生胶结合的硫原子相结合；③直接与生胶的双键处反应。从而使橡胶与镀铜金属形成化学键结合，也同样获得了牢固的粘合。

4．扩散理论

扩散理论认为，物质的分子始终处于不停的运动之中，由子橡胶或胶粘剂中高分子链具有柔顺性，在粘合过程中，高分子与被粘物表面分子相互产生扩散作用。在一般情况下这种扩散作用进行得较慢，因而产生的粘合力也较小。然而，在粘合具有相容性的链状高分子时情况就不同了，如胶粘剂涂于可被它溶解或溶胀的高分子表面时，界面附近将逐渐形成胶粘剂与被粘高分子相互“交织”的扩散层，其粘合强度随时间的增加和温度的升高而增至最大值。如果胶粘剂和被粘物同属一种高分子，这种扩散作用就容易进行，甚至会使固液界面消失，这种现象称为高分子的自粘。

总之，扩散理论认为产生粘附力的主要因素是粘合表面之间的分子相互扩散。

5．静电理论

静电理论认为，由子橡胶或胶粘剂和被粘物具有不同的电子亲合力，所以当它们接触时就会在界面上产生接触电势，形成双电层，类似一个电容器，界面两侧的表面相当于电容器的两个极板。

当从被粘物表面剥离胶层时，可以视作两极板的分离。如果剥离速度很高，由子缺乏足够的时间泄放电荷，以致在两极板间保持了较高的电压差。当电压差增加到一定值，便会产生放电和发声现象。此时，表现出来的剥离力也很大。如果剥离速度很慢，将不会发生这种现象，所需的剥离力也显著减小。

总之，静电理论认为在粘合过程中存在着静电力。然而这一理论的局限性很大，许多粘附现象不能用静电理论加以解释。例如，属性相同或相近的物质间以及非极性物质间都不具备产生接触电势并在界面形成双电层的条件，按照静电理论它们之间不应具有粘附力或粘附力应很小，但实际情况正好相反。又如，如果两种高分子是互溶的，其粘附现象也与静电理论相矛盾。再如，在很多情况下，剥离胶层未能观察到静电现象。

综上所述，各种理论存在着一定的局限性，但都有一定的实验根据，并能在某些场合满意地解释粘合现象。总的来说粘合理论到目前为止还没有一套完整的机理，这是由于粘合现象本身的复杂性和实验研究的局限性所致。相信通过进一步的实践、研究，它一定能够更加完整，更加合乎事物的本质。

三、粘附力和内聚力对粘合接头机械强度的贡献

粘合接头的机械强度取决于两方面的因素，一是被粘合材料界面之间的粘附力，它与被粘材料表面的性质和状态有关；二是被粘材料（包括胶粘剂本身）的内聚力，它与被粘材料（胶粘剂）自身的分子间的作用力有关。凡是影响粘附力和内聚力的因素都会直接影响粘合强度。其中任何一种力的丧失都将导致粘合接头的破坏。其破坏形式有三种：粘附破坏；内聚破坏；混合破坏。当内聚力大于粘附力时，发生粘附破坏，如果内聚力小于粘附力便发生内聚破坏，这两种破坏现象在实际应用中都应该加以克服。在尽力提高粘附力和内聚力的前

提下，使得这两种力大小相当，趋于均衡，可获得最佳粘合强度，此时已有部分粘附破坏又有部分内聚破坏即为混合破坏。

影响粘附力和内聚力的因素主要有如下几个方面。

1．分子量

高分子化合物的分子量低、粘度小、流动性好，有利于浸润，其粘附性虽好，但内聚力低，最终的粘合强度不高。分子量大，胶层内聚力高，但粘度增大，不利于浸润。因此，对每一类高分子化合物，只有分子量在一定范围才能既有良好的粘附力，又有较大的内聚力，以保证粘合接头具有较好的粘合强度。

例如，根据不同分子量的聚异丁烯对赛璐玢粘合的剥离强度数据分析可以看出：当聚异丁烯分子量较小（7000）时，发生内聚破坏，剥离强度近似为零，说明聚异丁烯的分子量为7000时，几乎没有内聚强度。当聚异丁烯分子量增加到20000时，剥离强度急剧增加，并且破坏特征为内聚和粘附的混合状态，说明此时聚异丁烯的内聚力和粘附力相当，都表现出了较高的数值。聚异丁烯分子量继续增加到100000时，剥离强度反而降低，并且表现出粘附破坏的特征，说明聚异丁烯的分子量过大时，粘附力下降。由此可见，选择适当的分子量，对于提高粘合强度有很大影响。实验证明，不同高分子化合物的分子量适宜时，能够既具有较高的内聚力，又有较高的粘附力。

2．极性

高分子化合物分子中含有极性基团，有利于对极性高分子化合物的粘合。对于非极性高分子化合物同极性高分子化合物，一般粘合强度不高。这是由于非极性高分子化合物的表面能低，不易再与极性高分子化合物形成低能结合，故浸润不好，不能很好粘合。非极性高分子化合物与非极性高分子化合物之间就能产生良好的粘合，由此可见，结构相似互容性较好，有利于扩散，容易粘合得牢固。

高分子化合物结构中，极性基团的强弱和多少对化合物的内聚力和粘附力均有较大的影响。例如，环氧树脂分子中的环氧基、羟基、醚键，丁腈橡胶中的腈基等，都是极性较强的基团。根据吸附作用原理，极性基团的相互作用能够大大提高粘合强度。因此，含有较多极性基团的高分子化合物，如环氧树脂、酚醛树脂、丁腈橡胶、氯丁橡胶等，都常被采用作为胶粘剂的主体材料，而不含有极性基团的聚乙烯、聚丙烯则很少被采用。

3．空间结构

高分子化合物分子主链上常常有侧链，这就构成了它的空间结构。在空间结构中，侧链的种类对粘合强度有较大影响。以聚乙烯醇缩醛类胶粘剂为例，缩丁醛与缩甲醛相比，缩丁醛的侧链长，链的柔顺性好，胶层有韧性，浸润性和粘附性较好。但由于缩丁醛的侧链长，所以易于热分解，耐热性差。缩甲醛没有象缩丁醛那样长的侧链，虽然在常温下粘合强度较高，但胶层的韧性、浸润性和粘附性都较差，可是其耐热性却较好。又如侧链含有苯基等，由于空间位阻增大，分子链的柔性就下降，妨碍分子链运动，不利于浸润和粘附。又如丁苯橡胶粘合赛璐玢时，当共聚物中的苯乙烯含量增加时，则使其剥离强度下降，且破坏形式为粘附破坏。

4．补强和硫化

通过补强和硫化可显著提高高分子材料的内聚力，在实际应用中非常普遍。如橡胶与各种材料的粘合中，由于橡胶是线型的，其内聚力主要决定于分子间的作用力，分子易于滑动，所以它可溶可熔，因而表现出耐热、耐溶剂性及粘合强度均不理想。为了克服上述的缺

点，配方中都需要加入补强剂（如炭黑等）和硫化剂（硫黄等）进行补强和硫化，以达到一定的内聚力。通常，内聚力是随补强剂的用量增加和硫化交联密度的增加而增加，如果补强剂用量过大，交联密度太高，致使橡胶刚性过大，发硬、变脆，其粘合强度反而下降。

5．被粘表面的处理

被粘合材料的表面是否清洁、有无活性是粘附牢固与否的关键。由于被粘材料在加工、运输、存放过程中，不可避免地会产生锈蚀、氧化。粘上油污、吸附灰尘及其它杂物，这些物质直接影响粘附力，所以在粘合过程中应根据粘合材料的性质首先进行表面的清洗处理，常用的方法有溶剂清洗、砂布打磨、喷砂、化学处理等。经过适当的表面处理以后可显著提高粘合接头的强度、耐久性和疲劳寿命，在轮胎、胶带、胶管、减震制品、胶辊等生产中，非橡胶骨架材料均需进行严格的处理，以提高粘合强度，确保制品质量。

6．粘合过程中的工艺因素

如涂胶、晾置、固化温度和压力等也很重要，有时工艺掌握得不好，会导致粘合强度大幅度下降，严重的甚至可能使粘合接头失败。因此粘合工艺需在粘合前通过试验进行决定。

第二节　橡胶与金属的粘合

在橡胶工业中，橡胶与金属的粘合是很普遍的，如子午线钢丝轮胎、钢丝编织胶管、钢丝绳增强胶带、胶辊制品、各种油封橡胶制品、衬胶泵、减震制品、化工设备的防腐衬里等，这些制品中橡胶与金属的粘合是关键技术之一。为此许多厂都把粘合技术列为重要的研究课题，以解决要求越来越高的粘合质量问题。

橡胶与金属粘合过程主要有如下几个步骤：①金属接头的设计；②金属表面处理；⑧施胶；④贴胶和硫化。

一、金属接头的设计

金属接头的设计是很重要的，有时是粘合接头能否承受使用条件考验的决定性因素，但也必须指出，粘合接头的设计只是橡胶工业产品总体设计的一部分，所以实际上不能单从接头的力学性能来考虑，而必须综合考虑很多其它因素，如金属接头机械加工、粘合工艺、质量控制、装配、维修、成本核算等，只有经过统筹考虑，才能设计出使人满意的金属粘合接头。

金属接头设计的基本原则是：①尽量增大粘合面积，提高粘合接头的承载能力；②粘合接头的受力方式应该是剪切力或拉伸力，防止剥离力；③在受力方向的粘合长度不宜太长，应尽量增加粘合宽度；④叠层粘合的受力方向应避免层间分离；⑤斜角粘合优于直角粘合；⑥横向受力的接头应采用楔面粘合。

根据橡胶产品的特点常用的金属接头形式有如下几种。

①　层叠橡胶制品　金属板材接头宜在适当的位置钻几个大小恰当的孔，当制品热硫化成形后，使相邻的橡胶层相互连结在一起，提高抗分层能力。

②　辊动橡胶制品　金属接头宜用：纵向沟纹“燕尾形”；纵向沟纹“矩形”；纵向沟纹“锯齿形”；横向沟纹；纵向平面；纵向沟纹；V形螺纹倒顺向。

③　活塞橡胶制品　金属接头宜用环形阶梯和螺纹沟槽。

二、金属表面处理

常见的处理方法有化学、机械和溶剂三种，采用时应根据金属的种类来决定，有时为了

达到最佳处理效果，还同时并用几种方法。从效果来看，溶剂法比化学法和机械法差，但它又是不可缺少的辅助方法，如在化学处理前和机械处理的前后均需用适当的溶剂进行清洗处理。

在橡胶工业中与橡胶粘合的金属主要有钢、铁、铸铁、铸钢、铜合金、铝及其合金。粘合表面常用喷砂、砂布或砂轮打磨。由于机械干法喷砂成本低、速度快、与橡胶的粘合力好，所以在生产上获得广泛使用。目前采用的喷砂设备均为密闭式的，由空气压缩机提供压力≥0.59MPa的压缩空气，经除油、除尘、干燥净化后进入贮气罐，以达到稳定的压力，喷砂室内为了防止飞砂打击损坏墙壁，可在墙面贴软质橡皮板，喷砂时产生的大量粉尘可借风扇排出喷砂室，进入水洒除尘器，最后排放于大气中。喷砂时所用的砂粒可循环连续使用，定期清洗或更换；砂粒一般采用硬度大的三氧化二铝（刚玉）、金刚砂、石英砂，粒度可根据需要在80～300目范围内选择。对一些较薄的金属板件喷砂往往会产生严重的变形，这时就应改用砂轮或砂布打磨、钢刷拭擦。

化学方法也很常用，尤其是铝及其合金的阳极化处理，钢的镀铜处理。

经过处理后的金属表面都具有高度活性，更容易受到灰尘、湿气等各种污物所污染以及氧化生锈。因此，处理后的表面应及时涂上胶粘剂，贴上橡胶或浸没在惰性溶剂中。操作时应戴干净手套和使用干工具。经不同表面处理的金属保管期，应根据当地的环境条件通过粘合强度试验来确定，大致如下：铝合金湿喷砂为72小时，铬-硫酸处理为6小时，阳极化处理为30天；不锈钢硫酸清洗处理为30天；钢喷砂为4小时；黄铜湿喷砂为8小时。

1．铝及其合金

用丙酮或溶剂汽油去油污，5%氢氧化钠水溶液55±5℃腐蚀3～5分钟，取出用自来水冲洗，放入30%左右硝酸水溶液中光化至无黑色物并用水洗至无酸性，在磷酸槽液中阳极化处理：

槽液浓度	100～140g(磷酸)/L(水)	极化电压	10V
极化温度	20±2℃	极化时间	20min

极化后迅速从槽液中取出，并用自来水冲洗至无酸性，65℃以下烘干。

2．铜及其合金

用丙酮或溶剂汽油去油污，在下述溶液中浸蚀(66～71℃×10min)：

硫酸铁	454g	水	4.5L
浓硫酸	340g		

20℃冷水洗5分钟，再于下述溶液浸亮：

重铬酸钠	5g	水	85g
浓硫酸	10g		

冷水洗，浸入氨水（d =0.85），冷水洗5分钟，蒸馏水洗，40℃干燥30分钟或热空气吹干。

3．不锈钢

用丙酮或溶剂汽油去油污，在下述溶液中65℃浸10分钟：

盐酸（d =1.19）	52 g	甲醛(38%)	10 g
双氧水(30%)	2 g	水	46 g

冷水洗，再于下述溶液中65℃浸10min：

硫酸（d =1.84）	100 g	水	30 g
重铬酸钠	10 g		

蒸馏水洗，70℃干燥。

4．钢、铁

用丙酮或溶剂汽油去油污，在下述溶液中20℃浸5～10分钟：

盐酸(37%)	1L	水	1L

冷水洗，再于下述溶液中92～98℃浸15～20分钟：

氧化锌(99%)	169 g	9 g
磷酸(85%)	185 g	
硝酸(96%)	155 g	
水	391 g	
水	91 g	

水洗后，50～60℃烘干。

三、胶粘剂的施工

表面处理合格的金属零件，粘合面上就可以施胶，方法有刷涂，喷涂、滚涂、刀刮、浸渍等。在橡胶工业中由于制品的尺寸一般都比较小，因此刷涂是比较常用的，该法简单，不需要大型的设备，操作方便，无需专门训练操作人员，尤其对形状比较复杂的零件更合适。在大规模的流水生产线上最好采用喷涂或浸渍，该法施胶效率很高，但设备投资较大。

胶粘剂的施胶量和它的浓度、施胶次数有关，两者可以互相调节。对达到一定厚度的胶粘剂层来说，浓度低的需多施，浓度高的可少施。但浓度过大施胶困难，且胶层易起泡，因此影响粘合力。浓度太低除了因施胶次数多引起胶层起泡从面影响粘合力外，还浪费溶剂和工时。较合适的浓度为20～35%，施胶2～3次，特殊情况也可另作处理。

就刷涂来说，刷涂的方向最好是纵横交叉进行，以获得较均匀的胶层。每次刷涂都需要晾干甚至烘干（胶粘剂是无溶剂型的除外），让胶粘剂中的溶剂充分挥发干净，这样有利于提高粘合力。如果残存有溶剂，当制品硫化成型时，溶剂就会进入橡胶，影响橡胶制品的质量，同时也影响胶粘剂层的内聚力。

溶剂挥发快慢与施胶时温度和周围环境的相对湿度有关。温度高，溶剂挥发快，胶层易起泡；温度低溶剂挥发慢，施胶工时长，降低生产效率。因此，施胶温度一般控制在15～35℃为宜，相对湿度在70%以下。溶剂挥发时吸热，致使施过胶的表面温度迅速下降，湿度大时易形成“露水”，某些怕水的胶粘剂如异氰酸酯类，异氰酸基极易水解，又如间苯二酚甲醛树脂胶粘剂吸潮严重。

对于绝大多数的胶粘剂来说施胶的湿度或多或少都会降低粘合力，但也有个别例外，如硅烷偶联剂和室温硫化的单组分有机硅胶粘剂，它们的粘合和硫化都需要空气中充足的水分，否则会影响粘合强度。

四、贴胶和硫化

贴胶可用机械或手工滚压，具体需视橡胶产品而定，如实芯轮胎轮辋与胎面胶的贴合宜采用压延机或开放式炼胶机通过托辊进行热贴合，可使胶料和轮辋之间紧密结合，排除气泡；而支座橡胶制品贴合时无需进行滚压密实，只要胶片覆盖在金属上面即可。

金属表面粘贴或包覆的胶片，宜用较薄的胶片逐层粘贴至所需的厚度。一般硬质胶片厚度为0.5～1.5mm，软质胶片厚度不超过4～5mm。胶片厚度过大时，易含微孔气泡，胶片致密性不好。胶片贴合前表面需新鲜洁净，也可涂汽油或胶粘剂，以增加亲合力。

硫化粘合可分为热硫化和冷硫化两种。多数制品采用热硫化粘合。所谓热硫化粘合就是把混炼胶（未硫化胶料）和需粘合的金属元件置于模具中加压，在热硫化过程中产生粘合，此法历史较长，方法较多，如硬质胶法，黄铜粘合法，直接粘合法以及用各种胶粘剂来作中间层的粘合法等。所谓冷硫化粘合就是利用胶粘剂在室温条件下通过一定时间的加压“自硫”，使硫化橡胶与金属结合，此法发展较晚，粘合强度不如热硫化粘合，但工艺简单，对庞大或笨重的金属部件与橡胶粘合尤为方便，特别适用于现场粘合。

加压是粘合工艺过程中不可缺少的步骤，加压可保证粘合面紧密的接触，有利于提高粘合强度。

热硫化粘合采用的机械设备通常是生产橡胶制品的各类热硫化压力机或热压罐（蒸缸）。设备的选择需根据制品的特点和胶粘剂的要求而定，如异氰酸酯胶粘剂就不能用“蒸缸”直接蒸汽加热加压硫化，而用硬质胶法做酸槽车衬里时就可以这样做。硫化压力和温度取决于制品及其配方，在硫化设备上可以调节，硫化后在保压下冷却至50～60℃，可避免启模或开罐后有脱粘现象。有些粘合制品也可初步硫化定型粘合后，取出再放入烘房或烘箱中进行第二段硫化，这样可大大加快生产速度，提高效率。

冷硫化粘合设备很简单，用普通的杠夹具、弹簧夹具、砂袋等均可，只要能加上压力和定位就可达到目的。

五、未硫化橡胶与金属的粘合

（一）硬质胶法

硬质胶法是在金属表面贴或涂一层高硫含量（通常40～50份）的硬质胶，再贴软质胶料，经加热、加压、硫化，使软质胶通过硬质胶与金属粘合的方法。

用硬质胶层（或胶浆）粘合软质胶与金属时，为了防止硬质胶中的游离硫向软质胶中渗入，可加一层无硫或低硫中间胶料，也可采用由硬到软逐步过渡的胶料。

天然橡胶和丁苯橡胶的硬质胶与金属皆有良好的粘合力（见表11-1）。若在硬质胶中加入15～20份氧化铁可显著提高橡胶与金属的粘合力。

表 11-1 硬质胶法所得的橡胶与金属粘合强度

粘合强度和被粘材料 / 硬质胶种	扯离强度，MPa						
	3#钢	不锈钢	铸铁	生黄铜	无锡黄铜	硬铝	镁合金
天然橡胶	3.92～5.88	3.92～5.88	3.92～5.88	3.92～5.88	＜1.96	3.92～5.88	＜1.96
丁苯橡胶	3.92～5.88	3.92～5.88	3.92～5.88	3.92～5.88	＜1.96	3.92～5.88	1.96

硬质胶法的优点是粘合强度较好，防金属腐蚀性能良好，工艺简便，适合于70℃以下、不受严重冲击的制品使用，如胶辊、化工设备衬里及实心轮胎等。

硬质胶法的缺点是不耐热，温度超过70℃时粘合强度骤降，不耐冲击，经不起温度突变。由于硫化时间长，影响软质胶性能，因而它的应用受到限制。

硬质胶法用于胶辊中辊芯（金属）与橡胶的粘合工艺配方如下。

（1）辊芯可用铁、铸铁、钢等材料制造，表面用汽油清洗、喷砂。

（2）硬质胶粘剂配方：

天然橡胶	100	陶土	60
锌钡白	20	沥青	12
碳酸钙	32	消石灰	5.6
碳酸镁	11	硫黄	33.6
氧化铁	20	汽油	444.3
古马隆	2		

（3）面胶配方：

天然橡胶	100	硬脂酸	2
氧化锌	40	松焦油	4
陶土	8	防老剂D	1.5
硬质炭黑	40	促进剂DM	0.4
碳酸钙	24	硫黄	4.5～19
碳酸镁	8		

（4）硫化条件　采用一次升温，蒸汽压力0.29MPa，硫化时间750分钟。

（二）镀黄铜法

橡胶与黄铜或表面镀铜的金属材料，当胶料配方合适时，可不用胶粘剂即能得到良好的直接粘合效果。此法的优点是粘合强度高、耐热、耐油、抗振动、使用寿命长。缺点：一是较大金属部件镀制困难，镀铜半成品不宜长期存放以及成品在电解质溶液中使用时，黄铜层易被侵蚀以致脱层；二是耐动态疲劳性能差。

1．黄铜与橡胶的粘合机理

橡胶与表面镀铜金属粘合，主要是通过胶料中的硫黄与镀铜层中的铜反应生成Cu_2S；同时硫黄又与橡胶起交联反应，通过硫桥使橡胶分子链与铜结合，从而牢固地粘在一起。其反应历程如下：

$$2Cu + S \longrightarrow Cu_2S \qquad (1)$$

$$Cu_2S + S \longrightarrow 2CuS \qquad (2)$$

$$Cu_2S + S\text{—}R(\text{R表示橡胶烃，下同}) \longrightarrow Cu_2\text{—}S\text{—}S\text{—}R \qquad (3)$$

$$Cu_2S + R\text{—}CH{=}CH\text{—}R \longrightarrow R\text{—}\underset{\displaystyle S\,|\,Cu}{CH}\text{—}\underset{\displaystyle |}{CH}\text{—}R \qquad (4)$$

（Cu）

$$Cu + R\text{—}S^{*} \longrightarrow Cu\text{—}S\text{—}R \qquad (5)$$

其中，反应（1）是初始反应，生成具有活性的Cu_2S。反应(2)生成的CuS被认为对界面粘合不利，因此应予避免。反应(3)和(4)通过硫桥使橡胶分子链与铜结合，能形成橡胶与铜的良好粘合。但是，反应(3)形成的S—S键比反应(4)形成的C—S键弱，所以C—S键越多，粘合力也就越高。即应当使初始反应生成的Cu_2S与橡胶的不饱和键相结合。因此，要使橡胶与铜之间获得良好粘合，必须控制金属表面的硫化物，如果生成的硫化物过多，必然损害粘合强度。显然，这要求硫与橡胶之间的硫化反应速度和硫化铜的粘合反应速度保持平衡，方能获得镀铜层与橡胶之间的较高粘合强度。如粘合配方使用树脂形成物类的粘合剂（粘合剂A，RS或6号树脂等），则还必须与树脂化反应取得平衡。因为这三个反应取得平衡时才能获得最佳粘合效果，否则这三个反应中的任何一个占优势都会降低粘合水平。然而，由于硫黄和橡胶烃的反应很快，所以通常是选用延迟性促进剂以降低这两者间的反应速度，使这三个反应速度平衡。

2．黄铜成分对粘合强度的影响

黄铜成分对橡胶与金属的粘合强度有密切的关系，含铜60～75%，含锌40～25%时较好，尤以铜锌比为70与30时最佳。含铜量超过80%时，粘合力急剧下降。黄铜中含铅不宜超过0.5%，锡不宜超过0.1%。黄铜中铜锌比对粘合强度的影响见表11-2。

表 11-2 黄铜成分对粘合强度的影响

铜锌比，%	铜	60	65	70	75
	锌	40	35	30	25
扯离强度，MPa		5.49	5.78	5.98	5.98

此外，粘合强度还与镀层的厚度有关。一般说来，在一定范围内，镀铜层愈薄，镀层化学组成的均匀性越好，粘合性能也越好。镀层厚度在4～8μm时，表层铜含量与整个镀层铜含量的差别很小。随着镀铜层厚度的增加，表层铜含量与整个镀层铜含量的差别越来越大，铜含量愈高，过硫后粘合力的下降愈显著，这是由于镀铜层过厚时，硫与铜的反应速率加快，破坏了硫与铜及硫与橡胶反应速度间的平衡，因此镀铜层越厚，粘合力下降幅度也越大。另一方面，镀铜层过厚，反应生成的对粘合不利的Cu_2S量也必然增多，这也会导致镀铜层与橡胶间粘合强度的下降。

3．胶料配方对粘合强度的影响

（1）生胶的种类　生胶可分为极性和非极性两类。一般地说，极性橡胶的粘合性能好，且极性越大粘合指数越高。如以丁基橡胶的粘合指数为1，丁苯橡胶则为3，天然橡胶为4，氯丁橡胶为8，丁腈橡胶为10。每种胶型的粘合值又因其极性基团的含量不同而不同，如丁苯橡胶随苯乙烯含量不同而异，丁腈橡胶随丙烯腈含量不同而异，丁基橡胶则随其不饱和度大小而异。

天然橡胶的粘合指数虽不十分高，但由于它有较高的强力和耐撕裂性能，在镀铜钢丝子午线轮胎，尤其是在大型子午线轮胎中仍以天然橡胶为主。为提高胶料的抗返原性和弹性，改善其屈挠性能，往往采用天然橡胶和顺丁橡胶并用。通过并用也显著地改善了镀铜钢丝附胶量（见表11-3）。

表 11-3 天然橡胶/顺丁橡胶并用对镀铜钢丝的粘合效果

配方编号	I	II	III	IV
天然橡胶/顺丁橡胶	100/0	90/10	85/15	80/20
附着力，N/根	490	608	519	578
附胶等级	乙	甲－	甲－	甲

配方：生胶（如表）；硫黄4；促进剂DZ 0.7；氧化锌 10；硬脂酸 0.2；高耐磨炉黑 50；防老剂4010NA 0.2；粘合剂A 3；粘合剂RS 5.3；松焦油 10。

硫化条件：138℃×45min。

（2）硫黄　从黄铜与橡胶粘合机理来看，硫黄是胶料中最重要的组成部分。如果不采用硫黄，与黄铜的粘合几乎不可能。在特定条件下，粘合力随硫黄用量的增加而增加。用量超过3份时，粘合力趋于恒定值。对于天然橡胶胶料粘合配方，硫黄用量以3～4份较好。

低硫体系虽能改善胶料的老化性能，但不利于粘合，随着硫黄用量的减少，附着力下

降，附胶等级变差；高硫体系虽能提高粘合力，但胶料易喷霜，硫化胶的抗返原性差，物理机械性能亦变坏。

为了解决较高硫黄用量胶料半成品的喷霜问题，使用不溶性硫黄是个有效措施。但由于不溶性硫黄的活性较大，会缩短焦烧和硫化时间，因此应适当调整胶料配方。

（3）促进剂　为了获得硫化诱导期长、硫化平坦范围宽、起硫后又能很快达到正硫化点的胶料，用次磺酰胺类促进剂如促进剂CZ、NOBS、DZ以及噻唑类促进剂 如M、Mz、DM均较理想。不宜采用促进剂D和二硫代氨基甲酸盐，促进剂CZ焦烧时间短也较少 采 用。 在使用粘合剂A、RS、RL或6号树脂的粘合配方中，采用促进剂DZ效果较好，不使 用NOBS，因其粘合力还不如CZ。几种促进剂对天然橡胶与黄铜粘合强度的影响见表11-4。

表 11-4　几种促进剂对天然橡胶与黄铜粘合强度的影响

促进剂	用量，份	扯离强度，MPa	备注	促进剂	用量，份	扯离强度，MPa	备注
TMTD	4.0	未结合	无硫黄	DM	0.80	5.49	有硫黄
TMTD	0.125	0.98	有硫黄	M	0.80	5.19	有硫黄
DPG	0.80	3.33	有硫黄	Mz(M锌盐)	0.80	6.96	有硫黄

饱和性的丁基橡胶硫化比较困难，为了使橡胶的硫化速度与金属的粘合速度相适应，宜用超促进剂，如丁基橡胶与黄铜气门嘴的粘合，在应用RH络合物的直粘体系下，使用1.1份TMTD、1.0份ZDC可获得与天然橡胶相近的粘合效果。

（4）氧化锌　氧化锌除与硫黄、促进剂和硬脂酸反应有助于形成交联键外，还随着用量的增加（至11份以上）和平均粒径的降低，使粘合性能得到提高。由此可以认为，黄铜界面上的氧化锌层是控制硫化亚铜量的主要因素。适量的硫化亚铜膜不是良好粘合的保证，如果胶料中没有一定量的氧化锌，则黄铜表面上的氧化锌薄膜由于硫化剂的作用而减少，将产生过量的硫化亚铜而降低粘合效果。当胶料中有一定量的氧化锌时，硫化剂对黄铜界面上的氧化锌层作用变弱，从而使粘合性能提高。

此外，氧化锌用量随硫化的进程对粘合的影响也不同。用量在 5 份以下时，在达到正硫化前粘合力已达一峰值，然后迅速下降。而在填充量大于 5 份时，则超过正硫化时间后粘合才有下降。

（5）补强填充剂　补强填充体系对粘合有一定的影响。胶料加入填充剂可提高粘合性能，而补强型填充剂比非补强型的好。填充剂的用量应以使胶料的邵氏硬度在50～70为宜。

试验表明，粘合配方中用高耐磨炉黑较好，为了某种目的炭黑也可并用，如高耐磨炉黑可与四川槽黑或半补强炉黑、四川槽黑与半补强炉黑、四川槽黑与通用炉黑、通用炉黑与低结构高耐磨炉黑并用等，炭黑用量为45份左右最佳。如果适当并用陶土类的无机填料，还能改善附胶量。

（6）软化剂　在粘合的胶料配方中，软化剂用量越少越好，因其影响粘合力。若在保持胶料定伸应力不变的前提下，适当增加点油的用量，不但能改善工艺性能，降低成本，而且有利于橡胶渗透到镀铜金属表面，提高附着力，改善附胶情况。常用的软化剂有松焦油、锭子油、古马隆、芳烃油等。一般情况下软化剂品种对粘合力的影响不大。

（7）防老剂　一般认为防老剂对粘合性能的直接影响不大。但发现防老剂BLE不仅具

有良好的耐热、耐屈挠等性能，而且在天然橡胶，尤其丁腈橡胶、氯丁橡胶与镀铜钢丝的粘合中有特殊的增粘作用。实验表明，用2～3份BLE的硫黄硫化体系，胶料不需用白炭黑和特殊促进剂即可与镀黄铜钢丝直接粘合。粘合强度和硫化胶物理机械性能与用胶粘剂RS(3.4份)、胶粘剂A(2.5份)、白炭黑（25份）的直粘体系相近，且胶料贮存安全期较长，故有特殊意义。防老剂MB有缩短焦烧时间的作用，对粘合不利，不宜采用。可以认为，凡能影响硫化速度的防老剂也会影响粘合性能。

4．镀铜金属与橡胶粘合的工艺要点

① 粘合用的胶料表面要新鲜，因此最好用注模方法注进胶料或新压出的胶片。

② 模型内压要大，装胶量要充足，以免胶料在金属表面滑动。

③ 硫化温度以153℃左右为宜，高温硫化的粘合效果比较好。

5．气门嘴金属材料与橡胶的粘合

（1）气门嘴金属材料及处理　气门嘴用铜锌比为62:38的黄铜，其表面用下列配方溶液于室温浸渍4～5分钟，然后取出用蒸馏水洗净，再放入70℃烘箱中烘30分钟。为了保证粘合质量，最好边处理边用，每550ml溶液可处理气门嘴400～500个。

硫酸(95～98%)	100ml
硝酸(65～68%)	150ml
蒸馏水	300ml

（2）气门嘴胶料配方：

天然橡胶(2*烟片)	100	促进剂	0.46
硫黄	3.5	氧化锌	40
硬脂酸	2.5	半补强炉黑	20
防老剂4010	1	松焦油	2.5
高耐磨炉黑	20	氧化铁	5

6．轴承套与橡胶的粘合

轴承套金属材料为黄铜。

轴承套用的胶粘剂配方：

天然橡胶(2*烟片)	100	硫黄	5
硬脂酸	2.65	消石灰	5
松焦油	8	防老剂D	2
氧化锌	20	乙炔炭黑	40
促进剂M	1.5	汽油	860.3
没食子酸	1		

轴承套用面胶配方：

天然橡胶(2*烟片)	100	促进剂M	0.5
硬质炭黑	55	促进剂DM	0.5
硬脂酸	2.5	硫黄	4.5
松焦油	2	石蜡	1
氧化锌	10	防老剂	1

硫化条件为蒸汽压力0.39MPa×时间90min。

7．真空伏辊与橡胶的粘合

真空伏辊金属材料为锡青铜（铜90.25%，锡9.48%，锌痕迹量），其表面用喷砂处理。

真空伏辊用胶粘剂配方：

通用型氯丁橡胶	100	邻苯二甲酸二丁酯	4
氧化锌	15	环氧树脂634[#]	40
白炭黑	50	间苯二胺	8
氧化镁	8	甲苯	270
陶土	45	丙酮	67.5

真空伏辊用面胶配方：

天然橡胶(2[#]烟片)	100	硬脂酸	2
氧化锌	40	松焦油	4
陶土	8	防老剂D	1.5
硬质炭黑	40	促进剂DM	0.4
碳酸钙	24	硫黄	4.5～19
碳酸镁	8		

硫化条件：

蒸汽压力，MPa	硫化时间，min	蒸汽压力，MPa	硫化时间，min
0.069	80	0.274	120
0.137	60	0.343	240
0.206	90	0.206	30

粘合强度（室温下扯离强度）＞6.86MPa。

8．镀铜钢丝帘线与橡胶的粘合

（1）帘线由39根粗度为0.147mm的单丝组成，其结构为1×3＋9＋9×3，粗度为1.18mm。钢丝表面镀黄铜，铜锌比为70:30。

（2）帘线表面先通过汽油槽，除去油污，干燥，然后进入压延机压延挂胶。

（3）胶料配方：

配 方 I

天然橡胶(2[#]烟片)	100	滚筒炭黑	45
氧化锌	10	促进剂M	1
硬脂酸	3	防老剂D	1.2
硫黄	3	防老剂4010	0.8
松焦油	5		

配 方 II

天然橡胶	50	硬脂酸	2
顺丁橡胶(BR-01)	50	高耐磨炉黑	45
氧化锌	7.5	促进剂M	0.1
硫黄	4	促进剂CZ	0.45
防老剂D	1.25	防老剂A	1.25

（4）硫化条件138℃×30min。

（5）钢丝抽出力

配方号	抽出力，N/根	钢丝表面附胶等级
I	339	戊
II	339	乙

注：根据帘线被抽出后表面附胶多少分为五级：

甲—全面附胶，钢丝不外露；乙—附胶在50%以上，但不到100%；丙—附胶在50%左右；丁—附胶不到50%；戊—全面没有附胶，钢丝全外露。

(6) 成品粘合强度（扯离），MPa

配方号	胎面/缓冲	缓冲/缓冲	缓冲/帘线	帘线/帘线
I	1.39	1.39	0.96	0.93
II	1.06	1	1.15	1.14

从附胶情况看，采用顺丁橡胶与天然橡胶并用比较满意，附胶不仅能接近100%，而且胶层较厚，但是胶料的初粘力下降，致使轮胎成型操作困难。如顺丁橡胶并用20%，加用白炭黑可以解决成型困难的问题。

（三）胶粘剂法

此法的优点是使用简便，不需要复杂的设备和工具；胶粘剂的品种繁多，性能各具特色，适用面广，选择适当的品种可获得较高的粘合强度，因而胶粘剂法发展很快，已成为粘合工艺的主要方法。缺点是大多数胶粘剂都有溶剂，因而易燃、有毒害，胶粘剂的贮存稳定性往往较差，使用受到一定限制。目前较常用的是异氰酸酯类胶粘剂，含卤胶粘剂和酚醛树脂胶粘剂等。

1．异氰酸酯类胶粘剂

这类胶粘剂是通用橡胶与各种金属的良好胶粘剂，特点是粘合强度高，抗震性优良，工艺简单，且有耐油、耐溶剂、耐液体燃料、耐酸碱作用等性能，唯耐温性稍差于镀黄铜法。几种异氰酸酯胶粘剂粘合力的比较见表11-5。

列克纳在橡胶与金属的粘合中最常用，此胶为20%4,4′,4″-三苯甲烷三异氰酸酯的二氯甲烷、二氯乙烷或氯苯的溶液，呈黄绿色至红紫色，相对密度1.32，异氰酸基含量6.8%，在氯苯中不溶物≤0.1%。粘合前金属需进行处理并烘干，一般涂列克纳1～2次，进行干燥。涂后受空气中湿度的影响很大，湿度高时，异氰酸基易水解，致使粘合强度明显下降，故必须在比较干燥的环境下操作。涂层薄膜的最适宜厚度在10μm以下，最大厚度不宜超过30μm；必须注意的是从涂胶到硫化粘合的停放时间不宜过久，停放时间对粘合强度的影响见表11-6。

从表11-1中数据可见停放 8 小时后粘合强度会下降。

表 11-5 异氰酸酯胶粘剂粘合力比较

名　称	橡胶/金属	扯离强度，MPa	名　称	橡胶/金属	扯离强度，MPa
三苯甲烷三异氰酸酯	天然橡胶/钢	7.84～10.78	甲苯二异氰酸酯	天然橡胶/黄铜	5.59～8.23
	天然橡胶/硬铝	9.02		天然橡胶/铜	0～2.74
	天然橡胶/铜	6.08		天然橡胶/铝	5.39～6.86
	丁苯橡胶/钢	5.88～8.04		天然橡胶/硬铝	4.31～7.55
	丁苯橡胶/硬铝	7.06			
	丁腈橡胶/钢	6.66	对二苯甲烷二异氰酸酯	丁腈橡胶/钢	5.88
	丁腈橡胶/硬铝	6.37		氯丁橡胶/黄铜	7.25
	氯丁橡胶/钢	8.13		氯丁橡胶/钢	7.55
				氯丁橡胶/铝	9.11
甲苯二异氰酸酯	天然橡胶/钢	6.78～8.23		氯丁橡胶/铜	8.53
	天然橡胶/铸铁	7.53～8.13			

表 11-6 停放时间对粘合强度的影响

停放时间，h	扯离强度，MPa			停放时间，h	扯离强度，MPa		
	天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶		天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶
2	4.46	2.31	7.99	24	3.22	2.53	7.55
4	5.38	2.28	7.55	48	2.74	1.75	1.58
8	5.66	2.74	7.13	96	1.78	0.37	0

为了使橡胶与列克纳有充分的接触，提高粘合力，最好采用注压和快速硫化工艺，若用模压法生产，压力需在0.69～0.98MPa以上，使胶料得到足够的压力，而且硫化时避免用蒸汽直接加热。

2．氢氯化橡胶胶粘剂

此胶是天然橡胶和氯化氢反应而得的产物。含氯量为28～30%，相对密度为1.16，在80～110℃具有可塑性，130℃下则明显软化，180～185℃分解。其化学稳定性好，不燃烧，能与氯化橡胶或酚醛树脂混合，不易与天然橡胶混合。可溶于三氯甲烷、二氯乙烷、芳香烃、脂肪烃，不溶于酒精、乙醚和丙酮。

氢氯化橡胶胶粘剂典型配方：

氢氯化橡胶	100	氧化镁	0～20
硫黄	20～80	氧化铅	0～20
胺类促进剂	2～10	溶剂	适量
二丁酯	25～100		

氢氯化橡胶具有热塑性，是橡胶与钢、铜、黄铜及铝等材料的良好胶粘剂。特点是用法简便，粘合力高，尤其是耐盐水性好，适用于防震制品。若在氢氯化橡胶中配合氯丁橡胶，能进一步提高橡胶与金属的粘合强度。

3．氯化橡胶胶粘剂

氯化橡胶溶解于适当的溶剂中即为胶粘剂。氯化橡胶是天然橡胶溶解于四氯化碳中，通入氯气反应并经后处理而制得。它是白色或黄白色无嗅、无味、无毒的粉状物，相对密度1.5～1.7，软化点65～75℃，超过130℃时分解，含氯量63～64%。常用的溶剂为甲苯和氯乙烷。

氯化橡胶胶粘剂主要用于极性橡胶（氯丁橡胶和丁腈橡胶等）与金属（钢、铝、铁、锌和镁）的粘合，由于其耐水及海水性能极佳，也可用作表面保护涂料。

氯化橡胶胶粘剂中配入卤化聚烯烃，可显著提高粘合强度，并能成功地应用于天然橡胶与金属的粘合。配入异氰酸酯胶粘剂，也能进一步提高橡胶与金属的粘合强度。

氯化橡胶25份、二氯乙烷75份配成的氯化橡胶胶粘剂，用于氯丁橡胶胶料与20*钢粘合，剥离强度达4.9kN/m，扯离强度达2.65MPa。

氯化橡胶胶粘剂与列克纳胶粘剂按下列并用比制得氯化橡胶/列克纳胶粘剂：

25%氯化橡胶胶粘剂　2份　　20%列克纳胶粘剂　1份

用于氯丁橡胶胶料与20*钢的粘合，剥离强度可达7.84～17.05kN/m。用于天然橡胶/氯丁橡胶（1:1）与20*钢的粘合也有良好的剥离强度（5.88～20.38kN/m）。

氯化橡胶胶粘剂和氯化橡胶/列克纳胶粘剂的缺点是初粘性不佳，不易成型。

用氯化橡胶/列克纳胶粘剂作金属底层胶粘剂，在底层胶上面再涂一层氯丁橡胶/列克纳胶粘剂作过渡层，则可提高初粘性，有利于橡胶胶料包覆、成型，改善工艺性能。

配制氯丁橡胶/列克纳胶粘剂时应先配制20%的氯丁橡胶胶粘剂，配方如下：

通用氯丁橡胶	100	氧化镁	4
氧化锌	5	二氯乙烷	444
防老剂D	2		

将20%氯丁橡胶胶粘剂10份与1份20%的列克纳胶粘剂充分混合均匀即为氯丁橡胶/列克纳胶粘剂。此胶粘剂在室温下容易自硫，25℃下使用寿命仅5小时左右，因此要随配随用。其粘合工艺如下：

① 20*钢表面用2*砂布打磨或喷砂，用溶剂清洗；

② 第一次涂氯化橡胶/列克纳胶粘剂作底胶，室温干燥40分钟以上，第二次涂 氯 丁橡胶/列克纳胶粘剂作过渡层，然后在室温下干燥20～40分钟，贴上橡胶胶料层。

③ 贴好后在模具内硫化，硫化温度对粘合强度的影响见表11-7。

氯化橡胶/列克纳和氯丁橡胶/列克纳胶粘剂对几种橡胶与20*钢的粘合强度见表11-8。

氯化橡胶/列克纳、氯丁橡胶/列克纳胶粘剂对几种金属材料与氯丁橡胶的粘合强度见表11-9。

表 11-7 氯化橡胶/列克纳、氯丁橡胶/列克纳胶粘剂粘合氯丁橡胶与20*钢，硫化温度对粘合强度的影响

硫化条件	剥离强度，kN/m	备注	硫化条件	剥离强度，kN/m	备　注
153℃×30min	4.86	橡胶内聚破坏	120℃×30min	5.96	橡胶内聚破坏
143℃×30min	5.29	橡胶内聚破坏	80℃×60min	4.98	在二层胶粘剂之间剥开
134℃×30min	4.94	橡胶内聚破坏			

表 11-8 几种橡胶与20*钢的粘合强度

胶　种	剥离强度，kN/m	备注	胶　种	剥离强度，kN/m	备注
天然橡胶	3.61		丁基橡胶(301)	3.72	
天然橡胶/氯丁橡胶(1:1)	11.76～23.52	试片断	丁腈橡胶-40	9.41以上	试片断
氯丁橡胶	11.76以上	橡胶扯开			

表 11-9 几种金属材料与氯丁橡胶的粘合强度

粘合材料	剥离强度，kN/m	备　注	粘合材料	剥离强度，kN/m	备　注
不锈钢	10.19以上	橡胶内聚破坏	20*钢	11.76以上	橡胶内聚破坏
铸铝	5.41	橡胶内聚破坏	镀锌钢板	8.39	橡胶内聚破坏

氯化橡胶/列克纳、氯丁橡胶/列克纳胶粘剂具有良好的耐水、耐硅油性能（以氯丁橡胶与不锈钢粘合为例）（见表11-10）。

表 11-10 胶粘剂的耐水、耐硅油性能

介　质	浸渍条件	剥离强度，kN/m	备　注
有机硅油	浸渍前	10.27	橡胶内聚破坏
	浸渍280天	10.27	橡胶内聚破坏
自来水和海水	浸渍前	10.27	橡胶内聚破坏
	浸渍自来水240天后再浸海水40天	10.27	橡胶内聚破坏

当氯化橡胶胶粘剂用于丁腈橡胶与金属粘合时，最好是在氯化橡胶胶粘剂与丁腈橡胶之间加涂一层丁腈橡胶胶粘剂，其配方如下：

丁腈橡胶	100	二丁酯	10
氧化锌	5	酚醛树脂	50
硬脂酸	0.5	促进剂DM	1.5
硫黄	6	促进剂H	2
锌钡白	15		

胶料与溶剂之比（重量）：胶料/甲苯/丙酮＝1/2/0.5。

4．酚醛树脂胶粘剂

早在40年代就已发现可溶于醇和酮的热反应性酚醛树脂，对丁腈橡胶和金属有良好的粘合作用，类似的胶粘剂可用来使橡胶与普通钢、不锈钢、黄铜、铝等相粘合。

酚醛树脂胶粘剂的组成如下：

线型酚醛树脂	100	促进剂H	10
丙酮	158	乙醇	237

胶粘剂的配制是将树脂和促进剂H分别按配方比例用丙酮和乙醇溶解，使用时再混合均匀。在清洁的金属表面上涂刷一层（小件零件如油封骨架可采用浸渍法处理）胶粘剂，干燥后粘贴胶片，最后硫化。

应用此种树脂液的关键在于正确选用适量的树脂固化剂。实验表明，只有树脂的固化速度与橡胶的硫化速度相适度时，橡胶与金属的粘合强度才最佳（见表11-11）。

表 11-11　不同固化剂用量对丁腈橡胶与钢粘合强度的影响

促进剂H用量，份	剥离强度，kN/m	备　注
0	＜0.78	粘附破坏
10	17.3～18.8	橡胶内聚破坏
20	3.1～5.9	大部分粘附破坏

胶料配方：

丁腈橡胶-26	100	氧化锌	5
硫黄	2	硬脂酸	1
促进剂M	1.5	中超耐磨炉黑	50
促进剂D	0.5	二丁酯	3

硫化条件：150℃×10min。

由表11-11可知，无固化剂时，不能使线型酚醛树脂交联固化，也不能与橡胶起共硫化作用，粘合强度极差。固化剂用量过多，树脂交联固化速度大大超过橡胶硫化速度，两者不能共硫化，所以粘合强度下降。

5．丁腈酚醛胶粘剂

丁腈酚醛胶粘剂通常是由高丙烯腈含量的丁腈橡胶、酚醛树脂、配合剂和溶剂所组成。优点是耐热、耐油、粘合力强、弹性好；缺点是初粘性差，结晶速度慢。

胶粘剂配方：

（1）甲组分　丁腈橡胶-40　100；白炭黑10；喷雾炭黑20；多聚甲醛20；乙酸乙酯1000。

（2）乙组分　酚醛树脂100；无水乙醇70。

使用时配比（重量）为甲/乙＝4/1。

粘合胶料配方：

丁腈橡胶-40	100	古马隆	6
氧化锌	5	松焦油	4.3
氧化镁	3	二丁酯	5.75
硬脂酸	2	高耐磨炉黑	30
促进剂TMTD	3.75	油炉黑	20
防老剂A	2	碳酸钙	37.2
防老剂D	2	石墨粉	30

粘合强度见表11-12。

表 11-12 丁腈酚醛胶粘剂的粘合强度

粘合材料	剥离强度，kN/m	扯离强度，MPa	剪切强度，MPa	备　注
丁腈橡胶与金属	10.6	11.9	7.7	橡胶内聚破坏

6．有机硅偶联剂

在特种橡胶和金属的粘合中，有机硅偶联剂常用作金属表面的处理剂和胶料的直接粘合增粘剂，通过它们使橡胶和金属达到牢固的化学结合。其粘合界面具有耐热、耐水、耐多种介质、耐疲劳、抗震动等优良性能。常用的偶联剂有二类：

一类通式为 $RSi(OR'')_3$，式中R为$-CH_3$，$-CH=CH_2$，$-CH_2-CH=CH_2$，$-CH_2CH_2CH_2NH_2$等；R″为$-OCH_3$，$-OC_2H_5$。主要品种有乙烯基三乙氧基硅烷，γ-氨丙基三乙氧基硅烷，乙烯基三乙氧甲氧基硅烷，γ-环氧丙基醚丙基三甲氧基硅烷等。这些偶联剂都含有三个水解基团$-OCH_3$或$-OC_2H_5$，在反应中先水解生成硅醇，由于硅醇不稳定，极易与无机物或金属表面的-OH基结合脱水，从而与无机物或金属偶联起来；偶联剂的有机基团与特定的有机物发生化学作用，因而使有机物与无机物或金属偶联在一起。这类水解型偶联剂的水解基只能与无机物或金属结合，对有机物不能偶联，因此不能解决有机物与有机物的偶联；另外它们的有机基团R只能与特定的有机物连接，如γ-氨丙基三乙氧基硅烷能与环氧树脂、酚醛树脂结合，对聚烯烃、硅橡胶等难以结合。

另一类通式为$R_nSi(OOR')_{4-n}$，式中R为$-CH_3$，$-CH=CH_2$，$-CH_2-CH=CH_2$等；R′为叔烷基、枯基等；$n=0\sim3$。主要品种有甲基三叔丁基过氧化硅烷，乙烯基三叔丁基过氧化硅烷，丙烯基三叔丁基过氧化硅烷。这类偶联剂与前一类的作用机理不同，它们是靠热分解产生游离基来结合，不仅可使有机物与金属或无机物进行偶联，而且也可使两种相同或不相同的有机物进行偶联；而且对硅橡胶、烯烃类橡胶等也能进行很好的偶联。由于生成游离基，因此反应快、结合牢固，故有“万能”胶粘剂之称。

（1）氟橡胶与金属的粘合　氟橡胶中由于有氟元素存在，很难与金属粘合牢固。采用γ-氨丙基三乙氧基硅烷1%工业酒精溶液处理金属铝或钢表面，则能使它们牢固粘合（但对铜的粘合较差），所得的粘合件能耐200℃高温及大部分介质。粘合工艺如下。

a．金属表面处理　喷砂，用汽油、丙酮清洗，涂一遍处理剂，室温露置30分钟。

b．硫化条件　一段：151±2℃×30min，压力11.76MPa；二段：室温$\xrightarrow{2h}$100℃$\xrightarrow{2h}$150℃$\xrightarrow{\text{每小时升10℃}}$200℃×3小时。

（2）乙烯基硅橡胶与45#钢的粘合

a．胶料　乙烯基硅橡胶用开放式炼胶机按常规方法混炼，加有高抗撕白炭黑、Y型氧

化铁、用DCP交联，硬度为70±5（邵氏）。

b．被粘金属　45*钢喷砂或砂布打磨，溶剂清洗。

c．胶粘剂　乙烯基三叔丁基过氧化硅烷。

d．粘合工艺　在金属表面涂刷规定浓度的乙烯基三叔丁基过氧化硅烷的甲苯溶液，在鼓风恒温箱内干燥，共涂刷二遍。试件干燥后，贴合混炼胶，装模，在45吨平板硫化机上进行一段硫化（153℃×20min），脱模后再于鼓风烘箱内进行二段硫化（200℃×4小时，不包括升温3小时）。

e．粘合结果　当干燥温度，时间一定时，乙烯基三叔丁基过氧化硅烷浓度对粘合强度影响显著。浓度低于10%时，扯离强度在1.18MPa以下，界面全部粘附破坏；浓度在20%以上时，扯离强度在1.67MPa以上，界面大部分橡胶内聚破坏。乙烯基三叔丁基过氧化硅烷的浓度与干燥时间的关系为浓度高、时间长，当浓度20～40%以上，干燥温度在90～110℃，干燥时间30～40分钟时，粘合强度较高，可达1.96MPa以上。

7．硅橡胶胶粘剂

（1）胶粘剂配方：

甲基乙烯基硅橡胶	100	含氢硅油202*	2.5
白炭黑	30	2,5-二甲基-2,5-过氧化叔丁基已烷	0.5
氧化铁	2.5		
二苯基硅二醇	1.5		

（2）硅橡胶与钢辊芯的粘合　硅橡胶胶辊大多供高温下使用，因此胶层与辊芯粘合在高温下牢固与否决定胶辊的使用寿命，为此要求胶粘剂的耐温性高于胶料，且在高温下仍能保持足够的粘合强度。工艺方法是先将胶粘剂作底胶包覆，然后包面胶，模压。定型硫化条件为蒸汽压力0.39MPa×300min；烘箱二段硫化采用多阶逐步升温，120℃×120min，140℃×120min，160℃×240min，180℃×480min，200℃×480min。

（四）直接粘合法

直接粘合是把增粘剂直接均匀混入橡胶胶料中，当胶料在热硫化成型时橡胶就和金属产生牢固粘合的一种方法，此法工艺简便，效率高，粘合强度好，性能稳定，得到广泛的应用。

1．钴盐直接粘合体系

在天然橡胶中添加少量钴盐，可提高与镀铜钢丝的粘合性能，尤其是与镀锌钢丝的粘合，在直粘剂中是唯一的增粘剂。一系列的促进剂及各种常用钴盐的比较试验表明，采用环烷酸钴及促进剂DZ的体系粘合性能最佳。采用钴盐体系虽能改善初期粘合，但粘合水平随过硫化和老化而急剧下降，这种下降与胶料中钴盐用量有关，钴盐用量越多，胶料的老化性能越差。因此，在钴盐胶料配方中钴盐用量要控制，但是钴盐胶料老化性能的下降与铜丝和橡胶之间的粘合力的损失并不成正比关系。在钴盐体系中如并用少量氧化镁，能显著提高橡胶与镀铜钢丝的粘合强度，并改善附胶情况，老化后的粘合力也能大幅度提高（见表11-13）。

钴盐粘合体系虽有其缺点，但很多轮胎厂仍采用，试验证明钴离子能渗入到黄铜镀层中去，生成硫化钴并渗入铜的硫化物膜中，使硫与铜的反应速率减慢，抑制了配合剂的不利影响。由于钴盐的存在，减少了胶料中水分对黄铜和硫之间反应的促进作用。因此钴盐体系仍是一种很好的粘合体系。

2．间甲和间甲白（HRH）直接粘合体系

天然橡胶与镀铜金属直接粘合用的间甲和间甲白体系胶粘剂中，目前已不用促进剂H和

表 11-13　氧化镁对钴盐粘合性能的影响

配方 \ 编号	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
天然橡胶	100	100	80	80
丁苯橡胶1500	—	—	20	20
氧化锌	5	5	5	5
噻唑类促进剂	0.75	0.75	0.75	0.75
防老剂D	2	2	2	2
操作油	5	5	5	5
高耐磨炉黑	50	50	50	50
环烷酸钴	2	2	2	2
氧化镁	—	2	—	2
老化前抽出指数(148℃硫化30min)	100	98	76	80
老化后抽出指数(140℃老化150min)	51	97	38	71

间苯二酚了，这两者在加工过程中产生大量烟雾，严重污染环境，影响人体健康。现已研制了各种次甲基给予体及次甲基接受体直粘剂互相搭配的粘合体系来代替，在合理的调配下可获得满意的粘合效果。

（1）次甲基接受体型　RS为间苯二酚和硬脂酸2:1的预混物，外观为浅棕色片状，软化点60℃，通常与作为次甲基给予体的胶粘剂A或RH搭配使用。在此直粘胶料配方中，硬脂酸的用量应考虑扣除RS中的量。RS在混炼时应先加入，以保证分散均匀；RE为间苯二酚与乙醛的低分子量缩合物（摩尔比为1:0.5），外观为半透明琥珀状固体，软化点70℃左右，易分散于胶料中，对胶料有软化作用。通常也与胶粘剂A或RH搭配使用。

（2）次甲基给予体型　胶粘剂A为六羟甲基三聚氰胺醚化物，由三聚氰胺和甲醛作用后经醚化而成，产物系白色糊状物，在50℃左右可成流动体，易在胶料中分散，稍有软化作用，对硫化速度无明显影响。通常与RE或RS搭配使用，应在混炼后期，胶温不高于90℃条件下加入；RH为间苯二酚与六次甲基四胺1:1摩尔比的络合物。分子式为$C_6H_4(OH)_2 \cdot (CH_2)_6N_4$。外观为粉红色粉末，氮含量约为22%，在110℃以上热分解为间苯二酚、六次甲基四胺、氨和胺基酚醛树脂等。每摩尔络合物含6摩尔的次甲基，除与少量间苯二酚缩合外，剩余的可作为次甲基给予体，有促进胶料硫化的作用，故要适当调整促进剂品种及用量。RH通常与RS或RE搭配使用，也可单独使用。在环氧丁二烯聚合物或亚硝基化合物、异氰酸酯等活性物质的作用下，用RH有良好的粘合效果。RH应在混炼后期、胶温不高于90℃下加入，否则会因过早分解而失去粘合作用。

（3）RL　为间苯二酚和胶粘剂A 1:1并添加10%邻苯二甲酸二丁酯稀释剂的高粘度液体。由于它同时具有给予和接受次甲基功能，故不再需和其它直粘剂搭配。一般用量4～5份，配用15份白炭黑即可起良好的粘合作用。此法适用于没有密炼机的情况下，可使间苯二酚分散均匀。混炼时亦应在90℃以下胶温，与促进剂、硫黄等最后加入。

间甲白（白就是白炭黑）粘合体系能有效地提高橡胶与镀铜表面的初始粘合强度。国外在粘合胶料中普遍应用白炭黑。对白炭黑在粘合胶料中的作用，说法不一，一般认为白炭黑在橡胶与镀铜界面上起湿润作用，即在树脂、橡胶与镀铜金属之间提供活性基团，促进树脂与镀铜表面的粘合反应。有人认为白炭黑可调整树脂化反应的酸度，使之与硫化反应相协

调。也有人认为白炭黑的增粘作用在于能够有效地防止或减轻对粘合有害的水的湿效应。在炎热的雨季进行粘合胶料中加白炭黑与不加白炭黑对粘合值影响的试验，结果表明，使用很少量的白炭黑与不用白炭黑的粘合值有明显的差别，证明白炭黑对减轻湿效应，对镀铜金属粘合的影响效果显著。

由于我国的白炭黑未经造粒，混炼时飞扬严重、生热高、压延时冒烟，严重影响环境卫生和人体健康，胶料冷却后又易喷霜等，因此不受工厂欢迎。近年来国内已研制出不用白炭黑的间甲体系，其粘合强度也很理想。

间甲或间甲白体系的最大缺点是屈挠性能差；另外它是双组分或三组分体系，又必须防止树脂化反应过早，因此混炼工艺比较复杂；再则，RE树脂易吸潮，多种来源的水分可转移到橡胶-黄铜界面上，影响粘合值，水分浓度达到0.4%时，就对粘合有极明显的影响。

3．间甲钴和间甲白钴直接粘合体系

由于间甲白（间甲）粘合体系和钴盐粘合体系都对天然橡胶与镀铜金属的粘合有增粘作用，但又各有自己的缺点，因此考虑两个体系并用，使之扬长避短，更好地发挥它们的作用。国外对这种并用体系的试验，近来甚为活跃，据说两者可产生协同效应，粘合力比任何一种单用体系都高。国内也曾进行过研究，间甲钴和间甲白钴体系都获得较好的粘合结果。但由于组分多给混炼工艺带来麻烦。

4．三嗪类直接粘合体系

不同分子结构的均三嗪化合物是一种新型的单组分直接粘合胶粘剂。由于在分子结构上引入氨基和羟基苯氧基，因此对天然橡胶和各种合成橡胶与铜或铜合金有特别好的粘合强度。如英国ICI公司首先研究商品名为Vulcabond SW 的均三嗪胶粘剂，其代表物是2-氯-4-氨基-6（间羟基苯氧基）-均三嗪，他们认为SW适用于低硫高促进剂硫化体系，可改善胶料耐氧老化性，延长焦烧时间，减少喷硫等。试验结果表明应用SW可获得满意的静态粘合值；但硫黄用量不能太低，最佳用量为2.5～3.5份，促进剂用次磺酰胺类 NOBS 和 DZ，用量为0.7～1.1份，Vulcabond SW用1.5～2.0份。

国内研制的TAR与SW是同类产品，试验表明在天然橡胶与黄铜粘合中粘合性能不亚于间甲、间甲白、间甲白钴和钴盐等粘合体系，与SW相接近，且避免了次甲基给予体和接受体由于树脂化作用，使硫化胶硬度增加、疲劳性差的缺点。在丁腈橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶与黄铜的粘合中，其粘合性能达到甚至超过间甲白多组分粘合体系的粘合性能。除适用黄铜外还可以与45号钢和A_3钢进行粘合，其粘合性能也可以与多组分粘合体系相比。

无论TAR还是SW均系单组分，具有混炼工艺简单、容易分散、配合量不大、无需其它特殊添加剂等优点，因此在经济上更合理。

5．五硫化二磷直接粘合体系

在天然橡胶胶料中，高硫量配合下混入五硫化二磷可与铁进行直接粘合，解决实心轮胎和某些减震器及铁件橡胶制品的粘合质量问题，满足产品要求。

五硫化二磷粘合体系的粘合强度比硬质胶法高，且克服了硬质胶法耐热性差、脆性大、硫化时间长、工艺复杂等缺点。但此法胶料工艺性能差，极易焦烧，故硫黄、五氧化二磷混炼胶回炼时在低温下（35℃）小批量混入。此外，五硫化二磷及其胶料易吸潮而影响粘合强度，故应在阴凉干燥处贮存。

配方：

天然橡胶	100	硬脂酸	1

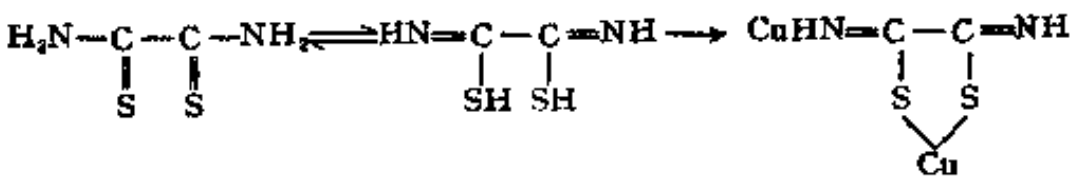
硫黄	8	消石灰	7
促进剂PX	1	防老剂D	2
促进剂M	0.5	乙炔炭黑	30
氧化锌	10	五硫化二磷	1.4
氢氧化钙	5		

硫化条件：151℃×40min。

粘合强度（扯离）：5.4MPa。

6. BLE直接粘合体系

BLE是丙酮和二苯胺的缩合物，可作为硫黄硫化体系的丁腈橡胶、氯丁橡胶和天然橡胶与镀铜金属直接粘合的胶粘剂。采用BLE直接粘合体系，粘合效果良好，使用寿命有较大提高，其原因有三：①硫黄与铜和橡胶形成牢固的化学键结合；②橡胶的极性；③BLE加入含有硫黄的胶料中，在加热情况下，能产生二硫代乙二胺等一类的物质及其异构体，在粘合界面与铜离子反应，生成牢固的“络合物”并促进橡胶键的化学活性而使之与镀铜金属粘合。其反应式如下：



BLE还是通用防老剂，其耐热、耐屈挠疲劳、耐候及耐臭氧老化性能良好。加入混炼胶中能改善胶料的流动性，对胶料的硫化速度影响不大，且成本低、使用方便、无毒害。缺点是有污染和迁移现象，不适用于白色或浅色制品。BLE直接粘合体系配方和粘合强度见表11-14。

表 11-14 BLE直接粘合体系配方和粘合强度

名称 \ 编号	1	2	3	4	5	6
丁腈橡胶-26	100	100	—	—	—	—
氯丁橡胶（通用）	—	—	100	100	100	—
天然橡胶（4号）	—	—	—	—	—	100
氧化锌	5	5	5	5	5	8
氧化镁	—	—	—	2	7	—
硫黄	2.5	2.5	2.5	1.5	1	4.5
促进剂M	1.2	1.2	1.5	1.2	1	1
防老剂BLE	2	2	3	3	3	2
硬脂酸	1	1	2	2	2	1
二丁酯	15	15	4	4	4	—
重[illegible]	—	—	6	6	6	—
半补强炉黑	30	55	35	35	35	55
高耐磨炉黑	—	—	20	20	20	—
陶土	40	40	42	42	42	40
白炭黑	2.5	—	—	—	—	—
与镀铜钢丝的粘合强度① kN/m	6.9以上	6.9以上	6.9以上	6.9以上	6.9以上	5.4

① 粘合强度在6.9kN/m以上者橡胶内聚破坏。

7. 氧化镁直接粘合体系

氧化镁是天然橡胶和镀铜钢丝有效而价廉的增粘剂，用氧化镁增粘有如下几个特点：①

在普通胶料中加入1.5～2.5份的氧化镁时，即使是在不同的硫黄和次磺酰胺用量的配合下，一般都能达到539N/根以上的抽出力，而且稳定；②附胶情况特别好，一般都能达到甲级附胶情况；③耐过硫和老化性能相当好。在100℃×12小时老化条件下其抽出力一般都能保持在441N/根以上，甚至在120℃×12小时的老化条件下，其抽出力保持率仍能达到80%以上。氧化镁和几种直接粘合体系的比较见表11-15。

表 11-15 氧化镁和几种直接粘合体系钢丝抽出力试验结果

胶料配方特征		不加钴盐和氧化镁				加2份钴盐				配加2.5份氧化镁				配加2份钴盐和2.5份氧化镁			
硫黄量份	次磺酰胺量，份	抽出力 N/根		附胶等级		抽出力 N/根		附胶等级		抽出力 N/根		附胶等级		抽出力 N/根		附胶等级	
		前	后	前	后	前	后	前	后	前	后	前	后	前	后	前	后
6.6	1.14	274	353	戊	戊	265	314	戊	戊	627	568	甲	甲	59.	657	甲	乙
4.4	1.28	382	372	丁	戊	372	284	丁	戊	598	519	甲	甲	559	451	甲	乙
3.0	0.90	225	245	戊	戊	266	216	戊	戊	568	441	甲	甲	608	519	甲	甲
4.4	0.52	176	235	戊	戊	216	255	戊	戊	637	539	甲	甲	617	519	甲	甲
6.6	0.66	157	225	戊	戊	245	274	戊	戊	666	568	甲	甲	637	608	甲	甲
5.0	0.90	167	216	戊	戊	216	274	戊	戊	598	539	甲	甲	588	510	甲	甲

注：1.表中的“前”，“后”是指老化前和老化后，老化条件为：100℃×12 h。
2.附胶等级分甲、乙、丙、丁、戊五级，其中甲级为全附胶，戊级为完全不附胶。

从表11-15中的试验结果可知，不加钴盐和氧化镁的胶料，其抽出力很低，附胶情况很差，老化后的抽出力也不佳，而且抽出力对硫黄和促进剂的变量十分敏感，只有在一定的硫黄和促进剂的配合下才能得到稍高的抽出力。当加入钴盐时，低促进剂用量胶料的抽出力有所提高，但高促进剂用量胶料的抽出力则反而有降低的倾向。当加入氧化镁时，则对各种不同硫量和促进剂量胶料的抽出力都有明显的提高，而且附胶情况极好，老化后的抽出力虽稍有下降，但仍能保持较高的水平。当在配方中同时加入钴盐和氧化镁时，虽然也可获得较高的抽出力和较好的附胶情况，但无论是老化前或老化后的抽出力都比单用氧化镁的低些。

从硫化胶的分析结果表明氧化镁具有抑制橡胶与硫黄发生交联反应的作用，从而使胶料保持有较高的游离硫量，因此这就能保证有充足的硫黄量与铜反应生成足够量的硫化亚铜，从而使粘合强度增加。虽然胶料的交联密度有较大降低，但是硫化胶仍具有较高的扯断强度，一般大于21.56MPa。因此，它仍能有较高的强度来抵挡抽出破坏力，从而获得较高的粘合强度。

8．有机硅偶联剂直接粘合体系

在橡胶与金属的粘合（尤其是特种橡胶与金属的粘合）中，有机硅偶联剂可直接混入胶料中作为增粘剂，通过加压热硫化使橡胶与金属粘合在一起。这种掺合法的作用机理被认为是偶联剂从胶料中“迁移”“扩散”到被粘合金属表面，然后与其作用。表11-16列出几种有机硅偶联剂对甲基乙烯基硅橡胶与金属粘合强度的影响。其中乙烯基三叔丁基过氧化硅烷(VTPS)是最常用的一种，它作为直接粘合的增粘剂时，粘合强度与混入胶料中的量有关(见表11-17)。

由表11-17可见VTPS用量为2～3份已具有足够的粘合强度。VTPS的粘合强度除与用量、胶料配方、被粘金属的品种有关外，还与硫化粘合时的压力、温度、时间、周围环境、金属表面清洁与否有密切的关系。压力可保证胶料与被粘物表面充分接触。硫化温度和时间

表 11-16 偶联剂品种对粘合强度的影响

单位：MPa(扯离强度)

偶联剂品种 \ 金属品种	镍	不锈钢
乙烯基三乙氧基硅烷	1.33（金属面不附胶）	—
乙烯基硅油	2.23（金属面部分附胶）	2.74（金属面部分附胶）
乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷	2.14（橡胶内聚破坏）	2.36（金属面不附胶）
γ-(2,3环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷	2.74（金属面部分附胶）	2.99（金属面不附胶）
乙烯基三叔丁基过氧化硅烷	3.28（橡胶内聚破坏）	3.21（橡胶内聚破坏）
甲基三叔丁基过氧化硅烷	2.74（橡胶内聚破坏）	1.86（金属面不附胶）
丙烯基三叔丁基过氧化硅烷	2.35（橡胶内聚破坏）	—

表 11-17 VTPS用量与粘合强度的关系

VTPS用量,重量份	剪切强度，MPa	备　注	VTPS用量,重量份	剪切强度，MPa	备　注
1	1.23	金属面部分附胶	3	3.98	橡胶内聚破坏
2	1.06～3.41	金属面部分附胶	5	3.18	橡胶内聚破坏

的选择以VTPS能充分分解产生粘合的游离基为原则。因此在一定的硫化时间里，一定的硫化温度范围内，温度高或时间长对粘合有利，通常采用151～162℃×15～25min效果较好。被粘合的金属表面需用砂布打磨，并且用溶剂清洗干净。环境的温度要低一些和尽量减少灰尘和其它杂物的污染，确保粘合质量。

VTPS对几种橡胶和金属的粘合强度见表11-18。粘合前，金属表面用砂布打磨，甲苯清洗，室温干燥。硫化条件为一段151℃×40min，二段$\xrightarrow[1h]{\text{升温}}$150℃×1h $\xrightarrow[1h]{\text{升温}}$200℃×6h。

表 11-18 VTPS对几种橡胶和金属的粘合强度

被粘材料	剪切强度，MPa	扯离强度，MPa	被粘材料	剪切强度，MPa	扯离强度，MPa
硅橡胶与不锈钢	4.6	—	乙丙橡胶与碳钢	—	2.5～4.9
硅氟橡胶与不锈钢	3.1	—	乙丙橡胶与黄铜	—	5.1
乙丙橡胶与不锈钢	14.7	—	乙丙橡胶与铝合金	—	4.6

此外VTPS有良好的耐热老化性能。粘合硅橡胶与不锈钢，老化前剪切强度为4.17MPa，经200℃×48h老化后为4.02MPa。

六、硫化橡胶与金属的粘合

硫化橡胶与金属的粘合在许多工业领域中有着广泛的应用，如航天、航空、轻纺、电子、电视、无线电、机械、电机等。尽管其粘合强度不如未硫化橡胶理想，但其工艺简便，不需要设备就能解决未硫化橡胶热硫化粘合不能解决的难题。

硫化橡胶与金属的粘合分冷粘和热粘两种，其中冷粘是常见的。所谓冷粘就是在室温条件下进行的粘合；热粘就是在加热条件下进行的粘合。无论冷粘或是热粘，胶粘剂都是不可缺，

少的物质，用户可根据需要在市场出售的许多品种中进行挑选。如果是冷粘就必须选用室温下能硫化（硬化）的单组分或双组分胶粘剂。若是热粘可选用单组分或双组分的室温或加温硫化的胶粘剂，硫化温度应根据硫化橡胶所能承受的限度并选用与硫化温度相匹配的胶粘剂。胶粘剂最好是无溶剂型的，但实际上大多都是某种溶剂配制而成的溶液，其中的溶剂对硫化橡胶或多或少都有些影响，为了克服这一弊病，胶粘剂涂刷后都必须进行晾干，让胶粘剂中的溶剂充分挥发干净。常用的胶粘剂有氯丁-酚醛、丁腈-酚醛、有机硅、丁腈-环氧、丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯等，其中氯丁-酚醛有万能胶之称。

硫化橡胶与金属粘合的工艺过程为：①硫化橡胶需用砂布、砂轮或钢皮擦打磨，溶剂清洗，环化，氧化，异氰酸酯等任一种方法进行表面处理，也可以采用几种方法并用处理；金属表面一般可采用打磨或喷砂后溶剂清洗，也可化学处理或阳极化处理。②经处理干燥过的表面应尽快涂刷胶粘剂，晾干（防止干固）、贴合、辊压或加上一定的压力，进行室温或高温硫化，硫化时间取决于所选用的胶粘剂。

1．氯丁-酚醛胶粘剂

氯丁-酚醛胶粘剂主要用于硫化橡胶与金属的冷粘合，其通用配方为：

氯丁橡胶	100	防老剂D	2
氧化锌	5	烷基酚醛树脂	45
氧化镁	4	甲苯	适量

氯丁橡胶多用粘结型的LDJ-240，也可用LDJ-231或二者并用。它们的粘合性能和稳定性能都较好。烷基酚醛树脂可改善胶粘剂对硫化橡胶与金属的粘合强度、耐热性和粘度，如果将树脂、氧化镁、少量水进行预反应，然后再加入胶粘剂中，胶粘剂的性能更好。

氯丁-酚醛胶粘剂具有结晶速度快、初粘力好，粘合后1～2小时即可获得较高的粘合强度，且耐热、耐化学药品、耐水、耐日光和臭氧老化。粘合硫化橡胶与金属的性能见表11-19～表11-22。

2．丁腈-酚醛胶粘剂

用于硫化丁腈橡胶与金属的冷粘。常用丁腈橡胶-40和活性较大的间苯二酚甲醛树脂为

表 11-19　氯丁-酚醛对几种硫化橡胶与铝合金的粘合强度(25℃×72 h)

被粘材料 / 粘合强度	丁腈-18与铝合金	丁腈-40与铝合金	天然橡胶与铝合金	氯丁橡胶、丁腈-18并用胶与铝合金	聚硫橡胶、丁腈-18、丁腈-26并用胶与铝合金
剥离强度，kN/m	3.5	2.74	>2.65	2.82	3.14
扯离强度，MPa	>1.37	>1.37	>1.37	—	—

表 11-20　氯丁-酚醛对硫化丁腈橡胶-18与铝合金粘合耐老化性能

老化条件 / 粘合强度	老化前	100℃×48h老化后	100℃×96h老化后
剥离强度，kN/m	3.53	4.12	4.70

表 11-21　氯丁-酚醛对硫化丁腈橡胶-18与铝合金粘合后耐介质性能

耐介质条件 / 粘合强度	起　始	浸红油24h	浸水24h	浸工业酒精24h	浸2号航空煤油24h
剥离强度，kN/m	3.53	3.72	3.33	3.92	2.82

主要原料加入硫化剂多聚甲醛，这种体系在室温下就能较快硫化，使橡胶与金属能牢固地粘合。为了能较长时间地贮存和运输不致硫化结块，通常分为甲、乙两个组分，分别包装。粘合强度见表11-23。

表 11-22 氯丁-酚醛对几种硫化橡胶与铝合金粘合耐低温性能

单位：MPa(扯离强度)

被粘材料 测试温度	硫化丁腈橡胶-18与铝合金	硫化丁腈橡胶-40与铝合金	硫化天然橡胶与铝合金
室温	1.83	1.33	1.72
−60℃	3.92	6.45	1.67

表 11-23 丁腈-酚醛胶粘剂粘合强度

被粘材料	粘合条件	剥离强度，kN/m
硫化丁腈橡胶与钢	23℃×48h	>4.70
	23℃×72h	>4.70

3．有机硅胶粘剂

用于硫化硅橡胶与金属的冷粘，胶粘剂的配方：

甲组分：107硅橡胶 100；白炭黑 20；氧化铁 2；钛白粉 4；结构控制剂 4。

乙组分：有机硅烷 7；硼正丁酯 3；钛酸正丁酯 3；二月桂酸二丁基锡 2。

胶粘剂的活性期为（20℃，相对湿度65%）40分钟，若需延长活性期，可减少二月桂酸二丁基锡的用量，当用量减少到1份时，活性期可延长到80分钟，但用量不得少于1份，否则粘合性能降低，二月桂酸二丁基锡用量过多会使高温下的解聚增加。

硫化硅橡胶与金属粘合前需先在粘合表面涂一薄层处理剂，其制法如下：甲基三乙氧基硅烷 30；正硅酸乙酯 50；硼酸 0.4，放入装有回流冷凝管的三角烧瓶中，在150～160℃下回流6小时，冷却后过滤，配成50%的丙酮溶液。

涂表面处理剂后，室温放置1～2小时，然后涂一层有机硅胶粘剂，厚度0.2～0.3mm，室温下放置10～30分钟，待略粘手时，即可贴上硫化硅橡胶，如橡胶板，则可用辊子来回滚动压紧，使粘合密实。室温放置三天，即可获得足够的粘合强度（见表11-24）。

表 11-24 硫化硅橡胶与铝合金的粘合强度

测试温度，℃	−55	室温	100	150	200
扯离强度，MPa	1.61	1.57～2.06	1.09	0.78～0.88	0.39～0.49
备　注	橡胶内聚破坏	橡胶内聚破坏	橡胶内聚破坏	胶粘剂内聚破坏	胶粘剂内聚破坏

第三节　橡胶与纤维织物的粘合

橡胶与织物的粘合力是许多橡胶制品的一项主要物理机械性能，在很大程度上影响着制品的质量水平和使用寿命。尤其是化学纤维应用以来，采用通常的胶料配方和工艺不能使化学纤维与橡胶的粘合力达到制品的使用要求，所以如何进一步提高粘合力便成了一个关键问

题。

通常提高粘合力有两种方法。其一是采用间接粘合法，此法是在纤维织物粘合前，表面先浸或涂一种胶粘剂，然后再与橡胶硫化粘合；其二是采用直接粘合法，此法是从提高胶料本身的粘合力着手，如在胶料中直接加入增粘剂等。目前两法均在轮胎、翻胎、输送带、传动带、胶管、胶布、胶鞋等制品中得到应用。

采用间接法有助于橡胶与纤维织物的粘合，但此法还存在一些缺点，在使用上有局限性，如可能因浸渍程度不易均匀而导致粘合力的不均一，浸过的帘布发硬，工艺繁琐，设备投资费用大，成本较高，不适宜厚织物，轮胎帘线的端点露白，翻胎露线等。然而直接粘合法不必借助于胶浆、胶粘剂等中间层，而直接在胶料中加入如RS/RH、RS/粘合剂A、RE/粘合剂A、RE/RH等，通过硫化使橡胶与织物形成牢固的粘合，此法由于织物不需要预浸渍，故工艺简单，而且帘布柔软，成型效率高，粘合水平与间接法相近。

一、间接粘合法

（一）纤维织物的浸胶作用

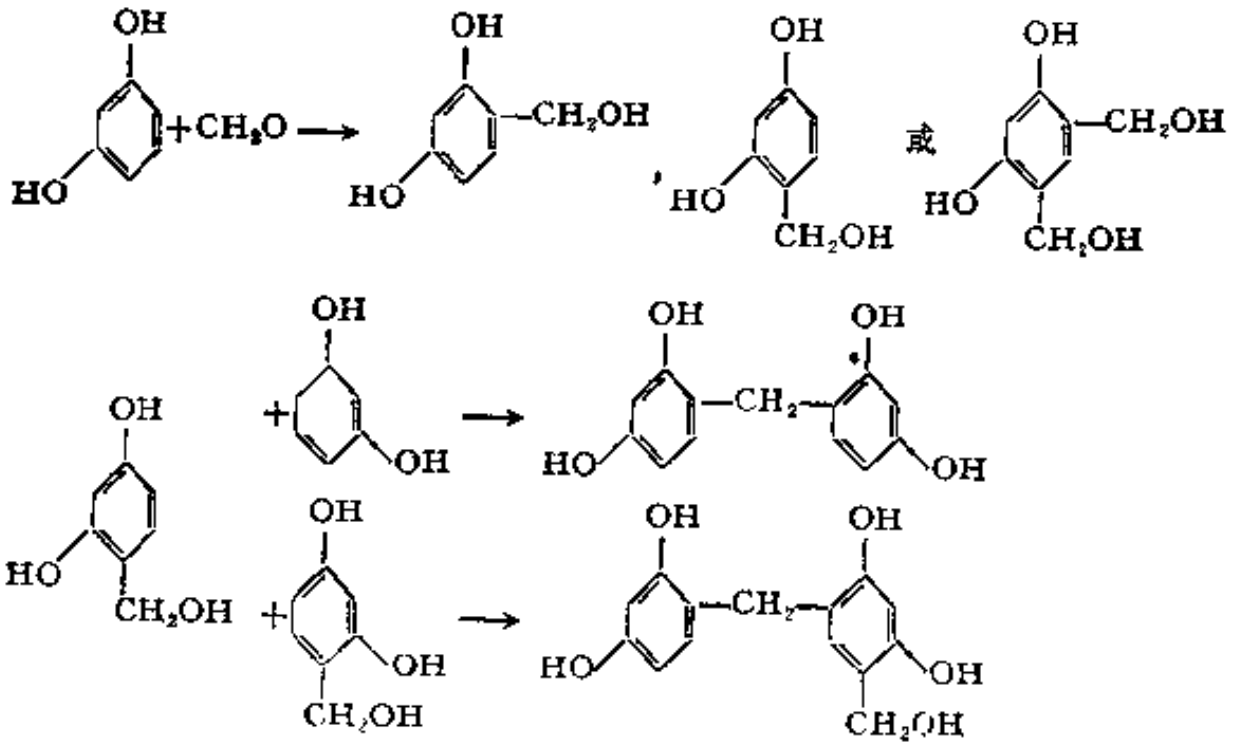
为了提高橡胶与纤维织物间的粘合力，在实际应用中通常织物在压延挂胶前要进行浸胶。如帘线浸胶后，除了加强了帘线-浸胶层-橡胶之间的附着力外，同时增加了帘线纤维间的附着力，使帘线在动态疲劳下不易松动和摩擦，降低了橡胶的疲劳生热，因而能显著提高产品的使用寿命。

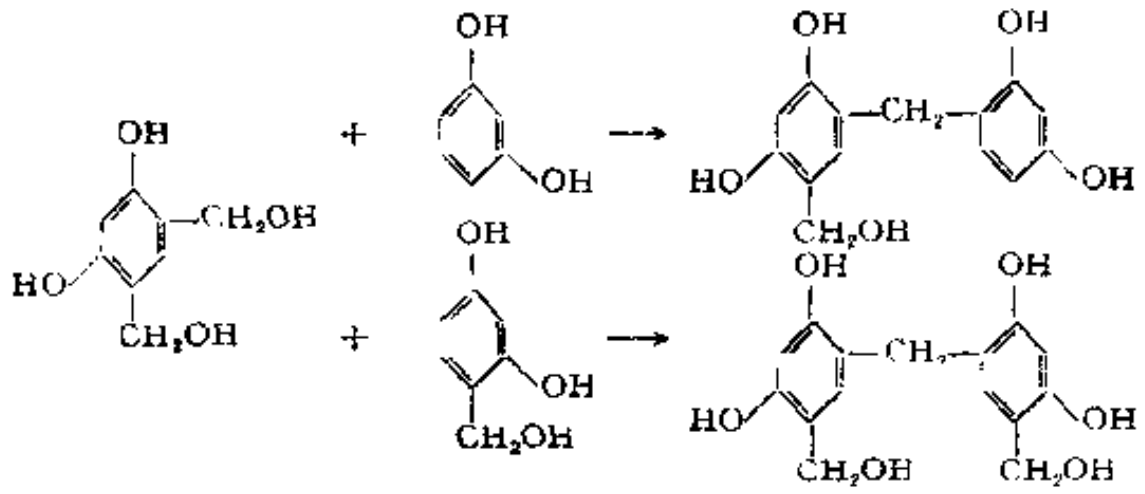
（二）RFL浸液与纤维、橡胶的作用机理

在RFL浸液的组成中，RF(间苯二酚-甲醛)属于直接粘合剂，L(胶乳)对粘合膜提供柔性。这种具有高度表面活性的酚醛树脂，被吸附在胶乳表面上，同时也被织物表面所吸附。在尼龙和人造丝中，RF组分中的酚基和人造丝纤维素六节环的羟基或酚基和尼龙的羧基或仲胺基之间产生牢固的化学键和氢键，产生粘合作用。同时，间苯二酚-甲醛还可形成网体结构，对粘合层起补强作用。另外，胶乳中的橡胶成分，一方面和间苯二酚-甲醛起反应，另一方面还与被粘胶料发生共硫化作用而提高粘合效果。整个反应过程是间苯二酚和甲醛首先形成含羟甲基的低聚酚醛缩合物（甲阶酚醛树脂），然后这种缩合物和纤维素或尼龙分子、橡胶分子反应，同时缩合物本身进一步树脂化。这三个反应过程如下。

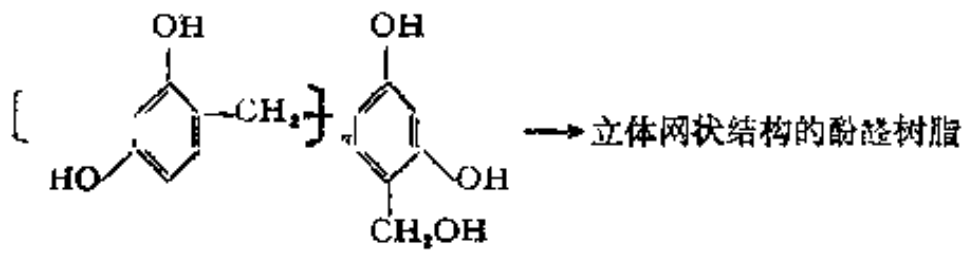
1．间苯二酚与甲醛反应

在碱性催化剂作用下，间苯二酚和甲醛缩合形成分子量较低的含羟甲基的缩合物：





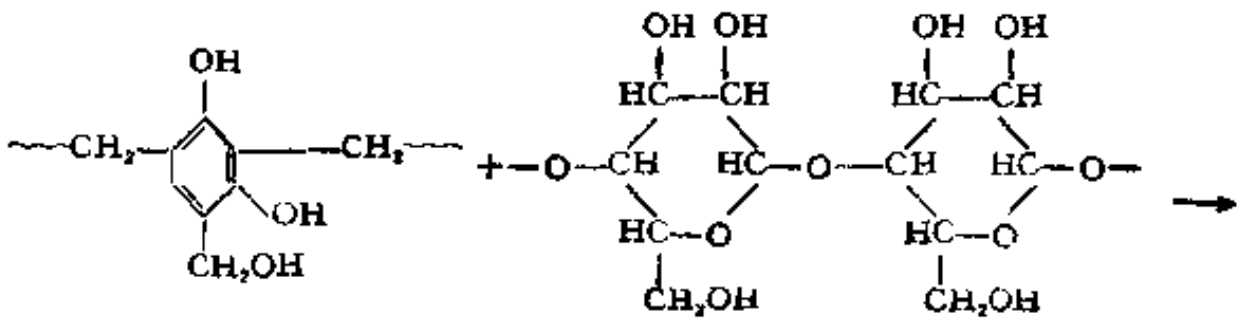
以上各中间体在有更多的次甲基给予体时，加热可进一步缩合，成为立体网状结构的树脂：



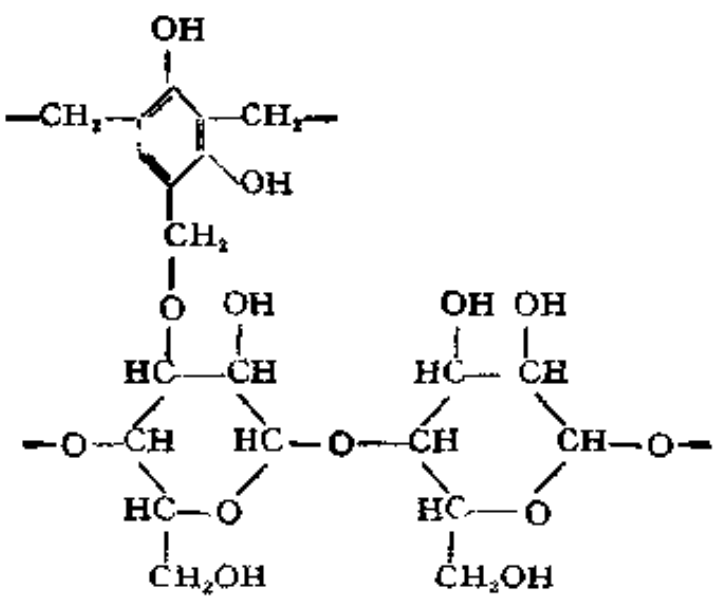
当 $n \leqslant 5 \sim 6$时，缩合物仍可溶解。

2. 间苯二酚甲醛树脂与人造丝（纤维素）反应

人造丝是一种再生纤维素，每个天然纤维素分子有500个纤维素单体，纺丝后降解到150～200个单体。经X射线衍射方法测定，每个单体长约1.028nm，共有6个—OH基。由于纤维素分子中含有—OH基团的数量很高，所以能导致良好的粘合效果。间二苯树脂和纤维素的粘合是树脂中—CH_2OH基团与纤维素中—OH基团之间共价键合的结果。

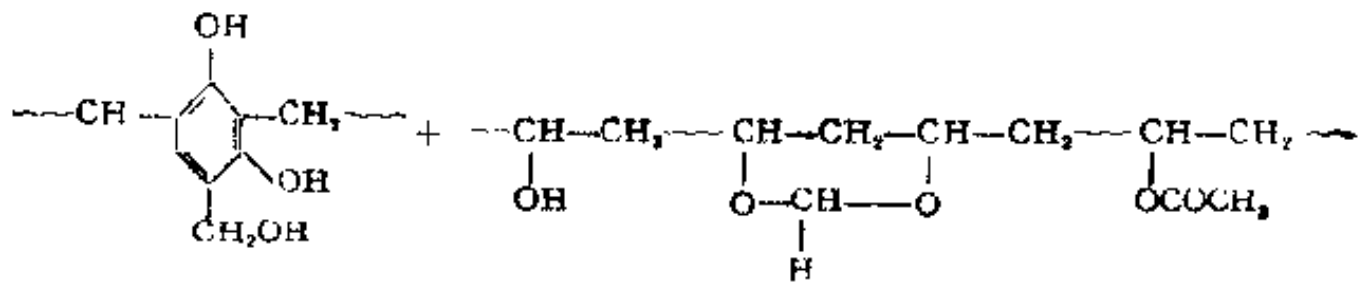


RF树脂

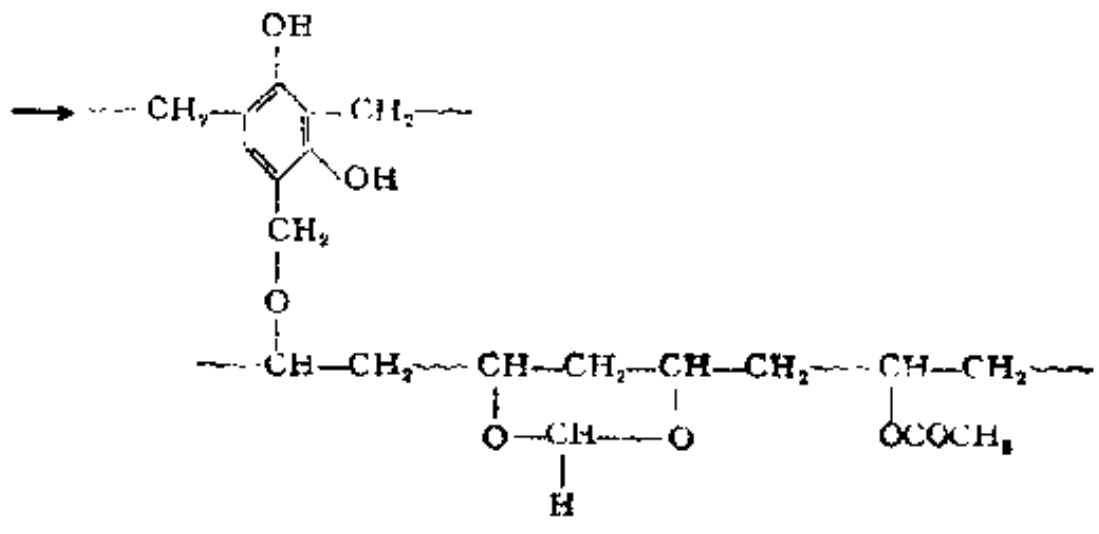


3. 间苯二酚甲醛树脂与维尼纶纤维的反应

维尼纶是由聚乙烯醇和甲醛进行缩合反应而制，虽缩醛度很高，但其中仍有一定数量的羟基未被甲醛反应。因此，维尼纶分子中的羟基团与间苯二酚甲醛树脂中的羟甲基缩合形成牢固的化学键。

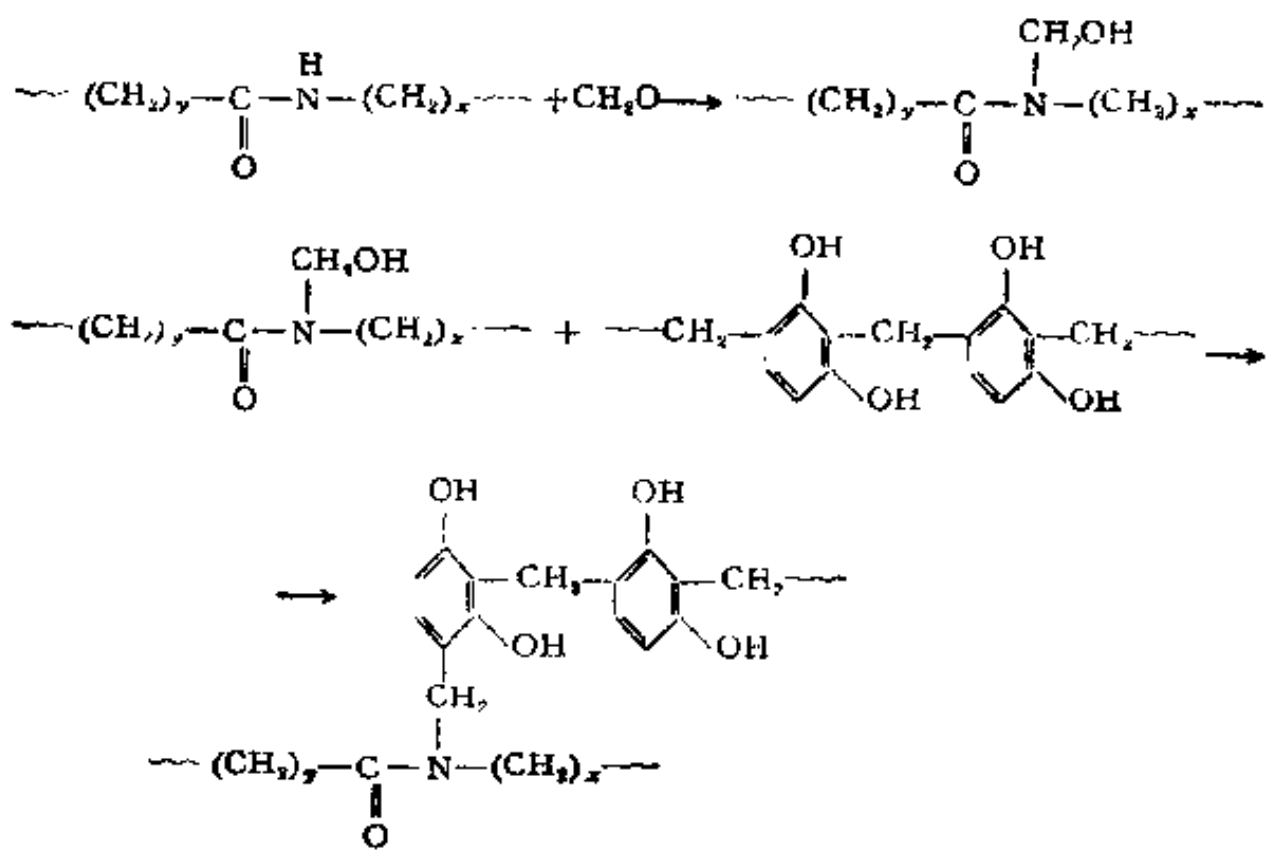


RF树脂　　聚乙烯醇缩甲醛



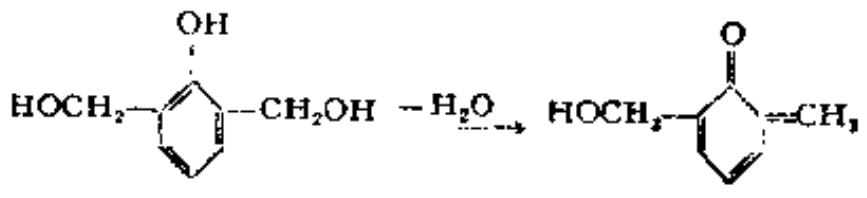
4. 间苯二酚甲醛树脂与尼龙纤维反应

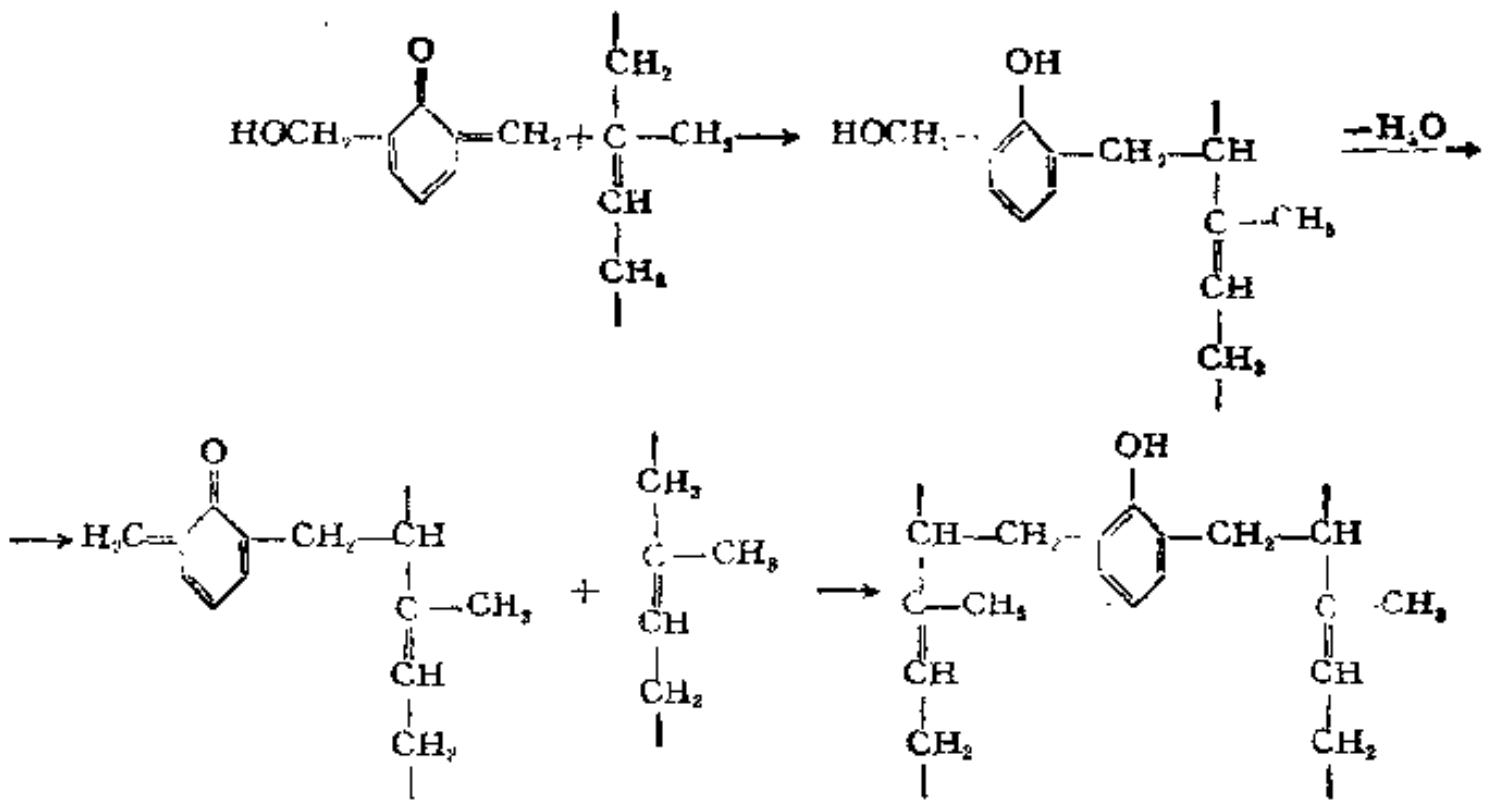
这一粘合体系是通过浸渍液中的游离醛与尼龙分子中的仲胺基反应生成羟甲基。这种羟甲基再与间苯二酚树脂反应生成亚甲基键。

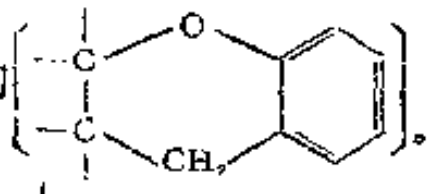


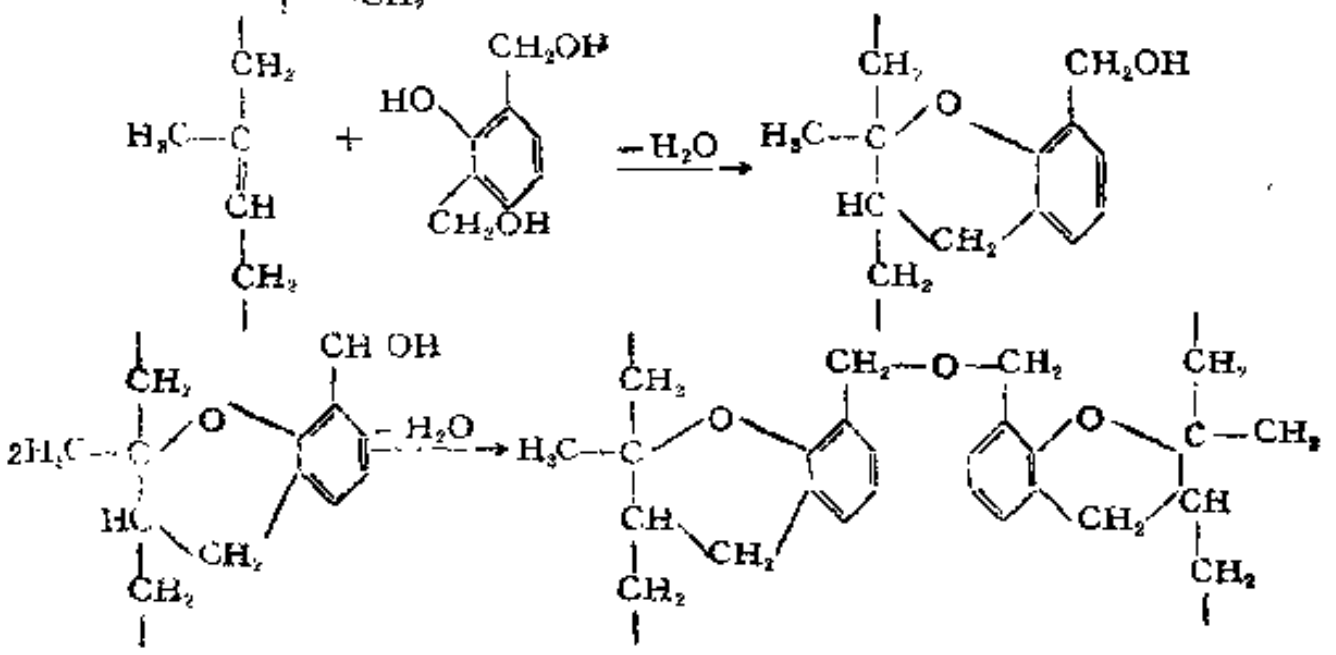
5. 间苯二酚甲醛树脂与橡胶反应

间苯二酚甲醛树脂可一端连接纤维分子，另一端连接橡胶分子 酚醛树脂与橡胶分子反应后的组成结构，至今还不十分清楚。早期研究认为，酚醛树脂中的酚醇对橡胶起硫化作用，它们之间的反应主要是酚醛树脂的羟甲基和橡胶中的 α 活泼氢的作用即Van der Meer亚甲基醌中间体反应机构。





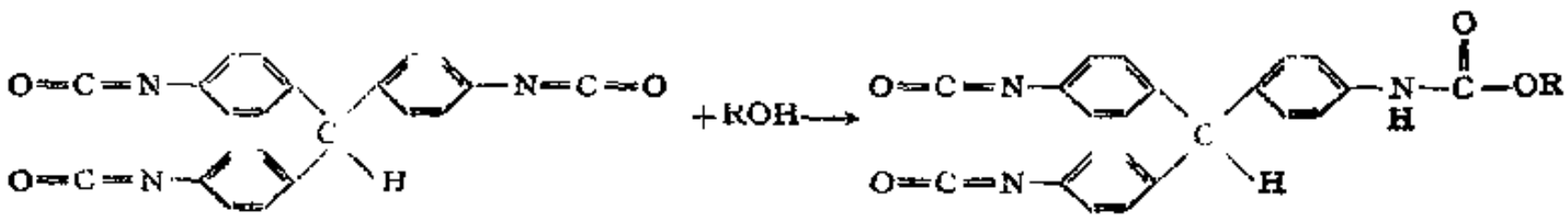
但也有人认为是酚醛树脂的醌式衍生物与不饱和化合物的双键发生作用，形成色满结构，即Hulzsh Greth氧杂萘满反应，即所谓“色满结构”的硫化理论。硫化胶结构的光谱分析证明，其中存在有色满结构  。



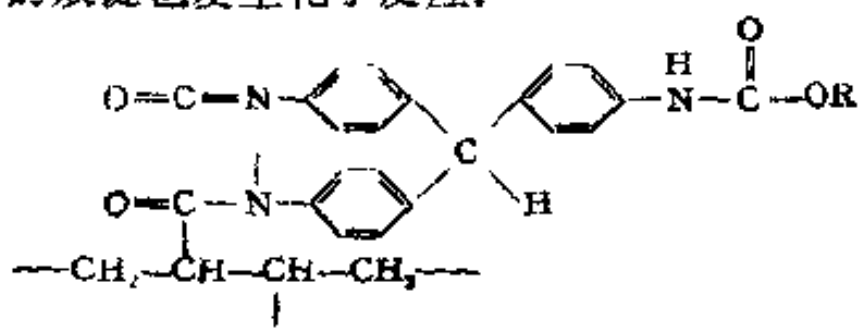
至于浸渍液中的胶乳，不仅和树脂进行物理掺合及上述两种反应，而且采用丁吡胶乳这种极性材料时，由于吡啶基的氮和相邻近的 α -次甲基相互极化，使氮也可以和树脂的羟基间形成氢键或和纤维分子产生偶极效应。

6。加入异氰酸酯浸渍液的作用

异氰酸酯与纤维素、橡胶都能起化学反应，它与纤维素的羟基有如下的反应：



反应产物与橡胶的双键也发生化学反应：



因而使两个粘合表面因浸渍组分交联成网状结构，显著提高了粘合力。

（三）影响粘合强度的因素

在RFL浸渍液组合中，影响粘合性能的因素有酚/醛配比、树脂生成条件和溶液pH值、胶乳类型及其对树脂的比例、催化剂组合以及浸渍液的固体总量等。

要获得人造丝的最优粘合，间苯二酚与甲醛的摩尔比应在1∶1.5到1∶2.5之间；对于尼龙则在1∶2到1∶3之间。尼龙之所以需要较高的甲醛量，是因为在尼龙帘线中，未起作用的酰胺基团要消耗额外的甲醛而生成羟甲基。

用于人造丝的乙烯基吡啶胶乳浸液，胶乳含量至少20～25%才能获得最好的静态粘合力。在使用苛刻的条件下，为改善粘合性能，可以使用含量更高的胶乳。含量为80～100%的乙烯基吡啶胶乳用作尼龙的浸渍液。

为了获得最优粘合性能，不同缩合度树脂的选用，要根据所用的胶乳以及粘合的织物而定。在一定的干燥焙烘条件下，由胶粘剂在织物中产生的粘合强度与所生成的树脂中每个间苯二酚交联点的平均数有密切关系。在织物浸渍后的各步操作中，树脂会进一步产生缩合反应，硫化是最后决定交联点的数目，即决定粘合强度的操作。

浸渍液的树脂缩合反应，不管是一段还是两段浸渍，都取决于碱的浓度、熟成时间及温度。要取得浸渍尼龙的最大粘合力，有必要针对所粘合的胶料作pH值的调整。

标准的人造丝及尼龙的轮胎帘线的浸渍附胶量为4～6%。人造丝标准帘线的干燥条件为150～170℃/2～3min。尼龙6、尼龙66以及其它聚酰胺纤维的静态粘合力，主要取决于RFL浸渍和干燥条件（时间和温度），并且在一定的浸渍时间内，粘合力开始随干燥温度快速上升，在聚酰胺的特性温度下达到峰值。尼龙66用含100%乙烯基吡啶胶乳的特殊RFL浸渍，在238℃/20s～200℃/120s的条件下干燥可以获得最优粘合力。尼龙6达到最佳粘合的温度要稍低些。为了防止帘线的膨胀，轮胎用尼龙帘布必须在浸渍后于高温下经过热伸张处理。通常，浸渍液中的RF在与胶乳相混之前尚未熟化，因此一般分两段处理，第一段是在150℃下进行干燥，第二段进行热伸张，这样就可以得到最优粘合。这种两段处理法操作时间长，因而浸渍液中的RF往往干燥过分，以致缩短帘布的使用寿命。

对于聚酯纤维织物不能用简单的RFL浸渍液达到与橡胶的粘合目的。这是与人造丝和尼龙所不同的。通常聚酯纤维织物需进行两次浸渍（双浸法），预处理一般是用环氧树脂、异氰酸酯（包括端基封闭的），这种预处理可由帘线生产厂进行，橡胶厂只需用一种简单的RFL浸渍液，在150～170℃下干燥后即可使用。后来又发展了单浸法，其优点是工艺简单。单浸法很多，有的是在原双浸体系上发展起来的，把两次浸渍并为一次；有的则采用了活性较大的浸液。为了提高聚酯纤维织物的耐疲劳和粘合性能，也需进行高温处理，处理温度一般控制在235～245℃。如采用250℃处理后的疲劳寿命比225℃的高10倍，粘合性能比246℃的高60%。

玻璃纤维织物，通常都经过“前处理”。所谓“前处理”就是生产玻璃纤维的工厂在拉丝（单丝）时经过一道有机硅烷表面处理剂处理工序，使纤维表面与有机硅烷的烷氧基通过水解缩合形成化学键结合，而硅烷的另一端则带有反应性的基团，能与RFL浸液中的酚醛树脂、橡胶产生交联作用，因此获得玻璃纤维织物与橡胶牢固的粘合。

维尼纶织物与橡胶的粘合力较好，仅次于棉织物，可采用处理人造丝用的浸渍液，但浓度应比人造丝低$\frac{1}{3}$～$\frac{1}{4}$。至于棉织物甚至不经任何处理就可挂胶，但棉帘布用RFL浸

渍后，单根耐疲劳性能可提高30～40%。

尽管轮胎工业对人造丝及尼龙的含水浸渍体系感兴趣，但是一般的橡胶制品通常还是使用有机溶剂体系，大多数是在异氰酸酯中添加多功能配合剂，配成橡胶的稀溶液用于浸渍或加进胶浆中作刮胶用。

二、直接粘合法

（一）直接粘合的机理

在直接粘合体系中，次甲基接受体和次甲基给予体搭配的相互作用与浸渍粘合相似，在热硫化过程中生成间苯二酚甲醛树脂（RF），使织物与橡胶之间形成化学键合；对于VTPS（乙烯基三叔丁基过氧化硅烷）则是由于热分解产生游离基使橡胶与织物之间形成化学键合，此外游离基对橡胶还能起硫化作用。

（二）直接粘合体系的组成对粘合性能的影响

橡胶与各种骨架材料粘合的好坏与胶料的配方和工艺条件有很大关系，如果对原生产配方和工艺条件不加改变，直接粘合体系效果不一定好。

1．生胶类型

实践表明，上述直接粘合体系对天然橡胶和大多数通用合成橡胶及其并用胶都适用，但粘合强度上有所不同。表11-25为各种橡胶对尼龙白坯帆布粘合力的影响。此外，还发现天然橡胶与顺丁橡胶并用后，对尼龙帘线的H抽出力均有所提高（见表11-26）。这主要是由于胶料中并用合成橡胶后，延迟了焦烧速度和硫化速度，在同样硫化条件下，对帘线的粘合强度随合成橡胶并用比例的增加而增高。

表 11-25　各种橡胶对尼龙白坯帆布的粘合力

聚合物	剥离强度，kN/m		聚合物	剥离强度，kN/m	
	不加HRH	加HRH		不加HRH	加HRH
天然橡胶	0.24～0.43	5.49	天然橡胶/氯丁橡胶（通用）70/30	—	6.59
丁腈橡胶	0.63	8.16	异戊橡胶/顺丁橡胶 70/30	—	5.96
氯丁橡胶（通用）	0.39～0.59	6.08	丁腈橡胶/聚氯乙烯 70/30	—	7.88
三元乙丙橡胶	0.24～0.35	6.39			

表 11-26　并用合成橡胶的增粘作用

生胶并用比例	天然橡胶	100	80	70	60	60
	顺丁橡胶	—	20	30	40	25
	丁苯橡胶	—	—	—	—	15
H抽出力，N/根	老化前	117.6	133.3	151.9	148.0	149.9
	老化后	137.2	120.5	153.9	152.9	137.2

配方：RE　4；RH　4；氧化锌　5；硬脂酸　2；硫黄　2.5；促进剂DZ　1.5；低结构高耐磨炉黑　20；松焦油　35；防老剂A　1；防老剂4010　1。
硫化条件：143℃×45min。

直粘体系主要组成：RH3；RS1.8；通化沉淀白炭黑15。

2．硫黄用量

一般，粘合力随硫黄用量增加而提高，增加硫黄用量对尼龙、聚酯粘合力的影响显著，而对人造丝的影响较小。硫黄用量在2.2～2.8份时可获得最佳粘合力。

3．促进剂的选择

粘合过程中，在达到正硫化之前，胶料应有充分的流动时间，使其渗透到织物中去，以有利于橡胶-织物的粘合。因此，用后效性的次磺酰胺类促进剂有较好的粘合效果．它既可单用，也可与碱性促进剂D、DOTG等并用。如CZ/DOTG并用胶料的门尼焦烧时间长，H抽出力高。而用促进剂D的胶料焦烧性能差，粘合力低。采用促进剂D/M并用胶料时，性能居中。

不同后效性促进剂对不同织物的粘合效果也不一样，其中以DZ、CZ最好，其次为NZ，NOBS最差。

4．氧化锌的作用

氧化锌在胶料中是多种用途的配合剂。由于锌是两性元素，在组成复杂的胶料中能和多种物质起化学反应，在直接粘合胶料中与硬脂酸作用，生成可溶性锌和白炭黑表面迅速反应，并产生酸性反应。由于RF树脂缩聚速度在pH值约为4时最小，它延迟了树脂在胶料中的缩聚作用，使单体和低分子量组分迁移到胶料和织物之间的界面上，增加了粘合反应。如从含有白炭黑的粘合胶料中除去锌，可使粘合力急剧降低到相当于不含白炭黑的胶料水平。因而氧化锌的用量对粘合强度有着重要影响，一般用量在5份以上，增至8～10份时，常提高粘合效果。在相同条件下，采用活性氧化锌也可进一步提高粘合强度。

5．防焦剂的影响

加入防焦剂能够延长胶料的焦烧时间，改善流动性，有利于粘合，在粘合胶料中加入0.1份防焦剂CTP可增加硫化平坦性，在过硫情况下仍具有一定的粘合力。

6．防老剂的影响

常用防老剂对胶料粘合的影响不大，唯独防老剂MB能显著降低橡胶与织物的粘合性能。这是因为防老剂MB的化学结构与促进剂M相似，使用时兼有促进效果，使胶料的焦烧时间大大缩短，从而显著降低了粘合力。

7．炭黑的影响

炭黑能影响硫化胶的性能，因而也能间接影响粘合，但总的来说各类炭黑对粘合性能的影响并不明显。添加白炭黑或用白炭黑代替部分炭黑可改善粘合力，但效果大小则取决于试验方法。

由于白炭黑混炼时飞扬，生热大，人们还研究了不用白炭黑的直粘胶料，并已收到良好效果，如RE/RH或RE/胶粘剂A的直粘体系，在合理的配方，正确的工艺条件下，胶料不仅对织物，而且对金属的粘合作用可超过使用的炭黑的直接粘合体系的粘合水平。

（三）直接粘合体系的工艺条件对粘合效果的影响

1．混炼条件对粘合效果的影响

在RE/RH或RE/粘合剂A的直粘体系中，应首先使RE树脂和氧化锌、硬脂酸在高温下（140℃）与胶料进行混炼，发生预反应，在较低温度下（100℃以下）加入次甲基给予体，以保护活性，在胶料硫化时发挥作用，提高粘合效果。由表11-27可知，RE、氧化锌、硬脂酸在胶料中经预热处理后，粘合强度有所提高，而RH等次甲基给予体若在混炼前期高温处理，则几乎完全丧失粘合性。这是由于RH络合物在120℃以上受热时释放出大量次甲基，与胶料中的RE树脂或RH本身提供的间苯二酚很快进行反应，使低聚的线型树脂或单分子的

表 11-27 混炼工艺对天然橡胶与尼龙直接粘合效果的影响

混炼条件		开放式		高温密炼	
		RF、氧化锌、硬脂酸不经热处理	RF、氧化锌、硬脂酸热处理	次甲基给予体不参与密炼	次甲基给予体参与密炼
硫化条件143℃×min		45	45	35	35
H抽出力，N/根	老化前	107.8	146.0	129.4	31.4
	老化后	144.1	146.0	133.3	34.3

间苯二酚缩聚成网状结构，同时还可能和橡胶分子反应，使活性的RF树脂和RH络合物成为网状大分子，与天然橡胶连结在一起。胶料粘合帘布硫化时，次甲基已不能再从胶内扩散到胶层的粘合表面，表面也缺乏与尼龙分子上的官能团起反应的活性点，从而丧失了增粘的主要机能。因此，我们必须适当掌握由次甲基桥键所引起的树脂化反应时间，使橡胶和帘线经硫化达到良好的粘合效果。

2．硫化温度和时间对粘合力的影响

采用树脂并用粘合体系的配方，升高温度和延长硫化时间都有利粘合。从天然橡胶与尼龙帘线在不同硫化温度和时间下测得的粘合强度和力学性能的变化可知：

① 抽出力随硫化温度的升高而增加，但胶料强度却不增高，仅仅缩短达到最高点所需的硫化时间；

② 抽出力对硫化时间的曲线转折点，当133℃硫化时在60分钟处，143℃时在30分钟处，153℃时在20分钟之前，这和定伸应力动力曲线相同，即每提高10℃约缩短一半时间；

③ 随着硫化温度的升高，胶料的拉伸强度和定伸应力对硫化时间的平坦性变得比较差，温度高，下降较快，但H抽出力却不论在高或低的硫化温度下，都随时间的延长而略为提高，其上升斜率在不同温度间却很接近。

以上各点说明，树脂并用直接粘合体系适于高温硫化，且在过硫阶段粘合力具有耐热持久性的特点。也就是说，一般获得较高粘合力的最佳硫化时间，比正硫化点出现晚，因此应适当延长硫化时间。其次，粘合强度变化和力学性能的变化不同，说明了粘合结构的形成和发展与橡胶硫化历程的不同。在胶料硫化时，如果树脂不能及早交联并与织物活性点反应，就很难获得较高的粘合强度。

第四节 橡胶与橡胶的粘合

一、影响橡胶与橡胶粘合的主要因素

橡胶与橡胶之间的粘合，简单说来是橡胶分子链扩散的结果。两块橡胶的表面互相接触时，分子链“自扩散”一定时间之后，两者之间界面消失而粘成一体。粘合效果与多种因素有关。

1．橡胶分子结构的影响

橡胶间的粘合作用与其互容性密切相关，这种互容性基本上由它们的极性来决定。经验证明，如果两种橡胶都是极性的，或都是非极性的，它们间的粘合力就较高；相反，若两者中一为极性，另一为非极性，要获得较高的粘合力则很困难。此外，大分子链柔顺性愈大，

扩散就愈容易，粘合力则越高，如分子结构规整，且无侧链存在时，一般都能增加粘合力。相反，大分子链结构中存在短侧链，如乙烯基、苯基、甲基等，则一般会降低粘合性能。如丁苯橡胶分子上由于引进了庞大的苯乙烯侧链基团，导致分子的扩散能力下降，所以丁苯橡胶的胶粘性能较差，且随着苯乙烯含量的增高，粘合性逐渐下降。丁腈橡胶之间的粘合随极性基团—CN基的增加，大分子链刚性增加，从而降低了大分子的扩散能力，粘合力也下降了。同理，具有体型结构的交联橡胶，由于交联键使分子不能扩散到被粘物中去，故不能发生自粘合，如硫化橡胶本身不具有粘合力。

2．橡胶分子量的影响

橡胶的聚合度较小时（在工艺上表现为可塑度大），粘度小，分子扩散能力大，故粘合能力较高。但分子量过低时内聚力太小，致使这种橡胶与其它材料粘合时，很难有较高的粘合强度。所以，工艺上要选取适当的聚合度（可塑度），使其既有良好的粘合性，又有较好的内聚强度。

3．胶料组分的影响

胶料中使用后效性促进剂能保证大分子的扩散作用，使大分子有充分的时间进行深度扩散，接着再进行硫化，使已经扩散的大分子链段形成互相穿透的网络结构。此外，在胶料中适当加入些非迁移性的增粘剂时，如松香、松节油、某些树脂等，可增加胶料的粘性，有利于粘合。

4．被粘物表面状态的影响

胶料在贮存过程中，由于氧化作用，在表面上产生了氧化膜，使粘合力随胶料贮存期的增加而下降。如同一配方的丁苯橡胶胎面胶，在空气中停放48小时后，粘合力下降30%左右，而在氮气中贮存者，粘合力基本没有变化。此外，胶料表面如有喷霜现象或表面有隔离剂等都影响粘合。故在粘合前应对被粘物表面进行溶剂刷新处理。所用的溶剂应选取能溶解两种被粘橡胶的共同溶剂，以增加扩散，促进粘合。硫化胶表面可用机械方法（或化学方法）打毛，既除去了表面的氧化膜，又增加了接触面积，以利粘合。

5．粘合温度的影响

适当地提高粘合温度可增大分子热运动的能力，有助于扩散作用，从而提高粘合强度。

二、未硫化橡胶之间的粘合

在轮胎、胶管、胶带等橡胶制品生产过程中，经常遇到未硫化胶料之间的粘合。一般的方法是热贴、涂溶剂或使用胶粘剂贴合，然后热硫化成型。

未硫化胶料在稍高于室温时，都有相当的粘性，例如压延机贴胶和胎面胶多层压出，就是利用橡胶在加热时的粘性进行热贴。在室温下贴合时（如成型），常用溶剂溶解胶料表面，以增强粘合效果，并可除去表面杂质。粘性很差的胶料可涂胶粘剂，互相粘上后加压硫化，如氟橡胶与氯丁橡胶的粘合就是其中之一。

氟橡胶由于其分子结构决定了它与任何普通胶种粘合都是很困难的，自然氯丁橡胶也不例外。如果在氟橡胶胶料中用活性最大的氧化镁作稳定剂，氯丁橡胶胶料中填充白炭黑和环氧树脂，且在表面涂KH-550胶粘剂（增粘剂）就能使它们获得牢固的粘合，方法如下。

1．胶粘剂

γ-氨丙基三乙氧基硅烷（KH-550），5%的乙醇溶液。

2．胶料配方

（1）氟橡胶胶料

氟橡胶-26　100；氧化镁　15；通用炉黑　10；乙二胺氨基甲酸盐 1。

（2）氯丁橡胶胶料

氯丁橡胶（W型）　100；氧化镁　4；氧化锌　5；通化白炭黑　40；619号环氧树脂 5；促进剂NA-22　1。

3．粘合工艺

两种胶料经混炼、返炼后出片，并将其表面涂 5 %的KH-550乙醇 溶液，室温停放充分挥发后，叠合装入模具中加热加压硫化（150℃×60min）。

4．粘合性能

硫化粘合后的剥离强度可达3.45kN/m，有的甚至为氟橡胶内聚破坏。

根据各种不同橡胶间粘合力大小的比较可知，同种胶间的粘合 力 大 于 异种胶间的粘合力．也就是说橡胶的极性差显著地影响橡胶间的粘合力。

两种不同橡胶间的粘合，只有在硫化速度相近时，才能较好的粘合效果。

三、未硫化橡胶与硫化橡胶之间的粘合

这是在轮胎的内外胎、胶带、橡胶衬里等橡胶制品修补时经常采用的工艺方法。通常要先对硫化胶的表面进行处理，用钢丝刷、打磨机打磨硫化胶表面，涂上 胶 粘 剂 后再贴上胶片，最后加压热硫化。

四、硫化橡胶之间的粘合

实践表明，橡胶稍经硫化自粘力即急剧下降，当网状结构中分子链段的平均分子量超过5000时，即完全失去粘合力。所以硫化胶之间的粘合比较困难。硫化胶表面常存在有石蜡、硬脂酸等软化剂喷出物以及隔离剂的污染，粘合时必须进行表面处理。

表面处理方法可分两种：一种是物理方法，即涂溶剂法和机械打磨更新表面的方法；另一种是化学方法，包括涂异氰酸酯法，用浓硫酸处理表面生成环化橡胶的方法，用浓盐酸及次氯酸钠溶液处理表面使之氯化引入极性基的方法等。

除了表面处理外，还应选用适当的胶粘剂。一般情况是选用能在室温条件下硫化的胶粘剂。常用的有氯丁胶粘剂、丁腈胶粘剂和氯丁胶粘剂与异氰酸酯胶粘剂并用。室温硫化胶粘剂有单组分、双组分或多组分。在双组分以上的组分体系中，其中有一个组分为固化剂，使用时现用现混，以防止放置过程中发生自硫而失去粘合力。此外，也可在硫化胶之间涂刷相应的热硫化胶粘剂，进行加热硫化粘合。实验表明热硫化粘合强度较高，但因制品本身受到两次加热硫化，物理机械性能会受到一定影响。

（一）氯水胶袋的修补

1．胶粘剂

（1）甲、乙、丙组分的胶料配方（见表13-28）

（2）甲、乙、丙组分胶液的制备　取色浅透明的一级去皮烟片（或白绉片）胶，自粘力在1.57kN/m以上。生胶在开炼机上破料后薄通4～6次，然后把辊距放厚至4～5mm，按常规混炼，但三乙醇胺、固体古马隆和对叔丁酚甲醛树脂应在混炼初期加入；以混炼胶料与汽油配比（重量）为1:4搅拌溶解，完全溶解后即可包装，存放于室内阴凉通风处。

2．粘合工艺

表 11-28 甲、乙、丙组分的胶料配方

原材料名称 \ 组分	甲(灰色)	乙(黑色)	丙(红色)	原材料名称 \ 组分	甲(灰色)	乙(黑色)	丙(红色)
天然橡胶(一级)	100	100	100	立德粉	7.7	—	6.10
硫黄	—	6.1	—	对叔丁酚甲醛树脂	—	1.8	—
促进剂PX	—	—	7	固体古马隆树脂	3	—	—
促进剂D	4.3	1.36	—	防老剂D	—	0.61	—
三乙醇胺	2.26	—	—	防老剂A	1.7	—	—
氧化锌	12.6	0.41	0.28	金光红	—	—	0.81
硬脂酸	0.16	0.61	0.36	高耐磨炉黑	—	8.5	—

（1）胶粘剂的配制　修补前，先把甲、乙、丙胶液按1:0.75:1的比例（重量）混合，搅拌10～15分钟（混合后粘度过大时可用少量汽油稀释），停放0.5～2小时后使用，混合后必须在24～48小时内用完。

（2）表面处理与缝线　为了使修补面粘合牢固，必须在粘合前对被粘面进行表面处理，即先打磨掉待补表面的老化膜，除去其表面的灰尘、杂质等，然后用汽油洗净，最后粘贴或缝线。在修补面积小于250cm²时，只要用袋体内衬贴胶帆布、袋体外层分几层贴合的方法修补即可，而破损面积大于250cm²时，在采用上述修补方法外还应在粘合后边缘缝线加固，缝线密度6～8针/10cm。

（3）涂胶与干燥　在对被修补部位进行表面处理后，应立即均匀涂刷胶粘剂并防止产生气泡，胶层厚度控制在0.15～0.30mm，一般涂2～3次，每涂胶一次停放20～60分钟，让汽油挥发后再涂下一次。

（4）分层粘合与辊压　按要求将层贴材料涂刷胶粘剂后，视具体情况分层贴上挂胶帆布（21′/2×2，21′/5×5，21′/8×8）或尼龙袋布。贴合层数则决定于破损大小，一般地破损面积在250cm²以下的用三层尼龙袋布或二层挂胶帆布，破损面积大于250cm²的用5～6层尼龙袋布或三层挂胶帆布。修补层的各层大小均由内向外逐层增大，最内层的面积应为破损面的一倍左右，其余几层由内向外逐层增加25～50cm²。每贴一层都应用手辊压实。

（5）硫化　修补的胶袋可根据需要采用以下硫化方法：①急用修补时，可用电熨斗加热硫化法，即先用有点湿的毛巾铺在修补处，然后用电熨斗加热10～15分钟；②一般情况下，可根据破损面大小和气候条件，在室温下停放4小时至1～2天即可使用。

（二）硫化硅橡胶之间的粘合

1．胶粘剂配方

甲组分：羟端基室温硫化硅橡胶　100；白炭黑　25；氧化铁5；结构控制剂　4。

乙组分：有机硅烷　10；硼酸正丁酯　3；二月桂酸二丁基锡　2。

2．配制

使用前将甲、乙组分混合，充分搅拌均匀即可。活性期为2h（20℃，相对湿度65%）。

3．粘合工艺

硅橡胶表面先用丙酮清洗脱脂，然后涂上一层混合均匀的胶粘剂(厚度约0.2～0.3mm)。在室温下敞放20min左右即可贴合，经滚压使其贴合紧密。在室温下停放3～6天即可获得较好的粘合强度。若在室温下停放一天后，再在80℃下硫化4～5小时，则可获得更高的粘合强度。

4. 粘合性能

粘合件富于韧性，能承受拉伸、压缩、屈挠等外力作用。此外，有极好的电性能、高耐潮湿和耐候性能。可在－55～＋200℃范围内使用。

（三）丁腈橡胶硫化胶与丁腈橡胶硫化胶布的粘合

1. 胶粘剂配方

甲组分：丁腈橡胶-40　100；半补强炉黑　30；硫黄 2；氧化锌　80；槽法炭黑　10；过氯乙烯　20；乙酸乙酯　508。

乙组分：　促进剂M　1；促进剂MC　3；促进剂PX　3；溶剂（苯:乙醇＝5:1)143.

甲组分:乙组分＝5:1。

2. 粘合工艺

①　乙组分使用前必须充分摇动，甲、乙组分混合充分搅拌均匀。通常在36小时内用完（具体可根据胶凝情况决定）。

②　被粘硫化橡胶表面必须充分打磨，除去附着物，再用乙酸乙酯除垢。

③　涂胶三次，第一、二次干燥30分钟，第三次干燥70分钟。

④　贴合后先用压辊压合，再用齿轮辊压合。

3. 粘合性能（见表11-29）

表 11-29　丁腈橡胶硫化胶与丁腈橡胶硫化胶布的粘合性能

单位：kN/m（剥离强度）

硫化温度，℃ / 硫化时间，d	35±2	25±2	20±2	硫化温度，℃ / 硫化时间，d	35±2	25±2	20±2
1	7.41	3.33	3.14	4.5	—	8.62	8.23
2	6.94	5.53	5.02	5	—	9.02	8.62
3	9.02	6.61	6.15				

第五节　橡胶与其它材料的粘合

橡胶与其它材料的粘合主要是指橡胶与皮革、橡胶与塑料的粘合。如制鞋工业中橡胶鞋底与皮革鞋面的粘合；动密封橡胶制品中橡胶与聚四氟乙烯塑料的粘合等。这些都是日常极为普遍的应用实例。

一、丁腈橡胶与聚四氟乙烯塑料的粘合

（一）胶粘剂

丁腈橡胶与处理过的氟塑料粘合，用一般的胶粘剂都能达到良好的粘合效果。若制品的使用温度较高，生产环境条件较差时，就不宜采用异氰酸酯胶粘剂，通常较合适的为耐热、耐油、粘合力强、疲劳性能好、富于弹性的热硫化丁腈-酚醛胶粘剂或丁腈-环氧胶粘剂。

丁腈-酚醛胶粘剂配方：丁腈橡胶-40　100；氧化镁　36；乙酸乙酯　750；正硅酸乙酯 18；DCP　3；酚醛树脂液（60%的酒精液）50。

（二）粘合工艺

1. 表面处理

氟塑料又名“塑料王”，具有耐高温、耐化学介质的性能，尤其是它的表面磨擦系数很小，非常光滑细腻，因此在动密封的橡胶制品和特殊防化学的制品中，常用来包覆橡胶制品的表面，以减少橡胶制品的磨损和腐蚀，提高制品的使用寿命和动密封性能。但由于氟塑料表面的惰性，因此用一般的溶剂清洗、机械打磨、喷砂等很难达到与橡胶牢固的结合，为此必须进行特殊的处理，常用的有萘钠法和媒介法。

（1）萘钠法

a．萘钠溶液的配制　金属钠11.5 g；精萘64 g；乙二醇二甲醚500ml。将1000ml的三口烧瓶装上搅拌器和通氮系统，置于煤油浴并一起坐于酒精液中，酒精中可加干冰（固体二氧化碳）以调节温度。在通氮保护下，先将乙二醇二甲醚投入三口烧瓶中，随后加入精萘并搅拌溶解 5 ～10分钟，温度控制在 5 ～10℃，再加入切碎的金属钠块，温度控制在15～20℃，搅拌反应 2 小时，萘钠溶液变成墨绿色。

b．氟塑料处理　在通氮保护的情况下，将经溶剂清洗、脱脂、干燥的氟塑料，在上述萘钠溶液中浸蚀2～3分钟即可，取出用水和丙酮冲洗、揩干，再在烘箱或红外线灯于50～60℃干燥2～3小时。经过处理的氟塑料表面呈褐色，存放于暗处，保存期为2～3个月。

c．注意事项　金属钠是性质非常活泼的金属，露置于空气中会与氧和水汽发生剧烈的化学反应，因此金属钠一般都存放于煤油中，把它切成小块也需在煤油中操作。金属钠遇水会发生爆炸，与酒精的反应也非常激烈，要特别小心，操作时要穿戴防护服、手套、眼镜等，以防发生意外。用氮气保护，目的是防止氧和空气中的水汽与处理液作用，否则处理液就会失效。

非粘合的表面不必处理，可用防蚀涂料进行临时性保护，处理完毕后再把涂料去掉。

（2）媒介法　媒介法中常用的媒介物为通化白炭黑和金属铅粉（40 目）。首先将媒介物涂在四氟乙烯表面上，然后对媒介物和四氟乙烯薄膜加一定压力，使它们贴合并放入熔烧炉内进行煅烧（380～385℃×50～60min），取出后在室温水中冷却，并洗掉没有烧附在四氟乙烯表面的媒介物，干燥后即可进行涂胶粘合。试验表明通化白炭黑和金属铅粉作媒介均能获得满意结果，与橡胶的剥离强度可达3.14～3.92kN/m。但两者相比，则白炭黑优于铅粉，因为白炭黑粒子小，对包覆橡胶制品的屈挠性能有利。

2．涂胶与硫化

在处理过的氟塑料表面上（粘合面）涂刷2～3次胶粘剂，涂刷需均匀，无气泡。室温下晾干20～30分钟，然后置于60～70℃的烘箱中干燥20～30分钟。

丁腈橡胶胶料粘合前需进行回炼，以保证胶料表面新鲜，无氧化膜或其它污物，随即贴合，装入模具中进行硫化，硫化条件为150℃×30min。

二、橡胶与皮革的粘合

1．胶粘剂

在胶粘皮鞋中，橡胶与皮革的粘合常用异氰酸酯胶粘剂与氯丁橡胶胶粘剂并用。其中异氰酸酯极易与皮革中的官能团（如氨基酸中的胺基、羧基）和橡胶反应形成牢固的化学键；而氯丁橡胶则提供良好的粘合力（尤其是初粘力）、弹性、快速结晶硬化，因此使橡胶与皮革产生牢固的粘合。

异氰酸酯胶粘剂主要有三苯甲烷三异氰酸酯（JQ-1）和四异氰酸酯（7900）。其中7900的粘合性能和老化性能略优于JQ-1，且适用的粘合材料广泛，对浅色制品污染较小，无毒

无味，运输方便安全，容易保存，因此是一种有推广价值的产品。

氯丁橡胶胶粘剂的组成：LDJ-240 80；LDJ-121 20；氧化锌 5；氧化镁 4；防老剂D 2；RX-80树脂 10；乙酸乙酯和甲苯适量。

2．粘合工艺

① 鞋帮、鞋底打磨，使之表面粗糙，增大接触面，磨毛要清理干净。

② 鞋底均匀涂刷一次胶粘剂，鞋帮均匀涂刷二次胶粘剂，室温敞晾适当，然后贴合。

③ 压合压力应保持在0.49MPa以上，压合时间为15～20 s。压合的模型尺寸应与被压鞋相符，使用硬度为60～65（邵氏A）的实心橡胶模较好。

④ 压合后，鞋停放24 h以上脱楦。

表 11-30 硫化橡胶与皮革的剥离强度

室温停放时间，h	剥离强度，kN/m
24	4.90
48	5.68
72	4.90

3．粘合性能

硫化橡胶与皮革的粘合强度见表11-30。

主要参考文献

〔1〕 夏文于等编著，《胶粘剂和胶接技术》，7页，国防工业出版社，1980年。
〔2〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，360页，化学工业出版社，1974年。
〔3〕 Moult, Roy H., "Handbook of Adhesives", 661, 1962.
〔4〕 徐全祥主编，《合成胶粘剂及其应用》，辽宁科学技术出版社，1986年。
〔5〕 北京橡胶研究所，橡胶工业，(5)，35(1975)。
〔6〕 天津橡胶研究所，橡胶工业，(3)，58～59(1975)。
〔7〕 吴于方，橡胶工业，(2)，39～41(1975)。
〔8〕 上海橡胶制品四厂，橡胶工业，(1)，7～9(1975)。
〔9〕 袁世珍等，橡胶工业，(1)，15～19(1985)。
〔10〕 朱敏庄等，橡胶工业，(7)，1～6(1984)。
〔11〕 凌定旺，橡胶工业，(4)，6～11(1984)。
〔12〕 赵菊芳，橡胶工业，(6)，13～17(1982)。
〔13〕 黄品琴等，橡胶工业，(3)，1～6(1982)。
〔14〕 潮户君等，橡胶工业，(8)，7～12(1980)。
〔15〕 孙泰和，橡胶工业，(2)，34～35(1966)。
〔16〕 江门橡胶二厂，橡胶工业，(5)，13～14(1978)。
〔17〕 长沙市轻工协会，橡胶工业，(5)，9(1983)。

第十二章　硫　　化

在加热或辐照的条件下，胶料中的生胶与硫化剂发生化学反应，由线型结构的大分子交联成为立体网状结构的大分子，并使胶料的物理机械性能及其它性能随之发生根本变化，这一过程即称为硫化。

硫化是橡胶加工的主要工艺之一，也是橡胶制品生产中的最后一道工序，对改善胶料物理机械性能和其它性能，使制品能更好地适应和满足使用要求都极为重要。

硫化反应最早在1839年由美国科学家 Charles Goodyear 所发现，他将橡胶、硫黄和铅白混合加热得出性能优异的材料。这一关键性的发现无疑是橡胶发展上最重要的里程碑。英国科学家Hancock把这一方法用于工业生产，向公众提供了一种天热不粘、天冷不硬、不溶于普通溶剂的弹性材料。Hancock的一位朋友Brockeden 把这一过程叫作硫化，直到今天橡胶工艺工作者和化学工作者仍然沿用这一术语。现在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。虽然从那以后人们陆续发现了许多理想的交联剂，但硫黄在世界橡胶工业用交联剂中仍占统治地位，硫化也成了交联的代表性术语。

自硫黄硫化以后，又相继发现了各种硫化促进剂和硫化活性剂（如氧化锌等金属氧化物），能大大缩短硫化时间（从几小时到几分钟），改善橡胶的性能，为橡胶制品工业化生产提供了可能，从而形成和完善了完整的硫化体系。目前硫黄（硫化剂）和高温不再是硫化的必要条件。有些胶料可在较低温度下，甚至室温下进行硫化，有些胶料则可采用 α 射线等进行交联，不用硫化剂也能完成硫化。但是，不管方法如何变化，硫化仍然是橡胶工业最重要的、不可缺少的基本工艺之一。

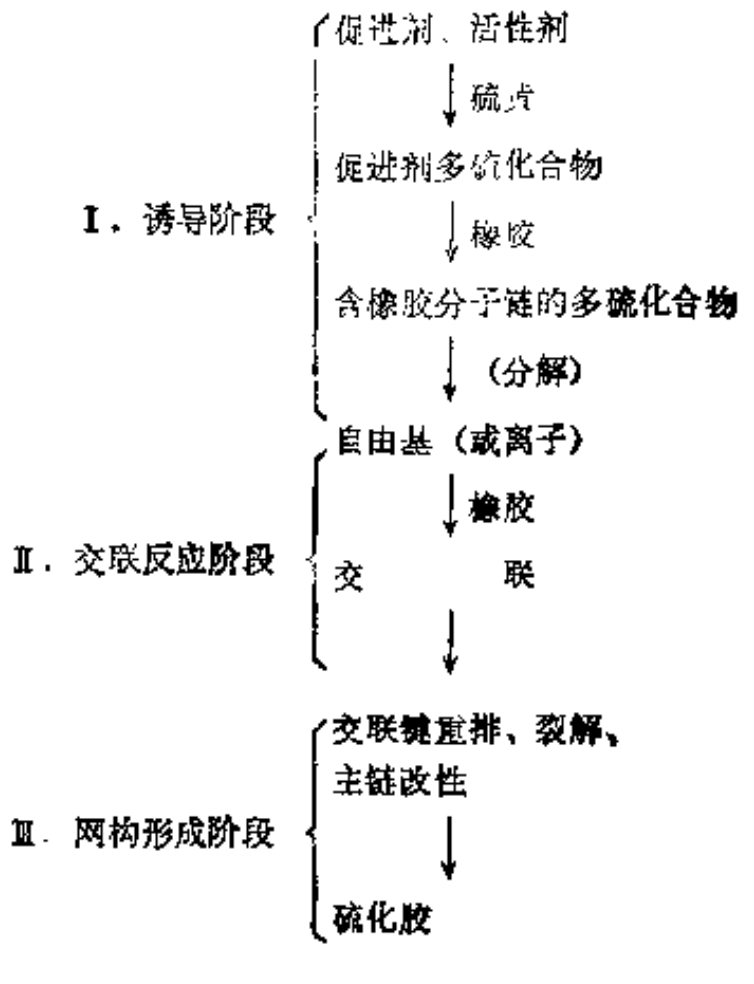
在工业生产中，硫化交联反应一般是在一定的温度、时间和压力的条件下完成的，这些条件称为硫化条件。如何制定硫化条件、在生产中实施硫化条件、正确选用硫化设备和选用加热介质等都是硫化工艺中的重要技术内容。本章将讨论这些问题。

第一节　硫 化 历 程

一、橡胶的硫化反应过程

硫化过程是橡胶大分子链发生化学交联反应的过程。它包含橡胶分子与硫化剂及其它配合剂之间发生的一系列化学反应以及在形成网状结构时伴随发生的各种副反应。在这众多的反应中，仍以橡胶分子与硫化剂之间的反应为主，它是生成大分子网构的基本反应。对于大多数含有机促进剂-硫黄硫化体系的胶料来说，可概括如下硫化历程：

硫化过程可以分为三个阶段。第一阶段为诱导阶段，在这个阶段中，先是硫黄分子和促进剂体系之间反应生成一种活性更大的中间化合物，然后进一步引发橡胶分子链，产生可交联的自由基（或离子）。第二阶段为交联反应阶段，即可交联的自由基（或离子）与橡胶分子链之间产生连锁反应，生成交联键。第三阶段为网构形成阶段，在此阶段的前期交联反应已趋于完成，产生的交联键发生重排和裂解等反应；在此阶段的后期交联反应已基本停止，随之而发生的主要是交联键重排和热裂解的反应，最后得到网构稳定的硫化胶。



硫化前后橡胶大分子结构的变化。如图12-1所示。

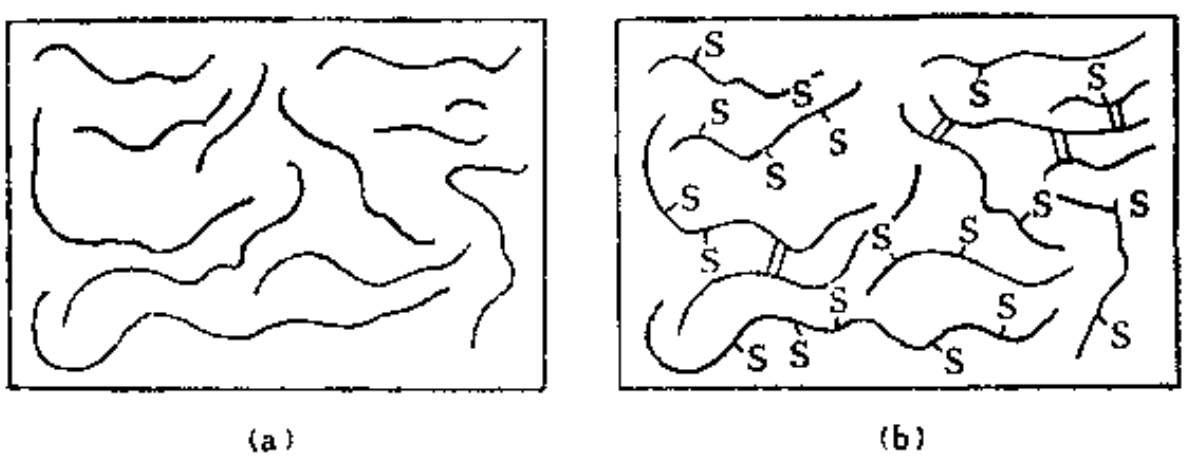


图 12-1　硫化前后橡胶分子结构示意图

（a）生胶；（b）硫化胶

二、硫化过程中胶料性能的变化

在硫化过程中，胶料的一系列性能发生了显著的变化，取不同硫化时间的试片作各种物理机械性能试验，可得出如图12-2所示的曲线。

由图12-2可见，拉伸强度、定伸应力、弹性等性能达到峰值后，硫化时间再延长，其数值出现下降，而硬度则保持不变。伸长率、永久变形等性能随硫化时间的延长而渐减，到达最低值后，继续硫化又缓慢上升。其它性能如耐热性、耐磨性、抗溶胀性等都随硫化时间的增加而有所改善。

硫化过程中胶料性能的变化，是硫化过程分子结构发生变化的结果。未硫化的生胶是线型结构大分子，其分子链具有运动的独立性，表现出可塑性大，伸长率较高，并具有可溶性；经硫化后的橡胶大分子，在分子链之间生成横键成为空间网状结构。因而在分子间除次价键力外，在分子链彼此结合处还有主价键力发生作用，导致硫化胶比生胶的拉伸强度大、定伸应力高、伸长率小而弹性大，并失去可溶性而只有有限的溶胀。因此胶料性能在硫化过程中的变化应联系其结构变化一起来考察。胶料的几项主要物理机械性能（以天然橡胶为

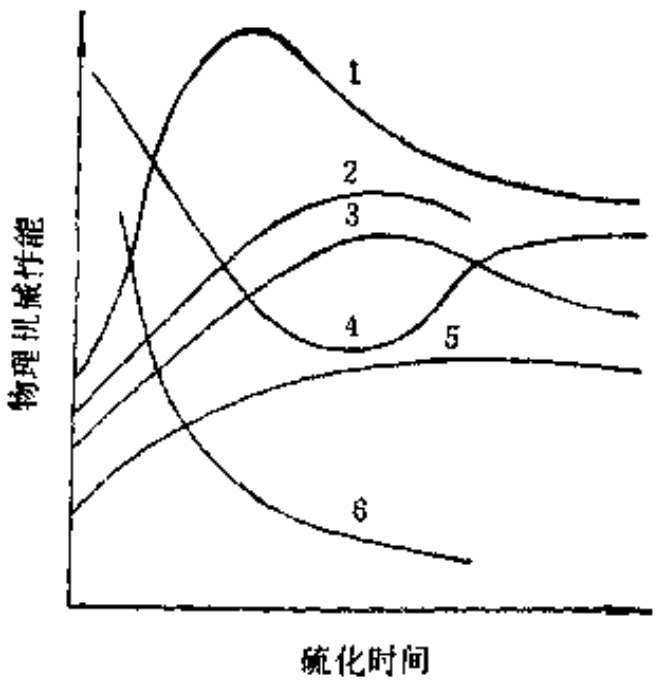


图 12-2 硫化过程胶料性能的变化

1—拉伸强度；2—定伸应力；3—弹性；4—伸长率；5—硬度；6—永久变形

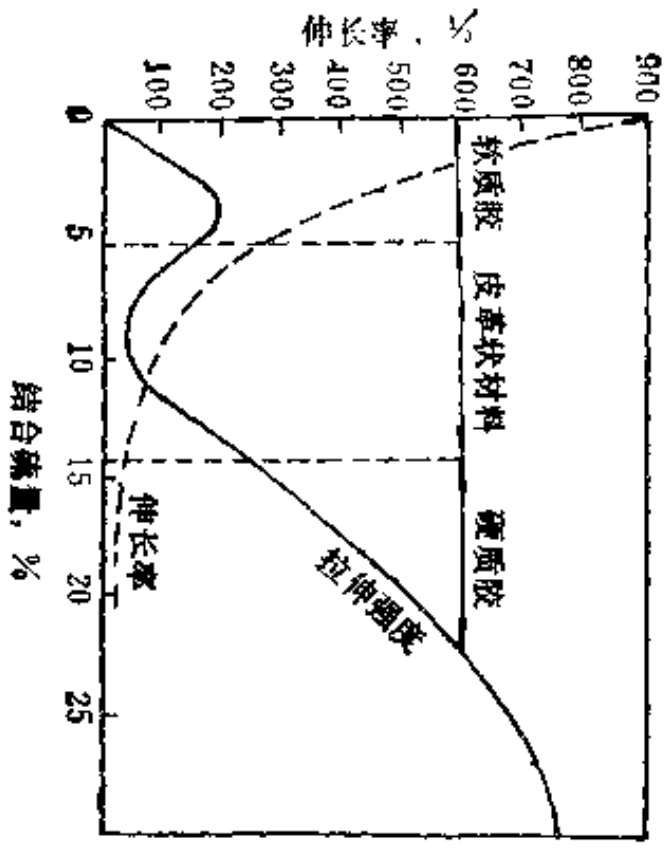


图 12-3 橡胶强伸性能与结合硫量的关系

例）变化的一般规律表现如下。

1．定伸应力

橡胶未硫化时，线型分子之间能较自由地滑动，在塑性范围内，显示出非牛顿流动特性。但是随着硫化程度的加深，这种流动自由性愈来愈小，对定长拉伸时所需之变形力则愈来愈大，此即“定伸应力”。

2．拉伸强度

软质橡胶的拉伸强度（以天然橡胶为例）是随着交联程度的增加而逐渐提高的，直到出现最高值为止。当进一步硫化时，在经过一段平坦区后，拉伸强度急剧下降。在硫黄用量很高的硬质胶中，拉伸强度则下降后又复上升，一直达到硬质胶的水平为止（见图12-3）。

3．伸长率

从图12-3还可以看到，橡胶的伸长率随着交联程度的增加而渐降。

4．压缩永久变形

橡胶的压缩永久变形也是随交联程度增加而渐减的，对于天然橡胶来说，由于存在着复原特性，过正硫化后，其压缩永久变形又逐渐增大。

5．弹性

橡胶的弹性来源于大分子柔性链段微布郎运动位置的可逆变化，由于这一特性的存在，较小的外力即可使它产生较大的变形。

处于塑性状态时，橡胶分子产生的位移为不可逆，但橡胶分子交联之后，彼此之间出现了相对定位，因而产生强烈的复位倾向。但是当交联程度继续增加时，大分子之间由于相对固定性过分增大，变形后复位趋向又减小了，所以当硫化胶严重过硫时，弹性渐减，从而由弹性体弹性转变为刚体弹性（见图12-4）。这说明此时分子间的微布郎运动已受定位效应限制而大大减弱。

6．硬度

硫化胶硬度在硫化开始后迅速增大，在正硫化点时达到最大值，此后则基本上保持恒定

(见图12-5)。

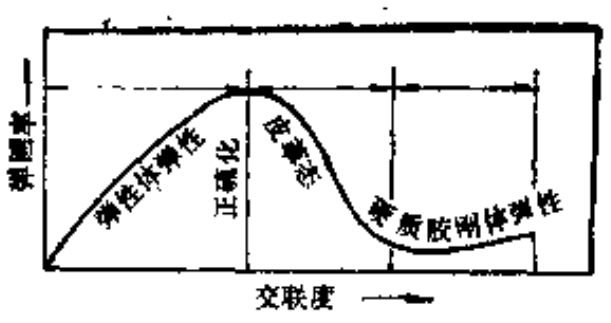


图 12-4 橡胶交联程度与弹回率之间的关系

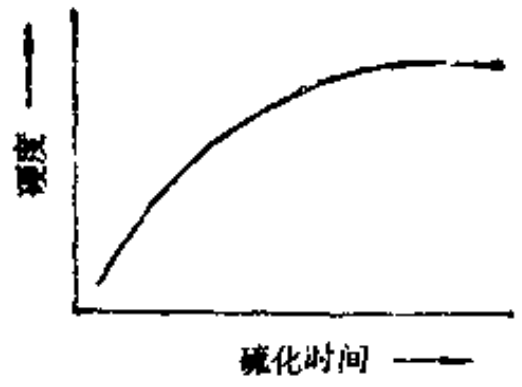


图 12-5 硫化时间与硬度的关系

7. 抗溶胀性

未硫化胶与其它聚合物一样，在某些溶剂中溶胀并吸收溶剂，直到丧失内聚力为止。橡胶分子进入到溶液中去，只有在溶剂对橡胶的渗透压大于橡胶分子的内聚力时，才会出现溶胀。渗透压的计算式为：

$$\frac{\pi}{c}=\frac{RT}{M_2}+\frac{RTd_1}{M_1d_2^2}\left(\frac{1}{2}-\mu\right)^2 \qquad (12\text{-}1)$$

式中 π——渗透压；

c——浓度；

R——气体常数；

T——绝对温度；

M_2——橡胶分子量；

M_1——溶剂分子量；

μ——一种特定橡胶与一种特定溶剂系统的特性常数；

d_1——溶剂密度；

d_2——橡胶密度。

聚合物分子量随交联程度增加而增大，则渗透压递减，溶胀程度也随之而减少，与此同时，则橡胶的内聚力获得增加。由上式还可以看出，溶胀程度除取决于交联程度外，还取决于聚合物和溶剂的化学结构。

8. 透气性

橡胶的交联程度增加后，网状结构中的空隙逐渐减小.气体在橡胶中通过和扩散的能力因阻力变大而减弱，所以，通常硫化充分的弹性体与硫化不足的相比，前者的耐透气性较好。

9. 耐热性

在正硫化时耐热性最好。

10. 耐磨性

硫化开始后，耐磨性逐渐增大，到正硫化时达到最高水平。欠硫或过硫对耐磨性都不利，但过硫所受的影响较小。

天然橡胶和合成橡胶在硫化上存在以下三方面的差别。

① 天然橡胶含较多的非橡胶烃物质，例如白朊、白朊分解物、胺类等都起加速硫化作用，而在合成橡胶中无此类物质；相反合成橡胶存在着一定数量的由聚合过程遗留下来的树

肟或脂肪酸，它们起着延迟硫化的作用。

② 天然橡胶主链结构有较多的双键，硫化速度比合成橡胶快，所以合成橡胶在配合时必须使用较多量的促进剂及较少量的硫黄。

③ 天然橡胶主要为线型大分子结构，而丁苯、丁腈等合成橡胶由于支链度高，容易产生分子内交联——环化，使硫化胶发硬。

另外，橡胶链的侧向基团对硫化速度也产生影响，例如丙烯腈基团因为极性大于苯乙烯基团，故丁腈橡胶硫化速度大于丁苯橡胶。

三、硫化历程图

在硫化过程中，橡胶的各种性能都随硫化时间而变化。将橡胶的某一性能的变化与硫化时间作曲线图，即得硫化历程图，从中可以表示出整个硫化历程。

常用的硫化历程如图12-6所示。图中前部是门尼焦烧曲线，后部是拉伸强度曲线，曲线之间不衔接。

根据硫化历程图的分析，橡胶的硫化历程可分为四个阶段，即焦烧阶段、热硫化阶段、平坦硫化阶段和过硫阶段。

1．焦烧阶段

图中ab段是热硫化开始前的延迟作用时间，相当于硫化反应中的诱导期，称作焦烧时间。焦烧时间的长短决定于胶料配方，主要受促进剂的影响，而操作过程中的胶料受热历程也是一个重要因素。

由于橡胶具有热积累的特性，所以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。操作焦烧时间是指橡胶加工过程中由于热积累效应所消耗掉的焦烧时间，它取决于加工条件（如胶料混炼、热炼及压延、压出等工艺条件）。剩余焦烧时间是指胶料在模型加热时保持流动性的时间。在操作焦烧时间与剩余焦烧时间之间不可能有固定界限，它随胶料操作和停放条件而变化。一个胶料经历的加工次数越多，它的操作时间就越长（如图中A_1所示），缩短了剩余焦烧时间（如图中A_2所示），也即减少了胶料在模型中的流动时间，因此一般的胶料都应避免经受多次的机械作用。

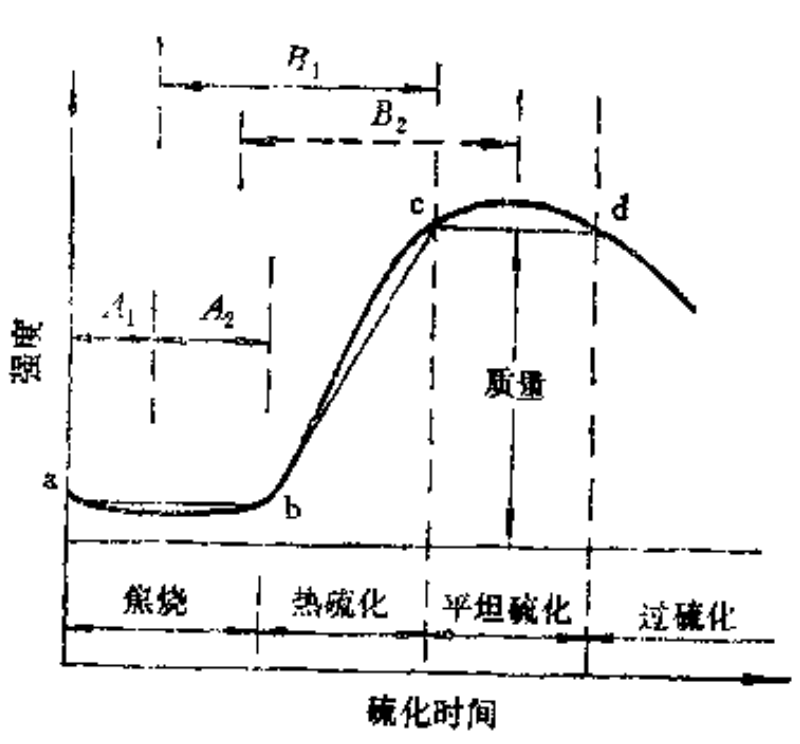


图 12-6 硫化历程图

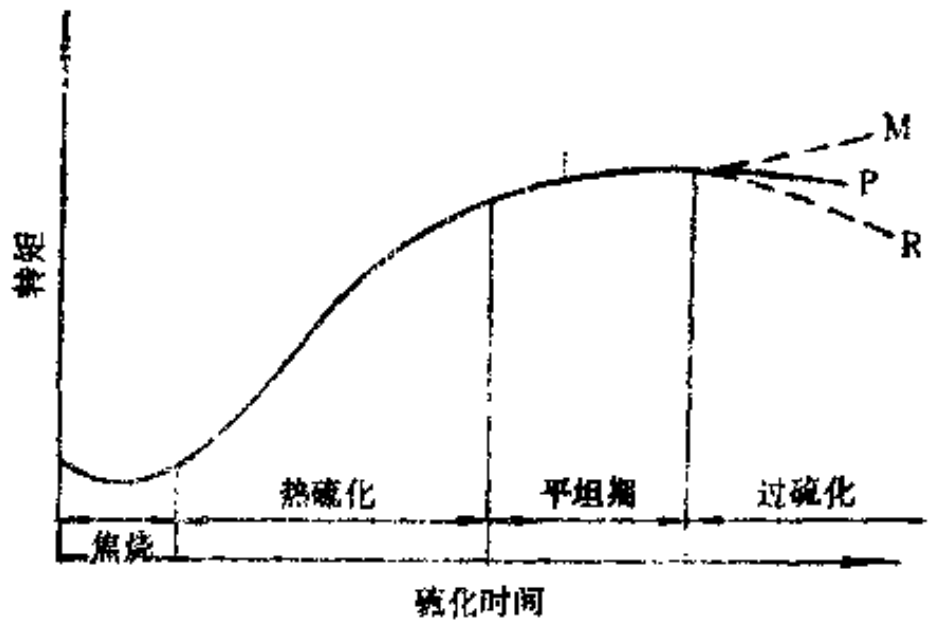


图 12-7 用流化仪测定的硫化曲线

2．热硫化阶段

图中bc段，即为硫化反应中的交联阶段。逐渐产生网络，促使橡胶弹性和拉伸强度急剧上升。热硫化时间的长短决定于胶料配方。这个阶段常作为衡量硫化反应速度的标志。

3．平坦硫化阶段

图中的cd段，相当于硫化反应中网构形成的前期。这时交联反应已趋完成，继而发生交联键的重排、裂解等反应，因此胶料的强度曲线出现平坦区，这段时间称为平坦硫化时间，它的长短取决于胶料配方（主要是促进剂及防老剂）。由于这个阶段硫化橡胶保持有最佳的性能，所以作为选取正硫化时间的范围。

4．过硫化阶段

图中d以后的部分，相当于硫化反应中网构形成期的后期。这阶段中，主要是交联键发生重排作用，以及交联键和链段热裂解的反应，因此胶料的拉伸性能显著下降。

在硫化历程图中，从胶料开始加热时起至出现平坦期止所经过的时间称为产品硫化时间，也就是通常所说的“正硫化时间”，它等于焦烧时间与热硫化时间之和。但是，由于焦烧时间有一部分为操作过程所消耗，所以实际上胶料在模型内加热硫化只有B_1的时间，B_1即为模型硫化时间，它等于剩于焦烧时间加上热硫化时间。然而，每批胶料的剩余焦烧时间会有波动，因而每批胶料的热硫化时间也会有所变动，变动范围在B_1与B_2之间。

另一种描述硫化历程的曲线，是用硫化仪测出的硫化曲线。这种曲线的形状与硫化历程图的曲线相似，但它是一种连续的曲线，如图12-7所示。从图中可以直接计算各硫化阶段所对应的时间。

由硫化曲线可看出，胶料硫化在过硫化阶段中，可能会出现三种状态：第一是曲线继续上升，如图中的虚线M，这种状态是由于在过硫化阶段中产生结构化作用所致，通常非硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶等会出现这种现象；第二是曲线保持较长的平坦期，如图中的曲线P，通常用硫黄硫化的天然橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶等会出现这种现象；第三是曲线转为下降，如图中虚线R，这是胶料在过硫化阶段中发生网构热裂解所致，通常，非硫黄硫化的天然橡胶、硅橡胶、硅氟橡胶等都会出现这种现象。

第二节　正硫化及其测定方法

一、正硫化及正硫化时间

在硫化历程中，橡胶的各种性能都随硫化时间而变化。当硫化达到某一阶段时，硫化胶的主要物理机械性能均达到或接近于最佳值，或者说硫化胶的综合性能达到最佳值时的硫化状态，即称为正硫化，又称为最宜硫化。处在正硫化前期称为欠硫，后期称为过硫，橡胶物理机械性能都较差。

达到正硫化状态所需的时间即称正硫化时间。

按照上述正硫化概念，正硫化时间必须根据胶料的各项物理机械性能指标综合考虑，但因为橡胶的各项性能指标往往不会在同时间达到最佳值。因此，实际上只能根据某些主要性能指标来选择最佳点，确定正硫化时间。显然，这种正硫化时间具有工艺意义，故常称为工艺正硫化时间。

硫化是化学交联反应过程，硫化反应动力学的研究结果表明，交联键的生成速度基本上符合一级反应方程式，即：

$$\frac{dV_u}{dt}=K(V_{u\infty}-V_{ut}) \tag{12-2}$$

积分式为：

$$V_{ut}=V_{u\infty}[1-e^{-K(t-t_i)}] \tag{12-3}$$

式中 K——交联反应速度常数；

t——硫化时间；

t_i——硫化诱导时间；

V_u——交联密度；

$V_{u\infty}$——最大交联密度。

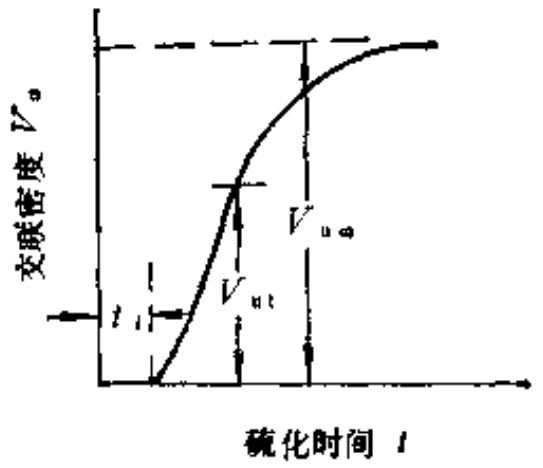


图 12-8 交联反应动力学曲线图

按照式(12-3)，将V_{ut}对时间 t 进行标绘，可得到如图 12-8 所示的交联反应力学曲线。从曲线可见，交联反应自t_i开始，交联密度成直线增加，最后达最大值。

从硫化反应动力学可知，所谓“正硫化”应该是指胶料达到最大交联密度时的硫化状态。所以，“正硫化时间”是指达到最大交联密度时所需要的时间。显然，由交联密度来确定正硫化是比较合理的，这已成为现代各种硫化测量技术的理论基础。为了与习惯上的工艺正硫化相区别，可称之为理论正硫化。

二、正硫化时间的测定方法

测定正硫化时间的方法很多，在工艺上常用的测定方法可分为物理-化学法、物理机械性能法和专用仪器法三大类。前两类方法是在选定的硫化温度下，用不同硫化时间制得硫化胶试片，测定各项性能，然后绘成曲线图，从曲线上找出最佳值作为正硫化时间。最后一类方法则是在选定的硫化温度下，连续地测出硫化曲线，直接从曲线上找出正硫化时间。

（一）物理-化学法

1．游离硫测定法

此法是分别测出各种不同硫化时间试片中的游离硫量，然后绘出游离硫量-时间曲线，从曲线上找出游离硫量最小值所对应的时间即为正硫化时间。

橡胶的硫化过程是分子链与硫黄反应的过程。因此，在硫化过程中，随着交联度的增加，结合硫量愈来愈增加，游离硫量愈来愈减少。当游离硫量降至最低值时，即达到最大的交联程度。由此法测得的正硫化时间是与理论正硫化时间相一致的。

此法简单、方便，但由于在硫化反应中所消耗的硫黄量并非全部构成有效的交联键，因此所得的结果误差较大，而且不适于非硫黄硫化的胶料。如氯丁橡胶、聚氨酯橡胶、聚丙烯酸酯橡胶等。

2．溶胀法

此法是将不同硫化时间的试片，置于适当的溶剂（如苯、汽油等）中，在恒温下经一定时间达到溶胀平衡后，将试片取出称量，然后计算出溶胀率，绘成溶胀曲线（如图 12-9）。溶胀率的计算公式为：

$$溶胀率=\frac{G_2-G_1}{G_1}\times 100\% \qquad (12\text{-}4)$$

式中 G_1——试片在溶胀前的重量，g；

G_2——试片在溶胀后的重量，g。

对于天然橡胶，溶胀曲线呈U字形，曲线最低点对应的时间即为正硫化时间；对于合成橡胶，曲线形状则类似于渐近线，其转折点即为正硫化时间。

橡胶具有在溶剂中溶胀的特性，溶胀程度随交联度增大而减少，在充分交联时，将出现最低值，根据Flory-Reher公式，还可进一步从橡胶的平衡溶胀值算出交联密度。

溶胀法是公认为测定正硫化的标准方法，由此法测得的正硫化时间为理论正硫化时间。

3．三氯甲烷抽提法

根据天然橡胶的未交联部分在三氯甲烷中的抽提量随硫化程度提高而先减后增的特点，可以制得曲线。曲线中最小抽提量所对应的时间即为正硫化时间。试验方法如下：取每种硫化时间的试样2 g，切碎，用丙酮抽提8小时，除去橡胶中所含游离硫和未交联部分；干燥至恒重，再用三氯甲烷抽提 8 小时，除去三氯甲烷，在60～70℃下干燥至恒重；从抽提量大小测知交联程度，抽提量最小点即为正硫化点。本法只适用于硫黄交联天然橡胶。

（二）物理机械性能测定法

在硫化过程中，由于交联键的生成，橡胶的各种物理机械性能都随之变化。因此，可以说所有的物理机械性能试验方法都能用作测定正硫化时间的方法，但在实际应用上，通常是根据产品的性能要求，而采用其中一项或几项性能试验作为正硫化时间的测定方法。例如性能侧重于强度的，通常就采用定伸应力或拉伸强度的试验；如果性能是侧重于变形的，则采用压缩变形试验等等。常采用的有如下几种。

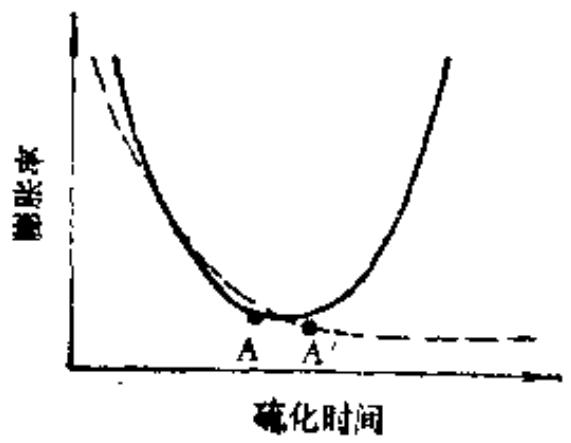


图 12-9 溶胀曲线

A—天然橡胶的正硫化点；A'—合成橡胶的正硫化点

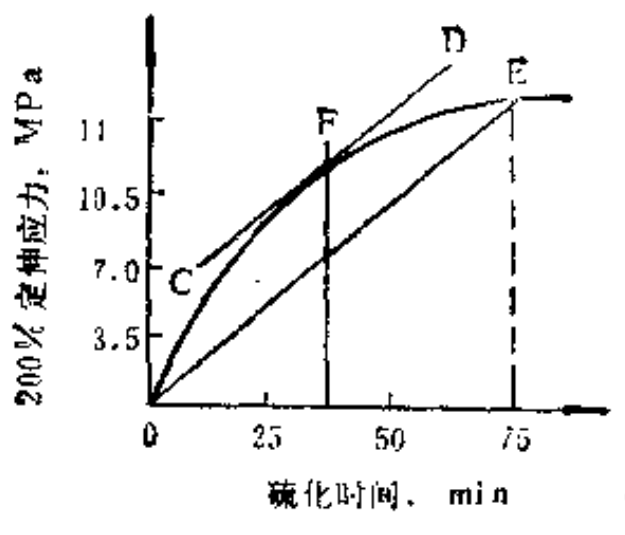


图 12-10 用定伸应力求正硫化时间图解

1．300%定伸应力法

此法是测出不同硫化时间试片的300%定伸应力，然后绘成曲线，如图12-10所示。当曲线自应力轴急剧转折时，这一转折点对应的时间即可定为正硫化时间(图中约为35分钟)。另一种方法是采用图解法，即通过原点先作一条直线，与定伸应力曲线上硫化的终点（图中的E点）相连接，然后再画一条与之相平行的直线，此直线与定伸应力曲线相切点（图中的F

点）所对应的时间即为正硫化时间（图中为35分钟）。

实验表明，300%定伸应力是与交联密度成正比的，因此由300%定伸应力所确定的正硫化时间与理论正硫化时间相一致。

2．拉伸强度法

此法与定伸应力法相似。通常选择拉伸强度达到最大值或比最大值略为低一些时所对应的时间为正硫化时间。

实验表明，胶料的拉伸强度随交联密度的增加而增加，但是一经达到最大值后，便随交联密度增加而降低。这是由于当交联密度进一步增加时，分子链的定向排列发生困难。所以由拉伸强度所确定的正硫化时间为工艺正硫化时间。

3．抗张积法（拉伸强度与伸长率乘积法）

拉伸值曲线和伸长率曲线虽然不一致，但是它们的乘积的最大值基本上可以代表强伸性能最佳平衡所在，作为正硫化点。按抗张积的物理意义来说，近似于试片拉断所需的能量——断裂能。

4．压缩永久变形法

此法是测定不同硫化时间试样的压缩永久变形数值，绘出曲线图，如图 12-11。曲线中第二转折点对应的时间即为正硫化时间。

在硫化过程中，胶料的塑性逐步下降，弹性逐渐上升，胶料受压缩后的弹性复原倾向也就逐渐增加，压缩永久变形则越来越减少。因此可由压缩永久变形的变化曲线来确定硫化程度。压缩永久变形是一种动态变形，它与交联密度成反比关系。所以由此法测得的正硫化时间亦与理论硫化时间一致。

但必须注意，在测定压缩永久变形时，一定要让试样处于松弛状态。

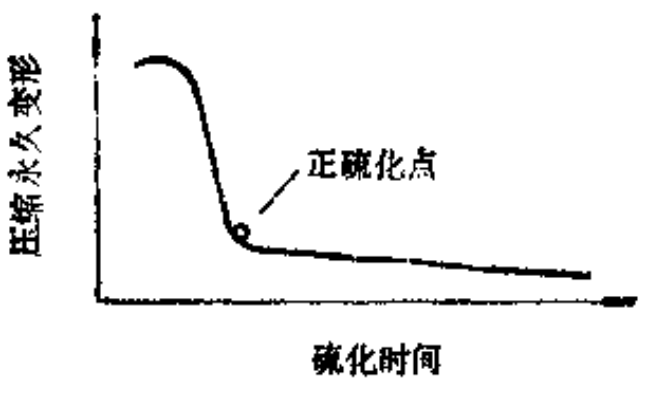


图 12-11　压缩永久变形与硫化时间关系

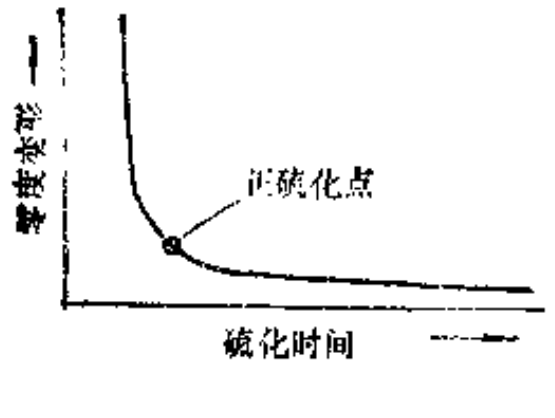


图 12-12　零度变形曲线

5．零度变形法

橡胶是高弹体，伸长时产生变形，在较高温度下当外力解除后，这种变形迅速消失（复原）；但在一定低温下，由于橡胶的结晶倾向，在外力去除后却仍能保持伸长变形的一部分。这种变形情况跟硫化程度成线性关系。在欠硫情况下，这种变形值较大，随着硫化程度的提高而下降，正硫化点即在变形曲线的转折点处（见图12-12）。

进行本试验时，必须使试验温度固定在零度，其方法简单可行，即在300×250mm 的方形磁盘中盛放比例为1:3的冰和水，当水温降至 0±0.5℃时，将试片（2±0.3mm）在冰水中浸 3 分钟，然后取出松弛停放 1 分钟，测其变形。

$$零度变形(\%)=\frac{L_1-L_0}{L_0}\times 100$$

式中 L_0——试片伸长前的长度；

L_1——试片伸长停放后的长度。

6．T-50试验法

试验的依据同零度变形法，测试的结果精度较高，但试验温度需降低到－35℃，因此设备条件上不易推广。其方法如下。

在20℃下将硫化胶试片预伸张到一定长度（一般取硫化胶伸长率的60～75%），用干冰冷却到－35℃以下，停放5～10分钟，然后以一定的速度升温，试片回缩到伸长率的50%时的温度即T-50值。

7．综合取值法

此法是分别测出不同硫化时间试样的拉伸强度、定伸应力、硬度和压缩永久变形等四项性能的最佳值所对应的时间，然后按下式取加权平均值，作为正硫化时间。

$$正硫化时间=\frac{4T+2S+M+H}{8} \qquad (12\text{-}5)$$

式中 T——拉伸强度最高值对应的时间；

S——压缩变形率最低值对应的时间；

M——定伸应力最高值对应的时间；

H——硬度最高值对应的时间。

由此法所确定的正硫化时间为工艺正硫化时间。

（三）专用仪器法

这种方法是应用专用仪器来进行测试，这类仪器常用的有门尼粘度计和各类硫化仪。它们都可连续地测定硫化全过程的参数，如初始粘度、焦烧时间、硫化速度、正硫化时间等。但门尼粘度计不能直接测得正硫化时间。

这类仪器的作用原理是测量胶料在硫化过程中剪切模数的变化，而剪切模数与交联密度有正比例关系。因此它实际上反映了胶料在硫化过程中交联度的变化。

1．门尼粘度计法

门尼粘度计是早期出现的测试胶料硫化特性的专用仪器。由这种仪器测得的胶料硫化曲线称为门尼硫化曲线，如图12-13所示。

从图中可见，随着硫化时间的增加，胶料的门尼粘度值先是下降，至最低点后又复上升。一般取值是由最低点上升，至5个门尼值时所对应的时间为门尼焦烧时间（T_5）；从最低点起上升至35个门尼值时所需的时间为门尼硫化时间（T_{35}）。T_{35}与T_5之间单位时间（min）内的粘度上升值则称为门尼硫化速度。

由门尼粘度计不能直接测出正硫化时间，但可以用下列经验公式来推算：

$$正硫化时间=T_5+10(T_{35}-T_5) \qquad (12\text{-}6)$$

2．硫化仪法

硫化仪是近年来出现的专用测试橡胶硫化特性的试验仪器。它的型式有多种，但根据作用原理可归纳为两大类型。第一类是在硫化中对胶料施加一定振幅的力，测得相应的变形量，如硫化仪等。第二类是在硫化中对胶料施加一定振幅的剪切变形，测出相应的剪切力，

如振动圆盘流变仪等。我国制造的LH-I型和LH-Ⅱ型硫化仪均属第二类。

由硫化仪测得胶料的硫化曲线如图12-14所示，从图中可直接取得各种硫化参数。

由图可知，用硫化仪测得的转矩读数的变化规律与交联密度相一致（见图12-8）。这是因为硫化仪的转矩读数实际上是反映胶料的剪切模数，而剪切模数是与交联密度成正比的。与交联反应动力学公式（12-3）相似，硫化仪转矩读数的上升速度也符合于一级反应动力学

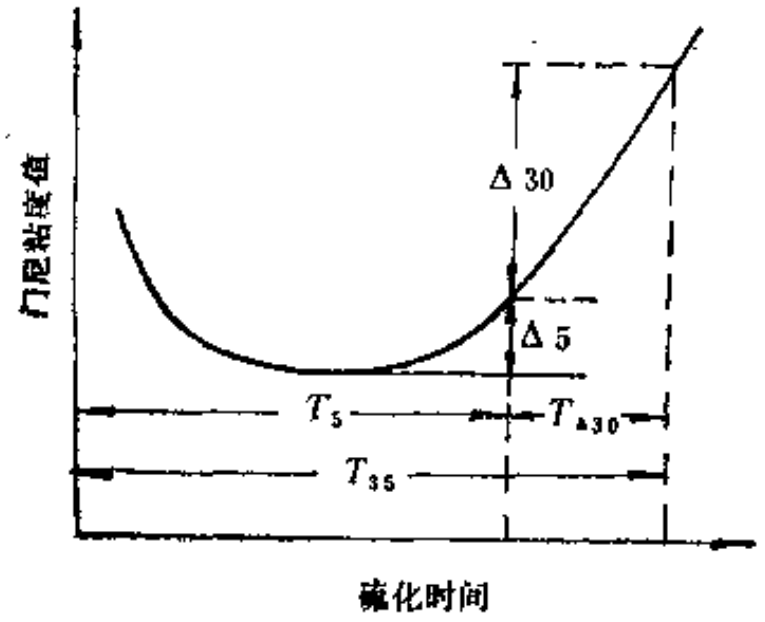


图 12-13 门尼硫化曲线

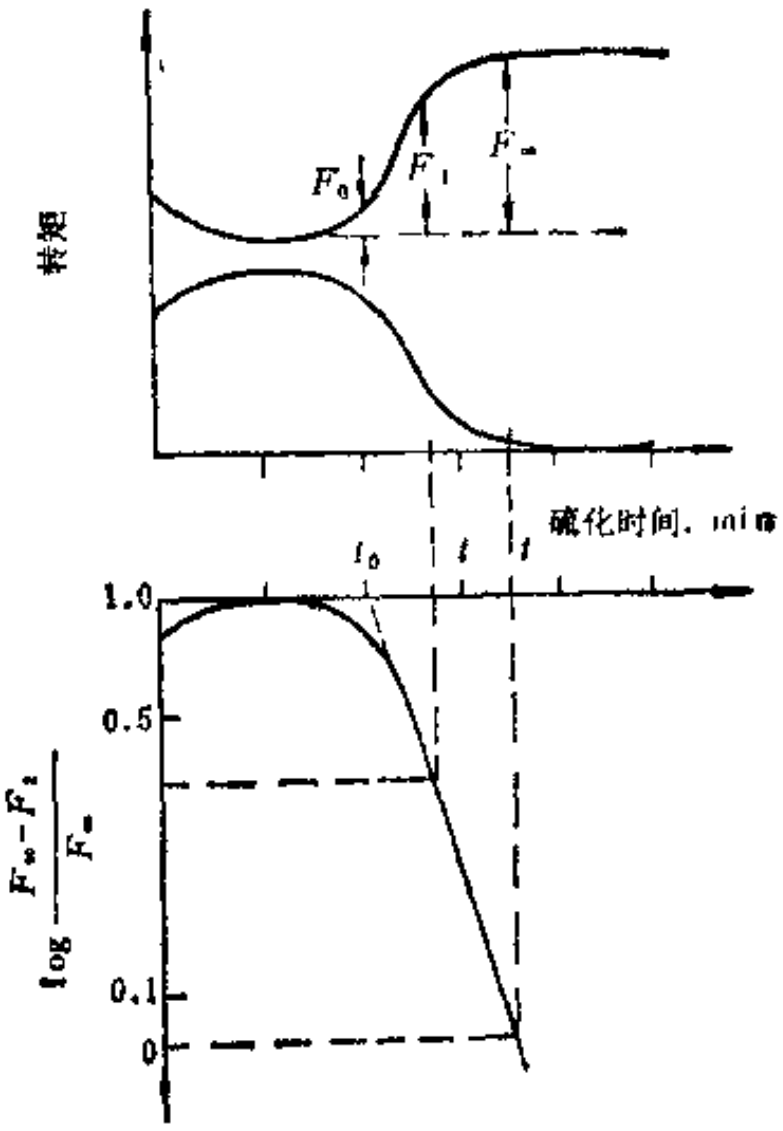


图 12-14 硫化曲线及其动力学解释

规律。故有：

$$F_t = F_\infty[1 - e^{-Kt}] \tag{12-7}$$

式中 F_t——为任意硫化时间t时的转矩，N·m；

F_∞——最大转矩，N·m；

t——硫化时间，min；

K——硫化反应速度常数。

式（12-7）可化为：

$$-\frac{Kt}{2.3} = \log\frac{F_\infty - F_t}{F_\infty} \tag{12-8}$$

若将$\log\frac{F_\infty - F_t}{F_\infty}$对时间$t$作图，则得图12-14下半部的曲线，从图中可以直接找出最大转矩F_∞以及任意转矩F_t时所对应的时间t_∞和t。若将曲线中的直线部分外推至与时间t轴相交，则交点便为硫化诱导期t_0。

上面所述内容是从动力学的理论来解释硫化曲线图的含义的。但为了便于实际应用，一般都直接从曲线图取值。取值法如图12-15所示。其中：F_∞为最大转矩值，它代表最大交联度；t_∞即为理论正硫化时间；F_0为起始转矩，代表胶料的初粘度；F_L为最小转矩，代表胶料的最低粘度；90%F_∞所对应的时间t_{90}为工艺正硫化时间，10%F_∞所对应的时间t_{10}为焦烧时间。

国外同类仪器为圆盘振荡流变仪，如图12-16所示。

此外，还有其它类型硫化仪，介绍如下。

伸长效应硫化仪测定，通过伸长效应来反映硫化状态。仪器的结构上亦有上下电热平板把圆筒形未硫化试片夹入其中（见图12-17），试片便可逐步加热硫化，根据橡胶硫化程度通

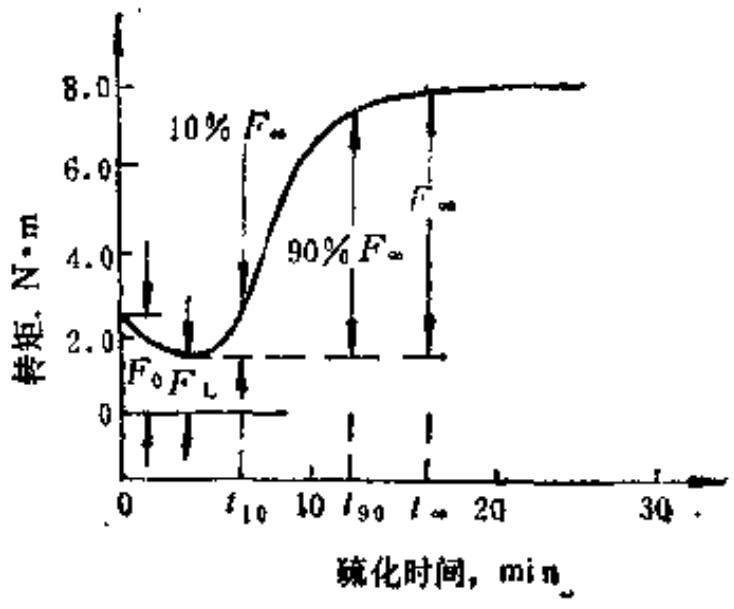


图 12-15 硫化曲线取值图

F_∞—最大转矩；F_0—初粘度；F_L—最低粘度；t_{10}—焦烧时间；t_{90}—工艺正硫化时间；t_∞—理论正硫化时间

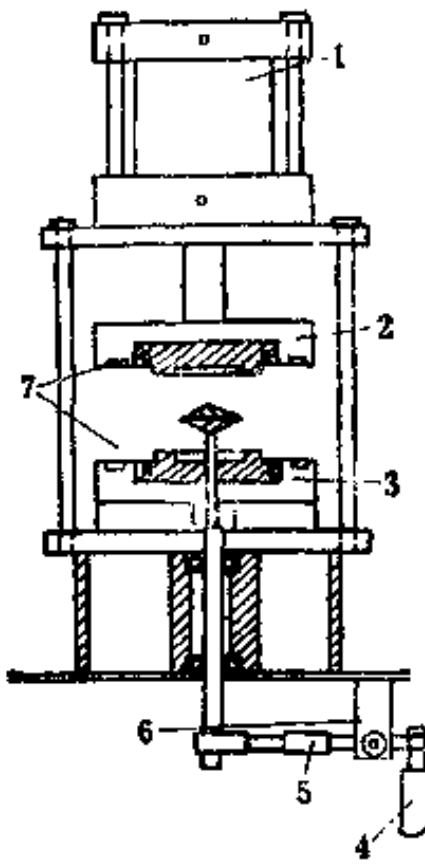


图 12-16 圆盘振荡流变计示意图

1—8in空气圆筒；2—上模板及模型；3—下模板及模型；4—偏心转动马达；5—传动轴；6—应力换能器；7—电热器

过伸长效应反映的特点，仪器能自动把剪切模数的轨迹绘制下来。

图12-18为该硫化仪绘制的典型轨迹图，两根曲线之间的距离，代表交联度，距离最大处相当于门尼曲线中的最低门尼值。取图12-18的下半部，加以放大即得图12-19。

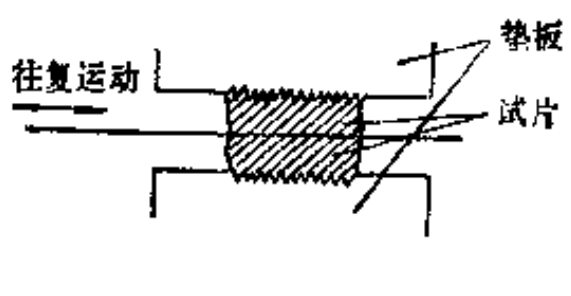


图 12-17 交联仪测定部分结构

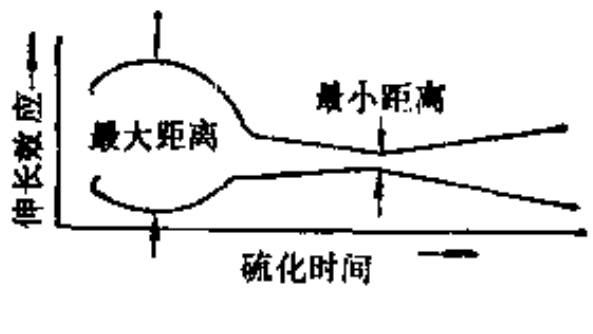


图 12-18 交联仪轨迹图之一

用交联仪轨迹推算正硫化时间的经验公式为：

$$\text{正硫化时间} = T_s + 4 \times T\Delta h$$

本仪器的优点是试片受上下平板加压，所以无气孔现象，数据可靠。

用针式硫化仪（CEPAR）测定也是一种可以全面测定橡胶硫化性能的专用仪器，可以用来测定橡胶的硫化（C）、压出（E）、塑性（P）及复原（R），其结构如图12-20。

试片放入直径为19mm的圆筒状加热槽中，有一直径为6.3mm的活塞形针入器在一定负荷下周期性地刺入试片，根据针入深度的变化来判断硫化程度（随着硫化时间的加长，针入

深度渐减)，所得的硫化曲线如图12-21。

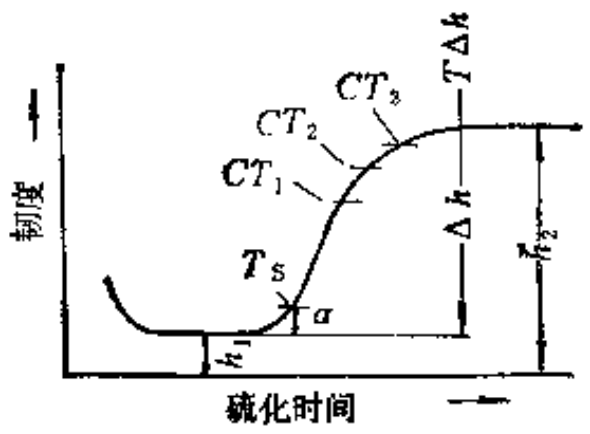


图 12-19　交联仪轨迹图之二

h_1—韧度最小的轨迹高度；h_2—韧度最大的轨迹高度；$\Delta h=h_2-h_1$（即硫化所赋予橡胶的韧度）；T_s—焦烧时间$=a=10\%\Delta h$；CT_1—韧度达到$70\%\Delta h$的时间；CT_2—韧度达到$80\%\Delta h$的时间；CT_3—韧度达到$90\%\Delta h$的时间

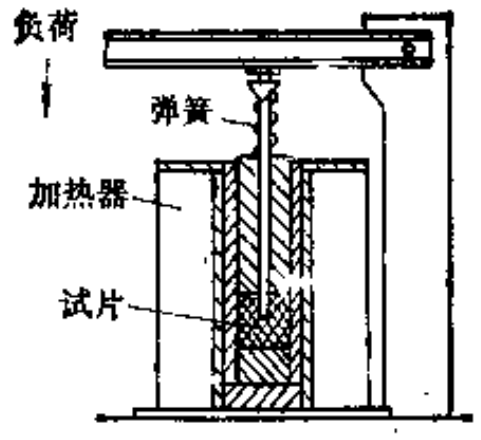


图 12-20　针式硫化测定仪

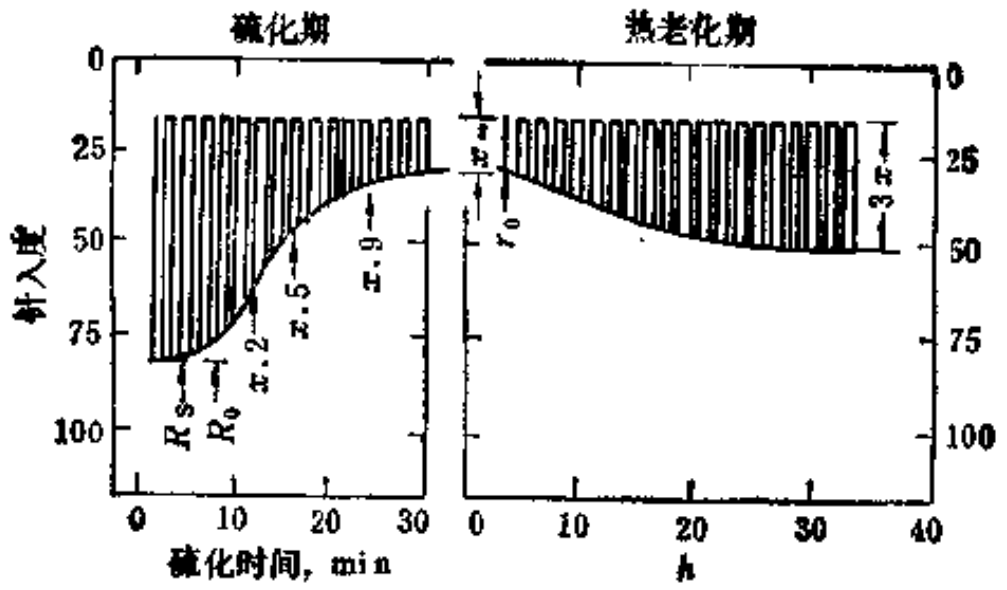


图 12-21　针式硫化仪硫化曲线图

R_s—焦烧时间；R_0—诱导期；x_∞—充分硫化；x·9—90%硫化；x·5—50%硫化；x·2—20%硫化；r_0—老化开始时针入度

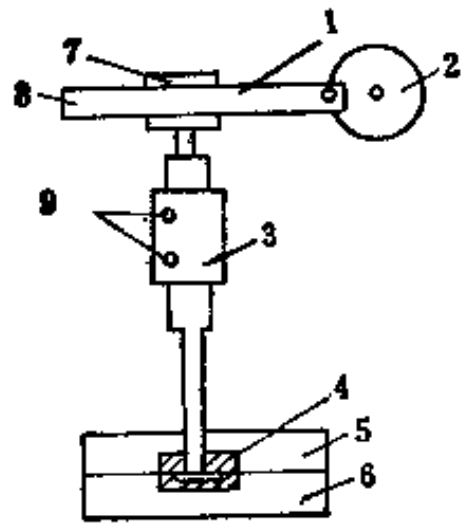


图 12-22　粘硫仪示意图

1—凸轮臂；2—调节凸轮的叶轮；3—力矩录取机构；4—转子；5—上平板；6—下平板；7—齿轮；8—机架；9—通往记录仪的线路

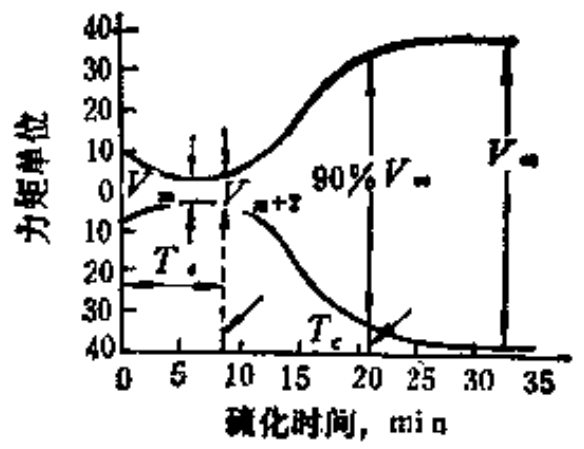


图 12-23　粘硫仪硫化曲线

V_m—最小力矩值；V_{m+2}—由V_m上升2个力矩单位的力矩值；T_s—与V_{m+2}对应的硫化时间；V_∞—最大力矩值；$T_c(90)$—正硫化时间与$90\%V_\infty$对应

用粘硫仪测定方法原理也跟门尼粘度计相似，但门尼粘度计的转子取连续转动形式，而本仪器（见图12-22）则是左右交替的旋转动作，转动频率为每分钟2次，其转子通过平板而被转轴所驱动，轴装有应变力矩计，以指示角向移动的力矩（转动角度规定为22.5°），并通过感应线圈把力矩自动记录下来得到曲线图。

由粘硫仪绘得之曲线图如图12-23所示。

以上介绍的专用硫化测定仪，除了门尼粘度计和交联仪的正硫化时间是推算的以外，其余四种一般都取曲线最大值80～90%的对应时间。也就是前面所说的工艺正硫化点应略提前于理论正硫化点。

上述各种仪器所用的试片尺寸可以分大小两种。硫化仪和交联仪用的是小块试片，因此产生的热滞后现象比较小，测得的焦烧时间和硫化时间比较接近绝对值。门尼流变计和粘硫仪则因使用大尺寸试片，有一定误差，得作必要的校正。

第三节　硫化条件的选取和确定

压力、温度和时间等是构成硫化工艺条件的主要因素，它们对硫化质量有决定性影响，通常称为“硫化三要素”。硫化条件的选取和确定就是对这些工艺条件（因素）的选取和确定。

一般来说，测出正硫化时间后，并不等于找到了具体产品的最宜硫化条件，还必须考虑以下因素。

① 制品的厚度。橡胶是不良导热体，表层与内层温差随着断面增厚而加大，形成温度滞后损失。例如厚度为25mm的胶片的传热时间为1.9mm薄胶片传热时间的126倍(图12-24)。正硫化时间一般只适用于厚度不到6mm的制品，若厚度超过6mm时，则应在正硫化时间的基础上另加滞后时间。这个滞后时间决定于导热速率，而不取决于外温，所以尽管硫化温度提高，但滞后时间并不相应缩短，大致厚度增加1mm，滞后时间也需加添47 s。

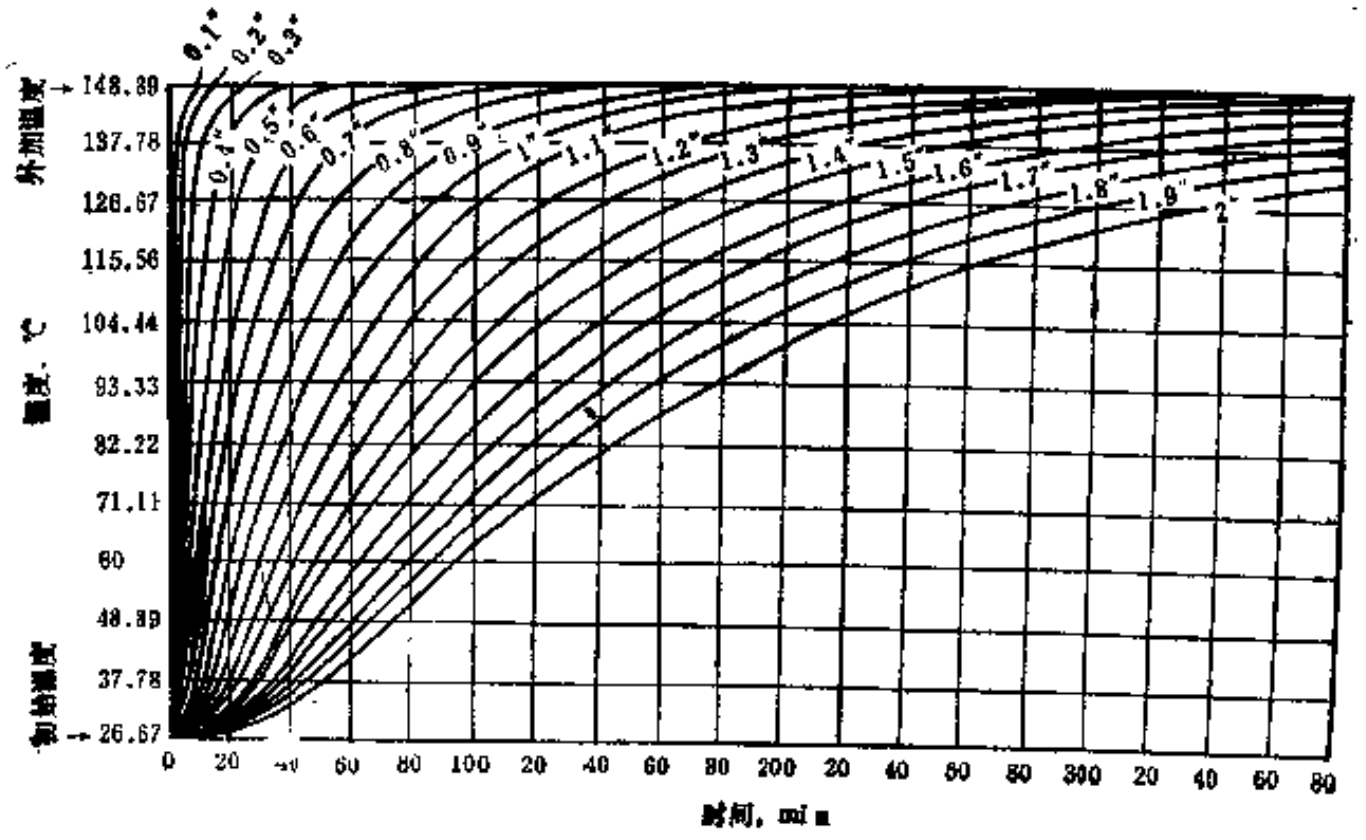


图 12-24　橡胶不同厚度升温图

② 胶料的导热系数，随配方而异。

③ 制品材料结构中有无非橡胶材料（如金属骨架材料、纤维增强材料）也应考虑进

去，它们的导热能力不同于橡胶。

④ 模型尺寸、模型材料（例如铝模的传热效果超过钢模）以及平板类型也都会影响硫化温度和硫化时间。

一、确定硫化条件的程序

对于一个特点配方的胶料来说，制定硫化条件的步骤大致如下：

① 通过胶料的物理性能试验及工艺设备条件，确定产品硫化温度。

② 按照确定的硫化温度，通过试验确定硫化时间、硫化平坦时间及硫化温度系数。

如果产品厚度在6mm以下，则通过以上两步就可以求出正硫化条件。如果产品厚度超过6mm，则要继续按照下述步骤进行。

③ 根据上述资料定出硫化时间及升温阶段的硫化条件。并由此算出各层温度曲线和硫化温度，掌握制品各层温度变化情况。

④ 根据硫化温度和硫化时间绘出硫化效应图，求出各层部位的硫化效应面积。

⑤ 核对各层硫化效应是否位于各层胶料的平坦范围内，如不符合，应修改硫化时间，直到各层的硫化效应均在平坦时间以内为止。

⑥ 按计算好的硫化条件，用实物进行硫化，以热电偶测定产品各部位各层次的实际升温曲线，并根据此实际升温曲线，换算为实际硫化效应，与计算硫化效应比较，并参照成品的物理试验与机床试验，进行综合分析，然后确定最宜硫化条件，包括正硫化时间、硫化温度、升温方法、硫化压力等。

二、硫 化 压 力

一般橡胶制品（除胶布等薄壁制品以外）在硫化时要施以压力，目的在于：

① 防止制品在硫化过程产生气泡，提高胶料的致密性；

② 使胶料易于流动和充满模槽；

③ 提高胶料与布层的密着力；

④ 有助于提高硫化胶的物理机械性能。

胶料硫化时，由于胶料中包含的水分蒸发以及所包含的空气的释出，导致产生一种内压力，这种内压力使胶料产生气孔。为了防止这种现象的产生，硫化时就必须施加大于胶料可能发生内压力的硫化压力。若单从防止产生气孔的角度来考虑，也可以在胶料中加入如石膏、氧化钙等物质作吸水剂，以实现常压硫化。实验表明，施加较高的硫化压力不仅能消除气泡，而且还能提高胶料的致密性。表12-1列出了硫化压力与胶料密度的关系。

表 12-1 硫化压力与胶料密度的关系

硫化压力，MPa	胶料密度，g/ml	硫化压力，MPa	胶料密度，g/ml
7.0	1.1603	250.0	1.1611
140.0	1.1613	700.0	1.1609

为使胶料能够流动和充满模槽，硫化压力应足够高。实验表明，若对胶料在100～140℃温度范围内压模时，必须施用20～50MPa的压力，这样才能保证充满压模以及获得复杂的

花纹轮廓。如若在40～50℃温度下进行压模时（如注压充模定型），则压力须相应地提高到50～80MPa。

硫化时，随着硫化压力的增大，橡胶透入布料的深度增大，因此提高了橡胶与布层的密着力和制品的耐屈挠性。实验表明，在硫化天然橡胶制成的汽车外胎时，随着水胎内压力的增加，外胎内层帘布耐屈挠性能也增加，其关系如表12-2所示。

随着硫化压力的增加，硫化胶的许多物理机械性能（如强度、动态模数、耐疲劳性、耐磨性等）都相应提高。硫化压力对硫化胶耐磨性能的影响如图12-25所示。

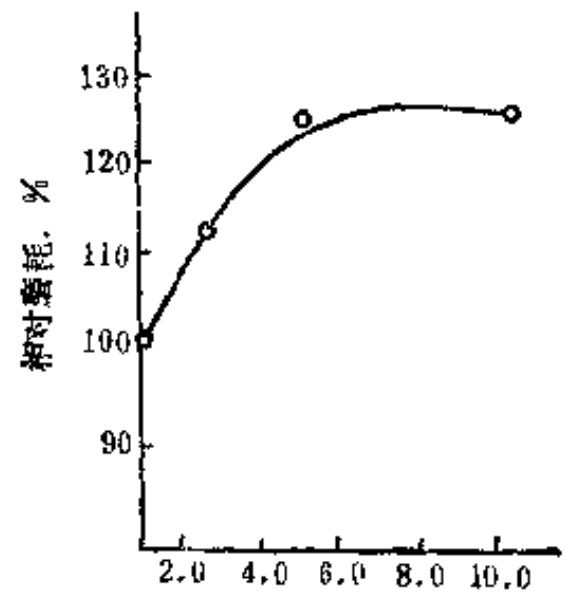


图 12-25 硫化压力对橡胶耐磨性能的影响

表 12-2 硫化压力与帘布层耐屈挠性的关系

硫化压力，MPa	帘布屈挠到破坏时的次数，千次
1.6	46 500～47 000
2.2	90 000～95 000
2.5	80 000～82 000

增加硫化压力能提高橡胶的许多机械性能，延长制品的使用寿命。实验表明，用50MPa压力硫化的轮胎，其耐磨性能要比一般压力（2MPa）硫化者提高10～20%。不过，过高的压力对橡胶的性能也不利，从上述结果可以看到，过高的压力反而会使橡胶的性能降低。这是因为高压如同高温一样会加速橡胶分子的热降解作用。另外，在高压下，纺织材料的结构也会被破坏，导致耐屈挠性能下降。

表 12-3 几种硫化工艺所采用的硫化压力

硫化工艺	加压方式	压力，MPa	硫化工艺	加压方式	压力，MPa
汽车外胎硫化	水胎过热水加压	2.2～4.8	注压硫化	注压机加压	120.0～150.0
	外模加压	15.0	汽车内胎蒸汽硫化	蒸汽加压	0.5～0.7
模型制品硫化	平板加压	24.5	胶管直接蒸汽硫化	蒸汽加压	0.3～0.5
传动带硫化	平板加压	0.9～1.6	胶鞋硫化	热空气加压	0.2～0.4
输送带硫化	平板加压	1.5～2.5	胶布直接蒸汽硫化	蒸汽加压	0.1～0.3

通常，对硫化压力的选取应根据胶料的配方、可塑性、产品结构等来决定。在工艺上遵循的原则是：塑性大，压力宜小；产品厚、层数多、结构复杂、压力宜大；薄制品压力宜低，甚至可用常压。几种硫化工艺所采用的硫化压力如表12-3所示。

硫化加压的方式通常有下列几种：一是用液压泵通过平板硫化机把压力传递给模型，再由模型传递给胶料；二是由硫化介质直接加压（如蒸汽加压）；三是以压缩空气加压；四是由注压机注压等。

三、硫化温度

硫化温度是橡胶发生硫化反应的基本条件之一，它直接影响硫化速度和产品质量。硫化温度高，硫化速度快，生产效率高；反之，硫化速度慢，生产效率低。硫化温度高低应决定于胶料配方，其中最重要的是取决于橡胶种类和硫化体系。但应注意的是，高温易引起橡胶

分子链裂解，乃至发生硫化返原现象，结果导致强伸性能下降（尤其天然橡胶和氯丁橡胶最为显著），因此硫化温度不宜过高。

（一）影响硫化温度的因素

提高硫化温度，可以缩短硫化时间，提高生产效率。若硫化温度系数为 2，温度增高与硫化时间缩短的关系如下：

温度，℃	130	140	150	160	170
硫化时间，min	30	15	7.5	3.75	1.8

但是提高硫化温度，还得考虑到以下一些因素：由于橡胶是不良导热体，故对厚壁制品来说，采用高温很难使内外层胶料同时达到平坦线范围之内；各种橡胶的耐高温能力高低不一，硫化温度提高到一定程度后，对橡胶性能或多或少带来影响；高温对于橡胶制品中的纤维也起着破坏作用，会使纺织物的强力降低，如棉织物若在240℃连续加热 4 小时，则将完全受到破坏。因此，在选定硫化温度时，对胶种、硫化体系、硫化工艺方法及产品结构都应有所考虑。

1．胶种

从胶种考虑，天然橡胶的硫化温度一般不宜大于160℃，例如当天然橡胶在大于160℃的温度下硫化时，由于复原现象十分严重，平坦线十分短促，仅15秒；丁苯橡胶、丁腈橡胶可以采用150℃以上、但不大于190℃的温度硫化；氯丁橡胶硫化温度则不大于 170℃。至于象硅、氟等特种橡胶对200℃的烘箱长时间二次硫化也能承受，而且非如此不足以除尽胶料中的挥发分。

2．硫化体系

硫化体系对于硫化温度也有很大关系。以天然橡胶为例，采用不同硫化剂时，性能水平有很大的差异（见图12-26），这是因为硫黄交联时形成的多硫键能较弱所致。这种情况同样存在于合成橡胶中（见图12-27）。

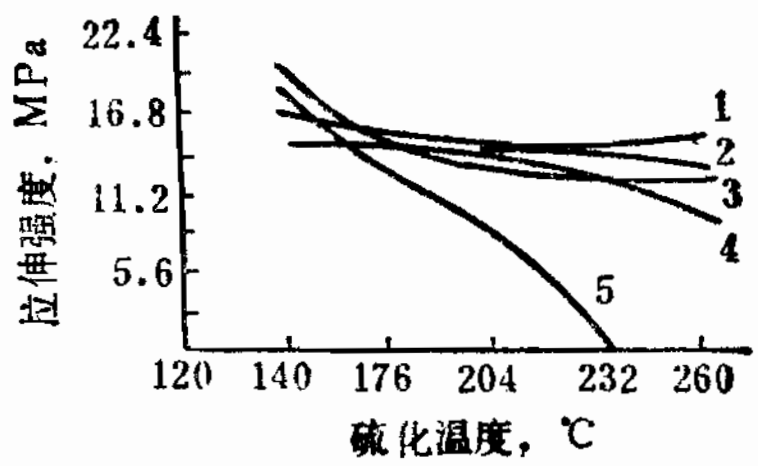


图 12-26 不同硫化剂对天然橡胶高温硫化的强力影响

1—2,2′-四亚甲基双(4-氯-6-甲苯酚)；2—叔辛基酚醛树脂；3—DCP；4—对醌二肟；5—硫黄

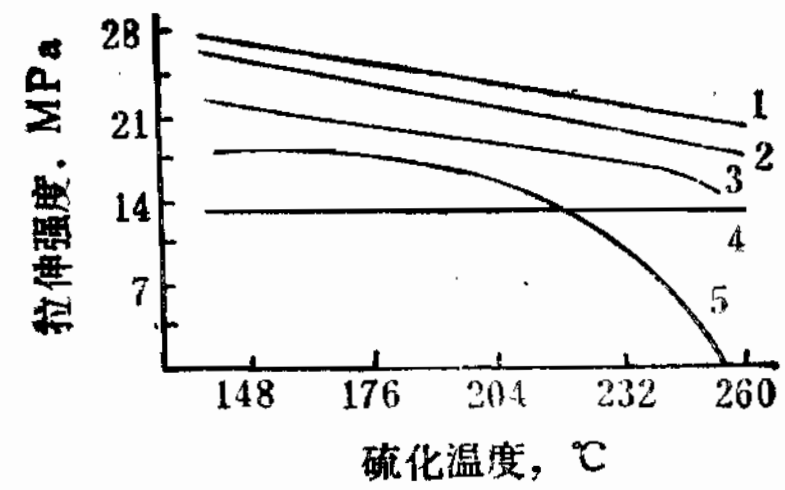


图 12-27 不同硫化剂对合成橡胶强力的影响

1—硫黄硫化丁腈橡胶；2—金属氧化物硫化通用型氯丁橡胶；3—金属氧化物硫化54-1型氯丁橡胶；4—酚醛树脂硫化丁基橡胶；5—硫黄硫化丁基橡胶

低硫高促的硫化体系也适用于高温硫化。

如上所述，天然橡胶和丁苯橡胶通过配方设计后都可适用于高温硫化。配合特点是后效性促进剂（主促进剂）与秋兰姆促进剂（副促进剂）并用。随着硫化温度的提高，天然橡胶和丁苯橡胶的物理机械性能有所降低。但对天然橡胶来说，采用155℃左右的温度，还是没

有问题的。硫化温度对天然橡胶及合成橡胶物理机械性能的影响见表12-4及表12-5。

表 12-4 硫化温度对天然胶物理机械性能的影响

物理性能 \ 硫化温度	155℃	175℃	195℃
拉伸强度，MPa	27.7	25.3	19.4
300%定伸应力，MPa	12.6	10.4	8.5
伸长率，%	480	500	650
硬度（邵氏）	568	52	43
永久变形，%	18	26	31
基本配方	天然橡胶100；高耐磨炉黑50； 氧化锌3；硬脂酸2； 硫黄2.5；促进剂CZ 0.3； 促进剂TMTD 0.1		

表 12-5 高温短时间硫化丁苯橡胶的配方及物理机械性能

基本配方	丁苯橡胶1500	100.0		
	氧化锌	3.0		
	硬脂酸	1.5		
	半补强炉黑	60.0		
	操作油	10.0		
	防老剂*N*-1,3-二甲基丁基-*N*-苯基对苯二胺	2.0		
	硫黄	1.8		
	合　计	178.3		
	促进剂	A	B	C
	DM	1.2	—	—
	D	0.4	—	—
	CZ	—	0.65	—
	N-叔丁基苯并噻唑次磺酰胺	—	—	0.65
	TMTD	—	0.45	0.45
硫化胶特性（153℃×8min）	门尼焦烧时间(135℃)，min	14.5	13.0	14.5
	正硫化时间(135℃)，min	14.7	11.0	11.2
	300%定伸应力，MPa	7.0	10.5	10.9
	拉伸强度，MPa	16.1	16.8	16.8
	伸长率，%	700	450	500
	压缩永久变形，%	30	13	13.6

3．硫化方法

采用高温硫化（一般以大于143℃为标准）的工艺方法有注压硫化和电热平板硫化，两者都可采用160℃甚至更高的硫化温度进行硫化，轮胎工业近年来也倾向于采用高温硫化。另外，以共熔液体为加热介质的连续硫化工艺中，也都采用高温硫化。

在橡胶注压工艺中，由于胶料先经过螺杆的预热和塑化，所以，以采用很高的硫化温度（例如180℃），而对橡胶的复原或过硫影响较少。曾以160～200℃的硫化温度对产品进行硫化，大大缩短了硫化时间，一般可提高效率2～15倍。国产三元乙丙橡胶，如果用160℃模压，正硫化时间为60分钟；采用200℃注压硫化，仅4分钟。至于一般通用橡胶则用1～2分

钟即可。表12-6和表12-7为天然橡胶和丁腈橡胶在不同温度下注压硫化和模压硫化的对比情况。

表 12-6 天然橡胶在不同温度下进行注压硫化与模压硫化的对比

工艺条件及正硫化条件 / 物理机械性能	注压				模压
	160℃×3min	170℃×1$\frac{1}{2}$min	180℃×45s	190℃×35s	150℃×9min
拉伸强度，MPa	21.3	21.4	21.4	20.9	21.8
伸长率，%	474	480	479	488	480
永久变形，%	34	30	27	32	32
硬度（邵氏）	66	65	66	66	69
撕裂强度，kN/m	39.2	36.3	42.2	36.3	38.2
冲击弹性，%	57	55	56	56	57
老化系数(70℃×144h)	0.80	0.83	0.81	0.66	0.75

表 12-7 丁腈橡胶在不同温度下进行注压硫化与模压硫化的对比

工艺条件及正硫化条件 / 物理机械性能	注压				模压
	160℃×14min	170℃×9min	180℃×3min	190℃×2min	150℃×30min
拉伸强度，MPa	18.4	18.2	18.7	17.7	17.2
伸长率，%	284	273	310	284	296
永久变形，%	5	4	4	5	5
硬度（邵氏）	73	72	75	72	73
撕裂强度，kN/m	—	34.3	32.4	32.4	30.4
冲击弹性，%	34	31	30	30	24
老化系数(70℃×144h)	0.81	0.84	0.72	0.78	0.78

另外在电热平板方面，亦采用160℃的高温硫化。供160℃电热平板硫化用的天然橡胶胶料配方（具体产品是青霉素瓶塞）如下（重量份）：

国产烟片	100	群青	2.3
氧化锌	10	促进剂M	0.4
活性碳酸钙	46	促进剂D	0.25
硬脂酸	2	促进剂DM	0.6
凡士林	3	硫黄	1.6

上述配方中，硫黄用量低于天然橡胶常用水平，但是胶料的复原现象仍比较严重，硫化时间规定为 2 分钟，时间误差范围不得超过±15秒，否则稍一超过，胶料就发粘以致不能启模。对平板温度的控制，必须做到严格和准确（虽然对电热平板来说，各部位温度较难均一），因此要有完备的测量装置。

（二）各种橡胶最宜硫化温度范围

橡胶硫化温度一般控制在120～150℃的范围内，但是近年来随着室温硫化胶料的增加及高温硫化的出现，实际上有高低两端延伸的趋势，特别是高温硫化能缩短硫化时间，更是工艺所关注的问题。

实验表明，各种胶料一般最宜硫化温度如表12-8所示。

四、硫化时间

硫化是一个交联过程，需要一定时间才能完成。对于给定的胶料来说，在一定的硫化温度和压力条件下，有一最宜硫化时间（即正硫化时间），时间过长产生过硫，时间过短产生欠硫。过硫和欠硫都将使制品性能下降。因此，胶料硫化时间一般以正硫化时间来确定。

但是，当硫化条件变化时，硫化时间需要调整，厚壁制品的硫化时间也需按具体情况来确定。这些问题在生产中经常遇到，它比确定硫化压力和硫化温度更为复杂。由于硫化时间与硫化温度是相互制约的，因此在生产实践中，通常采用能反映两者内在联系的等效硫化时间和等效硫化效应的方法来解决。

表 12-8　各种胶料最宜硫化温度范围

胶料类型	最宜硫化温度，℃
天然橡胶胶料	143
丁苯橡胶胶料	150
异戊橡胶胶料	151
顺丁橡胶胶料	151
氯丁橡胶胶料	151
丁基橡胶胶料	170
三元乙丙橡胶胶料	160～180
丁腈橡胶胶料	180
硅橡胶胶料	160
氟橡胶胶料	160

硫化温度和硫化时间关系可用范特霍夫方程式或阿累尼乌斯方程式表示。

（一）用范特霍夫方程式计算等效硫化时间

1．范特霍夫法则

根据范特霍夫的法则，硫化温度和时间的关系可用下式表示：

$$\tau_1/\tau_2 = K^{\frac{t_2-t_1}{10}} \tag{12-9}$$

式中　τ_1——温度为t_1时的硫化时间，min；

τ_2——温度为t_2时的硫化时间，min；

K——硫化温度系数（通常取$K=2$）。

式(12-9)表明硫化温度与硫化时间互为指数关系。若取$t_2-t_1=10$，$K=2$，则式(12-9)变为：

$$\tau_1/\tau_2 = K^{\frac{t_2-t_1}{10}} = 2^{\frac{10}{10}} = 2$$

这说明，硫化温度相差10℃时，硫化时间则相差两倍。或者说，温度增加10℃，硫化时间缩短一倍；温度降低10℃，硫化时间延长一倍。

若把在不同硫化温度下达到相同硫化效果的时间，称为等效硫化时间（亦称等价硫化时间、当量硫化时间），利用式(12-9)就可方便地计算出不同硫化温度下的等效硫化时间。

〔例〕 已知某一胶料在140℃时正硫化时间为20分钟，利用式(12-9)可计算出在130℃和在150℃时的等效硫化时间。

已知：$t_2=140$℃，$\tau_2=20$min，$K=2$

当$t_1=130$℃时，$\tau_1 = K^{\frac{t_2-t_1}{10}} \cdot \tau_2 = 2^{\frac{140-130}{10}} \times 20 = 40$(min)

当$t_1=150$℃时，$\tau_1 = 2^{\frac{140-150}{10}} \times 20 = 10$(min)

为了应用方便，可将式(12-9)作成列线图（图12-28），利用列线图可直接查出不同温度下所需的等效硫化时间。列线图的应用方法如下。以上例为例，可先从温度轴上找出140℃的点A，从时间轴上找出20分钟的点B，将A与B点相连，连线则与$K(=2)$轴相交于O点，然后再在温度轴上找出130℃的点C，从C向O作连线，将此连线延伸，与时间轴相交于D点，D点即为所求的等效硫化时间，为40分钟。

由于考虑到K值随各种胶料而变化，所以在列线图中标出K为1.8、2、2.2三条轴线，以供使用。例如，当$K=1.8$时，则上例中的A、B连线与$K(=1.8)$轴的交点为O点，此时应从C点向O′点作连线，连线与时间轴则相交于D′点，D′点即为$K=1.8$时的等效硫化时间，为36分钟。

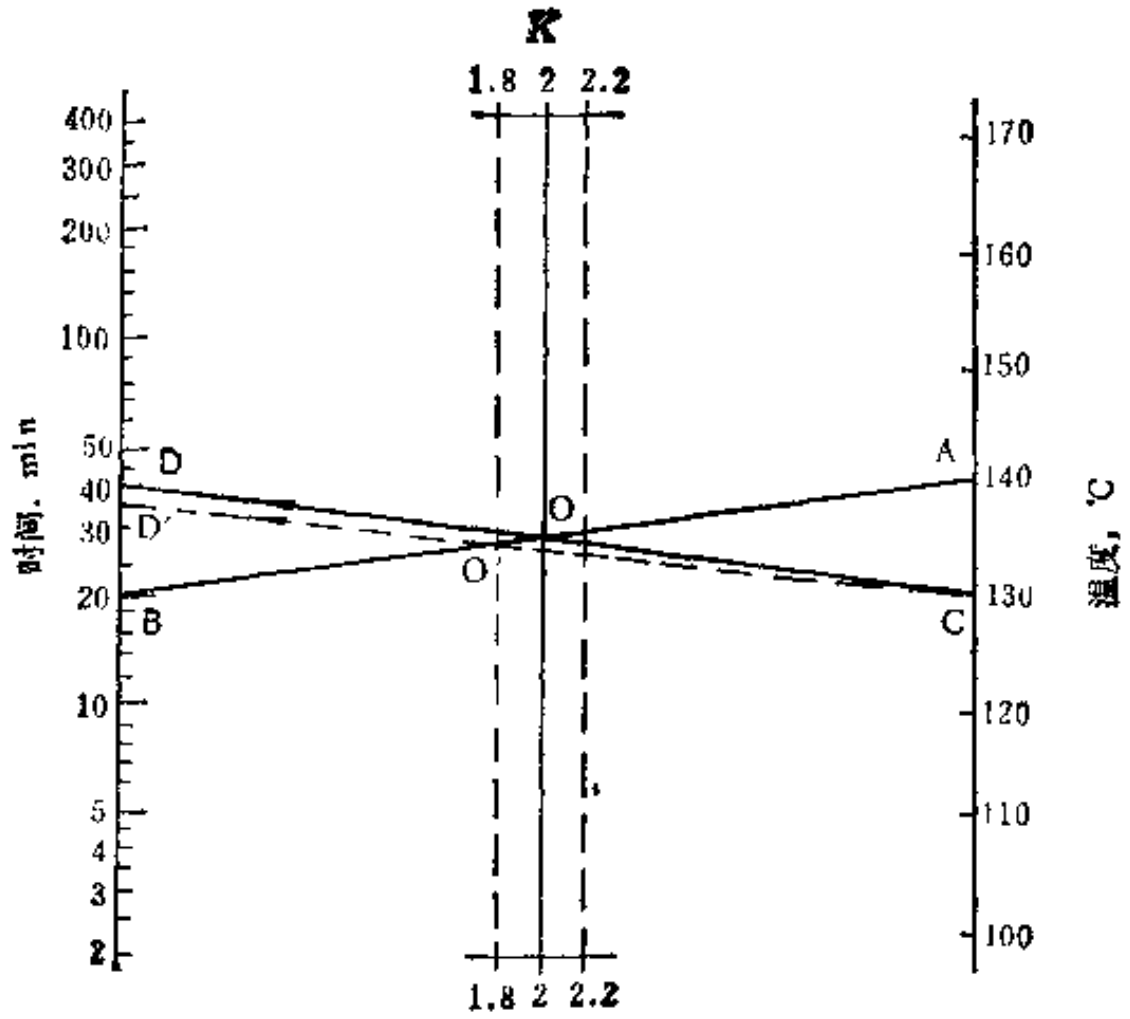


图 12-28 等效硫化时间计算图

根据上述原理设计的圆盘计算尺（见图12-29），也可以在硫化温度变化的情况下，迅速找到温度调整后的正硫化时间。

〔例〕 假设：某橡胶模型制品在141℃时应硫化68分钟，由于蒸汽供应不足，硫化温度只能达到135℃，问在135℃下的正硫化时间应为多少？

尺由大小两个同心圆盘钉成，小盘可以左右旋转，大盘上刻有时间刻度（范围从1～4小时），小盘上刻有三层温度刻度，它们分别适用于硫化温度系数等于1.86、2.17及2.50(从外→里)的情况。

根据本例，应先找出小盘中硫化温度系数＝2.17的温度读数为141℃的刻度，然后转动小盘，使此刻度与外圈时间刻度上的68分钟对成直线（通过游标尺上的标线对准），然后用左手固定小盘使其不走动，同时用右手移动游标尺，使标线移动到135℃处，然后再看标线

所指的时间刻度为108分钟。可知，当温度调整到135℃时，正硫化时间应相应调整到108分钟。

除了圆盘计算尺以外，也可以用专用的“硫化比较线图”来调整正硫化条件（见图12-30），用法如下：

图的左右两侧列有硫化时间（从5～100分钟，每5分钟为间隔），横贯座标格的为蒸汽压力（例如0.48MPa、0.41MPa……）以及它们所代表的硫化温度（157.7℃、155.3℃……）。使用时先找到已知硫化时间与硫化温度的交汇点，然后再从此交汇点引伸出与改变后蒸汽压力线的交汇点，此时对应的时间座标即调整后的正硫化时间。

〔例〕 已知某制品的正硫化条件为0.24MPa(压力)×65min(时间)，如果蒸汽压力提高到0.31MPa，问硫化时间应相应缩短到多少？

解：先在代表65min的座标横格线上找到与代表0.24MPa的线条交汇点，然后顺此点引伸到与0.31MPa线的交汇点，再核对与此点相对应的横座标，则可知调整后的正硫化时间应为37.5分钟。

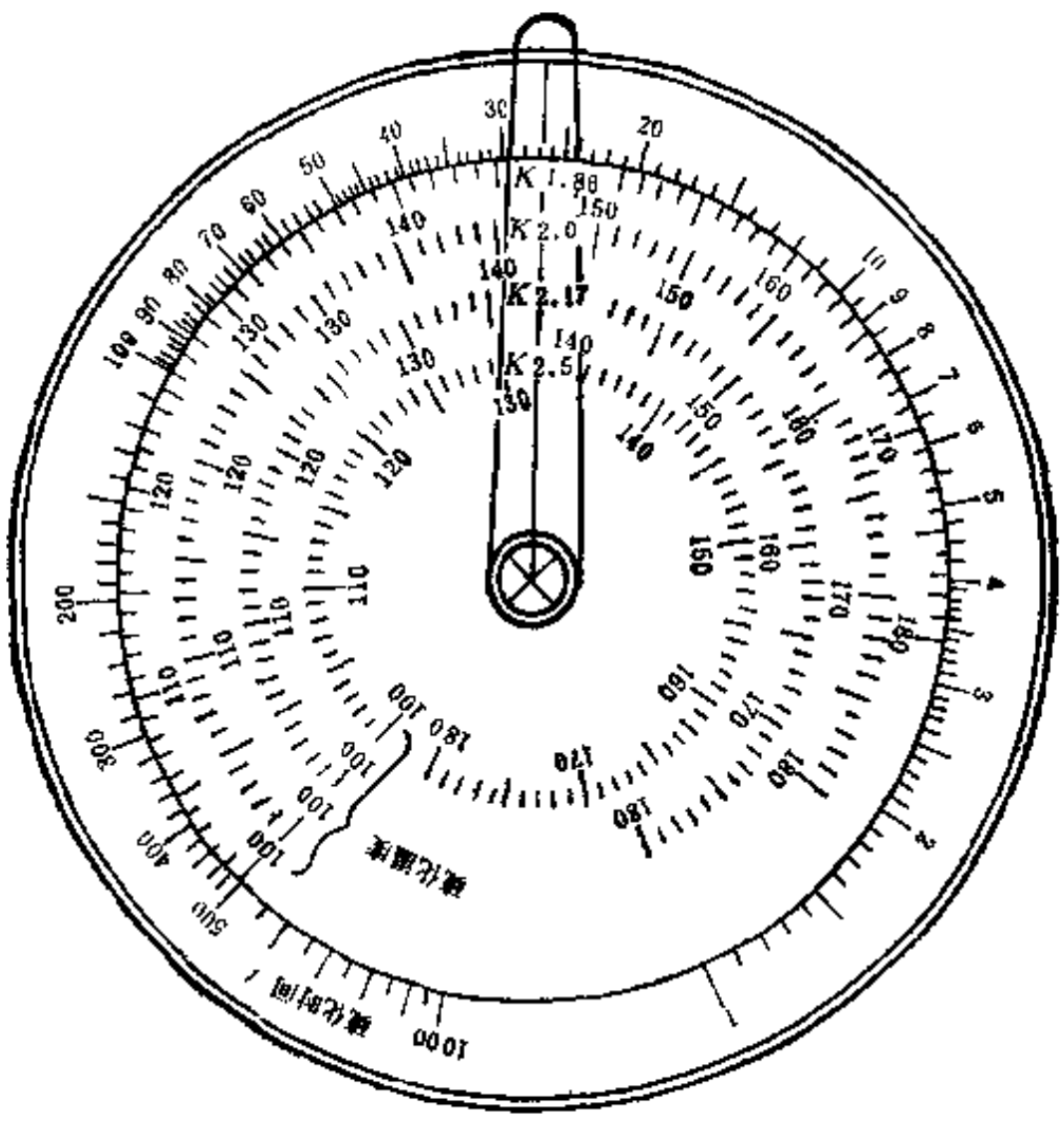


图 12-29 硫化圆盘计算尺

2. 硫化温度系数

硫化温度系数K是一个重要的硫化工艺参数，在范特霍夫法则中，硫化温度对硫化速度的影响，即用系数K来描述。它可定义为在特定温度下，橡胶达到一定硫化程度所需之时间与在相差10℃的温度条件下所需相应时间之比〔见式(12-9)〕。硫化温度系数习惯上采用2.0或其接近值1.9～2.1，但实际上硫化温度系数并非在任何场合都保持恒定。首先，它跟胶料配方有很大关系，例如在橡胶与硫黄的混合物中，硫化温度系数为2.59，但配入促进剂后即为1.9；另外与生胶类型及硫化条件等也有关，但大体在1.8～2.5的范围内。

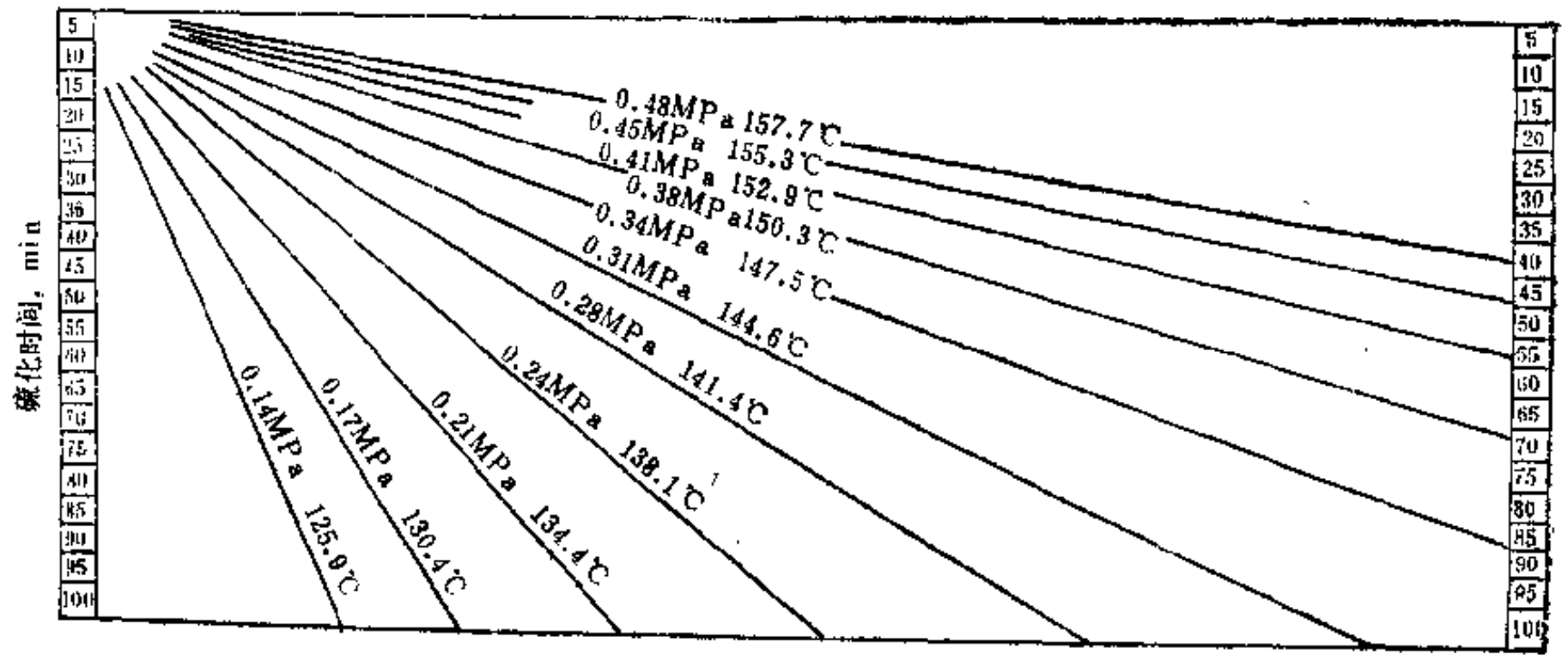


图 12-30 硫化比较线图

在应用式(12-9)计算时，必须注意硫化温度系数K随胶料的配方和硫化温度而变化，表12-9列出了几种胶料在不同温度下的K值。

表 12-9 在120～180℃范围内各种胶料的K值①

胶料种类	温度范围，℃			
	120～140	140～160	160～170	170～180
天然橡胶	1.70	1.6	—	—
丁苯橡胶-30A	1.5	1.5	1.95	2.3
氯丁橡胶	1.7	1.7	—	—
丁基橡胶	—	1.67	1.8	—
丁腈橡胶-18	1.85	1.6	2.0	2.0
丁腈橡胶-26	1.85	1.6	2.0	2.0
丁腈橡胶-40	1.85	1.5	2.2	2.0

① 表中的K值是用拉伸强度法测得的。

从表中可以看到，K值大约在1.5～2.5之间变化，其变化范围很宽，宜通过实验来确定。测定K值的方法很多，凡是用来测定正硫化的方法都可用来测定K值，其中最方便而又准确的方法是采用硫化仪。用硫化仪分别测出胶料在t_1和t_2温度下(一般取t_1、t_2相差为10℃)相对应的正硫化时间τ_1和τ_2，然后代入式(12-9)即可计算出实际胶料的K值。

例如，当用硫化仪测得某一胶料在130℃的正硫化时间为20分钟，在140℃的正硫化时间为9分钟时，则应用式(12-9)可计算出K值为，

$$\frac{\tau_1}{\tau_2}=K^{\frac{t_2-t_1}{10}}=K^{\frac{140-130}{10}}=K$$

$$K=\frac{\tau_1}{\tau_2}=\frac{20}{9}=2.2$$

硫化温度系数实际上是硫黄和橡胶反应的温度系数，也可通过对游离硫的测定来获得。

在一般工厂条件下，采用容量分析法。根据以下两个公式求取反应速度常数K和硫化温度系数γ^n：

$$K=\frac{1}{T}\ln\frac{\text{总硫量}}{\text{总硫量}-\text{结合硫量}}\quad,\quad \gamma^n=\frac{K_{t+n10℃}}{K_{t℃}}$$

式中 K——硫化反应速度常数；

T——硫化时间。

第二步再求出硫化温度系数γ

$$\gamma^n=\frac{K_{t+n10℃}}{K_{t℃}}$$

式中 γ——硫化温度系数；

$K_{t℃}$——温度为$t+n10℃$时的反应速度常数；

n——温度升高10℃的次数，可正可负，也可是小数。

（二）用阿累尼乌斯方程式计算等效硫化时间

用阿累尼乌斯关于化学反应速度与温度关系的经验方程式可导出硫化温度和时间的关系为：

$$\ln\frac{\tau_1}{\tau_2}=\frac{E}{R}\left(\frac{t_2-t_1}{t_2t_1}\right)\tag{12-10}$$

或者

$$\log\frac{\tau_1}{\tau_2}=\frac{E}{2.303R}\left(\frac{t_2-t_1}{t_2t_1}\right)\tag{12-11}$$

式中 τ_1——在温度t_1下的正硫化时间，min；

τ_2——在温度t_2下的正硫化时间，min；

t_1、t_2——硫化温度、绝对温度K；

R——气体常数（$R=8.3143$J/mol·K）；

E——硫化反应活化能，由实验测得，kJ/mol。

同样，利用式(12-10)或式(12-11)可算出不同温度下的等效硫化时间。据试验表明用阿累尼乌斯公式计算结果比范特霍夫公式更准确。

例如，已知某一胶料的活化能$E=92$kJ/mol，在140℃时正硫化时间为30分钟，利用式(12-11)可计算出在150℃时的等效硫化时间为：

$$\log\frac{30}{\tau_2}=\frac{92}{2.303\times0.008314}\left(\frac{423-413}{423\times413}\right)$$

$$\tau_2=15.7\text{min}$$

为了应用方便，同样地可将式(12-11)制成列线图以供查阅。利用列线图可直接查出不同温度下所需的等效硫化时间。

图12-31列线图用法与图12-28完全相同。只不过其中间轴线是活化能E的数值，在E轴中实线为$E=92$kJ/mol。图中的标线按上例中的数据标示，A点为140℃，B点为30分钟，C点为150℃，D点即为所求之等效硫化时间，为15.7分钟。若$E=104$kJ/mol时，则得数为D′点，为13分钟。

在应用阿累尼乌斯方程式时，要使用活化能E这个热力学参数。同样地，E的数值也随胶料的配方而变化。需由实验确定。测定E值的方法很多，最简便的仍是采用硫化仪。用硫

化仪分别测出胶料在t_1和t_2温度下对应的正硫化时间τ_1和τ_2，然后代入式(12-10)或式(12-11)中，就可求出E值。实验表明，常用硫化体系的胶料其E值约为84～104kJ/mol，中值则为92kJ/mol。

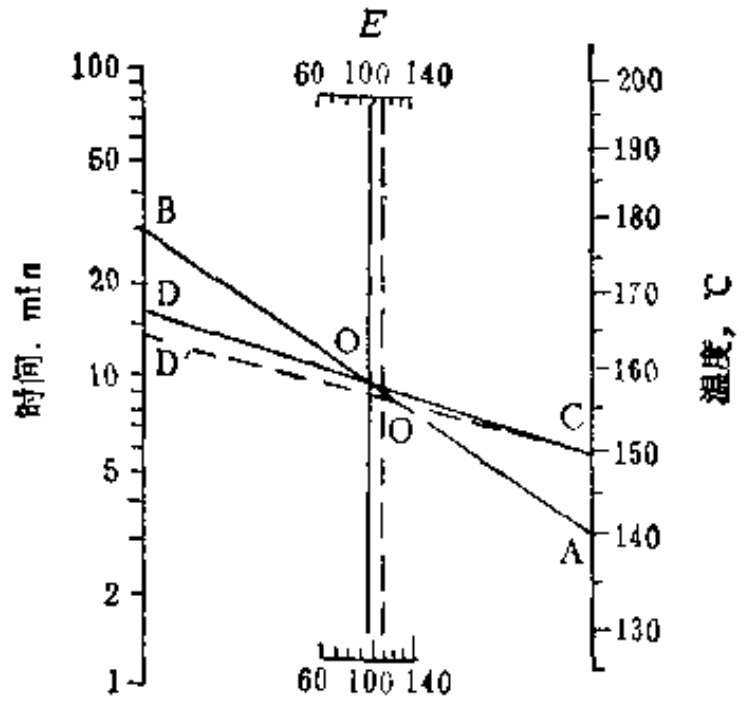


图 12-31 硫化列线图

（三）用硫化效应法确定硫化条件

在实际生产中，胶料硫化条件的确定常常因设备或工艺条件等的改变而改变，目的就是期望在不同的硫化条件下，都能制得具有相同物理机械性能的硫化制品。诚然，这个问题可通过等效硫化时间的计算来解决，但另一种是采取计算硫化效应的方法。

1．硫化效应

根据硫化理论，硫化胶的所有性能都取决于硫化程度，亦即交联程度。因此，要在不同硫化条件下制得具有相同物理机械性能的硫化胶，这就应使它们获得相等的硫化程度。硫化程度的深浅，在工艺上常用硫化效应来衡量。就是说，只要保持产品有相等的硫化效应，其硫化条件即可根据实际情况改变。硫化效应等于硫化强度与硫化时间的乘积，即：

$$E=I\tau \tag{12-12}$$

式中 E——硫化效应；

I——硫化强度；

τ——硫化时间，min。

硫化强度是胶料在一定温度下，单位时间内所达到的硫化程度。它与硫化温度系数和硫化温度有关。

$$I=K^{\frac{t-t_0}{10}}$$

或

$$I=K^{\frac{t-100}{10}} \tag{12-13}$$

式中 K——硫化温度系数(由实验测定，一般取$K=2$)；

t——硫化温度，℃；

t_0——规定硫化效应所采用的温度（一般取$t_0=100$℃)。

如将式(12-13)代入式(12-12)，则得：

$$E=K^{\frac{t-100}{10}}\cdot\tau \tag{12-14}$$

应用式(12-14)或式(12-12)就可将原定的硫化条件作任意换算。

〔例〕 已知某制品的原定硫化条件为150℃×20min，现硫化温度改为140℃，求硫化时间。

解：设$t_1=150$，$\tau_1=20$，$t_2=140$，$\tau_2=?$

令$E_1=E_2$

即，

$$K^{\frac{t_1-100}{10}}\cdot\tau_1=K_1^{\frac{t_2-100}{10}}\cdot\tau_2$$

故

$$2^{\frac{150-100}{10}}\cdot 20=2^{\frac{140-100}{10}}\cdot\tau_2$$

$$\tau_2=\frac{640}{16}=40(\text{min})$$

在实际计算中，由于每一种胶料硫化时在硫化曲线上都有一段平坦范围，因此在改变硫化条件时，一般只要把改变后的硫化效应控制在原来硫化条件的最大和最小硫化效应的范围内。制品的物理机械性能就可相近。设原来的最大硫化效应为$E_{大}$，原来的最小硫化效应为$E_{小}$，改变后的硫化效应为E，则要求（图12-32）：

$$E_{小}<E<E_{大}$$

〔例〕 有一制品胶料试片的正硫化条件为130℃×20min，平坦硫化范围为20～120分钟，最小和最大硫化效应为：

$$E_{小}=2^{\frac{130-100}{10}}\times 20=160$$

$$E_{大}=2^{\frac{130-100}{10}}\times 120=960$$

因此，要求该制品在改变硫化条件后的硫化效应E必须满足下列条件：

$$160<E<960$$

2．硫化强度

硫化强度是硫化效应中应用的工艺参数，根据硫化强度与硫化温度系数的关系，可得到不同硫化温度下的硫化强度值，列于表12-10。据此，在生产条件变更情况下，可以方便地调整硫化时间和判断胶料是否达到正硫化。

〔例〕 某一胶料的硫化温度系数为2，当硫化温度为137℃时，测出其正硫化时间为80分钟，若将硫化温度提高到140℃时，求在该温度下达到正硫化所需的时间。

解：从表12-10中查出$K=2$，温度为137℃的硫化强度$I_{137}=13.00$

由式(12-12)求出相应的硫化效应：

$$E_{137}=13.00\times 80=1040$$

又从表12-10中查出$K=2$，140℃的硫化强度

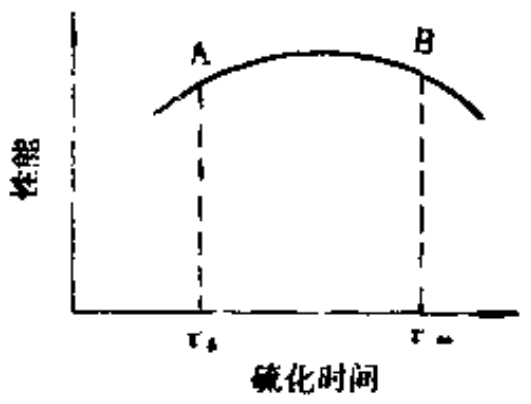


图 12-32 胶料硫化的平坦范围

$$I_{140}=16.00$$

因为在两种不同情况下硫化，要达到同一的硫化程度，则它们的硫化效应要相等，即

$$E_{140}=E_{137}$$

$$I_{140}\cdot(t_2-t_1)=1040$$

表 12-10 硫化强度表（t_0=100℃）

t,℃	K=1.86 I_t	K=2.00 I_t	K=2.17 I_t	K=2.50 I_t	t,℃	K=1.86 I_t	K=2.00 I_t	K=2.17 I_t	K=2.50 I_t
80	0.29	0.25	0.21	0.16	87	0.45	0.41	0.36	0.30
81	0.31	0.27	0.23	0.18	88	0.48	0.44	0.39	0.33
82	0.33	0.29	0.25	0.19	89	0.51	0.47	0.43	0.36
83	0.35	0.31	0.27	0.21	90	0.54	0.50	0.46	0.40
84	0.37	0.33	0.29	0.23	91	0.57	0.54	0.50	0.44
85	0.40	0.35	0.31	0.25	92	0.61	0.57	0.54	0.49
86	0.42	0.38	0.34	0.29	93	0.65	0.61	0.58	0.53
94	0.69	0.66	0.63	0.58	114	2.39	2.64	2.96	3.60
95	0.74	0.71	0.68	0.63	115	2.54	2.83	3.20	3.95
96	0.78	0.76	0.74	0.69	116	2.70	3.03	3.46	4.33
97	0.83	0.81	0.79	0.76	117	2.87	3.25	3.73	4.75
98	0.88	0.87	0.86	0.83	118	3.06	3.48	4.03	5.20
99	1.94	0.93	0.93	0.91	119	3.25	3.73	4.36	5.70
100	1.00	1.00	1.00	1.00	120	3.46	4.00	4.71	6.25
101	1.06	1.07	1.08	1.10	121	3.68	4.29	5.09	6.83
102	1.13	1.15	1.17	1.20	122	3.92	4.60	5.50	7.50
103	1.20	1.23	1.26	1.32	123	4.16	4.93	5.95	8.21
104	1.28	1.32	1.36	1.44	124	4.44	5.28	6.42	9.00
105	1.36	1.41	1.47	1.58	125	4.71	5.66	6.94	9.86
106	1.45	1.52	1.59	1.73	126	5.02	6.06	7.50	10.80
107	1.54	1.63	1.72	1.90	127	5.35	6.50	8.10	11.83
108	1.64	1.74	1.86	2.08	128	5.68	6.97	8.77	13.00
109	1.75	1.87	2.01	2.28	129	6.04	7.47	9.47	14.22
110	1.86	2.00	2.17	2.50	130	6.43	8.00	10.22	15.6
111	1.98	2.14	2.34	2.74	131	6.84	8.58	11.05	17.1
112	2.10	2.30	2.53	3.00	132	7.29	9.19	11.93	18.7
113	2.24	2.46	2.74	3.29	133	7.75	9.86	12.90	20.6
134	8.24	10.56	13.96	22.5	154	28.5	42.3	65.9	141
135	8.78	11.32	15.1	24.6	155	30.3	45.3	71.3	154
136	9.32	12.13	16.3	27.0	156	32.2	48.5	76.8	169
137	9.97	13.00	17.6	29.6	157	34.3	52.0	63.0	186
138	10.57	13.97	19.0	32.0	158	36.5	55.7	89.8	202
139	11.22	14.93	20.6	35.5	159	38.9	59.7	97.0	222
140	12.0	16.0	22.2	39.1	160	41.0	64.0	105	244
141	12.7	17.2	24.0	42.8	161	44.0	68.7	113	267
142	13.5	18.4	25.9	46.9	162	46.9	73.6	122	293
143	14.4	19.7	28.1	51.4	163	49.8	78.9	132	321
144	15.4	21.1	30.3	56.3	164	53.0	84.6	143	352
145	16.3	22.6	32.7	61.9	165	56.3	90.6	154	386
146	17.4	24.2	35.3	67.7	166	60.0	97.1	167	423
147	19.5	26.0	38.2	74.1	167	64.0	104.0	190	463
148	19.6	27.9	41.3	81.3	168	68.0	111.5	195	510
149	20.9	29.9	44.7	89.0	169	72.3	119.3	211	558
150	22.3	32.0	49.2	97.6					
151	23.7	34.3	52.1	107					
152	25.2	36.8	56.3	117					
153	26.8	39.4	60.8	128					

$$t_2 - t_1 = 1040 + 16.00 = 65(\text{min})$$

所以当硫化温度由137℃提高到140℃硫化时，只需65分钟就能达到正硫化。

〔例〕 用上述胶料，当正硫化时间要缩短到60分钟时，求应选用的硫化温度数值。

解：从上例已知$K=2$的胶料，硫化温度为137℃时的硫化效应$E_{137}=1040$，

设要求的硫化温度为t：$t_0=100$℃

按
$$E_t = E_{137}$$

即
$$K^{\frac{t-t_0}{10}} \cdot 60 = 1040$$

$$t = \frac{10 \cdot \lg \frac{1040}{60}}{\lg 2} + t_0$$

$$= 141.30℃$$

即当硫化时间缩短到60分钟时，硫化温度应由原来的137℃提高到141.3℃。

〔例〕 轮胎的缓冲层胶料硫化温度系数为2，在实验室用试片测定，硫化温度为143℃时的硫化平坦时间为20～80分钟，在模型中硫化了70分钟（测出该部位的温度为141℃），问该部位的胶料是否达到正硫化。

解：从表12-10中查出温度为143℃时的硫化强度$I_{143}=19.7$

硫化时间为20分钟时硫化效应$E_{20}=393.8$

硫化时间为100分钟时硫化效应$E_{100}=1909$

又从表12-10中查出温度为141℃时的硫化强度

$$I_{141}=17.2$$

硫化时间为70分钟时的硫化效应$E_{70}=1204$

因为$E_{20}=393.8<E_{70}=1204<E_{100}=1909$，即在硫化平坦范围之内，所以该部位的胶料已达到正硫化。

（四）厚制品硫化条件的确定

1．硫化效应法

前述用硫化效应确定硫化条件的原则，一般只适于薄壁制品，此时壁厚影响可以忽略。但胶料的热传导问题对厚制品来说则情况不同。橡胶是一种热不良导体，随着制品厚度的增大，外层和内层之间的温差也增大，所以在相同的硫化时间所取得的各层硫化效应就不相等。但是，由于每一种胶料的硫化曲线中都有一段平坦范围，只要各层胶料的硫化效应都处于试片胶料的最大和最小硫化效应范围之内，则其物理机械性能就可相近。为此，在确定厚制品的硫化条件时，首先要算出各层的硫化效应，然后使其处于胶料试片的最大和最小硫化效应范围内，要使内层的硫化效应大于试片最小硫化效应，外层的硫化效应小于试片最大硫化效应。

为了计算各层的硫化效应，首先必须知道各层的温度。各层的温度一般可用热电偶测知，也可以用热传导的计算求得。

热电偶测温的方法简单，要测制品某一部位的温度时，就在该部位埋置一对热电偶，热电偶的导线应经过一段同温层引出，然后将各对热电偶接上测量毫伏计。（如图12-33和图12-34）。

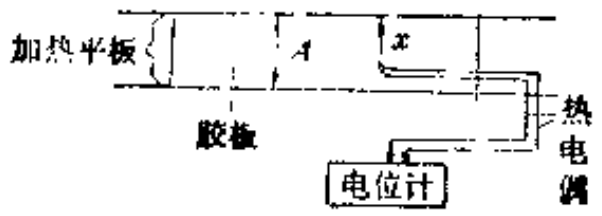


图 12-33 胶板测温方法

A—胶板厚度；x—胶板中任一点

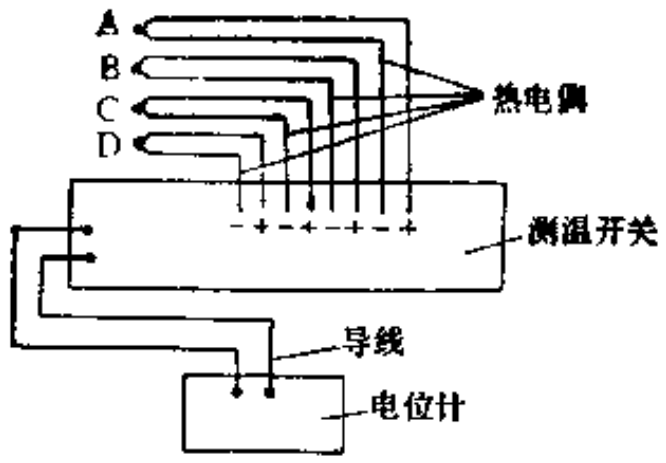


图 12-34 橡胶制品分层测温方法

从制品开始加热起间断定时（通常为每隔 5 分钟）测温或连续记录温度的变化。由于厚制品内层的温度是随时间而变化的，因此，如将温度 t 对时间 τ 作图，则可得到一条温度-时间曲线，如图12-34所示。图中示出制品内层在整个硫化过程中的温度变化情况，它表明了温度是时间的函数。

若将图12-35中的温度数据代入式(12-13)中，则可得出各段时间的强度 I，将 I 和 τ 作图，同样也可得到一条硫化强度 I 的变化曲线，如图12-36所示。图中表明硫化强度 I 也是时间 τ 的函数。

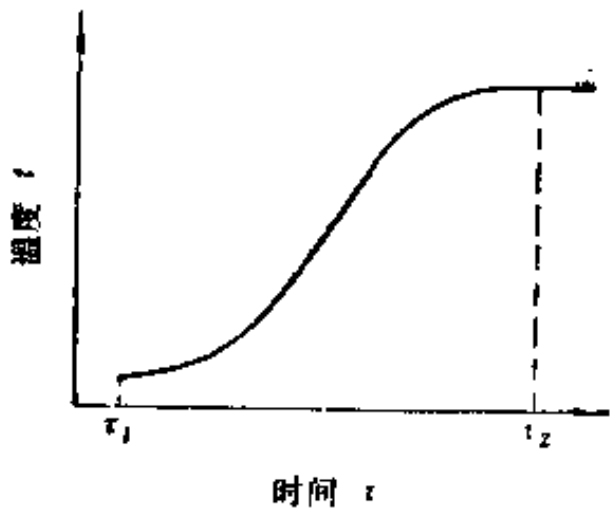


图 12-35 由热电偶测得的制品内层温度-时间曲线

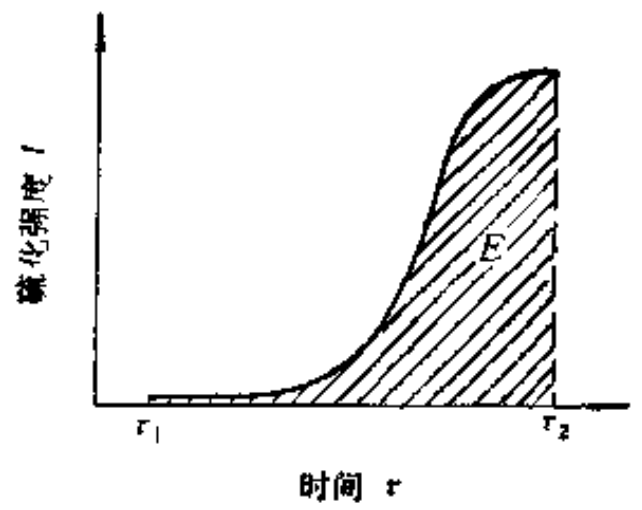


图 12-36 硫化强度和硫化时间的关系

图中曲线所包围的面积（即图12-35中阴影部分）即为硫化效应 E。如用积分式表示，则为：

$$E=\int_{t_1}^{t_2} I\,dt \tag{12-15}$$

解出式（12-15）就可求得厚制品硫化时的硫化效应 E。

积分式(12-15)可化为近似式来计算，即：

$$E=\Delta\tau\left(\frac{I_0+I_n}{2}+I_1+I_2\cdots\cdots+I_{n-1}\right) \tag{12-16}$$

式中 $\Delta\tau$——测温的间隔时间（通常取间隔时间为 5 分钟）；

I_0——硫化开始温度为 t_0 的硫化强度；

I_1——第一个间隔时间温度为 t_1 的硫化强度；

I_n——最后一个间隔时间为 t_n 的硫化强度。

必须注意，对于厚壁制品应将后硫化因素考虑进去，后硫化效应的面积为E_B，其总硫化效应的面积为E_A+E_B(见图12-37)。

下面举例说明。

〔例〕 用热电偶测得的某制品硫化时内层温度数据如表12-11所示，求硫化50min时的硫化效应E？

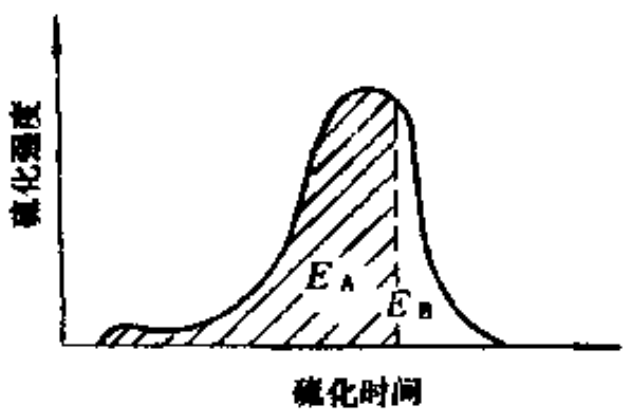


图 12-37 硫化效应面积表示图
E_A—硫化效应面积；E_B—后硫化效应面积

解：从题可知：$\Delta\tau=5\text{min}$

按$I=K\dfrac{\tau-100}{10}$算出各温度下的硫化强度I(取$K=2$)，

当$t_0=30℃$时，$I_0=2^{\frac{30-100}{10}}=2^{-7}\approx0.0078$

当$t_1=40℃$时，$I_1=2^{\frac{40-100}{10}}=2^{-6}=0.0156$

⋮ ⋮

当$t_{10}=140℃$时，$I_{10}=2^{\frac{140-100}{10}}=2^4=16$

将上述各计算值代入式(12-16)，得：

$$E=\Delta\tau\left(\frac{I_0+I_{10}}{2}+I_1+I_2+I_3\cdots\cdots+I_9\right)$$

$$=5\left(\frac{0.0078+16}{2}+0.0156+0.0312+0.125+0.5+2+8+16+16+16\right)$$

$$=333.38$$

表 12-11 某制品硫化时内层温度数据

时间与温度 \ 测温序号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测温时间，min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
中心层温度，℃	30	40	50	70	90	110	130	140	140	140	140

最后，将按上述步骤求出的厚制品内层硫化效应与该胶料在试验室中以t温度硫化所得的硫化效应作比较，如厚制品的硫化效应是处于试片的最大和最小硫化效应之间，则说明制品的硫化条件是合适的，否则就要重作调整，直至合适为止。

2．等效硫化时间法

等效硫化时间也可用来确定厚壁制品的硫化时间，即将制品的硫化效应换算为胶料试片的等效硫化时间τ_E。检验它是否达到正硫化。换算公式如下：

$$\tau_E=\frac{E}{I_t} \tag{12-17}$$

式中 τ_E——为试片的等效硫化时间；

I_t——试片在 t 温度下的硫化强度；

E——制品的硫化效应。

计算出τ_E便可直接和由试片测出的正硫化时间进行比较，只要τ_E落在试片的最小和最大正硫化时间范围内，就说明制品已达到正硫化。

〔例〕 外胎的缓冲层，其胶料硫化温度系数为2，在试验室于143℃下，测出正硫化时间为24分钟，平坦范围在20～100分钟，在实际生产中，硫化70分钟，并测出其温度变化如下：

硫化时间，min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
温度，℃	30	40	80	100	110	113	120	124	127	131	133	137	138	140	141

求缓冲层胶料的等效硫化时间，并判断它是否达到正硫化？

解：按表12-10查出相应温度下的硫化强度，并列表如下：

I_{30}	I_{40}	I_{80}	I_{100}	I_{110}	I_{113}	I_{120}	I_{124}	I_{127}	I_{131}	I_{133}	I_{137}	I_{140}	I_{141}
0.008	0.016	0.25	1	2	2.46	4	5.28	6.5	8.59	9.86	13	16	17.2

按式（12-16）求出硫化效应值E：

$$E=5\left(\frac{0.008+17.2}{2}+0.016+0.25+1+2+2.46+4+5.28+6.5\right.$$

$$\left.+8.58+9.86+13+13.97+16\right)$$

$$=5\times 91.52$$

$$=457.61$$

胶料在143℃时的硫化强度$I_{143}=19.7$

按式(12-17)求出等效硫化时间τ_E：

$$\tau_E=\frac{E}{I_{143}}=\frac{457.61}{19.7}=23.2(\text{min})$$

即缓冲层胶料在外胎硫化中硫化70分钟的硫化效应，相当于试片在143℃下硫化23.2分钟。其等效硫化时间在该胶料的硫化平坦范围之内，并接近正硫化点，因此达到正硫化。

目前在轮胎硫化生产中有采用等效硫化时间的硫化速度积分器来控制轮胎硫化周期的，为生产优质轮胎提供了新的途径。过去和现在的轮胎硫化均是控制给定的硫化周期，即控制硫化过程的升温、硫化、冷却的时间。按照这种方法，若硫化系统的参数如热源温度、预热系数、生胎的温度、胎坯的规格、胶囊的规格、模型的冷却等都保持给定的数值而不变，这样每个轮胎将得到同样的硫化程度。但实际上硫化系统的参数数值总是在一定范围内波动。控制给定硫化周期的方法不能反映系统参数变化对轮胎硫化的影响，也不能及时反映出硫化设备故障（如蒸汽管路或热板管路的部分堵塞）的影响，而等效硫化时间利用测量胶料的硫化温度变化，自动计算和绘制出硫化效应曲线，当硫化效应达到预定的硫化程度，则结束硫化。同时，它还根据硫化过程中影响胶料硫化的各种因素的变化来修正硫化时间。由于它控

制的是等效硫化时间而不是实际硫化时间，所以可以选取最好的平均硫化时间和生产质量最好的轮胎。

五、硫化热传导的计算

在橡胶制品的加热硫化过程中，温度总是由制品的表面传递到中心层的，橡胶是一种热不良导体，由表面传过来的热能需经一定的时间才能传递到中心层里。传热过程温度与时间关系的测定，除了直接测温法，即将测温单元（热电偶）埋在需测温的部位，记录温度和时间的数值以外，另一种是用理论公式进行热传导计算。直测法比较实用，但花费大，不容易测准，而且有些制品不能应用，计算法则比较简便、精确，但具体应用经验不多。这里作简要的介绍。

橡胶硫化的热传导现象属于传热学中的不稳定热传导。因此，通常是应用不稳定热传导理论导出的公式来进行分析和计算的。但由于各种制品的形状不同，其传热方式也不一样，因而就有不同的计算公式，下而以几种制品为例介绍。

1．薄层制品的热传导计算

薄层制品如胶板、胶片等的长度和宽度都比厚度大得多，可视为一种无界薄板，为一维的热传导。根据不稳定热传导理论的推导，适合于无界薄板传热条件的热传导计算式为：

$$\frac{t_s-t_c}{t_s-t_0}=\frac{4}{\pi}\left[\exp\left(-\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right)-\frac{1}{3}\exp\left(-9\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right)+\frac{1}{5}\exp\left(-25\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right)+\cdots\cdots\right] \tag{12-18}$$

式中 t_s——薄板的表面温度，℃；

t_c——薄板的中心层温度，℃；

t_0——薄板的原始温度，℃；

τ——热传导时间，s；

a——热扩散率（由实验测定），cm^2/s；

L——薄板的厚度，cm。

式（12-18）说明在无界薄板内导热时，中心层温度t_c是薄板厚度L和传热时间τ的函数。从公式可知，若已知t_s、t_0、a、L（均已测得），则中心层的温度t_c和时间τ的关系便可计算出。即利用式（12-18）可直接求出薄板导热时，在某一时间τ、在薄板中心层的温度t_c，或者当中心层温度t_c达某一数值时所需的传热时间τ。

为了应用方便，可对式（12-18）进行简化，

若令

$$Z=\frac{a\tau}{L^2} \tag{12-19}$$

$$S(Z)=\frac{4}{\pi}\left[\exp\left(-\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right)-\frac{1}{3}\exp\left(-9\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right)+\frac{1}{5}\exp\left(-25\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right)+\cdots\cdots\right] \tag{12-20}$$

则式（12-20）成为：

$$\frac{t_s-t_c}{t_s-t_0}=S(Z) \tag{12-21}$$

其中$S(Z)$是一种无穷级数，数值见表12-12。

表 12-12 $S(Z)$值

Z	$S(Z)$	Z	$S(Z)$	Z	$S(Z)$
0.001	1.0000	0.049	0.7796	0.097	0.4887
0.002	1.0000	0.050	0.7723	0.098	0.4839
0.003	1.0000	0.051	0.7651	0.099	0.4792
0.004	1.0000	0.052	0.7579	0.100	0.4745
0.005	1.0000	0.053	0.7508	0.102	0.4652
0.006	1.0000	0.054	0.7437	0.104	0.4561
0.007	1.0000	0.055	0.7367	0.106	0.4472
0.008	0.9988	0.056	0.7297	0.108	0.4385
0.009	0.9996	0.057	0.7227	0.110	0.4299
0.010	0.9992	0.058	0.7158	0.112	0.4215
0.011	0.9985	0.059	0.7090	0.114	0.4133
0.012	0.9975	0.060	0.7022	0.116	0.4052
0.013	0.9961	0.061	0.6955	0.118	0.3975
0.014	0.9944	0.062	0.6888	0.120	0.3895
0.015	0.9922	0.063	0.6821	0.122	0.3819
0.016	0.9896	0.064	0.6756	0.124	0.3745
0.017	0.9866	0.065	0.6690	0.126	0.3671
0.018	0.9832	0.066	0.6626	0.128	0.3600
0.019	0.9794	0.067	0.6561	0.130	0.3529
0.020	0.9752	0.068	0.6498	0.132	0.3460
0.021	0.9709	0.069	0.6435	0.134	0.3393
0.022	0.9657	0.070	0.6372	0.136	0.3326
0.023	0.9605	0.071	0.6310	0.138	0.3261
0.024	0.9550	0.072	0.6249	0.140	0.3198
0.025	0.9493	0.073	0.6188	0.142	0.3135
0.026	0.9433	0.074	0.6127	0.144	0.3074
0.027	0.9372	0.075	0.6068	0.146	0.3014
0.028	0.9308	0.076	0.6009	0.148	0.2955
0.029	0.9242	0.077	0.5950	0.150	0.2897
0.030	0.9175	0.078	0.5892	0.152	0.2840
0.031	0.9107	0.079	0.5835	0.154	0.2785
0.032	0.9038	0.080	0.5778	0.156	0.2731
0.033	0.8967	0.081	0.5721	0.158	0.2677
0.034	0.8896	0.082	0.5665	0.160	0.2625
0.035	0.8824	0.083	0.5610	0.162	0.2574
0.036	0.8752	0.084	0.5555	0.164	0.2523
0.037	0.8679	0.085	0.5500	0.166	0.2474
0.038	0.8605	0.086	0.5447	0.168	0.2426
0.039	0.8532	0.087	0.5393	0.170	0.2378
0.040	0.8460	0.088	0.5340	0.172	0.2332
0.041	0.8384	0.089	0.5288	0.174	0.2286
0.042	0.8310	0.090	0.5236	0.176	0.2244
0.043	0.8236	0.091	0.5186	0.178	0.2198
0.044	0.8162	0.092	0.5134	0.180	0.2155
0.045	0.8088	0.093	0.5084	0.182	0.2113
0.046	0.8015	0.094	0.5034	0.184	0.2071
0.047	0.7941	0.095	0.4985	0.186	0.2031
0.048	0.7868	0.096	0.4936	0.188	0.1991

续表

Z	S(Z)	Z	S(Z)	Z	S(Z)
0.190	0.1952	0.288	0.0764	0.58	0.0042
0.192	0.1914	0.290	0.0728	0.60	0.0034
0.194	0.1877	0.295	0.0693	0.62	0.0028
0.196	0.1840	0.300	0.0659	0.64	0.0023
0.198	0.1804	0.31	0.0597	0.66	0.0019
0.200	0.1769	0.32	0.0541	0.68	0.0016
0.205	0.1684	0.33	0.0490	0.72	0.0010
0.210	0.1602	0.34	0.0444	0.74	0.0009
0.215	0.1525	0.35	0.0402	0.76	0.0007
0.220	0.1452	0.36	0.0365	0.78	0.0006
0.225	0.1382	0.37	0.0330	0.80	0.0005
0.230	0.1316	0.38	0.0299	0.82	0.0004
0.235	0.1352	0.39	0.0271	0.84	0.0003
0.240	0.1192	0.40	0.0246	0.86	0.0003
0.245	0.1134	0.42	0.0202	0.88	0.0002
0.250	0.1080	0.44	0.0166	0.90	0.0002
0.255	0.1028	0.46	0.0136	0.92	0.0001
0.260	0.0998	0.48	0.0112	0.94	0.0001
0.265	0.0931	0.50	0.0092	0.96	0.0001
0.270	0.0886	0.52	0.0075	0.98	0.0001
0.275	0.0844	0.54	0.0062	1.00	0.0001
0.280	0.0803	0.56	0.0051		

因此，应用式（12-19）、式（12-20）和表12-12的函数值，就可以求出薄层制品传热时中心层温度t_c与时间τ的关系。下面是实际计算例。

〔例〕 某一薄层橡胶制品厚度为1.27cm，原始温度22℃，已知模型温度为144℃，胶料热扩散率为$7.23\times10^{-4}cm^2/s$，双面加热硫化时，试计算制品中心层温度达143℃时所需要的时间。

解：已知：$t_s=144℃$；$t_0=143℃$；$a=7.23\times10^{-4}cm^2/s$；

$L=1.27cm$。

将已知数值代入式（12-21）中得：

$$S(Z)=\frac{t_s-t_c}{t_s-t_0}=\frac{144-143}{144-22}=0.0082$$

查表12-12得：

$$Z=0.51$$

式（12-19）可变为下式，并将已知数据代入：

故
$$t=ZL^2/a=\frac{0.51\times(1.27)^2}{7.23\times10^{-4}}=1138s\doteq19min$$

2. 多层制品的热传导计算

虽然力车胎、胶管、输送带等多层制品几何形状复杂，但传热方式和无界薄板非常相似，热量只向厚度方向传递，可以忽略边界的影响。因此仍然可以沿用无界薄板的计算公式

进行热传导计算。

但是，在多层制品中，由于各层的厚度不同，热扩散率也不一样（因为各层所用的材料不一样），因此不能直接套用薄板公式，必须将各层的厚度换算成相当于某一层（可任意选一层作基准）的传热当量厚度，然后，将各层的当量厚度加起来作为整体厚度才能应用薄板的计算式进行计算。

设基准层的热扩散率为a_1，则要将热扩散率为a_2的胶层的厚度L_2换算为基准层的当量厚度（设为L_{2c}），可按下式计算之：

$$L_{2C}=\sqrt{a_1/a_2}\cdot L_2 \tag{12-22}$$

下面列举一多层制品的计算示例。

〔例〕 有一自行车外胎，原始温度为20℃，在模型和风胎的温度均为155℃的情况下进行硫化，试求胎冠中线中心层达150℃时所需的传热时间。已知各层的厚度和热扩散率如下：

胎面 $L_1=0.2\text{cm}$，$a_1=1.27\times10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$；

帘布层 $L_2=0.25\text{cm}$，$a_2=1.143\times10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$。

解：(1) 总厚度的计算

先按式（12-22）将帘布层厚度换算为胎面的当量厚度：

$$L_{2c}=\sqrt{a_1/a_2}\cdot L_2=\sqrt{\frac{1.27\times10^{-3}}{1.143\times10^{-3}}}\times0.25=0.264$$

胎冠中线上的总计算厚度为：

$$L_c=L_1+L_{2c}=0.2+0.264=0.464\text{cm}$$

$$L_c^2=(0.464)^2=0.215\text{cm}^2$$

（2）传热时间计算

$$S(Z)=\frac{t_n-t_c}{t_e-t_0}=\frac{155-150}{155-20}=0.037$$

查表12-12得：

$$Z=0.36$$

故

$$\tau=\frac{ZL_c^2}{a_1}=\frac{0.36\times0.215}{1.27\times10^{-3}}=61\text{ s}$$

胶管和输送带等制品的热传导也可按上例的方法计算。但对轮胎制品来说，因胎冠部位有较深的花纹沟，花纹部位的传热问题比较复杂，是一个多维的热传导问题。不过按上例的方法也可作粗略计算。

3．立方体、短圆柱体等制品的热传导计算

立方体、短圆柱体等形状的制品的热传导是多维（即二维、三维）的不稳定热传导，因此不能应用一维热传导公式计算。但实验表明，只要原始温度一定、表面温度t_s维持不变，则在大多数情况下，多维的不稳定热传导可以用n个一维热传导的解的乘积求得，因此可得下列的计算式：

（1）长为L、宽为M的方形长棒制品

$$\frac{t_s-t_c}{t_s-t_0}=S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right)\cdot S\left(\frac{a\tau}{M^2}\right) \tag{12-23}$$

（2）长为 L、宽为 M、高为 N 的立方体制品

$$\frac{t_s-t_c}{t_s-t_0}=S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right)\cdot S\left(\frac{a\tau}{M^2}\right)\cdot S\left(\frac{a\tau}{N^2}\right) \tag{12-24}$$

（3）半径为 R、长为 L 的短圆柱体制品

$$\frac{t_s-t_c}{t_s-t_0}=C\left(\frac{a\tau}{R^2}\right)\cdot S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right) \tag{12-25}$$

式中 $C\left(\frac{a\tau}{R^2}\right)$亦为连续函数，其数值可查表12-13。

〔例〕 有一圆柱形橡胶制品，高为110cm，半径为4.2cm，原始温度为20℃，热扩散率 $a=0.00143cm^2/s$，在模温为130℃下加热硫化，求30分钟时，圆柱体的中心层温度 t_c？

解：（1）先求出 $C\left(\frac{a\tau}{R^2}\right)$ 和 $S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right)$

因
$$\frac{a\tau}{R^2}=\frac{0.00143\times1800}{(4.2)^2}=0.146$$

查表12-13得：

$$C\left(\frac{a\tau}{R^2}\right)=C\,(0.146)=0.677$$

又因
$$\frac{a\tau}{L^2}=\frac{0.00143\times1800}{(11)^2}=0.021$$

查表12-12得：

$$S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right)=S\,(0.021)=0.97$$

（2）将已知数据代入式（12-25），求出 t_c，得：

$$\frac{130-t_c}{130-20}=0.677\times0.97$$

故
$$t_c=130-0.97\times0.677(130-20)\doteq58℃$$

4．热扩散率 a 的确定

热扩散率（或称导温系数）a 是热传导计算的一个非常重要的参数。从物理意义说，a 是衡量物料导热时温度变化快慢的一个标志，其大小决定于材料的性质。一般来说，金属的 a 值都较大，例如钢在0℃时，$a=1.24cm^2/s$；而橡胶的 a 值一般都较小，而且随各种胶料的配方不同而不同，例如纯天然橡胶的 a 值为 $0.75\times10^{-3}cm^2/s$。各种胶料的 a 值应通过实验来加以确定，也可用计算法确定。

测定 a 值的方法，可采用薄板试样，长和宽应比厚度大10倍以上，在其中心位置埋上热电偶，然后置于平板硫化机中进行加热，记录胶料的温升和时间的数值。最后将测得的数据代入式（12-21）中，并利用表12-12的函数表和式（12-19）即可计算出 a 值。这时所得的 a 值是一组随温度变化的数据，用一元线性回归分析处理这些数据，则可得 a 值。

用计算方法求得胶料热扩散率 a，对尚处于试验设计阶段的产品尤为实用，其计算公式

表 12-13 $C(X)$之函数值

X	$C(X)$	X	$C(X)$	X	$C(X$
0.010	1.0000	0.250	0.3768	0.580	0.0560
0.020	1.0000	0.260	0.3558	0.600	0.0499
0.030	0.9995	0.270	0.3359	0.620	0.0444
0.040	0.9983	0.280	0.3170	0.640	0.0396
0.050	0.9871	0.290	0.2993	0.660	0.0352
0.060	0.9705	0.300	0.2825	0.680	0.0314
0.070	0.9470	0.310	0.2666	0.700	0.0280
0.080	0.9177	0.320	0.2517	0.720	0.0249
0.090	0.8844	0.330	0.2375	0.740	0.0222
0.100	0.8484	0.340	0.2242	0.760	0.0198
0.110	0.8109	0.350	0.2116	0.780	0.0176
0.120	0.7729	0.360	0.1997	0.800	0.0157
0.130	0.7351	0.370	0.1885	0.850	0.0177
0.140	0.6980	0.380	0.1779	0.900	0.0088
0.150	0.6618	0.390	0.1679	0.950	0.0066
0.160	0.6269	0.400	0.1585	1.000	0.0049
0.170	0.5934	0.420	0.1412	1.100	0.0028
0.180	0.5613	0.440	0.1258	1.200	0.0016
0.190	0.5306	0.460	0.1120	1.300	0.0009
0.200	0.5015	0.480	0.0998	1.400	0.0005
0.210	0.4738	0.500	0.0887	1.500	0.0003
0.220	0.4475	0.520	0.0792	1.600	0.0002
0.230	0.4127	0.540	0.0704	1.700	0.0001
0.240	0.3991	0.560	0.0628		

如下：

$$a = \frac{1}{S}(p_1a_1 + p_2a_2 + p_3a_3\cdots\cdots) \qquad (12\text{-}26)$$

式中 a——所求胶料的热扩散率，cm^2/s；

$a_1, a_2, a_3\cdots$——各种配合剂的热扩散率，cm^2/s；

$p_1, p_2, p_3\cdots$——各种配合剂份数；

S——配合剂总份数，$S = p_1 + p_2 + p_3\cdots$。

几种常用生胶及配合剂的热扩散率见表12-14。

表 12-14 常用生胶和配合剂的热扩散率

原材料名称	热扩散率，cm^2/s	原材料名称	热扩散率，cm^2/s
丁苯橡胶	0.00087（含2份硬脂酸）	轻质碳酸钙	0.00158
		芳香烃石油操作油	0.00073
天然橡胶	0.00083	氧化锌	0.00268（5份时）
丁基橡胶	0.00052	氧化铁	0.00165
高耐磨炉黑	0.00241	一氧化铅	0.00329
白炭黑	0.00162	硫黄	0.00074
陶土	0.00237		

由于表12-14并未包括所有的常用原材料品种，所以必要时仍得通过以下计算过程。

根据热学中“固定体积物体的升温速率为热容与导热的函数”的概念，

$$a = \frac{\lambda}{\text{热容}} \tag{12-27}$$

a 为所求的胶料热扩散率。λ为胶料的热导率，热容是使单位体积材料升高 1 ℃所需之热量，等于该材料比热容与密度之乘积。

$$\text{热容} = \gamma(\text{宽度}) \times C(\text{比热}) \tag{12-28}$$

比热是使单位质量材料升高1℃所需之热量，代入式（12-27）则得：

$$a = \frac{\lambda}{\gamma C}$$

所以要在知道胶料的比热容、密度和热导率等三个参数的基础上，才可以求出其热扩散率。

（1）热导率λ的计算　由生胶和硫黄组成的纯胶的热导率为 0.134W/(m·℃)，若含有各种配合剂，则应把配合剂的热导率用加权平均法计算进去，计算公式为：

$$\lambda = A\lambda_a + B\lambda_b + C\lambda_c + \cdots \tag{12-29}$$

式中　$\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c \cdots$——各配合剂的热导率（参见表12-15）；

A，B，$C \cdots$——各配合剂的容积份，%。

表 12-15　常用橡胶原材料的密度、比热容和热导率

原材料名称①	密度 g/cm³	比热容 J/(kg·℃)	热导率 W/(m·℃)	原材料名称①	密度 g/cm³	比热容 J/(kg·℃)	热导率 W/(m·℃)
烟片、白皱片	0.93	2.10	0.13	碳酸镁	2.00	1.27	0.44
天然橡胶硫化胶	—	—	0.15～0.21	陶土	2.60	0.94	0.44
天然橡胶硬质胶	—	—	0.15～0.17	石棉粉	2.50	0.82	0.07
丁苯橡胶	—	—	0.19	锌钡白	4.16	0.48	0.39
氯丁橡胶	—	—	0.19	硫酸钡	4.35	0.48	0.38
氯丁橡胶硫化胶	—	—	0.21	云母粉	3.00	—	—
丁基橡胶	—	—	0.09	滑石粉	2.98	0.88	0.38
丁腈橡胶	—	—	0.25	白艳华	2.00	—	—
硅橡胶	—	—	0.27	硬质炭黑	1.80	0.85	0.28
硬脂酸	0.84	1.67	0.16	硫黄	2.07	0.73	0.13
白蜡	0.90	2.51	0.35	促进剂M	1.49	—	0.19
松香	1.10	—	—	促进剂D	1.19	—	0.14
沥青	1.10	1.95	0.70	防老剂A	1.17	—	—
精制沥青	1.04	—	—	防老剂D	1.17	—	—
松焦油	1.04	—	0.14	氧化锌	5.57	0.52	0.70
黑油膏	1.08	—	—	氧化镁	3.20	1.00	—
白油膏	1.01	—	—	氧化铅	9.35	0.22	0.21
凡士林	0.88	—	0.25	氧化铁	4.70	0.67	0.55
碳酸钙	2.62	0.84	0.31	棉帘线	1.50	1.36	0.34

① 防老剂、促进剂用量少，可以忽略不计。

应注意的有二点：第一，当制品中有纺织材料或金属材料时，则还应把这些材料的热导率计算在内；第二，由上式计算的热导率计算值适用于普通无孔胶料，而不适用于海绵橡胶，例如普通天然橡胶胶料的热导率范围为0.126～0.628W/(m·℃)，而天然橡胶海绵胶则

仅为0.05～0.105W/(m·℃)，相差一倍以上。

（2）密度γ的计算　胶料的密度可用比重液精确地测定相对密度换算而得，亦可由下式计算：

$$\frac{100}{\gamma}=\frac{A'}{\gamma_a}+\frac{B'}{\gamma_b}+\frac{C'}{\gamma_c}+\cdots \tag{12-30}$$

式中　γ——胶料密度；

$\gamma_a,\gamma_b,\gamma_c\cdots$——各种配合剂的密度；

$A',B',C'\cdots$——各种配合剂的重量百分比。

（3）比热容C的计算　胶料的比热容为生胶与各配合剂的重量加权平均数，可按下式计算：

$$C=A'C_a+B'C_b+C'C_c+\cdots$$

式中　C——胶料比热容，J/(kg·℃)；

$C_a,C_b,C_c\cdots$——生胶及各配合剂的比热容，J/(kg·℃)。

根据以上计算式和资料，可计算出胶料的热扩散率。

例如，经过查表和计算，得知某胶料的热导率$\lambda=0.163$W/(m·℃)，γ（密度）$=1.3$ g/cm³，C（比热容）$=1.67$J/(kg·℃)，则该胶料的热扩散率为

$$a=\frac{\lambda}{\gamma C}=\frac{0.163\times10^{-2}}{1.3\times1.67}=75\times10^{-5}\ (\mathrm{cm^2/s})$$

5．各层温度的测算

当胶料的热扩散率测知后，可以通过传热计算图表来测算各部位温度，其误差不大于2%，它可以作为用热电偶直接测定法的补充，一般用于产品设计阶段。

（1）用“曲线传热计算图”计算　用法包括如下几步。

a．在欲测部位求出阻力比率p。

$$p=\frac{x}{A}$$

式中　A——胶的厚度，mm；

x——测点厚度，mm。

例如某胶板厚度为4mm，测厚度为2mm处的阻力比率

$$p=\frac{2}{4}=\frac{1}{2}\ 或0.5$$

b．用下式求出胶料的傅立叶准数q。

$$q=\frac{a\tau}{A^2}$$

式中　q——傅立叶准数；

a——热扩散率；
τ——受热时间；　}已知
A——胶的厚度。

c．在“曲线传热计算图”（图12-38）上找出与已求出的阻力比率相当的三条曲线即F_0、F_1与F_c。

d．在横座标上找出计算所得之傅立叶准数，以此准数所代表之值与三曲线相交处，得

到A、B、C三点。

e、从A、B、C三点出发，查找纵座标与对应的傅立叶函数即 $F_0(p\cdot q)$、$F_c(p\cdot q)$及 $F_i(p\cdot q)$代入下式：

$$t_x = t_i F_i(p\cdot q)、\ t_c F_c(p\cdot q) + t_0 F_0(p\cdot q)$$

式中 t_0——胶料装模温度；

t_c——加热后的上平板温度；

t_i——加热后的下平板温度。

求得已知加热时间后 x 部位的温度t_x。

〔例〕 已知：某胶板厚度为2cm，上、下加热平板的恒温为145℃，装模时胶温为30℃，胶料热扩散率为0.00066cm²/s，求硫化5min后胶板正中心位置的温度t_x。

解：根据已知条件可知，

$$A = 2\text{cm} \qquad x = 1\text{cm}$$

$$t_c = t_i = 145℃ \qquad a = 0.00066\text{cm}^2/\text{s} \qquad \tau = 5\text{min}$$

$$\text{本例的傅立叶准数 } q = \frac{a\tau}{A^2} = \frac{0.00066 \times 5 \times 60}{2^2} = 0.0496$$

$$\text{本例的阻力比率 } p = \frac{x}{A} = \frac{1}{2}$$

在图12-38上找出与 $p = \frac{1}{2}$ 相当的$F_0\left(p = \frac{1}{2}\right)$，$F_c\left(p = \frac{1}{2}\right)$和$F_i\left(p = \frac{1}{2}\right)$等三根曲线。本例的$F_c$和$F_i$的两根曲线为同一根曲线，为偶和情况。

在横座标上找出 $q = 0.0496$的座标点，及此点在纵座标上与上述三曲线的相交点A、B、C，并查出与A、B、C对应的傅立叶函数为：

$$F_0(p\cdot q) = 0.777$$

$$F_c(p\cdot q) = 0.113$$

$$F_i(p\cdot q) = 0.113$$

再将已知各值代入公式，则得

$$t_x = t_i F_i(p\cdot q) + t_c F_c(p\cdot q) + t_0 F_0(p\cdot q)$$

$$= 145 \times 0.113 + 145 \times 0.113 + 30 \times 0.777 = 56℃$$

（2）用“斜线传热计算图”计算 适用于两面加热介质温度相等的情况（即$t_i = t_c$），其方法较曲线图法为简，但先决条件是傅立叶准数 $q < 0.1$，否则精确度不够，查算方法如下：

① 算出傅立叶准数 q（方法同上）；

② 从图12-39上找出 q 值之点及与 p 相当之斜线；

③ 找出斜线与 q 值相交之点，并在此点的纵座标上找出 K 值；

④ 根据 $K = \frac{t_i - t_x}{t_i - t_0}$

$$t_x = t_i - K(t_i - t_0)$$

将已知值代入公式，求出t_x值。

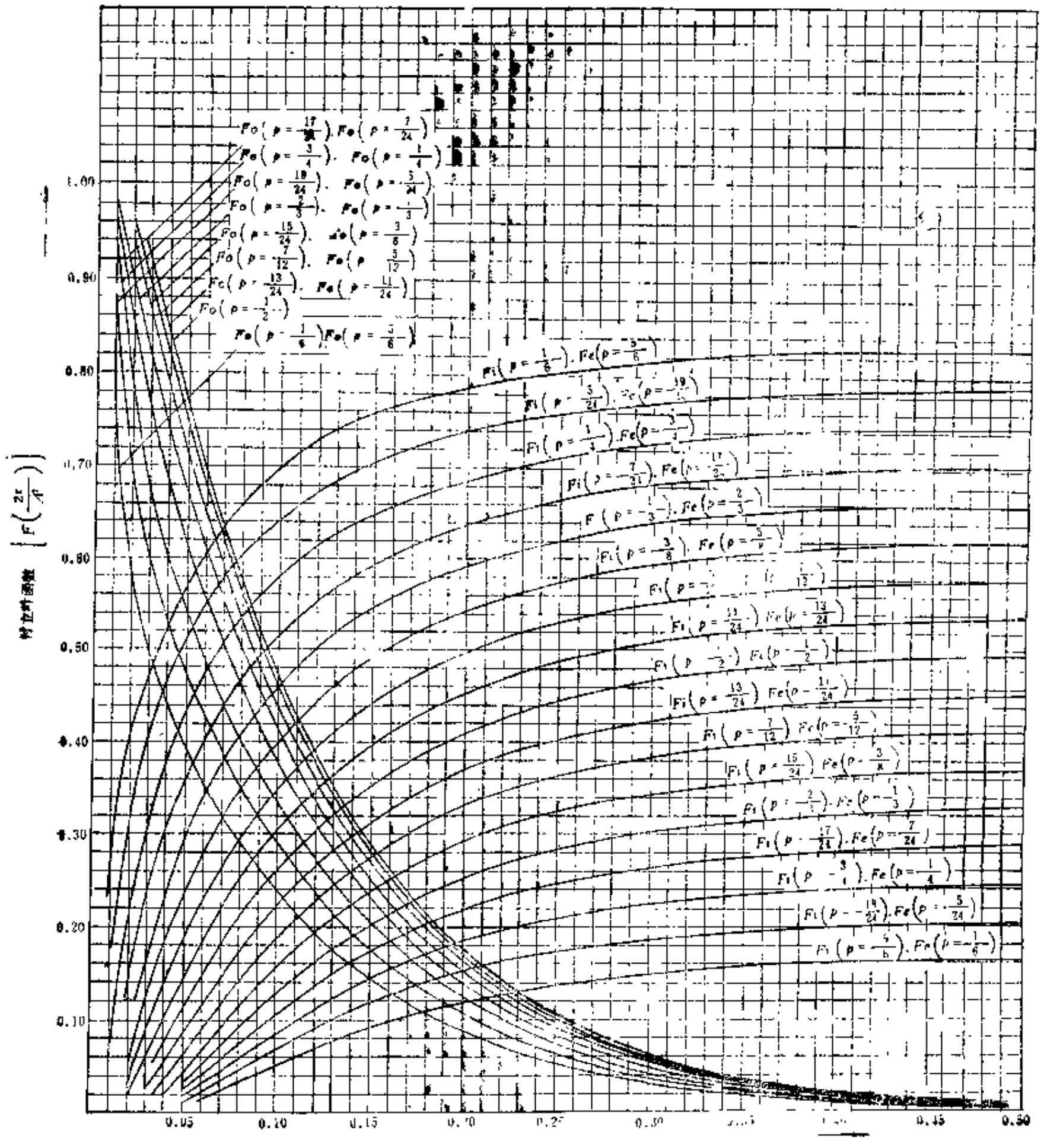


图 12-38 传热计算图

用 法 说 明

1. 在欲测部位求出阻力比率 $\left(p=\frac{x}{A}\right)$。

2. 在图上找出所求之阻力比率相对应之F_o、F_e、F_i三曲线。

3. 在横座标上找出计算所得之傅立叶准则 $\left(\frac{a\tau}{\delta^2}\right)$，此准则相交于$F_o$、$F_e$、$F_i$三曲线于A、B、C三点。

在纵座标上即可查出三个相应数值，纵座标所示数值即分别为$F_o(p,q)$、$F_e(p,q)$、$F_i(p,q)$之值。

4. 将所得$F_o(p,q)$、$F_e(p,q)$、$F_i(p,q)$之数值代入公式：

$$t_x=t_1F_o(p,q)+t_eF_e(p,q)+t_0F_i(p,q)$$

5. 最后将两边加热之温度t_1、t_e及被测物体最初温度t_0再代入上上式即可求出已知部位、已知时间内该部位之温度t_x。

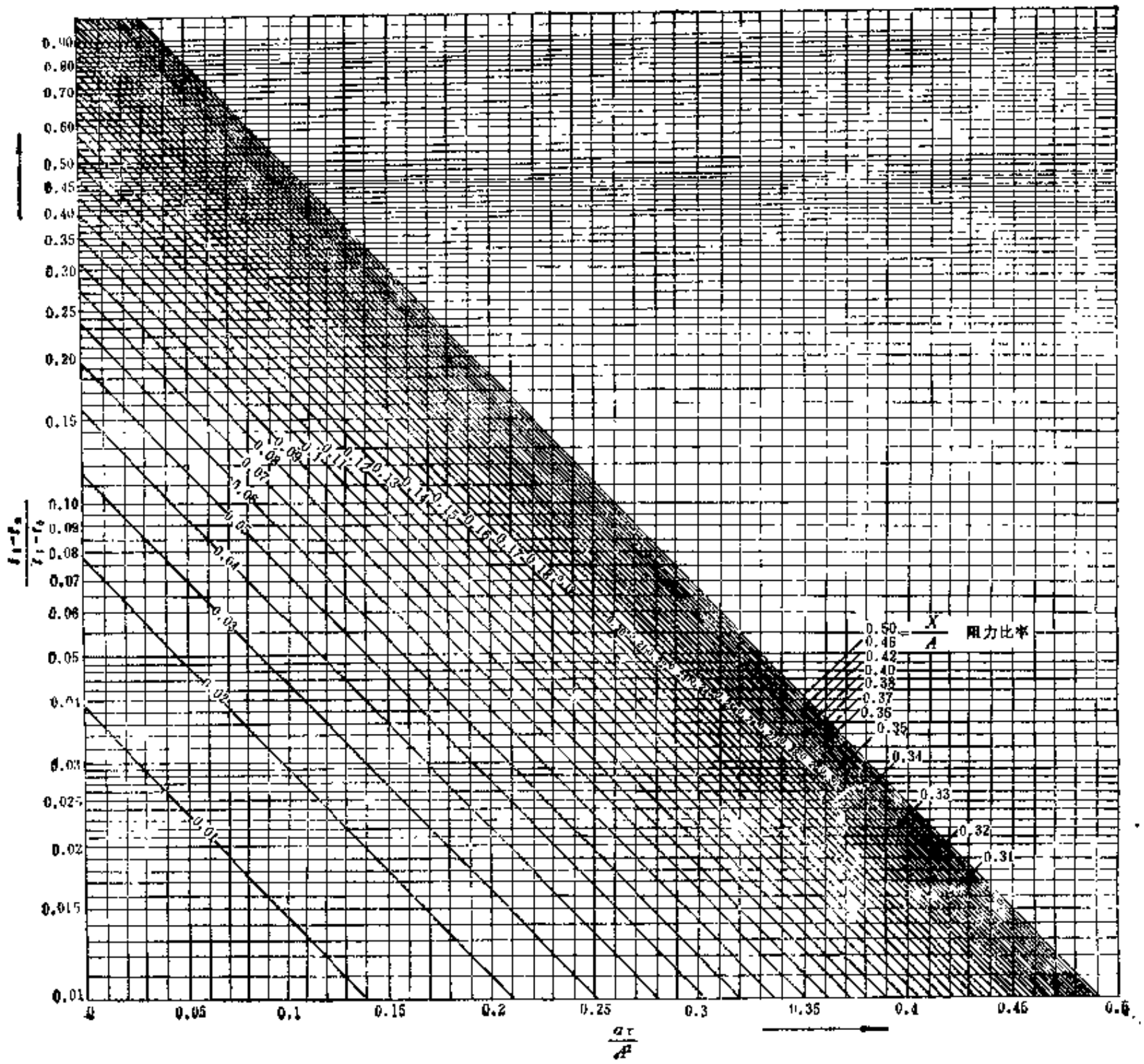


图 12-39 斜线传热计算图

用 法 说 明

1. 在图内找出阻力比率符合要求之直线a_0。

2. 在横坐标轴上找出等于计算所得之得立叶准则 $\left(q=\frac{a\tau}{A^2}\right)$ 之点A_0。

3. 自A点作横坐标之垂线交a线于B点，B点纵坐标之值K即可求得，亦即

$$\frac{t_1-t_x}{t_1-t_0}=K$$

4. 将上式整理得：

$$t_x=t_1-K(t_1-t_0)$$

依该式即可求出欲求的温度t_x(℃)。

〔例〕 仍以上例为例，$p=\frac{1}{2}=0.5$，$q=0.0496$

从图9-30查得$t_x=t_1-(t_1-t_0)K=145-(145-30)\times 0.78=145-89=56$(℃)

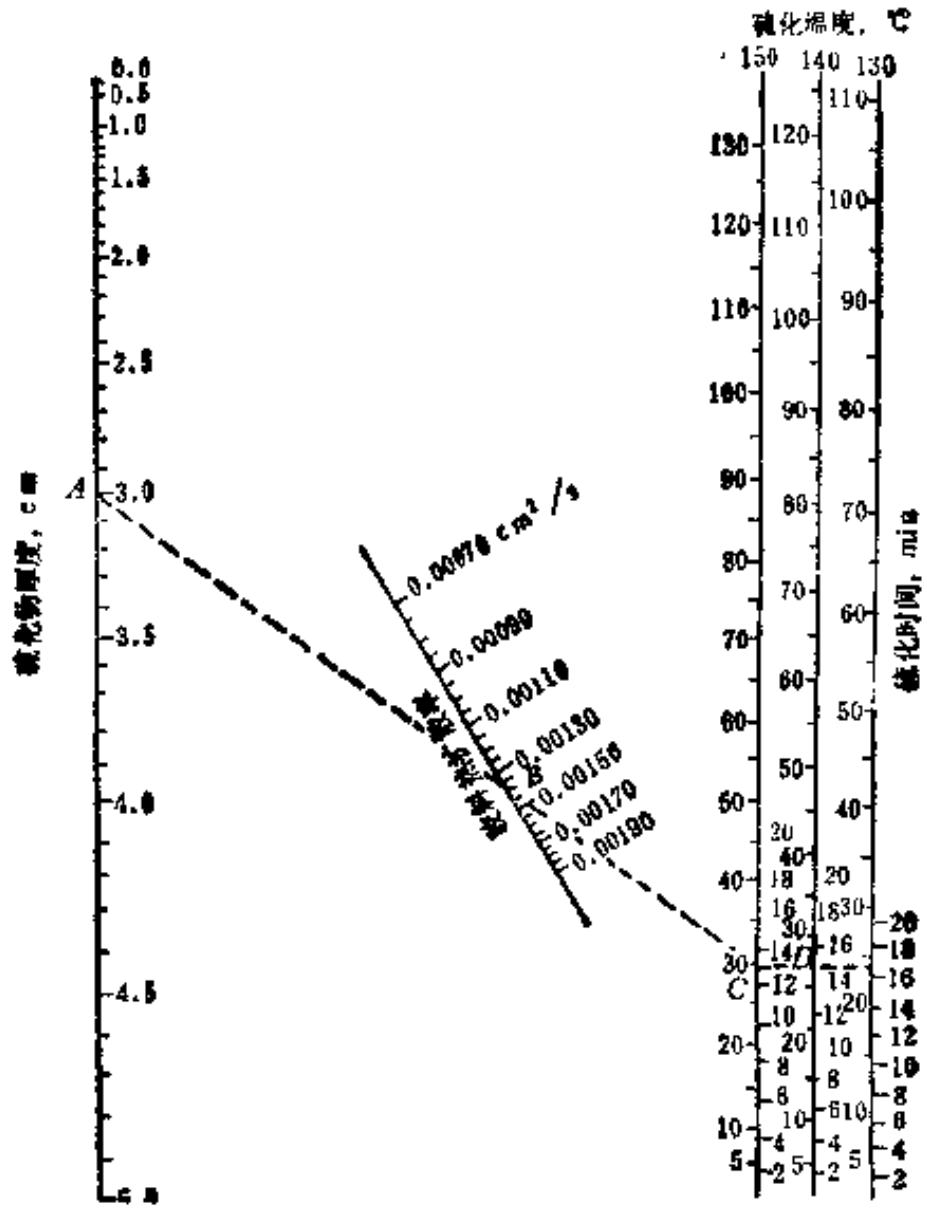


图 12-40 厚壁制品硫化时间计算图表（Ⅰ）

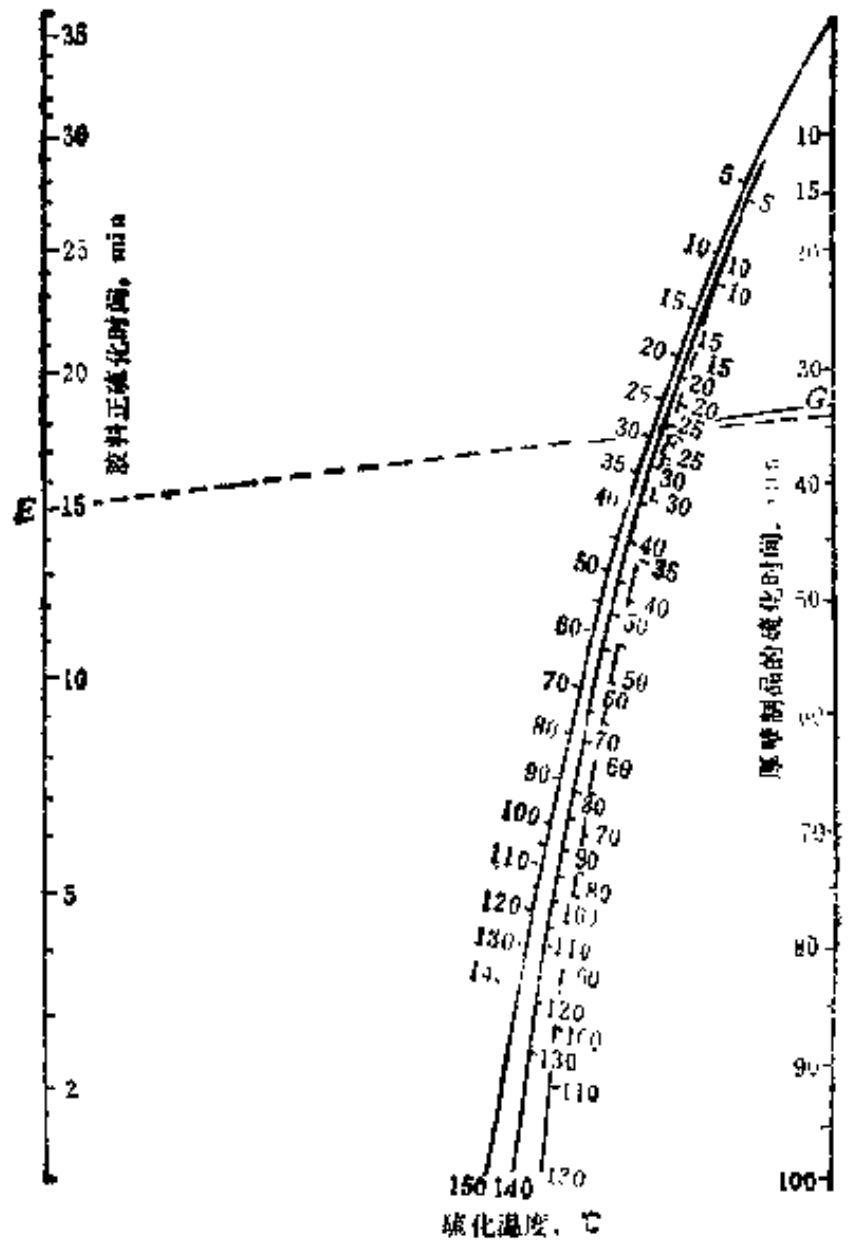


图 12-41 厚壁制品硫化时间计算图表（Ⅱ）

6．厚壁制品硫化时间的列线图计算

对于厚壁制品，若已知试片正硫化条件，则可用列线图计算法确定其硫化时间，优点是简单方便。但是由于未考虑制品形状和尺寸诸因素，因此，可视作前述计算方法的补充和简化。列线图如图12-40和图12-41所示。

图12-40中，左侧直线表示硫化制品厚度。这里厚度是指平板形制品厚度，非平板形制品应分成若干个平板来计算。一般来说，形状与平板形相差越大，硫化时间越短，球形制品硫化时间最短。图中右侧有三条直线，从左到右分别表示150℃、140℃和130℃硫化时的升温时间。每条直线右侧刻度为硫化物中心从室温达到100℃所需的时间；左侧刻度为硫化物中心从100℃达到硫化温度所需的时间；单位均为分钟。

图12-41中，中央有三条曲线，自左到右分别表示在150℃、140℃和130℃条件下硫化时，硫化物中心从100℃达到硫化温度所需要的时间，单位为分钟。

列线图计算应用示例如下。设一胶板厚度为3cm，配方为：

丁苯橡胶1500	100	炭黑HAF	40
硬脂酸	2	陶土	15
氧化锌	5	芳烃油	10

通过选择适当的硫化系统，该胶料在140℃下正硫化时间为15分钟。胶料热扩散率可按式（12-26）和表12-15计算，其中硫化系统在计算中可以忽略不计，即得 a（热扩散率），

$$a=\frac{1}{102+5+40+15+10}(102\text{❶}\times 0.00087+5\times 0.000258+40\times 0.0024+$$

$$15\times 0.00237+10\times 0.00073)$$

$$=0.00140\ (\mathrm{cm^2/s})$$

试问该胶料3cm厚胶板的实际硫化时间应为多少？

先在图12-40左侧表示硫化物厚度直线上找出3cm的点A，在图中央线（表示胶料热扩散率）上找出表示0.00140cm²/s的一点B，用虚线连接此两点，并延长与右侧直线相交，如图所示，在140℃直线上得交点D。D点左侧的读数为27分钟，比胶料正硫化时间长。就是说，该胶料在140℃下硫化时，胶板中心处从100℃达到硫化温度需要27分钟。因此，整个制品无法在15分钟（正硫化）内达到正硫化程度。为此，应转到图12-41上进行修正。从图12-41左侧直线上找出胶料正硫化时间15分钟的一点E，并在图中央140℃曲线上找出表示27分钟的一点F，连接此两点成虚线，然后延长到右侧直线上，得交点G，即为制品实际硫化时间34.5分钟。

假如胶料正硫化时间为30分钟（不是15分钟），比升温到达硫化温度140℃所需时间27分钟长，那么就无需用图12-41修正，而直接在图12-40中求得答案。D点右侧所示时间为14.5分钟，即制品在140℃硫化时，其中心处从室温升达100℃所需时间为14.5分钟。将此值与正硫化时间30分钟相加，得44.5分钟。这就是所要求的3cm厚制品的实际硫化时间。

7．硫化时间的调整

硫化条件确定后，遇到设备或热源条件变化时，硫化温度可能发生波动。为了达到同样的硫化效应，就必须调整硫化时间，以保证硫化程度不变。硫化时间可以通过如下二项简便

❶ 102份指丁苯橡胶含2份硬脂酸。

方法来调整：

① 用圆盘计算尺进行调整（见本章“硫化温度”部分）；

② 根据硫化强度与硫化效应、硫化时间之间的关系进行计算。

〔例〕 已知胶料的硫化温度系数为2.17，141℃时的硫化时间为68分钟，问温度改为135℃时，硫化时间应调整到多少？

解：查硫化强度表（表9-10）得知，$t=141$℃时$I_1=24.0$，则硫化效应$E=24.6\times68=1632$

根据$\tau=\frac{E}{I}$的关系式，当温度调整到135℃时，查表得知

$$I_2=15.1,\quad \text{代入上式}\ \tau=\frac{1632}{15.1}=108\text{min}$$

所以硫化时间应延长为108分钟。

第四节 硫化介质和硫化热效应

一、硫化介质

在大多数情况下，橡胶硫化都是在加热条件下进行的。对胶料加热，就需要使用一种能传递热能的物质，这种物质称为加热介质，在硫化工艺上则称为硫化介质。

常用的硫化介质有：饱和蒸汽、过热蒸汽、过热水、热空气、热水和其它固体介质等。近年来研究采用电流和各种射线（红外线、紫外线、γ射线等）做硫化能源，也取得很大成果。

硫化介质是一种载热体，因此评价硫化介质的重要标准，就是要具有良好的传热性和热的分散性，同时还要具有高的蓄热能力。

常用硫化介质水、空气和蒸汽在150℃温度下的主要物理性能见表12-16。

表 12-16 几种硫化介质的性质（在150℃下）

性能项目	空气	饱和蒸汽	水	性能项目	空气	饱和蒸汽	水
比热容C, kJ/(kg·℃)	1.2	2.38	4.27	热导率λ, W/(m·℃)	0.035	0.026	0.684
压力1MPa时密度ρ, kg/m³	8.1	5.14(180℃)	918	蒸汽潜热γ, kJ/kg			2118
动力粘度, $\times10^6\eta$, Pa·s	234.2	141	1863				

从表12-16中看出，水的比热容和密度最大，在同一体积内（如在一条水胎或胶囊内）所积蓄的热量也较大。所以在外胎硫化和化工容器防腐衬里的硫化中，采用过热水作为加热介质和压力介质。

饱和蒸汽的热量主要来自于蒸发潜热，所以饱和蒸汽无需温度发生变化，就能放出较大的热量。饱和蒸汽放出的热量Q为：

$$Q=m\cdot\gamma$$

式中 m——蒸汽的重量；

γ——水的蒸发潜热。

为充分利用蒸发潜热，蒸汽管道一般装置汽水分离器，以减少冷凝水。

饱和蒸汽的温度和压力之间按水的蒸汽压曲线变化见图12-42。在生产实践中也利用这一特点，调节蒸汽压力以达到调节蒸汽温度的目的。从图12-42曲线看出，当蒸汽压力较高时，蒸汽温度随压力变化的速率较小，所以要求加热温度较高，这样采用蒸汽加热是不经济的，需选用另外加热介质。

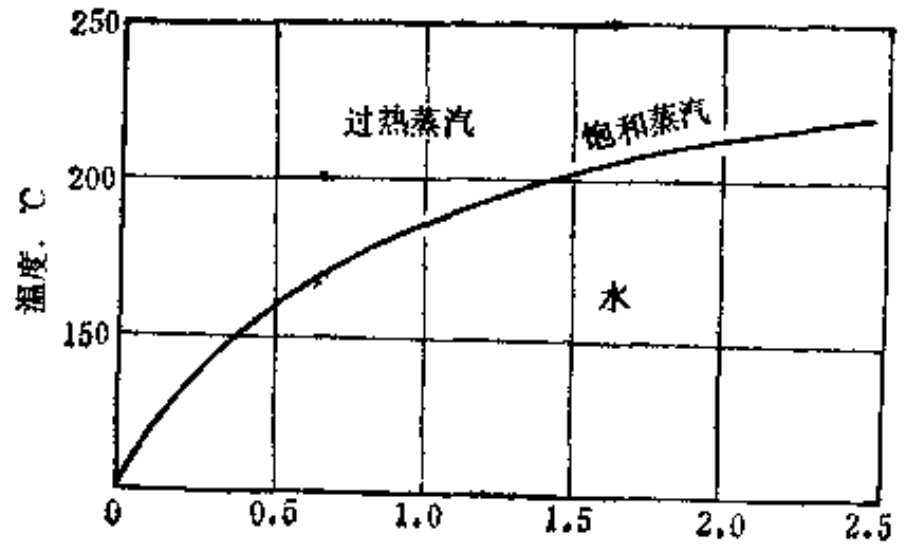


图 12-42 水的压力温度曲线

几种硫化介质的性能比较如表12-17所示。

表 12-17 几种硫化介质的性能比较

性能 \ 介质	热空气	过热水	饱和蒸汽		过热蒸汽
压力，Pa	3	17～22		5	3
温度，℃ 开始	150	150	142.9	158	200
温度，℃ 终止	140	140	142.9	158	160
单位体积，m^3/kg	0.295	0.001	0.1718	0.3214	0.5457
密度，kg/m^3	3.39	1000	2.12	3.11	1.83
含热量，kJ/kg	151.14	628.02	2737.75	2756.17	2860.42
使用热量，kJ/kg	10.09	41.87	2136.11	2088.79	85.41

（一）饱和蒸汽

饱和蒸汽是应用最广泛的一种硫化介质。用饱和蒸汽加热时所使用的热量来自汽化潜热，因此给热系数大，导热效率高，放热量大。用饱和蒸汽加热时，可以通过改变蒸汽的压力而准确地调节加热温度，操作方便，成本低廉。又能排除硫化容器中的空气，减少氧对橡胶的作用，因此应用最广。饱和蒸汽是温度大于100℃带有压力的蒸汽，由于蒸发而放出大量热能，所以导热非常均匀。

饱和蒸汽的热量来自汽化潜热，而其它热媒则是利用温度降低时所产生的显热。为了充分利用蒸汽热量，应该最大限度地利用汽化潜热，消除冷凝水，装置汽水分离器是达到这一目的的有效措施。

饱和蒸汽作为加热介质的缺点如下：

① 在大型硫化罐中，易产生局部低温；

② 硫化时对硫化容器内壁有较大的腐蚀作用；

③ 不能用来硫化涂有亮油的胶面鞋，原因是蒸汽有碍于漆膜的固化，采用混气法硫化即无此弊；

④ 易生成大量的冷凝水，从而阻滞罐内温度均匀化，此外易水解的橡胶（例如聚酯型聚氨酯橡胶）也不宜以饱和蒸汽作介质。

虽然从理论上说采用饱和蒸汽加热，硫化温度与蒸汽压力成正比，硫化温度不受限制，但在实际应用上，蒸汽压力愈高，管道维护问题愈多。

用饱和蒸汽作为压力介质时，要增大蒸汽压力，也不经济。因此有采用蒸汽-空气混合物的，这样可以在较高压力下用较低的温度来加热，比较经济。例如，整个压力有0.9MPa，蒸汽与空气的用量为1:32，而蒸汽的局部压力仅为0.3MPa，相应的温度为133℃。

饱和蒸汽的压力与温度对照见表12-18。

表 12-18 饱和蒸汽的压力与温度对照

压力,kPa	温度，℃	压力,kPa	温度，℃	压力,kPa	温度，℃	压力,kPa	温度，℃
0.0	100.0	196.1	132.8	392.3	150.9	784.5	174.1
19.6	104.2	215.7	135.0	411.9	152.5	833.6	176.8
39.2	108.7	235.4	137.1	431.5	153.9	882.6	178.9
49.0	110.8	245.2	138.1	441.3	154.6	931.6	181.0
68.3	112.7	255.0	139.1	451.1	155.3	980.7	183.0
78.5	116.3	274.6	140.0	470.7	156.5	1078.7	187.1
98.1	119.6	294.2	142.8	490.3	159.9	1176.8	190.7
117.7	122.6	313.8	144.6	539.4	161.4	1274.9	194.1
137.3	125.4	333.4	146.3	588.4	164.0	1372.9	197.4
147.1	126.8	343.2	147.1	637.4	166.7	1471.0	200.4
156.9	128.0	353.0	147.9	686.5	169.5		
176.6	130.6	372.7	149.6	735.5	172.0		

为使硫化过程中待硫化制品受热均匀，有必要使蒸汽压力保持稳定。除安装汽水分离器消除汽、水共存现象，有助达到此目的外，使用稳压器则更好，它可使压力稳定在所需的水平上，克服骤然起伏而引起的质量问题，其构造如图12-43所示。

图中的10为一耐高温的橡胶薄膜垫圈，它主要起密封蒸汽的作用，1为调节螺旋，通过1对压缩弹簧4施加作用，越是旋紧，则螺钉9对活门17的推力愈大，活门开得愈大，蒸汽通过流量也愈大，反之愈是退松，则流量愈小。所以通过弹簧的调节固定作用，使蒸汽压力稳定在一点上。

（二）过热蒸汽

过热蒸汽是将饱和蒸汽通过加热器加热而获得。在使用直接蒸汽的硫化罐中，若设有加热管道向罐内的饱和蒸汽提供热量，则蒸汽可在压力不提高的情况下进一步提高温度，此即过热蒸汽。例如，在胶鞋硫化罐中增设一个蛇形管过热器，使饱和蒸汽变成过热蒸汽，以提高其温度，同时将压缩空气在进入硫化罐前进行预热。采取这样两项措施，可使硫化时间缩短11%。

使用过热蒸汽可使罐内温度提高40℃左右，此外，还有如下两个优点：

⑴ 罐内温度调节可不受压力的牵制，适合于作为温度要求较高的硫化介质；

⑵ 冷凝水可有所减少。

过热蒸汽的缺点，首先是过热部分的热量很小，给热系数较饱和蒸汽低，而且罐内温差

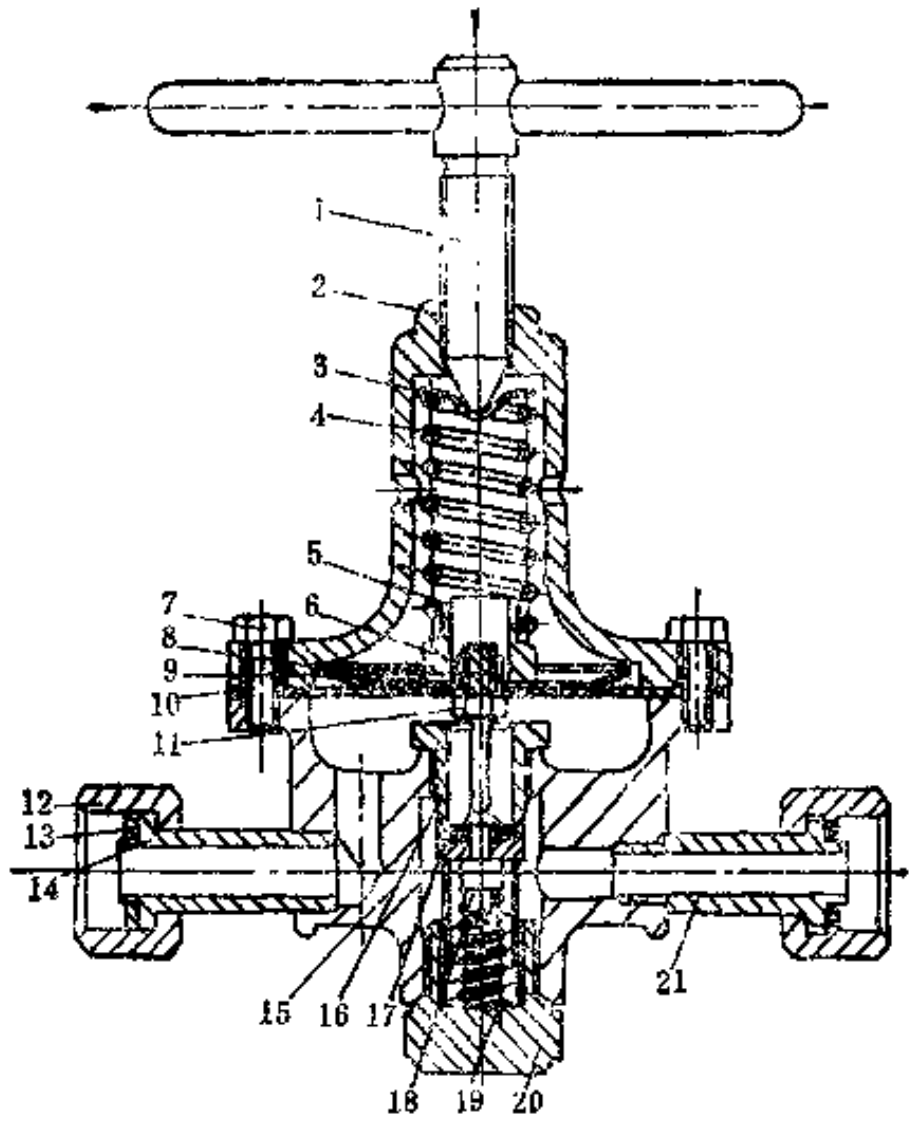


图 12-43 稳压器构造

1—调节螺旋；2—盖；3—弹簧上垫座；4—压缩弹簧；5—弹簧下垫座；6—螺帽；7—螺栓；8—垫片；9—螺钉；10—垫圈；11—垫圈；12—螺帽；13—垫圈；14—接头；15—主体；16—活门座；17—活门；18—弹簧垫座；19—压缩弹簧；20—后部盖帽；21—接头

不易控制到±1℃的范围以内；另外，过热蒸汽的腐蚀性比饱和蒸汽更甚，所以对设备危害较严重，因此应用上受到限制。

（三）热空气

热空气也是常用的硫化介质，热空气硫化可在常压和加压情况下进行。前者只适应于薄制品硫化，如胶布在热空气加热釜中硫化；后者是在硫化罐中进行，空气通过罐内的加热管和循环装置进行加热和循环，可使罐内温差小于20℃，采用热空气加热的好处是加热温度不受压力的影响，可以高压低温，也可以高温低压，比采用蒸汽加热为优。另一个好处是比较干燥，不含水分。用热空气硫化所得之产品表面光滑，外观漂亮，且不受罐壁腐蚀的影响，而蒸汽硫化的产品则外表暗钝，有时还有水渍和黄锈。对某些表面要求光亮的制品如胶鞋，特别是涂有亮油的胶面鞋，要采用热空气硫化。另外，某些特殊的胶料如聚氨酯橡胶易在蒸汽中水解，也要采用热空气硫化。

但热空气的给热系数小，导热效率很低，硫化时间比蒸汽硫化长一倍，同时热空气中含有大量的氧气，特别是在高温高压下，易使制品氧化。故热空气硫化天然橡胶时，其温度不得超过150℃，如果超越此温度则橡胶分子的断链将超过交联。而蒸汽硫化则可取200℃高温。

为了适应热空气热导率低的特点，用于热空气硫化的胶料，应含活化温度较低的促进剂，以便使表层胶料迅速定形，而在蒸汽硫化中，就不需要这样做。

为了克服热空气加热时橡胶氧化的缺点，工业上常采用热空气和蒸汽混合硫化介质，即在硫化的第一阶段以热空气为介质，在第二阶段再通入蒸汽作为介质。胶鞋的硫化采用混气硫化，即开始用0.28～0.35MPa压力的热空气，温度为122～124℃，使胶鞋硫化一定时间，然后再通入蒸汽，进行硫化。这样，可避免在鞋面上出现水迹，保证产品外观质量，又可加速硫化，缩短硫化时间。

在混气法中，由于使用压缩空气，可以使硫化开始阶段的罐内温度迅速上升到起硫点。即使在使用混气的场合，罐内压力也不宜过高，以抑制氧化作用。混气法的缺点是容器内部极易受腐蚀。为了克服这一缺点，所进入之蒸汽应该是过热的，但以不大于第一阶段的热空气温度为宜，否则如直接蒸汽的温度高于罐内温度，则会生成冷凝水。为此，蒸汽管路中还应配备减压装置，使蒸汽进入硫化罐前，先经过一次减压（从0.63MPa减到0.21MPa），以降低温度。

胶鞋用混气硫化罐如图12-44所示。

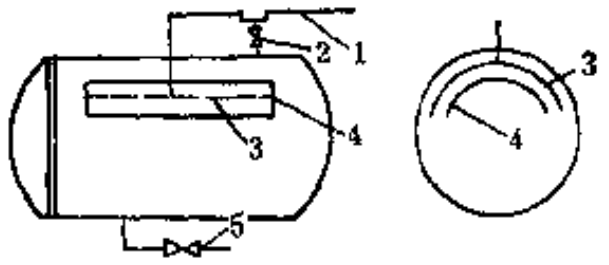


图 12-44　胶鞋用混气硫化罐

1—进汽总管；2—排气管；3—进气排管；4—铁皮罩；5—冷凝水排放管

胶面鞋硫化用的混气硫化工艺如表12-19所示。

热空气与蒸汽的比较如下。

①　由于空气的热容量和导热性都比蒸汽低，所以在蒸汽中硫化一个产品比在空气中快一倍。考虑到这一点，用于热空气硫化的胶料，应含活化温度较低的促进剂，以便使表层胶料迅速定形，而在蒸汽硫化中，就不需要这样做。

表 12-19　胶面鞋混气硫化工艺条件

时　间 min	硫化介质	罐外温度 ℃	罐内蒸汽压力 MPa	备　　注
0～10	空气	104～109	0.18～0.23	开始升温
10～20	空气	98～102	0.17	
20～30	空气	100～110	0.17	放出部分空气
30～40	空气	114～117	0.20～0.23	放出部分空气
40～51	混气	120～124	0.27～0.29	关闭压缩空气进气阀，通入蒸汽
51～60	混气	128～131	0.29	
60～61	混气	128～131	0.29～0	硫化结束

②　空气中的氧在高温下对橡胶起破坏作用，故热空气硫化天然橡胶时，其温度不得超过150℃，如果超越此点则橡胶分子的断链将超过交联。而蒸汽硫化则可取200℃高温。

③　热空气硫化所得之产品表面光滑，外观漂亮，且不受罐壁腐蚀的影响，而蒸汽硫化的产品则外表暗钝，有时还有水渍和黄锈。

④　热空气硫化中，温度与压力互不依赖，而在蒸汽硫化中则相互牵制。比如在直接蒸汽硫化厚壁制品时，由于需采取低温长时间硫化，所以压力不得不限制在比较低的水平，这样容易使产品表面起泡。如采用热空气硫化就不存在此问题。

（四）热水

热水作硫化介质，优点是传热比较均匀，而且密度较高，使制品变形倾向较小，但热水

的热含量不高，与过热水相似，因此导热效率不高。

水硫化适用于大件制品（如化工容器衬里）的硫化，对于这种制品，普通硫化设备是无法容纳的。用硫化罐水硫化可以分常压和加压两种。其方法是将半成品置于充水硫化罐或水槽车中，然后再推入硫化罐中密闭硫化。

用常压水硫化，水温不会大于100℃，因此需要很长的硫化时间，所以应用的范围局限于薄壁浸渍制品，而且要求胶料中配有活性温度低于100℃的超速促进剂，或者在水中溶解一定浓度的水溶性超速促进剂，乳胶工业中常采用此法来硫化浸渍制品。为了使水中的促进剂量保持恒定，每硫化一批就要定量补充。

大型化工容器衬里，由于体积过大而不能进硫化罐时，也采用常压水硫化，其装置见图12-45。

硫化前先在容器内充以室温水，然后经过加热管通入蒸汽，使水温上升到90～100℃，升温时间不大于5～6小时，水面离衬里顶部至少1m，然后保温20小时，待硬度达到预定要求（通过浸在容器中的试片来测定）后再继续硫化2～3小时。

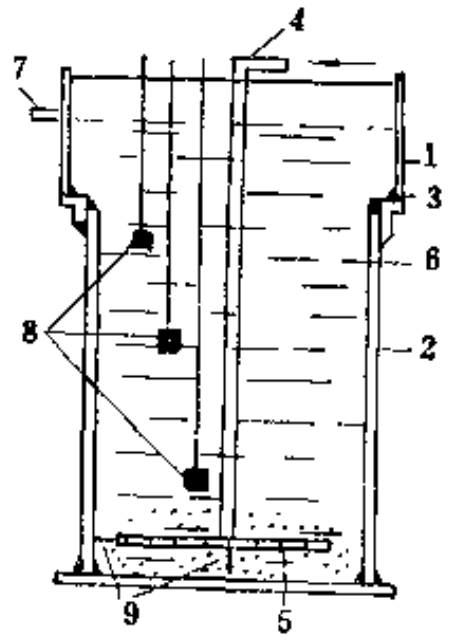


图 12-45 化工容器衬里现场水硫化装置

1—金属环；2—橡胶衬里；3—密封；4—加热管；5—蒸汽出口；6—水；7—溢流口；8—检验硫化程度的试片；9—蒸汽管与侧壁及底的距离各为300mm

采用加压水硫化系将水充注于硫化罐中，充注的水量必须能将半成品全部淹没，蒸汽应从水面上下同时通入。此后，水面以上的温度取决于蒸汽压力。如果硫化时间充分的话，则水中与水上的温度可以最后达到平衡。在启罐前，水温必须冷却到100℃以下，否则有沸溅的危险。

另一种方法是将待硫化品放置于水槽车中（车的底部有轮子可在罐内轨道上滑行），然后推入硫化罐中通蒸汽硫化。此法的优点是水槽中的水可以使用多次，因此无论热量或用水量都可有所节约，无芯夹布胶管硫化就采用这种方法。

水硫化的缺点是热能消耗比较大（因为比其它方法多一次热传递），硫化时间较长。

（五）过热水

过热水也是一种常用的硫化介质，使用这种硫化介质的好处是既能保持较高温度，又能赋予较大压力，因此常用于高压硫化场合。但过热水的热含量小，给热系数也小（比饱和蒸汽小），因此导热效率低，且温度不易掌握均匀。典型的用途是轮胎硫化时，将过热水充注水胎中，以保持内温（目前，轮胎用的内压水温为160～170℃）。

（六）低熔点物

这类硫化介质常用于压出制品的连续硫化工艺，它们的导热效果相当良好，可提供150～250℃的温度，能使硫化在极短的时间内完成。其方法是将压出制品驱经一盛有低熔点物的长槽而获硫化。所用的低熔点材料主要有共熔金属和共熔盐两种。

① 共熔金属，最常用的是铋、锡合金和铋、锡合金（58:42），熔点为140℃。缺点是相对密度太大，易将压出物压扁变形。

② 共熔盐混合物，通常由53%的硝酸钾、40%的亚硝酸钠及7%硝酸钠混成，熔点为

142℃，能为成品提供良好的外观，能硫化各种压出胶条、海绵条及电线等。

低熔点共熔盐具有成本低、稳定性好、相对密度低等优点，因而使用效果较好。此外，它还溶解于水，易从成品表面冲洗掉，但易燃烧起火，不够安全。另一缺点是密度大，易使制品在表面漂浮。

（七）微粒玻璃珠

这种介质由直径为0.13～0.25mm的玻璃珠组成。玻璃珠由电热或热气体加热。硫化时，玻璃珠与翻腾的热气体组成一种有效相对密度为1.5（玻璃的相对密度为2.6）的沸腾床，导热效率很高，加热能力并不取决于微粒本身，而取决于沸腾程度及气体的比热容。

（八）有机热介质

有机热介质有亚烷基二元醇、硅油等，可直接以液态在管路中循环加热，也有利用高沸点的有机液体如二苯醚的蒸汽在密闭系统中循环，将热量输送到被加热设备的散热器中去，这种加热方式系在低压或常压下获得高温。

长碳链饱和烃导热油具有良好的导热性和热稳定性。YD型导热油特性如表12-20所示。

应用导热油加热时，整个加热系统除油锅炉、管道外，还需配齿轮泵一台，其加热原理如图12-46所示。

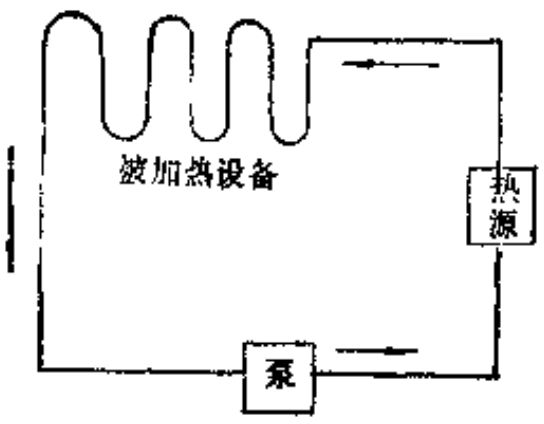


图 12-46 热液加热原理

应用导热油的优点还在于节能约60％左右，以及管路压力低(与蒸汽相比)。但所用锅炉必须用专用锅炉，不能用蒸汽锅炉代替，此外，也可将导热油注入加热平板，其中插入电加热器直接加温。

表 12-20 YD型导热油特性

性能	YD-131	YD-132	性能	YD-131	YD-132
相对密度，d_{40}^{20}	0.84～0.85	0.85～0.87	残碳，％ ≤	0.01	0.01
			最高使用温度，℃	250	300
低挥发分（初馏点低于310℃），％ ≤	1	0.8	进出口温度差，℃	10～40	10～40
运动粘度(50℃)，mm^2/s	16～22	22～28	油管路中压力，MPa	0.3～0.4	0.3～0.4
闪点(开口)，℃ ≥	200	210	最大发热量，kJ/h	—	1.67×10^6
水分，％ ≤	痕迹	痕迹	加热利用效率，％	—	60.4
酸值(mgKOH/g) ≤	0.05	0.05			

硫化加热过程实质上是热交换过程，即加热介质将得自热源的热量传导给橡胶的过程。从理论角度来看，也是从高温区域向低温区域的分子运动过程。整个热交换过程是通过三种方式进行的，即传导、对流和辐射，其中以传导为主，举例如表12-21。

表 12-21 橡胶硫化时的热量传递

传递方式	主要因素	典型举例
传导	热导率	1．平板-模具之间的传热 2．加热介质传导
对流	空气流速及温差	热风循环
辐射	半成品与热源之间距离	红外线硫化

热传导有两种形式：一种是稳定热传导，即热量出入受热体时并不导致后者的温度变

化；另一种是受热体的温度随加热时间而变化。橡胶的硫化加热属于后一种。

在加热硫化中，要根据胶料性能、产品结构与工艺方法来选择热源、硫化介质和传热介质（见表12-22）。

表 12-22 不同硫化工艺所采用的传热介质和硫化介质

硫化工艺方法	传热介质	硫化介质	硫化工艺方法	传热介质	硫化介质
模型硫化	金属（模具）	饱和蒸汽、电热	水胎过热水	水胎	过热水
直接蒸汽	饱和蒸汽	饱和蒸汽	热空气	热空气	热空气

从表12-22可见，硫化介质在有些情况下，兼为传热介质。

二、硫化热效应与热平衡

1．硫化热效应

硫化过程中，生胶与硫黄之间的化学反应是一个放热反应过程。实验证明，在184℃下硫化时，含4％硫黄的胶料的反应放热为41.87J/g，这种生成热随结合硫黄的增加而增加，当结合硫量为32%时，产生1.85kJ/g热量。所以在软质橡胶中，因含硫量低，这种硫化热效应对硫化过程影响不大，但在含硫量较高的硬质胶中，这种热效应对硫化过程影响很大，故在制定硫化条件时，要考虑这种因素的影响。

在硫化的开始阶段，因硫黄的熔融需要吸收热量，会出现温度降低的现象，但这只是暂时的现象。

使用大量硫黄的硬质胶中，这种生成热便极为可观，对硫化热平衡会产生相当影响，这也是造成硬质胶硫化质量问题的原因之一。

据测定，硬质胶硫化放热情况如下：

结合硫黄量，　％	8	10	12	19	24	32
硫化放热，kJ/g	0.35	0.38	0.54	0.98	1.38	1.85

2．硫化热平衡

硫化可看成是热交换过程，在供热方面有来自加热介质升温时的热量及胶料的反应生成热；在耗热方面，则有胶料的吸热、设备的散热，以及冷凝水的吸热等。供耗两方面总的构成热平衡。

硫化热量主要消耗于硫化容器和模型（因为它们是金属材料做成的，导热性高），另外还有相当一部分消耗于冷凝水及设备散热，真正耗用于橡胶半成品硫化的，仅占一小部分。以下胶鞋硫化罐热平衡的测定结果，可以说明这个情况。

项目	热量消耗百分比，%	项目	热量消耗百分比，%
胶鞋	14.0	压缩空气加热	17.2
鞋楦、鞋车、挂鞋棒、铁轨加热	46.8	冷凝水	12.8
硫化罐散热	9.2		

充分利用热量的措施有如下几点。

① 尽可能防止设备与模型的散热，特别是开罐启模过程，最易散热，所以一般应做到快装快卸，缩短进出间歇时间，并在设备外表包上隔热层。

② 使用汽水分离器，充分利用饱和蒸汽的汽化潜热，减少冷凝水。

③ 最大限度地利用硫化罐或平板容积，提高装载量。胶料的平均比热容为1.88～2.09kJ/(kg·℃)，即每kg胶料提高1℃所需之热量为1.88～2.09kJ。如果说硫化罐一次硫化胶鞋300双，每双0.5kg，装罐时温度为25℃，硫化温度135℃，则升温到硫化温度时的热量总耗数为：

$$(135-25)\times 0.5\times 300\times 2.09=34485\text{kJ}$$

第五节 硫化方法

一、硫化方法的分类

硫化方法很多，可按使用设备类型、加热介质种类和硫化工艺方法等分类。

- 硫化方法
  - 室温硫化——室温硫化胶浆与腻子
  - 室温硫化——薄膜浸渍制品
  - 热硫化
    - 硫化罐硫化
      - 直接硫化
        - 热空气硫化罐硫化——胶布
        - 直接蒸汽硫化罐硫化
          - 水硫化—胶管
          - 裸硫化—胶布、纯胶管、有接头力车内胎
          - 包布硫化—胶管、胶辊
          - 包铅硫化—胶管
          - 模型硫化—V带、风扇带（圆模法）、大规格模型制品
      - 间接硫化—压力热空气硫化罐硫化、胶鞋
      - 混气硫化—胶鞋
      - 立式压力硫化罐硫化—轮胎外胎
    - 个体硫化机硫化—轮胎内、外胎，力车内、外胎
    - 常压热水硫化—胶乳制品、浸渍制品、化工衬里
    - 平板硫化机硫化
      - 有框硫化—胶板
      - 无框硫化—输送带、传送带
      - 模型硫化（模压硫化、移模硫化、注压硫化）——各种模型制品
    - 连续硫化
      - 鼓式硫化机硫化—胶板、胶布、V带
      - 热空气室硫化—胶布、电线、电缆、压出制品
      - 红外线硫化—胶布、胶鞋
      - 沸腾床硫化—压出制品、胶布
      - 液体介质硫化—压出制品
      - 微波（超高频）硫化—压出制品
      - 螺旋硫化—压出制品
      - 辐照硫化—压出制品等（常温）

（一）室温硫化法

室温硫化法应适用于在室温和不加压的条件下进行硫化的场合。例如供航空和汽车工业应用的一些胶粘剂往往要求在现场施工，且要求在室温下快速硫（固）化。室温硫化胶粘剂通常是制成双组分：硫化剂应与溶剂、惰性配合剂等配成一个组分；橡胶、树脂等配成另一组分。用时根据需要量进行混合。

天然橡胶或其它通用合成橡胶也可制成室温硫化胶浆（亦称自硫胶浆），胶浆中加有二硫化氨基甲酸盐或黄原酸盐等超促进剂，不需硫化设备。这类胶浆常用于硫化胶的接合和橡胶制品的修理。

（二）冷硫化法

冷硫化法即一氯化硫溶液硫化法，将制品浸入含2～5%的一氯化硫的溶液中（溶剂为二硫化碳、苯、四氯化碳等），经几秒至几分钟的浸渍即可完成硫化。

另外也有把制品置于有氯化硫蒸气的衬铅室中进行硫化的，此即称为氯化硫蒸气硫化。

（三）热硫化法

热硫化法是橡胶工艺中使用最广泛的硫化方法，加热是增加反应活性、加速交联的一个重要手段。热硫化的方法很多，有些先成型后硫化，有些成型与硫化同时进行（如注压硫化）。

1．直接硫化法

（1）热水硫化法　本法是将产品浸于热水或盐水中煮沸（盐水的沸点可达110℃），适于胶乳薄膜制品的硫化。

一些大型化工容器衬里，由于体积过大而不能进入硫化罐时，也常采用热水硫化。

（2）直接蒸汽硫化罐硫化法　本法是将蒸汽直接通入硫化罐中进行硫化。具体分为以下几种。

a．裸硫化法　成型好的半成品不包覆任何外物即送入硫化罐内以直接蒸汽硫化，常用于纯胶管、胶布和力车胎有接头内胎的硫化。

b．包布硫化法　将成型好的制品缠上湿包布，然后放入硫化罐中通入直接蒸汽来硫化。缠布是为了使制品表面不与蒸汽直接接触，避免在硫化开始时橡胶受热软化而产生变形，且起加压作用。这种方法常用于夹布胶管、胶辊等制品的硫化。

c．模型硫化法　将待硫化的制品先装于模型中用螺旋拧紧，然后放入硫化罐中通入蒸汽加热硫化。这种方法曾用于轮胎和力车胎中，但现在只用于小规模的V带、风扇带及一些规格较大的模型制品中。

d．埋粉硫化法　一些长度较大的压出制品（如纯胶管、压出嵌条等，由于容易变形，可盛放于滑石粉盘中进行埋粉硫化。

直接蒸汽硫化所用的设备为硫化罐，分为立式和卧式两种，其中卧式的用途较广。卧式硫化罐罐体由钢板焊接而成，一端开口，蒸汽由罐底的中部进入，通过钻有小孔的横管喷入罐内，罐盖用螺栓或液压紧固。

直接蒸汽硫化的优点是效率高、传热效果好、温度分布较均匀、硫化温度容易控制，但是容易被水渍污染，制品表面不光滑。在使用这种硫化方法时，要求胶料的硫化起点快些，以防止制品变形。

直接蒸汽硫化的优缺点如表12-23所示。

（3）热空气硫化法　热空气硫化包括两种方式：一种是将半成品放在加热室中加热硫化，如胶乳浸渍制品常用此法硫化，常用硫化条件为80～120℃×45min；另一种是烘箱硫化，适用于硅、氟和聚丙烯酸酯等特种橡胶的二次硫化。

2．间接硫化法

间接硫化即是用间接蒸汽硫化。常用于胶鞋、胶靴等制品。因为这类制品要求表面美观、颜色鲜艳，故要求在干燥的条件下进行硫化（胶靴的亮油还要进行氧化结膜）。使用的设

备一般为卧式硫化罐。这种硫化罐为夹套式的或者装有加热蛇形管，通蒸汽加热，罐内的加热介质为热空气，它由鼓风机鼓入并具有0.1～0.3MPa的压力，以防止制品起泡。

表 12-23 直接蒸汽硫化罐硫化的优缺点

优点	缺点
1．效率高，一般用间接蒸汽硫化40～90min的产品用直接蒸汽硫化只需20～30min； 2．罐内温度分布比较均匀，温差为2～3℃，而间接蒸汽硫化罐内温差常在10℃以上； 3．硫化温度易于控制	1．产品容易沾染污点，不适用于浅色制品； 2．由于冷凝水的存在，放出大量热，会导致降压，并吸引更多的蒸汽到该区域，使整个硫化区内容易出现冷点

现在使用的以管式为主（前一种效果较差）。罐内一般排列1～3层散热片或蒸汽管，排列密度上密下稀。半成品受辐射热作用而得到硫化。当罐内半成品盛放较密时，热空气对流作用减弱，影响硫化速度，并造成一部分产品欠硫。因此，需加装热风循环装置，减少罐内温差。本法多用于胶布及胶鞋制品，其优点是成品光泽度高、外观好；缺点是空气的导热性差，硫化时间比直接法为长。也有采用自动控制的，自控内容包括：

① 能自动控制风压，当风压低于最低给定值时能自动进风，超过最高给定值时自动排风；

② 温度控制自动化，能按程序控制阶段升温及定温；

③ 混气控制方法能做到按时混入；

④ 热风循环能做到自动启闭风扇；

⑤ 当风压控制失灵时自动报警；

⑥ 罐盖启闭可通过油压自动松紧，不靠人力；

⑦ 几个硫化罐的控制仪表集中于一个控制台进行集中管理。

单纯用热空气作加热介质时、容易使制品氧化，而且导热性差，故常改为使用热空气和蒸汽混合气体作为加热介质，即在最初阶段通入热空气使制品硫化定型，在第二阶段通入蒸汽以加强硫化。

3．加压硫化法

加压硫化法是将胶料装入模内，在加压加热条件下进行硫化。加压硫化的优点是橡胶粘着性好、产品结构致密紧实、不易产生气泡，表面光滑、花纹清晰。加压硫化的压力一般为水压、油压及机械螺旋压，也有利用海绵胶的发泡力加压的。热源为蒸汽、电热及热液。

（1）压力机械化法　压力机的类型很多，通常使用的为立式平板压力机，此外还有专用的平板压力机，如颚式平板机、胶鞋模压机等。平板压力机由单层或多层平板构成，平板内可通蒸汽或电加热，平板的最小面积为300×300mm，最大可达2.3×13.3m(用于制造胶带)。压力通常由液压（水压或油压）泵提供，常用的压力范围为：轻泵为15～20MPa，重泵为200～250MPa。也有利用螺旋来提供压力的。硫化时，先把半成品放入模型中，然后把模型推入平板间，在上下两平板压紧下进行硫化。新型平板机装有温度自动控制装置及机械推模器，以实现自动化操作。

用平板压力机硫化厚壁制品，要防止内外层硫化程度不一，比较好的方法是：

① 采用低温长时间的模型硫化，出模后再补充一段直接蒸汽硫化。这样一则可以防止表面过硫，二则充分利用模具；

② 坯胶进行高频预热。

在操作平板压力机时应该注意以下事项：

① 模内不能有空气残留，因此在闭模过程中应松紧数次，模型应开逃气槽；

② 硫化物表面必须光滑。

近年来，平板硫化方面采用了如下新设备。

① 温度控制自动化装置　平板机的自动控温，过去是在阀门上安装自动装置，利用电动机经过减速箱旋转阀门杆来调节蒸汽进入量。现在则采用电磁阀自动控温，即将导电温度表插入硫化平板内，利用温度表水银柱随着硫化温度而升降的特点而接通或切断表内电路，发出信号，通过电子继电器的接收和放大，控制蒸汽管路上的电磁阀门，使其启或闭，以调节蒸汽输入量。

② 机械推模器　利用压缩空气使模具自动进入平板，所用的主要装置有：

空压机	最高压力 0.4MPa
硒整流器	100×100桥式
变压器	36 V

设备结构如图12-47。

从图12-47可见，通过空压机输来的压缩空气及阀门的调节，使推轴带动推板向前，把模型推入平板压力机中。

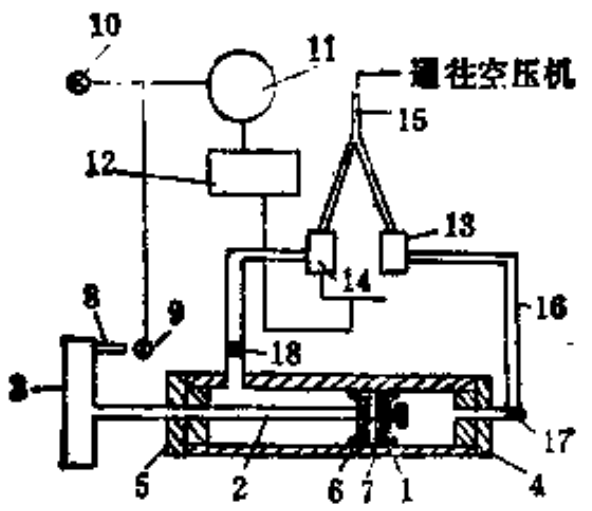


图 12-47　机械推模器

1—气筒外壳；2—推轴；3—推板；4、5—螺帽盖；6、7—皮碗；8—制动杆；9、10—按钮开关；11—变压器；12—硒整流器；13、14—电磁开关；15、16—压缩空气管；17、18—阀

③ 折页式平板硫化机　特点是上下模分别固定在上、下垫板上，启模水缸的下端安装在前后框板两端中央，上端安装在模梁两端。出模时，只要关闭高低压两用给水阀，排除水缸内的水，模型即可自动离开，接着打开低压给水阀，模梁上下可张开到60°，取出成品甚为方便。闭模操作如下：装好料后，关闭低压给水阀，模梁自动闭合，再打开高低压两用给水阀，加压硫化，整个装卸模时间仅40秒左右，操作十分方便。

④ 固定模蒸汽平板硫化机　上下模用螺旋分别固定于上、下平板上，并随平板的启闭而加压。这种压力机特点在于：

第一，有较高的装模系数$\left[\text{装模系数}=\frac{\text{平板的有效利用面积（即模型面积）}}{\text{平模总面积}}\right]$，热能和设备的利用率高，工效比一般平板压力机高约30%；

第二，适于大宗产品的硫化；

第三，模具可以随意更换，故并不影响设备应用上的灵活性；

第四，可以缩短操作时间，热量损失也小，对于节约蒸汽有利。

胶鞋模压机的模型分别固定在上下板上，模型由楦和底模组成，楦可移动，底模装在油压平板上，当油压平板上升（或下降）时，底模便可与楦吻合，从而实现了自动开模和合模。

（2）移模硫化和注压机硫化　移模法是模压硫化的发展，所不同的是不采取普通的装料方法，而是先闭模，后再借移模柱塞的压力通过浇口把胶料挤入模腔。由于移模时受到强大的压力，故胶料呈现很大的流动性，成品的致密性高。

注压法硫化是移模硫化的一种发展。它是通过注射筒将胶料自动地注入模型中，而且通过移模装置自动地装卸模型，从而实现了操作自动化。

注压法硫化所使用的设备为注压机，分立式和卧式两种，由注射筒、底盘、模具三部分组成。注射筒作用是将胶料注入模具内，注射筒有螺杆式和柱塞式两种。模具固定于底盘上，底盘可以移动或旋转，便于模具交替注胶—硫化—起模、合模等操作。与一般模压模具不一样，注压模具开有注胶口，有专门机构控制启闭。注压硫化有成型快速、自动化程度高、产品致密性高，硫化周期短等优点。在胶鞋工业和橡胶零件、密封件的生产中得到广泛的应用。

（3）罐式硫化机硫化法　这种硫化机用于硫化轮胎，它由蒸汽硫化罐与水压机相结合，在罐底下部装有柱塞水压筒，向水压筒内通入高低压水（低压水压力为2.5MPa，作升降模型用，高压水压力为13.5MPa作压紧模型用），便可使模型升降和压紧。硫化时，除用蒸汽从模型外部加热之外，还用过热水（压力为2.0～2.5MPa，温度一般为150℃）从水胎内部加热，以补充外热之不足，过热水也起内压作用，使轮胎外胎花纹清晰。

硫化罐的容量视各种规格而定，最多可容纳二十多条外胎，因此硫化罐有较大的生产能力。

轮胎外胎是多层厚制品。为有利于热传导，使硫化程度均匀一致，并使胶料有充分的流动时间充满模型，在用硫化罐硫化时一般都采取逐步升温的方法，即先使其逐步达到规定的硫化温度，进入硫化阶段，在经过正硫化时间后，冷却起模出罐。

用罐式硫化机硫化的优点是设备结构简单，占地面积小，产量大。但热水和蒸汽耗用量多，劳动强度大，罐内外胎的硫化程度易出现不均现象。

硫化罐内温度和压力的控制以前均由人工操纵，现已采用各种自动化程度控制、操纵硫化的全过程。

（4）个体硫化机硫化法　个体硫化机是带有固定模型的特殊结构的硫化机，包括从老式的表壳式硫化机到最新式的双模定型硫化机。个体硫化机的最大特征是模型与机体连在一起　半边模型装于固定的下机台，另半边模型则装于可动部分。可动部分可用水压、油压或立杆活动机构启闭。通常用于硫化轮胎内外胎、垫带、力车内外胎等。

轮胎外胎使用的个体硫化机大多为杠杆式机械硫化机，有单模式和双模式两种。这种硫化机不带隔膜，硫化时要先在胎坯内装入水胎，利用过热水作为内部加热介质，模型外部则以蒸汽加热。

轮胎外胎用的另一种硫化机是定型硫化机。硫化机内带有隔膜，隔膜可充胀和收缩，起定型作用。在隔膜内可通入过热水或高压蒸汽作为内热。采用活络模型，保证成品的外观质量，且易于操作。因而大大简化了硫化工序，提高了效率，是一种比较先进的设备。

力车胎用的个体硫化机大多为风胎立式（水压、油压或电动）硫化机。近年来发展了隔膜式的力车胎定型硫化机。

力车胎硫化时，外模一般用蒸汽加热，硫化温度在155℃以上。近来采用蒸汽自动控制器掌握温度，能稳定蒸汽压力，有效地保证了质量。风胎加压所用压力介质为压缩空气、蒸汽、过热水等。蒸汽的缺点是内压受到一定限制，不易提高，但传热快，硫化时间短。采用压缩空气时，内压易于提高，但传热效率差，硫化慢。采用混气或压缩空气预热法，则能取两者之长。风胎内压通常取0.8～2.0MPa。

力车外胎的硫化周期短，所以精确控制时间十分重要。采用电动时序控制及射流技术，

表 12-24 连续硫化方法

设备名称	加热介质	设备长度 m	常用硫化温度 ℃	产量 m/min	工作原理	应用范围
鼓式硫化机	蒸汽、有机载热体	2.3左右	180	3	工作主体件为一直径≥900mm的中空加热钢筒（亦称加热鼓），内通0.5～0.6MPa蒸汽，半成品通过一工作面上覆有橡皮的环形带（钢丝网带或钢带），被贴压到加热鼓表面（此加热表面须加工到一定光洁度，并镀铬）	胶带、夹毯、胶板、胶布等
液体介质硫化槽	高闪点石油系油类、聚烯烃醇、聚烷烃醇、共熔合金及共熔盐	3～10	180～250	10	硫化槽与压出机组成联动化，具有足够的宽度与长度，压出物经输送带牵引进入，硫化槽受液体介质的加热而进行硫化	压出制品
沸腾床硫化	微粒玻璃珠与热空气组成的沸腾床	10	180	5	沸腾床的下部储有微粒玻璃珠层，热空气自底部进入，促使玻璃珠翻腾，构成高热液体床，半成品通过此时完成硫化；最新的发展是将床内压力加高到0.4～0.5MPa，扩大使用面	压出制品、纯胶管、胶布等
热空气室硫化	热空气	全长100～200，可往复盘旋于加热室中	150～160	16	被硫化胶布半成品以均速通过加热室而进行硫化	胶布
红外线硫化	空气		150～180	硫化周期30～40min	加热室内分布有红外线热源（有碳化硅管、红外线板、氧化镁管、石英碘钨灯等）照射，并穿透制品，使内外一起受热完成硫化	胶鞋、胶布
蒸汽管道硫化	高压蒸汽(2.5MPa)	75	200～300	180	半成品压出后，立即进入一封闭的高温长管，内通高压、蒸汽，此法只适用于有金属芯材的制品，否则无法保证密封	电缆
超高频（微波）硫化机	用1500MHz的超高频电波，使橡胶自感应而发热	5	250	16	胶件的硫化过程分作两个阶段，第一阶段在微波道部分将胶料加热到硫化温度；第二阶段在热空气道部分保持此温度并完成硫化。微波道部分配备有两个圆形波导管，一前一后，各有一个2.5kW的磁控管供能，在波导中通过微波能在电场内发生激烈的回转振动，使转换为热能而使胶件升温到硫化温度	压出制品
螺旋硫化器	多元醇如甘油或聚亚烷基二醇	500	150	23	采用此液体介质，硫化槽采用螺旋形长管道，具有占地面积小的优点，介质采用电加热，并通过泵的唧压作用而输送，压出胶件在螺旋管道中借周围液体介质的摩擦力而运动，硫化压力为0.1～0.15MPa	压出制品
电子束辐照硫化装置	射线	～1	常温		利用快速电子与橡胶分子相互作用，将能量传递给后者，使之活化、离子化，产生交联反应	压出制品等

可以有效地克服因时间偏离引起的过硫或欠硫现象，从而保证产品质量。例如采用电动时序控制，能控制硫化过程中的每一个小动作，并使多台个体硫化机串联起来，大大提高了操作者的机台看管数。

个体硫化机硫化的优点是自动化程度高、劳动强度低、热量耗失少、蒸汽利用率高、硫化周期短，产品质量较好。缺点是占地面积大、设备投资高，不容易变换产品规格。

上述各种硫化设备虽然种类不同，但均属加压硫化。加压硫化会增加制品的密着性，适于制作橡胶与金属或织物结合的制品。此外，加压硫化还会使制品具有表面光滑、花纹清晰等优点。

4．连续硫化

按硫化的生产方式可分为间歇生产和连续生产两种，上述方法均属于间歇生产。连续硫化多用于压出制品的硫化。压出制品等的连续硫化有盐浴硫化、沸腾床硫化、微波或高频预热。胶带、V带、胶板可采用鼓式硫化机进行连续硫化。

各种连续硫化方法的特点如表12-24所示。

二、硫化加热方法

橡胶制品加热硫化时，硫化时间一般按四个阶段来控制，即预热阶段、升温阶段、硫化阶段及放气阶段，如图12-48所示。

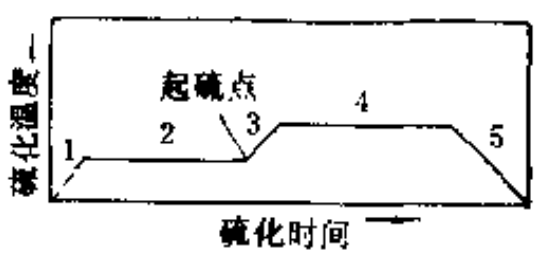


图 12-48 硫化温度控制阶段图

1、3—升温阶段；2—预热阶段；4—硫化阶段；5—放气阶段

在一般的硫化罐硫化中（见图12-48），1～5各个阶段都在罐内经历。如采用高频预热，1～2就在高频加热室中进行；在注压硫化中，1和2在塑化室（注压机机筒）中进行，这样既可以缩短整个硫化周期，又可以使内外胶温均匀化。

相对来说，放气部分较为次要，硫化过程主要应包括两个阶段：第一阶段使产品升温到规定的硫化温度，即升温阶段；第二阶段是使硫化温度持续的阶段，即定温阶段。而预热则是升温阶段的补充。比较而言，定温方法是固定的，而升温方法则随产品而异。

（一）预热

如前所述，预热是硫化全过程的组成部分之一，预热若置于硫化设备外进行，则可以提高设备的利用率。一般预热方法有加热板预热和充气预热，后者适用于中空制品。理想的预热是使橡胶内外层同时受热，如注压机的预塑及轮胎的高频预热都采用这一原理。

高频预热是将待加热物料放在高频振荡回路的电容器的两个极板之间进行加热，其原理是高频电压形成极板之间的交变电场，引起物料的介电损耗而生热。由于物质在高频电场中运动时，不能立刻随电场频率而变化，这种现象以及分子间的摩擦和位移使物料内部生热，所以与电阻加热截然不同。电阻加热是通过物体的电流所产生的电阻而产生热量的。高频加热要使用电子管，所以也可以称为电子加热。橡胶是介电材料，故适宜采用高频法进行硫化或预热。

高频预热法的优点有以下几点：

① 能对物料进行内外一致的整体均匀加热，使制品质量提高；

② 可减少硫化时间，提高硫化设备的周转率和使用率；

③ 能量消耗低，利用率高；

④ 改善劳动条件及环境卫生。

但缺点是不适用于薄壁制品，另外维护费用很大(主要是电子管损坏)。高频加热在橡胶工业中的用途有如下四类。

① 用于干燥，包括压延前的织物干燥和海绵制品干燥。

② 烘干加热，包括生胶烘干及混炼胶料加热。

③ 厚制品的硫化。有实际应用的包括实心轮胎及厚度大于13mm的厚壁制品。用高频硫化这些制品可以获得快速硫化的好处，而且硫化终止后，不会受周围加热介质的进一步影响。表12-25是高频硫化与蒸汽硫化对于几种厚制品的硫化时间的对比。

表 12-25 高频硫化与蒸汽硫化的时间对比

制品	硫化时间，min		制品	硫化时间，min	
	高频	蒸汽		高频	蒸汽
海绵	4	30	刹车制动片	48	420
实心轮胎	18	300	坦克履带	2	60

但是由于高频法的上述缺点，加上供热能力差（仅及电加热50%或蒸汽加热的80%），以及模具必须采用木材或玻璃等非导电体，所以直接用来硫化产品有一定局限性。

④ 预热半成品。在这类用途中，高频电场内的介电损耗使橡胶分子间因变形摩擦而放出热能，来预热半成品，由于是内部发热，故不存在导热性问题和热滞后现象，使生热快速均匀，可缩短硫化时间。

在这类用途中，橡胶起电容器的电介质作用，电能贮藏于橡胶中，不管胶层有多厚、总是均匀分布的。其中，有部分能量使介电材料（橡胶）的分子变形。当电容器放电时，分子倾向于恢复到它们原来的形状。为此，分子便要产生迅速的运动，于是产生摩擦效应，结果导致生热。预热时消耗之电能取决于电压、频率及介电材料的功率因素。

$$W = E^2 \times 2\pi \times n \times C + P_{\cdot}F$$

式中 W——耗散能量，W；

E——穿过电极的电压；

n——频率；

C——电容；

$P_{\cdot}F$——介电材料的功率因素。

用高频预热橡胶件时，通常采用的频率为10～40MHz，使半成品置于模外的高频电场中加热，加热温度为70～110℃。

1．预热时间

要根据待预热材料的重量和比热容、预热所要达到的温度及所应用的电源功率而定，计算式如下：

$$t = \frac{m \times C \times \Delta T}{P}$$

式中 t——加热时间，s；

m——待预热材料的重量，kg；

C——比热容，J/(kg·℃)；

ΔT——预热达到的温度(室温)，℃

P——达到预定温度所需的功率，W。

〔例〕 用8kW功率的高频电场来预热某重量为0.11kg，比热容为 2.09kJ/(kg·℃) 的制品，问从室温加热到105℃时，需要多少时间？

$$解：\quad t=\frac{0.11\times 2.09\times 90}{8}=2.5\text{s}$$

2. 最高工作频率

根据胶料的介电常数(ε)及极板的最大尺寸(l)而定。最高工作频率f_{max}的计算式为：

$$f_{max}=\frac{3\times 10^7}{l\sqrt{\varepsilon}}$$

功率计算公式为：$P=1/60MC(t'-t)$

式中 P——达到预定温度所需的功率，W；

M——每分钟所加热材料的重量，kg/min；

C——比热容，J/(kg·℃)

t'——加热最终温度，℃；

t——室温，℃。

〔例〕 加热重量为90kg的11.00—20外胎15分钟。已知轮胎的比热容为1.67kJ/(kg·℃)，要求预热温度为70℃，室温为20℃，求所需功率为多少？

$$解：M=\frac{90}{15}=6\text{kg/min}$$

$$P=\frac{1}{60}\times 6\times 1.67(70-20)=8.4\text{kW}$$

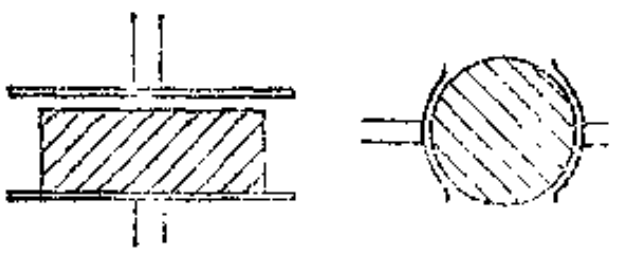


图 12-49 高频电极形状

3. 胶料配合

高频预热效果常跟胶料的配合组分的导热性能有关，例如炭黑胶料在高频预热下，其内温可在 2 分钟内由室温上升到80℃；而纯胶料只能升到32℃。所以应选用导热性好的配合剂。

4. 电极形式

高频交换器的电极装置对于预热效果也有很大的关系，如图12-49左侧的电极形式适用于块状、板状制品；右侧的电极形式适合于断面为圆形的制品。

5. 使用效果

9.00—20载重轮胎采用高频预热效果如表12-26所示。

表 12-26 9.00—20载重轮胎采用高频预热的效果

预热情况	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 %	磨耗量 $cm^3/1.61km$	硬度	老化系数
不预热	10.27	25.64	511	0.349	58	0.91
高频预热	9.6	26.6	573	0.32	57	0.98

又根据260—20乘用轮胎在采用高频预热处理与否的情况下的里程试验对比，也可以看到，凡用高频预热的轮胎，其里程比不用高频预热的要高5～31%（见表12-27）。

表 12-27　260—20乘用轮胎采用高频预热与否里程数据对比

路面条件	预热情况	里程相对比较（以不预热为100）	路面条件	预热情况	里程相对比较（以不预热为100）
一级路面	不预热	100	三级路面	不预热	100
	高频预热	120		高频预热	131
二级路面	不预热	100			
	高频预热	105			

采用高频预热，可使外胎的硫化效率提高20%以上。例如9.00—20外胎用个体硫化机硫化时，不用高频预热，则总硫化时间为80分钟，采用70℃预热10～20分钟即可缩短到58分钟，对比如表12-28所示。

表 12-28　9.00—20外胎采用与不采用高频预热的硫化时间对比

单位：min

硫化程序 \ 处理方法	不采用高频预热	采用高频预热	硫化程序 \ 处理方法	不采用高频预热	采用高频预热
充总压水	5	3	144℃室温硫化	65	45
升温	10	10	全周期	80	58

（二）升温方法

不管具体采用何种硫化方法，升温阶段是不可缺少的，这是半成品取得热平衡所需的时间。如果产品体积相当大，那么还得加上一段预热时间，使半制品升温到起硫点。

如前所述，不同制品硫化时，升温方法也不相同，有的要求急骤升温，有的要求多阶升温。

1．急骤升温

这种升温斜率非常陡峭，适用于硫化周期短的薄壁小规格产品，产品表面和内层在升温后的温差不致于太大。

急骤升温不适用于较厚及硫黄含量较高的制品。

2．多阶升温

是厚制品（如轮胎、胶鞋、胶辊）采用的升温方法，因为橡胶的热导率小，厚壁制品若采用急骤升温，必然产生内外温度不一；与模型接触部分的胶料，由于首先受热，丧失流动性也快，以致造成缺胶、花纹不清等。为此必须采取多阶升温，延长起硫前的预热时间，使内外各部位在正硫化时都处于平坦线内。所谓多阶升温，就是每隔一定间隙，按时升高一次硫化温度，直至达到规定的硫化温度为止，其示意图如图12-50。

胶鞋多阶升温的控制如表12-29。

3．登峰升温

也是多阶升温的一种，但整个升温阶段是无级的，胶辊硫化常采用此法（见图12-57）。

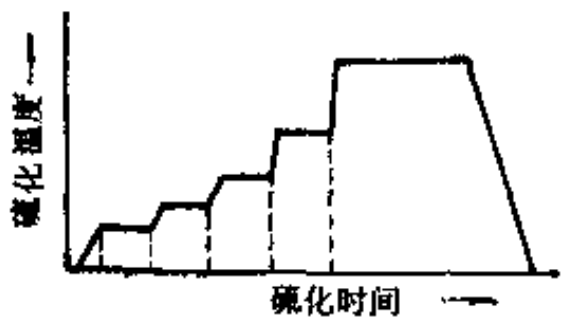


图 12-50　多阶升温硫化

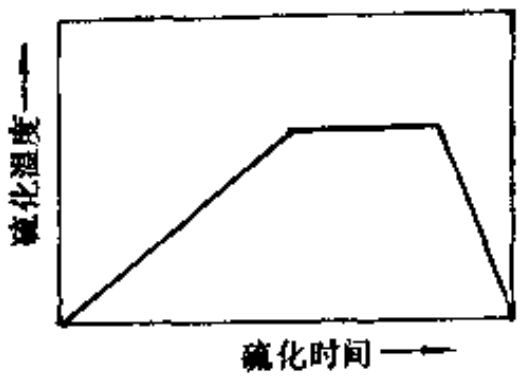


图 12-51　登峰升温硫化

表 12-29　胶鞋多阶升温

阶　段	硫化时间，min	硫化温度，℃	阶　段	硫化时间，min	硫化温度，℃
升温	0～5	115	升温	21～25	132
	6～10	120		26～30	133
	11～15	125		31～35	134
	16～20	130		36～40	135
恒温	41～60	135	恒温	41～60	135

三、轮胎硫化

轮胎外胎（简称外胎）硫化是模型硫化的一种。但不同于一般模型制品的硫化。一般模型制品硫化时，靠一定的余胶量来传递外界的压力，使胶料充满模型；而外胎硫化靠水胎或胶囊内压力介质的压力，使胶料充满模腔，所以未硫化的胎坯要小于硫化模型内轮廓直径。此外，轮胎的内胎、自行车的外胎、内胎均属这一类。

外胎是一种花纹复杂、带有纤维或其它材料骨架层的厚制品。根据其结构和橡胶传热性能较差的特点，外胎硫化一般采用逐步升温、低温长时间硫化，以保证胶料有充分的流动充模和传热时间，生产高质量的产品。

（一）轮胎硫化设备

1．硫化机

众所周知，用于硫化机技术的历史发展，以及机器设计得非常坚固，使用寿命长，超过30年的仍在使用等等缘故，目前采用的轮胎硫化机类型很多。总的来说，大致可分为如下三类。

（1）多层平板硫化机　该类硫化机通常仅用于硫化小型实心轮胎（图12-52）。在2～6层内可同时加热几个模型。各层由加热平板分隔。硫化机台板和顶部，都同样制成加热平板。从外部对模型间接加热。

（2）立式硫化罐　硫化罐用于硫化较大的实心轮胎和充气轮胎（图12-53）。它由一个直立的加热罐和位于底部的水压柱塞组成。硫化机台板固定在塞柱上，它可以同时将多达10具大小不同的模型压向硫化罐顶盖。模型由蒸汽外部加热，而水胎的内加热作用则借助过热水或蒸汽来完成，硫化罐的最大优点是对生产计划的适应性强，只要有少量备件就可以生产多种不同规格的轮胎。它的缺点是金属模型笨重，在硫化罐中的装卸很困难，装卸设备费用

很高。它的应用范围目前几乎仅限于大型轮胎。

（3）单模和双模定型硫化机　一次只能硫化一条或并排两条轮胎的硫化机。上模和下模都固定在硫化机上，因此可以完全省却模型的运输。为便于产品的进模和脱模，硫化机台板或硫化机顶部可以移动。模型的外部通过加热套或汽罩来直接加热或在接触模型中通过加热平板来间接加热。内部加热系由水胎或胶囊来完成。

这种硫化机可按必需采用的锁模压力的高低进行分类。

a．液压单模硫化机（图12-54）　硫化机平台由液压柱塞压向硫化机顶部。装胎时台板通过侧向导架向操作面倾侧。

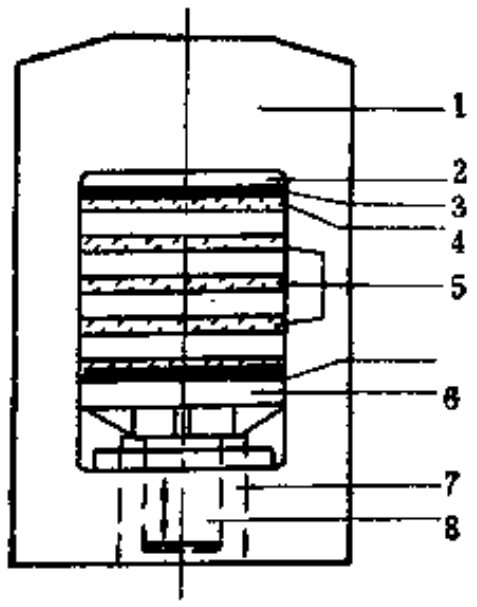


图 12-52　多层平板硫化机

1—框架；2—顶铰；3—隔热板；4—上加热板；5—浮动加热板；6—硫化机台板；7—液压缸；8—塞柱

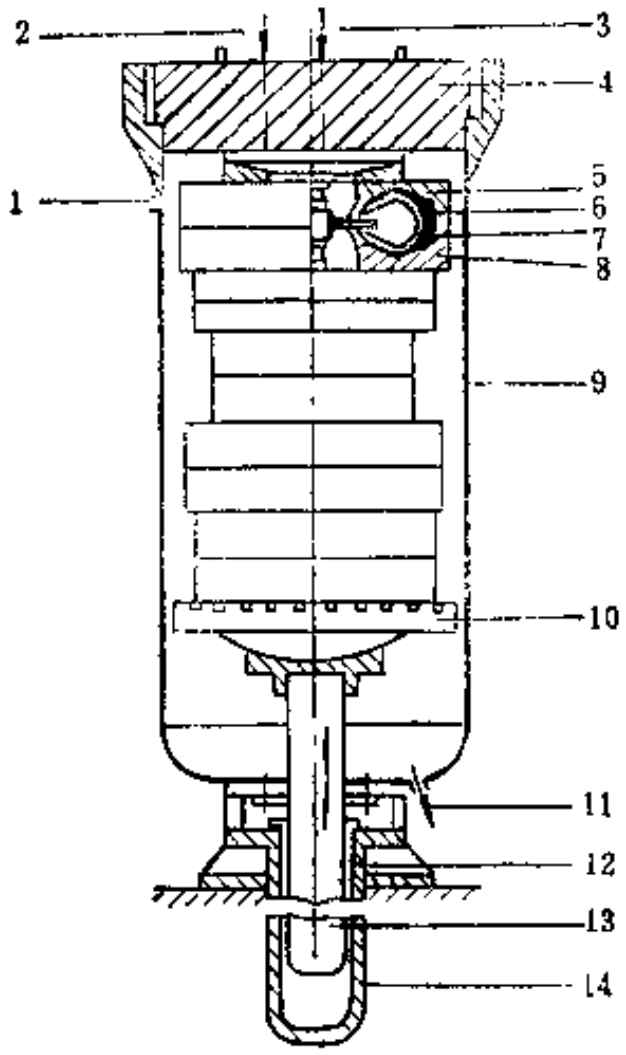


图 12-53　立式硫化罐

1—加热蒸汽进口；2—冷却水进口；3—压力介质进口；4—硫化罐顶板；6—上模；6—轮胎；7—水胎；8—下模；9—硫化罐外壳；10—加压台板；11—冷凝水及冷却水出口；12—液压缸；13—塞柱；14—液压进口（20～30MPa）

b　肘杆硫化机（图12-55）　硫化机台板通过肘杆系统来运动。这种系统的工作原理有一优点，即随着向顶点靠近，向上作用的压力不断增高，因此锁模力非常之大，而且只要根据机件材料的强度就可以确定此锁模力。

c．带液压锁模装置的螺旋硫化机（图12-56）　硫化机的上部通过螺旋的转动来提升，硫化机台板则固定不动。在硫化时所必需的锁模压力由液压缸来提供。这种硫化机仅用于翻新轮胎的硫化。

d．曲柄传动硫化机（图12-57）　它是在整个轮胎工业中使用最多的硫化机类型。该类硫化机几乎全部借助于胶囊来完成自动定型。曲柄传动装置具有三个优点：

①　硫化机上部能按自动化胶囊系统的要求，作大幅度的上升；

②　该机的上部能向后仰或移动，故可以简化自动装取胎的机构，即轮胎可毫无困难地从上面装入下模；

③　曲柄传动机构的机械作用原理类似于肘杆，因而能提供相应的离锁模力。

e．自动液压硫化机　可代表硫化机的最新发展（图12-58）。该机的整个上升行程和锁模力都借助于液压缸的作用来完成，采用液压驱动的好处是可以同时向多个硫化机台提供压

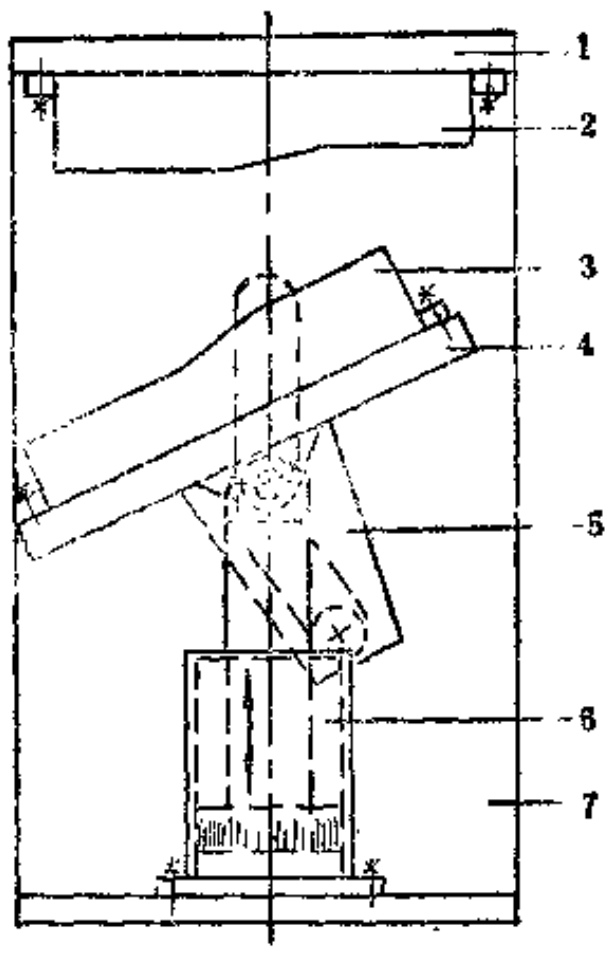


图 12-54　液压单模硫化机

1—顶轭；2—上模；3—下模；4—硫化机台板；5—回转装置；6—液压缸；7—硫化机框架

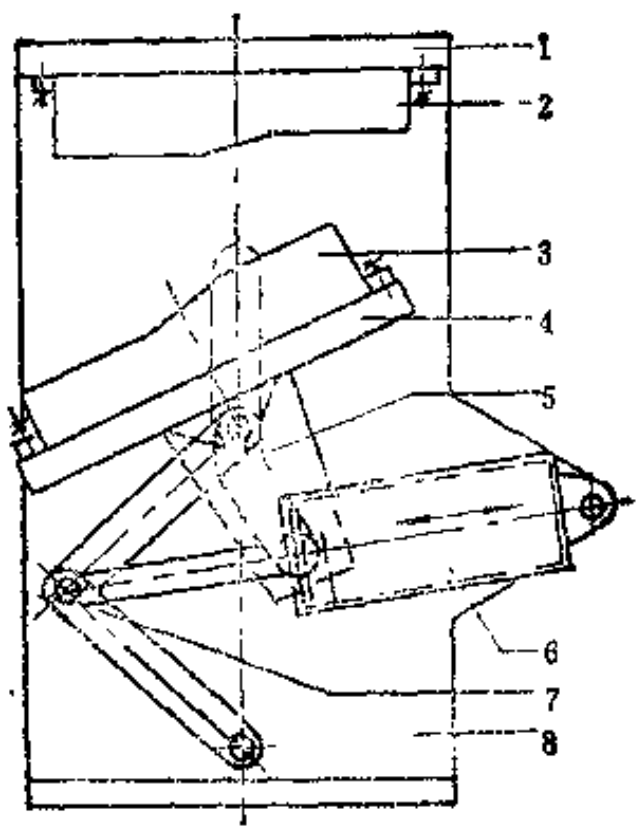


图 12-55　肘杆硫化机

1—下轭；2—上模；3—下模；4—硫化机台板；5—回转装置；6—液压或螺旋驱动装置；7—肘杆；8—硫化机框架

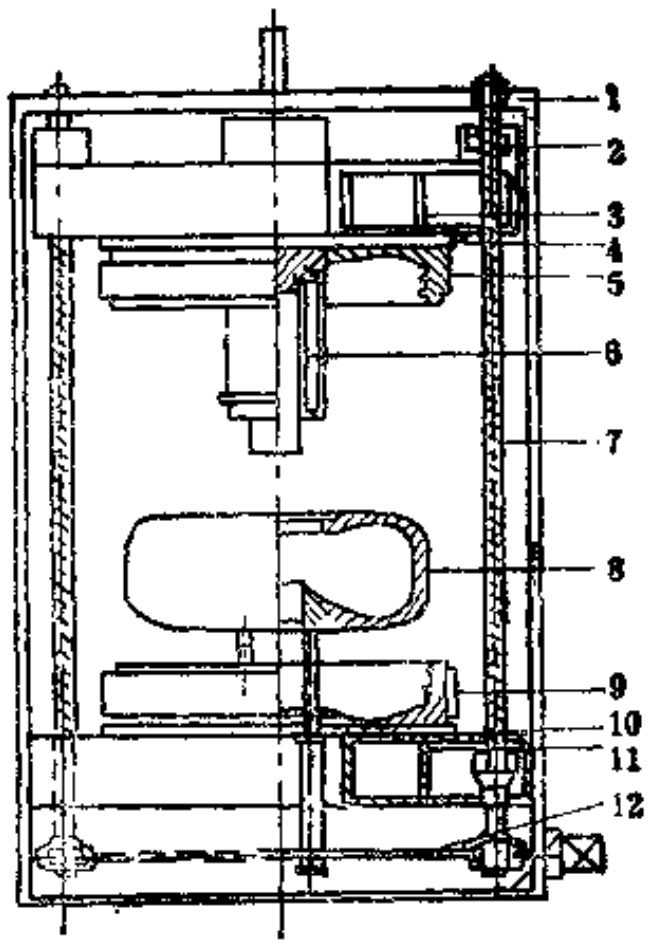


图 12-56　装有液压锁模装置的螺旋硫化机

1—硫化机框；2—锁模液压缸；3—硫化机活动顶板；4—上加热平板；5—上模；6—胶囊系统；7—螺旋；8—生胎；9—下模；10—下加热平板；11—硫化机台板；12—螺旋驱动装置

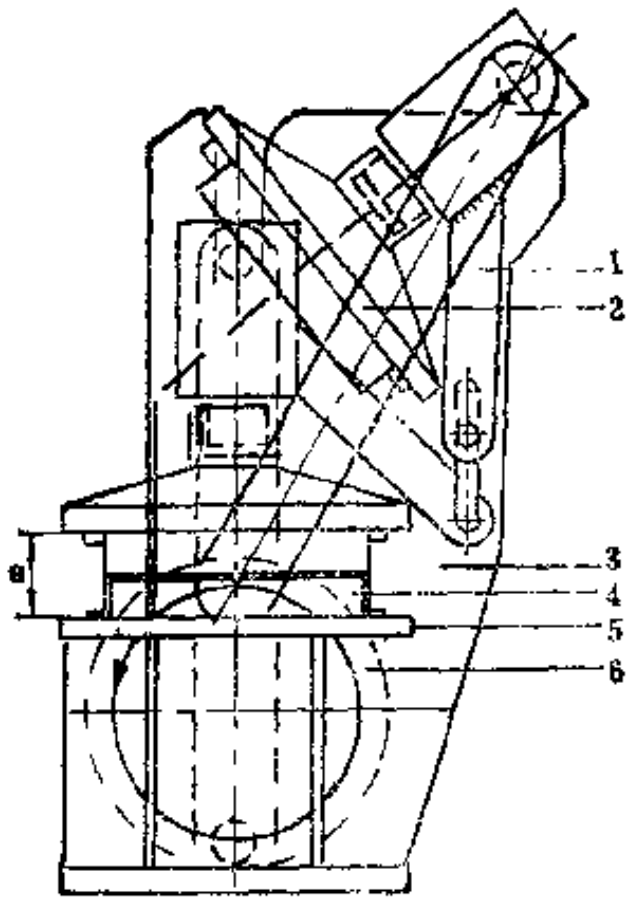


图 12-57　曲柄传动硫化机

1—开启联杆；2—装有上模与硫化机顶板；3—硫化机框架；4—下模；5—硫化机台板；6—曲柄传动；a—模型净高度

力。上半模的移动行程是在低压泵的作用下完成的，而锁模力则由高压泵施压。此种液压硫化机与曲柄传动硫化机相比较，其优点是：占地较小，在双模硫化机中装有两具同样大小的模型，因此不需要模型调节机构，并且通过压力限制器的调准，能够精确达到锁模力。

要在轮胎工业中采用这种硫化机系统有一个重要的前提，那就是：在硫化机周围的温度大幅度波动和连续生产时，液压缸绝对不能有漏油现象发生，绝对不允许让压力油接触到生胎，否则会造成硫化缺陷。

2．模型

总的来说，充气轮胎的内外压型可以采用各种不同的装置来完成。模型在硫化压型中起着重要作用，并用于外加热，基本上有三种不同的金属模型结构。它们并不适用于每种硫化机，硫化设备必须与之相适应。

（1）中分整体模型　其结构和应用范围如下。

a．组成结构　中分整体模型由上、下两个半模组成。模型恰恰沿着胎面花纹正中分开或应花纹式样需要而略微偏离正中一些。中分整体模型常由铸钢制成并装有由铸铝制成的分离的胎面纹片。由于这种模型总的说来结构最为简单，故可以适用于所有平板式硫化机（图12-59）。为缩短使用单模和双模硫化机时的硫化周期，发展了一种带有整体加热套的模型。这时因热介质与生胎十分贴近，能够保证生胎快速而均匀地硫化。对于小规格轮胎，如果采用全铝接触模型，并在胎面范围做到隔绝向外的热扩散，也可以获得类似的良好加热效应。其上、下模都由加热平板加热。

b．模压过程　通过弹性内模定型的生胎，外直径必须小于模型花纹隔片的直径。这样在两半模合拢时，模型花纹隔片不会过早地触及胎面材料或受到推移。当合模时，胎圈间距离逐渐缩小至硫化胎开口程度。在该进程中，如果情况理想，生胎胎侧会沿着模型的内侧壁从胎圈向胎肩部位伸展。经合模后，受内压加热介质作用的生胎即贴向整个模型内壁。在模

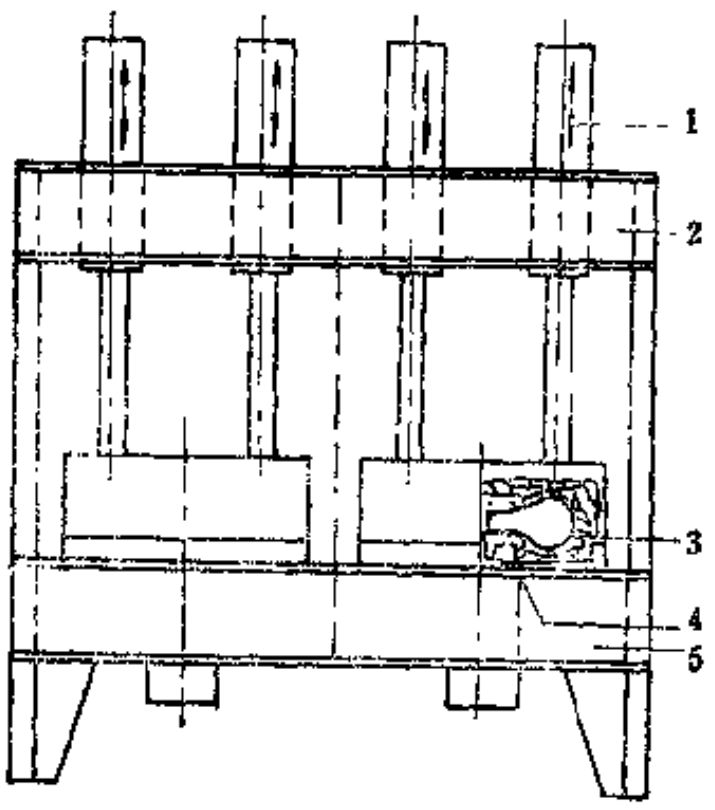


图 12-58　自动液压双模硫化机

1—液压缸；2—硫化机框架；3—经分活络模型；4—胶囊系统；5—硫化机台板

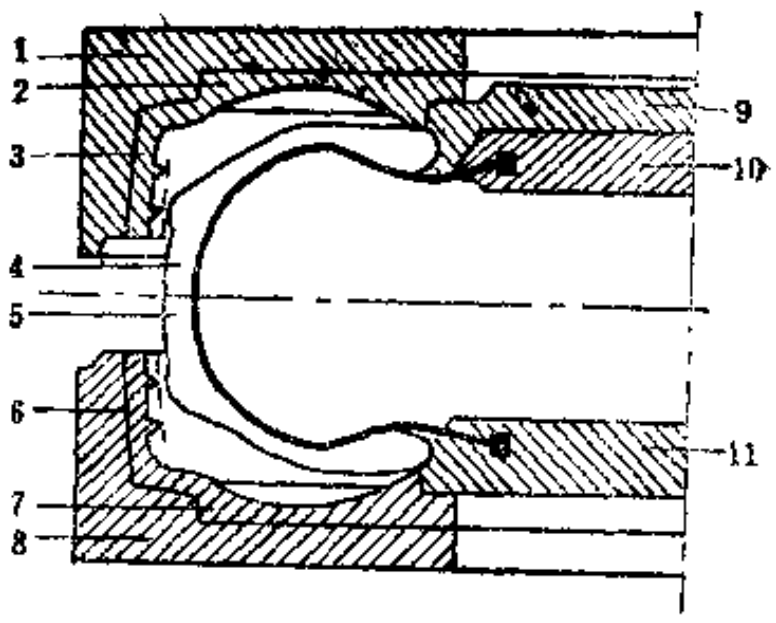


图 12-59　中分整体模型（1100R20）
（装模状态，模型尚未完全闭合）

1—上模；2—上模侧片；3—上模胎面花纹隔片；4—生胎；5—胶囊；6—下模胎面花纹隔片；7—下模侧片；8—下模；9—上胎圈保持环；10—上胶囊夹持环；11—带有胶囊夹紧装置的下胎圈保持环

型开启时，模型花纹隔片被强力从胎面胶中拉出。

c．应用范围　用于实心轮胎、斜交轮胎、小型子午线轮胎（乘用汽车轮胎）的硫化。

（2）径分活络模型　其结构和应用范围如下。

a．组成结构　径分活络模型同样是按上、下模划分的。上模包括可移动的模型侧片和7～8块活络胎面花纹隔片，其径向动作通过向轴向位移来操纵。为此，将一些扇形件活络地安装在锥形套中，上模侧片能通过弹簧或液压缸向下施加压力。下模包括下模侧片和供胎面花纹扇形片径向移动用的滑板（图12-60）。

在本身具有加热作用的模型中，上模的模型侧片和锥形套部分以及整个下模都装有加热套，并分别具备热介质的进、出口。这样就能从外部对生胎进行分段加热，例如可以在胎侧和胎面部分别采用不同的温度加热。

结构较简单的中分整体模要求用汽罩来加热，该汽罩将模型全部包罩并用饱和蒸汽作为热介质。由于汽罩尺寸较大，再加上密封问题，蒸汽压力大多数只容许达0.8MPa，因此在这种模型中只能达到较低的硫化温度。

b．模压过程　定型好的生胎，直径等于或略小于模型，亦即硫化胎的直径。在压型过程中，硫化机合拢，直至生胎被压紧在两模型侧片之中，在该过程中，上模的上侧片在液压压力的作用下动作。一经压紧后，活络胎面花纹扇形片即按径向移动，压紧生胎的胎面部分。生胎即处在定型压力下，形成宛如顶柱模型花纹隔片的拱形体。采用这种方法可以限制带束移动，亦即防止那种不希望有的带束位移。

c．应用范围　子午线轮胎的硫化。

（3）中分活络模型　其结构和应用范围如下。

a．组成结构　在中分活络模型中，其上半模和下半模在结构上是基本相同的，该两半模都装有能够移动的5～8块活络胎面花纹扇形片。它们可在锥形套上作径向移动。由弹簧组将这些扇形片始终保持在开启位置上，直至在硫化机锁模力作用下才闭合成环。为了使上、下模的活络花纹扇形片能同步按径向向内行进，它们是通过沟槽和弹簧相互抵住的。与此同时还可保证活络胎面花纹扇形片的中心在闭合过程中始终对准模型中心，亦即生胎中心（图12-61）。此外，这种模型象整体模那样，只能用于汽罩式硫化机中，其加热套是整体的。

b．模压过程　生胎模压过程和中分整体模相似。但生胎直径可以大到象使用径分活络模型时那样的大小。因此在生胎与硫化胎之间没有或仅产生微小的直径变化。模型一经最后闭合，模压过程就不再由中分模来进行了。此时上、下活络胎面花纹扇形片相互抵住并径向合拢。于是模型花纹隔片即象径分活络模型那样垂直于胎轴，压入生胎胎面材料。

c．应用范围　大型子午线轮胎的硫化和子午线轮胎的翻新。

（4）三种模型的对比　可从模压、脱模和费用等几个方面进行比较。

a．生胎的模压过程　在用中分整体模时，生胎直径必须小于硫化胎的直径。这对于斜交轮胎是不成问题的。因为在使用自动硫化机时，生胎总是在模型内从原始的圆筒状膨胀至环状。对于子午线轮胎，在模压过程中，带束直径会显著扩大，这种带束的位移未必能在生胎圆周上十分均匀地发生，因而可能对轮胎的行驶性能产生不良影响。这种效应对于带束中具有两层以上钢丝帘线或带束是由钢丝帘线折叠而成的轮胎尤为显著。此外，当带束膨胀时，子午帘线胎体层在带束边缘还会产生角移。由于带束具有菱形结构，因此当直径增大时，它就会变窄。与此同时，本来用来包围胎体的钢丝帘线带束便会与胎体的织物帘线层结合在一起，并且使胎体帘线成S形。这一过程是否会对轮胎的行驶性能和耐久性产生影响，

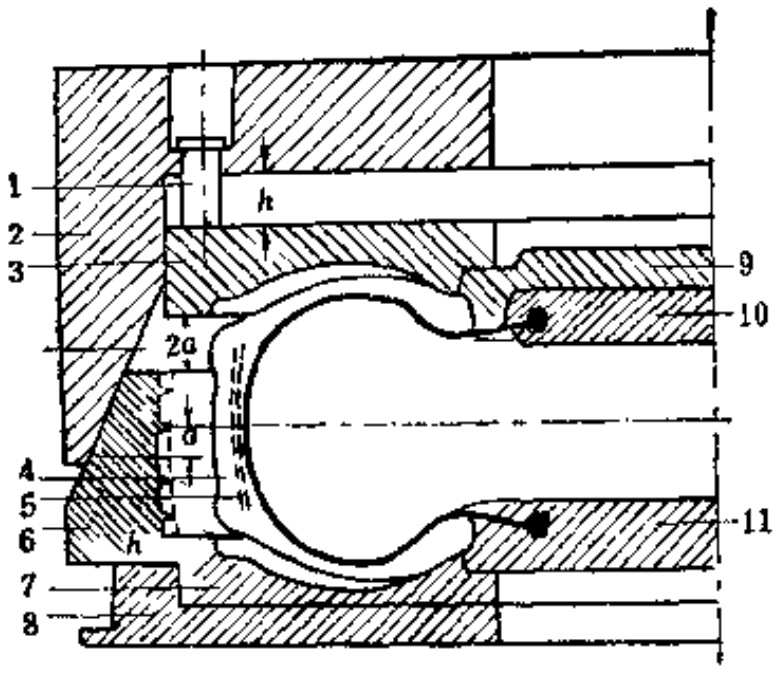


图 12-60 径分活络模型（1100R20）
（装模状态，模型尚未完全闭合）
1—上升限制栓；2—上模；3—上模侧片；4—生胎；5—胶囊；6—活络胎面花纹扇形片；7—下模侧片；8—下模；9—上胎圈保持环；10—上胶囊夹持环；11—带有胶囊夹紧装置的下胎圈保持环

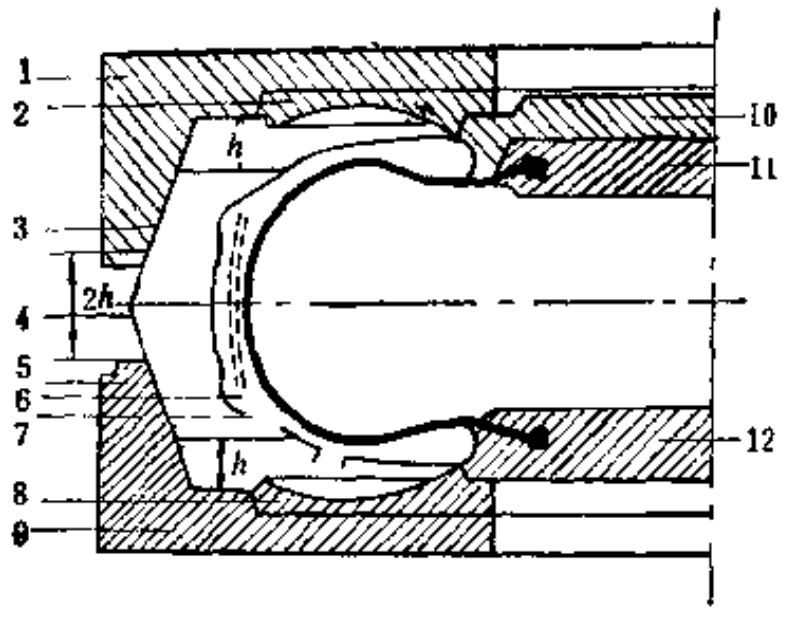


图 12-61 中分活络模型（1100R20）
（装模状态，模型尚未全合）
1—上模；2—上模侧壁；3—上模活络胎面花纹扇形片；4—正中对准件（沟槽和弹簧）；5—下模活络胎面花纹扇形片；6—生胎；7—胶囊；8—下模侧壁；9—下模；10—上胎圈保持环；11—上胶囊夹持环；12—带有胶囊夹紧装置的下胎圈保持环

是一个争论性的问题。

径分活络模型对于斜交轮胎并无益处，而对于子午线轮胎，由于这时生胎可以具有硫化胎的直径，所以在理论上带束不再会发生位移，中分活络模型用于子午线轮胎也显示出同样的优越性。

b．轮胎脱模　中分整体模型在脱模时所遇到的问题可能产生于胎面花纹上。由于轮胎与模型是按胎轴方向脱离的，亦即是按垂直于通常沿着轮胎圆周方向分布的胎面花纹的方向脱模的，因此，胎面橡胶容易受到模型花纹隔片和镶块的损伤。对于使用高刚度钢丝帘线带束和深胎面花纹的子午线轮胎来讲，这种危险性特别大。只有花纹深度仅7～8mm的钢丝带束小型乘用胎，仍可在中分整体模型中进行硫化，如果它的胎面花纹能适应这种脱模过程的话。

径分活络模型和中分活络模型的脱模是没有问题的。因为启模时活络胎面花纹扇形片会径向地从胎面脱出，亦即大致按着花纹沟伸入胎面橡胶的方向脱出。

c．尺寸与费用　在三种模型中，中分整体模型尺寸最小，因此不象径分活络模型那样需要大的硫化机。由于中分整体模型只有两个移动部件，其制造费用比其它两种类型都低得多，因此中分整体模型的成本大致仅为径分活络模型的一半。

由于对轮胎的动平衡精确性要求很高，所以对于模型的圆整性和均衡性也同样有很高的要求，这是因为模型上的每一个不圆整性都会复现在轮胎上。在这方面，中分整体模型由于结构部件少，依然具有它的优越性，这往往不只对新模型而言，而且一般对于投产时间较长的模型表现得特别明显。对于径分活络模型和中分活络模型要特别注意滑动面的磨损和污染，以及配合的紧密性。

中分活络模型兼具其它两类模型的优点，诸如中分整体模型的轻便结构和径分活络模型的装模、脱模优点。由于胎面花纹扇形片的行程仅为径分活络模型的一半，而且周向力会较好地分布在两半模上，所以模型可以制得比径分活络模型轻便，以致外廓尺寸相同的中分活

络模型可以用来生产较大规格的轮胎。例如：同样为12.00R20的规格可以用来生产14.00R20规格的轮胎，但是它的主要缺点是：活动部件比径分活络模型多。

（5）弹性内模　充气轮胎的内壁是用弹性内模来压型的。弹性内模的作用是使生胎获得所希望的内轮廓并且遮隔内压介质，它必须将生胎上由于部件接头而变厚的部分压平并使胎圈部分获得准确的形状。

内模必须富有弹性，以便于插入生胎。由于它要多次折拢，因此所用材料应不会发生弯曲变形。它必须能耐高温，并对于空气、蒸汽和过热水的影响不敏感，此外，它还不允许有较大的永久变形。为此多采用天然橡胶或丁基橡胶作为原材料，弹性内模一般不含有增强层。

a．水胎　水胎是在胎圈部位通过材料加厚制成，这样，它与胎圈钢环一起组成了轮胎胎圈阴模的大部分（图12-62）。除起模型和密封的作用外，对于斜交轮胎，它还有附带作用，即在水胎塞入装置（膨胀定型机）中使生胎形状从筒形变成环形，并使该形状一直保持到装入硫化模型。在合模前，水胎通过插接装置与硫化机的加压、加热系统联通。

b．胶囊　由于胶囊是硫化机的组成部分，其构形要按照设置在硫化机中的装模机构而定。生胎装入硫化机后，胶囊就自动插入生胎。从最初起就有两种根本不同的进模方式：B型（BOM）和A型（AF）。

在其长期发展的过程中，各家硫化机制造厂利用了各种可能对该两系统作了改进。尤其是要使其适应子午线轮胎的生产。图12-63示出用于斜交和子午线轮胎硫化时，两种系统的胶囊截面。

B型胶囊上、下是用钢环夹紧的。上、下夹持环可以在活塞杆上相对移动。在相对移开的状态下，胶囊被拉伸。这时，可用手或抓胎器将生胎准确地垂直套在其上。为了防止因胶囊外径过大而妨碍操作过程，要在其内部进行部分减压。接着，通过夹持环的相互移近和在内压介质的作用下，压力同时升高至0.1～0.2MPa（表压），胶囊便贴向生胎。对于斜交轮胎来讲，在该过程中还须附带定型。与此同时模型也相互合拢。硫化机闭合后，胶囊内导入全部内压〔乘用汽车轮胎1.2～2.0MPa（表压）〕。

A型胶囊是罐形的，仅下部由夹持环夹住。在上部有一个内壁较厚的半球状橡胶顶盖，在该顶盖内引入具有相应形状的硫化机顶杆，它与由扇形件组成的圆盘相结合，起夹持上部胶囊的作用。在装模和出模时，由顶杆将胶囊带入胶囊井内，从而不会妨碍这一操作过程。当生胎装入下模后，由内压介质将胶囊从胶囊井压出并使它贴向生胎内壁，完成生胎的定型。在模型合拢的同时顶杆即夹住胶囊顶盖并使胶囊对准中心。

目前B型和A型都还在继续进行改进和完善。因而几乎不大容易推荐在什么情况下使用哪种类型较好。然而，对B型或它的某种改进型比较感兴趣的轮胎厂较多一些，轮胎翻新企业几乎全部采用B型。

在定型过程中〔压力0.1～0.2MPa（表压）〕，作为在弹性内模内的压力介质，一般使用饱和蒸汽。在真正的硫化过程中，不仅饱和蒸汽，而且过热水也可采用。对于水胎来讲，除了将它从硫化机中取出、取进需要繁重的手工操作外，与胶囊相比还有决定性的缺点：在每次加热周期中必须重新热透，以达到工作温度。相反，装在硫化机内的胶囊是在已加热到工作温度的状态下撑入轮胎的。因此，可以立即以预定温度加热。

（二）硫化用压力介质和加热介质

从目前实施的情况来看，不论是外加热还是内加热都需要热介质，然而只有内加热才需

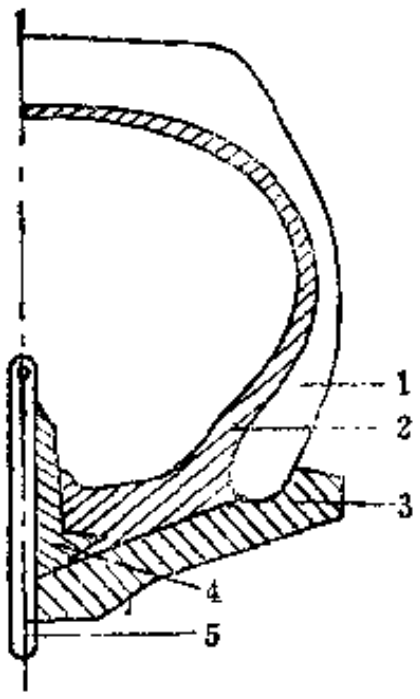


图 12-62 水胎（在定型机中定型后，装入硫化模型之前的状态）

1—生胎；2—水胎；3—胎圈钢环；4—密封水与气门嘴用的橡胶件；5—导入内压介质用的水胎气门嘴

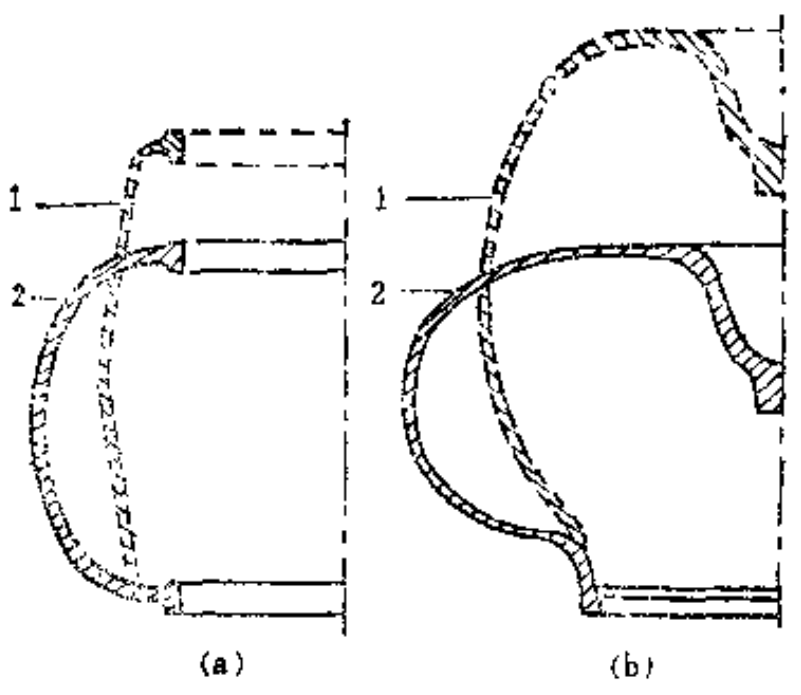


图 12-63 用于轮胎自动硫化机的胶囊

（a）B型胶囊；（b）A型胶囊；1—用于斜交轮胎；2—用于子午线轮胎

要有压力介质。在轮胎工业中，用作加热介质的材料只有两种：空气和水。水可以分为两种不同的物理形态和三种温度范围，即蒸汽、过热水和冷水。从这个观点出发就有四种介质可供使用。

1．压力介质

原则上都可以通过上述四种介质来使水胎和胶囊产生内压。压力的大小系以现有的加压设备（空气压缩机、管道、热压锅）和加热装置（硫化机、硫化模、导管）为限。目前过热水的最大压力可达到约3.0～5.5MPa（表压）。使用的蒸汽一般有饱和蒸汽和稍微过热的蒸汽两种。对于饱和蒸汽来讲，其压力和温度之间存在一定的关系。压力一经选定，温度就不必另行规定。目前采用的压力最大达2.2MPa（表压）。

在既要避免对压力和温度的依赖性，又要采用蒸汽来加热的场合，只有采用混汽的办法。这样就可以在彼此互不相干的条件下来选择压力和温度，例如可以在高压力下用较低的温度来加热。这时的温度将决定于蒸汽的分压。例如总压力为0.9MPa，蒸汽-空气比为1:3.2，那么蒸汽分压约为0.3MPa，相应的饱和温度约为133℃（这是指在加热平板上冷却时的温度）。在同样的总压力下，用不含空气成分的纯粹蒸汽加热，冷凝温度达到175℃。

至于要在水胎和胶囊中采用混气，则存在调整控制耗费甚大的问题。为了调整压力和温度，必须对内模的温度进行测定，这是花费很大的，因此从经济生产着想是不可取的。

在使用混气或者纯粹空气时还会遇到另一个根本性的限制，那就是天然橡胶和丁基橡胶在高温下对氧气的敏感性。因此对于这类胶料来讲，当有空气存在时应避免温度超过140℃，在每一种应用场合，以空气作为压力介质的适用性都必须经过慎重试验。

2．加热介质

在评估加热介质时，有两条重要的准则：①它应便于从热源的产生点输送至消耗点；②热介质对耗热物体，如模型、水胎、胶囊等应具有良好的热传递能力。

（1）热输送能力　热输送能力即蓄热能力主要取决于材料的比热容C。热量Q（即它所贮蓄的热量）可用下式表示：

$$Q = m \cdot C_m \cdot \Delta t \qquad (12\text{-}31)$$

式中，m为介质的质量；Δt为介质温度与标准温度之温差，后者通常就等于外界的温度；C_m为介质温度与常温之间的比热容积分平均值，因为比热容C取决于温度。大多数材料的比热容是随着温度的升高而增大的。表12-16汇集了空气、饱和蒸汽和水三种热介质在150℃时的某些重要的特性值，从这些数字上看，很明显，就比热容而论，水的数值最佳。

在测量一定体积V（如在预热室、水胎或胶囊中）所蓄贮的热量时，必须注意到介质的密度也会产生很大的影响。若以$m/V=\rho$，即$m=\rho \cdot V$来改写式（12-31），这一点就很明显了。

在表12-16中列出的是压力在1MPa时的密度。水的该项数值比空气或蒸汽都大得多，因而蓄热能力也相应要大得多。

前面是把蒸汽跟水和空气一视同仁了。但是，这只有在当它被强烈地过度加热时才是允许的，因为这时它的性状基本类同于气体。然而一般都使用饱和蒸汽，它在温度低于饱和温度的器壁附近稍受冷却时就会凝聚。在这种从蒸汽到液态的相变过程中会释出汽化热γ，其数值高达2113kJ/kg。仅仅由于其在所希望的温度范围内变换物理状态的能力，蒸汽输送的热量就可以达到：

$$Q = m \cdot \gamma \qquad (12\text{-}32)$$

从理论上讲，完成此项热量输送不会出现温度降。

假如以饱和蒸汽为基准对三种介质的热输送能力作一番比较，并考虑其汽化热的话，那么，为了做到每单位体积输送同样的热量，使用过热水时的温差大约只有3K，而使用空气时则大约为1300K。在此项对比中假定压力为1MPa。从这些数据中，可以看出过热水的优点，而空气的热输送能力极差。

（2）热传递能力　在评估用作热介质的材料时，第二个具有决定性意义的准则是热的传递能力，亦就是将所截取的热量再传递给器壁或胶囊壁的能力。在这方面，完成热传递所需要的时间起着重要的作用。因为，只要有足够长的时间，所有的温差都将拉平。但是在轮胎硫化时，总是力求在较短的时间内传递尽可能多的热量。由式（12-33）可见，在时间τ内传递的热量Q决定于各种影响因素：

$$Q = \alpha \cdot A \cdot (t_M - t_W) \cdot \tau \qquad (12\text{-}33)$$

式中，A是热的传递面积（壁面），它是由轮胎表面积（内壁或外壁）给出的一个定值；t_M为热介质的平均温度，它可以有一个自由选择范围，此范围系决定于断面的几何形状和所装入的胶料；t_W表示器壁的表面温度，它在加热过程中会随着时间而变化；传热系数α综合表示热介质的特性和运动状态所产生的全部影响。这些影响包括温度、压力、流速、热导率、密度、比热容和粘度，此外还包括受热器壁的结构和表面特性。因此，传热系数α是评估热介质热传递能力的一个重要的关键数值。下面就对在不同条件下的这一数值作一介绍。

a．在强制流动条件下的热传递　在强制流动（这种流动形式多存在于流动加热时）的场合，α可以用经验式来表示：

$$\alpha = 常数 \cdot \frac{\lambda^{0.67}}{\eta^{0.47}} \rho^{0.8} C^{0.33} W^{0.8} \qquad (12\text{-}34)$$

已知α除了决定于材料的四个特性参数（比热容C、密度ρ、动态粘度η和热导率λ）之外，基本上取决于热介质的流动速度W。因此可以说，在热介质预先给定的条件下，热从介质向固定器壁的传递，首先是一个流动技术的问题。在器壁附近的流动速度愈大，传热系数也就

愈大。如果考虑到还有待于处理的饱和蒸汽的相变，那么可以再一次发现，在同样的流动速度下，由于材料特性值的缘故，水的传热系数最大。该值一般在0.58～5.82kW/(m²·K) 之间，但在水胎和胶囊中由于几何形状不良的关系，仅能勉强超过0.93kW/(m²·K)。要真正全面提高传热系数，只有借助于增大加热面附近的流动速度这一途径。

b．自动流动时的热传递　所谓的“静态加热”对于热传递来讲是非常不利的。这时替代具有良好传热系数的强制流动的是一种自由的、仅由密度差引起的流动，从本质上讲，它的传热系数是很低的。在水胎和胶囊内部的内加热在一定程度上就是此种静态加热。

热介质只有在以相当的速度流入时才会发生流动。在充满内模后即释放出一次流入量的空气和水的热涵。同时，热介质本身不断地冷却，直至达到温度平衡为止。对水胎壁的热传递是通过自然对流来达成的。由于在较冷的水胎壁附近和胶囊中心处，水的密度存在着差别，它便会沿着水胎壁发生流动。图12-64示出了加热用水胎中的这种流动过程。这种流动在很大程度上取决于对邻近处的温差。温度愈大，在水胎壁附近的那部分水冷却得就愈甚，因而下沉得也愈快。由于截面呈圆形，液流必然会重新回升到中心，然后与较热的水相混，更由于其较周围边缘处的温度高，因而又会重新回到断面的上部。于是开始了新的循环。通过水的冷却和对水胎壁的加热，温差变得愈来愈小，同时沿着边缘的流动速度亦不断降低。因为传热系数取决于该流动速度，所以其数值也随着温度下降而相应减小。从理论上讲，此数值在0.06～0.58kW/(m²·K) 之间，具体视温差而定。若用空气作热介质，此数值在2.3～11.6W/(m²·K) 之间。由此可见，为了达到令人满意的热传递效果用空气作为热介质是完全不够的。

在水胎或胶囊内采用某些直通式加热法会遇到在静态加热时出现的传热系数低的问题，因为这时的流量是很小的。鉴于热介质的流量低，不能期望在加热面附近会有可观的流动速度。因此这时的传热系数跟自由对流时差不多，这种直通式加热或循环加热方式较之静态加热的优点在于避免了热介质的冷却。具有决定性影响的温差，不仅间接影响到传热系数，而且也直接地影响到热的传递。因此，采用静态加热方式时，加热时间总是比较长的。

c．在冷凝条件下的热传递　蒸汽冷凝是一种特别有效的热传递方式，膜式冷凝的传递系数在5.8～17.4kW/(m²·K) 之间。采用全部以蒸汽连续流动的夹套加热就可以获得这样高的数值。

但是加热夹套总是要一次次地开启，这样就会有空气流入，于是在加热周期内起作用的乃是空气与蒸汽的混合物。由于空气的介入，该值下降至纯蒸汽冷凝时的60%左右。当空气含量达20%时，该值仅为原始数值的40%。

在一个加热周期的开始阶段，空气的含量还要大，以致 α 值会下降到10%。这种过程特别常见于汽罩和硫化罐中，模外蒸汽的“上升阶段”，即在蒸汽压力升高而逐渐将空气逐出之前。

为此，应在加热初期以“吹洗蒸汽”将空气从开启的出口驱除出去，以便尽可能降低在加热过程中的空气含量。

尽管受到上述空气掺入的限制，但是蒸汽冷凝所提供的传热系数远高于过热水，至少可高出10倍。

蒸汽加热的另一优点是，在热的传递过程中温度保持不变。不过，要做到这一点，先决条件是：压力保持不变，而且生成的冷凝水要及时排除出去。对于后一点尤其须注意。因为冷凝水层愈厚，于热传递愈不利。在模型下部的内加热过程中总存在着一个完整的水层，至

今还没法消除它（图12-65），这样就完全失去了蒸汽所特有的良好热传递性的优点。要想通过在水中的自然对流来提高传热系数，这个水层又嫌太薄了，因此轮胎中这个区域与直接面对蒸汽的区域之间的温差是无法避免的。

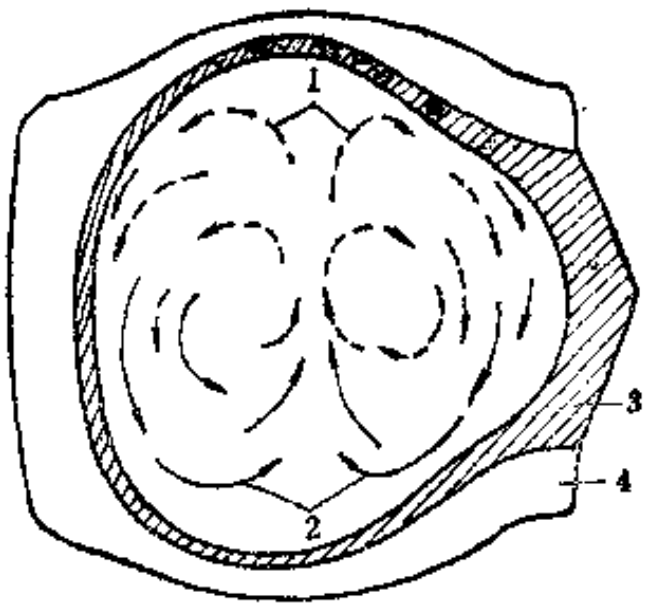


图 12-64　用过热水进行所谓的“静态加热”时，水胎内的自然对流

1—较热的水流；2—较冷的水流；3—水胎；4—生胎

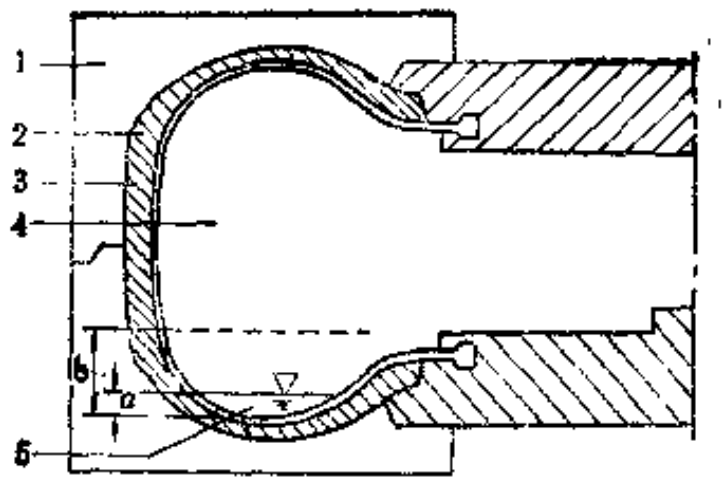


图 12-65　在蒸汽加热时硫化模下部的冷凝水层

1—硫化模；2—生胎；3—胶囊；4—充满蒸汽的胶囊内部空间；5—冷凝水层；a—加热终了时冷凝水层的正常高度；b—冷凝水尚未来得及导出前的极限情况下冷凝水层高度

3．压力介质与热介质评估　四种介质用于提供内压和加热的适应性如表12-30所示。按七项准则对介质进行相互比较和评估。分数定为：1（不佳）到10（十分优良）。

表 12-30　压力介质和热介质的评估

评估准则 \ 介质		空气	饱和蒸汽	蒸汽-空气混合物	过热水	
1．蓄热能力		1	8	5	10	单项评估
2．传热能力		1	10	9	8	
3．温度稳定性		3	10	9	8	
4．与橡胶的相容性（胶囊或水胎）		2	10	3	8	
5．供压能力		7	5	6	10	
6．压力和温度的可调性		4	10	5	9	
7．预准备费用		10	8	7	5	
对外加热的适应性（模型加热）	总　分	19	48	35	40	总评
	平均分数	3.8	9.2	7.0	8.0	
对内加热的适应性（胶囊，水胎）	总　分	28	61	44	58	
	平均分数	4.0	8.7	6.3	8.3	

在这些单项评估的基础上，可以对诸介质用于外加热和内加热时的适应性作出总的评估，为此可以简单地从总分中算出平均值，而不必再去权衡各项准则所起作用的大小，在外加热时第四和第五项准则可以不计，因为它们仅对内加热有影响。

从计算出来的平均分数看，蒸汽在外热中得分遥遥领先。在内加热时蒸汽和过热水差不多同样好。基于这种评估，空气和蒸汽-空气混合物这两种介质只能供特殊情况使用。因为过热水在内加热中仍然稍次于蒸汽，故主要用于如下两种情况：①使用蒸汽尚嫌内压不足的情况；②胎侧在上下模部分的热负载不允许存在差别的场合。

（三）外胎硫化工艺与操作

1．罐式硫化机硫化外胎

外胎用硫化罐由罐体、罐盖、液压缸、柱塞、上下横梁、拉杆及管道系统组成，其结构见图12-66。在生产中，常采用由几个（通常是六个）硫化罐与硫化轨道组成的罐式硫化机。硫化轨道上设置有开模、卸胎、装胎和合模等装置。硫化模型在按一定坡度设计的硫化滚道上滑动，以完成上述工序，其装置如图12-67所示。

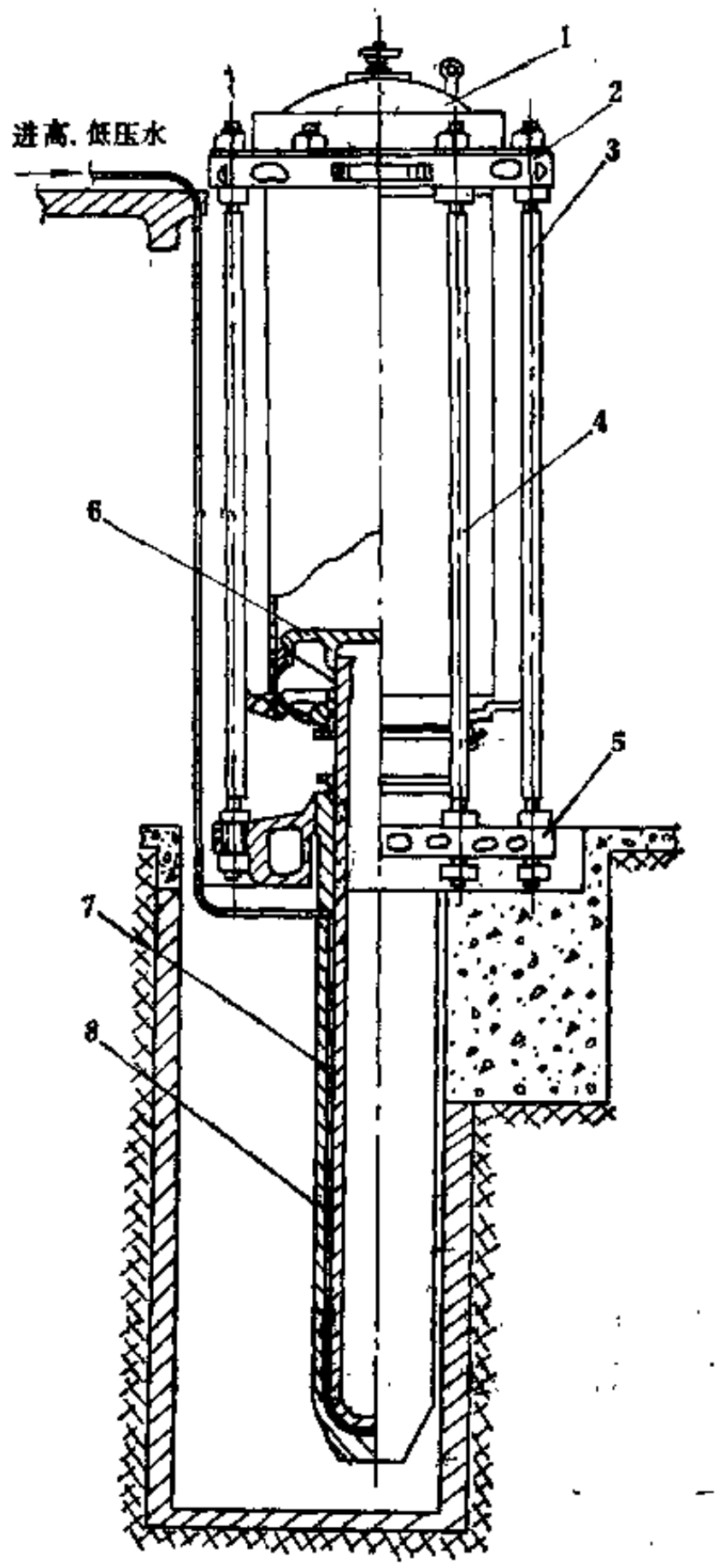


图 12-66　硫化罐结构

1—罐盖；2—上横架；3—拉杆；4—罐体；5—下横架；6—平衡盘；7—柱塞；8—液压缸

采用硫化罐硫化的外胎胎坯，在硫化前要进行定型。定型是将成型后呈圆筒形的胎坯变为与外胎外形相似的形状，并把水胎均匀地装进胎坯内，以供硫化时充过热水用。定型一般在万能定型机上进行。空气定型机由机架、底座、传动装置（由三联气缸、拉水胎气缸组成）、升胎装置和管路系统构成，见图12-68。定型时，将水胎套在钩上，往拉水胎气缸送入0.3～0.6MPa的压缩空气，将钩升起把水胎拉入水胎筒内。然后，把胎坯放在定型机的平台上，往三联气缸中两旁的小气缸下部送入0.3～0.6MPa的压缩空气，放下定型盘，当定型盘压着胎坯时，在空气的压力作用下，胎坯便开始定型。与此同时，水胎装进胎坯，在水胎内通入0.1～0.35MPa的压缩空气，以便水胎均匀地分布在胎坯的内腔内。

为克服因水胎太厚而影响传热效果的不足，采用胶囊代替水胎，这对大型工程轮胎的硫化更有实际意义。图 12-69为Semi-Bag-O-Matic型定型装置。

这种胶囊定型装置除具有胶囊较薄、传热快的特点外，还具有外胎定型均匀（因胶囊在定型过程中保持在胎坯的中心位置上）、减少工序、提高设备利用率等优点。

定型好的胎坯放在模型中，经合模机合模后，将模型装进罐内。模型是通过罐内的柱塞升降（用2.0～2.5MPa的低压水）逐个放入罐内的。因罐内放置十多个模型，为保持模型的平衡，在柱塞上设置有平衡盘。模型装入罐内后，装上罐盖并锁紧，然后往液压缸内通入10.0～12.5MPa的高压水，将罐内模型锁紧，再往水胎内通入 2.2～2.5MPa 的过热水，同时往罐内直接通入蒸汽，蒸汽压力逐步升高直达正硫化的温度为止，进行硫化。在硫化过程中，水胎内的过热水要循环，以保持温度的稳定。当达到正硫化后，罐内停止加热，水胎内

停止进入过热水，同时往罐内、水胎内通入冷却水，进行冷却，冷却后，排除罐内的冷水和停止往水胎进水，同时停止高压水进入液压缸，打开缸盖，液压缸进入低压水，将罐内模型逐渐升起并逐个取出。硫化工序目前均采用程序控制进行控制，以避免差错。硫化罐硫化外胎的硫化条件，参见表12-31。

硫化罐硫化外胎的模型由上、下模组成。模型内表面轮廓和胎冠部分的花纹要符合轮胎设计要求，在内轮廓胎侧部位刻有装饰线和轮胎规格、厂牌、商标等，并在硫化中易存空气

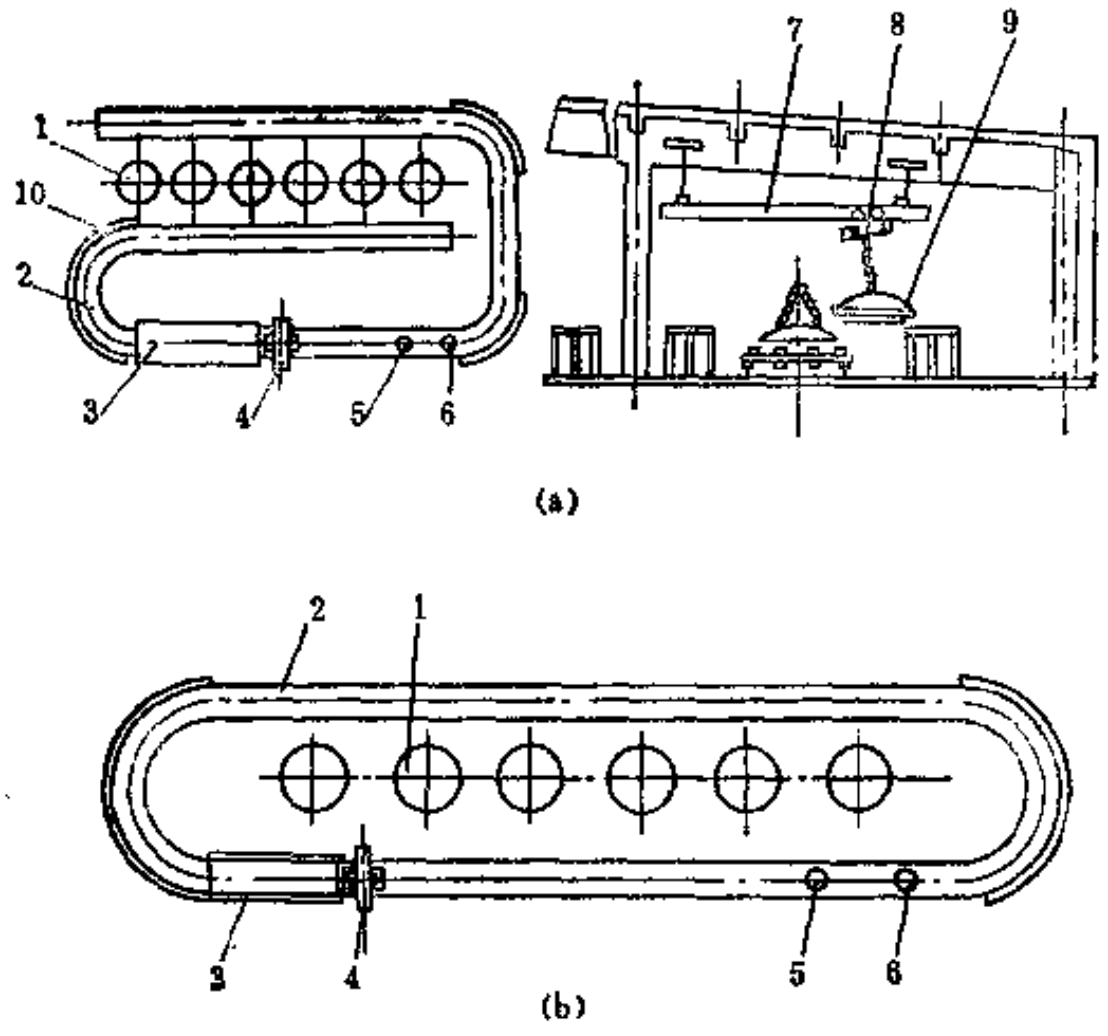


图 12-67 罐式硫化机生产作业线

（a）带补充支线；（b）不带补充支线

1—硫化罐；2—滚道；3—板式运输装置；4—合模器；5—卸胎器；6—开模器；7—吊车横梁；8—电动吊车；9—罐盖；10—防护栏

的地方（如胎冠两边、胎侧）钻有排气孔，便于把空气排出。在模型上、下表面设有蒸汽沟，以便在硫化时流通蒸汽，使模型两表面都能受热。模型的内缘设有嘴座和嘴槽，用以固

表 12-31 外胎硫化条件

硫化条件 \ 外胎规格	9.00-20-6P	9.75-18-8P	11.00-20-12P	12.00-24-12P	7.50-20-6P
预热(往水胎中加入0.5～0.8MPa蒸汽)，min	5	5	5	5	同锅10
升内压（温度160℃以上，0～2.5MPa过热水），min	3	4	4	4	3
升温（0～0.3MPa蒸汽），min	10	20	20	25	10
正硫化(143℃)，min	60	75	90	95	60
冷却（0.8～1.0MPa水),min	10	10	10	10	10
放冷却水，min	2	2	2	2	2
合计硫化时间，min	88	114	129	139	93

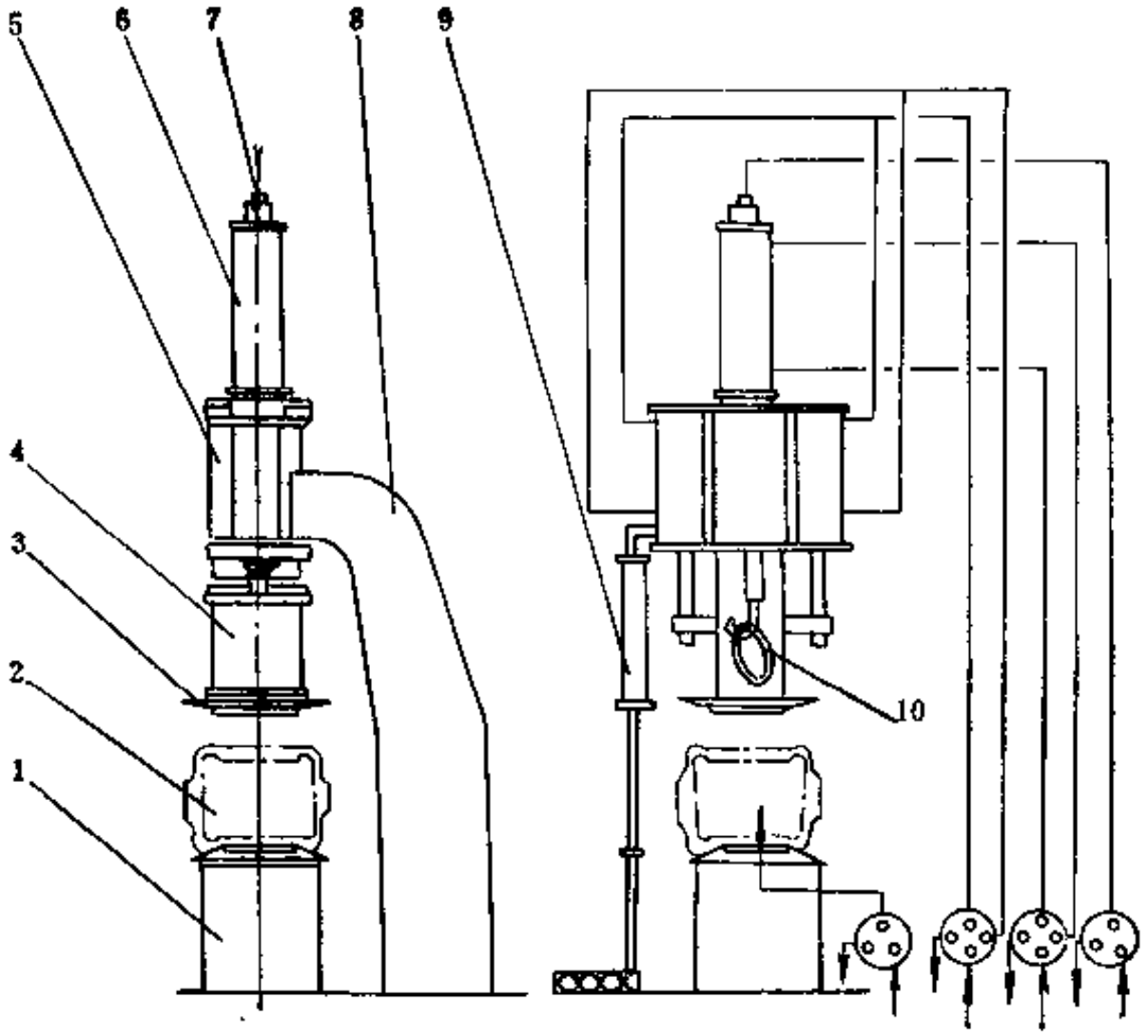


图 12-68　空气定型机结构示意图

1—底座；2—外胎；3—定型盘；4—空心柱塞；5—三联气缸；6—拉水胎气缸；7—空心输气管；8—机架；9—升外胎机构；10—水胎

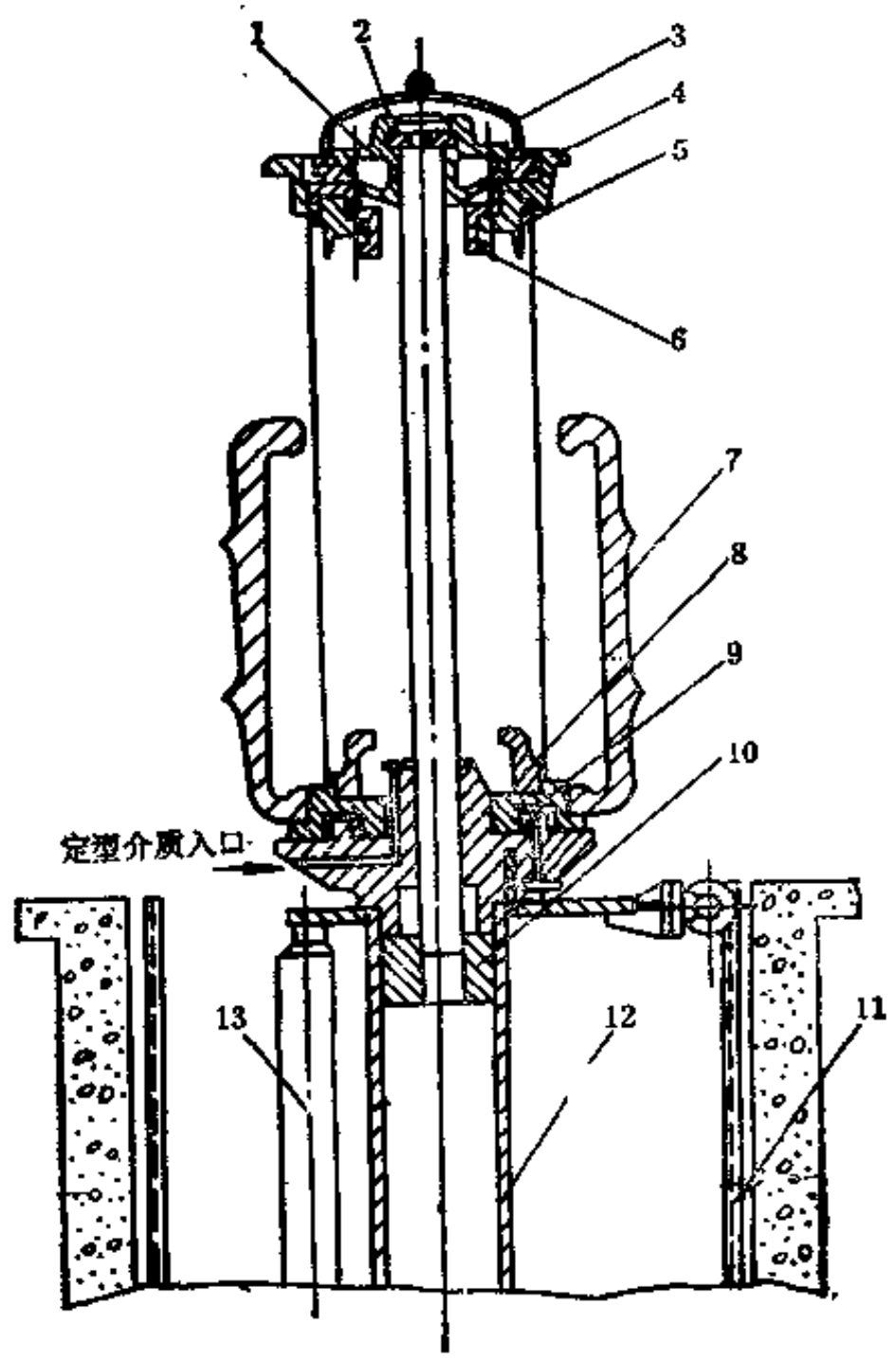


图 12-69　Semi-Bag-O-Matic型定型装置

1—星形盘；2—马蹄形销；3—顶盖；4—上胎圈环；5—胶囊上夹持环；6—扇形锁紧件；7—轮胎；8—胶囊下夹持环；9—下胎圈环；10—主柱塞；11—导轨；12—压力缸；13—推升缸

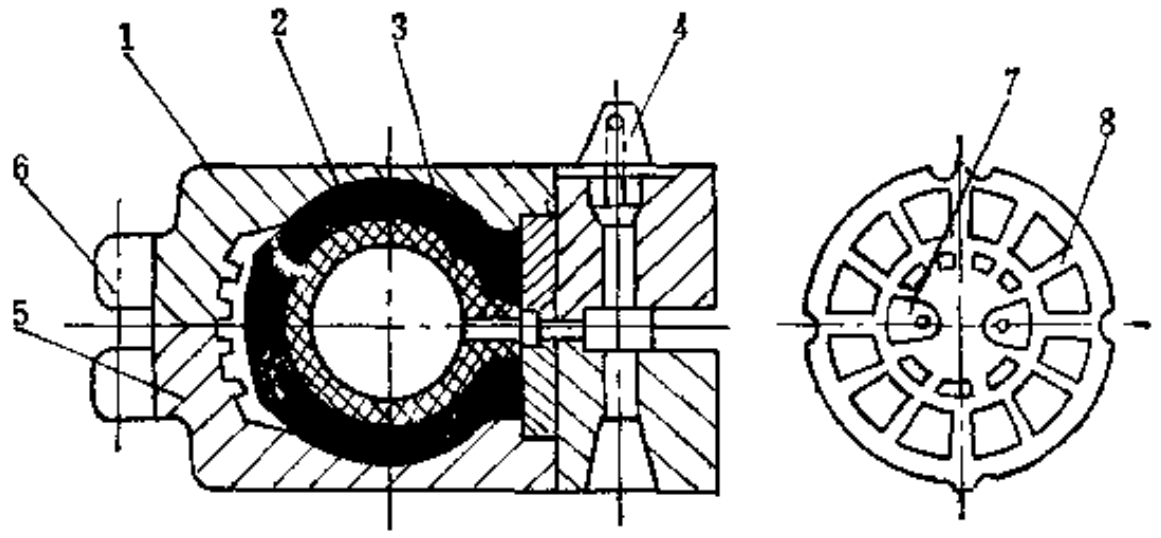


图 12-70 硫化罐外胎模型

1—上模；2—胎坯；3—水胎；4—圆锥形凸出部；5—下模；6—锁紧螺栓；7—环形凸缘；8—蒸汽沟

定水胎插嘴，以便往水胎内通入过热水。模型结构见图12-70。

硫化罐硫化外胎，由于罐内上、下存有温差，会造成罐内外胎的硫化程度不一致。另外，这种方法操作工序多，劳动强度大，因此在外胎硫化中逐渐被淘汰。但在大型工程轮胎的硫化方面仍被广泛采用。

2．硫化机硫化外胎

目前，硫化机硫化外胎应用最广泛。硫化机硫化外胎普遍采用定型硫化机。定型硫化机具有简化操作工艺（即能把硫化前后的工序如装胎、定型、硫化、拔胶囊、卸胎等都在硫化机上完成）、减轻劳动强度、易实现硫化生产自动化等优点。另外，因硫化压力和温度可单机控制，能保证产品的质量。

定型硫化机的种类按其工作原理和发展的先后，主要有A型硫化机和B型硫化机两种。

A型定型硫化机的特点，是隔膜向下呈可收藏的型式，在开、闭模时，上盖先是垂直上下移动，后作水平运动，上横梁本身保持水平而不倾斜。而B型定型硫化机的隔模是不可收藏的型式，开模时，上盖先是垂直升起然后倾斜后翻，A型是在B型之前发展起来的。A型多用于中、小型轮胎外胎的硫化；B型多用于载重汽车轮胎硫化。

以硫化普通轮胎为例，介绍B型硫化机操作步骤如下。

① 抓胎器将胎坯套在竖立在硫化模型中央的胶囊上。胎坯要放正。放胎前，要吹掉模内的积水。

② 硫化机开始闭模，同时，中心机构下降，到一定位置后，停止下降，胶囊内通入0.12MPa的定型蒸汽，使胎坯膨胀，帘线位移，称为第一次定型。

③ 硫化机继续闭模，中心机构继续下降，再到一定位置后，停止下降，往胶囊内通入0.2MPa的定型蒸汽，进行第二次定型。

④ 硫化机继续闭模至闭合，往胶囊内通入2.5MPa的过热水或一定压力的蒸汽，模温为143℃左右时，进行硫化，达到正硫化后，模型停止硫化，往胶囊内通入冷却水冷却。

⑤ 冷却后，开模，同时中心机构的下圆盘带动轮胎上升，从下模中脱出。上圆盘继续上升，胶囊从外胎内拉出。

⑥ 卸胎杠杆上升，将外胎托住，停止上升。下圆盘下降，胶囊从外胎中完全拉出，并将胶囊抽真空。

⑦ 卸胎杠杆上升到卸胎位置，将胎卸出并通过滚道滑到后充气装置或成品存放处。

硫化周期以9.00-20普通轮胎为例是：

硫化周期 0～2～10～72～75～76(min)

相应工序 第一次 第二次 正硫化 冷却 开模 定型 定型其具体操作过程见图12-71(见插页)。

硫化机的硫化模型，目前采用两半模和活络模两种。普通结构轮胎一般采用两半模，采用两半模硫化的胎坯直径比模型内直径要小。普通结构轮胎在硫化定型过程中由圆筒形变成接近制品形状，胎体帘线发生位移。普通结构轮胎能适应这种变化。对于子午线轮胎来说，胎体帘线正确排列是极其重要的。若采用两半模硫化子午线轮胎，在硫化过程中，缓冲层直径要增大，从而会影响轮胎的行驶性能；由于缓冲层直径的变化，在缓冲层边缘范围的胎体帘线会有角度的变化，从而影响胎体的强度。若采用活络模硫化时，因这种模型能容纳尺寸与成品轮胎非常接近的生胎，从而可避免硫化中轮胎结构的变化。另外，还可避免启模时造成轮胎的缺陷，因胶料在高温下的拉伸强度和耐撕裂性能较差，上下模分开时，易引起轮胎出现崩花、裂口等毛病。采用两半模硫化轮胎时一般要冷却后启模，以减少上述毛病的产生。

活络模是将硫化模型分上侧模、下侧模和冠部模三部分，冠部模由 8～9 块活动的扇形模型块组成，这种活动模块能作径向移动，在合模时能合拢成一个完整的模型。

3．硫化机组硫化

此法出现较晚。硫化机组是由多种硫化模型组成，并带有活动的合模、装胎装置。硫化机组除具有个体定型硫化机的优点外，还可以节省大量钢材和占地面积。

目前有适用于9.00-20规格轮胎硫化的B24C-1800机组和适用于7.50-20以下规格轮胎硫化的C-1450机组。

B24C-1800机组的结构见图12-72。其结构特征如下。

① 硫化模型成单行排列，并设置在一隧道式的硫化室内。活动的压模装置横向移动，每次操作两副模型。

② 每副模单独拥有与B型硫化机相似的中心机构。

③ 模型采用错齿锁模，在往胶囊充内压前，先往橡胶平板下充压力水，这时橡胶平板受压向上膨胀而将上下模压紧。这种方法产生的压模力大，所以制品的飞边较少。开模前先卸掉胶板的压力。

机组拥有的硫化模型数 n，可按下式计算：

$$n = n_1\left(\frac{t + t_1 + t_2}{t_2}\right) + Z \qquad (12\text{-}35)$$

式中 n_1——一个工位的硫化模型数，个；

t ——产品的硫化周期时间，min。

4．尼龙轮胎后充气

这是尼龙轮胎特殊工艺。尼龙纤维有热收缩的特性。轮胎硫化是在一定压力、温度下进行的。卸压启模后，轮胎本身还积存着热量。如此时将轮胎在无压力下冷却，尼龙胎体就会产生收缩变形，在使用中，胎体的帘线也会伸长，从而导致轮胎早期报废。因此尼龙胎体的轮胎，硫化后要进行后充气处理。后充气即将硫化后刚离开硫化设备的轮胎，立刻在胎体内充上压力，让它趁热在压力的状态下慢慢冷却。也就是让尼龙帘线在伸张状态下，冷却定

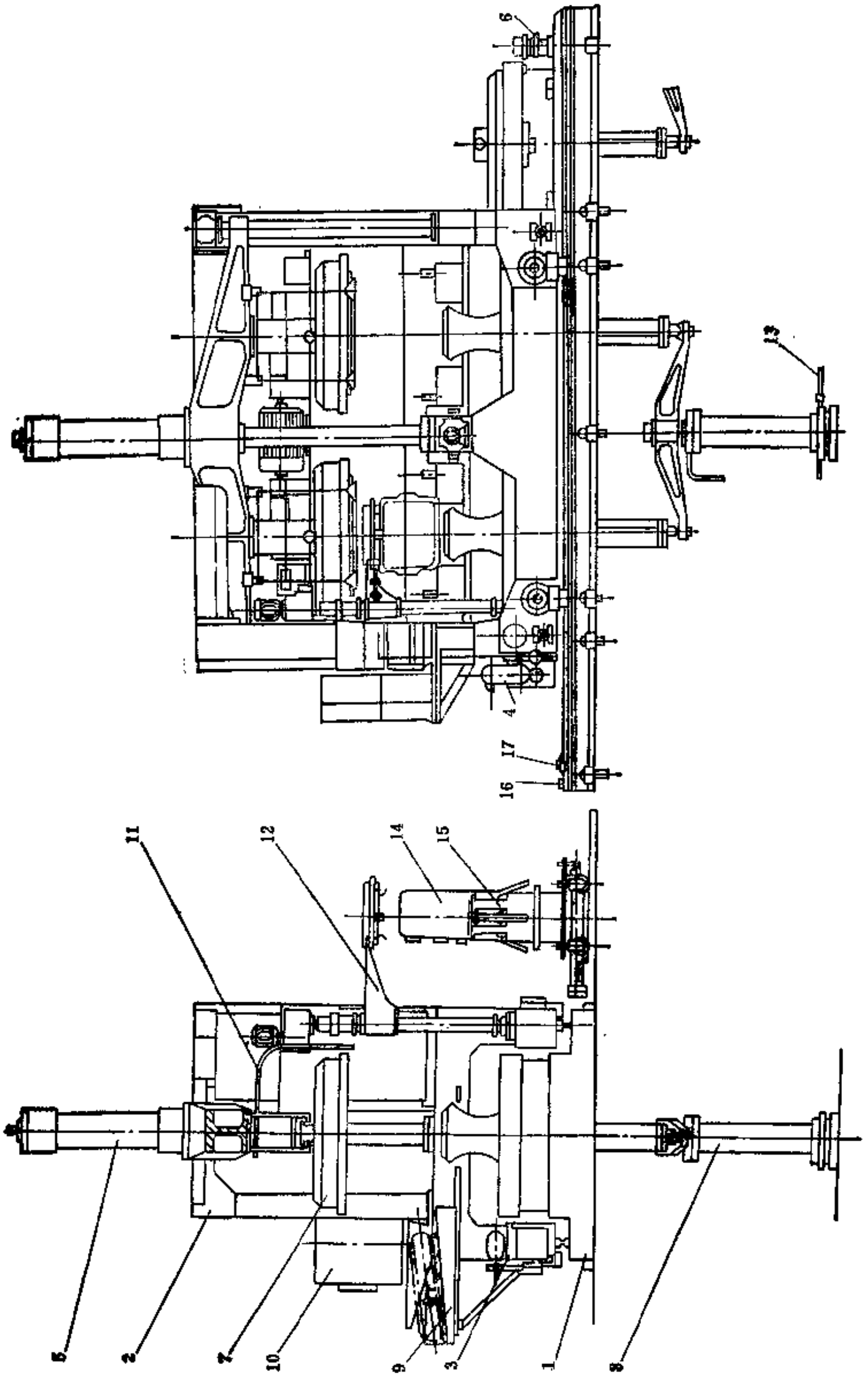


图 12-72 B24C-1800硫化机组示意图

1—底座；2—机架；3—后传动装置；4—前传动装置；5—升降机构；6—锁模装置；7—夹套模；8—中心机构；9—卸胎装置；10—液压系统；11—安全杆；12—装胎装置；13—管路系统；14—仪表柜；15—存胎器；16—挡铁；17—刹车器

型。后充气装置一般附在硫化机的背后。用硫化罐硫化的尼龙胎可在罐外专门设置的后充气装置上，往胎体内充入0.5～1MPa的压缩空气进行冷却定型。

四、胶管硫化

胶管的硫化多采用直接蒸汽硫化。为保证胶管的胶层和骨架层之间有较高的粘结强度，在硫化时，需要施加一定压力。加压的方法有在半成品的外表面上包缠水布或尼龙、包铅等；连续硫化采用的是加压流体床。有芯法胶管硫化时可不用加内压；无芯法胶管硫化时要在胶管内充水，以防止外压压扁胶管。

1．包水布硫化

将已成型好的管坯在成型机上包缠上水布（一些要求压力大的胶管或吸引胶管还要缠上绳子），放进卧式硫化罐内，用直接蒸汽硫化。包水布一般在胶管成型机上进行。水布的材料有棉纤维、合成纤维或混纺纤维的细布。因包缠水布硫化要耗用大量的纤维材料，因而出现包缠一些能重复使用的材料的方法如包铅、包尼龙等。

2．包铅硫化

将已成型好的管坯，在包铅机上包上一层铅皮，再放到硫化罐内用直接蒸汽硫化。硫化后，把胶管表面的铅皮在剥铅机上剥去，剥出的铅再经熔炼可重复使用。用无芯法生产的胶管，包铅前，在胶管内充入一定压力的水或空气，以防止压铅时将胶管压扁。压铅后的胶管卷在木轴上（芯轴直径为被卷取胶管直径的20倍），再推进硫化罐内硫化。

包铅硫化的胶管密着性好、表面光滑、铅能重复使用且耗用量少。但铅是一种有毒的金属，生产中特别要注意劳动保护。

压铅机有两种，一种为柱塞式压铅机，另一种为螺杆式压铅机。后者能连续压铅，前者压铅只能间歇地进行。

柱塞式压铅机结构见图12-73。熔铅炉内熔融的铅液顺着沟槽注入包铅压力室内，通过固定在横梁上面的水压圆筒柱塞的移动，使冲头进入压力室将压力室内的铅压入口型和芯型之间所形成的圆环内，与此同时，胶管由芯型内通过，其表面上即附有一层铅皮。芯型和口型均要空心壁结构，以通入冷却水冷却。铅从压铅机出来的温度，应调节到200～240℃范围内；包铅的速度约为27m/min，包铅机的水压为20.0MPa，柱塞总压力为 1.96×10^7～2.94×10^7N。

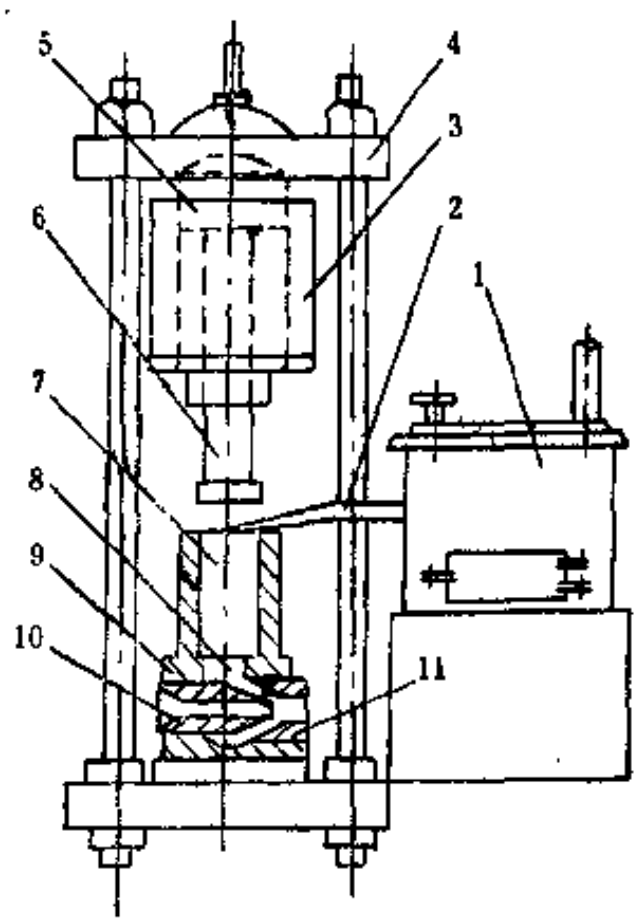


图 12-73 柱塞式压铅机

1—熔铅炉；2—沟槽；3—水压圆筒；4—上横梁；5—柱塞；6—冲头；7—压力室；8—机头；9—机头内腔；10—芯型；11—口型

螺杆式压铅机（见图12-74）的工作原理与压出机相似，它能连续地将铅液推送至压出口，包覆在胶管上。

五、胶带硫化

（一）平型胶带硫化

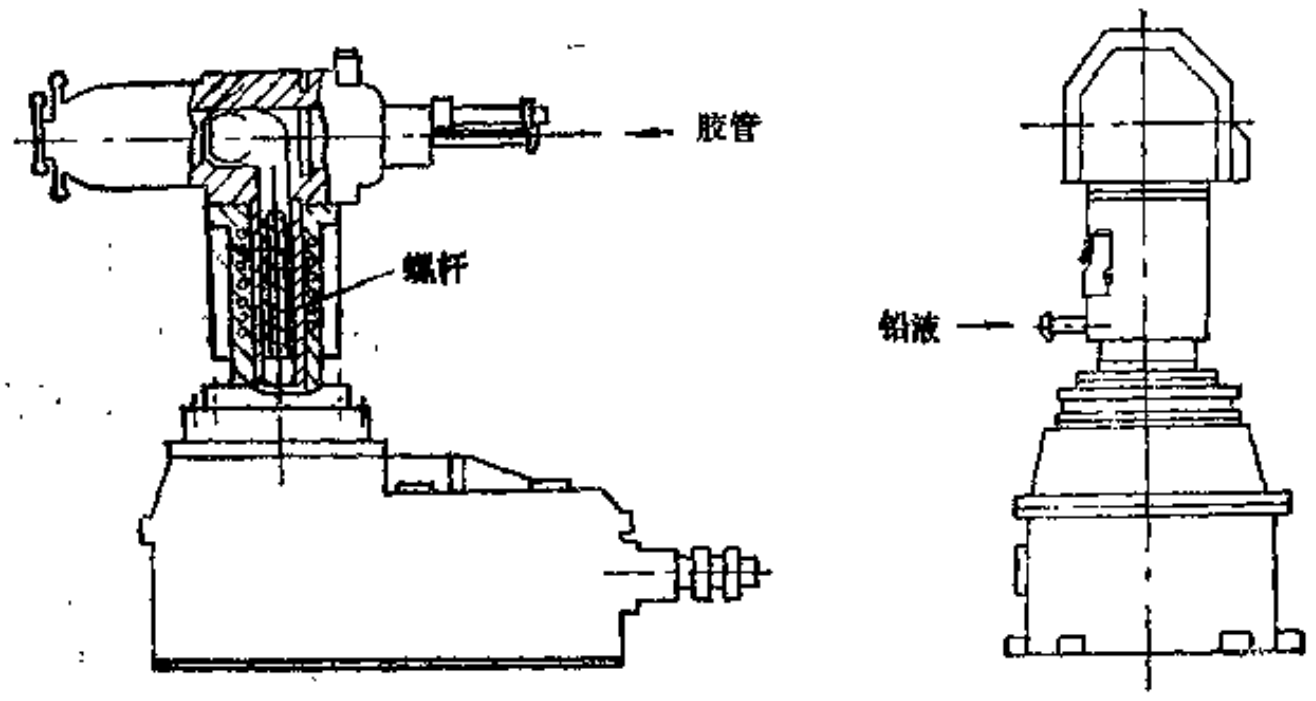


图 12-74　螺杆式压铅机

一般采用平板硫化机硫化，对一些较薄的平型胶带，也有采用鼓式硫化机连续硫化的。

平板硫化机由上、下加热平板或多层加热板、液压缸、柱塞、框架或横梁与导柱组成。胶带是在加热平板之间加热、加压进行硫化的。这种硫化方法是分段进行的。每段胶带的两端受到两次硫化。为保证该处胶带不发生过硫，所以在平板的两端要进行冷却，减低该处的硫化温度，保证每段胶带两端的硫化程度与中间部分的硫化程度接近。为使胶带在使用过程中免于过快过大的伸长，硫化前要对每段胶带进行预伸张，一般每层带每厘米宽度需伸张力157～176N，并在此拉伸力下对平带进行压紧硫化。因此在硫化机的两端设置有夹持伸张装置，或一端设置夹持伸张装置，另一端设置夹持装置。未硫化的平带单位夹持力为1.2～1.6MPa。夹持伸张装置见图12-75。胶带的硫化条件如表12-32所示。

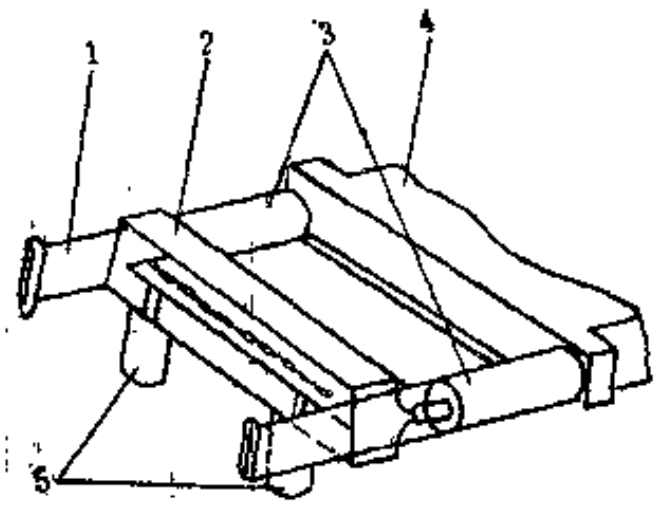


图 12-75　夹持伸张装置

1—导杆；2—夹持装置；3—伸张液压筒；4—下托板；5—夹持液压筒

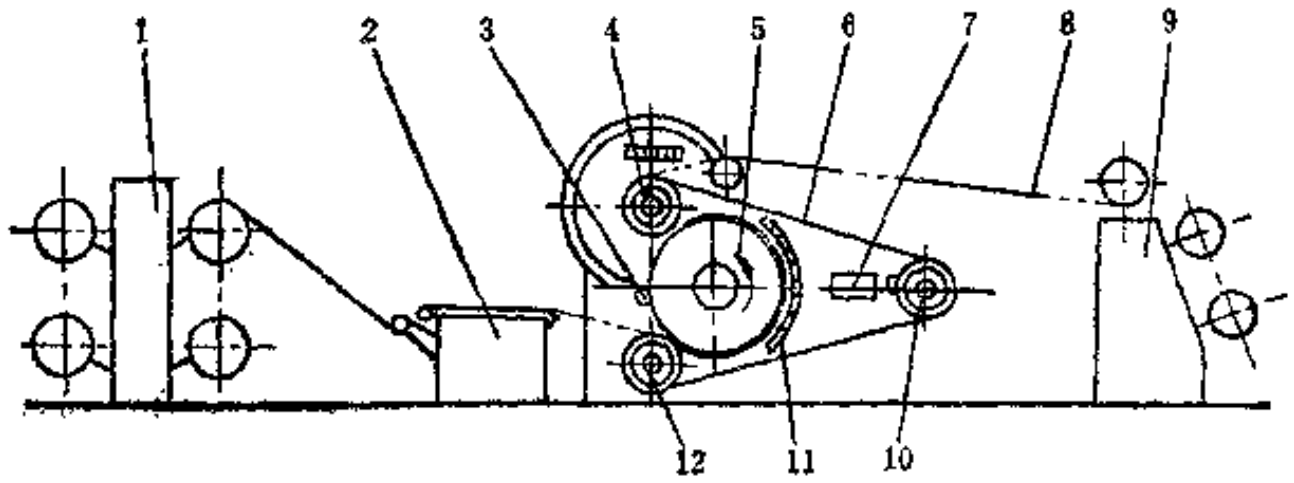


图 12-76　鼓式硫化机连续硫化流程图

1—导开架；2—预热台；3—毡辊；4—上辊；5—硫化鼓；6—加压钢带；7—液压缸；8—硫化制品；9—卷取装置；10—拉紧辊；11—电加热器；12—下辊

鼓式硫化机连续硫化胶带或胶板，其流程见图12-76。其设备特征如下：

加热鼓尺寸	ϕ1500×2350(mm)	线速度	0.167～3.5m/s
主电机功率	3.5kW	硫化弧度长	3500mm
钢带宽	2170mm	钢带压力	≥0.45MPa

采用鼓式硫化机硫化包层式传动带的工艺条件如下：

硫化蒸汽压力	0.45MPa
硫化压力	0.5～0.6MPa
硫化伸张	7%

（二）V带硫化

V带硫化方法有圆模硫化罐硫化、颚式平板硫化机硫化和V带鼓式硫化机硫化。

1．圆模硫化罐硫化

一般适于小规格V带硫化。硫化时，带坯先在预伸张机上伸张，然后将已伸张的带坯套在梯形断面模子上，多个模子串联成一圆柱并包扎上水布再放入硫化罐内用直接蒸汽硫化。蒸汽压力约为0.38MPa。

表 12-32 胶带的硫化条件

硫化条件	输送带	包层式传动带
硫化温度，℃	14"～151	140～153
硫化压力，MPa	1.5～2.5	1.0～1.5
硫化伸张，%	3～4	4～5

2．颚式平板硫化机硫化

因V带的带坯是环形的，为便于装卸带坯，故要采用颚式平板硫化机硫化。硫化V带的加热平板要有V带的梯形断面凹槽。带坯每硫化一段时，先要进行预伸张，每硫化一段后的移位，不得超越平板两端的有效位置，否则，接头处容易欠硫。这种方法的硫化温度约为148～152℃；硫化时间视不同型号的V带面定。

3．V带鼓式硫化机硫化

它具有硫化质量好、机台占地面积小、操作方便、生产能力高并能连续自动硫化等优点，能适应各种规格V带的硫化。

V带鼓式硫化机主要由硫化鼓、加压钢带、长度调节轮、电热装置、传动机构及机架等组成，参见图12-77。硫化鼓的硫化热源采用蒸汽加热，温度为150℃，鼓外采用电热，其温度为 200℃左右。硫化一般分二段控制，即在较低的温度（130℃）定型，然后升温到150℃硫化。硫化压力来源于钢丝带对硫化鼓的加压，当所用压缩空气压力为 2.3MPa 时，产品所

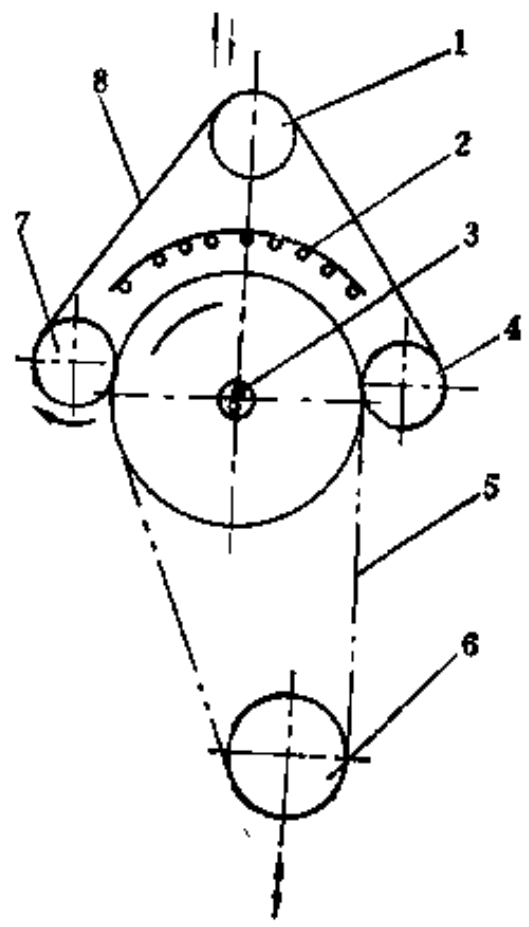


图 12-77 V带鼓式硫化机示意图

1—钢丝带张紧辊；2—电加热器；3—蒸汽进出口管；4—钢带支撑辊；5—V带；6—伸张轮；7—主动轴；8—钢带

承受的压力为0.6MPa；硫化时间同样视带的不同规格而定。

六、模型制品的硫化

用模具制造的橡胶制品统称为模型制品，简称模制品。它包括由普通混炼胶料、粉末橡胶、浇铸型橡胶，以及反应注压型胶料（RIM）制成的制品，品种繁多、应用广泛，是橡胶制品中极为重要的一个大类。模型制品的生产特点是将成型和硫化合为一体，模压过程也就是硫化过程，因此模压与硫化是不可分割的。目前，模型制品成型硫化的方法主要有平板模压、传递模压和注射模压等三种。

平板模压法最为古老，递模法约在50年代前后开始使用，而注压法自60年代起逐渐由塑料工业进入橡胶工业。当前，总的发展趋势是逐步发展注压法，但由于各自适用范围不同，三者共存并获得发展仍然是不可忽视的现实。一般来说，平板模压法的模具结构简单、经济，可供批量小、构型和尺寸公差要求不高的橡胶制品选用；而注压法适用于构型复杂、尺寸公差要求高、表面积不超过0.7m²的制品；递模法则为两者之间的过渡方法。具体说来，属于下列情况者，则必须采用平板模压法：

① 表面积大于0.7m²的大型制品；

② 嵌有不能固定的刚性嵌入件的制品；

③ 有织物衬里的制品；

④ 由各种未经预热胶料组成的制品；

⑤ 要求低温长时间硫化的制品。

本节主要介绍平板模压法，其次是递模法。

（一）胶料特性

1．性能多样性

橡胶模型制品种类繁多，因此胶料也具有多样性。胶料性能变化范围举例如表12-33所示。

表 12-33 模制品胶料性能参数变化范围

性　能	最小值	最大值	比　率	性　能	最小值	最大值	比　率
胶料重量，kg	6×10^{-7}	5.7×10^{3}	10^{10}	杨氏模数，MPa	1.3	196	151
粘度，Pa·s	1	1.2×10^{5}	1.2×10^{5}	收缩率，%	0.52	3.9	7.5
剪切速率$\dot{\gamma}$，s^{-1}	1	10^{4}	10^{4}	热扩散率，m^2/s	0.7×10^{-3}	2.3×10^{-7}	3.3
模压时间，s	30	8.6×10^{4}	2.9×10^{3}	硫化温度，℃	20	230	
模内压力，MPa	0.1	207	2.1×10^{3}				

由表12-33可见，就胶料重量而言，小型O形圈与一个护舷相比，通常远远超过10^{10}倍以上；就粘度而言，普通胶料粘度较高，而液体浇铸和RIM用胶料粘度一般却只有1Pa·s。室温硫化硅橡胶硫化时的模内压力一般为0.1MPa（1个大气压），普通胶料注压时压力可高达207MPa。因此，两者所用模具结构材料也不相同。含150份陶土的氯丁橡胶胶料在120℃下硫化时的线收缩率仅0.52%，而氟橡胶胶料热硫化时的线收缩率高达3.9%。纯丁基橡胶热扩散率为$0.7\times10^{-7}m^2/s$，而含160份炭黑的丁基橡胶胶料热扩散率为$2.3\times10^{-7}m^2/s$，两者相差3.3倍。胶料性能不同，它们的模压硫化条件也极不相同。

2．流变性能

模压胶料的流变性能与工艺性能参数的关系如图12-78所示。

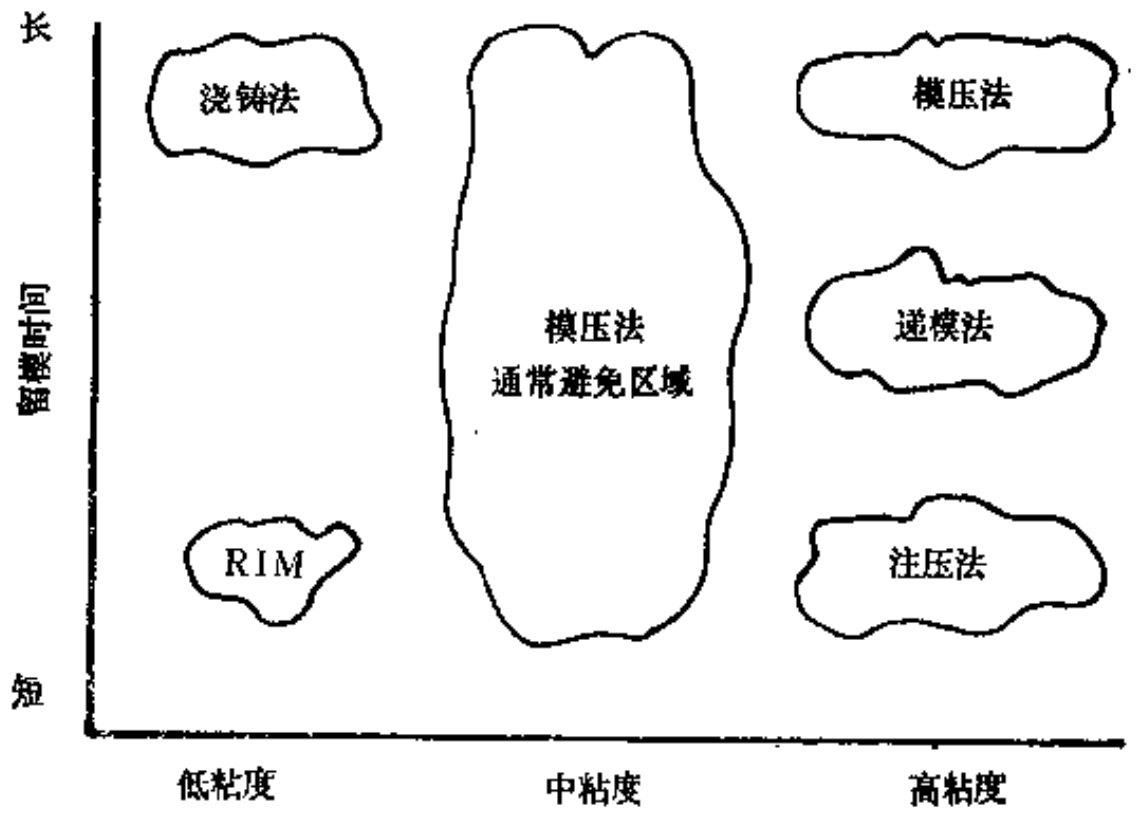


图 12-78 模压胶料的流变性能与工艺性能参数的关系

由图12-78可见，浇铸法和反应注压法（RIM)用胶料粘度较低，在模压中易于成型和减压脱气；模压法、递模法和注压法用胶料粘度较高，在高压力下成型，可挤掉空气，减少气泡；中等粘度胶料（如腻子）则一般不适用于模压。因为这类胶料难以处理，胶料中气孔难以挤出，所以应避免使用模压法成型硫化。但是模压用胶料粘度也不宜过高，否则容易产生制品缺胶等缺陷。

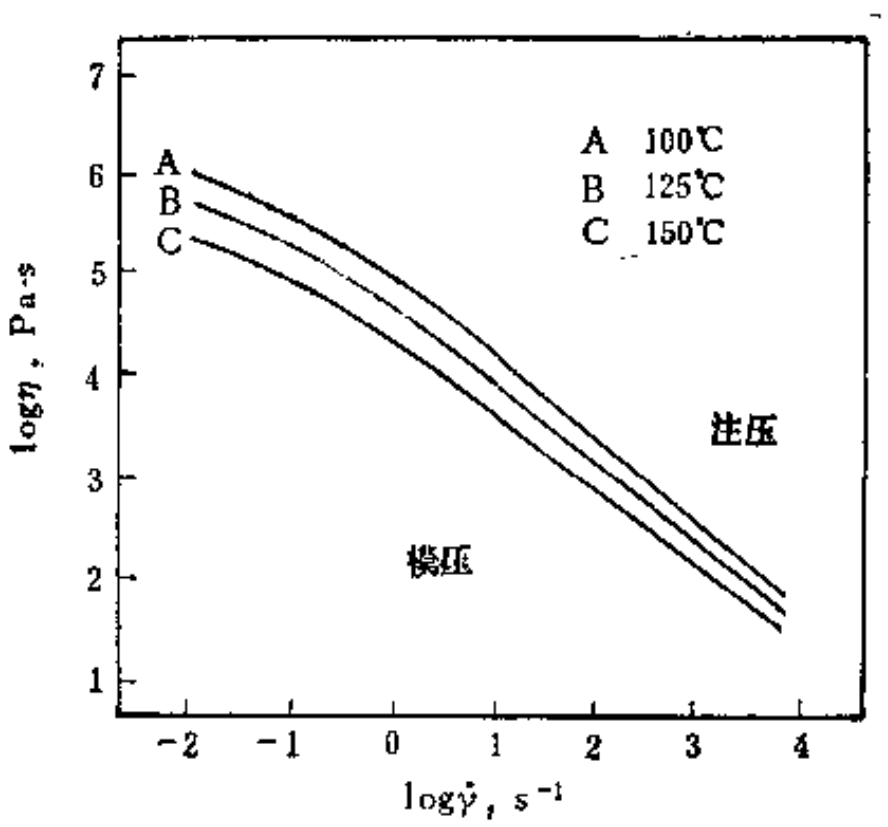


图 12-79 胶料模压过程中的流变性能

橡胶胶料属非牛顿流体，其粘度随剪切速率增大而降低。平板模压剪切速率较低，约1～10s^{-1}；注压法剪切速率较高，约10^3～10^4s^{-1}；递模法则介于两者之间。与此相应，上述三种模压胶料在模内的实际粘度（加工过程中粘度）也会相差若干倍，如图12-79所示。

3．焦烧时间

模压对胶料工艺性能的基本要求之一是必须具有适当焦烧时间，以保证胶料在交联之前能完全充满模腔，同时还应保证胶料中的填料和纤维有足够时间取向，以及橡胶大分子有足够时间松弛，否则，会引起硫化后制品变形。

4．对模具污染性

胶料中无机填料，如陶土、碳酸钙和沉淀法白炭黑会造成模具表面积垢和污染；促进剂

TMTD也有类似作用，必须在使用中加以注意。

（二）模具

模具在模制过程中占有重要地位。它的作用是保证制品获得所需的构型和尺寸。因此，模具最重要的特性之一是必须具有适当的刚度。在采用高粘度胶料模制产品时，要使用较高的模制压力，因此要求模具刚度较高。但是在采用RIM工艺时，所用模制压力约为平板模压法的十分之一，所以刚度较低的模具即可满足要求，如石膏模和环氧树脂模。模具表面状况对橡胶制品性能，特别是表面光滑度有明显影响。尽管橡胶模型制品的表面光洁度总比不上模具的表面光洁度，但是，为了获得较好的表面光洁度，必须提高金属模具的表面光洁度，最常用的方法是镀铬。这不仅有助于橡胶在模具表面上的流动，而且能提高模具的耐腐蚀性能。采用塑料模具时，利用金属镀覆层也能提高模具的耐磨性和耐蚀性。

（三）模压硫化

模压硫化过程一般包括准备、预处理、模压和后处理等四个阶段。有时只有三个阶段，而无预处理。

1．准备工艺

模压硫化的准备工艺，主要是指制备坯料或坯件，亦称半成品，方法有两种：手工法和机械法。

a．手工法　在批量较少的情况下，多用手工备料。主要使用剪刀和刀，配备药物天平、台秤等器具，将胶片剪、切成一定规格尺寸和形状的胶片或胶块，并经严格称重后，备用。为防止粘连，一般用带隔离布的料板，将胶坯整齐排放。

b．机械法　在批量较多的情况下，以采用机械法备料为宜。主要采用切胶机、冲切机等，配备必需的刀具和天平，根据模制品需要，将胶片冲、切成所需规格、形状和重量的半成品，备用；并整齐放置在料板上，以防粘连。

为了减轻劳动强度、提高半成品精度和生产效率，可采用预成型机备料。用预成型机制备半成品，还可提高制品致密性，减少气泡。常用预成型机规格如表12-34所示。

表 12-34　常用预成型机规格

装胶量 kg	生产能力 kg/h	最大直径 mm	精确度 %	用途	装胶量 kg	生产能力 kg/h	最大直径 mm	精确度 %	用途
4.5	68	76	±1.5	零件	60	680	190	±1.5	鞋底、网球、胶圈等
23	240	127	±1.5	零件	80	800	—	±1.5	鞋底、电池壳

2．预处理

模型制品的预处理，包括嵌入金属件的处理、夹布制品用胶布的浸浆与制备，以及半制品的预硫化等，它们对模制过程都很重要，特别重要的是预硫化处理。因为橡胶传热性能差，预加热可以大幅度缩短制品的硫化时间。例如，采用微波加热待硫化轮胎(30kg左右)，可使硫化时间从120分钟缩短到70分钟；用微波预热待硫化运输胶带，可以使产量至少提高30%。

预热处理对递模法和注压法来说，已经构成其操作过程中的不可少的组成部分。采用递模法时，胶料在进入模腔之前，必先在递模模槽或料筒内预热，或用开炼机热炼后填入模

槽，均属常见。平板模压法一般不用预热处理胶料。

3．模压与硫化

（1）平板模压与硫化　将一定重量胶料或已经初步压型的坯件，放入开启的模具中，在平板的压力作用下合模，并在受压状态下加热，直到达到正硫化为止。然后，卸压、取出模具，用撬刀插入模具边缝启模，取出制品（图12-80）。

在硫化过程中，由于胶料中的水分和吸湿性填料中的水分等，受热后容易产生气体、膨胀，从而导致制品产生气泡。为此，在合模加压后，宜将压力机平板卸压一次或多次，以使气体排出，避免制品中窝气、形成气泡。新型平板硫化机有安装抽气装置者，其目的也是为了排气。

在模压过程中，多余的胶料会流入溢胶槽，借以排除气体，并使胶料充满模腔，提高制品致密性。因此，一定量余胶是必需的。但余胶过多，则会影响产品尺寸，并可能流入模具的定位销孔，影响启模（图12-80）。对于一模多孔产品，为了便于在硫化后取出，有时采用增加溢胶厚度的设计，可以整片脱模，然后整版冲切毛边。

在模压硫化过程中．必须严格、正确掌握硫化温度、时间和压力，并随时注意硫化过程中温度等参数的变化。在温度变化——升高或降低时，应作相应处理。否则，会发生过硫或

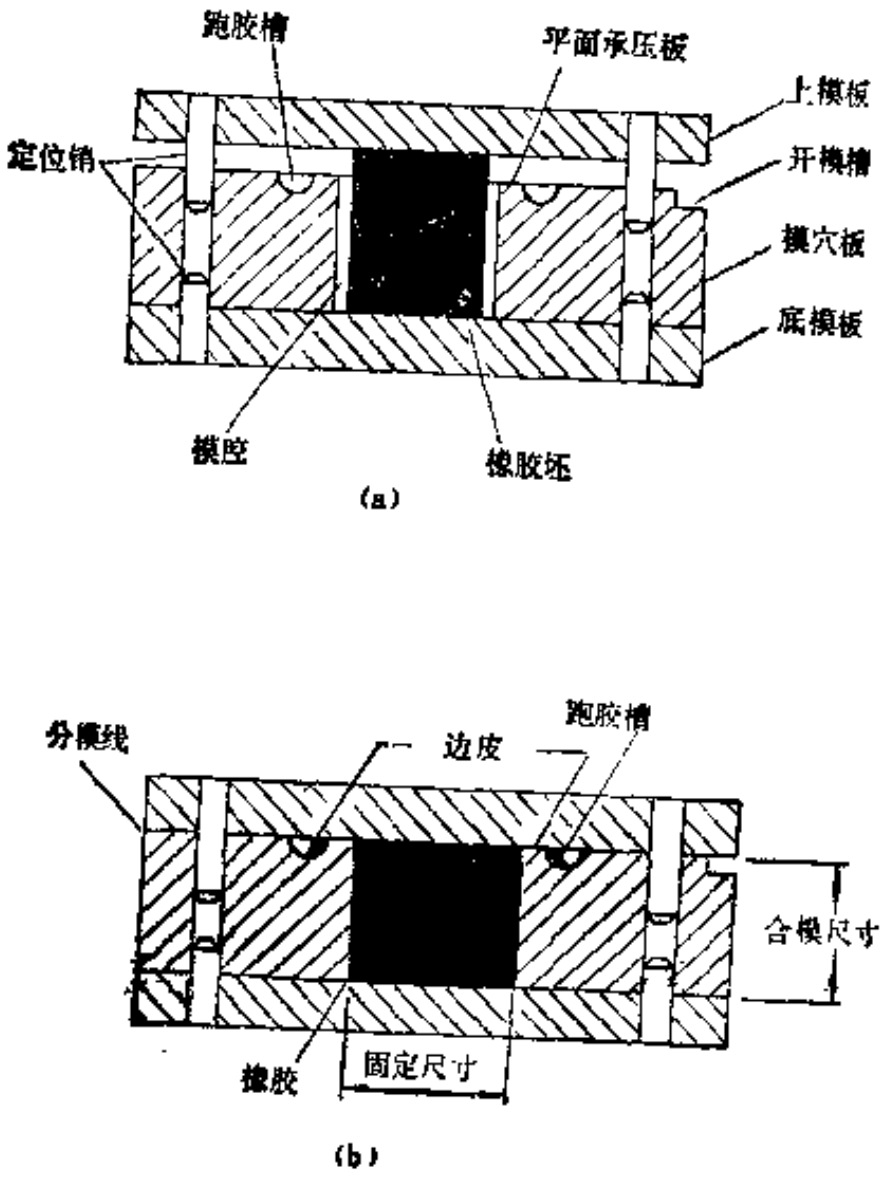


图 12-80　平板模压示意

（a）合模加压前；（b）合模加压后

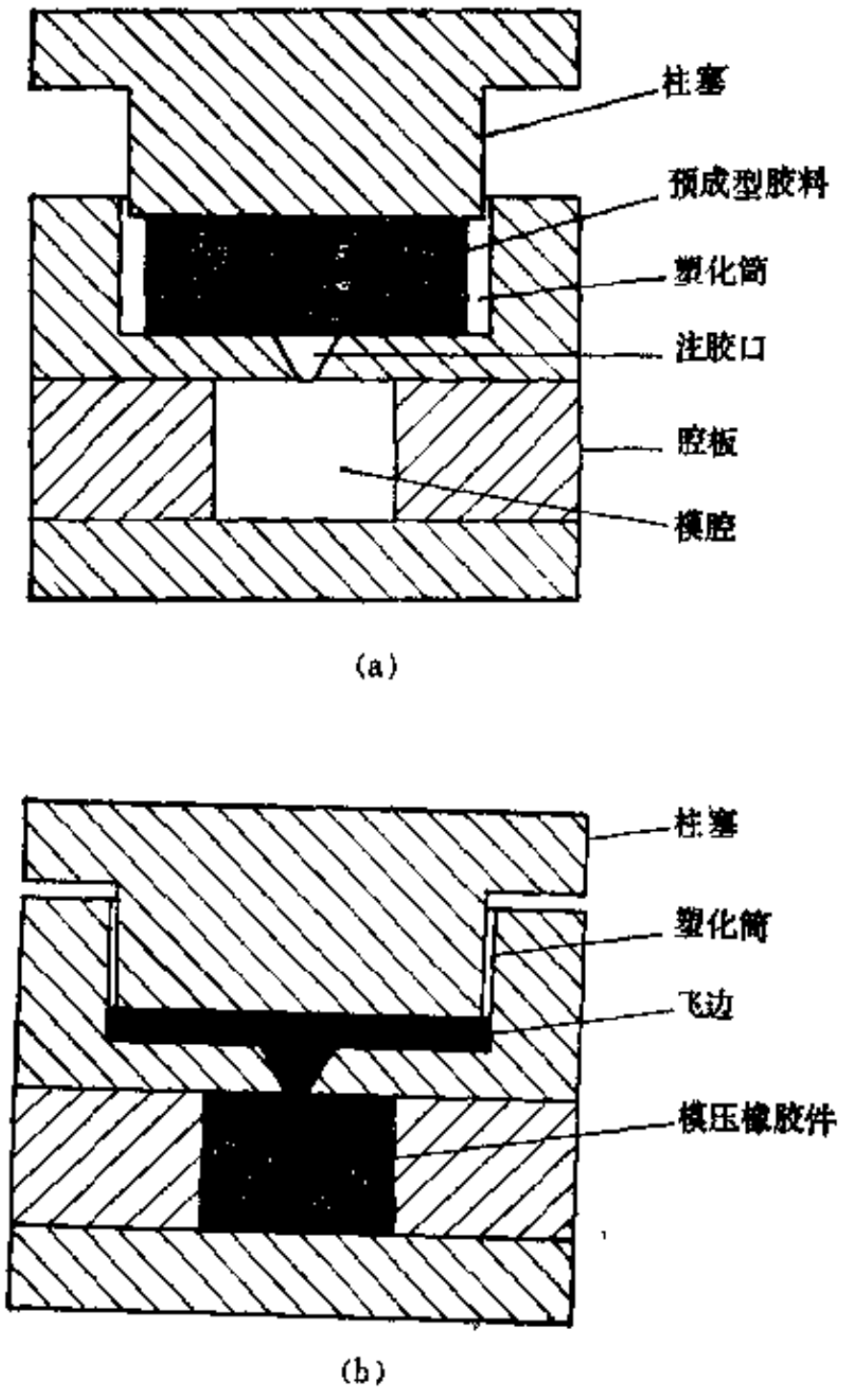


图 12-81　传递模压示意

（a）合模加压前；（b）合模加压后

欠硫。采用微电脑控制模压硫化系统时，可以自动记录和控制硫化全过程，以保障制品达到正硫化程度。

（2）传递模压与硫化　是在平板模压基础上发展起来的一种模压硫化方法。传递模压时，将一定量的、已热炼胶料填入传递模注胶槽，或将未预热胶料填入注胶槽（又称塑化筒）进行加热（见图12-81，a）。然后，利用平板加压，通过传递模柱塞使胶料在足够高的压力下，经过注胶口流入模腔内（见图12-81，b）。最后在压力下进行硫化。

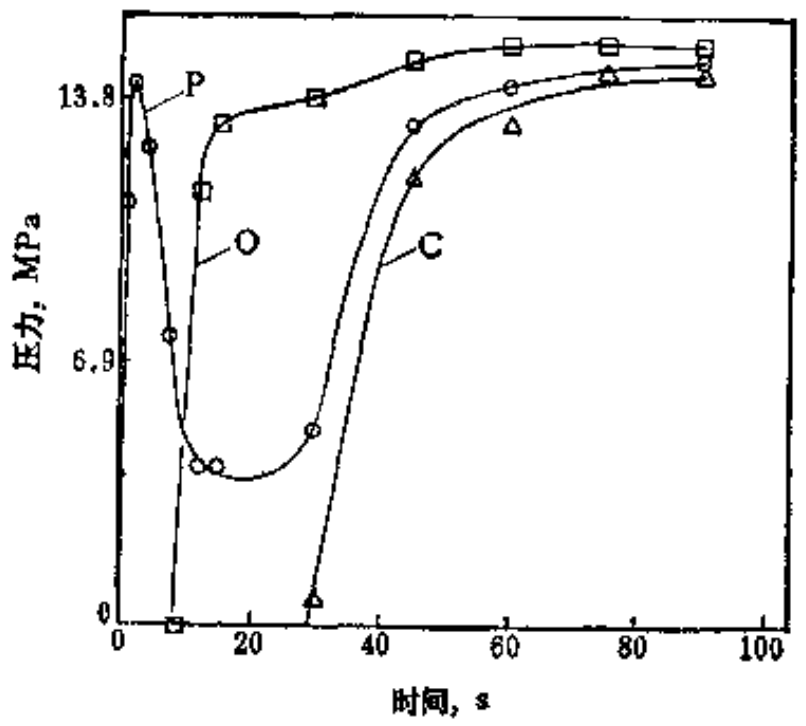


图 12-82　柱塞（P）、外围模腔（O）和中心模腔（C）处压力与模压时间的关系

传递模的设计，应注意注胶槽（塑化筒）与柱塞之间间隙要小，不使胶料流入，但又要有适当间隙，以防咬死，一般间隙为0.12mm。注口断面为圆形，并在纵向呈一定锥度。因此，当移去注胶坯料时，注胶料即在此断裂。

采用多孔模具时，传递模压操作过程与上述相同，但胶料经多个注胶口进入模腔时的受力情况则较为复杂，如图12-82所示。

由图12-82可见，在合模后开始压模时，柱塞表面出现压力升高峰值，然后随胶料进入注胶口，压力逐渐下降；大约8秒后外围模腔(O)处被胶料充满，压力升高；接着模腔中心处(C)压力开始升高，约需29秒；最后约在60秒后，三处压力均趋向平衡。

硫化条件的掌握与上述相同。硫化后，制品可以手工取出，也可以用机械方法自动取出。

4。后处理

模型制品硫化出模后往往需要进行后处理，主要包括修边、打孔和表面改性等。它们对产品质量有重要影响。

模制品的修边分有的修边和无的修边。前者有手工法和机械法，后者有冷冻修边法。一般制品用液态二氧化碳作致冷剂，耐低温硅橡胶则用液氮作致冷剂。

有些橡胶制品，如胶辊硫化后需进行机械加工。其模制尺寸往往比设计尺寸为大，经磨削后才能达到所需标准。婴儿奶嘴等橡胶制品在模压后，可采用激光技术打上小孔，等等。

七、连续硫化

橡胶制品，特别是压出制品，如大量生产的密封条、纯胶胶管、电线、电缆等都宜采用连续硫化，以实现生产连续化、自动化并提高生产效率。

连续硫化是近20多年发展起来的新工艺。大约自1960年起，陆续出现了盐浴硫化、流体化床硫化、热空气硫化和红外线等硫化方法。1968年起出现高频预热，后来则发展为微波硫化。辐照硫化虽然研究较早，但是实用较晚。低能静电加速器（电子束）连续硫化，自1960年以来才问世。目前，这些新的硫化方法正在获得越来越广泛的应用。

（一）液体连续硫化

液体连续硫化又称盐浴硫化，即将压出的半成品在储有高温液体介质的槽池中加热硫化。液体连续硫化联动装置通常由冷喂料排气式压出机和硫化机等组成。液体连续硫化常用的加热介质为低熔点共熔盐。

1．设备

主要设备为连续硫化机。该硫化机按长度分类通常有两种规格：9m型和12m型。硫化机的主要组成部分包括液体硫化槽、浸没于槽中的输送带、电热系统、机座、机外壳、抽风系统、洗涤系统和控制台等，硫化机的侧壁设有活页式玻璃小窗。

液体硫化槽是一个长而不太深，要求耐加热介质腐蚀的长管或长槽。槽中有一条运输半成品的输送带。一些相对密度较小的胶料，在硫化槽中易浮出液面。浮出部分不易受热，故要施加一定压力，以使半成品全部浸入介质之中。输送带应可变速调节，以适应不同压出速度的需要。整个槽底分布管式电加热器。槽的外罩有隔热套，用以防止热量损失。

为了收集硫化过程中的胶料挥发物气溶胶，可安装气溶胶收集器（见图12-83）。散热片为圆形，由传热性良好的金属（紫铜）制成，通入内部钻孔的隔板中，隔板小孔彼此错开，在隔板之间有黄铜筛。硫化时，须净化的空气由导管引入，中间经过隔板中的小孔，然后引出。应用该装置可冷却气流，凝结蒸汽和搜集气溶胶等。净化效率大于90%。

2．工艺

众所周知，液体连续硫化在常压下进行，硫化时制品易产生气泡。因此，宜采用冷喂料排气压出机，并应采用适当配方的胶料，以减少排除气泡。

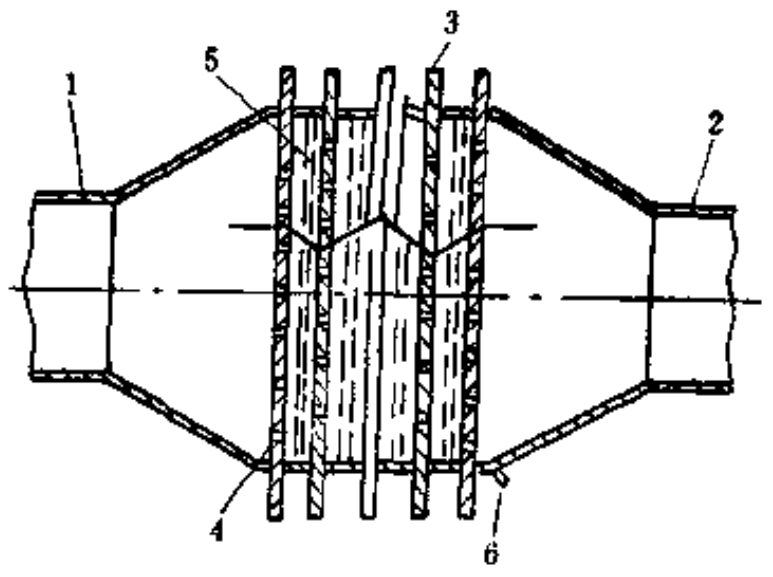


图 12-83 从排放气体中收集油气溶胶的装置

1,2—被净化气体的进出管；3—导热金属板（紫铜）；4—通气小孔；5—黄铜筛；6—冷凝物排放管

（1）压出工艺 压出工艺对半成品的窝气有很大影响。即使压出机具有排气系统，也还必须采用适当的压出工艺。从胶料中除去挥发物的主要因素有：排气段的真空度、胶料加工温度、进入排气段前胶料的粉碎程度，胶料分割表面保持的时间和在排气段的加工时间，以及胶料的组成、胶料粘度和其它工艺性能等。

喂料是压出的首道工序，在整个压出过程中很重要。为了保证半成品生产稳定，应使胶料温度和粘度保持恒定，因此宜采用冷喂料方法。喂入进料口的胶料量应低于压出机喂料段的进料能力，以防止进料斗中形成高峰流或形成胶料堆积块而降低实际进料能力。一般来说采用喂料机，可保证投料的稳定和准确。

压出过程中各工作段的温度应合理选择和严格控制。对于不同胶料应选择不同的最佳温度条件。一般来说，对于门尼粘度高于50或含有吸湿剂的胶料，因其较少产生气泡，可采用普通压出条件。其温度条件举例如下：

螺杆压出区段	温度，℃	螺杆压出区段	温度，℃
螺杆	20～30	排气段	60～100
喂料段	20～40	致密及压出段	40～60
加热及塑化段	40～60	机头	40～60

如果胶料在加入吸湿剂后仍然容易产生气泡，则必须强化胶料在压出机中的加工条件，即必须选择适宜的条件，以便在排气段除去挥发物，经过加热及塑化段加工后的胶料，其温

度应为110～115℃；胶料的粘度最好也能到最低值。在压出机中，为了改善排气效果，还必须选定剥离胶料表面的元件的适宜规程，调节进入排气段的胶料的厚度。被翻动的胶层厚度范围为0.2～2mm，实际上以0.6～1mm为宜。

对于易产生气泡的胶料，则宜采用强化压出条件，其温度条件举例如下：

螺杆压出机区段	温度，℃	螺杆压出机区段	温度，℃
螺杆	20～80	排气段	100～140
喂料段	20～40	致密及压出段	20～60
加热及塑化段	60～120	机头	20～60

使用强化加工条件会强化用真空螺杆压出机加工胶料的过程。送入排气段的被加工胶料的温度可达110～140℃，加工时间为1～2分钟。因此，在下段加工时要用强制冷却，使胶温降至70～90℃。从而防止胶料早期硫化，保证压出半成品的必需挺性。

泡沫制品胶料的压出工艺与实心制品的略有不同。在真空螺杆压出机中加工泡沫制品时，也要排气，使产生的制品具有高度规整的泡沫结构。由此生产的泡沫制品具有稳定的性能及良好的物理机械性能。泡沫制品加工的特点是，它们在60～80℃生产，真空度不高，一般为(80～8kPa)。在生产中空橡胶制品时，还以49～294.2Pa的余压往半成品内层中输入压缩氮气或空气。泡沫制品胶料在真空螺杆压出机中的压出规程如下：

螺杆压出机区段	温度，℃	螺杆压出机区段	温度，℃
机头	20～40	排气段	60～80
喂料段	30～50	致密及压出段	40～60
加热及塑化段	40～80	机头	40～60

真空度对胶料在排气段加工温度有着显著影响。随着真空度提高，各种橡胶压出排气段所需温度都随之降低。但是，随着胶种不同，排气段所需温度也不同。如图12-84所示。

据此，进一步研究，可大致确定不同橡胶胶料压出时的一般温度规范（见图12-85）。

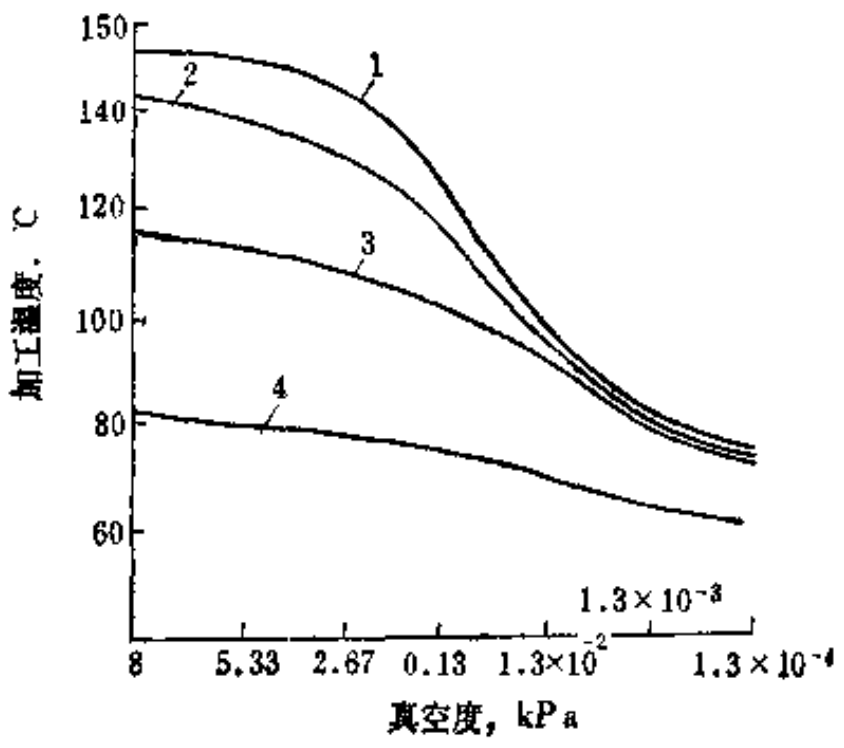


图 12-84 真空度对在排气段胶料加工的温度条件的影响

1—乙丙橡胶；2—丁基橡胶；3—氯丁橡胶、丁苯橡胶；4—聚异戊二烯，聚丁二烯及丁腈橡胶

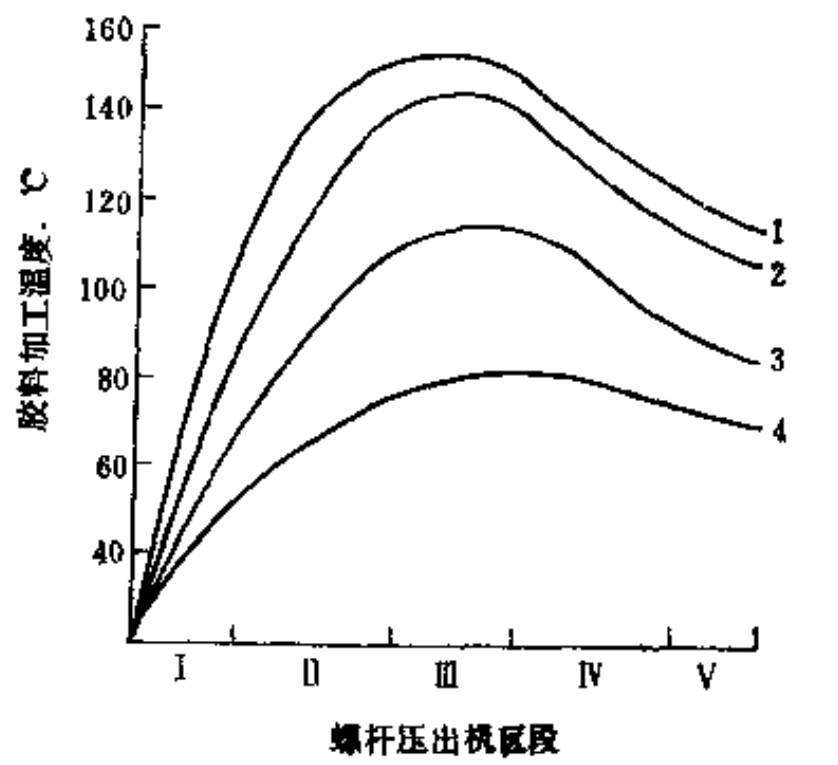


图 12-85 真空螺杆压出机加工胶料的温度规范（保证硫化胶致密性时）

1—三元乙丙橡胶；2—丁基橡胶；3—氯丁橡胶、丁苯橡胶；4—聚异戊二烯、聚丁二烯、丁腈橡胶

螺杆压出机区段：Ⅰ—喂料段；Ⅱ—加热及塑化段；Ⅲ—排气段；Ⅳ—致密及压出段；Ⅴ—机头

由图12-85可知，聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶胶料在大多数情况下对温度要求不太苛刻，一般加工温度不超过80～100℃；丁苯橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶及丁基橡胶必须在高于105～110℃的温度下加工（在Ⅱ及Ⅲ段）。用含有大于5份的再生胶或大量活性炭黑ПT-100的胶料生产实心制品时，单靠排气的作用是很困难的，需用专门的分割配件或吸收剂，不仅吸湿，还能吸收挥发物。

（2）硫化工艺　连续硫化温度随胶种而异，即随橡胶的耐高温性能而异。当然也应按胶料配方组分来确定。泡沫橡胶制品的硫化温度一般比实心制品为低（见表12-35）。

表 12-35　各种不同弹性体胶料的硫化条件

弹性体类型	硫化温度，℃		弹性体类型	硫化温度，℃	
	实心制品	泡沫制品		实心制品	泡沫制品
聚异戊二烯	200～220	170～210	丁基橡胶	220～260	190～240
聚丁二烯、氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶	210～240	170～230	硅橡胶	280～300	210～260

硫化机按温度独立地分为三段，第一段的温度最低，其后二段的温度每段比其前者相应高出10～15℃。

在熔融硝酸盐-亚硝酸盐中制品硫化可假定分为许多彼此过渡的过程，即压出物急剧加热至硫化温度的过程；压出物连续定型并靠拉伸使其尺寸规整；制品的高温硫化及用热水洗去残留盐类及冷却的过程；最后是成品在冷水中重复洗涤及冷却的过程。

在常压下硫化时，制品可能产生的气泡数量和体积随着硫化温度的增高而增加。这与胶料中气体和挥发物内压增高有关。但是，当胶料中排气效率达到一定水平后，硫化温度即使在160～260℃范围内波动，也不会明显影响制品的致密性。

温度对连续硫化的泡沫制品的质量有很大影响。如果温度偏离正硫化温度3～5℃，制品质量就会明显变差。

3．配方原则

（1）实心制品　为适应盐浴硫化需要，对实心和中空制品胶料配方的要求可归纳如下。

a．橡胶　用于连续硫化的橡胶，在高温作用下性质不应发生变化。因为这类胶料在压出和硫化过程中应有足够的热稳定性。其胶料在300℃时不应与硫化介质起反应。为使加工性能稳定，机械加工中可塑性变化应较小。适用的橡胶有：氯丁橡胶、三元乙丙橡胶、硅橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶等。

所有再生胶，包括热机械法制得的再生胶应限制使用，其用量不应大于5份。因为再生胶中含有易挥发软化剂和橡胶降解的挥发物。

b．配合剂　配合剂在300℃时不应与硫化介质起反应。在压出中易分解出气体以及彼此反应放出液体或气体的配合剂用量尽量少些。硫化体系一般使用高活性硫化促进剂。因为胶料虽然经排气压出而消除了大部分窝藏的空气，但残存在胶料中的水分、空气会使胶料在硫化过程中产生气泡，因此在配方设计中应取快速硫化。为此对于氯丁橡胶宜使用硫脲促进剂或其衍生物与氧化锌并用；对于乙丙橡胶则使用过氧化物硫化，三元乙丙橡胶可用次磺酰

胺、秋兰姆、促进剂M、二甲基二硫代氨基甲酸锌，这些促进剂同样可用于硫化丁腈橡胶、聚异戊二烯橡胶和丁苯橡胶胶料。

炭黑宜选用能增加胶料粘度的半补强炉黑或快压出炉黑，忌用热裂法炉黑。低分于软化剂在高温时会大量挥发，所以不宜使用。收湿强的ЛТ-100炭黑不宜采用。

吸湿剂一般使用氧化钙，其用量 3～5 份，最多不超过10份以下。

使用含有大量再生胶或挥发物的氯丁胶料时，最好在配方中加入挥发物吸附剂（沸石、CaX、NaA、NaX、天然沸石等），或采用有效的真空排气。

c．胶料的工艺性能　连续常压硫化的胶料，应具有良好的的工艺性能。首先应具有足够挺性，以保证半成品，特别是具有复杂断面和中空断面者，在压出和硫化中不发生塌陷及破裂。其二，胶料粘度在大多数情况下不宜低于门尼45，因为粘度大于65的胶料有助于气泡的减少，而且其粘度值的偏差不应大于0.5个门尼单位。因为门尼粘度太低的胶料在常压硫化时易起泡；同批胶料粘度偏差小，有利于制品尺寸稳定。其三，胶料硫化诱导期在 120℃下应不少于 5 分钟。同时要求制品在短时间内达到指定的硫化程度。

胶料不宜长时间停放，防止空气中的水分进入胶料。如果工艺上需要停放时，则不宜采用单一的氯丁橡胶或丁苯橡胶。

（2）海绵制品　盐溶硫化对实心制品胶料配方的一般要求原则上同样适用于海绵胶料，但是在胶种和配合剂选择方面有一定特点。

a．橡胶　橡胶对发泡剂分解时放出的气体的溶解能力及透过胶料能力对所形成的泡沫结构有很大影响，而胶料的透气性又与橡胶结构、类型以及硫化胶结构有关。橡胶吸附能力越强，对发泡气体透过率越低，而越易形成泡沫结构。因此，制造闭孔橡胶海绵制品，宜用透气性小的橡胶，如丁基橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶及硅橡胶等。制造开孔橡胶海绵制品，宜用透气好的非极性橡胶，如顺丁橡胶、丁苯橡胶等。

b．配合剂　关键是选择发泡剂。它应在硫化温度下（而不是压出时）平稳地、逐步地热分解，分解气体量应接近理论数值；分解时最好放出氮气；发泡剂及其分解物应无毒，无不愉快气味；能均匀溶于胶料中而不与其它配合剂作用；不应影响产品物理机械性能，不加速老化；不能溶于硫化介质之中，无火灾和爆炸危险。特别注意发泡速度应当与胶料硫化速度一致。常压高温硫化者，可选用分解温度高的(170～200℃)发泡剂。选择硫化剂及促进剂时应考虑它们与发泡剂的作用。例如二苯胍、促进剂M和硫黄会加速发泡剂ЧХ3-5的分解；氧化锌会加速发泡剂ЧХ3-21的分解，但会减缓ЧХ3-5的分解。促进剂M与发泡剂ЧХ3-21反应生成促进剂DM。发泡剂ЧХ3-21会加快对丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化。苯磺酰肼类发泡剂会加速乙丙橡胶硫化。

制造氯丁橡胶海绵制品时，常用氧化锌及氧化镁，硫脲及其衍生物等。三元乙丙橡胶海绵制品则常用硫黄、促进剂M、促进剂DM及甲基二硫化氨基甲酸锌等。

海绵胶料中增塑剂用量比实心制品多。挥发性应低。

为了排除水分对发泡结构的影响，生成不规则气孔，常用吸湿剂、氧化钙 3～5 份。当然，采用真空压出机亦可排除水分。

c．胶料的工艺性能　胶料应具有足够可塑性，以保证发泡均匀；另一方面又要求胶料有较好的挺性，以便半制品压出后，硫化前及硫化初期能保持一定的形状。

（二）流体化床硫化

硫体化床，又称沸腾床，它的构造原理与液体硫化槽类似，但床内所贮藏的不是液体，

而是由固体和气体构成的悬浮系统。在操作过程中，热气体自下而上流经由无数固体粒子构成的粒层，使粒层翻腾，整个系统呈现“沸腾”而构成“流体化床”。整个系统为固体粒子分散在气体中的悬浮体，具有液体的各种特征：流体床的形状取决于容器的形状，无论加入或抽出物体时，其平面始终保持不变；流动阻力小，与液体相近，因而成品较易通过流体床；流体床热导率很高，比空气大50倍，传热均匀，整个床的温差不大于2～3℃；床内各处的压力与所在的深度成正比。

流体化床的技术条件如下。

① 流体化床的粒层密度为1.5g/ml。此密度值既能有效地托起制品，又无压扁制品的可能。具有此条件的材料有玻璃珠、黄沙等。

② 流体化床的静压力与床深度成正比，如当床深为6m时，床层的压强达76kPa，因此采用立式流体化床可获得一定压力。一般填装厚度为15～20cm。

③ 流体化床的最宜流速为每分钟1.5～4.6m^3/m^2。

④ 粒层的粒子要选用直径为0.1～0.2mm的球形粒子。粒径过小会增大对制品的移动阻力，粒径过大则所需的气流速度大，不符合使用条件。沸腾床使用的气体有空气、蒸汽。前者适用于氯丁橡胶，后者适用于天然橡胶。

流体化床硫化除具有液体硫化的特点外，还具有其它若干优点，如热传递能力高；受热均匀；比液体介质温度极限和化学惰性高；操作安全；不沾污成品和简化清洁工序等。因此，流体化床硫化被广泛应用于无芯制品的连续硫化，如海绵条、门窗条、胶绳、胶条及异形压出制品，还有电线、电缆、纯胶管、薄膜制品等。流化床硫化除了硫化迅速、连续生产外，还能适应硫化多种橡胶胶料如天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶及硅橡胶等，但设备造价高、不适宜于大截面制品的硫化和难以保持各部分压力的均匀。

流体床除用于硫化橡胶制品外，还可用于金属、织物、坯料、模型的预热及原料的干燥等。

1．流体床设备

流体床常有卧式、立式和加压流体床等三种。

（1）卧式流体床　床身由钢板制成，在距床底约7.5～10cm的位置上安设有一隔离板，隔离板由钢板或不锈钢网制成，也可用厚度约为2.5mm的瓷砖砌成，板面布满无数的小孔，作为进气通道。玻璃粒铺满孔板上的整个空间。在隔板下面设有进气管，以便通入气体。在隔板的上面设置有加热器，用来加热流体床。压出机的机头靠近流体床，压出的半成品以水平方向立即进入床内，以免变形。在成品的硫化出口端设有牵引装置和卷取装置。卧式流化床在常压下硫化，对胶料的要求与液体硫化槽硫化相同。卧式流体床装置示意图见图12-86。

通风系统由排气罩或通风罩水管道等组成，在金属槽上方，用于排除硫化作业过程中所产生的烟雾，可以给操作人员提供一个清洁安全的工作环境。

牵引装置用于按预定速度把压出件牵拉通过流化床。重要的是应保持牵拉速度恒定不变，以确保压型产品具有均匀的断面。

玻璃微珠清除系统接在牵拉装置之后，装备玻璃微珠清除系统，用以清除硫化制品表面的玻璃微珠。这些玻璃微珠是在胶料起硫前所经历的软化阶段粘附到制品表面上去的。

可以使用多种方法消除玻璃微珠，常用的有：

① 转动刷　它对着压出方向转动，把玻璃微珠从表面刷去；

② 气流刮刀　用以吹去压出制品表面的玻璃微珠。

从压出制品表面清除下来的玻璃微珠由人工倾卸入金属槽或者用气动运输系统自动送回金属槽，回收入流化床。

在清除系统后应接冷却系统，用以把压出制品冷却到容易操作的温度；同时也用以防止产生烟雾，污染环境。或者把压出制品浸没于水中，或者喷淋细小雾进行冷却。

流水线的终端为整理装置，如盘绕装置、自动定长切割装置等。用以按照技术规范要求进行必要的整理，得到最终成品。

流化床作业温度和运行速度根据多种因素来确定，如槽的长度、压出坯件断面形状和胶料硫化速度等。通常作业温度为250℃，运行速度在12.19～24.32m/min之间调节。

（2）立式流化床　它是利用容器中的静态压力与深度成正比的原理，对由底部进入的未硫化压出制品进行压力硫化的，可避免制品发泡，其结构见图12-87。使用立体床时，先将贮槽中的玻璃珠加热后，借空气压力流经铁管，以流态进入床身，此时环内各气门进行充气，构成流体层，与此同时，压出的半成品自床底由下至上流经床体加热硫化。硫化结束后，打开阀门将玻璃珠回收到贮槽中。

（3）加压流化床　其原理与普通的流化床相似。它是一个封闭系统，蒸汽从流体床的顶部排出，后回流至底部，温度为230℃，压力为0.41MPa。在制品进出口处有密封装置。出口处的密封装置将胶管表面上的微玻璃珠清除掉，使之保持在流化床中。其具体结构可参看图12-88和12-89。

2. 胶料配合

使用适当的胶料，是保持连续硫化作业成功的重要因素之一。

流化床硫化法是一种低压硫化法。因此，胶料中的水分和内包空气能自由地膨胀，而造成实芯压出胶条中产生气孔及孔洞，在多孔胶条的断面会出现微孔结构不匀和大孔等缺陷。

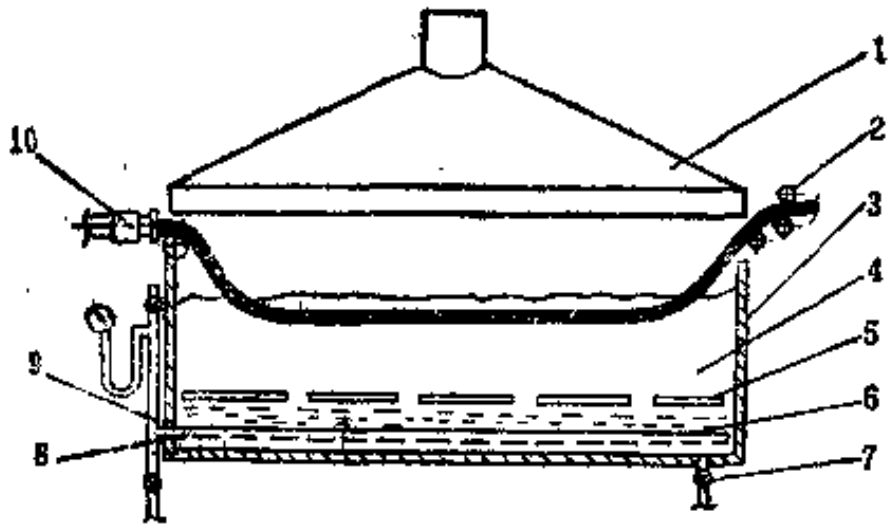


图 12-86　卧式流化床床身结构示意图

1—通风罩；2—牵引装置；3—床体；4—玻璃珠粒层；5—电热器；6—隔离板；7—旋塞；8—进气管；9—T形三角阀；10—压出机头

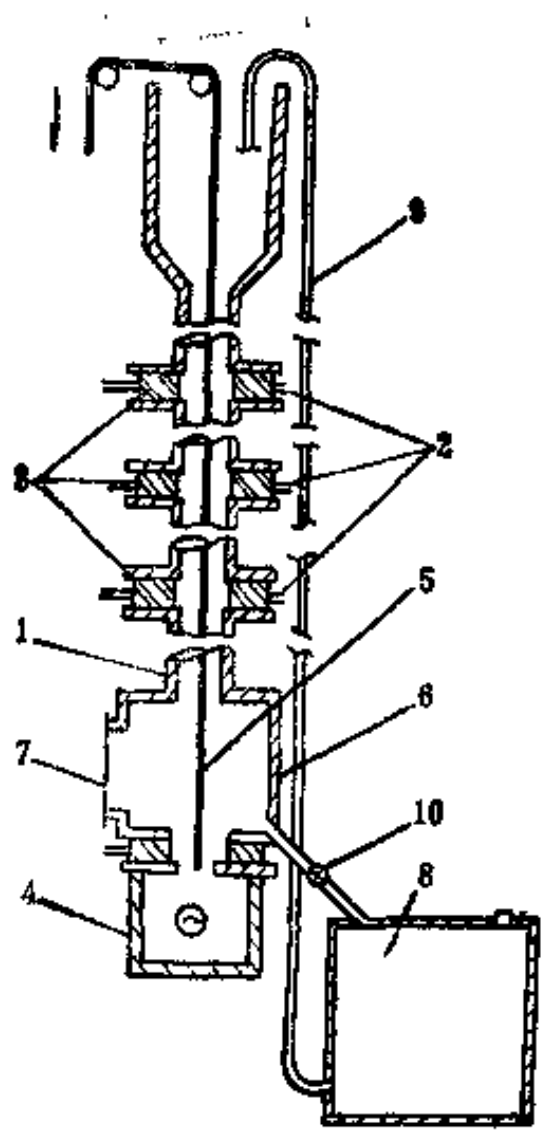


图 12-87　立式流化硫化床

1—床身；2—环；3—环形瓷砖；4—压出机；5—压出的胶管；6—箱柜；7—孔径，8—玻璃珠贮槽；9—导管；10—阀门

为此，应严格控制胶料的粘度。胶料粘度宜保持在尽可能高的水平上。同时胶料应有较好的焦烧性能。海绵胶料也应有良好的焦烧性能，还应能按规定限度膨胀发泡。通常使用干燥剂

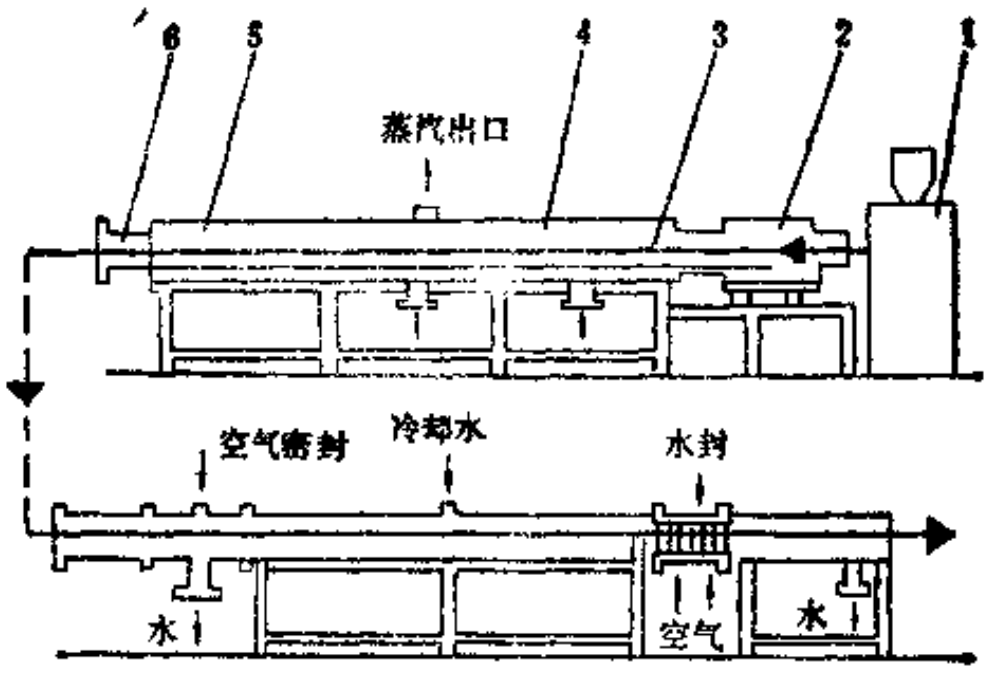


图 12-88 加压流化床流程示意图

1—挤出机；2—伸缩装置；3—挤出的半成品；4—玻璃珠；5—蒸汽管；6—玻璃珠清除装置

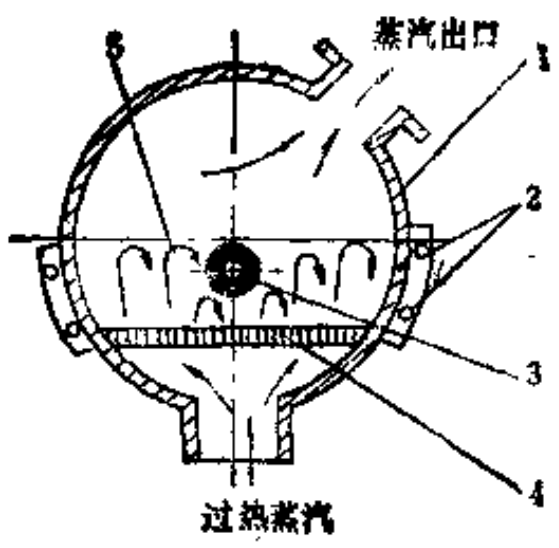


图 12-89 加压流化床断面图

1—绝热钢管；2—电热元件；3—压出制品；4—细钢丝筛；5—玻璃珠粒流

氧化钙来控制胶料中的水分。

海绵胶料应特别注意平衡其起硫时间与发孔时间之间的关系。如果起硫过快，则其料面就不会膨胀，而造成密度高、尺寸小；如果起硫过慢，则形成适当的能包容气体的表皮层之前就开始发孔，从而导致表皮外观不良，吸水率过高，并且不能充分保持产品的断面形状和尺寸。设计得当较为理想的海绵胶料，由于促进剂和发泡剂选用得当，能形成足以包容气体的良好表皮层，而且发泡剂分解快，起硫和完成硫化的过程迅速，所以产品能获得良好的断面形状和轮廓线条，物理性能优良、废品率低。

3．硫化操作和缺陷

流体化床是一种低压硫化系统，在该系统内，胶料在常压下硫化和膨胀。压出胶条用最小的拉力通过流化床，因此，畸变率较小。在玻璃微珠的沸腾作用下，压出胶条部分地浸没于玻璃微珠中，并不断受到热玻璃微珠的喷射，使之达到良好的硫化状态。

如果需要保持产品的外形和轮廓尺寸的话，那么严格控制硫化温度、流态化程度以及胶条横贯硫化槽的速度等是至关重要的。

如果温度和运行速度控制不当，则产品会有如下缺陷：

① 欠硫，物理性能低劣；

② 畸变，外廓线条不清晰；

③ 外观差劣；

④ 压出胶条，断面微孔密度不均匀；

⑤ 废品多。

流态化不均匀会引起下列缺陷。

a． 流态化程度不足

① 由于压出胶条不能浸没在热玻璃微珠中以及不能不断受到新鲜的热玻璃珠喷射，所以硫化程度不足；

② 由于流态化程度太低，导致压出胶条在玻璃微珠群上拖曳而过，以致在压出胶条上留下拖曳印痕。

b．流态化程度太高

① 压出胶条从塑性态过渡到硫化态的过程中由于玻璃微珠素流作用的冲击而畸变；

② 由于通过玻璃微珠的空气流速过高，会对微珠产生冷却作用，于是热量进入通风或抽气系统而损耗，造成不能保持恒定的硫化温度。

由上可见，为克服上述缺陷，必须控制好适当的温度和运行速度，并使流态化程度保持均匀。

（三）微波预热及连续硫化

微波通常是指频率在300～300000MHz之间的电磁波，由于其波长比通常的无线电波 更为微小，故称“微波”。由于它能穿透象橡胶那样导电性能差的材料，并导致其 内部 生热，因而被用于预热和硫化橡胶制品。目前橡胶工业中主要应用的微波频率 分 别 为 915MHz 和 2450MHz两种。为简便起见，前者概称为900MHz。

微波加热的最大特点是热从被加热物体内部产生，从而克服了通常采用的加热介质热传导所造成的表而与内部之间的温差，有利于提高橡胶制品的硫化质量，并可大大缩短硫化时间（比传统方法快两个数量级）。特别是对厚壁制品的硫化，如载重车胎和大型越野轮 胎 经微波预热后，能减少三分之一以上的硫化时间。对压出制品进行连续硫化，若硫化前经过微波预热，可大大缩短硫化床的长度。目前微波加热已在轮胎、模压制品、注压制品、压出制品和胶带等制品的硫化中应用。对含填充剂极性橡胶大型压出制品的硫化尤为经济。

微波硫化与传统的连续硫化相比，除能改进产品质量以外，其节约能源和降低生产成本的效果十分明显：

① 微波发生器的效率高，对功率设置的变化反应快；

② 从冷到热的加热时间迅速，仅约20分钟，可省去待用机台的长期保温；

③ 按生产能力计算设备长度比较短，约为流化床或盐浴设备的$\frac{1}{2}$～$\frac{1}{3}$，热空气洞道的1/4，占场地较少；

④ 可避免补加熔盐和玻璃微珠以及熔盐流出等问题。

一台每小时硫化360kg制品的微波设备平均功率消耗为50kW，相同产量的电热流化床或盐浴装置耗用功率可能达180kW，而且盐浴装置需保温消耗106kW。因此节能效果较大。

1．微波连续硫化装置

微波连续硫化装置由三个部分组成：压出机、微波加热炉和牵引装置，如图12-90所示。



图 12-90 橡胶硫化用微波连续加热生产线示意

设备类型有许多种，典型装置的特性如表12-36所示。

法国类似装置GHL FAT4000型，频率为2450MHz。苏联的ЛНВ-СВЧ-90生产 线 如 图12-91和表12-37所示。

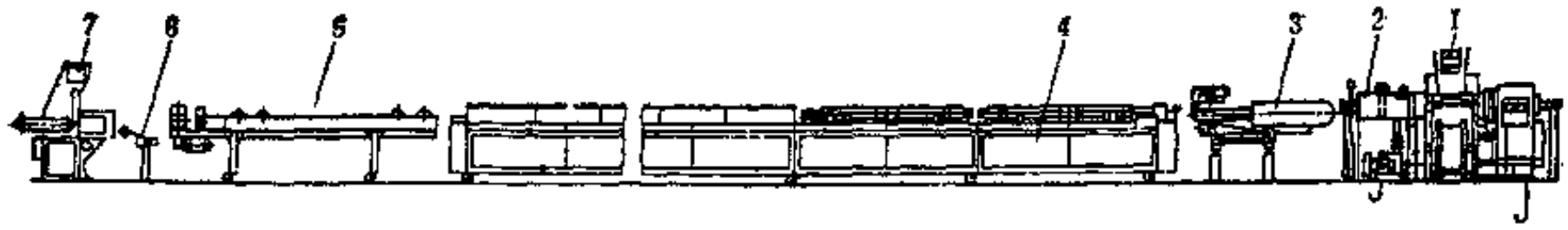


图 12-91 微波连续硫化压型橡胶制品生产线

1—供料器；2—МЧХВ-90单螺杆真空压出机；3—接取输送带；4—连续硫化装置；5—冷却浴；6—单环补偿器；7—压型制品定长切断机

表 12-36 微波连续硫化装置规格

型 号	频率，MHz	功率，kW	微波炉长度，m	最大速度，m/s	输送带宽度，mm	加热温度，℃	压出机 ϕ
Cober CV-12U（美国）	2450	60×2	1.83	0.5	152	260	64
—	900	25～30	5.8～9.1	0.36～0.5	300	250	120

表 12-37 JHB-CB4-90生产线的技术特性

技术特征	参 数	技术特征	参 数
生产能力	kg/h	空气温度	达200℃
压型制品最大截面尺寸		运输装置的运行速度	1.5～30m/min
方形	30×30mm	消耗量	
圆形	ϕ40mm	冷却水	5m³/h
设备能力		压缩空气	12.5m³/h
电动机	63kW	外形尺寸	
电热器	46.5kW	长度	23200mm
磁控管数量	2	宽度	3200mm
单个磁控管的功率	2.5kW	高度	2000mm
微波频率	2375MHz		

微波加热炉是连续硫化装置主要部分，主要包括微波发生器、波导、加热器及一些微波元件和测量仪器。微波发生器的主要部件是微波管，是产生微波的电子管。微波加热用的微波管主要有磁控管和多腔速调管两种，一般对中等功率的微波加热装置大量使用的是磁控管；大功率的也可以用若干个磁控管并联，所以目前使用最多的是磁控管。

波导是用来传输微波的。因微波的频率高，用两根线敞开方式传输会有很多能量因辐射而损耗掉，且传输效率极低。因此须采用无法穿透的良导体将传输线封闭起来，让微波在金属做的空心管子内部传输，这就是波导。常用波导的截面形状是矩形、圆形或同轴式，波导的壁由钢、黄钢或铝做成，微波在其内部空间传播，这样能量损耗少，传输效率较高。

加热器按微波加热器的作用原理与特点可分为行波型、驻波型和辐射型三种。

行波型加热器实际上是一段微波传输线，微波的功率以行波的形式传输，并与置入其中的产品相互作用而产生热量。例如，可以将产品直接置入波导中，故又称为波导式加热器。波导式加热器按其具体结构不同，又可细分为直波导加热器、曲折波导加热器、慢波型加热器等。在橡胶工业中，压出制品所用的微波加热器属此类。

驻波型加热器是一个内部可置产品的金属箱，微波在其壁之间往返多次反射，形成所谓“驻波”场。在微波技术中，称这种金属箱为“谐振腔”，又称“箱式”或“腔式”加热器。按工作时谐振腔内的模腔数目又可分为单模腔和多模腔加热器两种，橡胶模压制品和小型轮胎所用的微波加热器即属此种。

辐射型加热器是利用适当的辐射器（天线），将微波直接辐射到空间，对产品进行照射。例如，在矩形波导末端安装一个喇叭形天线，就可以将其中的微波能几乎全部辐射到空间。按辐射后微波能量的分散与集中又分为发散式和汇聚式两种辐射加热器。大型轮胎所用的微波加热器就属于这一类。

加热器所需的功率与胶料的重量、比热容和温度有关，可参照下式计算：

$$\text{射频功率} = \frac{K \cdot W \cdot \Delta t \cdot P}{t}, \text{ W} \qquad (12\text{-}36)$$

式中 K——常数，为0.5～1.5（按被加热制品的胶料介电性能而定）；

W——胶料重量，kg；

Δt——温升，℃；

P——比热容，J/(kg·℃)；

t——加热时间，s。

微波加热炉所用频率一般为2450MHz，但900MHz型正受到重视。因为橡胶在900MHz和2450MHz下的吸收性能并无明显差异。因此，从装置投资和生产能力等因素考虑选择900MHz频率者显然是有利的（见表12-38）。

表 12-38 两种微波频率加热器特性比较

特　性	千瓦投资成本，%	功率效率，%	磁控管寿命，h	可达功率 kW	维修
900MHz型	50～70	75～80	30000	30	简便
2450MHz型	100	45～55	3000～5000	2.5	不便

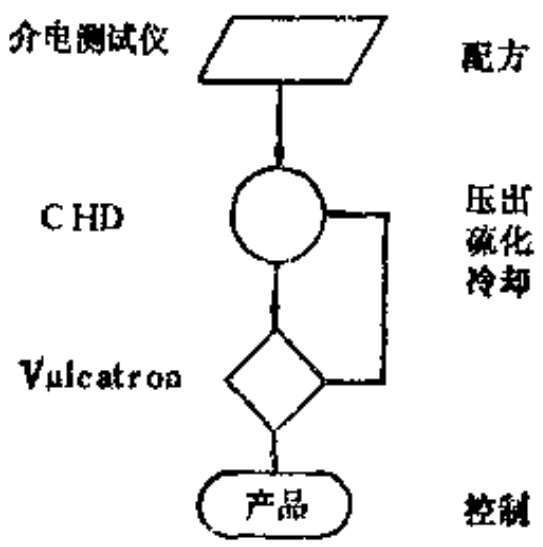


图 12-92 微波连续硫化测试控制系统（VHS）

为使装置满足实际使用要求，保证获得高质量产品，必须安装配套测试和控制系统，如图12-92所示。

介电测试仪可自动进行加热、测量和计算并显示出900MHz或2450MHz下不同胶料的介电系数，而且表示为试解温度的函数。它可以根据胶料特性，给出所需温度和升温速度，仪器加图12-93所示。

高频导向装置由微波发生器、后加热贮能器和冷却贮能器组成。其中微波发生器若采用栅漏波型，将有利三大部分能量集中在产品之中，使之迅速升温，并且加热均匀，效率比传统方法为高（见图12-94）。

硫化状态连续控制装置如图12-95所示。

由控制装置可测试并控制压出、连续硫化过程。胶料试样经测试后由绘图传递出不同硫

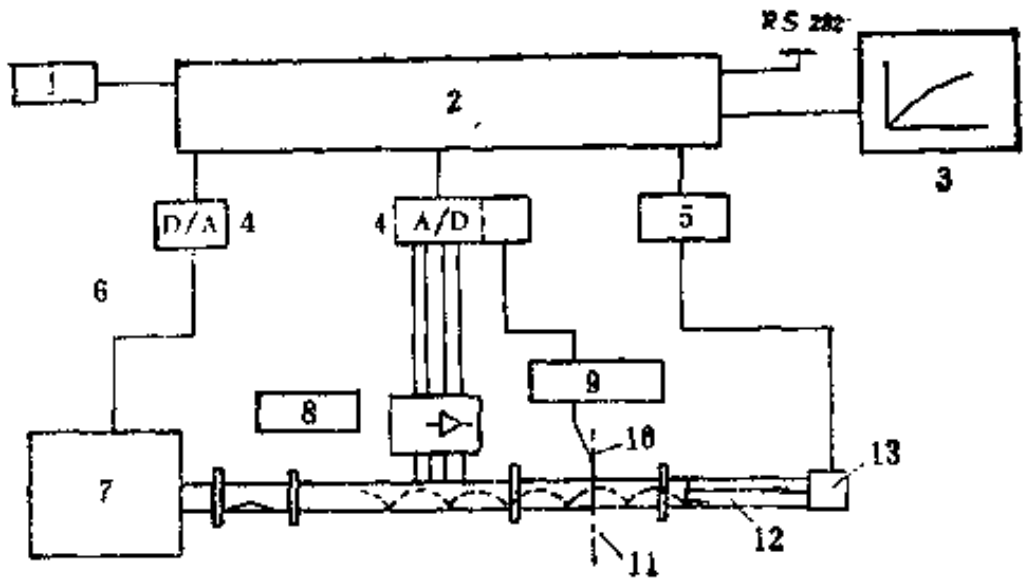


图 12-93 介电测试仪

1—键盘；2—微机；3—萤光屏；4—模拟数字 A/D计算机；5—数字逻辑电路；6—动力控制；7—GMPOZKE信号发生器；8—检波放大器；9—温度测试；10—Cristal检测器；11—定位；12—试样；13—电动机

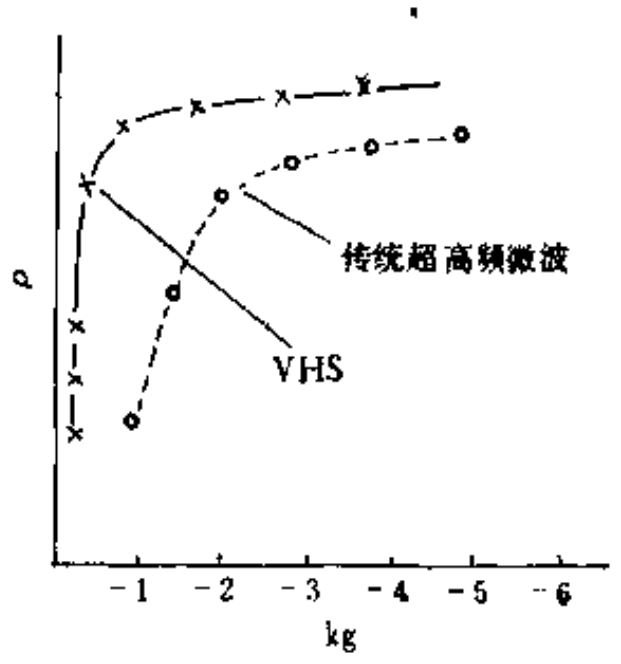


图 12-94 VHS效率

$\rho=\frac{E_t}{E_m}$（E_t=负荷能量耗散；E_m=磁控管能量耗散）

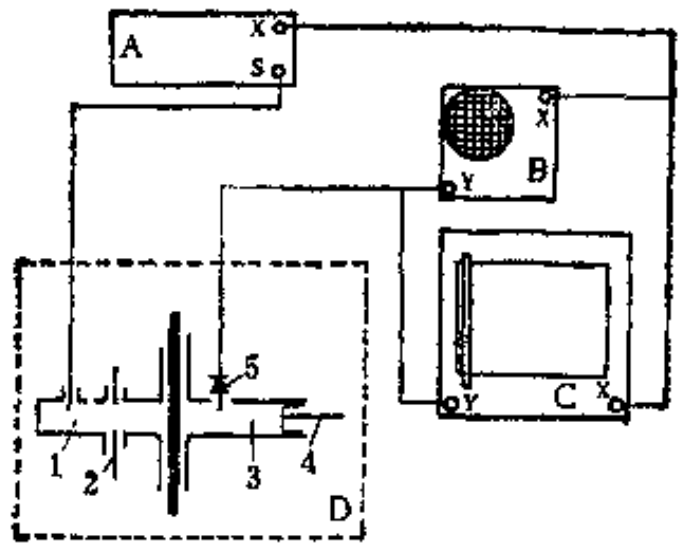


图 12-95 硫化状态连续控制装置

A—信号发生器；B—导波器；C—XY绘图仪；D—检测器系统；1—同轴变化波导；2—各种阻尼器；3—测试腔；4—短接；5—Cristal检测器

化条件下的硫化状态曲线。以三元乙丙胶料为例，曲线中电压峰值和所对应的频率（称共振频率）随交联程度而变化（见图12-96）。

因为电压峰值和所对应共振频率均为交联度函数，所以上述关系可由图12-97表示。

根据交联度的测定，可选定最佳硫化条件，并经过电压处理，确定并给出生产线上主要工艺环节的工艺参数：压出速度、加热功率、切割和卷取速度等。

2．胶料配合

设计微波硫化胶料配方时，应考虑的主要因素如下。

① 微波吸收性能 它决定在给定微波强度下的功率耗散或单位体积的加热速度。

② 硫化速度 它决定在给定温度下压出胶坯通过硫化单元的最大速度。

③ 配合剂的挥发性 因为在常压下，挥发性配合剂会在未达到最高硫化温度时沸腾，造成发孔。

④ 胶料粘度 它是温度与时间的函数，对压出胶坯变形有影响。

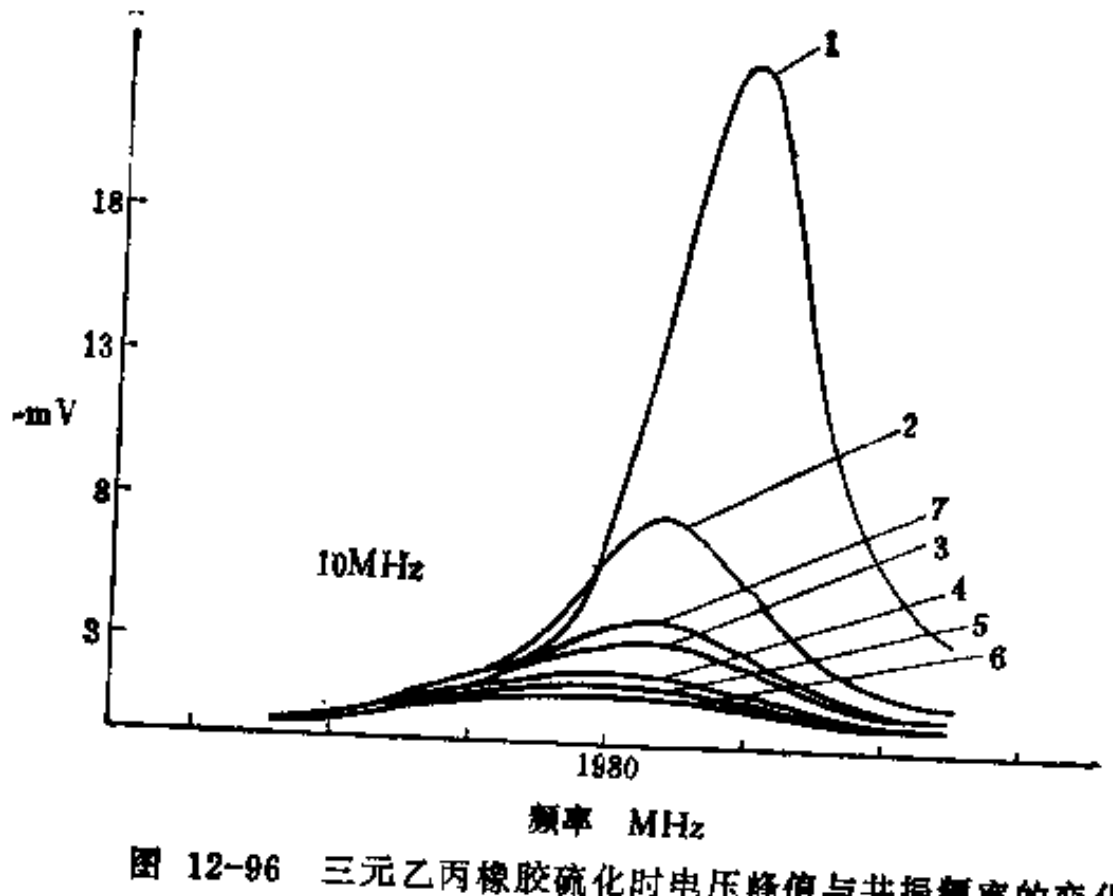


图 12-96 三元乙丙橡胶硫化时电压峰值与共振频率的变化

160℃下硫化时间：1—未硫化；2—5min；3—10min；4—15min；5—20min；6—25min；7—30min

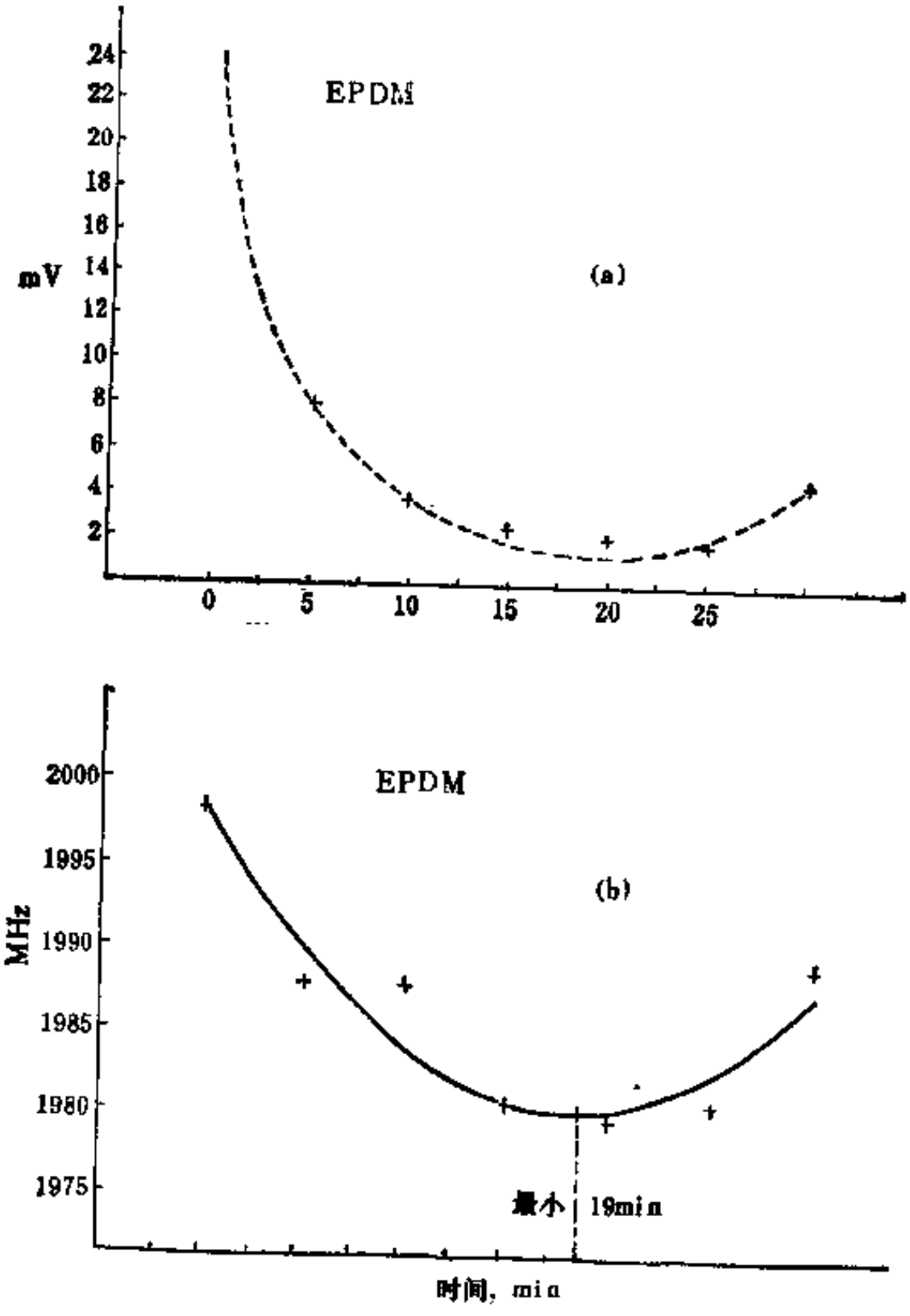


图 12-97 峰值电压（a）和共振频率（b）与硫化时间的关系

⑤ 海绵胶料中发泡剂活化温度与胶料硫化速度的相关性。

橡胶材料在微波下的介电加热可用下式表示：

$$P = K \cdot E^2 \cdot f \cdot \tan\delta \cdot \varepsilon_r' \qquad (12\text{-}37)$$

式中 P——比能损失，W/cm^3；

K——系数，其值为$0.556 \cdot 10^{-12}$；

E——电场强度，V/cm^3；

$\tan\delta$——橡胶介电损耗正切；

ε_r'——橡胶介电常数。

又$\varepsilon_r'' = \tan\delta \times \varepsilon_r'$，称为橡胶介电功耗因数或介电损失。由式（12-37）可见，橡胶介电加热与其介电因子ε_r''密切相关，并随ε_r''增大而增大。由于材料的$\tan\delta$值和介电常数会随温度而变化，所以介电损耗因子ε_r''亦表现为温度的函数。几种橡胶的介电损耗因子ε_r''与温度的关系如图12-98所示。

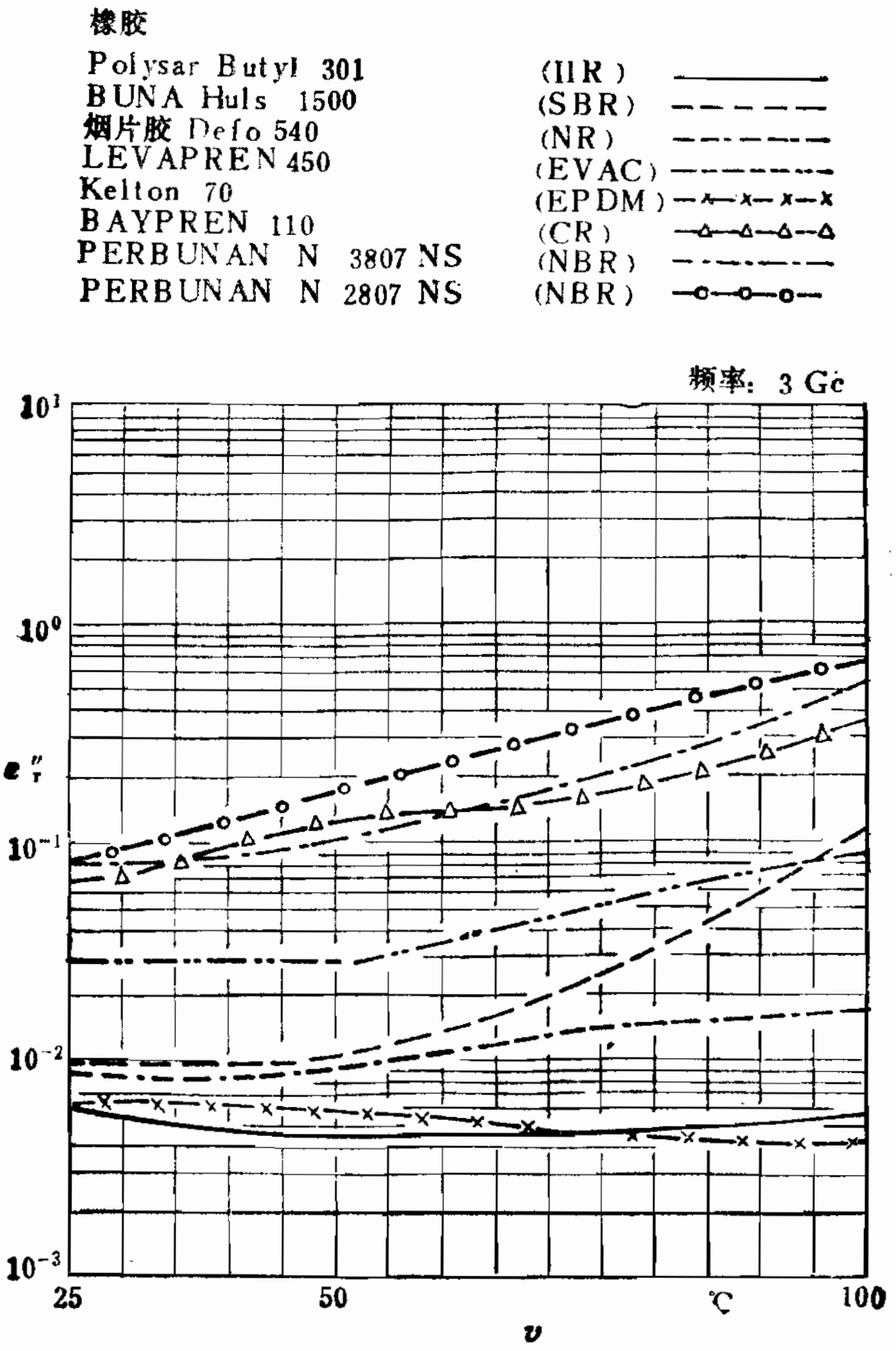
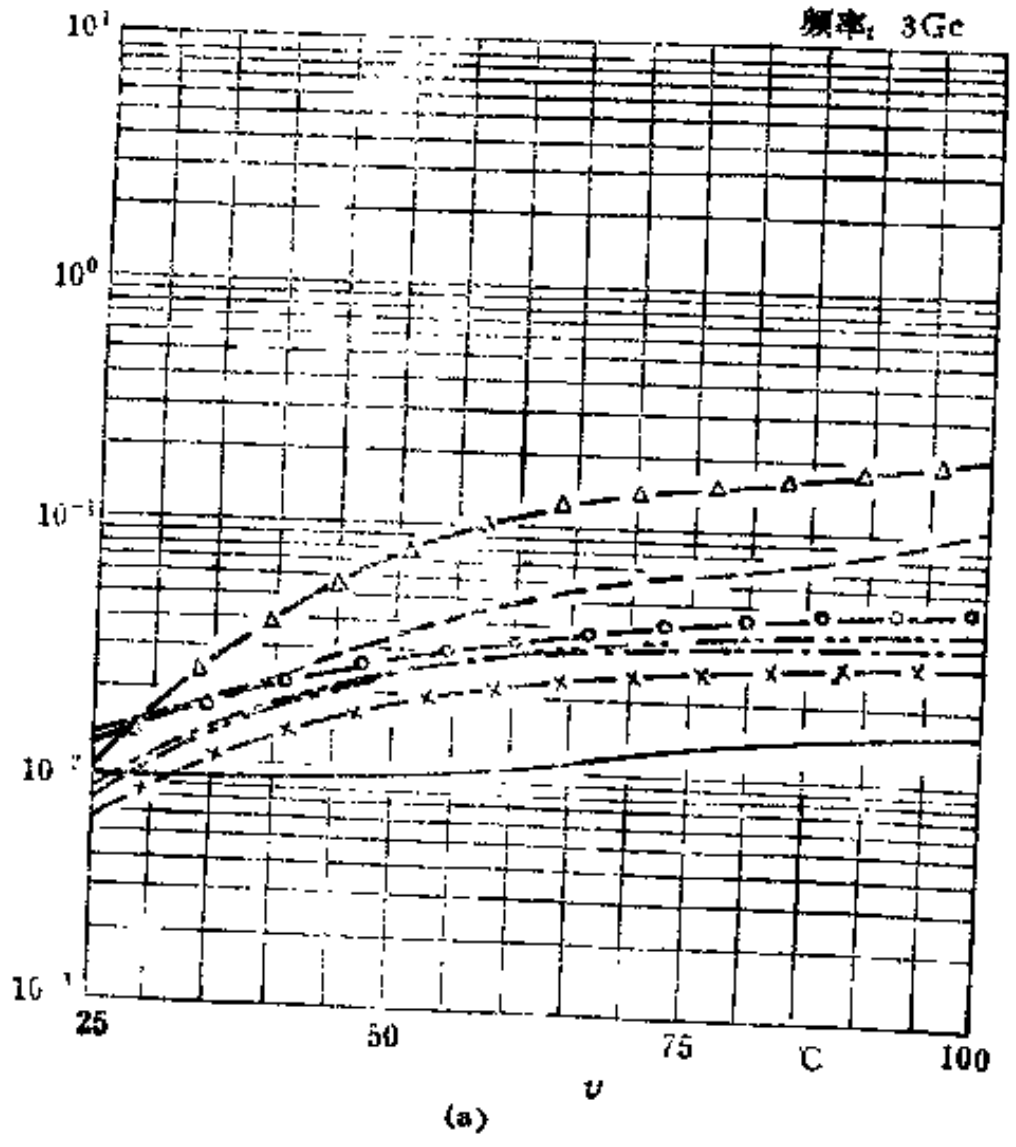


图 12-98 几种橡胶介电损耗因子ε'',与温度的关系

橡胶加入炭黑等填料后，其介电损耗因子ε_r''会发生变化，如图12-99、图12-100和图12-101所示。

100份橡胶 25份炭黑

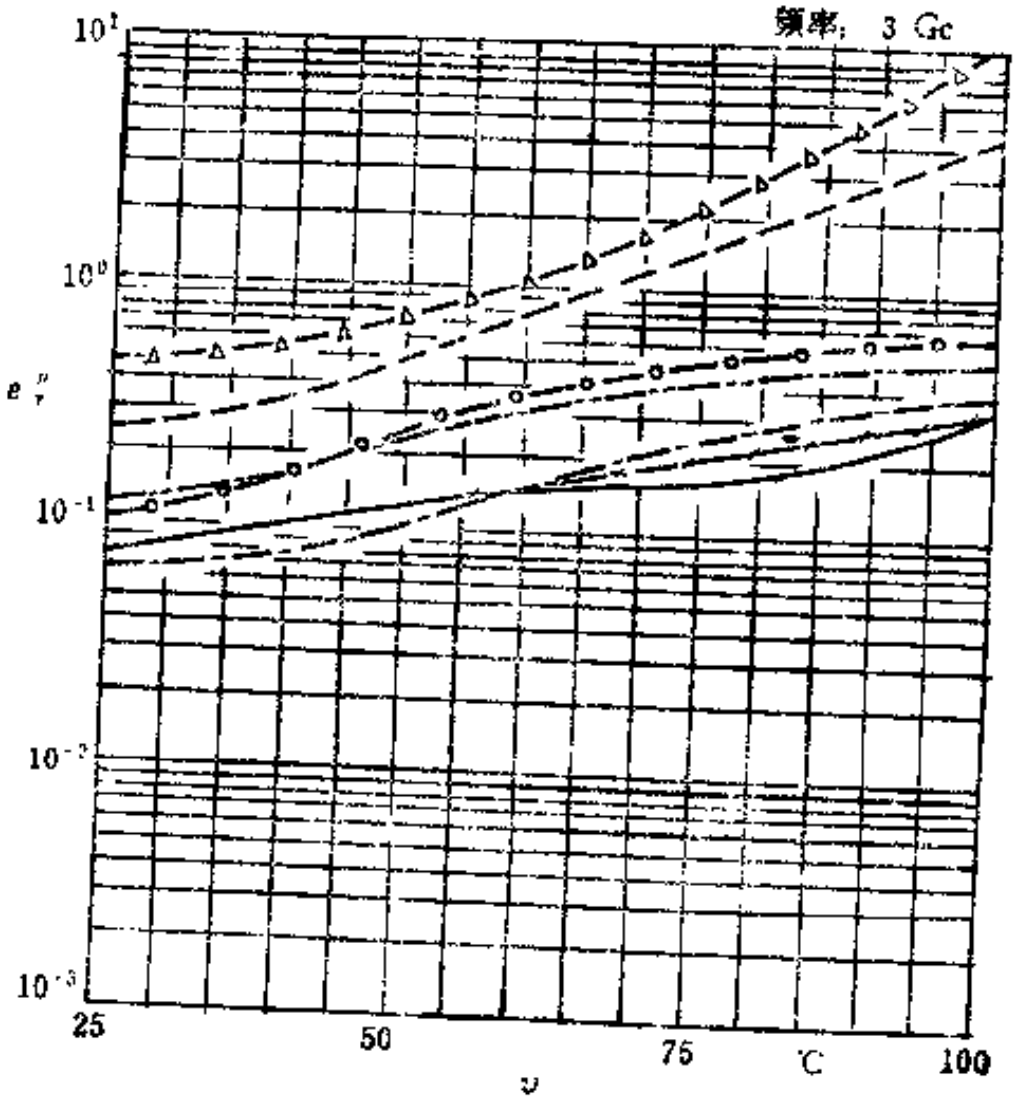
烟片胶 (NR)
Corax 3 (HAF)
Corax A (FEF)
Durex O (SRF)
Sterling MT／FF (MT)
Corax L (CF)
Mikronex-W6 (EPC)



(a)

100份橡胶．25份炭黑

BAYPREN 110 (CR)
Corax 3 (HAF)
Corax A (FEF)
Durex O (SRF)
Sterling MT／FF (MT)
Corax L (CF)
Mikronex-W6 (EPC)



(b)

图 12-99 含25份炭黑橡胶介电损耗因子与温度的关系

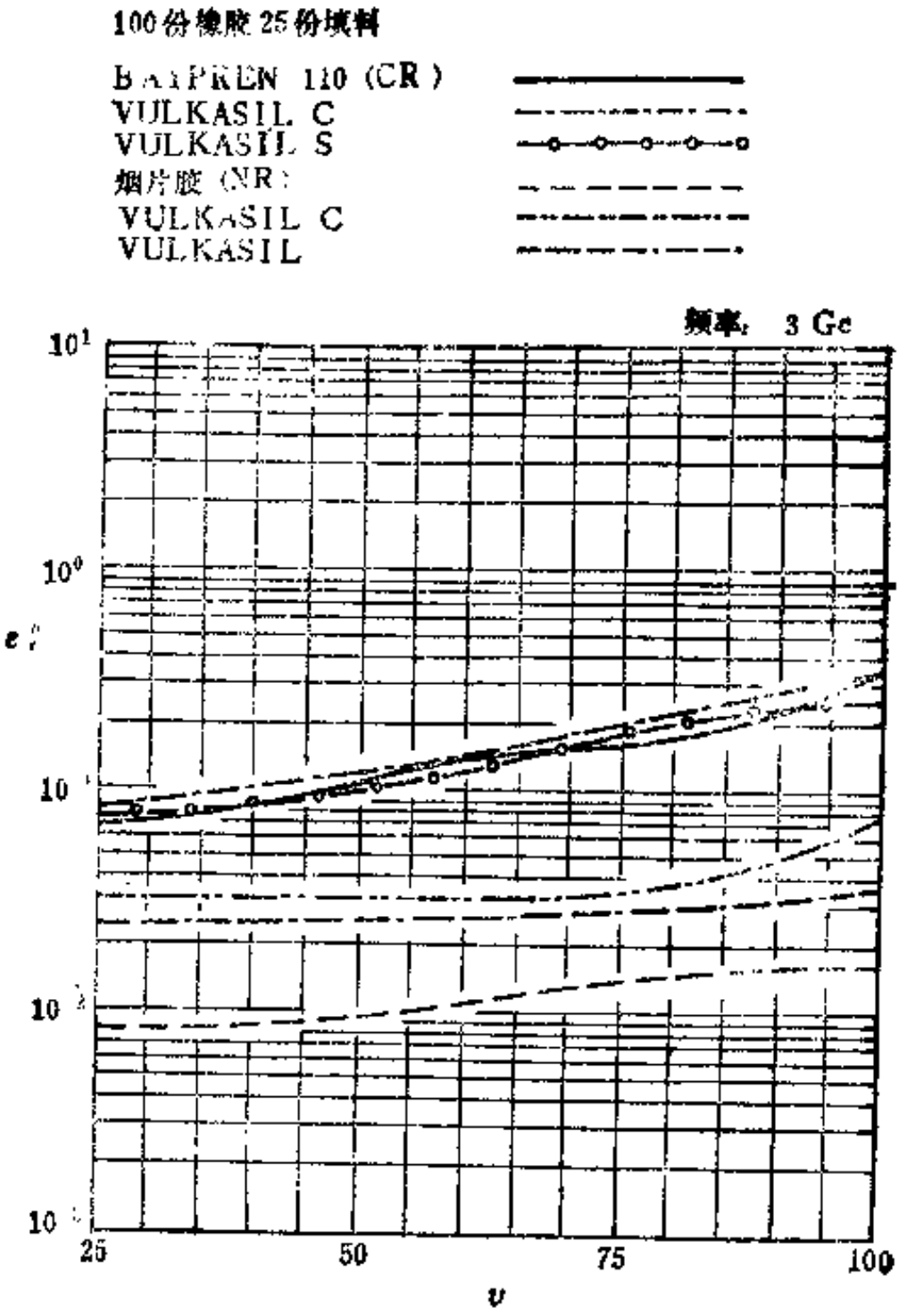


图 12-100 含25份填料橡胶功耗因数与温度的关系

由图12-99可见，炭黑能大幅度提高橡胶功耗因数。带浅色填料的效应则较小（见图12-100）。

橡胶用微波加热时的效应与其功耗因数有关，功耗因数值越大，则加热效应越大。几种橡胶微波加热效应如图12-101所示。

图12-101为频率为2450MHz下的数据，但在900MHz下效应是相同的。由图可见，极性橡胶如丁腈橡胶升温效应显然高于非极性橡胶，如天然橡胶。

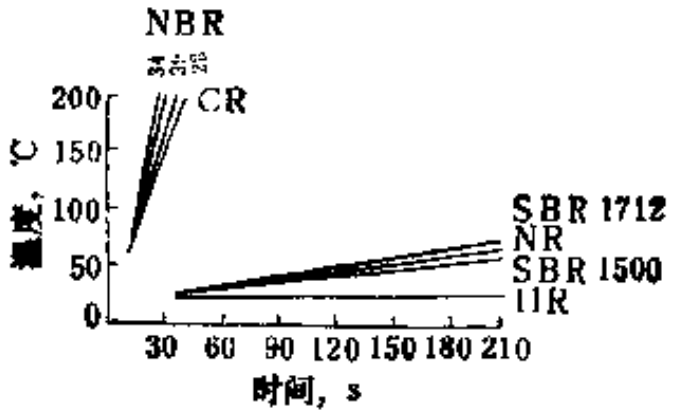


图 12-101 几种橡胶用微波加热时升温效应

在非极性橡胶中并用极性橡胶，可提高升温效应，如图12-102和图12-103所示。

如上所述，炭黑等用微波加热时功耗因数较大，因此，对胶料在微波下的升温效应有重要影响（见图12-104）。

如图12-104所示，炭黑对胶料升温效应显著，其效应随胶料中炭黑用量增加而增大，随炭黑粒径减小而增大。因此，中超和高耐磨炉黑最有效，能赋予胶料以很高的吸收微波的性

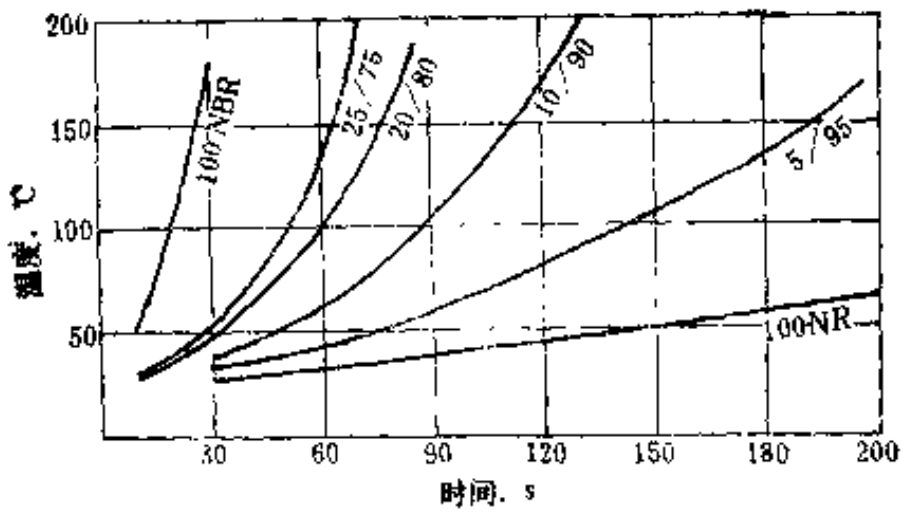


图 12-102 天然橡胶与丁腈橡胶并用胶微波加热效应

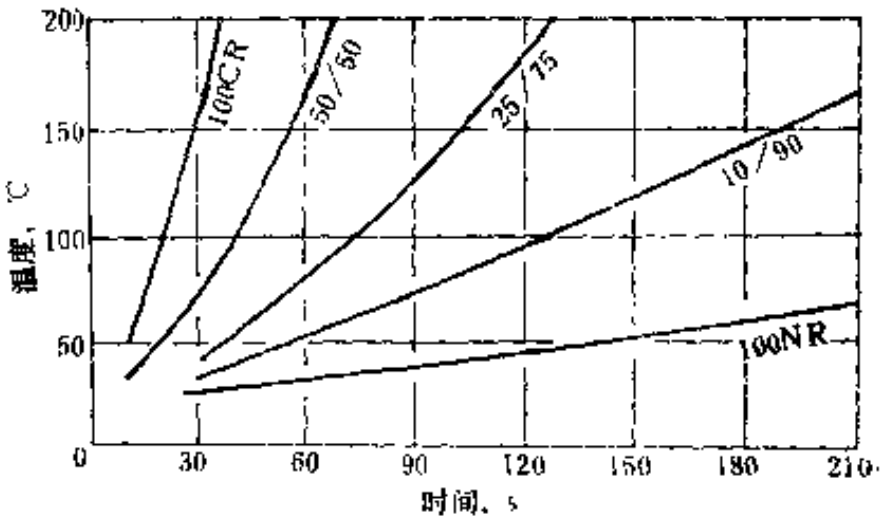
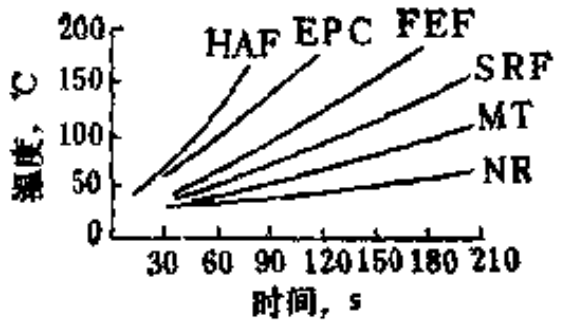
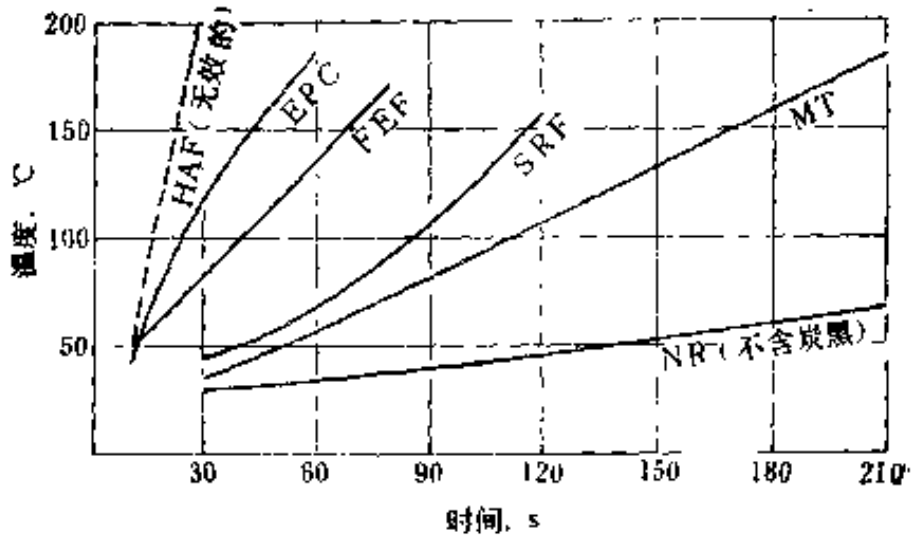


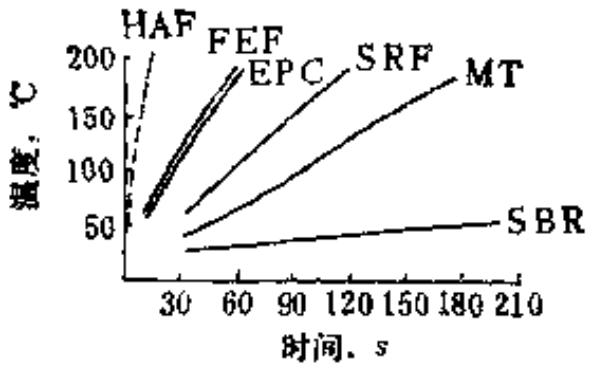
图 12-103 天然橡胶与氯丁橡胶并用胶微波加热效应



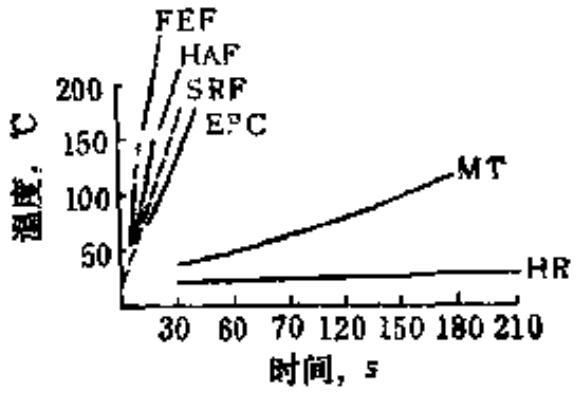
(a)



(b)



(c)



(d)

图 12-104 不同类型炭黑对橡胶微波加热效应的影响

(a) 天然橡胶含25份炭黑；(b) 天然橡胶含50份炭黑；(c) 丁苯橡胶含50份炭黑；(d) 丁基橡胶含50份炭黑

能；快压出炉黑为高耐磨炉黑一半以下；半补强炉黑效应较差；中粒子热裂法炭黑则最差。

炭黑用量对胶料微波升温效应有个极限值，其用量大约达25份以后，升温效应不再增大，如图12-105所示。

浅色填料对胶料微波加热效应如图12-106所示。

由图12-106可见，浅色填料对微波加热的升温效应甚低。而白炭黑（如 Vulkasil S 和 Vulkasil C）则升温效应较高。

氯化石蜡和硫化油膏对橡胶微波加热的升温效应有一定影响，如图 12-107和图 12-108所示。

硫黄、促进剂和其它类型配合剂，对橡胶微波加热时的升温效应都有不同程度的影响，如图12-109所示（配方如图注）。

由图12-109可见，橡胶配合剂对微波加热的升温效应影响十分显著。一般说来，延长加热时间的升温效应不如添加炭黑等配合剂者为佳（见图12-110）。

但是不能认为不加炭黑的非极性橡胶就不能用微波加热硫化。因为不吸收微波能的物质是没有的。

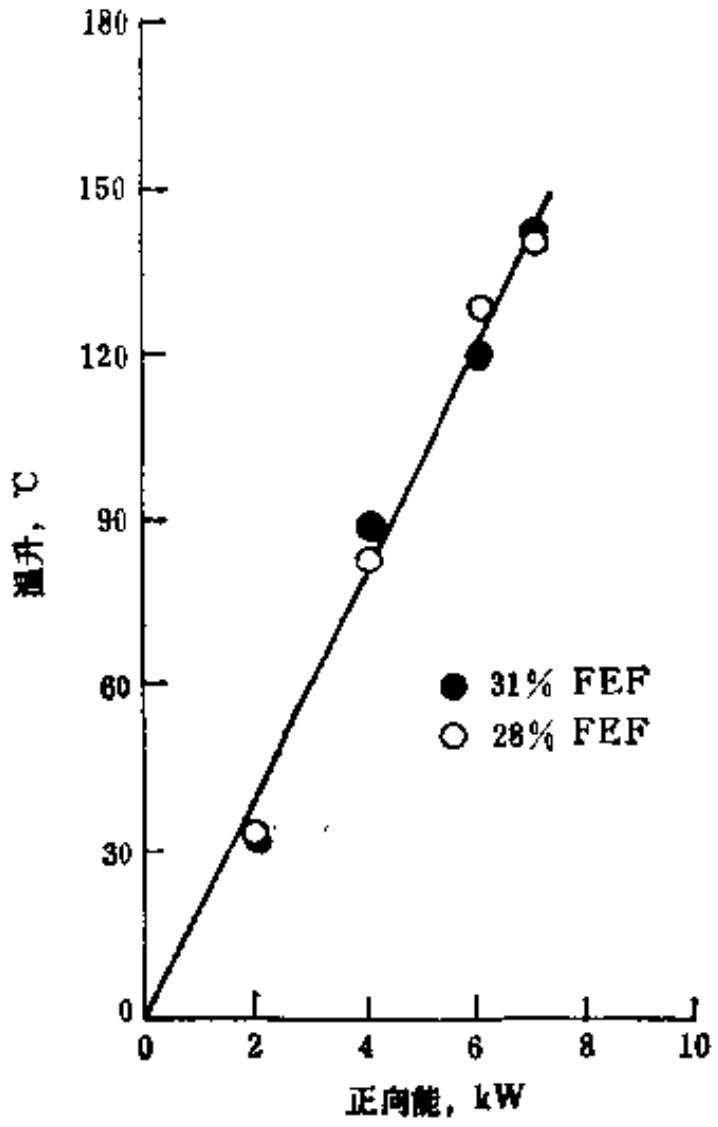


图 12-105　快压出炉黑用量对三元乙丙橡胶制品微波加热升温效应的影响（硫化时间47秒）

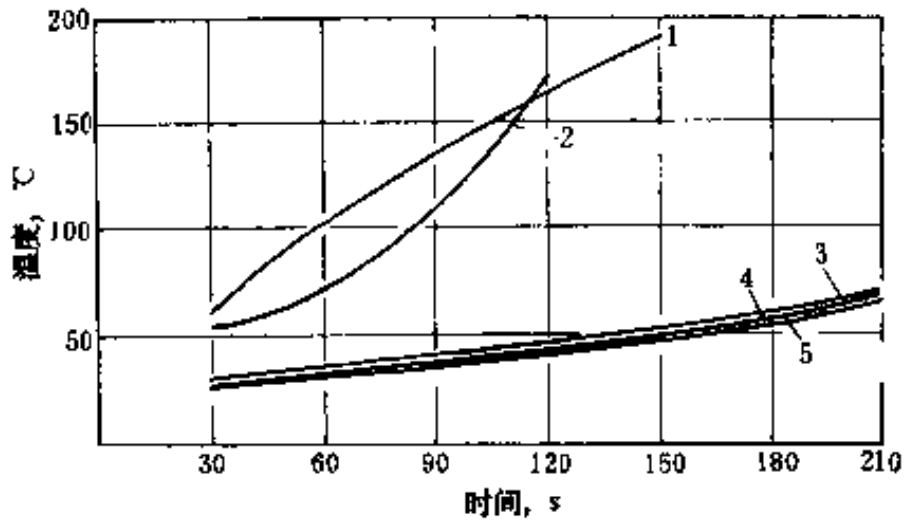


图 12-106　含50份浅色天然橡胶微波加热效应

1—白炭黑Vulkasil S；2—白炭黑Vulkasil C；3—高岭土；4—重质碳酸钙；5—未填充天然橡胶

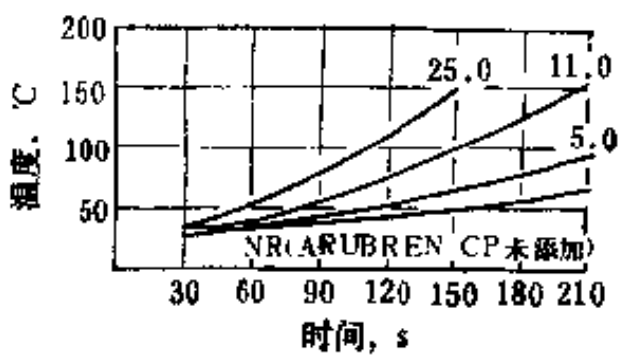


图 12-107　含氯化石蜡天然橡胶微波加热升温效应

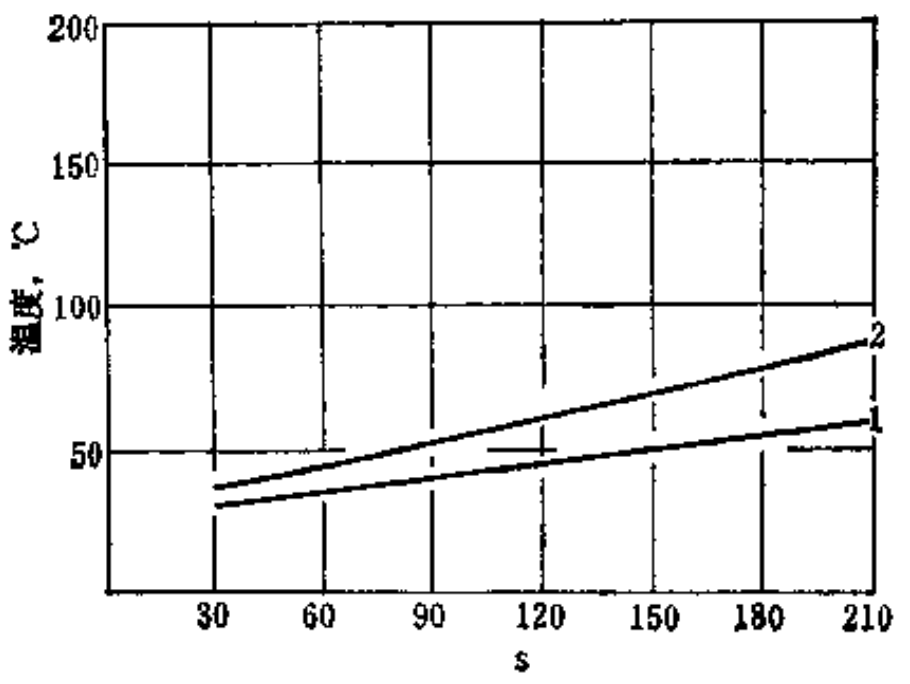


图 12-108　含油膏天然橡胶（橡胶为100份）微波加热升温效应

1—无油膏；2—含15份油膏

一般说来，配合技术的多样性为微波加热硫化创造了有利条件，即使三元乙丙橡胶、丁基橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶，通过适当配合也能获得良好的吸收微波能的性能。如图12-109所示，二甘醇和三乙醇胺这类配合剂对提高胶料微波加热效应十分有效，可作为微波

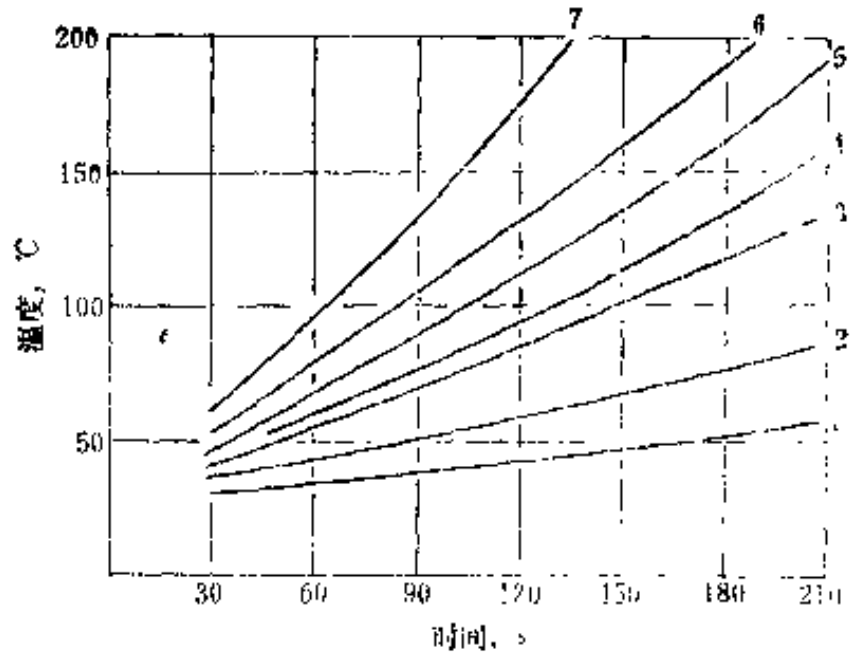


图 12-109　不同配合剂对天然橡胶微加热升温效应的影响

	1	2	3	4	5	6	7
天然橡胶	100	100	100	100	100	100	100
油膏	—	15	15	15	15	15	15
白炭黑	—	—	20	20	20	20	20
碳酸镁	—	—	—	10	10	10	10
钛白粉	—	—	—	2.5	2.5	2.5	2.5
颜料	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
羊毛脂	—	—	—	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
蜡	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂TPS	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
氧化锌	—	—	—	—	10.0	10.0	10.0
促进剂DM	—	—	—	—	1.2	1.2	1.2
促进剂D	—	—	—	—	0.15	0.15	0.15
硫黄	—	—	—	—	1.8	1.8	1.8
二甘醇	—	—	—	—	—	2.0	2.0
三乙醇胺	—	—	—	—	—	—	2.0

活化剂使用。两种天然橡胶胶料的微波加热效应如图12-111所示。

硫化体系应使胶料获得良好的硫化平坦性，如图12-112所示，并应采用速度较快的促进系统。

为避免制品中产生气泡，沸点低于最高硫化温度的软化剂等不宜采用。水分也是产生气泡的原因之一，胶料含水量应<0.1%。加入干燥剂有利于排除水分的影响。配方举例如表12-39所示。

3．工艺条件

除配方以外，工艺条件对橡胶制品微波加热性能也有重要影响。主要影响参数有微波能量、停留时间和压出制品构形等。为了简明起见，现采用表12-39所示三元乙丙橡胶为例介绍如下。

（1）微波能量　微波能量的影响表现在橡胶压出制品的升温在一定加热条件下与正向微波能成正比，即升温随正向微波能增大而呈线性提高。而与制品的形状和断面面积无关（见图12-113）。

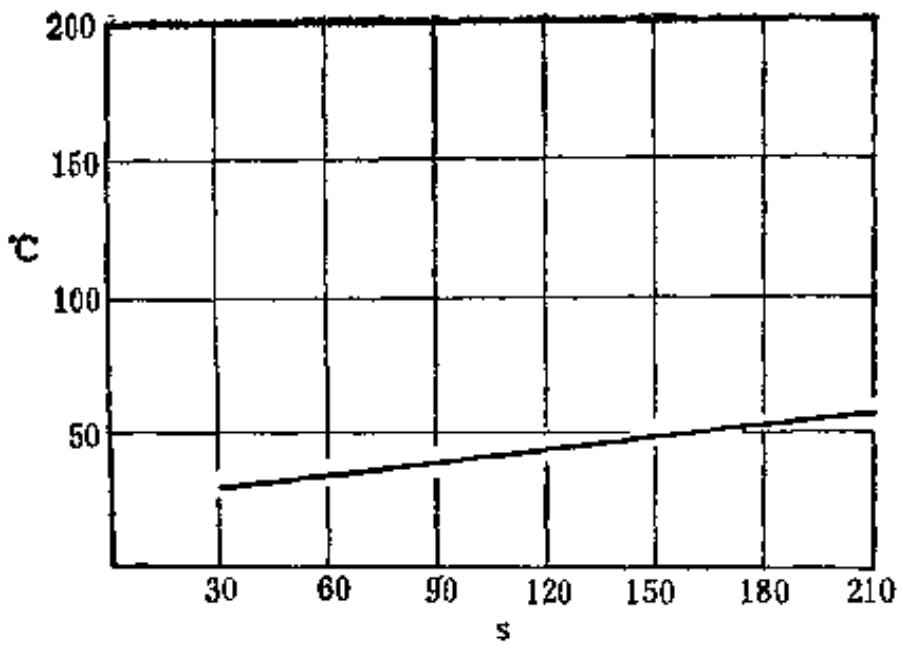


图 12-110 天然橡胶(100份)微波加热升温效应与加热时间的关系

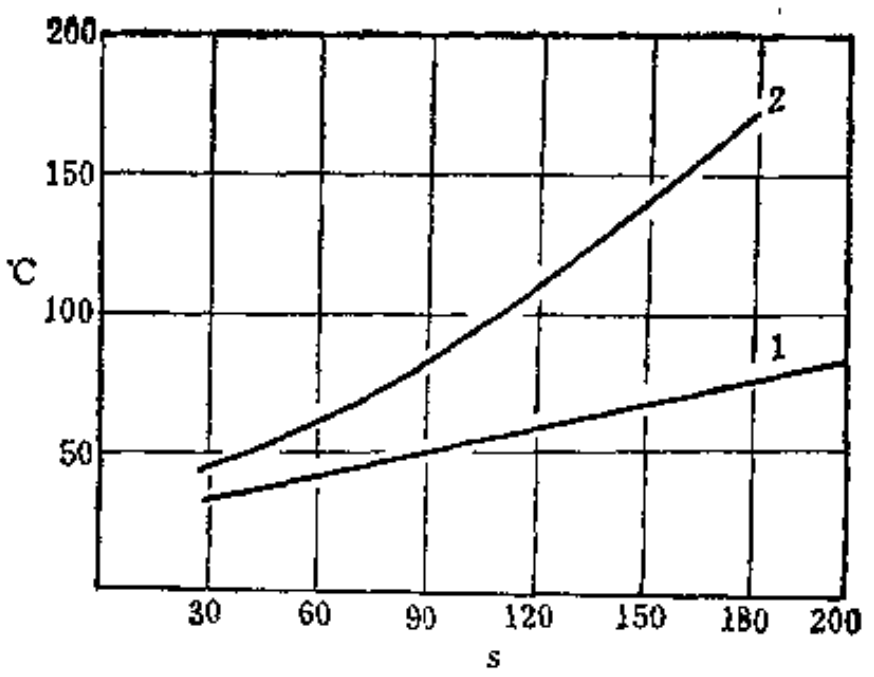


图 12-111 微波活化剂对透明天然橡胶胶料微波加热效应的影响

胶料基本配方：天然橡胶100；白炭黑Vulkasil A₁10；透明氧化锌0.5；硬脂酸0.5；石蜡0.5；石蜡油1.0；防老剂TSP1.0；硫黄2.5；促进剂Vulkacit F(促进剂)1.0；1—基本配方胶料；2—基本配方胶料＋三乙醇胺1.6份＋二甘醇1.6份

由图12-113所示，正向能与停留时间必须选择适当，否则橡胶制品就会燃烧。

（2）停留时间　在一定正向微波能下，制品升温随停留时间增加而提高（见图12-114）。

随着时间增加，制品温度升高，但增加速度几乎是常数。

（3）制品构形　当用微波加热橡胶制品时，一部分能量被胶料吸收，另一部分则反射回能源，前者为吸收微波能，后者为反射微波能。不同形状橡胶制品加热时反射微波能与正向微波能之间具有相同的线性关系，但是它们的斜率各不相同（见图12-115）。

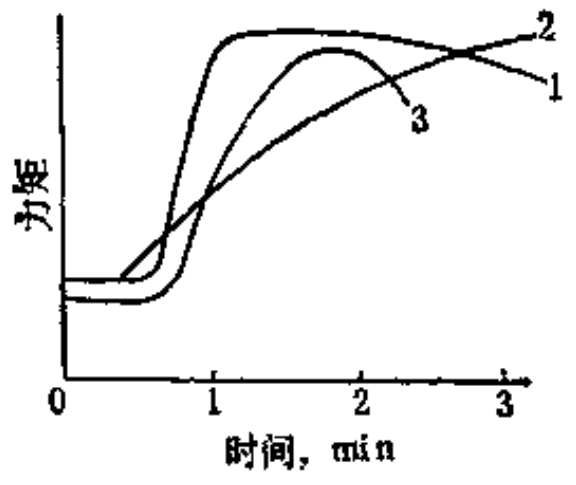


图 12-112 几种胶料的硫化曲线

1—理想曲线、上升陡削、平坦线长；2—硫化慢，达到正硫化时间长；3—硫化速度太快，峰部太窄

如图12-115所示，用微波加热橡胶制品时，正向微波能总有一定的能量（即直线斜率所示17～29%）没有被一定形状的制品所吸收，而且大小不一，显然反射微波能的大小（即百

表 12-39 微波硫化三元乙丙橡胶配方举例

材　　料	重量份	材　　料	重量份
三元乙丙橡胶EPDM Vistalon 5600	100	氧化钙Desical P	12
快压出炭黑	200	硫黄	2
操作油Sunpar 2280	120	二硫化四甲基秋兰姆	1.6
氧化锌	5	2-巯基苯并噻唑	1
硬脂酸	1	二甲基二硫代氨基甲酸铜	1

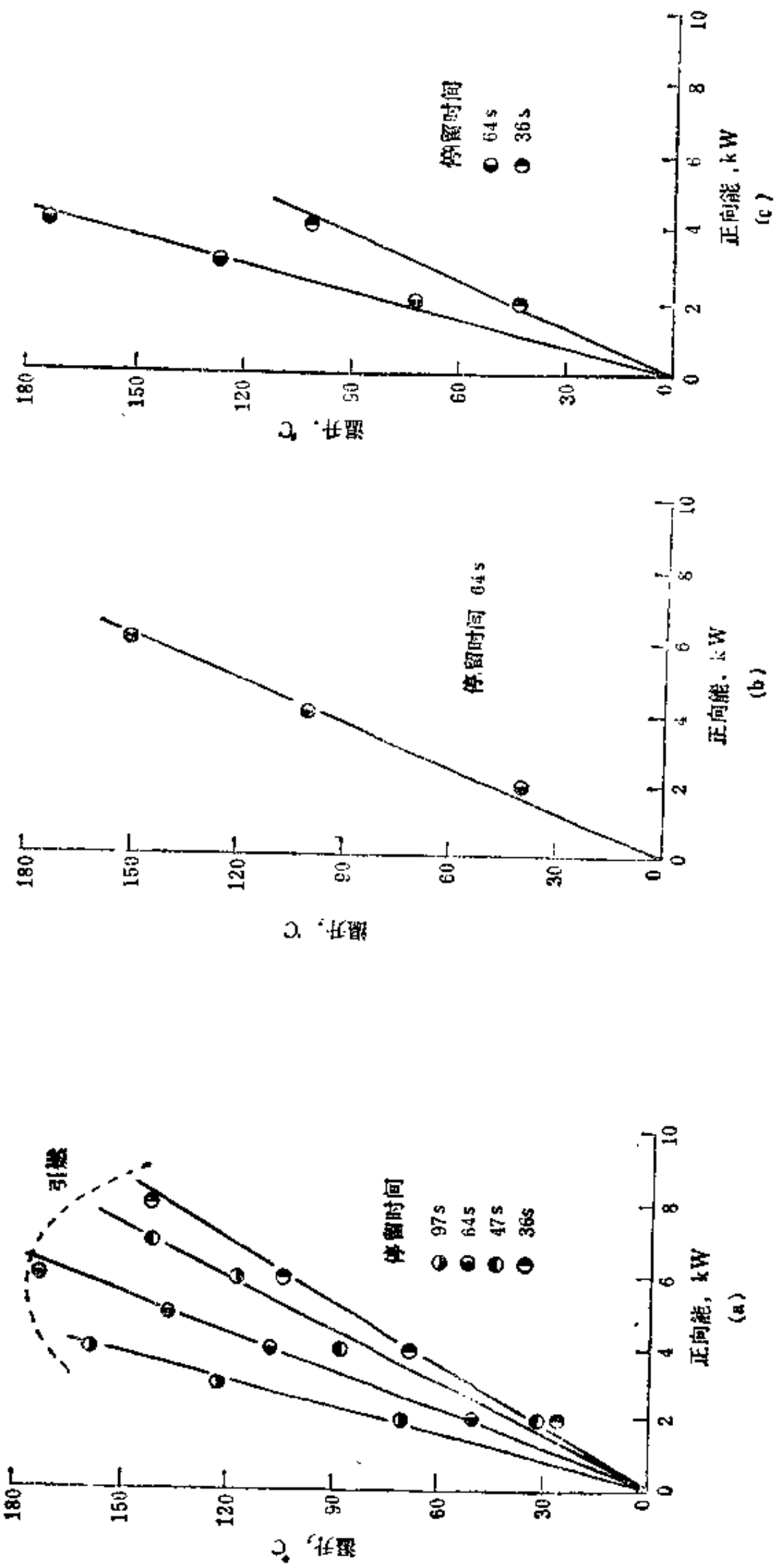


图 12-113 微波正向能对压出制品升温的影响

(a) 半径为9.6mm圆形制品；(b) 16.8mm×16.8mm方形制品；(c) 半径为6.4mm圆形制品

分率）与制品构形有关。研究表明反射能与制品断面或表面积之间不存在简单的关系，但它与制品体积与表面积之比值密切相关，并随该比值的增加而降低，对比表12-40与图12-116。

因此，在一定正向微波能和停放时间条件下，当制品体积相同时，圆形断面压出制品的升温总比方形压出制品为高(见图12-116, a)。显然，这两种制品升温的区别是由其反射能不同而引起的。如果采用相同的吸收微波能，则两种制品的升温会完全相同（见图12-116, b)。

在正向微波能和停放时间相同条件下，当制品体积不同时，两种橡胶制品的升温结果是不相同的，如图12-117所示。

4．压出制品微波加热连续硫化

一般说来，压出制品先采用微波加热，然后在热空气管道中硫化。这样，不仅能提高生产效率，实现连续化生产，而且可减少设备占地面积。压出制品常用的微波加热器是慢波型加热器，它是一条螺旋形波导管，能产生一个相当恒定的正电场，不论负荷大小，通过该螺旋管的断面上的电场相当均匀，螺旋管的末端接水负载，吸收产品接纳不下的剩余能量。螺

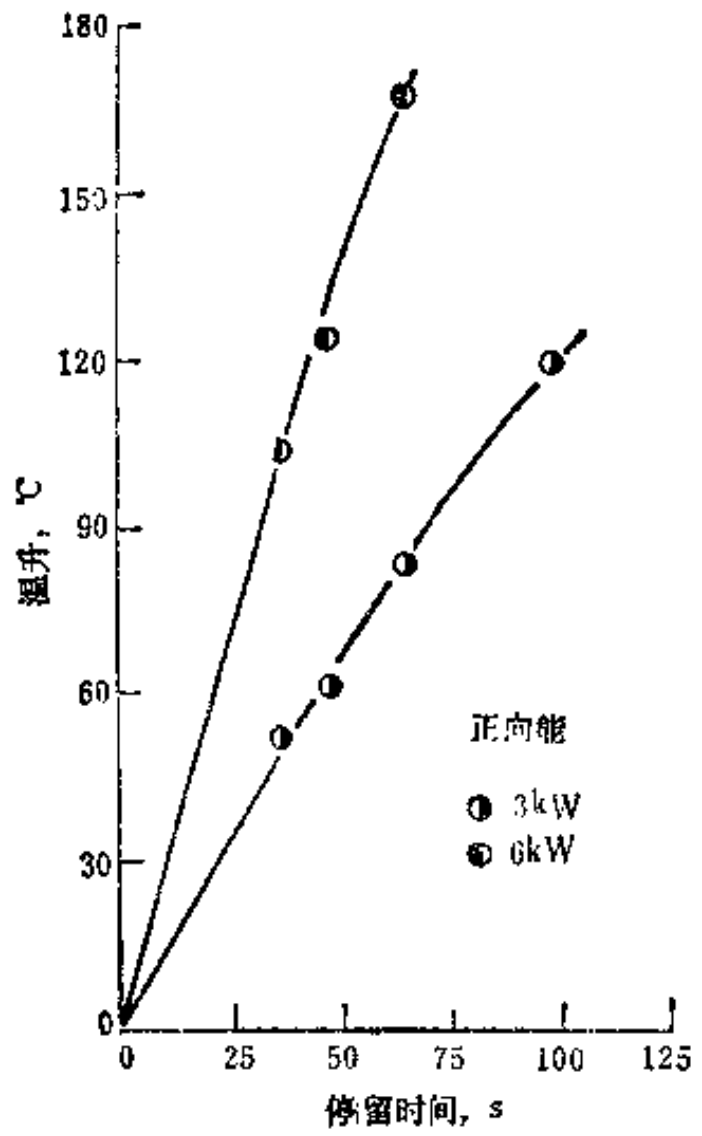


图 12-114 停留时间对半径9.5mm圆形压出制品升温的影响

表 12-40 三元乙丙橡胶压出制品的断面积和表面积

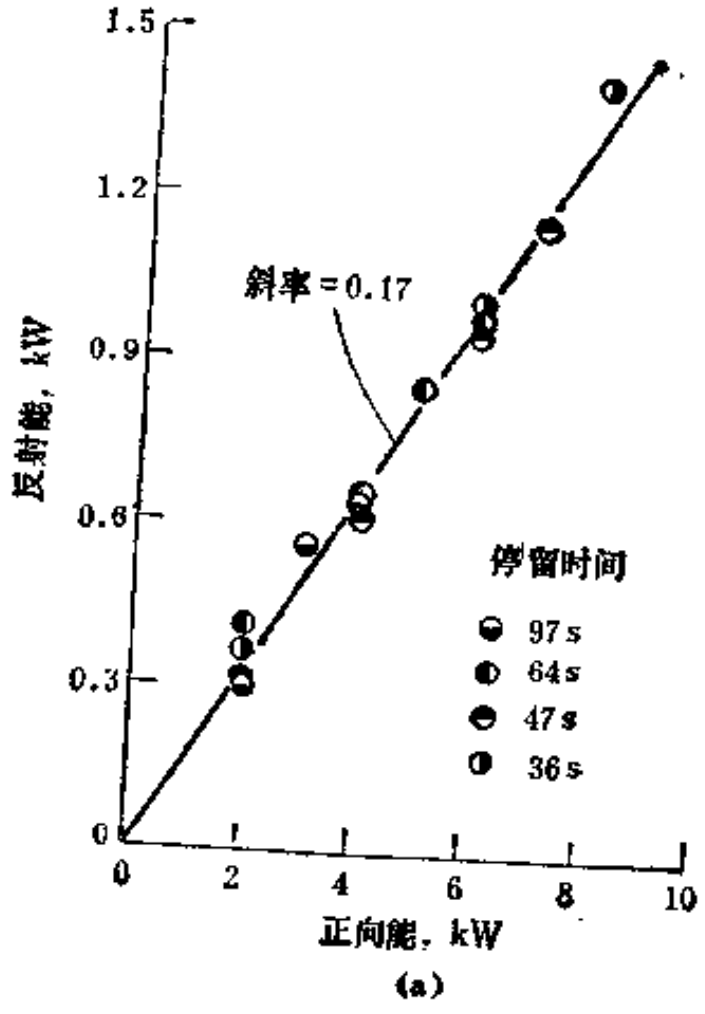
制品结构	断面积, mm^2	表面积①, mm^2	构形值（体积/表面积）
圆形，半径9.5mm	283.5	59.7	4.748
方形，16.8mm×16.8mm	282.2	67.2	4.199
圆形，半径6.4mm	128.7	40.2	3.201

① 为长1mm压出制品的表面积。

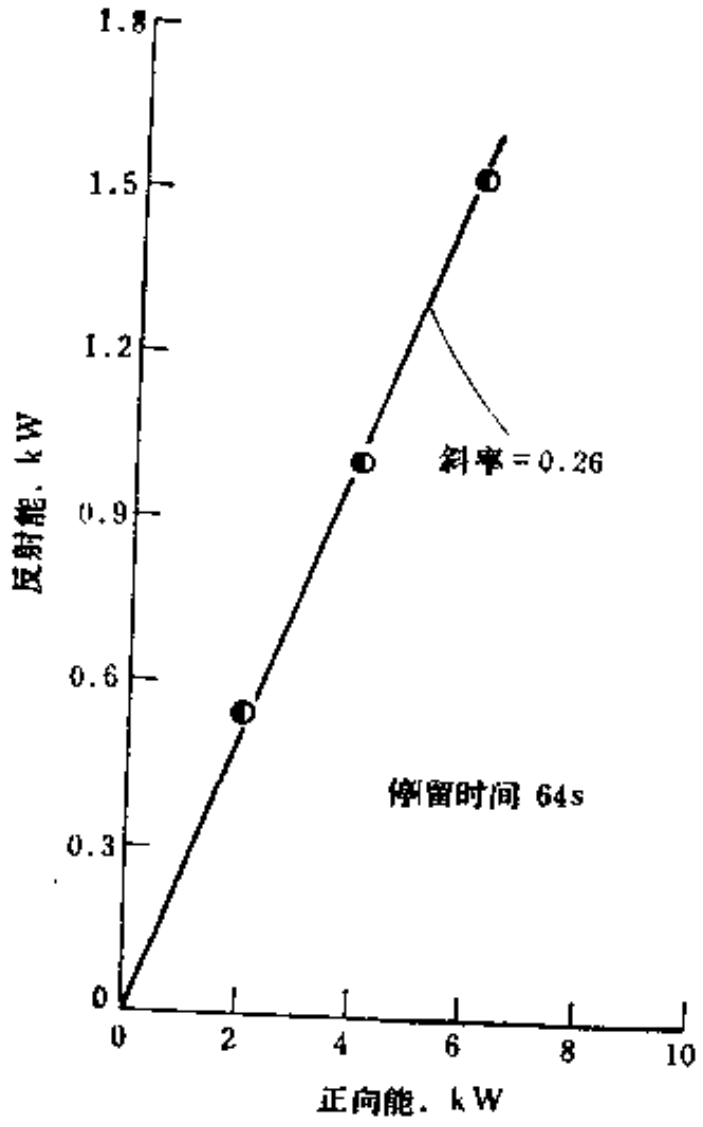
旋管的两端装有微波抗张图，用以防止微波功能的漏损，把杂散场减少到10mW/dm^2 左右。螺旋管可制成长1.22m、微波能量为1.5kW的标准螺旋管，按实际使用要求的功率进行组合。压出半成品通过输送带不断地送入加热器进行加热，然后紧接着进入热空气管道硫化。见图12-118。

从螺杆压出机机头压出的型坯送到接取输送带上，再由该输送带送入连续硫化装置。

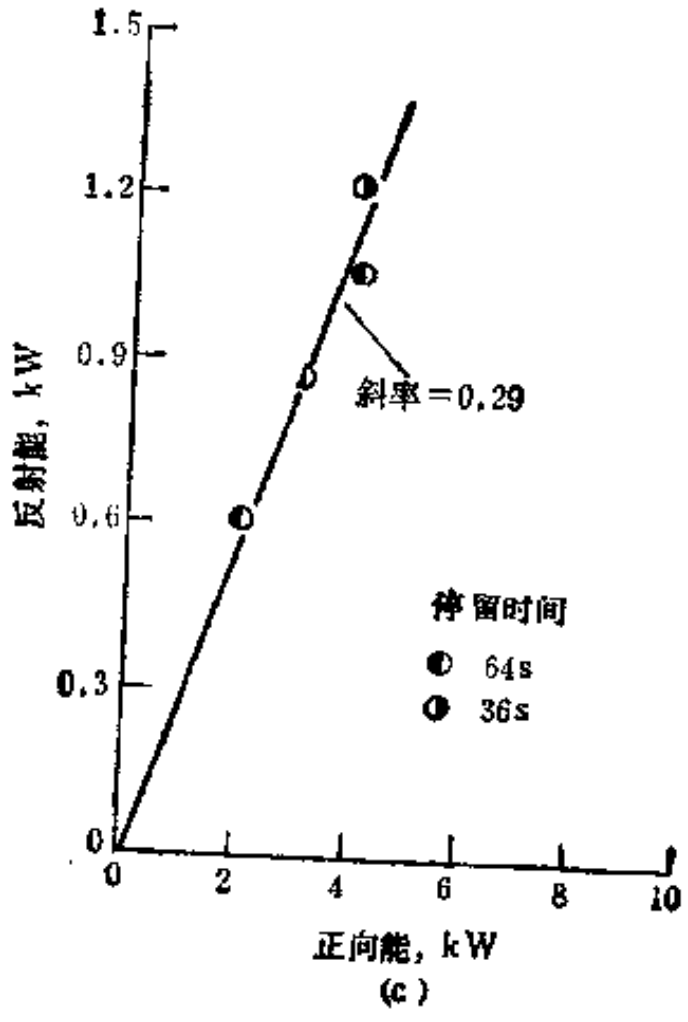
连续硫化装置包括：一台超高频硫化机、一个控制台、两条输送带、一个隧道式加热炉、两台用于加热隧道式加热炉的空气加热器以及若干条超高频硫化机的波导管。超高频硫化机采用整体结构，它的上部设有可纵向分开的圆形波导管，以便在振荡器的电源断开时，可装入型坯。硫化机内装有两台功率各为2.5kW的调制型振荡器。这类振荡器内的超高频振荡源是安装在采用独立电源的电磁铁中的磁控管。只有在波导管闭合时方可供给电能。为中



(a)



(b)



(c)

图 12-115 加热三元乙丙橡胶制品时反射微波能与正向微波能的关系
(a) 半径为9.5mm圆形制品；(b) 16.8mm×16.8mm方形制品；(c) 半径为6.4mm圆形制品

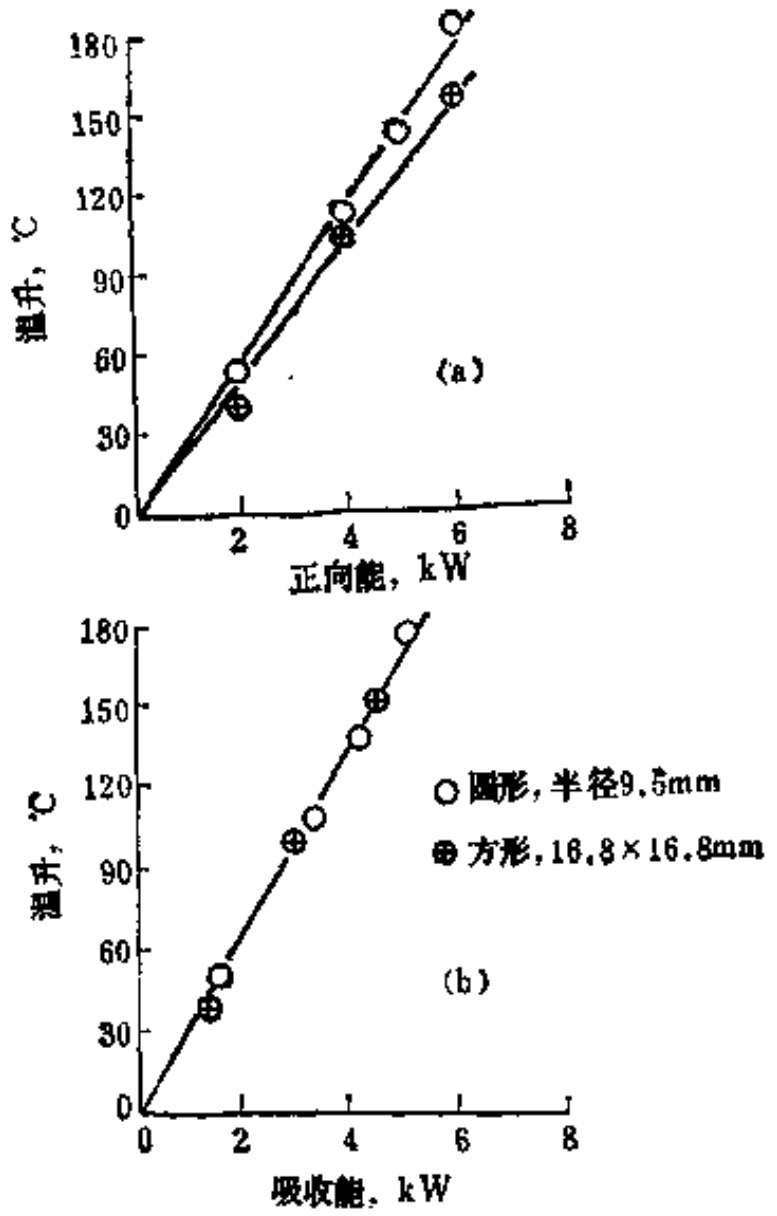


图 12-116 压出制品的升温与正向（a）和吸收（b）微波能的关系

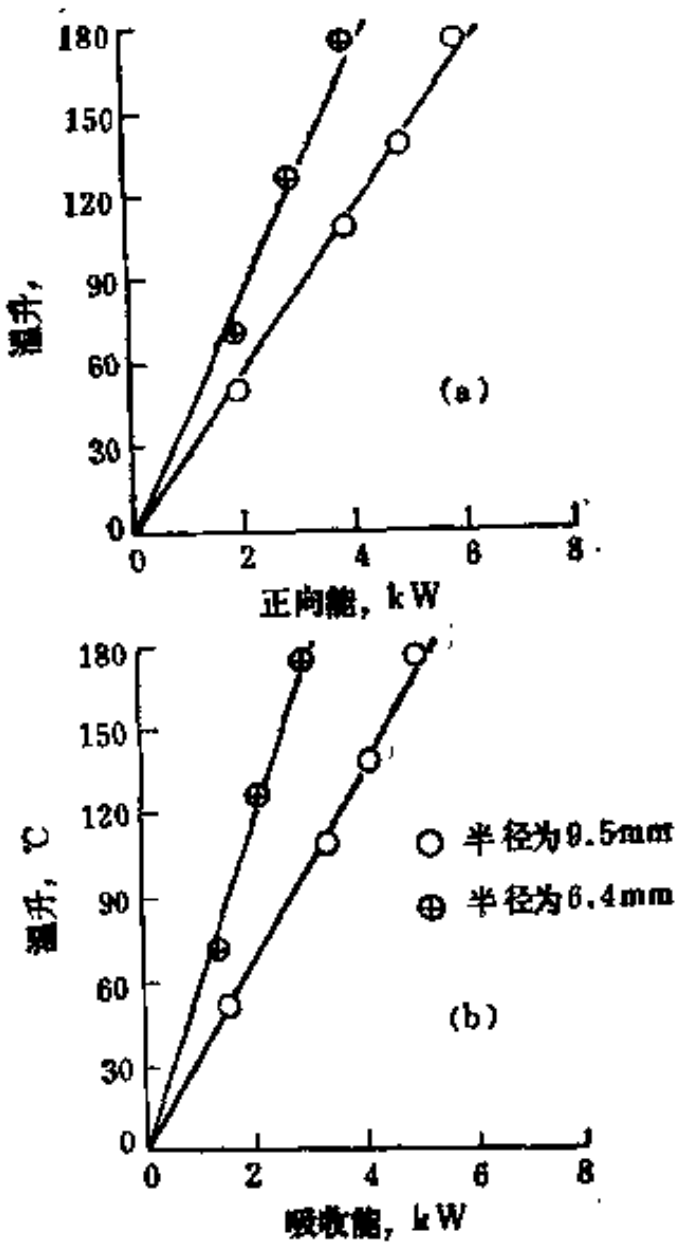


图 12-117 两种圆形压出制品的升温与正向（a）和吸收（b）微波能的关系

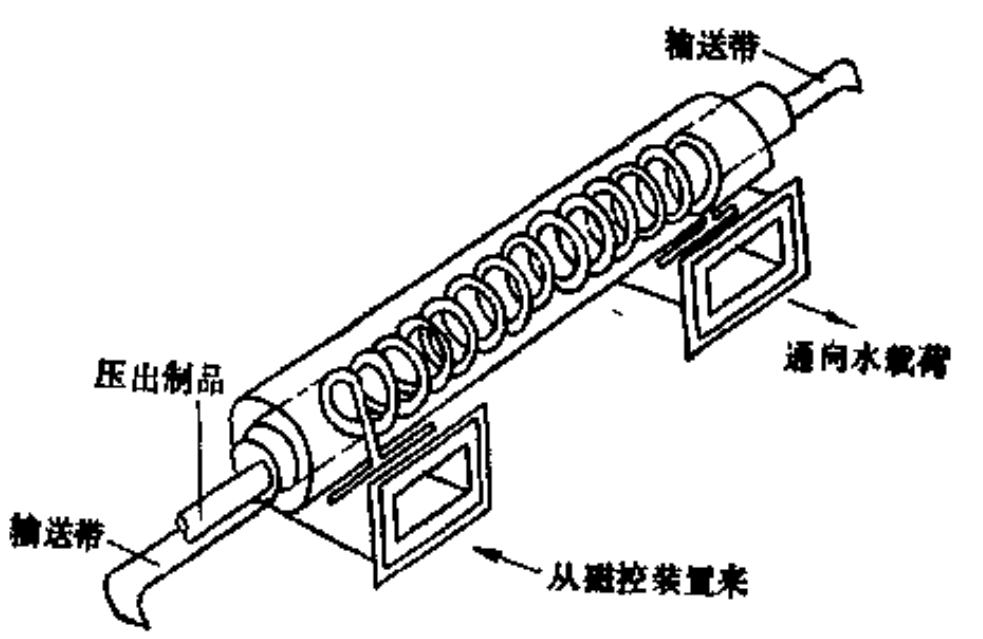


图 12-118 螺旋波导管加热器示意图

此电能输入，装有末端开关。磁控管用水冷却，在水的出口处装有压力继电器。波导管内的场强可利用电位计在10～100%范围内作无级调节，这样就可以根据胶料的组成和压型制品的截面尺寸来合理地选择硫化条件。为了避免振荡发生用磁控管发出的伴生辐射，在波导管内装有适当的挡辐射滤器。此外，波导管还用屏蔽罩覆盖。

为了带动型坯通过波导管和空气槽，使用了具有氟塑料贴面的玻璃纤维布输送带。当型

还通过波导管时，由于超高频电磁波的作用，被加热到硫化温度。当型坯通过空气温度为200℃的空气槽时，完成了最终硫化。硫化结束后，制品通过冷却浴和补偿器，送往自动定长切断机。

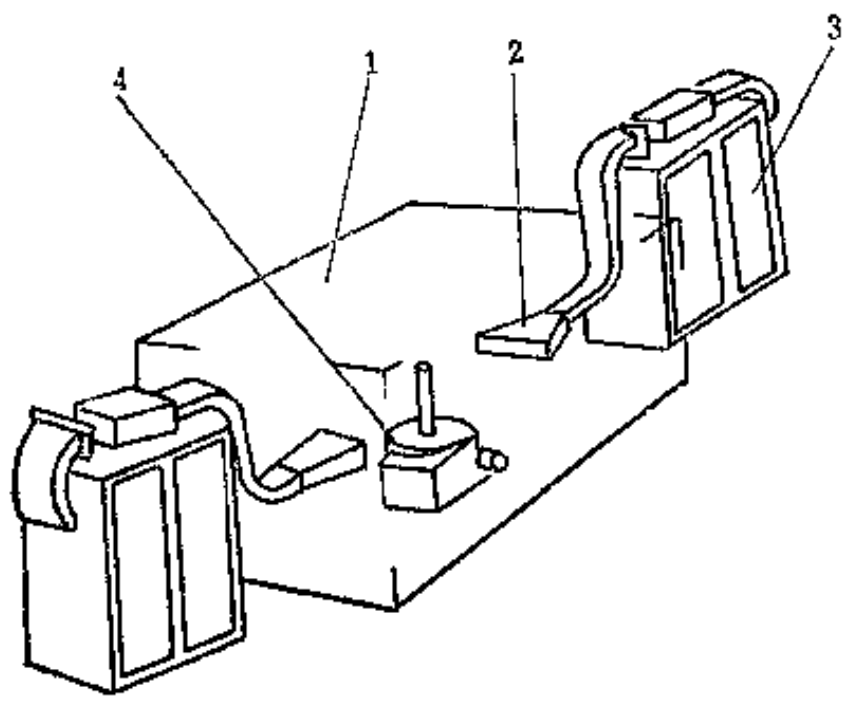


图 12-119 辐射型加热器示意图

1—金属箱；2—喇叭形放射器；3—25kW微波发生器；4—轮胎操纵机构

按照压型制品截面大小和形状的不同，该生产线的生产率达到50～130kg/h。应用微波硫化不但显著地提高生产率，而且能改善劳动条件和改进压型橡胶制品的质量。

5．轮胎的微波预热

轮胎的微波预热加热器是辐射型加热器。它是一个金属箱，箱内装有轮胎操作机构和喇叭形放射器，箱子两侧各设一台25kW、915×10^6Hz的微波发生器。喇叭放射器可前后移动，能跟踪轮胎的形状，与轮胎保持固定的距离。箱顶上设有对开拉门，箱顶两边设有滑轨，滑动门是电动的，关闭时，两侧向中间滑动，可防止微波逸漏，装卸轮胎用一吊车通过此门进出。箱体的前面有一扇供操作者进出的门，门上有一观察窗，门两侧各装有聚光灯为箱内照明，其装置示意图见图12-119。

加热过程中，微波能从喇叭放射器向轮胎胎面扫射，而轮胎则同时回转和作轴向移动。放射器多次扫射整个胎面，在扫射时，由于轮胎的回转和轴向移动，微波能按照一系列交织的螺旋状路线射向胎面而使其加热。回转和扫射的相对速度可以调节，以使轮胎加热均匀性达到最佳的程度。轮胎的轴向移动可以分成若干区段。各区段的轮胎移动速度可各自单独调节。可按胎面胶料的分布和温度要求进行调节，通常胎面的胎肩部分橡胶较厚，扫射此部分时，轮胎移动速度要减慢，在胎面的冠部则要加快速度。轮胎微波加热示意见图12-120。

轮胎预热的周期与所选定的速度有关，平均一个周期约为4分钟。如一条906kg重的轮胎，要升温到不致产生明显早期硫化的温度（100℃），约需要6个周期。

预热的最宜温度为100℃。采用915MHz的微波能再配合以适当的加热方法，可以避免微波能集中地加热胎面的某一小部分的情况。损失率在温度接近85℃时，开始迅速增加，若温度大于100℃，则加热过程就难以控制，见图12-121。

（四）电子束辐照连续硫化

电子束辐照连续硫化是电子技术在橡胶工业中一种新的应用。它与微波法不同，可在室温下交联橡胶大分子，而微波则通过激发橡胶分子产生激烈热运动而生热，即用加热方法使橡胶产生交联。

用电子束辐照硫化橡胶与普通化学硫化相比，具有如下优点：

① 可在常温下快速连续地进行硫化；

② 交联的程度可通过调整电子束来实现，且操作简便；

③ 可以屏蔽不用部分的电子，进行胶料的局部交联。

电子束辐照连续硫化是一种较有发展前途的新型硫化方法。

1．电子束辐照装置

电子束辐照装置按电子束的形状分为两种：扫描型和非扫描型，即不通过扫描而是从线

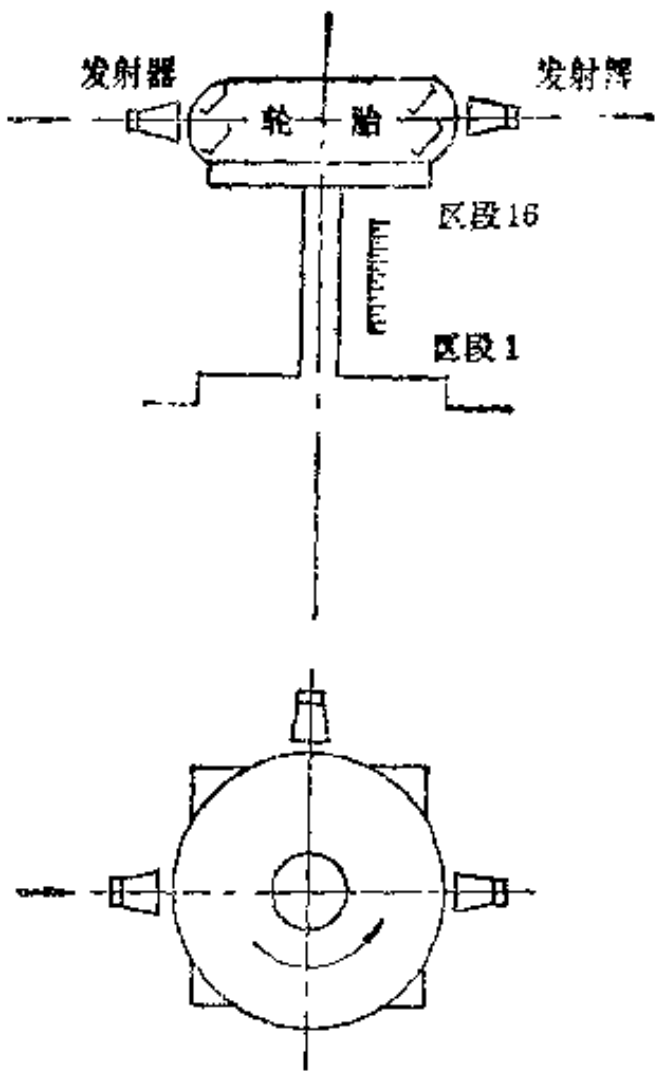


图 12-120 微波加热轮胎示意图

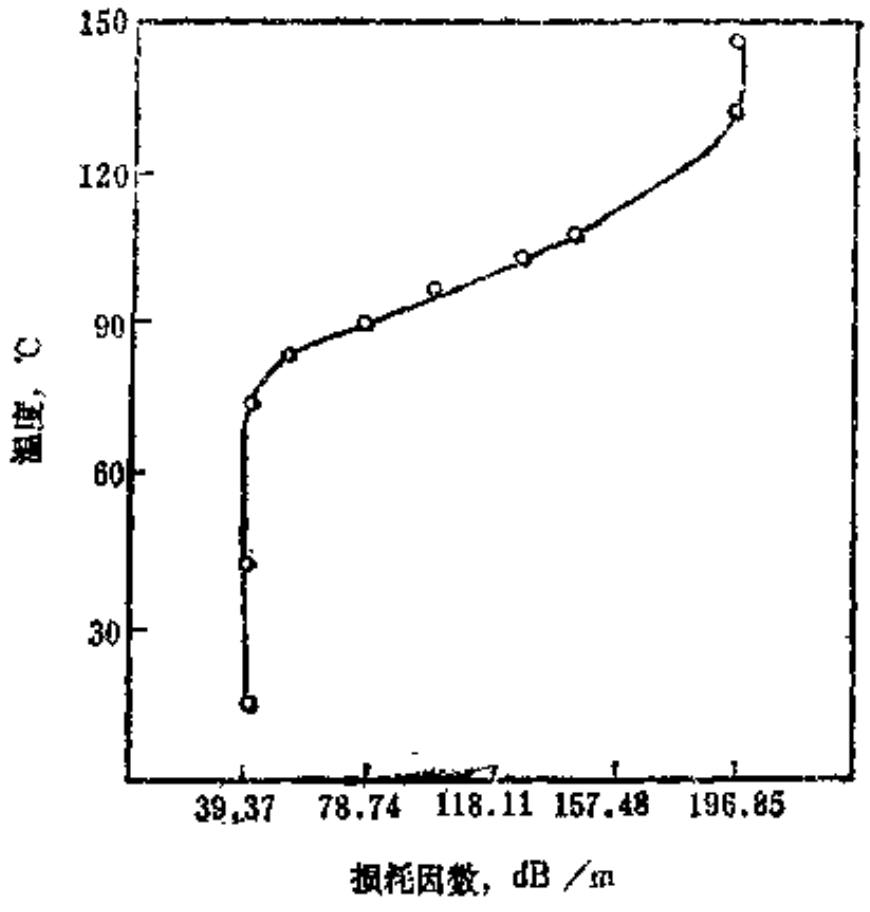


图 12-121 损耗因数与温度关系曲线

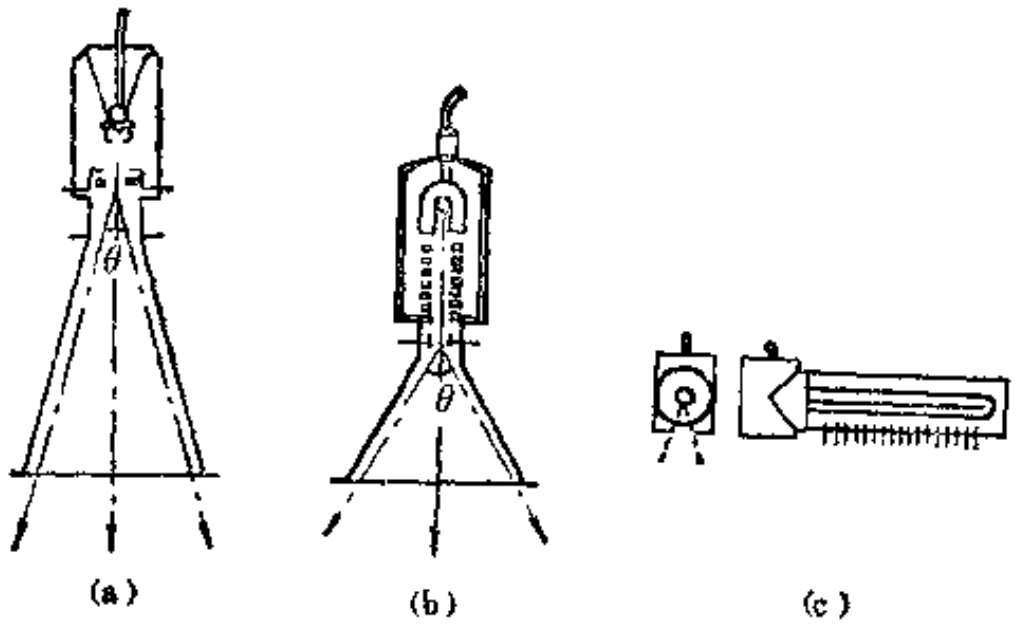


图 12-122 同一照射宽度的扫描型和电子帘型加速器示意
（a）30°扫描；（b）60°扫描；（c）电子帘型

型钨灯丝放出电子，经150～300kV高压加速后获得带状的电子束（见图12-122）。

在橡胶工业中，以应用扫描式电子束装置为主，其规格和技术特征如表12-41所示。

从50年代起国外研究开发电子加速器，首先出现的是高能型装置，加速器能量在3MeV以上，用于聚乙烯交联试验。后来发展中能型加速器，加速器能量为300keV～3MeV❶。1965年美国福特公司采用中能扫描型加速器固化涂层。为了避免产生较多的X射线（电子束加速器产生的二次X射线），近年来发展了低能电子束加速器，加速器电压为150～300keV。该类电子帘型加速器装有自屏蔽装置，机外放射性不大于一台彩电的放射性。在普通实验室

❶ 按通常分类，高能和中能加速器的能量应分别在10MeV和3～4MeV以上，多用于物质结构研究。3MeV以下者为低能加速器，可再分为高、中、低能型三种。

表 12-41　电子束辐照装置规格和特性①

性能指标	JJ-2型电子静电加速器	中频倍加电子加速器	GJ-2型高频高压电子加速器	DZL-500 型②
电子束形状	扫描	扫描	扫描	屏蔽式电子帘
能量，keV	2000	200～500	700～2000	150～200
电流强度，mA	0.2	50	1～10	20
扫描宽度，mm	400	1100	1000	500
束流和均匀度，%	＜10	＜15	＜15	±10(在400mm范围内)
安全性，10^{-7}C/(kg·h)	—	—	—	＜0.52（机外剂量）

① 为上海先锋电机厂加速器研究所研制生产。
② 为北京自动化研究所研制生产。

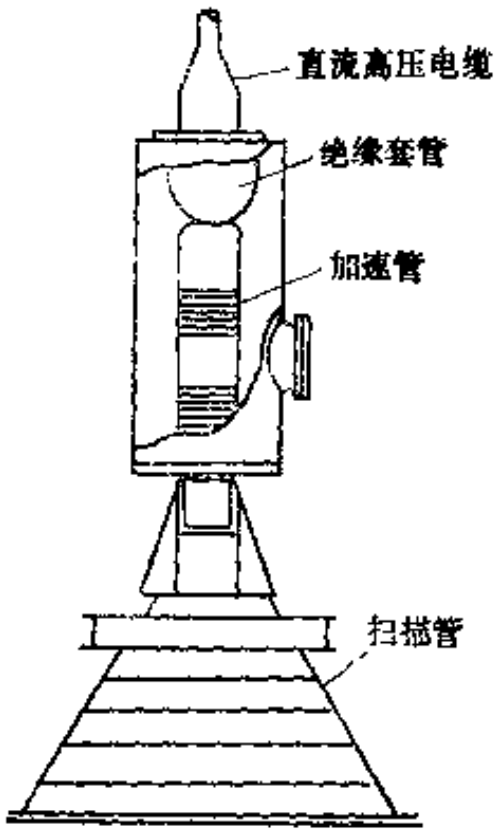


图 12-123　加速装置部分

和生产线上使用较为安全。不必再加屏蔽装置或划定放射区域。

电子帘型（非扫描型）在结构上受到电压、能量方面的限制，只能产生200keV左右的电子束。因能量过低，一般它不适宜橡胶交联反应，只能作压敏带和涂膜固化。

（1）结构　电子束装置一般由三部分构成，即加速电子并发射出电子束的加速装置部分，提供电子加速能的直流高压电源部分和控制盘部分。

a．加速装置部分　通常由加速管部分和扫描管部分构成，见图12-123。

加速管部分由圆筒状瓷绝缘环或耐热玻璃环和铝合金或不锈钢电极交替叠合而成。加速管部分各电极均有不同分压阻抗的电位，能加速由电子枪放出的电子。加速管的上部接有直流电源，供给直流高压并加热电子枪阴极。加速管安在压力槽内，槽内通常充有压力为0.7MPa的SF_6气体或氮和二氧化碳混合气体。

如上所述，因制造了带有多级加速电极的加速管部分，所以易于达到耐压要求。因而300kV以上的电子束辐照装置必须设置多级加速管。

采用L型电子枪及螺旋形钨丝，能长时间(1×10^4小时）稳定地使用。

在加速管部加速的点状电子束被加速至扫描管部，并在扫描管部扫描线圈的交变磁场作用下被扫描成带状，然后，穿过金属箔放至大气或气体中。

流经扫描线圈的电流其基本波形呈三角波，见图12-124。如图12-125所示，为使被照射面的电子流分布均匀，可调整此三角波电流的波形。

辐照窗的作用是将被加速的电子从真空放射于大气或气体中。因此，它必须具备真空密封、对电子流能量损耗控制在最小程度及具有耐久性。所谓耐久性，就是要求辐射窗能承受电子通过空气时产生的臭氧等的强氧化性气体及电子流穿过窗罩时所引起的温升。

窗罩的材料可采用钛、钛合金或铝。电子枪、加速管及扫描管内部应保持在 10^{-4}～10^{-5}

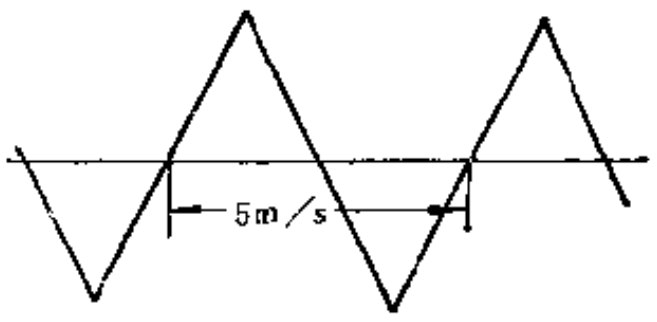


图 12-124 扫描电流波形

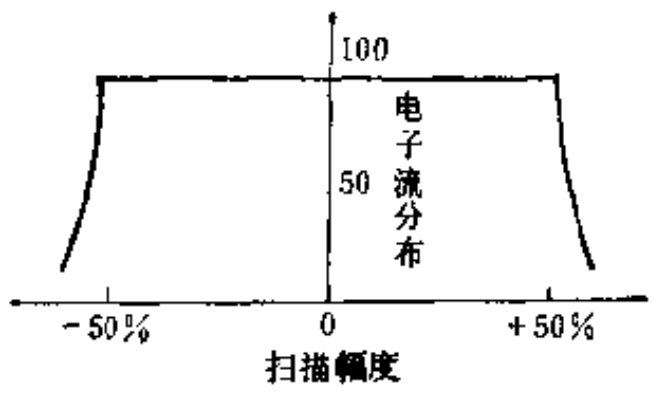


图 12-125 电子流分布图

Pa高真空，以延长钨丝的寿命，防止电子杂散，耐压。为得到真空，主泵可采用离子泵、低温泵、涡轮分子泵等。

b．直流电源 所用直流高压电源有科克罗夫特型等四种。以该类型为例，其直流电源是将升压部分安放在铁槽内，槽内充有压力为0.5～0.7MPa的SF_6绝缘气体。这样，由SF_6管路向加速管部分馈电或使加速管本身处于科克罗夫特升压电路的中央部位馈电，从而获得直流高压电。

1MHz或1MV以下的变压器和其升压电路通常安在铁槽内，槽内应充满绝缘油。这时由直流高压电缆向加速部位进行馈电。该类变压器可连接2根或2根以上的高压直流缆线，也有的变压器可向多只加速管同时进行配线辐照。

c．电源控制盘 控制系统如图12-126所示。

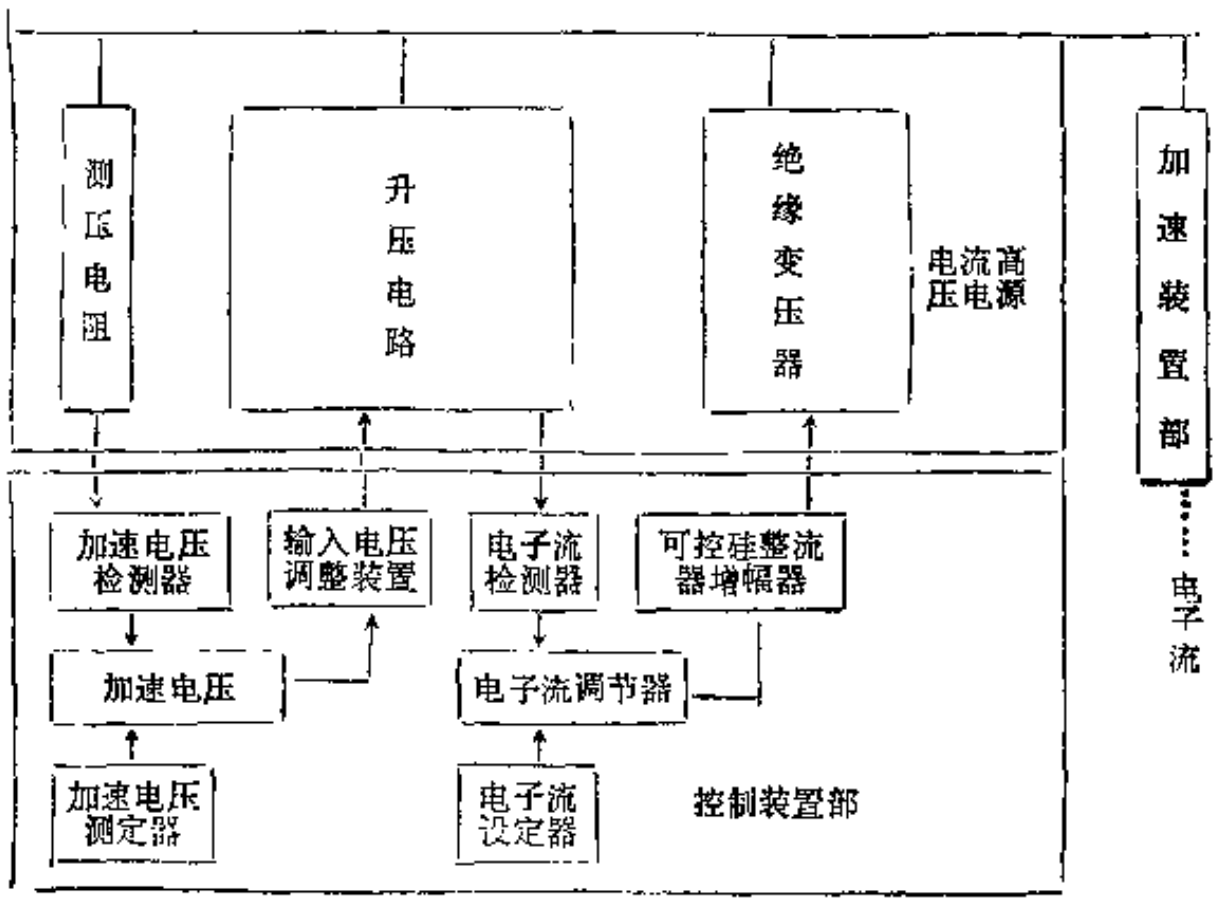


图 12-126 控制系统图

加速电压的控制是将流过直流高压电源内的侧压电阻的电流值与基准值相比较，并通过放大其差值而达到对直流高压电源的输入调压装置的控制。电子流的控制是将直流高压电源升压电路的接地部分接到高压部时所提高的电子流值与基准值相比较，然后放大其差值，再靠可控硅通过直流高压电源内的绝缘变压器、直流高压电缆来控制加速管的钨丝的加热功率。

由于控制盘上分别设置了起动、停止的程序控制器，所以只要扳动操作手柄，即可控制加速电压，加速电压的起动或停止比较简便。

（2）类型　电子束辐照装置有许多类型，主要按电子加速电压发生的方式来划分。常见者有四种，即倍压式型（或科克罗夫特·瓦尔顿型、变压器式型、范德格拉夫式型和高频加速式型。工业中采用的主要是前两种：倍压型和变压器型。

a．倍压型（或科克罗夫特·瓦尔顿型，参看图12-127）　目前，该类装置使用较广，有50kV，30mA～3MV、33mA的多种，其中包括串联充电式和并联充电式两大类。

串联充电式　这种方式基本上由交流电容器组、直流电容器组、整流器及升压变压器构成。

由该电路得到的电流高压V_0可用下式表示：

$$V_0=2\eta mV_1-\frac{I}{fc}\left(\frac{2}{3}n^3+\frac{1}{2}n^2+\frac{1}{3}\cdot n\right) \tag{12-38}$$

式中　η——电压效率；

V_1——输入电压峰值；

n——级数；

f——输入电压频率；

c——电容器容量；

I——输出电流。

采用该电路要获得良好的输出电压特性就必须提高输入频率或增大电容器容量。

若提高输入频率，因处于电容系列之间存在杂散电容，所以充电电流就将增大，与此同时部件的热损耗就增加。另一方面，若增加电容器容量，那么整机的体积就增大。因此，作为工业用装置其输入频率应控制在3kHz；电容器选用0.01～0.1μF的，从数级至30级堆成电容柱。整流器一般采用硅整流器为宜。

该方式与并列充电式比，因电压频率低，所以，需增大电容器容量。由此装置体积也大，但它不存在因电波发射和集肤效应所引起的局部发热，因而效率较高。

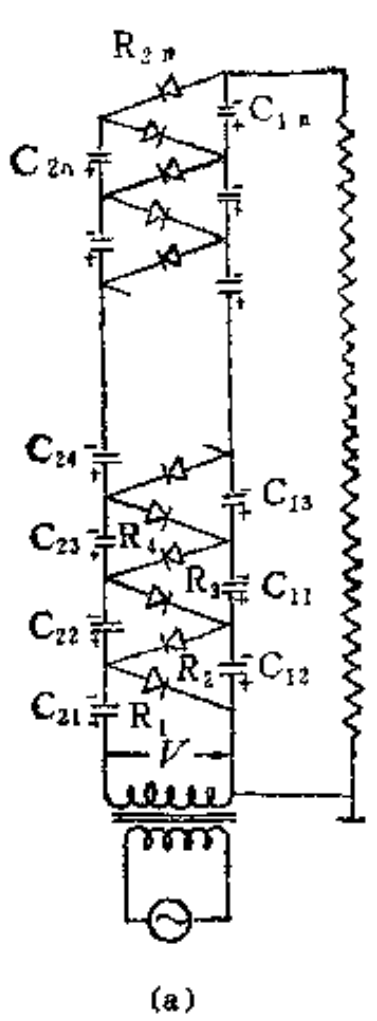
并联充电式　采用此电路的实用装置，是应用各高压电极和大地电位之间的杂散电容作电容器的。因这种杂散电容容量较小，故需用约100kHz的电源频率来弥补其之不足。为了进一步加大杂散电容容量，应尽可能使地电位（实际为馈电电极电位）靠近高压电极侧，而且体积要小。但必须采取相应措施以抑止电源频率高而引起的集肤效应以及电介质损失面产生的局部发热等问题。

b．变压器型　变压器普遍采用格雷纳赫尔倍压整流电路。由变压器、整流器、电容器组成。根据铁芯的结构，变压器又分普通铁芯型（图12-128)和绝缘铁芯型（图12-129)两种型式。目前，常用的这两种变压器电压规格为200kV～1MV。

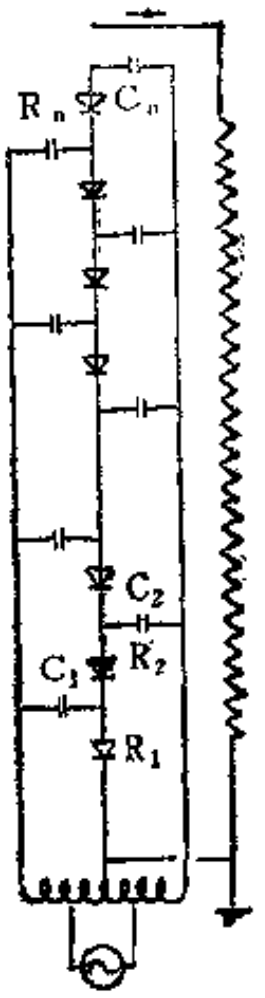
变压器的特点是可将工业频率直接变成直流并升压，直流电的变电效率高达90%。

普通铁芯型　该型变压器的初级线圈和次级线圈的耦合较好，故容易得到大电流。但它存在铁芯与次级线圈之间的绝缘上的限制问题，因此目前工业中普遍采用的规格是：22kV～1MV，20mA(最大)。

绝缘铁芯型　该型变压器是将铁芯分开绝缘，并预先给各铁芯绕上次级线圈，使它的一端与被分开的一铁芯成为同电位，其结果分别构成格雷纳赫尔倍压整流电路。由多极直流输出端串联这种整流电路，均可获得高电压。由于铁芯和次级线圈间的直流电压绝缘性好，所以比普通铁芯型容易得到高电压，但因初级线圈和次级线圈的耦合较松，所以，比普通铁芯型难得到电流。



(a)



(b)

图 12-127　科克罗夫特电路

C_{11}～C_{1n}：直流电容组；C_1～C_n：并联电容器；C_{21}～C_{2n}交流电容组；R_1～R_n：整流器；R_1～R_{2n}整流器

（a）串联；（b）并联

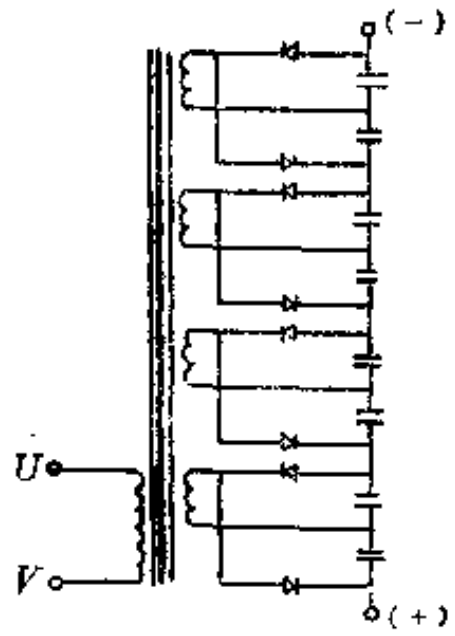


图 12-128　普通铁芯型变压器

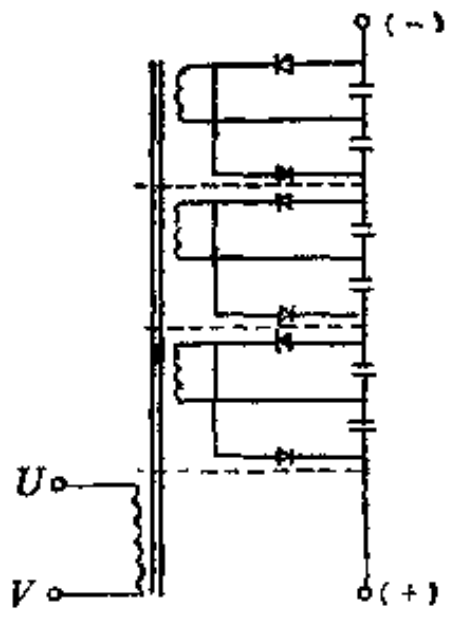


图 12-129　绝缘铁芯型变压器

c．范德格拉夫型　就是靠绝缘带输送电荷，使电荷集中在高压部位的电极上产生高电压，但是该型输出电流很小，仅为1mA，故只能用于研究领域。

d．高频加速型　该设备是按加速方式定名的，通常有线型加速器、回旋加速器等。它们均用于研究、医疗单位，而不能用于化学工业部门。

2．电子束辐照硫化条件的选择

电子束装置工作时，首先在高真空系统(10^{-4}～10^{-5}Pa)中，通电加热电子枪中钨灯丝，发射出热电子，使钨丝侧变成阴极；同时在邻近阴极处感应负电压（200～500kV)电位，将负电荷电子加速到阳极侧（一般指被接地的辐照窗)。然后穿出钛箔或铝箔辐照窗，经过空

气或惰性气体，辐照半制品，使帘布、胶片或电线等半成品交联。

电子束可直接使胶料离子化、活化，并产生交联反应。通常打开一个化学键所需能量是125～500kJ/mol，它可由快速电子获得。当快速电子在穿透受照胶料时，与橡胶中的电子相互作用，将能量传递给橡胶分子，而逐渐消耗自身能量。这种消耗的能量一般相当于胶料吸收的能量。

辐照硫化条件的选择，即根据上述原理选择和确定额定电压和所需射线剂量。

（1）加速器额定电压的选择和确定　额定电压应根据受照物厚度和相对密度来确定，同时还要考虑其它因素的影响。因为电子射线的穿透能力与许多因素有关。而只有射线有效穿透，才能使胶料发生硫化交联。

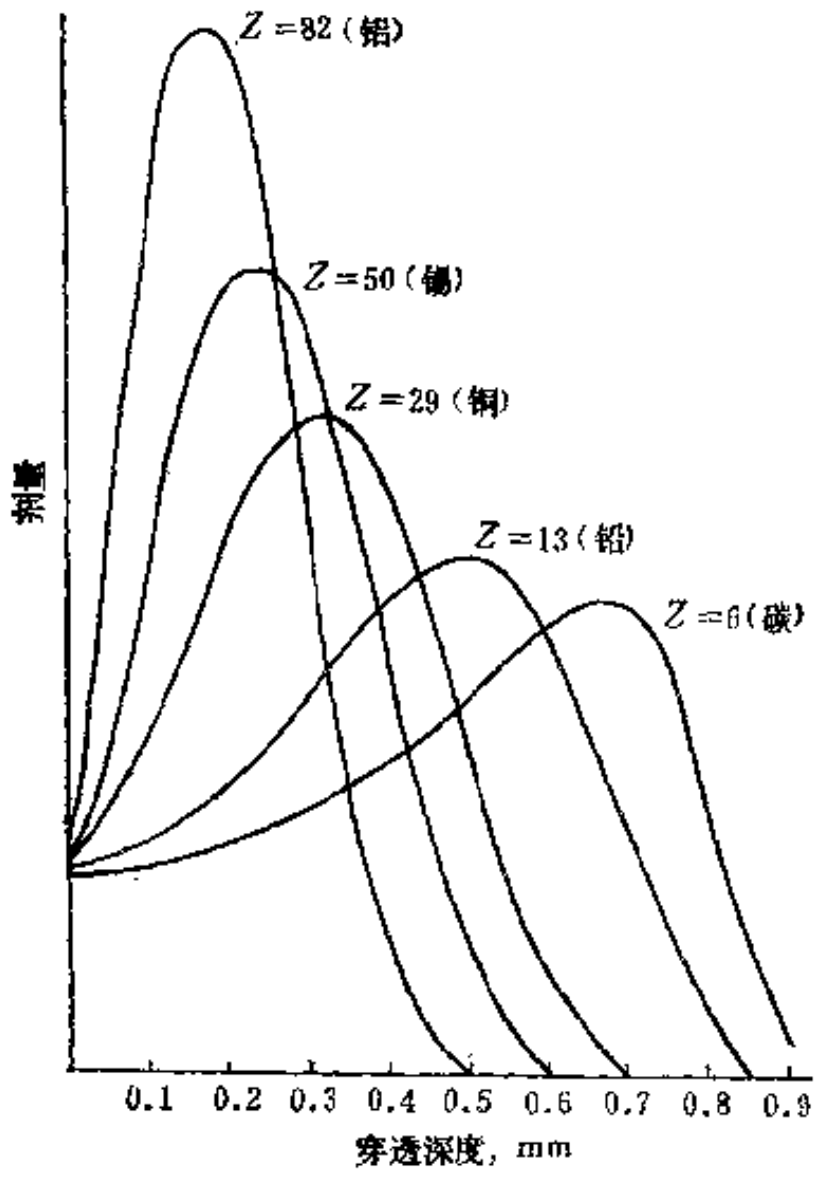


图 12-130　各种物质辐照深度-剂量曲线
Z—物质原子顺号

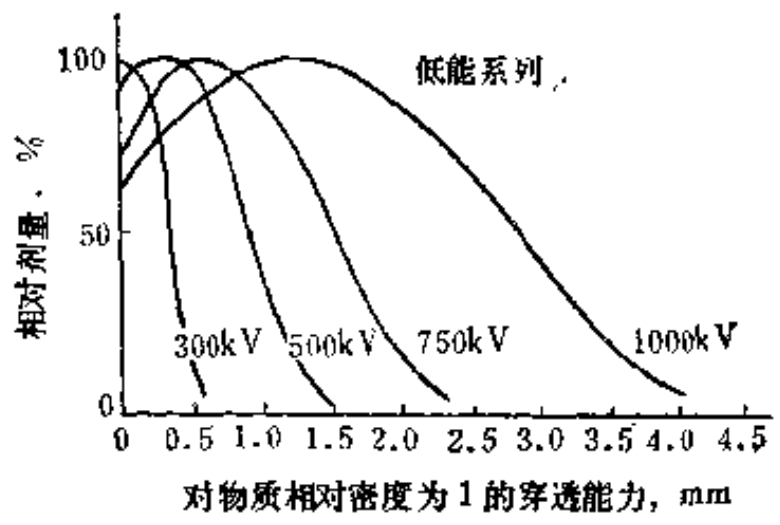


图 12-131　电子射线在水中的穿透深度

a．电子射线在胶料中的穿透能力　电子穿透物质的能力主要取决于电子束装置（加速器）的额定电压，同时也取决于辐照条件和受照物的相对密度（或密度）。额定电压通常用装置真空中电子被加速的最大能量来表示。实际上由子能量在通过窗箔到受照物的空气层中就有所损失，所以即使加速器额定电压相同，而辐照条件（介质）不同，穿透物质的能力也不相同。电子在穿透物质的过程中，能量逐渐消失。也就是说，物质吸收了相当于电子所失去的能量。这种能量损耗决定了电子射线对被照物的透射深度。它们的关系一般用深度-剂量曲线来表示（见图12-130）。

如图12-130所示，在电子能量相同的条件下，对于不同被照物质，其深度-剂量曲线是不相同的。电子射线透过单位深度的能量消耗大致上与受照物的密度成正比。所以电子射线在胶料中的穿透深度不仅与电子能量有关，而且与受照胶料密度有关。因此，受照深度即电子射程R的衡量通常用深度与密度的乘积即深度-密度积来表示，即

$$R = b' \cdot \rho \tag{12-39}$$

式中　R——电子射程，g/cm^2；

b'——射线穿透深度，cm；

ρ——辐照物密度，g/cm^3。

电子射程R与电子束装置（即加速器）最大能量E有关。两者之间的关系可由很多半经验公式来表示。其中最较常用的是费校公式，对于聚乙烯胶料来说，可得：

$$R=0.543E-0.16 \quad (E<3\text{MeV}) \tag{12-40}$$

由此可见，电压越高，即能量越大，电子射程越大，穿透能力越强。但是，由于各种因素，如辐照物厚度、装置稳定性和束流均匀性等都会对能量的利用率产生影响，因此，还必须考虑并引进一个参数能量利用率f：

$$f=f_d\cdot f_b\cdot f_s \tag{12-41}$$

式中 f_d——深度利用系数；

f_b——束流利用系数；

f_s——扫描宽稳定度。

深度利用系数f_d特别重要，它与能量、辐照方式及辐照物厚度有关。可根据电子射线在相对密度为1的辐照物（如水）的标准穿透深度-剂量曲线求得（见图12-131）。

如图12-131所示，曲线在2/3 b'处的吸收剂量（电离度）与表面处相近，且便于控制，此时相对剂量在60%以上。因此，一般取此深度为最佳深度。由此，在相对剂量60%处作一平行于横轴线，并由2/3 b'处作一平行于纵座标线，它们与曲线相交所对应的能量面积与该曲线总能量面积之比即为f_d：

$$f_d=\frac{\text{被照物电离面积}}{\text{电离总面积}}$$

由图12-131可知，此时，$f_d=80\%$。

束流利用系数f_b与能量和束流稳定度有关，如果加速器能量波动为±10%，束流不均匀度为±10%。所以$f_b=80\%$。

扫描宽稳定度f_s与扫描稳定性及被照物宽度有关，一般取$f_s=90\%$。

综上所述，$f=f_d\cdot f_b\cdot f_s=80\%\times80\%\times90\%=57\%$。

由图12-131可见，辐照时电子射线穿透最佳深度应为半成品厚度b'的2/3，即

$$b=2/3b' \tag{12-42}$$

式中 b——最佳穿透深度，cm；

b'——最大穿透深度，cm。

因此，为使胶层获得有效辐照，规定了一个有效电子射程或最佳射程R最佳值。某些有机物的最佳射程$R_{最佳}$值如表12-42所示。

表 12-42 电子射线在某些有机物中的最佳射程（g/cm²）

电子能量(MeV)	聚乙烯	聚苯乙烯	碳	电子能量(MeV)	聚乙烯	聚苯乙烯	碳
0.3	0.019	0.020	0.022	1.5	0.449	0.475	0.517
0.4	0.051	0.054	0.059	2.0	0.634	0.671	0.733
0.5	0.085	0.090	0.098	3.0	1.00	1.08	1.18
0.6	0.119	0.127	0.138	4.0	1.40	1.48	1.61
0.8	0.190	0.203	0.220	5.0	1.77	1.88	2.04
1.0	0.263	0.278	0.302	10.0	3.68	3.90	4.24

注：测试条件—40μm；T_i窗；10cm空气层。

b．额定电压的选择　根据最佳射程的概念和标准辐照深度-剂量曲线（图12-131），即可选择额定电压。

利用费校公式求加速电压。以聚乙烯为例，由式(12-42)得：

$$b=\frac{2}{3}b'=\frac{R}{\rho}\times\frac{2}{3}=\frac{0.543\times E-0.16}{0.92}\times\frac{2}{3}\ (\text{cm})$$

式中　ρ ——聚乙烯密度，g/cm^3(取$\rho=0.92g/cm^3$)；

则

$$E=\frac{1.38\,b+0.16}{0.543}\tag{12-43}$$

式中　b——被照物厚度，cm；

E——采用电压，MeV。

利用标准物质辐照曲线图（图12-131）求加速电压。由式(12-42)可知，$b=\frac{2}{3}b'$，因此，实际使用时，应取$b'=\frac{3}{2}b$，即按胶层厚度b乘$\frac{3}{2}$为厚度(cm)进行计算，这样才能保证胶层得到射线的完全穿透。同时，考虑到射线穿透深度与被照物密度的反比关系，被照物的深度应以标准辐照曲线为基准，用其本身密度按反比例关系进行修正，即将$\frac{3}{2}b$除以密度。然后在图12-131上根据该穿透深度与60%相对吸剂量相交点附近处所对应值为加速电压E(MeV)。

〔例〕 设胶层厚度为2mm，密度为$0.92g/cm^3$。为求所需加速电压，首先按$\frac{3}{2}b$确定厚度计算值为$\frac{3}{2}\times I=3mm$；再将$3\div0.92=3.26$。由此，可利用图12-131标准曲线先在纵座标60%相对剂量处作一水平横线，再在横座标上找到3.26mm处作垂直线，与水平横线交点A，A点邻近曲线即为所需加速电压E。

（2）辐照硫化剂量的选择　制品辐照硫化时的剂量需通过实验，根据硫化胶性能指标要求来选择和确定。例如硫化医用硅橡胶胶量时，其性能与辐照剂量的关系如图12-132所示。

由图12-132可见，拉伸强度总的趋势是随剂量增加而下降，伸长率随剂量增加而下降，

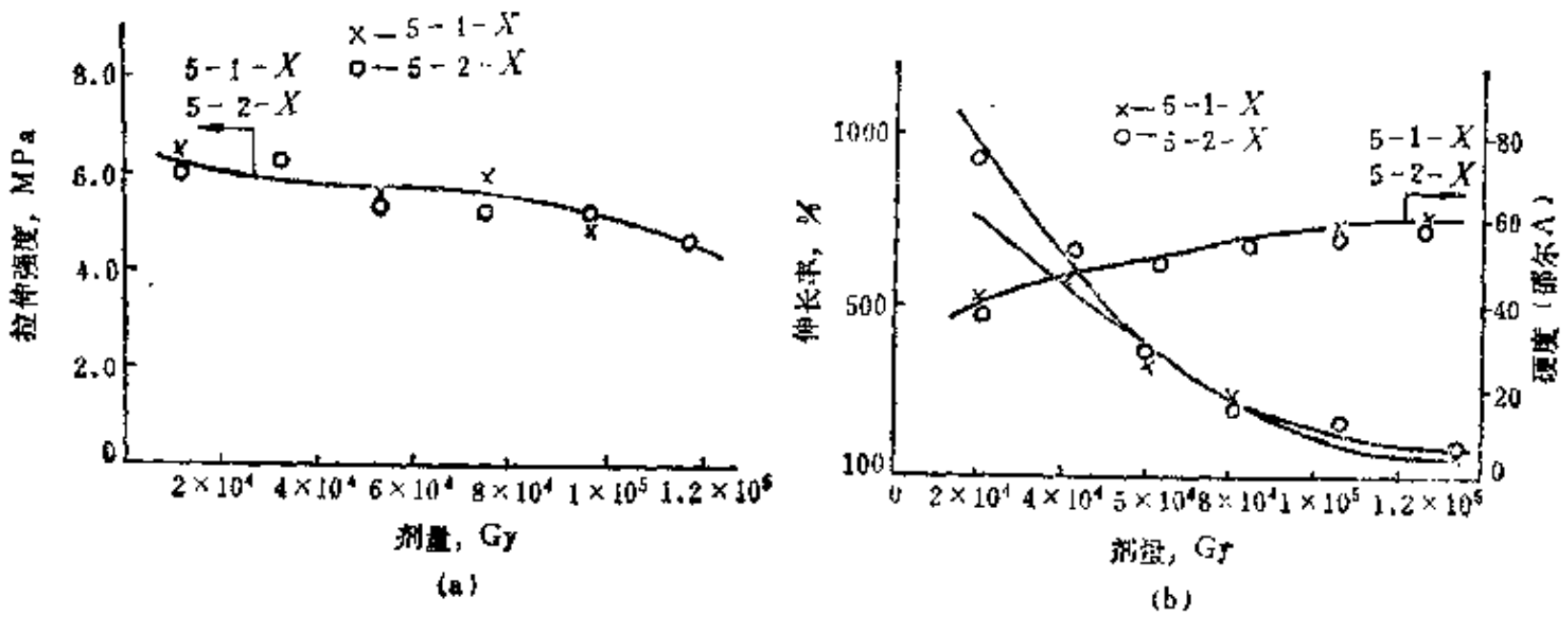


图 12-132　剂量对含填料硅橡胶力学性能的影响

硬度则增大。在试验范围内，总剂量在6×10^4Gy左右为宜。

总剂量不变，改变剂量率（即改变电子束流）也是选择辐照硫化条件时的一个重要问题。实际上剂量率对硫化胶性能有重要影响（图12-133）。

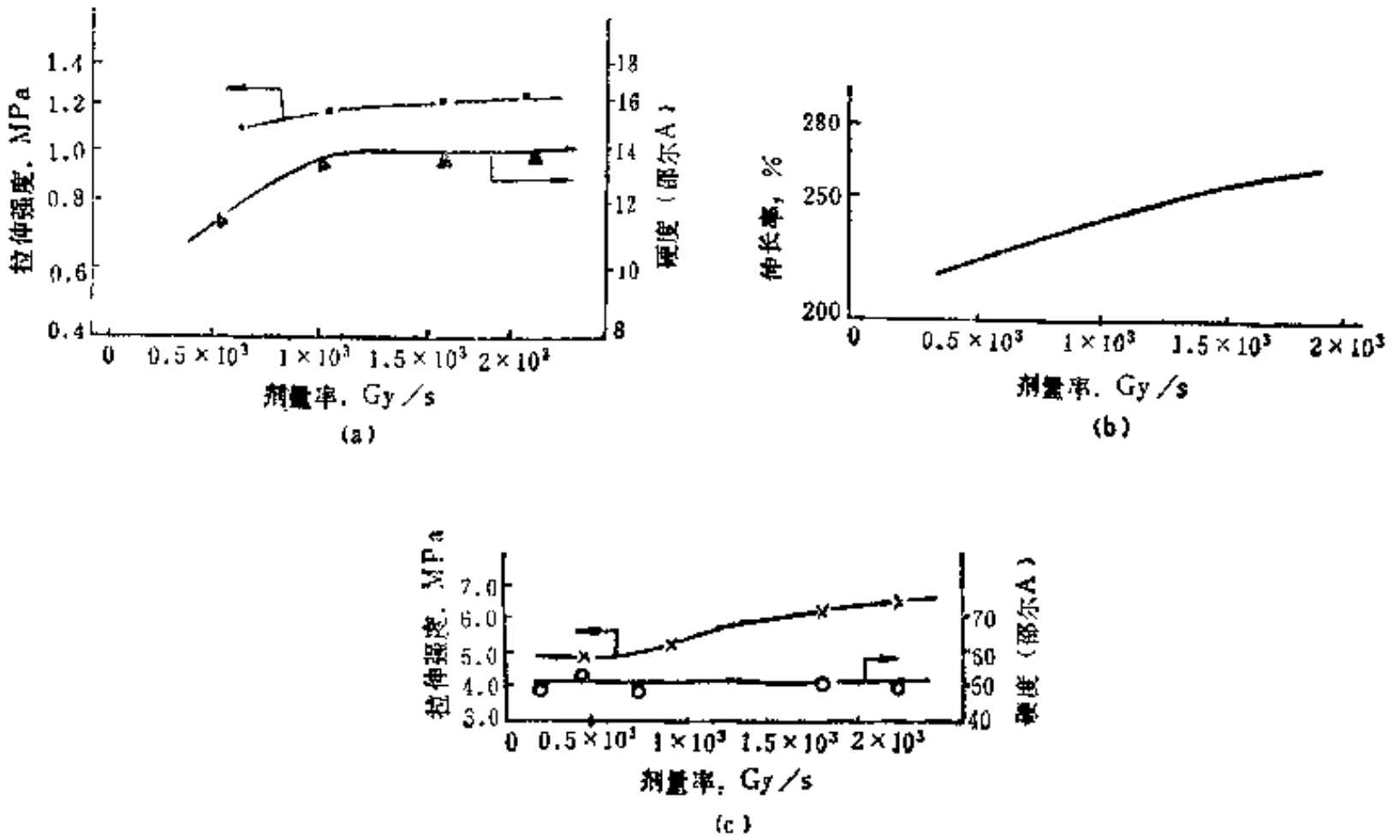


图 12-133 剂量率对硅橡胶力学性能的影响

（a）纯硅橡胶；（b）、（c）含填料硅橡胶

由图12-133所示，含填料硅橡胶性能随剂量率增大而有增加趋势。用较大的电子流束辐照，既可缩短硫化时间，还可提高产品性能。

常用吸收剂量如表12-43所示。

表 12-43 各工艺所需的剂量（MGy）

食品保存	1～25	乳胶聚合	50～10
纤维素的分解	5～10	硅橡胶的交联	50～150
接枝聚合	10～20	聚乙烯的交联	100～300
杀菌	20～30	橡胶的交联	100～300
漆膜的硬化	30～50		

（3）辐照硫化能力计算 可分薄膜硫化能力和一般橡胶制品硫化能力两种。

a．薄膜硫化能力计算 薄膜制品辐照硫化主要是考虑表面处理$S(m^2/min)$，计算式为：

$$S=V\cdot W\times6\times10^3=\left(\frac{\Delta E}{\Delta R}\right)\cdot\frac{fI}{D}\times b\times10^3$$

表面吸收剂量$D_表$可按下式计算：

$$D_表=\left(\frac{\Delta E}{\Delta R}\right)-\frac{fI}{VW} \qquad (12\text{-}44)$$

式中 D——表面吸收剂量，MGy；

V——扫描速度，cm/s；

W——扫描宽度，cm；

I——电子束流，mA；

f——利用率；

$\frac{\Delta E}{\Delta R}$——按加速电压$E$变化的平均能耗。

当被照物离辐照窗5cm时，平均能耗$\frac{\Delta E}{\Delta R}$值，如表12-44所示。

表 12-44 加速能量E与平均能耗率$\Delta E/\Delta R$的关系（用水作辐照对象）

E，MeV	$\frac{\Delta E}{\Delta R}$	射程，g/cm²	E，MeV	$\frac{\Delta E}{\Delta R}$	射程，g/cm²
0.1	7	0.015	0.75	2.5	0.3
0.3	3.6	0.08	1.0以上	2	—
0.4	3.2	0.11	1.0以上	2	—
0.5	2.9	0.17			

b．制品硫化能力计算 制品辐照硫化的能力，可按其重量M(kg/h)计算：

$$M=\frac{3.6fEI}{D} \tag{12-45}$$

式中 D——吸收剂量，MGy；

E——加速能，MeV；

I——电子束流，mA；

f——能量利用率。

以辐照交联聚乙烯热收缩管为例，电子束流为10mA，吸收剂量为2.5×10^{-1}MGy，和其利用率取57%，由式(12-45)得：

$$M=\frac{3.6fEI}{D}$$

$$=\frac{0.57\times E\times10\times3.6}{2\times10^{-1}}$$

$$=82.08E(\text{kg/h})$$

如果E取2，则该加速器辐照能力为：$M=82.08\times2=164.16$kg/h。2000kg胶料需辐照时间$H=2\times10^{3}\div164.16=12.2$h。如果考虑准备工作时间和其它因素，实际生产能力和所需时间可能分别低于和高于计算数值。

（4）辐照连续硫化生产线速度计算 计算方法如下。

在时间T内辐照加工量为MT，在T时间内需辐照加工胶料量为$V\cdot S\cdot T\cdot\rho$之积，由于此两量相等，即：

$$MT=V\cdot S\cdot T\cdot\rho \tag{12-46}$$

式中 M——辐照产率，kg/h；

V——线速，m/h；

ρ——被照物密度，（聚乙烯取0.92g/cm³）；

T——时间，h；

S——截面积，mm²。

由式(12-46)得：

$$V=\frac{M}{S\cdot\rho}=\frac{M}{S}\times\frac{1}{0.92}\times10^{2}\times10^{3}\times10^{-3}$$

$$=\frac{M}{S}\times10.87\times10^{2}$$

3、电子束辐照硫化的特性与应用

电子束辐照硫化可用于天然橡胶和多种合成橡胶。与化学硫化方法相比，该硫化胶性能有许多特点。

（1）天然橡胶辐照硫化特性　含炭黑天然橡胶采用电子束辐照硫化，其性能如图12-134和图12-135所示。

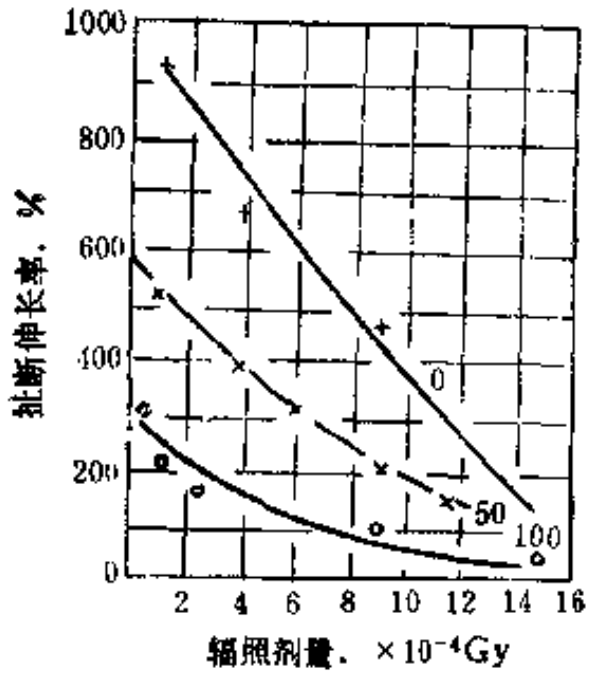


图 12-134　含炭黑胶料（电子束辐射）击穿时伸长率

（数字所示每100份烟片胶的炭黑填充量为0）

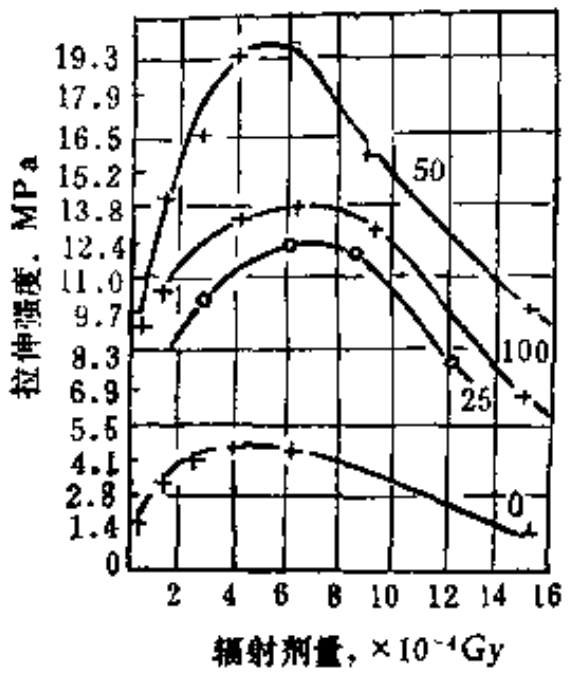


图 12-135　电子束辐照含炭黑胶料的拉伸强度

（数字表示每100份烟片胶的炭黑填充量为0）

由图12-134所示，硫化胶扯断伸长率随辐照剂量增加而急剧下降。由图12-135所示，硫化胶拉伸强度随辐照剂量增加而逐渐增大，当辐照剂量为80×10^{-4}Gy时达最大值；当辐照剂量继续增大时，则拉伸强度开始下降。

由上可见，用电子束交联天然橡胶时，其硫化胶强度与伸长率均低于化学硫化的产物。Gehman和Auerbach认为，用电子束辐照交联时，橡胶分子间产生的交联网络是C—C键，而化学硫化则构成多硫长交联键。然而，电子束辐照硫化的这一缺点是可以通过添加适当添加剂增加其活性来消除的。

（2）合成橡胶辐照硫化特性　电子束辐照硫化可用于多种合成橡胶，如丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和硅橡胶等。

以丁苯橡胶为例，采用电子束辐照硫化时，其溶胶率变化如图12-136所示。

因为丁苯橡胶含有抗电子束作用的苯基，所以需要相当大的辐照剂量。当含50份炭黑丁苯橡胶的辐照剂量达50×10^{-4}Gy时，即可获得极佳的橡胶特性。为了降低辐照剂量，提高辐

照效果，可在胶料中混入各种多功能性质的单体。例如在胶料中加入异丁烯酸酯后，当辐照剂量为7～10×10⁻⁵Gy时，其硫化胶即可达到最佳交联度，模量达12MPa以上(见图12-137)。

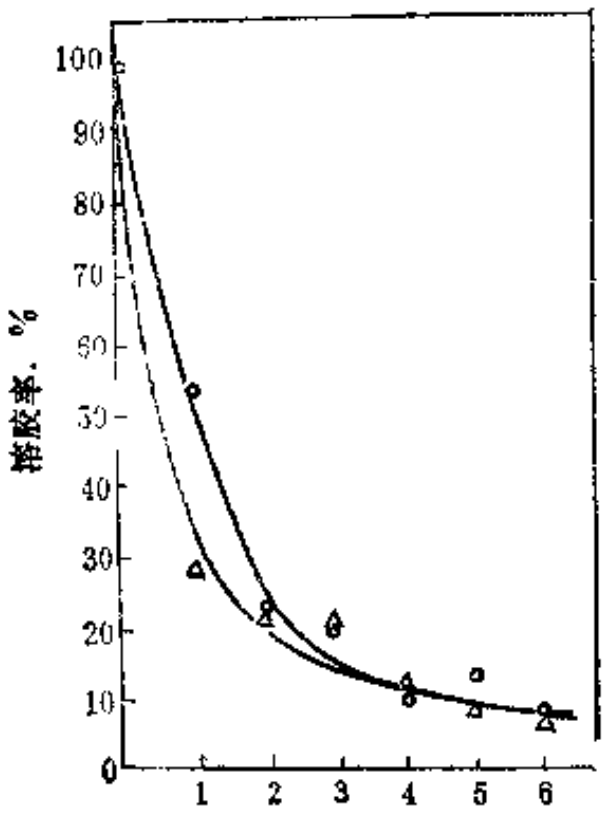


图 12-136 丁苯橡胶交联特性

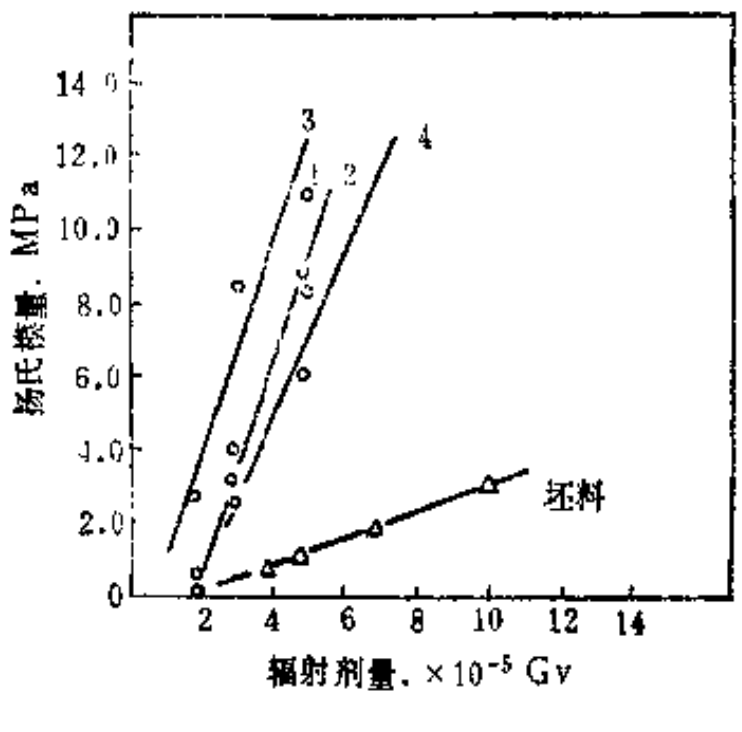


图 12-137 含交联剂的丁苯橡胶机械特性

坯料：环已烷-1,3,5-三丙烯酸-S-三嗪
1—丁二烯胶-206乙二醇二甲基丙烯酸酯（16份）；
2—丁二烯胶-350三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（15份）；
3—丁二烯胶-297 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯 18.3份）；
4—环已烷-1,3,5-丙烷酰-S- 4三嗪（122份）

由图12-137可见，若在100份丁苯橡胶中加入10～30份含多官能团的单体，经辐照后即可得到与普通硫黄硫化丁苯橡胶时相同的特性。

三元乙丙橡胶用电子束交联与硫黄硫化的比较如表12-45所示。由表可见，虽然两者拉伸强度和伸长率差异甚微，但在压缩永久变形方面，电子束交联优于硫黄硫化。

表 12-45 三元乙丙橡胶①的电子束交联特性

性能		电子束辐照硫化②	硫黄硫化	性能		电子束辐照硫化②	硫黄硫化
拉伸强度，	MPa	13.4	15.2	150℃×76h系数，	%	95	91
伸长率，	%	300	335	伸长率，	%	62	52
低温屈挠性，	℃	−50	−62	压缩永久变形(125℃×70h)，	%	35	54
用拉伸强度比表示的老化系数				耐臭氧性，	h	>163	>168

① 胶料主要组分：EPDM Viscalon 6505 100份；炭黑N550 80份；石蜡油Sunpar 2280 10份。
② 辐照硫化条件为2×10⁻⁴Gy。

（3）应用 电子束辐照硫化可用于多种制品，如轮胎胶管、电线和防水卷衬等。

轮胎是多层胶片与胶布贴合制品。在成型和化学硫化过程中，由于未硫化胶料机械强度不高，轮胎中的帘线会产生偏移等缺陷。采用电子束辐照对胶料进行轻度预硫化，则可提高其成型挺性，并可保证硫化以后的形状与尺寸不变，从而克服上述缺点。同时，预硫化增加了生胶的机械强度，因而可减少胶料使用量。

轮胎胶料经电子束辐照效果如表12-46所示。由表可见，采用电子束辐照可增大各部件的机械强度和预交联率。

表 12-46 用电子束辐照的轮胎胶料辐照效果

性能指标 / 胶料类型	0×10^{-5}Gy		5×10^{-5}Gy		10×10^{-5}Gy		15×10^{-5}Gy		20×10^{-5}Gy	
	未硫化胶强度，N	回弹率，%	未硫化胶强度，N	回弹率，%	未硫化胶强度，N	回弹率，%	未硫化胶强度，N	回弹率，%	未硫化胶强度，N	回弹率，%
内衬层	13.3	8.0	68.1	31.5	89.0	42.5	101.9	30.0	150.8	—
三角胶条	123.7	8.0	156.1	30.0	187.3	48.0	231.3	54.0	258.9	—
白胎侧胶	36.5	10	78.3	35.5	89	13.5	94.3	10.0	—	—
新胎面胶边条	57.8	10	77.8	35.5	96.5	71	115.7	118	—	—

用电子束预交联胶料制成的轮胎、与普通轮胎的里程试验结果对比如表12-47所示。在胶料B中虽然降低了胶料使用量，但却能得到与普通轮胎相同的结果。

表 12-47 用电子束预硫化材料的轮胎的特性

试料序号	胶料类型	预硫化辐射剂量，$\times10^{-6}$Gy	轮胎面一性		胎面分离，$\times10^{-6}$Gy
			径向方向的力，N	横向方向的力，N	
A	对比胶料	0	104.5	37.8	4.72
B	三角胶料	5	111.2	26.7	4.516
	白胎侧胶	2.5			

4．安全措施及注意事项

电子束辐照设备正成为胶料交联以及各种塑料的改性，涂膜的固化等省能耗的当今技术革新的有效工具。然而，必须采取行之有效的安全措施，解决设备的X射线的屏蔽，臭氧排气，联锁等问题。

（1）X射线的屏蔽　电子束辐照装置射出的被加速电子本身的穿透能力是较弱的，例如：用2mm厚的铝板即可全部阻挡住被1MeV加速的电子。但电子撞击物体时所具有能量的部分（通常为1～2%）通过制致辐射而产生X射线。

射线穿透能力很强，对人体危害甚大，为此要用铅、钢筋混凝土将其遮蔽。从设计和经济上考虑，300kV或不到300kV级的宜采用铅；500kV级的采用铅或混凝土；750kV以上的主要采用混凝土。屏蔽体的厚度及各材质取决于装置的额定值、工作时间或现场条件。

据说做1次胸部间接摄影的患者，就要承受100毫生物伦琴（10^{-3}）当量的X射线，所以装置允许泄漏的X射线可参照半导体厂使用离子注入装置的标准规定，离装置的屏蔽室10cm处，应控制在0.06毫生物伦琴当量/h以下为宜。

（2）臭氧处理　空气被辐照后，会活化空气中的氧，从而产生大量的臭氧。用1MV、100mA装置，假定从窗罩到被辐照物间的空气层厚为10cm，则从理论上推算能产生7.7g/min的臭氧。不言而喻臭氧有强力的氧化作用，所以通常需用100～200m^3/min的鼓风机进行强制通风或在惰性气体中进行辐照。因而，空气中辐照所产生的臭氧则必须用活性炭进行无公害处理。

（3）联锁装置　由于电子束辐照装置是手动操作，所以为避免失误，需设置一个灵敏的联锁装置。

（4）采用单键系统装置　装置只能在插入键时才能动作，一旦拔出动作即停止。另外，只有用该键才能打开屏蔽室的出入门，因此安设所谓的单键系统装置是必不可少的。

（5）其它联锁装置　当屏蔽室的出入门敞开时装置不能动作，因此需设置一个只有门闭合时方能动作的联锁装置。

（6）其它注意事项　辐照时使用的附加装置必须能耐电子、X射线、臭氧。因此要注意其材料的选用，一般不能使用铜、黄铜等制品。而只限于不锈钢、耐腐蚀铝制品。在电子束直接照射处，须安置含结构材料的附加设备，并应考虑它的发热。

（五）其它连续硫化方法

除上述的连续硫化方法外，还有蒸汽管道硫化、红外线硫化等。

蒸汽管道硫化是压出制品压出后进入通有蒸汽的硫化管道内进行硫化。蒸汽压力为1～2.5MPa，在硫化管道的末端要设有密封装置，以防止蒸汽泄漏。硫化后的制品要进行冷却。这种方法多用于电线、电缆和胶管的硫化。

红外线硫化是用红外线发生器或红外线灯泡来进行加热。多用于薄制品如胶布的硫化。

第六节　硫化中的几个工艺问题

一、硫化收缩率

硫化后橡胶制品与模型之间总存在着尺寸差异，这种现象即称为收缩。收缩率C可按下式表示：

$$C=\frac{A_{制}-A_{模}}{A_{模}}\times 100\%$$

式中　$A_{制}$——室温时测得的硫化制品尺寸；

$A_{模}$——室温时测得的模腔尺寸。

各种橡胶硫化后的收缩率范围一般为1.5～3%。虽然硫化收缩有其有利的一面——便于出模，但毕竟不利于公差的掌握。为了保证产品质量，在模具设计时，必须正确掌握这一参数。

（一）影响收缩率的因素

影响收缩率的主要因素有橡胶种类、配合剂类型和用量，以及硫化温度等工艺条件。

1．橡胶种类

各种橡胶由于分子结构特性不同其硫化收缩率也不相同。研究证明，几种橡胶在含20份半补强炉黑情况下，经不同温度硫化所得硫化胶的收缩率的大小顺序为：丁苯橡胶＞天然橡

表 12-48　几种橡胶以不同温度硫化时的收缩率　　单位：%

硫化温度，℃	丁苯橡胶	天然橡胶	氯丁橡胶	硫化温度，℃	丁苯橡胶	天然橡胶	氯丁橡胶
126	2.21	1.82	1.48	162	2.87	2.18	2.07
142	2.48	1.96	1.73	170	3.00	2.28	2.16
152	2.68	2.08	1.94				

胶＞氯丁橡胶，如表12-48所示。

2。配合剂

配合剂中影响最大的是填充剂和炭黑。填充剂对硫化胶收缩率的影响较大。用量增多，硫化胶收缩率降低。填料类型不同其影响程度也不相同。产生这种效应的原因是填料的线胀温度系数较小，基本上与模型金属材料相近，而比橡胶小得多，如表12-49所示。

表 12-49 常用橡胶、填充剂、金属的线胀温度系数

各种原材料	线胀温度系数，℃$^{-1}$	各种原材料	线胀温度系数，℃$^{-1}$
天然橡胶	216×10^{-6}	丁基橡胶	194×10^{-6}
丁苯橡胶	216×10^{-6}	填充料	$5\sim10\times10^{-6}$
丁腈橡胶	196×10^{-6}	钢	11×10^{-6}
氯丁橡胶	200×10^{-6}	轻金属	22×10^{-6}

几种填料用量对天然橡胶硫化收缩率的影响如表12-50所示。

表 12-50 不同填充剂变量加入天然橡胶时的硫化收缩率的变化

填充剂		硫化收缩率，%			天然橡胶＋丙酮抽出物所占的体积分，%
品种	份数	纵向	横向	平均值	
碳酸钙	0	2.49	2.49	2.49	99.0
	50	2.09	2.06	2.07	85.3
	100	1.74	1.69	1.72	74.5
	200	7.34	1.24	1.29	59.8
	300	1.05	1.00	1.02	50.0
	400	0.74	0.81	0.78	42.8
硫酸钡	100	1.88	2.01	1.96	82.6
	200	1.50	1.60	1.55	70.5
	300	1.23	1.35	1.29	61.5
	400	0.97	1.08	1.03	54.6
	500	0.78	0.91	0.04	49.2
轻质碳酸镁	40	1.89	1.80	1.84	85.3
	80	1.39	1.39	1.39	74.8
	120	1.04	1.01	1.03	66.5
	160	0.82	0.70	0.76	60.0
	200	0.55	0.49	0.51	54.3
炭黑	15	2.16	2.11	2.18	92
	30	1.90	1.96	1.93	86.1
	45	1.75	1.81	1.78	81.4
	60	1.50	1.59	1.55	76.0
	75	1.41	1.43	1.42	72.0
	90	1.29	1.29	1.29	68.2

由表12-50可见，炭黑对天然橡胶的硫化收缩率的影响最大。

炭黑对几种橡胶硫化收缩率的影响如表12-51所示。

表 12-51 炭黑对几种橡胶硫化收缩率的影响

胶　　种	炭黑品种	含胶率，%	可塑性	硫化收缩率，%
天然橡胶(100)	抚顺混气	73	二段	2
天然橡胶(100)	抚顺通用 抚顺混气	58	一段	1.8～1.0
天然橡胶(100)	抚顺通用 抚顺高耐磨	50	一段	1.7
天然橡胶(100)	抚顺通用 抚顺混气	50	一段	1.6
天然橡胶/丁腈橡胶(10/90)	抚顺通用 抚顺高耐磨	65	一段	1.8
丁腈橡胶(100)	抚顺通用 抚顺混气	53.4	一段	1.8～2
丁腈橡胶(100)	抚顺通用 抚顺混气	42	直接混炼	1.6
氯丁橡胶(10[illegible]	抚顺混气	60	直接混炼	1.8～1.9
天然橡胶/顺丁橡胶(50/50)	抚顺混气 抚顺高耐磨	41	二段	1.6
丁苯橡胶(100)	抚顺通用 抚顺混气	35	一段	1.6

短纤维补强的粘度胶料，由于纤维取向的缘故，往往造成制品收缩率各向异性。含玻璃纤维的低粘度胶料（如聚氨酯），由于纤维取向无规程度较高，收缩率各向均匀。

硫黄与橡胶在硫化过程中所发生的化学反应也会导致硫化较收缩。但是在通常用量较少的情况下，收缩不明显。硫黄用量较多时，则较为明显不应忽视。最理想的状况是，胶料的收缩率各向同性，并且收缩率数值正好达到制品容易脱模的程度。

3．硫化温度

收缩率随硫化温度升高而增大，如图12-138所示。

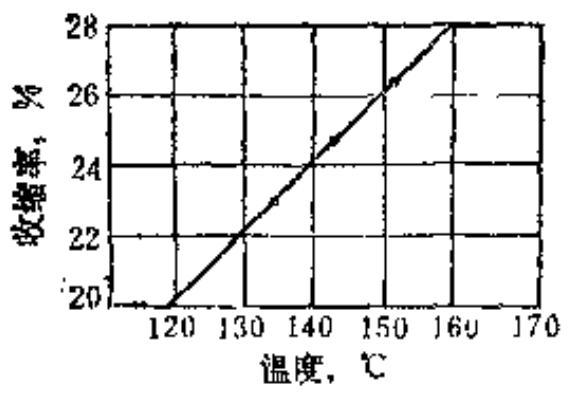


图 12-138 天然橡胶硫化收缩率与硫化温度的关系

配方：烟片胶100；氧化锌 5；硫黄25；促进剂1；硬脂酸1.5；防老剂1.5

收缩率计算式如下：

由图可见，降低硫化温度可降低收缩率。硫化温度对几种橡胶收缩率的影响如表12-48所示。

硅橡胶和氟橡胶一般需进行两次硫化，第二次硫化的时间和温度无疑对收缩率也会产生影响，二次硫化时间愈长，收缩愈大。

（二）收缩率的测定和计算

橡胶硫化后热收缩率的测定方法有许多种，其基本原理系据材料的线胀温度系数的差异来确定的。

1．橡胶体积分法

$$S=\Delta T\cdot\Delta A\cdot K \qquad (12\text{-}47)$$

式中 S——尺寸收缩率；

ΔT——硫化温度与室温之差；

ΔA——橡胶与模型材料线胀系数之差；

K——橡胶体积分＋丙酮抽出物。

〔例〕 用图12-138所提供的配方胶料，以143℃进行钢质模具硫化，然后冷却到室温(20℃)，问收缩率为多少？

解：

$$S=\Delta T\cdot\Delta A\cdot K$$

$$\Delta T=143-20=123$$

查表12-49可知，$\Delta A=216\times10^{-6}$(天然橡胶)$-11\times10^{-6}$(钢)

$$=205\times10^{-6}$$

又从表12-50中查得本配方的$K=99\%$

所以收缩率$=123\times205\times10^{-6}\times99\%=2.49\%$

2．线胀系数法

该法与上述方法相似，但无需测定胶料的丙酮抽出物含量等。收缩率Y按下式计算：

$$Y=(\alpha_{胶}-\alpha_{钢})\Delta T\cdot100\times10^{4} \qquad (12\text{-}48)$$

式中 Y——橡胶硫化后收缩率，%；

$\alpha_{胶}$——橡胶线胀温度系数，$\times10^{-4}℃^{-1}$；

$\alpha_{钢}$——钢（模具）线胀温度系数，为$0.11\times10^{-4}℃^{-1}$；

ΔT——硫化温度与室温之差，℃。

橡胶的线胀温度系数可用实验测定，然后将该系数值代入式（12-48），即可获得胶料硫化后的热收缩率。

〔例〕 丁腈橡胶CKH-18胶料，制取试样，直径80mm，厚度1mm，形状系数（ϕ＝直径/4×厚度）为20，用膨胀计测定法，首先测得试样在不同温度和压力下硫化后（与本硫化相比较）的体胀温度系数α_V值，尔后根据胶料线胀温度系数$\alpha_L=1/3\alpha_V$的关系式，求得该胶料硫化胶线胀温度系数：在压力$P=7.5$MPa下，$\alpha_L=1.62\times10^{-4}℃^{-1}$；在压力$P=0.1$MPa下，$\alpha_L=1.74\times10^{-4}℃^{-1}$；将此值代入式（12-48），计算出收缩率$Y$，如表12-52所示。

表 12-52 丁腈橡胶硫化后热收缩率

参数	0.1MPa下				7.5MPa下			
硫化温度，℃	143	151	170	200	143	151	170	200
线性热收缩率Y，%	2.0	2.14	2.15	2.93	1.86	1.98	2.26	2.7
硫化胶线胀温度系数α_L，$℃^{-1}$	1.74×10^{-4}				1.62×10^{-4}			

此外，可用计算法得到线胀温度系数，即按胶料配方中各组分的线胀系数用加和法计算：

$$\alpha_L=\Sigma^{n}d_ic_i \qquad (12\text{-}49)$$

式中 d_i——第i组分的线胀系数，$℃^{-1}$；

c_i——第i组分的体积分数，%。

由于组分对胶料热线胀系数的降低效应不存在简单的比例关系，因此当填充剂含量不超过25～30%时，上式才能成立和应用。

二、模 具 温 度

模温根据胶料硫化速度的快慢、胶料流动性及制品结构而定，适当提高模温可以帮助胶料流动，但太高又会导致早期硫化，造成外观缺胶、明疤、痕纹等质量问题，所以模温以60～80℃为宜。

三、启模与脱模

1．启模

理想的启模方式是冷启模，这是因为尽管硫化加热终止，但是橡胶分子内部积聚的热量一时散发不出去，而橡胶分子在高温下仍处于剧烈运动中，尚得不到均匀一致的凝结，如果立即启模，分子活动突然增大，遇冷空气后局部冷却，与后冷却的部分形成凝聚不均匀，引起发脆和变形，极易造成机械损伤如崩花、裂口，故必须冷却到适当程度，才能保证质量。如轮胎在启模前要用冷水冲淋，使其降温到75℃以下。

2．脱模

橡胶在模制硫化过程中，往往会发生粘模现象，而影响产品质量，严重时会引起表面材料撕裂。天然橡胶、丁苯橡胶和三元乙丙橡胶硫化后粘膜现象较轻，聚氨酯橡胶则容易粘模，氟橡胶脱模性也很差。为了防止胶料硫化粘膜，便于脱模，有利于胶料在模腔表面流动，可应用脱模剂。

脱模剂是一种硫化操作助剂。它应具有良好的脱模效果和较高的稳定性，即对金属模具和所硫化橡胶制品无腐蚀等不良影响，无毒、无臭。目前，常用脱模剂大致分为三类：①无机脱模剂（如滑石粉、云母粉等）；②有机脱模剂（如皂类、甘油、蜡、液态聚乙烯、三氟三氯乙烯和脂肪酸衍生物等）；③有机硅脱模剂。其中，滑石粉和云母粉等常用作海绵胶料隔离剂和脱模剂。硅油类则效果最好，应用最广。其次是脂肪酸衍生物脱模剂，它不但可用作外脱模剂，而且可用作内脱模剂，即象配合剂一样加入胶料中使用。

硅油类脱模剂的优点是脱模性好、热稳定性好、分解残留物少、不腐蚀模具，产品表面光亮美观；缺点是与橡胶相容性小。

硅油类脱模剂有水乳液型和溶液型两种，前者适用于热模，而后者可适用于冷模，硅油脱模剂的脱模能力随其分子量增加而增大，加入湿润剂也可提高脱模能力，如表12-53所示。

脱模剂的应用效果与橡胶类型、所用填充剂类型均有关，如表12-54和表12-55所示。

硅油脱模剂应用时，可手工涂在模具工作面，也可以用喷涂的方法，需注意的是用量要适当。

脂肪酸衍生物是内脱模剂的主要代表，它不仅可提高橡胶硫化后脱模能力，还能改善产品性能，提高产品合格率。如非活性合成的固体石蜡，熔点55～145℃，热稳定性高（达349℃），滑动性、抗粘着性和着色性良好，并可满足透明胶和食品卫生制品要求。

该种脱模剂在胶料中用量通常为1～3重量份，可适用于丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、聚丙烯酸酯橡胶和氯醇橡胶等。它能赋予胶料以内润滑性能，所以能控制胶料流动性，降低操作温度，缩短生产周期。

表 12-53 脱模剂性能

序号	脱 模 剂	脱模效果	模具清洁度	胶料表面光洁度	对制品表面后效应	总评价
1	低粘度(10^2～10^3mm²/s)硅油水乳液	2～3	1	1	对密封和印刷性能可能有影响	对模具腐蚀小，表面光洁度好，脱模作用不如2、3、4及5
2	中等粘度(10^4～2×10^4mm²/s)硅油水乳液	1～2	1	1	对密封和印刷性能可能有影响	对模具腐蚀小，脱模作用好，减弱稀释乳液的稳定性
3	有机脱模剂（润湿剂）硅油水乳液	1	4～5	3	无	非常有效的脱模剂，由于热稳定性差，而往往影响使用
4	硅乳液（类型a)及有机溶液(类型c)混合剂	1～2	2～3	1～2	对密封和印刷性能可能有影响	兼有1和3的优点，主要用于由于填料添加量高而难于脱模的胶料
5	溶剂型中高粘度硅油溶液	1～2	1	1	对密封和印刷性能可能有影响	用于冷模

注：1—最佳；5—最差。

表 12-54 几种橡胶应用脱模剂时的脱模力比较 单位，kN

橡 胶	脱模剂Si	脱模剂SiV	脱模剂K	橡 胶	脱模剂Si	脱模剂SiV	脱模剂K
烟片胶	0.39	0.12	0.08	丁苯橡胶	0.51	0.03	0.01
氯丁橡胶	1.26	0.62	0.29	丁基橡胶	0.18	0.06	0.04
丁腈橡胶	1.47	0.75	0.68				

表 12-55 几种填料对天然橡胶脱模力的影响 单位，kN

填 料	重量份/烟片重量份	脱 模 剂		
		Si	SiV	K
炭黑CK_3	50	0.11	0.025	0.006
	100	0.62	0.17	0.04
炭黑LuV_{36}	50	0.10	0.005	0.005
	100	0.24	0.11	0.005
白垩	50	0.07	0.02	0.01
	100	0.86	0.53	0.25
高岭土G	50	0.39	0.12	0.08
	100	0.97	0.63	0.27
重石	50	0.21	0.08	0.02
	100	0.27	0.13	0.05
填料Volkasil C	50	0.99	0.53	0.43
	100	0.18	0.15	0.27
Teg	50	2.65	2.09	2.54

四、模 具 清 洗

硫化通常使用模具，而模具在使用过程中会发生表面污垢，影响橡胶产品的质量。为

此，必须及时清洗。模具清洗常用方法有很多种，如蒸汽冲洗法（含玻璃珠或胡桃壳）、化学溶液浸泡法、手工打磨法和超声波法等等。归纳起来，可分为机械方法和化学方法等两大类。

1．机械方法

最简便的机械槽洗方法，是将模具加热到使表面橡胶附着物分解，然后用金属刷或砂布打磨，擦除模具工作面上的残垢。但对大型模具，则需采用喷砂法清洗模具，即用砂粒冲擦模具表面，去除污垢。然而，此法的缺点是容易损伤模具材料，必须慎用。

用软质磨料清洗模具，则无上述缺点。软质磨料组分为：磨料（氧化铬微粒，$\phi<8\mu m$）、强化学试剂和胶粘剂（硅胶、硬脂、裂化油脂、油酸、煤油），呈软膏状。可用手工方法将软膏涂在毡片上，擦拭模具工作面，完全除去污垢，也可用电动机，实现半机械化操作。即在电动机轴端，安装一块圆形毡片或毛皮布，按上法清洗模具，较为轻便。一般来说，模具每硫化90～100次后用软膏清洗一次。清洗一次，镀铬层厚度约减薄0.15～0.18μm。用此法清洗的模具寿命约比用砂布或喷砂方法擦拭时提高一倍。

2．化学方法

化学清洗法很多，目前最有代表性的方法是利用化学试剂浸泡结合超声波清洗。该法优点是清洗效果好、操作强度低、不损伤模具，适用于任何复杂构型模腔的清洗。

所用化学溶液通常为含湿润剂的NaOH溶液，pH值为14，浓度为0.149kg/L；或为混合熔融碱：由55～61%重量KOH和45～39%重量NaOH组成。

所用超声波为高强度高频率声波，能很容易透过钢模及模腔死角。在清洗液中产生气蚀现象，使成千上万个极细微的气泡把杂质从模具中剥落下来，获得最佳清洗效果。

清洗工作在清洗装置中进行。该装置应由超声波浴槽、喷水浴槽和热水浴槽等组成。超声波浴槽中有排气环，以排去溶液中夹杂的空气，提高清洗效率。超声波发生器功率峰值为4kW，频率为25kHz，宜安装于清洗槽侧壁（不是槽底），并用聚四氟乙烯密封。这样，效果较好，不会被槽底的杂质所沾污。

清洗时，先排空气5～15分钟，加热溶液到70～85℃（NaOH溶液）或180～200℃（混合熔融碱），然后将模具连同夹持器一起降入清洗浴槽，并注意将模具清洗面面向超声波发生器。清洗后，将模具用90℃热水冲洗，或用在水槽中浸洗干净，最后用压缩空气吹干。为防止模具生锈，可用防锈液清洗。

第七节　常见质量缺陷与改进方法

硫化工艺与胶料的流动性、热历史的关系极为密切，同时跟热能提供、硫化设备等合理与否也有很大关系，如果忽视其中一个方面，就会造成质量问题。

一、焦烧与缺陷

橡胶与硫化剂、促进剂及其它配合剂混合后，就开始了它的受热历史。热历史是一个过程的全称，是指混炼胶到达某一时间为止的受热累积量，也可以说是一项动态指标。热历史还受温度的影响，所以完整地说它是混炼胶的时间-温度积累效应。随着热历史的增加，胶料的剩余焦烧时间愈来愈少，距离焦烧起点（交联开始）则愈来愈近。

混炼胶料在混炼停放、热炼、压延、压出、打浆、成型及硫化前的操作过程中，都受到热的作用，使热历史不断增加。

如果这种热历史增加过快，以致在硫化前就出现了交联，那么就会给加工带来困难（包括胶料的塑性下降、流动性丧失等），这便是所谓的焦烧现象。胶料焦烧带来的问题有：压缩收缩性和压延效应增大；压延伸长减少；压延和压出表面粗糙；溶解和粘接困难；海绵胶不易发泡。

1．焦烧原因

混炼胶焦烧与硫化体系、混炼温度、湿度等不当都有关，常见的焦烧原因有：

① 混炼时辊温过高或容量过大；

② 压出机或注压机筒温度过高，也都会引起焦烧，例如采用压出胶条作为模压制品的坯胶时，常常会因胶料轻度焦烧而引起接头不良；

③ 压延时，辊缝处的余胶停滞时间过长；

④ 胶料贮藏温度过高。

2．焦烧与季节的关系

焦烧的实质是交联反应，而交联速度与温度成比例，因此在夏季焦烧的可能性比冬季多。

鉴于焦烧与配合和加工条件都有关系，因此防焦烧措施应该是多方面的，在配合上，硫化体系的制订要适宜，焦烧敏感性大的胶料应该在夏季适当减少促进剂用量或加配防焦剂。胶料焦烧特性可通过门尼焦烧时间来控制：

模压	不少于10～25min	压片用	不少于20～25min
压出压	不少于25～30min	橡胶用	不少于20～25min

另外还需注意胶料的管理。根据热历史长短来决定使用的先后次序以及注意返回胶的掺用比和管理。

二、门尼粘度与缺陷

胶料门尼粘度值不适当是造成制品硫化缺陷的重要原因之一，有时粘度不当和焦烧交互作用造成制品缺胶或气泡。因此，正确掌握胶料的门尼粘度是改进橡胶制品硫化质量、消除外观缺陷的关键之一。

研究表明，在硫化过程中，造成制品表面缺胶（流动不伤痕）的主要原因可能有三种：①胶料粘度过高，硫化压力无法推动胶料流动；②胶料粘性不足，融合性能差；③胶料焦烧时间短，在胶料未能充分流动成型时就开始交联硫化。

研究还表明，在硫化过程中，造成制品产生气泡和气泡斑痕的主要原因可能有二种：①胶料的粘度过低，模内空气未完全排除前，胶料受热把模具缝口堵住，由于留存空气传热性能差，而造成局部欠硫斑痕和气泡；②由于混炼胶生胶温度低并有粘性时，带进空气，以后造成气泡。

由上可见，胶料粘度过高或过低，都会造成缺陷。如图12-139所示。

针对上述两种情况，在改变模具结构和模压压力的同时，提高或降低胶料的门尼粘度，

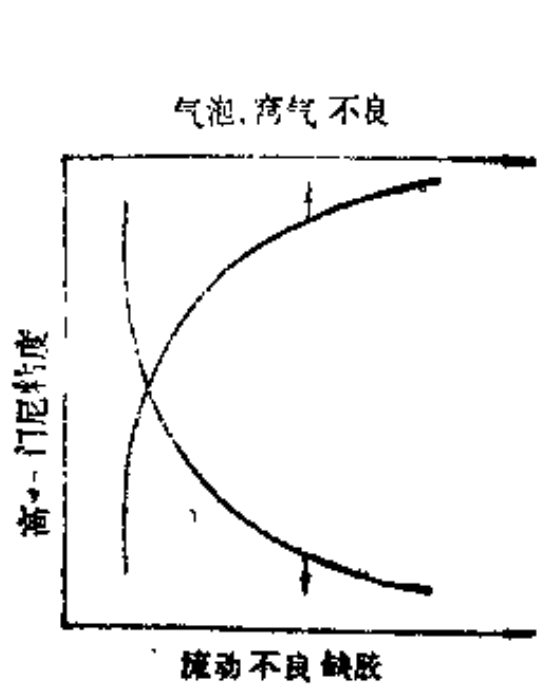


图 12-139 门尼粘度与缺陷的关系

是克服上述缺陷最有效的措施。研究证明，对注压成型和硫化来说，胶料的门尼粘度以40～65为佳，门尼焦烧时间以10～25分钟为宜。

融合不全和翘曲变形的缺陷，主要也是由胶料在硫化中粘度升高和焦烧所造成的。因为橡胶的分子量较大、胶料粘度随其分子量成指数（3.4次方）关系增大。只要有少量交联键形成，就会有胶料粘度的大幅度上升，从而导致流动性下降。特别是注压成型硫化时，胶料

表 12-56 常见硫化质量缺陷的成因与一般改进方法

缺 陷	产生原因	一般改进方法	缺 陷	产生原因	一般改进方法
缺胶（明疤）	1．橡胶与模具表面之间的空气无法逸出 2．压力不足 3．胶料流动性太差 4．模温过高 5．胶料的焦烧时间太短 6．装胶量不足	1．加开逃气槽或改进模具结构 2．加压后回松让空气逸出 3．提高压力 4．胶料表面涂酒硬脂酸锌及提高胶料可塑性 5．胶料中加石蜡 6．调整配方，减慢硫速	色泽不均	1．升温过急，受冷凝水或湿蒸汽的冲击 2．压缩空气中带水（指硫化罐硫化） 3．平板温度不均匀	1．适当减慢升温 2．压缩空气经过干燥及去水处理
对合线开裂	1．液压不足或波动 2．焦烧时间太短 3．坯胶或模具沾油污	1．加压，检查液压系统 2．调整硫化体系 3．做好半成品及模具的清洁工作	撕 裂	1．过硫 2．模温过高 3．脱模剂不足 4．出模方法不妥 5．模具结构不合理	1．采用以下三种措施之一来调整：降低硫化温度、缩短硫化时间及改变配方设计 2．冷启模 3．在易撕处多涂脱模剂 4．改变启模及取出方式
起泡、发孔、呈海绵状	1．欠硫或硫化压力不足 2．挥发分或水分太多 3．模内积水不干或胶料沾水、沾污 4．压出或压延中夹入空气 5．硫化温度太高	1．提高压力 2．调整配方 3．坯胶预热干燥，对原材料加强管理 4．改进压延、压出条件 5．进模前用针挑破气泡 6．增加合模后的回松次数	分层	1．表面沾污 2．喷霜	1．保持胶面清洁 2．减少喷霜物的用量
重皮、重叠或表面裂开	1．胶料硫化速度太快，流动不充分 2．模具不净，胶料表面沾污 3．成型形状不合理 4．隔离剂选用或涂擦不当	1．调整配方，减慢硫化速度 2．加强模具与半成品管理，不使沾污 3．改变成型形状，使各部位同时与模具接触 4．减少隔离剂用量	制品模口扯裂（高温硫化或大型制品硫化后启模时）	1．操作失当 2．配方不合理	1．提高模型精度，按最小量加料，以减少胶边 2．预热胶料 3．采用低温长时间硫化 4．容易扯裂的丁苯橡胶等并用顺丁橡胶 6．适当降低含胶率低于60% 6．避免使用快速硫化体系 7．选用高温下补强性大的填充剂
喷硫、喷霜	1．欠硫 2．某种配合剂用量超过它在胶料中的溶解度 3．混炼辊温太高	1．增加硫化时间 2．调整配合剂用量 3．混炼时辊温要适宜			

经注胶口容易发生紊流，对成型不利。较低的流动雷诺数，才能保证胶料在模制中实现层流。

三、外观缺陷

橡胶制品在硫化中的缺陷及其产生原因是多种多样的。常见的质量缺陷与改进方法归纳如表12-56所示。

主要参考文献

〔1〕 杨顺根译，橡胶译丛，(4)，60(1981)。
〔2〕 坡本勇等，日本ゴム协会志，56，(11)，730(1983)。
〔3〕 Ippen, J, Rubber Chemistry and Technology, 44, (1), 294(1971).
〔4〕 Wang, C. S., Rubber Chemistry and Technology, 57, (1), 134(1984).
〔5〕 Luypaert, P. J., Kautsh. Gum. Kunststof., 37, (7), 609(1981).
〔6〕 Begaman, Elke, Gummi Asbest Kunststoffe, 31, (3), 140(1979).
〔7〕 Harry Long, Editor, "Basic Compounding and Processing of Rubber", 118, ASS. Rubber Division, Akron, Ohio, U. S. A., 1985.
〔8〕 邓本诚，纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，308页，化学工业出版社，1984年。
〔9〕 陈馏庭主编，《橡胶加工工艺》，236页，化学工业出版社，1982年。

第十三章　修　　边

橡胶模型制品硫化时，因受到材料条件（材料结构、硫化时胶料的流动性）及工艺条件（如平板硫化机的压力或注压机的锁模力、模具结构和磨损状况）的影响，胶料会沿着模具的分型面流失，形成不同厚度的溢流胶边，该溢流胶边又称为毛边或飞边。为使成品符合给定的尺寸并保证成品外观及使用质量，大多数橡胶模型制品在硫化之后需经修整加工，即使是由所谓的“无胶边模具”压制的橡胶件，也还是带有少量的胶边，在大多数情况下，这些胶边仍需去除。去除橡胶制品胶边的工艺即称修边。

橡胶模型制品的修整工作主要包括除去制品的胶边以及对制品表面进行加工（如采用磨床和车床对制品进行磨光和旋光处理等）。具有较多表面和内、外尺寸的橡胶件，其结构越复杂，则修边越困难，去边所消耗的时间也越多，代价也越大。据统计，橡胶模型制品修边工序所耗劳动量可达制品加工成型所需全部劳动量的38%。因此，最大程度地实现修边加工机械化和自动化，提高修边质量和修边效率，是十分必要的。

第一节　修边方法分类

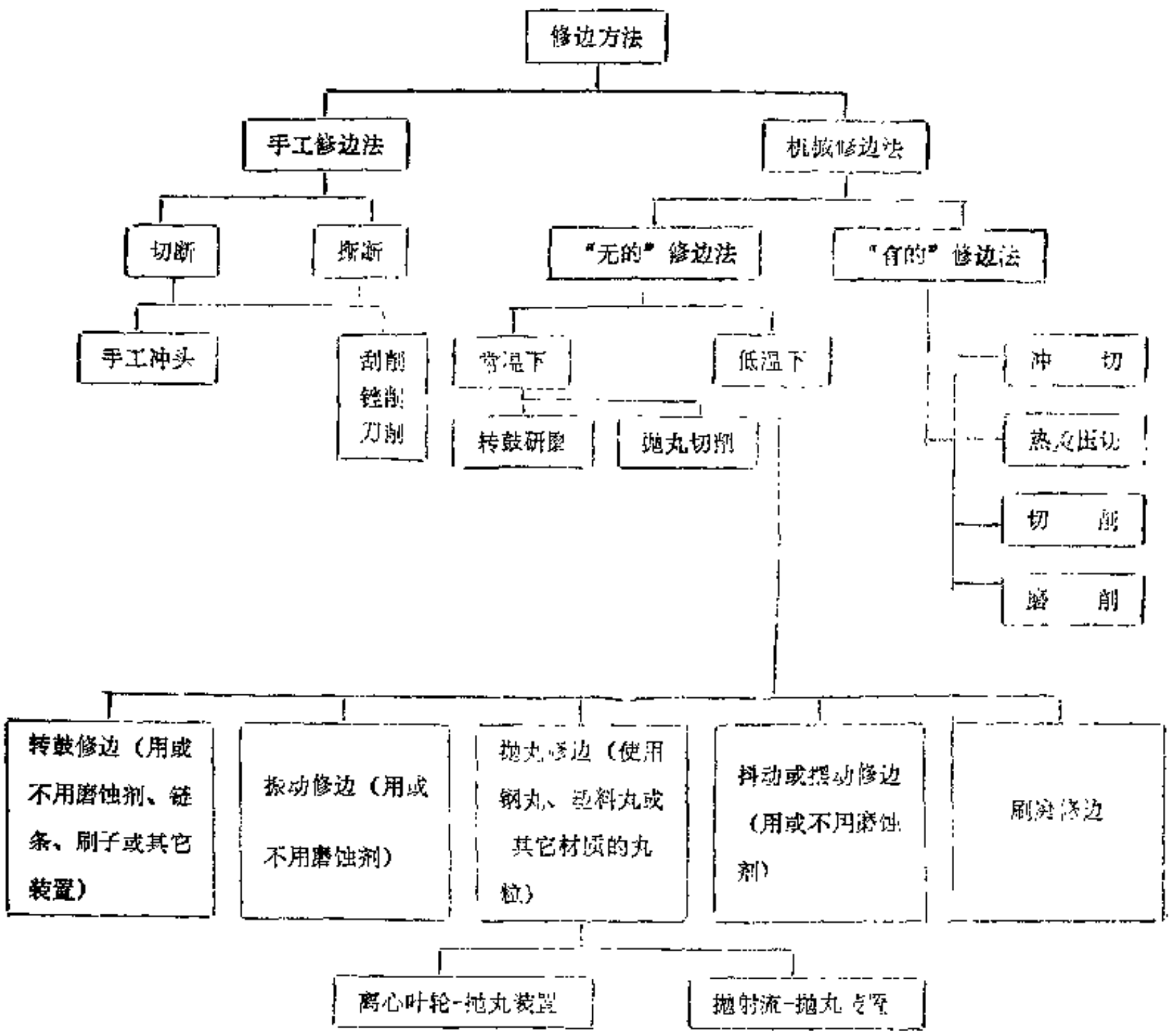


图 13-1　橡胶制品修边方法的系统分类

橡胶模型制品的修边方法，可按操作方式进行分类，通常可分为两大类：手工修边法和机械修边法。

一、手工修边法

手工修边是最古老的去除橡胶制品胶边的方法，其基本操作方式有两种：一种是借助手工冲头切除胶边；另一种是使用剪刀、刮刀或锉刀等刀具去除胶边。

二、机械修边法

机械修边是目前使用较为广泛的方法，可包括“有的”修边法（半自动化或全自动化）和“无的”修边法两种。

“有的”修边法，是指采用各种专用机器对橡胶模型制品进行修边。因为该法中，修边刀具或器具是对橡胶件的特定部位进行“有目的”的修边，而与“无的”法的盲修不同，故称“有的”修边。常用方式有冲切、热烫压切、切削和磨削，多用于批量不太大、结构简单或单件重量及体积均较大的制品（如汽车工业中作为“外装件”使用的制品），或对外观和修边质量要求较高的制品（如汽车车窗用环形橡胶密封嵌条）的修边加工。

“无的”修边法，是指在常温或低温下借助转鼓、振动槽、旋转刷和抛射丸等物具，通过碰撞、冲击、研磨等方式，实现对橡胶制品的非“有的”修边加工。此法多用于批量足够大或结构复杂、不适于进行“有的”修边的制品的修边。采用“无的”修边法，可获得较佳的经济效益。

橡胶模型制品各种修边方法的系统分类如图13-1所示。

第二节 “有的”修 边

如图13-1所示，“有的”修边法包括冲切、热烫压切、切削和磨削诸方法，分别介绍如下。

一、冲 切

机械冲切修边借助于压力机械（立式冲床、冲切机等）和冲模、冲刀，去除橡胶模型制品的胶边。它适用于胶边能平放在冲模或冲刀底板上的模型制品，如药用瓶塞、皮碗、电缆导体等。一般来说，机械冲切修边对胶边的厚度不限。

修边时，将冲模或冲刀安装到冲切机上，冲切机主要由压力机框架、工作台、气动或液压设备和控制系统组成。

冲模或冲刀是冲切修边用核心部件，最好安装在一个有轴承导向柱的冲压机架里，导向部件应易于移动，并应能把切除橡胶毛边所需的空气压力或液压控制在尽可能小的范围内以保护模具或刃具的刃口。

冲模现有两种结构形式，即普通刀口模（见图13-2）和撞击法冲压模（图13-3）。

当橡胶制品硬度（邵尔A）大于70、含胶率较低时，一般可采用普通刀口模或下模为半硬质橡胶垫块、上模为锋利的刀口模（刀锋应制成剪刀形，以提高切削性能和使用寿命），也可采用撞击法冲压模。

当橡胶制品硬度（邵尔A）小于70、含胶率较高时，如使用一般刀口模，则修边效果较差。因为用于冲切橡胶的刀口模刃口不允许使用油类物质润滑剂，故刃口容易拉毛，同时因

制品含胶率较高，拉毛后的伸长率相应也高，又是弹性体，故制品边缘与定位孔的冲切较难进行，制品边缘拉毛痕迹较严重。根据实践经验，此情况可采用撞击法冲压模进行冲切。撞

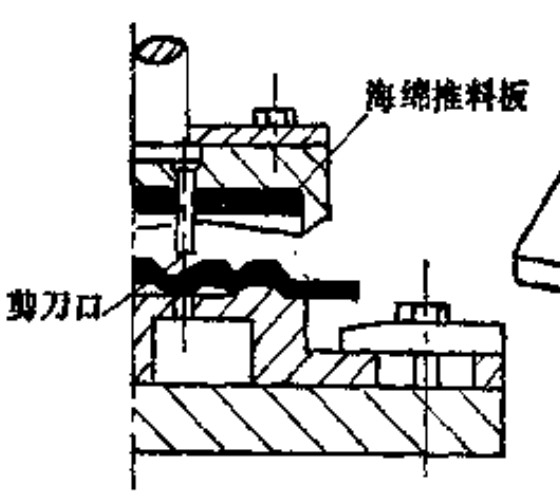


图 13-2　刀口模结构示意图

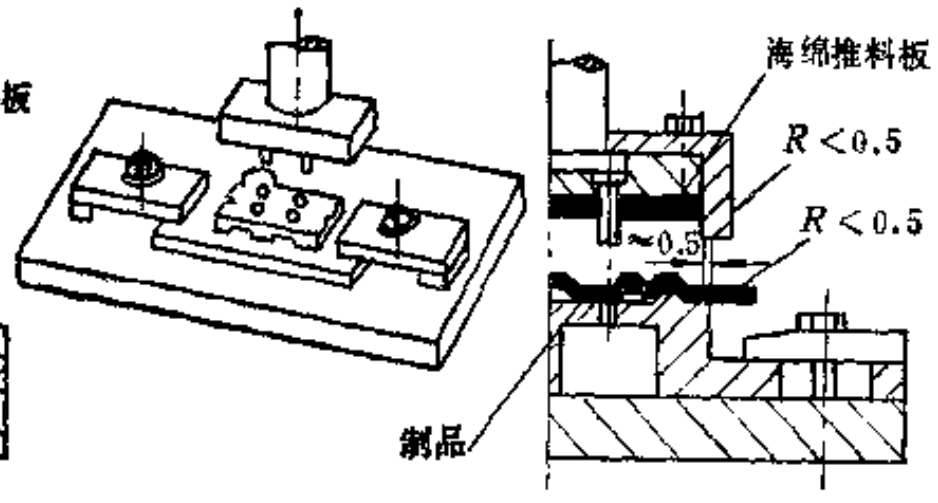


图 13-3　撞击法冲压模结构示意图

击法冲压模利用$R<0.5$mm的刃口相互撞击，去除制品毛边，它适用于毛边厚度为0.5～1.5mm的制品，毛边过厚可引起边缘冲切口内凹或外凸。毛边厚度超过1.5mm或形状简单的制品，如军用水壶密封圈或瓶塞密封圈，可采用半成型模腔（图13-4），既可冲压时定位，又可使制品冲切边缘保持平整。

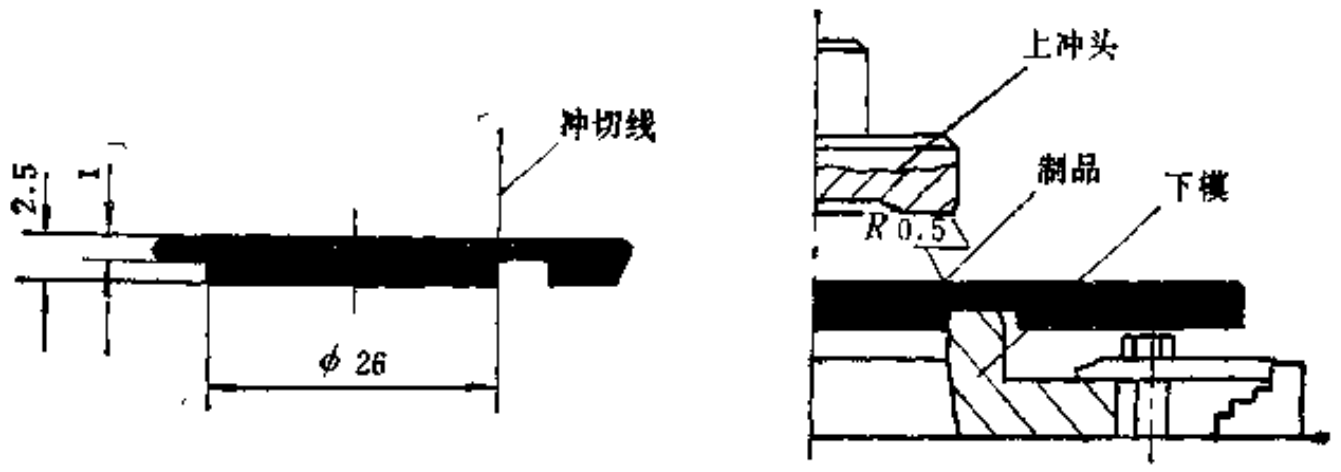


图 13-4　撞击法冲压模结构半成型模腔示意（单位：mm）

撞击法冲压模是一种新型的冲模，其特点是：①减少了复杂的曲面制品形状给模具型腔加工带来的困难；②以机械冲压代替手工修边，工效高、外形尺寸一致，并能克服复杂的、较难的曲面制品的手工修边；③冲压模刃口由于不是锐利刃口，模具使用寿命长。

撞击法冲压模存在问题是：①冲压的垂直度、平直度、光洁度较差；②冲切的制品仅限于板材形状之类制品；③胶边回料较多，用料偏浪费。

按照一次冲切制品个数分类，冲切修边可分成单只冲切、多只冲切（即一次冲一排或几排）和整板冲切等三种。

按冲切工艺条件分类，冲切可分为热冲和冷冲两种。所谓冷冲，即是在室温条件下进行冲切，而热冲，则需对冲切装置进行加热。

图13-5所示的是药用瓶塞冲切机，其冲切方式为整板热冲。修边操作时，通过电加热使压模板温度上升至200℃左右，橡胶制品置于冲模上，而冲模则安装在中板上。液压驱动中板（载着冲模和橡胶制品）上升，将橡胶制品压在压模板上，制品胶边在压模板的高温作用和压模板-冲模压力的作用下切除，推料板随即向下运动将制品推下。为了防止制品接触高温时间过长而引起损坏，冲切时间（即制品与压模板接触时间）应控制在20～30秒内。

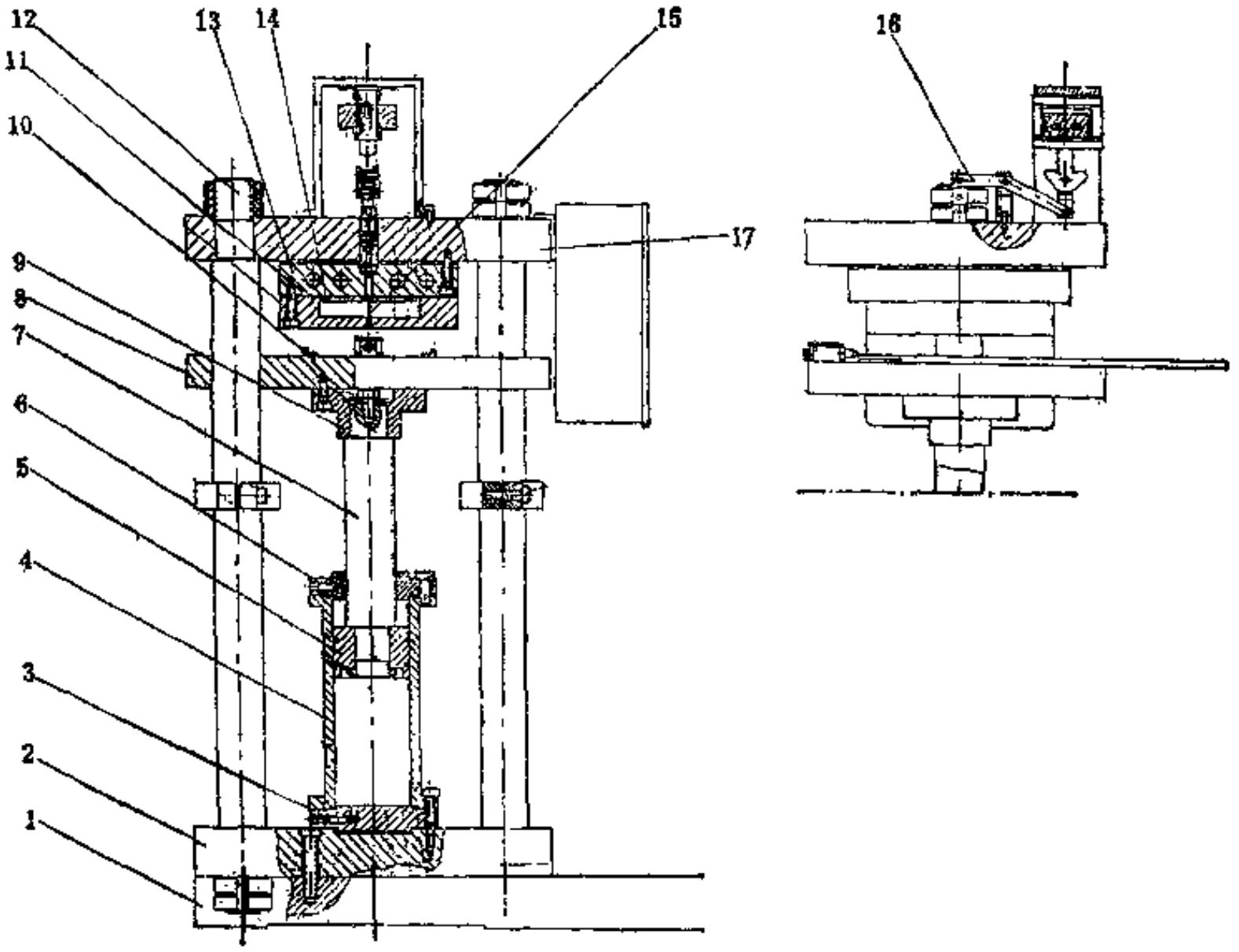


图 13-5 药用瓶塞冲切机

1、2—底座；3、6—缸盖；4—缸体；5—活塞；7—活塞杆；8—中板；9—法兰；10—框座；11—压模板；12—立柱；13—热板；14—冲料板；15—冲料销；16—连杆；17—上板

与热冲相比较，冷冲修边质量明显较热冲为好，但冷冲所需的冲切压力则较高。国外较多采用冷冲，例如日本生产的MX-25B型药用瓶塞冲切机，它有245kN和490kN两种规格，冲切能力为250板/h，瓶塞直径为ϕ20mm的每次冲切98只，直径为ϕ28mm的每次冲切50只，每板分两次冲完。

二、热 烫 压 切

热烫压切是在橡胶制品胶边熔化的情况下借助压力使胶边从制品上分离的方法，其特点是：胶边经150～200℃热烫装置加热后，其从制品上分离所需的单位作用力大大减小，因此仅使用一台简单的气动平板压力机就可完成多种橡胶制品的修边。达到去边和分离所必需的单位作用力取决于胶料组成、胶边厚度和热烫装置温度。

关于各种作用因素和它们之间的相互关系，一般不能定量给出。只有通过临界情况下的简单模拟试验，才能确定所要求作用力和其它的必要数据。

胶边分离的难易通常与其厚度有关。热烫压切去边时，0.4～1.0mm的胶边厚度比0.1mm胶边厚度有利。由于加热的作用，热烫装置产生微小变形，装置越大，则变形越大。薄胶边在小装置中可被均匀地切除，但在大装置中这几乎是不可能的。一般来说，胶边厚度较大时，总可做到胶边切除或深切。

热烫压切机由热烫装置和平板压力机组成。

热烫压切结构可由图13-6所示。热烫装置的上下方安装有加热器，根据橡胶制品的形状和尺寸设置加热棒；为了使热传导良好进行，热烫装置的上部和下部均采用铝合金制得；加热器与平板压力机之间应设置保温性能良好的绝热板，从而把不必要的热损失控制在尽可能小的范围内。

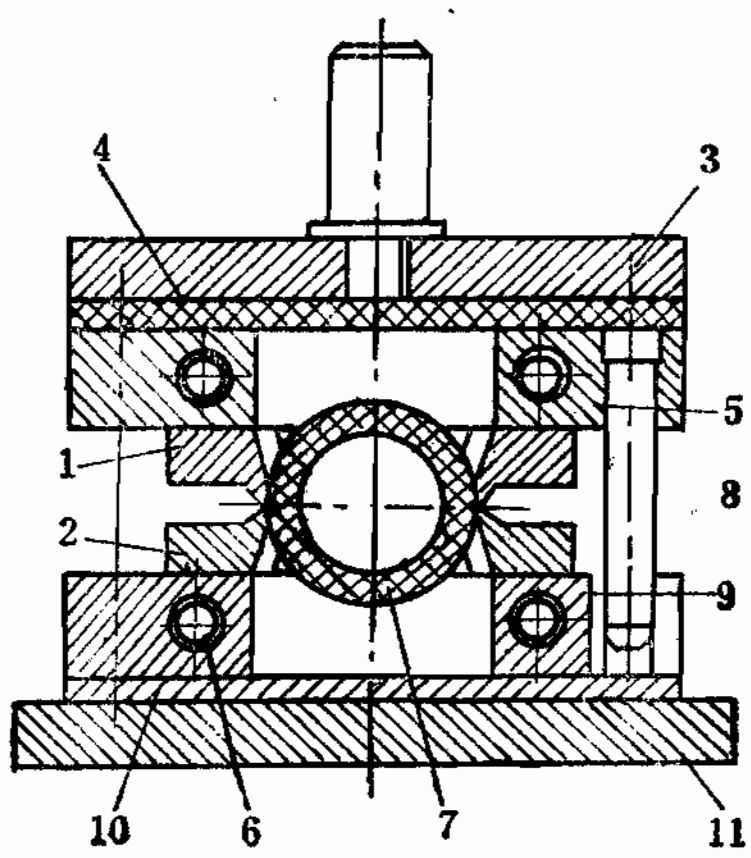


图 13-6 热烫压切装置的结构

1—装置上部；2—装置下部；3—压力机上平板；4—绝热板；5—上加热器；6—加热棒；7—工作件(橡胶涨缩箱)；8—胶边；9—下加热器；10—绝热板；11—压力机下平板

热烫压切机安装有一个滑动台和一个定时开关，并利用一个温度调节器控制热烫装置上部和下部的温度。滑动台可移出热烫装置下部，便利放置和取出橡胶制品。定时开关可用以调节加压时间，调节范围为 0.5～10 秒，正常情况下的加压时间大约为2～4秒。

热烫压切修边时，热烫装置的加热时间约为15分钟。热烫压切机每小时平均修边 200～400个橡胶制品。

热烫压切机的投资比冲切机的少。

三、切　　削

机械切削修边借助切削型刀具切除橡胶制品的胶边，它适用于尺寸较大的各种橡胶制品的修整加工。一般来说，切削修边机具有专用性，对于不同形状结构的橡胶制品，应使用不同的切削修边机。下面介绍几种大类橡胶制品的切削修边。

（一）轮胎修边

轮胎外胎硫化之后留有胶边，需要去除，为此可采用各种不同的修边机械，常见的是采用手动修边机和自动修边机进行切削修边。

手动修边机由两个凹面辊组成，该凹面辊可转动，其转动轴安装在机座上，其中一个转辊由功率为1kW的电动机带动旋转，借助摩擦离合器启动传动装置。修边时，将轮胎外胎放置在转辊上，利用特制的凹面辊在外胎的上面加压，设压力由气缸产生。操作人员用燕尾形的刀具手工切除胶边。此机上配备有气动推胎器，外胎胶边切除后，由气动推胎器推出。

自动修边机与手动修边机的构造大致相似，只是自动修边机的刀具是自动控制的，利用气缸对刀具弹性加压，使刀具与轮胎外胎表面接触，从而进行修边。外胎转动几次之后，刀具就自动撤离，然后气动推胎器将修边后的外胎推出。

（二）V带修边

通常采用V带修边机，修去硫化后V带的流失胶边，并在修边切口处擦涂黑蜡，改善外观质量。

V带修边机随V带型号的不同而分为A型、BC型和DE型，它们的结构基本相似。

A型和BC型V带修边机（图13-7）主要由机架1、气缸2、前槽轮3、修边刀4、揩蜡装置5和后槽轮6等组成。机架1由方形底座和矩形箱体两部分组成，底座和箱体呈空心结构，传动系统设在箱体内部，带法兰的电机7则固定在箱体的一侧。后槽轮6可在导架8上左右移动调位。当按导架上的标尺定好位后，用限位夹板9固定。修边时，将V带套在前

槽轮 3 和后槽轮 6 上，并启动气缸 2 使前槽轮 3 及其摇臂绕支点摆动一角度。摇臂碰限位开关11后，启动电机 7 ，带动前槽轮 3 和 V 带转动，由修边刀 4 进行修边，揩蜡装置 5 则进行揩蜡。

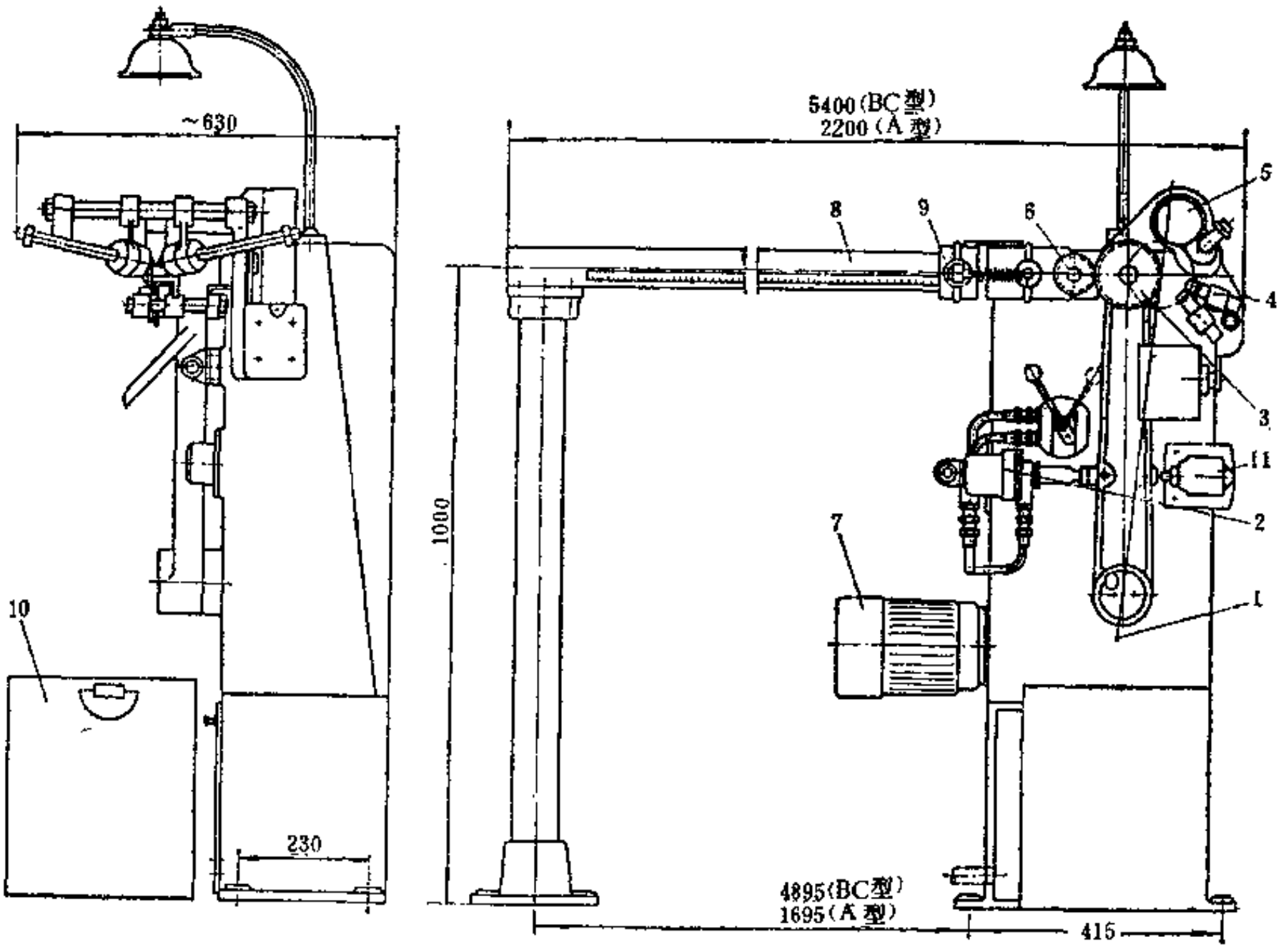


图 13-7　A型和BC型V带修边机（单位：mm）

1—机架；2—气缸；3—前槽轮；4—修边刀；5—揩蜡装置；6—后槽轮；7—电机；8—导架；9—限位夹板；10—盛屑桶；11—限位开关

当调换 V 带规格时，必须同时调换前后槽轮，重新调整修边刀刃口和 V 带带缘的接触位置。

DE型 V 带修边机（图13-8）用气缸 8 将套在前槽轮 2 和后槽轮 7 上的 V 带张紧，由于 V 带规格较大，故需借助气缸 9 将托轮组 6 升起以承托 V 带，使 V 带平稳地进入修边刀 5 的刀刃，从而使修边顺利进行。

V 带修边机的主要性能参数见表13-1。

V 带修边机的修边刀有左右两组，分别由左外侧刀片及内侧刀片和右外侧刀片及内侧刀片组成。组合时，两把刀片的刃磨面相背叠合在一起，并和垫铁一起固定在刀架上。内外侧刀片组成剪刀形的刀口，与 V 带胶边的梢角相擦，胶边就由∧形的刀刃口处修下（图13-9）。

修边刀刀片材料为W18Cr4V，淬火硬度为HRC62。

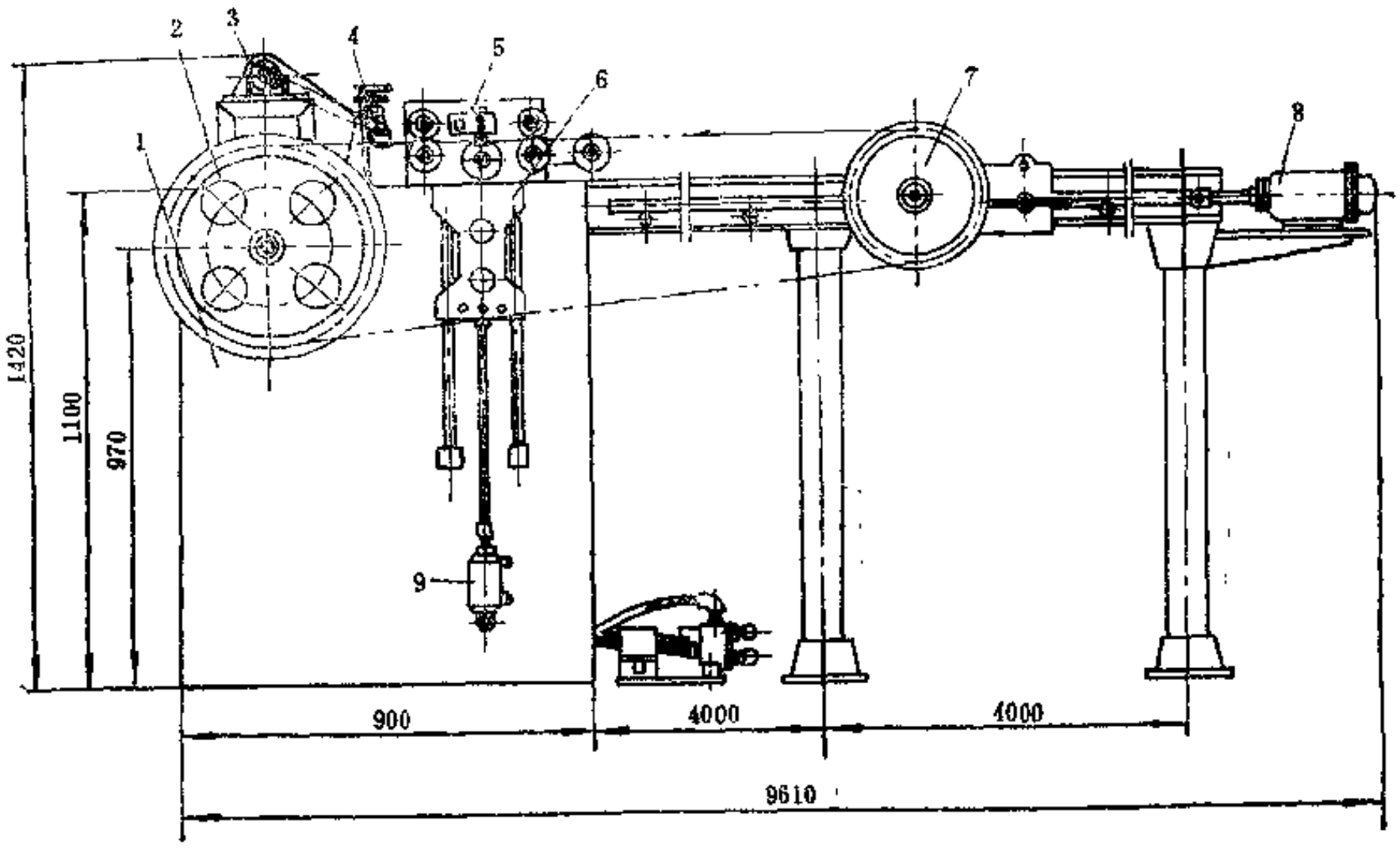


图 13-8 DE型V带修边机（单位：mm）

1—机架；2—前槽轮；3—传动机构；4—撒蜡装置；5—修边刀；6—托轮组；7—后槽轮；8,9—气缸

表 13-1 V带修边机主要性能参数

参数名称 \ 机器规格	A型	BC型	DE型
V带型号	A	B、C	D、E
V带长度，mm	500～3300	500～9652	3000～17000
修边速度，m/min	34	34	51.6
前槽轮转速，r/min	114	114	34
张紧行程，mm	76	76	300
气缸直径，mm	50	50	大90　小50
压缩空气压力，MPa	0.4	0.4	0.4
撒蜡管转速，r/min	288	288	400
电机			
型号	A1-7134	A1-7134	JO_2-21-4
功率，kW	0.55	0.55	1.1
转速，r/min	1350	1350	1410
外形尺寸，mm	2200×630×1130	5400×630×1130	9610×880×1420

（三）橡胶工业制品修边

橡胶工业制品的胶边，如油封、Y型密封圈、防尘圈和皮碗等唇型密封制品的工作唇口及其它部位的胶边，通常采用机械切削方法进行修除。

Ecomocut高速切削修边机是英国制造的密封件修边机，它有三种基本型号：1型、2型和3型。

图13-10是Ecomocut 1型切削修边机的俯视示意图，该机为卧式，由主轴、刀架（2套）、送料器等部件组成。电机通过V带驱动主轴转动（三级变速），主轴端部装有抽真空胎具以夹持密封件进行切削加工。两套气动刀架分别安装在主轴轴线的两侧，刀架可前后左右调节，刀杆行程为50mm，其中37mm是快速行程，13mm是慢速行程（图13-11）。

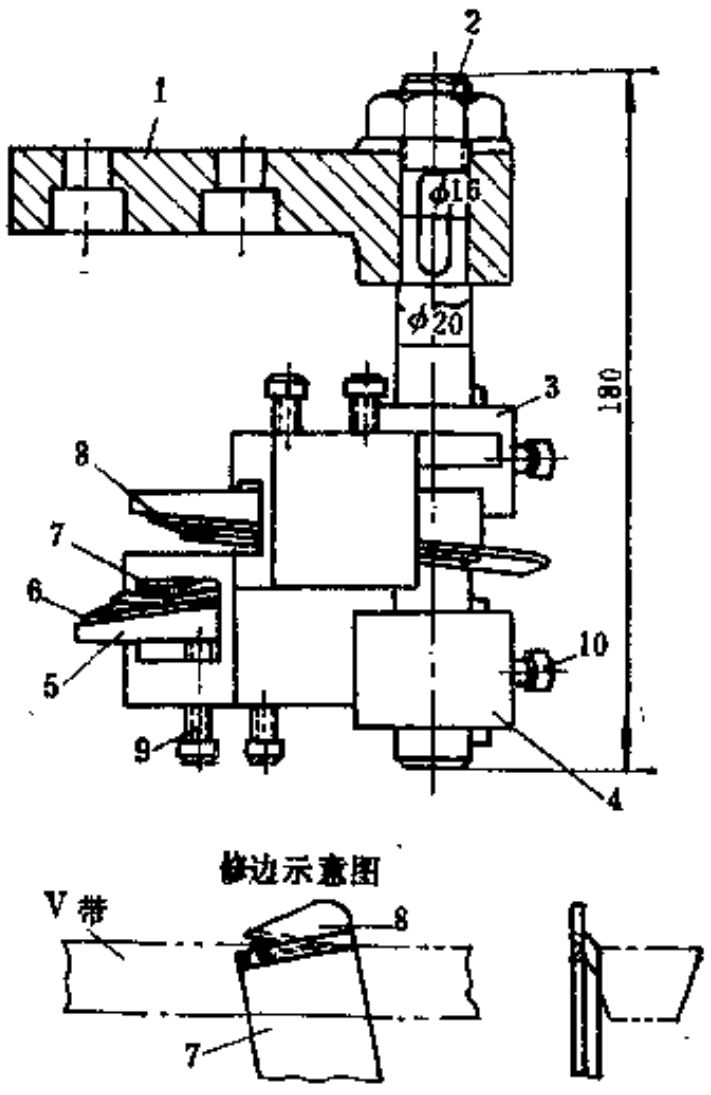


图 13-9 修边刀（单位：mm）

1—支承；2—轴；3—右刀架；4—左刀架；5—垫铁；6—左外侧刀片；7—内侧刀片；8—右外侧刀片；9、10—螺钉

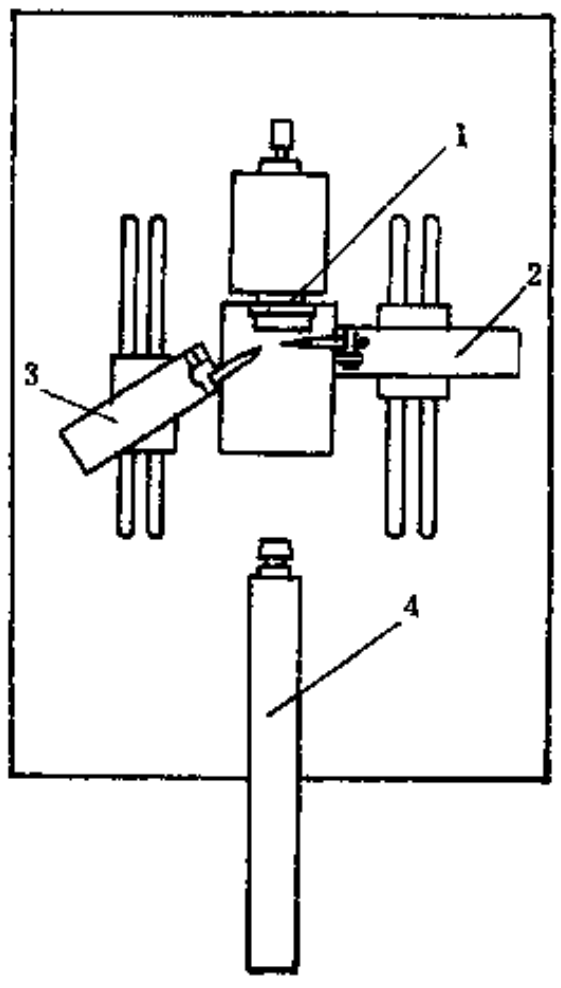


图 13-10 Ecomocut 1型切削修边机俯视示意图

1—主轴；2、3—刀架；4—送料器

Ecomocut 2型切削修边机的结构大致与1型相同，该机是全自动型，在送料器附近安装有圆盘式自动给料器（图13-12），橡胶制品可自动运送到送料器处，机器可以自动循环操作。该机更适于批量大的小型密封制品的修边。

Ecomocut 3型切削修边机适用于加工轴封，该机带有给料器，橡胶制品可自动进入切削位置，机器自动运行，是一种全自动型修边机（图13-13）。

根据国外切削修边技术的发展，我国自行研制了XB 41型双轴修边机，并根据橡胶密封件的不同结构，预先制备专用切削胎具。修边时，将需切削加工的密封制品放在胎具上定位，胎具与主轴固定在一起，使密封制品与主轴保持在同一旋转轴线上。胎具夹持密封制品的方法有三种：①真空吸附法，即用真空泵通过管路，主轴用负压将制品吸附在胎具上，使制品与胎具成为一体，保证切削工作的进行。切削完毕，负压取消，用压缩空气将制品从胎具上吸下来，此法适用于纯胶制品的加工，特别是Y型密封圈和皮碗类制品的加工；②气动

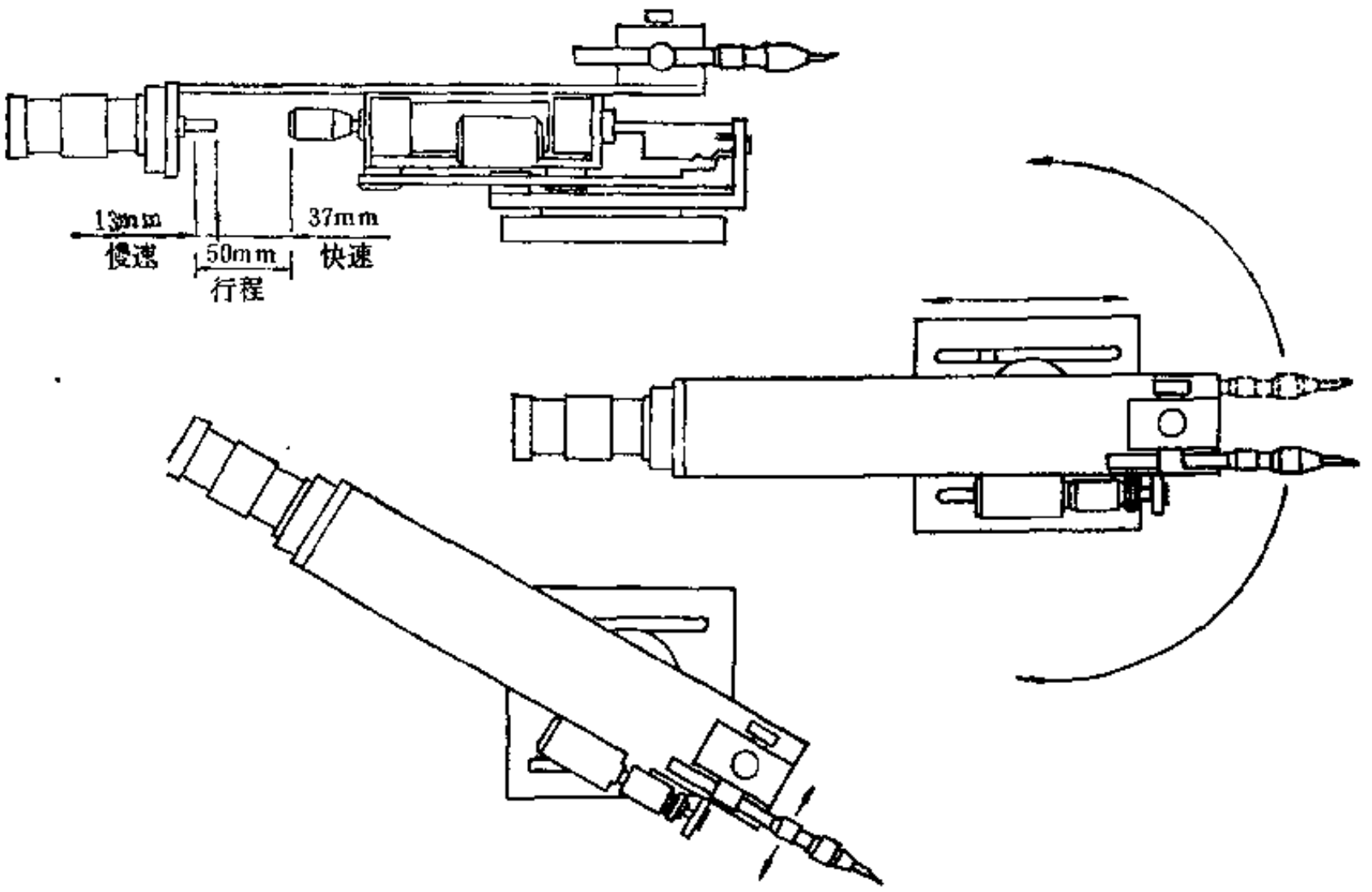


图 13-11　Ecomocut切削修边机刀架

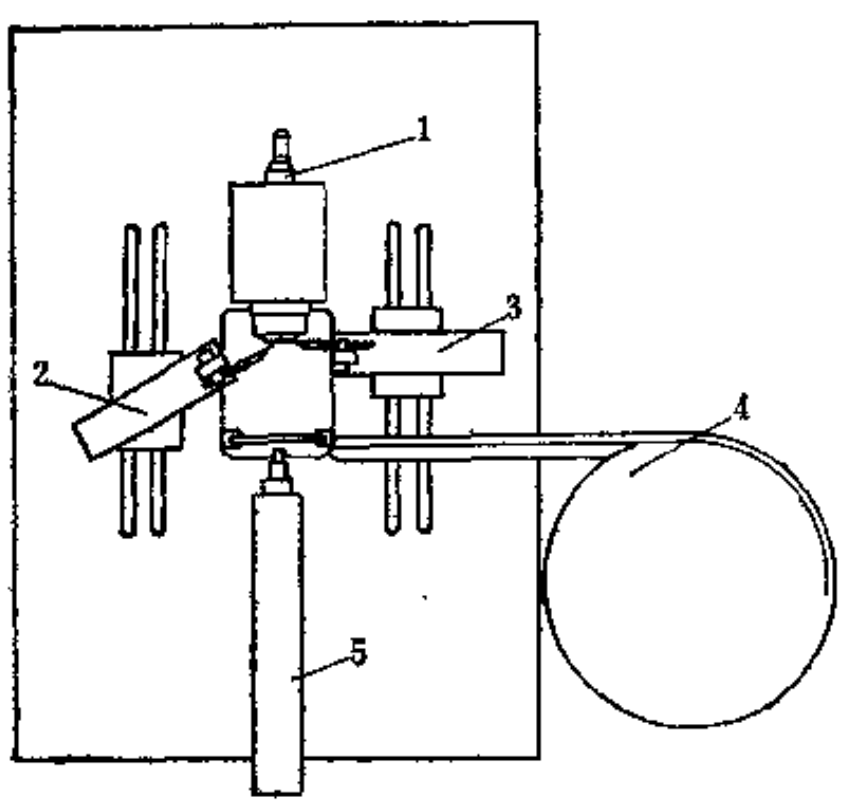


图 13-12　Ecomocut 2型切削修边机俯视示意图

1—主轴；2,3—刀架；4—自动给料器；5—送料器

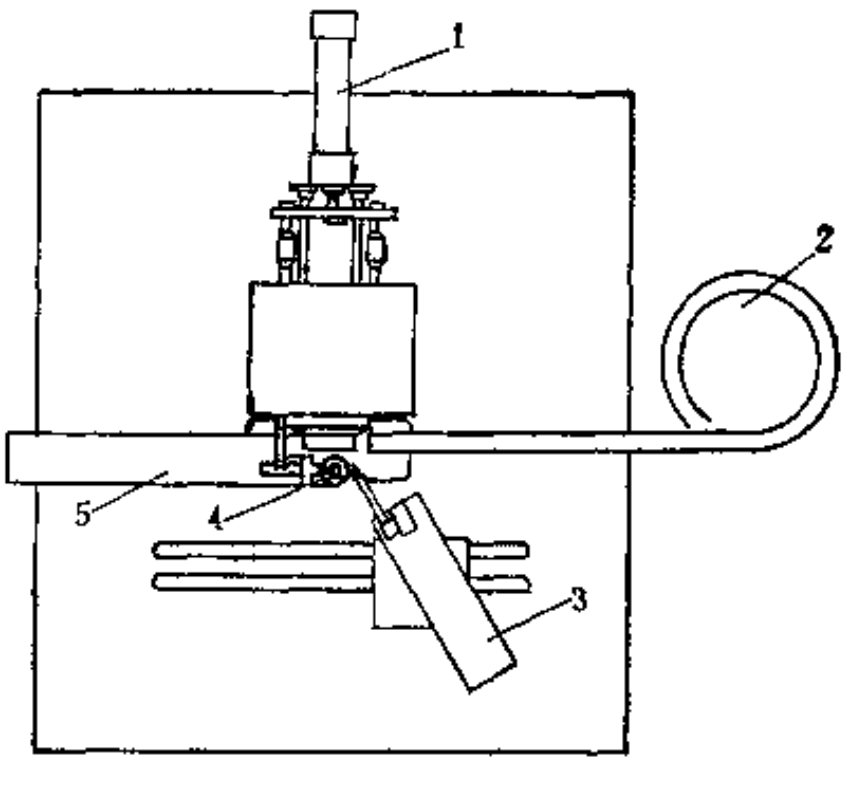


图 13-13　Ecomocut 3型切削修边机俯视示意图

1—主轴；2—自动给料器；3—刀架；4—橡胶制品；5—送料器

压头压持法，适用于带骨架的密封制品，其胎具只起使制品定位的作用，利用气动压头进行压持，用外力将制品压在胎具上进行加工；③机械摩擦法，依靠胎具与制品之间的过盈配合，将制品卡在胎具上进行切削。有时也可将上述夹持方法综合使用。

XB 41型双轴修边机有两套主轴交替工作，一套主轴工作时另一套停车装卸制品。使用

双轴时，最大切削直径为200mm；使用单轴时，最大切削直径为400mm。另外，还设有两套气动刀杆，每套刀杆上有一套刀夹，在更换刀片时无需再校对尺寸就可保证重复定位精度。修磨胶边时，刀杆上可安装风动磨头，其最大转速为6500r/min，两套刀杆可按编制的程序进行切削。主轴由110S 5P直流伺服电机驱动，主轴转速为0～500r/min。修边机采用程序控制器，编有20种型式的工作循环可供选用。

国内外密封制品修边机主要性能参数见表13-2。

另外，近年来还出现了高频剪刀剪边机，这种剪边机特别适宜于对形状规定的橡胶制品进行修边加工。

表 13-2 密封制品修边机主要性能参数

参数 \ 型号	XB41型修边机	Ecomocut修边机		
		1型	2型	3型
生产效率，件/h	900～1500	700～900	700～1500	700～1200
最大去边直径，mm	200	100	90	50～150
夹持系统	真空，压持，摩擦	真空	真空	摩擦
主轴转速，r/min	0～500	2000，4500，7000	2000，4500，7000	1000，2250，3500
刀架数，个	2	2	2	1
压缩空气压力，MPa	0.5	0.55	0.55	0.55
空气耗量，m^3/min		0.850×10^{-2}	0.850×10^{-2}	1.13×10^{-2}
机器重量，kg	～500	355	355	345

四、磨　　削

磨削修边是修整橡胶制品的内孔和外圆的常用方法，其修边刃具为砂轮，当橡胶制品的胶边与转动的砂轮接触时，胶边被磨落。

用于修整加工小型橡胶制品的台式机械砂轮磨边机，结构简单、使用方便。采用微型电机带动砂轮转动，以磨去制品的胶边。

除上述台式机械砂轮磨边机外，还有一些专用磨边机，如油封磨边机等。油封磨边机由胎具、内外砂轮等构成，可同时磨削油封的内外胶边。修边时，将被磨削油封装在圆形胎具上，胎具内有上下移动的砂轮，外有可左右移动的砂轮，胎具及砂轮均由电机带动。内砂轮对油封内口进行磨削，外砂轮对油封的外沿两边进行磨削，该磨边机可对油封的三个边同时进行磨削。

砂轮磨削的修边精度较差，修边质量不易保证，磨削表面较粗糙，故必须在磨削后将橡胶制品处理干净。否则，制品唇口表面会留有残余砂粒，可能直接影响密封制品的密封效果及零件寿命。

第三节　“无的”修边

橡胶制品的“无的”修边包括常温“无的”修边和低温“无的”修边两大类。近年来，低温“无的”修边发展较快，而常温“无的”修边则应用较少。因此，这里主要介绍低温法。

低温“无的”修边，简称低温修边，又称冷冻修边，适用于任何外形的橡胶模型制品的修边加工，但其先决条件是：橡胶制品的胶边厚度应小于制品本身的最小厚度，且胶边厚度一般不应大于0.2mm。

一、橡胶制品低温修边机理

在较低的温度下，橡胶分子链段的热运动受到限制，橡胶的弹性明显下降且硬度增大。随着温度的降低，橡胶由高弹态逐渐转为玻璃态，此时的温度称为玻璃化温度。一些常用橡胶的玻璃化温度T_g见表13-3。进入玻璃态后的橡胶，变硬变脆，此时在外力（该外力可以由制品之间的碰撞所致，也可通过制品与抛射丸、磨蚀剂等辅助修边介质的碰撞、冲击、磨蚀等致成）的作用下，胶边容易被打碎而脱落，从而达到修边的目的。

表 13-3 一些常用橡胶的玻璃化温度T_g一览表

橡胶品种	T_g，℃	橡胶品种	T_g，℃	橡胶品种	T_g，℃
天然橡胶	−70～−73	丁苯橡胶-50	−30	氯丁橡胶	−40～−42
聚异戊二烯橡胶	−70～−73	丁苯橡胶-10	−62～−65	乙丙橡胶	−60
顺丁橡胶	−102～−108	丁腈橡胶-18	−47	氟橡胶	−28～−30
丁基橡胶	−60	丁腈橡胶-26	−40	硅橡胶	−120～−128
丁苯橡胶-30	−58	丁腈橡胶-40	−20～−25		

二、低温修边的工艺条件

低温修边的主要影响因素是：模具设计；冷冻温度的选择；致冷方法的选择。

（一）模具设计

随着温度的下降，橡胶制品逐渐硬化变脆，该硬化变脆的速率与制品的厚薄有关。低温修边要求是：致冷制品，使制品的胶边冷冻变脆，而制品本身表面尽量保持一定的弹性，从而保证在外力的作用下除去制品的胶边而制品本身不致遭受破坏。一般认为，只有在制品胶边厚度不大于0.2mm且胶边部位适宜的情况下，才能满足上述要求。

低温修边工艺对模具设计的要求是：胶边应薄（胶边厚度不大于0.2mm）；上下模不应错位；流胶槽应距离制品1～2mm，亦即薄胶边最好保持1～2mm的宽度。通常，溢流口应设在制品断面的突出部位上，胶边根部薄且与制品表面组成的圆弧半径小，将使修边易于进行（图13-14和图13-15）。

（二）冷冻温度和致冷方法的选择

实际上，橡胶材料达到玻璃化温度时，往往并不脆化。为保证顺利修边，通常在更低的温度下进行操作。

致冷方法选择的主要依据是致冷效果和成本。

大部分橡胶在－20～－150℃范围内变脆，因此通常采用的致冷方法有三种：①利用氟里昂等致冷剂的冷冻机致冷，致冷温度为0～－120℃；②固态或液态二氧化碳致冷，致冷温度为 0 ～－79℃；③液氮致冷，致冷温度为 0 ～－196℃。

使用冷冻机致冷，可达到－100℃以下的温度，但能耗和投资大，与液氮致冷相比，总成本过高；使用液态或固态二氧化硫致冷，设备简单、价格低廉，但在使用中液态二氧化碳

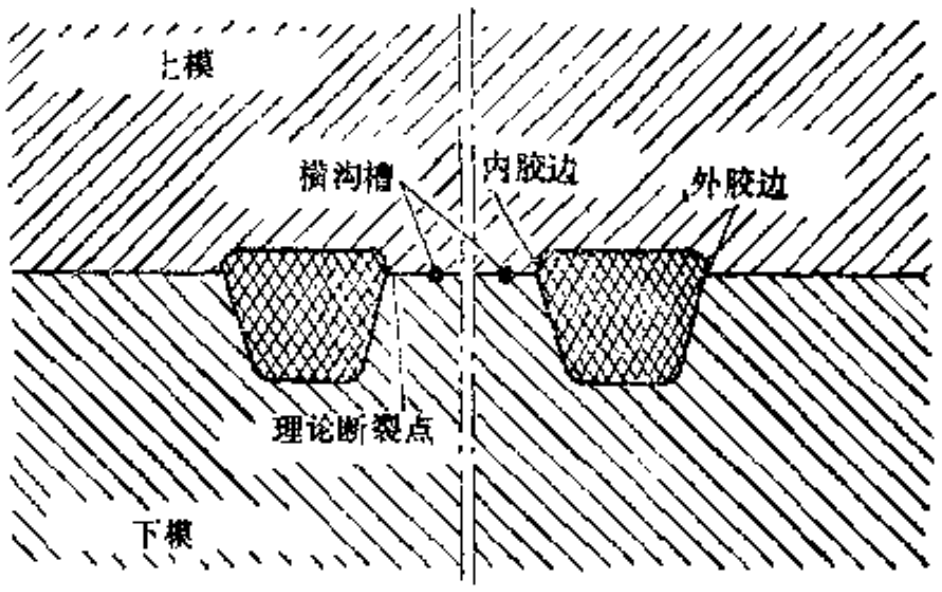


图 13-14 在带上模和下模的模具中的橡胶制品

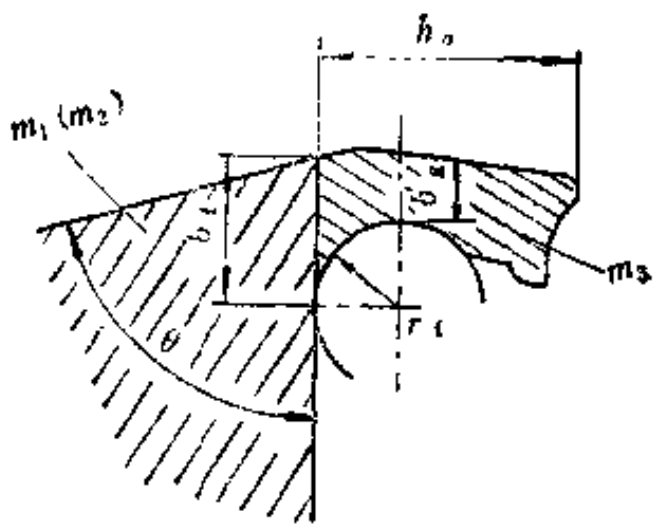


图 13-15 模压制品的胶边及符号

b_1—胶边根部宽度；b_2—胶边厚度；r_1—胶边根部圆弧半径；h_0—胶边高度；θ—工作倒角；m_1、m_2—模压制品材料；m_3—胶边材料

有时会有“结霜”现象，而固态二氧化碳的致冷温度则难以调节，且会有干冰混在修好边的制品中；采用液氮致冷，无污染且冷冻量大，1kg液氮蒸发时就有 201kJ的 热 量被蒸发掉，产生的冷气在温度升高80℃时能吸收122kJ/kg的热量（图13-16），因此能 使制 品 进行快速冷冻，大大缩短了加工时间，且能满足各种橡胶制品低温修边的工艺要求。常用橡胶材料的液氮机械修边温度范围如表13-4所示。另外，液氮蒸发快，体积膨胀率大，1L 液氮 大 约能形成0.7m³的气态氮，因此在喷射和蒸发时的流速大、冷冻快，易使制品表面形成一个 能起调节传热作用的气层。与固态二氧化碳致冷相比，液氮致冷时制品某些 部 位 的 温度不会太低，同时不会出现断裂点，薄壁和易损制品在液氮致冷条件下进行修边时有可能不出现废次品。目前，国外普遍采用液氮致冷，特别是对于那些脆化温度较低的 橡 胶，如 三 元乙丙橡胶、硅橡胶等，更是非采用液氮致冷不可。

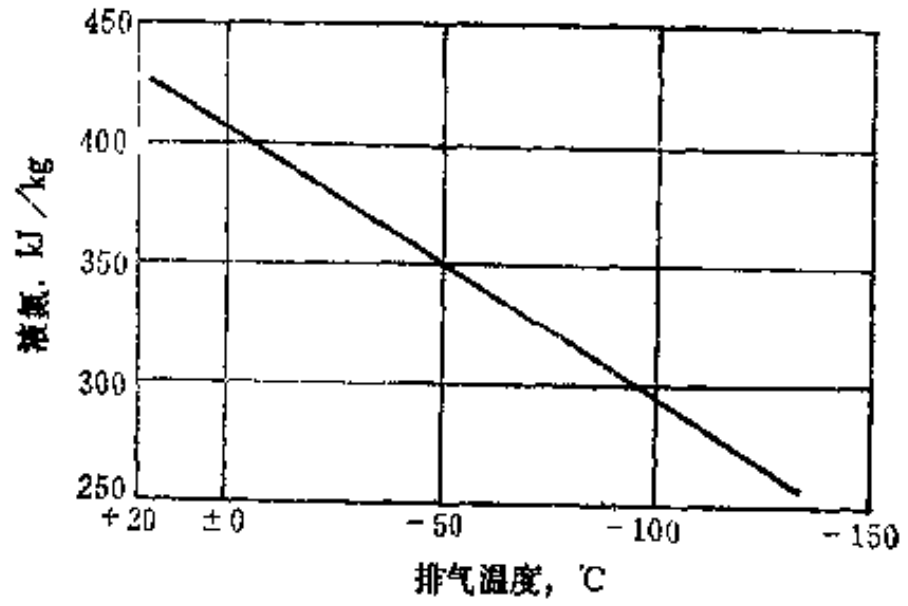


图 13-16 液氮的冷却能力和排气温度间的关系

三、低温修边方法及设备

目前，橡胶工业中常用的低温修边方法有低温转鼓修边、低温振动修边、低温摆动或抖

表 13-4 液氮机械修边的温度范围

胶　种	温度范围，℃	胶　种	温度范围，℃	胶种	温度范围，℃
丁腈橡胶	−80～−100	二元乙丙橡胶	−100～−120	氯橡胶	−80～−100
丁苯橡胶	−80～−100	天然橡胶	−110～−130	氯醚橡胶	−100～+120
氯丁橡胶	−90～−110	硅橡胶	−87.2～−184	聚氨酯橡胶	−110～+130
丁基橡胶　氯化丁基橡胶	−90～−110	甲基乙烯基硅橡胶	−130～−150		
三元乙丙橡胶	−100～−120	氟甲基聚硅氧烷	−130～−150		

动修边、低温刷磨修边和低温抛丸修边，分别介绍如下。

（一）低温转鼓修边及装置

低温转鼓修边，又称转鼓冷冻修边，是最早采用的一种低温修边方式。它利用转鼓转动过程中产生的冲击力和制品间的摩擦力，致使已冷冻至脆化的胶边断裂脱落。

使用液氮致冷时的低温转鼓修边操作过程是：将一定数量的橡胶制品放在截面通常为八角形的静止转鼓中，注入液氮，此过程称为预喷，预喷完毕后0.5～5分钟之间转鼓开始转动，然后再喷液氮，使温度降到制品胶边冷冻变脆温度，转鼓转动直至修边结束。为了节约液氮，在修边结束之前的2～3分钟时停止喷入液氮。根据胶料、制品胶边厚度及加工温度的不同，修边时间一般为2～15分钟，特殊情况下的修边时间最长可达45分钟。修边结束后，打开转鼓卸料，用筛子等工具将橡胶制品和胶边分开。

转鼓修边时，鼓的转速很重要，其变化范围一般为15～35r/min。转速低时，机械作用缓慢，制品经搅拌后，会成批接连落下；如果转速太快，则制品会因离心力的作用而粘附在转鼓内壁上，冲击效果就会微乎其微。

转鼓操作原理（如图13-17）是：八角鼓外壳在转动过程中将制品带动到达点1时，制品的重力大于制品所受摩擦力，致使制品从点1跌回到点2。

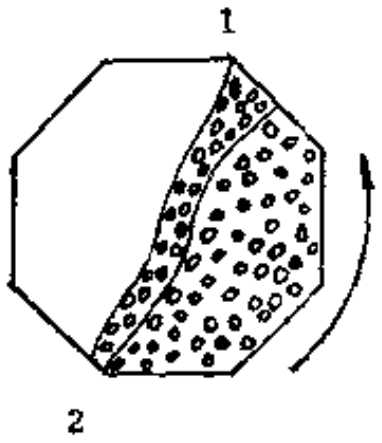


图 13-17 转鼓操作原理

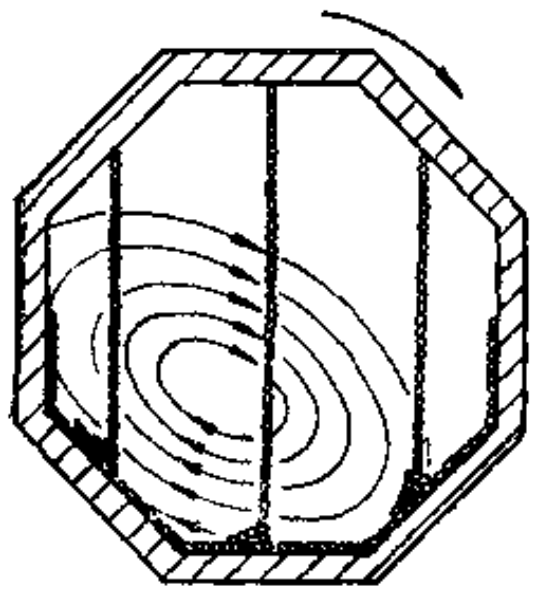


图 13-18 带有钢链的转鼓修边装置

若采用固态二氧化碳致冷，则应先把不同形态的固态二氧化碳碾磨成粉，然后在修边一开始就将粉末状二氧化碳与制品一起放入转鼓中。

单纯转鼓修边的主要缺点是不能去掉制品的内圈胶边，而且制品的相互碰撞易使棱壁过薄的制品损坏，因此仅适用于修边质量精度要求不太高的成批生产的制品。

在转鼓修边中添加磨蚀剂，增大了转鼓修边的动力——冲击力和摩擦力，促进胶边的去除；同时能相应地对制品胶边、孔眼及背面胶边进行“弱剪”和“强剪”作业。磨蚀剂一般采用钢粒、塑料粒、陶瓷粒和木粒等粒状物质，通常可在制品温度降到胶边脆化温度后加入。另外，转鼓中增设刷子，也可完成对制品多部位胶边的修除。

经过不断改进，目前已出现带有钢链的转鼓修边装置（图13-18）。该设备不仅能修除厚的毛边，而且还能修除薄的甚至是极薄的毛边，即所谓“撕裂边”和“注胶通道余边”等。它可对大宗花式模型制品进行优质低成本修边。

近来国外开发的ETM型低温转鼓修边机，具有使用范围广、投资少、运转成本低、生产效率高等优点。

（二）低温振动修边及装置

低温振动修边，又称振动冷冻修边，是著名的金属制品振动磨平法在橡胶制品修边上的应用。它利用制品在作螺旋状振动中制品之间和制品与磨蚀剂之间的撞击作用致使冷冻脆化的胶边碎落。

如图13-19所示，振动修边机由一整套振动装置构成，其中包括一个环形密封箱、一个叶栅式自动隔板、一个与垂直轴相反方向的配重振动器。整套振动装置是绝热的，并装有注压液氮和调节液氮的设备。被吸入密闭箱内的制品在可变振幅的振动下，螺旋状向前振动（图13-20）。

为了加速橡胶制品的传动并改进切边质量，需加入直径为3～6mm的玻璃小球。制品与玻璃小球搅拌和撞击，致使胶边碎裂。有时也可以使用其它磨蚀剂代替玻璃小球，尤其是使用具有弹性的塑料磨蚀剂时，修边效果更佳。

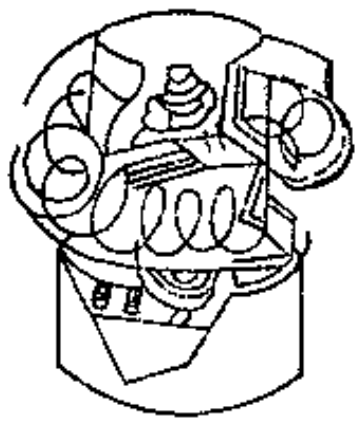


图 13-19　低温振动修边机的振动装置

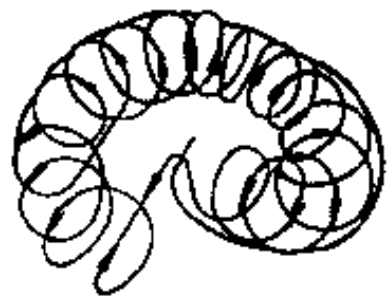


图 13-20　制品在低温振动修边中的振动路线

对于可以由转鼓法加工的橡胶制品以及目前仍用手工方法剪边的其它橡胶制品，都可由此种低温振动修边机进行修边（尤其适于汽车工业中照明设备附件之密封件的修边）。

目前国外市售的标准长槽式振动器OV200，容积为120 L，适用于加工带有薄胶边的小型制品。

低温振动修边和低温转鼓修边都是借助制品间和制品与磨蚀剂间的碰撞作用来去除制品表面的不规则物，二者的主要区别是制品运动方式不同：振动修边时，制品作有规则的螺旋状连续向前振动；转鼓修边时，制品则作翻滚运动。

振动法较之转鼓法的优点是：可进行连续修边（但有一定限度），制品损坏率低，加工时间较短，生产能力略有增加，节省劳动力。

（三）低温摆动或抖动修边及装置

对于一些小型或微型的橡胶制品和橡胶-金属制品，也可采用低温摆动或抖动修边法

（又称摆动或抖动冷冻修边法）去除薄胶边。新近在欧洲市场上应市的 Mini Part型冷冻修边机，其工作容积为5L，该装置按照抖动原理工作。橡胶制品在容器中作回转运动，从而如振动器一样产生修边所需的冲击力。该装置一般采用金属磨蚀剂进行修边，金属磨蚀剂的形状应能保证最佳地修去孔眼、槽、边、角等处的胶边。利用一台控制台，可以预先选定抖动频率、运行时间和温度，这样就可以得到具有重现性的理想修边效果和较高的经济效益。

（四）低温刷磨修边

低温刷磨修边，又称刷磨冷冻修边，是意大利在1970年开发的一种低温修边法，它借助两个绕水平轴旋转的尼龙刷将冷冻脆化的橡胶制品胶边打碎（图13-21）。

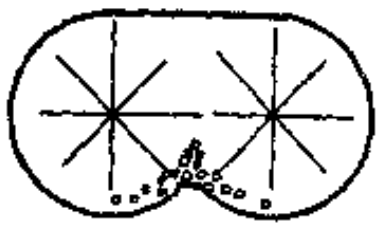


图 13-21　低温刷磨修边示意图

两个刷子的转动情况有如下三种。

①　两刷逆向转动，刷子相切点的运动方向朝上。这种转动适合对极易碎制品的精细加工。

②　两刷逆向转动，刷子相切点的运动方向朝下。制品被吸入刷子，刷子毛带动制品与转鼓内壁摩擦。刷子转速如太大，则作用于加工件的力就会过大、过猛。

③　两刷同向转动。加工件在机器中心受到逆向力的作用，这种逆向力形成一转矩，带动加工制品转动，有利于快速修边。

意大利研制的Rutil修边机是一种典型的低温刷磨修边机，其修边室为一绝热的卵形桶，桶内置有可旋转的圆柱形尼龙刷，尼龙刷由两台直流电动机带动，其总功率视修边室的容量而异。卵形修边室的形状应适合橡胶制品返回至摩擦刷并能使冷冻周期为最短。

修边操作时，把带有胶边的橡胶制品放在旋转尼龙刷之间，液氮从修边室上部注入。温度为－196℃的液氮一进入修边室，便冷冻橡胶制品，并同时膨胀到原体积的70倍，成为－196℃的氮气。该冷气体在整个修边室中形成一种驱动力，可触及全部橡胶制品并使其胶边变脆。逆向转动的尼龙刷把橡胶制品的胶边刷除下来，使制品的光滑情况如同用手擦磨的一样。

旋转尼龙刷的刷磨，特别适于各种有许多小表面的制品（如小型橡胶折叠隔膜等）的修边，同时，刷子的尼龙丝改进了低温去边系统的适应性，不仅可以从12.7mmO形圈这样小的制品上除去以前无法除去的胶边，而且只需数分钟就可成功地除去这种O型圈的内外胶边。

正常操作时，工作周期一般在2～6分钟之间，而液氮耗量则不大于普通转鼓冷冻去边机的耗量。

低温刷磨修边可附有穿孔卡片系统，从而可自动控制整个操作过程，包括对一切易变因素如温度（从环境温度降低到－150℃）、修边周期、刷子转速和液氮输入量的自动控制。

（五）低温抛丸修边及装置

低温抛丸修边，又称抛丸冷冻修边，是通过低温冷冻和抛射钢丸（或其它材质的丸粒）的综合作用，使毛边从橡胶制品上去除的一种修边方法。该法修整质量高，适用于对修边质量精度要求较高的精细模型制品（如O型圈、防尘罩、轴密封件、液压皮碗等）的修边加工。

常见各类橡胶制品的低温抛丸修边工艺参数见表13-5。

表 13-5 常见橡胶制品的低温抛丸修边工艺参数

胶　种	制品种类	抛丸时冷冻温度，℃	预冷冻时间，s	有效抛丸时间，min	离心轮转速 r/min
天然橡胶	波纹管	−80	90	3	2000
	阀体	−75	60	3	2000
氯丁橡胶	O形圈(φ13mm)	−60	40	3	2000
	皮碗	−75	60	3	2000
丁腈橡胶	胶塞	−60	60	5	2000
	密封件(φ13mm)	−60	40	3	1800
	带金属骨架的密封件(φ24mm)	−90	40	4	1800
	O形圈	−60	30	4	2000
三元乙丙橡胶	O形圈(φ15mm)	−70	35	4	2000
	矩形件(55×53×7)	−70	35	3	2000
	O形圈(φ37mm)	−110	45	5	2500
硅橡胶	O形圈(φ22、φ28mm)	−110	60	2	2100
	胶塞(φ20mm)	−110	60	4	2100

低温抛丸修边的应用有一定的限制，当制品胶边根部厚度超过0.3mm时，必须使用钢丸，或以极高的速度抛射塑料丸，这样有时会对制品造成一定影响。所以只有在薄膜边时，才能起到良好的修边效果。

塑料丸在清洁性方面优于钢丸，适用于较精密的制品。但塑料丸的致密性不如钢丸，因此精细制品的低温抛丸修边需要较长的工作周期，这使制品所处温度较低，从而增加了损坏的可能性并增加液氮消耗量。丸粒可以是圆形的或有棱角的，但钢丸不能有棱角。使用时应

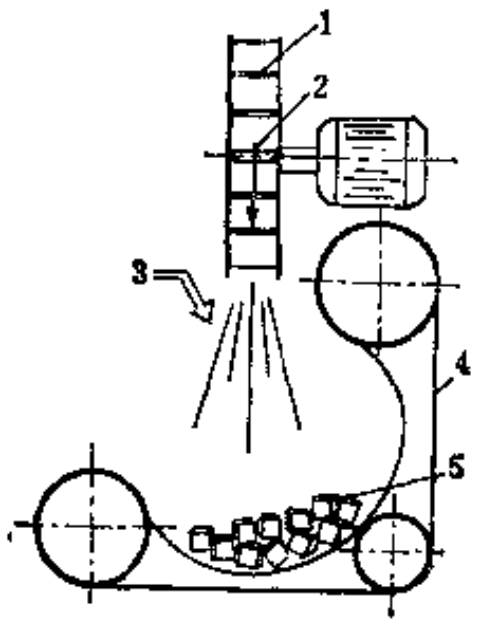


图 13-22 固定抛射角为90°以下的抛丸装置

1—离心式抛丸轮；2—钢丸或其它材质的丸粒；3—液氮；4—槽形带；5—橡胶制品

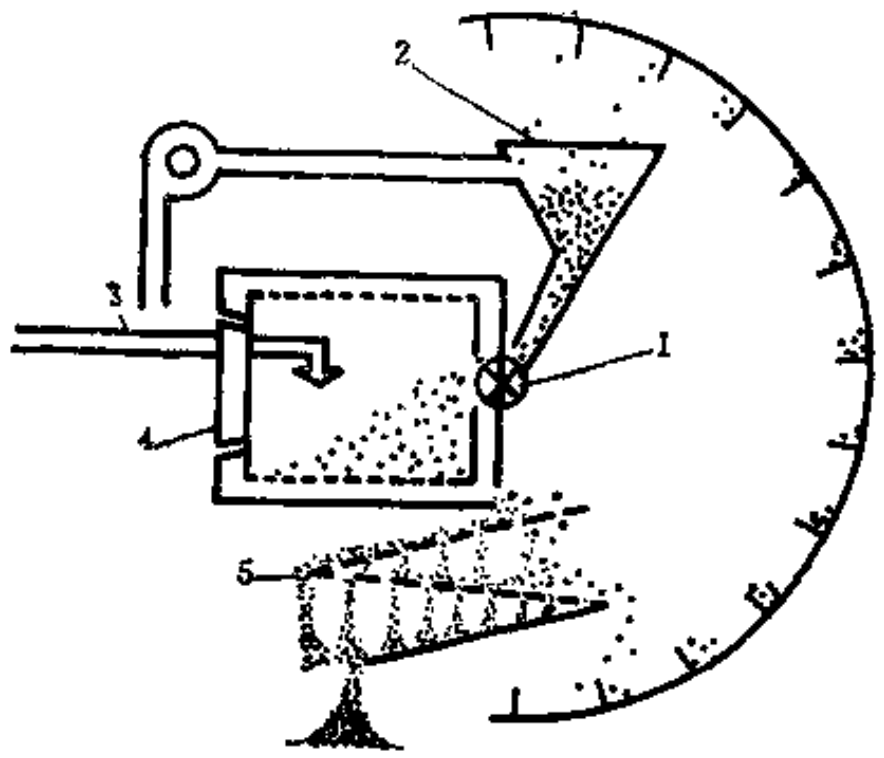


图 13-23 转鼓＋抛丸装置

1—离心式抛丸轮；2—钢丸或其它材质丸粒；3—液氮；4—转鼓；5—振动筛

严格控制丸粒的各变量，如丸粒的大小、密度、表面性能和速度。

抛射丸分布均匀是保证低温抛丸修边质量的一项重要措施。现有抛丸形式见图13-22、图13-23和图13-24。

图13-22表示的是固定抛射角为90°以下的情况，槽形带式抛丸修边装置（图13-25）属此类抛丸形式。其工作过程是：橡胶制品由送料带直接送入修边室内，落在槽形带上。液氮

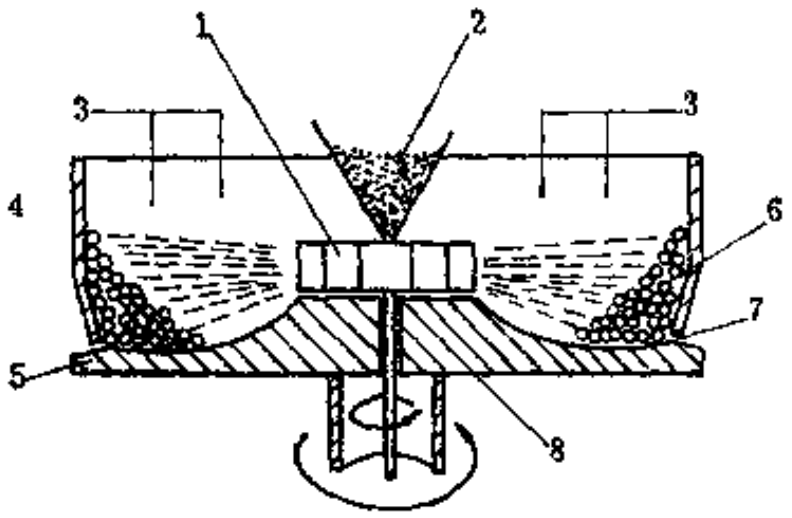


图 13-24　360°抛丸装置

1—离心式抛丸轮；2—钢丸或其它材质的丸粒；3—液氮；4—固定环；5—转盘；6—橡胶制品；7—环和盘之间隙

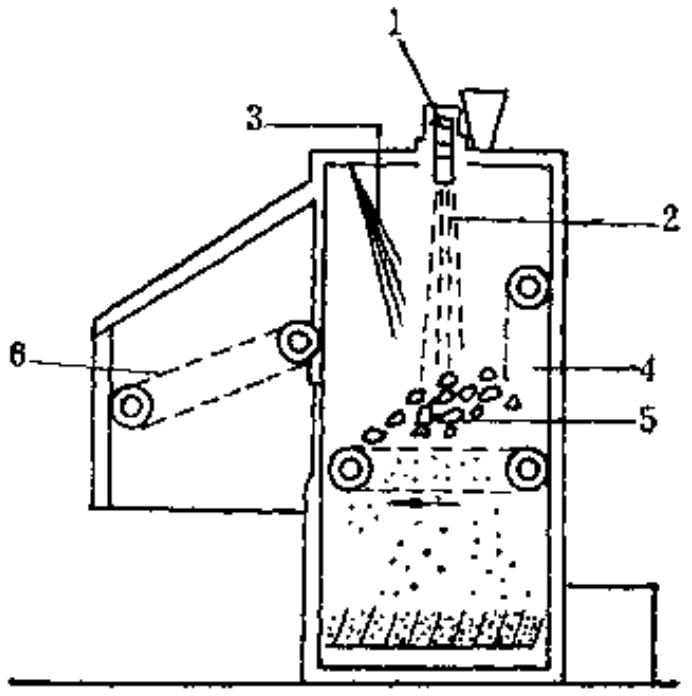


图 13-25　槽形带式抛丸修边装置

1—抛丸轮；2—抛射丸；3—液氮；4—槽形带；5—橡胶制品；6—送料带

以一定的喷射速度喷入工作室内，使制品表面迅速冷冻脆化。然后启动离心式抛丸轮，钢丸（或其它材质丸粒）在离心力作用下以较快的速度冲击槽形带上的制品，同时，槽形带按顺时针方向运动，制品也相应作翻滚运动，使制品的各个表面均有可能受到钢丸的冲击和摩擦。冷冻制品经互相碰撞并经抛丸轮高速抛射钢丸的冲击等作用，使各种橡胶制品（从大而重的套管到各种小型制品，从棱角突出的制品到表面光滑的制品）上的毛边迅速去除。

槽形带式抛丸修边装置的主要缺点是抛射丸分布不均匀。制品的最初滚动是从上向下，抛射角小（小于90°），从而使制品装载面积相当小。同时，抛射范围内的抛射能是不同的，抛射中心处的抛射能为最大，抛射角边缘处的抛射能为最小。此外，钢丸抛射冲击力大，容易损坏薄壁制品。

图13-23是转鼓与抛丸并用的情况，转鼓中的橡胶制品在翻滚运动中受到由转鼓壁上离心抛射轮所抛出的丸粒的冲击，故制品受到的抛射能较图13-22中的均匀。

图13-24表示的是抛射角为360℃的抛丸装置，通常称为转盘式抛丸修边装置的结构即与此相同。它主要由离心式抛丸轮、固定环和转盘构成。抛丸轮水平设置，配以固定环和转盘后，其抛射角可相当于360°，从面大大地增大了装料表面，提高了生产能力。另外，由于制品相互间以及与钢丸间的撞击作用相对减小，而层间的剪切和摩擦作用却增强，有效地提高了修边质量，也适合于那些棱边和壁厚太薄的制品。

要提高低温抛丸修边的质量和修边效率，除了使抛射丸分布均匀外，关键是使制品经受同等的撞击时间和撞击力。

传统的滚筒式转鼓及皮带式转鼓仅有一根旋转轴，这就有可能形成制品分布的中央核心，处于中央核心的制品受不到撞击作用。因此，转鼓中的制品不能经受同等的撞击时间和

撞击力。如果转鼓中加上叶片，就产生了第二根旋转轴（图13-26），用此转鼓式修边装置加工制品时，制品沿转鼓中心运动的同时还会有其它运动的叠加，这就避免了制品不运动核心的形成。美国近期开发的Cryo-jet转鼓型修边机正是基于这一原理而设计的。

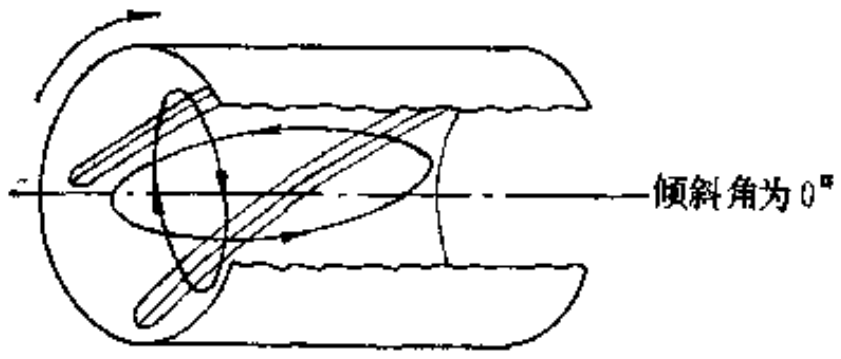


图 13-26 具有二个旋转轴的转鼓

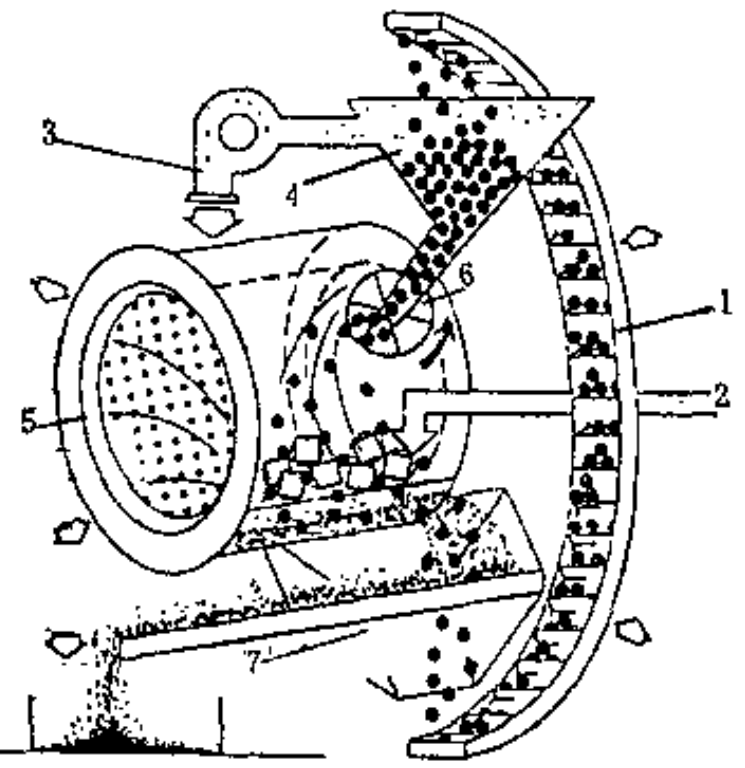


图 13-27 Cryo-jet转鼓型抛丸修边机工作示意图

1—供料轮；2—液氮；3—除尘器；4—抛射丸料斗；5—转鼓；6—抛射丸；7—振动筛

图13-27是Cryo-jet转鼓型修边机的工作示意图，该修边机由供料轮、抛射丸料斗、抛丸轮、转鼓、振动筛和除尘器等构件组成，抛射丸可选用塑料丸或钢丸。该机的工作温度为20～－150℃，容量约为60 L，装料重量为20～60kg，装料时间为3～5分钟。

Cryo-jet转鼓型抛丸修边机的抛射角小于90°，若将抛丸轮置于修边室的中心，并水平抛射丸粒，则抛射角可达360°，抛射丸分布均匀性得到极大改善，从而可提高抛射丸的有效

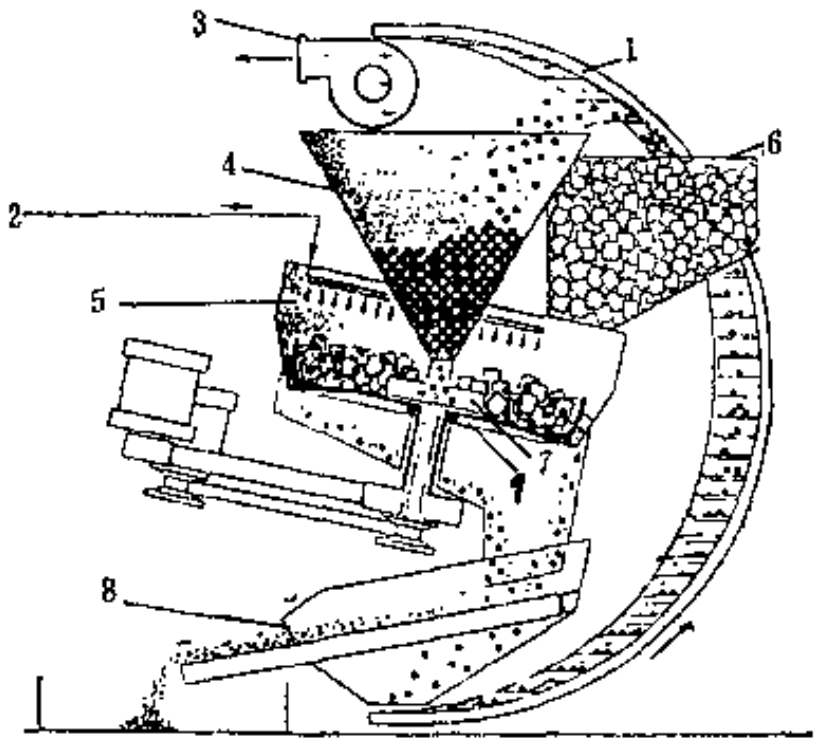


图 13-28 Cryo-jet超级型抛丸修边机工作示意图

1—供料轮；2—液氮；3—除尘器；4—抛射丸料斗；5—修边室；6—摆动式加料装置；7—抛丸轮；8—振动筛；9—转盘

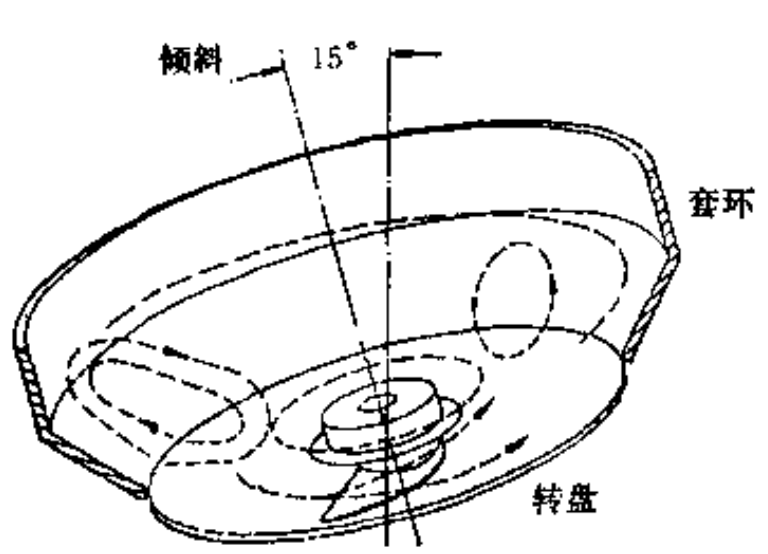


图 13-29 Cryo-jet超级型抛丸修边机的修边室

利用率和撞击均匀性。根据这一原理，并在Cryo-jet转鼓型抛丸修边机的基础上，改进设计成Cryo-jet超级型抛丸修边机（图13-28）。

Cryo-jet超级型抛丸修边机的修边室（即转鼓）由一个自身旋转的转盘和一定固定的套环构成（图13-29），转盘与套环间能平稳地进行调节，形成一能排出胶边屑的间隙，从而减少冷冻剂的耗量。工作时，液氮直接喷入修边室，转盘使冷冻的橡胶制品滚向固定的修边室壁。由于该修边室具有五根旋转轴，故制品滚动较强烈，同时制品受到360°的均匀抛丸冲击，使精密制品能在较短的时间内除去胶边。

Cryo-jet超级型抛丸修边机的工作温度为20～－160℃，容量约80dm³，而装料时间仅是Cryo-jet转鼓型抛丸修边机的三分之一，装料重量则为转鼓型的15倍。由于制品在修边室内冷冻迅速，并受到均匀的撞击冲刷及等同的作用时间，因而该机不但大大缩短了加工周期，而且在统计学质量控制方面具有较窄的高斯标准分布（图13-30），废品与再加工品减少。目前认为Cryo-jet超级型抛丸修边机是较成熟的、具有较高质量的冷冻修边机。Cryo-jet低温抛丸修边机的主要技术参数参见表13-6。

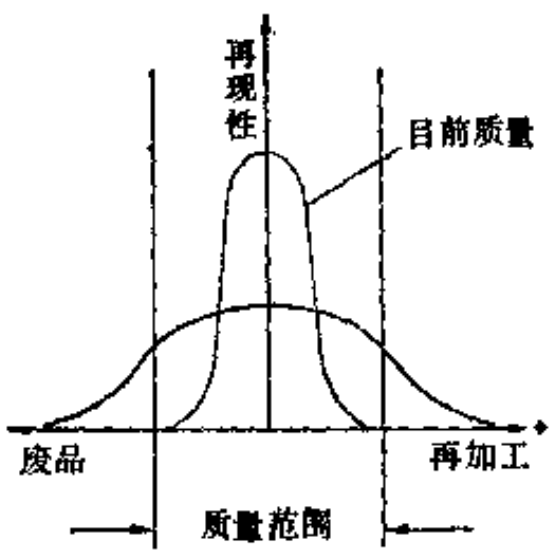


图 13-30 现代机械修边统计学中观察到的质量范围

德国Geory Fischer AG公司制造的带式转鼓抛丸修边机和回转鼓抛丸修边机，结构与Cryo-jet低温抛丸修边机相类似。其中带式转鼓抛丸修边机由抛丸装置、冷冻装置、抛射丸分离装置和除尘装置组成。箱体为保温结构，内有一个抛丸转鼓，离心轮设在转鼓上而，伴有被修除胶边的抛射丸流经钢带的孔，并经过抛射丸清洗系统落到斗式输送机上，由其再把经过处理的抛射丸提升上去，通过圆形料斗回到离心轮。回转鼓抛丸修边机的结构和工作方

表 13-6 Cryo-jet低温抛丸修边机的主要技术参数

技术参数		转鼓型	超级型
尺寸(高×宽×长)，m		0.207×0.184×0.229（有控制台）	0.221×0.176×0.218（有控制台）
重量，	kg	2721.6	3492.7
功率，	kW	22(440V交流电压60Hz)	
气压，	MPa	0.62（干燥的）	0.62（干燥的）
加料量，	kg		
纯橡胶制品		20.4	29.5
金属-橡胶制品		58.9	99.8
冷冻温度，	℃	环境温度～－140	环境温度～－140
加工周期，	min	3～15	2～8
单位耗氮量，kg液氮/kg制品		0.8～1.5	0.3～1.5
转鼓类型		筒式	盘壁式
旋转轴根数，	根	2	5
转鼓转速，	r/min	5～15	15，30，60

续表

技术参数	转鼓型	超级型
抛射丸材质	钢或塑料	钢或塑料
抛射角	<90°	360°
抛丸轮转速，r/min	0～3500	0～3500
抛射丸最大线速度，m/s	51.8	51.8
一周期内同时进行粗加工和精加工	不可以	可以
带有除霜器的冷冻机	自动化	自动化

式与带式转鼓抛丸修边机的相似，回转鼓抛丸修边机主要适用于小型模制品和少量制品的修边。Geory Fischer AG公司制造的抛丸修边机的技术参数见表13-7。

表 13-7 Geory Fischer AG公司制造的抛丸修边机的技术参数一览表

技术参数	带式转鼓抛丸修边机		回转鼓抛丸修边机	
	WS-OR	WS-TR	WGT-O	WGT-1/O
抛丸室（直径×宽），mm³	520×560	720×960	520×450	520×450
容积，L	20	40	10	10
离心轮个数，个	1	1	1	1
抛射丸用量，kg/min	140	170	80	80
修边能力，m³/h	750	2600	150	1200
传动功率，kW	5.5	11	4	4

橡胶新材料和新配方的不断出现和对橡胶制品质量及外观要求的提高，以及制品结构的多样性及加工条件的易变性，促使橡胶制品的低温修边技术向半自动化和全自动化发展。目前，计算机技术已引入低温修边工艺中。通过使用一台装有微型处理机的附加设备，将修边过程编成程序，可排除操作错误，并实现各种操作参数的监控和优化。

第四节 常用修边方法的选择

综上所述，橡胶制品的修边方法有很多种，它们各具特色。近年来，许多文献报道了有关橡胶制品修边方法优缺点的评价工作及评价结果（表13-8），评价的依据是考察各修边法的综合经济指标，即从加工的经济性、制品质量和修边法适用范围等方面进行比较分析。一般认为，手工修边法投资小、修边质量高，但适应性差、修边效率很低，仅适于小批量制品的加工；“有的”机械修边虽需一定的投资，但其修边质量高、操作方便，且生产能力也较手工修边大得多；低温“无的”修边具有生产能力高、经济效益好的突出优点，其中转鼓修边装置投资小、操作成本较低，但对于薄壁制品胶边及制品内圈胶边的去除效果较差，适应性也一般，而抛丸修边装置的修边质量及适应性则都是较理想的。

在实际生产中，应根据橡胶制品的特点，并参照各种修边方法之评价，合理选择适用的修边方法。一般来说，各种常用修边方法的适用范围可归纳如表13-9。

表 13-8 各种修边方法的评价①

修边方法 \ 评价指标		经济性			质量						适应性					
		投资	操作成本	生产能力	光洁度	厚胶边	薄胶边	外部胶边	内部胶边	最终质量	模压制品	密封模压制品	金属-橡胶制品	O形圈	虹吸管	着色制品
手工修边		++	−−	−−	+	++	○	+	○	++	−	−	−	−−	−	+
低温修边	筒形转鼓	+	○	++	○	+	−	+	−	○	○	−	−	−−	−	○
	带链条转鼓	+	+	++	○	+	○	+	○	+	++	○	○	−	+	○
	带转动机构转鼓	+	−	○	−−	−	+	+	+	+	○	+	−	+	−	−
	带毛刷转鼓	○	○	○	○	○	+	+	○	○	○	−	−	−	−−	○
	振动式转鼓	+	−−	−	−−	−−	+	+	○	−	−−	○	−	+	−	−−
	使用钢丸的磨轮	−−	−	○	○	−−	++	++	++	+	−−	+	+	++	+	−−
	使用钢丸的Cryo-jet修边机	○	○	+	○	−−	++	++	++	+	+	+	+	++	+	−−
	使用塑料丸的AI-R MAC	○	+	+	++	++	+	++	++	+	+	−	+	−	+	+
	使用塑料丸的Cryo-jet修边机	○	+	+	++	++	+	++	++	+	+	−	+	−	+	+

① ++—非常好；+—好；○—满意；−—较满意；−−−不满意。

表 13-9 常用修边方法的适用范围

修边方法	适用范围	修边方法	适用范围
手工修边	小批量生产的制品	低温转鼓修边	批量较大、修边质量要求不太高的制品
机械冲切	胶边可平放在冲模或冲刀底板上的制品	低温振动修边	带有薄胶边的小型制品、可由转鼓法加工的制品以及目前仍用手工法剪边的制品
机械热烫压切	批量较小、损耗量较少且胶边较厚的制品	低温摆动或抖动修边	小型或微型的制品
机械切削	批量不太大、结构简单或单件重量和体积均较大或对外观和修边质量要求较高的制品	低温刷磨修边	形状复杂的小型制品，很难由转鼓法去边的制品
机械磨削	内孔和外圆需修除胶边的制品	低温抛丸修边	修边质量要求较高的精细模制品以及少量不易用其它方法进行去边的制品
低温“无的”机械修边	胶边厚度小于制品本身的最小厚度且胶边厚度不大于0.2mm的制品		

主要参考文献

〔1〕 (苏)Л. M. 巴尔斯科夫著，化学工业部北京橡胶工业研究设计院译，《橡胶机械》，459页，354页，化学工业出版社，1982年。
〔2〕 虞福荣，橡胶技术与装备，(2)，53(1985)。
〔3〕 Ketsch, Long. (grad)W. Beisel. 著，王启生译，橡胶参考资料，(1),36(1976)。
〔4〕 杨顺根，橡胶技术与装备，(2),23～30(1988)。
〔5〕 Wildberger, J., GummiAsbest Kunststoffe, 32, (4), 212～216(1979).
〔6〕 陈耀庭主编，《橡胶加工工艺》，26页，化学工业出版社，1982年。
〔7〕 Kautschuk, A. Kohler, Gummi Asbest Kunststoffe, 37, (11), 965～969(1984).
〔8〕 郭辉译，橡胶参考资料，(1), 1～5(1976)。
〔9〕 Rebhan, D., Gummi Asbest Kunststoffe, 34, (6), 374～382(1981)。

第十四章　计算机应用

第一节　概　　述

电子计算机又称电脑，诞生于本世纪40年代，是本世纪的一项重大科学技术成就。几十年来，计算机在各行业和各部门起着愈来愈重要的作用。现在，计算机已广泛应用于科学技术、文化教育、工农业生产、交通、通讯、国防建设、企事业管理、金融管理及日常生活，也应用于橡胶工业中，有力地推动着生产与科学技术的发展。

1．计算机发展概况

自从1946年第一台电子计算机问世以来，虽然还不到50年，但其发展历史已经历了电子管计算机、晶体管电子计算机、集成电路计算机和大规模集成电路计算机四代发展过程。今天，计算机正向着智能型的第5代发展。

自从1971年Intel公司研制出第一台微型计算机以来，短短20年间，微型计算机也经历了4位机、8位机、16位机和32位机的4代发展过程。APPLE-Ⅱ、TRS-80是第2代微机的代表，IBM PC是第3代微机的代表，而IBM80386则是第4代32位机的代表。

在工业控制中应用的微型计算机，由于8位字长的微型机价格便宜，而使用上和性能扩充上均有好处，用途最广，所以单片机、单板机和微型机系统的八位微型机在市场上占有一定优势。

单片机把CPU和1～2K字节的ROM，64～128字节的RAM和I/O接口电路制作在一块芯片上，故称单片机。如INTEL8048/8748，8049/8749，ZILOG Z-8，MOTOROLA M6801等，常用作专用编程控制器及智能仪表仪器的部件。单片机既可单独作为一台计算机使用，又可接上一些接口芯片把功能进一步扩大。

单板机把CPU，一定容量的ROM，RAM和I/O接口等大规模集成电路组装在一块印刷电路板上，故称单板机。一般在板上配有小键盘和显示装置，在ROM中存放监控程序。如TP-801，ISBC-80，M68-MCB等。单板机比单片机功能强，存储量也较大，有较强的扩展能力和外部设备接口的能力，可作为学习机和开发应用系统的原型机。广泛用于实现工业控制。

60年代末期出现了“可编程序控制器（PC）”，它既具有继电器的原理简单及维修方便的优点，又具有计算机的功能，运行可靠，通用性和灵活性强的优点，被人们称之为“准计算机”。PC十分适于工业过程控制，结构牢固耐用，抗干扰能力强，可靠性高，能在苛刻的环境下工作（工作温度0～+60℃，湿度5～95%）。借助编程器，用继电器梯形图语言编程，既直观又简单易学。因此，可编程序控制器（PC）在国外应用十分普遍，几乎遍及各个工业领域，经济效益十分显著。

2．计算机基本组成

尽管计算机的发展日新月异，但计算机的基本组成却大同小异，都由运算器、控制器、存储器、输入设备和输出设备五大部分组成。图14-1是电子计算机的组成框图。

通常，把运算器和控制器称为中央处理器（CPU），把中央处理器和主存储器称为主机，

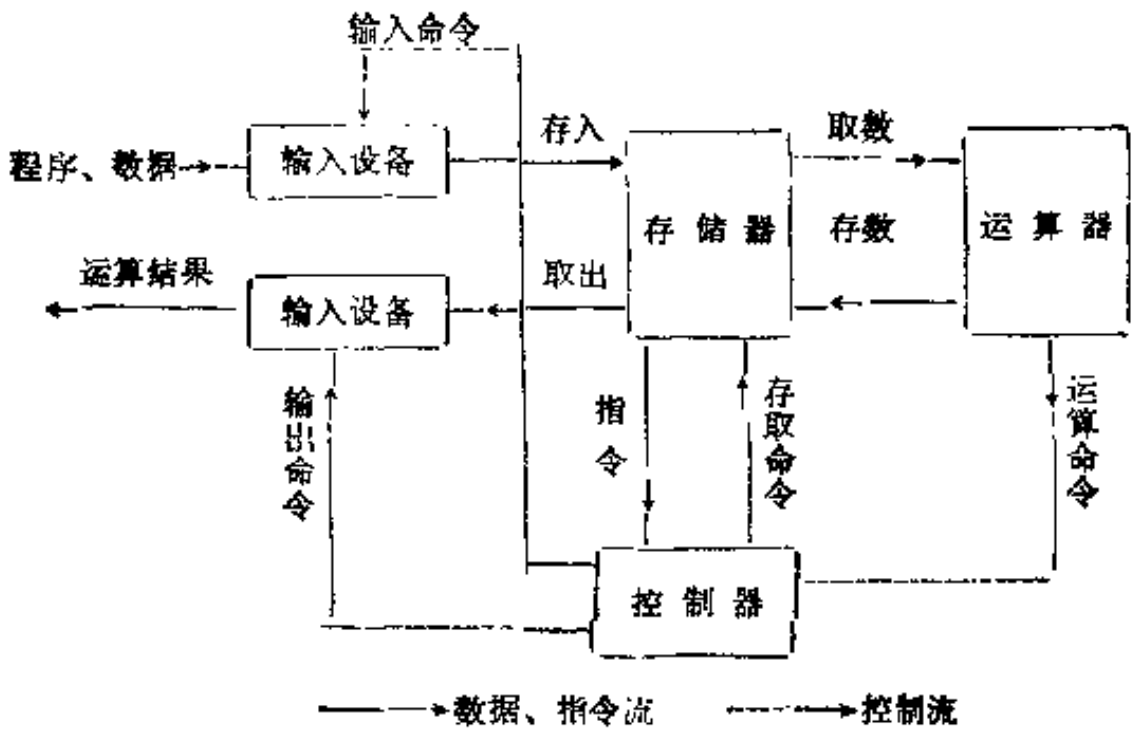


图 14-1　电子计算机的组成框图

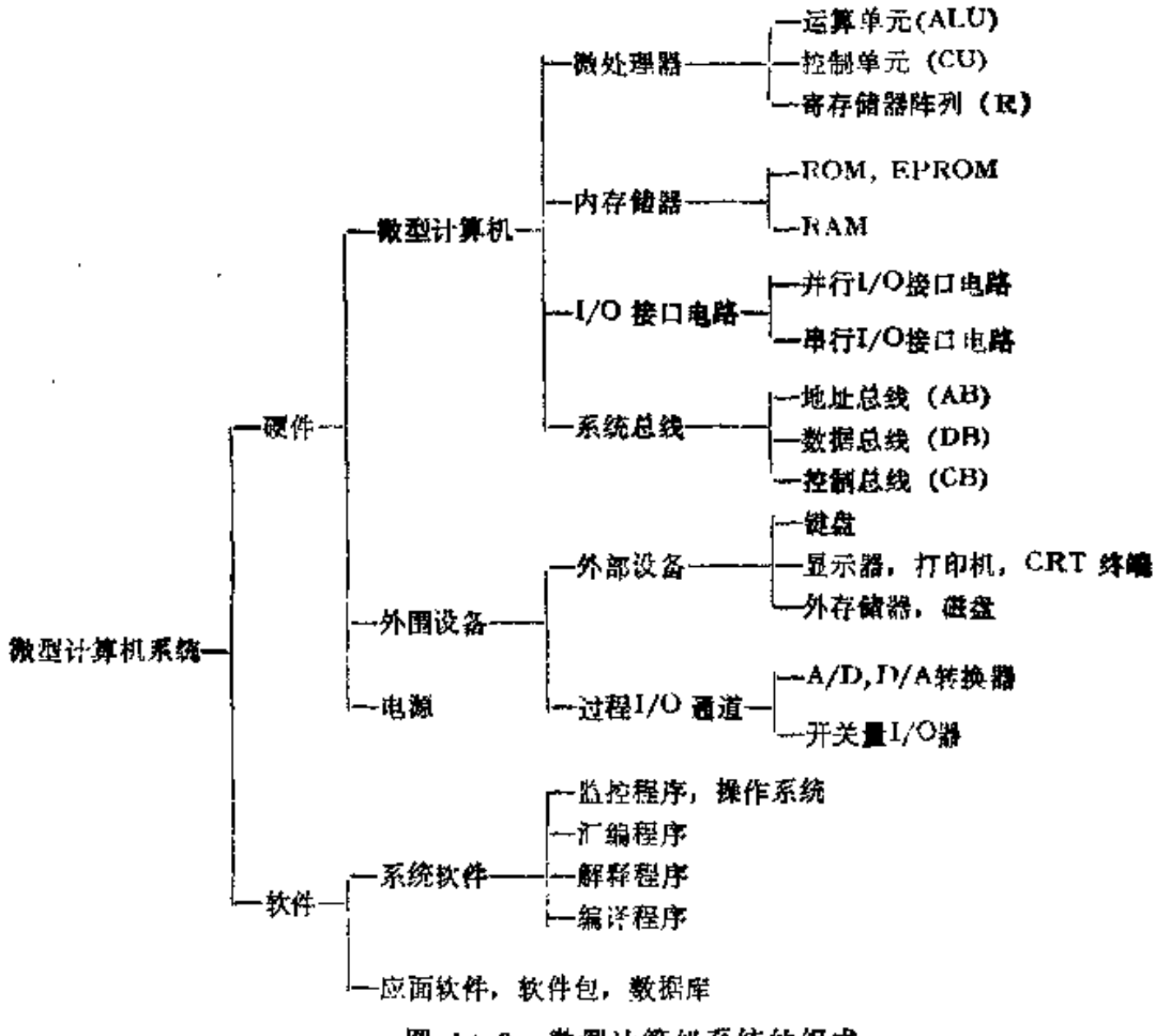


图 14-2　微型计算机系统的组成

而把除主机外的输入、输出设备和外存储器称为外部设备。主机和外部设备合称为计算机的硬件。

光有硬件计算机是无法工作的，还必须有为使用和管理计算机而编写的各种程序，统称为系统软件。系统软件包括监控程序、操作系统、汇编程序、解释程序、编译程序和诊断程序等。因此，人们使用的计算机，准确地说应是计算机系统，它包括计算机硬件和系统软件。硬件和系统软件都是由计算机厂家提供的，微型计算机的系统软件许多已固化于硬件中。

而用户为解决具体任务而编制的程序，称为应用软件。应用软件通过计算机系统软件使

计算机硬件按用户的要求进行工作，解决用户的问题。

微型计算机系统组成如图14-2所示。

3．计算机程序语言

如果没有系统软件，计算机硬件只能直接执行用机器语言编写的程序。目前我们广大用户面对的是计算机系统，它包括硬件和系统软件。系统软件的作用就是把用其它语言编写的程序自动转变成计算机硬件能识别和执行的用机器语言表示的目标程序。其它语言主要有汇编语言和高级算法语言。

4．计算机在橡胶工业中的应用

计算机在橡胶工业中的应用从60年代末、70年代初兴起，近十几年来我国在这方面的应用也得到明显发展，并取得一定的经济效益。主要应用方面包括：①科学计算，包括实验数据处理、配方试验设计、结果分析、配方优选与橡胶制品应力分析；②工程设计，包括工厂设计、物料衡算，复杂橡胶制品结构设计，模具设计；③工艺过程控制；④企业管理、办公自动化等。

第二节　橡胶科学计算

计算机在橡胶科学计算方面的应用是多方面的，目前主要有：实验数据处理、橡胶配方试验设计、结果分析与配方优选，橡胶的传热与流变性质计算和橡胶制品的应力分析等。

一、橡胶配方试验设计、结果分析与配方优选

试验设计与结果分析方法常用的有：随机试验法、等间距试验法、拉丁方试验法、析因试验法、0.618优选试验法、等高线图试验法、正交试验法和回归分析试验法等。众所周知，优选法是科学试验中一种多、快、好、省的方法，对于单因素问题效果尤为显著。正交试验法和回归分析法是近年来最为广泛应用的两种试验设计和结果分析方法。它们都建立在数理统计基础上，不仅能在多因素中找出主要因素，确定最佳配方或最佳工艺条件，而且能进行误差分析，评价结论的可靠程度。

（一）正交试验法

正交试验法适合于二因素以上的试验，试验次数少，试验点分布合理，结果分析具有统计性质，减少了误差的影响。试验的因素既可以是用量值表示变化的定量因子，也可以是不能用具体量值表示的定性因子。

正交试验法利用正交表进行试验设计。根据要研究的因子数、因子的水平数和因子间的交互作用选择正交表。常用的正交表见本手册第四分册第十五章附录Ⅰ。如果因子间存在交互作用，要参照上述附录中的交互作用表进行表头设计，值得注意的是不能出现“混杂”作用。具体设计过程可参考该分册第十五章的内容。

正交试验的结果分析同样是利用正交表进行。有两种方法，一种是直观分析法，另一种是方差分析法。

直观分析法是通过计算各因子的水平均值和极差值，从极差大小排列出各因子和交互作用的显著性顺序，按这个顺序和因子的性能水平均值优选出最佳水平组合，并可计算出最佳水平组合的预测值。直观分析法的特点是计算较简单。

方差分析法是通过计算各因子的水平均值、偏差平方和和F检验值，在指定的显著性水平下，用F检验临界值比较各因子的F检验值，对各因子进行显著性检验，从而确定最佳水

平组合和计算最佳水平组合的预测值。方差分析的优点是能定量地评价因子显著的可靠程度（概率）以及误差影响的大小。

方差分析的计算量比直观分析大，但它具有直观分析不可比拟的优点，尤其是在目前计算工具高度发达的情况下，对正交试验的结果应选择方差分析。

正交试验方差分析的方法，具体可参看本手册第四分册第十五章。这里要补充的是，正交试验经方差分析得出最佳水平组合后，可从各因子的水平效应，进而计算出最佳水平组合的性能预测值和置信区间。计算方法如下。

1．计算正交表各列因子各水平的效应

第 i 列因子第 i 水平的效应 a_{ij} 为：

$$a_{ij}=m_{ij}-\bar{y}=\frac{1}{n}\left(rM_{ij}-\sum_{k=1}^{n}y_k\right) \tag{14-1}$$

式中 $\bar{y}$——试验数据的总平均值；

m_{ij}——第 j 列的第 i 个水平的均值；

n——总试验次数；

r——水平数；

M_{ij}——第 j 列上水平号为 i 的 y 值的和；

y_k——各次试验的 y 值（$k=1,2,\cdots n$）。

2．有交互作用的交互效应的计算

如果用 $[ab]_{ij}$ 代表 A_iB_j 的联合效应，则：

$$[ab]_{ij}=a_i+b_j+(ab)_{ij} \tag{14-2}$$

式中 a_i——A 因子水平号为 i 的效应；

b_j——B 因子水平号为 j 的效应；

$(ab)_{ij}$——A_i 与 B_j 的交互效应。

则交互效应：

$$(ab)_{ij}=[ab]_{ij}-a_i-b_j \tag{14-3}$$

式中 a_i 和 b_j 可按式（14-1）计算得出，而 $[ab]_{ij}$ 可按式（14-4）计算：

$$[ab]_{ij}=\frac{1}{n}\left(r^2D_{ij}-\sum_{k=1}^{n}y_k\right) \tag{14-4}$$

式中 D_{ij}——A_i、B_j 条件试验结果的和。

3．最佳水平组合的性能预测值 $\mu_{优}$ 的计算

$$\mu_{优}=\bar{y}+(\text{显著因子最佳水平的效应}+\text{显著的交互效应}) \tag{14-5}$$

4．置信区间的计算

置信区间的半长称为变动半径，记为 d_α。α 为选定的显著性水平（即置信水平为 $1-\alpha$）。d_α 的计算公式为：

$$d_\alpha=\sqrt{F_\alpha(1,\tilde{f}_{误})\frac{\tilde{s}_{误}}{\tilde{f}_{误}\cdot n_e}} \tag{14-6}$$

其中 $\tilde{s}_{误}=s_{误}+\text{不显著因子的偏差平方和}$ (14-7)

$\tilde{f}_{误}=f_{误}+\text{不显著因子的自由度之和}$ (14-8)

$n_e=\text{总试验次数}/(1+\text{显著因子自由度之和})$ (14-9)

式中 $s_{误}$——误差列的偏差平方和；

$f_{误}$——误差列的自由度；

$F_{\alpha}(1,\tilde{f}_{误})$——显著性水平为$\alpha$、自由度为$(1,\tilde{f}_{误})$的相应F临界值。

于是，最佳水平组合的性能预测值$\mu_{优}$，在显著性水平为α（或置信水平为$1-\alpha$）的置信区间为：

$$(\mu_{优}-d_{\alpha},\ \mu_{优}+d_{\alpha})$$

〔例1〕 在某橡胶配合中，研究用活性剂处理填料的条 件对 硫化橡胶拉伸强度的影响，选取了如表14-1的因子和水平。

A、B、C因子间的交互作用$A\times B$、$A\times C$和$B\times C$都要考察。

根据研究的因子数、水平数和交互作用组数，选取正交表$L_8(2^7)$并据该正交表的交互作用表，得出表头设计和试验方案如表14-2所示。

试验结果与各列各水平的y值和M_{ij}、均值K_{ij}、偏差平方和S_j如表14-3所示。

表 14-1 试验因子水平表

水平 \ 因子	A 温度，℃	B 时间，min	C 两种活性剂配比
1	70	30	1:2
2	100	60	1:3

表 14-2 $L_8(2^7)$表的试验设计

试验号	正交表 1 A	2 B	3 $A*B$	4 C	5 $A*C$	6 $B*C$	7	试验设计 温度	时间	配比	试验结果
1	1	1	1	1	1	1	1	70	30	1:2	
2	1	1	1	2	2	2	2	70	30	1:3	
3	1	2	2	1	1	2	2	70	60	1:2	
4	1	2	2	2	2	1	1	70	60	1:3	
5	2	1	2	1	2	1	2	100	30	1:2	
6	2	1	2	2	1	2	1	100	30	1:3	
7	2	2	1	1	2	2	1	100	60	1:2	
8	2	2	1	2	1	1	2	100	60	1:3	

从表14-3可知，$A\times C$列（5列）、$B\times C$列（6列））的偏差平方和S比空列（7列）的偏差平方和还小，因此5、6、7列均作为误差列。

$$S_{误}=S_5+S_6+S_7=1.24$$

方差分析结果如表14-4所示。

因子$A\times B$、因子C显著，其余不显著。C因子取性能y均值较高的2水平，即C_2；而A、B单独因子不显著，交互作用$A\times B$显著，要从它们的搭配选取A、B的最佳水平，各搭配的y值和如表14-5所示。

D_{12}最高，A、B的最佳搭配为A_1B_2；由于D_{21}只比D_{12}小一点点，若 从生产效 率考虑也可选A_2B_1。

因此，最佳水平组合为$A_1B_2C_2$（或$A_2B_1C_2$）。

最佳水平组合$A_1B_2C_2$性能预测μ_{α}的计算（只是A、B的交互作用和C因子显 著)：

表 14-3 正交计算表$L_8(2^7)$

试验号	列号 1 A	2 B	3 A·B	4 C	5 A·C	6 B·C	7	试验结果 MPa
1	1	1	1	1	1	1	1	22.5
2	1	1	1	2	2	2	2	25.2
3	1	2	2	1	1	2	2	24.3
4	1	2	2	2	2	1	1	24.9
5	2	1	2	1	2	1	2	24.0
6	2	1	2	2	1	2	1	25.0
7	2	2	1	1	2	2	1	21.6
8	2	2	1	2	1	1	2	23.1
M_{1j}	96.9	96.9	92.4	92.4	94.6	94.4		$\bar{y}=23.8$
M_{2j}	93.6	94.0	98.4	98.4	95.6	96		
K_{1j}	24.2	24.2	23.1	23.1	23.7	23.6		$\Sigma y_i=190.6$
K_{2j}	23.4	23.5	24.6	24.6	23.9	24.0		
S_j	1.28	0.98	4.21	4.21	0.08	0.32	0.84	$S_{总}=11.92$

表 14-4 方差分析表（显著性水平α为0.05）

变差来源	平方和	自由度	均方和	F检验值	F临界值	显著性
A	1.28	1	1.28	3.08	10.1	
B	0.98	1	0.98	2.36	10.1	
$A\cdot B$	4.21	1	4.2	10.13	10.1	*
C	4.21	1	4.2	10.13	10.1	*
误差	1.24	3	0.41			

表 14-5 A、B因子不同水平搭配的y值和

	B_1	B_2
A_1	$D_{11}=22.5+25.2=47.7$	$D_{12}=24.3+24.9=49.2$
A_2	$D_{21}=24.0+25.0=49.0$	$D_{22}=21.6+23.1=44.7$

$$\mu_{优}=\bar{y}+(ab)_{12}+c_2=23.8+0.67+0.8=25.3$$

其中 $(ab)_{12}=[ab]_{12}-a_1-b_2=0.77-0.4-(-0.3)=0.67$

$$[ab]_{12}=\frac{1}{8}(2^2\times 49.2-190.6)=0.77$$

$$a_1=24.2-23.8=0.4$$

$$b_2=23.5-23.8=-0.3$$

$$c_2=24.6-23.8=0.8$$

$\mu_{优}$的置信区间计算：

$$d_{0.05}=\sqrt{F_{0.05}(1,\tilde{f}_{总})\frac{\tilde{S}_{总}}{\tilde{f}_{总}\cdot n_e}}=\sqrt{\frac{6.6\times 3.5}{5\times\frac{8}{3}}}=1.3$$

其中 $\tilde{s}_{\text{总}}=1.24+(1.28+0.98)=3.5$

$\tilde{f}_{\text{总}}=3+(1+1)=5$

$n_e=8/[1+(1+1)]=8/3$

$F_{0.05}(1,\tilde{f}_{\text{总}})=6.6$

置信区间为：(25.3－1.3,25.3＋1.3)

即：(24.0，26.6)

方差所得出的最佳水平组合$A_1B_2C_2$与正交试验的第4号试验水平组合相同，但第4号试验的y值并不是8个试验中最高的，这似乎与最佳水平组合有矛盾。实际上，这正是正交试验方差分析的优点，方差分析的结果是统计性质的，而不是单个试验结果的对比。第4号试验的y值在μ_{α}的置信区间内，但处于μ_{α}的中值偏低。如果大量重复这8个试验的话，统计起来最佳水平组合的试验其结果则必是最佳的。

（二）回归分析法概述

回归分析法对单因素、多因素试验均适合，其试验与分析的结果是建立因素与性能之间定量相关变化的数学模型。利用该数学模型，能方便地进行性能预测、优选配方和工艺条件、科学管理生产和质量控制。

回归分析法主要包括：数学模型假设、回归的试验设计、方程的回归、方程的显著性和拟合度检验、方程的优化、回归方程的应用。具体过程可参看本手册第四分册第十五章。

回归方程的应用是很广泛的，可用于性能预测、配方优选和绘制性能等高线图等。

（三）正交试验和回归分析计算机软件

正交试验和回归分析这两种方法，从试验设计至结果分析无不贯穿数理统计的基础理论，尤其是回归分析法，计算过程相当繁琐，因此这两种方法在国内的应用还不很普遍。近几年微型计算机在我国已跨入实际应用阶段。华南理工大学、北京橡胶工业研究设计院和上海橡胶制品研究所等单位相继开发了正交试验和回归分析软件，利用计算机进行辅助试验设计、试验结果分析、优选最佳配方和最佳工艺条件、绘制性能等高线或函数曲线图。

正交试验、回归分析软件的设计特点有以下几方面。

（1）要求的计算机配置通用、简单　软件适用的微机是我国的优选机型IBM PC及其兼容机，要求配置二台软盘驱动器或一台软盘驱动器加一台硬盘驱动器，一台针式打印机。

（2）采用中文操作系统　为使软件更适合我国国情，用户使用时更方便地进行人机对话，因此输入输出信息和操作提示全部采用中文，经计算机处理后输出的资料可直接作为技术资料保存。

（3）“菜单”技术　软件在运行中若有几项功能供用户选择时，首先在荧屏上显示出可供选择的功能名称，用户键入所选功能的编号，软件分析用户的输入，运行相应的功能块。这种方法酷似餐馆点菜，故称为“菜单”技术。用户对软件的功能一目了然，使用简便。

（4）模块化技术　正交试验和回归分析整个软件十分庞大，仅程序内容就占400多K，不在程序系统结构上下功夫，便难于在微机上运行。因此，根据软件的功能把系统分成若干个主功能模块，而每个主功能模块又分成若干个子功能模块，这就是所谓“模块化技术”。一个设计良好的模块化软件系统，不仅容易编程、容易调试，而且容易维护和容易扩充。用户操作时，使用的是一个完整的软件系统，但每一时刻在主机中运行的却只是某一个功能模块，因而所占的内存空间小，运行速度快。

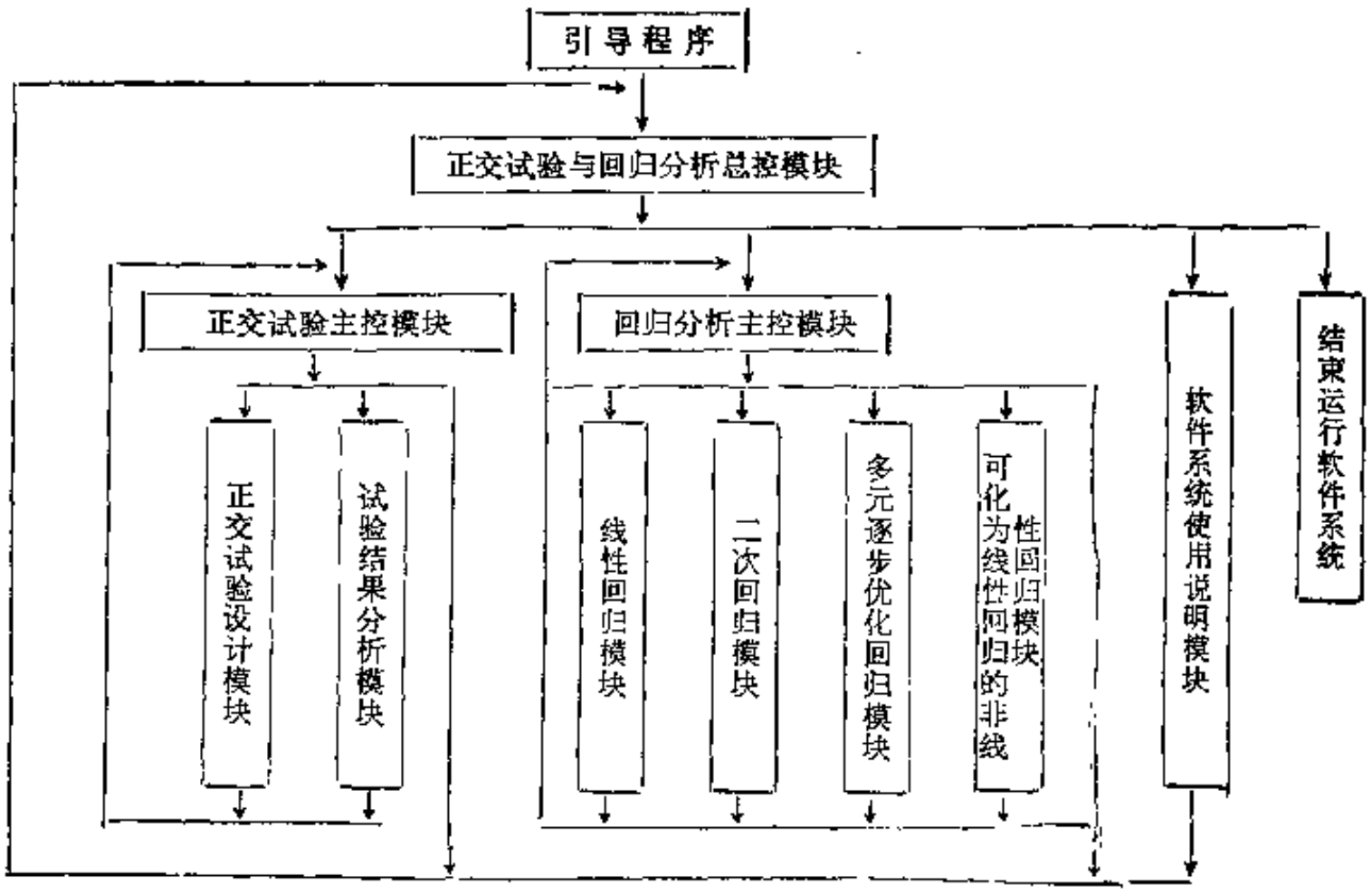


图 14-3　正交试验与回归分析软件系统框图

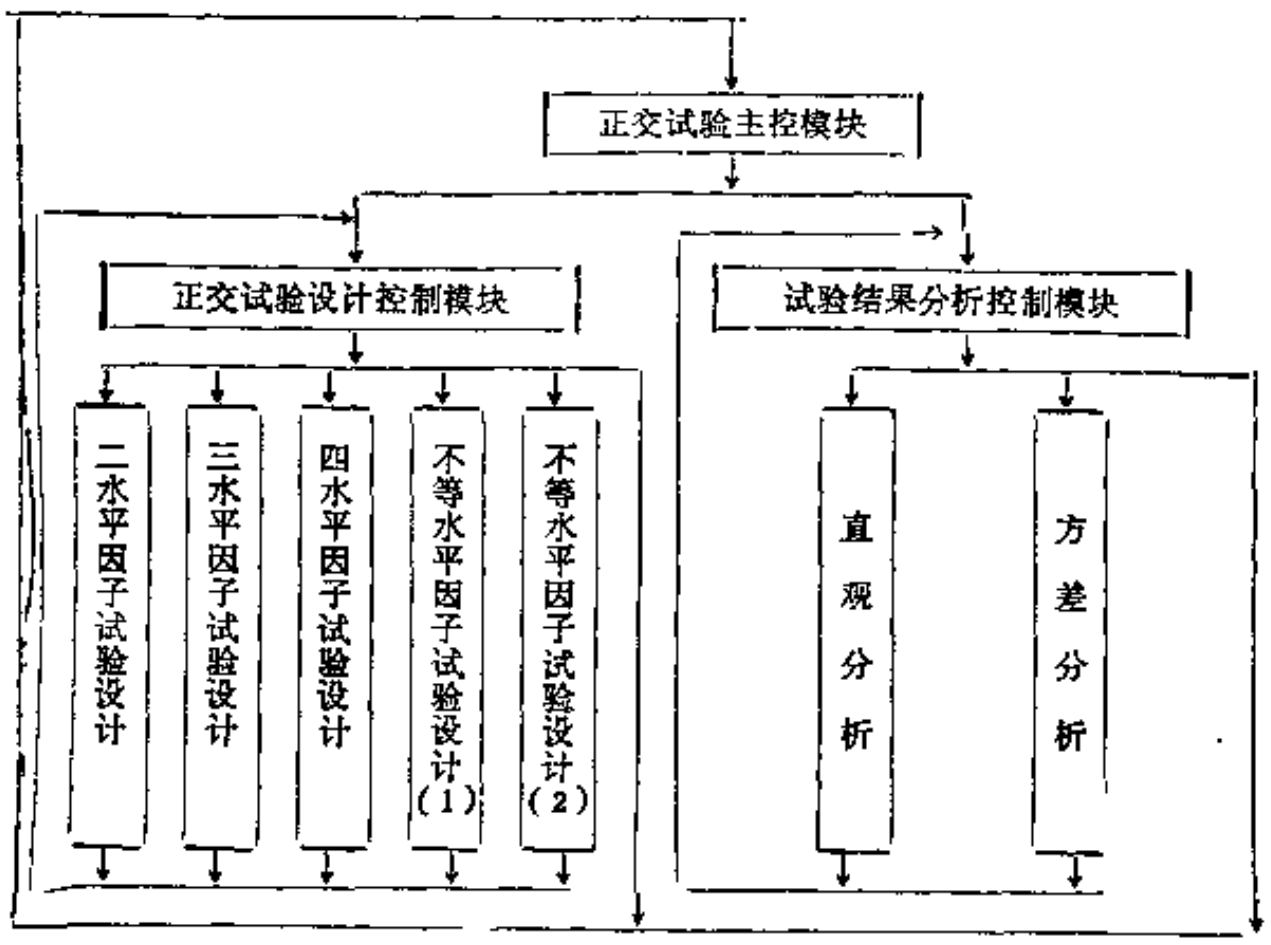


图 14-4　正交试验主功能模块框图

如图14-3所示，整个软件系统分成三个功能模块，正交试验法和回归分析法两个主功能模块又分成若干个分模块。如图14-4和图14-5所示，分模块还分成更小的子模块。每个功能模块的调用，都采用菜单技术，由用户选择。

二、橡胶制品应力、应变分析

汽车轮胎、飞机轮胎、工程轮胎、码头护舷、减振支座、轮胎硫化胶囊等大型复杂的工程橡胶制品，其结构的应力、应变分析和自振频率计算等用一般力学方法难以得到满意的结果，目前解决这类问题最有效的方法是有限元法。有效元法的萌芽可以追溯到18世纪，但是它的发展、完善和真正应用却是在电子计算机问世以后。有限元法是近30年来现代科学和工

程计算方法方面的一项重大科学成就，它已广泛应用于众多的工程技术行业和科学研究领域。

1．有限元法的概念

有限元法是计算结构物体在荷载作用下的变形状态、应力分布和应变分布的有效方法，此外也常用于计算温度分布和自振频率。

有限元法的特点是：制品的形状复杂也不难应用；制品构体中有不同的结构材料也能分析；可以编制很强功能的通用程序，即使用户不了解程序也能使用（即按“黑盒方式”使用）。

有限元法的基本思路是：将连续物体分割为有限个小的部分，称为单元；建立描述单元特征的数学模型，称为单元方程式，组成单元矩阵（或称单元刚度矩阵）；将单元方程式叠加成总体方程，组成总体矩阵（或称总体刚度矩阵）；求解总体矩阵。即使形状复杂的物体，如果划分得很细，也可以变成简单的形状，这样它的特征就可以用简单的式子近似地表达。

制品构体愈复杂，有限单元分的愈细，则有限单元的数目愈多，进行有限元矩阵运算要求计算机的主存储空间就愈大，所以过去进行有限元法计算都要求中大型计算机。近年来，由于计算机技术的飞跃发展，微型机也能进行一定复杂程度问题的计算。

2．有限元法的计算步骤

用有限元法计算，大体按如下步骤进行。

（1）单元划分　将物体划分为单元，单元与单元的连结点称为节点，给各节点和各单元编号。如图14-6所示。

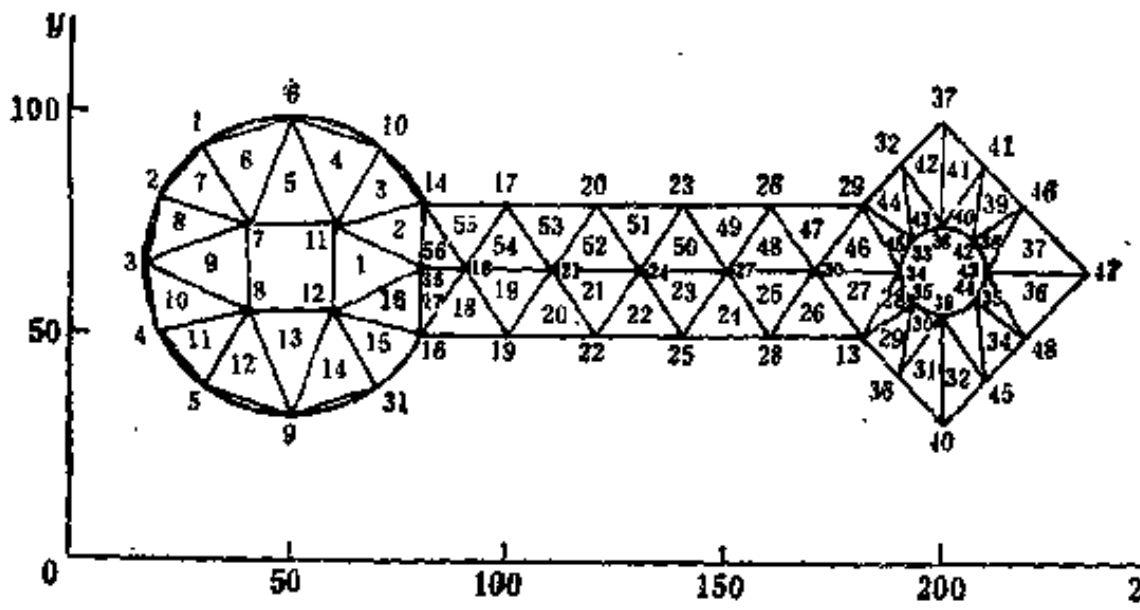


图 14-6　单元划分的例子

按单元的形状和性质，可分为三角形元素、四边形元素、曲线元素、四面体元素、正六面体元素、正三棱柱元素、等参元素（元素的几何形状函数等于位移形状函数的元素称为等参元素）等。轮胎的应力、应变分析常用等参元。

（2）数据准备　在进行有限元法计算之前，要准备如下的数据：①各节点的坐标；②各种材料的特性值（如弹性模量、泊松比、热导率等）；③各单元的材料编号及属于该单元的节点编号；④计算的条件（如荷载条件、固定条件等）。

（3）计算过程　有限元法的计算大体按下列步骤进行：

① 逐个单元建立方程，形成各单元的单元刚度矩阵；

② 将单元刚度矩阵叠加，形成总体刚度矩阵〔k〕；

③ 组成荷载矩阵〔f〕；

④ 进行固定条件处理；

⑤ 求解总体方程〔k〕{μ}＝{f}，所得的解{μ}为各节点的位移；

⑥ 根据节点位移计算单元内的应力。

以上计算过程，一般由计算机完成。

（4）根据计算结果——各节点位移和各单元应力绘出应变、应力分布图。

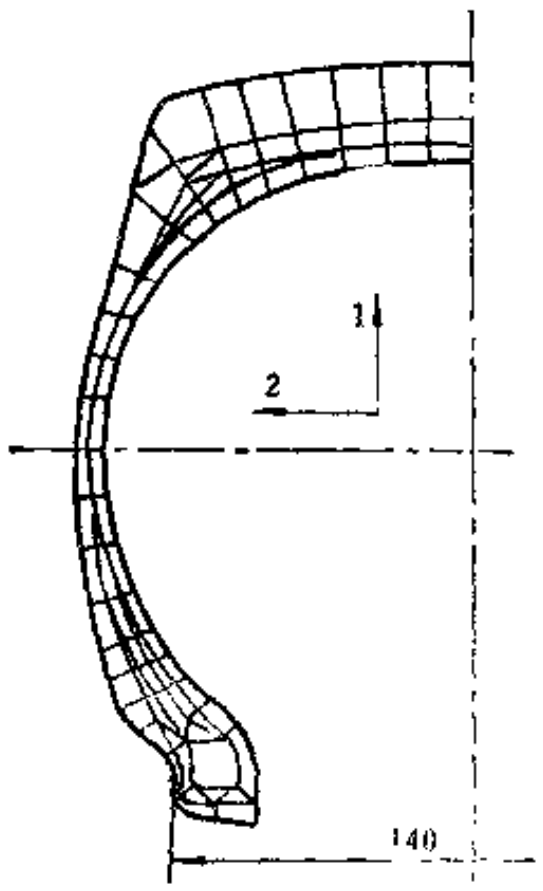


图 14-7 6.50R16子午线轮胎有限元网络图

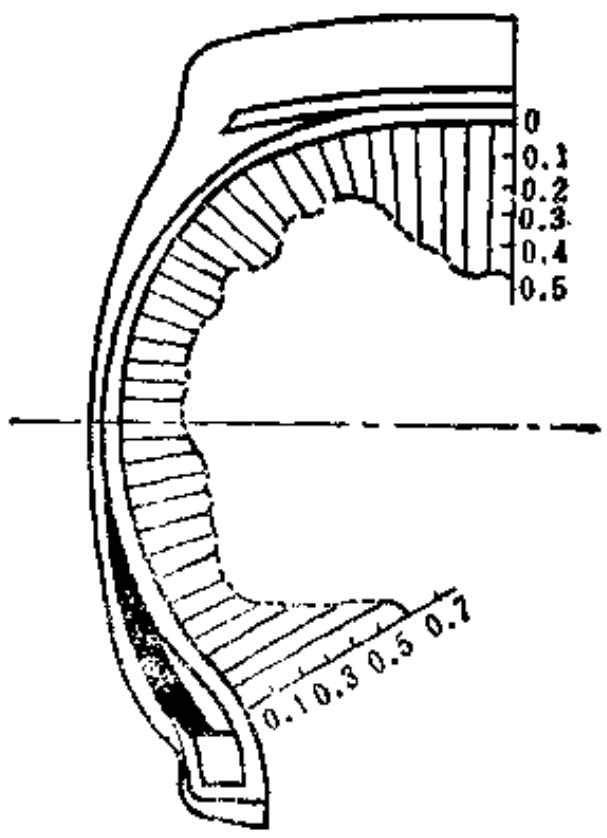


图 14-8 轮胎断面压缩量分布（单位，mm）

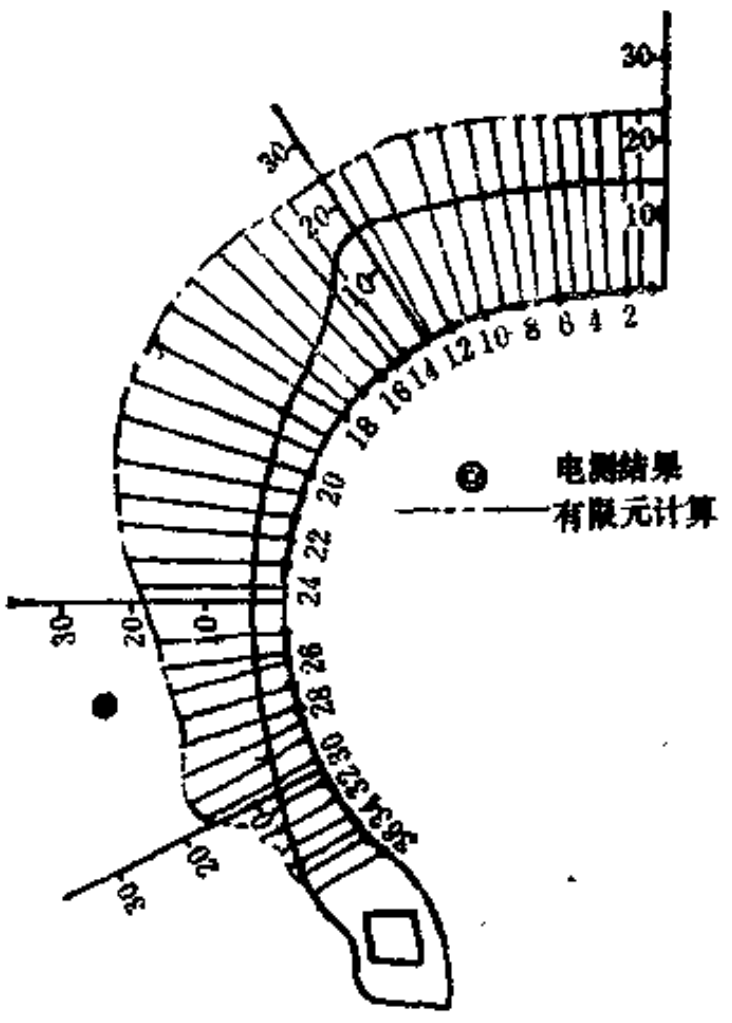


图 14-9 6.50R16轮胎胎体帘线张力分布（气压450kPa；轮辋5.50F；单位：N）

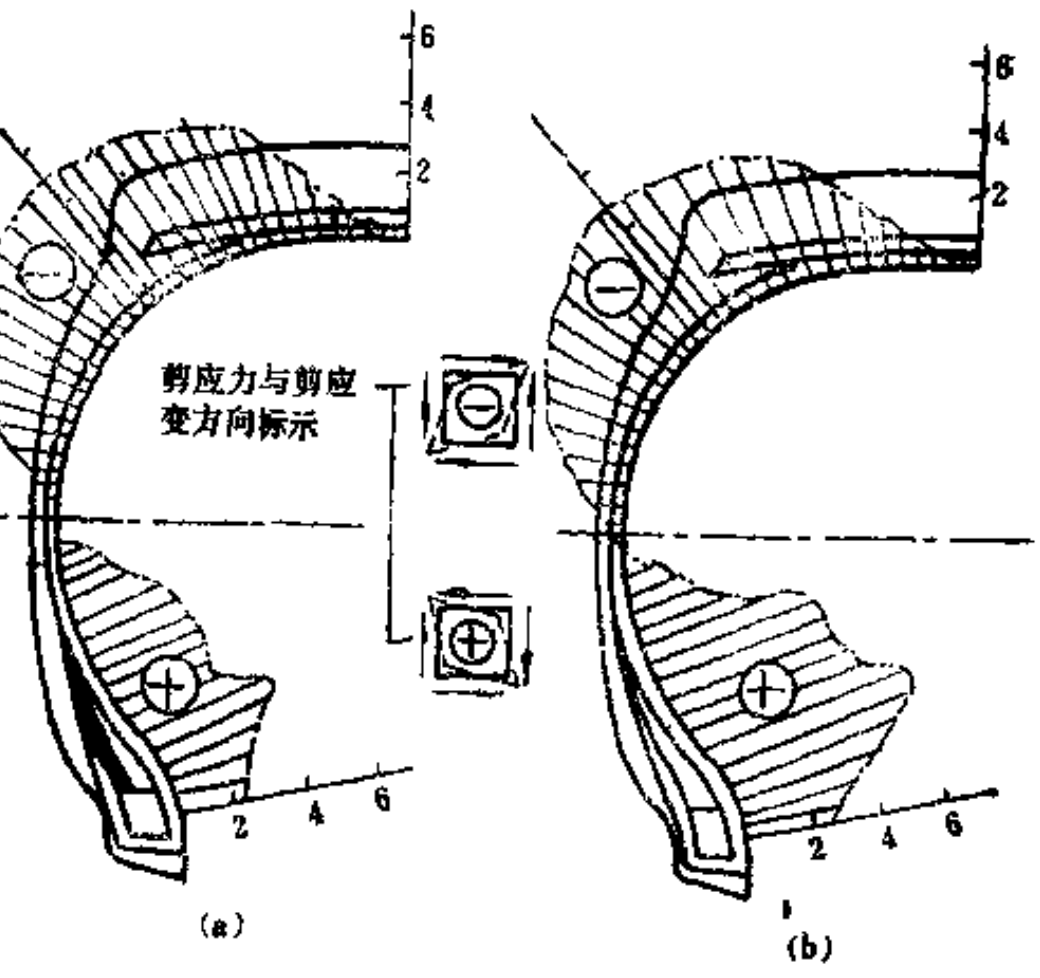


图 14-10 6.50R16轮胎胎体剪应力分布（气压450kPa；轮辋5.50F；单位：MPa）

（a）胎圈部位有钢丝帘布加强层；

（b）胎圈部位无钢丝帘布加强层

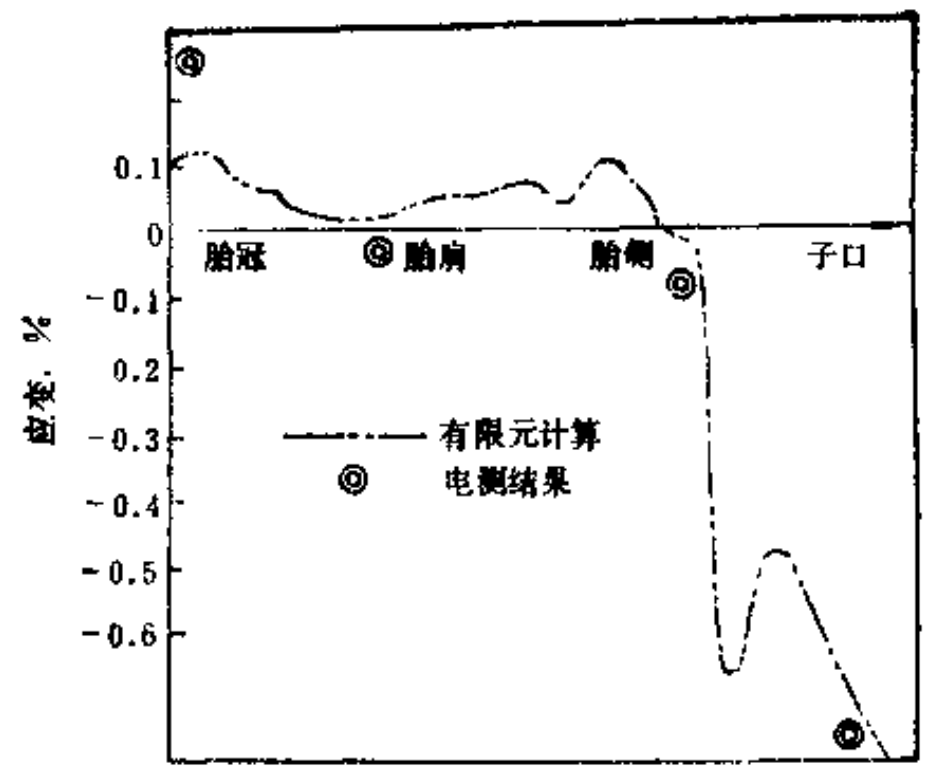


图 14-11　6.50R16轮胎表面周向应变（气压450kPa，轮辋5.50F）

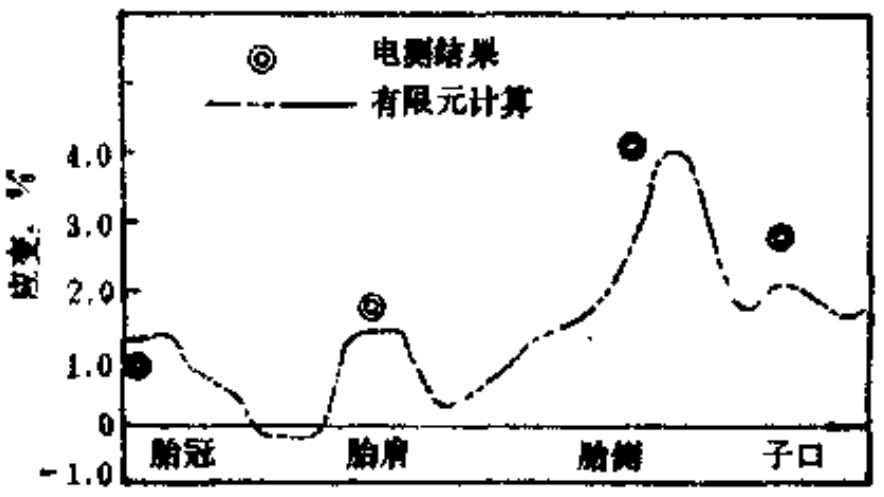


图 14-12　6.50R16轮胎表面径向应变（气压450kPa，轮辋5.50F）

图14-7至图14-12是6.50R16子午线轮胎有限元分析的单元划分图、断面压缩量分布图、胎体帘线张力分布图、胎体剪应力分布图、轮胎表面周向应变图和表面径向应变图。

3．有限元分析计算机软件

目前，国内外已经研究和开发了数以千计的通用与专用的有限元软件。由美国宇航局支持发展的NASTRAN则是最大的有限元软件之一，它有各种级别的文本。NASTRAN最早于1969年由美国计算机软件管理与信息中心发行，通常称为COSMIC/NASTRAN；后来由MacNeal Schwendler公司发展和提供的NASTRAN专利文件，称为MSC/NASTRAN。由于MSC/NASTRAN用途广泛、特性先进、能满足不同用户要求，因此它可作为NASTRAN的标准文本。MSC/NASTRAN已被世界各地所应用，事实上已成为结构分析标准。

MSC/NASTRAN由一个数据库、一个执行系统和若干个模块组成，如图14-13所示。

功能模块包括如下功能：

①静力分析；②具有惯性消除的静力分析；③正规振型分析；④具有微分刚度的静力分析；⑤屈曲分析；⑥具有非线性弹性模量的静力分析；⑦直接综合特征值分析；⑧直接频率

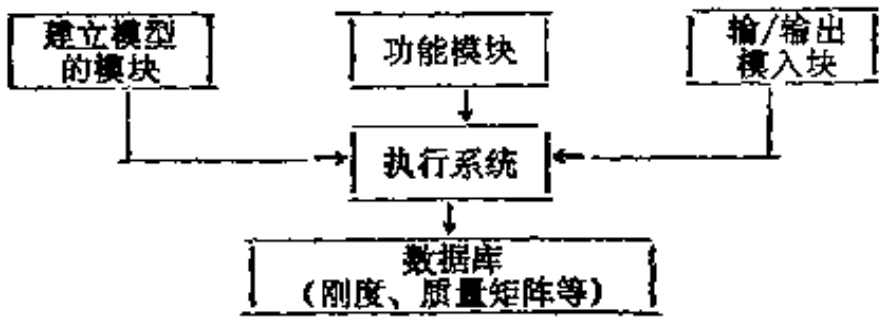


图 14-13 NASTRAN功能框图

和随机响应；⑨直接瞬态分析；⑩模态综合特征值分析；⑪模态频率和随机响应；⑫模态瞬态分析；⑬具有循环对称性的静力分析；⑭具有循环对称性的振型。

由于该软件通用性强，因此用户只要具有有限元分析的基础知识和计算机的基本操作，参考MSC/NASTRAN应用手册，就能顺利使用该软件。从应用手册可以详细了解到如下几方面的内容：循环对称性；关于绘图显示的后处理；方差分析；几何非线性；粘弹性；子结构分析；响应谱分析；宏单元；应力图绘制；MSC/NASTRAN在各种计算机上的应用。

若用户已具有矩阵结构分析和有限元方法的基础，问题只在于“怎样提出我们的问题才能使MSC/NASTRAN理解”。

实际上，软件要求用户输入的信息如下：

定义具体问题要输入的数据：节点位置；单元联接；单元特性；材料特性；载荷。

输入分析问题的类型：静力分析、正规振型或频率分析。

打印机输出或绘图仪输出的要求：输出数量与输出格式。

除了有限元通用软件MSC/NASTRAN之外，对于轮胎的有限元分析还可以使用专用一点的NFAP和ADINA美国软件，这两种软件所需的计算机主机内存空间较小。

4．材料特性数据

使用有限元软件，材料特性数据的准备是难度最大的工作。

典型材料的应力应变关系如图14-14所示。

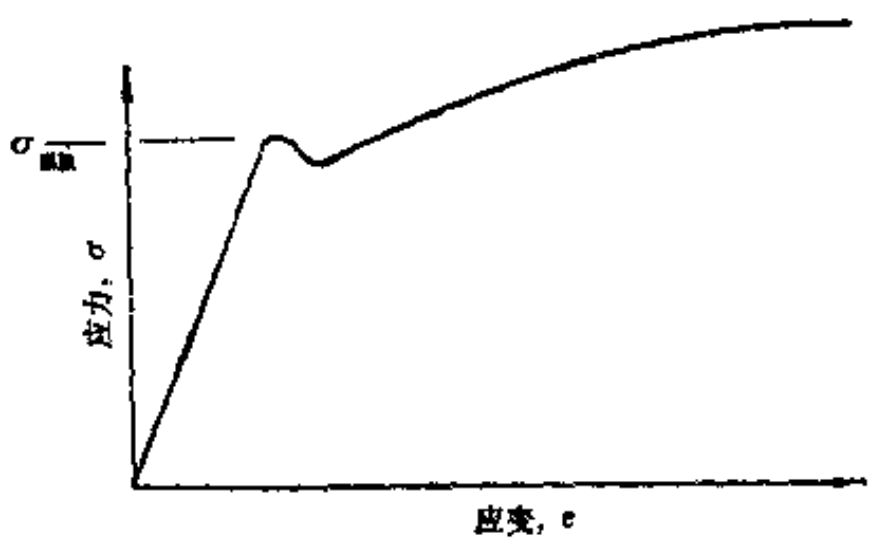


图 14-14 典型材料的应力-应变图

一般来说，材料的应力与应变呈线性关系，这种关系在某个临界应力值以前成立，该临界应力称为屈服应力。符合线性应力-应变关系的结构材料称为虎克材料。一维情况的应力-应变关系为：

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \qquad (14\text{-}10)$$

式中 E——弹性模量；

σ——应力；

ε——应变。

这个关系式和应变-位移方程是线性弹性理论的基础，因而也是线性结构分析的基础。

广义虎克定律描述应力与应变的张量分量间的一般线性关系式为：

$$\sigma_{ij}=E_{ijkl}\varepsilon_{kl}(i、j、k、l=1、2、3) \qquad (14\text{-}11)$$

由于应力、应变和弹性张量的对称关系，一种材料最多有21个独立的弹性系数，由这种一般关系所描述的材料，称为各向异性材料。一般的结构工程材料，都具有材料的对称性，即用21个以下的弹性常数就可以描述材料的形态。若材料是各向同性的，则材料形态完全可以用两个弹性常数来确定。对于硫化橡胶来说，虽然未到达屈服点，但是变形超过一定限度，应力-应变关系也不呈线性关系，这时有限元分析要进行非线性问题线性化，每一步都要对刚度进行修正。

材料特性除了弹性模数之外，还要确定泊松比。

第三节　橡胶配方与原材料物性计算机数据库

一、数据库的概念

随着计算机技术的发展，计算机不仅用于数值计算，而且日益广泛应用于非数值数据的处理。如今“数据”这一技术术语是泛指一切可以被计算机处理的符号。因而它既包括压力、时间、温度、强度、价格、工资、产量等数值型数据，又包括单位、名称、内容摘要、个人简历等非数值的字符型数据。

数据库是将许多具有相关性的数据以一定的方式编排存储在一起，形成科学化的数据集合。数据库不仅是一个存放数据的“仓库”，而且是一个通用化的综合性数据集合，是把众多的数据按一定的结构，有联系地组织在一起。数据库不仅存放数据，而且存放数据之间的关系。

当今国际上流行的有依层次模型、网状模型、关系模型等建立起来的多种数据库系统。dBASE是当前国内外广泛使用的微机关系式数据库管理系统，是一种先进的数据库管理系统。dBASE是在其它高级计算机语言的基础上发展起来的，充分吸收了BASIC、FORTRAN、COBOL、PL/I等计算机语言的优点。实践证明，用dBASE开发管理系统，其研究周期差不多要比BASIC缩短5～10倍。dBASE除了具有人机会话式的特点之外，还有丰富的、功能比较强的数据说明语言、数据操作语言、程序控制语言，以及系统工作参数设置命令和全屏幕编辑命令。因此，自70年代后期dBASE推出以来，深受大众欢迎，风靡全球，成为世界十大畅销微机软件之一。dBASE数据库管理系统已发展有dBASEⅠ、dBASEⅡ和dBASEⅣ版本，高版本对低版本兼容，功能更强，运行速度更快。

二、汉字dBASEⅡ关系数据库

汉字dBASE是对英文dBASE进行汉化，并在CCDOS支持下工作，对于处理中文信息和不懂英文的人学习、使用dBASE非常方便。

一个关系数据库系统主要由四部分组成：计算机硬件系统、dBASE系统软件、数据库数据（程序员录入）、数据库管理程序（程序员设计并录入）。

1．汉字dBASEⅡ要求的硬件环境

IBM PC(XT或AT)微型机，内存520K以上；一个硬盘驱动器和一个软盘驱动器，或两个软盘驱动器；彩色或单色显示器；24针打印机。

2．汉字dBASEⅡ系统软件

汉字dBASEⅡ系统软件包含如下文件：

文件名	扩展名	字节	功　　用
DBASE	OVL	147456	dBASEⅢ监控程序
DBASE	EXE	112720	负责解释执行dBASEⅢ各条命令的软件系统
HELP	DBS	53760	帮助用户学习dBASEⅢ命令的专门文件
CONFIG	SYS	35	操作系统参数设置文件
ASSIST	HLP	15360	辅导用户学习操作使用dBASEⅢ命令的专门文件
READ	ME	4608	包含dBASEⅢ最新附加说明的文本文件

3．数据库数据文件

关系数据库是依据关系模型建造的数据库。其方法是把一些复杂的数据结构归结成简单的二维表格形式。如表14-6所示就是一个二维表格。人们熟悉这种表格，容易理解、便于记

表 14-6　RENSHI. dbf数据库文件的数据基本格式

数据项名 / 记录号	职工代码	姓　名	性别	年龄	职　称	工　资	婚　否	工作日期	经历
1	0001	张　虹	女	25	工　人	52.00	.T.	05/17/82	
2	0002	黄海军	男	45	干　部	89.50	.T.	08/15/65	
3	0003	赵子龙	男	30	干　部	75.00	.T.	09/23/80	
4	0004	李　滨	男	18	工　人	45.00	.F.	09/09/85	
5	0005	陈　廷	女	48	干　部	80.75	.T.	08/09/60	
6	0006	欧阳光明	女	36	工程师	77.85	.T.	07/25/72	
7	0007	刘学斌	男	28	工　人	65.90	.T.	11/10/80	
数据类型	C	C	C	N	C	N	L	D	M
数据宽度	4	8	2	2	6	6.2	1	8	10

忆和想象。这种数据库的逻辑结构简单明了，与人们的习惯很相近。这个二维表格有7行9列，可以看成是一个人事档案数据库。在关系数据库中行称为记录，列称为数据项。

用来说明数据库文件特征的，有下列一些参数。

（1）数据库文件名　RENSHI. dbf是数据库文件名，汉字dBASEⅢ在数据操作过程中，是以数据库文件名来标识和查找数据库文件的。

（2）数据项　每个数据库文件都是由多个数据项组成的。RENSHI. dbf 是由“职工代码”、“姓名”、“性别”、“年龄”、“职称”、“工资”、“婚否”、“工作日期”、“经历” 9个数据项组成的。对每个数据项，我们都要用下述四个参数来描述说明它的特征属性。

①　数据项名（或叫字域名）　每个数据项要起一个名字，汉字 dBASEⅢ 就是根据数据项名来操作每个数据项的具体内容。“职工代码”、“姓名”、……等就是数据项名。

②　数据类型　要给每个数据项定义一种数据类型。例如这里：

姓名：定义为字符型（或C）；

年龄：定义为数字型（或N）；

婚否：定义为逻辑型（或L）；

工作日期：定义为日期型（或D）；

经历：定义为记忆型（或M）。

汉字dBASEⅢ允许定义上述5种数据类型，分别以C、N、L、D、M表示。

③ 数据宽度（或称字域宽度） 定义每个数据项最多能放的字符个数叫数据宽度。一个汉字占二个字符位。

④ 数点 “数点”即为小数点后面的位数，只有“数字型”数据项有这个属性。

（3）记录 一个人对应某一条记录，一条记录包含着描述一个人特征的全部信息。

（4）主关键字 可以唯一确定某个记录的数据项或数据项组，称为主关键字。这里只有“职工代码”项可作主关键字。

（5）次关键字 和主关键字相对应的是次关键字，次关键字可以确定相同属性的一组记录。

用关系数据库系统存放数据有如下优点：

① 数据冗余度最小；

② 数据资源共享，可以为多种用途服务；

③ 数据与使用它的程序彼此独立；

④ 可选择按批量或个别的方式对数据进行追加、插入、修改、检索等。

4．数据库管理使用程序

一个数据库系统，除了库数据文件外，为了要实现对数据库数据进行追加、插入、删除、修改、排序、检索、编辑、统计查询、显示、打印等处理，就要利用dBASEⅢ系统软件，设计各种程序文件。dBASEⅢ允许有如下程序文件：命令文件、索引文件、格式文件、标签文件等。

三、橡胶配方与原材料物性数据库

橡胶配方设计是橡胶制品生产中决定产品性能和经济效益的关键。由于生胶和配合剂的品种数以万计，橡胶制品的种类和性能要求千变万化，因此建立功能较强的橡胶配方与原材料物性数据库对加速我国橡胶工业的发展具有重要意义。

随着科学技术和经济建设的飞跃发展，现有的科学技术管理方式和管理水平已越来越不适应。目前不仅有必要而且有条件在我国橡胶行业逐步实现科学的、高效率的电脑化技术管理。世界上，科学数据库的发展已成为计算机应用水平和应用科学发展水平的重要标志。橡胶工业发达的国家都建立了橡胶配方与原材料物性数据库，如德国拜耳、英国邓录普、法国米西林、日本桥石公司等建立的配方与物性数据库功能都较强，如拜耳公司橡胶部的数据库已成为配方试验自动系统中的一部分，并对外办理技术咨询服务。国内高等院校、研究单位和工厂企业，也开展了这方面的研究，并得到实际应用。

1．橡胶配方与原材料物性数据库所需的软、硬件配置

硬件：①IBM PC/XT(或AT) 及其兼容机（主机内存520K以上）；②显示器（单色或彩色）；③硬盘驱动器(20M以上)；④软盘驱动器（一台或两台）；⑤针式打印机（24针）

软件：汉字操作系统CCDOS2.13系列或CCDOS2.1；汉字dBASEⅢ。

2．橡胶配方与原材料物性数据库的主要功能

① 橡胶配方研究，主要是选取原材料，获得在经济上、工艺上、性能上的优化组合。研究人员需要经常交互查询配方资料和原材料资料。因此，设计的数据库同时包括橡胶配方库和原材料物性库。由于橡胶配方与原材料物性的数据结构差别较大，因此在整体中橡胶配方和原材料物性设计成两个分数据库。

② 配方数据包含配方内容、物机性能、分析测试结果、配合特点、性能特点、工艺特

点、资料来源和研制单位等信息。

原材料数据包含名称、用途、使用特性、价格、产地等信息。

③ 能提供多种检索查询方式，既能按单项条件检索（如配方的制品类别、配合特点，性能特点、资料来源、研制单位等，原材料的名称、用途、产地等），又能按多项条件检索，可以多项条件逐步检索或多项条件复合检索。

④ 能按各种要求进行统计。

⑤ 能进行数据库的维护，包括数据库记录的更新、删除和添加；还应包括对硬盘的操作，软盘库拷入硬盘，新软盘资料追加入硬盘库。

⑥ 有一定的安全保密措施，防止泄密和数据库被破坏。

⑦ 用户能利用数据库软件建立本单位的配方或原材料子数据库。

3．数据库的总体设计

数据库的总体设计如图14-15所示。数据库由橡胶配方库和原材料物性库组成。数据库应用程序系统分为数据库维护功能模块和使用功能模块。这种模块化结构使系统运行时占主机内存小，运行速度快，易维护，易管理，可靠性高。

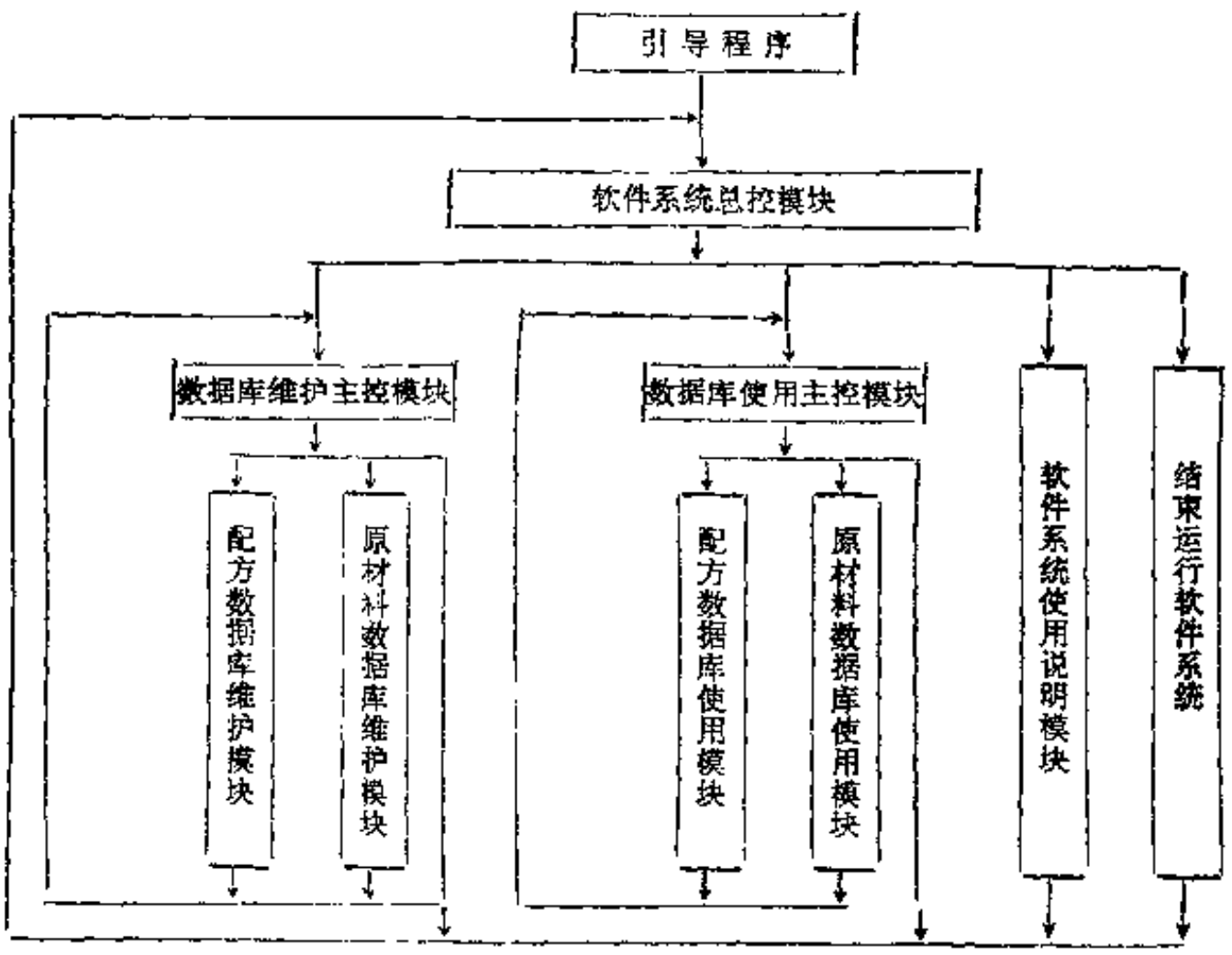


图 14-15 橡胶配方与原材料物性数据库应用软件系统总体模块图

4．数据库结构

橡胶配方库的结构如表14-7所示。因不同配方的配方内容字段和主要性能字段的内容长短不一，因此选取记忆型。

原材料物性库结构如表14-8所示。原材料使用特征字段为记忆型。

5．数据库使用和维护程序系统

（1）数据库的检索程序系统 数据库检索系统的模块结构见图14-16(见插页)。该系统提供了多种查询检索功能。配方库既可以按编号、名称、制品类别、配合特点、性能特点、工艺特点、资料来源、研制单位等进行单项条件快速查询，也可以按多项条件查询。如果按多项条件查询时，先按一个单项条件查询，然后增加条件后再查询，这样逐步引入检索条件，逐步

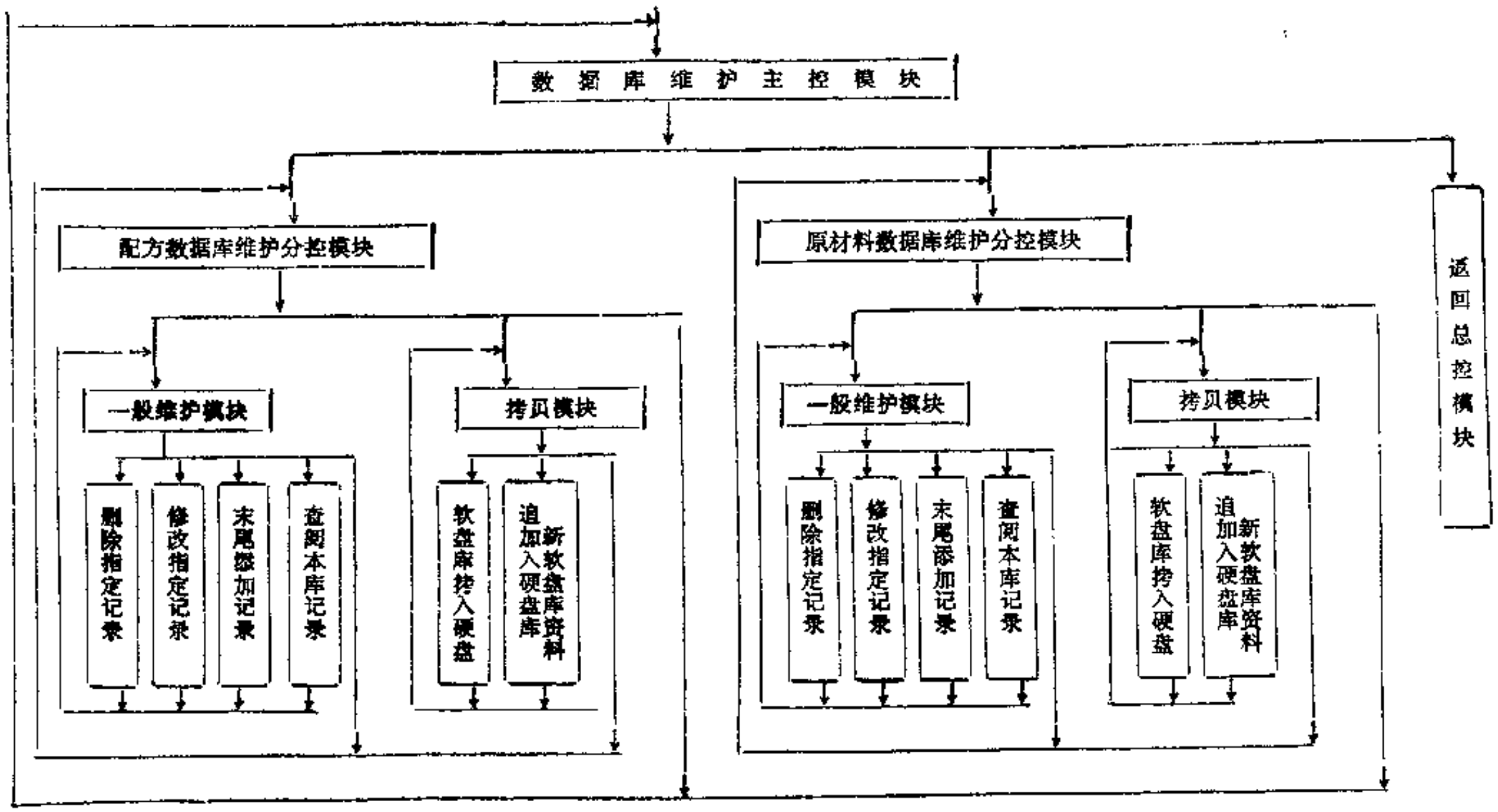


图 14-17　数据库维护主控模块框图

缩小范围的查询，称为多项条件逐步检索。如果多项条件一次给齐，然后进行查询，称为多项条件复合检索。系统提供的多种检索功能，能满足不同用户的要求。检索速度快，可靠性高，要求用户输入检索条件的显示提示格式简洁明了和自然。

表 14-7 橡胶配方库结构

序号	字段名	类	型	宽度	小数
1	配方编号	字	符	6	
2	配方名称	字	符	36	
3	资料来源	字	符	36	
4	研制单位	字	符	36	
5	制品类别	字	符	36	
6	配合特点	字	符	30	
7	性能特点	字	符	30	
8	工艺特点	字	符	30	
9	配方内容	记	忆	10	
10	主要性能	记	忆	10	
11	录入日期	日	期	8	

表 14-8 原材料物性库结构

序号	字段名	类	型	宽度	小数
1	材料编号	字	符	8	
2	材料名称	字	符	40	
3	材料牌号	字	符	16	
4	主要用途	字	符	30	
5	使用特性	记	忆	10	
6	产地厂家	字	符	40	
7	材料价格	数	字	8	2
8	价格单位	字	符	10	
9	资料来源	字	符	36	
10	录入日期	日	期	8	

（2）数据库的输出和统计程序系统　数据库输出和统计系统的模块见图 14-16。用户可以对指定的记录或检索到，并经显示屏显示确认后的记录打印输出。显示和打印输出的格式有所差别。显示时，设计成一满屏尽量多显示一些内容；打印时，则主要考虑打印成符合日常习惯的美观格式。

此外，程序系统还设计了统计模块，可把按各种条件统计的结果显示或打印出来。

（3）数据库的维护程序系统　数据库维护系统是在总控模块下的一个主控模块。在该主控模块下又分成配方库维护和原材料物性库维护分控模块，它们中各包含若干个功能块，如图14-17所示。

一般维护模块，包括查阅、添加、删除和修改等功能块。

拷贝模块，对象是有硬盘的用户。运行该模块可将软盘的数据库系统拷入硬盘，在硬盘建立一个与软盘相同的数据库。此外，新的橡胶配方与原材料物性数据库的资料，一般录在软磁盘上提供给用户，运行该模块，用户可以把新磁盘资料不断追加入数据库中。

6. 数据库的保密

橡胶配方与原材料物性数据库是许多人的劳动结晶，而利用该项研究的程序系统建立的本单位自用配方库，更是单位的命脉，因此必须加强安全保密措施，防止泄密或数据库被破坏。

系统采用了多种安全保密措施，进入数据库检索系统必须回答一级密码，进入数据库维护系统必须回答二级密码。除此之外，还有其他一些技术性的安全保密措施。

第四节　计算机辅助设计（CAD）

计算机辅助设计（简称CAD）是计算机应用的一个重要分支。用计算机不仅可以绘制出清晰、漂亮的设计图，而且能够优化设计，提高设计质量。计算机的运算速度非常快，能很快完成各种方案的计算和比较，并借助计算机绘图软件包，利用它极强的绘图功能和丰富的图形符号库，大大加快了设计和绘图过程，节省大量人力。我国橡胶工业在工厂设计、制

晶结构设计（如轮胎和鞋的设计），模具设计等都已开始应用计算机辅助设计，并已建立专用的软件包。一个专用（橡胶工厂设计、或轮胎设计、或鞋的设计、或橡胶模具设计等）的计算机辅助设计软件包的基本组成如图14-18所示。

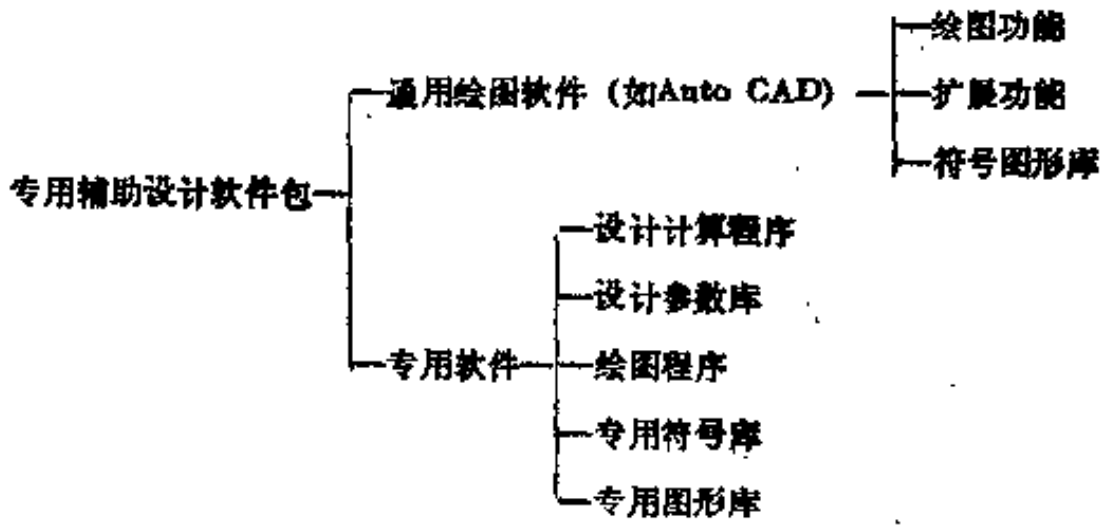


图 14-18 专用辅助设计软件包的基本组成

一、通用绘图软件Auto CAD

目前国内外流行的计算机通用绘图软件Auto CAD(Computer Aided Design) 是一个广泛应用的微机交互式绘图软件包，利用它不仅可以绘制出二维图形，也可以绘制出三维图形，是一个功能较全，使用方便，容易掌握的软件包。

Auto CAD本身可以作为一个完整的绘图编辑程序使用。它提供了一组用于构成图形的实体，即图形元素，如直线、圆和弧等。它具有多种方便的输入功能，可以通过键盘键入点和命令，也可以通过多按钮指示设备以按钮方式输入。该软件有很强的编辑功能，可以对已存在的图形进行擦去、移动、镜象、拷贝、缩放和插入等变换，还可提供一些绘图辅助手段，帮助用户精确地确定实体的位置。该软件具有令人满意的输出功能，可将绘制好的图形用绘图机绘制在图纸上。

此外，该软件提供了与高级算法语言的“接口”，经高级算法语言程序处理后的数据可以送给Auto CAD生成图形；反之，通过Auto CAD生成的结构图形又可以交给高级算法语言程序计算（如应力、位移等），确定设计的合理性，从而实现优化设计。

1. Auto CAD要求的软硬件环境

这里介绍的Auto CAD是可以在IBM-PC/XT机上运行的较低版本2.17，现在Auto CAD软件已发展到汉化10.0版本、11.0版本，但其对硬件的环境要求较高。

Auto CAD(2.17版) 要求的基本配置：

IBM-PC(XT/AT) 微机，RAM256K以上；具有一定运算速度和精确度的处理器；彩色或单色屏幕显示器；一个软盘驱动器和一个硬盘驱动器（或两个软盘驱动器）；鼠标；DOS2.0以上版本支持。

可扩充的配置：

图形输入装置——数字化图形输入板、鼠标器和光笔等；绘图机；图形显示器（Auto CAD可采用双荧屏显示方式，可增加一个高分辨显示器作图形显示，另一个显示器为文本显示）。

2. Auto CAD软件的磁盘文件

（1）Auto CAD执行和支持文件

ACAD. EXE Auto CAD执行文件

ACADL. OVL　ADE-3变量覆盖文件（配ADE-3软件包用）
README. DOC　修改文件的文件
（2）Auto CAD覆盖文件
ACAD. OVL　主覆盖文件
ACAD1.OVL　ADE-1覆盖文件（配ADE-1软件包用）
ACAD2.OVL　ADE-2覆盖文件（配ADE-2软件包用）
ACAD3.OVL　ADE-3覆盖文件（配ADE-3软件包用）
（3）Auto CAD设备驱动文件
文件名.DRV　设备驱动文件
文件名.SHP　形的实例文件以及标准文本字体和更替文本字体的源文件
（4）Auto CAD绘图实例
文件名.DWG　绘图实例
文件名.BAS　用BASIC写的demo程序
文件名.MNU　例图菜单
文件名.SHP　形的实例文件以及标准文本字体和更替文本字体的源文件
（5）Auto CAD支持文件
ACAD. HLP　标准的帮助文件
ACAD. HDX　标准的帮助索引文件
TXT. SHX　标准文本字体
文件名.SHX　更替文本字体
ACAD. MNU　标准的菜单
ACAD. DMG　标准的范例图
ACAD. LIN　标准的线型
ACAD. PAT　标准的填充图案（配ADE-1软件包用）
ELLIPSE. DWG　用标准菜单绘制的省略符号
RECTANG. DWG　用标准菜单绘制的矩形
ACAD. PGP　程序参数（配ADE-3软件包用）
应用Auto CAD时需要装入的文件有：
ACAD. EXE　主执行文件
ACAD. HLP　帮助文本文件
ACAD. HDX　帮助索引文件
ACAD. OVL　主覆盖文件
ACAD1.OVL　ADE-1覆盖文件
ACAD2.OVL　ADE-2覆盖文件
ACAD3.OVL　ADE-3覆盖文件
ACADL. OVL　ADE-3变量覆盖文件
ACAD. PGP　ADE-3外部命令表
软件配置时要求的文件：
ACAD. CFG　配置数据文件
ACADDS. OVL　视频显示器驱动覆盖文件

ACADDG.OVL 数字化仪（图形输入板/鼠标器）驱动覆盖文件

ACADPL.OVL 绘图机驱动覆盖文件

ACADPP.OVL 打印机绘图驱动覆盖文件

3．Auto CAD的启动与主菜单

（1）Auto CAD的启动

a。有硬盘的系统 如果Auto CAD文件已经装在硬盘的子目录ACAD中，启动Auto CAD可用下面的命令：

C>CD ACAD↵(进入ACAD子目录)

C>ACAD↵(启动Auto CAD)

b．只有软盘驱动器的系统 在A驱动器放置Auto CAD扩展名为EXE的文件软盘，B驱动器放置一片已格式化的软盘（用来存储用户的绘图文件）。这时，可用以下命令启动Auto CAD：

A>ACAD↵

（2）Auto CAD的主菜单

Main Menu (主菜单)

0.Exit Auto CAD (退出Auto CAD)

1.Begin a NEW drawing (开始绘制新图)

2.Edit an EXISTING drawing (编辑已存入的图)

3.Polt a drawing (绘图机输出图)

4.Printer Polt a drawing (打印机输出图)

5.Configure Auto CAD (配置Auto CAD)

6.File Utilities (实用文件)

7.Compiie shape/font description file (编辑形/字体描述文件)

8.Convert old drawing file (转换原有绘图文件)

Enter-selection:…… (输入选择项)

用户根据自己的要求键入相应的数字，就会进入Auto CAD主菜单说明的功能。

二、计算机辅助设计专用软件

借助通用绘图软件Auto CAD，结合专门的设计对象，用高级算法语言编制设计计算程序和绘图程序，并建立专用的设计参数库、符号库、图形库，这样就构成了专用的辅助设计软件包。这里具体介绍一个摩托车胎计算机辅助设计软件。

1．系统的软硬件环境

硬件：IBM(XT/AT)内存640K以上；硬盘驱动器和一个或二个软盘驱动器；键盘；鼠标器；显示器；绘图机；打印机。

软件：CCDOS2.1版以上；C语言系统软件；汉字dBASEⅢ；GKS通用图形软件包（功能比低版Auto CAD稍强）。

2．摩托车胎计算机辅助设计软件的功能

（1）外胎设计 负荷量计算，设计参数计算，帘线、钢丝强度和安全倍数计算，外胎结构设计，花纹设计，材料分布图，成型鼓轮廓设计，胎面挤出口型断面设计，外胎钢丝成型盘设计，外胎施工标准表，原材料消耗和成本概算。

（2）内胎设计 内胎结构设计，内胎定型模设计，内胎压出口型设计，内胎施工标准

表，原材料消耗和成本概算。

（3）气囊设计　气囊结构设计，气囊压出口型设计，气囊施工标准表，原材料消耗和成本概算。

此外，还包括三个库：①数据库，包含有摩托车国际标准、国家标准和工艺规程；②数据库，摩托车设计参数；③图形库，包含花纹、轮辋、成型鼓及其它常用的设计曲线。

3．软件系统的程序设计

程序设计采用模块化结构，程序框图如图14-19(见第1280页后插页)所示。

使用键盘通过交互方式输入数据，键盘与鼠标器混合使用进行绘图设计。

通过绘图机输出设计图。

通过打印机输出设计计算结果和施工表。

利用数据库管理、维护程序，可以从数据库、图形库中检索资料，并可对数据库、图形库的资料进行增加、删改等维护。

第五节　橡胶制品生产过程的计算机控制

在橡胶工业中，应用计算机控制生产过程，除了能改善工人劳动环境、减轻工人劳动强度外，还能够对工艺状况进行综合和分析，并作出数据处理，实现对生产过程的实时最佳控制。

计算机工业控制能实现的主要功能如下：

①　能够对生产过程中的各个参数作巡回检测、数据处理、越限报警、生产过程记录与图象显示、制表输出；

②　能够实现生产过程的最佳控制，使生产过程中产品的数量和质量达到最佳；

③　能够对生产过程实现全面的控制和管理。例如生产管理和调节、经济核算、物料平衡等，也可以实现系统的分级控制和网络控制。

在我国橡胶工业中，已经实现了密炼机混炼工序的原材料自动称量和混炼过程的计算机控制、压延工序的计算机控制、外胎成型的计算机辅助控制、定长裁断的计算机控制、橡胶制品硫化的计算机控制以及锅炉燃烧工况的计算机控制等。实现了计算机自动控制的工艺过程，一般说来工艺条件控制准确、生产效率提高、产品质量稳定、能源消耗降低。在我国，计算机控制橡胶制品生产工艺过程，大部分处于起步阶段，其应用前景非常广泛。

一、工业过程计算机控制的基本概念

计算机控制工业生产过程的简单原理如图14-20所示。一般说来，首先由检测仪表对生产过程中有关的参数（如温度、压力、流量、液位等）进行检测，然后把各个参数经过变送器的变换，成为电流或电压等模拟量信号。这些信号由采样器根据需要而采入，并经放大器、模数转换（A/D）器放大转换成为相应的数字量信号。这些数字量就能够送入电子计算机，并存放到存储器的有关单元。这些数字量是反映生产过程的原始信息，并按照人们事先编制的数学模型程序进行计算，计算的结果由输出通道输出，再通过调节仪和执行机构去调节和控制生产过程。

通过检测仪表检测的信号或输出到调节仪表的信号，除了上述的模拟量外，还有数字量和开关量两种，因此较完全的微型计算机控制系统框图如图14-21所示。

在计算机工业控制应用中，如果计算机将检测得到的各个参数进行计算，并且经过数据

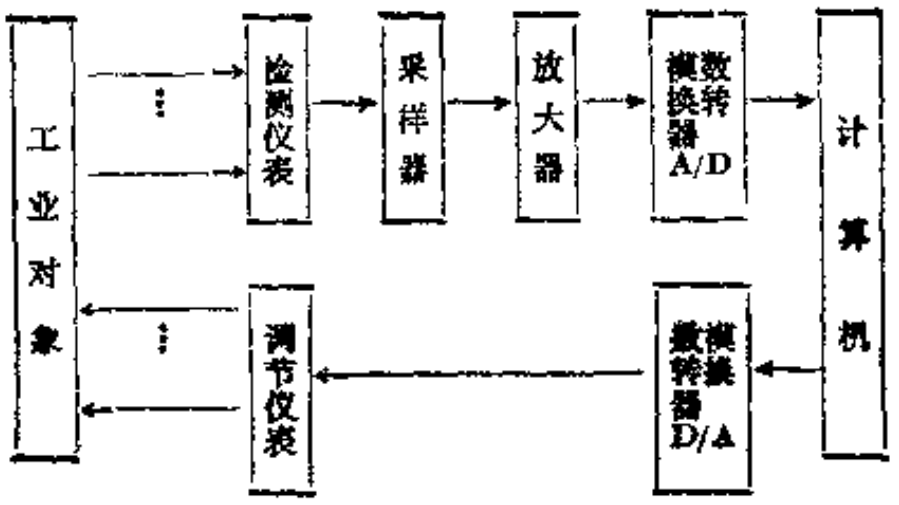


图 14-20 微机控制简单系统框图

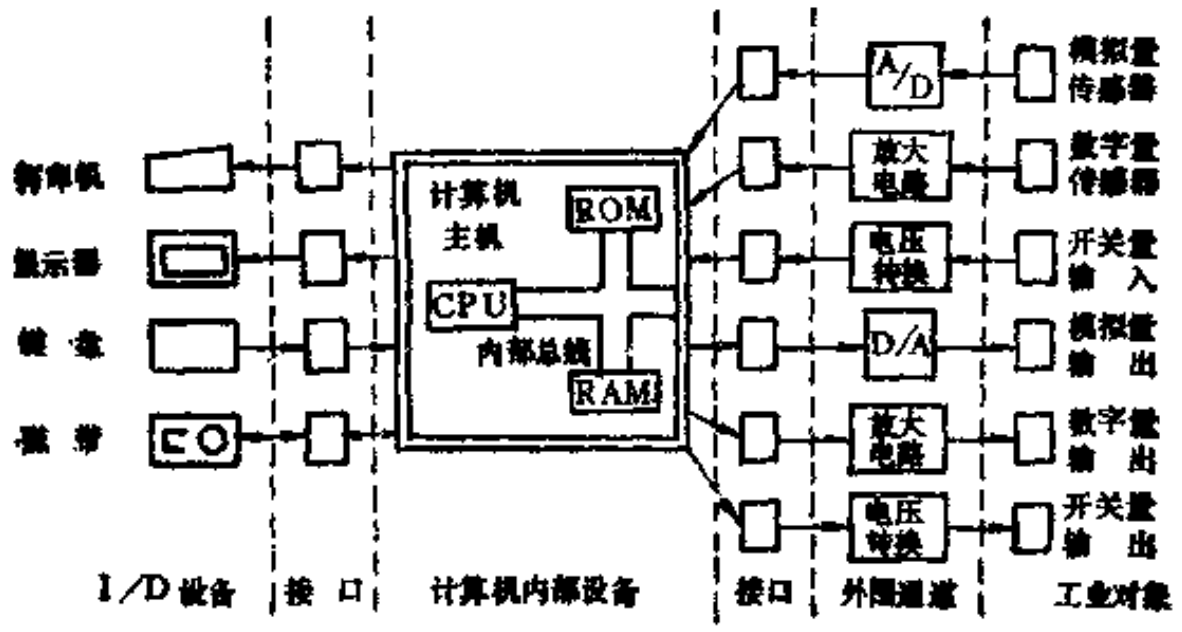


图 14-21 典型微型计算机控制系统框图

处理以后，所得到的计算结果直接送往调节仪和执行机构，进行调节和控制生产过程，这种控制方式称为“闭环控制”，或称为“在线控制”(on-line control)。

如果计算机将检测所得的各个参数进行计算，并且经过数据处理后，所得的计算结果仅仅是提供给生产管理人员作为依据，而控制生产的各种命令还得由生产管理人员自己去发布，那么这种控制方式就称为“开环控制”，或称为“离线控制”(off-line control)。

计算机控制应具有如下几个特点：

① 可靠性高；

② 相对而言，对计算机的精度和速度要求较低；一般字长可较短，以16～24位居多；速度可较慢，10～100万次/s；内存内容可较小，4～32KB。但随着工业自动化水平的提高，对控制计算机的规模、速度、精度的要求也在不断提高，要求计算机能实现多功能，既能实时控制，也能进行数据处理，必要时还可以进行小型的科学计算；

③ 要有比较完善的中断系统，能自动快速地响应生产过程和计算机内部发出的各种中断请求；

④ 要有完善的外围设备，包括检测仪表、过程输入（或输出）通道、数模（或模数）转换器和常规调节仪表等。

⑤ 要求有正确反映生产过程规律的数学模型。

二、计算机控制系统的分类

计算机控制系统有不同分类方法，从应用特点、控制目的分类有以下几种。

1．巡回检测系统

所谓巡回检测，就是通过各类仪表、信号变换器、采样开关、模数转换器，将大量的过程参数统一成数字量形式，轮流采集至计算机，由计算机作必要的计算处理，并定时打印制表，或按操作人员要求，随时打印，选点显示。当有异常情况时，例如测量值越出规定的界限，便发出声、光报警信号。这类系统的主要作用是利用计算机来帮助操作人员及时了解生产现场，并系统地、忠实地提供反映现场的资料。目前，随着计算机控制技术的发展，这类单纯的巡检系统已逐渐减少，而更多地在巡检的基础上增加直接控制（闭环方式）和监督控制（开环方式）等功能。

计算机巡回检测系统框图如图14-22所示。

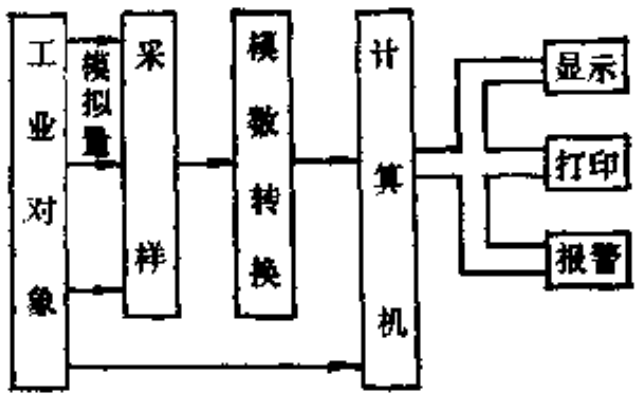


图 14-22　计算机巡回检测系统框图

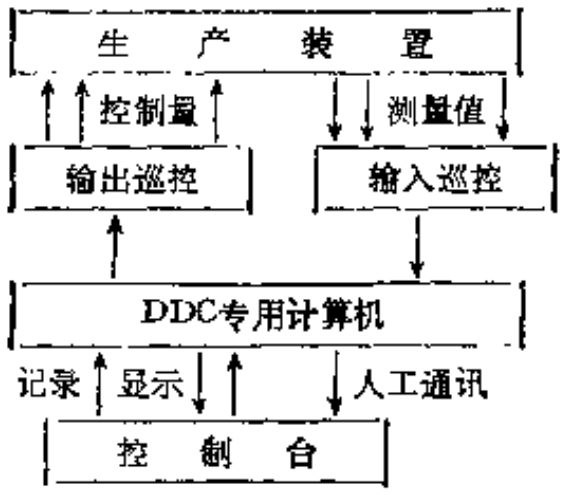


图 14-23　计算机直接数字控制系统框图

2．直接数字控制(DDC)

直接数字控制(DDC)系统如图14-23所示。

直接数字控制系统是一种多回路的数字调节系统。它能用数字运算的方式完成对工业参数若干回路的比例、积分、微分（PID）调节控制，使工业对象的各项控制参数保持在预定值。它同样需要把控制对象中各被控变量顺序、定时、轮流引入计算机，各被控变量的给定值也事先输入计算机。计算机根据各被控变量的给定值、测量值轮流计算各操作变量的值，并经执行机构使被控变量保持在给定值。这种控制系统在各种测试仪器中用得较多。

3．过程最佳控制

计算机过程最佳控制系统如图14-21所示。

过程最佳控制系统同样需要把控制对象中各被控变量顺序、定时、轮流引入计算机，经计算机进行数据处理，并按照预先输入计算机的最佳化数学模型进行运算，根据运算的结果调整常规调节仪的给定值，使工况的参数改变，实现过程的闭环控制，使生产过程达到某项指标最佳，或综合性指标最佳。

4．分级计算机控制系统

分级计算机控制系统可以有多种的不同分级控制形式。

图14-24是一个四级管理控制系统的例子。

第一级（A）为企业级，负责综合产销计划管理，它要对经营、销售、订货进行全面分析，并作出总的决策和调度。

第二级（B）为工厂集中监控级，负责安排本厂的工作与生产计划、人员调度、各车间的协调以及技术经济指标核算和仓库管理等。它要保证沟通上下级的联系，执行上级意图，向下级发出命令。

第三级（C）为车间级，主要负责车间内部各工段间的协调，进行具体的作业管理，并对装置一级的过程控制进行监控。

第四级（D）为装置级，过程最佳控制、或数字直接控制、或巡回检测系统。

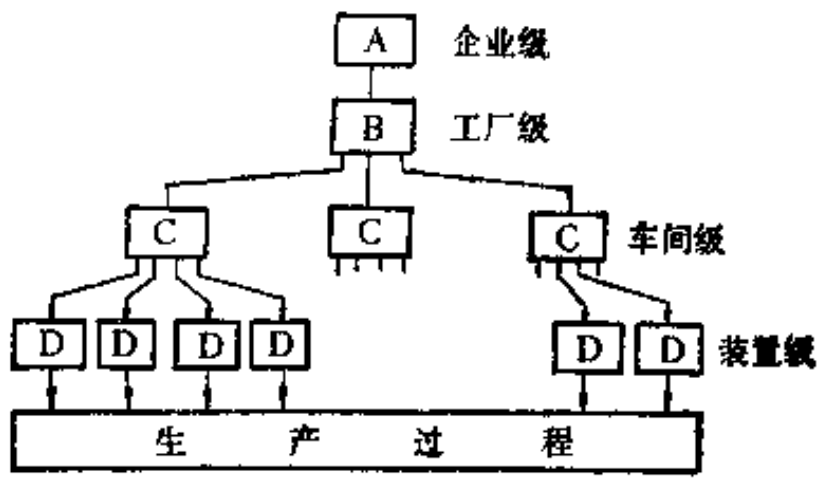


图 14-24 计算机分级管理控制系统

三、计算机控制系统的硬件配置

计算机工业控制系统，除了检测仪表和调节仪表因控制对象不同而差异较大外，其它如计算机主机、接口、模数和数模转换器、采样器等的选配原则是一致的。

1．计算机主机

（1）微处理器的选择　在应用微型机设计控制系统时，最重要的是选择什么机种。一般说来，应从系统的通用性、可靠性、可维护性、可扩充性和成本高低等来综合考虑。选择微处理器芯片，应按系统的控制要求，从位长、速度、功能、系统、来源、价格、外围芯片是否齐全、有无组合功能模块板、软件支持等来决定。对以开关量控制为主的系统可选用1位芯片。简单控制设备可用四位芯片。对一个字节一个字节的处理文字可用八位芯片，常用的有INTEL 8080/8085，ZILOG Z80，MC 6800/6809。Z 80和MC 6809性能指标较高，特别是MC 6809已是一种伪十六位机。在信息处理速度和精确度要求较高时，可采用十六位芯片，常用的有INTEL 8086，ZILOG Z8000，MOTOROLA MC 68000和TEXAS TMS 9900等。

（2）主存储器的选择　微型计算机的主存储器通常采用LST的随机存储器（RAM)和只读存储器（ROM)。随机存储器有两种。一种有失电保护能力，容量有128或250字节便够了，正常供电时接电源，失电后自动转入备用电池供电，所以应尽量选用耗电少的CMOS器件。另一种是用于暂存中间结果，容量按系统要求来决定，常用的有2114(1K ×4)，容量大的用动态存储器4116(16K ×1)。只读存储器用于存放系统管理和控制程序，在设计和调试阶段采用EPROM，以便随时修改。一旦程序调试完毕则改用ROM或PROM。

2．接口芯片的选择

微处理器（CPU）与外部设备（主要是输入/输出设备，如键盘、磁盘机、A/D转换器，显示器、打印机、D/A转换器等）之间的信息交换是比较复杂的，它们之间存在一个如何连接的问题。要组成一个具有特定功能的微型机系统，必须有相应的接口电路。CPU与外部设备之间的联系，需要硬件的连接和软件的控制，这一用途的硬、软件的综合称为接口。

与工业控制微处理器相连接的外部设备常见的有十多种，如图14-25所示。由于接口电路均已系列化、标准化、大规模集成电路化，大大简化了外部设备与CPU的联系。尽管外部设备的种类相当多，所用接口电路的种类并不多，如图14-25所示。

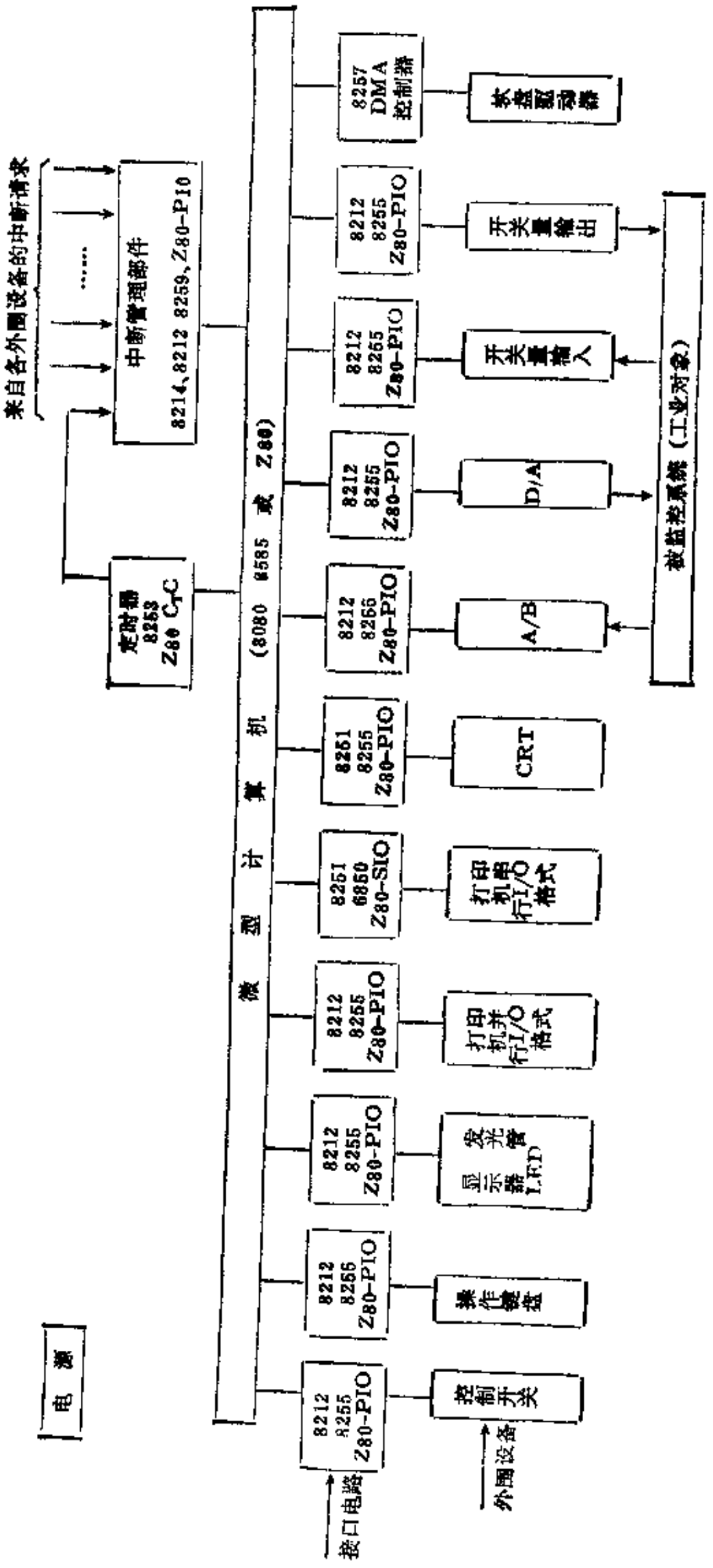


图 14-25 工业控制微型机系统的外部设备与接口

四、可编程序控制器

1．可编程序控制器的基本概念

在工业自动控制中，大量的任务是属于逻辑判断方面的问题，而判断的结果往往是简单地变成对控制对象某个装置的“开”或“关”的控制动作。解决这类以逻辑判断为主的工业控制装置有许多种，40年代普遍采用继电器硬连接，它虽然具有原理简单、维修方便的优点，但体积大、耗电量多，且触点器件可靠性差和难于变更系统的控制程序。后来，人们采用无触点硬布线方式及顺序控制器，这样既保留了使用继电器的优点，又缩小了体积和减少电耗，但由于是硬布线方式，一旦组成系统就难于改变程序，应用范围受到限制。60年代末期出现的“可编程序控制器”既具有继电器的原理简单及维修方便的优点，又具有计算机的功能，运行可靠，通用性和灵活性强，可编程序控制器，结构牢固耐用，抗干扰能力强，能在苛刻的环境下工作（工作温度 0 ～ +60℃，湿度5～95%），借助编程器，用继电器梯形图语言编程，既直观又简单易学，所以在国内外应用十分普遍。

2．可编程序控制器的基本组成

可编程序控制器的基本框图如图14-26所示。其中，编程器是编程人员输入程序的人机接口装置。编程器有三种：①简易型编程器，装有液晶显示及功能键、数字键；②CRT编程器，自带微机处理器及存储器，可通过键盘输入继电器梯形图，是一个智能终端；③编程台，是高一级的编程器，可以和计算机连在一起使用。

3．可编程序控制器的应用范围

（1）用于开关量为主的控制系统　在成批以开关量为主的自动控制中，使用可编程序控制器最为适合，因为它能够直接接受直流或交流按钮、开关、继电器等装置的控制信号，并能直接或间接驱动这些装置，以控制工业对象，已广泛应用于机械制造、造纸、橡胶塑料加工等群控及中大型生产自动线上。其控制方式有以下几种：①一台可编程序控制器控制一个控制对象；②一台可编程序控制器控制多个控制对象；③多台可编程序控制器控制一个大型控制对象。

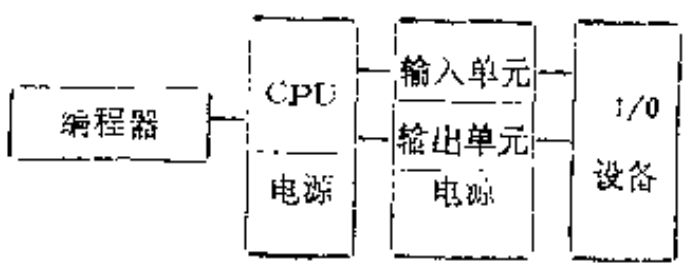


图 14-26　可编程序控制器基本组成框图

（2）用于多级控制　和计算机的二进制一样，可编程序控制器也是用“1”和“0”来表示二进制信息，实现对开关量的控制的，所以可以和计算机直接联系（要注意电平一致）。在计算机多级控制系统中，可编程序控制器，作为具有逻辑判断功能的开关量接口，用作过程控制的末级控制机。

五、生产过程计算机控制应用实例

（一）胶鞋硫化罐微机控制系统

硫化工艺是橡胶制品生产的关键工序。操作工人对硫化条件的控制直接关系到产品的质量。采用微型计算机控制硫化车间的胶鞋硫化罐，使各批胶鞋的硫化程度一致，胶鞋质量得到可靠保证，同时减轻了工人的劳动强度。

1．控制系统的组成与工作原理

整个胶鞋硫化车间有7台硫化罐，分二级管理控制。计算机控制示意框图如图 14-27所

示。7台硫化罐分别由7台前端计算机独立完成各自的自动生产流程控制。同时7台前端计算机又由集中控制计算机统一管理。每台前端控制计算机定时向集中控制计算机报告运行信息数据，集中控制计算机即时把各前端计算机运行信息数据在终端显示器显示出来，使管理人员及时了解现场各个工作硫化罐的工作情况。集中控制计算机定时用打印机打印出各个硫化罐的运行参数。

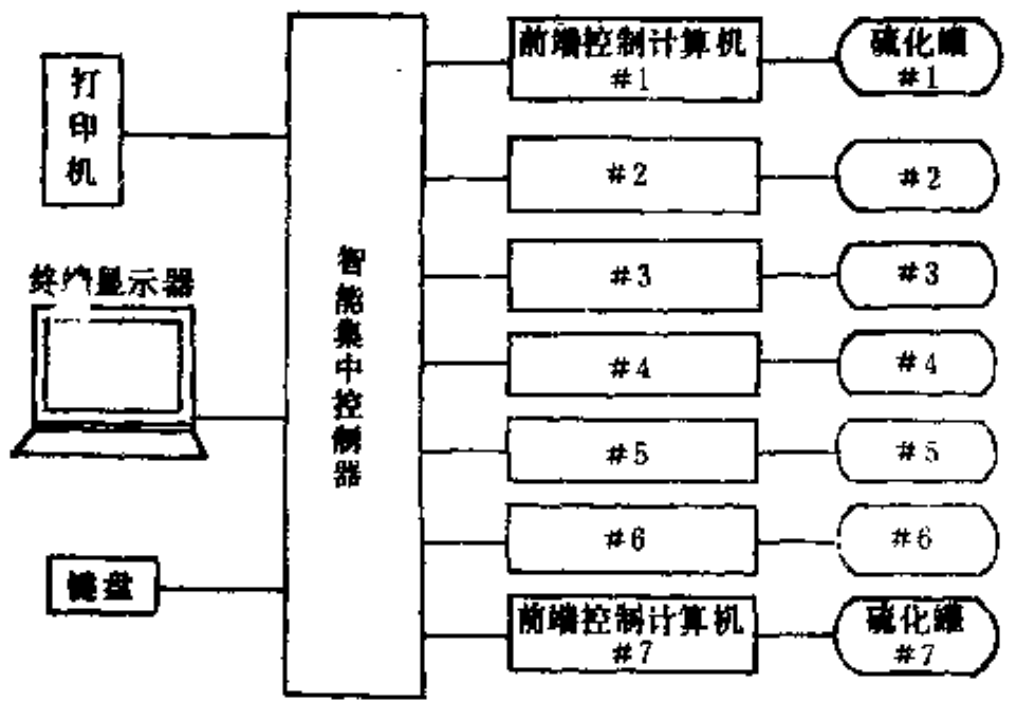


图 14-27 胶鞋硫化计算机控制示意框图

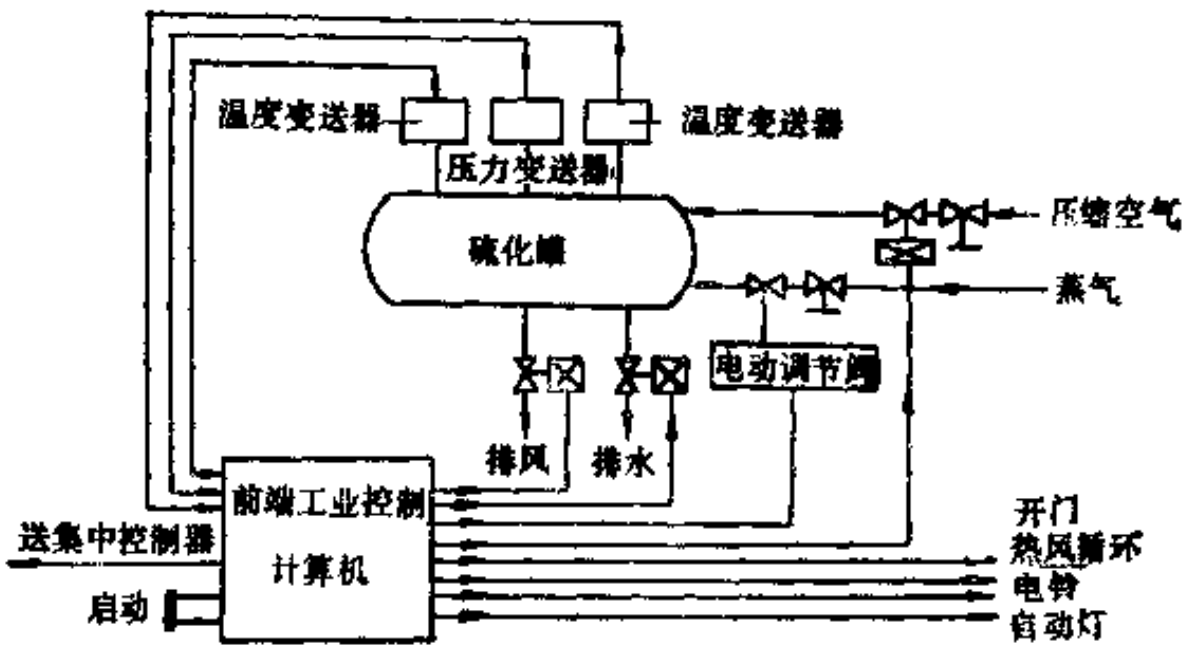


图 14-28 硫化罐前端计算机控制框图

各前端计算机对硫化罐的控制关系如图14-28所示。检测的参数有：硫化罐温度、压缩空气压力；控制调节的参数有：硫化罐温度(通过调节进罐的蒸汽量)、压缩空气压力；控制的操作有：热风循环、排风、排水、响铃、亮指示灯、开启罐门。

前端控制计算机担负整个硫化罐胶鞋硫化过程的控制。温度变送器和压力变送器，把检测到的罐内即时温度值和压缩空气压力值、经模数（A/D）转换器转换后，送入前端计算机。计算机根据生产工艺要求对温度进行PID调节。发出的控制信号经数模（D/A）转换

器转换后，把数字量转换成0～10ma控制信号变化，控制调节阀门开度来控制蒸汽进罐量，从而达到闭环控制罐内温度，使罐内温度按工艺要求变化。计算机根据检测到的压缩空气压力值，判断是否在给定的工艺要求范围内，当压力超过时，则控制开启排气阀，使罐内气压降至正常值；当压力过小时，则开启进风阀，提高罐内气压至正常值。

当前端计算机进行温度PID调节控制过程时，同时计算硫化效应E值。当E值恰好等于工艺要求给出的最佳硫化效应值时，计算机控制结束硫化过程，自动开启硫化罐门。

2．数学模型

胶鞋硫化程度的控制采用等效硫化效应法是较科学的。

最佳硫化效应值：

$$E_0 = I_0 \cdot \tau_0 = K_0^{\frac{T_0-100}{10}} \cdot \tau_0 \tag{14-12}$$

式中 T_0——试验硫化温度，℃；

I_0——对应于T_0的硫化强度；

τ_0——对应于T_0的最佳硫化时间，min；

K_0——对应于T_0的硫化温度系数。

胶鞋硫化过程的硫化效应：

$$E = \Sigma E_i = \Sigma\left(K_i^{\frac{T_i-100}{10}} \cdot \Delta\tau \right) \tag{14-13}$$

式中 T_i——检测的硫化温度，℃；

E——硫化效应；

E_i——检测周期的硫化效应；

$\Delta\tau$——检测周期，min；

K_i——对应于T_i的硫化温度系数。

当胶鞋硫化过程的硫化效应E值达到最佳硫化效应E_0值时，则结束硫化过程。式(14-13)中的T_i、K_i在检测周期$\Delta\tau$内假设为常数，因此计算机控制的检测周期$\Delta\tau$应尽量短，才能提高控制最佳硫化效应的精度。该设计检测周期为10 s 。

3．硬件配置

前端控制计算机ZM85B，7台；集中控制计算机ZM87MC，1台；三路输入A/D转换器，1台；D/A转换器，1台；温度变送器，二台；压力变送器，1台；显示器，1台；打印机，1台；键盘，1个。

4．软件设计

根据胶鞋硫化工艺要求，整个工艺过程分成六段进行PID调节控制。软件的控制流程框图如图14-29所示。

（二）轮胎成型机可编程序控制器控制系统

目前，在我国轮胎生产工业中，带后压辊成型机的控制主要依赖步进器和行程开关，因此改换轮胎品种时调试时间长，此外因行程开关造成的故障率也不低。用可编程序控制器控制，可以从根本上解决这些问题。

1．轮胎成型机可编程序控制器控制系统的基本组成

采用TNC-810(Ⅱ)型可编程序控制器，并在此基础上加了一片 Z80-CTC 芯片，避免了一般低档型可编程序控制器的计数器计数速度不高的弱点，可对轮胎成型机后压辊的三维空

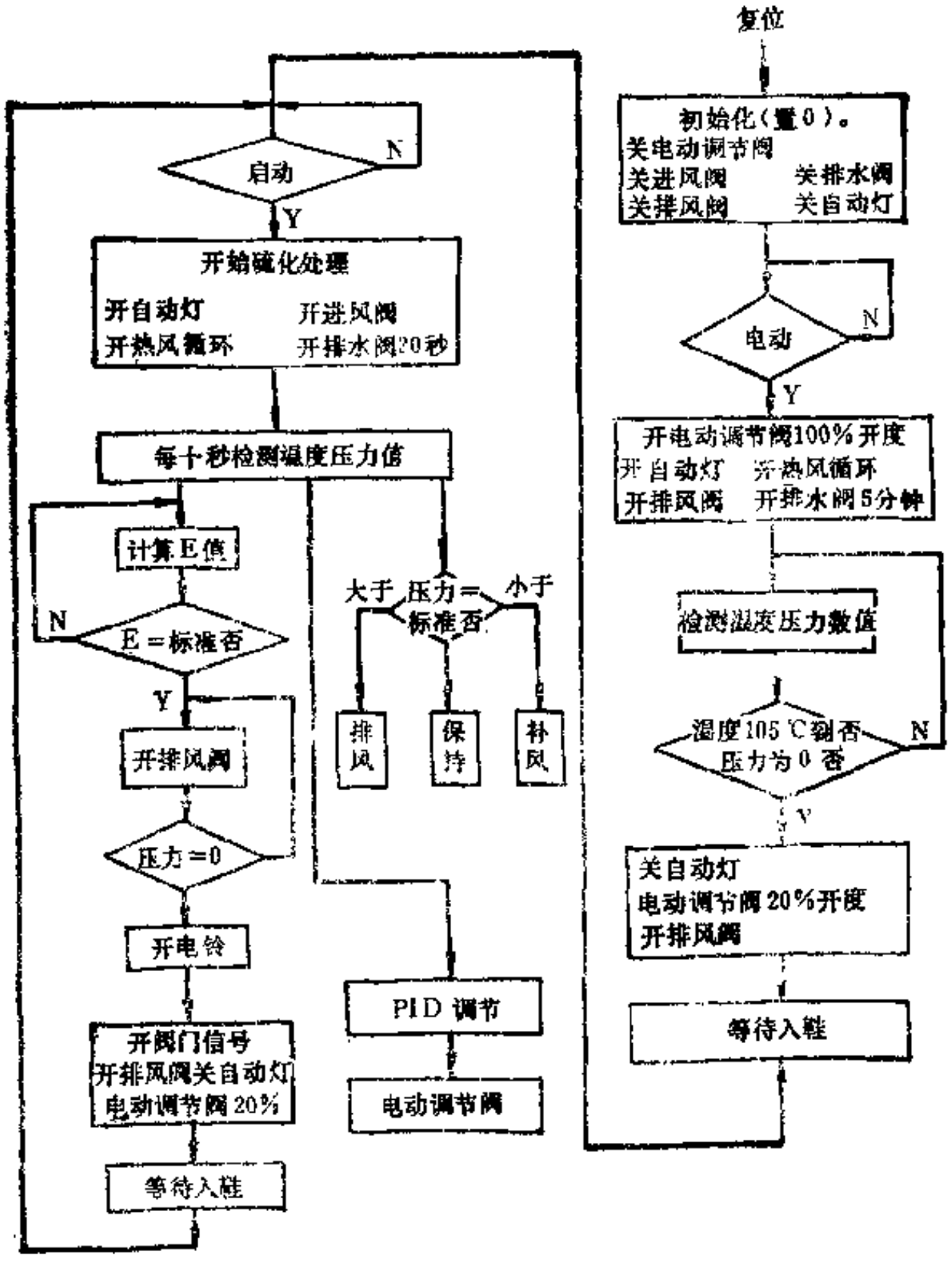


图 14-29 微机控制硫化罐胶鞋硫化工艺流程图

间进行光电脉冲计数，从而取代了用步进器和行程开关控制、定位的方式。

控制系统的组成如图14-30所示。系统有自动、手动、程序中断的选择操作功能。后压辊的三维空间动作可同时输出；定位方式是将其三维动作的位移量通过位移传感器产生光电脉冲，该脉冲经CTC计数、中断处理而实现定位。

2．控制系统软件

整个控制系统软件有主程序、6个动作子程序、显示子程序、计算子程序、CTC 4个通道中断服务程序、手动子程序、修改程序子程序以及操作执行程序，共占3K 左右内存。程序写入EPROM中，程序执行所需的数据写在RAM中。几个主要程序框图如图14-31～图14-35所示。

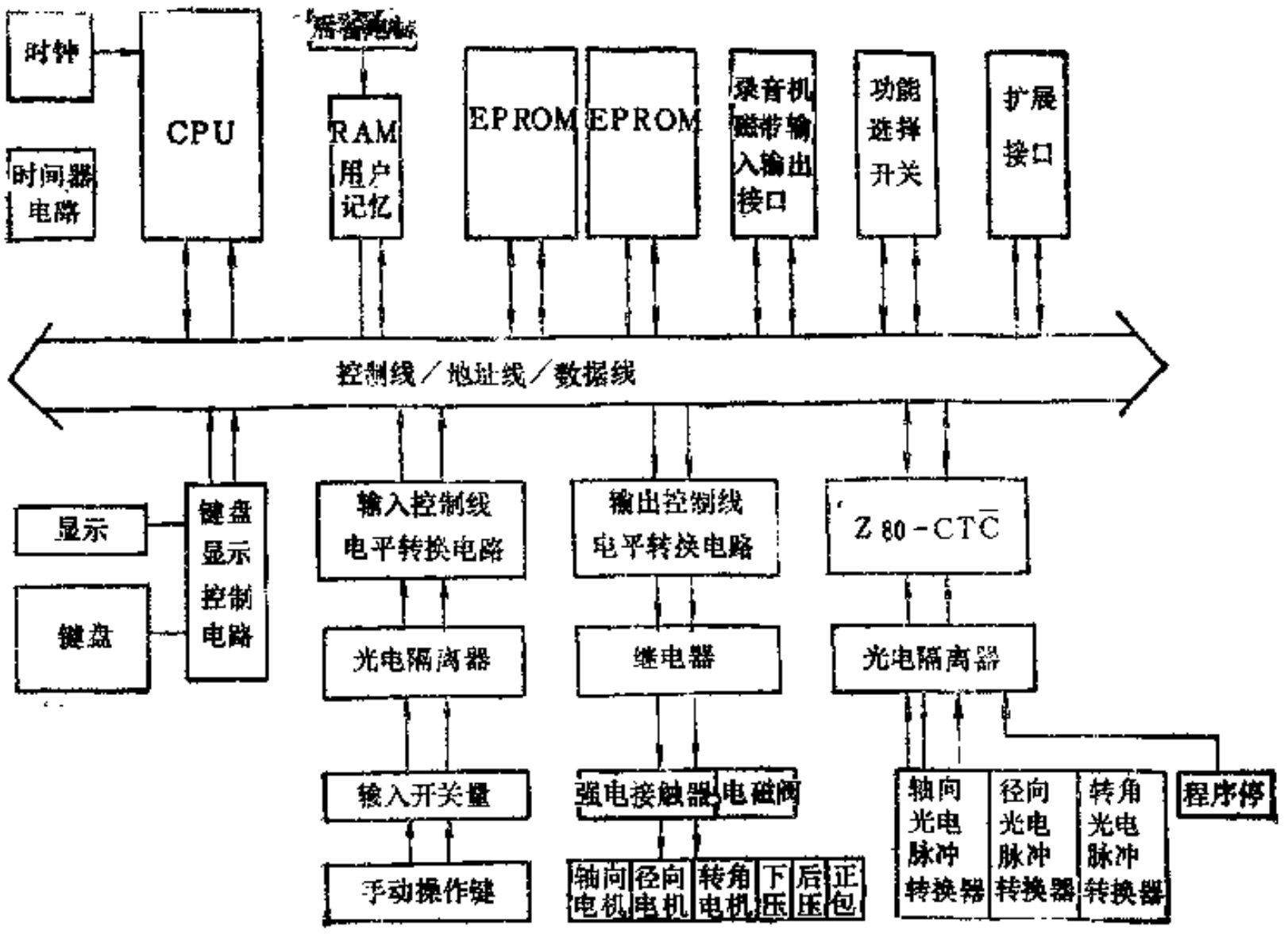


图 14-30 轮胎成型机可编程序控制器控制系统框图

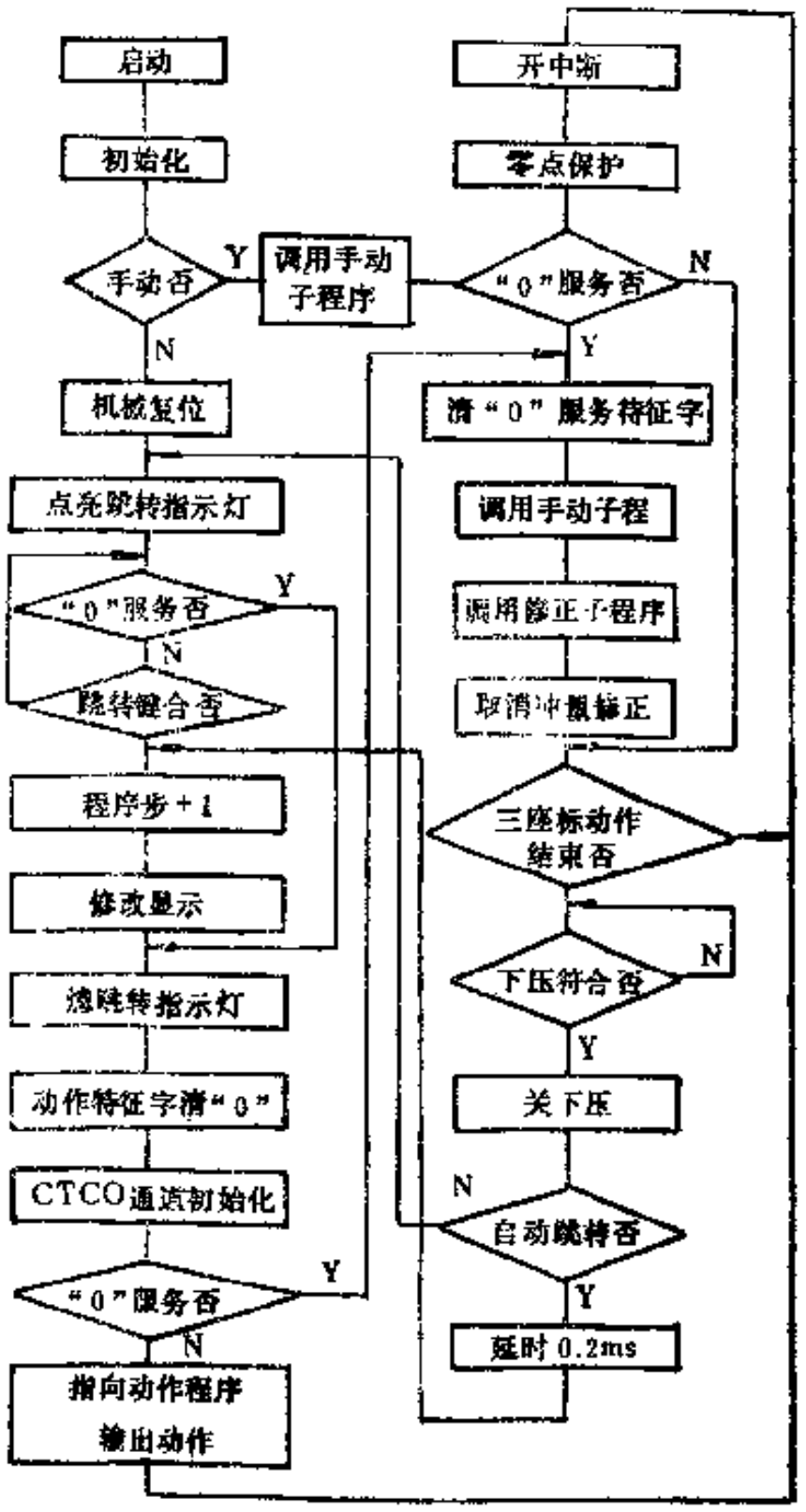


图 14-31 主程序框图

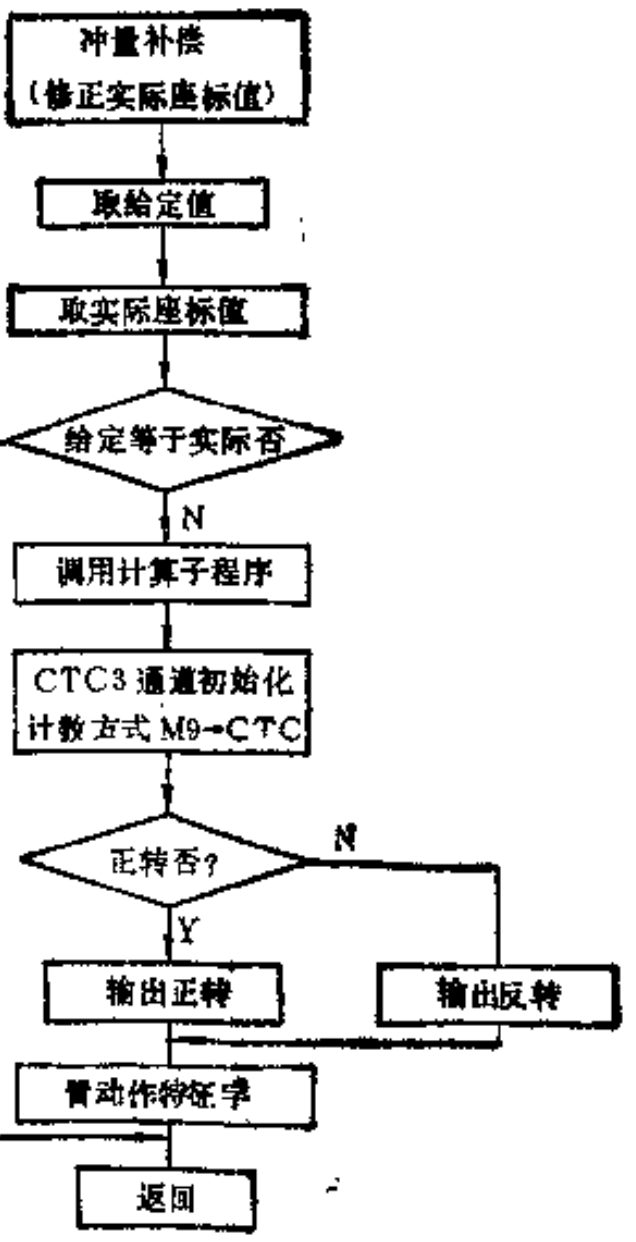


图 14-32 转角动作子程序框图

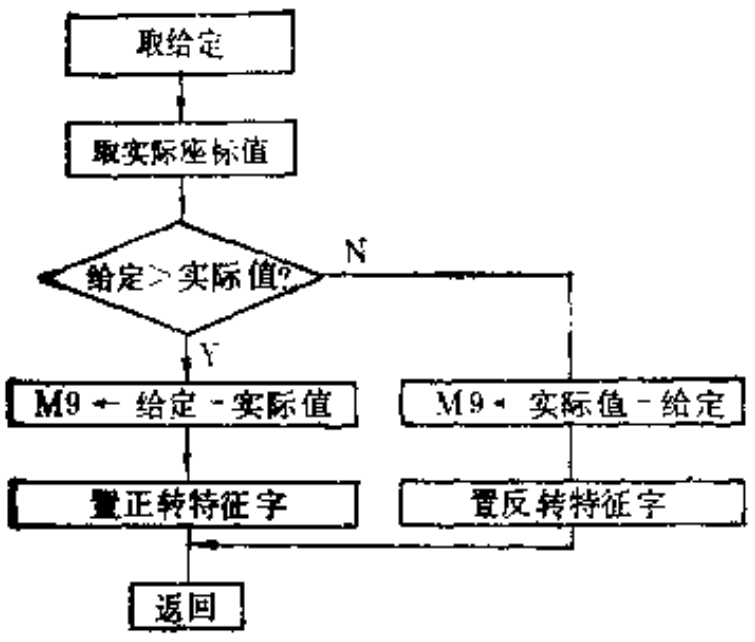


图 14-33 计算子程序框图

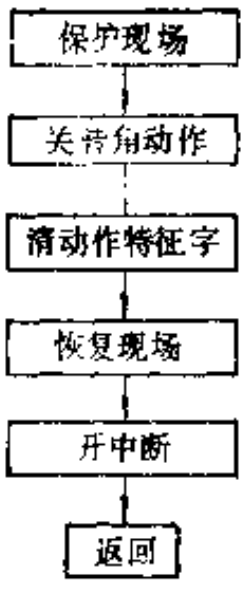


图 14-34 CTC 3通道中断服务程序框图

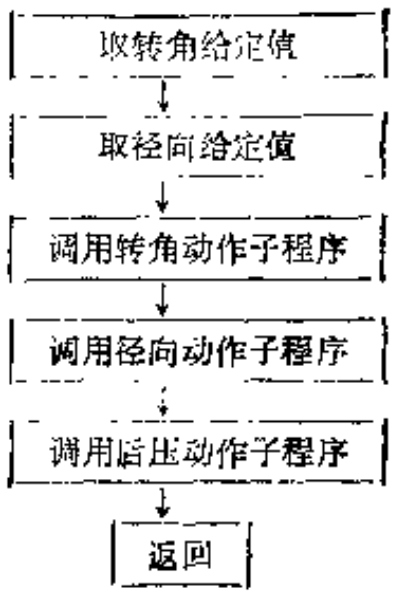


图 14-35 19步执行程序框图

第六节 办公自动化

计算机在办公自动化方面的应用在各行业中发展最快，目前我国的各级银行、财政、税务、人事、计划、企业管理等部门都已陆续使用计算机。我国橡胶行业不少厂家已实现了规划、计划、财务会计、生产统计、销售、仓库、成本核算、设备、劳资、人事档案等的计算机管理，它们可以是各个独立的管理系统，也可以是几个管理部门的局部联网系统，甚至可以是整个企业所有主要部门的全面联网管理系统，在各个管理部门计算机工作站之间实现数据库资源共享。企业经理随时都能立即全面了解到企业的各方面情况，提高了工作效率，增强了企业决策的正确性。下面介绍工资管理系统和通用中文文字处理软件。

一、工资计算机管理系统

1．工资计算机管理系统的功能

工资计算机管理系统的功能如下：

① 输入、修改和查询某人的工资；

② 自动计算应扣工资、应发工资和实发工资；

③ 增加或删除领工资的人员；

④ 打印总的工资报表、小组工资报表、个人工资清单。

2．工资数据库包含的内容

工资数据库包含如下字段：编号、姓名、小组、月工资、工龄、病假、事假、工伤、旷工、婚丧、探亲、应扣工资、到工工资、附加工资、回贴、副贴、职务贴、衣服贴、洗理费、营养贴、岗位贴、加班天及费、中班天及费、应发工资、药费、托费、房租、产假、储蓄费、报刊费、浮动工资、实发工资。

3．系统的硬软件配置

硬件：IBM PC/XT（或AT）机，内存640K以上；硬盘和一个或二个软盘驱动器；显示器；键盘；24针打印机。

软件：CCDOS2.1或CCDOS2.13系列汉字系统；汉字dBASE Ⅲ系统。

4．工资管理系统的程序框图

程序框图如图14-36～图14-40所示。

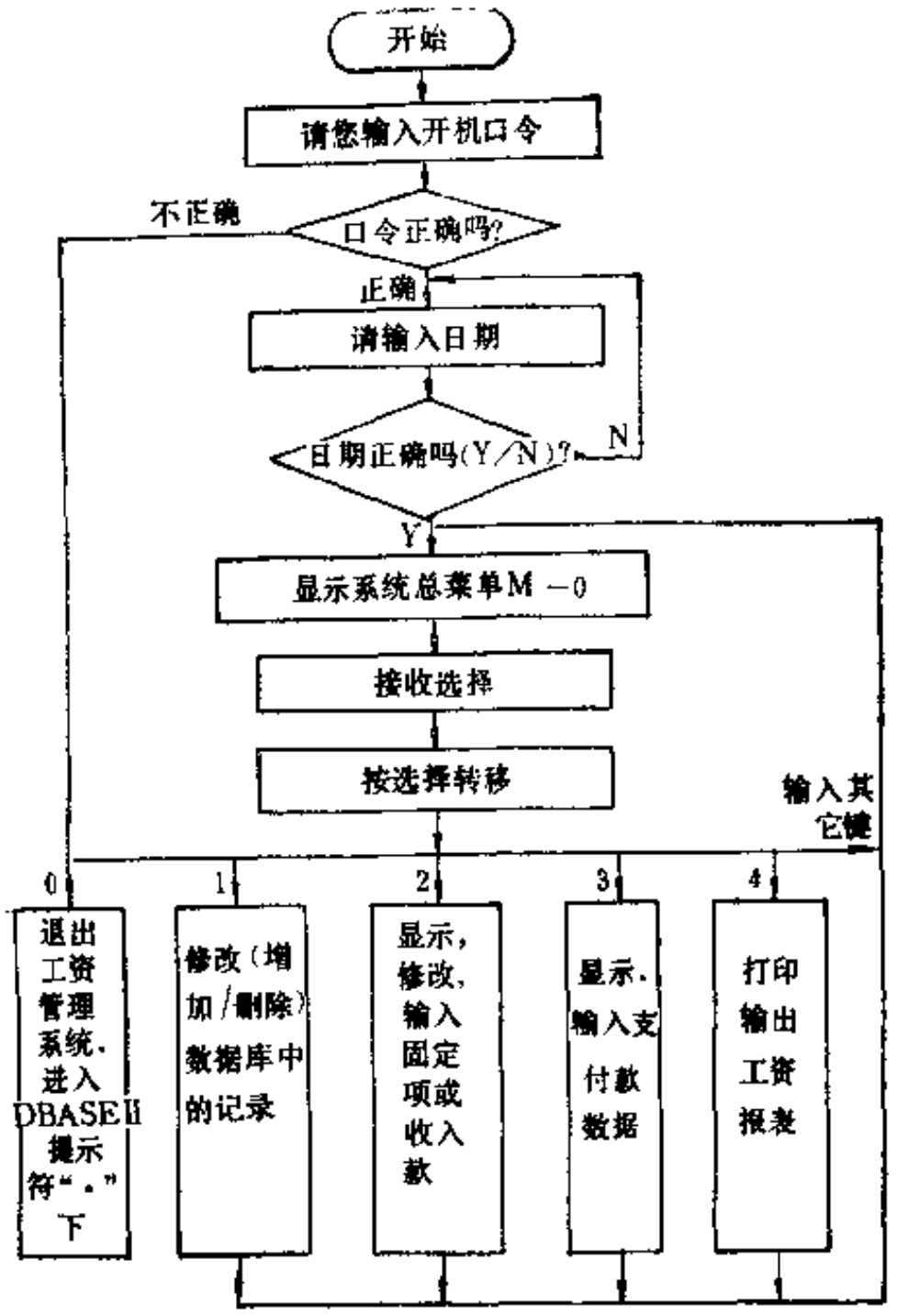


图 14-36　主程序框图

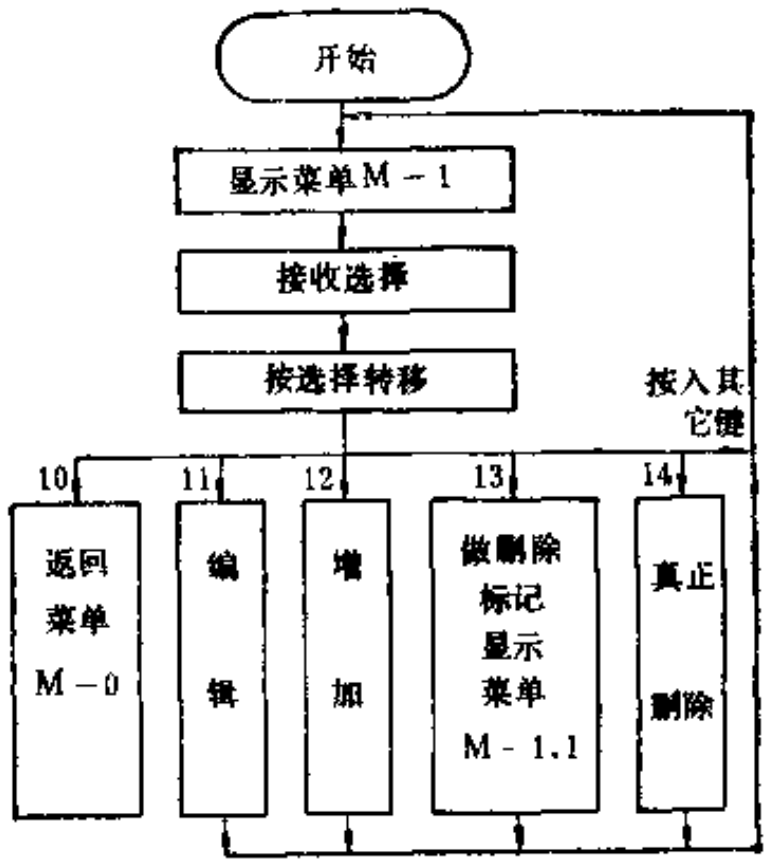


图 14-37　修改数据库记录程序框图

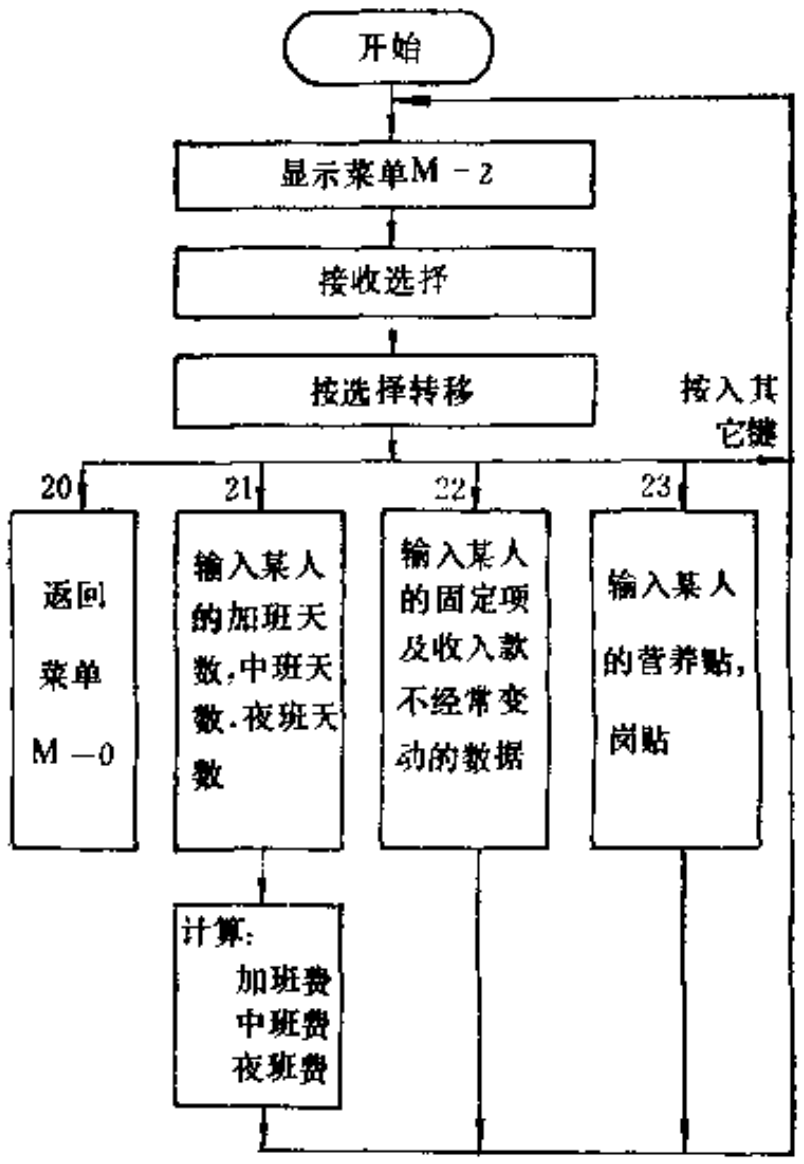


图 14-38　显示、修改、输入较固定的款项

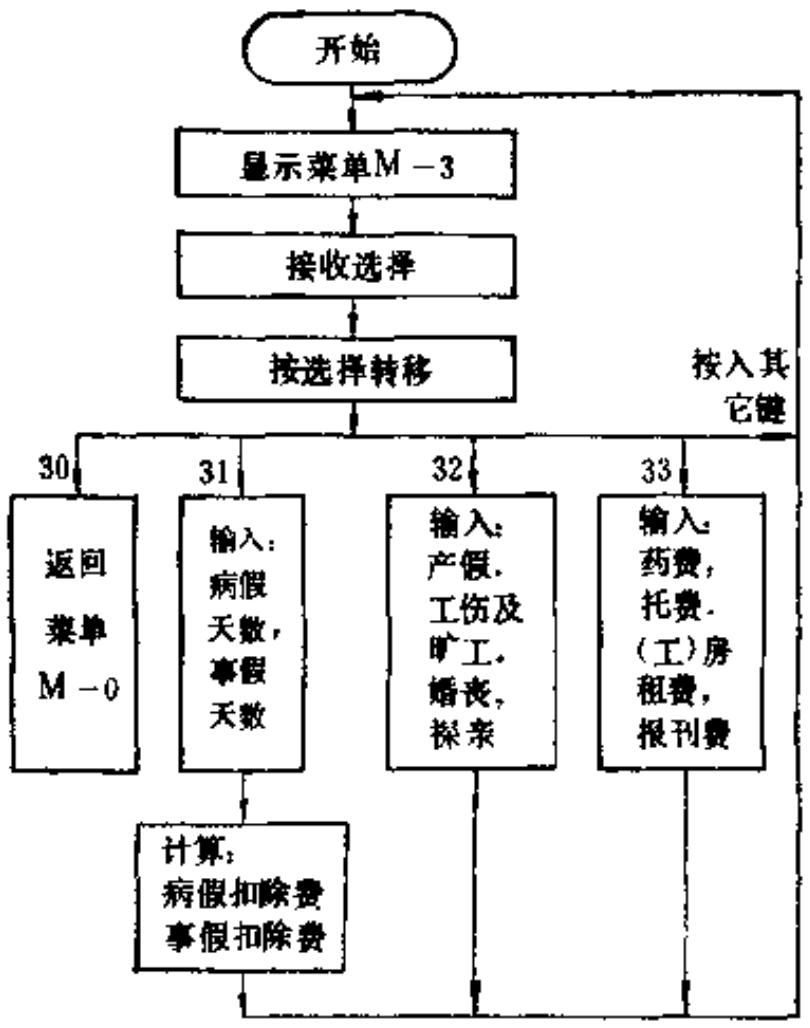


图 14-39　显示、输入、修改常变动的款项

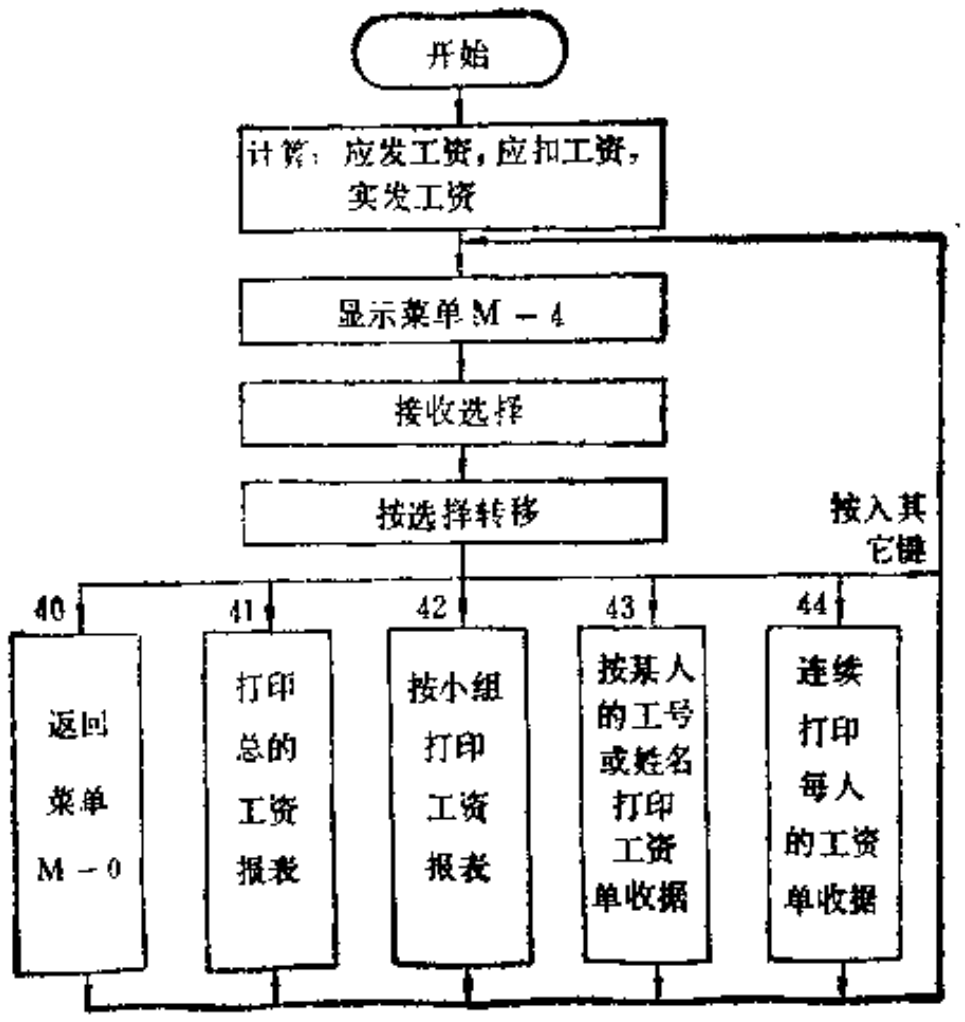


图 14-40 打印工资报表

二、通用中文文字处理软件 Word Star

在办公室里，打印和管理文件、信函、表格的工作，既繁琐而工作量又大。电子工业部第六研究所在英文原版WORDSTAR的基础上，开发了中文Word Star——文字编辑软件。于是，大量的文字处理工作就由计算机来承担。不仅能做到格式规范、字体漂亮，而且编排、修改容易快捷，准确无误，可以节省大量的文书时间。中文Word Star具有文字处理功能强、适用范围广、软件大众化、易掌握等特点。从报告、书信的书写，常用报表的制作，直至美术图案的设计都可以用Word Star来完成。因此，中文Word Star是办公自动化进程中很有用的工具。

1．Word Star要求的硬软件环境

IBM PC(XT/AT) 微机，内存256KB以上；显示器；24针打印机；硬盘或软盘驱动器；CCDOS支持下工作。

2．Word Star软件的磁盘文件

Word Star的全部文件为：WS.COM；WSMSGS.OVR；WSOVLY1.OVR。

可以把这些文件拷贝在硬盘上，没有硬盘的用户也可以拷贝在备份软盘中。

3．Word Star的基本操作

（1）启动Word Star

① 运行CCDOS（进入中文操作系统）；

② 在装有Word Star软件磁盘的盘符后键入WS↵；

盘符＞WS↵

几秒钟后，屏幕上出现一个《起始命令》表，称为Word Star主菜单；

《起 始 命 令》

D进入编辑	E更换文件名
P打印文件/中断	O拷贝文件
R运行文件	Y删除文件
N编辑非文书文件	X退出

菜单上有8个命令，代表8个不同操作，键入相应的字母，即进入该项功能。

（2）进入编辑　在主菜单下键入D，即进入中文文本文件的编辑状态。在编辑状态下，可以建立新的文件、修改或继续编辑原有的文件。

在编辑状态时，主要有如下操作：

① 光标移动操作

② 输入、删除和插入字符操作

③ 移动、删除和插入行的操作

④ 字块的移动、删除和复制操作

⑤ 字符串的查找和修改操作

⑥ 自动排版操作

⑦ 文件存盘操作

（3）进入文本的打印状态　在主菜单下键入P，即进入文本的打印状态。打印的格式是在编辑时就确定下来的，编辑屏幕画面是什么样，打印出来就是什么样。如果同一画面要求同时使用多种字型，则在编辑各部分内容时要分别设定。在打印之前还必须运行相应的打印驱动程序。

（4）选择E、O、Y可分别做更换文件名、拷贝文件和删除文件的操作。

（5）选择R可以运行Word Star以外的命令文件，但在操作状态下运行命令文件要方便得多，因此这个功能很少用。

（6）选择N，进入编辑非文本文件状态，屏幕将显示：

这个命令用来建立或修改源程序文件。
一般的文字编辑最好用D命令。
文件名字?_

这里所指的源程序是指数据库源程序、批处理等程序文件。由于Word Star有很强的编辑功能，因此用它建立和修改源程序有着非常明显的优越性。

（7）退出Word Star

在主菜单下选择X，就可退回该软件操作前的状态。

主要参考文献

〔1〕 中国科学院数学研究所数理研究组，《常用数理统计方法》，科学出版社，1973年。
〔2〕 中国科学院数学研究所数理统计组，《回归分析方法》，科学出版社，1974年。
〔3〕 上海师范大学数学系概率统计教研组，《回归分析及其试验设计》，上海教育出版社，1978年。
〔4〕 刘汉生，张宝玉编著，《应用数理统计基础》，山西科学教育出版社，1987年。
〔5〕 Daniel, C and F S. Wood, Fitting Equations to Data, Wiley, New York, 1971.
〔6〕 黄庙由，吴荣业，《1989年度橡胶加工技术及信息交流讨论会论文汇编》，242～265页。
〔7〕 梁星宇等，电子计算机橡胶配方回归分析，《全国减震会议论文集》，1987年。
〔8〕 Draper, N. R. and H. Smith, Applited Regression Analysis, Wiley, New York, 1966.

〔9〕〔美〕H. G. 西夫尔著，崔俊芝等译，《大型有限元软件MSC/NASTRAN》，国防工业出版社，1987年。
〔10〕俞淇，许叔亮等，1984年国际橡胶会议论文集，B部分，B-47论文。
〔11〕户川隼人，マイコンによる有限要素解析，株式会社培风馆，1983年.
〔12〕李锦峰编著，《汉字dBASEⅢ教程——企业事务管理理想软件工具》，电子工业出版社，1987年。
〔13〕C. J Date, An Introduction to Database Systems. Addison-Wesley, Volume I, 3rd edition, 1981; Volume Ⅱ, 1st edition. 1983
〔14〕吕凤翥，蔡建新编，《微机绘图软件Auto CAD》 清华大学出版社，1987年。
〔15〕杨富强等，橡胶工业，(2),90～93(1991)。
〔16〕余拔炎编著，《微型计算机在工业控制中的应用》，中山大学出版社，1987年。
〔17〕胡昌劳，特种橡胶制品，(6),49～51(1989)。
〔18〕黄立正等，橡胶工业，(5),286～288(1989)。
〔19〕福源等编著，《汉字dBASEⅡ应用程序实例集锦》，清华大学出版社，1988年。
〔20〕赵子江，朱观煦，《怎样使用IBM PC/XT和长城0520进行文字编辑》，电子工业出版社，1987年。

[General Information]
书名=橡胶工业手册　第三分册　配方与基本工艺
作者=
页数=1000
SS号=0
出版日期=

封面
书名
版权
前言
目录
正文